

B-10 水中気泡内放電によるジクロロメタン・ギ酸ナトリウム混合溶液の処理特性

○高橋 克幸^{1*}・和田啓太¹・高木 浩一¹・颯田 尚哉²

¹岩手大学工学部 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

²岩手大学農学部 (〒020-8550 岩手県盛岡市上田3-18-8)

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

1. はじめに

高電圧パルスパワーを用いて水中で放電を発生させ、そこで生成される活性種を利用した処理方式は、比較的短時間で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。水中放電による有機物の分解除去の要因の一つであるヒドロキシルラジカルは、非常に酸化力が強く、選択性がなく有機化合物の分解が可能である。また、放電処理は、高濃度の有機化合物を短時間かつ高効率で分解可能であることや、溶液のpHや成分に依らず処理が可能であることなどの利点を持ち、種々の難分解性有機化合物の分解処理方式としての有効性が示されている¹⁻³⁾。

実際の廃水では、汚染物質を複数含有している場合がほとんどである。複数の有機物を混合した溶液の処理については、染料モデル廃水を用いて、検討されている⁴⁾。しかし汚染物質が複数種含まれる条件において、水中放電で生成される活性種がどのように、それぞれの汚染物質との反応に分配され、単体溶液の処理に対し、どのような違いが現れるかについては明らかにされていない。

本研究では、複数の汚染物質が混合された溶液に対する水中放電による分解効果の確認のため、2種類の有機物を混ぜ合わせた混合溶液の分解処理特性を調べた。処理対象として、難分解性の揮発性有機化合物である、ジクロロメタンと、水溶性であるギ酸ナトリウムを用い、それぞれの分解特性について評価した。ギ酸は、ジオキサンやフェノールなど、水質汚染の原因となっている多くの有機化合物を分解した際の、中間生成物として生成されることが知られている⁵⁻⁶⁾。放電方式としては、小型で取り扱いが容易である気泡内放電方式⁷⁾を用いた。水中に注入するガスを変化させ、生成する活性種を変化することによる、処理特性への影響について討した。

2. 実験方法

図1に、放電処理に用いたリアクタ⁸⁾の概略図を示す。

容器には、30 mLのバイアル瓶(日電理科硝子株式会社, SVG-30)を用い、テフロンライナー製のキャップによって密閉している。キャップには、図に示すように、内径0.8 mm、外径2 mmのガラス管が3本挿入されている。左側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。タングステン線とガラス管先端の距離は10 mmとし、タングステン線にパルス高電圧を印加することによって気泡内で放電を発生した。このガラス管には30 mL/minの流量で、アルゴンもしくは酸素を注入した。右側のガラス管には直径0.2 mmのSUS316線を挿入している。SUS316線は、ガラス管より20 mm突出しており、接地電極として用いた。パルス高電圧の発生には、磁気パルス圧縮型電源(末松電子製作所, MPC3000S-PS)⁹⁾を用い、最大印加電圧を20 kV、一秒間の放電回数を250回とした。パルス幅は、リアクタ接続時において約160 nsである。

試料には、15 mLの精製水に、ジクロロメタンのみもしくは、ギ酸ナトリウムのみを溶解し、それぞれの単体溶液として用いた。また、ジクロロメタンとギ酸ナトリウムを共に溶解した溶液を、混合溶液として用いた。ジクロロメタンおよびギ酸ナトリウムの濃度は、0~1 mMの範囲で調整した。また、溶液の初期導電率は、硝酸カリウムを用い、いずれの濃度においても95 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となるよう調整した。

DCMが放電処理によって発生したヒドロキシルラジカルによって分解されると、塩化水素が発生し、加水分解によって塩化物イオンが生成される³⁾。そこで、所定の放電処理後、試料の塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフィ(日本ダイオネクス, DX-320J)によって測定し、その濃度より式(1)を用い、DCM分解率を求めた。

DCM 分解量 = 塩化物イオン濃度 $\times$

$$\frac{\text{DCMの分子量}(85)}{\text{塩素の分子量}(35.5 \times 2)} \times \frac{15}{1000} [\text{mmol}] \quad (1)$$

同様に、イオンクロマトグラフィによってギ酸イオン濃

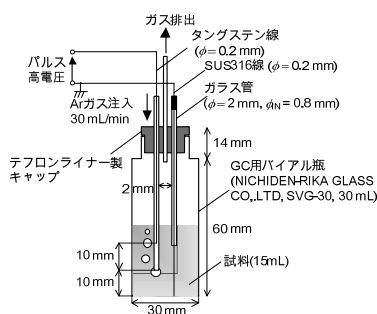


図1 放電処理リアクタの概略図

度を測定し、その濃度より式(2)を用い、ギ酸ナトリウム分解量を求めた。

$$\begin{aligned} \text{ギ酸ナトリウム分解量} = & (\text{初期ギ酸イオン濃度} - \text{処理後ギ酸イオン濃度}) \times \\ & \frac{1}{45} \times \frac{15}{1000} [\text{mmol}] \quad (2) \end{aligned}$$

3. 実験結果

(1) アルゴン注入時における分解効果

図2に、注入ガスをArとした場合の、ジクロロメタンおよびギ酸ナトリウムの分解量の、処理時間による変化を示す。実線は単体溶液、破線は混合溶液のものである。ジクロロメタンおよびギ酸ナトリウムの初期濃度は、いずれも1 mMとし、試料中の含量は15 μmol とした。図より、30 minの処理時間で、ジクロロメタン分解量は約12 μmol となり、添加したジクロロメタンのほとんどが放電処理によって分解されていることがわかる。また、ジクロロメタンは、ギ酸ナトリウムと比較し、より短い処理時間で分解が可能であることがわかる。混合溶液中のギ酸ナトリウムの分解量は、単体溶液に比べ少ない。一方で、ジクロロメタン分解量は、単体溶液と混合溶液にて、時間変化の傾向に差がほとんど無いことがわかる。

図3に、ギ酸ナトリウムの初期濃度を变化した場合の、ジクロロメタンおよびギ酸ナトリウムの分解量の変化を示す。ジクロロメタンの初期濃度は1 mMとし、処理時間は15 minとした。図より、ジクロロメタンの分解量は、ギ酸ナトリウムの濃度によって変化しないことがわかる。

アルゴンを注入した場合、有機物の分解には主に、気泡内放電によって生成されたヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)が寄与する⁸⁾。ここで、ジクロロメタンは、揮発性が高いため、溶液から気泡内に揮発し、気泡内にて式(3)~(6)に示す気相反応によって分解されていると考えられる⁹⁾。

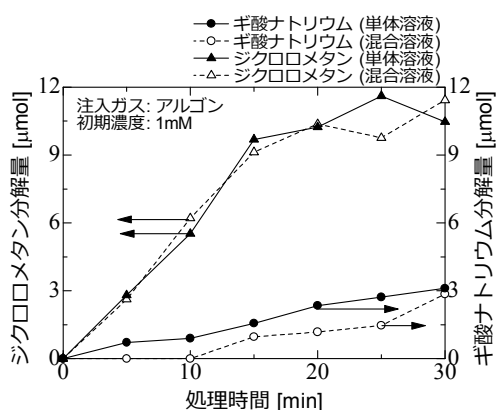
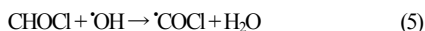
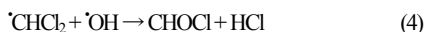
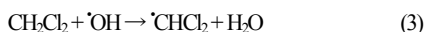


図2 アルゴンを注入した場合の処理時間による単体溶液および混合溶液中のジクロロメタンおよびギ酸分解量の変化

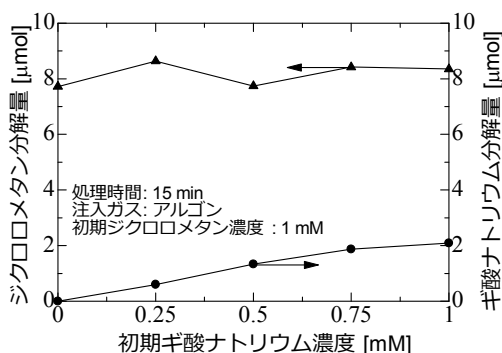


図3 初期ギ酸濃度によるジクロロメタン分解量とギ酸分解量の変化

このことから、ジクロロメタンの分解量は溶液中のギ酸ナトリウムの濃度に依存しないことが考えられる。また、気泡内放電で生成された気相中のヒドロキシラジカルは、溶液に溶け込んだ後、溶液中のギ酸ナトリウムの分解に寄与する。そのため、図2に示したように、混合溶液では、単体溶液と比べ、ギ酸ナトリウムの分解量が減少したと考えられる。

(2) 酸素注入時における分解効果

図4に、ジクロロメタンおよびギ酸ナトリウムの分解量の処理時間による変化を示す。ジクロロメタンおよびギ酸ナトリウムの初期濃度は、いずれも1 mMとした。図より、単体溶液と比較すると、混合溶液中のギ酸ナトリウムの分解量が減少している。また、アルゴンを注入した場合(図2)と比較し、ギ酸ナトリウムの分解量は増加している。酸素を注入した場合は、放電によってオゾンが生成される。溶存している物質が、ギ酸のようにオゾンとの反応性が高い場合、オゾンはヒドロキシラジカルと比較し寿命が非常に長いことから、アルゴンを注入

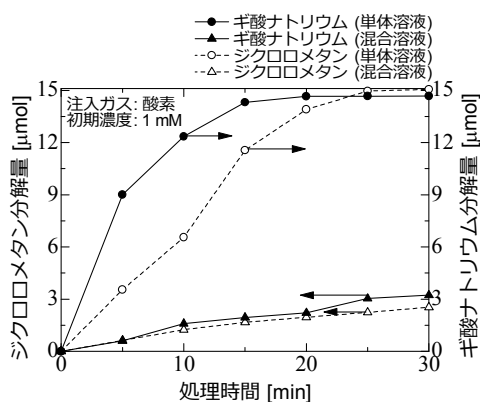


図 4 酸素を注入した場合の処理時間による単体溶液および混合溶液中のジクロロメタンおよびギ酸分解量の変化

した場合と比較し、溶存物質の分解量が増加する⁸⁾。また、アルゴンを注入した場合と比較し、ジクロロメタンの分解量は減少していることがわかる。これは酸素を注入した場合、ヒドロキシラジカルの生成効率が低下すること⁹⁾が要因として考えられる。

図5に、ジクロロメタンの初期濃度を变化した場合の、ジクロロメタンおよびギ酸ナトリウムの分解量の変化を示す。ギ酸ナトリウムの初期濃度は1 mMとし、処理時間は15 minとした。図より、ギ酸ナトリウムの分解量は、ジクロロメタンの初期濃度の増加にともない減少していることがわかる。また、ジクロロメタンの分解量は、ジクロロメタンの初期濃度の増加に伴い増加した。これは、ジクロロメタンの濃度が増加にすると、ジクロロメタンの気泡内への揮発量が増加し、放電により生成された活性種が気泡内にてジクロロメタンと反応し、ギ酸ナトリウムとの反応が減少したことが原因として考えられる。このことから、酸素を注入した場合もアルゴンを注入した場合と同様に、ジクロロメタンの分解は気相中で生じており、溶液中の水溶性の物質は影響しないことがわかる。

4. まとめ

水中気泡内放電を用い、ジクロロメタンとギ酸ナトリウムの単体溶液と、これらを混合させた溶液の分解を行い、処理特性を調べた。その結果、溶液中のジクロロメタンとギ酸を同時に分解除去することができた。また、注入ガスを酸素とした場合、ジクロロメタンと比較し、より多くのギ酸ナトリウムを分解することができた。また、ギ酸ナトリウムの濃度を变化させ処理した結果、ジクロロメタンの分解量はギ酸ナトリウムの濃度に影響しなかった。このことから、揮発性有機化合物の分解に対し、溶液中の水溶性の物質は影響しないということがわかった。また、これらの結果より、水中気泡内放電方式

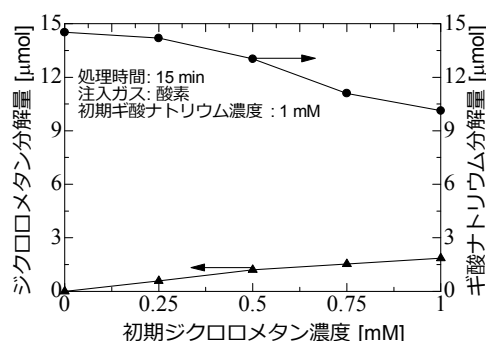


図 5 初期 DCM 濃度によるジクロロメタン分解量とギ酸分解量の変化

は、揮発性有機化合物を含んだ排水の処理手段として期待できる。

参考文献

- 1) 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, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp.31-37, 2010.
- 2) K. Takahashi, Y. Sasaki, S. Mukaigawa, K. Takaki, T. Fujiwara and N. Satta: Purification of High-Conductivity Water using Gas-Liquid Phase Discharge Reactor, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 38, pp. 2694-2700, 2010.
- 3) 米澤彩子, 高橋克幸, 颯田尚哉, 高木浩一: 水中プラズマを用いたジクロロメタンの分解特性, 静電気学会誌, Vol. 35, pp. 31-37, 2011.
- 4) 和田啓太, 川野修太, 高橋克幸, 高木浩一, 颯田尚哉: 水中気泡内放電による混合した有機染料溶液の脱色, 静電気学会誌, Vol.37, No.1, pp.34-40, 2013.
- 5) M.I. Stefan and J.R. Bolton: 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.
- 6) Y. Shen, L. Lei, X. Zhang, M. Zhou, Y. Zhang: Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges, *J. Hazard. Mater.*, Vol.150, pp.713-722, 2008.
- 7) S. Kawano, W. Wada, T. Kakuta, K. Takaki, N. Satta and K. Takahashi: Influence of pulse width on decolorization efficiency of organic dye by discharge inside bubble in water, *J. Phys.: Conf. ser.*, Vol. 441, 012007, 2012.
- 8) K. Takahashi, K. Takaki and N. Satta: Water remediation using pulsed power discharge under water with advanced oxidation process, *J. Adv. Oxidat.*, Vol. 15, No. 2, pp.365-373, 2012.
- 9) 高橋克幸, 川野修太, 米澤彩子, 晴山渉, 高木浩一, 颯田尚哉: 水中気泡内放電によるジクロロメタンの分解と微生物処理方式との併用, 平成 23 年電気学会 A 部門大会講演論文集, XV-4, pp. 339-344, 2013.