

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420244

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処理の反応メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of reaction mechanisms of persistent organic pollutant decomposition in solution using nonthermal plasma combined with ultrasound irradiation

研究代表者

黒木 智之(Tomoyuki, Kuroki)

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ストリーマ放電とスパーク放電の2種類の液中プラズマに対して、超音波を間接的に照射することによるフェノール分解に及ぼす超音波複合効果を調べた。その結果、どちらの放電に対しても、超音波を複合することにより電流が増加し、特にスパーク放電のほうが顕著に増加した。しかしながら、フェノール分解の促進効果を得ることができなかった。今後は超音波を直接的に照射するなど、プラズマと超音波を複合させる条件をさらに検討していく必要がある。

研究成果の概要(英文)：The effect of ultrasonic irradiation on the decomposition of trace phenol in solution using nonthermal plasma which generates in aqueous solution was investigated. The 40-kHz ultrasound was indirectly irradiated to the plasma reactor. The streamer and spark discharges were employed as nonthermal plasma in aqueous solution. As a result, the discharge current of both of the streamer and spark discharges was increased by ultrasonic irradiation. In particular, its effect appeared clearly for spark discharge. However, the phenol decomposition was not improved by ultrasonic irradiation. In order to improve the phenol decomposition, it is necessary to examine the combination condition of plasma and ultrasonic irradiation.

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

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。従来、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、生物化学的酸素要求量 (BOD)、COD 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。

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

本研究は、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短時間かつ高効率に酸化分解することが可能な革新的廃水処理技術の開発を行うことを目的とする。プラズマ-超音波複合技術を用いて以下の研究を行い、最終的に本技術の実用化及びスケールアップに関して検討することを目標とする。

3. 研究の方法

(1) 実験装置および実験方法

まず、実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。放電

電極には直径 0.1 mm のタングステン線を用いた。液中放電プラズマでは放電によって電極先端が時間経過とともに消耗し、電極間隔を一定にすることが困難なため放電電極を L 字型にし、一定時間ごとに電極の水平方法長さを調整することによって電極間隔を一定にした。

図 1 に本研究で使用した実験装置の概略図を示す。リアクタの放電電極に周波数可変パルス高電圧発生装置を接続し、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。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) により随時測定を行い、両者の積の平均からリアクタへの投入電力量を算出した。超音波照射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。周波数 40 kHz、出力 500 W の超音波発振器 (超音波出力 500 W、周波数 40 kHz) と振動子付き超音波洗浄槽 (槽内寸法 254 × 305 × 254 mm) を準備し、洗浄槽に約 20 L の水を入れ、金属カゴを設置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。リアクタ内の処理溶液はギャポンプ (アズワン株式会社製 GPU-1) により常に循環させ、循環流量は流量計 (コフロク株式会社製 RK1710-H₂O) により 250 mL/min に保っている。また、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) の冷却水を通して液温を 25 に保っている。本研究では分解対象としてフェノール水溶液 500 μmol/L (47 ppm) を用いた。試料の作成方法は以下のとおりである。まず、電子天秤により 0.0235 g のフェノール (キシダ化学株式会社製、特級 99%) を正確に量り取り、次に 500 mL の純水に溶解させ、500 μmol/L (47 ppm) のフェノール溶液を作成し、このうち 250 mL をリアクタの中に計り入れた。また 250 mL のうち循環流路を流れている量を考慮すると、

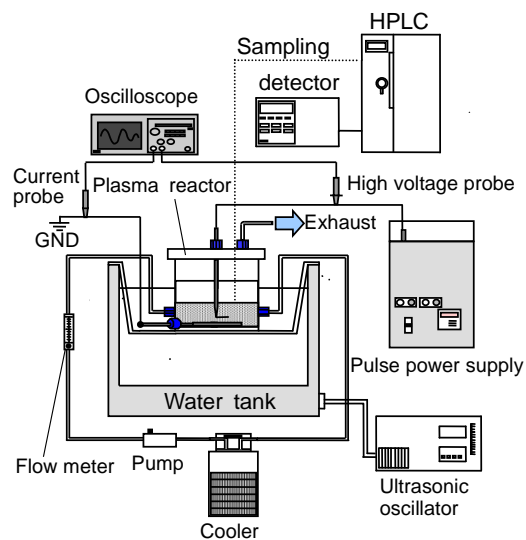


図 1 実験装置概略

リアクタ内実質的なフェノール量は 150 mL である。また、実験中は 10 分 おきにサンプルを 0.2 mL 採取し、pH、液温、導電率を pH、導電率計（ハンナインスツルメンツ株式会社 HI991300N）により、またフェノール濃度を高速液体クロマトグラフ（株式会社島津製作所製 LC-10Avp）により測定した。

(2) パルス放電プラズマおよび超音波処理の難分解性有機物に対する分解特性の把握

パルス放電プラズマおよび超音波処理での難分解性有機物の分解特性の把握するため、それぞれ単独に用いてフェノール処理実験を行った。パルス放電プラズマを用いた試験では、液中放電に対して、パルス周波数（ ~ 1 kHz）、消費電力、放電電極と接地電極の間隔や放電電極と気液界面との間隔などをパラメータとした実験を実施した。また、酸化分解を促進させることを目的とした過酸化水素（ H_2O_2 ）を添加する実験も行った。

(3) プラズマ - 超音波複合処理による難分解性有機物の分解

スパーク放電プラズマおよびストリーマ放電プラズマと超音波をそれぞれの最適な運転条件で駆動させ、パルス放電プラズマと超音波を同時に駆動する方法での難分解性有機物分解実験を実施した。得られた結果とパルス放電プラズマ、超音波それぞれ単独で用いた場合の結果を比較し、プラズマ - 超音波複合処理による相乗効果を評価した。

4. 研究成果

(1) 超音波単独処理によるフェノール分解

まず、超音波単独処理を行った。その他の実験条件はこれまでと同様循環流量 250 mL/min、液温 25 である。図 2 に超音波単独処理時のフェノール除去率を示す。フェノールの除去率は 100 分処理時に約 3% となり、超音波のみではフェノール分解への効果はほぼなかったといえる。また、導電率、溶存酸素も測定したがどちらもほとんど変化しなかった。

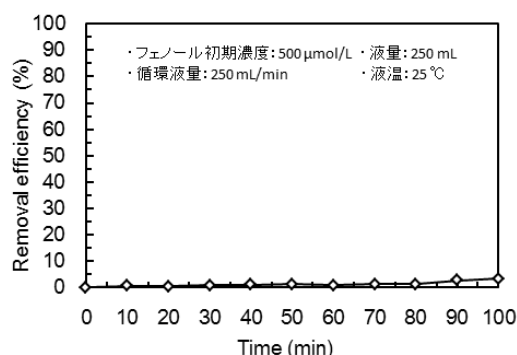


図 2 超音波単独処理時のフェノール除去率の経時変化

(2) プラズマ単独処理によるフェノールの分解と H_2O_2 添加の影響

本研究で用いたリアクタでは電極間距離が 10 mm のときにストリーマ放電、5 mm のときにスパーク放電がそれぞれ発生することからそれぞれの放電形態に対するフェノールの分解実験を行った。図 3 にフェノール除去率の経時変化、図 4 に分解エネルギー効率の経時変化、図 5 に投入電力量とフェノール除去率の関係を示す。図 3 より電圧を 100 分間印加した時の除去率は、スパーク放電のとき 81.2 %、ストリーマ放電では 24.2 % となり、電極間距離が短い方が除去率は高くなるのがわかる。ストリーマ放電の場合、多くのプラズマチャンネルが形成されるが、その

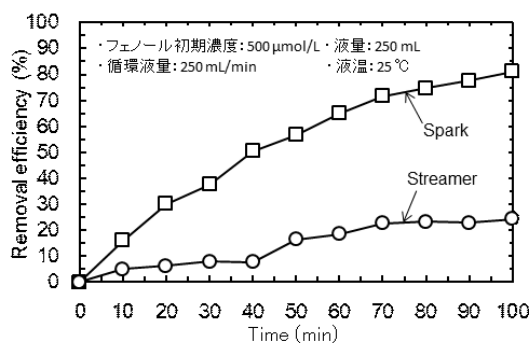


図 3 フェノール除去率の経時変化

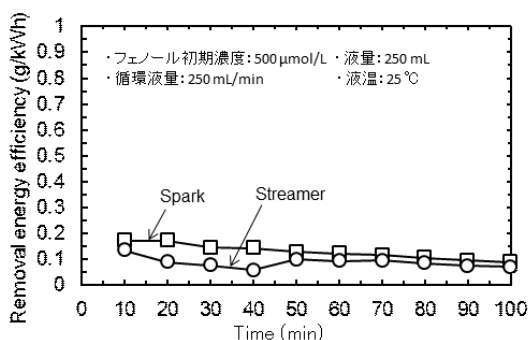


図 4 分解エネルギー効率の経時変化

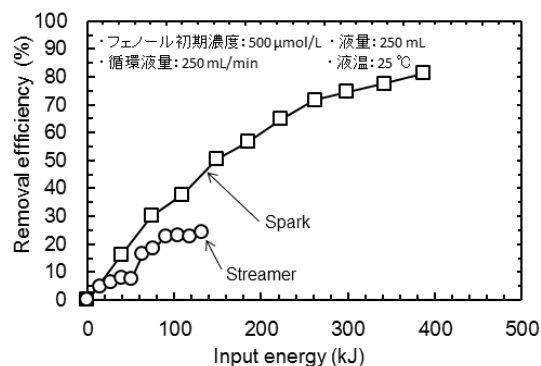


図 5 投入電力量とフェノール除去率の関係

エネルギーは弱く、ラジカル生成の反応量が多くないために分解速度が遅いと考えられる。一方、スパーク放電の場合は、プラズマ形成時に強いUV、衝撃波が生じるため分解速度は早い。次に図4より、分解エネルギー効率は処理時間100分間を通してスパーク放電の方が高い。また、スパーク放電、ストリーマ放電共に電圧印加時間が増えていくと、分解エネルギー効率は減少していく。これは、処理時間が増えるにつれ処理溶液中のフェノール濃度が小さくなり、反応が起こりにくくなるためだと考えられる。最後に図5より投入エネルギーに対する除去率の関係にはほぼ線形性が確認された。投入エネルギーを大きくすればプラズマが強くなり、除去率が増加するが、その増加割合は投入エネルギーが大きくなるにつれ徐々に減少していくことが分かった。

次にH₂O₂添加によるフェノール分解に及ぼす影響を調べるため、ストリーマ放電、スパーク放電において、質量パーセント濃度35%の過酸化水素をそれぞれ1 mL、0.5 mL混合し、実験を行った。このとき、処理溶液のフェノール濃度が単独時と同様になるように計算してある。図6にフェノール除去率の経時変化、図7に分解エネルギー効率の経時変化、図8に投入電力量とフェノール除去率の関係を示す。図6より、100分後のフェノール除去率はスパーク放電の場合、過酸化水素1 mLのとき97.9%、0.5 mLのとき94.6%となり、過酸化水素濃度が高くなると除去率も高くなり、分解反応が早く進んでいることがわかる。これは、過酸化水素を投入することにより、ラジカル生成の反応が促進されたことが考えられる。ストリーマ放電の場合、100分後のフェノール除去率は1 mLのとき33.7%、0.5 mLのとき22.7%となり、1 mLの時は除去率の向上が見られたが、0.5 mLの時の除去率は同条件のプラズマ単独とほとんど変わらず、スパーク放電の方が過酸化水素濃度の影響が大きいことがわかる。図7より、過酸化水素濃度が高い場合においては、ストリーマ放電の方がスパーク放電よりも分解エネルギー効率が高くなり、過酸化水素濃度が高いことによって、より小さなエネルギーでも反応が起こるようになったことが推測できる。図8よりスパーク放電、ストリーマ放電共に入力エネルギーが40000 J以上の範囲において、過酸化水素0.5 mLの時と比べ過酸化水素1 mLの時の方が除去率が大きくなっていることから、過酸化水素濃度によりエネルギー効率が高くなることわかる。これは、過酸化水素濃度が上昇したことにより過酸化水素の反応速度が変化したためであると考えられる。導電率に関しては、スパーク放電、ストリーマ放電共に過酸化水素を投入した方が、同条件のプラズマ単独の時と比べて、放電中の導電率がわずかに高い傾向があるが、100分後にはほぼ同じ導電率に収束した。pHに関してはスパーク放電、ストリーマ放電

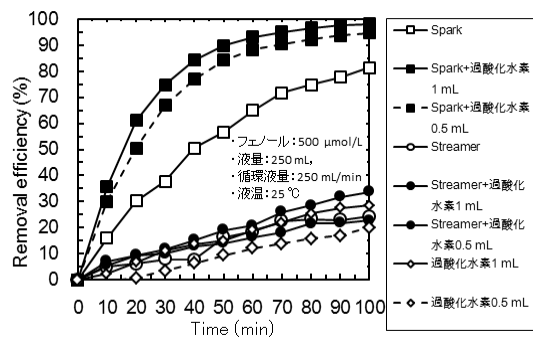


図6 フェノール除去率の経時変化

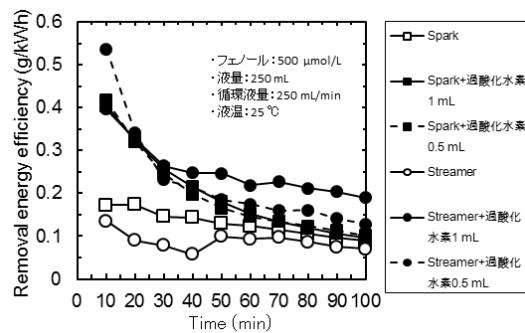


図7 分解エネルギー効率の経時変化

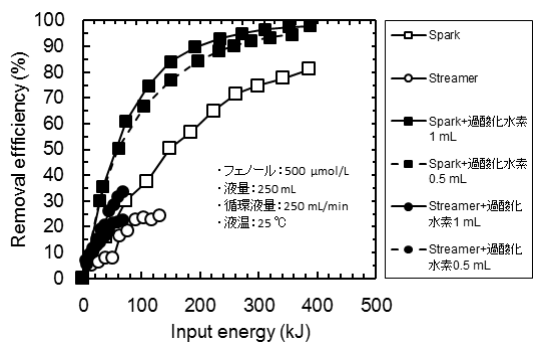


図8 投入電力量とフェノール除去率の関係

共に過酸化水素を投入した方が高く、過酸化水素単独の場合が最も pH が高いという結果となった。

(3) プラズマ - 超音波複合処理による難分解性有機物の分解

次にストリーマ放電、スパーク放電においてプラズマと超音波を組み合わせるフェノールの分解実験を行い、プラズマ単独処理、超音波単独処理との比較を行った。実験条件はプラズマ単独処理と同様に、循環流量 250 mL/min、処理溶液の液温 25 である。オシロスコープで電圧電流波形の測定を行ったところ、プラズマ単独処理とプラズマ - 超音波複合処理では電圧波形はほとんど変化がなかったが、電流波形についてはスパーク放

電およびストリーマ放電ともに超音波を複合させたときの方が電流のピーク値が高くなっており、特にスパーク放電の場合には差が顕著に表れていた。

図9にスパーク放電及びストリーマ放電と超音波を複合したときのフェノール除去率の経時変化と、プラズマ単独処理、超音波単独処理との比較を示す。図より、スパーク放電と超音波を併用したときのフェノール除去率は100分処理時で73%、スパーク放電単独処理のとき70%となり、超音波を複合することで除去率が3%向上した。また、ストリーマ放電と超音波を併用したときのフェノール除去率についても100分処理時で同様に3%向上した。しかし、超音波単独処理で100分処理を行ったときの除去率が3%であることから超音波併用による分解促進効果はみられなかった。

図10に分解エネルギー効率の経時変化を示す。スパーク放電に関してはプラズマ単独処理の方が大きいという結果を得た。これは超音波を複合させることにより同一印加電圧の条件で電流が増加し、プラズマ単独処理と比べて2倍の消費電力を要したためだと考えられる。

図11に投入電力量とフェノール除去率の関係を示す。スパーク放電の場合プラズマ単独処理とプラズマ-超音波複合処理とで違いが顕著に見られたが、ストリーマ放電のときはあまり差が見られなかった。

導電率に関しては、スパーク放電の場合には超音波を複合することにより増加したが、ストリーマ放電の場合にはほとんど変化しなかった。pHはプラズマ単独処理と同様、放電形態、超音波の有無に関わらず大きな変化はなく処理時間に対する相関も確認できなかった。溶存酸素についてはスパーク放電、ストリーマ放電ともに増加するが、超音波複合による効果はみられなかった。溶存酸素の増加量はストリーマ放電よりスパーク放電のほうが多く、スパーク放電時の強力なプラズマにより水が分解することで酸素が生じると考えられる。またスパーク放電における溶存酸素量が70分ごろから増加しなくなったのは、水中の飽和酸素量(12 mg/L)に達したためであると考えられる。

本実験では超音波複合によって電流が増加することは確認できたものの分解の促進効果を得ることができなかった。プラズマと超音波を複合させる条件(放電電極形状や超音波照射方法など)をさらに検討していく必要がある。

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 0 件)

[学会発表](計 2 件)

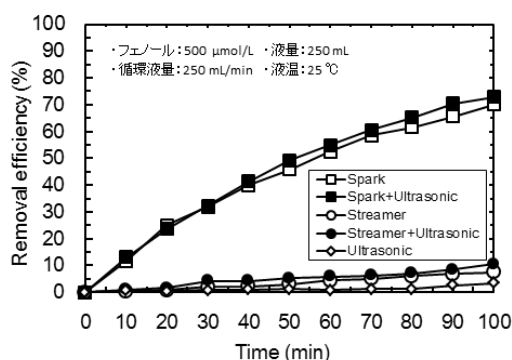


図9 フェノール除去率の経時変化

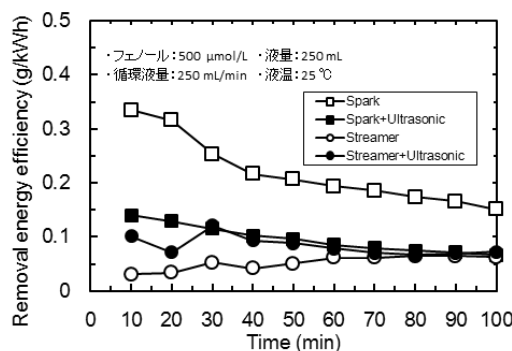


図10 分解エネルギー効率の経時変化

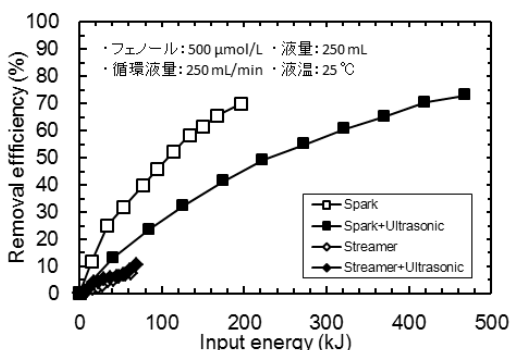


図11 投入電力量とフェノール除去率の関係

小林祐樹、藤原雄輝、大久保雅章、黒木智之、パルス放電プラズマと過酸化水素水を併用したフェノールの分解、電気学会プラズマ研究会、2016年8月8,9日、大阪市立大学。

小林祐樹、黒木智之、大久保雅章、パルス放電プラズマと超音波を併用した液中フェノールの分解と中間生成物の分析、日本機械学会関西支部関西学生会平成26年度卒業研究発表講演会、2015年3月14日、京都大学。

[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

(2) 研究分担者

大久保 雅章 (OKUBO, Masaaki)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40223763