

# キャビテーション・ジェットを用いたクロロベンゼンの分解に関する研究

環境システムコース 地球環境工学分野

36654 廣江 慶一

## 1. 緒言

### 1.1. 背景

1997年度に約7,000g/yearであった廃棄物焼却炉からのダイオキシン類排出量は、様々な対策により年々減少している。しかし、24時間連続運転である大型ゴミ焼却炉と異なり、准連続炉やバッチ炉のような小型ゴミ焼却炉は1日に8~16時間運転を行う間欠運転で、毎日始動と停止を繰り返し行っている。この始動時は焼却温度が低く、また燃焼も安定しないため、ダイオキシンの発生量は安定燃焼の時に比べて高くなると考えられる。ところが、小型焼却炉内のダイオキシン濃度の測定は安定燃焼時に行われているため、実際より低濃度で検出されている可能性がある。さらに、小型ゴミ焼却炉を所有する自治体の焼却炉に対する予算は、大型炉を所有している自治体よりかなり少ない場合が多く、ダイオキシン発生の抑制が期待される設備が設置されない場合も多い。

### 1.2. 研究の目的

前述のような背景より、ダイオキシン類の主たる発生源である焼却炉からの排ガスに注目し、低コスト低設置面積の排ガス処理装置を当研究室の横山が提案した。その処理施設は、水を用いた煤塵の捕集とキャビテーション・ジェットを組み合わせたシステムである。水を用いた煤塵の捕集に関しては、大阪大学の川端らによっても提案されているため<sup>1</sup>、本研究では、煤塵を捕集した後の水処理に適用可能な技術としてキャビテーション・ジェットを用いた有機物質の分解に焦点を絞る。

キャビテーション・ジェットに関する研究は、超音波によるキャビテーションに関する研究に比べて非常に少なく、特に分解生成物の同定は行われていないため、反応機構が全く分かっていない。そこで、ダイオキシン類が極めて強い毒性を有する要因である塩素原子を含み、水への溶解度が比較的高いクロロベンゼンを用いて、分解反応機構を推定することにより、キャビテーション・ジェットによる分解技術の可能性を検討することを目的とする。

## 2. 実験

### 2.1. 実験装置

本研究で使用した実験装置は、東京大学大学院工学系研究科環境海洋工学専攻応用流体工学研究室から借用したものを、流路がステンレスとガラスのみで構成されるように反応槽の部分を改良した。その概略図を Fig. 1 に示す。装置内部に満たされたクロロベンゼン水溶液(115m)は、プランジャポンプにより定期的に押し出され、内部を循環する。流路の一部に直径 0.1mm

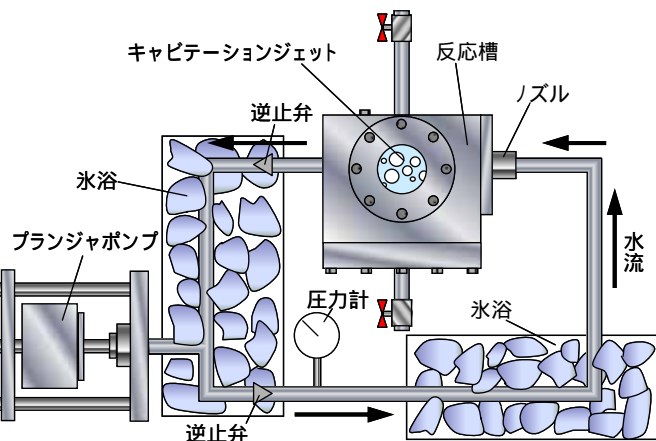


Fig. 1 循環型キャビテーション・ジェット発生装置

のノズルが取り付けられているため、プランジャポンプから押し出され、ノズル上流で高圧(最高吐出圧は38MPa)になった溶液は、ノズル部分でキャビテーション・ジェットとなって噴出される。

### 2.2. 実験方法

クロロベンゼン水溶液を装置内に循環させて、キャビテーション・ジェットにより分解を行う。1時間ごとにサンプリングを行い、クロロベンゼン濃度と分解生成物濃度をHPLCによって測定する。

### 3. クロロベンゼンの分解量の定量

当研究室 2001 年度修士 横山による研究では、ビニルチューブへの有機物質の吸着を考慮していない実験装置設計であったため、正確な分解量が測定できていなかった。また、2003 年度修士 西山による研究では、装置の改良によりビニルチューブへの吸着は改善されたものの、クロロベンゼン分解後は完全に塩素分子が脱離するという仮定の下、イオンクロマトグラフによって塩化物イオン濃度を測定することで、分解量を計算するという方法をとっていた。つまり、キャピテーション・ジェットを用いた分解反応における正確なクロロベンゼンの濃度変化は測定できていなかった。以上のような既往の研究における課題をうけて、キャピテーション・ジェットによるクロロベンゼン分解の可能性を検討する上で、分解量の正確な定量が優先課題であると判断した。

本研究では、キャピテーション・ジェットを発生させない条件でのクロロベンゼン濃度と、キャピテーション・ジェットを発生させた時のクロロベンゼン濃度の差を分解量とすることで、正確にクロロベンゼンの分解量を測定することができた。

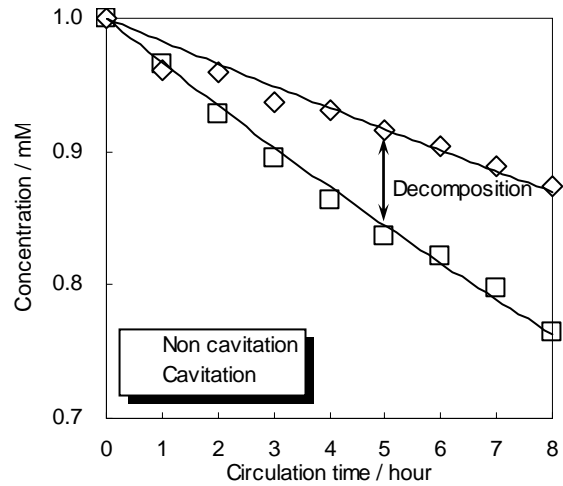


Fig. 2 クロロベンゼンの分解量の定義

### 4. クロロベンゼンの分解生成物の同定

HPLC による分析において、キャピテーションによる分解が進むに連れてクロロベンゼンとは異なる位置のピークが検出された。これらの分解生成物を同定することは、分解メカニズムを推定する上で非常に有効であるため、GC-MS を使用して分解生成物の同定を行った。

キャピテーション・ジェットによって分解したクロロベンゼン水溶液内の有機物質をジクロロメタンにより抽出し、窒素ガスを用いてガス濃縮を行い、GC-MS によって分析をした結果を Fig. 3 に示す。GC-MS 分析の結果、キャピテーション・ジェットによるクロロベンゼンの分解生成物としてフェノール、*o*-,*m*-,*p*-クロロフェノール、*o*-,*m*-,*p*-ジクロロベンゼン(極微量)が検出された。これらの分解生成物は、超音波分解に関する既往の研究と一致しており、クロロベンゼンの分解において検出される物質としては妥当であると思われる。この後の分解機構の推定では、検出量が極微量であったジクロロベンゼン以外の生成物に注目する。

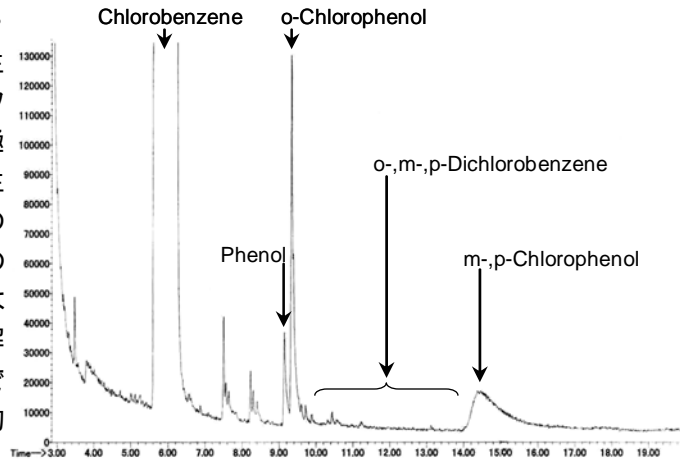


Fig. 3 GC-MS によるクロロベンゼンの分解生成物

### 5. クロロベンゼンの分解に与える溶存気体の影響

水中の溶存気体が与える影響として以下の3つのことが考えられる。

1. 気泡核が増えることにより分解効率向上、および分解速度低下の防止
2. 溶存気体が単原子分子の場合、比熱比が上がるためキャピテーション崩壊強度が向上
3. 酸素が増えることによるラジカル反応促進

クロロベンゼンを水に溶解させる前に、各気体(酸素、窒素、ヘリウム)をバブリングすることにより、溶存気体を替えた。それらの水溶液を用いて調製したクロロベンゼン水溶液をキャピテーション・ジ

ジェットによって分解した結果を Fig. 4, Fig. 5 に示す。クロロベンゼンの減少量は大きく変化しなかったため、バブリングによる気泡核の増加は確認できなかった。また、単原子分子であるヘリウムバブリングの結果から、溶存気体の比熱比による影響も大きくないことが分かった。しかし、分解生成物に関しては、フェノールに比べてクロロフェノールの方が溶存気体の影響を強く受けており、生成量は酸素 > バブリングなし(空気) > ヘリウム > 窒素となっている。クロロフェノールは熱分解ではなく、ラジカル反応の寄与が強いと考えられており、キャビテーション・ジェットによる反応でも OH ラジカルが発生していると思われる。

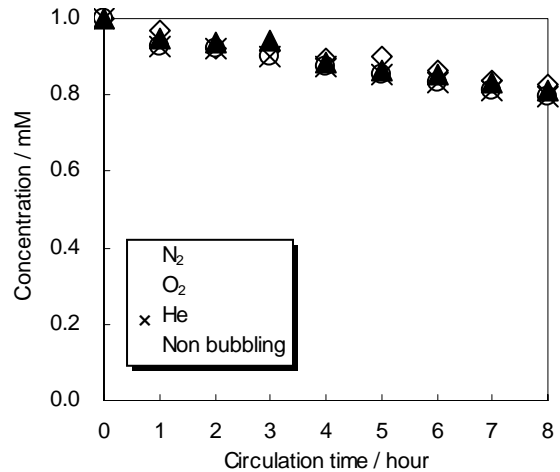


Fig. 4 キャビテーション・ジェットによるクロロベンゼンの分解に与える溶存気体の影響 (吐出圧:38MPa、反応槽温度:35~40 )

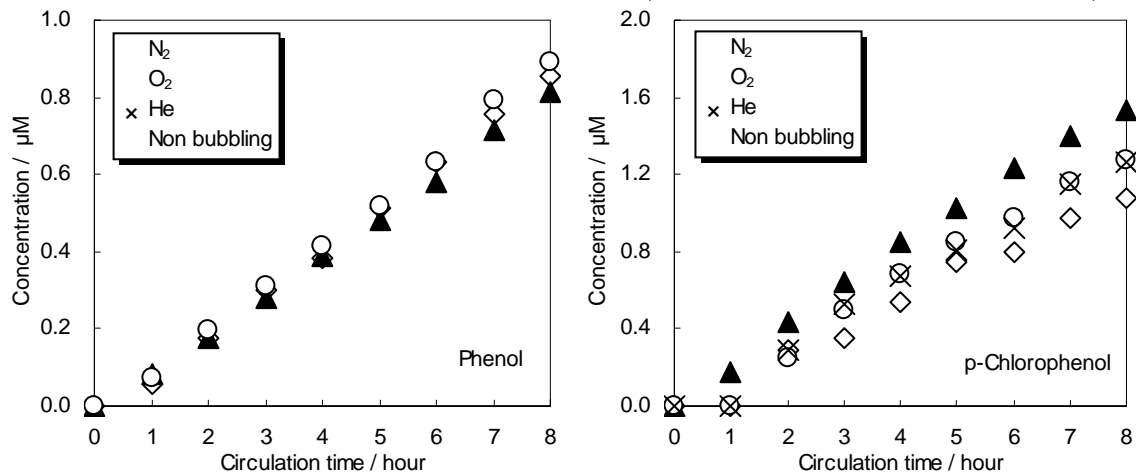


Fig. 5 キャビテーション・ジェットによるクロロベンゼン分解における分解生成物の生成量に与える溶存気体の影響 (吐出圧:38MPa、クロロベンゼン初期濃度:1mM、反応槽温度:35~40 )

## 6. クロロベンゼンの分解に与える反応槽温度の影響

大気圧下でのキャビテーション崩壊の強度は 50 において最大となり、それ以上の温度になると蒸気圧の増加に伴って崩壊の強度は緩和されると考えられている。また、p-ニトロフェノールの分解において、40 付近で最も分解効率が高いという既往の研究<sup>2</sup>や、ラジカル反応を促進するには反応槽を高温にした方が良いという化学的知見もある。そこで、適当な分解温度を検討し、熱分解とラジカル反応の割合に対する知見を得ようと考えた。

分解生成物濃度が時間に対して直線的に増加していると考え、その近似直線の傾きを分解生成物の生成速度とした。分解生成物であるフェノールとクロロフェノールの生成速度の反応槽温度による比較を Table 1 に示す。この表より、反応槽温度を高温側に保った方が分解生成物濃度は高いことが分かる。さらに、クロロフェノールの方がフェノールよりも増加幅が大きいことから、高温ではラジカル反応が促進されていることが推測される。したがって、反応槽温度は高温で保持する方が分解反応が促進されるといえる。

Table 1 キャビテーション・ジェットを用いたクロロベンゼン分解における分解生成物生成速度の反応槽温度による比較 (単位: μM/hour)

	Phenol	o-Chlorophenol	p-Chlorophenol	m-Chlorophenol
低温 (15~20 )	0.0808	0.2364	0.1799	0.1924
高温 (35~40 )	0.0993	0.2728	0.2009	0.2334

## 7. クロロベンゼンの分解に与えるラジカル捕捉剤添加の影響

キャビテーション・ジェットによるクロロベンゼンの分解反応機構における、ラジカル反応の影響を、ラジカル捕捉剤 (tert-ブチルアルコール) の添加によって検討した。ラジカル捕捉剤添加による分解生成物生成速度の比較を Table 2 に示す。この表より、ラジカル捕捉剤の添加によって、フェノール生成量およびクロロフェノール生成量は共に減少している。さらにクロロフェノール生成量の方が減少幅は大きいことがわかる。このことから、超音波によるクロロベンゼン分解に関する既往の研究で提案されている分解メカニズム<sup>3</sup>はキャビテーション・ジェットでは成立していないと考えられる。つまり、フェノールの生成要因は気泡内の熱分解に限らずラジカル反応の影響も受けるということ、クロロフェノールの生成には必ずしもフェノールを経由しておらず、クロロベンゼンと OH ラジカルが直接反応している可能性があるということが推測される。

Table 2 キャビテーション・ジェットを用いたクロロベンゼン分解における分解生成物生成速度のラジカル捕捉剤添加による比較 (単位:  $\mu\text{M}/\text{hour}$ )

添加量	Phenol	o-Chlorophenol	p-Chlorophenol	m-Chlorophenol
100mM t-BuOH	0.0441	0.0634	0.0099	0.0471
10mM t-BuOH	0.0735	0.1209	0.0642	0.0984
添加なし	0.1084	0.2454	0.1624	0.1953

## 8. まとめ

実験結果から得られたキャビテーション・ジェットによるクロロベンゼンの分解機構に関わる要因は以下の通りである。

- ・クロロベンゼンは熱分解とラジカル反応の両方の影響を受けている
- ・フェノールの生成は熱分解とラジカル反応の両方の経路をたどっている
- ・クロロフェノールの生成はラジカル反応による影響が大きい

これらより、分解機構を Fig. 6 のように推定した。

クロロベンゼン水溶液にラジカル発生剤を添加する実験において、OH ラジカルが微量であるときはフェノールやクロロフェノールが生成し、OH ラジカルの量が十分である場合は、フェノールやクロロフェノールの生成後、さらに分解することが確認された。したがって、今後の研究でキャビテーション・ジェットによる分解技術の実現性を高めるためには、「吐出圧を大きくしキャビテーション数を下げる」、「連続式ポンプを使用する」、「反応槽温度をラジカル反応が活性化する温度で維持する」、「溶存気体を酸素が多い状態に保つためにバブリングし続ける」などのラジカル発生を促進する工夫が必要となるといえる。

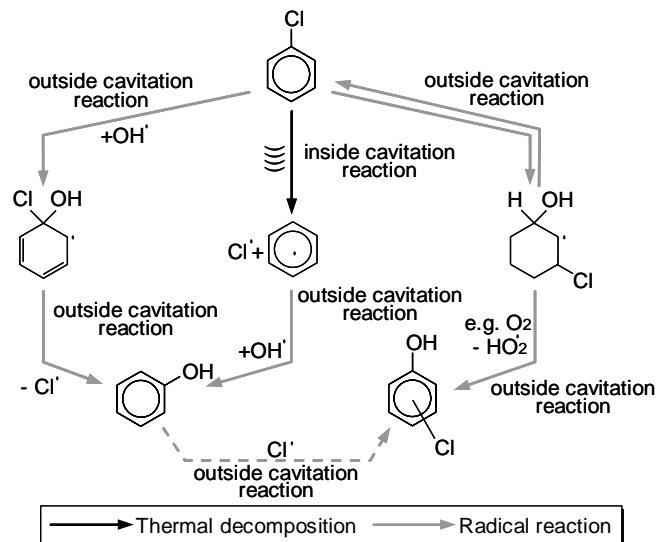


Fig. 6 キャビテーション・ジェットによるクロロベンゼンの分解機構

- 1 川端弘俊ら: 燃焼排ガスの水中インジェクションによるダイオキシン類簡易除去、第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 629-631 (2003)
- 2 Kenneth M. Kalumuck, Georges L. Chahine: The use of cavitating jets to oxidize organic compounds in water, CAV2001: sessionA4.006
- 3 Carmen Stavarache, et al: Sonolysis of chlorobenzene in Fenton-type aqueous systems, Ultrasonics Sonochemistry 9 291-296 (2002)