J. Inst. Electrostat. Jpn. 論文

> ダイヤフラム放電/オゾン併用方式による 高導電率・高有機濃度随伴水の無機化処理 佐伯 亮^{*,1}, 立花 孝介^{*}, 神谷 佑^{*}, 溝口 秀彰^{*}, 竹内 希^{*}, 安岡 康一^{*}

Mineralization of highly conductive and contaminated produced water using an oxidation system combining diaphragm discharge and ozone Ryo SAEKI^{*,1} Kosuke TACHIBANA^{*}, Yu KAMIYA^{*}, Hideaki MIZOGUCHI^{*}, Nozomi TAKEUCHI^{*}, and Koichi YASUOKA^{*}

(Received October 28, 2015; Accepted January 20, 2016)

Produced water associated with crude oil production contains highly concentrated organic compounds. In this study, two types of produced water (PW1 and PW2) with different properties were treated using an advanced oxidation system combining diaphragm discharge and ozone. PW1 and PW2 were mineralized within 330 min and 50 min, respectively. More than 90% of total organic carbon (TOC) was removed in both cases. Treatment of PW1 led to a maximum decomposition rate and decomposition efficiency of 0.071 g_{roc}/h and 0.374 g_{roc}/kWh, respectively. The decomposition rate is ten times higher than that of other plasma treatments; therefore, this oxidation system showed the potential for large scale treatment. The decomposition efficiency can be expected to increase when optimizing diaphragm discharge conditions and controlling plasma power according to the concentration of organic components.

1. はじめに

原油の採掘時に大量に生産される随伴水(PW: Produced Water)の処理が問題になっている.随伴水には油分, 塩分,水溶性有機物,重金属類などが含まれ,含有する 物質の種類や濃度,導電率,採掘量は場所によって大き く異なる^{1,2)}.地上の油田で生産される随伴水は遠心分 離,重力沈殿,凝集分離等による油分除去ののち,地下 に圧入処理されている³⁵⁾.一方,洋上のプラントにお いては随伴水を地上へ輸送することが困難なため,多く の場合海へ放流されている.しかし環境規制の強化から, 随伴水中の油分を除去し,さらに難分解性有機物を分解 可能なオンサイトシステムが求められている.

難分解性有機物の分解にはヒドロキシラジカル(OH ラジカル)を利用する促進酸化処理が用いられる.その 方式は多岐にわたるが,オゾン(O₃)と過酸化水素(H₂O₂) を水中で反応させてOH ラジカルを生成するO₃/H₂O₂法 はオゾンの利用効率が高く,他の促進酸化処理に比べて 大容量処理に向くという利点がある⁶.本研究室では水 中気泡内プラズマにより生成される過酸化水素と,バリ ア放電で生成されるオゾンを組み合わせた O₃/H₂O₂法を 研究してきた⁷⁾.本方式はプラズマのみで実現可能な方 式であるため,オンサイト処理を必要とする随伴水に適 する.先行研究では,油分を除去した高濃度難分解性有 機物を含む随伴水 50 mL の無機化処理に成功した⁷⁷.油 分除去にかかる時間は5分と短いので⁵⁰,これに見合っ た高速の無機化処理が必要となる.なお原理検証には少 なくとも1L の処理容量が望まれる.水中気泡内プラズ マによる過酸化水素生成の生成速度は約 10 mg/h である が,目標容量の実現には10倍以上の生成速度が必要と され,大容量化に向けた課題があった.

そこで筆者らは高有機物濃度で高導電率の随伴水を高 速度に進酸化処理できる方式として、ダイヤフラム放電 の利用を検討した。ダイヤフラム放電は水中放電の一種 であり、高導電率溶液中においても、処理液が蒸発して できる気泡中に放電を生成できる⁸⁰.水蒸気気泡中に放 電が生成されるので、水が多量に解離して OH ラジカル が生成される. 続いて OH ラジカルが再結合して過酸化 水素が生成されるため、他のプラズマに比べて過酸化水 素の生成量が大きくなる.本論文では電気分解による電 極の摩耗を防ぐ目的で交流矩形波電圧によりダイヤフラ ム放電を駆動し、過酸化水素の生成特性を評価した。併 せて O₃/H₂O₂促進酸化システムにより高導電率・高濃度

キーワード:ダイヤフラム放電,水中プラズマ,オゾン/ 過酸化水素法,促進酸化処理,過酸化水素生成

^{*}東京工業大学大学院 理工学研究科 電気電子工学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Department of Electrical and Electric Engineering, Tokyo Institute of technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

¹ saeki@plasma.ee.titech.ac.jp

有機廃水である随伴水の無機化実験を行い,有機物の分 解速度や分解効率などの観点から評価を行った.

2. 実験装置と測定方法

2.1 ダイヤフラム放電とリアクタ構成

図1にダイヤフラム放電リアクタの構成図を示す.ダ イヤフラムリアクタは長さ10 cm, 直径3 cm の2つの 円筒アクリルと,セラミック隔壁で構成されている.セ ラミック隔壁の厚さは1 mm で,四隅に固定用の貫通穴, 中心に直径0.3 mm の微細孔を持つ.2つのアクリル容 器とセラミック隔壁はOリング(マスオカ,フッ素ゴム) でシールした.アクリル容器にはステンレス製(SUS304) 高電圧電極,接地側電極,処理液循環用の流入・流出ポ ート,減圧弁を取り付けた.減圧弁はリアクタ内の圧力 が異常に高まった場合,大気開放を行いリアクタ内の圧 力を大気側に逃がすものである.



図 1 ダイヤフラム放電リアクタの構成 Fig.1 Structure of diaphragm discharge reactor.

ダイヤフラム放電の生成過程は主に,①電流によるジ ユール熱の発生,②気泡の生成,③放電の形成の3つに 分かれる.まず電極間に電圧を印加すると,処理液中に 電流が流れる.その際,微細孔では電流が集中し,大き なジュール熱が発生するため微細孔内の処理液が蒸発 し,微細孔は水蒸気気泡で満たされる.処理液導電率が 高いため,水蒸気気泡にはほぼ電源電圧がかかり絶縁破 壊が生じ,気泡内に0.3 mm 程度の直径を持つ放電柱が 形成される.水蒸気放電により生成した過酸化水素は周 辺の処理液に溶解し,液相オゾンと反応して OH ラジカ ルとなり有機物を分解する.

2.2 分解実験構成

図2にダイヤフラム放電を用いた促進酸化処理実験の 構成図を示す.駆動電源には矩形波交流を出力するイン



図 2 実験装置構成 Fig.2 Schematic of experimental setup.

バータを用いた. インバータの出力は昇圧トランスとバ ラスト容量(1 nF)を介してダイヤフラムリアクタに接 続した。直流電源(KIKUSUI, PWR400M)の出力電圧 を調整することで、インバータの出力電圧を最大4kV まで調節した、また、スイッチングの制御により出力波 形の周波数, PDM (Pulse Density Modulation) 値を変更 できる、ここで、PDM 値は矩形波の間引き率を表し、 例えば PDM 値 2/4 と記した場合は、2 周期の間電圧を出 力した後、4周期の間電圧を出力しない設定を表す、高 電圧プローブ(Tektronix, P6015A)によりリアクタ印 加電圧を、シャント抵抗(10Ω)に取り付けた電圧プ ローブ (Tektronix, TPP1000) により電流を測定し、オ シロスコープ (Tektronix, MDO3104) で観測した. 平 均放電電力の計算には LabVIEW (NI) により作成した プログラムを用いた. このプログラムはオシロスコープ から電圧電流波形を受け取り、瞬時電力を積分して放電 中の積算電力量を算出する. 平均の放電電力は, 算出さ れた電力量を放電時間で除することにより求めた.処理 液は送液ポンプ(ヤマト科学, Master Flex L/S) によっ てリアクタと処理液タンクとの間を流量 400 mL/min で 循環させた. オゾンはオゾナイザ (エコデザイン. ED-OG-R5) によって発生させ、散気管(アズワン、ケラミ フィルタ) で処理液タンクに導入した.処理液タンクに てオゾンと過酸化水素が反応して促進酸化を行う.オゾ ン濃度は100 g/m³, オゾン流量は1 L/min とした. 気相 オゾン濃度はガス流路の入口と出口においてオゾン濃度 計(荏原実業, EG-600)で測定した.

2.3 処理対象と評価方法

随伴水は採掘される場所によって性状が異なるが、本 研究では2種類の油分除去済み随伴水を処理対象とし た.それぞれのTOC(全有機炭素)濃度,pH,導電率、 およびインバータ電源の駆動条件を表1に示す.各随伴 水での電源条件は事前の放電実験において放電が安定に 生成できた条件とした.PW1の導電率およびTOC濃度

表1	随伴水の性状と電源条件	
Table	Characteristic of produced water and inverter condition	1.

		PW1	PW2
TOC co	oncentration	424 mgтос/L	56.8 mgтос/L
pH		7.6	8.2
Con	ductivity	39 mS/cm	1.0 mS/cm
	Voltage	2 kV	4 kV
Inverter	Frequency	10 kHz	20 kHz
condition	Duty ratio	100%	100%
	PDM value	1/0	2/4

は PW2 より大きかった. どちらの随伴水も酢酸を中心 とした水溶性有機物と,塩化物イオンなどの無機イオン を含み,pH は中性付近だった.随伴水の無機化は TOC メーター(島津製作所,TOC-LCSN)で測定した TOC 濃 度の減少量から評価した.なお本実験では,TOC 濃度の 減少率が 90%以上となった場合を分解の成功とした.

2.4 過酸化水素とオゾンの測定

随伴水の中に溶け込んだオゾンは,随伴水中の有機物 や過酸化水素と反応して失われていくため,水中のオゾ ン濃度の測定は難しい.そこで,気相のオゾン濃度を測 定することで液中のオゾン消費量を見積もった.リアクタ 入口と出口でのオゾン濃度計の表示値をパソコンに取り 込み,時間積分して入口と出口を通過したオゾン量を算 出し,その差から液中で消費されたオゾン量を算出した.

過酸化水素についても、随伴水中には多種多様なイオ ン、還元物質が存在するので、ダイヤフラム放電で生成 された過酸化水素量を正確に測定することは難しい.そ こで、導電率とpHを随伴水と同程度に調整した硫酸ナ トリウム溶液中でオゾンを注入せずに放電し、生成した 過酸化水素の濃度を測定して生成速度を見積もった. PW1 に対応した模擬処理液は Na₂SO₄ 3wt%、導電率 32 mS/cm とし、PW2 に対しては Na₂SO₄ 3wt%、導電率 1 mS/cm とした.処理液中の過酸化水素濃度は、H₂O₂測 定用試薬(共立理化学研究所,WAK-H₂O₂)を用いて呈 色させた後、吸収波長 525 nm での吸光度を分光光度計 (JASCO, V-630)で測定することにより濃度を算出した.

3. 実験結果

3.1 電圧電流波形と放電電力

随伴水中にダイヤフラム放電を生成した際の代表的な 電圧電流波形を図3に示す.表1に示したように,印加 する電圧はPW1において2kV,10kHzの交流矩形波, PW2において4kV,20kHzの交流矩形波とした.図3(a) では,電流がプラズマの発生により増加したが,直列接 続したバラスト容量の電圧上昇により減少し,これに伴 いリアクタ電圧も減少しプラズマが消弧する.このため リアクタ電圧は矩形波にならない.図3(b)の場合も図3



図 3 随伴水中でのダイヤフラム放電電圧電流波形 ((a):PW1, (b):PW2)

Fig.3 Voltage and current waveforms of the diaphragm discharge in PW1 (a) and PW2 (b).

(a)と同様の理由で電圧は電流の増加に伴い減少した.電 圧印加開始時の電流値が小さいのは,導電率の影響によ り放電が安定しないためである.また,どちらの場合も 印加電圧のピークは電源電圧より大きい.これは極性反 転時にバラスト容量の電圧が加算されるためである.図 3 (a),(b)の平均電力はそれぞれ 99.2 W, 185 W となった.

3.2 ダイヤフラム放電による過酸化水素の生成特性

本方式での促進酸化の評価や考察を行うため、ダイヤ フラム放電で生成された過酸化水素の測定を行った. PW1, PW2模擬処理液を250 mLリアクタに投入し、各 随伴水での無機化実験と同じ電源駆動条件で放電を行い、過酸化水素濃度の測定を行った.この時の電圧電流 波形は図3の波形とほぼ同様だった.放電を2分間行っ た結果、模擬処理液の過酸化水素濃度はPW1, PW2模 擬処理液でそれぞれ39.7 mg/L, 41.3 mg/Lとなった.こ の結果から、どちらの模擬溶液でも同程度の過酸化水素 が生成できていることがわかる.このときのプラズマ電 力、過酸化水素の生成速度、生成効率を表2に示す.た だし、生成速度は2分時点での過酸化水素の生成量を放

表 2 プラズマ電力と過酸化水素の生成速度,生成効率 Table 2 Plasma power, H₂O₂ generation rate and energy yield.

	PW1 simulated	PW2 simulated
Plasma Power	102 W	206 W
H2O2 generation rate	298 mg/h	310 mg/h
H ₂ O ₂ energy yield	2.93 g/kWh	1.50 g/kWh

電時間で除することで, 生成効率は生成速度を平均放電 電力で除することで求めた. ダイヤフラム放電による過 酸化水素の生成速度は PW1, PW2模擬溶液でそれぞれ 298 mg/h, 310 mg/h, 生成効率は 2.93 g/kWh, 1.50 g/kWh と計算された. なお,放電前後で電極の劣化は生じなかった.

3.3 随伴水無機化実験

PW1処理時のTOC濃度とpHの時間変化を図4に示す. TOC濃度は初期値424 mgroc/Lから初めの30分で大きく 減少した.その後いったん減少が滞ったが,180分で再 び大きく減少し始め,330分時点において32.1 mgroc/Lと なった.TOCの減少率は92.4%となった.pHは初期値 7.4から分解が進むにつれて徐々に増加していき,実験終 了時点で8.8となった.実験中の随伴水のpHはO₃/H₂O₂ 法によるOHの生成に適した弱塩基性領域であり,分解 に適切な状態が維持された⁷.

同様に PW2 の処理時の TOC 濃度と pH の時間変化を 図 5 に示す. TOC 濃度は初期値 56.8 mgroc/L から初めの 20分まではほぼ線形に減少し,その後穏やかに減少し ていった. 50分時点において TOC 濃度は 2.7 mgroc/L と なった. TOC の減少率は 95.2%となった. pH は初期値 8.2 からいったん 7.5 まで減少し,その後 40分から増加 していき,実験終了時点において 8.4 となった. PW2 の 処理中においても pH は弱塩基性領域を推移した.



図4 PW1処理時の TOC 濃度と pH の時間変化 Fig.4 TOC concentration and pH vs. treatment time for PW1.



図 5 PW2処理時の TOC 濃度と pH の時間変化

Fig.5 TOC concentration and pH vs. treatment time for PW2.

4. 考察

4.1 過酸化水素の生成効率について

表2に示した模擬処理液での過酸化水素生成効率は. PW1模擬溶液が、PW2模擬溶液の約2倍となっている。 この生成効率の差は溶液の導電率により生じたと考えら れる. ダイヤフラム放電では気泡の生成にジュール熱を 利用するため、放電の特性は微細孔内の抵抗値に大きく 影響される、導電率の差による損失エネルギーの差を見 積もるため、ダイヤフラム放電の等価回路を用いて検証 を行う、ダイヤフラムリアクタの等価回路を図6に示す、 ダイヤフラムリアクタは等価的に水抵抗R_w. 微細孔中 抵抗 R_bの直列接続回路と考えられる。また隔壁間容量 Ch, 処理液の寄生容量 Cu も存在する. Rh は処理液の導 電率、気泡の生成状況によって変化する、気泡が生成さ れるまでは、電源と直列に接続したバラスト容量 Cと リアクタの間の充放電によって R_kにエネルギーが供給 される. リアクタの寄生容量はバラスト容量に比べ十分 小さいので、簡単なために C_h 、 C_w を無視し、 R_h が一定 値であるとする.このとき1度のバラスト容量の放電で 消費される熱量 O_{ds} [J] と蒸発に必要な熱量 O_b [J] と の間に(1)式が成立する. ただし微細孔体積を V_h [cm³], 水の比重を 1 g/cm³, 比熱を 4.19 J/g/K, 蒸発熱を 2257 J/g, 蒸発に必要なコンデンサ放電回数を N, 沸点までの温度 差を $\Delta T = 75 \text{ K}$ とする.

$$N \cdot \frac{R_h}{R_h + 2R_w} \cdot Q_{dis} = Q_b = (4.19 \cdot \Delta T + 2257) \cdot V_h \tag{1}$$

バラスト容量の放電によって、1度気泡を生成するまで に消費されるエネルギー損失 *E*_{los} [J] は(2)式で表される.

$$E_{loss} = N \cdot Q_{dis} = \frac{R_h + 2R_w}{R_h} \cdot Q_b \tag{2}$$

結局, $R_w \ge R_h \varepsilon$ 測定することで $E_{loss} \varepsilon$ 見積もることが 出来る.表3に測定した抵抗値と,それにより見積もら れる E_{loss} の値を示す.ただし,各抵抗値の測定には LCR メーター(HIOKI, IM3536)を用いた.この装置は測定 対象のインピーダンス周波数特性を測定でき,測定した 周波数特性と図6の等価回路を仮定したインピーダンス



図 6 電圧印加時のダイヤフラムリアクタ等価回路 Fig.6 Equivalent circuit of diaphragm reactor.

表 3	IJ	アクタ等価抵抗とジュール熱による損失
Table 3		Equivalent resistance of reactor and loss of joule heart.

	$R_h \left[\mathrm{k}\Omega \right]$	$R_w [k\Omega]$	E_{loss} [J]
PW1	6.52	0.0447	1.08
PW2	120	1.07	1.63

の周波数特性とを最小二乗法によりフィッティングする ことで R_w と R_h を求めた.表3より E_{loss} は PW1 と PW2 においてそれぞれ1.08 J, 1.63 J となり, PW2 の方が損 失が大きいことがわかる.これは PW2 の水抵抗が PW1 より大きいことに起因し,過酸化水素生成効率の差が生 ずると考えられる.以上から PW2 における過酸化水素 生成効率の低下の主な原因はジュール損失といえる.

本実験での過酸化水素の生成効率の最大値は 2.93 g/ kWh となった. プラズマを用いた過酸化水素の生成に 関しては、Locke らにより高効率なグライディングアー ク放電 (80 g/kWh, 20 mg/h) や^ッ, 水膜放電 (18.5 g/kWh, 9.3 mg/h)¹⁰⁾が報告されているが, 生成速度が最大 20 mg/h と小さく. 導電率が数 mS/cm 以上となる溶液への 適応は難しい. 表3の結果が示すように、ダイヤフラム 放電では導電率が高いと効率的にジュール熱を利用で き、生成速度も約300 mg/hと他方式と比較して高速で ある.以上から、ダイヤフラム放電は随伴水のような高 導電率・高濃度廃水の処理に適していると考えられる. しかしながら、過酸化水素生成の効率化は課題の一つで ある. Leys らは交流正弦波を用いたダイヤフラム放電 を行っており、微細孔長と微細孔径を変化させて、最大 で 8.1 g/kWh を達成した(微細孔径 0.5 mm, 長さ1 mm の場合)¹¹⁾.本実験では微細孔の形状をほぼ同様とした が, 生成効率は 2.93 g/kWh にとどまった. 適切な電源 条件を調査することにより、ダイヤフラム放電での過酸 化水素生成は改善が可能であると考えられる.

4.2 随伴水の無機化処理について

随伴水の処理特性を表4に示す.ただし、プラズマに より生成された過酸化水素は反応によってすべて消費さ れると仮定し、表2に示した生成速度を単位変換して、 消費速度とした.全有機炭素の分解速度と分解効率は PW1の場合でそれぞれ0.071 groc/h,0.374 groc/kWhとな った.PW2の場合では0.065 groc/h,0.223 groc/kWhとな った.ただし、分解速度は実験終了時までに分解された

有機炭素量を処理時間と処理液体積で除することにより 求め、分解効率は分解速度をプラズマ電力とオゾン生成 に消費した電力の和で除することで求めた. 図7にプラ ズマを用いた酢酸分解の他研究例と本研究の比較を示 す. 主な報告例としては見市らによる水上パルス放電¹², 南谷らによる水滴中パルス放電¹³⁾.西山らによるマルチ バブルジェット¹⁴⁾,片山らによる気液2層流バリア放電¹⁵⁾ がある. 図7より分解効率の高い方式は分解速度が非常 に小さくなり、分解効率と分解速度にはトレードオフが あることが確認できる. 見市らの実験でもこのトレード オフが指摘されており、同氏の実験ではプラズマ電力が 大きくなるにつれて効率が低下した. これは電力が増加 すると OH の再結合が促進されてしまうためである。本 研究は他研究と比較し、分解効率は同程度か1桁低い値、 分解速度は1桁から3桁大きい値となった. これにより 本実験では他方式と同程度の分解効率において、難分解 性有機物の高速分解に成功し, 有機廃水の大量処理シス テム実現の可能性を示した. しかし実用化に向けてはさ らなる効率化が望まれ、過酸化水素生成効率の向上、活 性種の効率的な利用のための考察が必要である.

PW1分解実験での効率は PW2 に比べ大きくなった.これは前述のように過酸化水素の生成効率が PW1 の場合の方が高いこと,そして PW1 の TOC 濃度が高いために生成された OH が効率的に分解に寄与したことが理由として考えられる.OH は(3)式,(4)式の連鎖反応により生成され,(5)式の反応で難分解性有機物を二酸化炭素に分解



図7 プラズマによる難分解性有機物分解の比較^{8,12-15)}

Fig.7 Comparison of treatment of persistent organic compounds by plasma methods^{8,12-15)}.

表4 随伴水の処理特性

Table 4 Treatment characteristic of produced water.

	Decomposition rate [g _{TOC} /h]	Decomposition efficiency [g _{TOC} /kWh]	O ₃ consumption rate [mmol/m ³ /s]	H ₂ O ₂ consumption rate [mmol/m ³ /s]	ΔO ₃ /ΔH ₂ O ₂ mole ratio	$\Delta \text{TOC}/\Delta O_3$ mole ratio
PW1	0.071	0.347	7.98	2.43	3.28	0.20
PW2	0.065	0.223	9.60	2.53	3.79	0.16

する.しかし,OHの生成源となる過酸化水素とオゾンが 過剰に存在すると(6)式,(7)式の反応によりOHを消費 してしまう.処理液中の有機物濃度が高いと,(5)式によ る分解が促進され,分解効率が上昇すると考えられる.

$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$	(3)

 $HO_{2}^{-} + O_{3} \rightarrow OH + O_{2} + O_{2}^{-}$ (4) organic compounds + OH $\rightarrow CO_{2}$ + by-products (5)

- organic compounds + $OH \rightarrow CO_2$ + by-products (5) $O_3 + OH \rightarrow O_2 + HO_2$ (6)
- $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$ (7)

過酸化水素の消費速度は、PW1とPW2でほとんど変 わらず 2.43, 2.53 mmol/m³/s となったが、オゾンの消費量 は変化し 7.98, 9.60 mmol/m³/s となった. 実験の際のオゾ ンガス濃度,流量は同じだったが,PW2の方がオゾン の消費が大きくなった. これは PW2 の方が処理液中で の反応によってオゾンが多く消費され、反応吸収による オゾンの液相への溶け込みが早いことを意味する.しか し、消費オゾンあたりの TOC 分解量のモル比ATOC/AO3 を比較するとPW2は0.16となり、PW1の0.20に比べ て小さい. これは(6)式による OH の損失が大きく. 有 機物が効率的に分解できなかったことが原因と考えられ る. 宍田らの報告によると O₃/H₂O₂法での促進酸化を効 率的に行うには、消費される活性種のモル比 AO3/AH2O2 がおおよそ1のときが最適である¹⁶⁾. 今回の実験で同様 にモル比を計算すると、PW1とPW2でそれぞれ、ΔO3/ △H2O2 = 3.28, 3.79 となり, 最適値よりオゾンが過剰に 存在することがわかった. 以上から本システムによる処 理をさらに効率化するには、ダイヤフラム放電による過 酸化水素の生成速度をさらに増加させ、反応で消費され る過酸化水素とオゾンの量を適切に調整することに加 え,分解対象中の TOC 濃度によっても活性種の投入量 を制御する必要があると考えられる. そこで促進酸化処 理の多段化¹⁶, プラズマ電力の制御による過酸化水素量 の調整やオゾンガスを循環し再利用することで、さらな る効率化が可能であると考えられる.

5. まとめ

石油とともに排出される随伴水を対象に、ダイヤフラム放電とオゾンを組み合わせた促進酸化処理による無機 化処理を行った.無機化処理実験の結果、性状の異なる 2つの随伴水 PW1(初期濃度 424 mgroc/L,導電率 39 mS/ cm)、PW2(初期濃度 56.8 mgroc/L,導電率 1.0 mS/cm)に おいてそれぞれ 330分、50分以内に 90%以上の有機物を 分解することに成功した.最大の分解速度と分解効率は PW1の場合においてそれぞれ 0.071 groc/h、0.374 groc/kWh となった.本実験の分解速度は他のプラズマによる難分 解性有機物分解と比較し1桁以上高い値となり,他方式 と比較して高速かつ大容量処理が可能と考えられる.ダ イヤフラム放電による過酸化水素の生成効率は最大で 2.93 g/kWh となった.本システムではダイヤフラム放電の 最適化,処理対象の TOC 濃度によって放電電力を制御す ることにより,さらなる効率化・高速化が期待される.

謝辞

本研究は(独法)石油天然ガス・金属鉱物資源機構,並 びに JSPS 科研費 26249032 の助成を受け実施された。

参考文献

- R. A. Welch, D. F. Rychel: Produced Water from Oil and Gas Operations in the Onshore Lower 48 States. Argonne National Laboratory, (2014)
- K.L. Fegueredo, et al.: Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different production zones of mature fields in the Potiguar Basin – Brazil, J. Petrol. Sci., 116 (2014) 109-114
- Belhaj, et al.: Miscible oil recovery utilizing N-2 and/or HC gases in CO₂ injection, J. Petrol. Sci., **111** (2013) 144-152
- F.R. Ahmadun, et al.: Review of technologies for oil and gas produced water treatment, Journal of Hazardous Materials, 170 (2009) 530-551
- 5) 山田学,照井茂樹,(株)日立プラントテクノロジー:凝 集磁気分離装置,特許第 2825752 号 (2012)
- 6) 中山繁樹: OH ラジカル類の生成と応用技術. p.78, NTS, (2008)
- 石黒崇裕,安岡康一:気泡内プラズマ/オゾン併用方式の促進酸化処理.電気学会論文誌 A, 135 (2014) 175-181
- P. Lukes, et al.: High Power DC Diaphragm Discharge Excited in a Vapor Bubble for the Treatment of Water, Plasma Chem. Plasma Process, 33 (2013) 83-95
- R. Brulica, et al.: Formation of H₂ and H₂O₂ in a Water-Spray Gliding Arc Nonthermal Plasma Reactor, Ind. Eng. Chem. Res., 49 (2010) 6342-6349
- R.J. Wandell and B.R. Locke: Hydrogen Peroxide Generation in Low Power Pulsed Water Spray Plasma Reactors., Ind. Eng. Chem. Res., 49 (2014) 609-618
- 11) A.Y. Nikiforov, C. Leys: Influence of capillary geometry and applied voltage on hydrogen peroxide and OH radical formation in ac underwater electrical discharges, Plasma Sources Sci. Tech. 16 (2007) 273-280
- 見市知昭,藤本崇史,武田卓紀:水上パルス放電プラズ マによる水中版分解性有機物の分解.電気学会論文誌 A, 131 (2011) 853-859
- 13) T. Nose, et al.: Decomposition of Sodium Acetate by Pulsed Discharge in Water Droplet Spray, IEEE TPS, **41** (2013) 112-118
- H. Nishiyama, et al.: Decomposition of Acetic Acid Using Multiple Bubble Jets with Pulsed Electrical Discharge, Plasma Chem. Plasma Process, 35 (2015) 339-354
- H. Katayama, et al.: Decomposition of Persistent Organics in Water Using a Gas-Liquid Two-Phase Flow Plasma Reactor, IEEE TPS, 37 (2009) 897-904
- 16) 宍田健一ら:オゾン/過酸化水素法における TOC 除去 に関する操作因子の影響と高効率システムの構築に関す る検討.水環境学会誌,22 (1999) 199-205