

オゾン気泡を含む流水中でのパルス放電の 発生とインジゴカルミン分解への効果

山口 宗一郎*.1, 尾山 太一**, 中野 良祐**, 大澤 直樹**

(2018年9月13日受付;2019年2月19日受理)

Generation of Pulsed Discharges in Running Water Including Ozone Gas Bubbles and its Effect on Indigo Carmine Decomposition

Soichiro YAMAGUCHI^{*,1}, Taichi OYAMA^{**}, Ryosuke NAKANO^{**} and Naoki OSAWA^{**}

(Received September 13, 2018; Accepted February 19, 2019)

In this research, we investigated the decomposition effect of pulsed discharge on an indigo carmine solution with ozone gas bubbles. The result showed that (1) a pulsed arc discharge was generated between pin electrodes and it was not influenced by the water stream and bubbles, (2) in the case of water with air bubbles, OH radicals and O radicals were generated by pulsed discharges, and these radicals reacted with indigo carmine, (3) in the case of water with ozone gas bubbles, OH radicals (309 nm) was decreased by injecting ozone, however, that for O radicals (777 nm) was increased, (4) since the highest decomposition effect was obtained by pulsed discharges with ozone gas bubbles, the amount of OH radical quenching by reacting ozone molecule is smaller than that of O radical generation by electron impact to ozone molecule, and (5) the highest energy efficiency of indigo carmine decomposition was obtained by the ozone injection without pulsed discharge.

1. はじめに

近年、微小なプラスチック粒子であるマイクロプラス チックによる海洋汚染が世界的な問題となっている¹⁰. マイクロプラスチックは、自然分解されず、残留性有機 汚染物質(Persistent Organic Pollutants : POPs)を吸着す る特性を有している.このため、海洋生物が摂取するこ とにより生物濃縮が起き、生態系に悪影響を及ぼす²⁰. したがって、マイクロプラスチックや POPs 削減・除去 が課題となっている.POPs には、難分解性有機物のダ イオキシンが含まれており、塩素やオゾンといった物質 では、分解できない特徴がある^{2,30}.現在、この問題を 解決する手段として注目されているのがヒドロキシルラ ジカル(OH ラジカル)である.OH ラジカルは活性酸 素種(Reactive Oxygen Species : ROS)の中で最高の2.81

キーワード:有機物分解,オゾン,エジェクタ,パルス 放電,水中放電

* 金沢工業大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 (〒921-8501 石川県野々市市扇が丘 7-1) Graduate Program in Electrical Engineering and Electronics, Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka, Nonoichi, Ishikawa 921-8501, Japan

** 金沢工業大学工学部電気電子工学科 (〒921-8501 石川県野々市市扇が丘 7-1) Department of Electrical and Electronic Engineering, Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka, Nonoichi, Ishikawa 921-8501, Japan ¹ b1447303@planet.kanazawa-it.ac.jp Vの酸化ポテンシャルを有していることから,難分解性 有機物に含まれる炭素結合(C-C)を切断できる⁴⁾.

OH ラジカルの生成法には、オゾン/紫外線(UV)法、 オゾン/過酸化水素(H:O₂)法、水上・水中気泡放電法 が報告されている⁵⁸⁾.著者らの研究グループでは、エ ジェクタとパルスパワーを用いた水中気泡パルス放電シ ステムによる有機物分解の研究を行っており、これまで に、エジェクタの形状最適化⁹⁾やオゾン気泡にパルス電 圧を印加したときの溶存オゾン濃度への影響を明らかに してきた¹⁰⁾.オゾン気泡を含む流水中でパルス放電を発 生させると、溶存オゾン濃度が低くなる結果が得られた. これは、気泡中のオゾンや溶存オゾンが放電によって O ラジカルに分解されたためと考えられる.一方で、オゾ ンから生成された O ラジカルは、周囲の水と反応し OH ラジカルとなることが知られている¹¹⁾.したがって、気 泡中のオゾンや溶存オゾンを原料にした OH ラジカルに よって有機物分解が促進される可能性がある.

本研究の目的は、インジゴカルミン水溶液を対象にオ ゾン気泡や溶存オゾンを含む流水中でのパルス放電で生 成された各種ラジカルによる有機物分解の効果を明らか にすることである.

2. 実験装置と方法

2.1 実験装置

Fig.1 に実験システムを示す.システムは、オゾン発生器、



Fig.1 Experimental set-up

エジェクタ, 電極, パルス電源, ポンプなどで構成される. まず、オゾンガスの発生方法について説明する、オゾンの 発生には、ガラスビーズ(粒径:6mm)が充填された同 軸円筒型の誘電体バリア放電装置を用いた. インバータ電 源(4210, NF回路設計ブロック)と試験用変圧器(YHT-15K-0.5K, 山菱電機)を用いてオゾン発生器に交流高電圧 を印加した.オゾン発生器の印加電圧(V)は高電圧プロ ーブ(EP-50K, 日新パルス電子)を用いて測定した.電 荷(q)は、オゾン発生器に直列接続されたコンデンサ(0.097 μF)の電圧降下から測定した. 放電電力は, V-q Lissajous 法により求めた. オゾン濃度は紫外線吸収式のオゾン濃度 計(EG3000/01B, 荏原実業)で測定した. オゾンの原料 には乾燥空気(絶対湿度:119.3 mg/m³)を用いた. オゾン 発生器への供給ガス流量は、エジェクタのガス吸引口に設 けたニードルバルブを用いて 2.0 L/min に調整した.次に, 水中オゾン気泡パルス放電装置について説明する. オゾン 気泡を含む水の生成にはエジェクタを用いた。エジェクタ の上流側にポンプを接続し、タンク内のインジゴカルミン 水溶液をエジェクタに供給した. エジェクタに設けられた ガス吸引口から 160 mm 下流にパルス放電用の針電極を設 けた. 針電極のギャップ長は2mmとした. パルス放電の 発生には電圧立ち上がり時間が約 50 ns の小型 MPC 電源 (MPC3010S-50SP, 末松電子製作所)を用いた. 印加電圧 と電流の測定には、高電圧プローブ(EP-50K, 日新パルス 電子)と高周波 CT (CT-2879, Pearson Electronics) を用い た. パルス放電の平均電力は瞬時電力の時間積分値(1発 のパルス放電のエネルギー)と繰り返し周波数の積から求 めた、システムの動作条件と初期条件を Table 1 にまとめる、

2.2 放電の観察方法

放電は、デジタルー眼レフカメラ(D800, Nikon)や紫 外線撮影用レンズ(Rayfact UV-105mm F4.5, Nikon)を 付けた ICCD カメラ(Ultra-NEO, nac Image Technology

表 1 実験条件 Table 1 Experimental conditions.

Parameters	Value
Flow rate of ozone generator	2.0 L/min
Ozone gas concentration	1000ppm
Pressure difference over the ejector	0.37 MPa
Flow rate of water	7.3 L/min
The amount of indigo carmine solution	3.0 L
Initial concentration of indigo carmine solution	38 mg/L
Applied voltage and frequency of ozone generator	14 kV, 400 Hz
Discharge power of ozone generator	9.2 W
Applied voltage of pulsed discharge device	30 kV
Pulse repetition rate	300 pps

Inc.) で観察した. カメラのゲート時間は 5 ns, フレーム速度は 200,000,000 fps とし, 制御にはディレイジェネレータ (DG535, Stanford Research Systems) を用いた.

2.3 インジゴカルミン分解の条件

本研究では、オゾン気泡や溶存オゾンを含む流水中に おいて、パルス放電で生成された各種ラジカルによるイ ンジゴカルミン分解の効果を明らかにするために、以下 の条件で実験を行った。

- 条件(a) オゾンガスの注入とパルス放電の併用
- 条件(b) オゾンガスの注入のみ
- 条件(c) 空気の注入とパルス放電の併用

2.4 評価方法

可視分光光度計(ASV11D, ASONE)と検量線を用 いて 612 nm の吸光度からインジゴカルミンの分解量を 定量化した.分解率α(%)と分解効率η(g/kWh)は 以下の式で求めた.

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \tag{1}$$

$$\eta = \frac{\alpha \times C_0}{100} \times V \times \frac{3600}{(P_o + P_p) \times t_p}$$
(2)

ここで、*C*₀:インジゴカルミン水溶液の初期濃度(mg/L)、
C_t:時刻*t*におけるインジゴカルミン水溶液の濃度(mg/L)、
V:水量(L)、*P*_o:オゾン発生器の放電電力(W)、*P*_p:
パルス放電の平均電力(W)、*t*_p:処理時間(s)である.

3. 実験結果

3.1 水中気泡パルス放電の発光様相

条件(a),(b)ならびに(c)において,電圧電流波 形や放電の発光様相に変化がなかったことから,ここで は,条件(c)のときの電圧電流波形と放電写真につい て述べる.なお,印加電圧設定値は30 kV,パルス繰り 返し周波数は300 pps である.

Fig.2 はパルス電圧印加時の電圧電流波形である.電 圧印加150 ns 後,電流が急激に上昇した.これは電極 間で放電が発生したためである.このときの最大電流は 380 A であった.電流の発生に伴い印加電圧が低下した ことから,この放電の形態はアーク放電に分類されると 考えられる.ここで,パルス放電1回の消費エネルギー と平均電力は,それぞれ,280 mJと84 W であった.

Fig.3 はデジタルー眼レフカメラで撮影した放電写真である.針電極の間で強い発光を観察した.気泡30個をランダムに選び,平均球体積相当直径を求めたところ¹²⁾,



図 2 電圧電流波形 Fig.2 Voltage and current waveform.



図3 デジタルー眼レフカメラで撮影した放電写真 Fig.3 discharge photograph by SLR camera.

上流側の直径は 1.5 mm であったが下流側の直径は 0.8 mm であった. このことから, 放電の発生に伴って気泡 が微細化されることを確認した.

Fig.4 は, ICCD カメラで撮影した放電写真である. 接 地側針電極先端部で放電が発生することと,発生した放 電は,対向する高圧側針電極の先端部に進展することを 確認した.今回の機材やカメラのセッティングでは,気 泡と放電の位置関係を明らかにすることはできなかった が,放電は流水の影響を受けて湾曲するのではなく,電 極間に直線的に発生することは確認できた.

3.2 インジゴカルミン水溶液の分解

Fig.5 にインジゴカルミン濃度の時間変化を示す.条件(a)(オゾンガスの注入とパルス放電の併用)と条件(b)(オゾンガスの注入のみ)では,溶液中のインジゴカルミン濃度が急激に低下し,それぞれ280,340 s後には0 mg/Lとなった.一方,条件(c)(空気の注入とパルス放電の併用)では,600 s後でも濃度は36.4 mg/Lであった.このことから,オゾン気泡の存在する条件(a)や条件(b)ではインジゴカルミンの分解時間が短くなることと,パルス放電を併用する条件(a)では,パルス放電を併用しない条件(b)よりも分解時間が短くなることを確認した.



図 4 ICCD カメラで撮影した放電写真 Fig.4 Discharge photographs by ICCD camera.



図5 インジゴカルミン濃度の時間変化

Fig.5 Temporal change in indigo carmine concentration by various treatment methods.



図6 インジゴカルミン分解率の時間変化

Fig.6 Temporal change in decomposition rate for indigo carmine by various treatment methods.

Fig.6 に溶液中のインジゴカルミンの分解率を示す. 条件(a)では,280 s において分解率が100%となり,条 件(b)では340 s において分解率が100%となった.一方, 条件(c)では,600 s 処理しても分解率は5%であった. また,同一処理時刻では,条件(b)よりも条件(a)の方が インジゴカルミンの分解率が高くなった.

条件(b)ではオゾンによるインジゴカルミンの分解効 果を,条件(c)ではパルス放電によるインジゴカルミン の分解効果を調べることができる.一方,条件(a)では オゾンとパルス放電を併用したときのインジゴカルミン の分解効果を調べることができる.したがって,条件(b) と条件(c)で得られたインジゴカルミンの分解特性と, 条件(a)で得られたインジゴカルミンの分解特性を比較 することにより,オゾンにパルス放電を併用したときの 相乗効果の有無を明らかにできると考えた.Fig.7は, 条件(b)と条件(c)の実験で得られた分解率の和と,条件 (a)で得られた分解率の時間変化である.ほぼすべての



図 7 条件(b) + (c) と条件(a)の分解率時間変化の比較 Fig.7 Temporal change in decomposition rates for the conditions (b) + (c) and condition (a).



図8 インジゴカルミン分解効率の時間変化

Fig.8 Decomposition efficiency of indigo carmine by various treatment methods.

時刻において,条件(b)と条件(c)の分解率の和よりも, 条件(a)の分解率の方が高くなった.この結果から,オ ゾン気泡中にパルス放電を併用することにより相乗効果 が生まれることを明らかにできた.

Fig.8 に溶液中のインジゴカルミンの分解効率の時間変 化を示す.条件(a)では 100 s まで分解効率が上昇し,その 後緩やかに低下した.条件(b)では,180 s まで分解効率が 上昇し,その後急激に低下した.一方,条件(c)では,60 s のとき分解効率が 0.68 g/kWh で最大となった.その後, ごくわずかに低下した.どの処理時刻においても,条件(c), 条件(a),条件(b)の順番で分解効率が高くなった.

4. 考察

4.1 オゾンガス注入の効果

流水中にオゾンガスを注入した条件(a)や条件(b)では, 溶液中のインジゴカルミンの分解率が100%となった.こ れは,ヘンリーの法則により気泡中のオゾンが流水に溶解 し、流水中のインジゴカルミンが分解されたためである.

4.2 パルス放電の効果

オゾンガスを注入しない条件(c)でもインジゴカルミンの 分解が確認された.また,条件(b)よりも,オゾン気泡に パルス放電を併用した条件(a)の方が溶液中のインジゴカ ルミンの分解率が高くなった.ここでは,これらの理由を 明らかにするために,マルチチャンネル分光器 (PMA-50, 浜松ホトニクス)を用いて,インジゴカルミンを含まない 条件で水中気泡パルス放電の発光スペクトルを調べた.分 光器の測定条件は露光時間 19 ms,入射スリット 10 µm, グレーティング 1200 g/500 nm とした.また,分光器の光 ファイバプローブは放電装置の針電極から水平距離 30 mm の位置に固定した.分光器の測定条件や放電装置との 位置を統一したことにより,OH ラジカルやO ラジカルの 生成量の違いを相対的に比較することが可能となる.

Fig.9 は,水中オゾン気泡放電と水中気泡放電の発光スペクトルを調べたものである。条件(a)と条件(c)では,OH ラジカル,Hα ならびにO ラジカルの発光スペクトルが観察された。したがって,以下に示す反応によって酸化ポテンシャルの高いOH ラジカルやO ラジカルが生成されたため⁴⁾,インジゴカルミンが分解されたと考えられる。

$\mathrm{H_2O} + \mathrm{e}$	\rightarrow H + OH + e	(R1)

 $O_2 + e \rightarrow 2O + e$ (R2) H + H₂O \rightarrow OH + H₂ (R3)

条件(c)では OH ラジカルや O ラジカルが生成されたに もかかわらず条件(a)や条件(b)に比べて,インジゴカル ミンの分解があまり進まなかった.これは,インジゴカ ルミンの分解に不可欠な OH ラジカルや O ラジカルの 生成量が少なかったためである.

次に,条件(b)よりも条件(a)の方がインジゴカルミン の分解率が高くなったことを考察する.Fig.10は,条件 (a)や条件(c)で生成された O ラジカルと OH ラジカルの 発光強度を比較したものである.ここで,図中のnは発 光スペクトルの測定回数である.図より,O ラジカルの 発光強度は,条件(c)よりも条件(a)の方が高かった.一 般に,オゾンを含む気体中の放電では,オゾンへの電子 衝突により O ラジカルが生成される.

$O_3 + e \rightarrow O_2 + O + e$

ここで、本研究の放電形態はアーク放電であり、その電 子エネルギーは1 eV ~ 2 eV 程度であることと¹³⁾、電子 衝突によるオゾンの分解は、電子エネルギーが低いとき に起きやすいことから¹⁴⁾、オゾンを含まない条件(c)よ りもオゾンを含む条件(a)の方がO ラジカルの生成量が 多くなったと考えられる.このことから、O ラジカルの 発光強度は、条件(c)よりも条件(a)の方が高かったと考



図9 発光強度の比較

Fig.9 Optical emission spectroscopy.



図 10 OH ラジカルと O ラジカルの発光強度の比較 Fig.10 Comparison of emission intensities for OH and O radicals.

えられる.一方で, OH ラジカルの発光強度は, 条件(c) よりも条件(a)の方が弱くなった.これは, 以下の反応 により¹⁵⁾, OH ラジカルが消滅したためと考えられる.

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$$
 (R5)

OH ラジカルの生成量の低下は、インジゴカルミンの分 解効果を悪くするが、Fig.7 に示したように、条件(b)と

(R4)

条件(c)の分解率の和よりも,条件(a)の分解率が高かっ たことから,本研究では,オゾンによる OH ラジカルの 消滅量よりも,オゾンへの電子衝突による O ラジカル の発生量が多かったと考えられる.したがって,条件(a) では,上記(R1)~(R3)の反応に加え,オゾンに対する 電子衝突によって,オゾンから酸化ポテンシャルの高い O ラジカルが生成されたため,条件(b)よりもインジゴ カルミンの分解率が高くなったと考えられる.

4.3 分解効率の時間変化

全ての条件において,分解効率の時間変化は,上昇し た後に低下する傾向を示した.実験開始後はインジゴカ ルミンの濃度よりも溶存オゾンや各種ラジカルの濃度が 低かったため,溶液中のインジゴカルミンと十分反応す ることができ,分解効率が上昇する傾向を示したと考え られる.一方,効率が低下した原因は,オゾン発生器や パルス放電の電力を一定にしているので,処理によって 減少したインジゴカルミンの量に対して過剰に溶存オゾ ンや各種ラジカルが供給されたためと考えられる.

5. まとめ

本研究ではオゾン気泡や溶存オゾンを含む流水中でパ ルス放電を発生させたときのインジゴカルミン分解特性 を調べた.その結果,以下の知見を得た.

- (1) ICCDカメラにより,針電極の先端で発生した放電は, 気泡や水流の影響を受けて湾曲するのではなく,電 極間に直線的に発生することを明らかにできた.
- (2) 空気の気泡を含む流水中でパルス放電を発生させる と酸化ポテンシャルの高い OH ラジカルや O ラジ カルが生成されることを確認した.これにより、オ ゾン気泡や溶存オゾンを含まない流水中でも、パル ス放電によってインジゴカルミンを分解できた.
- (3) オゾン気泡を含む流水中でパルス放電を発生させて も OH ラジカルや O ラジカルが発生することを確 認した.また,空気を含む流水中での放電と比較し て,OH ラジカルの生成量は低下するが,O ラジカ ルの生成量は増えることを明らかにした.
- (4) オゾン気泡や溶存オゾンを含む流水中でパルス放電 を発生させたときのインジゴカルミンの分解性能 は、パルス放電を発生させないときよりも高かった. これは、オゾンによる OH ラジカルの消滅量よりも、 オゾンへの電子衝突による O ラジカルの生成量が 多かったためである.
- (5) 分解効率が最も高かった処理方法は、インジゴカル ミン水溶液に対し、オゾンガスの注入のみを行った ときであった.

本研究は JSPS 科研費 16K06245 の助成を受けたもの です.

参考文献

- 山下 麗,田中厚資,高田秀重:海洋プラスチック汚染: 海洋生態系におけるプラスチックの動態と生物への影響.日本生態学会誌,66 [1] (2016) 51-68
- 酒井伸一,高月 紘:残留性有機汚染物質(POPs)と 廃棄物-その管理体系の考え方-.廃棄物学会誌,9[3] (1998) 211-225
- 3)林浩之,植木創大,赤峰修一,市來龍大,金澤誠司: 流水膜へのパルス DBD 放電により生成された活性酸素 (OH, H₂O₂)の計測.プラズマ/パルスパワー/放電合 同研究会,PST-14-061/PPT-14-045/ED-14-131 (2014) 5-10
- 4) 飯島崇文,牧瀬竜太郎,村田隆昭:難分解性有害有機物 処理への適用を目指す OH ラジカル発生装置.東芝レビ ユー61 [8] (2006) 40-43
- 5) 中山繁樹,小坂浩司,水野忠雄:OH ラジカル類の生成 と応用技術, pp.146-150,エヌ・ティー・エス (2008)
- 6) 濱崎竜英,徐 傑,陳 允麒,水野忠雄,津野 洋:オ ゾン/過酸化水素促進酸化法によるシュウ酸の分解.環 境技術,46[8](2017)430-440
- 7) S. Kanazawa, H. Kawano, S. Watanabe, T. Furuki, S. Akamine, R. Ichiki, T. Ohkubo, M. Kocik and J. Mizeraczyk : bservation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid. Plasma Sources Sci. Technol., **20** [3] (2011) 034010
- 8) 和田啓太,川野修太,高橋克幸,高木浩一,颯田尚哉: 水中気泡内放電による混合した有機染料溶液の脱色. 静 電気学会誌, 37 [1] (2013) 34-40
- 9) N. Osawa, R. Ogiso, S. Hayamizu, Y. Okabe, Y. Yosioka, K.Onishi, Y. Ito : Continuous generation of ozone dissolved water by DBD device with an ejector nozzle –Effect of nozzle design parameter-. Asia-Pacific Int. Symp. Plasma Tech. (APSPT-10) (2017) 131
- 10)山口宗一郎,倉光勇旗,小木曽良太,大澤直樹,吉岡芳夫, 大西克利,夷藤喜造:エジェクタで生成した水中オゾンバ ブルへのパルス放電照射と溶存オゾン濃度への影響.電気 関係学会北陸支部連合大会講演論文集,A1-3 (2017)
- Y. Matsui, N. Takeuchi, K. Sasaki, R. Hayashi and K. Yasuoka: Experimental and theoretical study of acetic-acid decomposition by a pulsed dielectric-barrier plasma in a gasliquid two-phase flow. Plasma Sources Sci. Technol., 20 [3] (2011) 034015
- 松本順一郎,中村玄正:単一孔から発生する気泡の性状 と分布特性について、土木学会論文報告集,第260号, pp.75-87 (1977)
- 13) 富田健太郎,古武真称,内野喜一郎,竹中大悟,戸田弘明,匹田政幸,鈴木克己:トムソン散乱法による金属蒸気混入アーク放電プラズマの電子密度・電子温度計測. 電学論 A, 133 [9] (2013) 458-464
- 14) J. Kitayama, M. Kuzumoto: Theoretical and experimental study on ozone generation characteristics of an oxygen-fed ozone generator in silent discharge. J. Phys. D: Appl. Phys., 30 [17] (1997) 2453–2461
- 15) 山部長兵衛:オゾン生成. プラズマ核融合学会誌,74[2] (1998) 134-139