気相コロナ放電の直接照射による染料溶液の分解処理

佐野 紀彰* 藤川 純也* 川嶋 徹*
神吉 達夫* 豊田 淳**

Decomposition Treatment of Dyes Solution Using Direct Contact of Gas Corona Discharge

Noriaki SANO*, Junya FUJIKAWA*, Toru KAWASHIMA*
Tatsuo KANKI* and Atsushi TOYODA**

* Department of Chemical Engineering, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-2201, Japan

** R&D Division, Envisys Ltd., 2-121 Tegara, Himeji 670-0972, Japan

Abstract

Experiments were conducted to decompose three dyes, rhodamine B, methylene blue and erythrosine, in water using a reactor with a gas corona discharge. In this reactor, the gas corona discharge was contacted with the treated water to supply short-lived radicals and ions directly to the water surface, resulting in the production of aqueous reactive species. It was found that these dyes were degraded by this method. Total organic carbon which was not significantly decreased by ozonation without pH control was also decreased by the present method. The decomposed compounds seem to be oxidized to CO₂ as final products.

Key words: corona discharge, dye, decomposition, wastewater, radical, ion, high voltage, plasma

1. はじめに

近年の水処理技術において、ダイオキシン類、アルデヒド類、PCB、内分泌攪乱化学物質などのごく少量の濃度でも問題視されている環境有害有機物質の分解処理に対処する方法としてこれらの物質を短時間、高効率で分解処理できる物理化学的処理法の開発が広く行われている。例として、紫外線照射^{1,2)}、オゾンによる酸化処理^{3,4)}、光触媒による分解^{5,6)}などがあり、それらの方法は長年の研究成果の蓄積があり実用化もすすんでいる。しかしながら、前述のような水中有害成分の環境に与える影響に対する懸念がたいへん大きいため、それらの分解除去法の高性能化が急務となってきている。このような状況下で、さらに強力な水処理技術が求められるようになり、水中パルスコロナ放電^{7,8,9)}や気相コロナ放電により生成するラジカル、イオン種を利用する方法^{10,11)}が提案されている。これらの方法に共通する重要な点は、いかにして有機物を酸化分解する働きを有するラジカル種を効率よく水中に供給するかということである。著者らは、水中に反応活性種を発生させるために気相直流コロナ放電を直接水に接触させる方法を提案、開発している^{11,12)}。本報告では染色や着色に広く使用されている3種類の色素を溶解した水を処理対象とした時の分解特性について述べる。

2. 方 法

2.1 反応器コンセプト

Fig. 1に反応器のコンセプトを図示する。反応器内には気相をはさんでワイヤー状カソードとプレート状アノードを設置する。処理の対象となる水はプレート状アノードの表面に存在している。ワイヤー状カソードに直流の高電圧を印加するとその周辺の気体が電離し、コロナ放電が生じる。コロナ放電で生成した負イオン種は電界から静電引力を受け、アノード上の水面に到達する。この負イオンの移動の際、負イオンと気体分子との衝突により、数m.s⁻¹程度のイオン風が起こる¹³⁾。また、ワイヤー状電極周辺の電子衝突や低電子エネルギー域での電子付着反応などにより、気相に空気を使用した場合は・Oなどの電荷をもたないラジカル種が生成する。これらのラジカル種は極めて短寿命であるが、イオン風のためその一部は水面に到達すると考えられる。気相ラジカル種、イオン種が水面に到達したとき、これらは水面で極めて不安定であるため水分子と反応し、・OH、・OOHなどの反応活性種を水中に生成することが考えられる。これらの水中反応活性種が水中の有機物と反応し、分解する。また、コロナ放電中ではオゾンも生成するので、接触面積は小さいがオゾン酸化も水中の有機物の分解に寄与する。ここで特に注意すべき点は、コロナ放電で発生するイオン種やラジカル種は短寿命であるため¹⁴⁾、オゾンと異なりコロナ放電の領域から外に取り出して水と接触させることが困難である。そのために、それら短寿命の活性種は反応性が極めて高いにもかかわらず過去に実用化されている技術に使用されることが無

* 姫路工業大学工学部産業機械工学科 〒671-2201 姫路市書写2167

** エンバイシス 〒670-0972 姫路市手柄2-121

Fig.1 Reactor concept

かった。

2.2 実験条件

カソードとしてステンレスワイヤー（径0.3mm, 長さ110mm, 10本, 10mm間隔）, アノードとしてステンレスプレート（225x175mm）を使用し, それぞれとの距離を17mmとした。反応器内気相部分の体積は1650cm³である。印加電圧, 放電電流を14kV, 0.3mAとしてコロナ放電を発生させた。処理水には蒸留水にローダミンB, メチレンブルー, エリスロシンをそれぞれ57g・m⁻³, 55g・m⁻³, 100g・m⁻³を初期濃度として溶解した液100cm³を用いた。ローダミンB, メチレンブルーは主に繊維染色として, また, エリスロシンは食品着色料として広く使われている。それぞれの分子式をFig. 2に示す。ローダミンBとエリスロシンの分子構造は極めて類似しており, 官能基に違いがある。エリスロシンは他の2色素と比べると分子構造の相違が比較的大きい。実験では水および空気は流しておらず反応器内に封入したままのバッチ式で行った。所定時間放電処理後, それぞれの色素の濃度を測定した。各色素の濃度測定は, 吸光度を各成分の最大吸収波長（ローダミンB 561nm, メチレンブルー 670nm, エリスロシン 532nm）において吸光光度計（島津製作所 UV1600PC）で測定し, 吸光度と濃度との検量線から求めた。また, 水中溶存全有機炭素量（TOC）を接触燃焼式TOC計（TOC-5000, 島津製作所）により測定した。液, ガスの採取は放電を一時的に停止して行った。

また, オ존は反応器内のコロナ放電によりガス中に950ppm発生することが分かった。反応中のオゾン酸化の寄与の有無を調べる目的で吸収瓶を用いてバブリングにより水と接触させることによって各色素のオゾン酸化実験を行った。その時のバブリング流量は400cm³・min⁻¹である。ただし, コロナ放電処理中のオゾン酸化の寄与を評価するためには同濃度のオゾンと同気液界面の面積で接触させるだけでなく, 放電中に発生するイオン風と類似の気体の流動を再現しなければならない。今回の検討ではここまでの詳細なオゾン反応の評価はしていない。

3. 実験結果

Fig.2 Molecular structure of the decomposed dyes

3種類の色素を分解した結果をFig. 3に示す。図中の(a), (b), (c)にはそれぞれローダミンB, メチレンブルー, エリスロシンの濃度の経時変化, それぞれの場合のTOCの経時変化, および比較のためにオゾン酸化によるTOCの経時変化をプロットした。

結果として, いずれの色素分解の場合もまず色素の濃度

Fig.3 Degradation of three dyes in water: Solid square ■, open square □, and solid triangle ▲ respectively show the concentration of each dye, TOC remained from direct corona contact, and TOC remained from Ozonation. 0.3mA and 14.2kV were applied to the direct corona contact

Fig.4 TOC change in degradation of Rhodamine-B by two powers: Solid circle ● and open circle ○ are respectively for 22.2 W and 4.35 W

が迅速に減少し、その後TOCが緩やかに減少する。したがって、分解された色素は比較的安定な反応副生成物を生じることがわかる。

コロナ放電中に生じるときと同濃度のオゾンによりバブリング処理を行ってもTOCの減少は見られなかった。そこで、さらに高い濃度（4000ppm）のオゾンで処理したところFig. 3に示すTOCの減少が見られ、我々の反応器による処理の方がTOCを迅速に分解できることが分かった。ただし、オゾン酸化の能力は水pHの影響が大きく、pHを大きくするとTOC分解速度が大きくなることを留意しなければならない。フェノールを用いて確認したところpHを7から11にすることによってオゾンの酸化力は約4倍になった。ここで特に注意すべき点は、初期pHがオゾン酸化のために最適化されていない条件の下でも分解が困難な色素成分を分解除去することが可能なことである。したがって、我々の方法によるとpH調整などオゾン酸化法に必要な添加剤を必要とせず水中色素の分解が可能となることが重要な点である。本実験では、ローダミンB、メチレンブルー、エリスロシンの溶液の初期pHはそれぞれ4.1、6.0、6.6で、コロナ放電処理後はいずれも約3に低下し、オゾン処理では3.5程度に低下した。pHやその他の共存成分の影響に関しては、詳細に検討後、別に報告する予定である。

Fig. 4に2種類の放電電力を使用してローダミンBを分解したときのTOCの変化を示す。使用電力が大きい方がTOCの減少が迅速であることがわかる。すなわち、放電電流、電圧を高くするとコロナ放電によるイオン種、ラジカル種の生成が増加するためにローダミンBの分解速度が増加すると考えられる。

本法における反応メカニズムについては、反応副生成物の定量分析をすることにより現在検討を深めているところである。ただし、検知管法（GASTEC, SG4010）による簡易なガス分析結果によると、水中有機物の分解を行う過程で水中のTOCが6ppm低下するときはガス中のCO₂濃度は750～800ppm増加した。処理液体積100cm³と反応器内気相部分の体積1650cm³から、このとき減少したTOC量と発生したCO₂量はほぼ同量（ $\sim 5 \times 10^{-5}$ mol）となり、分解して減少したTOCはほぼ完全にCO₂に変換されたと考えられる。詳細な反応メカニズムの解明は今後の課題である。

4. ま と め

気相コロナ放電の直接照射により水中のローダミンB、

メチレンブルー、エリスロシンの分解実験を行い、以下の結果を得た。

1) それぞれの色素の濃度がまず迅速に減少し、TOCが遅れて減少する。

2) pHを調節しない状態で、本装置で発生するオゾン濃度の4倍以上の濃度のオゾンによるオゾン酸化よりも本法の方が迅速にTOCを減少させる。

3) 放電電流、電圧が大きい条件の方が分解速度が大きい。

4) 分解された染料はCO₂まで酸化されると考えられる。

謝 辞

本研究は、平成11年度および平成12年度文部省科学研究費（奨励研究(A)）の援助を受けて行われたことを記して謝意を表する。

（原稿受付 2002年 5月 11日）

（原稿受理 2002年 10月 25日）

参 考 文 献

- Benitez, F. J., Acero, J. L. and Real F. J. (2002) Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes, *J. HAZARDOUS MATERIALS*, **89** (1), 51-65.
- Shen Y. S., Wang D. K. (2002) Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process, *J. HAZARDOUS MATERIALS*, **89**, 267-277.
- 高橋信行 (2000) オゾンを用いた難分解性物質の処理, 静電気学会誌, **24** (3), 139-144.
- 本多敏一, 廣辻淳二 (1999) オゾンによる水処理, 電気学会誌, **119**(5), 281-284.
- Zhang, L., Kanki, T., Sano, N. and Toyoda, A. (2001) Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous solution by a TiO₂-coated rotating-drum reactor using solar light, *SOLAR ENERGY*, **70**, 331-337.
- Toyoda A, Zhang LF, Kanki T, Sano N (2000) Degradation of phenol in aqueous solution by TiO₂ photocatalyst coated rotating-drum reactor, *J. Chem. Eng. Japan*, **33**, 188-191.
- Sun, B., Sato, M. Harano, A. and Clements, J. S. (1998) Non-uniform Pulse Discharge-induced radical production in distilled water, *J. Electrostatics*, **43** 115-126.
- Sharma, A. K., Locke, B. R., Arce, P. and Finney, W. C. (1993) A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for the degradation of phenol in aqueous solutions, *Hazardous Waster and Hazardous Materials*, **10**, 209-219.
- Grymonpre, D. R., Finney, W. C. and Locke, B. R. (1999) Aqueous phase pulsed streamer corona reactor using suspended activated carbon particles for phenol oxidation: Model-data comparison, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3095-3105.
- Hoebe, W. F. L. M., van Veldhuizen, E. M. and Kroesen, G. M. W. (1999) Gas Phase Corona Discharge for oxidation of phenol in an aqueous solution, *J. Phys. D.: Appl Phys.* **32**, L133-L137.
- Sano, N. Fujimoto, T., Kawashima, T., Kanki, T. and Toyoda, A. (1999) Possibility of utilization of radicals and ions produced by gaseous corona discharge to degradation of organic compounds in water, 5th Asian Pacific Conference of Sustainable Energy and Environmental Technologies, HongKong, 89-93.
- 佐野彰彰, 川嶋徹, 神吉達夫, 豊田淳 (2001) 気相コロナ放電を利用した水中有機物分解除去における気相側電極形状効果, 電気学会論文誌A, **121-A**(7), 710-711.
- 増田四一, 阿久津顕右, 合原一幸 (1980) レーザ・ドップラー速度計を使ったイオン風の研究, 静電気学会誌, **4**(4), 222-228.
- Peyrou, R., Pignolet, P., Held, B. (1989) Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 1658-1667.