

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K04323

研究課題名(和文) 水中・気液界面放電水処理における最適リアクタ構造の解明

研究課題名(英文) Investigation of Optimal Reactor Structure for Water Treatment in Electric Discharge in Water and on Gas-Liquid Interface

研究代表者

須貝 太一 (Sugai, Taichi)

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：20535744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：放電プラズマによる水処理の最適リアクタ構造を考察するために、水中放電方式、水滴表面放電方式、水滴気中放電方式の3種類のリアクタについてそれぞれ製作、評価を行った。水中放電方式の場合、電極に印加する電界を大きくすることで有機物の分解効率が高くなることがわかった。また、水滴表面放電のためには水滴を電極に近づけることあるいは電極に対して水滴の割合を大きくすることが放電させるうえで重要であることがわかった。結果的に水滴気中放電は有機物分解のためのエネルギー効率が最も高く、ガス領域での放電の活性種も有機物分解に大きな役割を持つことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今後の放電プラズマ水処理技術の研究進展に役立つ次の新規の発見が得られた。水中放電では放電のための電界が大きいほどOHラジカルによる有機物分解の効率が高くなる。また、事前にパルス電界をかけることで水の絶縁破壊電界が約数百マイクロ秒間減少する。平等電界に水滴を噴霧すると、電界は水滴周辺に集中するが、特に水滴が電極に近い場合と電極に対して水滴が占める割合が大きい場合にその増幅度が大きくなる。水滴気中放電の場合、パルス幅をプラズマ先端の高電界部が存在する時間より短くし、周期を干渉を引き起こす活性種の寿命よりも長くすることでオゾンとOHラジカルの生成効率が高くなる。

研究成果の概要(英文)：Three reactor types which are discharge in water, discharge on surface of water droplets, and discharge in gas with water droplets were produced and evaluated to discuss optimal reactor structure for discharge plasma water treatment. In the case of discharge in water, energy yield for the decomposition of organic compounds increased with an increase of electric field applied to an electrode. At simulation for the discharge on surface of water droplets, it was shown that electric field around droplets is more enhanced when water droplet is close to an electrode or when the ratio of water droplets to space between electrodes is high. As the result of the evaluations of three reactors, the energy yield at discharge in gas with water droplets was the highest, suggesting that active species produced by gas discharge also have important role for the decomposition of organic compounds.

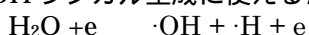
研究分野：パルスパワー工学

キーワード：放電 プラズマ パルスパワー 水処理

1. 研究開始当初の背景

近年、高度水処理技術として、プラズマ照射による水処理法が多く研究されている。この方法では大気圧放電によって生成されたオゾンや OH ラジカル等の活性種が汚染水中の有機物を分解する。特に OH ラジカルは酸化力が非常に強く、オゾンでも分解できない難分解性物質も分解することができる。そのため、OH ラジカルを可能な限り低エネルギーで多く生成し、水中有機物と反応させることができれば、難分解物質を高速かつ高効率で除去できるといえる。しかしながら、そのための最適な方法は明らかになっておらず、本分野での大きな学術的「問い」となっている。その問いを解く為には、どのような放電リアクタ構造にすれば、最も効率よく OH ラジカルを有機物と反応させられるかを学術的に明らかにする必要がある。

最適なリアクタはこれまでに明らかになっていないが、水中内、あるいは気液界面でのみ放電する方式が適当であると考えられる。その理由はガス中の放電領域が小さくなるので、ガス分子の解離によるエネルギー損失が減り、電子エネルギーの多くの割合を以下の水分子の解離による OH ラジカル生成に使えるためである。



これは 5 eV の電子エネルギーによって引き起こる。ちなみに、ガス中の放電領域が多い場合でもオゾンが生成され、少なくとも 2 個のオゾンと水の反応を介して OH ラジカルを生成するが、そのためには 10 eV 以上の電子エネルギーが必要となり効率が悪い。本研究では上記の予測を踏まえ、ガス放電領域が少ない水中放電方式、新たに提案する水滴表面放電方式とガス放電領域を多く含む従来の水滴気中放電方式についてそれぞれの特徴を評価し、最適リアクタ構造について考察する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、いくつかのリアクタ構造の放電水処理装置を評価し、最適なリアクタ構造を学術的に明らかにすることである。

3. 研究の方法

水中放電、水滴表面放電方式、水滴気中放電方式のリアクタを設計、製作、評価し、これらの結果を比較することで最適な放電リアクタ構造について考察する。以下に製作、評価した放電リアクタの概略と評価方法を示す。

(1) 水中放電リアクタ

水中放電実験での実験セットアップを図 1 に示す。水中に針状平板電極を設置し、パルス電源よりパルス高電圧を電極間に印加し放電を発生させた。本リアクタを使用して次の実験を行った。

インジゴカルミン分解と過酸化水素測定

針状平板電極を 20 mg/L のインジゴカルミン溶液に沈め、放電を発生させたときのインジゴカルミン濃度変化と純水中で放電を発生させたときの生成過酸化水素濃度を測定した。パラメータとして、電極間隔、印加電圧を変化させることで、その影響についても調査した。

予備パルス電圧の水中絶縁破壊に対する研究

メインの放電発生電圧を印加する前に予備パルス電圧を事前に印加した時の絶縁破壊への影響について調査した。

(2) 水滴表面放電リアクタ

水滴表面でのみ放電を発生させるために図 2 で示すように平板電極間にパルス高電圧を印加し、そこに水滴を噴霧する構造とした。電極間の高電界領域に水滴を噴霧することで電界が歪み、水滴周辺で高電界になるので、その周辺でのみ放電が起こることが期待される。このときの水滴周辺の電離に必要な印加電圧は、電界シミュレーション結果から予測した。実験評価では、リアクタにインジゴカルミン溶液を噴霧した時のその分解特性と放電光の観測を行った。

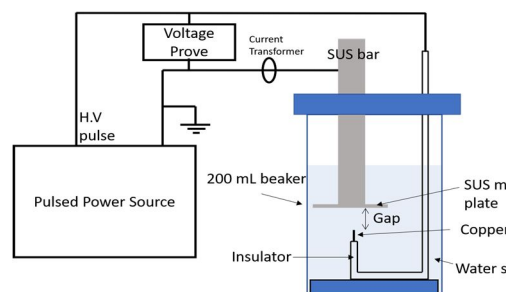


図 1 水中放電実験装置

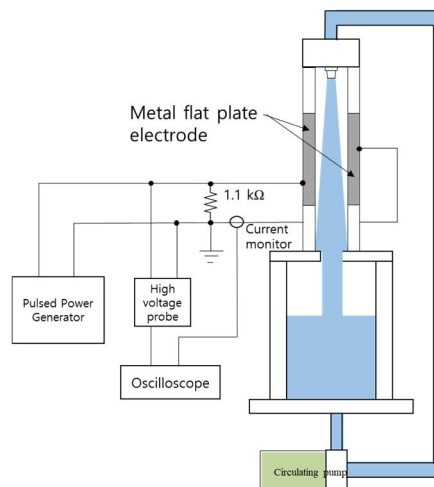


図 2 水滴表面放電リアクタ

(3) 水滴空中放電リアクタ

これまで使用してきた図 3 の気中の放電空間に水滴を噴霧する方式についても最適化を目指して、印加パルス方式がオゾンと OH ラジカル生成効率に与える影響を調査した。

4. 研究成果

(1) パルスパワー電源開発

水中放電リアクタと水滴表面放電リアクタで放電を発生させるために、最大 60 kV の電源が必要であるため、まずパルス電圧の増幅方式についての研究開発を行い、以下の 2 つの方法での電圧増幅に成功し、60 kV を達成した。

誘導蓄積回路同期によるパルス電圧増幅

図 4(a)に回路の概略を示す。回路はパルトランスを介して 1 次側と 2 次側で分かれており、2 次側では半導体開放スイッチによる急速な電流遮断の結果、誘導起電力が発生する。本回路では 2 つの誘導起電力パルスの同期による電圧重畳によって電圧増幅を実現した。その典型的な出力波形を図 4(b)に示す。

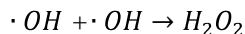
誘導重畳によるパルス電圧増幅

図 5(a)に回路の概略を示す。堆積した各磁性体コアに対して、一次側回路で電流を流すことで磁束を加える。それにより発生する各コアの誘導起電力は二次側で重畳される。すなわち各一次側のパルス電圧が足しあわされたパルス電圧が出力される。図 5(b)に典型的な出力波形を示す。

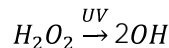
(2) 水中放電リアクタに関する研究成果

インジゴカルミン分解と過酸化水素測定

図 6 に各印加電界と電極間距離における水中放電によるインジゴカルミン分解効率と過酸化水素生成効率を示す。本結果は誘導蓄積回路からのパルス高電圧印加による水中放電によって得られた。電界を増やすことによってインジゴカルミン分解効率は増加し、過酸化水素生成効率は低下する傾向が得られた。これは電界が増加することで電子の平均自由行程が増加し、生成される OH ラジカル同士の距離が長くなり、以下の OH ラジカル同士の結合による過酸化水素生成の反応速度が減少することに起因していると考えている。



これにより多くの OH ラジカルはインジゴカルミン分解に寄与することができ、生成過酸化水素濃度は下がるといえる。また、電界の増加に伴い放電のアーキ強度が強くなった。これに伴う以下の紫外線による過酸化水素からの OH ラジカル生成の増加もインジゴ分解増加と過酸化水素生成減少に寄与すると考えられる。



なお、電極ギャップの影響は特に確認されなかった。以上より、水中放電で水処理を行う場合電界を大きくすることで処理効率を増加させられるといえる。ただし、電界増加には大型の電源が必要であると共に、電極の摩耗も起こりやすいこと、衝撃波やノイズによる電源や計測

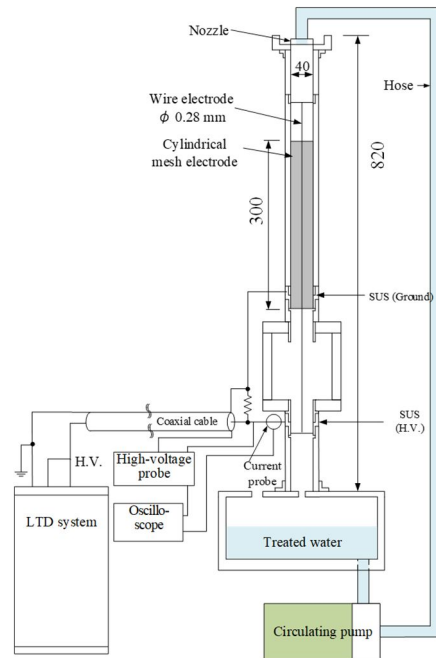
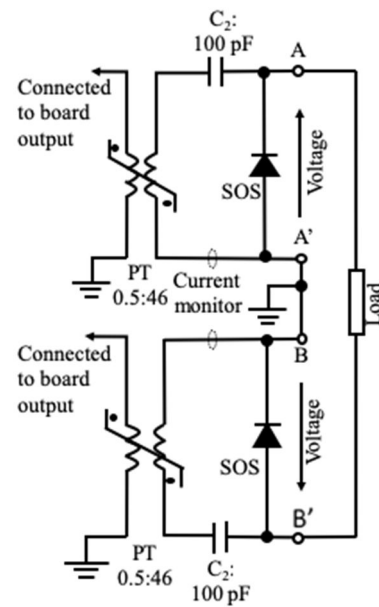
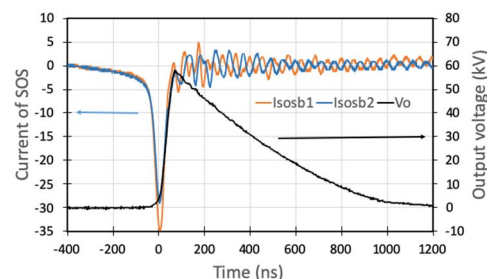


図 3 水滴空中放電リアクタ



(a) 回路概略図



(b) 出力電圧波形と電流遮断波形

図 4 2 直列誘導蓄積パルスパワー回路

系への影響を考慮する必要がある。

予備パルス電圧の水中絶縁破壊に対する研究

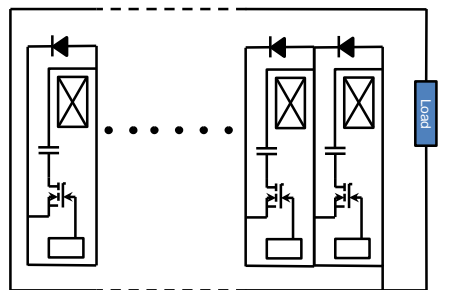
予備パルス電圧を印加することによる絶縁耐力の変化を調べた。本実験ではパルス印加タイミングを柔軟に制御可能な誘導重畳型パルス電源が用いられた。図7に予備パルス電界に対するメインパルス電圧の積分値 (Vt 積)を示す。予備パルス電界の増加に伴い Vt 積が減少した。これは予備パルス電圧により絶縁耐力が減少して、メインの水中放電のインピーダンスが減少したことを意味する。また、このインピーダンス減少の回復には数百 μ 秒かかることが実験より明らかになった。この結果より、水中放電形成前に電界印加による絶縁耐力低下過程が存在し、その低下は数百マイクロ秒程度続くことが明らかになった。絶縁耐力の低下は水の密度低下によるものと予想される。絶縁耐力低下により必要な印加電圧ピーク値が下がるので、絶縁回復前にパルスを印加することによる OH ラジカル生成効率改善が期待できる。

(3) 水滴表面放電リアクタに関する研究成果

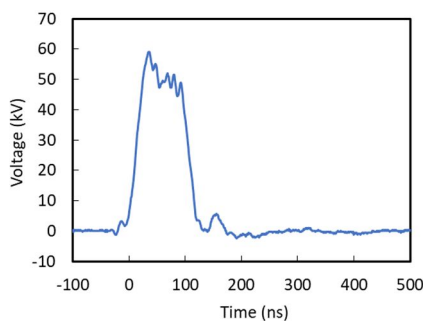
図2のリアクタに誘導重畳型電源で 50 kV 以上のパルスを印加し、インジゴカルミンを処理したところ、分解が確認されエネルギー効率 346 g/kWh であった。一方で放電は電極エッジ部と水滴間の最も電界が集中する局所部分に限定され、本来狙った平等電界部での水滴表面放電は確認されなかった。この原因として、水滴表面での高電界領域が狭すぎるため、わずかな電子により電離は起こるものの電子雪崩にまでは至らなかったことが挙げられる。パッシェンカーブと電界シミュレーションから水滴表面での絶縁破壊条件について評価したところ、水滴表面での絶縁破壊を実現するには電極ギャップに対して水滴の占める割合をできる限り大きくすること、または水滴を電極にできる限り近づけることが重要であることがわかった。

(4) 水滴噴霧気中放電リアクタの印加電圧の最適化の研究

図3の気中の放電空間に水滴を噴霧するリアクタについて、パルス幅とパルス周期がオゾン生成と OH ラジカル生成に与える影響について研究を行った。パルス幅とパルス周期を変えて生成されるオゾンと OH ラジカル量を測定したところ、パルス幅が長い場合とパルス周期が短い場合に生成効率が減少する結果が得られた。この結果の解析により、パルス周期が短い場合に効率が下がる原因として、直前のパルスで生成された活性種と現生成活性種が干渉しあうことが示唆された。また、パルスが長い場合に生成効率が低



(a) 回路概略図



(b) 出力電圧波形

図5 誘導重畳パルスパワー回路

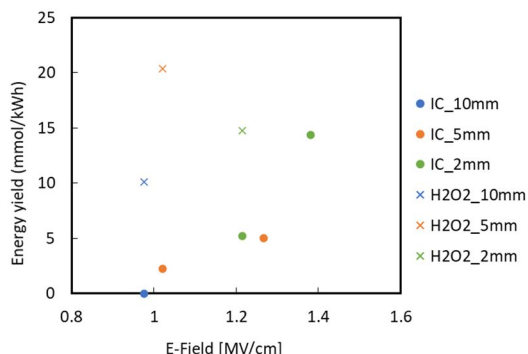


図6 各電界の水中放電によるインジゴカルミン分解効率と過酸化水素生成効率

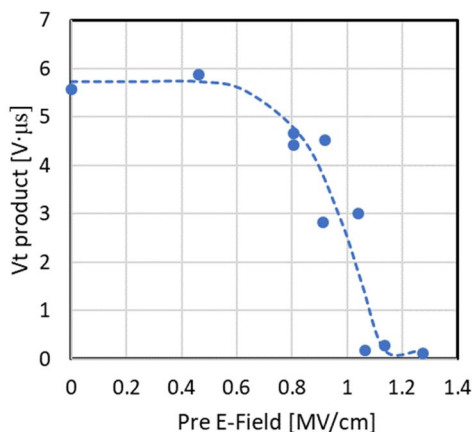


図7 予備パルス電界とメイン放電電圧積分値の関係

(予備電界はメイン電圧の 1.2 μ s 前に印加)

下する原因として、パルス電圧印加初期のプラズマ伸展時は強い電界を持つプラズマ先端部が存在するが、プラズマ進展後は電界が低下することが挙げられる。以上より、水滴気中放電で効率を上げるためにはパルス幅はプラズマ伸展時間とし、周期は干渉を引き起こす活性種の寿命よりも長くする必要があると考察される。

(5) まとめと結論

本研究では最適な放電プラズマリアクタを学術的に明らかにするために、水中放電、水滴表面放電、水滴気中放電のリアクタについてそれぞれ研究を行った。本研究でのインジゴカルミン処理における各リアクタの最高エネルギー効率、表1で示す通りであり、結局のところガス領域の放電が多い水滴気中放電リアクタが最も高い効率となり、水中放電での効率はそれよりも2桁小さい値となった。この原因として、水中放電の場合は処理溶液に対して放電領域が狭く、放電密度が高いために生成するOHラジカルが有機物に辿り着く前にお互いに反応しあってしまうことが考えられる。効率改善のためには電界の増加により生成OHラジカルの密度を減少させる方法や絶縁回復前にパルス電圧を印加することにより印加電圧を下げる方法が考えられるが、装置の複雑化や大型化、ノイズ、衝撃波の対策が必須である。一方、水滴表面放電リアクタの場合は放電が水にあたる面積が大きく、放電電流も小さいため、OHラジカルが有機物に効率よく反応できると期待される。今回製作したリアクタでは電極先端と水滴表面間のみでしか放電が確認されなかったが、水滴気中放電と桁的には同等の効率が得られているため、水滴表面放電が起こるようにリアクタ構造を改善していくことで、より高い効率が得られることが期待される。

水滴気中放電では主に放電エネルギーはガスの電離や解離に使われ、水へのエネルギー投入割合は少ないと言えるが、エネルギー効率は最も高いことから、ガス中で生成されるオゾンやOHラジカルが有機物分解に重要な因子となっているといえる。当初の狙いは電子による水の解離で生成されるOHラジカルの多くを有機物と直接反応させることであったが、過酸化水素とガス放電で生成されるオゾンの反応でOHラジカルが生成される経路もあるため、ガスへの放電エネルギー供給もある程度必要であると考えられる。よって、今後高い効率を実現するためにはガスでの放電エネルギーと水へ放電エネルギーの最適な割合を明らかにすることも重要になってくる。

表1：各リアクタのインジゴカルミン分解のためのエネルギー効率

リアクタタイプ	水中放電	水滴表面放電	水滴気中放電
エネルギー効率 [g/kWh]	7	346	520

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Taichi Sugai, Kosuke Yawata, Akira Tokichi, Weihua Jiang	4. 巻 47
2. 論文標題 Amplification of nanosecond pulsed power by synchronization of double inductive energy storage circuit	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Plasma Science	6. 最初と最後の頁 4506-4511
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Thanh Phung Nhat, Sugai Taichi, Tokuchi Akira, Jiang Weihua	4. 巻 50
2. 論文標題 The Effect of Pulse Discharge Control on Ozone Production	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Plasma Science	6. 最初と最後の頁 936 ~ 941
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TPS.2022.3161425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Thanh Phung Nhat, Sugai Taichi, Tokuchi Akira, Jiang Weihua	4. 巻 51
2. 論文標題 The Influence of Pulse Shape on the Production of OH Radicals by Pulsed Discharge	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Plasma Science	6. 最初と最後の頁 199 ~ 204
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TPS.2022.3229734	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Taichi Sugai, Akira Tokuchi, Weihua Jiang
2. 発表標題 Influence of Electric Field and Gap Length on OH Radical Production by Pulsed Electric Discharge in Water
3. 学会等名 Euro Asian Pulsed Power Conference 2020（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taichi Sugai, Akira Tokuchi, Weihua Jiang
2. 発表標題 The Effect of Pre-Electric-Field on Electric Breakdown in Water
3. 学会等名 2021 IEEE Pulsed Power Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須貝太一、徳地明、江偉華
2. 発表標題 誘導重畳型パルス電源を用いた水中絶縁破壊の研究
3. 学会等名 2021年度核融合科学研究所共同研究形式研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taichi Sugai, Kosuke Yawata, Yiwen Yang, Akira Tokichi, Weihua Jiang
2. 発表標題 Characterization of Nano-second Pulsed Power Generator Synchronizing Double Inductive Energy Storage Circuits
3. 学会等名 IEEE Pulsed Power and Plasma Science 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須貝太一、徳地明、江偉華
2. 発表標題 パルス高電圧による絶縁耐力低下とその回復特性
3. 学会等名 電気学会 放電・プラズマ・パルスパワー研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須貝太一、徳地明、江偉華、南谷靖史
2. 発表標題 水滴周辺での局所放電による水処理の検討
3. 学会等名 2022年度核融合科学研究所共同研究形式研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Taichi Sugai, Akira Tokuchi, Weihua Jiang, Yasushi Minamitani
2. 発表標題 Design of a Water Purification Reactor Using Plasma on Surface of Water Droplets
3. 学会等名 EAPPC and BEAMS 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	江 偉華 (Jiang Weihua) (90234682)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授 (13102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------