

# 超音波複合分解装置

川上 幸次(かわかみ こうじ)

田中 義郎(たなか よしお)

北出 雄二郎(きたいで ゆうじろう)

## ① まえがき

近年、地下水汚染で有名となったトリクロロエチレン(トリクレン)やテトラクロロエチレン(パークレン)などの難分解性有機塩素化合物に代表される環境汚染が社会問題となっている。現在、これら環境汚染物質の使用後の廃液の回収、廃棄処理が実施されているが、処理コストなどの点で、ばっ気による大気放散処理、および活性炭吸着後、埋立であるいは焼却処理されることが主流となっている。しかし、これらの方法は大気汚染および産廃量増加による埋立地不足、ダイオキシン生成、浸出水汚染などの問題が生じている。

一方、最近、これら難分解性の環境汚染物質を分解・無害化する方法として、光触媒酸化分解法、オゾンと他手段、例えば過酸化水素や紫外線などを組み合わせた促進酸化分解法(AOP: Advanced Oxidization Process)や超臨界水分解法などが実用化されているが、物質により分解が困難である場合や、装置が大掛かりとなり高コスト処理となる場合があった。これにより需要が大きいと見込まれる小・中容量処理規模での適用が困難であった。

したがって、小型、低コスト、無試薬で、廃液中の環境汚染物質を排水基準の低濃度レベルまで分解処理可能なオンサイト設置型廃液処理装置の開発が望まれている。

富士電機は、近年研究が盛んな超音波照射による揮発性有機物質などの分解、および上記促進酸化分解法や殺菌などで実用化されている紫外線照射に着目し、この超音波と紫外線を同時照射することで効率的な分解(超音波複合分解)が可能であることを確認し、現在その一適用例としてドライクリーニング廃液処理装置の開発を行っている。

本稿では、まず水中への超音波照射による化学反応、すなわち超音波化学反応(ソノケミストリー)を用いた超音波分解について概説したうえで、超音波と紫外線の効果を組み合わせた超音波複合分解装置の概要およびクリーニング廃液処理装置への適用例について解説する。

## ② 超音波分解の概要と課題

水中への強力な超音波照射で生じる超音波化学反応により、有害物質を分解する方法がその簡便性ゆえ最近注目を浴びている<sup>(1)-(6)</sup>。図1に超音波分解装置の例と分解機構の概略を示す。反応容器の底には超音波振動子<sup>(1)</sup>が取り付けられており、容器に試料溶液を満し、振動子の共振周波数(通常20kHz~1MHz)に相当する高周波電圧を共振・増幅させて振動子に入力させると、試料溶液中に疎密波(縦波)としての超音波が $\mu\text{s}$ オーダーのサイクルで照射される。この超音波化学反応の機構は図1に示すように現在までのところ、

キャビテーション気泡内部における高温・高圧分解  
上記 から生成するOHラジカルによる酸化分解  
の2種類とする説が有力となっている。

ここでキャビテーションとは、微小気泡の急速膨張・圧壊の現象をいい、OHラジカルは活性酸素の一種で高酸化性物質である。

この超音波分解の機構を以下に順を追って説明する。

- (1) 水中への超音波照射により、正の音圧を受けた水が圧縮、次いで負の音圧で減圧された際、部分的に水が引きちぎられ、真空の空洞(キャビティ)すなわちキャビテーション気泡(以下、気泡と略す)を多量に生じる。
- (2) 気泡形成時に、水中の揮発性物質、例えばパークレンおよび多量に存在する水分子は気泡内に気化・移行する。
- (3) 気泡は次にくる正の音圧で押しつぶされることにより圧壊し、瞬間的な断熱圧縮により、気泡内は数千度、数百気圧レベルの高温・高圧状態となる。この際、気泡内に進入した揮発性物質は熱分解し、無害な炭酸ガスやハロゲンイオンなどになる。このとき気泡周囲の液相(水溶液自身)は常温で、気泡界面は高温・高圧~常温・常圧のこう配条件となっている。
- (4) 気泡内に進入した水分子も同様に熱分解し、 $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$ の反応により、Hラジカル( $\text{H}\cdot$ )とOHラジカル( $\cdot\text{OH}$ )<sup>(7)</sup>が生成する。ここで、Hラジカルは水素ガスもしくは水素イオンとなり安定化するが、OHラ



川上 幸次

水質計、水処理装置の研究開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所機器技術研究所副主任研究員。日本化学会会員、日本分析化学会会員。



田中 義郎

上下水道、環境分野のプラント設計および電気・計測システム設計に従事。現在、電機システムカンパニー水処理システム事業部水環境技術部長。



北出 雄二郎

超音波応用機器、電磁気応用機器の研究開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所取締役機器技術研究所長。日本機械学会会員。

ジカルは表 1 に示すようにオゾンより高い酸化力を有しており、気泡内の揮発性物質だけでなく、気泡界面や液相に存在する非揮発性物質も酸化分解し、無害な物質とする。

(5) 上記気泡の形成・圧壊により引き起こされる高温・高圧分解、および OH ラジカルによる酸化分解が、個々の気泡において  $\mu s$  オーダー（周波数により異なる）という高速サイクルで繰り返され、分解が効率よく行われる。

上記 1)~(5) から超音波分解は三つ（気泡内、気泡界面、液相）の反応領域を有すると考えられている<sup>(4)-(6)</sup>。

したがって、疎水性物質は気泡内または気泡界面で、親水性物質は液相で分解しやすく、これまでに各種の有機塩素化合物、界面活性剤、環境ホルモンなどの分解が確認されている。

しかし、パークレンのような揮発性物質を超音波分解する際には、分解速度が低濃度域で低下し、排水基準までの分解が困難であった。この原因は図 2 に示した機構で説明ができる。

すなわち、パークレンの水中における濃度が中・高濃度域では気泡内への移行が十分に行われ、結果として気泡内

での熱分解および気泡界面での OH ラジカルによる分解が迅速に起こる。しかし低濃度域では、パークレン分子は液相中で水和し安定した状態で存在しているため、気泡内への移行はほとんど生じず、また気泡界面に生成した OH ラジカルも反応領域が異なる液相のパークレンを分解できない。次いで OH ラジカル同士が再結合し、 $HO \cdot + \cdot OH \xrightarrow{(3)} H_2O_2$  の反応式で過酸化水素が液相に生成する。この過酸化水素は表 1 から OH ラジカルより酸化力が低く、難分解性のパークレンの分解は困難となる。以上のことから、揮発性物質の超音波分解においては低濃度域における効率分解が課題となっていた。

### ③ 超音波複合分解装置の概要

富士電機は上記超音波分解の課題を解決するため、促進酸化分解法や殺菌などで使用されている紫外線照射に着目し、超音波と紫外線を同時照射することで中・高濃度域だけでなく低濃度域においても効率的な分解（超音波複合分解）を確認し、その技術を適用した装置の開発を行っている。

図 1 超音波分解装置と分解メカニズムの概略

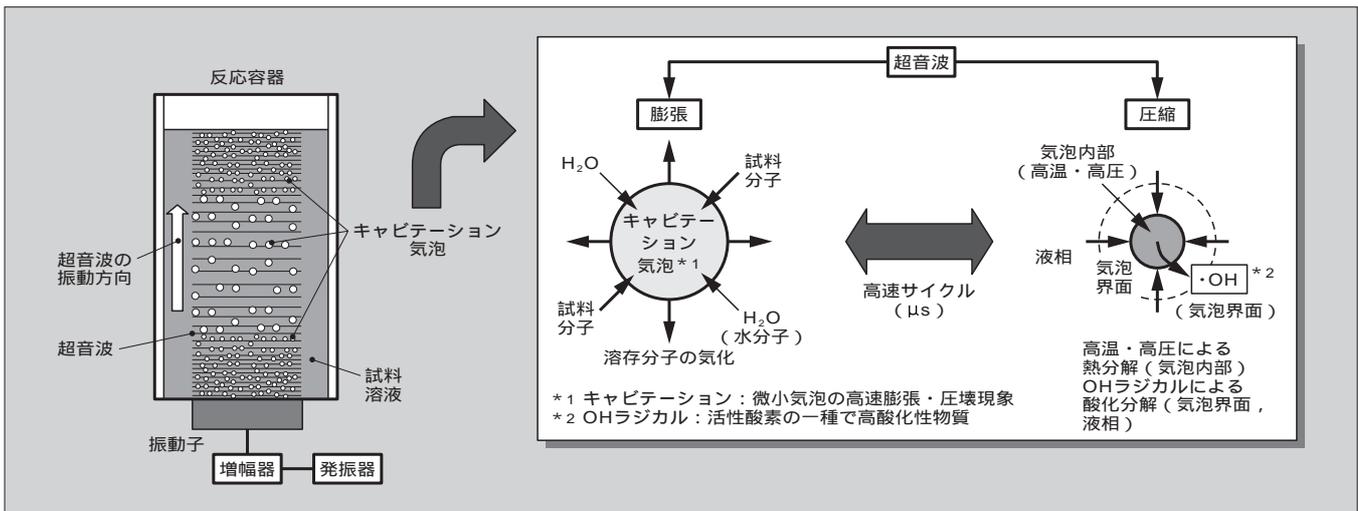
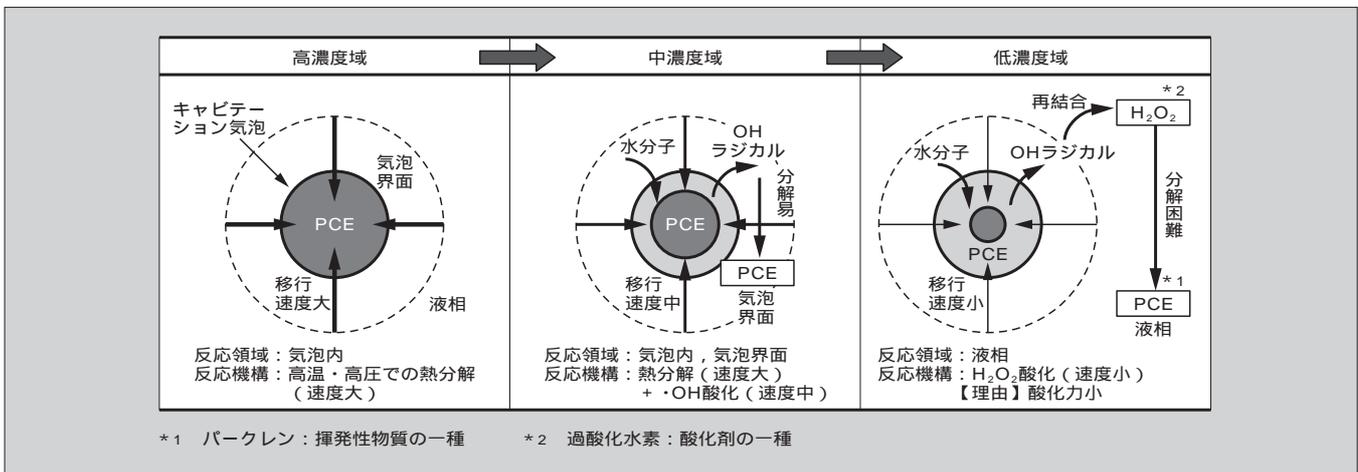


図 2 超音波分解における分解速度低下の解説



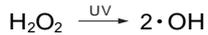
3.1 装置の構成および特徴

超音波複合分解装置の概略を図3に示す。

装置は反応容器、超音波振動子および紫外線ランプの三つの基本部品で構成されている。形状、配置上の特徴は、紫外線ランプを反応容器の上部中央、鉛直下向きに取り付け、かつリング状の超音波振動子を紫外線ランプが超音波の進行を妨げない位置となるよう容器底部に取り付けたことにある（特許出願中）。このような構成とすることで、紫外線ランプ自身による超音波の減衰を極力低減し、超音波および紫外線の効率照射を可能としている。また、図3のリング状振動子の内径を紫外線ランプの外径とほぼ同径とすることで、超音波がランプ表面近傍を常に揺動し汚れが付着しにくくなる効果が得られ、メンテナンス頻度の低減が期待できる。

3.2 超音波複合分解のメカニズム

上述した超音波分解において試料が揮発性物質の場合、低濃度域で液相に存在する試料分子の分解が困難となる課題に対し、液相に生成してくる過酸化水素に紫外線（UV）を照射することで下記反応式により、

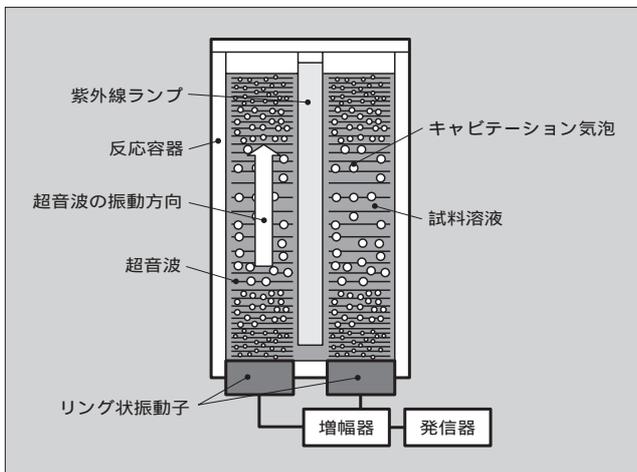


OHラジカルが液相に再生成し、残存する低濃度の揮発性物質を効率分解できることが分かった。この超音波と紫外

表1 主要な酸化剤の酸化力の比較

酸化剤	反応	酸化電位 (V)
フッ素	$F_2 + 2e = 2F^-$	2.87
ヒドロキシルラジカル (OHラジカル)	$\cdot OH + H^+ + e = H_2O$	2.80
オゾン	$O_3 + 2H^+ + 2e = H_2O + O_2$	2.07
過酸化水素	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.77
過マンガン酸	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.67
塩素	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1.36
酸素	$O_2 + 4H^+ + 2e = 2H_2O$	1.23

図3 超音波複合分解装置の概略



線を組み合わせた超音波複合分解のメカニズムを図4に示す。

本メカニズムによれば低濃度揮発性物質のみならず、非揮発性の親水性物質の効率分解も期待できる。

以上のことから、超音波複合分解のメカニズムをまとめると、次の異なる二つの分解によるものといえる。

- (1) 超音波照射で生成する微小気泡（キャビテーション気泡）内の高温・高圧による熱分解
- (2) 超音波および紫外線照射で生成するOHラジカルによる高酸化分解

本分解方法は無試薬系での促進酸化分解法と考えられる。すなわち、超音波照射により過酸化水素の供給が可能で、しかも生成した過酸化水素は紫外線照射により直ちにOHラジカルとなるので残存過酸化水素の処理が不要のため、より効率的で環境に優しい分解方法といえる。

4 クリーニング廃液処理装置への適用例

富士電機は、超音波複合分解の一適用例として、揮発性有機塩素化合物の一種である、パークレンを含有するドライクリーニング廃液処理装置を開発している。

図5に装置の外観を示す。装置はステンレス鋼製の処理容器（構造は図3参照）および超音波と紫外線の照射などを制御する制御部で構成されている。

パークレンは現在日本では法律により、表2に示すよう

図4 液相試料分子の超音波複合分解のメカニズム

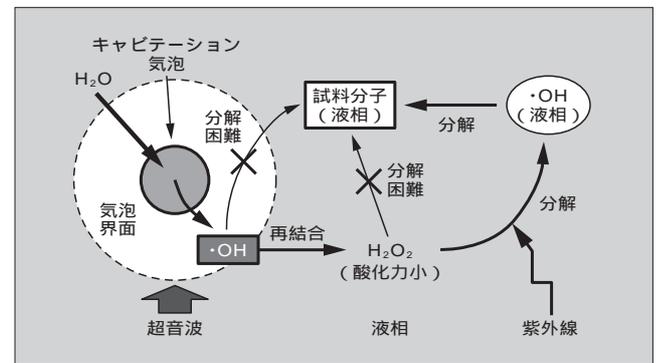


図5 クリーニング廃液処理装置の外観

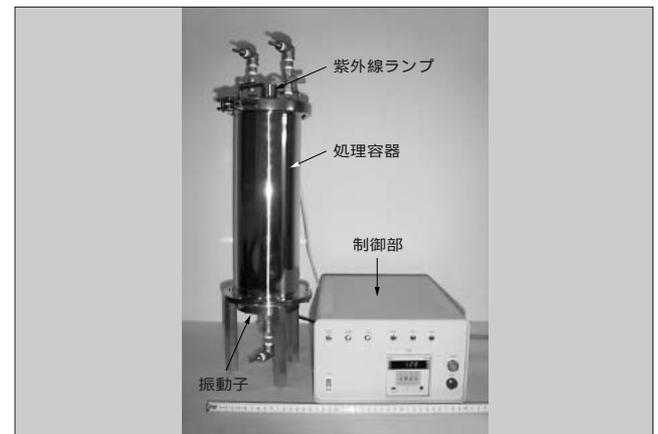




図7 クリーニング廃液処理装置の構成・運転例

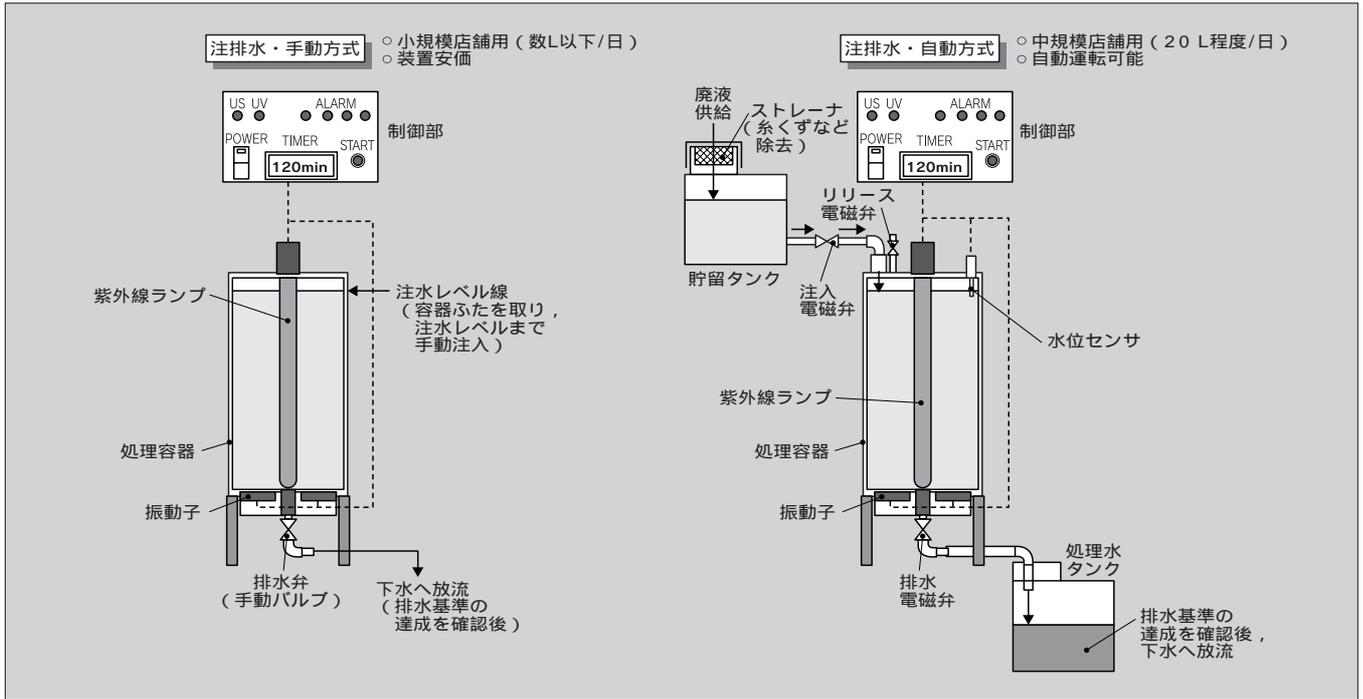


表5 廃液処理装置の構成・処理工程の例

注排水方式	手動方式	自動方式
基本構成 (図7参照)	処理容器 + 制御部 (本体), 排水弁	本体, 電磁弁, 水位センサ, 貯留・処理水タンク
処理工程	注水工程	注水工程
	分解工程	分解工程
	確認工程*1	排水工程
	排水・放流工程*2	確認工程*1 下水放流工程*2
	(分解工程は自動)	(注水・排水工程は自動)

\*1 パークレン排水基準達成の確認。未達時は再び分解工程を実施。  
 \*2 必要に応じ放流前に処理水の中和処理を実施。

25 円 × (200 W / 1,000 W) × 2 時間 × (12 L / 3 L)  
 × 20 日間 = 800 円 / 月

から、1,000 円程度 / 月となり、本装置は従来法と同等もしくは、より低コストで運転が可能である。

5 他用途への適用例

超音波複合分解装置の他用途への適用例としては下記のような処理が考えられる。

- 病院などでのホルマリンなど含有廃液の処理
- 電子・精密機器工場などでの洗浄廃液の処理
- 有機塩素化合物などで汚染された地下水の処理

今後、上記適用の可能性について検討を行っていく予定である。

6 あとがき

超音波と紫外線の効果を組み合わせた超音波複合分解装置の分解メカニズム、装置の概要、およびクリーニング廃液処理装置への適用例について解説した。本装置は小型、低コスト、無試薬で廃液中の有害物質を効率分解でき、特に小・中容量処理施設でのオンサイト設置に適している。

今後は、超音波および紫外線の照射条件の最適化など、分解効率の向上を目指し製品化を進めるとともに、他用途への適用検討を進めていく所存である。

参考文献

- (1) 安藤喬志．ソノケミストリー - 最近の展開と今後の動向 - ．化学工業．vol.8，1996，p.13-16．
- (2) 野村浩康，香田忍．ソノケミストリーの物理化学．化学工業．vol.8，1996，p.17-21．
- (3) 超音波便覧編集委員会．超音波便覧．丸善，1999，p.305-331 など．
- (4) 前田泰昭ほか．環境汚染物質の超音波分解．化学工業．vol.8，1996，p.40-42．
- (5) 前田泰昭ほか．超音波による有害化学物質の分解無害化．超音波 TECHNO．vol.5，2000，p.32-36．
- (6) 中村勇児．環境汚染物質の超音波分解．超音波 TECHNO．vol.6，2000，p.48-53．
- (7) 都田昌之．超音波照射超純水のラジカル活性．超音波 TECHNO．vol.8，2000，p.64-69．
- (8) 加藤修久，川上幸次．超音波と紫外線によるテトラクロロエチレン含有水溶液の分解．第 10 回ソノケミストリー討論会講演論文集．2001，p.83-85．



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する  
商標または登録商標である場合があります。