

# 気泡内高密度水蒸気プラズマによる水中難分解性汚染物質の高効率分解技術

研究代表者 東北大学 未来科学技術共同研究センター 准教授 平山 昌樹

## 1. 緒言

微生物による生物処理では除去することが難しい、医薬品、日用品由来化学物質、消毒副生成物、内分泌攪乱物質などのさまざまな有害物質が下水処理水や放流先の水域に広範囲に含まれていることが明らかになってきており、大きな社会問題になっている。生物処理では分解が難しい水中汚染物質を、物理化学処理により除去する技術が開発されている。例えば、オゾン ( $O_3$ )、紫外線、過酸化水素、もしくはその併用などにより、酸化力が高い物質を水中に導入し、汚染物質を促進酸化する方法である。

図 1 のように、水処理システムに用いられている酸化剤の中で、オゾンは最も酸化力が高い。オゾンでも分解できない難分解性汚染物質を処理する目的で、オゾンの 1.4 倍もの酸化力を持つ OH ラジカルを使用する方法も検討されている。OH ラジカルを生成する方法はいくつかあるが、その一つが大気圧プラズマを用いる方法である。OH ラジカルは、アルゴンガスや酸素ガス中で被処理水の表面付近に発生させた高電圧パルス放電プラズマや高電圧コロナ放電プラズマにより生成することが可能である。OH ラジカルを用いて水中の難分解性有機物が分解できることが明らかになっている<sup>1)</sup>。しかし、これらのプラズマを用いた水処理法は、実用的な量の水を処理しようとする、電極や高電圧電源等を含めたシステムのサイズが膨大かつ高価格になり、また、空気以外のガスが必要なためランニングコストが高額になってしまう課題がある。

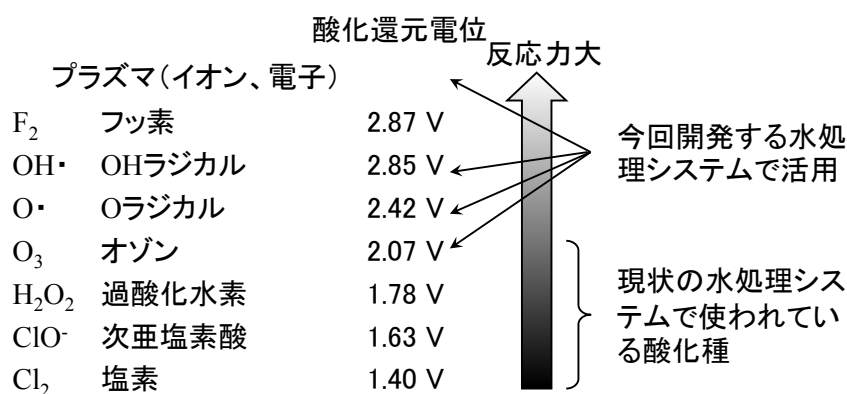


図 1 水中汚染物質の分解に用いられる酸化種

本研究では、高電圧パルス放電や高電圧コロナ放電と比較してプラズマ密度が著しく高いアーク放電を水処理にはじめて適用し、難分解性有機物を分解する排水、浄水処理技術を開発する。このため、先ず、水中でアーク放電を着火し、安定した連続放電を維持する技術を新たに開発する。OH ラジカルをはじめ、O ラジカル、

オゾンおよびプラズマ中のイオン、電子を被処理水に直接作用させることにより、水中難分解性有機物を効率よく分解させる。分解処理には電気エネルギーと大気しか使用せず、環境に新たな負荷を与えない実用的な水処理システムを目指す。

水中で安定した連続アーク放電を発生させることは難易度が高く、本研究においては、アーク放電の発生方法が異なるいくつかの実験機の製作と試験を繰り返した。その中で、安定した放電が得られた2タイプの装置について、以下それぞれ説明する。

## 2. 被処理水中でアーク放電を発生させる水処理装置

### 2. 1. 実験装置

オゾンの寿命は大気中でも水中でも比較的長いため、オゾン生成部とリアクター部が機能的に分離され、それぞれ独立した最適化が可能である。またリアクターの大型化が容易であることから、オゾンを用いた水処理システムは以前より実用化されてきた。一方、OH ラジカルや O ラジカルは反応性が高いものの寿命が極めて短いため(OH ラジカルは大気中で数 100  $\mu\text{sec}$ 、水中で 70  $\text{nsec}$  程度)、リアクター内に導入することすら難しい。被分解物質に至る活性種の生成、輸送過程の検討が必要である。先ず、活性種は、被処理水の極近傍で生成する必要がある。一般的なアプローチとして、被処理水の水面近傍にパルス高電圧を印加してプラズマを発生させて OH ラジカルを生成し、処理水の表面近傍で分解処理を行う方法がある<sup>2)</sup>。この方法では、分解処理に時間がかかる(数 10 分以上)ため、実用的な処理量を得るには大型の処理システムが必要になる。本研究では、別のアプローチで検討を進めることにした。

活性種の単位時間当たりの生成量を多くする方法として、高密度プラズマ領域に大量のガスを導入することが一つの候補になる。高速のガス流により、放電部だけでなくその下流域でも活性種が生成され、水中の被分解物質まで輸送されると考えられる。OH ラジカルは、その密度が高くなりすぎると次式のように OH ラジカル同士の反応によって消滅してしまう。



アーク放電のような局所的な高密度プラズマを用いて OH ラジカルを生成すると、OH ラジカル密度が局所的に高くなり、上式の反応が生じやすいと考えられる。この対策として、水蒸気を他のガスで希釈して放電を行うことにより、OH ラジカル間に他の分子を介在させて OH ラジカル同士の衝突頻度を低下させることが有効である。水蒸気を希釈するガスとしては、コストがかからない空気が適している。

図 2 は、本研究で試作した被処理水中でアーク放電を発生させるタイプの水処理装置である。アーク放電部を通過したガスを即座に被処理水中に導入するために、水中に設けられたノズル(細孔)からガス(水分を含む空気)を噴出して水中にガス流を形成し、このガス流内部にアーク放電を発生させる。ガス流速は、下流ほど遅くなり、ノズルから 10 数 mm 離れると多数の気泡となって水中を漂う。陽極近傍の気泡は、

水蒸気プラズマを内包した状態になっている。

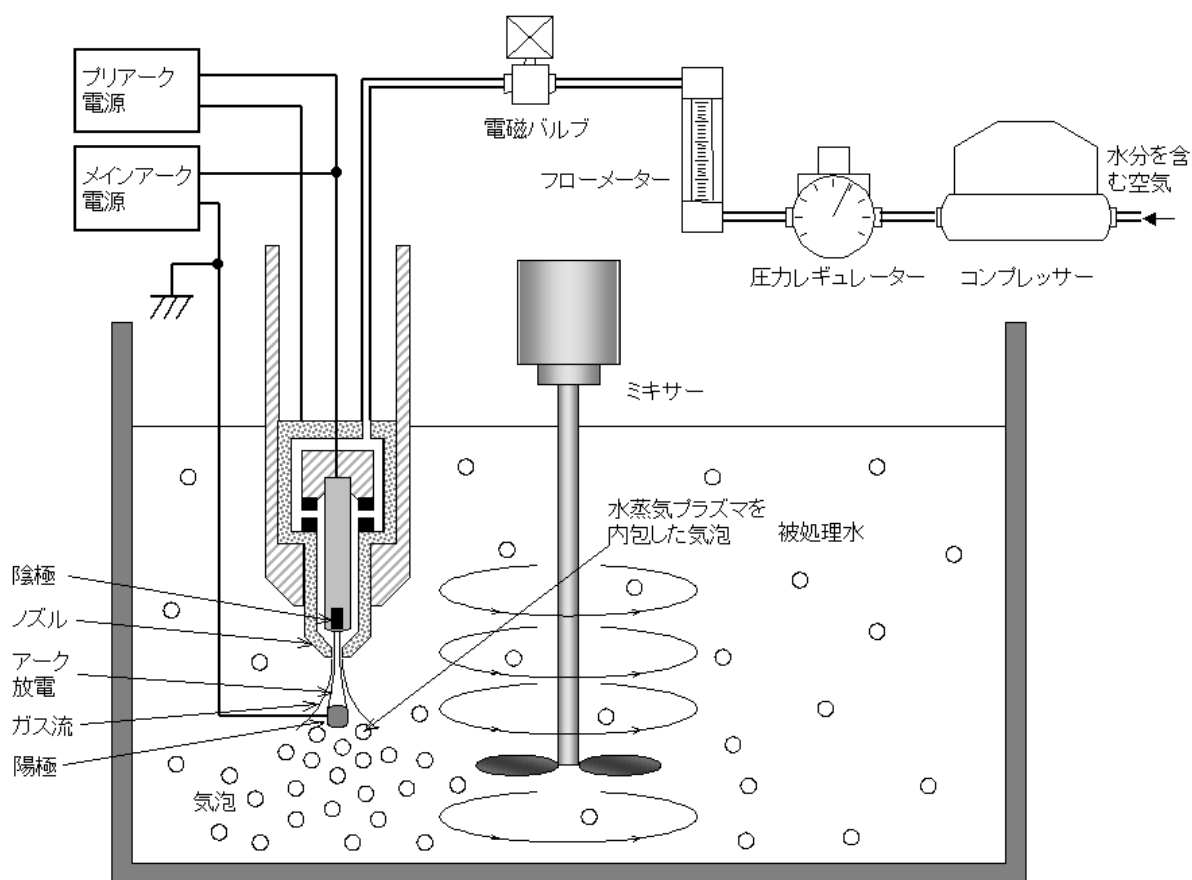


図2 被処理水中でアーク放電を発生させる水処理装置

アーク放電は、放電のエネルギーが微小領域に集中するため、放電部の温度は1万度を超え極めて高温である。熱により次々と電離が進行し、大部分のガス粒子が電離した強電離プラズマになっている。さらに、熱により大部分のガス分子は解離して原子状態になっている。アーク放電の熱により近傍の被処理水が蒸発しガス流中に混入するため、OHラジカルの原料である水分濃度は上昇する。アーク放電部には極めて高密度のH、N、Oイオンと電子が存在すると考えられる。アーク放電部を通過した高温のガスは、輻射によりその熱エネルギーが奪われ温度が急低下し、イオンや電子が再結合してプラズマが消失するとともに、各原子が結合して様々な分子が生成される。酸化分解に用いようとしているOHラジカル、Oラジカルおよびオゾン(O<sub>3</sub>)も生成される。さらに、温度が低下し、かつプラズマが存在している部分では、以下の式のように電子衝突による水分子(H<sub>2</sub>O)や酸素分子(O<sub>2</sub>)の解離反応を経て、OHラジカルおよびOラジカルが生成される。





一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>)、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) といった窒素酸化物も生成されるので、生成量が多い場合は対策を検討する必要がある。

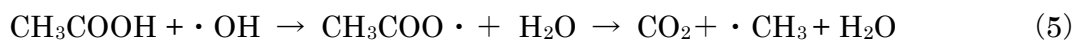
図 2 のように、水中に配置されたカップ状のノズルの内部にはハフニウム(Hf)製の陰極が設けられている。プラズマ着火時には、コンプレッサーで圧縮した空気をノズルから噴出すると同時にプリアーク電源を作動させ、ノズルと陰極との間にプリアークを発生させる。陽-陰極間にはアーク電源により 200 V の直流電圧が印加されており (陽極は接地)、ノズルから放出されたプリアークをトリガとしてメインアークが発生する。メインアークが発生した直後にプリアーク電源は切断され、ノズルは電氣的にフローティングになる。メインアーク電源は定電流回路で構成されており、10~40 A の範囲でアーク電流を制御することができる。分解処理中の代表的な電流値、電圧値はそれぞれ 16 A、90 V である。アーク電流および電圧は、市販のクランプメータにより計測した。

アーク放電を発生させるために投入した電力 (代表値 : 1440 W) のうち、約 3 % は陰極、10~20 % は陽極に熱として到達する。電極が過剰に加熱されると気化して寿命が短くなってしまふ。電極の寿命を延ばすには、電極材料の選定と共に、電極を効果的に冷却することが重要である。本研究においては、陰極材料として Hf を採用した。Hf は、融点が 2222 °C と高い材料であるとともに、酸化物の沸点がタングステン(W) よりも高い材料であり、酸化性雰囲気における放電装置の電極材料としてよく用いられる材料である。Hf 電極は銅棒に設けられた孔部に埋め込まれており、熱伝導率の高い銅棒を通して効果的に冷却されるようになっている。陽極には、銅線を用いた。陽極の下面は被処理水に接しているため、効果的に冷却することができる。しかし、陽極には消耗が見られたので、材料の検討が必要である。

## 2. 2. メタノール、酢酸の分解試験

本研究では、分解評価に用いる難分解性有機物として、メタノール (CH<sub>3</sub>OH) および酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) を用いた。メタノールは、OH ラジカルとの反応率が  $9.7 \times 10^8 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、オゾンとの反応率が  $3.0 \times 10^{-2} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり、オゾンでは分解されにくい有機物である。酢酸は無害な有機物であるが、難分解物質である。OH ラジカルとの反応率は  $1.6 \times 10^7 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であるが、オゾンとの反応率は  $3.0 \times 10^{-5} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と小さく、オゾンでは事実上分解できない。酢酸が分解できれば多くの難分解性有機物を分解できるため、高度水処理効果を実証することができる<sup>3)</sup>。

酢酸は、OH ラジカルと反応して分解される<sup>4)</sup>。



メタノールおよび酢酸を超純水で希釈し、濃度 1000 ppm の水溶液をそれぞれ調整し、プラズマ処理を行った。図 3 は、プラズマ処理中の様子、および処理後の水溶液

の様子を撮影したものである。アーク電流、電圧はそれぞれ 16 A、85 V であり、投入電力は 1360 W である。大気流量は 26 slm である。

メタノール水溶液については、処理中に生じた多数の気泡は処理終了後に速やかに消滅し、溶液は透明な状態に戻る。一方、酢酸水溶液については、処理中に溶液が白濁している。この白濁は 1 分間程度続き、次第に透明になってゆく。これは、処理中にマイクロバブルが発生しているためである。マイクロバブルは比較的長時間容器中に留まるため、白濁が続くことになる。酢酸イオンが持つ電荷がマイクロバブルの発生に寄与していると考えられる。

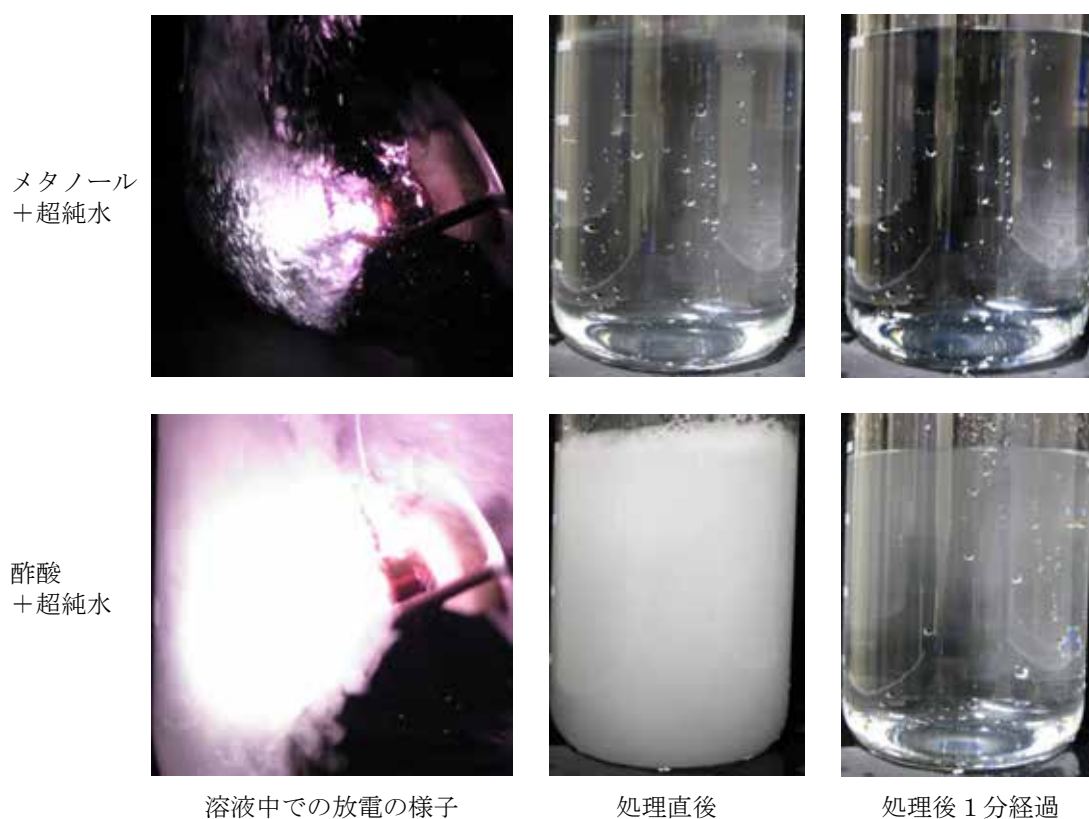


図 3 水溶液中のアーク放電の様子 (左)、および処理後の水溶液の様子 (中、右)

次に、メタノールおよび酢酸を超純水で希釈した濃度 1000 ppm の水溶液 10 L をそれぞれ調整し、プラズマ処理を行った。処理時間が 20、60 および 180 sec 経過した時点で一度放電を止め、少量のサンプルを収集した。これらのサンプルについて、ガスクロマトグラフを用いてメタノールおよび酢酸濃度の計測を行った。その結果、メタノール、酢酸共に殆ど分解していないことが判明した。これは、OH ラジカルや O ラジカルの寿命が極めて短いため、陽極付近のガス流や気泡の気液界面近傍でしか有機物の分解が行われなかったことが要因と考えられる。

### 3. 被処理水流路内でアーク放電を発生させる水処理装置

#### 3. 1. 実験装置

改良した水処理装置を図 4 に示す。陽極付近に金属製の反応管が設けられており、反応管内を被処理水およびノズルから噴出したガスが分離した状態で下向きに流れるようになっている。反応管内の外側を被処理水、内側をガスが流れる。被処理水はチューブポンプにより細管上部より導入される。代表的な流量は 400 cc/min であるが、大型のポンプを使用することにより増やすことができる。ガスの導入方法は、図 2 に示した装置と同様である。

図 2 に示した装置と同様の方法で、反応管内のガス流内にアーク放電を発生させる。このような構成にすることにより、被処理水は活性種の生成部近傍を必ず通過することになるため、効率よく分解処理が行われることが期待される。

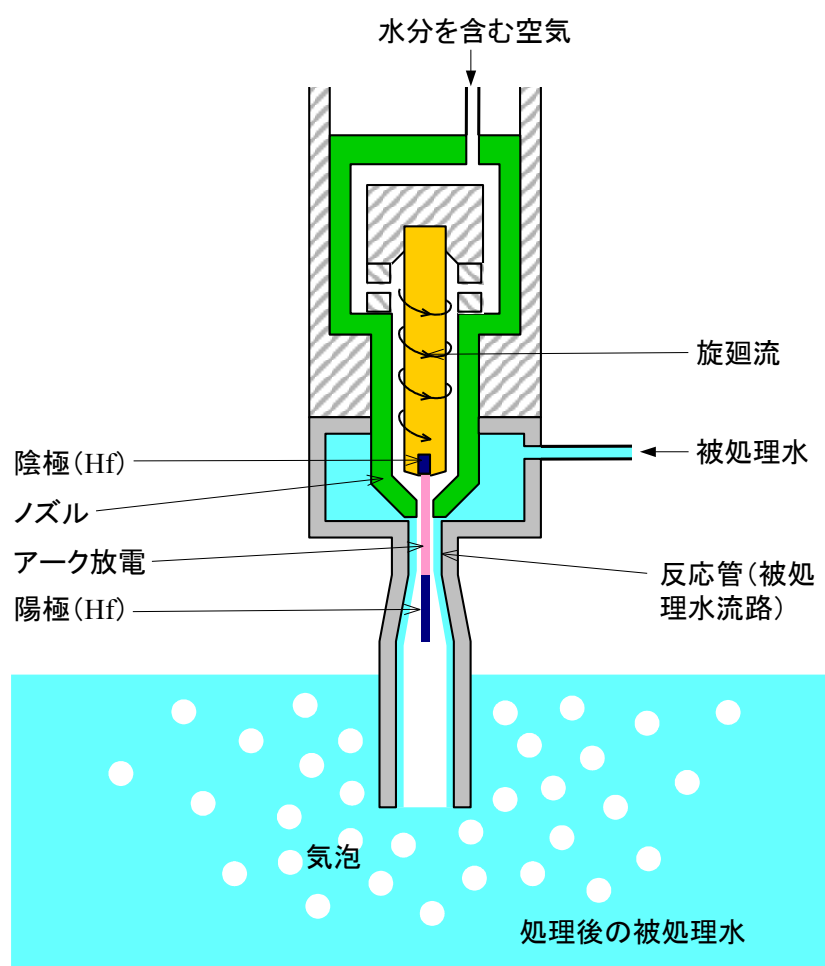


図 4 被処理水流路中でアーク放電を発生させる水処理装置

#### 3. 2. メチレンブルーの分解試験

メチレンブルー ( $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ ) は、塩基性染料の一種であり、安定した物

質で毒性が低い。水に可溶であり、メチレンブルーの粉末を溶解させた水溶液は美しい青色を示す。メチレンブルーの分子構造を図 5 に示す。メチレンブルーは比較的酸化分解されやすい物質であり、比色分析が可能であることから、多くの研究者によって分解評価に使用されてきた。例えば、Pawlat らは、水中でのパルス放電において、パルス繰り返し周波数、ガス流量の変化がメチレンブルー分解に及ぼす影響を調査している<sup>5)</sup>。

超純水にメチレンブルーを溶解し 15 ppm の濃度に調整した水溶液 2000 cc を図 2 に示した分解装置を用いて分解処理を行った。被処理水の流量は、400 cc/min、ガス流量は 22 l/min である。アーク電流は 16 A、アーク電圧は 95 V である。図 6 に、メチレンブルー水溶液の色の変化を示す。処理前は濃い青色であったが、1 回目の処理後にはほぼ透明になり、純水と比較すると僅かに黒色を呈していることがわかる。2 回目の処理後には、完全に透明になった。

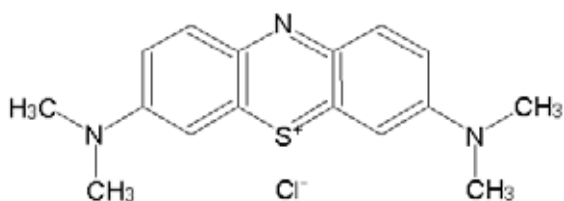


図 5 メチレンブルーの分子構造



図 6 処理前後のメチレンブルー水溶液

分解処理を行ったメチレンブルー水溶液の濃度を定量化するため、簡易的な分光光度計を製作し比色分析を行った。波長  $\lambda$  における吸光度  $A_\lambda$  は、

$$A_\lambda = -\log_{10} (I / I_0) \quad (6)$$

と定義される。ここで、 $I_0$  は入射光強度、 $I$  は透過光強度である。ランベルト・ベールの法則により、吸光度は試料セルの光路長  $L$  と試料濃度  $C$  に比例し、

$$A_\lambda = \alpha LC \quad (7)$$

と表される。

まず、1, 5, 10, 15 ppm のメチレンブルー水溶液を作成し、メチレンブルーの吸収のピークである 664 nm における吸光度を測定した。図 7 はこうして得られた検量線である。本来は、濃度と吸光度は比例するが、簡易的に作成した分光光度計を使用したため直線性が悪い。この検量線から二次多項式近似曲線を算出し、濃度の計算に用いた。簡易的な方法ではあるが、この比色分析により 0.1 ppm 程度の精度でメチレンブルーの濃度を測定することができる。

分解処理を行う前後のメチレンブルー水溶液の吸光度スペクトルを図 8 に示す。分解処理前(15 ppm)の吸光度スペクトルより、614 nm および 664 nm にピークが見られる。分解処理を 1 回行ったサンプルのスペクトル (赤線) を見ると、ほぼ吸収が 0 になっており、一回のプラズマ処理によりメチレンブルーはほぼ完全に分解されていることがわかる。測定分解能以下ではあるが、メチレンブルーの濃度は 0.02 ppm と算出される。処理前 (15 ppm) のおよそ 1/1000 である。吸収スペクトルの形状、および図 6 で述べた色の変化より、メチレンブルーは完全に分解し他の有機物が僅かに生成されたと考えられる。2 回目の分解処理を行うと、残留していた有機物も完全に分解され、二酸化炭素と水になったと考えられる。

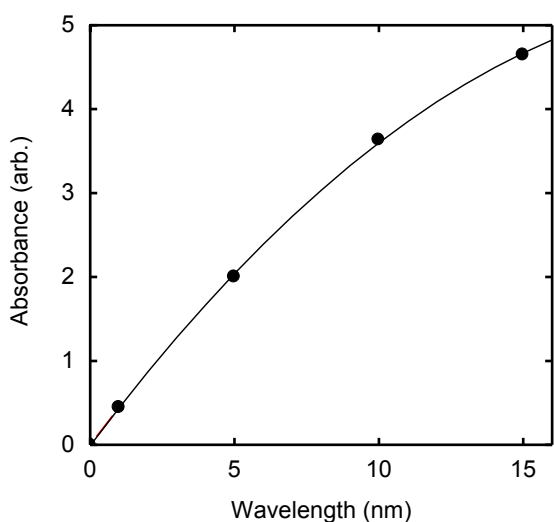


図 7 メチレンブルーの検量線

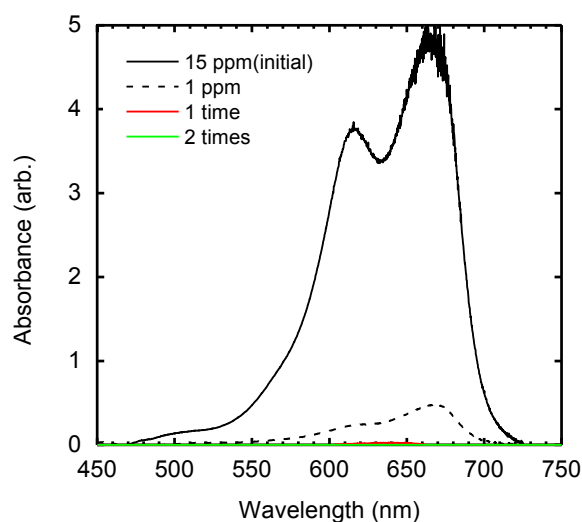


図 8 処理前後のメチレンブルー水溶液の吸光度スペクトル

### 3. 3. 難分解性有機物の分解試験

難分解性有機物の分解試験を行うに当たり、ガスクロマトグラフを用いてメタノールおよび酢酸濃度を定量化する準備を行った。ガスクロマトグラフは、島津製作所製 GC2010 を用いた。メタノールについては、カラム DB-1 (内径 0.25mm、膜厚 0.25um、長さ 30m)、キャリアガス He を、酢酸については、カラム CP7420 (内径 0.25mm、膜厚 0.25um、長さ 100m)、キャリアガス He を使用した。メタノール、酢酸共に超純水で希釈し、500, 1000, 1500 ppm の標準試料を調整し、それぞれ 3 回ずつ測定を行い検量線を作成した。

次に、超純水で希釈した約 1000 ppm の水溶液について、それぞれ分解処理を一回行った。その前後の濃度を、ガスクロマトグラフを用いて 3 回ずつ測定した (表 1 参照)。メタノールの分解率は 22 %であった。酢酸の分解率はデータがばらついているものの約 4 %であった。



分解エネルギー効率は、分解処理に伴う TOC（全有機炭素）の減少量（gTOC）をプラズマへの投入電力量（kWh）で割った値と定義される。本研究の結果より分解エネルギー効率を求めると、メタノールの場合 0.022 gTOC/kWh、酢酸の場合 0.005 gTOC/kWh であった。これは、目標としていた値と比較してかなり低い値であった。放電をパルス化する、リアクターを最適化する等の対策を行い、分解率および分解エネルギー効率を向上させる必要がある。

表 1 プラズマ処理前後のメタノールおよび酢酸の濃度

	メタノール水溶液		酢酸水溶液	
	処理前	処理後	処理前	処理後
測定 1 回目	960 ppm	740 ppm	1068 ppm	1059 ppm
測定 2 回目	961 ppm	755 ppm	1085 ppm	1028 ppm
測定 3 回目	951 ppm	737 ppm	1076 ppm	1008 ppm
平均値	957 ppm	744 ppm	1076 ppm	1032 ppm
平均分解率	22 %		4 %	

#### 4. まとめ

電子密度が非常に高い熱プラズマであるアーク放電を用いた水処理装置をはじめて考案、製作し、その分解性能の評価を行った。被処理水中で直接アーク放電を発生させるタイプと、被処理水の流路内でアーク放電を発生させる 2 タイプの装置の評価を行った。前者では、難分解性有機物の分解はできなかった。後者では、一回の処理でメチレンブルーをほぼ完全に分解することができた。しかもコンパクトかつ低コストな装置にもかかわらず、400 cc/min 以上の実用的な処理能力を備える。さらに、分解効率は低いものの、難分解性有機物である酢酸およびメタノールの分解が可能であることを示した。

本技術は、他のプラズマを用いた水処理技術と比較して、コンパクトかつ低コストな装置で大量の水を処理できるところに特徴があり、高いポテンシャルを備えていると考えられる。まだ研究期間が短く、装置構造や処理条件が全く最適化されていない。今後も、難分解性水中有機物の分解効率および分解エネルギー効率の向上に取り組んでいきたい。

#### 5. 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2015 年度技術研究助成の支援により遂行されました。ここに付記し、感謝の意を表します。

## 6. 参考文献

- 1) H. Katayama et al.: *IEEE Trans. Plasma. Sci.*, **37**, 897 (2009).
- 2) D. R. Grymonpre et al.: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **40**, 60 (2004).
- 3) T. Iijima et al.: *Proc. 17<sup>th</sup> World Ozone Congress*, **IV.2.7**, pp.1-11 (2005).
- 4) Y. Matsui et al.: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **20**, 034015 (2011).
- 5) J. Pawlat et al.: *Acta Physica Slovaca*, **55**, No. 5, pp. 479-485 (2005).