

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760191
 研究課題名（和文） 薄板電極を用いた水上パルス放電による水中難分解性物質の高効率処理
 研究課題名（英文） Efficient reduction of persistent organic compounds by pulsed discharge on water using thin blade electrode

研究代表者
 見市 知昭（MIICHI TOMOAKI）
 大阪工業大学・工学部・講師
 研究者番号：40368139

研究成果の概要（和文）：水中難分解性物質の分解の高効率化を目的として、薄板電極を用いた水上パルス放電による酢酸の分解を行った。種々の条件で実験を行った結果、高効率分解を行うためには、水上に一樣なプラズマが発生可能な放電ガスを選択すること、放電電力の低下に努めること、電極の長さを長くして複数の電極の層を水上に設ける場合、ガス流量を高くすることが重要であることが明らかになった。また、本研究において得られた最大分解効率は 8.73g/kWh であった。

研究成果の概要（英文）：The active species of short lifetime are generated by discharges in the surface of the water. It is thought that the active species generated in the surface of the water can decompose persistent organic compounds in water. Surface discharges were generated by the pulsed power supply. The acetic acid was used as persistent organic compounds. To achieve efficient reduction of persistent organics in water, uniform plasma has to be generated on the water, and the lower discharge power and the higher gas flow rate should be selected.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,000,000	600,000	2,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：電気エネルギー工学，水上放電プラズマ，OH ラジカル，難分解性物質の分解

1. 研究開始当初の背景

一般・産業廃棄物の最終処分場からの浸出水には、さまざまな汚染物質が含まれているが、特にトリクロロエチレンやダイオキシンなどの生物に悪影響をおよぼす有機化合物

を含んだ浸出水による地下水汚染は深刻な問題と言える。これらの有害有機物は難分解性であるため、通常のオゾン、塩素を用いた処理方式では分解することができない。そのため、促進酸化処理と呼ばれる方法によって

オゾンよりも酸化力の高い OH ラジカル（以下 OH）を生成し、分解することが検討されている。ここで、促進酸化処理とは、処理水へのオゾンの注入に加えて過酸化水素の添加もしくは紫外線の照射を行うことで最も酸化力の高い活性種である OH を生成し、これを酸化処理に利用するものである。酸化力の高い短寿命活性種を利用することで、難分解性有機物を二酸化炭素と水にまで分解することが可能となる。

一方で、電気工学の分野では、気体放電の際に発生する種々の活性種を水処理に利用する研究が、いくつかの研究機関によって盛んに行われている。前述の促進酸化処理ではオゾンを生成する際に放電を用いるが、同じ放電を使うのであれば、水の間近で放電を発生させ、それによって作り出された酸素原子や OH などの短寿命活性種を処理に利用しようというものである。

我々のグループでも、水中に作り出した気層の沿面（すなわち水面）で放電を発生させて、染料の脱色や難分解性有機物のモデル物質である酢酸の分解を行っており、最近では放電電力を下げることで処理のエネルギー効率が增加することが明らかになっている。放電電力は気層の沿面に伸展する放電路の長さとの正の相関があるため、エネルギー効率に限定すれば、短い放電路のほうが良いという結果になる。その場合、放電領域が狭くなるため、活性種の生成量（処理水との反応量）も減り、処理時間が長くなってしまふ。この問題を解消するために、放電路が短くとも、活性種の生成量を増加させる方式として「薄板電極を用いた水上パルス放電」を考案した。

本方式は、水上に複数の薄板電極を水面に対して垂直に、水中に平板電極を水面に対して平行に、それぞれ設置して、その電極間に高電圧パルス印加して、水上に放電を発生させるものである。放電によって発生した活性種が処理水と反応する領域は、薄板電極から伸びた微小放電路と水面との接点のみとなるが、急峻な立ち上がりのパルス電圧を用いることで、水に面している薄板電極部分から水面に向けて一様に微小放電を発生させることができるため、水に面している薄板電極部分の長さを増やすことで容易に放電領域の増加を図ることが可能となる。

放電の発生領域を増加するには、平板電極を水面に平行に設置する方法が近道であるが、この場合、次のような問題が発生する。

- ・ 処理水が飛散し、水上に設置した平板電極の一部に付着する。【放電が安定しない】
- ・ 単極性のパルス電圧を印加し続けた場合、水が分極して水上に設置した平板電極全体に付着する。【放電が発生しなくなる】

しかし、薄板電極の場合は、水面と対向した電極の表面積が少ないため、これらの問題を回避できる。また、平板電圧に比べて薄板電極を用いた場合、電極表面の電界が集中するので比較的 low 電圧での放電の発生が容易となる。さらに、従来の研究例として挙げられる針電極、線電極に比べ、薄板電極は放電領域が多い、製作が容易といった利点がある。

2. 研究の目的

本研究では、薄板電極を用いた水上パルス放電によって数十 ml 程度の少量の水溶液に含まれる酢酸の分解を行う。その処理のための分解効率 [g/kWh] (= 酢酸分解量 [g] / 電力量 [kWh]) を高めることが研究の目的となる。また、種々の実験条件において分解処理を行い、その結果から処理メカニズムの検討を行う。

3. 研究の方法

図 1 に実験装置の概略図を示す。実験装置は放電処理を行なうリアクター、高電圧パルス電源、測定器で構成されている。

リアクターは上部に 3 重円筒型のステンレス薄板（厚さ 0.01mm、各円筒内径 50, 44, 38 mm）、底部にステンレス平板電極（厚さ 0.5 mm、直径 40 mm）をそれぞれ放電電極として設置している。処理対象には酢酸水溶液（濃度約 20 mg/l）を 25 ml 用いた。リアクター内に溶液を入れると薄板電極と水面との間隔は 1.5 mm となる。

放電ガスの供給は 3 重円筒の中心から行われ、円筒薄板電極の一端と水面との間をガスが通過し、リアクター外に放出される。この状態で電極間に高電圧パルス印加すると、水面に面した薄板電極と水面との間で放電が発生する。この放電により OH などの活性種が生成される。

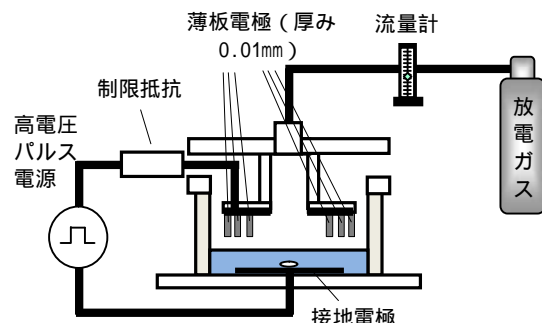


図1 実験装置概略図

処理後の酢酸水溶液は、(株)日新ビジネスプロモートに依頼してイオンクロマトグラフィによる濃度の測定を行った。

以上の実験を放電電力、水上に設置する薄板電極の長さ、放電ガス種、ガス流量を変化させて行った。また、発光分光計測や溶液中

の過酸化水素濃度の計測を行い、発生した活性種の同定と相対的な生成量の測定を行った。

さらに、実験より得られた印加電圧・電流波形を基に、1000pps(pulse per second)程度で動作が可能なパルス電源を製作して、これを用いた短時間処理の実現を目指す。

4. 研究成果

(1) 放電ガスをヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、酸素(O₂)とし、一時間放電処理を行った際の電力量と処理によって分解された酢酸量との関係を図2に示す。なお、放電繰返し周波数は100pps一定とし、それぞれのガス流量3.0l/minとしている。また、放電電力については、図1に示す制限抵抗の抵抗値を変え1パルスあたりの放電エネルギーを変化させて、値を変化させている。

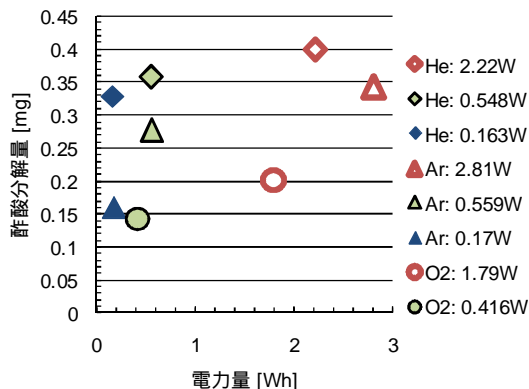


図2 電力量と酢酸分解量の関係(ガス種の違い)

いずれの実験においても濃度が約20mg/lで水量が25mlであるから、初期の酢酸量は0.5mgである。このことから、分解量が0.25mgで約半分の酢酸が分解されていることになる。図2より酢酸の分解量は電力量(電力)とともに増加するが飽和傾向にあること、ガス種ではO₂、Ar、Heの順に分解量が増加することが明らかになった。

この実験では、同じ処理時間であるため、電力量(電力)の差は1パルスあたりの放電エネルギーの差となる。すなわち1パルスあたりのエネルギーが増加するため、その放電によって生成する活性種が増加すると考えられるが、分解量の増加の割合は、エネルギーの増加の割合に対して少ない。これは、酢酸の分解に寄与しているOHの性質に関係していると考えられる。OHは生成すると、OH同士の反応によって過酸化水素H₂O₂になることが知られている。したがって、水上放電では、放電電力を増加させて水上でOHを増加させても、水中の酢酸と反応する前に、OH同士が結合してしまい、水処理に利用することができないと考えられる。

(2) ガス種による分解量の違いを調べるために、各放電プラズマの発光分光計測を行った。図3に発光分光スペクトルを示す。

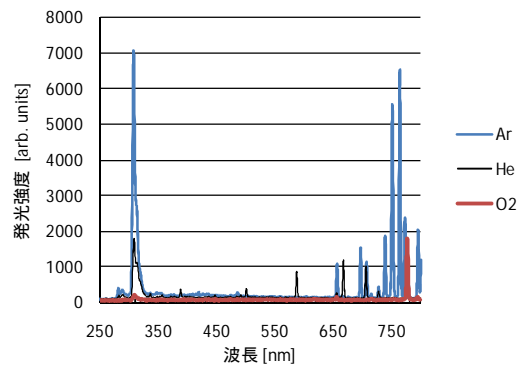


図3 各ガス種でのプラズマの発光スペクトル

なお、いずれのガス種においても放電電力は約0.5Wとした。スペクトルでは、各ガス原子等の発光の他にOH(309nm)、H(656.28nm)、O(777.1nm)の発光が観測できる。OHに着目すると発光強度では大きい方からAr、He、O₂の順であるが、分解量ではHe、Ar、O₂となっており一致しない。

図4に発光分光計測と同条件で撮影した放電プラズマの積分写真を示す。分解量とOHの発光強度の関係が逆となったArとHeの写真を比較するとArの場合は筋状のプラズマが多く存在し、Heは水上の薄板電極と水面との間に斑のないプラズマが存在している。また過酸化水素の生成量を測定した結果、Arに比べてHeの方が少ないことがわかった。

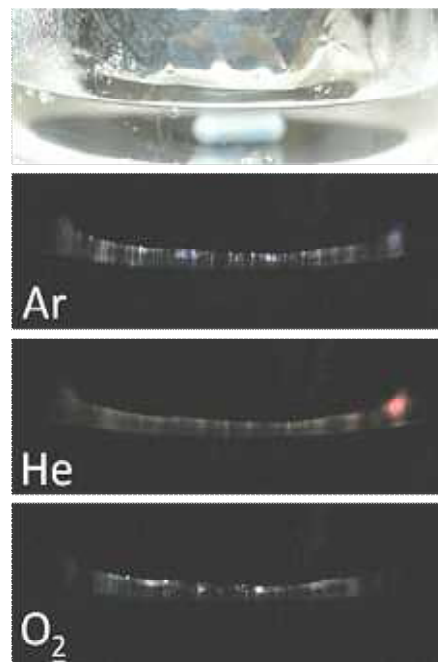


図4 各ガス種におけるプラズマの積分写真

放電空間内で強く発光している領域では、高エネルギー電子が存在している。したがって、その高エネルギー電子によって水分子の解離が行われ、OHの生成量が多くなると考えられる。その考えのもとで以下の考察を行った。Arの場合は、プラズマの発光に斑があるため酢酸の分解に寄与するOHの発生分布にも斑があり、OHが高濃度となる領域ではOH同士が結合して過酸化酸素になりやすい。一方でHeの場合はプラズマの発光が一様、すなわちOHの分布が一様であるために再結合する割合が低くなり、水処理に利用できる割合が多くなる。したがって、水上放電を用いて水処理を行う場合、OHの発光強度も重要であるが、プラズマの発生分布も重要であると考えられる。

なお、O₂に関しては、Arと比べて電極間での発光領域が狭いことと筋状のプラズマであることから、OHの生成量が少なく、かつOHが再結合しやすい状態となるため、分解量が最も少なかったと考えられる。

(3) これまでの結果から、分解効率の向上を考えた場合、放電電力を約0.2W(100ppsの時)と低くし、ガスにはHeを用いる条件が最も良いことが明らかになっている。この条件でさらに高効率化を図るために、放電繰り返し周波数(20, 100pps)とガス流量(0.5, 3.0, 5.0l/min)をそれぞれ変化させて分解処理を行った。なお、放電処理時間はいずれも1時間であった。図5に電力量と酢酸分解量の関係を示す。

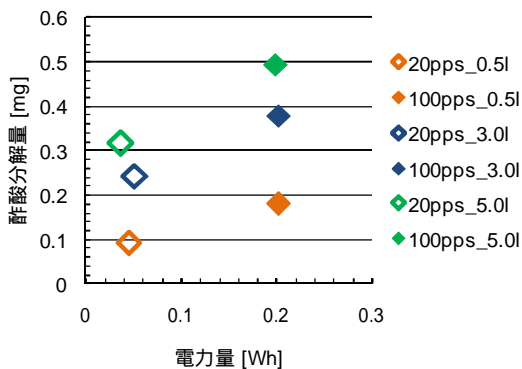


図5 電力量と酢酸分解量の関係(ガス流量の違い)

図5より、ガス流量とともに分解量が増加していることと繰り返し周波数を100ppsの1/5の20ppsとしても分解量が1/5とはならないことが明らかになった。このうちのガス流量の効果に関しては、薄板電極の構造が影響していると考え、図6のように異なる径の同軸の薄板円筒電極が3つあるもの(3層)から、1層のみの円筒電極に変えて、同様の分解実験を行った。その結果を図7に示す。なお、ガス流量は1.0, 5.0l/minとした。

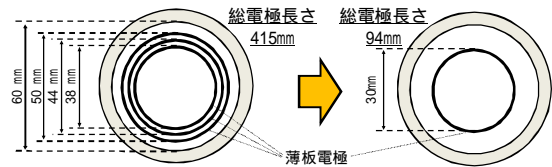


図6 3層と1層の電極構造(上から見た図)

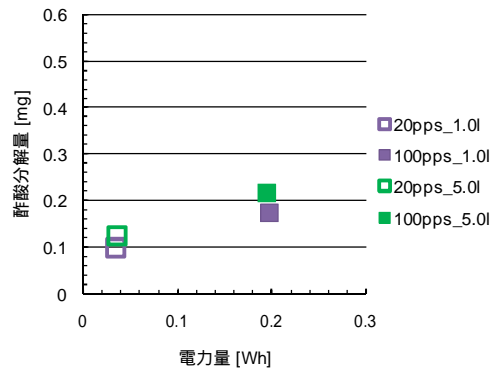


図7 電力量と酢酸分解量の関係(1層電極)

これより、1層の電極においては、3層の電極に比べて流量とともに分解量が増加しないことがわかった。ガスは円筒の中心軸から径方向に広がるように流れていることを考慮すると、3層の電極(全長415mm)の場合は、最小径円筒電極(第1層)での放電によって生成した過酸化水素や水などの放電生成物がガスとともに第2層、第3層へと到達することで、次の放電パルスによって発生したOHと反応し酢酸分解の妨げになっていると考えられる。そして、流量を増加し放電生成物を速く排出させることで、その影響が小さくなり、分解量が増加したと考えられる。また、1層のみ電極(全長94mm)においては、放電生成物が放電空間に残留し、次のパルスでの放電に影響を及ぼしている可能性があるため、流量の効果は小さいもののゼロにはならないと考えられる。以上のことから、水上放電処理において電極を集中して水上に設置する場合、ガスの経路と流量が重要な要素となることが明らかになった。

また、20ppsと100ppsでの分解量の差に関しては、ガス流量や電極構造を変化させても大きな違いが見られなかったことから、水上での問題ではなく、処理対象物が上手く混ざっていないことなどが原因として考えられる。

(4) 作製した高繰り返し電源での分解実験結果を図8に示す。放電ガスにはHeを用い、流量は3.0l/minとした。さらに放電時間は30分一定とした。なお、高繰り返し電源では1パルスあたりのエネルギーを0.237mJ一定とし、繰り返し周波数を100, 250, 500, 1000ppsと変化させて、電力量を変化させて

いる。また、これまでの実験で用いていた電源での処理結果も図 8 に示す。この場合、1 パルスあたりのエネルギーを 1.90mJ 一定とし、繰り返し周波数を 20, 100pps と変化させて、同様に電力量を変化させている。

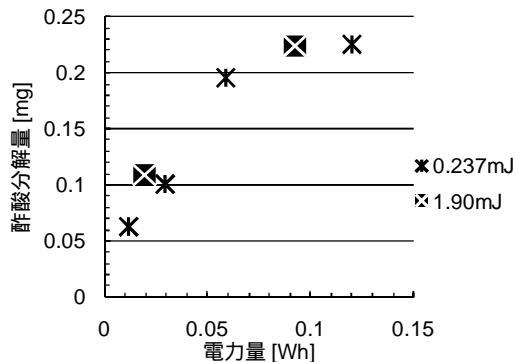


図8 電力量と酢酸分解量の関係 (高繰り返し電源)

この結果から、1 パルスあたりのエネルギーが異なっても、同じ電力量であれば分解量も変わらないことがわかった。さらに、この実験結果では各点における電力量を 0.5 で割ったものが放電電力となるが、放電電力が低い領域では分解量も共に増加するが、電力が高くなると分解量が飽和することが明らかになった。したがって、高効率処理を実現する場合、放電電力を低くすることが重要である。ただし、放電電力を低くすると、逆に分解速度は低下してしまうため、今後は分解速度にも注目して研究を進めていく必要がある。

(5) 実験より得られた分解効率の中で最も高かったのは 8.73g/kWh であった。またその時の実験条件から、難分解性物質の高効率処理の実現を図るために必要な条件が得られたが、まとめると以下ようになる。

放電ガス種には低エネルギーにしても電極間において一様にプラズマが発生する He を用いる。

繰り返し周波数と 1 パルスあたりのエネルギーは可能な限り低くして放電電力の低下に努める。

さらに電極の長さを長くして複数の電極の層を水上に設ける場合、ガス流量を高くし、放電生成物を次のパルス放電までに放電空間外に排出する必要がある。

これらの成果は、国内外の研究において、例を見ない新たな知見である。特に電極長さ (薄板の層) とガス流量の関係は、これまでにない重要な成果であり、プラズマを用いた難分解性物質の処理のさらなる発展に寄与するものと考えられる。

今後の課題としては、分解効率と相反する

関係にある分解速度にも着目し、速くかつ高効率の処理の実現を図る必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 5 件)

見市知昭、武田卓紀、水上パルス放電を用いた酢酸の分解における繰り返し周波数の影響、平成 22 年電気学会全国大会、2010 年 3 月 17 日発表、明治大学 駿河台キャンパス (東京都)

見市知昭、武田卓紀、水上放電を用いた水中難分解性物質の分解における放電ガスの影響、平成 21 年電気関係学会関西支部連合大会、2009 年 11 月 7 日発表、大阪大学 吹田キャンパス (吹田市)

見市知昭、武田卓紀、薄板電極を用いた水上パルス放電による水中難分解性物質の分解、電気学会プラズマ研究会、2009 年 9 月 5 日発表、大阪府立大学 中之島サテライト (大阪市)

武田卓紀、見市知昭、薄板電極を用いた水上パルス放電による酢酸の分解、平成 21 年電気学会全国大会、2009 年 3 月 17 日発表、北海道大学 (札幌市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

見市 知昭 (MIICHI TOMOAKI)

大阪工業大学・工学部・講師

研究者番号：40368139

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし