

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340072

研究課題名(和文) マイクロバブル反応場に着目した高効率超音波分解技術の開発

研究課題名(英文) Development of high efficiency ultrasound treatment technique based on micro bubble reaction field

研究代表者

興津 健二 (Okitsu, Kenji)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60295095

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：超音波照射によって生成されるマイクロバブル反応場を利用する有害有機化合物(芳香族化合物や染料など)の高効率分解手法の開発と分解メカニズムの解析について検討した。無機塩の添加効果について検討した結果、芳香族化合物がバブル界面に濃縮される分解促進効果がわかったが、一方で、分解を遅くする因子(バブル数の減少など)が存在することもわかった。さらに塩添加によってバブルの質が変化していることが示唆された。さらに分解速度を促進させる試みとして、パーティション板がキャビテーションバブルの生成・崩壊に及ぼす影響について検討した。さらに比較的安価な高周波型超音波噴霧器が分解技術に利用できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The rate of sonochemical degradation of hazardous organic compounds such as aromatic compounds and dyes was tried to enhance, where the degradation mechanism and the physicochemical properties of acoustic cavitation bubbles were discussed. It was found that aromatic compounds in water were tended to accumulate the bubble interface region in the presence of inorganic salts and thus degraded quickly, because OH radical reactions and pyrolytic reactions more quickly proceeded in comparison with the bulk solution region. On the other hand, it was also suggested that the addition of inorganic salts acted as negative effects for the degradation of aromatic compounds: the number of bubbles was reduced by the addition of inorganic salts. In addition, the effect of a partition plate and a high frequency ultrasound atomizer on the rate of dye degradation was also investigated.

研究分野：超音波化学

キーワード：超音波化合物 キャビテーション 高効率化 ソノケミストリー 無機塩 分解 マイクロバブル 有害有機

## 1. 研究開始当初の背景

有害有機化合物の分解・無害化技術には、促進酸化をはじめ、光触媒による酸化分解法など様々な手法が研究されている。超音波照射によって生成される数千度以上・数百気圧以上の極めて高温高压バブルを利用すると、様々な有害有機化合物の分解が可能である。超音波法の長所としては、生成するバブル反応場が極めて高温（燃烧炉よりも高温）であることから、難分解性有機化合物の分解が可能であり、さらに中間分解生成物の生成量も他の分解手法よりも少なくできると考えられている。例えば、従来法では分解の極めて困難なパーフルオロオクタンスルホン酸（微生物分解せず、OH ラジカルなどの活性酸素とも反応しない化合物）の分解に超音波法が有効であることが報告されている。しかしながら、短所としては、現状の分解効率では実用的な応用が困難であることである。従って、超音波法のさらなる分解効率の向上が重要な課題である。

## 2. 研究の目的

疎密波である超音波を水に照射すると、微小なバブルが生成し、それが超音波の疎と密の音圧に同調しながら膨張と収縮を繰り返し、断熱圧縮崩壊することにより、バブル内は数千度以上・数百気圧以上の高温高压状態となる。その結果、バブル内やバブル近傍では、熱分解反応の進行や、各種ラジカルの生成が起こる。本研究では、超音波照射によって生成される高温高压のマイクロバブル反応場を利用する有害有機化合物の高効率分解手法の開発と分解メカニズムの解析について検討した。各種実験条件をパラメータにとり、有害有機化合物のバブルに対する挙動とバブルの特性について検討した。

## 3. 研究の方法

高出力型超音波発生装置や高周波型超音

波噴霧器を用いて超音波照射実験を行った。高出力型では、試料溶液をガラス製照射容器に入れ、主にアルゴン雰囲気下で間接照射した。一方、高周波型では直接照射により実験を行った。分解対象物質には、難分解性有害有機化合物や生分解しにくい有機化合物に共通してみられる、芳香族化合物を用いた。さらに染料も対象とした。分析には、紫外可視分光光度計、高速液体クロマトグラフおよびガスクロマトグラフなどを用いた。水溶液の表面張力は自動接触角計を用いた。超音波照射に伴う過酸化水素生成量は KI 比色法を用いて求めた。

## 4. 研究成果

バルク水溶液中の芳香族化合物をバブル近傍やバブル内部に集める手法として、無機塩（硫酸ナトリウムや塩化ナトリウムなど）の添加効果について調べた。その結果、塩を加えた時に分解速度が変化しないものや多少分解速度が速くなるものが観察された。分解速度が速くなる理由としては、塩を添加することにより水溶液の極性がより高くなり、その結果、芳香族化合物がバルク水溶液中から OH ラジカル濃度の高いバブル界面や近傍に押し出されたためと考えられた。

より詳細なメカニズムを解析するために、硫酸ナトリウムや塩化ナトリウムを含む水溶液中での芳香族化合物の挙動を解析するために、芳香族化合物水溶液に対して、ペンダントドロップ法を用いる動的表面張力の測定を行った。特に膨張収縮を短時間で繰り返すキャピテーションバブルの挙動を考慮して、時間の関数として4-クロロフェノール水溶液の動的表面張力の測定を行った。結果を図1に示す。図1より、溶液の表面張力が時間と共に減少することがわかる。これは4-クロロフェノールが時間と共に気液界面に集まっていることを示している。さらに図1は次の三つの結果を示している。1)初期では、

表面張力は塩が添加されていない系よりも塩が添加されている系の方が小さい。2) 表面張力変化の傾きは塩が添加されている系の方が急である。3) 平衡後の表面張力は塩が添加されている系の方が小さい。これらの結果より、塩を含む水溶液に超音波照射した場合、芳香族化合物が気液界面を有するバブルにより速やかに集まることを示唆している。

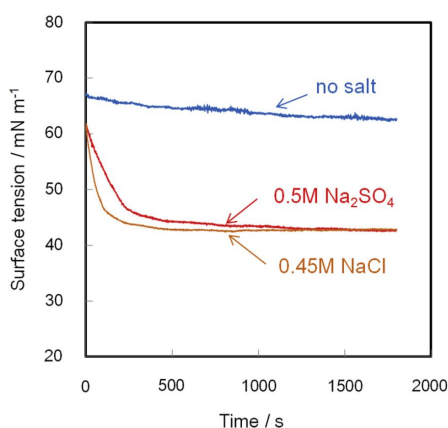


図1 4-クロロフェノール水溶液の表面張力の経時変化。条件：4-クロロフェノール濃度：20 mM，硫酸ナトリウム濃度：0.50 M，塩化ナトリウム濃度：0.45 M。

さらに塩添加によってキャビテーションバブルの生成や崩壊の仕方が変化する可能性が示唆されたので、塩を含む水溶液に対して、アルゴンガス溶解度の計算や超音波照射した時に生成される過酸化水素生成量を実験で求めた。その結果、塩濃度が高くなるほどアルゴンガス溶解度が減少することが見積もられ、さらに過酸化水素生成量が減少することが確認できた。以上の結果より、塩添加により芳香族化合物の気液界面での分解が促進される効果と、生成されるキャビテーションバブル数の減少による分解抑制効果の両方が同時に誘起されることが示唆された。

次に水溶液に無機塩を添加して超音波照射した場合、生成されるキャビテーションバブルの特性がどのように変化するかについて検討した。超音波照射によって生成されるバブルの温度については速度論 (*t*-ブチル

アルコールが熱分解されて生成されるメチルラジカルの再結合反応(エタン、エチレン、アセチレン等の生成反応)速度の温度依存性)を利用して解析した。その結果、水溶液中の塩化ナトリウム濃度が高い時、バブルの温度が低下する傾向がみられた。また、アルコールの分解によって生成されたガスの量は、無機塩の添加によって減少する傾向がみられた。この理由として、溶解度の大きい二酸化炭素ガスの生成がキャビテーションバブルの生成・崩壊に影響を与えているものと示唆された。さらにバブルの温度が無機塩の添加によって低下しているにもかかわらず、クロロフェノールの超音波分解速度がほとんど低下しないことから、無機塩の添加によりクロロフェノールが分解反応場であるバブルに集まっていることが示唆された。さらに無機塩の添加により、クロロフェノールの分解生成物の量と種類が変化することが高速液体クロマトグラムの解析より確認できた。

さらに有害有機化合物の分解速度を促進させる試みとして、反応容器内にアクリル製の板を垂直に挿入し、照射されている容器内を幾つかのパーティションに区切ってメチルオレンジ(染料のモデル化合物)の流通式分解実験を行った。パーティションを作ることによって、メチルオレンジ水溶液の滞留時間が変化することを予想して実験を行ったが、パーティションの数が増えるほど分解が抑制されることが確認された。

さらに低コスト・低エネルギーで有害有機化合物の分解を行うために、安価な高周波型超音波噴霧器(周波数 1.6 MHz、低出力)を用いて実験を行った。噴霧器を分解実験用に改良して、メチルオレンジの分解・除去実験を行った。OHラジカルスクベンジャーである、*t*-ブチルアルコールを添加するとメチルオレンジの分解が抑制されたことから、超音波噴霧器でも高温高圧バブルの発生と OHラ

ジカルの生成が起こっていることが示唆された。水よりも熱分解しやすい四塩化炭素をメチルオレンジ水溶液に加えて超音波照射すると、メチルオレンジの分解がより速やかに進行することが確認された。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

1. Md. H. Uddin, B. Nanzai, K. Okitsu, "Effects of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or NaCl on sonochemical degradation of phenolic compounds in an aqueous solution under Ar: positive and negative effects induced by the presence of salts", *Ultrason. Sonochem.* **28**, 144-149 (2016). 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.028>
2. K. Thangavadivel, G. Owens, K. Okitsu, M. Ashokkumar, "Effect of Partitioning on Sonochemical Reactor Performance under 200 kHz Indirect Sonication", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 9340-9347 (2014). 査読有  
[dx.doi.org/10.1021/ie500537e](http://dx.doi.org/10.1021/ie500537e)
3. 興津健二、水溶液中における有害有機物の超音波分解：分解速度へ与える影響因子、*日本ソノケミストリー学会誌* Vol.8, No.1, 8-13 (2014). 査読無
4. K. Thangavadivel, G. Owens, K. Okitsu, "Removal of methyl orange from aqueous solution using a 1.6 MHz ultrasonic atomizer", *RSC Advances*, **3**, 23370-23376 (2013). 査読有  
[dx.doi.org/10.1039/c3ra44343d](http://dx.doi.org/10.1039/c3ra44343d)

〔学会発表〕(計7件)

1. 中田悠貴, 興津健二, Analysis of temperature characteristics and chemical action of the acoustic bubble, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学、京都府京田辺市, 2016 年 3 月 24 - 27 日.
2. 浅田翔太, 興津健二, 超音波キャビテーションによって生成される亜硝酸イオンと硝酸イオンの解析, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学、京都府京田辺市, 2016 年 3 月 24 - 27 日.
3. 秦野健司, 興津健二, 芳香族化合物の超音波分解における無機塩の添加効果, 日本

化学会第 96 春季年会, 同志社大学、京都府京田辺市, 2016 年 3 月 24 - 27 日.

4. K. Okitsu, H. M. Uddin, B. Nanzai, Effects of various parameters on sonochemical degradation of aromatic compounds in water, *Pacificchem 2015*, Hawaii Convention Center, Hawaii, USA, 2015 年 12 月 15 - 20 日.
5. 興津健二, Md Uddin Helal, 南齋 勉, 添加塩がフェノール類の超音波分解に与える影響, 第 24 回ソノケミストリー討論会、大阪府立大学、大阪府堺市, 2015 年 10 月 23 - 24 日.
6. K. Okitsu, H. M. Uddin, B. Nanzai, Sonochemical degradation of phenolic compounds in aqueous solutions in the presence of inorganic salts, 2nd Asia-Oceania Sonochemical Society Meeting, The Westin Kuala Lumpur Hotel, Kuala Lumpur, Malaysia, 2015 年 7 月 26 - 28 日.
7. 興津健二, Helal Md. Uddin, 超音波マイクロバブル反応場を利用する芳香族化合物の分解：無機塩の添加効果, 日本大学, 千葉県船橋市, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 - 29 日.

〔図書〕(計1件)

1. K. Okitsu(共著), *Sonochemistry and the acoustic bubble*, Elsevier (2015), 282(231 - 250).

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

興津 健二 (OKITSU KENJI)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60295095