

近年、水中に含まれる有機化合物の分解に関する研究が盛んに行われ、中でも放電場を用いた技術が注目されている。本研究では、気相に加え気-液界面においても同時に活性種が生成することが可能である気-液二相放電場に着目した。ここで、気相成分を液相内に気泡として供給し、放電場を形成した場合（気泡放電法）、放電場に対する気-液界面の連続供給、気相で生成した活性種の液相への接触頻度の増大が期待できる。酸素を気泡として供給した場合（酸素系）、i) 気泡内で生じた気相酸素種活性種の液相への溶解に加え、ii) 液相内の酸素源の励起による溶存酸素種活性種の生成を促進することが可能となる。前報<sup>1)</sup>では、アルゴンを気泡として供給することで（アルゴン系）、ii) に対する依存性について検討を行った。本報では、酸素/窒素を気泡として供給した場合（酸素/窒素系）における溶存オゾンの生成、およびメチレンブルーの分解実験を行い、i), ii) に対する窒素の影響について検討を行った。

## 1. 実験装置および方法

### 1.1 実験装置

前報<sup>1)</sup>と同一の反応ガス供給部、プラズマ発生部、反応部、分析部からなる半回分式気泡放電反応装置を用いた。内容積 300 ml のパイレックスガラス製の反応槽の上部に 2 本のガラス管（内径：4 mm）を装填し、ガス供給口および出口とした。放電には、針状電極棒 2 本（上部電極：タングステン製、下部電極ステンレス製）を用い、電極間距離  $d$  は 5 mm で一定とした。また、気-液界面を基準としたガス供給口までの距離  $L$  は 5 mm で一定とした。ここで、 $L$  は気-液界面を基準とし下方をマイナスで表示した。

### 1.2 実験方法

反応槽にイオン交換水またはイオン交換水に溶解した 10  $\mu\text{mol/l}$  のメチレンブルー溶液を 100 ml 仕込み、恒温槽を用いて溶液温度  $T_0$  を 298 K に設定した。酸素/窒素混合ガスを大気圧下で反応槽に対して下降流で総モル流速  $F_0$  が 34.7  $\mu\text{mol/s}$  で供給した。放電場は、反応槽に設置した両電極間に 1 次電圧  $E_1$  として 100 V を印加することで得た。このとき、両電極間には増幅器で変換された 2 次電圧  $E_2$  が 9.0 kV で印加される。操作因子として、窒素モル分率  $\alpha_{N_2}$  を 0 から 100 % の範囲で変化させた。メチレンブルーのモル濃度  $C_{MB}$  は、吸光光度法（UV-mini1240, SHIMADZU 製）、溶存オゾンのモル濃度  $C_t(O_3)$  はヨウ化カリウムを用いたレドックス反応法によりそれぞれ定量した。

## 2. 実験結果および考察

### 2.1 窒素モル分率が溶存オゾンの生成速度に及ぼす影響

酸素系、空気（ $\alpha_{N_2}$  は 79 %）系において、放電時間  $t$  によらず両電極間でスパーク放電が確認されたが、溶液温度  $T$  の上昇は 3 K 以下であった。両系ともに  $t$  の増加にともない  $C_t(O_3)$  は増大傾向を示し、 $t$  が 60 min における  $C_t(O_3)$  はそれぞれ 33.5  $\mu\text{mol/l}$ （酸素系）、2.5  $\mu\text{mol/l}$ （空気系）であった。このとき、酸素系での溶存オゾンの初期生成速度  $r_t(O_3)$  は、空気系に比べ 3 倍に増大した。

$\alpha_{N_2}$  を変化させた場合における  $r_t(O_3)$  およびメチレンブルーの一次分解速度定数  $k_1$  を  $\alpha_{N_2}$  で整理し、それぞれ Figs. 1a), b) に示す。Fig. 1a) より、 $\alpha_{N_2}$  が 20 から 100 % における  $r_t(O_3)$  は 0.2  $\mu\text{mol/(l}\cdot\text{min)}$  付近でほぼ一定の値を示し、酸素系に比べ 1/3 程度の値を示すことが明らかとなった。これは、酸素への窒素添加により i) 気泡内で生成する気相酸素種活性種の割合が窒素酸化物 (NOx) の生成により減少し、気相オゾンの液相への溶解が抑制されたことに起因すると考えられる。ここで、放電後の水溶液にヨウ化カリウム水溶液を滴下し亜硝酸の定性を行ったところ、溶液が黄色に呈色することが確認された。また、酸素系に比べ酸素/窒素系では放電後の水溶液の pH が減少することが明らかとなった。これより、気泡内で生じた NOx が液相へ溶解することで、液相内の窒素酸化物に由来する亜硝酸、硝酸などが生成し、液相内でのラジカル連鎖反応による溶存酸素種活性種の生成を抑制することが示唆された。

### 2.2 窒素モル分率がメチレンブルーの分解に及ぼす影響

Fig. 1b) より、 $\alpha_{N_2}$  の増加にともない  $k_1$  は減少することがわかる。酸素に窒素を添加した場合、 $r_t(O_3)$  が顕著に低下するにもかかわらずメチレンブルーの分解が進行する要因として、液相内で生じる亜硝酸、硝酸による液相酸化が促進されることが考えられる。

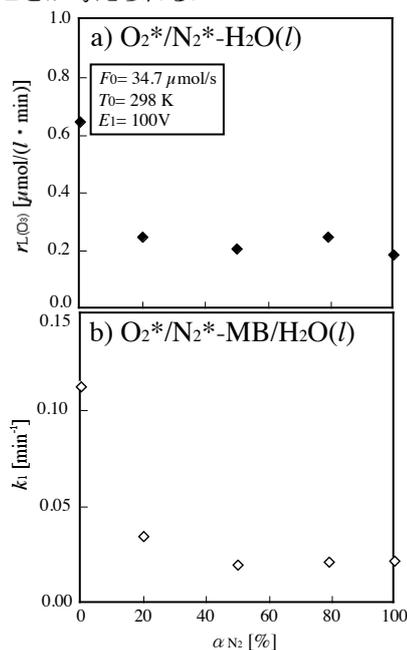


Fig. 1 Relation between molar ratio of nitrogen and a) initial formation rate of dissolved ozone, b) decomposition rate constant of methylene blue

### Literature cited

- 1) 濱田, 福岡, 長添, 小林, 尾上, 化学工学会第 73 年会講演要旨集, F114 (2008)

Daisuke Fukuoka, Motoki Kobayashi, Kaoru Onoe\*

\* Tel & Fax : 047-478-0415

E-mail: kaoru.onoe@it-chiba.ac.jp