

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05879

研究課題名（和文）マイクロバブルとプラズマを融合した促進酸化法の分散型低炭素污水处理施設への応用

研究課題名（英文）Application of advanced oxidation process combining microbubbles and plasma to decentralized low carbon sewage treatment facility

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、家庭用を想定した小型浄化槽の低炭素化を実現するために、独自設計の流体混合器を用いたマイクロバブルとプラズマを融合した促進酸化法を提案し研究を行ってきた。その結果、放電部の電極形状はエッジとその数を増やすことが有効であること、印加電圧よりもパルス数が酸化処理へ優位に働くことが分かった。また、処理液に人工海水を用いた場合、電気伝導率が増加することと発生する気泡径が小さくなることから、水道水の場合に比べて2倍程度高い電圧を印加しなければプラズマ生成に至らないことが明らかとなった。さらに、供給気体については、アルゴンガスのみならず空気においても、60分の処理で酢酸の分解が確認できた。

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。また、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。さらに、液中の気泡群へのプラズマ形成において、電極の形状やパルス電圧の印加方法、溶液のpHや供給気体の違いによる酸化処理へ及ぼす影響は、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, we have proposed and studied an accelerated oxidation method that combines microbubble and plasma using a uniquely designed fluid mixer to achieve low carbon in small septic tanks intended for home use. The results show that, it was found that increasing the number of edges and the shape of the electrodes in the discharge section is effective, and that the number of pulses, rather than the applied voltage, has an advantage in the oxidation process. In addition, when artificial seawater was used as the treatment solution, it became clear that plasma generation could not be achieved without applying a voltage about twice as high as in the case of tap water, due to the increase in electrical conductivity and the smaller diameter of the generated bubbles. Furthermore, the decomposition of acetic acid was confirmed after 60 minutes of treatment not only with argon gas but also with air 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

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年頻発している自然災害や過疎地域の進行により、汚水を単独で処理可能な小規模浄化槽見直され始めている。一般に下水処理場や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、浄化槽の低炭素化を実現するために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、申請手法により生成する化学種の発生濃度及び発生量を向上させること、難分解性有機化合物の分解処理特性を明らかにし、その反応を制御することを目的としている。申請者は、流体混合器(特許第 5103625 号)後流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。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装置は、佐田富らによって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。本研究においては、実験条件によって安定した気体の供給を必要とする場合があり、その際はコンプレッサーにて加圧空気を供給した。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パルス高電圧を印加することで、微細気泡群の気液界面にプラズマを形成させた。パルス放電を発生させるために、小型パルス電源(株式会社末松電子製作所、MPC3010S-25LP)を組み込んだ。

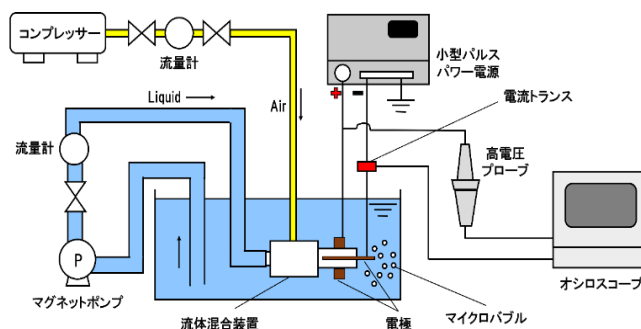


図 1 実験装置概略

供給を必要とする場合があり、その際はコンプレッサーにて加圧空気を供給した。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パルス高電圧を印加することで、微細気泡群の気液界面にプラズマを形成させた。パルス放電を発生させるために、小型パルス電源(株式会社末松電子製作所、MPC3010S-25LP)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。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) 化学種の発生(溶存)濃度測定

水 3 [L] の水溶液中で流体混合器を作動し、発生させた微細気泡群に 90 分間パルス放電を行い、一定時間毎に水溶液を採取し、パケットテスト(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。

#### (3) 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。測定はと高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、および、高速ガスクロマトグラフィー(HGLC)を用いて定量分析を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸化還元力(脱色試験)・化学種の発生濃度への影響調査

図2に示すように、分解速度の高効率化を目指して、電極部分を銅ねじで構成する多点式から、銅棒とその同心円状に設置した銅ワッシャーからなる点・面式へ改良した。図3に脱色試験における比較を示す。縦軸の透過率は、100%が脱色完了を示している。装置改良により脱色完了時間を10分短くすることに成功した。加えて、これまでは旋盤を用いて装置を製作しており、装置製作の精度が向上しただけでなく、製作時間も大幅に短縮できた。

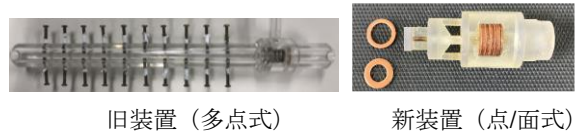


図2 新・旧装置概略

次に、溶存オゾンおよび過酸化水素の比較結果を図4に示す。縦軸の透過率は、100%がそれぞれの気体が溶液へ溶存していないこと、透過率が低いほど検査粉末との反応があり溶存が見られることを示している。オゾンおよび過酸化水素の溶存量は放電部電極の形状を変更しても違いは見られず、脱色試験とは相関が見られないことが分かった。これは、今回脱色試験に用いたインジゴカルミン水溶液は、オゾンへの反応依存が強いことが知られており、溶液中に溶存しているオゾンや過酸化水素のみが脱色に寄与しているわけではなく、気体として大気中に放出されたオゾンも脱色に寄与したためだと考えられる。

また、新装置において、放電部の長さを変化させた場合の比較結果を図5に示す。ワッシャーの枚数を増やことで放電部の長さを増やしているが、9枚目までは、放電部の長さを長くすることで明確な脱色完了時間の短縮がみられた。しかし、9枚と10枚では違いが見られなかった。そのため、これ以上放電部を長くしても処理効率向上は見込まれず、本実験体系では10枚程度が限界であるとわかった。

さらに、放電におけるパルス数を固定し印加電圧のみを15、20、25 [kV]と変化させた結果、酸化処理速度はわずかに早くなった。一方で、印加電圧を固定してパルス数のみを50、150、250 [pps]と変化させた結果、酸化処理速度の明確な短縮が見られ、印加電圧よりもパルス数が酸化処理へ優位に働くことが分かった。

供給気体の違いによる比較結果を図6に示す。本実験においては、プラズマ生成のしやすさから Ar ガスの方が脱色完了時間を軽減できることが明らかになったが、実用化に向けた際に、ガス購入の費用対効果を考慮すると Ar ガスを供給して運転することは現実的ではない。

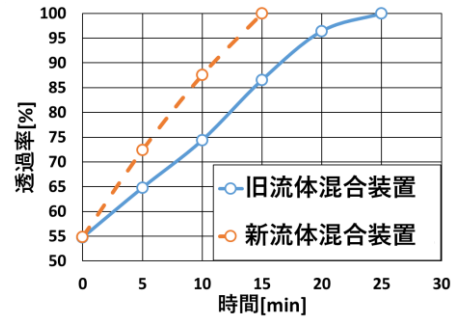
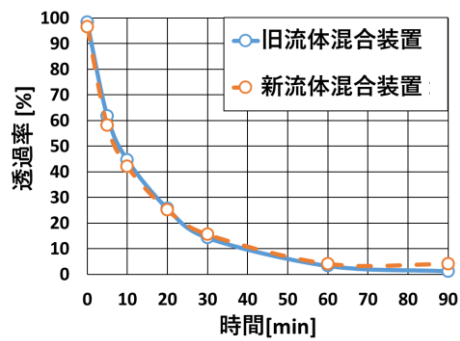
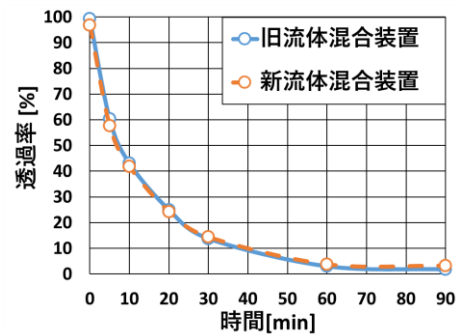


図3 新・旧装置の脱色試験比較



(a) オゾン



(b) 過酸化水素

図4 新・旧装置のパックテスト比較

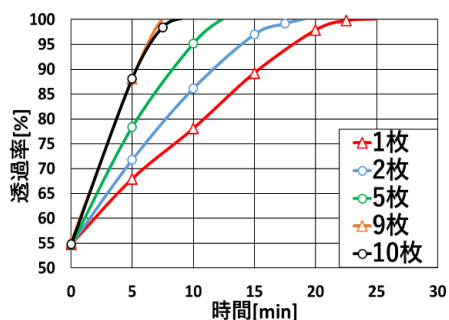


図5 放電部長さの違いによる脱色試験結果

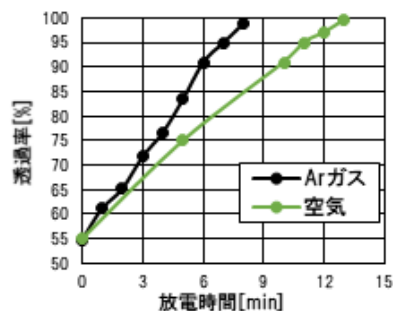


図6 供給気体の違いによる脱色試験結果

処理液の物性が印加電圧・電流に及ぼす影響を調査するため、人工海水をモデルに 1~3%とその濃度を変化させて実験を行ったところ、電気伝導率が増加することと、表面張力の低下および気泡界面への影響により発生する気泡径が小さくなることから、水道水の場合に比べて 1.4~2.2 倍高い電圧を印加しなければプラズマ生成に至らないことが明らかとなった。

(2) 難分解性有機物モデル物質（酢酸）分解実験

図 7 に難分解性モデル物質として選定した濃度 100 [mg/L] の酢酸水溶液の分解実験結果を示す。60 分の処理により酢酸の分解が確認できた。これは、OH ラジカル生成による酸化作用であると考えられる。

また、溶液の pH が酸化分解反応にどのような影響を及ぼすか調査した。図 8 に水酸化ナトリウム水溶液を添加することにより初期 pH を調節した酢酸水溶液の分解実験結果を示す。一見すると、酢酸濃度は減少しているように見えるが、現状の測定は HPLC で行っているため、他の有機物・無機物、測定環境の影響が出やすく、断定にはデータ数不足であり、更なる検証が必要である。

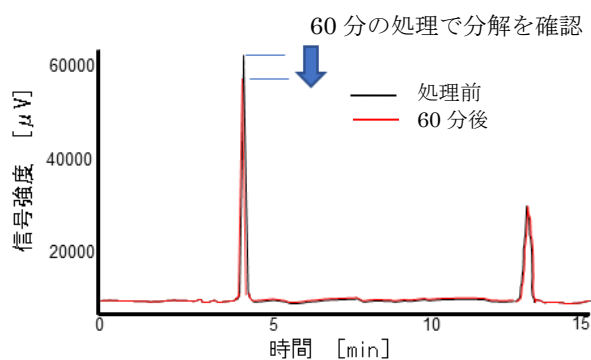


図 7 難分解性モデル物質（酢酸）の分析結果

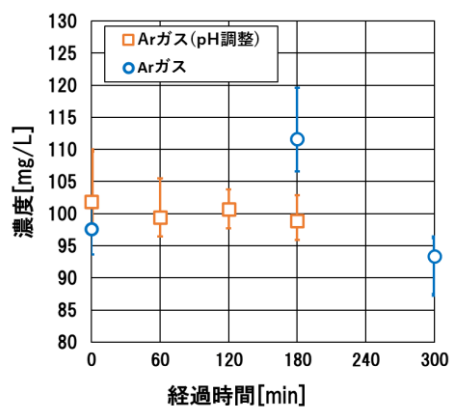


図 8 酢酸濃度の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fuminori Matsuyama, Kenji Nakashima, Yuuki Johno	4. 巻 33
2. 論文標題 Experimental Development of an Advanced Oxidation Process by Using Fluid Mixing Equipment and Plasma	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Multiphase Science and Technology	6. 最初と最後の頁 33-42
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1615/MultScienTechn.2021040278	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 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高効率化に関する研究
3. 学会等名 動力・エネルギー技術シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 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 動力・エネルギー技術シンポジウム2021
4. 発表年 2021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
---------	---------