

# 超音波霧化を利用した分離技術に関する基礎研究

鈴木 健次

# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 緒言 .....	1
1.2 超音波霧化に関する既往の研究と課題 .....	4
1.2.1 液体の微粒化と超音波霧化 .....	4
1.2.2 超音波照射による液滴生成メカニズム .....	4
1.2.3 超音波霧化によるエタノールの濃縮 .....	7
1.2.4 超音波霧化によるエタノール濃縮モデルおよびメカニズム .....	8
1.3 本研究の目的と概要 .....	9
引用文献 .....	10
第2章 超音波霧化を利用したエタノール濃縮プロセスの課題 .....	12
2.1 背景 .....	12
2.2 超音波霧化によるエタノール濃縮特性の把握 .....	13
2.2.1 目的 .....	13
2.2.2 実験 .....	13
2.2.3 結果および考察 .....	16
2.2.4 物質収支による霧のエタノール濃度決定の問題 .....	22
2.3 回分操作による超音波霧化分離と単蒸留の対比 .....	24
2.3.1 目的 .....	24
2.3.2 解析手法 .....	24
2.3.3 結果および考察 .....	26
2.4 超音波霧化の所要エネルギー .....	28
2.5 まとめ .....	30
使用記号 .....	31
引用文献 .....	32
第3章 エタノール水溶液の超音波霧化現象の把握と濃縮メカニズム .....	33
3.1 背景 .....	33
3.2 エタノール水溶液の霧化現象の観察と液噴流部の温度分布測定 .....	35
3.2.1 目的 .....	35
3.2.2 実験 .....	35
3.2.3 結果および考察 .....	37

3.3	エタノール水溶液の霧化における気液比の決定	43
3.3.1	目的	43
3.3.2	実験	43
3.3.3	結果および考察	45
3.4	まとめ	51
	使用記号	52
	引用文献	53
第4章	超音波霧化によるエタノール濃縮に及ぼすキャビテーションの影響	55
4.1	背景	55
4.2	実験	57
4.2.1	エタノール濃縮特性への超音波パラメータの影響	57
4.2.2	KI 溶液による霧化容器内のキャビテーション状態の把握	58
4.3	結果および考察	59
4.3.1	超音波パラメータの変化によるエタノール濃縮特性への影響	59
4.3.2	超音波パラメータとヨウ化カリウム溶液の反応性の関係	60
4.3.3	液温度変化によるキャビテーションとエタノール濃縮の関係	62
4.3.4	キャビテーションとエタノール濃縮メカニズム	63
4.4	まとめ	65
	使用記号	66
	引用文献	67
第5章	超音波霧化による固体微粒子の分画および生成への応用	69
5.1	背景	69
5.2	超音波霧化による懸濁液からの固体微粒子の分画	71
5.2.1	目的	71
5.2.2	実験	71
5.2.3	結果および考察	73
5.3	超音波霧化による固体ナノ粒子の生成	79
5.3.1	目的	79
5.3.2	実験	79
5.3.3	結果および考察	80
5.4	まとめ	82
	引用文献	83

第6章 総括 .....	85
謝辞 .....	87
論文一覧 .....	88
国際会議発表一覧 .....	89

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

超音波は21世紀の現代において、極めて広範な分野で応用されている。それらを実用化されている装置ごとに整理すると、表 1.1-1 に示すように、超音波の波動としての性格を利用した情報を得る（変換する）ための手段としての応用と、超音波がエネルギーを集中できることを利用した応用に大別できる。情報を得るための手段の具体例は、エコー医療診断による臓器や胎児の可視化、非破壊検査によるプラントの健全性評価、自動車用の後方および側面センサーによる衝突防止などが挙げられ、私たちの周りでいろいろな形で利用されている。一方、化学プロセスでは、波、振動である超音波がエネルギーとして利用されている。

一般的に物質の製造や分離などの化学工業において、超音波を利用する技術全般をソノプロセスという。超音波が物質に及ぼす作用には、図 1.1-1 に示すように物理的作用と化学的作用があり、それらを巧みに利用して通常の化学プロセスにおける平衡や速度による制限を超えるための場を形成することがソノプロセスの意義である。物理作用には、振動、放射圧、発熱作用があり、これらの中で最も顕著な作用である振動を利用して洗浄、攪拌、抽出、凝集、分散、脱泡、脱気、霧化といったプロセスへの展開が行われている（表 1.1-2）。

一方、化学的作用の源となるのはキャビテーションである。キャビテーションとは、音波の圧力振動によって液中に発生する気泡と、気泡の発生－振動－圧壊という現象の両方を指しており、気泡内部には極めて短期間（ナノ秒以下）であるが、数千度、数百気圧という極限環境が形成される。その結果、気泡内部では様々なラジカルが発生し、これらのラジカルと溶質との反応が起きることが知られている。このような反応をともなう技術はソノケミストリと呼ばれている。化学作用の源であるキャビテーションも、気泡の圧壊による衝撃波やマイクロジェットといった別の物理作用を引き起こし、液体中の物体に大きな影響を及ぼす。つまり、物理作用と化学作用は相互に影響を及ぼし合うため、現象の理解と応用では、両者の効果を総合的に考えることが重要である。

表 1.1-1 実用化されている超音波装置

情報を得る（変換する）ための手段としての応用	エネルギーを利用する応用
<ul style="list-style-type: none"> <li>水中通信装置（ソナー）、魚群探知機</li> <li>超音波画像診断装置</li> <li>距離計、厚み計、流量計</li> <li>非破壊検査装置、超音波探傷機、超音波顕微鏡</li> <li>遅延素子、表面波フィルタ</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>超音波洗浄器</li> <li>結石破碎装置、超音波治療器</li> <li>超音波溶接機、ワイヤボンダー</li> <li>超音波モータ、ふるい</li> <li>超音波霧化器、加湿器</li> </ul>

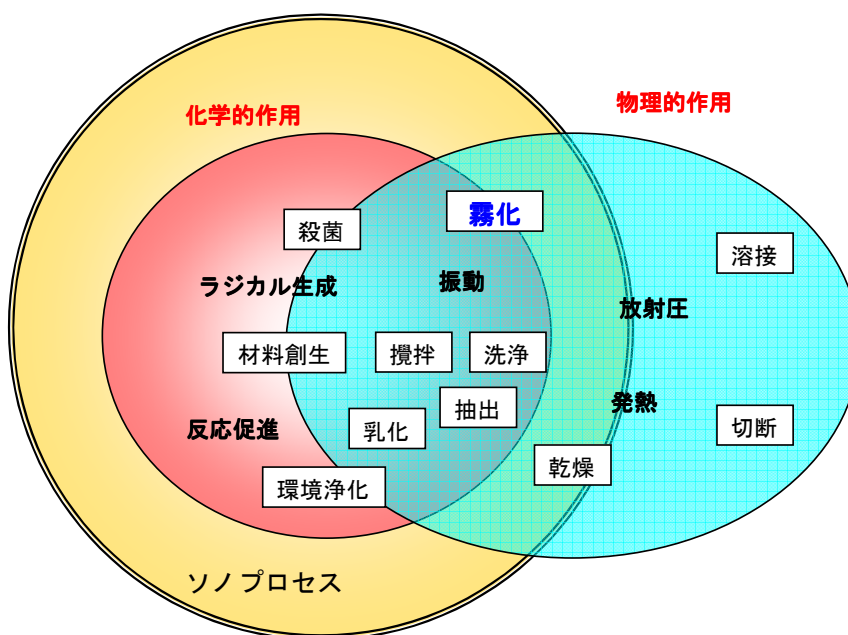


図 1.1-1 超音波の作用とソノプロセス<sup>1)</sup>

表 1.1-2 ソノプロセスの特徴と超音波霧化の位置づけ<sup>1)</sup>を一部改編

超音波により可能なプロセス	競合する従来技術の装置およびプロセス	ソノプロセスの特徴
洗浄	水流、噴流、超臨界洗浄	高効率
攪拌	攪拌翼、曝気、ジェット流、ホモジナイザ	少量、マイクロ量において有利
抽出	浸漬抽出、ドリップ抽出、加圧抽出、超臨界抽出	高効率、抽出成分が異なる
凝集	化学凝集	化学薬品を使用しない
分散	攪拌器、ホモジナイザ	ナノ粒子まで高効率での分散が可能
乳化	界面活性剤、乳化剤、エクストルーダー	化学薬品を使用しないエマルジョンをナノ粒子まで微細化
脱泡、脱気	真空脱泡、遠心脱泡、膜、流体力学的操作	迅速
消泡	シャワー、消泡剤	迅速、化学薬品を使わない
霧化	高圧ノズル	常圧操作が可能 微細な液滴が得られる 液滴のモーメントムを調整できる 高効率
	蒸留、膜分離	相変化が部分的 単段操作 高効率
解凍	マイクロ波解凍、熱解凍	温和に内部から、非加熱
乾燥	温風乾燥、凍結乾燥	促進、非加熱

本研究の主題である「超音波霧化」は、超音波エネルギーを利用した液体の微細化技術の一つであり、超音波を用いない微粒化技術では数百 $\mu\text{m}$ ～数 $\text{mm}$ の液滴が発生するのに対し、超音波霧化では発生する液滴の径は数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ と非常に小さく、また液滴径分布がそろっている。つまり超音波を利用して特殊な場を形成しているといえる。これまで超音波霧化は、加湿器、ネブライザ、燃料噴射弁などに見られるように、微細化した液滴の供給手段としての利用がなされてきたが、分離場、反応場としての検討は端緒についたばかりである。

超音波霧化によるエタノール分離の報告は、化学工業で最も広く用いられている蒸留に

代わる技術への展開が期待される。さらに、径のそろった液滴を反応の媒体として用いることや、特定のサイズの物質を取り込む容器と見なすことで、液中に分散する特定の径の固体粒子だけを取り出す分離の可能性がある。

本研究は超音波霧化という現象を分離技術として確立するために、良く制御された条件での実験を通して現象の理解を深めるとともに、新たな発想に基づく粒子分離（および反応）について基礎的検討を行った。

## 1.2 超音波霧化に関する既往の研究と課題

### 1.2.1 液体の微粒化と超音波霧化

液体の微粒化は、液体に機械的エネルギー、電気エネルギー、熱エネルギーなどを加えて気相中に微細な液滴を均一に分散させる技術である。本技術は液の表面積増大によって反応や熱移動が促進されること、装置内の液分布を容易に制御できることなど、多数の長所を持ち、気化器、燃料噴射装置、粉末製造装置などに利用されてきた。

超音波霧化は液体の微粒化技術の一つであり、液滴生成エネルギーとして超音波を利用するものである。その研究は、Wood and Loomis<sup>2)</sup>がランジバン式水晶圧電振動子を用いてベンゼンの液滴を発生させることの報告に始まり、その後、工業化を目指して様々な装置の霧化特性について研究がなされてきた<sup>3)</sup>。

超音波霧化が他の微粒化技術に比べて優れている点は、以下の3点にまとめられる。

- ① 数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の微細かつ均一な液滴が発生すること
- ② 気体、液体の加圧が不要であること
- ③ 発生した液滴の運動量が小さいため、気中密度と搬送を自在に制御できること

超音波霧化では一般的に、数 $\mu\text{m}$ の微細かつ均一な分布をもつ液滴が生成することが知られており、液滴を反応やガス吸収の場として考えると、その表面積の大きさから反応や吸収が促進されるメリットがある。②、③は、主に高圧スプレー法と比較した場合に有利な特徴であり、これらは装置の小型化、省エネルギー化に有利なだけでなく、発生した液滴をキャリアガス流量の調整等により任意の速度で搬送できるというメリットがある。人体への吸入による薬剤投与に使用されるネブライザへの応用や、微粒子生成のために加熱炉に前駆体を懸濁液の液滴として供給する場合には、生成する液滴の供給速度を制御する必要があり、超音波霧化が最も適している。

### 1.2.2 超音波照射による液滴生成メカニズム

前述のように、超音波霧化では微細な液滴が発生するが、液滴生成メカニズムについては現在も議論が継続されており、詳細は明らかになっていない。これまでに提唱されている説は主に次の2つである。



- ① 液表面に形成されるキャピラリー波（表面波）の破断によるもの
- ② 液中に発生するキャビテーションの圧壊に起因するもの

例えば Lang<sup>4)</sup>は 10～800 kHz の超音波照射によって生成する液滴の数メディアン径を測定し、Kelvin<sup>5)</sup>の式および Rayleigh の液柱／液膜不安定性や安定限界波長<sup>6)</sup>に基づいて液滴径を次式で表した。

$$d_p = k \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1-1)$$

ここで  $d_p$  は液滴径、 $k$  は定数、 $\sigma$  は表面張力、 $\rho$  は密度、 $f$  は超音波周波数を表す。つまり、本式は液滴径がキャピラリー波（表面波）の波長の値に比例することを意味している。

同様の考えに基づき多くの推算式が提案されているが、これらの式は、液滴径を光学的に測定した結果と、キャピラリー波の波長に係数、 $k$ 、を乗じたものを比較して得られたものである。ここで注意すべきなのは、観測可能な液滴の径を用いて係数が決められたことで、観測できない液滴が存在する場合には真の径を推算することができない。現在のレーザー回折・散乱装置であっても原理上、サブミクロン域以下の液滴については測定が不可能である。近年、Yano ら<sup>7)</sup>は小角 X 線散乱によって、エタノール水溶液から超音波霧化で生成する液滴の径の測定を試みており、ナノスケールの液滴発生の可能性を報告している。

一方、キャビテーションの圧壊による液滴生成メカニズムは Eknadiosyants<sup>8)</sup>により提唱された。彼は超音波照射によって形成される液の隆起中の音響発光（ソノルミネッセンス）を観察し、液表面近くのキャビテーション崩壊による周期的な衝撃波によって液滴が生成すると説明している。本説はキャピラリー波の破断による液滴生成を否定しているものではなく、Boguslavski と Eknadiosyants<sup>9)</sup>は、キャビテーションの崩壊が周期的な衝撃波を生み出し、それがキャピラリー波の破断を促進するとする **Conjunction theory** を提唱した。その後、Barreras<sup>10)</sup>らは図 1.2-1 に示すように、水を入れた浅底容器の底部から 1.6 MHz の超音波を照射したときに発生する液噴流内部の液表面近くに暗点 (Dark spot) を観察し、これが気泡の存在を示していると報告した。またエタノール水溶液に 2.4 MHz の超音波を照射した場合においても、Tsuchiya ら<sup>11)</sup>は液噴流および液滴発生現象の画像解析を行い、一定周期ごとに液噴流内部から液滴が 5 m/s で高速噴出していること確認している。このように、近年になって複数の研究者により、従来キャビテーション閾値が高いとされてきた数 MHz の超音波照射においてもキャビテーションの影響が観測されており、キャピラリー波の破断とキャビテーションが相互に影響を及ぼし合っていることが推察される。

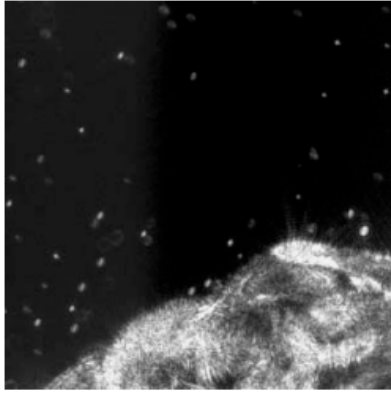


Fig. 7. Perturbed liquid surface, and atomized droplets. Field of view of 1.5×1.5 mm shown as zone c in Fig. 2, and a resolution of 2 μm/pixel. Forcing voltage 37 V

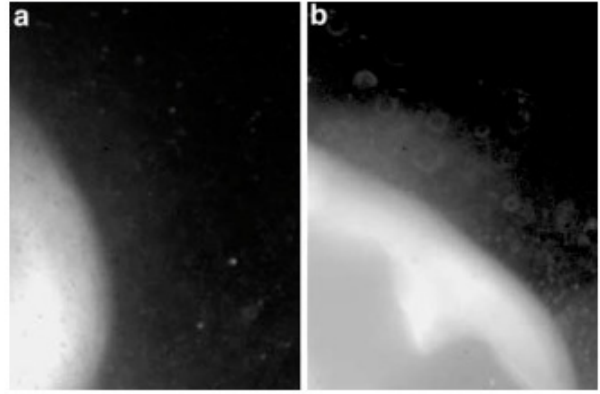


Fig. 8a, b. Images where atomized droplets are visible together with bubbles, corresponding to dark spots, in the interior of the non-atomized water. Field of view of 0.5×0.75 mm, d in Fig. 2, and resolution 2 μm/pixel

図 1.2-1 超音波霧化による液滴発生とキャビテーション気泡の観察結果<sup>10)</sup>

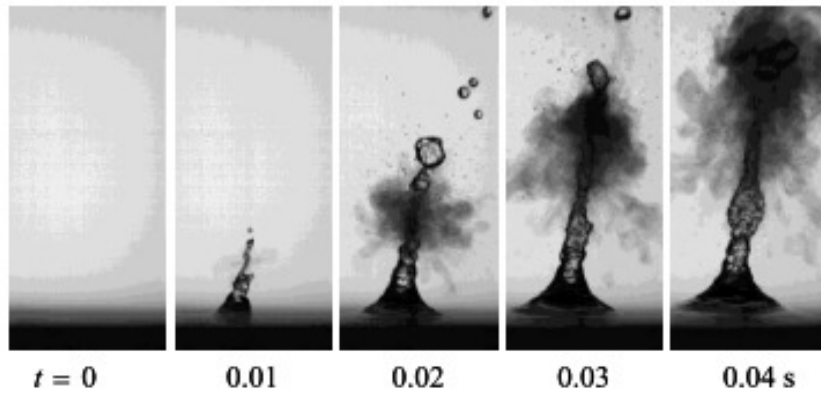


図 1.2-2 超音波照射による液噴流および液滴発生の高速連続写真<sup>11)</sup>

### 1.2.3 超音波霧化によるエタノールの濃縮

エタノールはアルコール類の中で最も生活に身近な物質であり、2006年には全世界でおよそ4,600万kLが生産され、生産量の65%が内燃機関の燃料用、20%が酒類などの飲料用、20%が有機合成原料として使用されている<sup>12)</sup>。近年ではバイオマスを原料とするバイオエタノールがカーボンニュートラルな燃料として扱われ、代替燃料としてのエタノールの需要はさらに高まっている。バイオエタノール製造ではコスト低減が最も大きな課題であり、エタノール濃度10 vol%の水溶液から95 vol%への濃縮・脱水に現状では4.6 MJ/L-ethanolのエネルギーが必要とされている。平成18年3月に策定されたバイオマスニッポン総合戦略では、このコストを半減させる目標が掲げられた<sup>13)</sup>。現状ではエタノールの製造所要エネルギーの大部分を占めているのが蒸留による分離工程であり、特に95 vol%以上のエタノールを得るためには共沸蒸留が不可欠である。蒸留は既に確立された技術であり、蒸発潜熱を供給して液体を蒸発させ、潜熱を取り去って製品を得ることから、本質的にエネルギー多消費型の分離方法である。したがって、革新的なエネルギー消費の低減には蒸留とは異なる原理に基づく分離法の開発が必要である。近年、高性能の水（水蒸気）選択透過膜が開発され、物質の透過速度差に基づく分離膜が注目されている。膜を用いることで共沸の問題は回避できるが、膜の寿命に課題があり、未だ蒸留を代替するには至っていない。

超音波霧化によるエタノールの分離はMatsuuraら<sup>14)</sup>により非加熱での清酒の濃縮技術として研究が始められた。その後Satoら<sup>15)</sup>は2.4 MHzの超音波を用いた単段の超音波霧化装置で生成された霧中のエタノール濃度が非常に高くなることを報告した（図1.2-3）。超音波により生成した霧は液滴と蒸気から成り、もし液滴中に相変化することなく溶質が濃縮するのであれば、蒸留に比べて分離エネルギーが低減できる可能性がある。つまり、超音波霧化によるエタノール濃縮が可能であれば、次のようなメリットが考えられる。

- ① 濃縮されたエタノール水溶液を液滴として得られれば相変化が部分的である。
- ② 膜のような物理障壁がない。

これらの利点のために超音波霧化による分離法は注目を集め、様々な側面から検討が行われてきた。例えば、種々のアルコール類<sup>16)</sup>、界面活性剤<sup>17)</sup>、アミノ酸<sup>18)</sup>、燃料<sup>19,20)</sup>など様々な物質の分離への適用が検討され、カーボンナノチューブの形状による分離<sup>21)</sup>といった特殊な応用例も報告されるまでになった。また、分離する物質ごとに回収の方式の検討や、装置の大型化や連続処理の検討もなされてきた。

しかし、未だに解決されていない多くの課題が残されている。Satoらの発表から10年を経ても、他の研究者により彼らと同程度の高い分離特性は報告されていない。また、エタノール濃縮プロセスでは不可欠となる霧の回収を高い回収率で行った研究は報告されていない。生成した霧、すなわち液滴と蒸気の混合物の組成を考慮した分離モデルの構築もなされていない。そこで、本研究ではこれらの課題を解決するため操作条件を厳密に制御でき、霧を高効率に回収できる装置を開発してエタノールの濃縮特性を調べた。

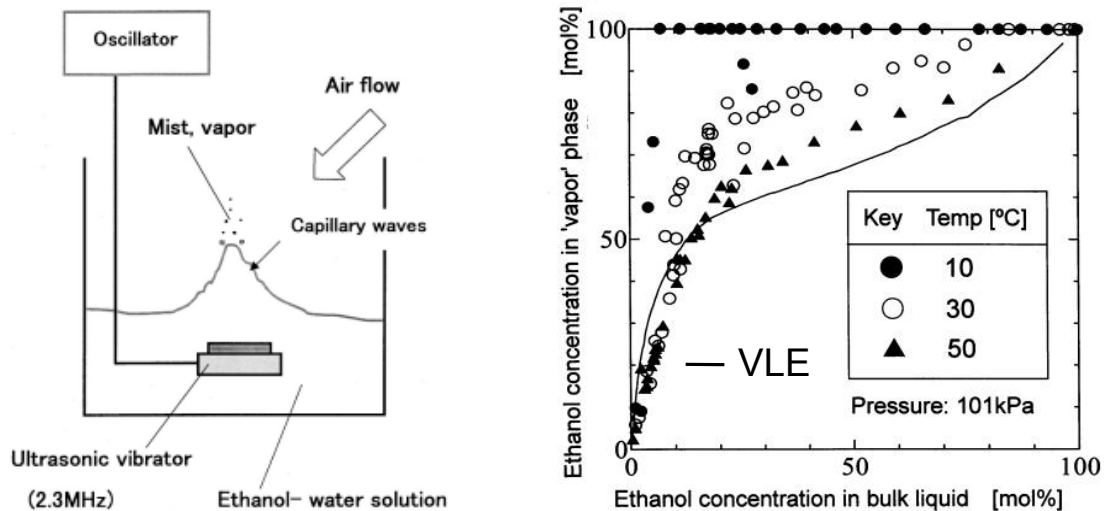


図 1.2-3 Sato らの回分装置による実験と霧中エタノール濃度の算出結果<sup>15)</sup>

#### 1.2.4 超音波霧化によるエタノール濃縮モデルおよびメカニズム

これまでに報告されている多くの研究成果から、超音波霧化によって発生する液滴あるいは蒸気に様々な物質が濃縮されることが明らかになった。ここでは溶質としてエタノールを対象とした分離モデルについて紹介する。超音波霧化によるエタノールの分離メカニズムとしていくつかの説が提案されているが、いずれも十分な説明には至っていない。

Kirpalani ら<sup>22,23)</sup>は、エタノール濃縮を超音波照射により液中に発生した気泡表面に形成されるエタノールの表面過剰からの説明を試みた。彼らは超音波照射によって発生したキャビテーション気泡が、液噴流内を上昇しながらその表面にエタノールを過剰吸着して、気泡界面から蒸発したエタノールが気相に放出されることでエタノールが濃縮されると考えた。しかし、彼らのモデルも概念の提示にとどまっている。

Yasuda ら<sup>16)</sup>はエタノール水溶液の霧化現象をモデル化し、実験データと比較した。彼らのモデルでは発生する霧が一定の分布をもつ液滴のみで構成されるとし、蒸気の発生を無視している。霧のエタノール濃度は、液滴表面にエタノール過剰の層を仮定して計算しているが、モデルを実験データと合致させるためには、純粋なエタノールの  $0.2 \mu\text{m}$  の層が形成される必要があり、現実に起こりうる現象とは大きく乖離している。

### 1.3 本研究の目的と概要

本研究では、既往の研究で議論されてきた超音波霧化による霧へのエタノール濃縮特性についてその妥当性を確認するため、操作条件を厳密に制御できる複数の装置を用い、高い回収率かつ物質収支の取れる条件で霧を回収してエタノール濃縮特性を調べ、エタノール濃縮プロセスの高度化について検討を行う。エタノール濃縮特性と霧発生現象観察、濃縮の起点となる液噴流部の温度分布、霧を構成する液滴と蒸気の割合の結果から、エタノールの濃縮メカニズムを考察する。また、これまでほとんど議論されていないキャビテーションとエタノールの濃縮の関係についても考察し、超音波霧化分離プロセス高度化のための知見を得る。

さらに、超音波霧化によって生成する微細な液滴を分離場としてとらえ、ナノスケールからサブミクロン域の固体微粒子分離技術として検討することや、反応と分離を組み合わせたプロセスの提案を行った。

## 引用文献

- 1) 飯田康夫: ソノプロセスのはなしー超音波の化学工学利用, 日刊工業新聞社, (2006)
- 2) Wood, W. R. and Loomis A. L.: The Physical and Biological Effects of High-Frequency Sound-Waves of Great Intensity, *Philosophical Magazine*, **7**, 417 – 436 (1927)
- 3) M.N. Topp and Eisenklam P.: Industrial and Medical Uses of Ultrasonic Atomizers, *Ultrasonics*, **10**, 127 – 133 (1972)
- 4) Lang, R. J.: Ultrasonic Atomization of Liquids, *J. Acoust. Soc. Am.*, **34**, 6–8(1962).
- 5) Lord Kelvin (Thomson, W.): On the Equilibrium of Vapor at a Curved Surface of Liquid, *Phil. Mag.* **42**, 448 – 452 (1871)
- 6) Lord Rayleigh: On the Instability of a Cylinder of Viscous Liquid under Capillary Force, *Phil. Mag.* **34**, 145 – 154 (1892)
- 7) Yano, Y. F., Douguchi, J., Kumagai, A., Iijima, T., Tomida, Y., Miyamoto, T., and Matsuura, K.: In situ X-Ray Diffraction Measurements of the Capillary Fountain Jet Produced via Ultrasonic Atomization, *J. Chem. Phys.*, **125**, 174705-1–174705-4 (2006)
- 8) Eknadiosyants, O. K.: Role of Cavitation in the Process of Liquid Atomization in An Ultrasonic Fountain, *Sov. Phys. Acoust.* **14-1**, 107–111 (1968)
- 9) Boguslavski, Y. Y. and Eknadiosyants, O. K.: Physical Mechanism of the Acoustic Atomization of a Liquid, *Sov. Phys. Acoust.* **15**, 14–21 (1969)
- 10) Barreras, F., Amaveda, H., and Lozano, A.: Transient High Frequency Ultrasonic Atomization, *Exp. Fluids.* **33**, 405–413 (2002)
- 11) Tsuchiya, K., Tanaka, Y., Mori, Y., and Matsuura, K.: Intensification of Ultrasonic Atomization Process for Ethanol Separation and Recovery, *Proceedings of the 8th World Congress of Chemical Engineering*, Aug. 23rd.–27th 2009 Montreal, Canada, Paper no. 1795 (2009).
- 12) F. O. Licht: World Ethanol & Biofuels Report 2006, USDA
- 13) 農林水産省: バイオマスニッポン総合戦略 (平成 18 年 3 月 31 日策定)
- 14) Matsuura, K., Kobayashi, M., Hirotsune, M., Sato, M., Sasaki, H. and Shimizu, K.: New Separation Technique under Normal Temperature and Pressure Using Ultrasonic Atomization, *Jpn. Soc. Chem. Eng. Symp. Series*, **46**, 44–49 (1995)
- 15) Sato M., Matsuura, K. and Fujii T.: Ethanol Separation from Ethanol–water Solution by Ultrasonic Atomization and Its Proposed Mechanism Based on Parametric Decay Instability of Capillary Wave, *J. Chem. Phys.* **114**, 2382–2386 (2001)
- 16) Yasuda, K., Bando, Y., Yamaguchi, S., Nakamura, M., Oda, A. and Kawase, Y.:

- Analysis of Concentration Characteristics in Ultrasonic Atomization by Droplet Diameter Distribution, *Ultrason. Sonochem.* **12**, 37–41 (2005)
- 17) Takaya, H., Nii, S. and Kawaizumi, F.: Enrichment of Surfactant from Its Aqueous Solution Using Ultrasonic Atomization, *Ultrason. Sonochem.* **12**, 483–487 (2005).
  - 18) Suzuki, A., Maruyama, H., Seki, H., Matsukawa, Y. and Inoue, N.: Enrichment of Amino Acids by Ultrasonic Atomization, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 830–833 (2006).
  - 19) Fuse, T., Hirota, Y., Kobayashi, N. and Hasatani, M.: Characteristics of Selective Atomization of Polar/Nonpolar Substances in An Oleosus Solvent with Ultrasonic Irradiation, *J. Chem. Eng. Jpn.* **38**, 67–73 (2005)
  - 20) Matsuura, K., Nii, S., Fukazu, T. and Tsuchiya, K.: Efficient Reduction of Gasoline Volatility through Ultrasonic Atomization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2231–2234 (2007)
  - 21) Komatsu, N., Shimawaki, T., Aonuma, S. and Kimura, T.: Ultrasonic Isolation of Toroidal Aggregates of Single-Walled Carbon Nano Tubes, *Carbon*, **44**, 2091–2093 (2006)
  - 22) Kirpalani, D.M. and Toll, F.: Revealing the Physicochemical Mechanism for Ultrasonic Separation of Alcohol–Water Mixtures, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3874–3877 (2002)
  - 23) Kirpalani D.M., Murwanashyaka, J., Toll, F., McCracken, T. W., Bando, Y., Yasuda, K. and Suzuki T.: Unequivocal Evidence of Ethanol–Water Separation Using Ultrasonic Atomization, *Proceedings of the 5th International Conference of Multiphase Flow*, 30 May 30th – June 4th 2004 Yokohama, Japan, Paper no. 341 (2004)

## 第2章 超音波霧化を利用したエタノール濃縮プロセスの課題

### 2.1 背景

エタノール水溶液の超音波霧化により生成する霧は、微細な液滴（主に直径が数 $\mu\text{m}$ ）と蒸気で構成されている。生成する液滴の運動量が小さいため、霧を取り出すには装置内にキャリアガスを供給しなければならない。しかしながら、Sato ら<sup>1)</sup>の先駆的研究も含め既往の研究では、空気や窒素をキャリアガスとして用い、流量を数十 $\text{L}/\text{min}$ として、生成した霧を装置外に排出し、残った液の組成と重量から物質収支を仮定して間接的に霧中のエタノール濃度を決定している。エタノール濃縮プロセスには、霧を液化して回収することが不可欠であるが、このような大量のガスに同伴する霧の回収は困難であることが容易に推察される<sup>2)</sup>。つまり、超音波霧化を利用したエタノールの濃縮プロセスでは、高い回収率が得られることを前提とした操作条件を設定すべきである。回収が確実に行われることにより、プロセス全体での物質収支の把握が可能となり、濃縮特性を正しく評価できる。既往の研究で行われてきた、仮定に基づいた組成の算出という不確かさを取り除くことで、より直接的にエタノールの分離特性を評価できる。そこで本章では全ての実験において霧の回収を行った。

超音波霧化によるエタノール分離の課題のひとつは、Sato らによる、 $278\sim 283\text{ K}$ のエタノール水溶液から気液平衡を大幅に超えるエタノール濃度を持つ霧の発生という報告が極めて少なく、一例にとどまっていることである。既往の研究の多くでは、霧化容器内に数十から数百 $\text{mL}$ という少量の原料に超音波を照射する回分操作が行われ、（霧を回収することなく物質収支によって）霧へのエタノールの濃縮特性が評価されてきた<sup>3,4)</sup>。回分操作では、霧の生成および系外への排出にともない霧化容器内の液量が減少して、単位液量あたりに照射される超音波エネルギーを一定に保てず、液体による超音波吸収などによる液温の経時的な上昇が避けられない。また、分離の進行による原料組成の経時変化も起こるため液中での音速、吸収も変化し、分離・濃縮特性が正しく評価されていない可能性がある。そこで、本章では大量の原料を霧化容器と原料タンクの間で循環させ、超音波の照射を受ける液量を相対的に小さくすることで、液温度を一定にして、操作時間内での液（原料）組成の変化を抑制した。さらに少量の原料を用いる回分操作の問題点を指摘するとともに、その解決策について述べる。

また、超音波霧化によるエタノール濃縮プロセスと蒸留との比較において、既往の研究では霧中のエタノール組成を常圧の気液平衡データと単純に比較することで性能を論じてきた。超音波霧化と蒸留の本質的な違いは気相の組成である。蒸留では液体混合物の蒸気のみであるのに対し、超音波霧化では霧の回収に必要なキャリアガスの供給により、霧化容器内での液体の蒸発は減圧条件となる。この圧力変化が分離に及ぼす影響はこれまで全く論じられておらず、本章で議論する。



## 2.2 超音波霧化によるエタノール濃縮特性の把握

### 2.2.1 目的

超音波霧化によるエタノール濃縮特性を正しく理解するために、霧化容器内の液量、液温度、原料濃度など操作条件を厳密に制御しながら霧を高効率に回収する液循環式回分装置を試作し、回収された霧中のエタノール濃度と量から濃縮特性を評価した。さらに、既往の実験装置における問題点を明らかにするため、多くの既往の研究で使用されてきた比較的処理液量の少ない回分装置を用いて霧の回収を行い、実験結果を比較した。

### 2.2.2 実験

#### (1) 液循環式回分装置

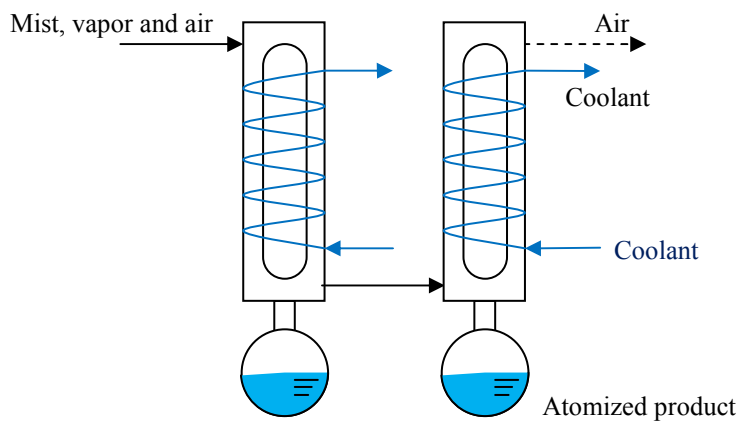
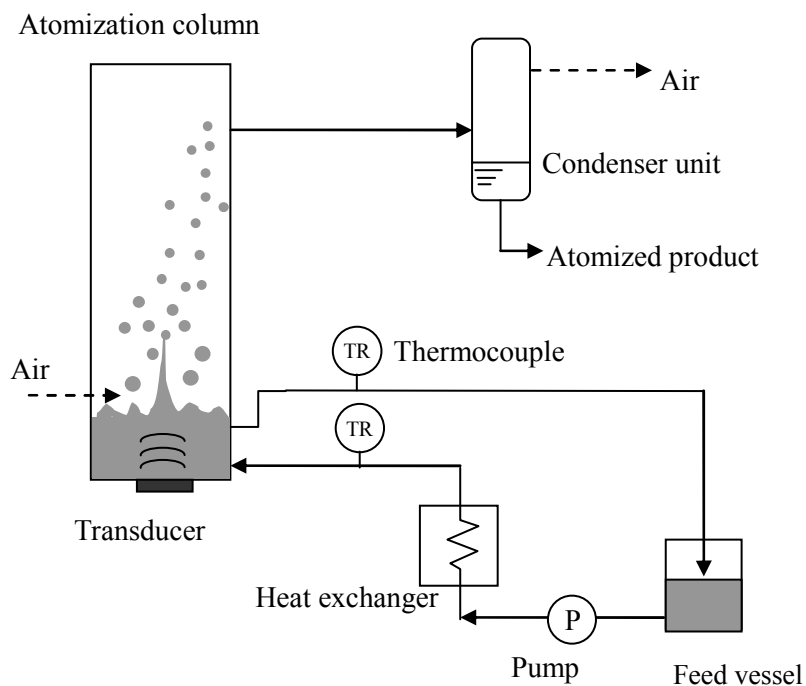
図 2.2-1 に液循環式回分装置の概略を示す。装置は霧化容器、超音波振動子、コンデンサ、原料タンク、液循環用ポンプ、液温調整用熱交換器、熱電対で構成されている。霧化容器は内径 50 mm、高さ 500 mm のガラス製であり、霧化容器の底部はステンレス製で、中央に直径 20 mm の超音波振動子 1 個を設置した。照射する超音波の周波数は 1.6 MHz、入力は 30 W である。原料タンクから霧化容器に 0~80 mol% のエタノール水溶液を連続的に供給し、霧化容器底部から超音波を照射した。超音波の照射により液面に噴流が形成され、この液噴流から霧（液滴と蒸気）が発生する（詳細は第 3 章を参照のこと）。霧は主に液噴流の一定高さで発生し、霧発生とともに噴流上端は崩壊し、霧化容器内に落下する。霧化容器内壁に、崩壊した噴流上端部と霧化容器内壁に付着した液を受け止める液溜めを設置し、ここから液を原料タンクに戻した。原料タンクと霧化容器の間の原料の循環量を調整することで、霧化容器内で超音波が照射される液の量を一定に保ち（70 mL、超音波振動子表面から液面までの距離：35 mm）、さらに循環する原料を熱交換器で冷却することにより、霧化容器に供給する原料の温度を一定（283 ± 1、297 ± 1、313 ± 1 K）に維持した。なお、原料のエタノール濃度は、原料タンクの容量が十分大きいためほとんど変化せず（仕込み原料のエタノール濃度によるが、7 時間操作後に数 mol% 以下）、実験中はほぼ一定と見なすことができる。

霧化容器の液面高さ近傍に設置したガス供給口から、キャリアガス（乾燥空気）を液噴流に衝突させるように供給し、発生した液滴と蒸気をキャリアガスに同伴させてコンデンサで冷却して回収した。本装置では、キャリアガスの供給によって霧の発生に与える影響をできるだけ小さくし、さらに霧を確実にコンデンサで回収できるように、既往の研究よりも少ないガス流量（173 mL/min）とした。

コンデンサはガラス製の冷却器 2 個を連結したものであり、冷却用溶媒（ジエチレングリコール+水）を用いて 233~253 K に設定して、発生した液滴とガスを高い回収率（98 % 以上）で回収できる構造となっている。

実験終了後にコンデンサ回収液および霧化容器内（原料タンク内）の残留液の重量を測

定し、各液のエタノール濃度をガスクロマトグラフ（HP6890 series, Hewlett Packard Corporation）で測定した。



Condenser unit (Cascaded condensers)

図 2.2-1 原料循環式回分装置の概略

## (2) 回分装置

液量 1 L の液循環式装置と比較するため、液量 50~150 mL の少量の原料を回分装置で処理する実験を行った。図 2.2-2 に示すように、霧化容器本体、超音波パラメータ（周波数および投入電力）、キャリアガス流量、コンデンサでの霧の回収条件など、操作条件は前述の液循環回分装置と全く同じであるが、実験開始前に霧化容器に原料を供給し、循環させることなく超音波を照射して霧をコンデンサで回収した。つまり霧化容器内のエタノール水溶液は、既往の研究における回分装置と同じように時間の経過とともに減少する。

既往の研究では、霧化容器下部を恒温水槽に浸して液温度を一定に保持しようとする例が多いが、この方法では伝熱速度が小さいため少量の回分操作において超音波照射中の液温を一定に維持することは困難である。そこで本装置では、図 2.2-2 に示すように霧化容器内に液冷却用のガラス製コイルを設置し、コイル内に冷媒を流すことで霧化容器内の液を直接冷却した。コイルに流通させる冷媒の流量を調整することで超音波照射中の液温度を常に一定 ( $297 \pm 1 \text{ K}$ ) に維持した。

本装置でも液循環式と同様にコンデンサ回収液と霧化容器内の残留液の重量を測定し、ガスクロマトグラフ (HP6890 series, Hewlett Packard Corporation) でエタノール濃度を測定した。

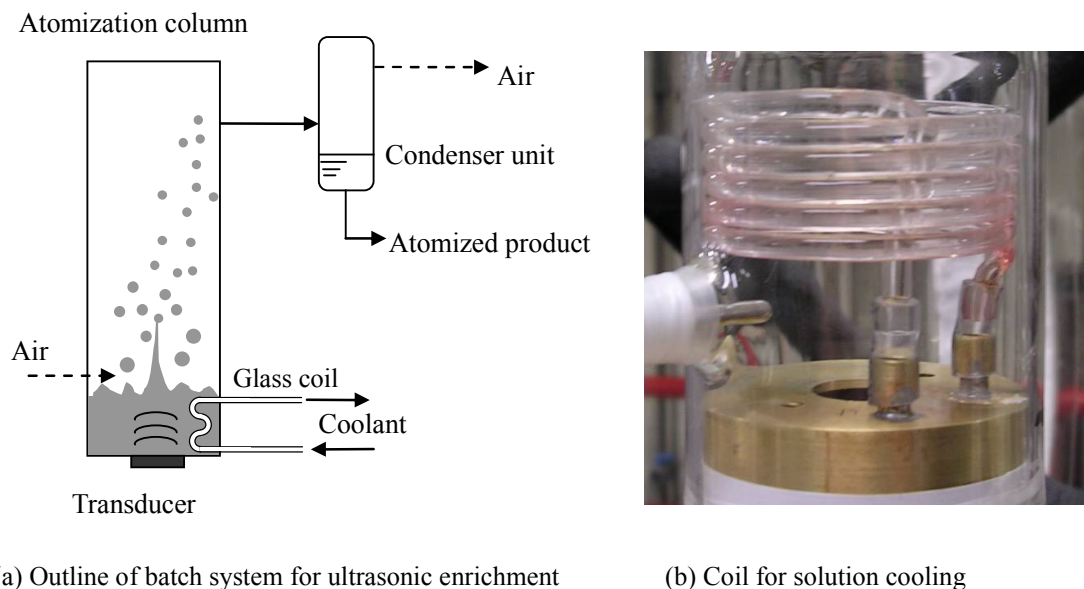


図 2.2-2 回分装置（原料循環なし）の概略

## 2.2.3 結果および考察

### (1) 霧の回収量と濃度

図 2.2-3 および図 2.2-4 に 20 mol%エタノール水溶液から超音波照射によって発生した液滴および蒸気をコンデンサで回収したときの、回収液重量およびエタノール濃度の経時変化をそれぞれ示す。

液循環式装置では、図 2.2-3 に示すように、回収液の積算重量は操作時間の経過とともに一定の割合で増加した。この重量変化は仕込み液からの減少重量とほぼ一致し、回収液重量と減少液重量の比で定義する回収率の値は、98 % 以上の値が得られた。このように高い回収率で霧を回収した報告はこれまでに例がない。100 mL の少量原料を用いる回分装置においても、回収液量は短時間ではほぼ一定の割合で増加したが、霧化容器内の液が減少するため、長く見積もっても 2 時間程度の短時間しか操作できない。

図 2.2-4 より、液循環式装置では 7 時間以上操作を継続しても回収液のエタノール濃度が一定であった。したがって、液循環式装置は回分操作であっても大量の原料を循環することにより、霧化容器内で超音波が照射される液の量と液中エタノール濃度がほぼ一定に維持され、擬似的に定常状態での操作が可能となった。分離におけるエタノールの物質収支すなわち仕込み液からの減少量と回収されたエタノール量の誤差は $\pm 5\%$ であり、エタノール分離を定量的に評価できる。少量の液を用いた回分装置では、操作開始後に急激に回収液のエタノール濃度が低下した。他の濃度の原料を霧化したときにも、図 2.2-5 に示すように同じ傾向であった。これらの結果から液循環装置を用いることで、操作時間内で原料液中エタノール濃度を一定に保った上で、回収液を用いて直接に霧のエタノール濃度を決定できることが示された。

1.2.2 項では超音波霧化のメカニズムへのキャビテーションの寄与を論じた。仮にエタノール水溶液の超音波霧化分離において、キャビテーションにより有意な量のラジカルが発生すれば、エタノールの分解による減少が懸念される。本研究で調べた濃度範囲においては、霧化容器から減少したエタノールは定量的にコンデンサにより回収され、エタノールの物質収支は取れていた。この事実より、本論文ではラジカルによるエタノールの分解の影響は無視できるほど小さいとの立場を取り、議論することとした。

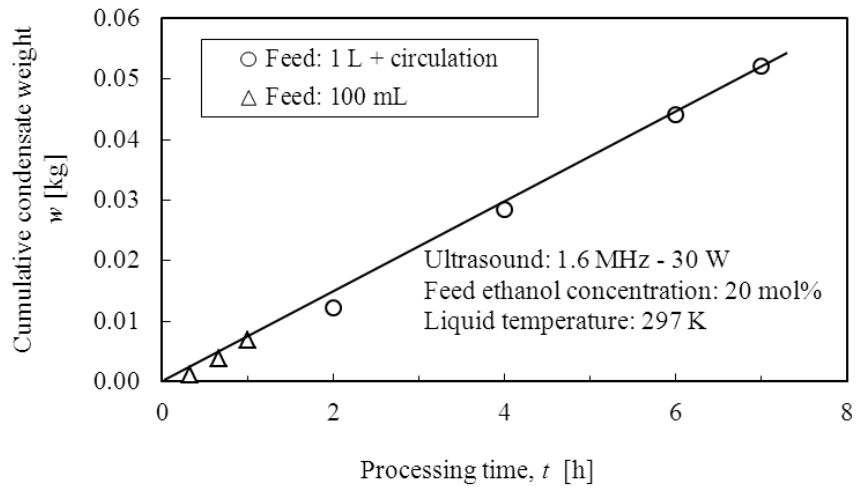


図 2.2-3 液循環装置における霧化量

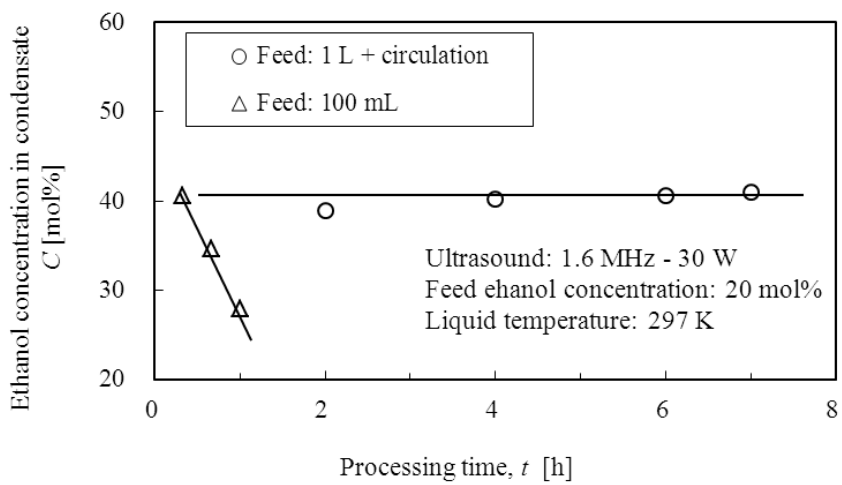


図 2.2-4 操作時間とコンデンサ回収液のエタノール濃度の関係

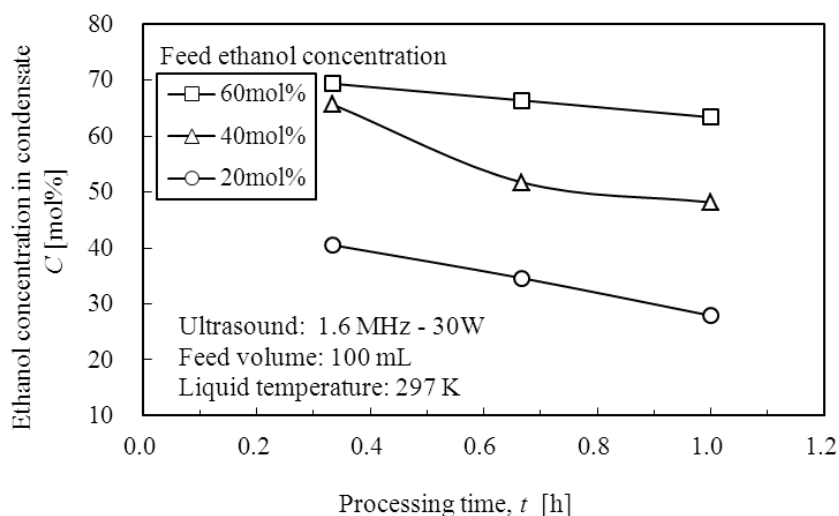


図 2.2-5 液量 100mL を仕込んだ回分装置における回収液エタノール濃度の低下

## (2) 液循環式装置におけるエタノール濃縮特性

エタノール濃度 0~80 mol%の原料を液循環式装置で処理して得られたコンデンサ回収液のエタノール濃度を、仕込み原料のエタノール濃度に対してプロットしたものを図 2.2-6 に示す。また、回分装置に少量 (100 mL) の原料を仕込み 1 時間装置を運転したデータも併せて示す。図 2.2-6 より、回収液のエタノール濃度は原料よりも高く、霧中へのエタノールの濃縮が確認された。なお、少量の液を仕込んだ回分装置では、操作時間の経過とともに原料のエタノール濃度が低下するため、霧中のエタノール濃度は液循環式装置よりも低い値となった。液循環式装置においては、エタノール濃度 40 mol%以上の原料から得られる霧のエタノール濃度は気液平衡を超えることがわかった。この結果は Sato らにより報告されたエタノール濃度よりも低い値を示している。Sato らの研究では液温度を低下させたときに顕著なエタノール濃縮が見られたことから、液循環式装置を用いて供給原料の温度を低下させて濃縮に与える影響を調べた。

図 2.2-7 に液温度の変化による濃縮特性への影響を示す。原料の温度を 283、297、313K に維持して実験を行った結果、回収液のエタノール濃度は温度によってほとんど変わらず、Sato ら<sup>1)</sup>の報告と大きく異なっていた。この理由については、異なる液温度での液噴流部における温度勾配の測定値 (3.2.3 (4)項) と、液温度を変化された場合の KI 水溶液の酸化実験の結果を合わせて 4.3.3 項で検討する。

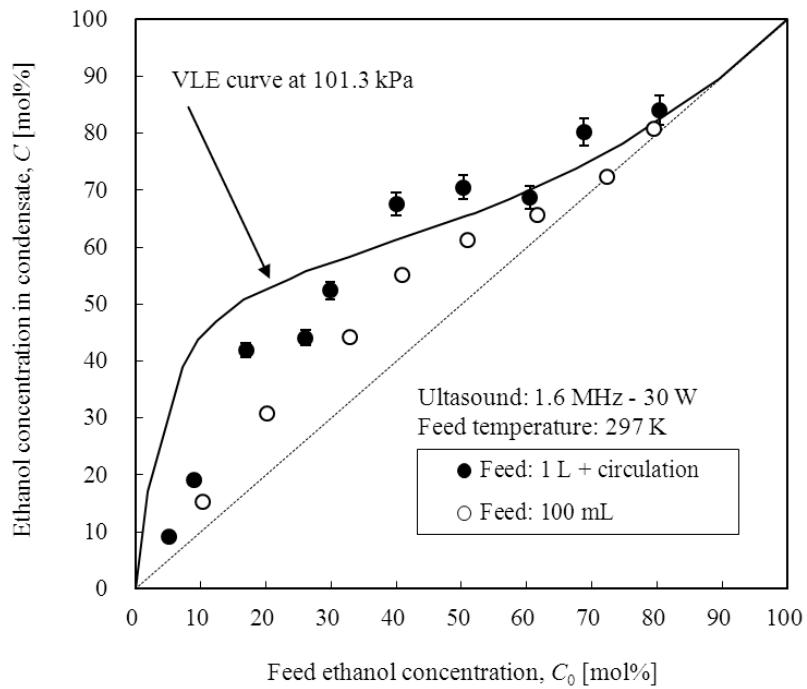


図 2.2-6 装置の違いによる超音波霧化による霧へのエタノール濃縮特性の変化

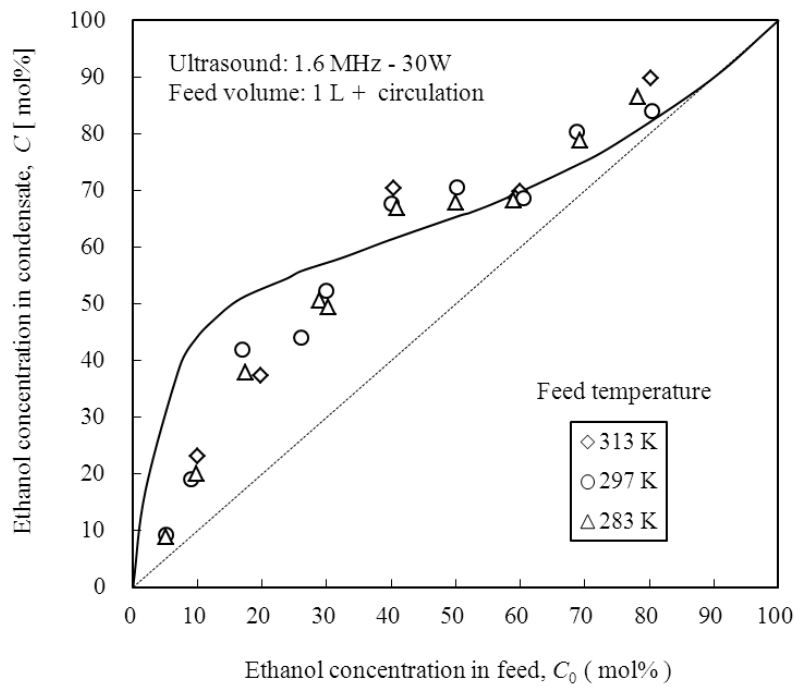


図 2.2-7 液温度がエタノール濃縮特性に与える影響（液循環式装置）

### (3) 霧化容器内の液量（液面高さ）がエタノール濃縮特性に与える影響

回分装置に少量の液を仕込んで霧化させると操作が進むにつれて霧化容器内の原料エタノール濃度が低下し、それに伴い霧中のエタノール濃度が低下することを説明した。ここでは、回分装置で霧を発生させたときの液面の低下による濃縮への影響について説明する。

図 2.2-8 は、回収した霧中に含まれるエタノールの蓄積速度の経時変化を示す。エタノールの蓄積速度は時間経過とともに増加した。これは、霧の発生による液量の減少によって、霧化容器内の液単位体積あたりに投入される超音波エネルギーが増加することによると考えられる。

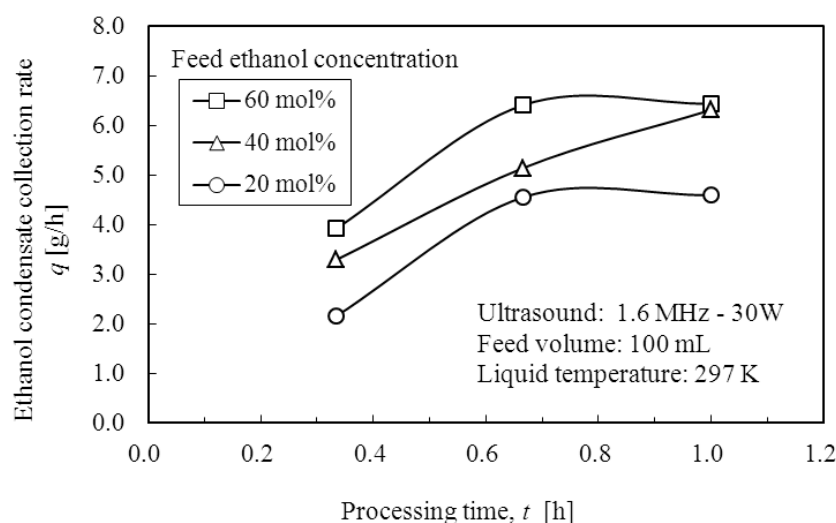


図 2.2-8 回分装置で発生する霧中のエタノール量の経時変化

次に、霧化容器内の液量の変化（液面高さの低下）によって発生する霧の濃度とエタノール量がどのように変化するかを調べた結果を、図 2.2-9、図 2.2-10 に示す。ここで液面高さ  $h$  は、回分装置の実験開始直後の超音波振動子から液面までの距離である。図 2.2-9 に示すように、液面が低下すると回収液のエタノール濃度は急激に低下した。また図 2.2-10 に示すように、液面の低下にともない回収液中へのエタノール蓄積速度は増加した。

霧化の進行に伴って液面が低下すると液単位体積あたりに与えられる超音波エネルギーが増加する。これにより回収液のエタノール量は増加する。しかし霧化容器内のエタノール濃度は時間経過とともに低下するため、容器内に残されたエタノール濃度の低い原料に対して液の容積あたりに投入される超音波エネルギーが大きくなる。その結果、霧中に含まれる水蒸気量も増えていると考えられる。

このように、仕込み液量を 50~150 mL とした回分装置では操作時間 1 時間の長時間の運転によって原料エタノール濃度の低下や、霧化容器内の液量減少（液面低下）が起こり、液温度を一定に制御しても一定の濃縮特性を得るのは困難である。



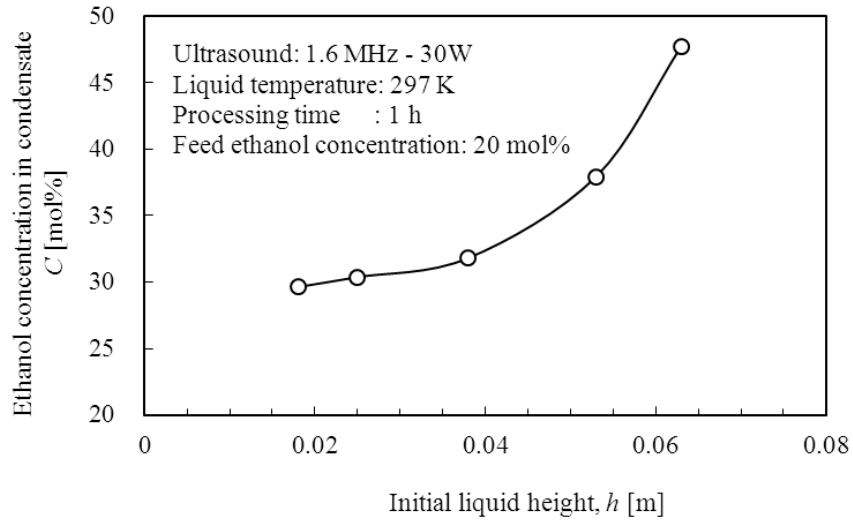


図 2.2-9 液面高さ と霧中エタノール濃度の関係 (少量の液を仕込んだとき)

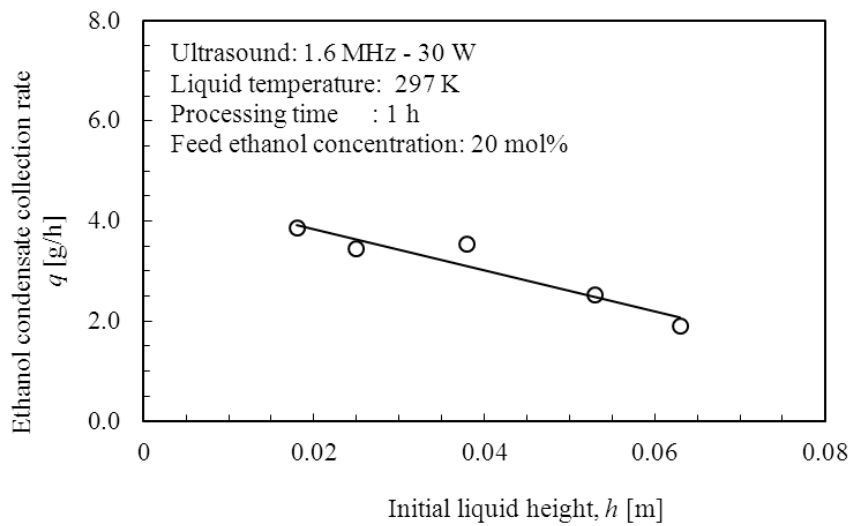


図 2.2-10 液面高さ とエタノール回収量の関係 (少量の液を仕込んだとき)

## 2.2.4 物質収支による霧のエタノール濃度決定の問題

既往の研究で頻繁に行われてきた、物質収支が成立することを仮定して霧のエタノール濃度を決定する方法において、空気をキャリアガスとして用いる場合には、空気中に含まれる水蒸気量が多いと濃度の決定に重大な問題を引き起こす可能性がある。ガス流量が大きくかつ低い液温度で操作することにより、仮に空気中の水蒸気が霧化容器内で凝縮すれば、霧化容器内の液体の量とエタノール濃度は、霧の生成以外の要因で変化するからである。

ここで一例として、回分装置に 40 mol%のエタノール水溶液 300 mL を仕込み、液温を 283 K として 2.4 MHz-18W の超音波を 30 min 照射して霧を発生させ、常温で相対湿度 60 % の空気をキャリアガスとして 80 L/min で供給し、発生した霧を回収せずに装置から排出させた場合の実験結果を表 2.2-1 に示す。

実験後の霧化容器内の残留液の重量とエタノール濃度から算出すると、容器中の液には少なくとも 1.7 g の水が凝縮したことになる。既往の文献で用いられる、霧と残留液の間の物質収支の成立を仮定した式に基づき、次式によって霧のエタノール濃度を算出する。

$$C = \frac{C_0 M_0 - C_R M_R}{M_0 - M_R} \quad (2.2-1)$$

表中の値を用いて得られた霧のエタノール濃度,  $C$ , の値は 200 mol% となり、この値が現実的ではないことは明らかである。そこで、1.7 g という水の量の増加が起り得るかについて検討する。室温で相対湿度 60% の空気が供給されたとき、絶対湿度は 0.012 kg 水蒸気/kg-dry air である。283 K での飽和湿度は 0.008 kg 水蒸気/kg-dry air であるから、30 分間に供給される空気から霧化容器内に持ち込まれる最大の水の量を概算すると、

$(0.012 - 0.008) \text{ kg-H}_2\text{O/kg-dry air} \times (29 \text{ g}/22.4 \text{ L}) \times 80 \text{ L/min} \times 30 \text{ min} \approx 12 \text{ g}$  となり、1.7 g よりも十分大きい。持ち込まれる水の 14 % の量が溶解する可能性は高い。

以上の検討から、湿った空気をキャリアガスに使用した低液温での実験結果については、空気中の水蒸気が凝縮することにより、物質収支が成立しなくなる懸念があることが明らかとなった。したがって、霧のエタノール濃度を物質収支により算出する場合には、キャリアガスとして乾燥空気や窒素を使用し、水の影響を排除する必要がある、データの妥当性の判断に細心の注意を払うことが必要である。以上の結果より、本研究では十分に乾燥した空気や窒素をキャリアガスとして使用して、エタノールの濃縮特性の評価を行う場合には主に霧の回収液から霧のエタノール濃度を決定した。

表 2.2-1 湿り空気を供給したときの霧のエタノール濃度計算

液		実験前	実験後
霧化容器内	液重量	267 g	<b>258 g</b>
	エタノール濃度	40 mol%	39.1 mol%
	水濃度	60 mol%	60.9 mol%
	水重量	82.0 g	<b>83.7 g</b>
霧	液重量	—	<b>9 g</b> (267g - 258g)
	エタノール濃度	—	<b>200 %</b>

## 2.3 回分操作による超音波霧化分離と単蒸留の対比

### 2.3.1 目的

既存の単蒸留と比較した場合の超音波霧化分離の特徴を明らかにすることを目的として、回分操作を前提に単蒸留での計算値と 2.2 節で述べた超音波霧化分離操作で得られた回収液中のエタノール濃度を比較した。単蒸留の計算を行うにあたり、減圧条件下での気液平衡を考慮した。これは、超音波霧化分離では霧化容器にキャリアガスを流通して製品を回収しているため液面近傍の圧力は減圧状態となり、蒸留の原理である液体の蒸発は減圧下で生じているためである。また、単蒸留の操作パラメータである液量を超音波霧化分離と同じ条件として設定した。

### 2.3.2 解析手法

単蒸留は図 2.3-1 (a) に示すように、混合溶液を加熱し発生した蒸気を冷却して取り出す回分操作である。組成  $x$  [モル分率]、液量  $L$  [mol] の仕込み液から  $y$  の組成で  $dL$  だけ留出すると残液の組成と液量が減少し、

$$Lx = (L - dL)(x - dx) + ydL \quad (2.3-1)$$

となり、これを整理することによって

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x} \quad (2.3-2)$$

となる。左辺を  $L$  から  $L_0$ 、右辺を  $x$  から  $x_0$  まで積分すると

$$\ln \frac{L_0}{L} = \int_x^{x_0} \frac{dx}{y - x} \quad (2.3-3)$$

が得られる。この式から留出量に対する残液の組成が求められる。まず、液組成  $x$  と平衡する蒸気組成  $y$  を気液平衡データから求め、 $x$  に対して  $1/(y-x)$  をプロットする。台形近似による

図積分により  $\int_x^{x_0} \frac{dx}{y-x}$  を求める。  $\int_x^{x_0} \frac{dx}{y-x} = \ln \frac{L_0}{L}$  となる  $x$  が留出後の残液組成である。留出液

の平均組成は次式で与えられる。

$$x_D = \frac{L_0 x_0 - Lx}{L_0 - L} \quad (2.3-4)$$

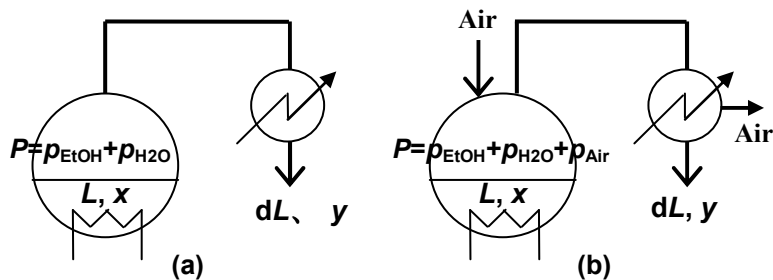


図 2.3-1 単蒸留と超音波霧化分離の模式図

一般的な単蒸留では、気相は液相成分の蒸気で満たされており空気は含まれないが、キャリアガスを供給する超音波霧化では、単蒸留と大きく異なり図 2.3-1 (b)に示すように霧化容器に空気が導入されるため、各成分の蒸気圧の和(ここでは水蒸気とエタノール分圧の和)は大気圧よりも低い値となる。したがって、キャリアガスが導入されている条件での蒸発のモデルは、減圧下での単蒸留となる。

仮に原料のエタノール濃度が 30 または 40 mol% であるとして、液温度 293 K における純物質の蒸気圧をアントワン式から、活量係数をウィルソン式からそれぞれ求め、これらの液と平衡な蒸気の全圧を算出した。得られた計算値を表 2.3-1 に示す。

減圧下での単蒸留で得られる回収液濃度を求めるには、減圧下での気液平衡が必要であるが、利用できるデータは限られており、文献<sup>5,6)</sup>では 101.3 kPa の他に 2 つの圧力下 (50 mmHg  $\doteq$  6.7 kPa、100 mmHg  $\doteq$  13.3 kPa) での気液平衡が示されている。これらの結果を図 2.3-2 にプロットした。水-エタノール系の場合に減圧条件では常圧と比較してわずかに曲線が上にシフトする。

エタノール濃度 30 mol% での蒸気圧である 4.89 kPa に最も近い 6.7 kPa の気液平衡を使用し、表 2.3-2 に示す条件の仕込み液から、超音波霧化で得られた回収液量と同量の液を、6.7 kPa のもとで単蒸留したと仮定して得られる回収液の組成を算出した。

表 2.3-1 エタノール水溶液における各成分の蒸気圧と活量係数

エタノール濃度 [mol%]	30		40	
	水	EtOH	水	EtOH
純物質の蒸気圧 [kPa]	2.29	5.79	2.29	5.79
活量係数 [-]	0.17	0.54	0.27	0.36
293 K での平衡蒸気の全圧 [kPa]	4.89		1.21	

### 2.3.3 結果および考察

表 2.3-2 に超音波霧化による分離結果の一例を示す。単蒸留の計算では仕込み濃度  $x$ 、仕込み液量  $L_0$ 、回収液量  $L$  を用いて式 (2.3-3)、(2.3-4) により、蒸留による回収液組成  $x_D$  を求めた。

図 2.3-3 に、超音波霧化分離で得られた回収液組成と、単蒸留で得られた回収液組成の計算値の比較を示す。得られた計算結果は、減圧下での気液平衡の値と比較して近い値となった。これは仕込み液量が回収液量に比較して大きいいため、仕込み液組成の変化が小さいことによる。エタノールモル分率が 0.4 に近い場合では、霧化により回収されたエタノール濃度は減圧下の単蒸留よりも大きくなり、霧化によるエタノールの濃縮が促進されている。一方エタノール濃度が 0.4 以下の場合では、霧化による濃縮促進は見られない。

表 2.3-2 超音波霧化分離の条件と結果の一例

仕込み液 EtOH 濃度 [モル分率]	回収液 EtOH 濃度 [モル分率]	回収液 EtOH [mol]	回収液水 [mol]	仕込み液量 [mol]	回収液量 [mol]
0.094	0.25	4.14	40.7	45.2	44.9
0.21	0.56	7.73	29.9	37.8	37.6
0.30	0.58	9.64	23.0	32.9	32.7
0.41	0.70	11.6	17.1	28.9	28.7
0.50	0.73	12.8	12.8	25.8	25.6
0.59	0.73	13.7	9.6	23.5	23.3
0.80	0.85	15.4	3.9	19.6	19.3

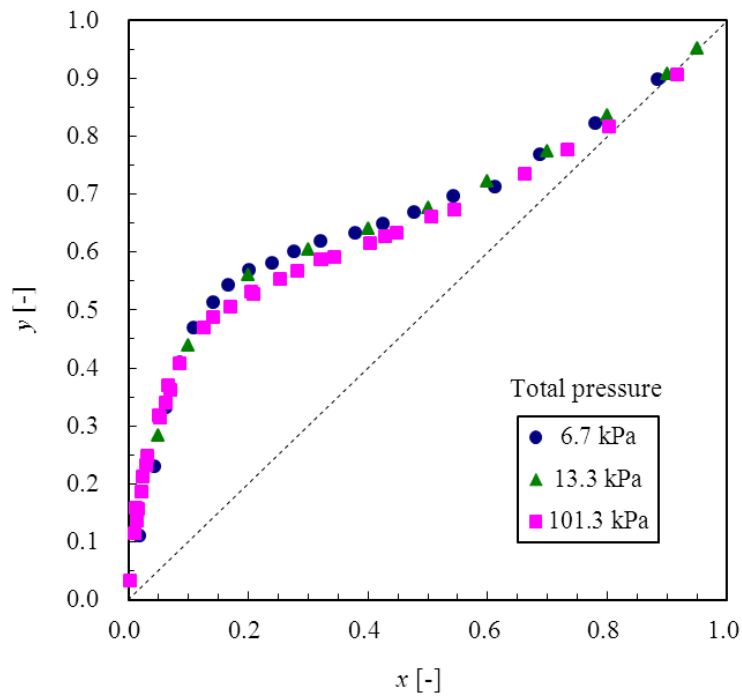


図 2.3-2 常圧～減圧条件におけるエタノール-水 2 成分系の気液平衡<sup>5,6)</sup>

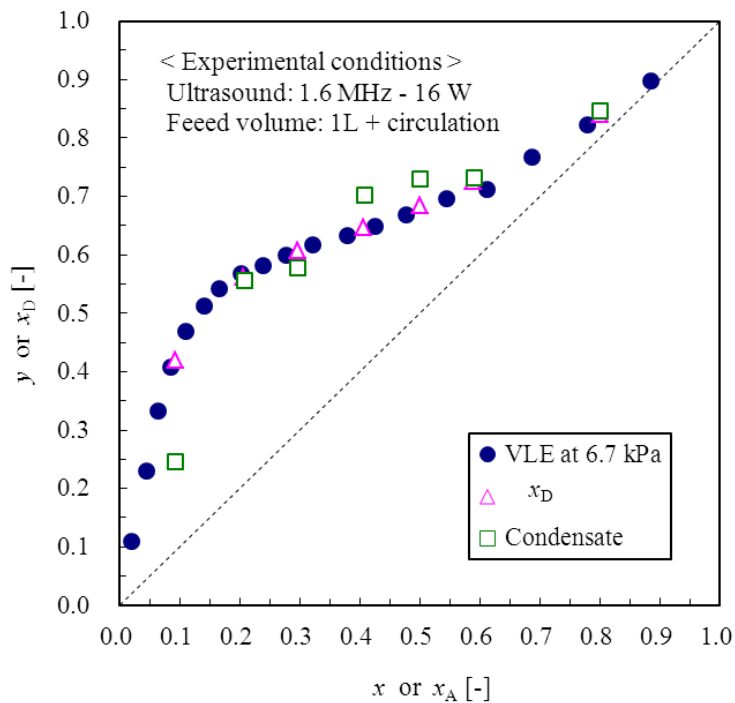


図 2.3-3 減圧単蒸留による回収液エタノール濃度（計算値）と超音波霧化による回収液エタノール濃度の比較

## 2.4 超音波霧化の所要エネルギー

第1章で述べたように、超音波霧化により標的物質の濃度が高い液滴が生成されれば、相変化が部分的であるため、原理的に蒸留の場合よりも加熱量（蒸発潜熱に相当）が低減される可能性がある。超音波霧化を分離プロセスとして考える場合には、熱の有効利用も含めた総合的な観点から所要エネルギーを論ずることが重要である。そこで、所定濃度の原料を用いて所定の処理量で製品を得る場合に、単段の超音波霧化、蒸留(蒸発)と蒸気再圧縮を行う蒸発について比較した。

条件として、30 mol%のエタノール水溶液を霧化もしくは蒸発させ、製品を流量 1 kg/s を得る場合とした。製品のエタノール組成は図 2.2-7 で示されるように、霧化ではエタノール濃度 53 mol%、蒸発では 58 mol%となる。

超音波霧化での投入エネルギーは、振動子への投入電力 30 W で 7 時間操作し 37 g の回収液を得た場合の実測値から  $20 \times 10^3$  kJ/s と算出された。蒸発については、エタノール組成 58 mol%の蒸気の蒸発潜熱が  $1.15 \times 10^3$  kJ/kg であり、熱源としてボイラーで生成された水蒸気としてボイラー効率 80 %とした場合、蒸気製品 1 kg/s を得るための所要エネルギーとして  $1.44 \times 10^3$  kJ/s が得られた。霧化の所要エネルギーは蒸発に比較して大きい、本研究で用いた装置が小型で十分に断熱されていなかったために過大に見積もられた可能性がある。

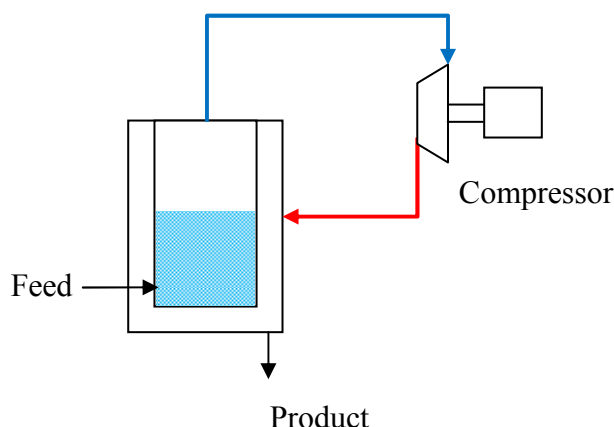


図 2.4-1 蒸気再圧縮法の概念図

蒸気製品の熱回収を利用する蒸発プロセスである、蒸気再圧縮法の概念を図 2.4-1 に示す。このプロセスでは製品蒸気を圧縮し、蒸気の持つ潜熱を回収して原料の加熱に用いており、蒸発における原料の単純加熱の場合に比較して、一般的に所要エネルギーを 1/5 に低減できる。これより蒸気再圧縮法での所要エネルギーを概算すると  $0.3 \times 10^3$  kJ/s となる。超音波霧化では、製品である霧の温度が低いため、このような熱回収を行うことができず、プロセスとしての効率的な熱利用の点で問題がある。

エタノール水溶液の濃縮プロセスへの超音波霧化を適用する場合、第2章で示したように単段での高度分離は困難であるため多段操作を必要とする。そのため、超音波霧化での



多段操作について概念的に検討した。図 2.4-2 に蒸留塔を想定した 5 段の操作を示す。各段に超音波ユニットを設置し、キャリアガスを流通して霧を回収し、回収液を上段に送る。還流を行い上段の液を下の段に送ることで多段操作が実現できる。蒸留塔の構造と比較すると、霧化では各段にエネルギーが投入され、生成した霧の持つエネルギーが回収されずに持ち出される。これに対して蒸留塔では、加熱はリボイラで行われ、下段の蒸気を持つエネルギーで上段を加熱できるため、段間でのエネルギー回収が行われる。超音波霧化では、多段操作を行う場合にエネルギー的な利点を得にくいため、分離所要エネルギーの観点から、多段で操作するよりも単段での操作に適すると考えられる。なお、処理量を増加させるには霧化槽を並列させて対応するべきである。

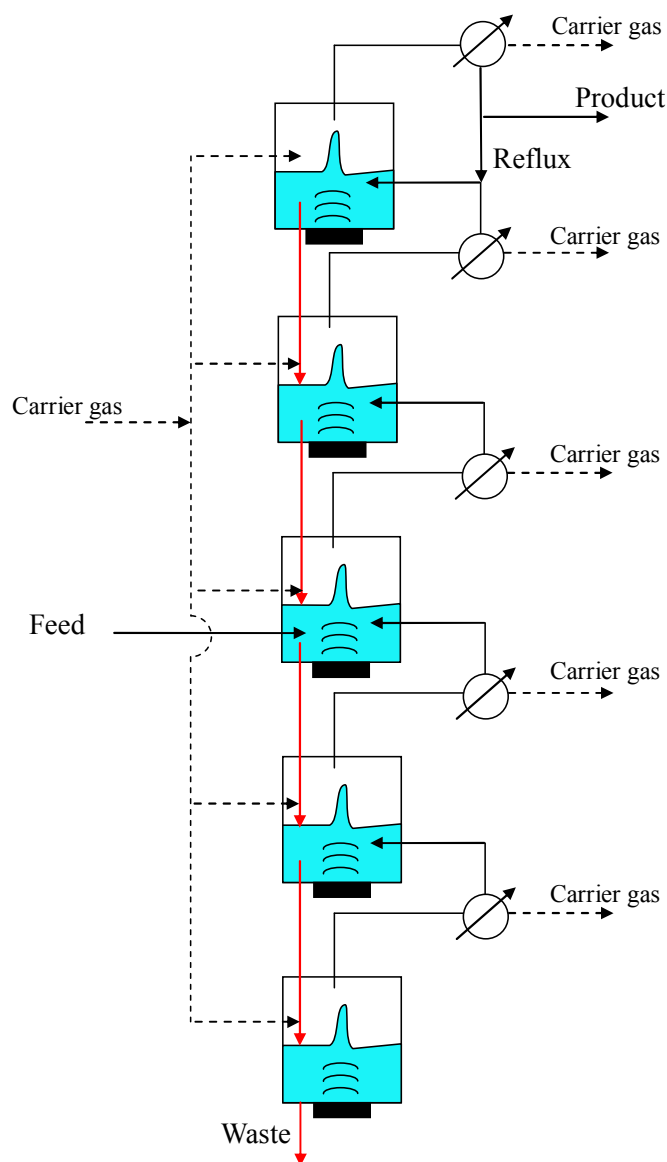


図 2.4-2 超音波霧化による多段操作の概念図

## 2.5 まとめ

操作条件を厳密に制御しながらエタノール水溶液から霧を発生させ、霧を高効率に回収することで直接的にエタノール濃縮特性を評価した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 霧化容器外部に原料タンクを設置し、多量のエタノール水溶液を循環する回分操作では、霧の生成量および原料中のエタノール濃度が数時間の範囲では時間経過によらず一定に保たれた。0～80 mol%のエタノール水溶液を原料とする場合に、エタノール濃度が40 mol%以上では霧中に常圧の気液平衡を超える濃縮がなされることがわかった。
- (2) 少量の原料を仕込んだ回分操作では、処理時間の経過とともに霧へのエタノール濃縮特性が変化した。経時的な液量の減少にともない液単位体積あたりに与えられる超音波エネルギーが増加し、液温度を一定に維持しても原料中のエタノール濃度の変化を抑えるのが困難であった。
- (3) キャリアガスとして湿り空気を用いる場合に、低温の原料液への水分の凝縮が起これば物質収支が成立しないため、操作前後でエタノールの物質収支が成立すると仮定して算出した霧中のエタノール濃度は誤った値を与えることがわかった。
- (4) 超音波霧化分離では霧化容器へのキャリアガスの流通により、気液界面近傍が減圧条件となる。蒸留との比較を目的として、超音波霧化分離実験の結果を減圧条件下での単蒸留による計算結果と比較しところ、エタノール濃度40 mol%近傍で減圧条件下での単蒸留よりも高い濃度の霧が得られることがわかった。

使用記号

$C$	=	ethanol concentration in fog	[mol%], [mol/L]
$C_0$	=	ethanol concentration in feed solution	[mol%]
$C_R$	=	ethanol concentration in residual solution	[mol%]
$f$	=	ultrasonic frequency	[Hz]
$h$	=	initial liquid height from the surface of a transducer	[m]
$L$	=	amount of liquid	[mol]
$L_0$	=	initial amount of liquid	[mol]
$M_0$	=	molar of feed solution	[mol]
$M_R$	=	molar of residual solution	[mol]
$q$	=	ethanol condensate collection rate	[g-ethanol/h]
$R$	=	gas constant (= 8.314)	[J/(K·mol)]
$T$	=	liquid temperature	[K]
$t$	=	processing time	[h]
$w$	=	cumulative condensate weight	[kg]
$x$	=	ethanol molar fraction in liquid phase	[-]
$x_0$	=	ethanol molar fraction in feed solution	[-]
$x_A$	=	average ethanol fraction in liquid phase $((x_0 + x_A)/2)$	[-]
$x_D$	=	ethanol molar fraction in distilled liquid	[-]
$y$	=	ethanol molar fraction in gas phase	[-]
$\gamma$	=	surface tension	[mN/m]
$\rho$	=	liquid density	[g/cm <sup>3</sup> ]

#### 引用文献

- 1) Sato, M., Matsuura K. and Fujii T.: Ethanol Separation from Ethanol–Water Solution by Ultrasonic Atomization and Its Proposed Mechanism Based on Parametric Decay Instability of Capillary Wave, *J. Chem. Phys.* **114**, 2382–2386 (2001)
- 2) Matsuura, K., Fukazu, T., Abe, F., Sekimoto, T. and Tomishige, T.: Efficient Separation Coupled with Ultrasonic Atomization Using a Molecular Sieve, *AIChE J.*, **53**, 737–740 (2007)
- 3) Yasuda, K., Tanaka, N., Rong, L., Nakamura, M., Li, L., Oda, A. and Kawase, Y.: Effect of Carrier Gas Conditions on Concentration of Alcohol Aqueous Solution by Ultrasonic Atomization, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 2956–2957 (2003)
- 4) Yasuda, K., Bando, Y., Yamaguchi, S., Nakamura, M., Oda, A. and Kawase, Y.: Analysis of Concentration Characteristics in Ultrasonic Atomization by Droplet Diameter Distribution, *Ultrason. Sonochem.* **12**, 37–41 (2005)
- 5) Kirschbaum, E. and Gerstner, F. Z.: VDI Beih, *Verfahrenstechnik*, **1**, 10-15 (1939).
- 6) Bloom, C. H., Clump, C.W. and Koeckert, A. H.: Simultaneous Measurement of Vapor Liquid Equilibria and Latent Heat of Vaporization, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 829-832 (1961)

## 第3章 エタノール水溶液の超音波霧化現象の把握と濃縮メカニズム

### 3.1 背景

超音波霧化において溶質分離が生じる場所は霧（液滴および蒸気）が発生する液噴流部であり、液噴流部で起きている現象を観察してその特性を把握することは、溶質分離メカニズムの解明に不可欠である。超音波霧化装置では、生成する霧を搬送・回収するために液噴流部にキャリアガスを吹き付けるように供給しているため、装置内で溶液の蒸発あるいは凝縮が起き、搬送される霧は液滴と蒸気の混合物の状態である。本章では、観察に基づいて液滴の発生機構を考察し、さらに霧を構成する微細な液滴と蒸気の両方を考慮したエタノール濃縮モデルを提案して、エタノールの濃縮メカニズムについて論じる。

超音波照射による液滴の生成については、第1章で述べたように主に2つの説が提唱されている。ひとつはキャビテーション、もうひとつは表面波に基づく説である。キャビテーション説は数百 kHz までの比較的low周波の超音波を照射した場合について提唱されたものであり、キャビテーション気泡が液表面近傍で振動を繰り返した後に圧壊することによって衝撃波が発生し、微細な液滴が発生するという説である。一方、表面波説は、800 kHz 以上の高周波超音波に対して提唱されたものであり、表面波の不安定性によって表面波の波頭が破断して微細な液滴が発生すると説明されている。表面波の波長は照射する超音波の周波数に依存し、周波数の増大によって短くなることから、高い周波数の超音波を照射したときに、より微細な液滴が生成することになる。Kelvin 式が示すように、表面波の波長は超音波周波数、液体の密度、表面張力の関数で近似され、Lang<sup>1)</sup>は、観察によって求められた液滴の数メディアン径と、表面波の波長の近似式を比較し、両者が比例関係にあることを見出した。表面波の波長と観察された液滴径の間に相関関係が認められ、定量的な取り扱いが容易になったことから、表面波に基づいた説が広く支持された。しかし、液中からのガス発生の影響や液滴の生成が周期的に起きていることを考慮すると、液滴の生成にキャビテーションが関与していることが容易に推察される。

Boguslavskii と Eknadiosyants<sup>2)</sup>は、表面波説にキャビテーションの影響を組み合わせた“Conjunction theory”を提唱している。この説では、キャビテーションの圧壊によって発生した周期的な衝撃波が表面波の波頭から生成する液滴に影響し、キャビテーションの圧壊が液滴径分布の幅を拡大させていると説明した。しかし、キャビテーションのランダムな性質から、キャビテーションによる液滴径への影響を説明した研究は限定的であり、液滴径の推算に関する研究は専ら表面波説や Lang の式に基づいた式によりなされた。

超音波霧化によって生成した霧への溶質の分離・濃縮については、Matsuura ら<sup>3)</sup>によるエタノール水溶液を用いた実験に始まり、Sato ら<sup>4)</sup>がその研究を発展させながら分離メカニズムに言及している。彼らは、超音波エネルギーが局所的に集積することによって表面波が不安定になり、これによりエタノールが波頭に集積し、波頭が破断することによってエタノールに富む液滴が生成すると説明した。このモデルによれば、エタノールの分離は液相で起

き、蒸留のように相変化を伴わないため分離に必要とされるエネルギーは蒸留に比べて小さくなるが、彼らはエタノールが表面で偏在することを十分に説明していなかった。エタノール水溶液の表面にはエタノールが吸着することが古くから知られ、表面過剰という現象として研究されてきた。その後、液滴へのエタノール濃縮モデルについて、Yasuda ら<sup>5)</sup>が初めて実験値との比較を行った。生成する液滴を一定の分布をもつ液滴と仮定し、表面波波頭の破断によって生成した液滴表面にエタノールが過剰に濃縮された層が形成されるとした“Core-shell”モデルを提唱し、各種アルコール水溶液を霧化させた場合の実験結果と較べている。彼らのモデルは、霧への濃縮における蒸発の寄与を無視しているが、限られた条件の中で実験結果と良好に一致している。しかし、霧のエタノール濃度についてモデル計算を実験値と合わせるためには直径数  $\mu\text{m}$  の液滴の表面に約  $0.2 \mu\text{m}$  の純粋なエタノールの厚い層の形成を必要とするため、現実とは大きく異なると考えられる。また、近年、Yano ら<sup>6,7)</sup>は、高出力小角 X 線散乱により、霧化液滴の中にナノサイズの液滴の存在を示すデータを報告し、Wakisaka ら<sup>8)</sup>は液中で形成されたエタノールに富むクラスターが濃縮に寄与することを示唆するなど、微細な液滴への濃縮について議論がなされているが、実際に生成する霧には相当量の蒸気が含まれており、蒸気を含めた混相モデルが必要である。

一方、Kirpalani ら<sup>9,10)</sup>は、液滴表面へのエタノールの表面過剰に加え、超音波照射によって液中に発生するマイクロバブルの存在も超音波霧化によるエタノール濃縮に影響を及ぼしていると論じている。彼らは高速度カメラを用いて超音波照射によって起こる液噴流が、間欠的に崩壊しながら液滴が発生する様子を詳細に観察しており、霧化現象は振動子表面上の液中で気泡（キャビテーション）発生・崩壊を繰り返しながら、液噴流部においてこれらが圧壊することによって起きると説明している。液中で発生する気泡により気液界面が形成され、気泡界面でエタノール吸着され、濃縮されたエタノールを含む液滴および蒸気が気相に放出されると説明しているが、エタノール分離の結果との定量的な比較は行われておらず概念の提示にとどまっている。

## 3.2 エタノール水溶液の霧化現象の観察と液噴流部の温度分布測定

### 3.2.1 目的

本研究では、まずエタノール水溶液を霧化したときの液滴と蒸気の発生挙動を調べるために、操作条件を厳密にコントロールできる装置を用いて液滴の発生挙動を観察した。原料であるエタノール水溶液の温度、超音波振動子から液面までの距離を制御できる装置を用いて、操作条件を変化させて霧化現象を観察した。さらに、霧（液滴および蒸気）をコンデンサで凝縮させた回収液のエタノール濃度の結果から、霧化挙動とエタノール濃縮の関係についても考察した。

### 3.2.2 実験

霧の観察に用いた実験装置の概略を図 3.2-1 に示す。装置は霧化容器、超音波振動子、コンデンサ、原料供給ポンプ、原料タンク、熱交換器で構成されている。霧化容器には上部を開放したアクリル製の円筒容器（内径 50 mm）を用いた。霧化容器に供給したエタノール水溶液は、霧化容器底部に設置された超音波振動子（直径 20 mm、周波数と入力は 1.6 MHz - 30W または 2.4 MHz - 18W）から振動エネルギーを受けて噴流を形成し、この液噴流部から液滴および蒸気が発生する。原料の温度を一定に保ちながら霧化容器に連続的に供給し、液流量の調整によって超音波照射中の超音波振動子表面から液面までの距離を 14、35、60 mm に維持されるように調節した。原料のエタノール水溶液の濃度（0~80 mol%）、温度（283~323 K）、液面高さ一定の条件で液噴流部近傍における霧の発生挙動を観察し、代表的なイメージをデジタルカメラ（EOS D-3000、Canon）で撮影した。また、液滴径はレーザー回折・散乱式粒子径測定装置（Sympatec LDI、Sympatec GmbH）を用いて測定した。

液噴流部と液滴発生連続イメージは、高速デジタルビデオカメラ（PCI 8000-S、Redlake imaging）を用いて毎秒 2,000 フレームの画像を記録した。連続イメージ撮影では、500 W ハロゲンランプを装置の背後に設置し、デフューザを用いて液噴流部および液滴の通過光が一定となるように調整した。連続撮影における拡大および遠景イメージは、接写レンズと望遠レンズの複数を組み合わせて撮影した。

液噴流内の高さ方向の温度分布と操作条件の関係を調べるため、液噴流部のそれぞれの高さ  $h_j$  における中心部に K 型熱電対を設置し、数秒間の平均温度を記録した。また、液噴流内のエタノール濃度の経時変化と濃度分布について調べるため、液噴流部の所定の高さに注射針を挿入し、120 s 毎に液を 5 mL 採取して、ガスクロマトグラフ（HP6890 series, Hewlett Packard Corporation）で回収液のエタノール濃度を分析した。

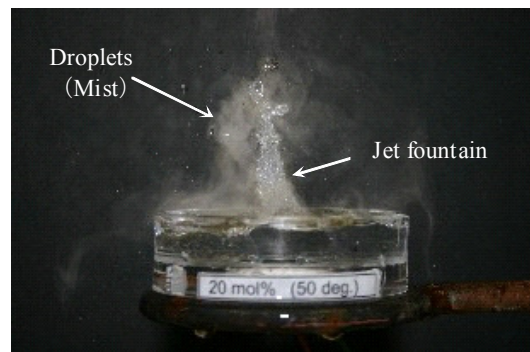
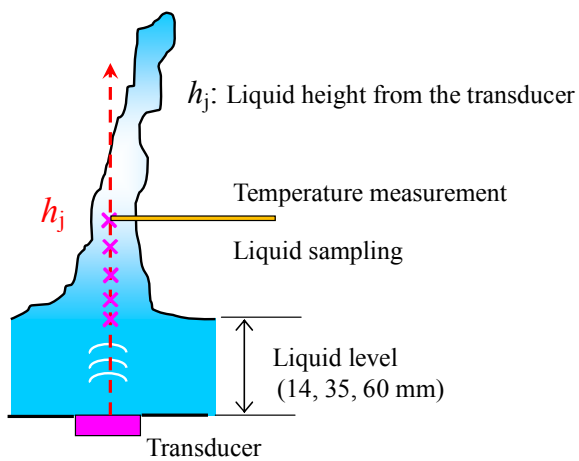
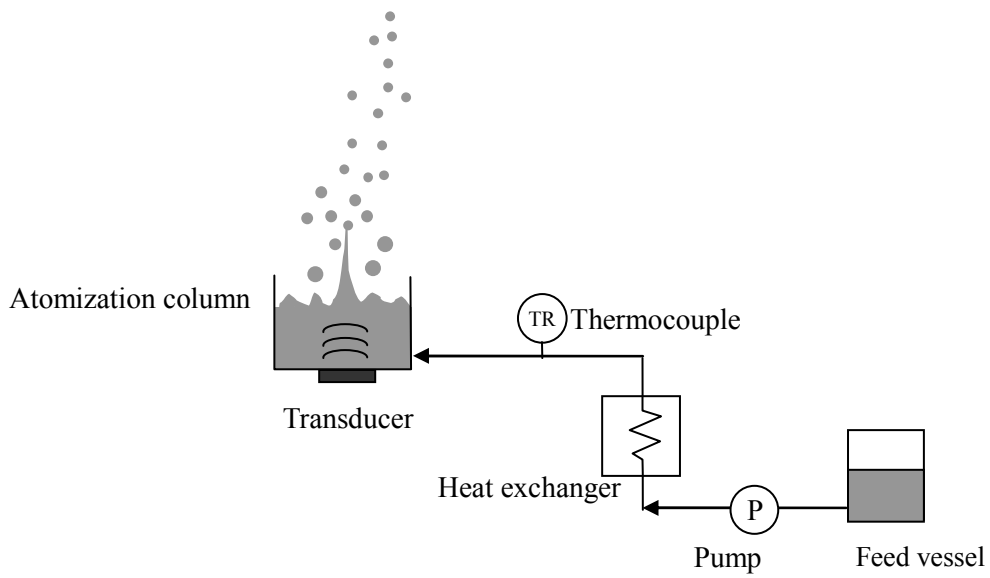


図 3.2-1 霧化現象観察および液噴流部特性評価の概略



### 3.2.3 結果および考察

#### (1) 液噴流部の連続撮影

高速ビデオカメラによる液噴流部の連続撮影結果を図 3.2-2 に示す。微細な液滴の発生には閾値があり、約 7 W 以上の投入電力を与えたときに液噴流部から微細な液滴が発生した。液噴流内部には下方から白い領域が上昇する様子が観察され、液噴流内部を気泡が上昇していることを示している。各画像から、液噴流内部における振動エネルギーの蓄積により液噴流が崩壊し、微細な液滴や液噴流の崩壊によって現れる粗大な液滴が発生していることがわかる。また、液噴流は Tsuchiya ら<sup>11)</sup>の観察で報告されているように、周期的に崩壊した。

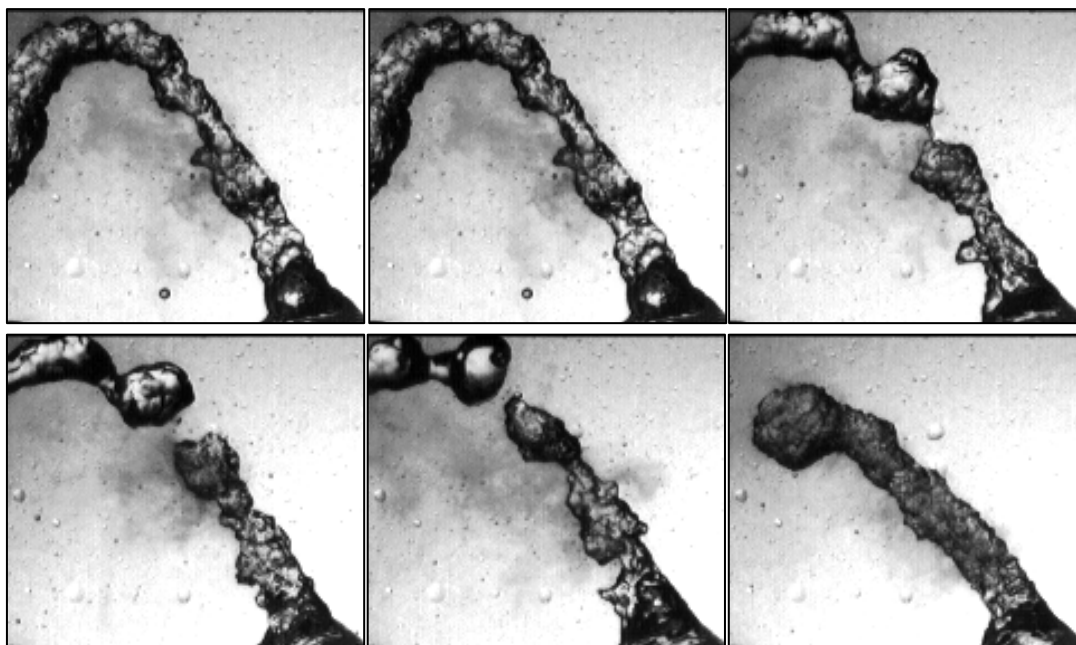


図 3.2-2 高速ビデオカメラによる液噴流部の連続撮影結果

#### (2) 操作条件と液滴発生挙動

霧化容器に供給するエタノール水溶液の温度を一定にし、異なるエタノール濃度毎に霧の観察結果を観察した。図 3.2-3 に示すように、エタノール濃度の増加に伴い霧の視認性が低下し、30~40 mol%以上になると霧は完全に見えなくなった。

次に、常温でわずかに霧の発生が確認された 20 mol%のエタノール水溶液を原料とし、液温を変化させたときの霧の発生の様子を図 3.2-4 に示す。液温が高いときには濃い霧が盛んに発生する様子が観察されたが、温度が低下するにつれて霧の視認性も低下し、室温よりも温度を低下させたときにはほとんど霧が視認できなくなった。

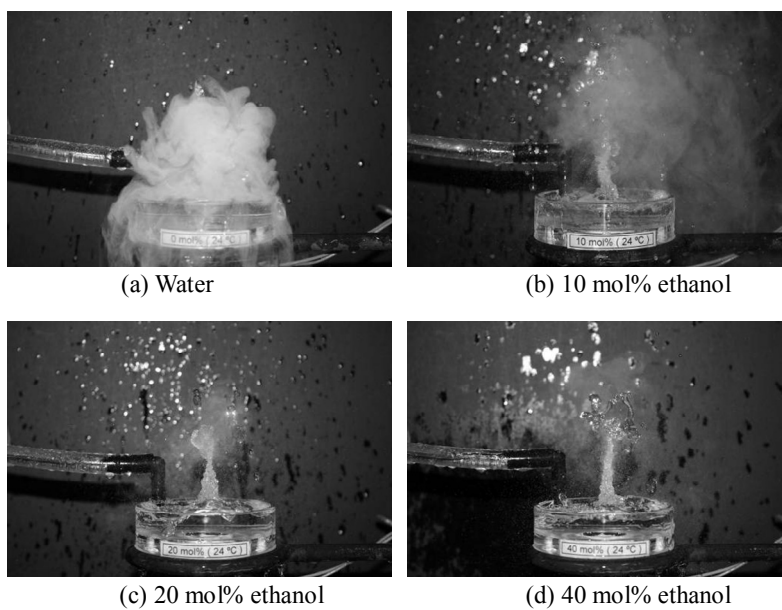


図 3.2-3 原料のエタノール濃度と霧の発生挙動（液温度：297 K、室温：293 K）

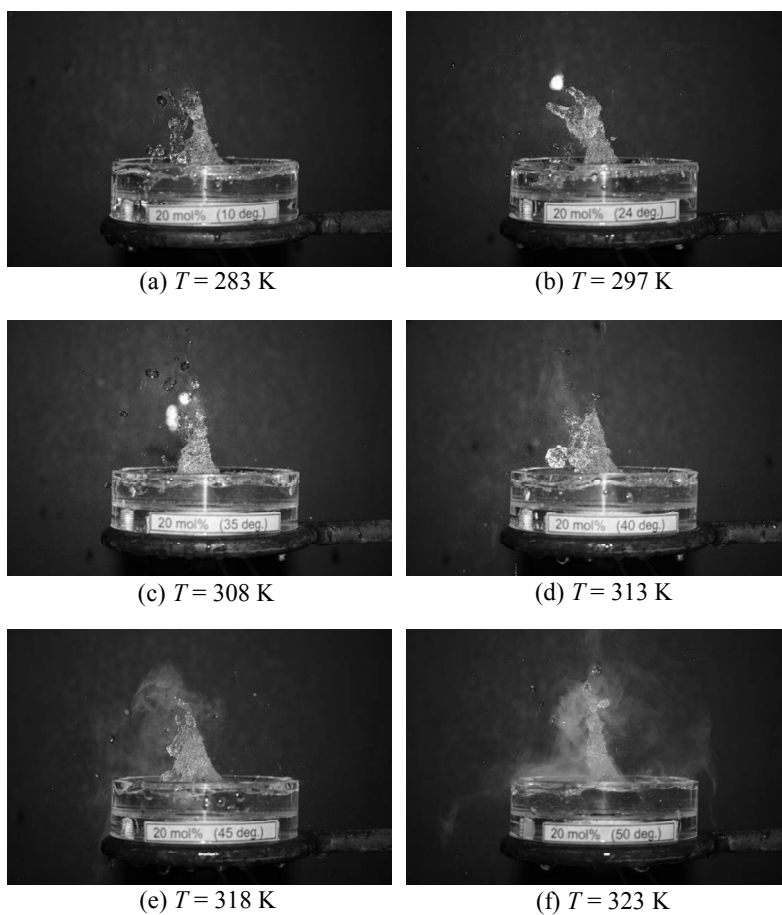


図 3.2-4 原料の温度と霧の発生挙動（原料エタノール濃度：20 mol%）

### (3) 液噴流部の温度分布

液滴が生成する液噴流部における鉛直方向の温度分布を図 3.2-5、3.2-6、3.2-7 に示す。液噴流部の温度は、下方から上方に向かって上昇してほぼ一定の高さで最高温度に達した後、急激に温度が低下した。最高温度を記録した位置は、液噴流が崩壊する直前の位置であり、急激な温度の低下は、液噴流が上部で周期的に崩壊するため、熱電対が露出して温度測定を連続的に行えなかったことによる。またエタノール濃度が低いとき、液滴が激しく発生していた位置と液噴流内で最高温度に達する位置はほぼ同じであった。

図 3.2-5 に示すように、液噴流部の鉛直方向の温度勾配は、原料のエタノール濃度に依存し、エタノール濃度の増大に伴い減少した。原料濃度が一定のときには、図 3.2-6 に示すように、液噴流部の温度勾配は一定であった。液噴流部における温度上昇の要因には、液への音の吸収とキャビテーション気泡の圧壊が考えられる。液噴流部における鉛直方向の温度勾配は、原料のエタノール濃度が一定であれば液の温度に依存しなかった。この結果は、図 2.2-7 で示したように、霧のエタノール濃度が液温度にほとんど依存しないことと対応している。

また、同一濃度の原料について、液面の高さを変えたときには、図 3.2-7 に示すように、液面が高くなるにつれて鉛直方向の温度勾配は小さくなった。同一の操作条件におけるエタノールの濃縮特性は図 2.2-9 に示したように、霧化容器内の液面が高くなるにつれて、霧のエタノール濃度は高くなった。以上の結果を合わせると、液噴流部の温度勾配とエタノール濃縮特性には相関関係が認められる。

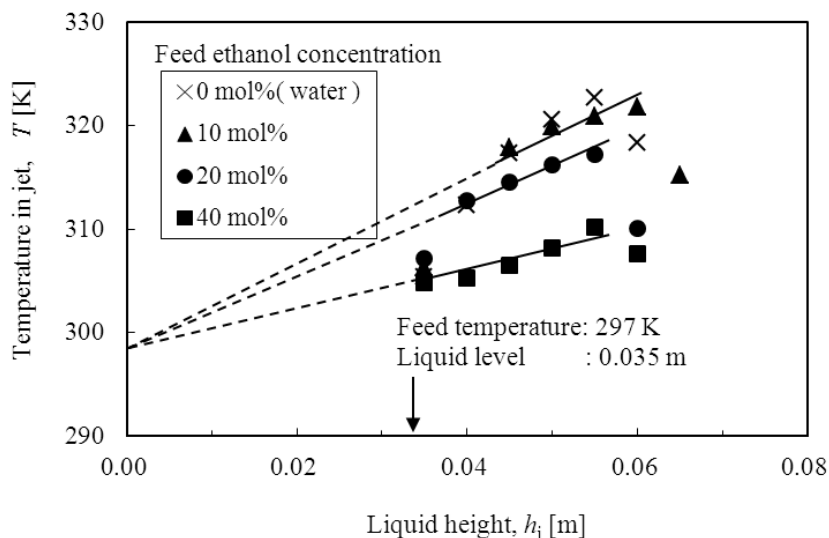


図 3.2-5 原料エタノール濃度と液噴流部の温度分布の関係

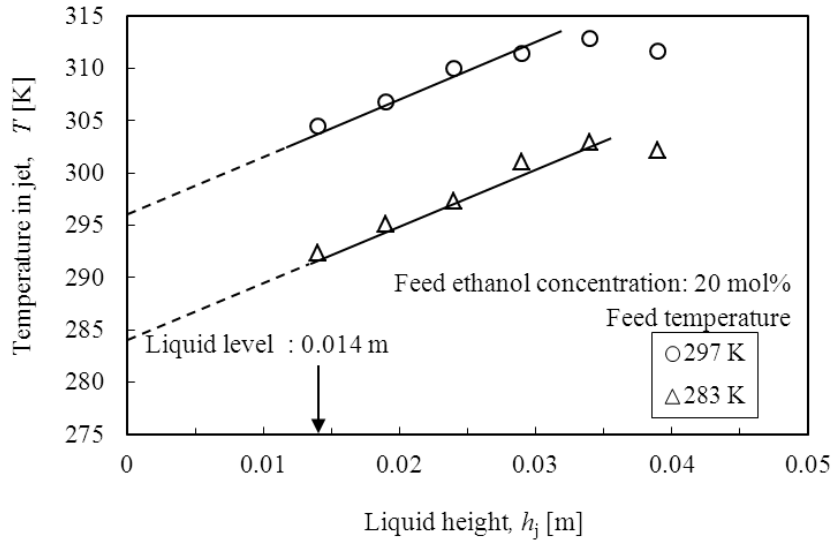


図 3.2-6 原料の温度と液噴流部の温度分布の関係

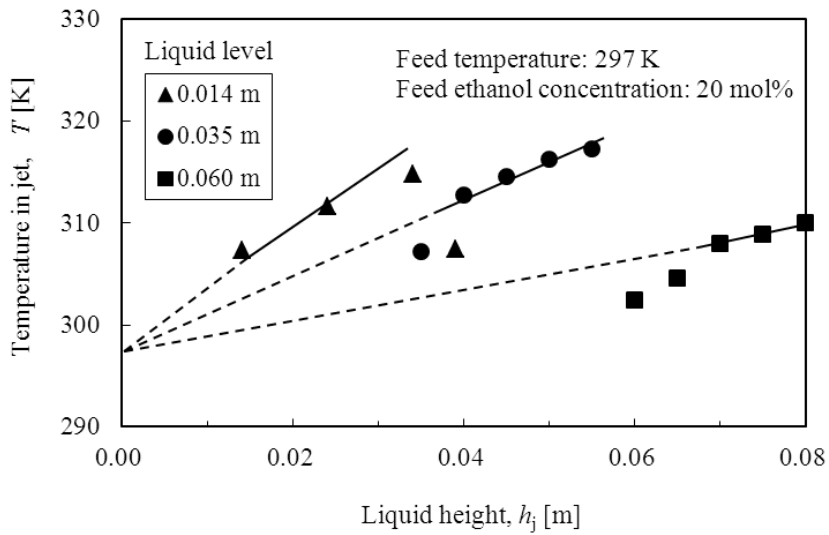


図 3.2-7 液面高さ と液噴流部の温度分布の関係

#### (4) 液噴流部のエタノール濃度の変化

液噴流内の所定の高さから液を採取してエタノール濃度を調べた。図 3.2-8 は液面と同じ高さの液噴流中心部のエタノール濃度の経時変化、図 3.2-9 は液噴流中心部のそれぞれの高さのエタノールの濃度を示す。図 3.2-8 に示すように、液面と同じ高さ（噴流が始まる位置）では、原料よりも高い濃度が得られた時間もあったが、装置運転時間を通しておおむね原料と同じ濃度であった。また、液噴流中心部のエタノール濃度は、液噴流が崩壊する高さ付近では原料の濃度よりもわずかに低下したものの、それよりも下方では高さ方向に濃度の違いはほとんどなかった。

Kirpalani と Toll<sup>9)</sup>は、微細な液滴を気相に放出した後の液噴流部上部から回収した液のエタノール濃度が母液のエタノール濃度よりも低くなると報告しており、このことは本研究で液噴流が崩壊した近傍においてエタノール濃度が低下したものと合致した。しかし、図 3.2-8 に示すように、液噴流内のある位置におけるエタノール濃度は経時的に変動していた。

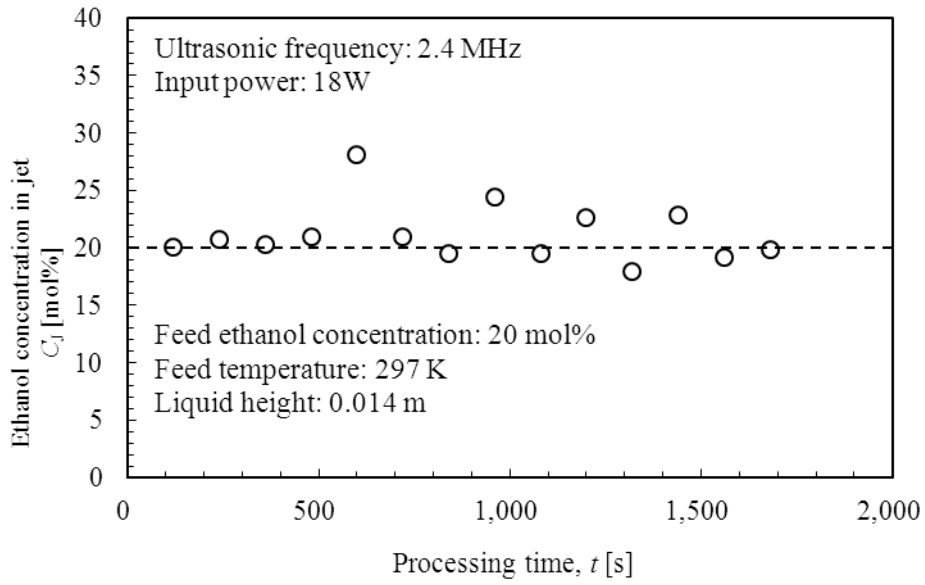


図 3.2-8 液面と同じ高さにおける液噴流中心部のエタノール濃度の経時変化

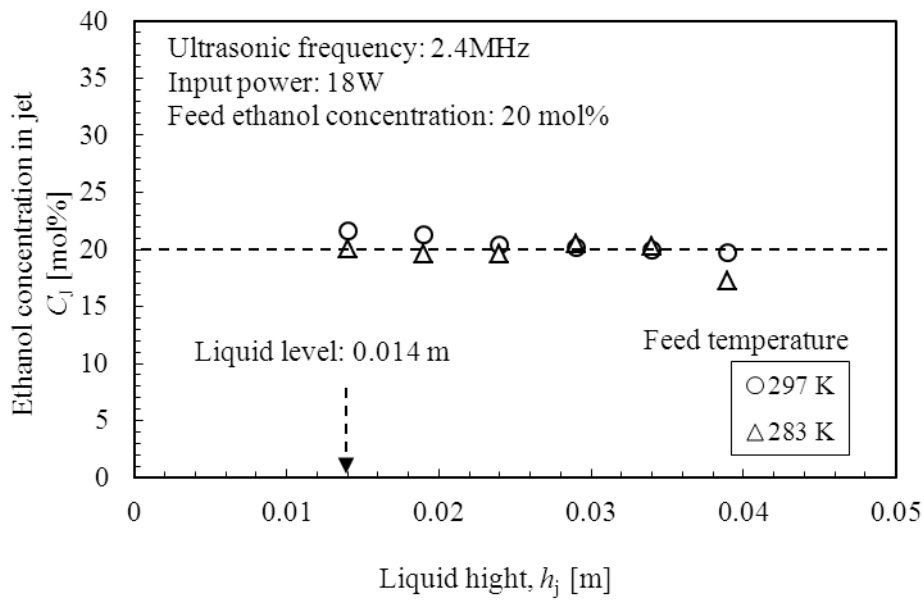


図 3.2-9 液噴流中心部の高さ方向のエタノール濃度分布

### 3.3 エタノール水溶液の霧化における気液比の決定

#### 3.3.1 目的

上述のように、超音波霧化によるエタノールの濃縮は、霧への濃縮、つまり生成した液滴や蒸気へのエタノールの選択的な移動である。液滴と蒸気のそれぞれの生成量がわかれば、両者へのエタノールの移動量を推測できると考えられる。しかし、キャリアガスの流通により液滴やバルク液からの蒸発が生じるために、超音波により生成した液滴と蒸気の直接定量は困難であった。そのため、溶質であるエタノールの移動経路についても明らかにされていない。

本節では、蒸発の経路では気相に移動しない水溶性無機トレーサ（塩化カリウムおよび塩化カルシウム）を添加したエタノール水溶液を回分式装置に仕込み、操作前後でのトレーサ量の変化を調べることで、生成する液滴と蒸気の量の比（気液比）を決定した。さらに、霧を構成する液滴と蒸気をモデル化することで霧のエタノール濃度を推算し、気液比について実験とモデルの比較を行った。

#### 3.3.2 実験

##### (1) 装置

実験装置の概略を図 3.3-1 に示す。装置はアクリル製の円筒形霧化容器（内径 100 mm、高さ 250 mm）、超音波振動子（HM-2412、本多電子）、キャリアガス用恒温槽で構成されている。霧化容器の底部には超音波振動子 1 個を設置した。霧化容器にエタノール水溶液 200 g を仕込み、液温度を 298 K にした後、液の下方から投入電力 20 W で 2.4 MHz の超音波を照射した。超音波照射により霧化容器内の液表面に液噴流が形成され、霧（液滴および蒸気）が生成する。超音波照射中にキャリアガス（乾燥空気または窒素）を 15 L/min で供給し、生成した霧をキャリアガスに同伴させ霧化容器外に排出した。本装置では生成した霧が全てキャリアガスの流れに同伴するように、液噴流部の直上にドラフトチューブを設置した。またキャリアガスの温度は、水槽内に設置したステンレス製コイルにキャリアガスを通過させることにより 298 K に調整した。

超音波を 30 min 照射し、実験前後のエタノール水溶液の重量とエタノール濃度を測定し、式 (3.3-1) および (3.3-2) を用いて物質収支から生成した霧中のエタノール濃度,  $C$ , を推算した。試料重量を直示天秤で、エタノール濃度を TCD ガスクロマトグラフ (GC-390、GLサイエンス) でそれぞれ測定した。霧化容器内の液温度については、容器内に設置した熱電対で測定した。

$$W = W_0 - W_R \quad (3.3-1)$$

$$C = \frac{C_0 M_0 - C_R M_R}{M_0 - M_R} \quad (3.3-2)$$

## (2) トレーサ添加による霧の気液比の決定

生成した液滴および蒸気の量（気液比）を直接的に測定するため、原料のエタノール水溶液にトレーサとして塩化カルシウム（ $\text{CaCl}_2$ ）または塩化カリウム（ $\text{KCl}$ ）を少量添加した。本実験では、図 3.3-2 に示すように添加した塩は霧中の液滴のみに同伴し、液滴中のトレーサ濃度は原料のトレーサ濃度と等しいと仮定した。つまり、超音波霧化によってトレーサは分離されないとした。実際に、Jung ら<sup>12)</sup>の研究により 2.4 MHz の超音波霧化によって塩の分離が起きないことが確認されている。この仮定に基づき、超音波照射前後で霧化容器内のエタノール水溶液中のトレーサ濃度を測定し、液滴として霧化容器から排出されたトレーサの量を求めた。エタノール水溶液中のトレーサ濃度は電気伝導度計（CM-20E、TOA Co., Ltd.）を用いて測定した。 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ それぞれの添加濃度は、エタノールの気液平衡に及ぼす影響を最小限にするため、原料のエタノール水溶液に対して  $\text{CaCl}_2$  で 0.1 M、 $\text{KCl}$  で 1.0 mM とした。なお、気液平衡への影響が極軽微であることは、同濃度の  $\text{CaCl}_2$  を添加した Dobroserdov の報告<sup>13)</sup>で裏付けられている。

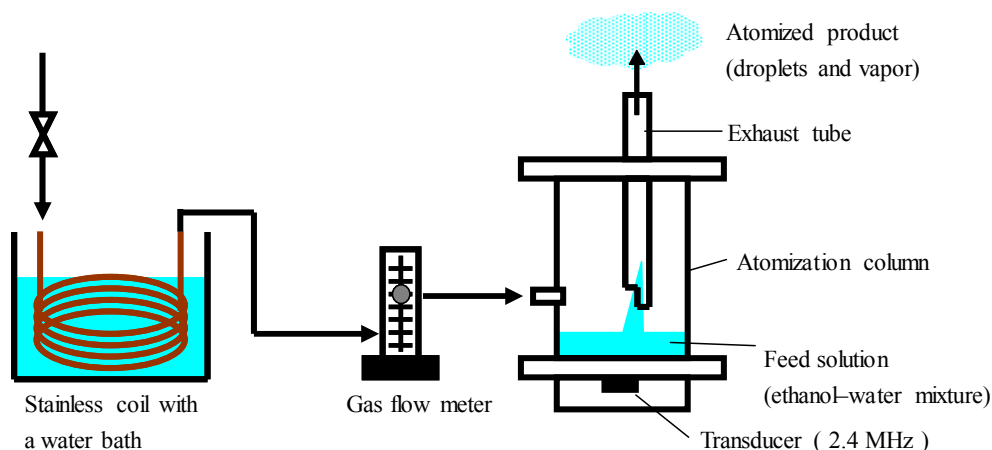


図 3.3-1 実験装置概略

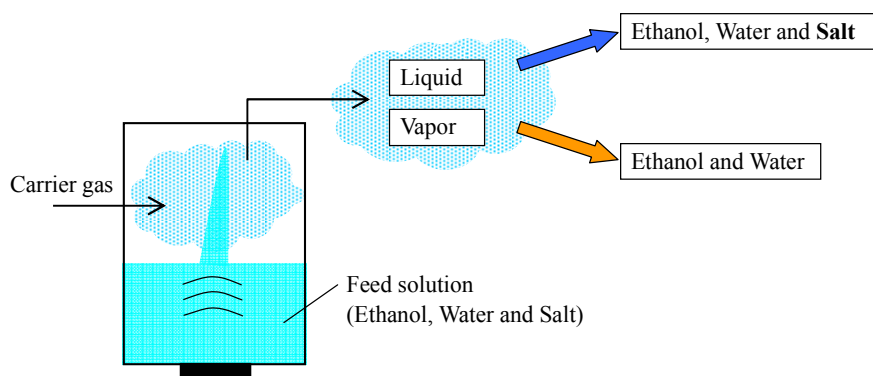


図 3.3-2 超音波霧化における気液比の概念



トレーサを添加した実験による気液比については、液滴と霧化容器内でのトレーサ濃度が等しいこと、生成した液滴と蒸気のエタノール濃度が等しいことを仮定して、式 (3.3-3) および (3.3-4) により算出した。

$$\frac{L}{W_0} \cong \frac{w_s}{w_{s,0}} = \frac{(w_{s,0} - w_{s,R})}{w_{s,0}} \quad (3.3-3)$$

$$L + V = W - w_s = (W_0 - W_R) - (w_{s,0} - w_{s,R}) \quad (3.3-4)$$

ここで、 $L$ 、 $V$ は霧中の液滴、蒸気の量であり、 $W$ は液量、 $w_s$ はトレーサ量である。

### 3.3.3 結果および考察

#### (1) エタノール濃縮特性と霧の発生量

超音波霧化によるエタノールの霧への濃縮特性を図 3.3-3 に示す。図中の実線は 101.3 kPa におけるエタノール-水系の気液平衡曲線であり、破線は実測値の近似曲線を示す。

Sato ら<sup>4)</sup>の実験データと同様に、霧中のエタノール濃度は原料のエタノール濃度よりも高くなつたが、低濃度エタノール水溶液を用いた場合に霧に含まれるエタノール濃度が濃度ほぼ 100%になることはなかつた。原料にトレーサを添加したときの霧中のエタノール濃度は、トレーサを添加していないときとほとんど変わらず、トレーサの添加がエタノール濃縮特性に影響しなかつたことが確認された。

次に、原料のエタノール濃度に対する霧の発生量の変化を図 3.3-4 に示す。霧の発生量は原料のエタノール濃度の増大とともに急激に減少し、濃度が数 mol% よりも高くなるとほぼ一定値となつた。また、霧中のエタノール濃度と同様に、トレーサの添加による霧化量への影響はほとんど見られなかつた。第 2 章において、生成する霧の視認性が原料のエタノール濃度の増大に伴い急激に低下したことを説明したが、このことは霧の生成量とも関係があり、その要因として、生成する液滴の径が小さくなること、生成した液滴が瞬時に蒸発すること、液滴の発生よりも蒸気の発生が支配的になる可能性があることが挙げられる。

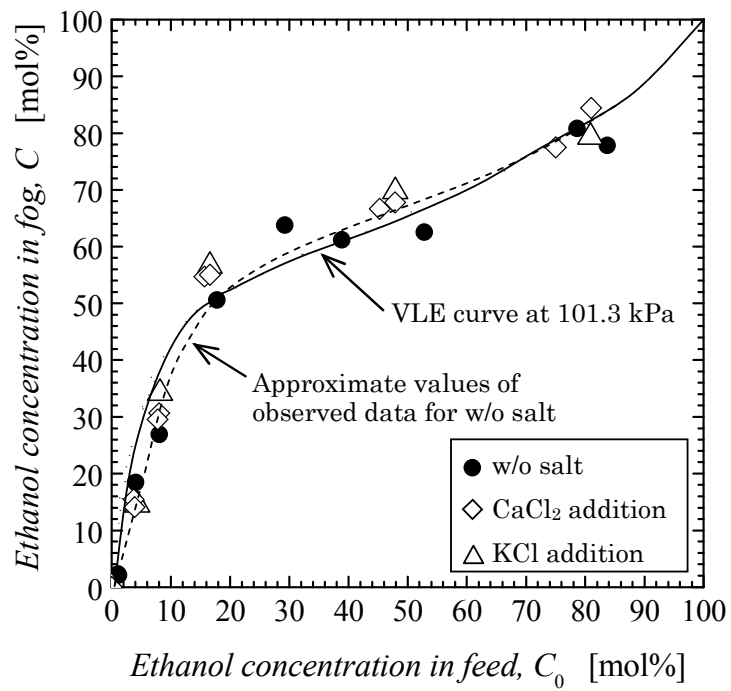


図 3.3-3 エタノール濃縮特性

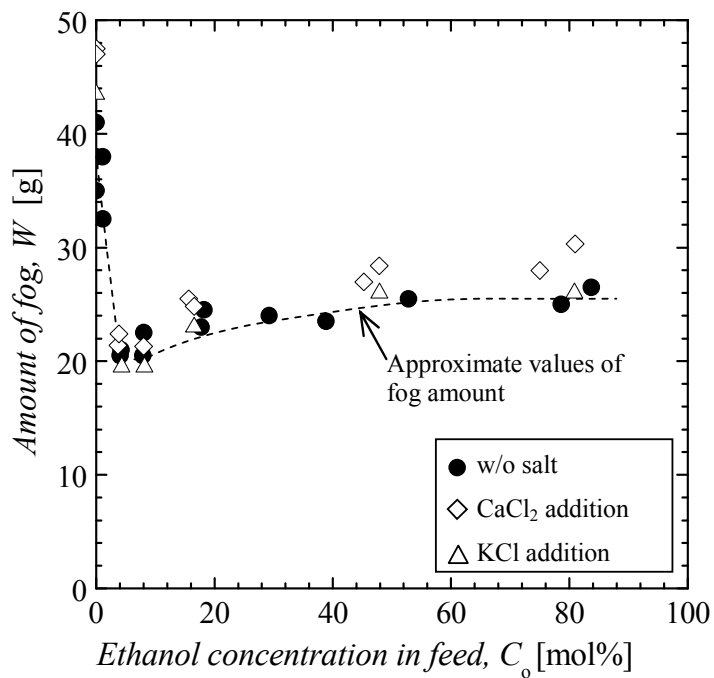


図 3.3-4 原料濃度と霧の発生量の関係

## (2) 液滴および気泡のモデル化による霧中のエタノール濃度の推算

Kirpalani<sup>10)</sup>らは、超音波霧化によるエタノールの濃縮が、液滴の表面に形成される表面過剰と、液噴流部を上昇しながら圧壊するキャビテーションの両方によりなされると論じている。本研究では、霧の起源として図 3.3-5 に示すような 2 種類の気液界面を想定し、界面へのエタノールの吸着を考慮したモデルにより霧のエタノール濃度を推算した。

➤ モデル-1 (液滴モデル) : 液滴表面にエタノールが吸着

➤ モデル-2 (気泡モデル) : 液中に発生する微細な気泡界面にエタノールが吸着

モデル-1 (液滴モデル) では、霧の起源として液滴のみを想定する。エタノールの濃縮は、生成した液滴の表面に過剰に吸着されたエタノールによりなされ、液滴の内部はバルク液と同じ組成であると仮定した。ここでは、単純化のためにバルク液から生成するエタノールの蒸発分も液滴とみなし、霧化により液から取り出されるのは液滴のみとしている。生成する液滴の径は均一とし、式 (3.3-5) の Lang の式に従い原料のエタノール水溶液の液物性と超音波周波数のみによって決まると仮定すれば、式 (3.3-5) から液滴径は 1.7~2.3  $\mu\text{m}$  の値となる。液滴表面のエタノール量は、式 (3.3-6) の Gibbs の表面過剰に従うとした。なお、本モデルは Yasuda ら<sup>5)</sup>の “Core-shell” モデルとは異なり、液滴表面に形成される厚みを持った純エタノール層を考慮していない。

$$d_p = 0.34 \times 10^{-4} \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.3-5)$$

$$\Gamma = -\frac{l}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d_p \ln C_0} \quad (3.3-6)$$

一方、モデル-2 (気泡モデル) では、霧のエタノール濃度を算出するために、霧の起源として超音波照射によって液中に均一な径で生成される気泡を想定し、気泡界面に濃縮されたエタノールと気泡内部の蒸気が気相に放出されたものが最終的に霧として回収されると仮定した。このモデルではバルク液からのエタノールの蒸発の扱いがモデル-1 とは異なり、気泡内の蒸気として考慮に入れられている。気泡が液表面近傍で圧壊する場合、気泡内の蒸気と一緒にエタノールが過剰吸着された界面が引きちぎられ微細な液滴として気相に放出されるとした。つまり本モデルでは、気泡内部はバルク液と平衡な気相組成にあり、エタノールの吸着した界面は微細液滴として気相に持ち出されることで、霧中のエタノール濃度が平衡を超えると考えている。2 MHz の超音波に対して生成する共振気泡径は、Brotchie ら<sup>14)</sup>により 2  $\mu\text{m}$  と報告されており、本研究ではこの値を参考にして 1~4  $\mu\text{m}$  の範囲で変化させた。気泡界面におけるエタノールの吸着量は、モデル-1 と同様に式 (3.3-6) の Gibbs の式に従うとした。気泡内部の蒸気は理想気体と仮定して、蒸気に含まれるエタノールと水の量を計算した。蒸気と気泡界面のそれぞれのエタノールと水の量を合わせて、最終的な霧のエタノール濃度を算出した。

図 3.3-6 に、両モデルに基づいて算出した霧のエタノール濃度と、実験結果の比較を示す。モデル-1 (液滴モデル) による霧のエタノール濃度は実験値よりも低く、原料からの濃縮はほとんどないことがわかる。したがって、ミクロンサイズの液滴表面に吸着するエタノールだけでは霧へのエタノールの濃縮は説明できない。エタノールの表面過剰を前提として、霧の起源を液滴のみとしてエタノールの気液平衡を超える濃縮を説明するには、滴径をサブナノメートルとする必要があるが、この説明には無理がある。近年 Yano ら<sup>6,7)</sup>がエタノール水溶液の超音波霧化でナノミストの存在を報告しているが、第2章での観察から全ての液滴がナノサイズであるとは考えられない。

モデル-2 (気泡モデル) による霧のエタノール濃度については実験値よりも高く、その傾向は希薄なエタノール水溶液を原料としたときに顕著であった。また、計算結果から、霧のエタノール濃度は気泡径に依存し、気泡径が小さくなるにつれて濃度が高くなった。

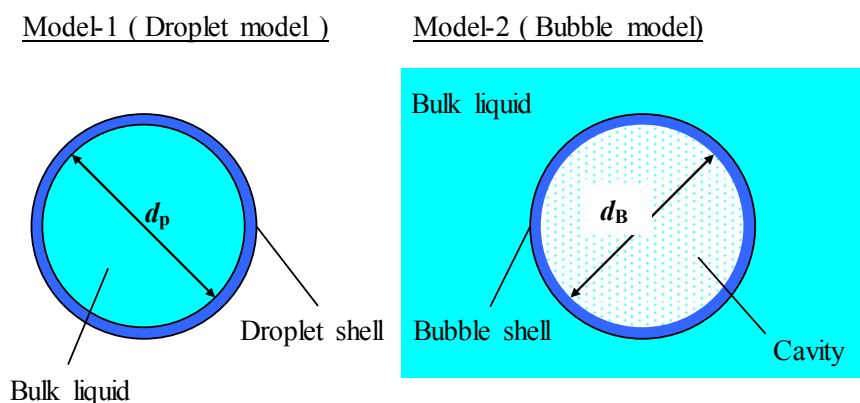


図 3.3-5 表面過剰によるエタノールの選択的移動モデル

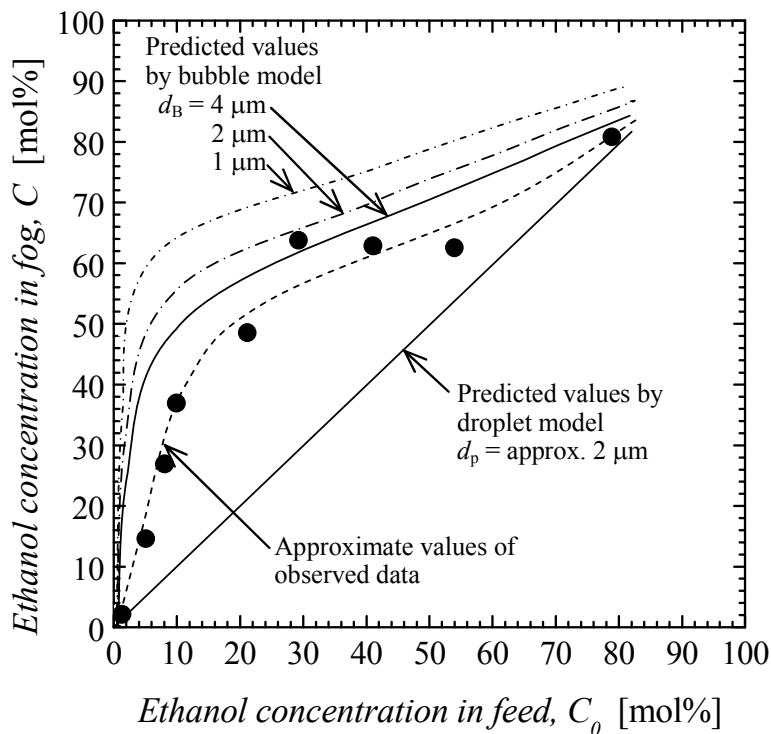


図 3.3-6 実測された霧中のエタノール濃度とモデル計算の比較

### (3) 気液比の実験結果とモデル計算の比較

上述のように、提案した 2 つのモデルによる霧中のエタノール濃度は、それぞれ単独では実験値と一致しなかった。しかし、2 つのモデルを組み合わせることで霧の起源を表現することができ、実験で得られた霧のエタノール濃度に合致するように両モデルの液滴と気泡の量の比をとれば、生成する液滴と蒸気の量を算出することが可能となる。さらに、トレーサを添加した実験により得られる液滴と蒸気の量の比（気液比）と計算値を比較すれば、モデルの妥当性を評価できる。

図 3.3-7 において原料のエタノール濃度に対してモデル計算による気液比と、トレーサ添加により得られた気液比 ( $L/V$ ) の実測値を比較した。

実験により得られた気液比 ( $L/V$ ) について、トレーサの種類による差は小さく、原料のエタノール濃度がゼロ（原料が水）のとき最大で、エタノール濃度の増大に伴い急激に減少した。霧化原料にエタノールが含まれるときには、 $L/V$  の値は 1 より小さかった。このことはエタノール水溶液の超音波霧化では、液滴よりも蒸気の生成が支配的であることを示している。一方、モデルの組み合わせにより求めた気液比は、トレーサ添加実験から得られた実験の傾向と概ね一致した。

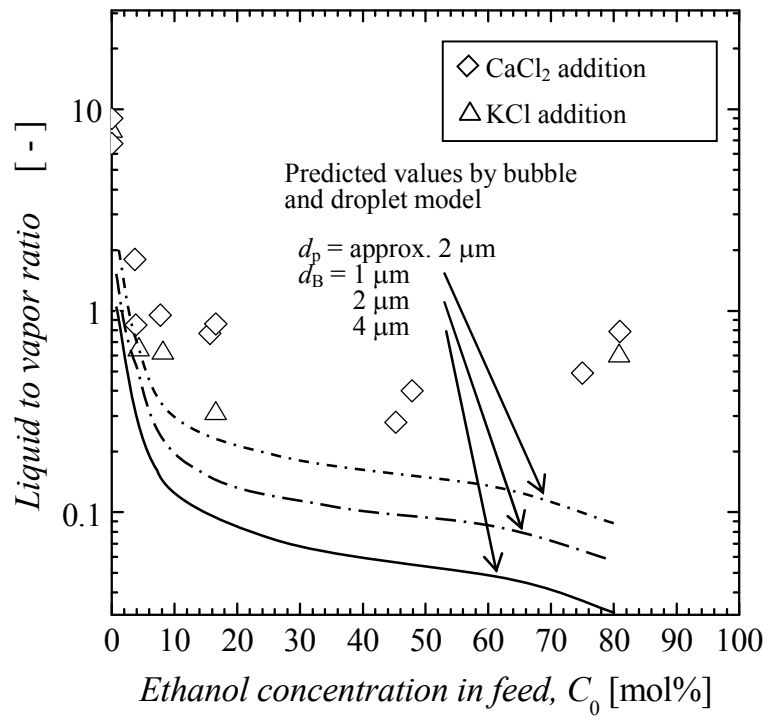


図 3.3-7 気液比の実験結果とモデル計算の比較

### 3.4 まとめ

超音波霧化によるエタノール濃縮のメカニズムを明らかにするため、エタノール分離が起こる液噴流部における霧の発生挙動の観察、温度およびエタノール濃度分布の測定を行い、以下の知見を得た。

- (1) 操作パラメータによる霧の発生挙動への影響を明らかにした。液温度が一定のときエタノール濃度の増大に伴って霧の視認性が低下した。また、エタノール濃度が一定のとき、液温度の低下にともない霧の視認性が低下した。
- (2) 液噴流部の高速撮影結果から、液噴流内の気泡が存在することと、液噴流の爆発的な崩壊が周期的に起きていることが確認された。液噴流内部の温度は、上方に向かって上昇し、崩壊直前で最高温度となった。また、液噴流内のエタノール濃度は経過時間によって変動していた。

さらに、霧を構成する液滴と蒸気のそれぞれに対するエタノールの移動経路を明らかにするため、蒸発の経路では気相に移動しない塩をトレーサとして添加したエタノール濃縮実験を行い、トレーサ量の変化から生成する液滴と蒸気量の比(気液比)を実験的に決定した。さらに、霧の起源として液滴と気泡を考慮し、気液表面に吸着したエタノールが気相に取り出されるモデルから計算される気液比を実測値と比較して、以下の知見を得た。

- (1) エタノール水溶液の超音波霧化では、原料のエタノール濃度によって生成する霧の構成、つまり液滴と蒸気量が変化し、エタノール濃度の増大に伴い液滴の発生は抑制され、蒸気の生成が支配的となることがわかった。
- (2) モデル計算の結果から、霧の起源として表面にエタノールを吸着したマイクロメートルサイズの液滴だけを考えた場合には、霧へのエタノールの濃縮を説明できず、エタノールを吸着した気泡を霧の起源として、気泡内部の蒸気に加えて気泡界面に過剰吸着したエタノールが霧中に微細液滴として移動すると考えることで、霧へのエタノールの濃縮を説明できることがわかった。また、気泡径が小さいほどエタノールが濃縮される傾向にあることがわかった。
- (3) 実測された蒸気と液滴量の比と、霧の起源を液滴と蒸気の複合したものと仮定したモデル計算により決定された気液比の計算値の傾向は一致した。

使用記号

$C$	=	ethanol concentration in fog	[mol%], [mol/L]
$C_0$	=	ethanol concentration in feed solution	[mol%]
$C_R$	=	ethanol concentration in residual solution	[mol%]
$C_J$	=	ethanol concentration in jet fountain	[mol%]
$d_B$	=	bubble diameter	[ $\mu\text{m}$ ]
$d_p$	=	droplet diameter	[ $\mu\text{m}$ ]
$f$	=	ultrasonic frequency	[Hz]
$h_j$	=	liquid height from the surface of a transducer	[m]
$L$	=	amount of liquid in fog	[g]
$M_0$	=	molar of feed solution	[mol]
$M_R$	=	molar of residual solution	[mol]
$R$	=	gas constant (= 8.314)	[J/(K·mol)]
$T$	=	liquid temperature	[K]
$V$	=	amount of vapor in fog	[g]
$W$	=	amount of fog generated	[g]
$W_0$	=	weight of feed solution	[g]
$W_R$	=	weight of residual solution	[g]
$w_s$	=	weight of salt in droplets	[g]
$w_{s,0}$	=	weight of salt in feed solution	[g]
$w_{s,R}$	=	weight of salt in residual solution	[g]
$\Gamma$	=	surface excess of ethanol at surfaces	[mmol/m <sup>2</sup> ]
$\gamma$	=	surface tension	[mN/m]
$\rho$	=	liquid density	[g/cm <sup>3</sup> ]



#### 引用文献

- 1) Lang, R. J.: Ultrasonic Atomization of Liquids, *J. Acoust. Soc. Am.*, **34**, 6–8(1962).
- 2) Boguslavski, Y. Y. and Eknadiosyants, O. K.: Physical Mechanism of the Acoustic Atomization of a Liquid, *Sov. Phys. Acoust.* **15**, 14–21 (1969)
- 3) Matsuura, K., Kobayashi, M., Hirotsune, M., Sato, M., Sasaki, H. and Shimizu, K.: New Separation Technique under Normal Temperature and Pressure Using Ultrasonic Atomization, *Jpn. Soc. Chem. Eng. Symp. Series*, **46**, 44–49 (1995)
- 4) Sato, M., Matsuura K. and Fujii T.: Ethanol Separation from Ethanol–Water Solution by Ultrasonic Atomization and Its Proposed Mechanism Based on Parametric Decay Instability of Capillary Wave, *J. Chem. Phys.* **114**, 2382–2386 (2001).
- 5) Yasuda, K., Bando, Y., Yamaguchi, S., Nakamura, M., Oda, A. and Kawase, Y.: Analysis of Concentration Characteristics in Ultrasonic Atomization by Droplet Diameter Distribution, *Ultrason. Sonochem.* **12**, 37–41 (2005)
- 6) Yano, Y.F., Douguchi, J., Kumagai, A., Iijima, T., Tomida, Y., Miyamoto, T. and Matsuura, K.: In Situ X-ray Diffraction Measurements of the Capillary Fountain Jet Produced via Ultrasonic Atomization, *J. Chem. Phys.* **125**, 174705-1–174705-4 (2006)
- 7) Yano, Y.F., Matsuura, K., Fukazu, T., Wakisaka, A., Kobara, H., Kaneko, K., Kumagai, A., Katsuya, Y. and Tanaka, M.: Small-Angle X-ray Scattering Measurement of A Mist of Ethanol Nanodroplets: An Approach to Understanding Ultrasonic Separation of Ethanol–Water Mixture, *J. Chem. Phys.* **127**, 031101-1–031101-4 (2007)
- 8) Wakisaka, A. and Matsuura, K.: Microheterogeneity of Ethanol–Water Binary Mixtures Observed at the Cluster Level, *J. Mol. Liquids*, **129**, 25–32 (2006).
- 9) Kirpalani, D.M. and Toll, F.: Revealing the Physicochemical Mechanism for Ultrasonic Separation of Alcohol–Water Mixtures, *J. Chem. Phys.*, **117**, 3874–3877 (2002).
- 10) Kirpalani D.M., Murwanashyaka, J., Toll, F., McCracken, T. W., Bando, Y., Yasuda, K. and Suzuki T.: Unequivocal Evidence of Ethanol–Water Separation Using Ultrasonic Atomization, *Proceedings of the 5th International Conference of Multiphase Flow*, 30 May 30th – June 4th 2004 Yokohama, Japan, Paper no. 341 (2004)
- 11) 土屋克美, 林秀哉, 藤原和久, 松浦一雄: 超音波霧化現象の可視化解析, エアロゾル研究, **26**, 11–17 (2011).
- 12) Jung, H.Y., Park, H. J., Calo, J., Diebold, G.: Comparison of Ultrasonic Distillation

- to Sparging of Liquid Mixtures, *Anal. Chem.*, **82**, 10090–10094 (2010)
- 13) Dobroserdov, L. L., *Tr. Leningr. Tekhnol. Inst. Pischevoi. Prom.*, **15**, 55 (1958)
- 14) Brotchie, A., Grieser, F. and Ashokkumar, M.: Effect of Power and Frequency on Bubble-Size Distributions in Accoustic Cavitation, *Phys. Rev. Letters*, **102**, 084302-1–084302-4 (2009)

## 第4章 超音波霧化によるエタノール濃縮に及ぼすキャビテーションの影響

### 4.1 背景

本章では、超音波霧化によるエタノールの濃縮にキャビテーションが与える影響について実験的に検討し、エタノール濃縮メカニズムについて考察する。本研究において超音波霧化によるエタノールの濃縮とキャビテーションの関係を論じる際の前提として、まず次の疑問に答えなければならない。

- ① メガヘルツ域の超音波照射場においてもキャビテーションが発生するか？
- ② エタノール水溶液中でキャビテーションが発生するか？

キャビテーションに由来する物理・化学現象として、発光、衝撃波、マイクロストリーミング、ラジカルの発生等が報告されている。これら超音波の特殊な効果は、主にキロヘルツ域において幅広く研究が実施されてきたが、メガヘルツ域の超音波の場合については報告が少ない。一般的に超音波によるキャビテーション発生の確認方法として、ヨウ化カリウム (KI)、テレフタル酸などの示強薬の添加によるラジカル発生の確認<sup>1)</sup>、ソノルミネッセンスの確認、ノイズ (分調波) の測定などが挙げられるが、メガヘルツ域の超音波では、キャビテーション発生に必要な入力閾値<sup>2)</sup>が大きいとされ、ほとんど議論されていなかった。また、エタノールや多くの炭化水素化合物は、超音波照射場において遊離基捕捉剤 (ラジカルスカベンジャ) として働くことが報告されており、我々が検討してきたような高濃度アルコール水溶液に対するキャビテーションについての議論もなされていない。

しかし近年では、Harada ら<sup>3)</sup>が 2.4 MHz の超音波を水およびエタノール水溶液に照射した場合にソノルミネッセンスを確認している。Frohly ら<sup>4)</sup>は、1.6 MHz の超音波を照射したときのキャビテーションノイズを測定し、このノイズ測定によりキャビテーション気泡の状態を評価している。Miller と Thomas<sup>5)</sup>は、1.6 MHz の超音波照射場におけるテレフタル酸の酸化を確認するとともに、その酸化反応の閾値が  $2 \text{ W/cm}^2$  であることを報告している。一方、我々がアルコール濃縮を行うために 1.6 MHz および 2.4 MHz の超音波を照射し、霧化を行ったときの入力値は、Miller と Thomas らの閾値よりも大きく  $3 \sim 10 \text{ W/cm}^2$  であり、Harada らの超音波パラメータとほぼ同じである。

これらの研究結果から、2 MHz 近傍での超音波霧化によるエタノール濃縮プロセスにおいてキャビテーションが発生していると推測される。Ashokkumar ら<sup>6)</sup>は、液体への超音波照射により生成する様々な種類の気泡と、気泡がたどる過程と、気泡間の相互作用を概念的に図 4.1-1 のように示している。気泡は、気泡核から様々な過程を経て消滅へと至るが、超音波霧化において発生する気泡がその消滅へと至る過程が極端に短時間でなければ、いずれの過程を経ても気液界面への溶質の界面過剰が必然的に起こる。

これらの既往の研究結果に基づいて、超音波霧化におけるエタノール濃縮過程を論じるにあたり、我々は Boguslavski と Eknadiosyants<sup>7)</sup>が超音波霧化による液滴生成について提唱した “Conjunction thory” すなわち、液滴の生成が表面波の破断とキャビテーションの複合

効果によるものであるとの立場を支持する。まず溶質濃縮の第一段階は、気液界面における表面過剰であり、濃縮場である界面の中には表面波の破断により生成した液滴の表面だけでなく、液中を移動する気泡群の気液界面も含まれる。Boguslavski と Eknadiosyants は実験に基づく解析により、気泡の圧壊により発生する衝撃波は表面波を強める効果があると報告している。つまりキャビテーションは表面波の破断による微細な液滴生成を促進する一面を持つとしている。しかし、一方で彼らはキャビテーションの圧壊が液表面近傍で起きると、周囲の液は衝撃波により微細な液滴から比較的大きい液滴まで広い分布を持ちながら分散されることを指摘している。この衝撃波の作用は、Kirpalani ら<sup>8)</sup>、Tsuchiya<sup>9)</sup>らによって報告された、爆発的な作用により液滴が生成している撮影結果をよく説明していると考えられる。

そこで、キャビテーションによる物理的作用の側面がエタノールの濃縮に及ぼす影響について考察することとした。キャビテーションの状態すなわち圧壊する気泡の数の大小を知ることを目的として、溶液中の KI 酸化を用いた。超音波による化学作用と、圧壊する気泡の数との相関については、Frohly ら、Segebarth ら<sup>10)</sup>によるキャビテーションノイズ測定とソノケミカル反応との定量的な関係の報告に基づき、ある程度妥当であると判断した。

本章では超音波照射下で、エタノール水溶液がキャビテーションにより気泡を含んでいると考慮した場合に、エタノール濃縮にキャビテーションがどの程度関わっているのかを考察した。

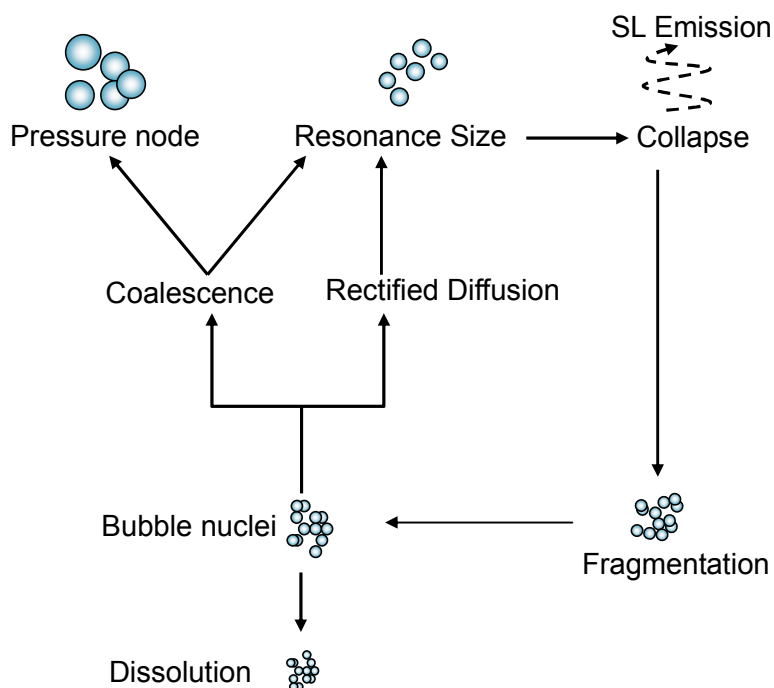


図 4.1-1 超音波照射下での液中で生成する気泡のたどる経路<sup>6)</sup>

## 4.2 実験

### 4.2.1 エタノール濃縮特性への超音波パラメータの影響

超音波パラメータ（周波数および投入電力）やその他操作条件によるエタノール濃縮への影響を調べるため、第2章で説明した操作条件を厳密に制御できる液循環式装置を使用した。実験装置の概略を図4.2-1に示す。

装置の詳細については2.2.2(1)項で述べた通りで、この装置を用いることで超音波照射中の霧化容器内の液量（液面高さ）、液温度、原料エタノール濃度を一定に維持できる。超音波振動子には、1.6 MHz または 2.4 MHz の超音波振動子（直径 20 mm）を用い、入力値をそれぞれ表4.2-1のように変化させた。原料には第2章と同様に0~80 mol%のエタノール水溶液を大容量（1~3L）の原料タンクから熱交換器を通して霧化容器に供給した。発生した液滴および蒸気をキャリアガスで搬送し、コンデンサで凝縮させて回収した。実験終了後、コンデンサで回収された液および原料タンクの液のエタノール濃度を FID ガスクロマトグラフ（HP6890 series、Hewlett Packard Company）で分析した。本実験装置は第2章で用いた装置と同じ装置であり物質収支は取れており、重量換算で液の回収率は98%以上である。各超音波パラメータを変化させた場合の標準的な操作条件としての操作時間は2 hであり、その間のコンデンサにおける霧の回収量は、入力値の増大に伴い増加し、一例として20 mol%のエタノール水溶液を1.6 MHzで霧化させたときの回収量は、7~12 gであった。回収液量が少ない場合には、霧の回収量が損失分より十分大きくなるように、適宜操作時間を延長した。

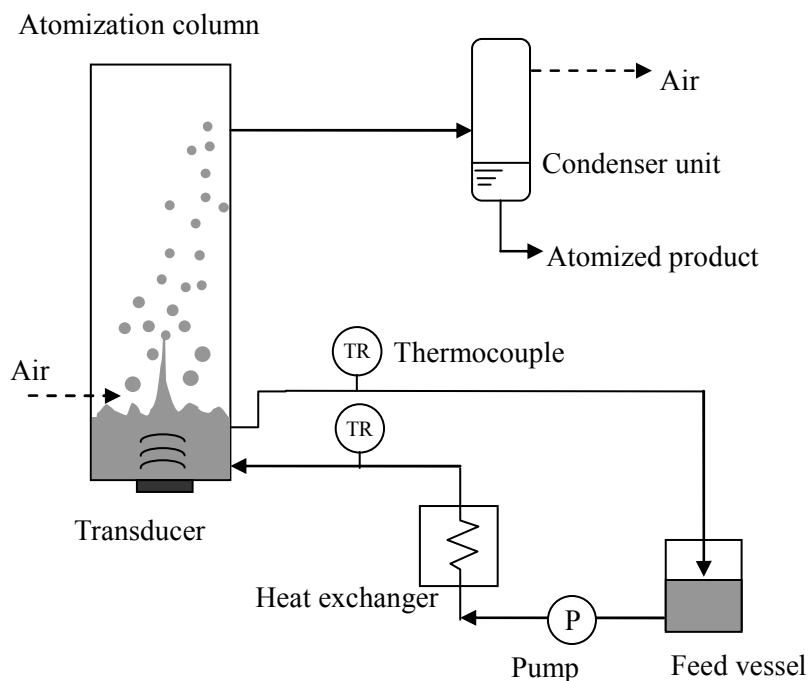


図 4.2-1 エタノール濃縮実験装置概略

表 4.2-1 実験で変化させた超音波パラメータ

Frequency [MHz]	Input power [W]
1.6	9, 13, 15, 16, 18, 20, 26, 30
2.4	8, 9, 11, 12, 14, 16, 18

#### 4.2.2 KI 溶液による霧化容器内のキャビテーション状態の把握

水中にヨウ化カリウム (KI) が溶解しているとき、激しく圧壊する気泡に由来して発生した過酸化水素が酸化剤となり、式(4-1)~(4-4)の反応経路でヨウ素 ( $I_2$ ) が遊離する<sup>11)</sup>。



液中に遊離したヨウ素の濃度を手がかりとすれば、操作条件毎に圧壊する気泡の数の大小を評価できる。KI 溶液の酸化を図 4.2-2 に示す装置を用いて行った。霧化容器と振動子の形状およびサイズは、エタノール濃縮実験に用いた装置と同じである。この装置ではエタノール濃縮実験に用いた装置とは異なり、キャリアガスの供給と霧の回収を行わず、霧化容器内に仕込んだ 100 mL の KI 溶液に 1.6 もしくは 2.4 MHz の超音波を所定の入力で照射した。KI 溶液の溶媒には水または 5~80 mol% のエタノール水溶液を用いて、KI 濃度が 0.2 mol/L となるように調製した。暗室内で 15 分間超音波を照射した後、容器下部から液を取り出して速やかに分光光度計で液中のヨウ素濃度 ( $I_3^-$ ) を UV 分光光度計 (DMS-90、Varian Inc.) で分析した。

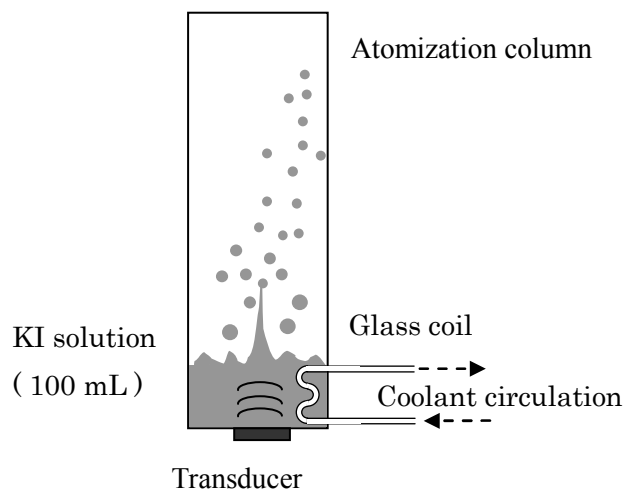


図 4.2-2 KI 酸化実験装置概略

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 超音波パラメータの変化によるエタノール濃縮特性への影響

所定時間装置を運転した後での原料のエタノール濃度と、コンデンサで回収された液のエタノール濃度の関係を図 4.3-1 に示す。全ての実験条件において原料のエタノール濃度よりも回収液中のエタノール濃度が高くなり、霧化により発生した液滴または蒸気、またそれらの両方にエタノールが濃縮された。注目すべきことは、原料のエタノール濃度が 30 mol% 以下の場合においてのみ、超音波パラメータの濃縮特性への影響が現れたことである。

超音波パラメータの影響を詳しく調べるために、図 4.3-1 から特徴的なデータを抽出し、図 4.3-2 (a) および (b) にまとめた。まず、図 4.3-2 (a) に示すように、超音波の入力の増加とともに回収エタノール濃度が低下した。この傾向は原料が低濃度 (20 mol%) の場合に顕著であった。さらに周波数に着目すると、図 4.3-2 (b) に示すように 1.6 MHz の方が 2.4 MHz よりも超音波入力の増加に伴うエタノール濃度の低下が急激であった。

以上の結果から、高濃度のエタノールを回収するためには高い周波数で超音波入力の低い条件が望ましいことがわかった。この理由について以下に続けて考察する。

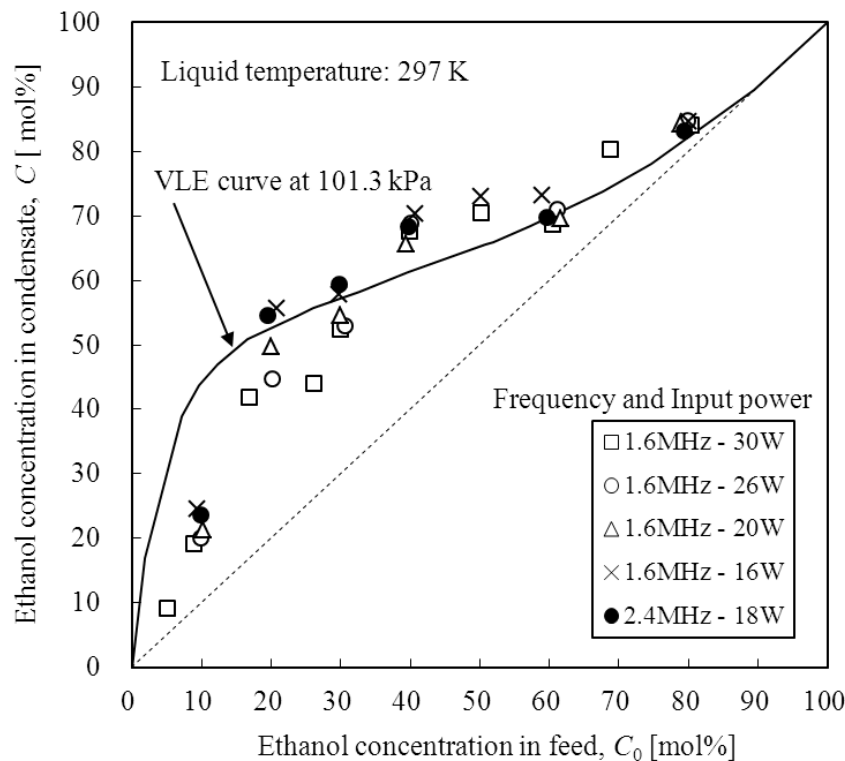


図 4.3-1 超音波パラメータとエタノール濃縮特性

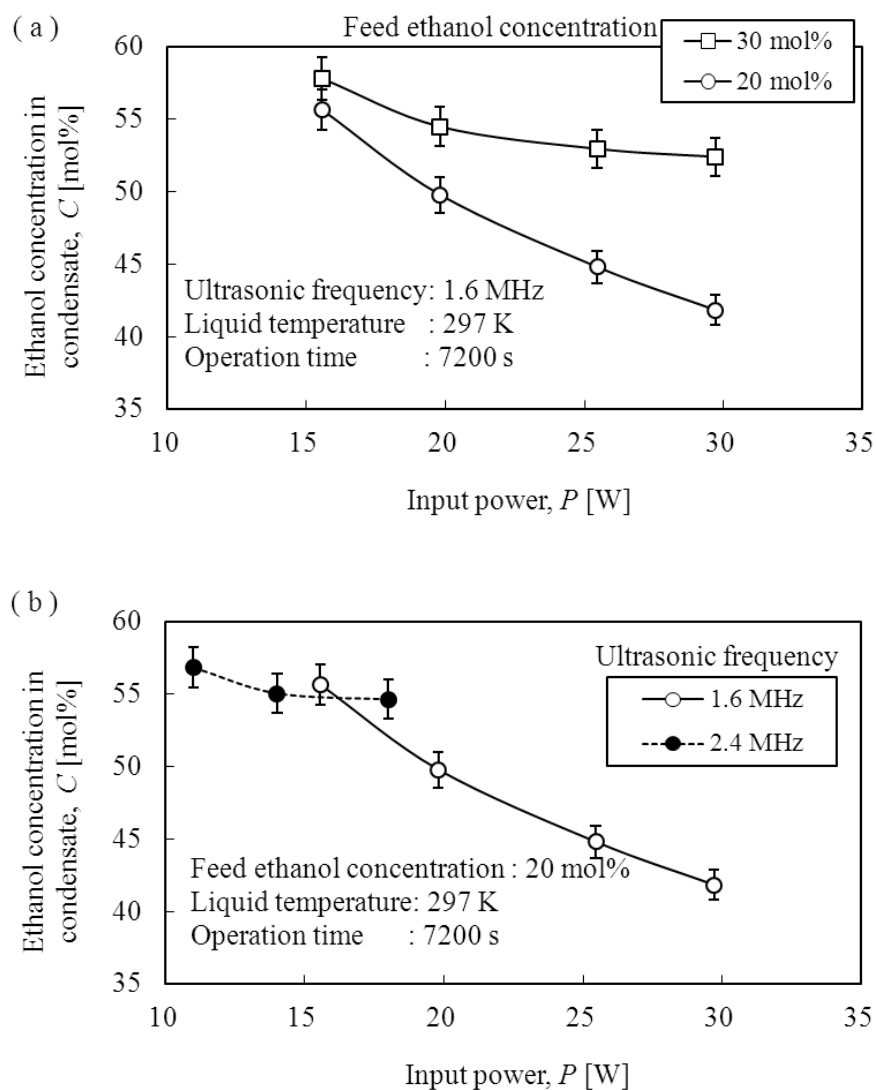


図 4.3-2 超音波パラメータとエタノール濃縮特性

(a) 原料濃度と入力が入力エタノール濃縮に及ぼす影響

(b) 原料濃度一定のとき入力と周波数がエタノール濃縮に及ぼす影響

#### 4.3.2 超音波パラメータとヨウ化カリウム溶液の反応性の関係

##### (a) KI 水溶液への超音波照射

霧化容器内で超音波の照射を受けた液のキャビテーションの状態を把握するため、KI 水溶液に超音波を照射して遊離したヨウ素の濃度,  $C_I$ , を測定した。測定結果を図 4.3-3 に示す。入力の増加とともにヨウ素濃度は大きくなり、KI の酸化が促進された。さらに、グラフの傾きは 1.6 MHz の超音波照射のほうが、2.4 MHz よりも大きかった。上述のように超音



波による酸化作用は圧壊する気泡と強く相関していることから、今回の実験条件においては、圧壊する気泡の数は 1.6 MHz のほうが 2.4 MHz に比べて多いと推察される。図 4.3-2(b) の結果では、1.6 MHz において入力が増加とともに回収エタノール濃度が低下するが、2.4 MHz では入力によるエタノール濃度への依存性が小さく、この傾向は KI 水溶液の酸化の挙動と対応している。

ここで注意すべきなのは、KI 水溶液とエタノール水溶液での媒質の違いである。エタノールは界面に吸着する性質があり、水に比較して蒸気圧が高い。そこで、エタノール水溶液におけるキャビテーションの状態について以下に論ずる。

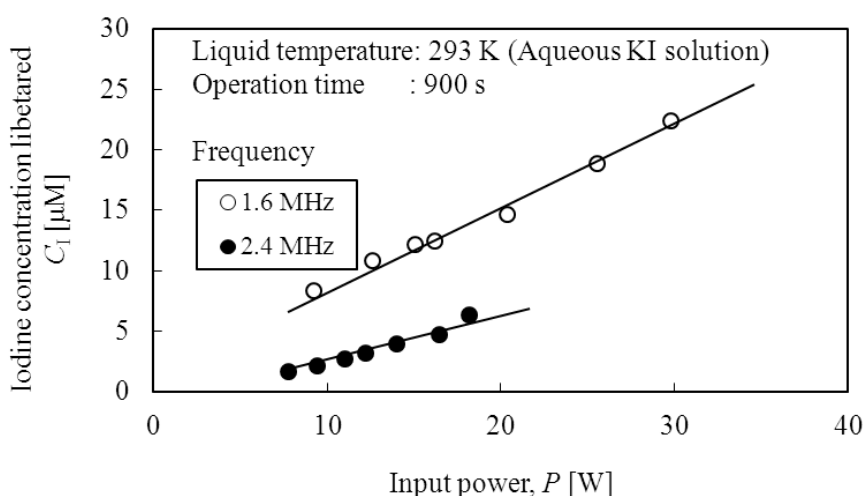


図 4.3-3 KI 水溶液の酸化と超音波パラメータの関係

#### (b) エタノール水溶液中におけるキャビテーションの影響

超音波照射下での水にエタノールを混合した際の影響について、Ashokkumar ら<sup>13)</sup>が報告しているように、kHz 域の超音波照射場で発生するソノルミネッセンスは、液中のエタノール濃度が高くなるにつれて消失する。この消失は Yasui<sup>14)</sup>によるシミュレーションが示すように、気泡の温度低下であると考えられる。これらの報告は、エタノール濃度の増大による圧壊気泡の抑制を示している。近年 Harada ら<sup>3)</sup>は、本論文で用いた超音波振動子と同じものを用いて、ほぼ同じ照射条件 (2.4 MHz–24W) で、濃度が 0~7 mol% (0~20 vol%) のエタノール水溶液でマルチバブルソノルミネッセンスを計測し、発光強度がエタノール濃度の上昇とともに急激に減少することを報告した。

超音波照射下でのエタノール水溶液中で生成する気泡には、Ashokkumar ら<sup>6)</sup>が分類するように、様々な大きさの種類があると考えられ、一部は液中に再溶解し、あるものは圧壊する。エタノール水溶液中での気泡の数に関して Sunartio<sup>15)</sup>は、水へのエタノールの添加が気泡の合体を抑制すると報告している。Ashokkumar ら<sup>13)</sup>、Harada ら<sup>3)</sup>の実験結果は、圧壊

する気泡の数はエタノール濃度の増大とともに減少することを明確に示している。そこで、この傾向を確認することと、エタノール水溶液中で圧壊する気泡数の周波数による違いを調べるため、KIのエタノール水溶液中での超音波照射による酸化実験を行った。

図 4.3-4 に、濃度の異なるエタノール水溶液に KI を添加した原料溶液への超音波（1.6 または 2.4 MHz—18W）照射により生成したヨウ素濃度を示す。KI の酸化経路は水溶液の場合とは異なる可能性があるものの、ヨウ素の生成が確認された。1.6 MHz では 2.4 MHz よりヨウ素濃度が高く、水溶液での傾向と一致した。また、両方の周波数において、ヨウ素濃度はエタノール濃度が高くなるにつれて減少し、30 mol%以上ではヨウ素が生成されなかった。エタノール濃度 30 mol%以下でのみヨウ素生成が確認されたことは、図 4.3-2 で示されるように、エタノール濃縮への超音波パラメータへの影響が 30 mol%以下で現れたことと対応している。この事実はヨウ素の生成挙動、すなわち気泡の圧壊とエタノール濃縮挙動との相関を示唆している。

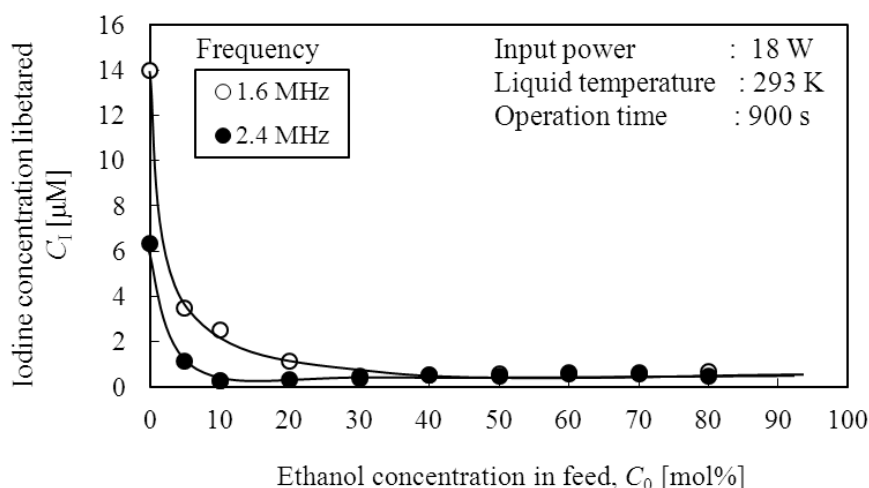


図 4.3-4 KI を添加したエタノール水溶液の酸化特性

#### 4.3.3 液温度変化によるキャビテーションとエタノール濃縮の関係

第 2 章の図 2.2-7 に示したように、原料の液温度を変化させたエタノール濃縮実験では、コンデンサ回収液のエタノール濃度は原料温度に依存せず、283~313 K の範囲では回収液のエタノール濃度はほぼ一定であった。一方、図 3.2-7 が示すように液噴流部の鉛直方向の温度勾配は原料温度に依存せずほぼ一定であった。温度勾配の形成要因の一つはキャビテーションであるため、液温度が異なる場合のキャビテーションの変化を調べることを目的として、図 4.2-2 の装置に KI 水溶液を仕込み、液温度を 283~313 K に調節して超音波を照射し、生成する  $I_3^-$  の濃度を測定した。2 つの異なる超音波照射条件での結果を図 4.3-5

に示す。どちらの照射条件においても  $I_3^-$  濃度は液温によらずほぼ一定であった。これより、本実験条件のもとでは温度を変化させても液中に発生する気泡の状態はほとんど変わらず、このことによりエタノール濃縮特性が温度にほとんど依存しなかったと考えられる。

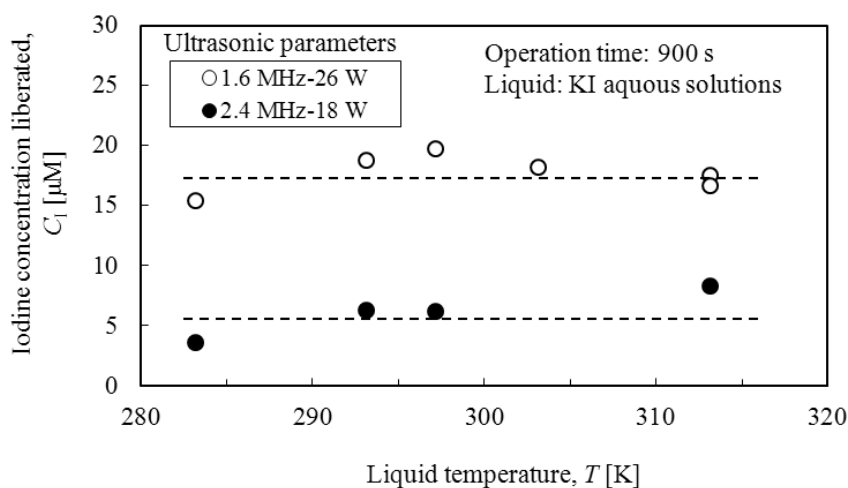


図 4.3-5 KI 水溶液の温度と KI 酸化の関係

#### 4.3.4 キャビテーションとエタノール濃縮メカニズム

超音波照射場において発生する気泡は、Ashokkumar ら<sup>6)</sup>が分類しているように生成、溶解、合一、崩壊などの多様な過程をとりうる。気泡がどのような過程を経るにせよ、気泡の存在は溶液中に不均一場を与えることになり、気泡の寿命が界面へのエタノール吸着に対して十分に長い場合には、界面へのエタノールの表面過剰が形成される。第3章で論じたように、エタノールの表面過剰を前提として、液滴の生成機構として表面波とキャビテーションの複合作用の立場をとれば、超音波霧化によってバルク液中のエタノールが最終的に気相へ移動しうる経路は、以下の4つのうちのいずれかである。

- ① 表面波の破断による液滴の発生
- ② バルク液表面近傍で起きた気泡の圧壊によって液体が引きちぎられる形での液滴生成
- ③ バルク表面からの蒸発
- ④ 液中で生成した気泡内気体の放出

気泡が激しく圧壊する場合には、②の過程を促進することになる。ここで、②には濃縮に対してプラスとマイナス両方の効果が考えられる。プラスの効果は、気泡の崩壊がエタノールの濃縮された液の薄層を分裂させて液滴を生成することである（これには Boguslavski と Eknadiosyants<sup>7)</sup>の“Conjunction theory”において①を誘発することも含まれる）。

一方、マイナスの側面は、気泡の圧壊が濃縮に寄与しないバルク液を分裂させて気相に飛散させることである。1.6 MHz の超音波を照射するエタノール濃縮実験において、入力が増加とともに回収液のエタノール濃度が低下したのは、この効果によると説明される。

また、気泡が圧壊せずに表面で崩壊する場合でも、①および④の経路でエタノールが気相に放出される。③の経路は気液平衡を超えるエタノールの濃縮には寄与しないと考えられる。

このように、気泡がバルク液中から液表面に移動する際には、エタノールの吸着した界面だけでなく、内部のエタノールに富む蒸気により、気泡はエタノールを運搬するシャトルとして作用すると考えられる。

#### 4.4 まとめ

超音波パラメータを変化させてエタノール水溶液を霧化した場合、限られたエタノール濃度範囲でのみ、超音波周波数や入力によりエタノール濃縮が変化した。これらの超音波パラメータのエタノール濃縮に及ぼす影響について、キャビテーションによる物理作用および気泡の存在の観点から議論した。溶液中の KI の酸化実験から圧壊する気泡数の大きさを評価し、以下の知見を得た。

- (1) 霧へのエタノール濃縮特性は超音波パラメータに依存し、入力が小さい場合にエタノール濃縮が促進された。
- (2) 超音波霧化装置における KI の酸化は、入力が大きく周波数が低い場合に促進された。気泡の圧壊は濃縮に寄与しないバルク液の分裂を促進すると考えられ、(1)の結果と対応させると、エタノール濃縮は KI 酸化が起こりにくい条件で促進される。
- (3) 超音波霧化によりエタノールがバルク液から気相に取り出される経路として、気泡の果たす役割を論じた。

使用記号

$C$	=	ethanol concentration in condensate	[mol%]
$C_1$	=	iodine concentration liberated	[ $\mu$ M]
$C_0$	=	ethanol concentration in feed	[mol%]
$P$	=	ultrasonic input power	[W]
$t$	=	processing time	[s]
$w$	=	cumulative condensate weight	[kg]

## 引用文献

- 1) Iida, Y., Yasui, K., Tsuziuti, T. and Sivakumar, M.: Sonochemistry and Its Dosimetry, *Microchem. J.*, **80**, 159–164 (2005)
- 2) Mason, T. J. and Lorimer, J. P.: Sonochemistry Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry, John Wiley & Sons, New York, pp. 31
- 3) Harada, H., Iwata, N., Shiratori, K.: Observation of Multibubble Sonoluminescence from Water Saturated with Various Gases during Ultrasonic Atomization, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 07GH01-1–07GH01-4 (2009)
- 4) Frohly, J., Labouret, S., Bruneel, C., Looten-Baquet, I. and Torguet, R.: Ultrasonic Cavitation Monitoring by Acoustic Noise Power Measurement, *J. Acoust. Soc. Am.* **108**, 2012–2020 (2000)
- 5) Miller, D.L. and Thomas, R.M.: Frequency Dependence of Cavitation Activity in A Rotation Tube Exposure System Compared to the Mechanical Index, *J. Acoust. Soc. Am.*, **93**, 3475–3480 (1993)
- 6) Ashokkumar, M., Lee, J., Kentish, S. and Grieser F.: Bubbles in An Acoustic Field: An Overview, *Ultrason. Sonochem.* **14**, 470–475. (2007)
- 7) Boguslavski, Y. Y. and Eknadiosyants, O. K.: Physical Mechanism of the Acoustic Atomization of A Liquid, *Sov. Phys. Acoust.*, **15**, 14–21 (1969)
- 8) Kirpalani, D.M., Murwanashyaka, J., Toll, F., McCracken, T. W., Bando, Y., Yasuda, K. and Suzuki T.: *Proceeding of the 5th International Conference of Multiphase Flow*, May 30th – June 4th 2004 Yokohama, Japan, Paper no. 341 (2004)
- 9) Tsuchiya, K., Tanaka, Y., Mori, Y., and Matsuura, K.: Intensification of Ultrasonic Atomization Process for Ethanol Separation and Recovery, *Proceedings of the 8th World Congress of Chemical Engineering*, Aug. 23rd.–27th 2009 Montreal, Canada, Paper no. 1795 (2009).
- 10) Segebarth, N., Eulaerts, O., Reisse, J., Crum, L. A. and Matula, T. J.: Correlation between Acoustic Cavitation Noise, Bubble Population, and Sonochemistry, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9181–9190 (2002)
- 11) Weissler A., Cooper, H. W. and Snyder, S: Chemical Effect of Ultrasonic Waves; Oxidation of Potassium Iodide Solution by Carbon Tetrachloride. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1769-1775 (1950)
- 12) Yasui, K., Tuziuti, T., Kozuka, T., Towata A. and Iida, Y.: Relationship between the Bubble Temperature and Main Oxidant Created inside an Air Bubble under Ultrasound, *J. Chem. Phys.*, **127**, 154502-1–154502-9 (2007)
- 13) Ashokkumar, M., Hall, R., Mulvaney, P. and Grieser, F.: Sonoluminescence from Aqueous Alcohol and Surfactant Solutions, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10845–10850

(1997)

- 14) Yasui, K.: Effect of Volatile Solutes on Sonoluminescence, *J. Chem. Phys.* **116**, 2945–2954 (2002).
- 15) Sunartio, D., Ashokkumar, M. and Grieser, F.: Study of the Coalescence of Acoustic Bubbles as a Function of Frequency, Power, and Water-Soluble Additives, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6031–6036 (2007)



## 第5章 超音波霧化による固体微粒子の分画および生成への応用

### 5.1 背景


本章では、超音波霧化によって生成する微細かつサイズのそろった液滴を「分離場」あるいは「反応場」として扱い、整った液滴の特徴を利用して懸濁液あるいは水溶液から特定の粒子径分布を持つ固体微粒子を分画／生成することを試みた。

近年、あらゆる技術領域においてナノテクノロジー、ナノサイエンスの重要性が取り上げられている。金属ナノ粒子の特性や機能は粒子径によって顕著に変化する。例えば金や銀が約 10 nm のナノ粒子になると、表面のプラズモン効果により鮮やかな色を呈し<sup>1)</sup>、耐久性に優れた発光材料としてバイオセンサーデバイスへの応用などが研究されている。

ナノ粒子の製造方法は、物理的手法と化学的手法に大別される。物理的手法では、バルク材料をジェットミルなどの粉砕機で粉砕する方法であるが、ナノ粒子だけを選択的に製造することはできず、同時に粗大粒子も生成する。したがって、幅の広い粒子径分布を持つ生成物からナノ粒子を分離するために、強力な遠心場など複雑な分級装置による多段階操作を必要とする。一方、化学的手法では前駆体となるイオンや錯体からまず 0 価の金属原子を作製し、気相<sup>2)</sup>あるいは液相中<sup>3)</sup>で粒子の凝集を制御することにより、ナノ域まで成長させる。しかし、凝集の制御には多くの複雑な操作を必要とする。近年ではナノ粒子を使った製品の機能性を向上させるために、いずれのナノ粒子製造方法においても、より厳格な粒子径分布の調整が必要とされている。

これまで微粒子の分画に対しては、多孔質体の細孔<sup>4)</sup>やスリット<sup>5)</sup>、ゲル<sup>6)</sup>粒子の移動に対する物理的な障壁を設ける方法や、遠心場による流体の密度勾配<sup>7)</sup>を用いる方法が研究されてきた。薄層流路内の流れ場をコントロールすることにより、微粒子を分離する技術も盛んに研究されてきた<sup>8,9,10)</sup>。微細加工技術の急速な進展にともなう、チャンネルサイズの微細化により、マイクロチャンネルによるナノ粒子の分離も検討され始めている<sup>11,12,13)</sup>。しかしながら、障壁を用いる場合には原理的に閉塞が起こりやすく、これを回避するための構造やメンテナンスが不可欠となる。また、高度な技術により精密に調整された装置、高価な材料の使用などにより非常にコストの高い処理となる。

そこで、本研究では物理的な障壁を設けることなく簡便な装置で微細な液滴を生成し、これを分離場として利用できる可能性のある超音波霧化技術に着目した。前章までに述べたように、超音波霧化では高周波超音波の照射により起こる表面波頭の破断、キャビテーションの圧壊等により微細な液滴が生成する。生成する液滴のサイズは、Lang の実験式<sup>14)</sup>が示すように、液体物性や照射条件で変化する。

近年ではナノスケールの液滴の存在も報告されており<sup>15)</sup>、発生する液滴の径をコントロールできれば、幅広い粒子径分布を持つ粒子の懸濁液を霧化したときに、 5.1-1 に示すように微細な液滴中に固体粒子が内包され、この液滴を回収することによって液滴に内包される特定の粒子径分布をもつ固体粒子の分画の可能性がある。

そこで本研究では、超音波霧化によって発生する液滴の径を変化させ、粒子懸濁液から特定の径をもつ粒子の分画特性について実験的に検討した。さらに、前章で述べた超音波霧化装置内におけるキャビテーションの効果と固体粒子の分画を組み合わせたナノ粒子の製造技術についても検討した。

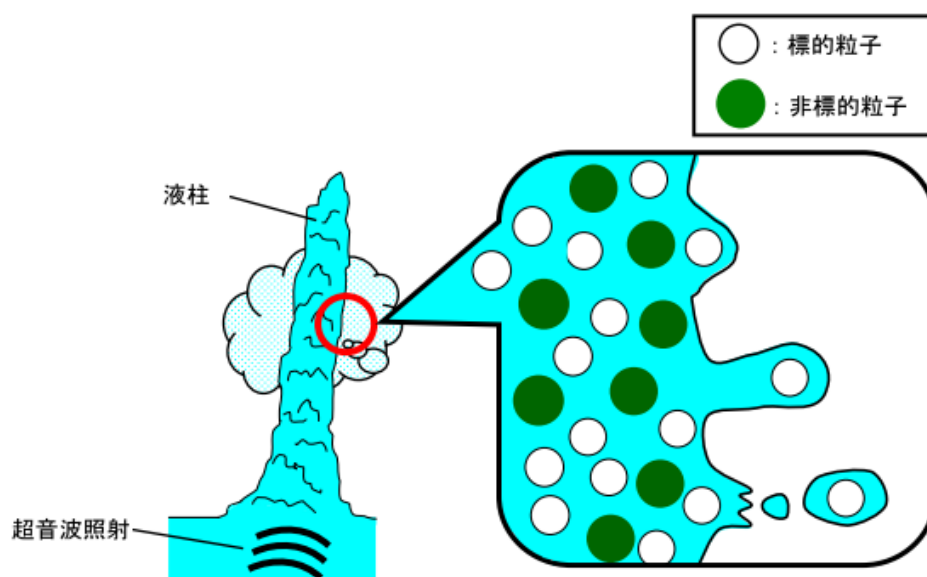


図 5.1-1 超音波霧化を用いた微粒子分画の概念図

## 5.2 超音波霧化による懸濁液からの固体微粒子の分画

### 5.2.1 目的

本項では超音波霧化を利用して、幅広い粒子径分布をもつ粒子群から特定の粒子径をもつナノ粒子を液滴中に取り込ませる手法の実現可能性を検討するため、複数種類の固体粒子懸濁液を霧化し、各種操作パラメータの分画特性に及ぼす影響を明らかにする。

### 5.2.2 実験

#### (1) 装置

図 5.2-1 に実験装置の概略を示す。装置は霧化容器、超音波振動子、電源、回収容器で構成されている。霧化容器（アクリル製、内径 54 mm、高さ 250 mm）の底には直径 20 mm の超音波振動子（HM-2412、本多電子製）を取り付け、懸濁液 50 mL を仕込んだ後、懸濁液の下方から 2.4 MHz の超音波を様々な入力で照射した。超音波照射により直ちに液表面に噴流が形成され、液噴流部の表面からは微細な液滴が生成する。超音波霧化により生成した液滴は、一定流量のキャリアガス（空気または窒素）によって霧化容器から排出され、液滴回収器で回収した。

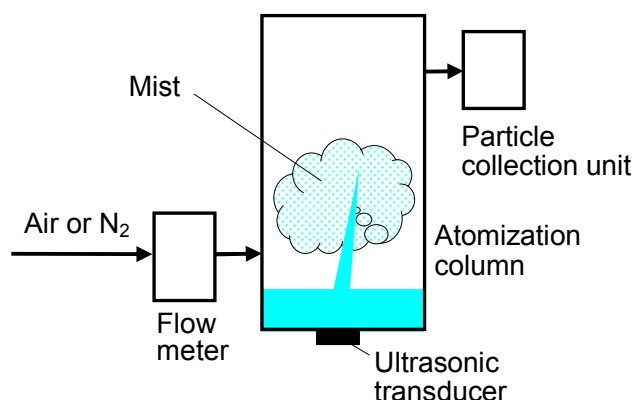


図 5.2-1 超音波霧化を利用した懸濁液からの粒子分画装置

#### (2) 幅広い粒子径分布を持つ粒子の分画

超音波霧化による懸濁粒子の分画可能性を調べるための予備的検討として、幅広い粒子径分布を持つ試料を原料として用いた。シリカもしくはベントナイトの乾燥固体粒子をそれぞれ 0.15 g はかり取り 100 mL の脱イオン水に分散させ懸濁液を調製した。懸濁液を静置して上澄みを採取し、直径 3  $\mu\text{m}$  以上の粗い粒子を除去した。超音波振動子への入力を 10 W として所定の時間で試料を霧化させた。キャリアガスを 10 L/min で供給し、固体粒子を内包する液滴（霧）を霧化容器から排出させた。霧化容器の出口にはあらかじめスライドガラスを設置し、排出された液滴とそれに内包される固体粒子の一部をガラス表面に回収した。回収した固体粒子と原料中の固体粒子群からそれぞれ 200 個の粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察して像を解析し、フェーレ径による粒子径分布を求めた。

### (3) SiO<sub>2</sub> 混合粒子の分画

超音波霧化による懸濁粒子の分離特性を把握するために、あらかじめ粒子径が既知の単分散シリカ粒子の水懸濁物 3 種類 (公称メディアン径; 100、300、1000 nm、Sicaster Co., Ltd.、Micromod Co., Ltd.) を準備し、これらを所定の割合で含む試料を調製した。3 種類の粒子は、**図 5.2-2** に示すようにほぼ球形でシャープな粒子径分布を持つ。試料は、3 種類の粒子が各同量 (質量) となり、さらに総粒子濃度が 1000 ppm になるように脱イオン水で希釈して調製した。

本実験では、試料に界面活性剤として 0~10 mM のドデシル硫酸ナトリウム (Sodium Dodecyl Sulfonate; 以降 SDS と略す) を添加し、界面活性剤の添加が分画に与える影響についても調べた。原料懸濁液 100 mL を霧化容器に仕込み、所定の時間で 10 W の電力を超音波振動子に入力して懸濁液を霧化させた。霧化中にキャリアガスを 500 mL/min で供給し、固体粒子を内包する液滴と一緒にインピンジャ式粒子回収装置に導いた。粒子回収装置はメスシリンダに 30 mL の脱イオン水を満たしたものにガス配管を取り付けたもので、水の底部から粒子を内包する液滴を含むガスを吹き出して水中に粒子を回収した。回収を所定時間行った後、原料、回収器、霧化容器内の残留液の懸濁粒子の粒子径を動的光散乱装置 (DLS-7300NI、大塚電子株) で測定した。また本実験では、生成した液滴の径についてもレーザー回折・散乱法 (装置; エアロトラック SPR7340、日機装株) で測定した。

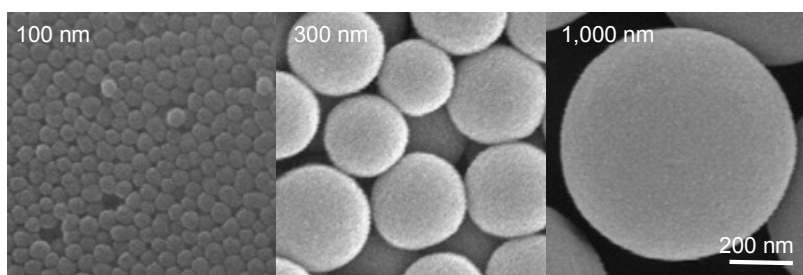


図 5.2-2 SiO<sub>2</sub> 混合試料に使用した 3 種類の単分散粒子 SEM 像

### 5.2.3 結果および考察

#### (1) 幅広い粒子径分布を持つ粒子の分画

図 5.2-3 に幅広い粒子径分布を持つ  $\text{SiO}_2$  粒子について、(a)試料中の粒子と、(b)試料の霧化により生成した液滴に同伴し回収器において回収された粒子の SEM 像を示す。図の縦軸は積算割合を示す。図 5.2-3 から、回収粒子は試料中の粒子よりも径が小さく、霧化によって微細な粒子が選択的に取り込まれ、分画が達成されたことがわかった。図 5.2-4 に試料中の粒子と、回収粒子の粒子径分布の比較を示す。試料の粒子のメディアン径は  $0.63 \mu\text{m}$ 、回収した粒子では  $0.34 \mu\text{m}$  であり、回収された粒子は試料よりも小さく、また分布がシャープであった。

また幅広い粒子径分布をもつベントナイト粒子についても同様の分画操作を行った。霧化前後での粒子の SEM 像を図 5.2-5 に、粒子径分布の変化を図 5.2-6 にそれぞれ示す。 $\text{SiO}_2$  粒子の場合と同様に、原料懸濁液粒子のメディアン径は  $0.67 \mu\text{m}$ 、回収した粒子では  $0.34 \mu\text{m}$  で、原料懸濁液よりも微細な粒子を狭い分布幅で回収することができた。

このように、懸濁液中の粒子の種類が異なる場合においても、分画された粒子の粒子径分布がほぼ同じとなったことから、超音波霧化による粒子分画特性は、原料粒子の特性よりも液滴の生成条件に強く依存すると考えられる。Lang の実験式<sup>14)</sup>において、液滴径は様々なパラメータの関数として表現されており、超音波パラメータが一定のとき、密度および表面張力<sup>14)</sup> また粘度<sup>16)</sup>に依存することが報告されている。つまり、分画をおこす場である液滴のサイズを決定するのはこれらの液物性値であり、超音波霧化により発生した液滴に同伴・回収される懸濁粒子の粒子径は、懸濁液を構成する液の物性を変えることで調整できる可能性が示された。

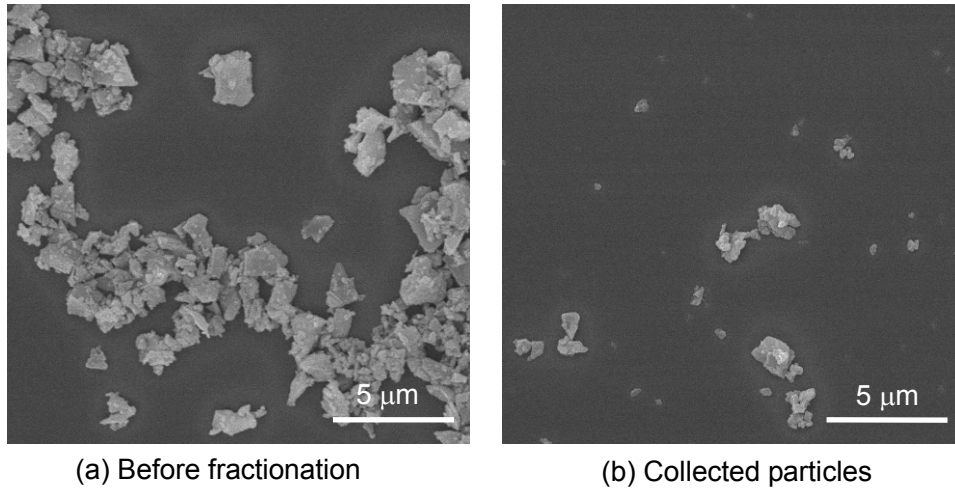


図 5.2-3 霧化分離前後の SiO<sub>2</sub> 粒子群の SEM 像 ((a)分画前、(b)分画後)

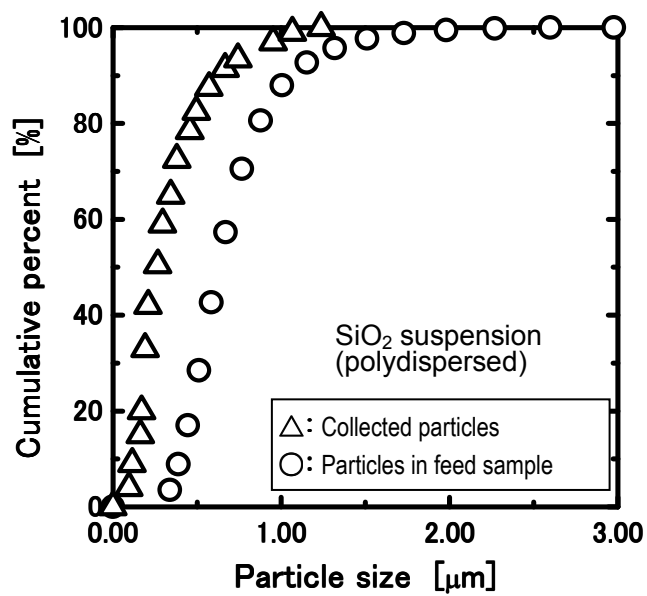


図 5.2-4 試料中 SiO<sub>2</sub> 粒子および霧化回収粒子の粒子径分布

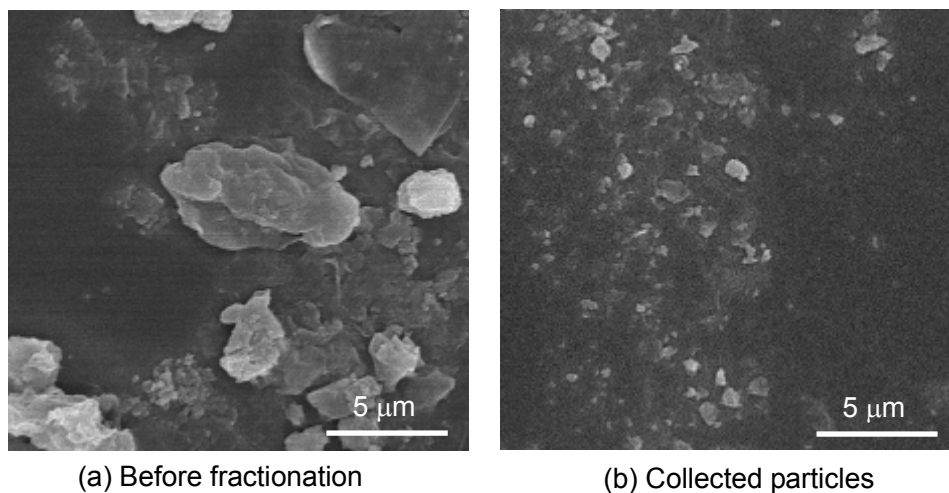


図 5.2-5 霧化分離前後のベントナイト粒子群の SEM 像 ((a)分画前、(b)分画後)

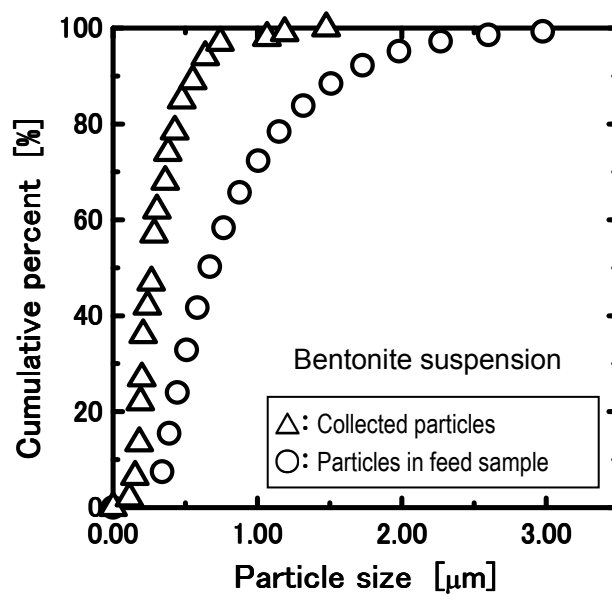


図 5.2-6 試料中のベントナイト粒子および霧化回収粒子の粒子径分布

## (2) SiO<sub>2</sub> 混合粒子の分画

前項にて、液物性値をコントロールすることによって分画特性を変化させることができる可能性について言及した。本項では、より詳細に分画特性の変化を調べるために、試料を粒子径の異なる単分散・球形 SiO<sub>2</sub> 粒子 3 種類の混合懸濁液に変更した。さらに界面活性剤を添加して液の表面張力を変化させて分画特性への影響を調べた。

はじめに、3 種の SiO<sub>2</sub> 粒子で調製した試料中の粒子径分布を動的光散乱装置 (DLS) で調べ、その結果を図 5.2-7 に示す。図の縦軸は積算割合を示す。試料調製では、公称 100、300、1,000 nm の各試料を等量添加しているため、3 つのピークが見られると思われたが、測定データからは 2 つのピークのみが観察された。これは使用した DLS の分解能による制限のためであり、この測定結果には十分に高い再現性が認められたため、このデータを基準に分画特性を評価することとした。

図 5.2-8 に超音波霧化により発生した液滴に伴った粒子 (回収器で回収した粒子) と実験終了後に霧化容器内に残留した懸濁液中の粒子の粒子径分布の一例を示す。回収粒子のメディアン径は 150 nm であり、回収粒子のほとんどは、100 nm と 300 nm であることがわかった。また、残留粒子の粒子径分布は試料の分布とほぼ同じであり、操作時間での試料中の粒子組成変化は無視できるほど小さい。

次に、懸濁液に SDS を添加したときの分画特性への影響を図 5.2-9 に示す。SDS 濃度が 1~10 mM までの添加で回収された粒子は全て 300 nm 以下であり、非常にシャープな分布であった。したがって、回収粒子の粒子径は SDS の添加量に強く依存し、添加量の増加により粒子の分画特性が改善された。なお、本実験における添加量で SDS を試料に添加したときには、ゼータ電位は負のまま大きな変化は無かった。SDS の添加は SiO<sub>2</sub> 粒子の分散性には影響を与えることなく、溶媒 (水) の表面張力を低下させ、その結果、超音波霧化により発生する液滴径を小さくしたと考えられる。

次に、SDS の添加による液滴径への影響を図 5.2-10 に示す。図の縦軸は積算割合を示す。液滴径の測定はレーザー回折・散乱法により行い、霧化原料 (脱イオン水) には粒子を添加しなかった。添加した SDS の濃度が高くなるにつれて液滴径は小さく、かつ分布が狭くなることがわかった。

本実験では超音波照射により生成した液滴と、液滴に伴った固体粒子をインピンジャ式粒子回収装置内の水中に回収した。回収器内部では粒子濃度が低いために回収粒子量を実測することができず、粒子の物質収支をとることができなかった。代わりに霧の生成量と回収量は実測することができ、結果の一例を示す。3 時間操作した場合の仕込み原料の減少量 (霧の生成量) は 6.5 g で、回収量は 3.5 g であった。仕込み原料の粒子濃度と、生成した霧中に含まれる粒子の濃度が同一と仮定すれば、粒子の回収率は 54% となる。実用的な観点から粒子の回収は重要な課題であり、高い回収率を簡単に得られる手法についての検討を進める必要がある。

以上の結果から、分離場である液滴径を制御することにより、径のそろった微細な粒子



が得られることが明らかとなった。

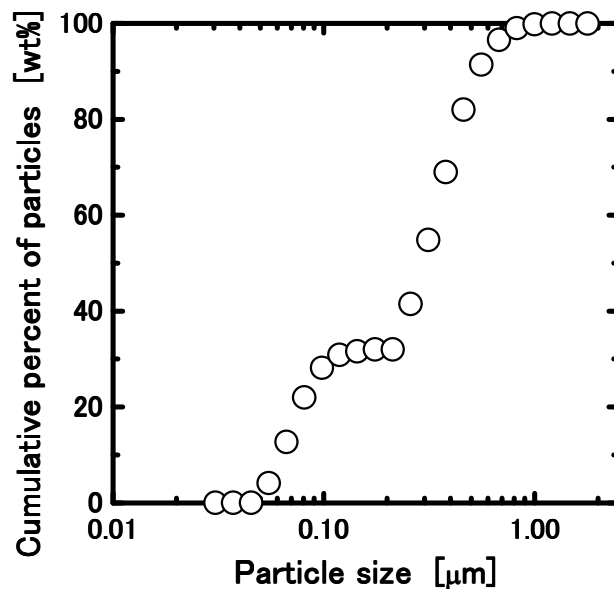


図 5.2-7 原料懸濁液中の SiO<sub>2</sub> 混合粒子の粒子径分布

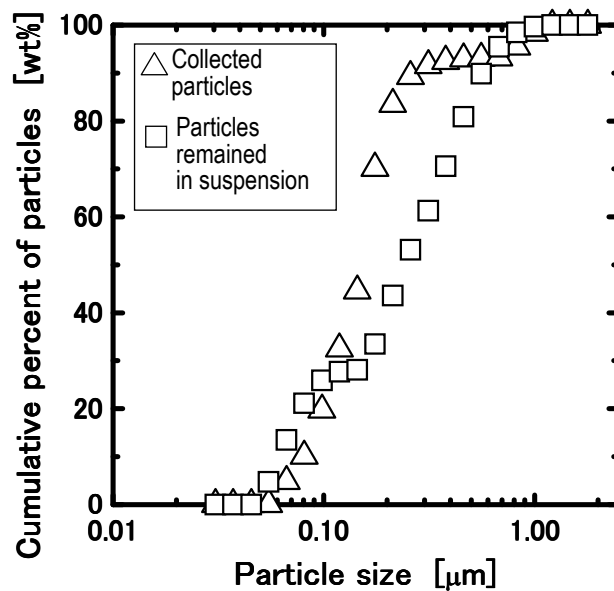


図 5.2-8 回収された SiO<sub>2</sub> 粒子の粒子径分布一例

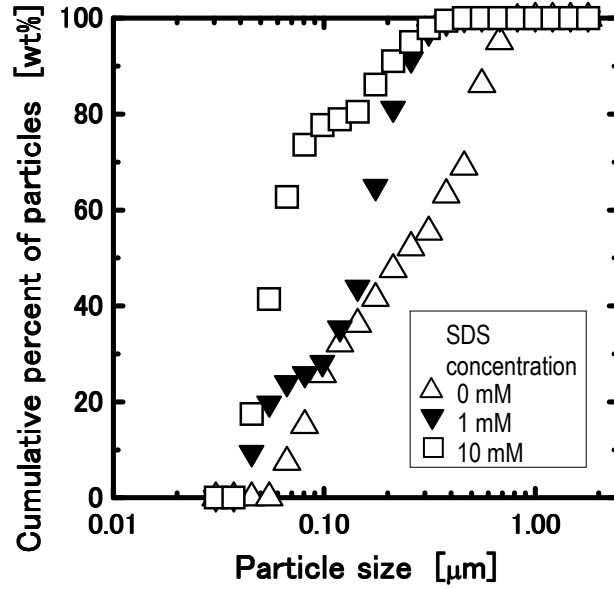


図 5.2-9 SDS 添加による回収された SiO<sub>2</sub> 粒子の粒子径分布への影響

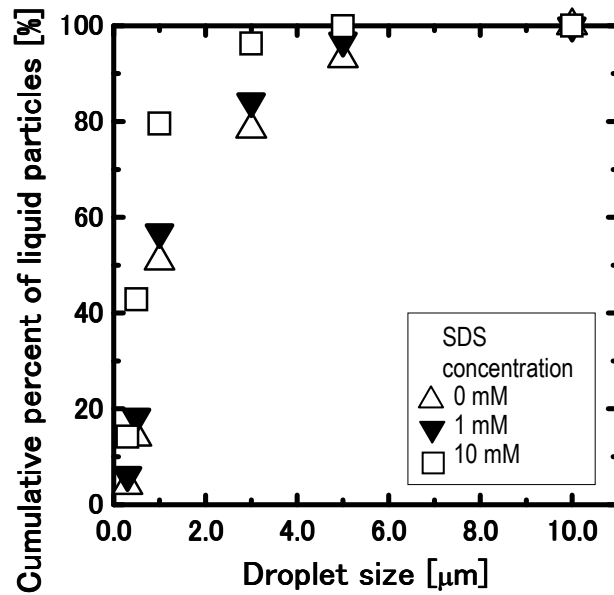


図 5.2-10 SDS 添加による液滴径への影響

## 5.3 超音波霧化による固体ナノ粒子の生成

### 5.3.1 目的

超音波霧化で生成する径のそろった微細な液滴を固体粒子の分画に利用するという分離場への応用に加えて、液体への超音波照射により生成するラジカルを用いる反応場としての応用が期待される。超音波霧化で用いられる 1~2 MHz の超音波照射でも第 4 章で論じたようにキャビテーション気泡の圧壊が生じ、KI を酸化する作用があることが複数の研究者により報告されている。MHz 領域の超音波では共振気泡径が数  $\mu\text{m}$  と小さいことから、反応場を小さく制御でき、引き続いて粒子分画することで生成物のうちで径の小さいものだけを霧として取り出すことができれば、画期的な粒子生成一分画プロセスを構築できる可能性がある。

そこで、酸化鉄のナノ粒子製造への超音波霧化の適用可能性について検討することを目的に以下の実験を行った。

### 5.3.2 実験

酸化鉄ナノ粒子の合成フローを図 5.3-1 に示す。原料には塩化鉄六水和物をエタノール水溶液に溶解し、Fe 濃度が 0.5 mol/L となるように調製し、微量の 1,2-Epoxybutane を添加したものをを用いた。エタノールと 1,2-Epoxybutane を加えたのは、これらがラジカルスカベンジャとしてはたらき<sup>17)</sup>、霧化容器内での粗大粒子の生成を抑制すると考えられるためである。図 2.2-2 で示した装置に原料 100 mL を仕込み、液下方から超音波を照射して霧を生成させた。超音波照射中の原料の温度を一定に保持した。霧化容器の下方からキャリアガスを 50 mL/min で供給し、液滴と液滴に含まれる粒子をコンデンサに搬送して回収した。コンデンサはガラス製の冷却器 2 個を連結したものであり、温度を 233~253 K に保ち、発生した霧（液滴と蒸気）を高い回収率（98 %以上）で回収した。回収液中の粒子について、回収液を測定に適した濃度に希釈した後、粒子径分布を動的光散乱装置（Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd.）により測定した。

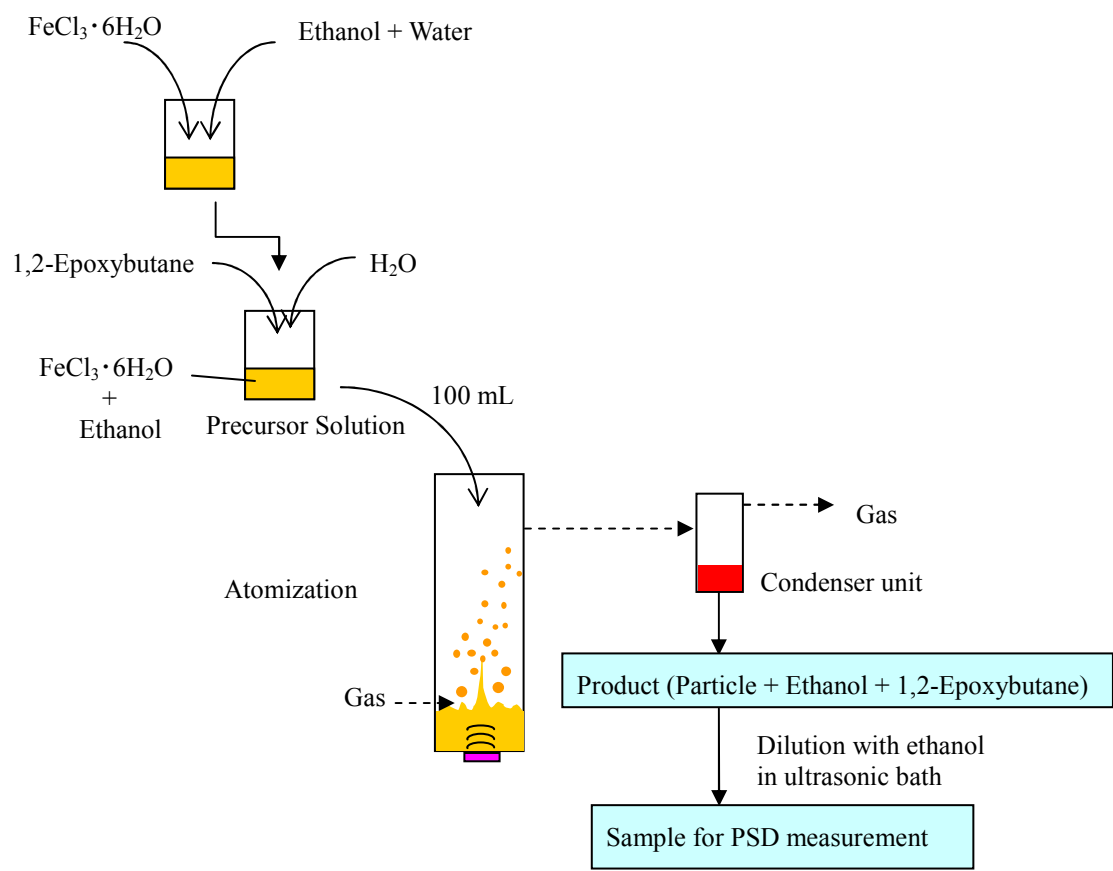
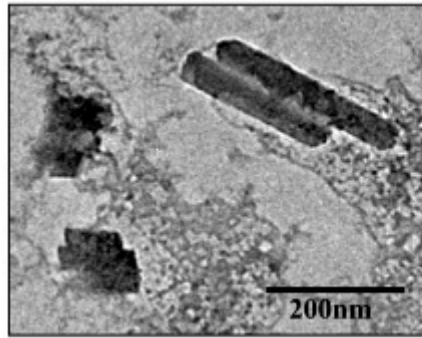


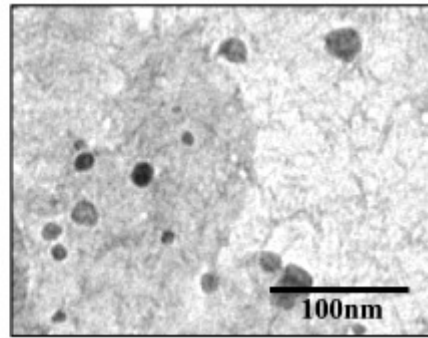
図 5.3-1 超音波霧化による酸化鉄ナノ粒子合成フロー

5.3.3 結果および考察

回収粒子の透過型電子顕微鏡写真および粒子径分布の例を図 5.3-2 と図 5.3-3 にそれぞれ示す。装置運転開始 1 時間後の霧化容器内の液には図 5.3-2 (a)に示すように、数十ナノメートルの粒子のほかに数百ナノメートル以上の棒状粒子が混在していた。コンデンサ回収液には数百 nm の棒状粒子は見られず、図 5.3-2 (b)に示すように 15~20 nm のほぼ球形の粒子が回収された。これらの結果から、霧化容器内において鉄イオンが超音波照射により酸化されて微粒子が生成し、霧の発生と同時に液滴に取り込まれた微粒子が分画されたと考えられる。



(a) 霧化容器内の粒子



(b) コンデンサ回収液中の粒子

図 5.3-2 超音波霧化によって合成した酸化鉄ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真

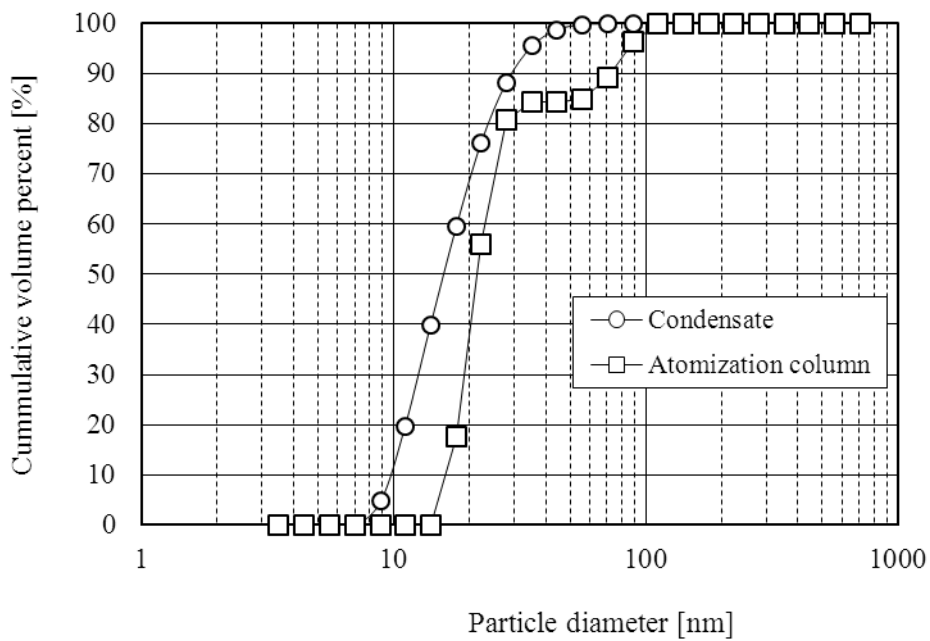


図 5.3-3 超音波霧化で得られた酸化鉄ナノ粒子の粒子径分布(コンデンサ回収液中の粒子)

#### 5.4 まとめ

超音波霧化で生成する、径が小さく分布幅の狭い液滴を分離場あるいは反応場として応用する可能性について、微粒子懸濁液から特定の粒子径分布を持つ固体微粒子を分画することができることを示した。さらに、液中への超音波照射により生成するラジカルを用いて超音波霧化容器内で酸化鉄ナノ粒子を生成させて、小さい粒子のみを回収することができ、超音波霧化による粒子製造プロセスの可能性が示された。

微粒子分画と粒子生成について得られた知見を以下にまとめて示す。

- (1) 幅の広い粒子径分布をもつ粒子懸濁試料から、2.4 MHz の超音波照射により約 300 nm 以下の粒子を分画できた。界面活性剤を添加することで分画特性を制御でき、添加により回収粒子径を小さくすることができた。
- (2) 超音波霧化装置を用いて酸化鉄ナノ粒子の生成が確認され、液滴を回収することにより、容器内部の粒子に比較して、特定の粒子（サイズが小さく球形に近いもの）を選択的に取り出すことができた。

## 引用文献

- 1) 岩村秀: ナノ粒子科学—基本原理から応用まで—, NTS (2007)
- 2) Li, X.G., Murai, T., Saito, T. and Takahashi, S.: Thermal Stability, Oxidation Behavior and Magnetic Properties of Fe-Co Ultrafine Particles Prepared by Hydrogen Plasma-Metal Reaction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **190**, 277–288 (1998)
- 3) Land, P. D. and Lemaire M.: A Stereoselective Reduction of Dibenzo-18-Crown-6 Ether to Dicyclohexyl-8-Crown-6 Ether, *Journal of Molecular Catalysis*, **78**, 257–261 (1993)
- 4) Akthakul, A., Hochbaum, A., Stellacci, F. and Mayes, A.: Size Fractionation of Metal Nanoparticles by Membrane Filtration, *Adv. Mater.*, **17**, 532–535 (2005)
- 5) Chang, S. and Cho, Y.: A Continuous Size-Dependent Particle Separator Using a Negative Dielectrophoretic Virtual Pillar Array, *Lab Chip*, **8**, 1930–1936 (2008)
- 6) Xu, X., Caswell, K. K., Tucker, E., Kabisatpathy, S., Brodhacker, K. L. and Scrivens, W. A.: Size and Shape Separation of Gold Nanoparticles with Preparative Gel Electrophoresis, *J. Chromatogr*, **1167**, 35–41 (2007)
- 7) Sim, T., Kwon, K., Park, J., Lee, J. and Jung, H.: Multistage-Multiorifice Flow Fractionation (MS-MOFF): Continuous Size-Based Separation of Microspheres Using Multiple Series of Contraction/expansion Microchannels, *Lab Chip*, **11**, 93–99 (2011)
- 8) Giddings, J.: A System Based on Split-Flow Lateral-Transport Thin (SPLITT) Separation Cells for Rapid and Continuous Particle Fractionation, *Sep. Sci. and Technol.*, **20**, 749–768 (1985)
- 9) Giddings, J., Myers, M., Moon, M. and Barman, B.: Particle Separation and Size Characterization by Sedimentation Field-Flow Fractionation, *ACS symposium series*, **472**, 198–216 (1991)
- 10) Ratanathanawongs, S., Lee, I. and Giddings, J.: Separation and Characterization of 0.01–50- $\mu\text{m}$  Particles Using Flow Field-Flow Fractionation, *ACS symposium series*, **472**, 229–246 (1991)
- 11) Tadjiki, S., Assemi, S., Deering, C., Veranth, J. and Miller, J.: Detection, Separation, and Quantification of Unlabeled Silica Nanoparticles in Biological Media Using Sedimentation Field-Flow Fractionation, *J. Nanopart. Res.*, **11**, 981–988 (2009)
- 12) Lattuada, M., Olivo, C., Gauer, C., Storti, G. and Morbidelli, M.: Application of Asymmetric Flow-Field Flow Fractionation to the Characterization of Colloidal Dispersions Undergoing Aggregation, *Langmuir*, **26**, 7062–7071 (2010)
- 13) Wang, F., Chon, C. and Li, D.: Particle Separation by a Moving Air–Liquid

- interface in a Microchannel, *J. Colloid and Interface Sci.*, **352**, 580–584 (2010)
- 14) Lang, R.: Ultrasonic Atomization of Liquids, *J. Acoust. Soc. Am.*, **34**, 6–8 (1962)
- 15) Yano, Y.F., Matsuura, K., Fukazu, T., Wakisaka, A., Kobara, H., Kaneko, K., Kumagai, A., Katsuya, Y. and Tanaka, M.: Small-Angle X-ray Scattering Measurement of A Mist of Ethanol Nanodroplets: An Approach to Understanding Ultrasonic Separation of Ethanol–Water Mixture, *J. Chem. Phys.*, **127**, 031101-1–031101-4 (2007)
- 16) Yasuda, K., Bando, Y., Yamaguchi, S., Nakamura, M., Oda, A. and Kawase, Y.: Analysis of Concentration Characteristics in Ultrasonic Atomization by Droplet Diameter Distribution, *Ultrason. Sonochem.*, **12**, 37–41 (2005)
- 17) Prakash, A., McCormic, A. V. and Zachariah, M. R.: Aero-Sol-Gel Synthesis of Nanoporous Iron-Oxide Particles: A Potential Oxidizer for Nanomagnetic Materials, *Chem. Matter.*, **16**, 1466–1471 (2004)



## 第6章 総括

本研究は、超音波霧化を新しい分離技術として確立するため、エタノール濃縮プロセスを対象とし、良好に制御された実験装置を用い、そこで起きる現象を明らかにするとともに、基礎的な霧化分離特性を把握し、これまで検討されていなかった気泡が濃縮に及ぼす影響について考察した。さらに、超音波霧化分離の応用例として、ナノ粒子の分画ならびに反応と分離を組み合わせたナノ粒子生成について検討した。

第1章では超音波霧化による分離に関する研究の現状と課題、ならびに本研究の目的と概要をまとめた。以下に本研究で得られた結果を各章ごとに要約して述べる。

第2章では、超音波霧化によるエタノール濃縮特性を正しく理解するために、霧化容器内の液量、液温度、原料濃度を厳密に制御しながら霧を高効率に回収する液循環式回分装置を試作し、物質収支が取れることを確認した上で、回収された霧中のエタノール濃度と量から濃縮特性を評価した。霧のエタノール濃度は原料よりも高く、超音波霧化によりエタノールが濃縮されることを確認した。回分操作にともなう経時的な分離特性の変化について、試作した液循環式装置と仕込み原料の少ない装置を比較し、液循環装置では長時間にわたり霧化容器内の液量、温度、原料エタノール濃度をほぼ一定に保つことができるが、仕込み原料が少ない場合には分離特性の経時的な変化が著しいことを示した。

第3章では、超音波霧化におけるエタノール分離場の特徴について、現象の観察を行うとともに、エタノールが霧を構成する液滴と蒸気を通じてどのように移動するか検討した。霧生成の源である液噴流部について、操作条件が霧の生成挙動や液滴径、液噴流内部のエタノール濃度に及ぼす影響を調べた。液噴流内において気泡の存在が示唆され、エタノールの分離場として液滴と気泡の2つを考え、それぞれの気液界面にエタノールが吸着して気相に放出されるモデルを提案した。霧の起源を数マイクロメートルの液滴とするモデルではエタノール濃縮が説明できず、気泡モデルで、気泡内部の蒸気に加えて気泡界面の吸着相が最終的に気相に移動すると考え、エタノール濃縮を説明した。霧化により生成する霧の組成（液滴と蒸気量の比）を、蒸発しない物質である塩をトレーサとして実験的に決定し、霧を液滴と気泡の混合物とみなす複合モデルから算出される計算値を求め、実測値と計算値が概ね一致することを示した。

第4章では、超音波照射下にあるエタノール水溶液がキャビテーションにより気泡を含む場合に、キャビテーションによる物理的作用がエタノールの濃縮に及ぼす影響について考察した。エタノール濃縮が振動子への入力と周波数により影響を受ける条件において、KI水溶液を用いた酸化により、キャビテーションの状態すなわち圧壊する気泡数の大小を評価した。圧壊気泡の数とエタノール濃縮の間には相関関係が認められ、気泡の圧壊が抑制された条件で霧へのエタノールの濃縮が高まることがわかった。超音波霧化におけるバルク液中のエタノールが気相に移動する経路として、気泡が関与する移動経路を示した。

第5章では、霧化によって生成する微細かつ径のそろった液滴を分離場あるいは反応場

として応用し、懸濁液あるいは水溶液から特定の粒子径分布を持つ固体微粒子を分画／生成させる可能性を検討した。分画特性について、幅広い粒子径分布を持つ粒子懸濁液から特定のサイズ以下の粒子を液滴に取り込む分画ができることがわかった。界面活性剤の添加により、回収される液滴径を小さく制御できた。微粒子生成反応と分画を組み合わせた応用として、霧化容器内で酸化鉄ナノ粒子を生成させ、特定の形状と径をもつ粒子を回収できることを明らかにした。

超音波霧化によれば、バルク液を微細化する液滴生成だけでなく、バルク液中に気泡が生成するという特異な場を形成させることができ、この特殊な場を用いた分離や反応プロセスを展開できると期待される。エタノールに代表されるアルコール水溶液を霧化により濃縮するプロセスについて、実用的な観点で不可欠な、霧の高い回収率での回収を必要条件とすれば、現時点でのアルコール濃縮性能は不十分であり改善が望まれる。本研究ではエタノールを代表物質として、揮発性有機化合物の水溶液からの超音波霧化による分離メカニズムについての理解を深めたものの、エネルギー収支の評価は今後取り組むべき重要な課題として残されている。超音波霧化を微粒子分画へ応用する手法は、閉塞のトラブルがなく長時間安定した連続処理が可能なため、実用化に向けて装置のスケールアップや回収方法の最適化の検討が望まれる。さらに、キャビテーションによるラジカル生成を利用した反応と生成物分離を組み合わせた画期的な反応一分離プロセスを構築できる。

## 謝辞

本研究を遂行し学位論文にまとめるにあたって、指導教員の名古屋大学大学院 工学研究科 化学・生物工学専攻 分子化学工学分野准教授 二井晋先生には終始、懇切なるご指導とご激励を賜りました。ここに記して心から感謝の意を捧げる次第です。また副査として本論文の細部にわたってご指導いただきました、同専攻教授 堀添浩敏先生、准教授 小島義弘先生、マテリアル理工学専攻教授 平澤政廣先生に厚く御礼申し上げます。

本論文の実験の半分は2003年9月から2005年9月に National Research Council Canada、Institute for Chemical Process and Environmental Technology で行われたものです。実験を共に行い、多くの議論を通じて的確なアドバイスとご指導をいただきました Deepak M. Kirpalani 氏、海外での研究生活に不慣れであった私を様々な面で辛抱強くご指導いただきました Kevin A. Jonasson 氏、Thomas W. McCracken 氏に心から感謝いたします。また、実験技術全般にわたって Floy Toll 氏をはじめ同研究所内の多くの方々にご指導をいただきました。

二井研究室におきましては、渡辺真也氏、久枝準一氏、嵐和之氏、山田翔氏ならびに多くの方々に実験や解析について多大なるご協力をいただきました。

本研究は、以上の方々をはじめ、多数の方々のご指導、ご協力があつてはじめてここまで進められたものです。本論文を終えるにあたりまして、これらの方々に改めて深甚の謝意を表する次第です。

2012年 鈴木健次

論文一覧

題目	公表の方法及び時期	著者
1. Experimental Investigation of Ethanol Enrichment Behavior in Batch and Continuous Feed Ultrasonic Atomization Systems	Chemical Engineering & Technology Vol. 29, pp.44–49 (2006)	K. Suzuki D. M. Kirpalani T. W. McCracken
2. Perspectives on Intensification of Ethanol-Water Separation Process in a High Frequency Ultrasound System	Journal of Chemical Engineering of Japan Vol. 41, pp.855–861 (2008)	K. Suzuki T. W. McCracken D. M. Kirpalani
3. Ethanol Separation through Ultrasonic Atomization under Controlled Pressure	Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 43, 99–103 (2009)	S. Nii M. Toki S. Watanabe K. Suzuki K. Matsuura T. Fukazu
4. Ethanol Enrichment from Ethanol–Water Mixtures Using High Frequency Ultrasonic Atomization	Ultrasonics Sonochemistry Vol. 18, pp. 1012–1017 (2011)	D. M. Kirpalani K. Suzuki
5. Influence of Cavitation on Ethanol Enrichment in an Ultrasonic Atomization System	Journal of Chemical Engineering of Japan Vol. 44, pp. 616–622 (2011)	K. Suzuki D. M. Kirpalani S. Nii
6. Application of Ultrasonic Atomization for Fractionating Particles in Suspensions	Journal of Chemical Engineering of Japan (in press)	K. Suzuki J. Hisaeda S. Nii

国際会議発表一覧

題目	公表の方法及び時期	著者
1. Development of a Novel Method for Alcohol-Water Separation Using Ultrasonic Atomization	7th World Congress of Chemical Engineering, July 10-14, 2005, Glasgow, UK, Paper no. 44-029 (2005)	K. Suzuki T. W. McCracken D. M. Kirpalani
2. Fractionation of Particles Using Ultrasonic Atomization	13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, October 5-8, 2010, Taipei, Taiwan, Paper no. 10644 (2010)	J. Hisaeda K. Suzuki S. Nii
3. Entrainment of Specific Particles into Droplets Generated by Ultrasound	International Workshop on Process Intensification 2010, December 2-3, 2010, Fukuoka, Japan, Paper no. PA16 (2010)	K. Suzuki J. Hisaeda S. Nii