

直流コロナ放電を用いた水処理における放電極性の影響

瀬戸 奏琉*, 見市 知昭*¹

(2024年1月11日受付; 2024年3月22日受理)

Influence of Discharge Polarity on Water Treatment Using DC Corona Discharge

Kanaru SETO* and Tomoaki MIICHI*¹

(Received January 11, 2024; Accepted March 22, 2024)

This study investigates the influence of discharge polarity by DC corona discharge on water treatment. In this study, a corona discharge was generated on the solution under different discharge polarities. During processing, oxygen is supplied to the reactor. The pH of solution and acetic acid ion concentration after the treatment were measured. The pH of the liquid surface became acidic with positive polarity and alkaline with negative polarity. In addition, the amount of decomposition of acetic acid increased due to negative polarity. Our results indicate that the pH of the water surface affects the water treatment characteristics.

1. はじめに

放電プラズマと水を接触させることで活性酸素種の一つであるヒドロキシラジカル（以下「OH」とする）を生成できることから、これを用いた水中有機化合物の分解に関する研究が行われている¹⁻³⁾。OHは活性酸素種の中で最も酸化力が強いことから、水中に含まれる難分解性有機化合物を二酸化炭素と水まで分解することができる。しかしながら、寿命が非常に短いため効率よく利用するには、処理水を液滴化して分散させた空气中で放電プラズマを発生してOHを生成し、OHと処理水との反応面積を増大させるなどの工夫が必要である⁴⁾。一方、従来技術では促進酸化処理法としてO₃とH₂O₂および紫外線などの組み合わせでOHを生成して、有機化合物の分解に利用している⁵⁻⁷⁾。筆者らの研究グループでは液相でのOH生成に着目して、直流コロナ放電を用いた水処理（以下「コロナ放電処理」とする）に関する研究を行ってきた^{8,9)}。コロナ放電は酸素雰囲気中で発生しており、放電周辺に存在する電子は高いエネルギーを持つ。この高エネルギー電子は気体分子と反応することでO_x(x=1~3), H₂O_y(x=1~2, y=1~2), O⁻, O₂⁻, O₃⁻, H⁻, OH⁻などの化学種を生成する¹⁰⁾。また、このとき生成したイオンによってイオン風が液面に向かって発生し、長寿命の化学種はこの流れによって液相まで輸送される。液相に到達した化学種の中で主として活性酸素種であ

るH₂O₂とO₃がコロナ放電処理に利用されていると考えられるが、液相化学反応の詳細は未解明である⁹⁾。このコロナ放電処理ではH₂O₂やO₃の他に様々なイオンが液相へ供給されるため、イオンの影響が明らかになれば、水処理を含めた液相化学反応プロセスへのイオン種の利用が期待できる。先行研究では負極性コロナ放電処理時の液相化学反応の数値解析を行い、H₂O₂とO₃だけでなく、コロナ放電で発生する負イオンが利用できている可能性について報告している¹¹⁾。一方で、イオンの直接的な測定は困難であることから、極性や溶液の種類を変化させてそれぞれコロナ放電処理を行い、その処理結果を比較することで、液相化学反応の検討と液面に流入するイオンの影響について調査を行った。実験では、正・負両極性の直流コロナ放電照射による液相pHの可視化およびコロナ放電処理による液相化学種の濃度測定を行った。本論文では、これらの結果について報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

図1に実験で用いたリアクタA, Bの概略図を示す。リアクタAでは放電処理中の液相のpHの可視化を行い、リアクタBではコロナ放電処理時の化学種濃度ならびに液相のpHの測定を行った。両リアクタはアクリル製で、上部に太さ0.5 mmの金属針（有頭シガ昆虫針3号、(株)志賀昆虫普及社）、下部にステンレス製板を配置し、上部を高電圧側、下部を接地側の電極とした。リアクタAは直径30 mmの円周上に金属針を等間隔に8本配置しており、側面に雰囲気ガス供給口とガス排気口を設けている。22 mLの水を入れた場合、リアクタの底から水面は10 mmとなり針先と水面との間隔は約4 mmとなる。リアクタBは金属針を7 mm間隔で38本配置し、これを2列並べており、側面に雰囲気ガス供給口を上面にガス排気口およびガス採集

キーワード：コロナ放電, 促進酸化処理法, 活性酸素種, 酢酸分解, オゾン

* 大阪工業大学

(〒535-8585 大阪府大阪市旭区大宮5丁目16-1)

Osaka Institute of Technology Graduate School, 5-16-1,

Omiya, Asahi-ku, Osaka-shi, Osaka 535-8585, Japan

¹ tomoaki.miichi@oit.ac.jp

DOI: <https://doi.org/10.34342/iesj.2024.48.3.99>

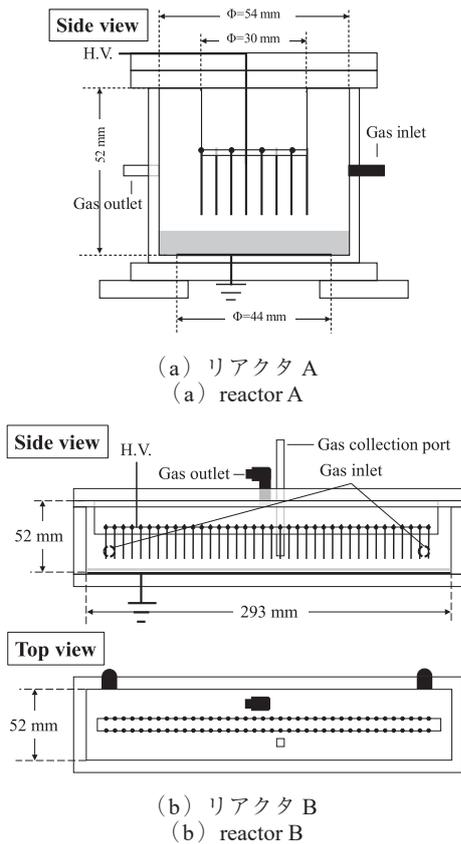


図1 リアクタ概略図
Fig.1 Schematic of reactor.

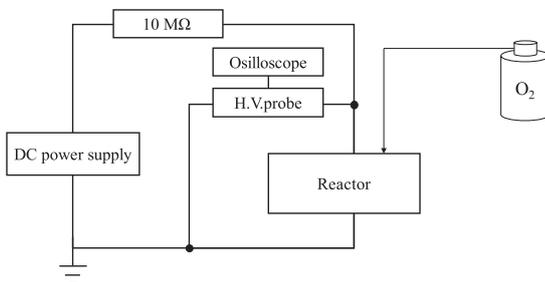


図2 実験装置概略図
Fig.2 Schematic of experimental equipment.

口を設けている。45 mLの水を入れた場合、リアクタの底から水面は2.9 mmとなり針と水面との間隔は約4 mmとなる。

図2に実験装置の概略図を示す。実験を行った回路は直流高圧電源 (HAR-20R60, 松定プレジョン(株)), 10 MΩの制限抵抗, コロナ放電処理を行うリアクタが直列接続されている。

2.2 使用した溶液

リアクタ A の液相 pH の可視化の実験では、プロモチモールブルーを含む溶液 (以下「BTB 溶液」とする) を用いた。BTB 溶液は次に示す2つの方法でそれぞれ調整した。一つ目の方法は、まずイオン交換水 (導電率 2 μS/cm) に硫酸 (900-01405, キシダ化学(株)) を加えて pH 3.0 に調整したものに濃度が 36 ppm となるように BTB 試薬 (林純薬工業

(株)) を加えた。その後水酸化ナトリウム (NaOH) (900-01145, キシダ化学(株)) を添加して溶液を緑色に変化させた。この時の処理液の pH は 7.5 程度を示していた。次に二つ目の方法は、まず 0.1 mol/L リン酸緩衝液, pH 7.6 (162-27175, 富士フイルム 和光純薬工業(株)) をイオン交換水で 10 倍に希釈した溶液に濃度が 36 ppm となるように BTB 試薬を加えた。その後、硫酸を添加して溶液を緑色に変化させた。

リアクタ B のコロナ放電処理時の化学種濃度等の測定では、処理対象として難分解性有機化合物のモデル物質である酢酸 (013-18845, 和光純薬工業(株)) を用いた。処理液には次の二つの溶液を用いた。一つはイオン交換水に濃度が 25 mg/L となるように酢酸を入れ、その溶液に NaOH を加えて pH 7.5 に調整したものである。もう一つは 10 倍に希釈した前述の 0.1 mol/L リン酸緩衝液に濃度が 25 mg/L となるように酢酸を加えたものである。

2.3 実験方法

実験では、金属針とステンレス製板の間に直流高電圧を印加した。金属針に正の高電圧を印加することで正極性コロナ放電が、負の高電圧を印加することで負極性コロナ放電が針先端に発生する。両極性ともに針先のみでの発光となり、液面への放電の伸展は見られなかった。リアクタの印加電圧は図2に示す電圧プローブ (EP-100K, 日新パルス電子(株)) を用いて測定した。放電電流は直流高圧電源の電圧指示値とリアクタ印加電圧の差を抵抗値 10 MΩ で除することで求めた。リアクタ A では、電源電圧を 9.0 kV にするとリアクタの印加電圧、放電電流は、正極性では 5.80 kV, 0.320 mA, 負極性では 5.60 kV, 0.335 mA となった。また、リアクタ B では電源電圧を 13.0 kV にすると正極性では 5.70 kV, 0.730 mA, 負極性では 5.55 kV, 0.745 mA となった。このように印加電圧、放電電流にわずかな違いが見られるが、極性を変える際は電源電圧を固定して実験を行った。なお、印加電圧と放電電流は直流であり、処理中に値の変化はほとんど見られなかった。したがって、放電電力は電圧と電流の積で求め、酢酸分解を行うリアクタ B において、正極性では 4.16 W, 負極性では 4.13 W となった。

液相の pH の可視化は、2種類の BTB 溶液をそれぞれ用いた比色分析により行った。前節の BTB 溶液をリアクタ A に 22 mL 入れ、ガス供給口から酸素を 500 mL/min の流量で供給し 180 秒間パージを行った。次に酸素を同様の流量で供給した状態でコロナ放電を発生させて処理液の変色を調査した。

放電処理後の溶液の化学種濃度ならびに液相の pH の測定では前節の処理液をリアクタ B に 45 mL 入れ、酸素を 500 mL/min の流量で供給し 180 秒間パージを行った。次に酸素を 100 mL/min の流量でリアクタに供給した状態でコロナ放電を発生させて、リアクタ内の気相 O₃ 濃度、処理

水中の溶存 O_3 濃度, H_2O_2 濃度, 酢酸濃度ならびに pH の時間変化を測定した. 気相 O_3 濃度は放電処理中のリアクタ内の気体をガス採集口より採集し, 北川式ガス検知管 (182SA, 光明理化学工業(株)) を用いて測定した. 溶存 O_3 濃度は可搬型溶存物質検出器 (CX-100II, 荏原実業(株)) を用いて測定を行った. この時処理液は放電処理後から 180 秒経過したものを用いた. H_2O_2 濃度はパックテスト (WAK-H2O2, (株)共立理化学研究所) とデジタルパックテスト (DPM2- H_2O_2 , (株)共立理化学研究所) を用いて測定した. 酢酸濃度測定は日新ビジネスプロモート(株)に委託した. pH は卓上型 pH メータ (F-71, (株)堀場アドバンステクノ) を用いて測定した. 以上の実験はそれぞれ 2 回ずつ行っており, 後に示す結果のグラフは 2 回の平均値をプロットしたものである.

3. 実験結果

3.1 液相の pH の可視化

図 3, 4, 5 に NaOH を添加した BTB 溶液の液相での pH の可視化の結果を示す. 図 3 は放電処理前の状態である. 図 4 は正極性において, 図 5 は負極性においてそれぞれ 40 秒間処理した時の様子である. 正極性の場合, 放電照射によって液面部 (金属針側) では緑色だった処理液が酸性 (H^+) を示す黄色に, 接地部 (ステンレス製板側) で

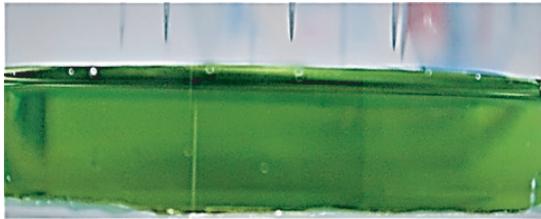


図 3 放電処理前の BTB 溶液の様子
Fig.3 BTB solution before discharge treatment.

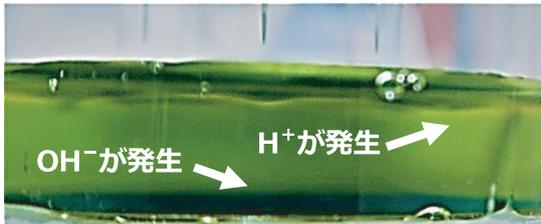


図 4 放電処理後の BTB 溶液の様子 (正極性)
Fig.4 BTB solution after discharge treatment (Positive).

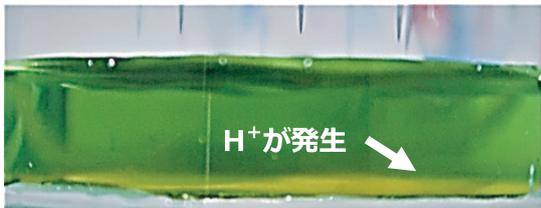


図 5 放電処理後の BTB 溶液の様子 (負極性)
Fig.5 BTB solution after discharge treatment (Negative).

はアルカリ性 (OH^-) を示す青色に変色していることが確認できる. 負極性の場合, 放電照射によって接地部で緑色だった処理液が黄色に変色していることが確認できる. しかし, 液面部では色の変化は確認できなかった. 正・負極ともに処理開始 40 秒後の BTB 溶液の色変化は確認できたものの, その後は BTB 溶液の脱色が行われたために色変化を確認することができなかった. また, 180 秒間放電処理を行った後に溶液を攪拌して測定した溶液全体の pH は両極性ともに処理前の値から変化は見られなかった.

次に緩衝液を用いた BTB 溶液の液相での比色分析を行ったが, 両極性ともに処理後に図 4, 5 のような BTB 溶液の色変化は見られなかった.

3.2 化学種濃度, pH の測定

図 6 に典型的な気相 O_3 濃度の時間変化を示す. 気相 O_3 濃度は処理開始より増加し, その後 600 秒程度で飽和傾向を示した. また飽和時の濃度は負極性で高濃度であった. 溶液の種類が変わってもこれらの傾向に違いは見られなかった.

次にコロナ放電処理を行った結果について説明する. 図 7 に酢酸濃度の時間変化を示す. 初期濃度に最大で 4% の違いが見られたため, 縦軸は初期濃度を 1 とした比率を用いている. いずれの溶液でも酢酸濃度は時間経過とともに減少した. NaOH を添加して pH 調整した溶液の場合, 酢酸濃度の減少量は負極性で多くなった. 一方で緩衝液を用いた溶液の場合, NaOH 添加の溶液に比べて酢酸濃度の減

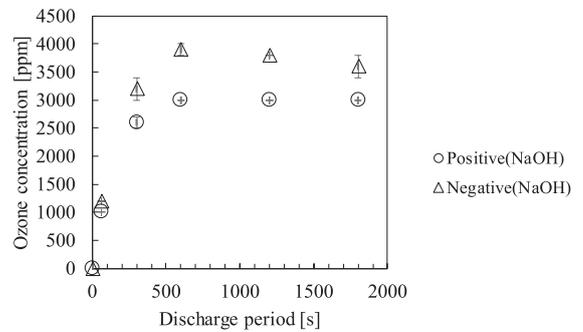


図 6 気相 O_3 濃度の時間変化
Fig.6 Gaseous ozone concentration as a function of time.

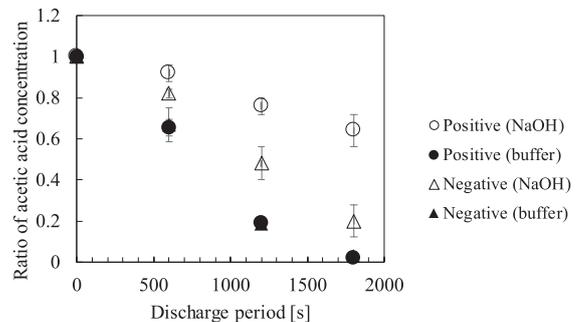


図 7 酢酸濃度の時間変化
Fig.7 Acetic acid concentration as a function of time.

少量は増加し、極性差が無くなる結果を示した。図8に溶存 O_3 濃度の時間変化を示す。NaOH 添加の溶液では溶存 O_3 は、時間経過とともに処理開始より増加し、その後減少する傾向を示した。一方で、緩衝液を用いた溶液では溶存 O_3 は検出されなかった。図9に H_2O_2 濃度の時間変化を示す。NaOH 添加の溶液では両極性ともに H_2O_2 濃度は時間とともに増加した。しかし、負極性では1800秒の時濃度が大きく減少した。緩衝液を用いた溶液では H_2O_2 濃度は時間の経過とともに増加し、その後減少した。この濃度の減少割合は負極性の方が大きくなった。図10に液相の pH の時間変化を示す。NaOH 添加の溶液では pH は処理開始より低下して、正極性は低下した状態を維持し、負極性は増加する傾向を示した。一方で緩衝液を用いた溶液では、pH は時間的な変化をせず、初期値とほぼ同じ値を示した。

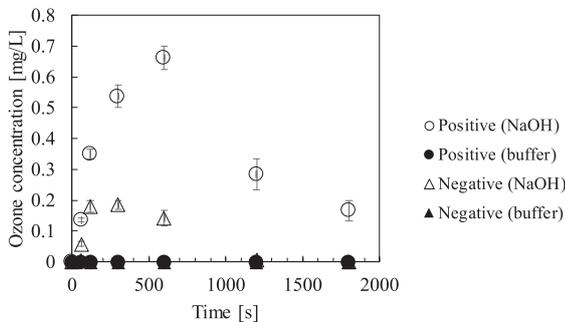


図8 溶存 O_3 濃度の時間変化
Fig.8 Dissolved ozone concentration as a function of time.

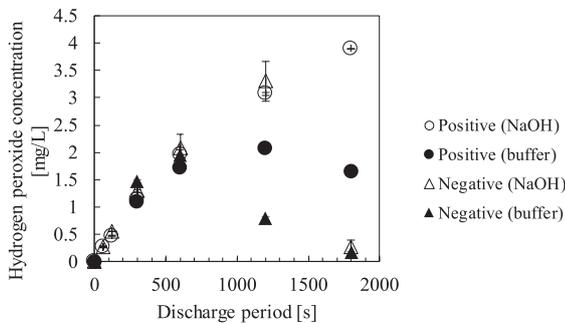


図9 H_2O_2 濃度の時間変化
Fig.9 Hydrogen peroxide concentration as a function of time.

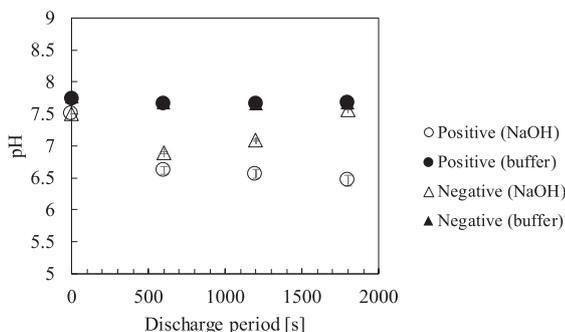


図10 酢酸溶液における pH の時間変化
Fig.10 pH as a function of time in acetic acid solution.

4. 考察

4.1 液相のpHの可視化について

図4, 5に示すようにNaOHを添加したBTB溶液へのコロナ放電照射によって液面や接地部の色が変化した。これは局所的なpH変化であると考えられる。気相では針先のコロナ放電によってイオン風が生じるが、このイオンも液面に流入する。流入するイオンの種類は、放電極性によって異なり、正極性では正イオン、負極性では負イオンとなる。これらの到達したイオンによって化学反応が起き液面のpHが変化したと考えられる。脇坂らはAr雰囲気中でBTB溶液を用いて緑色に着色したNaCl溶液面に向かって正・負両極性のパルス放電を照射し、このときの液相のpH変化のメカニズムについて調査している¹²⁾。正極性では、放電によって生じた Ar^+ による電荷交換反応を介して液面部にて H^+ を生成し、電気分解によって接地部で OH^- が生成することを、負極性では電子と H_2O との反応により液面部にて OH^- が生成し、電気分解によって接地部で H^+ が生成することを報告している。このことから、正極性の場合には液面に到達した正イオン X^+ によって、以下のような電荷交換反応を経て H^+ を生成していると考えられる。



また、関本らは大気中の正極性コロナ放電では O_2 から O_2^+ , $O_2^+(H_2O)$, $H_3O^+(HO\cdot)$, $H_3O^+(H_2O)$ のような正イオンが生成すると報告している¹³⁾。本実験ではイオンの同定は行っていないが酸素雰囲気で行われていることから、これらのイオンによる電荷交換反応が起きている可能性がある。なお、接地部の色の変化については脇坂らの報告と同様であったことから、水の電気分解によって OH^- が生成したと考察している。しかしながら、電気分解によって生成する水素ガスの測定は行っていないため、今後実験で測定する必要がある。

負極性の場合、接地部のみでBTB溶液の色変化が確認されたが溶液全体ではpHに大きな変化はなかった。このことから、液面部において青色への変化はなかったものの OH^- は生成していると考えている。負極性のコロナ放電処理では、脇坂らの実験のようにプラズマと液面が接触していない。また、コロナ放電によって針先付近で生じた電子は液面方向へ移動する間に気体分子に付着することから、電子が液面に到達することはほとんどないと考えている。

したがって、負極性コロナ放電によって発生した負イオンが電子の代わりに担っていると考えられる。例えば O_3^- であれば以下のような反応があり、負イオンの液相への流入によって OH^- が生成している可能性がある。



なお、負極性の液面部では青色への変化が観測できなかった。

たが、これは液相に供給された活性酸素種によって BTB 溶液の脱色が行われたことが原因であると考えている¹⁴⁾。

4.2 化学種濃度とpHについて

液相において溶存 O_3 と H_2O_2 が検出され、処理時間に対するそれぞれの濃度の変化は、溶液の種類や極性によって異なる傾向を示した。コロナ放電処理において、 O_3 は気相から供給され、 H_2O_2 は気相から供給されたものと液相で生成したものとがあると考えている。また、コロナ放電処理では液相で以下のように O_3 と H_2O_2 の反応で OH を生成していると考えられる。



ここで式(4)の H_2O_2 から HO_2^- への解離反応を起こすためには処理液がアルカリ性あるいは中性である必要がある。さらに、正極性では、式(1)、(2)に示すように液面に到達した正イオンによって OH が生成する。これら複数の反応経路で OH は生成しており、溶液の pH と放電極性で場合分けされると考えている。

まずは溶存 O_3 濃度について考察を行う。本実験ではイオン風の風速に関する調査は行っていないが、放電電流がほぼ同じであることから、電流の平方根に依存するイオン風の風速¹⁵⁾に極性による大きな違いはないと仮定する。また水面の揺れの様子を目視で観測することでも大きな違いがないことを確認している。イオン風の風速がほぼ同じであれば液相に供給される O_3 量は図6に示す気相 O_3 濃度に依存すると考えられる。なお、式(4)の H_2O_2 の解離が起こりにくいとされる酸性溶液を用いて溶存 O_3 濃度の測定を行ったが、溶存 O_3 が分解しているような結果を得ており、気相からの O_3 の供給量は実験的に見積もれていない。そのため今後詳細な実験を行う必要がある。

気相から液相に供給される O_3 の量は前述の通り負極性の方がわずかに多いにもかかわらず、図8の NaOH 添加の溶液では溶存 O_3 濃度は、負極性の方が低くなった。これは、負極性の方がより多くの O_3 が分解していることを示している。また図8にあるように溶存 O_3 濃度は負極性では300秒で、正極性では600秒でそれぞれ最大値となり、その後減少している。この溶存 O_3 濃度の減少はより溶存 O_3 が分解していることを示している。これらの溶存 O_3 の分解が式(5)によるものであれば生成した OH は酢酸分解に利用される。図7の NaOH 添加の溶液では酢酸は負極性の方がより多く分解しており、また、両極性ともに600秒までの変化とそれ以降では減少割合が異なっている。さらに緩衝液を用いた溶液では、両極性ともに溶存 O_3 濃度は検出されなかった。これは NaOH 添加の溶液と比べて、より多くの溶存 O_3 が分解したことを示しており、図7の酢酸分解結果でも分解量が増えているこ

とがわかる。以上のことから、溶存 O_3 濃度の減少が OH の生成に寄与するという考察は妥当であると考えられる。

次に H_2O_2 濃度について考察する。式(6)、(7)に示すように H_2O_2 はコロナ放電で発生した電子によって気相で生成し、イオン風によって液相まで供給されると考えている。なお気相の H_2O_2 は計測できていないため、極性による差があるかは不明であり、今後も検討を行う必要がある。



また、 O_3 などの活性酸素種の液相化学反応過程は複雑であるがその最終生成物の一つは H_2O_2 と言われている。コロナ放電によって液相に到達した化学種が種々の反応を経て H_2O_2 になっていると考えられる。これらに併せて正極性の場合には式(1)、(2)の反応によって生成した OH 同士の結合でも H_2O_2 が生成される¹²⁾。これら複数の経路で生成した H_2O_2 濃度が図9に示されている。NaOH 添加の溶液では濃度の変化に極性差がほとんどなく、1800秒の時に負極性で濃度が大きく減少した。また、緩衝液を用いた溶液では時間とともに増加するものの、正極性では1200秒、負極性では600秒で濃度が減少する結果となった。 H_2O_2 も中性時では溶存 O_3 と反応するため濃度が減少すると考えられるが、NaOH 添加の溶液では正極性の場合 H_2O_2 濃度は減少せず、緩衝液を用いた溶液では H_2O_2 濃度が減少する時刻の前後で酢酸の分解割合に変化は見られない。これは、先に述べたように H_2O_2 は液相において分解だけでなく生成もしていることが関係していると考えられる。

以上のように O_3 と H_2O_2 の反応で OH が生成し酢酸を分解していると考えられるが図10に示すように NaOH 添加の溶液では、正・負極ともに処理開始後に処理液全体の pH が低下した。そこでコロナ放電処理後の導電率を測定すると処理時間とともに増加し、その傾向に極性差がないことが確認された。これはリアクタ内の残留窒素と放電によって生成した窒素酸化物による影響と考えられる。なお負極性では pH が低下した後に再び増加したが、これは酸性である酢酸が分解されたことが原因であると考えている。このように NaOH 添加の溶液において両極性ともに溶液全体の pH は処理開始後に低下したにもかかわらず酢酸分解特性には極性差が現れた。この理由について考察する。なお、本考察は、溶液全体ではなく、液面付近の溶存 O_3 と H_2O_2 の反応について述べている。液相の pH の可視化の結果より、正極性の場合、図4のように液面の pH は酸性に変化した。低 pH の場合、 H_2O_2 の解離が抑制され、OH 生成が制限される。しかし、式(1)、(2)に示す正イオン由来の OH 生成は溶液の pH とは無関係であるため、酢酸分解に寄与していると考えられる。一方で負極性では比色分

析では液面の pH 変化は確認できなかったが、液面の pH は増加したと考えている。溶液全体は酸性に変化しているが、液面では pH の増加によって H_2O_2 は解離しやすくなるので、OH 生成は促進する。このように正極性では正イオン由来の OH 生成が行なわれるものの、液面の pH が酸性となることで OH 生成が抑制されることになり、結果として、本実験条件では、負極性の方がより多くの酢酸を分解できると考えている。

次に緩衝液を用いた溶液において NaOH 添加の溶液よりも溶存 O_3 と H_2O_2 濃度が大きく減少し、酢酸分解量が増加した理由について考察する。溶液の pH の値が処理時間とともに変化しなかったこと、可視化の実験結果より緩衝液を用いることで液面の pH の変化が無くなったことから、式(4)の HO_2^- への解離反応が制限されなくなったと考えられる。Paillard らは O_3 と H_2O_2 を併用した促進酸化処理の処理水の有効な pH は 6.5~8.0 であると報告していることから¹⁶⁾、りん酸緩衝液によって pH がこの範囲内となったことで酢酸分解量が増加したと考えている。

最後に、緩衝液を用いた溶液において酢酸分解特性に極性差が無くなった理由について考察する。図 6 の気相 O_3 濃度の結果より負極性の方が気相から供給される O_3 量が多いことから、 O_3 と H_2O_2 による OH 生成経路のみを考えると正極性の方が酢酸分解量が少なくなると考えられる。しかしながら、ほぼ同量の酢酸が分解されていることから、その差を式(1)、(2)に示す正イオン由来の OH 生成で補っている可能性がある。

5. 結論

本研究では、極性を変化させてそれぞれコロナ放電処理を行い、その処理結果を比較することで、液相化学反応の検討と液面に流入するイオンの影響について調査を行った。また pH 変化による酢酸分解の影響を調査するために、2種類の溶液を用いて実験を行った。以下に得られた知見をまとめる。NaOH を添加した溶液では、放電極性の変化させることで液面の pH が変化し、溶液全体の pH も処理開始後は酸性に変化することが明らかになった。また、この溶液では酢酸分解量は負極性で多くなった。次にりん酸緩衝液を用いた溶液では、放電極性を変化させても液面の pH および溶液全体の pH には変化が見られなかった。また、この溶液では、NaOH 添加の溶液に比べて、酢酸分解量が増加し、その分解量に極性差は見られなくなった。以上のことから、直流コロナ放電処理において放電極性は、溶液の種類によっては、液面の pH に変化をもたらす、この変化が酢酸分解などの液相化学反応に影響を及ぼす可能性が示唆された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP21K04035 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann and J.-S. Chang: Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** [3] (2006) 882
- 2) K. Yasuoka: Progress on direct plasma water treatments. *IEEJ Trans. FM*, **129** [1] (2009) 15
- 3) P. Bruggeman and C. Leys: Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** [5] (2009) 053001
- 4) Y. Minamitani, S. Shoji, Y. Ohba and Y. Higashiyama: Decomposition of Dye in Water Solution by Pulsed Power Discharge in a Water Droplet Spray. *IEEE Trans. Plasma Science*, **26** [5] (2008) 2586
- 5) W. H. Glaze, J.-W. Kang and D. H. Chapin: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. & Eng.*, **9** (1987) 335
- 6) S. Eslugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual and M. Rodriguez: Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, **36** [4] (2002) 1034
- 7) M. Asano, N. Kishimoto, H. Shimada and Y. Ono: Degradation of 1,4-dioxane using ozone oxidation with UV irradiation (ozone/UV) treatment. *Journal of Environmental Science and Engineering*, **1**, 3A (2012) 371
- 8) T. Miichi, H. Noguchi, Y. Uegaito, Y. Fujimoto and R. Narimatsu: Decomposition of persistent organic compounds in water using DC corona discharge on surface of water. *IEEJ Trans. FM*, **134** [3] (2014) 126
- 9) T. Miichi and R. Kanzawa: Advanced Oxidation Process using DC Corona Discharge Over Water. *IEEJ Trans. FM*, **138** [2] (2017) 57
- 10) J.-L. Brisset: Removal of pentachlorophenol from water by AC corona discharge treatment in air. *J. Trace Microprobe Tech.*, **16** [3] (1998) 363
- 11) Y. Kawabata, M. Shindo and T. Miichi: Effect of Negative Ions on Decomposition of Acetic Acid in Water using DC Corona Discharge. *IEEJ Trans. FM*, **141** [4] (2021) 213
- 12) S. Wakisaka, K. Tsuda, K. Takahashi and K. Satoh: Mechanism of pH Variation and H_2O_2 generation in water exposed to pulsed discharge plasma. *IEEE Trans*, **47** [2] (2019) 1083
- 13) K. SEKIMOTO and M. TAKAYAMA: Study of Ion Formation and Evolution in Ambient Corona Discharge. *Eurozoru Kenkyu*, **26** [3] (2011) 203
- 14) S. ITO, K. YOSHIDA and T. MIICHI: Decomposition of Acetic Acid and Measurement of pH Variation on DC Corona Discharge. *J. Inst. Electrostat.*, **44** [3] (2020) 141
- 15) 川崎元之, 赤崎正則: 針対金網電極系におけるイオン風反動力の実験的検討. *電気学会論文誌 A*, **104** [8] (1984) 427
- 16) H. PAILLARD, R. BRUNET et M. DORE: OPTIMAL CONDITIONS FOR APPLYING AN OZONE-HYDROGEN PEROXIDE OXIDIZING SYSTEM, *Wat. Res.*, **22** [1] (1988) 91