

## 研究テーマ

### パルスパワー放電を利用した長寿命オゾン水製造技術開発

研究代表者氏名 門脇一則

所属 愛媛大学工学部・電気電子工学科

## 1. はじめに

水処理における塩素消毒の代替手法として、オゾン注入法が挙げられる。残留塩素は全く分解しないのに対し、オゾン水中のオゾンは最終的に分解する。このことから、オゾン注入法は環境負荷の小さい水処理方法として期待されている。オゾン水の製造における最大の課題は、水中に溶解したオゾンの長寿命化である。オゾナイザーから供給されたガスをバブリングにより水中へ溶解させた場合、オゾンの溶存時間はせいぜい1～2時間程度である。本研究の目的は、高速繰り返しパルス電圧の印加により引き起こされる水上沿面放電により、直接的にオゾン注入を行うという手法の可能性を調べることである。

我々はこれまで行って来た研究において、独自に考案した高速繰り返しパルス電圧発生装置を用いることにより、水上沿面放電を容易に引き起こすことに成功した。本研究においては、パルス沿面放電の直接暴露による水質改善機構について、パルスパワー工学の立場からの解明を試みた。さらに青色染料の一種であるインジゴカルミン水溶液を試料として、水中染料の酸化分解反応に対する活性種の効果を調べたので以下に報告する。

## 2. 実験方法

パルス発生装置、水処理槽、発光像観測装置の3つからなる実験装置を図1に示す。パルス発生装置は直接接地用スイッチ、同軸ケーブル(フジクラ(株):RG-8A/U,特性インピーダンス:52Ω,100pF/m)、直流電源(松定プレジジョン(株):HARb-40R30)、1MΩの抵抗、耐圧コンデンサで構成されている。以下に繰り返しパルス発生装置の原理を簡単に説明する。同軸ケーブルの一端は耐圧コンデンサを介して水処理槽内の針電極に接続されており、もう一端は直接接地用スイッチに接続されている。直流電源により耐圧コンデンサとケーブルが充電された後に直接接地用スイッチを閉じると、接地部では負の全反射により充電電圧とは逆極性の進行波が反対方向に向かって伝搬する。一方、負荷側のインピーダンスはケーブルのそれよりも大きいので、正の反射

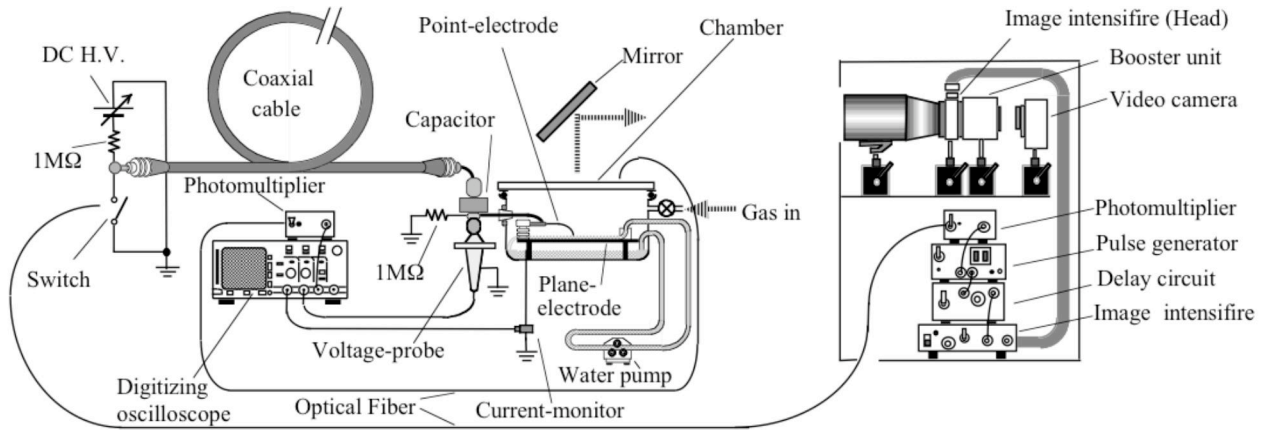


Fig.1. Experimental arrangement.

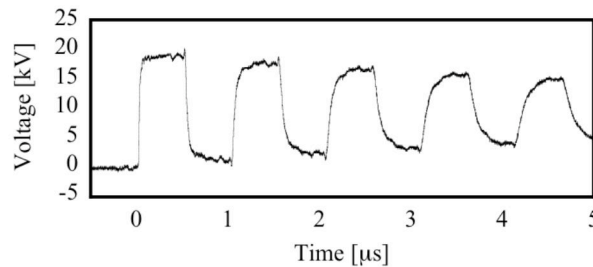


Fig.2. Output voltage from the pulse generator.

が起こり、接地側へと進行波が伝搬する。このような反射と伝搬の過程を繰り返すため、ケーブルの長さに依存する振動周期を有するパルス電圧が50%のデューティ比にて出力される。長さ50mのケーブルを用いて、-10kVの直流電圧で充電した場合における、出力電圧波形を図2に示す。極性反転の効果により出力電圧の最大波高値は充電電圧の2倍となっているのがわかる。

処理槽内中央部に、先端曲率半径が約0.1mmのタングステン製針電極と、直径180mmのステンレス製円板電極を3.0mmのギャップを介した状態で配置した。円板電極はわずかに傾斜しており、傾斜上方から、チュービングポンプ (Cole-Permer Instrument Co., 7553-70) により供給された純水 (導電率： $1.5 \times 10^{-3} \text{S/m}$ ) が、約3mmの水深を維持した状態で円板電極上に流れ広がる。水の総量を1Lとして、1.0L/minの速度で処理槽内を循環させた。処理槽内を排気した後、所定の気体を封入して大気圧に戻した状態のもとで、最大波高値20kVのパルス電圧を印加した。印加電圧、放電電流および発光強度を、電圧プローブ (Tektronix社：P6015A)、電流プローブ (Pearson社：Model2878)、および光電子増倍管 (浜松ホトニクス(株)：H5783-03) を用いて、デジタルオシロスコープ (Tektronix社：TDS7104) 上で観測した。実験は以下の項目に沿って行われた。

<2・1> 繰り返し沿面放電の光学的観測 電圧の振動に同期して、沿面放電を繰り返し進展させるための条件について検討するために、処理槽上方の鏡に映った放電光を、高速ゲート付きイメージインテンシファイア(浜松ホトニクス(株)：C2925-01)、ブースターユニット(浜松ホトニクス(株)：C4412)およびCCDビデオカメラを用いて撮影した。各条件において、幅50nsの高速ゲートの動作タイミングを変えながら、何度も撮影を繰り返すことにより、ストリーマの進展速度や、進展長を調べた。振動周期の影響について検討する場合には、パルス発生装置のケーブル長を変えて放電光を観測した。ケーブル長が短くなるにつれて、装置に蓄えられる静電エネルギーが小さくなるので、短いケーブルを用いる場合には、耐圧コンデンサの容量を増やすことにより、パルス形成線路全体に蓄えられた静電エネルギーの減少を防いだ。振動周期の影響に加えて、処理槽内の雰囲気の影響についても調べるため、空気中およびアルゴンガス中の両方において実験を行った。

<2・2> 活性種注入による染料の脱色 代表的な青色染料であるインジゴカルミン水溶液の酸化反応に対する水中活性種の影響を調べた。インジゴカルミン $2.7 \times 10^{-5}$ molを1Lの純水に混入させ、これを試験液とした。インジゴカルミン分子は、活性種との化学反応により分子内の二重結合部が切断されると630nm付近の光を吸収できなくなり、その結果、溶液の色相が青色から透明に変化する。したがって、試験液の透明度を計測することによってインジゴカルミン濃度の経時変化を追跡できる。種々の雰囲気においてインジゴカルミン水溶液を循環させた状態で放電処理をした場合における、脱色率の経時変化を調べた。さらに純水に対して、スイッチング周波数50Hzにて1時間の沿面放電処理を施してから、インジゴカルミンを所定量混入させた後の、インジゴカルミン濃度の経時変化を調べた。この1時間の放電処理によってどの程度の活性種が注入されているのかを定量的に把握するために、ヨウ素滴定法を用いて活性種濃度を測定した。さらに気相パージ検知管(荏原実業(株)、CX-100II)を用いて溶存オゾン濃度を計測した。

### 3. 実験結果および検討

<3・1> 繰り返し沿面放電の進展機構 ケーブル長を1mもしくは50mとして、空気中において測定された電圧、電流、発光波形を図3と図4にそれぞれ示す。前項にて述べたように、ケーブル長1mの場合は、パルス形成線路の容量が非常に小さいので、耐圧コンデンサの容量を6000pFと増やすことにより、装置全体の充電エネルギーを50mの場合のそれと等しくして実験を行った。ケーブル長が1mの場合、非常に速い周期で電圧振動が繰り返されている過程において、電流と発光は検出されていない。その後、振動が収束し、電圧が徐々に低下する状態のもとで、ある遅れ時間を経た後に、大電流が流れると共に、電圧が急激に降下した。これは針電極直下の水の

層が絶縁破壊したためであって沿面放電の進展によるものではない。液体誘電体中におけるストリーマの進展機構は、よく知られているように確率現象に基づく電子的過程と気泡の形成を伴う気泡過程の両方を用いて説明される。図3のように印加してからかなりの遅れ時間を経て破壊に至るという事実は、針電極直下の領域において、電流集中によるマイクロな気泡の形成過程を経た後に針先から水中に向かって正ストリーマが進展していることを示唆している。一方、水中を進展するのに比べて、水と気相の界面を進展する方が容易であるにもかかわらず、ストリーマが水面に沿って伸びない理由については、次のように考えることができる。波高値が20kVに達している立ち上がりの時点で、針電極先端の電界強度は急激に上昇する。しかし、振動の期間が短すぎるためにストリーマは垂直方向はもちろんのこと沿面方向にも進展できない。ただしこの期間において、衝突電離は起きないものの、針電極近傍の水面に正の電荷が蓄積されると思われる。これらは、ホモ空間電荷として作用することにより針電極先端部の電界強度を弱める。その結果、高速振動の収束後においても、針先から水面に沿って放電が進展しないものと思われる。これに対して50mの場合、針先直下にて絶縁破壊することなく沿面放電が放射状に広がることを肉眼でも確認できた。図4において、電圧の立ち上がりと共に発光パルスと電流パルスが、電圧の振動と同期して繰り返し検出されているのがわかる。また図2の電圧波形と比べると、図4の電圧の減衰は著しく、2 $\mu$ s後の波高値は初期値の半分程度まで低下しているのがわかる。これは沿面放電の広がりにより、パルス形成線路に蓄えられていた静電エネルギーが消費されたためである。

図5(a)-(f)は、大気圧空気中における過渡的沿面放電光をケーブル長50mの場合について撮影した結果の一部である。放電は枝分かれしながら放射状に進展しているのがわかる。撮影結果から、各時間帯における放電の進展長の平均を求めた。ここで進展長とは、放射状に伸びた放電チャネルのうち、最も長いチャネルの先端から針電極先端までの距離と定義した。長さ50mのケーブルを用いて空気中にて電圧を印加した場合における進展長の経時変化を図6に示す。ここで注目すべきは、初回の放電により電圧は大きく減衰するにもかかわらず、2回目、3回目の電圧上昇時においても、進展長は初回のそれとさほど変わらないという点である。放電の進展速度

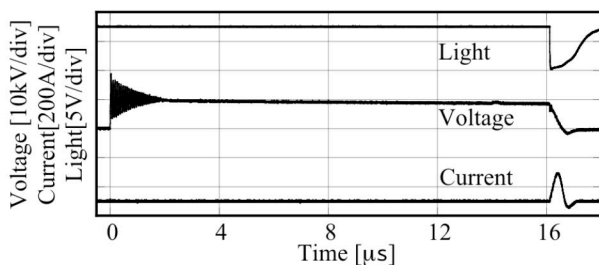


Fig.3. Waveforms of discharge light signal, discharge current and applied voltage with 1m-long cable in Air.

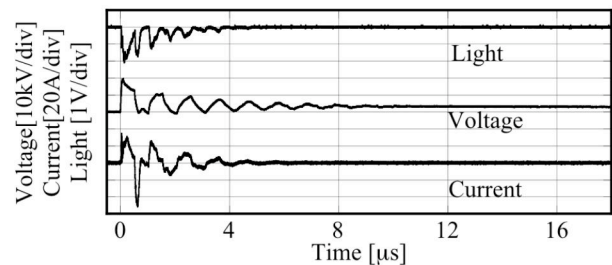


Fig.4. Waveforms of discharge light signal, discharge current and applied voltage with 50m-long cable in Air.

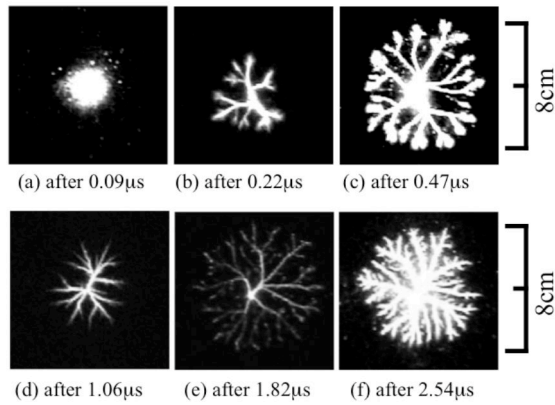


Fig.5. Transient surface discharge light in Air.

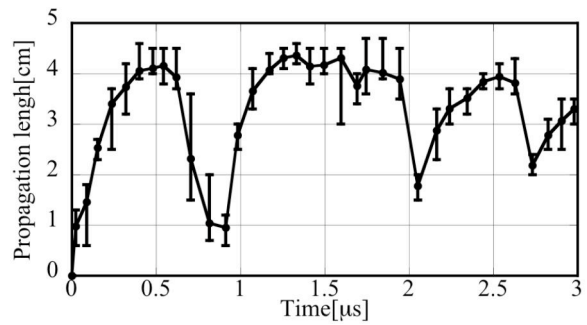


Fig.6. Relation between the propagation length of the surface discharge and the voltage application time with 50m-long cable in Air.

を図6より算出すると、初回進展時は約130km/s、2回目は約190km/sであった。このことから、初回の放電により水面に形成された電荷の多くが、そのまま残留した結果、2回目以降の放電が成長しやすい状況になっているものと推測できる。

ケーブル長を200mにまで伸ばして、空気中にてパルス電圧を印加した時の電圧、電流および発光波形を図7に示す。50mの場合と比べて、パルス形成線路に充電されたエネルギー量は大きいのに、繰り返し放電光の強度が小さくなっていることに注意が必要である。200mにおいて、2回目以降の発光強度が小さい理由は、次のように説明できる。誘電体の表面や内部に残留した電荷の密度は、残留電荷自身が形成する内部電界によって指数関数的に減衰する。誘電率 $\epsilon$ と、導電率 $\sigma$ を用いると、残留電荷の減衰の時定数は $\epsilon/\sigma$ で表される。水の比誘電率をおよそ80として、導電率を $1.5 \times 10^{-3} \text{S/m}$ とすると、水面の残留電荷の減衰の時定数は500nsと計算される。この数値を、今回の結果に照らし合わせると、200mにおける繰り返し放電光が微弱となる理由は、初回の放電により形成された残留電荷の大部分がパルスの休止中に消滅したためであると思われる。

長さ50mのケーブルを用いてアルゴンガス中にて電圧を印加した場合における電圧、電流、発光波形を図8に示す。アルゴンガス中での沿面放電では、空気中でのそれよりも、さらに電圧の減衰が著しかった。発光の繰り返し数は空気中と等しいままであったが、発光強度は1.5倍であっ

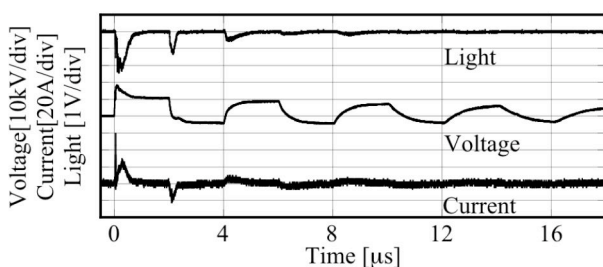


Fig.7. Waveforms of discharge light signal, discharge current and applied voltage with 200m-long cable in Air.

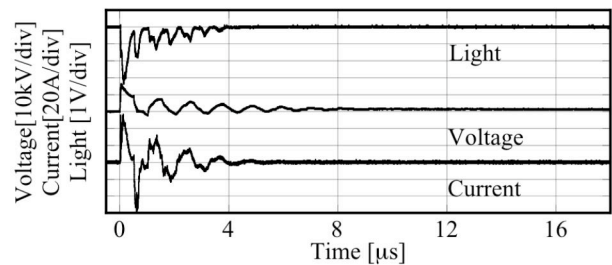


Fig.8. Waveforms of discharge light signal, discharge current and applied voltage with 50m-long cable in Ar.



た。0.05 $\mu$ s, 0.11 $\mu$ s, 0.21 $\mu$ s, 0.31 $\mu$ s, 0.42 $\mu$ sに撮影した放電像を図9 (a)-(e)に示す。アルゴン中でも空気中と同じように、放電は枝分かれし、放射状に進展した。図10に電圧印加の初期段階におけるアルゴンガスと空気での進展長の時間変化を示す。初期段階での進展速度をグラフの傾きから算出するとアルゴンの場合は約210km/sとなり、空気の約2倍の進展速度を有することがわかった。このことは、処理槽内の雰囲気アルゴンをアルゴンに置換することによって、振動周期を半分にしても、空気における沿面放電と同程度の広がりを持てることができることを示唆している。

<3・2> 活性種注入による染料の脱色 酸素中もしくはアルゴン中にて、インジゴカルミン水溶液に対する放電処理を実施した。前項にて示したように、アルゴンガス中でのストリーマ進展速度は、空気のそれよりも速い。これに対して、酸素中での進展速度は、空気中のそれとほとんど同じであった。このことは、酸素中でのストリーマ進展能力は、アルゴン中でのそれよりも低いことを示している。しかしながら、単位投入エネルギーに対するインジゴカルミンの分解率は、酸素中において優れた特性を示した。酸素中において、試験液を透明にするまでに投入した放電エネルギーは18kJであったのに対して、アルゴンガス中では23kJに達した。これらの違いは、酸素雰囲気中において沿面放電により形成されたオゾンの量が、アルゴン雰囲気中でのそれよりも大きいため、インジゴカルミンの酸化分解反応速度に差が生じたことが原因である。放電処理中における雰囲気中のオゾン濃度を調べたところ、酸素を用いた場合が55ppmであったのに対して、アルゴンを用いた場合には45ppmであった。アルゴンガス中でも、オゾンが生成されている事実は、水面を放電が進展するために、水分子のプラズマ化学反応が引き起こされることを示唆している。

事前に1時間の放電処理を施した純水に対して、インジゴカルミンを投入してから放置した場

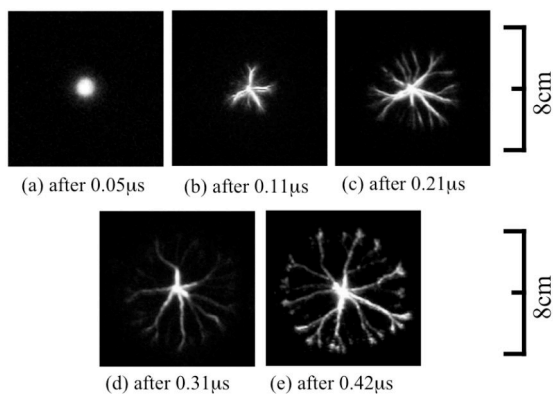


Fig.9. Transient surface discharge light in Ar.

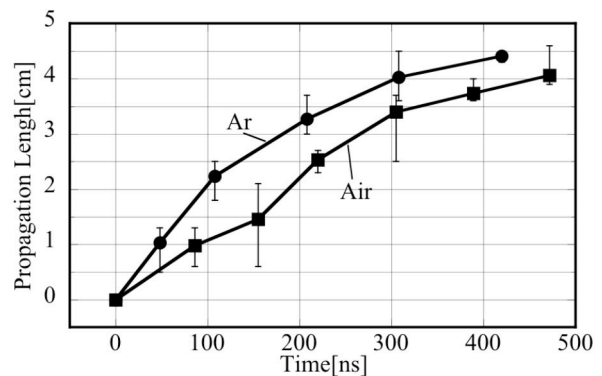


Fig.10. Relations between the propagation length of the first streamer discharge and the voltage application time.

合における放置時間と脱色率の関係を図11に示す。この処理方法と比較するために、純水に1時間のオゾン暴露処理（オゾンガスのバブリング処理）を施した後に、インジゴカルミンを投入して放置した場合の脱色率の変化ならびに、所定濃度の過酸化水素が添加された純水中にインジゴカルミンを投入してからの脱色率の経時変化も、図11中に併記している。放電処理された水の場合、約5時間後には完全に脱色したのに対して、オゾナイザーからのオゾンガスにあらかじめ暴露された水の場合、10時間が経過してもほとんど脱色しなかった。この事実は、放電処理によりインジゴカルミンの酸化反応に寄与する活性種が水中へ注入され、さらにそれが長時間溶存していることを示している。一方、過酸化水素を添加した水の場合、時間の経過と共に脱色は進行するものの、その反応速度は比較的遅い。図から明らかなように、1mol/Lもの過酸化水素を投入しても完全に脱色するのに12時間以上を要するのがわかる。さらに我々は、放電処理された水にインジゴカルミンを投入すると同時に、微量の過酸化水素を滴下して放置した場合、僅か数分以内にインジゴカルミンの脱色が完了することを突き止めた。この急激な脱色は、放電処理時にあらかじめ注入された活性種と過酸化水素との組み合わせによる促進酸化反応が引き起こされたことを示唆している。

放電処理により、活性種がどの程度の時間溶存し続けているのかを明らかにするために、ヨウ素滴定法による活性種濃度測定および気相パージ検知管法による溶存オゾン濃度測定を行った。

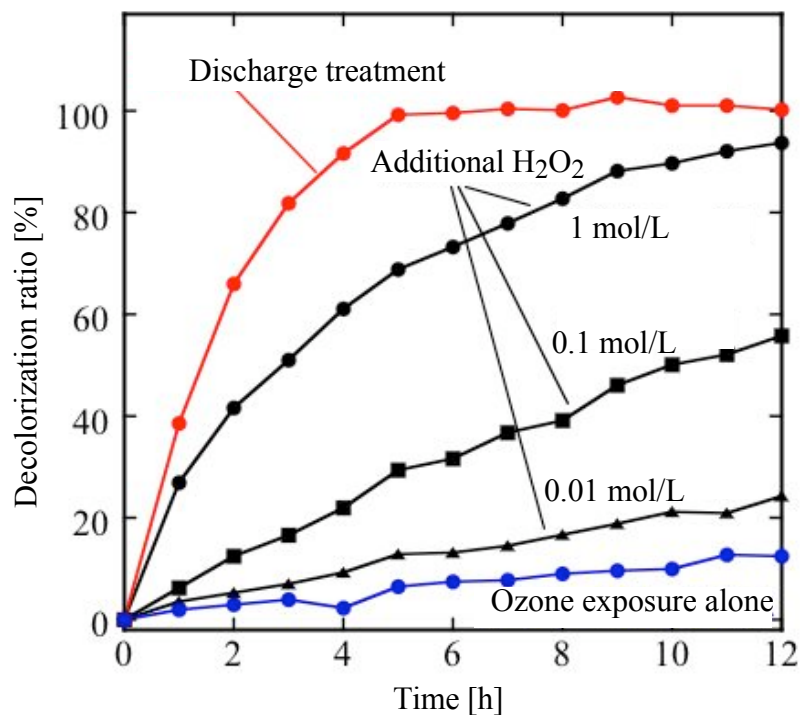


Fig11. Temporal change in decolorization ratio of Indigo-Carmine solution for various treatment conditions.

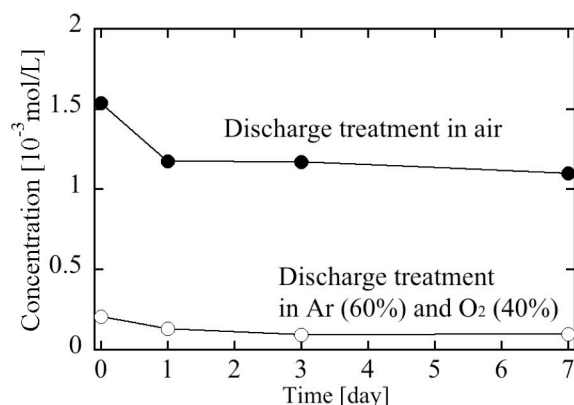


Fig.12. Temporal change in concentration of active species in water with discharge treatment for 1hour.

空気中もしくはアルゴン/酸素混合ガス（混合比6：4）中にて放電処理された水を密栓瓶に入れて冷蔵保存した場合における，ヨウ素滴定法にて測定された水中活性種濃度の経時変化を図12に示す。空気中で放電処理をした場合に， $10^{-3}\text{mol/L}$ もの活性種が数日間以上にわたり溶存し続けていることが確認された。これに対して，気相パージ検知管法にて溶存オゾン濃度を計測したところ，検出されるオゾン濃度は，ヨウ素滴定法にて検出された活性種濃度よりも2桁も小さかった。気相パージ検知管法においてオゾン検知管により検出される成分はオゾンのみであるのに対して，ヨウ素滴定法において検出される成分は，酸化力を有する物質全てであるので，必ずしもオゾンとは限らない。すなわちこれらの測定結果は，水上浴面放電により，水中に何らかの酸化剤が注入され，かつそれが長時間にわたって溶存しているものの，酸化剤の主成分はオゾンではないことを示している。水中活性種の主成分は今のところ明確ではない。放電処理された水をイオンクロマトグラフにて分析したところ，硝酸イオンが数十 $\text{mg/L}$ の濃度にて検出されたことから，ひとつの可能性として，放電により生成された硝酸イオンが水中に溶解込み，それが酸化剤として作用するという機構を考えている。今後は，窒素酸化物とインジゴカルミンとの反応機構について検討を加えると共に，活性種の注入成分を選択する手法について検討する予定である。

#### 4. まとめ

接地板上を流れる厚さ3mmの水に対して，1MHz程度の周波数で振動を繰り返しながら緩やかに減衰する電圧パルスを印加することにより，水面上の針電極先端からパルス浴面放電を繰り返して進展させる方法について検討した。さらにこの方法により放電処理された水を用いて，インジゴカルミンの脱色を試みた。得られた結果を以下に要約する。

(1) パルス形成線路のケーブル長を短くすることにより，振動の周波数が高くなりすぎると，



沿面放電の広がりが増加されるので、長時間にわたり針電極に電圧が印加され、その結果、印加開始からある遅れ時間を経た後に水層の絶縁破壊が生ずる。

- (2) 振動の周波数を最適化することにより、電圧が大きく減衰した時点においても、放電が水面に広がり得ることがわかった。
- (3) 沿面放電を水面で繰り返し引き起こすことにより活性種が注入され、その結果、水中に添加されたインジゴカルミンの脱色が進行した。特に放電処理水に微量の過酸化水素を添加した場合、脱色に要する時間が劇的に短くなることがわかった。ヨウ素滴定法により、放電処理された水中の活性種濃度を計測した結果、酸化作用を有する物質が数日間以上にわたり溶存し続けることがわかった。ただし、長期に溶存している活性種の主成分はオゾンではないことが気相パージ検知管法による測定結果から明らかとなった。

## 5. 研究成果

- (1) 西山広幸, 門脇一則, 西本 栄, 木谷 勇: 「水上沿面放電を用いたオゾン直接注入によるインジゴカルミン水溶液の脱色」, 平成18年電気学会全国大会講演論文集, Vol.1, p.180 (2006.3)
- (2) 曾根敏文, 門脇一則, 西本 栄, 木谷 勇: 「進行波往復型繰り返しパルス電圧の印加による水上沿面放電光の観測」, 平成18年電気学会全国大会講演論文集, Vol.1, p.181 (2006.3)
- (3) 曾根敏文, 門脇一則, 西本 栄, 木谷 勇: 「高速繰り返し沿面放電を用いた水中耐熱性芽胞菌の不活性化」, 平成18年電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集, Vol.1, pp.247-252 (2006.8)
- (4) K.Kadowaki, H. Nishiyama, T. Sone and I. Kitani, "Decolorization of Indigo-Carmine Solution Due to Active Species Produced by Pulsed Surface Discharge on The Liquid Layer", Proc. of the 13th Asian Conference on Electrical Discharge (2006.10) (to be published)