

対向電極の先端形状が放電による染色液の脱色に与える影響

小松 真

(受理 2019年12月6日)

Effect of faced electrode tips on decolorization of indigo carmine solution
by underwater spark discharge

Makoto Komatsu

We have performed experiments about underwater pulse discharge between faced electrodes for applying to water treatment. And higher performance of the treatment was verified by changing shape of electrodes experimentally. We report detail of these results in present study. Needle electrode with 1.2 mm diameter used in our previous experiments was changed to wire electrode with 0.45 mm diameter. As a result, gap of electrode was changed from 2 mm to 16 mm. A pair of modified electrodes were placed opposite as faced electrode on inner wall of 20 mm cylinder made of PET. When pulse discharge with the modified electrodes affected indigo carmine solution, decoloring performance was improved considerably. We also could recognize the improvement at lower discharge voltage compared with previous experimental conditions at the same time. The improvement was prominently visible in smaller exposure of electrodes to water. And then, waveforms of discharge voltage and current were much different from previous ones. Discharge current of present electrodes was reduced peak value by nearly one hundredth, and extended duration severely. Discharge mode appeared in present method is different from the mode obtained in our previous studies, and we can anticipate that degradation caused by repeat of discharge affect decoloring performance.

1. 本研究の背景と目的

放電が難分解性物質をターゲットにした水処理に使われる事例や研究例^[1-2]は多く、そのほとんどがOHラジカルによる分解反応を利用している。OHラジカルはプラズマの生成により発生するが、そのプラズマは気層と液層の界面で進展する^[3-5]。そのため利用されうる放電形態は複数存在するが、

気泡を導入する機構があるという点は多くの技術で共通している。一方で以上のような気泡を外部より導入しない場合でも、水中パルス放電自身にもある程度の水処理の効果がある。難分解性物質を染色液の脱色により模擬する実験において、このことを当方では数年前からインジゴカルミンを用いて確認している^[6]。また当方以外でも確認されており、さらにオソナイザーを併用しオゾンに作用させることで効率が上昇することも確認されている^[7]。当方ではその後電極形状を変え、同様の実験を継続していたところ、さらに脱色性能が上昇する条件を確認した。ここではその結果について報告する。

2. 実験装置・実験方法

本実験の実験系および放電装置の構成、放電電流・放電電圧の計測についてはこれまでの実験を踏襲しており同一なので、過去文献^[8]の全体図を参照するものとしてここでは割愛する。

図1は本実験で用いた実験容器である。容器には一对の対向電極が取り付けられ、放電電極を兼ねている。この容器に濃度 10 mg/L インジゴカルミン水溶液を 12 ml 入れ、電極間でパルス放電し染色液に作用させ脱色した。容器は水平面に縦置き、水面から電極間の midpoint までの距離は約 8 mm であった。この容器はPET製で内径 20 mm の円筒壁面を持ち、設置された対向電極は SUS304 直径 0.45 mm のワイヤーであった。本実験を通して放電回数は30回とし、充電電圧は 4 kV、放電コンデンサーの静電容量は 0.2 μ F とした。繰り返し放電による電極変形についての詳細な検討はしていないが、少なくとも目視での放電による電極の破損は認められず、電極間距離は 0.1 mm 毎の計測では変化が見られなかった。

本実験では図1のLで示される電極の水中露出長さと電極先端形状を変化させ、これらと脱色の度合いを比較することにより電極先端形状と脱色性能の関連をまとめた。Lは 1.5–5 mm の範囲で変化させた。そのため電極間距離は 17–10 mm の間で変化することになった。先端形状は①ワイヤー先端を平坦にしたもの (planar)、②斜面にして鋭利な部分を作成したもの (diagonal)、の2種について結果を比較した。先端拡大写真を図2に示す。

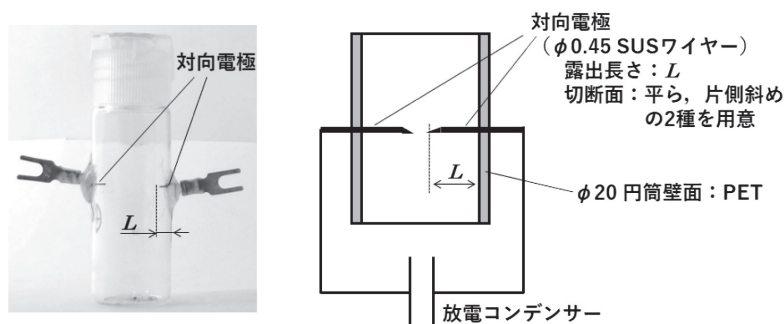


図1 放電電極兼実験容器：(左)写真，(右)断面概略図

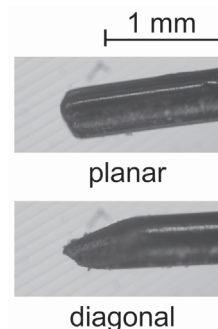


図2 電極先端形状：(上)平坦，(下)斜面あり

脱色の計測は本来分光光度計を用いた吸光分光などで定量的に行うべきであるが、本実験では簡便かつ迅速に定性的検討を行うことを優先し、一定の輝度（白色LED使用）の白色光条件下における輝度スペクトルを簡易計測する手法を採用した。8 bit の 0.00–

表1 電極の実験条件一覧

露出長さ L	電極間距離	先端形状	サンプル数
Control			3
5 mm	10 mm	planar	1
4 mm	12 mm	planar	1
3 mm	14 mm	planar	1
2 mm	16 mm	planar	3
2 mm	16 mm	diagonal	4
1.5 mm	17 mm	planar	2

255.00（数値が大きいほど白く明るい）の範囲にある輝度値を比較し、各条件間での統計的有意差の有無により脱色性能を検討した。また計測は放電後約12時間後に行ったが、脱色後2か月冷蔵保存し同様に計測した時にも変化は見られないことを確認した。輝度計測は 1810 ± 68 lx（誤差3.8%）の条件下で行われた。その他実験条件を表1にまとめた。

3. 実験結果

染色液を脱色した結果の一部を図3に示す。またこの写真から前章に記載した条件で輝度スペクトルを計測した結果を図4に示す。さらに輝度の平均値と電極露出長さ L の関係を図5にまとめる。

本実験の全条件で脱色は認められたものの、図3ならびに図5のように電極の露出長さにより脱色能力には L の大きさにより差があり、 L が小さいときに顕著に脱色された。特に $L \leq 2$ mmの条件ではほぼ透明とみなされるまでに脱色された。ただし、放電によって効果が全くない条件は確認されず、コントロールと比較し全条件で統計的有意差（ $p=0.000$ ）があった。なお放電30回中に電極の破損は確認されていないが、人間が感知できるレベルで放電時は発光と小さな破裂音が確認できた。

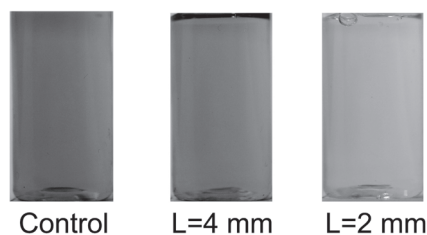


図3 放電回数30で脱色した染色液（ L は電極露出長さ）：（左）コントロール，（中） $L = 4$ mm，（右） $L = 2$ mm

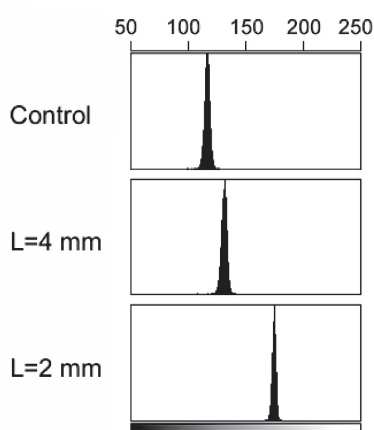


図4 図3中心部 1681 pixelsの輝度スペクトル

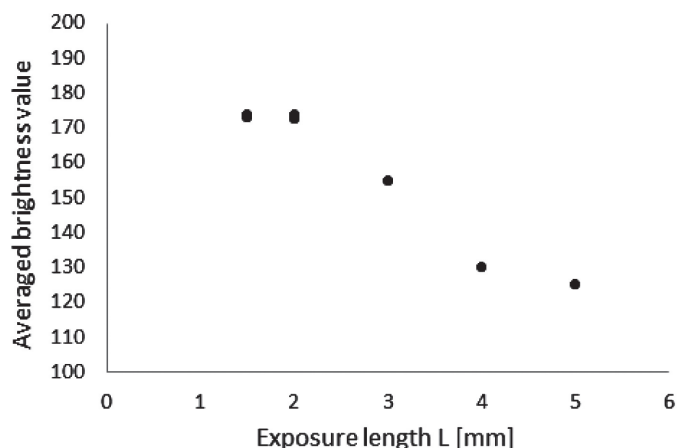
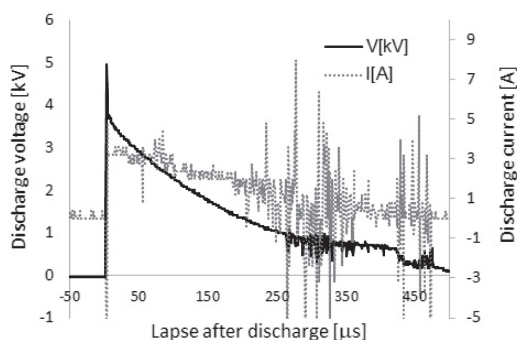
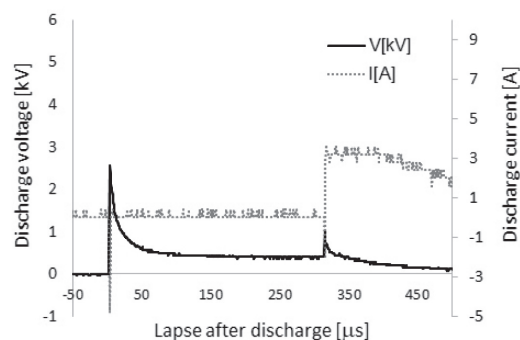


図5 図4から計測した輝度スペクトルの平均値と電極露出長さの関係



(a) $L = 4$ mm, 放電回数 1



(b) $L = 4$ mm, 放電回数30

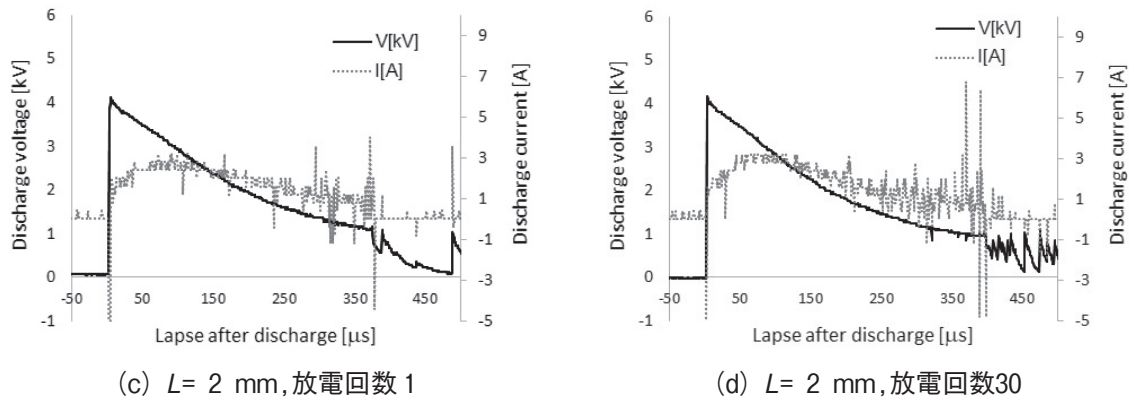


図6 放電電流と放電電圧の波形

図6は $L = 4$ mm, $L = 2$ mm の条件で, 放電1回目と30回目の電圧・電流波形を比較したものである. 放電電流値は全体的に $L = 4$ mm のほうが大きく, 電極間距離が近いことを反映する結果となった. 特徴的なことは $L = 4$ mm の条件では放電30回目では放電電圧が著しく下降し, 放電電流波形で火花遅れが確認できるのに対し, $L = 2$ mm の条件では, 少なくとも本実験の範囲では放電回数による放電波形の変動は見られなかったことである.

図7は $L = 2$ mm で撮影した電極周りの 4000 frames/s の高速度撮影結果である. 本方法では放電経路の撮影はできないものの, 気泡は壁面に沿って電極周囲でのみ, それも正極側でのみ発生していることが分かった. また図7を詳細に見た場合, 染色液中で細かなキャビテーション気泡の存在が確認され, これにより気泡崩壊時の衝撃波の発生^[10] が予想された.

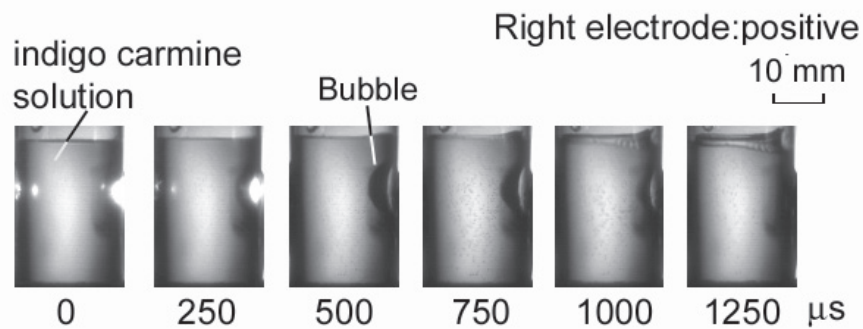
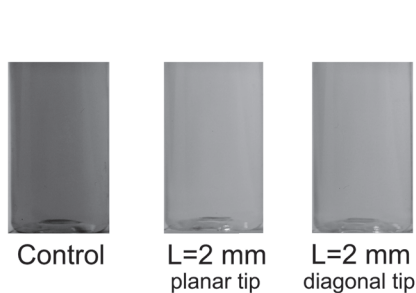
図7 電極周りの高速度撮影結果：時間は放電後の経過時間, $L = 2$ mm, 4000 frames/s

図8 放電回数30で脱色した染色液 ($L = 2$ mm)
(左)コントロール, (中)planar tip,
(右)diagonal tip

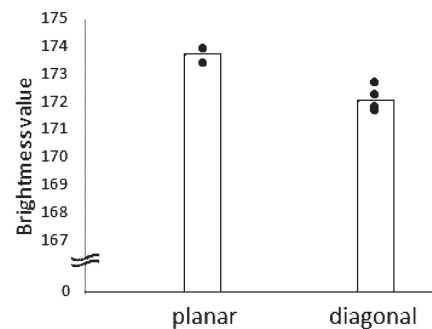


図9 図8から計測した輝度スペクトルの
平均値と電極先端形状の関係

一方で染色液を脱色した結果を、 $L = 2 \text{ mm}$ の条件をそろえ電極先端が平坦な場合と鋭利にした場合で比較したものが図 8 であり、輝度スペクトルの平均値を比較した結果が図 9 である。両者に統計的有意差は認められず ($p=0.057$)、先端形状による効果の違いがあるとは言えない。ただし脱色までの時間は先端を鋭利にしたほうが早かったことを確認している。今回の実験では定量的な時間データが得られていないので、以降ではこのことについては詳細に言及せず、現象の報告にとどめる。

4. 考察・検討

昨年行った太さ 1.2 mm ニードル状対向電極での脱色^[6] に比べ、視覚的にも輝度スペクトルの平均値でも、コントロールと放電処理後の輝度差が大きく、特に $L = 2 \text{ mm}$ 以下の条件では染色液は見た目上透明である。処理体積の違いに気を付けて比較すべきではあるが、放電電圧を 3 kV 低くし電極間距離を大きく離れたにもかかわらず、ここまでの効果が得られたことで脱色性能はかなり向上していると考えられる。また今回の結果だけに注目しても、図 5 などでも明らかなように、電極間距離が開いても電極の露出面積が小さい方が脱色性能は良い。これは必ずしも強い電界集中だけが脱色性能に関わるものではないということを意味し、水処理を想定した電極設計時の最適化の際には注意が必要だと考える。

この問題を考える際に注目すべきは放電電圧波形である。電極の水中露出長さ L が大きい場合、放電回数に応じて大きな電圧降下が認められる。これで疑われることは電極表面の劣化である。本実験での劣化の検証は目視のレベルであり、それ以下の微細なレベルで劣化が発生していることは十分に考えられる。これまでのニードル状対向電極を用いた実験と比べ電極の太さが細く、劣化が早くなることは十分に予想される。またニードル状対向電極を用いた場合の放電電圧・放電電流波形は火花遅れの後、急激な減衰振動を伴い、放電電流のピーク値は数百 A にもなった。本実験では全く波形が異なり、放電電流のピーク値が数 A ～ 十数 A と低く放電時間が長い。視覚・聴覚的には光と音を伴ってはいるが、正極側でのみの気泡発生であり、本実験の放電形態は以前の当方の実験で得られたものとは違う形態であると考えられる。

また本実験ではよい脱色性能を示した、 L が小さく水中の露出が小さい電極でも耐久力に限界はあり、ニードル状対向電極のように 100 回以上の放電回数でも性能が維持されることは考えにくく注意すべきではある。一方で露出が小さすぎると電界集中が起こらず、放電しなくなることも想定され、結果的に L の値に脱色可能かどうかを分ける技術的なしきい値があることも十分に考えられる。ただし本実験の結果からは明確にできないので、このことについての詳細は今後の課題になる。

また今回の結果からは L および電極間距離とは対照的に、先端形状は脱色性能との関連が明確でないという結果になった。これはある時間静置した状態での計測、という条件下では違いが明確でないという意味である。観察結果では、先端形状が鋭利であるほうが放電 30 回前、もしくは 30 回終了直後にすでに透明な場合があり、明らかに早く脱色が進んでいる傾向を確認している。これより、脱色に必要な放電の最低回数や放電後まもなくの脱色の時間変化については、先端形状が関与している可能性が十分ある。これはまた別の実験等で検証すべき課題である。

脱色に関わる反応について直接本実験から得られる情報は多くないが、過去の多くの研究から OH ラジカルが関係すること、また放電プラズマによりそれが生成されることは間違いないと考えてよい。その場合重要なことは気層と液層の境界が重要な役目を果たす^[4,9] ということである。本実験の手法による放電経路は染色液中の電極間になるが、図 7 より気層と液層の境界ができるのは壁面近傍である。そのため電極の先端位置がこの境界からどのくらい離れているかは大変重要であり、このことに関わる情報は、OH ラジカルが発生・反応するまでの時間、発生部位および発生効率に深くかわる

のではないかと想定している。

脱色にはキャビテーション後の衝撃波の力学的な影響^[10] も無視できない可能性があることも考慮し、今後より高速なカメラを用いた撮影、拡大した撮影の実施はかなり効果的と予想している。

5. 結論

充電電圧 4 kV、放電コンデンサーの静電容量 0.2 μ F の条件で、SUS304のワイヤーを用いた対向電極を用い濃度 10 mg/L インジゴカルミン水溶液 12 ml をパルス放電回数30回で脱色した。その結果、電極の水中露出長さが脱色性能に関与し、2 mm 程度の露出長さではほぼ透明になるまで脱色が可能であった。一方で露出長さが 5 mm と比較的長い場合は良好な脱色性能が得られなかったが、この場合放電電圧の大幅な下降が認められた。さらに放電波形から、従来当方で得られていた火花放電とは異なる放電形態による効果と推定された。以上より、脱色に対する電界集中の寄与は明らかでないものの、技術的側面からは少なくとも電極の劣化度合いが脱色に関与すると想定された。

参考文献等

- [1] 高木 浩一：プラズマの農業利用, J. Plasma Fusion Res. Vol.90, No. 9 (2014) 531-533
- [2] 安岡 康一 他, 水中プラズマによる化学（有機）プロセス, J. Plasma Fusion Res. Vol.84, No.10 (2008) 679-684
- [3] 秋山 雅裕, 河野 晋, 今田 剛, 猪原 哲, 須貝 太一, 王 斗艶, 勝木 淳：液中プラズマの水産業への活用, J. Plasma Fusion Res. Vol.90, No.10 (2014) 595-600
- [4] 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有機染料の脱色におけるパルス幅の影響についての検討, 静電気学会誌, 36, 1 (2012) 43-49.
- [5] 柴田 智弘, 西山 秀哉：管内噴霧流を用いた誘電体バリア放電による水中有機物分解, 日本機械学会論文集B, 79巻 801号 (2013) 796-798.
- [6] 小松真：矩形断面流路内の水中絶縁破壊によるインジゴカルミン溶液の脱色, 岩手医科大学教養教育年報, 53 (2018), 13-18
- [7] 山口 宗一郎, 尾山 太一, 中野 良祐, 大澤 直樹：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, 静電気学会誌, 43, 2 (2019) 84-89
- [8] 小松 真：水中放電誘起気泡の周囲に発生するキャビテーションの可視化, 岩手医科大学教養部研究年報, 第52号 (2017) 13-19.
- [9] 見市 知昭：気相沿面放電を用いたインジゴカルミン水溶液の脱色処理, 電学論A, 126巻 8号 (2006) 851-856
- [10] Osamu Higa et al, Mechanism of the Shock Wave Generation and Energy Efficiency by Underwater Discharge, Int. Jnl. of Multiphysics Vol. 6, No. 2 (2012), 89-97