

直流コロナ放電を用いた水処理における液中化学反応の検討

Investigation of chemical reaction in aqueous solution on water treatment using DC corona discharge

○見市知昭 眞銅雅子

大阪工業大学工学部電気電子システム工学科

論文要旨

直流コロナ放電を液面に照射することで水中に含まれる難分解性有機化合物を分解することができる。しかしながら、液中の化学種の反応過程は複雑であり、これまで詳細な検討は行われていなかった。本論文では、酢酸の分解を含む活性酸素種の液相反応をモデル化し、数値シミュレーションを用いてこれらの時間発展を求め、実験結果との比較を行った。その結果、過酸化水素、オゾン、および負イオンである O_3^- が液相に供給される条件で計算したものが最も実験結果と似た傾向を示した。

This study investigates the characteristics of acetic acid decomposition on a negative DC corona discharge over water. The results of experiment and simulation show the same trend on time variation of acetic acid concentration. Therefore, the simulation model that considers the supply of ozone, hydrogen peroxide and O_3^- can confirm the change in acetic acid concentration. Our results indicate that negative ions such as O_3^- can be used for water treatment by DC corona discharge.

キーワード：コロナ放電, 促進酸化処理

1. はじめに

水中の気泡内または水面上での放電プラズマの発生によって活性酸素種であるヒドロキシルラジカル（以下「OH」とする）を容易に生成できることから、その応用として水中の難分解性有機化合物の分解に関する研究が行われている。筆者らの研究グループでは、液相での OH 生成に着目して、負極性直流コロナ放電による水処理法に関する研究を行ってきた。直流コロナ放電は水面から 4mm 離れた針先で発生しており、この放電によってイオン風が液面に向かって発生する。コロナ放電によって気相で生成する活性酸素種には、 $O_x(x=1\sim3)$ 、 $H_xO_y(x=1\sim2, y=1\sim2)$ 、 O^- 、 O_2^- 、 O_3^- 、 H^- 、 OH^- などがあるが、これらの中で長寿命のものはイオン風によって液相まで輸送される。この活性酸素種の中でオゾン（以下「 O_3 」とする）と過酸化水素（以下「 H_2O_2 」とする）が液相での OH 生成に寄与していると推察できるが、それら以外の種による OH 生成への影響も含めて、これらの液相化学反応については未解明である。

本研究では、酢酸の分解を含む活性酸素種の液相反応をモデル化し、数値シミュレーションを用いてこれらの時間発展を求め、実験結果との比較を行った。

2. 実験方法

表 1 にシミュレーションにおいて考慮した液相反応を示す。これらは中性付近での反応を想定している。シミュレーションは 0 次元であり、表 1 に示した液相種のレート方程式は COMSOL Multiphysics ver 5.4 を用いて解いた。シミュレーションモデルでは H_2O_2 と O_3 と負イオンが気相から液相に一定に供給され続けると仮定した。これらの活性酸素種はコロナ放電等によって気相中で生成されると考えている。これらの供給量（吸収量）は、それぞれ実験結果から算出した。実験装置や方法については既に報告した内容と同様なのでここでは省

略する^[1]。H₂O₂とO₃の吸収量は溶液の初期pHを4.0とした時の濃度の単位時間当たりの増加割合から求めた。H₂O₂とO₃の吸収量はそれぞれ0.147 mmol/m³/s、0.174 mmol/m³/sとなった。負イオンの吸収量は、コロナ放電電流より算出し、0.180 mmol/m³/sとなった。なお、本研究では、コロナ放電によって生成した負イオンは液面に入り、液中にある平板電極から電子が出るという現象が起きていると考察している。液面に入る負イオンの種類が不明のため、負極性のコロナ放電において観測されているO₂⁻とO₃⁻の吸収量の割合を変化させて計算を行った^[2]。

3. 実験結果

図1にO₂⁻とO₃⁻の吸収量の割合を変化させた場合での酢酸濃度の時間変化の計算結果を示す。H₂O₂とO₃の吸収量は先に述べたものとする。なお、図でプロットしているデータは、装置を用いて酢酸分解実験を行った時の結果である。O₃⁻の吸収量の割合を増加させると酢酸濃度は速く減少し、実験結果に近づくことがわかった。図2に同様に計算したH₂O₂濃度の時間変化を示す。いずれの条件でも実験結果との差が見られたが、O₂⁻の割合が100%の場合では、時間とともに増加し続ける結果となった。実験結果と同じ上に凸の変化を示すものはO₃⁻の吸収量の割合が100%の条件となった。今回、直流コロナ放電処理における負イオンの影響を調べるために、放電電流から算出した吸収量を用いてシミュレーションを行ったが、液面に供給される負イオンがO₃⁻のみであると仮定すると実験結果と近い傾向を示した。O₃⁻の利用ができていないとするならば、その反応は表1の式26、式20であり、O₃⁻はHO₃を経てOHを生成する。また表1の式18のH₂O₂の生成およびこのH₂O₂とO₃の反応によってOHを生成し、酢酸がより分解したと考えられる。

4. まとめ

本研究では、酢酸分解を含む活性酸素種の液相反応をモデル化し、数値シミュレーションを用いてこれらの時間発展を求め、実験結果との比較を行った。H₂O₂、O₃および負イオンが液相に供給されるモデルにおいて、負イオンを全てO₃⁻とした条件が最も実験結果と似た傾向を示した。以上のことから、コロナ放電を用いた水処理では、H₂O₂とO₃の他に負イオンであるO₃⁻が利用できている可能性を見出した。

[1] 川端唯斗ほか, 電学論A, Vol. 141, No. 4, p. 213-219, 2021

[2] M. Sabo et al., International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 293, p. 23-27, 2010

表1 各種化学種の液相反応

No.	Reaction	Rate coefficient
1	$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^- + HO_2$	70 L/mol/s
2	$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO_2 + O_3^-$	2.8×10^6 L/mol/s
3	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + 2O_2$	6.5×10^{-3} L/mol/s
4	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	1.1×10^8 L/mol/s
5	$O_3 + O_2^- \rightarrow O_2 + O_3^-$	1.6×10^9 L/mol/s
6	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	1.0×10^4 L/mol/s
7	$H_2O_2 + O_2^- \rightarrow OH + O_2 + OH^-$	0.13 L/mol/s
8	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	2.7×10^7 L/mol/s
9	$OH + HO_2^- \rightarrow H_2O + O_2^-$	7.5×10^9 L/mol/s
10	$OH + O_3^- \rightarrow O_3 + OH^-$	2.5×10^9 L/mol/s
11	$OH + O_3^- \rightarrow O_2^- + HO_2$	6.0×10^9 L/mol/s
12	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	5.5×10^9 L/mol/s
13	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	7.1×10^9 L/mol/s
14	$OH + O_2^- \rightarrow OH^- + O_2$	1.0×10^{10} L/mol/s
15	$OH + HO_3 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	5.0×10^9 L/mol/s
16	$HO_2 + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	9.7×10^7 L/mol/s
17	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	8.6×10^5 L/mol/s
18	$HO_3 + HO_3 \rightarrow H_2O_2 + 2O_2$	5.0×10^9 L/mol/s
19	$HO_3 + O_2^- \rightarrow OH^- + 2O_2$	1.0×10^{10} L/mol/s
20	$HO_3 \rightarrow OH + O_2$	1.4×10^5 1/s
21	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	2.6×10^{-5} 1/s
22	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	1.3×10^{11} L/mol/s
23	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	3.2×10^5 1/s
24	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	2.0×10^{10} L/mol/s
25	$HO_3 \rightarrow H^+ + O_3^-$	3.7×10^4 1/s
26	$H^+ + O_3^- \rightarrow HO_3$	5.2×10^{10} L/mol/s
27	$H_2O_2 + OH^- \rightarrow H_2O + HO_2^-$	5.0×10^8 L/mol/s
28	$H_2O + HO_2^- \rightarrow H_2O_2 + OH^-$	5.7×10^4 L/mol/s
29	$CH_3COOH + OH \rightarrow 0.4(COOH)_2 + \text{Byproduct}$	8.5×10^7 L/mol/s
30	$(COOH)_2 + OH \rightarrow \text{Byproduct}$	7.7×10^6 L/mol/s

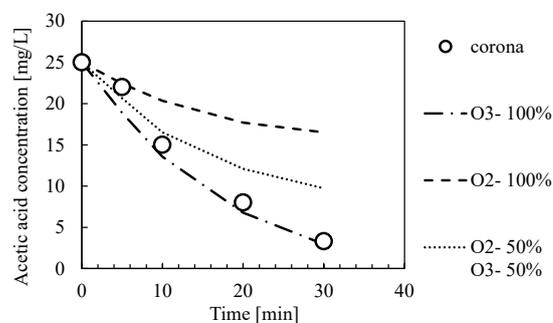


図1 酢酸濃度の時間変化の計算結果

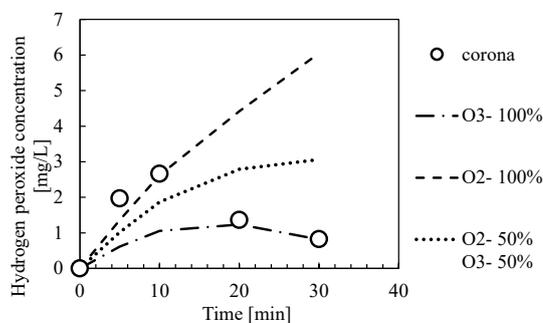


図2 過酸化水素濃度の時間変化の計算結果