

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760238

研究課題名(和文) プラズマ - 超音波複合プロセスによる液中難分解有機物の革新的処理技術の開発

研究課題名(英文) Decomposition of Hardly Decomposable Organic Substances in the Water Using Plasma-Ultrasonic Hybrid Process

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) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：パルス放電プラズマのみを行う方法，超音波処理のみを行う方法，パルス放電プラズマと超音波を同時に用いる方法の3パターンでの難分解性有機物であるフェノールの分解実験を実施した．気液界面プラズマを用いた場合では，プラズマ単独処理とプラズマ - 超音波複合処理のフェノール除去率の差はほとんど見られなかった．なお，超音波単独処理では，フェノールはほとんど除去されなかった．一方，液中パルス放電プラズマを用いた場合には，プラズマ - 超音波複合処理により最大78.9%のフェノール除去率が得られ，超音波照射無しの場合に比べフェノール除去率が14.8%向上し，プラズマと超音波照射の併用効果が確認することができた．

研究成果の概要(英文)：The decomposition of phenol which is one of hardly decomposable organic substances in the water using plasma-ultrasonic hybrid process is investigated. In order to confirm the effect of plasma-ultrasonic hybrid process on the phenol removal, the experiments of phenol removal using pulsed discharge plasma treatment, ultrasonic treatment, and simultaneous treatment of pulsed discharge plasma and ultrasonic are performed. When the gas-liquid interface pulsed discharge plasma is used, the phenol removal efficiency using simultaneous treatment of pulsed discharge plasma and ultrasonic is almost the same as that using pulsed discharge plasma treatment. The phenol is hardly removed using an ultrasonic treatment. On the other hand, when the pulsed discharge plasma in liquid is used, the phenol removal efficiency of simultaneous treatment of pulsed discharge plasma and ultrasonic reaches 78.9% and it is higher by 14.8% than that of pulsed discharge plasma treatment.

研究分野：環境保全工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：電気機器 有害廃水処理技術

1. 研究開始当初の背景

近年、ダイオキシンや PCB (ポリ塩化ビフェニル)、フェノール化合物、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、電子線の照射、直接オゾン処理、超臨界における酸化、紫外光分解、水中パルス放電、超音波などの促進酸化処理が研究されているが、廃水処理には処理時間や処理コストの低減が求められるため、より効率的で低コストな除去技術の開発が必要とされている。

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。そのノウハウを廃水処理に活用する。溶液中あるいは気液界面において常温・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・超音波複合技術を用いて、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という新しい廃水処理技術の開発を行う。

2. 研究の目的

溶液中あるいは気液界面において常温・常圧下でのパルス放電プラズマを発生させ、これと溶液に対する超音波振動による超音波化学反応を併用したプラズマ・超音波複合技術による革新的廃水処理法の開発を目的とする。プラズマと超音波振動による化学反応の複合反応場において、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反応に寄与する OH ラジカルなどのラジカル生成を促進させ、短時間で高効率に処理対象物質の酸化分解を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試験装置の設計及び製作

まず、試験で使用するプラズマ・超音波複合リアクタを設計、製作した。放電による水処理では液中で放電させる方法と、気液界面で放電させる方法があるため、本研究では液中及び気液界面のどちらにも対応可能なように上下可動式の放電電極を採用した。電源については周波数可変パルス高電圧発生装置を用いた。超音波照射については、放電場

に直接振動子を設置することは困難であることから間接照射方式を用いた。これまでの気液界面パルス放電プラズマを用いた水処理に関する研究により、ガスをプラズマリアクタへ供給することでガスを供給しない場合に比べ反応が促進することがわかっていることから、ガス供給方法に関しては、液中でバブリングさせ供給可能な構造とした。

(2) 実験装置および実験方法

図 1 に実験装置概略図を示す。内径 70 mm、外径 75 mm、高さ 120 mm のガラス製円筒型プラズマリアクタに針 - 平板電極が配置されている。放電電極には、直径 3 mm の先が尖ったステンレス (SUS304) 針又は直径 0.1 mm のタングステンワイヤを用い、どちらも絶縁のため先端数 mm を残してはテフロンチューブとシリコン樹脂はテフロンチューブとゴムで覆われている。気液界面放電ではを水面上に、液中放電ではを液中に配置した。接地電極には直径 50 mm、厚さ 12 mm のステンレス製円盤を用い、リアクタの底に配置した。プラズマリアクタの放電電極に IGBT 電源を接続し、ピーク値 +28~32 kV、幅約 400 ns の極短パルス高電圧を印加した。リアクタ内の液温の制御を行うため、ギャポン (アズワン株式会社製 GPU-1) により送液することにより液を循環させ、循環流路の途中で低温恒温水槽 (アズワン株式会社製 LTB-125) の冷却水により冷却することで液温を一定に維持した。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 に設定した。超音波照射を行う場合は、超音波発振機 (アズワン株式会社製 ASU10D、槽内寸法 303 × 241 × 150 mm) 内に純水約 8 L を満たし、その中にリアクタを設置することで、間接的に超音波を照射した。超音波出力は 130 W、周波数は 43 kHz である。リアクタへのバブリングを行う場合は、エアコンプレッサから取り込んだ空気をエアフィルタに通してからマスフローコントローラ (コフロック株式会社製 MODEL8500) により流量 500 mL/min に調節し、内径 1/8 inch のステンレス管を通り、接地電極の上面に開けられた直径 3 mm の 4 つの穴からリアクタ内に気体を吹き込む。さらに H₂O₂/Air バブリングを行う場合は、空気をガラス瓶に入った H₂O₂ 水溶液 (キシダ化学株式会社製 1 級過酸化水素 35%) 100 mL に一度通してからリアクタに注入する。

本実験では分解対象としてフェノール水溶液 500 μmol/L (47 ppm) を 250 mL 用いた。また、循環流量は 250 mL/min とした。実験中は一定時間ごとにサンプルを 0.2 mL 採取し、pH、液温、導電率を pH、導電率計 (ハンナインストルメンツ株式会社 HI9811-5N) により、フェノール濃度を高速液体クロマトグラフ (島津製作所製 LC-10Avp) により測定した。また、印加電圧と電流の波形はオシロスコープ (横河電機株式会社製 DL1740)

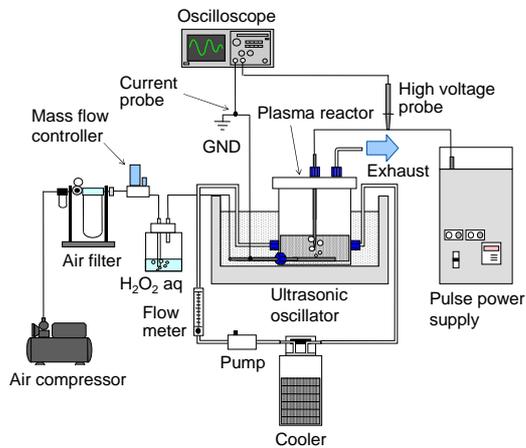


図1 実験装置概略

により測定し、両者の積の平均からリアクタの消費電力を求めた。

プラズマ・超音波複合技術のフェノール除去効果を確認するため、パルス放電プラズマのみを行う方法、超音波処理のみを行う方法、パルス放電プラズマと超音波を同時に用いる方法の3パターンでフェノールの分解実験を実施した。

4. 研究成果

(1) 気液界面放電プラズマによるフェノール分解

リアクタ内の溶液を循環させ液温を15, 25, 38に保持して、プラズマ単独、プラズマ・超音波を併用照射してフェノール分解実験を行った。そのときのフェノール除去率、液の導電率の経時変化をそれぞれ図2, 3に示す。図2より除去率は、プラズマ単独処理において38では64.5%、25では52.6%、15では45.9%であり、液温による影響がみられた。図3に示すように、液温が高くなると導電率が上昇し、放電電流がより流れやすくなるためにフェノールの分解が促進され除去速度が上がると考えられる。一方、プラズマ単独処理と超音波併用処理では差は見られなかった。また、超音波照射単独で処理した場合、フェノール除去率は5%以下であり、超音波によるフェノール分解効果はみられなかった。この結果、気液界面放電プラズマ処理ではフェノールの除去率は導電率に大きく依存することが確認できた。しかしながら、超音波照射を併用することで超音波振動により発生する気泡にプラズマが進展し、フェノール分解が促進されるような効果は本実験ではみられなかった。

(2) 液中放電プラズマによるフェノール分解

電極間距離を変化させたときのフェノール分解に及ぼす影響

電極間距離を変化させて液中放電を行ったところ、図4に示すような3つの放電形態

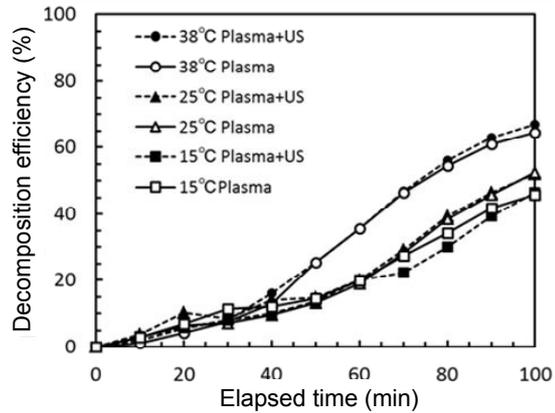


図2 フェノール除去率 (気液界面放電プラズマ)

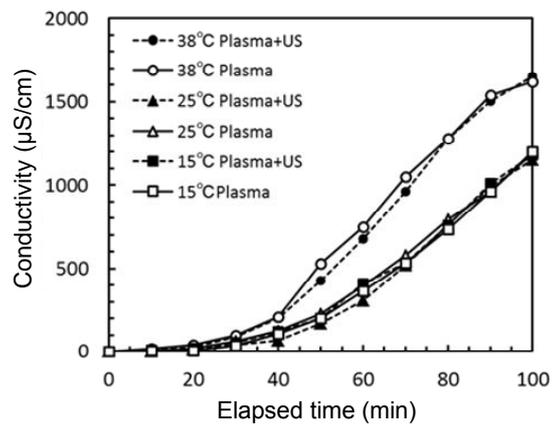
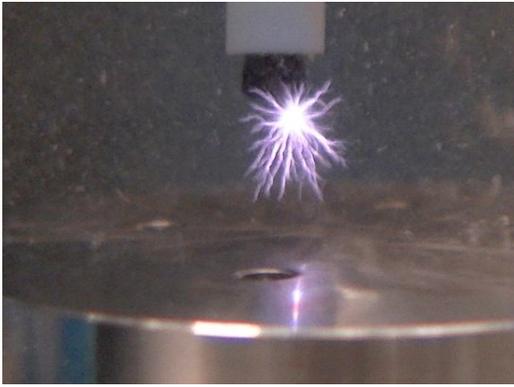


図3 導電率 (気液界面放電プラズマ)

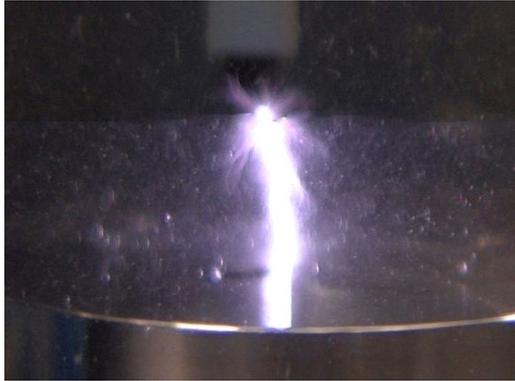
(5 mm: スパーク放電, 7 mm: スパーク・ストリーマ放電, 10 mm: ストリーマ放電)を確認した。それぞれの形態においてフェノール分解実験を行った。そのときのフェノール除去率の経時変化を図5に示す。この図よりスパーク放電において除去率が64.1%と最も高く、スパーク・ストリーマ放電では45.1%、ストリーマ放電では14.7%であった。

バブリングを用いた場合におけるフェノール分解に及ぼす影響

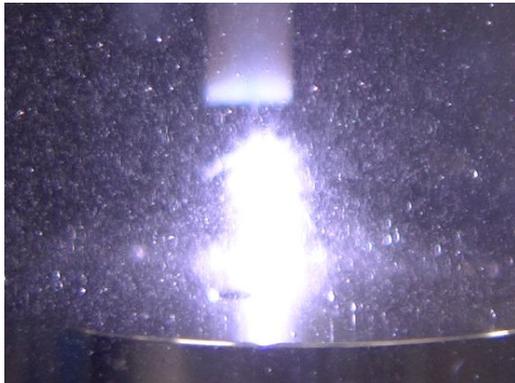
スパーク放電において空気またはH₂O₂/Airガスをバブリングしてフェノール分解実験を行った。そのときの除去率の経時変化を図6に示す。この図より空気をバブリングした場合のフェノール除去率は69.8%、H₂O₂/Airをバブリングした場合の除去率は76.4%となり、バブリング無しの場合と比べて、空気をバブリングした場合は5.7%、H₂O₂/Airをバブリングした場合は12.3%向上した。



(a) Streamer



(b) Spark with streamer



(c) Spark

図4 液中放電の様子

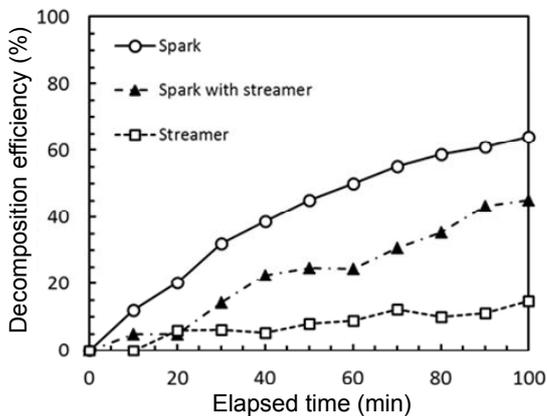


図5 各放電状態におけるフェノール除去率

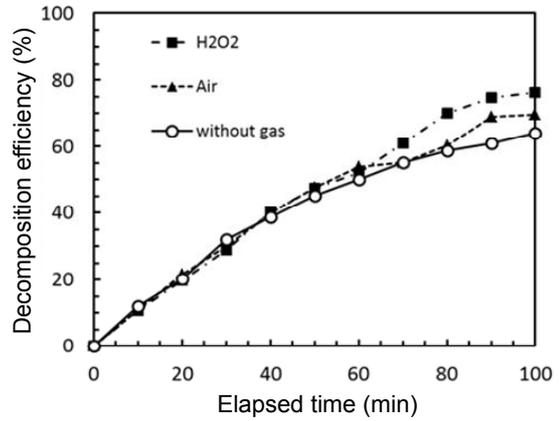


図6 バブリングを併用したときのフェノール除去率

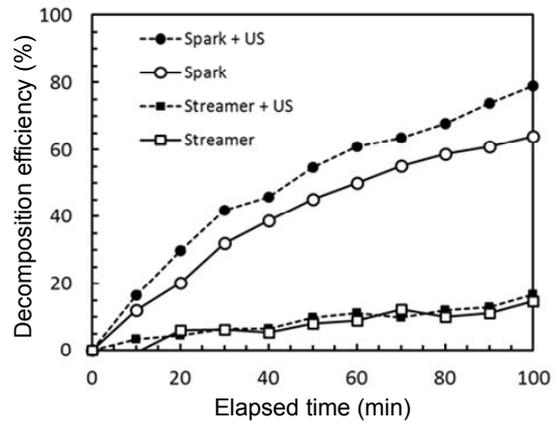


図7 液中放電と超音波照射を併用したときのフェノール除去率

超音波照射を併用した場合におけるフェノール分解に及ぼす影響

スパーク放電、ストリーマ放電において超音波照射を併用して実験を行った。そのときの除去率の経時変化を図7に示す。この図より、ストリーマ放電では除去率は超音波併用処理では 11.6%、単独処理では 14.7%となり、超音波照射併用によるフェノール分解の促進効果は見られなかった。一方、スパーク放電を用いた場合では、超音波照射併用により除去率は 78.9%となり、スパーク放電単独処理と比較すると除去率は 14.8%向上し、超音波照射の併用効果が確認できた。

今後は液中放電と超音波照射の併用効果についてさらに研究を進め、短時間で高効率な有害廃水処理技術の開発を目指していく。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

藤原雄輝、黒木智之、大久保雅章、パルス放電プラズマを用いた液中微量有害有機物の除去、日本機械学会関西支部関西学生会平成 25 年度卒業研究発表講演会、2014 年 3 月 17 日、大阪府立大学。

野田剛史、高島有史、黒木智之、大久保雅章、プラズマ - 超音波複合技術による廃水処理法の開発、日本機械学会関西支部関西学生会平成 24 年度卒業研究発表講演会、2013 年 3 月 15 日、大阪工業大学。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒木 智之 (KUROKI, Tomoyuki)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00326274