

揮発性有機化合物汚染水浄化のための 超音波水処理装置の製作と評価

中村 勇兒

(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：揮発性有機化合物で汚染された土壌・地下水を原位置で超音波によって修復することは困難であるため揚水処理方式に着目した。最大約30Lまでの汚染水を処理できる循環式超音波実験装置を試作した。本研究では、「直径65mmの超音波振動子一つでどれだけの汚染水を処理することができるのか」を中心に装置の処理能力について周波数200kHzの超音波を用いて検討した。結果は、処理量が2.5Lを超えると処理能力が著しく低下することから、超音波化学反応が影響する範囲は振動子面の上方200mm程度と推定した。以上より装置を小型化することで小規模汚染には対処できるものと判断した。

1. はじめに

建設現場では事前調査の段階で発がん性の疑いがあるトリクロロエチレン（略してTCE）、テトラクロロエチレン（略してPCE）などで代表される揮発性有機化合物（略してVOC）による土壌・地下水汚染に遭遇することがある。その場合、原位置（*in-situ*）での汚染浄化¹⁾ができるものかを先ず考えるはずである。我々は原位置分解法としてトリクロロエチレンで汚染された地下水含浸土壌を想定し、超音波照射実験を試みた。1時間の照射で約10%、2時間に至っても15%程度の分解率しか達成できなかった²⁾。超音波の特性上、物体があると反射する性質があることから土壌の存在が超音波伝播の妨げとなり、汚染内部にまで超音波化学反応が十分に達しなかったためと考えた。最終的には、超音波を原位置で使用するには無理があると判断した。土壌を含まないVOC汚染水に対する超音波化学反応の処理能力は数100mL程度のスケールでは常に良好な結果を得ていた。問題は処理水のスケールアップはどの程度可能であるのか。この点に着目し、最大30L程度の汚染水を処理できる循環式超音波処理装置を製作、その性能について検討・評価したので報告する。

2. 実験

2.1 処理装置の構成

製作した循環式超音波処理装置の概略を図1に示す。装置は反応容器、超音波振動子、超音波発信器及び循環ポンプから構成されている。

超音波発信器にはKAIJO社製TA-4021多周波発生装置を使用した。振動子は投げ込み型直径65mm

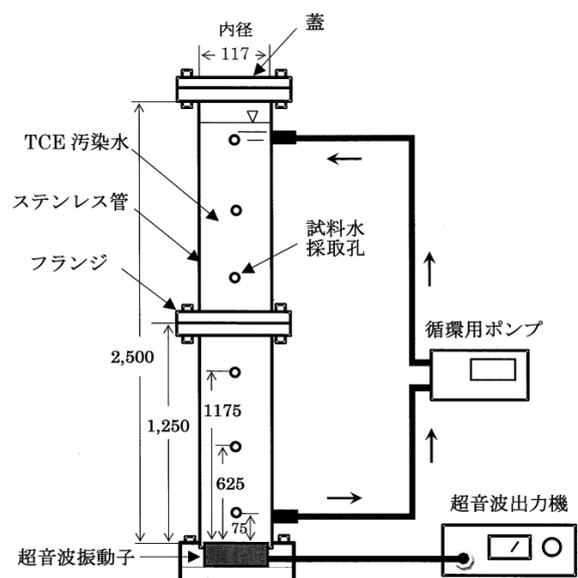


図1. 循環式超音波処理装置の概略

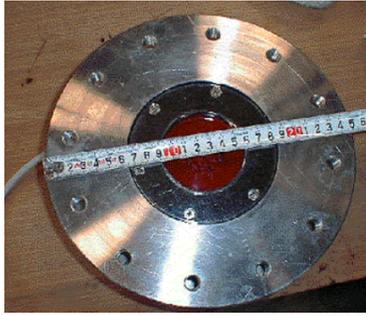


図 2. 超音波振動子

表 1. 満水及び非満水条件
非満水状態：気相部分のある系

処理水量 (L)	スケールの倍率*	気相容積 (L)
2.5	10	11
13.0	52	0.5
26.5	106	0.5
満水状態：気相部分のない系		
処理水量 (L)	スケールの倍率*	気相容積 (L)
13.5	54	0
27.0	108	0

* スケールの基準 0.25L

の円盤状のもの（図 2）を円筒状の高さ 1,250mm のステンレス製容器の底部に固定した。

この容器と同一サイズの容器を連結したものを実験槽とした。各容器の上部、中部、下部の 3 か所にサンプリングのための採取孔を図 1 のように設けた。採取孔はゴム製のセプタムで塞ぎ、必要に応じてサンプリングができるようにした。

2.2 処理水のスケールアップ

汚染水に対する浄化処理能力を検討するため、処理水量のスケールアップを試みた。基礎的照射実験時の処理水量 250mL（三角フラスコ 300mL スケール）を基準とし、その 10、50、100 倍程度のスケールで分解実験を行った。このとき実験槽内部の上層部に気相部分を残すべきか。その影響を調べるために実験槽内部を満水状態にした場合と比較した。気相部の有無の影響とは、溶存種 VOC の超音波脱気の影響を受けるか否かである。処理条件を表 1 に示す。

2.3 処理汚染水の調製

TCE を VOC の代表として使用した。汚染水の濃度は 10mgTCE/L 汚染水になるように調製した。先ず所定量の純水を実験槽に投入、引き続いて標準溶液 1,000mgTCE/L を所定量添加した後に実験槽を密

閉した。密閉後、循環ポンプ（流量：1L/min）で所定時間循環混合した。静止後、1 晩静置した。これを照射実験の汚染水とした。

2.4 照射実験と化学分析

調製した汚染水に超音波（周波数 200kHz、出力 200W）を照射し続けながら経時的に汚染水を採取用セプタムを通してマイクロシリンジで一定量採取した。採取した汚染水はヘキサン溶媒と混合、ヘキサンに抽出された TCE を電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ（GC-ECD:HP-5890SERIES）を用いて分析した。また、汚染水の循環は処理能力に影響を与えるのか。循環の有無について比較検討した。

2.5 Fenton 試薬の添加効果

化学的酸化処理法の一つである Fenton 反応で使用する試薬、鉄 (II) 塩と過酸化水素の添加効果について処理水量 250mL スケール²⁾で次のように行った。調製した 10mgTCE/L 汚染水 250mL を三角フラスコ 300mL に採り、300g FeSO₄ · 7H₂O/L 溶液 1.25mL あるいは 31% H₂O₂ 2.45mL を添加、密栓後攪拌、水槽の振動子面の真上に設置、超音波（周波数 200kHz、出力 200W）を継続的に照射した。経時的に試料水を採取、上記 2.3 と同様な方法により化学分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 満水・非満水と循環・非循環

満水・非満水状態での各汚染水量に対する TCE の経時的濃度変化を図 3 に示す。比較のために三角フラスコ 300mL スケールの汚染水量 0.25L の結果²⁾も併せて記載した。

図 3 の傾きより求めた処理速度と汚染水量の関係を図 4 に示す。図 4 より処理水量が増加すると処理速度が指数関数的に減少することが分かる。また図 3 と図 4 より満水・非満水状態による影響はほとんど認められず、実験槽上部の気相部分の存在は処理能力に影響しないと判断した。

さらに約 2.5L の処理水量を超えると処理能力は著しく低下していることから約 2.5L を処理能力の閾値と考えた。原因は、処理水の増加に伴い水位が上昇するため処理層の上部にまで超音波が波及しなかった結果と考えている。すなわち、下層部の振動子面近傍では超音波による分解作用（崩壊型キャビテーション）が起こるものの上層部にまでその影響が達せず、汚染水を攪拌する対流（安定型キャビテーション）すらも起こらなかったことが原因と推測した。

汚染水を循環させると、振動子面の近傍に常に

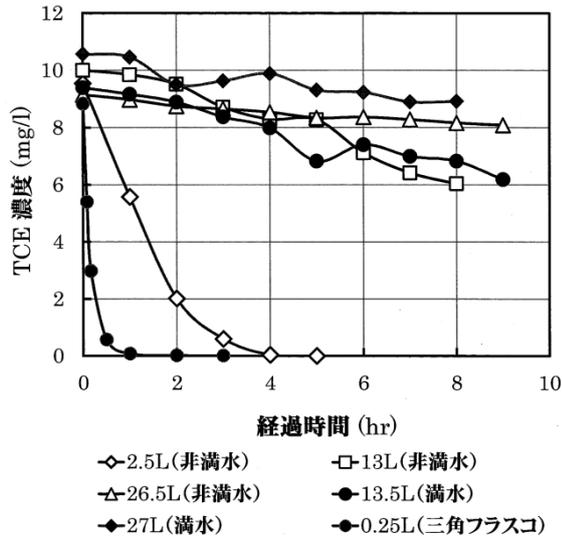


図3. 汚染水量毎の TCE の経時的濃度変化
満水・非満水状態の比較

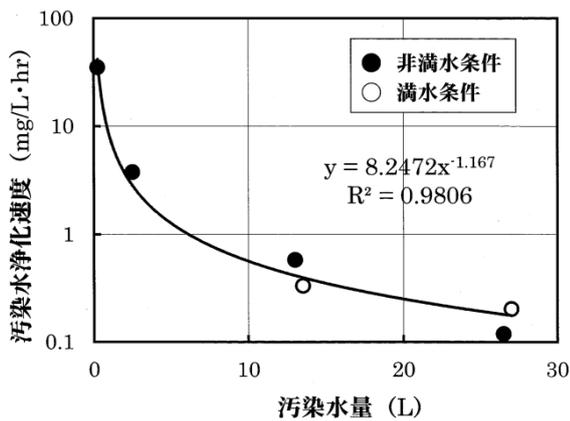


図4. 処理速度と処理水量の関係

濃度の高い汚染水が供給できるので、閾値の改善に結びつくと考え、汚染水の循環速度を 1L/min としたときの分解率の経時変化を図5に示す。循環による影響は確かに現れてはいるが、化学分析の精度を考えると決して十分とは言えない結果であった。大きな装置になると一つの振動子で多量の汚染水を処理するには限界があり、汚染水の循環だけでは閾値の十分な改善には結びつかなかった。改善策として液混合の均一化のための攪拌・循環式³⁾の採用が一つ、さらに一度に処理できる水量を 2.5L 以下にするための超音波反応槽の小規模化が必要となる。

3.2 Fenton 試薬の添加効果

スケールアップした結果、TCE 汚染水の処理能力が著しく低下したので、酸化剤などの添加実験を考

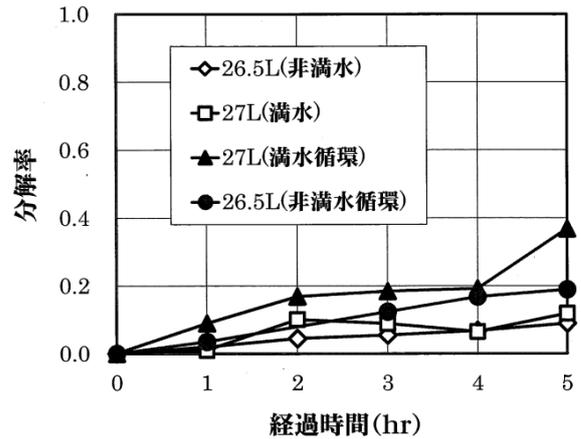


図5. 100倍スケールでの TCE 濃度の経時変化
循環・非循環の比較

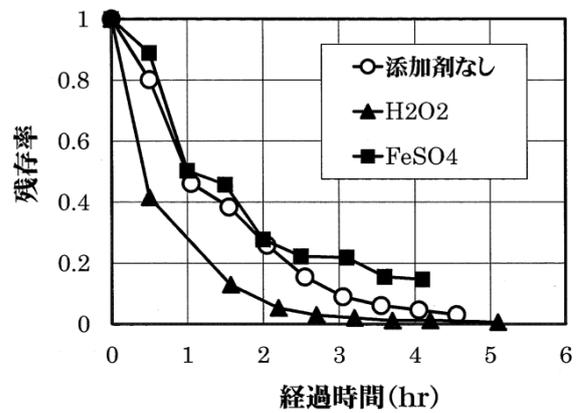
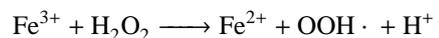
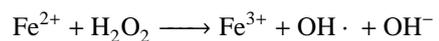


図6. 汚染水量 250mL スケールでの Fenton 試薬
の添加効果

えた。水に超音波を照射すると過酸化水素が生成することから Fenton 試薬である硫酸鉄(II)あるいは過酸化水素の添加実験を 1 倍スケール(三角フラスコスケール)の 250mL で試みた。図6に添加剤の有無による TCE の残存率の経時変化を示す。

Fenton 反応では Fe(II) イオンは次のように触媒として機能しヒドロキシラジカル(OH·)とヒドロペルオキシラジカル(OOH·)を生成する。



過酸化水素の生成があればこの2つのラジカルが生成して TCE の分解が促進されるはずである。ところが、図6より硫酸鉄(II)の添加効果が現れていないことから、このたびの実験では超音波照射に

よって誘起されるべき過酸化水素の生成が認められなかったことを示している。一方、過酸化水素のみを添加した場合には、ある程度の酸化分解が認められるものの顕著な促進酸化とは言えない結果であった。

3.3 土壌・地下水汚染浄化技術の比較

VOCで汚染された地下水の処理法に揚水活性炭吸着法がある。この方法を利用した汚染水浄化装置とは、地下水をポンプで揚水し、水中のVOCを曝気槽で揮発、その気体を活性炭槽で吸着回収し、清純になった空気を大気へ放出することで地下水を浄化する装置である。現場にもよるが揚水量は平均12.5m³/hr程度で、1日平均300tの地下水が汲み上げられることになる。装置は大規模になるが汲み上げた水を一度に処理できるメリットはある。しかし、イニシャルコストとランニングコストが高額になるなどの問題点もある。

比較的安価な原位置浄化法として最近、清水建設が開発したバイオブブルクリーン工法がある⁴⁾。この工法は、マイクロナノレベルの微細な酸素気泡を栄養剤とともに地下水中に注入する方式で地中の好気性微生物を活性化させ、有機性汚染物質を生分解する原位置浄化法である。設備には微細気泡発生装置、供給ポンプ、注入井戸などが必要となる。

超音波は、原位置での浄化には適さず、さらに大容量処理にも不向きであることが本実験でわかった。しかしながら、10mgTCE/L汚染水2.5Lに対して4時間の連続照射で環境基準値以下の処理が可能であること(図3)から、超音波は一日の処理量が15L程度の小規模処理に適した装置と考えることができる。本設計を見直すことで低コスト小型処理装置の開発⁵⁾が期待できるはずである。一例としてPCE含有ドライクリーニング廃液処理のための超音波・紫外線同時照射複合分解装置の開発がある⁶⁾。約100mgPCE/L水溶液3Lに対する約2時間の複合照射によって排水基準値0.1mg/L以下にまで分解除去できることが確認された。除去率99%以上である。

4. まとめ

本研究では、循環式超音波処理装置を作製し、処理能力について検討した。本装置の特徴は円筒状の容器の底面に直径65mmの円盤状振動子を一つ備えた極めてシンプルな形状をしており、最大27Lの水を満たすことができる循環式装置である。検討内容は次の4点である。

1. 処理量のスケールアップはどこまで可能か。

2. 容器上部の気相の有無、すなわち満水非満水による影響はあるのか。
3. 試料水を循環させる効果はあるのか。
4. Fenton 試薬(硫酸鉄(II)と過酸化水素)の添加による効果はどの程度あるのか。

結果は次のようになった。

1. 2.5Lが処理量の閾値と判断した。
2. 非満水時に比べて満水時の処理能力が高いと仮定していたが、差異は認められなかった。原因は、超音波による脱気作用が発揮されなかったためと考えた。
3. 試料水の循環効果は認められた。
4. 硫酸鉄(II)の添加効果はなかったが、過酸化水素による影響は確かにあった。

上記の結果と作製コストの低減化を考えると、大型化は無理と判断した。結論として2.5L程度の促進酸化方式と組み合わせた小型な複合処理装置の開発が求められる。

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) 平田健正, 前川統一郎監修, “土壌・地下水汚染-原位置浄化技術の開発と実用化—普及版.” シーエムシー出版, pp. 3-12, 2009.
- 2) 中村勇児, “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.” 高知工科大学紀要, Vol. 11, pp. 69-74, 2014.
- 3) 安田啓司, 城美砂子, 坂東芳行, 中村正秋, “超音波照射による水溶液中有機物の分解速度に及ぼす液混合効果.” 用水と廃水, Vol. 42, No. 2, pp. 11-15, 2000.
- 4) “バイオブブルクリーン工法で、ベンゼン汚染地下水を浄化/ニュースリリース2013年—清水建設.” (URL=http://www.shimz.co.jp/news_release/2013/2013052.html).
- 5) 安田啓司, “超音波による化学物質の分解と超音波反応器の開発.” THE CHEMICAL TIMES (関東化学), Vol. 212, No. 2, pp. 2-7, 2009.
- 6) 川上幸次, 田中義郎, 北出雄二郎, “超音波複合分解装置.” 富士時報, Vol. 75, No. 5, pp. 303-307, 2002.

Trial Manufacture and Evaluation of Ultrasonic Water Treatment System for Purification of Water Contaminated by Volatile Organic Compounds

Yuji Nakamura

(Received: March 3rd, 2014)

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

Abstract: Pump-and-treat method was thought for the reason that *in-situ* ultrasonic remediation of soil and ground water contaminated with volatile organic compounds faces difficulties. The ultrasonic experiment equipment with circulating reactor which can be treated up to the approximately 30 L maximum was manufactured. In this study, the performance of the device was examined operating at 200 kHz to focus on the theme "How much polluted water can be treated using the ultrasonic transducer of diameter 65 mm". The result exhibited that the range on which sonochemistry affected was the position of around 200 mm above from the transducer surface since the processing ability was remarkably reduced when treated water was more than 2.5 L. It was determined that can deal with small contamination by reducing the size of the device.