

.....  
 論 文  
 .....

## 液面への放電によるインディゴカルミンの脱色

木下洋平\*, 池田宏允\*, 井口隆磨\*, 高島和則\*, 桂進司\*, 水野彰\*,<sup>1</sup>

(2004年10月26日受付; 2005年10月7日受理)

### Decolorization of Indigocarmine by Discharge on and Above the Liquid Surface

Youhei KINOSHITA, Hiromitsu IKEDA, Ryuma IGUCHI,  
 Kazunori TAKASHIMA, Shinji KATSURA and Akira MIZUNO

(Received October 26, 2004; Accepted October 7, 2005)

Water treatment using pulsed discharge plasma has been studied. In this study, we examined decolorization of indigocarmine ( $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ ) solution using a positive pulsed discharge above the liquid surface. Streamers propagate from the tip of a needle electrode and spread radially along the liquid surface. Ozone and other oxidative radicals could be generated to decolorize indigocarmine. Though decolorization was promoted with increase of the discharge power, the energy efficiency of decolorization was increased with decreasing the discharge power (8.2→2.7W) and the discharge gap (10→2mm). Increase of  $O_2$  gas concentration was effective for decolorization of the dye.

#### 1. はじめに

水質汚染の指標のひとつとして化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand: COD) が用いられている。COD 低減方法としては、活性汚泥法などの生物学的処理法や凝集剤などを用いた化学的処理法などがある<sup>1,2)</sup>。しかし微生物処理が困難な難生物分解性物質の存在などの問題がある。

新しい水浄化法として、液中や液面で放電プラズマを発生させ、ヒドロキシルラジカル(OH)などによる酸化を用いる方法が研究されている。液中放電<sup>3-5)</sup>は、接地電極と放電電極の両方を液中に設置して行なうものであり、集中したプラズマが発生できるが、放電の形態や発生条件が処理水の導電率などに影響される。特に導電率が高い場合は、火花放電が発生する前に電流が流れ、電圧上昇が抑制されるため火花放電の発生が困難になる場合がある<sup>6)</sup>。

本研究では液面への放電の性質を、色素の脱色を用いて調べた。液面への放電は、気相中の高電圧電極と液中の接地電極の間で行う放電である。液面への放電は気相を介しているため、液体の導電率によらず安定に発生させることが可能である。気相放電で発生するラジカルなどにより、表面近傍の液体中にプラズマ化学反応を誘起できる<sup>7-8)</sup>。このとき、放電で発生するイオンはイオン風を起こしつつ接地した液体表面に向かって移動するため、気液界面の境界層を破壊する。このため、ガス中のイオンや分子が液体表面に到達しやすくなる利点も有している。

#### 2. 実験

##### 2.1 処理対象水

処理対象水には青色染料のインディゴカルミン ( $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2= 466.36$ ; 和光純薬 090-00082) 水溶液を用いた。インディゴカルミンは Fig.1 に示すように発色団 (Chromophore) を持ち、低濃度でも濃い着色水となり、酸化により脱色される性質を有している。実験は、溶存酸素などの影響を排除するために 3kPa で 30 分間脱気を行った後のインディゴカルミン水溶液 (濃度 40mg/L, 容量 50mL) を用いて行った。

**キーワード:** 液面放電, 液中放電, パルス放電, ラジカル反応, プラズマ化学反応

\* 豊橋技術科学大学エコロジー工学系 (441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of ecological engineering, Toyohashi university of technology, 1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi, 441-8580, JAPAN

<sup>1</sup> mizuno@eco.tut.ac.jp

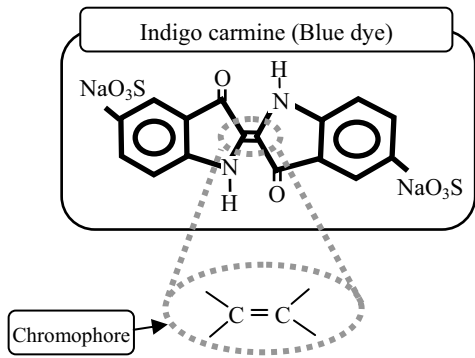


Fig.1 Molecule structure of Indigo carmine.

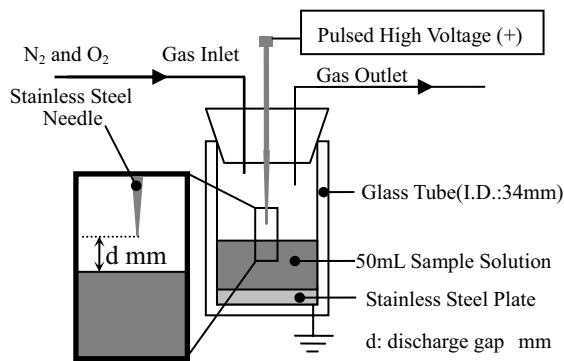


Fig.2 Plasma reactor.

## 2.2 反応器

Fig.2 に放電反応器を示す。ガラス管(内径:34mm)の底面にはステンレス板を設置して接地電極とし、また液面の上方  $d$  mm ( $d$ : discharge gap) にはステンレス針を設置して高電圧電極とした。N<sub>2</sub> 希釈の O<sub>2</sub> ガスはマスフローコントローラー(KOFLOC 366DA)を用いて流量 1 L/min で反応器に導入した。反応器はオープン内に設置し、温度を 26°C(室温)、40, 60, 80°Cの各温度に設定した。反応器内の気圧は、ダイヤフラム式真空ポンプ(KNF NEUBURGER N0840.3 FT.18)を用いて 3kPa から大気圧の範囲で調整した。

## 2.3 電力測定

正極性パルス電圧は Fig.3 に示すようにロータリースパークギャップを用いて発生した。周波数は 240Hz である。入力電力はデジタルパワーメーター(HIOKI 3188)を用いて測定し、電圧波形はオシロスコープ(Tektronix TDS2014)を用いて測定した。放電時のデジタルパワーメーターによる電力測定値は安定しないため、平均値を入力電力の測定値とした。

放電電力の測定は、Fig.2 に示す放電反応器を複数用いて行った。Fig.4 は 1 から 3 個の放電反応器を並列に接続したときの入力電力の変化を示す。放電ギャップは 5mm, 印加電圧は 11, 12, 13kV とした。反応器数 1 から 3 個のとき、各印加電

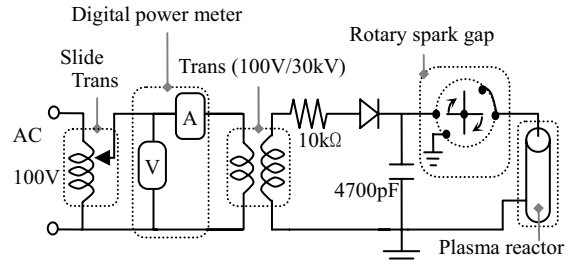


Fig.3 Electric circuit of the pulsed high voltage power supply.

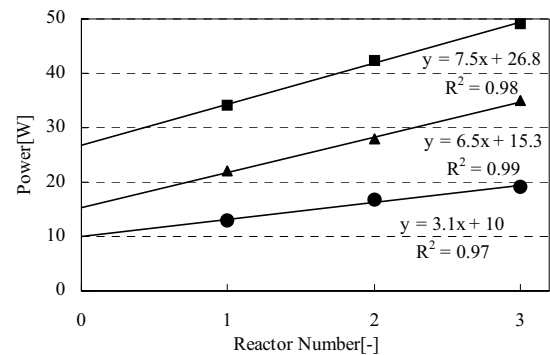


Fig.4 Input power vs. reactor number connected in parallel.

●:11kV, ▲:12kV, ■:13kV,  $d$ :5mm.

圧においてパルス電圧波形はほぼ同一であった。印加電圧を一定としたとき、電力測定値は反応器数と共に増加した。これを線形近似すると、切片が電源の損失電力を示す。したがって、放電電力( $P_d$ )は、入力電力( $P_{all}$ )と電源の損失( $P_{loss}$ )の差より(1)式のように導出した。

$$P_d = P_{all} - P_{loss} \quad (1)$$

## 2.4 濃度測定

放電前後のインディゴカルミン濃度は、分光光度計(SHIMADZU UV-1200)を用いて波長 610nm での吸光度を測定して計算した。

本実験では液体を攪拌せずに放電を行ったので、処理時間が短いと液面に近い部分が脱色され、遠い部分は脱色されない二層構造をとる。このため放電終了後サンプルの攪拌を行ってから濃度を測定した。

## 2.5 ガス条件 (気圧・温度・ガス種類) の影響

放電空間のガス条件は活性種の生成などに大きな影響を及ぼすと考えられる。放電場に O<sub>2</sub> が存在すれば、O などの強い酸化力を持つ活性種が生成され、脱色が促進されると考えられる。そのため N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の比を変化させ、脱色への影響を検

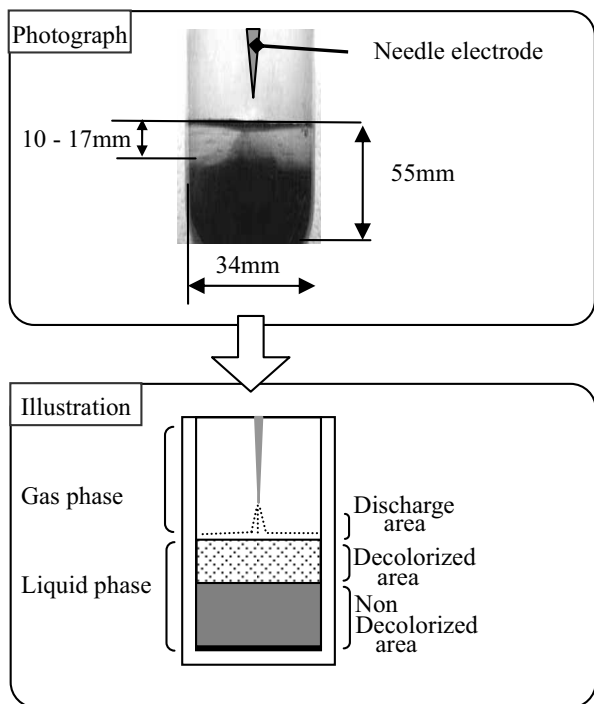


Fig.5 Photograph and its illustration of reaction area in the plasma reactor.

討した。またあわせてガス温度、気圧の影響も検討した。

### 3. 結果及び考察

室温・大気圧で放電を行った場合の脱色の様子を Fig.5 に示す。液体上部には脱色部が形成され、電力の増加(2.7 - 8.2W)と共に脱色部は液面から下方に広がった(10 - 17mm)。また、攪拌後インディゴカルミン濃度がゼロになるような測定結果が得られる条件では、脱色部は底部まで到達していた。このことは放電の影響で脱色が引き起こされていることを示している。

#### 3.1 電極間距離、電力の影響

Fig.6に放電ギャップ(2 - 10 mm)および放電電力(2.7 - 8.2 W)と濃度変化(脱色)との関係を示す。このとき放電場は室温(26°C)の室内空気とした。放電ギャップを一定にして放電電力を変化させた場合と、放電電力を一定にして電極間距離を変化させた場合についてそれぞれ比較を行なった。放電ギャップを5mmに固定して、放電電力を3.1, 6.5, 7.5Wと上昇させた場合(●, ▲, ■), 脱色の速さは放電電力の増加と共に増し、7.5Wでは3.1Wの約1.3倍の速さであった。

放電電力をほぼ一定(7.5 - 8.2W)で電極ギャップの影響(5mmと10mm)を比較すると、脱色の速度はほぼ同一であったが、放電ギャップ5mm(■)のほうが10mm(□)よりごくわず

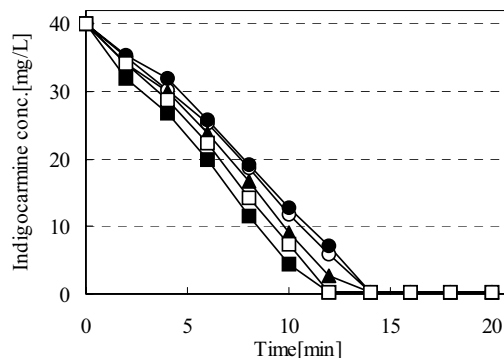


Fig.6 Decolorization of indigo carmine for various discharge power and gap at atmospheric pressure.  
 d: 5mm: ●: 3.1W(11kV), ▲: 6.5W(12kV), ■: 7.5W(13kV)  
 d: 2mm ○: 2.7W(12kV)  
 d: 10mm □: 8.2W(12kV).

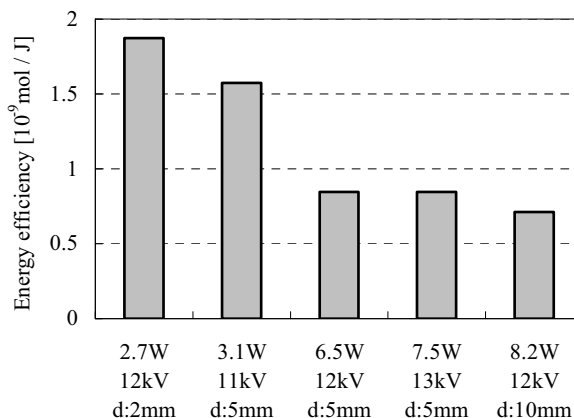


Fig.7 Energy efficiency of the decolorization for various input power and gap.

かに速く進行した。また放電電力を2.7から3.1Wとほぼ一定としたときも脱色の速さはほぼ同様であったが、放電ギャップ2mm(●)のほうが5mm(○)よりわずかに速く進行した。

脱色のエネルギー効率  $\eta$  [mol/J]を式(2)のように定義した。本実験条件では Fig.6 に示したように、放電開始後10分で脱色の差異がほぼ確認できるようになるので、そのときの測定値を比較に用いた。インディゴカルミンの初期濃度  $C_0$  は  $40 \times 10^{-3}$  [g/L], 実験開始後10分の濃度は  $C_{10}$  [g/L], 放電電力は  $P_d$  [J/sec], インディゴカルミンの分子量は466.36である。

$$\eta \text{ [mol/J]} = \frac{(C_0 - C_{10}) \text{ [g/L]} \times 50 \times 10^{-3} \text{ [L]}}{466.36 \text{ [g/mol]} \times P_d \text{ [J/sec]} \times (10 \times 60 \text{ [sec]})} \quad (2)$$

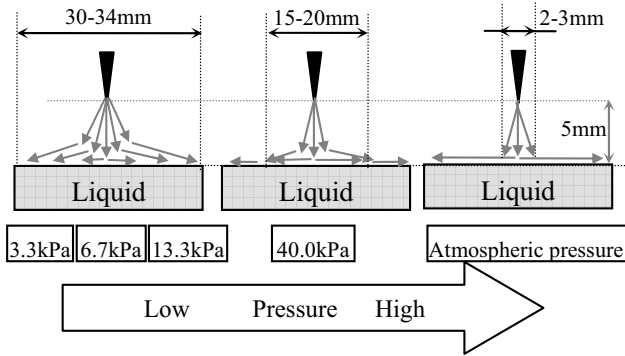


Fig.8 Shape of the discharge on the liquid surface for different pressure condition. 3.3kPa - atmospheric pressure.

Fig.7 に脱色のエネルギー効率を示す。放電電力を増加させるほどエネルギー効率は低下している。また放電電力がほぼ同じとき、放電ギャップが短いほうが脱色のエネルギー効率が高い傾向を示している。

### 3.2 気圧の影響

放電場の気圧を 3kPa から大気圧の範囲で変化させたときの正極性パルス電圧印加時の放電形態の違いを Fig.8 に図示する。内径34mmの容器に純水を入れ、放電ギャップdを 5 mmとした場合の模式図である。

ストリーマが針電極から液面に、そして針電極直下から液面を放射状に広がる。大気圧のとき、針先から液面へと向かう放電の広がり幅は液面において2mm程度である。気圧を40kPaにすると、針直下の液面におけるストリーマの広がり幅が 15 - 20mm程度になり、13kPa以下では内径34mmの反応器全体に広がった。このことは、低圧力下においては、大気圧と比較して放電領域が拡大していることを示している。低気圧グロー放電では、印加電圧は減少するが、一方で平均自由行程も長くなるため、電子のエネルギーも高くなるはずである。これらにより脱色の促進が期待できる。

Fig.9 に放電場の気圧(3kPa - 大気圧)と脱色の関係を示す。放電ギャップは5mmに固定し、放電電力は6.5から8.5Wとした。結果は、低気圧にしても脱色の促進は見られなかった。低気圧条件ではガス中の  $O_2$  の絶対量が減少するので、酸素ラジカル濃度が増加しなかったためと考えられる。また  $O$  などの活性種は反応性が高いため寿命が極めて短く<sup>9)</sup>、液面から離れた場所で生成されても液面に到達する前に消滅し、脱色に寄与しなかったことも考えられる。しかしながら、大気圧に比べ酸素分圧が極めて低いにもかかわらず大気圧条件とほぼ同等の脱色効果が見られたことは酸素分圧の低下によるラジカル生成効率低下の効果と平均自由行程増加によるラジカル

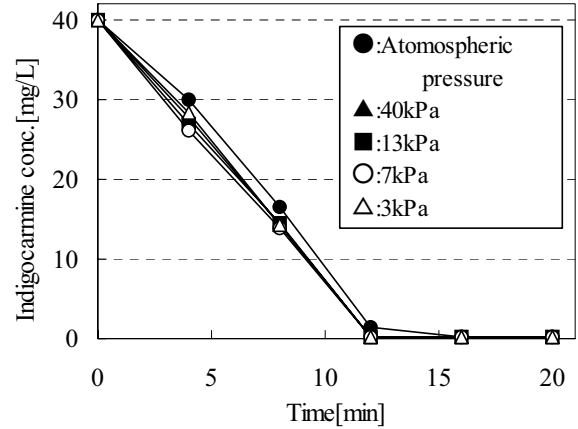


Fig.9 Decolorization of Indigocarmine by discharge plasma for different gas pressure. d:5mm, 12kV, 6.5 - 8.5W.

生成効率向上の効果が打ち消しあっている可能性も考えられる。

低気圧放電に接した液体の反応はグロー放電電気分解<sup>10)</sup>の一種であるが、そのメカニズムに関しては今後の研究課題である。

### 3.3 気相条件 (ガス種・温度) の影響

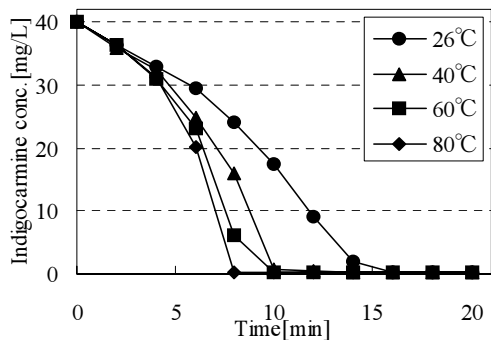
$O_2$  濃度 0, 50, 100%とし、ガス温度を変化させたときの脱色の結果を Fig.10 に、また反応器出口での  $O_3$  濃度を Fig.11 に示す。放電ギャップは 5mm とし、大気圧条件において 12kV, 6.5W で放電を行なった。

Fig.10 に示すように、 $O_2$  濃度増加は脱色を大きく促進した。各  $O_2$  濃度において、脱色が完了するまでの時間は、 $O_2$ : 0% で 8 - 16 分, 50% で 6 - 8 分, 100% で 6 分以下であった。

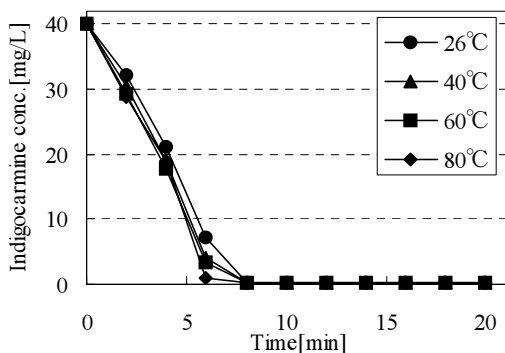
Fig.10 (a)は放電場に  $N_2$  のみを導入した場合( $O_2$ :0%)である。放電場の温度を 26, 40, 60, 80°C と上昇させると脱色の速度が増加した。 $H_2O$  から生成される  $OH$  や  $O$  などのラジカル濃度が増したことが、ならびに温度上昇による脱色反応の促進などが原因として考えられる。

Fig.10(b), (c)は、 $O_2$  濃度を 50%, 100%とした場合である。 $O_2$  濃度0%のときに比べ脱色が大きく促進された。この場合には温度の影響は無視できる程度であった。

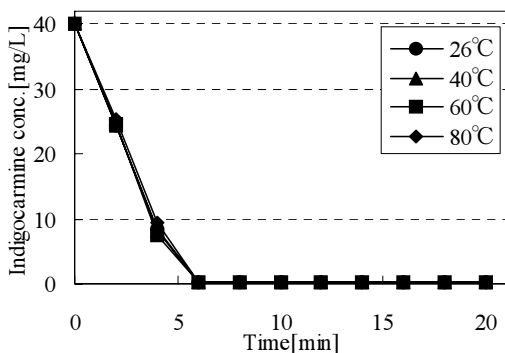
Fig.11 は液面への放電の結果生成されたオゾン濃度である。 $O_2$  濃度の増加にしたがって反応器出口の  $O_3$  濃度が増加した。 $O_2$  濃度0%では  $O_3$  生成は検出限界以下であった。酸素濃度が高い場合には、ガス温度のオゾン生成に対する影響は小さかった。また、 $O_2$  濃度 100%で 8 分間放電を行なったとき、液



(a) O<sub>2</sub>: 0 %



(b) O<sub>2</sub>: 50 %



(c) O<sub>2</sub>: 50 %

Fig.10 Decolorization of Indigocarmine by discharge plasma for different temperature and O<sub>2</sub> concentration. d:5mm, 12kV, 6.5W, Atmospheric pressure.

体中に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が 20ppm 生成された。これらの結果は、放電場の O<sub>2</sub> 濃度が増加すると、酸素ラジカル生成が促進されることを示している。

放電を行わずに液体に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した場合、ならびに反応器内に O<sub>2</sub> や O<sub>3</sub> を導入した場合の脱色を、液面への放電と

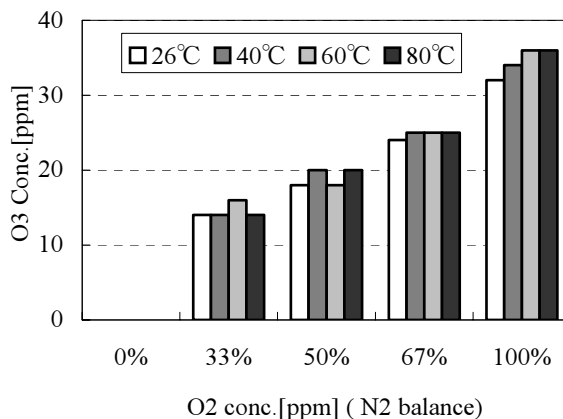


Fig.11 O<sub>3</sub> concentration by discharge plasma for different O<sub>2</sub> concentration (d:5mm, 12kV, 6.5W, Atmospheric pressure, Gas flow rate:1L/min)

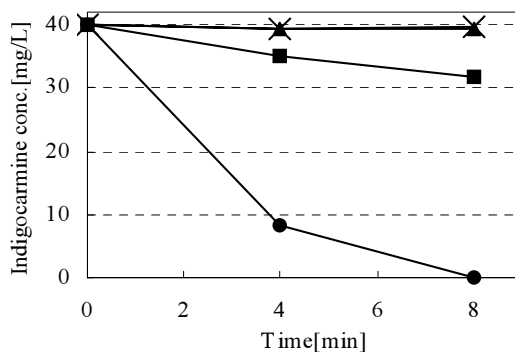


Fig.12 Effect of O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> in gas and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in liquid on decolorization of Indigocarmine Atmospheric pressure, 26°C Gas flow rate:1L/min, Discharge off Gas: ▲, O<sub>2</sub>100%; ■, O<sub>3</sub>50ppm; Liquid: ×, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>50ppm; Discharge on (d:5mm, 12kV, 6.5W): ●, O<sub>2</sub>100% with O<sub>3</sub>32ppm.

比較した。それらの結果を Fig.12 に示す。

放電を行わずに 50ppm の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を液体に添加した場合 (×)や、100%の O<sub>2</sub> を反応器内に導入した場合 (▲)には脱色はほとんど進行しなかった。また放電を行わずに 50ppm の O<sub>3</sub> を反応器内に導入した場合 (■)と、放電を行った場合 (●:出口 O<sub>3</sub> 濃度 32ppm)を比較すると、前者は後者より O<sub>3</sub> 濃度が高いにもかかわらず、放電開始 4 分後のインディゴカルミン濃度 (35.0 mg/L)は後者(8.4 mg/L)の約 4 倍であり、放電無しでは脱色の進行が遅かった。このことは、液面への放電によるラジカル反応が脱色に与える影響が大きいため、そして、オゾンや H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> はこの色素溶液との接触に対して比較的安定であり、触媒などで分解を促進しない限り、これらからのラジカル生成が遅いことを示している。

#### 4. まとめ

正極性パルス高電圧を用いて液面への放電を行い、インディゴカルミンの脱色を行った。実験結果より、以下の結果が得られた。

- (1) 液面への放電は、大気圧条件では針から液面へ向かい、到達点から液面を放射状に広がる。放電領域は気圧を下げることで液面上部空間に広がるが、脱色の促進は見られなかった。
- (2) 液面への放電による脱色のエネルギー効率は、放電ギャップを短くして、放電電力を抑えるほど高くなった。
- (3) N<sub>2</sub>100%の条件でも脱色は起こり、系の温度上昇(26°Cから80°C)に伴って脱色が促進された。
- (4) 放電場にO<sub>2</sub>を導入することで脱色が促進され、濃度が高いほど脱色が速くなった。O<sub>2</sub>が存在しない場合に比べ温度に依存せず、最大で二倍程度の速さとなった。

本研究は、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「未来社会の生態恒常性工学」の助成によって行われました。ここに謝意を表します。また本研究を進めるにあたり、貴重な御助言、御議論いただいた電源開発株式会社松田氏に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 松尾友矩: 水質環境工学, 技報堂出版(1993)
- 2) Ayequl Pala, Enis Tokat: *Water Res.* **36** (2002) 2920
- 3) J. S. Clements, M. Sato and R. H. Davis: *IEEE Trans. Ind. Appl.* **23**(1987)224
- 4) A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, W. C. Finney: *J. Hazard. Materi.*, **41** (1995) 3
- 5) A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato, J. D. Skalny: *J. Electrostat.*, **58** (2003) 135
- 6) 佐藤正之: *静電気学会誌*, **29** (2005)162
- 7) P. Lukes, A. T. Appleton and B. Locke, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **40**(2004)60
- 8) M. Sato, T. Tokutake, T. Ohshima, A. T. Sugiarto: *Proc. of APSPT-3*, (2003) 191
- 9) B. Eliasson and U. Kogelshatz: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19** (1991)1063
- 10) A.Hickling: *Modern Aspects of Electrochemi.*, **6** (1971) 329