

# 船舶ビルジ水処理に向けた液中プラズマ実験装置の開発

佐久間 一行\*

## Development of In-liquid plasma experimental device for bilge water treatment on vessel

Ikko Sakuma\*

### Abstract

To mix of surfactants to bilge could emulsify bilge water. The bilge treatment requires both regular and additional separation processes. I focus on in-liquid plasma process to the treatment for improvement of the work efficiency. The plasma forms a reaction field with oxidizability at bubbles in water by generating radicals. Therefore, I developed an in-liquid plasma experimental device for applying the treatment. In initial experiments, argon gas was used for plasma seed gas and distance between electrodes and gas flow rate were varied. Plasma emission was observed by using spectrometer. The spectroscopy revealed generation of OH radical spectrum.

### 1. 緒言

外国航路を運行する船舶においては、海上の労働に関する条約(MLC2006[1])によって、船内において限られた空間・労働力を効率よく割り当てて航行する必要から、船舶内作業の効率化が求められている。中でも、廃油の焼却処理には多くの労働力が費やされており、廃油の発生を抑制する技術開発が求められている[2]。ビルジは、船底に溜まる汚水であることから、水分中に油が混じる

ため、廃油のように焼却処理を行うためには油水分離処理を行う必要がある。しかしながら、ビルジ中に洗剤などによる界面活性剤が混入することでビルジ中の油水が乳化する可能性があり、この場合には、油水を分離するために別途フィルタ処理が必要となるが、現在の船舶における国際海事機関による取り決めにおいて、乳化したビルジについても油水分離処理が可能な設備が搭載されることが求められている[3]。

一方、近年バラスト水の殺菌処理へのプラズマの応用が広く研究されており、プラズマの船舶機器への応用研究が進められている。中でも、真空機器を必要とせず低コストに生成できる大気圧プラズマを用いた応用研究と

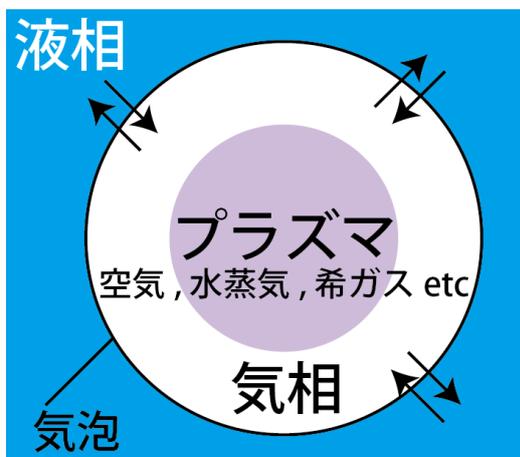


図 1 液中プラズマ発生時の気液界面の模式図



図 2 対向棒電極間に発生する液中プラズマ[6]

\* (所属) 商船学科

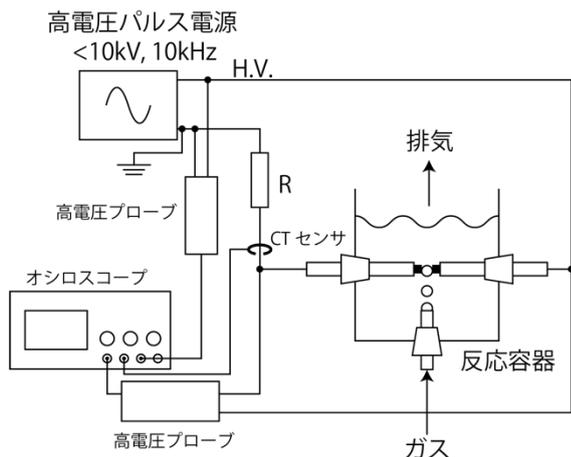


図3 液中プラズマ実験装置概略図

して、水中で生じた気泡内にプラズマを形成する液中プラズマ[4, 5]が近年注目されている。図1に液中プラズマの発生方法の一つとして棒電極における放電の様式図および先行研究[6]における放電の様子を示す。液中プラズマは、水を絶縁破壊させる水中放電とは異なり、水を始めとする液体中に発生させた気泡の中で放電を発生させてプラズマを生成する。このため、ガスの雰囲気は大気圧程度の圧力を持つため、大気圧放電と同程度の電極間電圧で放電させることが可能となる。また、プラズマのガス種についても気泡に使用するガスによって制御する事ができる利点を持つ。こうした液中プラズマは水質浄化研究などとして応用された例[7]があるが、複数種の油分が混入した油水または乳化した油水であるビルジの分解処理を試みた研究は行われていない。

本紀要は、液中プラズマを利用して練習船弓削丸を始めとした船舶から生じるビルジの油分分解処理を行うための液中プラズマ発生装置の開発を行い、その初期放電特性の評価を行った研究成果について報告を行う。

## 2. 実験装置

図3に実験装置の外観図を示す。

反応容器は、アクリル樹脂製の円筒管に左右の穴からシリコン栓で封じつつ電極が挿入されている。円筒管の下方からこちらにもシリコン栓によって封じられており、シリコン栓を貫通させたガラス管(内径 6 [mm])よりガスが挿入される構造を持つ。シリコン栓を通じて装置内に挿入される電極には、タングステン棒( $\phi 1$  [mm], ニラコ社製)を使用しており、電極先端 0.5 [mm]を出して、それ以外の外側をセラミック管(ニラコ社製, 外径 2 [mm], 内径 1 [mm])で覆った。対向させたタングステン電極は、電極間距離が 1 [mm]および 1.5 [mm]で設置した。この装置では、電極下に設置したガラス管からガスを注入することで気泡を形成し、

そこに電圧を印加することによって放電してプラズマが生成される。プラズマ生成電源にはバイポーラパルス電源(玉置電子工業株式会社製, TE-HVP1010K300-NP(C), 最大印加電圧  $V_{pp}$ : 10 [kV], パルス半値幅:  $\sim 5$  [ $\mu\text{s}$ ], 周波数: 10 [kHz])を用いた。

初期放電試験は、反応容器内に純水を注入し、放電ガスには安定した放電を得るため準安定順位[8]の低い希ガスであるアルゴン(Ar)ガスを使用して、電極間距離およびガス流量を変化させて行った。

放電試験回路は、放電電極と放電時の電流を制限する抵抗によって構成されている。電流制限用の抵抗には長時間の放電によっても焼損しないようにホーロー抵抗(OHMITE 社製, L100J10KE, 10000 [ $\Omega$ ], 100 [W])を用いた。回路全体に印加される電圧と電極間にかかる電圧はそれぞれ高電圧プローブ(Pintek 社製 DP-22Kpro,  $<7.8$  [kVrms])および Instek 社製 GDP-050,  $<2.3$  [kVrms])を使用して計測し、回路を流れる電流計測は電流センサ(URD 社製, CTL-6-P-Z, 検出抵抗 100 [ $\Omega$ ])を使用して、オシロスコープ(RIGOL 社製, DS1054)にて波形を取得した。放電中は、平面凸レンズ(シグマ光機社製, SLSQ-20-30P)と光ファイバを使用してプラズマからの発光を採光し、分光器(Avantes 社製, AvaSpec ULS3648-USB2, 計測波長: 200–1100 [nm], 波長分解能: 0.6–0.7 [nm])を用いた発光分光計測を行い、生成される液中プラズマの生成物の調査を行った。

放電前の実験回路への電圧印加時の電圧電流波形を図4に示す。波形は上から順に(a)電極間に印加されている電圧, (b)回路に流れる電流, (c)回路全体の電圧, (d)電極間の電圧および電流の積から求めた電力, (e)時間軸を広げた電極間に印加される電圧を示している。これらは電極間距離が 1.5 [mm]のときに計測した波形である。波形から半値幅 5 [ $\mu\text{s}$ ]程度のバイポーラパルス電圧が印加されていることがわかる。電流は若干であるが流れているように見えるが、電力波形から電極間の抵抗成分によるエネルギーの消費が小さいことがわかる。

## 3. 実験結果

初期放電実験は、電極間距離を 1 [mm]および 1.5 [mm]としてガラス管より Ar ガスを 1.0–2.5 [ $\text{L min}^{-1}$ ]の間で変化させてその放電開始電圧および放電時の発光スペクトルを調査した。

図5に放電時の放電波形、図6に放電時の電極付近の写真を示す。図4同様に、波形は上から順に(a)電極間に印加されている電圧, (b)回路に流れる電流, (c)回路全体の電圧, (d)電極間の電圧および電流の積から求めた電力を示している。放電時には火花放電による電

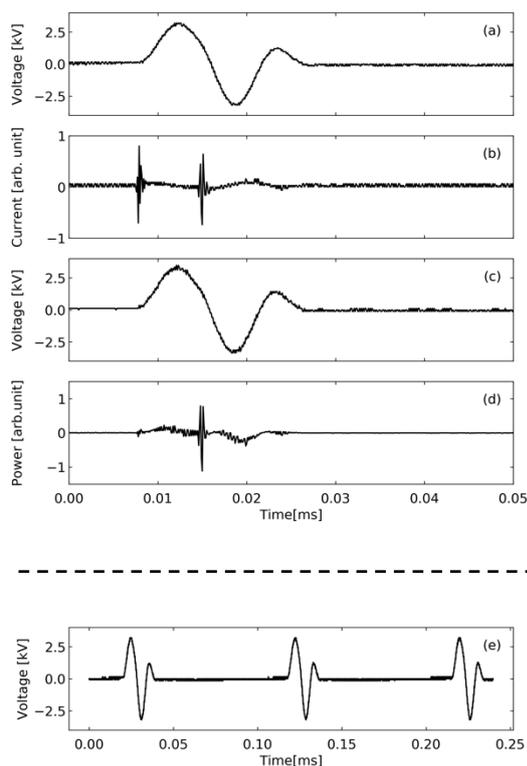


図 4 放電前の電圧電流波形

圧の急峻な落ち込みがみられ、その後振動している。これは Ar ガスが放電によって電離されることで電極間の抵抗が急激に低下したことによるものと考えられる。また、放電電流は、火花放電が生じた間のみ流れており、放電電圧の振動が収まったあとは電流がほぼ流れていないことがわかる。また、電極間の電力は放電直後に急峻に立ち上がるが、 $2\ [\mu\text{s}]$ 程度で0となっており、放電の瞬間のみエネルギーが消費されていると考えられる。

図 7 にガス流量と放電開始電圧の関係を示す。放電試験は、ガス流量を  $0.5\text{--}2.0\ [\text{L min}^{-1}]$ 、電極間距離を  $0.5\text{--}2.0\ [\text{mm}]$ の間で変化させ、放電時の電圧電流計測を 3 回ずつ行い、その平均値および振れ幅をプロットした。ただし、電極間距離  $1\ [\text{mm}]$ かつガス流量  $1\ [\text{L min}^{-1}]$ では放電が一回しか生じず、また、プロットの無い条件では放電が生じず、計測が行えなかった。これは、電極間距離が近すぎる場合、気泡の表面張力によって、電極が気泡に包まれず、気泡が電極を回避するため放電が生じないと考えられる。また、ガス流量が少ない場合も同様に気泡が電極間を避けて通過するため、放電に至らないと考えられる。図より、放電は  $2\text{--}4\ [\text{kV}]$ の範囲で生じていることがわかる。ガス流量が  $2.5\ [\text{L min}^{-1}]$ のときには、放電開始電圧において、電極間に振れ幅を超えた差が見られており、一般的に放電現象で考えられるように電極間距離が短いほど放電開

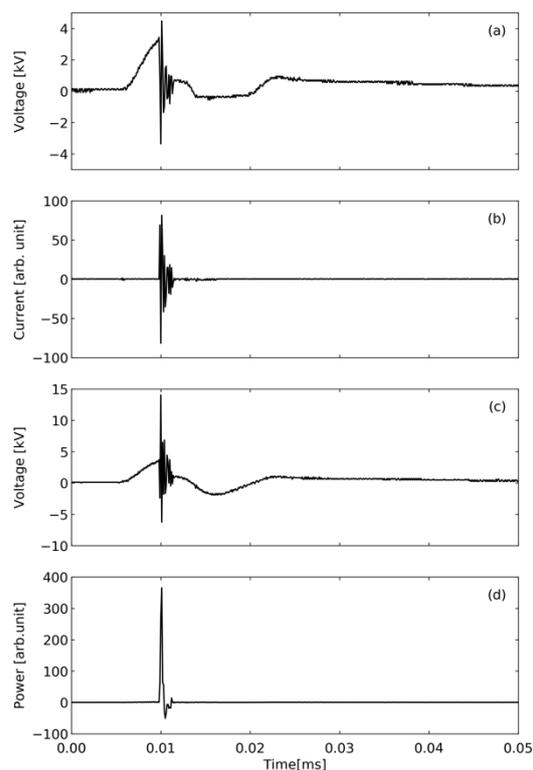


図 5 放電開始時の電圧電流波形

始電圧が低くなっている。一方で、それ以外のガス流量では、電極間距離によらず放電開始電圧が同程度であることがわかる。ガス流量は、電極が気泡に包まれているかに影響することから、安定した放電を得るためには、本装置では  $2.5\ [\text{L min}^{-1}]$ 以上のガス流量が必要になる。

図 8 に発光分光計測の結果を示す。分光計測では、分光器の積分時間を  $400\ [\text{ms}]$ 、平均回数を 3 回と設定し、実験装置は電極間距離を  $1, 1.5\ [\text{mm}]$ とそれぞれ変化させて計測を行った。電極間距離にかかわらず発光するスペクトル種はほぼ一致することがわかる。しかしながら、実験ごとに光学系の位置条件が異なるため発光強度の比較は行えない。得られたスペクトルに

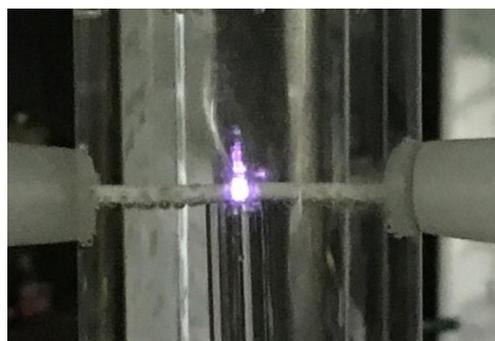


図 6 放電中の電極付近の写真

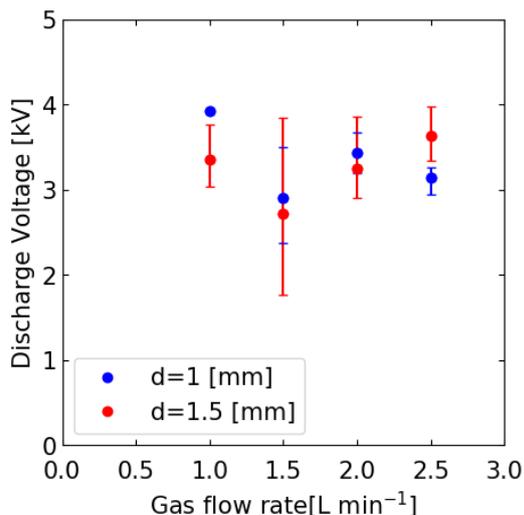


図 7 ガス流量-放電開始電圧特性

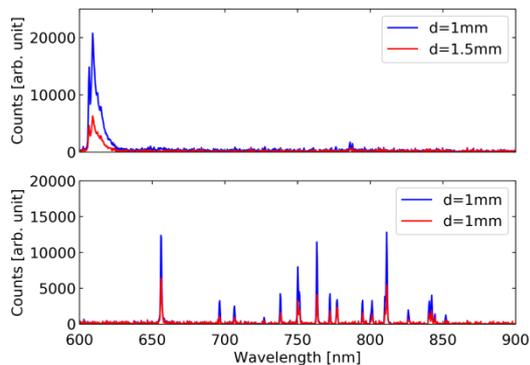


図 8 液中プラズマの発光分光計測結果

ついて、線スペクトルは NIST Atomic Spectra Database Lines Form[9]を参照することで、その多くが Ar I の原子線スペクトルであることを確認した。表 1 に観測された線スペクトルの一覧を示す。水素原子の線スペクトルのバルマー系列である  $H_{\beta}$  (486.13 [nm]),  $H_{\alpha}$  (656.28 [nm]) および、酸素原子の線スペクトル (844.63 [nm]), OH ラジカル (309 [nm] 付近) が観測されていることから、容器内の水も放電によって電離されていることがわかる。また、電極間距離 1 [mm] においては、特に 1 価の Ar 陽イオンによる発光線スペクトル (487.98 nm) が観測されており、Ar プラズマが形成されていることが明らかとなった。

本実験装置では、放電によって酸化力の強い OH ラジカルを生成できることが分光計測を通じて明らかとなった。

#### 4. 結言

本研究では、液中プラズマを用いて船舶内に発生す

表 1 観測された発光線スペクトル波長

測定波長 [nm]	参照波長 [7] [nm]	原子線スペクトル
486.16	486.13	$H_{\beta}$
487.84	487.98	Ar II
656.03	656.28	$H_{\alpha}$
696.53	696.54	Ar I
706.71	706.72	Ar I
727.03	727.06	Ar I
738.15	738.39	Ar I
750.23	750.38	Ar I
751.21	751.46	Ar I
763.27	763.51	Ar I
772.39	*772.37	Ar I
777.27	777.19	O I
794.81	794.81	Ar I
801.3	801.47	Ar I
810.37	810.36	Ar I
811.34	811.53	Ar I
826.22	826.45	Ar I
840.76	840.82	Ar I
842.36	842.46	Ar I
844.62	844.63	O I
852.03	852.14	Ar I

\*複数の近い線スペクトルが重なっている

る油水であるビルジを分解処理するために、液中プラズマ実験装置の開発を行った。初期放電実験は、棒電極を電極間距離 1–1.5 [mm] で対向させ、Ar ガスをガス流量 1.0–2.5 [L min<sup>-1</sup>] で電極間に注入して電圧を印加することで実施した。バイポーラパルス電源による電圧を印加することで、2–4 [kV] 程度の範囲で放電が開始されることが明らかとなり、液中プラズマの生成が行える装置が開発できた。また、分光計測によって、放電時に種ガスの Ar が電離するだけでなく、水由来の水素原子、酸素原子そして OH ラジカルの発光スペクトルが観測された。OH ラジカル等が生成されている環境が形成されていることから、今後、アルカンなどの試薬による分解実験だけでなく、本校練習船弓削丸で発生するビルジを用いた分解実験などを実施する予定である。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP 17K14886 の助成ならびに NIFS 計測機器棟共同利用制度の支援を受けて実施された。

## 参考文献

- [1] Maritime Labour Convention, (2006).
- [2] 日本海運振興会, 平成 17 年度内航船の廃棄物の処理と受入施設に関する調査研究報告書, (2005).
- [3] Resolution MEPC.107(49), (2003).
- [4] S. Nomura *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **20**, 034012, (2011).
- [5] S. Nomura, J. Plasma Fusion Res., **89**, 199–206, (2013).
- [6] O. Takai, Pure Appl. Chem., **80**, 2003 (2008).
- [7] K. Yasuoka, IEEJ Trans. FM, Vol. 129, No. 1, 2009.
- [8] O. Sakai *et al.*, J. Phys. : Conference Series **86**, 012015, (2007).
- [9] NIST Atomic Spectra Database Lines Form : [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)