

解 説

ソノケミストリーを応用した水質汚染物質の処理

安田 啓司

名古屋大学大学院工学研究科

(受取日 : 2013 年 2 月 6 日, 受理日 : 2013 年 2 月 26 日)

Application of Sonochemistry to Treatment of Water Pollutant

Keiji Yasuda

Faculty of Engineering, Nagoya University

(Received Feb. 6, 2013; Accepted Feb. 26, 2013)

In pure liquids and solutions, generation and collapse of bubbles caused by ultrasound result in extraordinary high local temperature and pressure. This phenomenon leads to physical and chemical effects called sonochemistry. Sonochemistry are attributed to high temperature and production of OH and H radicals that can decompose different kinds of water pollutant such as chlorinated organic materials, surfactants, polymers and germs. Among the technologies for wastewater treatment, the sonochemical method is very attractive because it is easy and safe to operate, and hardly produces its by-products. Development of a sonochemical reactor with high efficiency is necessary for its practical application.

Calorimetry of water is used for evaluating the ultrasound power in the reactor. The sonochemical efficiency is defined as the ratio of number of reacted molecules to ultrasound energy. For small reactors, the sonochemical efficiency has maximum values in the frequency range from 200 to 600 kHz. On the other hand, for large reactors, the sonochemical efficiency depends on the dimensions of the reactor in addition to frequency. Liquid mixing and the superposition of two ultrasonic fields enhance sonochemical reactions. The combination of sonochemical and other oxidation methods is a promising technology of decomposing water pollutants.

Keywords: sonochemistry, ultrasound, wastewater treatment, water pollutant, reactor, calorimetry.



安田 啓司

Keiji Yasuda

E-mail: yasuda@nuce.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

液体へ超音波を照射した際に発生する微小気泡（キャビティ）は、音圧が低いときに気体の溶解度が低くなるため生成し、その後、音圧の振動に伴い膨張・収縮しながら成長し、最終的に圧壊する。圧壊時には、局所的に数千℃、数百気圧の反応場が形成される。この現象を超音波キャビテーション（Fig.1）という。この局所的な高温・高压の場を利用した化学の分野はソノケミストリーと呼ばれ、化学反応の促進、ナノ粒子の合成、分離・抽出など様々な分野への応用が期待されている。

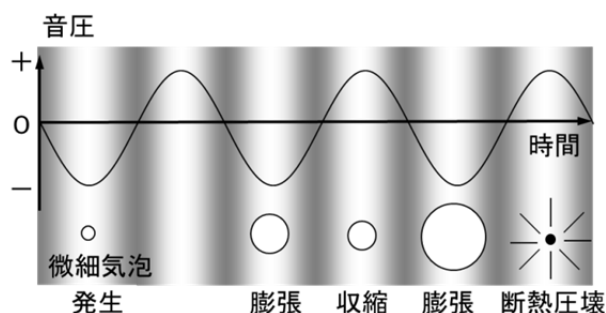


Fig.1 Ultrasonic cavitation.

環境汚染の問題で、ソノケミストリーが得意とするのは、水環境の浄化修復である。地球上には約 13.4 億 km³ (年間) 以上の水が循環・滞留している。日本の水資源賦存量（水資源として利用できる最大量）は年間 4,200 億 m³ 程度であり、そのうち 860 億 m³ の水が実際に使用されている。内訳は農業用水（66 %）、工業用水（15 %）、生活用水（19 %）で、これらは排水される。排水の 87 %は河川に 13 %は地下に流れ出る。このため、ソノケミストリーによる排水処理の実用化には、高効率な大型装置の開発が不可欠である。

本解説では、ソノケミストリー、水質汚染物質の分解、カロリーメトリー法による超音波エネルギーの測定、化学的定量法による反応器の性能評価、反応器の大型化と高効率化について述べる。

2. ソノケミストリー

排水に超音波を照射すると水中の様々な汚濁物質が分解する。物質分解で用いられる周波数は、分子の振動に比べるとかなり低いので、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い。超音波による物質分解は超音波キャビテーションに起因する。

超音波キャビテーションにおいて成長した気泡の圧壊過程はほぼ断熱的と考えられるので、簡単な熱力学の関係式と気泡の動力学の考察から、このときの気泡内の到達最大温度と圧力は次式で予測される。¹⁾

$$P_{\max} = P \left\{ \frac{P_{\text{liq}}(\gamma - 1)}{P} \right\}^{\gamma(\gamma - 1)} \quad (1)$$

$$T_{\max} = T_{\text{liq}} \left\{ \frac{P_{\text{liq}}(\gamma - 1)}{P} \right\} \quad (2)$$

ここで、 P_{liq} 、 T_{liq} は実験時の液体の圧力、温度、 P は T_{liq} と

平衡にある気泡内の圧力すなわち水の蒸気圧と気泡内気体の圧力の和である。 γ は気体の比熱比である。たとえば、25℃、1 atm にある水中では、崩壊時に気泡内部は、5,000 K、1,000 atm に達する。この局所的な高温・高压の場はホット・スポット（Fig.2）と呼ばれる。このように気泡の崩壊時には高温・高压の場が数ナノ秒程度と短時間ではあるが形成される。しかし、この時間は一般的な溶液内化学反応が進む時間（フェムト秒程度）に比べ十分長く、気泡内や気泡界面で様々な化学反応が進行する。超音波により発生したキャビテーションにより、短時間に高温・高压の反応場が生成、消滅を繰り返し、そのサイクルで気泡の周りに極端な温度勾配や圧力勾配が生じる。圧力の急激な変化は、気泡の周りに生じる衝撃波やずり応力場の原因となっている。これは、ミクロな攪拌効果や局所的な物質移動を促進する。一方、気泡内の温度は 5,000 K 以上に達するため気泡内分子は熱分解し、さまざまなラジカルが生成する。

このため、超音波による化学作用は、おもに気泡内の熱分解と気泡内外のラジカル反応が原因となる。また、物理的作用はキャビテーションの圧壊時に生じるマイクロジェット・衝撃波、ずり応力場や超音波の伝播に伴う振動加速度に起因する。超音波キャビテーションの代表的な作用を Fig.2 に加えて示す。

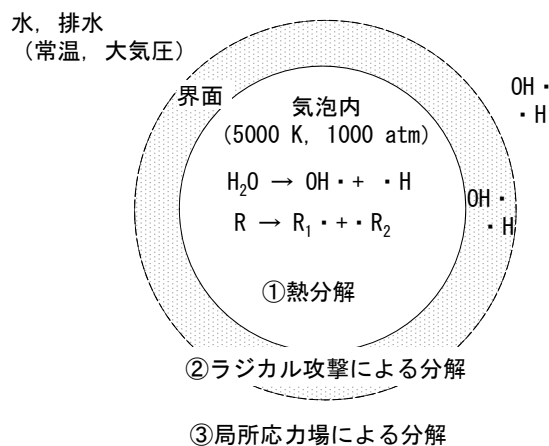


Fig.2 Reaction field of sonochemistry (Hot spot).

3. 化学物質の分解

3.1 環境汚染物質

超音波処理の対象となる水中の物質の例を Table 1 に示す。環境汚染物質である有機塩素化合物、内分泌攪乱物質、芳香族化合物、除草剤、染料、悪臭物質、界面活性剤などのほとんどの有機物質が超音波により分解できる。分解機構は気泡内の熱分解とラジカルの攻撃による分解に起因する。特に、四塩化炭素のような疎水性で沸点が低い物質ほど、熱分解の寄与が大きい。また、界面活性剤のような沸点が高くかつ両親媒性の物質は、主にラジカルの攻撃により分解する。すべての化合物において、最終的には二酸化炭素、塩素などの低分子に分解・無害化される。

3.2 高分子

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、プルラン、ポリエチレンオキサイドなどが報告されている。²⁾ 高分子鎖の切断挙動は、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、初期分子量、濃度、照射周波数などに依存する。条件によっては、数千程度の分子量まで分解する。例えば、尿素/NaOH 水溶液に溶解したセルロースは、超音波照射後約 70 %が不溶成分、30 %が水溶性成分となり、分子量数千以下のオリゴマーを与える。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。³⁾ 分解機構については、超音波によって生成した気泡の収縮時に生ずる気泡近傍の溶媒と高分子鎖との移動速度差、気泡内外のヒドロキシラジカルが関与すると考えられている。

3.3 殺菌・余剰汚泥

超音波によって殺菌できる細菌として、クリプトトリジウム、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、報告されている。⁴⁾ 殺菌は細胞膜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。**Fig.3** に 500 kHz の超音波を照射後の大腸菌の電子顕微鏡写真を示す。⁵⁾ 大腸菌は薄い細胞膜で取り囲まれた長軸が数ミクロン、短軸がサブミクロンの細長い回転楕円体のグラム陰性菌である。熱殺菌や塩素殺菌では内容物の漏出はほとんど観測されていないが、超音波処理を行うことで大腸菌全体が変形するだけでなく細胞膜が局所的に損傷し、細胞質が一部あるいは完全に漏出する。大腸菌のような薄い細胞膜をもつ細菌は酸化作用で殺菌され、クリスポリジウムのような固い細胞膜をもつ細菌は機械的な作用が有効である。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」ことなので、熱によるダメージが問題となる食品プロセスへの応用が注目されている。実用化のために、加圧処理、熱処理との複合処理も検討されている。

また、生物的水処理過程で発生する余剰汚泥が分解できる。**Fig.4** に示すように、余剰汚泥に超音波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膜が破壊する。活性汚泥の分解は、化学的作用よりも機械的作用の方が大きく、主に 20, 40 kHz の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もある。⁶⁾

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」、「汚泥を化学的にほとんど変形させないため、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」、「全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、アルカリ処理などとの併用も検討されている。

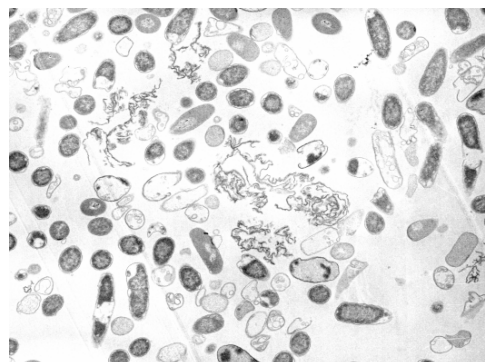


Fig.3 Electro micrograph of *E. coli* after ultrasonic irradiation at 500 kHz.

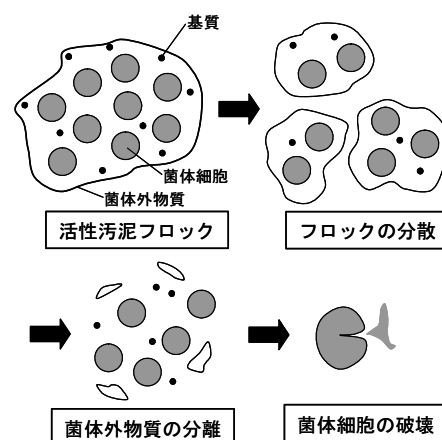


Fig.4 Schematic diagram of sludge degradation by ultrasonic irradiation.

4. ソノケミストリーの定量化

4.1 カロリメトリー法による超音波エネルギーの測定

ソノケミストリーでは、実験の再現性や効果の定量化のため試料に加えられた単位時間あたりの超音波エネルギーの全量を求める必要がある。超音波エネルギーは熱量測定から求められている。

水の入った容器底面や側面から超音波を照射すると、超音波は水面や水槽などの気-液や固-液の境界面で反射し、空気中にほとんど伝播しない。そのため、照射された超音

Table 1 Chemical substances decomposed by ultrasonic irradiation.

物質類	物質例	分解機構 (Fig.2)
有機塩素化合物	トリクロロエチレン, 四塩化炭素	①, ②
内分泌攪乱物質	ビスフェノール A, ノニルフェノール	①, ②
芳香族化合物	フェノール, ベンゼン	①, ②
除草剤	アトラシン, アラクロール	①, ②
染料	リアクティブブルー, アシッドオレンジ	①, ②
悪臭物質	二硫化炭素, ブチルスルフィド	①, ②
界面活性剤	ポリオキシエチレンアルキルエステル	②
高分子	ポリスチレン, プルラン	②, ③
病原菌	大腸菌, クリプトトリジウム	②, ③
汚泥	活性汚泥	②, ③

波エネルギーのほとんどは、水に吸収され熱エネルギーに変換される。この性質を利用して超音波照射による単位時間あたりの水の温度上昇から熱量を測定し、それを超音波パワー（単位時間の超音波エネルギー）とみなす「カロリメトリー法」が良く使用される。実際は **Fig.5** のように熱電対を用いて、超音波照射直後の短い時間での液体の温度上昇速度を測定することにより、液体に印加された超音波パワー P_u を次式から得る。

$$P_U = MC_P \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta T/\Delta t$ [K/s]は温度上昇速度、 C_p [J/kg·K]は水の定圧比熱容量、 M [kg]は水の質量である。

例として **Fig.5** の3種類の超音波反応器内の超音波パワーを測定した結果を以下に紹介する。超音波周波数はすべて 500 kHz、体積は(a) 0.4 L、(b) 0.05 L、(c) 40 L である。

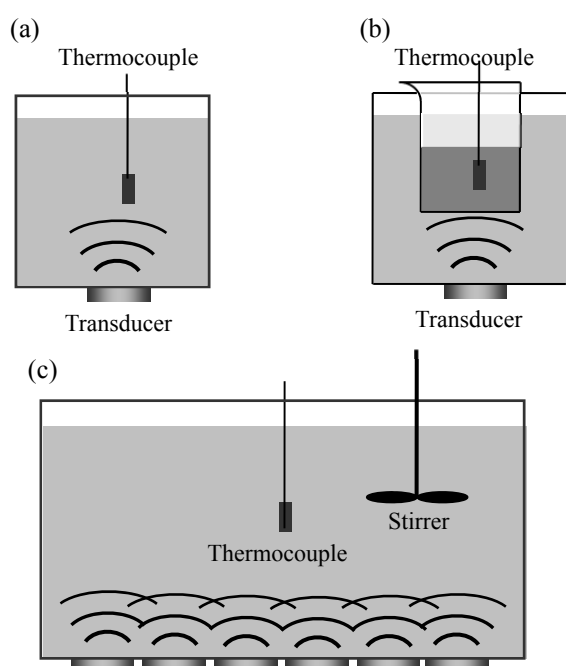


Fig.5 Type of reactor at 500 kHz (a) direct irradiation: volume 0.4 L, (b) indirect irradiation: volume 0.05 L, (c) direct irradiation to large reactor: 40 L.

Fig.6 にそれぞれの装置に超音波を照射したときの水温の経時変化を示す。温度上昇速度は、超音波照射開始1秒後から120秒までの温度データに対して1秒からの立ち上がり部分を直線近似して求めた。

(a) の装置では、温度上昇速度は 0.0155 K/s となり、水の定圧比熱容量を 4200 J/kg·K とすると、水に照射された超音波パワーは 25.4 W となる。(b) のように超音波を間接照射する場合でも、ビーカーなどの反応容器内に照射された超音波パワーをカロリメトリー法で測定できる。また、(c) のように水の容量が多い場合、超音波により上昇した温度の分布は不均一になることが多いため、水槽内を攪拌する。

Table 2 にそれぞれ装置について、3回実験を行って求めた超音波パワーの結果を示す。a と c は駆動電力が10倍違うにもかかわらず、（超音波パワー／駆動電力）の値が 0.84-0.86 と高い値を示し、駆動電力に依存しない。また、間接照射の場合は、（超音波パワー／駆動電力）の値が大きく低下し、試料内に超音波が伝搬しにくいことを表す。

カロリメトリー法は超音波が照射される反応容器が複雑な場合や、広い超音波周波数帯域で溶媒に印加される超音波パワーを推測できる利点がある。

注意点として、**Fig.6(b)**に示すように、超音波照射開始および超音波照射停止の直後に大きな温度変化がある場合があげられる。これは超音波によって熱電対が振動し、水との間で摩擦熱を生じた影響であり、超音波照射開始から1秒間程度の温度データは使用しないようにする。また、熱電対はなるべく溶液の中心部で、摩擦の低減や音響流による熱電対への気泡の付着を防ぐために、振動子の直上から数 mm 水平方向に離して設置すると良い。

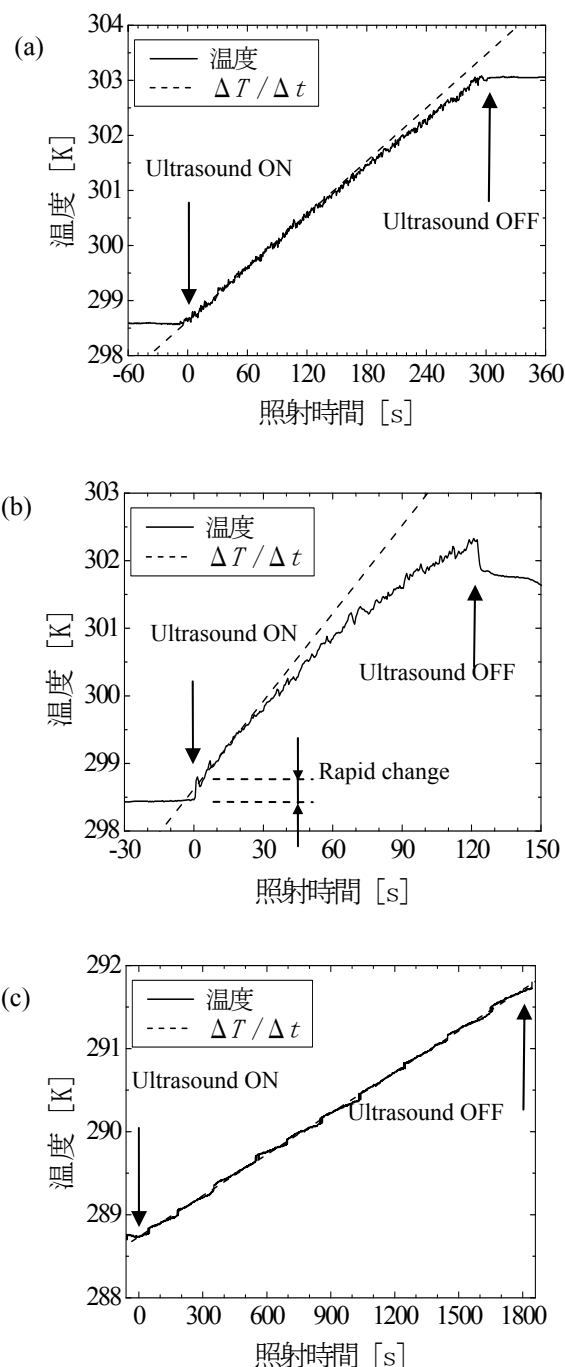


Fig.6 Change in water temperature with time (a) direct irradiation, (b) indirect irradiation, (c) direct irradiation to large reactor.

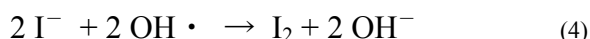
Table 2 Ultrasonic power and ratio of ultrasonic power to electric power (a) direct irradiation, (b) indirect irradiation, (c) direct irradiation to large reactor.

Reactor	Electric power P_E [W]	Ultrasonic power P_U [W]	P_U / P_E [-]
a	30	25.4 ± 0.8	0.84 ± 0.03
b	40	9.7 ± 0.9	0.22 ± 0.02
c	300	264 ± 3	0.86 ± 0.05

4.2 ソノケミカル効率

ソノケミストリーでは、試料に投入された超音波エネルギーが同じでも超音波周波数などによって化学反応量が大きく異なる。そこで、化学反応を利用したソノケミカル効率を尺度として、反応器の性能評価を行う。

濃度が 0.1 M の KI 水溶液に超音波を照射すると、水の熱分解から生じた OH ラジカルとヨウ化物イオン (I^-) から次式の反応により I_3^- イオンが生成する。 I_3^- イオン濃度は超音波照射時間に対して比例的に増加する。



ソノケミカル効率は、超音波反応器に投入された単位超音波エネルギー Q [J]あたりに生成した I_3^- イオンの物質質量 m [mol]で定義される。実際は I_3^- イオンのモル濃度 c [mol/L]と熱量測定から求めた超音波パワー P_U [W]から次式を用いて算出される。

$$SE = \frac{m}{Q} = \frac{c V}{P_U t} \quad (6)$$

ここで、 V [L]は KI 水溶液の体積、 t [s]は超音波照射時間である。

Fig.7 にソノケミカル効率の超音波周波数依存性⁷⁾を示す。なお、試料体積は 0.050 L である。比較的小型の超音波反応器では、超音波周波数が 200–600 kHz において化学反応性能が高い。

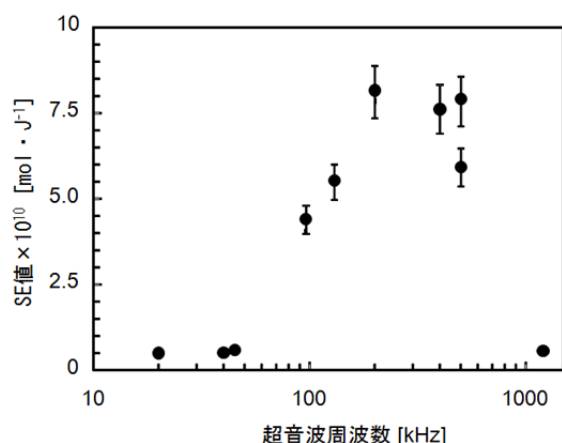


Fig.7 Frequency dependence of sonochemical efficiency for small reactor.

5. 超音波反応器の開発

5.1 大型反応器

超音波を利用した環境浄化技術を実用化するためには、処理量が多いので大型の超音波反応器を開発することが不可欠である。著者らは、VOC (Volatile Organic Compounds 揮発性有機物質)で汚染された土壌の処理を目的として、大型超音波反応器を作製した。⁸⁾

Fig.6 に VOC 汚染土壌処理システムの写真を示す。本システムは超音波洗浄槽と超音波分解槽から構成されている。超音波洗浄槽にて、超音波照射下で VOC 汚染土壌を水と接触させながら効率的に洗浄し、洗浄液中の抽出された VOC については後段の超音波分解槽にて分解、無害化することを目的としたシステム構成となっている。超音波洗浄槽には超音波物理作用が高い低周波域の 28 kHz を使用している。一方、超音波分解槽には、**Fig.7**の結果から、200–600 kHz の範囲で電気-超音波変換効率の高い 500 kHz の振動子を装着している。本装置の反応器内の最大容量は洗浄槽が 150 L、分解槽が 120 L である。洗浄槽にはランジュバン型の圧電振動子を 30 個装着した振動子ユニットを反応容器の側面に 2 個取り付け (2 台同時に発振した場合、最大 2400 W)。一方、超音波分解槽には、PZT 型超音波振動子 (直径 50 mm) が 6 個内蔵された振動子ユニット (161 × 236 × 73 (高さ) mm) を 600 × 400 (奥行) × 580 (高さ) mm の反応槽側面に 4 個取り付け (500 kHz 振動子ユニットへの合計の印加電力は 1200 W)。

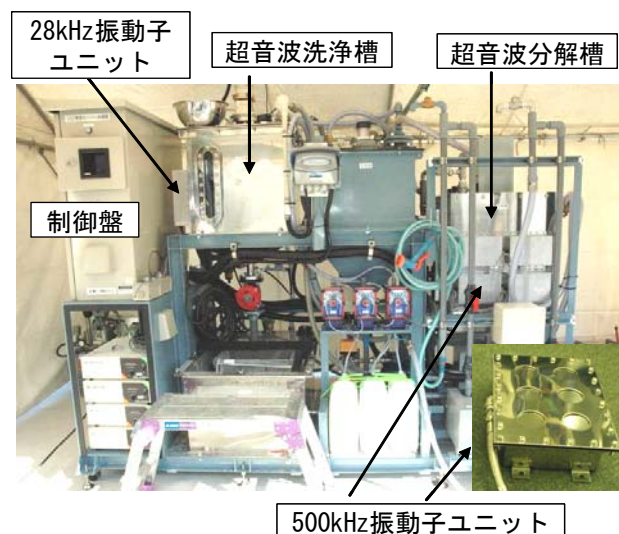


Fig.8 Apparatus for treatment of soil polluted with VOC.

洗浄槽と分解槽の反応性能を見積もるためにソノケミカル効率を求めた。その結果、28 kHz の超音波洗浄槽の SE 値は約 2.5×10^{-10} mol/J であることがわかった。⁹⁾ **Fig.7** から 20 kHz のラボスケールの超音波反応器の SE 値は約 0.6×10^{-10} mol/J なので、本結果はそれと比較して、約 4 倍高いことがわかった。本結果は、低周波超音波を使用する超音波反応器についてスケールアップの有意性を示している。

Fig.9 に 500 kHz 大型超音波反応器におけるソノケミカル効率の液高さの影響を示す。¹⁰⁾ 比較のために直径 70 mm の円筒型超音波反応器の結果を点線で示す。高周波大型超音波反応器のソノケミカル効率は液高さが 400 mm 付近で最大値を示した。さらに大型超音波反応器と円筒型超音波反応器のソノケミカル効率の値は近い値であった。

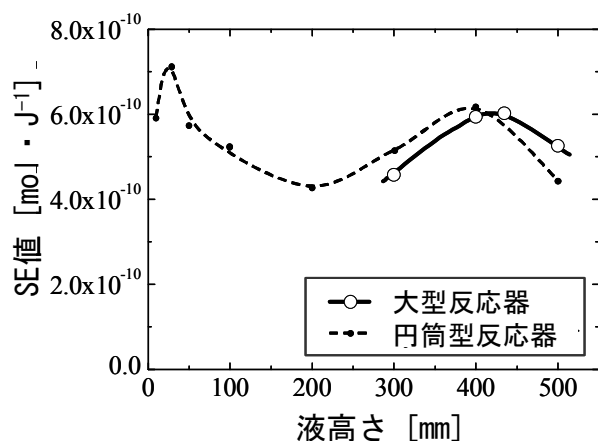


Fig.9 Effect of liquid height on sonochemical efficiency at 500 kHz.

5.2 反応器の高効率化

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機で混合しながら超音波分解実験を行った。¹¹⁾ Fig.10 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、反応量が増大する。Fig.10 の右図にはルミノール水溶液の発光写真を示す。青い部分は反応場を示す。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。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。さらに、500 kHz でも反応促進効率が得られている。^{12,13)} 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。

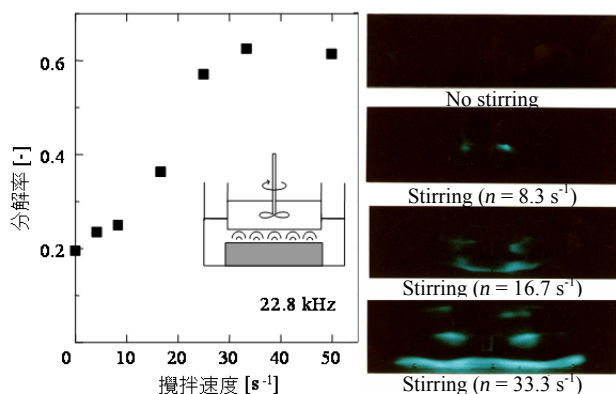


Fig.10 Effect of rotation speed on rate of decomposition at 22.8 kHz.

また、容器の底面と側面に振動子を設置した反応器を製作し、テレフタル酸を試料として音場の重ね合わせの効果を検討した。¹⁴⁾ Fig.11 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。このことから、超音波場の重ね合わせによって相乗効果があることがわかる。特に、同程度の周波数の場合、相乗効果が大きい。Fig.11 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。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である。さらに、パルス型の超音波場を重ね合わせることで、反応性能がより向上することを明らかにした。¹⁵⁾ 現在、重ね合わせ効果のメカニズム解明と最適化のために、シミュレーションにより音場、反応場の解析を行っている。

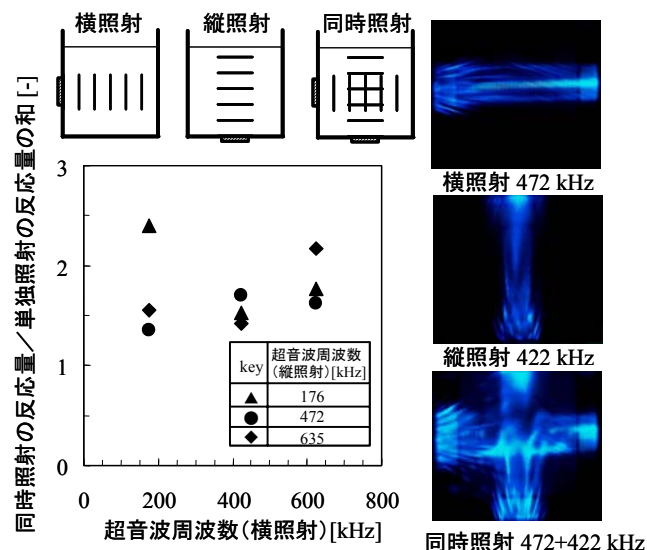


Fig.11 Synergistic effect of superposition of two ultrasonic fields on sonochemical reaction.

5.3 他の方法との併用

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、過酸化水素、光触媒、Fenton 法など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。

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。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量が増加するためと説明されている。¹⁶⁾ 紫外線と超音波の併用についても、ヒドロキシルラジカル量の増加が示唆されている。¹⁷⁾ オゾンマイクロバブルと超音波の併用でも、ジオキサン分解速度に大きな相乗効果が得られた。¹⁸⁾

Fig.12 にこれまで紹介した超音波処理の高効率化のための主な手段を示した。

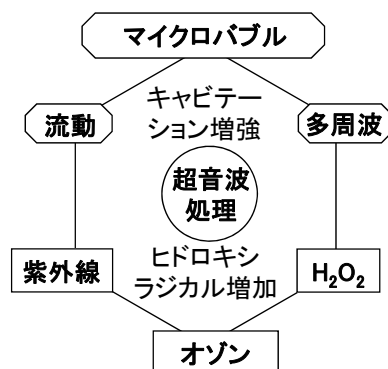


Fig.12 Combination between ultrasound and other methods.

超音波処理の実用化に向けて、今後もキャビテーション増強とヒドロキシラジカル増加の側面からのさらなる研究開発が進められるであろう。

6. おわりに

持続可能な社会の形成に向けて、超音波の化学作用あるいは物理作用が水質汚染物質の処理に有効であることを示した。最近では、ソノケミストリーを応用した実用的な取り組みも進みつつある。工場、学校、病院、家庭などの排水処理対象により処理量は異なるが、1日10トン以上の処理能力を有し安定に稼働する設備の検討が必要である。また、設備投資額やランニングコストの検討はほとんどなされていない。亜臨界、熱水、超臨界などの熱的な処理やプラズマ処理などの新しい技術との差別化、併用等も今後の検討課題である。常温、常圧下で利用できる超音波処理技術は、環境負荷の少ない技術としての発展が期待される。

文 献

- 1) T. Mason and J. P. Lorimer, *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1988).
- 2) A. M. Basedow and K. H. Ebert, *Adv. Poly. Sci.* **22**, 83–148, (1977).
- 3) S. Koda, *et al.*, *Polymer* **35**, 30–33 (1994).
- 4) 実吉純一, 菊池喜充, 能本乙彦, 超音波技術便覧新訂版, 日刊工業新聞, 東京 (1974).
- 5) S. Koda, M. Miyamoto, M. Toma, T. Matsuoka, and M. Maebayashi, *Ultrason. Sonochem.* **16**, 655–659 (2009).
- 6) 西本将明, 超音波テクノ **15**, 44–47 (2003).
- 7) S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, and H. Mitome, *Ultrason. Sonochem.* **10**, 149–156 (2003).
- 8) 安田啓司ら, 超音波テクノ **19**, 83–87 (2007).
- 9) Y. Asakura, *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.* **40**, 1088–1092 (2007).
- 10) Y. Asakura, *et al.*, *Chem. Eng. J.* **139**, 339–343 (2008).
- 11) K. Yasuda, *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.* **32**, 347–348 (1999).
- 12) K. Yasuda, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 07GH041-042 (2009).
- 13) Y. Kojima, *et al.*, *Ultrason. Sonochem.* **17**, 978–984 (2010).
- 14) K. Yasuda, *et al.*, *Ultrason. Sonochem.* **14**, 699–704 (2007).
- 15) Z. Xu and K. Yasuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 07HE071–074 (2011).
- 16) L. K. Weavers, F. H. Ling, and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2727–2733 (1998).
- 17) L. Rong, *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.* **36**, 1045–1049 (2003).
- 18) Z. Xu, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 07GD081-086 (2012).