J. Inst. Electrostat. Jpn.
論　文
静電気学会誌，**41**, 1（2017）45-50

カーボンを電極材料としたピンホール型水中パルス放電装置の試作と放電特性

谷野　孝徳*，茂木　玲大*，宮内　賢一*，大嶋　孝之*, [1]

（2016年9月29日受付；2016年12月9日受理）

Construction and Characteristics of Pinhole Style Pulse Discharge System in Water Using Carbon Material as the Electrodes

Takanori TANINO*, Reo MOTEKI*, Kenichi MIYAUCHI* and Takayuki OHSHIMA*, [1]

（Received September 29, 2016; Accepted December 9, 2016）

A pinhole style pulse discharge system in water was constructed using carbon material as the electrodes. In the system using carbon material as the electrodes, the pulse discharge was successfully generated in water at the pinhole of insulating plate, and required voltage to generate discharge was same in the systems using stainless steel as the electrodes. The increase of thickness of insulating plate increased the required voltage to generate the pulse discharge. The pulsed discharge was also generated in wide range of conductivity（0.15 – 50 mS/cm）. A decoloration of indigo carmine in continuous operation by passing through the pinhole style pulse discharge system only once was investigated. The outlet water decoloration ratio was increased with the treatment time and reached steady value（maximum ratio）. The maximum ratio depended on the energy of discharge plasma.

1. はじめに

放電技術を用いた水処理技術は高度水処理技術として注目されており，これまでに多数の研究者により様々な形式の水中放電装置が開発されている[1]．我々の研究グループでもバブルを放電発生トリガーとして利用した二重らせん電極型[2]，投げ込み式電極型[3,4]，円筒型[5,6]などの水中放電装置を開発し，水中パルス放電による有機物分解や殺菌特性を報告している．水中放電技術は多用な装置形状・電圧波形などを活用することで様々な有機物・微生物を対象とする水処理に有効であることが立証されており，実用へ向けた技術の開発と知見の蓄積が着実に進んでいる．本研究では処理対象への装置材料由来材料のコンタミネーション防止を目的とした水中放電装置の開発とその特性評価を研究目的とした．我々の上記報告例を含め多くの装置では放電は電極の近傍で発生するため，放電と共に発生する衝撃波やラジカルにより電極や絶縁材料の損耗・腐蝕が生じやすくこれらの材料物質の処理水へのコンタミネーションが懸念される．また処理水が高伝導率の場合には印加したエネルギーの無視できない量が放電のみならず電流として消費されてしまうため，電気分解反応が併発し電極材料である金属が溶出してしまうことが懸念される．そこで本研究では電極間にピンホールを有する絶縁板を配置し，ピンホール部分で電界集中により，水蒸気の気泡を発生させ，ピンホール近傍で，その生成された気泡で放電を発生させる

ピンホール型水中パルス放電装置[7,8]を電極素材としてカーボン材料を用いて開発した．絶縁板の厚みと処理水の導電率が水中パルス放電発生に及ぼす影響と有機物分解効果について検討を実施した．

2. 実験方法・手順

2.1 高電圧パルス発生装置

本研究で用いた高電圧パルス発生装置の回路図を図 1

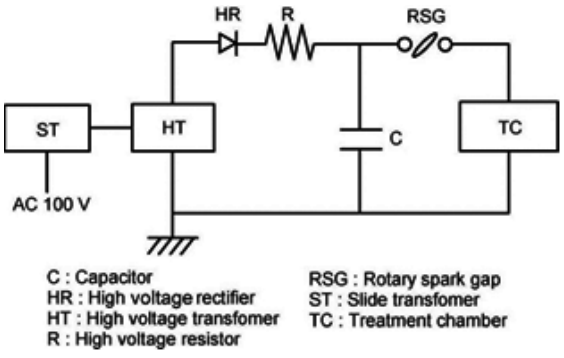


図 1　高電圧パルス発生装置の回路図
Fig.1　Circuit diagram of a high-voltage pulse generator.

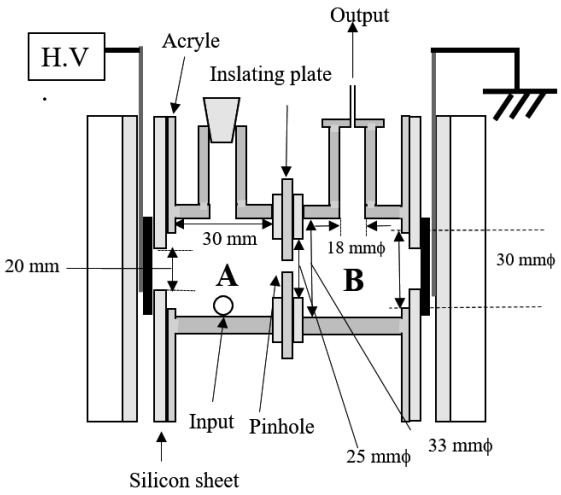
キーワード：ピンホール, 水中放電, 炭素電極, セラミック

* 群馬大学大学院理工学研究科環境創生理工学教育プログラム
（〒376-8515　群馬県桐生市天神町 1-5-1）
Division of Environmental Engineering Science, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu city, Gunma 376-8515, Japan
[1] tohshima@gunma-u.ac.jp

に示す．100 V，50 Hz の A.C. 商用電圧をスライドトランス（ST）で電圧調整した後，高電圧トランス（HT）で昇圧し，高電圧ダイオード（HR）で整流する．回路の保護のために 147 kΩ 高電圧抵抗（R）を通して，8 nF のコンデンサー（C）に充電された電気エネルギーは，ロータリースパークギャップスイッチ（RSG スイッチ）が処理槽側の回路に短絡したとき、瞬時にコンデンサーより放電され高電圧パルスを形成して処理槽（TC）に印加される．周波数が 50 Hz であるため，処理時間 1 分間で 3,000 回のパルス波が処理装置に入る．

2. 2 ピンホール型水中パルス放電装置

本研究で使用したピンホール型水中パルス放電装置を図 2 に示す．ピンホールを有する絶縁板を両側からアクリル円筒等で挟み込む構造となっている．絶縁板は厚さ 1, 2, 2.5, 3 mm，ピンホール経 0.5 mm のアルミナ製セラミック板を用いた．アクリル円筒 A，B はそれぞれ内径 33 mmϕ，長さ 30 mm であり，一端を内径 30 mmϕ の穴を中央に有する厚さ 3 mm のアクリル板に接着している．また両アクリル円筒側面に内径 18 mmϕ のアクリル円筒を接着し，アクリル円筒 A 側を放電で発生する気体の回収に，アクリル円筒 B 側を処理液と放電により生成される気体の流通に用いた．アクリル円筒 A には処理液の流通用に側面に内径 4.4 mmϕ の穴を開けた．アクリル円筒 B から液体サンプルを回収した．さらに，絶縁板とアクリル円筒の間には水漏れ防止のために中央に 25 mmϕ の穴を有する厚さ 3 mm のシリコンシートを挟み込んでいる．電極として厚さ 1 mm のカーボン板（株式会社ニラコ製，純度 99.5%）を，40 × 40 mm のサイズとしたものを用いた．これを中央に 20 × 20 mm の穴を有する厚さ 3 mm のシリコンシートを介して，アクリル板（アクリル円筒は接着済み）の中央の穴部分に設置した．カーボン電極を高電圧電源，ならびにアースと接続するために 85 × 15 mm のステンレス板をカーボン電極と接触するように配置した．これらを両側からシリコンシートとアクリル板で挟み込み，樹脂製ボトルを用いて密着させた．処理槽内の体積は 75 ml である．



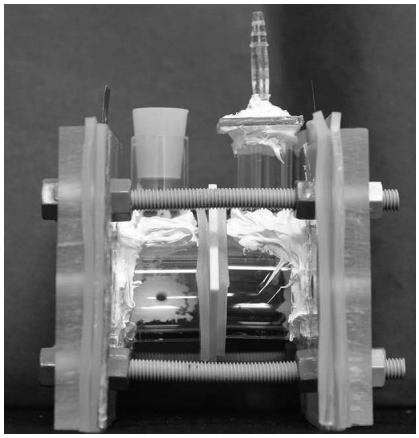


図 2 ピンホール型水中パルス放電装置
Fig.2 Pinhole type device for pulse discharge in water.

2.3 放電実験システム

放電実験は流通式システムで実施した（図 3）．導電率が放電に与える影響を調査するため処理水は蒸留水（導電率 0.15 mS/cm）に塩化ナトリウムを溶解し導電率を 2，5，10，30，50 mS/cm に調整した．処理水の温度を一定とするため氷冷した処理水を，ペリスタリックポンプを用いてピンホール型水中パルス放電装置ならびに流路全体に気泡が入り込まないよう充填した．処理液流量を 8 mL/min に調整した後，スライドトランスを調整し放電を発生させ，この時のパルス電圧・電流波形を高電圧プローブ（岩通電気社製 HV-30）と電流プローブ（Pearson 社製 Current Monitor 411）を用いてデジタルオシロスコープ（Tektronix 社製 TDS 360）にて測定した．また放電の様子をデジタルカメラ（Canon 社製 DS126291）を用いて，シャッター速度 1/50 sec，絞り値 2.5，ISO 感

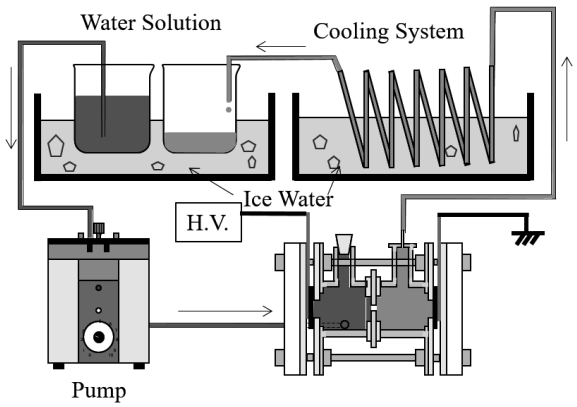


図 3 実験装置の全体図
Fig.3 Set up of the experimental apparatus.

度 1600 の条件で撮影した．

放電の際に発生する紫外線と過酸化水素の分解反応で生成される・OH ラジカルは非選択的な酸化剤で，C-C，C-H，C-N，C-O，N-H 結合を切る働きを持ち[7]，インジゴカルミンの発色団の結合を切ると考えられる．そのため，放電発生の目安になると考え，実験に使用した．ピンホール型水中パルス放電装置の 1 pass での有機物分解特性の評価は，各導電率の NaCl 溶液にインジゴカルミン（約 10 mg/L）を溶解し，放電開始前後のインジゴカルミン溶液の波長 610 nm における吸光度を，分光光度計（島津社製 UVmini-1240）を用いて測定した．脱色率 η（%）は式(1)で定義した[7]．

$$\eta[\%] = (A_0 - A)/A_0 \times 100 \quad (1)$$

ここで，A_0 は 0 分の時の吸光度，A はそれぞれの時間後の吸光度である．

3. 実験結果および考察

3.1 装置構成材料が放電発生必要電圧に及ぼす影響

アルミナ製セラミック板を絶縁板としてピンホール型水中パルス放電装置にて放電を発生させた．印加電圧を大きくすると放電の連続的な発生は安定していったが、不意に絶縁板に亀裂が生じ放電の継続が不可能となる事態が多発した．そこで，本研究では絶縁板の破壊を防ぐため，放電の発生が安定に継続する最低限の電圧を求め，これを必要印加電圧と定義した．

本実験で用いたピンホール型水中パルス放電装置において，処理液の導電率を 10 mS/cm とした際に絶縁板厚さが必要印加電圧に及ぼす影響を調べた（図 4）．電極としてカーボン材料を用いた場合，必要印加電圧は絶縁板の厚さが 3，2.5 mm の場合は 9 kV であったが，絶縁板の厚さを 2，1 mm と薄くすることで必要印加電圧の値は 8，7 kV と減少した．これは絶縁板が薄くなることでピンホール部分での電界の集中がより顕著となり，放電が発生しやすくなったためだと考えられる．電極材料としてステンレス板を用いた場合にも，必要印加電圧の変化はカーボン材料を電極として用いた場合と同様であった．この結果より，金属材料に比べ導電率が 1 桁低いカーボン材料を用いても水中放電の発生には影響を与えず，装置材料としてカーボン材料を利用できることが示された．以降の実験では電極材料としてカーボン材料を用いて検討を実施した．

3.2 処理液導電率が必要印加電圧に及ぼす影響

厚さ 3 mm のセラミック板を絶縁板として用いたピンホール型水中パルス放電装置において処理液導電率を変化させた際の必要印加電圧の変化を図 5 に示す．導電率 0.15 mS/cm において必要印加電圧は 16 kV であったが，電解質を含み導電率が高い溶液では必要印加電圧は低下した．必要印加電圧は導電率 2，5，10 mS/cm では 9 kV，導電率 30，50 mS/cm ではそれぞれ 10，11.5 kV であり導電率の変化に伴い必要印加電圧はわずかながら上昇した．0.15 mS/cm から 2 mS/cm では電流が流れやすくなるため，放電の必要印加電圧が減少したと考えられる．また，2 mS/cm 以上では，徐々に必要印加電圧が高くなるが，これは入力エネルギーが放電発生より，ジュール熱になる割合が高まるからだと考えられる．これらの結果から，ピンホール型水中パルス放電装置では蒸留水のような低導電率の溶液から海水相当の導電率を有する 50 mS/cm の高導電率の溶液において必要印加電圧は異なるものの，広範囲の導電率の溶液で水中放電を発生させることが可能であることが示された．

導電率 0.15，10，50 mS/cm の処理液を用いて発生させた水中放電の様子を図 6 に示す．必要印加電圧が 16 kV と最も大きい処理液導電率 0.15 mS/cm の時（図 6a, b）

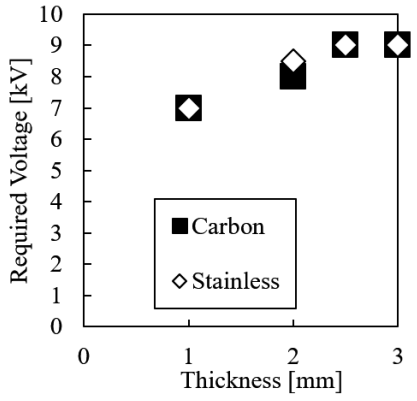


図 4　厚さごとの必要印加電圧
Fig.4　Required voltage for discharge generation.

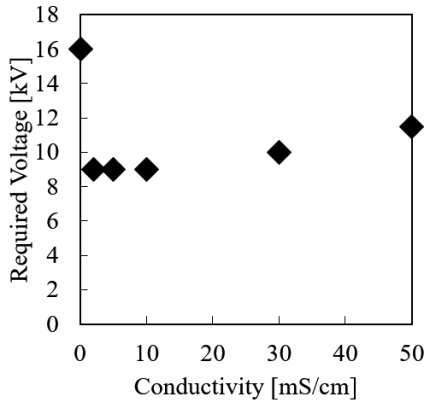


図 5　導電率ごとの必要印加電圧
Fig.5　Required voltage with various conductivity.

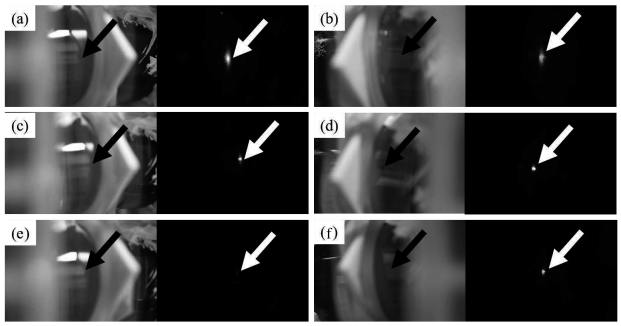


図6 ピンホール部分の拡大写真（左）と放電写真（右）（矢印はピンホールの位置を指す）（a）0.15 mS/cm の時の高電圧側，（b）0.15 mS/cm の時のアース側，（c）10 mS/cm の時の高電圧側，（d）10 mS/cm の時のアース側，（e）50 mS/cm の時の高電圧側，（f）50 mS/cm の時のアース側

Fig.6 Enlarge part photographs of pinhole（left）and discharge（right）（Arrows are points of pinhole）（a）High-voltage side at 0.15 mS/cm,（b）Earth side at 0.15 mS/cm,（c）High-voltage side at 10 mS/cm,（d）Earth side at 10 mS/cm,（e）High-voltage side at 50 mS/cm,（f）Earth side at 50 mS/cm.

の放電は最も明るく赤紫の発光色を示した．必要印加電圧が 9 kV であった処理液導電率 10 mS/cm の時（図 6c, d）に比べ，必要印加電圧が 11.5 kV であった処理液導電率 50 mS/cm の時（図 6e, f）の放電は暗く小さいものとなり，10, 50 mS/cm の時の発光はともに橙色であった．これは高導電率の溶液を処理液とした場合には印加したエネルギーの多くが電流として消費されてしまうため放電が小規模になってしまうのだと考えられる．

また処理液導電率 50 mS/cm の時，放電の発光は高電圧側では確認されずアース電極側のみで確認されることから，放電はアース電極側に伸長していることが確認された．これは，負極側において，長いプラズマチャネルが形成されることから[8]，それが撮影されたものだと考えられる．

3.3 ピンホール型水中パルス放電装置を用いた有機物分解

導電率を 10 mS/cm に調整したインジゴカルミン溶液を処理液として絶縁板の厚みを変えてピンホール型水中パルス放電装置にて流通式 1 pass での脱色実験を実施した（図 7）．いずれの絶縁板厚さにおいても時間の経過とともにピンホール型水中パルス放電装置出口からサンプリングした処理液の脱色率の上昇が確認された．放電処理開始直後である処理時間 4 min までは，処理液出口から排出される溶液の大部分は放電開始前に放電装置内に充填した処理液，特に放電が発生するピンホール部位より流れの後方にあり，放電の影響をほぼ受けていない溶液が大部分を占めるため脱色率は低い値であった．処理時間 4 min 以降は，脱色率は増加し，放電装置内での

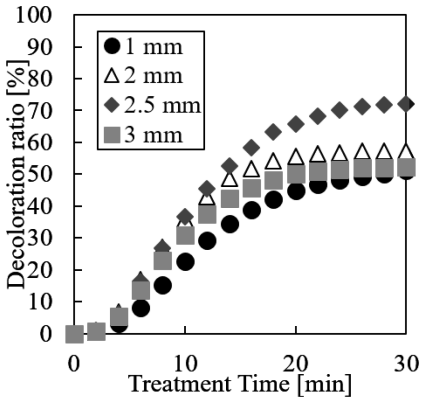


図7 絶縁体の厚さを変えたときのインジゴカルミンの脱色率

Fig.7 Decoloration ratio of indigo carmine with various insulating plate thickness.

処理液の平均滞留時間 9.4 min のおよそ 1.5 倍に相当する処理時間 14 min までは脱色率の直線的な増加が確認された．処理時間 14 min 以降は飽和状態となった．これらの結果より今回作成したピンホール型水中パルス放電装置による流通式 1 pass での有機物分解は，装置内流れがプラグフローではないため，処理開始後は処理開始前に充填した処理液の影響を受け脱色率が低くなるものの，処理時間の延長とともに脱色率が向上し一定値となることが明らかとなった．

また絶縁板厚さ 1，2，2.5 mm の時，最大脱色率は 51.1，57.2，72.1％と絶縁板厚さが厚くなるに従い大きくなったが，絶縁板厚さ 3 mm の時，最大脱色率は 52.3％と小さくなった．

各厚さの絶縁板を用いて放電を発生させた際の電圧・電流波形を測定し，代表的な電圧・電流波形を図 8 に示す．電圧・電流波形での絶縁板の厚さ 1，2，2.5，3 mm の時の放電一回当たりのエネルギーはそれぞれ，11.1，15.3，24.3，17.6 mJ であった．絶縁板の厚さが 2.5，3 mm の時，必要印加電圧は 9 kV ではあるが，電流波形は 2.5 mm の方が大きいことが確認された（図 8a，b）．このことにより，インジゴカルミンの脱色率が高い厚さ 2.5 mm が，絶縁板の厚さとして最適値だと考えられる．

また，導電率 50 mS/cm，印加電圧 9 kV の場合の電圧・電流波形を図 8c に示す．同じ厚さ，印加電圧の図 8b と比較すると，電流値は図 8c の方が大きいことが確認されたが，放電をほとんど確認することができなかった．このことにより，導電率が高いと，入力エネルギーが放電で消費するよりも，ジュール熱として消費する方が大きくなると考えられる．

絶縁板の厚さ 3 mm の時，放電一回あたりのエネルギーが減少しているのは，絶縁板の厚みが増すことでピンホール部分での電界の集中が弱められたためだと考えら

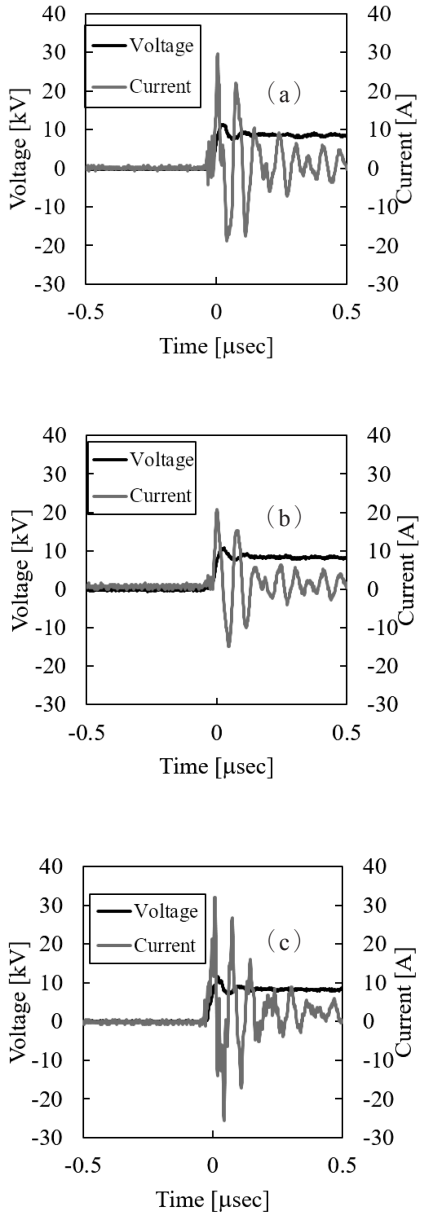


図 8　絶縁体の厚さを変えたときの電圧・電流波形（a）厚さ 2.5 mm,（b）厚さ 3 mm,（c）厚さ 3 mm（導電率 50 mS/cm）
Fig.8　Voltage and current waveform with various thickness（a）2.5 mm,（b）3 mm,（c）3 mm（conductivity 50mS/cm）.

れる．また，各放電においてこれら放電一回あたりのエネルギーはコンデンサーに蓄えられたエネルギーの 5〜7%であり，多くはジュール熱などに変換されていると考えられ，エネルギー効率は低いものであった．電圧・電流波形から，大電流が生じた後，電流値が安定を始めてもパルス電圧は下がりきっておらず，パルス幅を短いものとしていくことでエネルギー効率を向上できるものと考えられる．

絶縁板の厚さごとによる放電一回あたりのエネルギーと最大脱色率の関係を図 9 に示す．放電一回あたりのエネルギーの増加に伴い，最大脱色率はほぼ直線的に増加することが明らかとなった．水中放電において入力エネルギーに比例して過酸化水素が生産されることが報告されており[9]，エネルギー上昇に伴う過酸化水素の生成量が上昇すると考えられ，また，放電とともに発生する紫外線により分解反応で生成される･OH ラジカルの生成量の上昇に繋がると考えられる．

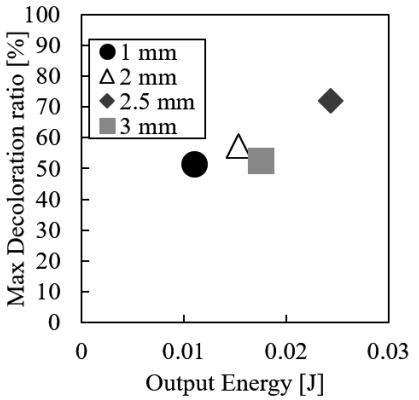


図 9　絶縁板の厚さの変化に伴うエネルギーと最大脱色率
Fig.9　Output energy and maximum decoloration ratio of indigo carmine with various insulating plate thickness.

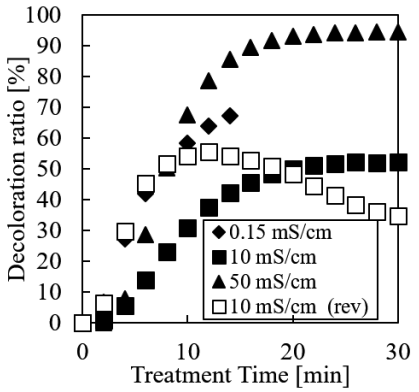


図 10　導電率の変化に伴うインジゴカルミンの脱色率
Fig.10　Decoloration ratio of indigo carmine with various conductivity.

厚さ 3 mm の絶縁板を使用し，導電率を変えた場合のインジゴカルミンの脱色実験の結果を図 10 に示す．いずれの導電率でもピンホール型水中パルス放電装置出口からサンプリングした処理液の脱色率の上昇が確認された．10, 50 mS/cm は 14 min 以降は飽和状態になった．0.15 mS/cm では，図 6 より，0.15 mS/cm の時の発光が強いため，熱の発生が多いと考えられ，その熱により生成された水蒸気の気泡がアクリル円筒 A に蓄積し，14 min 以降の測定が不可能であった．10 mS/cm（rev）は導電率が 10 mS/cm の際に高電圧側とアース側を逆に取り付けた場合の結果となっている．12 min までは脱色率

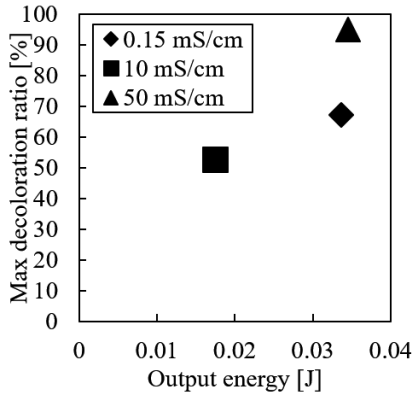


図 11　導電率の変化に伴うエネルギーと最大脱色率
Fig.11　Output energy and decoloration ratio of indigo carmine with various conductivity.

が上昇したが，12 min 以降は脱色率が低下した．これは高電圧側からアース側に向かい，液の流れが生じるためだと考えられる． このため，入口をアース側にした場合では，ピンホールで，液の逆流が起こるため混合状態が変化し，初期には脱色は速いが，後半に脱色率の低下がみられたと考えられる．図 6 で，導電率が上昇するとともに，水中放電の発光の強さが低下することが確認されているが，逆に 50 mS/cm の場合が最も脱色していた．

導電率ごとによる放電一回あたりのエネルギーと最大脱色率を図 11 に示す．0.15，10，50 mS/cm の放電一回あたりのエネルギーはそれぞれ 33.7，17.6，34.5 mJ となった．図 9 でもエネルギーの増加に伴い最大脱色率が増加することが確認されたが，導電率ごとでも同様の結果を得られた．0.15 mS/cm と 50 mS/cm のエネルギー値は同様であるが，脱色率が 25％程の差がある．図 6 より導電率 0.15 mS/cm の時が，導電率 50 mS/cm の時に比べ，発光が強いため，エネルギーが発光に使われたのではないかと考えられる．

4. 結言

カーボン材料を電極とし，まったく金属を使わないピンホール型水中パルス放電装置を作成し，装置構成材料と処理液導電率が放電生成ならびに有機物分解に及ぼす影響を調査し，以下の結果を得た．

1）カーボン材料を電極として用いた場合も放電生成の必要印加電圧は金属材料を用いた場合と同じであった．
2）絶縁板厚さが増すに従って必要印加電圧も大きくなった．
3）蒸留水のような低導電率の溶液から海水相当の導電率を有する 50 mS/cm の高導電率の溶液という広範囲の導電率において水中放電を発生させることが可能であった．
4）流通式 1 pass でのインジゴカルミン脱色実験では，最大脱色率は放電一回あたりのエネルギーに依存した．

謝辞

本研究の一部は，科学研究費補助金（課題番号：15639033, 15560628）の助成を受けて行われたものです．ここに謝意を表します．

参考文献

1）M. A. Malik: Water purification by plasmas: which reactors are most energy efficient? Plasma Chem. Plasma P., **30**（2010）21
2）谷野孝徳，中村ふみ，大嶋孝之，佐藤正之：マイクロバブルを用いた水中放電プラズマによる界面活性剤の分解．静電気学会誌，**34**（2010）31
3）大嶋孝之，谷野孝徳，成毛由典：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．静電気学会誌，**35**（2011）145
4）谷野孝徳，柳沢美貴，大嶋孝之：投げ込み式水中バブル - パルス放電装置の殺菌特性．静電気学会誌，**36**（2012）37
5）T. Tanino, Y. Tamura, T. Ohshima: Investigation of organic decomposition and microbial inactivation by a cylinder style pulsed discharge system in high conductivity solution. 静電気学会誌，**38**（2014）34
6）谷野孝徳，河合大輝，大嶋孝之：パルス放電及びオゾン処理による油水混合系中のオリーブ油ならびに各種脂肪酸の分解特性．静電気学会誌，**40**（2016）102
7）L. Zhang, B. Sun, X. Zhu: Organic dye removal from aqueous solution by pulsed discharge on the pinhole. J. Electrostat., **67**（2009）62
8）F. Krcma, Z. Stara, J. Prochazkova: Diaphragm Discharge in Liquids: Fundamentals and Applications. J. Phys.: Conf. Series, **207**（2010）012010
9）P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, E. Spetlikova, I. Sisrova, E. Marsalkova, B. Marsalek: High power DC diaphragm discharge excited in vapor bubble for the treatment of water. Plasma Chem. Plasma P., **33**（2013）83