

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11743

研究課題名（和文）低炭素化浄化槽実現のためのマイクロバブルとプラズマの融合による促進酸化法の開発

研究課題名（英文）Development of advanced oxidation process by fusion of microbubble and plasma for realization of low carbon septic tanks

研究代表者

松山 史憲（Matsuyama, Fuminori）

佐世保工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：30435482

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、家庭用バスポンプで駆動可能なマイクロバブルとプラズマを融合させた省エネルギー促進酸化法を提案し、その有用性と実用可能性の評価を行った。

その結果、印加電圧の高さよりも放電回数が支配的に脱色処理に影響を及ぼしていること、本システムにおいて液中の気泡群にプラズマを形成するためには、微細気泡の中でも比較的大きい（1[mm]に近い）マイクロサイズの気泡が有効であること、電極本数を増やすことで脱色効率は増加する傾向を示したが、電極本数と比例関係には無いことが明らかとなった。また、供給気体にアルゴンガスを用いることで、酢酸が分解可能であることを確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

家庭用100[V]コンセントから駆動可能な本プロセスは、従来の促進酸化法に比べて安価で容易に導入できるため、低炭素社会を推進する上で有用性が高い。また、反応が溶液中のオンサイトで実現・完結するため安心して処理性能が高く、普及と整備が望まれている浄化槽を始めとした小規模な排水処理への応用が可能である。さらに、殺菌・脱色効果も同時に認められるため、有機物分解のみならず多方面への応用が期待される。加えて、液中の気泡群へのプラズマ形成において、気泡径は比較的大きめなマイクロサイズが有効であり、印加電圧の高さよりも放電の回数が支配的に酸化処理へ影響を及ぼす傾向が見られ、本システム設計の指針となる。

研究成果の概要（英文）：In this study, energy conservation advanced oxidation process by fusion of microbubble and plasma, which can be driven by a household bath pump, was proposed and evaluated for usefulness and practical feasibility.

The results show that the number of discharges had a greater effect on the decolorization process than the applied voltage. Secondly, in order to form a plasma on a group of bubbles in liquid, relatively large bubbles close to 1 mm were required. In addition, the decolorization efficiency increase with increasing the number of electrodes, but the relationship was not proportional. Furthermore, the decomposition of acetic acid was confirmed by using argon as the supply gas.

研究分野：混相流

キーワード：マイクロバブル プラズマ 水処理 促進酸化法

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

浄化槽は、近年頻発している自然災害、特に地震などの災害に強く、安価に設置が可能であるだけでなく、その処理性能が高いことから、普及と整備が推進されている。一般に下水処理場やし尿処理場を始めとする浄化槽の排水処理では、有機物を好気性微生物に食べさせて分解除去する、活性汚泥法（生物学的手法）が利用されている。しかし、生物分解が困難な難分解性有機物は残留し、人や生物への高毒性、放出先の生物蓄積性、長距離移動性が懸念されている。この課題に対しては、強力な酸化力を持つOHラジカルを生成させる促進酸化法（化学的手法）が有効であるとされているが、設備の重装備化によるエネルギー効率が悪い事が問題視され、普及には至っていない。本研究では、家庭用バスポンプで駆動可能なマイクロバブルとプラズマによる省エネルギー促進酸化法を提案し、その有用性と実用可能性の評価を行った。

2. 研究の目的

本研究では、流体混合器（特許第5103625号）に設置した電極へパルス高電圧を印加したところ、液体中の微細気泡へプラズマを生成することに成功した。そこで、プラズマ形成により生成する化学種（オゾンや過酸化水素、OHラジカルやHラジカル等）を利用して難分解性有機物を分解する手法を提案した。そのため、申請手法により生成する化学種の発生濃度及び発生量と難分解性有機化合物の分解処理特性との関係を明らかにすることを目的としている。また、難分解性有機化合物は、種類毎に各促進酸化法の処理特性は異なり、最適値が存在するとされているため、分解に寄与する化学種の定量的評価を行うことで、実験条件（印加電圧の強度、気体と液体の物性値、気泡径と量）の制御による分解処理への適用可能性を検証する。

3. 研究の方法

実験装置の概略を図1に示す。本研究で使用する流体混合器は、佐田富らにより考案された、加圧流体により吸入流体をせん断するタイプの流体混合器である。この装置をマイクロバブル発生装置として利用する場合は、動力として水中ポンプのみが必要であり、空気を自吸することが可能であるため、低動力でマイクロバブルを発生させることが可能である。流体混合器内の気泡発生場後流に銅製の電極を配置して高電圧を印加することで、微細気泡にプラズマを形成させた。放電を発生させるための昇圧トランスとしてインバータネオントランス M-5（レシップエスエルピー株式会社）を使用し、高電圧化を目的としてコッククロフト・ウォルトン回路を組み込んだ。また、トランスの入力側に電源変圧器：スライダック（山菱電機株式会社）を設置して一次電圧を調整することでトランスから出力される二次電圧である印加電圧の調整を行った。さらに印加電圧をパルス化する為にギャップスイッチを組み込んだ。

(1) 分解速度・酸化還元力への影響調査（脱色試験）

水処理への応用性を検証するため、インジコカルミンを試薬として採用し、酸化分解反応（脱色）試験を行った。水3 [l]に対して0.05 [g]の濃度でインジコカルミンを溶かした水溶液を用意した。印加電圧は、一次電圧を100 [V]に固定して気液界面放電を行い、15分毎に水溶液を採取し、最大で75分の計測を行った。採取した水溶液は分光光度計（ファイバマルチチャンネル分光器 Flame-S-XR）を用いて、透過率を測定した。

(2) 発光スペクトル解析

プラズマ形成による生成物質を特定する為、放電箇所における発光を分光光度計で分光し、スペクトル解析により各波長の強度を測定した。

(3) 化学種の発生濃度測定

水3 [l]の水溶液中で流体混合器を作動し、発生させた気泡に90分間放電を行い、一定時間毎に水溶液を採取し、パックテスト（株式会社共立理化学研究所）を行った。対象成分は、 O_3 と H_2O_2 とした。OHラジカルは直接的測定が困難であるため、OHラジカル生成の傍証として H_2O_2 の測定を行った。

(4) 難分解性有機物モデル物質（酢酸）分解実験

難分解性有機物のモデル物質である酢酸（ CH_3COOH ）を用いて分解試験を行った。測定はフーリエ変換赤外分光光度計（FT/IR）（日本分光株式会社-JASCO:FT/IR-4600）と高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて定量分析を試みた。

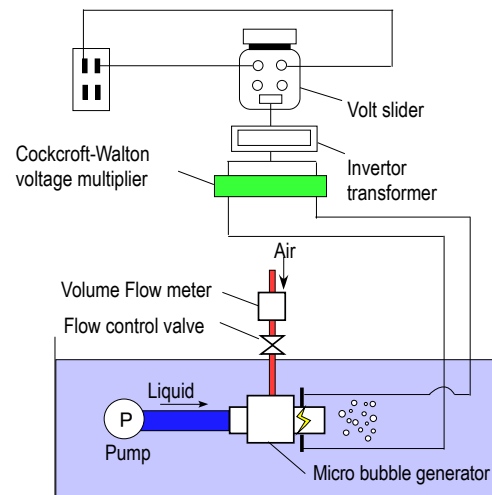


図1 実験装置概略

4. 研究成果

(1) 分解速度・酸化還元力への影響調査 (脱色試験)

① 印加電圧 (ギャップスイッチ間隔)

図2に供給空気流量を変化させた場合、及び印加電圧 (ギャップスイッチ間隔) を変化させた場合の酸化分解反応における透過率の比較を示す。まず、放電を行わず、空気のみバブリングでは酸化分解反応は見られなかった。次に、印加電圧の大きさに関わらず自吸空気流量が多い方が酸化分解の処理効率は良い事が分かった。これは、自吸空気流量が少ないとプラズマを形成させたい電極間に適切な気液界面を生成することが出来ず、気泡への放電が安定しなかったと考えている。さらに、同じ空気流量であれば、ギャップスイッチ間隔は狭い方が処理効率は良かった。気体中の絶縁破壊を利用して、絶縁状態から導通状態へのスイッチングを行うのがギャップスイッチであり、理論上、ギャップスイッチ間隔が狭いということは絶縁破壊電圧が低いことを意味している。以上の結果から、今回の実験条件下では、印加電圧の高さよりも放電回数が支配的に酸化処理へ影響を及ぼしていることが明らかとなった。

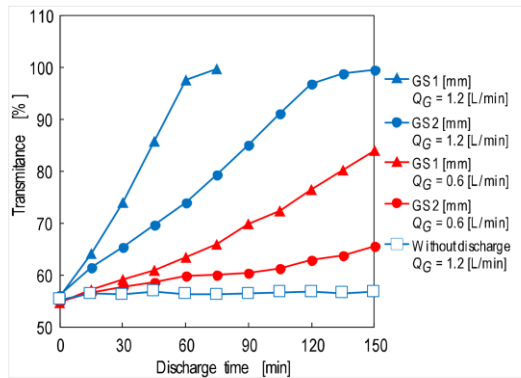


図2 ギャップスイッチ間隔の違いによる酸化還元力への影響比較

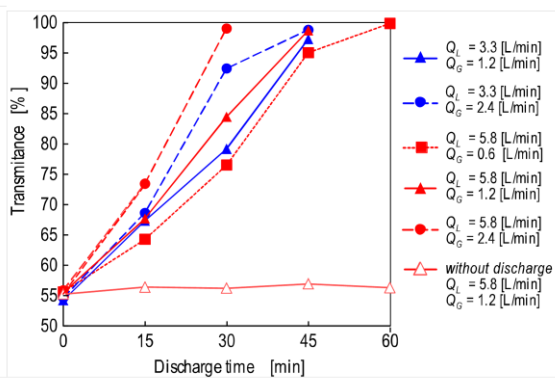
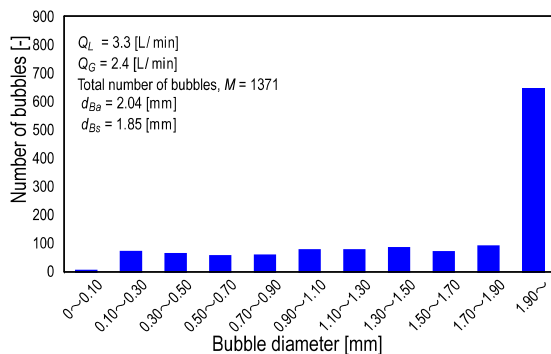


図3 供給気液流量の違いによる酸化還元力への影響比較

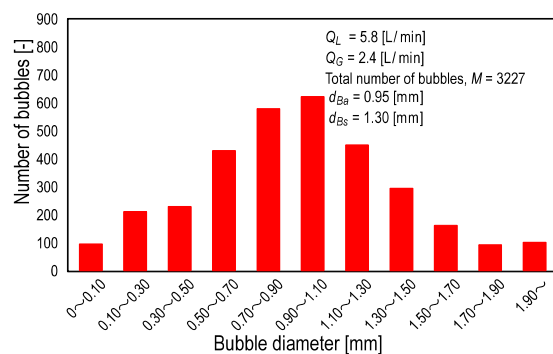
② 気液流量と気泡径

本実験システムにおいて気泡の直径及び量の調節は、流体混合器における供給気体・液体の流量を調整することで、容易に変化可能である。そこで、電極部を通過する気泡の直径と量を変化させ、プラズマ生成機構の変化や分解反応速度に有意な条件の調査を行った。水中ポンプによる水溶液の供給液体流量を $Q_L = 3.3, 5.8$ [l/min] の2条件、供給空気流量を $Q_G = 0.6, 1.2, 2.4$ [l/min] の3条件に変化させた場合について、脱色時間への影響を調査した。図3にその結果を示す。放電を行わず、空気のみバブリングでは酸化分解反応は見られなかった。次に、 Q_G 毎に比較すると、 $Q_G = 1.2$ [l/min] 一定では Q_L が大きい方が15分以降の処理速度がわずかに速くなったのに対し、 $Q_G = 2.4$ [l/min] 一定では Q_L が大きい方が初めから処理速度は速くなった。これは、処理水の循環量の違いによるものと考えている。さらに、 Q_L 毎に比較すると、 $Q_L = 3.3$ [l/min] 一定では供給空気流量 Q_G を増加させると処理時間が15分以降の処理速度が速くなったのに対し、 $Q_L = 5.8$ [l/min] 一定では Q_G の増加に伴って処理速度が速くなる傾向が見られた。これは、液中における気泡へのプラズマ形成には、ある程度大きなサイズの気泡が必要であることを示すと考えられる。

そこで、処理速度には気泡径サイズが大きく関与していると考え、気泡径分布の計測を行った。一例として、図4に供給気体流量 $Q_G = 2.4$ [l/min]、 $Q_L = 3.3, 5.8$ [l/min] における気泡径分布をそれぞれ示す。



(a) $Q_L = 3.3$ [l/min]



(b) $Q_L = 5.8$ [l/min]

図4 気泡径分布 ($Q_G = 2.4$ [l/min])

両者を比較すると、カウントできた気泡の総数は $Q_L = 3.3$ に比べて $Q_L = 5.8$ の方が 2 倍程度多かった。また、 $Q_L = 5.8$ では、気泡径が 0.9~1.1 [mm] の範囲にピークを持つ分布となったが、 $Q_L = 3.3$ では、測定可能な範囲全てにわたって均等に発生していた。さらに、1.9 [mm] 以上の比較的大きめの気泡が多数確認された。以上のことから、酸化分解（脱色）反応については、気泡径の及ぼす影響が大きく、最適気泡径があると考えられる。研究当初は、気泡径は小さければ小さいほど良いと思っていたが、本装置を用いて気泡へプラズマを生成させる場合は、最適サイズ（1[mm]に近い比較的大きめの直径）が有効であることが明らかとなった。

③供給気体

供給気体として窒素・酸素・大気圧空気を用いて、気体の物性値がプラズマ生成機構や酸化分解反応速度に及ぼす影響を調査した。図 5 に異なる気体を供給した場合の酸化分解反応における透過率の比較を示す。まず、放電は行わず酸素のみのバブリングを行ったが、分解は確認できなかった。次に、処理効率としては、酸素、空気、窒素の順に良く、気体中の酸素含有量に応じて処理速度が速くなったと考えられる。

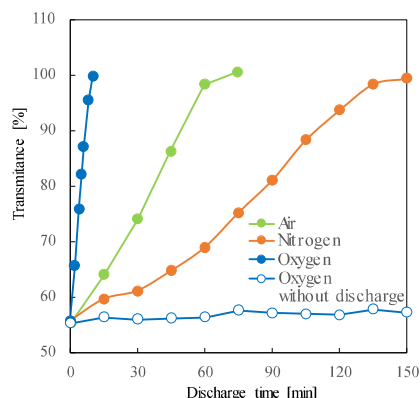


図 5 供給気体の違いによる酸化還元力への影響比較

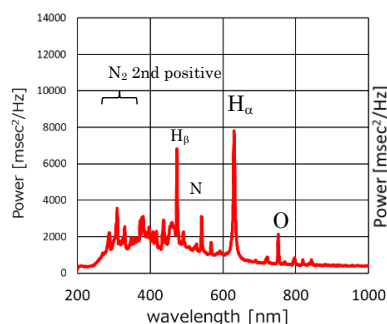


図 6 スペクトル解析 (Air)

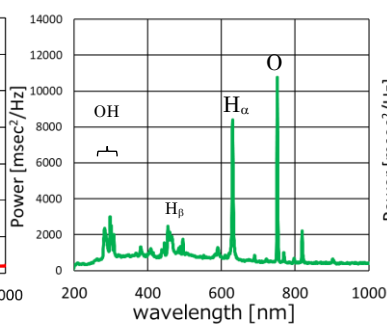


図 7 スペクトル解析 (O₂)

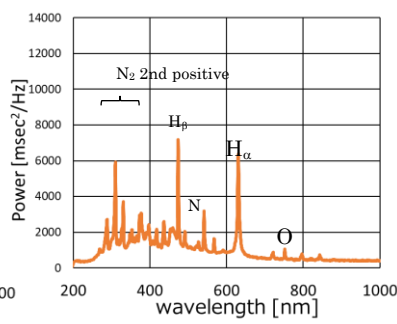


図 8 スペクトル解析 (N₂)

図 6~8 に異なる気体を供給した場合のスペクトル解析結果をそれぞれ示す。検出された波長ピークから、N(337 [nm]~380 [nm]、558 [nm])、H α (656 [nm])、H β (486 [nm])、O(777 [nm])の物質生成が確認できた。また、どの気体においても O(777 [nm])のスペクトルが確認され、特に供給気体が O $_2$ の波形で O のピーク値が最も高かったため、O が最も生成されていると考えられる。また、酸化力が高く、難分解性有機物の分解に特に有効とされている、OHラジカル(309 [nm])のスペクトルも酸素では確認することができた。

(3) 化学種の発生濃度測定

パックテストにてオゾン・過酸化水素の溶存濃度変化を調査した結果を図 9 に示す。ともに実験開始後からそれぞれの濃度が増加傾向にあることは確認できた。また、過酸化水素については、供給気体量の増加にともなう溶存濃度に変化がみられたが、オゾンについては、供給気体量への依存性がみられなかった。

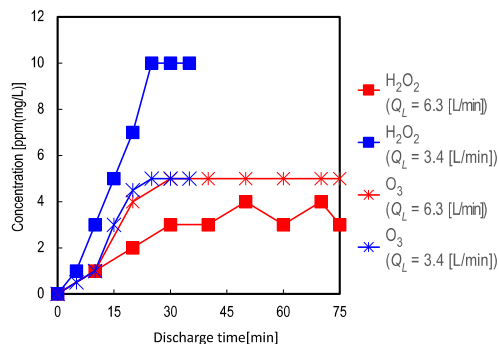
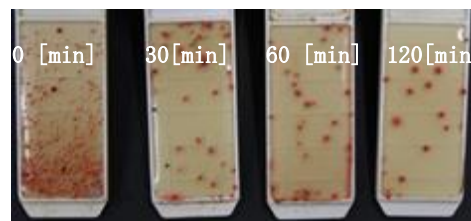


図 9 気・液流量の違いによる溶存量比較

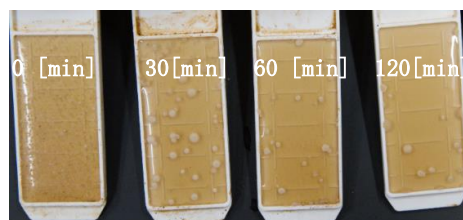
(4) 難分解性有機物モデル物質（酢酸）分解実験

難分解性有機物モデル物質に酢酸を採用し分解実験を行った結果、FT/IR では確認が困難であったが、HPLCにおいて、初期濃度 477.728 [ppm] の酢酸が 60 分処理後に 80 [ppm]減少したことを確認できた。

また、応用性の検討の一例として、水溶性切削油の殺菌試験を行った。気・液流量条件は、 $Q_G = 2.4$ [l/min]、 $Q_L = 6.3$ [l/min]とし、サンアイバイオチェッカー（三愛石油（株））を用いて、30 分毎に総菌数および真菌数の変化を調査した。Photo 1



(a) 総菌数



(b) 真菌数

Photo 1 殺菌試験

に水溶性切削油中の総菌数及び真菌数変化の写真を示す。処理前である0 [min]では、全面に亘って菌が確認されていたが、処理後30 [min]以降においては、菌の存在箇所がまばらになっていることが確認され、ある一定の殺菌効果が認められた。

次に、放電を行う電極を1対から5対、10対と多重化した場合の処理効率、及び生成物質の溶存量への影響を調査した。図10に酸化還元力への影響を、図11に過酸化水素の溶存量変化をそれぞれ示す。酸化還元力、溶存量ともに、接続電極の本数を増やすことに

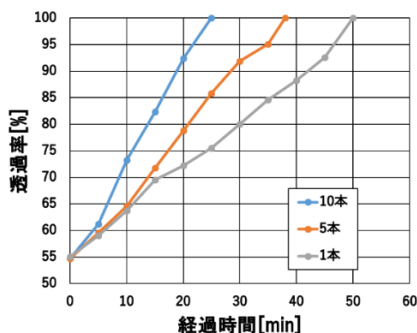


図10 接続電極本数の違いによる酸化還元力への影響比較

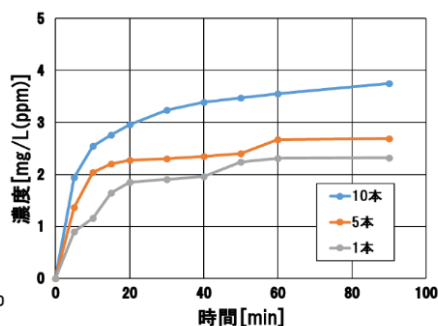


図11 接続電極本数の違いによる過酸化水素溶存量の比較

ともなって、酸化力・溶存量は増加することが明らかになった。また、溶存オゾン量についても、過酸化水素と似通った増加傾向を示した。しかし、接続本数とそれぞれの増加量には、定量的な関係は見られなかった。

本手法は、家庭用バスポンプで駆動可能なシステムであり、省エネルギー促進酸化法としての有用性は高いと考えられるが、実用化にはさらなる高効率化が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 濱崎由光, 廣川虎太郎, 松山史憲, 中島賢治, 城野祐生
2. 発表標題 流体混合装置とプラズマを用いた促進酸化法の応用性に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 廣川虎太郎, 濱崎由光, 松山史憲, 中島賢治, 城野祐生
2. 発表標題 流体混合装置とプラズマを用いた促進酸化法による有機染料脱色に及ぼす電極の影響
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松山史憲, 梅崎智暉, 中島賢治, 城野祐生
2. 発表標題 気液沿面放電を伴う流体混合装置を利用した促進酸化法に関する研究
3. 学会等名 日本混相流学会 混相流シンポジウム 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松山史憲, 梅崎智暉, 中島賢治, 城野祐生
2. 発表標題 気液界面放電を伴うマイクロバブルを利用した促進酸化法に関する研究
3. 学会等名 日本混相流学会混相流シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松山史憲, 梅崎智暉, 中島賢治, 城野祐生
2. 発表標題 気液界面放電を伴うマイクロバブルを利用した水処理に関する研究
3. 学会等名 第24回動力・エネルギー技術シンポジウム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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------