

# ダイヤフラム放電プラズマとオゾンを用いた酢酸の促進酸化処理

Treatment of acetic acid by advanced oxidation process using diaphragm discharge plasma and ozone

渡辺泰一\*、○竹内希\*、舟川知也\*\*、須藤良考\*\*、藤村靖\*\*

\* : 東京工業大学工学院, \*\* : 日揮グローバル株式会社

## 論文要旨

ダイヤフラム放電プラズマとオゾンの併用処理により、難分解性有機物である酢酸分解を行った。プラズマリアクタで処理水中に生成した過酸化水素が、オゾン吸収塔で散気管により供給したオゾンと反応してOHラジカルを生成し、酢酸を分解する。プラズマリアクタとオゾン吸収塔の間で処理液を循環させる循環処理と、プラズマリアクタ、オゾン吸収塔の順に処理液を流すワンパス処理を実施した。循環処理では30 minで53%の有機物無機化、ワンパス処理では処理液滞留時間約10 minで50%の有機物無機化を達成した。

Acetic acid is decomposed by a combined process of diaphragm discharge plasma and ozone. Hydrogen peroxide generated in a treated water in the plasma reactor reacts with ozone supplied through a diffuser in an ozone absorber, generating OH radicals and decomposing acetic acid. A circulating process in which a treated water is circulated between the plasma reactor and ozone absorber is carried out and 53% of mineralization rate is achieved after 30-min treatment. In a one-pass process, 50% of mineralization rate is achieved with approximately 10-min residence time.

キーワード：促進酸化処理, プラズマ, オゾン

## 1. はじめに

下水処理場や浄水場で一般的に使用されている塩素やオゾンでは、酢酸やダイオキシン等の水中難分解性有機物を分解することができない。そこで、オゾンよりも酸化力の強いOHラジカルを用いた促進酸化処理が注目されている。促進酸化処理には、オゾンや過酸化水素、紫外線を組み合わせてOHラジカルを生成する間接方式と、プラズマにより水分子から直接OHラジカルを生成する直接方式がある。我々の研究グループでは、水中に形成した気泡中にプラズマを生成する、水中気泡内プラズマを用いた促進酸化処理の研究を行ってきた<sup>[1]</sup>。しかし、高濃度有機排水を高速に無機化するためには高密度のOHラジカルを生成する必要があるが、OHラジカル同士の過酸化水素生成反応によって、OHラジカルの損失が発生する。OHラジカル密度が高いとこの反応が盛んとなり、さらに生成された過酸化水素はOHラジカルのスカベンジャとなるため<sup>[2]</sup>、水中気泡内プラズマ単体で高濃度有機排水を処理することは困難であった。そこで、プラズマ処理と同時に外部で生成したオゾン処理液に供給するプラズマ・オゾン併用処理が提案された<sup>[3][4]</sup>。この手法ではオゾンと過酸化水素を介するバルク中での液相反応により、過酸化水素をOHラジカルに再変換することができ、高濃度有機排水の無機化に成功した。本研究では3Lの酢酸溶液に対して、過酸化水素生成に10並列ダイヤフラム放電プラズマを用いたプラズマ・オゾン併用処理を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

図-1(a)にダイヤフラム放電プラズマリアクタ構成の概略図を、図-1(b)に実験構成図とダイヤフラム放電プラズマの生成原理をそれぞれ示す<sup>[5]</sup>。プラズマリアクタはアクリル製のケースとセラミクス板で構成さ

れている。セラミクス板は厚さ 1 mm、直径 80 mm の円盤で、同心円状に直径 0.3 mm の微細孔が 10 個あいている。アクリルケース中央の隔壁とセラミクス板の間には、厚さ 1 mm のフッ素ゴムシートを挟むことでシーリングし、電極間で導通する経路はセラミクス板の 10 個の微細孔のみである。電極の先端間隔は 65 mm である。リアクタに処理液を導入して、セラミクス板上の微細孔が処理液中に沈んだ状態にし、高電圧を電極間に印加する。微細孔で電流集中が起こってジュール熱によって気泡が発生し、その内部で放電が起こってプラズマが生成される。プラズマにより硫酸ナトリウム水溶液に生成される過酸化水素濃度をパケットテストによって測定し、過酸化水素生成速度を算出して、後述するプラズマ・オゾン併用処理における過酸化水素供給速度とした。

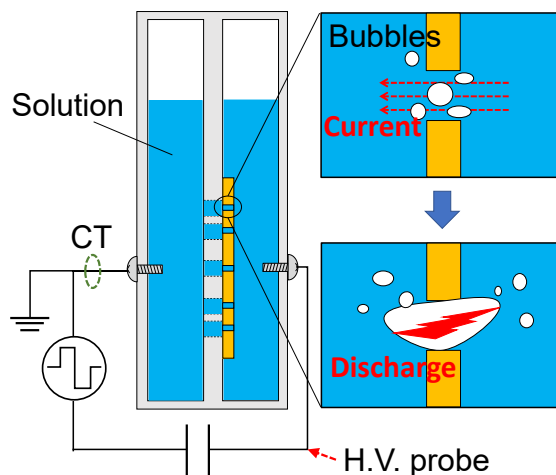
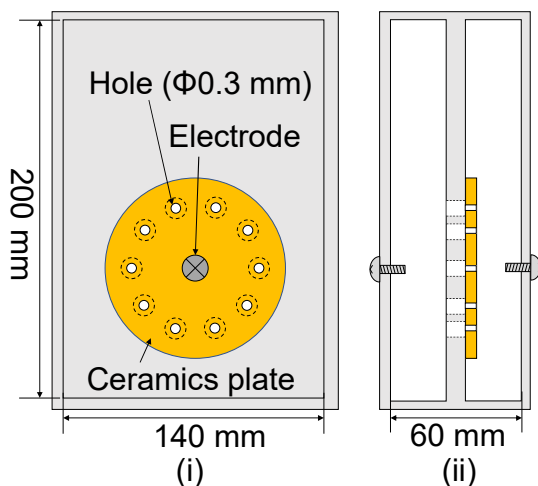


図-1(a) プラズマリアクタ構成<sup>(5)</sup>  
 (i) 全面から見た投影図、(ii) 側面から見た断面図  
 (参考文献(5)の図1を改変)

図-1(b) 実験構成図およびプラズマ生成原理<sup>(5)</sup>  
 (参考文献(5)の図2を改変)

図-2(a)および(b)に、プラズマ・オゾン併用処理の循環処理とワンパス処理の構成図をそれぞれ示す。オゾンは酸素ガスを原料としてオゾン発生器を用いて生成し、底面直径 50 mm のオゾン吸収塔にセラミクスパージャを用いて流量 2 L/min で供給した。吸収塔の高さは、循環処理では 500 mm、ワンパス処理では 1000 mm とした。

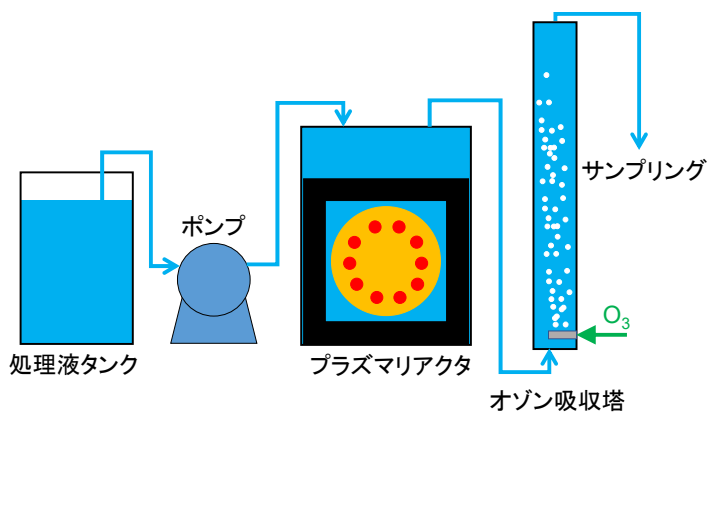
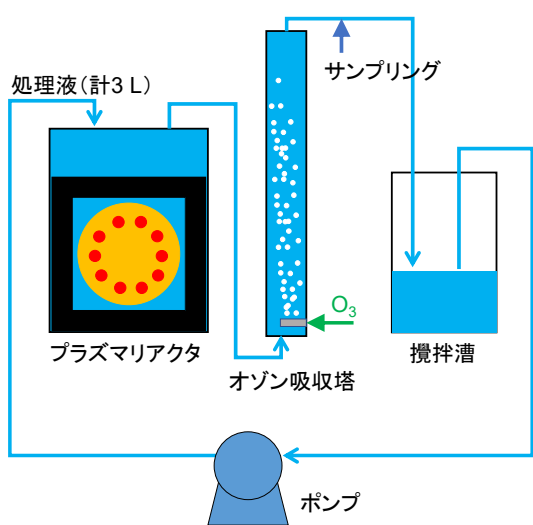


図-2(a) 循環処理構成図

図-2(b) ワンパス処理構成図

### 3. 実験結果および検討

プラズマによる過酸化水素供給速度を 0.6 g/h として、オゾン生成速度 8.8 g/h で循環処理を行ったときの TOC 濃度時間変化を図-3 に示す。条件 1 と 2 では冷却の手法が異なり、水冷時 (条件 1) は処理液温度が 30 min 処理で 37°C まで、冷却器使用時 (条件 2) は 21°C まで上昇した。また、比較のために、プラズマは生成せずに、過酸化水素を薬液として 1 g/h (条件 3) または 3 g/h (条件 4) で供給した結果も示す。TOC 減少率 (無機化率) は、条件 1 において 53% であったのに対して、条件 2 では 32% であり、処理液温度が高い方が TOC 減少速度が大きくなった。処理液温度によって TOC 分解速度が影響を受ける要因は 2 点考えられる。1 点目はダイヤフラム放電プラズマにおける過酸化水素の生成速度の変化、2 点目は液中反応の反応速度定数の変化である。ダイヤフラム放電プラズマでは、微細孔を流れる電流を由来とするジュール加熱により気泡を生成し、この気泡に高電圧が印加されることでプラズマが形成される。液温が上昇すると、気泡の生成・維持が容易になり、このためのエネルギー消費が減ると予想される。よって、同じ印加電圧条件においても過酸化水素生成量が事前計測値よりも増加することが考えられる。処理液温度が過酸化水素生成に与える影響の調査は今後の課題である。次に 2 点目の反応速度定数の変化について考える。一般的に反応速度定数は、アレニウスの式に従って温度に依存する。反応の活性化エネルギーが正である場合、温度の上昇に応じて反応速度定数が増加する。よって、OH ラジカル生成の反応速度、および OH ラジカルによる有機物分解反応の反応速度が、温度の上昇によって増加したと考えられる。

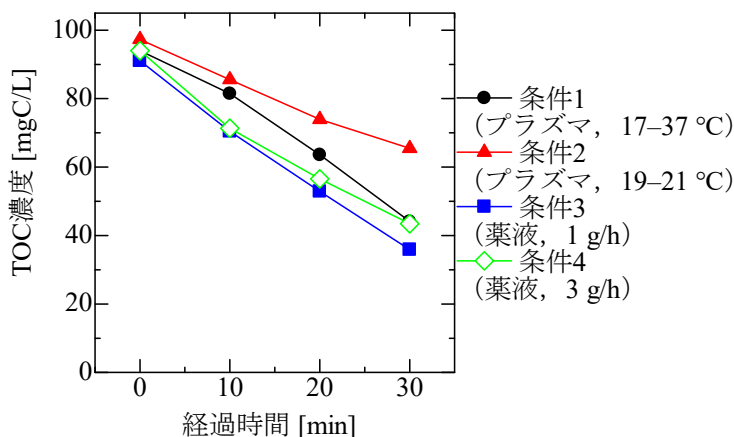


図-3 循環処理 TOC 時間変化

表-1 に示す過酸化水素供給速度およびオゾン生成速度を用いて、ワンパス処理を実施した結果を図-4 に示す。処理時間の経過と共に、TOC 減少速度が低下する傾向が見える。これは、プラズマリアクタおよびオゾン吸収塔の中の過酸化水素濃度やオゾン濃度が定常状態に近づいて、OH ラジカルの生成速度が一定となるためである。条件 6 と条件 7 では過酸化水素供給速度およびオゾン生成速度が同程度であるが、分解速度には大きな差が見られた。条件 7 では装置改良により、散気管から供給されたオゾン気泡の気泡径が条件 6 よりも小さい。よって、処理液へのオゾン吸収が促進され、オゾン吸収速度が増加したことがこの要因であると考えられる。オゾン吸収塔の入口および出口でオゾン濃度を計測して、差分からオゾン吸収量を算出すると、表-1 に示すように、条件 5 で 5.5 g/h、条件 6 で 9.9 g/h であった。オゾンの吸収や液相での反応は、気相オゾン濃度や流量、気泡の生成手法、オゾン吸収塔の形状やサイズ、液相の過酸化水素の濃度などに大きく影響を受ける。このことから、分解システムの評価においては、オゾン発生器でのオゾン生成速度ではなく、処理液へのオゾン吸収速度を計測して評価する必要性が示された。今回の実験では、オゾン吸収速度が大きい条件 6 において、ワンパス処理での TOC 減少率 50% を達成した。

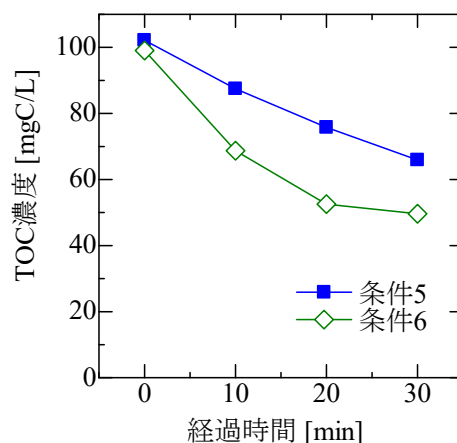


図-4 ワンパス処理 TOC 時間変化

表－1 ワンパス処理における過酸化水素供給速度、オゾン生成速度、およびオゾン吸収速度

	過酸化水素供給速度 [g/h]	オゾン生成速度 [g/h]	オゾン吸収速度 [g/h]
条件 5	0.47	22.9	5.5
条件 6	0.33	23.5	9.9

#### 4. まとめ

プラズマ・オゾン併用処理による酢酸分解処理を行った。循環処理では 30 min 処理で 53%の TOC 減少率を達成した。また、処理液温度が低い場合や、過酸化水素供給速度がオゾン供給速度に対して過多の場合に、TOC 分解速度が低下することが確認された。ワンパス処理では、滞留時間約 15 min で最大 50%の TOC 減少率を達成した。また、分解システムの評価においては、オゾン生成速度ではなく処理液へのオゾン吸収速度を考慮する必要性が示された。今後の課題として、過酸化水素とオゾン供給量の最適化や、多段化したワンパス処理による TOC 減少率の向上と、分解エネルギー効率の評価・向上が挙げられる。

#### 参考文献

- [1] N. Takeuchi and K. Yasuoka, “Review of plasma-based water treatment technologies for the decomposition of persistent organic compounds”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60** SA0801, 2021.
- [2] N. Takeuchi, M. Ando and K. Yasuoka, “Investigation of the Loss Mechanisms of Hydroxyl Radicals in the Decomposition of Organic Compounds Using Plasma Generated over Water”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** 116201, 2015.
- [3] 石黒崇裕, 安岡康一, “気泡内プラズマ/オゾン併用方式の促進酸化処理”, *電気学会論文誌 A*, **135(3)** 175-181, 2015.
- [4] 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*, **40(2)** 90-95, 2016.
- [5] 渡辺泰一, 竹内希, 全俊豪, “多並列ダイヤフラム放電による過酸化水素生成特性”, *静電気学会誌*, **45(4)** 155-160, 2021.