

超音波による揮発性有機化合物の分解浄化に関する基礎実験

中村 勇児

(受領日：2014年3月3日)

高知工科大学 教育講師室

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

要約：揮発性有機化合物（VOC）で汚染された土壌及び地下水の超音波による分解浄化技術の基礎的データの取得を目的として、超音波によるトリクロロエチレン（TCE）の分解実験を行った。その結果、水系のような単一媒体では超音波の減衰は少なくTCEの分解は可能であった。しかし、水で飽和した土壌系では土壌粒子表面での乱反射が原因で超音波が土壌深部まで十分に伝播せず、TCEの分解はほとんど進行しないことがわかった。

1. はじめに

超音波を利用した分解実験は近年、増加傾向にある¹⁻³⁾。超音波とは、人の耳で感じる事が出来ない周波数の高い音波のことをいう。超音波作用の一つにキャビテーションと呼ばれる興味ある現象があり、液体中に強力な超音波を照射したときに無数の空洞（キャビティ）が発生することから空洞現象ということもある。

生じた空洞は超音波の音圧変化に対応して気泡に成長し、超音波振動とともに大きくなったり小さくなったりを繰り返しながら、液面まで浮上して消滅することがある。これが超音波の脱気作用で、このようなキャビテーションを安定型キャビテーション（気体性キャビテーションのこと）という。また、その一方で成長した気泡が液体中で急速に圧縮崩壊することがあり、これを崩壊型キャビテーションという。超音波分解とは、この崩壊型キャビテーションによって引き起こされる化学作用のことである。図1は、崩壊型キャビテーションを3段階（1. 核形成、2. 成長、3. 崩壊）に分けて示した模式図で、揮発性有機化合物（VOC）の分解機構を示す。

「超音波によるVOC分解技術」に注目した理由は、多成分のVOCが混在していても同時分解⁴⁻⁹⁾が可能であり、分解後に危険な副生成物を生じにくいなどの特徴を有しており、土壌・地下水汚染浄化技術の現状を考えると実用化に成功すれば浄化市場で十分な競争力があると判断したからである。事

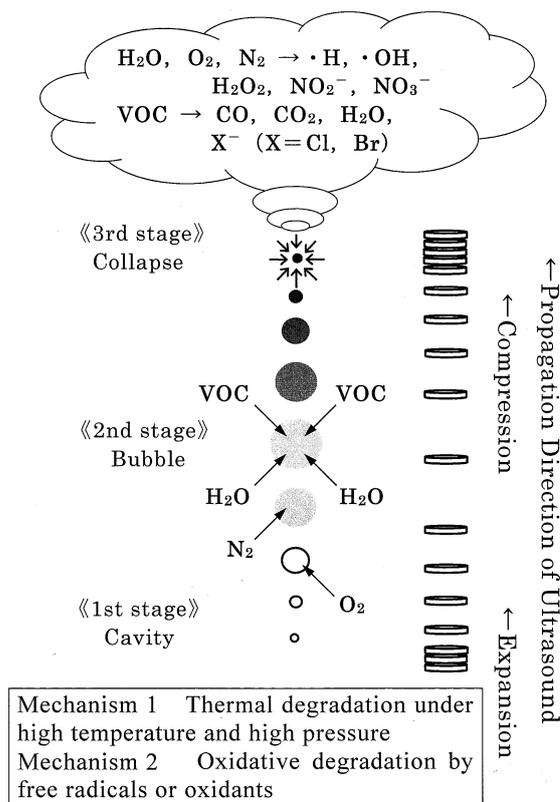
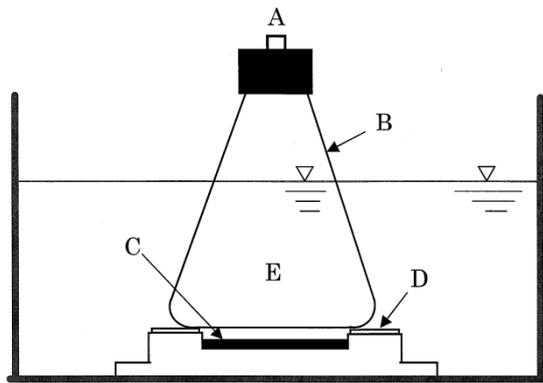


図1. Schematic diagram of sonochemical destruction of VOC in aqueous solution.



A : Rubber septum for sampling
 B : 300 mL Erlenmeyer flask with a screw stopper
 C : Ultrasonic oscillator
 D : Acrylic sheet of thickness 1 mm
 E : TCE sample solution of 250 mL

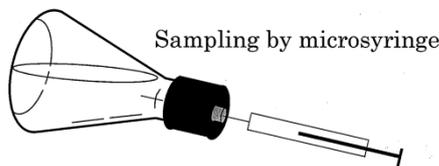


図 2. Schematic diagram of ultrasonic irradiation apparatus and sampling by microsyringe.

業化までに解決すべき点は多いものの、本研究では VOC を代表してトリクロロエチレン (TCE) を選び、上記のような超音波作用を利用して TCE で汚染された水、土壌の浄化方法について検討したので報告する。

2. 実験

超音波による TCE の分解実験を水系と土壌系について行った。水系は純水を、土壌系は純水で飽和した豊浦標準砂を用いた。試験温度は室温で、水槽に超音波振動子を入れ、振動子の縁に同心円状にくり抜いた厚さ 1mm のアクリルシート (スペーサー) を置きその上にパイレックス製のスクリュウキャップ付き 300mL 三角フラスコを置いた。実験装置の概略を図 2 に示す。これによって振動子面と反応容器底面との間隔は常に 9mm になった。超音波発生装置には、株式会社カイジョー製の超音波発生装置 TA-4021、装置最大出力 200W (1.6W/cm²)、発生周波数 100kHz と 200kHz を使用した。

さらに、超音波分解の実用化において重要なのが、土壌系での超音波伝播特性を知ることである。そこで、超音波の土壌中における伝播距離とその強度を水系と比較して測定し、減衰特性を推定した。

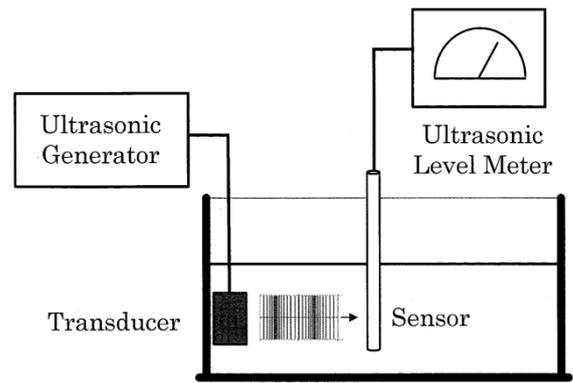


図 3. Schematic diagram of a distance measuring device of ultrasonic wave propagation.

実験装置の概要を図 3 に示す。

2.1 汚染水

三角フラスコに純水 200mL を入れ、TCE の濃度が 1、10、100mg/L になるように約 1,000mg/L TCE 標準溶液を 0.25mL、2.5mL、25mL 加え、純水で全量を 250mL とした。ネジの部分にテフロン製シールテープを巻き、キャップをした。試料調製した三角フラスコを超音波振動子面の上部に置いた。三角フラスコ内の水位と同じになるように水槽に水を入れた後、超音波 200kHz⁵⁾ を照射した (図 2)。経時的に照射を止め、フラスコのキャップに施した試料採取用セプタムにマイクロシリンジを刺し試料を採取した (図 2)。採取した試料はヘキサンと混合し、TCE をヘキサンに抽出させた後、電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ GC-ECD (GC 本体 : HP-5890SERIES) を用いて分析した。また、ブランクとして超音波を照射しない試料についても時系列に試料を採取、分析した。

さらに、超音波照射後に生成が予想される塩化物イオンと硝酸イオン及び亜硝酸イオンについては、サプレッサー方式イオンクロマトグラフ (日本分光 : GULLIVER) によって分析した。

2.2 汚染土壌

三角フラスコに豊浦標準砂を 320g、純水 129mL を入れ、キャップを閉め軽く振とうし、砂の隙間にある空気を追い出した。キャップを開け、TCE の濃度が 10mg/L になるように約 1,000mg/L TCE 標準溶液を 1.303mL 添加し、ネジの部分にテフロン製シールテープを巻き、キャップをした。三角フラスコの底を手で叩いて砂をよく締めた後、三角フラスコを超音波振動子面の上部に置き、水槽の水をフラスコ

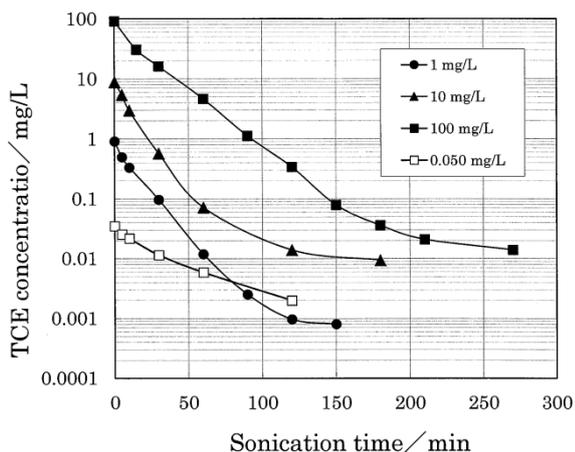


図 4. TCE concentration in water during ultrasonic irradiation time.

内の水位と同じになるようにした。水系と同様に 200kHz の超音波を照射し、経時的に分析した。

2.3 超音波伝播距離の測定

超音波の強度測定は、超音波メーカーの協力を受け、超音波洗浄機の品質管理に用いられている超音波音圧計（本多電子株式会社製ソニックモニター：本体 HUS-3、センサー HUS-5）を借りて行った。

実験水槽には、内側に反射を押さえるために厚さ 10mm の発砲スチロールを貼ったアクリル製の水槽（幅 900mm × 奥行 300mm × 高さ 450mm）を用いた。超音波振動子を水槽の一端に固定し、振動子面中央に垂直な延長線上にセンサー（ハイドロホン）を設置した（図 3）。水槽内は、水系の場合は水道水、土壌系の場合は豊浦砂に水道水を飽和させた状態とした。超音波の強度測定は、振動子とセンサーの距離を徐々に変化させ、センサーの発生電圧を読むことで行った。発生電圧は音圧に比例することから超音波伝播の距離を推定した。このときの周波数は比較のため 100kHz と 200kHz を使用した。

3. 結果および考察

3.1 汚染水中の TCE の超音波分解

TCE 水溶液（1、10、100mg TCE/L）に対する分解実験では、いずれの濃度においても環境基準値（0.03mg TCE/L）以下まで分解が可能であった。図 4 に初濃度ごとの分解の経時変化を 0.050mg TCE/L⁴⁾ のデータとともに示した。

今回と以前の分解傾向の違いは、振動子面と反応容器底面までの距離（9mm と 5mm⁴⁾）に分解量（200mL と 120mL¹⁾）さらには反応容器の形状など

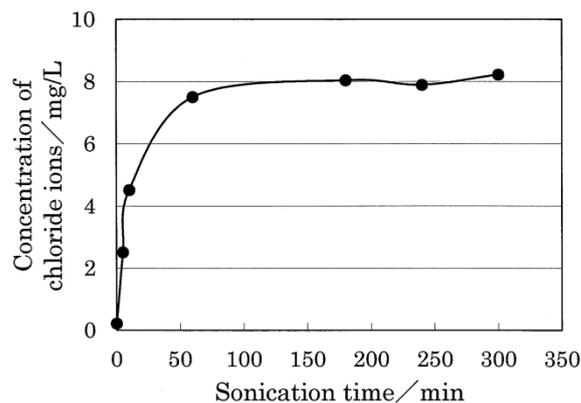


図 5. Chloride ions produced during sonolytic degradation of 10 mg/L TCE solution.

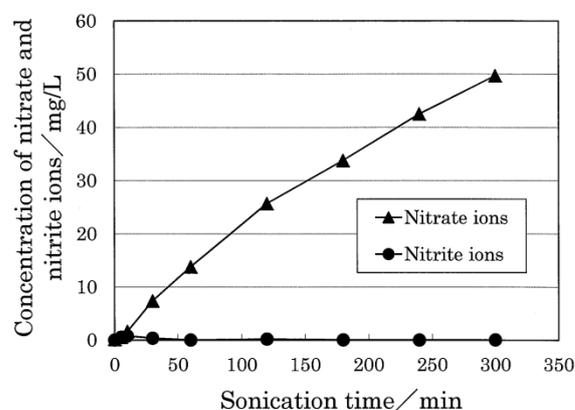


図 6. Nitrate and nitrite ions generated as a function of sonication time for 10mg/L TCE solution.

の照射条件の相違によるものと考えられる。本実験では、環境基準値以下になるまでの分解時間は、約 0.8 時間/(1mg TCE/L)、約 1.5 時間/(10mg TCE/L)、約 3.2 時間/(100mg TCE/L) であった。濃度が 10 倍になると分解時間は 2 倍、100 倍になると 4 倍になることがわかった。

10mg TCE/L 水溶液に超音波を照射したとき、生じる塩化物イオンの経時変化を図 5 に示す。塩化物イオンの生成量は TCE の分解量に比例して増加し、照射時間が 100 分を超えると約 8.1mg/L に達した。このことは TCE の分解が化学量論的で且つ無機化¹⁰⁾していることを示している。

また、水中に存在する窒素と酸素は超音波によって硝酸及び亜硝酸イオンになることが知られている。本実験の結果を図 6 に示す。

硝酸イオンは照射時間とともに増加傾向にあった

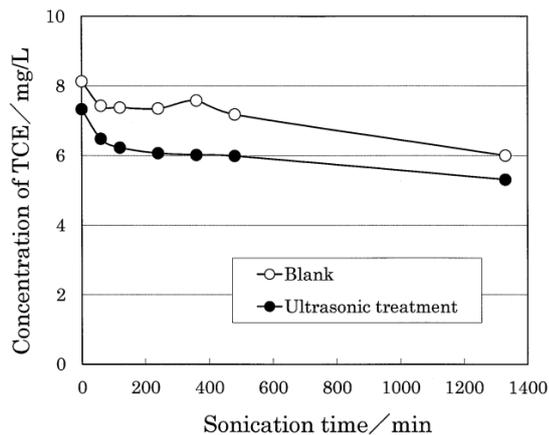


図 7. TCE degradation in TCE contaminated sand with ultrasound.

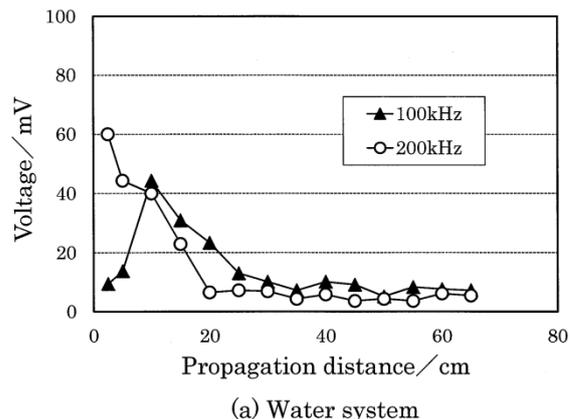
が、亜硝酸イオンはほとんど生成されなかった。この結果は、前田らの¹¹⁾報告に似ているが、以前報告した中村⁷⁾の結果とは明らかに違っていた。原因のひとつに使用した水の違い、すなわち純水ではなくミネラルウォーターが考えられるが、疑問が残る。

3.2 土壌系に対する TCE の超音波分解

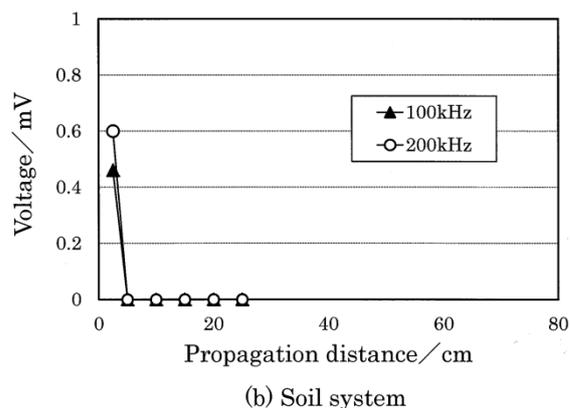
豊浦砂を使用した照射実験では、初期に僅かに TCE の分解が見られたものの 3 時間以上の照射を続けてもそれ以上の分解は見られなかった (図 7)。超音波照射中の上澄み液の表面は水系での照射実験と違いほとんど波立つことはなかった。このことは超音波が土壌表面まで伝播されることなく多量に存在する砂粒によって反射減衰したためと考えられる。また超音波周波数 (100kHz, 200kHz) による影響はほとんど見られず、いずれも同じような分解挙動を示した。同様の報告がカオリンを模擬土壌とした有機塩素系除草剤 (MCPA) の超音波抽出実験においても観測されていた¹²⁾。

3.3 超音波の伝播距離

超音波の媒質中を伝播する距離と強度の関係を図 8 (a) (水系) と図 8 (b) (土壌系) に示す。土壌系で行った TCE 分解実験の結果 (図 7) が示すように、土壌系における超音波の伝播強度は水系に比べて 1/100 程度と極端に低く、伝播距離も数 cm にとどまっていた。明らかに土壌粒子の存在が超音波の伝播の障害になっていることは間違いない。水系、土壌系いずれの場合も発生電圧、すなわち発生音圧に対するはっきりとした周波数特性は観察されなかった。



(a) Water system



(b) Soil system

図 8. Propagation distance of ultrasound and voltage generated.

4. 実験結果の評価と工法の可能性

本実験の結果をまとめると、次のようになる。

- 200kHz の超音波を使用することで均一な VOC 汚染水の浄化処理が可能である。
- 実験で使用する反応容器は、決して特殊に加工したものである必要性はなく、既製の三角フラスコでも十分である。
- 不均一な土壌系では土壌粒子が超音波伝播の障害物となるため VOC の分解はほとんど進まない。
- 超音波分解には空間再現性の問題が残る。

本実験では土壌系モデルとして、便宜上、砂粒子の隙間を完全に水で飽和させた系を用いた。しかし、実際の現場条件を考えると、今回のモデルよりさらに細かい土壌粒子の系であり、超音波伝播距離および伝播強度はさらに減衰することが考えられる。したがって、汚染土壌の原位置浄化技術として、超音波を単独で使用することはきわめて困難であると判断した。

超音波による浄化工法を土壌系に適用するには、

その他工法との併用を考える必要がある。超音波分解を有効に機能させるためには、できうる限り浮遊物の少ない清澄な水系に対して適用した方が効果的である。したがって、従来技術である揚水法との併用が現実的といえる。

謝辞

本稿は、ライト工業（株）技術研究所とショーボンド建設（株）補修工学研究所の協力によって行われた研究をまとめたものである。実験の実施とデータ等の提供に深く感謝する。

文献

- 1) 荒川隆一, 川崎英也. 分析化学 (Bunseki Kagaku), Vol. 60, p. 199, 2011.
- 2) 山下正純, 浅枝真美, 牧野崇伯, 本田克久. 環境化学, Vol. 20, p. 29, 2010.
- 3) 田中孝国, 福井梨紗, 福井悠太. 環境バイオテクノロジー学会誌, Vol. 9, p. 135, 2009.
- 4) 中村勇兒, 長森正尚, 唐牛聖文. 第60回分析化学討論会 (弘前大学) 講演要旨集, p. 158, 1999.
- 5) 長森正尚, 唐牛聖文, 中村勇兒. 月刊地球環境 9月号, Vol. 30, p. 38, 1999.
- 6) 中村勇兒. 月刊エコインダストリー 12月号, Vol. 4, p. 26, 1999.
- 7) 中村勇兒. 超音波 TECHNO 6月号, Vol. 12, p. 48, 2000.
- 8) 中村勇兒, 長森正尚, 唐牛聖文. 日本分析化学第50年回 (熊本大学) 講演要旨集, p. 330, 2001.
- 9) 中村勇兒, 長森正尚, 唐牛聖文. 超音波 TECHNO 5-6月号, Vol. 14, p. 2, 2002.
- 10) K. Inazu, Y. Nagata and Y. Maeda, Chem. Lett., p. 57, 1993.
- 11) 趙一先, 張大年, 稲津晃司, 永田良雄, 竹中規訓, 坂東博, 前田泰昭. 環境化学, Vol. 9, p. 629, 1999.
- 12) 藤田隆文, 澤崎円, 松田仁樹, 小島義弘, 朝倉義幸, 小林和人. 化学工学論文集, Vol. 32, p. 454, 2006.

Fundamental Study on Destruction and Purification of Volatile Organic Compounds by Ultrasonic Irradiation

Yuji Nakamura

(Received: March 3rd, 2014)

Teaching Staff's Office, Kochi University of Technology
185 Tosayamadacho-Miyanokuchi, Kami, Kochi, 782-8502, JAPAN

Abstract: Sonochemical destruction of volatile organic compounds (VOC) was performed to obtain the basic data for purification technology of VOC-contaminated soil and groundwater. Trichloroethylene (TCE) was used as VOC in this study. As a result, ultrasound appeared to be quite effective in the destruction of TCE with less attenuation of ultrasound propagation in aqueous system. In water saturated soil system, however, ultrasound could not propagate into soil inside to cause irregular reflection on the surface of soil particles, and consequently the destruction of TCE almost did not proceed.