

超音波による化学物質の分解と超音波反応器の開発

Decomposition of Chemical Compounds by Ultrasound and Development of Sonochemical Reactor

名古屋大学大学院工学研究科 准教授 安田 啓司
KEIJI YASUDA (Associate Professor)

Graduate School of Engineering, Nagoya University

1. はじめに

超音波とは人間の耳で聞き取れる音よりも高い周波数を持つ音波のことであり、通常20 kHz以上をさす。超音波は、医学的診断、洗浄機などのさまざまな分野で使われている。

超音波によって化学反応を引き起こすことが、はじめて報告されたのは1927年のことである。しかし、超音波の化学作用(ソノケミストリー)に関する研究は、その後、あまり注目されなかった。1980年代に入り、安価で信頼性の高い超音波発生器が広く入手できるようになり、ソノケミストリーは再び脚光を浴びるようになり、超音波によって引き起こされる多くの化学反応が見つけられた。近年は、ソノケミストリーの総括的な研究と実用への探索が進められている。日本ではソノケミストリー学会を中心として研究報告がなされており、化学工学会でも超音波を利用した化学工業への応用分野としてソノプロセス分科会が活動している。

ソノケミストリーで用いられる超音波周波数は、多くが20 kHz~1 MHzであり、分子の振動に比べるとかなり低い。従って、分子が超音波エネルギーを直接吸収し化学反応を起こすわけではなく、ソノケミストリーはキャビテーションによって起こる。図1に超音波キャビテーションの模式図を示す。溶液中を超音波が伝播するときに高圧域と低圧域が発生し、溶媒分子の分子間力を上回るほど低圧状態になったときに、キャビティ(空洞)が形成される。キャビティは、図のように膨張と収縮の繰り返しの後に圧壊する。その圧壊に際しては、数千度・数百~千気圧・数百m/sという高温・高圧・高速流動の極限状態が、数百マ

イクロメートルの領域にマイクロ秒の寿命で生ずる。この高温・高圧そのものが化学反応の駆動力と考えられている。

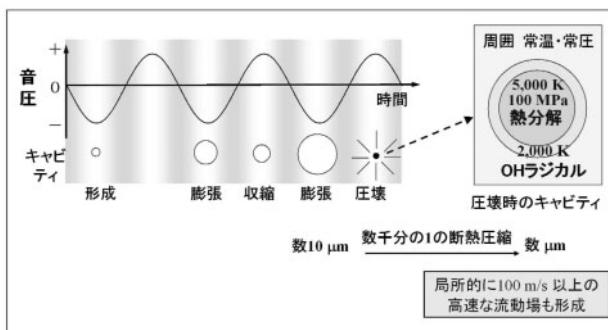


図1 超音波キャビテーションの模式図

超音波キャビテーションは、表面張力が大きく、蒸気圧が高く、粘性が低い液体ほど生成しやすいので¹⁾、物質の分解には溶媒として一般的に有機溶媒よりも水が用いられる。図2に超音波化学反応の特徴を示す。キャビティ内では、水分子、溶存気体分子、揮発性化合物が存在し、これらが高温・高圧のもとで熱分解する。熱分解により、水分子はOHラジカルとHラジカルに分解する。また、揮発性化合物はCO₂、H₂Oなどの低分子に分解する。キャビティ近傍では蒸気圧の比較的低い有機化合物などが水の熱分解から発生したOHラジカルにより酸化分解する。また、水中の高分子の場合は、キャビティの圧壊に伴う高速流動や超音波の伝播に伴う局所的なずり応力によっても分解する。超音波による物質の分解速度は一般的に蒸気圧が高くかつ疎水性の物質のほうが高い。

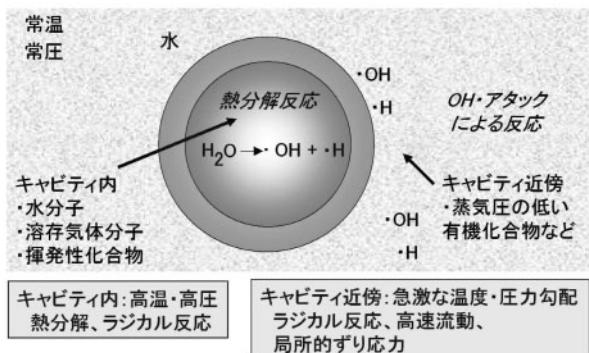


図2 超音波化学反応の特徴

超音波による水中の有機物質分解の利点は、「装置・操作が簡便である」、「有害な副生成物をほとんど生成しない」、「環境負荷が小さい」ことであり、排水中の難分解性有害有機物質を対象とした可搬式でコンパクトな分解無害化装置として実用化が期待されている。

本稿では、まず、超音波を利用する物質分解に関する近年の論文に基づき、有機物質の分解、高分子の低分子化・可溶化、微生物の殺菌処理について紹介する。

将来、排水中の難分解性有機化合物を分解無害化する超音波排水処理装置を実用化するためには、反応速度の増加が不可欠である。反応速度を増加させる方法は、超音波反応器の最適化と、他の促進酸化法との併用による相乗効果(シナジー効果)を発現させる方法に分けられる。本稿の後半では、それぞれの超音波反応器についての研究例について紹介する。

2. 有機物質の分解

分解対象の有機物質は排水中の有害物質が多く、それらは芳香族化合物、ハロゲン系炭化水素、除草剤、殺虫剤、染料、界面活性剤、硫黄化合物に分類^{2,3)}される。表1に超音波で分解できる有機物質の例を示す。有機物質の分解機構について、ハロゲン系炭化水素のような蒸気圧が高くかつ疎水性の物質は、キャビティ内の高温により熱分解する。また、クロロフェノールのような蒸気圧が低くかつ親水性の物質は、キャビティ内における水分子の熱分解によって生じたヒドロキシラジカルによって分解する。分解速度は、一般的に蒸気圧が高くかつ疎水性の物質のほうが高い。その他の化学物質は、高温とヒドロキシラジカルの両方の寄与で分解する。

表1 超音波で分解できる有機物質の例

物質類	化合物名
芳香族化合物	フェノール、クロロフェノール、ニトロフェノール、ベンゼン、クロロベンゼン、フミン酸、アントラセンなど
ハロゲン系炭化水素	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、クロロホルム、トリフルオロトリクロロエタンなど
除草剤	アトラジン、アラクロール、クロルプロファムなど
殺虫剤	ベンタクロロフェノール、ベンタクロロパラチオンなど
染料	リアクティブブルー、アシッドオレンジ、ローダミンBなど
界面活性剤	ポリオキシエチレンアルキルエスチルなど
硫黄化合物	二硫化炭素、ブチルスルフィドなど

3. 高分子の低分子化・可溶化

高分子を含む溶液に超音波を照射すると、高分子の低分子化が起こる。低分子化する高分子として、ポリスチレン⁴⁾、ポリメチルメタクリレート⁵⁾、プルラン⁶⁾、ポリエチレンオキサイド⁷⁾などが報告されている。高分子鎖の切断運動は、超音波周波数、温度、溶媒の粘度、蒸気圧などに依存するが、長時間照射した後に最終的に到達する高分子の分子量は、実験条件によらず数千程度に収束する傾向がある。高分子の低分子化は、分子鎖の中央の切断により生じることが多い^{7,8)}。分解機構について、奥山ら⁹⁾は、超音波によって生成したキャビティの収縮時に生ずるキャビティ近傍の溶媒と高分子鎖との移動速度差によると考えている。藤田ら¹⁰⁾は、水溶性高分子の切断には、キャビテーションに起因するヒドロキシラジカルも関与することを示している。

また、超音波によりバイオマスを可溶化・低分子化することも可能である。図3に水中の焼酎製造時の蒸留残渣に20 kHzホーン型装置で超音波照射した場合における溶解性炭水化物濃度、CODの経時変化を示す。超音波照射時間とともに溶解性炭水化物濃度、CODは共に増加することから、蒸留残渣が水中に可溶化・低分子化していることがわかる。焼酎製造時の蒸留残渣に60分間超音波照射した後、水素発生菌で発酵させたところ、未処理の場合と比べて約10倍の水素発生量が得られた。

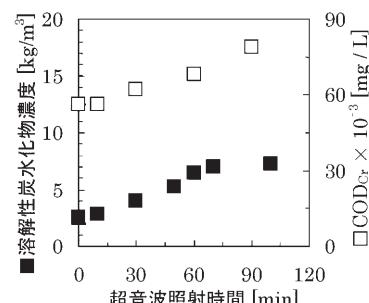


図3 水中の焼酎残渣における溶解性炭水化物濃度、CODの経時変化

4. 微生物の殺菌処理

超音波によって殺菌できる微生物として、クリプトスボリジウム、リステリア菌、サルモネラ菌、大腸菌、黄色ブドウ球菌、枯草菌、緑膿菌などが報告¹¹⁻¹³⁾されている。殺菌は細胞壁などの破壊によるが、その機構にはヒドロキシラジカルによる酸化作用、キャビティの圧壊時の衝撃波による機械的な作用、両方の作用の3種類がある¹⁴⁾。大腸菌のような薄い細胞壁をもつ微生物は酸化作用、クリプトスボリジウムのような厚いオーシスト壁をもつ微生物は機械的な作用が支配的である。超音波による殺菌の利点は「低温度で殺菌できる」、「殺菌時間を短くすることができる」であることから、熱によるダメージが問題となる食品の加工プロセスへの応用^{12,15)}が注目されている。実用化のために、加圧処理、熱処理との複合処理¹²⁾も検討されている。

また、生物的排水処理過程で発生する余剰汚泥の処理^{16,17)}も検討されている。図4に示すように、余剰汚泥に超音波を照射するとまず汚泥凝集フロックが分散化し、その後菌体外物質(好気性微生物が分泌する高分子など)が分離し、最終的に菌体の細胞壁が破壊される。この場合は、化学的作用よりも機械的作用の方が大きいので主にホーン型の装置が用いられる。活性汚泥法において超音波処理後の余剰汚泥を曝気槽に返送した場合、余剰汚泥の発生量が80%以上削減できるとの報告¹⁶⁾もある。超音波法の利点は、「装置構造が単純であり、初期投資コストが低減できる」、「汚泥を化学的にはほとんど変化させないため、臭気の発生量が少ない」、「交換部品が少ないなど、維持管理性に優れる」、「前段で濃縮することによって、処理効率を高めることができる」ことである。処理効率を高めるために、アルカリ処理との併用¹⁸⁾も検討されており、実用化されている。

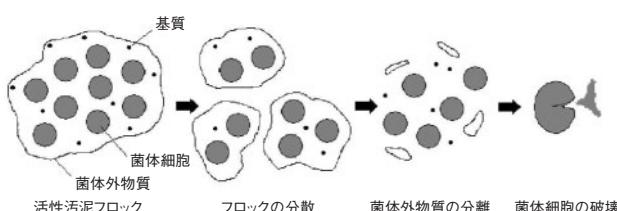


図4 超音波処理による余剰汚泥分解のメカニズム

5. 超音波反応器の最適化

排水中の難分解性有機化合物を分解することを目的として、超音波反応を行うためには、超音波照射装置、周波数、照射方法を選ばなければならない。超音波照射装置には、図5に示すように振動子が平板(振動板)に付いている定在波型(洗浄器型)と円筒状のホーンに付いているホーン型(ホモジナイザ型)がある。ホーン型は振動振幅が大きいため機械的作用は強いが、超音波反応場がホーン先端に限られるため超音波の化学的作用は定在波型の方が強い。超音波周波数について、これまでの研究は既存の超音波洗浄器やホモジナイザを用いていることから、20kHz付近の周波数を用いた研究報告が多い。

照射方法は、試料を入れた容器に直接ホーン型装置に入れて超音波を照射する直接照射と、試料を入れた容器を定在波型装置に入れ、容器底部から水を媒体として超音波を照射する間接照射がある。直接照射は超音波エネルギーが直接試料に伝わるため、間接照射に比べて反応効率が高い。間接照射を用いる場合は、超音波の反射を少なくするために容器の底部をできるだけ薄くし、再現性ある実験のために容器を毎実験ごとに位置に設置することが必要である。

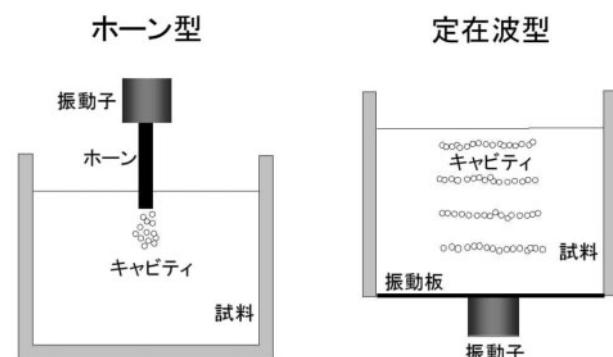


図5 代表的な超音波照射装置

超音波化学反応の定量には、超音波照射により0.1mol/Lよう化カリウム(KI)水溶液から生じるI₃⁻イオンの量が用いられる。また、試料に投入された超音波強度は、超音波照射直後の液体の温度上昇速度から試料体積を乗じて求められる熱量とする場合が多い。香田ら¹⁹⁾は、超音波反応器の性能評価の指標として、超音波エネル

ギー当たりの I_3^- イオンの生成量を超音波化学反応効率と定義している。さらに、超音波化学反応効率の周波数依存性を検討し、図6のように200~600 kHzの領域で最大となることを示している。近年は、著者を含む多くの研究者が200~600 kHzの周波数を用いた超音波反応器の大型化を検討している²⁰⁻²²⁾。

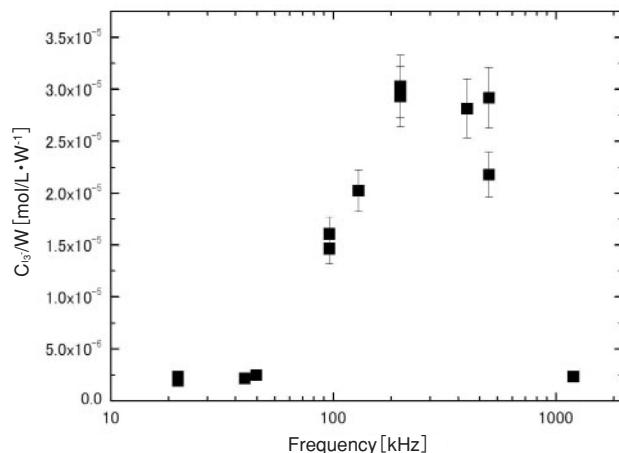


図6 超音波化学反応性能の周波数依存性

反応器に複数の振動子を設置した場合、超音波照射領域である超音波場を空間的に重ね合わせることにより、反応速度が増大すること^{23,24)}が報告されている。著者ら²⁴⁾は、超音波場を重ね合わせた場合における周波数の影響を明らかにするために、底面と側面に振動子を設置した直方体の反応器を作成し、テレフタル酸水溶液を試料として176~635 kHzにおける周波数依存性を検討した。図7の左図に(同時照射の反応量／単独照射の反応量の和)に及ぼす周波数の影響を示す。すべての周波数条件において同時照射の方が、単独照射の反応量の和よりも反応量が高い。特に、同程度の周波数の場合、その度合いが大きい。図7の右図には超音波化学反応によるルミノール水溶液の発光写真を示す。発光は反応場を表す。写真から同時照射の場合は、超音波場が重なっている部分では強く発光し、単独照射では発光していない部分も発光する。これは、超音波の干渉によりキャビティを発生する領域が増大したためと考えられるが詳細は明らかになっていない。また、パルス型波形の超音波を照射することにより、連続照射よりも消費エネルギーが低くなるとの報告²⁵⁾や、振動子から反射面までの距離には最適値があり、その値は超音波周波数に依存するとの報告もある²⁶⁾。

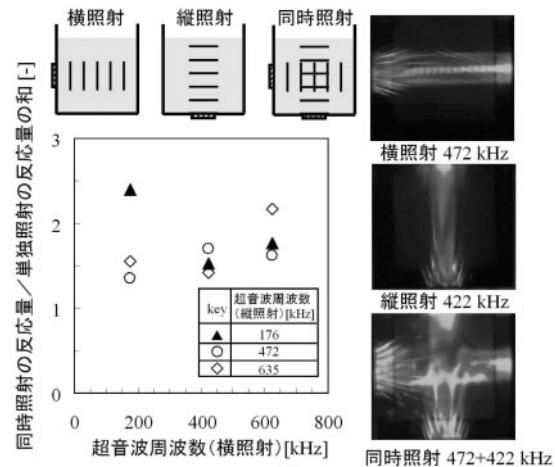


図7 超音波場の重ね合わせによる超音波反応の促進

著者らは、22.8 kHzの超音波洗浄機の上部に容器を固定して、ポルフィリン水溶液を攪拌混合しながら実験を行った²⁷⁾。図8の左図に30分間超音波照射した後のポルフィリンの分解率に及ぼす攪拌速度の影響を示す。攪拌速度が増大するほど、反応量が増大した。図8の右図にはルミノール水溶液の発光写真を示す。攪拌速度を高くすると、攪拌機の近傍から反応場が強くなる。図7の右図と比較して、発光縞の間隔が長いのは波長が長いためである。このメカニズムについては、液混合促進による超音波反応場への未分解物質の供給(物質移動の促進)、キャビテーション核の供給、凝集キャビティの分散などが考えられている。混合による反応促進の効果は、試料濃度が低いほど大きい。さらに著者はこの原理を応用して、500 kHzのエアリフト式ソノリアクターを作成し、その性能を評価した²⁰⁾。

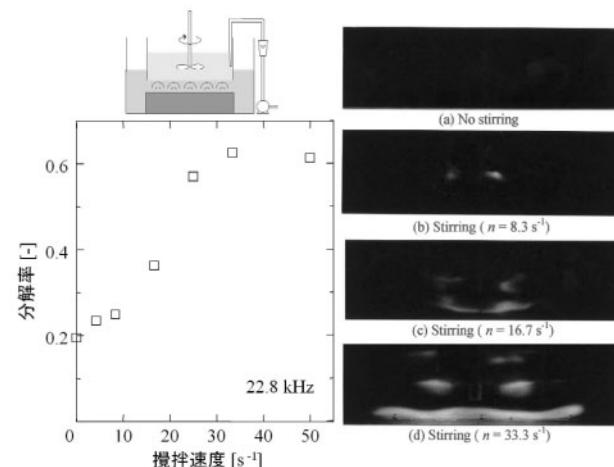


図8 液混合による超音波反応の促進

6. 他の促進酸化法との併用

超音波キャビテーションによる物質分解は、1つの促進酸化法としてとらえることも可能である。他の促進酸化法であるオゾン、紫外線、光触媒、Fenton、 H_2O_2 法などとの併用も盛んに検討されており、相乗効果が得られたという結果も報告されている²⁸⁻³¹⁾。

オゾンと超音波照射を併用した場合、水中のフェノール類、染料の分解性能が向上すると報告されている³²⁻³⁴⁾。これは、オゾン気泡がキャビテーションバブルによって熱分解され、その結果、ヒドロキシルラジカルなどのラジカルの生成が促進されるためと説明されている³³⁾。

紫外線と超音波の併用については、Shirgaonkar *et al.*³⁵⁾が2,4,6-トリクロロフェノール水溶液の分解について研究し、分解速度は液温度に依存すると報告した。また、Naffrechoux *et al.*³⁶⁾はフェノール水溶液の分解について研究し、超音波周波数が高くなるほど分解速度は高くなると報告した。

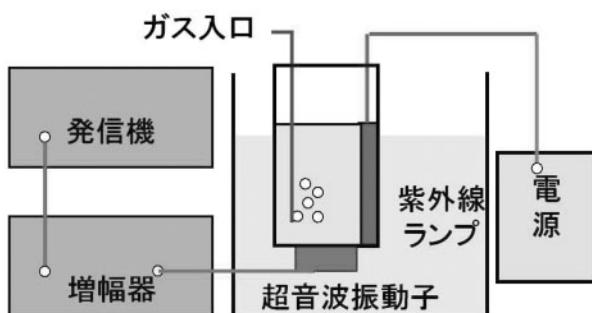


図9 超音波と紫外線の併用装置図

著者ら³⁷⁾は、図9のような円筒型容器の底面に周波数500 kHzの超音波振動子、側面に波長260 nmの紫外線ランプを設置した反応器を用いて、パラクロロフェノール水溶液を試料として実験を行った。パラクロロフェノールは蒸気圧が低く親水性であるため、主にOHラジカルにより分解する。超音波、紫外線、併用のいずれの場合も、濃度の経時変化は1次反応モデル(擬1次反応)に従ったので、見かけの分解速度定数を算出した。図10の左図に超音波、紫外線それぞれを単独に照射した場合およびそれらを併用した場合における、見かけの分解速度定数 k_{US} 、 k_{UV} 、 k_{US+UV} に及ぼす初期濃度の影響を示す。いずれの場合においても初期濃度が増加するにつれて見かけの分

解速度定数は小さくなる。これは反応がOHラジカルの供給に支配されているためと思われる。図10の右図に初期濃度に対する $[k_{US+UV} - (k_{US} + k_{UV})] / k_{US+UV}$ のプロットを示す。この値がプラスであることは相乗効果を有することを示す。初期濃度が高くなるにつれて相乗効果の割合は大きくなる。

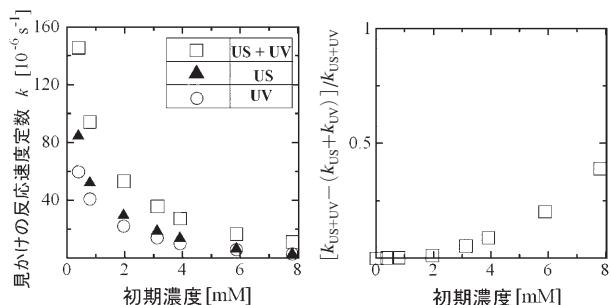


図10 超音波と紫外線の併用による反応の促進

本実験装置で超音波照射時の過酸化水素の濃度を測定したところ、過酸化水素濃度は、超音波单独の場合に比べて超音波と紫外線を併用した場合の方が小さかった。これらのことから、超音波と紫外線の併用による相乗効果のメカニズムは以下のように考えられる。超音波单独の場合は、パラクロロフェノールと反応しなかつたOHラジカル同士が再結合して、過酸化水素が生成する。超音波と紫外線を併用した場合は、再結合した過酸化水素が紫外線により再度OHラジカルに分解し、そのOHラジカルがパラクロロフェノールを分解すると考えられる。

7. おわりに

超音波による有機物質・高分子・微生物の分解、分解促進のための超音波反応器の最適化、および他の促進酸化法との併用について概説した。分解の機構は対象物によって異なるので、対象物に合わせた超音波の照射条件を選択することが重要である。また、超音波による分解をさまざまな分野で実用化するには、超音波反応器のさらなる高効率化が必要である。今後は、「操作が安全・簡単」、「装置が単純」、「環境負荷が小さい」といった超音波による分解の特徴に基づき、用途開発と装置開発が一体となった研究開発が望まれる。

引用文献

- 1) 超音波便覧編集委員会編:超音波便覧, pp.303, 丸善(1999)
- 2) Adewuyi, Y. G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4681 (2001)
- 3) Vajnhandl, S. et al.: *Dyes Pigm.*, **65**, 89 (2005)
- 4) Mostafa, M. A. K. et al.: *J. Polym. Sci.*, **33**, 311 (1958)
- 5) Basedow, A. M. et al.: "Ultrasonic Degradation of Polymers in Solution", Advances in Polymer Science, vol.22, p.83, Springer-Verlag (1977)
- 6) 太田和子ら: 高分子論文集, **41**, 739 (1984)
- 7) Sivalingam, G. et al.: *AIChE J.*, **50**, 2258 (2004)
- 8) Koda, S. et al.: *Polymer*, **35**, 30 (1994)
- 9) Okuyama, M. et al.: *J. Appl. Poly. Sci.*, **7**, 591 (1963)
- 10) 藤田光恵ら: 第13回ソノケミストリー討論会講演要旨集, p.142 (2004)
- 11) Sherba, G. et al.: *Appl. Environ. Microbio.*, **57**, 2079 (1991)
- 12) Piyasena, P. et al.: *Inter. J. Food Microbio.*, **87**, 207 (2003)
- 13) Oyame, I. et al.: *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 7294 (2005)
- 14) 実吉純一ら: "超音波技術便覧新訂版" p.844, 日刊工業新聞社(1974)
- 15) Mason, T. J. et al.: *Ultrasonics Sonochemistry*, **3**, S253 (1996)
- 16) 西本将明ら: 超音波テクノ, **15**, 44(2003)
- 17) 見手倉幸雄ら: 水処理技術, **43**, 259 (2002)
- 18) 小林信彦: 超音波テクノ, **14**, 124(2002)
- 19) Koda, S. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **10** (3), 149-156 (2003)
- 20) 安田啓司ら: 化学工学論文集, **27**, 449 (2001)
- 21) Asakura, Y. et al.: *J. Chem. Eng. Jpn*, **38**, 1008 (2005)
- 22) Asakura, Y. et al.: *Chem. Eng. J.*, **135**, 339 (2008)
- 23) Feng, R. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 231 (2002)
- 24) Yasuda, K. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **14**, 699 (2007)
- 25) Mitome, H. et al. : *Ultrasonics*, **40**, 683 (2002)
- 26) Asakura, Y. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **15**, 244 (2008)
- 27) Yasuda, K. et al. : *J. Chem. Eng. Jpn*, **32**, 347-349 (1999)
- 28) Adewuyi, Y. G.: *Environ. Sci. Tech.*, **39**, 3409 (2005)
- 29) Adewuyi, Y. G.: *Environ. Sci. Tech.*, **39**, 8557 (2005)
- 30) Gogate, P. R. et al.: *AIChE J.*, **50**, 1051 (2004)
- 31) Gogate, P. R. et al.: *Advance Environ. Res.*, **8**, 553 (2004)
- 32) Hart, E. J. and A. Henglein : *J. Phys. Chem.*, **90**, 3061 (1986)
- 33) Weavers, L. K. and M. R. Hoffmann : *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2727 (1998)
- 34) Ince, N. H. and G. Tezcanli : *Dyes Pigm.*, **49**, 145 (2001)
- 35) Shirgaonkar, I. Z. and A. B. Pandit : *Ultrason. Sonochem.*, **5**, 53 (1998)
- 36) Naffrechoux, E. et al. : *Ultrason. Sonochem.*, **7**, 255 (2000)
- 37) Rong, L. et al. : *J. Chem. Eng. Japan*, **36**, 1045 (2003)

表紙写真

クルマユリ(車百合)

ユリ科 ユリ属

クルマユリは、低地や高原～ハイマツが茂る少し前程の標高の草地に生え、背丈は30cm～1m。周囲の草むらから首を出し大きく反り返った花びら(花被片)の鮮やかなオレンジ色は非常によく目立ちます。花の直径は8cm前後でこの写真は花が一輪だけですが、まれに8～10個程も付けているモノに出会う事もあり、それは見事なものです。花被片に斑点のないものをフナシクルマユリと言い、富士山や上越地域に多く見られるそうです。車百合の名前は、茎からの葉の出たが木製の車輪あるいは、玩具の風車をイメージさせるようなところから由来します。(写真・文 北原音作)