

直流コロナ放電による酢酸の分解と水中のpH変化測定

伊藤 誠治^{*,1}, 吉田 恵一郎^{*}, 見市 知昭^{*}

(2020年1月10日受付; 2020年3月10日受理)

Decomposition of Acetic Acid and Measurement of pH Variation on DC Corona Discharge

Seiji ITO^{*,1}, Keiichiro YOSHIDA^{*} and Tomoaki MIICHI^{*}

(Received January 10, 2020; Accepted March 10, 2020)

The use of discharged plasma for water treatment has attracted attention because the plasma can create OH radicals (OH), an active species with a short lifetime. The present study explored the mechanisms involved in the chemical reactions between reactive oxygen species in water treatment using plasma discharge. DC corona discharge was operated over the surface of the water, we measured the dissolved discharge products. Water treatment tests were performed in a batch reactor and a solution circulation reactor. The concentration of acetic acid decreased more using a batch reactor. In the batch reactor, the concentration of dissolved ozone decreased more with higher pH value. This reduction of ozone depends on the circulation of the treated solution. As an additional experiment, we investigated the distribution of OH⁻ and H⁺ in the reactor. The formation of OH⁻ could not be confirmed in the reactor. Although the formation of H⁺ was confirmed, the colors of the BTB liquid became neutrality after the liquid was stirred. Our results indicate that the concentration of active species in water is important for water treatment using a DC corona discharge.

1. はじめに

地球上に存在する水は殆どが海水であり、資源として工業・農業・飲用として利用できる淡水は全体の0.6%程度と限られている。

工業や農業で発生する廃水にはダイオキシンやテトラクロロエチレン等の難分解性物質が含まれており、従来の塩素を用いた処理法では分解することはできない。これらの物質を分解可能な技術が放電プラズマを用いた水処理技術であり、近年注目を集めている¹⁻³⁾。放電プラズマを用いることで容易に生成することができるOHラジカルは、その酸化力が非常に高く、理論上はほぼ全ての有機物を分解可能と言われている。しかしながら、OHラジカルは極めて短寿命であるため、液中の対象物と反応させるためには様々な工夫が必要である。放電プラズマを用いる方法以外にも、OHラジカルの生成方法は複数存在し、液中のオゾンに紫外線を照射する方法、液中のオゾンと過酸化水素を化学反応させる方法などがある⁴⁻⁶⁾。我々は気相において直流コロナ放電で活性酸素種を生成し、これらを処理対象の水に供給する方式で

研究を行ってきた⁷⁾。これまでの研究では水槽内の酢酸溶液に直流コロナを照射して処理を行ってきたが、水槽型リアクタでは処理できる水量が限られるため、本研究では溶液を循環させることでより多くの溶液を処理できる循環型リアクタを製作し、水槽型との比較を行った。比較した項目は、初期pHを3.9および7.5とした場合における溶液中のオゾン、過酸化水素、酢酸の濃度である。処理対象として用いた酢酸は、放電プラズマによって生成する活性酸素種の中でオゾンとの反応性は低く、OHラジカルとの反応性が高いという特徴を持つ。このため、OHラジカルの利用を目的とした放電プラズマによる水処理の研究において、様々なグループが酢酸を処理対象物質として用いている⁷⁻⁹⁾。

また、放電処理時の液相のpH変化についての調査を行った。脇坂らは、放電プラズマのBTB溶液面への照射によって、水上電極が負極性の場合、液面にOH⁻の発生を示す青色が、水中の平板電極側にH⁺の発生を示す黄色が呈色することを報告している¹⁰⁾。溶液のpH変化は液中化学反応に大きな影響を及ぼすことから、本研究で用いる負極性コロナ放電においても、BTB溶液を用いてpHの変化について調査を行った。

2. 実験方法

2.1 コロナ放電による水処理

図1にコロナ放電による水処理の概略図を示す。リアクタ内の針状電極と平板電極間はコロナ放電の発生領域

キーワード: コロナ放電, 促進酸化処理法, 活性酸素種, 酢酸分解, オゾン

^{*} 大阪工業大学大学院

(〒535-8585 大阪府大阪市旭区大宮5丁目16-1)

Osaka Institute of Technology Graduate School, 5-16-1, Omiya, Asahi-ku, Osaka-shi, Osaka 535-8585, Japan

¹ d1d19391@st.oit.ac.jp

DOI: <https://doi.org/10.34342/iesj.2020.44.3.141>

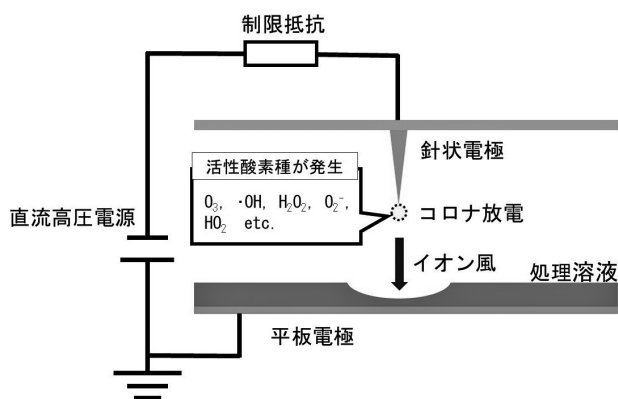


図1 コロナ放電による水処理の概略図

Fig.1 Schematic of water treatment using corona discharge.

であり、その領域に処理溶液がある状態で針状電極に負極性の直流高電圧を印加すると、針状電極の先端に球状のコロナ放電が発生する。コロナ放電によって気相ではオゾン、OH ラジカル、過酸化水素などの活性酸素種が生成される。更にコロナ放電によって発生したイオン風によって、生成された活性酸素種が溶液に供給され液中にて様々な化学反応が生じる⁷⁾。

供給ガスが酸素の場合、リアクタ内の気相ではコロナ放電によってオゾンが生成するがその濃度は低いため、液中への供給量に限りがある。そのため、本研究ではリアクタ外部のオゾナイザで生成したオゾンをリアクタ内の気相に供給し、イオン風によってオゾンを液中に供給する方式を採用した。気相のオゾン濃度が増加すると溶存オゾン濃度が増加するため、その後の液中化学反応によってより多くの OH ラジカルが生成し、酢酸分解量の増加が期待できる。

2.2 水槽型・循環型リアクタの性能比較

図2に水槽型リアクタの概略図を示す。リアクタの底面部にはステンレス製の平板電極を、リアクタの上部にはステンレス製の直径 0.2 mm の針状電極を 0.8 mm 間隔で 21 本設置している。また、リアクタは直流高圧電源(松定プレジジョン(株)HAR-20R)と 10 MΩ の制限抵抗を介して接続されている。所定の水量を入れた場合、針状電極先端と液面との間隔は 4 mm、水位は 18 mm となる。ここで、水位とは平板電極から水面までの高さである。また、リアクタ内部の奥行は 20 mm となる。電源電圧を 9 kV にすると、リアクタにかかる電圧は 6.5 kV、電流は 0.31 mA となり、コロナ放電電力は 2.0 W となる。リアクタ上部には雰囲気ガス流入口を設けており、そこからガスを 500 mL/min で供給し、リアクタ側面に設けた排気口よりガスは排気される。

図3に循環型リアクタの概略図を示す。リアクタ上部

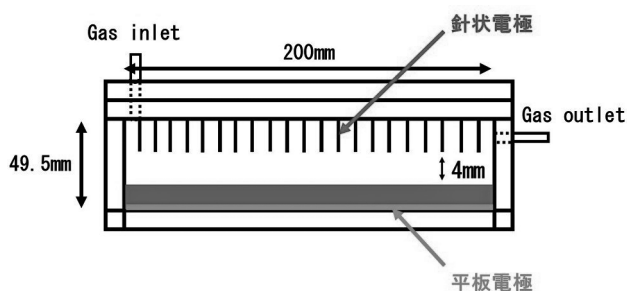


図2 水槽型リアクタの概略図

Fig.2 Schematic of batch reactor.

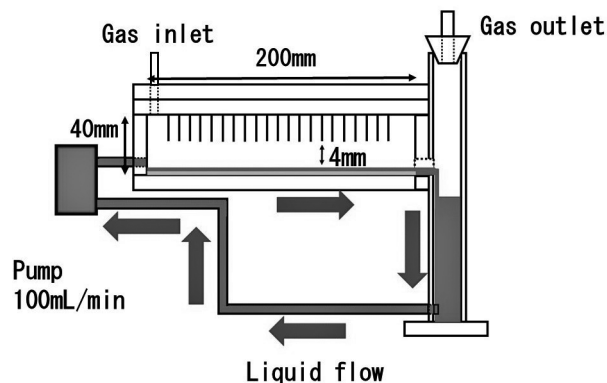


図3 循環型リアクタの概略図

Fig.3 Schematic of solution circulation reactor.

の針状電極は水槽型と同様のものを用いた。リアクタ内部の奥行は水槽型と同じ 20 mm である。側面にアクリル製の筒がありコロナ放電発生領域から流れ出た処理水を溜めることができる。筒の名称は以降は「水溜筒」とする。水溜筒は循環ポンプと接続されており、処理水は流量 100 mL/min で筒から放電領域に送り込まれ、そのまま水溜筒に戻ってくることを繰り返す。所定の水量を入れて循環させた場合、針状電極先端と液面との間隔は 4 mm、水位は 6 mm となる。針状電極先端と液面との間隔が水槽型と同じであるため、循環型のコロナ放電電力は同じ 2.0 W である。なお、溶液がコロナ放電照射領域に滞在する時間は、ポンプの流量より計算すると 14.4 秒となる。

本実験は原料ガスとリアクタの間にオゾナイザを設置し、酸素ガスを流してオゾンを生じた。オゾンの気相濃度を 5000 ppm、原料ガスである酸素の流量を 500 mL/min とした。処理対象となる溶液は水量を 70 mL とし、酢酸の濃度を 100 mg/L とした。溶液の初期 pH は pH3.9 と pH7.5 の二通りで行った。pH 調整は濃度 0.01 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液(キシダ化学(株))を用いた。pH を中性・アルカリ性に調整する理由は、液中の活性酸素種の化学反応を起こりやすくするためである。

本実験は溶存オゾン濃度と溶存過酸化水素濃度、並び

に酢酸濃度の測定を行った。結果のグラフはそれぞれ一回のものであるが、複数回の実験より傾向の再現性は得られている。溶存オゾンの濃度測定は簡易溶存物質検知器（荏原実業(株)，検たろう CX-100II）を用いた。リアクタより処理溶液を速やかに回収するのは困難であるため放電停止から濃度測定開始まで3分間のインターバルを設けた。溶存過酸化水素の測定は硫酸チタン比色法で吸光度を測定し、濃度計算を行った。硫酸チタン比色法は以下の反応式で示すような過酸化水素と硫酸チタンによる錯体形成反応であり、生成された錯体は410 nmの光を吸収する^{10,11)}。



酢酸濃度の測定は日新ビジネスプロモート(株)に委託した。酢酸濃度の時間変化の結果は実験条件ごとに初期値にばらつきがあったため、初期値を100%として比率で示した。

2.3 液相のpH変化

放電による液相のpH変化についての調査を行った。本実験ではpH変化を肉眼で観察するためにpH7.0に調整した100 mg/Lの酢酸溶液にBTB溶液（林純薬工業(株)）を24 ppmの濃度になるように添加した。また、オゾンと接触したBTB溶液は酸化分解により脱色されるため、気相オゾン濃度が低くなる酸素を供給ガスとして用いた。更に循環型では溶液が流動して観測が困難であることから、溶液が留まる水槽型を用いた。実験方法は3分間放電を行い、時間ごとの経過をデジタルカメラで撮影した。そして、3分間放電した場合と30分間放電した場合の処理液のpH変化をデジタルpH計（METTLER TOLEDO, Seven2GO）を用いて測定した。

3. 実験結果

3.1 水槽型と循環型の比較

図4に溶存オゾン濃度の時間変化を示す。pH3.9では処理時間の経過と共に溶存オゾン濃度は飽和し、水槽型の方が溶存オゾン濃度が高い結果となった。pH7.5では両リアクタ共に溶存オゾン濃度は低下する結果となった。また、pH変化による溶存オゾン濃度の減少量は水槽型が大きいことがわかった。

図5に溶存過酸化水素濃度の時間変化を示す。いずれの条件においても時間経過と共に溶存過酸化水素濃度は増加する結果となった。pH3.9では水槽型に比べ循環型の方が溶存過酸化水素濃度が高い結果となった。pH7.5では両リアクタ共に溶存過酸化水素濃度は低下したものの、pH3.9と比べて溶存オゾン濃度のような大幅な減少

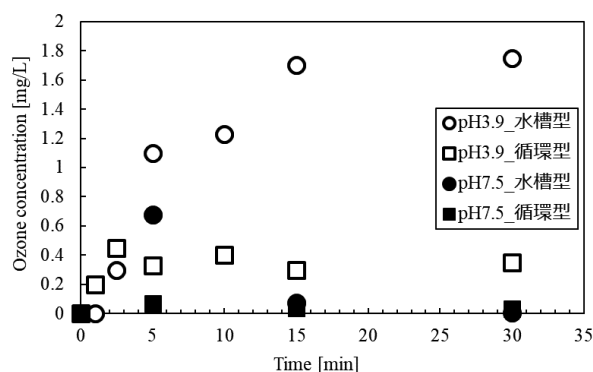


図4 溶存オゾン濃度の時間変化
Fig.4 Time variation of dissolved ozone concentration.

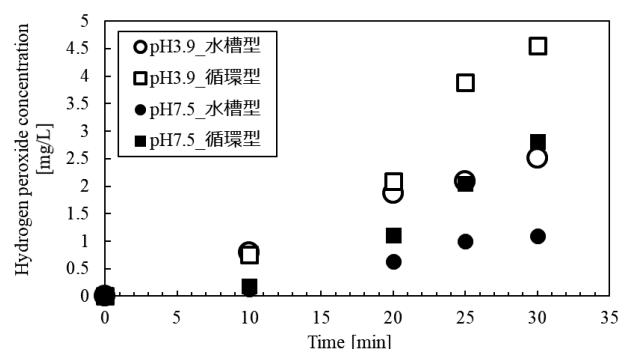


図5 溶存過酸化水素濃度の時間変化
Fig.5 Time variation of dissolved hydrogen peroxide concentration.

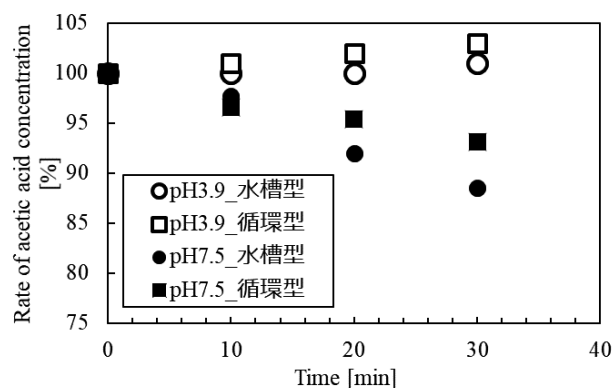


図6 酢酸濃度比率の時間変化
Fig.6 Time variation of acetic acid concentration rate.

ではなかった。

図6に酢酸濃度の時間変化を示す。pH3.9の場合は両リアクタ共に酢酸濃度は減少せず、わずかに増加した。これは、イオン風の吹き付けにより気化した水分が供給ガスと共にリアクタ外に排出されたことが影響していると考えられる。次にpH7.5の場合は酢酸濃度は時間と共に減少し、循環型に比べて水槽型の方が酢酸分解能力が高い結果となった。

3.2 液相のpH変化の結果

図7は放電前の液相で、図8が3分間放電した後の液相の状態となる。放電照射によってリアクタ底面部（平板電極側）において緑色だった溶液がpH低下（酸性）を示す黄色に変色していることが確認できる。しかし、水面部（針状電極側）では色の変化は確認できなかった。BTB溶液の色変化は確認できたものの、その後、攪拌すると元の緑色に戻った。また、pHメーターによる測定では放電時間3分の場合、放電前がpH7.39、放電後はpH7.37となり放電時間30分の場合では放電前がpH7.36、放電後はpH7.7となったため、液相内での大きなpH変化はなかった。

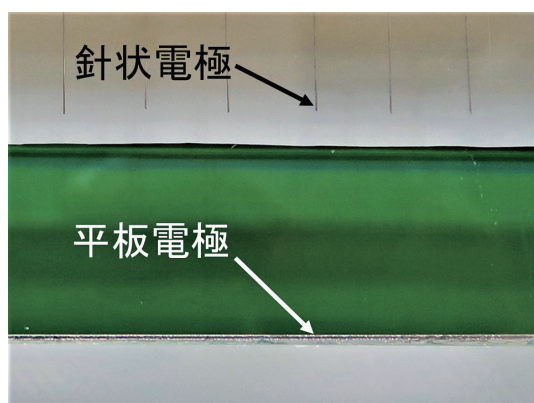


図7 放電前の液相の状態
Fig.7 Liquid phase before discharge.

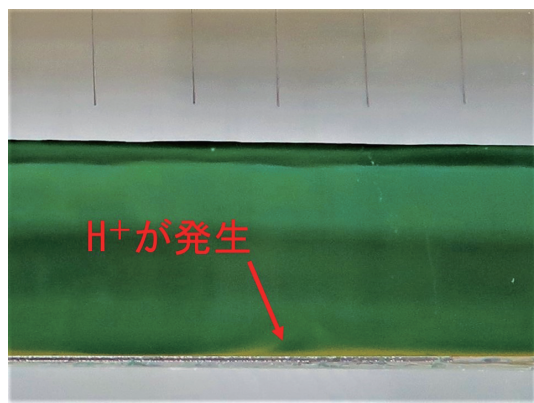


図8 3分間放電後の液相の色変化
Fig.8 Color change of liquid with BTB after 3min by corona discharge.

4. 考察

4.1 水槽型と循環型の比較

溶存オゾン濃度は、両リアクタ共にpH3.9の場合は濃度が高く、pH7.5の場合は濃度が低い結果となった。高pH環境では、オゾンが過酸化水素の中間体と反応するため、それによってオゾンが消費され溶存オゾン濃度が

低下したものと考えられる。次に両リアクタの溶存オゾン濃度を比較した場合、いずれのpHにおいても水槽型の溶存オゾン濃度が高い結果となった。水槽型は、液面が流動しないことから、液面付近のオゾン濃度が高く、更にイオン風による対流によって液中にもオゾンが行き渡るため、溶存オゾン濃度が高い結果になったと考えられる。対して循環型は、高濃度オゾンの溶液が側面部の水溜筒に流れ落ちる過程で溶存オゾンが脱気したため、溶存オゾン濃度が水槽型と比べて低濃度になったと考えられる。

溶存過酸化水素濃度はpH別に比較するとpH7.5の場合が低濃度となった。一般的に高pH環境では過酸化水素は以下の反応式のように HO_2^- と H^+ になる。pH7.5はほぼ中性であるが、pH3.9と比べると以下の反応が起こりやすいと考えられる。



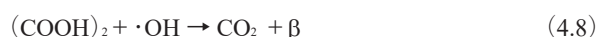
HO_2^- は以下に示すようにオゾンと反応し最終的にOHラジカルが生成される。



両リアクタの濃度比較では溶存過酸化水素濃度は循環型の方が高濃度となった。これは、循環型の溶存オゾン濃度が低いため、溶存過酸化水素はオゾンとの反応で消費されず、結果として過酸化水素濃度が高くなったと考えられる。溶液中の過酸化水素は処理時間に対して増加傾向を示したが、その供給経路については次の二つが考えられる。一つは気相中で生成した過酸化水素がイオン風によって供給されるというもので、もう一つは供給された種々の活性酸素種の液中反応によって生成するというものである。現段階では気相と液相の過酸化水素生成量の比率が不明であるので今後の研究で調査していきたい。

酢酸分解能力については、pH別の比較ではpH7.5の場合が高い結果となった。これは、前述の通り過酸化水素が中間体である HO_2^- に分解されてオゾンとの反応によってOHラジカルの生成が効率よく発生するためである。

酢酸はOHラジカルによって以下の様に分解される。分解によって生じたシュウ酸はOHラジカルによって二酸化炭素に分解される。なお、 α と β は反応に寄与しない無機物である⁹⁾。



両リアクタの酢酸分解能力を比較すると水槽型が高い結果となった。循環型の場合、溶存オゾン濃度が低かったため、オゾン・過酸化水素反応によるOHラジカルの生成量が水槽型よりも少なかった可能性が考えられる。

溶液とコロナ放電との接触時間については、循環型は連続して溶液が流れてくるので、水槽型との差はないと考えられる。なお、2.2で述べたように循環型のリアクタ内での溶液の滞在時間は14.4秒である。液体ポンプ流量を変化させることで滞在時間を調整することができるが、それによって水位および針状電極と水面との距離が変わってしまうため、同じ条件で実験を実施することができなかった。よって溶液のリアクタ内の滞在時間と酢酸分解能力との関係については更なる調査が必要である。

4.2 液相におけるpH変化について

リアクタ底部の平板電極からH⁺が発生し、pH低下を示す黄色に変色している事を確認できたものの、処理水自体に大きなpH変化はなかった。このことから、青色への変化はなかったものの液面においてOH⁻が生成している可能性が考えられる。色の変化を観測できなかった原因としてコロナ放電照射によってBTB溶液の液面が脱色している可能性が考えられたため、溶液の吸収度スペクトルのピークである425 nmの吸光度の時間変化を測定した。その結果、酸素ガスの供給で3分間のコロナ放電では吸光度は初期値から10%減少し、30分間の放電では50%減少することが明らかになった。活性酸素種の供給場所はコロナ放電が照射される液面であることから、脱色現象は溶液の液面から起きており、その影響で液面付近での青色への変化が確認できなかった可能性が考えられる。

一方で負極放電による溶液のpHの変化は酸素以外の気体、特に窒素においては図9に示すように水面でpHがアルカリ性を示す青色に変色している事が確認できる。窒素の場合、イオン風を確認できなかったため、電子の侵入によってOH⁻が生成したと考えられる。液面に侵入した電子は以下の式に示すように水分子と衝突することでOH⁻が生成される^{12,13}。



次に、平板電極部では水の電気分解によってH⁺が生成される¹⁰。

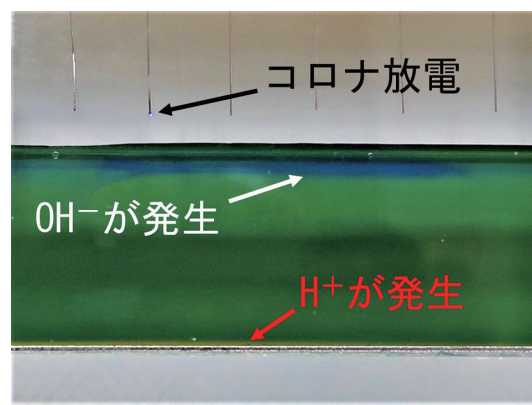
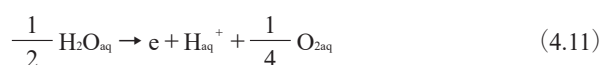


図9 供給ガスが窒素の場合の液相の色変化

Fig.9 Color change of liquid with BTB when the supply gas is nitrogen.



酸素雰囲気中のコロナ放電の場合、高エネルギー電子は酸素と反応し、オゾンが生成される。



更に酸素が電子と付着し負イオンであるO₂⁻が生成され、このO₂⁻はオゾンと反応しO₃⁻が生成される^{14,15}。これらの発生した負イオンは気相の水蒸気と反応しO₂⁻(H₂O)_nとO₃⁻(H₂O)_nに変化する。これらのイオンは外部電界よりクーロン力を得て中性粒子と衝突しながら水面に移動することでイオン風が発生する。更にイオンが溶液に侵入して液面付近においてOH⁻が生成し、液中にイオン電流が流れることで、平板電極では水が電気分解し、式(4.11)に示すようにH⁺が生成される。以上の現象が酸素雰囲気中での負極性コロナ放電の液面照射によって起きていると考えられるが、液面付近でのOH⁻の生成は未だ確認されていないため、今後調査が必要である。

5. 結論

本研究では水槽型と循環型の二種類のリアクタで直流コロナ放電を用いた液中活性酸素種の生成と酢酸の分解を行い、それぞれの結果について比較を行った。

初期のpHが3.9の場合は、溶存オゾン濃度は水槽型の方が高い結果となり、溶存過酸化水素濃度は循環型の方が高い結果となった。また、処理対象である酢酸は両リアクタ共に分解できなかった。初期のpHが7.5の場合は、溶存オゾン濃度はpH3.9に比べて両リアクタ共に大きく減少し、溶存過酸化水素濃度はpHの増加により減少したものの、溶存オゾンよりも変化の幅は小さい結果となった。酢酸は両リアクタ共に分解でき、循環型に

比べ水槽型の方が酢酸分解量は多い結果となった。以上のことから、コロナ放電処理では液中に存在するオゾンと過酸化水素の反応によって OH ラジカルが生成し、酢酸の分解が行われたと考えられる。また、溶液の循環は溶存オゾン濃度の減少をもたらすため、コロナ放電処理を行う場合は、溶液に溶け込んだオゾンが脱気しにくい構造のリアクタを用いる必要がある。

次に放電時における液相の pH 変化を BTB 溶液を用いて調査を行った。気相ガスを酸素にし、溶液の pH が 7.0 の条件下で 3 分間放電を行った結果、平板電極付近において pH の低下を示す黄色に変化している様子を確認できた。しかし、放電後に溶液を攪拌すると液相全体の色は中性を示す緑色になった。気相ガスを窒素にした条件では針状電極側の水面において pH が上昇し、平板電極側の pH は低下する様子を確認したが、同様に溶液を攪拌すると液相全体は緑色となった。以上のことからコロナ放電の照射によって溶液内の pH が液面側ではアルカリ性に平板側では酸性に変化している可能性が示唆された。照射された液面が移動するかどうかは両リアクタの違いの一つであることから、この液面での pH の変化が両リアクタでの放電時間に対するオゾン、過酸化水素、酢酸の濃度の変化に影響を与えた可能性がある。液面での pH 変化や化学反応について今後調査する必要がある。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP18K04114 の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann and J.-S. Chang: Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (2006) 882-905
- 2) K. Yasuoka: Progress on direct plasma water treatments. *IEEJ Trans. FM*, **129** [1] (2009) 15-22
- 3) P. Bruggeman and C. Leys: Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (2009) 053001
- 4) W. H. Glaze, J.-W. Kang and D. H. Chapin: The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. & Eng.*, **9** (1987) 335-352
- 5) S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras and E. Pascual: Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, **36** (2002) 1034-1042
- 6) M. Asano, N. Kishimoto, H. Shimada and Y. Ono: Degradation of 1,4-dioxane using ozone oxidation with UV irradiation (ozone/UV) treatment. *J. Environ. Sci. & Eng.*, **1** [3A] (2012) 371-379
- 7) 見市知昭, 神澤龍也: 水上コロナ放電を用いた促進酸化処理. 電気学会論文誌 A, *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, **138** [2] (2017) 57-63
- 8) N. Takeuchi, N. Ishibashi, T. Sugiyama and H. Kim: Effective utilization of ozone in plasmabased advanced oxidation process. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **27** (2018) 1-11
- 9) 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, *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials*, **135** [3] (2014) 175-181
- 10) Shogo Wakisaka, Kohshi Tsuda, Kazuhiro Takahashi and Kohki Satoh: Mechanism of pH variation and H₂O₂ generation in water exposed to pulsed discharge plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*, **47** [2] (2019) 1083-1088
- 11) Georg M: Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. *Ozone Processes, Inc.*, **15** [5] (1943) 327-328
- 12) B. Valeur, J. Pouget, J. Bouson, M. Kaschke and N. P. Ernstring: Tuning of Photoinduced Energy Transfer in a Bichromophoric Coumarin Supramolecule by Cation Binding. *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 6545-6549
- 13) H. Shiraishi, G. R. Sunaryo and K. Ishigure: Temperature Dependence of Equilibrium and Rate Constants of Reactions Inducing Conversion between Hydrated Electron and Atomic Hydrogen. *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 5164-5173
- 14) 長門研吉: 空中放電で発生するイオン種と化学反応過程. 静電気学会誌, **35** [3] (2011) 102-107
- 15) 長門研吉: 質量分析法による大気圧負イオン反応の解析. エアロゾル研究, **18** [1] (2003) 15-19