

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06311

研究課題名(和文) プラズマ-超音波ハイブリッド技術による革新的廃水処理の高度化

研究課題名(英文) Improvement of innovative wastewater treatment using plasma combined with ultrasound irradiation

研究代表者

黒木 智之 (Kuroki, Tomoyuki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00326274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：液中パルス放電プラズマにおける超音波複合がフェノール分解に対して及ぼす影響について調べた。直径0.1 mmの放電電極を用いた場合には、プラズマ単独処理と比べて除去率の増加はわずかであったが、直径0.2 mmの放電電極を用いた場合には、プラズマ単独処理では間欠的であった放電が超音波複合により連続的に発生するようになり、超音波単独処理とプラズマ単独処理の除去率の単純和よりも除去率が向上し、分解エネルギー効率も向上した。以上のことより液中パルス放電に超音波を照射することによって放電電極の直径0.2 mmにおいて複合効果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により液中パルス放電プラズマと超音波の複合効果が得られた。この研究成果をもとに、新しい廃水処理技術が確立されれば、ダイオキシンやPCBなどの難分解性微量有機物を短時間で低コストかつ高効率に除去することが可能となり、また、廃水のBOD、CODを低減させ、環境中への放出を容易にすることができる。この結果、現在問題となっている工場廃水による地下水、河川汚染の環境汚染を大幅に抑制でき、国際的な環境問題解決としてインパクトは大きいものと信ずる。

研究成果の概要(英文)：The effect of the pulse discharge plasma in water combined with ultrasound radiation on phenol decomposition was investigated. When the discharge electrode having a diameter of 0.1 mm was used, the removal efficiency was slightly improved in comparison with the discharge alone. On the other hand, when the 0.2 mm discharge electrode was used, the discharge changed from intermittent mode to continuous mode and the removal efficiency was higher than the sum of removal efficiencies by discharge and ultrasound. In addition, the removal energy efficiency was also improved. The results show that the pulse discharge plasma in water combined with ultrasound radiation is effective for phenol removal.

研究分野：環境保全工学

キーワード：プラズマ 水中放電 超音波 廃水処理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水処理技術の発展により工場や生活排水が処理されるようになり、周辺部の水質も改善されてきているが、ダイオキシン類や PCB (ポリ塩化ビフェニル)、フェノール類、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどの有害有機物による地下水、上水への汚染が問題となっている。これらの汚染物質は、微量であり、かつ類似天然物質よりはるかに安定で、耐久性があり分解されにくいいため、従来の活性汚泥法を主とした、生物化学的方法による廃水処理法では処理が困難である。また、BOD (生物化学的酸素要求量)、COD (化学的酸素要求量) 上昇の原因となる有機物についても、生物化学的方法では処理時間確保のため装置スペースが大きくなるという問題がある。

活性汚泥法に替わる廃水処理法として、様々な難分解性有機物を分解可能な促進酸化法 (Advanced Oxidation Process: AOP) が有望視されている。これはオゾン、紫外線、過酸化水素、超音波、電子ビーム、水中パルス放電などの処理方法を複数組み合わせることでヒドロキシルラジカルを生成し、その強力な酸化力により水中の難分解性有機物を二酸化炭素と水にまで酸化分解する水処理技術である。主な促進酸化法としては O_3/H_2O_2 法、 O_3/UV 法、 H_2O_2/UV 法などがあるが、廃水処理では処理時間やコスト低減が求められ、より効率的で低コストな技術の開発が必要とされる。

我々はこれまで、大気圧プラズマ法を用いた低コストで高効率な排ガス処理や脱臭技術に関する研究を行い、数多くの成果を挙げてきた。また、そのノウハウを廃水処理に活用し、溶液中において常温・常圧下で発生可能なパルス放電プラズマと超音波化学反応を組み合わせたプラズマ-超音波ハイブリッド廃液処理技術に関する研究を行う。これは、反応性が極めて高く、オゾンよりさらに強力な酸化力を持つ OH ラジカルを高効率に発生させることによって、難分解性の微量有機物や BOD、COD の原因となる有機物を低コストかつ高効率に酸化分解し、生物化学的方法に比べ短時間で低減することを目的としている。

2. 研究の目的

溶液中または気液界面において常温・常圧下でのパルスコロナ放電プラズマまたはバリア放電プラズマを発生させ、これと溶液に対する超音波照射を併用したプラズマ-超音波ハイブリッド技術による革新的廃水処理の高度化を目的とする。放電電極から発生するプラズマ流によって OH ラジカルやオゾンなどの活性種を廃水に作用させ、さらに超音波振動を廃水に印加することによって気液界面で促進酸化法の重要な要素である OH ラジカルを生成を促進させ、難分解性の微量有機物や BOD、COD 上昇の原因となる有機物の分解の高効率化・処理時間の短縮化を実現する。

3. 研究の方法

処理対象のフェノール溶液は、固体フェノール (キシダ化学株式会社製 特級 99%) を精製水に溶解させることで調製した。超音波複合実験では、乾燥させたグローブボックス内で 0.0235 g の固体フェノールを電子天秤で量り取り、これを精製水 500 mL に溶解させて 0.5 mmol/L (47 ppm) のフェノール溶液を調製した。本研究で用いたプラズマリアクタの概略図を図 1 に示す。リアクタ本体は内径 70 mm、外径 75 mm、高さ 125 mm の円筒形でありホウケイ酸ガラス製である。放電に伴い溶液中で気泡が発生し、その気体によりリアクタ内の圧力が過度に高まるのを防ぐために排気口を設置している。接地電極はリアクタの底に配置した。本研究では図 2 の多孔板電極を用いた。直径 50 mm の円盤型で直径 2 mm の穴をパンチメタル状に空け、下方向からの超音波を通しやすくしている。接地電極にはステンレス管により外部へと接地されている。放電電極はリアクタ上部から溶液中まで到達するように設置した。電極先端部は放電のしやすさから直径 0.1、0.2、0.5 mm のタングステン線 (日本タングステン株式会社製) を用いた。タングステン線はテフロンチューブにより先端 15 mm を残して絶縁し、ゴム栓により固定されている。

放電電極は上下可変であり、電極間距離を変更することで放電形態を変化させた。電極間距離が 5 mm の場合はスパーク放電が、10 mm の場合はストリーマ放電が発生した。スパーク放電は電極間に激しい放電が起き除去量も大きいですが、ノイズの発生や電極の摩耗などの欠点もある。ストリーマ放電では放電電極から無数の線状のプラズマが発生し、ノイズや摩耗は少ないが除去量も少ない。

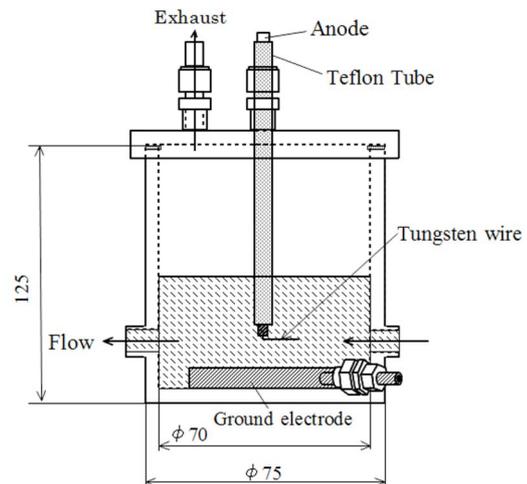


図 1 プラズマリアクタ



図2 接地電極（多孔板電極）

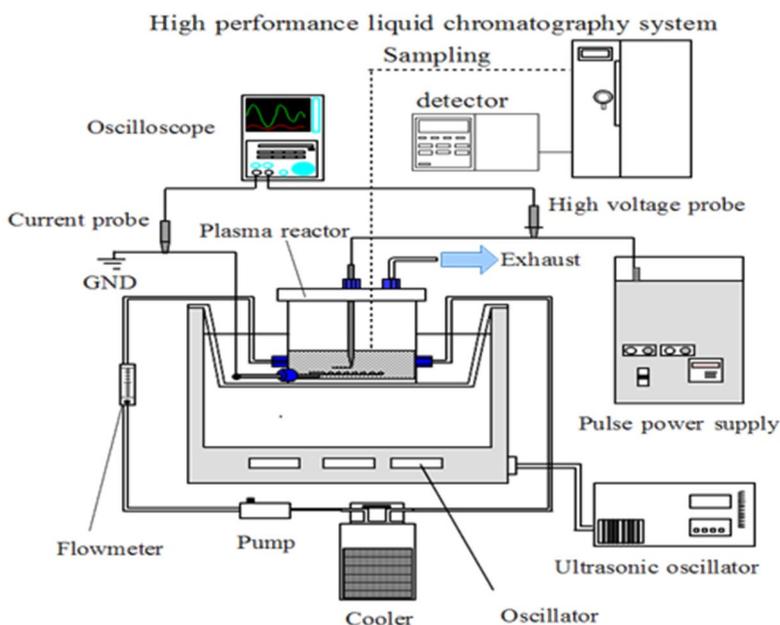


図3 実験装置概略

実験装置概略を図3に示す。リアクタの放電電極に IGBT パルス電源(Insulated Gate Bipolar Transistor, 株式会社増田研究所製 PPCP Pulser SMC-30/1000)を接続し、ピーク値+28~32kV, 幅約 400 ns の極短パルス高電圧を印加した。リアクタ内の処理溶液はギヤポンプ(アズワン株式会社製 GPU-1)により循環され、流路の途中で低温恒温水槽(アズワン株式会社製 LTB-125)に通すことで液温を一定(25℃)とした。また循環流量は流量計(コフロック株式会社製 RK1710-H20)により 250 mL/min に保たれる。なお溶液量は全体で 250 mL であり、1 分間で 1 循環するが、リアクタ内に存在する溶液量は 150 mL である。

超音波処理を行う場合は、超音波発振器(日本エマソン株式会社製 Branson S8540-12)を振動子付き超音波洗浄槽(日本エマソン株式会社 SH1012-40-12)に接続して発振した。洗浄槽内に純水を満たし、その中にリアクタを設置することで、リアクタの下方向から間接的に超音波を照射した。本研究は超音波単独でフェノールを除去することではなく、超音波がプラズマに及ぼす影響を調べることを目的としている。超音波を照射することでキャビテーションバブルが発生し、そこにプラズマが進展することで広範囲でフェノール分解が行なわれると考えられる。そのため超音波単独ではフェノールがほとんど除去されない周波数 40 kHz, 500 W の超音波を用いた。なお超音波の波長は 37.5 mm であり、振動子がある超音波洗浄槽の底からリアクタの放電部分までの高さは 17 cm である。放電部分に超音波の定在波の腹の部分が含まれるようになっており、キャビテーションバブルが発生しやすく放電に影響を与えることができると考えられる。

本実験では分解対象としてフェノール溶液 250 mL を用いた。実験中は 10 分毎にサンプルを採取し、高速液体クロマトグラフ(島津製作所製 LC-10Avp)によってフェノール濃度を測定した。なお同条件の溶液を 2 回以上測定し、実験結果では平均値を用いた。また pH・導電率計(ハンナインスツルメンツ株式会社 HI991300N)によって pH, 液温, 導電率を測定した。さらにオ

シロスコープ（横河電機株式会社製 DL1740, DLM2054）によって印加した電流・電圧波形を測定し、各時間の電流値と電圧値の積を積分することで求めた。なお超音波発振器は公称出力 500 W であるが、超音波発振器の水槽の容積（20 L）とリアクタ内の溶液量（150 mL）を考慮するとリアクタに投入された超音波出力は 4 W 程度である。

本研究ではフェノール除去率と分解エネルギー効率を用いて評価を行った。分解エネルギー効率 E_{eff} は以下のように定義した。

$$E_{\text{eff}}(\text{mg/kWh}) = \frac{A_{\text{prem}}(\text{mmol}) \times m_A(\text{g/mol})}{T_t(\text{h}) \times P_a(\text{kW})}$$

ここで式中の A_{prem} , m_A , T_t , および P_a はそれぞれフェノール除去量 (mmol), フェノールのモル質量 (= 94.11 g/mol), 処理時間 (h), 投入電力 (kW) を表している。

4. 研究成果

4-1 プラズマ - 超音波複合（多孔板電極）

次に多孔板電極を用いてプラズマ - 超音波複合実験を実施した。放電電極の直径は 0.1 mm とした。平板電極だけではなく多孔板電極を用いて実験を実施した理由は、放電部分での超音波強度を向上させてキャビテーションバブルの発生を促進し、さらなる除去効率の向上を図ったためである。なお超音波の強度を向上させる方法として超音波照射方向に対して電極を垂直に設置することも検討したが、リアクタや超音波発振器の制約などの条件から実施できず、代わりに多孔板電極を用いることにした。電極の設置方法については今後も検討予定である。放電部分の超音波強度は、多孔板電極では平板電極と比べて 2 倍に向上していることをソニックモニター（本多電子製 HUS-3）で確認した。多孔板電極を用いた際のフェノール除去率及び分解エネルギー効率を図 4、図 5 に示す。各条件で 3 回以上測定した実験については誤差棒として標準偏差の値を記している。

スパーク放電とストリーマ放電を比較すると、除去率は平板電極と同様にストリーマ放電よりもスパーク放電の方がはるかに大きい。一方で分解エネルギー効率はスパーク放電のほうが僅かに高いものの、放電形態の違いによる差が小さくなっている。これは多孔板電極には多数のエッジがあるため、特にスパーク放電において多孔板電極の方が放電しやすくなったためである。事実スパーク単独放電を 100 分間実施した際の投入電力量は、平板電極では 0.02 ~ 0.03 kWh だったのに対し、多孔板電極では 0.03 ~ 0.04 kWh となった。スパーク放電では平板電極よりも多孔板電極の投入電力量が大きかったものの、除去率の増加量はわずかであった。そのため分解エネルギー効率は多孔板電極の方が低下した。一方でストリーマ放電では電極の違いによる差が小さかった。ストリーマ放電ではプラズマは接地電極までは伸びないため、多孔板電極のエッジの影響がなかったと考えられる。これらの理由から多孔板電極では放電形態による差が小さくなったと考えられる。一方で超音波を複合すると、除去率・分解エネルギー効率ともにスパーク放電では超音波-プラズマ複合処理のほうが僅かに高いが、ストリーマ放電ではプラズマ単独処理の分解エネルギー効率が高いという結果になった。

多孔板電極では超音波が接地電極を通り抜けて放電領域に下から到達する。放電の様子を調べると、プラズマによって発生した気泡が超音波によって上方に流されていく様子が観察された。超音波自体による気泡を発生させる効果はほとんどなく、超音波複合ではプラズマ単独よりも気泡が減ったため効率が落ちたと考えられる。接地電極を変更した理由は、超音波強度を向上

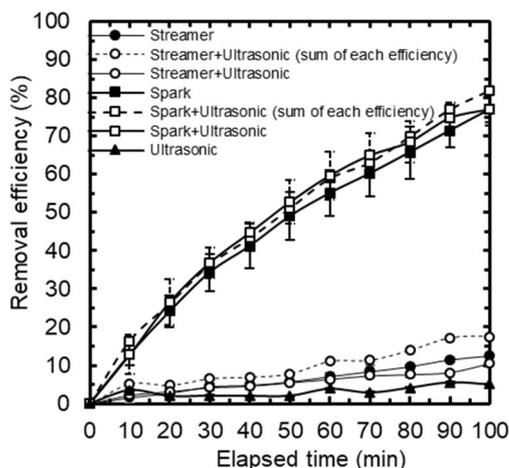


図 4 超音波複合（多孔板電極）フェノール除去率

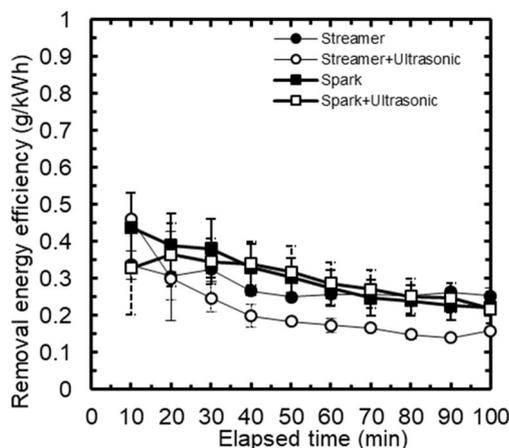


図 5 超音波複合（多孔板電極）分解エネルギー効率

させることにより放電部分でキャビテーションバブルの発生が促進され、除去率が向上すると考えたためであった。しかしながら周波数 40 kHz 程度では超音波の強度を増加させてもキャビテーションなどの超音波自体の影響はほとんどなく、むしろ超音波の振動がプラズマによって発生した気泡に及ぼす影響の方が大きかった。そのため、プラズマによって発生した気泡は超音波の振動により放電部分の外へと流され、結果的に超音波複合は放電に寄与しなかったために除去率は向上しなかった。そのため今後はキャビテーションなど超音波自体の影響よりも、超音波の振動が放電部分の気泡に及ぼす影響に関して調査する必要があると考えられる。

なおフェノールの分解生成物としてベンゾキノンが検出された。スパーク放電の場合は超音波の有無にかかわらずベンゾキノン濃度は 0.01 mmol/L 程度まで上昇した後に低下した。今回実施した 100 分間の処理実験ではベンゾキノンが完全になくならなかったものの、長時間処理を続けることで最終的にはベンゾキノンも分解されると思われる。

4-2 放電電極直径がプラズマ - 超音波複合処理に及ぼす影響

電極直径の違いによるストリーマ放電の状態を観察したところ、超音波複合なしの場合には 0.1 mm では連続的に放電し、0.2 mm では間欠的な放電となり、0.5 mm ではさらに頻度が少ない間欠的な放電であった。超音波複合の結果、0.1 mm の場合にはほとんど変化がなかったが、0.2 mm の場合には間欠的であった放電が連続的に発生するようになった。一方、0.5 mm の場合には超音波を複合しても連続的な放電にはならなかった。これは、電極先端の曲率半径が大きく電界強度が低いため、超音波複合による効果が得られなかったものと考えられる。電極直径 0.2 mm と 0.5 mm のそれぞれのフェノール除去率の経時変化を図 6, 7 に示す。電極直径 0.2 mm の場合、超音波複合時の除去率はストリーマ単独処理時と超音波単独処理時の除去率の単純和を上回っており、超音波複合効果が得られていることがわかる。一方、0.5 mm の場合、超音波複合による除去率の向上は見られなかった。

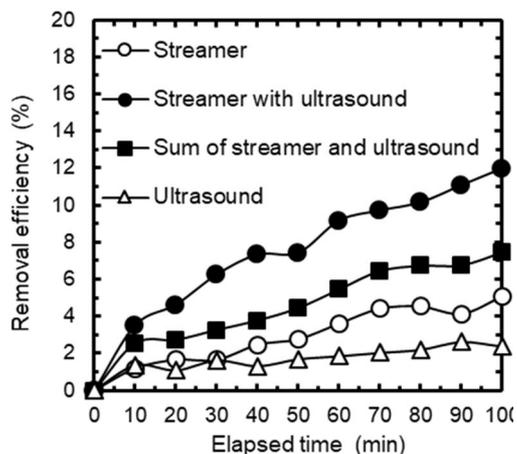


図 6 直径 0.2 mm 電極を用いた場合のフェノール除去率

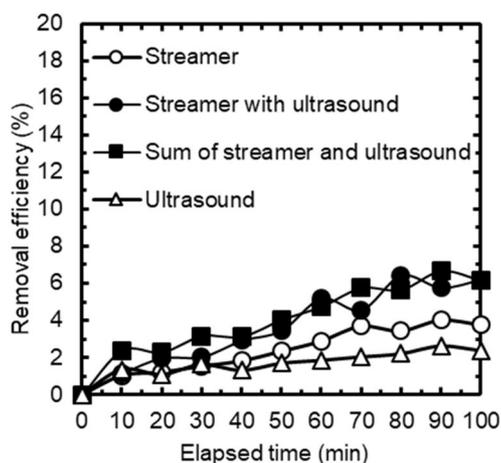


図 7 直径 0.5 mm 電極を用いた場合のフェノール除去率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 大瀧悠裕, 熊澤祐哉, 黒木智之, 大久保雅章	4. 巻 43
2. 論文標題 パルス放電プラズマ - 超音波複合処理によるフェノールの分解	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 静電気学会誌	6. 最初と最後の頁 19-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大瀧悠裕, 熊澤祐哉, 黒木智之, 大久保雅章
2. 発表標題 パルス放電プラズマ - 超音波複合処理によるフェノールの分解
3. 学会等名 第42回静電気学会全国大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岸本康平, 大瀧悠裕, 熊澤祐哉, 黒木智之, 山崎晴彦, 大久保雅章
2. 発表標題 液中パルス放電における超音波照射の影響
3. 学会等名 日本機械学会第29回環境工学総合シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大久保 雅章 (Okubo Masaaki) (40223763)	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (24403)	