

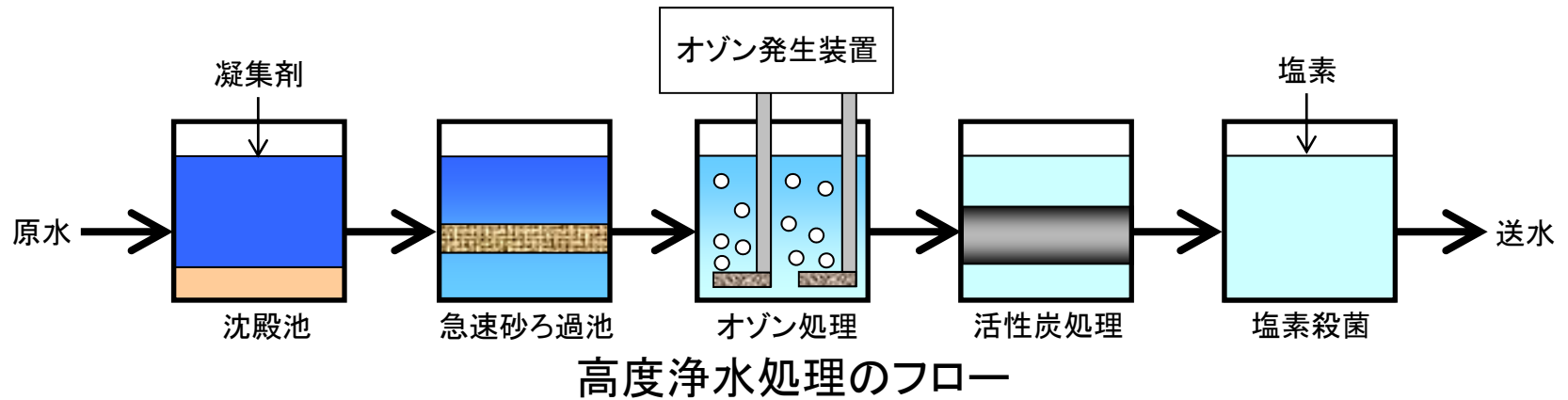
# 水上パルス放電プラズマを用いた 水中難分解性物質の分解

大阪工業大学 工学部 電気電子システム工学科

見市知昭

e-mail: [miichi@ee.oit.ac.jp](mailto:miichi@ee.oit.ac.jp)

# 研究背景



高度浄水処理によって、水質は改善

一方で工場排水や最終処分場では

有機塩素化合物

・トリクロロエチレン

・ダイオキシン

による汚染

また、医薬品による河川や下水の汚染  
鎮痛剤(アセチルサリチル酸)

これらはオゾンでは分解できないが  
ヒドロキシルラジカル  
(以下OH)  
では分解可能

# OHの特徴

- ➡ 水分を含む気体中や水中での放電によって発生
- ➡ 有機物をCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oまで酸化分解するほど、酸化力が強い反面、寿命が非常に短い
- ➡ 時間が経つと酸素や水に戻るため、残留性がない

酸化ポテンシヤル[V]

OH	2.81
O	2.42
O <sub>3</sub>	2.07
Cl	1.36



# OH等の活性種の利用方法

## 促進酸化処理

活性種の中で比較的安定であるオゾンを処理水に溶解させ、水中のオゾンを紫外線の照射や過酸化水素の添加によって分解することでOHを生成し、水処理に利用する方法

『促進酸化処理の場合』

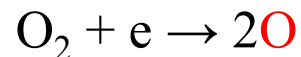
放電 → オゾン発生

→

オゾン溶解 → 紫外線照射 →  
OHが発生 → 水処理に利用

## 放電処理

上記のオゾンは放電現象によって生成

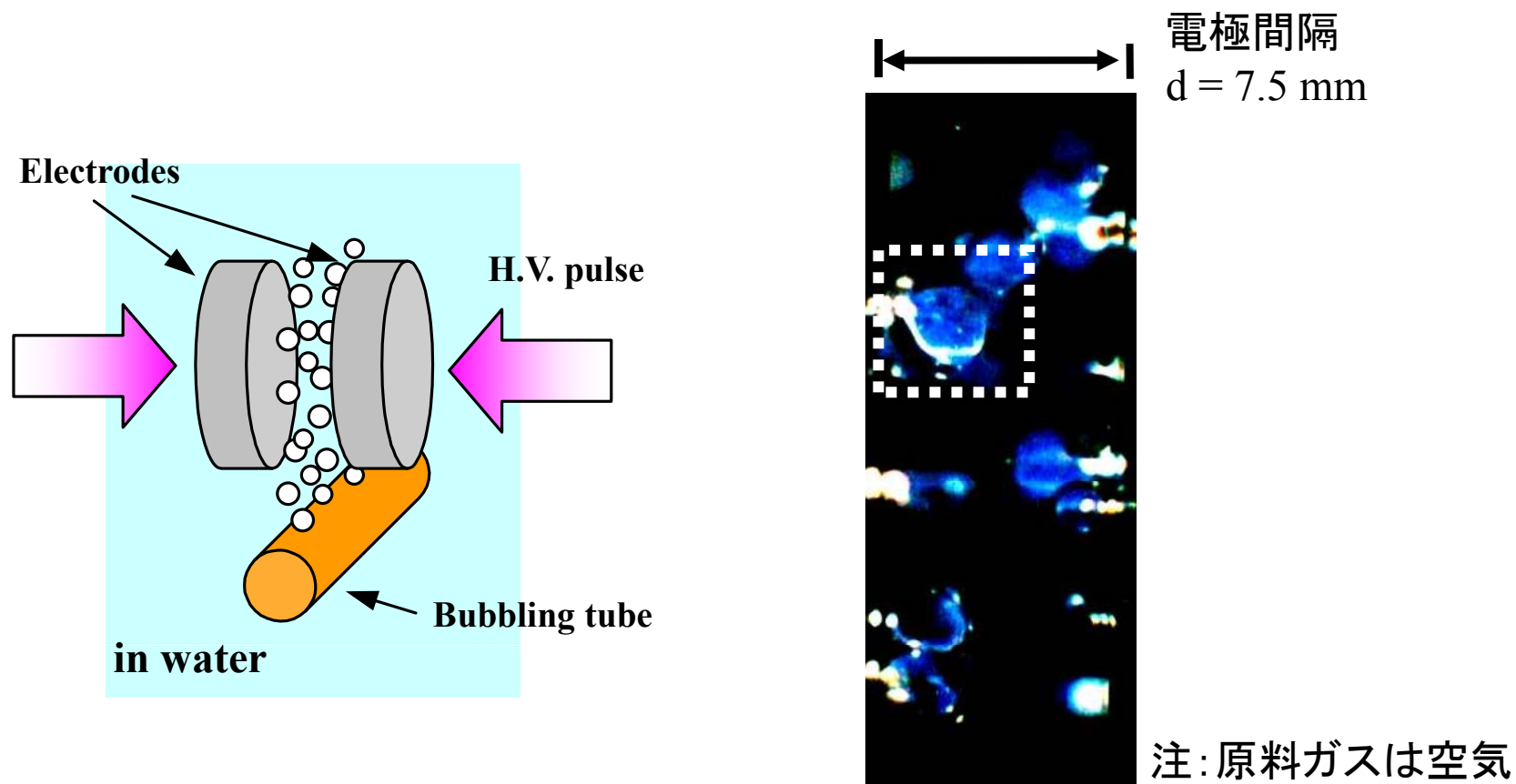


- ・放電ガスが酸素の場合、酸素原子Oの水処理への利用が期待できる
- ・放電領域に水蒸気が含まれる場合、OHが発生 水処理への利用が期待できる

『放電を用いた水処理の場合』

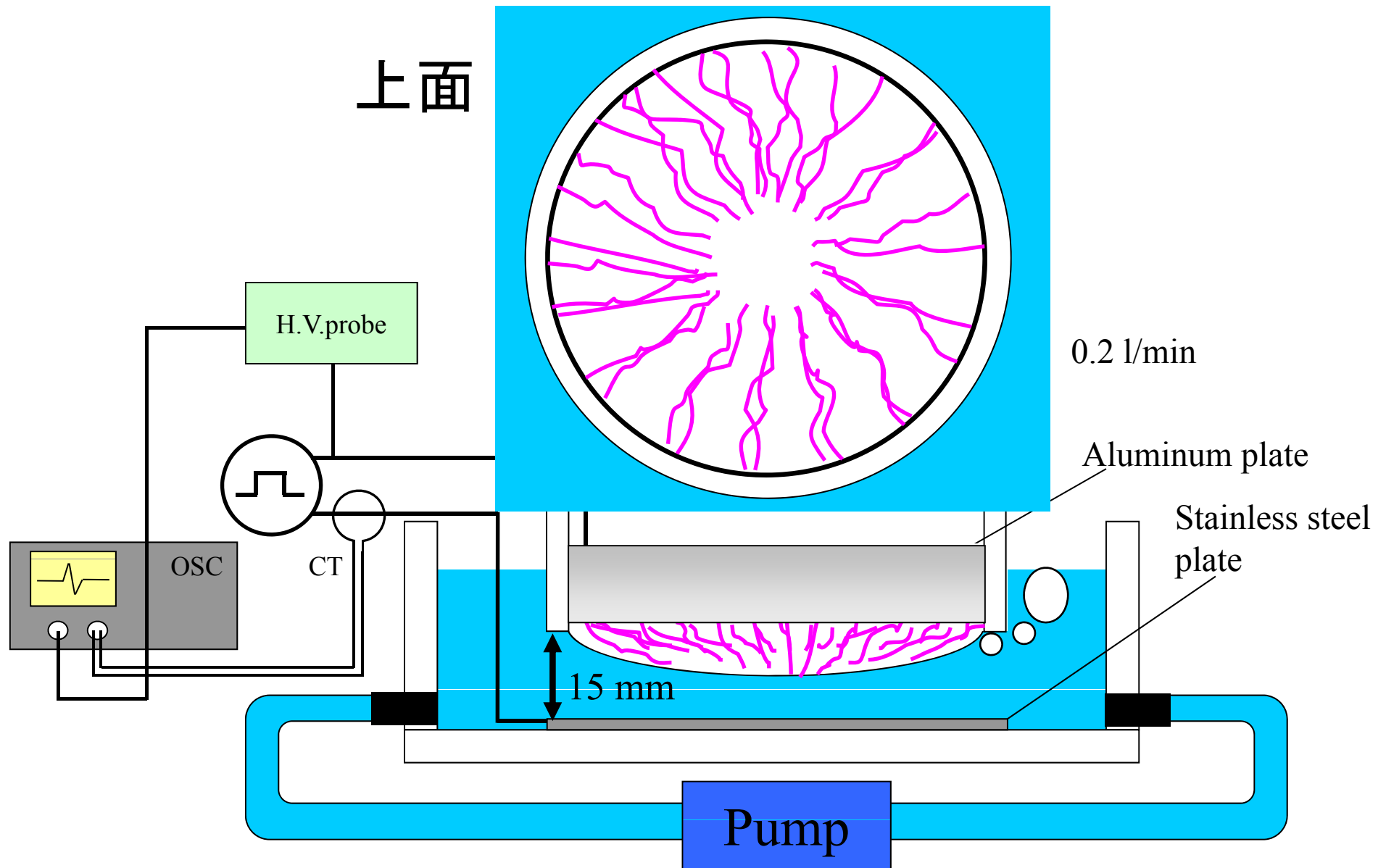
放電 → O, OHが発生 → 水処理に利用

# これまでの研究① 水中気泡内放電方式

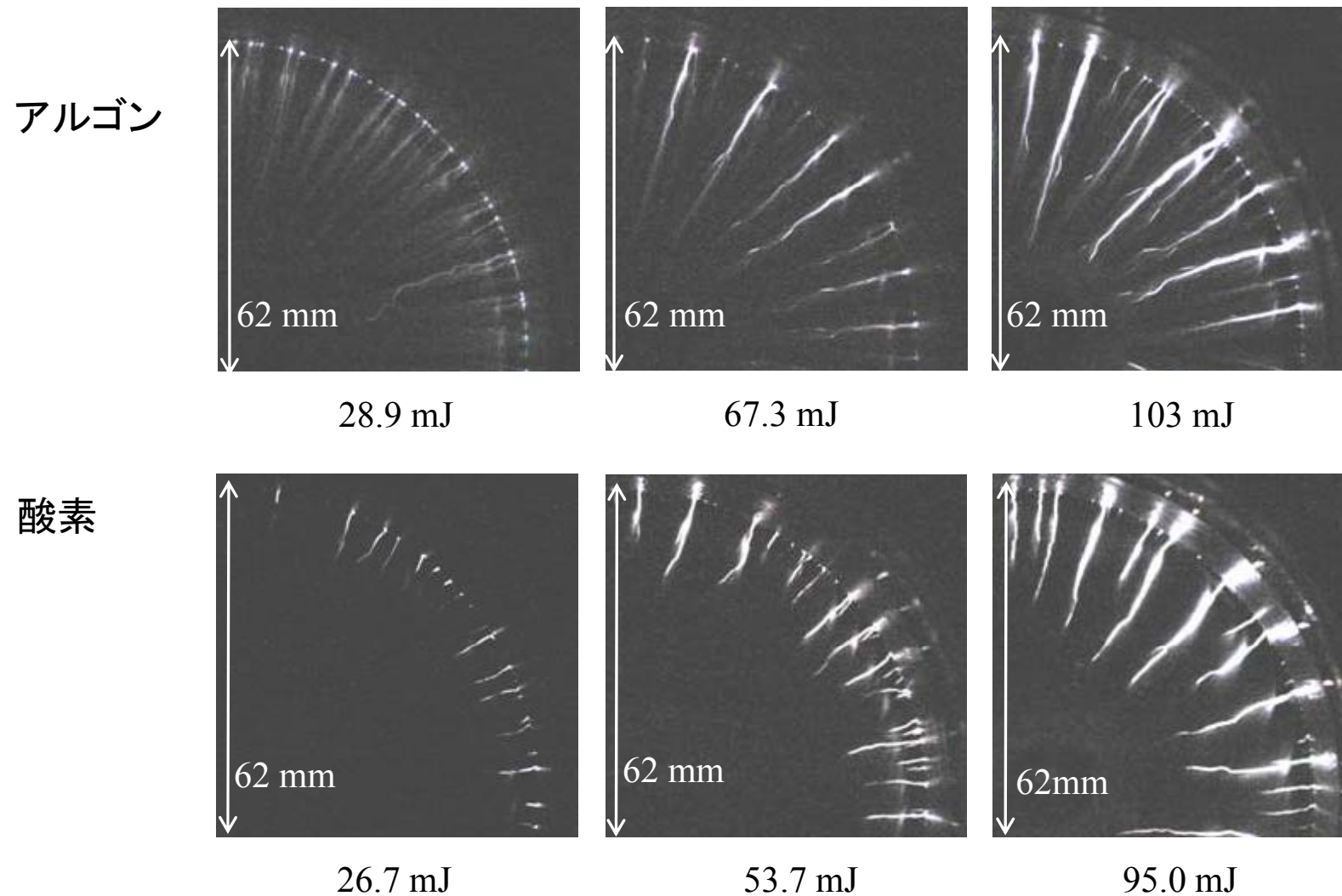


- ・OH、オゾン、過酸化水素の生成を確認
- ・染料の脱色

# これまでの研究② 気層沿面放電方式



## これまでの研究② 気層沿面放電の様子



放電エネルギーが増加すると  
放電路は太くなり、長く伸展するが、枝分かれしない。

脱色実験において放電エネルギーが低い方が効率が良い。

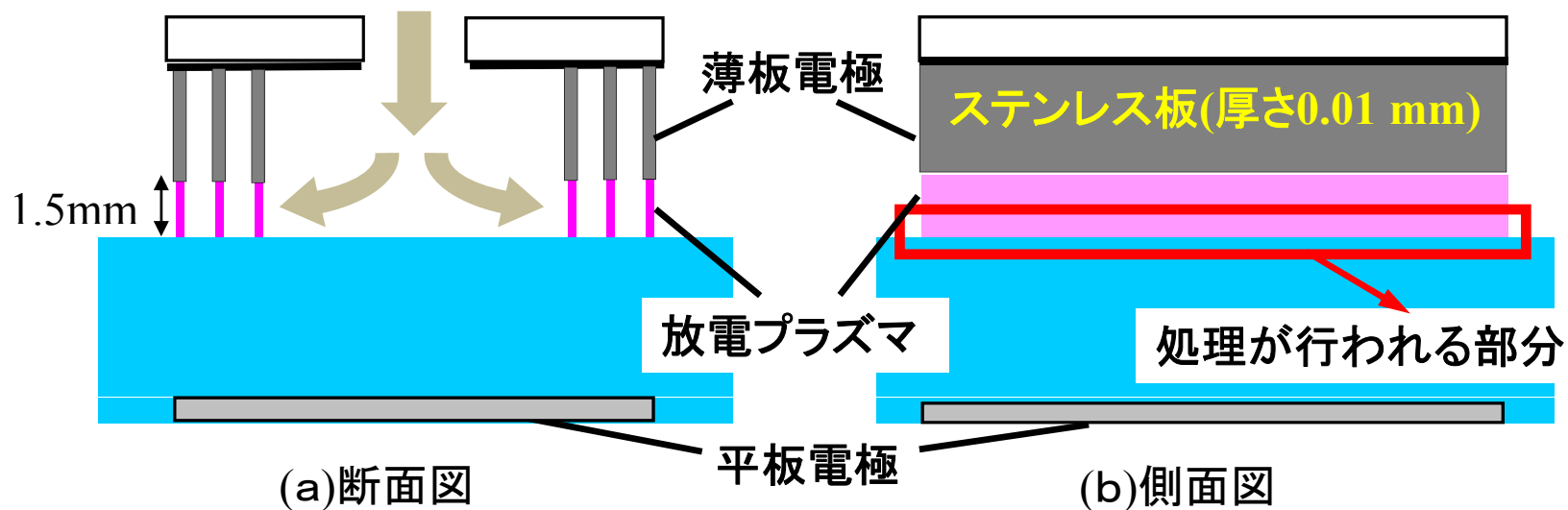
# 薄板電極を用いた水上パルス放電方式

放電路と水との接触面積を増やすために下図のような構造にした。

また、気層沿面放電の研究で、

・板電極の厚さを薄くするとエネルギー効率が良くなる

という結果を得ていたことから、電極には厚さ0.01 mmの薄板電極を用いた。



## 特徴

- 放電が薄板電極の一端から水面に向かって発生する。水に面している電極の長さを増加すれば水面と放電との接触面積も増加する。
- 電極間隔を狭め、放電路を短くすることで、処理に関係のない消費エネルギーを抑える。



# 水上パルス放電プラズマを用いた酢酸の分解

(酢酸: オゾンでは分解できない難分解性物質のモデル物質)

## 目的

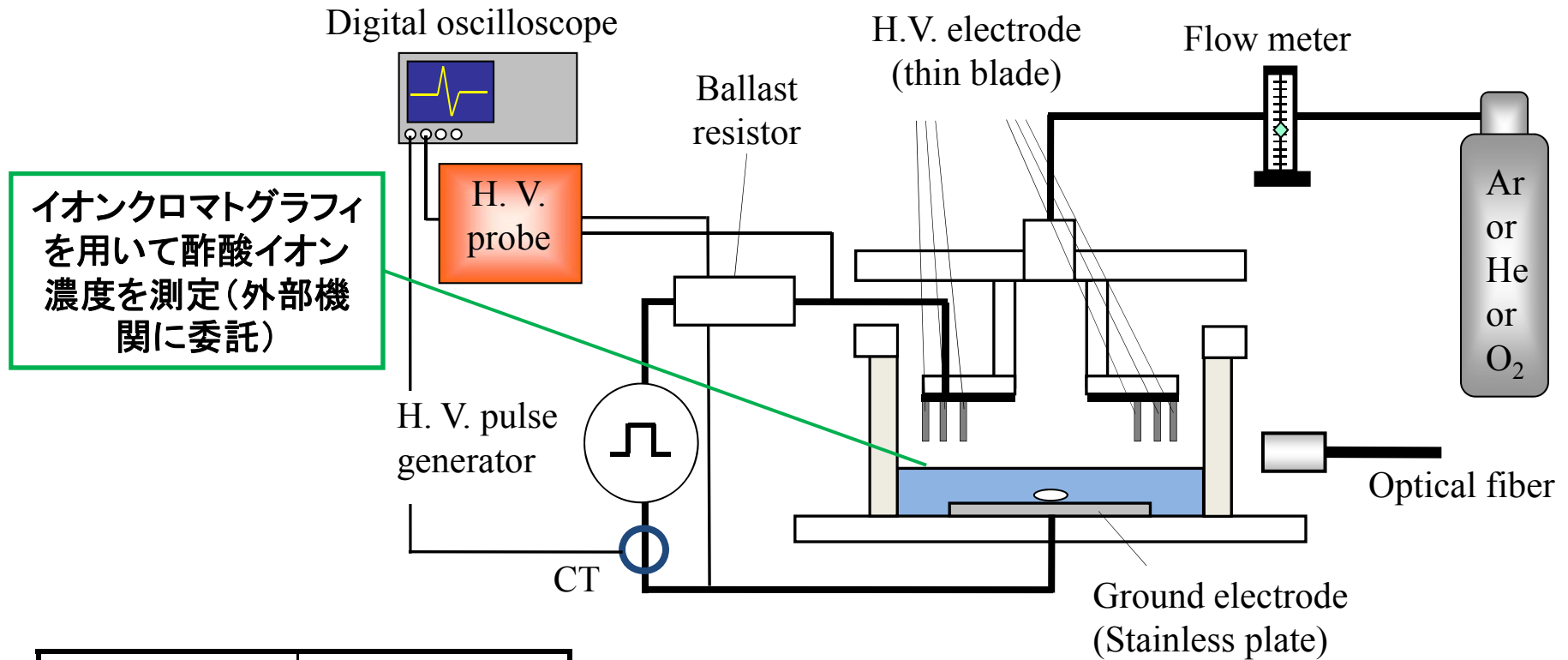
最適化と分解メカニズムの解明

## 実験内容

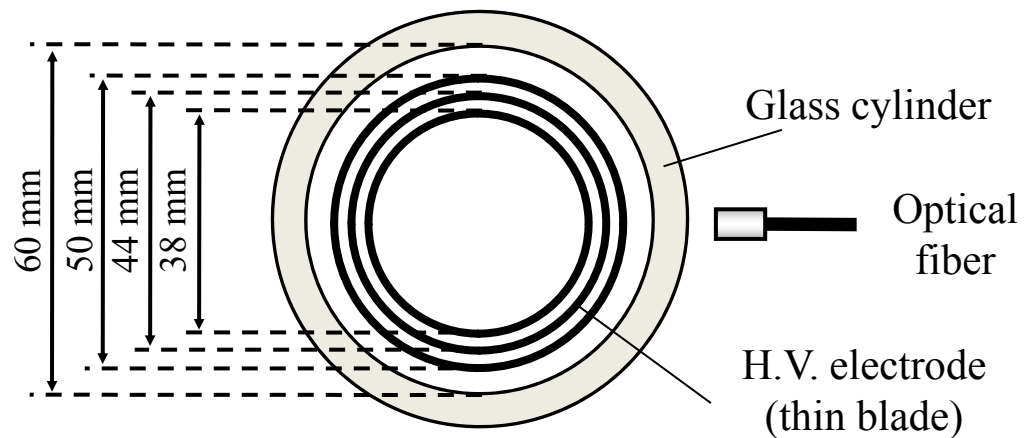
以下の条件を変化させて、酢酸分解量  
および総消費電力量の差について調べる。

- ガス流量 (0.5, 1.0, 3.0 l/min)
- 水に面している電極長さ (94, 415 mm)
- 1パルスあたりの放電エネルギー
- ガス種 (Ar, He, O<sub>2</sub>)

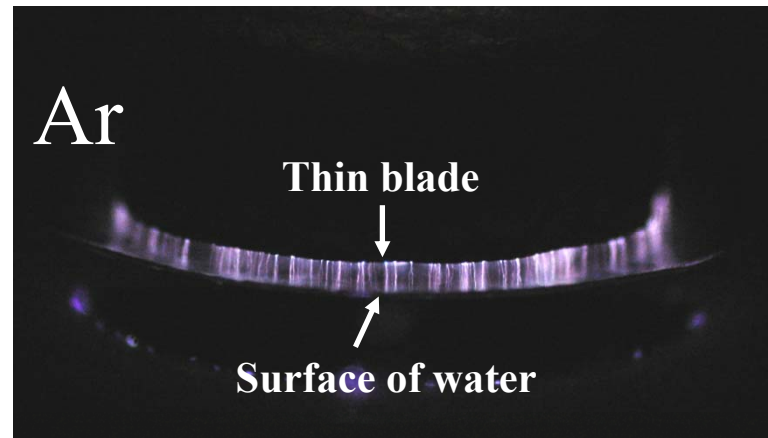
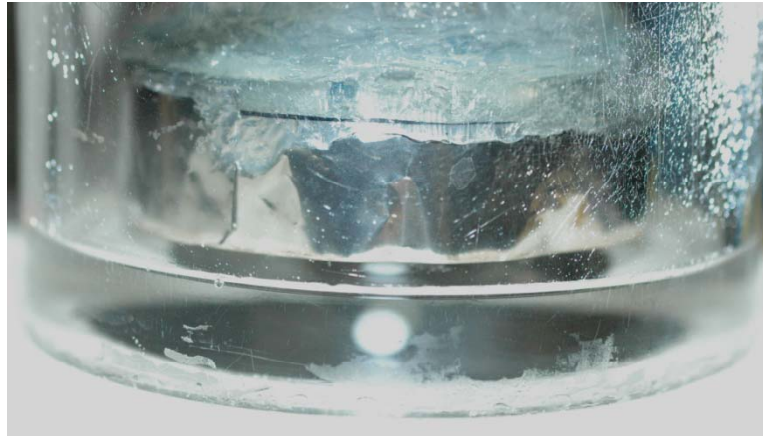
# 実験装置概略図



酢酸の濃度	20~26 mg/l
処理水量	25 ml
ガス流量	3.0 l/min
充電電圧	23.56 kV
放電繰り返し周波数	100 pps
スターラー回転数	500 rpm
放電処理時間	各1時間



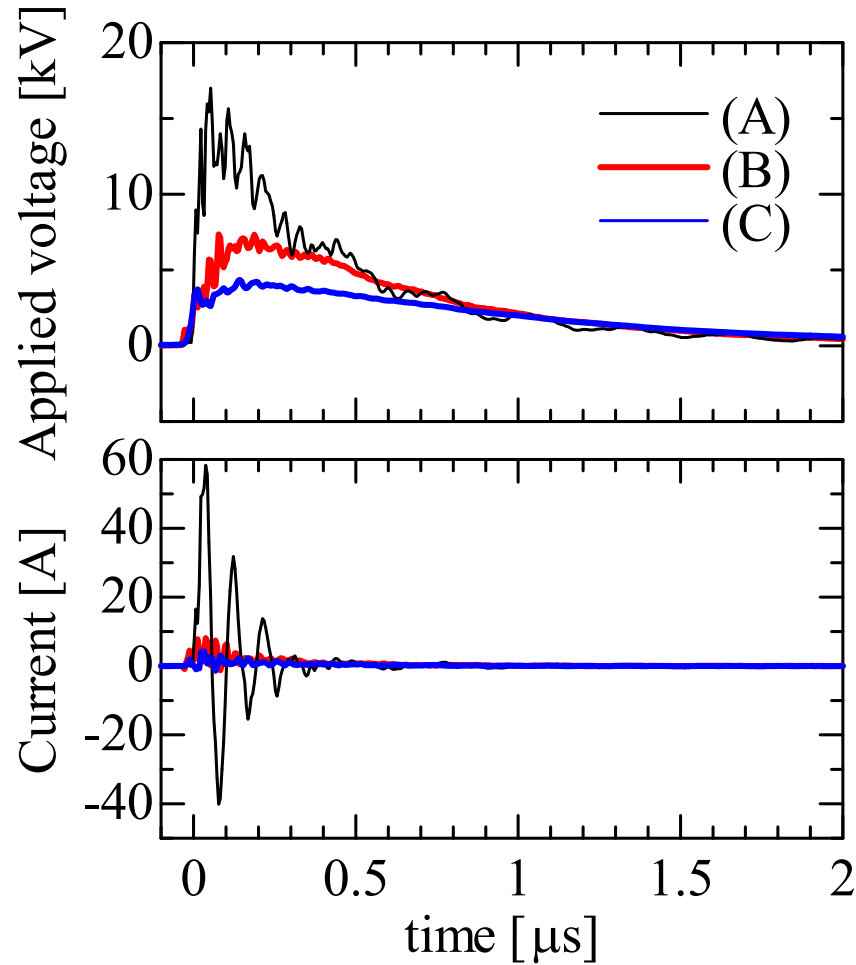
# 水上放電の様子



2~3パルスの印加した時の積分  
写真(制限抵抗なし)

# 電圧電流波形 (Ar) とエネルギー

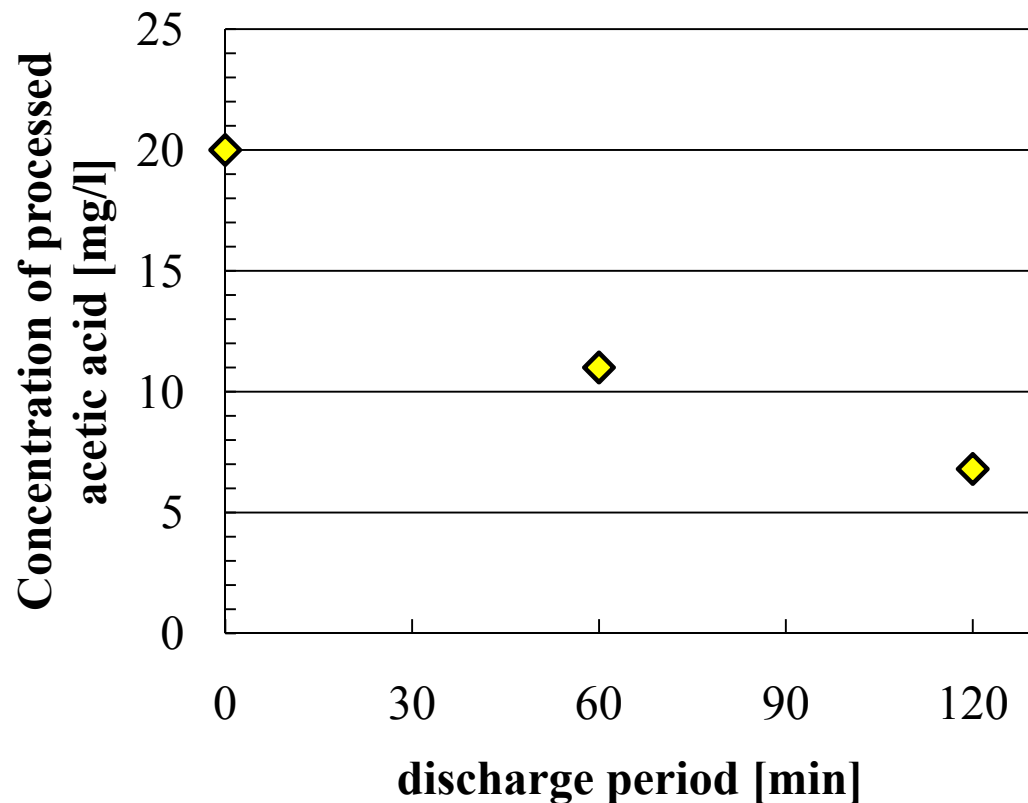
(A) 制限抵抗なし, (B) 制限抵抗1.67 k $\Omega$ , (C) 制限抵抗5 k $\Omega$



1パルスあたりのエネルギー  
【単位:mJ】

	Ar	He	O <sub>2</sub>
(A)	28.4	23.1	17.8
(B)	5.59	5.48	4.93
(C)	1.70	1.63	—

# 酢酸濃度の時間変化 (Ar 1.67 kΩ (5.59 mJ))



Arでの放電によって  
水上でOHが発生

このOHが水中の酢酸と反応し、  
酢酸が分解

酢酸は別の物質に変わるが、  
連鎖的な反応によりCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>O  
までに分解

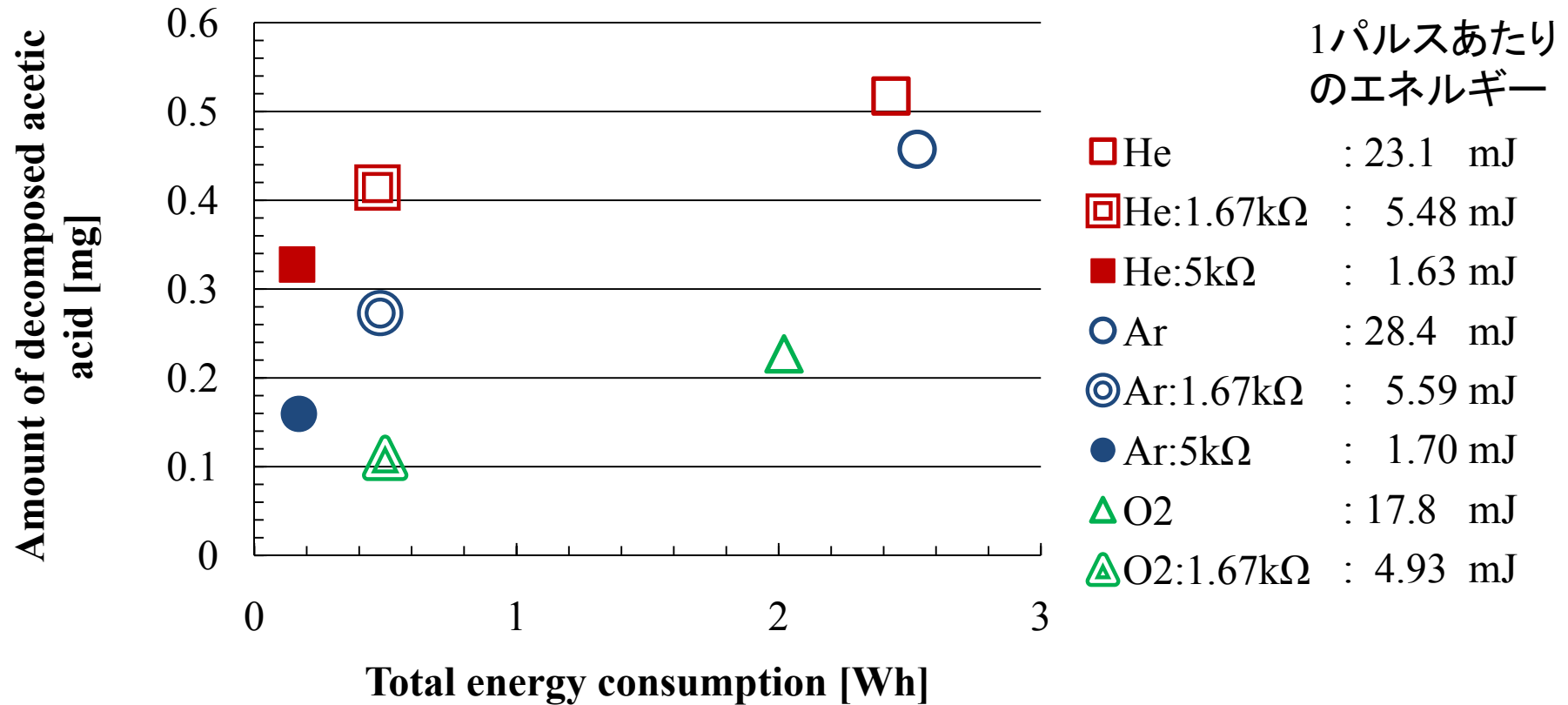
分解処理を続けることで  
水中の炭素はゼロに近づく

## TOC濃度(全有機炭素濃度)

処理後の水溶液のTOC濃度の測定を行った結果、  
TOC濃度も減少していた

∴ 炭素は何らかの形で水の外に排出されている

# 総放電電力量と分解量の関係 (放電処理時間は全て1時間)



## 結果のまとめ

- ①1パルスあたりのエネルギーを増加すると分解量は多くなる(分解速度は速くなる)が分解効率は低下する。
- ②同一エネルギーの場合、酢酸の分解量は、O<sub>2</sub>, Ar, He の順で多くなる。

### ①についての検討

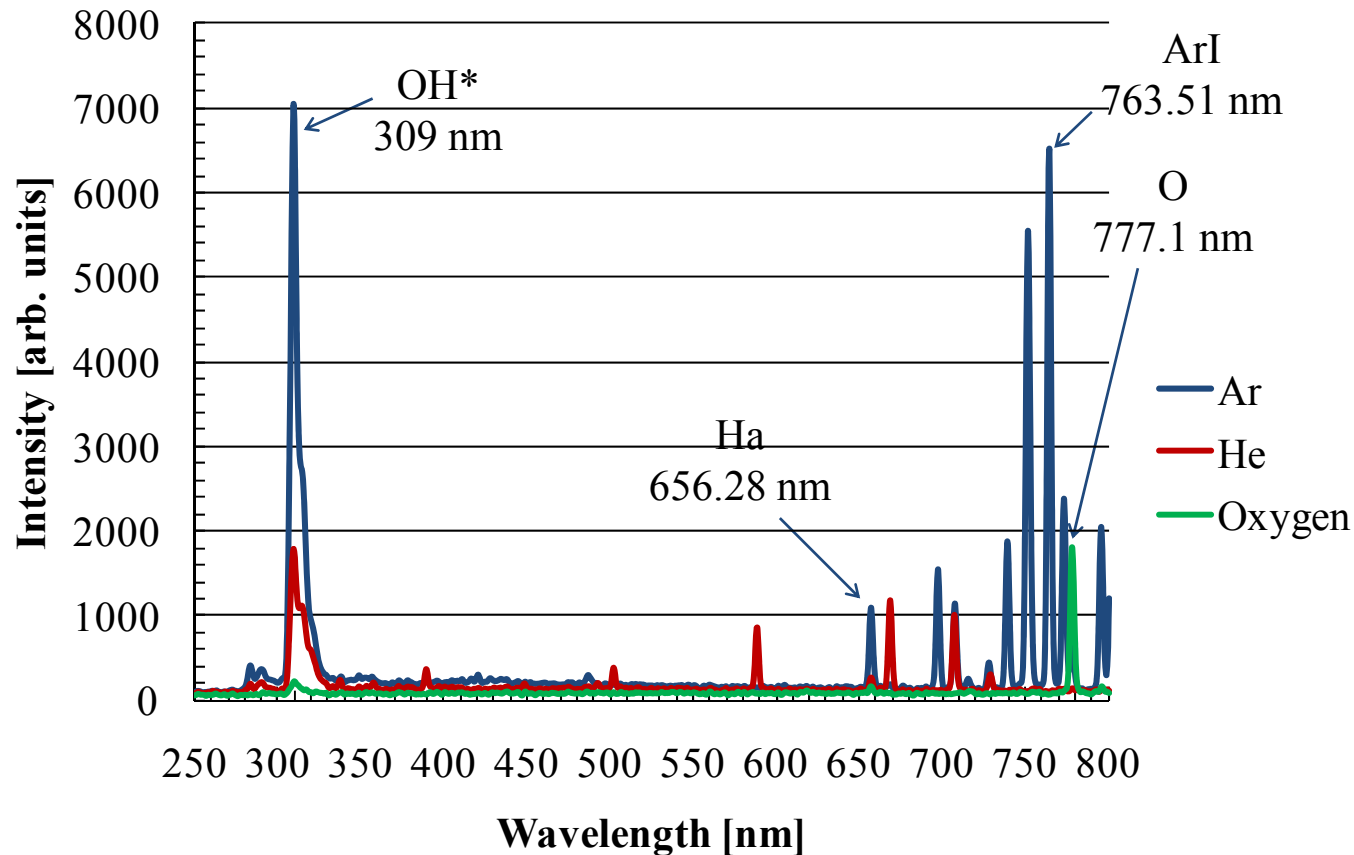
エネルギーが高くなると、OHの生成量が多くなるため、  
以下のような再結合が生じる。



よってOHを酢酸の分解に利用できる割合は、著しく高くはならない。

## ②についての検討

# 発光分光スペクトル(1.67 kΩ 約5 mJ)



1パルスのエネルギーがほぼ同じにも関わらず、励起状態のOH(OH\*)の発光強度が異なる

「309 nmの発光強度が大きい=OH\*の数密度が高い=OHの数密度も高い」とするならば

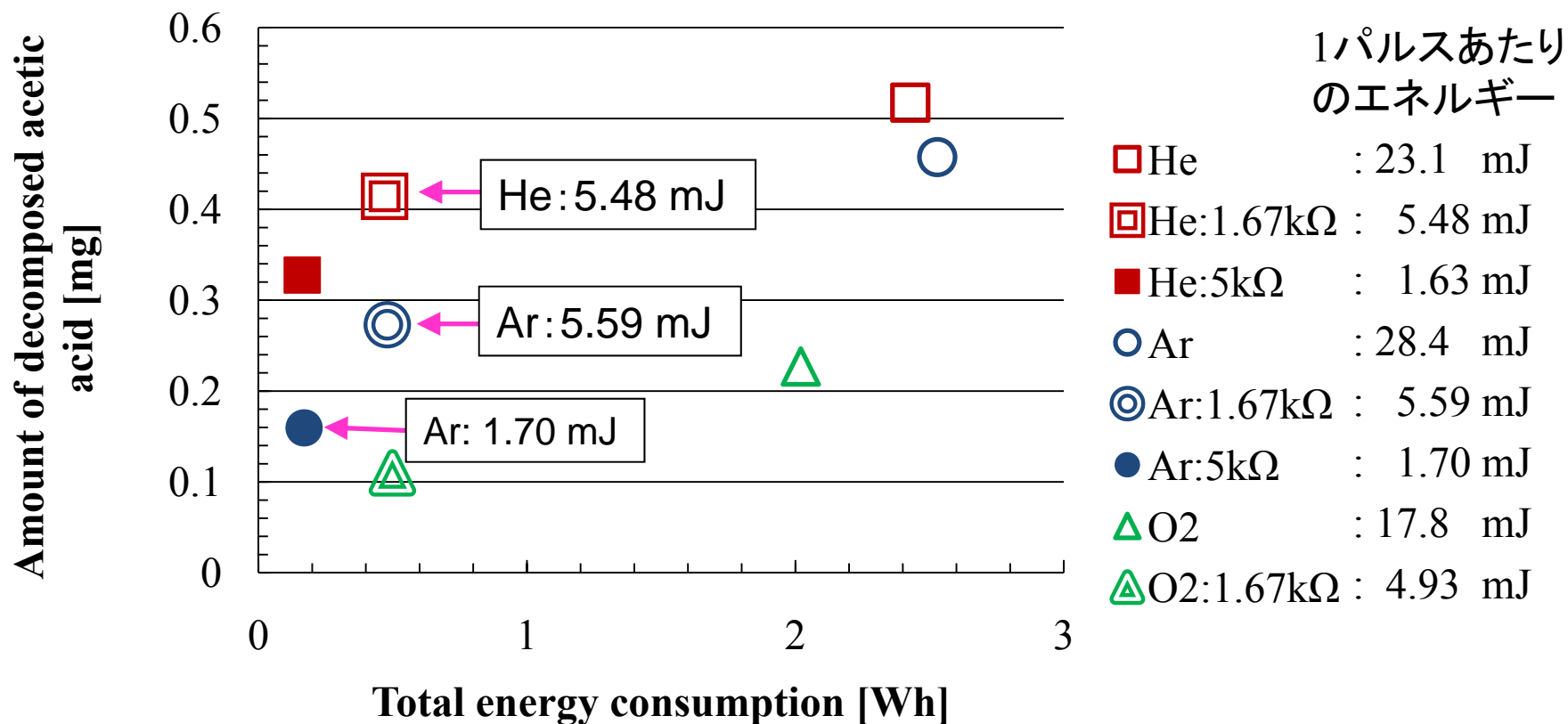
Arの場合、OHの数が多いため、再結合している？

しかし、Arの場合で、1パルスのエネルギーを減少させるとOH\*の発光強度は減少するが

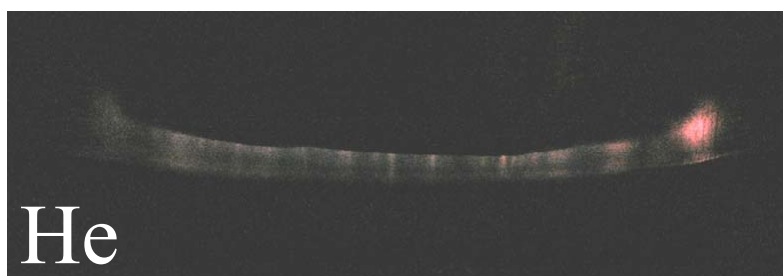
分解量は増加していない



# 総放電電力量と分解量の関係



# 各ガス種の放電の様子(1.67 kΩ 約5mJ)



3 パルス印加した時の積分写真

Ar: 筋状の放電路が多く存在

He: 同様の傾向であるが、電極間に隙間なく淡い放電が発生

→放電プラズマと水との接触面積に差

筋状の放電路

高エネルギー電子 多く存在

OH 多く発生すると再結合 →H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

蒸留水中 5分間放電後のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度【単位:mg/l】

	1.67kΩ 約5mJ	5kΩ 約1.7mJ
Ar	7.07	3.74
He	4.34	2.53

→OH同士の再結合

∴水中の酢酸と反応するOHの量に差が生じて 分解量 Ar<He

筋状の放電プラズマより一様なプラズマの方が、OHを水中の物質と効率よく反応できる。

# 水上パルス放電方式の結論

- ✓ 1パルスあたりのエネルギーについて

	高い場合	低い場合
活性種の生成量	多い	少ない
生成した活性種を水処理に利用できる割合	低い	高い
1時間後の分解量(処理速度)	多い(高)	<u>少ない(低)</u>
分解効率	低	高

- ✓ 水上放電方式による水処理の場合、水上に一様なプラズマを生成することが可能なガスを用いることが有効であることが明らかになった。本実験条件では、Heを用いた場合が最も良い結果となった。