

水中パルスパワー放電を用いた 有機色素脱色のバブリングによる高効率化

須貝太一, 鈴木文刀, 南谷靖史, 東山禎夫*

(2007年8月31日受付; 2008年2月1日受理)

Improvement of Efficiency of Decolorizing Organic Dye Using Pulsed Power Discharge by Air Bubbling

Taichi SUGAI, Ayato SUZUKI, Yasushi MINAMITANI and Yoshio HIGASHIYAMA *

(Received August 31, 2007; Accepted February 1, 2008)

Water pollution is one of the global environmental issues at present. We are studying water treatment using pulsed power discharge in water and air mixture. In this paper, water in a pulsed discharge reactor was injected with large quantity of air for bubbling. Decolorization time of indigo carmine in the treatment by the strong air bubbling is over 15 times faster than that of non-bubbling. As the airflow for the bubbling increased, the decolorization time decreased. Likewise, as length of the electrode on water increased, the decolorization time decreased. These results show that more discharge space in air leads to more decreasing of the decolorization time in the water treatment. Additionally, as size of bubble is made small, the decolorization time decreased. This result shows that large surface area of air contacting water solution for reaction of active species leads to decreasing of the decolorization time.

1. まえがき

地球環境問題の一つとして水質汚染の問題があり¹⁾, 排水処理において余剰汚泥の削減, 難分解性物質の分解, 病原性細菌の殺菌, 高効率化, 省エネルギー化が求められている. 現在の代表的な排水処理方法は活性汚泥法^{2,3)}である. この方法は, 多種類の好気性微生物に曝気を行うことで活性化させて, 汚水中の有機物を水と二酸化炭素に分解する方法であるが, 処理設備に広大な面積が必要, 分解速度が遅い, 多量の汚泥が生じるという問題がある.

そのため, 最近では高度水処理としてオゾン処理^{4,5)}が使われ始めている. オゾンは非常に強い酸化力を持っており, この酸化力により有機物の酸化, 脱色, 脱臭, 消毒が可能である. この方法は, 汚泥が生じることもなく, 処理設備の面積が小さいうえ, 従来は不可能であった軽度な塩素化合物, アンモニアの分解が可能であり, 塩素消毒に耐性をもつ病原性微生物の殺菌にも効果的である. しかし, オゾナイザから処理層へのオゾンの輸送時にオゾンが分解してオゾンの利用効率が下がるという問題がある. また, オゾナイザは電極間に高周波高電圧を印加することで

バリヤ放電を発生させ, 酸素または空気の一部をオゾン化させているが, このとき同時に発生する水処理に有効な短寿命の活性種や紫外線は処理に利用することができず無駄になってしまうという問題がある.

これらの問題を解決する手段として水中パルスパワー放電による水処理が研究されている⁶⁻⁸⁾. 水中でストリーマを発生させるとオゾン, ヒドロキシラジカルなどの活性種が水中で多数生成され⁸⁾, 紫外線や衝撃波も水中で発生し, これらすべてを処理に利用することができる.

さらに水中パルスパワー放電の電極間に空気を送り込みバブリングすることで, 気泡内で放電を発生させて処理を行う方法が研究されている⁹⁻¹⁴⁾. 空気の絶縁耐力は水に比べ低いので, 放電開始電圧が下がるとともにストリーマが強く長く伸びるようになる. これにより活性種の発生量が増え, 処理効率が上昇することが確認されている.

この方法においては放電電極間に存在する空気の量が処理に対して重要な条件であると考えられる. バブリングする空気の流量に対する処理率は, 針平板電極構造のリアクタの電極間に 1L/min 以下の流量でバブリングした場合の有機色素の脱色率において調べられ, 流量が増えるほど脱色率がよくなることが報告されている⁹⁾. しかし針平板電極構成は針と平板間の数 cm 程度のギャップ長分しか放電空間に空気の滞留する空間がなく, 放電で発生する活性種や紫外線と分解対象物が反応する空間が少ない. また空気の流量が少ないと, 電極間に存在する気泡は僅かであり

キーワード: パルスパワー, バブリング,

インディゴカルミン, 水面上電極長, 放電空間

* 山形大学大学院理工学研究科 (992-8510 山形県米沢市城南四丁目 3-16)

Graduate school of Science and Engineering, Yamagata University, (4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

放電が起こりやすい空間が制限される。この問題を解決するため、垂直配置した線対円筒電極を用い気泡が上昇する方向の放電空間を長く取る方法がある^{13,14)}。本研究では垂直配置した線対円筒電極を用い、かつ電極間隔に流す空気流量を大きくして電極間の空気の量を確保することで処理効率の向上を図った。本論文ではバブリングする空気の流量を変え、電極間の空気の量に対する処理特性を有機色素の脱色度から明らかにした。さらに水中でのバブリングに加え、電極の一部を水面上に出した場合、供給する気泡の大きさを小さくした場合について測定した。

2. 実験装置および方法

図1に実験装置図を示す。左側が放電リアクタ、右側がパルスパワー発生回路である。放電リアクタの構成は、アクリル円筒(内径40mm, 外形60mm, 高さ425mm)の内壁に接して、円筒状にしたステンレスの金網(直径40mm, 全長300mm, 網目の大きさ2mm×2mm)を円筒電極としてアクリル円筒の上から67mmの位置に挿入し、中心にステンレス線(直径0.28mm)を線電極として設置した線対円筒の同軸電極構成である。放電リアクタのアクリル円筒は1Lの試料水を入れた四角柱の水槽(縦65mm×横65mm×高さ600mm)の中に挿入した。電極間にはエアポンプ(尼寺空圧工業株式会社 TO5P5S17, 最大流量63L/min)と軟質塩ビホース(内径8mm)を用いてアクリル円筒下から空気を送り込みバブリングした。そうするとリアクタ内を多量の空気が上昇するため、試料水は電極間を勢いよく吹き上がり、リアクタのアクリル円筒を越える。このとき水が水槽から溢れないように、アクリル円筒の上端には水集めカバー(内径60mm 出口の直径20mm)を、その上に水回収カバーを取り付けた。空気の勢いでリアクタ円筒を越えた試料水は水集めカバーにより水の噴出しを中央に集められる。水集めカバーから噴出した試料水は水回収カバーに当

たりアクリル円筒と水槽の間の隙間に戻される。これにより試料水はアクリル円筒の中から外へと循環する。

パルスパワーの発生にはパルストランス方式を用いた。パルストランスのコアにはフェライト(TDK PC40 T75×20×15)を用い、巻線比は1対6とした。充電用キャパシタにはパルス用セラミックコンデンサ(村田製作所 N4700 耐圧30kV)を用いた。パルスを発生させるスイッチにはトリガギャップスイッチ(自作)を用いた。パルストランスで発生したパルス電圧は同軸ケーブルにより放電リアクタの線電極に印加される。本論文においてのパルスパワー発生回路内の充電用キャパシタへの充電電圧は25kVとし、キャパシタの容量は940または5400pFとした。線電極へ印加されるパルス電圧は1/2000の高電圧プローブ(パルス電子工業 BP-1240)、放電電流は0.1V/Aのログスキーコイル(ピアソン model-110)を用いて、オシロスコープ(Tektronix TDS784D)でそれぞれの波形を測定した。処理する有機色素にはインディゴカルミンを用い、試料水の濃度を20mg/Lとし脱色処理を行った。インディゴカルミンとは青色の色素であり、脱色度は吸光されると溶液が青色を示す610nmの透過率を測ることで評価した。透過率は光路長10mmの石英セルに収め紫外可視分光光度計(島津製作所 UVmini-1240)を用いて測定した。

実験は空気の流量を9から63L/minまで変えて行った。このときのリアクタ内の水に対する空気の量は水位測定用の水が円筒を越えない長いアクリル円筒内の水位の上昇から推定した。またバブリング前の電極端部が水面上に出る長さを水面上電極長とし、リアクタのアクリル円筒を水槽に差し込む長さにより-1から20cmまで変えて実験を行った。供給する気泡を小さくする実験では塩ビホースの出口にスポンジ(材質:ポリウレタン)を取り付けることで気泡を拡散させ小さくした。

3. 実験結果

3.1 バブリングした場合としない場合の比較

本電極構成での水中パルスパワー放電におけるバブリングの効果を確認するため、エアポンプを用いて電極間を63L/minの空気でバブリングした場合と、バブリングせずに水中放電を発生させた場合で、それぞれ処理時間ごとのインディゴカルミン溶液に対する光の透過率を測定した。バブリング無しの場合、水の誘電率により電極間の静電容量が大きくパルスパワー発生回路内の充電用キャパシタ容量が小さいと電極間に印加される電圧が高くない。そのため充電用キャパシタ容量はバブリング有り無し共に5400pFとした。またバブリング無しの場合、線電極の直径が0.28mmでは水中で放電が起きなかったため、線電極にはバブリング有り無し共に0.1mmの銅線を用いた。放電繰り返し数は17.4pps、水面上電極長は1cmとした。図2と図3にエアポンプにより電極間を63L/minの空気でバブリングした場合としなかつ

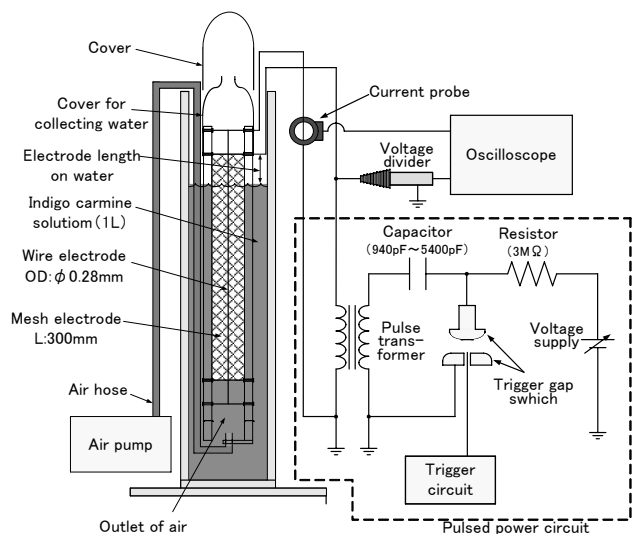
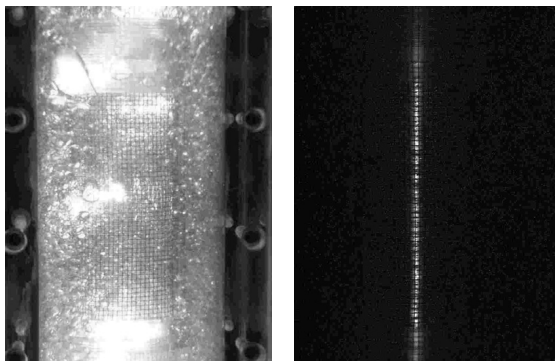


図1 パルスパワー放電水処理実験装置

Fig.1 Experimental setup for water treatment by pulsed power discharge.

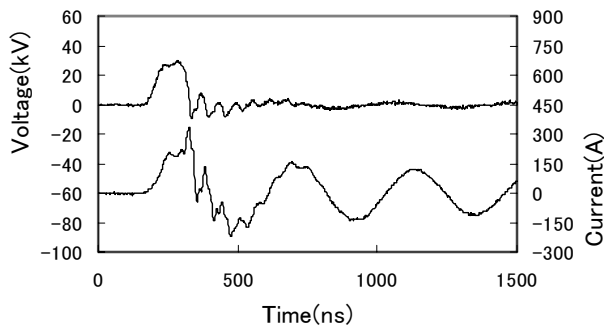
た場合の放電写真および電圧電流波形を示す。塩ビホースを出た直後の気泡の径は 10~20mm 程度である。図 2(b)のバブリングせずに水中で放電させた場合は線電極の付近で放電が起こっているのみであるが、図 2(a)のバブリングした場合には電極間で激しく放電しており、バブリングすることで放電しやすくなり放電空間が広がっていることがわかる。むしろ多数の火花放電が発生しており、5400pF というキャパシタ容量は大きすぎである。図 3(b)のバブリングしなかった場合の電流は瞬時に立ち上がり、電極間には主に変位電流が流れ、放電による電流は少ししか流れていない。図 3(a)のバ



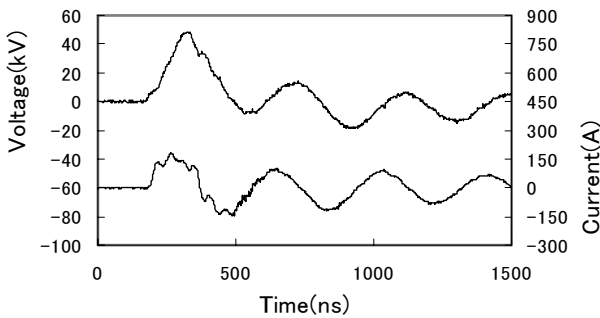
(a) バブリングした場合 (b) バブリングしなかった場合

図 2 バブリングした場合としない場合の放電写真

Fig.2 Appearances of discharges in water with air bubbling and without air bubbling.



(a) バブリングした場合

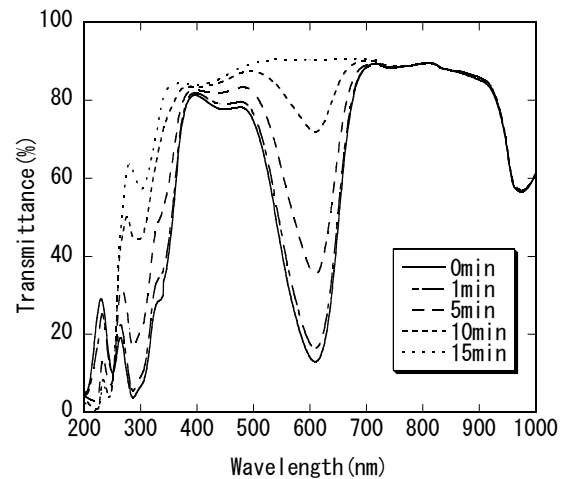


(b) バブリングしなかった場合

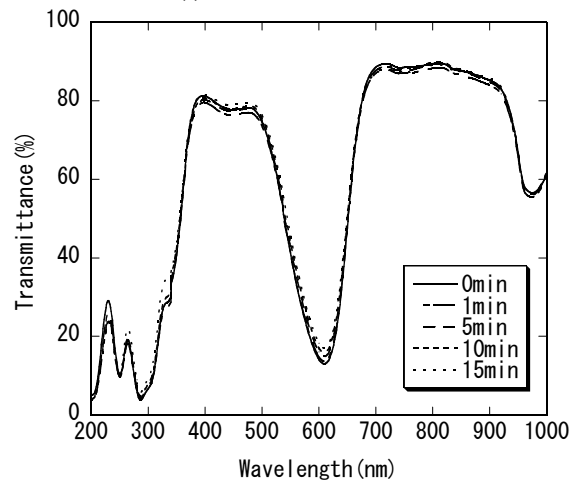
図 3 バブリング有り無しの場合の電圧電流波形

Fig. 3. Voltage and current waveforms with air bubbling and without air bubbling.

ブリングした場合は電圧が印加された後、電流が流れ始め、その後電圧上昇に従って電流も増えるが、電圧印加後 150ns 付近で電圧が急激に減少し、同時に 300A を越える電流が流れている。ここでストリーマ放電から火花放電へ放電が移行し、多くのエネルギーが無駄になっていると考えられる。図 4 に空気バブリングした場合とバブリングせず水中放電を発生させた場合の処理時間ごとの波長に対する 610nm の透過率を示す。図 4 を整理して、図 5 にバブリングした場合としない場合の波長 610nm における処理時間における透過率の変化を示した。バブリングしない場合は、図 2(b)に示す水中ストリーマ放電によって処理が行われるが、15 分の処理では透過率は 4%程度しか上がらなかった。しかしバブリングした方の透過率は 1 分後には 4%上昇し、15 分後には精製水とほぼ同じになった。これより 63L/min の空気バブリングすることにより水処理効率が 15 倍良くなることわかる。これはバブリングすることで放電空間が広がったことにより、脱色に寄与する活性種の発生が多くなったためと考えられる。



(a) バブリングした場合



(b) バブリングしなかった場合

図 4 バブリング有り無しの場合の波長に対する透過率

Fig. 4. Transmittance for wavelength with air bubbling and without air bubbling.

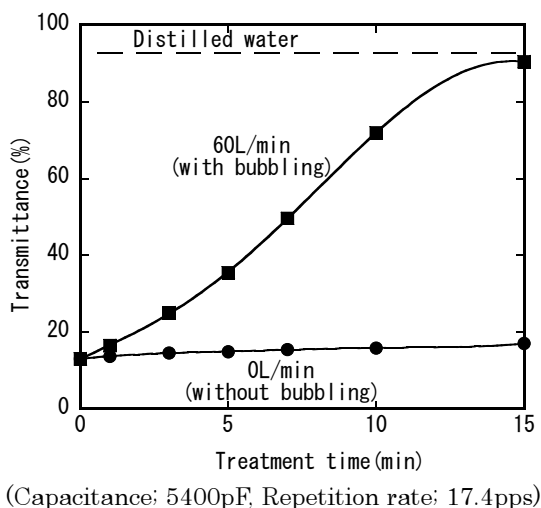


図5 バブリングした場合としない場合の放電処理時間における波長610nmの透過率の変化
 Fig.5 Time variations of the transmittance of the wavelength of 610nm for the treatment time by discharge in water with air bubbling and without air bubbling.

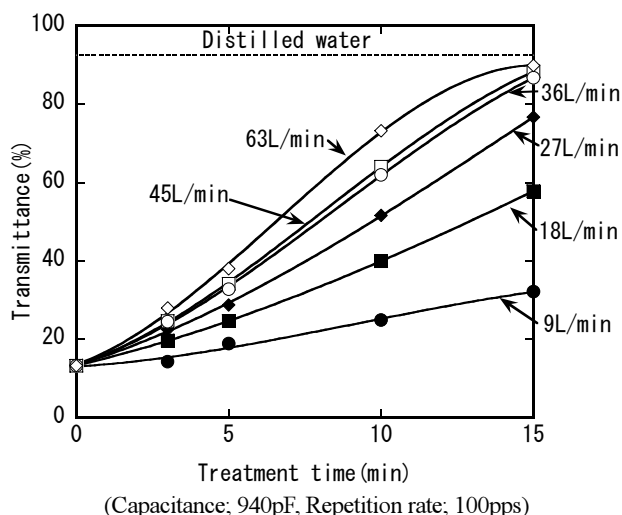


図7 エアーポンプの流量を変えたときの処理時間に対する波長610nmの透過率の変化
 Fig.7 Variations of the transmittance of the wavelength of 610nm for the treatment time at several flow rate of air.

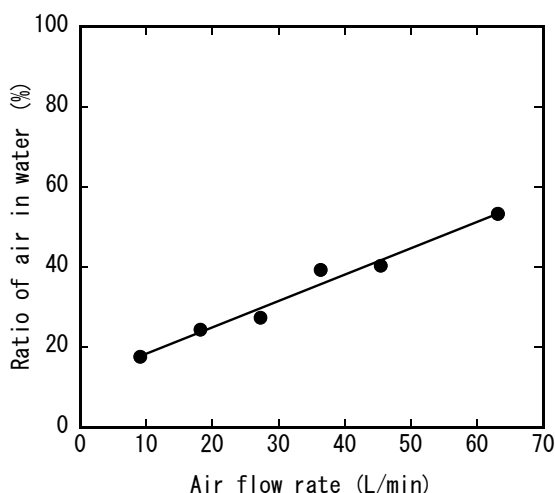


図6 空気流量に対するリアクタ内の水に対する空気の割合
 Fig.6 The ratio of air in water for air flow rate.

3.2 脱色度のエアーポンプ流量依存性

エアーポンプから送る空気の流量を9~63L/minとし、処理時間に対する青色の脱色度を示す610nmの透過率を測定した。このときのキャパシタ容量は940pF、放電繰り返し数は100pps、水面電極長は-1cmとし、線電極はステンレス製に戻した。図6に水面上電極長-1cmにおける空気流量を変えた時の平均の水に対する空気の割合の変化を示す。空気の流量を9L/minから63L/minへ増やすことによって、平均の水に対する空気の割合が17%から53%へと大きくなる。図7に各空気流量における処理時間に対する透過率の変化を示す。空気流量を多くするほど時間に対する透過率の上昇度が大きくなり、本実験で使

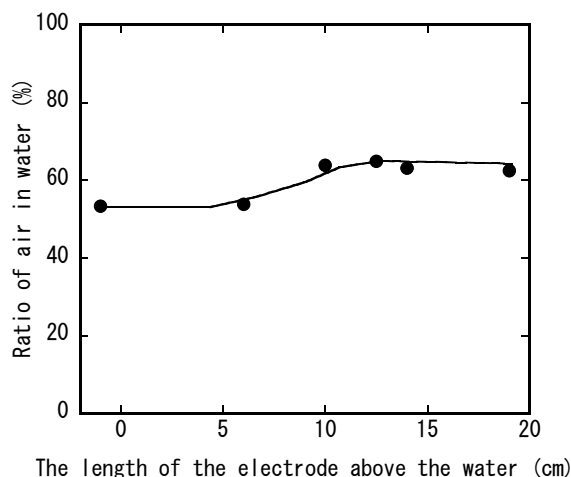


図8 水面上電極長に対するリアクタ内の水に対する空気の割合
 Fig.8 The ratio of air in water for the length of electrode above the water.

用したエアーポンプの最大流量63L/minが最も610nmの透過率の上昇が速く、処理時間10分で75%、15分で85%の透過率となった。図6、7より空気の流量が多くなるに従い、放電空間が増し処理に寄与する活性種が増え、脱色度が上昇したと考えられる。

3.3 脱色度の水面上電極長依存性

さらに電極間の水に対する空気の割合を多くするために、水面上に電極長を-1~19cmの間で変え、処理時間に対する610nmの透過率を測定した。キャパシタ容量は940pF、繰り返し数は100pps、空気流量は63L/minとした。図8に水面上電極長を-1cmから19cmに変えた時の平均の電極間の水に対

する空気の割合の変化を示す. 水面上電極長が1cmから12.5cmまでは長くなるに従って, 平均の水に対する空気の割合は53%から65%へと大きくなった. 12.5cmより長い場合は平均の水に対する空気の割合は変化がなくなった. これはバブリングする位置が水面に近くなり, バブリングによって水の吹き上がる勢いが弱くなったことで水の到達高さが低くなり空気の割合が増えなかったためと考えられる. 図9に1~19cmの水面上電極長における処理時間に対する610nmの透過率の変化を示す. 水面上電極長1cmから12.5cmまでは水面上電極長を長くすると610nmの透過率はよくなり, 12.5cmでは処理時間10分で90%に達した. これは水面上に電極を一部出すことで, 電極間の水に対する空気の割合が増えたためである. しかし, 12.5cmより水面上電極長を長くしていくと610nmの透過率は低下した. これは水面上電極長を長くしても電極間の水に対する

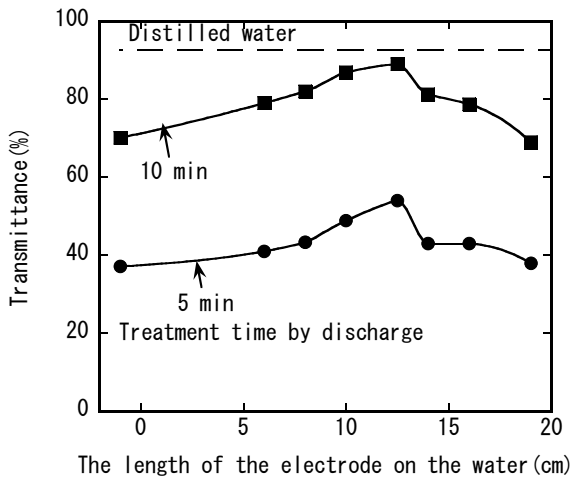


図9 水面上電極長に対する波長610nmの透過率
Fig.9 Transmittance of the wavelength of 610nm for the length of the electrode above the water.

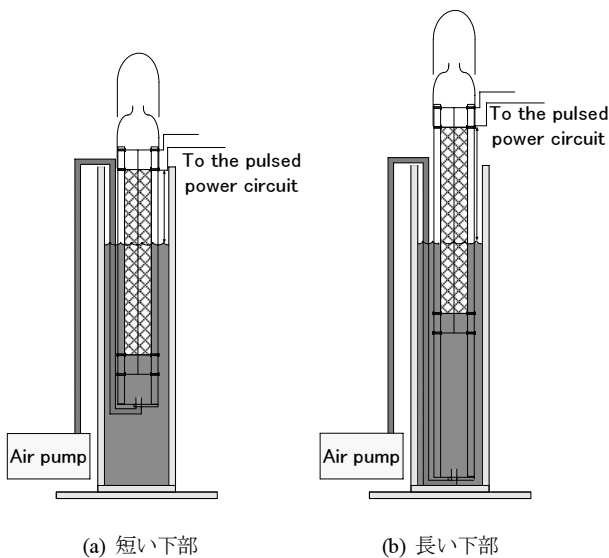


図10 アクリル円筒下部が短いリアクタと長いリアクタ
Fig.10 The reactors with the short and long underpart of the acrylic cylinder.

空気の割合が変わらないことに加え, 水の循環のために越えなければならないリアクタのアクリル円筒の水面からの高さが高くなってしまったこと, バブリングする位置も水面に近くなってしまったためバブリングによって吹き上がる水の高さが低くなってしまったことで, 水がアクリル円筒を越えられないということが起こり, 水が循環しづらくなってしまったことによると考えられる.

3.4 アクリル円筒下部を長くした場合の脱色度

水面上電極長を長くした場合でも吹き上がる水の高さを変えず, かつ水の循環が起こるようにすると処理効率の向上が期待できる. そこで水面上電極長を変えた場合においてもアクリル円筒の下部を水面上電極長1cmの場合と同じように

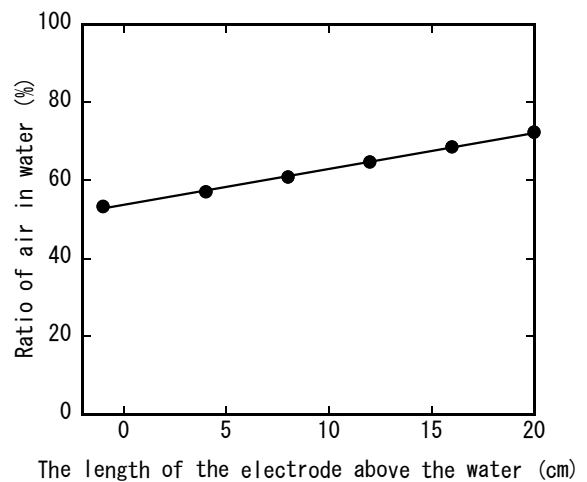


図11 リアクタ下部を長くした場合の水面上電極長に対するリアクタ内の水に対する空気の割合
Fig.11 The ratio of air in water for the length of electrode above the water of the reactor with the long underpart of the acrylic cylinder.

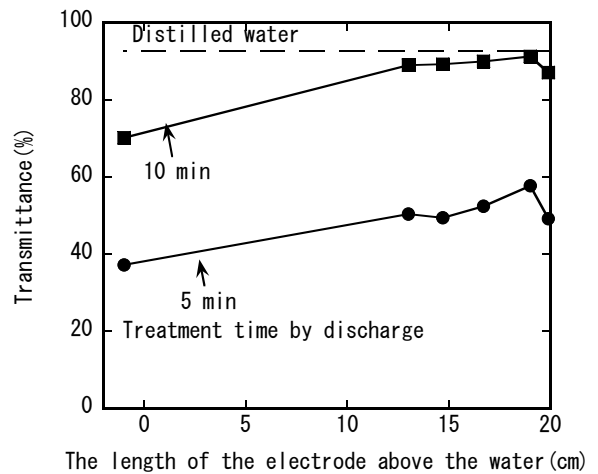


図12 リアクタ下部を長くした場合の水面上電極長に対する波長610nmの透過率
Fig.12 Transmittance of the wavelength of 610nm for the length of the electrode above the water of the reactor with the long underpart of the acrylic cylinder.

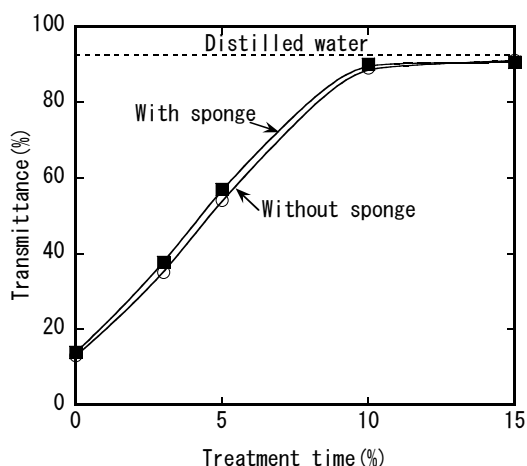


図13 空気を拡散させた処理における波長610nmの透過率の時間変化

Fig.13 Time variations of the transmittance of the wavelength of 610 nm for the treatment diffusing air by the sponge.

水槽の底まで長くして、バブリングによって吹き上がる水の高さが変わらないようにした。キャパシタ容量は940pF、繰り返し数は100pps、空気流量は63L/minとした。図10にアクリル円筒を長くする前後のリアクタを示す。図11にこのときの水面上電極長と平均の電極間の水に対する空気の割合を示す。水面上電極長が1cmから19cmに長くなるに従って、平均の水に対する空気の割合が53%から73%へと大きくなった。図12にアクリル円筒下部を水槽の底まで伸ばしたときの水面上電極長に対する5分および10分放電後の波長610nmの透過率を示す。アクリル円筒下部を水槽の底まで伸ばしたことにより水面上電極長が19cmまで610nmの透過率は上がるようになり、水面上電極長19cmのとき10分で92%に達した。しかし19cmよりも長くすると透過率は下がった。リアクタのアクリル円筒を水槽の底まで長くしても63L/minで水の循環が問題なく起こる水面上電極の高さは19cmまでであると考えられる。

3.5 空気を拡散させた場合の脱色度

リアクタに供給する気泡の大きさによる処理効率を調べるため塩ビホースの空気の出口にスポンジ(材質: ポリウレタン)を取り付けて空気を拡散させた場合の処理時間に対する610nmの透過率を測定した。このときの水面上電極長は12.5cm、リアクタのアクリル円筒の長さは下部を長くしていない425mmとし、キャパシタ容量は940pF、放電繰り返し数は100pps、空気流量は63L/minとした。気泡の径はスポンジ取り付け前が10~20mm、スポンジを取り付け後が3~5mmとなった。図13に処理時間における透過率の変化を示す。スポンジを取り付けることにより透過率が2~3%ではあるが上昇した。これはスポンジを取り付けることにより気泡が拡散したことで空気と溶液との接触表

面積が大きくなり、放電により発生した活性種とインディゴカルミンとの反応面積が広がったためであると考えられる。

4. あとがき

水中パルスパワー放電水処理の放電電極間を空気でバブリングする方法において、垂直配置した線対円筒電極に大流量の空気によるバブリングを行うことで電極間に存在する空気の量を増やし処理率の向上を図った。

バブリングすることによってインディゴカルミンの青色の脱色速度はバブリングしない場合より15倍以上速くなった。これは水より空気の絶縁耐力が小さいため、バブリングすることで放電が発生しやすくなってストリーマが長く伸び、処理に使われる活性種の発生量が増えたためと考えられる。そして放電空間にバブリングする空気流量が多いほど、水面上電極長が長いほど電極間に存在する空気の割合を大きくなり脱色度が高くなった。ただし水面上電極長が長くなりすぎると水の循環が悪くなり脱色度は上がらなくなった。また、バブリングする気泡の大きさを小さくすることによって脱色率が高くなった。これは溶液と活性種の反応のための接触面積が増えたためと考えられる。パルスパワー放電による水処理において、高効率で処理を行うためには、大きな放電空間の確保と活性種の含まれる空間と溶液との反応面積を増やすことが重要である。

参考文献

- 1) G. Felleberg 著・吉田泰彦・泉克幸・大川原武・加藤美恵子・杉浦公昭・西山聡子・福島康正・藤沼弘・又重英一・本山正夫 訳: 人類未来のための環境化学, pp.81-116, 丸善株式会社 (2002)
- 2) タクマ環境技術研究会: 水処理絵とき基本用語, pp.70-71, オーム社(2000)
- 3) 野村滋男: 水質汚濁と高度処理技術-3 次処理技術とその応用, pp.15-25, 化学工業社(1986)
- 4) 牧豊: 水質汚濁と高度処理技術-3 次処理技術とその応用, pp.162-195, 化学工業社(1986)
- 5) 伊藤泰郎: オゾンの不思議, 講談社(2000)
- 6) 佐藤正之: 応用物理, **69** (2000) 301
- 7) 廣岡達也, 寺元雄介, 勝木淳, 秋山秀典: 電気学会研究会資料 ED-01-34 (2001) 93
- 8) B. Sun, M. Sato, J.S. Clements: Journal of Electrostatics, **39** (1997) 189
- 9) アントトリ スギアルト, 佐藤正之: 静電気学会講演論文集02 (2002) 235
- 10) Jie Li, Masayuki Sato, Takayuki Ohshima: Thin Solid Films: **515** (2007) 4283
- 11) 見市知昭, 林信哉, 猪原哲, 佐藤三郎, 山部長兵衛: 電気学会論文誌 A, Vol.121 (2001) 448
- 12) M. Kurahashi, S. Katsura, A. Mizuno: Journal of Electrostatics, **42** (1997) 93
- 13) S. Espie, L. Marsili, S.J. MacGregor, J.G. Anderson: Proc. 13th IEEE Intern. Pulsed Power Conf. (2001) 616
- 14) T. Namihara, D. Wang, T. Takashima, S. Katsuki, H. Akiyama: Proc. 14-th IEEE Intern. Pulsed Power Conf. (2003) 1266