

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26249032

研究課題名(和文) 気液混相プラズマリアクタ開発による難分解汚染水の革新的高速処理

研究課題名(英文) Innovative rapid processing for persistent wastewater using a gas-liquid plasma reactor

研究代表者

安岡 康一 (YASUOKA, Koichi)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：00272675

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 29,100,000円

研究成果の概要(和文)：地下資源開発では難分解有機物を高濃度に含む高導電性の排水が大量排出される。本研究では洋上等の狭空間に対応可能な促進酸化処理方式を気液界面プラズマで実現した。処理水中の細孔でパルスプラズマを発生させて過酸化水素を高速生成し、オゾンと反応させてヒドロキシラジカルに変換した。細孔放電を10並列化した結果、過酸化水素を2.7 g/h, 2.3 g/kWhという高い値で生成し、マイクロバブル化したオゾンと反応させて分解処理した。難分解物質である酢酸の分解エネルギー効率は1.6 gTOC/kWhとなり従来手法を上回る値を得た。難分解有機物の分解過程をシミュレーションで明らかにし、最適分解条件を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：High conductive produced water associated with crude oil production contains highly concentrated organic compounds. In this study, a plasma-based advanced oxidation system has been proposed, in which hydroxyl radical (OH) is generated in water by the hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and ozone (O<sub>3</sub>) method. A diaphragm discharge in water produced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at high rate by using repetitive bipolar rectangular voltages. Ten diaphragm discharges in a solution with a conductivity over 30 mS/cm generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at a rate of 2.7 g/h and an energy yield of 2.3 g/kWh. Energy efficiency of 1.6 gTOC/kWh in the decomposition of acetic acid was obtained by feeding micro bubble ozone-gas. The efficiency is higher than that of conventional advanced oxidation systems. The numerical simulation results showed that effective treatment of acetic acid can be achieved when the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> supply rate is half of the O<sub>3</sub> absorption rate as one H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and two O<sub>3</sub> molecules are necessary to produce two OH radicals.

研究分野：高電圧プラズマ工学

キーワード：プラズマリアクタ 難分解水溶性有機物 促進酸化 過酸化水素 ピンホール放電 気液混相プラズマ

### 1. 研究開始当初の背景

油田などの大規模資源開発では大量の汚染水が連続排出される。これは随伴水と呼ばれ海水等の塩分が影響して導電率が高い。また酢酸やプロピオン酸といった水溶性の難分解有機物を多量に含むため、膜分離・触媒・微生物などの従来手法は使えない。現在新手法として期待される直接プラズマ方式では高分解エネルギー効率が得られる反面、処理液導電率が低い場合に限られる。さらに難分解有機物の無機化速度、すなわち水処理速度が圧倒的に不足している。以上より随伴水の高速無機化技術開発は、水再生技術の飛躍的向上をもたらすと考えられる。

### 2. 研究の目的

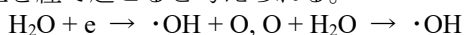
本研究では大気圧プラズマが処理液と接する気液界面現象を能動的に制御して、難分解有機物の無機化に必要なヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) を大增産することを第一の目的とする。このためには、 $\cdot\text{OH}$  の生成と消滅過程をプラズマと水界面の相互作用に着目して明らかにする必要がある。さらに $\cdot\text{OH}$  同士が再結合して生成される過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) を、オゾン ( $\text{O}_3$ ) を供給することで $\cdot\text{OH}$  に積極的再生するシステムを確立し、その効率を高める手法を明らかにする。

水中での $\cdot\text{OH}$  の寿命はナノ秒オーダーであり生成と消費はほぼ同場所で進む。また $\cdot\text{OH}$  は $\text{H}_2\text{O}_2$  や $\text{O}_3$  とも反応するため、 $\cdot\text{OH}$  が有機物の無機化に寄与する反応条件を明らかにする必要があり、これを第二の目的とする。この際、数値計算を利用して反応効率が極大化する条件を明らかにする。

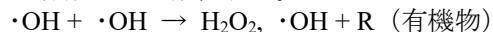
以上2つの研究目的に対応して、以下に研究の方法と研究成果を述べる。

### 3. 研究の方法

大気圧プラズマが水界面と反応すると、次式に示す $\cdot\text{OH}$  生成反応が、水界面で複数の過程を経て起こると考えられる。



水界面近傍の気中で生成した $\cdot\text{OH}$  は、その反応性の高さから気中で再結合して $\text{H}_2\text{O}_2$  となる。また一部は水中に溶解して有機物と反応して有機物を無機化する。



水中に溶解した $\cdot\text{OH}$  はそれ自身で再結合し、気中の $\text{H}_2\text{O}_2$  も水中に溶解するので、結果として水中の $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度は高くなる。ここに $\text{O}_3$  を加えると $\text{HO}_3$  などの生成過程を経て、 $\cdot\text{OH}$  が再生されることが知られている。反応の開始と終了だけを書くと次式となる。



難分解有機物の水中濃度が高いほど高密度の $\cdot\text{OH}$  を必要とするが、それに応じてプラズマの生成電力を高めて $\cdot\text{OH}$  濃度を高めると、 $\cdot\text{OH}$  が再結合して $\text{H}_2\text{O}_2$  に変換する割合が増加する。このためプラズマを水界面と反応させて $\cdot\text{OH}$  を効率よく生成し、有機物を無

機化するには、有機物濃度が低い場合に限定される。

本研究では高濃度の難分解有機物の無機化を目標に、副生成物である $\text{H}_2\text{O}_2$  をオゾンを利用して $\cdot\text{OH}$  に再生する反応を主体として研究した。なお石油掘削などの洋上プラントでは劇物である $\text{H}_2\text{O}_2$  を大量に供給することは困難であるため、プラズマを利用してその場で生成する意義は大きい。

#### A) 難分解有機物の高速無機化

図1に水中気泡内プラズマを用いた無機化システムを示す。直径0.3 mmの孔を21個開けたセラミックス板を処理液下部に置き、細孔を通して酸素を流すことで水中に気泡を生成する。気泡内にプラズマを発生させると気泡界面で $\cdot\text{OH}$  ができ、同時に $\text{H}_2\text{O}_2$  が生成される。処理液は1 Lで、導電率は約30 mS/cm、pHは7程度、酢酸等の全有機炭素濃度は400 mg<sub>TOC</sub>/L程度である。また $\cdot\text{OH}$  再生反応を起こすため、濃度105 g/m<sup>3</sup>のオゾンガスを1 L/minで供給した。なおオゾンのみを供給してもTOC値は全く減少しないことを確認している。

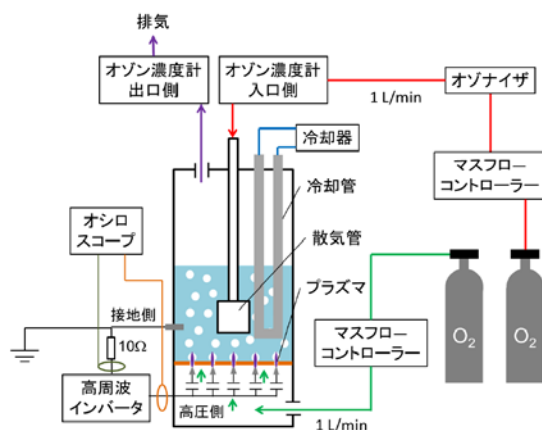


図1 水中気泡内プラズマシステム

図2は高速に $\cdot\text{OH}$  または $\text{H}_2\text{O}_2$  を生成できる方式として導入したダイヤフラム放電方式を示す。水溶液を厚さ1 mmのセラミックス板で左右に仕切り、セラミックス板中央には直径0.3 mmの孔を開けた。水溶液は外部ポンプで循環させた。水溶液の導電率が高いので、左右の電極に電圧を加えると容易に電流が流れ、中央の孔で集中する。この結果、孔内部の水温度が上昇して蒸発し、気泡が発生する。気泡の抵抗は水溶液よりもはるかに高いため、気泡内にプラズマが発生する。気泡内は水蒸気で満たされているので、 $\cdot\text{OH}$  または $\text{H}_2\text{O}_2$  が多量に生成されると見込まれた。

ダイヤフラム放電を用いた無機化実験は図3に示す構成で行った。 $\text{H}_2\text{O}_2$  から $\cdot\text{OH}$  を生成するため濃度100 g/m<sup>3</sup>のオゾンガスを流量1 L/minで供給した。この時の水溶液の初期TOC濃度は424 mg<sub>TOC</sub>/L、導電率は30 mS/cmだった。水溶液量は1L、右端の反応層とダイヤフラム放電リアクタとの間は水溶液を400mL/minで循環させた。

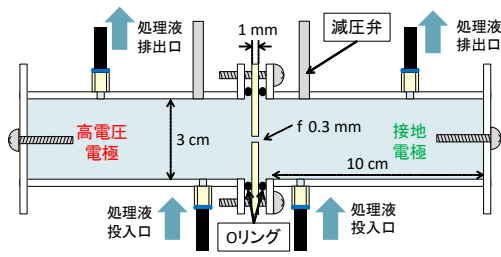


図2 ダイヤフラム放電リアクタ構成

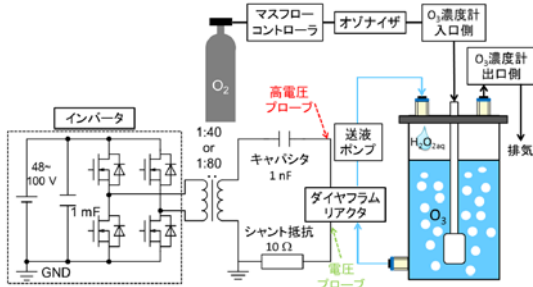


図3 無機化処理実験装置構成図

またオゾンの水への溶解度を高めて、溶液中の有機物をの反応率を向上させるため、オゾンのマイクロバブル化を行った。図4は自然吸気によるマイクロバブル化の実験構成図を示す。

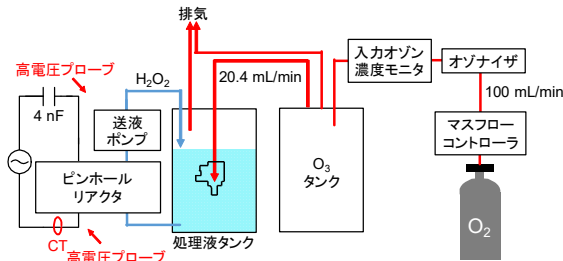


図4 自然吸気によるマイクロバブル化

#### B) 反応条件の最適化

オゾンと過酸化水素の最適な供給比を調査するために、オゾン・過酸化水素薬液処理を行った。実験構成を図5に示す。

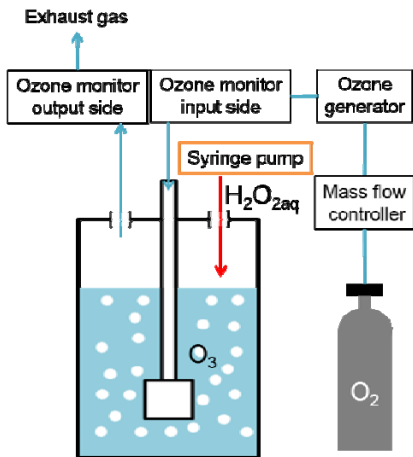


図5 オゾン・過酸化水素薬液処理

リアクタ上部のオゾン供給部よりオゾン含有酸素ガスを 1000 sccm で流し、散気管を通して微細気泡として処理液中に供給した。また、リアクタ上部には直径 4 mm の孔が開いており、シリンジポンプにより過酸化水素溶液を供給した。初期 TOC 濃度が約 100 mg/L の酢酸溶液を対象とし、オゾンおよび過酸化水素の供給量をパラメータとして実験および反応シミュレーションを行った。処理液中の各種酸の濃度はイオンクロマトグラフで測定した。

#### 4. 研究成果

##### A) 過酸化水素の高速生成

図6に水中気泡内プラズマシステムにより酢酸を主とする難分解水溶液の無機化を行った結果を示す。有機物濃度は全有機炭素濃度（以下 TOC 濃度）で表す。180 分の分解処理で 70% 無機化することに成功した。処理液中の pH 値は図のように変化した。オゾン/過酸化水素法による促進酸化の条件を満たしている。

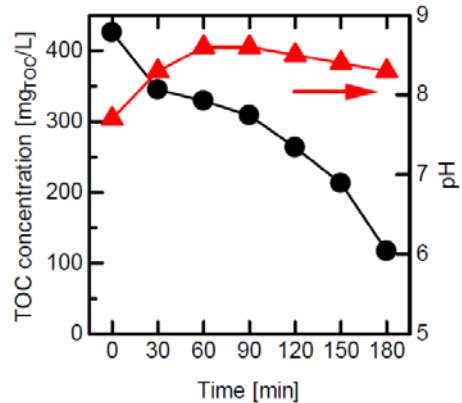


図6 全有機炭素濃度と pH の時間変化

図6より 70% の無機化に 180 分を要し、完全無機化にはより長時間必要であることがわかった。この原因として水中気泡内プラズマで生成する・OH あるいは  $H_2O_2$  濃度が不足していることが考えられた。この方式により  $H_2O_2$  の生成について、有機物を含まずオゾン供給をしない条件で別途測定した結果、生成効率は 1 g/kWh 弱、生成速度は 0.1 g/h 程度と低い値であることが分かった。また難分解有機物を 400 mg<sub>TOC</sub>/L 程度含む水溶液 1 L を完全無機化するためには、 $H_2O_2$  の生成速度は約 0.5 g/h 必要であることが計算より求めた。

このためより高速に  $H_2O_2$  の生成が可能な方式として、図2に示したダイヤフラム放電を使用することにした。周波数 40 kHz、波高値 4 kV の矩形電圧を 2 nF のコンデンサを介して印加した。電圧電流波形を図7に示す。この時の  $H_2O_2$  の生成効率は 1.4 g/kWh、生成速度は 0.15 g/h 程度となり、先に示した 21 個の水中気泡内プラズマで生成した値を、1 つのダイヤフラム放電で生成できることが分かった。この時の水溶液量は 0.25 L で、投入電力は 108 W だった。

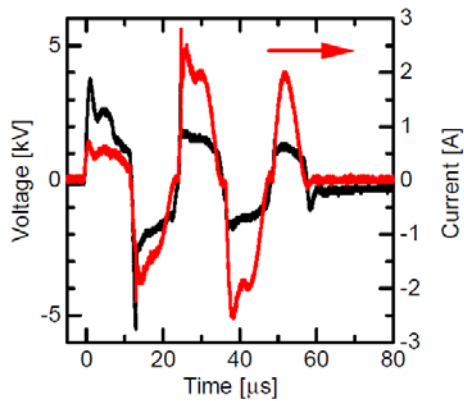


図7 ダイアフラム放電の電圧電流波形

動作条件を最適化した結果、導電率 30 mS/cm という高導電率の水溶液条件で、 $H_2O_2$  の生成効率は 2.97 g/kWh, 生成速度は 0.30 g/h 程度まで増加できることが分かった。

種々のプラズマ方式（例えば針対水面コロナ、水滴中プラズマ、グライディングアーク、水中気泡内プラズマ、など）による過酸化水素の生成速度と効率を比較すると、図8に示すように本方式は生成速度と効率をともに高い値に保つことができることが明らかとなった。特に処理液の導電率が高い場合には極めて有効なプラズマ方式であることが明らかとなった。

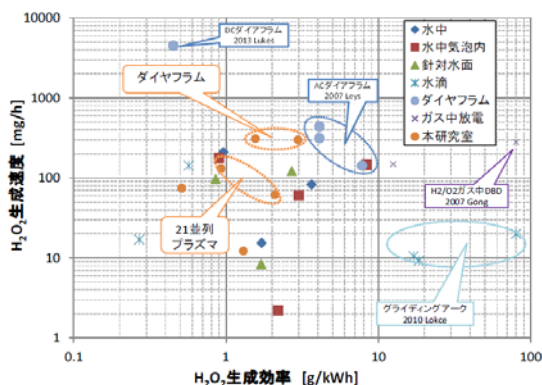


図8 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成速度と生成効率比較

図9はダイアフラム放電を使用した無機化結果で、水溶液の全有機炭素濃度と pH の時間変化を示す。放電電力は 99.2 W だった。TOC 濃度は示すように、330 分において 32.1 mg<sub>roc</sub>/L となり、330 分で 92% の有機物分解に成功した。pH は分解が進むにつれて上昇した。

さらに無機加速度を高めるために、細孔数を 10 個に増やしたリアクタを製作した。この時の放電写真を図 10 に示す。橙色の放電が観測される理由は、導電率を上げるために硫酸ナトリウムを酢酸水溶液に加えた影響であり、ナトリウムの発光による。電源周波数と直列コンデンサ容量は、10 kHz で 38.8 nF, 20 kHz で 18.8nF とした。平均放電電力は最大 1.1 kW である。

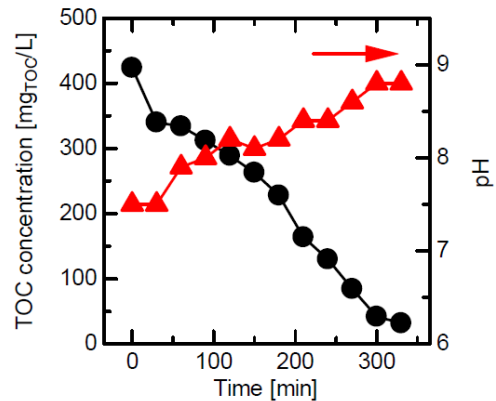


図9 ダイアフラム放電による無機化



図10 10 並列ダイアフラム放電写真

10 並列のダイアフラム放電による  $H_2O_2$  の生成特性を調べた結果、生成速度は 2.74 g/h, 生成効率は 2.36 g/kWh となった。これらの値は当初目標を満足することが分かった。

初期 TOC 濃度 476 mg<sub>roc</sub>/L の水溶液 1 L を 10 並列のダイアフラムリアクタを使用して無機化した。図 1 1 に TOC 濃度と pH の時間変化を示す。30 分後に 33.0 mg<sub>roc</sub>/L, 90 分後は 92.7 mg<sub>roc</sub>/L となり約 80% を無機化できた。大幅な時間短縮が実現した。供給オゾン濃度は 180g/m<sup>3</sup> である。難分解有機物の分解速度は 0.26 g<sub>roc</sub>/h, 分解エネルギー効率は 0.41 g<sub>roc</sub>/kWh となった。

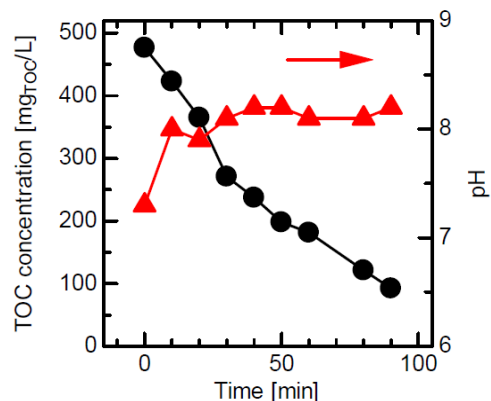


図11 10 並列放電による無機化

以上のようにダイアフラム放電方式の導入により分解速度を大幅に向上できた。しか

し分解エネルギー効率は  $1 \text{ g}_{\text{TOC}}/\text{kWh}$  以下にとどまり、課題が残った。エネルギー効率に対する律速条件を調査した結果、オゾンの利用効率が低いことが明らかとなった。これまで散気管を使ってオゾンを水溶液に導入していたが、処理液に溶解せず反応しないまま放出されているオゾンが多くあり、オゾン利用率は 20% 未満であることが分かった。そこでオゾンガスをマイクロバブルにして供給し、プラズマで生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  と効率よく反応させる方式を研究した。

図 1 2 はオゾンの溶解方法を変えて測定した TOC 濃度変化を示す。ダイヤフラム放電数は 1 である。散気管では TOC 濃度  $446 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{L}$  から 120 分で  $16.85 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{L}$  となり、96.4% 無機化された。マイクロバブル発生器では、初期 TOC 濃度  $431 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{L}$  から 90 分で  $23.26 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{L}$ 、120 分で  $7.302 \text{ mg}_{\text{TOC}}/\text{L}$  まで減少し、98.4% の無機化に成功した。

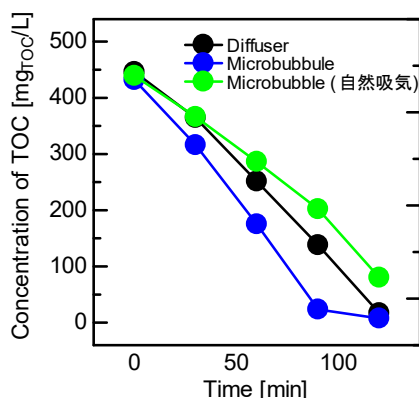


図 1 2 オゾン溶解方法と TOC 値の変化

図 1 2 に自然吸気法によるオゾンのマイクロバブル時の結果も示している。自然吸気時のガス流量は  $20.4 \text{ mL}/\text{min}$ 、オゾン流量は  $100 \text{ mL}/\text{min}$ 、オゾン濃度は  $200 \text{ g}/\text{m}^3$  である。自然吸気方式のオゾン利用率はマイクロバブル方式などに比較して高く、オゾナイザの消費電力は約 1/5 に抑えられることが分かった。この結果難分解有機物の分解速度と分解効率はそれぞれ  $0.18 \text{ g}_{\text{TOC}}/\text{h}$ 、 $1.68 \text{ g}_{\text{TOC}}/\text{kWh}$  となった。自然吸気の制約から分解速度は低いものの、オゾン消費効率を高めることで、目標としていた無機化エネルギー効率  $1 \text{ g}_{\text{TOC}}/\text{kWh}$  を上回ることができた。

#### B) 反応条件の最適化

液相中の酢酸と、その分解副生成物として同定されたシュウ酸およびギ酸の濃度から計算した TOC 濃度を、TOC 計により測定した TOC 濃度とともに図 1 3 に示す。これらの TOC 濃度が一致したことから、液相中の有機物は酢酸、シュウ酸、およびギ酸のみである。また、分解された酢酸は最終的に二酸化炭素として排出されていることが炭素マスのバランスの計測により分かった。

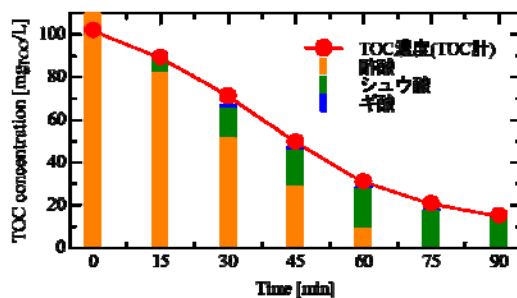


図 1 3 酢酸分解時の TOC 濃度時間変化

実験結果を元に提案した酢酸の分解過程を図 1 4 に示す。ここで、 $\alpha$  は酢酸がシュウ酸に分解される選択率であり、0.15 となった。

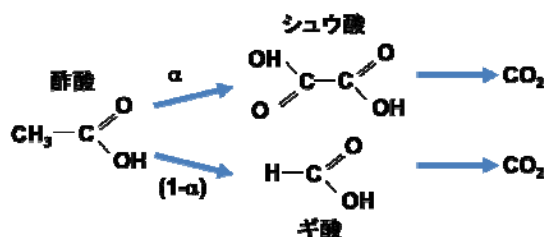


図 1 4 酢酸分解過程

オゾン濃度 ( $50, 100, 150 \text{ g}/\text{m}^3$ ) および過酸化水素濃度 ( $19.7, 98.6, 197.2 \text{ g}/\text{L}$ ) を変化させ、酢酸分解を行った。オゾン濃度を  $50 \text{ g}/\text{m}^3$  とし、過酸化水素濃度を変化させたときの、90 分処理後の TOC 減少量を例として図 1 5 に示す。

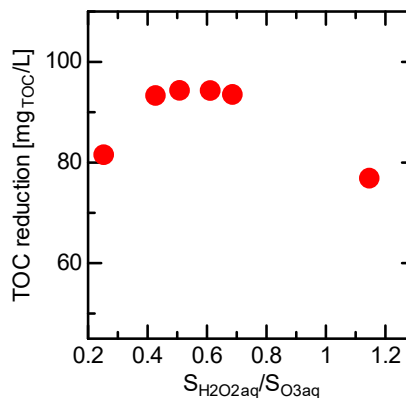
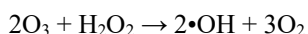


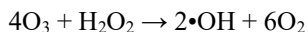
図 1 5 オゾン溶解方法と TOC 値の変化

ここで、横軸は液相に溶け込んだ過酸化水素とオゾンのモル比である。モル比が 0.5 程度で分解速度が最大となった。これは、過酸化水素量が少なきときは過酸化水素量が分解速度の律速となり、過酸化水素量が大きいときは、過酸化水素が OH ラジカルのスカベンジャーとなるためである。

図 1 4 の酢酸分解過程を考慮した液相の反応シミュレーションにより、オゾンと過酸化水素の供給比が 0.5 程度では、OH ラジカルの生成反応が次式にまとめられることが分かった。



過酸化水素 1 モルに対してオゾン 2 モルが反応し、OH ラジカルが 2 モル生成されることから、過酸化水素/オゾン供給量の最適比が 0.5 になったことが説明できる。一方で、オゾン供給量が過多の場合は、OH ラジカルの生成反応は次式となった。



同じ量の OH ラジカルを生成するために必要なオゾン量が増えることから、オゾン過多の状況では効率が低下することが分かる。過酸化水素供給量が過多の場合は、OH ラジカルが過酸化水素と反応して損失となるため、やはり効率が低下する。よって、過酸化水素/オゾン供給比は、約 0.5 程度が望ましいと結論づけた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

1. 佐伯亮, 立花孝介, 神谷佑, 溝口秀彰, 竹内希, 安岡康一, “ダイヤフラム放電/オゾン併用方式による高導電率・高有機濃度随伴水の無機化処理”, 静電気学会誌, 査読有, Vol. 40, No. 2, pp. 90-95, 2016.
2. R. Saeki and K. Yasuoka, “Generation of Hydrogen Peroxide in Gas Bubbles Using Pulsed Plasma for Advanced Oxidation Processes”, IEEE Trans. Plasma Sci., 査読有, Vol. 43, No. 10, pp. 3440-3444, 2015.  
DOI: 10.1109/TPS.2015.2424977
3. N. Takeuchi and H. Mizoguchi, “Study of Optimal Parameters of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> Method for the Decomposition of Acetic Acid”, Chem. Eng. J., 査読有, Vol. 44, pp. 309-316, 2017.  
DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.040

[学会発表] (15 件中, 国際会議 9 件記載)

1. K. Yasuoka and T. Ishiguro, “Plasma Processing of Persistent Organic Compounds in Wastewater”, 9th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy (invited), K12, 2014 (Dalian, China).
2. R. Saeki and K. Yasuoka, “Generation of Hydrogen Peroxide in Gas Bubbles Using Pulsed Plasma for Advanced Oxidation Processes”, 5th Euro-Asian Pulsed Power Conference, P2-53, 2014 (Kumamoto University, Kumamoto).
3. N. Takeuchi, Y. Kamiya, R. Saeki, K. Tachibana, and K. Yasuoka, “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment Using a Plasma/Ozone Combination System”, 67th Annual Gaseous Electronics Conference, 2LW2.00001, 2014 (North Carolina, USA).
4. Y. Kamiya, R. Saeki, K. Tachibana, and K. Yasuoka, “Plasma-Ozone Combination Sys-

tem for Mineralization of Persistent Organic Compounds in Water”, ISPlasma 2015, A6-P-03, 2015 (Nagoya University, Nagoya).

5. N. Takeuchi, H. Mizoguchi, Y. Kamiya, R. Saeki, K. Tachibana, and K. Yasuoka, “Numerical Analysis for Rapid and Efficient Treatment of Persistent Organic Compounds in Water Using Ozone/Plasma System”, 3rd ISNPEDADM, 2015 (Reunion island, France).
6. H. Mizoguchi, K. Tachibana, N. Takeuchi, and K. Yasuoka, “Simulation Model for Acetic Acid Decomposition by Ozone/Hydrogen Peroxide Process”, 9th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, P2-38, 2015 (Nagasaki University, Nagasaki).
7. R. Saeki, Y. Kamiya, H. Mizoguchi, K. Tachibana, N. Takeuchi, and K. Yasuoka, “Pulsed AC Diaphragm Discharge for Mineralization of Highly Conductive and Polluted Wastewater Based on Ozone/Hydrogen Peroxide Process”, 9th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, P2-36, 2015 (Nagasaki University, Nagasaki).
8. K. Yasuoka, R. Saeki, and K. Ikeda, “Parallel Operation of Pulsed Pinhole Discharges for Hydrogen Peroxide Generation”, Int. Sympo. High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, 2016 (Brno, Czech).
9. T. Honto, R. Saeki, and K. Yasuoka, “Mineralization of Highly Conductive Wastewater Based on Ozone/Hydrogen Peroxide Using Multi-Parallel AC Pinhole Discharges”, ICFD 2016, OS16-31, 2016 (Sendai International Center, Sendai).

[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

安岡 康一 (YASUOKA, Koichi)  
東京工業大学・工学院・教授  
研究者番号: 00272675

### (2) 研究分担者

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

### (3) 連携研究者

西山 秀哉 (NISHIYAMA, Hideya)  
東北大学・流体科学研究所・教授  
研究者番号: 20156128