

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

OH Radical Generator for Waste Water Treatment Containing Recalcitrant Organic Matter

飯島 崇文 牧瀬 竜太郎 村田 隆昭
 ■ IJIMA Takanori ■ MAKISE Ryutaro ■ MURATA Takaaki

OH(ヒドロキシル)ラジカル処理は、従来の塩素やオゾン(O₃)処理では対応できないダイオキシンや農薬といった難分解性の有害有機物処理への適用が期待されている。

従来から、OHラジカルは水中でのO₃分解反応により生成されており、O₃の分解には、過酸化水素や紫外線が用いられている。しかし、一般的に1個のOHラジカルは3個のO₃から生成されるため、OHラジカルの生成効率は高くない。このことから、より高い生成効率化が求められている。

東芝はこのようなニーズに応えるために、OHラジカルを放電で直接生成することで、生成の高効率化並びに難分解性の有害有機物含有水の高効率処理のための技術開発に取り組んでいる。

Demand has been increasing in recent years for treatment of wastewater containing recalcitrant organic matter such as dioxins or agricultural chemicals, which has not been able to be treated by traditional treatment techniques using chlorine or ozone.

The hydroxyl (OH) radical is conventionally produced by the reaction of dissolved ozone. Hydrogen peroxide or ultraviolet light is used for decomposition of the dissolved ozone. However, the radical production efficiency of the conventional method is not high, as one OH radical is produced from three molecules of ozone. For this reason, a high-efficiency OH radical production technique for wastewater treatment is desired.

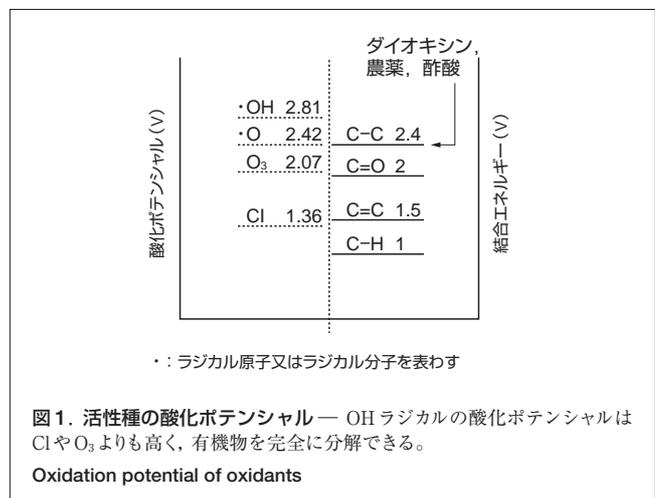
In response to this need, Toshiba is studying the development of a new treatment technique with high removal efficiency involving direct OH radical production by electric discharge.

1 まえがき

近年、東京湾や首都圏の河川の水質は改善されてきており、以前のようなヘドロや悪臭といった問題は軽減されてきた。しかしその一方で、一部の工場やゴミ最終処分場などでは、廃水にダイオキシン類が混入されているという報告がある。特に最近では、内服用医薬品や塗り薬などの医薬部外品が下水処理場で処理されずに河川へ流出し、水中の生態系に対して環境ホルモンのような影響を及ぼしているといった調査報告もなされている⁽¹⁾。

これらの物質は、従来の塩素(Cl)やオゾン(O₃)では処理できない難分解性の有害有機物であり、近年、これらに対応できるOH(ヒドロキシル)ラジカル処理が目ざされている。OHラジカル処理は、従来のO₃やClよりも高い酸化ポテンシャルを持つOHラジカルにより有機物などを処理する技術であり、有機物のC-C結合(C:炭素)をも切断できる(図1)。この結果、有機物は最終的に二酸化炭素(CO₂)に無機化される。

一般的に広く利用されているOHラジカルの発生方法には、O₃-過酸化水素(H₂O₂)法やO₃-紫外線法がある。これらは放電でO₃を発生させ、処理水中に溶解させた溶存O₃がH₂O₂若しくは紫外線により分解される過程でOHラジカル

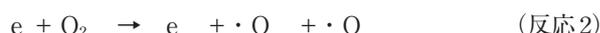
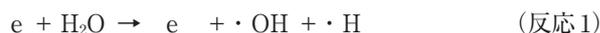


を発生させる技術である⁽²⁾。しかし、3個のO₃から1個のOHラジカルが生成されるため、OHラジカルの発生効率を高めることができず、処理効率も低い。

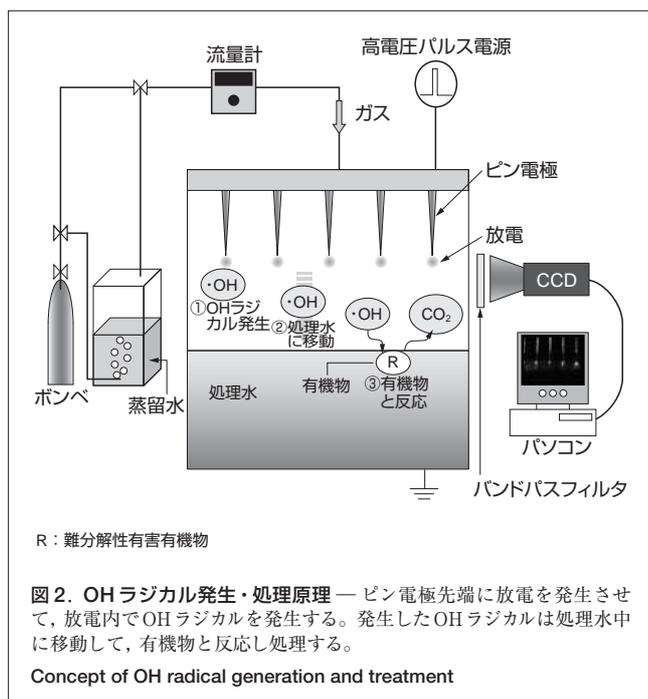
近年の水処理においても、省エネルギーで低ランニングコストの処理装置が求められている。そこで東芝は、OHラジカルを放電で直接生成することにより、処理効率を高めることを目的としたOHラジカル発生装置の開発を進めてきた^{(3),(4)}。その装置の概要について以下に述べる。

2 OHラジカル発生装置の概要

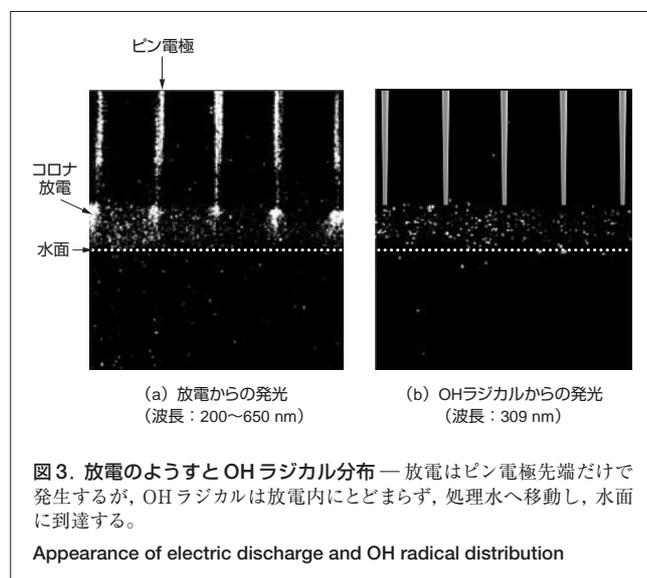
OHラジカル発生装置は、処理水とその上方に配置される中空円筒のピン電極、ピン電極に高電圧を印加させるための高電圧パルス電源で構成される(図2)。ピン電極に高電圧パルスが印加されると、電極先端部でコロナ放電が発生する。放電内はプラズマ状態であり、内部では、反応1~3に示すように、電子衝突による水分子(H₂O)や酸素分子(O₂)の解離反応を経て、OHラジカルが生成される。ここで、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{O}$ は、ラジカル分子又はラジカル原子を示す。



反応1~3で生成されたOHラジカルは、ガス空間中を移動して処理水中に溶解し、水中の難分解性有害有機物と反応し分解処理する。このOHラジカルは反応1~3で直接生成することができる。すなわち、従来技術のようにO₃の発生・分解を必要としない。放電内でH₂Oを分解するエネルギーとO₂を分解するエネルギーはほぼ同じである。すなわち、この方法を用いれば、O₃と同等程度のOHラジカル発生効率が期待できる。このことから、O₃の発生に加え、H₂O₂の添加若しくは紫外線発生を伴うほかの技術よりも高効率に処理できることが期待できる。しかしながら、OHラジカルの濃度が高くなりすぎると、反応4で示すように、ガス中でOHラジカルどうして再結合し、H₂O₂を形成するため、濃度制御が重要である。

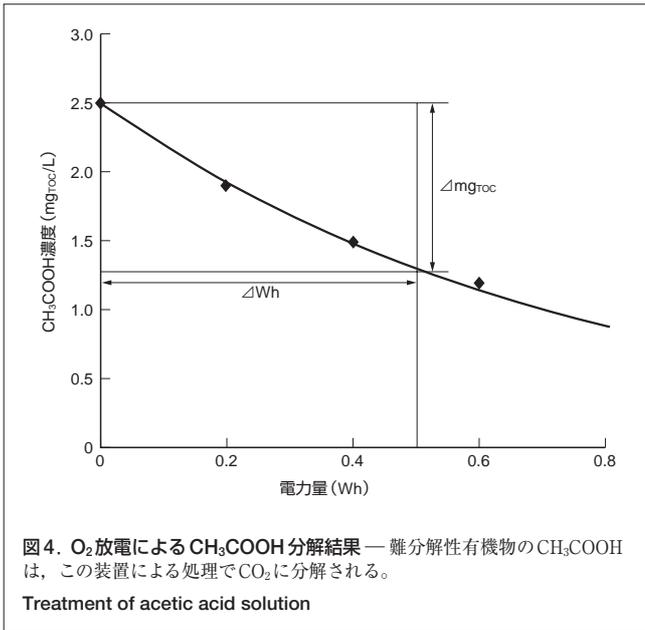


放電内のOHラジカルは、内部励起状態に応じた発光を伴う。特に、紫外域の波長309 nmの発光がよく観測され、放電によりOHラジカルが生成されるのが確認できる。図3(a)は放電内からの発光を高速CCD(電荷結合素子)カメラで観測したもので、図3(b)はOHラジカルからの発光だけを、カメラレンズ前に309 nmのバンドパスフィルタを設置して、観測したものである。図3(a)では放電は電極の先端に集中して発生しているが、図3(b)では、OHラジカルは電極から処理水面にかけて広く分布している。このことから、この装置からOHラジカルが生成され、処理水に到達していることが確認できる。



3 難分解性有機物分解の実験

難分解性の有害有機物のモデル物質である酢酸をOHラジカル発生装置で処理した結果を図4に示す。酢酸は化学式がCH₃COOHで、分子量が60と非常に低分子であり、CH₃COOHが分解できれば難分解性有害有機物が処理できると言われている。このCH₃COOHに対し、初期濃度2.5 mg_{TOC}/L (TOC(全有機炭素量)換算濃度)で処理水量2 Lとしてバッチ処理を行った。ここで、TOCはCH₃COOH中のCの重さを表し、CH₃COOH全質量では6.25 mg/Lに相当する。放電の雰囲気ガスにはO₂ガス(純度99.5%)を用いた。O₂ガスは中空円筒状のピン電極を通して放電部に流し続けている。処理水からのH₂O蒸発があるため、放電部におけるO₂とH₂Oの混合比は99:1程度と考えられる。図4から、放電の電力量として0.5 Wh程度でCH₃COOH濃度が半減することがわかる。CH₃COOHが半減したときの処理量



$\Delta \text{mg}_{\text{TOC}}$ を電力量 Wh で除することで、すなわち図4のCH₃COOH濃度のこう配を求めることにより、処理効率(単位: g_{TOC}/kWh)が得られる。O₂ガス条件では最大で5 g_{TOC}/kWhであった。

ガス種を変えて同条件のCH₃COOH水溶液を処理したときの処理効率を図5に示す。ガス条件は窒素(N₂), 多湿窒素(N₂+H₂O), 空気(Air), 多湿空気(Air+H₂O), O₂, 多湿酸素(O₂+H₂O)を用い、O₂濃度及びH₂O量がパラメータとなっている。比較のために、従来技術であるO₃-H₂O₂法も併記している。それぞれのO₂, H₂O, N₂濃度を表1に示す。O₂及びH₂Oのもっとも少ないN₂ガス条件では、処理効率は1.6 g_{TOC}/kWhであった。これに対し、O₂並びにH₂Oのもっとも多いO₂+H₂O条件では、最大12.5 g_{TOC}/kWhを

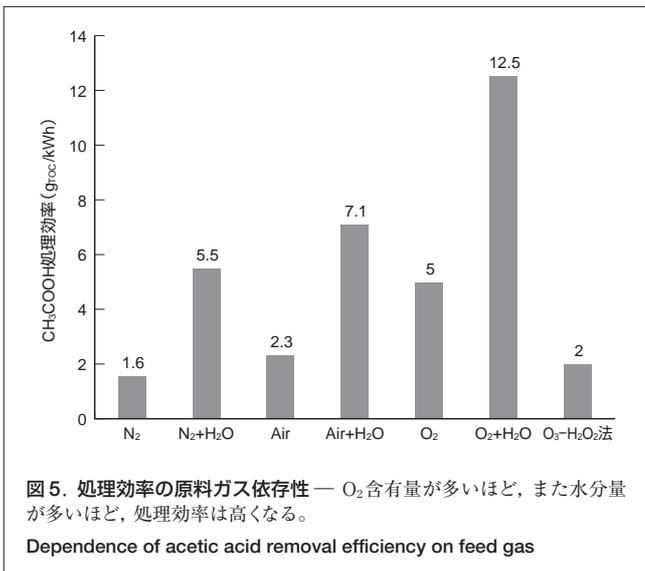


表1. ガスパラメータ

Gas parameters

ガス条件 構成ガス	N ₂	N ₂ +H ₂ O	Air	Air+H ₂ O	O ₂	O ₂ +H ₂ O
O ₂	<0.01	<0.02	22	21	99	97
H ₂ O	<1	3	<1	3	<1	3
N ₂	99	97	77	76	<0.01	<0.01

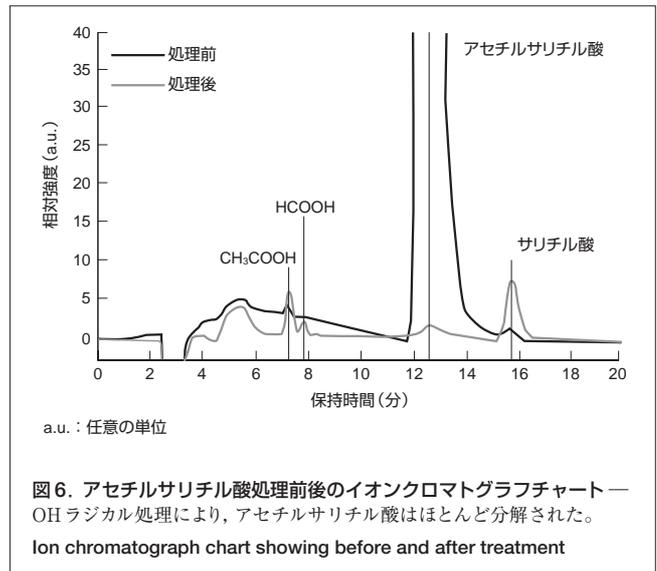
単位 (%)

達成した。従来技術であるO₃-H₂O₂法でCH₃COOHの分解実験を行ったところ、2 g_{TOC}/kWh程度であった。結果は、原理検証モデルを用いて行ったものであるが、従来技術と比較して6倍以上の処理効率を確認した。

4 医薬品への対応

近年、アメリカや欧州で問題視されつつあり、廃水中の規制対象となりそうな物質に医薬品がある。現在、医療関係で規制されている物質は試験に用いられる化学物質だけであるが、抗生物質やかぜ内服薬などの河川の生態系への影響が明らかになりつつあり、世界保健機関(WHO)で調査が行われている。そこで、鎮痛剤として広く用いられているアセチルサリチル酸に対してOHラジカル処理実験を行った。実験は先の酢酸実験と同じ処理水量2Lのバッチ処理で行い、放電の雰囲気ガスにはもっとも効果の高かったO₂+H₂Oガスを用いた。結果をイオンクロマトグラフチャートで図6に示す。

この実験において、処理水中の物質として、分子量の多い順にアセチルサリチル酸、サリチル酸、CH₃COOH、蟻酸(ぎさん: HCOOH)の4物質が検出された。処理前ではアセチルサリチル酸水溶液内の有機物のほとんどはアセチルサ



リチル酸であった。OHラジカル処理を30分間行った結果、アセチルサリチル酸はほとんど分解され、サリチル酸とCH₃COOH、HCOOHが増加した。これらの濃度は、チャートのピーク部を面積積分することで求めた。処理前後におけるアセチルサリチル酸、サリチル酸、CH₃COOH、HCOOHそれぞれの濃度を図7に示す。アセチルサリチル酸は、処理前では4.32 mg_{TOC}/Lであったが、処理後には0.03 mg_{TOC}/Lにまで低下した。これに対し、サリチル酸は0.02から0.12 mg_{TOC}/Lに、CH₃COOHは0.16から0.96 mg_{TOC}/Lに、HCOOHは未検出(ND)から0.13 mg_{TOC}/Lに増加した。

アセチルサリチル酸の分解過程を図8に示す。アセチルサリチル酸とOHラジカルが反応すると、サリチル酸とCH₃COOH、若しくはサリチル酸メチルとHCOOHが生成される。今回、サリチル酸とCH₃COOHの処理後の濃度は、CH₃COOHのほうが多く検出された。サリチル酸はCH₃COOHより重く、1分子に含まれるC原子量も多い。しかし図7から、処理後においてはCH₃COOHのC原子濃

度のほうが高いので、サリチル酸はOHラジカルとの反応により、更に分解が進んでいると考えられる。

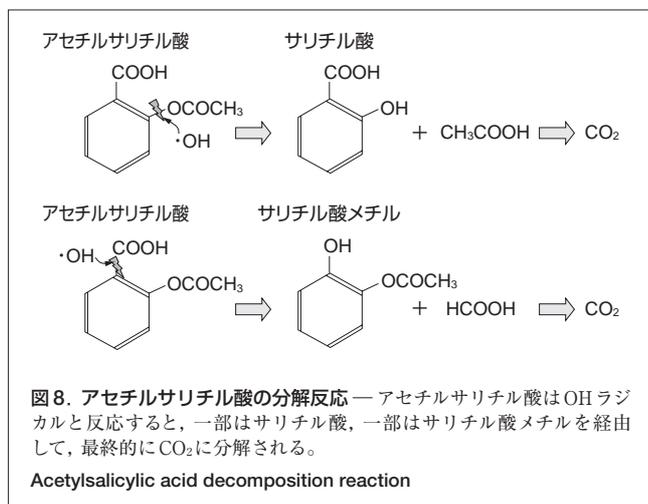
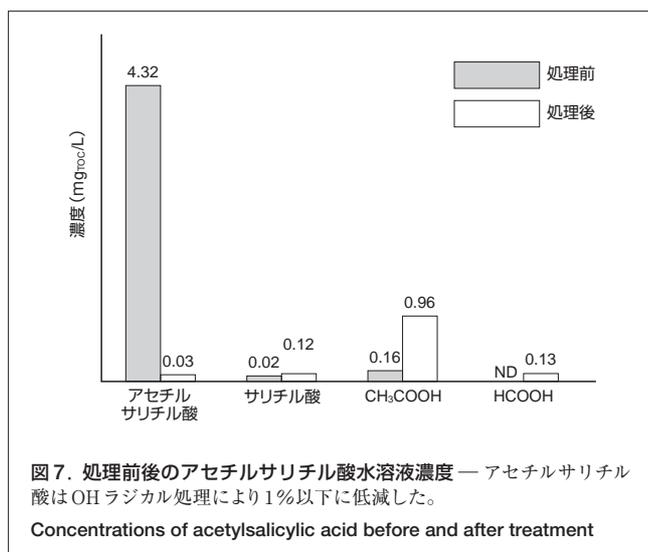
今回検出された4物質の処理前後の総量をTOCと比較すると、処理前は4.5 mg_{TOC}/Lであったものが、1.25 mg_{TOC}/Lと約1/4に低減した。この差は、一部はサリチル酸メチルを含む中間生成物に、一部はCO₂に分解されたと考えられる。前述したCH₃COOH分解実験の結果を加味すると、大半はCO₂に分解されたものと考えられる。

5 あとがき

今回開発した、放電によって直接OHラジカルを発生する装置は、難分解性有機物の中でも低分子のため分解しにくい物質の代表であるCH₃COOHを、従来技術であるO₃-H₂O₂法と比較して6倍以上の高効率で分解できることが明らかになった。更に、OHラジカル発生装置を用いて、医薬品であるアセチルサリチル酸も分解できることが実証できた。このことから、今後の実施が予想される廃水中の医薬品規制にも対応できる可能性があることがわかった。

文献

- 1) 岩根泰蔵. “都市の水環境中の微量化学物質—医薬品を中心に—”. 第14回日本水環境学会市民セミナー講演資料集, 東京, 2005-08, p.50-60.
- 2) 岩永匡紀, ほか. “促進酸化法による有機物質の分解と臭素酸イオンの生成”. 第9回日本オゾン協会年次講演会講演集, 東京, 2000-03, p113-116.
- 3) T.Iijima, et al. “High Removal Efficiency Water Treatment by Using Radical Injection Method”. Proceeding of the XVth International Conference on Gas Discharges and their Applications, Toulouse, France, 2004-09, The GD2004 Local Organising Committee, 2, p.1109-1112.
- 4) T.Iijima, et al. “New Oxidation Technology by Using OH Radical with Long Lifetime in Plasma”. Proceeding of the 17th World Congress & Exhibition of International Ozone Association, Strasbourg, France, 2005-08, IX.2.7-1-11.



飯島 崇文 IIJIMA Takanori

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 産業・自動車技術開発部。上下水道向けオゾンナイザやOHラジカル処理装置の放電応用技術の開発に従事。電気学会, 放電学会会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center



牧瀬 竜太郎 MAKISE Ryutarō

社会システム社 水・環境システム事業部 公共システム技術第三部主務。上下水道高度処理のエンジニアリング業務に従事。
Environmental Systems Div.



村田 隆昭 MURATA Takaaki

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 産業・自動車技術開発部主査。レーザー, オゾンナイザなどの放電応用機器の開発に従事。電気学会, 放電学会, プラズマ・核融合学会会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center