

超音波霧化法によって生じたエタノール-水ミストのサイズ分布測定

Size distribution measurement of ethanol-water droplet mists generated by ultrasonic atomization

矢野陽子¹、金子和亮¹、熊谷 篤¹、松浦一雄²、脇坂昭弘³、小原ひとみ³、奥井真人⁴、田中雅彦⁴

Yohko F. Yano¹, Kazuyuki Kaneko¹, Atsushi Kumagai¹, Kazuo Matsuura², Akihiro Wakisaka³,
Hitomi Kobara³, Masato Okui⁴, and Masahiko Tanaka⁴

¹学習院大学, ²超音波醸造所, ³産業技術総合研究所, ⁴物質材料研究機構

¹Gakushuin University, ²Ultrasound Brewery Co., Ltd.,

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,

⁴National Institute for Material Science

超音波霧化分離において発生するミストの粒径分布を求めるために、大型放射光施設 SPring-8 の BL15XU の高分解能粉末X線回折装置を利用してX線小角散乱測定(SAXS)を行った。その結果、エタノール水溶液では平均直径が数 nm のミストの総体積が数十 nm のものの 10^3 倍存在し、さらにその割合はエタノールの濃度が上がるにつれて増えることがわかった。数 nm の液滴は、ケルビン効果により蒸気圧が数桁大きくなることから、数～数十分子程度のミストが存在することが、エタノールの分離効率を上げているのではないかと考えられる。

Small angle x-ray scattering (SAXS) measurements were performed using BL15XU beamline at SPring8 in order to obtain the size distribution of ethanol-water droplet mists generated by ultrasonic atomization. The SAXS profiles were analyzed by using three Γ -distribution functions with average diameters of 1, 5 and 30 nm. The total volume of the 1-nm mist was 10^3 times larger than that of 30 nm and the ratio increased with the ethanol concentration. According to the Kelvin equation, the vapor pressure of 1-nm liquid droplets is increased 10^4 higher than that of the bulk liquid. Our result suggests that a large amount of the 1-nm mist generated ultrasonic atomization enhances ethanol separation.

序論

エタノール水溶液に高周波数の超音波を照射した時に発生するミストを回収すると、気液平衡曲線より期待されるエタノール濃度よりも高い濃度のエタノール水溶液が得られる¹。

これは超音波霧化分離と呼ばれ、蒸留法に替わる新しい省エネルギー分離プロセスとして、平成 16-17 年度の NEDO の助成事業「揮発性有機化合物高度分離のための省エネルギープロセスの開発」に採択されている。この事業

では、もっとも分離効率の優れた省エネルギー新規分離プロセスを開発することが最終目標である。現在我々は、高周波数（数 MHz）の超音波によってナノサイズのコロイドが発生し、ケルビン効果によってエタノールの蒸気圧が異常に上昇しているのではないかと考えている。よって、実験条件とコロイドサイズとの相関を検討することが重要であると思われる。

ナノメートルオーダーの粒径を測定する手法としてはX線小角散乱測定が最も有効であるが、霧化量から見積もったコロイドの密度は空気の密度の 1/10 程度に過ぎず、実験室の光源を用いて測定するのは困難である。そこで、今回 SPring8 のような高輝度光源を用い、X線小角散乱実験を試みるに至った。なお、このような“微小液滴”を対象とした回折実験はこれまでに報告例がなく、非常に野心的な試みであると思われる。

実験

実験装置は、BL15XU の高分解能粉末X線回折装置に自前の超音波霧化システムを持ち込み設置した。Fig.1 は超音波霧化システムの概略図である。超音波振動子には本多電子の

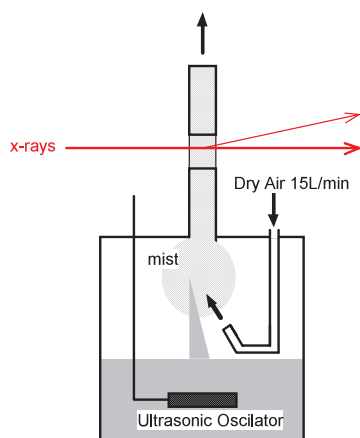


Fig.1 Ultrasonic Atomizer

HM2412(2.4MHz)を用い、20W 入力した。システム全体は閉鎖系になっている。ドライエア・ポンプから乾燥空気を霧化槽に送り込み、霧化槽で発生したエタノール／水混合コロイドにX線を照射してその小角散乱強度を測定した。なお、エタノールを空気中に排出しないために、コロイド中のエタノールはモレキュラーシーブの充填された長さ約 1m の吸着塔によってほとんど回収されていることを下流側のアルコール濃度計で随時確認した。

実験は、コロイドの粒径分布のエタノール濃度依存性を見ることを目的とした。測定温度は 30°C とし、15L/min でドライエアを霧化槽に送り込んだ。検出器の Scan 条件は 0.2°から 5°まで 0.05°step で Preset time は 10-40s とした。また、測定前後で溶液温度、重量および濃度を測定し、霧化量およびコロイドの濃度を算出した。

結果と考察

コロイドからの小角散乱強度は非常に弱く、バックグラウンド強度とわずかに 2%程度しか変わらなかった。Fig.2 に散乱強度のエタノール濃度依存性を示す。実線は球形粒子の直径 D が Γ 分布していると仮定して計算した散乱強度である²。今回我々は、平均粒径 $D_i=1, 5, 30\text{nm}$ の 3 つのサイズのコロイドが存在するとして、フィッティングを行った。Fig.3 に得られた分布関数より計算した各コロイドの総体積を示す。平均直径が数 nm のコロイドの総体積が数十 nm のものの 10^3 倍存在し、さらにその割合はエタノールの濃度が上がるにつれて増えることがわかる。数 nm の液滴は、ケルビン効果により蒸気圧が数桁大きくなることから、数～数十分子程度のコロイドが存在す

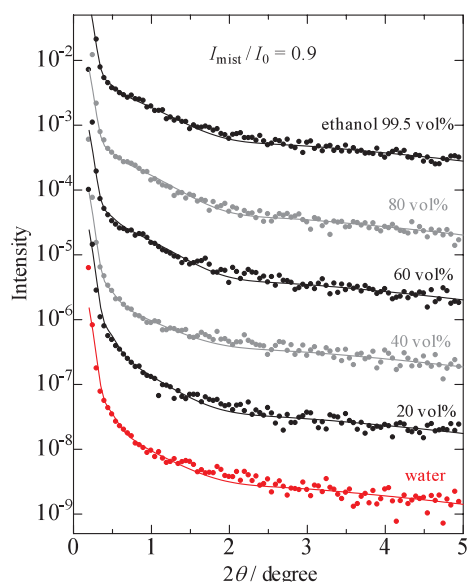


Fig.2 SAXS profiles of ethanol/water mists

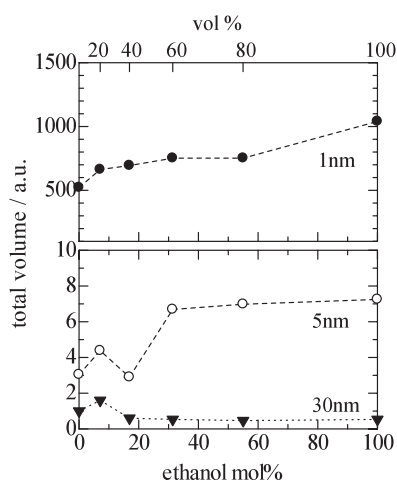


Fig.3 Total volume of ethanol/water mists

ることが、エタノールの分離効率を上げる原因ではないかと考えられる。

今後の展望

小原らは静電式粒径分布測定装置を用いて 10-1000nm のミスト径を測定したところ、水では 30nm にエタノール 60wt%では 60nm にピークを持つことが観測された³。同じ 30nm のミストの量を比較したとき、エタノール 60 wt%の方が若干少ない。このことは Fig.3 の傾向と一致するが、小原らの分布曲線とつな

げるためには、さらに大きい粒径すなわち小さい散乱角の強度測定が必要である。小角になるほどカウント数が高くなるから、適当な厚さの beam attenuator を入れて、検出器の数え落しを抑える必要がある⁴。

参考文献

- 1) M. Sato, K. Matsuura and T. Fujii, J. Chem. Phys., **114**, 2382-2386 (2000)
- 2) Nagao, G. Harada, T. Sugawara, A. Sasaki and Y. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 7742-7746 (2004).
- 3) 小原ひとみ、脇坂昭弘、松浦一雄、平成 16 年度 NEDO 報告書
- 4) H. Hashimoto, T. Nagumo, T. Inaba, Y. Furukawa, M. Okui and S. Fukushima, Appl. Surf. Sci., **241**, 227-230 (2005).

論文発表状況・特許状況

- 1) Matsuura, K; Sato, M; Fukazu, T; Proceedings of the 9th conference of European Sonochemistry Society, OC-26, 2004.
- 2) M. Sato, K. Matsuura and T. Fujii, J. Chem. Phys., **114**, 2382-2386 (2000)
- 3) Matsuura, K. Dictionary of non-heat process for bio-industry and environmental industry; Science forum: Tokyo, 1997; Chapter 10. (in Japanese)
- 4) Matsuura, K.; Kobayashi, M.; Hirotsune, M.; Sato, M.; Sasaki, H.; Shimizu, K. Japan Soc. Chem. Eng. Symposium series, 1995, **46**, 44
- 5) 特許 3367038 アルコール溶液のアルコール分離装置
- 6) 特許 3455949 超音波による分溜方法及びその装置
- 7) 特許 3459458 蒸留装置、それを用いる蒸

留方法、酒類の製造方法およびそれから得られる酒類

8) 特許 3479120 超音波によるアルコール分溜装置

9) ALCOHOL SEPARATOR FOR AN ALCOHOL SOLUTION (US patent 6,235,088 B1)

キーワード

・超音波霧化

超音波振動子の振動面にある厚さの液体を置き、ある超音波の周波数と出力の振動を与えると、液面や液内に周波数固有のキャピラリー波やキャビテーション気泡を作り、出力を増し、これらによって液体が分裂して霧を発生する。この原理は加湿器などに応用されている。周波数が大きくなるほど霧の粒径が小さくなる。