

染色液の封入容器形状が水中放電による脱色に与える影響

小松 真

(受理 2021年12月10日)

Influence of container shape filled with stain on decoloring
by underwater discharge

Makoto KOMATSU

Abstract

In this study, considering water treatment, we conducted an experiment to decolorize the stain by underwater breakdown, and measured the decolorization performance experimentally and quantitatively with the distance between the electrodes as a variable parameter. Dielectric breakdown discharge between the counter electrodes was applied 10 times to 5 mL of an indigo carmine stain with a concentration of 10 mg / L, and the decrease in the concentration of the stain was measured by absorption spectroscopy. The electrode was a SUS304 wire with a diameter of 0.45 mm, and was installed so that only the tip 1 mm was exposed to the stain solution. The distance between the electrodes was changed in the range of 3 mm to 18 mm, and the measurement results were summarized with the distance between the electrodes as a variable. A 0.1 μ F capacitor was charged at 4.0 kV and positively discharged. The energy used for decolorization was 8 J. The measurement was carried out 150 min after the end of the experiment. From the experiment, it was shown that the density decreased as the distance between the electrodes became smaller, and that the color was almost completely decolorized at 3 mm. As a result, when applying this method to water treatment, it was assumed that it would be effective if the distance between the electrodes was set to a smaller value of about 3 mm. When the distance between the electrodes was 8 mm or more, the discharge proceeded over a relatively long time of 100 μ s, and the current value was several Amps. On the other hand, when the distance between the electrodes was 3 mm, spark discharge occurred in a short time, and the current exceeded 300 Amps. Furthermore, when the distance between the electrodes was 3 mm, strong light emission was observed during discharge.

1. 本研究の背景と目的

水資源の浄水処理などには、大規模な場合はオゾン処理⁽¹⁾などが使われているが、難分解性物質などに対する新たな手法は現在研究中のものも含めいくつか存在する。例えば気相と液相の境界でプラズマを進展作用させる技術⁽²⁾は多く研究されているが、プラズマの有効な距離が短く、気液二層界面を生成維持するため大型の気泡導入装置など、外部に水の処理以外の何らかの駆動源を要するものが多い。次亜塩素酸とOHラジカルを生成する電界オゾン電極⁽³⁾も該当する手法の一つで、大手電機メーカーで使用されてきているが、電極加工に特殊な技術を必要とする。当方ではこれまで、外部装置や特殊な技術が要らず、対向電極の幾何学的条件により電界集中を調整し、パルス放電で高効率な水処理を実現する手法について模索してきた。難分解性物質の模擬には染色液を脱色し、濃度を計測して分解性能を評価することが多い^(2,4)ので、当方でもそれを踏襲した調査を行ってきた。その過程で、放電を作用させた染色液を数時間放置する間に自発的にあるいは日常的な光量で脱色がすすむ可能性があること⁽⁵⁾、および電極間距離により脱色性能が大きく変わる可能性が高いことを示すデータが得られた。本実験ではこのうち後者に注目し、電極間距離を変数としたときの脱色性能の変化を実験により定量計測した。

2. 実験装置・実験方法

本実験では濃度 10 mg/L のインジゴカルミン染色液 5 mL に対し、対向電極間の絶縁破壊放電を 10 回作用させ、放電作用後の染色液の濃度を吸光分光法 (ASONE ASUV-1100) により計測し、放電により脱色が進むことに伴う濃度の減少量を定量的に確認した。この染色液の導電率は 2.69 mS/cm であった。

図 1 は本実験で用いた対向電極の説明図および実際の写真であり、表 1 は図 1 の説明を基に各条件での寸法諸元をまとめたものである。放電電極は染色液を注入する容器に固定する形で設置された。電極は直径 0.45 mm の SUS304 ワイヤであり、図 1 の通り溶液に先端 1 mm だけ暴露されるように設置した。そのため電極間距離は、溶液を通す円筒管の内径よりも 2 mm 小さい値となる。また容器の材質は内径 20 mm と 10 mm の条件では PET、5 mm の条件では PE であった。ワイヤの先端はやすりにより一様に研磨している⁽⁶⁾が、その表面状態は顕微鏡などで精査したものではないため、厳密にはばらつきがあることに注意が必要である。本実験では 3 種の対向電極について、放電による濃度の減少を比較することにより、電極間距離を変数とした脱色性能を計測した。各条件での試行回数は 3 回である。また放電時には高耐圧プローブ (Tektronix P6015A) とカレントトランスで放電電圧と放電電流の波形を計測した。

0.1 μ F のコンデンサーを 4.0 kV (グリーンテクノ, GT20) で充電し、高耐圧リレー (Kilovac EV200) をスイッチングしてパルス放電した。この手法はこれまでの当方の実験を踏襲している⁽⁵⁾。これにより放電エネルギーは理想的には 0.8 J/pulse であり、脱色時の理想的な消費電力は 8 J であった。

これまでの当方の実験で、本手法では実験終了後数時間継続しても脱色が継続することを確認している⁽⁵⁾。そのため、実験時間と計測時間を正確に設定する必要がある。本実験では実験時間を 40 min とし、実験終了後 150 min で濃度計測した。この待機時間を設けることにより、実験直後に有意差が出にくい結果となった条件でも、脱色の効果がある場合にははっきりと効果が表れる。

染色液の封入容器形状が水中放電による脱色に与える影響

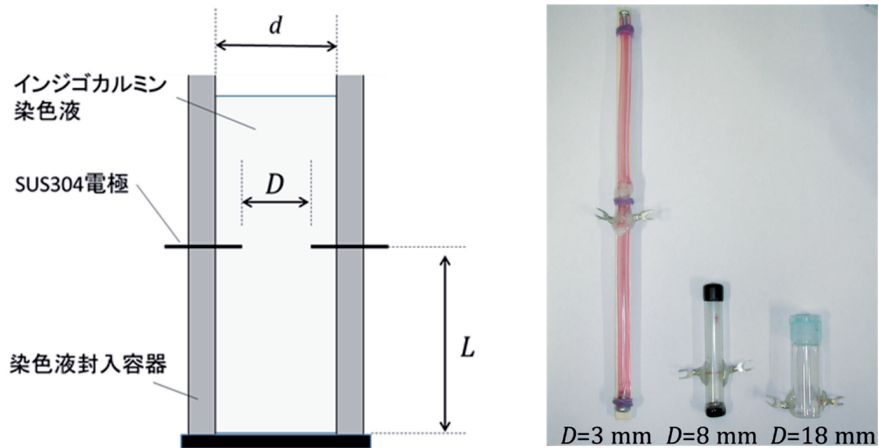


図1 染色液の封入容器形状：(左)諸元説明図, (右)封入容器写真

表1 染色液の封入容器諸元一覧

電極間距離 D [mm]	容器内径 d [mm]	電極位置 L [mm]	壁面材質	染色液体積 [mL]	放電回数	サンプル数
18	20	8	PET	5	10	3
8	10	25	PET	5	10	3
3	5	130	PEゴム	5	10	3

3. 実験結果

図2は計測された濃度を、電極間距離ごとにまとめた結果である。電極間距離が小さくなることにより濃度が小さくなり、3 mmの時はほぼ完全に脱色されていることが示された。これにより水処理に本手法を応用する際には、電極間距離をより小さく、3 mm程度に設定すれば効果的であると想定される結果となった。なお、この結果を見る際にかなり気を付けなくてはならないのは材質による影響である。本実験ではPE樹脂について、放電を作用させずに染色液だけを容器に封入して放置し、脱色が起こるかどうかをブランクとして計測している。その結果、実験時間と等しい40 minでは脱色がみられないが、計測までの150 minではわずかに脱色と思しき濃度の下降がみられ、それが図2に示してある。現段階でこの原因は不明であるが、これが材質についても考慮の必要性を示唆する結果と考えている。

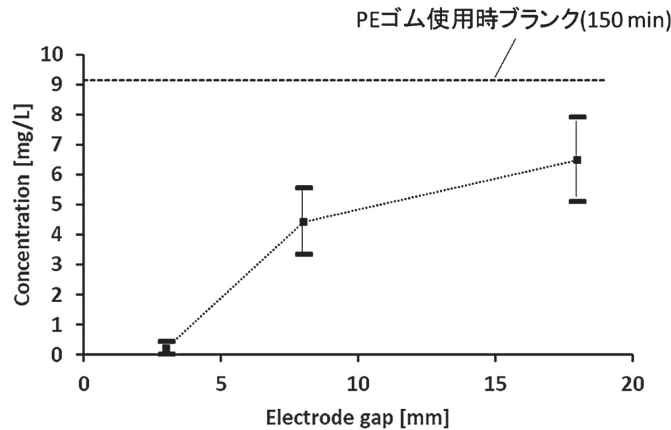
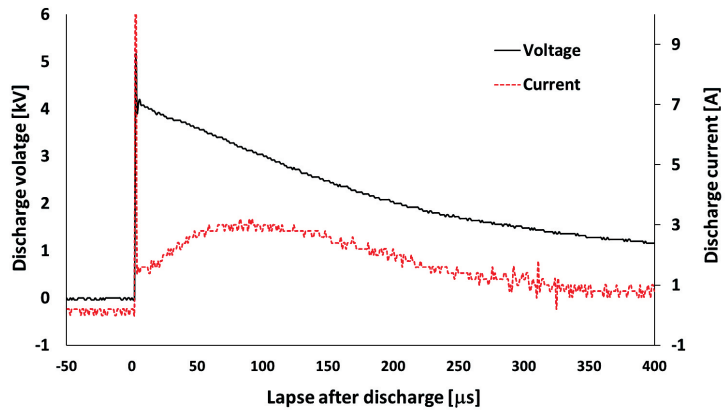
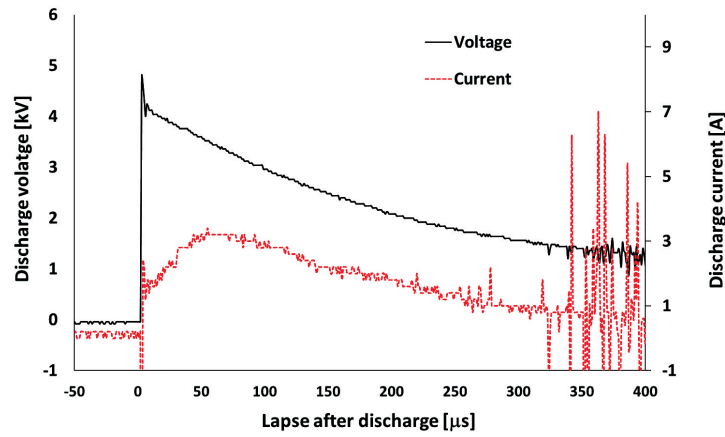


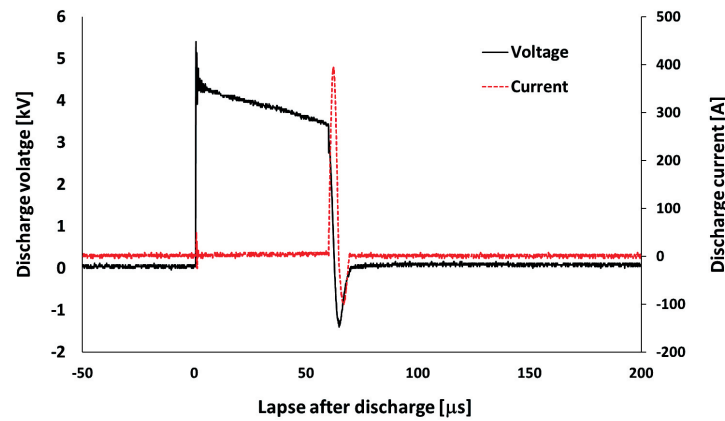
図2 各封入容器の電極間距離と10放電後に吸光分光法で計測した染色液濃度の関係



a) 電極間距離 18 mm, Sample No.3



b) 電極間距離 8 mm, Sample No.3



c) 電極間距離 3 mm, Sample No.3

図3 10放電後の電圧・電流波形

図3は電極間距離ごとの放電電圧・放電電流波形である。電極間距離が18 mmのときと8 mmのときはこれらの波形に大きな違いはなく、数100 μsという比較的長い時間をかけて放電が進行した。放電電流も緩やかに変動しそのピーク値は1-2 A程度であった。なお放電開始直後に電流のピーク

が発生することがあったが、これは規則性が確認できず雑音に相当すると考えられた。一方で図3 (b)のように、放電開始後 300 μ s 以降になると、不規則で最大 20 A 程度に達することもあるノイズ波形が表れた。この現象は先の放電直後のピークのノイズと異なり、発生時間にバラツキこそあるものの、必ず現れることを確認している。このノイズ波形図3 (a)に現れていないのは単にバラツキの影響で、計測範囲内では現れなかっただけであった。

これとは様相が大きく異なるのが電極間距離 3 mm のときの放電波形である。放電は数 10 μ s の火花遅れののち極めて短時間で起こり、放電電流も瞬間的ながらピーク値が 300 A を超える大電流であった。また電極間距離が 3 mm のときは放電時の発光が強いことを確認している。以上から、電極間距離が 18 mm および 8 mm のときと、3 mm のときでは放電形態が異なると想定された。

4. 考察・検討

本実験の 5 mL に10放電を作用させるという条件は、電極間距離が小さい時の実験装置の作成が大型化して難しかったため、当方のこれまでの電極間距離 18 mm の実験において採用された、15 mL の溶液に30放電を作用させるという実験条件と、作用させるエネルギーを等価にしたものである。

そのためエネルギーの上では、今回の結果をこれまでの当方の結果と比較することには妥当性があり、これまでの条件と等価な電極間距離 18 mm の条件に比べ、電極間距離 8 mm と 3 mm の条件は、染色液の脱色性能は明らかに高く、水処理に応用する際には電極間距離を小さくするべきとの結論に帰着するだろう。特に 3 mm の条件ではほぼ無色透明になっており、純粋な脱色性能は相当に高い。今回の作用エネルギーは 8 J であり、これは 0.17 Hz で放電すれば 1 min で 8 J 作用させることになり、480 Wh のエネルギーを 1 分間作用させると脱色できるということになる。これは効率の上でも決して悪くないと考えられる。

一方で放電波形に注目すると、電極間距離 8 mm 以上と電極間距離 3 mm では特徴が全く異なる。電極間距離 8 mm 以上は放電電流が数 A で比較的少なく緩やかに放電されるのに対し、電極間距離 3 mm では数 100 A のピーク値を持つ鋭いスパイク波形となり、目視でも強い発光が確認された。これより電極間距離 3 mm では火花放電になっていると考えられる。また電極間距離 8 mm 以上で放電から数 100 μ s 経過後に発生するノイズについては、その形状がコロナ放電時の高周波成分⁽⁷⁾と類似したものと考えており、電極間距離が近くなることでコロナ放電から火花放電に移行する、あるいはそれに類似した現象が起こっているのではないかと予想している。これについてはまた別途詳細な調査が必要であるが、放電形態が異なることはまちがいないと判断している。これにより放電形態の違いが脱色に関与し、電極間距離 8 mm 以上と電極間距離 3 mm では脱色のメカニズムが異なる可能性もある。

ここで一点気を付けるべき点があり、それは容器の破損である。3 mm の条件でやや肉厚のPEゴムを使用した理由は、過去の当方の実験で、薄肉のPETやPMMA樹脂を用いた場合放電時の衝撃で破損したためである。放電による脱色については、その効果は別の研究でも示されているものの、その際には衝撃波の発生が確認されており、その力学的効果が脱色に何らかの影響を及ぼしているのではないかと考えられている⁽⁸⁾。今のところまだ脱色への影響詳細が分かっているとは言えないが、容器の破損が強い圧力波によるものだと考えれば、対向電極の場合、電極間距離が一定値以下の場合には、火花放電により強い衝撃波が発生して硬い材質の壁面を破損変質させると同時に、強い脱色効果をももたらすと考えることも可能である。この場合は壁面の変質も加味せねばならず、放電の効果が脱色以外に何があるか今後より詳細な検討を行わなければならない。

これに関連し、今回は破損を想定して電極間距離 3 mm の場合のみPEを材質にしているが、壁面

近傍での放電により材質の変質がある場合には、染色液の封入容器による脱色性能の違いがあっても不思議ではない。また今回は積極的に議論ができないものの、壁面がPEの時は 150 min 後に放電が無くてもわずかながら脱色がなされており、これの影響が良く分かっていない。そのため電極間距離 3 mm で脱色性能が高い原因が、放電に関与する現象のみによるものだと言い切れないことには注意すべきである。

ただ、少なくとも電極間距離 8 mm にすることで、これまでの当方の脱色手法がさらに性能向上することは間違いなく、電極間距離が 3 - 8 mm の範囲で脱色性能の最適化が図れる結果であると判断できる。またこの結果は近年研究されている、大型アクチュエータを用いないキャビテーションプラズマ水処理⁹⁾の技術とも組み合わせることができるもので、それにより更なる性能向上も望めるだろう。

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：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，岩手医科大学教養教育研究年報，Vol. 55, 11-16 (2020)
- (6) 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)
- (7) 河村達雄，河野照哉，柳父悟：高電圧工学第3版，電気学会，オーム社，23-25 (2003)
- (8) 佐藤岳彦，水中放電による圧力波の生成と利用，J. Plasma Fusion Res., Vol. 97, No. 5, 255-260 (2021)
- (9) Satoshi Ihara et al, Improving the efficiency of a water-treatment system based on water cavitation and plasma using a nozzle-less reactor, AIP Advances 9, 045005 (2019) ; doi: 10.1063/1.5092296