

機関番号：13901

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560713

研究課題名 (和文) 超音波を用いた排水中 VOC の高速分離・完全無害化システム

研究課題名 (英文) System of separation and decomposition of VOC from wastewater

研究代表者

安田 啓司 (YASUDA KEIJI)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80293645

研究成果の概要 (和文)：水中の揮発性有機化合物を超音波霧化により分離し、分離された有機物質を超音波キャビテーションにより分解する装置の開発を行なった。超音波霧化による分離挙動は液面での有機物質濃度に支配された。超音波周波数が高いほど、霧化流量は低くなり、液滴発生数は高くなった。2つのパルス波超音波を反応器内で重ね合わせる反応器を開発し、反応速度が従来よりも60%高くなった。本装置により水中のVOCを効率的に分離・分解できることが明らかとなった。

研究成果の概要 (英文)：The separation and decomposition of volatile organic compound in water by using ultrasonic atomization and cavitation were investigated. The separation of organic compound from water was subjected by the concentration of organic compound at liquid surface. With increasing ultrasonic frequency, the atomization rate decreased and the droplet number increased. Dual pulse ultrasound enhances 1.6 times more reaction rate than normal ultrasound. This system can efficiently separate and decompose organic compound in water.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：環境工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：反応装置、排水処理

1. 研究開始当初の背景

揮発性有機化合物 (VOC) は、毒性が高いことから、VOC無害化技術の開発が求められている。現在、低濃度VOCを含む排水処理法として、吸着法、燃焼法、蒸留法、紫外線法、微生物法などがあるが、それぞれ吸着剤の交換、排ガス処理、ランニングコスト、処理時間に問題がある。

超音波霧化分離とは、強力な超音波を液体中から気液表面に向けて照射すると、溶質が濃縮された微小な液滴が発生する現象のことである。超音波霧化により排水からVOC

が高速に分離されると期待される。

超音波キャビテーション分解とは、周波数が20 kHz～2 MHzの超音波照射により生じる微小気泡の圧壊時に形成される高温・高圧の反応場で有機物を分解することである。VOCは効率的に分解できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究開発では、超音波霧化分離装置、超音波キャビテーション分解装置の各要素技術を開発し、それらを組み合わせ、超音波に

よる排水中 VOC の無害化システムの検討を目的とする。この成果はソノプロセス（化学プロセスへの超音波応用技術）の学理創成と要素技術確立にも貢献する。

本研究開発では特に以下の点について検討した。以下ではそれぞれについて記述する。

- (1) 水中の溶質分離性能
- (2) 超音波霧化量の定量化
- (3) 超音波分解装置の開発

3. 研究の方法

(1) 容器は透明塩化ビニル樹脂製の円筒で、内径 0.10 m、高さ 0.50 m とした。底面中央に超音波振動子（直径 0.020 m）を水平面に対して約 5° 傾斜させて設置した。超音波発信電源にはシンセサイザー、パワーアンプを用い、超音波周波数を 2.4 MHz、印加電力を 18 W とした。霧化液滴を同伴させるためのキャリアガスの入口および出口（いずれも内径 0.020 m）を、それぞれ底面から 0.15 および 0.40 m の高さに取り付けた。温度を一定とするために、容器を恒温槽の中に設置した。

キャリアガスには空気（室温）を用い、容器断面積基準の空塔速度を 0.16 m/s とした。試料には、様々な有機物質を溶質とした水溶液を用いた。

本研究では、初期液高を 0.038 m（試料溶液 300 mL）、超音波照射後の液高を 0.034 m までとして実験を行った。超音波照射前後における残存溶液の体積、濃度変化を用いた物質収支から、同伴液流量、同伴液中および溶液中の溶質濃度を求めた。

(2) 図 1 に実験装置の概略を示す。容器をアルミ製の枠とガラス窓からなる矩形槽とした。円板状の PZT 振動子（本多電子㈱特注）を容器底面の中央部に取り付け、超音波を鉛直上方に照射した。周波数を 0.5、1.0、2.4 MHz とし、試料内における振動子からの音場の指向性をあわせるために振動子の直径を周波数の小さい順に 60、30、14 mm とした。容器を電子天秤の上に乗せ、キャリアガスを流しながら 1 分間超音波照射した後の質量変化を測定した。ビデオカメラを用いて液柱形状を測定した。水の温度上昇速度を測定し、熱量法（カロリーメトリー法）から超音波強度を求めた。

液柱発生時の蒸発量を見積もるために、送液ポンプとノズルを用いて、超音波照射時の液柱を再現した。超音波照射時と同様に、容器内にキャリアガスを流し、質量変化を測定することによって、蒸発量を測定した。

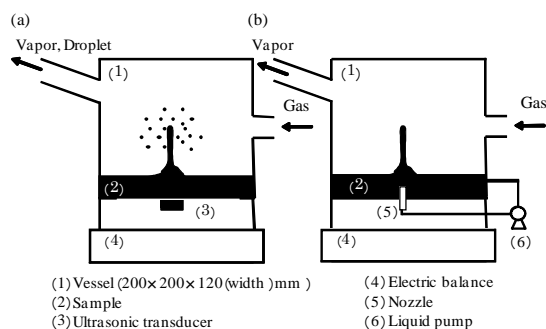


図 1 実験装置の概略
(超音波霧化量の定量化)

(3) 図 2 にディアルパルス超音波化学反応器の概略を示す。反応器はアクリル樹脂性で、周波数 500 kHz の振動子を底面と側面に設置した。超音波はパルス型の波形で駆動し、装置内で音場が重なるようにした。振動子印加電力は 25 W になるようにした。また、パルスの On 時間と Off 時間の比を 1 とした。試料には超音波化学反応の尺度として用いられる 0.1 M の KI 水溶液を用いた。超音波により生成する I_3^- 濃度を測定した。

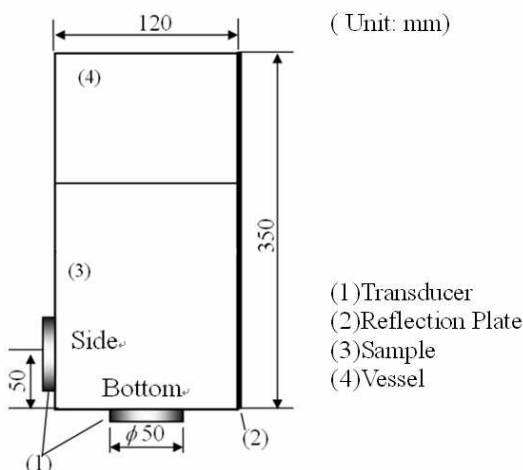


図 2 実験装置の概略
(超音波分解装置の開発)

4. 研究成果

(1) 1 価アルコールで炭素数を変えた（メタノール、エタノール、1-プロパノール）水溶液を用いた場合における同伴液中の溶質濃度に及ぼす溶液濃度の影響を検討した。いずれの試料においても、同伴液中にアルコールが濃縮しており、溶液濃度が高くなるにつれて同伴液中の溶質濃度は高くなった。同一溶液濃度における同伴液中の溶質濃度は、1-プロパノール、エタノール、メタノール水溶液の順に高くなった。水溶液中の 1 価アルコールは、疎水基である炭素鎖が長くなるほど、

多くの溶質が液面に過剰吸着することが知られている。超音波霧化は液面表面から形成されるため、溶質の液面濃度が高いほど、すなわち、疎水基が長いほど、同伴液中の溶質濃度が高くなることがわかった。

アルコールの炭素総数が3つで水酸基数を変えた(1-プロパノール、プロピレングリコール、グリセリン)水溶液を用いた場合における同伴液中の溶質濃度に及ぼす溶液濃度の影響を検討した。グリセリン水溶液については、粘度が高いため20 mol%以上の濃度では霧化がほとんど起こらず、測定が不可能であった。1-プロパノール水溶液の場合には同伴液中に溶質が濃縮されているが、プロピレングリコール水溶液の場合には逆に希釈されており、グリセリン水溶液の場合には同伴液はほとんど水であった。1-プロパノールは液面に過剰吸着することが知られている。しかし、アルコールの水酸基数が増えると親水性が高くなり、液面での濃度よりも水中での濃度が高くなる。このことから、プロピレングリコール、グリセリンでは、溶質が液滴に入りにくくなるため、同伴液中の溶質濃度が低くなることがわかった。

次に、ホルムアミド、アセトアミド、酢酸、プロピオン酸の10 mol%水溶液、ブタノンの5.5 mol%水溶液を超音波霧化した場合における同伴液中の溶質濃度を検討した。アミド水溶液では同伴液中の溶質濃度が低くなる、すなわち溶質は同伴液中に希釈された。カルボン酸水溶液では、同伴液中濃度は溶液濃度に等しく、分離が起こらなかった。ケトン水溶液では、アルコールと同様に、同伴液中に濃縮された。アミドは液面濃度よりも液中濃度の方が高く、ケトンは液面に過剰吸着することが知られている。

以上のことから、これらの挙動は、水中の溶質が局在化(液面近傍、あるいは液面よりも液中に多く存在する)することに基くと考えられる。また、カルボン酸のように水中でイオン化する物質は分離が起こらないと思われる。

(2) 超音波の重量変化からポンプの重量変化を引いた値、すなわち液柱からの蒸発量を引いた値を真の霧化量とした。図3に霧化量に及ぼす超音波強度の影響を示す。すべての周波数において、霧化量は超音波強度が約1 W/cm²以下ではほぼ0であり、その後、閾値を超えると急激に増加する。ここで、霧化し始める超音波強度を、霧化閾値と定義する。霧化閾値に及ぼす周波数の影響は小さいが、キャビテーション閾値は周波数の増加とともに急激に増加することが知られている。これらのことから、超音波霧化の発生は、キャビテーションのみでは説明できず、液柱表面からのキャピラリー波による寄与が重要で

あるといえる。また、超音波強度が同じ場合、霧化量は超音波周波数が小さいほど高い。

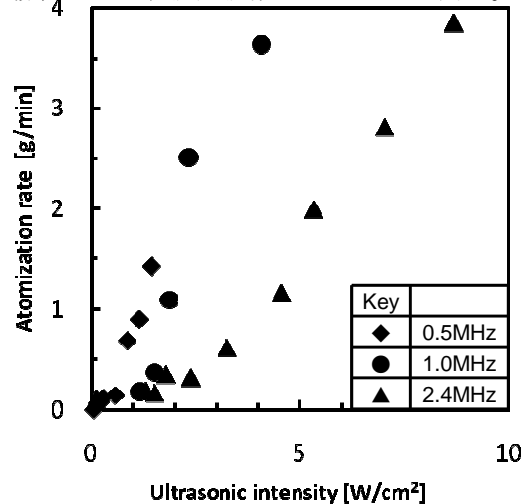


図3 霧化量に及ぼす超音波強度の影響

霧化液滴数を見積もるために、液滴直径をLangの式を用いて計算した。図4に霧化液滴数を超音波強度に対してプロットした。霧化液滴数は超音波強度の増加とともに増加する。液滴数に及ぼす周波数の影響は小さいことが明らかとなった。

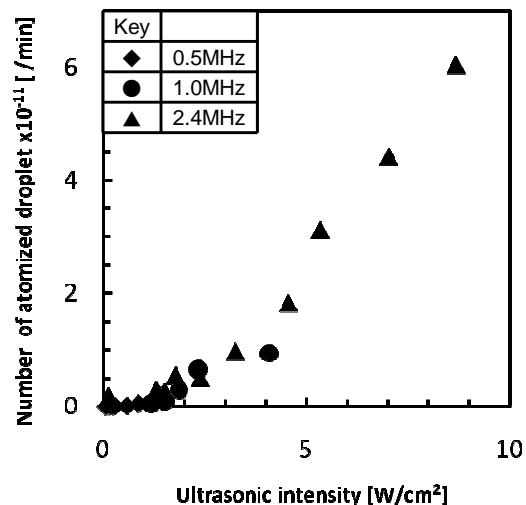


図4 霧化液滴数と超音波強度の関係

液柱形成の閾値は0.5 W/cm²以下であった。この値は霧化閾値よりも低いので、霧化は液柱が形成した後に発生することが明らかとなった。液柱高さは超音波強度の増加とともに増加した。また、液柱高さに及ぼす周波数の影響は小さかった。

図5に霧化液滴数を液柱表面積に対してプロットした。霧化液滴数は液柱表面積の増加とともに増加する。液柱表面積が同じ場合、周波数が高いほど、液滴数が多い。これは、周波数が高いほど、液柱単位面積当たりのキ

キャピラリー数の発生位置・頻度が多いためであることが明らかとなった。

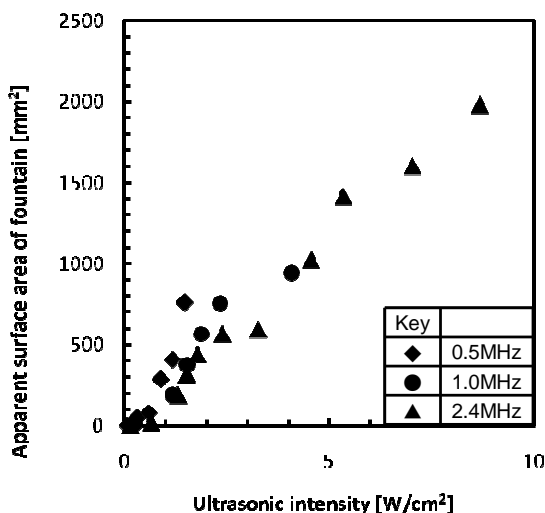


図5 霧化液滴数と液柱表面積の関係

(3) 図6に側面の振動子のみを用いた場合における I_3^- 濃度に対するパルスのOn時間の影響を示す。0.001 sの時は連続波よりも I_3^- 濃度が小さい。これは超音波照射時間が短すぎてキャビテーションが形成されなかったためと考えられる。0.01 sを超えると連続波よりも I_3^- 濃度が大きい。これは、パルスがOnのとき、On時間とOff時間の比が1のなので、振動子には50 Wの電力が投入されており、キャビテーション閾値を超えた電力が大きくなったためと、Off時間でのキャビテーション核の増大、多きな気泡の除去、音の残響によるためと考えられる。

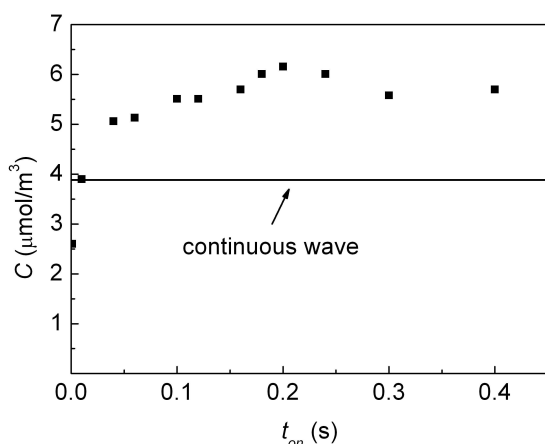


図6 側面の振動子のみを用いた場合における I_3^- 濃度に対するパルスOn時間の影響

図7に底面の振動子のみを用いた場合における I_3^- 濃度に対するパルスのOn時間の影響を示す。0.001 sの時は連続波よりも I_3^- 濃度が小さい。0.01 sを超えると連続波よりも、

I_3^- 濃度が高いが、側面の振動子の場合と比べると促進度合いは小さい。パルスのOn時間するとき、前述のように連続波よりも大きな電力が投入されているため、液面に盛り上がりが出てきていることが観測された。これらのことから、液面の盛り上がりにより、反射波が散乱され、超音波化学反応が起こりやすい定在波の形成を抑制しているため側面の振動子よりも反応性能が低いと考えられる。

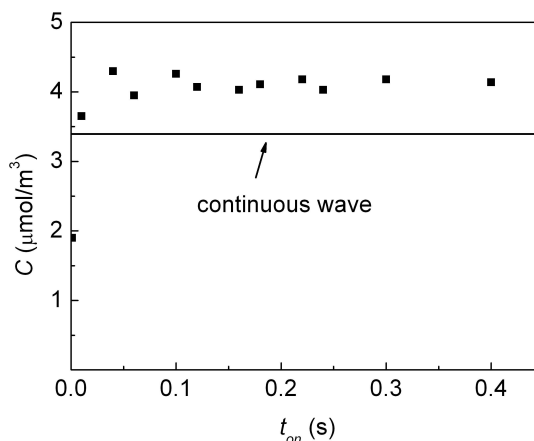


図7 底面の振動子のみを用いた場合における I_3^- 濃度に対するパルスOn時間の影響

さらに、パルス型の超音波を側面と底面から同時に照射し、反応速度の検討を行ったところ、連続波の単独照射の和をよりも61%も高くなった。これらの結果をまとめると、反応速度はパルス型の超音波により48%、超音波場の重ね合わせにより13%、パルス型の超音波の重ね合わせにより61%高くなることが明らかとなった。

以上((1) - (3))の検討により、超音波霧化と超音波キャビテーションを組み合わせた処理によって、水中のVOCを効率的に分離・分解できることが明らかとなった。今後は各要素の更なる高効率化を進め、将来は、装置の大型化と適応範囲の明確化を行ないたいと思っている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① 安田啓司、本間裕幸、徐崢、朝倉義幸、香田忍、Ultrasonic Atomization Amount for Different Frequencies, Japanese Journal of Applied Physics、査読有、Vol.50、2011、印刷中
- ② 安田啓司、超音波霧化の原理と分離特性、

査読無、エアロゾル研究、26 巻、1 号、
2011、pp.5-10

- ③ 安田啓司、香田忍、ソノケミストリーの
環境浄化への応用—水環境の改善・修復
—、査読無、日本音響学会誌、66 巻、7
号、2010、pp.325-330

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① 安田啓司、朝倉義幸、香田忍、
Development of Large-scale Sonochemical
Reactors at High Frequency、2010
International Chemical Congress of Pacific
Basin Societies、Hawaii、USA、2010 年
12 月 16 日
- ② 徐崢、安田啓司、ディアルパルス超音波
を用いた超音波化学反応の促進、第 31
回超音波エレクトロニクスの基礎と応
用に関するシンポジウム、明治大、2010
年 12 月 7 日
- ③ 安田啓司、本間裕幸、朝倉義幸、香田忍、
Amount of Droplet Generation in
Ultrasonic Atomization、The 13th Asia
Pacific Confederation of Chemical
Engineering Congress、Taipei、Taiwan、
2010 年 10 月 7 日

〔図書〕(計 1 件)

安田啓司、香田忍、Handbook on Applications of
Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability,
Taylor & Francis, Cap.22, Development of
Sonochemical Reactor, 2011、印刷中

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L10/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

安田 啓司 (YASUDA KEIJI)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80293645

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし