

水中気泡内放電によるオゾン生成

学生員 見 市 知 昭 (佐賀大学)

非会員 林 信 哉 (佐賀大学)

正 員 猪 原 哲 (佐賀大学)

正 員 佐 藤 三 郎 (佐賀大学)

正 員 山 部 長 兵 衛 (佐賀大学)

Ozone generation by discharge inside bubbles in water

Tomoaki Miichi, Student-member (Saga University)

Nobuya Hayashi, Non-member (Saga University)

Satoshi Ihara, Member (Saga University)

Saburoh Satoh, Member (Saga University)

Chobei Yamabe, Member (Saga University)

A final purpose of this research is an efficient application of radicals, such as ozone, atomic oxygen and OH radical, for water purification. In our experiments, the radicals with short life-time were generated by a discharge occurred inside the bubbles in water. The bubbles generated by a bubbling tube were passed through a discharge region between the plate electrodes. The diameters of the bubbles generated by the bubbling tube were about 1.5 mm and the bubbling gas was oxygen. The magnetic-pulse-compression pulsed-power generator was used as a repetitive power supply. In the experiments, the measurements of ozone concentration were carried out at various flow rates of the bubbling gas and repetition rates. The maximum ozone concentration of about 6.42 g/Nm³ was obtained when the repetition rate of pulsed-power generator, the peak value of applied voltage, and the bubbling gas flow rate were 150 pps (pulse per second), 22 kV, and 0.3 l/min, respectively. The discharge energy inside bubbles was obtained by an integration of the power calculated by multiplication of voltage by current. Using the discharge energy inside bubbles, ozone yield of about 64.2 g/kWh was estimated.

キーワード：水中気泡内放電，オゾン，活性種

1. はじめに

近年，オゾンを用いた水処理が注目されている⁽¹⁾。従来の酸化剤である塩素に比べて，オゾンは処理能力が高いと言える。しかしながら，その生成コストが高いために効率が良くはないと言えない。今後も増え続ける水需要のためにも新たな高効率の水処理技術が求められる。

オゾンの生成には放電を用いる方法が一般的である。オゾン生成の際に，酸素分子は電子との衝突により酸素原子に解離される。また，酸素原子は水と反応することで OH ラジカルを生成する。ここで，酸素原子，OH ラジカル，オゾン，過酸化水素などの酸化力の強い物質は，活性種と

呼ばれている。その活性種の中で，酸素原子や OH ラジカルは，オゾンよりも強い酸化力をもつが，寿命はナノ秒からマイクロ秒のオーダーと短い⁽²⁾。現在稼働している水処理システムはオゾン発生器と反応槽が分かれているため，寿命の短い活性種は反応槽に入る前に消滅する。この寿命の短い活性種を利用するためには，直接反応槽で放電を発生させ，その場で水処理を行なうことが必要である。

本研究では，水中に発生させた気泡内にパルスパワー技術を用いて発生させた高電圧パルスを印加し，放電を発生させる方式（水中気泡内放電）を提案した。本方式のシステムを用いる利点には次のようなことが挙げられる。

①酸素原子や OH ラジカルなど短寿命で酸化力の強い活

性種を利用できる。

- ②活性種を一つのリアクター内で一度に生成できる。
- ③放電によって発生する紫外光が処理のための反応を促進させる可能性がある。オゾン/UV 併用として最近話題になっている促進酸化過程 (Advanced Oxidation Processes : AOP) が UV 発生用ランプを用いなくても自動的に行なわれていることが十分に期待できる。

現在までに、水中の気泡内で放電を確認し、その放電によってオゾンや OH ラジカルなどが生成することを明らかにしている^(3,5)。

本研究の最終的な目的は、水中気泡内放電による水処理を行なうことであるが、今回、基礎研究として、水中気泡内放電によって活性種の一つであるオゾンの生成を行ない、その放電特性と気相オゾン生成特性を関連付けることを行なった。本論文では、それらの結果について報告する。

2. 実験装置及び方法

図 1 に実験装置の概略図を示す。実験装置は水槽(縦 300 mm, 横 27.5 mm, 奥行き 100 mm), 電極, 散気筒, 電源から構成されている。水槽はアクリル製で、約 500 ml の精製水(導電率 130 $\mu\text{S}/\text{m}$) が入れられている。電極の材質はアルミニウムであり、形状は直径約 70 mm, 厚さ 10 mm の円板電極である。電極は水槽側面に設置されており、電極間隔は 7.5 mm である。散気筒の材質はセラミックスであり、形状は長さ 50 mm, 直径 10 mm である。また、散気筒のポア径は 10 μm であり、原料ガスを送り込むことで直径約 1.5 mm の気泡を多数発生させることが可能である。電源には、急峻な立ち上がり電圧を得ることができるパルスパワー電源を用いており、今回は磁気パルス圧縮方式のパルス電源を使用している。基本的な電源の仕様を表 1 に示す。

散気筒によって作られた気泡は浮力によって上昇し、電極間に到達する。この時、電極間にパルス電圧が印加されていると気泡内で放電が発生する。内部で放電が発生した気泡は電極間を通過したのち水面に達する。その後、気泡内のガスは、水槽上部のガス溜めを通過し、オゾン濃度計(荏原実業製: EG-2001R) に送られる。実験では、原料ガスに酸素を用いて、ガス流量と放電繰り返し周波数を変化させた場合のオゾン濃度を測定した。また、高圧プローブ(EP-100K: Pulse Electronic Engineering Co. Ltd.), およびロゴスキーコイル (Model-110: Pearson Electronics Inc.) を用いて電極間に印加された電圧と回路に流れる電流を測定した。

3. 実験結果及び検討

3.1 放電特性

電極間に原料ガスを送り込んでいない場合の電極間電圧

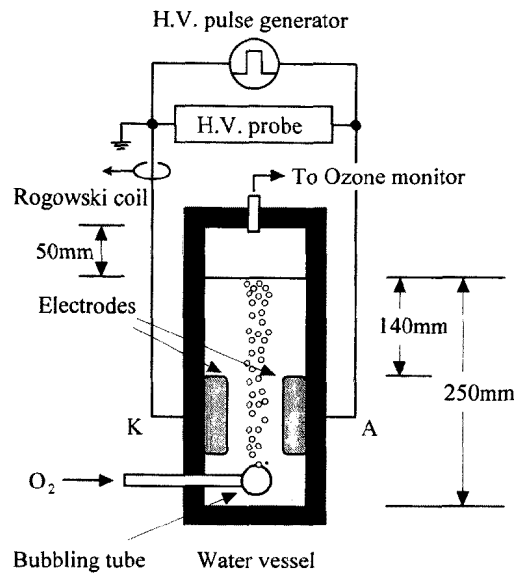


図 1 実験装置構成図

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

表 1 パルス電源の仕様

Table 1. Specification of H.V. pulse generator.

出力コンデンサ容量	500 pF
最大出力 (無負荷時)	0.9 J
最大電圧 (無負荷時)	60 kV
最大繰り返し周波数	200 pps
パルス幅 (半値幅)	100 ns
立ち上がり時間 (0-90%)	100 ns

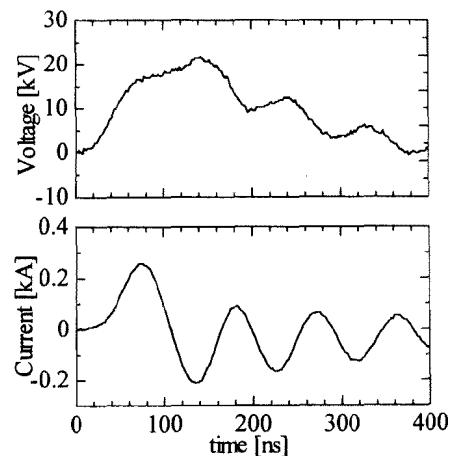


図 2 電極間電圧・電流波形 (気泡無し)

Fig. 2. Waveform of voltage and current (without bubbling).

・電流波形（1パルス）を図2に示す。パルス電圧の印加開始時刻を0秒と設定している。電極間電圧および電流のピーク値は、それぞれ22 kV、0.24 kAであった。電極間に気泡が存在しない場合、水中で放電は発生しないが、図に示すような電流が回路に流れている。電流波形が正負に振動していることから、この電流は、電源側の出力コンデンサと負荷側の水を誘電体とするコンデンサとの間の充放電電流であると考えられる。したがって、水中に設置された電極は比誘電率80の水コンデンサと考えてよい。

原料ガスを送り込み始めて、ガスの流量を増加すると流量0.3 l/minの時に気泡内での放電を確認した。その時の放電の様子を図3に示す。白点線で囲まれた領域に注目すると、一つの気泡内で一本の放電路が形成されていることがわかる。このような放電が個々の気泡内で発生している。

図4に原料ガス流量を変化させた時の電流波形の変化を示す。電極間電圧のピーク値は22 kV一定である。原料ガス流量の増加により106 ns以降から電流の波高値が減少していることがわかる。106 ns以前ではガス流量の変化による波高値の変化はほとんど見られない。また、原料ガス流量の増加により放電の発光は強くなっている。

水中気泡内放電の発光の時間変化を測定した。安定した放電を得るために、原料ガスにはヘリウムを用いている。本実験では、酸素ガスの場合においても発光の時間変化を測定しており、ヘリウムガスの場合と同様の傾向を得ている。気泡内の放電は焦点距離 $f=70$ mmのレンズによって集光され、光電子増倍管を経てオシロスコープに取り込まれる。その結果を図5に示す。電圧が印加されてから106 ns後に発光していることから、図4の原料ガスの流量変化による電流波形の変化は、気泡内放電の影響によるものであると言える。

図5に示すように、最初の1周期で全体の約60%の発光が行なわれている。主放電がこの区間で発生していると考え、これを積分区間として原料ガス流量を変化させた場合のそれぞれのエネルギーを電圧・電流波形から算出した。その結果を表2に示す。電極間に気泡が存在しない場合のエネルギーが0.0631 Jであり、ガスの流量が増加するとその時のエネルギーも増加する。ここで、「各ガス流量のエネルギー」と「気泡が存在しない場合のエネルギー」の差を「気泡内放電のエネルギー」と定義する。図6に原料ガス流量と気泡内放電のエネルギーの関係を示す。ガス流量の増加は電極間の気泡数、すなわち放電領域の増加を意味するため、図に示すように線形的にエネルギーが増加していると考えられる。

なお、0.5 l/minより高いガス流量では、気泡が連なって電極間を短絡するという現象が生じ、アーク放電が発生するため、実験を行っていない。放電繰り返し周波数の変化によるエネルギーの変化は見られないため、放電電力 E_b は次式より求まる。

$$E_b \text{ [W]} = U_b \text{ [J]} \times f \text{ [pps]} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 U_b : 気泡内放電のエネルギー、 f : 放電繰

り返し周波数である。

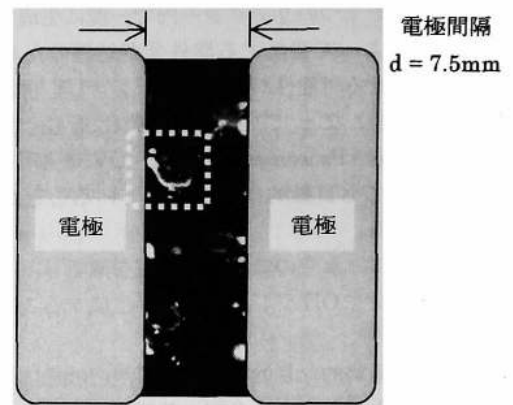


図3 電極間の放電の様子 (拡大)
Fig. 3. Open-shutter photograph of discharge inside bubbles in water.

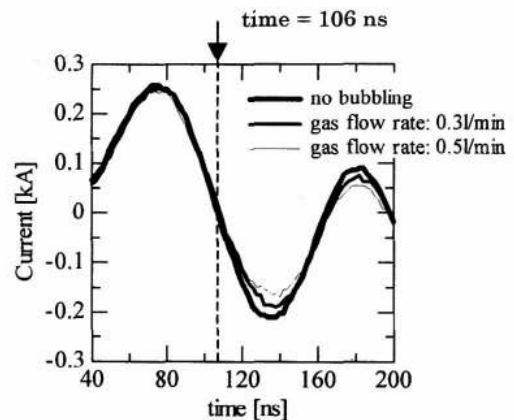


図4 原料ガス流量に対する電流波形
Fig. 4. Typical waveforms of current with various flow rate of bubbling gas.

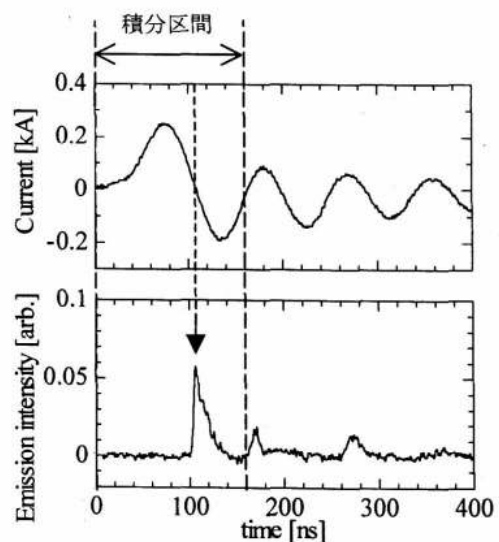


図5 気泡内放電の発光の時間変化
Fig. 5. Waveforms of current and emission intensity.

表 2 各流量における 1 パルスのエネルギー
Table 2. Energy of discharge inside bubbles.

原料ガス流量	波形より算出したエネルギー [J]
気泡無し	0.0631
0.3 l/min	0.0744
0.4 l/min	0.0817
0.5 l/min	0.0888

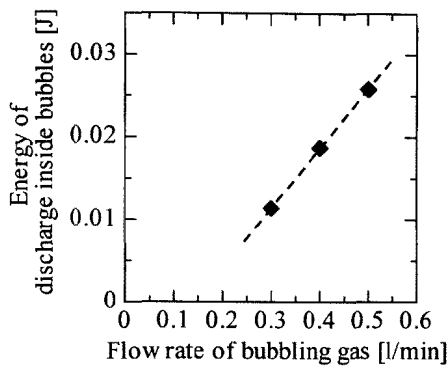


図 6 原料ガス流量に対する気泡内放電のエネルギー

Fig. 6. Energy of discharge inside bubbles versus flow rate of bubbling gas.

3.2 オゾンの生成

気泡内では放電によって以下のような酸素分子の解離とオゾンの生成が起きていると考えられる。

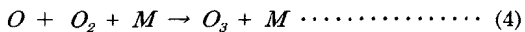
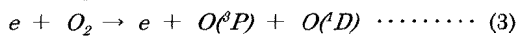
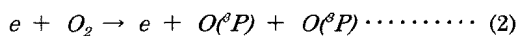


図 7 に電極間電圧のピーク値を 22 kV 一定とした時の放電繰り返し周波数に対するオゾン濃度を示す。放電繰り返し周波数の増加によりオゾン濃度が増加している。これは放電電力の増加によるものである。放電繰り返し周波数が一定のもとで、原料ガス流量が増加するとオゾン濃度は増加している。原料ガス流量の増加によって、気泡の数量は増え、電極間における気泡の割合が増加する。その結果、1 パルスあたりの放電が発生している気泡の数が増し、オゾン生成量が増加したと考えられる。放電繰り返し周波数 150 pps, 原料ガス流量 0.3 l/min, 印加電圧ピーク値 22 kV の時にオゾン濃度は最大となり、その値は 6.42 g/Nm³であった。

(1)式と図 6 から算出した単位ガス流量あたりの放電電力(電力密度)とそれに対するオゾン濃度を図 8 に示す。各ガス流量の時のオゾン濃度が、電力密度に対して比例している。傾きが一定であるので、本実験条件においてはオ

ゾン収率は一定となる。そのオゾン収率は約 64.2 g/kWh となった。

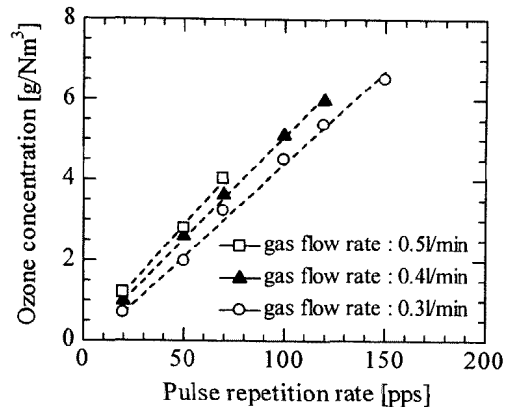


図 7 放電繰り返し周波数に対するオゾン濃度
Fig. 7. Ozone concentration versus pulse repetition rate.

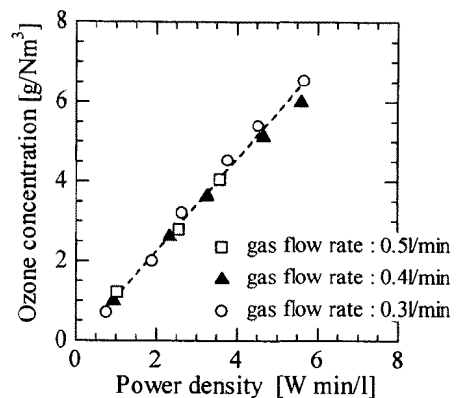


図 8 電力密度に対するオゾン濃度
Fig. 8. Ozone concentration versus power density.

放電により生成した活性種が水と溶解する可能性を考察する。実験より求めた気泡の速度は約 0.25 m/s である。したがって、散気筒から発生した気泡が水面に到達する時間は約 1 秒となり、電極上端から水面までの距離を気泡が移動する時間は約 0.6 秒となる。オゾンの寿命は、本実験装置の場合、数分であるため、水に溶解する可能性は十分にあると考えられる。また、水の深さを変えることにより、オゾンが水に溶解する割合は変化すると思われる。一方、寿命がマイクロ秒のオーダーである酸素原子や OH ラジカルは、気泡内で発生すると直ちに水と反応することになり、水の深さはほとんど関係ないと考えられる。

4. まとめ

本研究では、水中気泡内放電によってオゾン生成を行な

い、その放電特性と気相オゾン生成特性を関連付けることを行なった。その結果以下のことが明らかになった。

(1) 原料ガス流量の変化によって、電流波形に見られたずれは、気泡内放電の影響によるものであった。パルス電圧が印加されてから約 106 ns 以降に気泡内放電が発生した。

(2) 電圧・電流波形からエネルギーの計算を行ない、気泡がある場合とない場合のエネルギーの差より、気泡内放電のエネルギーを算出した。原料ガス流量と気泡内放電のエネルギーの関係は線形的であった。

(3) 放電繰返し周波数および原料ガス流量を増加するとオゾン濃度が増加した。放電繰返し周波数 150 pps, 原料ガス流量 0.3 l/min, 印加電圧ピーク値 22 kV の時に約 6.42 g/Nm³ の濃度のオゾンを検出した。

(4) 単位ガス流量あたりの放電電力(電力密度)に対するオゾン濃度は、比例した関係となった。また、各流量ともにオゾン収率はほぼ一定となり、その値は約 64.2 g/kWh であった。

今後は、水の深さと水に溶解したオゾンの濃度との関係を調べ、リアクターの最適化を行なっていく。また、従来型との水処理能力の比較を行なう予定である。

謝辞

散気筒の製作には岩尾磁器工業(株)の古部敏也氏の援助を得ました。ここに謝意を表します。なお、本研究の一部は文部省科学研究費(基盤研究 A(2)および基盤研究 B(2))による。

(平成 12 年 8 月 10 日受付, 平成 12 年 11 月 6 日再受付)

文 献

- (1) 出口富雄:「オゾンで水がよみがえる」 pp.19-30 東洋経済新報社(1993)
- (2) 杉光英俊:「オゾンの基礎と応用」 pp.20-29 株式会社 光琳(1996)
- (3) 猪原哲, 見市知昭, 石峯真佐志, 佐藤三郎, 山部長兵衛, 酒井栄治:「水中気泡内放電によるオゾンの生成」電学論 A, Vol.119-A, No. 6, pp.899-900(1999)
- (4) Satoshi Ihara, Tomoaki Miichi, Saburoh Satoh, Chobei Yamabe and Eiji Sakai: "Ozone Generation by a Discharge in bubbled water" Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, pp. 4601-4604(1999)
- (5) Tomoaki Miichi, Satoshi Ihara, Saburoh Satoh, Chobei Yamabe: "Spectroscopic Measurements of Discharge inside Bubbles in Water" Proc. of 1999 Japan-Korea Joint Symposium on Electrical Discharge and High Voltage Engineering, pp.144-147(1999)

見市 知昭



(学生員) 1974 年 11 月 13 日生まれ。99 年 3 月佐賀大学大学院工学系研究科修了。同年 4 月佐賀大学大学院工学系研究科エネルギー物質科学専攻入学。現在に至る。パルスパワー工学, 放電を使った水処理技術に関する研究に従事。

林 信哉



(非会員) 1968 年 10 月 11 日生まれ。97 年 3 月九州大学大学院総合理工学研究科博士課程修了。同年 4 月より佐賀大学理工学部電気電子工学科助手, 現在に至る。96~97 年日本学術振興会特別研究員。博士(理学)。放電プラズマ理工学に関する研究に従事。物理学会, 地球電磁気・地球惑星圏学会, 応用物理学会, プラズマ・核融合学会会員。

猪原 哲



(正員) 1968 年 11 月 27 日生まれ。93 年 3 月熊本大学大学院工学研究科修了。同年 4 月熊本大学大学院自然科学研究科入学。同年 10 月より佐賀大学理工学部電気電子工学科助手, 現在に至る。博士(工学)。レーザ工学, パルスパワー工学, 放電プラズマ工学に関する研究に従事。レーザ学会会員。

佐藤 三郎



(正員) 1952 年 5 月 26 日生まれ。81 年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了。同年 4 月(株)東芝入社。同社生産技術研究所に所属。ガスレーザの研究開発に従事。94 年 4 月より佐賀大学理工学部電気電子工学科助教授, 現在に至る。工学博士。レーザ工学, 放電プラズマ工学の研究に従事。レーザ学会, 応用物理学会, 日本オゾン協会会員。

山部 長兵衛



(正員) 1944 年 12 月 14 日生まれ。74 年 10 月大阪大学大学院博士課程中退。直ちに同大学工学部助手。その後, 名古屋大学助手, 講師を経て, 83 年同助教授。93 年 6 月より佐賀大学理工学部教授, 現在に至る。工学博士。この間 80~81 年アメリカ, コロラド大学天体物理連合研究所(JILA)客員研究員。レーザ工学, 放電化学, 宇宙エネルギー, パルスパワー工学に関する研究に従事。応用物理学会, レーザ学会会員。日本オゾン協会(JOA)副会長および国際オゾン協会(IOA)理事。