

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420816

研究課題名(和文) 定在波局所集中による難処理物質容易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 ultrasound reactor for simple decomposition of difficult treatment compounds with steady wave concentration

研究代表者

多田 豊 (Tada, Yutaka)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80127456

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)：局所的により強くかつ安定な定在波を作り出せる超音波反応器を開発し、水中の難処理物質を新たな化学物質を用いることなく分解処理することを目的として、反応器と超音波反射板の形状と材質が超音波化学反応に及ぼす影響を数値解析とKI酸化反応実験により調べ、基準難処理物質であるTPPS分解実験を行った。

本研究は次の3点が良いことを明らかにした。1)反応器底部から超音波照射し、上部液面に焦点が反応器内液高さの1/2である凹面反射板を置いて、超音波を局所集中させる。2)凹面反射板と反応器ともに、音波反射率が高く、発生する気泡が付着しにくい親水性表面とする。3)反射板、反応器、いずれもガラス製が良い。

研究成果の概要(英文)：The aim of the research is to develop an ultrasonic reactor with stronger and more stable steady ultrasonic wave locally in the reactor and to decompose difficult-decomposed compounds without any other chemicals in water. The effects of the shape and the materials of the reactor and reflection plate on the sonochemical reaction were investigated by numerical analysis of sound pressure distribution in the reactor and experiment of KI oxidation. A standard difficult-decomposed compound TPPS was decomposed.

This work clarified the followings. 1) Ultrasonic wave should be released from the reactor bottom and be concentrated locally by a concave reflector with focal length of half of the liquid height which is set at the liquid surface. 2) Both the concave reflector and the reactor should have high sonic reflection ratio and hydrophobic surface. 3) It is best that both the concave reflector and the reactor are made of glass.

研究分野：化学工学

キーワード：超音波化学反応 反応・分離工学 化学工学 廃棄物処理

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 (サブミクロンの微細気泡) 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 の高温高压場が生じ、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。これらの物質が、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、かつ環境への負荷は小さいことになる。

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、近年では 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、照射方法、複数の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、上記の高温高压となる反応場は小さく、反応器を大きくした場合、その一部を反応場にできるにすぎない。

一方で、超音波照射では必ず超音波流が発生するが、それは完全混合状態では消され、超音波流による狭い反応場への効率的な反応物供給ができなくなる。

これまでの本研究者らの研究 (Zhou ら、2008, 2009, 2010, および科学研究費助成 (多田) 2010 ~ 12) で以下のことを明らかにしている。

(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) 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。目視観察と PIV (Particle Image Velocimetry) 解析によると、超音波流で反応場付近に反応物の供給は行われるが、振動子付近から反応場への物質移動は弱い。

(3) 通常の攪拌槽では整流促進する側壁邪魔板は超音波流動にはほとんど寄与しない。

(4) 反応器内を完全混合とし、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。ヨウ素や染料の脱色反応では効果は大きく、前者の反応速度は最大で約 2 倍となった。

(6) 溶存ガスの反応速度に及ぼす影響は大きく、単原子分子であるアルゴン用いると酸素の場合よりヨウ素脱色反応速度は 2 倍近くになった。

(7) 標準難処理物質である TPPS (Tetra-phenylporphine Tetrasulfonic Acid) 分解に超音波反応を適用したが、この時点での反応速度は遅く、反応強度不十分である。

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、高音圧場や反応領域が限られており、また、それらは必ずしも明確にはなっていない。本研究者は高音圧場や反応場領域が反応器のどこに形成されるのか、超音波反射板により安定した定在波が作り出されること等を明らかにし、超音波反応器の開発を進めている。しかし、難処理物質の分解処理においてはまだ反応率は低い。

強い反応場はキャビテーションが起こる高い音圧場に相当する。本研究では、反応強度を上げるために、局所的により強くかつ安定な定在波を作り出せる超音波反射板を考案し、難処理物質を容易に分解できる超音波反応器を開発することを目的とする。

音圧分布測定には一つ問題がある。本研究では強いキャビテーション生成をねらうが、ハイドロホンは本来キャビテーションができるだけ起こらない条件で使用すべきであり、本研究条件では損壊する。そのため、次のような研究を行う。

(1) ハイドロホンへの負担が小さい超音波パルス照射 (周波数: 約百 kHz、照射時間: 数マイクロ秒) で音圧測定を行う。

(2) 数値計算により、パルス照射時の反応器内音圧分布を再現する。液界面や反応器底面・側壁での複数回の反射を考慮した複雑な解析となる。

数値計算が妥当であることを確認し、連続照射時の液界面や反応器壁での反射による定在波生成時の音圧分布を数値解析により明らかにする。

(3) 定在波存在下で PIV 法による流速分布測定を行い、反応器内流動状態を解析する。

(4) 定在波存在下で、反応の経時変化が追える KI 酸化反応を行わせ、音圧分布との対応を明らかにする。

(5) 定在波を局所集中させ、強い音圧部や反応領域をつくることのできる反射板を開発し、最適な反射板の形状、設置位置を明らかにし、局所集中定在波下で音圧分布と KI 酸化反応速度の対応を明らかにする。複数回の反射波を集中させる条件は数値解析により明らかにする。

(6) 本研究で得た最適な反射板を備え、標準難処理物質を容易に分解できる反応器を開発する。

3. 研究の方法

(1) 反応器内超音波音圧分布の測定と数値解析

アクリル樹脂製円筒槽型反応器（内径 100mm、高さ 500mm）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。液高さは 400mm とする。現有設備である超音波信号発生装置、増幅器を用いる。これまでの研究により、超音波発信のための振動子は反応器底面に設置し、反応器液面で超音波を反射させて、定在波を作るのが良く、また振動子直径は反応器内径の 1/2 が良いことが分かっている。そのため、振動子直径を 50mm とし、反応器底面に設置、上向きに超音波を照射する。

超音波反応は連続照射の強い定在波存在下で行う必要があるが、前述のように、そのような条件下ではハイドロホンは損壊するので、パルス照射下での音圧測定を行う。

水を満たした反応器内に超音波をパルス照射して、ハイドロホンにより超音波音圧を測定する。信号はデジタルオシロスコープで測定、保存する。正確な空間位置を X, Y, Z - ステージで決定する。

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。解析結果が実測結果と良い一致をしていることを確認して、連続照射定在波存在下の音圧分布を数値解析により明らかにする。

(2) 超音波流動場の解析

連続照射定在波存在下で粒子移動画像の PIV 法による流速分布測定を行い、反応器内流動状態を解析する。PIV 法に用いるシート状レーザー、高速度カメラは現有備品であり、解析ソフトウェアは本研究者がすでに開発している。

(3) 超音波による KI 酸化反応の解析

連続照射下で、定在波を局所集中させることができる超音波反射板（凹面反射板）を反応器内液面に設置して、KI 酸化反応行わせ、本研究で購入した分光光度計を用いた吸光度分析により反応の経時変化を追い、上記の音圧場、流動場と反応場を対応させて解析する。反応時間は 120 分とし、開始時、および開始から 120 分まで 30 分おきに液上部（底部から液高さの 3/4 の位置）と液下部（底部から液高さの 1/4 の位置）の液、さらに終了時に反応器全体を攪拌した液を採取し、それぞれの I_3^- 濃度を吸光度により測定し、反応速度を評価する。

(4) 超音波反射板が音圧分布、流動場、および反応場に及ぼす影響の解析

凹面反射板を反応器内液面に設置して、音圧分布の解析、流動場と KI 酸化反応場の測

定、解析を行い、反射板の形状や材質の影響を調べ、反応に最適な反射板条件を明らかにする。凹面反射板の材質はガラス、ステンレス鋼、アルミニウムとし、焦点距離は 50、100、150、200、300、400mm、直径は超音波振動子と同じ 50mm とする。ただし、目的は反応速度を最大とすることである。

(5) 標準難処理物質に対する超音波反応器の開発

本研究開始段階では、反射板を設置した超音波照射により、標準難処理物質である TPPS (Tetraphenylporphine Tetrasulfonic Acid) を分解できることは明らかにしているが、満足できる反応速度には至っていない。これは、TPPS の分解反応のための反応場の音圧強度やラジカル生成が不十分であるためと考えられる。

また、ここまでの研究で、TPPS の分解反応を行うためには反応器はステンレス鋼製あるいはガラス製であることが望ましいことが分かっているので、これらの反応器を作成する。

ステンレス製やガラス製の反応器では超音波の反射がアクリル樹脂製反応器の場合とは異なるので、それに対応した反射条件下で音圧分布解析を行う。

上記の音圧分布解析結果と、ここまでの KI 酸化反応実験結果から明らかとなった反応効率の良い条件で、TPPS の分解反応実験を行い、反応器の材質、定在波集中凹面反射板の形状と材質等に関する最適条件について検証する。

4. 研究成果

(1) 反応器内超音波音圧分布の測定と数値解析

超音波反応は連続照射の強い定在波存在下、ラジカル生成のためのキャビテーション発生下で行う必要があるが、これまでの本研究者らの研究により、そのような条件下では水中圧力測定のためのハイドロホンは損壊することが分かっている。本研究では、より強力な定在波を作るために凹面反射板を用いたところ、ハイドロホンはパルス照射時でも急速に劣化した。そのため、反射板なしでパルス照射の時の音圧を測定した。

数値解析でパルス照射時の音圧分布を再現できることを確認して、連続照射時の音圧分布を数値解析により明らかにした。

超音波連続照射下で、反射板を用いない場合、音圧は振動子上方の直径 50mm の円柱状領域の音圧が高く、また反応内液上半分の音圧が下半分より高く、底面から 2/3 の高さ付近が最も高かった。

また、超音波連続照射下で、凹面反射板を超音波反応器上部液面付近に設置し、その状態で音圧測定と数値解析を行った。音圧測定では定在波の集中効果が大きく、ハイドロホンは損壊し、実測は実質上不可能であること

が分かった。音圧分布数値解析でも、平面反射板の場合より高い音圧分布が得られた。中心軸およびその近傍の音圧が高く、凹面反射板の焦点付近の音圧が最も高かった。凹面反射であるため、平面反射板の場合より音圧が低い領域も存在するが、中心軸上では約5倍の強度となり、反応器全体の平均音圧も高かった。

(2) 超音波流動場の解析

シート状レーザーと蛍光粒子を用いたPIV法により、速度分布解析を行った。凹面反射板により音圧場は強くなったが、不均一となり、流動の時間的空間的揺らぎが大きく、定常的な速度分布を得ることはできなかった。

(3) 超音波によるKI酸化反応の解析

超音波振動子と同じ直径50mmとした光学アルミニウム凹面鏡を反射板として使用し、焦点距離を変えて超音波連続照射時のKI酸化反応を行わせた。反応速度は、焦点距離が短すぎたり、長すぎたりすると、反射板なしよりも遅くなり、適切な焦点距離の時、反射板なしの場合の1.5倍、平面反射板の1.2倍の反応速度を得た。

(4) 超音波反射板が音圧分布、流動場、および反応場に及ぼす影響の解析

ガラス、ステンレス鋼、アルミニウムで、焦点距離の異なる凹面反射板を用いて、空気飽和溶存下でKI酸化反応実験を行った。いずれの場合も、反射板を用いない場合や、平面反射板を用いた場合よりも反応は進んだ。焦点距離が反応器内液高さの1/2のときに最も反応速度は大きく、平面反射板の場合の1.25倍であった。

超音波の反射率はガラス、アルミニウム、ステンレス鋼の順に大きくなり、音圧解析ではこの順に定在波音圧が高くなり、反応速度もこの順に大きくなると予想されたが、反射板材質による反応速度の差は、ガラスとステンレス鋼の反応率が同程度に高く、アルミニウムがこれらより低かった。

一方、超音波照射中に反射板裏面に気泡が付着し、この付着は上記の反射率の順に多くなった。凹面板の場合の音圧は平板より非常に大きいのに、凹面板の反応速度は平板の1.25倍にとどまっているのは、反射板裏面に付着した気泡のために音波が自由端反射となり、本来の固定端反射となって定在波強度が大きくなるのを妨げているためと考えられる。超音波照射では微細気泡が発生し、それが圧壊する時に、水分子から水素ラジカルと水酸ラジカルが発生し、それらが溶液中の物質を分解する。気泡の発生は超音波反応では本質的なものであり、これを避けることはできず、超音波音圧が高いほどよく発生する。

逆にステンレス鋼で気泡付着が多いにもかかわらず、ガラスと同程度の反応速度が得

られていることは、凹面反射板による定在波局所集中効果が大きいことを示しているとも言える。

反射板表面を親水性にするためにステンレス鋼への親水性膜の塗布や、表面のエタノール処理、アルカリ処理を行った。その結果、反応率を上げることができたが、使用する度に塗布膜がはがれて行ったり、表面親水性が低下し、気泡が付着するようになった。また、気泡が付きにくいような反応器内流れや反応器構造にするために、反応器全体を傾けて気泡が上部反射板に向かわないようにしたり、反射板を回転させたり、底部に反射板を置き、上部液面から超音波を照射する実験を行ったが、それでもステンレス鋼やアルミニウムの凹面反射板では気泡が付着した。

これらのことは、凹面反射板への気泡付着を少なくすれば、より反応率を上げられる可能性があることを示している。

ここまでの研究により、反応器底部から超音波照射し、上部液面に凹面反射板を置いて、超音波を局所集中させてより強い定在波を形成させると、反応器内音圧が高くなり、反応も進むことが分かった。また、同時に生成した微細気泡が、表面が疎水性である反射板の場合には反射板裏面に付着し、定在波が不安定となって、音圧が高くなっても反応率が高くないことが分かった。

これらのことを考慮し、反射率は反射板の密度が大きいほど大きいので、気泡が付着しにくい親水性表面でかつ密度が大きい鉛ガラス凹面反射板と、表面にガラス被膜をつけたステンレス鋼凹面反射板を用いてKI酸化反応実験を行った。いずれも反射板裏面に気泡はほとんど付着しなかったが、反応率は通常のパイレックスガラスより低く、これらの材質の効果は得られなかった。

(5) 標準難処理物質に対する超音波反応器の開発

ステンレス鋼やガラスの凹面反射板、アクリルやステンレス鋼製反応器を用いて、難分解性標準物質であるTPPSの分解実験を行ったが、反応率は20%を超えなかった。

超音波は上部の凹面反射板での反射だけではなく、反応器側面や底面でも反射し、さらにこれらの組み合わせによる複数反射もある。そこで、ガラス製反応器とステンレス鋼製反応器を用いてKI酸化反応実験と標準難処理物質であるTPPS水溶液の分解実験を行った。その結果、ガラス凹面反射板とガラス製反応器を用いると最も反応が進み、製作しやすいために使っていたアクリル製反応器で反射板を用いずに行った場合より、KI酸化反応では約2倍、TPPS分解反応では約3倍の反応速度が得られた。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

(1)多田 豊、荻原加奈、加藤禎人、超音波化学反応に及ぼす反射板形状の影響、中部化学関係学協会連合秋季大会、2013 年 11 月 2 日、静岡大学(浜松市)

(2)酒井康成、多田 豊、加藤禎人、超音波化学反応に及ぼす凹面反射板の焦点距離と材質の影響、中部化学関係学協会連合秋季大会、2014 年 11 月 29 日、中部大学(春日井市)

(3)酒井康成、多田 豊、加藤禎人、超音波化学反応に及ぼす凹面反射板や操作条件の影響、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 10 日、北海道大学(札幌市)

(4)酒井康成、多田 豊、加藤禎人、超音波化学反応に及ぼす凹面板と反応器側面の反射の影響、化学工学会第 48 回秋季大会、2016 年 9 月 8 日、徳島大学(徳島市)

〔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・大学院・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：

(4)研究協力者

加藤禎人(KATO YOSHIHITO)

名古屋工業大学・大学院・教授

荻原加奈(OGIHARA KANA)

名古屋工業大学・工学部・2014 年 3 月卒業

酒井康成(SAKAI YASUSHIGE)

名古屋工業大学・大学院・2017 年 3 月修了