# エタノール水溶液における特異なキャビテーション効果

高橋晋<sup>†</sup>・渡邊美香<sup>††</sup>・伊藤幸雄<sup>†††</sup>

# Acoustic Cavitation Effects on the Peculiar Properties in Ethanol Aqueous Solutions

Susumu Takahashi $^{\dagger}$  , Mika Watanabe $^{\dagger}$  and Yukio  $\text{Ito}^{\dagger\dagger}$ 

#### ABSTRACT

To make clear the effects of acoustic cavitation upon the characteristic properties in ethanol aqueous solutions, we measure the dissolved oxygen content and the oxidation-reduction potential as well as the disappearance time of the micro-bubbles and the aspects of acoustic cavitation, for various concentrations, C, of the ethanol aqueous solution. As for the aspects of acoustic cavetation, a hydrogen bond of intermolecular and a liquid structure are predominant. The change of the cavitation and the physical properties value should consider a liquid structure of the ethanol solution.

*Key Words:* Acoustic Cavitation, Ethanol Aqueous Solution, dissolved oxygen content, ORP キーワード: 超音波キャビテーション, エタノール水溶液, 溶存酸素濃度, 酸化還元電位

### 1. 緒言

超音波キャビテーション効果は,化学的作用 と物理的作用に大別されるが,キャビテーショ ン泡の生成・圧壊に伴う高温の反応場(hot spot) は溶質・溶媒との相互作用によりラジカル生成 を助長する.この作用を利用する化学分野がソ ノケミストリーである.ここで言うキャビテー ション泡はマイクロバブルMBでもあり,この圧 壊時には泡内部は数千℃,数千気圧以上になる. したがって,このようなhot spotにより,ラジカル 形成が容易に起こり,水溶液の物性値などが大 きく変化する[1].

平成23年1月14日受理

- † 工学部バイオ環境工学科・准教授
- †† グリコ乳業(株) 生産技術部
- ††† 大学院工学研究科・教授

実際に、水溶液中での超音波照射、すなわち キャビテーション効果により、溶質の酸化およ び還元が生じる.水酸基ラジカルの補足は主と して親油性ラジカル補足材の存在確率が高いキ ャビテーション泡の気液界面で生じている.さ らに、キャビテーション泡近傍においては超臨 界状態になっている[1]との考えもある.

また,親水基と疎水基を併せ持つ両親媒性物 質であるエタノール分子は,水と任意の割合で 混合し,濃度によって非常に特異な性質を示す. たとえば,エタノール分子が示す部分モル体積 は,水の中にエタノールを加えていくにつれて 急激に減少し,エタノール水溶液20~25 wt%付近 で最小となる.このとき,水の部分モル体積は 最大となり,水はむしろ氷に近い構造をとる[2] といわれている.また,70 wt%の時に殺菌効果が 最大となる[2]など,水分子とエタノール分子の 相互作用が作り出す液体構造の変化が,その物 性や特性に大きな影響を与えている。

本研究では、キャビテーション効果による各 種水溶液の物性などの変化とそのメカニズムを 解明する第一歩として、エタノール水溶液中で 超音波キャビテーションを発生させ、溶存酸素 量DOおよび酸化還元電位ORPとキャビテーショ ンの発生様相との関連性について検討を行った.

### 2.実験装置と方法

Photo 1に超音波キャビテーション試験装置を示 す. 超音波発生装置はSONICS&MATERIALS Inc. VCX75を使用した.供試試料は超純水(アドバ ンテック東洋(株) RDF250NB,水質18MΩ/cm) とエタノール(関東化学(株)特級)を使用し, エタノール水溶液8, 15, 20, 25, 50, 75 wt%を 作製した.

各エタノール水溶液に振動子先端を5 mm没水 させ,振動端子先端から容器底面までの高さをL = 48 mmとし,発信周波数f = 20 kHz,印加エネルギ ー654 J,振幅124μm,出力750 Wで超音波を3分 間照射した.



Photo 1 Acoustic cavitation test device

## 500 mlビーカーでのキャビテーション発生 様相

Photo 2に各エタノール水溶液を500 mlビーカー に300 ml入れて超音波を照射した時のt = 60 sのキ ャビテーション発生様相を示す。エタノール水 溶液中では、水とエタノール単成分時に比べて キャビテーションの発生が著しく、特に濃度C= 8, 15, 50 wt%においては膨大な泡の発生により乳 白色状態になる.中でもC=8, 15 wt%においては その傾向が著しい.C=20 wt%では,前後の濃度 で安定したキャビテーション泡が大量に発生し ているのに関わらず,不安定な発生様相を見せ た.Photo 2のようなキャビテーション泡が少ない 状態から瞬時に,25 wt%のように大量のキャビテ ーション泡が発生し,乳白色状態になり徐々に 消失する過程を数回繰り返したのち,超音波照 射2分後から安定したMBが発生した.また20 wt% においては,キャビテーションの発生が,振動 端子先端から垂直下方の強い音場に限定されて いた.Cが増大すると再び乳白色状態となるが, 泡が高濃度で存在している傾向は弱くなってい る.

しかし, C = 8~50 wt%でのキャビテーション 泡の発生は,不安定かつ突発的な発生の様子が 見られた.そのため,ビデオ撮影による詳細な 解析を行った結果をPhoto3に示す。



Photo 2 Aspects of cavitation for various concentrations C at fixed 60 s (300ml)





Photo 3 Air entrainment and the associated development of massive bubbles

500 mlビーカーでは、水面の表面積が小さく、 振動端子から容器側面壁までの距離が短いため、 振動端子先端から垂直下方の強い音場を軸とし て対流が発生し、水面に激しく波が発生してい る.この結果、振動端子先端が一時的に空気に 接触し、空気を巻き込みキャビテーション泡発 生のきっかけになっていた.いずれの濃度でも 水面から空気の巻き込みがあり、8~50 wt%にお いて空気の巻き込みと同時に大量のキャビテー ション泡が発生し、乳白色状態になっていた. しかし0、75、100 wt%のエタノール水溶液におい ては、空気の巻き込みが起きているのにも関わ らず、巻き込み時に発生するキャビテーション 泡が大きく、乳白色状態にはならなかった.

## 4.5000 ml水槽でのキャビテーション発生様相

水面での波の発生を抑え,振動子先端が露出 することによる空気の巻き込みを防ぐために, 容器内径が約227 mmの5000 ml水槽を使用した. 5000 ml水槽に2500 mlの水溶液を入れ,振動子先 端から水槽底面までの高さは,500 mlビーカー使 用時と同様にL = 48 mmとした.超音波の照射時 間は1サイクル3 min (t = 180) 間とし,2回行った。 それぞれ,キャビテーションの発生様相の観察 と超音波照射停止後のキャビテーション泡の消 失時間を目視により計測した.また,キャビテ ーション泡の消失後に,溶存酸素量DO

(HORIBA社OM-14使用)および酸化還元電位 ORP(東亜ディーケーケー社MM-60使用)を測定 した。Photo 4にエタノール水溶液を5000 mlビー カーに2500 ml入れ超音波を照射した時のt=60 sの キャビテーション発生様相を示す。

下方に向かうキャビテーション泡が左右に広 く拡散することで、水面が波立たず、空気の巻 き込みもないために安定したキャビテーション 泡の発生を確認した.液中の暗く見える部分が キャビテーション泡の発生箇所であり、液全体 が黒く見えるのは、大量のキャビテーション泡 の発生を表している. 0,100 wt%では,500 mlビーカーに300 ml入れ て実験を行った際に観察したときよりキャビテ ーション泡が小さく量も少なかった.8,15,20 wt%でもキャビテーション泡自体は小さいものの, 液全体に広く拡散するため,乳白色状態までに は至らなかった.25,50,75 wt%においては,超 音波照射開始直後から,振動端子先端から垂直 下方の強い音場にキャビテーション泡が発生し た.それが水槽底面に衝突し,もやもやと水槽 下方から全体へと広がり,乳白色状態となった.



Photo 4 Aspects of cavitation for various concentrations C at fixed 60 s (1st, 2500ml)

Photo 5に超音波照射t = 120 sのキャビテーショ ン泡の様相を示す.

25, 50, 75 wt%で大量に発生したキャビテーション泡は,時間の経過とともに徐々に減少していき, 25, 50 wt%は超音波照射の開始約2分後, 75 wt%は約1分後から安定した様相を見せた.超音波照射2回目では,キャビテーション泡の発生様相は,終始Photo 5のような状態にあり大量のキャビテーション泡の発生は確認されなかった.また,キャビテーション泡のサイズは1回目, 2回目ともに100>75>0>50>8>15>20>25 wt%の順で小さくなっていた.

75 wt%において500 mlビーカー使用時に空気を 巻き込みながらも、キャビテーション泡が小さ く乳白色状態にならなかったのは、空気の巻き 込みにより発生した大きなバブルによって、小 さなバブルが打ち消されたためと考えられる.



Photo 5 Aspects of cavitation for various concentrations C at fixed 120 s (1st, 2500ml)

Fig.1に超音波照射終了後にキャビテーション泡が消滅するまでの時間4~Cの関係を照射回数nに対して示す.超音波照射1回目,2回目ともに25 wt%を頂点とした凸型の分布を示しており,キャビテーション泡の消失時間は,そのサイズの小ささとほぼ比例している.また,水,エタノール単成分では,超音波照射1回目,2回目においてキャビテーション泡の消失時間に差が見られないが,C=8-50wt%では2回目の消失時間が短い傾向が見られる.





Fig.2に溶存酸素量*a*と*C*の関係を照射回数*n*に対して示す. *C*=0, 100 wt%では超音波照射前(Standard)に比べ,超音波照射後の溶存酸素量が増大している.これは試料内に含有している

酸素がキャビテーションの発生により溶液内に 溶存したものと考えられる.またC=8-75 wt% では溶存酸素量の大きな増加が見られない.こ れは水とエタノール分子間の相互作用にともな う液体構造が基因していると考えられる.







Fig.3 Dependence of Oxidation reduction potential upon concentrations and number of measurements *n* 

Fig.3に,酸化還元電位*V*と*C*の関係を照射回数n に対して示す.

超音波の照射により酸化還元電位は大きくなっており,溶液内の酸化力が強くなっていることを示す.この酸化力はラジカルの形成によるものと考えられる. C=0, 100 wt%の純物質に比

ベ, C=8-75 wt%で酸化還元電位が低いのは, ラジカル形成する水分子と溶存酸素の減少に基 因するものと考える.また, C=100 wt%に比べ, C=0-50 wt%で酸化還元電位の増加が小さいの は,超音波照射のエネルギーが水素結合により 形成させる液体構造の破壊に使われているため と考える[1].

### 5. 液体構想的考察

水は水分子同士が水素結合により連続的につ ながった会合体(クラスター)を形成している ことが知られている.水素結合ネットワークに より形成されている水の液体構造は,氷の結晶 構造を色濃く残し,隙間の多い構造になってい ると考えられる.このような液体構造の中に親 水基と疎水基を併せ持つ両親媒性物質であるエ タノール分子が溶け込む際は,OH基の親水性に よって水の中に引き込まれ,疎水性をもつエチ ル基の周囲に存在するいくつかの水分子が協同 的にエチル基を包み込むように水素結合を形成 すると考えられる.結果的に水の構造の隙間に エタノール分子が入り込む形で混合溶液の液体 構造をつくる疎水性水和構造を形成する[3].

この現象はエタノールのモル分率X<sub>c</sub> =0.08(18 wt%)付近がもっとも顕著であり,混合溶液中の エタノールの部分モル体積は,純エタノールの モル体積に比べ約1割近く体積収縮している.こ の際,一方の水分子の部分モル体積は極大を示 していることから,水分子間の水素結合ネット ワークの形成度が増大するとともに水分子間の 水素結合力が強化されていると考えられる[3]. これ以降,エタノールの濃度が増すにつれて, 疎水性水和構造は崩れさて,エタノール分子同 士の会合が形成されていく.

C=0,100 wt%で超音波照射後に溶存酸素量が 増加するのは、それぞれ純物質で形成される液 体構造の隙間に酸素が取り込まれるためであり、 C=8-75 wt%では疎水性水和構造の中に酸素が 入り込みにくいためと考えられる.特にC=20 wt%付近で溶存性がもっとも小さいのは、疎水性 水和構造が強固なものであることを示す.また、 Photo 2においてC=20 wt%のキャビテーション泡 の発生様相が、泡の少ない状態から少ない状態 から空気の巻き込みによる乳白色状態になり、 それが徐々に消失する過程を数回繰り返したの は、超音波照射と空気の巻き込みが疎水性水和 構造を崩したことで大量のキャビテーション泡 を発生し、泡の消失とともに再び構造形成する 過程を繰り返したものと考えられる.

C=20 wt%以降, エタノール濃度が増えるに従って水分子間の水素結合力と形成度は緩やかに減少していくが, 25 wt%はおいてキャビテーション泡のサイズが最も小さく,滞留時間が長いことから,キャビテーション核の形成に最適な構造的空間と水素結合による界面張力が発生するポイントがあり,キャビテーション泡の発生が助長されたと考える.

### 6.結論

エタノール水溶液におけるキャビテーション 効果について、キャビテーション泡の発生様相、 キャビテーション泡の消失時間、溶存酸素量お よび酸化還元電位を、エタノール水溶液の液体 構造の濃度特性と併せて検討を行い、次の結論 を得た.

1)500 mlビーカーを使用した実験では、振動端 子から容器側面壁までの距離が短いため、振動 端子先端から垂直下方の強い音場を軸として対 流が発生し、水面に激しく波が発生した.この 結果、振動端子先端が一時的に空気に接触し、 空気を巻き込みキャビテーション泡発生のきっ かけになっていた.しかし、C=20 wt%において キャビテーション泡の生成と消滅を繰り返す特 異な現象をみせたことは、エタノール水溶液の 液体構造に基因するものと考えられる.

2) 5000 ml水槽を使用の実験では、下方に向か うキャビテーション泡が左右に広く拡散するこ とで、水面が波立たず、空気の巻き込みもない ために安定したキャビテーション泡の発生を確認した. C=25-75 wt%において,超音波照射1回目では大量のキャビテーション泡を発生したが,その際に含有酸素を溶液外に放出したために超音波照射2回目ではキャビテーション泡の生成が抑制されたと考える.

 3)キャビテーション泡の消失時間はC=25 wt% がもっとも長くなった.目視での確認ではある が、キャビテーション泡のサイズは100>75>0>
50>8>15>20>25 wt%の順で小さくなっており、 消失時間との相関が確認された.

4) 溶存酸素量がC=8-75 wt%で増加しにくい のは,水とエタノール分子が形成する疎水性水 和構造の中に酸素が入り込みにくいためと考え られる.また,超音波照射によるキャビテーシ ョンの発生にともない崩壊した液体構造は,照 射停止後に再び再構築される.

5)酸化還元電位は超音波照射後に大きくなっており、溶液内にラジカルが形成されていると

考える. しかし, 超音波照射のエネルギーが液 体構造の破壊に使われているため, *C*=100 wt% に比べ, *C*=0-50 wt%で酸化還元電位の増加が 小さい.

6) エタノール水溶液におけるキャビテーションの発生様相と各種物性値の変化は、エタノールの濃度によって異なる水とエタノール分子間の相互作用、水分子間の水素結合力および疎水性水和構造を主体とする液体構造の変化を考慮する必要がある。

### 参考文献

- [1] 超音波便覧編集委員会,超音波便覧, 305-323, 丸善, (1999).
- [2] 茅幸二・西信之, クラスター, 65-78, 産業図書, (1994).
- [3] 荒川泓, 4℃の謎, 175-186, 北海道大学図書刊行会, (1991)

-14 -