

二次元電界計算を用いた染色液脱色用の水中放電電極の設計

小松 真

(受理 2022年12月9日)

Design of spark electrode for underwater discharge decolorizing indigo carmine solution by primitive 2-D numerical analysis

Makoto KOMATSU

We worked out decolorizing of stain solution by underwater pulse discharge with cylindrical coaxial electrodes, and results were compared with 2-D numerical analysis simulated cross section of the coaxial electrode. From these results, we evaluated decolorizing power of present electrode, and investigated effect of concentration of electric field to decolorizing. Cylindrical coaxial electrodes had cylindrical anode of 1 mm thickness and central axis cathode of 0.9 mm external diameter. External diameter of anode was 16 mm or 9.5 mm. Coaxial electrodes were dunked indigo carmine stain solution from above, and 4.0 kV pulse discharges were applied to the stain. Iteration of discharge and capacitance for discharge were 10 times and 0.2 micro-farad, respectively. Density of the stain after discharge was measured by spectrophotometry at 5 minutes, 65 minutes and 125 minutes after a decolorizing experiment. At the same time, we obtained high-speed photographs around electrodes in discharge, and waveforms of discharge voltage and current. Present results showed that discharge mode was spark and decolorizing power was superior with coaxial electrode of 9.5 mm external diameter. On the other hands, we did not confirm progress in time of decolorizing. This trend was difference from previous results. Primitive 2-D numerical analysis was also performed with spatial resolution of 0.1 mm. results of the numerical analysis said that spark discharge and superior decolorizing can be promoted by large node number higher than 3.0 kV/mm of electric field. However, present analysis method has large error comparatively, detailed investigation should be performed from now on.

1. 本研究の背景と目的

難分解性物質を含む水処理には、オゾン処理や気液境界でのプラズマ応用技術¹⁾、電界オゾン電極²⁾などが研究され、一部実用化されている。これらは大型の気泡導入装置など外部に水の処理以外アクチュエータを要したり、電極加工に技術を必要としたりする。当方ではこれまで外部装置や特殊技術を用いず、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性能を評価することが多く³⁾、当方でもワイヤー対向電極を用いた水中放電を作用させた脱色試験を行ってきた⁴⁾。その結果特定の電極形状で脱色が進む結果が得られたため、電界の計算と実験による脱色を比較することで、電極の設計に電界計算を応用できる可能性があると考えた。同時に、対向電極は耐久性の面で不安があるため、同軸形状の電極に切替えることができれば有益であるとも予想される。本研究では以上の事項を踏まえ、同軸円筒形電極による放電を染色液に作用させて脱色試験を行い、同時に円筒電極の2次元断面を模した簡易的な電界計算結果と比較し、同軸電極の脱色性能の実験的評価を行い、電界集中が脱色に与える影響について検討した。

2. 理論・実験装置・実験方法

2.1 同軸電極による染色液の脱色実験について

本実験では染色液に同軸円筒電極間の水中放電を作用させ、それにより生じる脱色を定量計測した。この手法は従来多くの水処理性能評価でも用いられてきた方法である。図2は本実験で使用した2種類の同軸円筒電極である。外周の円筒電極を陽極、中心の軸線を陰極とした。両極とも材質はSUS304である。円筒電極は外径16 mmと9.5 mmの2種とし、肉厚はいずれも0.9 mmとした。中心の軸線はいずれの電極でも外形0.9 mmの太ワイヤーとした。これにより、外径16 mmと9.5 mmの電極間距離はそれぞれ6.65 mm、3.40 mmとなる。電極断面は#120のやすりで表面を研磨したものの、表面状態については顕微鏡などで詳細な検討を行っていない。円筒電極は図3のように内径20 mmのPET容器に入れられた染色液に上方から水没させるように設置し、隙間は厚さ0.5 mmのゴムシートで封じた。

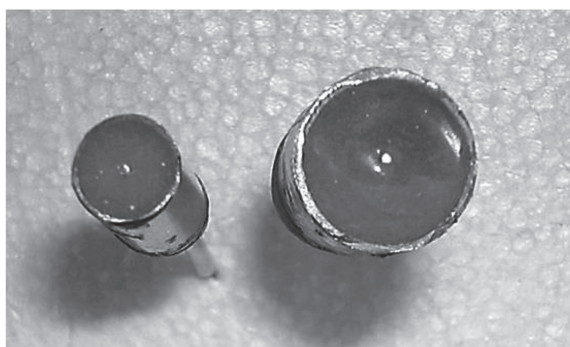


図1 同軸円筒電極：(左外径 9.5 mm, 右外径 16 mm)

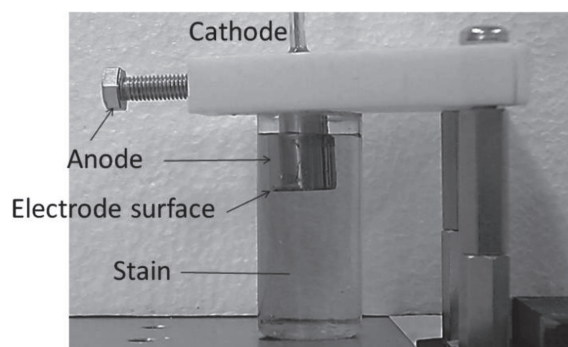


図2 円筒電極のセット図

同様の過去の実験結果の比較を行うため、放電装置と実験条件は踏襲し⁴⁾放電電圧 4.0 kV (グリーンテクノ, GT20)、放電コンデンサー容量は 0.2 μ s とした。詳細はここでは割愛する。脱色に用いた染色液は 10 mg/L のインジゴカルミン溶液 (導電率 2.7 mS/cm) 10 mL とし、作用させた放電回数はパルス放電10回とした。各電極で試行回数 (サンプル数) は3であった。放電作用後の染色液濃度は吸光分光法 (ASONE ASUV-1100) により計測し、実験時間を40分間とした。濃度の計測は放電

作用後 5 min, 65 min, 125 minで行った。濃度計測の他、高速度撮影（ディテクト・HAS-500, フレームレート 4000 コマ/s）と放電電圧と放電電流の波形計測（Tektronix P6015A, Stangenes 1-0.1-R）を同時に実施した。

2.2 電界の2次元計算に関する差分式

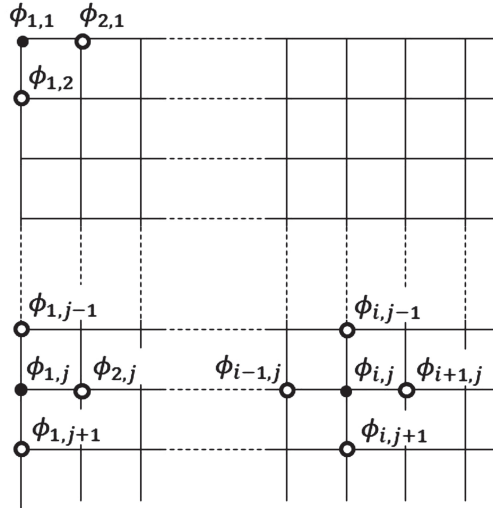


図3 構造格子を持つ計算空間の概念図

図3の単純構造格子において、電位 ϕ を差分式で近似的に表現する場合、最も単純な式として四隅の電位、境界上の電位、それ以外のノードの電位はそれぞれ

$$\phi_{1,1} = \frac{\phi_{0,1} + \phi_{2,1} + \phi_{1,0} + \phi_{1,2}}{4} \doteq \frac{\phi_{2,1} + \phi_{1,2}}{2} \quad (1)$$

$$\phi_{1,j} = \frac{\phi_{0,j} + \phi_{2,j} + \phi_{1,j-1} + \phi_{1,j+1}}{4} \doteq \frac{2\phi_{2,j} + \phi_{1,j-1} + \phi_{1,j+1}}{4} \quad (2)$$

$$\phi_{i,j} = \frac{\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1}}{4} \quad (3)$$

としてあらわされる⁵⁾。これに対し、電界 E は

$$\mathbf{E} = \text{grad}\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}, \frac{\partial\phi}{\partial y} \right)$$

であることから、(1)-(3)と合わせてベクトルの各成分を差分式で表すと、まず四隅のノードについて

$$E_x = \frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{\phi_{2,1} - \phi_{0,1}}{2\Delta x} = \frac{\phi_{2,1} - \phi_{1,1}}{\Delta x} \quad (4-1)$$

$$E_y = \frac{\partial\phi}{\partial y} = \frac{\phi_{1,2} - \phi_{1,0}}{2\Delta x} = \frac{\phi_{1,2} - \phi_{1,1}}{\Delta x} \quad (4-2)$$

境界上のノードについては

$$E_x = \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\phi_{2,j} - \phi_{0,j}}{2\Delta x} = \frac{\phi_{2,j} - \phi_{1,j}}{\Delta x} \quad (5-1)$$

$$E_y = \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\phi_{1,j+1} - \phi_{1,j-1}}{2\Delta x} \quad (5-2)$$

それ以外のノードについては

$$E_x = \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\phi_{i+1,j} - \phi_{i-1,j}}{2\Delta x} \quad (6-1)$$

$$E_y = \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\phi_{i,j+1} - \phi_{i,j-1}}{2\Delta x} \quad (6-2)$$

で表される. これより電界の強さは (4-1)-(6-1) を以下の (7) に代入して求められる.

$$|E| = \sqrt{E_x^2 + E_y^2} \quad (7)$$

3. 結果

3.1 同軸電極による染色液の脱色実験の結果

図4は本実験で得られた放電電流と放電電圧の波形である. 外径により明らかな放電波形の違いがみられた. 外径 16 mm では 100 μ s 以上の時間をかけ比較的長時間で放電し, 放電電流のピーク値が 10 A 程度であるのに対し, 外径 9.5 mm では 50 μ s 程度の放電遅れがあり, 放電電流波形が急峻なスパイクを持ちピーク値が 200 A を超えていた. 外径による放電形態の違いは図5の高速撮影結果でも明らかであり, 外径 9.5 mm では強い発光と数 10 μ s の時間にわたる大きな気泡成長を確認した.

さらに外径 9.5 mm の光速度撮影結果では, 放電直後 1 μ s 以内の短時間で消失するキャビテーションクラウドを確認し, これによる強い衝撃波の発生が想定された. 以上から, 外径 9.5 mm の電極では火花放電が生じていると考えられる.

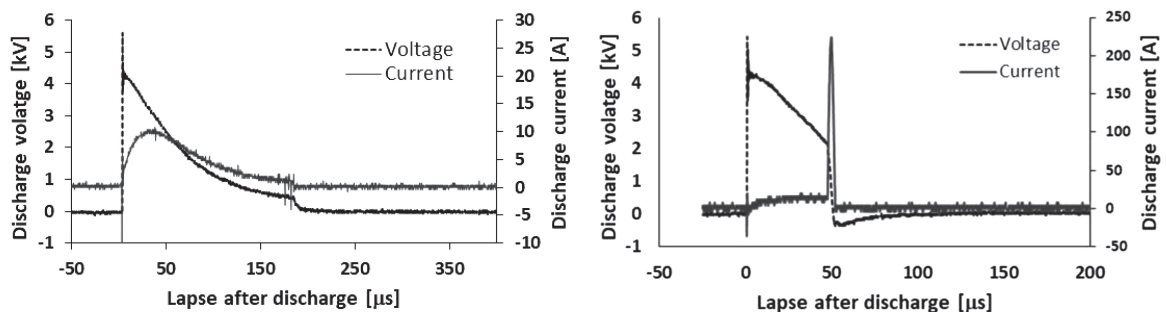


図4 同軸円筒電極の放電波形: (左) 外径 16 mm, (右) 外径 9.5 mm

二次元電界計算を用いた染色液脱色用の水中放電電極の設計

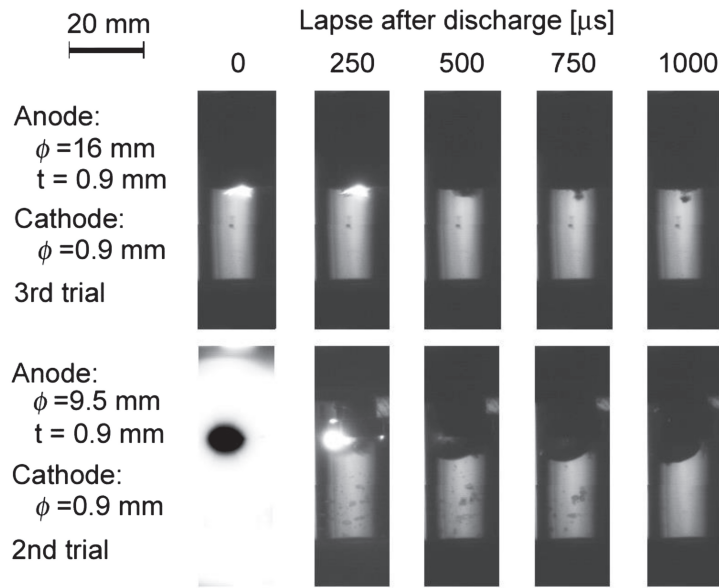


図5 放電時の高速度撮影結果：(上) 外径 16 mm, (下) 外径 9.5 mm

図6は染色液濃度の計測結果である。実験ごとの全データを提示し、経時変化を同時にまとめた。ここでコントロールとブランクに濃度差があるが、これは電極作成時に使用した接着剤や電極自体への吸着の影響と考えられる。よって脱色についてはコントロールではなくブランクと比較すべきことに注意しなくてはならない。濃度計測でも電極外径による特徴の違いが明確に表れている。外径 16 mm の電極では個体差が大きく、ブランクに比べ5%程度の脱色しか見られない場合が2サンプル、50%程度の脱色のみられた場合が1サンプルであった。対して外径 9.5 mm では全サンプルで少なくとも80%以上脱色されており、それは目視の上でも明らかであった。図8には過去に行ったワイヤー対向電極による脱色について、脱色のみられた条件の過去データ (D = 8 mm, 2nd)⁴⁾を比較のために同時に記載している。対向電極では放電終了後も2時間にわたり脱色が進んでいるが、本実験で用いた同軸電極では傾向が異なり、放電後の時間経過による影響がほとんどなかった。

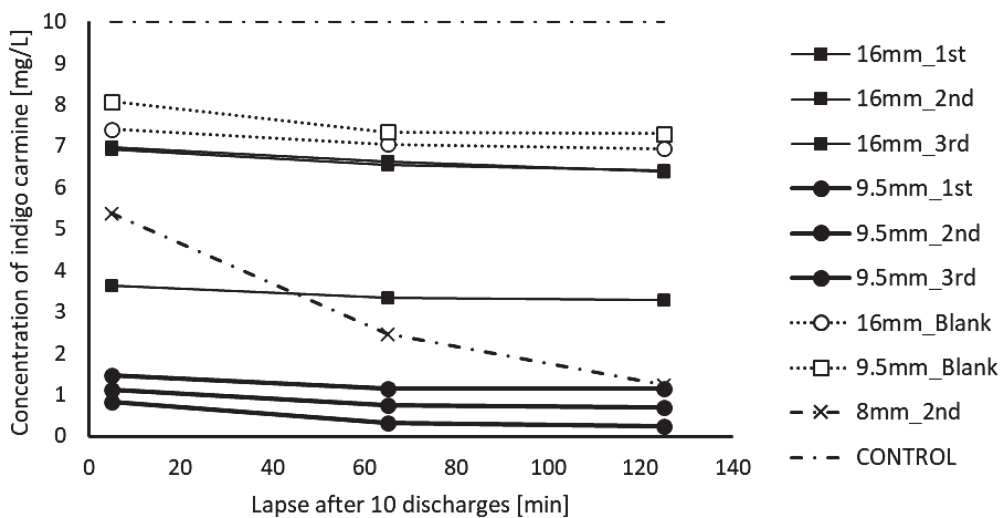


図6 染色液濃度の吸光分光計測結果とその時間変化

3.2 2次元計算による電極周囲の断面を模した計算結果

本実験で用いた電極形状を境界条件とし、 $\Delta x = 0.1 \text{ mm}$ として (7) 式を反復回数 1000 にて計算した結果が図7である。この図から電界の強さと該当するノード点数をまとめたものが図8である。この計算ではノード点1つで 0.01 mm^2 の面積を占めることになるため、図8のノード点数が空間的な占有体積を意味する。比較として図6で脱色に効果的であった条件の一つである、電極間距離 8 mm の計算結果を同時に示す。陽極周辺に電界の大きいノードが集中しているが、電界が 3.0 kV/mm 以上の点数は 対向電極 > 外径 9.5 mm 同軸電極 > 外径 16 mm 同軸電極 の順であり、図8のように 3.0-3.6 kV/mm のノード点数については、対向電極と外径 9.5 mm 同軸電極について似たような分布となった。

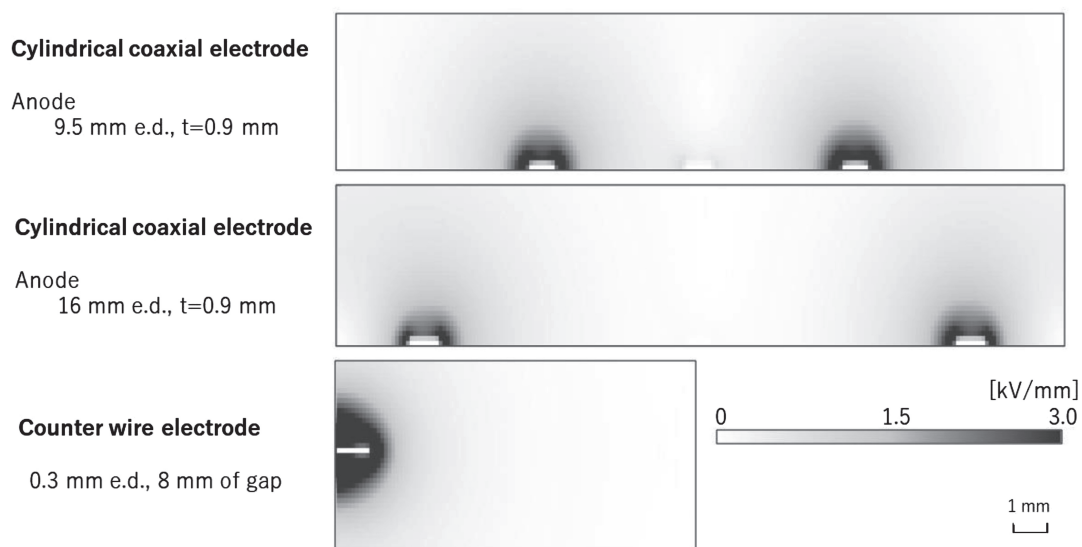


図7 2次元計算による電界の空間分布：(上) 同軸電極，外径 9.5 mm 断面模擬，(中) 同軸電極，外径 16 mm 断面模擬，(下) 対向電極，ワイヤー径 0.3 mm，電極間距離 8 mm

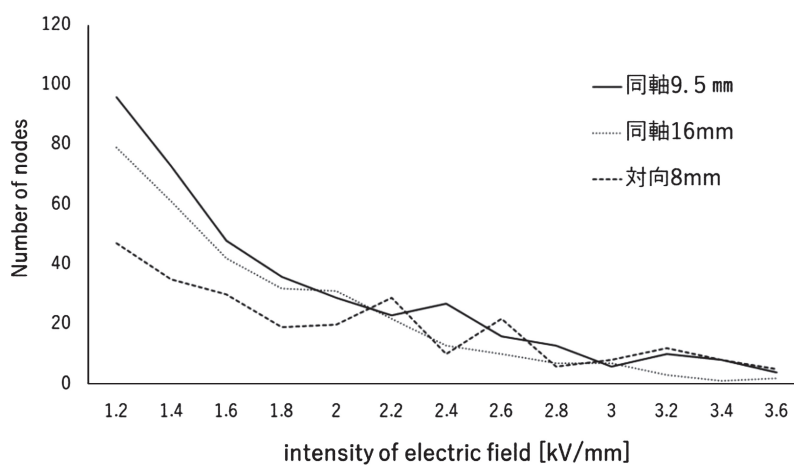


図8 電極形状ごとの電界の大きさとノード点数の関係

4. 考察・検討

今回の濃度計測からは同軸電極を用いた場合は、実験的には火花放電に遷移した方が、脱色が大きく進むと解釈される結果であった。また同軸電極においても脱色可能な電極作成は十分可能であることを実験的に示した結果である。ただし、外径により大きく脱色性能に差があることから、同軸形状でも電極の幾何形状の影響は対向電極同様に大きく、電界その他の影響を考慮して最適化を図ったうえで、その結果を設計にフィードバックする必要があると考えられる。少なくとも本実験からは、本条件下で放電形態の違いの境界値が、電極間距離 6.65 mm と 3.40 mm の間にあるものと考えられる。また電極間距離の境界値は、導電率によっても違いがあると思われる。より低い導電率ではプラズマの生成が起きやすい⁶⁾ことからそれが予想されるが、実用を考えた場合は反面放電率は下がりやすいため、実用性としては未知数な部分もあり今後の詳細な検証は必須である。

今回用いた同軸電極では陽極の面積が大きく、電界が集中しにくい構造となっている。陽極でのプラズマ発生を考えると、電界集中の観点からは中心の軸線が陽極の方が放電は起こりやすいことも十分に想定される。しかし今回の構造でも放電ができるということは、プラズマのできる領域をより広く確保できるということも期待できるので、電極の耐久性の上では有利と予想している。

以上から実用的な水処理を視野に入れた場合は、同軸電極は耐久力が期待されるものの、広い導電率範囲での使用を考慮し、導電率ごとの結果をまとめ電極間距離の最適化をする必要がある。

脱色の持続時間については、放電後のより短い時間で分光計測しないとはっきりしないので追加検証は必須である。ただし対向電極時と異なり、比較的長時間にわたる濃度減少はほぼないことは明白である。ただし、全条件で放電終了後 65 min までの間にわずかな濃度の下降がみられるため、染色液の沈降による微小な濃度降下の影響は幾分あると考えられる。脱色の経時変化からは、比較的短い時間で脱色に関わる反応は一気に進む特徴があると想定される。プラズマや過酸化水素の影響が直接的である⁷⁾ことは明白だが、キャビテーションから衝撃波の発生があることもほぼ間違いない。今回の構造では上部に電極があるため、電極により衝撃波は下方向に伝播し底面で反射する。特に外径 9.5 mm の電極ではキャビテーションクラウドが発生しているため衝撃波が強く、1 μ s 以内でキャビテーションが消失しているため非常に早く強い非線形現象を伴っていると想定される。この速度だと力学的作用が脱色にかかわる化学反応に関与する可能性は十分にあり⁸⁾、その影響も考慮したうえで今後は検証を進める必要があるだろう。なお対向電極のときは異なり、今回は壁面近傍での材質の影響は構造上あまり考慮の必要がないと思われ、あったとしても過去の実験ではPETまたはPE、今回はEPで異なっているため、壁面材質の影響はその意味でも少ないと思われる。

脱色性能について電界の分布計算との比較をする場合、今回の計算結果は2次元の簡便なものであり、3次元計算に比べ電位が高く計算されやすい傾向があるため注意が必要である。そして今回の比較では、電界の空間分布が明確に放電並びに脱色性能に関与したとは必ずしも言えず、放電直後の単純な静電界計算で電極の設計につながれるとは、現段階では言えない結果である。今後3次元計算に移行するので、その時に再検証しより詳細な電解計算による電極設計を検討する。

ただし過去の対向電極と本実験の外径 9.5 mm 同軸電極の使用時に脱色が大きく進んだことから、定性的な傾向として陽極周りに分布する強い電界領域の体積が多い方が、脱色が促進される傾向がある可能性は高いと考えている。図8では電界が 3.0 kV/mm 以上の点数の分布が外径 16 mm 同軸電極のみ小さく脱色が効果的に行われなかったことも、この可能性を示した結果であるとして予想している。この結果と合わせて放電電圧電流波形および目視による発光を比較すれば、電界が強い領域が広い条件では火花放電になったとみることができる。これより火花放電が脱色に効果的に作用したとも考えられそうではあるが、力学的作用（衝撃波など）の影響もあり電極寿命が短くなりやすいため、

実用面や耐久性の面ではこれをうまく利用できるかは未知数で、今後抑制しつつもうまく脱色できる条件を含めて、さらに詳細な検証が必要かもしれない。

参考文献等

- 1) 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
- 2) 橘武史, 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)
- 3) 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)
- 4) 小松真: 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, 岩手医科大学教養教育研究年報, Vol. 56, 1-6 (2021)
- 5) 宅間薫, 濱田昌司: 数値電界計算の基礎と応用, 東京電機大学出版局, 18-20 (2006)
- 6) Anto Tri Sugiarto, Masayuki Sato and Jan D Skalny, Transient regime of pulsed breakdown in low-conductive water solutions, J. Phys. D: Appl. Phys., 34, 3400-3406 (2001)
- 7) 北村太輔, 宇圓田隆成, 澁谷直也, 岡好浩: キャビテーションプラズマ処理水を用いたメチレンブルーの分解に及ぼす電極材質の影響, 2021電気関係学会関西連合大会, G5-5, 113 (2021)
- 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)