

誘電体バリア放電による酢酸分解処理における溶液 pH の影響について

Influence of Solution pH on Degradative Treatment of Acetic Acid by Dielectric Barrier Discharge

武市 純季, ○寺西 研二
徳島大学

論文要旨

本報告では、純酸素を供給した誘電体バリア放電型水処理装置による酢酸分解処理において、処理溶液の初期 pH が酢酸分解特性に及ぼす影響について調査した結果を述べる。濃度 20 mg/L (8 mgTOC/L)、初期 pH 4.20, 6.13, 8.24 の酢酸水溶液に対して 60 分間の放電処理を行った。その結果、溶液の初期 pH を増加させることにより酢酸の分解特性が向上することがわかった。

The present work deals with the effect of initial solution pH on the degradative characteristics of acetic acid treated by the water treatment reactor based on oxygen-fed dielectric barrier discharge. The acetic acid solution, which was prepared with the concentration of 20 mg/L and the initial pH for three different values of 4.20, 6.13 and 8.24, was treated for 60 minutes. The results showed that the increase of the initial solution pH improved the degradative characteristics of acetic acid.

キーワード：誘電体バリア放電, 酢酸分解処理, 溶液 pH

1. はじめに

放電プラズマによる難分解性有機化合物の分解除去に関する研究が盛んに行われている^{(1)・(3)}。著者らは平板電極表面上に形成した水膜状の処理水に誘電体バリア放電を照射することで水処理を行う放電プラズマ水処理装置を開発している^{(4)・(6)}。これまでに放電ガスに窒素と酸素の混合ガスを用いて 60 分間放電処理した際の酢酸分解特性を調査したところ、窒素と酸素の混合比率が 5 : 5 において最も高い TOC 分解率が得られることや、ガス流量が低いほど TOC 分解率が高くなる結果などを報告してきた^{(5)・(6)}。一方、放電プラズマによる水処理でよく利用される純酸素を放電ガスに用いた際の酢酸 TOC 分解率は 60 分間の処理で最大でも約 12%に留まっており⁽⁵⁾、十分な分解特性が得られていなかった。

本報告では、放電ガスに純酸素を用いて酢酸の分解実験を行った際の処理溶液の初期 pH が酢酸分解特性に及ぼす影響について調査した結果について述べる。溶液の初期 pH を増加させることにより、酢酸の TOC 分解特性が向上することがわかった。

2. 実験方法と装置

本研究で使用した水処理装置は過去に報告^{(5)・(6)}したものと同一であり、その概要を図 1 に示した。本水処理リアクタは上部タンクと下部タンクより構成され、上部タンクには放電電極が設置されている。このうち上部の高電圧電極はステンレス鋼製の円環形状をしており、平面部分の外径と内径はそれぞれ 52 mm と 28 mm である。その表面には厚さ 1.1 mm の硼珪酸ガラスが誘電体バリアとして密着されて

いる。下部電極はステンレス鋼製円板形状のであり、平面部分の直径は 52 mm である。下部電極は直動のマイクロメータとステッピングモータにより、電極間隔が調整できるようになっている。上部電極の中心に設置されたノズルから下部電極表面に向けて処理水を噴射した状態で誘電体バリア放電を発生させることで水処理が行われる。プラズマ処理された処理水は下部タンクへと落下し、水ポンプにより再び上部タンクに循環する構造になっている。本実験では放電ガスに酸素を使用し、電極間距離を 1 mm とした。高電圧電極への印加電圧は波高値 7 kV の正弦波電圧であり、周波数は 3 kHz とした。放電処理時間は全ての実験において 60 分間とした。

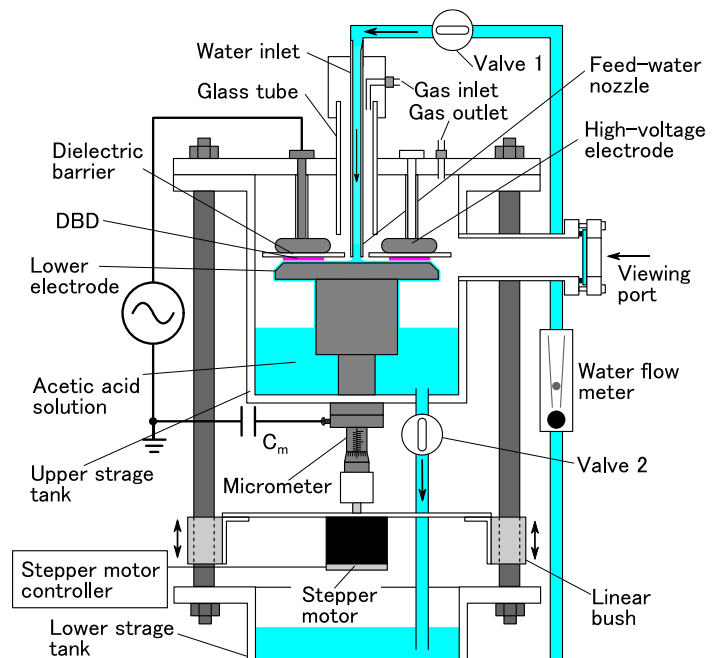


図 1 誘電体バリア放電型水処理装置

処理対象は濃度 20 mg/L (8 mgTOC/L) の酢酸水溶液であり、処理水量は 800 mL である。溶液の pH 調整には、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (196-02195, 富士フィルム和光純薬株式会社) を用い、溶液の pH と導電率については、それぞれコンパクト pH メータ (LAQUAtwin-pH-33B, (株)堀場製作所) とコンパクト電気伝導率計 (LAQUAtwin-EC-33B, (株)堀場製作所) を用いて測定した。放電処理終了後に溶液の吸光度については、紫外可視吸光度計 (UV-1800, (株)島津製作所) により測定し、過酸化水素濃度については、パックテスト (WAK-H2O2, WAK-H2O2(C), (株)共立理化学研究所) とデジタルパックテストマルチ (DPM-MT, (株)共立理化学研究所) を用いて評価した。酢酸の分解特性については、溶液の TOC 濃度を全有機炭素濃度計 (TOC-LCSN, (株)島津製作所) により測定することで評価した。放電処理前の初期 TOC 濃度が 8 mgTOC/L になるよう酢酸水溶液を調製したものの、後述する図 2(a)の実験では、調整毎に 8.12~8.348 mgTOC/L の範囲で異なったため、実験結果は相対 TOC 濃度 C_t/C_0 で評価した。ここで C_0 は放電処理前の酢酸水溶液の TOC 濃度であり、 C_t は放電処理開始から t 分後における TOC 濃度である。

3. 実験結果と考察

3.1 酢酸分解特性の溶液 pH 依存性

図 2 は 60 分間放電処理を行った際の酢酸水溶液の相対 TOC 濃度と放電電力、溶液 pH、排出ガス中のオゾン濃度の時間変化を示している。同図中の 3 つの結果は、放電処理前の溶液の初期 pH を調整しない (pH4.20) 場合と、初期 pH を調整した場合 (pH6.13 と 8.24) の結果である。同図中(a)に示すように、pH を調整していない初期 pH4.20 では、60 分間の放電処理による相対 TOC 濃度の減少は見られなかった。これに対して初期 pH6.13 と 8.24 では、放電処理時間が進むにつれて相対 TOC 濃度は減少し、初期 pH が高いほど処理速度は早くなった。初期 pH6.13 では、60 分間の放電処理で相対 TOC 濃度は 0.042 (4.2%)、初期 pH8.24 では、40 分の放電処理により相対 TOC 濃度は 0.061 (6.1%) になった。

同図中(b)に示す放電電力の時間変化を見ると、何れの初期 pH においても放電処理開始時に放電電力は若干低くなるが、その後緩やかに増加しほぼ一定となった。放電電力は初期 pH に殆んど影響しないように見え、放電処理の際の放電電力は何れの場合も 9.6~11.1 W の間にある。これらの結果から、初期 pH の増加に伴う相対 TOC 濃度の減少速度増加は放電電力が要因ではないと考えられる。

同図中(c)に示す溶液の pH については、初期 pH 調整がない場合には、放電処理時間が進むにつれて pH は 4.20 から緩やかに増加し、60 分後の pH は 4.74 になった。初期 pH6.13 と 8.24 については、60 分間の放電処理によりそれぞれ増加、減少し、最終的に pH7 に近づくような傾向を示した。

図中(d)の排出ガス中のオゾン濃度は、放電処理開始後 1 分以降で立ち上がり、10~20 分間で最大値をとった後、緩やかに減少した。オゾン濃度は初期 pH4.20 の場合が最も高く、pH6.13 と 8.24 はほぼ同様の結果となった。排出ガス中から検出されたオゾンは酢酸の分解に使用されなかったオゾンに相当することから、初期 pH4.20 では、酢酸の分解にオゾンが使用されないためオゾン濃度が高く、初期 pH6.13 と 8.24 では、オゾンが酢酸の分解に消費されたことで、排出ガス中のオゾン濃度が低く検出されたものと考えている。

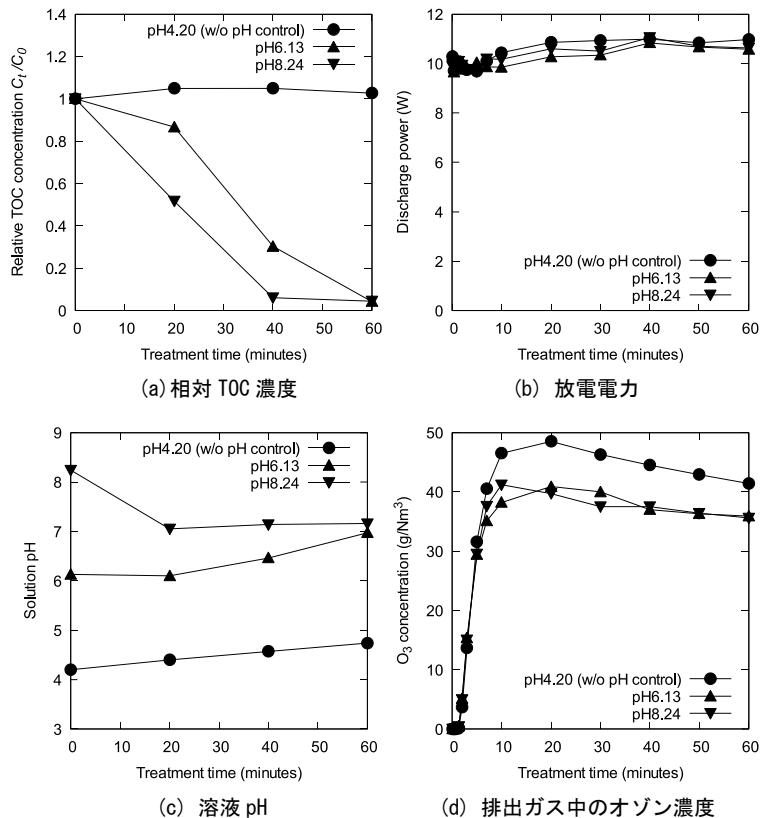


図 2 酢酸の分解特性

3.2 放電処理前後の吸光度スペクトルと過酸化水素濃度

図 3(a)と(b)はそれぞれ放電処理前後に測定した吸光度スペクトルである。表 1 は放電処理前後の溶液に対してパックテストを用いて過酸化水素濃度を測定した結果である。吸光度スペクトルの測定で使用した基準溶液 (ブランク) は純水であることから、同図(a)の pH4.20 (pH 調整なし) の結果に見られる 190 nm 付近で吸光度が最大となる特性は、酢酸による吸収が原因と思われる。一方、pH6.13 と pH8.24 では 190 nm 付近の吸光度が増加しているが、これは酢酸の吸収に加え、pH 調整のために添加した水酸化ナトリウムの吸収が重畳された結果と思われる。一方、同図中(b)の放電処理後の結果では、pH4.20 の吸光度スペクトルが最も高くなっており、190 nm 付近の吸光度は初期 pH が増加すると低くなっていることは分かる。190 nm 付近の吸光は過酸化水素によるものと考えられ、初期 pH の増加に伴い 190 nm 付近の吸光度が減少する特性は、表 1 で示した放電処理後の過酸化水素濃度の特性と対応しているように見える。また、図 3(b)中の初期 pH4.20 の吸光度スペクトルでは 257 nm に吸光ピークが観測された。これはオゾンによる吸収と考えられ、処理後の溶液中にオゾンが溶存していることを示唆している。

3.2 溶液の pH 増加に伴う酢酸の分解特性向上についての考察

図 2(a)において、溶液の初期 pH が 4.20 と低い場合には、60 分間の放電処理により酢酸水溶液中の TOC 濃度の減少は見られず、初期 pH が増加することで TOC 濃度の減少速度が向上した。図 3(b)と表 1 から、初期 pH4.20 では、処理後の溶液中にオゾンと過酸化水素が溶存していることが示唆され、オゾンはプラズマにより気相中で発生し、過酸化水素は気液界面で発生した OH ラジカルの再結合によるものと考えられる。これらが処理溶液中に供給されたとしても、オゾンと過酸化

水素の反応性は低く、低 pH 領域では OH ラジカルの生成速度は低いと考えられる⁽⁷⁾ことから、処理溶液の初期 pH 4.20 では、処理溶液中での OH ラジカルの生成が不十分なため、酢酸の TOC 濃度が減少しなかったものと思われる。一方、溶液の初期 pH が増加すると過酸化水素の解離反応が増加するため、いわゆるオゾンと過酸化水素による促進酸化効果により、酢酸の分解特性が向上したものと思われる。

4. まとめ

誘電体バリア放電型水処理装置において放電ガスを純酸素とした際の溶液の pH が酢酸分解特性に及ぼす影響について調査した。初期 pH を調整しない場合の酢酸水溶液の pH は 4.20 となり、60 分間の放電処理では TOC 濃度の減少は見られなかった。溶液の初期 pH を調整し pH を 6.13 と 8.24 にしたところ、60 分間の処理により TOC 濃度の減少が見られ、初期 pH が高いほど酢酸の TOC 濃度の減少速度は増加した。処理溶液の pH 増加に伴う酢酸分解特性の向上は、プラズマにより生成されたオゾンと過酸化水素による促進酸化効果によるものと考えられる。

参考文献

- (1) N. Takeuchi and K. Yasuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 60, SA0801 (2021)
- (2) H. Zeghioud, P. Nguyen-Tri, L. Khezami, A. Amrane and A. A. Assadi, *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101664 (2020)
- (3) 伊藤 誠治, 吉田 恵一郎, 見市 知昭: 静電気学会誌, 44, 3, pp. 141-146 (2020)
- (4) M. Yonezawa, K. Murata, K. Teranishi and N. Shimomura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 58 126003 (2019)
- (5) 寺西 研二, 長濱 蒼: 「N₂-O₂ 混合ガスを供給して生成した誘電体バリア放電による酢酸の分解特性」令和 3 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 3-B-p2-7 (2021)
- (6) 武市 純季, 寺西 研二: 「N₂-O₂ 混合ガス比率とガス流量を変化させた際の誘電体バリア放電による酢酸の分解特性」令和 4 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 13-D-p1-4 (2022)
- (7) 宗宮 功: 「オゾンハンドブック」, サンヨー書房, p. 97 (2004)

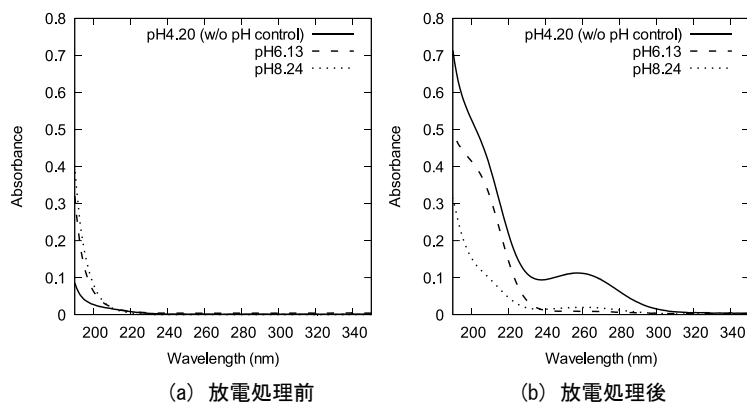


図 3 放電処理前後の吸光度スペクトル

表 1 放電処理前後の過酸化水素濃度

初期 pH	過酸化水素濃度 (mg/L)	
	放電処理前	放電処理後
4.20	< 0.1	13
6.13	< 0.1	0.20
8.24	< 0.1	< 0.1