

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760524
 研究課題名（和文） 超音波照射下におけるマイクロバブルの挙動を利用した新規反応プロセスの開発
 研究課題名（英文） Development of New Reaction Process Using Behavior of Microbubbles in Ultrasonic Field
 研究代表者
 小林 大祐 (KOBAYASHI DAISUKE)
 慶應義塾大学・理工学部・助教
 研究者番号：30453541

研究成果の概要（和文）：難分解性有機化合物の分解手法として超音波を用いた研究が行われている。本研究では、フェノール分解プロセスに超音波間接照射法を適用し、操作条件が分解速度におよぼす影響を調べた。照射距離がフェノール分解速度におよぼす影響は、KI 法より見積もられた化学的効果や、カロリメトリー法により求められた超音波の投入電力に照射距離がおよぼす影響と一致する。また、酸化チタン粒子を添加すると分解速度が向上した。これは粒子表面で超音波照射によりラジカルが形成したためと考えられる。

研究成果の概要（英文）：Ultrasound has been investigated as one of the techniques for degradation of hazardous organic compounds. In this study, indirect ultrasonic irradiation method was applied to degradation process of phenol, the model hazardous organic compound. The effect of reactor's position on the degradation rate of phenol overlapped with its effects on chemical efficiency estimated by KI oxidation dosimetry and ultrasonic power measured by calorimetry. In addition, degradation rate of phenol was improved by TiO₂ particle addition, because the particle's surface area was considered to be working for OH radical formation by ultrasonic irradiation.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2008 年度 | 2,400,000 | 720,000 | 3,120,000 |
| 2009 年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム(5502)

キーワード：ソノプロセス、フェノール分解、酸化チタン

1. 研究開始当初の背景

電界・プラズマ・微小空間・光・超音波などの特殊反応場を利用した化学合成・材料合成などの研究が多く行われている。これらの特殊反応場は、反応速度の向上や収率・選択

率の向上といった反応プロセスの改善だけにとどまらず、ときには従来のプロセスでは起こりえない新規反応経路や新規物質の創成につながることもある。しかし、これらの研究の多くは実験室レベルであり、特殊反応

場を利用した新規プロセスの開発は多くないのが現状である。さらに、これら特殊反応場を利用した反応プロセスは、GSC などの観点から従来のプロセスに比べ改善されているが、近年注目されているプロセス強化という視点に立つと、十分研究されているとはいえない。

また、マイクロバブルと呼ばれる「10~数十 μm の直径を持つ気泡」を利用した技術がさまざまな分野において応用されており、水産養殖、湖水浄化や医療の分野では実用化が進みつつある。しかし、製造方法がひとつではなく、発生メカニズムも異なり、同一のシステムであっても装置・操作条件により性能が著しく変化するため、化学工業においては適用されていない。

さらに、超音波反応場を他の反応場と併用することによるシナジー効果を目指した研究が行われている。特に表面が活性な光触媒粒子である酸化チタンを添加し、超音波と光の同時照射による相乗効果について、近年光触媒反応と超音波化学反応のカップリングということで盛んに研究が行われている。しかし、現実には相乗効果が起こっているといえるデータは少なく、実際は加算効果以下の効果しか得られていないものが多い。超音波単独照射の研究のほとんどが定常照射で行なわれているのと同様に、超音波と光の併用に関する研究も単純な同時照射による検討だけがなされていることが、相乗効果に到達できない原因である。しかし、超音波を利用したフェノールの分解では、低分子にまで分解が進行するため、環境負荷が大幅に削減されるということが報告されており、環境汚染有機化合物の分解に超音波を利用したプロセスの実用化は重要である。

2. 研究の目的

超音波の利用により有害化学物質の分解速度の向上が報告されている。これらは音圧変化による微小気泡の発生・成長・圧壊による局所的な高温・高圧反応場の形成に起因する。しかしながら、分解速度が遅く、これらの成果は実験室レベルに留まっている。そこで、超音波反応場に酸化チタン粒子を添加することによりプロセス強化を図る。

本研究ではモデル有害物質としてフェノールを用い、酸化チタン粒子存在下での超音波によるフェノールの分解性能におよぼす諸因子の影響を明らかにし、実用化への知見を得る。また、超音波照射下におけるマイクロバブルの挙動を明らかにする。さらに、超音波と他の反応場を併用したプロセスの特徴を利用した新規化学プロセスを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 超音波照射下におけるマイクロバブルの挙動の解析

超音波照射下におけるマイクロバブルの挙動の高速ビデオカメラによる可視化を行い、超音波周波数や気泡径などがおよぼす影響を明らかにする。

(2) ラジカル発生量におよぼす諸操作因子の影響

超音波は反応器との位置関係によって大きく影響を受ける。そこで、照射距離がラジカル発生量におよぼす影響を KI 法により調べ、最適な操作条件を明らかにする。

(3) 超音波によるフェノール分解実験

超音波によるフェノール分解実験を行う。その際、照射距離が分解速度におよぼす影響を HPLC 分析システムにより調べる。さらに、超音波の効果を表す指標と分解速度の比較を行い、定量的なモデル化を検討する。

さらに、酸化チタン粒子添加条件下において、UV 非照射においてフェノール分解実験を行い、照射距離や粒子添加量が分解速度の向上におよぼす影響を検討する。

4. 研究成果

(1) 超音波照射下におけるマイクロバブルの挙動の解析

Figure 1 に超音波照射下におけるマイクロバブルの凝集挙動の拡大視野下での観察結果の一例を示した。超音波照射前は、液中にマイクロバブルが安定に分散しているが、超音波照射直後から気泡同士がお互いに近づき、凝集体を形成して浮上速度が増大し、急速に液中から離脱する様子が観察された。

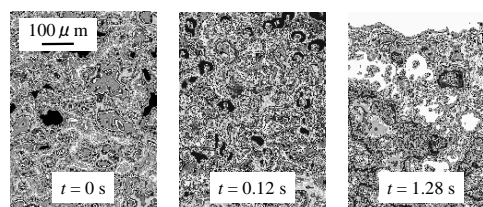


Fig. 1 超音波照射下でのマイクロバブルの凝集挙動

Figure 2 に超音波照射下におけるマイクロバブルの凝集挙動に界面活性剤添加がおよぼす影響を示した。ここで、界面活性剤濃度は 10^{-4} mol/L である。SDS、CTAB では比較的大きな凝集体が形成しているのに対し、Tween 20 では凝集せずに分散している。界面活性剤がマイクロバブル表面に吸着し、分子量が大きくなると立体的障害によりマイクロバブル同士が凝集体を形成しにくくなっていると推測される。

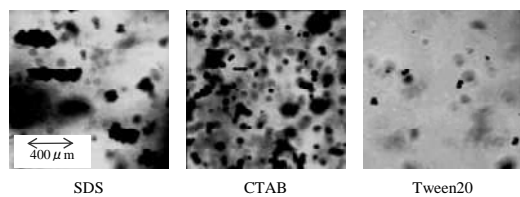


Fig. 2 界面活性剤が凝集挙動におよぼす影響

Figure 3 にマイクロバブルの凝集挙動に周波数がおよぼす影響を示した。周波数の違いが凝集体の大きさや形状に影響する。本研究で用いたマイクロバブルは、2.4 MHz では波の節、28 kHz では腹の方向に Bjerknes 力が働く。一方、波長は 2.4 MHz では 620 μm 、28 kHz では 53 mm 程度である。よって、2.4 MHz では凝集したマイクロバブル群の大きさが腹と腹の間隔と同程度になっているため Bjerknes 力に基づく腹からの斥力により鉛直方向ではなく、水平方向に凝集体が成長するのに対し、28 kHz では節と節の間隔に対しマイクロバブル群の大きさが小さいため、大きな凝集体を形成しやすいと推測される。

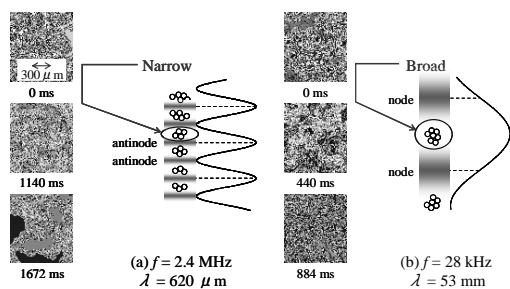


Fig. 3 周波数が凝集挙動におよぼす影響

以上の結果より、超音波による Bjerknes 力と気泡同士の反発力を適切に調製することによりマイクロバブルの凝集挙動の動的制御につながる技術につながる事が明らかとなった。

(2) ラジカル発生量におよぼす諸操作因子の影響

最初にカロリメトリー法、および KI 法により反応器設置位置の違いが反応器内への投入電力、および化学的效果におよぼす影響を調べ、Figure 4 にその結果を示した。反応器内への投入電力が大きい位置において化学的效果が高く、振動子からの距離に対し高い位置と低い位置が交互に存在することが明らかとなった。

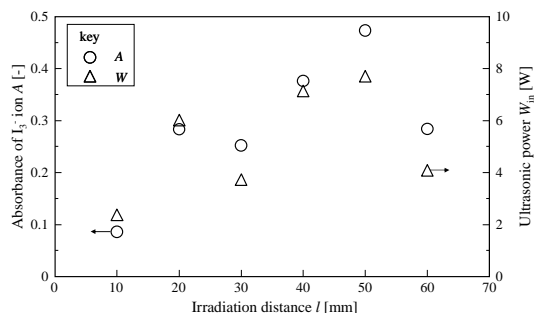


Fig. 4 照射距離が反応場におよぼす影響

(3) 超音波によるフェノール分解実験

Figure 5 に酸化チタン粒子なしにおけるフェノール濃度の経時変化に照射距離がおよぼす影響を示した。分解率が 20% 程度までは直線的にフェノール濃度が減少するため、0 次反応であると仮定して速度定数 k を算出した。Figure 6 に速度定数 k とカロリメトリー法から得られた超音波強度の関係を示した。比較のために、既往の他の研究者らの結果も併記した。20 - 30 kHz 程度の周波数領域では速度定数と超音波強度との間に強い線形の相関が見られ、照射方法などの影響は小さいことが明らかとなった。一方、200 kHz 以上の比較的高周波数領域では、同じ強度でも低周波数領域と比べて速度定数が大きくなり、分解効率が高いことが明らかとなった。一般的に 200 - 500 kHz 程度でラジカル発生効率が高いと報告されており、フェノールの分解も OH ラジカルによる酸化により進行していると推測された。

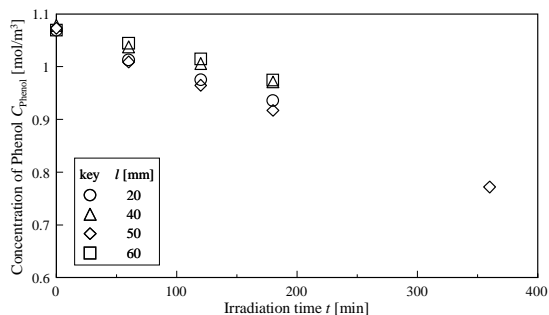


Fig. 5 照射距離がフェノール濃度の経時変化におよぼす影響

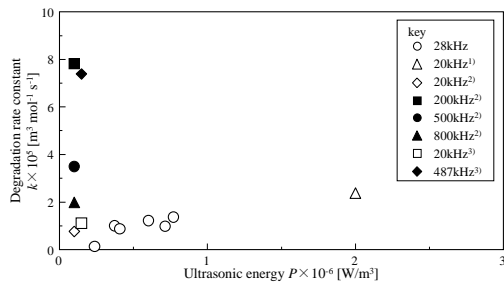


Fig. 6 超音波強度と速度定数の関係に周波数がおよぼす影響

Figure 7 に $l = 50$ mm におけるフェノール濃度の経時変化に酸化チタン添加量 w がおよぼす影響を示した。粒子添加量が多くなると分解速度が増大した。また、粒子添加により HPLC で検出されない低分子量化合物にまで分解が促進され、カテコールやヒドロキノンの生成量が少なくなったため、環境負荷低減の可能性が見出された。

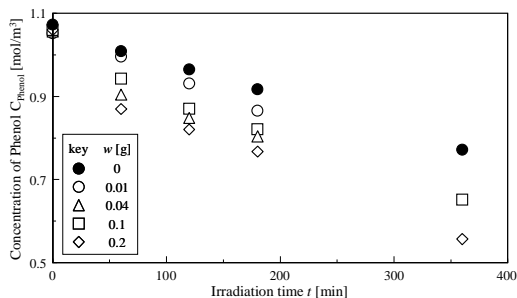


Fig. 7 酸化チタン粒子添加がフェノール濃度の経時変化におよぼす影響

Figure 8 に超音波照射時間が 180 min におけるフェノール分解率に照射距離がおよぼす影響を示した。酸化チタン粒子を添加することにより分解率が急激に向上される位置と、急激な向上が観察されない位置が存在することがわかった。反応器内部での流動状態が異なり、粒子の凝集挙動などに影響していると推測される。

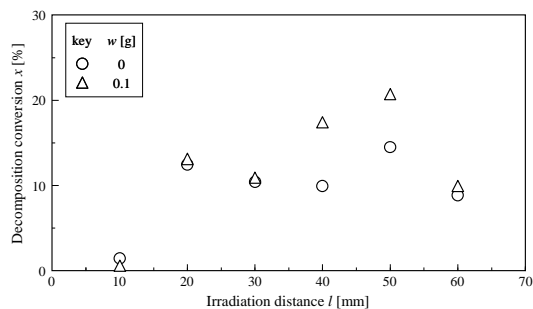


Fig. 8 粒子添加による効率化に照射距離がおよぼす影響

以上の結果より、超音波間接照射法による分解反応において、照射距離が反応の進行におよぼす影響は KI 法やカロリメトリー法により推測でき、照射方法に依存しないことが明らかとなった。また、固体粒子添加によるシナジー効果が期待されるが、粒子除去のプロセスが必要となる。一方、浮上分離することが可能なオゾン気泡と超音波の併用によるシナジー効果も有効であり、マイクロバブルとして導入することによる高効率化も将来的に期待される。

参考文献

- 1) M. Kubo, K. Matsuoka, A. Takahashi, S.-Kitakawa, T. Yonemoto, *Ultrason. Sonochem.*, 12 (2005) 263.
- 2) C. Pétrier, A. Francony, *Ultrason. Sonochem.*, 4 (1997) 295.
- 3) C. Pétrier, M.-F. Lamy, A. Francony, A. Benahcene, B. David, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 10514.

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 1 件)

- (1) 小林大祐, 林田喜行, 寺坂宏一; “超音波照射によるマイクロバブルの動的挙動,” 化学工学シンポジウムシリーズ 81, 13-19 (2010) (査読なし)

[学会発表] (計 11 件)

- (1) 小林大祐, 武内佑介, 寺坂宏一; “固体粒子存在下における超音波分解プロセスの速度論的解析,” 化学工学会 75 年会, 鹿児島, 2010 年 3 月 20 日
- (2) 小林大祐, 松本秀行, 寺坂宏一, 黒田千秋; “超音波間接照射を用いた反応プロセスの強化,” 第 2 回超音波とマイクロバブルの相互作用に関するシンポジウム, 東京, 2009 年 12 月 18 日
- (3) D. Kobayashi, Y. Hayashida and K. Terasaka; “Effect of Ultrasound on Agglomeration and Redistribution of Microbubbles,” The 30th Symposium on Ultrasonic Electronics, Kyoto, 2009 年 11 月 18 日
- (4) 小林大祐, 武内佑介, 佐野一樹, 寺坂宏一; “超音波を用いたフェノール分解プロセスの速度論的解析,” 第 18 回ソノケミストリー討論会, 長岡, 2009 年 10 月 23 日
- (5) 小林大祐, 林田喜行, 寺坂宏一; “超音波照射によるマイクロバブルの動的挙動,” 化学工学会第 41 回秋季大会, 広島, 2009 年 9 月 16 日
- (6) D. Kobayashi, Y. Hayashida and K.

Terasaka; “Dynamic Behavior of Microbubbles in Ultrasonic Field,” 9th International Conference on Gas - Liquid - Solid Reactor Engineering Congress (GLS - 9), Montreal, 2009年8月26日

(7) D. Kobayashi, K. Sano and K. Terasaka; “Ultrasonic Degradation Process of Phenol Using Indirect Irradiation Method,” 8th World Congress of Chemical Engineering, Montreal, 2009年8月24日

(8) 小林大祐, 佐野一樹, 寺坂宏一; “超音波間接照射型フェノール分解プロセスへの酸化チタン粒子添加の効果,” 化学工学会74年会, 横浜, 2009年3月20日

(9) 小林大祐, 佐野一樹, 寺坂宏一; “超音波間接照射法を用いたフェノール分解プロセスの強化,” 第17回ソノケミストリー討論会, 東京, 2008年12月6日

(10) D. Kobayashi, Y. Hayashida K. Terasaka, and K. Sano; “Agglomeration Mechanism of Microbubbles in an Ultrasonic Field,” International Workshop on Process Intensification 2008 (IWPI 2008), Tokyo, 2008年10月17日

(11) D. Kobayashi, K. Sano and K. Terasaka; “Effect of Ultrasonic Irradiation on Behavior of Microbubbles,” 11th Meeting of the European Society of Sonochemistry (ESS 11), France, 2008年6月2日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 大祐 (KOBAYASHI DAISUKE)

慶應義塾大学・理工学部・助教

研究者番号：30453541

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし