

令和元年6月12日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04560

研究課題名（和文）ウルトラファインバブルによるソノリアクターの効率化と排水処理への応用

研究課題名（英文）Development of high-efficiency sonoreactor using ultrafine bubble and application for wastewater treatment

研究代表者

安田 啓司 (Keiji, Yasuda)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80293645

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,200,000円

研究成果の概要（和文）：直径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細気泡であるウルトラファインバブル（UFB）を用いて超音波の化学的作用、機械的作用の促進を行った。まず、超純水に超音波を照射したところ、UFBの生成が見られ、超音波周波数が低いほど多く生成した。化学的作用として、金ナノ粒子合成へのUFBの影響を調べた。UFBの添加により、金ナノ粒子が微細化し、粒子の分散安定性が向上した。機械的作用であるフェニルアラニン水溶液の超音波霧化による濃縮性能が、UFBの添加により、向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低周波の超音波によって簡単に短時間でウルトラファインバブル（UFB）を生成できる。また、界面活性剤などの安定剤が無くても、UFBと超音波によって微細で安定な金ナノ粒子を合成できる。さらに、水中の生理活性物質の超音波霧化濃縮においてUFBの添加によって、濃縮率が增大する。これらの効果はUFBによる超音波キャビテーションの生成促進、UFBと超音波の相互作用、UFB表面の帯電性・疎水性・長期安定性に起因し、学術的にも大変興味深い。

研究成果の概要（英文）：By using ultrafine bubbles (UFB) whose diameter is less than 1 micrometer, chemical and mechanical effects of ultrasound were enhanced. When ultrasound was irradiated to ultrapure water without UFB, UFB was generated. Number concentration of UFB increased with decreasing ultrasonic frequency.

Synthesis of gold nanoparticles by sonochemical method is performed. By the addition of UFB, diameter of gold nanoparticles is reduced and stability of gold nanoparticles in solution is improved.

To investigate mechanical effect, phenylalanine in aqueous solution was separated by ultrasonic atomization. Concentration factor increased by UFB addition.

研究分野：化学工学

キーワード：反応装置 ソノプロセス ウルトラファインバブル キャビテーション 超音波 化学工学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超音波を液体や溶液に照射すると、気泡核から微細気泡が生成し、数 10 μm に成長すると断熱的に圧壊する。この現象は超音波キャビテーションと呼ばれ、気泡内部と近傍に数千度・数百気圧・数百 m/s の高温・高圧場・高速流動場が生成する。その結果、ラジカル生成による化学反応と衝撃波による機械的な破壊が発現する。化学的作用は、ナノ微粒子の合成、高分子の重合、排水中の難分解性化合物の分解などの反応に効果的に働く。また、機械的作用は、破碎、分離、抽出、攪拌、洗浄などの物質移動、循環プロセスに有効であり、化学プロセスへの超音波の利用は、水を反応場としたグリーンプロセスとして化学工学の多くの単位操作への展開が期待されている。

超音波を化学プロセスで利用するための最も大きな課題は、化学的作用、機械的作用の強化である。気泡核の供給によって、キャビテーションによるこれらの作用を増強させるには、直径が 1 μm 以下の気泡(ウルトラファインバブル(UFB))供給が必要である。従来技術では UFB を作成すること、UFB の気泡径・数を測定することが、非常に困難であったが、2012 年ごろから、数 100 nm の UFB を利用することが可能となった。近年、UFB は水質浄化、洗浄、水産業、医療などへも応用されている。

2. 研究の目的

液体に超音波を照射すると気泡核が成長・圧壊して、高温・高圧・高速流動の新規反応場を形成する。この超音波を利用した化学プロセス(ソノプロセス)は、合成、分解反応の促進(化学的作用)と破碎、分離、抽出などの物質移動の増大(機械的作用)といった特徴を有する。本研究では、気泡核とほぼ同じ大きさの数 100 nm の UFB を作成し、周波数に対して数密度などの UFB の条件を最適化することにより、化学的作用と機械的作用を強化したソノリアクターの開発を目的とする。さらに、排水処理システムにおける様々なプロセスにおいて応用する。

3. 研究の方法

(1)UFB の生成・消滅に及ぼす超音波照射条件の影響

図 1 に実験装置の概要を示す。底部に振動子を付けたステンレス製二重円筒型の槽を用いて、超音波周波数 22 - 1000 kHz、超音波パワー 5 - 20 W の超音波を試料に照射した。試料には UFB の無い超純水と高濃度 UFB 水を用いた。高濃度 UFB 水は加圧溶解式 (ultrafineGulf, IDEC) により作製した。水中における直径 30 - 1000 nm の UFB の数密度と直径の経時変化をナノ粒子ブラウン運動追跡装置(NanoSight, Malvern)で測定した。

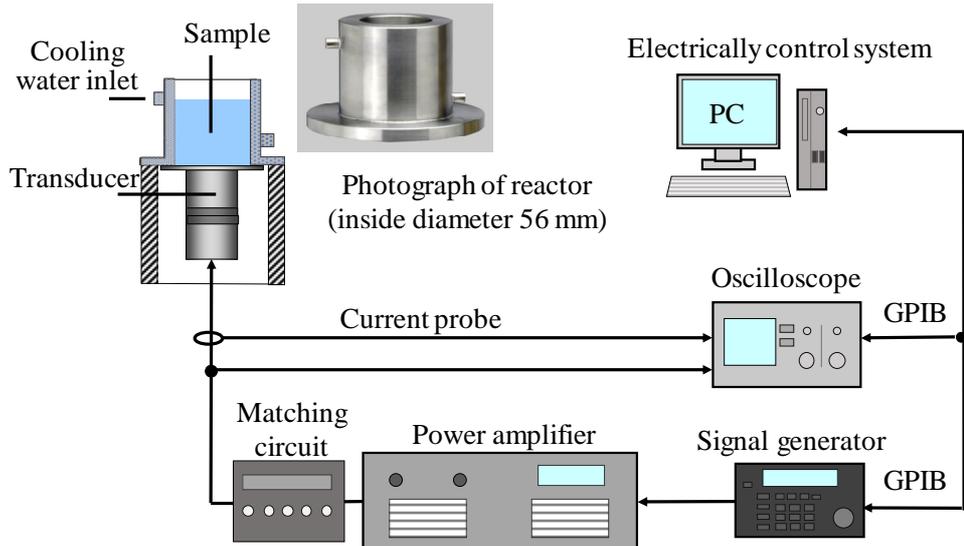


図 1 実験装置の概要

(2)超音波と UFB を用いた金ナノ粒子の合成(化学的作用)

溶質には四塩化金酸イオン、溶媒として蒸留水と高濃度 UFB 水を用いて、濃度を 0.1 mM に調整した水溶液を試料とした。試料をガラス容器に入れて、温度 10°C、超音波周波数 500 kHz、印加電力 50 W、照射時間 10 分として、金ナノ粒子を合成した。金ナノ粒子は走査型電子顕微鏡により、形状と粒子径の測定を行った。

(3)超音波霧化と UFB による生理活性物質の分離(機械的作用)

試料の溶質には必須アミノ酸であるフェニルアラニン、溶媒には蒸留水と高濃度 UFB 水を用いて、フェニルアラニンの初期濃度を変化させた。周波数 2.4 MHz、印加電力 20 W の超音波を照射して試料を霧化させた。発生したミストは窒素ガスに同伴させ、液体窒素に浸した試験管で冷却して回収した。60 分間実験を行い、回収したミスト中のフェニルアラニンの濃度を紫外可視分光光度計で測定した。

4. 研究成果

(1) UFB の生成・消滅に及ぼす超音波照射条件の影響

超純水に超音波を照射すると 50 - 220 nm の直径でモード径が 100 nm の UFB が生成し、UFB の数密度は照射時間とともに増加した。また、超音波パワーが大きいほど、UFB の数密度は短時間で増加した。以上の結果から、超音波による UFB の生成は、大きさが 20 nm 以下の気泡核から数 10 μm のキャビテーション気泡への成長過程とキャビテーションの圧壊によるものであると考えられる。図 2 に超純水における UFB の数密度の経時変化に及ぼす超音波周波数の影響を示す。超音波パワーは 15 W で一定とした。超音波周波数に関わらず、UFB の数密度は超音波照射時間とともに増加し、長時間照射ではある一定値に近づいた。30 分後の数密度は超音波周波数が低いほど増加する。これは、超音波周波数が低いほど、キャビテーション気泡が激しく圧壊し、UFB が多く生成するためであると考えられる。

数密度 30 億個/mL でモード径 120 nm の高濃度 UFB 水に超音波を照射したところ、数密度が減少した。これは、UFB からキャビテーション気泡への成長に起因する。図 3 に高濃度 UFB 水に超音波を照射したときの数密度の経時変化に及ぼす周波数の影響を示す。周波数に関わらず、UFB の数密度は照射時間とともに減少し、ある一定値に近づく。30 分後の数密度は周波数が高いほど低くなる。これは、周波数が高くなると気泡の成長に加えて、超音波によって UFB に働く力が強くなり、UFB が凝集して浮上するためであると考えられる。以上のことから、水への超音波照射により UFB の生成と消滅が同時に起きていることが明らかとなった。

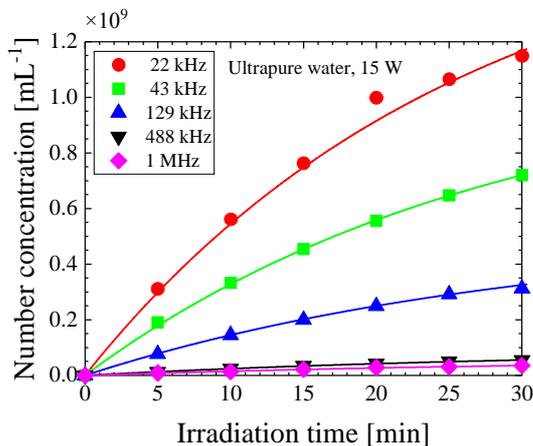


図 2 超純水における UFB の数密度の経時変化に及ぼす超音波周波数の影響

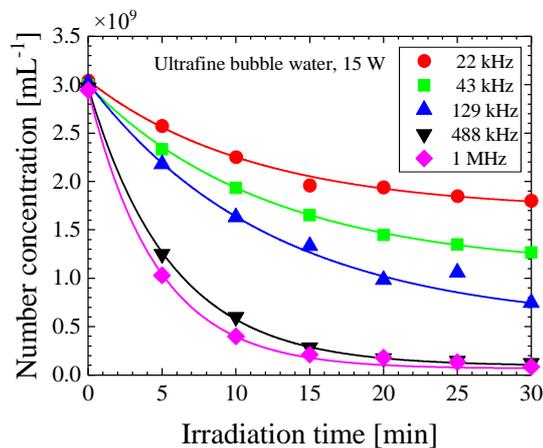


図 3 高濃度 UFB における数密度の経時変化

さらに、UFB の生成と消滅をモデル化し、UFB の数密度、 N を推算する式(1)を構築した。

$$N = N_e + (N_0 - N_e) \exp(-k_r t) \quad (1)$$

$$N_e = k_g / k_r$$

ここで、 N_e 、 N_0 、 k_g 、 k_r 、 t はそれぞれ、UFB の平衡数密度、初期数密度、生成速度定数、消滅速度定数、時間である。図 2、3 の曲線は(1)から求めた値であり、実験結果とよく一致していることから、生成と消滅による UFB の数密度を予測することが可能となった。

(2) 超音波と UFB を用いた金ナノ粒子の合成 (化学的作用)

超音波による金ナノ粒子合成は界面活性剤や高分子からなる安定剤を使用しなくても合成できる利点がある。安定剤は粒子の表面に吸着するため、純度が低下し、ナノ粒子の性能が低下する場合がある。

高濃度 UFB 水を溶媒として超音波によって合成した金ナノ粒子は蒸留水に比べて粒子の大きさが小さくなった。図 4 に球形の金ナノ粒子の粒子径分布を示す。蒸留水の場合は平均粒子径が 119 nm、標準偏差が 80 nm であったが、40 億個/mL の高濃度 UFB 水の場合は、平均粒子径が 25 nm、標準偏差が 8 nm に減少する。これは、UFB によって超音波キャビテーションの発生量が増加したためである。金ナノ粒子の生成は粒子核の生成過程と粒子の成長過程にわけられ、粒子核の生成過程が促進されると粒子の大きさが小さくなる。超音波キャビテーションの発生量が増加したことにより、水素ラジカルなどの還元剤が多くなり、金イオンが還元され、粒子核が増加したものと考えられる。

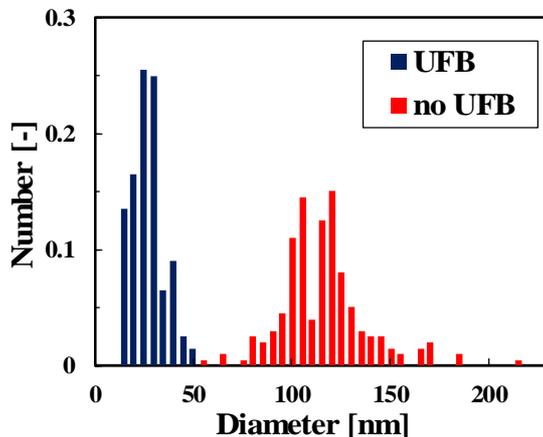


図 4 UFB 有無による金ナノ粒子の粒子径分布

図5に金ナノ粒子の形状の割合に及ぼすUFB密度の影響を示す。UFB密度が増加するほど、平板型の粒子の割合が減少し、球形粒子の割合が増加している。平板型粒子は粒子成長が支配的な場合に生成されるため、この結果からもUFBにより粒子核の生成が促進されたことがいえる。さらに、UFB水を用いて合成した金ナノ粒子が粒子の沈殿がほとんどなく、2ヵ月以上安定であった。これは、金ナノ粒子がUFBに吸着し、粒子の凝集が抑制され安定化するためである。以上のことから、超音波による金ナノ粒子の合成においてUFBは微細な球形金ナノ粒子を生成でき、生成した粒子は長期間水中で安定化することが明らかとなった。

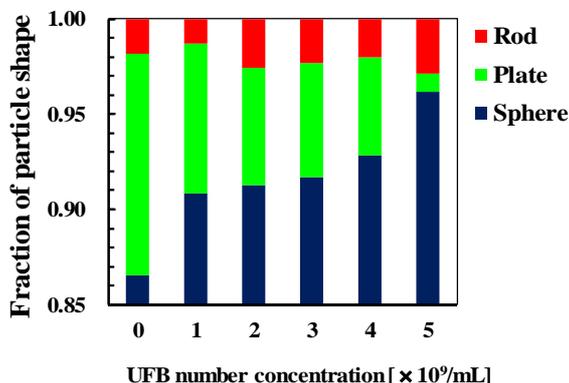


図5 金ナノ粒子の形状の割合に及ぼすUFB密度の影響

以上のナノ粒子合成におけるUFBの効果に関する知見は、本研究で初めて明らかになったものである。金ナノ粒子は排水中の有害物質の吸着や重金属の電気化学的検出に応用できるので、今後、排水の分析への適用が期待される。

(3)超音波霧化とUFBによる生理活性物質の分離（機械的作用）

水溶液の表面に向かって超音波を照射すると微細な液滴が発生する。この液滴中には溶質が濃縮され、この分離法を超音波霧化分離法という。特徴は、温度・圧力変化を伴わないことで、熱や学力に弱い物質の分離も可能である。分離特性は、気液界面への溶質の疎水的吸着現象に関係がある。本研究では水中で気液界面への吸着性を示し、必須アミノ酸であるフェニルアラニンを試料とした。

図6に濃縮率に及ぼす同伴ガス流量の影響を示す。回収液中の濃度と初期濃度の比を濃縮率とし、初期濃度は0.5 mmol/Lで溶媒は純水、pH=10である。ガス流量に対して濃縮率は最大値を有する。また、回収したミスト量はガス流量とともに高くなった。これは、ガス流量が低いときは同伴される液滴が少なく水蒸気の影響が大きいので濃縮率が低くなる。ガス流量が高いときは、フェニルアラニン濃度の低い大きな液滴も回収されるため濃縮率が低くなると考えられる。

図7にUFBの有無とpHを変えたときの濃縮率に及ぼすフェニルアラニン初期濃度の影響を示す。UFBの数濃度は5億個/mLで、同伴ガス流量は0.8 L/minである。すべての場合において、初期濃度が低くなるほど濃縮率は増加する。これは濃度が低いほど、溶液中に存在する溶質分子に対する気液界面に吸着する溶質分子の割合が高くなるためと思われる。また、pH=7よりもpH=10の方が、濃縮率が高い。この理由は分子間引力が最大となる等電点(pH=5.5)よりも離れているため、液滴界面に吸着しやすいためである。さらに、UFB水の方が濃縮率が高い。これは、フェニルアラニンが吸着したUFBが超音波による放射力によって液面まで上昇し液面でのフェニルアラニン濃度が高くなったためと考えられる。

以上のことから、UFBによって、超音波霧化分離性能が向上することが世界で初めて明らかとなった。この方法は排水中の有価物質を分離する方法として期待できる。

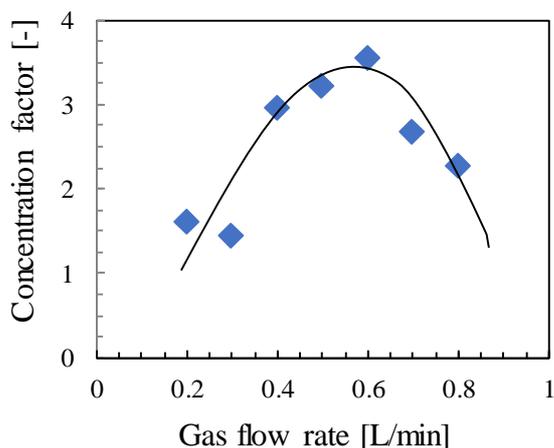


図6 濃縮率に及ぼす同伴ガス流量の影響

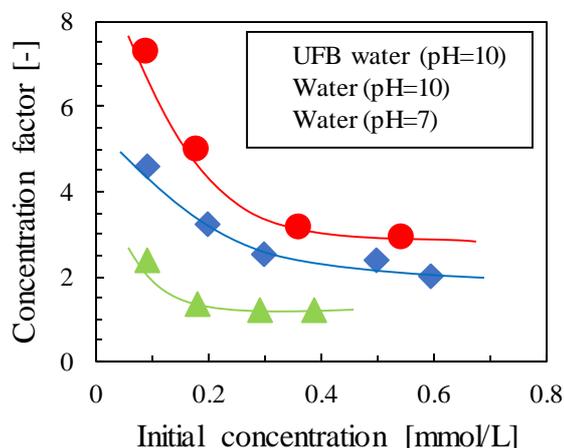


図7 濃縮率に及ぼすフェニルアラニン濃度の影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Keiji Yasuda, Hodaka Matsushima, Yoshiyuki Asakura, Generation and Reduction of Bulk Nanobubbles by Ultrasonic Irradiation, Chemical Engineering Science, 査読有, Vol.195, 2019, 445-461

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.09.044>

Keiji Yasuda, Tam Thanh Nguyen, Yoshiyuki Asakura, Measurement of Distribution of Broadband Noise and Sound Pressures in Sonochemical Reactor, Ultrasonics Sonochemistry, 査読有, Vol.43, 2018, 23-28

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.051>

〔学会発表〕(計27件)

Shizuka Ohuchi, Keiji Yasuda, Fine Bubble Elimination Methods, 13th International Symposium of Fine Bubble Technology (国際学会), 2019年

安田啓司, 超音波プロセスへのウルトラファインバブルの活用、第12回ファインバブル国際シンポジウム(招待講演), 2018年

安田啓司, 超音波とファインバブルとの相互作用について、平成30年度ファインバブル産業会 認証委員会(招待講演), 2018年

安田啓司, ウルトラファインバブルとソノプロセスへの応用、化学工学会関東支部第26回イブニングセミナー(招待講演), 2018年

Yoshiyuki Asakura, Hodaka Matsushima, Keiji Yasuda, Study on Generation and Reduction of Nanobubbles by Ultrasonic Irradiation, 16th of the European Society of Sonochemistry (国際学会), 2018年

碓井和也、鈴木康平、小島義弘、感温性ポリマーの超音波重合挙動に及ぼす照射条件・溶媒組成の影響、第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2018年

松島穂高、朝倉義幸、安田啓司、超音波による化学反応速度に影響を与える因子、第49回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2018年

松島穂高、朝倉義幸、安田啓司、ファインバブルとソノケミカル効率との関係、化学工学会第50回秋季大会、2018年

安田啓司、高効率ソノリアクターの開発と機能性ナノ粒子の合成、日本セラミックス協会マテリアル・ファブリケーション・デザイン研究会 第3回講演会(招待講演), 2017年

Tomohiro Itoh, Kohhei Suzuki, Yoshihiro Kojima, Promotion of Oxidation Reaction by Utilizing Ultrasonic Mists Containing Photocatalysts, The 14th International Symposium on Persistent Toxic Substances (国際学会), 2017年

Yoshiyuki Asakura, Hodaka Matsushima, Keiji Yasuda, Effect of Frequency on Generation of Ultrafine Bubble by Ultrasonic Irradiation, 2017 International Congress on Ultrasonics (国際学会), 2017年

佐藤智史、安田啓司、朝倉義幸、金ナノ粒子の超音波合成に及ぼすウルトラファインバブルの効果、信州コロイド&界面科学研究会 第3回研究討論会、2017年

朝倉義幸、松島穂高、安田啓司、超音波を用いたウルトラファインバブルの生成と消滅、信州コロイド&界面科学研究会 第3回研究討論会、2017年

松島穂高、朝倉義幸、安田啓司、ウルトラファインバブルを利用した超音波反応器の開発、第26回ソノケミストリー討論会、2017年

佐藤智史、安田啓司、朝倉義幸、超音波とウルトラファインバブルを用いた金ナノ粒子の合成、第26回ソノケミストリー討論会、2017年

朝倉義幸、松島穂高、安田啓司、ウルトラファインバブルの生成・消滅に及ぼす超音波条件の影響、第26回ソノケミストリー討論会、2017年

佐藤智史、安田啓司、朝倉義幸、超音波による金ナノ粒子の合成に及ぼすウルトラファインバブルの影響、化学工学会第49回秋季大会、2017年

Tam Thanh Nguyen, Yoshiyuki Asakura, Nagaya Okada, Keiji Yasuda, Measurement of Sound Pressure in the Presence of Cavitation Bubbles, 37th Symposium on Ultrasonic Electronics (国際学会), 2016年

Yoshiyuki Asakura, Tam Thanh Nguyen, Nagaya Okada, Keiji Yasuda, Measurement of Sound Pressure of Fundamental, Subharmonic and White Noise in Sonochemical Reactor, 37th Symposium on Ultrasonic Electronics (国際学会), 2016年

朝倉義幸、Tam Thanh Nguyen、安田啓司、香田 忍、キャピテーション、化学的效果、機械的效果の閾値の測定と周波数依存性、第25回ソノケミストリー討論会、2016年

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：超音波化学反応装置及び方法

発明者：朝倉義幸、安田啓司

権利者：同上
種類：特許
番号：2018-075719
出願年：2018年
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：小島義弘

ローマ字氏名：KOJIMA YOSHIHIRO

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：未来材料・システム研究所

職名：准教授

研究者番号(8桁)：80345933

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。