

## 染色液のpHが対向電極間の放電による脱色に与える影響

小松 真

(受理 2020年12月4日)

### Influence of pH on decoloring indigo carmine solution by spark discharge between counter electrode

Makoto Komatsu

Decoloring of 10mg/L indigo carmine solution including a small amount of HCl was conducted with pulse spark discharge between counter electrode. The dyeing solution neutralized by NaOH was also decolorized to investigate effect of HCl. 30 times of pulse discharge was reacted on the dyeing solution, and then photograph of the treated solution was obtained to observe degree of decoloring readily. Discharge voltage and capacitance were 4 kV and 0.2  $\mu$ F, respectively. Comparison with photographs indicates that decoloring was dominated by electrode length exposed to the dyeing solution. Though 1 mm of exposed length can effectively perform decoloring, 4 mm of exposed length did not possess similar performance. And from waveform, a peak of discharge current with 1 mm of exposed length electrode had a delay from a peak of voltage waveform. Therefore, we can assess that breakdown occurred with 1 mm of exposed length electrode. Hence, present results said that breakdown phenomenon is concerned with decoloring. However, we could not conclude influence of addition of NaOH and pH on decoloring.

#### 1. 本研究の背景と目的

比較的大規模な水資源の浄水処理などにはオゾン処理<sup>[1]</sup>などが使われているが、特に難分解性物質などに対しては現在研究中の物も含めいくつかの手法が存在する。従来多く研究されている技術は、気相と液相の境界でプラズマを進展作用させるもの<sup>[2]</sup>であるが、プラズマの有効な距離は比較的短く、気液境界面を生成するために大型の気泡導入装置を必要とするなど、水の処理以外にも外部に何らかの駆動源を必要とするものが多い。また近年では次亜塩素酸とOHラジカルを生成する電界オゾン電極<sup>[3]</sup>が小型化され、大手の電機メーカーなどでも採用されつつあるが、電極にダイヤモンドを使用

するなど、電極加工に特殊な技術が必要である。当方ではこれまで、以上のような外部装置や特殊な技術を必要としない、単純に電極の幾何形状によりパルス放電で水処理が可能になる可能性を示してきた。

難分解性物質の模擬にはインジゴカルミンやメチレンブルーなどの染色液を使用し、その脱色を計測して分解性能を評価することが多い<sup>[4]</sup> ので、当方でもそれを踏襲した実験を行ってきた。その過程の中で染色液を一定期間放置することで、自発的あるいは日常的な光量で脱色がすすむ可能性がある観察結果を得た。これは当方の手法で放電を作用させ生じる脱色の原理について、これまで多く研究された無毒化の効果が延長されること、これまでとは別の反応や現象が生じていることの両方の可能性を想定する必要がある。これに際し、当方ではこれまでインジゴカルミンを使用してきたが、使用した希釈調整前のインジゴカルミン溶液には3% W/VのHClが含まれるため、その影響も考慮する必要があると考えた。もしHClが脱色に関わるならば、中和によりその効果が薄まる可能性がある。本実験ではこれまで使用してきた10 mg/Lのインジゴカルミン溶液に含まれるHClと同じ物質量のNaOHを滴下し中和を試みた試薬を同時に用意し、両者に脱色処理を行いその影響を比較調査した。

## 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2年以上前の実験を踏襲しており同一である。また電極の形状は2019年の実験と同一構造で先端に斜面があるもの<sup>[5]</sup>を採用している。これらは上記文献により説明されているものとして、詳細の説明はここでは割愛する。

表1 電極の実験条件一覧

| 露出長さ    | NaOH 滴下 | サンプル数 |
|---------|---------|-------|
| Control |         | 3     |
| 4 mm    | あり      | 2     |
| 4 mm    | なし      | 2     |
| 4 mm    | Blank   | 2     |
| 1 mm    | あり      | 3     |
| 1 mm    | なし      | 3     |
| 1 mm    | Blank   | 2     |

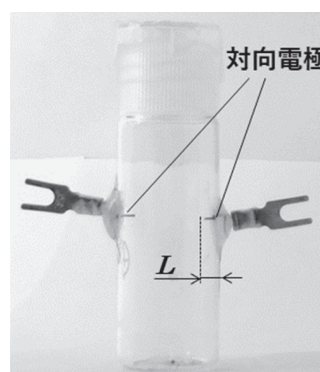


図1 放電電極兼実験容器：Lが電極露出長さ

染色液中で対向電極間にパルス放電を作用させることによる脱色を観測した。直径 0.45 mm の SUS304ワイヤーを対向配置し放電電極とした。先端は斜面が生じるよう鉄鋼やすりと耐水研磨紙で加工した。ただし顕微鏡などでの精密な観察、切削器具による詳細な調整等を行っていないことに注意する必要がある。放電を作用させる染色液はインジゴカルミン 10 mg/L 水溶液 12 mL であった。これを一定内径のPET容器に封入したが、この容器の底面から 30 mm の位置に対向電極を設置した。この状態だと電極は完全に染色液に水没している状態であった。以上について、過去の文献と重複するが説明のため図1に改めて電極の写真を掲載する。

前述の通り、インジゴカルミン水溶液には作成過程で若干のHClが含有されることから、今回はその影響の有無を考慮するため、これを中和するような形で溶液中のHClと同じ物質量のNaOHを滴下した溶液を同時に用意した。インジゴカルミン 10 mg/L 水溶液作成時に市販の精製水（日本薬事局精製水）を使用しているが、0.1 mol/L NaOH水溶液を同体積で置き換えるようにして滴下した。こ

の2種類の染色液について、NaOH滴下の有無により脱色の結果が変化するかどうかを確認した。その際、pHはpHメータ（AS ONE, AS600）で計測した。

上記NaOHの有無のほか、電極の水中露出長さによる脱色の違いも検証した。水中に電極先端が1 mm 露出したもの（電極露出長さ 1 mm）と 4 mm 露出したもの（電極露出長さ 4 mm）の2種類について結果を比較した。放電はパルス放電とし、放電回数30を各サンプルに作用させた後すぐに図1の放電容器から別途透明なバイアルに移し替え、トレース台を使用して染色液を一定の照度の下で写真撮影し、脱色の有無を簡易的に比較した。放電電圧は 4 kV、放電コンデンサーの容量は 0.2  $\mu$ F に固定した。各条件でのサンプル数を表1にまとめる。

### 3. 実験結果

図2はコントロール、ブランク（実験時間と同じだけ電極に染色液を露出だけさせて放電しないもの）、放電処理後の染色液を比較した写真であり、図3は放電処理時の電圧・電流波形の一例である。また表2にNaOH滴下の有無と時間経過によるpHの違いをまとめる。なお図2は実験後 24~100 hr で撮影したものであり、放電後の経過時間について注意して観察する必要があるが、少なくともこの期間内ではコントロールとブランクの色の变化は認められなかったことを確認している。

図2で比較した結果、電極露出長さ 4 mm ではコントロールと比較し、全く脱色できないわけではないが完全に透明に脱色できた例は合計4例中1例のみで、対する 1 mm では合計6例中すべてが完全に脱色できていた。これより電極露出長さは過去の実験同様、脱色に大きな影響を与えている結果となった。

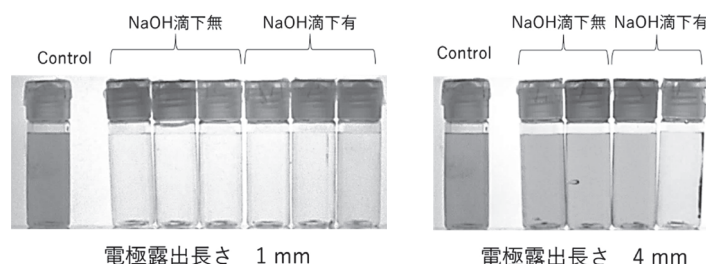


図2 インジゴカルミンの脱色写真：照度調整のためトレース台使用

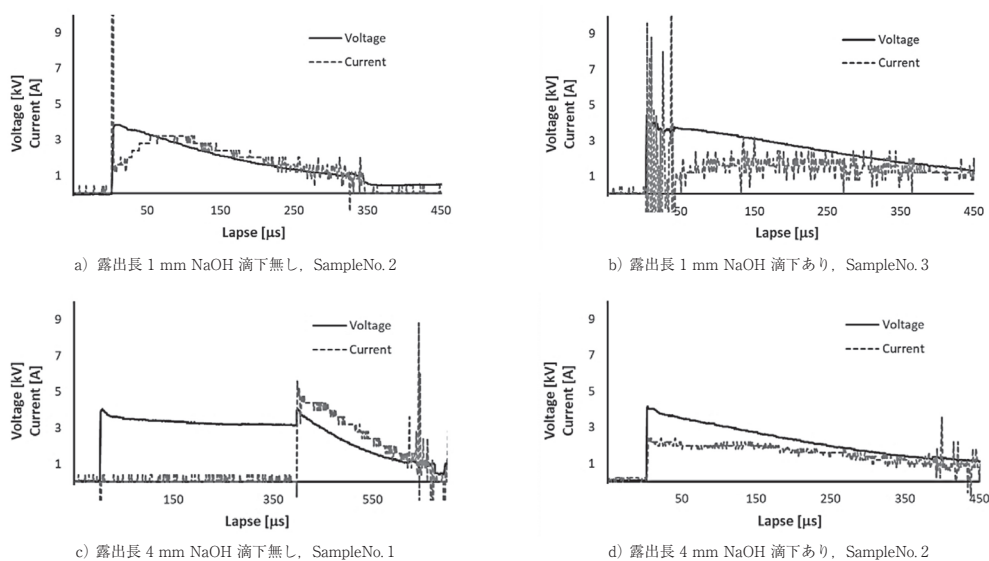


図3 30放電後の電圧・電流波形

ここで注意すべき点があり、NaOHを滴下した場合、場合時間経過により放電を作用させなくとも、暗所での長期間放置によっても脱色が少しずつ進む傾向があることを確認した。図4が染色液作成後40日の放電作用なしのサンプルであるが、NaOH滴下があるサンプルのほうが無い場合に比べ色素が薄いことがあきらかである。

それでも、図2のように長時間経過していない状態でサンプルの比較を行えば、NaOH滴下がある場合でも放電作用の有無で染色液の脱色には変化がなく、放電作用とNaOH滴下の関連は明確には認められなかった。これらの事実から、NaOH滴下の有無と電極の水中露出長さについて、脱色に関する関与は電極露出長さのほうが大きいと考えてよい結果となった。

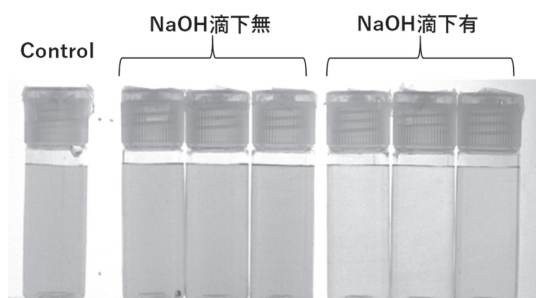


図4 放電を作用させない染色液の比較：染色液作成後40日経過，トレース台使用

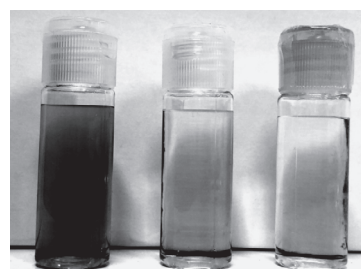


図5 放電後2時間以内での染色液：(左) 放電作用無，(中) 30放電後15分経過，(右) 30放電後2時間経過

表2 電染色液のpH計測値の3回平均

| 経過日数 | NaOH滴下あり | NaOH滴下なし |
|------|----------|----------|
| 1    | 2.800    | 2.240    |
| 23   | 2.715    | 2.200    |
| 33   | 2.790    | 2.175    |

図3の電圧・電流波形について比較した場合でも、放電電流波形が電圧波形に比べピーク値に遅れがあるかどうか注目すれば、その違いは電極露出長さに関

与する部分のほうが大きい。電極露出長さ4 mmの場合、時々図3 c)の波形のように火花遅れが発生している場合があったが、放電まで電圧が保持されている状態での火花遅れであり、放電電流が放電電圧に対し遅れる現象は見られなかった。電極露出長さ1 mmの場合は必ず電流が電圧ピークに対し遅れており、放電時の電流降下は電圧に伴った波形になっておらず、非線形現象であることがうかがえる。また放電時には電極露出長さ1 mmのときは小さな破裂音を伴う発光が明確に確認できたが、4 mmでは発光こそわずかに陰極で確認できたものの、破裂音は確認できなかった。以上から、電極露出長さ1 mmの場合のみ明確に絶縁破壊になっていると想定される。一方でNaOH滴下の有無は放電現象に対し定性的な差異は認められず、NaOH滴下で放電電流が幾分小さくなるという結果でのみ違いが現れた。放電電流のピーク値は平均でNaOH滴下がある場合は2.0 A、ない場合で3.0 Aであった。なお放電電極に電圧が印加された瞬間に、電流波形にスパイクノイズが生じる現象がみられているが、原因は現在不明であるためここでは扱わない。将来的には注視する可能性もある。

表2の計測されたpH値については、染色液生成時の市販精製水が保存状態等により5.1 - 5.3程度であることが多く、生成後すぐでないといと7.0で使うことが難しいことに注意する必要がある。それを考慮したうえで、NaOH滴下がある場合で約2.77、無い場合で約2.21なので、中和とまでは言えないものの滴下によりpHへの影響は確実に出ています。これの計測値と図2の結果を合わせて考えれば、NaOH滴下による脱色への影響は明確には認められない結果であり、むしろ電極露出長さのほうが滴下に関係なく支配的要因であるという結果になった。

さらに30放電後、1～2時間程度経過するときの変化過程について1例を図5に示す。放電直後で

も染色液の色は薄くはなっているが、まだ残っている状態である。ところが時間経過とともに色が薄くなっている様子が見られた。次亜塩素酸・OHラジカル生成が長くとも $\mu\text{s}$  オーダー<sup>[6]</sup>と短いことから考えて、それよりは比較的長い時間をかけて脱色が進んでいた。

#### 4. 考察・検討

図3の放電電流波形では、NaOH滴下で放電電流のピーク値が幾分小さくなるという結果が表れた。40日後の溶液で導電率を計測したところ、3サンプル平均とデータは少ないがNaOHの滴下がある場合で1.394 mS/cm、ない場合で3.010 mS/cmであった。滴下によるpHの増加からも予想されたことではあるが、NaOH滴下で導電率が低くなり抵抗が大きくなったと解釈できるので、放電電流の降下は自然なことである。むしろ電極露出長さ1 mmの場合、電圧ピークよりも電流ピークが70 - 100  $\mu\text{s}$ 遅れてくる傾向があり、その部分がNaOH滴下の有無に関与しない、すなわちpHは放電波形にさほど影響しないということが重要であると考えている。このことは本実験の条件範囲では電極の水中露出長さが支配的で、水中露出長さが長いときの放電電流は電圧と同時にピークがあることから、火花放電ではなくジュール熱として染色液に放出された形に近いと考えられる。この事実は火花放電のような非線形現象こそが脱色のトリガーになっており、熱エネルギーを与えただけで脱色は起きないことを意味する。これより脱色は電界強度や放電経路という空間的要因に依存する部分が大きく、pHの影響はあまり受けないと想定される。実用上で考えれば、本方法での脱色は水溶液のpHに比較的鈍感で、あまり考慮せずとも使える可能性が高いとも考えられ、一つのメリットとみなすこともできるだろう。

本研究結果で最も主だった結果は、電極露出長さが短い場合脱色が起きやすいということであるが、これは過去の我々の結果と一致しており、要因の一つは電界集中が大きくなっていることと予想される。電界集中を強めるために電極周りをモールドしたうえで大腸菌の殺菌に良好な結果を残した研究<sup>[7]</sup>が過去にあったが、電界集中という点では原理的に類似点が大いと考えられる。だが大腸菌の殺菌に要する電界集中がどの程度か、具体的な数値指標で明らかになってはおらず、これは脱色についても同様である。そのため今後さらなる応用を考えるなら電界計算との比較は必須である。

本実験では全条件で容器の内径が同じであるため、電極露出長さが長い場合は電極間距離が小さくなる。これにより局所的には電界集中の度合いは、電極露出長さが長いほうが大きいはずである。これを基にすれば、本結果からは電界の最大値が大きい場合に脱色が出来ないことになる。だが前述のモールドもそうだが、電界集中を強めるということは電界の最大値を大きくするというのではなく、電位の2階微分を考慮し電流が流れやすい部位を限局することと解釈するほうが妥当であると考えている。つまりストリーマの発生範囲を狭く抑え、特定の細い経路に大電流を流すことに帰着する。そのため、電界計算をした場合は、①電界の最大値が大きいこと、②①の該当エリアが狭いこと、の2つを満たす場合に絶縁破壊に至りやすく、瞬間的に大電流が発生すると想定される。過去の実験<sup>[8]</sup>である程度直流電気抵抗(DCR)が大きくないと絶縁破壊に至らなかったのはそのためだと考えられる。パルス絶縁破壊は非線形現象の一種であり、前提条件として必然的に電気抵抗が大きくなることと矛盾しない。そうでないと本実験での電極露出長さ4 mmの条件同様、電圧と電流においてピークのタイミングおよび放電による降下過程が一致し、通常抵抗同様ジュール熱となって水中に拡散するものと考えられる。

本実験結果で新たに気をつけねばならないことは、図5に示されるように放電作用後も脱色が続いている時間があることである。プラズマの作用時間は非常に短く、オゾン電極などで発生する次亜塩素酸も比較的寿命は短い、それに比べこの脱色の継続時間は長い。本研究ではその理由まではわか

らないが、近年の研究でもプラズマ生存時間に比べ、反応に関わる時間はそれよりも比較的長いといういくつかの研究データが出ている<sup>[9]</sup>。今後の応用も考えこの性質に関わるデータを集め、最終的にこの反応の正体を突き止める必要があるだろう。

#### 引用文献

- [1] 寺嶋 勝彦：大阪市の高度浄水処理について，生活衛生 Vol. 46, No. 3, 79-84 (2002)
- [2] 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，Vol. 43, No. 2, 84-89 (2019)
- [3] 橋 武史，横田 嘉宏：電解用ダイヤモンド電極，神戸製鋼技報 Vol. 60, No. 1, 77 (2010)
- [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，Vol. 36, No. 1, 43-49 (2012)
- [5] 小松 真：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，岩手医科大学教養教育研究年報，Vol. 54, 13-18 (2019)
- [6] 安岡 康一，前原 常弘，佐藤 正之：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, 679-684 (2008)
- [7] 太田 幸治，谷村 康弘：水中放電プラズマを利用した除菌技術，IEEJ Journal, Vol. 131, No. 2, 80-83 (2011)
- [8] 小松 真：錐形状電極間の距離が水噴流駆動放電電極の耐久力に与える影響，岩手医科大学教養教育研究年報，Vol. 50, 37-44 (2015)
- [9] 金澤 誠司：放電発生ラジカルの長寿命化の解明と革新的プラズマ水処理技術の構築，科研費基盤研究 (A)，研究課題/領域番号 17H01257 (2017-2021)