

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



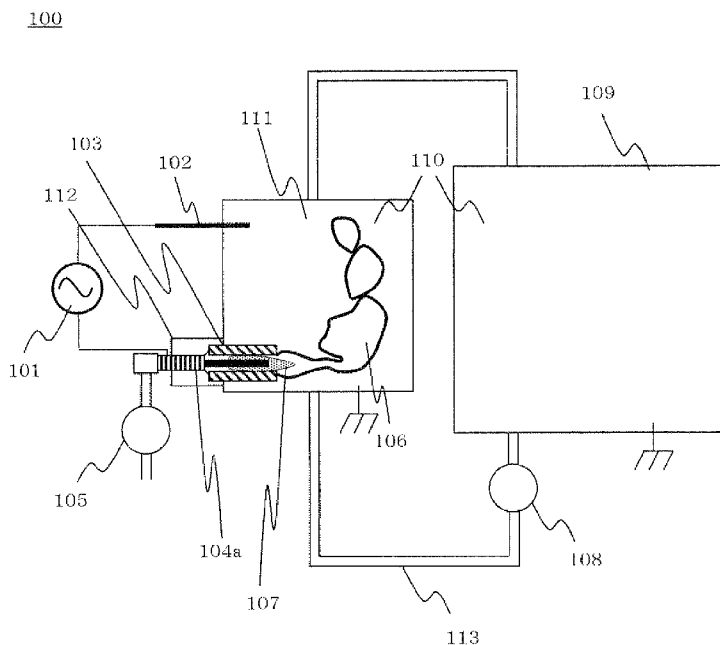
(10) 国際公開番号

WO 2014/017020 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/48 (2006.01) D06F 39/08 (2006.01)
A47L 15/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/003969
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-163785 2012 年 7 月 24 日(24.07.2012) JP
- (71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 〇 〇 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 今井 伸一 (IMAI, Shin-ichi). 熊谷 裕典 (KUMAGAI, Hironori). 小野寺 真里 (ONODERA, Mari).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外 (SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIQUID TREATMENT DEVICE AND LIQUID TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 液体処理装置及び液体処理方法



(57) Abstract: The disclosed liquid treatment device comprises: a first metal electrode whereof at least part is arranged within a reaction tank into which water to be treated is introduced; a second metal electrode arranged within said reaction tank; an insulator forming a closed space provided so as to surround said first metal electrode; an aperture provided in said insulator in respect of said water to be treated, from which bubbles in said water to be treated are generated from said space; a gas supply device that supplies the gas necessary for generating said bubbles into said space; and a power source that applies voltage between said first metal electrode and said second metal electrode.

(57) 要約: 本開示の液体処理装置は、被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される第 1 の金属電極と、前記反応槽内に配置される第 2 の金属電極と、前記第 1 の金属電極を囲むように設けられ、閉じた空間を形成する絶縁体と、前記絶縁体に前記被処理水に対して設けられた開口部であって、前記空間から前記被処理水中に気泡を発生させる、開口部と、前記気泡を発生させるのに必要な気体を前記空間に供給する気体供給装置と、前記第 1 の金属電極と前記第 2 の金属電極との間に電圧を印加する電源と、を備える。

明 細 書

発明の名称：液体処理装置及び液体処理方法

技術分野

[0001] 本開示は、被処理液中に対してプラズマを生成することで、液体の処理、特に水を処理する液体処理装置及び液体処理方法に関する。

背景技術

[0002] 従来の高電圧パルス放電を用いた液体処理装置としては、例えば、特許文献 1 に記載のものがある。図 1 2 は、特許文献 1 に記載された従来の殺菌装置の構成図である。

[0003] 図 1 2 に示す殺菌装置 1 は、円柱状の高電圧電極 2 と板状の接地電極 3 とを対とする放電電極 6 で構成されている。高電圧電極 2 は、先端部 2 a の端面を除いて絶縁体 4 で被覆されて、高電圧電極部 5 を形成している。また、高電圧電極 2 の先端部 2 a と接地電極 3 とは、所定の電極間隔を設けて、処理槽 7 内で被処理水 8 に浸漬された状態で対向配置されている。高電圧電極 2 と接地電極 3 とは、高電圧パルスを発生する電源 9 に接続されている。両方の電極間に $2 \sim 50 \text{ kV} / \text{cm}$ 、 $100 \text{ Hz} \sim 20 \text{ kHz}$ の負極性の高電圧パルスを印加し放電を行う。そのエネルギーによる水の蒸発、および衝撃波に伴う気化により、水蒸気からなる気泡 10 が発生する。また、高電圧電極 2 付近で生成されるプラズマにより OH 、 H 、 O 、 O_2^- 、 O^- 、 H_2O_2 といった反応種を発生させ、微生物や細菌を殺菌する。

[0004] また、従来の別の液体処理装置としては、特許文献 2 に記載のものがある。特許文献 2 に記載の液体処理装置では、液体中の電極間に、外部より供給した気泡を介在させることにより、印加電圧を低くすることができ、消費電力量を低減できることが開示されている。同様の技術は、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 にも開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-255027号公報

特許文献2：特開2000-93967号公報

特許文献3：特開2003-62579号公報

特許文献4：特表2010-523326号公報

特許文献5：特許3983282号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記した従来の構成の装置においては、プラズマの発生効率が低く、液体の処理に長い時間がかかるという問題があった。

[0007] したがって、本開示の目的は、プラズマを効率よく発生させ、その結果反応種を効率よく発生させて短時間で液体の処理をすることが可能な液体処理装置及び液体処理方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示に係る液体処理装置は、
被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される第1の金属電極と、
前記反応槽内に配置される第2の金属電極と、
前記第1の金属電極を囲むように設けられ、閉じた空間を形成する絶縁体と、
前記絶縁体に前記被処理水に対して設けられた開口部であって、前記空間から前記被処理水中に気泡を発生させる、開口部と、
前記気泡を発生させるのに必要な気体を前記空間に供給する気体供給装置と、
前記第1の金属電極と前記第2の金属電極との間に電圧を印加する電源と、
を備える。

[0009] 上記の概括的かつ特定の態様は、液体処理装置、液体処理方法並びに液体処理装置及び液体処理方法の任意の組み合わせにより実現してもよい。

発明の効果

[0010] 本開示に係る液体処理装置及び液体処理方法によれば、プラズマを効率よく発生することができ、短時間で液体の処理をすることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示の実施の形態 1 に係る液体処理装置の全体構成図である。

[図2]本開示の実施の形態 1 における電極構成を示す断面図である。

[図3]本開示の実施の形態 1 における処理した水中のOHラジカルのESR法による測定結果を示す図である。

[図4]本開示の実施の形態 1 における処理時間に対するインディゴカーミン水溶液の分解量を測定した結果を示す図である。

[図5]本開示の実施の形態 2 における電極構成を示す断面図である。

[図6]本開示の実施の形態 2 における処理時間に対するインディゴカーミン水溶液の分解量を測定した結果を示す図である。

[図7]本開示の実施の形態 1 及び 2 における第 1 の金属電極を絶縁体の開口部の端面から内側に後退させた距離を示す図である。

[図8]本開示の実施の形態 1 及び 2 における第 1 の金属電極を絶縁体の開口部の端面から内側に後退させた距離に対するインディゴカーミン水溶液の分解速度を示す図である。

[図9]本開示の実施の形態 3 における電極構成を示す断面図である。

[図10]本開示の実施の形態 3 における処理時間に対するインディゴカーミン水溶液の分解量を測定した結果を示す図である。

[図11]本開示の実施の形態 3 における第 1 の開口部の直径に対するインディゴカーミン水溶液の分解速度の依存性を示す図である。

[図12]従来の高電圧パルス放電を用いた排水処理装置の構成図である。

発明を実施するための形態

[0012] (本開示に係る一形態を得るに至った経緯)

前述の「背景技術」の欄で説明したように、特許文献 1 に示す従来の殺菌装置においては、瞬間沸騰現象を用いて瞬間的に液体を気化し、互いに対向

させて配置した円柱状の電極と板状の接地電極との間で放電させることによって、プラズマを発生させていた。しかし、瞬間沸騰現象を起こすためには、液体を気化させるエネルギーを加える必要があるため、効率よくプラズマを発生させることができず、液体の処理に長い時間がかかるという課題を有していた。

[0013] また、従来の液体処理装置において、第1の金属電極はプラズマ耐性の高い金属材料等が使用されているが、これらの金属は加工し難い材質であり、第1の金属電極を加工する場合に、製造コストが高くなるという課題を有していた。

[0014] そこで、本発明者らは、気体供給装置から気体を連続して供給し、被処理水中に気泡を発生させ、効率よくプラズマを発生させることで、効率よく反応種を生成でき、短時間で液体の処理ができることを見出し、本開示に至った。また、第1の金属電極において、プラズマに曝される部分とプラズマに曝されない部分の電極を異なる材料で形成することにより、製造コストが低く、特性が安定化できる第1の金属電極構造を見出した。

[0015] 本開示の第1の態様に係る液体処理装置は、
被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される第1の金属電極と、
前記反応槽内に配置される第2の金属電極と、
前記第1の金属電極を囲むように設けられ、閉じた空間を形成する絶縁体と、
前記絶縁体に前記被処理水に対して設けられた開口部であって、前記空間から前記被処理水中に気泡を発生させる、開口部と、
前記気泡を発生させるのに必要な気体を前記空間に供給する気体供給装置と、
前記第1の金属電極と前記第2の金属電極との間に電圧を印加する電源と、
を備える。

- [0016] 本開示の第２の態様に係る液体処理装置は、
被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される第１の金属電極と、
前記反応槽内に配置される第２の金属電極と、
前記第１の金属電極の外周との間に空間を形成するように設けられた絶縁体と、
前記絶縁体に前記被処理水に対して設けられた開口部であって、前記被処理水中に気泡を発生させる、開口部と、
前記気泡を発生させるのに必要な気体を前記空間に供給する気体供給装置と、
前記第１の金属電極と前記第２の金属電極との間に電圧を印加する電源と、
を備える。
- [0017] 本開示の第３の態様に係る液体処理装置は、
被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される、開口端を有する中空状の第１の金属電極と、
前記反応槽内に配置される第２の金属電極と、
前記第１の金属電極を囲うように設けられた絶縁体と、
前記絶縁体に前記被処理水に対して設けられた開口部であって、前記被処理水中に気泡を発生させる、開口部と、
前記気泡を発生させるのに必要な気体を、前記第１の電極の中空部で形成される空間に供給する気体供給装置と、
前記第１の金属電極と前記第２の金属電極との間に電圧を印加する電源と、
を備える。
- [0018] 本開示の第４の態様に係る液体処理装置においては、前記第１～３のいずれかの態様における前記第１の金属電極は、前記反応槽内に配置される電極がコイル状であってもよい。

- [0019] 本開示の第5の態様に係る液体処理装置においては、前記第1～3のいずれかの態様における前記絶縁体に複数の前記開口部を設けてもよい。
- [0020] 本開示の第6の態様に係る液体処理装置においては、前記第1～3のいずれかの態様における前記第1の金属電極は、前記反応槽内に配置される一端側の部分と、前記電源と接続する他端側の部分と、の少なくとも2つの部分が接続されて構成されている。
- [0021] 本開示の第7の態様に係る液体処理装置においては、前記第6の態様における前記第1の金属電極は、前記一端側の部分と前記他端側の部分が、異なる材料からなる金属電極であってもよい。
- [0022] 本開示の第8の態様に係る液体処理装置においては、前記第6又は7のいずれかの態様における前記第1の金属電極の前記他端側の部分にネジ部を設けてもよい。
- [0023] 本開示の第9の態様に係る液体処理装置においては、前記第6～8のいずれかの態様における前記第1の金属電極の前記他端側の部分に前記気体供給装置と、前記空間と、を連結する貫通孔を設けてもよい。
- [0024] 本開示の第10の態様に係る液体処理装置においては、前記第1～3のいずれかの態様における前記第1の金属電極が前記絶縁体の前記開口部より内側に、0 mmより大きく、7 mm未満で後退した位置にあってもよい。
- [0025] 本開示の第11の態様に係る液体処理装置においては、前記第1～3のいずれかの態様における前記絶縁体は、前記被処理水に前記気泡を発生させる第1の開口部に加えて、さらに前記気体供給装置と接続される第2の開口部を備えてもよい。
- [0026] 本開示の第12の態様に係る液体処理装置においては、前記第11の態様における前記絶縁体の前記第1の開口部の直径が0.3 mm～2 mmの範囲であってもよい。
- [0027] 本開示の第13の態様に係る液体処理装置においては、前記第1～3のいずれかの態様における前記第1の金属電極と前記第2の金属電極を配置する、反応槽を備えてもよい。

- [0028] 本開示の第 14 の態様に係る液体処理装置においては、前記第 13 の態様における前記反応槽の内壁は、接地されてもよい。
- [0029] 本開示の第 15 の態様に係る液体処理装置においては、前記第 1～3 のいずれかの態様における前記反応槽と循環ポンプ及び配管で接続される処理槽をさらに備えてもよい。
- [0030] 本開示の第 16 の態様に係る液体処理装置においては、前記第 15 の態様における前記処理槽は、水浄化装置、空調機、加湿器、洗濯機、電機剃刀洗浄器、または食器洗浄器であってもよい。
- [0031] 本開示の第 17 の態様に係る液体処理装置においては、前記第 15 の態様における前記処理槽は、接地されてもよい。
- [0032] 本開示の第 18 の態様に係る液体処理装置においては、前記第 1～3 のいずれかの態様に係る液体処理装置であって、前記電源によって電圧を印加して、前記第 1 の金属電極と前記第 2 の金属電極との間で放電させて、前記気泡内にプラズマを発生させ、液体を処理してもよい。
- [0033] 本開示の第 19 の態様に係る液体処理方法は、
被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される第 1 の金属電極と、前記反応槽内に配置される第 2 の金属電極との間に、電圧を印加する工程と、
前記第 1 の金属電極を囲む絶縁体で形成される閉じた空間に気体を供給し、前記絶縁体に設けられた開口部から前記被処理水中に気泡を発生させる工程と、
を含む。
- [0034] 本開示の第 20 の態様に係る液体処理方法においては、前記第 19 の態様に係る前記電圧を印加する工程において、前記第 1 の金属電極と前記第 2 の金属電極間で放電させて、前記気泡内にプラズマを発生させ、液体を処理する。
- [0035] 上記の概括的かつ特定の態様は、液体処理装置、及び液体処理方法において実現してもよく、並びに液体処理装置及び液体処理方法の任意の組み合わせ

せにより実現してもよい。

[0036] 以下、本開示の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、以下の全ての図において、同一又は相当部分には、同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

[0037] (実施の形態1)

[全体構成]

図1は、本開示の実施の形態1に係る液体処理装置100の全体構成図である。

実施の形態1に係る液体処理装置100は、処理される水（被処理水）110を入れる反応槽111内に少なくとも一部が配置される第1の金属電極104aと、反応槽111内に配置される第2の金属電極102と、第1の金属電極104aの外周との間に空間124aを形成するように設けられた絶縁体103と、絶縁体103に被処理水110に対して設けられた開口部であって、被処理水110中に気泡106を発生させる、開口部125と、気泡106を発生させるのに必要な気体114を空間124aに供給する気体供給装置105と、第1の金属電極104と第2の金属電極102との間に電圧を印加する電源101と、を備える。実施の形態1では、図1に示すように、上記構成に更に処理槽109を備えた液体処理装置100を説明する。なお、実施の形態1では、処理槽109は必須の構成ではなく、反応槽111を有していればよい。

[0038] 図1に示すように、反応槽111内と処理槽109内は、被処理水110で満たされており、循環ポンプ108を備えた配管113で接続されている。反応槽111の1つの壁には、当該壁を貫通する第2の金属電極102及び第1の金属電極104aが配置されており、それぞれの電極の一端側は、反応槽111内に位置している。第1の金属電極104aは、円柱状であり、他端側は保持ブロック112で保持され、気体供給装置105と接続される。気体供給装置105は、例えば、第1の金属電極104aの他端に設けられた貫通孔123aを介して、第1の金属電極104aと絶縁体103と

の間で形成される空間 1 2 4 a に気体 1 1 4 を供給する。第 2 の金属電極 1 0 2 は、円柱状であり、一端側が反応槽 1 1 1 内の被処理水 1 1 0 に接触するように配置されている。第 2 の金属電極 1 0 2 と第 1 の金属電極 1 0 4 a との間には電源 1 0 1 が接続されており、電源 1 0 1 は電圧を印加する。

[0039] [電極構成]

次に、本開示の実施の形態 1 に係る液体処理装置 1 0 0 の電極構成について説明する。

図 2 は、本開示の実施の形態 1 における電極構成を示す断面図である。図 2 に示すように、第 1 の金属電極 1 0 4 a は、一端側に反応槽 1 1 1 内に配置される金属電極部 1 2 1 a を、他端側に保持ブロック 1 1 2 に接続固定すると共に電源 1 0 1 と接続する金属ネジ部 1 2 2 a を備える。また、金属電極部 1 2 1 a との間に空間 1 2 4 a を形成するように絶縁体 1 0 3 が設けられており、絶縁体 1 0 3 には被処理水 1 1 0 中に気泡 1 0 6 を発生させる開口部 1 2 5 が設けられている。さらに、金属ネジ部 1 2 2 a は、外周にネジ部 1 2 6、内部に貫通孔 1 2 3 a が設けられている。

[0040] 第 1 の金属電極 1 0 4 a において、金属電極部 1 2 1 a と金属ネジ部 1 2 2 a は、異なるサイズで、異なる材料の金属電極から形成されていてもよい。実施の形態 1 においては、一例として、金属電極部 1 2 1 a は直径 0.9 mm で、材料はタングステンを用い、金属ネジ部 1 2 2 a は直径 3 mm で、材料は鉄を用いている。ここで、金属電極部 1 2 1 a の直径は、プラズマが発生する直径であればよく、直径 2 mm 以下にしてもよい。また、金属電極部 1 2 1 a の材料は、タングステンに限られるものではなく、他の耐プラズマ性の金属材料を用いてもよく、耐久性は悪化するが、銅、アルミニウム、鉄及びそれらの合金を用いてもよい。さらに、金属電極部 1 2 1 a の表面の一部に、導電性物質を添加することによって 1 ~ 30 Ω cm の電気抵抗率を有する酸化イットリウムの溶射を行ってもよい。この酸化イットリウムの溶射により、電極寿命が長くなるという効果が得られる。一方、金属ネジ部 1 2 2 a の直径は 3 mm に限られるものではなく、その寸法は金属電極部 1

21aの直径よりも大きいものであればよい。金属ネジ部122aの材料は、加工のし易い金属材料であって、例えば、一般的なネジに用いられている材料である、銅、亜鉛、アルミニウム、錫及び真鍮等であってもよい。第1の金属電極104aは、例えば、金属電極部121aを金属ネジ部122aに圧入することによって一体化させて形成することができる。このように、金属電極部121aの部分にプラズマ耐性の高い金属材料を用い、金属ネジ部122aに加工し易い金属材料を用いることにより、プラズマ耐性を有しながら製造コストの低い、特性を安定化した金属電極104aを実現できる。

[0041] 金属ネジ部122aには、気体供給装置105に通じる貫通孔123aを設けることができる。貫通孔123aは空間124aと繋がっており、気体供給装置105からの気体114が貫通孔123aを介して空間124aに供給される。そして、この貫通孔123aから供給された気体114によって、金属電極部121aが覆われる。ここで、貫通孔123aが1個の場合、図2に示すように金属電極部121aの重力方向に向かって下側から気体114が供給されるように金属ネジ部122aに貫通孔123aを設けると、金属電極部121aが気体114で覆われ易くなる。さらに、貫通孔123aの数は2個以上あると、貫通孔123aでの圧損を抑制するのに有益である。なお、実施の形態1において、貫通孔123aの直径は、例えば0.3mmである。

[0042] 金属ネジ部122aの外周には、ネジ部126を設けてもよい。例えば、金属ネジ部122aの外周のネジ部126が雄ネジとすると、保持ブロック112に雌ネジのネジ部127を設けることで、ネジ部126、127を螺合して第1の金属電極104aを保持ブロック112に固定することができる。また、金属ネジ部122aを回転させることで、絶縁体103に設けられた開口部125に対する金属電極部121aの端面の位置を正確に調整することができる。さらに、電源101との接続固定もネジ部126で螺合して固定することより、接触抵抗の安定化をもたらし、特性を安定化させる

ことができる。またさらに、気体供給装置 105 との接続も確実にできる。このような工夫は実用化するにあたって防水対策や安全対策上、非常に有益である。

- [0043] 金属電極部 121a の周囲には、例えば内径 1mm の絶縁体 103 が配置されており、金属電極部 121a と絶縁体 103 との間には空間 124a が形成されている。空間 124a には、気体供給装置 105 から気体 114 が供給され、この気体 114 によって金属電極部 121a が覆われる。したがって、金属電極部 121a の外周は、電極の金属が露出しているにもかかわらず、被処理水 110 に直接接触しないようになっている。さらに、絶縁体 103 には開口部 125 が設けられており、開口部 125 は反応槽内 111 の被処理水 110 中に気泡 106 を発生させるときに、気泡 106 の大きさを決定する機能を有する。なお、実施の形態 1 では、絶縁体 103 にアルミナセラミックを用いたが、マグネシア、石英又は酸化イットリウムを用いてもよい。
- [0044] 絶縁体 103 の開口部 125 は、図 2 で示すように、絶縁体 103 の端面に設けられているが、絶縁体 103 の側面に設けてもよい。また、開口部 125 は絶縁体 103 に複数設けてもよい。なお、実施の形態 1 の開口部 125 の直径は、一例として、1mm である。
- [0045] 第 2 の金属電極 102 は、特に制限はないが、導電性の金属材料である、例えば、銅、アルミニウム及び鉄等を用いて形成してもよい。
- [0046] 気体供給装置 105 としては、例えば、ポンプ等を用いることができる。供給する気体 114 は、例えば、空気、He、Ar、または O₂ 等が用いられる。
- [0047] 電源 101 は、第 1 の金属電極 104a と第 2 の金属電極 102 との間でパルス電圧又は交流電圧を印加する。
- [0048] 処理槽 109 としては、例えば、水浄化装置、空調機、加湿器、洗濯機、電機剃刀洗浄器、または食器洗浄器等を用いることができる。なお、処理槽 109 は、感電を防止するために接地されていてもよい。

[0049] 反応槽 111 は、例えば、循環ポンプ 108 を備えた配管 113 で処理槽 109 と接続されていてもよい。反応槽 111 と処理槽 109 の容積は、例えば、合算で約 600 ミリリットル（約 600 cm³）である。被処理水 110 は、循環ポンプ 108 によって反応槽 111 内と処理槽 109 内を循環する。被処理水 110 の循環速度は、プラズマ 107 による被分解物の速度と反応槽 111 の容積から適切な値に設定される。

[0050] 上記構成によれば、第 1 の金属電極 104 a の貫通孔 123 a から、絶縁体 103 と第 1 の金属電極 104 a の金属電極部 121 a で形成される空間 124 a に、気体 114 を供給し続けた場合、被処理水 110 中に気泡 106 が形成される。気泡 106 は、その中の気体が絶縁体 103 の開口部 125 を覆う寸法の柱状の気泡となる。よって、実施の形態 1 において、絶縁体 103 に設けられた開口部 125 は、被処理液 110 中に気泡 106 を発生させる機能を有する。また、気体供給装置 105 を用いて気体 114 の供給量を適切に設定することにより、第 1 の金属電極 104 a の金属電極部 121 a は、気体 114 で覆われた状態にできる。

[0051] なお、本明細書において、「金属電極部（または金属電極部の表面）が液体（被処理水）に直接接触しない」とは、金属電極部の表面が、反応槽内の大きな塊としての液体と接触しないことをいう。したがって、例えば、金属電極部の表面が液体で濡らされている状態で、気泡を発生させたときには、金属電極部の表面が液体に濡れたまま（即ち、厳密には金属電極部の表面が液体と接触した状態で）、その表面を気泡内の気体が覆う状態が生じることがあるが、その状態も「金属電極部が液体に直接接触しない」状態に含まれるものとする。

[0052] [動作]

次に、本開示の実施の形態 1 における液体処理装置 100 の動作について説明する。

気体供給装置 105 により、第 1 の金属電極 104 a の貫通孔 123 a を介して、絶縁体 103 と第 1 の金属電極 104 a の金属電極部 121 a との

間で形成される空間124aに、気体114を供給する。気体114の流量は、例えば、0.5リットル/min～2.0リットル/minである。被処理水110中には、前述したように第1の金属電極104aの金属電極部121aを覆う柱状の気泡106が形成される。気泡106は、絶縁体103の開口部125から一定距離（図示した形態では10mm以上）にわたって途切れることのない、単一の大きな気泡となる。即ち、気体114の供給により第1の金属電極104aの金属電極部121aと絶縁体103との間の空間124aに気体114が流れ、第1の金属電極104aの金属電極部121aは、気体114で覆われた状態となる。

[0053] 電源101により、第1の金属電極104aと第2の金属電極102との間に電圧を印加する。第1の金属電極104aに、例えば、ピーク電圧が4kV、パルス幅が1 μ s、周波数が30kHzのパルス電圧を印加する。第1の金属電極104aと第2の金属電極102との間に電圧を印加することにより、第1の金属電極104aの金属電極部121a近傍から気泡106内にプラズマ107を発生させる。プラズマ107は、第1の金属電極104aの先端部分の気泡106のみならず内部の空間に渡って広く生成される。これは、絶縁体103を介して被処理水110が対向電極として働いた結果である。この部分の効果もあって多量のイオンが発生し、被処理水110中でのラジカルの多量の生成に繋がる。つまり、本開示のように第1の金属電極104aが被処理水110の内部に位置しているために生じる大きな効果である。

[0054] なお、第1の金属電極104aと第2の金属電極102との間の距離は任意でよい。例えば特許文献1に記載のように、電極間距離を1～50mmに規定する必要はなく、50mmより離れていてもプラズマ107を生成することが可能となる。

[0055] さらに、特許文献1に記載のように第1の金属電極104aと第2の金属電極102を対向させる必要もない。反応槽111内において、第2の金属電極102の少なくとも一部が被処理水110と接触する位置であれば、第

2の金属電極102を配置する位置に制約はない。図1に示すように、処理槽109は、接地されていてもよい。処理槽109が接地されていると、第2の金属電極102は、被処理水110を通じて接地されたことと同等となる。即ち、第2の金属電極102が被処理水110と接触していることにより、被処理水110全体が同電位となり、気泡106と液体の界面部分が電極として機能する。その結果、気泡106を導入することによって対向電極を第1の金属電極104a近傍に形成したことになる。そして、気泡106の容積が大きいほど被処理水110の液中で大きな面積の対向電極を形成したことに等しくなり、気泡106の大きさに応じてプラズマ107も大きくなる。なお、反応槽111のみを使用する場合、反応槽111の内壁を接地する。これは反応槽111が絶縁体でできている場合に外壁を設置しても被処理水110を接地できないためである。

[0056] また、パルス電圧の周波数についても特に制約はなく、例えば1Hz～100kHzのパルス電圧の印加により、プラズマ107を十分に生成できる。周波数が大きいほどプラズマ107を生成している累積時間が長くなり、プラズマ107によって生成される電子、イオン及びラジカルの生成量が増える。つまり、これらの生成粒子を用いた被処理水110の処理能力が向上することを意味している。一方、電圧については電源の能力だけで決まらず、負荷のインピーダンスとの兼ね合いによって決まることは言うまでもない。また、パルス電圧を印加する際に正のパルス電圧と負のパルス電圧を交互に印加する、いわゆるバイポーラーパルス電圧を印加すれば電極の寿命が長くなるという利点もある。実施の形態1では、例えば負荷のない状態で10kVの電圧を出力できる能力のある電源を用い、前述したように電極を含めた負荷を接続した状態において、実際に4kVの電圧を印加することができる。OHラジカルはその寿命が極めて短く、ESR法だけでは観測することが難しい。

[0057] [効果(OHラジカル発生)]

次に、本開示の実施の形態1における液体処理装置100の効果(OHラジ

カル発生)について説明する。

図3は、本開示の実施の形態1で処理した水中のOHラジカルのESR法による測定結果を示す図である。図示していないが、プラズマ中の発光分光解析のデータによって、OHイオン、Hイオン、Oイオン、N₂イオンが生成されていることを事前に確認している。実施の形態1において、これらのイオンが被処理水110中でどのようなものになっているかを測定するのにESR(Electron Spin Resonance)法を用いて測定を行った。図3は、特にOHイオンが被処理水110中でOHラジカルとして存在することを示している。

[0058] OHラジカルをESR法によって測定する場合に、OHラジカルをDMPOと呼ばれるスピントラップ剤に結合させて測定する方法を用いている。この方法によればDMPOにトラップされたOHの寿命はESR測定時間以上に長くなり、OHラジカルを定量的に測定することができる。

[0059] 図3に示すように、超微細構造によって別れた分裂幅を示す超微細結合定数 $a(N)$ と $a(H)$ が共に1.49mTで、1:2:2:1の4本のESRスペクトルが観測されている。ここで、超微細結合定数とは、ESR法で測定できるパラメータの1つであり、測定されたESRスペクトルと超微細結合定数からラジカルの存在を知ることができる。図3に示す観測されたESRスペクトルから、DMPOとOHラジカルがスピントラップ反応をして生成される物質であるDMPO-OHアダクトが存在することがわかる。これは、プラズマ107中で生成したOHイオンが気泡106と被処理水110の界面で電子と再結合してOHラジカルになり、被処理水110中に拡散し、水中でOHラジカルが存在することを明確に示している。ここで、OHラジカルの寿命について述べる。OHラジカルは非常に短寿命であることが知られており、 $1\mu\text{sec} \sim 1\text{msec}$ で消滅すると言われている。しかしながら、図3において被処理水110中でOHラジカルが存在していることを示す結果が得られていることは、本開示に係る液体処理装置100では従来言われている寿命より長寿命のOHラジカルが発生していることを示して

いる。実施の形態 1 において、OH ラジカルの寿命を測定したところ、OH ラジカルの寿命が 10 min 程度であることがわかった。なお、実施の形態 1 における OH ラジカルの寿命は、プラズマ 107 を発生させた後、プラズマ 107 の発生を止めてからサンプリングするまでの時間を変更しながら測定した。

[0060] また、OH ラジカルの寿命との関わりで、DMP O を添加する方法に二つの方法が考えられる。

一つは被処理水 110 に直接 DMP O を必要量添加し、プラズマ 107 によって被処理水 110 を一定時間処理した後に ESR 測定に必要な量を採取して OH ラジカルを測る方法である。この方法は、OH ラジカルの寿命が短くても DMP O が被処理水 110 中にあるので、ある一定量 OH ラジカルが生成されると、OH ラジカルを測定できる大きな利点がある。しかし、実施の形態 1 のような場合、DMP O 自体がプラズマ 107 で分解されるため正確な OH ラジカル量を測定することができないことと、被処理水 110 の量を増やすとそれに応じて DMP O の添加量も増やさなければならないという欠点がある。

もう一つの方法は、プラズマ 107 によって被処理水 110 を一定時間処理した後に ESR 測定に必要な量を採取して DMP O を添加する方法である。この方法では、OH ラジカルの寿命が短い場合には、特別なサンプリング装置を用意しない限り、採取している時間が長くなれば OH ラジカルが消滅してしまい、OH ラジカルが測定できないという致命的な欠点がある。ただし、DMP O 自体の分解や添加量の問題については、懸念する必要がないことが利点である。

図 3 に示す測定結果は、後者の方法で、被処理水 110 から採取した水に DMP O を添加して測定したものである。後者の方法でも十分に OH ラジカルの測定ができることから、実施の形態 1 に係る液体処理装置 100 によって、長寿命の OH ラジカル、即ちラジカル寿命が 10 min 程度の OH ラジカルが生成できる。

[0061] OHラジカルの寿命が長くなることは、液体処理装置100の設計において非常に大きな効果を有する。被処理水110の容積をV、水圧をP、被処理水110を循環させる循環ポンプ108の流量をQとすると、容積Vの被処理水110を処理するのに必要とされるラジカルの滞在時間tは、 $t = P \cdot V / Q$ のように書ける。ここでラジカルの滞在時間tは、ラジカルの寿命で制約を受けるため、その上限値はラジカル寿命となる。したがって、上記式から、従来の液体処理装置において、被処理水中に含まれる菌や有機物を分解するために被処理水全体にラジカルを分散させるためには、大流量の循環ポンプが必要であることを意味している。その結果、コストが高くなるか、若しくは実際に必要な流量のポンプが存在せず装置として実現できない。例えば、Vを10リットル、ラジカル寿命を1 msec以下とすれば、循環ポンプの流量は600,000リットル/min以上になり、このような循環ポンプは非常に高価であるか、存在しない。一方、実施の形態1のようにラジカル寿命が10 min程度になれば、循環ポンプ108の流量は1リットル/minになり、実施の形態1のごとく実現可能な循環ポンプの流量を得ることができる。

[0062] [効果(分解速度)]

次に、本開示の実施の形態1に係る液体処理装置100の分解速度について説明する。

実施の形態1において、液体処理装置100の分解速度を測定するため、被処理液体のモデルとして、インディゴカーミン（メチレンブルー）水溶液を用いた。インディゴカーミンは水溶性の有機物であり、汚濁水処理のモデルとして、しばしば用いられている。実施の形態1で用いたインディゴカーミン水溶液の濃度は、約10 mg/リットルであり、被処理水110の体積は600ミリリットルとした。

[0063] 前述したように実施の形態1では、被処理水110中でOHラジカルが生成されている。OHラジカルは、インディゴカーミンに作用し、分子内の結合を切ることによってインディゴカーミン分子を分解する。OHラジカルの

酸化ポテンシャルは、一般的に知られているように、 2.81 eV であり、オゾン、過酸化水素及び塩素の酸化ポテンシャルよりも大きい。よって、OHラジカルは、インディゴカーミンに限らず多くの有機物を分解することができる。

[0064] インディゴカーミン分子の分解程度は、水溶液の吸光度により評価できる。インディゴカーミン分子が分解すると、インディゴカーミン水溶液の青色が消色し、完全に分解すると透明になることが一般的に知られている。これは、インディゴカーミン分子中に存在する炭素の二重結合 ($\text{C}=\text{C}$) による吸収波長が 608.2 nm であり、インディゴカーミン分子が分解することによって $\text{C}=\text{C}$ の結合が開裂し、 608.2 nm の光の吸収がなくなるためである。よって、インディゴカーミン分子の分解の程度は、紫外可視分光光度計を用いて 608.2 nm の波長の光の吸光度を測定することにより行った。しかし、OHラジカルの寿命が短いことが、OHラジカルを効果的に活用できなかった大きな理由である。

[0065] 図4は、本開示の実施の形態1における処理時間に対するインディゴカーミン水溶液の分解量を測定した結果を示す図である。分解量はインディゴカーミンの量と吸光度の関係を測定して求めたものである。図4において、実施の形態1に係る液体処理装置100による測定結果を白四角で示し、比較例の液体処理装置による測定結果を黒四角で示す。ここで、比較例の液体処理装置の構成について述べる。比較例の液体処理装置は、第1の金属電極に外径 1.95 mm の円筒状のタングステン製の電極を用いる。第1の金属電極の外周はアルミナセラミックからなる絶縁体で覆われており、第1の金属電極と第2の金属電極は対向して配置されている。また、比較例の液体処理装置においては、瞬間沸騰現象を用いてプラズマを生成する。なお、実施の形態1及び比較例において、第1の金属電極へ供給される電力は共に 7 W である。

[0066] 図4に示すように、実施の形態1に係る液体処理装置100では、25分程度でインディゴカーミン水溶液をほぼ完全に分解することができた。これ

は、OHラジカルを効率よく生成することにより成し得たものである。一方、比較例の液体処理装置においては、インディゴカーミン水溶液をほぼ完全に分解するのに400分程度の時間がかかった。このように、実施の形態1に係る液体処理装置100によれば、効率よくプラズマ107を発生させることができ、長寿命のOHラジカルを生成できるので、短時間で液体の処理をすることが可能となる。

[0067] なお、比較例の液体処理装置の場合におけるインディゴカーミンの分解については、以下のように考えられる。比較例の円筒電極の直径は1.95mmと実施の形態1に比べて大きく、それに伴って電界強度が低いためにプラズマの安定性が悪く、トータルのプラズマ生成時間が短くなる。その結果、OHイオンひいてはOHラジカルの濃度が低くなり、脱色速度が遅くなったものと考えられる。

[0068] また、図示していないが、気体供給装置105を用いずに、第1の金属電極104aと第2の電極102を対向させて被処理水110に浸し、瞬間沸騰現象を用いてプラズマを生成する場合、インディゴカーミン水溶液の分解速度は遅くなる。これは気体114を用いないために、長寿命のOHラジカルができていないことに起因すると考えられる。

実施の形態1では、気体供給装置105から第1の金属電極104aの貫通孔123aを介して、第1の金属電極104aと絶縁体103との間の空間124aに、気体114を比較的大きな流量で供給し続けている。多量の気体114の供給により、第1の金属電極104aの金属電極部121aが気体114で覆われて、第1の金属電極104aの金属電極部121aが被処理水110に直接接触しなくなる。その結果、第1の金属電極104aの金属電極部121aの先端部分で安定したプラズマ107が生成される。また、絶縁体103の開口部125から発生する連続した気泡106の一部が被処理水110中で浮力により切断されるが、この切断された微小気泡にプラズマ107が内包された状態となる。この微小気泡にプラズマ107が内包された状態が有効に寄与していると考えられる。即ち、プラズマ107中

のOHイオンは水中にOHラジカルとして溶出するが、微小気泡であるためOHラジカルをトラップした状態になり、OHラジカルの寿命が大幅に延命化されたものと考えられる。

[0069] このように、実施の形態1に係る液体処理装置100によれば、製造コストを抑制しつつ、効率よくプラズマ107を発生させることができる。その結果、被処理水110中には長寿命のOHラジカルを生成することができることにより、短時間で液体の処理ができる。

[0070] (実施の形態2)

本開示の実施の形態2に係る液体処理装置100について、図5を用いて説明する。実施の形態2では、電極構成が実施の形態1と異なる。その他の構成は、実施の形態1と同じである。

[0071] [電極構成2]

本開示の実施の形態2に係る液体処理装置100の電極構成について説明する。

図5は、本開示の実施の形態2における電極構成を示す断面図である。実施の形態1における電極構造では、貫通孔123aは第1の金属電極104aと絶縁体103との間の空間124a（例えば、0.5mm程度の隙間）に連結するため、貫通孔123aの直径を小さくする（例えば、0.3mm）必要があり、貫通孔123aを加工するのにコストが高くなる懸念がある。そこで、貫通孔を大きくすることができる場合の実施の形態2に係る電極構成について説明する。

[0072] 実施の形態2では、貫通孔123bを大きくするために、実施の形態1の金属電極部121aの代わりに、開口端を有する中空状の第1の金属電極104bを用いる。実施の形態2の中空状の第1の金属電極104bは、一例として、外径0.99mmのタングステン製のコイル状電極部121bを用いている。なお、実施の形態2における中空状の第1の金属電極104bとしては、コイル状に限られない。図5に示すように、実施の形態2では、例えば直径1mmの大きな貫通孔123bが金属ネジ部122bの軸中心部分

に設けられ、コイル状電極部 1 2 1 b の中空部で形成される空間 1 2 4 b に連結する。また、コイル状電極部 1 2 1 b と金属ネジ部 1 2 2 b との接続は、例えば、貫通孔 1 2 3 b に設けられた内側ネジ部 1 2 8 で螺合させて接続することができる。

[0073] 上記構成により、実施の形態 2 では貫通孔 1 2 3 b の直径を大きくすることができ、第 1 の金属電極 1 0 4 b の製造コストが高くなるのを抑えることができる。

[0074] また、図 5 に示すように、実施の形態 2 においてもコイル状電極部 1 2 1 b の外側に絶縁体 1 0 3 が配置されているが、実施の形態 2 では絶縁体 1 0 3 は、コイル状電極部 1 2 1 b の側面部と接触するように配置してもよい。

[0075] 金属ネジ部 1 2 2 b の貫通孔 1 2 3 b から気体 1 1 4 を導入すると、気体 1 1 4 はコイル状電極部 1 2 1 b の中空部の空間 1 2 4 b に供給され、コイル状電極部 1 2 1 b が気体 1 1 4 で覆われる。そして、この気体 1 1 4 によって、絶縁体 1 0 3 の開口部 1 2 5 から被処理水 1 1 0 中へ気泡 1 0 6 を発生させる。また、この気泡 1 0 6 の中の気体がコイル状電極部 1 2 1 b の端部を覆う。ここでも気泡 1 0 6 の大きさは、絶縁体 1 0 3 の開口部 1 2 5 で決まることは実施の形態 1 と同様である。

[0076] [効果（分解速度） 2]

次に、本開示の実施の形態 2 に係る液体処理装置 1 0 0 の効果（分解速度）について説明する。

図 6 は、本開示の実施の形態 2 における処理時間に対するインディゴカーミン水溶液の分解量を測定した結果を示す図である。分解量は実施の形態 1 と同様にインディゴカーミンの量と吸光度の関係を測定して求めたものである。図 6 において、実施の形態 2 に係る液体処理装置 1 0 0 による測定結果を白丸で示し、比較例の液体処理装置による測定結果を黒四角で示す。なお、比較例の液体処理装置の構成は、実施の形態 1 で述べたものと同じである。実施の形態 2 によれば、約 1 0 m g / L のインディゴカーミンが完全に分解する時間は、約 2 5 分程度であり、実施の形態 1 と同程度である。このよ

うに、実施の形態2における液体処理装置100によれば、製造コストを抑制しつつ、効率よくプラズマ107を発生させることにより、短期間で液体の処理ができる。

[0077] 次に、実施の形態1及び2の第1の金属電極104a、104bを絶縁体103の開口部125の端面から内側に後退させた距離dに対するインディゴカーミン水溶液の分解速度について説明する。

図7は、本開示の実施の形態1及び2における第1の金属電極104を絶縁体103の開口部125の端面から内側に後退させた距離（後退量）dを示す図である。なお、図7中の符号104は、実施の形態1及び2の第1の金属電極104a、104bを示す。図7では、実施の形態1の後退量dを定義しているが、実施の形態2の後退量dも同様の定義である。図8は、本開示の実施の形態1及び2における第1の金属電極104を絶縁体103の開口部125の端面から内側に後退させた距離（後退量）dに対するインディゴカーミン水溶液の分解速度を示す図である。図8において、実施の形態1に係る液体処理装置100による測定結果を白四角で示し、実施の形態2に係る液体処理装置による測定結果を白丸で示す。

[0078] 図8に示すように、実施の形態1及び2ともに第1の金属電極104を絶縁体103の開口部125の端面から内側に後退させていくと、後退量dが0より大きく、7mm未満の範囲でインディゴカーミン水溶液の分解速度が速くなる。また、後退量dが3～5mmの範囲では、インディゴカーミン水溶液の分解速度が最大となる領域を持つ。したがって、第1の金属電極104の後退量dは、0より大きく、7mm未満の範囲が好ましく、より好ましくは3～5mmの範囲である。

[0079] また、図8に示すように、後退量dが3mm～5mmの範囲を境に分解速度が小さくなる。つまり、後退量dが3～5mmの範囲を境に後退量dが小さい領域（後退量dが0～3mmの領域）と大きい領域（後退量dが5～7mmの領域）で曲線が非対称になっている。これは、後退量dが小さい領域と大きい領域では、支配しているメカニズムが異なることを意味すると考え

られる。後退量 d が小さい領域では、後退量 d を大きくすると、第 1 の金属電極 104 が被処理水 110 に接触し難くなり、電圧のロスが小さくなることで、放電が安定する。その結果、インディゴカーミン水溶液の分解速度は速くなる。一方、後退量 d が大きい領域では、後退量 d を大きくすると、第 1 の金属電極 104 と気液界面との距離が大きくなり、放電が開始しにくくなり安定しなくなる。その結果、最終的にプラズマ 107 が生成されなくなる。ここで、第 1 の金属電極 104 と気液界面との距離は、電極間距離に相当し、後退量 d が大きくなると、電極間距離が長くなり、電圧が一定の場合に電界強度が小さくなることを意味する。つまり、後退量 d が大きくなりすぎると、絶縁破壊がし難くなるために放電が安定しないことになる。このことによって、インディゴカーミン水溶液の分解速度が遅くなったと考えられる。

[0080] また、後退量 d が小さい領域では、水濡れによる電圧ロスに起因するインディゴカーミンの分解速度の変化は、後退量 d に対して緩やかである。これに対し、後退量 d が大きい領域では、パッシェンの法則に従う電界強度の低下に起因するインディゴカーミンの分解速度の変化は比較的、急峻である。したがって、後退量 d が大きい領域に第 1 の金属電極 104 を設定する場合では、後退量 d の調整精度を後退量 d が小さい領域に設定する場合の精度よりも高くする必要がある。この精度が低いと、インディゴカーミンの分解速度のバラつきが大きくなる可能性がある。例えば、後退量 d が大きい領域の調整精度は、好ましくは後退量 d の小さい領域の調整精度よりも少なくとも 30% 程度、より好ましくは 10 倍の精度まで上げておくことが好ましい。

[0081] (実施の形態 3)

本開示の実施の形態 3 に係る液体処理装置 100 について、図 9 を用いて説明する。実施の形態 3 では、電極構成が実施の形態 1 と異なる。その他の構成は、実施の形態 1 と同じである。

[電極構成 3]

本開示の実施の形態 3 に係る液体処理装置 100 の電極構成について説明

する。

ポアソンの式より、気泡 106 を発生させる絶縁体 103 の開口部 125 の直径を小さくすると、電界強度が直径の 2 乗に反比例して強くなることがわかっている。よって、電界強度を大きくするには、絶縁体 103 の開口部 125 の直径を小さくする必要がある。実施の形態 1 及び 2 では、開口部 125 を絶縁体 103 の端面に設けているため、開口部 125 の直径を小さくすると、それに合わせて第 1 の金属電極 104 a、104 b の金属電極部 121 a 又はコイル状電極部 121 b の直径も同時に小さくする必要がある。金属電極部 121 a 及びコイル状電極部 121 b の直径を小さくすることは、製作が困難になるとともに小さい直径の金属の先端部で放電が強くなり、電極の磨耗が大きくなるという問題が発生する。そこで、金属電極部 121 a 及びコイル状電極部 121 b の直径にかかわらず、絶縁体 103 の開口部 125 の直径を独立して変更することができる実施の形態 3 に係る液体処理装置 100 について説明する。

[0082] 図 9 は、本開示の実施の形態 3 における電極構成を示す断面図である。図 9 に示すように、第 1 の金属電極 104 c の金属電極部 121 c の外周に空間 124 c が形成されるように絶縁体 103 が設けられており、絶縁体 103 の側面には、被処理水 110 中に対して気泡 106 を発生させる、第 1 の開口部 125 a が設けられている。さらに、絶縁体 103 の端面には、気体供給装置 105 と接続される第 2 の開口部 125 b が設けられている。そして、第 2 の開口部 125 b において、気体供給装置 105 から空間 124 c に気体 114 を供給する。ここで、第 2 の開口部 125 b と気体供給装置 105 を接続するのに、第 2 の開口部 125 b の内側に第 2 の絶縁体 129 を設けてもよい。気体供給装置 105 から気体 114 を空間 124 c に供給し続けることで、気体 114 が第 1 の金属電極 104 c の金属電極部 121 c の外周を覆う。そして、この気体 114 により第 1 の開口部 125 a から被処理水 110 中へ気泡 106 を発生させる。気泡 106 の大きさは、第 1 の開口部 125 a で決まることは、実施の形態 1 及び 2 と同様である。なお、

本実施の形態3では、一例として、第1の金属電極104cの金属電極部121cはタングステン製で直径1.95mmのものを、金属ネジ部122cは直径3mmで材料は鉄のものを、絶縁体103は、内径が3mmのアルミナセラミックのものを、これによって、第1の金属電極104cと絶縁体103との間の空間124cは、例えば、0.5mm程度の隙間を有する。

[0083] 上記構成により、実施の形態3に係る液体処理装置100では、第1の金属電極104cの金属電極部121cの直径に関わらず、独立して第1の開口部125aの直径を決定することができる。その結果、第1の開口部125aの直径を小さくして、電界強度を大きくすることができる。したがって、実施の形態3に係る液体処理装置100によれば、第1の開口部125aの直径を小さくして電界強度を上げることで、第1の開口部125a付近で第1の金属電極104cの金属電極部121cから気泡106内へ、より安定したプラズマ107を発生させることができる。これによって、大量のOHラジカルを被処理水110中に放出することができる。また、実施の形態3では、気体114の導入経路を第1の金属電極104cから分離させることができるので、貫通孔を設ける必要がなく、製造コストを抑えることができる。

[0084] [効果（分解速度）3]

図10は、本開示の実施の形態3における処理時間に対するインディゴカーミン水溶液の分解量を測定した結果を示す図である。分解量は実施の形態1と同様にインディゴカーミンの量と吸光度の関係を測定して求めたものである。図10において、実施の形態3に係る液体処理装置100による測定結果を白三角で示す。また、比較例の液体処理装置による測定結果を黒四角で示す。なお、本実施の形態3の絶縁体103の第1の開口部125aの直径は、一例として0.7mmとした。比較例の液体処理装置の構成は、実施の形態1の測定で用いたものと同じである。実施の形態3に係る液体処理装置100によれば、約10mg/Lのインディゴカーミンが完全に分解する

時間は約 17 分程度であり、実施の形態 1 及び 2 と比べ、分解速度が速くなっている。これは実施の形態 1 及び 2 の開口部 125 の直径が 1 mm に対し、実施の形態 3 の第 1 の開口部 125 a の直径が 0.7 mm と小さくなっているのに起因する。つまり、実施の形態 3 に係る液体処理装置 100 の第 1 の開口部 125 a における電界強度が、実施の形態 1 及び 2 よりも 2 倍程度大きくなる。これによって、プラズマ 107 がより安定し、さらにプラズマ密度が大きくなり、OH ラジカルの量が増えると考えられる。よって、実施の形態 3 における液体処理装置 100 では、効率よくプラズマ 107 を発生させることができ、長寿命の OH ラジカルを被処理水 110 中に生成することができるので、短期間に液体の処理ができる。

[0085] 図 11 は、本開示の実施の形態 3 における第 1 の開口部 125 a の直径に対するインディゴカーミン水溶液の分解速度の依存性を示す図である。図 11 において、実施の形態 3 の第 1 の開口部 125 a の直径に対する分解速度の測定結果を黒菱形で示す。図 11 に示すように、絶縁体 103 の第 1 の開口部 125 a の直径が 0.3 ~ 2 mm の範囲であるとインディゴカーミンの分解速度が速くなり、0.5 mm ~ 0.7 mm の範囲でインディゴカーミンの分解速度が最大となる領域を有する。これは、第 1 の開口部 125 a の直径が小さくなると直径の 2 乗に反比例して電界強度は大きくなるので、プラズマ生成が安定化し、インディゴカーミンの分解速度が速くなる。しかし、分解速度の最大値 (0.5 ~ 0.7 mm の範囲) を境にさらに直径を小さくすると、インディゴカーミンの分解速度が遅くなる。これは、プラズマの体積が分解速度を決定する因子になるからである。つまり、第 1 の開口部 125 a の直径が小さくなると気泡 106 が小さくなり、プラズマ中で生成される OH イオンの数密度が小さくなるためにインディゴカーミンの分解速度が遅くなると考えられる。気泡の体積は、開口径の 3 乗に比例して小さくなるので、最大値を境に急峻にインディゴカーミンの分解速度が遅くなる。以上のことから、絶縁体 103 の第 1 の開口径 125 a の直径は、0.3 ~ 2 mm の範囲であるのが好ましく、より好ましくは 0.5 mm ~ 0.7 mm の範

囲である。実施の形態3に係る液体処理装置100において、第1の開口部125aの直径が上記範囲内であれば、高効率にプラズマ107を発生させ、長寿命のOHラジカルを生成することができる。

[0086] なお、本開示においては、前述した様々な実施の形態のうちの任意の実施の形態を適宜組み合わせることを含むものであり、それぞれの実施の形態が有する効果を奏することができる。

産業上の利用可能性

[0087] 本開示に係る液体処理装置は、安定して高効率に長寿命のOHラジカルを生成することができるため、污水处理等の水浄化装置等として有用である。

符号の説明

[0088] 100 液体処理装置
 101 パルス電源
 102 第2の金属電極
 103 絶縁体
 104、104a、104b、104c 第1の金属電極
 105 気体供給装置
 106 気泡
 107 プラズマ
 108 循環ポンプ
 109 処理槽
 110 被処理水
 111 反応槽
 112 保持ブロック
 113 配管
 114 気体
 121a、121c 金属電極部
 121b コイル状電極部
 122a、122b、122c 金属ネジ部

1 2 3 a、1 2 3 b 貫通孔

1 2 4 a、1 2 4 b、1 2 4 c 空間

1 2 5 開口部

1 2 5 a 第1の開口部

1 2 5 b 第2の開口部

1 2 6、1 2 7 ネジ部

1 2 8 内側ネジ部

1 2 9 第2の絶縁体

請求の範囲

- [請求項1] 被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される第1の金属電極と、
 前記反応槽内に配置される第2の金属電極と、
 前記第1の金属電極を囲むように設けられ、閉じた空間を形成する絶縁体と、
 前記絶縁体に前記被処理水に対して設けられた開口部であって、前記空間から前記被処理水中に気泡を発生させる、開口部と、
 前記気泡を発生させるのに必要な気体を前記空間に供給する気体供給装置と、
 前記第1の金属電極と前記第2の金属電極との間に電圧を印加する電源と、
 を備える、液体処理装置。
- [請求項2] 被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される第1の金属電極と、
 前記反応槽内に配置される第2の金属電極と、
 前記第1の金属電極の外周との間に空間を形成するように設けられた絶縁体と、
 前記絶縁体に前記被処理水に対して設けられた開口部であって、前記被処理水中に気泡を発生させる、開口部と、
 前記気泡を発生させるのに必要な気体を前記空間に供給する気体供給装置と、
 前記第1の金属電極と前記第2の金属電極との間に電圧を印加する電源と、
 を備える、液体処理装置。
- [請求項3] 被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される、開口端を有する中空状の第1の金属電極と、
 前記反応槽内に配置される第2の金属電極と、

前記第 1 の金属電極の外周を囲うように設けられた絶縁体と、
前記絶縁体に前記被処理水に対して設けられた開口部であって、前記被処理水中に気泡を発生させる、開口部と、
前記気泡を発生させるのに必要な気体を、前記第 1 の電極の中空部で形成される空間に供給する気体供給装置と、
前記第 1 の金属電極と前記第 2 の金属電極との間に電圧を印加する電源と、
を備える、液体処理装置。

- [請求項4] 前記第 1 の金属電極は、前記反応槽内に配置される電極がコイル状である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液体処理装置。
- [請求項5] 前記絶縁体に複数の前記開口部が設けられている、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液体処理装置。
- [請求項6] 前記第 1 の金属電極は、前記反応槽内に配置される一端側の部分と、前記電源と接続する他端側の部分と、の少なくとも 2 つの部分が接続されて構成される、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液体処理装置。
- [請求項7] 前記第 1 の金属電極は、前記一端側の部分と前記他端側の部分が、異なる材料からなる金属電極である、請求項 6 に記載の液体処理装置。
- [請求項8] 前記第 1 の金属電極の前記他端側の部分にネジ部が設けられている、請求項 6 又は 7 のいずれか一項に記載の液体処理装置。
- [請求項9] 前記第 1 の金属電極の前記他端側の部分に前記気体供給装置と、前記空間と、を連結する貫通孔を設けている、請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の液体処理装置。
- [請求項10] 前記第 1 の金属電極が前記絶縁体の前記開口部より内側に、0 mm より大きく、7 mm 未満で後退した位置にある、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の液体処理装置。
- [請求項11] 前記絶縁体は、前記被処理水に前記気泡を発生させる第 1 の開口部

に加えて、さらに前記気体供給装置と接続される第2の開口部を備えた、請求項1～3のいずれか一項に記載の液体処理装置。

[請求項12] 前記絶縁体の前記第1の開口部の直径が0.3mm～2mmの範囲である、請求項11に記載の液体処理装置。

[請求項13] 前記第1の金属電極と前記第2の金属電極を配置する、反応槽をさらに備える請求項1～3のいずれか一項に記載の液体処理装置。

[請求項14] 前記反応槽の内壁は、接地されている、請求項13に記載の液体処理装置。

[請求項15] 前記反応槽と循環ポンプ及び配管で接続される処理層をさらに備える請求項1～3のいずれか一項に記載の液体処理装置。

[請求項16] 前記処理槽は、水浄化装置、空調機、加湿器、洗濯機、電機剃刀洗浄器、または食器洗浄器である請求項15に記載の液体処理装置。

[請求項17] 前記処理槽は、接地されている、請求項15に記載の液体処理装置。

[請求項18] 請求項1～3のいずれか一項に記載の液体処理装置であって、
前記電源によって電圧を印加して、前記第1の金属電極と前記第2の金属電極との間で放電させて、前記気泡内にプラズマを発生させ、液体を処理する、液体処理装置。

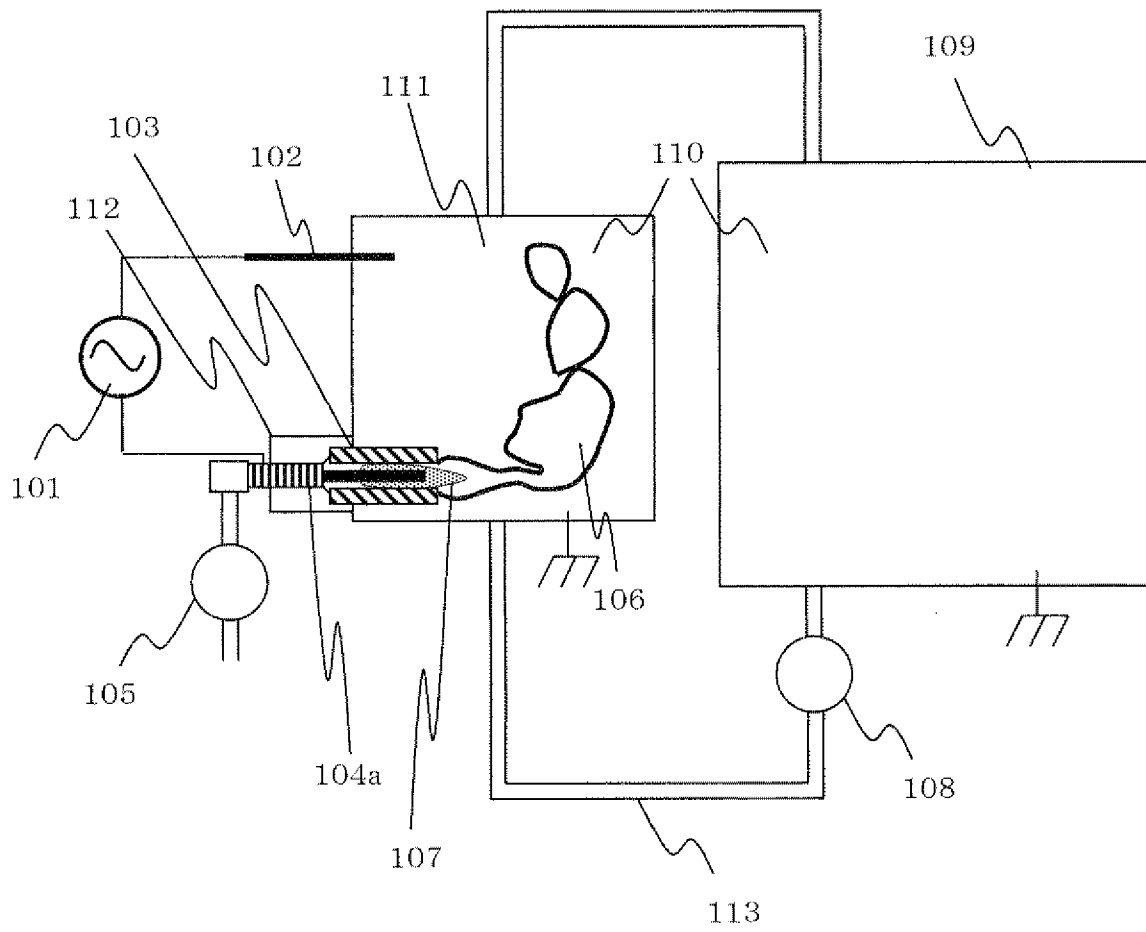
[請求項19] 被処理水を入れる反応槽内に少なくとも一部が配置される第1の金属電極と、前記反応槽内に配置される第2の金属電極との間に、電圧を印加する工程と、

前記第1の金属電極を囲む絶縁体で形成される閉じた空間に気体を供給し、前記絶縁体に設けられた開口部から前記被処理水中に気泡を発生させる工程と、

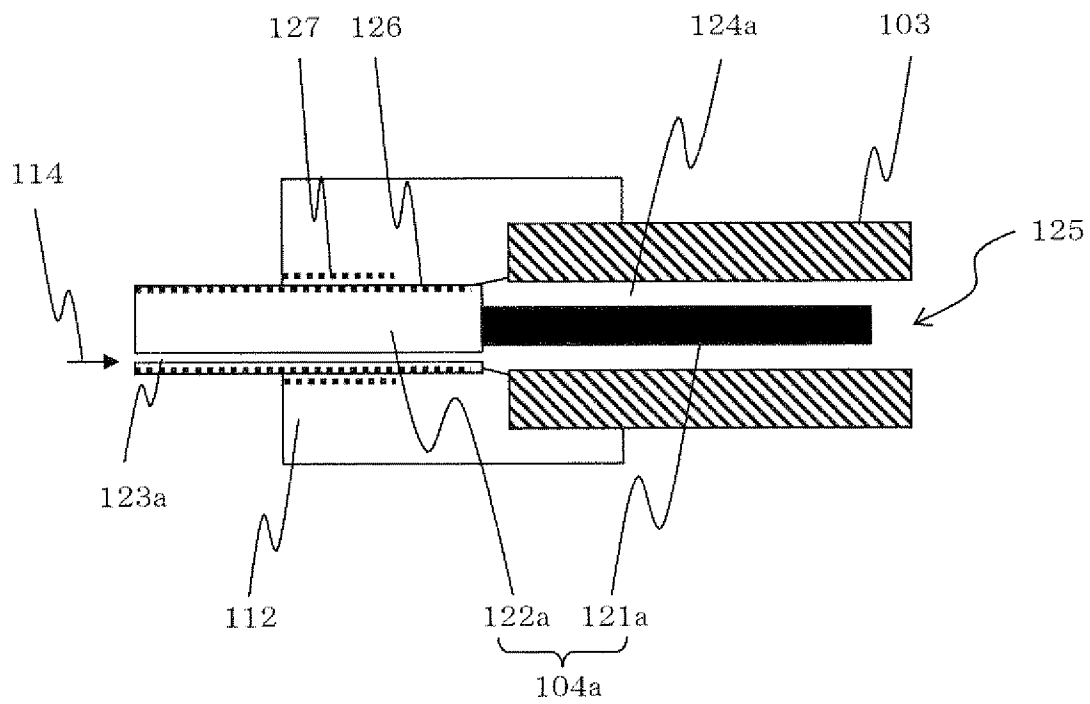
を含む、液体処理方法。

[請求項20] 前記第1の金属電極と前記第2の金属電極間で放電させて、前記気泡内にプラズマを発生させ、液体を処理する、請求項19に記載の液体処理方法。

[図1]

100

[図2]



[図3]

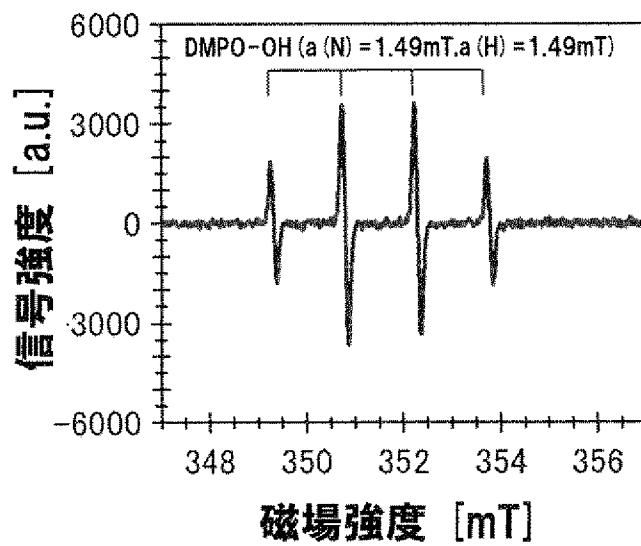
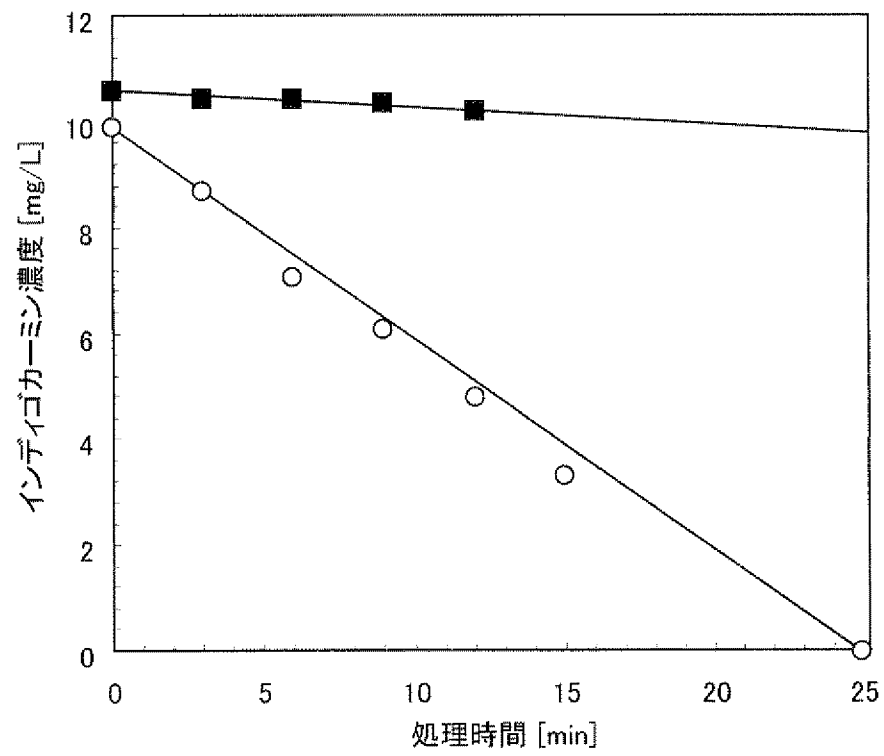


Figure 1 is a line graph showing the concentration of indigo carmine (インディゴカーミン濃度 [mg/L]) versus treatment time (処理時間 [min]). The concentration decreases linearly from approximately 10.8 mg/L at 0 minutes to 0.2 mg/L at 25 minutes. The data points are marked with open squares.

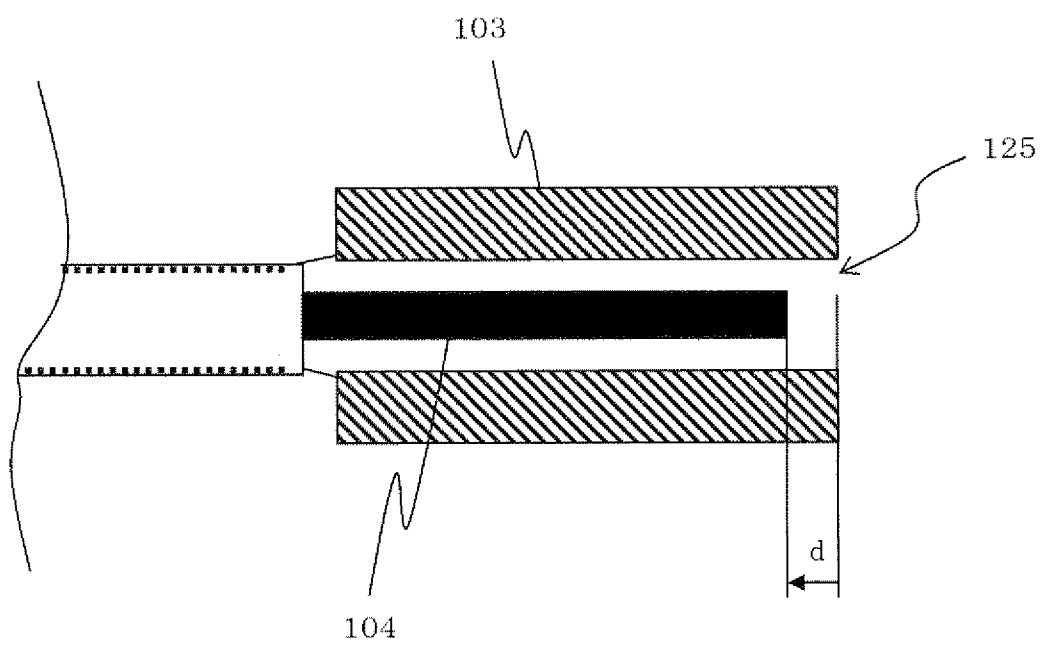
処理時間 [min]	インディゴカーミン濃度 [mg/L]
0	10.8
2.5	8.8
5	7.8
7.5	6.6
10	5.4
12.5	4.4
15	3.4
17.5	2.4
20	1.4
22.5	0.4
25	0.2

This diagram shows a cross-sectional view of a second embodiment of the device. It features a central layer 103, which is a thin film with a dashed pattern. Above and below this layer are two sets of electrodes, 127 and 126 on top, and 123b and 122b on the bottom. A central region 128 is defined by the electrodes. A layer 112 is located below the bottom electrodes. A layer 124b is located above the top electrodes. A layer 125 is located below the bottom electrodes. A layer 121b is located below the bottom electrodes. A layer 104b is located below the bottom electrodes. A layer 114 is located above the top electrodes. A layer 122b is located below the bottom electrodes. A layer 121b is located below the bottom electrodes. A layer 104b is located below the bottom electrodes.

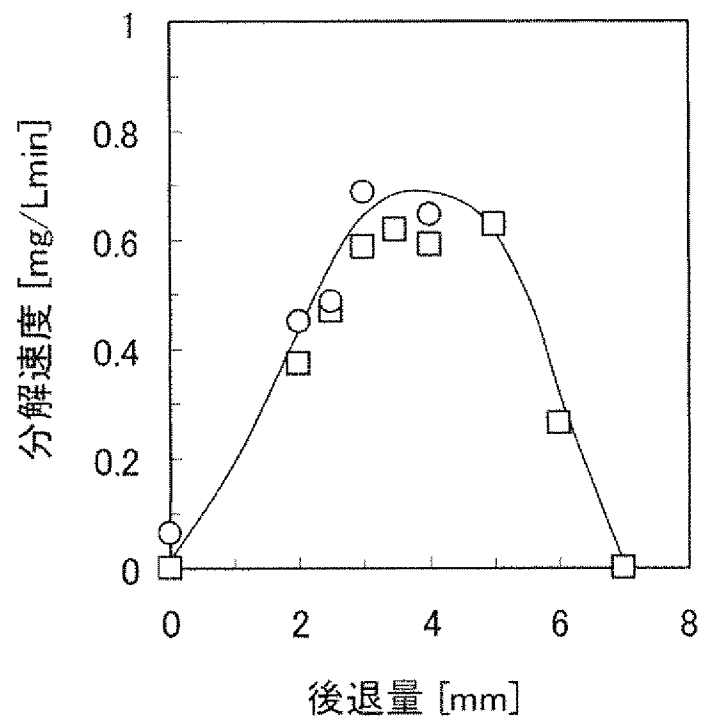
[図6]



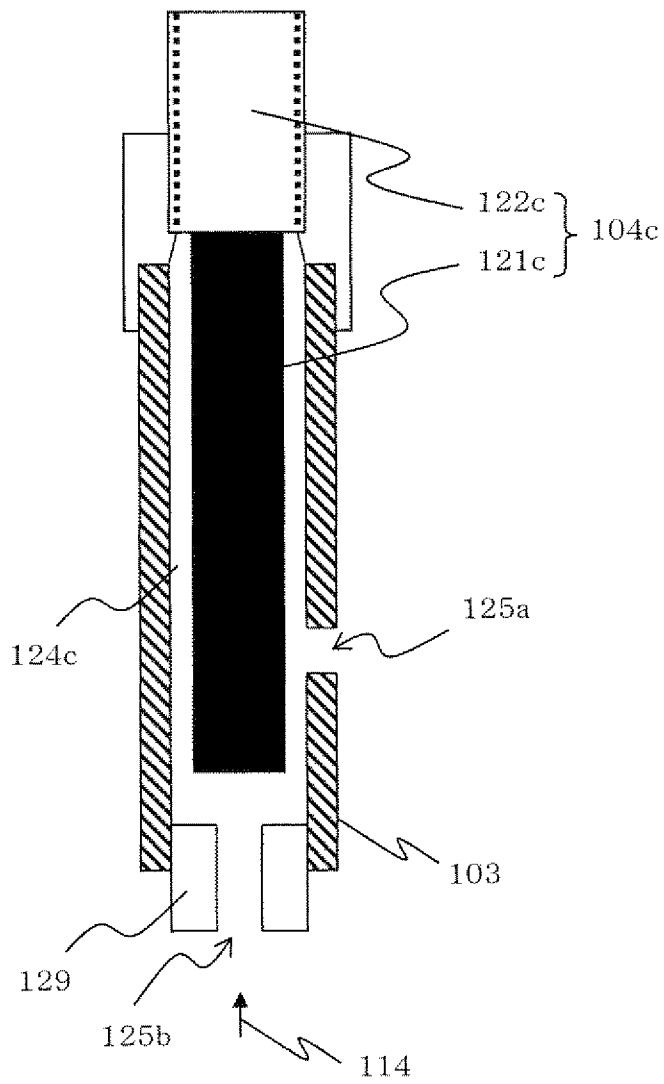
[図7]



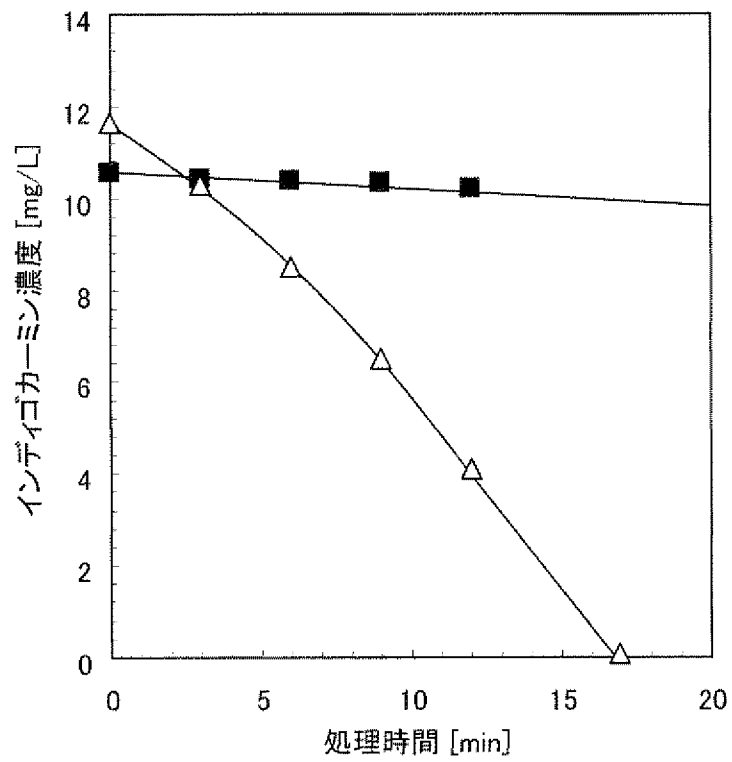
[図8]



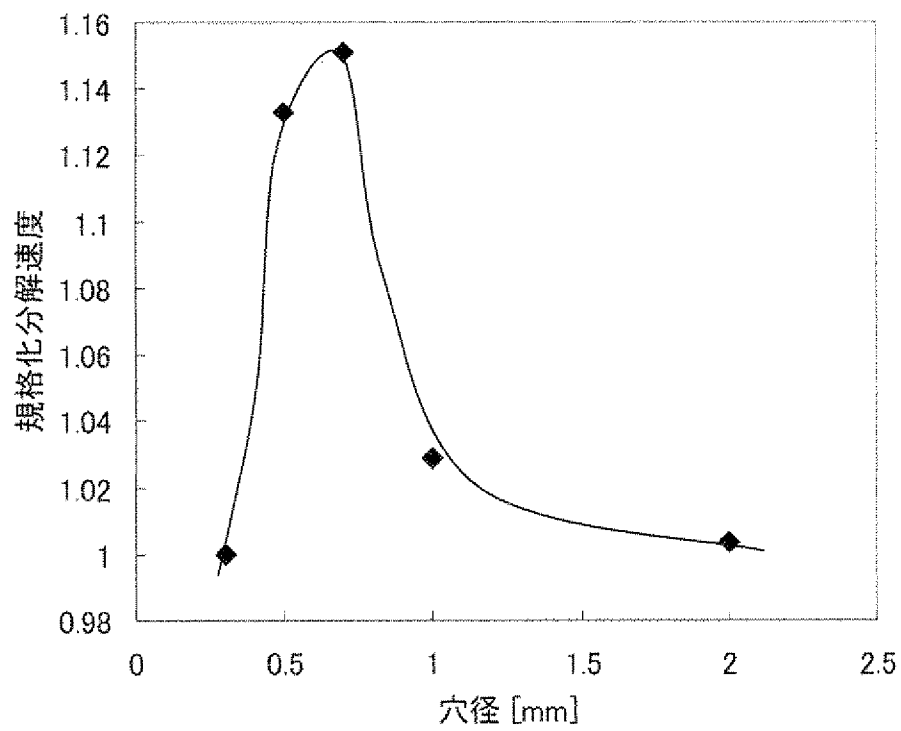
[図9]



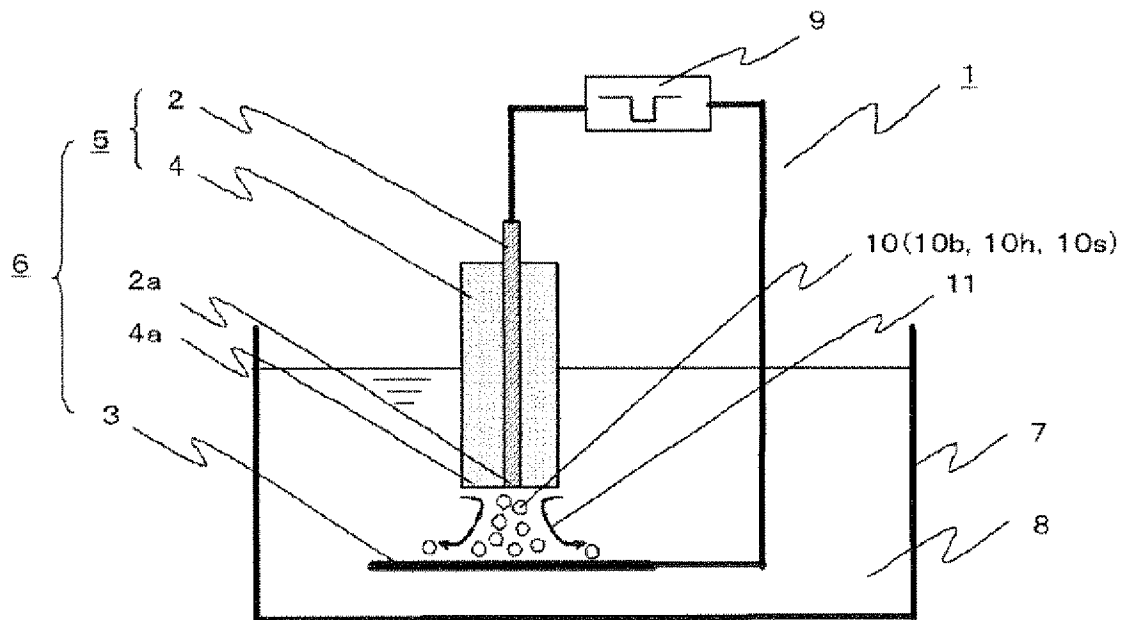
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/003969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/48(2006.01)i, A47L15/42(2006.01)i, D06F39/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F1/00-1/78, A47L15/42, B01J19/08, D06F39/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-296909 A (Toshiba Corp.), 27 October 2005 (27.10.2005),	1-4, 6-9, 11, 18-20
Y	claims; paragraphs [0013] to [0204]; drawings & US 2005/0189278 A1 & US 2010/0239473 A1 & FR 2866327 A & CN 1654343 A	10, 12
X	JP 2008-178870 A (Sharp Corp.), 07 August 2008 (07.08.2008),	1, 2, 4-8, 11, 13-20
Y	claims; paragraphs [0073] to [0086]; fig. 8 to 15 (Family: none)	10, 12
X	JP 2007-207540 A (Kurita Seisakusho Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007),	3, 4, 6-9, 11, 18-20
Y	claims; paragraphs [0047] to [0070]; fig. 1, 2, 6 (Family: none)	10, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 September, 2013 (02.09.13)

Date of mailing of the international search report
10 September, 2013 (10.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/003969

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/059808 A1 (Toyota Industries Corp.), 08 June 2006 (08.06.2006), page 12, lines 14, 15; claims & JP 4909741 B & US 2009/0109141 A1 & DE 112005003029 B & CN 101112132 A & KR 10-2007-0085750 A	10,12
A	JP 2005-58887 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 March 2005 (10.03.2005), claims; drawings (Family: none)	1-20
A	WO 2012/011332 A1 (Panasonic Corp.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims; drawings & US 2013/0098753 A1 & EP 2597938 A & WO 2012/011332 A & WO 2012/011332 A1 & CN 102960073 A	1-20
A	JP 9-507428 A (Scientific Utilization, Inc.), 29 July 1997 (29.07.1997), claims; drawings & US 5464513 A & US 5630915 A & EP 739311 A & WO 1995/018768 A1 & DE 69516666 D & DE 69516666 T & BR 9506486 A & CA 2178963 A & CA 2126935 A & AT 192416 T & ES 2147284 T & PT 739311 E & DK 739311 T & GR 3033835 T & CN 1138316 A & CA 2126935 A1	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F1/48(2006.01)i, A47L15/42(2006.01)i, D06F39/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F1/00-1/78, A47L15/42, B01J19/08, D06F39/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Thomson Innovation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-296909 A (株式会社東芝) 2005. 10. 27, 特許請求の範囲、【0 0 1 3】-【0 2 0 4】、図面 & US 2005/0189278 A1 & US 2010/0239473	1-4, 6-9, 11, 18-20
Y	A1 & FR 2866327 A & CN 1654343 A	10, 12
X	JP 2008-178870 A (シャープ株式会社) 2008. 08. 07, 特許請求の範囲、【0 0 7 3】-【0 0 8 6】、図 8 - 1 5 (ファミリーなし)	1, 2, 4-8, 11, 13-20
Y		10, 12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小久保 勝伊

4 D

9 8 3 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-207540 A (株式会社栗田製作所) 2007.08.16, 特許請求の範囲、【0047】－【0070】、図1、2、6 (ファミリーなし)	3, 4, 6-9, 11, 18-20 10, 12
Y	WO 2006/059808 A1 (株式会社豊田自動織機) 2006.06.08, 第12頁14、15行、請求の範囲 & JP 4909741 B & US 2009/0109141 A1 & DE 112005003029 B & CN 101112132 A & KR 10-2007-0085750 A	10, 12
A	JP 2005-58887 A (三菱重工業株式会社) 2005.03.10, 特許請求の範囲、図面 (ファミリーなし)	1-20
A	WO 2012/011332 A1 (パナソニック株式会社) 2012.01.26, 請求の範囲、図面 & US 2013/0098753 A1 & EP 2597938 A & WO 2012/011332 A & WO 2012/011332 A1 & CN 102960073 A	1-20
A	JP 9-507428 A (サイエンティフィック ユーティリゼイション, インコーポレイテッド) 1997.07.29, 特許請求の範囲、図面 & US 5464513 A & US 5630915 A & EP 739311 A & WO 1995/018768 A1 & DE 69516666 D & DE 69516666 T & BR 9506486 A & CA 2178963 A & CA 2126935 A & AT 192416 T & ES 2147284 T & PT 739311 E & DK 739311 T & GR 3033835 T & CN 1138316 A & CA 2126935 A1	1-20