

超音波霧化法によって生じた霧の中の液滴のサイズ分布測定 Small Angle X-ray Scattering Study on liquid droplets in mist

矢野陽子^{1,4}、松浦一雄²、深津鉄夫²、阿部房次²、脇坂昭弘³、
小原ひとみ³、金子和亮⁴、熊谷 篤⁴、勝矢良雄⁵、奥井真人⁶、田中雅彦⁶
Yohko F. Yano^{1,4}, Kazuo Matsuura², Tetsuo Fukazu², Fusatsugu Abe², Akihiro Wakisaka³,
Hitomi Kobara³, Kazuyuki Kaneko⁴, Atsushi Kumagai⁴, Yoshio Katsuya⁵,
Masato Okui⁶, and Masahiko Tanaka⁶

¹ 立命館大学、² 超音波醸造所、³ 産業技術総合研究所、⁴ 学習院大学、
⁵ スプリングエイトサービス、⁶ 物質・材料研究機構

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

³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ⁴Gakushuin University,

⁵SPRING-8 Service Co., Ltd., ⁶National 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、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、水から発生したミスト径は 100 nm 以上であるのに対し、エタノールから発生したミスト径は 1 nm 程度しかないことを観測した。またエタノール水溶液からは、水リッチな 100 nm 以上の液滴と、エタノールリッチな 1 nm の液滴の 2 種類が混在していることがわかった。これにより、エタノールの分離効率を上げるためには、1 nm のミストを選択的に回収すればよいことになる。

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 elucidate the mechanism of the “Ultrasonic ethanol separation”. The diameter of water droplets was > 50 nm which is close to the value predicted by the theory. While, the diameter of ethanol was found to be only 1 nm which is 10^{-3} times less than the predicted value. This result suggests that the nanometer-sized liquid droplet in mist enhances the “Ultrasonic ethanol separation”.

Introduction

液体に高周波数の超音波を照射すると、霧状の液滴が発生する。これは、超音波噴霧と呼ばれる現象であり、身近なものでは加湿器などに応用されている。最近、この現象を利用して、エタノール水溶液から発生した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ことがわかった¹。この時、超音波振動子に投入したエネルギーは気化熱のたった 1/10 に過ぎないため、この方法は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の大きな可能性を秘めている。しかしながら、そのメカニズムは未だ不明で

あり、現段階ではエタノールの分離効率を上げるために様々な試行錯誤が行われている。我々はエタノール分離効率がミストの中の液滴径と相関があるのではないかと考え、エタノール/水ミストのサイズ分布測定を行った。発生量から見積もったミストの密度は空気の密度の数分の1程度に過ぎず、実験室の光源を用いて測定するのは困難なため、SPring-8の高輝度光源を用いてX線小角散乱測定を試みた。

Experimental

実験は、SPring-8、BL15XUの高分解能粉末X線回折装置に超音波霧化システムを設置して行った。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、28V、2Aを入力した。ドライエア・ポンプから乾燥空気(キャリアガス)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(Fig. 1)。また、測定前後の溶液重量変化とエタノール濃度変化から、ミストのエタノール濃度を算出した。

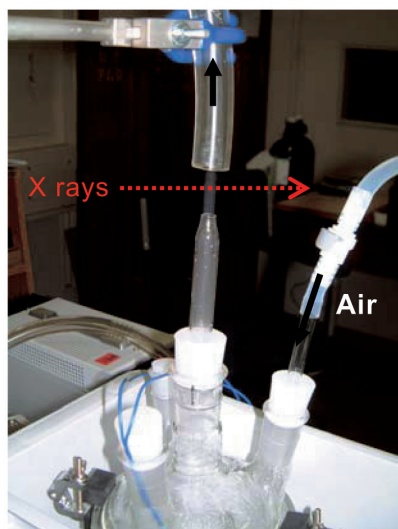


Fig. 1 Ultrasonic Atomizer

Results and Discussion

Figure 2はX線小角散乱プロファイルである。低角度測定限界により100 nm以上のミストは観測できないが、水では少なくとも直径100 nmのミストが発生しているのに対して、エタノールは1 nm程度しかないことがわかる²。水の場合、白煙のようなミストが発生しているのに対し、エタノールの場合は霧化槽内が透明であることも、この結果を支持している。

一方、エタノール水溶液は、低温では1 nmのミストの発生が主であるが、高温になると100 nm以上の液滴が混在するのが観測された(Fig. 2下)。このときミストのエタノール濃度も62%から42%と減少した(Table 1)。また、Fig. 3のようにキャリアガスの流量を変えながら小角散乱強度の時間変化を測定したところ、流量を50 L/minに上げると低角度の強度はバックグラウンドレベルまで減少

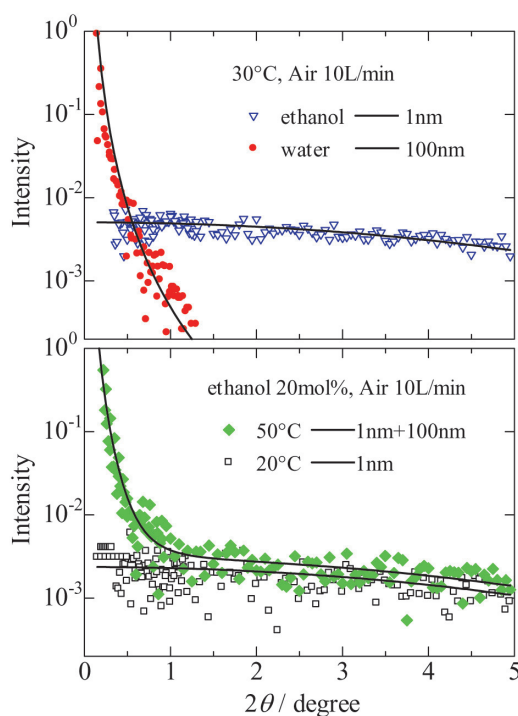


Fig. 2 SAXS profiles of ethanol-water mists
上: pure な水とエタノール (30°C)
下: エタノール水溶液 20mol% (20°C と 50°C)

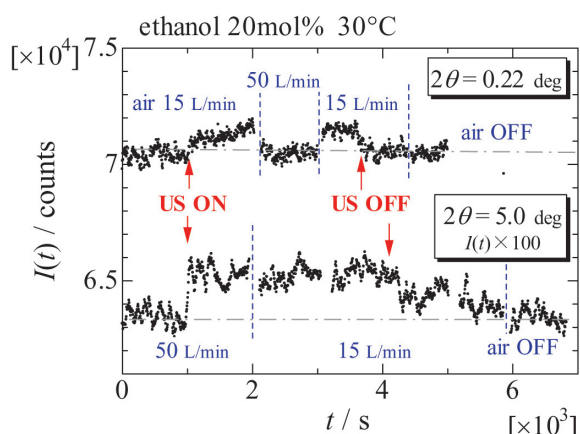


Fig. 3 Time dependence of x-ray scattering intensities of ethanol/water mists $2\theta = 0.22\text{deg}$ は 100nm 以上のミスト、 5.0deg は 1nm のミストを観測している

したのに対し、高角度では変化が無かった。すなわち流量を上げると 100 nm 以上の液滴が消えていることがわかる。この時ミストのエタノール濃度 (Table 1) も高くなっていることから、低角度に現れる 100 nm のミストは、水を多く含んでいることがわかる。

今回、超音波で発生した液滴の大きさは、水では従来報告されているようにサブミクロン以上であったのに対し、エタノールでは 1 nm しかないことがわかった。さらに 20mol% のエタノール水溶液では、低温では 1 nm の液滴しか存在しないが、高温にすると 100 nm

以上の液滴が観測されるようになった。この液滴径はそれぞれ純粋な液体から発生するものと同じであること、高温にするほどミストの濃度が下がることを考えると、1 nm はエタノールリッチ、>100 nm は水リッチな液滴であるとみなすことができる。すなわち、液滴の状態で相分離が起っていることになる。これは、元々エタノール水溶液では巨視的には混合していてもミクロに相分離しているために、水リッチ領域、エタノールリッチ領域からそれぞれ異なる大きさの液滴が発生しているとも考えられる³。この時エタノールリッチなミストの方が発生しやすいのであれば、ミスト発生段階で濃縮が起っていることになる。しかしながら、仲山らは、閉鎖系で 10 mol% および 20 mol% の溶液から発生したミストのラマン散乱を観測し、いくつかのバンドの波数シフトからエタノール濃度を算出したところ、母液の濃度と等しいことを報告していることから⁴、平衡状態では、エタノールリッチなミストが優勢に発生してはいないことがわかる。

一方、開放系で行った今回の実験では、キャリアガスの流量を上げるとエタノールリッチな 1 nm のミストの発生が促進されることがわかった。このことは、表面過剰なエタノールが、分子 10 個程度のクラスターレベルで気相へ移行していると考えられる。一般にアルコール水溶液では、水素結合の発達した相互作用の大きな水の表面をアルコール分子が覆い、単分子膜を形成することで、表面エネルギーを下けている⁵。これを表面過剰と呼ぶ。温度が高くなると、水同士の相互作用が弱まるので、同じ濃度では表面過剰量が小さくなる。50℃ の場合、キャリアガス

Table 1 ethanol mole fraction in mist

ethanol mol%	Temp °C	Air flow	weight of mist	ethanol mol% in mist
20	20	10	50	62
20	20	50	165	65
20	30	15	100	44
20	30	50	270	55
20	50	10	740	42
20	50	50	750	44
0	30	10	70	0
0	30	50	(300)*	0
100	30	10	110	100
100	30	50	300	100

* 液柱からのしぶきを含む

の流量を上げてても霧化量に変化がないのは、表面よりもむしろ液体内部からの発生が主であるからであろう。すなわち、>100 nm ミストは溶液内部から、1 nm ミストは溶液表面から発生していると考えるとつじつまがあう。この場合、キャリアーガスがないと気相がエタノールで飽和してしまいミストの発生が抑えられるが、キャリアーガスを流し気相のエタノール濃度を低くすることで、ミストの発生を促すことができる。

以上より、超音波霧化分離とは、2 成分以上の溶液から、表面過剰（相互作用の小さな方）の分子をクラスターレベルで分離する方法であるということが今回の測定で明らかになった。これにより、単分子レベルまで分解する蒸留法よりも少ないエネルギーで済む。

- 1 . M. Sato, K. Matsuura and T. Fujii, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2382-2386 (2000).
- 2 . Yohko F. Yano, Kazuo Matsuura, Tetsuo Fukazu, Fusatsugu Abe, Akihiro Wakisaka, Hitomi Kobara, Kazuyuki Kaneko, Atsushi Kumagai, Yoshio Katsuya, Masato Okui, and Masahiko Tanaka, *J. Appl. Cryst.*, submitted
- 3 . Akihiro Wakisaka and Kazuo Matsuura, *J. Mol. Liq.* (2006).
- 4 . Hideyuki Nakayama, Atsushi Kumagai and Kikujiro Ishii, to be published.
- 5 . Yohko F. Yano, *J. Colloid Interface Sci.*, **284**, 255-259(2005).