

# パルス放電プラズマ-超音波複合処理による フェノールの分解

大瀧 悠裕\*, 熊澤 祐哉\*, 黒木 智之<sup>\*.1</sup>, 大久保 雅章\*

(2018年9月13日受付; 2018年11月22日受理)

## Phenol Decomposition Using Pulsed Discharge Plasma Combined with Ultrasound

Yusuke OTAKI\*, Yuya KUMAZAWA\*, Tomoyuki KUROKI<sup>\*.1</sup> and Masaaki OKUBO\*

(Received September 13, 2018; Accepted November 22, 2018)

We investigated phenol decomposition in water using pulsed discharge plasma combined with ultrasound. The discharge plasma of spark and streamer modes is used, and the initial concentration of phenol is also changed. As a result, the effect of ultrasound on discharge plasma depends on the shape of the ground electrode and the strength of ultrasound. Ultrasound does not affect discharge plasma directly, but bubbles generated by discharge plasma are moved by ultrasound and have an effect on discharge plasma. Removal efficiency depends on the initial concentration of phenol, but plasma discharge does not occur in the highest concentration.

### 1. はじめに

水処理技術の発展により工場や生活排水が処理されるようになり、周辺部の水質も改善されてきているが、一部の最終処分場ではダイオキシン類やフェノール類などの難分解性有機汚染物質が集積し、それらが排水中に流出していることが確認されている<sup>1)</sup>。中には環境ホルモン物質として内分泌をかく乱させ、生態系に悪影響を与える物質も存在する<sup>2)</sup>。さらに難分解性有機汚染物質は安定性が高く、従来の処理方法(微生物分解を用いた活性汚泥法など)では必ずしもこれらが十分に除去されない場合も多く、より高度に処理することが望まれている<sup>3)</sup>。

現在、様々な難分解性有機物を分解可能な促進酸化法(Advanced Oxidation Process: AOP)が有望視されている<sup>3-5)</sup>。これはオゾン、紫外線、過酸化水素、超音波、電子ビームなどの処理方法を複数組み合わせることでヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ 、以下OHラジカル)を生成し、その強力な酸化力により水中の難分解性有機物を二酸化炭素と水にまで酸化分解する水処理技術である<sup>3)</sup>。主な促進酸化法としては $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 法、 $\text{O}_3/\text{UV}$ 法、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 法などがあるが、排水処理では処理時間やコスト低減が求められ、より効率的で低コストな技術の開発が必要とされる。

近年、常温・常圧下で発生可能なパルス放電プラズマを用いた処理方法が注目されている。プラズマによりOHラジカルを直接発生させることができ、処理効率向上が期待される。佐藤ら<sup>6)</sup>は水中プラズマの放電形態や性質を調べ、プラズマを用いたフェノール等有機物の分解についても報告している。塩田ら<sup>6)</sup>は水上パルス放電を用いたフェノールの分解と、それに伴う中間生成物について報告している。西山ら<sup>7)</sup>は管内噴霧DBD(誘電体バリア放電)プラズマ流や気泡プラズマ流を用いた有機化合物の分解について報告している。金澤ら<sup>8)</sup>は3Dプリンタを用いて様々な形状のリアクタを作製し、プラズマを発生させた際の結果を比較している。佐藤ら<sup>9)</sup>は気泡内パルスプラズマを用いた酢酸の分解を実施し、各種条件が及ぼす影響について報告している。プラズマを用いた排水処理はこれ以外にもいくつか報告されている。

本研究ではプラズマを用いた排水処理の基礎研究としてフェノールの分解実験を通して、パルス放電プラズマの放電形態やフェノールの初期濃度が除去効率に及ぼす影響を調べた。さらに放電部に超音波を照射し、プラズマに及ぼす影響を調べた。

### 2. 実験装置及び実験方法

処理対象のフェノール溶液は、固体フェノール(キシダ化学株式会社製 特級99%)を精製水に溶解させることで調製した。超音波複合実験では、乾燥させたグローブボックス内で0.0235gの固体フェノールを電子天秤を用いて量り取り、これを精製水500mLに溶解させて0.5mmol/L(47ppm)のフェノール溶液を調製した。初期濃度変更実験では同様に固体フェノール0.047g

キーワード: プラズマ, 廃水処理, 超音波, 促進酸化法, フェノール

\*大阪府立大学大学院工学研究科機械系専攻  
(〒599-8531 堺市中区学園町1-1)

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan

<sup>1</sup>kuroki@me.osakafu-u.ac.jp

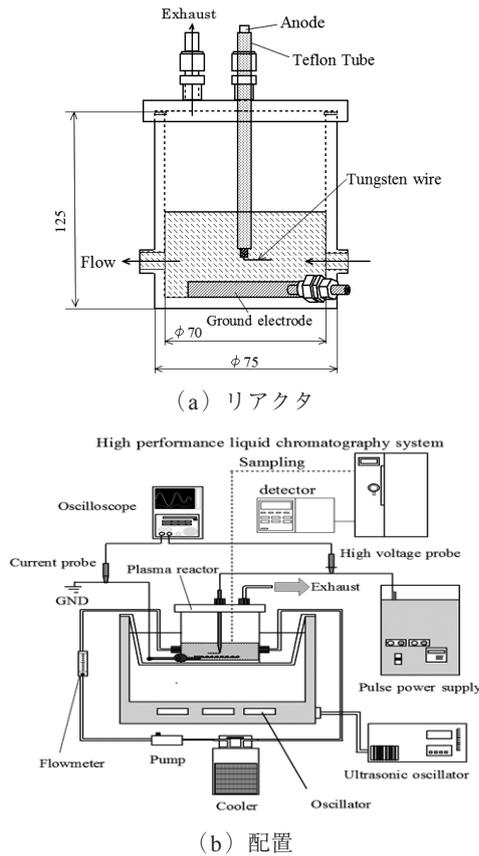


図1 実験装置 (a) リアクタ図 (b) 配置図  
Fig.1 Experimental apparatus (a) reactor (b) experimental setup.

0.1175, 0.235 g を精製水 250 mL に溶解させてそれぞれ 2, 5, 10 mmol/L のフェノール溶液を調製した。

本研究で用いたプラズマリアクタの概略図を図1(a)に示す。リアクタ本体は内径 70 mm, 外径 75 mm, 高さ 125 mm の円筒形で, 超音波照射を考慮してガラス製である。放電に伴い溶液中で気泡が発生し, その気体によりリアクタ内の圧力が過度に高まるのを防ぐために排気口を設置している。接地電極はリアクタの底に配置した。本研究では図2の平板電極と図3の多孔板電極を用いた。ともに直径 50 mm の円盤型だが, 多孔板電極は直径 2 mm の穴をパンチメタル状に空け, 下方向からの超音波を通しやすくしている。接地電極にはステンレス管により外部へと接地されている。放電電極はリアクタ上部から溶液中まで到達するように設置した。電極先端部は放電のしやすさから直径 0.1 mm のタングステン線 (日本タングステン株式会社製) を用いた。タングステン線はテフロンチューブにより先端 15 mm を残して絶縁し, ゴム栓により固定されている。

放電電極は上下可変であり, 電極間距離を変更することで放電形態を変化させた。電極間距離が 5 mm の場合はスパーク放電が, 10 mm の場合はストリーマ放電が発生した。スパーク放電は電極間に激しい放電が起き除去量も大きいですが, ノイズの発生や電極の摩耗と言った欠点もある。スト

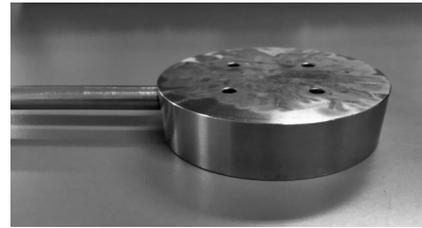


図2 平板接地電極  
Fig.2 Plane plate electrode.

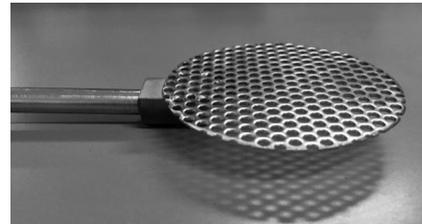


図3 多孔板接地電極  
Fig.3 Perforated plate electrode.

リーマ放電では放電電極から無数の線状のプラズマが発生し, ノイズや摩耗は少ないが除去量も少ない。

実験装置の配置図を図1(b)に示す。リアクタの放電電極に IGBT パルス電源 (Insulated Gate Bipolar Transistor, 株式会社増田研究所製 PPCP Pulser SMC-30/1000) を接続し, ピーク値 +28~32 kV, 幅約 400 ns の極短パルス高電圧を印加した。リアクタ内の処理溶液はギャポンプ (アズワン株式会社製 GPU-1) により循環され, 流路の途中で低温恒温水槽 (アズワン株式会社製 LTB-125) に通すことで液温を一定 (25℃) とした。また循環流量は流量計 (コフロク株式会社製 RK1710-H20) により 250 mL/min に保たれる。なお溶液量は全体で 250 mL であり, 1分間で1循環するが, リアクタ内に存在する溶液量は 150 mL である。

超音波処理を行う場合は, 超音波発振器 (日本エマソン株式会社製 Branson S8540-12) を振動子付き超音波洗浄槽 (日本エマソン株式会社 SH1012-40-12) に接続して発振した。洗浄槽内に純水を満たし, その中にリアクタを設置することで, リアクタの下方向から間接的に超音波を照射した。本研究は超音波単独でフェノールを除去することではなく, 超音波がプラズマに及ぼす影響を調べることを目的としている。超音波を照射することでキャビテーションバブルが発生し, そこにプラズマが進展することで広範囲でフェノール分解が行なわれると考えられる。そのため超音波単独ではフェノールがほとんど除去されない周波数 40 kHz, 500 W の超音波を用いた。Capocelli ら<sup>10)</sup> はエストラジオール水溶液に周波数 40, 380, 850, 1000 kHz の超音波を直接照射したところ, 40 kHz の場合と比べ 380 kHz では 5.3 倍, 850 kHz では 6.2 倍, 1000 kHz では 1.6 倍の除去率が得られたと報告している。そのため 40 kHz の

超音波単独ではフェノールを効果的に除去されないと考えられる。なお超音波の波長は 37.5 mm であり、振動子がある超音波洗浄槽の底からリアクタの放電部分までの高さは 17 cm である。放電部分に超音波の定在波の腹の部分が含まれるようになっており、キャビテーションバブルが発生しやすく放電に影響を与えることができると考えられる。

本実験では分解対象としてフェノール溶液 250 mL を用いた。実験中は 10 分毎にサンプルを採取し、高速液体クロマトグラフ (島津製作所製 LC-10ATvp) によってフェノール濃度を測定した。なお同条件の溶液を 2 回以上測定し、実験結果では平均値を用いた。また pH・導電率計 (ハンナインストルメンツ株式会社 HI991300N) によって pH, 液温, 導電率を測定した。さらにオシロスコープ (横河電機株式会社製 DL1740, DLM2054) によって印加した電流・電圧波形を測定し、時間毎の電流値と電圧値の積を積分することで求めた。なお超音波発振器は公称出力 500 W であるが、超音波発振器の水槽の容積 (20 L) とリアクタ内の溶液量 (150 mL) を考慮するとリアクタに投入された超音波出力は 4 W 程度である。

本研究ではフェノール除去率と分解エネルギー効率を用いて評価を行った。分解エネルギー効率  $E_{\text{eff}}$  は以下のように定義した。

$$E_{\text{eff}} (\text{mg/kWh}) = \frac{A_{\text{prem}} (\text{mmol}) \times m_A (\text{g/mol})}{T_t (\text{h}) \times P_a (\text{kW})} \quad (1)$$

ここで式中の  $A_{\text{prem}}$ ,  $m_A$ ,  $T_t$ , および  $P_a$  はそれぞれフェノール除去量 (mmol), フェノールのモル質量 (= 94.11 g/mol), 処理時間 (h), 投入電力 (kW) を表している。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 プラズマ-超音波複合 (平板電極)

平板電極を用いてプラズマ-超音波複合実験を実施した。いずれの条件下でも初期濃度は 0.5 mmol/L (47 mg/L) で、放電形態はスパーク放電とストリーマ放電の 2 種類で比較を行った。その際のフェノール除去率及び分解エネルギー効率をそれぞれ図 4, 図 5 に示す。いずれの図においても太線がスパーク放電あるいは超音波単独処理、細線がストリーマ放電を表している。また黒塗はプラズマ単独処理、白抜きはプラズマ-超音波複合処理、白抜きの破線はプラズマ単独処理と超音波単独処理の結果の単純和 (Sum of each efficiency) であり、プラズマ処理と超音波処理をそれぞれ別々に施した際に予想される除去率である。分解エネルギー効率では超音波発振器のエネルギーは考慮していない。いずれの実験も 2 回以上行い、平均値をグラフに掲載した。またスパーク放電のプラズマ単独時および超音波複合時の電圧、電流、電力波形を

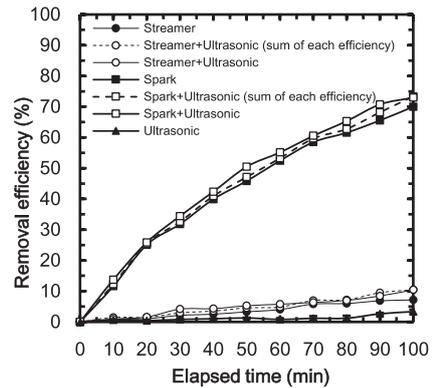


図 4 超音波複合 (平板電極) フェノール除去率  
Fig.4 Removal efficiency (plane plate electrode).

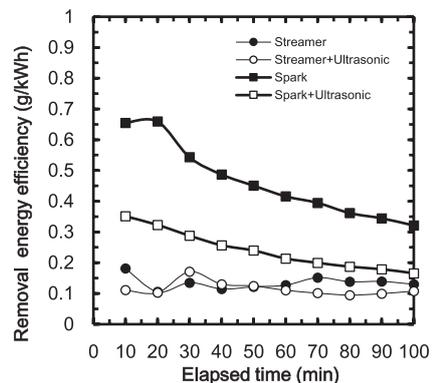


図 5 超音波複合 (平板電極) 分解エネルギー効率  
Fig.5 Removal energy efficiency (plane plate electrode).

図 6 に、ストリーマ放電の波形を図 7 に示す。なお、いずれの場合も高電圧パルスの周波数は 210 Hz である。

図 4, 図 5 より、除去率・分解エネルギー効率ともにストリーマ放電よりもスパーク放電の方が高かった。またプラズマ単独処理および単純和よりもプラズマ-超音波複合処理のほうが除去率がわずかに高いという結果が得られた。このことから除去率に関してはプラズマと超音波の複合促進効果があったと考えられる。一方で図 5 より、分解エネルギー効率はスパーク放電・ストリーマ放電ともに超音波を複合すると低下するという結果が得られた。その理由として以下のようなものが考えられる。

放電時にプラズマで発生した気泡が超音波を複合することによってリアクタ中心部 (放電部分) に集まり放電しやすくなった。これは超音波が電極を回り込むように到達したためだと考えられる。図 6, 7 より、電流・電圧波形を見るとプラズマ単独時よりも超音波複合時の方が電流値が大きくなっている。特にスパーク放電の場合、超音波を複合することで電流の最大値が 1.8 倍にまで増加していることがわかる。このことから、超音波を複合すると電流が流れやすくなり投入電力の増加につながったと考えられる。一方で放電範囲は広がらず、除去量の増加は限定的だった。

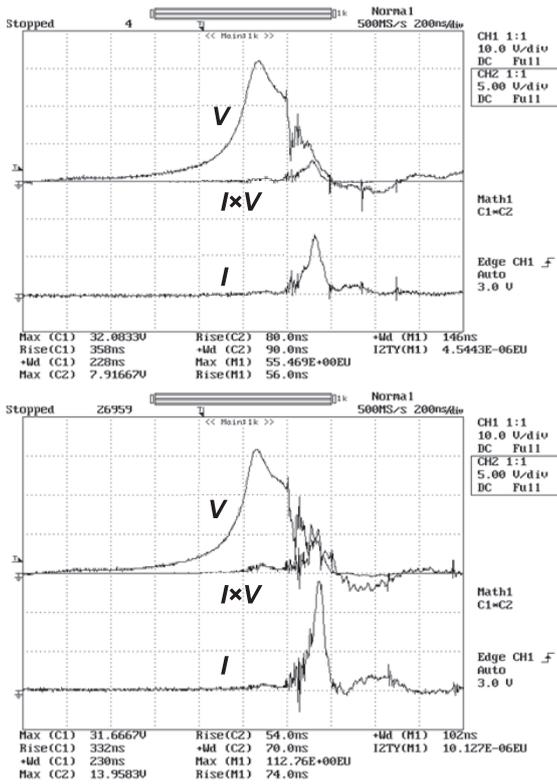


図6 電圧、電流、電力波形 (上)スパーク単独放電、(下)スパーク・超音波複合放電  
Fig.6 Voltage, current, and power waveforms (spark and spark + ultrasonic).

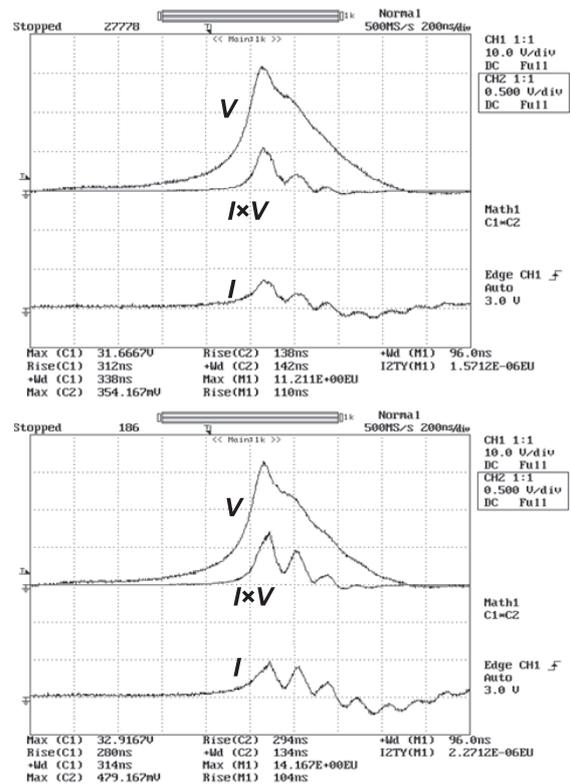


図7 電圧、電流、電力波形 (上)ストリーマ単独放電、(下)ストリーマ・超音波複合放電  
Fig.7 Voltage, current, and power waveforms (streamer and streamer + ultrasonic).

除去量の増加が小さい一方で投入電力の増加が大きかったので分解エネルギー効率は低下したと考えられる。

分解エネルギー効率を向上させるには放電部分に気泡を集めてその領域の電流を増加させるのではなく、放電範囲を広げて除去率も大きく改善する必要があると言える。

### 3.2 プラズマ-超音波複合 (多孔板電極)

次に多孔板電極を用いてプラズマ-超音波複合実験を実施した。平板電極だけではなく多孔板電極を用いて実験を実施した理由は、放電部分での超音波強度を向上させてキャビテーションバブルの発生を促進し、さらなる除去効率の向上を図ったためである。なお超音波の強度を向上させる方法として超音波照射方向に対して電極を垂直に設置することも検討したが、リアクタや超音波発振器の制約などの条件から実施できず、代わりに多孔板電極を用いることにした。放電部分の超音波強度は、多孔板電極では平板電極と比べて2倍に向上していることをソニックモニター (本多電子製 HUS-3) で確認した。多孔板電極を用いた際のフェノール除去率及び分解エネルギー効率を図8、図9に示す。各条件で3回以上測定した実験については誤差棒として標準偏差の値を記している。

スパーク放電とストリーマ放電を比較すると、除去率は平板電極と同様にストリーマ放電よりもスパーク放電の方

がはるかに大きい。一方で分解エネルギー効率はスパーク放電のほうが僅かに高いものの、放電形態の違いによる差が小さくなっている。これは多孔板電極には多数のエッジがあるため、特にスパーク放電において多孔板電極の方が放電しやすくなったためである。事実スパーク単独放電を100分間実施した際の投入電力量は、平板電極では0.02~0.03 kWhだったのに対し、多孔板電極では0.03~0.04 kWhとなった。スパーク放電では平板電極よりも多孔板電極のほうが投入電力量が大きかったものの、除去率の増加量はわずかであった。そのため分解エネルギー効率は多孔板電極の方が低下した。一方でストリーマ放電では電極の違いによる差が小さかった。ストリーマ放電ではプラズマは接地電極までは伸びないため、多孔板電極のエッジの影響がなかったと考えられる。これらの理由から多孔板電極では放電形態による差が小さくなったと考えられる。

一方で超音波を複合すると、除去率・分解エネルギー効率ともにスパーク放電では超音波-プラズマ複合処理のほうが僅かに高いが、ストリーマ放電ではプラズマ単独処理の方が分解エネルギー効率が高いという結果になった。

多孔板電極では超音波が接地電極を通り抜けて放電領域に下から到達する。放電の様子を調べると、プラズマによって発生した気泡が超音波によって上方に流されて

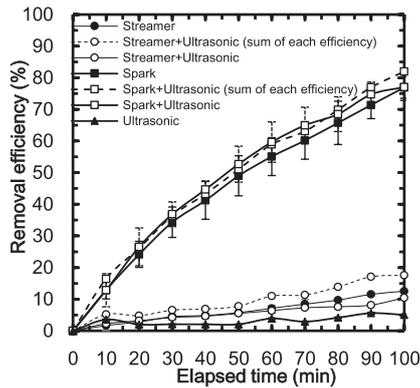


図8 超音波複合 (多孔板電極) フェノール除去率  
Fig.8 Removal efficiency (perforated plate electrode).

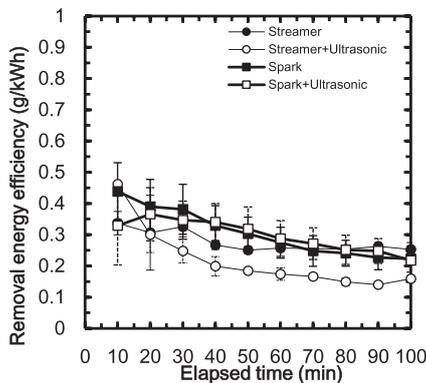


図9 超音波複合 (多孔板電極) 分解エネルギー効率  
Fig.9 Removal energy efficiency (perforated plate electrode).

いく様子が観察された。超音波自体による気泡を発生させる効果はほとんどなく、超音波複合ではプラズマ単独よりも気泡が減ったため効率が落ちたと考えられる。

接地電極を変更した理由は、超音波強度を向上させることにより放電部分でキャビテーションバブルの発生が促進され、除去率が向上すると考えたためであった。しかしながら周波数 40 kHz 程度では超音波の強度を増加させてもキャビテーションなどの超音波自体の影響はほとんどなく、むしろ超音波の振動がプラズマによって発生した気泡に及ぼす影響の方が大きかった。つまり、プラズマによって発生した気泡は超音波の振動により放電部分の外へと流され、結果的に超音波複合は放電に寄与しなかったために除去率は向上しなかった。そのため今後はキャビテーションなど超音波自体の影響よりも、超音波の振動が放電部分の気泡に及ぼす影響に関して調査する必要があると考えられる。

なおフェノールの分解生成物としてベンゾキノンが検出された。スパーク放電の場合は超音波の有無にかかわらずベンゾキノン濃度は 0.01 mmol/L 程度まで上昇した後に低下した。今回実施した 100 分間の処理実験ではベンゾキノン濃度は 0 にはならなかったものの、長時間処理を続ける

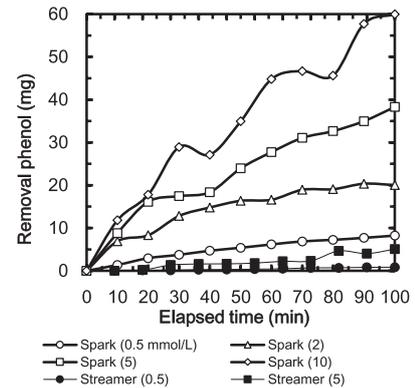


図10 濃度変化 (平板電極) フェノール除去量  
Fig.10 Effect of initial concentration on removal phenol (plane plate electrode).

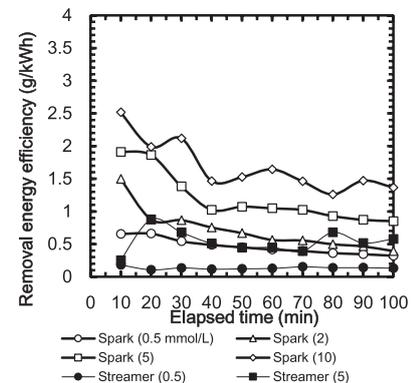


図11 濃度変化 (平板電極) 分解エネルギー効率  
Fig.11 Effect of initial concentration on removal energy efficiency (plane plate electrode).

ことで最終的にはベンゾキノンも分解されると思われる。

### 3.3 初期濃度が分解効率に及ぼす影響

次にプラズマ単独実験の際の初期フェノール量を変更して比較・検討した。前述の実験では超音波の影響を調べるために初期濃度を 0.5 mmol/L (47 mg/L) に統一して実験を実施していたが、工場から排出される廃液にはフェノール濃度が 5~500 mg/L の比較的低濃度のものから 1000 mg/L 程度の高濃度のものまである<sup>11)</sup>。そのため実際の水処理に応用した場合を考えて初期濃度を 0.5, 2, 5, 10 mmol/L (47, 188, 470, 940 mg/L) で変化させて比較を行った。この実験ではいずれの条件でも超音波は複合せず、また平板電極を用いて実験を実施した。その際のフェノール除去量 (mg) 及び分解エネルギー効率をそれぞれ図 10, 図 11 に示す。グラフ中の ( ) 内の数字は初期フェノール濃度 (mmol/L) を表す。なお図 10, 11 においては黒塗りがストリーマ放電、白抜きがスパーク放電としている。

図 10, 図 11 より、除去量・分解エネルギー効率ともに初期濃度が高くなるほど向上することが確認された。これは濃度が高いほど分子やラジカルが衝突しやすく分解反応が起きやすくなるため、予想通りの結果と言え

る。ただし初期濃度が高いほど処理対象のフェノールが増えるため、完全に除去するのに要する時間は長くなる。そのため100分間経過時の除去率(%)は初期濃度0.5 mmol/Lでは68%だが、5 mmol/Lでは33%となる。なお100分間経過時の除去量(g)は、初期濃度0.5 mmol/Lでは0.008 gであるのに対し5 mmol/Lでは0.038 gとなり、初期濃度が高い方が大きくなっている。

また図10より、除去量はストリーマ放電よりもスパーク放電の方がはるかに高い。初期濃度5 mmol/Lでの100分経過時の除去量は、スパーク放電が38 mgなのに対してストリーマ放電は5 mgであり、7.6倍の差がある。これはストリーマ放電よりもスパーク放電の方が放電が激しいためであり、超音波複合実験においてもスパーク放電の方が除去率が大きかったのも同様の理由であると考えられる。

一方で図11のように、分解エネルギー効率はスパーク放電がストリーマ放電よりも高いものの、除去量のグラフと比べてスパーク放電とストリーマ放電の差は小さい。初期濃度5 mmol/Lでの100分経過時の分解エネルギー効率は、スパーク放電が0.85 g/kWhなのに対してストリーマ放電は0.58 g/kWhであり、差は1.5倍に縮まる。初期濃度が一定の場合、平板電極を用いた実験では図5のようにストリーマ放電よりもスパーク放電の方が分解エネルギー効率は高いが、高濃度では差が小さくなる。このことから、初期濃度を高めることは特にストリーマ放電において分解エネルギー効率を向上させるのに効果的であると言える。

図10および図11を見ると、初期濃度が高ければ高いほど効率が良くなると考えられる。しかしながら初期濃度をさらに高めて20 mmol/L (1880 mg/L)とした場合、スパーク放電が起きにくくなり、電極間距離を5 mm以下にしてもスパーク放電ではなくストリーマ放電が発生した。その理由として導電率の違いを疑ったが、このときの導電率は12  $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、他の濃度における導電率(10~20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )と大差はなかった。

スパーク放電が起きにくくなる原因に関しては現時点では不明であり、今後も調査を続ける必要がある。しかしながら初期濃度を高めれば高めるほど効率も良くなるという単純な結果ではなく、今後も検討の余地が残っていると考えられる。

#### 4. 結言

本研究では、液中プラズマの放電形態や初期濃度などの条件の変更がフェノール分解に対して及ぼす影響について調べた。その結果は以下のようにまとめられる。

(1) 平板電極を用いてプラズマと超音波を複合させた結果、除去率はわずかに向上したものの電流が増加し

たため分解エネルギー効率は低下した。

- (2) 多孔板電極を用いて超音波の強度を向上させてプラズマ-超音波複合実験を実施した結果、プラズマ単独処理と比べて除去率・効率の増加量はわずかであった。このことから単に超音波の強度を増加させるのではなく、いかに放電部分の気泡を増やすかが重要であると言える。
- (3) 初期濃度を変化させた場合、濃度が高いほど除去量・分解エネルギー効率が向上し、特にストリーマ放電の分解エネルギー効率の向上が顕著であった。また初期濃度が高すぎる場合に放電が起きにくくなる理由など、今後検討すべき課題も浮かび上がった。

#### 謝辞

本実験に協力してくれた中島健嗣氏(当時大阪府立大学大学院修士課程学生)に感謝する。本研究はJSPS科研費JP17K06311の助成を受けており、謝意を表す。

#### 参考文献

- 1) 大迫政浩, 金 容珍: 最終処分場における難分解性有機汚染物質の実態-ダイオキシン類の挙動を中心にして-. 環境技術, **29** [12] (2000) 927-933
- 2) 松井三郎: 難分解性物質対策の新しい方向について. 環境技術, **29** [12] (2000) 921-926
- 3) 飯島崇文, 牧瀬竜太郎, 村田隆昭: 難分解性有害有機物処理への適用を目指すOHラジカル発生装置. 東芝レビュー, **61** [8] (2006) 40-43
- 4) 浅野昌道, 菅田 清, 大村友章, 川口洋一, 江草友通, 小林勝彦, 高田光康: オゾン/紫外線による排水中ダイオキシン類分解. 環境工学総合シンポジウム2001講演論文集 (2001) 305-307
- 5) 佐藤正之: 水中有機汚染物質のパルス放電処理. 応用物理, **69** [3] (2000) 301-304
- 6) 塩田晴基, 板橋秀幸, 佐藤孝紀, 伊藤秀範: O<sub>2</sub>およびAr雰囲気での水上パルス放電におけるフェノール分解過程. 電気学会論文誌A, **132** [4] (2012) 297-304
- 7) 西山秀哉: 混相プラズマ流動に関する研究展開. 東北大学流体科学研究所報告, **26** (2015) 1-23
- 8) S. Kanazawa, K. Eto, W. Imagawa, S. Akamine, and R. Ichiki: 3D-Printed Atmospheric -Pressure Plasma Reactors. International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, **9** [2] (2015) 103-106
- 9) 佐藤圭輔, 安岡康一, 石井彰三: 水中気泡内パルスプラズマによる水処理. 電気学会論文誌A, **128** [6] (2008) 401-406
- 10) M. Capocelli, E. Joyce, A. Lancia, T. J. Mason, D. Musmarra, and M. Prisciandaro: Sonochemical degradation of estradiols: Incidence of ultrasonic frequency. Chemical Engineering Journal, **210** (2012) 9-17
- 11) 山内正仁, 小丸哲斉, 山田真義, 山口隆司, 長野晃弘: UASB-DHSシステムによるフェノール廃水の連続処理. 土木学会第65回年次学術講演会講演概要集, VII-048 (95-96) (2010)