

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760589
 研究課題名 (和文) 革新的ソノフォトキャタリシス法の開発および有機性汚泥低減・資源化システムへの応用
 研究課題名 (英文) Development of the Innovative Sonophotocatalytic Process and Its Application to the Volume Reduction and Recycling System of Organic Sludges
 研究代表者
 林 直人 (HAYASHI NAOHITO)
 東北大学・多元物質科学研究所・助教
 研究者番号：90396531

研究成果の概要：高効率な環境浄化プロセスとして、超音波反応と光触媒反応の高い複合効果を期待するソノフォトキャタリシス (SP) 法の実用化を目指し、圧電素子の超音波共振による圧電効果によって紫外線 LED を点灯させる原理に基づいた小型発光装置を開発し、分散光源型 SP 法を提案した。本プロセスにより、水溶液中メチレンブルーの分解において複合効果が 18%に達し、これまでに提案された固定光源型 SP 法よりも高効率であることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,300,000	0	1,300,000
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	600,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：ソノフォトキャタリシス, 超音波, 光触媒, 圧電効果, LED, 分散光源

1. 研究開始当初の背景

有機性廃水の微生物処理に伴って発生する有機性汚泥の量は全廃棄物排出量の約 2 割を占め、分解処理による減容化と、汚泥可溶化によるメタン・リンの回収促進が重要課題である。また、生物処理によって分解・無害化することの困難な、難分解性有機化合物の処理プロセスの開発も強く求められている。

近年、オゾンや紫外線、過酸化水素、超音波、光触媒、放射線などを用い、酸化力の強い水酸基ラジカルを発生させて分解に利用するプロセスが盛んに研究されており、促進酸化法と呼ばれる。しかし単独プロセスでは

効率が不十分であり、組み合わせ処理のもたらず複合効果による高効率化が種々提案されている。これらの中で、超音波反応と光触媒反応を組み合わせたソノフォトキャタリシス法 (SP 法) には、高い複合効果が得られることが分かっているが、特に光触媒反応励起用紫外線ランプの消費エネルギーが高く、高コストになることが問題である。また、透明度の低い廃水の場合には、ランプ表面の極近傍でしか分解が期待できない。

2. 研究の目的

本研究では、高い複合効果が期待されなが

らも実用化されていない SP 法に対し、光源として紫外線 LED の利用と、処理槽内での光源の分散による SP 法の高効率化を目指した。本提案の分散型 SP 法を用いて、難分解性有機化合物や有機性汚泥の分解実験を行い、これまで提案されてきた固定光源型 SP 法との比較・評価を定量的に行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 圧電素子の超音波共振による圧電効果

分散型 SP 法の核となる小型紫外線発光装置の発光原理は、照射する超音波に合わせた周波数に共振するよう設計された圧電素子で超音波を受振し、圧電効果により振動を電圧に変換することによって、紫外線 LED を発光させるものである (Fig. 1)。

圧電セラミックの 1 つであり、圧電効果が高いことが知られているチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) からなる圧電素子 1 個 (共振周波数: 176 kHz, サイズ: $9.5 \times 2.5 \times 0.5$ mm) を水中に固定し、周波数 176 kHz の超音波照射によって発生する電圧を測定した。

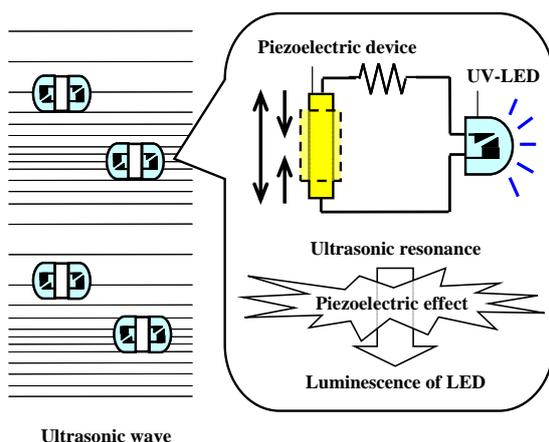


Fig. 1 A new sonophotocatalytic process using dispersed UV-LED emissions

(2) 発光装置の作製

1 つの装置につき前述の圧電素子を 1 個、紫外線 LED (代表波長: 375 nm, 光出力: 6.0 mW, 樹脂カバー径: 5 mm) を表裏合わせて 8 個、小型プリント基板上に搭載した発光装置を作製した。

(3) 水溶液中メチレンブルー分解実験

作製した発光装置を用い、分散型 SP 法による水溶液中メチレンブルー (MB) の分解実験を行った。実験にはステンレス製円筒二重管 (内径: 85 mm, 高さ: 200 mm) を用い、底部より周波数 176 kHz, 出力 160 W の超音波を照射した。内筒と外筒の間には冷却

水が循環する。発光装置を 10 個 (紫外線 LED: 80 個) 投入して行う SP 法に加え、同数の紫外線 LED を敷き詰めた基板をガラス管に入れ、容器の中央に挿入して固定光源として用いる光触媒法、および SP 法も行った。また、超音波照射のみの場合も行った。

MB の初期濃度を 2.5×10^{-5} mol/L, 液量を 500 mL とし、光触媒として二酸化チタン (TiO_2 , 粒径: 6.4 μm , アナターゼ型) を濃度 0.20 g/L となるよう分散させた。分解処理時間に伴うメチレンブルー濃度変化を吸光度計によって定量し、初期濃度との比を残留率 (C/C_0) として求めた。

4. 研究成果

(1) 圧電素子の超音波共振による圧電効果

発光装置 1 個を水中に固定し、超音波照射 (周波数: 176 kHz, 出力: 200 W) を行うことによって発生した電圧の時間変化を Fig. 2 に示す。発生電圧は最大約 6 V に達し、紫外線 LED の発光電圧が 3.6~4.2 V 以上であることから、発光が起こることを確認した。

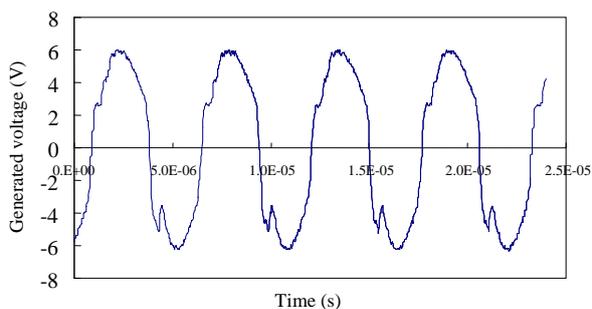


Fig. 2 Generated voltage by ultrasonic resonance of a piezoelectric element (frequency: 176 kHz, power: 200 W)

また、圧電素子を容器底面および中心からの距離を変えて設置した場合の、最大発生電圧を Fig. 3 に示す。さらに照射超音波の出力を変化させた時の、容器中央の位置における最大発生電圧の変化を Fig. 4 に示した。

Fig. 3 より水面付近では発生電圧が高く、8~9 V に達するが、他はほぼ均一に 6~7 V となったことが分かる。水面付近ではソノケミカル反応効果が高いことが分かっており、発生するマイクロジェットや衝撃波による圧電素子の振動が激しくなったことが理由であると考えられる。ただし、他の位置においてほぼ一定の出力を示すことから、形成される音圧分布には殆ど依存しないといえる。

Fig. 4 より出力を変化させることで、最大発生電圧も変化することが分かる。紫外線 LED が安定して発光する 160 W にて、(3) の実験を行った。

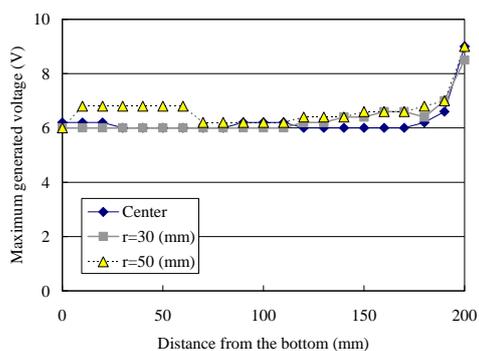


Fig. 3 Effect of position of the piezoelectric element on the maximum generated voltage (frequency: 176 kHz, power: 200 W)

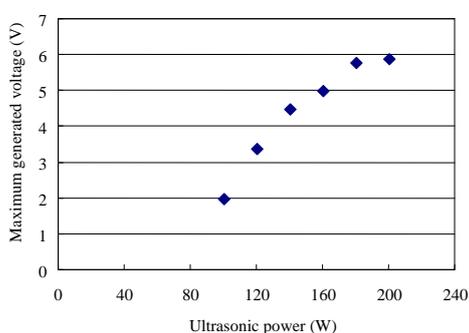


Fig. 4 Effect of ultrasonic power on the maximum generated voltage (frequency: 176 kHz)

(2) 発光装置の作製

作製した発光装置の外観を Fig. 5 に示した。約 12 mm 角のサイズとなった。表面には防水スプレーを塗布し、また発泡スチロールを貼り付けることで浮力を与え、超音波照射により引き起こされる縦型循環流である acoustic flow に乗って、試料中を分散するよう工夫した。

しかし分散によって、圧電素子の向きが随時変化したことにより、常に適切な超音波共振状態が得られていたとは考えにくい。圧電素子が常に適切な共振状態にあるよう、常に超音波照射の向きが圧電素子の長辺方向と一致するように発光装置の構造、および分散状態を改善することにより、更に分解性能を向上させることが可能と考えられる。

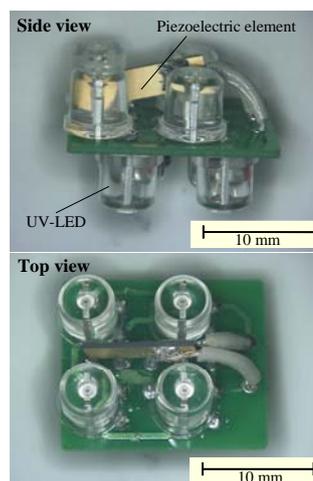


Fig. 5 Photos of the luminescent device

(3) 水溶液中メチレンブルー分解実験
超音波法, 光触媒法, 固定光源型 SP 法, 分散光源型 SP 法の各処理法によって分解した MB 残留率の時間変化を Fig. 6 に示す。

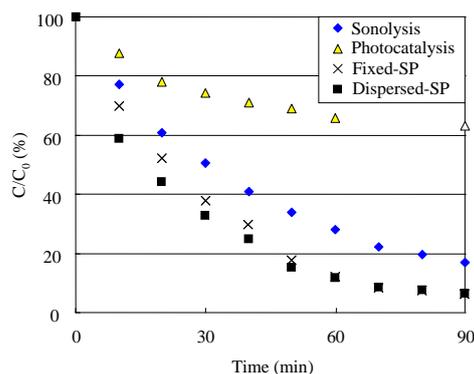


Fig. 6 Effect on treatment time on the residual ratio of MB

図より本研究の条件では、固定した紫外線 LED による光触媒法よりも、超音波法の方が分解速度が大きく上回った。これは光触媒法に用いた紫外線 LED1 個当たりの光出力が小さく、合計 80 個の LED を搭載して紫外線照射強度を増加させたものの、分解速度が不十分であったためと思われる。それに加え、超音波法では化学的効果の高い、比較的高周波数の超音波を使用したことから、超音波分解が効果的に進行したことが原因と考えられる。

超音波法と光触媒法を組み合わせた SP 法により、それぞれ単独よりも分解が速いことが分かった。これは TiO_2 粒子表面での物質の吸着・脱着作用の促進、 TiO_2 粒子の十分な分散、 TiO_2 粒子が核となることによるキャビテーション発生増加といった複合効果に

起因するものと考えられる。さらに、本提案の分散光源型 SP 法によれば、分解開始から約 50 min までの間で固定型よりも分解が進んだ。その後残留率は同様の値を示しながら減少した。これは、MB 濃度の高い初期段階においては、個々の TiO₂ 粒子に吸着する MB 分子の量が多くなっており、紫外線光源の分散により照射範囲が拡大された結果、紫外線が照射される TiO₂ 粒子の量が増加し、分解が促進されたものと推測される。

処理法間の比較、および SP 法における複合効果を定量的に把握するため、残留率の自然対数値を縦軸にとり、プロットに近似的に直線を引くことのできる 50 min までの関係を Fig. 7 に示した。直線の傾きが擬一次反応を仮定した場合の速度定数を表す。また、ソノフォトキャタリシス法による複合効果を、以下の式により算出した。

$$(\text{Synergetic effect}) = \frac{k_{sp} - (k_s + k_p)}{k_{sp}}$$

ここで k_s , k_p , k_{sp} はそれぞれ超音波法、光触媒法、SP 法による分解速度定数を示す。

実験結果より、超音波法と光触媒法の分解速度定数はそれぞれ $3.72 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であり、それらを足し合わせた値 ($5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) よりも、固定型および分散型 SP 法による値 (それぞれ $5.48 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $6.21 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) の方が大きいことが分かる。複合効果は固定型で 7.5%, 分散型で 18% に達し、分散型にすることで複合効果は 2.4 倍に向上した。これはこれまでに報告された、水溶液中有機染料の SP 分解 (固定光源型、紫外線ランプ使用) の場合の複合効果が 40~70% であったことと比べると小さいが、今回の実験で用いた紫外線 LED の光出力が不十分であったこと、および超音波法による分解能と比べて光触媒分解能が小さかったことにより、複合効果として現れにくかったことが原因と考えられる。

前者については、使用する紫外線 LED が安価であることから、その個数を増やすことで改善できると考えられる。後者については、使用する光触媒の活性を向上させるために、金属ナノ粒子の担持や、より高出力であり、かつ水溶液中での減衰が紫外線と比べて小さい可視光を発光する LED により光触媒反応を励起させるために、可視光応答性光触媒の使用が有効と考えられる。

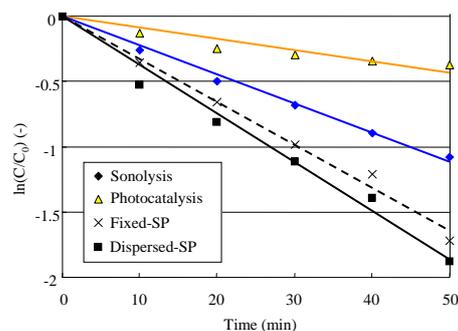


Fig. 7 Effect on treatment time on the logarithmic residual ratio of MB

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 林直人, 安富良輔, 葛西栄輝: 超音波共振による圧電効果を利用した分散光源型ソノフォトキャタリシス法の開発, 化学工学会第 74 年会, 2009 年 3 月 19 日, 横浜
- ② 林直人, 安富良輔, 葛西栄輝: 分散光源を利用した新しいソノフォトキャタリシス法の開発, 第 17 回ソノケミストリー討論会, 2008 年 12 月 5 日, 東京
- ③ 安富良輔, 林直人, 葛西栄輝: 効率的なソノフォトキャタリシス法の開発, 平成 20 年度資源・素材学会秋季大会, 2008 年 10 月 9 日, 仙台

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 直人 (HAYASHI NAOHITO)
 東北大学・多元物質科学研究所・助教
 研究者番号: 90396531