

界面活性剤混入下における水中プラズマ源の基礎特性

後藤 弘輝^{a)}・堂園 大雅^{b)}・迫田 達也^{c)}

Characterization of a Under Water Plasma with Surfactant

Goto HIROKI, Taiga DOZONO, Tatsuya SAKODA,

Abstract

Advanced oxidation process (AOP) with hydroxyl radicals (OH) is considered to be useful for water purification through oxidation; therefore, we proposed an underwater plasma source with a porous glass membrane which functioned in bubble supply and the formation of micro-discharges. We here added surfactant to water and evaluated whether the underwater plasma could increase the amount of radicals such as OH and O. The results showed that the discharge characteristics was significantly improved by the addition of surfactant.

Keywords: Ozone, OH radical, Plasma, Surfactant

1. はじめに

宮崎県は、国が掲げる地方の成長する力を取り戻す「地方創成」を実現するべく、本県の農業の競争力強化や、農業を主としたフードビジネスの振興により、地域活性化を図っている。中でも、生産から販売までを一貫した総合展開による輸出促進や、カット野菜やカットフルーツといった加工食品などの高付加価値化への取り組みが行われている。本県は、農業産出額全国5位、食料自給率生産額ベース全国1位と、我が国の食料自給基地としての役割が大きい。しかし、本県は、大量消費地から遠隔地にあるため鮮度保持や物流において不利な条件にある。国内では、本県を代表する農産物であるマンゴーにおいては、出荷後に発生する炭疽病や軸腐れ病などの病害発生がクレームの原因となり、市場、小売、消費者の信頼を損ねるとともに、商品価値としても落ちてしまう。産地間競争が激化する中で産地存亡への影響も危惧される。出の主要品目である食用かんしょにおいて、着荷時のかびや腐敗発生による損失が大きく、農家所得の向上に繋がっていないのが現状である。また、新規需要の開拓として6次産業化が推進される中、加工業務需要であるカット野菜については、配送過程での鮮度低下抑制が課題となっており、品質保持管理技術の確立が求められている。現時点における、出荷後に消費者の手に渡る前に発生する病害を抑える手段として、ポストハーベスト農薬を使用することが有効だとされている。

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 電気電子工学専攻大学院生

c) 電気電子工学科教授

しかしながらポストハーベスト農薬は、収穫後に散布されることから日本においては、発がん性や催奇形性など人体に影響を与えることが懸念されているため、使用が禁止されている。野菜・果実等の微生物の汚染は、栽培・収穫・出荷などすべての工程において誘起される可能性があり、果実・野菜を取り扱う労働者は、生産者に限らずその汚染に留意する必要がある。微生物の汚染を防ぐ対策として、生産時に使用する水や出荷時に使用する車両や資材、また収穫後の果実・野菜等に対して消毒・殺菌などが行われている。これらの消毒・殺菌は、塩素処理またそれに伴い生成される次亜塩素酸を用いるのが主流となっているのが現状である。塩素処理が主流になった理由として、酸化・殺菌・脱色能力を持っていることから色素や細菌を分解させることができること、安価であることが挙げられる⁽¹⁾。しかし、自然界に塩素の浄化システムが形成されていないことによる残留毒性や塩素臭が問題視されている⁽²⁾。そのため、塩素を用いた殺菌技術の見直しが重要となっている。そこで、塩素よりも高い酸化力を有し、使用後酸素に回帰することから環境への負荷が小さいとされているO₃を利用した殺菌技術が注目されている。O₃は強い酸化力を有しており、水中での酸化力は塩素のおよそ7倍である。また、O₃よりも酸化力が高いOHラジカルも注目されており、この強い酸化力を生かしたO₃やOHラジカルを用いた殺菌技術の普及を目指し、研究が進められている。

これらに対して、著者等が提案する水中プラズマ源は多孔質膜を誘電体兼気泡生成素子として利用し、液中気泡内で生じた放電により生成されたO₃及びOHラジカル等の活性種によって効率的な促進処理が可能であることを

示している⁽³⁾。また、処理溶液に界面活性剤を添加することで、界面活性剤の持つ作用により処理能力が変化すると予想される。界面活性剤は表面自由エネルギーを低下させることから気泡同士の結合を抑制し、気泡の安定剤として機能することが知られている⁽⁴⁾。水中プラズマ装置は、処理溶液の多孔質膜近傍が OH ラジカルの生成箇所であり反応域となるため、界面活性剤が気泡の安定剤として機能することにより、OH ラジカルの生成量増加を促すことが考えられる。

本報では、処理溶液に界面活性剤が混入した場合の水中プラズマ源の基礎特性として、オゾン濃度とガス圧力の依存性及び放電電力の推移を検討した結果について述べる。

2. 実験

2.1. 水中プラズマ源

2.1.1. 実験装置

図 1 に水中プラズマ源の装置構成を示す。実験装置は、反応容器、放電電力測定用コンデンサ、制限抵抗、高周波高電圧電源から構成される。高周波高電圧電源（ハイデン研究所、PHF-2K 型）は、半値全幅 3.2 μs の正負パルス群を繰り返し周波数 6 kHz で出力可能である。反応容器は多孔質ガラス膜（アルミナ質多孔体）と針状高電圧電極で構成されている。多孔質ガラス膜と針状高電圧側電極は密着配設し、針状高電圧電極側から O₂ を供給して液相側に気泡を供給する。次に、高電圧電極に電圧を印加することで細孔内及び液相側の多孔質ガラス膜表面に生じる気泡の気液界面で放電を生成して O₃ や OH ラジカル等の殺菌剤を生成する。なお、高電圧電極を針状としたのは、電界集中を容易にするため、細孔が電極により塞がれることなく多孔質ガラス膜との密着配設を可能にするためである。印加電圧は 2000:1 の高電圧プローブ（日新パルス電子、EP-50k）で、放電電流は CT センサ（林栄精機、CT-C2.5-B）を用いて測定し、デジタルオシロスコープ（Tektronix, DPO-4034）を介してデータを取得した。また、液相側から排出される排 O₃ は、紫外線吸光式の O₃ モニター（EBARA, EG-2001B）を用いて測定した。

2.1.2. 多孔質ガラス膜

本研究で誘電体として使用したアルミナ多孔体の特徴を以下に示す。

- ・圧壊強度に優れている
- ・大きな細孔容積率を有する
- ・形状を自由に変更させることが可能である
- ・アルミナで構成されているため、誘電体としての性能に優れている。

図 2 に走査型電子顕微鏡によって得られた多孔質ガラス膜の外観と SEM 画像、図 3 に本報告で使用した多孔質ガラス膜の細孔容積分布を示す。

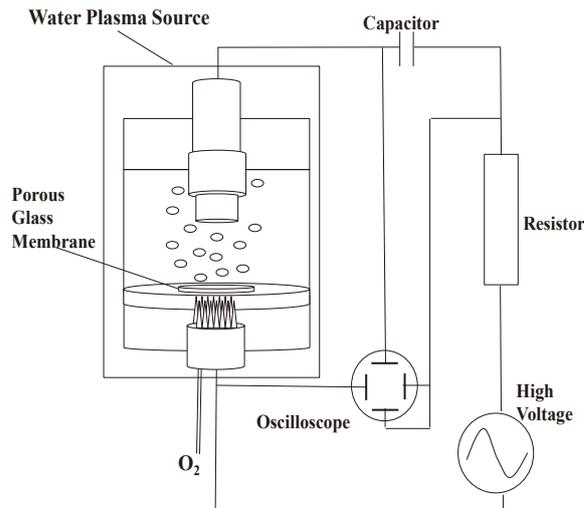


図 1 水中プラズマ装置構成

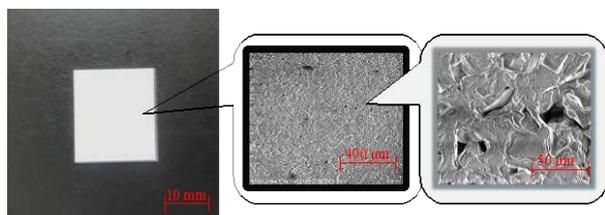


図 2 多孔質ガラス膜の走査型電子顕微鏡画像

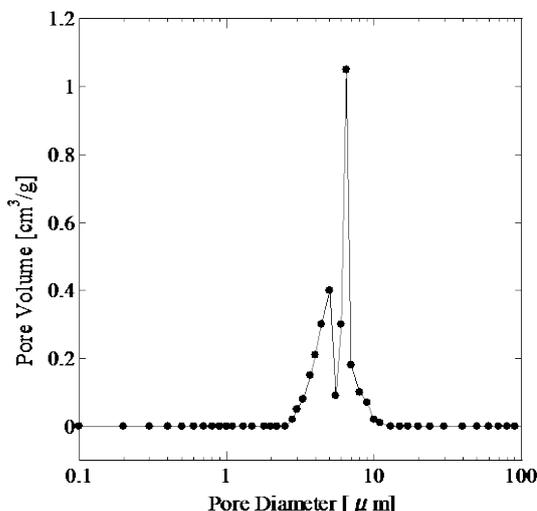


図 3 多孔質ガラス膜の細孔径分布

図 2 より、6.4 μm にピークが存在しており、細孔がほぼ均等に存在していることが確認できる。細孔を介して気相から液相にガスを流入させる場合、ある一定の圧力を超えた際に気泡が生成される。この圧力はバブルポイント圧 P_b と定義され、次式で表現される⁽⁵⁾。

$$P_b = 4\gamma \cos \theta / D_m \text{ [Pa]} \quad (6)$$

ここで、γ [N/m] は液相の表面張力、θ [rad] は多孔質ガ

ラス膜と液相の接触角, D_m [m] は多孔質ガラス膜の細孔直径である。多孔質ガラス膜の細孔直径は μm オーダーであり, 微細な気泡を液相に供給できるため, 効率良く液相に O_3 を溶解させることが可能となる。また, 本実験では平均細孔径 $6.4 \mu\text{m}$ ($P_b = 110 \text{ kPa}$), 直径 20 mm , 厚さ $0.9\text{--}1.0 \text{ mm}$ の正方形の多孔質ガラス膜を使用した。

2.2. 界面活性剤

ここでは, 界面活性剤の特徴について述べる。界面活性剤は一般的に洗剤用として認知・使用されている物質であり, 2つの物質間の界面に集まりやすい性質を持ちその界面の性質を著しく変える作用を持つ⁽⁴⁾。1つ有名な例を挙げると, 水と油をビーカーのようなものに入れ静置すると2層に分かれて上層に油, 下層に水がきて, その境に油と水の接触した膜が出来ていることは良く知られている。ここに界面活性剤を投入しよくかき混ぜると水全体に分散し牛乳状になり, 静置してもなかなか分離しなくなる。図4に界面活性剤分子の模型図を示す。図4のように界面活性剤分子は油に溶けやすい親油基と水に溶けやすい親水基の2つの相反する性質の部分からなっていて, その両方の部分で油と水が互いに反発して分離してしまうのを防ぎ, 両者をつなぎとめる役割を果たしている。このとき界面活性剤分子は, 水と油の界面に集まりその性質を変えたと言える。次に, 界面活性剤が表面張力を低下させる作用について説明する。表面張力は[dyne/cm = N/m]の単位で表される。



図4 界面活性剤分子の模型図

2.3. 実験方法

2.3.1. オゾン濃度とガス供給圧力の依存性

式(6)に示したバブルポイントの定義式から, 界面活性剤を使用すると液相の表面張力 γ [N/m] が変化することにより, 本研究提案の水中プラズマ装置における液相の性質にも変化が現れ, 放電に何らかの影響を及ぼすことが予想される。ここでは, 界面活性剤の有無によってオゾン濃度とガス圧力の依存性及び放電電力の推移を検討した。一般に, バブルポイントとは, 気泡が生成された時点のガス供給圧力と定義されるが, 本試験では, 水中プラズマ装置において最も放電に適したガス供給圧力を求める。図1に示した回路に電圧 5 kV_{pp} を一定に印加し, 供給ガス圧力を界面活性剤無添加時は 150 kPa から 2 kPa 毎に低下させ, 界面活性剤添加時は 144 kPa から 2 kPa 毎に低下させ, この時のオゾン濃度の推移を測定した。このときオゾン濃度で判断した理由として, 電圧が印加されていない気泡生成条件は, 我々の用い

る水中プラズマにおいて必要ないと判断したからである。電圧が印加された状態の時はオゾン濃度の推移により, オゾン濃度が最大となった時が最も電子の持つエネルギーが高くなったと言え, 水中プラズマに適したガス供給圧力だと判断できる。

2.3.2. 放電電力の推移

ここでは, 界面活性剤の有無により水中プラズマ装置が放電に消費する電力が変化するかを検討した。前項から, オゾン濃度がガス供給圧力に依存性を示すのであれば, 放電電力にも変化が現れると予想できる。特に, 界面活性剤を用いた放電と従来の水中プラズマによる放電に差が現れると考えられるため, 同電圧における消費電力の変化を求める必要がある。試験は図1に示した回路で行う。放電電力は直列に接続したコンデンサを用いて V-Q リサージュ法にて測定した⁽³⁾。V-Q リサージュ法とは, 放電部に直列に接続した放電電力用コンデンサにかかる電圧を測ることで電荷量を計算し, 放電部にかかる電圧とリサージュ図を作り, その面積を求めることで放電電力を算出するものである。界面活性剤無添加時のガス供給圧力は 144 kPa , 界面活性剤添加時のガス供給圧力は 140 kPa で放電電力の測定を行った。放電生成用ガスには酸素を使用した。

3. 実験結果

3.1. オゾン濃度とガス供給圧力の依存性

図5にオゾン濃度とガス供給圧力の依存性を示す。界面活性剤添加時は, 全てのガス供給圧力においてオゾン濃度が高くなった。この要因として, 液相の導電率増加により処理容器内液相に流れ込む電子量が増加し, 生成されたオゾンが増加したと考えられる。導電率の増加は液相と酸素系のイオンや電子の衝突を誘発するため, OH ラジカルの生成量も増加していることが予想される。また, 表面張力低下により液相が気泡を生成しやすくなり, 多孔質の細孔内部で生成されたオゾンが液相内に流入しやすくなったことが考えられる。界面活性剤が表面張力を低下させる作用及びパッシュェンの法則により, より低いガス圧力で気泡生成可能となった水中プラズマ装置は, 放電開始電圧を通常よりも下げることが可能となり, 高濃度オゾンを生じたと考えられる。界面活性剤の添加時と無添加時において, オゾン濃度が最も高くなった圧力を比較すると, 界面活性剤添加時の場合が 140 kPa , 界面活性剤無添加時の場合が 142 kPa となった。この結果から, 界面活性剤の作用で表面張力が低下, より低い圧力で気泡供給が可能となっていると判断できる。一方で, 界面活性剤添加時の場合の 138 kPa , 界面活性剤無添加時の場合の 140 kPa でオゾン濃度が低下している。この原因として, 供給圧力がある一定の値より低下すると, 生成されたオゾンが細孔膜を通り処理容器内液相に流入することが困難になり, オゾン供給ができなくなったと考えられる。

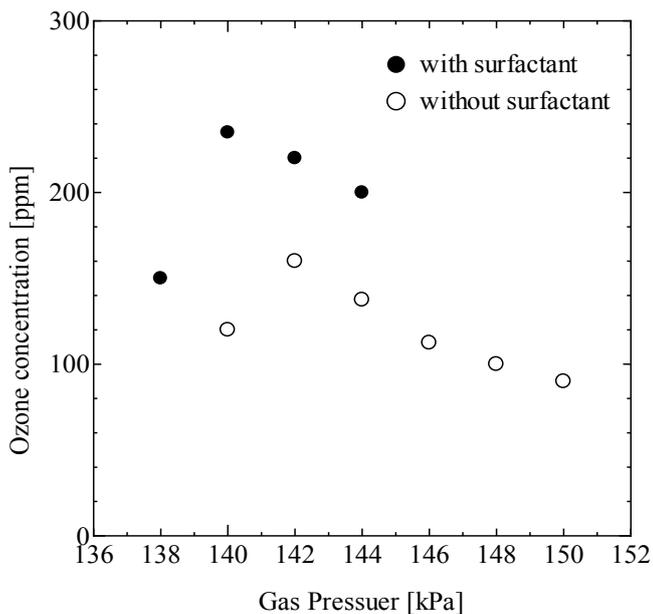


図5 オゾン濃度とガス供給圧力の依存性

3.2. 放電電力の推移

図6に放電電力測定の実験結果を示す。印加電圧が低い4 kV_{p-p}時のみ界面活性剤の添加の有無によらずほぼ同じ放電電力となったことから、本装置において4 kV_{p-p}ではほとんど気泡内放電が生起されていないことが確認できる。一方、5 kV_{p-p}以上の電圧では、界面活性剤添加時の方が放電電力が大きくなることが分かった。界面活性剤無添加時の7 kV_{p-p}と界面活性剤添加時の6 kV_{p-p}は、ともに約4 W程度となり、界面活性剤添加時の7 kV_{p-p}においては2倍の約8Wと放電電力を大幅に大きくした。この結果から、界面活性剤を用いた水中プラズマ装置は放電電力も大きくなり、同電圧で比較しても電子の持つエネルギーが増加し高いオゾン濃度を生成することが可能だと分かった。

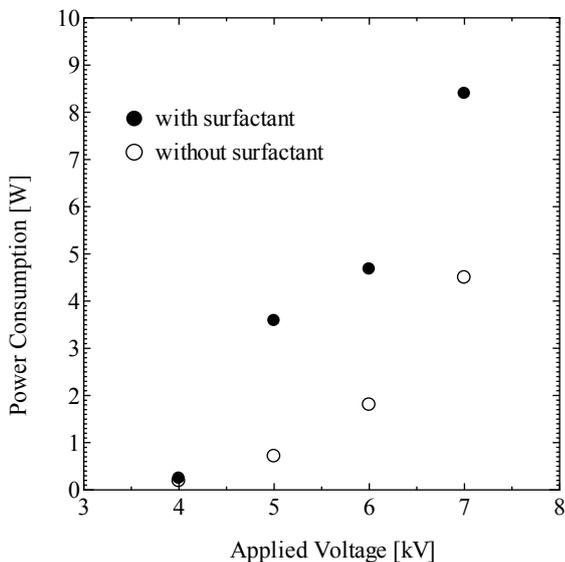


図6 界面活性剤の有無による放電電力推移

4. 結論

多孔質膜利用の水中プラズマ源に界面活性剤を用いた時のオゾン濃度と圧力依存性および放電電力の推移を検討した。オゾン濃度と圧力依存性の検討から、液相の表面張力が低下することにより生成されたオゾンは処理容器内に流入しやすくなり、また、OHラジカルの生成に必要な液相と電子の衝突が増加していることが示唆された。放電電力の推移の検討から、界面活性剤添加時の放電電力が無添加時より大きく上回る結果が得られたことから、液相と電子の衝突が増加していることが確認できた。

上記の知見を基に、被処理水に界面活性剤と細菌類が含まれる条件下において、生成される高濃度オゾンやOHラジカルを用いた細菌類の不活化を試みる必要がある。

参考文献

- 1) Steve Hoffmann・株式会社オーム社：「水ビジネスの世界」, pp106-112(2011)
- 2) 宗宮 功・日本オゾン協会：オゾンハンドブック, pp.10-12, pp57-58 (2004)
- 3) 塩満 栄一, 迫田 達也：「多孔質ガラス膜を用いた水中放電プラズマ発生装置の特性」, 電学論 A, Vol.134 , No.5, pp.321-326 (2013)
- 4) 藤本武彦：「新・界面活性剤入門」, 三洋化成工業株式会社, pp.1-24(1992)
- 5) 久木崎雅人・鳥越 清・藤本幹治・大島達也：「SPG 膜を用いた無気泡ガス溶解法によるオゾン水生成技術の開発」, 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告, No.51, p.20 (2006)