

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21510094

研究課題名（和文）

マイクロ・ナノバブルを応用したリスクフリー型高度環境水修復プロセスの開発

研究課題名（英文）

Development of Advanced Risk-Free Process for Restoring Environmental Water Using Micro-Nano Bubbles

研究代表者

室山 勝彦 (MUROYAMA KATSUHIKO)

関西大学・先端科学技術推進機構・研究員

研究者番号：00026163

研究成果の概要（和文）：

(1)希薄に水に溶解したフェノール類のオゾン分解実験を内容積1Lの気泡塔を用いて行った。オゾン化酸素ガスをマイクロバブル分散させた場合、著しく大きい比界面積と自己加圧による高いガス吸収効率が達成され、オゾン化酸素の通気速度は通常の1/5の少量で良く、有害有機物の卓越したオゾン分解が達成されることを明らかにした。

(2)平均気泡径が約35 $\mu\text{m}$ の純酸素マイクロバブルを分散させて、Sauter平均気泡径、見かけの液相容量係数 $k_La$ および酸素吸収効率 $E$ を測定しガス吸収特性を評価した。その結果、マイクロバブルでは、比界面積、ガス吸収効率が極めて大きいことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

(1) The superiority of the micro-bubble treatment over the conventional milli-bubble treatment was experimentally verified based on the ozone degradation of phenolic compounds thinly dissolved in water in a 1 L bubble column reactor. The results showed that the volumetric flow rate of ozonated oxygen required for the micro-bubble treatment of ozone degradation of phenolic compounds was only 1/5 of that for the milli-bubble treatment, due to the extremely high specific interfacial area and superior ozone absorption efficiency.

(2) The bubble size distribution, the Sauter mean diameter  $d_{vs}$ , the volumetric mass transfer coefficient  $k_La$ , and the oxygen absorption efficiency were measured for micro-bubble dispersion including about 20~60  $\mu\text{m}$  diameter bubbles. The values of the specific interfacial area and the values of gas absorption efficiency are markedly greater than those for the conventional milli-bubble dispersion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境修復技術/マイクロ・ナノバブル

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 研究開始時の平成 21 年度においては、希薄に水中に溶解したフェノールのオゾン分解実験を、セパラブルフラスコ型のリアクターを用いてオゾン化酸素ガスのミリバブルを分散させた状態でフェノールの分解速度を解析し、見かけの 1 次反応速度定数の液相オゾン濃度に対する相関式を提出した。さらに少量の炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )及び過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )の添加がフェノールのオゾン分解速度を著しく促進することを見出し、見かけの 1 次反応速度定数に及ぼす  $\text{CaCO}_3$  及び  $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加効果を明らかにした。しかし、オゾン酸化反応実験に適した小型のマイクロバブル発生器の入手ができていないため本研究で明らかにしようとしているマイクロバブルのミリバブルに対しての卓越した効果を検討するには至っていなかった。

(2) 著者らはマイクロバブル(MB)発生器として液ポンプからの吐出流を利用する高速旋回流式MB発生器を使用して気泡塔内のマイクロ・ナノバブルの特性を研究してきた。しかし、高速旋回流式MB発生器の場合には、ガス供給速度の増大に伴って、気泡の分散状態がマイクロ・ナノバブル分散から遷移領域を経てミリバブル分散に変化し、目的とするマイクロ・ナノバブルの自己収縮、自己加圧に伴うガスの完全吸収特性の把握につながるマイクロ/ナノバブル分散状態での気泡群の流動特性およびガス吸収特性を実験的に明らかにすることが困難であった。以上より、マイクロ・ナノバブルの基本的特性がMB発生器に大きく依存することがわかった。

## 2. 研究の目的

マイクロ・ナノバブルの特異性は、気泡径が小さいため気液接触面積が著しく高いこと、自己収縮に伴う気泡の内圧上昇による圧壊が起こってガスの完全吸収が達成されることにあり、この特性を操作に応用するためには気泡径が20~60  $\mu\text{m}$ 程度の気泡群を安定して発生するMB発生器の設置が重要であることが明らかになった。また、実用的にもマイクロバブル気泡塔によるオゾン分解操作が重要である。そこで、①セパラブルフラスコ型の攪拌槽リアクターを用いて、有害化学物質のオゾン分解実験を行い、反応速度の解析を行う。②オゾン化酸素マイクロバブル吹き込みの気泡塔リアクターを用いて、フェノールおよびp-クロロフェノールをモデル物質として低濃度環境リスク物質のオゾン酸化反応の解析を進め、マイクロバブル分散操作の優位性を立証する。③気泡塔内におけるマイクロ・ナノバブルの分散特性、具体的にはガスホールドアップ( $\epsilon_G$ )、気泡径分布、体面積平均径( $d_{vs}$ )、見かけの液相容量係数( $k_L a$ )およびガスの完

全溶解特性の把握の二つの研究課題を遂行することを目的とした。さらに、④以上の二つの課題の研究結果から、マイクロバブル分散におけるフェノール類のオゾン分解速度、マイクロバブル分散におけるオゾン吸収特性の結果を有機的に結合してコンパクトで高性能なマイクロバブル気泡塔反応器の設計を数理モデル化して理論的に設計することを第三の研究目的とした。

## 3. 研究の方法

研究課題(1)~(4)を達成するためのロードマップを次表に示す。研究の方法は以下の通りである。

(1)内実容積 1 L のセパラブルフラスコ型反応器に、ガラスフィルターノズルを通して、オゾン化酸素ガスを供給し、液相オゾン濃度が定常状態に達した後、p-クロロフェノール(またはフェノール)を 100 mg/L の濃度になるように気泡塔内に投入しオゾン分解反応を開始し、一定時間ごとに基質濃度及び生成有機酸濃度を分析する。フェノール類濃度の経時変化より見かけの 1 次反応速度定数を評価し、有機酸の生成挙動及び溶液の pH 変化を測定して、気相オゾン濃度の反応挙動への影響について考察した。また、炭酸カルシウムまたは過酸化水素の酸化促進剤の添加効果を検討する。

(2) 内径 0.15 m 塔高 0.5~2.0 m(0.5 m 単位で変化)の気泡塔において、気泡径が大略 20~70  $\mu\text{m}$  の範囲に分布するマイクロバブル分散のもとで、ガスホールドアップ  $\epsilon_G$ 、気泡径分布、体面積平均径  $d_{vs}$ 、などの気泡流動の基礎特性、および酸素マイクロバブルからの酸素吸収速度(見かけの液相容量係数  $k_L a$ )および酸素溶解効率(=酸素吸収速度/酸素供給速度)の実験及び理論的解析を進める。

(3) 内容積 1 L のガラス製気泡塔内に液循環速度 0.2 L/min、体面積平均径 64  $\mu\text{m}$  のマイクロバブルを発生させる MB 発生器を接続してオゾン化酸素ガスを供給し、液相オゾン濃度が定常状態に達した後、p-クロロフェノール(またはフェノール)を 100 mg/L の濃度になるように気泡塔内に投入しオゾン分解反応を開始し、一定時間ごとに基質濃度及び生成有機酸濃度を分析する。フェノール類濃度の経時変化より見かけの 1 次反応速度定数を評価し、有機酸の生成挙動及び溶液の pH 変化を測定して、気相オゾン濃度の反応挙動へ

研究課題達成のためのロードマップ

平成21年度	平成22年度	平成23年度
(1) 希薄有害有機物とオゾンとの炭酸カルシウムや過酸化水素の添加効果	反応解析	
(2) マイクロ・ナノバブル気泡塔のガス吸収特性の解析	(3) マイクロ・ナノバブル気泡塔における希薄有機物オゾン分解	
	(4) 完全溶解型マイクロ・ナノバブルオゾン処理プロセスの設計	

の影響について検討する。

(4) 以上の研究結果から、マイクロバブルから液相へのオゾン吸収の過程、および液相におけるフェノール類のオゾン分解速度を組み合わせて数理モデル化し、動的モデルを構築して理論計算モデルを導き、シミュレーションによってコンパクトで高性能なマイクロバブル気泡塔反応器の設計を実現する。

#### 4. 研究成果

(1) 希薄なフェノールおよびクロロフェノールを指標物質とした溶存オゾンとの間の液相反応の速度解析：セパブルプラスコ型の反応器を用いオゾン化酸素ガスを連続的に通気させ飽和状態で、オゾン濃度を一定に保ちながら希薄フェノール及び p-クロロフェノールを分解させた。フェノール及び p-クロロフェノールの分解速度は一次反応と見なせることが分かった。また、少量の  $\text{CaCO}_3$  の添加が分解生成物の有機酸による pH の低下を抑制し、分解速度の促進に寄与した、少量の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加がさらに分解速度を促進した。これらの研究成果について、二つの国際会議(19th IOA World Congress 2009 および CHEMECA2009)、国内学会(化学工学会)において発表した。さらに、その内容はオゾン専門の国際誌 *Ozone Sci. & Eng.*, Vol. 33, 2009, pp.143-149. に採録された。

(2) マイクロ・ナノバブル気泡塔における気泡の分散特性およびガスの溶解特性：

(i) 高速旋回流式 MB 発生器を取り付けた気泡塔において、気泡径分布およびガスホールドアップを測定し、マイクロバブル領域、遷移領域、およびミリバブル領域の三つの流動パターン領域を区分し、ガスホールドアップ、体面積平均径、および気液界面積に関してガス空等速度に対する相関を得た。さらにオゾン化酸素ガスからの吸収特性を測定し、液相物質移動容量係数  $k_{La}$  あるいは液側物質移動係数  $k_L$  に関して、ガス空等速度に対する相関を得た。研究成果は国際会議(CHEMECA 2009)および国内学会(化学工学会)において発表した。しかし、高速旋回流式 MB 発生器から生成する気泡は、マイクロバブル発生領域においてもそのサイズが数 10  $\mu\text{m}$ ~数 100 $\mu\text{m}$  に広がっており、体面積平均径  $d_{vs}$  も 100  $\mu\text{m}$  を超えており、ガス速度の増加とともに  $d_{vs}$  は 2000  $\mu\text{m}$  程度にまで大きくなり、マイクロ・ナノバブルの挙動を表すとは言えないことがわかった。

(ii) そこで、平成 22 年度以降、加圧溶解と高速旋回流の複合原理による MB 発生器を用いて、20  $\mu\text{m}$ ~70  $\mu\text{m}$  の均一なマイクロバブルの分散状態を塔内径 0.15 m, 塔高 0.5 m から 2.0 m まで変化させることのできる実装置モデルを用いて、一連の実験を行った。数 10  $\mu\text{m}$  の均一で小さい気泡からなるマイクロバブル分散における気泡径分布およびガスホールドアップを測定し、ガスホールドアップ、

体面積平均径、気液界面積などの気泡特性が通常のミリバブル分散に比較して極めて優れていることを見出した。図 1 にマイクロバブル分散では、気液比界面積  $a$  が通常のミリバブル分散 (Normal Bubble Column: Akita-Yoshida, 1974) の場合の 2 桁程度も大きいことを示す。さらに酸素ガスマイクロバブル分散における液相物質移動容量係数  $k_{La}$  を測定し、図 2 に示すように、マイクロバブル分散では完全吸収効果のためにガス溶解効率が極めて高い値を示すという相関を得た。

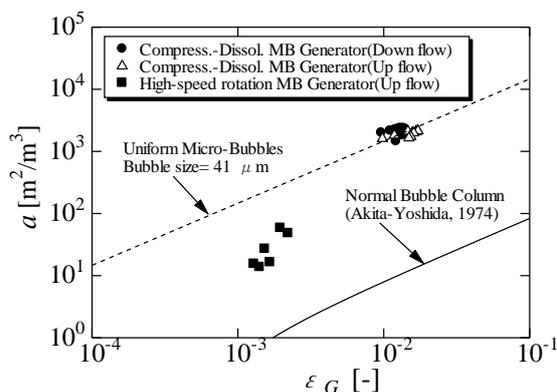


図 1 気液比界面積のマイクロバブル分散とミリバブル分散の比較

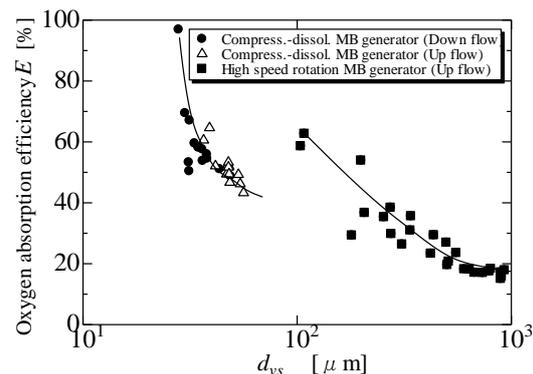


図 2 酸素吸収効率  $E$  と  $d_{vs}$  の関係

研究成果は、国際会議(ASCON2010, Oct. 12-14, Phuket, Thailand 2010, GLS10, June 26-29, Braga, Portugal, 2011 および The 1st MMPE, Oct. 4-7, Kanazawa, Japan, 2011)、及び化学工学会第 42 回秋期大会 (同志社大、2010 年 9 月など)、にて発表した。研究は現在も持続的に行われており、ガス吸収速度( $k_{La}$ )は塔高の増加とともに減少するが、酸素溶解効率( $E$ )は塔高とともに増加するということを明らかにしている。また、窒素曝気無酸素水と、膜分離装置による脱気水では、脱気水の方がガスの吸収効率が高いこと、また、純酸素マイクロバブルの方が空気マイクロバブルよりも著しく高い  $k_{La}$  の値を示した。これらの事象はマイクロバブル分散をプロセスに応用する場合に重要である。

(3) 溶存オゾンと希薄なフェノールおよびクロロフェノールとの間の液相反応の速度解析：

気泡塔型反応器を用いマイクロバブルオゾン化酸素ガスを連続的に通気させ、溶存オゾン濃度を一定に保ちながら希薄フェノール及びp-クロフェノールを分解させた。マイクロバブル分散ではオゾン溶解速度が非常に大きく、オゾン化酸素ガスの供給速度はミリバブル分散の場合の1/5ですむことから、マイクロバブル分散操作はミリバブル分散操作に対する優位性が立証された。またフェノール及びp-クロフェノールの分解速度は一次反応と見なせると分かった。また、NaOHの添加は分解生成物の有機酸によるpHの低下を抑制し、分解速度の促進に寄与した。これらの研究成果を、国際会議(ASCON2010, Phuket, Thailand 2010)に発表した。さらに、マイクロバブル分散とミリバブル分散では、オゾン吸収における到達濃度(気泡を分散させて水中にオゾン化酸素ガスを吹き込み続けるとき、液相では吸収と自己分解による消失とが釣り合っている到達濃度に達する)が、真の平衡濃度に対して、マイクロバブル分散では0~15%の低下に過ぎないが、ミリバブル分散では22~35%も低下していることを見出し、マイクロバブル分散の場合の気液間物質移動抵抗が非常に

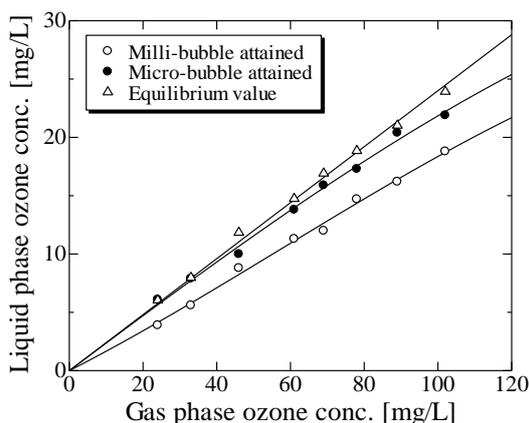


図3 ガス相オゾン濃度に対する液相平衡濃度、マイクロバブル分散における液相到達濃度、ミリバブル分散における液相到達濃度の関係

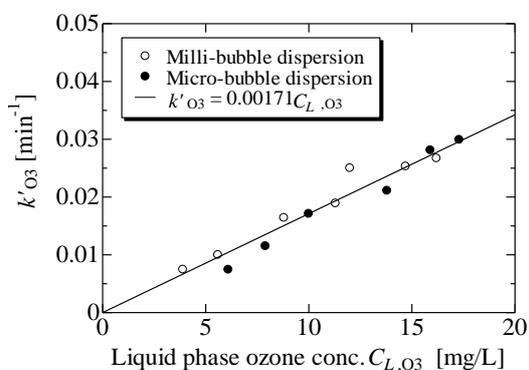


図4 p-クロフェノールのオゾン分解における見かけの1次反応速度定数の到達液相オゾン濃度に対する相関

小さいことを明らかにした(図3)。

さらに、フェノール類のオゾン分解反応では、気泡の分散状態に無関係に、見かけの1次反応速度が液相の到達オゾン濃度に対して1次の比例関係にあることを見出された(図4)。

これらの結果は、The 1st MMPE Symposium, Kanazawa, 2011において発表し、同会議の特集号 J. Chem. Eng. Japan (DOI No: 101252/jcej.12we063) に採録された。

#### (4) マイクロ・ナノバブルを利用する完全溶解型オゾン処理プロセスの設計方法の確立:

気泡塔内で上昇するマイクロバブルからのガスの吸収を解析し、装置設計に有用な、ガスホールドアップ、気液界面積及び体面積平均径(Sauter mean diameter)を測定し、さらにガスの溶解効率を求め、これらの特性値と操作条件の間の相関を求めた。このことから、マイクロ・ナノバブル気泡塔における希薄フェノール分解操作について、輸送現象と反応の過程を実測されたデータに基づいて数理モデル化して、装置の設計モデルを構築できる。本課題に対する成果は、第1回 MMPE 国際シンポジウム(金沢、10月4-7, 2011)にて発表し、Journal of Chem. Eng. の1st MMPE 特集号(DOI No: 101252/jcej.12we066)に掲載が決定した。

#### 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3件)

① K. Muroyama, Y. Oka and R. Fujiki, Transport Properties of Micro-Bubbles in a Bubble Column, 査読有, J. Chem. Eng. Japan, in Press, 2012 (DOI No: 101252/jcej.12we066).

② K. Muroyama, A. Kawabata, Y. Yamaguchi and J. Hayashi, Degradation Characteristics of Phenolic Compounds Using Micro-Bubbles of Ozonated Oxygen, 査読有, J. Chem. Eng. Japan, in Press, 2012 (DOI No: 101252/jcej.12we063).

③ K. Muroyama, S. Suwa, A. Kawabata, Y. Takami and J. Hayashi, Effects of Addition of Hydrogen Peroxide and/or Calcium Carbonate on Ozone-Decomposition of Phenol Sparingly Dissolved in Water, 査読有, Ozone Sci. & Eng., Vol. 33, 2009, pp.143-149.

[学会発表] (計14件)

うち国際学会 (計7件)

1) K. Muroyama, K. Imai, H. Shiba, and J. Hayashi, Oxygen Transfer Characteristics from Micro-Bubble Dispersion in a Bubble Column, 査読有, The 3rd Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering (IEECE), Nov. 11 - 14, 2012, Farglory Hotel,

Hualien, TAIWAN.

2) K. Muroyama, T. Sanda, R. Fujiki, Y. Oka and S. Kubo, Hydrodynamics and mass transfer properties of micro-bubbles in a bubble column, 査読有, The 10th Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering(GLS10), 2011, June 26-29, Braga, Portugal, USB Memory, S-7, p. 127.

3) K. Muroyama, T. Sanda, and S. Kubo, Transport properties of micro-bubbles issued from a compression-dissolution type generator in a bubble column, 査読有, The 2nd Asian Conference on IEECE, Oct. 12-14, 2010, Phuket, Thailand, Proceedings, 別印刷 1-7.

4) A. Kawabata and K. Muroyama, Degradation characteristics of p-chlorophenol using ozone micro-bubbles, 査読有, The 2nd Asian Conference on IEECE, Oct. 12-14, 2010, Phuket, Thailand, Proceedings, pp. 535-540.

5) K. Muroyama, R. Yamada and S. Kubo, Fundamental properties of swarm bubbles in a column containing micro-bubbles, 査読有, Proceedings of CHEMECA 2009, Sep. 27-30, 2009, Perth Australia, Proceeding CD-ROM.

6) A. Kawabata, S. Suwa and K. Muroyama, Effect of oxidation-promoting additives on the ozone treatment of dilute aqueous solution of p-chlorophenol, 査読有, Proceedings of CHEMECA 2009, Sep. 27-30, 2009, Perth Australia, Proceeding CD-ROM.

7) K. Muroyama, S. Suwa, A. Kawabata, Y. Takami and J. Hayashi, Effects of Addition of Hydrogen Peroxide and/or Calcium Carbonate on Ozone-Decomposition of Phenol Sparingly Dissolved in Water, 査読有, 19<sup>th</sup> IOA World Congress 2009, Aug. 31-Sept. 3, Tokyo, Japan, Proc. Proceedings CD-ROM, 5-5 (Session 5).

うち国内学会 (計 7 件)

- 1) 今井晃平、芝 弘和、林 順一、室山勝彦、気泡塔におけるマイクロバブルの酸素吸収特性、分離技術会年会 2012 技術・研究発表講演要旨集、6 月 1-2 日, (2012) 関西大学
- 2) 今井晃平、芝 弘和、林 順一、室山勝彦、気泡塔におけるマイクロバブルによる酸素吸収特性の解析、化学工学会第 77 年会講演要旨集 CD-ROM, N-105, 3 月 15

日 (2012), 工学院大学、新宿キャンパス

3) 室山勝彦、川端昭寛、山口勇次、林 順一、マイクロバブル気泡塔における水中の希薄フェノール類のオゾン分解特性、X-103, 9 月 14-16 日, (2011), 名古屋工業大学

4) 岡 祐司、林 順一、室山勝彦、マイクロバブル気泡塔の輸送現象、化学工学会第 43 回秋季大会講演要旨集, X-102, 9 月 14-16 日, (2011), 名古屋工業大学

5) 室山勝彦、三田高祐、久保翔平、マイクロバブル気泡塔の輸送特性、化学工学会第 42 回秋季大会講演要旨集、E-213, 9 月 6-8 日, (2010) 同志社大学今出川キャンパス

6) 川端昭寛、諏訪慎一、室山勝彦、オゾンを用いた p-クロロフェノールの分解特性、化学工学会第 41 回秋季大会講演要旨集、Y-106, 9 月 16 日 (2009), 広島大学

7) 久保翔平、山田遼、室山勝彦、マイクロバブル気泡塔の気液間物質移動特性、化学工学会第 41 回秋季大会講演要旨集、E-118, 9 月 16 日 (2009), 広島大学

[図書] (計 1 件)

- 1) 室山勝彦、化学工学会編、化学工学便覧 7 版 (分担執筆)、ぬれ壁塔、気泡塔・三相流動層、気泡攪拌槽、丸善(2011)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/CRElab/> (現在削除)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

室山勝彦 (MUROYAMA KATSUHIKO)

関西大学・先端科学技術推進機構・研究員  
研究者番号：00026163

### (3) 連携研究者

林 順一 (HAYASHI JUN' ICHI)

関西大学・環境都市工学部・准教授 (開始時)

研究者番号：60247898