

B-27 汚水の放電プラズマ処理における水質への影響

○高橋 克幸^{1,3*}・佐々木 由佳²・向川 政治³・
高木 浩一³・藤原 民也³・颯田 尚哉²

¹シンド静電気株式会社 研究開発センター (〒224-0033神奈川県横浜市都筑区茅ヶ崎東4-7-21)

²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)

³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)

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

1. はじめに

水質汚濁は、人の健康だけではなく、生態系全てにおいて悪影響をもたらす深刻な問題である。水質汚濁を引き起こす原因である産業排水、生活廃水、投棄廃棄物などによる汚染は、近年の様々な法規制や水処理技術により改善されてきている。その一方で、一部の地域では、水質基準を満たしていない過去の排水による底質汚染や、産業廃棄物の不法投棄などによる、地下水への汚染物質の染みだしが問題になっている¹⁾。主な汚染物質のひとつであるVOC(揮発性有機化合物)の処理方法には、酸化剤を用いる薬品処理や、生物濾過などがある。しかし環境への配慮やコスト面から、新しい技術が求められている。パルスパワーを用いて水中でプラズマを作り、そこで生成される様々な活性種を利用した処理法は、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ことから、実用が強く望まれている^{2,3)}。

汚水浄化方法を実際の污水处理への応用を検討する際、副生成物などによる処理水の水質への影響は留意しなければならない点である。その代表的な例としては、塩素処理による残留塩素⁴⁾、オゾン処理による塩素酸化物、臭素酸化物などがあり^{5,6)}、処理水や周辺環境の汚染に繋がってしまう。そのため、各々の処理手法において、生成される副生成物や水質への影響を把握し、その影響を相殺もしくは緩和する処理装置を汚水浄化システムに組み込まなくてはならない。しかしながら、放電処理においては、過酸化水素の生成に関してはよく知られているものの、他の副生成物や、pH、含有無機イオンに対する影響の報告例は少ない。

本研究では、気中放電を水中に進展させ溶液の処理を行う気中放電水中進展型リアクタ⁷⁾を用い、放電処理による水質への影響について調べた。放電による副生成物として、過酸化水素、硝酸、亜硝酸について測定を行った。また、pH値、酸化還元電位と放電処理との関係に

ついて検討した。さらに、放電処理による臭化物イオンおよび臭素酸イオンの酸化・還元反応について検討した。

2. 実験方法

リアクタの概略図を図1に示す。リアクタ下部は、チューブより室内空気を4.5 L/minの流量で注入し、空気で満たしている。注入された室内空気は、リアクタの上下部を隔てている隔壁に、25 mm間隔で開けられた直径約0.7 mmの穴を通過し、気泡となってリアクタ上部の溶液中に注入される。電極には、気相中に設置した直径0.15 mmのタングステン線と、液中に設置した同径のタングステン線、Sus線、鉄線のいずれかを水中電極とし、接地して用いている。水面と線電極の間隔は、9 mmとした。この電極間に、高圧のパルス電圧(V_0)を印加することにより、線電極からストリーマ放電が発生し、気泡内に放電が進展する。また、隔壁と平板電極の間隔は、それぞれの条件で、ストリーマ放電がアーク放電に移らない最小の値に調整した。 V_0 の発生には、重畳ブルームライン型パルス電源⁸⁾を用いた。ここで、パルス発生時の線路の充電電位を V_{ch} とし、パルス繰り返し速度は毎秒20回とした。

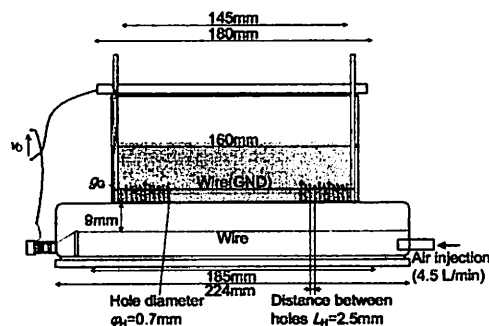


図1 リアクタ概略図

溶存過酸化水素濃度は、パックテスト(共立理化学研究所 WAK-H2O2)によって測定した。溶液中の亜硝酸、硝酸の濃度は、イオンクロマトグラフ(DIONEX DX-320)によって測定した。臭素酸は液体クロマトグラフ(島津製作所 LC-20AD)を用い測定した。溶存した鉄は原子吸光度計(島津製作所 AA-6200)を用い測定した。pH値は、pH計(東亜ディーケーケー株式会社 ガラス電極式水素イオン濃度指示計IM-22P GST-2729C)を用い測定した。酸化還元電位(Oxidation-reduction Potential; ORP)は、ORP計(東亜ディーケーケー株式会社 ガラス電極式水素イオン濃度指示計IM-22P PST-2729C)を用い測定を行った。アルカリ度は、滴定法を用い測定した。

3. 実験結果

(1) 副生成物の測定

放電処理によって生成される副生成物のひとつとして、過酸化水素が挙げられる²⁾。過酸化水素は、放電から発生するヒドロキシラジカルが結合することによって生成される。式(1)~(4)に主な過酸化水素の生成過程を示す。

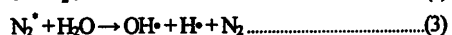


図2に、水道水に放電した場合の過酸化水素の生成量($C_{\text{H}_2\text{O}_2}$)および、生成効率($EP_{\text{H}_2\text{O}_2}$)を示す。実験条件は、水中電極をタングステン線とし、 t_f を5 minとし、 $V_{\text{L(dis)}}$ を変化させた。図より、 $V_{\text{L(dis)}}$ とともに、 $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ が増加していることがわかる。これは、 $V_{\text{L(dis)}}$ の増加によって放電に投与されるエネルギーが増加し、より多くの化学的活性種を生成していることが要因として考えられる。また、 $V_{\text{L(dis)}}$ が低い場合に高効率で過酸化水素が生成できていることがわかる。この理由として、 $V_{\text{L(dis)}}$ の増加とともに、放電が液面に到達しやすくなり、化学的活性種の生成に寄与しない導電電流にエネルギーが消費されていることが考えられる。

図3に、溶液に水道水を用いた場合の、放電時間による亜硝酸濃度($C_{\text{NO}_2\text{-N}}$)と硝酸濃度($C_{\text{NO}_3\text{-N}}$)の変化を示す。このとき、 $V_{\text{L(dis)}}$ を3~9 kVで変化させている。図より、 $V_{\text{L(dis)}}$ を9 kVとすることによって、時間とともにどちらの濃度も増加していることがわかる。これは、気相放電によって発生した二酸化窒素が溶液に溶解したためであると考えられる。

(2) pH、酸化還元電位、アルカリ度への影響

図4に、水中電極にタングステン線を用い、 $V_{\text{L(dis)}}$ を16 kVとし水道水に放電処理した場合の、pHおよびORPの時間変化を示す。図より、放電直後はpHは安定し、ORPは急激に低下するが、約20 min以上の放電によって、pHが低下し、ORPが増加することがわかる。pHを低下させる要因としては、主に式(5)~(7)に示すように、放電

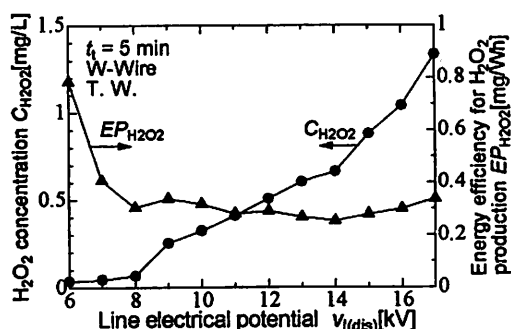


図2 充電電圧による過酸化水素の生成量の変化

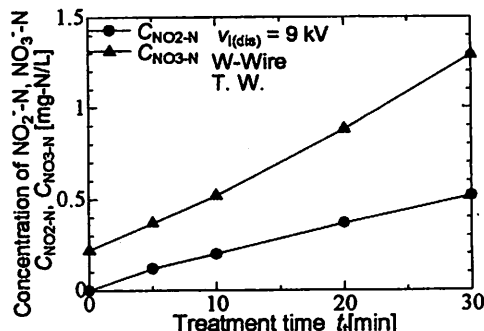


図3 硝酸および亜硝酸濃度の時間変化

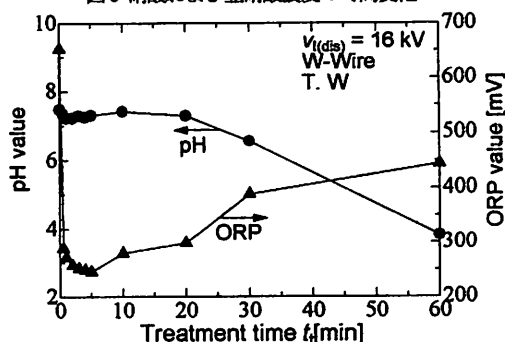


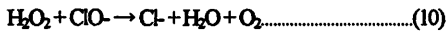
図4 水道水のpHとORPの時間変化

から発生したヒドロキシラジカルや水素ラジカル、オゾンが水酸化物イオンを減少させることが考えられる。



放電開始直後にpHが安定した要因は、水道水に含まれる重炭酸が緩衝剤となったためであると考えられる。また、水道水のORPを低下させた要因としては、水道水に含有する次亜塩素酸等の残留塩素を、式(8)~(10)に示すような反応によって、塩素イオンもしくは塩素に変化させたことが考えられる。 t_f が10 min以上でORPが増加した要因としては、pHの低下による水素イオン濃度の増加や、過酸化水素の生成によるものなどが考えられる。

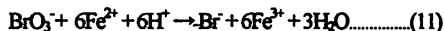




(3) 臭化物イオンと臭素酸イオンへの影響

図5に、臭化物イオンを1 mg/Lの濃度で蒸留水に溶解した溶液を放電処理した場合の臭素酸イオン濃度の時間変化を示す。このとき、 $v_{(dis)}$ は16 kVとし、水中電極としてステンレス線もしくは鉄線を用いた。図より、放電処理によって臭化物イオンが酸化され、臭素酸イオンが生成されることがわかる。この酸化反応の要因としては、放電によって発生したオゾンおよび、ヒドロキシラジカルが考えられる⁹⁹⁾。

図6に、臭素酸イオンを0.1 mg/Lの濃度で蒸留水に溶解した溶液を放電処理した場合の、臭素酸イオン濃度および、溶存全鉄濃度の時間変化を示す。図より、水中電極として鉄線を用いることにより、電気分解によって鉄イオンが溶出し、臭素酸が分解されていることがわかる。この臭素酸イオン溶液に、3価の鉄イオンを5 mg/Lの濃度で添加しても臭素酸イオンの減少は確認できなかった。このことより、電気分解により溶出した二価の鉄イオンが式(11)に示すように、臭素酸イオンに電子を供与することによって、臭素酸イオンを分解していることが考えられる¹⁰⁾。



4. まとめ

気相放電水中進展型リアクタを用い、放電処理の水質への影響について調べた。その結果、過酸化水素、硝酸、亜硝酸、臭素酸の生成および、鉄イオンの溶出が生じることがわかった。また、放電処理によってpHを低下し、それによって酸化還元電位が増加することがわかった。さらに、水中電極として鉄線を用いることにより臭素酸イオンの分解が可能であることがわかった。以上のことから、放電後の水は持続的な酸化作用や殺菌作用を持つ一方、生態への悪影響を及ぼすことがわかる。そのため、放電処理は污水处理システムにおいて、より源水の処理に近い段階で用いられることが好ましいといえる。

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) 橋本良二・中澤廣：「地域のための環境再生読本-県境廃棄物投棄サイト-」，地域環境再生委員会，pp.41-52 (2006)
- 2) 佐藤正之：「水中有機汚染物質のパルス放電処理」，応用物理，Vol.69，No.3，pp.301-304 (2000)
- 3) H. Akiyama：「Streamer Discharges in Liquids and their

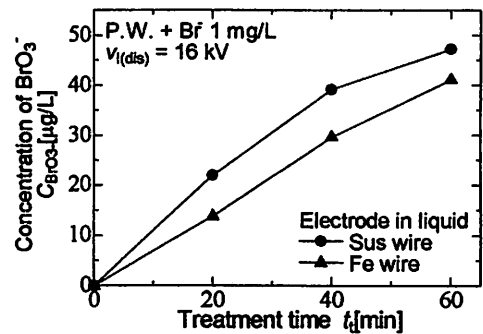


図5 臭素酸イオンの時間変化

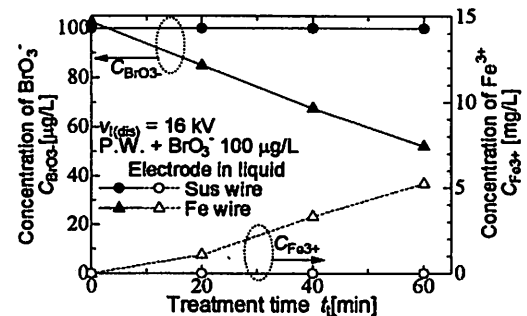


図6 臭素酸イオンと全鉄濃度の時間変化

- Applications”, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol.7, No.5, pp.646-653 (2000)
- 4) A. D. Nikolau, M. N. Kostopoulou, and T. D. Lekkas: “ORGANIC BY-PRODUCTS OF DRINKING WATER CHLORINATION”, Global Nest: Int. J, Vol. 1, No. 3, pp.143-156 (1999)
 - 5) S. D. Richardson, A. D. Thruston, JR., T. V. Caughran, P. H. Chen, T. W. Collette, K. M. Schenck, B. W. Lykins, JR., C. Rav-Acha, and V. Glenser: “IDENTIFICATION OF NEW DRINKING WATER DISINFECTION BY-PRODUCTS FROM OZONE, CHLORINE DIOXIDE, CHLORAMINE, AND CHLORINE”, Water, Air, and Soil Pollution, Vol.123, pp.95-102 (2000)
 - 6) 浅見真里，相沢貴子：「水中の臭素酸一毒性，生成及び制御」，J. Health Sci., Vol.45, No.6, pp.344-355 (1999)
 - 7) 高橋克幸・佐々木由佳・向川政治・高木浩一・藤原民也・堀田尚哉：「気相放電水中進展型リアクタを用いた高導電性汚水の浄化」，プラズマ研究会，PST-08-76, pp.35-40 (2008)
 - 8) 高橋克幸・向川政治・高木浩一・藤原民也・堀田尚哉：「ブルームライン型パルス電源の特性と汚水浄化への応用」プラズマ応用科学，Vol.16，No.1，pp.57-63 (2008)
 - 9) U. Pinkernell and U. V. Gunten: “Bromate Minimization during Ozonation: Mechanistic Considerations”, Environ. Sci. Technol., Vol. 35, pp. 2525-2531 (2001)
 - 10) M. Siddiqui, G. Amy, K. Ozekin, W. Zhai, and P. Westerhoff: “Alternative strategies for removing bromate”, J. AWWA, Vol. 86, pp. 81-96 (1994)