

難分解性ハロゲン化合物の  
高密度エネルギー分解

藤田 隆文



# 目次

序章.....	1
1. 資本主義経済と環境破壊問題 .....	2
2. 環境対策法令.....	2
3. 各種ハロゲン化合物の特徴ならびに現状 .....	3
3-1. 有機ハロゲン化合物.....	3
3-2. 地球温暖化物質 .....	8
4. ハロゲン化合物の処理法.....	12
4-1. 吸着処理.....	13
4-2. 高温・高圧処理 .....	13
4-3. オゾン処理法 .....	14
4-4. 光分解 .....	14
4-5. 促進酸化法 .....	14
5. 高密度エネルギー分解処理法 .....	15
5-1. 超音波分解処理法 .....	15
5-1-1. 超音波理論.....	16
5-1-2. ハロゲン化合物の超音波分解の研究事例 .....	18
5-2. プラズマ分解処理法.....	19
5-2-1. 非平衡プラズマの原理.....	20
5-2-2. プラズマ排ガス処理装置 .....	21
6. 本研究の目的と概要.....	24
References .....	28
第1章 水溶液中での有機ハロゲン化合物の超音波分解.....	32
1. 緒言 .....	33
2. 実験方法 .....	34
2-1. 実験試料水溶液の調整 .....	34
2-1-1. 実験試料 .....	34
2-1-2. 試料水溶液の調整 .....	34
2-2. カロリメトリ .....	35

2-3. 実験装置および実験方法 .....	36
2-4. 分析装置および条件.....	37
2-5. 結果の評価法 .....	37
<b>3. 実験結果および考察.....</b>	<b>39</b>
3-1. アルゴン雰囲気における MCPA の超音波分解 .....	39
3-2. アルゴン雰囲気における CMP の超音波分解 .....	41
3-3. 2,4-D の分解 .....	43
3-4. 2,4-DCP の分解.....	45
3-5. フェノキシ酸除草剤の分解メカニズム .....	47
3-6. MCPA の超音波分解における共存雰囲気の影響.....	50
3-6-1. MCPA の超音波分解における共存雰囲気の影響 .....	50
3-6-2. 酸素雰囲気における CMP の超音波分解 .....	54
3-6-3. 共存雰囲気による超音波分解メカニズム .....	54
3-7. MCPA 分解における超音波出力依存性 .....	58
3-8. 超音波分解における MCPA の初期濃度依存性 .....	62
<b>4. 結言 .....</b>	<b>66</b>
<b>References .....</b>	<b>67</b>
<b>第 2 章 粒子添加による MCPA 水溶液の超音波分解 .....</b>	<b>69</b>
<b>1. 緒言 .....</b>	<b>70</b>
<b>2. 実験方法 .....</b>	<b>71</b>
2-1. 実験試料.....	71
2-2. 実験装置および実験方法 .....	71
<b>3. 実験結果および考察.....</b>	<b>73</b>
3-1. MCPA の超音波分解におけるアルミナ粒子添加濃度の依存性 .....	73
3-2. アルミナ粒子存在下での超音波分解における MCPA 初期濃度依存性 .....	74
3-3. 酸化活性種の超音波生成におけるアルミナ粒子濃度の影響 .....	75
3-4. 超音波照射による酸化活性種の生成と MCPA の分解の比較.....	76
<b>4. 結言 .....</b>	<b>78</b>
<b>References .....</b>	<b>79</b>

<b>第 3 章 MCPA 含有模擬土壤の超音波抽出および分解</b> .....	<b>80</b>
<b>1. 緒言</b> .....	<b>81</b>
<b>2. 実験装置および方法</b> .....	<b>82</b>
2-1. 実験試料.....	82
2-1-1. 試料調製 .....	82
2-1-2. 模擬土壤中 MCPA 量の算出 .....	82
2-2. 実験方法.....	82
2-3. 分析方法.....	84
2-4. 実験結果の評価法 .....	84
<b>3. 実験結果および考察</b> .....	<b>86</b>
3-1. 超音波照射による模擬土壤からの MCPA の抽出.....	86
3-2. 超音波照射による模擬土壤抽出 MCPA の分解挙動 .....	88
3-2-1. 模擬土壤抽出 MCPA の超音波分解 .....	88
3-2-2. MCPA 分解過程における副生成物の生成・分解挙動 .....	89
3-2-3. MCPA 含有模擬土壤スラリーと MCPA 水溶液の 超音波分解挙動の比較 .....	90
3-2-4. MCPA 含有模擬土壤の超音波分解効率低下の考察 .....	92
<b>4. 結言</b> .....	<b>96</b>
<b>References</b> .....	<b>97</b>

## 第 4 章 非平衡プラズマと *in-situ* アルカリ吸収組み合わせ

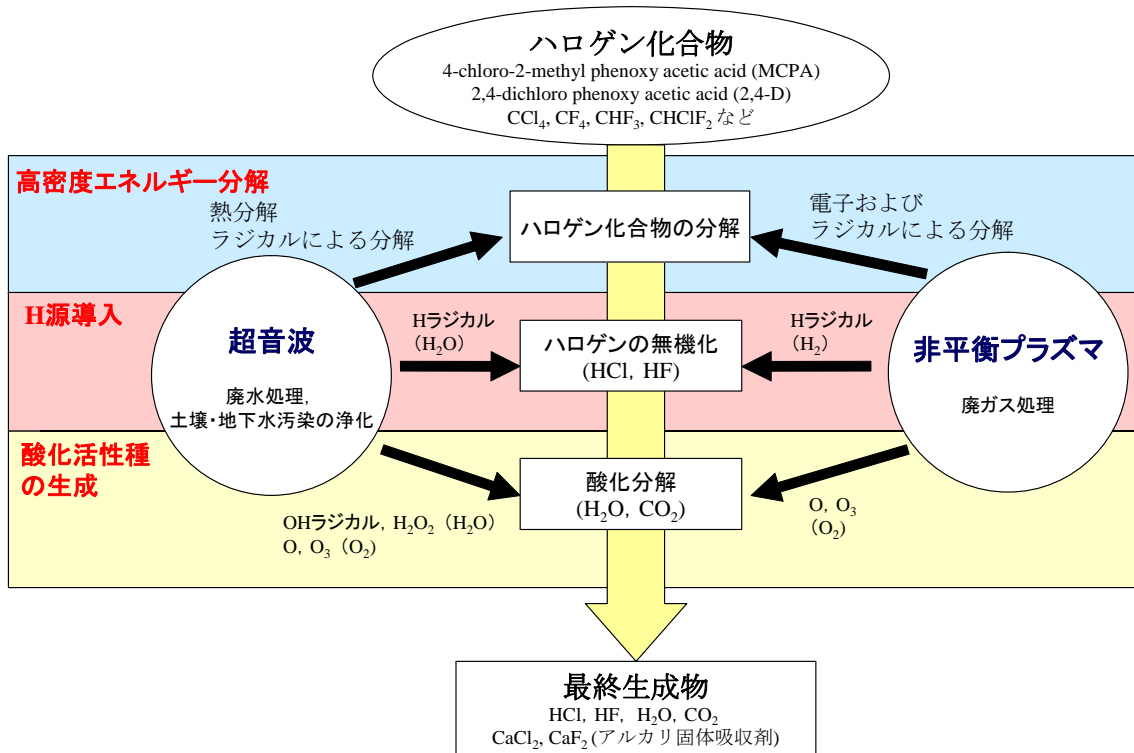
によるハロゲンガスの分解 .....	<b>98</b>
<b>1. 緒言</b> .....	<b>99</b>
<b>2. 直流パルス放電によるハロゲンガスのプラズマ分解</b> .....	<b>100</b>
2-1. 実験装置および方法.....	100
2-2. 実験結果および考察 .....	103
2-2-1. 非平衡プラズマのハロゲンガスに対する分解性能 .....	103
2-2-2. 酸素存在下におけるハロゲンガスのプラズマ分解挙動 .....	104
2-2-2-1. ハロゲンガスのプラズマ分解における酸素濃度依存性 ...	104
2-2-2-2. ハロゲンガスのプラズマ分解過程における CO <sub>2</sub> の生成挙動 .....	108

2-2-3. ハロゲンガスのプラズマ分解に及ぼす共存 H <sub>2</sub> ガスの影響 ...	110
2-2-3-1. H <sub>2</sub> 共存下での分解実験結果 .....	110
2-2-3-2. H <sub>2</sub> 共存プラズマ反応場における ハロゲンガスの分解挙動 .....	110
2-2-4. <i>in-situ</i> 固体吸収による CHClF <sub>2</sub> 分解挙動への影響 .....	113
<b>3. 交流放電場におけるハロゲンガスの非平衡プラズマ分解 .....</b>	<b>116</b>
3-1. 実験装置および方法 .....	116
3-2. 実験結果および考察 .....	118
3-2-1. プラズマ反応場における CHF <sub>3</sub> の分解におよぼす 印加出力, 滞留時間および濃度の影響 .....	118
3-2-2. 窒素雰囲気におけるハロゲンガスのプラズマ分解 .....	120
3-2-3. ハロゲンガスのプラズマ分解における水素濃度依存性 .....	120
3-2-4. <i>in-situ</i> 固体吸収による CHF <sub>3</sub> のプラズマ分解 .....	123
<b>4. 結言 .....</b>	<b>125</b>
<b>References .....</b>	<b>126</b>
<b>終章 .....</b>	<b>128</b>
<b>1. 本研究における検討と成果 .....</b>	<b>129</b>
<b>2. 今後の課題および展望 .....</b>	<b>131</b>
2-1. ハロゲン化合物の超音波分解における高効率化 .....	131
2-1-1. TOC 除去効率の向上 .....	131
2-1-2. 汚染土壌の浄化におけるハロゲン化合物の分解効率向上 .....	132
2-2. 非平衡プラズマにおけるハロゲン化合物の分解効率向上 ならびに展望 .....	132
2-2-1. 非平衡プラズマ分解における統一的評価法と最適化 .....	132
2-2-2. 気/液/界面プラズマによる無機化分解促進 .....	133
2-2-3. 水中プラズマ放電によるハロゲン化合物の分解 .....	133
<b>References .....</b>	<b>135</b>

謝辞

論文目録

# 序章



**Figure** ハロゲン化合物の高密度エネルギー分解の概念図

有機溶剤、冷媒、除草剤、殺虫剤などに利用されるハロゲン化合物は毒性を有していることから、人体への健康被害が懸念されている。さらに、ハロゲン化合物は化学的に安定であり、かつ有害ハロゲン副生成物の形成などの問題から、これら難分解性のハロゲン化合物の適正な分解・浄化処理技術の開発が必要とされている。

序章では、地球環境汚染物質である難分解性ハロゲン化合物の排出ならびに汚染現状とその浄化処理方法についての概要を示し、本研究で提案する超音波、プラズマなど高密度エネルギー印加処理法の特徴と優位性をまとめている。とくに、本研究では土壌および水質汚染に対して超音波浄化法、大気汚染を引き起こすフロンに対してプラズマ分解法を検討し、低濃度で排出されるこれらの難分解性ハロゲン化合物の処理に対するそれぞれの特徴および他の処理法との相違などをまとめ、分解速度やハロゲンの無機化効率などの観点からの評価を試みた。

## 1. 資本主義経済と環境破壊問題

現代の世界経済は、産業革命に始まる資本主義が支配的となっている。資本主義とは、資本家は工場に労働者を集め、機械制大工業による「分業にもとづく協業」を行うことで、大規模な生産力による社会の支配的な生産様式である。歴史的には、イギリスにおける18世紀後半から19世紀前半の綿糸紡績業での作業機の発明と蒸気機関の動力としての利用によって、糸紡績業、綿織物業における機械制大工業の成立に始まる。綿工業に起った産業革命はその後関連産業に波及し、製鉄業、石炭産業や化学工業へと発展した。わが国においても、明治維新後、西欧諸国の機械制大工業の導入により製造業が発展し、1970年代の好景気とともに大量生産・大量販売・大量消費が推奨された時代を経て、現在に至る。

これらの機械化工業の発展にともなう大量生産・大量販売・大量消費によって達成された経済成長の高度化の一方で、「工場公害」、「生活公害」、「大規模開発問題」そして「地球環境問題」などの環境破壊問題が深刻化している。わが国においてはとくに、戦後に、重化学工業などの素材産業が育成し、大型プラントで大量の原料・水・電気を消費しながら製品を生み出し、その過程で発生する廃ガスや廃液を垂れ流しにしてきた。その結果、水俣病問題・四日市公害などの四大公害が発生し、社会的な問題として取り上げられた<sup>[1]</sup>。近年では、トリクロロエチレンに代表される揮発性有機化合物(VOCs)、ダイオキシン、ポリ塩化ビフェニル(PCB)、化学合成による農薬(DDT、枯葉剤等)など毒性が高く、かつ化学・生物的に安定な有機ハロゲン化合物による汚染が拡大している。さらに、石油・鉱山資源の枯渇、石炭・石油の大量消費による酸性雨、二酸化炭素やフロン、ハロン類によるオゾン層破壊・地球温暖化など各地域、国家にとどまらず地球規模での環境破壊も進行している。

## 2. 環境対策法令

これらの環境汚染物質に対し、国内外でさまざまな対策が行われている。わが国における実効力のある公害防止対策が政府の政策として実施され



るようになったのは、1970年代初頭である。それ以前は、名目的に法令が整備されても、その法令を遵守しないなど政策効果が弱く、大局的に見れば環境破壊は激化していた。1970年12月の国会で、公害対策基本法の改正、公害罪法などの公害関連の14件の法律が成立し、1971年には環境庁が設立された。この公害対策基本法では大気汚染、水質汚濁、土壌汚染などに即し、大気汚染防止法、水質汚濁防止法などの法令が定められている。これらの法令は、健康または生活環境にかかわる被害として公害を定義し、被害を生ずる原因物質あるいは原因の特定、その原因についての環境基準の設定、環境基準を守るために必要な個々の汚染物質の排出源に対する排出規制、公害が著しい地域における公害防止計画の策定、汚染物質についての監視測定網の整備、違反者に対する罰則などの施策が定められている<sup>[1]</sup>。その後、**Table 1** および **Table 2** に示すように数回にわたる環境基準の改定により、排出規制が厳しくなっている<sup>[2, 3]</sup>。

以上の法規制により、人体および環境に対して規制されている有害物質のうち、近年、多く基準が設けられているものとして、トリクロロエチレン、ダイオキシンなど有機ハロゲン化合物およびハロン、フロンなどの地球温暖化物質に代表される塩素およびフッ素を分子構造内に有するハロゲン化合物が挙げられる。

### 3. 各種ハロゲン化合物の特徴ならびに現状

#### 3-1. 有機ハロゲン化合物

世界で使用されている化学物質は約10万種類、年間4億t以上生産されている<sup>[4]</sup>。その中で、1960年以降フッ素、塩素、臭素基のハロゲン基を有するハロゲン化合物は幅広く利用されており、化学工業製品の中でもその種類・割合はきわだって多い。現在、存在しているハロゲン化合物の大半が人工的に合成されたもので、熱に強く、安定かつ油に溶解しやすい特徴を持つ。そのため大変便利な溶剤として、自動車やIT関連の大工場から町のクリーニング店に至るまで広くまた大量に利用されており、他にも、ドライエッチング剤、冷媒、染料などとして工業的に利用され、殺菌・抗菌や難燃性などの機能を利用したプラスチック、乳剤、殺虫剤や除草剤のよ

うな農薬等の製品としても幅広く浸透している。

これらの化学合成によって誕生したハロゲン化合物は、生産、使用、廃棄時に環境中へ放出され、この中には有害なものも含まれる。たとえば、殺虫剤は害虫を殺す化学物質である一方で、自然環境に放出された時に、自然環境に有益な生物の命をも奪うことになる。PCB に代表される有機塩素化合物は、生物の代謝による分解が困難なため体内に蓄積・濃縮しやすく、かつ高い毒性を有する。動物に残留したこうした化学物質は、食物などを通して次第に濃縮され、人間の体内で物質が毒性発現のレベルまで蓄積、濃縮すると内臓や中枢神経系を損傷する。金属部品の脱脂洗浄などに

**Table 1** 水質および土壌汚染の各種法規制

	水質	土壌
法規制等	<p>水質保全に関する法律</p> <p>「公共用水域の水質の保全に関する法律」(略称水質保全法) (1958)</p> <p>{ 「工場排水等の規制に関する法律」 (略称工場排水法)</p> <p>{ 下水道法</p> <p>「農薬取締法」(1948)</p> <p>「毒物及び劇物取締法」(1950)</p> <p>「水質汚濁に係る環境基準について」(1971) (公害対策基本法 (1967) 環境基本法 (1993) より)</p> <p>「地下水の水質汚濁に係る環境基準について」(1997) (環境基本法 (1993) より)</p> <p>「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(通称 PRTR 法) (1999)</p>	<p>農用地の土壌汚染</p> <p>「農用地の土壌汚染防止などに関する法律」(1970)</p> <p>土壌汚染全般</p> <p>「市街地土壌汚染に係わる暫定指針」(1986)</p> <p>「土壌汚染に係わる環境基準について」(1991) (公害対策基本法 (1967) 環境基本法 (1993) より)</p> <p>「重金属などに係わる土壌汚染調査・対策指針および有機塩素化合物などに係わる土壌・地下水汚染調査・対策暫定指針」(1994)</p> <p>「土壌・地下水汚染に係わる調査対策指針」へ改定(1999)</p> <p>「土壌汚染対策法」(2002)</p>

**Table 2** 大気汚染にかかわる各種法規制の年表

年次	法令等
1962年	ばい煙の排出の規制等に関する法律の成立
1967年	公害対策基本法の成立
1968年	大気汚染防止法の成立
1973年	公害健康被害補償法の制定
1974年	硫黄酸化物(SO <sub>x</sub> )総量規制の導入
1978年	自動車排ガス規制の実現
1978年	二酸化窒素(NO <sub>x</sub> )の大気環境基準の改定
1981年	窒素酸化物(NO <sub>x</sub> )総量規制の導入
1985年	オゾン層保護のためのウィーン条約の採択
1987年	公害健康被害補償法の一部改定
1993年	環境基本法の制定
1998年	環境省の発足
2001年	自動車NO <sub>x</sub> 法の一部改定

使われていた有機塩素化合物のトリクロロエチレンは、環境中で分解されにくい物質であり、発がん性を有する。

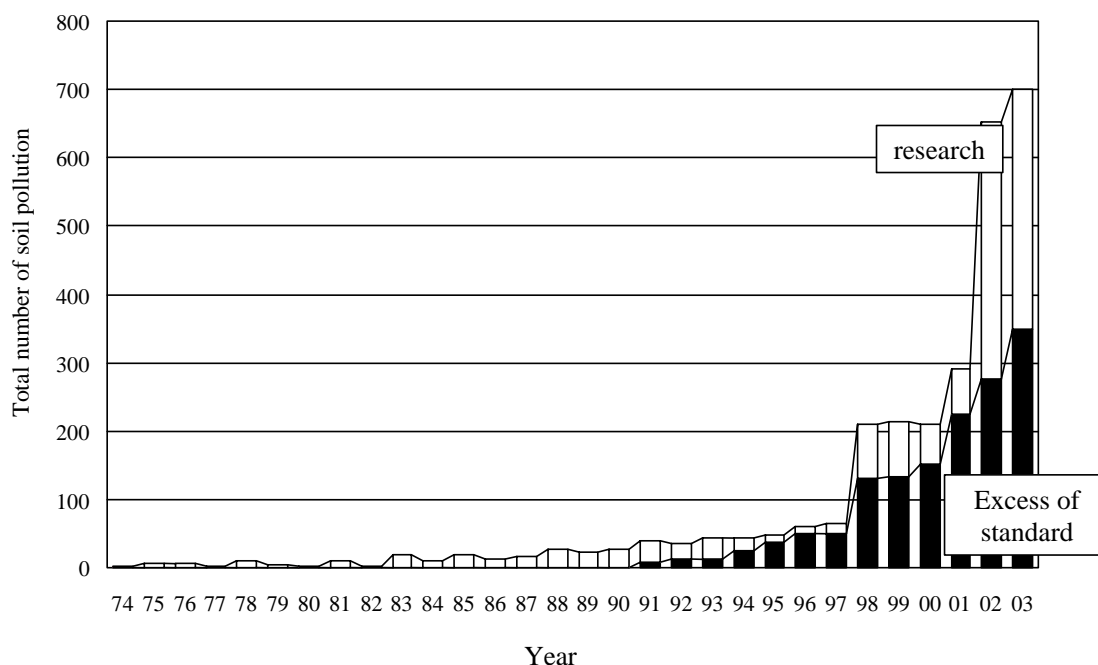
その中で化学的に合成された農薬は食料増産およびその維持を目的として大量に利用されてきた。現在、農薬の原体として使われている化合物の種類は世界で約 600 種類、日本では約 450 種類ある<sup>[5]</sup>。我が国における製品としての農薬の出荷量は平成 13 年度では約 32 万 t にものぼり、近年減少傾向にあるものの依然として大量に使用されている<sup>[6]</sup>。有機塩素化合物を原体とした農薬も数多くあり<sup>[7, 8]</sup>、MCPA ((4-chloro-2-methyl phenoxy) acetic acid)、2,4-D((2,4-dichloro phenoxy) acetic acid)、2,4,5-T ((2,4,5-Trichloro phenoxy) acetic acid)のようなフェノキシ酸系除草剤もその 1 つである。日本では MCPA、2,4-D はそれぞれ昭和 29 年、25 年に発売開始され、

**Table 3** 土壌および水質基準値

有害物質の種類	許容限度
カドミウム及びその化合物	カドミウム0.1 mg/L
シアン化合物	シアン1 mg/L
有機燐化合物（種類限定）	1 mg/L
鉛及びその化合物	鉛0.1 mg/L
六価クロム化合物	六価クロム0.5 mg/L
砒素及びその化合物	砒素 0.1mg/L
水銀、アルキル水銀その他の水銀加工物	水銀0.005 mg/L (アルキル水銀化合物は検出されないこと)
ポリクロリネイテッドビフェニル (PCB)	0.003 mg/L
トリクロロエチレン	0.3 mg/L
テトラクロロエチレン	0.1 mg/L
ジクロロメタン	0.2 mg/L
四塩化炭素	0.02 mg/L
1,2-ジクロロエタン	0.04 mg/L
1,1-ジクロロエチレン	0.2 mg/L
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4 mg/L
1,1,1-トリクロロエタン	3 mg/L
1,1,2-トリクロロエタン	0.06 mg/L
1,3-ジクロロプロペン	0.02 mg/L
テトラメチルチウラムジスルフィド (チウラム)	0.06 mg/L
2-クロロ-4,6-ビス(エチルアミノ)-S - トリアジン (シマジン)	0.03 mg/L
S-(4-クロロベンジル)-N,N-ジエチル チオカーバメート (チオベンカルブ)	0.2 mg/L
ベンゼン	0.1 mg/L
セレン及びその加工物	セレン 0.1 mg/L
ホウ素及びその化合物	10 mg/L (海域は230 mg/L)
フッ素及びその化合物	8 mg/L (海域は15 mg/L)
アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸 化合物、硝酸化合物	アンモニア性窒素に0.4を乗じたもの、亜硝酸 性窒素及び硝酸性窒素の合計が100 mg/L

フェノキシ酸系除草剤は化学合成によって作られた農薬としては最も古いものの1つであるといえる。現在でも水田やゴルフ場などの選択性除草剤として頻繁に利用され、その原体の出荷量は順に78t, 118t(平成13年度)となっている<sup>[6]</sup>。このなかで、2,4-Dは2,4,5-TとともにAgent Orangeと呼ばれるベトナム戦争において枯葉剤として使われた農薬の構成成分の1つであり、胎児の奇形化を引き起こす疑いがある。なお、2,4,5-Tは不純物としてダイオキシンが含まれており、動物実験では催奇性の報告があるため昭和59年に使用中止となっている。

有機ハロゲン化合物は利便性をもたらした反面、発ガン性や催奇性があること、生体の成長や生殖などに影響を及ぼす内分泌攪乱物質、いわゆる環境ホルモンであることなど、人体への毒性が高いことが問題となっている。有害であると思われる化合物には土壌・地下水および河川などに**Table3**に示すように許容濃度の基準値が設けられており<sup>[5]</sup>、毎年基準値を超過した事例件数が報告されている。その一例として、地下水・土壌の調査回数と汚染の判明した事例件数の経年変化を**Figure 1**に示す<sup>[5]</sup>。本図より、調査件数の増加にともない、汚染サイトの判明事例件数は増加して



**Figure 1** 地下水・土壌汚染の判明事例件数の経年変化

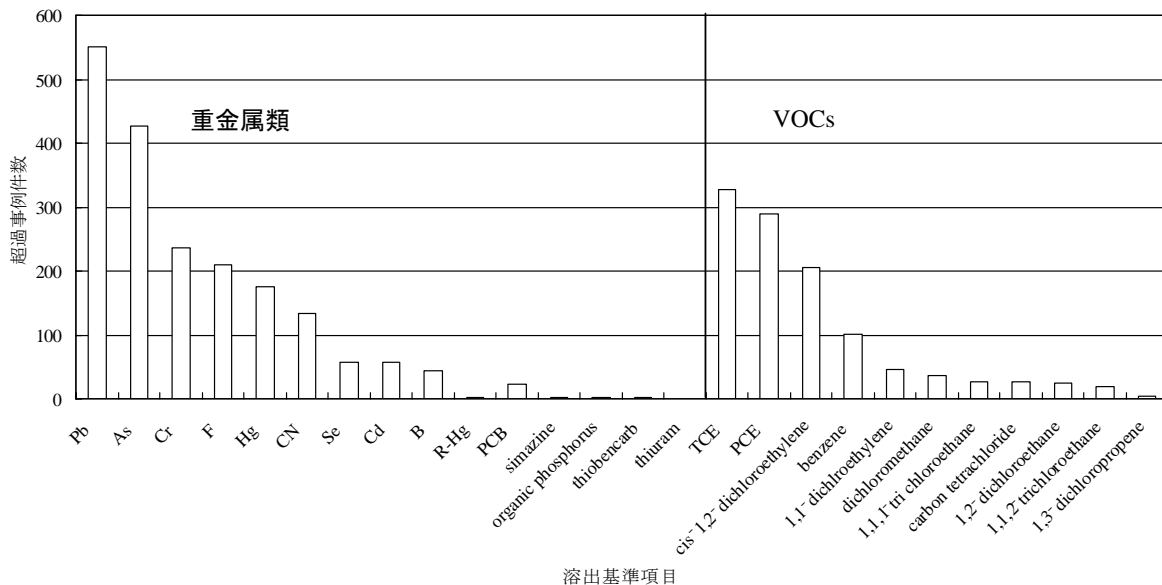


Figure 2 基準項目ごとの超過事例件数 (2003年度)

いることがわかる。Figure 2 に 2003 年度までの基準値を超過した汚染物質の累積判明件数を示す<sup>[5]</sup>。Figure 2 より、鉛、砒素について TCE や PCE などの揮発性有機ハロゲン化合物が基準値を超過して地下水や土壤に存在しており、PCB による汚染もまた依然として存在していることがわかる。これらの調査結果から、河川の汚泥や土壤、地下水の汚染が表面化し、深刻な社会問題となっている。土壤・地下水汚染は物質移動が緩慢で、希釈も期待できないなどの特性を持つため、いったん汚染されると自然浄化による回復は非常に困難となる<sup>[5]</sup>。このことから、工場や生活排水の排出濃度をさらに低減させる高度な処理法や汚染サイトの浄化法を早急に確立する必要がある。

### 3-2. 地球温暖化物質

ハロゲン化合物の中で CFC, HCFC, PFC, HFC, SF<sub>6</sub> は半導体工場や変電所等で洗剤、絶縁材、ドライエッチング工程での媒体、カーエアコンなどの冷媒として使用されている。一方で、これらのハロゲン化合物は比較的蒸気圧が低いものが多く、蒸気として利用する場合もあるため、その利用過程において希薄濃度で揮発・蒸散し、工場や貯蔵場所から容易に放出・

漏洩しやすい物質であるといえる。さらに **Table 4**<sup>[5]</sup>に示したに代表的な地球温暖化ガスの地球温暖化係数(GWP)、オゾン破壊係数(ODP)、大気寿命より、これらのハロゲン化合物は CO<sub>2</sub>、メタン、N<sub>2</sub>O に比べて GWP や ODP

**Table 4** 地球温暖化物質の GWP, ODP および大気寿命

物質	GWP [-] (100年で)	ODP [-]	大気寿命 [年]
CO <sub>2</sub>	1	0	200
CH <sub>4</sub>	21	0	12
N <sub>2</sub> O	310	0	120
CFC-11(CF <sub>3</sub> Cl)	4000	1	50
HCFC-22 (CHClF <sub>2</sub> )	1700	0.055	13.3
HFC-23 (CHF <sub>3</sub> )	11700	0	400
PFC (FC-14 (CF <sub>4</sub> ))	6500	0	50000
CCl <sub>4</sub>	1400	1.1	42
SF <sub>6</sub>	23900	0	3200

**GWP(Global Warming Potential)** : 単位重量の二酸化炭素の放出による温室効果を1とした場合の、各気体を単位重量放出したときの温室効果の比

**ODP(Ozone Depletion Potential)**: 当該物質がオゾン層を破壊する能力をCFC-11(CF<sub>3</sub>Cl)を1.0として相対値で表したもの

**Table 5** オゾン層保護と温暖化の規制

	規制内容
モントリオール議定書 (先進国)	1995年末でCFCを全廃 1996年末よりHCFCの生産量を固定 2004年よりHCFCを1996年比35%削減 2010年よりHCFCを1996年比65%削減 2015年よりHCFCを1996年比90%削減 2020年全廃(サービス用0.5%除く) 2030年完全全廃
京都議定書	1990年(一部1995年)比で、すべてCO <sub>2</sub> に換算した合計を2008~2012年の平均で日本6%、米国7%、欧州8%削減

が高く、かつ大気寿命も長いため、地球温暖化を抑制するためには極微量濃度の温暖化ガスも対象とした総量的な排出管理が必要となる。

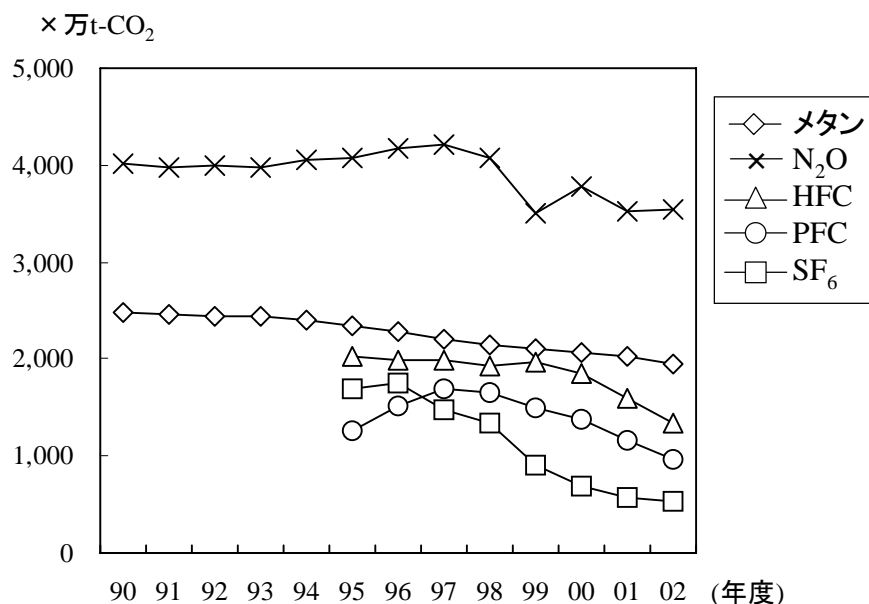
一方、近年では **Table 5** に示した 1985 年 3 月の「オゾン層の保護のためのウィーン条約」および「オゾン層を破壊する物質に対するモントリオール議定書」の採択により、ODP の高い CFC や HCFC は国際的に使用の停止および使用量の減少を目的とした取り組みが行われている<sup>[5]</sup>。我が国においても「ウィーン条約」および「モントリオール議定書」をうけて、1988 年 5 月に「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」(以下、「オゾン層保護法」)を制定し、1989 年には、オゾン層破壊物質の排出抑制及び使用合理化に関し使用事業者が自主的な努力を行うために必要な具体的な事項を示した「排出抑制・使用合理化指針」が策定されている。さらに 2001 年 6 月には「フロン回収破壊法」、1998 年 6 月には「家電リサイクル法」等が制定され、オゾン層破壊物質である CFC や HCFC に対して生産、使用、排出・漏洩に規制がしかれた。現在、同法の円滑な施行に向けて、「オゾン層保護法」等に基づき、モントリオール議定書に定められた規制対象物質を特定物質として、製造規制等の実施により、モントリオール議定書の規制スケジュールに即して生産量及び消費量(=生産量+輸入量-輸出量)の段階的削減を行っており、ハロンについては 1993 年末、CFC、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン及び HBFC については 1995 年末、ブromoklorometan については 2001 年末をもって生産等が全廃された。このほか、HCFC については 2019 年末をもって消費量が全廃され、臭化メチルについては 2004 年末をもって、検疫用途等を除き、その生産等が全廃されることとなっている。

一方、オゾン層は破壊しないが地球温暖化効果のあるガスに対しても、1997 年 12 月、二酸化炭素等の温室効果ガスの削減についての法的拘束力のある約束等を定めた「京都議定書」が採択され、発効要件は 55 カ国以上の批准、及び締結した先進国等の 1990 年における二酸化炭素の排出量の合計が全附属国の 1990 年の二酸化炭素の総排出量の 55 %以上を占めることとされており、2004 年 2 月にロシア政府の批准に関する政府決定によってこの発効要件が満たされた。我が国は「京都議定書」によって温室効果ガスを 1990 年比(HFC, PFC, SF<sub>6</sub>に関しては 1995 年を基準としてもよい)



で 2008 年～2012 年に 6 %を削減することを義務づけられているため、「気候変動枠組条約の京都議定書の締結の国会承認を求める件」及び京都議定書の国内担保法である「地球温暖化対策の推進に関する法律の一部を改正する法律案」について 2002 年 5 月に国会で可決成立させ、温室効果ガスの排出削減に取り組んでいる。

しかしながら現状として、我が国の 2002 年度の温室効果ガス総排出量は、二酸化炭素換算で 13 億 3,100 万トン-CO<sub>2</sub>であり、前年度と比べ 2.2 %の増加、京都議定書の規定による基準年総排出量(12 億 3,700 万トン)と比べて 7.6 %上回っている。となっている。その内訳として、二酸化炭素排出量は 12 億 4,800 万トンあり、1990 年比 11.2 %増加、その他のガスは **Figure 3** に示すように、CFC や HCFC の代替物質として利用され、GWP の高い PFC、HFC、SF<sub>6</sub> の使用量は減少または横ばい傾向にある<sup>[5]</sup>。「オゾン層保護法」によって生産が全廃された CFC 等においても、過去に生産され、冷蔵庫、カーエアコン等の機器の中に充填された形で相当量残されており、オゾン層保護を一層推進するためには、こうした CFC 等の回収・処理を促進することが必要である。



**Figure 3** 各種温室効果ガス(二酸化炭素以外)の排出量

行われている対策としては、代替物質の開発、現存するハロゲンガスの回収・再利用技術、分解技術の適用などがある。これらの対策方法の中で、現状の能力を維持しつつ安全性の高い代替物質の開発をするにはコスト、開発期間の観点で問題があるため、短期的にかつ低コストでの改善には、代替物質の開発より回収および分解技術が適している。そのため、高濃度のハロゲンガスにおいてはフロン回収破壊法に基づき、回収・再利用が進んでおり、回収されたフロン類は、再利用される分を除き、国の許可を受けたフロン類破壊業者により **Table 6** に示す指定された分解処理施設において処理されることとなっている。

**Table 6** フロン回収破壊法により指定されているフロン類破壊施設

破壊処理技術	内容
廃棄物混焼法方式施設	廃棄物焼却炉にフロン類を添加し、焼却することにより破壊処理する。
セメント・石灰焼成炉混入法方式施設	セメント焼却炉として使用されるロータリーキルンまたは石灰焼成炉にフロン類を添加し、焼却することにより破壊処理する。
液中燃焼法方式施設	助燃剤、水蒸気等とともに、フロン類を燃焼室に供給し、焼却することにより破壊処理する。
プラズマ法方式施設	プラズマ状態にした反応器内にフロン類と水蒸気等を注入し、加水分解することにより破壊処理する。
触媒法方式施設	加熱したフロン類と水蒸気等を反応器に注入し、触媒と反応することにより破壊処理する。
過熱蒸気反応法方式施設	過熱蒸気によりフロン類を破壊処理する。

#### 4. ハロゲン化合物の処理法

有機ハロゲン化合物、フロンなどのハロゲン化合物は一般的に有毒かつ化学的に安定な物質であり、環境中における自然浄化は困難であることから、非常に難分解性が高いといえる。さらにその処理を施す場合は、生物にとって有害な副生成物の形成を念頭に入れる必要がある。

一般的に有機化合物の処理に用いられている微生物処理は生物に有害

なハロゲン化合物には適応性が低い。さらに、ハロゲン化合物の焼却処理ではダイオキシンに代表される有害な副生成物を出さないために多大なエネルギーを消費して高温域での処理を施す必要がある。さらに低濃度でハロゲン化合物を含有する場合、焼却処理では処理量に対するエネルギーロスが大きくなることから、前処理として濃縮操作を施す必要がある。以上のことから、ハロゲン化合物の処理には既存の処理法では適応能力が低く、新たな処理法を確立する必要がある。

ここでは、既存のハロゲン化合物の分解処理方法ならびに研究事例を紹介する。

#### 4-1. 吸着処理

吸着処理は活性炭、イオン交換膜など固形吸着剤と廃水、排ガスを接触させ、吸着剤の表面吸着力により汚濁成分を吸着除去するものであり、希薄濃度の汚染物質が存在する廃水、排ガスをさらに高度に浄化するために用いられる。地下水や土壌汚染の浄化に対する実施例として、ばっ気や吸引と組み合わせることで100%の除去率を得られることが報告されている<sup>[5]</sup>。吸着処理は、初期投資やランニングコストが安く、安全なため最も好んで使われている方法で、上・下水の最後の高度処理として利用されている。一方で、汚染物質を液相や気相から吸着剤へ物質移動させるだけで、根本的な解決になっておらず、薬剤の再製・二次処理が必要である。

#### 4-2. 高温・高圧処理

超臨界処理や湿式酸化処理などに代表される高温・高圧操作により汚染物質をクローズな系で分解処理を施す方法である。この高温・高圧処理は機械処理であるため対象となる有害物質の種類を選ばず、高効率の分解処理が可能である。近年、触媒を利用することで低温・低圧化が図られ、安全かつ低エネルギー化を目的とした研究も報告されている<sup>[9]</sup>。しかしながら一般的には、使用者には資格が必要となり、高温・高圧に耐えられる装置とランニングコストが高価となる。

#### 4-3. オゾン処理法

オゾン処理法は強力な酸化剤の一つであるオゾンを用いて生物処理で除去できなかった COD や色度成分を除去させる方法であり，同じ高度処理として用いられている吸着法とは分解反応を利用する点で大きく異なる．オゾンは除湿した空気を無声放電によって生成させており，現在では高価であるものの，普及することで，より安価となることが予想される．一方で，オゾンは金属に対して腐食性が強く，人体に有害であることから，未利用で大気や排水中に残留した排オゾンは除去処理を施す必要がある．

#### 4-4. 光分解

波長 254 nm の紫外光の持つエネルギーは，多くの原子間結合エネルギーよりも大きく，有機物の原子間結合に直接作用することで分解を行う．欠点として，いまだ高価な処理法であることと，光の透過しにくい懸濁した廃水・廃ガスでは効果が出ないところにある．近年では，紫外光単独ではなく，次に述べる添加物を併用した促進酸化法とよばれる方法が研究事例としては多く報告されている．

#### 4-5. 促進酸化法

近年最も多く研究されているハロゲン化合物の分解処理法として促進酸化法(Advanced Oxidation Processes :AOP 法)がある．AOP 法は UV/O<sub>3</sub> 処理，O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理，UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理，およびこれらに二酸化チタンなどの光触媒や鉄イオンを組み合わせる方法により OH ラジカルなどの強力な酸化活性種を発生させ，対象物の分解・処理を施す方法の総称である．H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と紫外線の反応，紫外線を介した HO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の反応を開始反応として生成する OH ラジカルは従来の化学酸化処理で使用されてきた O<sub>3</sub> 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> よりも酸化還元電位が高く，求電子的で OH イオンになりやすい性質を持つ強力な酸化剤である．このような性質に加え，OH ラジカルと有機物の反応は選択性が低いため，廃水・廃ガス中のハロゲン化合物は塩化水素，水および炭酸ガス(CO，CO<sub>2</sub>)にまで酸化分解する．

促進酸化法の特徴として，オゾンや紫外線，過酸化水素を使用するため，分解後は酸素や水になり，二次廃棄物の発生がない．OH ラジカルは強力

な酸化力をもつため、有機物の完全分解が可能である。さらに、OH ラジカルは選択性が低く、微量の有機物の分解除去にも効果があることから、殺菌、脱色、脱臭効果も同時に得られる。

## 5. 高密度エネルギー分解処理法

ハロゲン化合物の処理を考える上で分解処理が困難な理由として、①化学的に安定なため容易に分解処理できない、②処理に多くのエネルギー、添加剤を要する、③分解処理に伴ってより有害な物質が副生する、④低濃度かつ大量に存在する、の4点にある。

難分解性のハロゲン化合物の分解処理において以上の4点をクリアするために、本研究では超音波、プラズマによる高密度エネルギー印加による分解処理法を提案する。

### 5-1. 超音波分解処理法

強力超音波を水中に照射するとキャビテーション効果により、低出力のエネルギーを局所的に集中させることで、高密度なエネルギー反応場であるホットスポットが形成される。このホットスポット内に取り込まれた揮発性物質は熱分解を引き起こす。さらに、水分子の熱分解により、添加物を加えずとも強力な酸化力を有するOH ラジカルが生成し、対象汚染物質を酸化分解させる効果がある。一方、水分子のOH ラジカルの対としてH ラジカルが生成し、ハロゲン化合物の分解によって遊離するCl, Fなどのハロゲン原子をクエンチし、HCl, HFへと無機ハロゲン化されることが予想される。このことから、ハロゲン化合物の分解反応過程において毒性の高いハロゲン副生成物の副生を抑えることが可能となる。さらに、超音波で利用するものは音波だけであることから耐熱・耐圧のような高価な装置を必要とせず、機械処理であるため毒性を有するハロゲン化合物でも安全に処理が可能である。さらに、光の透過しにくい懸濁液であっても十分な処理能力を有する。超音波の2つ目の効果として、抽出促進効果がある。音波による攪拌ならびにキャビテーション効果による衝撃波は、粒子表面近傍での液膜を更新する。このことにより、土壌粒子近傍の汚染物質の濃

度は低下し、濃度勾配による抽出効果が促進されることから、汚染土壌からの有害物質の除去にも有効であると考えられる。以上のことから、超音波は有害なハロゲン化合物の除去処理に有効に働くものと考えられ、新たな廃水・汚染土壌の浄化技術の一つとして期待できる。

### 5-1-1. 超音波理論

超音波とは、一般に周波数 16 kHz 以上の音波のことであり、膨張・圧縮を繰り返して伝わる粗密波である。水溶液中に超音波を照射すると膨張(減圧)時に水の分子間力に打ち勝ち、溶存している揮発性の物質や減圧により蒸発した溶媒を核として気泡が形成される。これをキャビテーション(空洞現象)という。このキャビテーションの起こりやすさは、溶存ガスや揮発性物質の存在とその蒸気圧、雰囲気圧、音圧(超音波の出力)、周波数に依存する。すなわち、

$$P_a > P_h - P_v \quad (1)$$

の関係にあり、この条件をみたしたとき気泡が形成される。ここで、 $P_a$  は音圧の振幅、 $P_h$  は雰囲気圧、 $P_v$  は核となる揮発性物質の蒸気圧である。まず、雰囲気圧( $P_h$ )が低いほど良く、溶媒の蒸気圧( $P_v$ )が高ければそれだけ音圧( $P_a$ )は低くても気泡は生成する。また、溶媒より高い蒸気圧を持つ物質が溶解している場合、蒸気圧が高い方を核として気泡を生成する。例えば、常温(298 K)・常圧(101.3 kPa)で水(2.3 kPa)に超音波を照射した場合、キャビテーションバブルを生成させる音圧は 99.0 kPa 以上必要となる。しかしながら、四塩化炭素(20 kPa)を溶解させた場合、気泡が形成するために必要な音圧は 81.3 kPa 以上と、水のみのおきに比べて低い音圧でもキャビテーションが起こることになる。さらに音圧は超音波の出力( $I$ )と相関関係にある。

$$I = P_a^2 / 2\rho c \quad (2)$$

ここで、 $\rho$ は溶媒の密度、 $c$ は音速である。すなわち、出力が高いほど音圧

が高くなり、キャビテーションバブルは生成しやすい。周波数は気泡を形成するための直接的な条件にはならないが、気泡の形成する音圧を超えた時、低周波数の方が長い間負圧を保つため気泡が生成しやすい環境を維持することから、同一の音圧で比較すると、低周波数ほどキャビテーションは起こりやすい。同様の理由で出力が高いほど、周波数が低いほど生成するキャビテーション気泡の半径は大きくなる。

キャビテーションを介して生成する微小な気泡は加圧によって崩壊する。このキャビテーション気泡は周波数、気泡半径、出力、温度に依存して圧壊する。周波数は気泡の生成と同様に高い音圧を維持するための時間を表している。気泡が崩壊するためには加圧状態を一定時間保つ必要があり、加圧によって気泡の崩壊するために必要な時間  $T$  は、

$$T = 0.915 \cdot R_m \cdot (\rho / \text{collapse pressure})^{1/2} \quad (3)$$

で表される。ここで  $R_m$  は気泡半径、 $\rho$  は平均密度である。Eq. (3) より、気泡半径が小さいほど、音圧が高いほど気泡の崩壊に要する時間は短く、気泡が圧壊する頻度も多くなる。温度は気泡の生成する頻度や気泡半径を制御し、気泡の圧壊時間に影響する。

強力超音波によって形成された気泡は音圧によって膨張・圧縮を繰り返すことによって成長し、あるとき音波の加圧によって圧壊する。キャビテーション気泡の圧壊は断熱・圧縮によって起こり、その圧壊時で得られる最大到達温度 ( $T_{\max}$ ) および圧力 ( $P_{\max}$ ) は

$$T_{\max} = T_0 \cdot P_m^{(\gamma-1)} / P \quad (4)$$

$$P_{\max} = P \cdot (P_m^{(\gamma-1)} / P)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (5)$$

の式に従う。ここで  $T_0$  は水溶液の温度、 $P_m$  は崩壊時における水溶液の圧力である。 $P$  は圧壊時の気泡の圧力でほぼ気泡内の雰囲気気圧 ( $P_h$ ) に等しい。この式により常温常圧・空気を溶存させた水溶液で、超音波照射によるキャビテーション気泡の生成・圧壊を行った場合の  $T_{\max} \cdot P_{\max}$  を見積もると、それぞれ 4396 K, 116 MPa となる。さらに超音波の出力 ( $I$ ) を高くする

と、音圧( $P_a = P_m$ )も高くなり、 $T_{max}$  および  $P_{max}$  はより高い値となる。しかしながら、キャビテーション気泡は 10 - 20  $\mu\text{m}$  と非常に小さいことから、生成する高温高压場はバルク全体から見れば局所的であり、ホットスポットと呼ばれる。このホットスポットの形成により、様々な化学的・物理的作用を引き起こすことが一般的に知られている。すなわち、ホットスポット内に取り込まれた物質は熱分解を引き起こし、種々のラジカルが生成する。特に水分子の熱分解によって生成する OH ラジカルは  $\text{O}_3$  や  $\text{H}_2\text{O}_2$  より非常に高い酸化力を有している。一方、キャビテーション気泡の形成ならびに圧壊に伴う急激な圧力勾配は液の局所的な急速流れを促し、衝撃波を誘発する<sup>[10, 11]</sup>。

### 5-1-2. ハロゲン化合物の超音波分解の研究事例

超音波は、現在、医療分野や探傷機、魚群探知機などにおいて信号の作用として利用されることが多く、研究事例も医療関係のものが多い。しかしながら、ここでは強力超音波照射によるキャビテーション効果を用いた超音波エネルギーを分解作用として利用した事例についてのみ報告する。

Nagata *et al.*(2000) は chlorophenol および chlorobenzene に超音波を照射することで分解が進行し、塩素イオン濃度が上昇することから、塩素基は超音波の分解効果によって無機化されることを示している。OH ラジカルをトラップする t-butyl alcohol を超音波分解反応場に添加することで、chlorobenzene の分解には大きな違いは認められなかったと報告している。これは、揮発性の高い chlorobenzene の分解はラジカル種による分解ではなく、主にホットスポット内に取り込まれ、熱分解が進行しているためと考察している。一方、OH ラジカルトラップ剤を添加することで、chlorophenol の超音波による分解効率は大きく低下した。これは、難揮発性である chlorophenol の超音波分解は主に OH ラジカルとの反応で分解が進行しているためと考察している。また、chlorobenzene と chlorophenol のアルゴン雰囲気と空気雰囲気の超音波分解の結果を比較すると、chlorophenol はわずかに、chlorobenzene は飛躍的にアルゴン雰囲気の方が分解速度は速いことを明らかにしている<sup>[12]</sup>。Dewulf *et al.* (2001)<sup>[13]</sup> や Jiang *et al.* (2002)<sup>[14]</sup> は trichloroethylene や chlorobenzene のような揮発性物質を、Teo *et al.* (2001)



<sup>[15]</sup>は難揮発性物質の chlorophenol の超音波分解を行い、それぞれの分解を擬似一次反応として分解速度定数を見積もっている。さらに、分解後の試料水溶液の定性・定量分析を行い、水溶液中に芳香族化合物、気相中には methane や ethane などの揮発性化合物および CO, CO<sub>2</sub> を同定している。環境汚染物質として除草剤、殺虫剤などの農薬を用いた超音波分解も行われており、Hua *et al.* (2001) の Carbofuran<sup>[16]</sup>, David *et al.* (1998) の Chloroprotham と 3-chloroaniline<sup>[17]</sup>, Schramm *et al.* (2001)の Dichlorvos<sup>[18]</sup>そして Wayment *et al.* (2002) の alachlor<sup>[19]</sup> が例として挙げられる。各著では、超音波のキャビテーション効果によってこれらの除草剤、殺虫剤は分解し、蟻酸のような有機酸や硝酸、硫酸のような N:窒素, S:硫黄が完全に酸化された無機酸に転化することを示している。Wayment *et al.* (2002)の除草剤 alachlor のアルゴン(Ar)と酸素(O<sub>2</sub>), 空気(Air)雰囲気における超音波分解では、周波数によらず Ar 雰囲気の方が O<sub>2</sub>, Air 雰囲気比べて分解速度定数は高い値を示している。さらに、Hua *et al.* (2001) や Schramm *et al.* (2001) は O<sub>2</sub>/Ar(=60/40% v/v)混合雰囲気で行うことで、飛躍的に分解効率の向上を認めている<sup>[18]</sup>。

一方、近年、Kim and Wang (2003)は超音波周波数 20 kHz による土壌から油成分の抽出実験を行い、超音波を照射していない場合に比べて砂に吸着した油成分が効果的に抽出されることを報告している<sup>[20]</sup>。Lu and Weavers (2002)は SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, フミン質を吸着した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を模擬土壌とした 4-chlorobiphenyl (4-CB)の周波数 20 kHz による超音波抽出および分解について検討を行い、固体粒子やフミン質が増加するほど 4-CB の分解速度定数は低下することを報告している<sup>[21]</sup>。しかしながら、これまでの研究報告では、超音波の抽出または分解の個別の効果に対しての報告はなされているものの、抽出と分解への同時寄与について検討した例は少なく、従来の研究では抽出に有効とされる低周波数(20 kHz)での実験に限られている。

## 5-2. プラズマ分解処理法

水質浄化ならびに汚染土壌の浄化に対し、超音波は有効であることは予想されたが、超音波のキャビテーション効果は水中にとどまり、気相での汚染物質の分解には働かない。しかしながら、超音波と同様に高密度なエ

エネルギー反応場を利用することで、気相中で各ラジカル種を生成し、ハロゲン化合物の分解に有効に働くと考えられる技術として、非平衡プラズマが挙げられる。

プラズマ技術はアーク放電等を利用して、電子、イオン、分子のいずれの温度も高くしてプラズマ状態を維持する「熱プラズマ」と、電子温度(エネルギー)のみを高くして、イオンおよび分子の温度は低いままプラズマとする「非平衡プラズマ」に大別される。非平衡プラズマは、ガス温度自体は常温にもかかわらず、電子温度のみ極めて高い(数千 K)ため、熱プラズマや他のラジカル生成法と比べて印加出力に対して高効率にラジカル種を生成することが可能となる。

### **5-2-1. 非平衡プラズマの原理**

電気を通さない絶縁性の媒質である気体を容器内に封入して高電圧をかけると電流が流れ出し、容器内がプラズマで満たされる。このように電極間の気体の絶縁が破れることを絶縁破壊(放電)と呼び、放電を開始する電圧を火花電圧(絶縁破壊電圧)という。この絶縁破壊とプラズマ状態への遷移はタウンゼントによる実験と理論によって説明される。すなわち、容器内に高電圧をかけたとき、紫外線などにより偶発的に発生した電子は電場による加速・衝突電離の連鎖反応が始まる。この衝突電離によってなだれのように電子の数が増加する( $\alpha$ 作用)。さらに、生成した正イオンが気体分子に衝突する $\beta$ 作用ならびに電子、正イオンが陰極壁面に衝突して電子を放出する $\gamma$ 作用によって、さらに電子が増殖する。なお、実際には、正イオンは電離するほど大きなエネルギーをもたないため、 $\beta$ 作用は無視される。このことから、 $\alpha$ 作用によって放電が開始され、 $\gamma$ 作用により電子が十分に補給されることで、プラズマ状態は維持される。

ここで、タウンゼントの理論は平板-平板電極の様に電場が一様にかかっていることを前提としている。しかしながら、針-平板ならびに同軸円筒型の反応器に電圧をかけると、平板-平板より低い電圧で絶縁破壊が起こる。これは、針先端や同軸中心導体のまわりに電気力線が集中し、電場が強くなるためである。このとき、絶縁破壊後に流れる電流は微弱であり、短時間のパルス電流が不安定に流れており、この放電をコロナ放電と呼ぶ。コ

コロナ放電は大気圧のような高い圧力のときに見られることが多い。コロナ放電は電圧を高くすると、グローコロナ、ブラシコロナ、ストリーマ・コロナへと発展しながら、最終的には大きな電流が安定に流れる火花放電(スパーク)へと移行する。このとき、正イオンは重いため発生した位置にとどまり、電子のみが加速されて分子などと衝突し、分子は電子を放出する。これにより、小さな電子なだれが多数発生し、最終的には陽極で吸収されて正イオンのみが残留する。その後、印加した電圧による電界が残された正イオンで作られる電界より十分に大きいとき、電子なだれは引き続き発生し、プラズマ状態を維持する。この連鎖が陰極に向かっておおきくなり、細いストリーマが陽極と陰極をショートすることで、放電電流が電極間に流れ出す<sup>[22, 23]</sup>。

### **5-2-2. プラズマ廃ガス処理装置**

プラズマ排ガス処理装置は、主に電子ビーム法と大気圧コロナ放電法に分類され、ハロゲン化合物の分解処理に応用が試みられている。

#### (1) 電子ビーム法

電子ビーム法は、真空中でタングステン表面において熱放出電子を電界加速して、チタン薄膜や窒化ボロン薄膜中を通過させ、大気圧の排ガス中に照射し処理する方法である。通常、照射領域を大きくするためにビームの磁場スキャンを行っている。このとき、電子の透過長を大きくするためには加速電界を大きくすることと、薄膜をより薄くして電子のエネルギーロスを低減する必要がある。現在 0.500 – 1 MV クラスの電子線が使用されている。

#### (2) 大気圧コロナ放電法

大気圧コロナ放電法は、ナノセカンドオーダーでの電流波形により強力な電界を作ることで、大気圧下で非平衡プラズマを形成する技術である。大気圧コロナ放電法は、バリア放電法とパルス放電法に大別される。

##### (i) バリア放電法

バリア放電法は、放電電極前面に誘電体バリアを配置して、スパーク放電への移行を防ぐ方式で、通常、0.05 – 10 kHz の交流を印加して誘電体を荷電する。したがって、交流による印加電圧の極性が変わるときに、放電電極表面から無数のストリーマ・コロナが発生する。バリア放電法には、無声放電、沿面放電、パケットベッド放電に大別できる。

- ① パケットベッド放電・・・パケットベッド法は電極間に強誘電体を充填させ、電極に 50 – 60 Hz の交流高電圧を印加することでプラズマを発生させる方式である。このとき、ペレット間で分極することで、ペレット間近傍で強電界が発生し、半サイクルごとでナノセカンドオーダーのマイクロディスチャージが得られる。
- ② 無声放電・・・電極間に誘電体を充填し、両電極間に数 kHz 程度までの低周波電圧を印加することでプラズマを発生させる方式。一般的にオゾン発生器として利用されている。しかしながら、この型の反応器では数 mm 程度の電極間隔しかとれないため、大容量のガスを処理する場合には反応器を並列に配列するなどの工夫が必要となる。
- ③ 沿面放電・・・円筒状のセラミック誘電体の上下面に設けた紐状放電電極間に数 kHz から数十 kHz の高電圧を印加することによりパルス状のストリーマ放電を発生させる。この方式では反応時にセラミック誘電体の温度がかなり高温に達する。

#### (ii) パルス放電法

パルス(パルスコロナ)放電方式では、ストリーマ放電がスパーク放電に移行する前に、印加電圧を下げてスパーク放電を防ぐ方式である。電圧波形の立ち上がりをイオン周波数以下である ns 領域に調整して、できるだけ軽い電子のみを電界加速し、重いイオンが加速されることによって生じるエネルギーロスを低減することを目的

とした方式である。反応炉としては線-円筒電極方式，線-平板電極方式が主流である。大型装置においては，電極形状を改良し，電極間静電容量を低減して電圧波形の立ち上がりをできるだけ早くする必要があり，現在の最大の課題は，電源の効率を 60 %以上にすることであり，コロナ電極の表面形状を変えて，局所電界を強くすることで，電子の加速をより有効にする方法も取り入れられている。実際の廃ガスの処理は，加速された電子による分解のみならず，大気中の窒素，酸素，水素，水蒸気などに電子付着・解離することで，イオン，ラジカル種が生成し，各種ラジカル種(H, OH ラジカル, O ラジカルなど)による分解反応が引き起こされる。

以上の放電法を用い，これまでの多くの研究成果から難分解性ハロゲン化合物に対する非平衡プラズマの処理能力が示されている<sup>[24, 25]</sup>。しかしながら，バリア放電によって生成するプラズマをフッ素系化合物である  $C_2F_6$  の分解に適用した研究においては，分解対象物質と，共存する酸素より生成した酸素ラジカルとの反応により，ハロゲン系有害副生成物である  $COF_2$  などが生成することが報告されている<sup>[26]</sup>。さらに，塩素・フッ素共存系化合物である CFC に対してコロナ放電やバリア放電等の様々な放電形式により生成したプラズマを用いた研究では， $COCl_2$ ,  $HCl$ ,  $CHCl_3$ ,  $HF$ ,  $COF_2$ ,  $CF_4$  等のハロゲン系有害副生成物の発生が報告されている<sup>[27-29]</sup>。これらの研究報告から，非平衡プラズマをハロゲン系化合物の分解に用いた場合においても，分解過程において遊離するハロゲン種が有害副生成物の生成反応に関わってくるだけでなく，分解対象物質の再結合反応にも関与し，結果的に分解効率の低下を招く主な原因の一つとなっていることが分かる。一方で，分解率の向上を目的として，非平衡プラズマと  $CuO/ZnO/Al_2O_3$  触媒を併用することによって分解効率を 50 %から 90 %に向上させた研究は存在するが<sup>[25]</sup>，有害副生成物の発生，分解率の低下を引き起こす遊離ハロゲン種に着目した研究例は少ない。

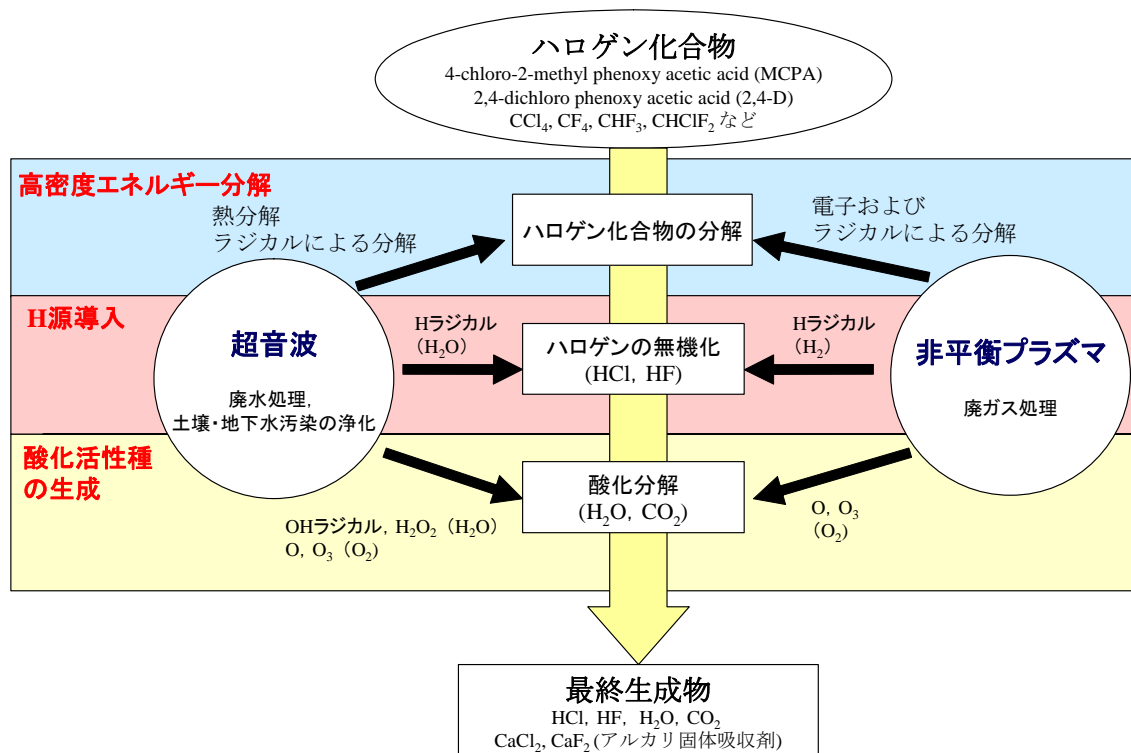


Figure 4 ハロゲン化合物の高密度エネルギー分解の概念図

## 6. 本研究の目的と概要

現在、ハロゲン化合物による汚染が拡大しており、浄化手段の確立が急務とされている。回収・再利用できないハロゲン化合物は分解によって処理することとなる。しかしながら、ハロゲン化合物は化学的に安定であり、かつハロゲン化合物の分解過程でダイオキシンのような有害な副生成物の生成が懸念される。このことから、今後のエネルギー事情、処理コストなどを鑑みると、より低エネルギーで有害副生成物のない処理法を確立することは必要不可欠である。

本研究では、廃ガス、廃水、河川および地下水、土壤に希薄に存在するハロゲン化合物の分解・浄化を目的として、高密度エネルギー反応場におけるハロゲン化合物の分解を実験的に明らかにした。高密度エネルギー反応場は液・固相では超音波、気相では非平衡プラズマにより効率的に形成されると考え、ハロゲン化合物による汚染水ならびに汚染土壤の浄化法として超音波分解法、廃ガス処理法には非平衡プラズマ分解法を用いた。

**Figure 4** に本研究の概念図を示す．ハロゲン化合物の分解処理をするとき，分解効率が高く，かつ処理に必要とするエネルギーは低いほどよい．これは本章の **5 節** で述べたように超音波や非平衡プラズマは低出力で印加したエネルギーを高密度なエネルギー反応場を形成，ハロゲン化合物を分解することで，他の分解法よりも高効率であると考えられる．さらに，副生する有害な生成物の生成抑制のため，ハロゲン化合物分子を構成するハロゲン(Cl, F)，炭素(C)，水素(H)はそれぞれ HCl, HF, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> にまでの完全無機化を達成することが理想である．超音波や非平衡プラズマで形成される高密度エネルギー反応場では H<sub>2</sub>O および H<sub>2</sub> などの H 源から H ラジカル，H<sub>2</sub>O および O<sub>2</sub> から OH ラジカル，過酸化水素，O ラジカル，オゾンなどの各種酸化活性種を生成する．この H ラジカルを利用して，ハロゲンの HCl, HF への無機化が選択的に進行する．一方，各酸化活性種により，ハロゲン化合物中の炭素，水素の H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> への無機化を達成することが予想される．さらに，非平衡プラズマ分解ではアルカリ固体吸収剤を反応器内壁面に塗布することでハロゲンが *in-situ* アルカリ吸収され，遊離するハロゲン原子は CaCl<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> としてトラップ・安定化する．

本研究では，まず，超音波ならびに非平衡プラズマによるハロゲン化合物の基礎的な分解挙動を把握した．次に，ハロゲンによる有害副生成物の生成抑制ならびにハロゲンおよび炭素の無機化促進を狙い，反応場の雰囲気制御，添加剤導入によるハロゲン化合物の分解実験を行った．これらの検討結果より，超音波ならびに非平衡プラズマによるハロゲン化合物の分解経路ならびに分解におよぼす因子の定量的な影響を明らかにし，本提案処理法のハロゲン化合物分解処理における優位性ならびに最適分解条件を実験的に明らかにした．

以下に各章の概要を示した．

第 1 章では，廃水中に微量残留する有機ハロゲン化合物の超音波分解の検討を行った．試料は発がん性などの毒性を有するフェノキシ酸系除草剤 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid (MCPA)ならびに 2,4-dichloro phenoxy acetic acid (2,4-D)を用いた．実験では，MCPA, 2,4-D の超音波分解挙動ならびに副生成物の生成挙動を調べ，それぞれの分解特性を比較検討し，超

音波による有機ハロゲン化合物の分解経路を明らかにした。その後、MCPAの超音波分解における溶存雰囲気、超音波強度、初期濃度の影響を調べ、有機ハロゲン化合物の超音波分解、有機ハロゲンの無機化、有機炭素の除去の効率向上を図った<sup>[30, 31]</sup>。

第2章では、固体粒子がMCPAの超音波分解におよぼす影響を調べるため、MCPAを吸着しないアルミナ粒子を超音波分解反応場に添加し、MCPAの分解挙動を調べた。実験では、アルミナ粒子添加濃度の依存性と10 gのアルミナを添加したときのMCPA濃度の依存性を調べた。このとき、同様の実験条件で酸化活性種の生成量を測定した。これらの実験結果と第1章で行ったMCPA水溶液の超音波分解実験の結果と比較することで、固体粒子の存在と酸化活性種の生成量がMCPAの超音波分解に及ぼす影響を定量的に明らかにした。

第3章では、汚染土壌の超音波浄化を目的として、MCPAを吸着させた粘土鉱物カオリンと水と混合したMCPA含有模擬土壌スラリーに超音波照射実験を行った。実験では、MCPA含有模擬土壌スラリーに超音波照射を行い、MCPAの抽出挙動ならびに分解挙動の把握を行った。MCPA含有模擬土壌スラリーでの超音波分解挙動、第1章で得られたMCPA水溶液の分解挙動と第二章でのアルミナ粒子添加によるMCPA水溶液の分解挙動を比較することで、カオリンに吸着したMCPAの抽出および分解のメカニズムを明らかにした<sup>[32]</sup>。

第4章では、気相に存在するハロゲンガスの非平衡プラズマ分解を行った。まず、窒素雰囲気においてハロゲンガスの基礎的な非平衡プラズマ分解特性を調べた。次に、炭素の完全酸化のために酸素、ハロゲンのHCl、HFへの無機化のために水素をプラズマ反応場内に導入し、ハロゲンガスの分解挙動ならびに副生成物種の定性ならびに定量を行った。最後に、ハロゲンガスの非平衡プラズマ分解における遊離ハロゲンの*in-situ*吸収除去を目的として、プラズマ反応場内にアルカリ固体吸収剤であるCa(OH)<sub>2</sub>を反応管内壁面に塗布し、ハロゲンガスのプラズマ分解挙動ならびにハロゲ



ン副生成物の除去効果を調べた<sup>[33-36]</sup>。

終章では、1-4 章の結果をまとめ、次世代型の飛灰適正処理としての本提案処理法の有効性、さらに今後の展望について述べる。

## References

- 【1】 飯島伸子; 環境社会学, 有斐閣ブックス (1993)
- 【2】 吉田隆編; 土壌における難分解性有機化合物・重金属汚染の浄化技術, 株式会社エヌ・ティー・エス (2002)
- 【3】 五十嵐隆重; 水質汚濁, 株式会社 白亜書房 (1966)
- 【4】 稲森悠平, 井坂和一, 鈴木智; 廃棄物埋立地浸出水等に含有される微量化学物質ジベンゾフラン、1,4-ジオキサンなどの高度処理, 用水と廃水, **41(1)**, pp. 48-54 (1999)
- 【5】 環境省編; 平成 14 年度版 環境白書, 株式会社 ぎょうせい (2005)
- 【6】 農林水産省農産園芸局植物防疫局監修, 日本植物防疫協会編; 農薬要覧-2001-日本植物防疫協会(2001)
- 【7】 農薬ハンドブック 1994 年版編集委員会; 農薬ハンドブック, 日本植物防疫協会(1994)
- 【8】 有機合成化学協会編; 有機化合物辞典, 講談社 (1985)
- 【9】 山田雄久, 加藤祥二, 澤田佳代, 小島義弘, 小澤祥二, 松田仁樹, 福田正; “クロロフェノールの低温湿式酸化分解におけるアルカリ剤及び触媒の影響” 化学工学論文集, **28 (5)**, pp. 559-564 (2002)
- 【10】 T. J. Mason; Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry, p.9-26, Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, (1990)
- 【11】 K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. Mcnamaka III, M. M. Mdleleni and M. Wong; “Acoustic cavitation and its chemical consequences,” *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **357**, pp. 335-353, (1999)
- 【12】 Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim and Y. Maeda; “Sonochemical degradation of chlorophenols in water” *Ultrason. Sonochem.*, **7**, pp. 115-120 (2000)
- 【13】 J. Dewulf, H. Van Langenhove, A. De Visscher and S. Sabbe; “Ultrasonic degradation of trichloroethylene and chlorobenzene at micromolar concentrations: kinetics and modeling,” *Ultrason. Sonochem.*, **8**, pp. 143-150 (2001)

- 【14】 Y. Jiang, C. Pétrier, T. D. Waite; “Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions” *Ultrason. Sonochem.*, **9**, pp. 317-323 (2002)
- 【15】 K. C. Teo, Y. Xu and C. Yang; ”Sonochemical degradation for toxic halogenated organic compounds,” *Ultrason. Sonochem.*, **8**, pp. 241-246 (2001)
- 【16】 I. Hua and U. Pfalzer-Thompson; “Ultrasonic irradiation of Carbofuran: Decomposition kinetics and reactor characterization,” *Water Res.*, **35(6)**, pp. 1445-1452 (2001)
- 【17】 B. David, M. Lhote, V. Faure and P. Boule; “Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution” *Water Res.*, **32(8)**, pp. 2451-2461 (1998)
- 【18】 J. D. Schramm, and I. Hua; “Ultrasonic irradiation of Dichlorvos: Decomposition mechanism” *Water Res.*, **35(3)**, pp. 665-674 (2001)
- 【19】 D. G. Wayment, D. J. Casadonte Jr.; “Frequency effect on the sonochemical remediation of alachlor” *Ultrason. Sonochem.*, **9**, pp. 251-257 (2002)
- 【20】 Y. U. Kim and M. C. Wang; “Effect of Ultrasound on Oil Removal from Soils,” *Ultrasonics*, **41**, pp. 539-542 (2003)
- 【21】 Y. Lu and L. K. Weavers; “Sonochemical Desorption and Destruction of 4-chlorobiphenyl from Synthetic Sediments,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**, pp. 232-237 (2002)
- 【22】 菅井秀郎 ; プラズマエレクトロニクス, オーム社 (2000)
- 【23】 新・放電ハンドブック出版委員会編 ; 放電ハンドブック, 社団法人電気学会出版課(1998)
- 【24】 S. Masuda, S. Hosokawa, X.-L. Tu, K. Sakakibara, S. Kitoh and S. Sakai; “Destruction of Gaseous Pollutants by Surface-Induced Plasma Chemical Process (SPCS).”, *IEEE Trans. Industry Appl.*, **29**, pp. 781-786 (1993)

- 【25】 T. Yamamoto; "Aerosol Generation and Decomposition of CFC-113 by the Ferroelectric Plasma Reactor.", *IEEE Trans. Industry Appl.*, **35(4)**, pp. 736-743 (1999)
- 【26】 M.-B. Chang and S.-J. Yu; "An Atmospheric-Pressure Plasma Process for C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> Removal.", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp. 1587-1592 (2001)
- 【27】 T. Oda, R. Yamashita, K. Tanaka, T. Takahashi and S. Masuda; "Products Analysis of Low Temperature Surface Discharge Plasma Processing of Gaseous Organic Compounds by Using GC-MS.", *IEEE Trans. Industry Appl.*, **3**, pp. 1563-1569 (1994)
- 【28】 Oda, T., R. Yamashita, T. Takahashi and S. Masuda; "Atmospheric Pressure Discharge Plasma Decomposition for Gaseous Air Contaminants-Trichlorotrifluoroethane and Trichloroethylene.", *IEEE Trans. Industry Appl.*, **32**, pp. 227-232 (1996)
- 【29】 L. Huang, K. Nakajo, S. Ozawa, and H. Matsuda; "Decomposition of dichloromethane in a wire-in-tube pulsed corona reactor.", *Environ. Sci. Technol.*, **35(6)**, pp. 1276-1281 (2001)
- 【30】 Fujita, T., E. P. Ona, Y. Kojima, H. Matsuda, S. Koda, N. Tanahashi and Y. Asakura; "Ultrasonic Decomposition of (4-Chloro-2-Methyl)Phenoxy Acetic Acid (MCPA) in Aqueous Solution," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36**, pp. 806-811 (2003)
- 【31】 Kojima, Y., T. Fujita, E. P. Ona, H. Matsuda, S. Koda, N. Tanahashi and Y. Asakura; "Effects of Dissolved Gas Species on Ultrasonic Degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) Acetic Acid (MCPA) in Aqueous Solution," *Ultrason. Sonochem.*, **12**, pp. 359-365 (2005)
- 【32】 藤田隆文，澤崎 円，松田仁樹，小島義弘，朝倉義幸，小林和人；“カオリンに吸着した(4-chloro-2-methyl phenoxy) acetic acid の超音波抽出および分解” 化学工学論文集，**32(5)**，pp. 454-460 (2006)
- 【33】 張 崇昭，中条克彦，小島義弘，黄 立維，小島義弘，小澤祥二，松田仁樹，；“非平衡プラズマによる塩素，フッ素系ガスの

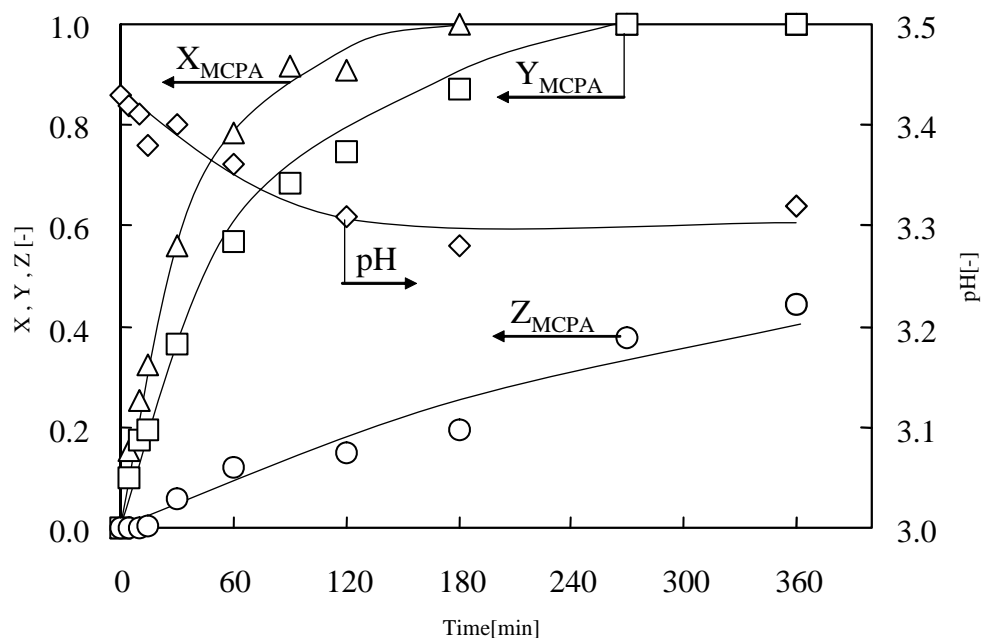
分解挙動に及ぼす共存ガスと *in-situ* 固体吸収剤の影響” 化学工学論文集, **28(5)**, pp. 522-527 (2002)

【34】 藤田隆文, 張 崇昭, 小島義弘, 松田仁樹, 黄 立維; “Cl, F 系ハロゲンガスの非平衡プラズマ分解に及ぼす O<sub>2</sub> 濃度の影響” 化学工学論文集, **31(3)**, pp. 122-130 (2005)

【35】 L. Huang, T. Fujita, X. Zhang and H. Matsuda; “Influences of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> and In Situ Ca(OH)<sub>2</sub> Absorption on Nonthermal Plasma Decomposition of Trichloroethylene in N<sub>2</sub>” *Chem. Eng. Journal*, **124**, pp. 81-87 (2006)

【36】 T. Fujita, T. Kawano, L.W. Huang, Y. Kojima, H. Matsuda and K. Ushiroebisu; “Influence of H<sub>2</sub> on the Decomposition of Halides by Non-Thermal Plasma Incorporated with *in-situ* Alkaline Absorption” *Journal of Material Cycles and Waste Management*, in press (2007)

# 第 1 章



**Figure** Decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation under argon atmosphere

第 1 章では、河川や地下水汚染を引き起こす塩素系除草剤 (4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid (MCPA), 2,4-dichloro phenoxy acetic acid (2,4-D)) である有機塩素化合物の超音波分解を行った。実験では、MCPA, 2,4-D の基礎的な分解挙動を調べ、溶存ガス、超音波出力、MCPA の初期濃度依存性について調べた。これらの結果を、超音波理論にもとづいて考察し、ハロゲン化合物の分解メカニズムを明らかにした。

# 第 1 章 水溶液中での有機ハロゲン化合物の超音波分解

## 1. 緒言

本章では有機ハロゲン化合物の超音波による基礎的な分解挙動を把握するため、分子構造内に塩素基を 1 つまたは 2 つ有する有機塩素系除草剤 (4-chloro-2-methyl phenoxy) acetic acid (MCPA), 2,4-dichloro phenoxy acetic acid (2,4-D) を試料とし、超音波強度 21 W, 初期濃度  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L, アルゴン雰囲気における超音波分解実験を行った。このとき、MCPA および 2,4-D の分解後生成物で、MCPA および 2,4-D と構造が類似する 4-chloro-2-methyl phenol (CMP) および 2,4-dichloro phenol (2,4-DCP) を初期物質として超音波分解を行い、それぞれの超音波分解挙動を比較した。これらの実験結果をもとにして、フェノキシ酸系除草剤の基礎的な分解メカニズムの解析を行った。

水溶液中に溶解している気体成分によって超音波キャビテーションによって得られる効果が異なる。MCPA 分解における溶存雰囲気依存性について調べ、アルゴン(Ar), 窒素(N<sub>2</sub>), 酸素(O<sub>2</sub>)単独, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合, O<sub>2</sub>/Ar 混合ガスを全流量 100 ml/min でバブリングし、水溶液中に気体成分を飽和させて実験を行った。実験結果から各条件での分解速度を見積り、分解挙動とともに比較を行った。次に、CMP の酸素雰囲気での実験を行い、アルゴン雰囲気での CMP の超音波分解の結果と比較した。これらの実験結果より、溶存雰囲気の成分や組成の違いによる分解挙動の考察を行った。

印加した出力は発振した超音波の強度すなわち音圧と相関関係(序章 Eq. (2))にあり、キャビテーションバブルの形成および圧壊の式(序章 Eqs.(1), (4), (5))から、気泡の形成および圧壊の頻度に影響を及ぼす。このことから、超音波分解における出力依存性について調べた。

実プロセスを考える上で汚染されたサイトの汚染物質の濃度は様々であるため初期濃度に対する超音波の効果を調べる必要があると考え、初期濃度依存性について調べた。

## 2. 実験方法

### 2-1. 実験試料水溶液の調整

#### 2-1-1. 実験試料

実験試料として、塩素基を1つ有するフェノキシ酸系除草剤 (4-chloro-2-methyl phenoxy) acetic acid (MCPA)の試薬 ( $C_9H_9ClO_3$ , 東京化成工業(株))と塩素基を2つ有するフェノキシ酸系除草剤 2,4-dichloro phenoxy acetic acid (2,4-D) の試薬( $C_8H_6Cl_2O_3$ , 和光純薬工業(株))を用いた。中間生成物の同定をおよび分解挙動を追うことを目的として、4-chloro-2-methyl phenol (CMP) ( $C_7H_7ClO$ , 東京化成工業(株)), 2,4-dichloro phenol (2,4-DCP) ( $C_6H_4Cl_2O$ , 和光純薬工業(株))を使用した。MCPA および 2,4-D の分子構造ならび物性値は **Table 1-1** に記す<sup>[1]</sup>。

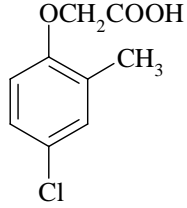
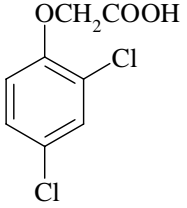
#### 2-1-2. 試料水溶液の調整

有機塩素化合物の超音波分解におけるイオン交換水に溶存する空気成分による影響を除去するため、脱気水を作成し、試料水溶液の調整に用いた。この脱気水の作成方法を以下に示す。三角フラスコに蒸留水と沸騰石を入れ、二方コックを取り付けたゴム栓で蓋をする。その三角フラスコをホットプレートにのせ、コックを開けた状態で加熱、沸騰させた後、コックを閉め急冷する。この操作によって蒸留水は脱気され、溶存している気体がない脱気水となる。

試料水溶液は、脱気水と実験試料を1 L メスフラスコに封入し、スターラーで攪拌することにより実験試料を溶解させて作成した。なお、50 ppm ( $2.5 \times 10^{-4}$  mol/L)の実験においては試料を0.050 g、100 ppm ( $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L)では0.100 g、200 ppm ( $10.0 \times 10^{-4}$  mol/L)では0.200 g、400 ppm ( $20.0 \times 10^{-4}$  mol/L)では0.400 gのMCPAを、25 ppm ( $1.25 \times 10^{-4}$  mol/L)のMCPA水溶液は、あらかじめ調整した50 ppmのMCPA水溶液と脱気した蒸留水を1:1で調整したものを用いた。2,4-D、CMP、2,4-DCPの水溶液は、1 L メスフラスコに脱気水と実験試料をそれぞれ0.110 g、0.071 g、0.082 gを封入した後、スターラーで攪拌・溶解させて、それぞれの濃度を $5.0 \times 10^{-4}$  mol/Lに調整することで作成した。



**Table 1-1** Characteristics of phenoxy acetic acid herbicides

Name	MCPA ((4-chloro-2-methyl phenoxy) acetic acid)	2,4-D ((2,4-dichloro phenoxy) acetic acid)
<b>Molecular weight</b>	200.07	221.04
<b>CAS number</b>	94-74-6	94-75-7
<b>Log P</b>	3.25	2.81
<b>Vapor pressure (mmHg) <sup>a)</sup></b>	$5.9 \times 10^{-6}$	$8.25 \times 10^{-5}$
<b>pKa</b>	3.13	2.73
<b>Melting point (K)</b>	393	414
<b>Boiling point (K)</b>	560	333 (0.4mmHg)
<b>Water solubility (mg/L) <sup>b)</sup></b>	630	677
<b>Acute toxicities</b>	rat oral LD50 700 mg/kg	mouse oral LD50 368 mg/kg rat oral LD50 375 mg/kg
<b>Chronic toxicities</b>		発ガン性や催奇形性 染色体異常陽性 内分泌攪乱物質の疑 いあり。
<b>Lows</b>	廃棄物処理法 PRTR (97)	廃棄物処理法 PRTR (131)
<b>Structure</b>		

a) 293 K の値, b) 298 K の値

## 2-2. カロリメトリ

一定の超音波エネルギーを溶液に照射すると、超音波エネルギーは熱エネルギーに変換される。このときの超音波照射下における温度上昇(dT/dt)を測定し、次式より熱エネルギーを求める。

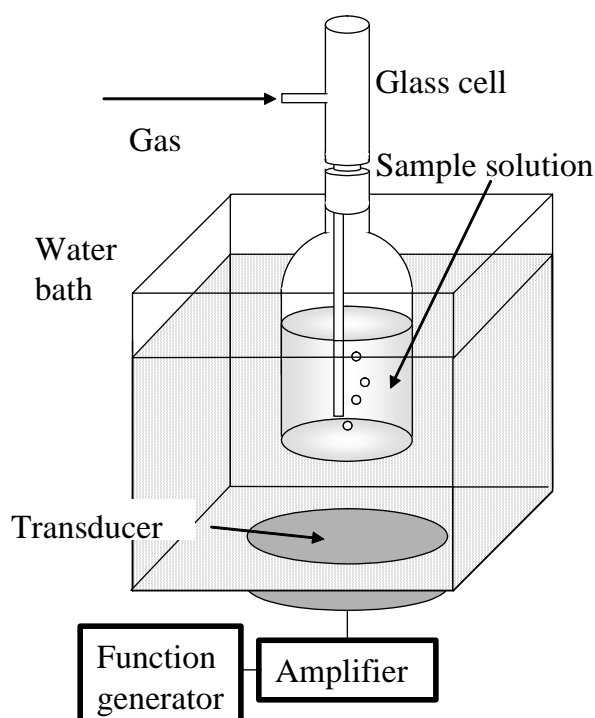
$$P = (dT / dt) \cdot C_p \cdot M \quad (1-1)$$

ここで、水の比熱  $C_p$  (4.2 J/K·g)と水の量  $M$  であり、有効出力  $P$  は(J/s = W)で表す。

本実験では、温度調節した恒温槽に 100 g の蒸留水を封入したガラスセルを設置し、ガラスセル内に温度計を挿入した状態で超音波照射による温度変化を測定した。1分30秒間アンプのメーターを 15, 30, 45, 60 に設定し、Eq. (1-1)により温度上昇の初速度から  $P$  を算出し、有効出力と定義して評価を行った。その結果、順に 5, 10, 15, 21 W と計算され、今後出力はこの値を用いた。

### 2-3. 実験装置および実験方法

**Figure 1-1** に本実験に用いた装置の概略図を示す。周波数 527 kHz を発振する直径 50 mm の PZT 振動子を設置した超音波照射装置 HSR-301 (本多電子(株))に恒温槽につなぎ、温度調節した蒸留水を循環させた。そこに試料水溶液 100 ml 入れた内径 50 mm, 底厚 0.8 mm のガラスセルを振動子



**Figure 1-1** Block diagram of experimental apparatus

から 20 mm 離して設置した。全流量 100 ml/min の窒素(N<sub>2</sub>), 酸素(O<sub>2</sub>)およびアルゴン(Ar)の混合ガス(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合比: 0/100, 20/80, 30/70, 50/50, 100/0 v/v, O<sub>2</sub>/Ar 混合比: 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0 v/v)をガラスセルに 20 分間流した後, 超音波照射を開始し, 実験開始時間とした。混合ガスを流しながら, 超音波を所定時間照射し続け, 超音波照射終了後, 実験試料を全量回収して, 分析を行った。実験条件は, 有効出力 5, 10, 15, 21 W に調節し, セル内温度を 298 K 一定に保った。

#### 2-4. 分析装置および条件

水溶液中の MCPA, 2,4-D, CMP, 2,4-DCP および分解過程で生成する中間生成物の定量に高速液体クロマトグラフ: ODS カラム(Shim-pak VP-ODS, 250 × 4.6 mm I.D., (株)島津製作所)を設置した高速液体クロマトグラフ: HPLC (UV-VIS: SPD-10Avp, 波長: 210 nm, (株)島津製作所)を用いて行った。超音波照射により MCPA の分解過程で生成する塩素イオン(Cl<sup>-</sup>), 酢酸, 蟻酸の濃度の測定は, 充てんカラム (TSKgel IC-Anion-PW 6837, 50 × 4.6 mm I.D., 東ソー(株))を設置したイオンクロマトグラフ: IC (電気伝導度計: CDD-10Avp, (株)島津製作所)を用いた。超音波照射後の中間生成物の定性には, ガスクロマトグラフ-質量分析装置: GC-MS (GC-14B, QP5050, (株)島津製作所), CO, CO<sub>2</sub> の定性分析にはガスクロマトグラフ: GC-14B ((株)島津製作所), 溶液中に存在する全有機炭素濃度(TOC)を全有機炭素計 (TOC-5000, (株)島津製作所), 試料水溶液の pH はポータブル pH 計 (HN-21P, 東亜電波工業(株))を用いて測定した。なお, HPLC, IC, GC-MS の分析条件を **Table 1-2**, **Table 1-3**, **Table 1-4** に示す。

#### 2-5. 結果の評価法

超音波分解照射実験では, 水溶液中の分解率[-]を  $X$ , 脱塩素率[-]を  $Y$ , TOC 除去率[-]を  $Z$  と定義し, これらを用いることによって水溶液中における MCPA, CMP, 2,4-D, 2,4-DCP の分解挙動を評価した。 $X$  および  $Y$  は初期濃度に対するそれぞれ MCPA, CMP, 2,4-D, 2,4-DCP の分解した割合および超音波分解によって生成した塩素イオンの割合である。 $Z$  は水溶液中の有機化合物が無機化(CO, CO<sub>2</sub>)した割合である。 $X$ ,  $Y$  および  $Z$  は以下の

式によって求められる。

$$X = 1 - M_t / M_0 \quad (1-2)$$

$$Y = [Cl^-]_t / (M_0 \times n) \quad (1-3)$$

$$Z = 1 - [TOC]_t / [TOC]_0 \quad (1-4)$$

ここで、 $M_0$  および  $M_t$  はそれぞれ実験前および時間  $t$  における実験後の試料水溶液中の MCPA, CMP, 2,4-D, 2,4-DCP の濃度 [mol/L] である。  $[Cl^-]_t$  は時間  $t$  における実験後の試料水溶液中の塩素イオン濃度 [mol/L] である。  $n$  は MCPA, CMP, 2,4-D, 2,4-DCP が有する塩素基の価数である。  $[TOC]_0$  および  $[TOC]_t$  はそれぞれ超音波照射前と照射後の水溶液中の TOC 濃度 [mol/L] である。

**Table 1-2** Analysis conditions of HPLC

Column	Shim-pack VP-ODS 250 × 4.6 mmI.D. (Shimazu)
Mobil phase	50mMpotassium phosphate (pH2.8) : acetonitrile=10:11 v/v
Flow rate	0.5ml/min
Temperature	318 K
Sample volume	20 μ L
Detector	UV-VIS spectrometer(210nm) (Shimazu)

**Table 1-3** Analysis conditions of IC

Column	TSKgel IC-Anion-PW, 6837 50 × 4.6mmI.D. (Tosoh)
Mobil phase	Gluconate potassium(1.3 mmol/l) + 4 sodium borate (1.3 mmol/l) + boric acid (30 mmol/l) : acetonitrile : glycerin = 89.5:10:0.5
Flow rate	0.5 ml/min
Temperature	313 K
Sample volume	50 μ L
Detector	electroconductivity (210nm) (Shimazu)

**Table 1-4** Analysis conditions of GC-MS

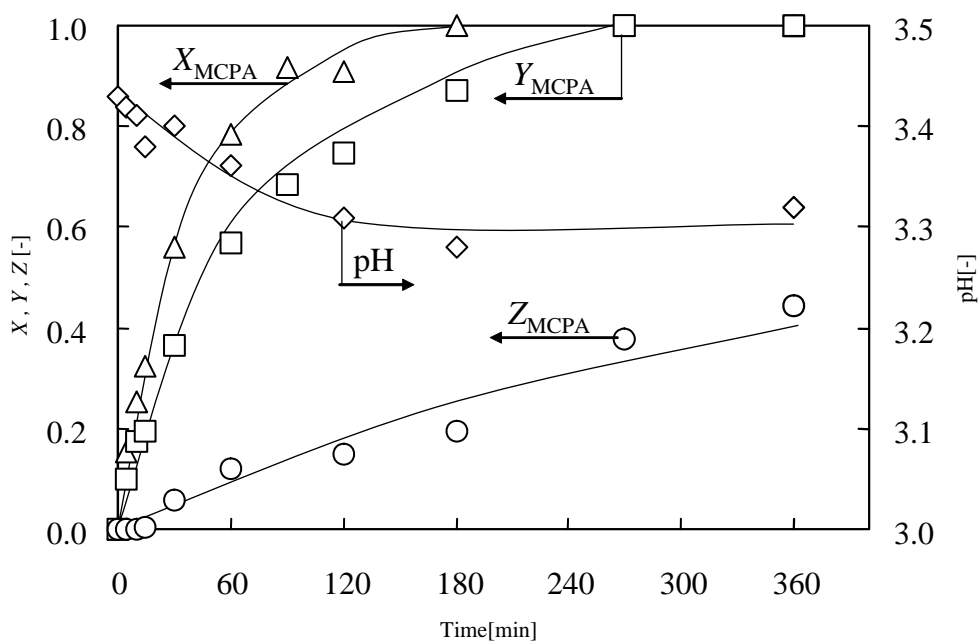
Column	ULBON HR-20M 25m × 0.25mm × 0.1 μ m (Shimazu)
Input temperature	503 K
Detector Temperature	503 K
Column initial temperature	333 K
Column final temperature	473 K
Heating rate constant	10 K/min
Total flow rate	30 ml/min

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. アルゴン雰囲気における MCPA の超音波分解

超音波周波数 527 kHz, 強度 21 W, 水溶液の温度 298 K, 溶存雰囲気アルゴンを用いて初期濃度  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L の MCPA の基礎的な分解挙動について検討を行い, その結果を **Figure 1-2** に示す. 本図より MCPA は 180 分ですべて分解し, 270 分で有機塩素基は塩素イオンとして完全に脱離している. 分解挙動の初速度から MCPA の分解速度を見積もったところ,  $1.90 \times 10^{-7}$  (mol/L)  $\cdot$  s $^{-1}$  となった. 一方, TOC 除去率は 360 分において約 0.45にとどまった. pH は初期値である 3.43 から低下し, 120 分以降は約 3.30 で一定となった. 塩素イオン濃度と pKa から計算した MCPA イオン (pKa = 3.13) 濃度の和は, pH から見積もった水素イオン濃度と比較すると, ほぼ同じ値を示した. このことから脱離した塩素基が塩酸 (HCl) として働き, pH の低下の主な因子となっているものと考えられる.

実験後の試料水溶液を GC-MS により分析を行ったところ, 芳香族類として CMP, 4-chloro catechol, methyl hydroquinone, cresol, 4-chlorophenol や, 有機酸である acetic acid, formic acid, succinic acid, oxalic acid が検

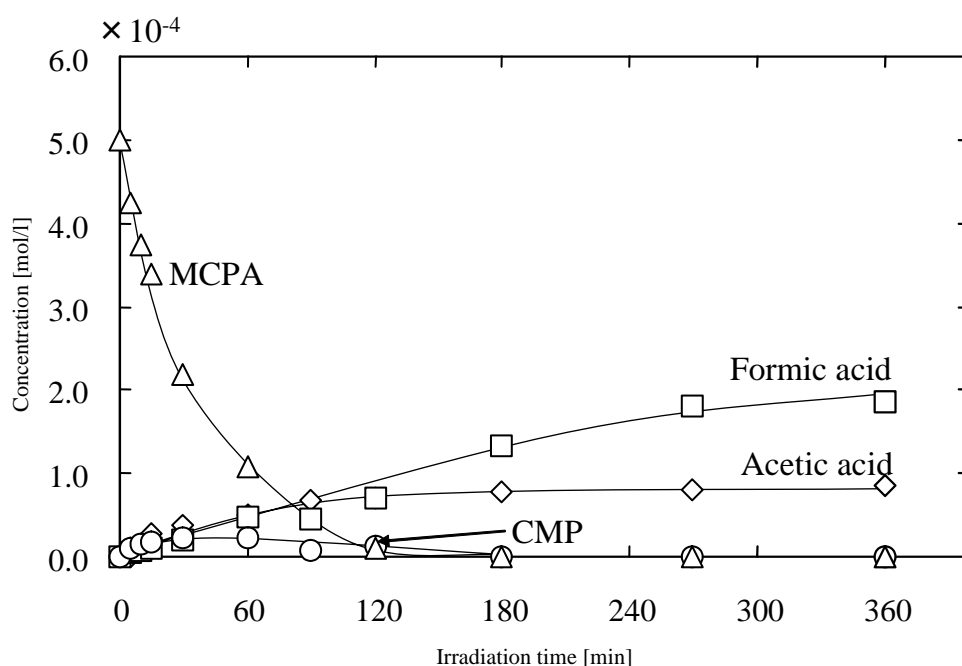


**Figure 1-2** Decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation under argon atmosphere

出された。気相側で放出されるガスを捕集し，GC-MS，GC-FID を用いて分析したところ，無機炭素である CO や CO<sub>2</sub> に加えて，揮発性有機化合物である toluene, benzene, acetone, methane, butane の存在が認められた。

MCPA の超音波分解時における種々の副生成物のうち生成量の多い CMP, 酢酸・蟻酸の濃度を測定し，その経時変化を **Figure 1-3** に示す。本図より，CMP 濃度は超音波照射開始とともに上昇し，30 分の極大値である  $0.2 \times 10^{-4}$  mol/L を経て，180 分で消失するまで減少した。酢酸の濃度は超音波照射開始とともに増加し，90 分以降では，約  $0.8 \times 10^{-4}$  mol/L の値でほぼ一定となった。蟻酸の濃度は超音波の照射時間とともに増加し続けた。ここで，酢酸と蟻酸の生成挙動を比較すると，180 分以降で顕著に蟻酸濃度の方が高い値を示した。

**Figure 1-2** より，MCPA の脱塩素率は 270 分の 1 に達するまで MCPA 分解率より常に低い値を示す。この理由として，CMP などの有機塩素化合物による中間生成物の形成によるものと考えられる。TOC 除去率は照射時間



**Figure 1-3** Intermediate concentrations during the decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation under argon atmosphere

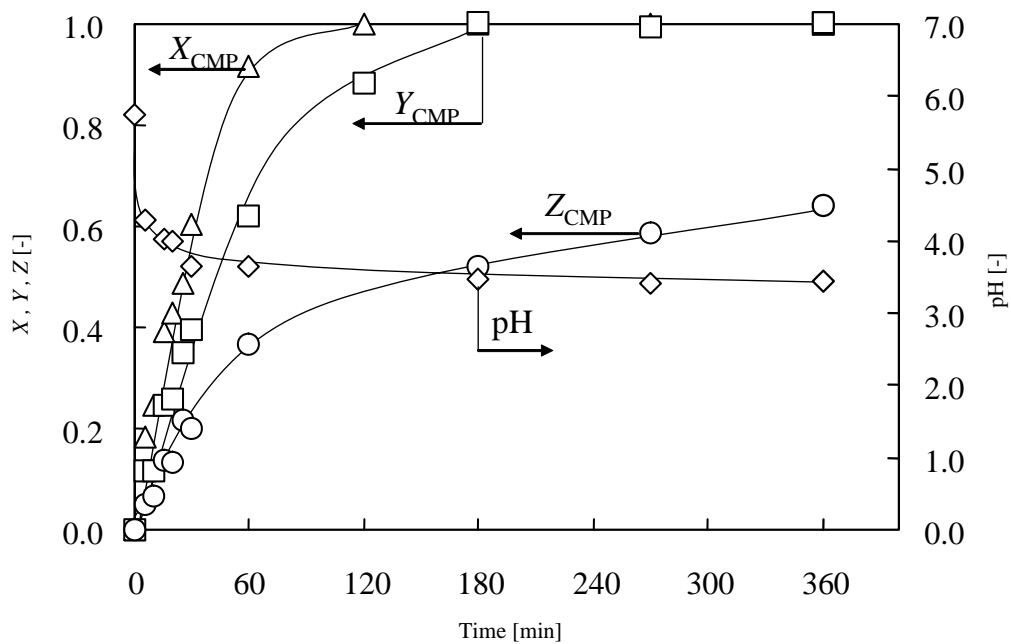
360分においても約0.45と1に達していない。このことから、初期濃度の約45%はCO、CO<sub>2</sub>およびbenzeneのような揮発性有機化合物として水溶液中から気相中へ除去されたと考えられる。一方、水溶液中に残留している約55%は、有機化合物による副生成物として残留していると考えられる。このうちわけとして約6%は酢酸と蟻酸であるが、残る49%の有機炭素化合物は現在同定できていない。しかしながら、methyl hydroquinoneや4-chlorophenolのような水溶液中で同定した芳香族化合物の定量は行っていないが、そのピークは180-270minにおいて消失していることから、これらの芳香族化合物は超音波の照射によって分解されたと考えられる。

光触媒<sup>[2]</sup>や鉄触媒<sup>[3]</sup>を用いたMCPAの酸化分解の研究において、MCPAの分解過程でCMPや酢酸のような本実験結果と同様の副生成物を検出している。さらにSerpone *et al.* (1992)はフェノールの超音波分解の中間生成物としてcatechol, hydroquinone, benzoquinoneなどの芳香族化合物を同定している。さらに、これらの芳香族化合物は蟻酸などのカルボン酸へと分解すると報告している<sup>[4]</sup>。David *et al.* (1998)は除草剤chloroprothamの超音波分解において水溶液中にはCl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のようなイオン種や蟻酸、気相中にはCOやCO<sub>2</sub>の存在を報告している<sup>[5]</sup>。以上のことから、超音波照射によって芳香族類は分解され、酢酸、蟻酸、シュウ酸などの有機酸が主なTOCの残留物であると考えられる。

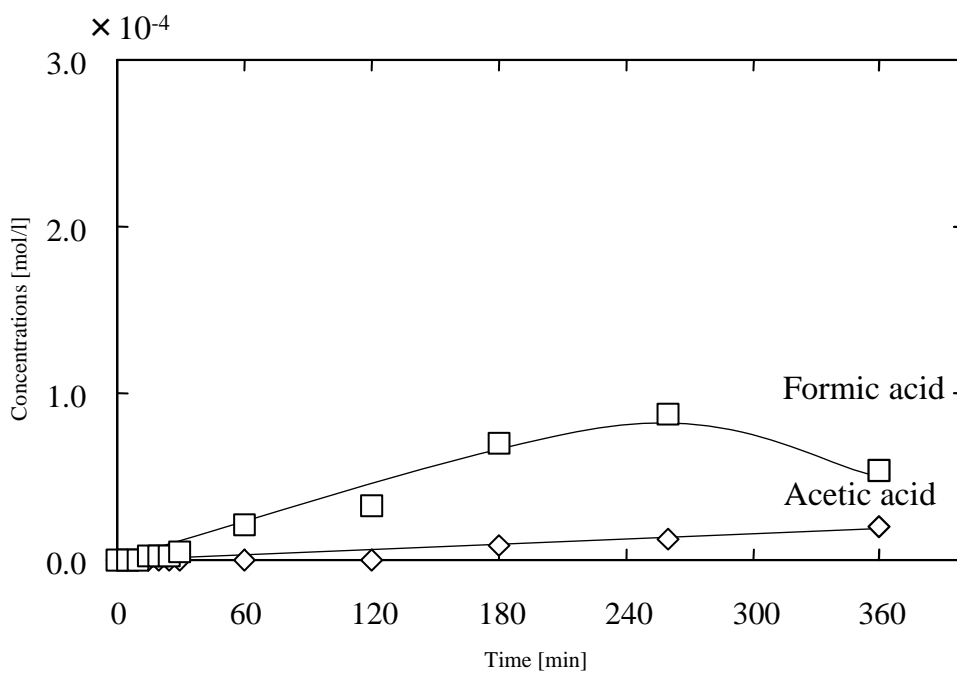
### 3-2. アルゴン雰囲気におけるCMPの超音波分解

MCPAの分解における中間生成物の1つでありMCPAと構造が類似しているCMPを用いて、アルゴン雰囲気におけるCMPの超音波分解を行い、その結果をFigure 1-4に示す。CMPは超音波照射開始とともに分解され、分解率 $X_{\text{CMP}}$ は120分で1となり、脱塩素率 $Y_{\text{CMP}}$ は180分で1に達した。一方、TOC除去率 $Z_{\text{CMP}}$ は超音波照射時間360分においても0.64であった。CMPの分解挙動から分解速度を見積もったところ、 $2.60 \times 10^{-7} \text{ (mol/L) s}^{-1}$ であった。

Figure 1-5にCMPの超音波分解における蟻酸と酢酸の経時変化を示す。本図より、蟻酸濃度は超音波の照射開始とともに上昇し、270分で極大値 $0.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ を示し、360分では減少した。一方、酢酸は360分の $0.2 \times 10^{-4}$



**Figure 1-4** Decomposition of CMP by sonication under argon atmosphere



**Figure 1-5** Formic and acetic acid concentrations of CMP decomposition during ultrasonic irradiation under argon atmosphere



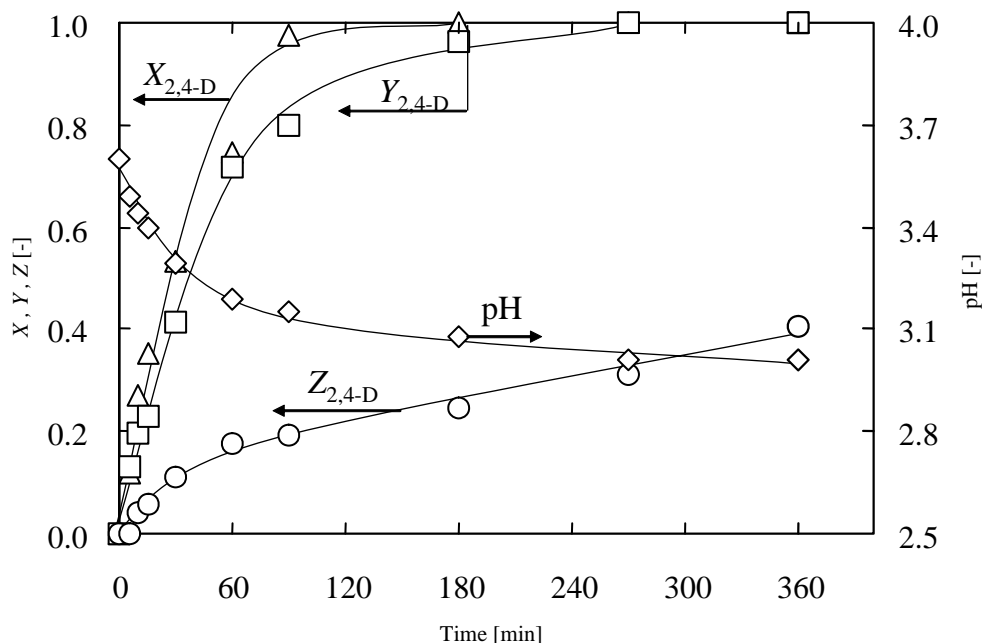
mol/L となるまで上昇し続けた。本結果と **Figure1-3** の MCPA 分解における酢酸、蟻酸濃度と比較すると、酢酸、蟻酸の濃度は同一照射時間で CMP の超音波分解の方が常に低い値を示した。MCPA と CMP では有する分子構造のうち側鎖の  $-O-CH_2-COOH$  と OH 基に違いがあるため、酢酸、蟻酸の生成挙動の差は  $-O-CH_2-COOH$  由来の酢酸、蟻酸の形成によると考えられる。

### 3-3. 2,4-D の分解

MCPA と同じフェノキシ酸系除草剤で塩素基を分子構造内に 2 つ有する 2,4-dichloro phenoxy acetic acid (2,4-D) の超音波分解を行い、その結果を **Figure 1-6** に示す。実験条件は **3-1** 項の MCPA の超音波分解実験と同様に、超音波周波数 527 kHz, 強度 21 W, 水溶液の温度 298 K, アルゴン雰囲気, 初期濃度  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L に設定した。本図より、2,4-D の分解は超音波の照射により 180 分ですべて分解した。2,4-D の分解初期の速度を見積もったところ、分解速度の値は  $1.79 \times 10^{-7}$  (mol/L)  $\cdot$  s<sup>-1</sup> と算出された。MCPA と 2,4-D の分解速度を比較すると、分解速度はほぼ同じ値を示し、脱塩素率および TOC 除去率の挙動もほぼ同様の傾向が認められた。

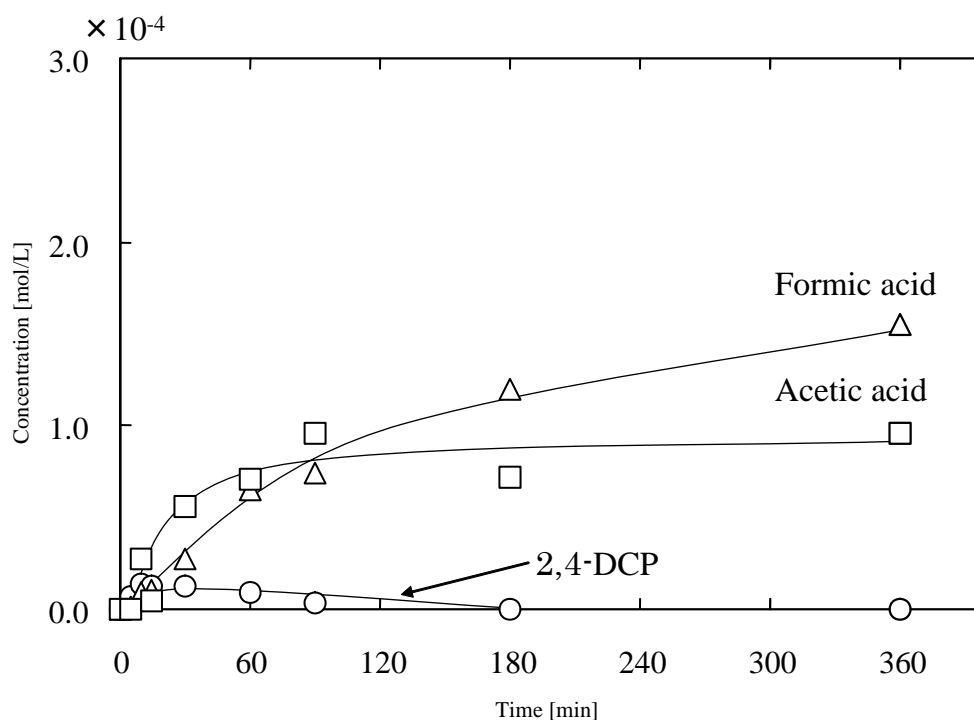
一方、2,4-D の超音波分解で得られた pH は MCPA の超音波分解における pH よりすべての超音波照射時間において低い値を示した。**3-1** 項において pH の挙動は主に塩素イオンが塩酸として働いたと考えた。2,4-D においても同様にイオン化した 2,4-D (pKa = 2.73) の濃度と塩素イオンの濃度の和は pH の値から算出された水素イオン濃度とほぼ一致したことから、2,4-D の超音波分解における pH の低下は主に塩素イオンが塩酸として働いたためと考えられる。以上のことから、MCPA (塩素基: 1) と 2,4-D (塩素基: 2) のそれぞれに結合している塩素基の数が異なるため、生成する塩酸の生成量は 2,4-D の方が多くなり、その結果、pH は 2,4-D の方が低い値を示したと考える。

2,4-D の超音波分解実験後の試料水溶液を GC-MS により分析したところ、芳香族類として 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), 2-chlorophenol, 4-chlorophenol を、有機酸としてマレイン酸、こはく酸、酢酸、蟻酸を検出した。これらの副生成物のうち 2,4-DCP, 酢酸、蟻酸を定量し、その経時変化を **Figure 1-7** に示す。2,4-DCP は超音波照射開始とともに 2,4-D の



**Figure 1-6** Decomposition of 2,4-D by ultrasonic irradiation under argon atmosphere

分解によって生成し、30分を極大値として180分の0になるまで減少しつづけた。酢酸は照射開始とともに生成し、120分以降は $0.8 \times 10^{-4}$  mol/Lでほぼ一定となった。蟻酸の濃度は180分以降大きな伸びは見られないものの本実験範囲内では増加し続け、360分で $1.5 \times 10^{-4}$  mol/Lとなった。Figure 1-3に示した MCPA の分解過程における酢酸と蟻酸濃度の経時変化と比較したところ、分解過程における酢酸濃度の経時変化に大きな違いは認められず、一定になった濃度はほぼ同じ値を示した。このことから、酢酸は主に側鎖  $-O-CH_2-COOH$  から生成したものと考えられる。蟻酸の生成濃度は2,4-Dおよび MCPA の分解初期では大きな違いは認められなかったが、180分以降は MCPA の方が高い値を示した。Table 1 の MCPA と 2,4-D の構造式より、MCPA は分子構造内にメチル基を有しており、分子構造内に有する炭素の数はメチル基のない 2,4-D より MCPA の方が1つ多い。このことから、蟻酸の生成量の差はメチル基に由来すると考えられる。一方、酢酸の生成量に大きな違いが認められなかったことから、MCPA のメチル基からの酢酸の生成は少ないと考えられる。

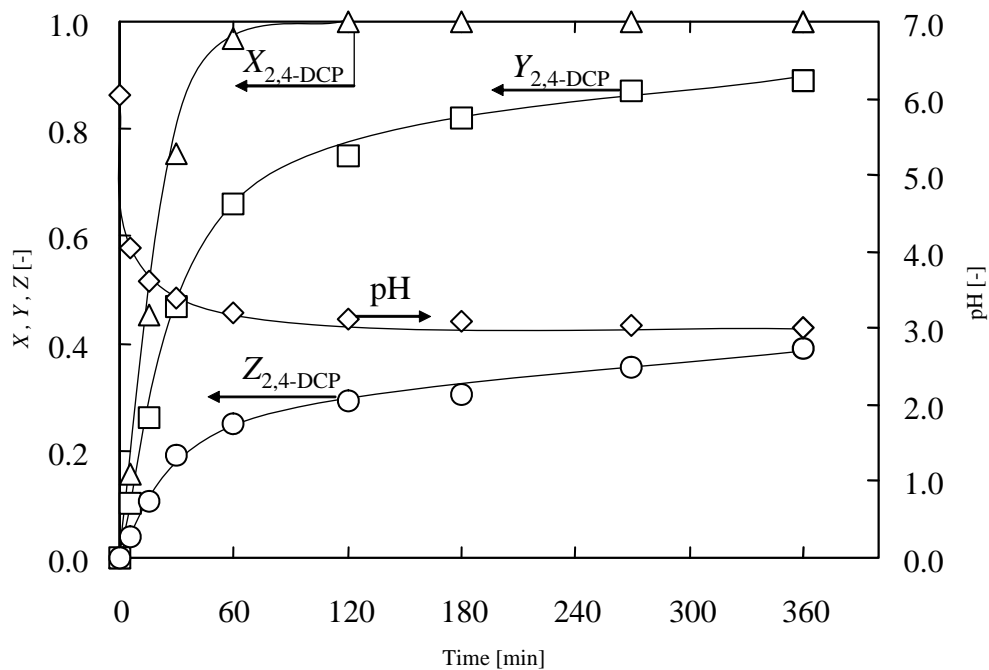


**Figure 1-7** Intermediate concentration during the decomposition of 2,4-D by ultrasonic irradiation under argon atmosphere

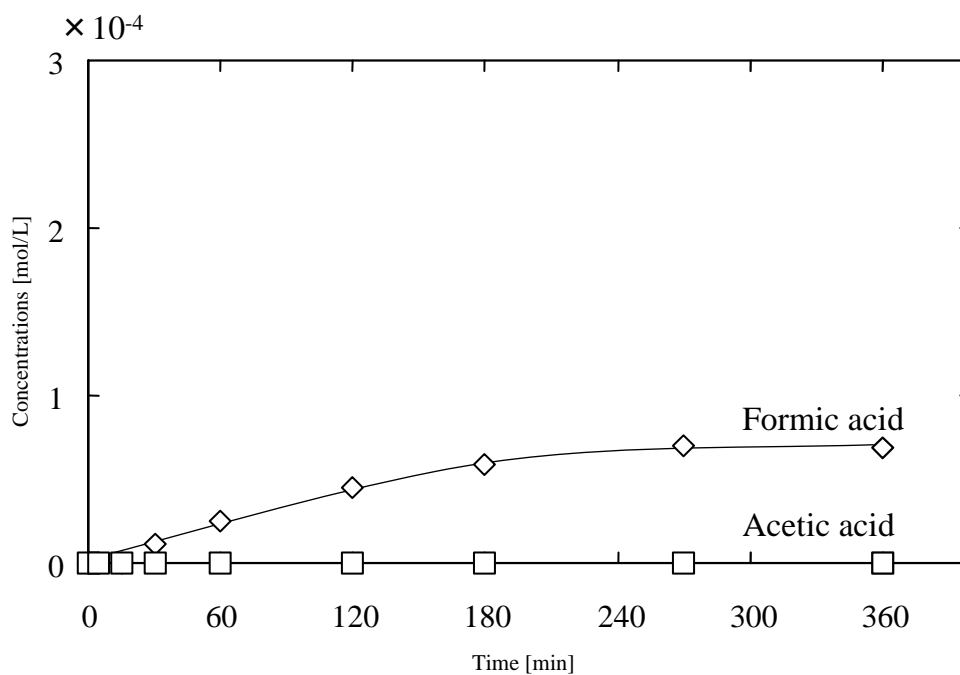
### 3-4. 2,4-DCP の分解

2,4-Dの分解における中間生成物の1つであり2,4-Dと構造が類似している2,4-DCPのアルゴン雰囲気における超音波分解を行い、その結果を**Figure 1-8**に示す。本図から、分解率は120分で1に達し、脱塩素率とTOC除去率は360分でそれぞれ約0.9, 0.4を示した。分解速度は、 $3.65 \times 10^{-7}$  (mol/L)·s<sup>-1</sup>と見積もられた。

**Figure 1-9**に2,4-DCPの超音波分解時における蟻酸と酢酸の経時変化を示す。蟻酸濃度は超音波照射により360分の $0.9 \times 10^{-4}$  mol/Lまで上昇し続けた。一方、本実験範囲内の2,4-DCPの超音波分解過程において酢酸の生成は認められなかった。2,4-DCPの構造より炭素は芳香族環にしか存在しないことから、蟻酸は芳香族の開環によって形成されており、超音波照射を続けることによって芳香族の開環反応は進行していると考えられる。また、**Figures 1-3, 1-5, 1-7**のMCPA, CMPおよび2,4-Dの分解における蟻酸の生成挙動と2,4-DCPの蟻酸の生成挙動を比較して、生成量が低いこと



**Figure 1-8** Decomposition of 2,4-DCP by ultrasonic irradiation under argon atmosphere



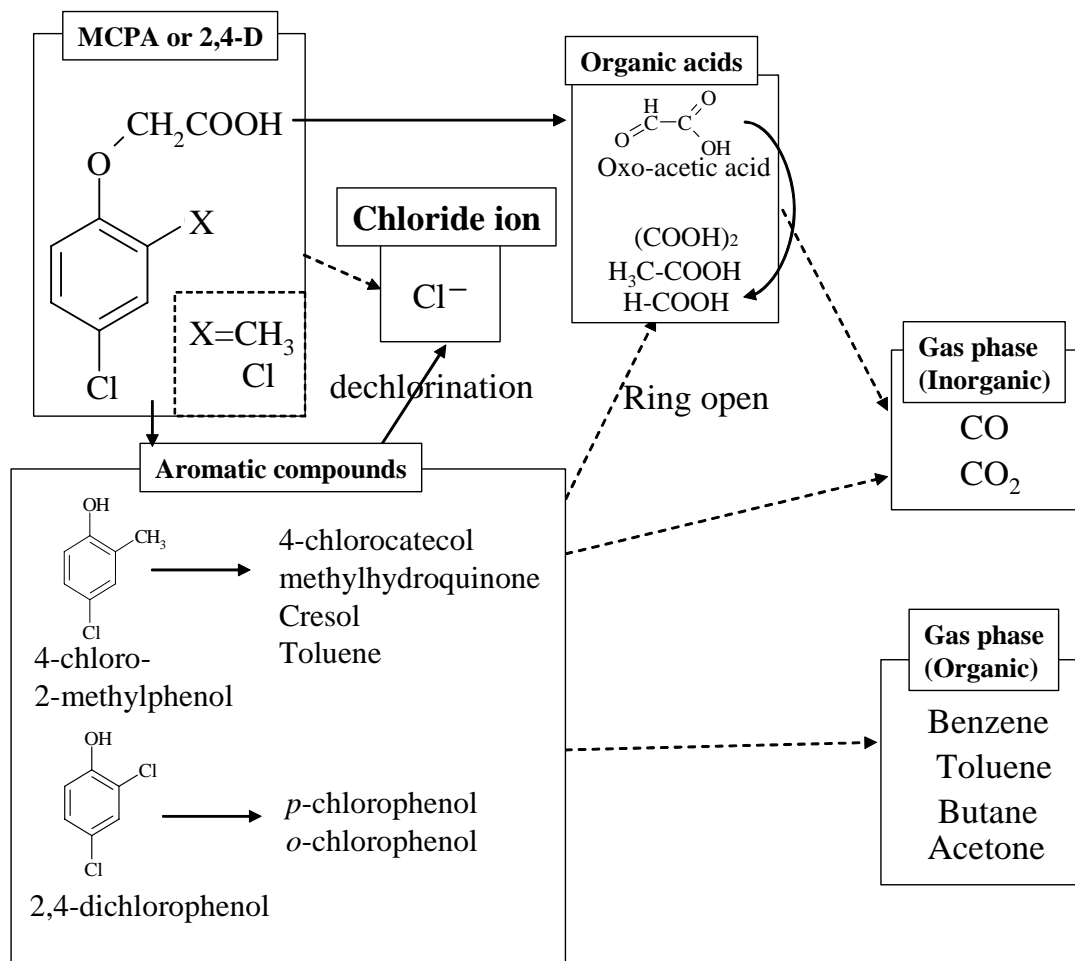
**Figure 1-9** Formic and acetic acid concentrations during the decomposition of 2,4-DCP by ultrasonic irradiation under argon atmosphere

を除けば類似した挙動を示した。一方、側鎖に炭素を有している MCPA, CMP および 2,4-D では酢酸の形成は認められたものの、側鎖に炭素のない 2,4-DCP は酢酸の生成は認められなかった。このことから、芳香族の開環によって酢酸の生成はほとんどないものと推測する。

### 3-5. フェノキシ酸除草剤の分解メカニズム

超音波のキャビテーション効果によりホットスポット内や界面付近では水の熱分解によって H, OH ラジカルが生成することが知られている。ここで、Nagata *et al.* (2000)<sup>[6]</sup> や Okuno *et al.* (2000)<sup>[7]</sup> の揮発性物質である chlorobenzene と難揮発性物質である biphenyl や chlorophenol の超音波分解反応場にラジカルトラップ剤である t-butyl alcohol を添加すると、chlorobenzene の分解では t-butyl alcohol を添加しても分解挙動に違いはほとんど認められなかったが、biphenyl や chlorophenol の分解速度は急激に低下したと述べている。このことから、benzene や chlorobenzene のような揮発性化合物はキャビテーションバブル内で熱分解され、一方、phenol や chlorophenol などの難揮発性物質は主にキャビテーションバブル界面でラジカルと反応し、分解反応は進行する<sup>[6-8]</sup>。以上のことをまとめると、難揮発性物質である MCPA はホットスポット内における熱分解反応より、キャビテーションバブル界面でのラジカルとの反応により主に分解反応は進行すると考えられる。

一方、MCPA の分解に着目すると、Topalov *et al.* (2001) は MCPA の光触媒による分解で分解メカニズムを考察しており、MCPA は最初に側差の -O-CH<sub>2</sub>-COOH 基が OH ラジカルと反応し、CMP と蟻酸へと分解する。その後、CMP と蟻酸は分解が進行し、最終的には CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>などの無機物になると述べている<sup>[2]</sup>。Boye *et al.* (2003) は MCPA の鉄触媒による分解で CMP, methyl hydroquinone, formic acid, malonic acid を定量し、MCPA のラジカルによる分解メカニズムを解析している<sup>[9]</sup>。Zona *et al.* (2002) は 2,4-D の γ 線照射によるラジカル分解を行い、2,4-D の最初の分解反応は OH ラジカルにより -O-CH<sub>2</sub>-COOH が切断されて 2,4-DCP が生成する。一方、2,4-D のオルトやパラ位の塩素基が最初の反応で切断される反応も存在すると報告しており<sup>[10]</sup>、本研究で Unknown とした分解経路が推測できる。



**Figure 1-10** Decomposition mechanism of phenoxy acids by sonication under argon atmosphere

以上の報告と、本実験結果である超音波照射時における MCPA, 2,4-D, CMP, 2,4-DCP の分解率, 脱塩素率, TOC 除去率, 副生成物の挙動から, フェノキシ酸系除草剤の分解メカニズムの解明を行い, **Figure 1-10** に示す。

MCPA や 2,4-D はまず H, OH ラジカルと反応することで分解し, CMP や 2,4-DCP, そして酢酸, 蟻酸を生成する。とくに酢酸は, 2,4-DCP の分解で酢酸の生成が認められなかったことから, MCPA ならびに 2,4-D の有する側鎖の  $-O-CH_2-COOH$  から主に生成したと考えられる。生成した CMP や 2,4-DCP の塩素基やメチル基は H, OH ラジカルと反応し, methyl hydroquinone, 4-chlorocatechol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol, cresol など

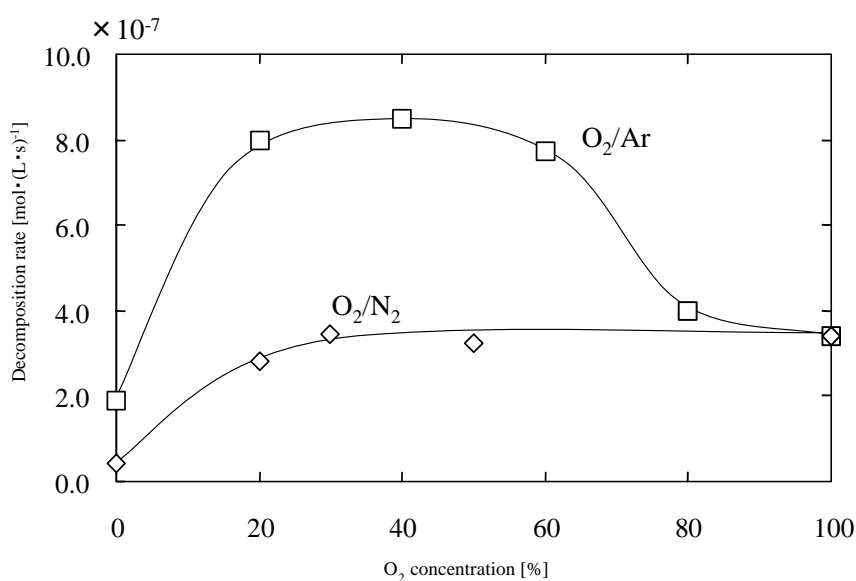
の芳香族による中間生成物を形成する。芳香族の中間生成物は熱分解やラジカルとの反応により開環し，methyl hexane や acetic acid methyl ester などの直鎖の中間体を経て，蟻酸，酢酸，しゅう酸，こはく酸などの低級カルボン酸へと分解する。一方，トルエンやブタンなどの MCPA および 2,4-D の分解過程で生成した揮発性化合物は熱分解または気相中へと移行する。最終生成物である CO, CO<sub>2</sub> は揮発性化合物の熱分解や有機酸の分解を介して生成すると考えられる。一方，有機塩素化合物が有する塩素基は超音波分解により塩素イオンとして脱離・無機塩素化され，塩酸となる。

### 3-6. MCPA の超音波分解における共存雰囲気の影響

#### 3-6-1. MCPA の超音波分解における共存雰囲気の影響

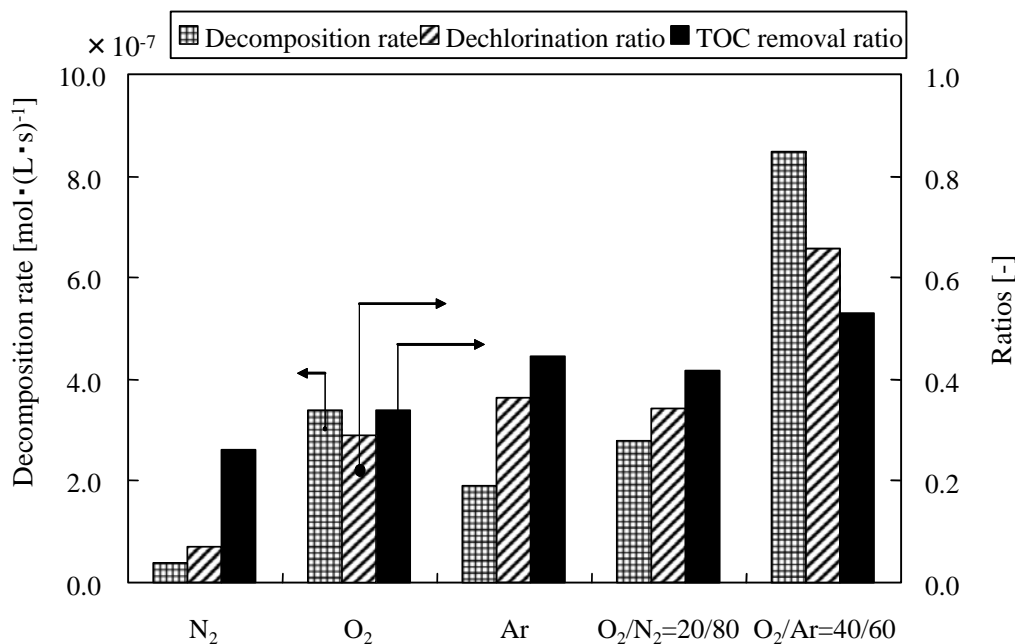
ここまでの検討ではアルゴン雰囲気のみでの超音波分解挙動を調べた。本項目では酸素が有機ハロゲン化合物の超音波分解において最終生成物である  $\text{CO}_2$  まで分解することを目的として、酸素濃度が超音波分解に及ぼす影響を調べた。窒素( $\text{N}_2$ )またはアルゴン( $\text{Ar}$ )ベースの酸素濃度と MCPA の分解速度の関係を調べ、**Figure 1-11** に示す。本図の窒素ベースでの酸素濃度依存性より、 $\text{N}_2$  雰囲気( $\text{O}_2/\text{N}_2 = 0/100$  v/v)での MCPA 分解速度は  $4.1 \times 10^{-8} (\text{mol/L}) \cdot \text{s}^{-1}$  を示した。酸素濃度を 0 % (窒素のみ)から 30 %まで増加させると、MCPA 分解速度は増加し、酸素濃度 30 %以降は約  $3.4 \times 10^{-7} (\text{mol/L}) \cdot \text{s}^{-1}$  で一定となった。一方、 $\text{Ar}$  ベースで酸素濃度を増加させると、分解速度は  $1.9 \times 10^{-7} (\text{mol/L}) \cdot \text{s}^{-1}$  から急激に上昇し、 $\text{O}_2/\text{Ar} = 40/60$  v/v で極大値  $8.5 \times 10^{-7} (\text{mol/L}) \cdot \text{s}^{-1}$  を示した。その後、酸素濃度 100 %まで分解速度は減少した。

**Figure 1-12** に  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{O}_2/\text{N}_2 = 20/80$  v/v そして  $\text{O}_2/\text{Ar} = 40/60$  v/v における MCPA 分解速度、30 分における脱塩素率、360 分における TOC 除去率を示した。本図より、 $\text{N}_2$  雰囲気では分解速度、脱塩素率、TOC 除去率は他の雰囲気と比較して低い値を示した。窒素から酸素の存在割合を増加させることで、分解速度は  $\text{O}_2/\text{N}_2 = 20/80$  v/v 雰囲気では順に  $2.8 \times 10^{-7} (\text{mol/L})$



**Figure 1-11** Dependence on atmosphere of MCPA decomposition by sonication

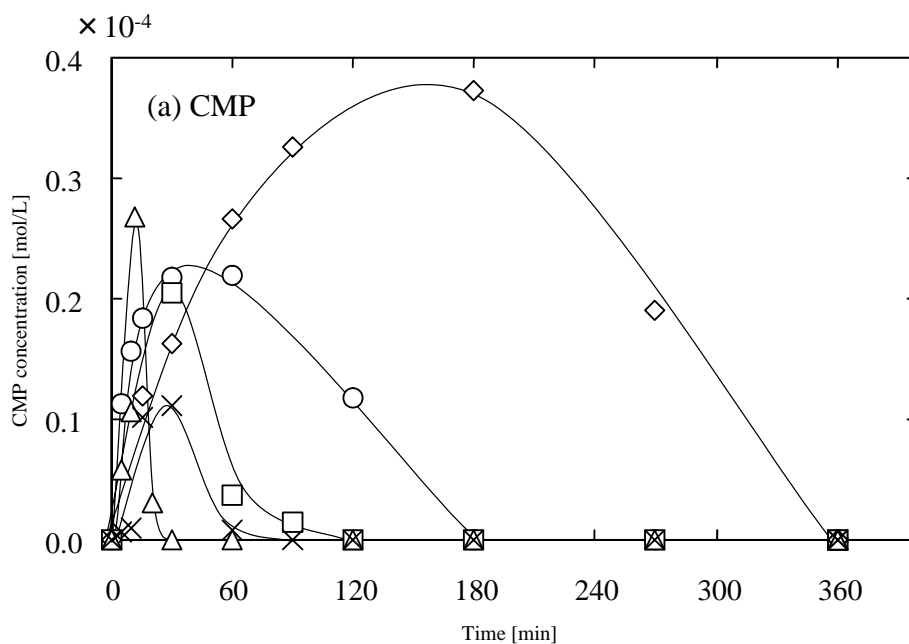




**Figure 1-12** Dependence on atmosphere of MCPA decomposition by ultrasonic irradiation

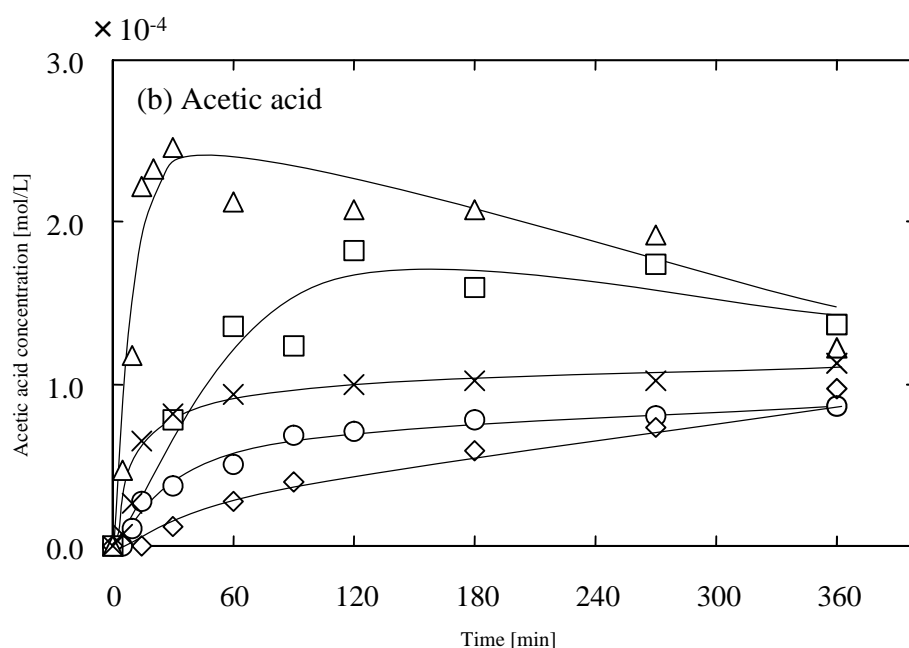
$\cdot \text{s}^{-1}$ , O<sub>2</sub> 雰囲気では  $3.4 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)} \cdot \text{s}^{-1}$  と高い値を示した. Laughrey *et al.* (2001) の PAHs (anthracene, phenanthrene, pyrene) の O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Air 雰囲気下における超音波分解において, どの物質においても N<sub>2</sub>, Air, O<sub>2</sub> の順に分解速度定数が高い値を示している<sup>[11]</sup>. 脱塩素率と TOC 除去率を O<sub>2</sub> と O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v 雰囲気を比較すると O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v 雰囲気の方が高い値を示した. 次に, Ar 雰囲気と O<sub>2</sub> 雰囲気を比較すると, O<sub>2</sub> 雰囲気の方が MCPA の分解速度の値は高いが, 脱塩素率や TOC 除去率は Ar 雰囲気の方が高い値を示した. 初期濃度を 400 ppm に調整した MCPA 水溶液に Ar と O<sub>2</sub> 雰囲気で 3 時間の超音波照射を行い, 気相側を GC-FID, GC-MS によって定性分析を行ったところ, Ar 雰囲気ではわずかに benzene, acetone のような揮発性の有機化合物を検出し, 炭素源の無機物である CO<sub>2</sub> は CO に比べて生成量は少なかった. 一方, O<sub>2</sub> 雰囲気では気相側に揮発性有機化合物の存在は認められず, CO より CO<sub>2</sub> の方が多く生成した. 最後に, 最も分解速度の値の高い O<sub>2</sub>/Ar = 40/60 v/v ( $8.5 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)} \cdot \text{s}^{-1}$ ) では脱塩素率および TOC 除去率ともに他の雰囲気より高い値を示した.

**Figure 1-13** に N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v, O<sub>2</sub>/Ar = 40/60 v/v 雰囲気



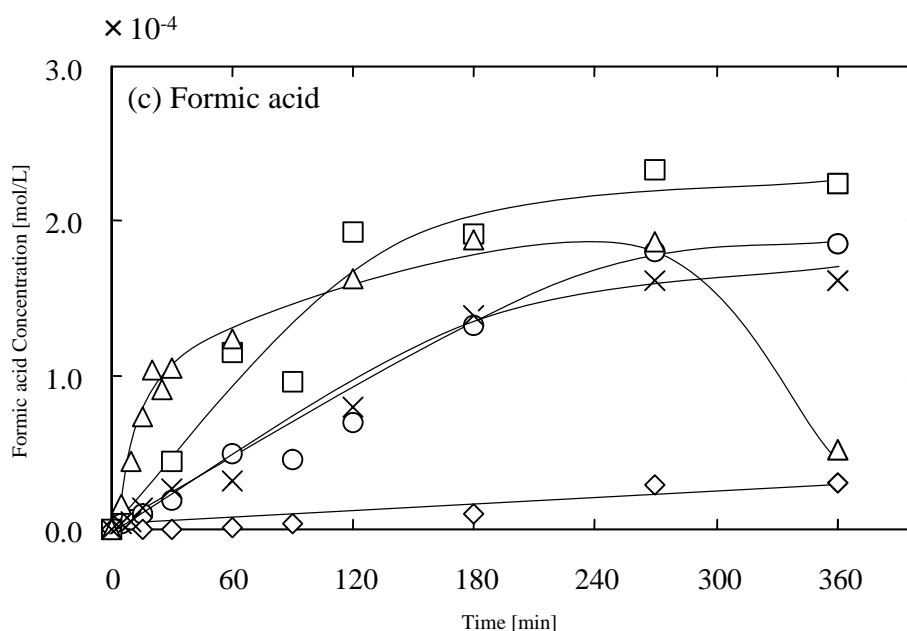
**Figure 1-13 (a)** Dependence on atmosphere of behavior of CMP in MCPA decomposition by ultrasonic irradiation

◇ : N<sub>2</sub> atmosphere, ○ : Ar atmosphere, □ : O<sub>2</sub> atmosphere  
 × : O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v, △ : O<sub>2</sub>/Ar = 40/60 v/v



**Figure 1-13 (b)** Dependence on atmosphere of behavior of acetic acid in MCPA decomposition by ultrasonic irradiation

◇ : N<sub>2</sub> atmosphere, ○ : Ar atmosphere, □ : O<sub>2</sub> atmosphere  
 × : O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v, △ : O<sub>2</sub>/Ar = 40/60 v/v



**Figure 1-13 (c)** Dependence on atmosphere of behavior of formic acid in MCPA decomposition by ultrasonic irradiation  
 ◇ : N<sub>2</sub> atmosphere, ○ : Ar atmosphere, □ : O<sub>2</sub> atmosphere  
 × : O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v, △ : O<sub>2</sub>/Ar = 40/60 v/v

下における実験後水溶液中の CMP (a), 酢酸 (b), 蟻酸 (c)濃度の経時変化を示した。Figure 1-13 (a) の CMP 濃度の経時変化より, Ar 雰囲気では, MCPA の超音波分解によって CMP 濃度は 60 分で極大値に達し, その後, 180 分で得られた 0 になるまで減少し続けた。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v, O<sub>2</sub>/Ar = 40/60 v/v, O<sub>2</sub> 雰囲気も同様の傾向を示し, CMP 濃度が 0 となる時間は Ar 雰囲気に比べて酸素の存在する雰囲気の方が早く, O<sub>2</sub>/Ar = 40/60 v/v は 30 分, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v, O<sub>2</sub> 雰囲気は 120 分であった。それに対して N<sub>2</sub> 雰囲気の CMP 濃度は 180 分の  $0.4 \times 10^{-4}$  mol/L まで上昇した。その後, さらに超音波の照射を続けることで CMP 濃度は減少し, 360 分で 0 となった。

Figure 1-13 (b)の酢酸濃度の経時変化より, Ar, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v 雰囲気は, 120 分まで上昇し, その後 360 分までその濃度はほぼ一定であった。O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/Ar = 40/60 v/v 雰囲気はそれぞれ 120, 30 分まで上昇しつつ, その後減少し続けた。N<sub>2</sub> 雰囲気での酢酸濃度は本実験範囲内において上昇しつつ。超音波の照射時間 60 分でそれぞれの雰囲気における酢酸濃度

を比較すると、酢酸濃度は  $N_2$ , Ar,  $O_2/N_2 = 20/80$  v/v,  $O_2$ ,  $O_2/Ar = 40/60$  v/v の順に高い値を示した。

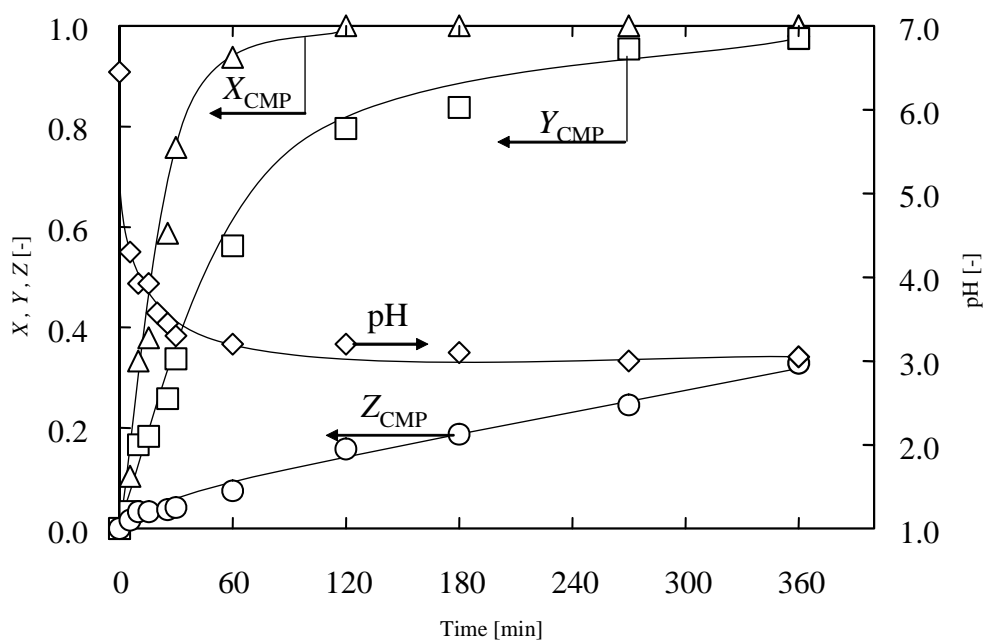
一方、**Figure 1-13 (c)**の蟻酸の形成は Ar,  $O_2/N_2 = 20/80$  v/v 雰囲気は同様の傾向を示し、270 分の  $1.8 \times 10^{-4}$  mol/L,  $1.6 \times 10^{-4}$  mol/L まで上昇しつづけ、その後一定となった。 $O_2$  雰囲気は 120 分の  $1.9 \times 10^{-4}$  mol/L まで上昇した後、大きな上昇は認められなかった。 $O_2/Ar = 40/60$  v/v 雰囲気の蟻酸濃度は照射時間 30 分まで急激に上昇し、その後、270 分の  $1.8 \times 10^{-4}$  mol/L まで緩やかに上昇する。しかしながら、360 分では  $0.5 \times 10^{-4}$  mol/L となり、明らかな蟻酸の分解が認められた。 $N_2$  雰囲気では、蟻酸の生成濃度はわずかであり、360 分においても  $0.3 \times 10^{-4}$  mol/L であった。

### 3-6-2. 酸素雰囲気における CMP の超音波分解

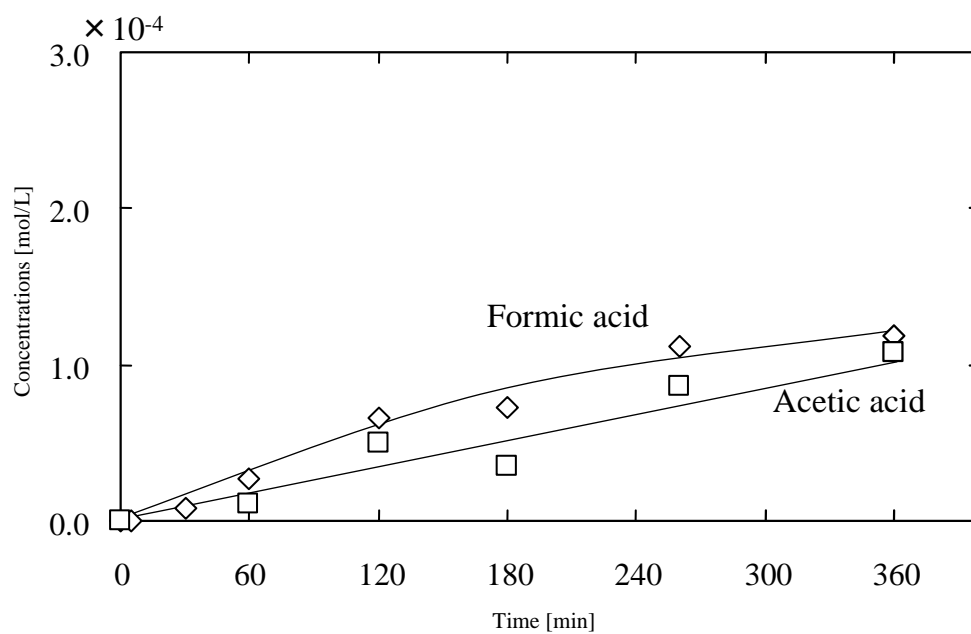
酸素雰囲気における CMP の分解挙動を **Figure 1-14** に示す。本図から CMP は 120 分ですべて分解し、脱塩素率も 270 分でほぼ 1 となっている。 $O_2$  雰囲気下における CMP の分解速度定数は  $2.95 \times 10^{-7}$  (mol/L)·s<sup>-1</sup> であった。一方、TOC 除去率は 360 分においても約 3 割にとどまっている。**Figure 1-15** に CMP 分解における酢酸、蟻酸濃度の経時変化を示す。本図より、酸素雰囲気における CMP の超音波分解にともなって、酢酸および蟻酸濃度は 360 分での  $1.7 \times 10^{-4}$  mol/L,  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/L まで上昇し続けた。**Figures 1-4, 1-5** の Ar 雰囲気下における CMP の超音波分解と比較して、MCPA の Ar と  $O_2$  雰囲気の比較した結果と同様に分解速度定数は  $O_2$  雰囲気の方が高い値を示し、脱塩素率および TOC 除去率は Ar 雰囲気の方が同一照射時間では高い値となった。酢酸、蟻酸濃度は  $O_2$  雰囲気の方がすべての超音波照射時間において高い値を示した。

### 3-6-3. 共存雰囲気による超音波分解メカニズム

超音波によるホットスポット内の最大到達温度、圧力は断熱圧縮の式 (Eqs.(4), (5))によって与えられ、同一出力(音圧)、温度では比熱比によって決定する。ここで 2 原子分子である酸素( $\gamma = 1.42$ )や窒素( $\gamma = 1.41$ )の比熱比は、単原子分子であるアルゴン( $\gamma = 1.67$ )と比較して小さい。そのため酸素や窒素、それらが混入した雰囲気ではアルゴン単独の雰囲気より



**Figure 1-14** Decomposition of CMP by ultrasonic irradiation under O<sub>2</sub> atmosphere



**Figure 1-15** Formic and acetic acid concentrations during the decomposition of CMP by ultrasonic irradiation under O<sub>2</sub> atmosphere

ホットスポット内の最大到達温度は低く，熱分解の効果はアルゴン単独雰囲気中最も高いと考えられる．さらに，水の熱分解によって生成する OH ラジカルもホットスポット内の熱量の大きいアルゴン雰囲気が最も多いと考えられる．一方，酸素が混入する雰囲気では OH ラジカルよりも酸化能力が小さいものの，O ラジカルや O<sub>3</sub> といった酸素に由来した酸化活性種が生成し，分解反応に寄与するものと考えられる<sup>[11]</sup>．Drijvers *et al.* (1998) は，揮発性化合物である chlorobenzene の超音波分解を行い，Ar と Air 雰囲気で比較を行っている．その結果から，ホットスポット内に取り込まれやすい chlorobenzene では Ar 雰囲気の方が分解および塩素基の脱離に有効に働き，acetylene や benzene など炭化水素化合物を中間生成物として検出している<sup>[12]</sup>．一方，Air 雰囲気では 3-chlorophenol や 4-chlorophenol のような水酸基の結合した化合物が主に生成し，主に酸化活性種と反応していることが伺える．加えて，3-5 のフェノキシ酸系除草剤の超音波分解メカニズムより，難揮発性である MCPA の超音波分解はホットスポット内における熱分解より，生成する種々の酸化活性種によって主に分解が進行すると述べた．

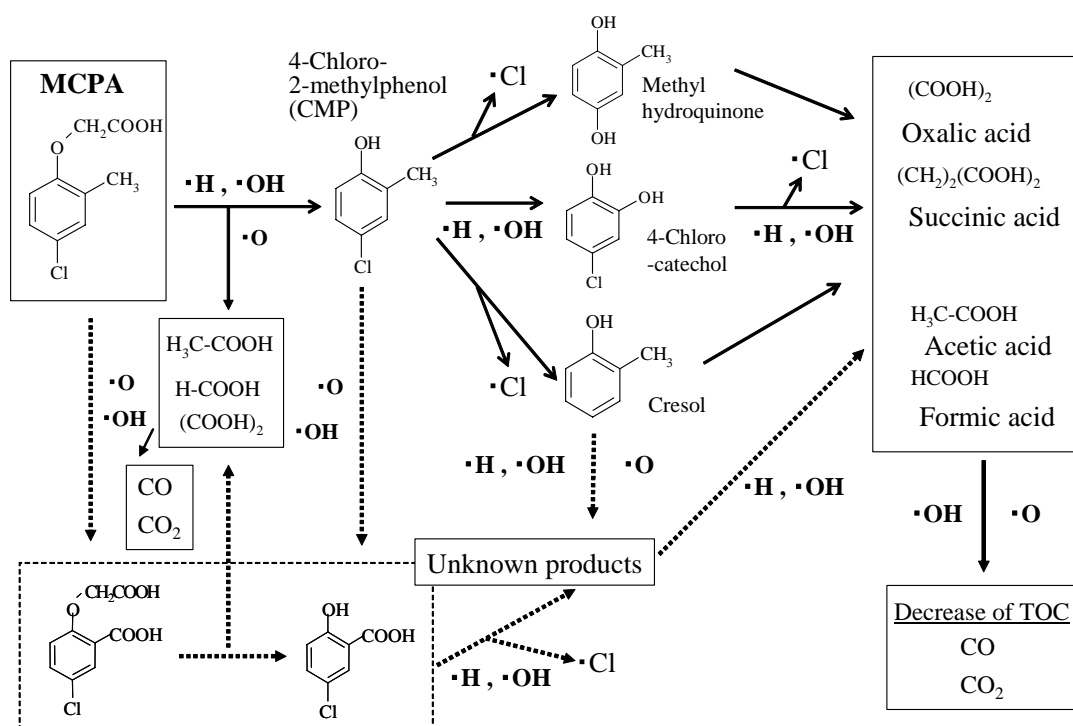


Figure 1-16 Mechanism of MCPA decomposition under sonication

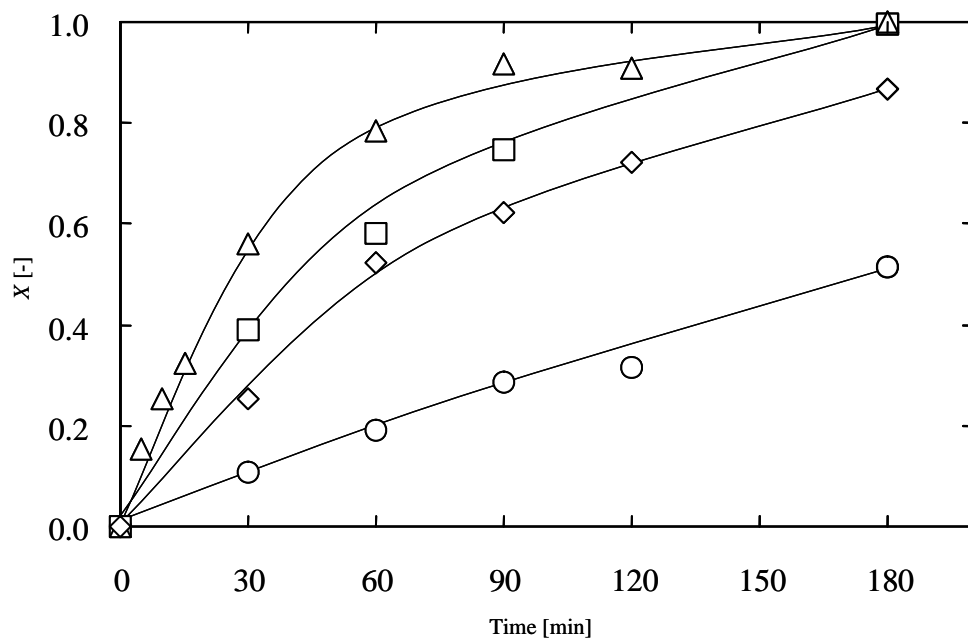
以上のことをふまえて、**Figure 1-16** に各雰囲気下での MCPA の分解メカニズムを考えた。Ar 雰囲気では、MCPA の分解反応は水の熱分解によって生成する酸化活性種によって分解が進行している。**Figure 1-11** より、分解速度は N<sub>2</sub> ベースでは酸素濃度が 20% 以上になると Ar 雰囲気の速度定数より高くなる。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v 雰囲気ではアルゴン単独雰囲気で MCPA の分解に利用された OH ラジカルと同等の酸化分解能力が得られ、N<sub>2</sub> ベースでも 20 % 以上の O<sub>2</sub> 濃度では、MCPA の分解に対する酸化分解能力はアルゴン単独雰囲気より高くなったと考えられる。しかしながら、**Figure 1-12** より O<sub>2</sub> や O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v 雰囲気より Ar 雰囲気の方が脱塩素率や TOC 除去率が高いため、Ar 雰囲気の分解過程では、toluene や benzene などの有機化合物および有機塩素化合物の中間生成物は O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 v/v 雰囲気にくらべて効率的に熱分解されたと考えられる。一方、Getoff (1999) より、phenol を水溶液中でオゾン分解すると、muconic aldehyde を介して、hydroxy muconic acid を生成するとあり、酸化雰囲気では有機酸の生成が促進される<sup>[13]</sup>。本研究においても **Figure 1-13** に示すように酸素の存在している雰囲気では Ar 雰囲気よりも酢酸、蟻酸の生成量が多い。このことから、酸素の存在する雰囲気では多くの酸化活性種が存在するため、有機酸の多く生成する酸化反応が優位に働いたと考えられる。しかしながら、これら有機酸は水溶性が高いことから、ホットスポット内に取り込まれにくく、ホットスポット界面に存在する寿命の短い各酸化活性種との分解反応は起こりにくいと推測する。その結果、TOC 除去率は酸素濃度が高いほど同一照射時間では低くなったと考えられる。この傾向は CMP の Ar と O<sub>2</sub> 雰囲気下における超音波分解でも同様であり、特に、O<sub>2</sub> 雰囲気における芳香族環の開環では蟻酸や酢酸のような有機酸を多く生成していると考えられる。O<sub>2</sub>/Ar=40/60v/v 雰囲気から、アルゴンに酸素を混ぜることで高い熱分解温度でより多くの酸化活性種を形成するため、すべての分解において他の雰囲気より高い値を示し、酢酸、蟻酸のようなこれまでの照射条件で分解が困難であった有機酸も容易に分解を進行させる結果となったと考えられる。

### 3-7. MCPA 分解における超音波出力依存性

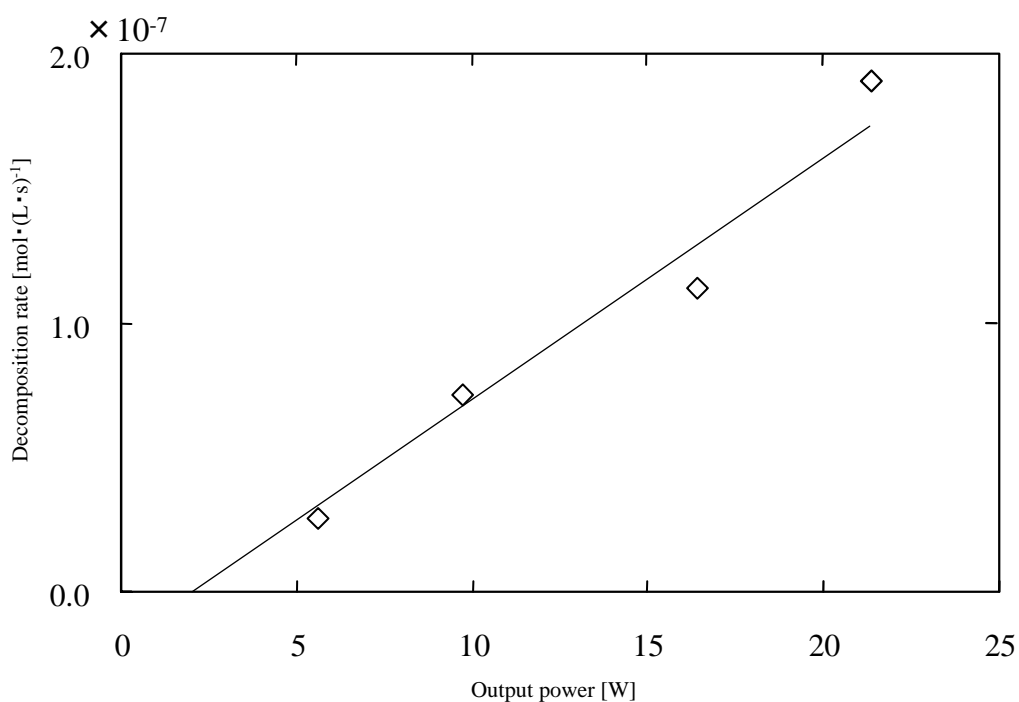
超音波によるキャビテーションバブルの生成量は序章 Eq. (3)より出力が高いほど多くなる。そこで、有効出力 5, 10, 15, 21 W での MCPA 分解の経時変化を **Figure 1-17** に示す。その結果、出力が高くなるほど、同一超音波照射時間に対して MCPA の分解率は高くなることが明らかになった。**Figure 1-17** の MCPA 分解の初速度を見積もり、有効出力に対して MCPA の分解速度をプロットし、その結果を **Figure 1-18** に示す。本図より、約 2.0 W より MCPA の分解速度はほぼ直線的に上昇することがわかった。この 2.0 W 以下の出力では酸化活性種の生成量は少ないために MCPA の分解の進行は遅い。そのため、出力と分解速度の相関関係の直線は約 2.0 W で分解速度が  $0 \text{ (mol/L)}\cdot\text{s}^{-1}$  となったと考えられる。さらに、MCPA の分解過程における CMP, 酢酸, 蟻酸の生成濃度の経時変化をプロットし、その結果をそれぞれ **Figure 1-19 (a), (b), (c)** に示す。**Figure 1-19 (a)** より、CMP は出力が高くなるほど最大到達濃度に達する時間が早くなった。**Figure 1-19 (b)** に示した酢酸濃度は 15, 21 W は照射開始とともに上昇し、約  $0.8\times 10^{-4} \text{ mol/L}$  で一定となった。5, 10 W では酢酸濃度は 180 分まで増加しつづけた。**Figure 1-19 (c)** に示す蟻酸はどの出力でも本実験範囲内では増加しつづけて、出力が高いほど同一照射時間では高い濃度を示した。

以上のことより、出力が高くなるほど分解に及ぼす効果は高く、MCPA や芳香族系中間生成物である CMP は高出力ほど早く分解する。一方、酢酸や蟻酸は、MCPA や中間生成物の分解を介して生成し、高出力ほど生成量は多い。超音波の出力が高くなると、より多くの気泡の形成および圧壊がおこり、キャビテーションを介して形成するホットスポットおよび OH ラジカルや過酸化水素などの酸化活性種は多く生成することから、MCPA の分解や中間生成物の分解はより多く酸化活性種の生成する高出力ほど効果的に分解が引き起こされたと考えられる。さらに、MCPA の分解速度定数が直線的であったことから、本実験範囲内の出力に対してはホットスポットの形成や OH ラジカルの生成量も直線的に増加し、生成する酸化活性種が MCPA と接触、反応しているものと推測される。

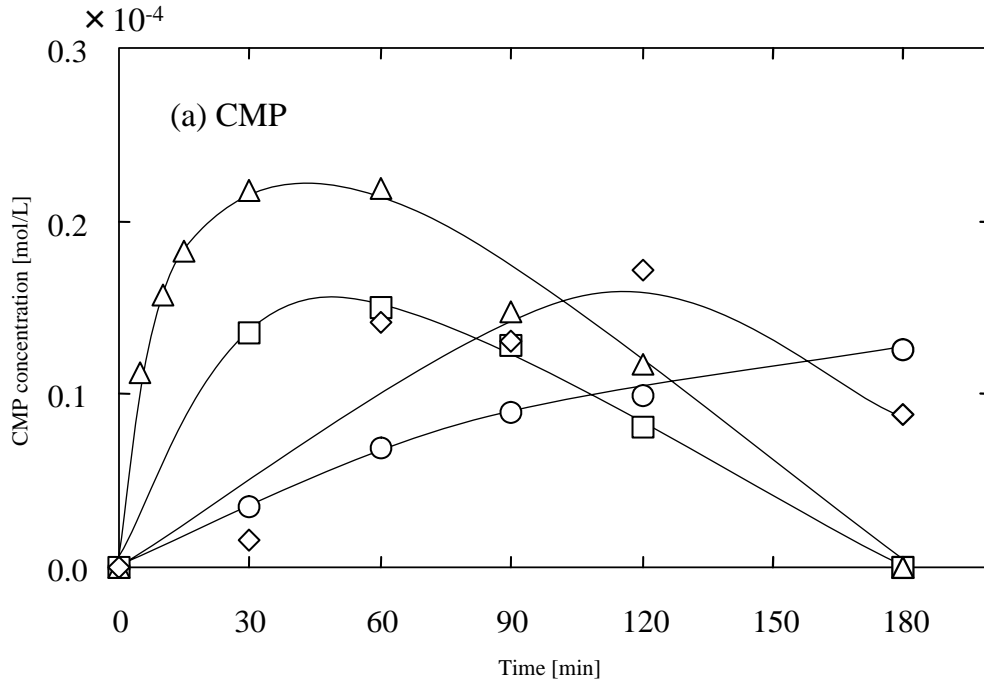




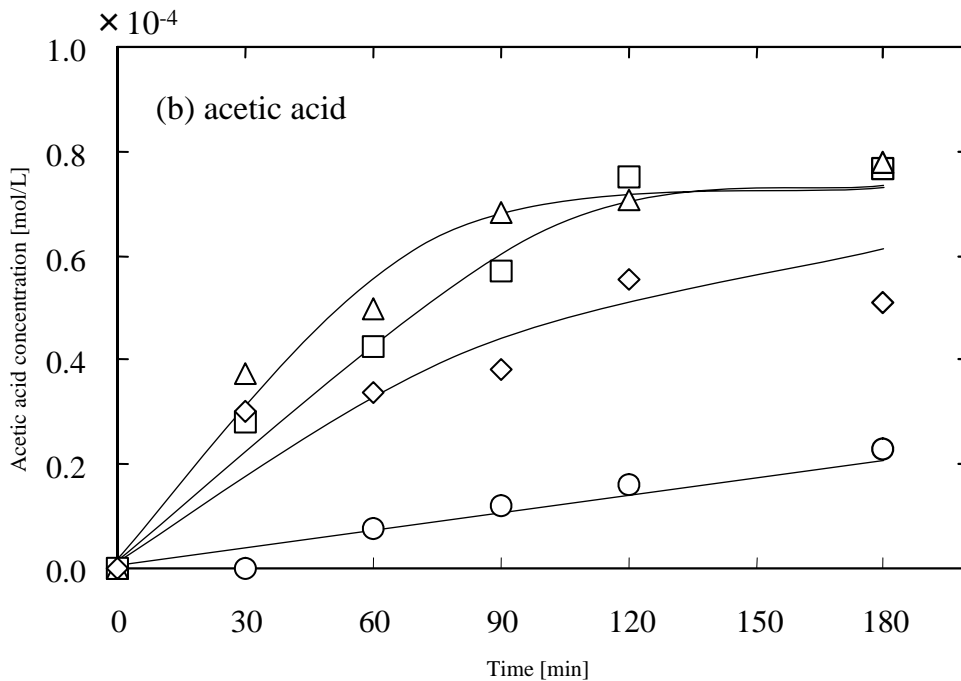
**Figure 1-17** Dependence on input power of the MCPA decomposition by ultrasonic irradiation  
 ○ : 5W, ◇ : 10W, □ : 15W, △ : 21W



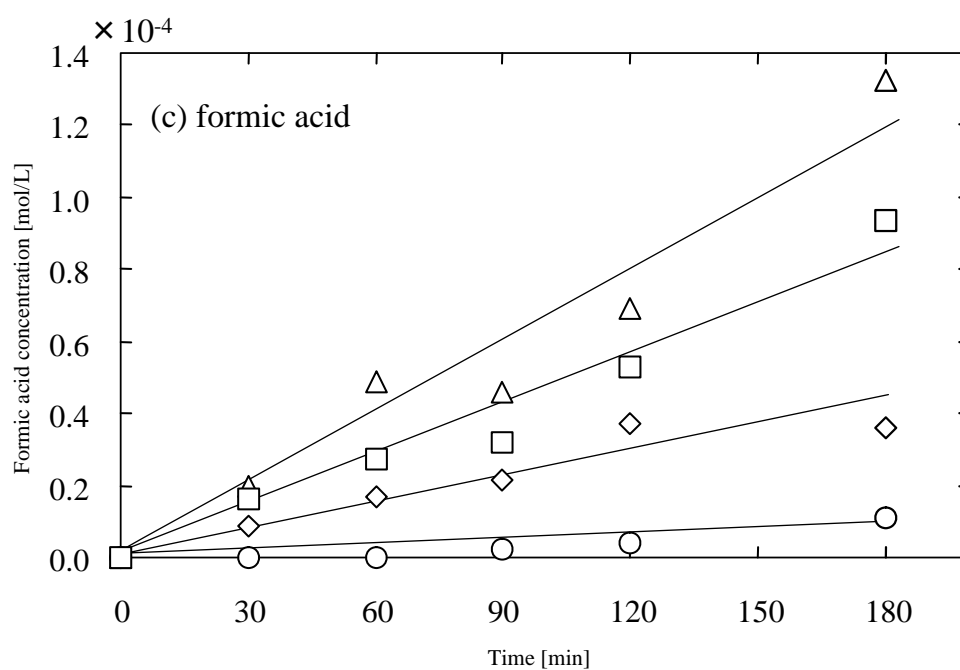
**Figure 1-18** Dependence on input power of the decomposition rate of the MCPA decomposition by ultrasonic irradiation



**Figure 1-19 (a)** Dependence on input power of the behavior of CMP on the decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation  
 ○ : 5W, ◇ : 10W, □ : 15W, △ : 21W



**Figure 1-19 (b)** Dependence on input power of the behavior of acetic acid on the decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation  
 ○ : 5W, ◇ : 10W, □ : 15W, △ : 21W

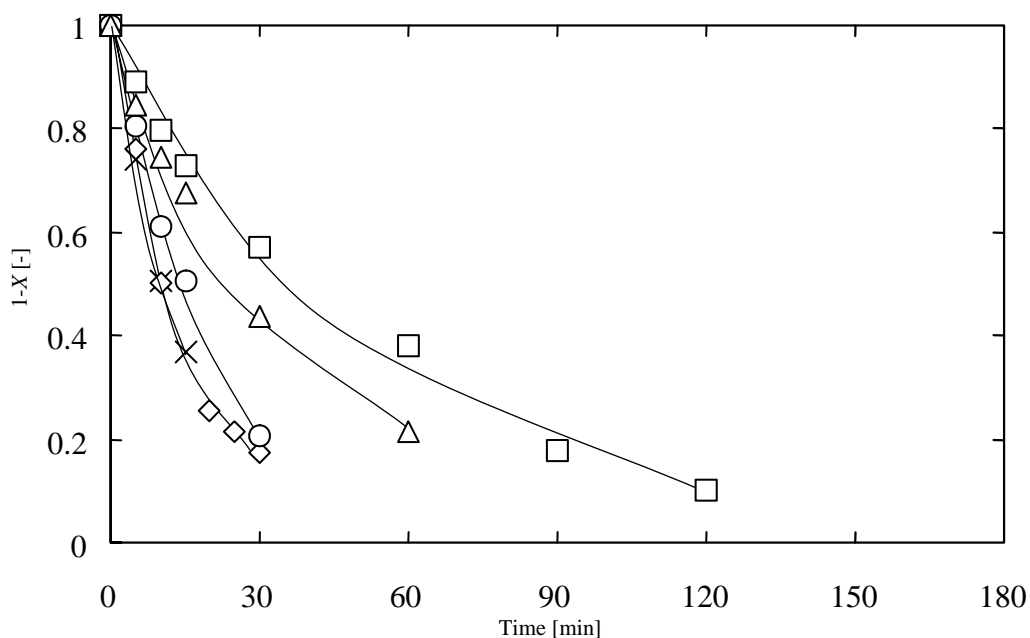


**Figure 1-19 (c)** Dependence on input power of the behavior of formic acid on the decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation

○ : 5W, ◇ : 10W, □ : 15W, △ : 21W

### 3-8. 超音波分解における MCPA の初期濃度依存性

工場排水や汚染された河川，地下水には様々な濃度で汚染物質が存在していることから，様々な濃度での超音波分解の有効性を示すために，MCPA の初期濃度依存性を調べた．**Figure 1-20** に初期濃度 25，35，50，100，200 ppm における MCPA の超音波分解挙動を示す．本図より，MCPA は初期濃度が低いほど，同一照射時間で分解率が高いことが明らかとなった．それぞれの初期濃度における MCPA の分解率から，分解初速度を計算し，その値を **Table 1-5** に示す．この結果から，MCPA の分解速度は初期濃度の増加に対して，同じ割合で増加していないことがわかった．



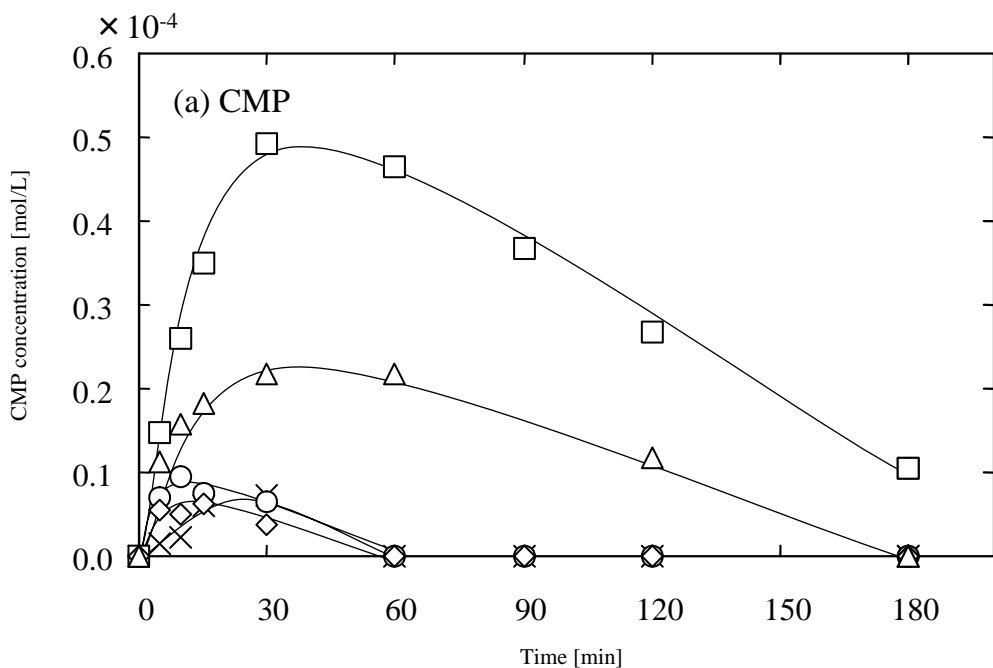
**Figure 1-20** Influence of initial concentration of MCPA on the ultrasonic decomposition under argon atmosphere  
 □:200 ppm, △:100 ppm, ○:50 ppm, ◇:35 ppm, ×:25 ppm

**Table 1-5** Decomposition rate of the decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation

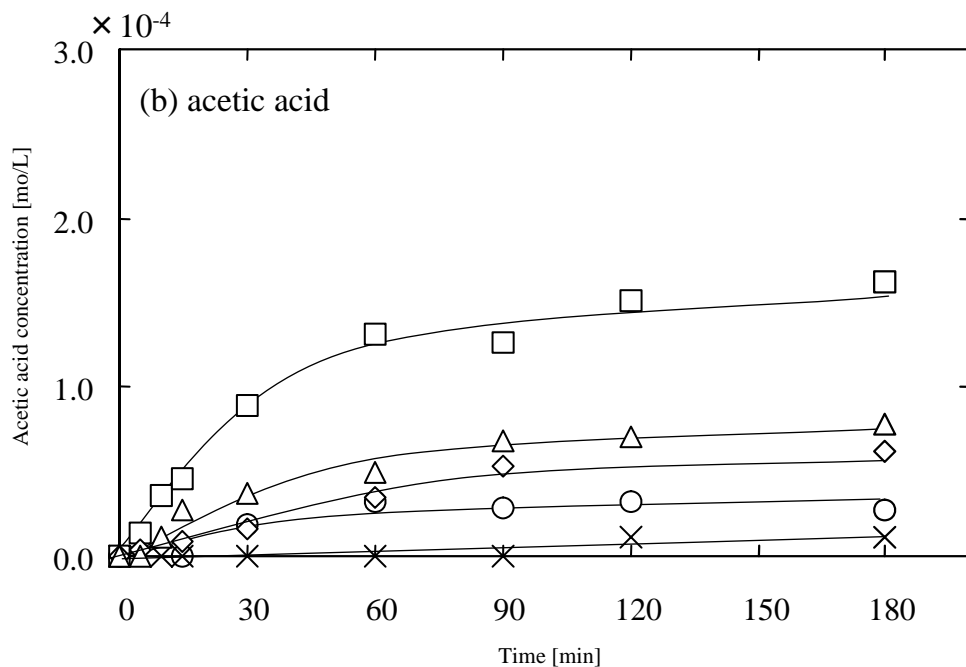
Initial concentration [ppm]	25ppm	35ppm	50ppm	100ppm	200ppm
Decomposition rate $\times 10^{-7}$ [(mol/L) $\cdot$ s $^{-1}$ ]	1.07	1.48	1.72	1.90	2.73

それぞれの初期濃度における CMP, 酢酸, 蟻酸の経時変化を **Figure 1-21** に示した. 本図より, CMP は初期濃度が高いほど生成濃度は高いものの, 傾向的にはほぼ一致した. このとき, 25, 35, 50 ppm では 60 分で, 100 ppm では 180 分で CMP 濃度は 0 となった. 酢酸は MCPA 濃度が 35, 50, 100, 200 ppm のとき, 超音波の照射開始とともに水溶液中の濃度は上昇し, その後, ほぼ一定となる. MCPA の初期濃度が 25 ppm においても酢酸の定量を試みたものの, IC の検出限界値以下であったため正確な定量結果は得られなかった. しかしながら, 酢酸のピークが現れる時間にベースラインのわずかな乱れが見られ, 120, 180 分においてピークを確認している. このことから生成量が非常に少ないものの, 他の初期濃度と同様の傾向であると推測できる. 一方, 蟻酸は, すべての MCPA 初期濃度において直線的な増加が認められた.

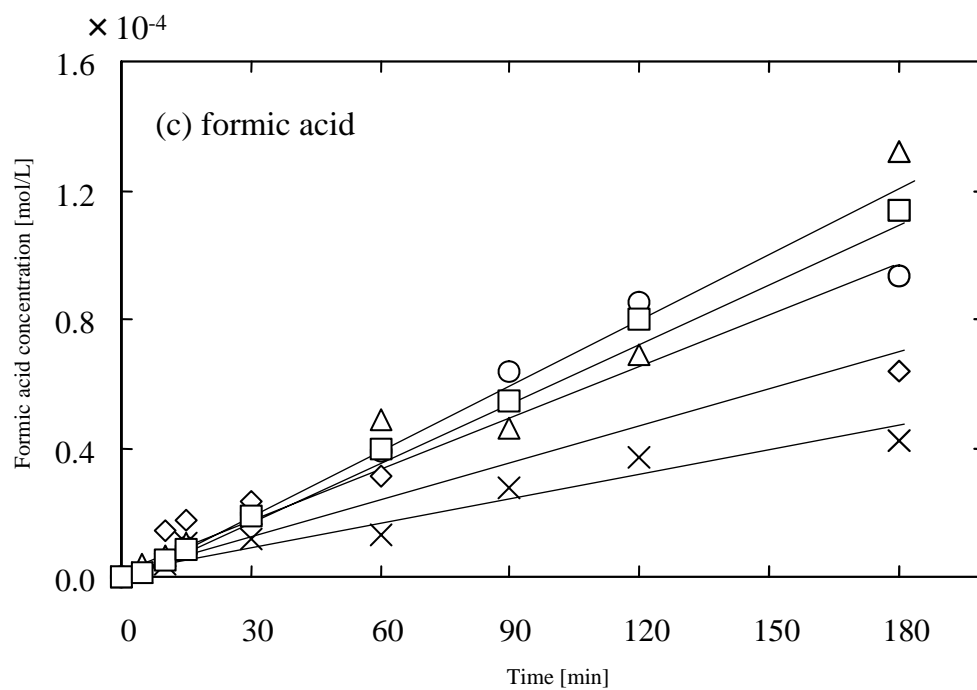
**3-5 項**の MCPA の超音波メカニズムより, MCPA の分解は主に酸化活性種との反応で分解が進行していると述べた. さらに, **3-7 項**の超音波強度の依存性より, 同一出力では単位時間あたりに生成する酸化活性種の量は同じであると考えられる. ここで, MCPA の初期濃度が低いほど分解率が高く, MCPA が高濃度の場合, ほぼ同じ MCPA の分解量が得られていることがあったことから, 有効出力 21 W において生成する酸化活性種はほぼすべて消費されて MCPA の分解が進行しているものと考えられる. すなわち, 本実験の初期濃度の範囲では, 酸化活性種の生成量に対して十分な MCPA が存在しており, 酸化活性種の生成律速となっていると考えられる. また, 副生成物の挙動からどの濃度においても同様の傾向を示し, MCPA の初期濃度が倍になると最大到達濃度や一定となる濃度はほぼ倍となることから, 初期濃度によらず MCPA の基本的な分解メカニズムは同じであるものと考えられる.



**Figure 1-21 (a)** Behavior of CMP on the decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation  
 □ : 200 ppm, △ : 100 ppm, ○ : 50 ppm, ◇ : 35 ppm, × : 25 ppm



**Figure 1-21 (b)** Behavior of acetic acid on the decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation  
 □ : 200 ppm, △ : 100 ppm, ○ : 50 ppm, ◇ : 35 ppm, × : 25 ppm



**Figure 1-21 (c)** Behavior of formic acid on the decomposition of MCPA by ultrasonic irradiation

□ : 200 ppm, △ : 100 ppm, ○ : 50 ppm, ◇ : 35 ppm, × : 25 ppm

## 4. 結言

超音波照射によるフェノキシ酸系除草剤 MCPA, 2,4-D の分解を行い、基礎的なメカニズム、溶存ガス依存性、出力依存性、初期濃度依存性について調べたところ、以下のことがわかった。

- ① 超音波照射により MCPA および 2,4-D の分解は進行し、MCPA, 2,4-D の分解および塩素基の無機塩素化(HCl)に有効に働くことがわかった。一方、水溶液中の有機化合物の完全な無機化には至らず、低級の有機酸が残留した。
- ② 溶存ガスに酸素を導入した場合、MCPA の分解効率は高い値を示した。これは、酸素由来の酸化活性種が MCPA の分解に寄与したためと考えられる。一方、アルゴン雰囲気の場合、脱塩素率や TOC 除去率に効果的に働いた。
- ③ 超音波出力および MCPA の初期濃度依存性について調べたところ、出力が高いほど、また、初期濃度が小さいほど高い分解効率が得られた。本実験条件範囲では酸化活性種の生成律速で MCPA の分解は進行していると考えられる。

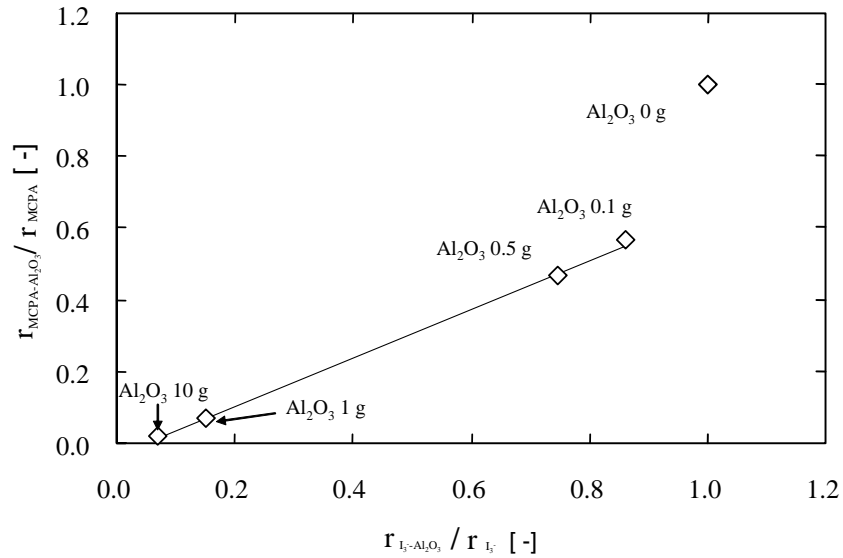


## References

- 【1】 農薬ハンドブック 1994 年版編集委員会;農薬ハンドブック, 日本植物防疫協会 (1994)
- 【2】 A. Topalov, B. Abramovic, D. Molnar-Gabor, J. Csanadi, O. Arcson ; “ Photocatalytic oxidation of the herbicide (4-chloro-2-methyl phenoxy) acetic acid (MCPA) over TiO<sub>2</sub>” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **140**, pp.249-253 (2001)
- 【3】 A. Zertal, T. Sehili, P. Boule ; “Photochemical behavior of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid Influence of pH and irradiation wavelength” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **146**, pp.37-48 (2001)
- 【4】 N. Serpone, R. Terzian, P. Colarusso, C. Minero, E. Pelizzetti and H. Hidaka; “Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media: Catechol, hydroquinone, and benzoquinone kinetic and mechanistic aspects,” *Res. Chem. Intermediate*, **18**, pp. 183-202 (1992)
- 【5】 B. David, M. Lhote, V. Faure and P. Boule; “Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution” *Water Res.*, **32(8)**, pp. 2451-2461, (1998)
- 【6】 Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim and Y. Maeda; “Sonochemical degradation of chlorophenols in water” *Ultrason. Sonochem.*, **7**, pp. 115-120 (2000)
- 【7】 H. Okuno, B. Yim, Y. Mizukoshi, Y. Nagata, Y. Maeda; ”Sonolytic degradation of hazardous organic compounds in aqueous solution” *Ultrason. Sonochem.*, **7**, pp. 261-264 (2000)
- 【8】 E. Gonze, L. Fourel, Y. Gonthier, P. Boldo, A. Bernis; “Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity” *Chem. Eng. J.* **73**, pp. 93-100 (1999)
- 【9】 B. Boye, E. Brillas, M. M. Dieng ; “Electrochemical degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation” *J. Electroanal. Chem.*, **540**, pp.25-34 (2003)

- 【10】 R. Zona, S. Solar, P. Gehringer ; “ Degradation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid by ionizing radiation: influence of oxygen concentration” *Wat. Res.*, **36**, pp.1369-1374 (2002)
- 【11】 Z. Laughrey, E. Bear, R. Jones, M. A. Tarr; “Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species” *Ultrason. Sonochem.*, **8**, pp. 353-357 (2001)
- 【12】 D. Drijvers, H. V. Langenhove, K. Vervaet; “Sonolysis of chlorobenzene in aqueous solutions: organic intermediates” *Ultrason. Sonochem.*, **5**, pp. 13-19 (1998)
- 【13】 N. Getoff; “Radiation chemistry and the environment” *Radiat. Phys. Chem.*, **54**, pp. 377-384 (1999)

## 第 2 章



**Figure** Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the decomposition of MCPA

第 2 章では、排水中には砂や土壌などの粒子が存在することから、アルミナ粒子を超音波反応場内に添加し、固体粒子が MCPA の超音波分解に及ぼす影響について調べた。その結果、過酸化水素、OH ラジカルなどの酸化活性種の生成量と MCPA の分解量の比較を行ったところ、粒子添加による酸化活性種の生成量の減少割合は固体粒子の存在による MCPA の分解効率低下の割合と傾向的に一致し、MCPA の超音波分解における粒子の阻害作用を明らかにした。

## 第2章 粒子添加による MCPA 水溶液の超音波分解

### 1. 緒言

実廃液，汚染水中には砂や土壌など様々な粒子が存在している．粒子の存在は超音波のキャビテーションの核となり分解促進の効果として働く，または音波の進行を阻害し，分解効率を低下させる両方の影響が存在すると報告されている<sup>[1]</sup>．本章では，粒子添加の超音波分解に及ぼす影響を定量的に調べるため，MCPA を吸着しないアルミナ粒子を用いて，粒子存在下における MCPA の超音波分解を行った．

実験は周波数 527 kHz，超音波強度 21 W，アルゴン雰囲気における MCPA の超音波分解において，アルミナ粒子の添加濃度依存性と MCPA 濃度依存性について調べた．粒子の添加濃度依存性では初期濃度  $1.75 \times 10^{-4}$  mol/L において，1, 2, 5, 8, 10 g を 100 ml の MCPA 水溶液に添加して行った．粒子添加における MCPA 初期濃度依存性の実験ではアルミナ粒子 10 g で固定し，MCPA の初期濃度を  $1.25 \times 10^{-4}$  mol/L,  $1.75 \times 10^{-4}$  mol/L,  $2.5 \times 10^{-4}$  mol/L,  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L,  $10.0 \times 10^{-4}$  mol/L で行った．粒子添加における MCPA 初期濃度依存性の実験結果は第1章，3-8 項での粒子添加なしの MCPA 水溶液の超音波分解の結果と比較することで，粒子が超音波分解に及ぼす影響を定量的に評価した．このとき，KI 法により粒子添加の有無におけるオゾン，過酸化水素，OH ラジカルなどの酸化活性種の総量を測定し，MCPA の超音波分解の結果と比較することで，酸化活性種の生成量と MCPA の分解量との関係を調べた．

## 2. 実験方法

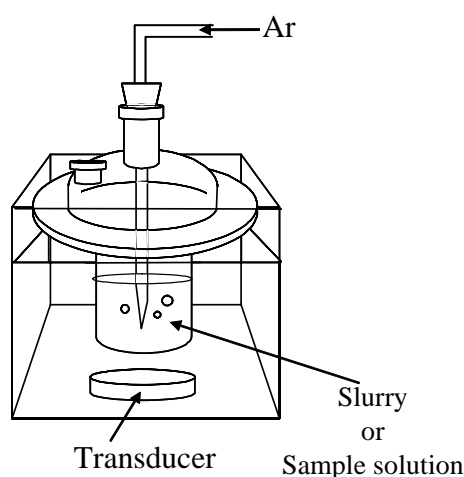
### 2-1. 実験試料

実験試料として、塩素基を1つ有するフェノキシ酸系除草剤 MCPA の試薬 ( $C_9H_9ClO_3$ , 東京化成工業(株))を用いた。固体粒子は、市販のアルミナの特級試薬( $Al_2O_3$ , 純度:99 %以上, 粒径:1-5  $\mu m$ , 和光純薬工業(株)), を使用した。

### 2-2. 実験装置および実験方法

実験は、**Figure 2-1** に示す超音波照射装置 HSR-301(本多電子(株))を用いて行った。試料水溶液 100 - 90 g とアルミナ粒子 0 - 10 g を混合し、総量を 100 g としたスラリーを内径 50 mm, 底厚 0.8 mm のガラスセルに封入し、振動子から 20 mm 離して、実験装置に設置した。実験ではセルにアルゴンを流量 100 ml/min で 20 分間流した後実験を開始した。実験は、出力 21 W(カロリーメトリ法により算出)に調節し、セル内温度を 298 K 一定に保ちつつ所定の時間まで、アルゴンガスを流しながら超音波を照射した。照射終了後、全量回収した実験試料をろ過(0.22  $\mu m$ )して液側を回収し、水溶液中の MCPA 濃度を HPLC を用いて測定した。

酸化活性種の生成量を測定するための KI 水溶液への超音波照射実験は、**Koda et al. (2003)** の KI 測定法に準じて行った<sup>[2]</sup>。ガラスセル内には 100 - 90 g の KI 水溶液(0.100 mol/L)と 0 - 10 g のアルミナを



**Figure 2-1** Scheme of experimental apparatus

混合したスラリーを封入した．実験はアルミナスラリーと同様の操作条件および方法で行った．

なお，本実験では第 1 章で用いた分解率[-],  $X$  を評価指数として用いた．

$$X = 1 - M_t / M_0 \quad (2-1)$$

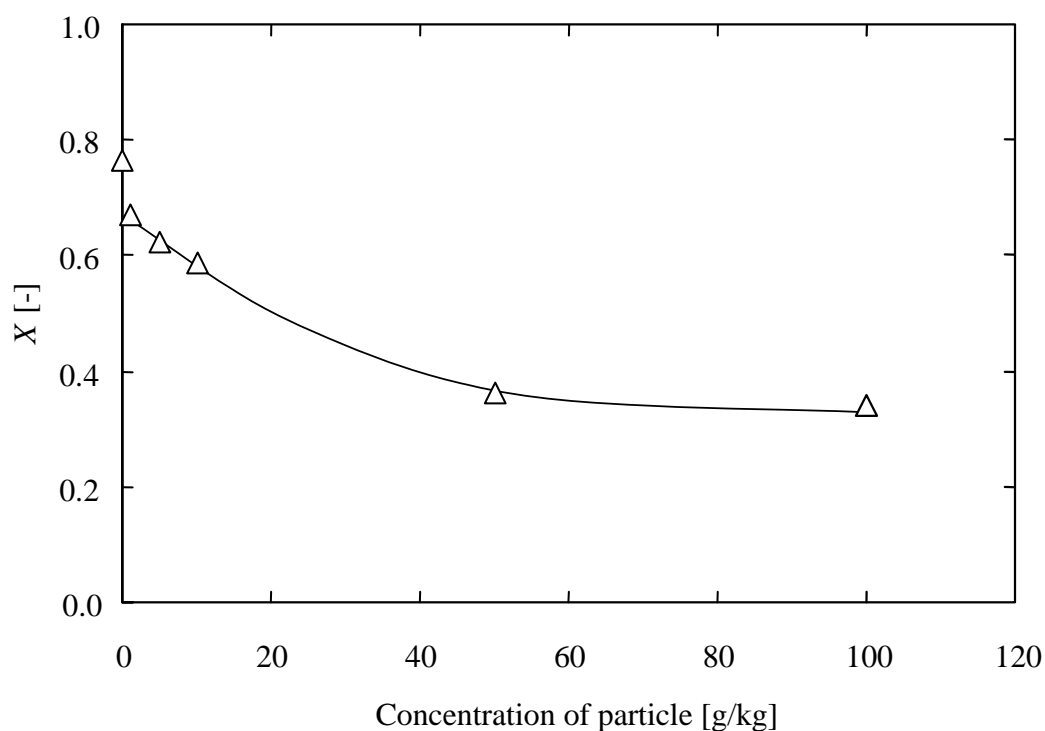
ここで， $M_0$  および  $M_t$  はそれぞれ実験前および時間  $t$  における実験後の試料水溶液中の MCPA の濃度 [mol/L] である．

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. MCPA の超音波分解におけるアルミナ粒子添加濃度の依存性

超音波周波数 527 kHz, 強度 21 W, 水溶液の温度 298 K, アルゴン雰囲気, MCPA 初期濃度  $1.75 \times 10^{-4}$  mol/L においてアルミナ粒子の濃度が MCPA の超音波分解に及ぼす影響を調べた. **Figure 2-2** に超音波照射時間 30 分におけるアルミナ粒子濃度に対する MCPA の分解率を示す. 本図より, アルミナ粒子を添加しない場合, MCPA の分解率は 0.82 を示した. 粒子添加濃度を増加させていくと, MCPA 分解率は低下し, 100 g/L のとき 0.25 となった.

Iida *et al.* (2004)は, メチルオレンジ水溶液に 56  $\mu\text{m}$  の  $\alpha$ -アルミナ粒子を添加したスラリーへの超音波照射を行い, アルミナ粒子が存在しないメチルオレンジ水溶液の超音波分解と比べて, アルミナ粒子濃度が 0.5-5 g/L の範囲のメチルオレンジ懸濁液ではメチルオレンジの分解速度が向上することを報告している. しかしながら, 5 g/L 以上の粒子濃度では, メチルオレンジ水溶液の超音波分解と比較すると, メチルオレンジの分解速度は低下したと述べている. 一方, 4  $\mu\text{m}$  の  $\alpha$ -アルミナ粒子を添加した場合, アルミナ粒子濃度が 0.5



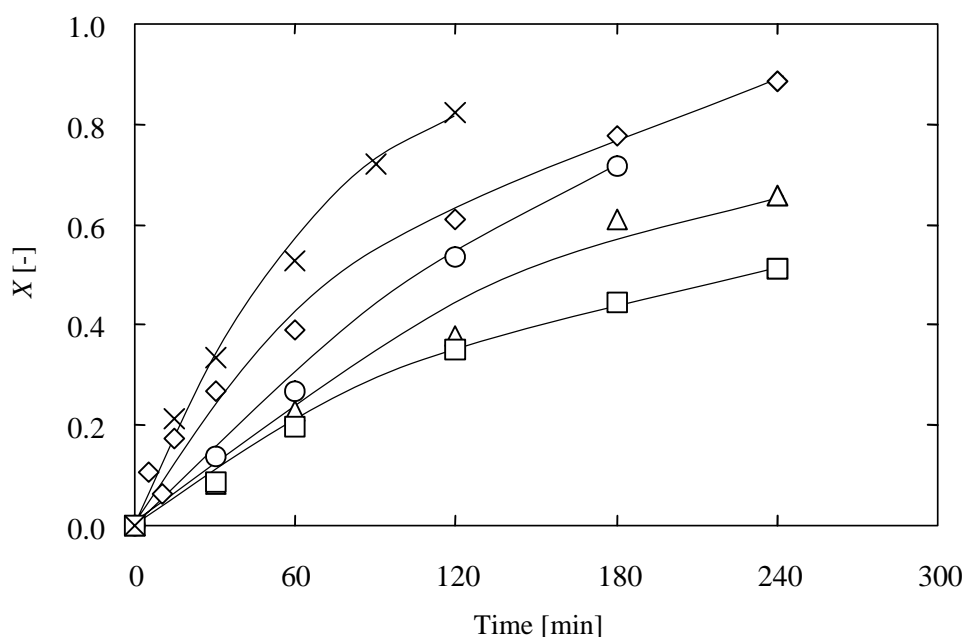
**Figure 2-2** Effect of the addition of Alumina powder on the decomposition of MCPA at 30 minutes, Initial amount of MCPA:  $1.75 \times 10^{-5}$  mol

- 5 g/L の範囲のメチルオレンジ懸濁液ではメチルオレンジ水溶液と分解速度は変わらず，5 g/L 以上のアルミナ粒子濃度ではメチルオレンジの分解速度は低下したと報告している<sup>[1]</sup>。

このことから，MCPA の超音波分解において，本実験範囲内である 10 - 100 g/L のアルミナ粒子添加濃度では音波は散乱，減衰などにより酸化活性種の生成が阻害され，分解効率は低下したものと考えられる。

### 3-2. アルミナ粒子存在下での超音波分解における MCPA 初期濃度依存性

超音波周波数 527 kHz，強度 21 W，水溶液の温度 298 K，アルゴン雰囲気においてアルミナ粒子を MCPA 水溶液に 10 g 添加し，MCPA の超音波分解における MCPA 初期濃度の依存性を調べた。Figure 2-2 に 35 - 200 ppm の MCPA 濃度における MCPA 分解率の経時変化を示す。本図より，MCPA の初期濃度が低いほど同一超音波照射時間に対して分解率が高くなることがわかる。これは，第 1 章 3-8 項で述べたように，MCPA の濃度に対して OH ラジカルなどの酸化活性種の生成量が少なく，MCPA の分解が酸化活性種の生成に対して律



**Figure 2-3** Influence of initial concentration of MCPA on the decomposition of MCPA by ultrasound in slurry

□ : 200ppm, △ : 100ppm, ○ : 50ppm, ◇ : 35ppm, × : 25ppm

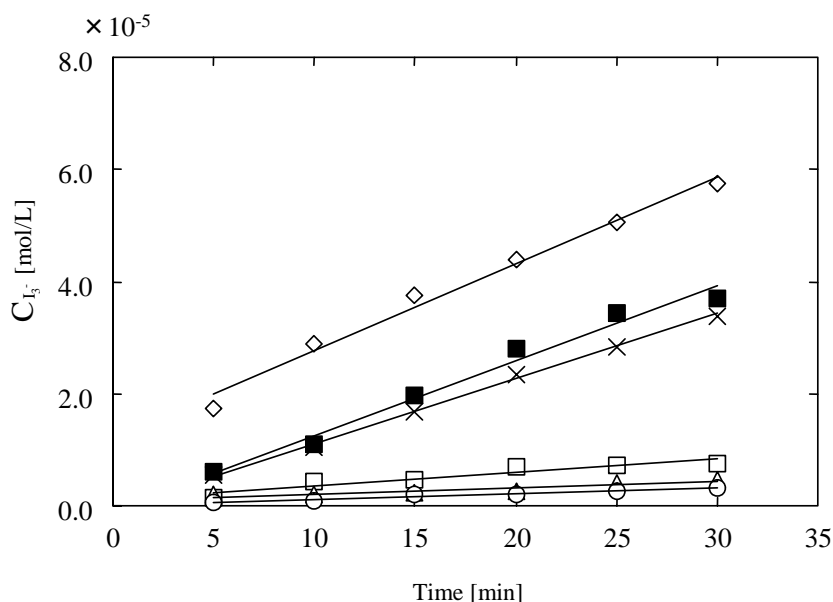


速であるためと考えられる。

また、第1章3-8項で示したアルミナを添加しない場合での超音波分解における MCPA の初期濃度依存性と比較すると、すべての濃度において分解効率が低下した。これは、本章3-1項のアルミナ粒子添加時における MCPA 濃度依存性で考察したように、MCPA の超音波分解において、本実験範囲内ではアルミナ粒子添加濃度では音波は散乱、減衰などにより酸化活性種の生成が阻害され、分解効率は低下したものと考えられる。

### 3-3. 酸化活性種の超音波生成におけるアルミナ粒子濃度の影響

第1章3-7項、3-8項において、MCPA の超音波分解は酸化活性種の生成量に依存すると考察した。そこで、本項目ではオゾン、過酸化水素および OH ラジカルなどの酸化活性種の生成量を見積もるため、KI 法を用いてヨウ化物イオン( $I_3^-$ )の生成量から評価した。KI 法では以下示す反応式より、生成した酸化活性種が I を酸化させることで  $I_2$  を形成し、溶解度の低い  $I_2$  は I と反応して溶解度の高い  $I_3^-$  が生成する。すなわち、KI 法では  $I_3^-$  の存在量が酸化活性種の生成量を表している。



**Figure 2-4** Time dependence of KI oxidation by sonolysis expressed in terms of the  $I_3^-$  formation

◇: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 g, ■: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 g, ×: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 g,  
□: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 g, ○: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 g, △: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 g

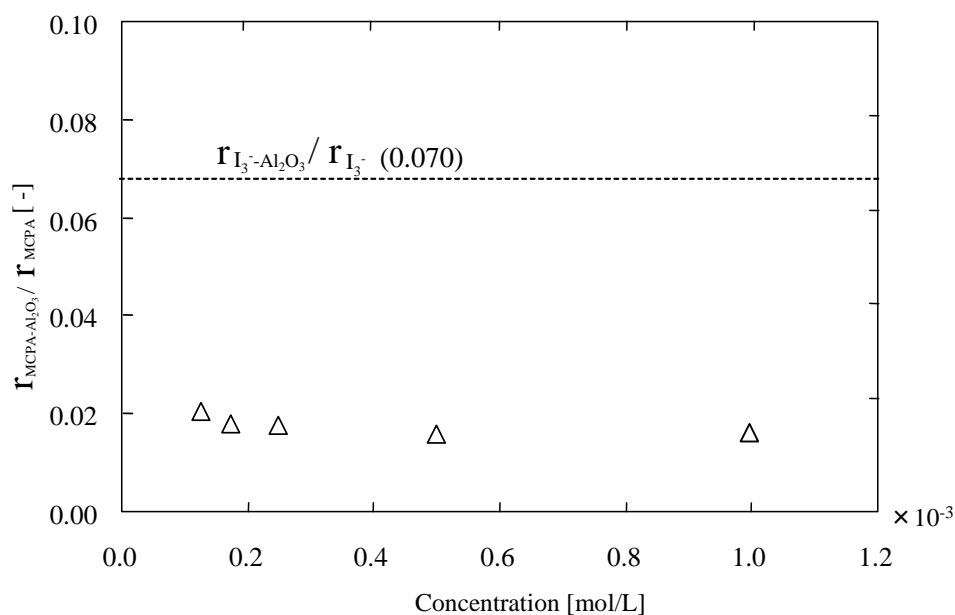


KI 水溶液ならびに 1, 5, 10 g のアルミナ粒子を添加した KI 水溶液に超音波照射を行い, ヨウ化物イオン( $\text{I}_3^-$ )の生成量を測定し,  $\text{I}_3^-$ の経時変化を **Figure 2-4** に示す.

**Figure 2-4** より, KI 水溶液に超音波照射を行うことで, いずれのアルミナ粒子添加濃度においても 5 分以降では  $\text{I}_3^-$ の濃度は直線的に増加した. また, アルミナ粒子の添加濃度を増加させることで  $\text{I}_3^-$ の濃度は粒子添加濃度が増加するほど低下した. このことから, 粒子添加により音波の減衰・散乱による酸化活性種の生成量は低下することが, 実験的に実証された.

### 3-4. 超音波照射による酸化活性種の生成と MCPA の分解の比較

酸化活性種の生成量が MCPA の分解に及ぼす影響を評価するため, 水溶液と 10 g のアルミナ粒子添加時における MCPA の分解速度および  $\text{I}_3^-$ の生成速度の比を比較した. MCPA 水溶液での超音波分解速度( $r_{\text{MCPA}}$ )に対して 10g のアル

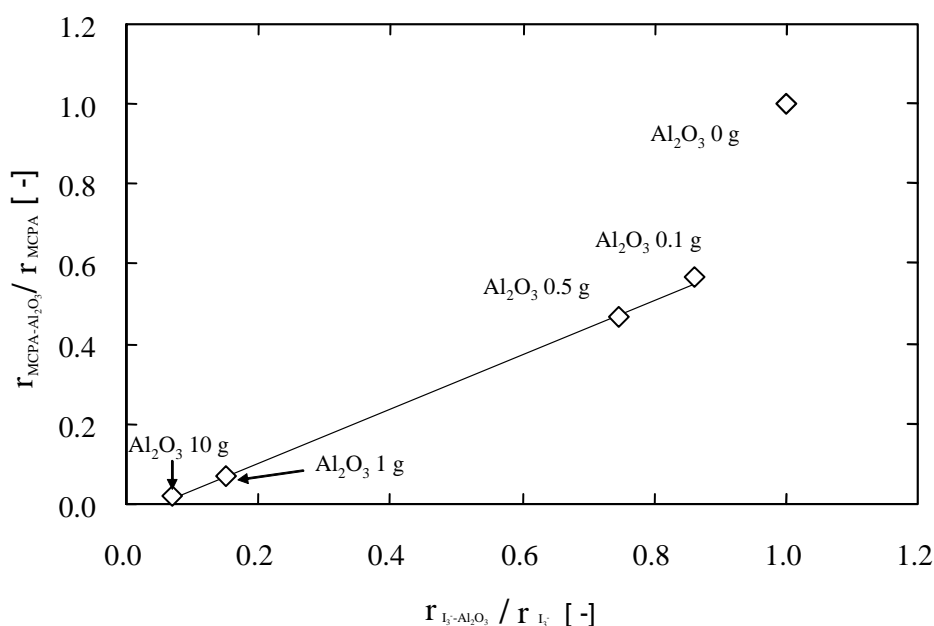


**Figure 2-5** Influence of 10 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the decomposition of MCPA

ミナ粒子添加時における MCPA 分解速度( $r_{\text{MCPA-Al}_2\text{O}_3}$ )で比( $r_{\text{MCPA-Al}_2\text{O}_3}/r_{\text{MCPA}}$ )をとり、**Figure 2-5** に MCPA の初期濃度に対する MCPA のアルミナ添加による分解速度の減少割合を示す。本図より、分解速度の減少割合は 0.016 - 0.020 の範囲で、ほぼ同じ値を示した。ここで、水溶液( $r_{\text{I}_3^-}$ )と 10 g のアルミナ粒子添加( $r_{\text{I}_3^--\text{Al}_2\text{O}_3}$ )の 5 分以降の  $\text{I}_3^-$  の生成速度の比( $r_{\text{I}_3^--\text{Al}_2\text{O}_3}/r_{\text{I}_3^-}$ )をとり、**Figure 2-5** に破線で示した。その結果、アルミナ粒子添加による  $\text{I}_3^-$  の生成速度の減少割合は 0.070 となり、MCPA の分解速度の減少割合と比べて約 3.5 倍高い値となった。

同様に、**Figure 2-3** で得られたアルミナ粒子添加濃度依存性の結果と **Figure 2-4** の  $\text{I}_3^-$  の生成速度から、アルミナ添加濃度ごとに MCPA の分解量の減少割合と  $\text{I}_3^-$  の生成速度の減少割合を見積もり、比較した。 $\text{I}_3^-$  の生成速度の減少割合に対して各アルミナ粒子添加濃度における MCPA の分解速度の減少割合をプロットし、**Figure 2-6** に示す。その結果、アルミナ 0.1 - 10 g の範囲において良好な直線関係が得られた。

以上のことから、アルミナ粒子の添加による酸化活性種の生成量の減少が MCPA の分解速度低下に起因することが明らかとなった。



**Figure 2-6** Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on the decomposition of MCPA

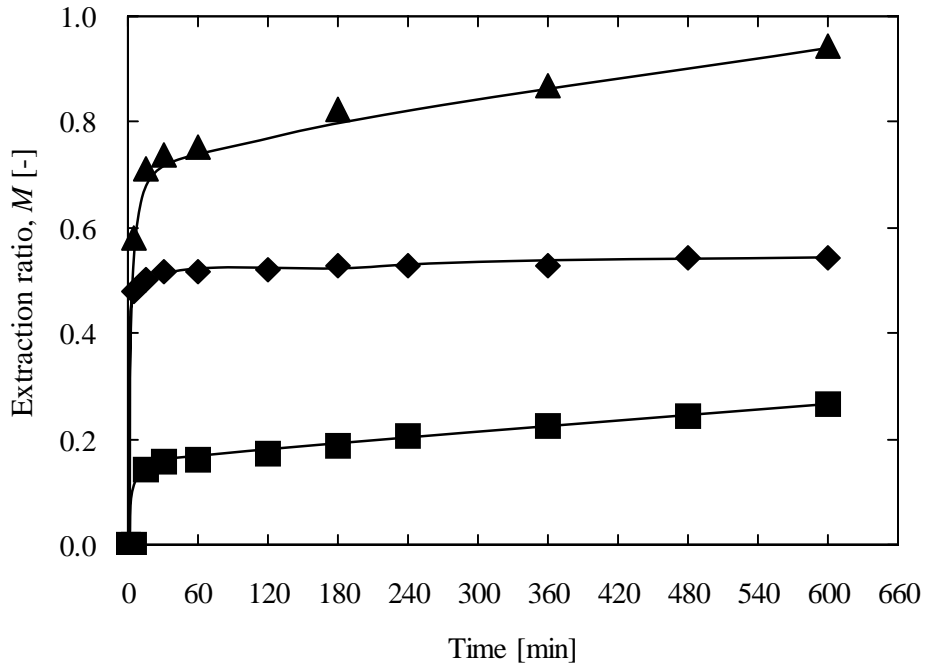
## 4. 結言

アルミナ粒子を超音波反応場内に添加し、固体粒子が MCPA の超音波分解に及ぼす影響について調べた。その結果、過酸化水素、OH ラジカルなどの酸化活性種の生成量と MCPA の分解量の比較を行ったところ、粒子添加による酸化活性種の生成量の減少割合は固体粒子の存在による MCPA の分解効率低下の割合と傾向的に一致し、MCPA の超音波分解における粒子の阻害作用を明らかとなった。

### References

- 【1】 Y. Iida, T. Kozuka, T. Tuziuti and K. Yasui; “Sonochemically Enhanced Adsorption and Degradation of Methyl Orange with Activated Aluminas” *Ultrasonics*, **42**, pp. 635-639 (2004)
- 【2】 S. Koda, T. Kimura, T. Kondo and H. Mitome; “A Standard Method to Calibrate Sonochemical Efficiency of an Individual Reaction System” *Ultrason. Sonochem.*, **10**, pp. 149-156 (2003)

# 第 3 章



**Figure** Extraction ratio of MCPA from model soil at 298 K

■: Stationary (in the air)

◆: With stirring (in the air)

▲: With ultrasound (in the argon)

第 3 章では、カオリン粒子に吸着した MCPA(模擬土壌)の超音波による抽出および分解挙動について調べ、汚染土壌の浄化法としての超音波の有効性について検討した。その結果、模擬土壌からの MCPA の抽出効果は静置や攪拌と比べて、超音波の方が高いことが明らかとなった。さらに、抽出された MCPA は引続き超音波によって分解され、模擬土壌および水中の MCPA の残留割合は 600 分でそれぞれ 6%、4%まで減少することを認めた。

## 第 3 章 MCPA 含有模擬土壤の超音波抽出および分解

### 1. 緒言

第 2 章では MCPA が吸着しないアルミナ粒子を MCPA 水溶液に添加し、固体粒子が MCPA の超音波分解に及ぼす影響を調べた。一方、MCPA のような有機塩素化合物はカオリンのような粘土鉱物に強固に吸着し、土壤汚染を引き起こしている。そこで、本章では、粘土に吸着した MCPA に超音波照射を行い、汚染土壤の超音波浄化について検討した。

実験では、MCPA をカオリンに吸着させた模擬土壤へ超音波照射を行い、超音波による模擬土壤の洗浄効果と、模擬土壤存在下における MCPA の分解挙動を調べた。このとき、超音波照射によるカオリン粒子を添加しない水溶液中での MCPA の分解挙動を調べ、模擬土壤存在下における MCPA の分解挙動と比較することによって、模擬土壤からの MCPA の抽出とカオリン粒子の存在が MCPA の超音波分解に及ぼす影響について考察した。

## 2. 実験装置および方法

### 2-1. 実験試料

#### 2-1-1. 試料調製

本研究では、有機汚染物質として MCPA ( $C_9H_9ClO_3$ , 東京化成工業(株))の試薬を用いた。MCPA をイオン交換水に溶解させて  $5.00 \times 10^{-4}$  mol/L の MCPA 水溶液を調整し、900 g の MCPA 水溶液と 100 g のカオリン(平均粒径: 5  $\mu\text{m}$ , 比重: 4.0 - 6.5 ml/g, 和光純薬工業(株))を 1 L のメスフラスコ内で混合、1 時間攪拌することで MCPA をカオリンに吸着させた。その後、スラリーを 0.45  $\mu\text{m}$  のろ紙でろ過し、ろ過ケーキを常温で乾燥させたものを MCPA 含有模擬土壌として用いた。このとき、模擬土壌中に吸着されている MCPA の含有量は常温乾燥基準で  $1.75 \times 10^{-3}$  mol/kg-土壌であった。

模擬土壌が存在しない MCPA 水溶液への超音波照射実験では、MCPA を脱気水に溶解させ、濃度を  $1.75 \times 10^{-4}$  mol/L に調製したものをを用いた。

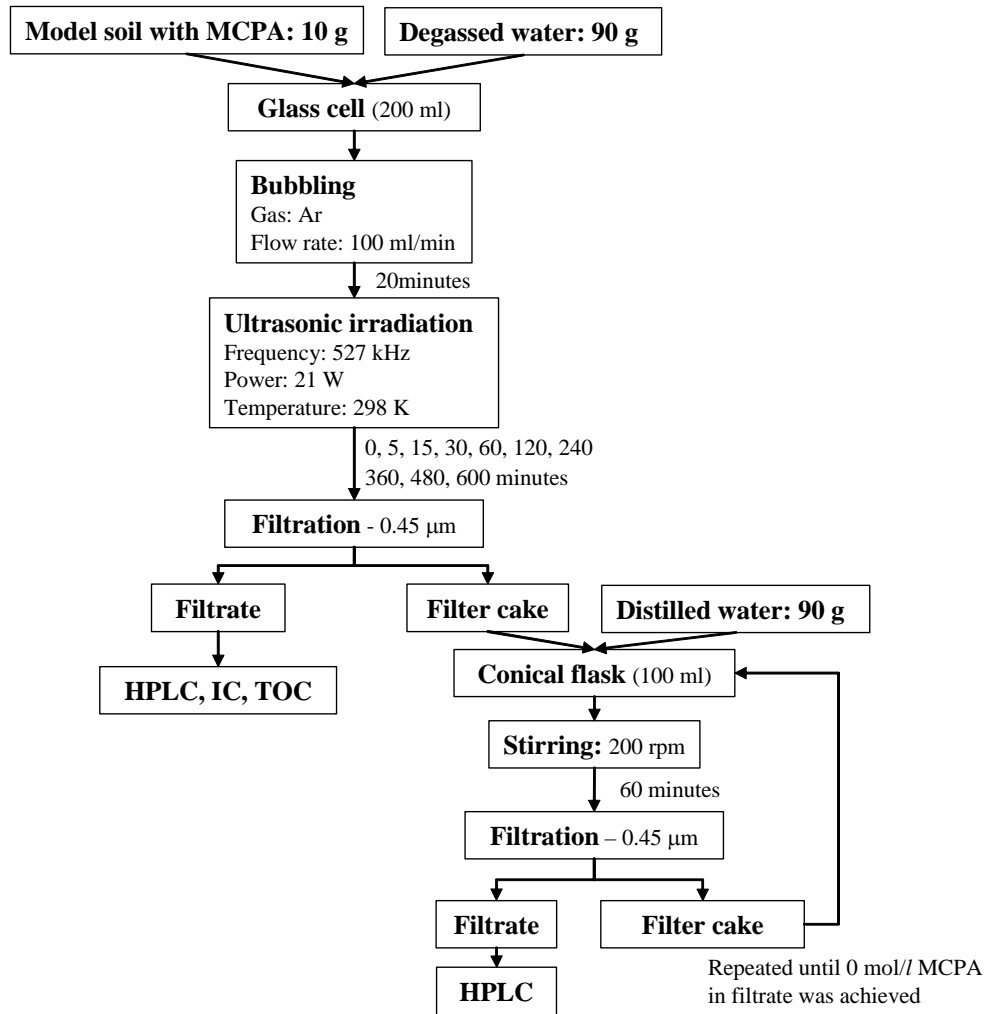
#### 2-1-2. 模擬土壌中 MCPA 量の算出

模擬土壌 10 g と 90 g のイオン交換水を混合して 100 ml の三角フラスコに投入し、マグネチックスターラーを用いて 200 rpm の速度で 60 分間、攪拌を行った。その後、スラリーを 0.45  $\mu\text{m}$  のろ紙で固液分離を行い、ろ液中の MCPA の濃度を測定した。この操作をろ液中の MCPA 濃度が 0 mol/L になるまで繰り返し行った。繰り返し操作によって得られたろ液中の MCPA 濃度と体積の積の合計を模擬土壌中の MCPA 量とした。

### 2-2. 実験方法

本実験のフロー図を **Figure 3-1** に示す。超音波発振装置は第 1 章で使用した周波数 527 kHz を発振する直径 50 mm の PZT 振動子を備えた市販品 (HSR-301, 本多電子(株))を用いた。模擬土壌 10 g と脱気水 90 g を内径 50 mm の円筒型ガラスセルにあらかじめ混合して封入した。実験は、ガラスセルにアルゴンを流量 100 ml/min で 20 分間流した後に超音波の照射を開始し、超音波の照射中もアルゴンガスを流し続けた。このとき、超音波の有効出力を 21 W に設定し、セル内温度を 298 K の一定温度に保った。





**Figure 3-1** Scheme of sonication experiment

超音波発振装置内のガラスセルに所定の時間まで連続的に超音波を照射した後、ガラスセル内の MCPA 含有模擬土壌スラリーを 200 ml ガラスビーカーに回収した。回収したスラリーは 0.45  $\mu\text{m}$  のろ紙を用いて固液分離し、ろ液に含まれる MCPA ならびに反応生成物は 2.3 項に示す分析方法によって定量した。固体側に含まれる MCPA 量は 2.1.2 項に示す方法で算出した。

酸化活性種の生成量を測定するための KI 水溶液への超音波照射実験は、Koda *et al.* (2003) の KI 測定法に準じて行った<sup>[1]</sup>。ガラスセル内には 100 g の KI 水溶液 (0.100 mol/L) または 90 g の KI 水溶液と 10 g のカオリンを混合したスラリーを封入した。実験は模

擬土壌スラリーと同様の操作条件および方法で行った。

### 2-3. 分析方法

水溶液中の MCPA ならびに KI 法で生成する  $I_3^-$  イオンの定量は ODS カラム (Shim-pak VP-ODS, 250 × 4.6 mm I.D., (株)島津製作所)を設置した高速液体クロマトグラフ: HPLC(UV-VIS: SPD-10Avp, 波長: 210 nm, (株)島津製作所)を用いて行った。超音波照射により MCPA の分解過程で生成する塩素イオン ( $Cl^-$ ), 酢酸, 蟻酸の濃度の測定は充てんカラム (TSKgel IC-Anion-PW 6837, 50 × 4.6 mm I.D., 東ソー(株))を設置したイオンクロマトグラフ: IC (電気伝導度計: CDD-10Avp, (株)島津製作所)を用いた。水溶液中に存在する全有機炭素濃度 (TOC)は全有機炭素計 (TOC-5000, (株)島津製作所)を用いて測定した。

### 2-4. 実験結果の評価法

本章では MCPA 水溶液の超音波照射実験結果を MCPA 含有模擬土壌の結果と比較しやすいように, あらたに水溶液中の MCPA 残留率[-],  $X'$ , TOC 残留率[-],  $Z'$ ,を定義し, 水溶液中における MCPA の分解挙動を評価した。脱塩素率[-],  $Y$ ,は第 1 章と同じ定義式のものを用いた。 $X'$ および  $Y$ はそれぞれ MCPA の初期濃度に対する水溶液中に残留する MCPA の割合および超音波分解によって生成した塩素イオンの割合である。 $Z'$ は水溶液中の TOC 濃度の残留割合である。 $X'$ ,  $Y$ および  $Z'$ は以下の式によって求められる。

$$X' = [MCPA]_t / [MCPA]_0 \quad (3-1)$$

$$Y = [Cl^-]_t / [MCPA]_0 \quad (3-2)$$

$$Z' = [TOC]_t / [TOC]_0 \quad (3-3)$$

ここで,  $[MCPA]_t$ および $[Cl^-]_t$ はそれぞれ時間  $t$ における実験後の試料水溶液中の MCPA および塩素イオンの濃度[mol/L]である。 $[MCPA]_0$ は MCPA の初期濃度[mol/L]である。 $[TOC]_0$ および  $[TOC]_t$ はそれぞれ超音波照射前と照射後の水溶液中の TOC 濃度[mol/L]である。

一方, 模擬土壌スラリーからの MCPA 抽出実験では, 模擬土壌中からの

抽出効果は抽出率[-],  $M$  と模擬土壌中の MCPA 残留率[-],  $N$  をそれぞれ以下のように定義して, 模擬土壌からの MCPA 抽出効果を評価した. ここで, 抽出率,  $M$  および模擬土壌中の MCPA 残留率,  $N$  はそれぞれ実験開始前の MCPA の投入量に対する模擬土壌から水溶液に移行した MCPA の割合および模擬土壌中に存在する MCPA の割合を示す.

$$M = 1 - [\text{MCPA in model soil}]_{t'} / [\text{MCPA}]_0 \quad (3-4)$$

$$N = [\text{MCPA in model soil}]_{t'} / [\text{MCPA}]_0 \quad (3-5)$$

ここで,  $[\text{MCPA}]_0$  および  $[\text{MCPA in model soil}]_{t'}$  はそれぞれ実験開始前ならびに時間  $t'$  における実験後の模擬土壌に吸着していた MCPA の濃度 [mol/L] である.

模擬土壌スラリーへの超音波照射実験において, 抽出液中の MCPA の分解挙動は抽出液中の MCPA 残留率[-],  $X''$ , 脱塩素率[-],  $Y''$ , TOC 残留率[-],  $Z''$ , を用いて評価した.  $X''$  および  $Y''$  はそれぞれ実験開始前の MCPA の投入量に対する水溶液中の MCPA の存在割合および超音波分解によって生成した塩素イオンの存在割合を示す.  $X''$  および  $Y''$  は以下の式によって求められる.

$$X'' = [\text{MCPA}]_{t'} / [\text{MCPA}]_0 \quad (3-6)$$

$$Y'' = [\text{Cl}^-]_{t'} / [\text{MCPA}]_0 \quad (3-7)$$

$[\text{MCPA}]_{t'}$  および  $[\text{Cl}^-]_{t'}$  はそれぞれ時間  $t'$  における実験後の試料水溶液中の MCPA および塩素イオン濃度 [mol/L] である.

TOC 残留率は超音波照射によって模擬土壌から抽出され, 水溶液に残留する TOC の割合を示し, 以下の式から求めた.

$$Z'' = [\text{TOC}]_{t'} / [\text{TOC}]_0 \quad (3-8)$$

$[\text{TOC}]_0$  および  $[\text{TOC}]_{t'}$  はそれぞれ初期 TOC 濃度および超音波照射時間  $t'$  における水溶液中の TOC 濃度 [mol/L] である.

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1. 超音波照射による模擬土壌からの MCPA の抽出

超音波照射による模擬土壌中 MCPA の抽出・分解挙動を把握するため、MCPA 含有模擬土壌スラリーへの超音波照射実験を行った。まず、超音波照射による模擬土壌からの MCPA の抽出効果を明らかにするため、つぎの(1)、(2)の2つのケースについて超音波を照射しない MCPA の抽出実験を行った。(1) 10 g の MCPA 含有模擬土壌に 90 g の水を加え静置。(2) 10 g の MCPA 含有模擬土壌に 90 g の水を加え、マグネチックスターラー(攪拌速度: 200 rpm)による攪拌。

Figure 3-2 に MCPA 含有模擬土壌スラリーへの超音波照射による MCPA 抽出実験の結果と、超音波照射を行わない(1)および(2)の抽出実験の結果を示す。その結果、(1)の実験では、5 分後の模擬土壌からの MCPA の抽出率、

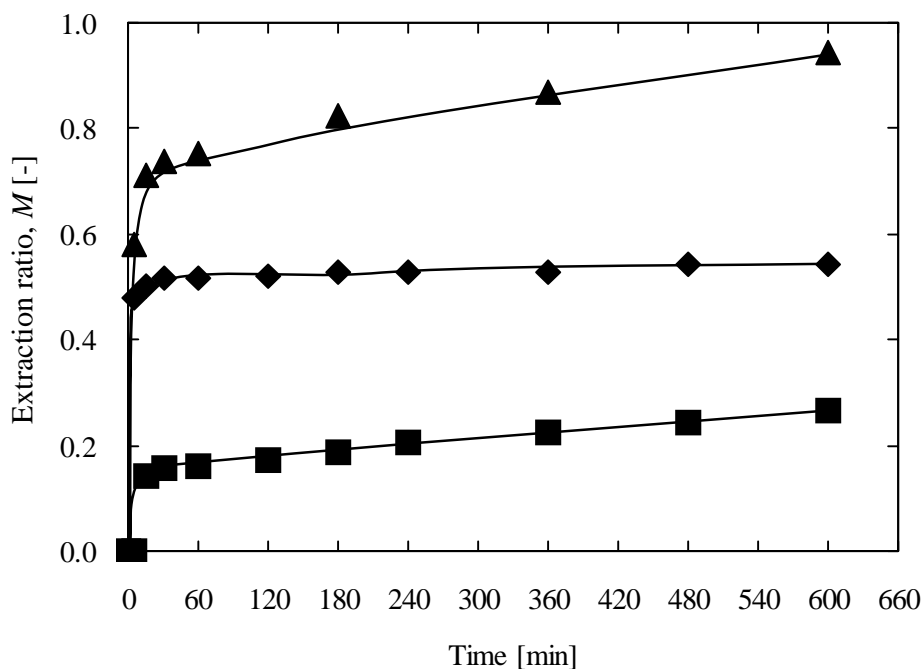


Figure 3-2 Extraction ratio of MCPA from model soil at 298 K

- : Stationary (in the air)
- ◆: With stirring (in the air)
- ▲: With ultrasound (in the argon)

**Table 3-1** Residual ratios of MCPA in the model soil and in the extract, and the concentration of Cl<sup>-</sup> at 600 min

	Residual ratio of MCPA in the model soil, $N$ [-]	Residual ratio of MCPA in the extract, $X''$ [-]	Concentration of Cl in the extract [mol/L]
(1): Stationary	0.70	0.28	0
(2): With stirring	0.45	0.54	0
(3): With ultrasound	0.06	0.03	$1.34 \times 10^{-4}$

$M$  は 0.14 となった。その後、静置時間の増大とともに MCPA 抽出率は徐々に増加し、600 分で 0.28 を示した。つぎに、(2)の攪拌実験では、30 分で MCPA の抽出率は 0.51 となり、その後、ほぼ一定値で推移した。一方、図中(3)の超音波照射による MCPA の抽出率は 15 分で 0.71、600 分では 0.94 となった。これら(1)、(2)、(3)の実験結果を比較すると、超音波の照射によって MCPA の模擬土壌からの抽出促進効果が認められる。Mason *et al.* (2004) は土壌粒子を含む水溶液に超音波を照射することによって、音波による攪拌に加えて、キャビテーションの生成時に生じる衝撃波が土壌粒子内への溶媒の浸透を促進させ、土壌粒子表面の拡散を促すことを報告している<sup>[2]</sup>。本研究で得られた超音波照射実験結果はこの超音波の物理的作用によって土壌粒子から MCPA の抽出が促進されたものと考えられる。

**Table 3-1** に実験開始後の 600 分における(1)の静置、(2)の攪拌ならびに(3)の超音波照射のそれぞれにおける模擬土壌中の MCPA の残留率、 $N$ 、抽出液中の MCPA の残留率、 $X''$ および抽出液中の Cl<sup>-</sup>濃度を示す。本表より、(1)、(2)の実験結果では、得られた模擬土壌と抽出液の残留率の合計( $N+X''$ )はほぼ 1.0 となった。一方、(3)の超音波を照射した実験では、照射時間 600 分において模擬土壌中の MCPA の残留率、 $N$ 、抽出液中の MCPA の残留率、 $X''$ はそれぞれ 0.06、0.03 となった。第 1 章におけるカオリン粒子が存在しない MCPA 水溶液への超音波照射実験の結果から、超音波の照射により水溶液中の MCPA は分解され、Cl<sup>-</sup>を放出することが認められた。したがって本実験で測定された Cl<sup>-</sup>は超音波照射によって消失した 91 %の MCPA の分解によって生成した

ものと考えられる。さらに，抽出液中の MCPA が分解されることで，溶解度平衡の関係から，模擬土壤中 MCPA は抽出液へと溶解促進が起こったものと考えられる。

以上のことから，超音波による液の攪拌，キャビテーション気泡の形成・圧壊による衝撃波，MCPA の分解に伴う溶解の3つの効果により，MCPA の抽出効果は静置ならびに攪拌よりも高くなったと考えられる。

### 3-2. 超音波照射による模擬土壤抽出 MCPA の分解挙動

#### 3-2-1. 模擬土壤抽出 MCPA の超音波分解

Figure 3-3 に，模擬土壤からの抽出液に含まれる MCPA の超音波分解と生成する  $\text{Cl}^-$  濃度の経時変化を表した。図中の  $X''$  は抽出液中の MCPA 残留率， $Y''$  は脱塩素率， $Z''$  は TOC 残留率を示す。

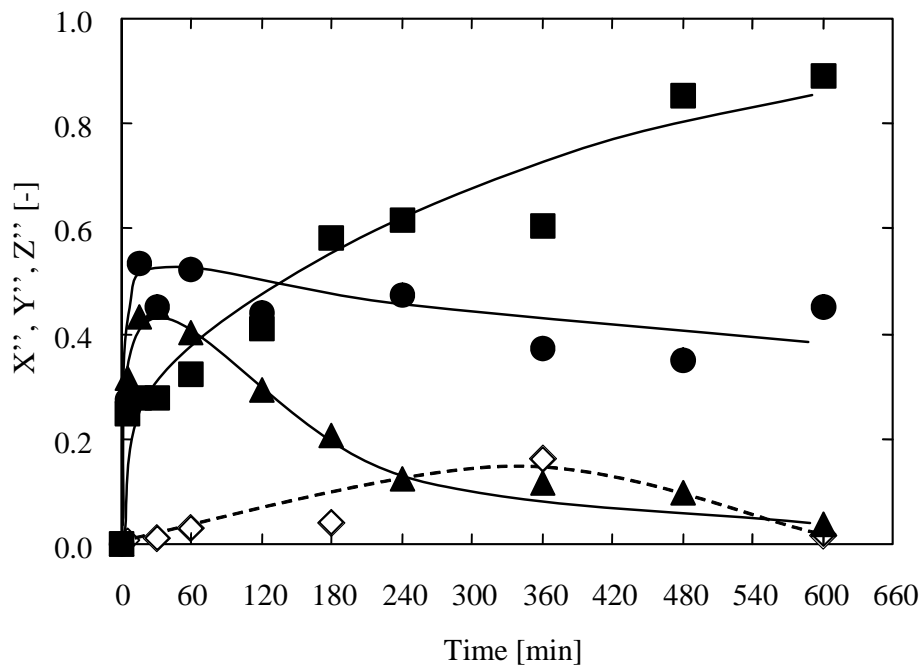


Figure 3-3 Decomposition behaviors of MCPA from model soil at 298 K

- ▲: Residual ratio of MCPA in the extract,  $X''$
- : Dechlorination ratio in the extract,  $Y''$
- : Residual ratio of TOC in the extract,  $Z''$
- ◇:  $\text{Cl}^-$  derived from other reaction products

**Figure 3-3** より, 脱塩素率,  $Y''$  は超音波照射時間とともに増加した. MCPA 残留率,  $X''$  は超音波の照射開始とともに増加し, 照射時間 30 分で 0.45 を示した. 一方, 照射時間 30 分から 240 分の 0.13 になるまで抽出液中の MCPA 残留率は急激に減少し, その後, 600 分で 0.03 に到達した. TOC 残留率,  $Z''$  は超音波の照射開始とともに増加し, 照射時間 15 分で 0.54 の最大値に達した後, 600 分で 0.44 まで減少した. 抽出液中の TOC 残留率,  $Z''$  の減少の度合いは小さく, 模擬土壌スラリー中では有機化合物の CO, CO<sub>2</sub> までの酸化分解はほとんど進行していないと考えられる. 一方, 脱塩素率は照射時間 600 分では約 90 % に達していることから, ほとんどの有機塩素は HCl となり, 模擬土壌スラリー中には有機化合物の副生成物がおもに存在すると考えられる.

### 3-2-2. MCPA 分解過程における副生成物の生成・分解挙動

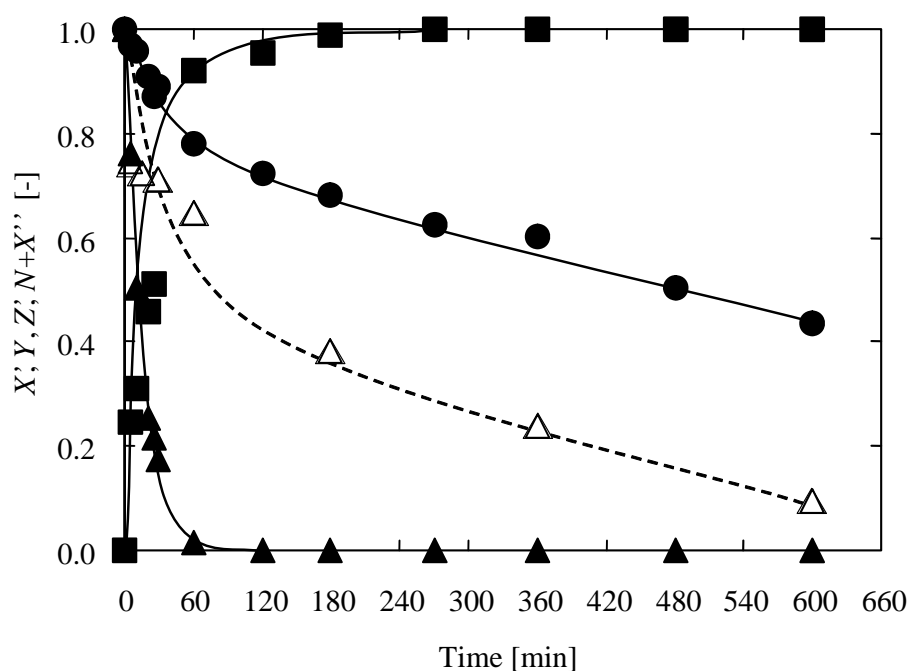
模擬土壌スラリーにおける超音波抽出, 分解過程では, Cl 原子はおもに模擬土壌および抽出液中の MCPA と抽出液中の HCl に分配される. 超音波照射前に投入した模擬土壌中に含まれる MCPA 量に対して, これら MCPA あるいは HCl 由来の Cl の存在割合はそれぞれ模擬土壌中 MCPA の残留率,  $N$ , 抽出液中 MCPA の残留率,  $X''$  および抽出液中の脱塩素率,  $Y''$  で表される. すなわち, これらの合計 ( $N+X''+Y''$ ) は本実験で同定可能な Cl 量を示している. なお, 本実験条件下ではいずれの超音波照射時間においても ( $N+X''+Y''$ ) の値は 1 に達しなかった. このとき, MCPA あるいは HCl 以外の形態として含まれる Cl の割合,  $1-(N+X''+Y'')$ , を未定量 Cl とし, **Figure 3-3** に◇で表した.

**Figure 3-3** より, 未定量 Cl は超音波の照射開始とともに増加し, 照射時間 360 分で 0.16 の最大値に達した後, 600 分には 0.02 まで減少した. **第 1 章 3-1 項**で, MCPA の超音波分解により, 有機塩素化合物の副生成物として 4-chloro-2-methyl phenol (CMP), 4-chlorocatechol を確認している. このとき CMP は超音波の照射開始とともに増加し, 極大値をとった後, 減少する結果を示した. この結果は **Figure 3-3** に示した未定量 Cl と同様の挙動を示すことが認められ, 本研究で測定された未定量 Cl は有機塩素系副生成物に起因するものと考えられる. このことから, 有機塩素系副生成物は MCPA

の超音波分解過程で生成し，照射時間の増加にともない有機塩素系副生成物の濃度は増加した．しかしながら，600分まで超音波を照射し続けることでほぼすべての有機塩素系副生成物は分解されて，有機塩素基は HCl として放出されることが明らかとなった

### 3-2-3. MCPA 含有模擬土壌スラリーと MCPA 水溶液の超音波分解挙動の比較

カオリン粒子の存在が MCPA の分解に及ぼす影響を調べるため，超音波照射による MCPA 含有模擬土壌スラリーと MCPA 水溶液における MCPA の分解効率を比較した．



**Figure 3-4** Decomposition behaviors of MCPA in the aqueous solution at 298 K

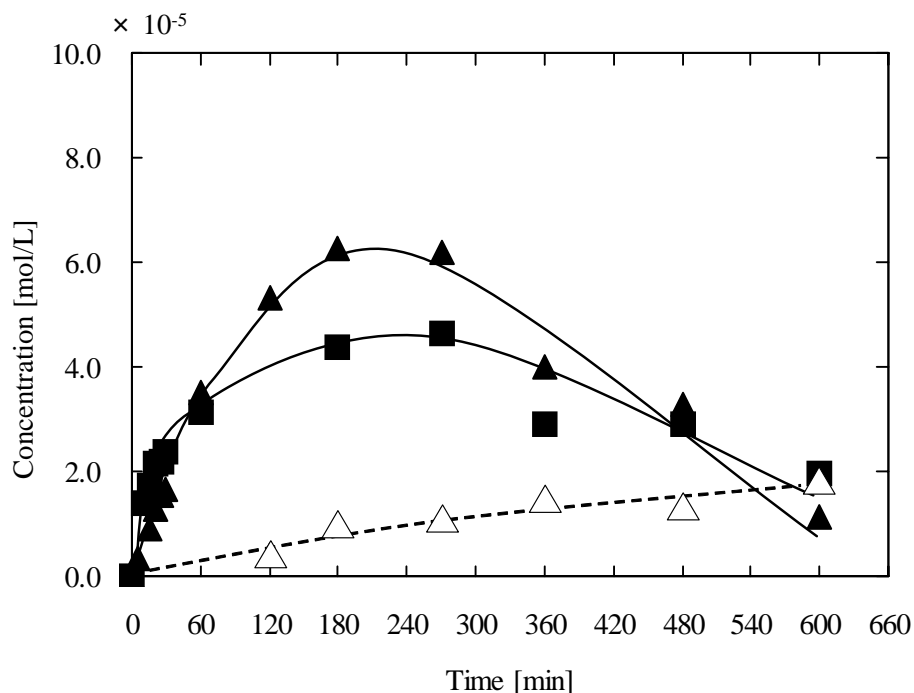
- ▲: Residual ratio of MCPA in the aqueous solution,  $X'$
- : Dechlorination ratio in the aqueous solution,  $Y$
- : Residual ratio of TOC in the aqueous solution,  $Z'$
- △: Residual ratio of MCPA in MCPA-containing model soil slurry,  $(N+X'')$



第 1 章 3-8 項で行った MCPA 水溶液の超音波分解における濃度依存性で用いた 35ppm ( $1.75 \times 10^{-4}$  mol/L)の実験を 600 分まで行い, MCPA 残留率,  $X'$ , 脱塩素率,  $Y$ , TOC 残留率,  $Z'$ , で示したものを **Figure 3-4** に示す. 本図より, MCPA は超音波照射により実験開始後 120 分ですべて分解し, さらに照射時間 270 分で脱塩素率は 1.0 に達していることが認められる. また, TOC 残留率,  $Z'$  は超音波の照射開始とともに減少し, 600 分では 0.40 となった. 超音波照射後に MCPA 含有模擬土壌スラリーに残留する MCPA の割合を模擬土壌と抽出液中の MCPA 残留率の合計である ( $N+X''$ ) で表し, **Figure 3-4** に  $\Delta$  で示した. MCPA 水溶液中の MCPA 残留率,  $X$  と MCPA 含有模擬土壌スラリー中の MCPA 残留率 ( $N+X''$ ) を比較すると, 同一照射時間において MCPA 含有模擬土壌スラリー中の MCPA 残留率の方が高い値を示した. 一方, **Figure 3-4** の MCPA 水溶液の超音波分解実験で得られる脱塩素率,  $Y$  と **Figure 3-3** の MCPA 含有模擬土壌スラリーへの超音波照射実験で得られる脱塩素率,  $Y''$  を比べると, いずれの超音波照射時間においても MCPA 含有模擬土壌スラリーの脱塩素率,  $Y''$  は低い値を示した. このことより, 模擬土壌の存在により MCPA の分解および有機塩素の無機塩素化の効率は低下していることが明らかとなった.

**Figure 3-5** に MCPA 水溶液への超音波照射による酢酸(■), 蟻酸濃度(▲) と MCPA 含有模擬土壌スラリー中の蟻酸濃度( $\Delta$ )の経時変化を示す. 本図より, MCPA 水溶液の超音波分解では蟻酸濃度は超音波照射開始とともに増加し, 照射時間 180 分で極大値をとり, その後は減少に転じた. 酢酸濃度についても照射時間 270 分まで増加した後, 照射時間とともに減少した. 蟻酸ならびに酢酸は MCPA や MCPA の分解生成物の分解にともなって生成する. 蟻酸の 180 分, 酢酸の 270 分までの超音波照射時間では, 蟻酸や酢酸の生成速度が蟻酸, 酢酸の分解速度より速いために, それぞれの濃度は増加したと考えられる. その後の照射時間では, MCPA は存在せず, 分解生成物からの蟻酸, 酢酸の生成がほとんどなくなることで, 超音波分解により蟻酸, 酢酸の濃度は減少したと考えられる. 一方, MCPA 含有模擬土壌スラリー中の蟻酸濃度は本実験範囲内では増加し続けた.

MCPA 水溶液と MCPA 含有模擬土壌スラリーの超音波分解過程で生成する蟻酸, 酢酸の生成, 分解挙動を比較したところ, MCPA 含有模擬土壌ス



**Figure 3-5** Change of the concentrations of formic acid and acetic acid formed by MCPA decomposition in the aqueous solution and in slurry

▲: Formic acid in MCPA aqueous solution

■: Acetic acid in MCPA aqueous solution

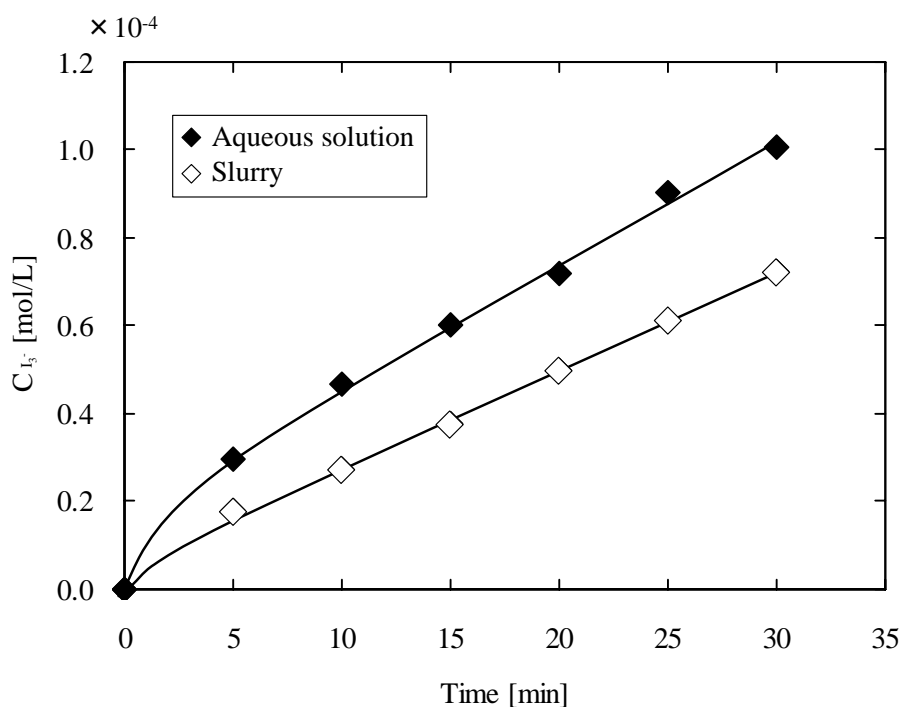
△: Formic acid in MCPA-containing model soil slurry

ラリー中の蟻酸濃度は低く，MCPA 水溶液の超音波分解により生成する蟻酸の極大濃度は確認されなかった．これは，MCPA 含有模擬土壌スラリーの超音波分解では，MCPA やその副生成物の分解が遅く，十分な量の蟻酸の生成にまで至らなかったためと考えられる．

一方，酢酸については，MCPA 含有模擬土壌スラリーの超音波分解では生成は確認されたものの，本分析装置の定量限界値である  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 以下であった．酢酸に関しても，蟻酸と同様に分解効率の低下により，十分な量が生成されなかったものと考えられる．

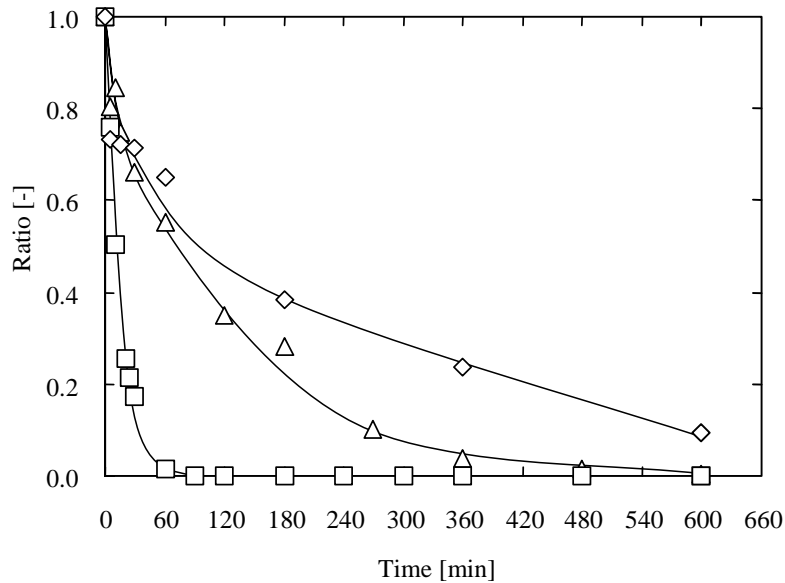
#### 3-2-4. MCPA 含有模擬土壌の超音波分解効率低下の考察

一般に，水溶液に超音波を照射すると，キャビテーション効果により局



**Figure 3-6** Time dependence of KI oxidation by sonolysis expressed in terms of the  $I_3^-$  formation

所的な高温高圧反応場が形成される．この反応場における揮発性物質と難揮発性物質の分解メカニズムは異なると考えられる．揮発性物質はキャビテーションによって形成される高温高圧反応場に取り込まれて，熱分解される．一方，難揮発性物質はおもに水分子や溶存気体の熱分解によって生成した  $OH$  ラジカルなどの酸化活性種によって分解される<sup>[3]</sup>．このことから，本研究で用いる MCPA は難揮発性物質であるため，おもに酸化活性種によって分解すると考えられる．本検討項目においても第 2 章と同様に MCPA 含有模擬土壌スラリーと MCPA 水溶液の超音波照射による酸化活性種の生成量を KI 法を用いて検討した．Figure 3-6 に KI 水溶液と KI 水溶液スラリーの超音波照射による  $I_3^-$  濃度の経時変化を示す．本図より，KI 水溶液ならびに KI 水溶液スラリーの  $I_3^-$  濃度は超音波の照射時間とともに増加した．さらに，KI 水溶液と KI 水溶液スラリーで酸化活性種の生成量を比較すると， $I_3^-$  濃度は水溶液の方が高い値を示し，酸化活性種は KI 水溶液の方が多く生成していることが確認された．このことから，カオリン粒



**Figure 3-7** Decomposition of MCPA by ultrasound with and without solid particle

Initial amount of MCPA:  $1.75 \times 10^{-5}$  mol, Weight of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Kaolin containing with MCPA: 10 g

◇: Residual ratio of MCPA in MCPA-containing model soil slurry,  $(N+X'')$

△: MCPA solution with  $\text{Al}_2\text{O}_3$

□: MCPA solution

子においても，10 g の固体粒子の存在下では音波は散乱，減衰され，酸化活性種の生成を阻害したものと考えられる。

MCPA 含有模擬土壤スラリーにおける MCPA の超音波分解・除去の効果を明確にするため，MCPA 水溶液，10 g のアルミナ粒子添加した MCPA 水溶液ならびに MCPA 含有模擬土壤スラリーの結果を比較した．同一モル数 ( $1.75 \times 10^{-5}$  mol) の MCPA が存在する MCPA 水溶液，10 g のアルミナ粒子添加した MCPA 水溶液ならびに MCPA 含有模擬土壤スラリーへの超音波照射実験で得られた MCPA 残留率を **Figure 3-7** に示す．なお，MCPA 含有模擬土壤スラリーは模擬土壤と抽出液中の MCPA 残留率の合計である  $(N+X'')$  を図中に示す．本図より，MCPA 水溶液とアルミナ粒子添加の MCPA 水溶液のスラリーと MCPA 含有模擬土壤スラリーの MCPA の残留

挙動にそれぞれ差が生じている。MCPA 水溶液とアルミナ粒子添加の MCPA 水溶液のスラリーで生じている MCPA 残留率の差は、固体粒子による音波の散乱，減衰による酸化活性種の生成量の低下と見掛け粘度の上昇による攪拌効果の低下によるものと考えられる。一方，アルミナ粒子添加の MCPA 水溶液のスラリーと MCPA 含有模擬土壌スラリーの挙動の差は除々に大きくなっている。また，**Figure 3-2** より超音波照射時間 600 分においても模擬土壌中に MCPA は残留している様子が認められている。これらのことから，MCPA 抽出に対する物質移動抵抗もまた MCPA 含有模擬土壌スラリーの超音波分解効率を低下させるものと考えられる。

## 4. 結 言

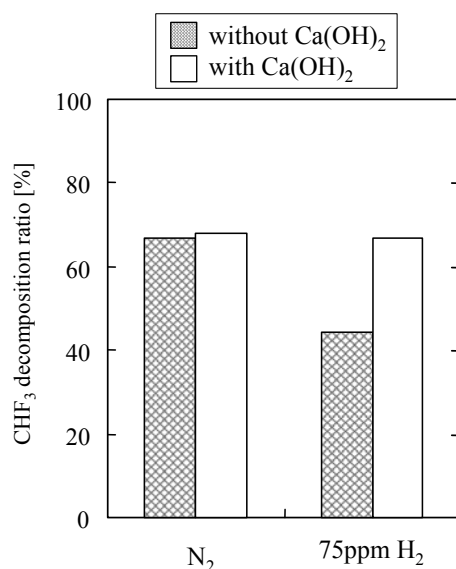
本項目では，527 kHz，21 W，アルゴン雰囲気下での超音波照射によるカオリンに吸着した MCPA の抽出および分解実験を行った．その結果，以下の知見が得られた．

- ① 超音波照射による MCPA の抽出率は超音波を使用しない場合と比べて高い値を示し，超音波照射による抽出促進効果が認められた．
- ② 超音波照射により抽出された MCPA は分解され，超音波照射時間 600 分で抽出液中の MCPA 残留率は 0.03 に到達した．このとき，MCPA あるいは中間生成物の分解によって，抽出液中の塩素イオン濃度は増加した．
- ③ MCPA 水溶液の超音波分解と比較して，MCPA 含有模擬土壌の分解効率は低下した．超音波照射下における MCPA 含有模擬土壌からの MCPA 抽出に対する物質移動抵抗と過剰なスラリー粒子の存在による酸化活性種の生成量の減少によって MCPA の分解が阻害されたと考えられた．

## References

- 【1】 S. Koda, T. Kimura, T. Kondo and H. Mitome; “A Standard Method to Calibrate Sonochemical Efficiency of an Individual Reaction System” *Ultrason. Sonochem.*, **10**, pp. 149-156 (2003)
- 【2】 T. J. Mason, A. Collings and A. Sumel; “Sonic and Ultrasonic Removal of Chemical Contaminants from Soil in the Laboratory and on a Large Scale” *Ultrason. Sonochem.*, **11**, pp. 205–210 (2004)
- 【3】 Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim and Y. Maeda; “Sonochemical Degradation of Chlorophenols in Water” *Ultrason. Sonochem.*, **7**, pp. 115–120 (2000)

## 第 4 章



**Figure** A comparison of CHF<sub>3</sub> decomposition with and without *in-situ* Ca(OH)<sub>2</sub> absorption at input power 0.10kW with AC power source

第 4 章では、大気汚染を引き起こすハロゲン化合物の分解において、非平衡プラズマ反応場でハロゲンの *in-situ* アルカリ吸収によるハロゲン副生成物の抑制法を検討した。その結果、ハロゲンガスの N<sub>2</sub> 雰囲気でのプラズマ分解では、Cl<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub> 等のハロゲン副生成物および電極表面への炭素(C)析出が認められた。一方、酸素(O<sub>2</sub>)の注入によって、ハロゲン分子中の C は CO<sub>2</sub> に転換し、C の無機化が促進された。これに対して、プラズマ反応場に水素(H<sub>2</sub>)を導入すると、ハロゲン基(Cl, F)は HCl および HF へ転化し、ハロゲン副生成物の生成が高度に抑制された。さらに、*in-situ* アルカリ吸収との組み合わせにより、これらの有害ハロゲン化合物は系内で除去されるとともに、ハロゲンガスの分解側への平衡シフトによってプラズマ分解効率の向上を認めた。



## 第4章 非平衡プラズマと *in-situ* アルカリ吸収組み合わせによるハロゲンガスの分解

### 1. 緒言

第1章、第2章では排水処理、第3章では土壌汚染の浄化を目的として超音波による抽出および分解挙動について実験的検討を行った。第4章においては、大気汚染物質をターゲットとし、非平衡プラズマによる分解処理を行った。プラズマは超音波と同様に高密度エネルギー反応場で電子や様々な活性種( $O\cdot$ ,  $O_3$ ,  $H\cdot$ )を生み出すことで、ハロゲンガスなどの汚染物質の分解反応を引き起こす方法の1つとして挙げられる。

実際に、様々な研究事例によってハロゲンガスに対する非平衡プラズマの処理能力が示されている<sup>[1-3]</sup>。しかしながら、塩素・フッ素共存系化合物であるCFC、 $C_2F_6$ に対してコロナ放電やバリア放電により生成したプラズマを用いた研究では、 $COF_2$ 、 $COCl_2$ 、 $HCl$ 、 $CHCl_3$ 、 $HF$ 、 $COF_2$ 、 $CF_4$ 等のハロゲン系有害副生成物の発生が報告されている<sup>[4-6]</sup>。

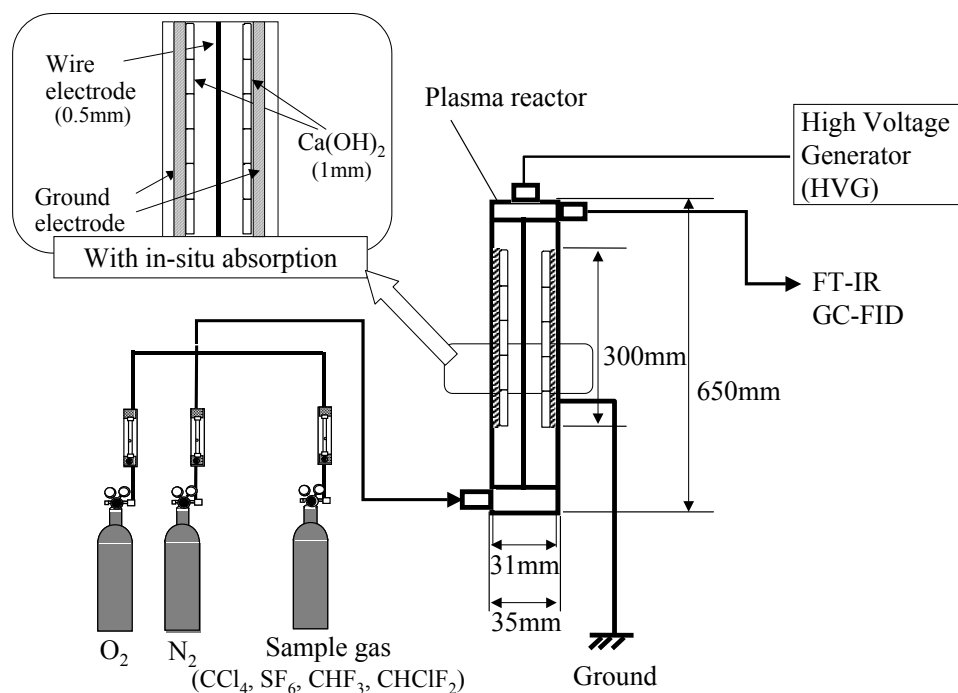
本研究では、プラズマによるハロゲンガス( $CCl_4$ 、 $CHF_3$ 、 $CHClF_2$ 、 $CF_4$ )の分解反応で生成する遊離ハロゲン種に対して無機固定化の役割を有する物質を反応場に添加、遊離ハロゲン種を固定化し、再結合反応および副生成物生成反応を抑制することで、分解対象物質の分解率向上ならびに有害副生成物の生成抑制の達成を目的とする。実験では、まず基礎的な知見として窒素雰囲気における分解実験の結果をベースにして、酸素および水素の濃度に対しての分解率、副生成物発生への影響についてプラズマ反応装置を用いて実験的に確認を行い、プラズマ分解反応制御の観点から気相における炭素および遊離ハロゲン種の無機化に対する効果について検討を行う。さらに遊離ハロゲン種の固定化を目的として、アルカリ系固体吸収剤を *in-situ* でプラズマ反応場に設置した実験を行い、プラズマ反応場での固体吸収剤の有効性について実験的検討を行う。実験においては、分解対象物質の分解率を測定するとともに、副生成物の種類、発生量を把握することによって、それぞれの添加物質のプラズマ反応場での有効性について評価を行った。

## 2. 直流パルス放電によるハロゲンガスのプラズマ分解

本章では、酸素および水素によるハロゲン化合物の分解反応制御を目的として、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CHClF}_2$  のプラズマ分解を行った。実験では、一般的に非平衡プラズマでの分解実験で用いられている直流電源(DC 電源)からパルス状に高電圧を印加することによってプラズマを発生させ、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CHClF}_2$  の分解を行った。固体吸収剤添加によるプラズマ分解の有効性を検討するため、 $\text{CHClF}_2$  に関してプラズマ分解と *in-situ* 固体吸収を併用した分解および  $\text{CO}_2$  の生成の挙動、ハロゲンの副生成物の除去効果について調べた。

### 2-1. 実験装置および方法

本検討で用いた実験装置の概略図を **Figure 4-1** に示す。実験装置としては同軸円筒状のプラズマ反応器を用いた。内径 31 mm の石英ガラス管の内壁に厚さ 0.2 mm、長さ 300 mm のアルミ接地電極を、同軸上に放電電極として直径 0.5 mm のステンレスワイヤーを設置した。固体吸収剤を反応場に投入する実験は、上記のプラズマ反応器の内壁にアルカリ系固体吸収剤



**Figure 4-1** Experimental apparatus using DC power source

を  $14.2 \text{ g/m}^2$  で膜状に担持させた固体吸収剤担持型プラズマ反応器を用いて行った。固体吸収剤としてはハロゲン種と強い化学親和力を有する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を用いた。本報で用いる固体吸収剤は重量比で蒸留水と粉末の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  試薬(和光純薬工業(株))を 6 : 4 の割合で混合したスラリー状のものをアルミ接地電極上に塗布し、空気中で約 3 時間乾燥させ、その後、電気炉において 383 K で約 3 時間乾燥させたものである。

各種ハロゲンガスは  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHClF}_2$  をそれぞれ 100 ppm v/v となるように  $\text{O}_2/\text{N}_2=0, 2, 10, 20 \%$  v/v または  $\text{H}_2/\text{N}_2=0, 2 \%$  v/v と混合し、全ガス流量を 500 ml/min としてプラズマ反応器へ供給した。反応温度は  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHClF}_2$  については室温(298 K),  $\text{CHF}_3$  については反応器を 298 K および 673 K に保持した。プラズマは周波数 50 Hz, 印加電圧 18 - 22 kV の直流電流を印加することで生じるパルスコロナ放電によって発生させた。

反応器入口および出口における  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHClF}_2$  および分解後生成物の定性および定量は、フーリエ赤外分光光度計 : FT-IR((株)島津製作所, FTIR-8700), GC-FID ((株)島津製作所, GC-14-FID), ガス検知管 (ガステック), キャピラリーカラム ((株)島津製作所, ULBON HR-20M, 25 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.1  $\mu\text{m}$ )を設置した GC-MS ((株)島津製作所, ガスクロマトグラフ : GC-17A, 質量分析装置 : QP5050)を用いて測定した。*in-situ* 固体吸収剤 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )に吸収された Cl および F は吸収剤を、王水に溶かした後、イオンクロマトグラフ : IC ((株)島津製作所, 検出器 : 電気伝導度計, type: CDD-10Avp; カラム:東ソー, TSKgel IC-Anion-PW, 6837 (50 $\times$ 4.6mmI.D.))によって測定した。

なお、各サンプルガスの分解率 [%]は以下のように定義した。

$$\text{Decomposition ratio} = (\text{C}_{\text{in}} - \text{C}_{\text{out}}) / \text{C}_{\text{in}} \times 100 \quad (4-1)$$

ここで、 $\text{C}_{\text{in}}$  および  $\text{C}_{\text{out}}$  はそれぞれハロゲンガスの反応器入口および出口濃度である。

さらに、 $\text{CO}_2$  転化率 [%]はハロゲンガスの分解量に対して  $\text{CO}_2$  の生成した割合を表し、以下の式で求めた。

$$\text{CO}_2 \text{ fraction} = C_{\text{CO}_2} / (C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) \times 100 \quad (4-2)$$

ここで,  $C_{\text{in}}$  および  $C_{\text{out}}$  はそれぞれハロゲンガスの反応器入口および出口濃度である.

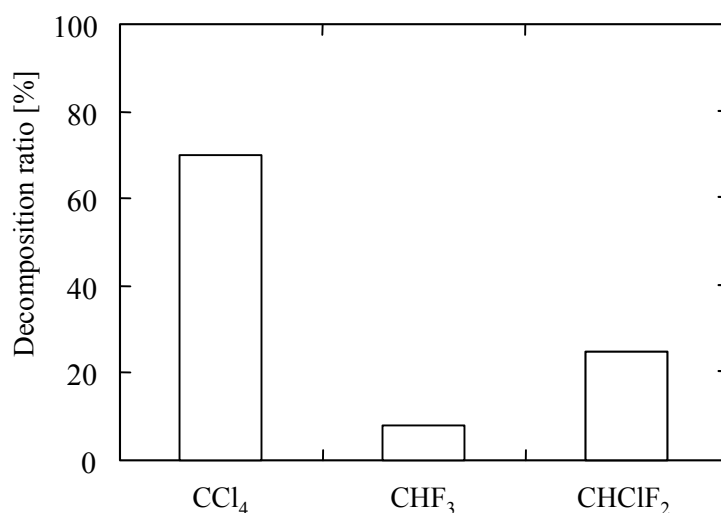
## 2-2. 実験結果および考察

### 2-2-1. 非平衡プラズマのハロゲンガスに対する分解性能

本研究で用いるプラズマ分解装置の有効性を確認するために、放電電圧 20 kV、反応器温度が室温(298 K)、ガス全流量 500 ml/min、滞留時間 25 s、N<sub>2</sub> 雰囲気下において分解実験を行った。CCl<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、CHClF<sub>2</sub> の非平衡プラズマ分解実験の結果を **Figure 4-2** に示す。本図から、反応ガスごとに分解率は異なるものの非平衡プラズマによる分解能が認められた。

本実験におけるプラズマ分解反応について、これまで報告されている反応生成物の挙動解析および化学素反応データ<sup>[7]</sup>や研究成果<sup>[8]</sup>より主要な反応メカニズムについての考察を行った。プラズマ反応場でのガス分子と高速電子の一次反応素過程としては弾性衝突、励起（電子、振動、回転）、解離、イオン化、解離性イオン化、電子付着、解離性電子付着<sup>[9]</sup>があり、これらの反応が相互に作用していることが考えられる。

まず、各反応ガスの分解反応は、プラズマにより生成される高エネルギー電子による解離性電子付着反応によって開始され、構成原子が遊離する。

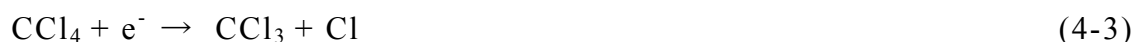


**Figure 4-2** Comparison of sample gas species for non-thermal plasma decomposition

Initial concentration: 100 ppm, Pulse voltage: 20 kV,

Resctor temperature: 298 K, Gas flow rate:  $5 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/min

(CCl<sub>4</sub>)



(CHF<sub>3</sub>)



(CHClF<sub>2</sub>)



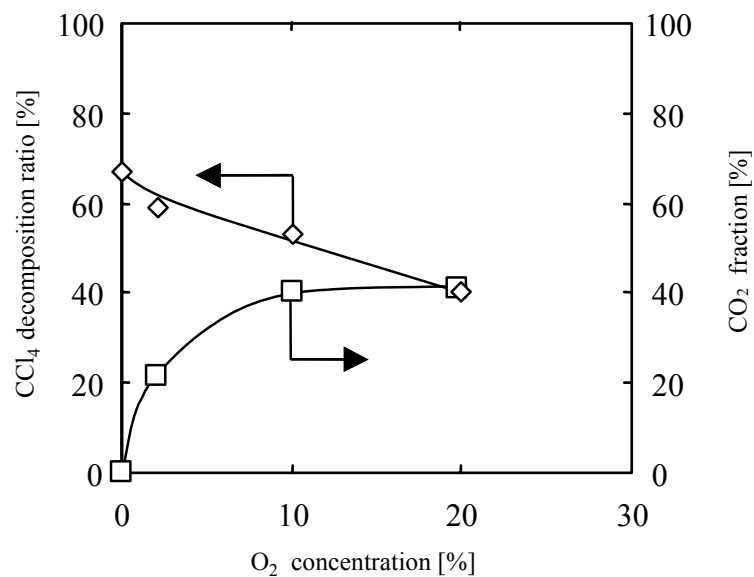
これら初期分解反応に関して、各反応ガス分子における結合解離エネルギーから、各反応ガスの分解率の違いを考察した。

反応ガス中の原子間同志の結合において、最も低い結合エネルギーをもつ結合は、CCl<sub>4</sub>については C-Cl 結合(結合エネルギー：342 kJ/mol)、CHF<sub>3</sub> は C-H 結合(結合エネルギー：410 kJ/mol)、CHClF<sub>2</sub> は C-Cl 結合 (342 kJ/mol) となる。したがって、これらの比較から本実験で用いた反応ガスのうち、CHF<sub>3</sub>(分解率：8%)が最も低い分解率となったと考えられる。次に、CHClF<sub>2</sub>(分解率：32%)は、C-Cl 結合以外に C-F 結合(結合エネルギー：472 kJ/mol) と C-H 結合を有していることから、すべて C-Cl 結合である CCl<sub>4</sub> (分解率：67%)より分解率が低くなったと考えられる。

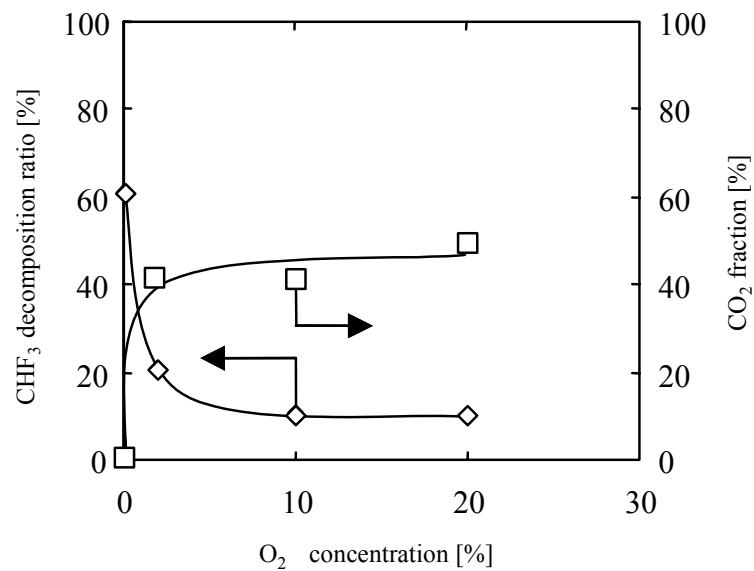
## 2-2-2. 酸素存在下におけるハロゲンガスのプラズマ分解挙動

### 2-2-2-1. ハロゲンガスのプラズマ分解における酸素濃度依存性

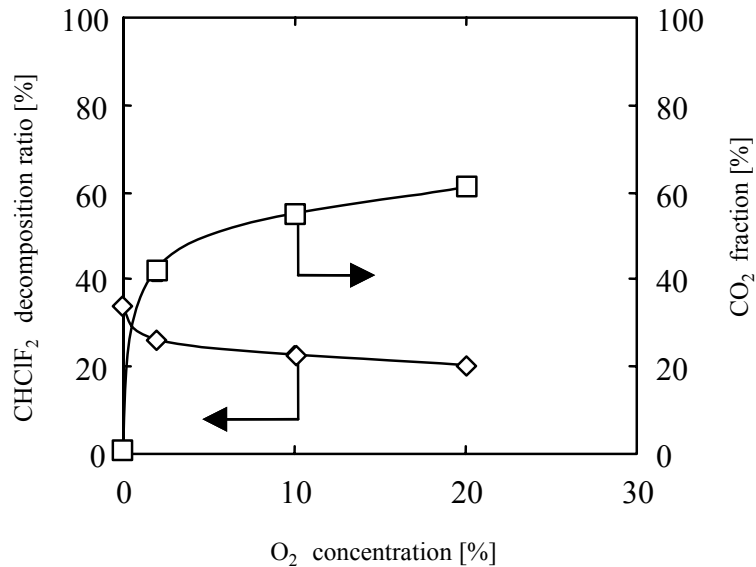
本研究で対象とする各種のハロゲンガスを大気中でプラズマ分解することを想定して、Cl と F をそれぞれ単独に分子構造内に含む CCl<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub> のプラズマ分解におけるこれらの分解率に及ぼす共存 O<sub>2</sub> 濃度の影響を検討した。なお、CHF<sub>3</sub> は室温条件下での分解率が極端に低かったため、400℃とした。**Figures 4-3** および **4-4** にそれぞれ CCl<sub>4</sub> および CHF<sub>3</sub> の分解結果を示す。**Figure 4-3** より、CCl<sub>4</sub> は O<sub>2</sub> 濃度が増加するにつれて分解率は減少した。一方、**Figure 4-4** より、CHF<sub>3</sub> の分解率は酸素の添加と同時に大きく低下するが、O<sub>2</sub> 濃度 2%以降は O<sub>2</sub> 濃度に対して緩やかに減少した。さらに、



**Figures 4-3** Dependence of CCl<sub>4</sub> decomposition and CO<sub>2</sub> formation on O<sub>2</sub> concentration in N<sub>2</sub> atmosphere



**Figures 4-4** Dependence of CHF<sub>3</sub> decomposition and CO<sub>2</sub> formation on O<sub>2</sub> concentration in N<sub>2</sub> atmosphere at 673 K



**Figures 4-5** Dependence of CHClF<sub>2</sub> decomposition and CO<sub>2</sub> formation on O<sub>2</sub> concentration in N<sub>2</sub> atmosphere

O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20 %条件下では CCl<sub>4</sub> および CHF<sub>3</sub> の分解率は N<sub>2</sub> 雰囲気の場合に比べて CCl<sub>4</sub> は 30 %，CHF<sub>3</sub> は 50 %減少することが認められた。

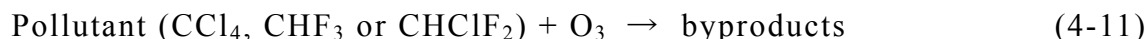
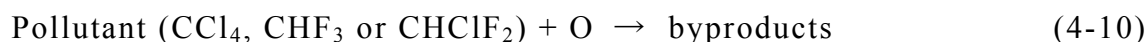
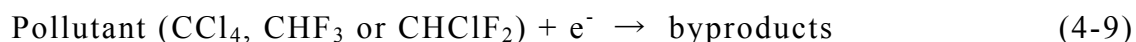
つぎに，H，Cl，F 元素をすべて同一分子構造内に含む CHClF<sub>2</sub> のプラズマ分解に対する共存 O<sub>2</sub> 濃度の影響について検討した．その結果を **Figure 4-5** に示す．CHClF<sub>2</sub> の分解率は，O<sub>2</sub> の添加と同時に大きく減少するが，O<sub>2</sub> 濃度 2 %以上では分解率は O<sub>2</sub> 濃度に対する分解率の低下の度合いが小さくなった．O<sub>2</sub> 濃度 20 %では N<sub>2</sub> 雰囲気の場合に比べて CHClF<sub>2</sub> の分解率は 15 %程度の減少となった．

酸素添加時における有機ハロゲン化合物の分解開始反応については，**2-2-1 項**の窒素雰囲気での非平衡プラズマ分解によるハロゲンガスの分解メカニズムに加えて，Penetrante *et al.* (1995)の大気圧下での CCl<sub>4</sub> のエレクトロンビームおよびパルスコロナ分解<sup>[10]</sup>，Sathiamoorthy *et al.* (1999)の空気雰囲気における CClBrF<sub>2</sub> のパルスコロナ分解<sup>[11]</sup>の検討結果などをもとにして以下のように考察した．

まず，O<sub>2</sub> は高速電子と反応して，O ならびに O<sub>3</sub> のような酸化活性種が形成されることが知られている<sup>[10] [11]</sup>．N<sub>2</sub> 雰囲気での高速電子による解離



性電子付着反応に加えて，生成酸素活性種(O, O<sub>3</sub>)により，CCl<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>およびCHClF<sub>2</sub>は以下の反応式のように分解反応を開始するものと考えられる．



一方，O<sub>2</sub>共存下のプラズマ分解では，高速電子(数十 eV)は O<sub>2</sub> ガス分子へ電子付着，または解離付着を引き起こすため，ハロゲンガスの効率的な分解開始反応である Eq. (4-9)のような解離性電子付着が起きる確率は減少すると考えられる．さらに，電子と O<sub>2</sub> が反応して生成した O は O<sub>2</sub> と結合して O<sub>3</sub> を形成するため，酸化ポテンシャルは O(酸化ポテンシャル:2.42 V (374 kJ/mol))の減少にともなう O<sub>3</sub>(酸化ポテンシャル: 2.07 V (347 kJ/mol))の形成によって低くなり<sup>[12]</sup>，Eq. (4-10)の O を起点とするハロゲンガスの分解開始反応もまた O<sub>2</sub> の増加にともない阻害されるものと推察される．これに関連して，CHClF<sub>2</sub> の分解実験において得られた FT-IR ピークから，O<sub>2</sub> 濃度 2 %では見られなかった O<sub>3</sub> の生成ピークが O<sub>2</sub> 濃度 10 %以上において顕著に認められた．さらに，以下の Eqs. (4-12), (4-13)に示すように有機ハロゲン化合物のプラズマ分解過程におけるハロゲン原子(X)の遊離によって O<sub>3</sub>, O の消失反応もまた同時に進行しているものと考えられる<sup>[13][14]</sup>．



**2-2-1 項**より窒素雰囲気における CCl<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>および CHClF<sub>2</sub> の分解率の相違については，結合エネルギーの観点から，結合エネルギーが低いほど分解反応が進行しやすく，同一温度条件では CCl<sub>4</sub>, CHClF<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> の順に分解率が低くなった．一方，O<sub>2</sub> の添加の系においても，CHF<sub>3</sub> については高温場(673 K)でプラズマ処理を行ったにもかかわらず，CCl<sub>4</sub>, CHClF<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> の順に分解率は低い値となり，窒素雰囲気の結果と同様の傾向を示したため，結合エネルギーが小さい結合を有する化合物ほど分解反応は進行するこ

とがわかる。しかしながら、 $O_2$ 濃度の増加に対するハロゲンガスの分解率の低下に相違が見られたため、上記の反応式に基づいて、結合エネルギーに加え、 $O$ 、 $O_3$ の有する酸化ポテンシャルの観点から以下に考察を試みた。 $C-Cl$ (結合エネルギー：342 kJ/mol)の結合エネルギーは $O$ や $O_3$ の酸化ポテンシャルより低いものの、分解促進に大きく寄与する高速電子が $O$ や $O_3$ の生成反応にともない消失すること、さらには活性種 $O$ も $O_2$ 濃度の増加に伴い酸化ポテンシャルの低い $O_3$ へと移行する。すなわち、分解開始反応がEq. (4-9)からEq. (4-10)、さらには $O$ から $O_3$ を基点としたEq. (4-11)の分解開始反応が支配的になるため、 $C-Cl$ 結合を有する $CCl_4$ の分解率は本実験範囲内では減少し続けたと考えられる。さらに $CCl_4$ は分解過程で遊離ハロゲンを多く生成し、Eqs. (4-12), (4-13)による $O_3$ 、 $O$ の消失反応もまた $O_2$ 添加による分解率低下に影響を及ぼしている可能性があると考えられる。一方、 $C-H$ (結合エネルギー：410 kJ/mol)および $C-F$ (結合エネルギー：472 kJ/mol)の結合エネルギーは $O$ ならびに $O_3$ の酸化ポテンシャルより高く、Eqs. (4-10), (4-11)に示すような $O$ や $O_3$ による分解が困難である。よって、 $C-H$ および $C-F$ を分子構造内に有する $CHF_3$ は酸素の添加と同時に分解率は大きく低下し、 $O_2$ 濃度2-20%の範囲では緩やかに分解率が減少したものと考えられる。最後に、すべての結合を有する $CHClF_2$ は $O_2$ 濃度2%までで高速電子の減少によるEq. (4-9)の反応の阻害およびEqs. (4-10), (4-11)における $O$ や $O_3$ による $C-H$ と $C-F$ の両結合との反応がほとんど起こらないことから分解率は大きく低下した。その後の $O_2$ 濃度2-20%では、 $C-Cl$ の切断に関してEq. (4-9)のような高速電子だけではなくEqs. (4-10), (4-11)のような $O$ 、 $O_3$ を基点とした反応も可能なため、結合エネルギーが高い $C-H$ および $C-F$ のみを有している $CHF_3$ の分解挙動と比較して、分解率に対する大きな酸素依存性は認められなかったと考えられる。

#### 2-2-2-2. ハロゲンガスのプラズマ分解過程における $CO_2$ の生成挙動

$CHClF_2$ のプラズマ分解実験において出口ガスを検知管、GC-FID, GC-MSで分析したところ、窒素雰囲気においては $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $CCl_2F_2$ を検知した。一方、酸素を添加した場合には、これらのガス種に加えて $COCl_2$ ,  $COF_2$ および $CO_2$ を同定した。これらの分解後生成物のうち、最終生成物

の一つである  $\text{CO}_2$  に着目し,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHClF}_2$  のプラズマ分解で生成する  $\text{CO}_2$  の選択率をそれぞれ分解率の結果とともに **Figures 4-3, 4-4** および **4-5** に示す. 本図より,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHClF}_2$  のいずれに対しても,  $\text{O}_2$  濃度の添加と同時に  $\text{CO}_2$  の選択率は急激に増加し,  $\text{CCl}_4$  は  $\text{O}_2$  濃度 10 % 以上で,  $\text{CHF}_3$  および  $\text{CHClF}_2$  は 2 % 以上で  $\text{CO}_2$  選択率は緩やかに増加した.  $\text{O}_2$  濃度 20 % における  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  および  $\text{CHClF}_2$  の  $\text{CO}_2$  選択率を比較すると,  $\text{CHClF}_2$  (61 %) に比べて  $\text{CCl}_4$  (41 %) および  $\text{CHF}_3$  (49 %) は低い値を示した. これらの実験結果は以下のように考察される.

Sathiamoorthy *et al.* (1999) は, 空気雰囲気下での  $\text{CClBrF}_2$  のパルスコロナ分解実験において  $\text{O}_3$  が  $\text{CClBrF}_2$  のプラズマ分解過程で生成する  $\text{CClF}_2$  と反応し,  $\text{CClF}_2\text{O}$  を形成する反応を提唱している<sup>[11]</sup>. すなわち,  $\text{O}_3$  はプラズマ分解過程で生成する炭素分子を構造に有するラジカル種を酸化するには十分な酸化ポテンシャルを有しているものと考えられる. したがって,  $\text{O}$  原子 ( $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ) は  $\text{C}$  の酸化反応に効果的に作用し, その結果,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  および  $\text{CHClF}_2$  の  $\text{CO}_2$  の生成割合が  $\text{O}_2$  添加と同時に増加した. 一方,  $\text{O}_2$  濃度 2 % では, 100 ppm のハロゲンガスに含まれる  $\text{C}$  に対して化学量論的に  $\text{O}_2$  は過剰に存在する. しかしながら, 本検討における一定のプラズマの発生条件下では, 高速電子の発生割合が律速となって,  $\text{O}_2$  が過剰量存在する場合でも, 高速電子と  $\text{O}_2$  との衝突により生成する  $\text{O}$  および  $\text{O}_3$  の量も飽和してくるものと考えられる. よって, 過剰な  $\text{O}_2$  濃度 2 % 以上では  $\text{CHF}_3$  および  $\text{CHClF}_2$  の  $\text{CO}_2$  選択率の大きな増加はみられなかったと考えられる. 一方,  $\text{CCl}_4$  は分解率が高いため多量のハロゲン原子を放出し,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}$  は Eqs. (4-12), (4-13) に示すようなハロゲン原子との反応が優先的に進むと考えられる. 特に  $\text{O}_2$  濃度 10 % までの酸素低濃度条件下では,  $\text{O}_2$  濃度 10 - 20 % に比べて高い  $\text{CCl}_4$  の分解率によって発生するハロゲン原子が  $\text{C}$  の酸化が十分に行えるだけの  $\text{O}$  原子 ( $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ) を消費したため,  $\text{CO}_2$  選択率が飽和に達する  $\text{O}_2$  濃度は 10 % 以上と高くなったと考えられる.  $\text{O}_2$  濃度 20 % での  $\text{CHClF}_2$  に比べて  $\text{CCl}_4$  および  $\text{CHF}_3$  の  $\text{CO}_2$  転化率が低くなる原因は, **2-2-2-1 項** の酸素添加による分解率の減少割合の相違に対する考察とほぼ同様に説明される. すなわち, 結合エネルギーは  $\text{C-Cl}$ ,  $\text{C-H}$ ,  $\text{C-F}$  の順に高くなり,  $\text{C-H}$  および  $\text{C-F}$  の結合エネルギーは  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}$  の酸化ポテンシャルより高い.

O<sub>2</sub> 共存下における CHClF<sub>2</sub> の分解の第 1 段階は結合エネルギーの差から Cl の脱離が支配的であると考えられ、CHF<sub>2</sub> が生成しやすいと予想される。一方、CHF<sub>3</sub> では H の脱離が支配的になるため、CF<sub>3</sub> がおもに生成すると考えられる。Goto *et al.* (1997) は電子ビームを用いた CHF<sub>3</sub> の電子衝突による解離の断面エネルギーの測定および解離生成物の同定を行っており、150 eV 印加での解離においては CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, CHF, CF, CH および F を検知し、その中で CF<sub>3</sub> が最も生成割合が多いことを報告している<sup>[15]</sup>。よって、CHF<sub>3</sub> 分解の第 1 段階反応としては、フッ素種が解離する反応に比べて、H が解離する方が支配的であると考えられる。CHF<sub>2</sub> と CF<sub>3</sub> の分解の進行度合を比較すると、ともに O<sub>3</sub>, O による分解は困難であるものの、C-F にくらべて結合エネルギーの低い C-H 結合を有する CHF<sub>2</sub> の方が CO<sub>2</sub> へ分解しやすいと考えられる。CCl<sub>4</sub> は CO<sub>2</sub> 選択率の挙動の考察と同様に CHClF<sub>2</sub> に比べて多量のハロゲン原子を放出するため、O<sub>3</sub>, O は Eqs. (4-12), (4-13) に示すようなハロゲン原子との反応によって C の酸化が十分に行えなかったと考えられる。

### 2-2-3. ハロゲンガスのプラズマ分解に及ぼす共存 H<sub>2</sub> ガスの影響

#### 2-2-3-1. H<sub>2</sub> 共存下での分解実験結果

ハロゲン系化合物ガスのプラズマ分解では、遊離ハロゲン種は比較的処理が容易な水素化ハロゲンとして無機化されることが望まれる。そこで、プラズマにより遊離生成するハロゲン種の無機安定化を目的として、各反応ガスに対して過剰量である 2% の H<sub>2</sub> を添加し、分解率の変化および副生成物の発生挙動を調べた。実験は、反応器温度を CCl<sub>4</sub>, CHClF<sub>2</sub> は室温(298 K)で、CHF<sub>3</sub> に関しては 673K に設定し、放電電圧 20kV で行い、その結果を **Figure 4-6** に示す。本図より、CCl<sub>4</sub> は H<sub>2</sub> を添加することにより分解率が約 10 % 増加するものの、CHClF<sub>2</sub> については 2 % 程度増加するにとどまり、CHF<sub>3</sub> においては分解率が低下することが認められた。

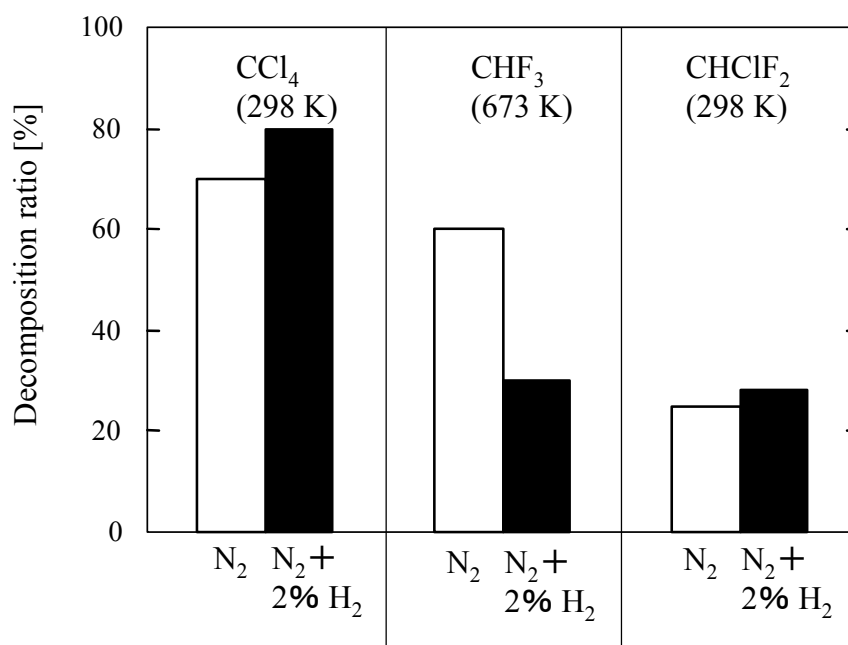
#### 2-2-3-2. H<sub>2</sub> 共存プラズマ反応場におけるハロゲンガスの分解挙動

本項目では以下に示す反応式を用いて H<sub>2</sub> 共存下におけるハロゲン系化合物ガスの分解挙動を考察した。

各反応ガスは **2-2-1 項**において考察したように，解離性電子付着反応によって分解反応が進行する．分子構造内に H 原子が存在しない  $\text{CCl}_4$  は，Eq. (4-14)に示したように，生成されたハロゲン原子が  $\text{CCl}_3$  へ再結合する反応によって再びもとのガス分子である  $\text{CCl}_4$  を形成する，あるいはハロゲン原子同士の結合によってハロゲン分子を形成する．



$\text{H}_2$  が共存した条件下においては上述した反応以外に次の反応メカニズムが考えられる．プラズマ場に存在する  $\text{H}_2$  については高エネルギー電子によって H ラジカルを生成する．



**Figure 4-6** Influence of  $\text{H}_2$  for non-thermal plasma decomposition

Eq. (4-16) により生成した H ラジカルおよび H<sub>2</sub> とハロゲン種がそれぞれ反応することで HCl を形成する.



以上より, 分子内に H 原子が含まれていない CCl<sub>4</sub> のプラズマ分解反応においては, H<sub>2</sub> を共存させることにより Eqs. (4-17), (4-18) の反応によって遊離ハロゲン種が無機安定化される. 安定な HCl の生成により, 遊離ハロゲン種が関与する Eq. (4-14) の再結合反応が抑制され, 分解反応平衡が分解側に移動し分解反応が促進されたと考えられる. この点について 2% H<sub>2</sub> 雰囲気における CCl<sub>4</sub> の分解実験において排出されるガス成分の定性分析を行ったところ, Cl<sub>2</sub>, HCl の生成が確認された.

分子構造内に H 原子を含む CHF<sub>3</sub> の結果については, 次のように考察を行った. CHF<sub>3</sub> の分解反応においては, **2-2-1 項**において考察したように, CHF<sub>3</sub> 分解の第 1 段階反応としては, H が解離する反応が支配的であると考えられる. H<sub>2</sub> がプラズマ反応場に過剰に存在する条件下では, 共存 H<sub>2</sub> が解離して H 原子が生成され, これら生成した水素原子は CHF<sub>3</sub> の再結合反応に用いられると考えられる.



したがって CHF<sub>3</sub> については H<sub>2</sub> 共存下において H<sub>2</sub> 非共存条件下と比較して再結合反応 Eq.(4-19) がより進行することにより, 分解率が低下したものと考えられる.

CHClF<sub>2</sub> の分解反応においては, H ラジカルや H<sub>2</sub> がプラズマ場に存在することにより遊離 Cl および F 原子の HCl, HF への無機安定化が進行する. 一方, CHF<sub>3</sub> と同様に共存 H<sub>2</sub> による分解反応の逆反応である Eq. (4-20) の再結合反応が進行することも考えられる.

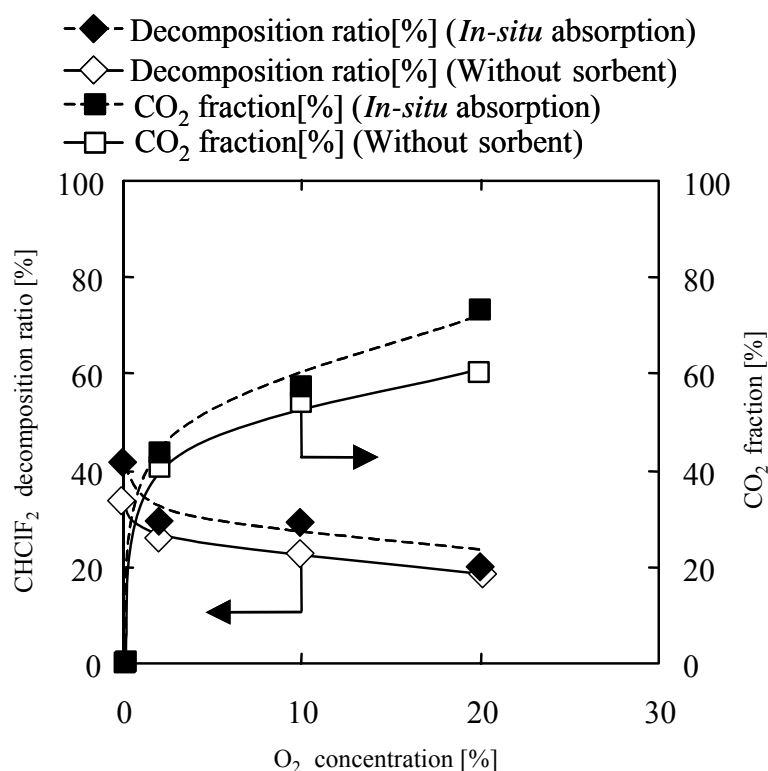


これらの反応のうち **2-2-1** 項の考察より，C-Cl 結合の結合エネルギーが最も小さいため，主に Cl の解離によって分解反応が進行する．このことから，H<sub>2</sub> 共存下においては，反応平衡が分解反応側へシフトすることで分解反応が促進されたと考えられる．

#### 2-2-4. *in-situ* 固体吸収による CHClF<sub>2</sub> 分解挙動への影響

O<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> の各雰囲気におけるプラズマ反応場にアルカリ固体吸収剤を *in-situ* で導入することによるハロゲンガスの分解挙動ならびに分解生成物の挙動を調べた．

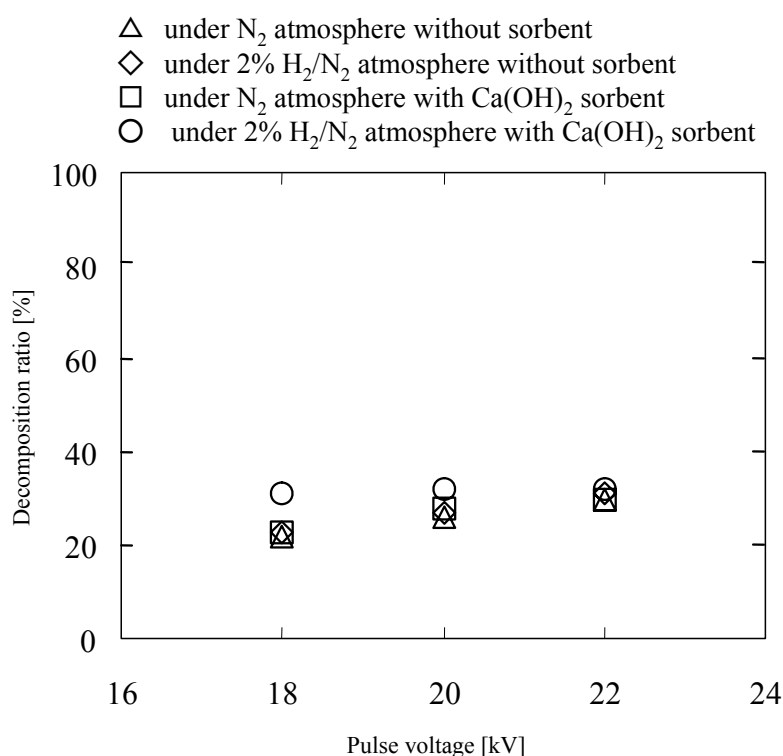
**Figure 4-7** に，固体吸収剤 Ca(OH)<sub>2</sub> を用いた場合の CHClF<sub>2</sub> のプラズマ分解実験における酸素濃度依存性の結果を示す．本図より，*in-situ* 固体吸収剤を導入することによって，CHClF<sub>2</sub> の分解率の向上が認められた．とくに，CO<sub>2</sub> 転化率はいずれの O<sub>2</sub> 濃度においても *in-situ* 固体吸収剤を導入した



**Figure 4-7** Effect of *in-situ* absorption on the decomposition of CHClF<sub>2</sub> and the formation of CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> atmospheres

プラズマ分解の方が高い値を示した。一方、**2-2-2-2**項で述べたハロゲン副生成物について、 $\text{CHClF}_2$ のプラズマ分解によって生成した $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{COF}_2$ の濃度は、*in-situ* 固体吸収によって大幅に低下し、副生成物によっては、検知管の検出限界濃度以下であった。

分解実験終了後に固体吸収剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をイオン交換水に溶解したのち、イオンクロマトグラフによって分析したところ $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ を検知したことから、 $\text{CHClF}_2$ の分解によって生じたハロゲンの一部は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に吸収され、 $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ として固定化されているものと考えられた。以上のことからプラズマ反応場において、遊離したハロゲンがカルシウム吸収剤によって*in-situ* 固定化されることにより、ハロゲンによる再結合反応および $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ の消失反応が抑制されると同時に、 $\text{CHClF}_2$ の分解平衡が分解側にシフトするため、 $\text{CHClF}_2$ の分解率および $\text{CO}_2$ の転化率が向上したものと考えられる。



**Figure 4-8** Influence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  absorption for non-thermal plasma decomposition of  $\text{CHClF}_2$



次に、*in-situ* 固体吸収剤担持型反応器を用いた  $\text{CHClF}_2$  のプラズマ分解実験における 2% $\text{H}_2$  添加の影響を **Figure 4-8** に示す。その結果、窒素および水素雰囲気においてアルカリ固体吸収剤を反応器内壁に塗布することで、 $\text{CHClF}_2$  の分解率はわずかな向上が見られた。これは遊離ハロゲンが吸収除去されることで、 $\text{CHClF}_2$  の分解平衡が分解側にシフトするためと考えられる。 $\text{CHClF}_2$  の分解生成ガスに対して、プラズマ反応場に固体吸収剤を共存させることによるハロゲン系有害副生成物の発生挙動の変化についてガス検知管を用いて定性分析を行った。その結果、通常の反応器での分解後の生成ガスには  $\text{HF}$ 、 $\text{F}_2$  が数十 ppm 検知されたものの、固体吸収剤担持型プラズマ反応器での分解生成ガスには数 ppm しか検知されなかった。また、 $\text{HCl}$ 、 $\text{Cl}_2$  についても固体吸収剤を担持させることにより大きく減少することが認められた。本実験後に接地電極に担持した固体吸収剤を採取し、王水で溶解したものを IC で分析したところ、フッ化物イオン、塩化物イオンがそれぞれ検知された。このことから、固体吸収剤により遊離ハロゲン種がプラズマ反応場において吸収固定化されていることが確認された。

### 3. 交流放電場におけるハロゲンガスの非平衡プラズマ分解

交流においても低周波数域では直流によるパルス印加と同様にコロナ放電を形成する。しかしながら、直流パルスに比べて交流では周波数が大きく、低い印加電圧でもプラズマ状態を維持できることが知られている。本実験装置においても、初期濃度 100 ppm, 流量 500 ml/min における CHF<sub>3</sub> は、直流の 50 Hz のパルス放電で 20 kV における分解率が周波数 1.0 kHz, 印加電圧 7.0 kV の交流における分解率と同等であることを確認している。よって本章ではプラズマ発生装置として交流電源を用いて実験を行い、CHF<sub>3</sub>, CHClF<sub>2</sub> および直流放電では分解されなかった CF<sub>4</sub> の窒素雰囲気における基礎的な分解挙動およびハロゲン無機化に効果の高い H<sub>2</sub> の共存効果を調べた。最後に、固体吸収剤をプラズマ反応に *in-situ* で添加ときの N<sub>2</sub> 雰囲気および H<sub>2</sub> 添加雰囲気における CHF<sub>3</sub> の分解を行った。

#### 3-1. 実験装置および方法

本検討で用いた実験装置の概略図を **Figure 4-9** に示す。プラズマ反応器は内径 31 mm の石英ガラス管の外壁に厚さ 0.2 mm, 長さ 300 mm のアルミ接地電極を、同軸上に放電電極として直径 0.5 mm のステンレスワイヤーを設置したものをを用いた。アルカリ固体吸収剤を設置した実験では、反応管内壁面に 14.2 g/m<sup>2</sup> の薄膜状に Ca(OH)<sub>2</sub> を塗布したプラズマ反応器を用いた。

N<sub>2</sub> ガスに 0 - 20,000 ppm の H<sub>2</sub> および 25 - 100 ppm に調整した CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CHClF<sub>2</sub> を混合し、全流量を 200 - 500 ml/min としてプラズマ反応器へ供給した。交流電源でステンレスワイヤーに周波数 1.0 kHz, 出力 0.04 - 0.15 kW を印加することでプラズマを発生させ、実験を開始した。なお、出力 0.04 - 0.15 kW での電圧は 6.0 - 9.5 kV であった。CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CHClF<sub>2</sub> のガス分析については、フーリエ赤外分光光度計：FT-IR ((株)島津製作所, FTIR-8700) を用いてサンプルガス濃度の測定を行った。生成した HCl と HF は反応器後段で水へのバブリングにより回収し、その量をイオンクロマトグラフ：IC ((株)島津製作所, 検出器：電気伝導度計, type: CDD-10Avp; カラム: 東ソー, TSKgel IC-Anion-PW, 6837 (50×4.6mmI.D.)) によって測定した。

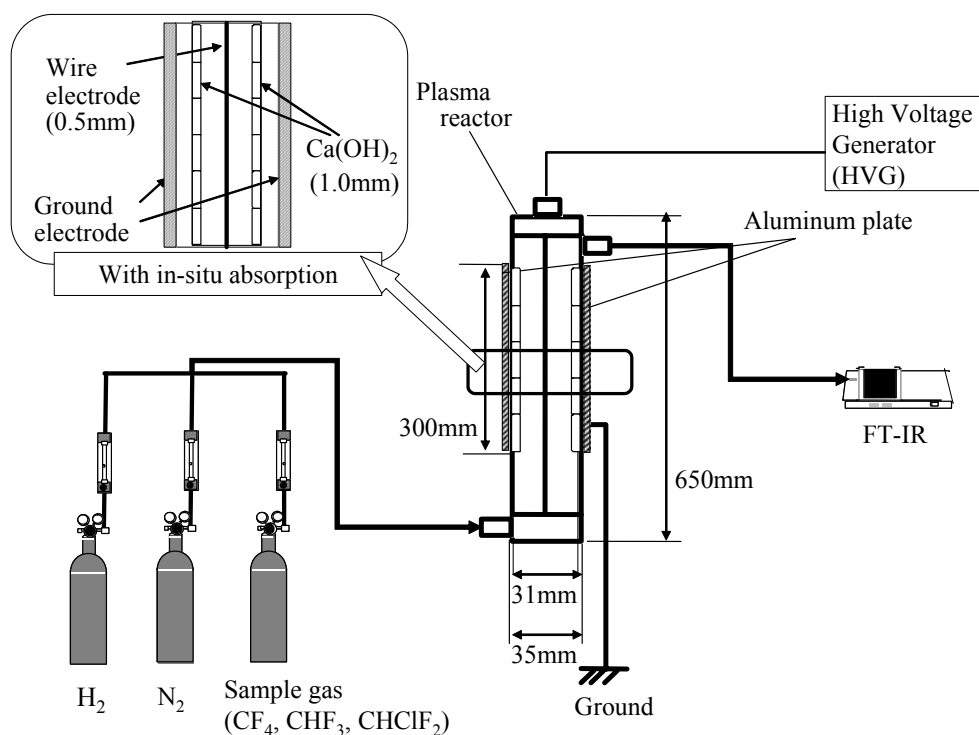
$CF_4$ ,  $CHF_3$ , および  $CHClF_2$  の分解率[%]ならびに分解したハロゲンガスに対する  $HCl$ ,  $HF$  の転化率[%]は以下の式で求めた.

$$\text{Decomposition ratio} = (C_{in} - C_{out}) / C_{in} \times 100 \quad (4-21)$$

$$\text{Yield of HCl} = C_{HCl} / ((C_{in} - C_{out}) \times m) \times 100 \quad (4-22)$$

$$\text{Yield of HF} = C_{HF} / ((C_{in} - C_{out}) \times n) \times 100 \quad (4-23)$$

$C_{in}$  および  $C_{out}$  [ppm] は  $CF_4$ ,  $CHF_3$ , および  $CHClF_2$  のプラズマ分解実験前および実験後の濃度である.  $C_{HCl}$  および  $C_{HF}$  はプラズマ分解実験後の  $HCl$  および  $HF$  濃度である.  $m$  および  $n$  はハロゲンガス中の  $Cl$  原子および  $F$  原子の数である.

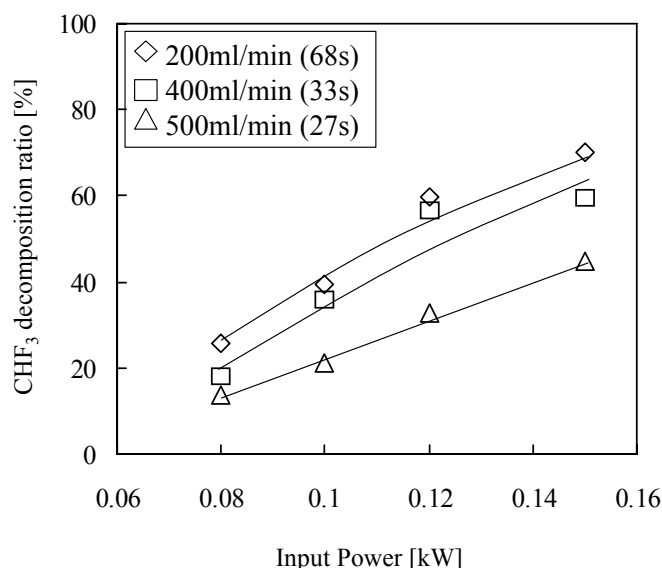


**Figure 4-9** Experimental apparatus using AC power source

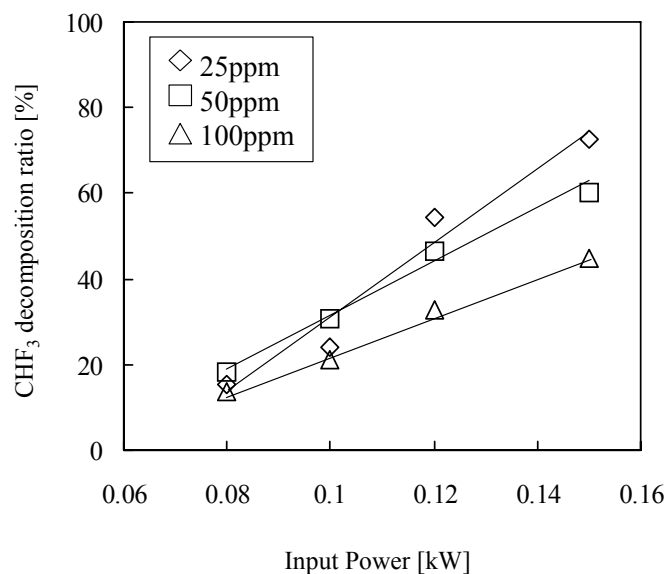
### 3-2. 実験結果および考察

#### 3-2-1. プラズマ反応場における $\text{CHF}_3$ の分解におよぼす印加出力、 滞留時間および濃度の影響

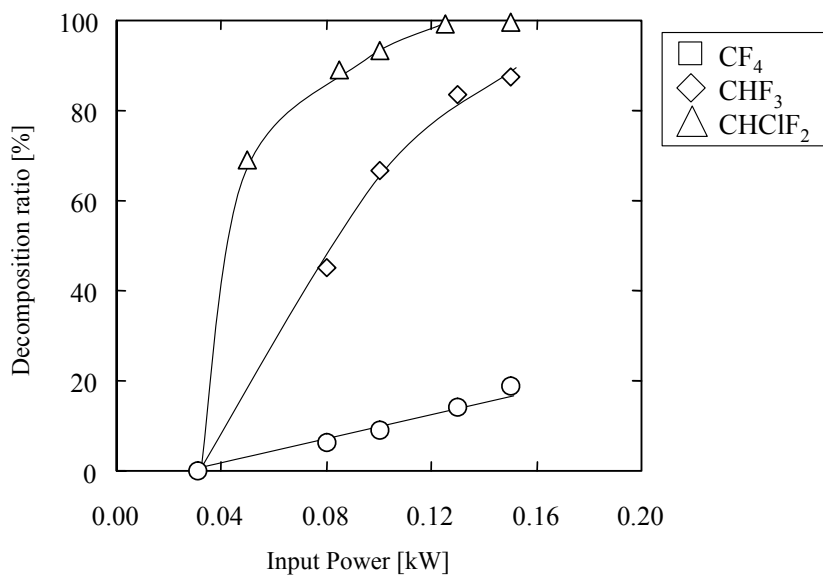
プラズマ状態におけるハロゲンガスの分解開始反応は高圧電場において移動している励起電子との反応が主に起きており、対象物質と励起電子の接触確率が高いほど分解効率は高くなると考えられる。よって、周波数 1.0 kHz, 印加出力 0.08 - 0.15 kW, 窒素雰囲気における 100 ppm の  $\text{CHF}_3$  のプラズマ分解で流量に対する依存性をとり, **Figure 4-10** に印加出力, 流量に対する  $\text{CHF}_3$  の分解挙動を示す。なお, 図中にはその流量におけるプラズマ反応場におけるガスの滞留時間も併記した。本図から, 印加出力が高いほど  $\text{CHF}_3$  の分解率が高く, 同一出力では滞留時間が長いほど, 分解率は向上していることが分かる。これは印加出力が高いほど, 滞留時間が長いほど対象ガスに対する励起電子との接触確率が高くなるため分解率が大きくなったと考えられる。ここで,  $\text{CHF}_3$  の直流ならびに交流の結果を比較すると,  $\text{CHF}_3$  濃度が 100 ppm, ガス流量が 500 ml/min のとき, **Figure 4-2** の直流電圧 20 kV における  $\text{CHF}_3$  分解率(9 %)は交流電圧 7.0 kV (0.08 kW) の分解率(10 %)とほぼ等しくなった。このことから, 交流放電場によるプ



**Figure 4-10** Influence of the flow rate (retention time) on the decomposition of  $\text{CHF}_3$  at a fixed initial concentration of 100 ppm



**Figure 4-11** Influence of the initial concentration on the decomposition of CHF<sub>3</sub> at a fixed flow rate of 500 ml/min.



**Figure 4-12** Decomposition of halide gases (CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CHClF<sub>2</sub>) by non-thermal plasma under N<sub>2</sub> atmosphere

ラズマは直流パルスによるプラズマより低電圧でハロゲンガスの分解が進行することが明らかとなった。これは、交流放電場では周波数が高いために電圧を印加する周期は多くなるためと考えられる。次に、**Figure 4-11**に示すように  $\text{CHF}_3$  の初期濃度を変化させたところ、 $\text{CHF}_3$  の濃度が低いほど  $\text{CHF}_3$  分解率は向上することが分かった。以上の結果から、今後の検討では最も分解率が高くなると予想できる流量 200 ml/min, 初期濃度 25 ppm で実験を行う。

### 3-2-2. 窒素雰囲気におけるハロゲンガスのプラズマ分解

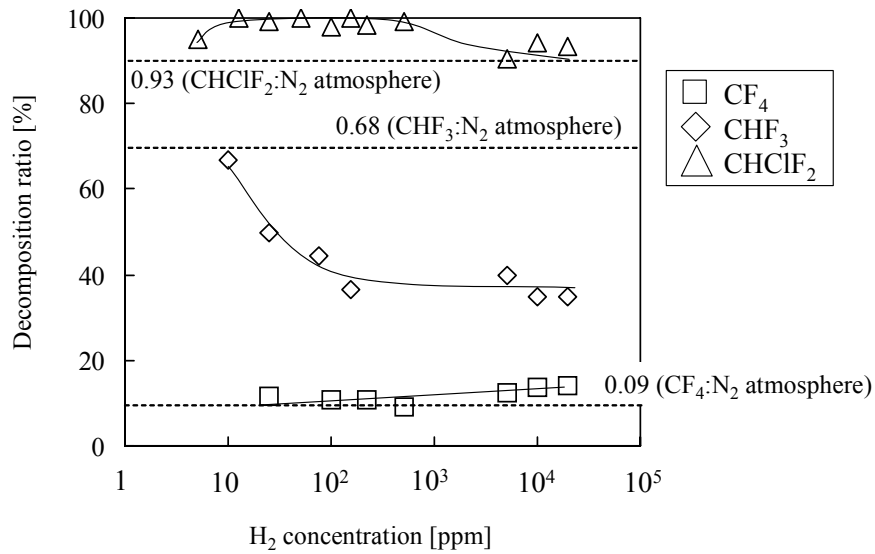
窒素雰囲気での交流電圧印加における各ハロゲンガスの基礎的な分解挙動を調べた。 $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  および  $\text{CHClF}_2$  の印加出力に対するプラズマ分解挙動を **Figure 4-12** に示す。本図より、0.04 kW 以上の出力から各ハロゲンガスは分解した。このことから、本実験装置でのコロナ放電による非平衡プラズマは 0.04 kW 以上で形成したと考えられる。さらに、それぞれのハロゲンガスの分解挙動より、塩素基を分子構造内に含む  $\text{CHClF}_2$  の分解率は  $\text{CF}_4$  および  $\text{CHF}_3$  の分解率より高い値を示した。 $\text{CF}_4$  と  $\text{CHF}_3$  のプラズマ分解を比較すると、 $\text{CF}_4$  の分解率は  $\text{CHF}_3$  の分解率より低い値となった。これは、それぞれの有する結合エネルギーの差がプラズマ分解効率の違いに影響を与えたと考えられる。

プラズマ反応器出口側でそれぞれのハロゲンガスのプラズマ分解後のガスを捕集し、GC-MS により定性分析をしたところ、 $\text{CF}_4$  では  $\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$  では  $\text{CF}_4$ ,  $\text{HF}$  および  $\text{F}_2$ ,  $\text{CHClF}_2$  では  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HF}$  および  $\text{F}_2$  の生成を確認した。また、すべてのハロゲンガスのプラズマ分解において、プラズマ反応器の正極に炭素の析出が認められた。

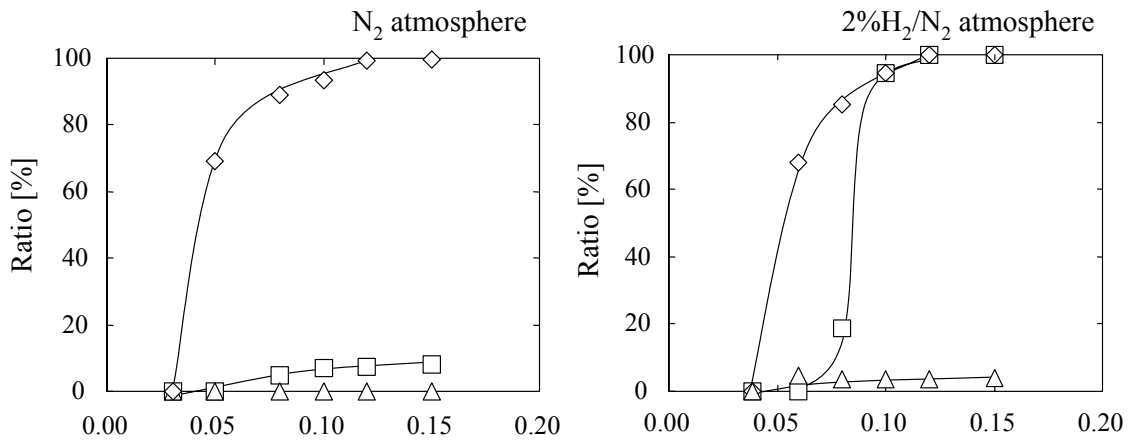
### 3-2-3. ハロゲンガスのプラズマ分解における水素濃度依存性

交流放電によるハロゲンガスのプラズマ分解においてもハロゲンの  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  への無機安定化を目指して、 $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  および  $\text{CHClF}_2$  のプラズマ分解における水素濃度の依存性を調べた。

**Figure 4-13** に水素濃度に対する  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$  および  $\text{CHClF}_2$  の分解率を示す。本図より、 $\text{CF}_4$  の分解率は水素の添加によりわずかに向上した。 $\text{CHClF}_2$



**Figure 4-13** Dependence of H<sub>2</sub> concentration on the decomposition of halide gases (CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CHClF<sub>2</sub>) by non-thermal plasma at 0.10 kW



**Figure 4-14** The yield of HCl and HF as a function of pulsed voltage in the decomposition of CHClF<sub>2</sub>  
 ◇: Decomposition ratio of halides, □: Conversion of Cl to HCl,  
 △: Conversion of F to HF

の分解率は水素をプラズマ反応場内に導入することで高くなり、水素濃度が 25 - 800 ppm の範囲では 100 % の分解率となった。一方、 $\text{CHF}_3$  の分解率は、水素濃度の増加とともに低下し、120 ppm 以上の水素濃度では、ほぼ一定の値となった。ここで、水素雰囲気におけるそれぞれのハロゲンガスの分解生成物として、 $\text{HCl}$  および  $\text{HF}$  の生成が主に認められ、窒素雰囲気では認められた  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{CF}_4$  は検出されなかった。そこで、 $\text{Cl}$  および  $\text{F}$  の両ハロゲン基を有する  $\text{CHClF}_2$  のプラズマ分解において  $\text{H}_2$  添加による  $\text{HCl}$  および  $\text{HF}$  の濃度を測定した。

**Figure 4-14** に窒素雰囲気と  $\text{H}_2$  を 2 % 添加した場合の  $\text{CHClF}_2$  のプラズマ分解挙動と  $\text{HCl}$  および  $\text{HF}$  の転化率を示す。本図より、2 % の  $\text{H}_2$  をプラズマ反応場内に導入することで、 $\text{HCl}$  および  $\text{HF}$  の転化率は向上した。特に、 $\text{CHClF}_2$  の分解に対して放出される  $\text{Cl}$  原子のほとんどすべてが  $\text{HCl}$  へと転化することが明らかとなった。

ここでの  $\text{H}_2$  雰囲気におけるハロゲンガスのプラズマ分解は、**2-2-3-2** 項での直流パルス放電における  $\text{H}_2$  雰囲気でのハロゲンガスの分解と同様に考察される。

$\text{CF}_4$  は分子構造内に  $\text{H}$  を有していないことから、 $\text{CCl}_4$  と同様に、 $\text{H}_2$  の添加により遊離した  $\text{F}$  原子は  $\text{H}_2$  および  $\text{H}$  ラジカルと反応して  $\text{HF}$  を形成し、分解反応が分解側へとシフトすることで、分解効率が向上したと考えられる。ここで、 $\text{CF}_4$  が  $\text{H}_2$  添加によって分解効率の飛躍的な向上が認められなかった理由として、 $\text{C-F}$  結合の結合エネルギーが高いため、 $\text{CF}_4$  のプラズマ分解が進行していないことに起因すると考えられる。

$\text{CHF}_3$  は  $\text{C-H}$  結合が最も解離して分解反応が進行する。このことから、反応場の水素濃度の増加にともない、Eq. (4-19) の再結合反応により  $\text{CHF}_3$  の分解率は低下したと考えられる。

$\text{CHClF}_2$  のプラズマ分解では、 $\text{C-H}$  結合ならびに  $\text{C-F}$  結合に比べて結合エネルギーの低い  $\text{C-Cl}$  結合の解離によって  $\text{CHClF}_2$  は主に分解している。水素雰囲気における  $\text{CHClF}_2$  の分解では、 $\text{H}_2$  や  $\text{H}$  ラジカルが  $\text{Cl}$  原子と反応することで  $\text{HCl}$  の生成率ならびに  $\text{CHClF}_2$  の分解率は向上したと考えられる。F に関しても、 $\text{HF}$  への転化率が向上したことから、 $\text{F}$  原子が  $\text{H}_2$  および  $\text{H}$  ラジカルと反応したと考えられる。しかしながら、 $\text{HF}$  の転化率の向

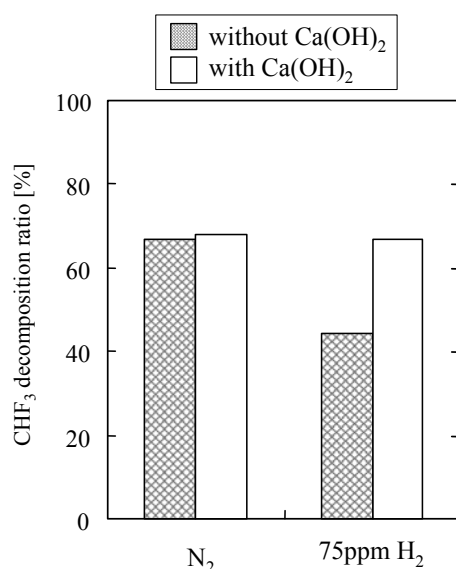


上は HCl への転化率に比べて低い. C-F 結合は C-Cl 結合に比べて結合エネルギーが高いことから, C-F 結合はほとんどプラズマによって分解されていないためと考えられる.

### 3-2-4. *in-situ* 固体吸収による CHF<sub>3</sub> のプラズマ分解

ハロゲンガスのプラズマ分解において生成する有害な副生成物ならびにハロゲン化水素の吸収除去を目的として, 交流放電場での *in-situ* アルカリ固体吸収剤導入によるハロゲンガスの分解挙動を調べた.

**Figure 4-15** に Ca(OH)<sub>2</sub> を反応器壁面に塗布して CHF<sub>3</sub> のプラズマ分解を行った結果を示す. 本図より, 窒素雰囲気では固体吸収剤の塗布により大きな CHF<sub>3</sub> の分解効率向上は認められなかった. 一方, 75 ppm の H<sub>2</sub> を反応ガス中に導入した場合, CHF<sub>3</sub> のプラズマ分解は固体吸収剤を塗布した反応器のほうが高い値を示した. このことから, アルカリにより吸収されやすい HF を生成する H<sub>2</sub> 雰囲気では, ハロゲンガスの反応平衡が分解側へシフトし, 分解効率が向上した.



**Figure 4-15** A comparison of CHF<sub>3</sub> decomposition with and without in-situ Ca(OH)<sub>2</sub> absorption at input power 0.10kW

アルカリ固体吸収剤を添加しない  $\text{CHF}_3$  のプラズマ分解実験で生成した HF などの分解生成物は、固体吸収剤を反応器内壁に塗布することによって、反応器出口側においてその生成が認められなかった。本実験後に反応器内壁に担持した固体吸収剤を採取し、王水で溶解したものを IC で分析したところ、フッ化物イオンを検出した。このことから、固体吸収剤により遊離ハロゲン種がプラズマ反応場において吸収固定化されていることが確認された。

## 4. 結言

本研究ではハロゲン系化合物ガスの非平衡プラズマ分解において、ガス流量、ハロゲンガスの初期濃度、放電電圧または放電出力、および共存ガスの影響を実験的に調べた。プラズマ分解において弊害となるプラズマ反応場における遊離ハロゲン種に対して、*in-situ* 固体吸収反応によるハロゲン種の吸収・無害化の新しい手法を提案し、各ハロゲン系化合物ガスのプラズマ分解挙動および吸収剤担持型プラズマ反応器を用いた分解挙動を比較検討することで、*in-situ* 遊離ハロゲン種無害化・除去効果を実験的に調べた。これらの実験結果より、本研究において以下の知見が得られた。

- ① 流量、初期濃度はともに小さいほど分解効果が高い。
- ② 直流電源と交流電源で  $\text{CHClF}_2$  のプラズマ分解を比較すると、交流で分解を行った方が直流よりも低い電圧で分解した。
- ③  $\text{O}_2$  共存下においては、全てのサンプルガスにおいて、分解率が減少することが確認された。これは、 $\text{O}$ 、 $\text{O}_3$  による酸化活性種が高速電子の捕捉剤として働くため、ハロゲンガスの分解開始反応が阻害されたためと考えられる。一方、 $\text{O}_3$  の生成量の増加により  $\text{CO}_2$  の選択率は増加し、各ハロゲンガスの酸化反応が促進されていると考えられる。
- ④  $\text{H}_2$  を共存ガスとして添加した場合、分子構造内に  $\text{H}$  を有していない  $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$  と  $\text{C-Cl}$  結合を有する  $\text{CHClF}_2$  は水素の添加によって分解率は向上した。これは遊離したハロゲン種が効果的に  $\text{H}$  原子によって捕捉され、再結合反応が抑制されたためと考えられる。
- ⑤ *in-situ* 固体吸収剤を担持させた反応器を用いたプラズマ分解実験では、分解率の増加、有害副生成物の生成抑制が確認された。このハロゲン吸収効果は  $\text{H}$  源を添加することによって、より効果的に作用することが分かった。

## References

- 【1】 S. Masuda, S. Hosokawa, X.-L. Tu, K. Sakakibara, S. Kitoh and S. Sakai; “Destruction of Gaseous Pollutants by Surface-Induced Plasma Chemical Process (SPCS).”, *IEEE Trans. Industry Appl.*, **29**, pp. 781-786 (1993)
- 【2】 T. Yamamoto; “Aerosol Generation and Decomposition of CFC-113 by the Ferroelectric Plasma Reactor.”, *IEEE Trans. Industry Appl.*, **35(4)**, pp. 736-743 (1999)
- 【3】 M.-B. Chang and S.-J. Yu; “An Atmospheric-Pressure Plasma Process for C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> Removal.”, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp. 1587-1592 (2001)
- 【4】 T. Oda, R. Yamashita, K. Tanaka, T. Takahashi and S. Masuda; “Products Analysis of Low Temperature Surface Discharge Plasma Processing of Gaseous Organic Compounds by Using GC-MS.”, *IEEE Trans. Industry Appl.*, **3**, pp. 1563-1569 (1994)
- 【5】 T. Oda, R. Yamashita, T. Takahashi and S. Masuda; “Atmospheric Pressure Discharge Plasma Decomposition for Gaseous Air Contaminants -Trichlorotrifluoroethane and Trichloroethylene.”, *IEEE Trans. Industry Appl.*, **32**, pp. 227-232 (1996)
- 【6】 L. Huang, K. Nakajo, S. Ozawa, and H. Matsuda; “Decomposition of dichloromethane in a wire-in-tube pulsed corona reactor.”, *Environ. Sci. Technol.*, **35(6)**, pp. 1276-1281 (2001)
- 【7】 M. Ooki; Kagaku Binran Kisohen, Nihonkagakkai, Tokyo, Japan, II 631, II 343-365, II 301, II 624 (1988)
- 【8】 H. Nichippor, E. Dashouk, A. G. Chmielewski, Z. Zimek and S. Bulka; “A theoretical study on decomposition of carbon tetrachloride, trichloroethylene and ethyl chloride in dry air under the influence of an electron beam“, *Rad. Phys. Chem.*, **57**, pp. 519-525 (2000)
- 【9】 S. Masuda; Seidenki handobukku, Seidenki gakkai, Tokyo, Japan, pp. 209-250 (1986)
- 【10】 B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, P. H. Wallman, A. Kuthi, C. P. Burkhardt and J. R. Bayless;

- “Electron beam and pulsed corona processing of carbon tetrachloride in atmospheric pressure gas streams.”, *Phys. Lett. A*, **209**, pp. 69-77, 1995
- 【11】 G. Sathiamoorthy, B. R. Locke, W. C. Finney, R. J. Clark and T. Yamamoto; “Halon destruction in a gas phase pulsed streamer corona reactor.”, *J. Adv. Oxid. Techol.*, **4(4)**, pp. 375-379 (1999)
- 【12】 M. Anpo, H. Taoda, T. Sato, T. Ihara, T. Komatsu, K. Domon, Y. Sakatani, H Arakawa and Y. Taga.; Kashikououtougata -hikarisyokubaikaihatu no saizenzen, p. 55, NTS Inc., Tokyo, Japan (2002)
- 【13】 B. Eliasson, Senior Member, IEEE and U. Kogelschatz; “Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19 (6)**, pp. 1063-1077, (1991)
- 【14】 T. Imamura; “Ozone Layer Depletion: Mechanism and Current and Future States,” *J. Jpn. Inst. Energy*, **79 (8)**, pp. 790-797, (2000)
- 【15】 M. Goto, K. Nakamura, H. Toyoda, and H. Sugai; “Cross Section Measurements for Electron-Impact Dissociation of CHF<sub>3</sub> into Neutral and Ionic Radicals.”, *Jpn. J. Appl. Pys.*, **33,1 (6A)**, pp.3602-3607 (1994)

# 終章

本研究では、超音波、非平衡プラズマの高密度エネルギー反応場を利用したハロゲン化合物の分解実験を行い、ハロゲン化合物の分解挙動ならびに分解反応経路を調べた。その結果、本提案処理法はハロゲン化合物の分解において、雰囲気などを制御することにより、選択的な無機化反応を行えることを実験的に明らかにすることができた。今後、詳細な検討をさらに進めていくことで、高密度エネルギー分解法はハロゲン化合物の有効な処理法として確立していくものと考えられる。

## 1. 本研究における検討と成果

現在、ハロゲン化合物による汚染が拡大しており、浄化手段の確立が急務とされている。回収・再利用できないハロゲン化合物は分解によって処理することとなるが、ハロゲン化合物は化学的に安定であり、かつハロゲン化合物の分解過程でダイオキシンのような有害な副生成物の生成が懸念される。このことから、現行の処理法は高エネルギー投入による分解処理法が主流である。しかしながら、今後のエネルギー事情、処理コストなどを鑑みると、より低エネルギーで有害副生成物のない処理法を確立することは必要不可欠である。

本研究では、低出力で高密度エネルギー反応場を形成することが可能な超音波および非平衡プラズマを利用したハロゲン化合物の分解処理法を提案し、回収不能な低濃度のハロゲン化合物の有害副生成物フリーの分解処理を目指す。なお、高密度エネルギー反応場は液・固相では超音波、気相では非平衡プラズマにより効率的に形成されると考え、ハロゲン化合物による汚染水ならびに汚染土壌の浄化法として超音波分解法、廃ガス処理法には非平衡プラズマ分解法を用いた。実験では、超音波および非平衡プラズマによるハロゲン化合物分解の高効率化とハロゲン化合物分子を構成するハロゲン(Cl, F)、炭素(C)、水素(H)の完全無機化(HCl, HF, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>)の達成を目的として検討した。

以下に各章で得られた成果を概説する。

第1章では、河川や地下水汚染を引き起こす塩素系除草剤(4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid (MCPA), 2, 4-dichloro phenoxy acetic acid (2,4-D))である有機ハロゲン化合物の超音波分解実験を行い、これらの基礎的な超音波分解挙動について調べた。その結果、アルゴン雰囲気における超音波照射では、MCPA, 2,4-Dは約180分で分解された。このとき、有機塩素基は、超音波照射時間の経過とともにHClへと無機化され、約270分で100%の脱塩素化率が得られた。一方、TOC除去率は超音波照射時間360分においても約40%程度であった。

溶存ガスに酸素を導入した場合、MCPAの超音波分解効率は高い値を示した。これは、酸素由来の酸化活性種がMCPAの分解に寄与したためと考えられる。一方、アルゴン雰囲気の場合、脱塩素率やTOC除去率に効果的に働いた。酸素とアルゴン

を混合したガスを超音波反応場に導入すると、MCPA の分解速度、脱塩素率、TOC 除去率のすべてにおいて高い効果が得られた。

超音波出力および MCPA の初期濃度依存性について調べたところ、出力が高いほど、初期濃度が小さいほど高い分解効率が得られた。

第 2 章では、排水中には砂や土壌などの粒子が存在することから、MCPA が吸着しないアルミナ粒子を超音波反応場内に添加し、固体粒子が MCPA の超音波分解に及ぼす影響について調べた。その結果、アルミナ粒子濃度が高いほど MCPA の分解効率は低下した。同一粒子添加濃度に対し、MCPA の初期濃度を変化させたところ、MCPA の濃度が低いほど分解効率が向上した。超音波反応場への粒子添加によって、過酸化水素、OH ラジカルなどの酸化活性種の生成量は減少し、粒子添加による MCPA の分解速度の低下割合と傾向的に一致したことから、過剰に存在するアルミナ粒子が音波を散乱、減衰させ、超音波による酸化活性種の生成阻害によるものと考えられる。

第 3 章では、MCPA を吸着させたカオリン粒子を模擬土壌し、MCPA の超音波照射による抽出および分解挙動について調べ、汚染土壌の浄化法としての超音波の有効性について検討した。その結果、模擬土壌からの MCPA の抽出効果は静置や攪拌と比べて、超音波の方が高いことが明らかとなった。さらに、抽出された MCPA は引続き超音波によって分解され、模擬土壌および水中の MCPA の残留割合は 600 分でそれぞれ 6%、4% まで減少することを認めた。MCPA 水溶液の超音波分解の結果およびアルミナ粒子添加による MCPA の超音波分解の結果と比較して、MCPA 含有模擬土壌の分解効率は低下した。超音波照射下における MCPA 含有模擬土壌からの MCPA 抽出に対する物質移動抵抗と過剰なスラリー粒子の存在による酸化活性種の生成量の減少によって MCPA の分解が阻害されたと考えられる。

第 4 章では、大気汚染を引き起こすハロゲン化合物の分解において、非平衡プラズマ反応場でハロゲンの *in-situ* アルカリ吸収によるハロゲン副生成物の抑制法を検討した。ここでは、アルカリ固体吸収剤を反応器内壁に塗布したプラズマ反応器を用いて  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CHClF}_2$  の非平衡プラズマ分解を行った。その結果、ハロゲ



ンガスの N<sub>2</sub> 雰囲気でのプラズマ分解では、CCl<sub>4</sub> > CHClF<sub>2</sub> > CHF<sub>3</sub> > CF<sub>4</sub> の順に分解率が高くなることがわかった。これは結合エネルギーの違いが非平衡プラズマ分解に影響するためと考えられる。また、分解生成物として Cl<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub> 等のハロゲン副生成物および電極表面への炭素の析出が認められた。

一方、酸素の注入によって、CCl<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、CHClF<sub>2</sub> の分解効率はすべて低下するものの、ハロゲン分子中の炭素は CO<sub>2</sub> に転換し、C の無機化が促進されることが明らかとなった。しかしながら、同時に COCl<sub>2</sub>、COF<sub>2</sub> などの酸素由来の有害生成物の生成を認めた。

これに対して、プラズマ反応場に水素を導入し、CCl<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、CHClF<sub>2</sub> の非平衡プラズマ分解を行ったところ、CCl<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>、CHClF<sub>2</sub> の分解効率は窒素雰囲気に比べて高い値を示した。一方、CHF<sub>3</sub> の非平衡プラズマ分解では、窒素雰囲気よりも低い値を示した。ハロゲンガスが有するハロゲン基(Cl, F)は HCl および HF へ転化し、ハロゲン副生成物の生成は抑制された。

最後に、非平衡プラズマと *in-situ* アルカリ吸収を組み合わせたハロゲンガスの分解を試みたところ、これらの有害ハロゲン化合物は系内で除去されるとともに、ハロゲンガスの分解側への平衡シフトによってプラズマ分解効率の向上を認めた。

以上の結果より、ハロゲン化合物の分解において、高密度エネルギー反応場は雰囲気などを制御することにより、選択的な無機化反応を行えることを実験的に明らかにすることができた。

## 2. 今後の課題および展望

本検討により、本研究で提案する高密度エネルギー分解処理法のハロゲン化合物の分解のための操作因子を明確にすることができた。しかしながら、本提案処理法の高効率化ならびに汎用性をもたせるためには、以下の検討項目を達成する必要がある。

### 2-1. ハロゲン化合物の超音波分解における高効率化

#### 2-1-1. TOC 除去効率の向上

本検討結果より、芳香族化合物は分解が進行することが分かっている。しかしな

がら、TOC 除去率に関しては今だ 1 に達しておらず、その原因として酢酸や蟻酸のような低級の有機酸の存在にある。この結果からでは、前処理として超音波による生物にとって有害な物質を分解し、後段で微生物処理を併用するなど別の処理を施す必要がある。そこで、低級の有機酸を初期物質として超音波照射分解を行うことで、低級有機酸の分解挙動を調べ、効果的な条件を見出す必要がある。このとき、触媒添加や他の装置との併用も視野に入れて検討する。TOC の除去効率を向上させることで、ハロゲン化合物の分解速度も飛躍的な促進が期待される。

### 2-1-2. 汚染土壌の浄化におけるハロゲン化合物の分解効率向上

第 3 章より、超音波照射による汚染土壌からのハロゲン化合物の抽出促進効果は認められたものの、分解効率は大きく低下した。このことから、水溶液の実験と同様に様々な雰囲気、超音波周波数、出力などのパラメータにより、粒子添加時におけるハロゲン化合物の分解に最適な条件を模索する必要がある。

また、現在の装置は反応器下部から超音波を照射して、抽出と分解を同時に行っている。一方、第 2 章の結果より、同一濃度の水溶液でのハロゲン化合物の分解速度は粒子添加の場合と比べて 5 - 6 倍程度速いことを明らかにしている。以上のことから、汚染土壌からのハロゲン化合物が優位な抽出される超音波照射条件とのハロゲン化合物の分解に優位な照射条件をそれぞれ選定し、抽出槽と分解槽の 2 段階操作で汚染土壌の浄化を行うなどの検討が必要と考える。

## 2-2. 非平衡プラズマにおけるハロゲン化合物の分解効率向上ならびに展望

### 2-2-1. 非平衡プラズマ分解における統一的評価法と最適化

本実験結果より、印加電圧や出力、ガスの滞留時間などがプラズマ分解に及ぼす影響を調べた。このとき、本実験装置での直流および交流の印加電圧で比較すると、交流放電場で非平衡プラズマを生成した方が低い電圧で高い分解効率が得られることが明らかとなっている。しかしながら、反応装置内でのプラズマ密度を算出していないことから、直流と交流での比較や最適な分解効率は評価されていないと考えている。

以上のことから、今後は装置内で流れる電流値を測定し、リサーチ法などを用いて有効出力を算出する。その値からプラズマ密度を見積もり、プラズマ密度に対するハロゲンガスの分解効率を評価することで、直流と交流でのハロゲンガスの分

解効率の比較ならびに本分解法の最適な分解条件を見積もることが可能であると考  
えている。

### 2-2-2. 気/液/界面プラズマによる無機化分解促進

第4章の検討結果より、非平衡プラズマ分解において酸素および水素源の添加す  
るにより、炭素ならびにハロゲンの無機化に対して有効に働くことが明らかとなっ  
た。一方、Lukes は酸素雰囲気における水溶液中のフェノールの分解に気-液直列プ  
ラズマ反応器を用い、アルカリ度が高いほどフェノール分解率は高くなることを報  
告している。この理由として、アルカリ域において水中で生成する  $\text{H}_2\text{O}_2$  と気相で  
生成する  $\text{O}_3$  が反応し、 $\text{OH}$  ラジカルを生成するためと考察している<sup>[1]</sup>。

このことから、気/液/界面をハロゲンガスの分解に用いることで、ハロゲンガス  
のプラズマ分解による更なる高度無機化が達成されるものと予想される。プラズマ  
反応場にアルカリ水溶液を導入することより、次の3つの効果が期待される。

- ①  $\text{H}_2\text{O}$  分子由来の酸化活性種によるハロゲンガスの分解促進
- ②  $\text{H}$  ラジカル (プロトン) 供与によるハロゲンの選択的捕捉 ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ )
- ③ ハロゲンの *in-situ* アルカリ吸収による有害ハロゲン副生成物の排出抑制、  
および分解側への反応平衡シフト

なお、アルカリ水溶液の導入法は、プラズマ反応管内壁の電極板に流下液膜形成や  
ミスト噴霧などが挙げられる。

### 2-2-3. 水中プラズマ放電によるハロゲン化合物の分解

近年、新たなプラズマ放電法として、強力な電圧を印加することによる水中プラ  
ズマ放電がある。この水中プラズマ技術による排水中の環境汚染物質の分解を行う  
研究が検討され始めており、例えば、20 kV、50 Hz における needle-plane 型水中プ  
ラズマ装置を用いた 1 L、50 ppm のフェノールの分解において、酸素や過酸化水素  
を酸化剤として添加することでプラズマ反応場に  $\text{O}$  や  $\text{OH}\cdot$  が多く生成し、分解率が  
向上することが報告されている<sup>[1]</sup>。また、1 L、485 mM のフェノールの needle-plane  
型装置 (57 kV、60 Hz) による水中プラズマ分解を行ったときの処理能力が  $2.4 \text{ g}\cdot$   
 $\text{kWh}^{-1}$  という結果が得られている<sup>[2]</sup>。これらの検討結果から水中プラズマは希薄有機  
化合物の大容量排水処理の優位性が明らかとされている。しかしながら、電気伝導  
度の高い水溶液では強い電界を作ることが困難なため絶縁破壊が起こりにくく、水

溶液中の電気伝導度によってプラズマの生成・維持条件が左右されることから<sup>[3]</sup>、種々の排水に対して一定の処理効率が得られない可能性がある。

その点を解決するため、気体のバブリングや陰極を気相側に設置することで電気伝導度の低い気体を電極間に配置し、プラズマ状態を安定的に維持させることで、水中のハロゲン化合物分解へプラズマ技術の応用が期待できる。

以上の検討を行うことで、超音波ならびに非平衡プラズマによる高密度エネルギー分解処理法の有効性を明らかにする必要がある。現在、最も安価かつ汎用的に用いられている微生物処理法とはコスト面における対抗は現状では困難であるが、その処理時間、設置面積、異臭問題や今後さらに厳しくなると予想される基準に対して高密度エネルギー分解処理法は有効な手段として検討に値すると考える。

## References

- [1]** T. Sugiarto and M. Sato, “Pulse Plasma Processing of Organic Compounds in Aqueous Solution’ , *Thin Solid Films*, **386**, pp. 295-299(2001)
- [2]** D. R. Grymonpre, W. C. Finney, and B. R. Locke, “Aqueous-phase Pulsed Streamer Corona Reactor Using Suspended Activated Carbon Particles for Phenol Oxidation: Model-data Comparison” *Chemical Engineering Science*, **54**, pp. 3095-3105 (1999)
- [3]** B. Sun, M. Sato and J. S. Clements, “Optical Study of Activated Species Produced by a Pulsed Streamer Corona Discharge in Water” *Journal of Electronics*, **39**, pp. 189-202 (1997)

# 謝辭

## 謝 辞

本研究は、名古屋大学大学院 工学研究科 エネルギー理工学専攻 松田仁樹教授のご指導によって行なわれたものであります。本研究の遂行および博士論文の作成に当たり、松田教授には研究に対する態度、方針、活動など精神的な面から日常の研究活動に至るまで、ご指導、ご鞭撻を頂きました。ここに厚くお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、名古屋大学大学院 工学研究科 エネルギー理工学専攻 飯田孝夫教授、山崎耕造教授、マテリアル理工学専攻 桑原守教授の皆様方には、適切かつ有益なご教示を賜り、心よりお礼申し上げます。

また、本研究を進めるにあたりご助言、激励を頂きました愛知工業大学 渡辺藤雄助教授、名古屋大学 エコトピア科学研究所 小島義弘助教授、名古屋大学大学院 工学研究科 出口清一講師、窪田光宏助手、名古屋大学 難処理人工物研究センター元助手 小澤祥二氏の皆様に深くお礼申し上げます。

日常の実験ならびに研究ディスカッションを遂行するにあたり沢崎円氏、河野孝幸氏、植野真一氏、横井瑛氏には、多大なご協力をして頂きました。深くお礼申し上げます。M. S. Onyango 氏、D. Kuchar 氏には、懇切丁寧な英語のご指導をして頂き、ここにお礼申し上げます。また、エネルギー理工学専攻 松田研究室の卒業生ならびに在学生の皆様には、日常の研究活動においてご支援ご協力頂きました。心より重ねてお礼申し上げます。

2007年1月

藤田 隆文

# 論文目録



1) 学会誌等（主論文）

論文題目	公表の方法および時期	著者
1. Decomposition of (4-chloro-2-methyl phenoxy) Acetic Acid by Ultrasonic Irradiation	Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 38, No. 7, pp. 806-811 (2003)	<b>T. Fujita</b> , E. P. Ona, Y. Kojima, H. Matsuda, S. Kouda, N. Tanahashi, Y. Asakura
2. Effects of Dissolved Gas Species on Ultrasonic Degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) Acetic Acid (MCPA) in Aqueous Solution	Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 12, No. 5, pp. 359-365 (2005)	Y. Kojima, <b>T. Fujita</b> , E. P. Ona, H. Matsuda, S. Kouda, N. Tanahashi, Y. Asakura
3. Cl, F 系ハロゲンガスの非平衡プラズマ分解に及ぼす O <sub>2</sub> 濃度の影響	化学工学論文集, Vol.31, No.3, pp. 226-230 (2005)	<b>藤田隆文</b> , 張 崇昭, 小島義弘, 松田仁樹, 黄 立維
4. カオリンに吸着した (4-chloro-2-methyl phenoxy) acetic acid の超音波抽出および分解	化学工学論文集, Vol. 32, No. 5, pp. 454-460 (2006)	<b>藤田隆文</b> , 澤崎 円, 松田仁樹, 小島義弘, 朝倉義幸, 小林和人
5. Influences of H <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> and In Situ Ca(OH) <sub>2</sub> Absorption on Nonthermal Plasma Decomposition of Trichloroethylene in N <sub>2</sub>	Chemical Engineering Journal, Vol. 124, pp. 81-87 (2006)	L. Huang, <b>T. Fujita</b> , X. Zhang, H. Matsuda
6. Influence of H <sub>2</sub> on the Decomposition of Halides by Non-Thermal Plasma Incorporated with <i>in-situ</i> Alkaline Absorption	Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol. 9, No. 1 (2007), in press	<b>T. Fujita</b> , T. Kawano, L.W. Huang, Y. Kojima, H. Matsuda, K. Ushiroebisu
7. 固体粒子存在下における (4-chloro-2-methyl phenoxy) acetic acid の超音波分解	化学工学論文集, to be submitted	<b>藤田隆文</b> , 窪田光宏, 松田仁樹, 朝倉義幸, 小林和人

2) 学会誌等 (主論文以外)

論文題目	公表の方法および時期	著者
1. 有機酸抽出による固体廃材からのカルシウム成分の選択的回収・濃縮	無機マテリアル学会誌, Vol.12, No.315, pp.122-130 (2005)	D. Kuchar, 栗田浩季, <b>藤田隆文</b> , 小島義弘, 平林大介, 小澤祥司, 松田仁樹
2. Enhancement of Saccharin Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon Adsorption with Ultrasonic Treatment	Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 13, No. 1, pp. 13-18 (2006)	E. C. Bernardo, T. Fukuta, <b>T. Fujita</b> , E. P. Ona, Y. Kojima, H. Matsuda
3. 湿式酸化法による次亜リン酸、亜リン酸への酸化に及ぼす pH の影響	表面技術誌, Vol. 57, No. 5, pp. 368-372 (2006)	<b>藤田隆文</b> , 河口祐輝, 福田 正, 松田仁樹, 小島義弘, 柳下幸一
4. 硫化水素を用いた Cu, Zn, Ni 混合めっき廃水の選択的硫化による金属硫化物の分離	表面技術誌, Vol. 57, No. 12, pp. 901-906 (2006)	近藤秀幸, <b>藤田隆文</b> , D. Kuchar, 福田 正, 松田仁樹, 柳下幸一
5. 金属シアノ錯化合物の 423K 以下での湿式加熱分解特性	表面技術誌, Vol. 58, No. 1, pp. 38-44 (2007)	上利真司, 松原友也, <b>藤田隆文</b> , 松田仁樹, 小島義弘, 福田 正, 柳下幸一
6. カルシウム系廃棄物からの炭酸化抽出液の生成と脱硫特性	無機マテリアル学会誌, Vol. 14 (2007), in press	酒井啓介, 齋竹基仁, <b>藤田隆文</b> , 松田仁樹, Kyaw Kyaw, 後藤義己, 岩下哲志
7. トリクロロエチレンの分解と生成 Cl 化合物の乾式吸収除去における CaO および Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> の効果	化学工学論文集, accepted	安藤新悟, 棚橋尚貴, <b>藤田隆文</b> , 三原直人, 渡邊激雄, 松田仁樹

3) 国際会議

論文題目	会議名および時期	著者
1. Decomposition of Herbicide MCPA in Aqueous Solution by Ultrasound: Dependence on Atmosphere	Proc. International Conference of Chemical and Bioprocess Engineering, Vol. 1, pp. 590-596, Sabah, (Malaysia) (2003)	<b><u>T. Fujita</u></b> , E. P. Ona, Y. Kojima, H. Matsuda, S. Kouda, N. Tanahashi, Y. Asakura
2. Influence of Coexisting Gas on Decomposition of Noxious Gases by Non-Thermal Plasma	Proc. Waste Management 2004, pp. 71-78, Rhodes (Greece) (2004)	<b><u>T. Fujita</u></b> , T. Hari, Y. Kojima, H. Matsuda, K. Ushiroebisu
3. Ultrasonic Extraction and Decomposition of MCPA Absorbed on Model Soil	Proc. 10 <sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, 3P-08-045, Fukuoka (Japan) (2004)	<b><u>T. Fujita</u></b> , E. P. Ona, Y. Kojima, H. Matsuda, Y. Asakura
4. Decomposition of Fluoride Greenhouse Gases by Non-Thermal Plasma in H-rich Atmosphere	Proc. International Symposium on EcoTopia Science 2005, pp. 361-364, Nagoya (Japan) (2005)	<b><u>T. Fujita</u></b> , Y. Kojima, H. Matsuda, K. Ushiroebisu, L. Huang
5. Influence of H Source on Decomposition of Halides by Non-Thermal Plasma Incorporated with <i>In-situ</i> Alkaline Absorption	Proc. 9 <sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, pp. 426-431, Rhodes (Greece) (2005)	<b><u>T. Fujita</u></b> , Y. Kojima, H. Matsuda, K. Ushiroebisu, L. Huang