

## 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 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560759

研究課題名（和文）難処理物質分解処理のための超音波反応器の開発

研究課題名（英文）Development of ultrasonic chemical reactor for decomposing compounds difficult to be processed

研究代表者

多田 豊 (TADA YUTAKA)

名古屋工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：80127456

研究成果の概要（和文）：水中での超音波照射は高い音圧場由来の反応場を形成し、水中の難処理物質を新たな化学物質なしに分解できる。しかし、この反応場は局所的であり、同時に発生する超音波流については明らかではなかった。本研究では、超音波反応場と流れを明らかにし、超音波反射板と適切な溶存ガスにより、反応場をより強く大きくし、有効な流動状態を作り出した。難処理物質を高い反応率で分解するには、超音波をより集中させて音圧場をさらに高くすべきことを示した。

研究成果の概要（英文）：Ultrasonic in water creates high sound pressure region and can decompose compounds without additional chemicals in the water. However, the reaction region is much localized and the ultrasonic flow produced spontaneously has not been clarified. In this work the region of the ultrasonic reaction and the flow were clarified. Reflection plate for the ultrasonic and appropriate dissolved gas made the reaction region much larger and stronger and created effective flow in the reactor. It is also shown that the ultrasonic should be more concentrated to decompose compounds with high conversion which is difficult to be processed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：化学工学、反応・分離工学、廃棄物処理、超音波反応、可視化

## 1. 研究開始当初の背景

水中での超音波照射により溶存気体がキャビティ（数ミクロンの小気泡）を形成し、これが圧壊する際にそこに瞬間的に数千 K、数百 MPa の高温高圧場が生じ、水素ラジカル、水酸ラジカル、また溶存チッ素から硝酸

が生じる。これらの物質は、水中に他の化学物質が存在すれば、それを分解する。このことを利用すれば、水中の難処理物質を新たな試薬を用いずに分解処理できることになり、環境への負荷は小さい。

これまでに超音波反応に関して多くの研

究が行われており、過去 5 年では Koda ら、Enterazi ら、Gogate ら、Neppoliani ら、Kirpalani ら、Asakura らにより、超音波周波数、投入エネルギー、超音波照射方法（反応器長さ方向に照射するか、円筒形反応器であれば半径方向に照射するか等）、複数の超音波発信振動子の採用等の反応に及ぼす影響が調べられている。しかし、これらでは研究室規模の十数 cm の決して大きいとは言えない反応器が用いられており、反応器内濃度を均一にして反応物濃度を分析するために完全混合状態としているものがほとんどである。

実用的には数十 cm から m サイズの連続操作できる反応器が望ましいが、上記の高温高圧となる反応場は小さく、反応器を大きくした場合、そのごく一部を反応場にできるにすぎない。また、大きな反応器で、この反応場がどこにあるのかは明確にされていない。

一方で、超音波照射では必ず超音波流が発生するが、完全混合状態ではそれは消えており、混合しない状態での流れの研究においても、この流れと反応の関係は明確にはされていない。

本研究者は本研究までで次のことを明らかにしている(Zhou ら, 2008, 2009)。

- (1) 光化学反応であるルミノール発光反応により、本来の反応場は気液界面付近の限られた領域である。これは超音波が界面で反射され、定在波が生成されるが、それが界面付近で強いためである。
- (2) ルミノール発光、すなわち反応場を強く、大きくするためには、発生源である超音波振動子と反応場には同質媒体すなわち反応物で満たされたある距離が必要である。このことは反応場ではない大きな領域をもつ反応器が必要となることを意味している。
- (3) 限られた反応場に反応物質が高濃度で存在することが望ましい。目視観察によると、反応場付近の反応物は超音波流により反応場に供給されるが、振動子付近から反応場への物質移動はほとんどない。
- (4) 反応器内を完全混合として反応場へ反応物質を供給することは、反応物が混合により薄まり、その濃度を下げることになる。
- (5) 適切な超音波反射板を用いると定在波がより安定して強くなり、反応場の強度と大きさが増大する。

## 2. 研究の目的

水中での超音波照射は高い音圧場を形成し、そこで生成されるラジカルや溶存チッ素由来の硝酸のために水中の難処理物質、例えば塩素含有ベンゼン環状化合物を分解することができる。新たな化学物質を必要としないという大きな利点があるが、この高音圧場である反応場は局所的であり、大きな実用的

な反応器をつくるのは難しい。また、超音波照射により作り出される超音波流については明らかになっていない。本研究では、超音波反応場と超音波流を明らかにし、反応場をより強く大きくし、反応器全体の反応率を上げられるような流動状態とし、連続的に難処理物質を分解できる効率的な反応器を開発することを目的とする。

水中での超音波反応は均一系反応でありながら、反応場は局所的であり、かつその反応場をつくるためには上記 1 の (2) や (3) のように大きな反応器が必要であり、反応場への物質移動の理解が必須である。

これまで超音波反応の研究で物質移動や流動を考慮に入れたものは本研究での調査の範囲ではなされていなかった。反応の解析においては、必然的に発生する超音波流を無視できず、超音波反応効率を良くするためにも流れの解析、促進が必要である。

これまでの本研究の予備実験では、反応器内の攪拌は必ずしも反応効率を上げることにならず、条件によっては下げる場合がある。攪拌が音圧場を乱したり、反応場の反応物濃度を下げると考えられるが、流動と反応を正確に理解し、かつ効果的な物質移動を行う必要がある。

本研究は流動を考慮した超音波反応を明らかにし、効率的な反応器を開発するものであり、これまで反応が局所的であるため大きくできなかった超音波反応器をスケールアップすることができる。

超音波反応に限らず、反応場、温度場、あるいは光場が局所的で、かつ系の領域が大きい場合は、均一系反応であっても物質移動の理解が必要である。不適当な物質移動は反応場を乱す、あるいは反応物濃度を低下させる可能性がある。そのような系では反応と物質移動両方の理解と適切な相互作用状態の創成が重要であり、本研究はその道しるべになると思われる。

## 3. 研究の方法

### (1) 音圧場と反応場の解析

① アクリル樹脂製円筒槽型反応器を作成し、別に作成する光の屈折による像の歪みを補正するためと温度条件を整えるための角型恒温槽内に設置する。

② 反応場は高い音圧場に相当するため、反応器内の音圧分布を明らかにする。反応器内水中に超音波を照射して、ハイドロフォンとデジタルオシロスコープを用いて超音波音圧を測定する。正確な空間位置を X, Z ステージで決定する。超音波周波数は化学反応に有効な 500kHz とした。

③ 音圧場の解析式を用いて、気液界面や槽壁での反射を考慮し、振動子の各点からの音

波を重ね合わせる数値解析により反応器内音圧分布を求め、実測結果と比較検証する。数値解析の利点を生かし、反応器内の詳細な情報や、広い条件での解析結果を得る。

④ 瞬間反応であるルミノール発光反応を用いて移動現象から独立した本来の反応場を明らかにする。

⑤ より強い定在波の生成をねらいとした超音波反射板の設置、また、液流動促進をねらいとした槽側壁邪魔板の設置を行い、反応器内音圧分布と反応場の測定と数値解析を行う。

⑥ 上記②から⑤の実験と数値解析を、反応器の大きさ（振動子から液表面までの距離）、入力エネルギー、溶存空気量、反射板の直径と設置位置、邪魔板の幅と長さを変えて行い、これらの条件が音圧分布と反応場、液流動に及ぼす影響を明らかにする。

### (2) 反応器内流動と速度分布の解析

① 多数回の使用によりアクリル樹脂製反応器や恒温槽の壁の光透過度が低下するため、これらを新しく作成する。

② PIV(Particle Image Velocimetry)法により反応器内の液の速度分布を求める。

③ 反応速度と物質移動速度の大きさが同程度で、両者が寄与する有効反応場が生じる反応を行わせ、超音波が有効反応場やその反応速度に及ぼす影響を調べる。反応には、吸光度分析により反応物濃度の経時変化を追跡できるヨウ化カリウムの三ヨウ素イオン生成反応と、発色と脱色が鮮明で反応終了判定が容易かつ正確なヨウ素脱色反応を用いる。

④ 超音波反射板あるいは邪魔板を設置して、定在波の強度増大と液流動の促進を行い、反射板と邪魔板がこれらに及ぼす効果を調べる。

⑤ ラジカルや硝酸の生成に及ぼす溶存ガスの影響を調べるために、チッ素、酸素、空気、単原子ガスの代表としてのアルゴンを溶解させたときの上記③の反応実験を行う。

⑥ 上記②から⑤の解析を、反応器の大きさ（振動子から液表面までの距離）、入力エネルギー、反射板の直径と設置位置等を変えて行い、これらの条件が流速分布と有効反応場に及ぼす影響を明らかにする。

### (3) 標準難処理物質の分解

① ここまでで得られた結果から明らかとなった反応効率の良い条件（超音波入力エネルギー、装置の大きさ（振動子から液面までの距離）、反射板、邪魔板、空気の吹き込み等）でステンレス鋼製反応器を作成する。

② 標準難処理物質である TPPS (Tetraphenyl porphine Tetrasulfonic Acid) の分解反応実験を行い、最適条件について検

証する。

③ 実用的反応器を目指して、明らかとなった最適条件をもつステンレス鋼製連続式反応器を作成し、連続 TPPS 分解反応に適用する。

## 4. 研究成果

### (1) 音圧場と反応場の解析

効率的な超音波反応器を開発することを目的として、反応器内水中での超音波反応場と超音波流を明らかにすることを試みた。

反応場は高い音圧場に相当するため、マイクロフォンとデジタルオシロスコープを用いて、X, Z ステージで正確な位置決めをしながら、超音波音圧分布を測定した。超音波は反応器下部から上方に照射されるが、超音波振動子から遠い、反応器上部に高圧部が生じ、数値解析結果とほぼ一致した。

瞬間反応であるルミノール発光反応を用いて、移動現象から独立した本来の反応場が液面近傍に限られることを明らかにした。超音波は液面で反射され、定在波が生じ、高音圧場が生じるが、高音圧場と本来の反応場の領域は一致しておらず、後者の方が狭い。この違いの理由はまだ明らかにはできていない。

数値解析では反射板設置により、音圧は全体に高くなり、反射板直下に音圧の高い領域ができた。反射板位置が高いほど、音圧の高い領域は広がった。実験では反射板の設置により、本来の反応場が大きくなった。これは音圧が高くなって、定在波がより強くなったためと考えられる。また、反射板位置が高いほど、本来の反応場は広がった。数値解析と実験でこれらは良い対応を示している。液流動の促進をねらいとして、槽側壁邪魔板を設置したところ、流動は少し促進された。

本研究の結果から、超音波反応は反応器上部で形成される高圧部の定在波領域で起こるが、反射板を用いることにより、この領域をより強く広くできることが明らかとなり、効率的な反応器開発に重要な指針を与えることができた。

### (2) 反応器内流動と速度分布の解析

効率的な超音波反応器を開発することを目的として、反応器内水中での超音波流動と反応に及ぼす溶存ガスの影響を明らかにすることを試みた。

同一時刻での反応器内全体の流動分布を得ることができる PIV (Particle Image Velocimetry) の解析プログラムを開発し、シート状レーザーと連続撮影カメラ、蛍光粒子により測定系を構築した。これらを用いて超音波照射時の反応器内流動解析を行った。

水中で超音波を照射すると、キャビテーションにより微細気泡の発生と圧潰が起こり、

それにより生成するラジカルが超音波反応を引き起す。したがって、水中の溶存ガスは超音波反応に大きく影響する。本研究では溶存ガスとして酸素、窒素、その混合物としての空気、および不活性ガスの代表としてアルゴンを用いた。いずれかのガスを溶解させ、反応終点が容易なヨウ素脱色反応と反応経時変化を得ることができるヨウ化カリウム三ヨウ素イオン生成反応を超音波照射下で行わせた。

その結果、反応速度は速い方からアルゴン、窒素、空気、酸素の順となり、アルゴンの場合は酸素の約2倍の速さであった。アルゴンで速くなる理由は、その溶解度が大きいことと、断熱圧縮・膨張に影響する等圧比熱と等容比熱の比が大きいためと考えられる。

また、超音波照射中に微量流量（体積 3L の反応器に 5ml/min）でガスを吹き込みながら反応させ、いずれのガスの場合も反応速度はさらに速くなることを確認した。これは溶存ガスの補充と流動促進ができるためと考えられる。それ以上に吹き込み流量を大きくしても、反応速度は大きくならなかった。

さらに、ここまでの研究で超音波反応に効果があった反射板を反応器水中に設置して、アルゴンガスを溶解させて反応させたところ、反射板設置により反応速度はさらに少し大きくなった。

本研究により、PIV により超音波反応器内流動分布を得られること、アルゴンガスの溶解により超音波反応速度を大きくできることを明らかにし、効率的な反応器開発に重要な指針を与えることができた。

### (3) 標準難処理物質の分解

ハイドロフォンにより超音波照射時の反応器内音圧分布を測定した。超音波反応のためには超音波を連続照射する必要があるが、連続照射による強いキャビテーションが生成する条件下ではハイドロフォンは損壊する可能性がある。そこで超音波をパルス照射し、パルス数を1、2、5、10、20、50と増やして行ったところ、50パルスで実質上ハイドロフォンは損壊した。そのため2パルスで反応器内音圧分布を測定した。

シート状レーザーを照射し、PIV 法により超音波照射時の反応器内流速分布を測定した。流動画像を得て、流速分布を求めたが、流動は弱く（最大流速位置で1~2cm/s）かつ時間的空間的に揺らいでいた。流速ベクトルは各測定位置の相関関数最大値を用いて決定するが、非常に弱い流れでもそのときの最大相関値をもつベクトルを流速としてしまい、異なった超音波条件での流速分布を比較するには、相関値の大きさを取り入れた PIV 法を開発する必要があることが分かった。

超音波照射下でのヨウ素脱色反応を行わ

せ、上記の測定した音圧分布と比較した。上記のように音圧分布はパルス照射時のものであり、連続照射時の反応と厳密に比較することはできないが、反応領域と音圧分布の対応は妥当であった。今後、実測できない連続照射時音圧分布を数値解析により明らかにすることが望まれる。

難処理標準物質 TPPS (Tetraphenylporphine Tetrasulfonic Acid) の分解反応実験を行った。難処理物質を超音波照射により一部分解することができたが、現状で最適な直径や設置位置での反射板を用いても、分解率は3時間で0.2と低く、実用レベルに達しておらず、連続装置作成までは行かなかった。照射電力を上げずに、難処理物質を分解するためには、局所的に超音波反応閾値を越えさせる工夫が必要であることが明らかとなった。

### 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2件)

(1) Jingsong Zhou, Yutaka Tada, 他6名(2番目), Effect of Mixing on Sonochemical Reaction in a Sonoreactor, Journal of Chemical Engineering Japan, 査読有, Vol.43, 2010年, 657-660

(2) Jingsong Zhou, Yutaka Tada, 他6名(2番目), Enhancement of Sonochemical Reaction with the Addition of Aluminum Powder in a Sonoreactor, Journal of Chemical Engineering Japan, 査読有, Vol.43, 2010年, 389-393

〔学会発表〕(計3件)

(1) 多田 豊, 平川 馨太郎, 加藤 禎人, 超音波反応器内のパルス照射による音圧の測定とその解析, 化学工学会第44回秋季大会, 2012年09月19日, 東北大学(仙台市)

(2) 藤田 恵, 多田 豊, 加藤 禎人, 超音波によるヨウ素デンプン脱色反応に及ぼす溶存ガスの効果, 第42回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011年11月6日, 信州大学(長野市)

(3) 岩田 恭一, 多田 豊, 加藤 禎人, 竹林 諒, 可視化及びLDVによる超音波反応器内の流れの解析, 化学工学会第76年会, 2011年3月23日, 東京農工大学(東京都)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

多田 豊 (TADA YUTAKA)  
名古屋工業大学・工学研究科・教授  
研究者番号：80127456

(2)研究分担者 なし  
( )

研究者番号：

(3)連携研究者 なし  
( )

研究者番号：