原子分子データ応用フォーラムセミナー 2/18-19/2010

水中放電とその物理的・化学的性状

佐藤正之 ^{群馬大学名誉教授} mxsato@ieee.org http://homepage2.nifty.com/mxsato/

Dirac博士の眠る街 Tallahassee, Florida





ノーベル物理学賞のDirac博士の最後の勤務大学
 > Department of Physics, FSU (Florida State University)
 > 1984年春にお会いしたのが最後
 > 1984年10月に逝去
 > Tallahassee市内の墓地に眠る

FSU物理学科の設備

> Electron Beamが3台 > 我々の研究課題 > Fly ashのPrecharging > プラズマ排ガス処理 > その他 > この部屋の片隅で水中 プラズマ研究がスタート



水中プラズマの物理・化学的性状

水中プラズマとパルス電界
 多重パルス放電現象
 針電極先端の電気的腐食
 電極の腐食をなくす工夫
 三種類の放電モード
 活性種による有機物の分解

水中プラズマと電界



- 水中プラズマの利用
 - □ 水中環境汚染物質の分解
 - □ 染料の脱色
 - □ プラスチックモノマーの重合
 - □ 微生物殺菌
 - □ 放射線と応用面が類似



- 水中パルス電界の利用
 - 液状食品の非加熱殺菌
 - 菌体からの選択的放出
 - タンパク質の活性化
 - DNAの分解
 - 液-液系液体微粒化

パルス・交流・直流?

■ 直流電圧

- □ 気相中プラズマ生成に広く用いられている。
- □ 水中では大電流が流れて使えない
- □ 水中では電気分解が生ずる

■ 交流電圧

- □ 高周波では電気分解が避けられる
- □ 大電流が流れる

パルス電圧

- □ 一瞬の大電流により水中で高電界が得られる
- □ 高電界によりプラズマ生成が可能
- □ 電気分解や発熱が少ない





Time (50 µs/div)

パルス発生装置の基本的回路



- Electric energy is stored in the capacitor.
- The charge is discharged through rotary spark gap.
- Rising speed:30~60 ns
- Pulse width is varied due to conductivity of liquid (500 ns ~ 50 μs).
- Pulse frequency:50 Hz

水中パルスプラズマの生成

電界の集中する電極からストリーマ 放電が伸びる
パルス電圧が高い方が長く伸びる
正極性パルスの方が長く伸びる
パルス幅が広い方が長く伸びる
水の導電率により大きく影響される
放電により活性化学種、衝撃波、紫 外線が生ずる



水中パルス放電の進展予想図



水中パルス放電の促進酸化法への応用

有機化合物は水中プラズマより生成する活性化学種(-OH, O₃, -O, -H, H₂O₂, etc.) 等によって分解される。



Decomposition processes

- Active species
- High intensity UV radiation
- Electron impact dissociation
- Shock wave and other factors

ストリーマ長さのパルス極性による違い



Clements, J. S., Sato, M. and Davis, R. H.: "Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in liquid water," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, IA-23(2), 224 - 235 (1987).

ストリーマ長さに対する導電率の影響



パルス幅の変化とストリーマ長さ



Applied voltage: +20 kV Conductivity: 10 μS/cm

ストリーマ放電の分光分析



Sun, B., Sato, M., Clements, J. S.: "Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water," J. Electrostatics, 39(3), 189 - 202 (1997).

Needle: Stainless steel hypodermic needle Peak voltage: +14 kV Conductivity: 2.5 µS/cm Oxygen flow rate: 48.9 mL/min

ストリーマ放電とスパーク放電の分光分析結果



パルス電圧・極性とOHラジカル発光強度



Needle-plate electrode system Needle: Pt 23 μm curvature radius Conductivity: 23 μS/cm (KOH solution)

ストリーマ放電とスパーク放電のパルス波形変化



Time (50 µs/div)

Streamer discharge mode

Sun, B., Sato, M., Harano, A., and Clements, J. S.: "Non-uniform pulse discharge induced radical production in distilled water," *J. Electrostatics*, 43(2), 115 - 126 (1998).



Spark discharge mode

スパーク放電における入力電力とOHラジカル 発光との時間的変化



Sun, B., Sato, M., Harano, A., and Clements, J. S.: "Non-uniform pulse discharge induced radical production in distilled water," *J. Electrostatics*, 43(2), 115 - 126 (1998).

水中多重パルス放電現象

>ストリーマ放電からスパーク放電への二段階放電 >条件:導電率15 µS/cm以下、コンデンサ容量4nF以上



>針対平板電極形状
 >電極間距離:20 mm
 >蒸留水(導電率2.5 µS/cm)
 >コンデンサ容量6 nF
 >印加電圧19 kV

多重放電の電圧・電流波形



>針対平板電極形状
 >電極間距離:20 mm
 >蒸留水(導電率2.5 µS/cm)
 >コンデンサ容量6 nF
 >印加電圧19 kV
 >印加電圧が低いときはストリーマ放電
 >印加電圧が高いときはスパー

ク放電

針電極先端の電気的腐食 (針対平板)

問題点

- 時間とともに放電極が摩耗するため放電が維持できなくなる
- > 処理液体が金属粒子により汚染される

解決法

> 自動的に放電電極線を供給する(日本特許)

応用

- 軍極に鉄を用いると、溶け出した鉄イオンによるFenton反応 がOHラジカル生成を助け、有機物分解効率を高める
- > 金属ナノ粒子の新規生成法
- > CNT**の新規生成法**





or [µS/em]	U JAV J	/ [Hz]	Inter [A]	Passa [kW]	Tradina . [44]	Ep [J/pules]	- Que 10]
100	20	50	7,9	138	13.3	2.04	-36,7
500	24	25	49.5	1.046	2.1	2.94	30.8

Table 1. Experimental conditions and electrical parameters of underwater pulsed corosa discharge used in this work $(C \simeq 10.2 \text{ eV}) P \simeq mast \simeq 100 \text{ W}$, σ -solution conductivity; I_{trans} discharge current amplitude; P_{pulse} ; pulse power amplitude; τ_{press} ; pulse length PWHM; E_{μ} pulse energy; $Q_{\mu\nu}$, total electrical charge power allocation for nice).

Lukes, P., et al.: "Erosion of needle electrodes in pulsed corona discharge in water," Czech. J. Phys, 56, B916-B924 (2006).

針電極先端のSEM写真



Needle tip Detail Conductivity: 0.1 mS/cm 20 kV, 50 Hz, 60 min run Needle tip Detail Conductivity: 0.5 mS/cm 24 kV, 35 Hz, 60 min run



- 腐食速度: 導電率0.5 mS/cm > 0.1 mS/cm
- 腐食速度: タングステン> ステンレススチール> プラチ ナ
- 予想される腐食機構:金属の部分的溶融、キャビテー ション、電気分解、、、

Electrode	0	Anne	Then.	100	Antes	- e	141.7	1942
material	-[µ8]/emi]	Inigi	Impl	170	Itrag	his fil	146/41	jug/C
Platimum	1.00	1.1	16,001	8.6	35.1	0.8	3.0	50.0
Plainer.	400	5.1	6.16	1.6	-31.2	1.4	13.8	165.3
Tengsten	160	3.6	19,42	11.7	28.5	1.0.	9.5	18.0
Tempion	500	8.6	3.82	85.1	19.6	2.4	.28.2.	275.5
Storij	160	1.9	4.77	40.5	7.1	8.5	4.2	54.7
Steell	2018	5.5	.2.50	67.3	5.0	1.5	14.3	178.3

Table 2. Erosion of needle electrodes in dependence on the electrode material and solution conductivity σ (Δm_{00} : electrode mass loss ofter discharging for 60 min, m_{00} : smooth of eroded material discoved in water after 60 min; $\frac{\partial m_{00}}{\Delta m_{00}}$: ratio between ionic form and total electrode mass lose; $\Delta m_{0.01}$ theoretical mass loss due to electrolysis calculated bore furnise's law; ω ; erosion rate; m_{0} and m_{12} ; specific crossions per Joule and Conjourb).





総縁板にのけたビノホールに電界を集中

- ピンホールに集中した電界が絶縁破壊電圧を超えると放電が生ずる
- 電極の腐食がない
- 絶縁板として硬質塩化ビニルやセラミックなど

放電の様子



有機物質の分解が可能



Evance Blue 0.1 g/L



Rhodamine B 0.01 g/L

問題点 >エネルギー効 率は針対平板の 場合と同様 >水の導電率が

増すと放電が難 しくなる ≻絶縁板の材質

の選択が重要





Anto Tri Sugiarto, Sato, M.: "Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution," *Thin Solid Films*, 386(2), 295 - 299 (2001).

代表的写真











(c) Spark L = 7 mm

Spark-streamerモードでのローダミンBの 脱色







染料の違いによる脱色反応速度の違い



>分子構造の違いによって脱色反応速度が異なる>脱色は発色基が分解された結果であって分子が分解されたわけではない

3種類の放電モードとローダミンBの脱色 効果



>脱色効率はSpark-streamer > Spark > Streamer
 > Streamerモード:放電領域は広いが紫外線は少ない
 > Sparkモード:強力な紫外線と衝撃波を伴うが領域が狭い
 > Spark-streamerモード:ストリーマ放電路が十分伸びた後にスパークに移行、両者の特徴を併せ持つため



3種類の放電モードとローダミンBの脱色 効果

(過酸化水素8.8x10-3 mol/L添加の場合)







≻過酸化水素添加の場合はSparkモードがもっとも効 果的
≻Streamerモードでは過酸化水素添加の効果が少 ない
≻Sparkモードでは強度な紫外線により過酸化水素 が分解されOHラジカルが多量に生成するため

Chicago sky blue 溶液 (0.01 g/L) の脱色



フェノールの分解 難分解性物質のプラズマ分解



■ フェノールが分解する

- 中間生成物ができる
- 最終的には二酸化炭素
 と水になる
- 種々化学物質の処理可
 能

 高いエネルギー効率の プラズマ発生方式を開 発中

フェノール初期濃度:50ppm、針対平板電極形状

過酸化水素の生成と酵母菌不活性化



水中パルス放電の問題点と改善

- 電力消費が大きい
- 電極が消耗する
- 水の導電率に大きく影響される

<mark>バ</mark>ブリングを併用すると

- 電力消費がさらに改善
- 電極が消耗しない
- ■水の導電率に関係せず

- ■電力消費が改善
- 電極が消耗する
- 水の導電率に大きく影響される



水とプラズマの組み合わせ

気泡が介在する水中プラズマ 微粒化液滴表面反応とプラズマ 気液界面プラズマ

気泡導入の効果 - Chicago sky blueの脱色 -



Decoloration of aqueous Chicago sky blue (10 ppm) using various discharge modes with/without oxygen bubbling (Vp=20 kV, O2=1 L/min)

ストリーマ放電の場合はガスを入れない場合 に比べて気泡の導入 によって脱色効果が大きく増大する。

水・ガス同時処理システムの提案



■水中とガス中で同時にプラズマを生じさせるところに特徴 ■電極の腐食がない ■水とガスを同時に処理 ■スケールアップ容易

Sato, M., Kon-no, D., Ohshima, T., and Anto Tri Sugiarto: "Decoloration of organic dye in water by pulsed discharge plasma generated simultaneously in gas and liquid media," J. Adv. Oxid. Technol., 8(2), 198 – 204 (2005).

Jie Li, Masayuki Sato, and Takayuki Ohshima: "Degradation of phenol in water using a gas–liquid phase pulsed discharge plasma reactor," Thin Solid Films, 515(9), 4283 - 4288 (2007).









Gas:Ar

酸素とアルゴンを流したときの脱色効果

- Chicago sky blue -



Gas flow rate : 100 mL/min



酸素ガスのバブリングは脱色効果を高める。 アルゴンガスは効果が少ない。 酸素由来のラジカルが大き〈寄与している。



(applied voltage: +20 kV, gas flow rate: 150 mL/min)









Gas: Ar movie

液体の導電率変化と脱色速度



	Conductivity [µS/cm]
Distilled water	~ 2.5
Tap water	~ 150
Sewage	500 ~ 2000

Gas:O₂, Gas flow rate 150 mL/min, Input voltage +15 kV, Dye conc. 10 ppm

▶極めて高い導電率の液体に適用可能

微粒化液滴をプラズマ中に吹き込む



- 被処理液体を静電微粒
 化により微細化
- パルスプラズマ中に液 滴を吹き込む
- 液体を回収して循環させる

Njatawidjaja, E., Sato, M., at al.: "Decoloration of electrostatically atomized organic dye by the pulsed streamer corona discharge," *J. Electrostatics*, 63, 353-359 (2005).

静電微粒化の効果



- 静電微粒化と/ズルより
 の滴下を比較
- 静電微粒化が遙かに効
 果的
- 液滴平均直径の違いが
 主要原因
- ▶ 静電微粒化:150 µ m、通 常滴下:500 µ m
- 染料:Chicago sky blue 10 ppm
- 試料:10 mL, 1.7 mL/min
- パルス : 16 kV
- 微粒化電圧:+6 kV

パルス電圧による脱色効率の違い



導入ガスの成分と脱色率



- 導入ガスの種類により脱色 率が異なる
- 酸素ガスが最も脱色率が高い
- 高エネルギー電子とUVにより脱色が進む
- プラズマにより生成した活性
 化学種により脱色が進む
- 染料:Chicago sky blue 10 ppm
- 記料: 50 mL, 6.3 mL/min
- パルス:16 kV
- 微粒化電圧:+6 kV
- ガス流量:2 L/min





Sato, M., Tokutake, T., Ohshima, T., and Sugiarto, A. T.: "Aqueous Phenol Decomposition by Pulsed Discharges on the Water Surface," *IEEE Trans. Ind. Appl.* 44(5), 1397 - 1402 (2008).

アルゴンと酸素のときの水表面プラズマの様子

7.5 [mm]

Argon (Q : 1 [L/min] , V : 25 [kV])

10 [mm] Movie Electrode distance

20 [mm]

7.5 [mm]

Oxygen (Q : 1 [L/min], V : 25 [kV])

10 [mm] Electrode distance

20 [mm]

フェノール分解に対する導入ガスの影響

Electrode distance : 5 [mm] Initial phenol concentration : 50 [ppm]

放電モードとエネルギー効率

コロナなどに比べ短時間でのフェノール分解が可能

濡れ壁塔に応用

(Int. J. Plasma Env. Sci. Technol.), Vol. 1, No. 1, 71 - 75 (2007).

■ 水平面から垂直面へ

4種類の濡れ壁塔 -(a:基本形)-

a

反応器(a)の様子 Tungsten wire – aluminum cylinder type

Photos under room light and dark

Oxygen

Oxygen

Argon

Argon

>酸素ガス(左):タングステン角棒に沿ってコロナ放電が生成>アルゴンガス(右):スパークに近い明るい放電

≻反応器(a)の場合、フェノール分解割合は、アルゴン中のストリーマ放電が、酸素中のコロナ放電よりも少し大きい。

まとめ

