液体処理用マイクロ波励起プラズマの生成

豊 田 浩 孝*

名古屋大学大学院工学研究科電子工学専攻 ☎ 464-8603 名古屋市千種区不老町

(2017 年 9 月 14 日受付；2017 年 12 月 25 日掲載決定)

Production of Microwave-Excited Plasma for Liquid Treatment

Hiroataka TOYODA*

Department of Electronics, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603, Japan

(Received September 14, 2017 ; Accepted December 25, 2017)

Plasma water treatment for organic decomposition is promising as an environment-friendly treatment technique because organic compounds are decomposed by chemically reactive OH radicals produced by the plasma without producing by-products. In this paper, water treatment using microwave plasmas is discussed, especially focusing on the pressure control during the process. Using a microwave plasma source where a slot is immersed in the water, improvement of the plasma ignition is shown at reduced pressure condition. As an alternative technique to enhance the plasma production ultrasonic wave is superposed to the microwave plasma. By synchronizing the ultrasonic wave and the pulsed microwave, enhancement of the organic compound decomposition is realized. As a new treatment technique of flowing water by the plasma, a microwave plasma source that utilizes a nozzle to produce the reduced pressure is developed. High efficiency organic decomposition is demonstrated under flowing water condition.

KEYWORDS : microwave plasma, liquid treatment, organic decomposition

1. は じ め に

大気圧プラズマ生成技術の進展により、さまざまな大気圧プラズマが開発され、幅広い分野へ応用が進められている。マイクロ波プラズマはより高い周波数での電子加熱により高密度のプラズマ生成が可能であり、我々はこれまでマイクロ波電力を用いた大気圧プラズマ生成の研究を進めメートル長の直線型大気圧マイクロ波プラズマの生成に成功している^{1, 2)}。一方、大気圧プラズマは液体環境への適応性の高さから液体処理への応用も期待される^{3~8)}。現在の污水处理ではフェントン反応を用いた OH ラジカル生成による有機物分解処理がしばしばおこなわれているが、処理に伴い発生するスラッジの問題があり、プラズマによる有機物分解処理はこのような廃棄物を伴わない処理プロセスとして期待でき、高密度マイクロ波プラズマは多量の液体処理に対応できるプラズ

マのひとつとして期待できる。

マイクロ波を用いた大気圧プラズマ生成は主に 2 種に分けられる。ひとつは共振長を持つ導体棒の一端にマイクロ波電力を印加し、もう一方の解放端に高電圧を発生させ放電を引き起こすものである。もうひとつは導波管などの伝送線路にスロットやギャップ等を設け、内部に発生する電界によりプラズマを生成する方法である。後者は導波管内部に流れる表面電流がスロットやギャップによってさえぎられる際に空隙に発生する変位電流によって電界を発生させプラズマを生成・維持するものであり、導波管構造を利用して長尺プラズマを生成するなどの新しい大気圧プラズマ生成方式への適用も進められている。また、このようなスロット型マイクロ波プラズマは、誘電体を用いてスロット近傍を水封止した構造とするなどして装置構造を工夫することにより液体処理への適用も可能となる。本稿では、マイクロ波プラズマを用いた液体処理について、プラズマを用いた液体処理において重要となる圧力に着目し、圧力制御によるプラズマ

*E-mail : toyoda@nuee.nagoya-u.ac.jp

生成と液体処理の効率向上について著者らが調査した結果を解説するとともに、これをもとに著者らが提案したいくつかのプラズマ処理方式を紹介する^{9~13)}。

2. 液中プラズマ生成における圧力と温度

液中におけるプラズマ生成は、液体の局所加熱などによる気相の生成と、それに引き続く気相空間内への高電界印加による放電によっておこなわれる。したがって、液中放電においては気泡内での絶縁破壊を起こしやすくすることが重要であることはもちろんのこと、気泡生成を容易とする環境も重要となる。気泡生成を容易にするためには液温を高くすることにより飽和蒸気圧に近い環境とすればよいが、常温環境であっても液体を減圧すれば同様に気泡生成を容易にできる。さらに、一般に直流放電において絶縁破壊電圧を最小とする最適条件が存在する（Paschen の法則）ように、マイクロ波放電においても絶縁破壊電界は圧力に強く依存し、10 kPa 程度の圧力において絶縁破壊電界が最小となることが知られていることから¹⁴⁾、この点でも減圧環境は液中プラズマ生成において好ましい。以上のように、液体の圧力や温度は液中プラズマ生成において重要な条件であるといえることから、これらの条件に対するプラズマ生成の違いを系統的に調べた¹⁰⁾。

Fig. 1 に本実験に用いたマイクロ波液中プラズマ装置の概略図を示す。ステンレス製容器の中に純水（9 L）を導入した。パルスマイクロ波電力（2.45 GHz、ピーク電力：<660 W、パルス周波数：10 kHz、パルスデューティ比 35%）は矩形導波管を通して液体処理装置に導入されるが、導波管への水の浸入を防ぐため、導波管の一部を石英で封止した。導波管端面にはスロットが配置されており、スロット内に発生する高電界により気泡

Fig. 1. Microwave plasma source for water treatment.

Fig. 2. Microwave breakdown power vs. water temperature and pressure.

およびプラズマを生成した。また気泡をスロット表面に留めておくための石英製の気泡制御板を取り付けるとともに、容器上部のポートを用いてスクロールポンプで容器内の残留ガスを排気することにより容器内部の圧力を 4 kPa～0.1 MPa で調整可能とした。容器中の液体は加熱あるいは除熱をおこなうことにより 20～90℃ で制御可能とした。

処理液体温度および処理容器の圧力を変化させて放電開始電力を測定した。Fig. 2 がその結果であり、液温 35℃ において圧力を変化させた条件（図中■）、圧力 20 kPa において液温を変化させた条件（図中●）、さらに飽和蒸気圧曲線に沿って圧力および温度を変化させた条件（図中▲）のそれぞれにおいて、放電開始マイクロ波電力を測定した。一定圧力条件下においては液温の上昇にともない放電開始電力はやや低下しており、これは高温環境においてはより小さな電力で気相形成が可能であるためと考えられる。また、同一温度で圧力を変化させた実験においては、減圧化により放電開始電力はより低くなった。これは前述のとおり、減圧化による気泡形成の易化とともに、絶縁破壊電界が低くなったことによると考えられる。また、飽和蒸気圧曲線に沿って処理容器内環境の圧力、温度を変化させた際には、温度増加（圧力増加）とともに絶縁破壊電力は増加したが、これは液温増加により気泡形成が容易になる反面、圧力増加によって絶縁破壊電界が増加する影響がより強く表れていることによる。このように、液中マイクロ波放電においては液体の温度、圧力が放電に強く影響していること、また液中プラズマ生成を容易にするには、放電環境の減圧化が効果的であることが実験的に示された。

このような結果をもとに、減圧環境下でのマイクロ波プラズマによる有機物分解を試みた¹¹⁾。放電における発光スペクトル例を Fig. 3 に示す。656 nm および 486 nm

Fig. 3. An emission spectrum from microwave plasma under water.

Fig. 4. Plasma treatment of acetic acid

における H_{α} , H_{β} 線による発光とともに 320 nm 近傍に OH による強い発光がみられ、プラズマによる OH ラジカルの生成が示唆された。OH のもつ強い酸化力により有機物分解が引き起こされるが、その例として酢酸分解処理の例を Fig. 4 に示す。初期濃度は 10 mg/L、液体量は 9 L とした。マイクロ波ピーク電力は 570 W、パルス周波数 10 kHz、デューティー比 35% であり、圧力は 11 kPa とした。一定処理時間ごとにサンプル液を取り出し全有機炭素計にて TOC (total organic carbon) 濃度を測定した。同時に液体の pH 測定も行った。初期濃度 10 mg/L であった酢酸濃度はほぼ指数関数的に減少し、7 時間程度の処理によってほぼ分解されている。また、それに伴い初期 pH 濃度は 4 程度であったが、分解後には pH は 6.5 と、ほぼ中性になっている。なお、本処理において容器は減圧されており、またプラズマが空気にふれないため、処理液体は空気中窒素を巻き込んで NO 等の生成物を液中に溶かしこむことがなく、処理が進んでも pH が酸性にシフトすることがなかった。

3. 超音波を用いた圧力制御と液中マイクロ波プラズマ生成¹²⁾

上述の結果の通り、水中マイクロ波放電においては圧力や温度が放電に大きく影響し、圧力低減は放電の易化において効果的である。そこで新たな試みとして、超音

Fig. 5. Microwave plasma water treatment assisted by ultrasonic-wave.

波を用いて液中圧力を制御し、放電の易化を試みた。Fig. 5 に超音波支援液中マイクロ波プラズマ装置の概略を示す。純水に 10 mg/L 濃度にてメチレンブルー (MB) を溶かした溶液 (750 cc) を液体容器中に入れ、容器上部の空間はポンプで排気することにより、容器内を減圧環境 (~ 10 kPa) とした。マイクロ波プラズマ発生装置は液体容器上部に配置され、パルスマイクロ波電力 (2.45 GHz, 1.2 kW, パルス周波数 20 kHz, デューティー比 50%) は導波管を介してスロットに導かれ、プラズマを生成した。一方、スロットに対向する液体容器下部には超音波発生器 (周波数 20 kHz, 出力 500 W) が配置されており、液中に圧力の粗密を形成させた。液中の圧力変化に同期してプラズマを生成するため、超音波周波数とマイクロ波パルス周波数は同期させた。超音波導入による容器内部の圧力変動を超音波マイクによって測定するとともに、超音波振動に対してパルスマイクロ波の位相を変化させながら印加した。そして、超音波振動-パルスマイクロ波の位相差に対するプラズマ生成および MB 分解率を測定した。なお、液温変動が MB 分解率へ及ぼす影響を考慮し、冷却管を容器内に配置しチラーを用いて間接的に MB 溶液を冷却することにより、液温は 30 $\sim$ 35°C に制御した。

超音波マイクによって測定した超音波 1 周期 (50 μ s) の圧力変動波形を Fig. 6 (a) に示す。このような圧力変動に同期させて、マイクロ波パルス電力を印加し、さまざまなマイクロ波パルス印加位相に対して 40 分間 MB 液 (初期濃度 8 mg/L, 液量 0.75 L) を超音波重畳

Fig. 6. (a) Pressure fluctuation of the water by the ultrasonic wave. (b) MB concentration after 40 min. pulsed microwave plasma treatment. Microwave pulse is varied synchronizing with the ultrasonic wave phase.

マイクロ波プラズマにて処理を行った後のMBの濃度を測定した結果をFig. 6 (b)に示す。測定誤差による変動があるものの、超音波圧力が最も低くなった位相近傍の25 μsにおいて40分処理後のMB濃度は1.3 mg/Lと最も低くなっており、超音波を導入せずプラズマのみで同一時間でMB分解をおこなった条件に比べて、MB濃度が約1/3まで減少していることも確認された。さらに、MB分解のエネルギー効率について検討を行った。投入ピーク電力 P_i 、パルスONデューティー比 R_D 、処理時間 t 、処理液体体積 V をもとに単位体積当たりの積算マイクロ波投入エネルギー H_{MW} は $H_{MW} = (P_i R_D t) / V$ となり、超音波による積算エネルギー H_{US} が $H_{US} = (P_{US} t) / V$ であることとあわせて、全投入積算エネルギー H_{total} は $H_{total} = H_{MW} + H_{US}$ となる。これよりMB初期濃度 n_0 、処理時間 t 後のMB濃度を n とするとMB分解効率 α は

$$\alpha = \ln(n_0/n) / H_{total} \quad (1)$$

で求められる。これより実験結果からプラズマのみと超音波重畳時の分解効率 α を比較すると(Fig. 7)、プラズマのみの分解効率は 7.2×10^{-4} (m³/kWh)であったのに対して、超音波重畳時は 2.8×10^{-3} (m³/kWh)となっており、超音波重畳により、より多くのエネルギーを加えているもののエネルギー効率としてはプラズマの

Fig. 7. Methylene blue decomposition as a function of cumulative energy input.

みでの分解処理に比べて4倍近くのエネルギー効率の向上がみられた。このことから、超音波重畳と圧力制御は分解処理効率向上に大きな役割を果たしているものと考えられる。

4. ベンチュリ効果を用いた減圧環境でのマイクロ波プラズマ生成と有機物分解処理¹³⁾

これまで述べたように、液中でのプラズマ生成を容易にするには減圧環境が望まれるが、真空ポンプなどの装置導入が必要である。また、処理対象となる液体をむらなく処理するためには、処理装置に液体を攪拌する等の機能を持たせなければならないが、液体に動きがあるとスロット近傍での気泡滞在時間が短くなり放電が不安定化する問題がある。したがって、前述のスロット構造による液体処理は、タンクに一定量の処理液を入れ、処理後に装置から処理液を排出する作業となるバッチ処理が好ましく、パイプなどを流れる流体の処理に対しては必ずしも好ましい構造ではない。

このような問題に対して、著者らはベンチュリ効果を用いて減圧環境を実現しつつ、流体を処理できるマイクロ波プラズマ処理法を提案している。位置1, 2において異なる断面積 A_1 , A_2 を持つ流路内を通過する非圧縮性流体(質量密度 ρ 、流量 Q)においては、それぞれの位置における流速と v_1 , v_2 および圧力 p_1 , p_2 は以下の式で表わされる(ベルヌイの定理)¹⁵⁾。

$$p_1 - p_2 = \frac{\rho}{2} (v_2^2 - v_1^2) = \frac{\rho}{2} Q^2 \left(\frac{1}{A_2^2} - \frac{1}{A_1^2} \right) \quad (2)$$

したがって、狭隘部を設けた流路においては、狭隘部の流体圧力は減少し、放電の易化が期待できる。

装置の概略をFig. 8に示す。本装置は流路が導波管を貫通する構造となっており、導波管内は石英管で流体が封止された構造とした。石英管内部の金属流路は導波管の上部と下部に分かれてギャップを形成しており、同時

Fig. 8. (a) Schematic view of in-line microwave plasma treatment system. (b) Enlarged view of the discharge gap at the nozzle of the tube.

にギャップ部分が流路の狹隘部となる構造とした。本実験では流体処理を模擬するため、ポンプを用いて処理対象となる液体をタンクからプラズマ処理部に供給し、処理後の液体を再度タンクに戻す構造とした。パルスマイクロ波電力（2.45 GHz, <1.5 kW, パルス周波数 10 kHz, デューティー比 50%）を導波管に印加することにより、表面電流は上下電極表面を流れ、ギャップ部に強電界を発生してプラズマを生成した。なお、本装置構造では液体流路よりわずかに外側に離れた部分にギャップを設けており、流路から 1 mm 程度外側に円環状のプラズマが形成されるため、流体によるプラズマ生成の妨げなく安定したプラズマ生成が可能となった。一方、ベンチュリ効果によりプラズマ生成部の活性種は流体側に引き込まれるため、プラズマにより生成した活性種が効率的に流体に取り込まれることも期待できる。

本装置によってギャップ部の低圧化が実現できていることを確認するため、ノズル部の液体流速に対してギャップ部の圧力変化を測定した結果を Fig. 9 に示す。圧

Fig. 9. Nozzle pressure as a function of the flow speed at the nozzle.

力は流速の増加とともに減少しており、流速 15 m/s 程度で圧力は 10 kPa 程度となった。図中の実線は実験結果に対して（2）式をもとにして得られた圧力変化であり、ベルヌイの式によりよく説明できていることがわかる。なお、流速 15 m/s 以上において 10 kPa で圧力が飽和しているが、これは圧力が水の飽和蒸気圧に近づいたためである。

このようなプラズマ処理装置を用いて、有機物質のひとつであるフェノールの分解処理を試みた。実験にあたっては 100 mg/L のフェノール水溶液（10 L）を用い、流量 13.7 L/min（ノズル部流速 20.2 m/s）にて処理をおこなった。マイクロ波ピーク電力は 900 W, パルス周波数 10 kHz, デューティー比 50% であった。比較のため、ノズルを用いた減圧プラズマ処理の他、同一のプラズマ条件、液体条件において前項で述べたパッチ型のマイクロ波プラズマ処理もおこない、その効果を比較した。プラズマによる有機物処理では OH との反応により分解が進むが、有機物分子量が多い場合は OH による酸化過程で中間生成物を生成し、それがさらに酸化されて完全に分解される。溶解有機物質の完全分解を確認するため、処理液の評価においては高速液体クロマトグラフィーを用いたフェノール濃度測定その他、全有機炭素計を用いた残留有機炭素の測定もおこなった。Fig. 10 にフェノール分解結果を示す。パッチ処理においてはフェノール濃度を初期濃度の 10% とするまで 5 時間程度の時間がかかっており、TOC は初期の 80% 程度とほとんど分解されなかった。一方、ノズル型プラズマ処理においてはフェノールは 30 分程度でほぼ分解しており TOC も 3 時間で初期の 20% 以下まで減少した。このように、ノズル型プラズマ処理においては Batch 型の処理に比べて一桁近く早い分解処理とエネルギー効率の改善がみられており、本処理方式の有効性が確認された。

Fig. 10. Phenol decomposition by nozzle-type microwave plasma (filled circles) as a function of cumulative input energy. As the comparison, phenol treatment by batch-type microwave plasma treatment is also indicated (open circles).

5. 最 後 に

高プラズマ密度のプラズマ生成が可能なマイクロ波プラズマに着目し、プラズマ生成における放電環境、特に圧力の重要性について指摘し、水中プラズマ生成易化における減圧環境の有効性を示した。さらに、水処理応用への観点から減圧環境でプラズマ生成を可能とするいくつかのマイクロ波プラズマ生成方式（超音波重畳方式、ノズル援用プラズマ生成方式）について述べた。プラズマと液体の相互作用は液中の物質分解だけでなく、材料合成など様々な可能性を持っており、目的に応じてプラズマ源の改良も重要である。さらなるエネルギー効率の向上や処理効率の向上を目指し、プラズマ装置の今後の展開が期待される。

文 献

- 1) H. Suzuki, S. Nakano, H. Itoh, M. Sekine, M. Hori and H. Toyoda : *Appl. Phys. Express* **8**, 036001 (2015).
- 2) H. Suzuki, S. Nakano, H. Itoh, M. Sekine, M. Hori and H. Toyoda : *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 01AH09 (2016).
- 3) B. Sun, M. Sato and J.S. Clements : *J. Phys. D* **32**, 1908 (1999).
- 4) C. Yamabe, F. Takeshita, T. Miichi, N. Hayashi and S. Ihara : *Plasma Process. Polym.* **2**, 246 (2005).
- 5) K. Kitano, H. Aoki and S. Hamaguchi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 8294 (2006).
- 6) Y. Minamitani, S. Shoji, Y. Ohba and Y. Higashiyama : *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36**, 2586 (2008).
- 7) K. Yasuoka, K. Sasaki and R. Hayashi : *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 034009 (2011).
- 8) D.M. Willberg, P.S. Lang, R.H. Hochemer, A. Kratel and M.R. Hoffman : *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2526 (1996).
- 9) T. Ishijima, H. Sugiura, R. Saito, H. Toyoda and H. Sugai : *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 015010 (2010).
- 10) R. Saito, H. Sugiura, T. Ishijima and H. Toyoda : *Curr. Appl. Phys.* **11**, S195 (2011).
- 11) T. Ishijima, R. Saito, H. Sugihara and H. Toyoda : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **36**, 475 (2011).
- 12) T. Takahashi, N. Takada and H. Toyoda : *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 07KE01 (2014).
- 13) M. Ito, T. Takahashi, S. Takitou, S. Takashima, N. Nomura, T. Kitagawa and H. Toyoda : *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 026201 (2017).
- 14) Y.P. Raizer : "Gas Discharge Physics" (Springer, 1991) p. 139.
- 15) Y. Furuya : "Ryutai Rikigaku (Fluid Dynamics)" (Kyoritsu Syuppan, Tokyo, 1973) Vol. 1, Chap. 8, p. 140. (in Japanese).