直流駆動マイクロホローカソード放電による水の直接処理

学生員 山竹 厚* 正員 安岡 康一*
正員 石井 彰三*

Direct Water-treatment by DC Driven Micro-hollow Cathode Discharge

Atsushi Yamatake*, Student Member, Koichi Yasuoka*, Member, Shozo Ishii*, Member

Direct water-treatment method by O and OH radicals has been developed using DC driven atmospheric micro-plasmas operated in fast gas flow conditions. Over atmospheric pressure gas of pure oxygen, moist oxygen or water vapor passed through a small cavity of 200 μm in diameter where micro-plasmas were generated. The resident time of the feed gas within the cavity was around microsecond. The emission spectra of OH radical were observed. The oxidizing effects depend on the gas flow rate from the decolorizing rate for a food color. In comparison with the ozone decolorization, the fast gas-flow conditions are inevitable for utilizing short-lived radicals such as O and OH, to react with the water directly.

キーワード：マイクロホローカソード放電，オゾン，O ラジカル，OH ラジカル，水処理

Keywords: micro-hollow cathode discharge, ozone, O radical, OH radical, water-treatment

1. はじめに

オゾンは酸化力が強く、最終的に酸素に戻るために環境への負荷が小さい酸化物質であり、現在幅広い分野で利用されている。その一つに水処理への利用があり、薬剤等が残留することがないという長所がある。しかしオゾンの酸化力では分解できない有害物質もあり、代表例がダイオキシンである。このような場合、オゾンよりもさらに酸化力の強いO ラジカルやOH ラジカルが必要となる。しかしながら、オゾンが比較的長寿命であるのに対して、これらのラジカルは寿命が1msec 程度以下と短いため、生成したその場で反応させる必要がある⁽¹⁾。

水処理で現在利用されている促進酸化法としては、オゾンとともに過酸化水素を添加する方法や、紫外線を照射する方法などがあり⁽²⁾、水中でOH ラジカルを発生させることができる。しかしオゾン発生器に加えて薬剤やランプが必要なことや、処理水へのオゾンの溶解量を高めるために水槽を深くする必要がある等の理由から、装置全体が大型になるという欠点もある。

放電によってもOH ラジカル等を発生させることができるが、寿命の短いO やOH ラジカルを利用するには、処理水と放電部とをごく近くに配置する必要がある。このため

水中の気泡を放電させる方法や⁽³⁾、水面近傍でパルス放電を行う方法などが提案されている。筆者らは連続動作可能でしかも大気圧以上のプラズマ化ガスを水中に供給できるマイクロホローカソード放電⁽⁴⁾を使用することにした。なお、これまでに、マイクロホローカソード放電と高速酸素ガス流を組み合わせることでオゾン生成に成功している⁽⁵⁾⁽⁶⁾。このときの反応は、図1のように放電部で酸素分子が解離され、放電下流域でオゾンが生成されることがわかっている。また、放電空間でのガス滞在時間は数 μsec 程度であるため、ラジカル消滅前に放電外で利用することが可能である。本研究では、放電部で生成されたO やOH ラジカルを高速ガス流と組み合わせることで水処理に直接利用することを目的とした。

2. 放電反応

放電部に酸素を流すと(1)式のように酸素が解離され、(2)式の三体衝突反応によりオゾンが生成される⁽⁷⁾。

このとき(1)式の反応が起こるためには、6.1 eV 以上の電子エネルギーを必要とする。比較的低エネルギーの電子は酸素分子の解離に寄与しない上に、電子衝突によるオゾン分解反応を起こす。したがってオゾン生成には放電内部の平均電子エネルギーが高いことが望ましい。本研究で使用

* 東京工業大学大学院電気電子工学専攻
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1
Tokyo Institute of Technology
2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

図1 マイクロホローカソード放電によるO原子およびオゾン生成

Fig. 1. O atom and ozone molecule generation with micro-hollow cathode discharge.

するマイクロホローカソード放電中の電子エネルギーは酸素解離に対して十分高く、放電電力密度は数百 kW/cm^3 程度であるため、酸素分子の解離に適していると思われる。筆者らは、この放電によるオゾン生成に成功し、図1のように放電部に酸素ガスを高速で通過させることによってオゾンが生成されることを実験的に確認している⁽⁵⁾⁽⁶⁾。生成されたオゾン濃度は数～数十 g/Nm^3 程度である。極短ギャップのバリア放電型オゾナイザで得られた $200 \sim 300 \text{g}/\text{Nm}^3$ 程度のオゾン濃度に比較すると⁽⁸⁾、本方式で生成されるオゾンは比較的低濃度であるが水処理に使用できる濃度である。また、生成オゾン濃度は(3)式で表される比電力：単位体積あたりのガスに投入される電力に依存することがわかっている。

$$\text{比電力} = \frac{\text{放電電力}}{\text{ガス流量}} \dots\dots\dots(3)$$

ガス温度が一定の場合、比電力の増加とともに生成オゾン濃度は増加する。しかし本方式では放電部のガス温度上昇が極めて大きく、これによるオゾン分解がオゾン生成を上回るため、比電力が大きいほど高温によりオゾン分解が進み生成オゾン濃度は低下する。このためオゾン分解反応を抑制するためには放電部におけるガス温度上昇を小さくする必要があり、比電力が小さい方がオゾン生成量、発生効率ともに高くなる。このように本方式においてオゾン生成を目的とする場合には、高電子エネルギーや高電力密度を利用した酸素分子の解離促進よりも、ガス温度上昇によるオゾン分解反応を抑制することが重要な要素となっている。

また、原料ガスに窒素が含まれると、窒素分子が解離され、オゾン分解の主要因となる NO_x が生成される。本放電は電力密度が高いために、バリア放電方式等を使用した場合と比較して多量のガス分子が解離される。その結果、本放電方式を用いた場合、数%程度の窒素が含まれるだけ

でも多量の NO_x が発生し、オゾン生成量は大きく低下する。そのため、空気原料ではオゾンはほとんど生成されない⁽⁹⁾。

以上より、マイクロホローカソード放電の特徴を活かすには、高濃度オゾンの生成を目指すよりも、Oラジカルなどのラジカル発生源としての利用が有効であると考えられる。

次にOHラジカルの発生について検討する。反応は(4),(5)式が挙げられる⁽⁷⁾。

放電ガス中に H_2O が含まれていれば、(4)式のように電子の衝突によってOHラジカルが発生する。また放電によって発生したOラジカルが処理水と反応する場合、(5)式のように H_2O との衝突によってOHラジカルが発生する反応も考えられる。ただしOHが発生すると、以下に示す(6)～(8)式の反応⁽⁷⁾によりO原子やオゾン数は減少するため、オゾンによる水処理ではなくOHによる水処理が反応の主体になると考えられる。

なお、OHラジカルは波長約309 nmの光を放出するため、分光計測によりOHの発生を確認することができる⁽³⁾。

3. 実験装置

実験に用いた電極構造を図2に示す。厚さ $500 \mu\text{m}$ のアルミナスペーサの両側に、厚さ $200 \mu\text{m}$ のモリブデン電極を挟み込み、中心に直径 $300 \mu\text{m}$ の貫通穴が開いている。この電極の両端に図3のように、直流高電圧電源を用いて電圧を印加した。電極間の電圧はデジタルオシロスコープを用いて測定した。放電部へは、酸素(純度99.9%)をマスフローコントローラにより流量制御して供給した。また、 H_2O は、大気圧下で発生させた水蒸気もしくは水を通させた酸素により供給した。OHの発生は、プラズマの発光スペクトル測定から確認した。

水との直接反応の模式図を図4に示す。以後、このように電極と水を接触させた場合を水中放電と呼ぶことにする。放電の効果は、色素水溶液(Tartrazine + Benzenemethanaminium: 0.002%)の色素の酸化による分解・脱色速度によって確認した。脱色の度合いは水溶液の吸光度測定から評価した。またオゾンによる脱色との比較は、別空間で放電させて生成したオゾンを電極と同じ大きさの穴から色素水溶液へ注入する方法とした。

水溶液の脱色反応、すなわち酸化効果が、放電部からのO, OHラジカル注入による効果かどうかを検討する。以後、放電部で発生したO, OHラジカルを水中へ直接注入

図 2 マイクロホローカソード電極構造
Fig. 2. Schematic diagram of the electrode.

図 3 放電装置
Fig. 3. Experimental setup for discharge.

することによる効果をラジカルインジェクション、対してオゾンの注入による効果をオゾンインジェクションと呼ぶ事とする。また、水中放電によるガスの直接注入の方法を水中放電法、別空間で同じ電極を用いて酸素を放電させて、オゾンになったガスを注入する方法をオゾン化ガス注入法と呼ぶ事とする。今回使用した色素とオゾンおよび O 、 OH との反応過程と反応速度定数については明らかでないため、脱色速度の比較のみを行う。本方式ではオゾンは主にガス流が放電部通過後に生成されるため、放電直後に水が配置してあるとオゾン生成の妨げとなる。したがって放電電力、ガス流量等の放電条件が同程度であるならば、水中放電によるオゾン生成および水との反応量はオゾン化ガス注入法の場合よりも小さいと考えられる。仮に水中放電法の方が酸化効果が高ければ、ラジカルインジェクションの効果が現れたと見なす事とする。またオゾンから解離して発生する O ラジカルも存在するが、この場合は放電からの O の直接注入ではないので、オゾンインジェクションとして扱う。

一般にオゾン注入の場合は、散気管により細かい泡にして水との反応表面積を大きくするが、今回は水中放電との比較を優先させて穴径は $300\text{ }\mu\text{m}$ にした。

図 4 ラジカルと水との直接反応装置
Fig. 4. Schematics of direct treatment method for water with radicals.

4. 結果と考察

4・1 電圧電流特性と放電安定性 図 4 のように水との境界に電極を配置し、酸素を流しながら放電した場合の放電維持電圧特性を大気中の結果と合わせて図 5 に示す。酸素流量は 100 sccm 一定である。電極を水に接した場合、あるいは電極を水中に浸した場合でもガス流により、放電部の水を排除すると、比較的安定した放電が形成された。しかし大気中の放電と比べると安定性はやや低く、放電維持電圧は高くなった。なお、ここで言う安定性とは、一定の放電電流値に対して、放電維持電圧がほぼ一定値を示すかどうかを指す。水と接した場合は大気中と比べると電圧変動幅が大きくなり、やや不安定となった。図 5 中の水中での結果において、小電流時の測定点がないのは、ある値以下の電流値では安定した放電が得られなかったためである。

図 6 に酸素に代わって水蒸気を放電させた時の電圧電流特性を示す。図 5 の結果と比較すると、放電維持電圧が非常に高いことが分かる。また、図 7 に放電電流が 30 mA のときの放電写真を示す。図中の明るい部分が放電している箇所である。放電は穴内に様に形成されず、放電安定性は低かった。

4・2 発光スペクトルの観測 分光計測により観測した乾燥空気の放電と水蒸気放電の発光スペクトルをそれぞれ図 8 と図 9 に示す。これらの比較から分かるように、図 9 に示す水蒸気放電では、図 8 で示す乾燥空気放電では観測されなかった 309 nm 付近の OH のスペクトルが見られ、本方式における OH ラジカルの生成が確認された。

また、水分を含ませた酸素を放電させた場合にも同様に OH のスペクトルが観測された。この場合、(4)式と(5)式の両方の反応が起こっていると考えられる。

4・3 脱色効果の比較 O 、 OH ラジカルやオゾンに

図 5 大気中および水中放電の電圧電流特性 (O₂, 100 sccm)

Fig. 5. *V-I* characteristics of the micro-discharge in atmospheric air and water (O₂, 100 sccm).

図 6 水蒸気放電の電圧電流特性

Fig. 6. *V-I* characteristics of the water vapor discharge.

図 7 水蒸気放電の写真

Fig. 7. Photograph of water vapor discharge.

よる脱色能力を比較するため、色素水溶液の吸光度の時間変化を測定した。ガス流量を 250 sccm, 500 sccm, 1000 sccm と変化させ、放電電流を 30 mA で一定としたときの吸光度を図 10 ~ 図 12 に示す。図中にはオゾン化ガス注入

図 8 乾燥空気放電の発光スペクトル

Fig. 8. Emission spectrum of micro-plasma in atmospheric dry air.

図 9 水蒸気放電の発光スペクトル

Fig. 9. Emission spectrum of the water vapor discharge.

図 10 吸光度の時間変化 (250 sccm)

Fig. 10. Time dependence of the absorbance at flow rate of 250 sccm.

法の場合 () と、水中放電法で酸素を放電させた場合 () および水分を含ませた酸素を放電させた場合 () の 3 通りを示してある。また、オゾン化ガス注入法の場合 () に水中へ注入される前のオゾンの濃度を、紫外線式オゾン濃度計で測定したところ、図 10(250 sccm) のとき約 5 g/Nm³,

図 11 吸光度の時間変化 (500 sccm)

Fig. 11. Time dependence of the absorbance at flow rate of 500 sccm.

図 12 吸光度の時間変化 (1000 sccm)

Fig. 12. Time dependence of the absorbance at flow rate of 1000 sccm.

図 11(500 sccm) のとき約 7 g/Nm^3 , 図 12(1000 sccm) のとき約 10 g/Nm^3 だった。ただし、この場合放電電流は一定で、放電維持電圧は流量に応じてやや高くなるものの、投入電力は各条件で大きな差はない。水中放電法()において生成されたオゾン発生量は測定していないが、オゾン化ガス注入法の場合よりも少ないものと考えられる。

また、ガスのバブリングによる色素の排出も考えられる。そこで各流量で放電なしでガスのみを流した場合の変化を観測した結果、ほとんど変化が見られなかった。このときの各測定時間は図 10～図 12 での測定時間と同じであり、すなわち 250, 500, 1000 sccm でそれぞれ 15, 7, 4 分間であった。このため脱色効果は放電で生じたオゾンや O , OH ラジカルによる反応であると見なすことができる。

図 10 の 250 sccm の場合、オゾン化ガス注入法の場合()が最も効果があった。本方式ではオゾンは放電部を通過した後に生成されるので、放電直後に処理水があるとオゾン生成は妨げられるため、水中放電法の場合(,)はオゾンによる脱色効果が低下したと考えられる。

しかし図 11, 図 12 のように流量を増加させるに従い、脱色効果特性に変化が現れ、1000 sccm では水中放電法の

図 13 水蒸気放電による処理水の吸光度変化

Fig. 13. Time dependence of the absorbance by using water vapor discharge.

方が効果が高くなった。流量が多い場合でも、水中放電法で生成されるオゾン量は、オゾン化ガス注入法で生成される量よりも少ないと見積もられる。このことから大流量時の水中放電では、オゾン以外の効果、つまりラジカルインジェクションの効果が現れたと考えられる。

また、図 10～図 12 から流量が大きい程、脱色速度が大きいことが分かるが、これは単位時間内に供給される O_3 , O , OH の量が多くなったためと考えられる。水分を含む酸素を用いた放電の場合(), いずれの場合でも酸素のみの放電の場合()よりも効果が低かった。これは放電によって OH が発生するものの、(6)～(8) 式の反応によって O_3 , O , OH の量が処理水との反応前に減少したためであると考えられる。

以上から水中放電法にてラジカルインジェクションの効果がガス流量に依存していることが分かる。放電穴の径は一定であるので、ガス流量が大きいと言う事はガス流速が大きいと言う事でもある。例えば 250 sccm の場合、流れの分布等を考慮せずに単純に計算すると、電極穴を通過している間の流速は約 60 m/s となる。電極穴通過後、ガスは膨張して気泡を生成し始め、その気泡の表面において処理水との反応が起こる。放電部から出たラジカルが気泡の表面にまで到達しようとする場合、3 次元的に広がる為、その速度は電極穴通過時よりも数分の一以下にまで小さくなると考えられる。ここで仮にその気泡の径を数百 μm 程度とし、その内部でのラジカルの平均移動速度を数～十数 m/s 程度とすると、ラジカルが放電部から気泡表面まで到達するのに数十～数百 μs 程度必要という事になる。 OH ラジカルの寿命はガス中では数十～数百 μs 程度であり、 O ラジカルはそれよりさらに短寿命である。したがって、ラジカルを消滅前に気泡表面に到達させるためには、ガス流速を大きくする必要がある。上記は概算で、気泡生成時の正確な流速や気泡の径等は未解明であるが、ガス流速はラジカルインジェクションに影響を与えるということがわかる。また、流速が大きいとガスの放電空間滞在時間が短くなるので、ラジカル生成量も少なくなると考えられるが、それ

以上にラジカル寿命の影響が大きいとみられる。このことから図 10～図 12 のように流量を増して、流速を高めた結果ラジカルインジェクションの効果が現れたのだと結論できる。

次に、水蒸気放電による効果を、同様の方法で測定した結果を図 13 に示す。なお、水蒸気を放電部へ供給する場合は流量制御ができなかったため、図 10～図 12 との比較は行っていない。この場合も脱色効果は確認され、放電部で発生した OH ラジカルが脱色処理に寄与していることがわかる。

以上から OH ラジカルの反応量を多くするには、上述のようにラジカル寿命に見合ったガス流速で処理することが必要であると結論できる。

5. ま と め

直流駆動のマイクロホローカソード電極によって生成したマイクロプラズマを用いて、オゾンおよび O, OH ラジカルを発生させ、水処理への適用を検討した。高速ガス流とマイクロプラズマの組み合わせにより、放電部で生成された O ラジカルを直接水と反応させ、短寿命の O ラジカルを直接処理水と反応させた。

色素水溶液の脱色反応によって効果を比較した結果、脱色効果はガス流速に依存することが明らかとなった。オゾン化ガスを注入した場合との比較から、短寿命ラジカルを利用する場合、ラジカル生成量とともにラジカル寿命を考慮した反応系の構築が重要であることがわかった。

以上から、ラジカルを処理水に直接供給することで、オゾンを上回る酸化力を持った効率の良い処理システムが実現できる可能性を見出した。

本研究は科学研究費補助金によって進められた。
(平成 16 年 3 月 1 日受付, 平成 16 年 6 月 24 日再受付)

文 献

- (1) 水野 彰:「酸素ラジカルによる殺菌」, 応用物理学誌, Vol.72, No.4, pp.457-461 (2003)
- (2) 河相好孝・中崎幸一・M. Brahim・安永 望・田村哲也・真田欣将:「オゾン利用による下水の消毒と水再生」, 三菱電機技報, Vol.73, No.4, pp.262-266 (1999)
- (3) T. Miichi, N. Hayashi, S. Ihara, S. Satoh, and C. Yamabe: "Generation of Radicals using Discharge inside Bubbles in Water for Treatment", *Ozone Science & Engineering*, Vol.24, pp.471-477 (2002)
- (4) K.H. Schoenbach: "High-pressure hollow cathode discharge", *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol.6, pp.468-477 (1997)
- (5) Y. Endo, K. Yasuoka, and S. Ishii: "Characteristics of Ozone Generation using a Micro Hollow Cathode Discharge", *T. IEE Japan*, Vol.123-A, No.4, pp.364-369 (2003-4) (in

Japanese)

遠藤康信・安岡康一・石井彰三:「マイクロホローカソード放電によるオゾン生成特性」, 電学論 A, 123, 4, pp.364-369 (2002-4)

- (6) H. Watanabe, A. Yamatake, N. Shirai, K. Yasuoka, and S. Ishii: "The operational characteristics of ozonizer driven by a micro-hollow cathode discharge", *The Papers of Technical Meeting, IEE Japan*, PST-02-133, pp.13-24 (2002) (in Japanese)
- 渡辺英聡・山竹 厚・白井直機・安岡康一・石井彰三:「マイクロホローカソード放電型オゾナイザの動作特性」, 電気学会研資 PST-02-133, pp.13-24 (2002)
- (7) 新版オゾン利用の新技术, サンヨー書房 (1993)
- (8) M. Kuzumoto: "Extremely Narrow Discharge Gap Ozone Generator", *J. Plasma & Fusion Res.*, Vol.74, No.10, pp.1144-1150 (1998) (in Japanese)
- 葛本昌樹:「極短ギャップオゾナイザ」, プラズマ・核融合学誌, 74, 10, pp.1144-1150 (1998)
- (9) A. Yamatake, H. Watanabe, K. Yasuoka, and S. Ishii: "Ozone generation characteristics of air fed ozonizer using micro-hollow cathode discharge", *The Papers of Technical Meeting, IEE Japan*, PST-03-34, pp.57-62 (2003) (in Japanese)
- 山竹 厚・渡辺英聡・安岡康一・石井彰三:「マイクロホローカソード放電型オゾナイザの空気原料特性」, 電気学会研資 PST-03-34, pp.57-62 (2003)

山 竹 厚 (学生員) 1979 年 10 月 14 日生。2004 年 3 月東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了。同年 4 月同大学院理工学研究科博士課程入学。現在に至る。応用物理学会会員。

安 岡 康 一 (正員) 1955 年 9 月 22 日生。1983 年 3 月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。同年 4 月 (株) 東芝入社。1995 年 4 月より東京工業大学大学院理工学研究科助教授, 現在に至る。工学博士。大気圧マイクロプラズマ, 半導体パルスパワー研究に従事。IEEE, 応用物理学会会員。

石 井 彰 三 (正員) 1945 年 12 月 16 日生。1973 年 3 月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了。同年 4 月同大学工学部電気工学科助手, 助教授を経て, 1990 年同教授, 現在に至る。工学博士。高エネルギー密度プラズマ, 高速パルス大電力工学の研究に従事。IEEE, 応用物理学会会員。