

投げ込み式水中バブル-パルス放電装置の試作と放電特性

大嶋 孝之^{*1}, 谷野 孝徳*, 成毛 由典*

(2010年9月14日受付; 2011年5月16日受理)

Construction and Characteristics of Submerged Style Pulse Discharge System in Bubble Water

Takayuki OHSHIMA,^{*1} Takanori TANINO* and Yoshinori NARUKE*

(Received September 14, 2010; Accepted May 16, 2011)

A novel pulse discharge system for water treatment was constructed, which can be easily submerged in water. It consists of a stainless screw bar used as the high voltage electrode, a stainless spiral wire used as the earth electrode, and an air disperser placed under the electrodes. High voltage pulse (20 kVp, 333 Hz) was applied to the high voltage electrode, and generated discharge plasma was observed by high-speed video camera system. The frequency of discharge plasma was depended on the gas flow rate. The maximum frequency of discharge plasma generation was 200 per second, which was achieved when the air flow rate was 6 L/min or more. The frequency of discharge was drastically decreased with increase of solution conductivity, and no discharge plasma was observed when the conductivity was 1,200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The decomposition of indigocarmine and linear alkylbenzene sulfonate (LAS) was also demonstrated with this novel discharge plasma reactor. As the maximum decomposition rate was achieved when air flow rate was 4 L/min, the frequency of discharge was about 150 /s, it was suggested that the diffusion of contaminant molecule to the plasma region is the rate-limiting of decomposition reaction in our system.

1. はじめに

近年, 高度水処理を目的とした水中放電プラズマが注目されている。初期の水中放電プラズマは針対平板電極形状リアクターであったが, 様々な研究者により多様なリアクターが放電プラズマ処理効率の向上のために研究室内で試作されている¹⁾。

Clements らは水中放電に関する最初の報告をしたグループであり, 針対平板電極形状を用い, 1 J/pulse 程度の入力エネルギーで発生する水中プラズマ (パルスストリーマコロナ, またはコロナ様放電) の化学的物物理的特徴を報告している²⁾。放電の発生に伴い水素ラジカルが生成していること, 酸素または空気を導入したときにはオゾンが発生していることを明らかにした。またストリーマ放電の長さは溶液の導電率の影響を受けることも報告している。Joshi らは Clements らと同様な針対平板電極を用いた水中プラズマ形成に伴う水素ラジカルと OH ラジカルの測定を行っている³⁾。これらの先進的な研究の後に OH ラジカルなどの活性種の測定方法が改良されるのに伴い, 水中放電のメカ

ニズムが明らかになってきている。Sato ら^{4,6)}や Sunka ら⁷⁾は発光分光測定と化学的測定法により水中放電プラズマの発生に伴う OH ラジカルや他のラジカル種の発生を証明している。

このように水中プラズマについては潜在的な需要があり, 基礎的なデータも整いつつある状況であるが, 大気中 (ガス相) における放電プラズマの利用技術に比べて, 水中 (液相) での放電プラズマを用いた技術はほとんど報告されていない。理由の一つは絶縁破壊電圧の違いである。空気中の絶縁破壊電圧は約30 kV/cm であるが, 純水の絶縁破壊電圧は1 MV/cm を超えるといわれている。このような電界強度を産業レベルで調整するのは容易ではない。実験室レベルでは針対平板型のような不均一電界で局所的に発生させることができるが, 作用範囲は極めて限られたものになる。そこで水中で放電プラズマを作用させるために検討されているのが気液混合相での利用である。バブル中で発生した放電プラズマは, 一部が水中に伸長すると考えられている⁸⁾。また逆に水をミスト化し, 気中放電プラズマに曝すことで殺菌を試みた例もある⁹⁾。筆者らもマイクロバブルを利用した水中放電プラズマを使用したタンパク質¹⁰⁾や界面活性剤¹¹⁾の分解を報告している。ただし装置や放電処理槽が複雑であり, 連続運転するために多大の労力を必要とした。

キーワード: パルス電圧, 気液混合, 放電プラズマ, インディゴカルミン, 界面活性剤

* 群馬大学大学院工学研究科 (376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

¹ toshima@cee.gunma-u.ac.jp

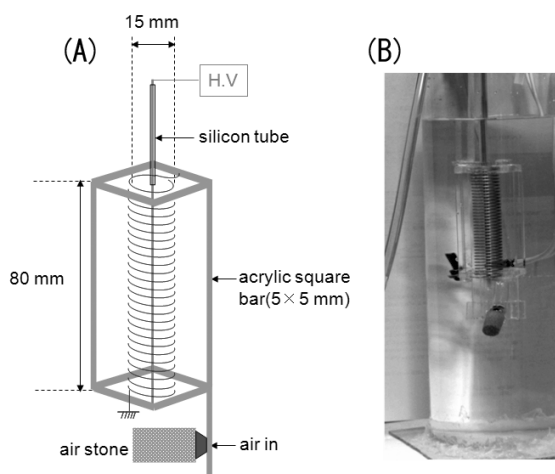


図1 投げ込み式放電ユニットの概略図 (A) と水中にセットした写真 (B)

Fig. 1 Schematics of submerged style discharge plasma unit (A), and photograph of experimental setup (B).

そこで本研究では装置が簡便でメンテナンスしやすく、また試料だまりに投げ込んで使用できる装置を開発し、この装置の放電特性と実用性について調査研究を行った。

2. 実験方法・手順

2.1 高電圧パルス発生装置および反応器

高電圧パルス発生装置は前報¹⁾と同様の装置を用い、ピーク電圧 20 kV、周波数は333 Hz で操作した。図1 (A) に本研究で作製した投げ込み式水中プラズマ反応器の概略図を示す。高電圧電極に3 mm ϕ のステンレスねじ棒を用い、アース電極にらせん状ステンレスワイヤー (1 mm ϕ) を用いた。高電圧電極棒がステンレスワイヤーアース電極の中心を通るよう、アクリル角棒 5 \times 5 mm を骨格として電極を固定した。電極間距離は6 mm、放電区間となるらせん部分の高さは80 mm とし、放電区間の外に出ている高電圧電極棒の部分はシリコンチューブで覆うことで絶縁した。水中放電を発生させるために電極の真下30 mm 離れた位置に、市販のエアーストーンを配置し、放電区間をバブルが通り抜けていくようにした。以上が投げ込み式放電ユニットでこれを水中に沈めることで水中放電を発生させることができる。エアーストーンから発生する気泡径は非常に分布が広い。エアーストーン付近では平均 5 mm 程度であるが、上昇とともに合一が確認された。また放電発生部位では分散も認められ、挙動は非常に複雑であった。本研究では観察しやすいよう100 mm ϕ \times 300 mm のアクリル円筒の容器に2 L の試料水を入れ、投げ込み式放電ユニットを浸した状態で実験を行った (図1 (B))。バブルを発生させるための

ガスにはコンプレッサーエアを使用し、最大流量は7 L/min とした。

2.2 試料水の調整

水中放電の観察には蒸留水を用いた。導電率を変化させる実験では蒸留水に NaCl (ナカライテスク) を溶解して使用した。導電率は 200–1,400 μ S/cm で調整した。

また本研究のモデル有機物として染料の一種であるインジゴカルミン、および直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) を用い、それぞれの分解を検討した。インジゴカルミン (東京化成工業) は蒸留水に溶解し10 ppm として使用した。測定は分光光度計 (Shimadzu, UV-1200) により、610 nm における吸光度の変化で評価した。また家庭用、工業用の洗剤として世界で最も一般的に使用されている LAS (和光純薬工業) も同様に蒸留水に溶解し、50 ppm とした溶液を試料とした。LAS 濃度は前報¹⁾にしたがい、高速液体クロマトグラフ (島津製作所社製, LC6A, UV-Vis Spectroscopy) で測定した。測定は3回以上行い、平均値を実験値とした。

2.3 放電の観察方法

本研究の放電発生頻度、および放電発生部位の観察には高速度カメラ (株式会社ナックイメージテクノロジー, HOT SHOT 1280) を用いた。撮影条件はフレームレートを毎秒 1,000 コマで放電を撮影した。撮影した画像を PC 上で1コマずつコマ送りし、放電発生部位と回数を確認した。測定は5回以上行い、平均値を実験値とした。

3. 実験結果および考察

3.1 投げ込み式放電ユニットの放電特性

放電を発生させるために流入するエアの流量を変化させることで、放電の頻度に違いが見られ、エア流量が大きくなるほど放電が激しくなってゆることが視覚的に確認された。そこで放電頻度はエア流量にどのように依存するかを確かめるために高速度カメラを用いて放電の頻度と放電が発生している位置を観察した。試料水は蒸留水である。

図2(A)は電極の領域わけを示したものである。電極を等間隔に四つの領域にわけ、水面に近い方から a, b, c, d とした。撮影した画像を PC 上で1コマずつコマ送りし、4つの領域でそれぞれ1秒間に放電が発生する回数 (放電頻度) を測定した。図2(B)は実際のビデオ撮影の一例である。

表1は蒸留水中の各領域における1秒間の放電回数を流入エア流量別に示したものである。右に示した without water とは、電極を水中に浸さずに完全な気中で放電を発生させた場合の結果であり、四つの領域の合計の放電回数は330回であった。パルス周波数は333 Hz でありガス中では

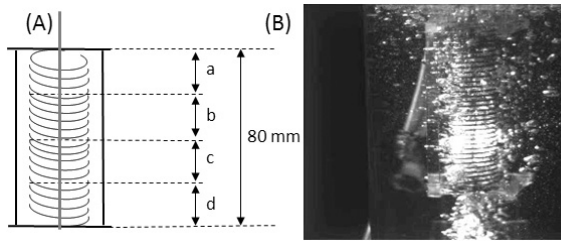


図 2 投げ込み式放電ユニットの領域わけ (A) と高速ビデオカメラの撮影例 (B)

Fig. 2 Region of the submerged style discharge unit (A) and photograph example of the high-speed video camera (B).

表 1 エアー流量を変えたときの各領域における放電頻 (平均)

Table 1 Average discharge frequency in each region with various air flow rate.

Area (-)	Air flow rate (L/min)			Without water
	2	4	6	
a	6	9	14	62
b	14	19	28	90
c	15	40	52	100
d	25	85	103	78
Total	55	153	197	330

ほぼ周波数に合った放電が観測されているため、水中で放電を発生させたときの実験結果は信頼性があると考えられる。水中での観測結果を比較すると、電極領域 a が最も放電頻度が低く、a から d へとバブル発生部位に近づくにしたがって放電頻度は高くなっている。これは、バブルが水面に向かって上昇していくのにしたがって拡散するため、らせん下部の方がバブルに接触しやすいためだと考えられる。またエア流量を増やすと放電頻度が高くなった。エア流量が大きい方が径の大きなバブルが発生して電極間を通り抜けていくため放電が発生しやすくなり、放電頻度が高くなると考えられる。

また図 3 は四つの領域を合計した 1 秒間の放電回数をエア流量 1 L/min ごとに 7 L/min まで測定しまとめたものである。放電頻度は 6 L/min までは上昇しておよそ 200 回/s に達するが、7 L/min にしても放電頻度はこれ以上上昇しなかった。この結果から放電頻度の上限は 200 回/s 程度であると思われる。したがって放電プラズマを発生するための周波数としては 200 Hz が上限であると考えられる。

これまでの実験は全て蒸留水 (導電率は 10 μS/cm) 中で行った。しかし、環境中に存在する水には様々な電解質が含まれているため本システムの導電率の影響を検討した。導電率はそれぞれ 200, 400, 600, 800, 1,000, 1,200 μS/cm の条件で行った。1,200 μS/cm を超える導電率の場合、安定

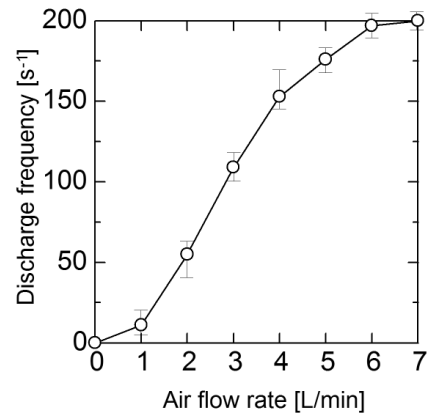


図 3 エアー流量の放電頻度に与える影響

Fig. 3 Effect of air flow rate on the discharge frequency.

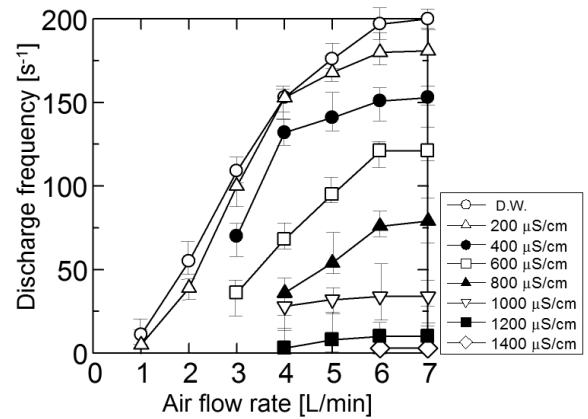


図 4 導電率の放電頻度に与える影響

Fig. 4 Effect of solution conductivity on the discharge frequency.

した放電は確認されなかった。図 4 は放電頻度をエア流量 1 L/min ごとに 7 L/min まで測定し、導電率別にまとめたものである。導電率が上昇するに従い、放電頻度は低くなり、放電が発生する最低限のエア流量は大きくなった。このことから、本システムでの放電は導電率が大きな因子になっていることが確認された。

エア流量と導電率による放電頻度が明らかになったことから、それら二つのパラメータを用いた放電頻度の数式化を検討した。式は、シグモイド型曲線の式を元にフィッティングを行い、放電頻度を P として以下の式を得た。

$$P = \frac{A(1-C/E)}{1+e^{1.2(3-F)}} \quad (1)$$

ここで、A を推定される最大の放電頻度 = 200 回/s, E を放電が発生しなくなる最小の導電率 = 1,250 μS/cm として F = エア流量 (L/min), C = 試料の導電率 (μS/cm) の値を代入することでおよそ実験値と近似する曲線が得ら

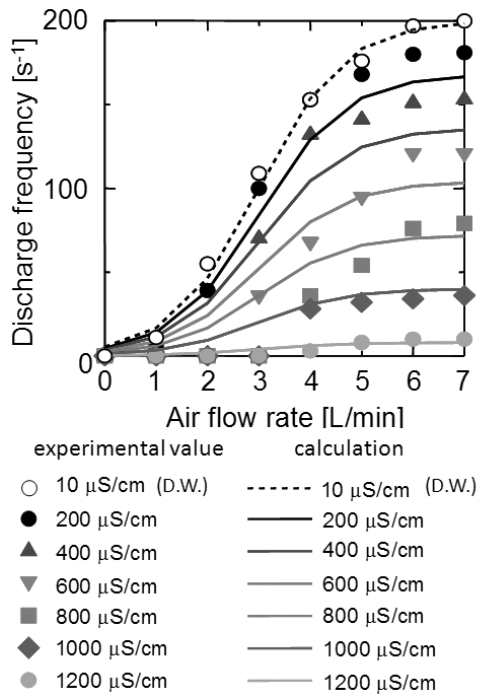


図5 各条件における放電頻度と近似式(1)による近似結果

Fig. 5 Discharge frequency in various experimental conditions and approximation with experimental equation (1).

れた。図5は実験値と近似式との比較を行ったものである。数式化により、ある導電率の試料に対してどの程度のエアークロウでどの程度の放電頻度が得られるか、計算が可能となった。

3.2 水中放電プラズマによるインジゴカルミンの脱色およびLASの分解

本研究で検討している投げ込み式放電ユニットが水中の有機物の分解に有効であるかを確認するため、染料インジゴカルミンの脱色および、難分解性であるLASの分解を試みた。また流入するエアークロウを変化させると放電頻度に差が生じる。そこで、インジゴカルミン脱色およびLAS分解の放電頻度への依存性を確認するために、エアークロウを変化させることにより放電頻度を変えて実験を行い効果を比較した。エアークロウは2, 4, 6 L/minの条件下で実験を行った。10 ppm インジゴカルミンの脱色実験では吸光度(OD₆₁₀)の相対変化で評価した。またLASの残存率は前報¹¹⁾に従い、ピークエリア面積の相対変化で評価した。

図6はインジゴカルミン脱色結果、図7はLAS残存率変化を示している。結果を比較すると、インジゴカルミン、LASともにエアークロウが2 L/minから4 L/minのときは分解効率が向上したが、6 L/minにエアークロウを増やしても分解効率の向上は認められなかった。それぞれの試料中での放電頻度は表1の蒸留水中の結果と同様に55回/s、153回

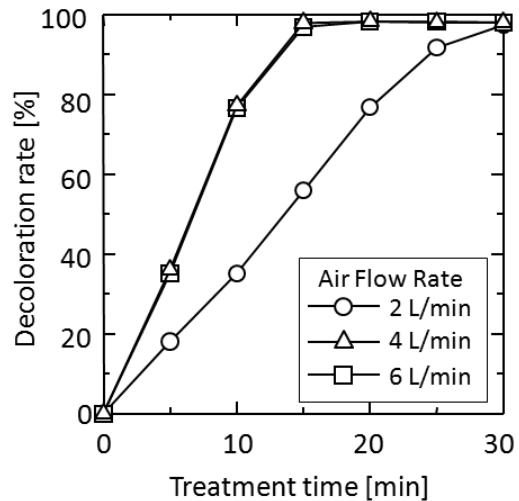


図6 各エアークロウにおけるインジゴカルミンの脱色率の経時変化

Fig. 6 Decoloration of indigocarmine with various air flow rates.

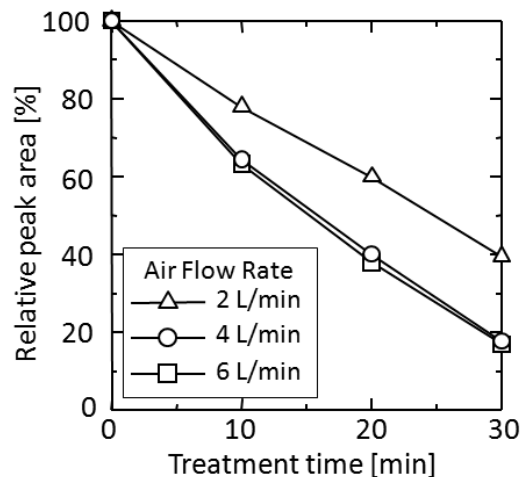


図7 各エアークロウにおけるLASの残存率の経時変化

Fig. 7 Residual LAS concentration with various air flow rates.

/s、および197回/s程度と上昇しているにもかかわらず分解効率が向上しない(最適な条件はエアークロウ4 L/min、放電頻度153回/sとなる)のは、インジゴカルミンやLASが放電プラズマ反応場に拡散するのが律速となっている可能性が示唆された。

3.3 投げ込み式放電ユニットによるLAS分解メカニズム

本研究で作製した投げ込み式放電ユニットはインジゴカルミンやLASの分解に有効な方法であることが確認されたが、この分解効率は放電頻度と比例関係とはなかった。そこでLASの分解メカニズムについて検討した。

水中で放電が発生した場合、OHラジカルが発生することは広く知られている。このOHラジカルのLAS分解への

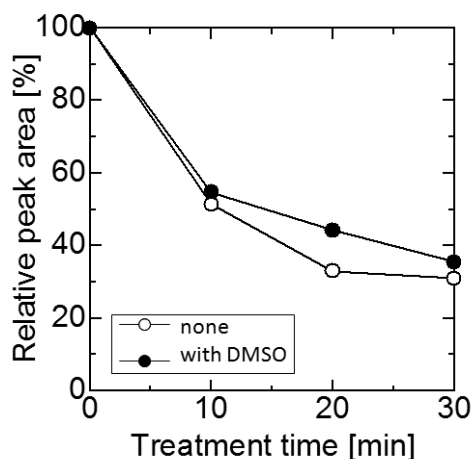


図8 ラジカルスカベンジャー (DMSO) の有無による LAS 残存率の変化

Fig. 8 Residual LAS concentration with and without radical scavenger (DMSO).

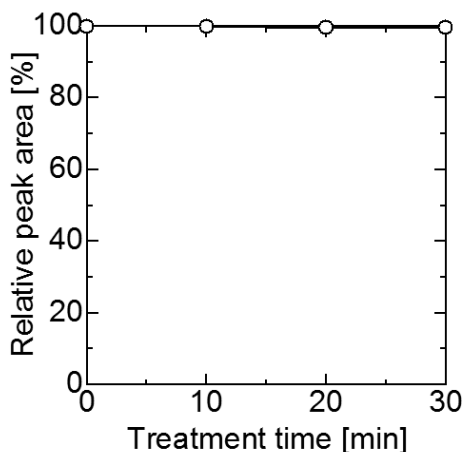


図9 オゾンガスによる LAS 残存率の変化

Fig. 9 Residual LAS concentration with ozone gas.

関与がどの程度なのかを検討した。実験条件は LAS 初期濃度を 50 ppm, ラジカルスカベンジャーとしてジメチルスルホキンド (DMSO: 和光純薬) を濃度 250 ppm となるよう加え, 放電処理を行った。DMSO は, 水溶液系で OH ラジカルを効率良くスカベンジできることはよく知られており, 放射線生物学の分野でも古くから利用されている¹²⁾。またラジカルスカベンジャー濃度は試料濃度の 5 倍が適切であることが明らかになっている¹³⁾。流入エア流量 2 L/min, 処理時間 30 min で行った。図8は DMSO の有無による分解効率の違いを示している。DMSO を加えて処理を行った場合, LAS の残存率は 30 min 処理で 35 % 程度であった。DMSO を加えていない場合に比べておよそ 5 % 分解が抑制された。したがって LAS 分解における OH ラジカルの関与はそれほ

ど大きくはないと考えられる。

また放電で発生するオゾンによる LAS の分解も試みた。使用したオゾン発生装置は増田研究所製オゾン発生装置 (OZS-HC-70-AC) で, これまでエアーコンプレッサに接続していたエアーストーンをオゾン発生装置に接続し, 濃度 50 ppm, 2 L の LAS 溶液中にオゾンをバブリングした。放電によって水中に発生するオゾンの量は条件によって大きく変動するが, Zhang らはおよそ 0.01 mmol/L のオゾンガスが発生していたことを報告している¹⁴⁾。今回はその 30 倍である, 0.3 mmol/L のオゾンを送り込み, 0 から 30 min 処理した。図9はオゾン処理の結果を示したものであるが, オゾンによる LAS 分解は認められなかった。よって, 本システムでは発生するオゾンは LAS の分解に関与しないと考えられる。

また超音波, UV の LAS 分解への関与も検討したが, これらの処理単独では LAS の分解はほとんど確認されなかった。したがって本システムによる LAS 分解には電子衝突などを含む放電プラズマの直接作用が必要であると推定される。つまり放電プラズマそのものへの LAS 分子の接触が必要である。3.2 節で LAS 分子のプラズマ場への拡散が律速になっている可能性を指摘しているが, ラジカルやオゾン, UV など放電により二次的に発生する分子や物理的作用があまり LAS 分解に関与していないという実験結果もこの推論を支持していると考えられる。

本研究のシステムでは放電は基本的にはバブル内で発生していると考えられる。前述のように放電によるラジカル種の LAS 分解への寄与はわずかで, オゾン, UV や衝撃波単独ではほとんど影響しないことがわかっている (図8, 9)。したがって放電プラズマに水中の LAS 分子が直接接触することが必要と考えられる。本研究ではエア流量を 6 L/min 以上にすることで放電頻度は 200 回/s まであげることには可能であるが, LAS 分解効率はエア流量を 4 L/min (放電頻度はおよそ 150 回/s) 以上にしても向上しなかった。したがって水中での LAS 分子の気液界面への拡散が律速となっていると推定され, 本システムによる LAS のような水中分子の分解には 150 回/s 程度の放電頻度が最適と考えられる。

本研究では水中での放電プラズマ発生を目的とした新規投げ込み式放電ユニットを作製し, この放電発生特性, およびインジコカルミンと LAS の分解を実証した。今後エネルギー効率を考慮すれば医療廃棄溶液や油含有溶液など, 既存の水処理施設にそのまま投入することが困難な溶液の第一次処理が可能と考えられる。

4. 結言

放電プラズマを用いた水処理を目的とした投げ込み式放電ユニットを作製し、以下の結果を得た。

- (1) 投げ込み式放電ユニットによる放電プラズマの発生はエアータンク流量に依存する。最大放電頻度はエアータンク流量が 6 L/min 以上で 200 回/s であった。
- (2) 投げ込み式放電ユニットによる放電プラズマの発生は溶液の導電率に大きく依存した。またこの放電頻度を予測する近似式を提案した。
- (3) インジゴカルミンの脱色および LAS の分解効率はエアータンク流量 4 L/min 以上 (放電頻度 150 回/s 以上) で最大となった。
- (4) LAS などの分解対象分子の放電プラズマ場への拡散を考慮すると水中での放電頻度は 150 回/s 程度で制御するのがよいと推定される。

参考文献

- 1) B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann and J.-S. Chang: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (2006) 882
- 2) J.S. Clements, M. Sato and R.H. Davis: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **IA-23** (1987) 224
- 3) A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce and W.C. Finney: *J. Haz. Mater.*, **41** (1995) 3
- 4) M. Sato, T. Ohgiyama and J.S. Clements: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32** (1996) 106
- 5) B. Sun, M. Sato and J.S. Clements: *J. Electrostat.*, **39** (1997) 189
- 6) B. Sun, M. Sato, A. Harano and J.S. Clements: *J. Electrostat.*, **43** (1998) 115
- 7) P. Sunka, V. Babicky, M. Clupek, P. Lukes, M. Simek, J. Schmidt and M. Cernak: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **8** (1999) 258
- 8) 安岡康一, 前原常弘, 勝木淳, 浪平隆男, 金子俊郎, 島山力三: *J. Plasma Fusion Res.*, **84** (2008) 666
- 9) 斎藤 司, 半田泰輝, 南谷靖史: *電気学会論文誌 A*, **128** (2008) 317
- 10) 大嶋孝之, 堀野太希, 柴田義幸, 長谷川優子, 佐藤正之: *静電気学会誌*, **33** (2009) 14
- 11) 谷野孝徳, 中村ふみ, 大嶋孝之: *静電気学会誌*, **34** (2010) 31
- 12) T. Miyazaki, Y. Hayakawa and K. Suzuki: *Radiat. Res.*, **124**, (1990) 66
- 13) K. Gai: *J. Electrostat.*, **67** (2009) 554
- 14) Y. Zhang, M. Zhou and L. Lei: *Chem. Eng. J.*, **132** (2007) 325