

B-68 水中プラズマを用いたジクロロメタンの処理特性

○米澤 彩子^{1*}・高橋 克幸²・颯田 尚哉¹・高木 浩一³

¹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)

²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)

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: a2310019@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

青森県の田子町と岩手県の二戸市にまたがる県境部に、日本最大規模の不法投棄現場が存在する。およそ 130 万 t の産業廃棄物が、27 ha に渡って埋められ、有機溶剤、医療廃棄物、堆肥様物、RDF 様物など様々なものが投棄され、原状回復事業が実施中である。特に岩手県側現場では、揮発性有機化合物(VOC)の一つであるジクロロメタン(DCM)が、土壤地下水において最大で水質環境基準値の約 2 万倍の値となることもあった¹⁾。平成 20 年度から実施されている、N 地区の地下水土壤汚染対策事業では、揚水曝気処理、活性炭処理、生物処理を組み合わせ水質浄化を行っているが、活性炭処理については、使用済残渣の発生とその処理も課題である。浄化処理システムの簡素化、時間と費用の低減、環境に負荷をかけない浄化処理技術の開発と実用化が待たれている。

水中プラズマを用いた浄水技術は、水中でパルス放電させ、酸化力の強いヒドロキシラジカルなどを生成し、有機物を分解する技術である。ヒドロキシラジカルの反応速度は非常に速く、反応選択性がないため、難分解性の有機物の分解や、浄化処理時間の短縮化が可能となる²⁾。また、プラズマによりオゾンや紫外線も発生するため、有機物の分解に相乗効果が期待できる^{3) 4)}。さらに、薬品を投与せずに処理をすることができるため、環境への負担が少ない。

本研究では、DCM 模擬廃水を対象とし、パルスパワーを用い水中で生成したプラズマによる DCM の除去効果を実験的に検討した。

2. 実験方法

実験装置を図-1に示す。パルス発生装置の直流電源 V_s (パルス電子 MODEL-600F)により電流を流し、1 nF のコンデンサに14 kV 充電する。ここで、回転式のギャップスイッチに導通すると、コンデンサに充電されたエネルギーがパルス電圧となり、リアクタの電極に印加される。ギャップスイッチは、回転盤に等間隔で六ヶ所金属を設置し、スイッチ間が一定距離になると絶縁が破壊し、電流が流れる仕組みである。本実験では毎秒200回の放電繰り返し速度に定めた。高圧電極は、ガラス管(直径5 mm)の中にタングステン(W)線(直径0.2 mm)を通したものを水中に挿入し、タングステン線先端はガラス管先端より1 mm突出させた。接地電極には、SUS316板(32 mm×32 mm)を用い、電極間距離は25 mmとして溶液中に設置した。また、反応槽(リアクタ)はピーカー(高さ70 mm、直径55 mm)を用いた。この実験装置の利点は、水槽の形状の制約を受けにくいことであり、既存の処理水槽に取り付けることが可能である。

図-2に水中での放電の様子を示す。気体を注入しない場合(図-2(a))は、高圧電極である線電極先端よりプラズ

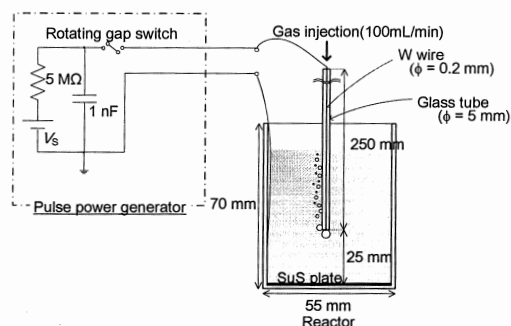
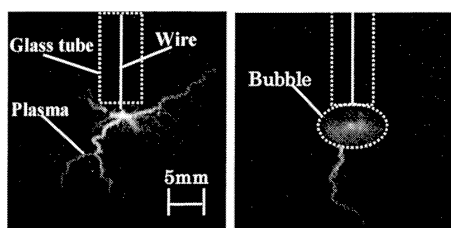


図-1. 電子回路と実験装置



(a) 気体注入なし (b) 気体注入あり

図-2.水中放電の状態

マがフィラメント状になり、水中に多方向に進展している。また、気体を注入した場合(図-2(b))、水よりも絶縁破壊電圧が低くなるため、放電が気泡内に広がるように生じている。アルゴン注入では、ヒドロキシラジカルが生成するが、酸素注入ではオゾンも生成される。ラジカルの種類や量のDCM除去への影響を検討するため、酸素とアルゴンでDCM処理を行った。気体流量は、100 mL/minとした。

メスフラスコを用いて精製水100 mLあたり、DCM(和光純薬工業株式会社)を10 μ L混合した溶液を、模擬廃水として調整した。模擬廃水は、メスシリンダで100 mLずつ分取し、ガラス瓶に保存した。廃水中のDCMは、TOC濃度を測定(TOC-V_{CSH} 島津製作所)した。実験前DCM模擬溶液のTOC濃度は平均して7.696 mg/Lとなった。また、TOC濃度は式(1)によってDCMの除去率を求めた。

$$\text{除去率} = \frac{\text{放電前 TOC 濃度} - \text{放電後 TOC 濃度}}{\text{放電前 TOC 濃度}} \times 100 [\%] \quad (1)$$

DCMは分解すると塩化物イオン(Cl⁻)と水素イオン(H⁺)を生成する。放電済溶液のCl濃度(DX-320J 日本ダイオネクス)とpH(EUTECH INSTRUMENTS pH Tester 30)を測定した。

3. 実験結果と考察

(1) DCM除去特性

図-3に、処理時間に対するTOC濃度除去率の変化を示す。試料中のTOC量はDCM量のみ由来するため、TOC濃度の減少はDCM濃度の減少を意味する。ここで、実線は放電処理あり、破線は放電処理なし(コントロール)である。凡例は、注入したガスの種類であり、w/oはガス注入なしを示す。

処理時間の経過に伴い、TOC濃度除去率が増加するのわかる。この時、放電処理をせずに放置しているだけでもTOC濃度除去率が15分で10%まで増加しているが、放電処理を行うと、15分で60%を示し、より早くTOCが除去されていることがわかる。放電なしでガスを注入す

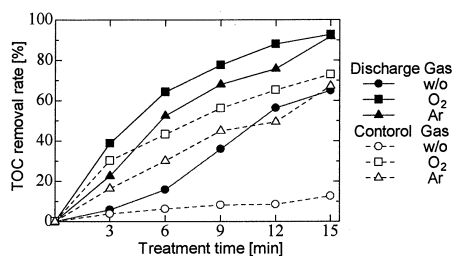


図-3.TOC 濃度除去率の経時変化

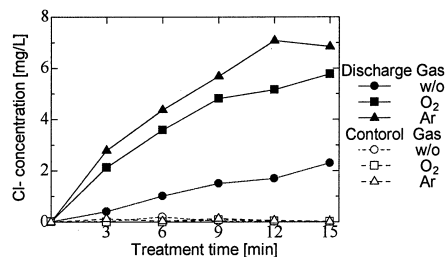


図-4.DCM処理におけるCl濃度の経時変化

るだけでもDCM除去率は、15分で60%まで上昇する。ガス注入して放電すると、15分で90%までDCM除去率は上昇する。

放電処理時間に対するCl濃度の変化を図-4に、pH変化を図-5に示す。放電しない場合、Cl濃度は上昇せず(図-4)、pHも低下しない(図-5)ため、TOCは除去(図-3)されてもDCMの分解は生じていないことがわかる。また、気体を注入せずに(w/o実線)放電した場合、Clは15分で2.2 mg/Lまで上昇し(図-4)、pHは4.3まで低下した(図-5)。一方、気体を注入して放電処理を行うと、Cl濃度は15分処理で6~7 mg/Lに上昇(図-4)し、pHも4より低くなる(図-5)。分解生成物の濃度が上昇し、TOC除去率(図-3)も上昇することから、気体を注入して放電処理を行う方が同じ時間でより多くのDCMを処理できることがわかる。これは、同じエネルギーを加えて、水中でプラズマを発生させる場合、気泡内でプラズマを発生させる方がエネルギー損失が少く、効率良くヒドロキシラジカルなどの活性種を生成するため、より多くのDCMを分解していると考えられる。

(2) DCM分解量

水中および気泡内でプラズマが発生すると、高いエネルギーを持った電子や、気体分子の励起種によって水分子が分裂し、ヒドロキシラジカルを生成する。酸素ガスを注入する場合にはオゾンも発生する⁹⁾。水中での放電処理によってCl⁻が生成し、溶液のpHが低下したことから、DCMのヒドロキシラジカルによるDCM分解機構として、式(2)~(5)に示す反応機構が考えられる⁹⁾。

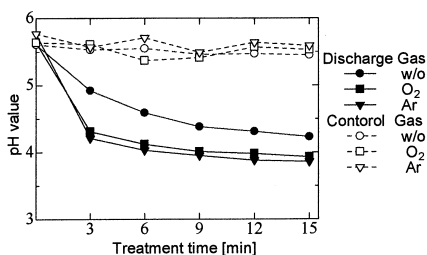
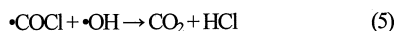


図-5.DCM 処理における溶液 pH の経時変化



模擬廃液の水中放電による DCM の分解量は式(6), (7)に示すように, 放電時に生成する $\text{H}^\cdot$ と $\text{Cl}^\cdot$ から計算できる。

DCM 分解量($\text{H}^\cdot$)=水素イオン濃度

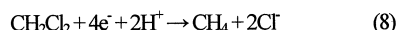
$$\times \frac{\text{DCM の分子量}}{\text{水素の分子量}(1 \times 2)} \times \frac{100}{1000} [\text{mg}] \quad (6)$$

DCM 分解量($\text{Cl}^\cdot$)=塩化物イオン濃度

$$\times \frac{\text{DCM の分子量}}{\text{塩素の分子量}(35.5 \times 2)} \times \frac{100}{1000} [\text{mg}] \quad (7)$$

TOC 濃度の変化からも DCM 分解量を評価することができるが, DCM の分解に加え, 揮発による DCM の除去量も含んでいるため, 過大評価となった。正味の DCM 分解量は分解生成物である $\text{H}^\cdot$ (pH) や $\text{Cl}^\cdot$ から算出するのが適切である。

図-6 に, 式(6)(実線), (7)(破線)で評価した DCM 分解量の経時変化を示す。気体を注入せずに放電した場合, $\text{H}^\cdot$ と $\text{Cl}^\cdot$ から求めた DCM 減少量がほぼ一致し, 式(2)~式(5)の反応で DCM が分解することがわかる。気体注入放電処理の場合, 分解量は増加し, 気泡内放電の方が効率よく DCM を分解した。また, $\text{H}^\cdot$ よりも $\text{Cl}^\cdot$ から計算した DCM 分解量の方が多くなる。これは, 溶液中の $\text{H}^\cdot$ 濃度が高くなると, DCM の分解過程で式(8)のような反応⁷⁾が式(2)~(5)に加えて生じ, $\text{H}^\cdot$ 濃度が低下することが考えられる。



また, TOC によるみかけの DCM 除去は酸素の方がアルゴンよりもやや良いが(図-3), 分解量はアルゴンの方が酸素よりも多く, アルゴンの方が分解効率が良い(図-6)ことがわかる。このことから, DCM の分解には, 酸素から発生するオゾンは積極的に関与しないと考えられる。

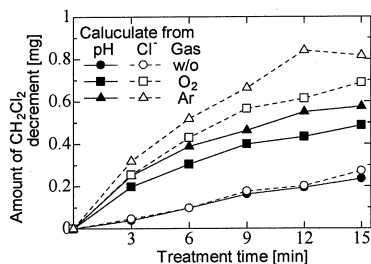


図-6.放電処理による DCM 分解量の経時変化

4. まとめ

水中放電を用い, 模擬廃液中の DCM を除去処理する実験を行なった。溶液の TOC 濃度の低下, $\text{Cl}^\cdot$ の生成, 溶液の pH の低下から, 水中放電処理によって, 曝気による揮発だけでなく, DCM の分解による除去を確認することができた。水中プラズマを用いることで単なる曝気処理よりも効率的に DCM を処理することが可能である。気体注入放電処理は, 単なる放電処理と比較し, より効果的に DCM の分解が促進した。酸素よりもアルゴンの方がやや分解効果が高く, オゾンよりもヒドロキシラジカルが分解に大きく寄与すると考えられた。

謝辞: 本研究は, 科学研究費補助金(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(2006): 地域のための環境再生読本―県境廃棄物投棄サイト―, 地域環境再生研究会
- 2) 中山繁樹, 小坂浩司, 水野忠雄: OH ラジカル類の生成と応用技術 特性・反応・シミュレーションから環境浄化・衛生管理・製造プロセスへの応用まで, NTS, 2008.
- 3) 秋山秀典, 勝木淳, 浪平隆男, 石橋和生, 清崎典昭: パルスパワー生成水中ストリーマ状放電プラズマによる湖沼浄化, J. Plasma Fusion Res. Vol.79, No.1, pp. 26-30, 2003.
- 4) 渡辺隆行: 放電・プラズマを応用した殺菌・滅菌, プラズマ・核融合学会誌, Vol. 75, No. 6, pp.651-658, 1999.
- 5) 高橋克幸, 高木浩一, 颯田尚哉, 秋山 雅裕: 水中気泡内放電を用いた 1,4-ジオキサン分解, 第 47 回環境工学研究論文集, Vol.47, 2010(印刷中)
- 6) 平田 彰, 石井 純, 常田 聡: 紫外線照射と過酸化水素逐次添加を併用したジクロロメタン的高速分解処理, 水環境学会誌, Vol.22, No.5, pp.396-402, 1999.
- 7) N. Sonoyama, K. Ezaki, T. Sakata: Continuous electrochemical decomposition of dichloromethane in aqueous solution using various column electrodes, Adv. Environ. Res. Vol.6, pp.1-8, 2001