電解水における超音波キャビテーション効果と物性値変化

舘花志穂*・髙橋 晋**

要 約

本研究は超音波キャビテーションが、電解水や強電解水の物理化学的特性の変化に与える影響の解明を目的としている。実験は水道水、電解水、強電解水に超音波キャビテーションを5分間発生させ、その前後のイオン濃度、pH、電気伝導率EC、酸化還元電位ORPの変化を測定した。強アルカリ水は、ORPが大きく変化したが、その他では超音波キャビテーションによる大きな変化はみられなかった。

キーワード: 超音波キャビテーション、電解水、強電解水

Acoustic Cavitation Effects on Physical Properties Change in the Electrolysis Liquid

Shiho Tatehana* and Susumu Takahashi**

ABSTRACT

In this study aimed at the elucidation of the change that the effects of acoustic cavitation give to physical properties of the electrolysis liquid and the strong electrolysis liquid. The experiment is generated the acoustic cavitation for five minutes in tap-water, electrolyzed liquid and strong electrolyzed liquid. We examined relevance that the ion concentration, pH, EC and ORP are changed by acoustic cavitation. The strong alkali liquid showed the substantial change in ORP. However, this change counterbalanced the characteristic of the strong alkali liquid. There was no change in physical properties by irradiating with the acoustic cavitation.

Key Words: acoustic cavitation, electrolysis liquid, strong electrolysis liquid

平成26年1月8日受理

^{*} 機械・生物化学工学専攻・博士前期課程1年

^{**} 機械·生物化学工学専攻·准教授

1.緒 言

水はH原子2個とO原子1個から構成されており、電子 軌道は直径0.03nmほどの球形に近く、分子は水素結合 をしている1)。水素結合とは、電気的に陽性な水素が媒 介となって電気的に陰性な原子を結び付けて形成される 結合であり、結合力は共有結合よりもはるかに弱く、 ファン・デル・ワールス力よりは強い。この水素結合を 切断するためにかなりのエネルギーを要するため、同 族水素化合物の沸点と比較すると100℃という非常に高 い温度を示す。これはO原子と同様に水素結合をする、 N. Fでも同様のことが言える。水の特異な現象はこれ だけではない。例えば水の上に氷が浮くという現象が挙 げられる。氷の中で水分子は四面体構造, つまり「突っ 張った隙間の多い構造」である。温度が上昇しブラウン 運動が激しくなると構造中の分子が隙間に入りこむ。結 果、固体である氷より液体である水の密度が高くなるた め、氷が水に浮く。また、水はものを溶かす極性溶媒で あり、水分子は両極性分子である。そのため、あらかじ め多くのイオン類や化学物質が溶解している水道水は水 ではなく、もはや一つの溶液である。

一般的な水道水には、 H^+ 、 OH^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cl^- 等のイオン類や H_2O_2 、HClO等の化学物質が含有されている。また、日本の水道水は蛇口地点で塩素が0.1 mg/L以上含まれている必要があるため、塩素や $Ca(ClO)_2$ 、Na(ClO)といった塩素系化学物質を添加し、大腸菌等のバクテリアを殺菌している。このように、様々なイオン類や化学物質を含有している水道水に、ある物質を添加・除去した水や電場、磁場等のエネルギー下で物理処理した水があり、これらを機能水という 20 。

物質を添加した水の例として、パイウォーターや麦飯 石水等がある。パイウォーターは生態を正常化・活性 化・安定化させ、防御力をつける不思議な水であり、癌 や高血圧、アトピー性皮膚炎などの治療効果があり、さ らに動植物の成長を促進・抑制できると言われている。 麦飯石水は、麦飯石と呼ばれる多孔・多物質の石の層を 循環させた水であり、水が活性化するとともに豊富なミ ネラル分が水の濁りや臭い, 大腸菌の発生を抑制効果が あると言われている³⁾。このような医者泣かせな効果が あるといわれているパイウォーター、麦飯石水は共に化 学的効果及び信頼性が全くない水である。このような水 は他にもある。例えば、水道管に電磁石を付け、強い電 場や磁場の中を通過させると水の物性自体が変わるとい われている電磁場処理水や種子発酵エキス(水溶性イオ ン化ミネラル)を添加することでカルシウムを中心とし たミネラルが豊富になり、吸水性に優れた単分子イオン 化カルシウムウォーターなどがある。

水から物質を除去した水の例として、超純水が挙げられる。超純水は、電気抵抗率18.24 MΩ·cmで、主に洗

海・溶媒として使用されている。イオン交換措置や逆浸透純水製造装置を使ってイオン類を除去した後、脱気装置で溶存ガスを除去し、殺菌、脱塩を経て最後に固形分や微生物をろ過することで製造されている。また、このような処理を行った結果、H原子2個とO原子1個からのみで構成されているため、高純度な「水」といえる。物理的エネルギー下で処理をした水の例として電解水・強電解水がある。電解水とは、pH11~11.5のアルカリ水、pH2.7~5の酸性水のことを言う。

隔膜で陰極と陽極を隔てた電解槽にカルシウム化合物 を添加した水道水を入れ、電気分解することで得られ る。この時、陰極・陽極では次のような反応が起こる。

陽極: H₂O ⇔ 1/2O₂ + 2H + 2e⁻

 $2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-}$ 1/2Cl₂ + H₂O + 2e⁻ = HClO + H⁺

陰極: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^ 1/2O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$

陽極では電気分解後、主成分として H^+ 、 Na^+ 、HClO、Cl(g)が生成される。また、強電解水とは、pH11以上の強アルカリ水、 $pH2\sim2.7$ の強酸性水のことを言い、電解水と同様の電解槽に塩化ナトリウムを添加した水道水を入れ、電気分解することで得られる。この時、陰極・陽極では次のような反応が起こる。

陽極: $H_2O \Leftrightarrow 1/2O_2 + 2H + 2e^ 2Cl^- \to Cl_2 + 2e^ 1/2Cl_2 + H_2O + 2e^- = HClO + H^+$ $2Cl^- \to Cl_2 \uparrow + 2e^ Cl(aq) + H_2O \Leftrightarrow HCl + HClO$ $Cl^- + H_2O - 2e^- = ClO^- + 2H^+$

陰極: $2H_2O + 2e - \rightarrow H_2 + 2OH^ 1/2Cl_2 + H_2O + 2e^- = HCIO + H^+$ $Na^+ + HO^- \rightarrow NaOH$

また、陰極では次の反応により塩を生成する。 $Ca^{2^+} + 2OH^- \Leftrightarrow Ca(OH)_2 \downarrow$ $Mg^{2^+} + 2OH^- \Leftrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$ $Ca^{2^+} + CO_3^{2^-} \Leftrightarrow CaCO_3$

電解水・強電解水共に化学的な効果及び信頼性が認められている。アルカリ水・強アルカリ水は油脂やタンパク質などの有機物質への洗浄能力がある。また、酸性水・強酸性水は主に殺菌、除菌に用いられている。

超音波キャビテーション効果とは、超音波や衝撃波などにより水中の局所圧が低下することで発生する沸騰現象であり、マイクロバブル(MB)もしくはナノバブル(NB)の生成・圧壊が起こる 4 。MBとは、直径数十 μ cmの微細泡のことをいい、界面へ浮上する際には自己

加圧効果によるバブル内気体の熱分解をおこす。これにより圧壊時には数千度・数千圧の反応場(hot spot)を生成する。このhot spotは、溶質・溶媒の相互作用により酸化力の強いOHラジカルや次のようなラジカル類の生成を助長し、水溶液の物性に影響を与える

$$\begin{aligned} & \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} \cdot + \text{OH} \cdot \\ & \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N} \cdot \\ & \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} \cdot \\ & \text{O} \cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \\ & \text{N} \cdot + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO} \\ & \text{NO} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{NO}_2 \\ & \text{OH} \cdot + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 \\ & \text{OH} \cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 \end{aligned}$$
 (1)

ラジカルとは、原子を取り巻く電子のうち、通常は 同じ軌道上に2個ずつペアで存在している共有電子のう ち、何らかの条件で軌道上に電子が一つしかない状態 (不対電子) の分子である。この電子の穴を埋めようと するために酸化力が強くなる。また、存在時間も10 ns とかなり短い。MBの特性はこれだけでない。例えば、 バブルの表面がマイナスに帯電しており、プラスの電荷 を持つ物質や油分を吸着し浮上分離することができる。 また陽イオンを吸着し、その表面に陰イオンを配位させ イオンの集合領域をつくり、高濃度のイオン膜を生成す る。バブルが縮小する際に縮小速度が増加し、バブル内 の分子がイオン膜に放出、イオン化する。その結果、 イオン類が濃縮されフリーラジカルが発生する。しか し、イオン濃度の増加は気体の溶解量を低下させる効果 (Salting効果) があるため、バブルを安定化させる方 向に作用しNBとなる。また、MBのhot spotによる殺菌 効果は微々たるものであり、オゾンガスと併用すること で強力な殺菌効果を生み出している。

本研究では、超音波キャビテーション効果が電解水及び強電解水の物性や特性に与える変化の解明を目的として、電解水・強電解水に超音波を照射し、イオンクロマトグラフによるイオン量の変化やpH、電気伝導率EC、酸化還元電位ORPの関連性について検討した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 供試試料

大学構内から採取した水道水,電解水製造器 TREVI FW-150より採取した電解水及び強電解水を使用した。

2.2 実験装置

超音波発生装置はSONIC&MATERIALS Inc.VCX75を使用した。各イオン濃度の測定はSHIMADZU高速クロマトグラフを使用した。また、pH, EC, ORPはマルチ水質計(TOA DKK製, MM-60R)により測定を行った。

2.3 実験条件

水道水,電解水,強電解水400 mlに超音波発生装置の振動子先端を10 mm没水させ,振動子先端から容器底面までをL=8.8 mmとした。発信周波数f=20 kHz,振幅124 μ m, 出力750 Wで超音波を5分間照射した。

3. 実験結果

Figure 1 に水道水へ超音波を照射した前後のイオン 濃度を示す。どのイオンも照射後に減少していることが わかる。これは界面付近でバブルが破裂する際、水分子 と一緒にイオン類も気相へ飛んでいるためであると考え る。Figure 2,3 にアルカリ水、酸性水へ超音波を照 射した前後のイオン量を示す。2つのデータを見ると著 しい成分変化は見られない。

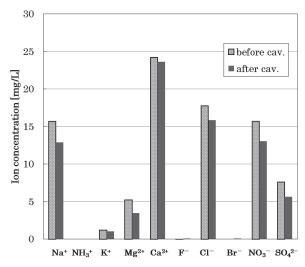


Figure 1 Ion concentration of tap-water in acoustic cavitation

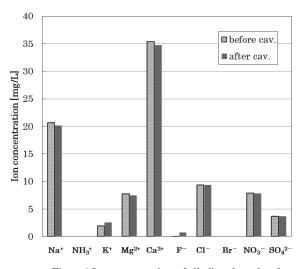


Figure 2 Ion concentrations of alkaline electrolyzed liquid in acoustic cavitation

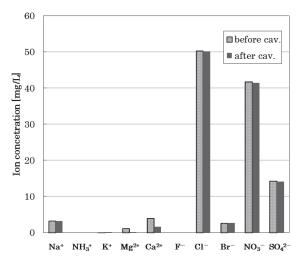


Figure 3 Ion concetrations of acid eletrolyzed liquid in acoustic cacitation

Figure 4, 5に強アルカリ水, 強酸性水へ超音波を照射した前後のイオン量を示す。2つのデータを見るとどちらとも Na^+ , Cl^- が減少している。これは水道水と同様に界面付近でバブルが破裂する際、水分子と一緒にイオン類も気相へ飛んでいるためであると考える。

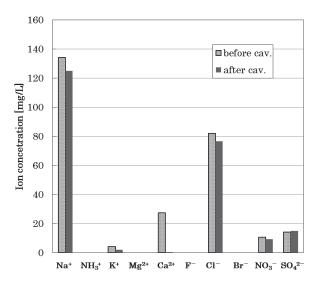


Figure 4 Ion concentrations of strong alkaline electrolyzed liquid in acoustic cavitation

Figure 6に水道水、電解水、強電解水に超音波を照射前後のpHの変化を示す。酸性水と強酸性水に変化がないのに対し、水道水、アルカリ水(al-liq.)、強アルカリ水(S-al-liq.)はわずかながらpHが低下している。酸性水(ac-liq.)、強酸性水(S-ac-liq.)は変化が無い。pHの低下は超音波を照射により、反応式(1)のラジカル類や H_2O_2 、 HNO_3 といった酸化性物質が増加したためであると考えられる。

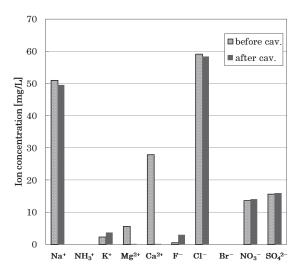


Figure 5 Ion concentrations of strong acid electrolyzed liquid in acoustic cavitation

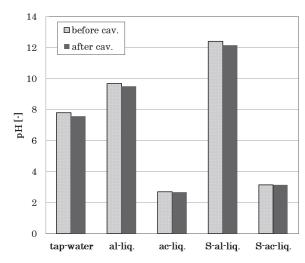


Figure 6 pH of tap-water and electrolyzed liquids in acoustic caytation

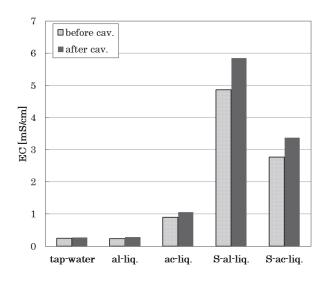


Figure 7 EC of tap-watar and electrolyzed liquids in acoustic cavitation

Figure 7に超音波を照射前後のECの変化を示す。特に強アルカリ水、強酸性水では超音波を照射後、ECの大きな増加が見られる。超音波を照射することで温度が10℃程度上がり、分子やイオン類のブラウン運動が激しくなると同時に移動度も上昇するためECが上昇したと考える。また、強アルカリ水、強酸性水では、HCI、HCIOやNaOHなどの解離が進行したものと考えられる。

Figure 8に超音波を照射前後のORPの変化を示す。強酸性水以外では照射後に増加した。これはOHラジカルが生成されたことでH₂O₂やHCIOといった酸化性物質の生成が助長されたためであると考える。特に強アルカリ水では、還元性の水質が酸化性に転じている。これは、溶液中に元々存在していた還元性物質が超音波照射により、結果的に生成された酸化性物質と中和をしたためであると考える。照射後の強アルカリ水を放置していると白色沈殿物が生成されていた。これは中和で生成された塩類であると考えられる。また、これらの考察から強アルカリ水のORPがプラス側に転じたことでタンパク質の除去や殺菌といった特性の効果が低減されたと考える。

超音波照射にはこのような効果がありながら変化を示さなかった強酸性水は、照射前の時点で溶液内に大量の酸化性物質が存在している。そのため、超音波照射による酸化性物質のわずかな生成程度では変化を示さなかったと考える。

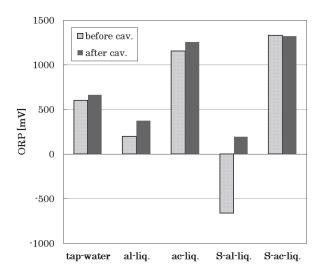


Figure 8 ORP of tap-watar and electrolyzed liquids in acoustic cavitation

4. 結 言

水道水,電解水,強電解水に超音波を照射してもイオン濃度に変化はなかった。また、pHやECも同様である。強アルカリ水においてORPは大きな変化を示したが、これはタンパク質の除去や殺菌といった強アルカリ

水の特性の効果を相殺するものであった。

以上の結果から、超音波キャビテーションよる大きな物性値変化への効果は見られなかったと言える。キャビテーションによる生成するMBは様々な特性を持っている。しかし、内部ガスが空気だけでは、それ自体の化学的効果はわずかなものであり、有効活用するためには使用用途と内部ガスの選択をする必要があると考える。

参考文献

- 1) Walter J. Kauzman, David Eisenberg, 水の構造と 物性, (株)みすず書房, pp74-257 (1975)
- 2) ウォーターサイエンス研究会編, 機能水の科学と利用技術, ウォーターサイエンス研究会, pp43-94 (1999)
- 3) 綿抜邦彦, 久保田昌治 監修, 新しい水の科学と 利用技術, ㈱サイエンスフォーラム, pp243-283 (1992)
- 4)超音波便覧編集委員会編,超音波便覧,丸善㈱, pp305-312 (1999)