

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、深津鉄夫²、
阿部房次²、勝矢良雄³、田中雅彦⁴

Yohko F. Yano¹, Kazuyuki Kaneko¹, Atsushi Kumagai¹, Kazuo Matsuura², Tetsuo Fukadu²,
Yoshitsugu Abe², Yoshio Katsuya⁴, and Masahiko Tanaka⁴

¹ 学習院大学、² 超音波醸造所、³ スプリングエイトサービス、⁴ 物質材料研究機構

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

³ SPring-8 Service Co., Ltd., ⁴ National 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。2005B はエタノール濃縮率を左右するキャリアーガス（空気）の流量を変えて実験を行った。エア流量を大きくするとミストの発生量が増加するとともにエタノールの濃縮率が上がるが、この時、マイクロメータサイズの液滴からの寄与だと思われる $2\theta \approx 0$ 付近の散乱強度が減少していることを観測した。すなわちエタノールの濃縮率を上げるには、ナノメータサイズの液滴を含むミストの発生が重要であると考えられる。

Small angle x-ray scattering (SAXS) measurements were performed using BL15XU beamline at SPring8 in order to obtain the size distribution of ethanol-water droplets in mist generated by ultrasonic atomization. To find out the mechanism of the “Ultrasonic ethanol separation”, the small angle x-ray scattering intensities measured with different flow rate of a carrier gas were observed. In spite that the total amount and ethanol concentration of the mist increase with the flow rate of a carrier gas, the x-ray scattering intensities at $2\theta \approx 0$ which attribute to micrometer-sized liquid droplets decrease. This result suggests that the nanometer-sized liquid droplet in mist enhances the “Ultrasonic 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、実用化段階にある。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。現在我々はエタノール分離効率がミストのサイズと相関があるのではないかと考えている。

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ミスト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、2005A より 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。2005A ではミスト中にナノサイズの液滴が存在することを確認した²。この結果は、従来超音波によって発生したミストの液滴径がマイクロメートルオーダーであるという認識をくつがえすばかりでなく、“霧”状の液滴の X 線小角散乱を世界で初めて観測したという点においても特筆すべきものである。ところが、カプトン窓および空気からの散乱が強度全体の 95%以上を占めること、さらには測定中にカプトン窓にミストが凝縮して、強度が刻々と変化するという問題を生じた。そこで 2005B では、ミストを積極的に吸引することでカプトン窓なしでも定常的なミストの流れを作るシステムを開発した。それを用いて、母液のエタノール濃度とエタノール分離効率を大きく左右するキャリアーガスの流量を変えて実験を行った。

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¹。超音波振動子には本多電子の HM2412(2.4MHz)3 個を直列に接続し、入

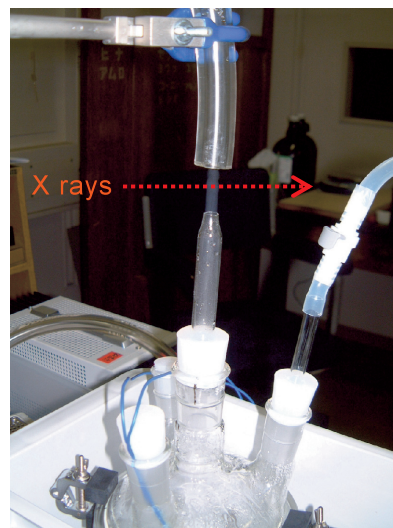


Fig.1 Ultrasonic Atomizer

力電圧は 30V とした。ドライエア・ポンプから乾燥空気（キャリアーガス）を霧化槽に送り込み、霧化槽で発生したエタノール／水混合ミストを回折計中心まで誘導してその小角散乱強度を測定した。2005A では、システム全体を閉鎖系にし、X 線透過部分にカプトン窓を設けていたが、今回は下流側で積極的に吸引することで、直径 8mm の定常的なミスト流を得ることができ、カプトン窓を外すことができた (Fig.1)。これによりバックグラウンド強度が経時変化しなくなった。

実験は、小角散乱強度のエタノール濃度依存性とキャリアーガスの流量依存性を見ることを目的とした。測定温度は室温 (25° C) とし、15L/min あるいは 50L/min でドライエアを霧化槽に送り込んだ。また、測定前後で溶液温度、重量および濃度を測定し、霧化量およびミストの濃度を算出した。

結果と考察

Fig.2 は、 $2\theta = 0.22^\circ$ または 5° に固定したときのエタノール 20mol% の水溶液から発生したミストの散乱強度の時間変化を測定したものである。超音波 ON でバックグラウンド

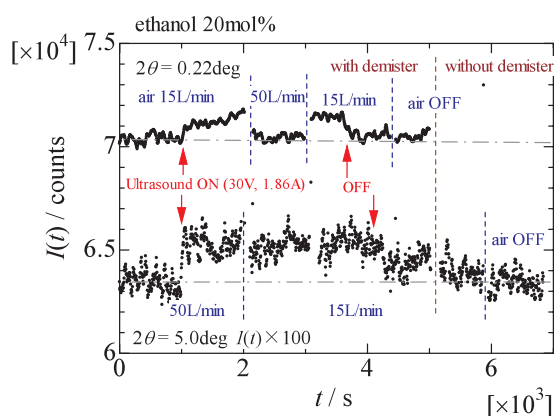


Fig.2 Time dependence of x-ray scattering intensities of ethanol/water mists

強度の 2%程度の強度増加を得たことから、微弱ながらも明らかにミストからの散乱を観測していることがわかる。また、 $2\theta = 0.22^\circ$ ではエア流量を 15L/min から 50L/min に上げたところ、散乱強度がバックグラウンドレベルまで減少したのに対し、 5° では変化がなかった。さらに厚さ 13mm の Al アッテネータを挿入してダイレクトビーム周辺のプロファイルを測定したところ、50mL/min ではバックグラウンド強度と一致したのに対し、15L/min では有意な散乱強度の増加が見られた。小角散乱では、粒径の大きな粒子ほどより低角に散乱されることから、エア流量を上げると、ミストの液滴径が小さくなることがわかる。測定の前で母液のエタノール濃度を測定し、母液の減少量からミストのエタノール濃度を算出すると、エア流量 15L/min では 40mol%、50L/min では 50mol%となった。すなわち、エタノールの霧化分離には、粒径の小さなミストが大きく寄与していることがわかる。Fig.3 はエア流量 50L/min のときの $2\theta = 0.2-2^\circ$ の小角散乱プロファイルである。2005A では 2° 付近の散乱強度は直径 1nm の液滴からの散乱だと考えたが、今回測定した

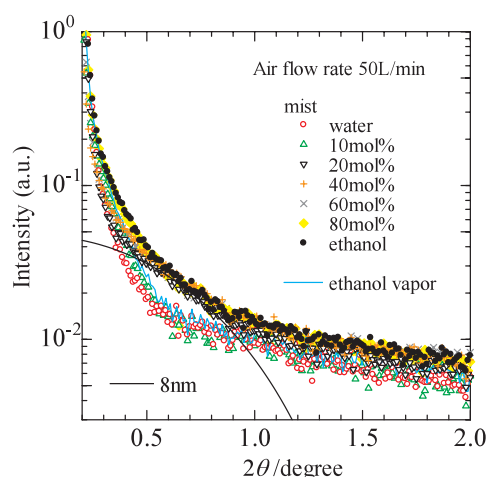


Fig.3 SAXS profiles of ethanol/water mists

純粋なエタノール蒸気からの散乱強度と一致することがわかった。一方、今回は測定 2θ 間隔を小さくしたところ、エタノール濃縮率が気液平衡曲線を上回る 20mol%以上では $2\theta \sim 0.7^\circ$ 付近に顕著な強度増加が観測された。直径 8nm の球状粒子が存在すると、この角度付近に散乱強度を生じる (Fig.2 中実線) ことから、エタノール濃度 20mol%以上では、8nm 程度のエタノールリッチな液滴が特異的に生成し、エタノール分離効率を上げているとも考えられる。

次回はサンプリング時間を長くして S/N を上げ、また $2\theta \sim 0.7^\circ$ における散乱強度のエア流量依存性も観測する。

参考文献

1. M. Sato, K. Matsuura and T. Fujii, J. Chem. Phys., **114**, 2382-2386 (2000)
2. 矢野陽子、金子和亮、熊谷 篤、松浦一雄、脇坂昭弘、小原ひとみ、奥井真人、田中雅彦、*Nanotechnology in SPring-8*, Vol.6, 135-138 (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。