

マイクロバブルを用いた水中放電プラズマによる 界面活性剤の分解

谷野孝徳*, 中村ふみ*, 大嶋孝之*,¹ 佐藤正之*

(2009年8月3日受付; 2010年1月26日受理)

Surfactant Decomposition by Discharge Plasma in Microbubble Dispersed Water

Takanori TANINO*, Fumi NAKAMURA*, Takayuki OHSHIMA*,¹ and Masayuki SATO*

(Received August 3, 2009; Accepted January 26, 2010)

Surfactant is essential chemical which is widely employed in the home and industrial scene as the detergent, emulsifier and softener. Surfactants in the wastewater should be decomposed in wastewater treatment. We have been studied discharge plasma in microbubble dispersed water as the AOTs (Advanced Oxidation Technologies) for wastewater treatment. In this study, we demonstrated the decomposition of the surfactant, LAS (Linear sodium Alkylbenzene Sulfonate), by discharge plasma in microbubble dispersed water. The effect of the pore size of SPG (Shirasu Porous Glass) filter membrane to generate microbubble on the decomposition of the LAS was also investigated. Decomposition of LAS by the discharge plasma in microbubble dispersed water was successfully demonstrated, and the LAS decomposition efficiency was increased with the pore size of the SPG filter membrane in the range of 1 to 10 μm . The maximum LAS decomposition efficiency (73%) was obtained with the pore size of SPG in 10 μm , because the LAS decomposition efficiency was decreased with the pore size of the SPG filter membrane above the 15 μm . These results confirmed that LAS could be decomposed by the discharge plasma in microbubble dispersed water, and the pore size of the membrane is important for the efficient decomposition.

1. はじめに

界面活性剤は種々の分野で使用されており, その用途は洗剤・乳化剤・柔軟剤など多岐にわたる. その中でも洗浄用途としては, 高洗浄力, 高泡性, 生分解性などの特性を有していることから陰イオン系界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)が合成洗剤の主成分として家庭用・工業用を問わず広く利用されている. 一般排水や生活排水中の LAS は排水処理施設において主に活性汚泥法(生物的処理)により処理されているが, 高濃度の LAS は活性汚泥の機能障害を誘起することが知られており, 処理に比較的長時間を必要とする^{1,2)}ことが問題となっている.

近年, このような有機化合物を含む一般排水や生活排水の処理法として, 生物的な処理法以外に物理・化学的な処理法として AOTs (Advanced Oxidation Technologies)が注目されている. AOTs は何らかの方法で発生させたラジカル種により対象物質を酸化, 分解, 除去するといったものが主であり,

オゾン酸化³⁾, 過酸化水素⁴⁻⁶⁾, 過酸化水素-紫外線照射^{7,8)}, またはこれらの組み合わせ⁹⁻¹¹⁾などの方法が検討されている. AOTs の新たな手法として高電圧パルスを用いた水中放電処理が挙げられる. 最も広く研究されている針対平板電極を用いた場合は, 放電チャンネルである針先からコロナ放電を起し酸化力の高い様々なラジカル種を水中に生成することができ, 針先からバブルを流通することで活性種生成量を増加することも可能である¹²⁻¹⁶⁾. 活性種を直接水中に生成するため対象となる処理液体を選ばないことが利点として挙げられる.

我々は活性汚泥法との組み合わせによる高度排水処理ならびに余剰汚泥の処理を目的として, マイクロバブルを用いた二重らせん型プラズマリアクターによる水中放電プラズマのタンパク質の分解における有用性を以前に報告している¹⁷⁾. また, フェノールなどの芳香族化合物も水中放電により分解されることが報告されている¹⁶⁾. しかしながら, 本システムのようなマイクロバブルを用いた水中放電プラズマリアクターがLASのような難分解性化合物の分解に関して適用可能であるかの知見はない. また, 本リアクターシステムでは, マイクロバブルの生成に火山灰(シラス)を主原料とした細孔の大きさが極めて均一である特性を有し, マイクロ

キーワード: 水中放電, LAS, マイクロバブル, SPG

* 群馬大学大学院工学研究科 (376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

Graduate School of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

¹ tohshima@cee.gunma-u.ac.jp

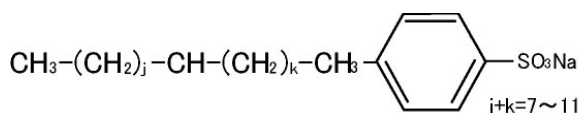


図1 LAS分子構造

Fig. 1 Structure of LAS molecule.

バブルの発生に適した多孔質ガラスSPG (Shirasu Porous Glass)膜^{17,18)}を用いているが、このSPGの膜孔径が放電プラズマ分解に及ぼす影響に関する知見はない。

そこで本研究では、ベンゼン環とアルキル鎖で構成された有機化合物であるLAS (図1) を分解可能であるかを確認すると同時に、マイクロバブルを生成するために用いるSPGの膜孔径およびガス種が分解効率に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法・手順

2.1 高電圧パルス発生装置

本研究で使用した高電圧パルス発生装置 (MC-703E, (株)増田研究所) の回路図を図2に示す。

交流電源 (A.C.100 V) より供給された電気エネルギーはスライドトランスフォーマー (ST), 高電圧変圧器 (HT), 高電圧抵抗 (R) を通してコンデンサー (C) に充電され、ロータリースパークギャップ (SG) が処理槽側の回路に短絡したとき、瞬時にコンデンサーより放電され高電圧パルスを形成して処理槽 (TC) に印加される。高電圧抵抗 (R) の抵抗値は47 k Ω , コンデンサー容量 (C) は8 nF, 周波数は333 Hz, 印加電圧は20 kVで行った。

2.2 二重らせん型プラズマリアクターおよび実験システム

本実験で使用した、二重らせん型プラズマリアクターを図3に示す。本リアクターは内管の外径は16 mm, 外管の内径は22 mm, 長さ200 mm, 容量34 mLとなっており、内管の外壁に高電圧ワイヤー電極と外管の内壁にアースワイヤー

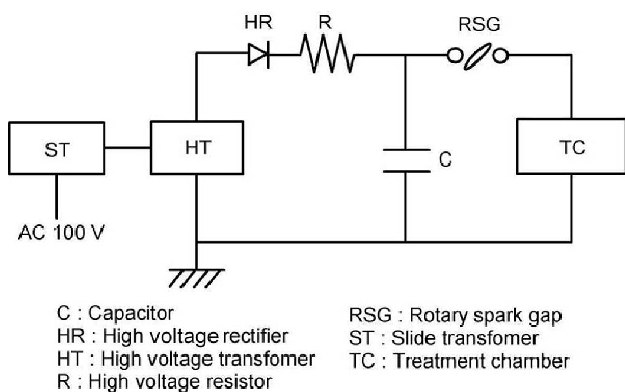


図2 パルス電圧発生回路

Fig. 2 Circuit diagram of pulse generator.

電極が巻かれている。電極はステンレススチール製 (1.5 mm ϕ) を用いた。試料はリアクター下部に設けられた流入口より入り、内管と外管の間を通過して、リアクター上部より流出する。流量180 mL/minに設定した循環ポンプにより試料はSPGモジュールにセットされたSPG筒に流入する。SPG膜の孔径は1-50 μm で変化させた。エアープンプで加圧された気体はレギュレーターにより0.2 MPaに調圧された後、SPG筒の外側から内側を流れる試料へ流入しマイクロバブルとなる。この際SPG膜孔径によりガス圧をわずかに微調整した。マイクロバブルを含んだ試料はリアクターへ運ばれパルス電界集中領域を通過する。処理体積は1 Lで行った。

2.3 実験試料と評価方法

分解対象物としてLAS (和光純薬 195-07682) を使用し、50 mg/Lとなるよう蒸留水に溶解し使用した。処理液中のLAS濃度は高速液体クロマトグラフ (島津製作所, LC6A, UV-Vis Spectroscopy) で測定した。高速液体クロマトグラフ (以下HPLC) のキャリアー溶液として65%アセトニトリルに過塩素酸ナトリウムを12.3 mg/L加えたものを使用した。キャリアー流量0.8 mL/min, カラムはInertsil ODS-3 (ジエールサイエンス) を用い、ベンゼンの吸収波長225 nmにて測定を行った。LASのピークを図4に示す。HPLCで測定されたLASはアルキル鎖の炭素数により複数のピークが検出される。今回の測定で得られたピークから炭素数10, 11, 12, 13に対応すると考えられる代表的なピークを4本選びそれぞれ

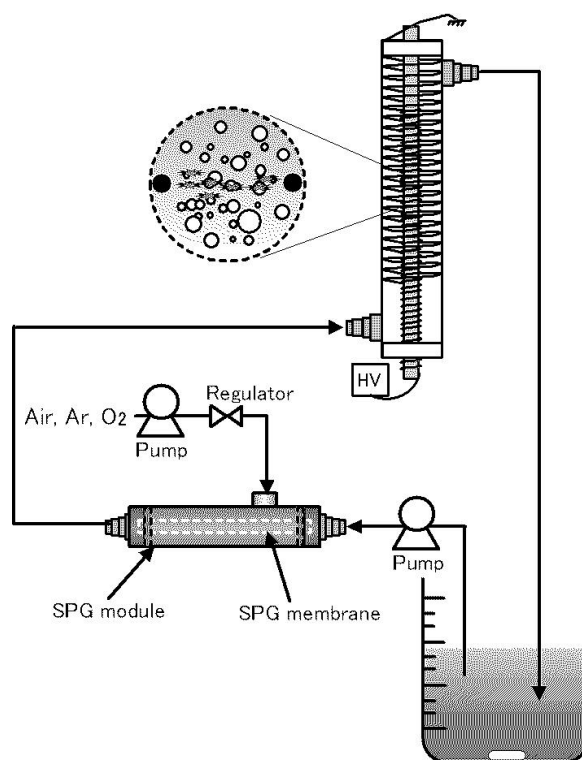


図3 プラズマリアクターおよび実験システム

Fig. 3 Schematic of plasma reactor and experimental system.

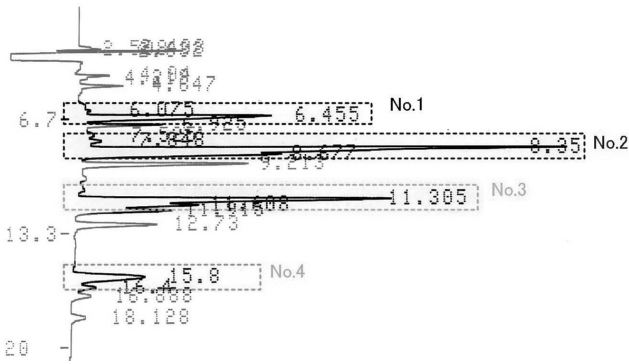


図4 LASのHPLCピーク
Fig. 4 Representative HPLC Peaks of LAS.

ピーク No.1, 2, 3, 4 とした. 各ピークエリアごとに以下に示す式に従って相対濃度を求めた.

$$\text{相対濃度[\%]} = \frac{\text{処理後の測定物質のHPLCのエリア}}{\text{処理前の測定物質のHPLCのエリア}} \times 100$$

3. 実験結果および考察

3.1 SPG 膜孔径の影響

膜孔径 1, 5, 10 μm の SPG を用い空気をガス種としてマイクロバブルを生成し初期濃度 50 mg/L の LAS を二重らせん型プラズマリアクターにより分解した結果を図 5 に示す. マイクロバブルを混合した LAS 溶液が二重らせん型プラズマリアクターに流入すると, 高電圧電極とアース電極が対向している部分を泡が下から上へ移動するに伴って, 放電部分も下から上に流れるように移動していた. 一般的に水中でプラズマを連続的かつ安定して発生させることは困難だが, 本実験ではマイクロバブルを連続して流入することで, 放電も連続的に起こすことが可能であった. またいずれの SPG 膜孔径においても時間経過と共に LAS の分解が確認された. 各ピークの分解率に大きな差はなく非選択的に分解反応が進行している. これらの結果からマイクロバブルを用いた水中放電プラズマリアクターにより LAS のようなベンゼン環を含む難分解化合物を分解可能であり, この分解反応は選択性を有さないため標的化合物を選ばず分解可能であることが示唆された. また SPG 膜孔径が 1 μm のときの 60 min 後の LAS 残存率が 40-60%であるのに対し, SPG 膜孔径が 10 μm のときは 20%程度と孔径が大きい方が分解効率が高かった. 目視による観察では孔径 1 μm のときよりも 10 μm のときの方が放電頻度, 強度共に大きかったことから, 孔径 10 μm のときの方が発生するラジカルが増加し分解効率が高められたためではないかと考えられる. この結果より SPG 膜孔径をさらに大きくすることで LAS の分解効率の向上が期待される. そこで, 孔径 15, 20, 30, 50 μm とより孔径の大きな SPG 膜を用いてマイクロバブルを発生させ同様の実験

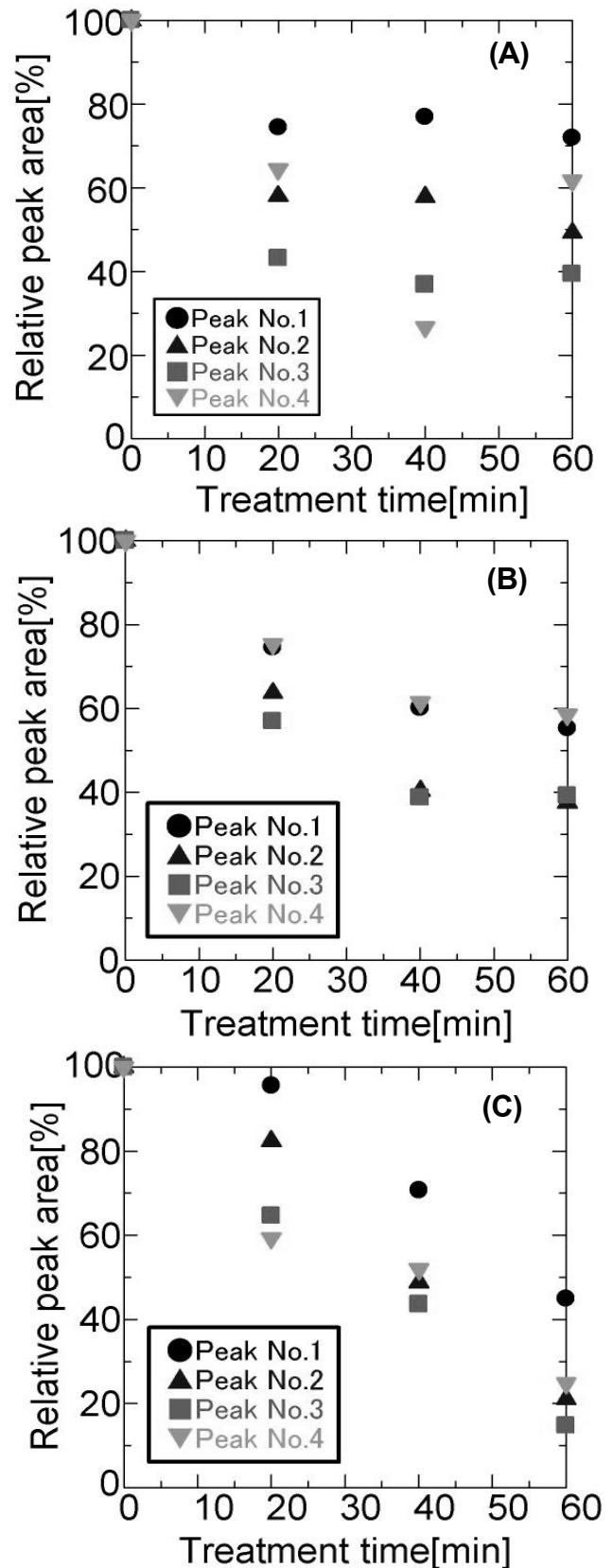


図5 膜孔径(A) 1 μm , (B) 5 μm , (C) 10 μm の SPG を用いた反応における LAS 濃度の経時変化
Fig. 5 Time courses of LAS concentrations in the reaction with 1 μm (A), 5 μm (B) and 10 μm (C) pore size SPG filter membrane.

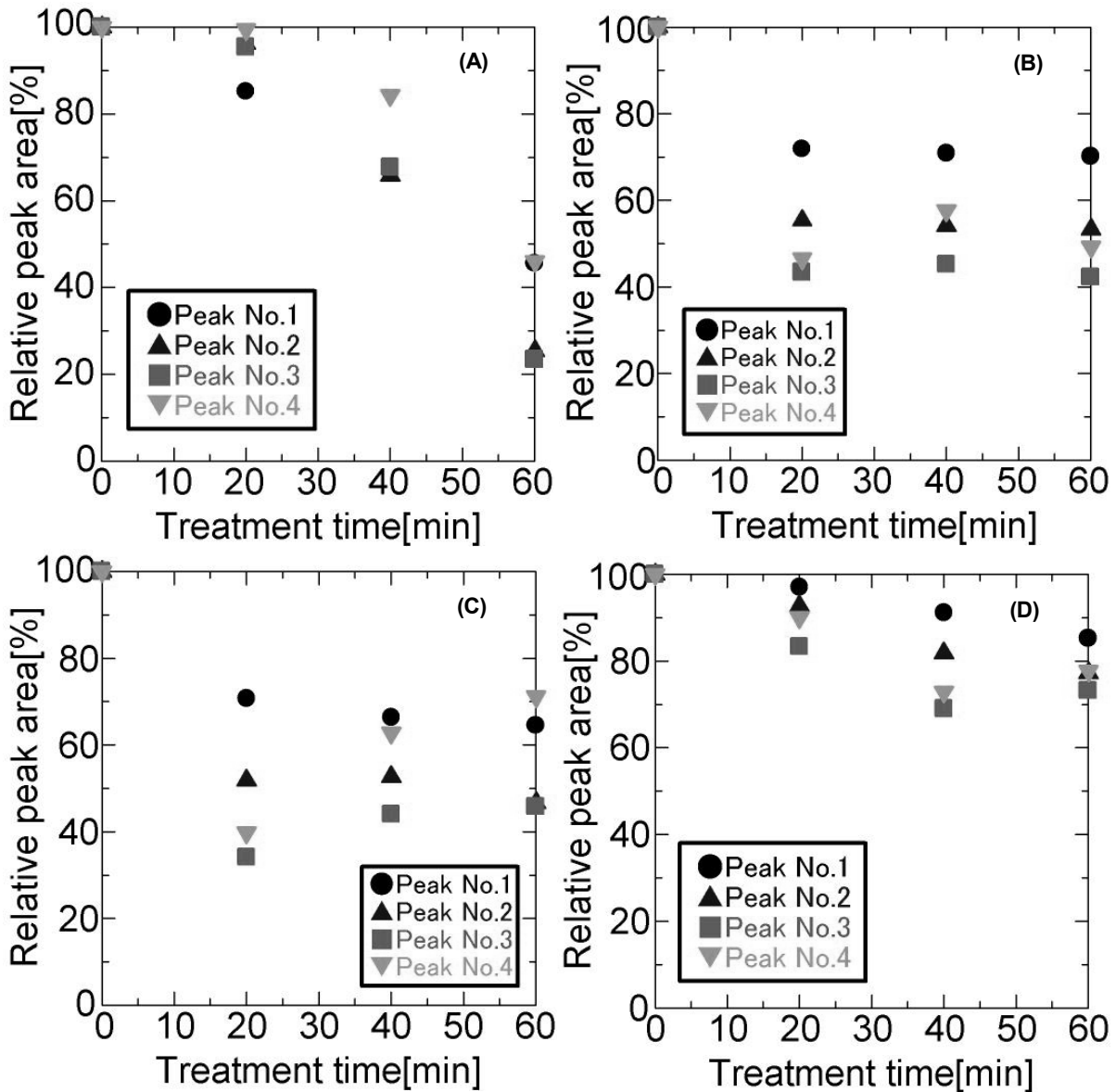


図6 膜孔径(A) 15 μm , (B) 20 μm , (C) 30 μm , (D) 50 μm のSPGを用いた反応におけるLAS濃度の経時変化
Fig.6 Time courses of LAS concentrations in the reaction with 15 μm (A), 20 μm (B), 30 μm (C) and (D) 50 μm pore size SPG filter membrane.

を行った結果を図6に示す。予想に反しSPGの膜孔径を大きくすることでLASの分解効率の向上は見られなかったのみならず、分解効率は孔径が大きくなるのに伴い低下した。SPGの膜孔径ごとにLAS溶液を60min処理した後のLAS残存率を図7に示す。LAS残存率は4つのピークについての平均値で示している。膜孔径10 μm のSPGを用いてマイクロバブルを発生させた場合に最も分解効率が高い(73%)ことがわかる。膜孔径15 μm 以上のSPGによりマイクロバブルを生成した場合には、膜孔径10 μm のSPGで生成した場合に比べ泡径が大きいため合一しやすくリアクター内に流入する泡が粗くなってしまっていた。このため、放電は見た目には激しく起こりそれに伴うラジカルも多量に発生していると考えられるが、LAS溶液と接触するための比表面積が減少

し分解効率が落ちてしまったのではないかと考えられる。またSPGの膜孔径が10 μm より小さい場合には、泡径が小さいため泡と泡の間隙が増加しリアクター内で対向電極間を通過しても放電の引き金になりにくく、放電頻度が減少するため放電に伴うラジカルの発生量が少なく、LAS溶液と接触するための比表面積は大きくても分解効率が低いものと考えられる。これらの推論を立証するためには、放電エネルギーを考慮に入れた分解効率に関する議論が必要である。しかしながら、本研究で用いたシステムでは放電発生頻度が一定ではないことに加え、SPG膜孔径による電流電圧波形の変化が若干ではあるが確認されている。今後詳細に検討する予定である。

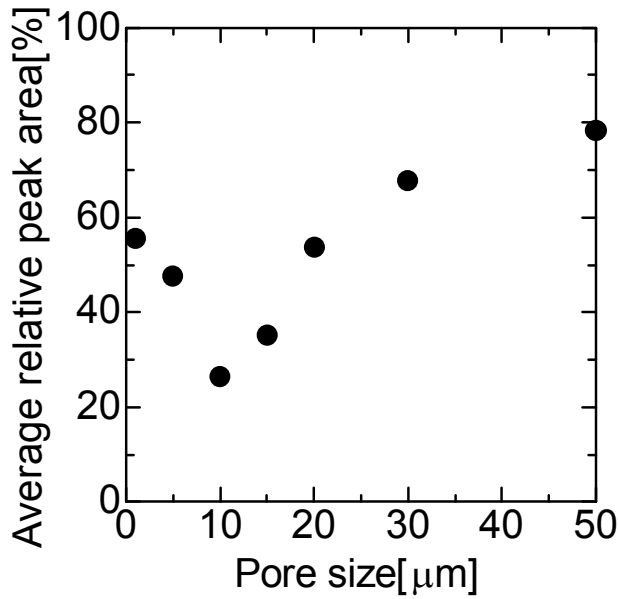


図 7 SPG の膜孔径ごとの 60 min 処理後の平均 LAS 濃度
Fig. 7 Average LAS concentration after 60 min reaction with various pore size SPG filter membrane.

3.2 注入ガス種の影響

我々は水表面パルス放電による水中に含まれる有機物分解において、放電空間に存在するガス種によって分解効率が変動することを明らかとしている²⁰⁾。そこでマイクロバブルの生成に用いるガス種が LAS の分解に与える影響を調べるため、アルゴンと酸素をガス種として用い SPG 膜孔径 10 μm でマイクロバブルを発生させ LAS 溶液を二重らせん型プラズマリアクターによる水中放電プラズマにより分解を行った結果を図 8 に示す。分解結果は 4 つのピークについての平均値で示している。アルゴンをガス種として放電を行うと、空気をガス種として放電を行った場合よりも明るいプラズマ光が観察された。アルゴンおよび酸素をガス種とした際の LAS の分解効率を比較すると酸素をガス種とした場合の方がアルゴンよりも高い分解効率が得られた。これは、アルゴンをガス種とした場合には、プラズマが発生しても OH ラジカルを生成するための酸素を試料溶液中から得るしかないため、OH ラジカルの発生量が少なくなってしまうためと考えられる。逆に純酸素をガス種として用いた場合には、酸素および試料溶液中から OH ラジカルを生成することが出来るため、アルゴンよりもプラズマの発生が弱くとも分解が効率よく進んだものと考えられる。また酸素をガス種とした場合 60min 処理後の分解率は 73%であり、空気をを用いた場合 (73%, 図 4(c)) と同等のものであった。空気に比べ OH ラジカルが生成しやすい酸素をガス種として用いても分解効率の向上が認められなかった理由としては、ラジカルの発生に必要な放電の頻度が律速になっていることが考えられる。また実験結果としては特別なガスを用意しなくとも空気

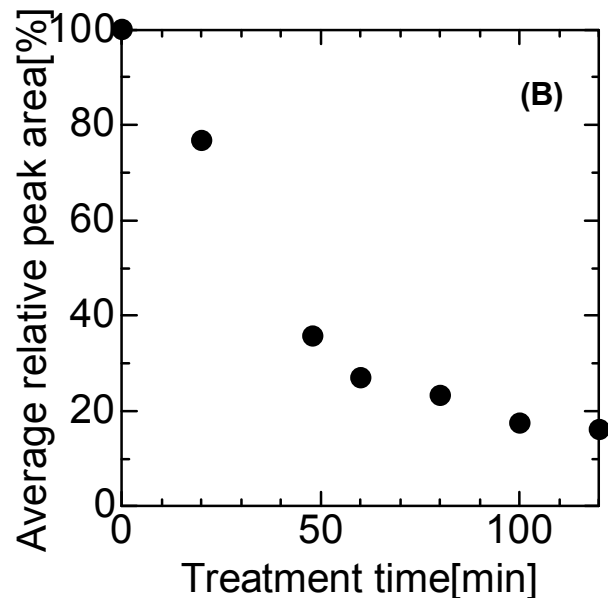
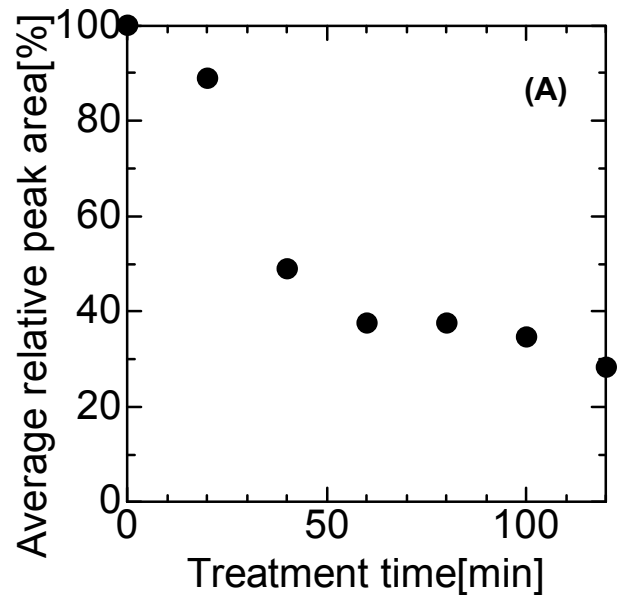


図 8 ガス種としてアルゴン(A)と酸素(B)を用いた場合の LAS 濃度の経時変化
Fig. 8 Time courses of LAS concentration with argon (A) and oxygen (B) as the bubbling gas.

充分 LAS 分解が可能であることは実用性としても高いと考えられる。バブルを用いた水中放電リアクターによる LAS を含む有機物の分解効率を向上させるためには、放電頻度を向上させると同時に、放電により発生したラジカルを効率よく拡散させることができるリアクター・反応システムの開発が必要であるといえる。

4. 結言

マイクロバブルを用いた水中放電プラズマリアクターによる難分解化合物の分解と、マイクロバブルを発生させる SPG の膜孔径ならびにガス種の影響を明らかとした。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) マイクロバブルを用いた水中放電プラズマリアクターによりベンゼン環を含む難分解化合物である LAS を分解可能であることが示された。
 - (2) SPG の膜孔径 $10\ \mu\text{m}$ にてマイクロバブルを発生させた際に最も高い分解効率が得られた。SPG の膜孔径を大きくすると放電頻度は向上するが分解効率は低下することを確認した。
 - (3) マイクロバブルを発生させるガス種としてはアルゴンよりも、酸素の方が LAS の分解に効果的であったが、得られた分解効率は空気をガス種とした場合と同等であった。
- 参考文献
- 1) W.K. Fisher and P. Gerie: *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **13** (1979) 159
 - 2) 日本界面活性剤工業会製分解法研究会誌: *油科学* **28** (1979) 351
 - 3) B. Langlais, D.A. Reckhow and D.R. Brink: *Ozone in Water Treatment, Application and Engineering*, Lewis Publishers, Chelsea, U.K. (1991)
 - 4) A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton and S.R. Cater: *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1** (1996) 18
 - 5) C. Walling, T. Weil: *Int. J. Chem. Kinet.*, **8** (1974) 507
 - 6) R.G. Zepp, B.C. Faust and J. Hoigne: *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 313
 - 7) G. Ruppert, R. Bauer and G. Heisler: *Chemosphere*, **28** (1994) 1447
 - 8) G. Ruppert, R. Bauer and G. Heisler: *J. Photochem. Photobiol.*, **73** (1993) 75
 - 9) W.H. Glaze and J.W. Kang: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28** (1989) 1573
 - 10) W.H. Glaze and J.W. Kang: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28** (1989) 1580
 - 11) G.R. Peyton and W.H. Glaze: *Environ. Sci. Technol.*, **22** (1988) 761
 - 12) P. Sunka, V. Babicky, M. Clupek, P. Lukes, M. Simek, J. Schmidt and M. Cernak: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **8** (1999) 258
 - 13) Z. Stara and F. Krcma: *Czech. J. Phys.*, **54** (2004) C1050
 - 14) M. Kirkpatrick and B.R. Locke: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005) 4243
 - 15) B. Sun, M. Sato and A. Harano: *J. Electrostat.*, **43** (1998) 115
 - 16) B. Sun, M. Sato and J.S. Clements: *J. Electrostat.*, **39** (1997) 189
 - 17) 大嶋孝之, 堀野太希, 柴田義幸, 長谷川優子, 佐藤正之: *静電気学会誌*, **33** (2009) 14
 - 18) 中島忠夫, 黒木裕一: *日本化学会誌*, **8** (1981) 1231
 - 19) 久木崎雅人, 中島忠夫, 宋軍, 小濱泰昭: *化学工学論文集*, **30** (2004) 654
 - 20) M. Sato, T. Tokutake, T. Ohshima and A.T. Sugiarto: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **44** (2008) 1397