

気泡塔を用いたオゾン溶解水の連続的作製とホルムアルデヒドのオゾン溶解水への吸収

Continuous Production of Ozone-Dissolved Water by a Bubble Tower and Formaldehyde Absorption into Ozone-Dissolved Water

○安田昌弘*, 片山大暉*, 福井秀樹**, 中峠美華**, 吉田圭吾**

* : 大阪府立大学大学院工学研究科, ** : 多田電機株式会社

論文要旨

ホルムアルデヒドは接着剤, 防腐剤, 塗料などに使用されているが, シックハウス症候群の原因物質の一つであり人体に対して有害であるため, ホルムアルデヒドの適切な処理が望まれている。本研究ではオゾン溶解水を用いた新しいホルムアルデヒドの除去法の開発を目的に, 腐食性の高いオゾンを持続的に水に吸収させる気泡溶解法の確立と, オゾン溶解水により, ホルムアルデヒドを液相酸化し, ギ酸に分解する条件の検討を行った。

Formaldehyde uses in organic solvent for adhesive, building materials, paint and so on. Formaldehyde is highly toxic and is one of the causative substances of sick house syndrome. Therefore, the development of formaldehyde elimination process from gas is very important. Ozone is oxidation reagent that can work in gas phase. However, ozone cannot decompose formaldehyde completely¹⁾. In this study, liquid phase oxidation of formaldehyde with ozone dissolved water²⁾ was developed. For this purpose, ozone dissolved water was continuously produced by a bubble tower and the stability of ozone-dissolved water was evaluated. Furthermore, the removal efficiency of formaldehyde in gas phase was evaluated.

キーワード : ホルムアルデヒド, オゾン溶解水, 酸化処理

1. はじめに

有機化合物であるホルムアルデヒドは溶媒として優れており, 接着剤, 防腐剤, 塗料などに使用されているが, シックハウス症候群の原因物質の一つとなり, 人体に対して有害であることから, 特定化学物質障害予防規則や建築基準法など環境基準が定められている。厚生労働省や WHO などは指針値として 0.08ppm 以下を設定しており, 建材や壁材からの低濃度で長期間にわたる放散や病院や大学の施設などの, ホルマリンを用いる気相のホルムアルデヒド濃度が 1-5 ppm となる高濃度の作業環境に対応した, 空気中からホルムアルデヒドを除去するプロセスの開発は非常に重要である。ホルムアルデヒドの処理方法として, 活性炭吸着や触媒燃焼法が挙げられる。しかしながら, 既存のガス処理法では, コスト, 処理速度, 簡便性などの問題がある。

オゾンは気相中で酸素に高電圧下で放電する事により生成し, 強力な酸化作用を示す。オゾンを用いてホルムアルデヒドを酸化し, 揮発性が低く水溶性の高いギ酸にすることにより, 効率的に除去できるが, オゾンによるホルムアルデヒドの気相酸化速度が遅い¹⁾との報告がある。オゾンは, わずかながら水に溶解し, 得られるオゾン溶解水は, 毒性が低く, オゾンの到達できない親水性の素材への浸透力のため, 殺菌²⁾や脱臭³⁾等に有用である。さらに, オゾン溶解水を用いることで, 水中に溶解したホルムアルデヒドを分解できるとともに再放散の問題点も解決し, 非常に有用である。

そこで本研究ではオゾン溶解水を用いた新しいホルムアルデヒドの除去法の開発を目的に, 腐食性の高いオゾンを持続的に水に吸収させる気泡溶解法の確立と, オゾン溶解水により, ホルムアルデヒドを液相酸化⁴⁾し, ギ酸に分解する条件の検討を行った。

2. 装置および実験方法

2.1 実験装置

最高出力 2 g/hr のオゾン生成するオゾナイザ (OS-2N-BS; 三菱電機) をオゾンの水吸収実験に使用した。酸素の供給源として乾燥空気を使用した。アクリル製の気泡塔 (内径 75 mm×高さ 500 mm) 下部から水道水を連続的に供給しながら, そこに 11450 ppm のオゾンを含む乾燥空気を気泡塔下部のネブライザーから供給し, 並流気液接触を行った。ガス供給流量は 0.047 m³/hr と一定とした。

2.2 液相流量がオゾン吸収量および吸収速度に及ぼす影響

水道水の供給流量を 0, 0.076 または 0.172 dm³/min と変化させて、2.1 に示した条件でオゾン溶解水を気泡塔で連続的に作製した。オゾナイザに通電したときを時刻 0 とし、一定時間ごとに装置出口から液を 10 cm³ 採取し、水中のオゾンの吸収波長 254 nm の吸光度を測定することにより、オゾン溶解水中の液相オゾン濃度を求めた。

2.3 気泡塔内の液相の滞留時間分布と平均滞留時間の測定

供給ガス流量 0.047 m³/hr で気泡塔に空気を供給し、流量 0.076 または 0.144 dm³/min で水道水を供給した。0.0075 mol/dm³ 食塩水をトレーサーとしたステップ応答法により、液相の滞留時間分布と平均滞留時間を測定した。なお、気泡塔内の液体積が 1.64 dm³、気相体積が 0.489 dm³ になるように設定した。オゾナイザ稼働させ、水道水を供給し始めたときを時刻 0 とし、一定時間ごとに装置出口からの液を採取し、電気伝導度計により液の電気伝導度を測定し、その食塩水濃度を測定した。

2.4 温度とオゾン溶解水保存時の気液体積比がオゾンの分解・放散速度に及ぼす影響

5, 25 または 40°C に保温した蒸留水または水道水を用いてオゾン溶解水を作製した。水中のオゾン濃度が一定になったことを確認した後、オゾン溶解水を複数の 15 cm³ 容のガラス製試験管に 8~15 cm³ ずつ分注した。密封しないもの（以降、開放系と表記する）または 15 cm³ の試験管いっぱいに入れて、気泡が入らないようにポリ塩化ビニル製ラップで密封したもの（以降、閉鎖系と表記する）に区分し、恒温槽または冷蔵庫を用いて、5, 22, または 40 °C 下に静置した。分注時を時刻 0 とし、一定時間ごとにオゾン溶解水の波長 254 nm の吸光度を測定し、オゾン溶解水中の残存オゾン濃度を求めた。

2.5 ホルムアルデヒドのオゾン溶解水への吸収

実験装置を図 1 に示す。氷浴中に設置したガスバブラー中に 37wt%ホルマリンを 200 倍希釈したホルムアルデヒド水溶液を入れて、ガスをバブリングさせることにより一定濃度のホルムアルデヒド含有ガスを調整した。気相濃度 8.0 ppm のホルムアルデヒドを含有するガスをオゾン溶解水にバブリングさせ、ホルムアルデヒドをオゾン溶解水に吸収させた。供給液相の溶存オゾン濃度は 5.5 mg/dm³ であり、ホルムアルデヒド酸化反応器への液相流量は 0.047 dm³/min であった。反応器への気相流量は 6.94 dm³/min であった。ガスを供給し始めたときを時刻 0 とし、一定時間ごとに装置出口の気相のホルムアルデヒド気相濃度をホルムアルデヒドガス検出器（FP-31, 理研計器）を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 液相流量がオゾンの吸収量および吸収速度におよぼす影響

15°C における水道水を気泡塔に連続的に供給しオゾンの吸収実験を行った。オゾンを提供したときを時刻 0 とし、液相オゾン濃度の経時変化を調べた。結果を図 2 に示す。液を流さない回分操作（液相流

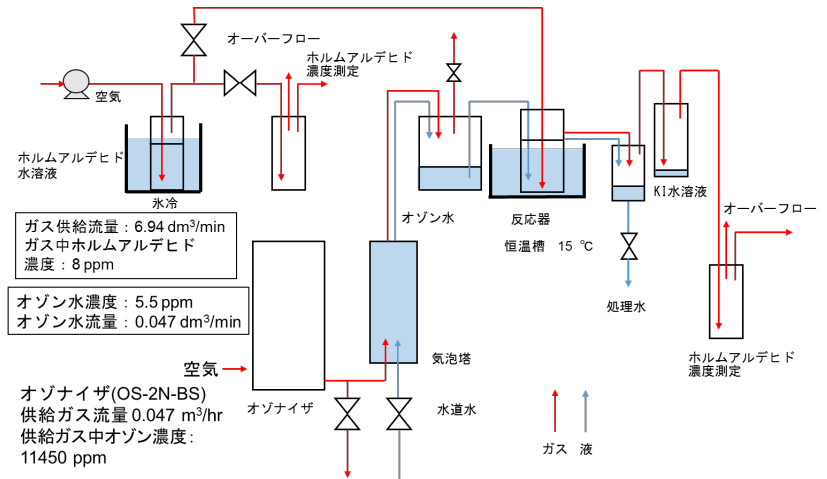


図 1 気相ホルムアルデヒド吸収分解装置の概略図

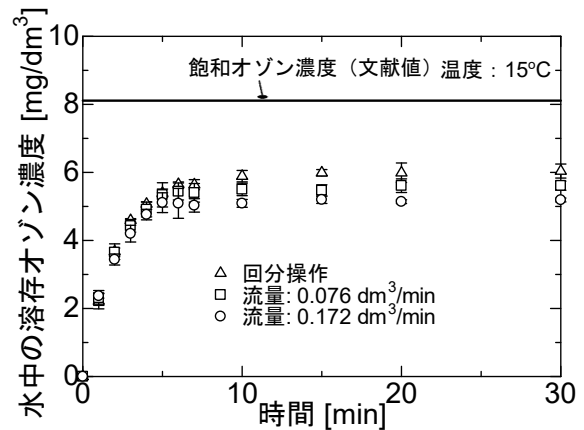


図 2 溶存オゾン濃度の経時変化

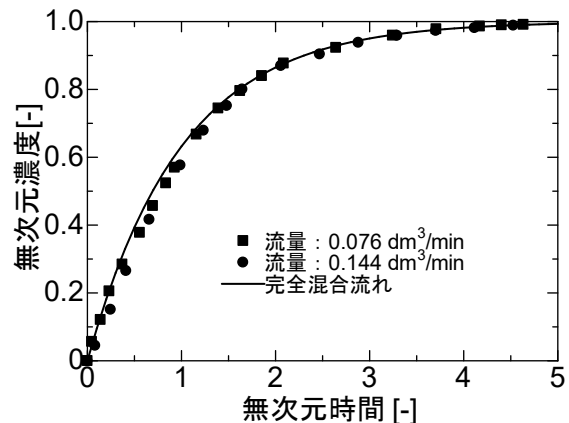


図 3 液相側滞留時間分布

表 1 液相側平均滞留時間の計算結果

ガス流量 [m ³ /hr]	液流量 [dm ³ /min]	平均滞留時間 [sec]
0.047	0.076	1295
	0.144	729

量 0) の結果も併せて示した。図より、液相オゾン濃度は 5 分後には一定となり、液相流量 0, 0.076 および 0.172 dm³/min の条件でそれぞれ 6.2, 5.5 および 5.2 mg/dm³ となった。温度 15 °C における飽和溶存オゾン濃度⁵⁾は 8.11 mg/dm³ であり、どの条件でも飽和に達していない。これは、オゾンの生成には空気中の酸素が使われており、オゾンにならなかった空気中の酸素がオゾンの水への吸収を妨げていると考えられる。

3.2 気泡塔内の液相の滞留時間分布と平均滞留時間の測定

気泡塔の液相滞留時間分布を図 3 に、液相の平均滞留時間の測定結果を表 1 に示す。液流量 0.076 および 0.144 dm³/min の条件で平均滞留時間はそれぞれ 1295 および 729 sec となった。図より、どの条件でも完全混合流れの理論線と一致しており、液の流れは完全混合流れであり、実験装置で滞留部はないと考えられる。

3.3 温度とオゾン溶解水保存時の気液体積比がオゾン分解・放散速度に及ぼす影響

40, 20 および 5°C におけるオゾン溶解水を保存し、残存液相オゾン濃度の変化を経時的に測定した。結果を図 4 から 6 にそれぞれ示す。図より、不純物のない蒸留水でオゾン溶解水を作った時の閉鎖系と開放系の実験結果を比べると、開放系における残存オゾン濃度の減少速度が大きく、開放系ではオゾンの水との反応に加え、気相への放散が行われていることが示唆される。5°C の水道水の開放系も同様にオゾンの気相への放散が起こっていた。一方、40, 20°C の水道水における閉鎖系と開放系の実験結果は一致しており放散が起きていない。これは、水温が高いと水道水中の不純物とオゾンとが反

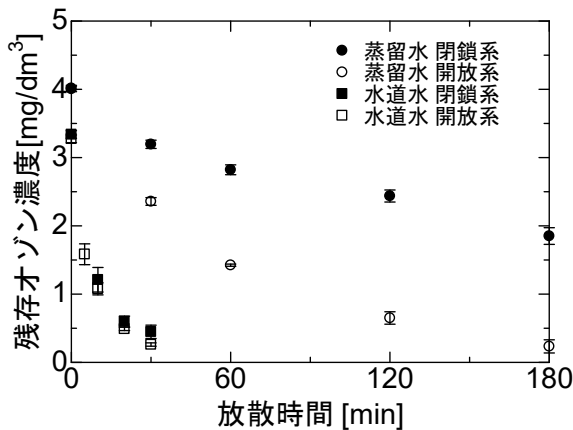


図 4 温度 40°C における残存オゾン濃度の経時変化

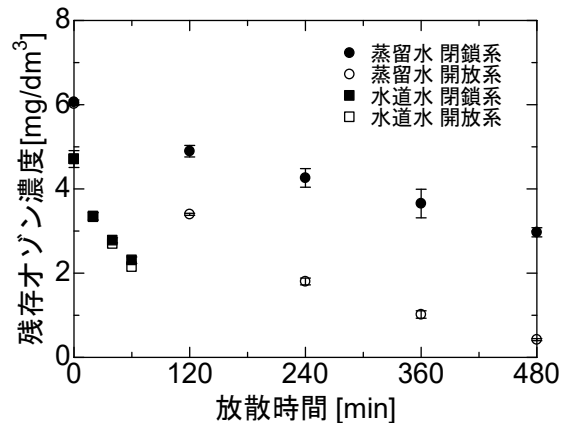


図 5 温度 20°C における残存オゾン濃度の経時変化

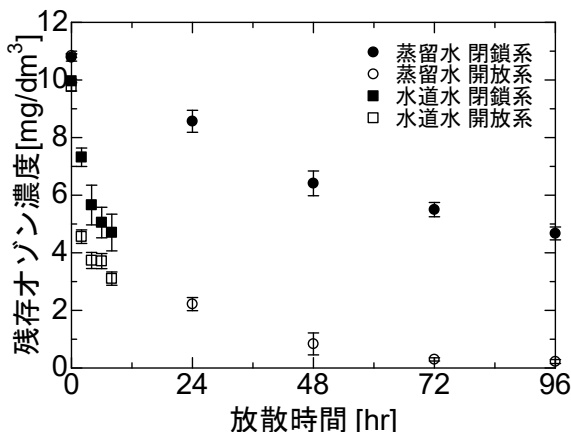


図 6 温度 5°C における残存オゾン濃度の経時変化

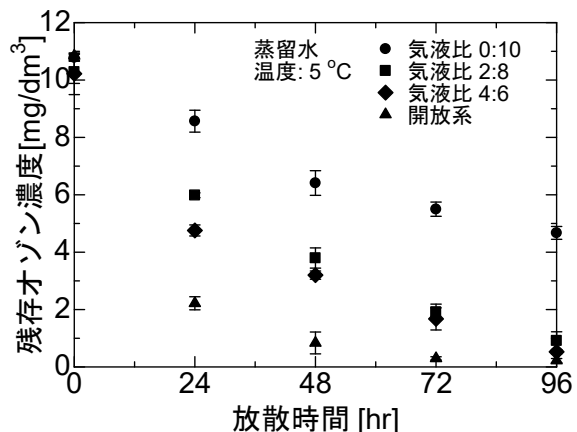


図 7 気液比が残存オゾン濃度の減少速度に及ぼす影響

応し、オゾンの分解速度が速くなり、オゾンが放散されるよりも早く分解されるためと考えられる。

次に、水温 5°C の蒸留水におけるオゾン溶解水の保存実験において、オゾン溶解水を 15 cm³ 容の

ガラス製試験管に採取する際に、試験管内で気液体積比(気液比)が 2:8 または 4:6 になるように採取し、ポリ塩化ビニル製のラップを使用し密封したとき実験結果を図 7 に示す。図より気相体積が多いほどオゾンの放散が起こっていることがわかる。

時刻 0 における液相オゾン濃度から半分の濃度になるまでの時間を半減期とし、残存オゾン濃度の減少速度の直線近似から半減期を求めた。結果を表 2 と 3 に示す。表 2 から、水道水に比べ蒸留水中でのオゾンの半減期が長く、また、温度が低いほど半減期も長くなることがわかる。表 3 より、オゾン溶解水保存時の気液比が小さいほど半減期が長くなった。これは気相の割合が低いほど気相における平衡オゾン濃度が高くなり水中オゾンが放散されにくくなるためと考えられる。室温における気相オゾン半減期は 210 min⁶⁾であり、蒸留水中でのオゾンの半減期は 2 倍以上長くなった。

表 2 温度が水中オゾン半減期に及ぼす影響

温度 [°C]	半減期 [min]			
	蒸留水		水道水	
	開放系	閉鎖系	開放系	閉鎖系
5	905	4506	113	432
22	149	469	52.5	58.1
40	41.4	164	4.84	7.84

表 3 気液比が水中オゾン半減期に及ぼす影響

温度 気液比	5°C 半減期 [hr]
0:10(閉鎖系)	75.1
2:08	33.2
4:06	22.5
開放系	15.1

3.4 ホルムアルデヒドのオゾン溶解水への吸収

ホルムアルデヒドをオゾン溶解水に連続的に吸収させたときの装置出口のホルムアルデヒド濃度の経時変化を図 8 に示す。ホルムアルデヒドは厚生労働省の指針値である 0.08 ppm を下回る 0.01-0.025 ppm にまで減少し、その濃度は一定であった。一方、オゾンを含まない水だけで吸収した場合は 0.12-0.1 ppm にまで減少するが、0.08 ppm を下回ることなく、再放散も起こっていると考えられる。この結果から、ホルムアルデヒドがオゾン溶解水に吸収されるとオゾンと反応しギ酸となりホルムアルデヒド濃度が減少したためだと考えられる。

4. 結語

本研究では、気泡塔によりオゾン溶解水を連続的に製造し、オゾン溶解水の安定性を評価し、さらに、気相中のホルムアルデヒドの除去効率を評価した。

その結果、温度が低いほど、また、オゾン溶解水の保存時の気液比が小さいほど半減期が長くなることがわかった。閉鎖系で水温 5°C の蒸留水中でのオゾン半減期は 75.1 時間であり長時間オゾンを保存できることがわかった。濃度 8.0 ppm のホルムアルデヒドをオゾン溶解水に連続的に吸収させたことで、装置出口におけるホルムアルデヒド濃度は 0.01-0.025 ppm にまで減少した。オゾン溶解水はガス中のホルムアルデヒドを効果的に除去するので、オゾン溶解水を使用するこの方法は空気中のホルムアルデヒドを除去する非常に有用なプロセスであることが示された。

引用文献

- 1) Alicia C. Voukides et. al.; J. Org. Chem., 2009, 74 (5), 2108-2113.
- 2) 海賀信好, オゾンと水処理, 技報堂出版(2008).
- 3) N. Yasunaga, 化学と教育 59, 82-85 (2011).
- 4) D. Katayama., Graduation thesis of Osaka Prefecture Univ. (2017).
- 5) J. A. Perry, "Chemical Engineers' Handbook", 4th ed., McGraw-Hill, New York (1963) 14-4.
- 6) 中山繁樹(2012), 気体オゾンの自己分解速度の実測値 <http://www.k-ozone.org/wp-content/uploads/2012/07/No17.pdf>

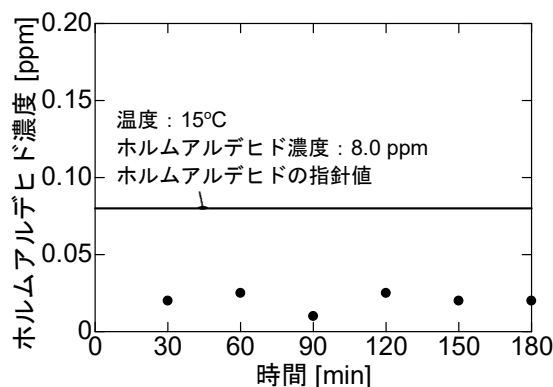


図 8 装置出口ガス中ホルムアルデヒド濃度の経時変化