

エタノール水溶液における 超音波キャビテーション効果と物性値変化

舘花 志穂*・高橋 晋**

要 旨

本研究では、超音波キャビテーション効果によるエタノール水溶液の物性や特性変化とその液体構造変化のメカニズム解明を目的として、エタノール水溶液に超音波を30秒間照射し、ヨウ素滴定法及び有機溶媒用DO計による溶存酸素量DO、KI法によるOHラジカルの生成量とキャビテーション泡の発生様相の関連性について検討した。その結果、エタノール水溶液の液体構造は10～40wt%、50～70wt%および80～100wt%の範囲で大きく異なる構造を取っていると考えられる。

キーワード：超音波キャビテーション，エタノール水溶液，溶存酸素測定，液体構造

Acoustic Cavitation Effects on Physical Properties Change in the Ethanol Aqueous Solution

Shiho TATEHANA* and Susumu TAKAHASHI**

ABSTRACT

In this study aimed at the elucidation of the mechanism that the effect of acoustic cavitation gives to physical properties and liquid structure of the ethanol aqueous solution. The experiment generated the acoustic cavitation for 30 seconds in the ethanol aqueous solution. We examined relevance to the aspects of acoustic cavitation and to dissolved oxygen that was measured by dissolved oxygen meter for organic solvent and by iodometric titration method. Dissolved oxygen showed a different tendency in the dissolved oxygen meter for the organic solvent and the iodine titration method. Radical OH showed the increasing tendency. It is thought that a liquid structure of the ethanol aqueous solution is different in 0wt%, 10～40wt%, and 50～70wt% and 80～100wt%.

Key Words : *acoustic cavitation , ethanol aqueous solution, dissolved oxygen, liquid structure*

平成 27 年 1 月 8 日受理

* 大学院工学研究科・M2

** 大学院工学研究科・准教授

1. 緒言

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。この現象に伴う高温の反応場 (hot spot) は、溶質・溶媒の相互作用により酸化力の強い OH ラジカルの生成を助長し、水溶液の物性に影響を与える。実際に超音波照射によるキャビテーション効果で溶質の酸化および還元が起こる^{1~4)}。

エタノールは親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性物質であり、水と任意の割合で混合する。さらにエタノール水溶液は、濃度によって特異な性質を示す。例えば、エタノール水溶液中のエタノールの部分モル体積は 20wt% (モル分率 = 0.089 [-]) 付近で極小値を示す。また、エタノール水溶液に超音波を照射した際に発生するキャビテーション泡は、溶液の濃度により発生様相が大きく異なる。これらの現象はエタノール水溶液中で形成される水分子とエタノール分子の相互作用による多様な液体構造に起因し、濃度により変化する液体構造が水溶液の物性や特性に大きな影響を与えている^{5~7)}。

本研究では、超音波キャビテーション効果によるエタノール水溶液の物性や特性変化とその液体構造変化のメカニズム解明を目的として、エタノール水溶液に超音波を照射し、ヨウ素滴定法及び有機溶媒用 DO 計による溶存酸素量 DO、KI 法による OH ラジカルの生成量とキャビテーション泡の発生様相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

超純水 (水質 18M Ω /cm) とエタノール (関東化学 (株) 特級) を使用し、エタノール水溶液を 10wt% ごとに作成した。

2.2 実験装置

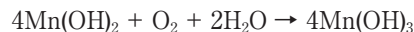
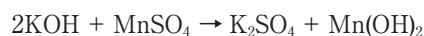
超音波発生装置は、SONIC&MATERIALS Inc. VCX75 を使用した。有機溶媒用 DO 計 (飯島電子工業 (株)) はガルバニ式電極を使用した。KI 法では分光光度計 (SHIMADZU UV-1650PC) を使用し、 I_3^- の吸光度を測定した。

2.3 実験条件

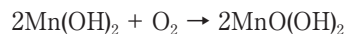
エタノール水溶液 400ml (溶液温度: 293 ± 1 K) に超音波発生装置の振動子先端を 10mm 没水させ、振動子先端から容器底面までを $L=8.8$ mm とした。発信周波数 $f=20$ kHz, 振幅 124 μ m, 出力 750W で超音波を 30 秒間照射した。各物性値は、超音波照射前、照射後、照射後 24 時間静置したものを測定した。

2.4 ヨウ素滴定法による溶存酸素の定量

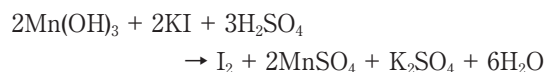
試料に硫酸マンガ (II) を加え、水中の溶存酸素による酸化作用で水酸化マンガ (III), または酸化水酸化マンガ (II) を生成させる。この操作で溶存酸素が固定されることにより、溶存酸素の放出を防ぐ。



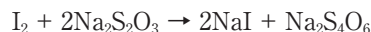
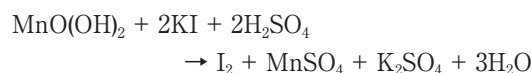
または、



次に硫酸を加えると沈殿物は溶け、ヨウ素が遊離してくる。これをチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。



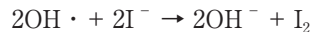
または、



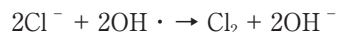
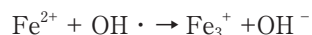
この滴定法によって、溶液内にあるすべての溶存酸素 DO を測定することができる。

2.5 KI 法による I_3^- の測定

0.1M KI 水溶液に超音波キャビテーションを発生させることで、生成した MB・NB の圧壊時に OH ラジカルが発生する。生成した OH ラジカルは解離している I^- と反応し、 OH^- として安定する。



OH ラジカルの反応過程で生成された I_3^- を分光光度計で検出すると、逆滴定的に OH ラジカルの生成量が求められる。なお、 I_3^- は分光光度計で 355nm 付近に検出される。また、イオンを多く含む水溶液を使用すると、下式のように I^- 以外と反応してしまう。



そのため、KI 法を用いてバブルを発生させる場合、溶存ガスや塩類、イオン等の影響を少なくするために超純水を用いた。

3. 実験結果

3.1 キャビテーション泡の発生様相

0, 80, 90, 100wt% で大きなバブルが発生するのに対し、20 ~ 70wt% では溶液が白濁するほどの微細なバブルが発生した。Photo 1 にキャビテーション泡の発生様相を示す。10wt% は、20 ~ 70wt% のように白濁するほどではないが、微細泡が発生した。また、発生した微細なバブルは超音波停止後、20 ~ 70wt% の消失時間に対し、10wt% は消失時間が長いことが確認された。

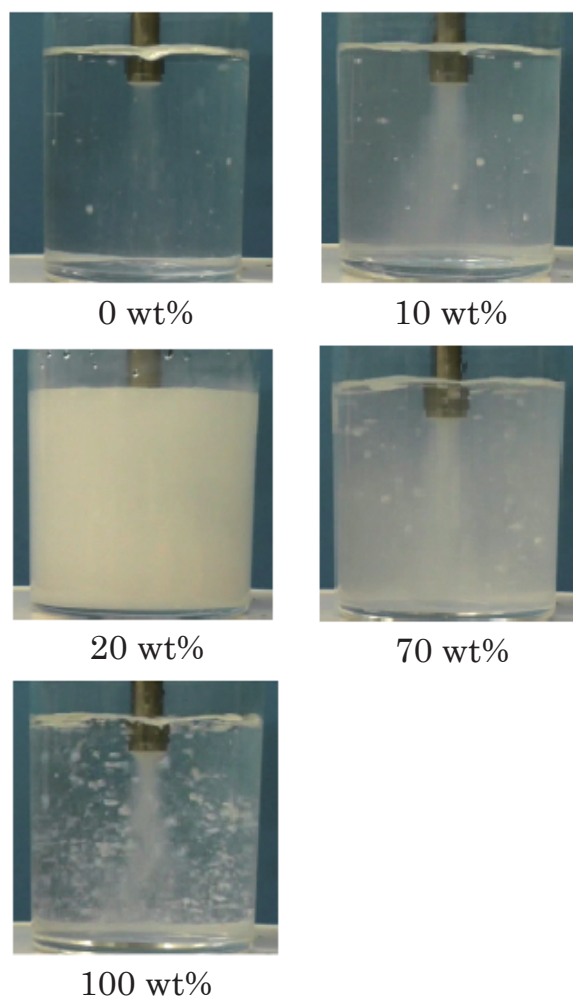


Photo 1 Aspects of cavitation for various concentrations C at fixed

3.2 有機 DO 計による溶存酸素 DO 測定

Figure 1 に有機溶媒用 DO 計で測定した DO と濃度 C [wt%] の関係を示す。照射前の DO（以下 DO_{ob} ）は、0wt% を基準に 30wt% まで減少傾向を示し、その後 70wt% までは増加に転じる凹型の線形をとった。70wt% 以降はほぼ一定を示している。照射後の DO（以下 DO_{oa} ）の 0, 10, 80, 90, 100wt% は、超音波による脱気効果により減少している。しかし、20～70wt% では照射前より増加する凸型の線形を示した。特に 30～70wt% が大幅な増加傾向を示した。照射後 24 時間静置したエタノール水溶液は、照射前と同じような傾向の線形をとることが分かった。

これらの傾向を示す要因として、エタノール水溶液の液体構造が起因していると考えられる。特に 30wt% 付近のエタノール水溶液は、構造内にガスを抱え込むような構造を形成しており、有機溶媒用 DO 計では感知し切れなかった。これが超音波による衝撃で、構造が歪むと同時に構造内のガスが膨張し、外に放出したため照射後は増加傾向を示したと考える。また、24 時間静置すると放出した酸素を抱え込みながら照射前と同様の構造へ戻る傾向にあると考えられる。

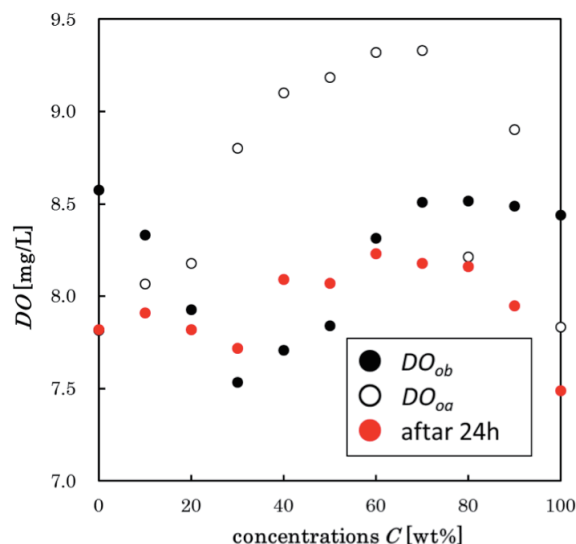


Figure 1 DO with concentrations C (DO meter for organic solvent)

3.3 ヨウ素滴定法による溶存酸素 DO 測定

Figure 2 にヨウ素滴定法による DO と濃度 C [wt%] の関係を示す。照射前の DO（以下 DO_{lb} ）は 0wt% を基準に 60wt% まで増加傾向を示し、その後 100wt% まで減少傾向を示す凸型の線形をとった。ただし、60wt% 以降で示す減少傾向は 10wt% ごとに勾配が変化している。照射後の DO（以下 DO_{la} ）は 0wt% を基準に 70wt% まで増加し、その後 100wt% まで減少傾向を示す凸型の線形をとった。ただし、20wt% 前後や 90wt% 前後で勾配変化がみられる。照射前後の溶存酸素量を比較すると、キャビテーション効果により脱気されていることがわかる。また、グラフのピークが 60wt% から 70wt% に推移している。超音波照射前後の変化量をエタノール水溶液だけで見ると 50wt% が最も脱気されており、10wt% が最も脱気されにくいことがわかる。

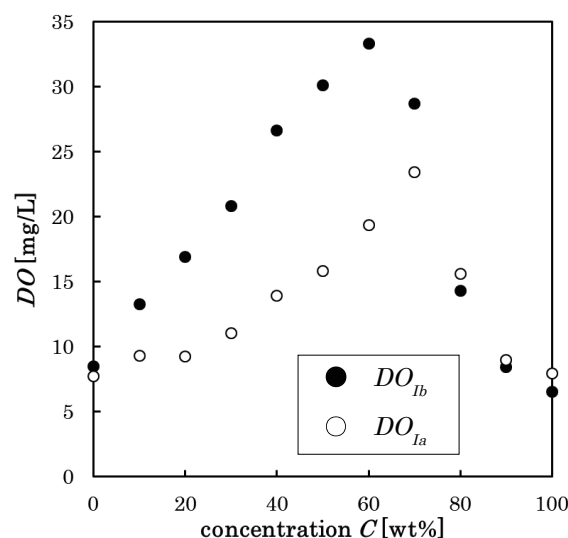


Figure 2 DO with concentrations C (Iodimetric titration method)

3.4 有機溶媒用 DO 計とヨウ素滴定法の比較

Figure1 と Figure2 を比較から、それぞれの DO を次のように定義することができる。

DO_{ob} : 構造外にある DO

DO_{oa} : 構造外にある DO に加え、構造の歪みにより構造外に放出された DO

DO_{ib} : 溶液内全体の DO

DO_{ia} : 構造外にある DO や構造の歪みにより放出した DO に加え、超音波を照射して構造に歪みが生じても構造外に放出されず、構造内に残存した酸素、もしくは一度歪んだ構造が再構成される際に構造中に抱え込まれた DO

また、Figure2 の照射前後の DO 変化量は脱気され、気相へ放出された分の DO であることから、次のように定義することができる。

$DO_{ib} - DO_{ob}$ = 液体構造内に抱え込まれている酸素量

$DO_{ia} - DO_{oa}$ = 液体構造内に残存したガスであり、一度歪んだ構造が再構成される際に構造中に抱え込まれた酸素量

以上から、DO のほとんどが構造内に抱え込まれており、 DO_{ia} の値は、液体構造の強度に起因すると考えられる。実際に計算してみると、各濃度間での DO_{ib} の変化量が DO_{ob} より格段に大きいためグラフの形状は DO_{ib} と大差はない。つまり、 DO_{ib} で測定された DO のほとんどが構造内に抱え込まれていると考えられる。また、 $DO_{ia} - DO_{oa}$ の値が高いということは、液体構造の強度が高いといえると考えられる。

3.5 DO とキャビテーション泡発生様相の関連性

DO_{ib} を構造内に抱え込まれているガス量と仮定してキャビテーション泡の発生様相との関連性を考える。 $DO=15\text{mg/L}$ 前後でキャビテーション泡の発生様相が大きく異なる。 $DO=15\text{mg/L}$ 以下は 0, 10, 80, 90, 100wt% であり、10wt% 以外は超音波を照射すると大きなバブルを発生させる。10wt% のみ微細泡を発生させるのは、液体構造に起因しているものだと考える。10wt% は水の支配下にあり、超音波照射により圧力がかかることでメタンハイドレードのような、エタノール分子を水分子の籠で包むような構造をしていると考えられる。エタノールは疎水性物質であるため、バブル界面に疎水基を配位し吸着させる。このためハイドレード構造を形成することで、必然的にエタノール分子と水分子間にガスが抱え込まれる。ただし、エタノール分子は水分子に対して絶対的に少ないため、抱え込まれるガス量が少ない。また、10wt% は超音波照射による脱気が最も少ない。つまり液体構造の強度が高いため微細なキャビテーション泡は発生するが、その発生量が少ないと考える。また、80wt% は 10wt% の DO と同じような値を示すが全く異なる発生様相を示す。80wt% はエタノールの支配下にある溶液である。エタノールは水素結合を持

つ鎖状構造であるため、エタノール支配下の場合、多くのガスを抱え込めるハイドレード構造のような構造はできにくい。そのため微細法ではなく、大きな泡が発生するのだと考える。20 ~ 70wt% は $DO=15\text{mg/L}$ 以上であり、構造内に大量のガスを抱え込んでいる。

3.6 KI 法による OH ラジカル生成の確認

Figure 3 に超音波照射 6 分後の吸収率 $Abs.[-]$ と濃度 $C[\text{wt}\%]$ の関係を示す。KI はエタノールに溶解しにくい物質であり、90wt% と 100wt% ではなかなか溶解しない。また、溶解に時間を要するため光エネルギーを受けやすく、 I_3^- の生成が進行する。実際に 90wt%, 100wt% に KI を溶解させると光を遮断しているにもかかわらず、黄色に変色していた。そのため、Figure 3 を評価・検討するにあたって 90wt% と 100wt% は除外する。これを踏まえた上で Figure 3 を見ると、微小ながらも増加傾向にあることがわかる。エタノールは、超音波を照射することにより霧化する。その際はエタノール分子として揮発している。つまり、超音波を照射することでエタノールの水酸基ではなく、水の水酸基がラジカル化していると考えられる。水とエタノールを混合させると濃度が高くなる、つまり水分子の存在量が減少すると同時に、エタノールの鎖状構造中にある水素結合と水分子が結合する。そのため、水のクラスターサイズの縮小化やバルクな水分子が増加する。このような水素結合に関与しない水分子が増加した結果、超音波照射による水分子の解離と水酸基のラジカル化を助長し、OH ラジカルが増加傾向を示したと考えられる。

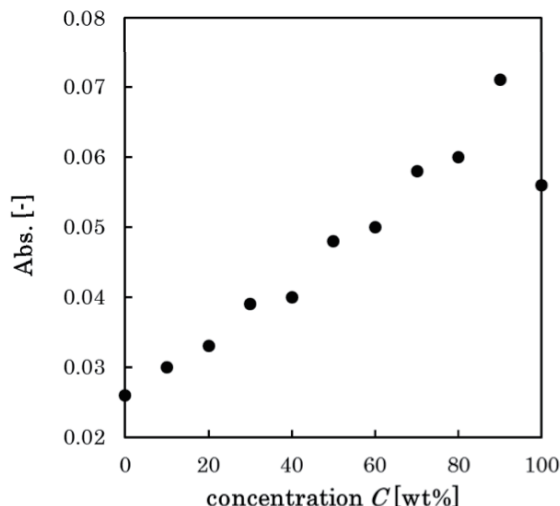


Figure 3 Absorbance of I_3^- with concentrations C

4. 結言

4.1 まとめ

有機溶媒用 DO 計による結果から、エタノール水溶液に超音波を照射すると 20wt% ~ 70wt% では DO が増加

するという結果が得られた。これはエタノール水溶液の液体構造に起因するものと考えられる。特に勾配が変化する 30wt% 付近のエタノール水溶液は構造内にガスを抱え込むような構造を形成しており、有機溶媒用 DO 計では感知し切れなかったと考えられる。これが超音波による衝撃で構造が歪むと同時に構造内のガスが膨張し、構造の外に放出した結果、照射後は増加傾向を示したと考える。また、24 時間静置すると放出したガスを抱え込みながら照射前と同様の構造へ戻る傾向にあると考えられる。

ヨウ素滴定法による DO の結果から、エタノール水溶液には水やエタノール単成分の液体以上にガスが存在し、超音波照射によって脱気されていることが分かった。超音波照射前は 60wt% 以降での減少傾向に 10wt% ずつの勾配変化があり、照射後は 20wt% 前後と 90wt% 前後に勾配変化があることがわかる。また、照射前後を比較すると、グラフのピークが 60wt% から 70wt% に推移していることや 50wt% が最も脱気されており、10wt% が最も脱気されにくいことがわかる。

有機溶媒用 DO 計とヨウ素滴定法の溶存酸素量の比較から、各 DO 値に定義づけするとともに液体構造と溶存ガスの存在状態の推察を行った。

DO とキャビテーション泡の発生様相の相関性の検討から、DO=15mg/L 前後でキャビテーション泡の発生様相が大きく異なることがわかった。また、DO=15mg/L 以下で特異な挙動を示す 10wt% や 80wt% は支配する溶液によって構造形成が異なる。20～70wt% は DO=15mg/L 以上であり、構造内に大量のガスを抱え込んでいると考えられる。

KI 法による OH ラジカルの生成確認で OH ラジカルは増加傾向にあることがわかった。これは、エタノール水溶液の濃度が高くなると同時に減少する水分子がエタノールの鎖状構造と水素結合した結果、水素結合に関与しない水分子が増加し、超音波照射による水酸基のラジカル化を助長したと考える。

4.2 濃度別の構造

1) 0wt%：水の結晶構造を基本とした水素結合でつながったクラスターを形成する。しかし熱運動により分子分布の遠距離秩序は無く、クラスターとバルクな水分子が存在している。

2) 10～40wt%：水の支配のエタノール水溶液であり、メタンハイドレードのような、エタノール分子を水分子

の籠で包むような構造をしていると考える。このとき、構造内のエタノールはバブルを吸着しているため、構造内にガスが抱え込まれる。ただし、10wt% はエタノール分子が水分子に対して絶対的に少ないため、構造内に抱え込まれるガス量が少ない。また、液体構造の強度が高いため、20～40wt% に比べて微細なキャビテーション泡が発生しにくいと考える。

3) 50～70wt%：エタノールは疎水性物質のため、気液界面において疎水基を気相に向けた状態で存在し、エタノール分子の層を形成する。このとき、液相には水酸基が向けられているため水分子が集合し、水素結合することで水分子の層ができる。また、水分子の中には、層の形成に関与せずエタノールの鎖状構造中で水素結合する分子も存在する。水分子の層下には、気泡核を核として周りにエタノールが吸着した一種のコロイド粒子のような状態でガスが存在していると考えられる。

4) 80～100wt%：50～70wt% と同様に気液界面でエタノール分子の層を形成し、ガスはコロイド粒子のように存在する。しかし水分子が少なく水分子層が形成できない。バブルが浮上し、気液界面に到達した際、バブル表面に均一圧力が気液界面から吐出した部分で解放され、バブルの破壊が起こる。これにより、エタノール分子は、気層側へ揮発するような挙動を示す状態と気液界面で、気層側に疎水基を向けた状態で存在するため、この濃度域は DO が少ないと考える。

参考文献

- 1) 石井淑夫ほか、泡のエンジニアリング、テクノシステム、423-484 (2005)。
- 2) 高橋正好ほか、水の特性と新しい利用技術、NTS、142-146 (2004)。
- 3) 高橋正好ほか、微細気泡の最新技術、NTS、2-13 (2006)。
- 4) 上山智嗣、宮本誠、マイクロバブルの世界、工業調査会 (2006)。
- 5) 北條正司、能勢晶、水-エタノール混合溶媒中の水素結合性に及ぼす溶存成分の役割、BUNSEKI KAGAKU Vol.57, No.3, pp.171-181 (2008)。
- 6) 池羽田晶文、アルコール水溶液中の水の水素結合、BUNSEKI KAGAKU Vol.59, No.1, pp.13-21 (2010)。
- 7) 大宮司啓文、水表面におけるアルコール分子の動力学、表面化学 Vol.25, No.3, pp.152-156 (2004)。