

微量の界面活性剤が気泡流の巨視的構造に与える影響

東京大学 大学院工学系研究科 高木 周, 小笠原紀行, 福多将人, 松本洋一郎¹

液体中に多数の気泡を含む流れは、化学反応器や熱交換器、水質浄化のための曝気槽など多くの工業プロセスで見られる。これら微小気泡群を含む流れにおいては、個々の気泡の表面における界面活性剤の存在など分子スケールのミクロな現象から、流れ場全体のマクロな構造に到るまで、ミクロ・メゾ・マクロの様々なスケールの現象が複雑に干渉し合いながら流動構造が決定されている。たとえば、水中に含まれる微量の界面活性剤の影響により、気泡終端速度の低下や気泡の合体の阻害が生じることが知られている。前者の現象は、気泡表面に吸着する界面活性剤分子により引き起こされるマランゴニ効果 [1] により説明できるが、これら微量の界面活性剤が上昇速度を大幅に減少させたり、気泡同士の合体を妨げたりすることにより、気泡流全体の巨視的な挙動を大きく変化させる。本原稿では、水中に含まれる界面活性剤による気泡流構造への影響とそのメカニズムについて、チャンネル内上昇気泡流の実験及び単一気泡の数値シミュレーションによる解析を交えて説明を行う。

1 研究の背景

液体中に多数の気泡を含む流れは、化学反応器や熱交換器、水質浄化のための曝気槽など多くの工業プロセスで見られる。最近では、気泡を利用した船の推進抵抗低減技術の開発が積極的に進められており、液体中を移動する微小気泡群の挙動に関する詳細な知見が必要となっている。

気泡流研究は原子力関連の気液二相流研究として 50 年程前より本格的に始められた。当初の研究は実機への迅速な適応が優先されたため、制御論的手法による流動安定性解析が主軸となり、実験相関式の導出に重きが置かれてきた。気泡流の流動構造に対して物理的な考察が精力的に行われるようになったのは Serizawa ら [2] 以降であり、これらの従来の研究はいずれも有効直径数 mm 以上の変形する気泡を対象としている。これに対し、So ら [3] は本稿と同様の実験装置により液相に界面活性剤である 3-Pentanol を 20ppm 混入することで気泡の合体を防ぎ、平均 1mm 程度の単分散の気泡径分布を有する気泡群によるチャンネル内上昇気泡流の実験を行った。彼らは気泡の壁面方向への顕著な移動傾向を確認し、壁面近傍に集積した気泡群による気泡のクラスタ化現象を報告している。さらに、レーザー・ドップラー流速計による液相流速の測定から、壁近傍における気泡クラスタの影響によるチャンネル中心部への乱れのエネルギーの遮蔽効果を確認し、チャンネル中心部では気泡運動に起因する擬似的な乱れが支配的な乱流構造になっているとしている。

¹E-mail: takagi@mech.t.u-tokyo.ac.jp

一方、水中に含まれる界面活性剤による気泡の上昇速度低下のメカニズムをマランゴニ効果により最初に説明したのは、Frumkin & Levich[1]である。その後、多くの理論解析や数値解析が行われてきた [4] が、その多くが、界面活性剤の濃度分布や液相内の速度分布をあらかじめ仮定して行われたものである。これに対し、Cuenot ら [5] は、気泡表面および液体中における活性剤の輸送方程式を運動方程式と連成させ、無次元数とマランゴニ効果および上昇速度の関係について、詳細に調べた。さらに Liao & McLaughlin[6] は、水中を変形しながら上昇していく気泡について数値計算を行い、界面での物質吸着の時間変化を詳細に調べている。

超純水を用いて気泡の挙動を詳細にしらべた研究としては、Duineveld らの一連の研究 [7, 8] がよく知られている。また、Zhang & Finch[9] は、実験的に終端速度に到達するまでの上昇距離について調べ、微量な界面活性剤を含む系では、界面への活性剤の吸着・脱離現象が非常にゆっくりしたプロセスで起きるため、気泡発生部から静かに離脱した気泡が終端速度に到達するまで数メートルの距離を要する場合もあることを示している。

以上を背景として、本研究では界面活性剤が大域的な気泡流の流動構造に及ぼす影響を明らかにするために、様々な界面活性剤溶液を用いたチャンネル内上昇気泡流の実験を行う。また、気泡挙動に関する重要な知見としてせん断に起因する揚力に対する界面活性剤の影響を定量的に評価するために、気泡表面および液体中における活性剤の輸送方程式を直接的に扱った単純せん断流中における単一気泡の数値計算を行う。

2 鉛直チャンネル内上昇流中における気泡流の実験

2.1 実験装置及び実験条件

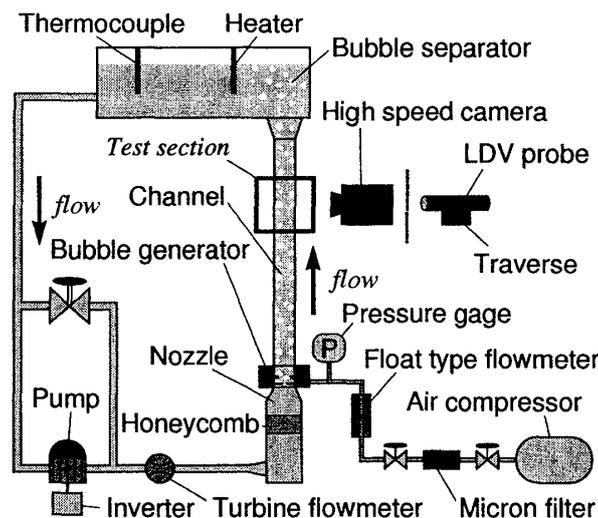


図 1: Experimental apparatus

実験装置の概略図を図 1 に示す。チャンネルは高さが 2m, 断面が $40\text{mm}(2H) \times 400\text{mm}$ (アスペクト比 10) の垂直矩形管である。主流方向を x , 壁面垂直方向を y , スパン方向を z として座標系

を設定し、単相時に完全発達乱流が得られる、導入部から 1600mm($x/H=80$) 下流をテストセクションとする。気泡群はテストセクションの上流 $x/H=80$ の位置に設置された気泡発生装置によりチャンネル内に一様に導入する。尚、気泡発生装置は内径 0.07mm、長さ 24mm のステンレス細管 474 本を用いて構成されている。

表 1 に実験条件を示す。液相には水道水、気相には空気を用いる。バルク流速 U_b とチャンネル幅 $2H$ で定義される液相バルクレイノルズ数 Re は、単相時に乱流の条件である 8200、4100 及び、層流である 1350 とする。平均ボイド率は気相流量を調節することにより変化させるが、すべての条件下で 1%以下とする。液相に添加する界面活性剤として、3-Pentanol (分子量小) と Triton X-100 (分子量大) を用いる。また活性剤溶液の濃度は 3-Pentanol では 4~168ppm、Triton X-100 では 2ppm とする。

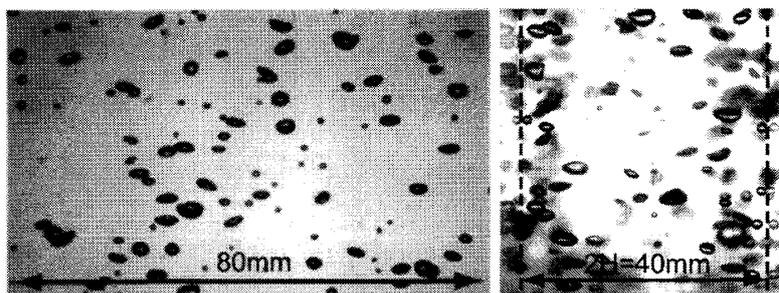
表 1: Experimental conditions

Surfactants	3-Pentanol, Triton X-100				
Temperature [°C]	25±0.5				
Reynolds number $Re [= 2U_b H/\nu]$	1350	4100		8200	
Reynolds number $Re_\tau [= u_\tau H/\nu]$	-	147		260	
(Average void fraction [%])	(0.6)	(0.3)	(0.6)	(0.3)	(0.6)
Superficial velocity of gas injection [mm/s]	0.5	0.5	1.0	0.7	1.4

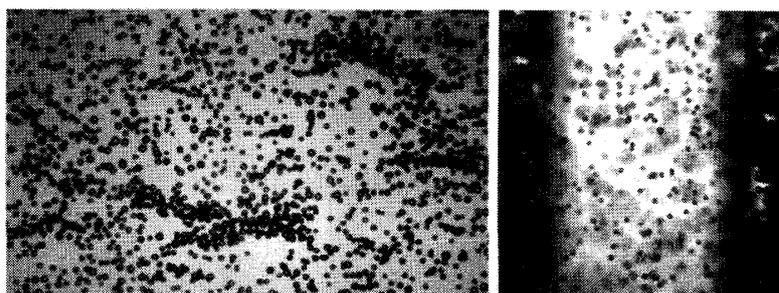
2.2 結果及び考察

図 2 にテストセクション部の気泡流の様子を示す。条件は $Re=8200$ で気相の見かけ流速を 1.4 mm/s に保っている。平均ボイド率は約 0.6% であるが、マランゴニ効果により気泡の上昇速度が変化するので各条件間でばらつきがある。(a) は界面活性剤を添加していない気泡流の画像である。このときの気泡径は 1-4mm とばらつきが大きく、径の大きな気泡は変形を伴いながらジグザク運動や螺旋運動をしている。(b)(c) は界面活性剤としてそれぞれ 3-Pentanol と Triton X-100 を加えたときの様子である。界面活性剤溶液中では気泡同士の合体が抑制され、発生時の気泡径が保たれる。そのため、3-Pentanol、Triton X-100 いずれの場合も測定領域において平均気泡径が 1mm 程度の単分散の微小気泡群が観察される。

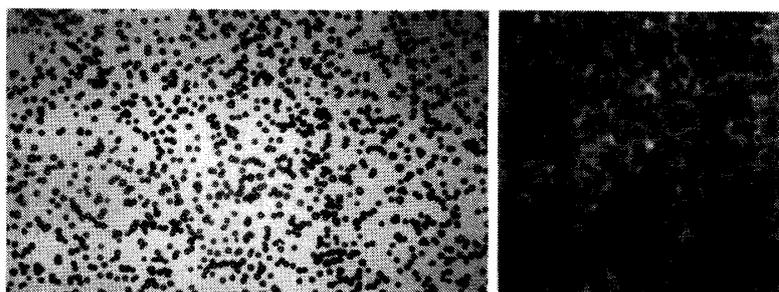
3-Pentanol を添加した際には気泡が壁面近傍に強く集積している ((b) side view)。このとき正面から見ると ((b) front view)、極度に集積した気泡群が三日月型のクラスタ構造を形成しているのがわかる。一方、Triton X-100 溶液中では気泡の壁面集積傾向は非常に弱く ((c) side view)、壁面近傍における気泡群のクラスタ化現象も確認されない ((c) front view)。気泡クラスタは、壁面から気泡半径程度離れた場所に拘束された気泡群が二次元的な配置の中で相互干渉しながら運動することで形成される。つまり気泡クラスタが形成される条件として、気泡が壁面の極近傍に存在し、かつ、壁面垂直方向の運動を制限される必要がある。Triton X-100 溶液中では気泡が壁面



(a) Tap water without surfactant



(b) 3-Pentanol solution of 21ppm



(c) Triton X-100 solution of 2ppm

図 2: Left side photographs show front ($x-z$ plane) view and right side photographs show side ($x-y$ plane) view. ($Re=8200$, $f_g=0.6\%$)

近傍に集積しないために、気泡クラスタを形成しないと考えられる。

この現象の違いをもたらしている因子を調べるために、単一気泡の挙動に対する界面活性剤の影響を考える。まず、静止流体中において、気泡流の実験と同様である気泡径 1mm 程度の単一気泡の上昇実験を行い、水道水を基準とした溶液中での抗力係数を測定した。抗力係数は気泡の表面速度と相関があり、マランゴニ効果による気泡表面の境界条件の変化を定性的に表しているものと考えることができる。図 3 に結果を示す。水道水中での抗力係数 (◆) は、超純水中のもの (○) と比較して僅かに増加する。3-Pentanol 溶液中では、濃度を増加すると剛体球の抗力係数に近づいていき、Triton X-100 溶液中での気泡の抗力係数 (□) は剛体球のものとはほぼ等しくなる。

以上により、水中の気泡は界面活性剤の影響により表面のすべり速度が低下していると推測される。次章ではせん断流中を上昇する気泡の数値計算を行い、特に壁面方向への揚力に着目して界面活性剤の及ぼす影響を詳細に調べる。

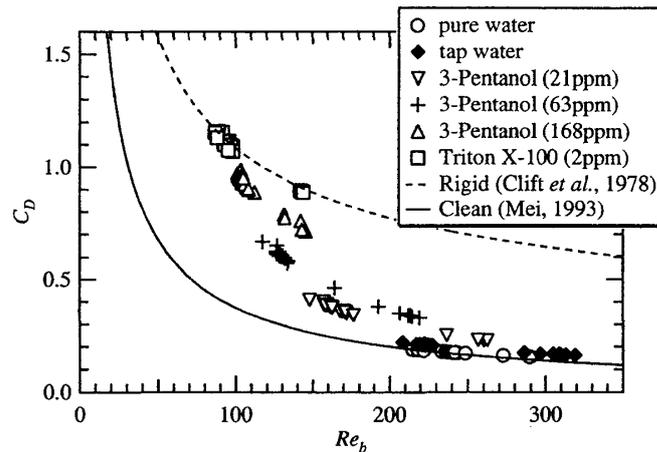


図 3: Surfactant dependence on the drag coefficient C_D as a function of bubble Reynolds number Re_b .

3 微量の界面活性剤を含むせん断流中における単一気泡の数値解析

3.1 数値計算手法

支配方程式は連続の式，運動量保存式（ナビエ・ストークス方程式），液相での界面活性剤濃度 c の保存式と気液界面での吸着・脱離過程を考慮した表面濃度 Γ の保存式からなり，それぞれ以下のように与えられる．

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}c) = \frac{1}{Pe} \nabla^2 c \quad (3)$$

$$\nabla_s \cdot (\mathbf{u}_s \Gamma) = \frac{1}{Pe_s} \nabla_s^2 \Gamma - \frac{1}{Pe K} (\nabla c)_s \cdot \mathbf{n} \quad (4)$$

p は液相の圧力， Re は気泡径を代表長さとしたレイノルズ数である．気泡から十分遠方で，流れ場は単純せん断流 ($\mathbf{u}_\infty = -(1 + Sr y)\mathbf{e}_x$) になるとする． Pe は移流と拡散の比を表すペクレ数， K は界面活性剤の表面への吸着可能分子数と表面近傍に存在する分子数の比を表す無次元の吸着長さである．また，式 (4) 中の添え字 s は気泡表面における物理量を表している．式 (4) の右辺第二項は，バルクからの吸着と脱離による質量流束を表す．即ち，界面活性剤の表面濃度は，流体力学的作用である移流，拡散に加えて，液相からの吸着，脱離による輸送量がつり合うことで濃度分布が決定される．吸着・脱離過程に関しては，分子間の相互作用を無視して単分子的な挙動を示すと仮定した Langmuir kinetics に基づく次の Langmuir-Hinshelwood の式 (5) を採用している [10]．

$$-\frac{1}{Pe K} (\nabla c)_s \cdot \mathbf{n} = Ha \left\{ c_s (1 - \Gamma) - \frac{1}{La} \Gamma \right\} \quad (5)$$

c_s は表面近傍における濃度である。 Ha はハッタ数であり、移流と吸着・脱離による濃度輸送量の比を表す。 La は吸着流束と脱離流束の比を表すラングミュア数である。 このときの気泡表面に発生するマランゴニ応力は、次の式 (6) で与えられる。

$$\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{t} = -\frac{Ma}{1-\Gamma} \mathbf{t} \cdot \nabla_s \Gamma \quad (6)$$

ここで、 Ma はマランゴニ数であり、表面に働くマランゴニ応力に対する表面濃度勾配の影響の大きさを表す無次元数である。 式 (4), (5) より求めた表面濃度分布から、接線方向に作用するマランゴニ応力を式 (6) より算出した。 これを境界条件として気泡回りの流れ場を計算した。

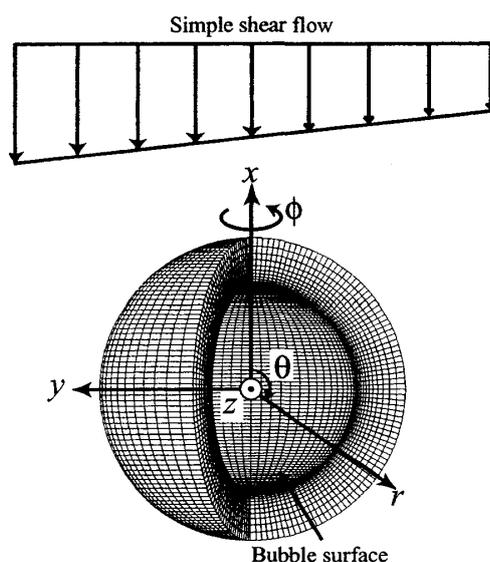


図 4: Boundary-fitted grid around a spherical bubble and coordinate system

3.2 結果及び考察

気泡レイノルズ数を $Re_b = 100$ ，せん断率を $Sr = 0.2$ とする。吸着・脱離特性に関わる無次元数は、Cuenot ら [5] の行った数値実験の条件を参照し、気泡から十分遠方で、バルク濃度が 0.01mol/m^3 のデカン酸溶液中の 0.5mm 球形気泡を考えて、 $Ha = 10^{-3}$ ， $K = 1.0$ ， $Ma = 61$ とした。このときの界面活性剤の吸着量と脱離量の比を表すラングミュア数 La の影響を解明するために、 $La = 1.12 \times 10^{-3} \sim 1.12 \times 10^{-1}$ で変化させる。これは、脱離速度定数が界面活性剤の種類によって大きく異なり [10]，この違いが表面濃度分布と、このときの気泡挙動に大きく関わっているためである。

表面からの脱離量の低下、即ち、 La 数が増加することにより、定常状態における界面活性剤吸着量の増加がもたらされる。また、本計算条件においては、濃度の輸送に関しては移流の効果が支配的となるため、表面後方への界面活性剤の強い集積傾向が現れ、高い濃度勾配が形成される。そのため、気泡表面に大きいマランゴニ応力が発生する。図 5 に示した各 La 数での抗力係数 C_D と揚力係数 C_L を見ると、 La 数の増加に従って C_D は増加、 C_L は低下した。このときの C_D と C_L

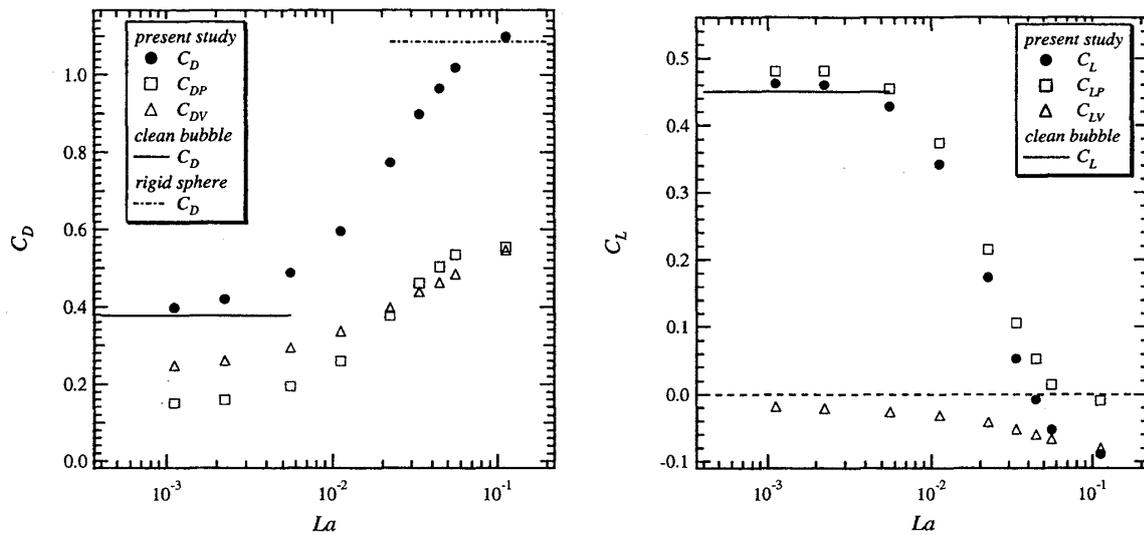


図 5: Drag coefficient C_D (left figure) and lift coefficient C_L (right figure) as a function of La .

に対する圧力成分 (C_{DP} , C_{LP}) と粘性応力成分 (C_{DV} , C_{LV}) の寄与を調べると、図 5 より、 C_D に関しては両応力成分が同程度で寄与しているのに対し、 C_L に関しては、低 La 数領域で圧力成分の寄与が支配的である。 La 数が増加すると C_{LP} の急激な低下とともに C_L も大きく低下し、高 La 数領域では C_{LP} はほぼゼロとなる。即ち、このときの揚力に対しては圧力成分はほとんど寄与しないことがわかる。一方、 C_{LV} は La 数に依らず小さい負の値を持ち続け、高 La 数領域では粘性応力の寄与が支配的となって、気泡に働く揚力の向きが逆方向に変わる (negative lift) という興味深い結果を示す。

4 気泡の壁面集積傾向に対する界面活性剤の影響

表 2 に 1-Pentanol と Triton X-100 の物性値を示す。本実験で用いた 3-Pentanol の吸着脱離特性に関する物性値は著者の知る限りにおいて文献値が存在しない。しかしながら、これらの値は分子構造の似通った 1-Pentanol のものとオーダー的に等しいと考え、議論を進める。

吸着流束と脱離流束の比を表すラングミュア数 La は、界面活性剤のバルク濃度 c と脱離定数 β を用いて $La = c/\beta$ と表現できる。いま、1-Pentanol と比較して TritonX-100 では脱離定数 β が極めて小さい。TritonX-100 溶液では濃度が 2ppm 程度であってもラングミュア数 La は十分に大きく、抗力係数・揚力係数共に剛体球の場合と等しくなっていると考えられる。一方で数十 ppm の 3-Pentanol 溶液においてはラングミュア数は比較的小さな値となっており、剛体球とクリーンバブルの中間的な領域に存在している。したがって、濃度数十 ppm の 3-Pentanol 溶液中ではせん断に起因する揚力が発生するのに対して、濃度 2ppm の TritonX-100 溶液中ではほぼ 0、もしくは微小な negative lift が発生すると予測される。

以上により、チャンネル内上昇流中における気泡流の実験において気泡径 1mm 程度の球形気泡が壁面方向に移動する要因はせん断に起因する揚力であると考えられる。また、3-Pentanol の濃度

表 2: Physical properties of surfactant

	k_a [$\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$]	β [mol/m^3]	Γ_{max} [mol/m^2]
1-Pentanol [18]	5.08	21.7	5.9×10^{-6}
Triton X-100 [19]	50	6.6×10^{-4}	2.9×10^{-6}

増加や濃度 2ppm の TritonX-100 溶液中において、気泡の壁面方向への移動傾向が弱まり、気泡がチャンネル内に一様に分散する原因は、気泡表面すべり速度の低下による揚力の減少で説明することができる。

5 おわりに

ここでは、単一上昇気泡に働く抗力と揚力に対して界面活性剤がもたらす影響を中心に説明を行った。これらの知識を十分に活用することにより、上昇気泡流中での気泡の壁面への集積傾向などについて、つじつまの合う説明が可能となる。しかし、界面活性剤が合体を抑制するメカニズムや、壁面近傍に集積した気泡群により構成される気泡クラスタの大きさや流れ場への影響などについては未知な点が多い。今後は、現象の多重スケール性にさらに踏み込んだ議論が必要になると考えられる。

参考文献

- [1] A. Frumkin and V. Levich, *Zhur. Fiz. Khim*, **21** (1947), 1183.
- [2] A. Serizawa et al.: *Int. J. Multiphase Flow* **2** (1975), 235.
- [3] S.-H. So et al.: *Exp. in Fluids* **33** (2002), 135.
- [4] J. Magnaudet and I. Eames: *Annual Review of Fluid Mechanics*, **32** (2000), 659.
- [5] B. Cuenot et al.: *J. Fluid Mech.* **339** (1997) 25.
- [6] Y. Liao and J. B. McLaughlin: *J. Colloid Interface Sci.*, **224** (2000), 297.
- [7] P. C. Duineveld: *J. Fluid Mech.*, **292** (1995), 325.
- [8] R. B. Fdhila and P.C. Duineveld: *Phys. Fluids*, **8** (1996), 310.
- [9] Y. Zhang and J. A. Finch: *J. Fluid Mech.*, **429** (2001), 63.
- [10] C.-H. Chang and E. I. Franses: *Colloids Surfaces A* **100** (1995), 1.
- [11] R. Clift et al.: *Bubbles, drops, and particles*, (Academic Press 1978).
- [12] R. Mei: *Int. J. Multiphase Flow* **19** (1993), 509.
- [13] T. R. Auton: *J. Fluid Mech.* **183** (1987), 199.
- [14] P. G. Saffman: *J. Fluid Mech.* **22** (1965), 385, and corrigendum, **31** (1968), 624.
- [15] D. Legendre and J. Magnaudet: *J. Fluid Mech.* **368** (1998), 81.
- [16] R. Kurose and S. Komori: *J. Fluid Mech.* **384** (1999), 183.
- [17] P. Bagchi and S. Balachander: *Phys. Fluids* **14** (2002), 2719.
- [18] V. B. Fainerman and S. V. Lylyk: *Kolloidn. Zh.*, **44** (1982), 538.
- [19] S. Y. Lin et al.: *AIChE J.*, **36** (1990), 1785.