

微小な塩酸による対向電極間パルス放電を用いた 染色液脱色の促進

小松 真*

(受理 2023年12月 8 日)

Acceleration of stain decoloration with underwater pulse discharge
between counter electrodes due to slight hydrochloric acid

Makoto KOMATSU*

Abstract

In present studies, we carried out decoloration experiments of stain liquid with pulse discharge between counter electrodes. The experiments were performed in indigo carmine stain. And we employed two types of electrodes to observe difference caused by discharge form. Stain concentration, stain volume, charge voltage and capacitance for discharge were 20 mg/L, 25 mL, 4.0 kV and 0.2 μ F respectively. In results, we could confirmed decoloration caused by 5 % reduce of stain concentration, and these results obtained in stain including 0.11 %VV hydrochloric acid with 4 mm gap counter needle electrode ($d = 0.45$ mm). Because reduce of concentration has no connection with discharge form, it is possible for slight hydrochloric acid to generate some materials contributing decoloration by pulse discharge.

キーワード：水中パルス放電，水処理，脱色，弱電離プラズマ，電気分解

1. 背景

当方では最近数年間，パルス放電による水処理の実験を行ってきた。難分解性物質の処理に放電プラズマを使用する多くの研究事例がある⁽¹⁻²⁾が，パルス放電を水処理に利用する事例は多くはなく，プラズマが効果的に発生するのが比較的低導電率の領域に限られ⁽³⁾，衝撃波など生じる力学的作用が大きく装置に強度が必要なことから，利用には条件の最適化が重要となる。当方では少量の染色液の

* 岩手医科大学 教養教育センター 物理学科

Department of Physics, Center for Liberal Arts and Sciences, Iwate Medical University, 1-1-1 Idai-dori, Yahaba, Shiwa, Iwate 028-3694, Japan

E-mail: komatsum@iwate-med.ac.jp

脱色により、比較的力学的作用の少ない穏便な条件でのパルス放電の利用可能性と高効率化の道を探ってきたが、脱色の持続時間から、塩酸の含有が脱色に関わる物質生成に寄与し、その効果が極めて大きい可能性が生じた⁽⁴⁾。本研究では染色液の脱色に塩酸の有無が与える影響について確認するとともに、これまで使用してきた放電電極形状とは異なる電場を生じる電極を用意し、電場の違いにより塩酸の影響力に違いが出るかを確認した。

2. 実験装置および方法

本研究での実験では二種類の電極を用意し、染色液に水没させて電極間のパルス放電を作用させることにより、染色液を脱色し水処理を模擬した。これは水処理の研究で用いられてきた典型的な手法である⁽²⁾。電極の断面図を図1に示す。本実験では電極に 0.45 mm 径のSUS304ワイヤーを使用した。図1(a)のように断面を電極間距離 4 mm で対向させる電極（以下、針状対向電極）と図1(b)のようにワイヤーの長手方向を 8 mm にわたって距離 4 mm で対向させる電極（以下、線状対向電極）の2種を用意した。電極の先端部・露出部は耐水研磨紙 #120 で磨いてはいるが、顕微鏡等による詳細な表面の検証はしていないことに注意する必要がある。

放電には高電圧電源で 0.2 μ F の高耐圧コンデンサーを 4.0 kV で充電し、高耐圧機械式リレーをスイッチングすることで生じるパルス放電を用いた。電源関係の装置図については過去の当方の実験⁽⁴⁾と同様なので割愛する。図1(c)のボトル部に染色液を入れ、電極をフタ部に取り付け、フタを閉めると電極部が水没する構造とした。絶縁部は全てポリエチレン製であった。

脱色対象となる染色液は 20 mg/L インジゴカルミン溶液 25 mL とした。染色液は作成過程が異なる2種を用意した。一方は塩酸を用いて溶解作成した 0.18 %WV インジゴカルミン溶液を希釈して 20 mg/L にしたもの（以下、染色液A）、もう一方は 10 mg の粉末インジゴカルミンを 95℃ の精製水に溶解させ 500 mL に希釈し 20 mg/L にしたもの（以下、染色液B）である。これにより、染色液Aは染色液に 0.11 %VV の塩酸が混入しており導電率は 5.05 mS/cm、染色液Bは塩酸が含まれず導電率は 10.0 μ S/cm であった。脱色の定量計測はこれまでの当方の実験同様、610 nm の青色可視光を用いた吸光分光法で行った。

以上の実験を、①針状対向電極を染色液Aに作用、②針状対向電極を染色液Bに作用、③線状対向電極を染色液Aに作用、④線状対向電極を染色液Bに作用、の4パターンについて各パターン3サンプルずつ実施した。各サンプルには10パルスの放電を作用させ、放電後の脱色を吸光分光により実験終了後5分後、65分後、125分後に計測した。

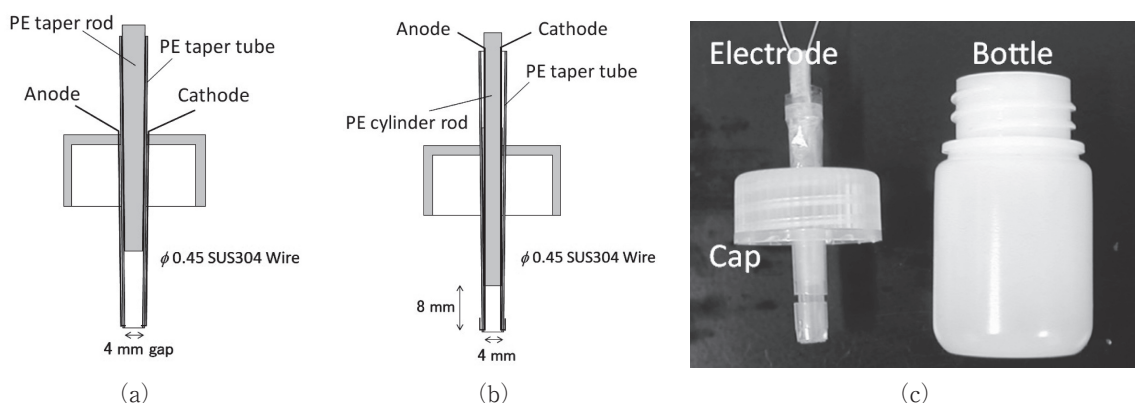


図1 放電電極断面図および染色液脱色用ボトル：(a) 針状対向電極、(b) 線状対向電極、(c) 染色液脱色用ボトル

3. 実験結果

吸光分光による放電後の染色液濃度の計測結果を図2に示す。本実験における染色液の濃度低下は最大でも 20 mg/L から 18.8 mg/L 程度までの 5 % 強にとどまり、視覚的に明確に脱色されるような結果とはならなかった。その中でも濃度低下が明確であったのは、①針状対向電極を染色液Aに作用、の場合のみと判断される結果であった。図2 (a)によれば、この条件のみが放電後65分までの間に脱色効果が持続進行している。図2 (b)は放電後125分での各条件における濃度の比較であるが、本実験での染色液Bを用いた実験条件では、濃度低下は非常に小さくほぼコントロール及びブランクの 20 mg/L が維持されている状態であった。

染色液Aを用いた条件の場合、脱色の効果は針状対向電極使用時の方が大きいものの、線状対向電極使用時でも幾分濃度が低下している。但し t 検定による統計的有意差は ①針状対向電極を染色液Aに作用 と ④線状対向電極を染色液Bに作用 の間でしか見られないことには注意すべきである ($p = 0.04$)。

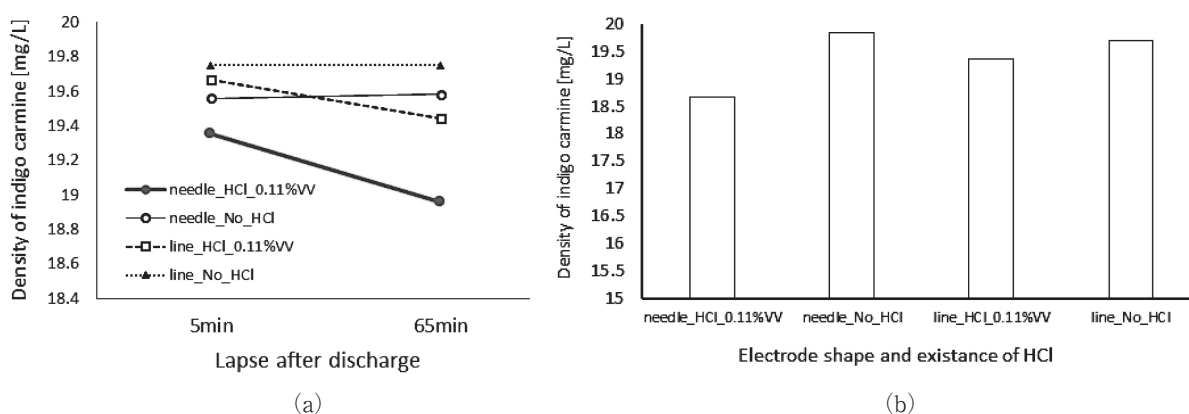


図2 インジゴカルミン濃度の計測結果：(a) 実験終了後5分後・65分後におけるインジゴカルミン溶液濃度の時間変化, (b) 実験終了後125分後における各実験条件でのインジゴカルミン濃度の違い (平均値)

図3は放電電圧と放電電流の波形である。放電波形からは図3 (a)と図3 (d)は遅れのあるパルス放電、図3 (b)は電流値が小さくかなり長時間にわたる放電、図3 (c)はパルス幅の比較的大きいパルス放電と判断される。但し図3 (a)については計測範囲の設定に問題があり、放電電流値のピークがオーバーフローしてしまい、電流の最大値について正しく計測できていないことに注意する必要がある。

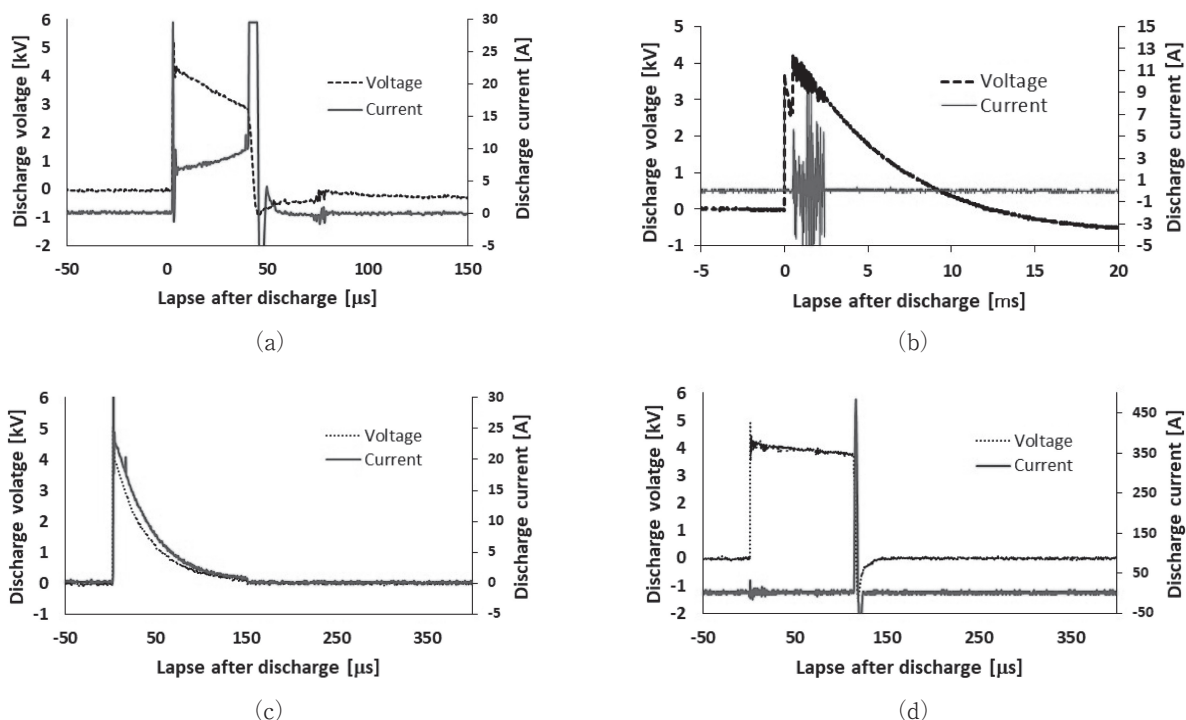
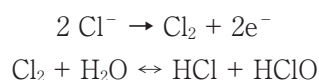


図3 放電電圧と放電電流の波形の一例：(a) 針状対向電極を染色液Aに作用（サンプル1，放電回数1），(b) 針状対向電極を染色液Bに作用（サンプル3，放電回数10），(c) 線状対向電極を染色液Aに作用（サンプル2，放電回数9），(d) 線状対向電極を染色液Bに作用（サンプル3，放電回数10）

4. 考察

本実験の条件では明確に濃度変化が認められたのは針状対向電極で塩酸を含む染色液の場合のみであり，加えて以前の同様の実験結果に比べ視覚的な脱色が明確ではなかったため，脱色の効果が低いようには見える．しかしこれは前条件に比べ染色液濃度が2倍，作用体積が3.6倍の条件であり脱色に対し厳しい条件であったため，比較して変化が緩慢に見える可能性は高く，単純比較はできない．本実験手法での脱色能力の限界を示す結果と解釈することも十分可能であり，本実験の結果からは，少なくとも針状対向電極を，塩酸を含む染色液に作用させた場合は脱色の効果があったとみてよい結果と判断している．

放電波形の違いは染色液の導電率，電極の液中の露出面積によるもので，(a)と(d)は比較的高い抵抗値に対し絶縁破壊を生じ，(b)はさらに抵抗値が高い抵抗値に対し絶縁破壊を起こしていないものと判断できる．一方で(c)はこれらよりも抵抗値が低いため比較的長い時間で放電している．(b)と(c)ではストリーマの発生が十分に考えられる．これら放電波形の違いは電極間に生じる電場の違いや放電形態を代表するものではあるが，主たる原因は電極間の抵抗値・インピーダンスの違いである．この中で染色液濃度の低下を認めているのは(a)と(c)であり，放電形態が違う状態でも溶液中に塩酸があることで脱色を生じているため，塩酸の有無に起因する物質生成の影響が大きいのではないかと当方では考えている．塩酸が寄与している場合，生成物質については電気分解に起因する以下の陽極の反応式に起因すると考えられる⁽⁶⁾．



本実験ならびに過去の当方の実験では脱色に比較的長めの持続時間があるが、電極金属の消耗による脱色の影響は3週間程度という報告もあり⁽²⁾、これよりは短い時間での脱色であるため、電気分解による物質生成の寄与は十分に想定されうる。なお化学反応に関する詳細、および詳細な放電形態については本実験での計測レンジでは判別が難しいので、衝撃波等の絶縁破壊時の力学的効果の影響⁽⁵⁾についても含め今後別途検証が必要である。

電極形状の違いにより脱色の効果に違いが認められる場合、工業的な視点からは電極の露出長さに最適値があることは十分考えられる。電極集中やインピーダンスなど、放電前の形状依存性のある静電界に関わるパラメータで脱色が予想できれば、電極の設計と最適化に貢献できる可能性が高まるので、今後続けていく必要がある。

引用文献

- 1) 和田 啓太, 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混合したジクロロメタンとギ酸ナトリウムの分解, 静電気学会誌 38, 1 : 9-15. (2014)
- 2) 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. 84, 10 : 679-684. (2008)
- 3) Sugiarto A.T., Masayuki Sato and Skalny J.D.: Transient regime of pulsed breakdown in low-conductive water solutions, J. Phys. D: Appl. Phys., 34 : 3400-3406. (2001)
- 4) 小松真, 放電による染色液の脱色に微量の塩酸が与える影響, 令和5年電気学会全国大会講演論文集, 3-001 : 1. (2023)
- 5) 中田 悠太, 瑞慶覧 章朝, 澤井 淳, 和田 理征, 豊角 浩之, 乾 貴誌, パルス電界による海水の殺菌, 静電気学会誌 41, 5 : 233-238. (2017)
- 6) 岩谷武烈, 辰巳泰我, 西野義則, 田村進一, 水道水を殺菌水に加工する研究, GPI Journal 6, 1 : 238-241. (2020)