

エタノール水溶液における特異なキャビテーション効果

高橋晋[†]・渡邊美香^{††}・伊藤幸雄^{†††}

Acoustic Cavitation Effects on the Peculiar Properties in Ethanol Aqueous Solutions

Susumu TAKAHASHI[†], Mika WATANABE^{††} and Yukio ITO^{†††}

ABSTRACT

To make clear the effects of acoustic cavitation upon the characteristic properties in ethanol aqueous solutions, we measure the dissolved oxygen content and the oxidation-reduction potential as well as the disappearance time of the micro-bubbles and the aspects of acoustic cavitation, for various concentrations, C, of the ethanol aqueous solution. As for the aspects of acoustic cavitation, a hydrogen bond of intermolecular and a liquid structure are predominant. The change of the cavitation and the physical properties value should consider a liquid structure of the ethanol solution.

Key Words: *Acoustic Cavitation, Ethanol Aqueous Solution, dissolved oxygen content, ORP*

キーワード: 超音波キャビテーション, エタノール水溶液, 溶存酸素濃度, 酸化還元電位

1. 緒言

超音波キャビテーション効果は、化学的作用と物理的作用に大別されるが、キャビテーション泡の生成・圧壊に伴う高温の反応場 (hot spot) は溶質・溶媒との相互作用によりラジカル生成を助長する。この作用を利用する化学分野がソノケミストリーである。ここで言うキャビテーション泡はマイクロバブルMBでもあり、この圧壊時には泡内部は数千℃、数千気圧以上になる。したがって、このようなhot spotにより、ラジカル形成が容易に起こり、水溶液の物性値などが大きく変化する[1]。

実際に、水溶液中での超音波照射、すなわちキャビテーション効果により、溶質の酸化および還元が生じる。水酸基ラジカルの補足は主として親油性ラジカル補足材の存在確率が高いキャビテーション泡の気液界面で生じている。さらに、キャビテーション泡近傍においては超臨界状態になっている[1]との考えもある。

また、親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性物質であるエタノール分子は、水と任意の割合で混合し、濃度によって非常に特異な性質を示す。たとえば、エタノール分子が示す部分モル体積は、水の中にエタノールを加えていくにつれて急激に減少し、エタノール水溶液20~25 wt%付近で最小となる。このとき、水の部分モル体積は最大となり、水はむしろ氷に近い構造をとる[2]といわれている。また、70 wt%の時に殺菌効果が最大となる[2]など、水分子とエタノール分子の相互作用が作り出す液体構造の変化が、その物

平成23年1月14日受理

[†] 工学部バイオ環境工学科・准教授

^{††} グリコ乳業(株)生産技術部

^{†††} 大学院工学研究科・教授

性や特性に大きな影響を与えている。

本研究では、キャビテーション効果による各種水溶液の物性などの変化とそのメカニズムを解明する第一歩として、エタノール水溶液中で超音波キャビテーションを発生させ、溶存酸素量DOおよび酸化還元電位ORPとキャビテーションの発生様相との関連性について検討を行った。

2. 実験装置と方法

Photo 1に超音波キャビテーション試験装置を示す。超音波発生装置はSONICS&MATERIALS Inc. VCX75を使用した。供試試料は超純水（アドバンテック東洋（株）RDF250NB、水質18MΩ/cm）とエタノール（関東化学（株）特級）を使用し、エタノール水溶液8, 15, 20, 25, 50, 75 wt%を作製した。

各エタノール水溶液に振動子先端を5 mm没水させ、振動子先端から容器底面までの高さをL = 48 mmとし、発信周波数f = 20 kHz、印加エネルギー654 J、振幅124 μm、出力750 Wで超音波を3分間照射した。

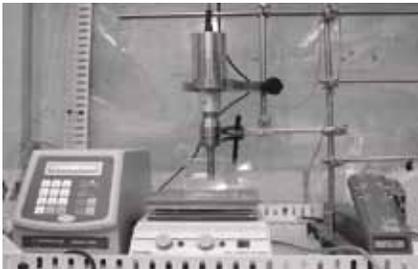


Photo 1 Acoustic cavitation test device

8, 15, 50 wt%においては膨大な泡の発生により乳白色状態になる。中でもC = 8, 15 wt%においてはその傾向が著しい。C = 20 wt%では、前後の濃度で安定したキャビテーション泡が大量に発生しているのに関わらず、不安定な発生様相を見せた。Photo 2のようなキャビテーション泡が少ない状態から瞬時に、25 wt%のように大量のキャビテーション泡が発生し、乳白色状態になり徐々に消失する過程を数回繰り返したのち、超音波照射2分後から安定したMBが発生した。また20 wt%においては、キャビテーションの発生が、振動端子先端から垂直下方の強い音場に限定されていた。Cが増大すると再び乳白色状態となるが、泡が高濃度で存在している傾向は弱くなっている。

しかし、C = 8~50 wt%でのキャビテーション泡の発生は、不安定かつ突発的な発生の様子が見られた。そのため、ビデオ撮影による詳細な解析を行った結果をPhoto 3に示す。

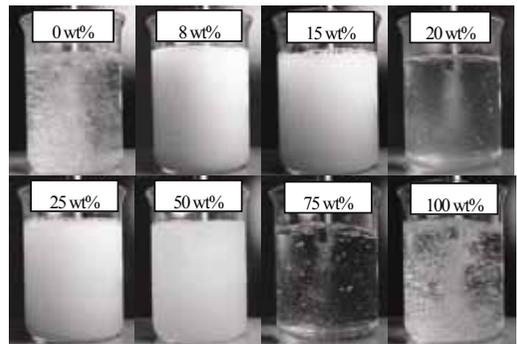


Photo 2 Aspects of cavitation for various concentrations C at fixed 60 s (300ml)

3. 500 mlビーカーでのキャビテーション発生様相

Photo 2に各エタノール水溶液を500 mlビーカーに300 ml入れて超音波を照射した時のt = 60 sのキャビテーション発生様相を示す。エタノール水溶液中では、水とエタノール単成分時に比べてキャビテーションの発生が著しく、特に濃度C =

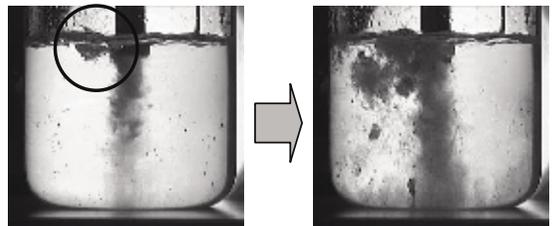


Photo 3 Air entrainment and the associated development of massive bubbles

500 mlビーカーでは、水面の表面積が小さく、振動端子から容器側面壁までの距離が短いため、振動端子先端から垂直下方の強い音場を軸として対流が発生し、水面に激しく波が発生している。この結果、振動端子先端が一時的に空気に接触し、空気を巻き込みキャビテーション泡発生きっかけになっていた。いずれの濃度でも水面から空気の巻き込みがあり、8~50 wt%において空気の巻き込みと同時に大量のキャビテーション泡が発生し、乳白色状態になっていた。しかし0, 75, 100 wt%のエタノール水溶液においては、空気の巻き込みが起きているのにも関わらず、巻き込み時に発生するキャビテーション泡が大きく、乳白色状態にはならなかった。

4. 5000 ml水槽でのキャビテーション発生様相

水面での波の発生を抑え、振動子先端が露出することによる空気の巻き込みを防ぐために、容器内径が約227 mmの5000 ml水槽を使用した。5000 ml水槽に2500 mlの水溶液を入れ、振動子先端から水槽底面までの高さは、500 mlビーカー使用時と同様に $L = 48$ mmとした。超音波の照射時間は1サイクル3 min ($t = 180$) 間とし、2回行った。それぞれ、キャビテーションの発生様相の観察と超音波照射停止後のキャビテーション泡の消失時間を目視により計測した。また、キャビテーション泡の消失後に、溶存酸素量DO (HORIBA社OM-14使用) および酸化還元電位ORP (東亜ディーケーケー社MM-60使用) を測定した。Photo 4にエタノール水溶液を5000 mlビーカーに2500 ml入れ超音波を照射した時の $t = 60$ sのキャビテーション発生様相を示す。

下方に向かうキャビテーション泡が左右に広く拡散することで、水面が波立たず、空気の巻き込みもないために安定したキャビテーション泡の発生を確認した。液中の暗く見える部分がキャビテーション泡の発生箇所であり、液全体が黒く見えるのは、大量のキャビテーション泡の発生を表している。

0, 100 wt%では、500 mlビーカーに300 ml入れて実験を行った際に観察したときよりキャビテーション泡が小さく量も少なかった。8, 15, 20 wt%でもキャビテーション泡自体は小さいものの、液全体に広く拡散するため、乳白色状態までには至らなかった。25, 50, 75 wt%においては、超音波照射開始直後から、振動端子先端から垂直下方の強い音場にキャビテーション泡が発生した。それが水槽底面に衝突し、もやもやと水槽下方から全体へと広がり、乳白色状態となった。

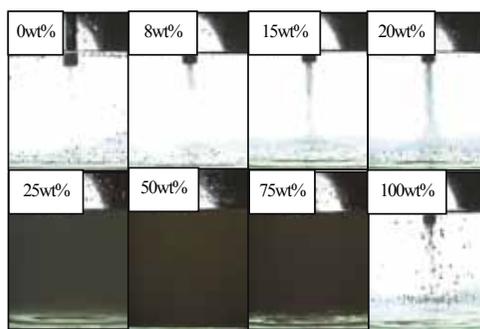


Photo 4 Aspects of cavitation for various concentrations C at fixed 60 s (1st, 2500ml)

Photo 5に超音波照射 $t = 120$ sのキャビテーション泡の様相を示す。

25, 50, 75 wt%で大量に発生したキャビテーション泡は、時間の経過とともに徐々に減少していき、25, 50 wt%は超音波照射の開始約2分後、75 wt%は約1分後から安定した様相を見せた。超音波照射2回目では、キャビテーション泡の発生様相は、終始Photo 5のような状態にあり大量のキャビテーション泡の発生は確認されなかった。また、キャビテーション泡のサイズは1回目、2回目ともに $100 > 75 > 0 > 50 > 8 > 15 > 20 > 25$ wt%の順で小さくなっていった。

75 wt%において500 mlビーカー使用時に空気を巻き込みながらも、キャビテーション泡が小さく乳白色状態にならなかったのは、空気の巻き込みにより発生した大きなバブルによって、小さなバブルが打ち消されたためと考えられる。

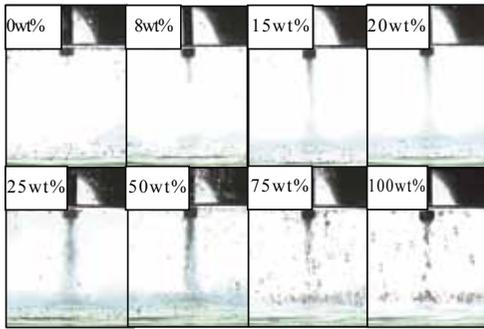


Photo 5 Aspects of cavitation for various concentrations C at fixed 120 s (1st, 2500ml)

Fig.1に超音波照射終了後にキャビテーション泡が消滅するまでの時間 t_d と C の関係を照射回数 n に対して示す. 超音波照射1回目, 2回目ともに25 wt%を頂点とした凸型の分布を示しており, キャビテーション泡の消失時間は, そのサイズの小ささとほぼ比例している. また, 水, エタノール単成分では, 超音波照射1回目, 2回目においてキャビテーション泡の消失時間に差が見られないが, $C=8-50\text{wt}\%$ では2回目の消失時間が短い傾向が見られる.

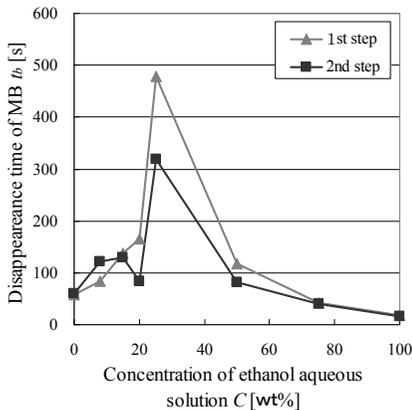


Fig.1 Dependence of disappearance time upon the concentration and the number of measurements n

Fig.2に溶存酸素量 a と C の関係を照射回数 n に対して示す. $C=0, 100 \text{ wt}\%$ では超音波照射前 (Standard) に比べ, 超音波照射後の溶存酸素量が増大している. これは試料内に含有している

酸素がキャビテーションの発生により溶液内に溶存したものと考えられる. また $C=8-75 \text{ wt}\%$ では溶存酸素量の大きな増加が見られない. これは水とエタノール分子間の相互作用にともなう液体構造が基因していると考えられる.

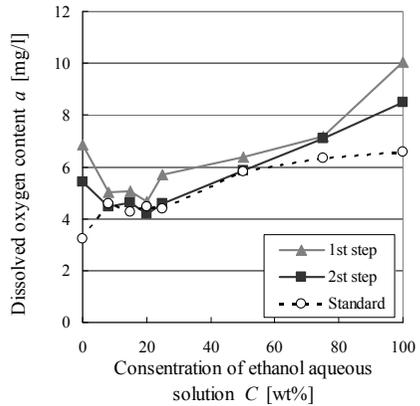


Fig.2 Dependence of dissolved oxygen content upon concentrations and number of measurements n

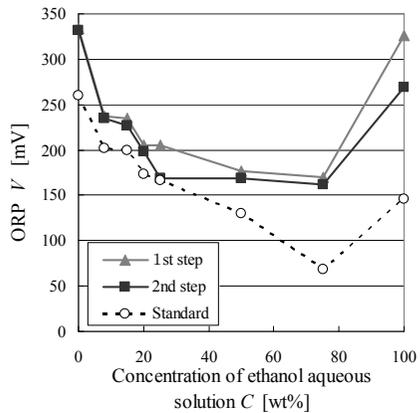


Fig.3 Dependence of Oxidation reduction potential upon concentrations and number of measurements n

Fig.3に, 酸化還元電位 V と C の関係を照射回数 n に対して示す.

超音波の照射により酸化還元電位は大きくなっており, 溶液内の酸化力が強くなっていることを示す. この酸化力はラジカルの形成によるものと考えられる. $C=0, 100 \text{ wt}\%$ の純物質に比

べ、 $C=8-75$ wt%で酸化還元電位が低いのは、ラジカル形成する水分子と溶存酸素の減少に基因するものと考えられる。また、 $C=100$ wt%に比べ、 $C=0-50$ wt%で酸化還元電位の増加が小さいのは、超音波照射のエネルギーが水素結合により形成させる液体構造の破壊に使われているためと考えられる[1].

5. 液体構想的考察

水是水分子同士が水素結合により連続的につながった会合体(クラスター)を形成していることが知られている。水素結合ネットワークにより形成されている水の液体構造は、氷の結晶構造を色濃く残し、隙間の多い構造になっていると考えられる。このような液体構造の中に親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性物質であるエタノール分子が溶け込む際は、OH基の親水性によって水の中に引き込まれ、疎水性をもつエチル基の周囲に存在するいくつかの水分子が協同的にエチル基を包み込むように水素結合を形成すると考えられる。結果的に水の構造の隙間にエタノール分子が入り込む形で混合溶液の液体構造をつくる疎水性水和構造を形成する[3].

この現象はエタノールのモル分率 $X_C=0.08$ (18 wt%) 付近がもっとも顕著であり、混合溶液中のエタノールの部分モル体積は、純エタノールのモル体積に比べ約1割近く体積収縮している。この際、一方の水分子の部分モル体積は極大を示していることから、水分子間の水素結合ネットワークの形成度が增大するとともに水分子間の水素結合力が強化されていると考えられる[3]. これ以降、エタノールの濃度が増すにつれて、疎水性水和構造は崩れさて、エタノール分子同士の会合が形成されていく。

$C=0$, 100 wt%で超音波照射後に溶存酸素量が増加するのは、それぞれ純物質で形成される液体構造の隙間に酸素が取り込まれるためであり、 $C=8-75$ wt%では疎水性水和構造の中に酸素が入り込みにくいと考えられる。特に $C=20$

wt%付近で溶存性がもっとも小さいのは、疎水性水和構造が強固なものであることを示す。また、Photo 2において $C=20$ wt%のキャビテーション泡の発生様相が、泡の少ない状態から少ない状態から空気の巻き込みによる乳白色状態になり、それが徐々に消失する過程を数回繰り返したのは、超音波照射と空気の巻き込みが疎水性水和構造を崩したことで大量のキャビテーション泡を発生し、泡の消失とともに再び構造形成する過程を繰り返したものと考えられる。

$C=20$ wt%以降、エタノール濃度が増えるに従って水分子間の水素結合力和形成度は緩やかに減少していくが、25 wt%においてはキャビテーション泡のサイズが最も小さく、滞留時間が長いことから、キャビテーション核の形成に最適な構造的空間と水素結合による界面張力が発生するポイントがあり、キャビテーション泡の発生が助長されたと考える。

6. 結論

エタノール水溶液におけるキャビテーション効果について、キャビテーション泡の発生様相、キャビテーション泡の消失時間、溶存酸素量および酸化還元電位を、エタノール水溶液の液体構造の濃度特性と併せて検討を行い、次の結論を得た。

1) 500 mlビーカーを使用した実験では、振動端子から容器側面壁までの距離が短いため、振動端子先端から垂直下方の強い音場を軸として対流が発生し、水面に激しく波が発生した。この結果、振動端子先端が一時的に空気に接触し、空気を巻き込みキャビテーション泡発生のおきかけになっていた。しかし、 $C=20$ wt%においてキャビテーション泡の生成と消滅を繰り返す特異な現象をみせたことは、エタノール水溶液の液体構造に基因するものと考えられる。

2) 5000 ml水槽を使用の実験では、下方に向かうキャビテーション泡が左右に広く拡散することで、水面が波立たず、空気の巻き込みもない

ために安定したキャビテーション泡の発生を確認した。C=25-75 wt%において、超音波照射1回目では大量のキャビテーション泡を発生したが、その際に含有酸素を溶液外に放出したために超音波照射2回目ではキャビテーション泡の生成が抑制されたと考える。

3) キャビテーション泡の消失時間はC=25 wt%がもっとも長くなった。目視での確認ではあるが、キャビテーション泡のサイズは100>75>0>50>8>15>20>25 wt%の順で小さくなっており、消失時間との相関が確認された。

4) 溶存酸素量がC=8-75 wt%で増加しにくいのは、水とエタノール分子が形成する疎水性水和構造の中に酸素が入り込みにくいと考えられる。また、超音波照射によるキャビテーションの発生にともない崩壊した液体構造は、照射停止後に再び再構築される。

5) 酸化還元電位は超音波照射後に大きくなっており、溶液内にラジカルが形成されていると

考える。しかし、超音波照射のエネルギーが液体構造の破壊に使われているため、C=100 wt%に比べ、C=0-50 wt%で酸化還元電位の増加が小さい。

6) エタノール水溶液におけるキャビテーションの発生様相と各種物性値の変化は、エタノールの濃度によって異なる水とエタノール分子間の相互作用、水分子間の水素結合力および疎水性水和構造を主体とする液体構造の変化を考慮する必要がある。

参考文献

- [1] 超音波便覧編集委員会, 超音波便覧, 305-323, 丸善, (1999).
- [2] 茅幸二・西信之, クラスタ, 65-78, 産業図書, (1994).
- [3] 荒川泓, 4℃の謎, 175-186, 北海道大学図書刊行会, (1991)