

(61) 水中気泡内放電を用いた1,4-ジオキサンの分解

高橋 克幸^{1,2*}・高木 浩一²・堀田 尚哉³・秋山 雅裕⁴

¹シシド静電気株式会社研究開発センター (〒224-0033 神奈川県横浜市都筑区東4-7-21)

²岩手大学工学部電気電子・情報システム工学科 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

³岩手大学農学部共生環境課程 (〒020-8550 岩手県盛岡市上田3-18-8)

⁴熊本大学大学院自然科学研究科 (〒860-8555 熊本県黒髪2-39-1)

* E-mail: t5609003@iitate-u.ac.jp

水中の気泡内で発生した放電による、1,4-ジオキサンの分解を試みた。リアクタは、気体が注入されたガラス管内に、線電極を挿入したものを溶液中に設置することによって構成した。注入気体を酸素、アルゴンと変化させ、分解に寄与している化学的活性種を調べた。水中気泡内放電によって、溶液のpHに関わらず、全有機炭素(TOC)の除去が確認できた。オゾン注入では、アルカリにおいてのみ、TOCが除去された。1,4-ジオキサンの分解には、ヒドロキシルラジカルおよびヒドロペルオキシラジカルが主に寄与した。接地電極として、鉄線を用いた場合、放電電流によって鉄イオンが溶出し、フェントン反応による相乗作用が得られた。

Key Words : Water purification, 1,4-Dioxane, Discharge inside bubble, Ozone, Hydroxyl radical, Fenton reaction

1. はじめに

1,4-ジオキサンは合成用、反应用溶剤や塩素系溶剤の安定剤などとして広く用いられる物質である。水への溶解度が高く、底質へ吸着しにくいことなどから、工場からの排水等だけではなく、公共用水域においても検出される場合がある¹⁻⁴⁾。そのため、平成21年度より、環境省によって健康保護に係る新たな環境基準項目として加えられている⁵⁾。1,4-ジオキサンは、水に混和し難分解性であり、一般的な水環境中では分解が進行しない。さらに、生分解性が低いことや、塩素やオゾンによって分解が難しいこと、活性炭への吸着性が弱いことなどから、従来の処理方式では除去が困難であるとされている⁶⁾。これに対し、1,4-ジオキサンの除去方式として、オゾンや紫外線ランプと過酸化水素、光触媒などの触媒を組み合わせた高酸化プロセスによって除去もしくは、生分解性を高める方式^{7,8)}や、特定の微生物を用いた処理方式等が提案されている^{9,10)}。しかしながら、コストの問題や、処理水の成分による反応選択性、処理システムの複雑性などから、新しい技術が求められている。

高電圧パルスパワーを用いて水中でプラズマを作り、そこで生成される活性種を利用した処理法は、環境負荷の少ない手法であり、難分解性の有機化合物の分解が期待できることから、実用化が強く望まれている^{11,12)}。水

中放電による有機物の分解除去の要因としては、放電により生成される様々な活性種、衝撃波、紫外線などがあげられる。特に、水中で生成されるヒドロキシルラジカルは、非常に酸化力が強く、選択性がなく有機物の分解除去が可能である^{13,14)}。水中放電は、水中に設置した電極間に急峻な高電圧パルスを印加することにより生成することができるが、水の絶縁破壊電界が高く、大容量化が難しい。そのため、気中に設置した電極で気相放電を発生し、それを気泡内に進展させ溶液の処理を行う方式が検討されている^{15,16)}。この方式では、金属線とガラス管によって構成された小型の電極を、溶液に差し込む程度で運用が可能であるため、導入および取り扱いが非常に容易である。また、水中電極の材質として鉄や銅を用いた場合、放電電流による金属イオンの溶出が生じる¹⁷⁾。これらの金属イオンは、放電によって生成された過酸化水素と連鎖的な酸化還元反応を引き起こし、有機物の分解除去の促進が期待できる^{17,18)}。

本研究では、気泡内で発生した放電を用い、難分解性の有機化合物である、1,4-ジオキサンの分解を試みた。分解の評価は、全有機炭素量(Total Organic Carbon; TOC)の減少において行った。リアクタは、ガラス管内に、線電極を挿入したものを溶液中に設置することによって構成した¹⁹⁾。ガラス管内には気体を注入し、線電極に高電圧のパルス電圧を印加することによって、ガラス管先端で生

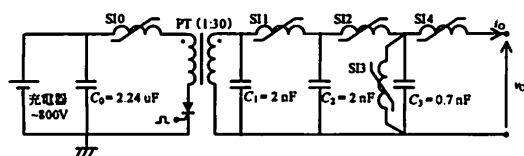


図-1 磁気パルス圧縮回路

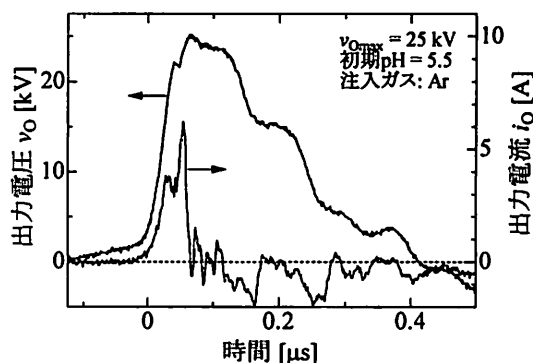


図-2 電圧電流波形の一例

成する気泡内で放電を発生させた。ガラス管に注入する気体や溶液のpHを変化させることによって、分解に寄与する化学的活性種を検討した。また、リアクタへの投与エネルギーを各条件で一定とすることによって、1,4-ジオキサン分解におけるエネルギー効率を評価した。また、オゾンガスを、コロナ放電方式によって生成し、それを水中に注入し、水中気泡内放電方式との比較を行った。さらに、水中電極の材質に鉄を用いることにより、フェントン反応による分解に対しての相乗作用について検討した。

2. 実験方法

図-1 に、パルス高電圧を発生させるために用いた磁気パルス圧縮回路(末松電子製作所, MPC3000S-SP)の回路図を示す。コンデンサ C_0 が充電器により充電された後、サイリスタを ON にすることにより、パルストランスを介して、 C_0 から C_1 へエネルギーが転送される。 C_1 に充電されたエネルギーは、 SI_1 , C_2 , SI_2 , C_3 , SI_4 による共振によって、パルス幅が圧縮され、出力電圧 v_0 となり負荷へ出力される。 C_3 に接続された SI_3 は、パルス幅をより圧縮するため設けられており、無負荷時のパルス幅は 160 ms となる。図-2 に、出力電圧電流波形の一例を示す。パルス繰り返し間隔は 4 ms とし、一秒間に 250 回の放電を発生させた。

図-3 にリアクタの概略図を示す。容器には 100 mL 用のメジウム瓶(縦 100 mm, 直径 50 mm)を用いた。内径 0.8 mm のガラス管を図-3(b)に示すように設置し、中央以

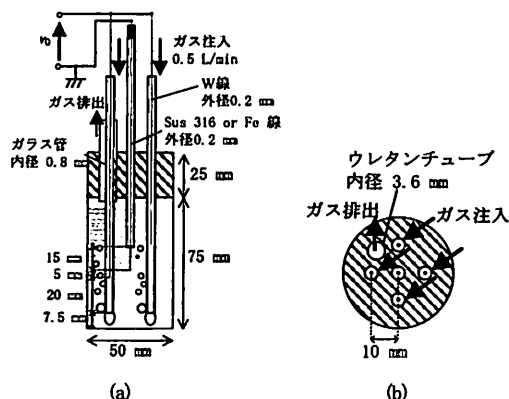


図-3 リアクタ概略図

(a)側面図, (b)上面図

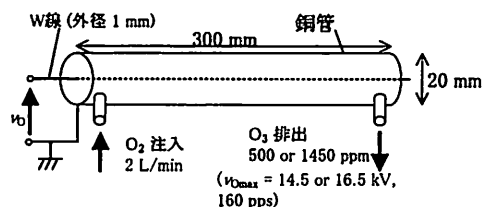


図-4 オゾンガス発生リアクタ概略図

外の 4 本のガラス管には直径 0.2 mm のタングステン線を挿入している。ガラス管先端とタングステン線の距離は 20 mm とし、これらを高压電極として用いた。これらのガラス管にはそれぞれ、アルゴン(Ar)もしくは酸素(O_2)を 0.5 L/min の流量で注入した。注入ガスの純度はアルゴン 99.99 vol%, 酸素 99.5 vol% 以上である。また、中央のガラス管には直径 0.2 mm の Sus 316 線もしくは鉄線を挿入した。これらは、ガラス管先端から、15 mm 突出させ、接地電極として用いた。注入された気体は、リアクタ上部に設置されたウレタンチューブを通し排出した。このとき、排出された気体を室内空気によって 3 倍に希釈した後、オゾン計(荏原実業株式会社, PG-320L)によって、オゾン濃度を測定した。

図-4 に、オゾンガスの発生に用いたリアクタの概略図を示す¹⁹⁾。リアクタは、直径 1 mm のタングステン線と、内径 20 mm, 長さ 300 mm の銅管で構成し、それぞれ、高压電極、接地電極として用いた。リアクタには、酸素を 2 L/min の流量で注入し、放電処理によってオゾンを生じた後に、図 3 に示すガラス管へ注入する。パルス繰り返し間隔は 625 ms とし、最大出力電圧(v_{0max})を変化することによって、オゾン濃度を調整した。

試料には、1,4-ジオキサン(CAS NO. 290-67-5)を、精製水に

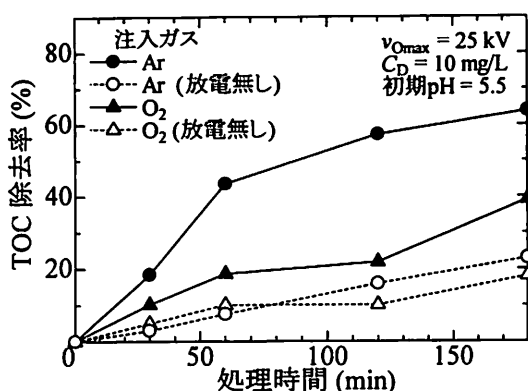


図5 気泡内放電方式による、TOC 除去率の時間変化

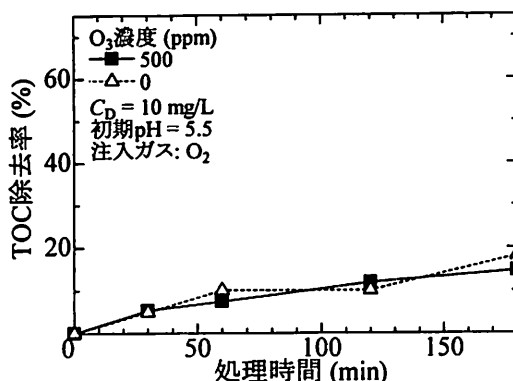


図6 オゾンガス注入方式による、TOC 除去率の時間変化

C_D (mg/L)の濃度で溶解し用いた。溶液の初期の温度は室温である。溶液の初期 pH は、硫酸(H_2SO_4)および水酸化ナトリウム(NaOH)を用い初期値を調整し、pH 計(Eutech 社, pH Testr 30)によって測定した。溶液の導電率(σ)は、硝酸カリウム(KNO_3)によって調整し、導電率計(Eutech 社, Ectestr Low+)によって測定した。調整した溶液 100 mL を、図-3 に示すリアクタへ入れ、所定の処理時間後、直ちに全有機炭素(TOC)を測定し、TOC 除去率を式(1)によって求めた。

$$TOC \text{ removal} = \frac{\text{初期TOC} - \text{処理後TOC}}{\text{初期TOC}} \times 100(\%) \quad (1)$$

溶存した過酸化水素(H_2O_2)および全鉄の濃度はそれぞれ、パックテスト(共立理化学研究所 WAK-H2O2(C)), 原子吸光計(島津製作所 AA-6200)によって測定した。

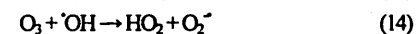
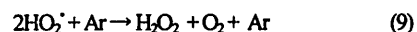
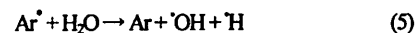
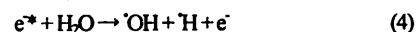
3. 実験結果と考察

(1) 処理時間によるTOC除去率の変化

図-5 に、気泡内放電を発生させた場合および、放電を発生せず、気体を注入した場合の、処理時間に対する TOC 除去率の変化を示す。このとき、最大出力電圧 (v_{Omax})は 25 kV とし、 C_D は 10 mg/L とした。pH, σ は調整せず(H_2SO_4 , NaOH, KNO_3 無添加)、初期 pH は 5.5 であった。図より、気体種によらず、気泡内で放電を発生することによって、1,4-ジオキサンが分解されていることがわかる。また、気泡内放電を発生させずに、気体を注入した場合も、TOC 除去率が増加している。これは、1,4-ジオキサンが揮散していることが要因として考えられる。

気泡内放電によって気相中で発生する主な化学的活性種は、式(2)-(15)の反応によって生成される、ヒドロキシラジカル($\cdot OH$)、ヒドロペルオキシラジカル($HO_2\cdot$)を主とする種々のラジカルがあげられる。ここで、 e^- は、電界によって加速された電子であり、(2), (4)の反応に

はそれぞれ約 6.1 eV, 6.4 eV 以上の電子エネルギーが必要である^{21, 22}。また、酸素が存在する場合は気相において、式(2), (13)の反応によってオゾン(O_3)が生成され、式(14), (15)の反応を引き起こす^{23, 24}。



ここで、式(13)に示した M は、三体衝突の第三体であり、反応はしないがエネルギー吸着に寄与する。この条件において、酸素を注入し放電を行った場合、溶液より排出された気体のオゾン濃度は、およそ 580 ppm であった。

図-6 に、オゾンガスを注入した場合の、処理時間による TOC 除去率の変化を示す。このとき、 v_{Omax} は 14.5 kV とし、生成オゾン濃度は 500 ppm とした。図より、オゾンガスの有無によらず、TOC 除去率は同程度となっている。TOC 除去率の増加は、1,4-ジオキサンが揮発していることが要因として考えられ、この条件においては、500 ppm 程度のオゾンガスの注入によって、1,4-ジオキサンの分解はほぼ生じないことがわかる。

これらのことから、1,4-ジオキサンの分解には、気泡中より溶解した、もしくは、溶液中で式(16)-(33)に示すような反応^{25, 26}で生成された、 $\cdot OH$, $HO_2\cdot$ を主とした種

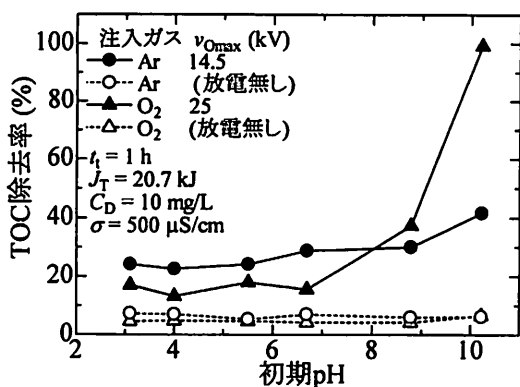


図7 水中気泡内放電方式の場合の
TOC 除去率に及ぼす初期 pH の影響

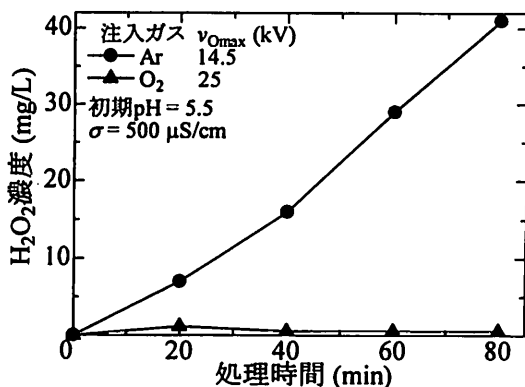
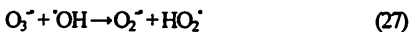
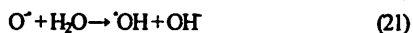


図8 水中気泡内放電方式による過酸化水素生成量の時間変化

々のラジカルが、寄与しているものと考えられる^{6,29)}。



また、図-5より、アルゴン注入した場合は、酸素と比較し、より早くTOCが除去されている。これは、後述するように、アルゴンを注入することにより、 $\text{OH}^{\cdot}$ の生成効率が向上することや、 v_{Omax} が同じ条件では、放電が強まり、リアクタへの投与エネルギーが大きくなることによって、化学的活性種の生成量が増加したことが要因として考えられる。

(2) pHによる影響

図-7に、初期 pH を変化した場合の、TOC 除去率の変化を示す。このとき、 C_D は 10 mg/L とし、いずれの条件においても、 σ を 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となるよう調整した。また、TOC 除去における投与エネルギーを等しくする目的で、

v_{Omax} を酸素注入時では 25 kV、アルゴン注入時では 14.5 kV とし、放電一回あたりの投与エネルギーを 0.023 J とした。処理時間(t)は 1 h とし、総投与エネルギー(J_t)は 20.7 kJ とした。図より、アルカリ性においてのみ酸素を注入した場合に、アルゴンと比較し、TOC 除去率が高くなるのがわかる。また、気体種によらず、pH の高くなるともに TOC 除去率が増加している。この実験条件において、酸素を注入し放電を行った場合、溶液より排出された気体のオゾン濃度は、およそ 1450 ppm であった。

図-8に、硝酸カリウム溶液に放電した場合の、放電時間による、 H_2O_2 の生成量の変化を示す。このとき、 σ が 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となるよう KNO_3 の濃度を調整した。pH は調整しておらず、初期 pH は 5.5 であった。また、 v_{Omax} は酸素 25 kV、アルゴン 14.5 kV とし、投与エネルギーは等しく、 t は 1 h とした。図より、アルゴンを注入した場合は、酸素を注入した場合と比較し、多くの H_2O_2 が生成されることがわかる。図-9に、初期 pH を変化した場合の H_2O_2 の生成量の変化を示す。このとき、処理後の溶液に H_2SO_4 および NaOH を添加し、pH を中性に調整した後、 H_2O_2 濃度の測定を行った。図より、いずれの pH においても、アルゴンを注入した場合に一桁以上多くの H_2O_2 が生成されることがわかる。酸素を注入した場合は、気相において式(14)の反応によって、 $\text{OH}^{\cdot}$ が O_3 と反応し、 $\text{OH}^{\cdot}$ の濃度が減少することが報告されている²¹⁾。石英ガラスによって隔てられた水槽内で気泡内放電を発生させ、分光光度計(浜松ホトニクス株式会社、C10027)を用い、 $\text{OH}^{\cdot}$ に対応する波長である 308 nm の発光強度を測定したところ、アルゴンを注入した場合は、酸素と比較し、20 倍程度大きくなった。このことより、アルゴンを注入することによって、気相中で $\text{OH}^{\cdot}$ を効率良く発生することができ、酸性および中性においては、酸素を注入した場合と比較し、TOC 除去率が増

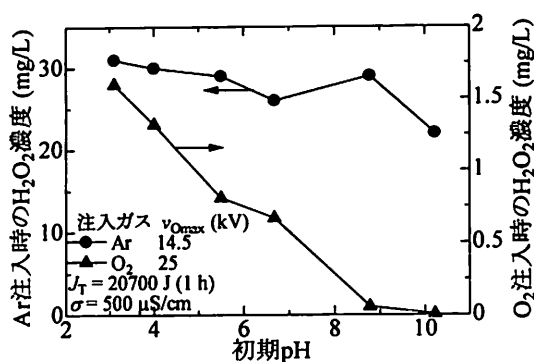


図-9 水中気泡内放電方式による
過酸化水素生成量に及ぼす初期 pH の影響

加することがわかる。

図-9 より、いずれのガスを注入した場合も、アルカリにおいて H_2O_2 の生成量が減少していることがわかる。これは、溶液中において、式(34)の反応によって $\cdot\text{OH}$ が減少したことや^{25,26)}、式(19), (31), (35)~(39)の反応によって、 H_2O_2 や H_2O_2 の共役塩基であるペルヒドロキシルイオン (HO_2^- , $\text{p}K_a = 11.6$) の分解が生じたことが要因として考えられる^{30,32)}。

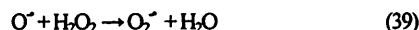
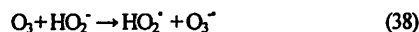


図-10 に、オゾンガスを注入した場合の、pH による TOC の除去率の変化を示す。ここで、オゾン発生リアクタに印加した v_{Omax} は、オゾン濃度が 500 ppm および 1450 ppm のときに、それぞれ 14.5 kV, 16.5 kV とし、 t_i は 1 h とした。図より、アルカリ性においては、オゾンの注入によって、TOC の除去が大きく増加することがわかる。水中に溶解した O_3 は複雑な反応を引き起こすが、主に溶液中で、式(38), (40)~(41)の反応によって水酸化物イオン(OH^-)や HO_2^- と反応する^{25,26)}。



これらの反応によって生成された、種々のラジカルは、式(14)~(23)の反応によって、より多くの $\cdot\text{OH}$ および $\text{HO}_2\cdot$ を発生する。これらのことから、酸素を注入し放電した場合、アルカリ性においては、放電によって発生した O_3 によって、1,4-ジオキサンの分解に関わるラジカル生成が促進され、TOC 除去率が増加することがわかる。

図-12 に、放電処理後の pH を示す。 C_D は 10 mg/L とし、いずれの条件においても、 σ を 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ とするよう調

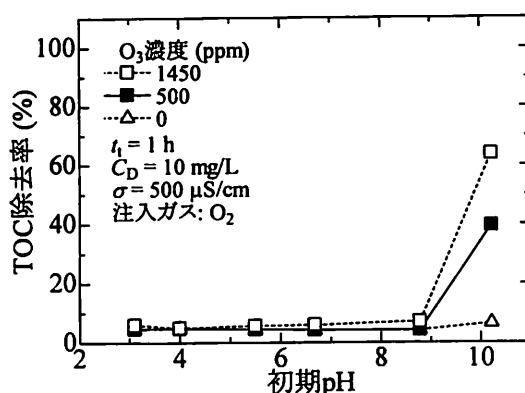


図-10 オゾンガス注入方式の場合の
TOC 除去率に及ぼす初期 pH の影響

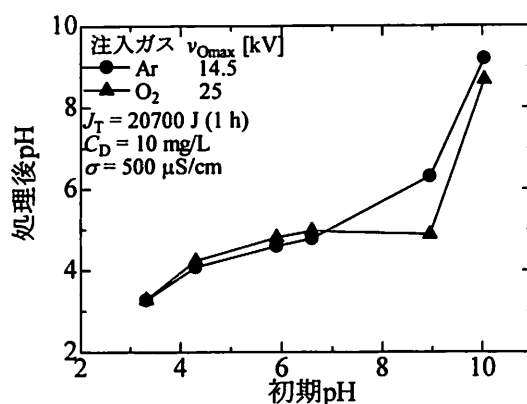


図-11 水中気泡内放電方式の場合の
初期 pH による処理後 pH の変化

整した。 v_{Omax} を酸素注入時では 25 kV、アルゴン注入時では 14.5 kV とし、処理時間(t_i)は 1 h とした。図より、放電処理によって、pH が低下していることがわかる。これは、1,4-ジオキサンの分解とともに、水素イオン(H^+)が生成されたことが主な要因として考えられる。1,4-ジオキサンの分解によって生じる主な中間生成物には、主にギ酸やシュウ酸等の有機酸があげられる^{6,29)}。これらの有機酸は、溶液の pH が高く解離した状態では、 $\cdot\text{OH}$ との反応性が増加することが知られている³⁰⁾。そのため、アルゴンを注入した場合においても、アルカリにおいて TOC 除去率が顕著に増加したことが考えられる。また、これらの有機酸の分解過程で生じた炭酸ラジカル(CO_2^-)は、水中の H^+ と反応し、新たにシュウ酸等の有機物を生成し、酸性では TOC の除去を抑制する場合がある³⁰⁾。さらに、アルカリにおいては、 OH^- の電気分解によって $\cdot\text{OH}$ が生成される反応が生じることが報告されている³⁰⁾。しかしながら、これらの反応機構の詳細は不明な点が多く、今後検討が必要である。

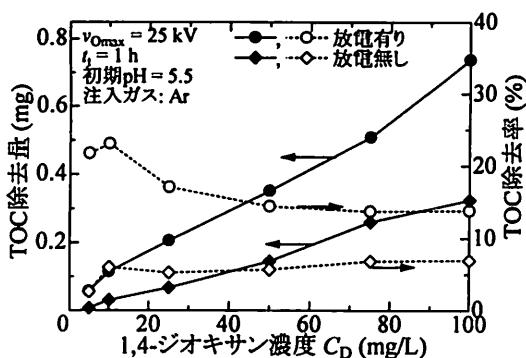


図-12 水中気泡内放電方式の場合の
1,4-ジオキサン濃度による TOC 除去量と除去率の変化

(3)初期温度による依存性

図-12 に、1,4-ジオキサンの初期濃度(\$C_D\$)を変化させた場合の、TOC の除去量および、除去率の変化を示す。このとき、注入ガスはアルゴンとし、 v_{Omax} 、 t_f はそれぞれ、25 kV、1 h とした。また、pH、 σ は調整せず、pH は 5.5 であった。図より、1,4-ジオキサンの初期濃度が増加するとともに、除去量が増加していることがわかる。これは、 C_D の増加によって、溶液中に溶解した $\cdot OH$ が、より多く 1,4-ジオキサンとの反応に消費されたことが要因として考えられる。これらのことから、 C_D が高くなるとともに、投入するエネルギーあたりの処理効率が向上することがわかる。

(4)電極材質による影響

図-13 に、接地電極の材質を Sus 316 および鉄線と変化したの、初期 pH による TOC 除去率の変化を示す。このとき、注入ガスはアルゴンとし、最大出力電圧(v_{Omax})、処理時間(t_f)は 14.5 kV、1 h とした。図より、放電を発生させた場合、接地電極として鉄を用いることにより、酸性において、Sus316 を用いた場合よりも、TOC 除去率が增加することがわかる。図-14 に、処理後の溶液の全鉄濃度の変化を示す。図より、鉄線を用いた場合、放電電流によって、接地電極より鉄が溶液に溶解することがわかる。溶解した鉄のうち、2 価および 3 価の鉄イオンは、放電によって発生した H_2O_2 と、溶液中において、式(42)~(48)の反応によって連鎖反応(フェントン反応)を生じ、 $\cdot OH$ および、 $HO_2\cdot$ を生成する²⁹⁾。

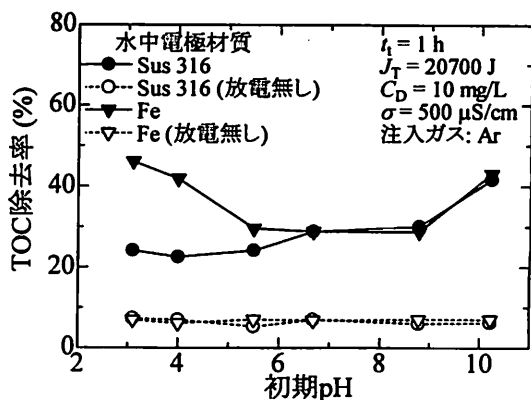
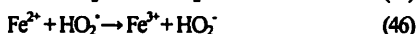
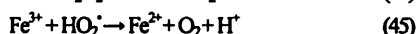
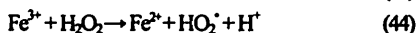
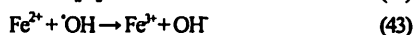


図-13 水中気泡内放電方式の場合の
水中電極の材質を変化しての初期 pH による TOC 除去率の変化

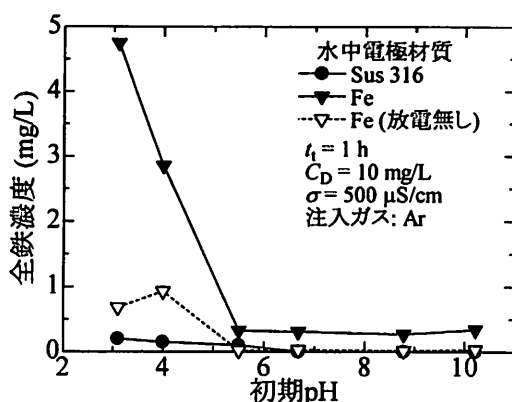


図-14 水中気泡内放電方式の場合の
初期 pH による全鉄濃度の変化



これらのことから、酸性においては、接地電極を鉄とすることによって、1,4-ジオキサンの分解において相乗作用が得られることがわかる。

5. まとめ

水中気泡内で発生した放電による1,4-ジオキサンの分解を試み、その特性について検討した。その結果、注入気体の種類によらず、気泡内で放電を発生することによって、TOCが減少し、1,4-ジオキサンの分解が確認できた。TOC除去量に対してのpHによる影響を調べたところ、オゾン注入方式ではアルカリにおいてのみ分解が可能であったのに対し、水中気泡内放電では、いずれのpHにおいても分解が確認出来た。また、酸性においてはアルゴン、アルカリ性においては酸素を注入した場合にTOCの除去効率が向上した。酸性において、接地電極として鉄線を用いることによって、鉄イオンの溶解が生

じ、フェントン反応による相乗作用によってTOC除去率が増加した。

以上のことから、1,4-ジオキサン処理方式として、水中気泡内放電の有効性を確認することができた。今後は、1,4-ジオキサンの分解過程や、溶液中の共存物質による影響、他の処理方式との有意性および、コストの比較などの検討が必要である。

謝辞：装置の製作において、大変なご協力をいただきました、岩手大学工学部の志田寛様に感謝申し上げます。

なお、本研究は科学研究費補助金(課題番号20380130)の助成を受けていることを付記する。

参考文献

- 1) 安部明美：1,4-ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策—地方試験研究機関の仕事に着目して—，神奈川環境科学センター研究報告，Vol. 29，pp. 53-63，2006。
- 2) (独)製品評価技術基盤機構・(財)化学物質評価研究機構：化学物質の初期リスク評価書 Ver.1.0，(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構委託事業，No. 13，2007。
- 3) 山田和哉，浦瀬太郎，松尾友矩，鈴木規之：異なる形式の廃棄物処理場の浸出水中の微量有機成分の計測とその浸出水処理過程での挙動，水環境学会誌，Vol. 22，No. 1，pp. 40-45，1999。
- 4) A. Yasuhara, Y. Tanaka, K. Kawata and K. Katami: Elution of 1,4-dioxane from waste landfill sites, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 71, pp. 641-647, 2003.
- 5) 環境省: <http://www.env.go.jp/>
- 6) M. I. Stefan and J. R. Blinn: Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, pp. 1588-1595, 1998.
- 7) 堀超智，梶谷正次，ニックセルフオン，阿倍正彦：マイクロ波光触媒法を用いた1,4-ジオキサンの迅速分解メカニズムの解明，*J. Jpn. Soc. Colour Mat.*, Vol. 82，No.2，pp. 51-55，2009。
- 8) J. H. Suh and M. Mohseni: A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide, *Water Res.*, Vol. 38, pp. 2596-2604, 2004.
- 9) M. Otto and S. Nagaraja: Treatment technologies for 1,4-dioxane: fundamentals and field application, *Remediation*, pp. 81-88, 2007.
- 10) S. Mahendra and L. A. Cohen: Kinetics of 1,4-dioxane biodegradation by Monooxygenase-Expressing Bacteria, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 5435-5442, 2006.
- 11) 三好益美，藤田久雄：1,4-ジオキサンの生物学的処理特性(第1報)，香川県環境保健研究センター所報，Vol. 8，pp. 138-141，2009。
- 12) H. Akiyama: Streamer Discharges in Liquids and their Applications, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, Vol. 7, No. 5, pp. 646-653, 2000.
- 13) M. A. Malik, A. Ghaffar and S. A. Malik: Water purification by electrical discharges, *Plasma. Sources Sci. Technol.*, Vol. 10, pp. 82-91, 2001.
- 14) J. S. Clements, M. Sato, and R. H. Davis: Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water, *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, Vol. IA-23, No. 2, pp. 224-235, 1987.
- 15) 高橋克幸，米澤彩子，高木浩一，蛭田尚哉：水中気泡内放電による有機染料の脱色，2010年度静電気学会春期講演会，1p-2，pp. 27-30，2010。
- 16) 高橋克幸，高木浩一，蛭田尚哉，秋山雅裕：水中気泡内放電による有機染料の脱色におけるエネルギー効率の改善，パルスパワー放電合同研究会，PPT-10-35 ED-10-33，pp. 57-62，2010。
- 17) 高橋克幸，米澤彩子，向川政治，高木浩一，蛭田尚哉：気相放電水中進展型リアクタを用いた污水浄化における電極構造と極性効果による影響，パルスパワー放電合同研究会，PPT-09-14 ED-09-36，pp. 15-20，2009。
- 18) N. K. Urbaniski and A. Beresewicz: Generation of $\cdot\text{OH}$ initiated by interaction of Fe^{2+} and Cu^{+} with dioxygen; comparison with the Fenton chemistry, *Acta Biochimica Polonica*, Vol. 47, No. 4, pp. 951-962, 2000.
- 19) 郷富夫，田中康，山崎信幸，向川政治，高木浩一，藤原民也：誘導性パルスパワー電源を用いたオゾン生成の酸素濃度依存性，電学論A，Vol. 129，No. 7，pp. 477-482，2009。
- 20) 田畑則一：オゾンの発生と生成，プラズマ学会誌，Vol. 74，No. 10，pp. 1119-1126 (1998)
- 21) M. Magureanu, N.B. Mandache and V.I. Parvulescu: Degradation of organic dyes in water by electrical discharges, *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol. 27, pp. 589-598 (2007)
- 22) M. J. Kirkpatrick, B. Dodet and E. Odic: Atmospheric Pressure Humid Argon DBD Plasma for the Application of Sterilization – Measurement and Simulation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, Vol. 1, No. 1, pp. 96-101, 2007.
- 23) R. Ono and T. Oda: Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 10, pp. 5876-5882, 2003.
- 24) E. M. Knipping and D. Dabdub: Modeling Cl_2 formation from aqueous NaCl particles: Evidence of interfacial reactions and importance of Cl_2 decomposition in alkaline solution, *J. Geophys. Res.*, Vol. 107, No. D18, 4360, 2002.
- 25) D. R. Grymonpré, W. C. Finnelly, R. J. Clark and B. R. Locke: Suspended activated carbon particles and ozone formation in aqueous-phase pulsed corona discharge reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, pp. 5117-5134, 2003.
- 26) M. A. Mali, A. Ghaffar and S. A. Malik: Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 10, pp. 82-91, 2001
- 27) S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual and M. Rodríguez: Comparison of different advanced oxidation processes for phenol

- degradation, *Water Res.*, Vol. 36, pp. 1034-1042, 2002.
- 28) 杉光英俊 : オゾンの基礎と応用, 光琳, 1996.
- 29) M. A. Beckett and I. Hua: Elucidation of the 1,4-dioxane decomposition pathway at discrete ultrasonic frequencies, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 3944-3953, 2000.
- 30) S.G. Schrank, H.J. José, R.F.P.M. Moreira and H.Fr. Schröder: Applicability of Fenton and H₂O₂/UV Reactions in the Treatment of Tannery Wastewaters, *Water Res.*, Vol. 36, pp. 1034-1042 (2002)
- 31) U. Pinkernell and U.V. Gunten: Advanced Oxidation of Bromide-Containing Waters: Bromate Formation Mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, pp. 63-70, 1998.
- 32) J. Stachelin and J. Hoigné: Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 16, No. 10, pp. 676-661 (1982)
- 33) A.V. Gordeev, B.G. Ershov and I.M. Kosareva: A diffusion-kinetic model for radiation-chemical transformations of oxalic acid and oxalate ions in aqueous solutions, *High Energy. Chem+*, Vol. 39, No. 4, pp. 207-211, 2005.
- 34) G.R. Dey, K.N.R. Nair and K.K. Pushpa: Photolysis studies on HCOOH and HCOO⁻ in presence of TiO₂ photocatalyst as suspension in aqueous medium, *J. Nat. Gas Chem.*, Vol. 18, pp. 50-54, 2009.
- 35) I. Sirés, P.L. Cabot, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias and E. Brillas: Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes, *Electrochim. acta*, Vol. 52, pp. 75-85, 2006.

(2010. 5. 21 受付)

Decomposition of 1,4-Dioxane by Discharge inside Bubble in Water

Katsuyuki TAKAHASHI^{1,2}, Koichi TAKAKI², Naoya SATTA³
and Masahiro AKIYAMA⁴

¹Research and Development Center, Shishido Electrosatic, LTD.

²Department of Electrical Engineering and Computer Science, Iwate University

³Department of Environmental Sciences for Sustainability, Iwate University

⁴Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University

Water purification by discharge inside bubble in water containing 1,4-dioxane has been investigated. A tungsten wire was inserted into glass tube, which was immersed in the water. Oxygen and argon gases were injected into the glass tube to generate bubbles in the water. The pulsed high voltage generated by a magnetic pulse compression circuit was applied to the tungsten wire to generate streamer discharge, which propagated into the bubble from the tip of the wire. The ozone gas was generated using a cylindrical pulse corona reactor and was injected into the solution to clarify chemical reactions. The total organic carbone (TOC) decreased by discharge inside the bubble at any pH values. The removal rate of TOC increased by gaseous ozone injection only under alkaline conditions. These results showed that the chemical species such as hydroxyl and hydroperoxyl radicals produced by discharges and by chemical reactions in the solution were mainly contributed to decompose 1,4-dioxane. Iron ions dissolved by electrolysis enhanced the TOC removal rate by the Fenton reaction under acid conditions.