

令和元年6月12日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06226

研究課題名(和文) 難分解性物質分解の高速化に向けた水面上誘電体バリア放電による水処理技術の開発

研究課題名(英文) Development of Water Treatment Technology by Dielectric Barrier Discharge Produced on Liquid Surface for High-Speed Degradation of Persistent Substances

研究代表者

寺西 研二 (TERANISHI, Kenji)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授

研究者番号：80435403

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)：放電プラズマによる難分解性物質分解の高速化と高効率化を目的とし、放電空間の大幅な面積化が可能な誘電体バリア放電(DBD)による水処理技術の開発を行った。本水処理装置は、難分解性物質を含む処理水を平板電極表面上に水膜として供給し、水膜表面でDBDを発生させて難分解性物質を分解する構造である。電極表面上の水膜形成に重要な電極間距離調整機構を構築し、水処理装置の操作性向上を図った。アルゴンを放電ガスとし、放電ギャップ長を短くすることでインジゴカルミン水溶液の脱色ならびに酢酸の分解効率を向上させることができた。脱色ならびに分解効率の向上は、短ギャップ化によるOHラジカルの生成促進が要因の一つと結論づけた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、アルゴンガスを用いた誘電体バリア放電(DBD)を、薄膜状に形成した処理対象水面上で生成し、ギャップ長を短くすることで、難分解性物質の分解効率を向上させることができた。今後は目的・用途に応じて水処理装置の大規模化を行うことで、難分解性物質分解の高速化や、OHラジカルを効率よく生成できる放電ガスを模索することで、さらなる分解効率向上が期待できる。これにより、放電プラズマによる水処理技術の早期実用化に貢献できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Water treatment technology by a dielectric barrier discharge (DBD) capable of increasing the discharge area was developed for the purpose of realizing faster degradation of persistent substances with the higher efficiency. In the present water treatment reactor, the persistent substances can be degraded by the DBD plasma generated on the surface of the target solution supplied as a water film on the planer electrode. The adjustment mechanism for the electrode gap distance, which is quite important to form the water film on the electrode, was constructed to improve the operability of the present water treatment reactor. When the argon gas was used as the discharge gas, the decolorization efficiency of the indigo carmine and the degradation efficiency of the acetic acid were improved by decreasing the gap distance. It was concluded that the increase in the OH radical formations due to the shorter gap distance configuration is one of the factors that improve both the efficiencies.

研究分野：工学

キーワード：誘電体バリア放電 難分解性物質 水処理 酢酸 OHラジカル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人体への有害な影響が懸念されている難分解性有機化合物は、従来の塩素やオゾンを用いた化学的処理や、微生物の代謝を利用した生物処理などによる分解が困難である。現在、難分解性有機化合物の分解には、オゾンとUVや過酸化水素を併用して得られるOHラジカルによる促進酸化処理(AOP)技術が実用化されているが、OHラジカルの生成効率が低いなどの問題がある。そこで近年、放電プラズマを難分解性物質が含まれる水中や水近傍で生成し、プラズマ中の高エネルギー粒子や化学活性種を利用して生成したOHラジカルにより難分解性物質を分解する放電プラズマを利用した水処理技術が盛んに研究されている。水中に供給された気泡内でプラズマを生成する方法や、水面上に針電極を配置し、そこでストリーマコロナ放電などを発生させる方法などがある。水中気泡内放電による水処理では、放電空間が気泡内に限定されるため、水処理の高速化が課題であると思われる。また、水面上でストリーマコロナ放電を発生させる方法では、水面から離れた位置で発生したOHラジカルを速やかに処理対象に作用させることが処理効率向上において重要であると思われる。

このような中で、本研究の代表者は放電プラズマによる水処理の高速化・高効率化には、放電空間のさらなる短ギャップ化と大面積化が必要であると考えた。短ギャップ化により、放電空間の電界強度が高くなるため、高エネルギー電子が多数生成され、水分子の解離によるOHラジカルの生成促進が期待される。さらに短ギャップ化は、放電空間で生成されたOHラジカルを処理対象に速やかに反応させることにも寄与するものと考えられた。

2. 研究の目的

本研究では、放電プラズマによる難分解性有機化合物分解の高速化と高効率化を目的とし、放電空間の大面積化が可能な電極構造を用いた誘電体バリア放電(DBD)プラズマによる水処理技術の開発を行う。難分解性有機化合物を含む水溶液を電極表面上に噴射することで水膜を形成し、水膜表面上でDBDを生成し、難分解性有機化合物の分解を試みる。さらに放電空間を短ギャップ化した際の難分解性有機化合物の分解特性や、放電プラズマ特性の違いについても検討する。

3. 研究の方法

図1はDBD型水処理リアクタの構造の典型例を示している。同図に示すリアクタは(5)節の実験で使用した構造である。本水処理装置は放電電極が収納され放電処理が行われる上部タンクと、処理水を一時的に貯蔵する下部タンクとに分かれている。高電圧電極には円環形状に切り出した銅テープを使用し、これを誘電体バリアである直径75mm、厚さ1.1mmの珪酸ガラス板の片面に張り付けた。下部電極はステンレス鋼製の円板形状をしており、その平坦部分の直径は52mmである。誘電体バリアの中央には処理水を供給するためのノズルが設置されており、ノズルから噴射された処理水は下部電極表面で放射状に広がり水膜を形成する。この状態で高電圧電極と下部電極の間に交流高電圧を印加すると、誘電体表面と水膜表面との間でDBDが発生し水処理が行われる。電源電圧は正弦波交流高電圧であり、その周波数は3kHz一定とした。放電ガスの流量は1L/min、処理水の流量は1.5L/min一定とした。下部電極には、マイクロメータとステッピングモータが取り付けられており、本研究で開発した電極間距離調整機構により、誘電体バリア表面と平板電極表面との間の距離を調整することができる。マイクロメータのシンプルとステッピングモータの軸が接続されており、シンプルの回転を電氣的に行うことが可能である。ステッピングモータ本体はアルミニウムプレートに固定され、リアクタの側面にある4本の支柱に設けたリニアブッシュにより、シンプルの回転に応じて上下に可動する機構となっている。

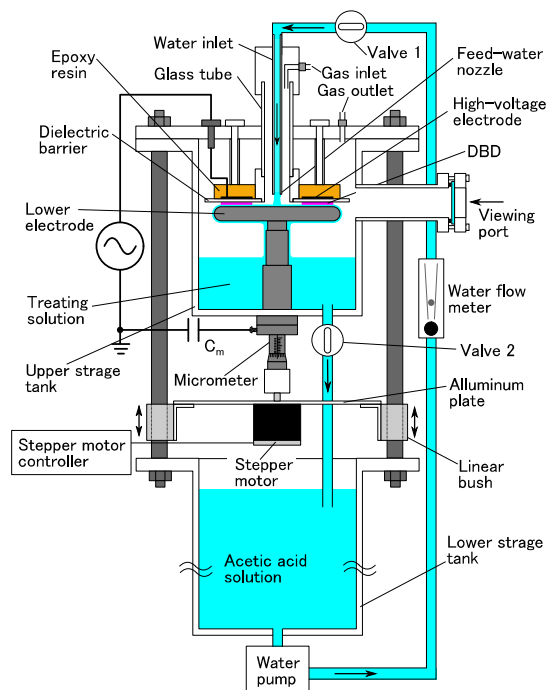


図1 DBD型水処理リアクタ

4. 研究成果

(1) マイクロメータとステッピングモータを用いた電極間距離調整機構の開発

下部電極表面に水膜を形成し、水膜表面上に放電プラズマを発生させるためには、誘電体バリアと下部電極表面との間を複数回調整する必要がある。従来はマイクロメータのシンプルを手動で回していたが、実験操作の効率化を行うため、本研究では電極間距離調整機構を開発し、マイクロメータのシンプルの回転をステッピングモータにより電動化して調整できるようにし

た。電極間距離調整機構は、ステッピングモータ (ST-42BYH1004, Mercury Motor),モータドライバ(AE-L6470DRV, 秋月電子通商), USB マイコンボード (AE-USBPIC44(PIC18F4553), 秋月電子通商)により構成されている。ステッピングモータの正転,逆転,加減速,回転角などはモータドライバを介してUSB マイコンボードにより制御されている。図2に本研究で開発した本機構のコントローラを示す。本コントローラには,自動調整用ボタン群と手動調整用ボタン群,設定ボタン群などがある。マイクロメータの目盛を初期位置に設定した状態で電源を投入し, Reset Pos. ボタンを押すと,マイクロメータのホームポジションがマイコンに記憶される。頻繁に使うギャップ長設定については,自動調整用ボタン群のギャップ長ボタンを押すだけで,目的のギャップ長への迅速な設定が可能である。手動調整用ボタン群では,マイクロメータの回転方向スイッチ (Rot. direction) を設定し, Fast あるいは Slow, Stop ボタンを用いて,マイクロメータの目盛を確認しながら目的のギャップ長に設定できるようになっている。この電極間距離調整機構を用いることで水処理装置の操作性が向上し,迅速な水膜形成が可能となった。



図2 電極間距離調整機構コントローラ

(2) アルゴン DBD によるインジゴカルミン水溶液の脱色特性

水処理装置にインジゴカルミン水溶液を循環させ,アルゴンを放電ガスとした際のインジゴカルミン脱色特性を調査した。ここでは,インジゴカルミン水溶液の濃度を 20 mg/L,処理量を 0.5 L とした。放電処理した際のインジゴカルミン水溶液の脱色率 D については,611 nm の吸光度を紫外可視分光光度計 (UV-1800, (株)島津製作所)により測定し,以下の式により算出した。

$$D = 1 - \frac{A}{A_0}$$

ここで, A_0 は放電処理前のインジゴカルミン水溶液の吸光度, A は放電処理した際の同水溶液の吸光度である。今回の実験では,いずれのギャップ長においても放電電力がほぼ同じになるよう予め電源電圧の大きさを設定し,定常値で放電電力は 1.72 から 1.76 W になった。吸光度の測定は測定開始から 20 分間隔で行い,脱色率が 99% を超えるまで放電処理を行った。表 1 はギャップ長 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mm として得られた脱色率 99% 以上に達するまでの放電処理時間とその時の脱色率,ならびに放電エネルギーの結果を示している。同表よりギャップ長が短いほど短時間かつ低い放電エネルギーで脱色率が 99% 以上に達していることがわかる。この結果は放電空間を短ギャップ化することで,脱色効率が向上することを意味している。

表1 インジゴカルミン水溶液の脱色特性

ギャップ長 (mm)	1.0	1.5	2.0	2.5
放電処理時間 (分)	100	120	140	160
脱色率 D (%)	99.3	99.5	99.4	99.4
放電エネルギー (Wh)	2.91	3.51	4.07	4.63

(3) アルゴン DBD による酢酸の分解特性

難分解性物質である酢酸の分解特性についても調査した。放電ガスにはアルゴンを使用し,酢酸濃度 20 mg/L,処理量 0.5 L の酢酸水溶液を水処理装置内に循環させ,2 時間の酢酸分解実験を行った。酢酸分解については,全有機体炭素 (TOC) 計 (TOC-L_{CSN}, (株)島津製作所)を用いて TOC 濃度により評価を行った。各ギャップ長で得られた結果を表 2 に示す。同表より,放電処理前は 7.04 ~ 7.25 mg/L の TOC 濃度であったが,いずれのギャップ長においても 2 時間の放電処理により TOC 濃度は減少した。2 時間の処理における放電エネルギーは,ギャップ長が短いほど低いにも関わらず,酢酸の TOC 分解率は高くなった。従って,難分解性物質である酢酸においても,放電ガスをアルゴンとし,放電空間を短ギャップ化することで分解効率が向上することを確認した。しかし,現状でアルゴンを放電ガスとした場合の酢酸の TOC 分解率は,2 時間で最大 26.4% に留まっており,今後はさらなる分解の高速化が課題である。

表2 2時間の放電処理による酢酸の TOC 分解特性

ギャップ長 (mm)	1.0	1.5	2.0	2.5
TOC 初期濃度 (mg/L)	7.25	7.04	7.16	7.13
TOC 分解率 (%)	26.4	19.4	17.2	12.9
放電エネルギー (Wh)	3.18	3.37	3.42	3.56

(4) 過酸化水素の生成特性

アルゴンを放電ガスとした際のインジゴカルミン水溶液の脱色特性ならびに酢酸の分解特性から、短ギャップ化することで脱色・分解効率が向上することが分かった。これはギャップ長が短いほど OH ラジカルの生成量が多いためと予想された。放電空間中で生成された OH ラジカルの一部は再結合反応により過酸化水素を形成することから、過酸化水素は OH ラジカル生成の指標になることが知られている。そこで放電ガスをアルゴンとし、ギャップ長を 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mm として 0.5L の純水を水処理装置内に環させて 2 時間の放電処理を行い、処理水中に含まれる過酸化水素濃度の調査を行った。過酸化水素の濃度測定にはパケットテスト (WAK-H₂O₂, (株)共立理化学研究所) とデジタルパケットテスト・マルチ (DPM-MT, (株)共立理化学研究所) を使用した。パケットテストによる測定は 10 倍に希釈した処理水に対して行われ、過酸化水素の濃度は、デジタルパケットテスト・マルチの表示値に 10 倍を乗じて求めている。図 3 は放電処理時間と過酸化水素濃度の関係を示している。放電電力はいずれのギャップ長においても、放電処理開始から 5 分以降で 1.75 から 1.82 W の間でほぼ一定の値を示した。同図より放電処理時間が増加すると、過酸化水素濃度も高くなり、ギャップ長が短いほど高い過酸化水素濃度が得られている。従って、ギャップ長の違いによる過酸化水素濃度の違いは少ないものの、短いギャップ長において OH ラジカルの生成量が高いことが示唆され、短ギャップ化によりインジゴカルミン水溶液の脱色や酢酸分解の効率が高くなる要因の一つであると思われる。

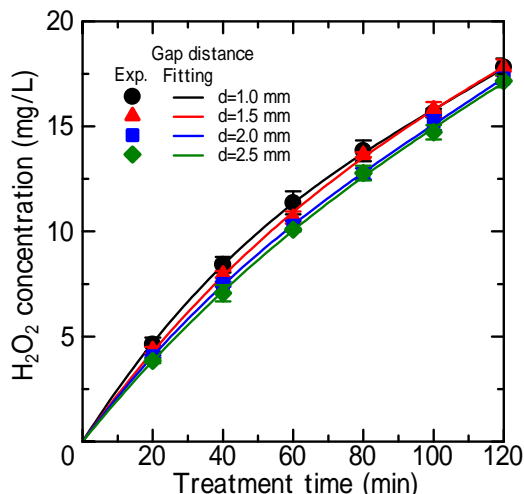


図 3 過酸化水素の生成特性

(5) 模擬空気を原料とした DBD による酢酸の分解

OH ラジカルのさらなる生成促進を目標とし、酸素を含む空気を原料とした際の酢酸分解特性についても調査を行った。ここでは放電ガスとして窒素と酸素を 8:2 で混合した模擬空気をを使用した。放電ギャップ長を 1 mm 一定とし、印加電圧 6, 7, 8, 9 kV それぞれについて 60 分間の放電処理を行った。図 4(a) と (b) はそれぞれ放電処理時間に対して酢酸 TOC 濃度と放電電力

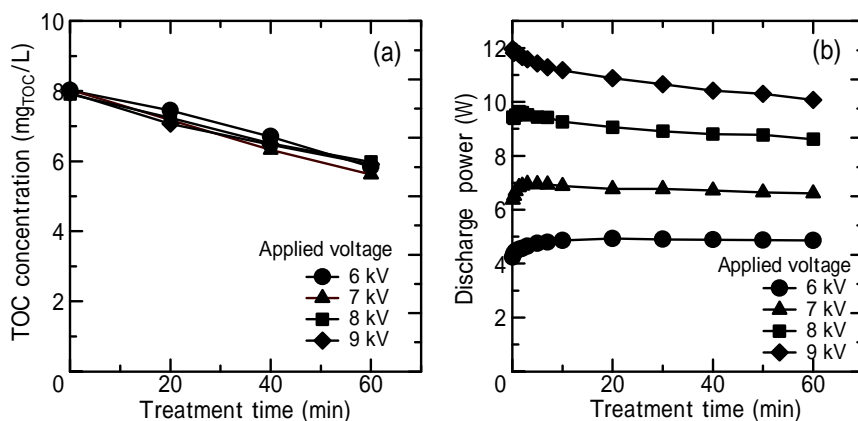


図 4 模擬空気を原料とした DBD による酢酸分解特性

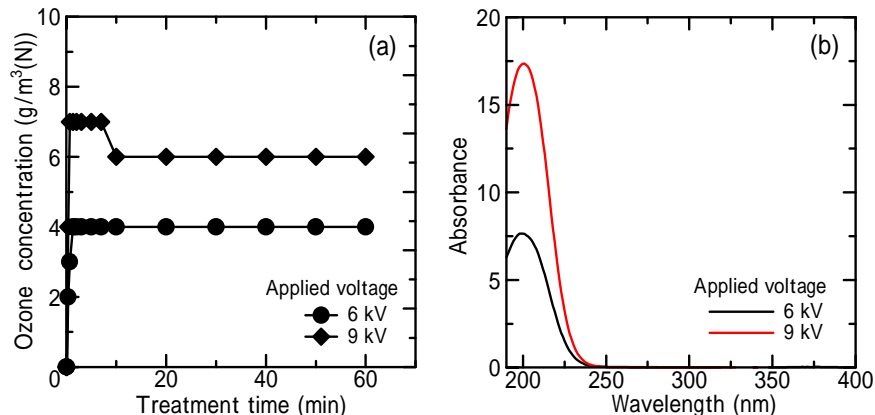
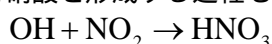


図 5 模擬空気 DBD を原料とした DBD による酢酸分解時の排出ガスのオゾン濃度と吸光度スペクトル ((b) の吸光度スペクトルは検水を 15 倍希釈で測定)

をプロットした結果である。同図(a)より放電処理時間が増加すると何れの印加電圧においてもTOC濃度は減少した。同図(b)より印加電圧の増加に伴い放電電力は増加しているものの、TOC濃度の減少特性は印加電圧の大きさに依存しない結果となった。すなわち、今回行った実験の範囲では、放電ガスを模擬空気とした際に、DBDの放電電力を増加させても酢酸のTOC分解特性は変化しないことがわかった。この点について調査するために、印加電圧6kVと9kVについて、放電処理時のオゾン生成特性と放電処理後の溶液の吸光度スペクトルを測定した。その結果を図5に示す。同図中(a)より、オゾン濃度は放電処理開始から10分以降で定常値となり、印加電圧6kVと9kVでそれぞれ4g/m³(N)と6g/m³(N)を示した。また、同図(b)より、放電処理60分後の水溶液の吸光度スペクトルは、印加電圧6kVで199nm、印加電圧9kVで201nmにそれぞれ強い吸光度ピークが観測された。現時点でこの吸光度ピークが水溶液中に含まれるどの物質によるものか同定できていないが、模擬空気中のDBDで生成された硝酸(HNO₃)が水溶液中に溶け込み、電離して形成された硝酸イオン(NO₃⁻)によるものと考えられる。模擬空気を原料として生成されたDBD中では、オゾンや窒素酸化物NOやNO₂などが形成され、NOやNO₂はオゾンにより最終的にN₂O₅まで酸化されるものと予想される。HNO₃は次の式に示すようにN₂O₅と水分子とが反応することで形成されたものと考えられる。



さらに、水面上でDBDを生成することで形成されたOHラジカルは、式に示すようにNO₂と反応して硝酸を形成する過程も存在する。



従って、詳細な検討が今後必要であるが、模擬空気を原料としたDBDによる酢酸分解処理において、印加電圧を増加させてもTOC分解特性が変化しないのは、印加電圧の増加に伴いOHラジカルの生成量も増加するものと思われるが、同時に窒素酸化物の生成も増加したため、式に示すような窒素酸化物によるOHラジカルの消費が増えたことが原因と考えられる。従って、模擬空気を原料とする場合にはDBD中での窒素酸化物の反応を極力抑えることが重要であると思われる。

5. 主な発表論文等

[学会発表](計4件)

寺西 研二, 米沢 昌紘, 長濱 蒼, 浜田 俊輔, 下村 直行, 鈴木 進, 模擬空気を原料とした誘電体バリア放電水処理装置による酢酸の分解, 平成31年電気学会全国大会, 2019年3月12日~14日, 北海道科学大学(北海道札幌市)

米沢 昌紘, 村田 啓輔, 寺西 研二, 下村 直行, 水面上で生成したアルゴン誘電体バリア放電による酢酸の分解, 平成29年度電気関係学会四国支部連合大会, 2017年9月23日, 愛媛大学(愛媛県松山市)

Kenji Teranishi, Keisuke Murata, Masahiro Yonezawa and Naoyuki Shimomura, Decomposition of Acetic Acid Solution by Dielectric Barrier Discharge, 33rd International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 9-14 July 2017 (Estoril, Portugal)

寺西 研二, 村田 啓輔, 米沢 昌紘, 下村 直行, アルゴン誘電体バリア放電によるインジゴカルミン水溶液の脱色特性, 平成29年電気学会全国大会, 2017年3月15日~17日, 富山大学(富山県富山市)

[その他]

徳島大学 / 教育研究者総覧 --- 寺西 研二

<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/155803/profile-ja.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 下村 直行

ローマ字氏名: (SHIMOMURA, naoyuki)

所属研究機関名: 徳島大学

部局名: 大学院社会産業理工学研究部(理工学域)

職名: 教授

研究者番号(8桁): 90226283

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。