

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 25 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2016

課題番号：15H05516

研究課題名(和文)多並列水中気泡内プラズマを用いた高濃度有機排水の高速フロー処理

研究課題名(英文) Treatment of wastewater with highly concentrated organic compounds using multiple plasmas generated within gas bubbles

研究代表者

竹内 希 (Takeuchi, Nozomi)

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：80467018

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,200,000円

研究成果の概要(和文)：水中に供給した酸素気泡内で発生させるプラズマ(水中酸素気泡内プラズマ)を21並列で生成し、それぞれのプラズマ処理孔で過酸化水素とオゾンを選択的に生成制御することにより、水中難分解有機物の分解速度・効率の向上を図った。プラズマで直接生成されるOHラジカルだけでなく、過酸化水素とオゾンの処理液中での反応により生成されるOHラジカルを有機物分解へと有効に利用することで、他のプラズマ方式に対して高速・高効率分解を達成した。また、化学プローブ法を用いた水中OHラジカルの定量測定技術を確立し、さらに、反応シミュレーションモデルにより過酸化水素の生成機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Plasma generated within oxygen gas bubbles was used for the decomposition of persistent organic compounds in water. The plasma was generated at 21 treatment holes in parallel, and hydrogen peroxide and ozone were selectively generated in each hole. In addition to the OH radicals generated by the plasma directly, OH radicals generated by the reaction involving hydrogen peroxide and ozone were effectively used for the decomposition of organic compounds. This plasma treatment achieved a higher energy efficiency and a higher decomposition rate than other plasma methods. Quantitative estimation of the amount of OH radical in water was also achieved using a chemical probe. Furthermore, the generation mechanism of hydrogen peroxide in plasma with liquid electrode was revealed by a numerical simulation model.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：OHラジカル 促進酸化処理 水中気泡内プラズマ 高濃度有機排水

### 1. 研究開始当初の背景

プラズマを用いた水処理法として、オゾン酸化処理が浄水場などで利用されているが、オゾンはダイオキシンや農薬などの難分解有機物を分解できない。そのため、プラズマと水との反応により生成される、より酸化力の強い OH ラジカルを用いた高度水処理法（促進酸化処理）の研究が進められている。これまでに、難分解有機物である酢酸や色素の分解が行われているが、分解速度および分解エネルギー効率の向上が実用化に向けての喫緊の課題となっている。

プラズマの利用は促進酸化処理の一つの手法であるが、高濃度有機排水を処理する場合、高密度の OH ラジカルを生成する必要がある。しかし、OH ラジカルは再結合して過酸化水素になる性質があり、OH ラジカルの密度が高いとこの反応が盛んに起こってしまう。さらに、生成された過酸化水素は OH ラジカルのスカベンジャとして働いてしまうため、プラズマ単体で高有機濃度排水を分解することは困難であった。そこで、プラズマ処理と同時に外部で生成したオゾン処理液に供給する方法が提案されている。このプラズマ/オゾン併用処理では、過酸化水素とオゾンを経る液相反応により、過酸化水素を OH ラジカルに再変換することができる。しかしながら、オゾン生成には別途オゾン発生器とそのための電源、さらにオゾン発生器の冷却システムが必要である点が問題であった。

### 2. 研究の目的

本研究は、難分解性有機物を多く含んだ、高濃度有機排水の高速・高効率処理を目的とする。コストや設置スペースなどの問題解決のため、インバータ電源で駆動可能で、追加薬液やフィルタ交換を必要としない処理を実現する。このために、水中気泡内プラズマを多並列駆動して大容量化するとともに、それぞれのプラズマ処理孔で活性種生成反応を能動制御することにより、プラズマにより直接生成される OH ラジカルだけでなく、オゾンと過酸化水素を介した液相反応により、過酸化水素から OH ラジカルを再生する。この手法で有機物分解処理を最適化し、数十 W 程度の投入電力で、1 L 程度の大容量処理を短時間で実現することを目的とする。また、付随する技術として、処理液中の OH ラジカルの定量測定手法と、気相、液相、および気液界面を考慮した反応シミュレーションモデルを開発する。

### 3. 研究の方法

有機物分解処理には、図 1 に示す交流駆動水中気泡内プラズマを基本として用いる。接地電極を挿入した処理液の下部には、直径 0.3 mm の微小孔を開けたセラミック板を取り付け、さらにその下部に高電圧電極を設置した。酸素ガスを流し、微小孔から処理液中に酸素

気泡を発生させ、バラストキャパシタを介して矩形波高電圧を高電圧電極に印加することで、気泡内にプラズマを形成する。

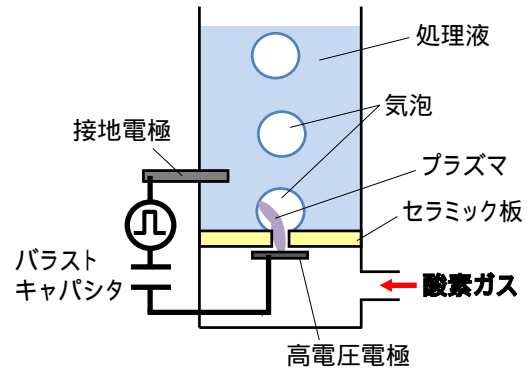


図 1 水中気泡内プラズマリアクタ

水中気泡内プラズマの多並列駆動では、内径 100 mm のアクリル製円筒容器と 21 個の微細孔を開けたセラミック板でプラズマリアクタを構成した。セラミック板は厚さは 1 mm で、直径 0.3 mm の微細孔を 10 mm 間隔で空けた。それぞれの微小孔の下部にはバラストキャパシタを接続した放電電極を設置した。バラストキャパシタの容量はそれぞれ変えることができ、容量の組み合わせと電圧の駆動周波数をパラメータとして実験を行った。

酢酸分解実験においては、オゾン吸収用の反応塔をプラズマリアクタと接続して処理を行った。反応塔は円筒状のアクリル容器である。反応塔とプラズマリアクタの間で処理液を循環し、リアクタからのオゾンを含んだ排気ガスを、反応塔内で散気管を介して処理液に供給することで、オゾン消費率の向上を図った。反応塔は大小二つのものを用いた。反応塔（大）と反応塔（小）内部の水深は、それぞれ 450 mm、240 mm である。

### 4. 研究成果

初めに、処理孔が 1 つの単一水中気泡内プラズマで、バラストキャパシタの値を変化させ、リアクタへの投入電力および活性種生成特性の変化を調査した。処理液は導電率が 1.5 mS/cm の硫酸ナトリウム水溶液 40 mL とした。酸素ガスの流量は 100 mL/min とした。矩形波電圧のデューティ比は 10%、周波数は 2 kHz とした。図 2 にバラストキャパシタに対するリアクタ投入電力の変化を、図 3 にそれぞれの投入電力に対する 5 分処理後の過酸化水素およびオゾンの生成量をそれぞれ示す。バラストキャパシタの容量が大きくなると投入電力が大きくなり、それに伴い過酸化水素の生成量は増加する一方で、オゾンの生成量は減少した。電力に対する特性は直流駆動の場合と同様の結果であり、電力が大きくなるほど処理液の蒸発が盛んになり、気泡中の水蒸気濃度が高くなるのが要因であると考えられる。

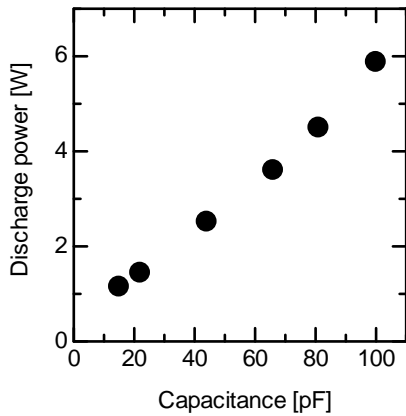


図2 バラストキャパシタに対するリアクタ投入電力の変化

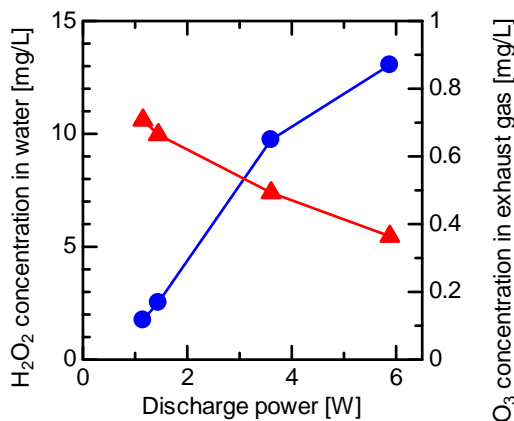


図3 バラストキャパシタに対するリアクタ投入電力の変化

続いて、21 並列プラズマによる活性種生成特性を調査した。処理液は導電率が 1.5 mS/cm の硫酸ナトリウム水溶液 200 mL とした。酸素ガスの流量は 2 L/min とした。リアクタ内の水深は 20 mm 程度と浅く、水への溶解度の差から、過酸化水素は直ちに処理液に吸収される一方で、オゾンはほとんど吸収されずにリアクタ外へ排出される。よって、過酸化水素の生成量は処理液中の濃度により、また、オゾンの生成量は排気ガス中のオゾン濃度によりそれぞれ評価した。5 分処理後の液相過酸化水素の測定結果を図 4 に、気相オゾンの測定結果を図 5 にそれぞれ示す。容量の大きいバラストキャパシタの並列数が増えるにつれてリアクタ全体への投入電力が増加し、これに伴って過酸化水素の生成量が増加する一方で、オゾンの生成量は減少した。バラストキャパシタの組み合わせと電圧周波数をパラメータとすることで、過酸化水素とオゾンの生成比を広範囲に制御できることが分かった。

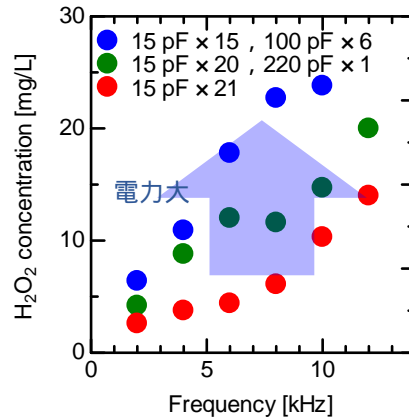


図4 21 並列プラズマによる過酸化水素生成特性

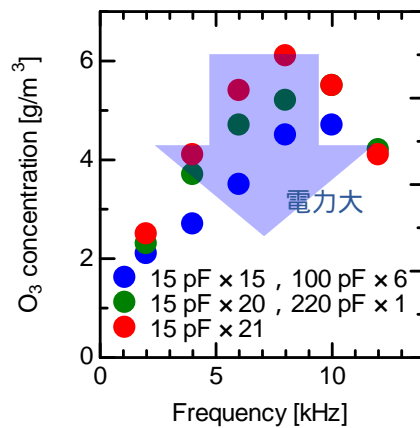


図5 21 並列プラズマによる過酸化水素生成特性

リアクタの外部に反応塔（小）を設置した方式により酢酸分解実験を行った。分解対象は初期 TOC 濃度 30 mg<sub>TOC</sub>/L の酢酸水溶液に、導電率 1.5 mS/cm、pH7.3 になるようにリン酸緩衝液を混ぜたもので、処理液の量は 1 L とした。図 6 に TOC 濃度の時間変化を示す。

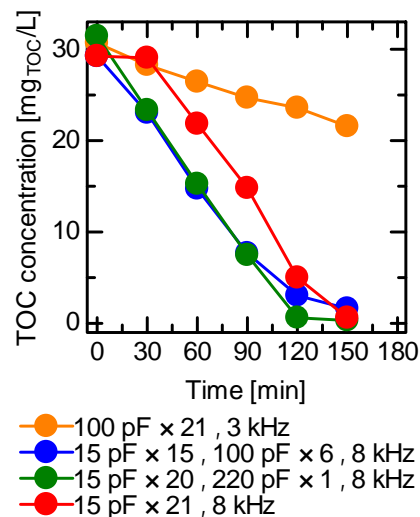


図6 21 並列プラズマによる酢酸分解（反応塔（小））

オゾン生成速度が小さいパラスタキャパシタ  $100 \text{ pF} \times 21$ , 電源周波数  $3 \text{ kHz}$  の条件では分解が遅く, これに対してオゾン生成速度が大きいその他の条件では分解速度が大きく上昇した。このことから, 処理液中でのオゾンと過酸化水素の反応から生成した OH ラジカルによる酢酸の分解を, 多並列水中気泡内プラズマで効果的に実現できていることが確認できた。ただし,  $100 \text{ pF} \times 21$ ,  $3 \text{ kHz}$  以外の条件において, オゾンと過酸化水素の生成比に大きな差があるにも関わらず, 分解速度には大きな差が見られなかった。過酸化水素とオゾンを用いた通常の促進酸化処理では, 分解速度が最大となる最適な過酸化水素とオゾンの供給比があることが分かっている。よって, 反応塔 (小) を用いた実験系ではオゾンの消費率が低く, 処理液に実際に吸収されるオゾン量が過酸化水素に対して圧倒的に小さいため, 分解速度がオゾン生成速度により律速されている状態であると考えられる。分解効率に関しても, いずれの条件も液相のオゾンに対して過酸化水素が過剰に存在している状況になっているため, 過酸化水素生成に投入されるエネルギーが小さい  $15 \text{ pF} \times 21$  の条件が最も分解効率が高くなったと考えられる。

オゾン消費率を向上するため, 反応塔内の水深が深くなる反応塔 (大) を用いた酢酸分解実験を行った。反応塔以外の実験条件は同じで, 分解速度と分解効率が高かった  $15 \text{ pF} \times 20$ ,  $220 \text{ pF} \times 1$ ,  $8 \text{ kHz}$  の場合と,  $15 \text{ pF} \times 21$ ,  $8 \text{ kHz}$  の場合で実験を行った。図 7 に TOC 濃度の時間変化を示す。

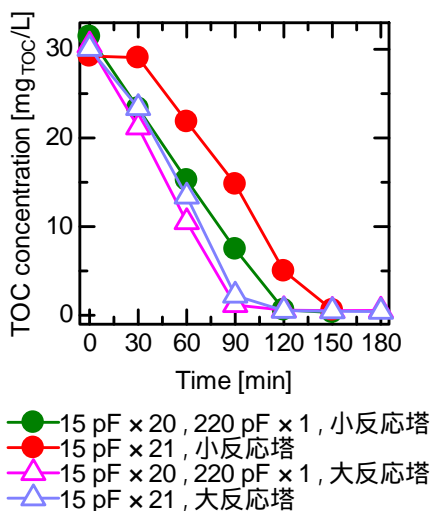


図 7 21 並列プラズマによる酢酸分解 (反応塔大小の比較)

水深を深くすることでオゾン消費率が高くなり, どちらの条件でも分解速度および分解効率が向上した。  $15 \text{ pF} \times 21$ ,  $8 \text{ kHz}$  の条件において, 分解速度  $1.9 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{h}$ , 分解効率  $0.43 \text{ g}_{\text{TOC}}/\text{kWh}$  となり, 他のプラズマ方式に比べ高

速・高効率分解を達成した。ただし, オゾン消費率およびオゾン生成速度にはまだ改善の余地があり, より高速・高効率な分解処理が可能であると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. N. Takeuchi, M. Ando, and K. Yasuoka, "Investigation of the loss mechanisms of hydroxyl radicals in the decomposition of organic compounds", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 54, 116201, 2015. DOI: 10.7567/JJAP.54.116201
2. D. Shiraki, N. Ishibashi, and N. Takeuchi, "Quantitative estimation of OH radicals reacting in liquid using a chemical probe for plasma in contact with liquid", IEEE Trans. Plasma Sci., 査読有, Vol. 44, No. 12, pp. 3158–3163, 2016. DOI: 10.1109/TPS.2016.2603157

[学会発表] (計 12 件)

1. N. Takeuchi, M. Ando, and K. Yasuoka, "Generation Mechanisms of Hydroxyl Radical and Hydrogen Peroxide in Plasma Generated over Solutions", GEC-68/ICRP-9 (国際学会), TF1.00003, 2015.10.16, Honolulu (アメリカ)。
2. T. Sugiyama, D. Shiraki, and N. Takeuchi, "Characteristics of Reactive Species Production in AC Plasma Generated within Bubbles", APSPT-9/SPSM-28 (国際学会), 13AM-A-3, 2015.12.11, 長崎大学 (長崎県長崎市)。
3. D. Shiraki and N. Takeuchi, "Investigation of the Generation of Mechanism of Hydroxyl Radicals in Plasma in Contact with Liquid by Using Radical Scavengers", APSPT-9/SPSM-28 (国際学会), P2-49, 2015.12.13, 長崎大学 (長崎県長崎市)。
4. 白木大地, 竹内希, "テレフタル酸ナトリウムを用いた液相 OH ラジカルの生成量の精査", 電気学会プラズマ/パルスパワー/放電合同研究会, PST-16-011, PPT-16-011, ED-16-038, 2016.5.26, 岩手大学 (岩手県盛岡市)。
5. T. Sugiyama, H. Eto, and N. Takeuchi, "Decomposition of Persistent Organic Compounds Using Plasmas Generated in Solution", SPM-4 (招待講演) (国際学会), J4, 2016.6.10, Pilsen (チェコ)。
6. T. Sugiyama and N. Takeuchi, "Characteristics of Reactive Species Produced by AC Plasma Generated in Gas Bubbles" ICOPS 2016 (国際学会), 1P-17, 2016.6.20, Banff (カナダ)。
7. D. Shiraki and N. Takeuchi, "Accurate

- Quantification of Hydroxyl Radicals  
Produced by Plasma Using Disodium  
Terephthalate Solution”, ICOPS 2016 (国際  
学会), 7C-6, 2016.6.23, Banff (カナダ).
8. T. Sugiyama, N. Ishibashi, and N. Takeuchi,  
“Advanced Oxidation Process Using Plasmas  
within Gas Bubbles” ICFD 2016(国際会議),  
OS14-10, 2016.10.11, 仙台国際センター  
(宮城県仙台市).
  9. 石橋直人, 杉山剛志, 竹内希, “水中気泡  
内プラズマにおける活性種の選択的生成  
を用いた酢酸の分解”, 電気学会プラズマ  
/パルスパワー/放電合同研究会,  
PST-16-103, PPT-16-83, ED-16-199,  
2016.10.21, 佐賀大学(佐賀県佐賀市).
  10. 竹内希, “気液界面プラズマの水処理応用  
の現状と課題”, 第32回九州・山口プラズ  
マ研究会(招待講演), pp. 6–10, 2016.11.19,  
佐賀大学(佐賀県佐賀市).
  11. N. Takeuchi and H. Eto, “Efficient  
Decomposition of Persistent Organic  
Compounds in Water by Plasma-Liquid  
Interfacial Reaction”, 2016 MRS Fall  
Meeting & Exhibit (国際学会), PM2.5.08,  
2016.11.29, Boston (アメリカ).
  12. 竹内希, 石橋直人, “多並列水中気泡内交  
流プラズマによる酢酸分解”, 平成29年  
電気学会全国大会, 1-156, 2017.3.17, 富山  
大学(富山県富山市).

〔その他〕

東京工業大学安岡・竹内研究室ホームページ  
<http://www.plasma.ee.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹内 希 (TAKEUCHI, Nozomi)  
東京工業大学・工学院・准教授  
研究者番号: 80467018