

# 超音波霧化を利用した排水中 VOCs の高速オゾン分解処理装置

研究代表者 名古屋大学大学院 工学研究科 准教授 安田 啓司

## 1. 緒言

揮発性有機化合物 (VOC) は、塗装、印刷、ドライクリーニングおよび半導体製造工程での洗浄など、様々な用途で用いられている。しかしながら、その多くが大気へ放出されており、人類への被害や環境負荷の増大が懸念されていた。日本では、2004 年の大気汚染防止法の改正に伴い VOC の大気放出に関する規制が加えられたことにより、遅滞きながら VOC の処理方法を開発する機運が高まってきた。資源問題の観点から VOC を回収して再利用することが最良であることは明白であるが、VOC が中小・零細企業で多く使われている現況を鑑みると、その放出を抑制することが緊急性の高い課題となる。現状では、VOC を含む溶液をエアストリップングし、揮発した VOC を活性炭吸着して処理している。しかしながら、活性炭の取替えコストが大きく、さらに VOC を吸着した活性炭の再処理の問題が残る。したがって、VOC をコンパクトな装置で簡便に分解・無害化する技術の開発が強く望まれている。

現在、オゾンによる分解やオゾン-紫外線の併用による水中の VOC の分解が行われているが、オゾンの効果的な溶解のためには気液接触面積の増大が必須である。超音波霧化では数ミクロンの微細かつ均一な液滴を連続的に生成できるので、オゾン照射と超音波霧化を組み合わせることによって、VOC の分解性能が大きく改善されると期待される。また、疎水性の溶質は液滴中に濃縮されるので、疎水性を有する VOC も液滴中に濃縮されて分解性能が向上すると考えられる。

本研究では、超音波霧化の特徴に着目して、オゾン分解に超音波霧化を適用した分解装置を考案した。VOC には沸点の異なるトリクロロエチレン (TCE) およびジメチルスルホキシド (DMSO) を選び、各水溶液を超音波霧化しながらオゾン含有ガスを流し、残存液および出口ガス中の濃度を測定した。水中からの VOC の分離特性および VOC の分解性能に及ぼす操作条件の影響について検討した。

## 2. 実験装置及び方法

**Fig. 1** に、実験装置の概略を示す。容器には径 0.10 m、高さ 1.05 m の透明塩化ビニル樹脂製の円塔を用いた。容器の底面中央に直径 0.020 m の超音波振動子 (本多電子 (株)) およびリング状ガス分散器を設置した。容器底部を 25 °C に設定した恒温槽内に設置した。超音波発信電源にはパワーアンプ ((株) ENI, AP-400B) を用い、超音波周波数を 2.4 MHz、振動子への印加電力を 20 W とした。ガスには窒素またはオゾン発生器 (コフロック (株), PZ-1A) からのオゾン含有ガス (オゾン/酸素混合ガス) を用い、オゾン濃度および塔断面積基準のガス空塔速度を変えた。

試料には TCE および DMSO の水溶液を用い、初期液高を 0.032 m とした。TCE の初期濃度は  $1000 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  とし、DMSO の初期濃度は  $250 - 1000 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  の範囲で変えた。試料

にガスおよび超音波を照射した後に、出口ガス中および液中の溶質濃度の経時変化を FID 検出器付ガスクロマトグラフィ（島津（株），GC-9A）で測定した．試料に TCE 水溶液を用いる場合は出口ガス中の TCE 濃度の積分値から，試料に DMSO 水溶液を用いる場合は液中の DMSO 濃度の経時変化から分解率を算出した．また，定常状態における霧化液滴層高を観察した．

オゾン照射と超音波霧化を組合せた場合と比較をするために，マイクロバブルを発生させた気泡塔での分解実験も行った．Fig. 2 に，実験装置の概略を示す．気泡塔には内径 0.10 m，高さ 2.00 m の透明アクリル樹脂製の円塔を用い，その底部を頂角 60°の逆円錐状とした．塔の最下部には内径 0.020 m のノズルを備え，その下方にはマイクロバブル発生器（加圧ポンプ＋特殊ラインミキサ，名古屋大島機械（株））を設置した．ポンプを用いて液を循環させ，液循環系に熱交換器を設置した．塔断面面積基準の液空塔速度を  $25 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  とした．ガスには，気相中でのオゾン濃度が  $15 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  のオゾン含有ガスを用い，塔断面面積基準の空塔速度を  $0.4 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  とした．

液には DMSO 水溶液（初期濃度： $1000 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ ）を用い，初期液量を  $20 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  とした．試料にガスを照射した後に，出口ガスおよび液中の DMSO 濃度の経時変化を FID 検出器付ガスクロマトグラフィ（島津（株），GC-9A）で測定した．

液には DMSO 水溶液（初期濃度： $1000 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ ）を用い，初期液量を  $20 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  とした．試料にガスを照射した後に，出口ガスおよび液中の DMSO 濃度の経時変化を FID 検出器付ガスクロマトグラフィ（島津（株），GC-9A）で測定した．

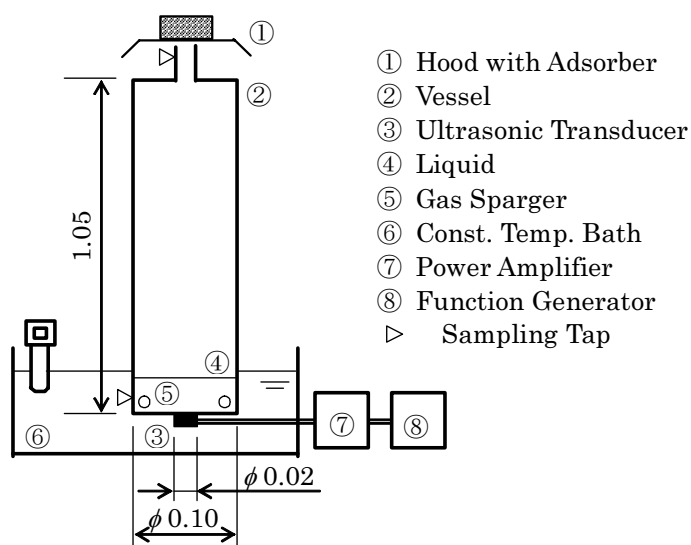


Fig. 1 Outline of experimental apparatus for ultrasonic atomization

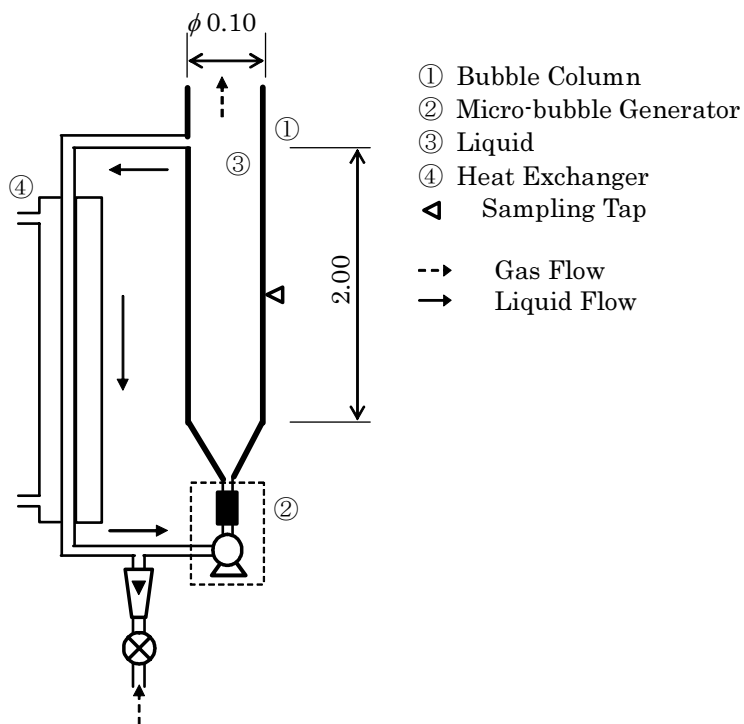


Fig. 2 Outline of experimental apparatus for micro-bubble dispersion

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 TCE 濃度の経時変化

**Fig. 3** に、残存液中の TCE 濃度の経時変化を示す。超音波霧化およびオゾンの有無を組合せた。いずれの場合でも、液中の TCE 濃度は時間とともに減少する。超音波霧化しない場合では、窒素、オゾンによる明確な差異は見られず、このことから、分解よりもストリッピングが支配的であると考えられる。一方、超音波霧化した場合には、霧化しない場合よりも濃度は低く、窒素よりもオゾンガスの方が濃度はやや低くなる。

以上の結果から、沸点の低い TCE では、オゾンによる分解も生じているが、ストリッピングが支配的であることがわかる。

**Fig. 4** に、容器出口におけるガス中の TCE 濃度の経時変化を示す。オゾン濃度は  $15 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  で、Fig. 3 の場合よりもかなり高い。なお、図中の破線はガスの平均滞留時間を示す。TCE 濃度が低いので分析精度が低く、データはかなりばらついているが、濃度の最大値は平均滞留時間（約 85 分）よりもかなり早い時間で最大値を示す傾向が見られる。これは、ガス速度が低いので、ガス中での TCE の拡散が影響するためと思われる。また、TCE 濃度は非常に低く、超音波霧化をした場合およびしなかった場合の TCE 分解率はそれぞれ 98 および 99 % である。この結果から、TCE は高濃度のオゾン照射のみでもほぼ完全に分解し、超音波霧化による分解促進は認められない。

**Fig. 5** に、オゾン濃度が低い場合 ( $3.1 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ ) における、出口ガス中の TCE 濃度の経時変化を示す。TCE 濃度は、容器内でのガスの平均滞留時間付近（約 8.5 分）で最大となり、それ以降では減少する。オゾン濃度が高いときよりも TCE 分解率は低くなるが、超音波霧化の有無による差異は明確となり、超音波霧化により TCE 分解は促進される。この結果から、条件によっては、超音波霧化は分解を促進することがわかる。

Key	Ultrasound	$C_{G,O_3} [\text{kg/m}^3]$
$\triangle$	with	0
$\circ$		$3.1 \times 10^{-3}$
$\blacktriangle$	without	0
$\bullet$		$3.1 \times 10^{-3}$

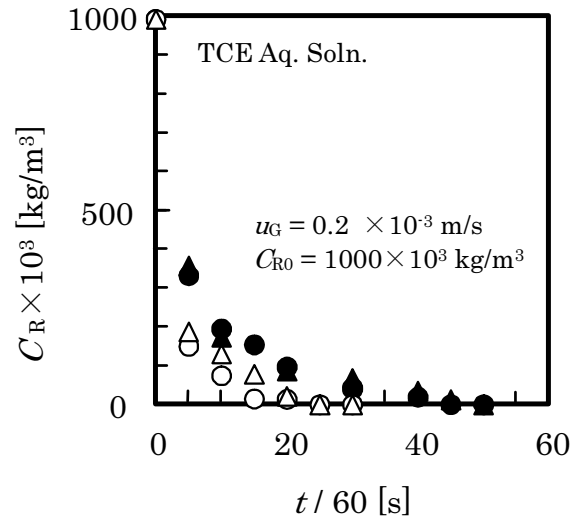


Fig. 3 Change in TCE concentration in liquid with time

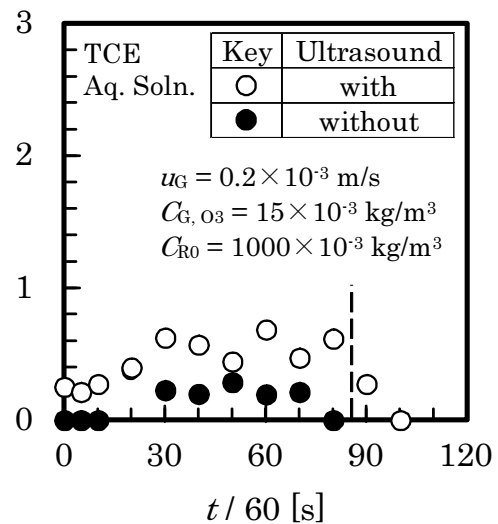


Fig. 4 Change in TCE concentration in outlet gas with time for high concentration of ozone

### 3. 2 霧化液滴層高および TCE 分解率に及ぼすガス速度の影響

**Fig. 6** に、装置内における霧化液滴層高（超音波照射後しばらくしてから形成される装置内における安定した液滴層の高さ）および TCE 分解率に及ぼすキャリアガス速度の影響を示す。上図の縦軸は装置全高に対する液滴層高の比、下図の縦軸はオゾン照射だけの場合の分解率に対するオゾンと超音波霧化を併用した場合の分解率の比である。ガス速度が高くなるにつれて、霧化液滴層高は高くなり、より多量の液滴が装置内に滞在する。また、キャリアガス速度が高いほど、超音波霧化併用による分解促進効果が顕著になることがわかる。これらの結果から、気相に滞在する液滴が多くなるほど、超音波霧化による分解促進効果が大きくなると言える。これは、液滴中の TCE の分解および液滴からの TCE の蒸発が促進されるためと考えられる。

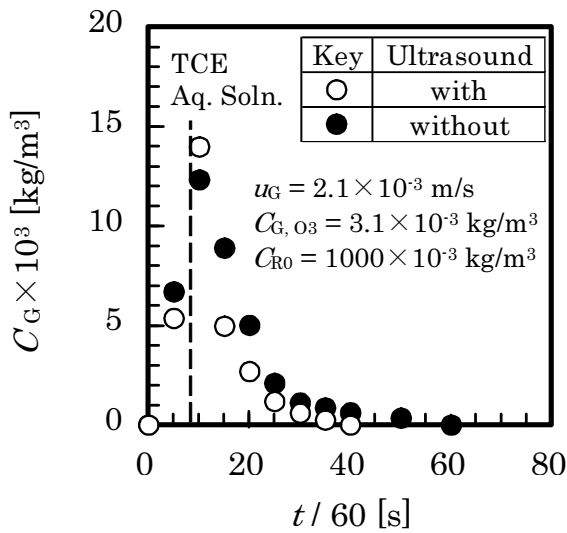


Fig. 5 Change in TCE concentration in outlet gas with time for low concentration of ozone

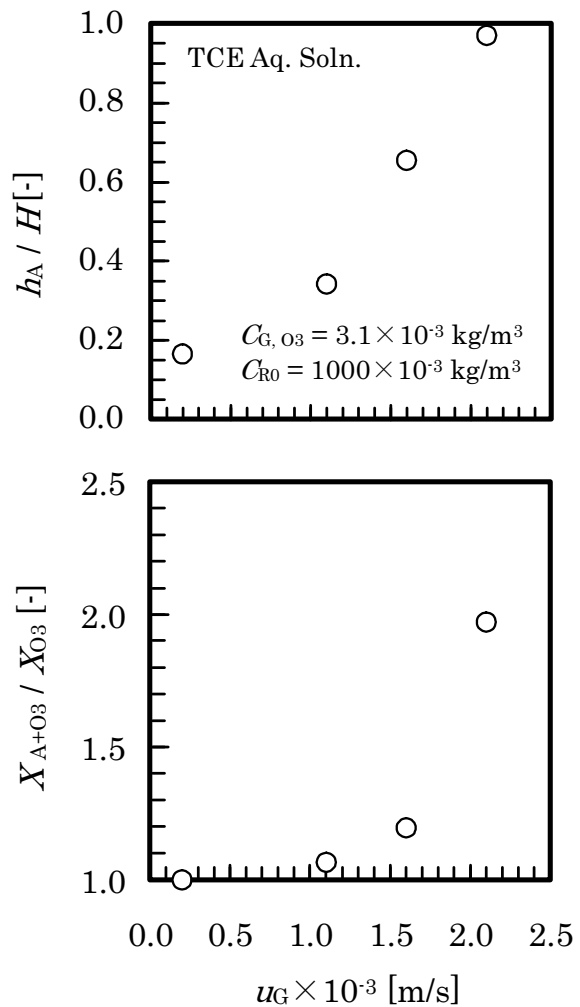


Fig. 6 Effect of carrier gas velocity on height of atomized droplet layer and decomposition

### 3. 3 DMSO 濃度の経時変化

**Fig. 7** に、超音波霧化しながら窒素を流した場合の出口ガス中および残存液中の DMSO 濃度の経時変化を示す。ガス中の DMSO 濃度は、時間によらずゼロであり、液中の DMSO 濃度は初期濃度でほぼ一定である。この結果から、窒素を流して超音波霧化しても、液からの DMSO の蒸発および分解は生じていないことがわかる。

**Fig. 8** に、オゾン含有ガスを流した場合の液中の DMSO 濃度の経時変化を示す。縦軸は、DMSO の残存率を示す。

時間の経過につれて、DMSO 濃度はほぼ直線的に減少する。超音波霧化を行った場合には、行わない場合と比較して、液中の DMSO 濃度はかなり低くなる。これは、超音波霧化によって生ずる微小液滴中の DMSO とオゾンが反応し、気液接触面積の増大が効果的になるためと考えられる。また、残存率が時間に対して直線的に減少することより、本系では見掛けの反応速度は被分解物質濃度に対して 0 次反応であると考えられる。

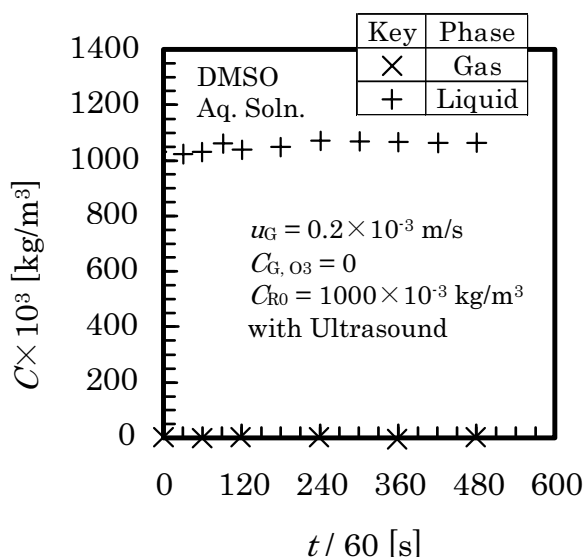


Fig.7 Changes in DMSO concentrations in outlet gas and liquid with time

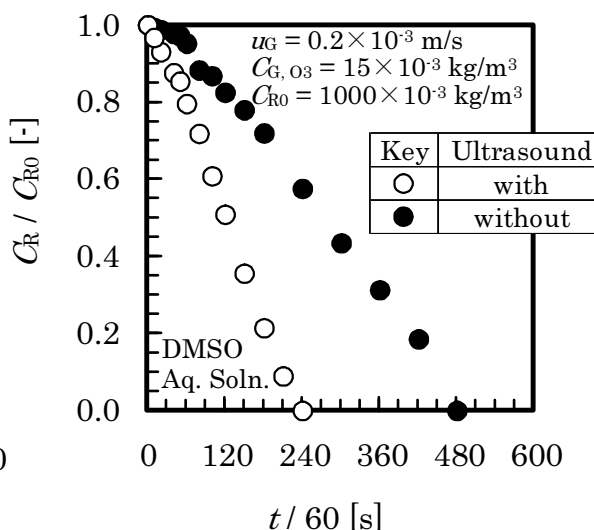


Fig.8 Change in DMSO concentration in liquid with time

### 3. 4 初期 DMSO 濃度の影響

DMSO 初期濃度を変えた結果から、見掛けの反応速度定数を求めた。その結果を **Fig. 9** に示す。DMSO の初期濃度によらず、速度定数はほぼ一定となる。超音波照射した場合の速度定数は、超音波照射しない場合よりかなり高く、DMSO の分解が促進されていることがわかる。この結果から、気相中に滞在する液滴とオゾンとの接触が分解を促進すると考えられる。

しかしながら、超音波照射した場合は、液面上方に霧化液滴層が形成されており、その霧化液滴中での分解が付加されるために分解性能が向上するとも考えられる。そこで、超音波を照射しない場合に、初期液高を高く (0.096 m) した実験を行ったところ、初期液高が高い方が速度定数は小さくなった。これは、ガスが液中を上昇するにつれて、ガス中のオゾン濃度が減少

するので、液高が高いほど溶存オゾン濃度が低くなるためである。

以上の結果から、被分解物質とオゾンとを効率的に反応させるためには、超音波霧化を組み合わせることは有効であると言える。

### 3. 5 オゾン分解に及ぼす超音波霧化とマイクロバブルの比較

オゾン濃度および塔断面積基準のガス空塔速度を同一として、超音波霧化装置（液量： $0.25 \times 10^3 \text{ m}^3$ ）とマイクロバブルを分散させた気泡塔（ $20 \times 10^3 \text{ m}^3$ ）における分解性能を比較した。なお、マイクロバブルの径は約  $70 \text{ }\mu\text{m}$ （上昇速度から推測）で、比較的均一分布であるように観察された。

Fig. 10 に、両装置における液中の DMSO 濃度の経時変化を示す。DMSO 濃度がゼロになるのに要する時間を DMSO 処理時間とすると、超音波霧化を用いた方が DMSO 処理時間は短くなるが、単位液量当たりで考えると、マイクロバブルを用いた方が DMSO 処理時間は短くなる。しかしながら、超音波霧化に要する電力（20 W）に対して、マイクロバブルを生成するのに要する電力（550 W）は非常に大きく、単位体積あたりにかかるエネルギー（電力×処理時間）を考慮に入れると、超音波霧化の方が分解性能は高くなる。この結果から、多量の液を処理する場合にはマイクロバブルを、少量の液を短時間で処理する場合には超音波霧化を用いることによって、効率的に分解ができると言える。

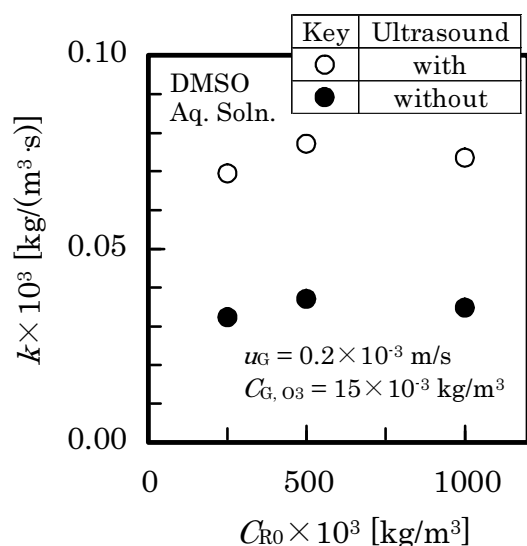


Fig. 9 Effect of initial DMSO concentration on apparent reaction rate constant

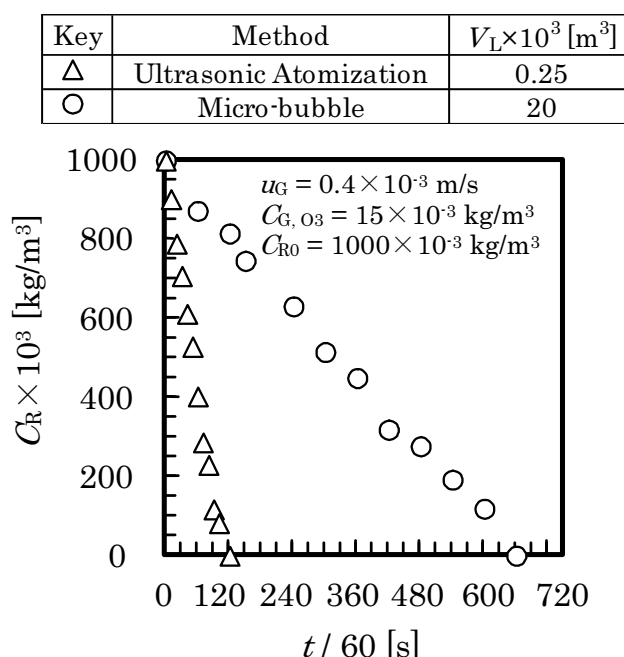


Fig. 10 Change in DMSO concentration in liquid for ultrasonic atomization and micro-bubble column

#### 4. 結言

超音波霧化とオゾン照射の組合せた、VOC の分解装置を考案した。水中からの VOC の分離特性および分解性能に及ぼす操作条件の影響について検討した結果、以下の知見を得た。

1. 低沸点の溶質の場合、液中での分解よりもストリッピングの方が支配的となる。超音波霧化で生成された液滴が分解装置の気相内に滞在することによって、VOC の分解が促進される。
2. 高沸点の溶質の場合、ストリッピングはほとんど起こらない。超音波霧化で生成された液滴とオゾンの気相における接触が分解に大きく寄与する。
3. 超音波霧化およびマイクロバブルを適用することによって、VOC の分解が促進される。状況に応じて両者を使い分けることによって、より効率的に分解を行うことができる。

#### Nomenclature

$C_G$	= solute concentration in outlet gas	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_{G,O_3}$	= ozone concentration in inlet gas	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_R$	= VOC concentration in liquid	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_{R0}$	= initial VOC concentration in liquid	[kg/m <sup>3</sup> ]
$H$	= height of vessel	[m]
$h_A$	= height of atomized droplet layer	[m]
$k$	= apparent reaction rate constant	[kg/(m <sup>3</sup> ·s)]
$u_G$	= velocity of carrier gas	[m/s]
$t$	= time	[s]
$V_L$	= liquid volume	[m <sup>3</sup> ]
$X_{A+O_3}$	= decomposition conversion by using ultrasonic atomization and ozone	[-]
$X_{O_3}$	= decomposition conversion by using ozone	[-]