

## 気液界面を通じた有機物分解処理における液相攪拌の効果

溝口 秀彰<sup>\*1</sup>, 竹内 希<sup>\*</sup>

(2015年9月17日受付; 2016年1月27日受理)

## The Effect of Liquid-Phase Stirring in the Decomposition Processes of Organic Compounds through a Gas-Liquid Interface

Hideaki MIZOGUCHI<sup>\*1</sup> and Nozomi TAKEUCHI<sup>\*</sup>

(Received September 17, 2015; Accepted January 27, 2016)

Liquid-phase stirring seems to be an effective method for achieving high-efficiency decomposition of organic compounds in water using active species generated by plasmas. However, the effect of the stirring is not fully understood. Therefore, we conducted two types of experiments: ozone aeration and plasma generation on a gas-liquid interface. In the ozone aeration experiment, the amount of the dissolved ozone in pure water and the decrease of methylene blue concentration were compared with and without liquid-phase stirring with a magnetic stirrer. We found that the dissolution rate of ozone and the decomposition rate of methylene blue both increased with liquid-phase stirring. In acetic acid decomposition using plasma generated between a needle electrode and a water surface, on the other hand, the decomposition rate without liquid-phase stirring was about the same as that with liquid-phase stirring because of the liquid-phase flow induced by the plasma generation.

## 1. はじめに

現在, わが国の下水処理場や浄水場では, 一般的に塩素やオゾンによって水処理を行っている. しかし, 近年問題となっているダイオキシンなどの水中難分解性有機物はオゾンを用いても分解できないものが存在する. そこで, オゾンよりも酸化力の強い OH ラジカルを用いた水処理法である, 促進酸化処理 (AOP: Advanced Oxidation Process) の研究が行われている. OH ラジカルの生成にはオゾンと紫外線, あるいは過酸化水素を組み合わせた方式や, 放電によりプラズマと水を直接反応させる方式が存在する<sup>1,2)</sup>.

この中でも処理方式の一つとして挙げられる, 針対水面での放電による酢酸分解では, 全有機炭素 (TOC: Total Organic Carbon) 分解効率で 12 g<sub>TOC</sub>/kWh という研究報告がある<sup>1)</sup> 一方で, 筆者らの同方式での酢酸分解効率は  $4.3 \times 10^{-1}$  g<sub>TOC</sub>/kWh にとどまっており, 更なる高効率化への検討が必要である. 効率向上には, 放電で生成される OH ラジカル等の活性種を液相中へ輸送し, 効率よく分解対象物と反応させる必要がある<sup>3)</sup>. そこで, 液相の攪拌は気体の溶解を促進するため<sup>4)</sup>, 処理効率向

上の一つの手段となりえる. しかし, 分解処理中に液相の攪拌を行っているケース<sup>1)</sup>は存在するが, 気液界面を通じた分解処理において, 液相の攪拌が有機物分解に与える影響は未解明のままである.

本論文では, オゾン曝気によるメチレンブルー分解ならびにオゾンの純水への溶解量測定, 針対水面直流放電による酢酸分解を通して, 液相攪拌の有無が気液界面を通じた分解処理に与える影響を比較検討することを目的とした.

## 2. 実験装置と評価方法

## 2.1 オゾン曝気によるオゾンの純水への溶解量ならびにメチレンブルー分解量測定

図1にオゾン曝気実験の実験構成を示す.

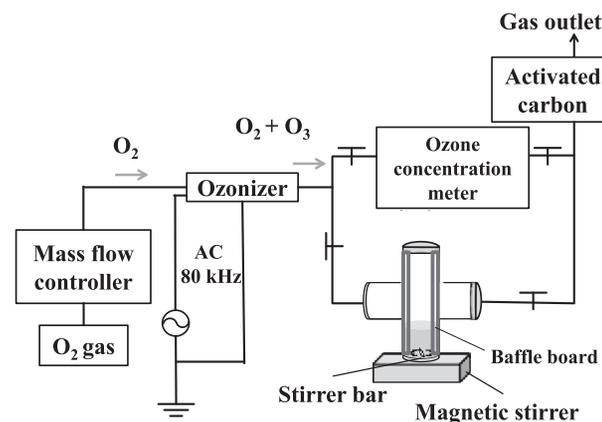


図1 オゾン曝気実験構成

Fig.1 Experimental setup for ozone aeration.

キーワード: 液相攪拌, オゾン, メチレンブルー, 酢酸分解, 液中流動

<sup>\*</sup> 東京工業大学

(〒152-0033 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguroku, Tokyo 152-0033, Japan

<sup>1</sup> mizoguchi.h.ab@m.titech.ac.jp

十字型のリアクタは高さ 100 mm, 内径 26 mm のホウケイ酸ガラス製で, 処理量は 20 mL である. リアクタの下にマグネティックスターラー (MASUDA, SM-15C) を設置し, リアクタ内には長さ 11.2 mm, 直径 4 mm の回転子を投入した. また, スターラーの回転数を上昇させていくと, ある回転数を境にして液相に渦が生じる. これにより, 気相と液相の接触面積がスターラーの回転数により変化してしまう. そこで, 今回は 2 枚の邪魔板をリアクタ内に挿入することで, 液相の渦の発生を妨げ, 気相と液相の接触面積の変化を最小限にとどめている. 実験で用いた邪魔板はアクリル製で, 板の下端がリアクタ底部に接触するように長さ 11.2 cm とした. さらに, 邪魔板の幅は攪拌所要動力 (流体に投入されるエネルギー) が最大となる, 永田の完全邪魔板条件を満たす 6 mm の幅とした<sup>5)</sup>.

また, スターラーの回転数は, 0, 400, 1600, 3000 rpm に設定した. メチレンブルー初期濃度は 80 mg/L, 処理時間は 5, 10, 15 分として実験を行った. リアクタへ供給するオゾンの濃度は, 60 g/m<sup>3</sup> に設定した.

気相中のオゾン濃度の測定にはオゾン濃度計 (荏原実業, EG-600) を, 溶存オゾン濃度の測定には, 簡易 O<sub>3</sub> 濃度測定用試薬 (共立理化学研究所, WAK-O<sub>3</sub>) ならびにデジタルパケットテスト (共立理化学研究所, DPM-O<sub>3</sub>) を使用した. また, メチレンブルー濃度は, 分光光度計 (日本分光, V-630) を用い, 吸光度法により測定した.

**2.2 針対水面直流放電による酢酸分解**

図 2 に針対水面直流放電の実験回路図を示す.

リアクタは, オゾン曝気と同じものを用い, リアクタ上部から高電圧側電極として針電極を挿入し, 針先端と処理液面との距離を 1 mm に設定した. また, 本実験においてもリアクタ内に邪魔板を挿入している. これは,

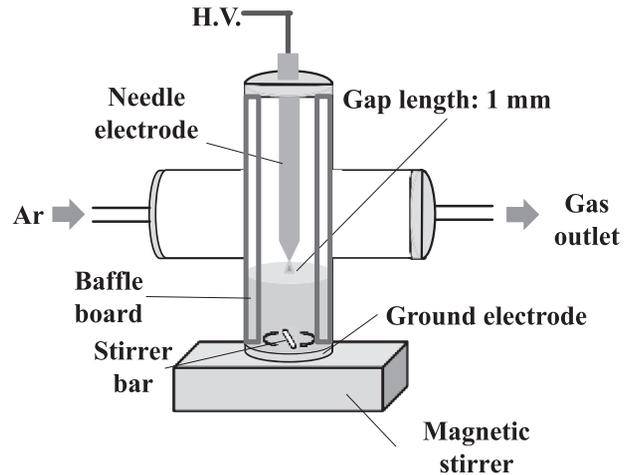


図 3 酢酸分解 リアクタ図  
Fig.3 Schematic of the reactor configuration.

スターラーの回転数を上昇させた際に液相に生じる渦によって, 針電極と液面とのギャップ長が変化してしまうのを防ぐためである. 図 3 にリアクタ図を示す.

電源は直流電源 (MATSUSADA, HAR-5R60) を使用し, バラスト抵抗 200 kΩ, リアクタ, 電流測定用抵抗 1 kΩ を直列に接続した. リアクタの高電圧電極の電圧は高電圧プローブ (Tektronix, P6015A) を用いて測定し, リアクタ電流は接地側電極の電圧を電圧プローブ (Tektronix, TPP0201) で測定し, 電流測定用抵抗の抵抗値で除した値を用いた.

また, マスフローコントローラ (Kofloc, MODEL8300) を介して, ガスボンベから流量 100 sccm でアルゴンガスをリアクタへ供給した. 酢酸初期濃度は 10 mg<sub>roc</sub>/L, 処理時間は 30, 60 分, スターラー回転数は 0, 400, 3000 rpm とした. また, 実験は電流制御値 10 mA で行った. この時の電圧電流波形を図 4 に示す. 酢酸分解は, TOC

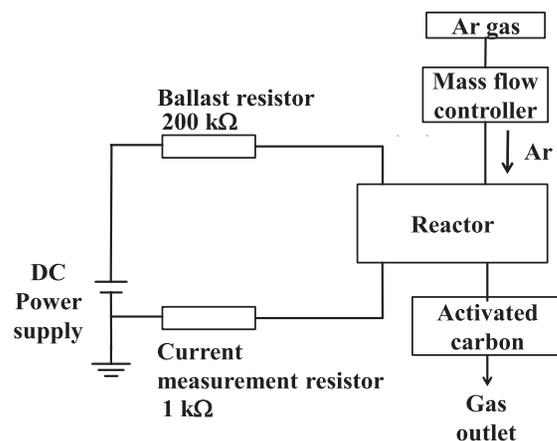


図 2 酢酸分解実験構成  
Fig.2 Experimental setup for acetic acid decomposition.

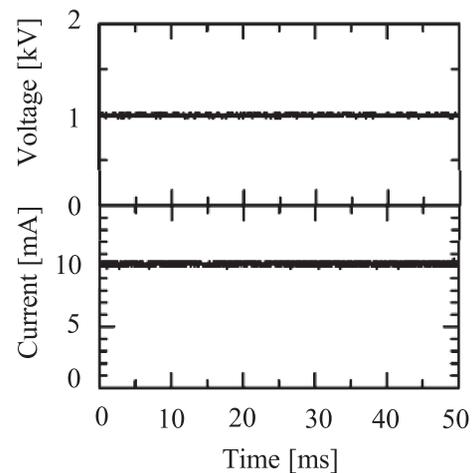


図 4 電流電圧波形  
Fig.4 Voltage and current waveforms.

計 (Sievers,810) を用いて処理液の TOC 濃度を測定することで評価した。

### 2.3 液中流動の観測

酢酸分解実験において、放電による液中の流動が発生したため、リアクタ内にトレーサ粒子を入れ、レーザーシート光を照射することで攪拌を行わない場合の液中の流動を観測した。実験構成を図5に示す。

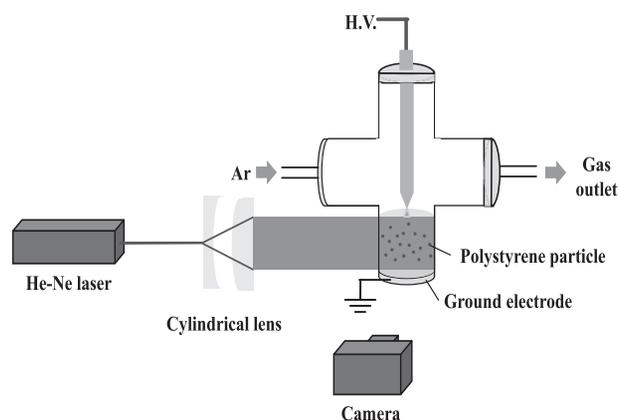


図5 流動観測 実験構成

Fig.5 Experimental setup for flow observation.

トレーサ粒子は Thermo Fisher Scientific 社の粒径 42  $\mu\text{m}$ 、粒子密度 1.05  $\text{g}/\text{cm}^3$  のポリスチレン粒子を用いた。また、光源には He-Ne レーザ (MELLES GRIOT 製、波長 632 nm、最大電力 5 mW) を使用し、レーザー光をシリンドリカルレンズで広げることでレーザーシート光を生成した。このレーザーシート光をリアクタへ照射し、トレーサ粒子の挙動をデジタルカメラ (CASIO, EX-F1) で撮影した。また、撮影した動画を IDT 社の PIV (Particle Image Velocimetry) システム用ソフトウェアである proVISION-XS を使用して解析し、液中流動を可視化した。

### 2.4 評価方法

オゾン曝気実験におけるオゾンの溶け込みは移動係数による比較を行った。気液界面輸送による濃度変化は、液相への一方拡散を仮定し、発散項を考慮しない場合、以下のように表せる<sup>6,7)</sup>。

$$\frac{dC_{\text{aq}}}{dt} = \frac{k_c S}{V_{\text{aq}}} C_{\text{gas}} \quad (1)$$

ただし、物質の気相濃度を  $C_{\text{gas}}$  [mol/L]、液相濃度を  $C_{\text{aq}}$  [mol/L]、処理液の体積を  $V_{\text{aq}}$  [ $\text{cm}^3$ ]、移動係数を  $k_c$  [cm/s]、気液界面面積を  $S$  [ $\text{cm}^2$ ] とする。

各実験条件での移動係数  $k_c$  を求めて比較を行う。また、メチレンブルー分解の場合、気液界面を通じた移動は化学反応を伴うため、吸収速度は物理吸収速度の反応係数  $\beta$  ( $>1$ ) 倍となり、以下のように表せる。

$$\frac{dC_{\text{aq}}}{dt} = \beta \frac{k_c S}{V_{\text{aq}}} C_{\text{gas}} \quad (2)$$

ゆえに、メチレンブルー分解実験では反応係数  $\beta$  を求め比較する。また、メチレンブルーの分解は実際には複雑な反応過程を経るが、今回は簡単のため、メチレンブルー濃度の減少量とオゾンの溶解量が等しいものとして計算した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 オゾン曝気によるオゾンの純水への溶解量ならびにメチレンブルー分解量測定

スターラー回転数を変化させた時の、オゾンの純水への溶解量の時間変化を図6に示す。スターラー回転数が高くなるほど、オゾン溶解の速度が速くなっていることが分かる。また、曝気時間が長いほどオゾン溶解量は大きくなった。

続いて、同実験における移動係数  $k_c$  による比較を図7に示す。ただし、移動係数の算出には0~5分における溶存オゾン濃度の時間変化の値を用いた。図7より、移動係数はスターラー回転数が高いほど、大きな値を示していることが分かる。

液体の量が少ない攪拌槽における物理吸収の速度は、気液の接触時間が短く、接触表面の更新が盛んであるほど大きくなると考えられている<sup>8)</sup>。つまり、この結果から液量の少ない本実験系において、気液の接触時間は回転数が高いほど短くなっていると推測される。これにより、オゾンの溶け込みが促進されていると考えられる。

さらに、メチレンブルー分解時 (化学反応を伴う反応吸収) のメチレンブルー濃度の時間変化を図8に示す。

この結果から、回転数が高いほど濃度減少が速くなる

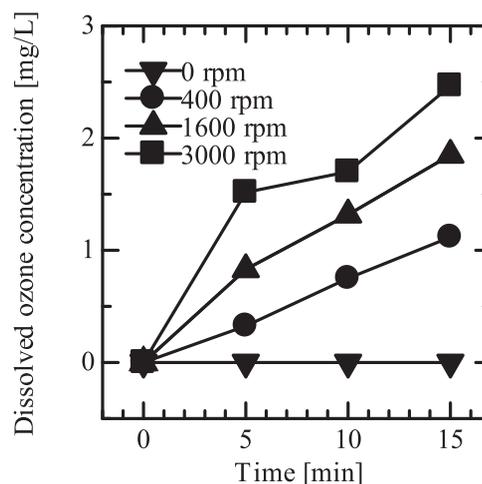


図6 溶存オゾン濃度の時間変化

Fig.6 Dissolved concentration of ozone as a function of time.

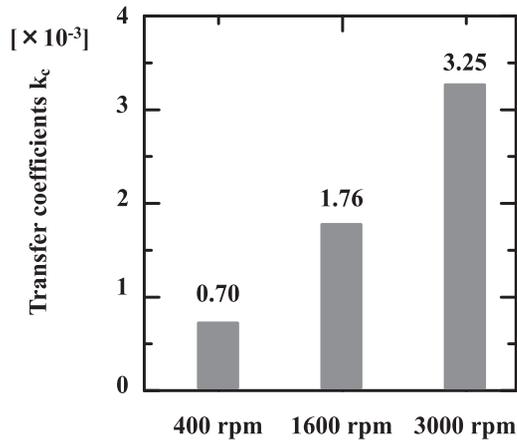


図7 回転数に対する移動係数  
Fig.7 Comparison of transfer coefficients of ozone.

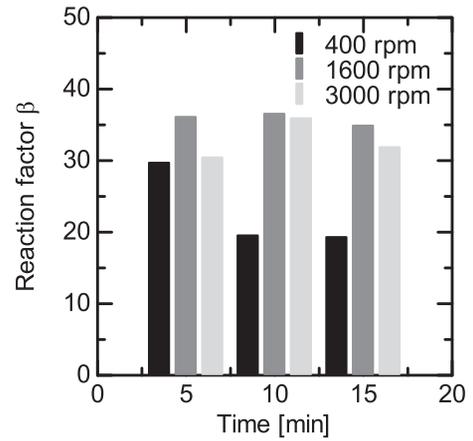


図9 回転数に対する反応係数  
Fig.9 Comparison of reaction coefficients of ozone.

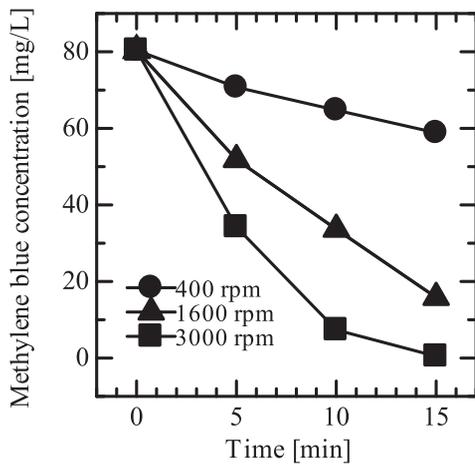


図8 メチレンブルー濃度の時間変化  
Fig.8 Methylene blue concentration as a function of time.

ことが分かる。また、回転数 400 rpm の 15 分処理は回転数 1600 rpm の 5 分処理と比較すると、図 6 においてはオゾンの溶け込み量が多い一方で、図 8 においてはメチレンブルーの分解量が少なくなった。メチレンブルー分解量がオゾン溶解量と等しいと仮定すると、この原因は両条件での反応係数  $\beta$  の違いが効いているものと考えられる。

続いて、同実験における反応係数  $\beta$  の比較を図 9 に示す。図 7 の移動係数の比較においては、スターラー回転数が高いほど大きな値を示していた一方で、図 9 より、反応係数は 1600 rpm で飽和状態となり、3000 rpm の場合でも同程度の値となった。400 rpm の場合に 10、15 分処理時の反応係数が低下している原因は、十分な攪拌がなされなかったことで、分解が進むにつれメチレンブルー濃度が均一化されなくなったためであると考えられる。また、オゾンの溶解は 2 重境膜説によって説明される気液間の物質移動からなるため<sup>9)</sup>、水中部分と比較し

てオゾン濃度の高い液側境膜において、メチレンブルーとの反応が主に生じていると考えられる。そのため、液中に溶解したオゾンの量ならびにメチレンブルー濃度の均一化の二つが、分解反応を促進していると考えられる。

### 3.2 針対水面直流放電による酢酸分解

スターラー回転数を変化させた時の、TOC 濃度の時間変化を図 10 に示す。TOC 濃度の時間変化は、攪拌の有無ならびにスターラーの回転数によらず、同程度の値となった。

続いて、スターラー回転数を変化させた時の、消費電力量の時間変化を図 11 に示す。消費電力量は、攪拌を行わない場合が最も高くなった。また、攪拌を行った場合は回転数によらずほぼ同程度の値となった。この要因としては、攪拌を行った場合に生じる液相表面の振動によって、針電極と液相表面のギャップ長がわずかに短くなり、消費電力量が小さくなった可能性が考えられる。

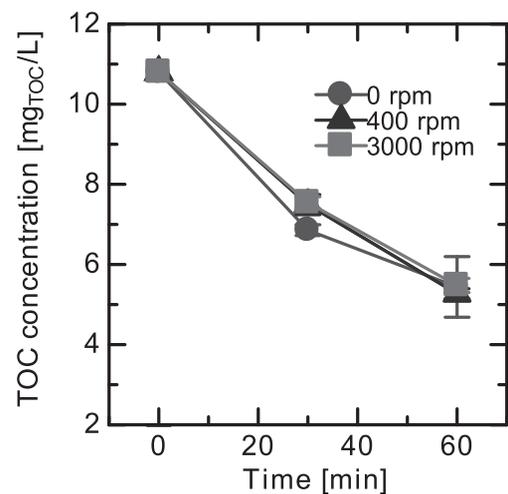


図10 TOC 濃度の時間変化  
Fig.10 TOC concentration as a function of time.

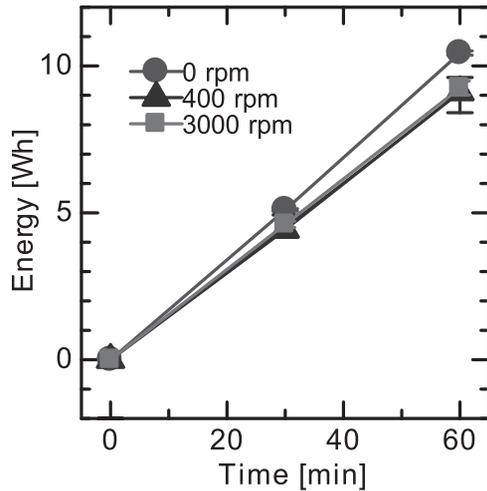


図 11 消費電力量の時間変化

Fig.11 Energy consumption as a function of time.

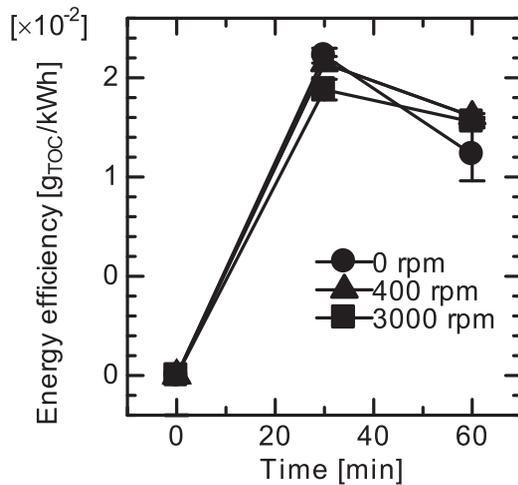


図 12 酢酸分解効率の時間変化

Fig.12 Decomposition efficiency as a function of time.

以上の実験結果から、酢酸分解効率を算出したグラフを図 12 に示す。ただし、酢酸分解効率  $\eta_e$  [groc/kWh] は以下の式で求めた。

$$\eta_e = \frac{V_{\text{aq}} \Delta C_d}{P \Delta t} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta C_d$  は TOC 濃度減少量 [groc/L]、 $\Delta t$  は処理時間 [s]、 $P$  は消費電力 [W] を示す。

酢酸分解効率は、30分処理、60分処理時ともにどの条件においても同程度であり、スターラーを用いた液相攪拌による、酢酸分解促進効果は表れなかった。

### 3.3 液中流動の観測

スターラーによる液相攪拌を行わない場合の放電時の液中の流線を図 13 に示す。この写真から、放電によってリアクタ上部に渦をなすような規則的な流動が発生していることが確認できる。その一方で、リアクタの下層

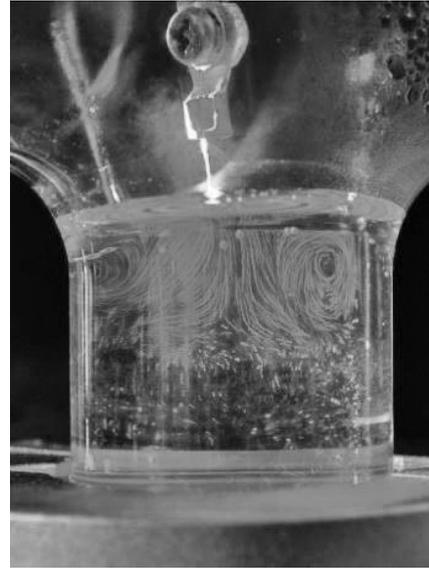


図 13 放電時の液中の流線 (露光時間 1/1.6 秒)

Fig.13 Image of liquid-phase flow direction induced by discharge.

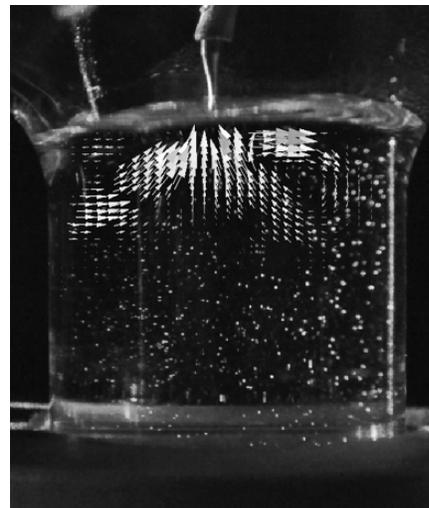


図 14 放電時の液中流動の方向

Fig.14 Water flow induced by discharge.

には規則的な流動が見てとることができなかった。

また、この流動の動画を撮影し、PIV 用ソフトウェア proVISION-XS で解析した処理液中の流速ベクトルを図 14 に示す。この図から、液相上部の渦状の流れが、プラズマと液面の接触部から気液界面に沿って、リアクタ壁面へ向かう方向に生じていることがわかる。また、この時の流速は、プラズマと液面の接触部付近の壁面へ向かう流れが最も速く、約 3.5 cm/s であった。

上記のような流れが生じるのは、次のようなプロセスによるものだと考えられる<sup>10-12)</sup>。まず、放電により気相中にプラズマと液面の接触部から壁面へ向かう流れが生成される。この気相の流れと液相の間の摩擦により、液

相上部にも壁面方向へ向かう流れが生成される。さらに、この流動が壁面と衝突することで、リアクタ壁面から再びリアクタ中央へ向かう流れが生じる。そして、リアクタ中央へ向かう流れが衝突することで液面方向へ上昇する流れとなり、リアクタ上層部に渦状の流れが発生していると考えられる。

放電による酢酸分解実験では、オゾン曝気によるメチレンブルー分解実験とは異なり、液相攪拌による分解促進の効果が確認できなかった。この原因は、上述した放電によって液相中に生じた流れにあると考えられる。今回用いた小容量のリアクタにおいては、液相攪拌を行わない場合でも、放電によって生成される液相の流れによって、処理液中の酢酸濃度の均一化が十分に行われており、また、処理液中でのOHラジカルの寿命が短いことから、液相攪拌によるOHラジカルの輸送促進効果が得られない。よって、スターラーを用いた液相攪拌による、酢酸分解促進効果は表れなかったと考えられる。

#### 4. 結論

純水へのオゾン溶解量測定から、スターラーによる液相攪拌が物理吸収において活性種溶解込みを促進することを確認した。また、スターラーの回転数が高いほど、物質移動係数は大きくなり、溶解込み促進の効果が高くなっていることが確認された。さらに、メチレンブルー分解時の濃度減少は、スターラー回転数が高いほど速くなっていることが確認できた。その一方で、反応係数の計算の結果、その値は回転数に依存せず同程度となり、液相攪拌による分解反応促進の効果は回転数によらず同程度であった。

オゾン曝気実験でスターラーによる液相攪拌の効果が確認された一方で、針対水面直流放電による酢酸分解においては、スターラーによる液相攪拌は分解速度の向上に効果がないという結果となった。この原因としては、放電によって生じる液中流動が観測されたことから、本実験で用いたような小容量のリアクタにおいては、スターラーを用いない場合でも、十分に液相が攪拌されていることが考えられる。

#### 参考文献

- 1) T. Iijima, Y. Okita, K. Kubo, R. Makise and T. Murata: New Oxidation Technology by Using OH Radical with Long Lifetime in Plasma, IV.2.7, IOA 17th World Ozone Congress, Strasbourg (2005)
- 2) J. Prado and S. Esplugas: Comparison of Different Advanced Oxidation Processes Involving Ozone to Eliminate Atrazine. *Ozone Science & Engineering*, **21** (1998) 39
- 3) N. Takeuchi, M. Ando and K. Yasuoka: Investigation of the Loss Mechanisms of Hydroxyl Radicals in the Decomposition of Organic Compounds Using Plasma Generated over Water. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54** (2015) 116201
- 4) 佐藤志美雄, 中尾勝実, 大竹伝雄: 流通式自由表面攪拌層による気液反応速度の解析. *化学工学*, **34** (1970) 505
- 5) 化学工学会: 最新 ミキシング技術の基礎と応用, p. 201, 三恵社 (1988)
- 6) S. Daito, F. Tochikubo and T. Watanabe: Improvement of NOx Removal Efficiency Assisted by Aqueous-Phase Reaction in Corona Discharge. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 4914-4919
- 7) T. K. Sherwood, R. L. Pigford and C. R. Wilke: Mass transfer, p. 33, McGraw-Hill (1975)
- 8) 只木力, 前田四郎: 表面更新説に関する2,3の考察. *化学工学*, **28** (1964) 864
- 9) 日本オゾン協会: オゾンハンドブック, p. 59, サンヨー書房 (2004)
- 10) R. Ohyama, K. Inoue and J. S. Chang: Schlieren Optical Visualization for Transient EHD Induced Flow in a Stratified Dielectric Liquid under Gas-Phase ACac Corona Discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40** (2007) 573
- 11) T. Shimizu, Y. Iwafuchi, G. E. Morfill and T. Sato: Transport Mechanism of Chemical Species in a Pin-water Atmospheric Discharge driven by Negative Voltage. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **24** (2011) 421
- 12) S. Kanazawa, H. Kawano, S. Watanabe, T. Furuki, S. Akamine, R. Ichiki, T. Ohkubo, M. Kocik and J. Mizeraczyk: Observation of OH Radicals Produced by Pulsed Discharges on the Surface of a Liquid. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **20** (2011) 034010