

1. 背景

ダイオキシン類は1977年にオランダで初めてごみ焼却炉の飛灰から検出された。我が国においては、1977年に愛媛大学の立川涼教授らのごみ焼却炉の飛灰と焼却灰から2,3,7,8-TCDD(四塩化ジベンゾ-p-ジオキシン)他のダイオキシン類を検出したのが最初である。ダイオキシン類はいずれも微量で人体に毒性を示し、動物実験では急性毒性、慢性毒性、免疫毒性、生殖・発生毒性、発がん性、催奇形性、環境ホルモン作用等があることが知られているが、この毒性は水素原子と置換した塩素原子によるものであるため、脱塩素化によりダイオキシンは無害化される。

ダイオキシン類に対する社会的な関心の高まりや、平成12年度に施行されたダイオキシン類対策特別措置法を代表とする数々の法規制により排出削減努力がなされてきた。特に近年の排出削減効果は著しく、平成9年からの5年間で概ね88%の削減がなされた¹⁾。しかし、ダイオキシン類の削減は依然として課題となっており、排出量の約9割が焼却施設から大気中へ放出されている。ダイオキシン類は、化学的に安定で酸やアルカリを加えてもほとんど分解しない。既存の分解技術としては、紫外線・菌・触媒・超臨界水を用いた分解や、飛灰・焼却灰の溶融化処理が実用化されているが、分解速度やコスト等の面で依然として課題が残されている。

2. 目的

本研究では、ダイオキシン類に代表される芳香族塩素化合物の分解方法としてキャビテーション技術の有効性を検討する。キャビテーションとは、ある系における液体の圧力がその温度によって決まる飽和蒸気圧よりも低くなることにより、常温でも液体が蒸発し蒸気の泡(キャビティ)が生じる現象であり、生じた気泡が断熱的に圧縮される際の高温・高圧場、あるいはそれにより生成した反応性の高いラジカルを利用して有機物を分解する。キャビティの発生方法により、超音波を用いた音響学的キャビテーションと、流体の加速を利用した流体力学的キャビテーションに分けられる。本研究では既往の研究例が少ないものの、エネルギー効率や大型化の面で工業化に適している流体力学的キャビテーションによる芳香族塩素化合物の分解を行う。

これまで系統的に調べられていないノズル径やポンプ周波数、吐出圧等のパラメータに対する分解特性を把握し、その後、混合系での実験、分解率の向上に向けた実験を行い実用性の検討を行うことを本研究の目的とする。

前述の通りダイオキシン類の主たる発生源は焼却施設から出る排ガスであり、キャビテーションで処理するにはダイオキシン類を水中に取り込む必要がある。本研究室の横山は、修士論文研究において水を用いた煤塵の捕集に関する研究を行っていた²⁾が、同様のシステムが大阪大学の碓井教授らにより提案された³⁾。排ガス中のダイオキシン類を水中に捕捉するこれらのシステムと組み合わせることにより、キャビテーションを利用した分解の実用化が期待できる。分解に用いる物質は炭素骨格による芳香環を有し、水素原子が塩素原子で置換されたクロロベンゼンを用いる。

3. 実験

3-1. 実験装置

本研究で用いるキャビテーション実験装置を図1に示す。本装置は、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（山一教授）所有の装置である。装置内部に満たされたクロロベンゼン水溶液（約 106cm^3 ）は、プランジャポンプにより周期的に押し出され、内部を循環する。流路の一部に直径 0.11mm または 0.22mm のノズルが装着されているため、プランジャポンプから押し出されノズル上流で高圧になった溶液は、ノズルの部分でキャビテーションジェットとして高速で噴出される。

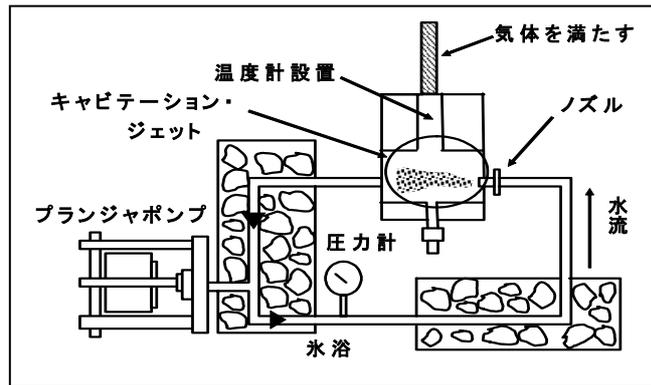


図1 実験装置概略

急激な圧力の低下により生成した気泡が崩壊する際の断熱圧縮過程で系内の温度は上昇するが、この温度上昇を抑え、系を一定温度に保つために流路の一部を氷浴により冷却している。また、内部の溶液の温度を測定するために反応槽部分に温度計を設置し、ノズル上流での吐出圧を測定するために圧力計を設置している。反応槽の上端に封入された一定量の気体（約 8.1cm^3 ）はプランジャポンプによる体積変化を受け止める役割を担う。装置全体は閉鎖系にて実験を行う。

3-2. 実験方法

分解物質であるクロロベンゼンの濃度は、クロロベンゼン水溶液を内標準物質（ジクロロベンゼン）と共にヘキサンで抽出し、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器（GC-FID）で測定する。分解により生成した塩化物イオン（ Cl^- ）は、イオンクロマトグラフィー電気伝導度検出器にて測定する。

4. 結果・考察

4-1. 吸着実験

これまでの研究で分解物質が実験装置内部で物理的に吸着されていることが分かった。原因となっている材質を交換して吸着を抑えることを試みたが、完全に抑えることができなかつたため吸着量の定量を行った。キャビテーションが起らない内径 6mm のノズルを装着し、クロロベンゼン水溶液 (1.47mM) を一定時間循環させた後の濃度を測定した(図2)。

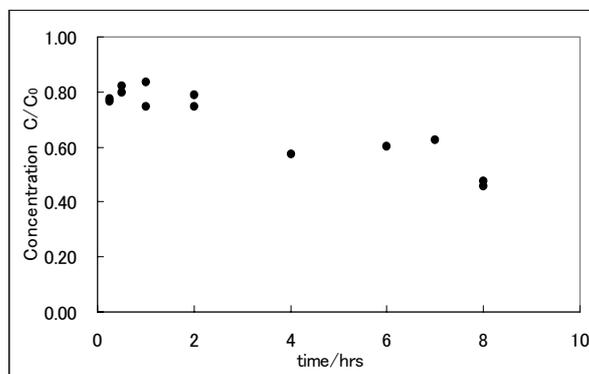


図2 吸着実験

最初の数十分で2割近くが減少し、6~8時間で約5割が吸着により減少した。また、同じ時間の吸着実験でも吸着率のばらつきが大きく正確な定量は困難である。分解実験後のクロロベンゼン濃度を測定し吸着実験との差をとることで分解による減少量が分かるはずだが、減少量を正確に評価することは分解率が低いため現在の実験系では難しい。よって以後の実験では分解により生成した塩化物イオン(Cl^-)を定量し、クロロベンゼンの初期濃度に対する検出された Cl^- 濃度の比を分解率と定義して求めた。

4-2. 分解実験

4-2-1. 生成速度による比較

2種類のノズル径 ($d=0.11$, $d=0.22$) に対して、ポンプの吐出圧を段階的に変化させた時の、 Cl^- の生成速度を比較した (図 3)。生成速度はノズル径に関係なく、吐出圧に比例して大きくなるのが分かった。最も生成速度が早い条件で3時間分解を行った結果 $18.5 \mu\text{M}$ の Cl^- が生成し、この時の分解率は約 1.3% である。次に、キャビテーション数; $\sigma = (\text{周辺圧力} - \text{飽和蒸気圧}) / (\text{吐出圧} - \text{周辺圧力})$ と Cl^- 生成速度の関係を調べたところ (図 4)、ノズル径に関係なく σ が小さいほど Cl^- 生成速度が大きいことが分かった。

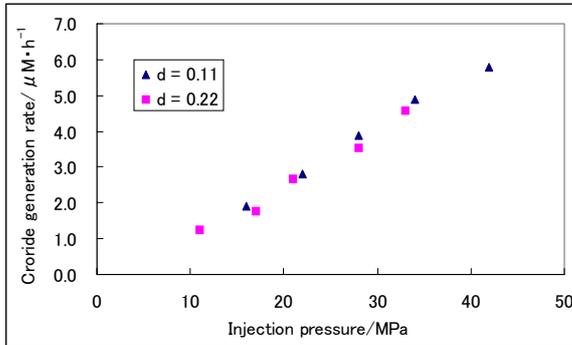


図 3 分解速度の比較 (吐出圧)

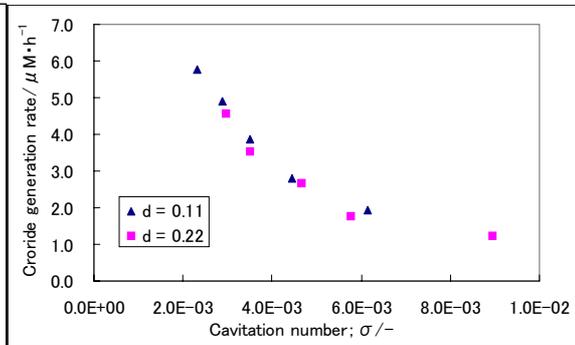


図 4 分解速度の比較 (キャビテーション数)

4-2-2. 分解効率による比較

一定時間の分解実験では、ポンプの周波数が異なるため体積流量も異なる。そこで内部の溶液が理想的に装置内を循環した回数を循環回数 (= 積算流量 / 全容液量) と定義し、吐出圧; P ごとの循環回数と Cl^- 生成量の関係を比較した。図 5、図 6 は横軸に循環回数、縦軸に生成した Cl^- 濃度をとったもので、上にある点ほど分解効率が高いことを表す。この結果から、吐出圧が大きい条件ほど分解効率が高くなっている。また、ノズル径による比較では、同じ吐出圧ではノズル径の違いによる分解効率の違いは小さいことが分かった。

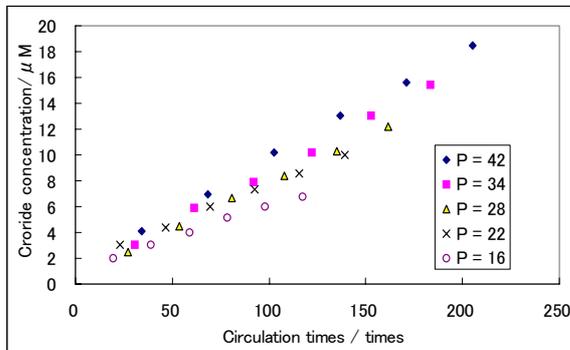


図 5 分解効率の比較 ($d = 0.11$)

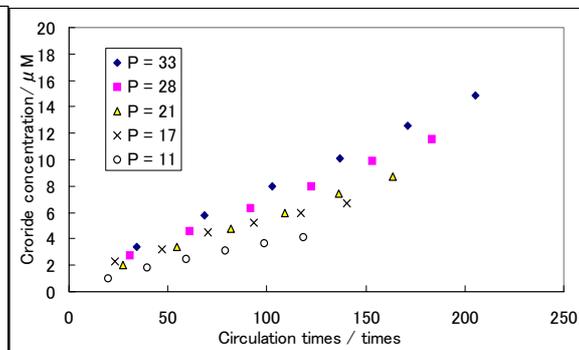


図 6 分解効率の比較 ($d = 0.22$)

4-2-3. エネルギー効率による比較

分解に投入したエネルギー当たりの分解速度の比較を行った。系に投入されたエネルギーはポンプの周波数の 2 乗に比例するので、分解速度を周波数の 2 乗で除したものをエネルギー効率と定義した。図 7 より、周波数が低いほど、また、ノズル径が小さいほど投入されたエネルギー当たりの分解速度が速いことが分かった。

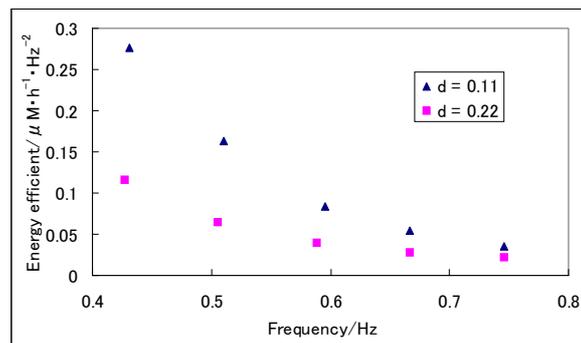


図 7 エネルギー効率の比較

4-3. 初期濃度を変えた実験

クロロベンゼン水溶液の初期濃度を 0.25~2.93mM の間で変化させて 3 時間の分解実験を行った結果、初期濃度が高いほど Cl⁻の生成速度は大きくなった (表 1)。分解率では低濃度のクロロベンゼン水溶液の方が高く、0.25mM の分解率は約 5%と、2.93mM の分解率の約 7 倍となった。しかし、超音波によるクロロベンゼン溶液 (1.72mM) の分解⁴⁾では、400 μM・h⁻¹の生成速度、9 割以上の分解率が得られており、この 2 点での課題が残る。

表 1 初期濃度依存性

初期濃度 / mM	生成速度 / μM・h ⁻¹	Cl ⁻ 生成量 / μM	分解率 / %
2.93	6.61	20.6	0.70
1.47	5.77	18.5	1.26
0.73	5.37	16.8	2.30
0.43	4.10	13.0	3.02
0.25	3.94	12.4	4.96

表 2 混合系での分解実験

	生成速度 / μM・h ⁻¹	Cl ⁻ 生成量 / μM	分解率 / %
1.47mMクロロベンゼン	5.77	18.5	1.26
1.47mMクロロベンゼン +1%メタノール	4.58	17.4	1.18
1.47mMクロロベンゼン +10%メタノール	3.95	12.5	0.85

4-4. 混合系での実験

実用的な処理過程においては、分解する溶液中に他の物質が共存していることが多い。このような状況における分解挙動を調べる目的でメタノール - クロロベンゼン混合系で分解実験を行った(表 2)。1%及び 10%のメタノールが共存する場合、クロロベンゼン単独系と比べ Cl⁻生成速度は小さくなり、その程度はメタノールの濃度が高くなるほど顕著であった。これは、反応速度が同程度であるためクロロベンゼンとラジカルの反応にメタノールが競合する、もしくは、生成したキャビテーションが断熱圧縮により崩壊する際に、メタノール蒸気によりキャビティ内の比熱比が大きくなり圧縮後の到達温度が低くなるためだと考えられる。また、クロロベンゼン水溶液にラジカル捕捉剤である t-BuOH(10mM)を加えた実験では Cl⁻生成速度が減少した。超音波を用いた同様の実験では Cl⁻生成速度はほとんど変化しないことから、異なる分解メカニズムが働いている可能性が示唆された。

5. 結論

本研究では、系統的にノズル径・ポンプ周波数・吐出圧を変化させた場合の分解速度への影響を、分解速度・分解効率・エネルギー効率の観点から比較した。より短時間で分解するには、小さいノズル径と高い吐出圧での分解が適している。しかし、その条件では投入エネルギーのロスが大きくエネルギー効率は低い。Cl⁻生成速度はキャビテーション数に依存し、キャビテーション数が小さいほど Cl⁻生成速度が大きくなった。分解率は初期濃度により大きく異なるため、初期濃度や溶液の量を適当に設定することで更に分解率を高めることができると考えられる。また、分解溶液に他の物質が溶解している場合、クロロベンゼンの分解速度が小さくなる場合があることが分かった。

超音波を用いた既往の分解方法と比較した場合、本研究の実験系では分解速度・分解率共に大きく及ばなかった。分解メカニズムの相違などの原因も考えられるが、本研究の結果を用いて溶液量やポンプ性能などの条件を適当に設定することで流体力学的キャビテーションを用いた分解技術の実用化は可能であると考えられる。

¹ 環境省, 平成 15 年 12 月 5 日報道発表資料

² 横山裕, 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文(2002)

³ 碓井建夫ら, 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, 廃棄物学会研究発表会講演論文集, Vol.14, C1-11(2003), pp.629-631

⁴ D. Drijvers, H. Van Langenhove, K. Vervae, Ultrasonics Sonochemistry, 5(1998)13-19