



鉛直円管内単一気泡の物質移動に関する研究

細田, 将吾

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2015-03-25

(Date of Publication)

2016-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6443号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006443>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博 士 論 文

鉛直円管内単一気泡の物質移動に関する研究

2015 年 1 月

神戸大学大学院工学研究科

細田 将吾

目次

第 1 章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 単一気泡の物質移動	2
1.3 本研究の目的	15
1.4 本論文の構成	16
第 1 章の参考文献	17
第 2 章 鉛直円管内水中単一気泡の物質移動	20
2.1 緒言	20
2.2 実験装置及び測定方法	20
2.2.1 実験装置及び実験方法	20
2.2.2 気泡径及び気泡上昇速度の測定方法	23
2.2.3 物質移動係数の測定方法	25
2.3 物質移動に及ぼす管壁の影響	28
2.3.1 気泡形状及び気泡上昇速度	28
2.3.2 物質移動係数	31
2.3.3 シャーウッド数相関式の作成	37
2.4 長時間気泡溶解過程	40
2.4.1 測定結果	40
2.4.2 計算方法	41
2.4.3 計算結果と測定結果の比較	42
2.5 結言	46
第 2 章の参考文献	47
第 3 章 鉛直円管内グリセリン水溶液中単一気泡の長時間溶解過程	49
3.1 緒言	49
3.2 実験方法及び実験条件	49
3.3 長時間気泡溶解過程	53
3.3.1 気泡上昇速度	53
3.3.2 グリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程に対する	

相関式の適用性の検証.....	56
3.4 気泡後流 CO ₂ 濃度場の可視化	61
3.4.1 実験方法.....	61
3.4.2 気泡後流 CO ₂ 濃度場	64
3.5 結言	68
第3章の参考文献	68
 第4章 テイラー気泡の物質移動に及ぼす界面振動の影響.....	71
4.1 緒言	71
4.2 物質輸送を考慮した界面追跡法	72
4.3 計算手法の妥当性検証.....	76
4.3.1 実験・計算条件及び計算体系.....	76
4.3.2 実験結果と計算結果の比較.....	79
4.4 界面振動が物質移動に及ぼす影響.....	83
4.5 結言	88
第4章の参考文献	89
 第5章 結論	92
 付録A 気相内モル分率の算出方法.....	95
付録Aの参考文献	95
付録B 長時間気泡溶解過程の予測精度の検証	102
付録Bの参考文献	102
付録C グリセリン水溶液中単一気泡の長時間溶解過程.....	105
付録D 水中 CO ₂ 気泡の後流濃度場.....	107
付録E 高粘度流体中単一気泡の長時間溶解過程	109
付録Eの参考文献.....	109
付録F ゴースト流体法.....	116
付録Fの参考文献.....	116
付録G 液相体積率の解法.....	121
付録Gの参考文献	121
付録H 気泡全体の物質移動に対する気泡上・側部及び底部の寄与.....	126
付録I テイラー気泡の物質移動に及ぼす界面振動の影響.....	128

付録 J 微小管内単一テイラー気泡の物質移動相関式の検討	133
本研究に関連する論文・講演論文等	136
謝辞	

主な使用記号一覧

[英文字]

A	: 気泡表面積	$[\text{m}^2]$
b_p	: 円管の厚さ	$[\text{m}]$
C	: モル濃度	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
C^*	: 気泡表面におけるガス成分濃度	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
C_0	: 液相中のガス成分濃度	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
C_D	: 抗力係数	
C_V	: 水のモル濃度	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
D	: 管径	$[\text{m}]$
D_L	: 拡散係数	$[\text{m}^2/\text{s}]$
d	: 球体積等価直径	$[\text{m}]$
dA	: 面積要素ベクトル	
d_H	: 楕円体の長径	$[\text{m}]$
d_{in}	: 初期気泡径	$[\text{m}]$
d_V	: 楕円体の短径	$[\text{m}]$
E	: アスペクト比	
E_o	: エトベス数 (代表長さ: d)	
E_{oD}	: エトベス数 (代表長さ: D)	
Fr	: フルード数	
f_R	: 気泡表面流れの遅延係数	
f_w	: 気泡エッジの振動数	
g	: 重力加速度	$[\text{m}/\text{s}^2]$
H	: ヘンリー定数	$[\text{Pa}]$
$j \cdot n$	: 拡散モル流束	$[\text{mol}/\text{m}^2\text{s}]$
K_I	: 慣性力因子	
K_W	: 壁効果因子	
k_L	: 物質移動係数	$[\text{m}/\text{s}]$

L_B	: テイラー気泡長さ	[m]
l_t	: 気泡先端から乱流場が発達するまでの距離	[m]
M	: モルトン数	
m	: 物質質量	[mol]
$\mathbf{n}$	: 界面の単位法線ベクトル	
Nm	: ガス成分の総数	
P	: 気泡内圧	[Pa]
P_{atm}	: 大気圧	[Pa]
Pe	: ペクレ数 (代表長さ: d)	
Pe_D	: ペクレ数 (代表長さ: D)	
R	: 気体定数	[J/(K·mol)]
Re	: 気泡レイノルズ数	
Re_D	: レイノルズ数 (代表長さ: D)	
Re_L	: 液相レイノルズ数	
RI	: 屈折率	
r_p	: 円管半径	[m]
S	: 気泡先端からの弧長	[m]
s	: 化学種	
Sc	: シュミット数	
Sh	: シャーウッド数	
Sh^*	: 修正シャーウッド数	
T	: 温度	[K]
Ta	: タダキ数	
t	: 時間	[s]
t_0	: 気相と液相の接触時間	[s]
V_B	: 気泡上昇速度	[m/s]
V_{B0}	: 無限静止液中単一気泡の上昇速度	[m/s]
V_L	: 液相速度	[m/s]
X	: モル分率	
z	: 鉛直方向位置	[m]
z_B	: 気泡重心位置	[m]

[ギリシャ文字]

α	: 液相体積率	
δ	: デルタ関数	
ϕ	: レベルセット関数	
η	: 分布係数	
κ	: 界面平均曲率	[m ⁻¹]
λ	: 管径比	
λ_T	: 鉛直円管内気泡がテイラー気泡となる閾値	
λ_w	: 波長	[m]
μ	: 粘度	[Pa·s]
ν	: 動粘性係数	[m ² /s]
ρ	: 密度	[kg/m ³]
σ	: 表面張力	[N/m]
τ	: 撮影開始時点を0とした時間	[s]
θ	: 屈折角	
Θ	: セル体積	[m ³]
Θ_B	: 気泡体積	[m ³]

[下付添字]

FS	: 気泡上・側部
G	: 気相
k	: 相
int	: 界面
L	: 液相
R	: 気泡底部

第1章

序論

1.1 背景

天然ガス液体燃料化 [1], 二酸化炭素 (CO_2) 回収・貯留 [2], 深層・浅層曝気システム [3], マイクロリアクター [4] など, 種々のエネルギー環境関連機器の配管内において, 気泡のガス成分が周囲液相中に溶解する物質移動を伴う気液二相流が多く見受けられる. 気泡の物質移動を利用した機器の一例として, CO_2 を回収し海洋中に貯留する GLAD (Gas Lift Advanced Dissolution) システム [5] を挙げる (図 1.1). 工場や発電所等で発生した CO_2 ガスは圧縮されたのち海水中に設置された逆 J 字管に送り込まれる. この圧縮 CO_2 ガスは, 管内を上昇しながら海水中へ溶解する. CO_2

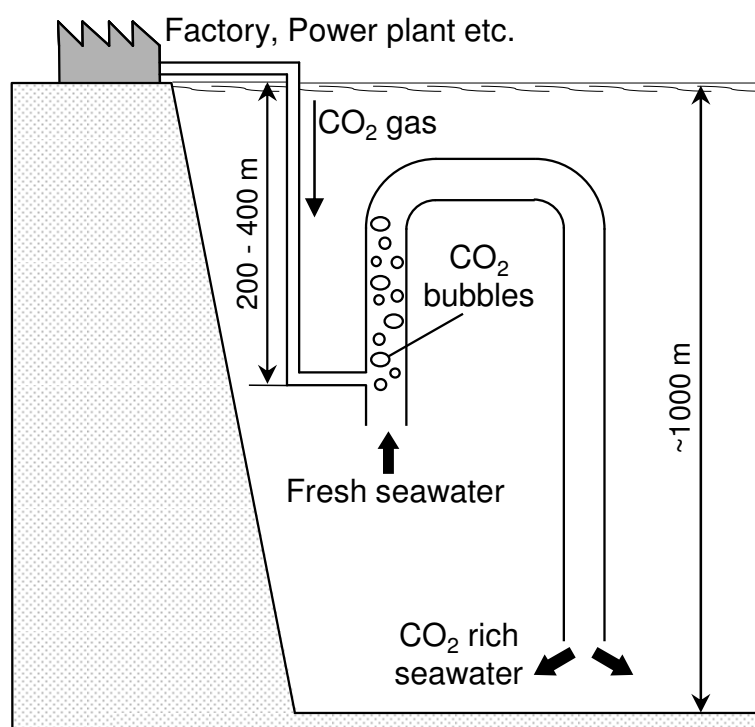


図 1.1 GLAD システム [5]

が溶解することにより密度の増した海水は管内を流れて深海に送出される． CO_2 を含んだ海水は深海中の藻類を増殖させ、藻類の光合成による水質浄化効果や藻類を活用したバイオ燃料化も期待できる [6]．

気泡の物質移動を利用した機器の効率及び安全性の高い設計・運用を実現するためには、配管内気泡の物質移動を精度良く評価する必要がある．配管内多気泡からの物質移動を評価するためには、まず単一気泡の物質移動を理解しておかなければならない．また、気泡形状や気泡内のガス成分が長時間かけて大きく変化する溶解過程に対して知見を得ることも必要である．例えば、GLAD システムでは気泡が供給されてから約 1 km の管内を CO_2 気泡が溶解を伴い流動し、海洋中に放出される．この際、気泡形状の変化に伴い気泡内ガス成分比が周囲液体中ガス成分比と平衡状態となるまで変化すると考えられる．このため、長時間気泡溶解過程も高精度に評価する必要がある．

1.2 単一気泡の物質移動

単一気泡の物質移動は、気泡径、気泡形状、気泡上昇速度、界面振動、気液物性、管壁など様々な因子の影響を受ける [7]．

図 1.2 に示すように、配管内では球形、楕円体形、揺動形、冠球形、管内大気泡の特徴的な形状であるテイラー気泡形といった様々な形状が見受けられる．図中 λ は、管径 D [m]に対する気泡径 d [m]の比である．前述した GLAD システムで見受けられる大口徑管（数百 mm）やマイクロリアクター等で見受けられる微小管（数百 μm ）のような幅広い直径を有する管内において、管径比 λ は気泡の上昇速度や物質移動に及ぼす管壁の影響を考える際、重要なパラメータである． λ が 0.125 以下の管内単一気泡の上昇速度は管壁の影響を受けず、無限静止液中単一気泡の上昇速

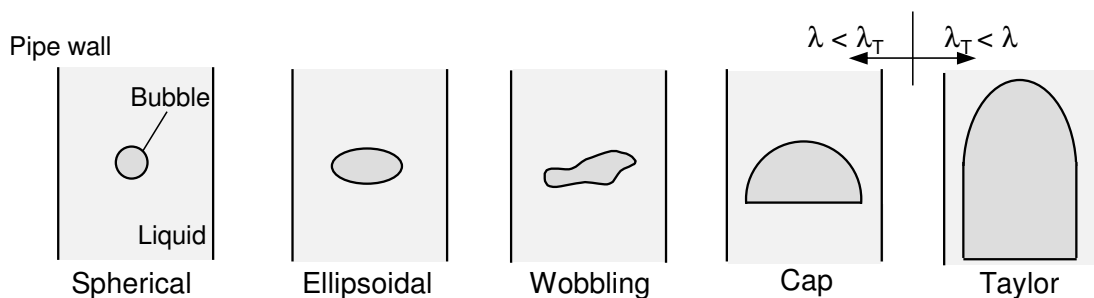


図 1.2 管内で見受けられる気泡形状

度と同じになる [7]. λ が 0.125 よりも大きくある値 λ_T (例えば水-空気系の場合 0.6 程度) 以下では, 気泡の上昇速度や形状は λ に依存する. $\lambda < 0.5$ において管壁は物質移動に影響を及ぼさないといわれている [7]. $\lambda > \lambda_T$ では, 気泡はテイラー気泡となり気泡上昇速度は λ に依存しない.

気泡の界面振動は気液間物質移動を促進させることが知られている. Clift ら [7] は球形, 楕円体形気泡に対して, 気泡が界面振動を始めるまでの形状変化について報告している (図 1.3). 球形気泡から気泡径が大きくなると, 揺動・ジグザグ・螺旋軌道で移動し, さらに大きくなると伸縮膨張を繰り返し界面振動を引き起こす (二次運動). 界面振動を伴った気泡の形状は, 扁平楕円体や扁長楕円体となる. また界面振動は液相の純度や物性, 管壁の影響を受ける. 液相が清浄系の場合, 気泡が界面振動を始めるレイノルズ数 Re は不純物を含んだ系と比べて小さくなる. 液相に界面活性剤を添加すると, 気泡の表面張力波が減衰する. Szeri [8] は界面振動による界面波により濃度境界層が攪拌し, 境界層が薄くなるところで濃度勾配が大きくなるため物質移動が促進すると報告している. また, Tsuchiya ら [9] は管内水中単一 CO_2 気泡の溶解過程を測定し, 界面振動を伴った小気泡の物質移動は, 気泡底部から上部へ伝播した表面張力波により濃度境界層が攪拌され促進すると報告している. 一方, Beek & Kramers [10] や Angelo & Lightfoot [11] は, 無限静止液中小気泡において, 界面振動により気泡面積が伸縮することで界面方向への流れを

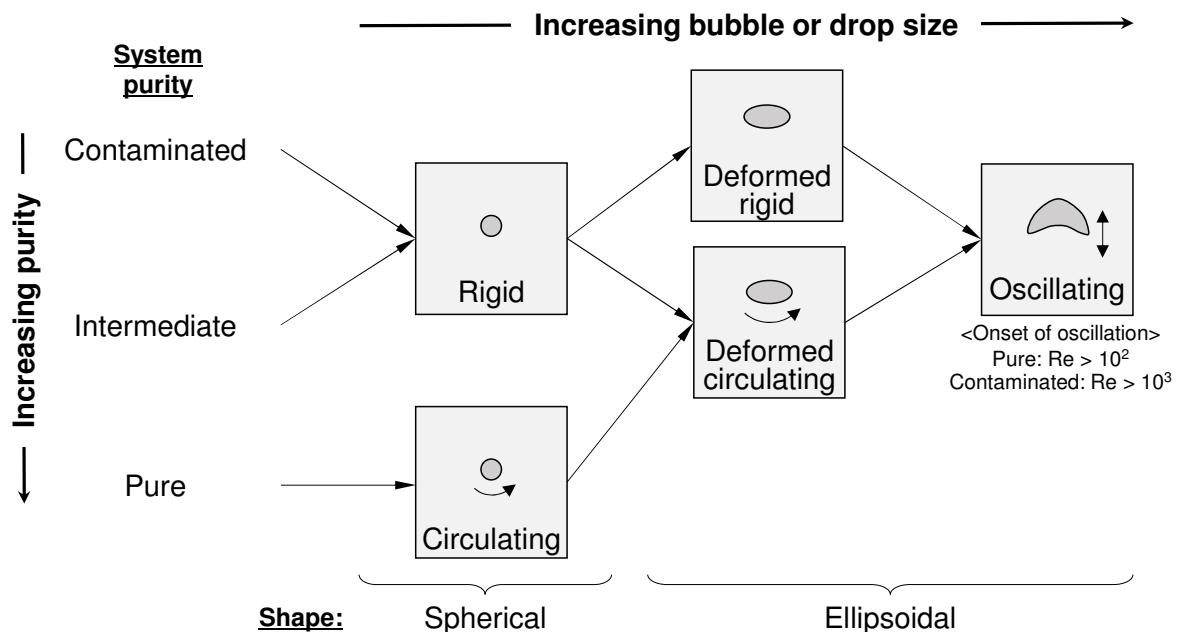


図 1.3 気泡が界面振動を始めるまでの形状変化 [7]

引き起こし物質移動が促進すると報告している．管内テイラー気泡では，気泡先端部の形状は安定しているが気泡下部において界面振動がみられる [12, 13]．Polonsky ら [12]は管内水中単一テイラー空気泡の振動を調べており，気泡下部の振動数は気泡長さに依存すると報告している．Liberzon ら [14]は，気泡下部の振動が気泡上部へ伝播する様子を実験的に確認している．また，気泡下部から上部へ伝播していく振動の波長は気泡下部の振動数と液膜速度の関数で整理できると報告している．彼らが提案したモデルは実験結果と良好に一致している．以上のように界面振動による物質移動促進効果に関する研究の多くが小気泡を対象としており，テイラー気泡の界面振動が物質移動に及ぼす影響を調べた研究例はない．

気泡の物質移動は様々な因子から影響を受けるため，これら因子を考慮して物質移動を評価する必要がある．化学種 s の気泡内物質質量 m_s [mol]の時間変化は次式で与えられる．

$$\frac{dm_s}{dt} = - \int_A D_{Ls} \nabla C_{0s} \cdot d\mathbf{A} \quad (1.1)$$

ここで， t は時間 [s]， D_L は拡散係数 [m^2/s]， C_0 は液相中のガス成分濃度 [mol/m^3]， A は気泡表面積 [m^2]， $d\mathbf{A}$ は気泡界面の面積要素ベクトルである．界面上の濃度勾配を評価することは困難であるため，次式を用いて物質移動を評価することが多い．

$$\frac{dm_s}{dt} = -k_{Ls} A (C_s^* - C_{0s}) \quad (1.2)$$

ここで， k_L は物質移動係数 [m/s]， C^* は気泡表面におけるガス成分濃度 [mol/m^3]である．また，界面形状が複雑な場合，気泡表面積を精度良く評価することは容易ではないため，気泡体積等価球の表面積を基準とすることが多い．

$$\frac{dm_s}{dt} = -\pi d^2 k_{Ls} (C_s^* - C_{0s}) \quad (1.3)$$

ここで， d は気泡の球体積等価直径 [m]である． k_L を無次元化したシャーウッド数 Sh は次式で定義される．

$$Sh = \frac{k_L d}{D_L} \quad (1.4)$$

静止液中を上昇する単一気泡の物質移動に対する k_L , Sh の測定及び k_L , Sh 相関式の開発は, これまで物質移動に及ぼす管壁の影響が小さいといわれている $\lambda < 0.5$ の球形, 楕円体形, 揺動形, 冠球形の気泡, また $\lambda > \lambda_T$ のテイラー気泡を対象に研究されてきた.

クリープ流れ中の清浄な単一球形気泡に対しては, 次の Sh 相関式が提案されている [15].

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2} \quad (1.5)$$

ここで, Pe はペクレ数であり, 気泡レイノルズ数 Re とシュミット数 Sc の積で表される. これら無次元数は次式で定義される.

$$Pe = \frac{V_B d}{D_L} = Re Sc \quad (1.6)$$

$$Re = \frac{\rho_L V_B d}{\mu_L} \quad (1.7)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \quad (1.8)$$

ここで, V_B は気泡上昇速度 [m/s], ρ は密度 [kg/m³], μ は粘度 [Pa·s] であり, 下付添字 L は液相を表す. Lochiel & Calderbank [16] は $Re > 100$ の球形及び楕円体形気泡に適用できる次の相関式を提案した.

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{2.9}{Re^{1/2}} \right)^{1/2} Pe^{1/2} \quad \text{for a spherical bubble} \quad (1.9)$$

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2(1-E^2)^{3/2}}{3E(\sin^{-1}\sqrt{1-E^2} - E\sqrt{1-E^2})} \right]^{1/2} Pe^{1/2} \quad \text{for an ellipsoidal bubble} \quad (1.10)$$

ここで、 E はアスペクト比で楕円体の長径 d_H [m] と短径 d_V [m] の比 ($= d_V/d_H$) である。Takemura & Yabe [17] は $d < 1$ mm, $Re < 100$ のサブミリオーダーの水中球形気泡の Sh を測定している。図 1.4 に彼らの測定結果を示す。図中実線は固体球の物質移動の数値計算結果を元に作成した次の相関式 [7] である。

$$Sh = 1 + (1 + Pe)^{1/3} Re^{0.077} \quad (1.11)$$

本式から Sh を計算する際の Sc は 500 とした。測定値と式(1.11)は良好に一致している。したがって、 $Re < 100$, $d < 1$ mm の球形気泡の物質移動は、固体球の物質移動として評価できる。また、彼らは球形気泡の長時間気泡溶解過程も測定している[18]。

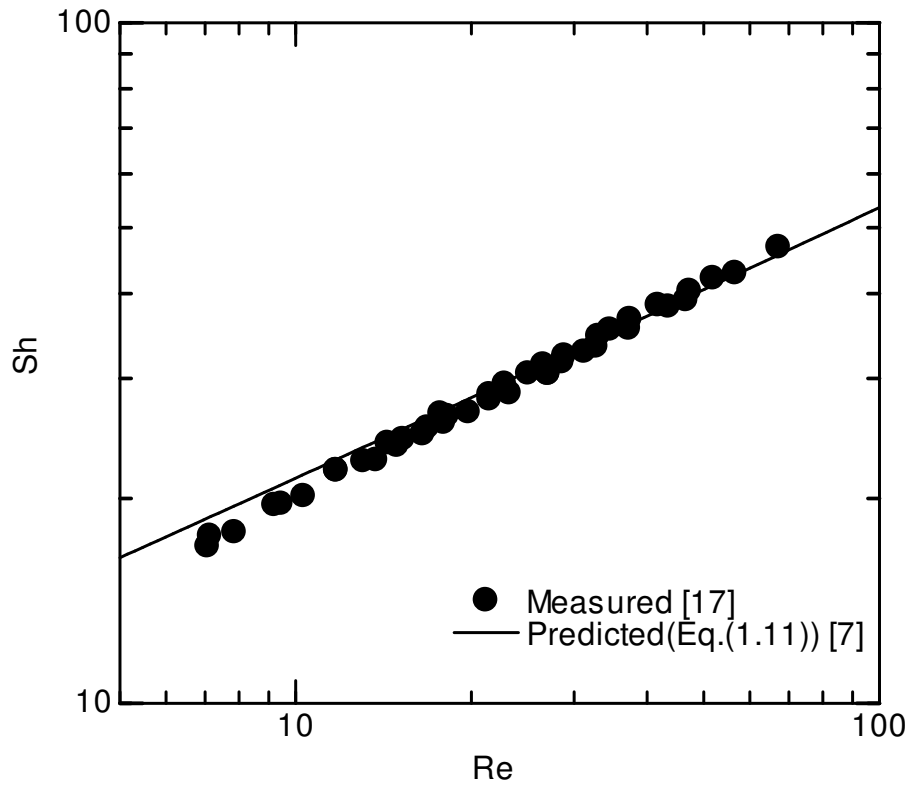


図 1.4 単一球形 CO_2 気泡の Sh [17]

測定した気泡径の時間変化は Clift ら [7]や Leclair & Hamielec [19]が提案した Sh 相関式から計算した気泡径変化と良好に一致している．さらに液相にシリコンオイルを用い，液相物性が球形気泡の物質移動に及ぼす影響も調べている [20]．液相にシリコンオイルを用いることで，広範囲の Sc ($110 < Sc < 28000$) に適用できる相関式を提案している．これにより，様々な工業機器に用いることができる．Baird & Davidson [21]は $D = 152.4$ mm の管を用い， $8 < d < 42$ mm ($0.05 < \lambda < 0.28$) の水中単一 CO_2 気泡の k_L を測定している．また冠球形気泡に対する次の k_L 相関式を理論的に提案している．

$$k_L = 0.975d^{-1/4} D_L^{1/2} g^{1/4} \quad (1.12)$$

ここで， g は重力加速度 [m/s^2]である．Johnson ら [22]は $D = 90$ mm， $6 < d < 40$ mm ($0.06 < \lambda < 0.44$) において管内水中単一 CO_2 ，エチレン (C_2H_4)，ブテン (C_4H_8) 気泡の k_L を測定している．測定結果を元に $500 < Re < 20000$ ， $480 < Sc < 890$ ， $2.4 \times 10^5 < Pe < 1.8 \times 10^7$ において適用できる次の相関式を提案している．

$$k_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{V_B D_L}{0.0045 + 0.2d} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{d}{0.0045 + 0.2d} \right)^{1/2} Pe^{1/2} \quad (1.14)$$

また， CO_2 気泡の k_L は C_2H_4 ， C_4H_8 気泡の k_L と一致することから， CO_2 ， C_2H_4 ， C_4H_8 気泡の物質移動に関しては気相物性の影響は小さいといえる．Calderbank ら [23] は， $D = 106$ mm， $4 < d < 38$ mm ($0.04 < \lambda < 0.36$) において管内水中単一 CO_2 気泡を測定している．また，彼らはグリセリン水溶液を用いて液相物性が気泡の形状，界面振動，物質移動に及ぼす影響も調べている．グリセリン水溶液中気泡は水中気泡に比べ，界面振動の減衰や D_L の減少により k_L が小さくなると報告している．液相にグリセリン水溶液を用いることで，測定結果の Sc 範囲は $4.7 \times 10^2 < Sc < 4.1 \times 10^6$ となる．Davenport & Richardson [24]は $D = 164$ mm の管を用い， $10 < d < 44$ mm ($0.06 < \lambda < 0.27$) の冠球形 CO_2 気泡の k_L を測定している．Guthrie & Brandshaw [25]も $D =$

450 mm, $20 < d < 43$ mm ($0.04 < \lambda < 0.1$) における冠球形 CO_2 気泡の k_L を測定している.

管壁の影響が小さい大口径管 ($D = 90\text{--}450$ mm) 内単一気泡の物質移動に関する従来の研究をまとめ, 大口径管内単一気泡の物質移動に適用できる相関式を検討する. Johnson ら [22], Calderbank ら [23], Baird & Davidson [21], Davenport & Richardson [24], Guthrie & Brandshaw [25] の測定結果と Sh 相関式(1.5), (1.9), (1.10), (1.12), (1.14) の比較を, 縦軸を Sh , 横軸を Pe とし図 1.5 に示す. 実験データから Pe を算出する際に必要となる V_B には, 各々の測定結果を用いた. 式(1.10)中 E は以下に示す Vakhrushev & Efremov [26] の式から算出した.

$$E = \begin{cases} 1 & \text{for } Ta < 0.3 \\ [0.81 + 0.206 \tanh(1.6 - 2 \log_{10} Ta)]^3 & \text{for } 0.3 \leq Ta < 20 \\ 0.24 & \text{for } Ta \geq 20 \end{cases} \quad (1.15)$$

$$Ta = ReM^{1/4} \quad (1.16)$$

ここで, Ta はタダキ数である. モルトン数 M は次式で定義される.

$$M = \frac{g(\rho_L - \rho_G)\mu_L^4}{\rho_L^2 \sigma^3} \quad (1.17)$$

ここで, σ は表面張力 [N/m], 下付添字 G は気相を表す. 式(1.12), (1.13)から Pe を計算する際, V_B が必要となる. V_B の算出には清浄系管内単一小気泡に適用できる中原の式 [27]を用いた.

$$V_B = K_w^{-1/2} V_{B0} \quad (1.18)$$

$$K_w = \max[1, 4(1.13e^{-\lambda} + (1 - \lambda^2)^{1.5})^{-2}] \quad (1.19)$$

ここで, K_w は壁効果因子である. 無限静止液中単一気泡の上昇速度 V_{B0} [m/s] は次式で与えられる.

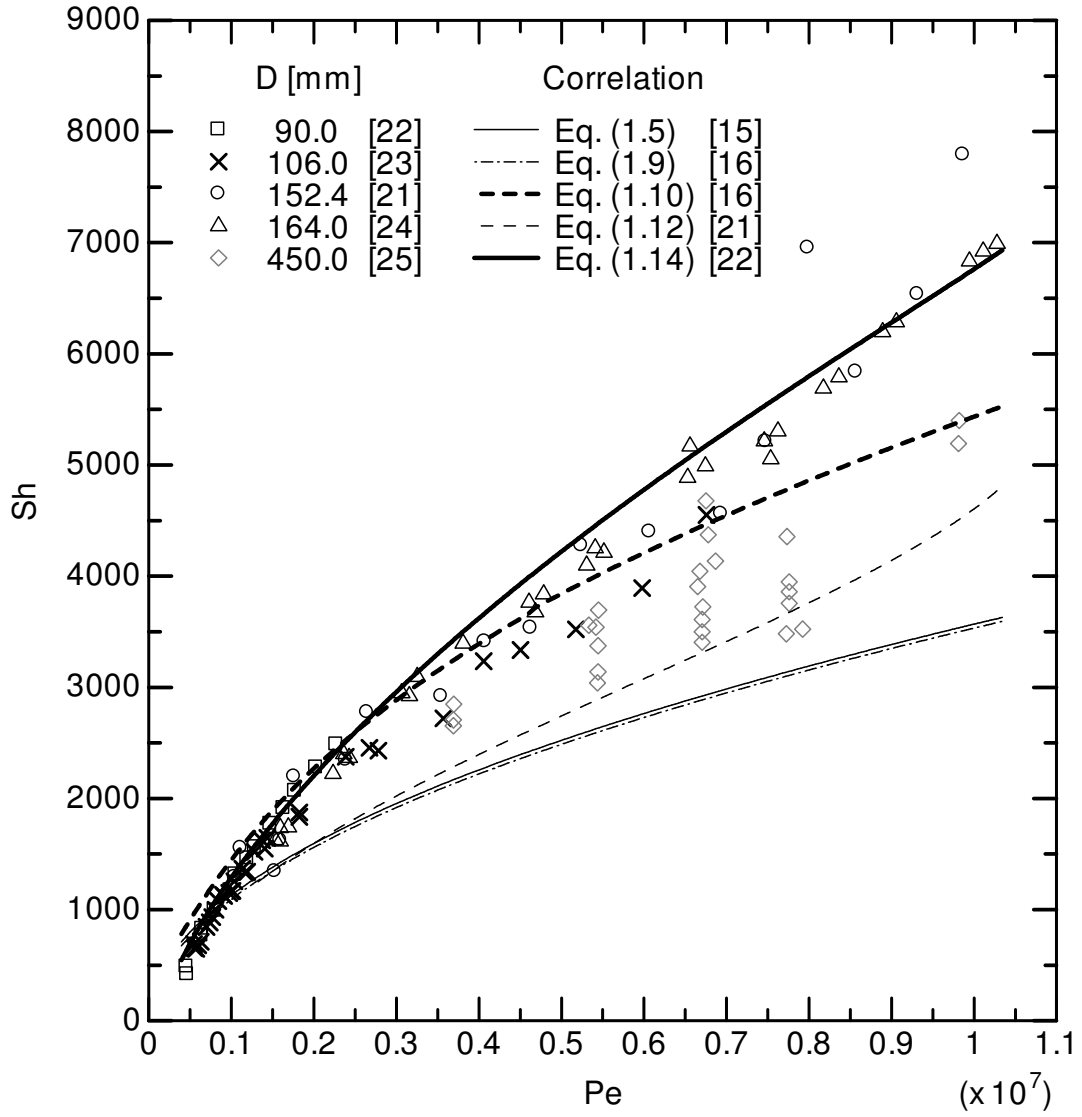


図 1.5 大口径管内単一気泡の Sh

($D = 90\text{--}450\text{ mm}$, $0.04 < \lambda < 0.44$) [15, 16, 21, 22, 23, 24, 25]

$$V_{B0} = \sqrt{\frac{4(\rho_L - \rho_G)gd}{3C_D\rho_L}} \quad (1.20)$$

抗力係数 C_D は Tomiyama らの相関式 [28] で評価する.

$$C_D = \max \left[\min \left[\frac{16}{Re} (1 + 0.15 Re^{0.687}), \frac{48}{Re} \right], \frac{8}{3} \frac{Eo}{Eo + 4} \right] \quad (1.21)$$

エトベス数 Eo は次式で定義される．

$$Eo = \frac{(\rho_L - \rho_G)gd^2}{\sigma} \quad (1.22)$$

図より， Sh の測定値は Pe に伴い増加している．研究者によって測定値にばらつきがみられるが，アスペクト式(1.15)を用いた式(1.10)及び式(1.14)から計算した Sh は測定値と概ね一致している．式(1.10)及び式(1.14)は全データの約 80%を $\pm 20\%$ 以内の誤差で整理できている．また，式(1.10)は最大誤差 46%，式(1.14)は 38%であった． $D = 90\text{--}450\text{ mm}$ の大口径管内でみられる楕円体形，揺動形，冠球形の単一気泡の物質移動は式(1.10)，式(1.14)を用いて概ね評価できるといえる．また，管壁の影響が小さい単一気泡の Sh は気泡形状を表す関数と $Pe^{1/2}$ で整理できている．しかし，これらの知見が管壁の影響が大きい単一気泡の物質移動に適用できるか否かは定かでない．

$\lambda > \lambda_T$ の管内単一テイラー気泡の物質移動の測定結果や相関式も数多く見受けられる．Heuven & Beek [29]は以下の理論式を提案している．

$$k_L A = \pi D L_B D_L^{1/2} (g / L_B)^{1/4} f(L_B / D) \quad (1.23)$$

ここで， L_B はテイラー気泡長さ [m]である． L_B/D の関数 f は Clift ら [7]により表にまとめられている．Filla [30]は， L_B/D が k_L に及ぼす影響を実験的に調べ， $1 < L_B/D < 7$ の管内水中テイラー気泡に適用できる次の相関式を提案した．

$$Sh^* = 5.1(L_B / D)^{0.8} Pe_D^{0.5} \quad (1.24)$$

ここで， Sh^* は修正シャーウッド数， Pe_D は D を代表長さにしたペクレ数であり，それぞれ以下の式で定義される．

$$Sh^* = \frac{k_L A}{D_L D} \quad (1.25)$$

$$Pe_D = \frac{V_B D}{D_L} \quad (1.26)$$

Niranjan ら [31]は、液相に水、グリセリン水溶液、カルボキシメチルセルロースを用いて、液相物性が管内単一テイラー気泡の物質移動に及ぼす影響を実験的に調べた。管径は 13–51.5 mm の 5 種類としている。Sc の範囲は $6.6 \times 10^2 < Sc < 9.0 \times 10^6$ である。測定結果を元に、 $2 < L_B/D < 8$ のテイラー気泡に適用できる次の相関式を提案した。

$$Sh^* = 2.6(L_B/D)^{0.96} Pe_D^{0.5} \quad (1.27)$$

Esteves & de Calvalho [32]は $D = 32, 52$ mm の鉛直管を用い、管内水中単一テイラー気泡の物質移動を測定している。図 1.6 に管内単一テイラー気泡の物質移動における測定結果と相関式(1.23), (1.24), (1.27)の比較を示す。ここで、Filla [30]はテーパ管を用いているが、 $D = 28$ mm とした時に式(1.24)と良好に一致することが確認されているため、彼の測定値は $D = 28$ mm として扱う。式(1.23)から Pe_D を計算する際、 V_B が必要となる。 V_B には次の清浄系管内単一テイラー気泡に適用できる中原の相関式 [27]から計算した値を用いた。

$$V_B = Fr \sqrt{\frac{(\rho_L - \rho_G)gD}{\rho_L}} \quad (1.28)$$

フルード数 Fr は Wallis の相関式 [33]で評価する。

$$Fr = 0.345 [1 - e^{(3.37 - Eo_D)/10}] \quad (1.29)$$

ここで、エトベス数 Eo_D は次式で定義される。

$$Eo_D = \frac{(\rho_L - \rho_G)gD^2}{\sigma} \quad (1.30)$$

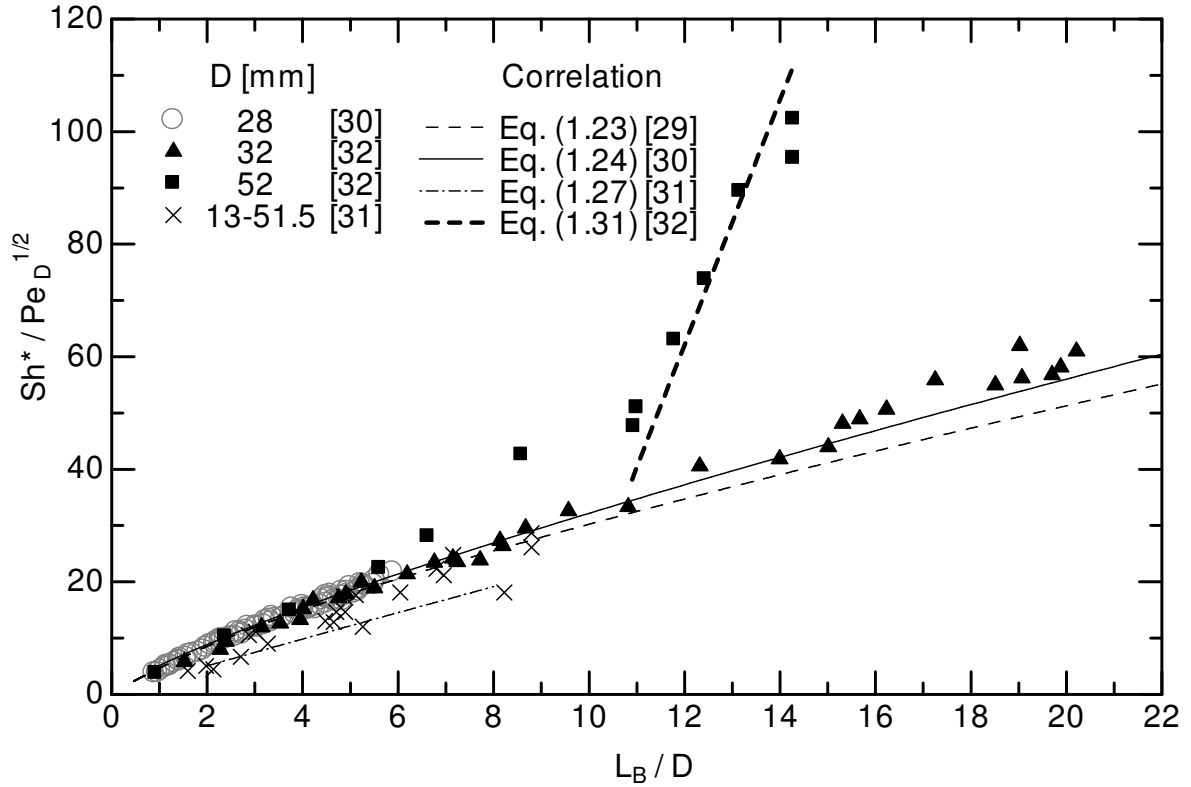


図 1.6 管内単一テイラー気泡の物質移動 [29, 30, 31]

図より, $D \leq 32$ mm においては, 式(1.23), (1.24)で Filla [30]及び Esteves & de Calvalho [32]の測定値を良好に評価できている. 式(1.23)は 76%, 式(1.24)は 86%の全データを $\pm 10\%$ 以内の誤差で整理できている. また, 式(1.23)は最大誤差 27%, 式(1.24)は 23%である. Niranjan ら [31]の測定値は Filla [30]及び Esteves & de Calvalho [32]の測定値と異なっている. このため, 測定値を相関した式(1.27)はテイラー気泡の物質移動を良好に予測できていない. $D = 52$ mm, $L_B/D > 10$ における測定値は $D \leq 32$ mm の測定値と比較して大きく異なっている. 管径が大きく気泡長さが非常に大きい時, 気泡周囲の液膜内流動が層流から乱流へ遷移するため, 他の管径と比較して $Sh^*/Pe_D^{1/2}$ が大きくなったと考えられる [32]. Esteves & de Calvalho [32]は, 濡れ壁塔内乱流場の物質移動を評価できる Lamourelle ら [34]の相関式を修正した次式を用いると, $D = 52$ mm, $L_B/D > 10$ における測定値を良好に予測できるとしている.

$$k_L A = 1.08 \times 10^{-4} \left[\pi D D_L (L_B - l_t) \left(\frac{g}{v^2} \right)^{1/3} \left(\frac{\sqrt{g D^3}}{v} \right)^{0.84} \left(\frac{v}{D_L} \right)^{1/2} \right] \quad (1.31)$$

ここで、 l_t は気泡先端から乱流場が発達するまでの距離 [m]、 ν は動粘性係数 [m^2/s]である。式(1.23), (1.24), (1.31)は管内単一テイラー気泡の物質移動には適用できるが、管内小気泡に適用できない。また、これらの相関式は新たに L_B/D のモデルが必要となる。

管内単一テイラー気泡から小気泡までの物質移動に適用できる Sh 相関式は少ない。Tsuchiya ら [9]は管内水中単一テイラー気泡から小気泡へ変化する長時間気泡溶解過程を測定した。また彼らは、Lochiel & Calderbank [16]の相関式(1.10)を修正した次式から気泡径変化を計算し、測定結果と比較している。

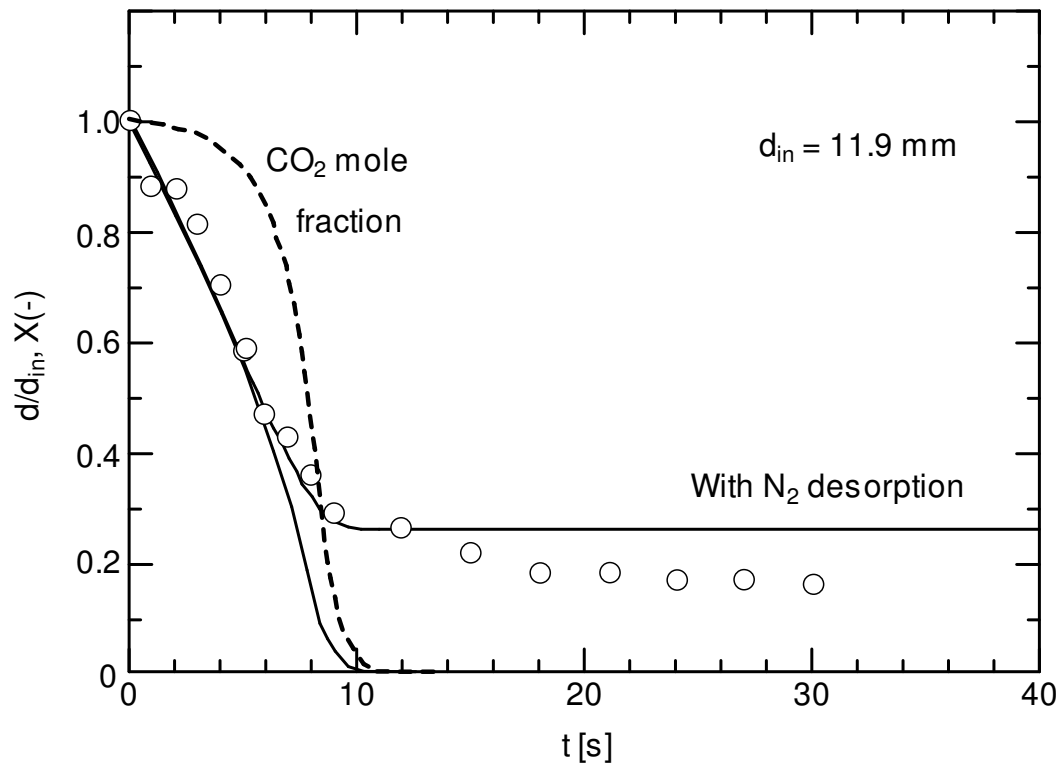
$$k_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\left(1 - \frac{2.89}{Re^{1/2}} \right) \frac{D_L f_R}{t_\theta} \right]^{1/2} \quad (1.32)$$

ここで、 f_R は気泡表面流れの遅延係数、 t_θ は気相と液相の接触時間 [s]である。図 1.7 に長時間気泡溶解過程の測定値と計算値の比較 (図 1.7(a)) 及び気泡形状変化 (図 1.7(b)) の一例を示す。図 1.7(a)中白丸は測定値、実線は計算した気泡径、破線は計算した気相内 CO_2 モル分率 X 、 d_{in} は初期気泡径 [m]を示す。ただし、式(1.32)から気泡径を計算する際、 t_θ は実験値と合うように調整している。 N_2 の放散を考慮して計算することで、気泡径変化の予測が改善している。しかし、溶解過程を良好に予測できているとはいえない。

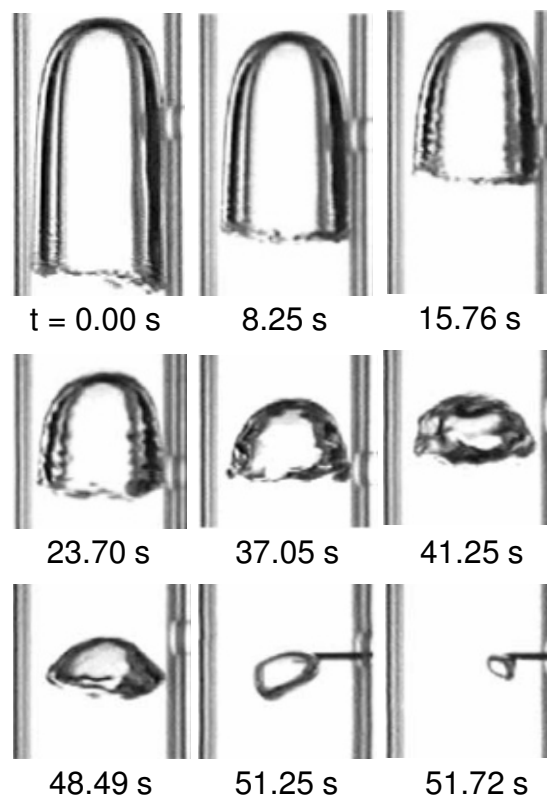
阿部 [35]は $D = 25 \text{ mm}$ の鉛直円管を用い、 $0.2 < \lambda < 1.0$, $1100 < Re < 4700$ における単一 CO_2 気泡を測定し、次の相関式を得ている。

$$Sh = 0.150 Re^{0.802} Sc^{0.5} \quad (1.33)$$

また、式(1.33)は大気泡から小気泡まで変化する長時間溶解過程を良好に予測できる。しかし、本式は $D = 25 \text{ mm}$ のみ適用可能でその他の管径に対する適用性は確認されていない。彼は、単一気泡の Sh 相関式(1.10), (1.33)を用いて管内 CO_2 -水系の物質移動を伴う多気泡流の数値予測に適用している。液中 N_2 , O_2 の気泡内への放散や液中 CO_2 濃度の変化の考慮により、計算結果は流動状態及び管断面平均ボイド率の測定結果と良好に一致している。この他にも単一気泡の Sh 相関式を物質移動を伴う多気泡流の数値計算に適用した研究例が見受けられる [36]。このことから、単一気泡の物質移動相関式を開発することは工業機器の設計や数値計算に役立つ



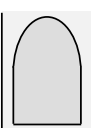
(a) 測定値と計算値の比較



(b) 気泡形状変化の一例

図 1.7 管内単一気泡の長時間気泡溶解過程 [9]

表 1.1 管内単一気泡の既存研究

Pipe size	Bubbles		Available Sh correlation
Large ($D = 90\text{--}450\text{ mm}$)	Spherical & Ellipsoidal		Lochiel&Calderbank (Eq. (1.10)) Johnson et al. (Eq. (1.14))
	Wobbling		
	Cap		
Intermediate ($D = 25\text{--}52\text{ mm}$)	Spherical & Ellipsoidal		Abe (Eq. (1.33)) *only for $D = 25\text{ mm}$
	Wobbling		
	Cap		
	Taylor		$1 < L_B/D < 22, D = 28\text{--}32\text{ mm}$ Heuven & Beek (Eq. (1.23)) Filla (Eq. (1.24)) $D \geq 52\text{ mm}, L_B/D > 10$ Esteves & de Calvalho (Eq. (1.31))

ことがわかる.

$Re > 500$, $d > 5\text{ mm}$, $D = 25\text{--}450\text{ mm}$ における管内水中単一気泡の物質移動に適用できる相関式を表 1.1 にまとめる. $D = 90\text{--}450\text{ mm}$ の大口径管内単一気泡の物質移動は, アスペクト式(1.15)を用いた式(1.10)及び式(1.14)で概ね評価できる. しかし, 管壁の影響が大きい単一気泡の物質移動への適用性は不明である. 一方, $D = 28\text{--}32\text{ mm}$ における管内単一テイラー気泡の物質移動は, 式(1.23)及び式(1.24)で評価できる. しかし, テイラー気泡に関するこれらの評価式は新たに L_B/D の相関式が必要となる. $D \geq 52\text{ mm}$, $L_B/D > 10$ のテイラー気泡の物質移動は式(1.31)で評価できる. 式(1.33)は, 管内大気泡から小気泡までの物質移動を評価できるが, $D = 25\text{ mm}$ においてのみ適用可能である. また, 長時間気泡溶解過程のデータベースが不足しているため, 既存の相関式の気泡溶解過程への適用性を検証した例は少ない.

1.3 本研究の目的

気泡の物質移動や長時間溶解過程の予測は、種々のエネルギー環境関連機器の効率及び安全性の高い設計・運用を実現するために必要となる。従来の研究では、主に大口径管内単一気泡及び管内単一テイラー気泡の物質移動が調べられてきた。しかし、管壁の影響を受ける様々な形状を有する気泡の物質移動を評価できる相関式は提案されていない。そこで本研究では、鉛直円管内の様々な形状を有する単一CO₂気泡の物質移動及び長時間溶解過程を予測できる相関式を構築する。

まず、管径の異なる3種類の鉛直管を用いて水中CO₂気泡溶解実験を実施し、種々の λ における Sh データベースを構築する。本データに基づいて λ の影響を考慮した Sh 相関式を構築する。次に、本式を用いて長時間の溶解過程を計算し、実験と計算結果との比較を通して本式の長時間溶解過程に対する適用性を検証する。また、本式の水以外の液相に対する適用性も検証する。

気泡の界面振動は物質移動を促進させることが知られているが、テイラー気泡の振動が物質移動に及ぼす影響を調べた研究例はない。そこで、物質輸送を考慮した界面追跡法を用いて管内単一テイラー気泡の界面振動と物質移動の関係を考察する。

1.4 本論文の構成

本論文は5つの章からなる。各章の概略を以下に述べる。

第1章では、背景及び単一気泡の物質移動に関する従来の研究を述べ、大口径管内単一気泡及び管内単一テイラー気泡に適用できる物質移動相関式を整理した。また単一気泡の物質移動研究の課題を整理し、本研究の目的を示した。

第2章では、管径の異なる3種類の鉛直管を用いて鉛直円管内静止水中単一CO₂気泡の物質移動に及ぼす管壁の影響を調べる。測定結果を元に Sh 相関式を構築する。また、下降流中に停滞させた気泡の長時間溶解過程を測定する。実験結果と本相関式を用いて計算した気泡径変化を比較し、本式の長時間気泡溶解過程に対する適用性を検証する。

第3章では、水以外の液相中における管内単一気泡の長時間溶解過程を測定する。第2章で作成した相関式を用いて気泡溶解過程を計算し、本式の水以外の液相に対

する適用性も検証する.

第4章では, 物質輸送を考慮した界面追跡法を用い, 管内単一テイラー気泡の界面振動が物質移動に及ぼす影響を調べる. 計算結果は, 第3章で得られる結果のより詳細な考察及び Sh 相関式から溶解過程を予測する際の考察に活用する.

第5章では, 以上の結果を総括し, 本論文の結論を述べる.

第1章の参考文献

- [1] 大西康博, 加藤譲, 村田篤, 山田栄一, 若村修, GTL技術の開発の変遷と将来”, 新日鉄エンジニアリング技報, Vol.10 (2010), pp.29–31.
- [2] 住明正, 島田荘平, 温室効果ガス貯留・固定と社会システム, (2009), コロナ社.
- [3] 拓植秀樹, 海野肇, 泡の技術, (2004), 株式会社工業調査会.
- [4] 吉田潤一, マイクロリアクター - 新時代の合成技術 -, (2003), 株式会社シーエムシー出版.
- [5] Kajishima, T., Saito, T., Nagaosa, R. and Hatano, H., A-gas lift system for CO₂ release into shallow seawater, Energy Convers. Mgmt, Vol.36 (1995), pp.467–470.
- [6] 瀬名波出, 行本正雄, 平岡雅規, 海洋バイオマス利用による CO₂ 吸収と新エネルギー開発に関する研究, (2009), 第46回日本伝熱シンポジウム.
- [7] Clift, R., Grace, J. R. and Weber, M. E., Bubble, drops and particles, (1978) Academic Press.
- [8] Szeri, A. J., Capillary waves and air-sea gas transfer, Journal of Fluid Mechanics, Vol.332 (1997), pp.341–358.
- [9] Tsuchiya, K., Saito, T., Kajishima, T. and Kosugi, S., Coupling between mass transfer from dissolving bubbles and formation of bubble-surface wave, Chemical Engineering Science, Vol.56 (2001), pp.6411–6417.
- [10] Beek, W. J. and Kramers, H., Mass transfer with a change in interfacial area, Chemical Engineering Science, Vol.16 (1962), pp.909–921.
- [11] Angelo, J. B. and Lightfoot, E. N., Mass transfer across mobile interfaces, AIChE Journal, Vol.14, No.4 (1968), pp.531–540.

- [12] Polonsky, S., Barnea, D. and Shemer, L., Averaged and time dependent characteristics of the motion of an elongated bubble in a vertical pipe, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol.25 (1999), pp.795–812.
- [13] Polonsky, S., Shemer, L. and Barnea, D., The relation between the Taylor bubble motion and the velocity field ahead of it, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol.25 (1999), pp.957–975.
- [14] Liberzon, D., Shemer, L. and Barnea, D., Upward-propagating capillary waves on the surface of short Taylor bubbles, *Physics of Fluids*, Vol.18 (2006), 048103.
- [15] Boussinesq, J. J., Sur le pouvoir refroidissant d'un courant liquide ou gazeux, *Journal de Mathematiques Pures et Appliquees*, Vol.1 (1905), pp.285–290.
- [16] Lochiel, A. C. and Calderbank, P. H., Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution, *Chemical Engineering Science*, Vol.19 (1964), pp.471–484.
- [17] Takemura, F. and Yabe, A., Gas dissolution process of a spherical rising carbon dioxide bubble in water, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineering Series B*, Vol.64, No.623 (1998), pp.2168–2173.
- [18] Takemura, F. and Yabe, A., Gas exchange process of a spherical bubble rising in water, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineering Series B*, Vol.65, No.631 (1999), pp.1061–1067.
- [19] Leclair, B. P. and Hamielec, A. E., Viscous flow through particle assemblages at intermediate Reynolds number – a cell model for transport in bubble swarms, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol.49 (1971), pp.713–720.
- [20] Takemura, F. and Yabe, A., Gas dissolution process of spherical rising gas bubbles, *Chemical Engineering Science*, Vol.53 (1998), pp.2691–2699.
- [21] Baird, M. H. I., and Davidson, J.F., Gas absorption by large rising bubbles, *Chemical Engineering Science*, Vol.17 (1961), pp.87–93.
- [22] Johnson, A. I., Besik, F. and Hamielec, A. E., Mass transfer from a single rising bubble, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol.47 (1969), pp. 559–564.
- [23] Calderbank, P. H., Johnson, D. S. L. and Loudon, J., Mechanics and mass transfer of single bubbles in free rise through some Newtonian and non-Newtonian liquids, *Chemical Engineering Science*, Vol.25 (1970), pp.235–256.

- [24] Davenport, W. G. and Richardson, F. D., Spherical cap bubbles in low density liquids, *Chemical Engineering Science*, Vol.22 (1967), pp.1221–1235.
- [25] Guthrie, R. I. L. and Bradshaw, A. V., Spherical capped gas bubbles rising in aqueous media, *Chemical Engineering Science*, Vol.28 (1973), pp.191–203.
- [26] Vakhrushev, I. A. and Efremov, G. I., Interpolation formula for computing the velocities of single gas bubbles in liquids, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, (1970), pp.376–379.
- [27] 中原祐介, 鉛直流路内単一気泡の終端速度・上昇速度・形状に関する研究, (2003), 神戸大学博士論文.
- [28] Tomiyama, A., Kataoka, I., Zun, I. and Sakaguchi T., Drag coefficient of single bubbles under normal and micro gravity conditions, *JSME International Journal Series B*, Vol.41, No.2 (1998), pp.472–479.
- [29] Van Heuven, J. W. and Beek, W. J., Gas absorption in narrow gas lifts, *Chemical Engineering Science*, Vol.18 (1963), pp.377–390.
- [30] Filla, M., Gas absorption from a slug held stationary in downflowing liquid, *Chemical Engineering Science*, Vol.22 (1981), pp.213–220.
- [31] Niranjana, K., Hashin, M., A. Pandit, A.B. and Davidson, J.F., Liquid-phase controlled mass transfer from a gas slug, *Chemical Engineering Science*, Vol.43 (1988), pp.1247–1252.
- [32] Esteves, M. T. and Guedes de Carvalho, J. R. F., Liquid-side mass transfer coefficient for gas slugs rising in liquids, *Chemical Engineering Science*, Vol.48 (1993), pp.3497–3505.
- [33] Wallis, G. B., *One-dimensional two-phase flow*, (1964), McGraw-Hill.
- [34] Lamourelle, A. P. and Sandall, O. C., Gas absorption into a turbulent liquid, *Chemical Engineering Science*, Vol.27 (1972), pp.1035–1043.
- [35] 阿部覚, 鉛直管内二酸化炭素－水系気泡流における気液間物質移動に関する研究, (2008), 神戸大学博士論文.
- [36] 関野裕明, 浅谷治生, 気泡塔反応器のシミュレーション, *化学装置*, No. 3 (2001), pp.59–63.

第2章

鉛直円管内水中単一気泡の物質移動

2.1 緒言

単一気泡の物質移動を評価できる物質移動係数 k_L [m/s] やシャーウッド数 Sh 相関式は、これまで気泡径 d [m] と管径 D [m] の比 λ が 0.5 以下の管壁の影響が小さい小気泡 [1-7] や、 λ がある値（例えば水-空気系の場合 0.6 程度）以上における管内テイラー気泡 [8-10] を対象に開発されてきた。しかし、工業機器の配管内で見受けられる様々な形状を有する気泡の物質移動には適用できない。広範囲の λ ($0.2 < \lambda < 1.0$) に適用できる相関式も提案されている [11] が、 $D = 25$ mm の管にのみ、その適用性が確認されている。また、管内テイラー気泡から小気泡まで変化する長時間気泡溶解過程への物質移動相関式の適用を試みた研究例 [12] もあるが、良好な予測は得られていない。

本章では、様々な形状を有する管内単一気泡の物質移動に適用できる Sh 相関式を構築するため、3 種類の鉛直円管 ($D = 12.5, 18.2, 25.0$ mm) を用いて水中 CO_2 気泡溶解実験を実施する。 k_L , Sh は d の時間変化より算出する。そこでまず、 d の測定方法及び k_L , Sh の算出方法を示す。種々の λ における Sh データベースに基づいて、管内でみられる様々な形状に適用できる Sh 相関式を構築する。次に、本相関式を用いて長時間の気泡溶解過程を計算し、実験と計算結果の比較を通して本式の溶解過程に対する適用性を検証する。また、種々の初期気相内ガス成分比における長時間気泡溶解過程についても予測精度を検証する。

2.2 実験装置及び測定方法

2.2.1 実験装置及び実験方法

実験装置の概略を図 2.1 に示す．実験装置は下部タンク，試験部，上部タンク，ポンプ（イワキ MD-30R），流量計（日本フローセル SHK-1 型），二台の高速度ビデオカメラ（Integrated Design Tool, M3），二台の LED 光源（アールエスコンポーネンツ株式会社, NSPG510AS, SLI-580UT3F），光学フィルタ（株式会社ケンコー, MCPO1, MCR1），四台の z 軸ステージアクチュエータ（SUS, SA-S6AM），ファイバセンサ（OMRON, E32-T16WR）から構成されている．試験部には気泡撮影時の屈折の影響を抑えるためフッ化エチレンプロピレン (FEP) 樹脂製の円管を用いた．円管には管内径 D が 12.5, 18.2, 25.0 mm の 3 種類を用いた．上部タンク内水面から撮影位置までの距離は 1900 mm とした．試験部内の液相には純水製造装置（Millipore, Elix 3.0）を用いて精製した純水を用いた．また，試験部をアクリル製矩形管内に挿入し，間に水を満たした．水の屈折率 (1.333) と FEP の屈折率 (1.338) はほぼ等しいため，光の屈折による歪みを低減した気泡画像を取得できる．空調で室温を一定にし，また円管とアクリル管の間に満たした水の温度を低温循環恒温水槽（ラウダ社, アルファ RA8, 温度測定精度 ± 0.05 °C）を用いて一定に保つことで，試験部内溶液温度 T を 25 ± 1.0 °C に保った．温度測定にはデジタル温度計（佐藤計量器, SK-1250MC, 測定精度 ± 0.6 °C）を用いた．デジタル温度計は測定前に低温循環恒温水槽を用い校正した．

CO₂ は，ボンベ（住友精化株式会社, 純度 99.9 vol.%）からシリンジ（HAMILTON, 1.0, 5.0 ml, TERUMO, 20 ml）を用いて採取し，下部タンクに注入した．注入した CO₂ を下部タンク内に設置した半球形のカップに一度溜め，カップを回転させることで，単一気泡を試験部に投入した．

試験部内を上昇する気泡を二台の高速度ビデオカメラで互いに直交する二方向から撮影した（図 2.2）． k_L 及び Sh を測定するための静止水実験では，カメラと LED を z 軸ステージアクチュエータに取り付けて気泡を追跡しながら撮影した．アクチュエータは気泡の上昇速度と同程度の一定速度で動作するように設定した．四台のアクチュエータはリレー回路で制御されており，アクチュエータのスイッチが入ると同時に作動する．アクチュエータの下側にファイバセンサを設置し，気泡がセンサ部を通過するとアクチュエータにスタート信号が入るようにした．ただし，気泡がセンサ部を通過してから撮影範囲に入るまでには時間差があるため，センサとアクチュエータのリレー回路の間にタイマ（Panasonic, ATL5111）を設けて，気泡が撮影範囲内に入った時にアクチュエータが動き出すように設定した．気泡の長時間溶解過程を調べるための実験では，静止水中を上昇する気泡の溶解を長時間撮影す

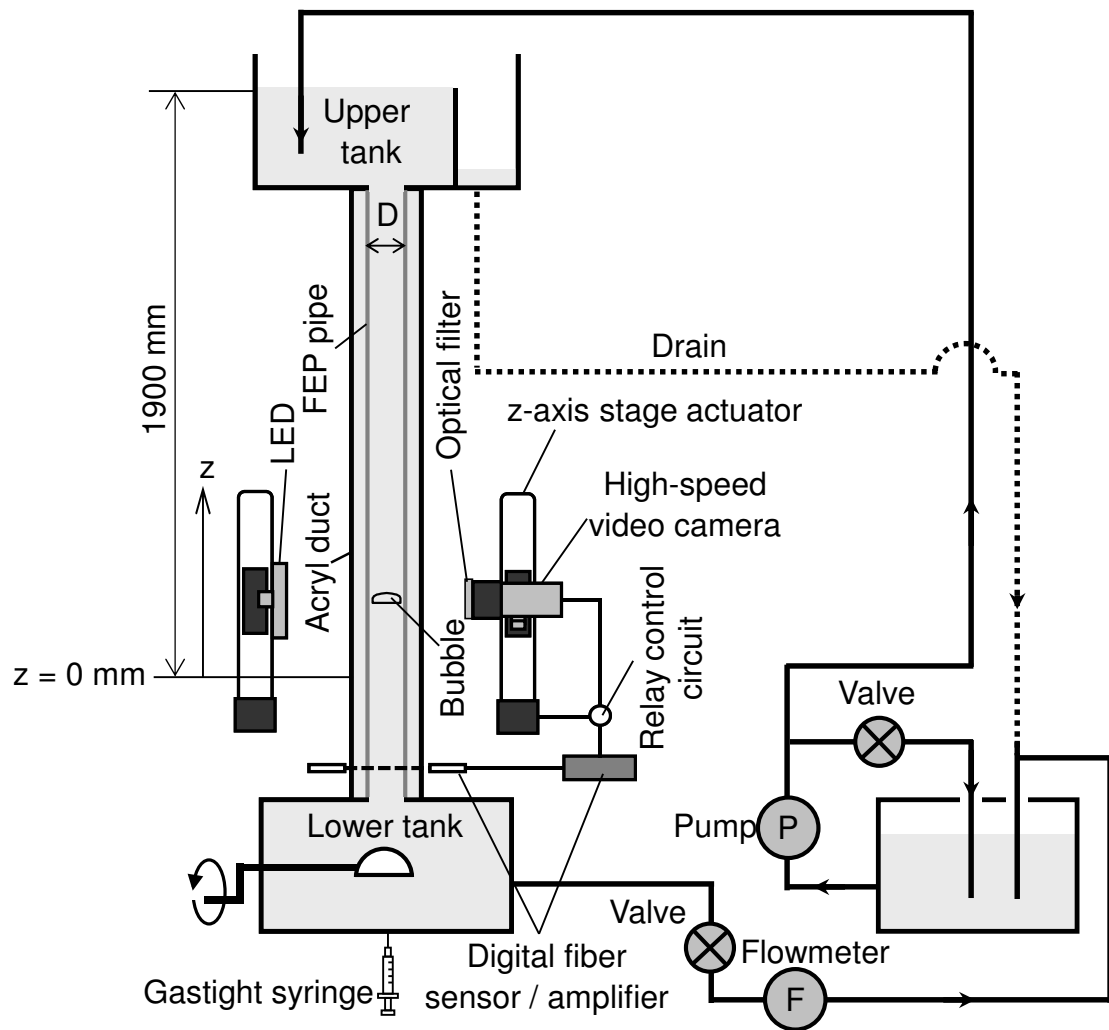


図 2.1 実験装置

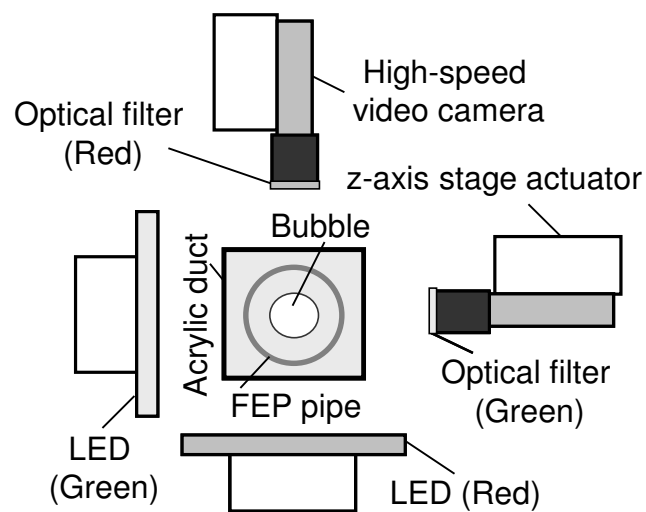


図 2.2 撮影方法

ることは困難であるため、タンクに溜めた水をポンプで循環させ下降流とし、気泡を停滞させて撮影した。下降流の液相レイノルズ数 Re_L 及び平均液相速度 V_L [m/s] は各々 $1200 < Re_L < 5000$, $0.08 < V_L < 0.19$ m/s である。レーザドップラ流速計で測定した管半径方向液相速度分布の測定結果は十分発達した円管内液相速度分布式と良好に一致していること、液相流れが気泡の物質移動に及ぼす影響が小さいことは、既に阿部 [11]により本実験装置を用いて確認されている。静止水及び下降流実験共に実験毎の液相内 CO_2 濃度を一定に保つため、定期的に水を入れ替えた。また、 CO_2 を試験部内に投入する前にポンプで液相を循環した。

静止水実験の撮影条件はそれぞれフレームレート 250 fps, 露光時間 1000 μ s, 解像度 0.04–0.05 mm/pixel とした。下降流実験では、フレームレート 5 fps, 露光時間 200 μ s, 解像度約 0.08 mm/pixel とした。側方光源により気泡の界面で生じる反射・散乱光を低減するために、光源には赤色、緑色の LED を用い、それぞれのカメラの前面には対向する LED の光の波長のみを通す光学フィルタを取り付けた。

2.2.2 気泡径及び気泡上昇速度の測定方法

Hosokawa & Tomiyama [13]は、二方向画像から気泡形状を再構成して気泡体積、気泡径及び気泡上昇速度を算出する手法を提案し、球形及び楕円体形の気泡に適用している。本研究では彼らの手法を用いた。気泡形状の再構成手順を以下に示す。

- (1) 二台の高速度ビデオカメラを用いて、互いに直交する二方向から気泡の正面、側面画像をステレオ撮影する（図 2.3(a)）。
- (2) 両撮影画像を二値化し、気泡と背景に分離する（図 2.3(b)）。
- (3) 気泡の水平断面の形状は楕円形と仮定する。ここで、楕円板の長径と短径の長さは、各々の気泡画像より得られる水平方向の長さ（図 2.3(c)中の L_{Ri} 及び L_{Gi} ）とする。また、楕円板の厚さ Δl_p [m]は気泡画像 1 pixel の長さとする。
- (4) 鉛直方向に楕円板を積層して気泡形状を再構成する（図 2.3(d)）。

気泡体積 Θ_B [m³]及び気泡の球体積等価直径 d [m]は次式で求められる。

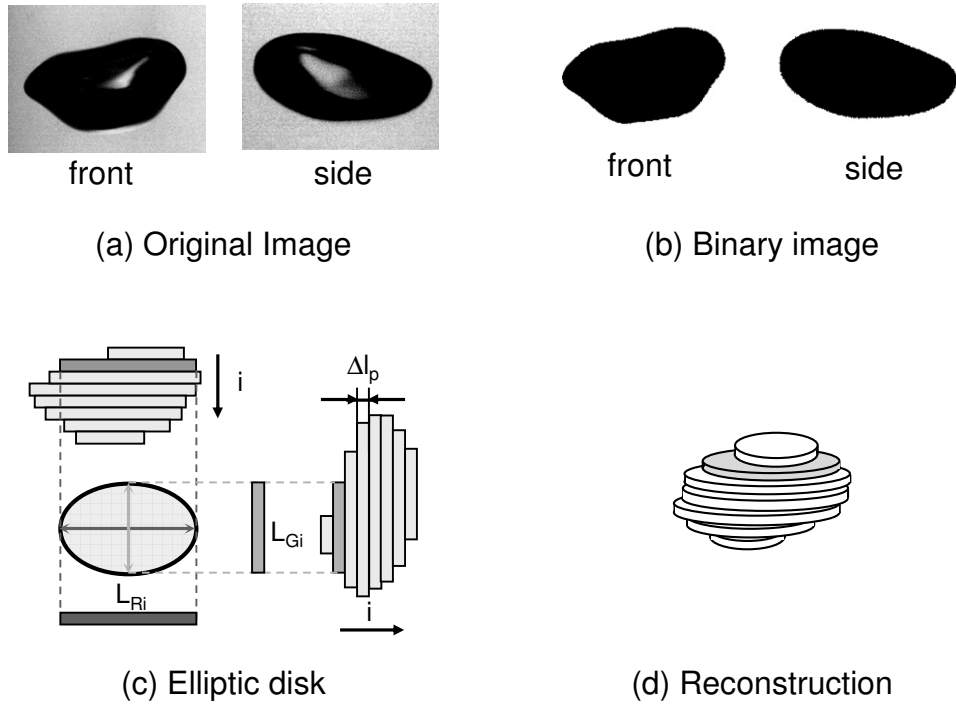


図 2.3 画像処理方法

$$\Theta_B = \frac{\pi d^3}{6} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\pi L_{Ri} L_{Gi} \Delta l_p}{4} \right) \quad (2.1)$$

ここで、 N は鉛直方向に積層する円板の総数である．管内を上昇する単一空気泡を測定し、本画像処理手法の妥当性を評価する．図 2.4 に気泡径 d の時間変化及び気泡形状を示す． D は 25 mm, d は 9.85 mm とした．図中 τ は撮影開始時点を 0 とした時間，白丸は二方向から撮影した気泡画像から算出した気泡径，四角及び三角はそれぞれ一方向から撮影した気泡画像から算出した気泡径，実線は真値である．一方向から撮影した気泡画像から算出した気泡径は，気泡の水平断面の形状を円と仮定している．二方向画像から算出した気泡径は，一方向画像から算出した気泡径より高精度で評価されている．二方向画像を用いた気泡径測定の不確かさ（95%信頼度，サンプリング数 250）は最大 2.1%であった．気泡上昇速度 V_B [m/s]は鉛直方向座標 z [m]の時間変化より求めた．テイラー気泡では気泡先端位置を鉛直方向座標とした．小気泡では界面振動が大きいため，重心位置 z_B [m]を鉛直方向座標とした． z_B は次式で与えられる．

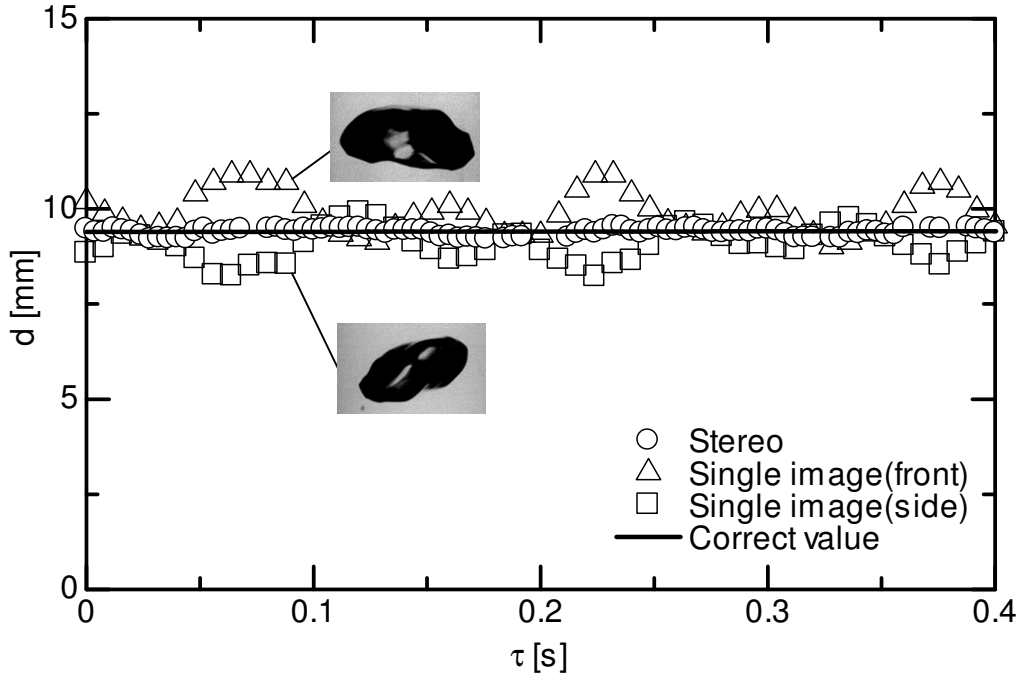


図 2.4 空気泡の気泡径時間変化

$$\frac{\pi d^3}{6} z_B = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\pi L_{Ri} L_{Gi} \Delta l_p}{4} \right) z_i \quad (2.2)$$

ここで、 z_i は i 番目の楕円板の重心位置（円板の中心）[m]である． z の時間変化より最小二乗法を用いて線形補間式（ $z = at + b$ ）を求め、傾きを $V_B (= a)$ とした． V_B 測定の不確かさ（95%信頼度）は最大 0.1%であった．

2.2.3 物質移動係数の測定方法

気泡径の時間変化から物質移動係数 k_L [m/s]及びシャーウッド数 Sh を求める方法を以下に述べる．

単一 CO_2 気泡の物質質量 m [mol]の時間変化率は、次式で与えられる．

$$\frac{dm}{dt} = -\pi d^2 k_L (C^* - C_0) \quad (2.3)$$

液相中の CO_2 の濃度 C_0 [mol/m³]は、気泡表面におけるガス成分濃度 C^* [mol/m³]に

比べて非常に小さいため無視できるものとする． C^* はヘンリーの法則により与えられる．ヘンリーの法則を次式で示す．

$$P(z)X = \frac{C^*}{C^* + C_V} H \quad (2.4)$$

ここで $P(z)$ は気泡内圧 [Pa], X は気相内モル分率, C_V は水のモル濃度 [mol/m³] (55.4 kmol/m³), H はヘンリー定数 [Pa] である． C^* は C_V より十分に小さい ($C^*/C_V \sim 6.1 \times 10^{-4}$) ことを考慮すると, C^* は次式で与えられる．

$$C^* = \frac{C_V P(z) X}{H} \quad (2.5)$$

X は気泡体積と気泡内ガス成分濃度の関係式より算出した [11]． X を任意の時刻の気相体積から算出する方法は付録 A に示す． $P(z)$ は次式で表せる．

$$P(z) = P_{am} + \rho_L g h(z) + \frac{4\sigma}{d} \quad (2.6)$$

ここで P_{am} は大気圧 [Pa], ρ_L は液相密度 [kg/m³], g は重力加速度 [m/s²], σ は表面張力 [N/m], $h(z)$ は上部タンクの水面から気泡位置までの気泡の鉛直方向位置 [m] である．右辺第3項は, 第1, 2項に比べて非常に小さいため無視する．したがって,

$$P(z) = P_{am} + \rho_L g h(z) \quad (2.7)$$

式(2.5)を式(2.3)に代入すると, k_L は次式で表せる．

$$k_L = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{H}{C_V P(z) X} \frac{dm}{dt} \quad (2.8)$$

理想気体を仮定して, 状態方程式 ($\pi d^3 P(z) X / 6 = mRT$) を用いると物質量の時間変化

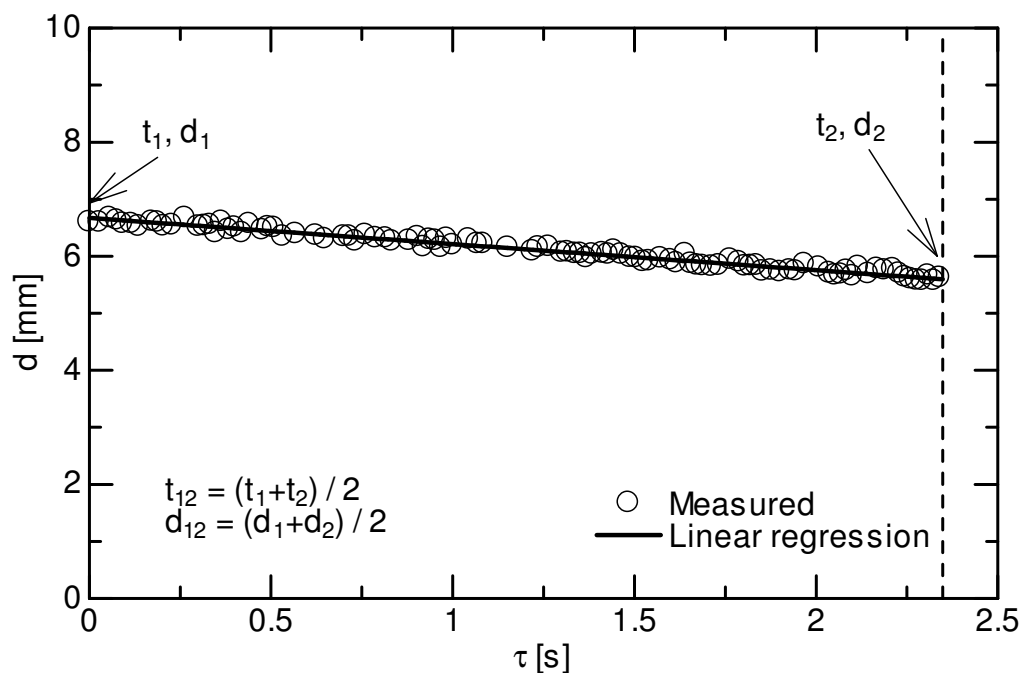


図 2.5 気泡径の時間変化

表 2.1 水に対する CO₂ の物性値 (298 K, 101.3 kPa) [14, 15]

H [GPa]	C^* [mol/m ³]	C_0 [mol/m ³]	D_L [m ² /s]
0.166	34	0.011	1.9×10^{-9}

dm/dt は次式で表せる.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi}{6RT} \frac{d[P(z)Xd^3]}{dt} \quad (2.9)$$

ここで, R は一般ガス定数 [J/(K·mol)], T は温度 [K]である. 式(2.9)を式(2.8)に代入すると, 次式を得る.

$$k_L = \frac{H(P_2 X_2 d_2^3 - P_1 X_1 d_1^3)}{6RT d_{12}^2 C_V P_{12} X_{12} (t_2 - t_1)} \quad (2.10)$$

ここで, 添字 1, 2, 12 は各々撮影開始時の時間 t_1 , 撮影終了時の時間 t_2 , 中間地点での時間 $t_{12} = (t_1 + t_2)/2$ を意味する. 図 2.5 に管内静止水中を上昇する CO₂ 気泡の

気泡径時間変化を例示する．気泡径変化はほぼ直線的であるため，実験データより線形補間した．気泡径 d_1 , d_2 は補間した式より算出する．式(2.10)中 P_1 , P_2 は時刻 t_1 , t_2 で測定した気泡位置 z を式(2.7)に代入して算出する．測定した k_L より Sh を算出する．

$$Sh = \frac{k_L d}{D_L} \quad (2.11)$$

ここで D_L は拡散係数 [m^2/s] である． k_L 及び Sh 算出時に用いた水に対する CO_2 の物性値 [14, 15] を表 2.1 に示す．

2.3 物質移動に及ぼす管壁の影響

2.3.1 気泡形状及び気泡上昇速度

図 2.6 に 3 種類の管径を用いて撮影した水中気泡の画像の一例を示す．本実験では d と D の比 λ ($= d/D$) の範囲は 0.18 から 1.8 であった．本 λ 範囲において，楕円体形，揺動形，冠球形，テイラー気泡形の気泡形状が確認された． $\lambda = 0.20, 0.41, 0.72$ の気泡表面には表面張力波がみられ，界面振動が非常に大きい．またテイラー気泡では，気泡下部に界面振動がみられる．

V_B の測定結果を図 2.7 に示す．図中の λ_T は気泡がテイラー気泡となった時の管径比を示す． $\lambda < \lambda_T$ では， V_B は d の増加に伴って減少する． $\lambda > \lambda_T$ では，速度が一定となりテイラー気泡となる．図中実線は，中原 [16] により提案された管内水中単一気泡に対する気泡上昇速度式である．

$$V_B = \begin{cases} K_W^{-1/2} V_{B0} & \text{for } \lambda \leq \lambda_T \\ Fr \sqrt{\frac{(\rho_L - \rho_G) g D}{\rho_L}} & \text{for } \lambda > \lambda_T \end{cases} \quad (2.12)$$

$$\lambda_T = 0.394 \exp(2.93 / Eo_D^{1/2}) \quad (2.13)$$

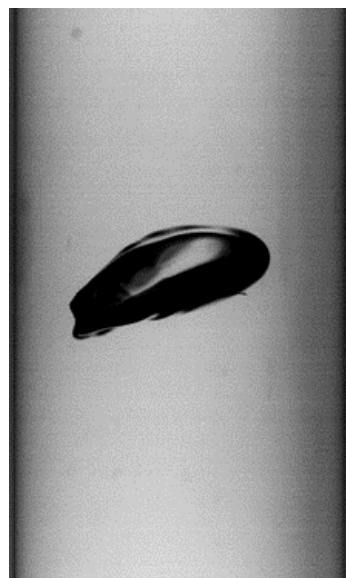
$$K_W = \max[1, 4(1.13e^{-\lambda} + (1 - \lambda^2)^{1.5})^{-2}] \quad (2.14)$$



λ 0.20

D [mm] 25

(a) 扁平楕円体形



0.41

25

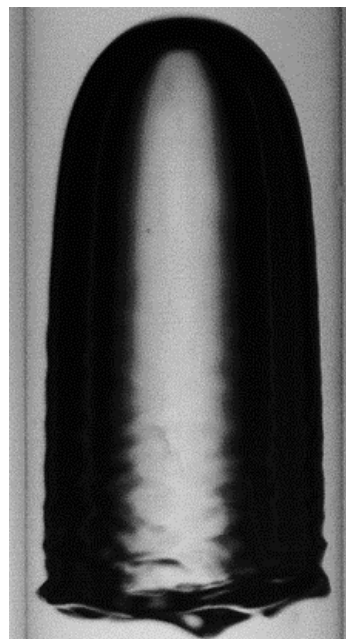
(b) 揺動形



λ 0.72

D [mm] 18.2

(c) 冠球形



1.23

12.5

(d) テイラー気泡形

図 2.6 気泡形状

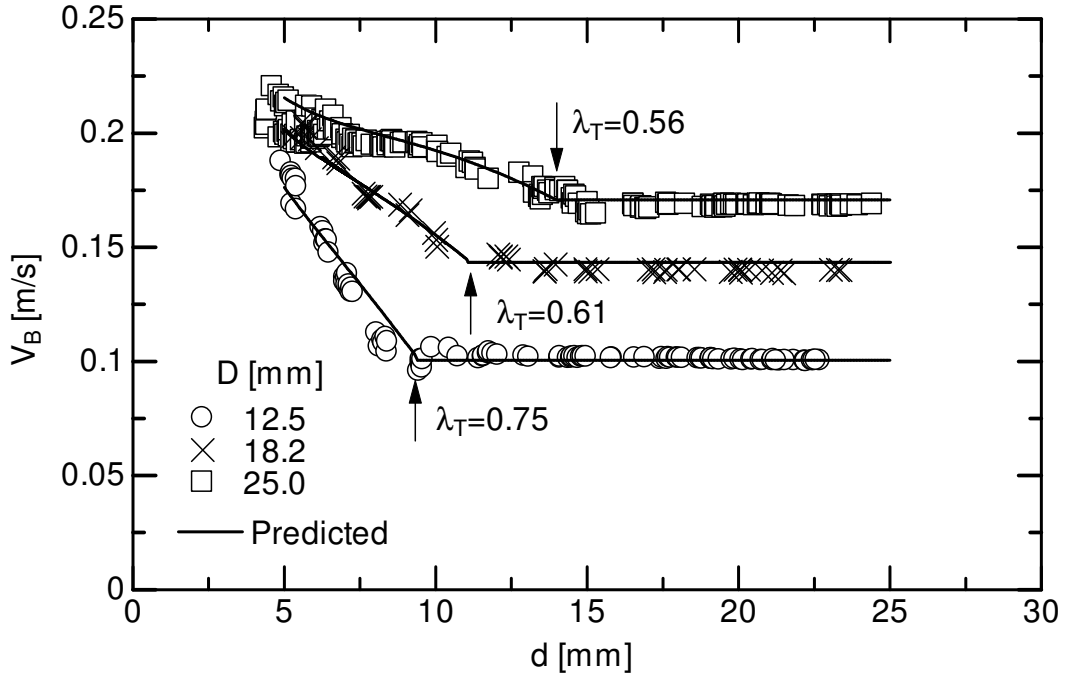


図 2.7 気泡上昇速度

ここで、 K_W は壁効果因子、 ρ_G は気相密度 [kg/m^3]である。 ρ_G はガス成分、表面張力、気泡内圧等から影響を受ける。しかし ρ_G は ρ_L より十分小さい ($\rho_G/\rho_L \sim 2.0 \times 10^{-3}$) ため、 ρ_G が式(2.12)に及ぼす影響は小さい。無限静止液中の単一気泡の上昇速度 V_{B0} [m/s]は、次式で表せる。

$$V_{B0} = \sqrt{\frac{4(\rho_L - \rho_G)gd}{3C_D\rho_L}} \quad (2.15)$$

ここで、抗力係数 C_D は Tomiyama らの式 [17]で評価する。

$$C_D = \max \left[\min \left[\frac{16}{Re} (1 + 0.15Re)^{0.687}, \frac{48}{Re} \right], \frac{8}{3} \frac{Eo}{Eo + 4} \right] \quad (2.16)$$

エトベス数 Eo は次式で定義される。

$$Eo = \frac{(\rho_L - \rho_G)gd^2}{\sigma} \quad (2.17)$$

式(2.12)中のフルード数 Fr は Wallis の式 [18]で与えられる.

$$Fr = 0.345[1 - e^{(3.37 - Eo_D)/10}] \quad (2.18)$$

エトベス数 Eo_D は次式で定義される.

$$Eo_D = \frac{(\rho_L - \rho_G)gD^2}{\sigma} \quad (2.19)$$

式(2.12)は実験結果を良好に予測できている. そこで, 式(2.12)を長時間気泡溶解過程の計算に用いる.

2.3.2 物質移動係数

各 D における物質移動係数 k_L [m/s]を図 2.8 に示す. $\lambda < \lambda_T$ の小気泡では, d の増加に伴って k_L は減少している. 一方 $\lambda > \lambda_T$ のテイラー気泡では, k_L は d に依らずほぼ一定の値となる. 楕円体形, 揺動形, 冠球形の単一気泡の物質移動に適用できる k_L 相関式と本測定結果との比較も図示する. Baird & Davidson [2]と Johnson ら [5]の k_L 相関式を次式に示す.

Baird & Davidson [2]

$$k_L = 0.975d^{-1/4}D_L^{1/2}g^{1/4} \quad (2.20)$$

Johnson ら [5]

$$k_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_L V_B}{0.0045 + 0.2d} \right)^{1/2} \quad 6.0 < d < 40 \text{ mm} \quad (2.21)$$

上式中の V_B の計算には式(2.12)を用いた. 図より, 式(2.20)及び(2.21)から計算した k_L は小気泡からテイラー気泡を含む本測定結果を過小評価している. 図 2.9 に Sh と気泡レイノルズ数 Re の関係を示す. Re は次式で与えられる.

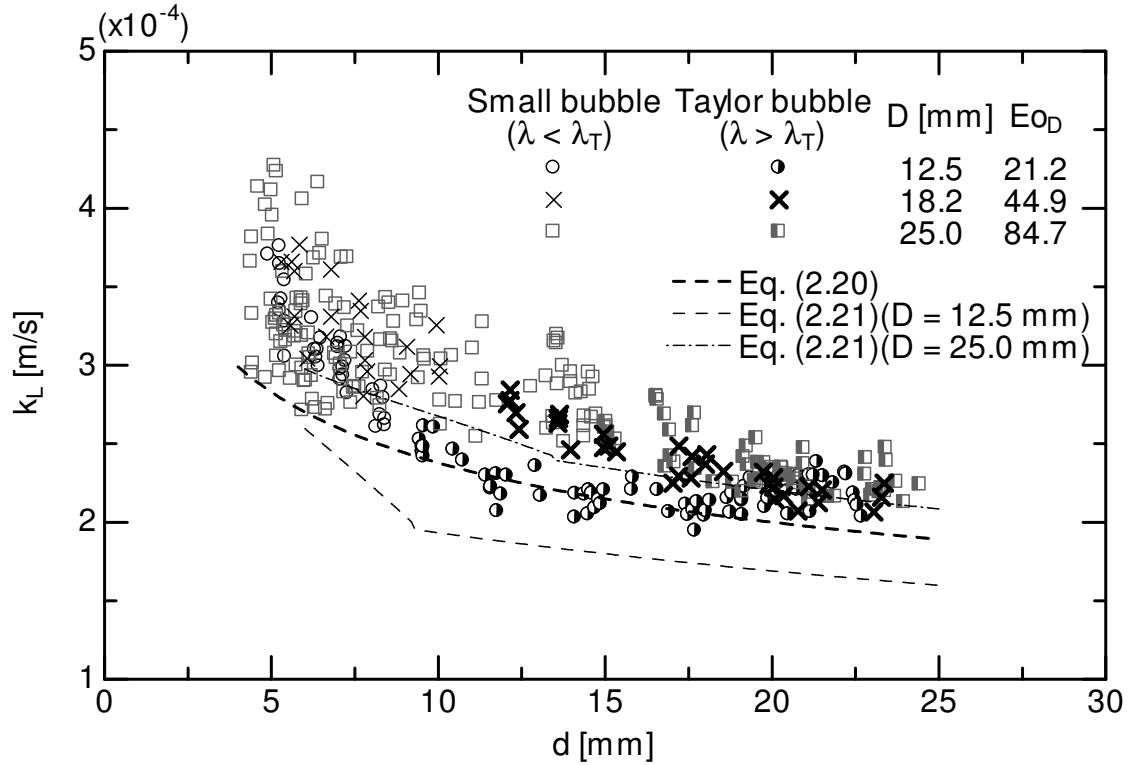


図 2.8 物質移動係数

$$Re = \frac{\rho_L V_B d}{\mu_L} \quad (2.22)$$

ここで、 μ_L は液相粘度 [Pa·s] である。全ての D において Sh は Re とともに増加している。しかしこの増加率は D によって異なる。阿部 [11] が提案した $D = 25$ mm の鉛直円管内単一 CO_2 気泡の物質移動に対する次の Sh 相関式を図中実線で示す。

$$Sh = 0.150 Re^{0.802} Sc^{0.5} \quad 1100 < Re < 4700 \quad (2.23)$$

ここで、シュミット数 Sc は次式で定義される。

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \quad (2.24)$$

式(2.23)は $D = 25$ mm の管内気泡の測定値にのみ一致している。

Heuven & Beek [8] 及び Filla [9] のテイラー気泡に対する物質移動相関式と比較する

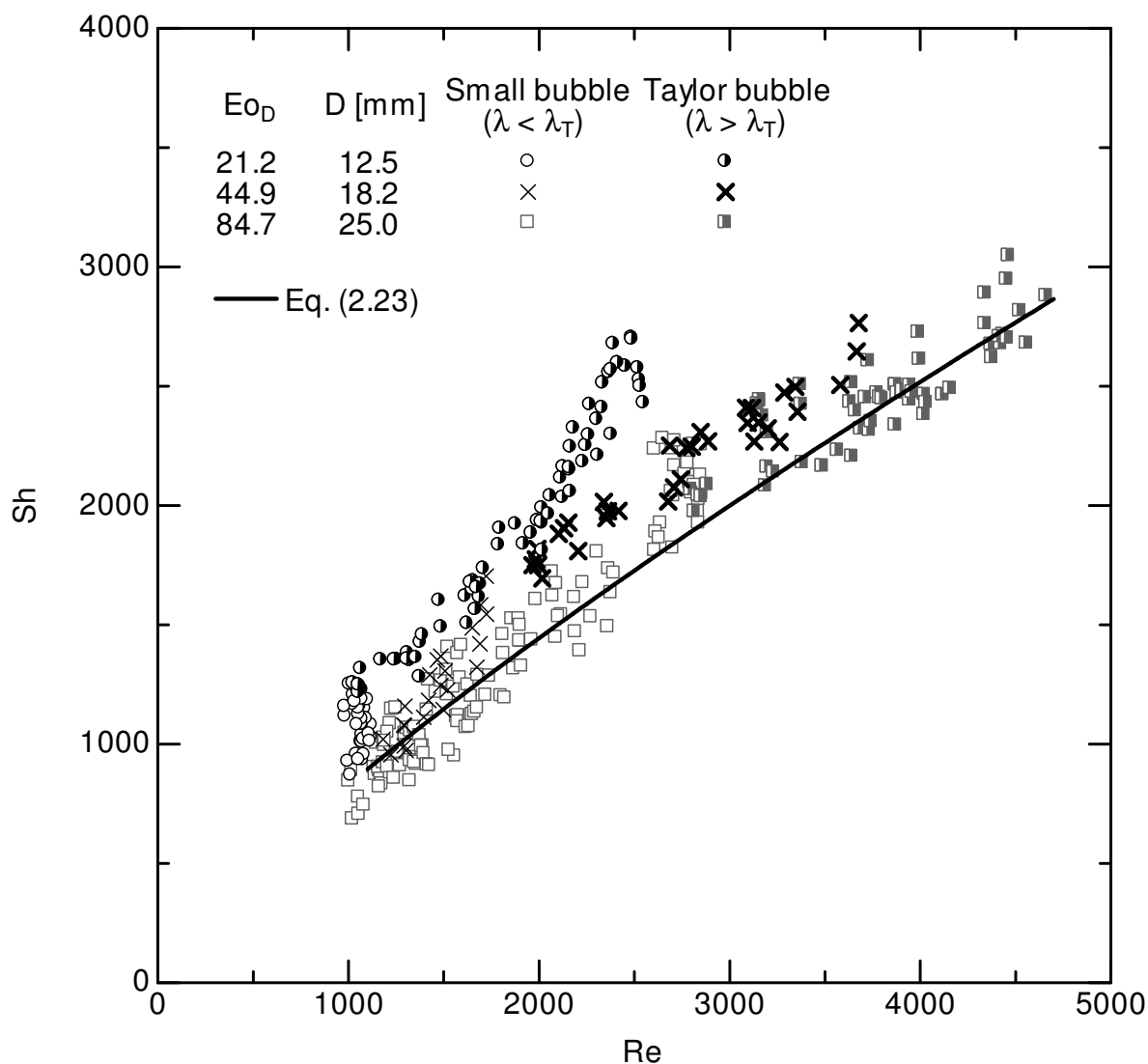


図 2.9 シャーウッド数

ため、横軸をテイラー気泡長さ L_B [m] と D の比 L_B/D 、縦軸を $Sh^*/Pe_D^{1/2}$ とし図 2.10 に示す。相関式との比較には $L_B/D > 1.0$ のテイラー気泡のデータのみを用いた。 Sh^* 及び Pe_D は次式で定義されるシャーウッド数及びペクレ数である。

$$Sh^* = \frac{k_L A}{D_L D} \quad (2.25)$$

$$Pe_D = \frac{V_B D}{D_L} \quad (2.26)$$

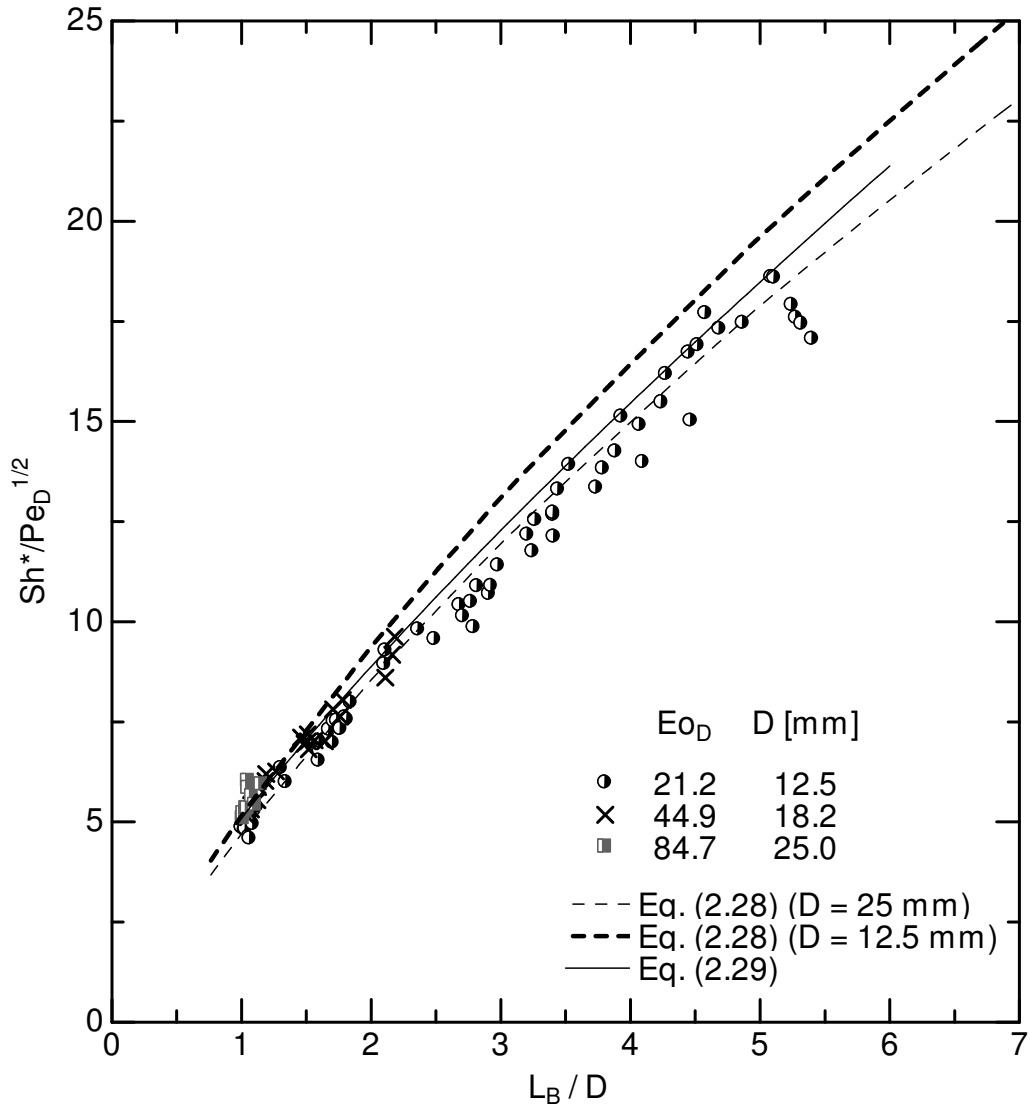


図 2.10 測定したテイラー気泡のシャーウッド数と式(2.28), (2.29)の比較

L_B/D の計算には, 中原の式 [16]を用いた.

$$\frac{L_B}{D} = (0.586 - 0.216\lambda + 0.844\lambda^2)\lambda \quad (2.27)$$

Heuven & Beek [8]の相関式を次式に示す.

$$k_L A = \pi D L_B D_L^{1/2} (g/L_B)^{1/4} f(L_B/D) \quad (2.28)$$

L_B/D の関数 f の値は Clift ら [19] がまとめた表より算出した．本式から $Sh^*/Pe_D^{1/2}$ を求める際に必要となる V_B は式(2.12)を用いた．Filla [9] の相関式を次式に示す．

$$Sh^* = 5.1(L_B/D)^{0.8} Pe_D^{1/2} \quad \text{for } 1.0 < L_B/D < 6.0 \quad (2.29)$$

式(2.28)は D に依存し本測定結果と一致していない．一方，式(2.29)から計算した結果は，本実験結果と概ね一致している．しかし，式(2.29)は管内テイラー気泡のみに適用でき，かつ L_B/D の相関式が必要となる．

小気泡の Sh を Pe に対して図 2.11 に示す．球形および楕円体形単一気泡の物質移動に対する既存の相関式も同図に示す．既存相関式を以下に示す．

Boussinesq [1] (球形気泡)

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2} \quad (2.30)$$

Lochiel & Calderbank [3] (球形気泡)

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{2.9}{Re^{1/2}} \right)^{1/2} Pe^{1/2} \quad (2.31)$$

Lochiel & Calderbank [3] (楕円体形気泡)

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2(1-E^2)^{3/2}}{3E(\sin^{-1}(1-E^2)^{1/2} - E(1-E^2)^{1/2})} \right]^{1/2} Pe^{1/2} \quad (2.32)$$

ここで， Pe は次式で定義される．

$$Pe = \frac{V_B d}{D_L} \quad (2.33)$$

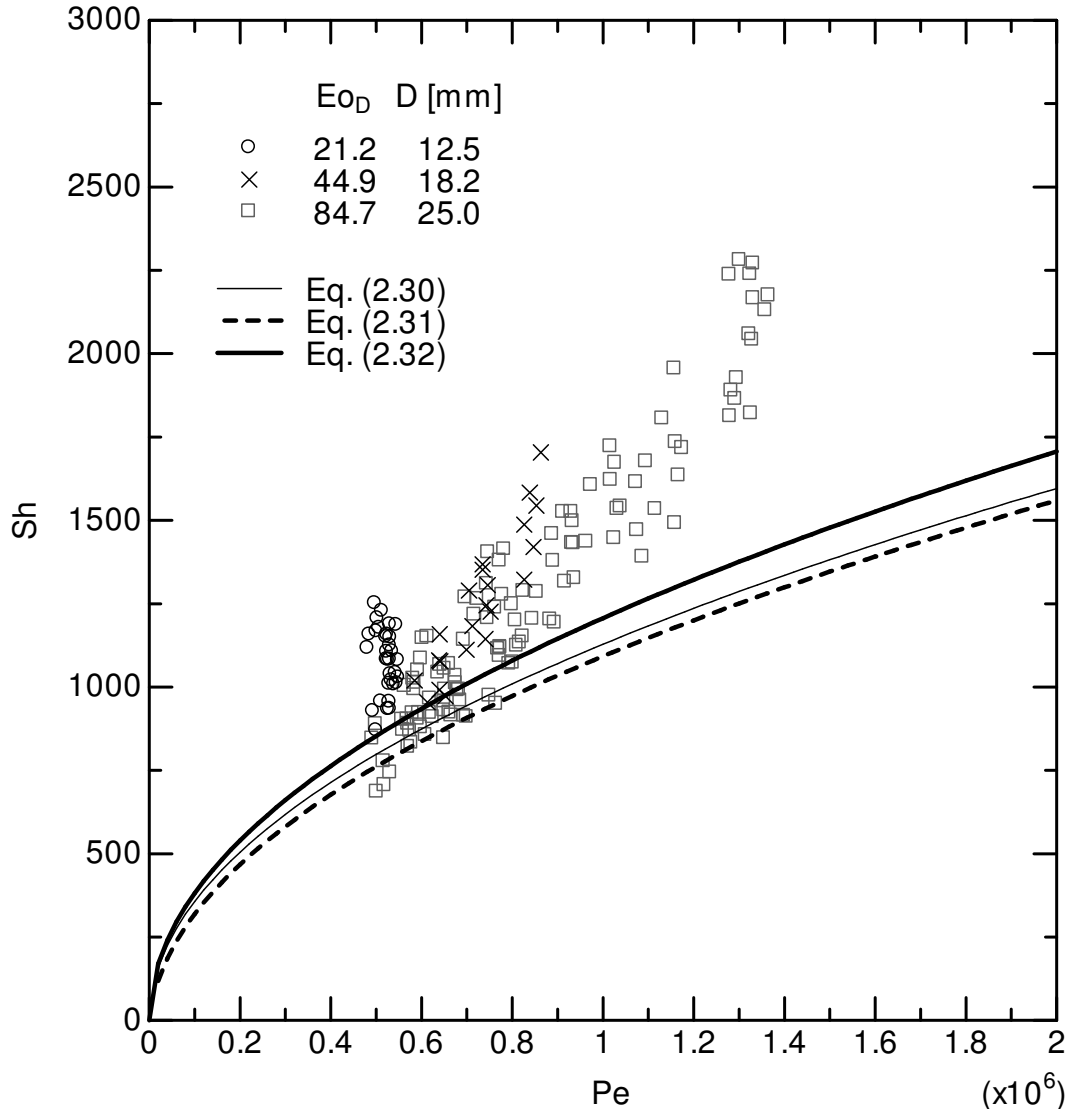


図 2.11 測定した小気泡のシャーウッド数と式(2.30), (2.31), (2.32)の比較

式(2.32)中の E は気泡のアスペクト比であり, 楕円体形気泡の長径 d_H と短径 d_V の比 ($= d_V/d_H$) である. E には, 本実験で撮影した 140 条件の気泡画像より算出した E を平均した値 (0.63) を用いた. 式(2.30), (2.31), (2.32)は測定値を過小評価している.

以上より, $D = 12.5\text{--}25\text{ mm}$ の管内単一小気泡 ($\lambda < \lambda_T$) の物質移動には既存の相関式が適用できない. また, 既存の相関式は管内単一テイラー気泡 ($\lambda > \lambda_T$) の物質移動に適用できるものもあるが, 新たな L_B/D の相関式が必要となる. したがって, 管内でみられる様々な形状を有する単一気泡の物質移動に対する Sh 相関式を構築する必要がある. Sh 相関式を構築する際, 管径の違いを考慮し, 既存の関数系とは異なる形で整理する必要がある.

2.3.3 シャーウッド数相関式の作成

管内でみられる様々な形状を有する単一気泡の物質移動に適用できる Sh 相関式を構築する.

Lochiel & Calderbank [3]は楕円体形気泡に対する $Sh/Pe^{1/2}$ は E の関数で整理できるとしている.

$$Sh / Pe^{1/2} = F(E) \quad (2.34)$$

ここで F は E の関数である. 管内気泡の E は λ に依存する.

一方, Filla [9]の式(2.29)より, テイラー気泡に対する $Sh/Pe^{1/2}$ も気泡形状の関数で表せる.

$$Sh / Pe^{1/2} = f\left(\frac{dD}{A}, \frac{L_B}{D}, \lambda\right) \quad (2.35)$$

ここで L_B/D 及び A も λ の関数である [16]. したがって, 管内気泡に対する Sh 相関式には, 管径比 λ が含まれることがわかる. そこで, 次式で与えられる λ の関数 $G(\lambda)$ 及び Pe で Sh を整理できると仮定する.

$$Sh / Pe^{1/2} = G(\lambda) \quad (2.36)$$

Sh が $G(\lambda)$ 及び Pe で整理できるか否かを確認するため, 縦軸に関数 $G = Sh/Pe^{1/2}$, 横軸に λ をとり, 図 2.12 に示す. G は λ で整理できており, 最小二乗法より次の実験式を得た.

$$G = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}} (1.02\lambda^2 + 0.40\lambda + 1.0) & \text{for } 0.18 < \lambda < 0.61 \\ (0.49\lambda^2 - 0.69\lambda + 2.06) & \text{for } 0.61 \leq \lambda < 1.8 \end{cases} \quad (2.37)$$

以上より, 次の Sh 相関式を得た.

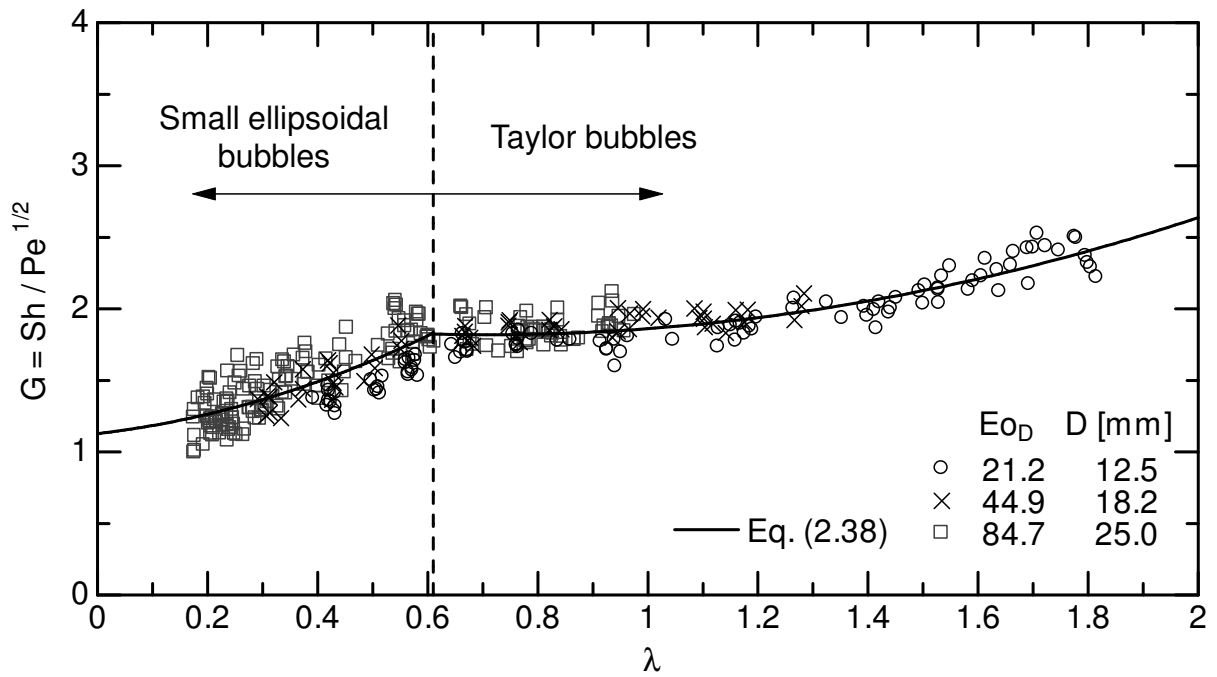


図 2.12 $Sh/Pe^{1/2}$ vs. λ

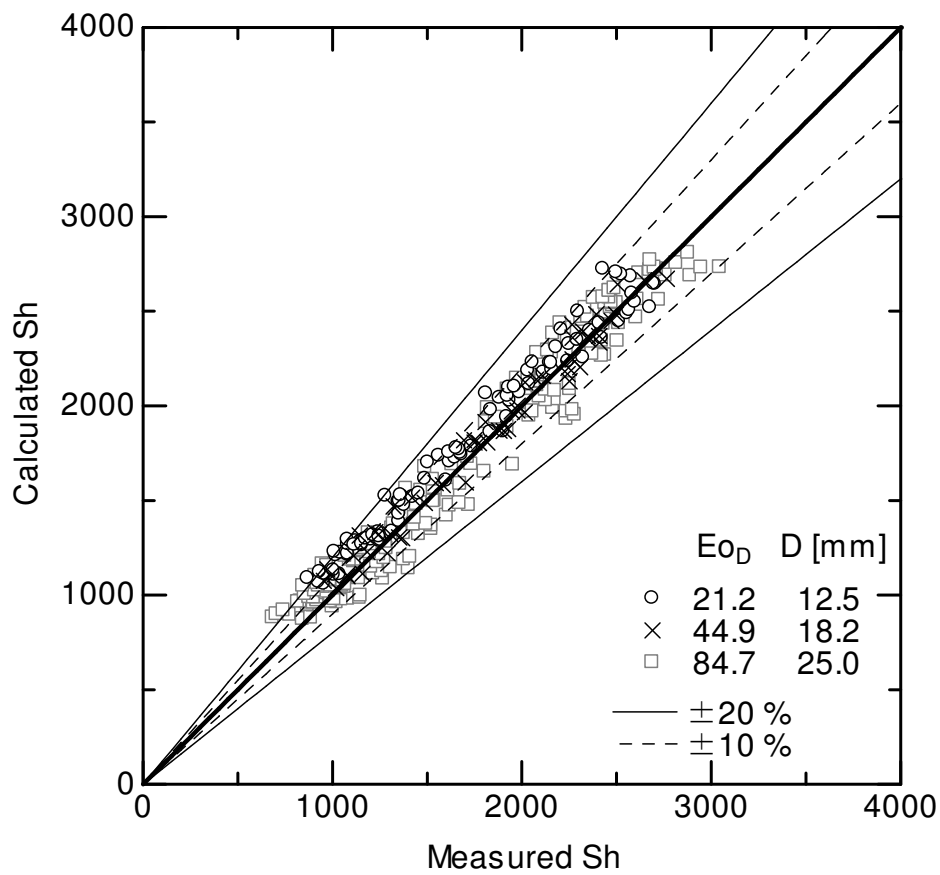


図 2.13 実験データと式(2.38)の比較

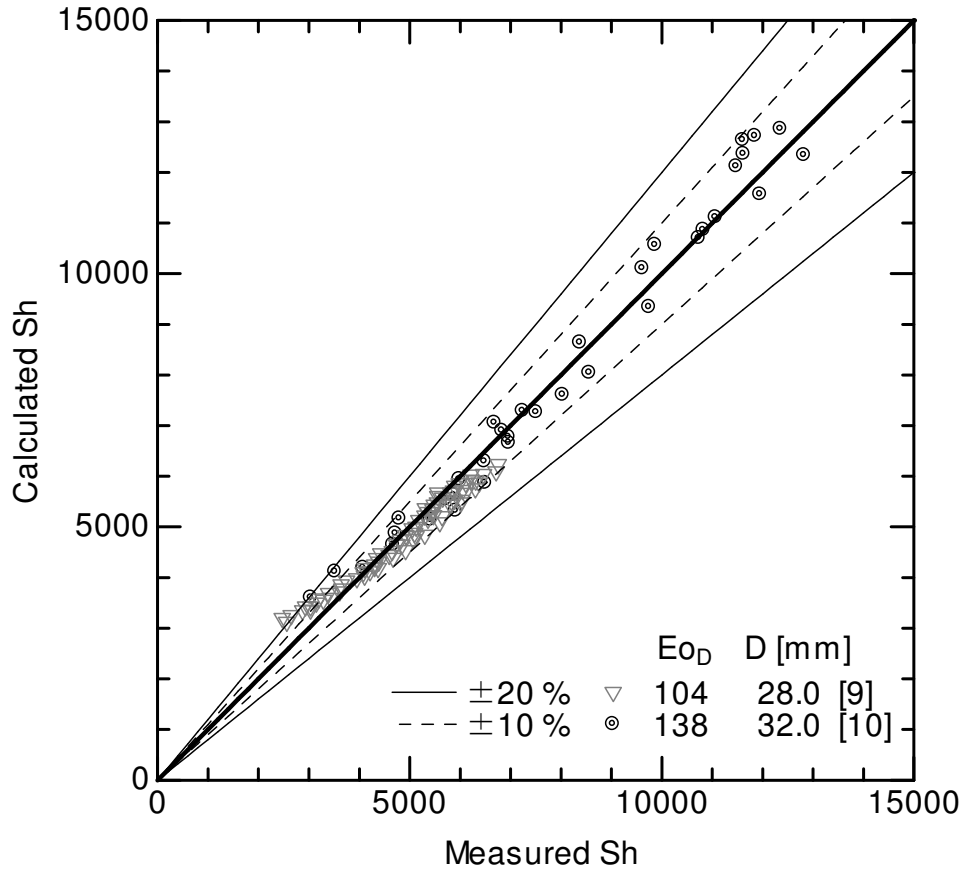


図 2.14 管内テイラー気泡の既存データ [9, 10]と式(2.38)の比較

$$Sh = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}}(1.02\lambda^2 + 0.40\lambda + 1.0)Pe^{1/2} & \text{for } 0.18 < \lambda < 0.61 \\ (0.49\lambda^2 - 0.69\lambda + 2.06)Pe^{1/2} & \text{for } 0.61 \leq \lambda < 1.8 \end{cases} \quad (2.38)$$

なお、 $\lambda = 0$ の時、Boussinesq [1]の無限静止液中球形気泡に対する Sh 相関式 (式 (2.30)) になるようにした．本相関式と測定値の比較を図 2.13 に示す．全実験データのうち 86%は本相関式により $\pm 10\%$ 以内の誤差で評価できている．また，最大誤差は 26%である．

Filla ($D = 28$ mm) [9]及び Esteves & de Calvalho ($D = 32$ mm) [10]による管内単一テイラー気泡の測定値と式(2.38)を比較した図を図 2.14 に示す．彼らは L_B/D に対する Sh^* を測定している．このため，式(2.27)を用いて λ を算出した．Filla [9]はテーパ管を用いて測定しているが $D = 28$ mm とした時に式(2.29)と良好に一致することが確認されているため，彼の測定値は $D = 28$ mm として扱う．本式により全測定データの 86%を $\pm 10\%$ 以内の誤差で評価できている．また，最大誤差は 23%である．し

たがって、本式は $D = 12.5\text{--}32\text{ mm}$, $L_B/D = 1.0\text{--}22$, $\lambda = 0.9\text{--}2.9$ のテイラー気泡の物質移動に適用できる。

2.4 長時間気泡溶解過程

2.4.1 測定結果

下降流中に停滞させた単一 CO_2 気泡の長時間の気泡径変化の一例を図 2.15 に示す。 D , 初期気泡径 d_{in} , 初期モル分率 $X(0)$ はそれぞれ 25 mm , 30.6 mm , 0.999 である。ここで $\tau = 0$ は撮影開始時間であり、実験装置上撮影範囲に到達するまでに既に溶解が進んでいる。気泡径は気泡の溶解により小さくなり、物質移動が平衡状態に達する $\tau > 100\text{ s}$ でほぼ一定の値となる。実験装置は大気開放しているため、気泡から CO_2 が水中へ溶解する一方で、水中の N_2 , O_2 が放散している。このため、気泡径が一定となる。平衡状態時の気泡体積は初期気泡体積の約 1.7% である。一方、初期気相内の N_2 及び O_2 の成分比は約 0.1% である。このことは、平衡状態時気泡体積の 1.6% は N_2 及び O_2 の放散によることを示している。したがって、 Sh 相関式から長時間気泡溶解過程を予測する際、水中から気泡内への N_2 及び O_2 の放散を考慮し

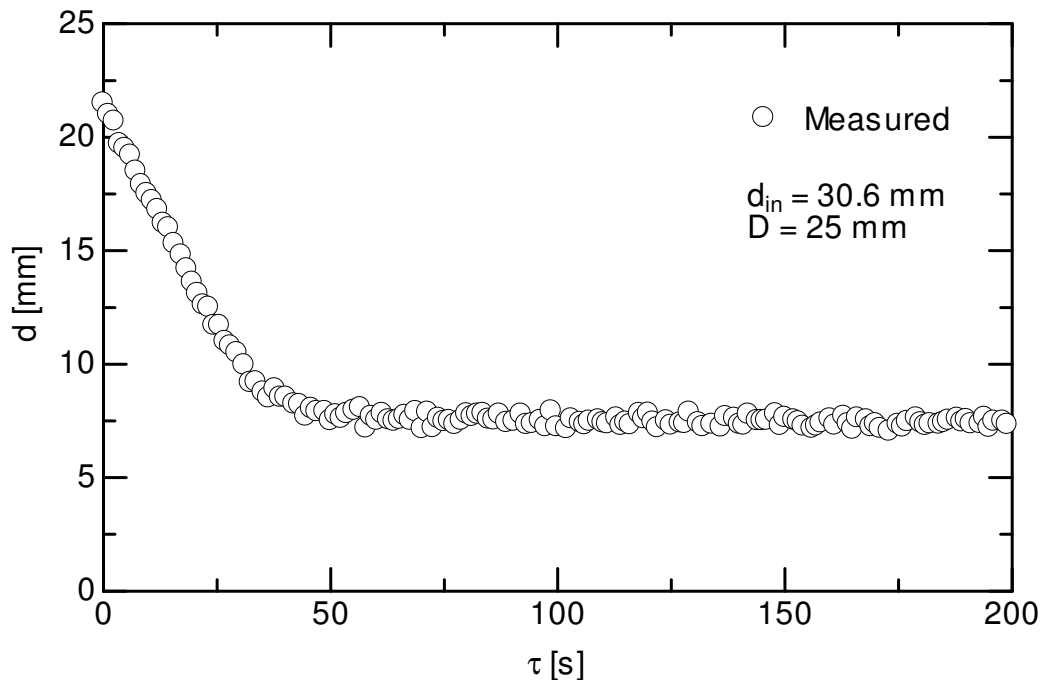


図 2.15 気泡溶解過程の測定結果例

なければならない。

2.4.2 計算方法

Sh 相関式(2.38)を用いて気泡の長時間溶解過程を予測する方法を以下に示す。

- (1) d から Pe を計算する。 V_B の計算には式(2.12)を用いる。
- (2) 式(2.38)を用いて各ガス成分 s ($s = \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$) のシャーウッド数 Sh_s を計算する。次に、式(2.11)を用いて Sh_s から k_{Ls} を計算する。

$$k_{Ls} = \frac{Sh_s D_{Ls}}{d} \quad (2.39)$$

- (3) 式(2.3)を用いて次の時刻のガス成分 s の物質質量 m_s を計算する。

$$\frac{dm_s}{dt} = -\pi d^2 k_{Ls} (C_s^* - C_{0s}) \quad (2.40)$$

水中における各ガス成分の輸送係数には表 2.2 に示す値を用いた [14, 15]。液中のガス濃度 C_{0s} は、大気圧下の空気との相平衡状態を仮定し、体積割合 ($\text{N}_2:\text{O}_2:\text{CO}_2 = 79:21:0.032$) から算出した。この他の水中溶存ガスは微量であるため無視した。また、水蒸気の存在は、本実験条件下での飽和水蒸気圧が 3.2 kPa であり、気泡内圧 (120 kPa) より十分小さいため無視した。 C_{0s} は一定値とする。気泡が一定の高さ $z = z_0$ にあるとすると、 C_s^* は次式で与えられる。

$$C_s^* = \frac{C_V P(z_0) X_s}{H_s} \quad (2.41)$$

ここで気相内モル分率 X_s は次式で与えられる。

$$X_s = m_s / \sum_{s=1}^{Nm} m_s \quad (2.42)$$

表 2.2 水中気泡の輸送係数 ($T = 298 \text{ K}$) [14, 15]

	CO ₂	N ₂	O ₂
H [GPa]	0.166	8.55	4.41
D_L [m ² /s]	1.9×10^{-9}	2.0×10^{-9}	2.3×10^{-9}
C_0 [mol/m ³]	0.011	0.51	0.27

Nm はガス成分の総数である ($Nm = 3$).

(4) 次の時刻の d を理想気体の状態方程式を用いて計算する.

$$d = \left[\frac{6}{\pi} \left(\sum_{s=1}^{Nm} m_s RT / P(z_0) \right) \right]^{1/3} \quad (2.43)$$

(5) (1)に戻り計算を繰り返す.

2.4.3 計算結果と測定結果の比較

下降流実験で得られた長時間の気泡径変化及び相関式(2.38)より長時間溶解過程を計算した結果を図 2.16–2.18 に示す. 縦軸を気泡径 d , 横軸を時間 τ としている. d_{in} は 30.6 mm, $X_{CO_2}(0)$ は 0.999 とした. 各 D における気泡形状変化も同図に示す. 本 d_{in} において, 管内テイラー気泡から小気泡までの長時間気泡溶解過程を測定できた. 計算における d_{in} は, 撮影開始時点での気泡径と同じ値にした. 計算結果は, 長時間水中気泡溶解実験結果と良好に一致している. またガス成分 N_2 , O_2 の放散を考慮せず, CO_2 の溶解のみを考慮した気泡径予測を破線で示す. 実験及び計算結果が大きく異なることから, CO_2 気泡の水中への溶解過程を予測するためには, N_2 , O_2 の放散を考慮しなければならないことがわかる.

初期気相内ガス成分比の異なる気泡[(X_{CO_2} , X_{N_2} , X_{O_2}) = (0.999, 0.079, 0.021), (0.8, 0.16, 0.04), (0.5, 0.40, 0.10)]の長時間気泡溶解過程の実験及び計算結果を図 2.19–2.21 に示す. $X_{CO_2}(0)$ が 0.8, 0.5 の測定誤差は最大 ± 0.04 であった. d_{in} は 26.7 mm とした. 実験結果と計算結果が良好に一致していることから, 式(2.38)は異なる初期気相内ガス成分比, 初期気泡径の長時間気泡溶解過程も良好に予測できるといえる.

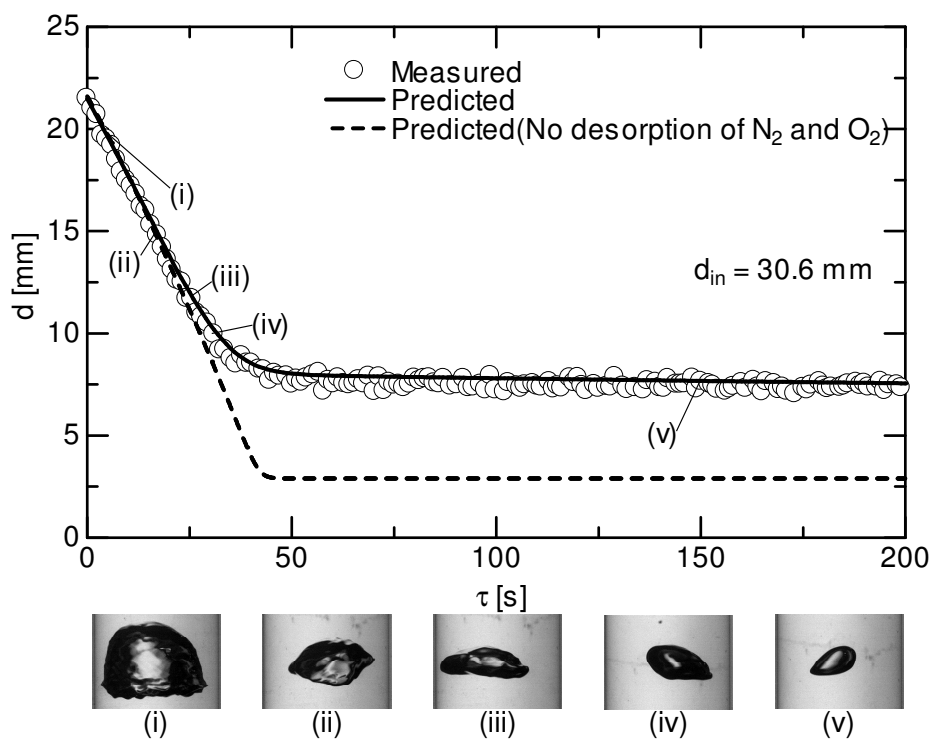


図 2.16 長時間気泡溶解過程 ($D = 25.0$ mm)

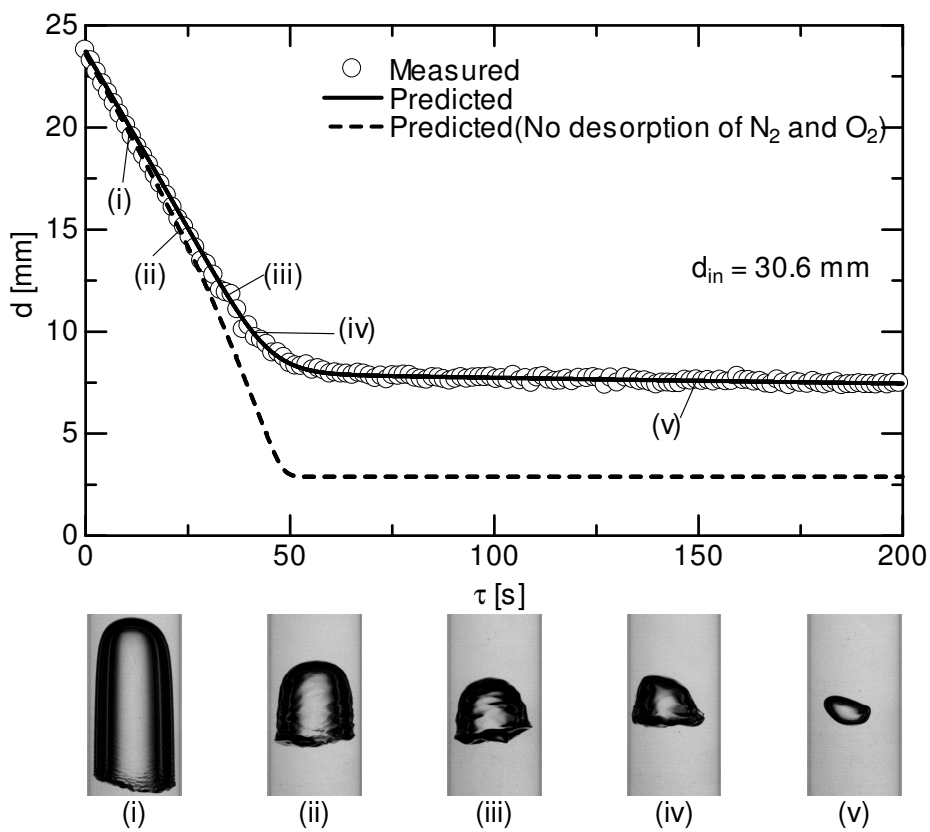


図 2.17 長時間気泡溶解過程 ($D = 18.2$ mm)

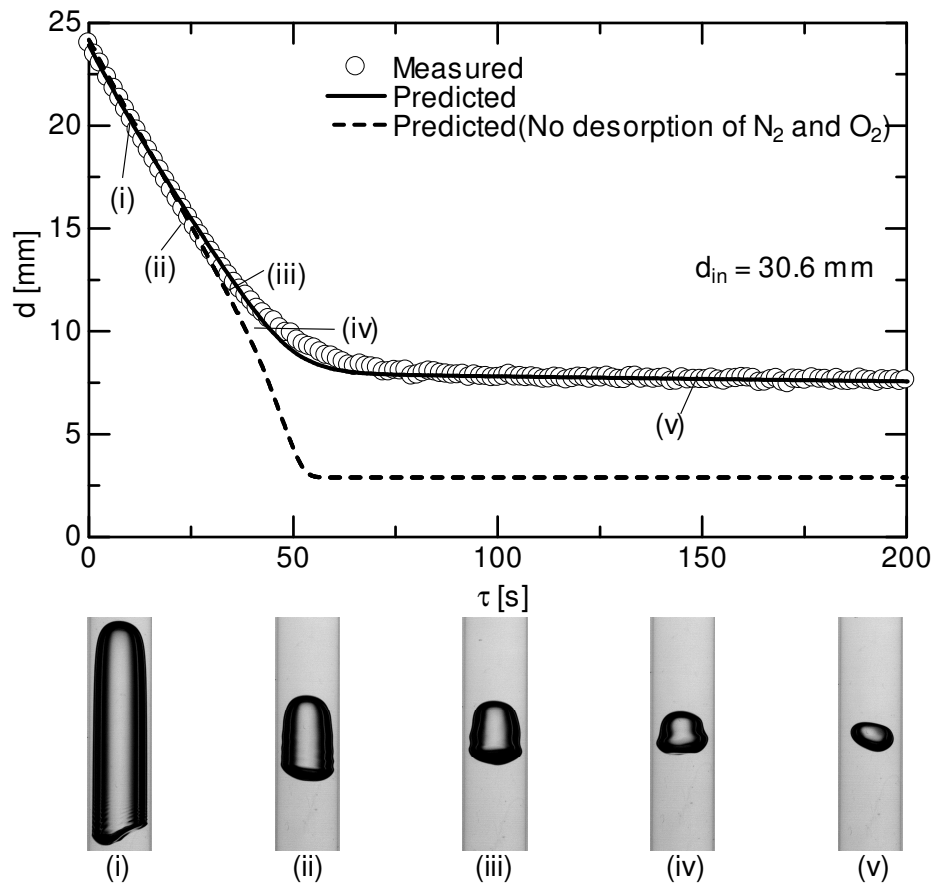


図 2.18 長時間気泡溶解過程 ($D = 12.5$ mm)

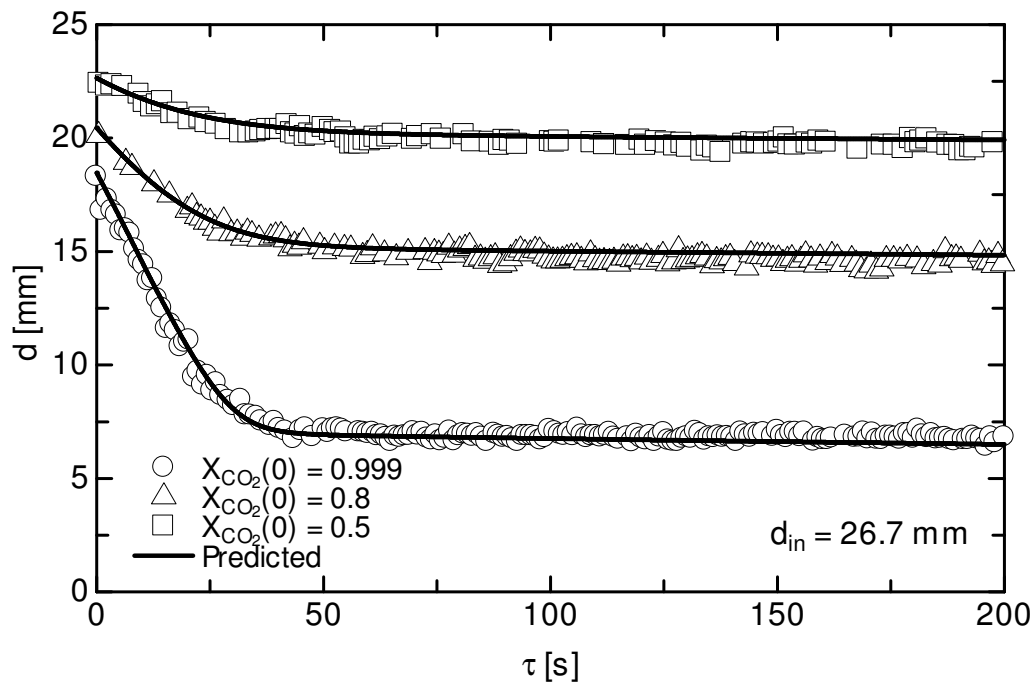
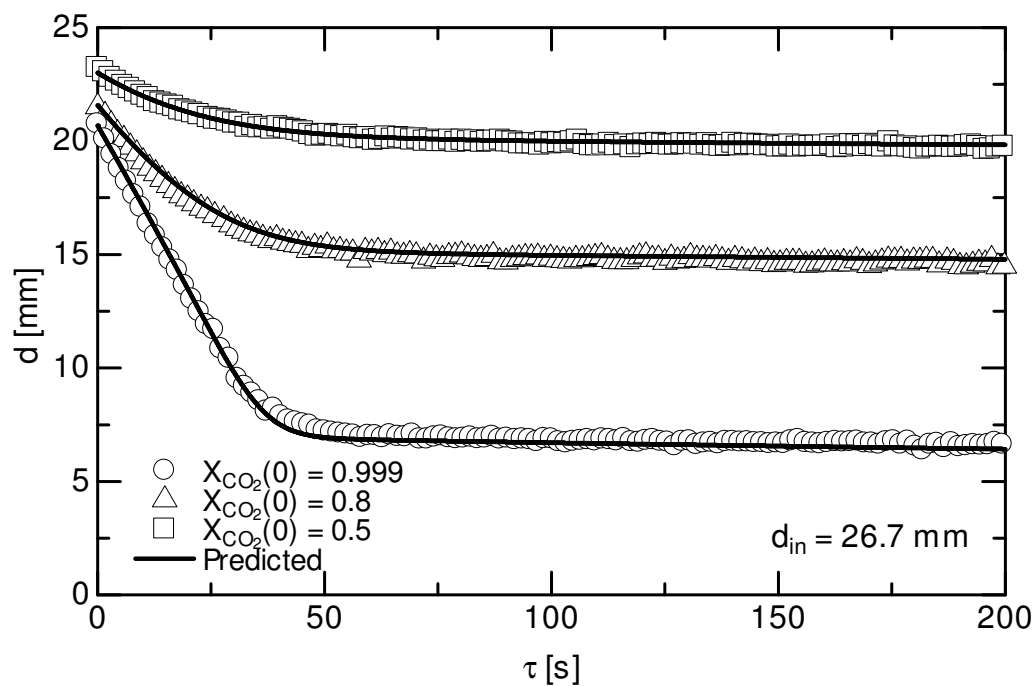
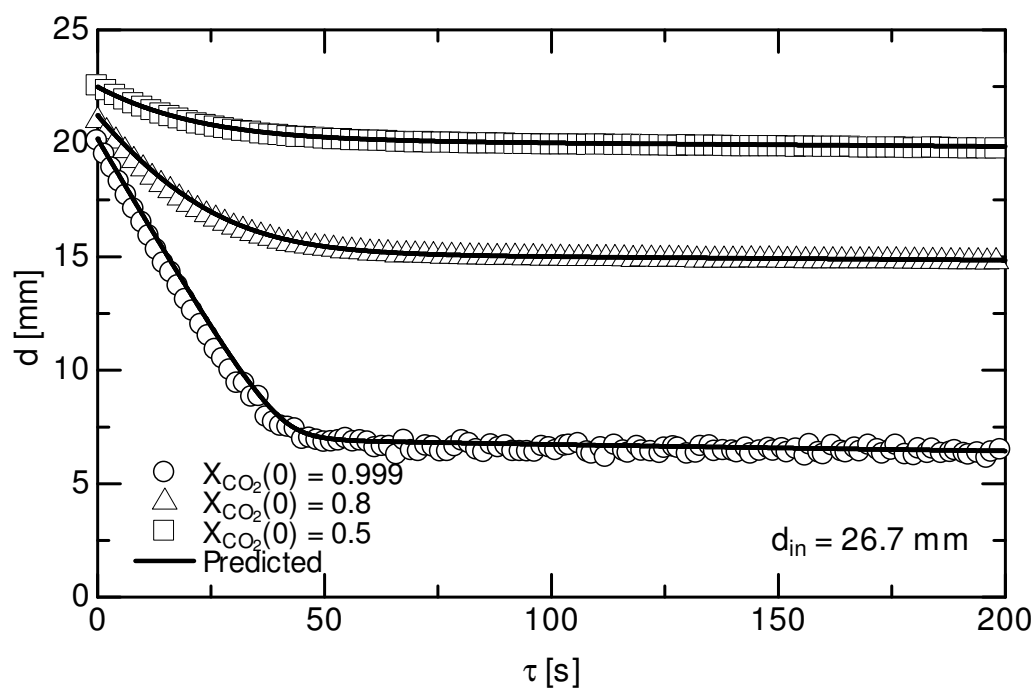


図 2.19 初期気相内成分比の影響 ($D = 25.0$ mm)

図 2.20 初期気相内成分比の影響 ($D = 18.2$ mm)図 2.21 初期気相内成分比の影響 ($D = 12.5$ mm)

2.5 結言

本章では、3種類の鉛直円管（管内径 $D = 12.5, 18.2, 25.0$ mm）を用いて、鉛直円管内水中単一 CO_2 気泡の物質移動に及ぼす管壁の影響を実験的に調べた。まず、気泡撮影画像に画像処理を施し気泡径 d の時間変化を算出し、物質移動係数 k_L 及びシャーウッド数 Sh のデータベースを構築した。 d と D の比 $\lambda (= d/D)$ の範囲は $0.18 < \lambda < 1.8$ とした。 Sh データベースより、管内単一 CO_2 気泡の物質移動に対する Sh 相関式を構築した。次に長時間気泡溶解過程への本式の適用性を検証した。また、初期気相内ガス成分比 ($\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$) の異なる気泡の溶解過程に対する適用性も検証した。本章で得た結論を以下に示す。

- (1) 球形、楕円体形、揺動形、冠球形気泡の物質移動に対する既存の相関式は管壁の影響が大きい小気泡の物質移動を予測できない。
- (2) 測定結果に基づき、様々な形状の単一気泡に適用できる Sh 相関式

$$Sh = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}} (1.02\lambda^2 + 0.40\lambda + 1.0) Pe^{1/2} & \text{for } 0.18 < \lambda < 0.61 \\ (0.49\lambda^2 - 0.69\lambda + 2.06) Pe^{1/2} & \text{for } 0.61 \leq \lambda < 1.8 \end{cases}$$

を提示した。

- (3) 上記相関式は、 $1000 < Re < 5000$, $4.7 \times 10^5 < Pe < 2.4 \times 10^6$, $20 < Eo_D < 85$, $0.18 < \lambda < 1.8$ において、実験データの 86% を誤差 $\pm 10\%$ 以内、最大誤差 26% で整理できる。ここで Re は気泡レイノルズ数、 Eo_D は代表長さに D を用いたエトベス数である。また、本式は $D \leq 32$ mm, $L_B/D < 22$, $\lambda < 2.9$ のテイラー気泡の物質移動も評価可能である。ここで L_B はテイラー気泡長さである。
- (4) N_2 及び O_2 の放散を考慮することで、本式により、様々な気泡径 (5–30.6 mm)、管径 (12.5–25.0 mm)、初期気相内 CO_2 モル分率 (0.5–0.999) に対する管内水中単一 CO_2 気泡の長時間気泡溶解過程を良好に予測できる。

第2章の参考文献

- [1] Boussinesq, J. J., Sur le pouvoir refroidissant d'un courant liquide ou gazeux, *Journal de Mathematiques Pures et Appliquees*, Vol.1 (1905), pp.285–290.
- [2] Baird, M. H. I., and Davidson, J.F., Gas absorption by large rising bubbles, *Chemical Engineering Science*, Vol.17 (1961), pp.87–93.
- [3] Lochiel, A. C. and Calderbank, P. H., Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution, *Chemical Engineering Science*, Vol.19 (1964), pp.471–484.
- [4] Davenport, W. G. and Richardson, F. D., Spherical cap bubbles in low density liquids, *Chemical Engineering Science*, Vol.22 (1967), pp.1221–1235.
- [5] Johnson, A. I., Besik, F. and Hamielec, A. E., Mass transfer from a single rising bubble, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol.47 (1969), pp.559–564.
- [6] Calderbank, P. H., Johnson, D. S. L. and Loudon, J., Mechanics and mass transfer of single bubbles in free rise through some Newtonian and non-Newtonian liquids, *Chemical Engineering Science*, Vol.25 (1970), pp.235–256.
- [7] Guthrie, R. I. L. and Bradshaw, A. V., Spherical capped gas bubbles rising in aqueous media, *Chemical Engineering Science*, Vol.28 (1973), pp.191–203.
- [8] Van Heuven, J. W. and Beek, W. J., Gas absorption in narrow gas lifts, *Chemical Engineering Science*, Vol.18 (1963), pp.377–390.
- [9] Filla, M., Gas absorption from a slug held stationary in downflowing liquid, *Chemical Engineering Science*, Vol.22 (1981), pp.213–220.
- [10] Esteves, M. T. and Guedes de Carvalho, J. R. F., Liquid-side mass transfer coefficient for gas slugs rising in liquids, *Chemical Engineering Science*, Vol.48 (1993), pp.3497–3505.
- [11] 阿部覚, 鉛直管内二酸化炭素－水系気泡流における気液間物質移動に関する研究, (2008), 神戸大学博士論文.
- [12] Tsuchiya, K., Saito, T., Kajishima, T. and Kosugi, S., Coupling between mass transfer from dissolving bubbles and formation of bubble-surface wave, *Chemical Engineering Science*, Vol.56 (2001), pp.6411–6417.
- [13] Hosokawa, S. and Tomiyama, A., Image processing of bubble shape and motion

based on curvature evaluation from bubble image. Proceedings of 6th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, No.6-a-10 (2005-4).

- [14] Himmelblau, D. M., Diffusion of dissolved gases in liquid, Chemical Reviews, Vol.64 (1964), pp.527–545.
- [15] 化学工学会編, 改訂六版 化学工学便覧, (1999), 丸善株式会社.
- [16] 中原祐介, 鉛直流路内単一気泡の終端速度・上昇速度・形状に関する研究, (2003), 神戸大学博士論文.
- [17] Tomiyama, A., Kataoka, I., Zun, I. and Sakaguchi T., Drag coefficient of single bubbles under normal and micro gravity conditions, JSME International Journal Series B, Vol.41, No.2 (1998), pp.472–479.
- [18] Wallis, G. B., One-dimensional two-phase flow, (1964), McGraw-Hill.
- [19] Clift, R., Grace, J.R., Weber, M. E., “Bubble, Drops and Particles” (1978) Academic Press.

第3章

鉛直円管内グリセリン水溶液中単一気泡 の長時間溶解過程

3.1 緒言

気泡の物質移動や溶解過程は、気泡径、気泡形状、気泡上昇速度、界面振動、気液物性、管壁など様々な因子の影響を受ける [1]。従来の研究では、管壁の影響が小さい球形、楕円体形、揺動形、冠球形の単一気泡 [2, 3]や管内単一テイラー気泡 [4, 5]の物質移動に適用できる物質移動係数 k_L やシャーウッド数 Sh 相関式が開発されてきた。また、 k_L , Sh 相関式の長時間気泡溶解過程への適用性を調べた研究例もある [6-8]。これらの研究は水中単一気泡を対象とした例が多いが、水以外の液相中単一気泡の物質移動を調べた研究も見受けられる [9-12]。様々な液相を用いることで、広範囲のシュミット数 Sc 中気泡の物質移動や溶解過程に対する知見が得られ、様々な工業機器に応用することができる。しかし、水以外の液相中における管内単一テイラー気泡から小気泡まで変化する長時間気泡溶解過程のデータベースは不足している。このため、様々な液相中の長時間気泡溶解過程に対する相関式の適用性は検証できていない。

本章ではまず、液相にグリセリン水溶液を用い管内単一気泡の長時間溶解過程を測定する。次に第2章で作成した Sh 相関式(2.38)のグリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程への適用性を検証する。

3.2 実験方法及び実験条件

2.2 節に示した実験装置及び気泡径測定方法を用い、グリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程を測定する。

試験部には管内径 D が 12.5 mm のフッ化エチレンプロピレン (FEP) 樹脂製の円管を用いた。試験部内液相にはグリセリン水溶液、気相には CO_2 (純度 99.9 vol.%)

を用いた．グリセリン水溶液の質量濃度は 20, 50 wt.%とした．グリセリン（キシダ化学株式会社）の純度は 99.0 %以上であり，グリセリンと混合する水には純水製造装置（Millipore, Elix 3.0）により精製した純水を用いた．グリセリンと純水は高密度ポリエチレン製タンクの中で攪拌器を用いて混合した．グリセリン水溶液の物性は温度に強く依存するため [13, 14]，空調で室温を一定にし，また円管とアクリル製矩形管の間に満たした水の温度を低温循環恒温水槽を用いて一定にすることで，試験部内溶液温度 T を 25 ± 0.5 °C に保った．装置内溶液は実験毎の液相内 CO_2 濃度を一定に保つため，定期的に入れ替えた．

長時間気泡溶解過程を撮影するために，グリセリン水溶液をポンプで循環させ，下降流とし，気泡を停滞させて撮影した．下降流の液相レイノルズ数 Re_L 及び平均液相速度 V_L [m/s] は各々 $220 < Re_L < 1400$, $0.08 < V_L < 0.16$ m/s である．本装置において，円管上部から撮影部までの距離は 1850 mm で Langhaar [15] による円管内層流発達条件 ($0.058 Re_{Lmax} D = 1015$ mm) よりも十分大きいため，流れ場は十分発達しているといえる．撮影条件はフレームレート 3 fps, 露光時間 1000 μs , 解像度約 0.08 mm/pixel とした．

気泡溶解過程を Sh 相関式を用いて計算する際，気泡上昇速度 V_B [m/s] の予測式が必要となる．そこで 2.2 節に示した方法を用い，静止グリセリン水溶液中を上昇する気泡の V_B も測定した．静止液実験での撮影条件は，フレームレート 180 fps, 露光時間 1000 μs , 解像度約 0.04 mm/pixel とした．

表 3.1 に質量濃度 20, 50 wt.% のグリセリン水溶液の物性値を示す．比較のため，水の液相物性も同表に示す．質量濃度は電子天秤（島津製電子天秤 EB-3300HW），液相粘度 μ_L [Pa·s] は音叉型振動式（SV 型）粘度計（エー・アンド・デイ株式会社, SV-A10），密度 ρ_L [kg/m³] は標準比重計（JIS B-1525），表面張力 σ [N/m] はキャピラリーチューブ（EM マイスターリングキャップス，管内径 1.02 mm）を用いて測定した． μ_L , ρ_L , σ の測定の不確かさ（95%信頼度）は各々 5.5 %, 0.06 %, 4.0 %であった． μ_L , ρ_L , σ の測定値は文献値 [13, 14] とよく一致した．表中のモルトン数 M は次式で定義される．

$$M = \frac{g(\rho_L - \rho_G)\mu_L^4}{\rho_L^2 \sigma^3} \quad (3.1)$$

ここで， g は重力加速度 [m/s²] である．シュミット数 Sc は次式で定義される．

表 3.1 液相物性 ($T = 298 \pm 0.5$ K)

[wt. %]	0 (Water)	20	50
μ_L [Pa·s]	0.89×10^{-3}	1.52×10^{-3}	5.15×10^{-3}
ρ_L [kg/m ³]	997	1044	1123
σ [N/m]	0.072	0.0709	0.0695
$\log M$	-10.8	-9.85	-7.74
Eo_D	21.2	22.2	23.9
Sc	470	1200	8400

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \quad (3.2)$$

ここで、 D_L は拡散係数 [m²/s]である．グリセリン水溶液の Sc は水に比べて非常に大きい．エトベス数 Eo_D は次式で定義される．

$$Eo_D = \frac{(\rho_L - \rho_G)gD^2}{\sigma} \quad (3.3)$$

試験部に用いた FEP 管の屈折率 (1.338)，試験部内に満たしたグリセリン水溶液の屈折率 (質量濃度 20 wt.%: 1.359, 50 wt.%: 1.401)，FEP 管とアクリル管の間に満たした水の屈折率 (1.333) が異なるため，全ての撮影画像に対して以下の屈折率補正を施した．

試験部の水平方向断面図を図 3.1 に示す．ここで RI_1 ， RI_P ， RI_2 は各々円管内の液体，円管，円管－矩形管間の水の屈折率である．円管半径を r_p [m]，円管の厚さを b_p [m]とする．また，円管内の液体から円管への入射角を θ_1 ，屈折角を θ_2 ，円管から円管－矩形管間の水への入射角を θ_3 ，屈折角を θ_4 とする．図 3.1 に示すように，実際の長さ OB とカメラで撮影される画像上の距離 OF は異なる．スネルの法則より，それぞれの屈折率には以下の関係が成り立つ．

$$\frac{RI_1}{RI_P} = \frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1} \quad (3.4)$$

$$\frac{RI_p}{RI_2} = \frac{\sin \theta_4}{\sin \theta_3} \quad (3.5)$$

OC を斜辺とする三角形より距離 y' は次式で与えられる.

$$y' = (r_p + b_p) \sin \theta_4 \quad (3.6)$$

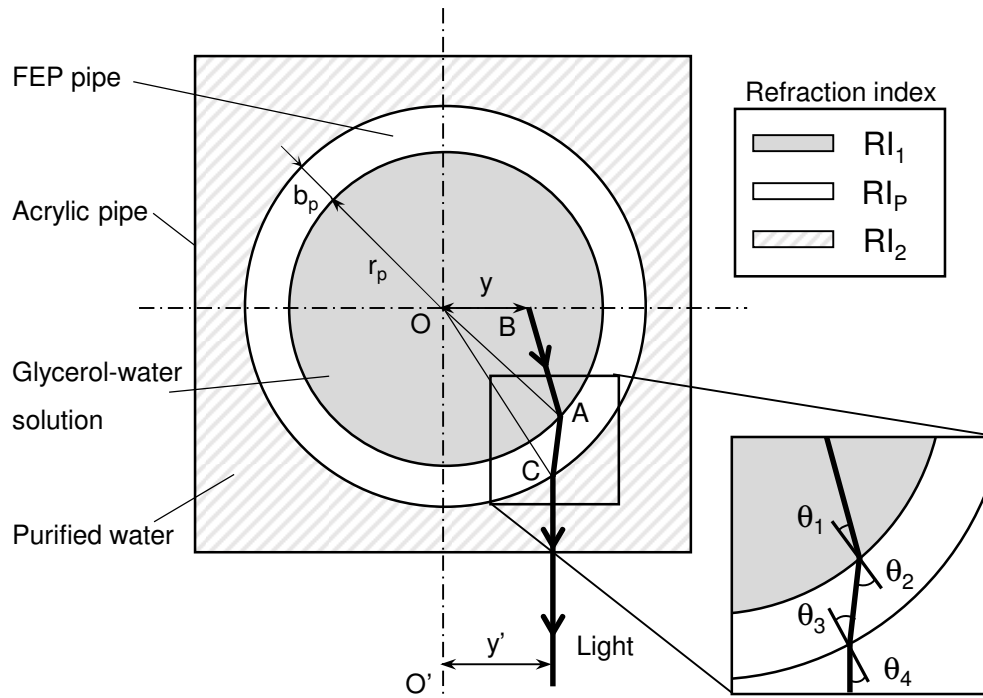


図 3.1 試験部断面図

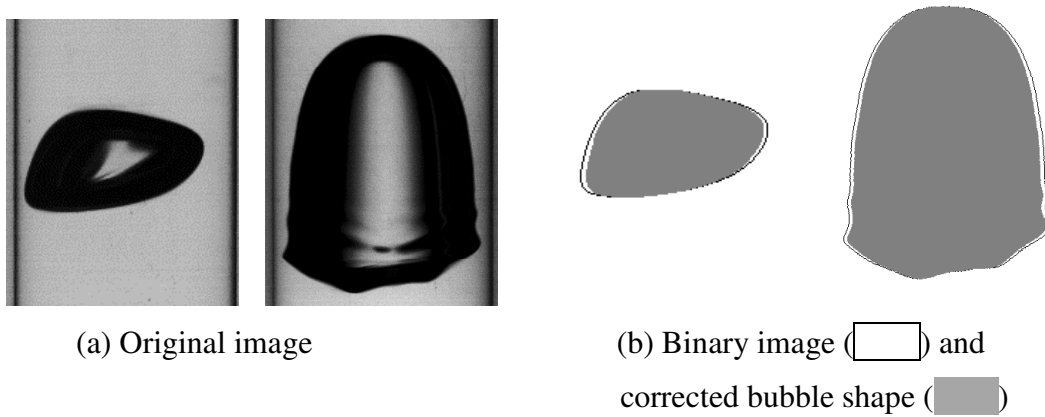


図 3.2 屈折率補正

また△OAB, △OAC の面積はそれぞれ次式で表される.

$$\frac{1}{2} AB y \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_1 + \theta_2 - \theta_3 + \theta_4\right) = \frac{1}{2} AB r_p \sin \theta_1 \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{2} AC(r_p + b_p) \sin \theta_3 = \frac{1}{2} AC r_p \sin \theta_2 \quad (3.8)$$

式(3.4)–(3.8)より, y と y' の関係は次式で与えられる.

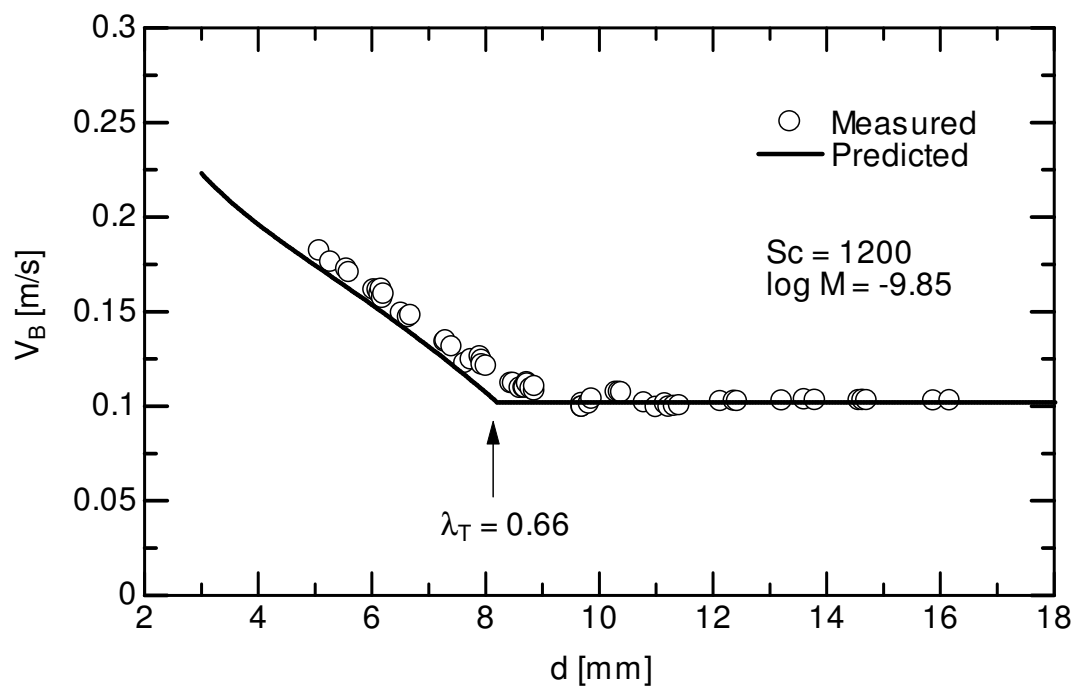
$$y = \frac{RI_2 / RI_1}{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_1 + \theta_2 - \theta_3 + \theta_4\right)} y' \quad (3.9)$$

図 3.2 に小気泡及びテイラー気泡の撮影画像 (図 3.2 (a)) 及び画像処理により二値化した画像, 二値化処理後屈折率補正を施した画像 (図 3.2 (b)) を示す. 屈折率補正を行わなければ, 気泡を大きく見積もってしまう. 本屈折率補正処理を施し算出した d の不確かさ (95%信頼度, サンプル数 200) は最大 2.1%であった.

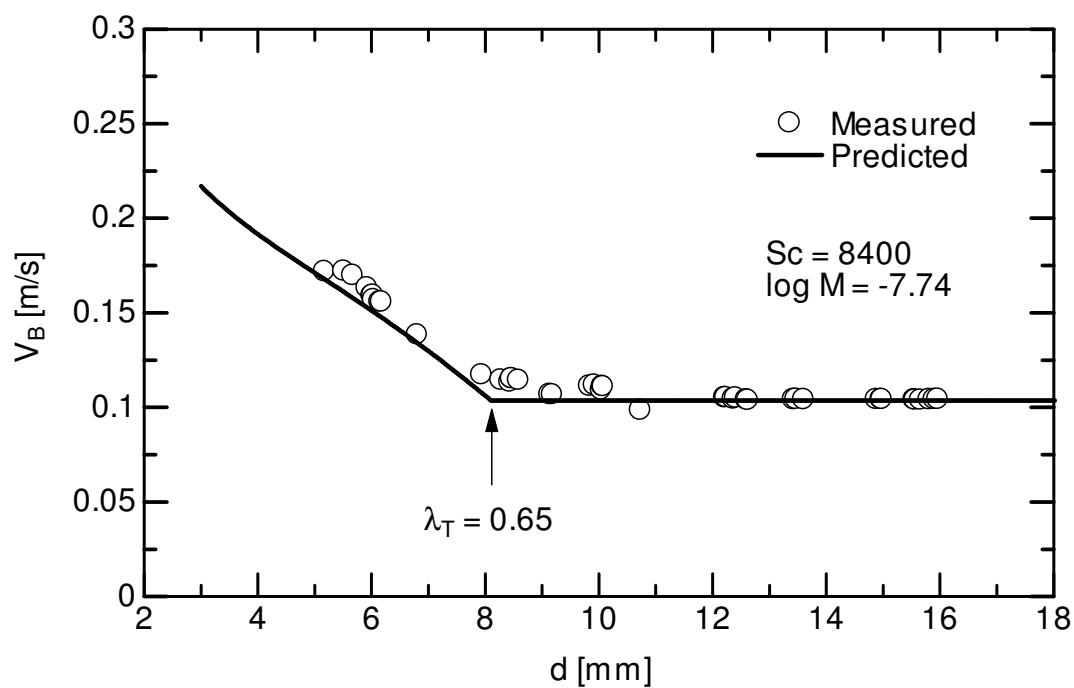
3.3 長時間気泡溶解過程

3.3.1 気泡上昇速度

静止グリセリン水溶液中を上昇する単一気泡の V_B の測定結果を図 3.3 に示す. 図中の λ_T は気泡がテイラー気泡となった際の管径比 $\lambda (= d/D)$ を示す. λ_T は後述する V_B 予測式から計算した小気泡とテイラー気泡の V_B が交わる点とした. 2.3.1 項に示した水中気泡の V_B と同様に, d が小さい場合 ($\lambda \leq \lambda_T$) V_B は減少し, テイラー気泡 ($\lambda > \lambda_T$) になると V_B は一定値となる. 図中黒線は, 栗本 [16] が提案した高粘度流体にも適用可能な管内清浄系単一気泡に対する以下の気泡上昇速度式である.



(a) 20 wt. %



(b) 50 wt. %

図 3.3 気泡上昇速度

$$V_B = \begin{cases} \sqrt{\frac{4(\rho_L - \rho_G)gd}{3C_D\rho_L}} & \text{for } \lambda \leq \lambda_T \\ Fr \sqrt{\frac{(\rho_L - \rho_G)gD}{\rho_L}} & \text{for } \lambda > \lambda_T \end{cases} \quad (3.10)$$

$$C_D = \max \left[\frac{16}{Re} (K_w + K_l - 1), \frac{8}{3} \frac{Eo}{Eo + 4} (1 - \lambda^2)^{-3} \right] \quad (3.11)$$

$$Fr = \sqrt{\frac{G \cdot H}{\frac{H}{0.35^2} + F}} \quad (3.12)$$

$$F = \frac{1}{Re_D} (1 - 0.05 Re_D^{0.5}) \quad (3.13)$$

$$G = \left(1 + \frac{3.87}{Eo_D^{1.68}} \right)^{-18.4} \quad (3.14)$$

$$H = 0.0025(3 + G) \quad (3.15)$$

ここで、 C_D は抗力係数、 Fr はフルード数である。気泡レイノルズ数 Re は次式で定義される。

$$Re = \frac{\rho_L V_B d}{\mu_L} \quad (3.16)$$

壁効果因子 K_w 及び慣性力効果因子 K_l は各々 Haberman & Sayre [17] 及び Schiller & Nauman [18] により次式で与えられる。

$$K_w = (1 + 1.14\lambda^5)(1 - 1.40\lambda + 1.14\lambda^5 - 0.73\lambda^6)^{-1} \quad (3.17)$$

$$K_I = 1 + 0.15Re^{0.687} \quad (3.18)$$

エトベス数 EO は次式で定義される.

$$EO = \frac{(\rho_L - \rho_G)gd^2}{\sigma} \quad (3.19)$$

レイノルズ数 Re_D は次式で定義される.

$$Re_D = \frac{\rho_L V_B D}{\mu_L} \quad (3.20)$$

式(3.10)は実験結果を良好に予測できているため, Sh 相関式を用いて気泡溶解過程を計算する際に用いる. しかし, 小気泡に対する V_B は実験と式(3.10)で僅かに異なる. この測定値と計算値の差は, 長時間気泡溶解過程の予測に影響を及ぼさない(付録 C).

3.3.2 グリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程に対する相関式の適用性の検証

下降流実験で得られたグリセリン水溶液中の気泡径変化及び気泡形状変化を図 3.4 及び 3.5 に示す. 図の横軸は撮影開始時点を 0 とした時間 τ としている. 初期気泡径 d_{in} 及び初期モル分率 $X_{CO_2}(0)$ は各々 21.2 mm, 0.999 とした. 撮影開始直後の気泡はテイラー気泡であり, CO_2 の溶解に伴い気泡径は小さくなる. やがて物質移動が平衡状態に達し, 気泡径は一定になる. 図中の実線は式(2.38)から長時間気泡溶解過程を計算した結果である. 本式から気泡径を計算する方法は 2.4.2 項に示した. 計算に用いたグリセリン水溶液中 CO_2 , 窒素 (N_2), 酸素 (O_2) の輸送係数を表 3.2 に示す. ヘンリー定数 H [GPa] は気泡界面のモル濃度 C^* [mol/m³] より算出した. C^* と拡散係数 D_L [m²/s] は, グリセリン水溶液の質量濃度から文献値 [19-22] を参考に線形補間より求めた. しかし, グリセリン水溶液中 N_2 の D_L (D_{LN_2}) が与えられている文献が見つからなかったため, 水中とグリセリン水溶液中における O_2 の D_L との比を参考にして求めた. この D_{LN_2} の推定方法が気泡溶解過程の計算に

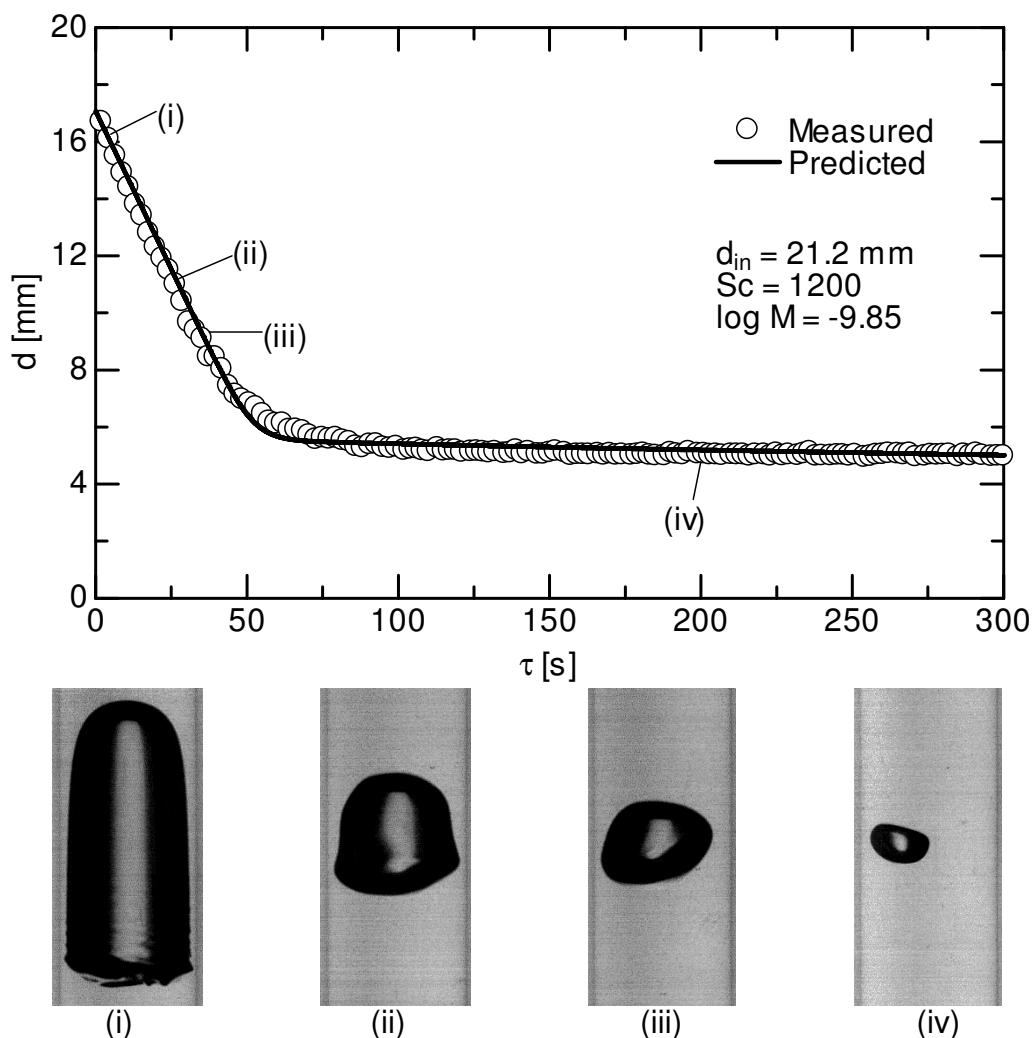


図 3.4 グリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程 (20 wt.%)

及ぼす影響は小さい (付録 C). 液相中の溶存ガス濃度 C_0 [mol/m³] は, 大気圧下の空気との相平衡状態を仮定し, 体積割合 ($N_2: O_2: CO_2 = 79: 21: 0.032$) から算出した. 質量濃度 20, 50 wt.% の液相中の水のモル濃度 C_V は各々 48.7, 37.3 kmol/m³ である. 計算における d_{in} は, 撮影開始時点での気泡径と同じ値にした. 式(2.38)から計算した気泡径は, 実験結果と良好に一致している. なお, 付録 D に示すように初期気泡径が異なっても式(2.38)により長時間溶解過程を予測できる. 式(2.38)が初期気相内成分比の異なる気泡[($X_{CO_2}, X_{N_2}, X_{O_2}$) = (0.999, 0.079, 0.021), (0.8, 0.16, 0.04), (0.5, 0.40, 0.10)]の長時間溶解過程にも適用可能か否かを検証した結果を図 3.6 に示す. $X_{CO_2}(0)$ が 0.8, 0.5 の測定誤差は最大 ± 0.04 であった. 実験結果と計算結果は良好に一致しており, グリセリン水溶液中においても初期気相内成分比に依存することなく式

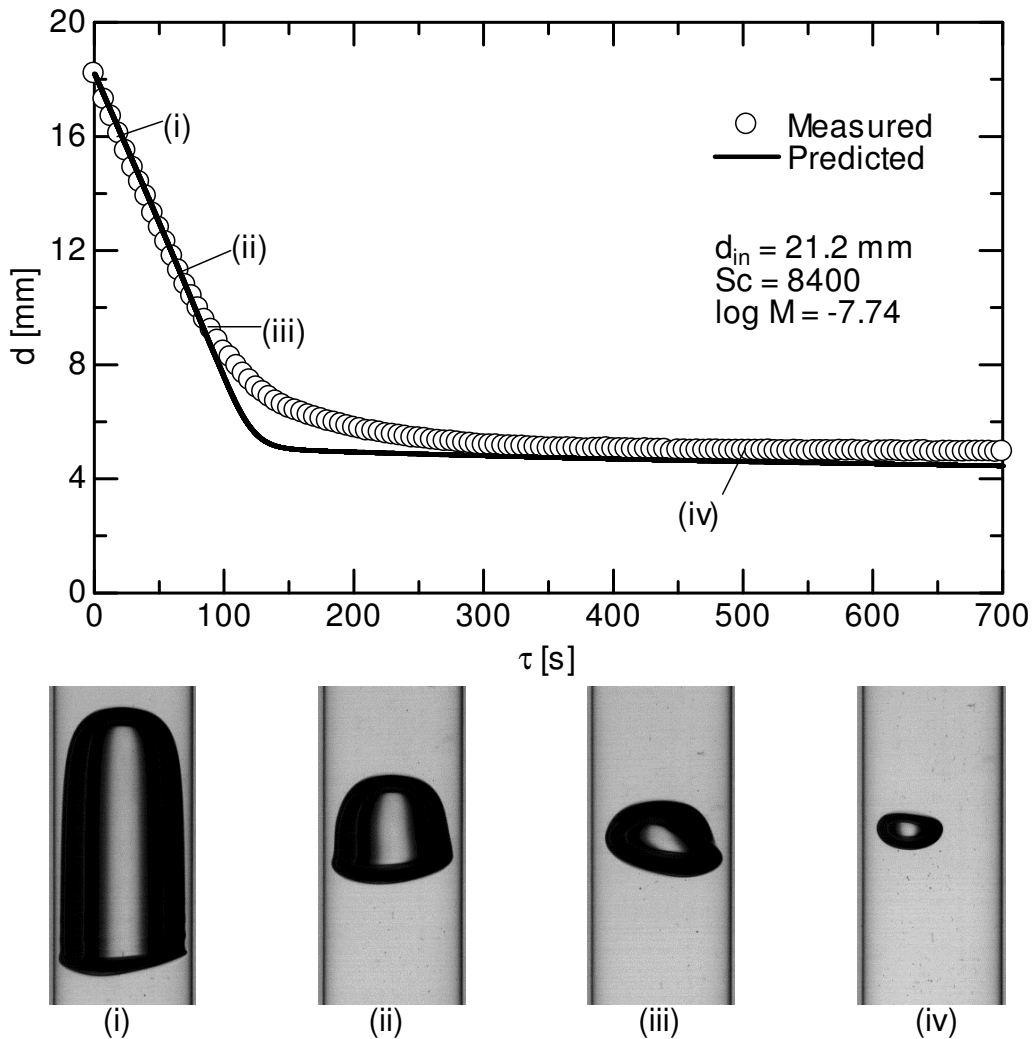


図 3.5 グリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程 (50 wt.%)

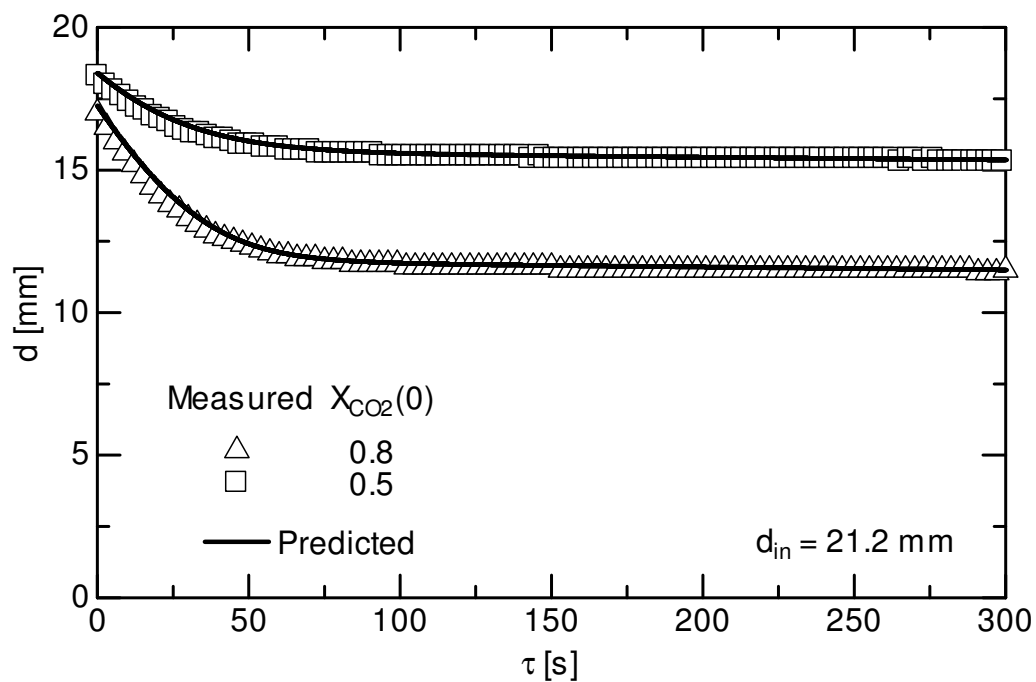
(2.38)を使用できる．したがって，式(2.38)は異なる液相物性，初期気泡径，初期気相内成分比においてもテイラー気泡から小気泡まで変化する管内単一気泡の長時間気泡溶解過程を予測できるといえる．本式の適用範囲は， $200 < Re < 5000$ ， $470 < Sc < 8400$ ， $4.7 \times 10^5 < Pe < 3.4 \times 10^6$ ， $20 < Eo_D < 85$ となる．

しかし，質量濃度 50 wt.%のグリセリン水溶液において，気泡が平衡状態に到達する前の時間帯 ($100 < \tau < 250$ s, $5 < d < 8$ mm) で，実験値と計算値に差がみられる．この原因を調べるため，相関式を作成した静止液中及び長時間気泡溶解過程実験を行った下降流中での気泡形状を比較してみた．図 3.7 に $d \approx 7$ mm における静止液中及び下降流中気泡形状の比較を示す．質量濃度 50 wt.%のグリセリン水溶液の場合 (図 3.7(b))，静止液中では界面振動が生じているが，下降流中では界面振動が小さ

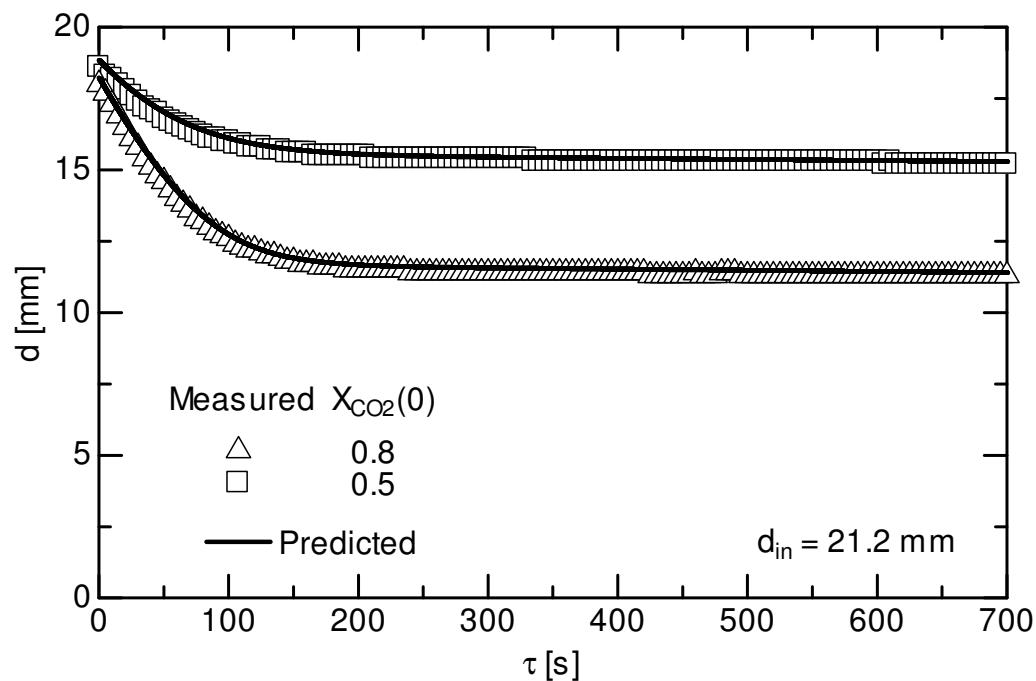
表 3.2 輸送係数 [19-22]

[wt.%]		20	50
H [GPa]	CO ₂	0.187	0.205
	N ₂	13.6	21.7
	O ₂	6.72	7.52
C^* [mol/m ³]	CO ₂	26.4	18.4
	N ₂	0.364	0.174
	O ₂	0.735	0.503
D_L [m ² /s]	CO ₂	1.22×10^{-9}	0.55×10^{-9}
	N ₂	2.60×10^{-9}	1.13×10^{-9}
	O ₂	2.99×10^{-9}	1.30×10^{-9}
C_0 [mol/m ³]	CO ₂	8.45×10^{-3}	5.89×10^{-3}
	N ₂	0.286	0.137
	O ₂	0.154	0.106

く気泡形状はほとんど変化していない。界面振動は物質移動を促進させることが知られている [1]。したがって、この静止液中及び下降流中気泡での界面振動の違いが長時間気泡溶解過程の実験及び計算が異なる (図 3.5) 原因であると考えられる。一方、質量濃度 20 wt.% のグリセリン水溶液の場合 (図 3.7(a))、静止液中気泡及び下降流中気泡共に界面振動が生じている。このため、質量濃度 20 wt.% のグリセリン水溶液の長時間溶解過程 (図 3.4) において、実験値と計算値は良好に一致したと考えられる。気泡の界面振動が物質移動に及ぼす影響は次節で詳しく述べる。

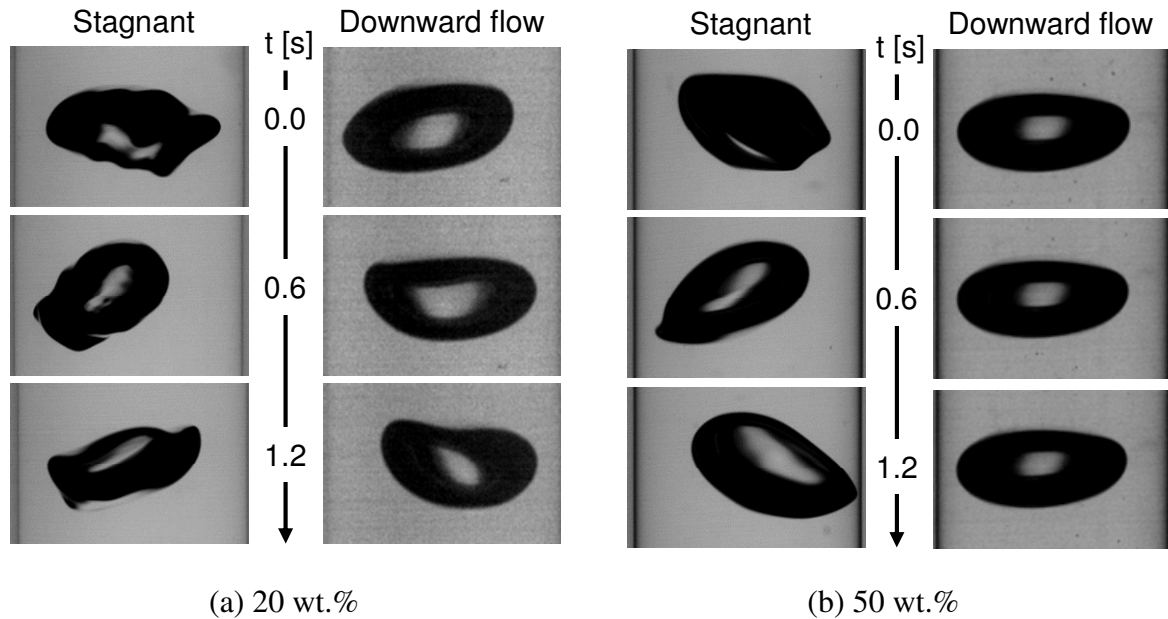


(a) 20 wt. %



(b) 50 wt. %

図 3.6 初期モル分率の影響

図 3.7 静止液中及び下降流中気泡の形状比較 ($d \approx 7$ mm)

3.4 気泡後流 CO_2 濃度場の可視化

3.4.1 実験方法

3.3.2 項で示したとおり、静止液中及び下降流中気泡の界面振動の違いが長時間気泡溶解過程の実験値と計算値の違いを引き起こすことがわかった。そこで、気泡の界面振動が物質移動に及ぼす影響をより詳細に調べるため、気泡後流の CO_2 濃度場を可視化する。 CO_2 濃度場の可視化にはレーザ誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence method, LIF) を用いた。2.2 節に示した実験装置を用い、静止液中を上昇する気泡及び下降流中に停滞させた気泡の CO_2 濃度場を撮影する。静止液及び下降流実験共に実験毎の液相内 CO_2 濃度を一定に保つため、定期的に溶液を入れ替えた。また、 CO_2 を試験部内に注入する前にポンプで液相を循環した。液相には質量濃度 20, 50 wt.% のグリセリン水溶液を用いた。管径は 12.5 mm とした。 CO_2 濃度場の撮影方法を図 3.8 に示す。液相に蛍光試料としてフルオレセインナトリウム (東京化成工業㈱, F0096, 吸収中心波長 ~ 495 nm, 発光中心波長 ~ 520 nm) を添加し、その蛍光強度の pH 依存性を用いて CO_2 濃度場を可視化した。フルオレセインナトリウムの濃度は 5.0 mmol/m^3 とした。励起用光源として、Ar イオンレーザー (Spectra-Physics, Laser Stabilite 2017, 波長 488 nm, 出力 2.2 W) を用い、レーザ光

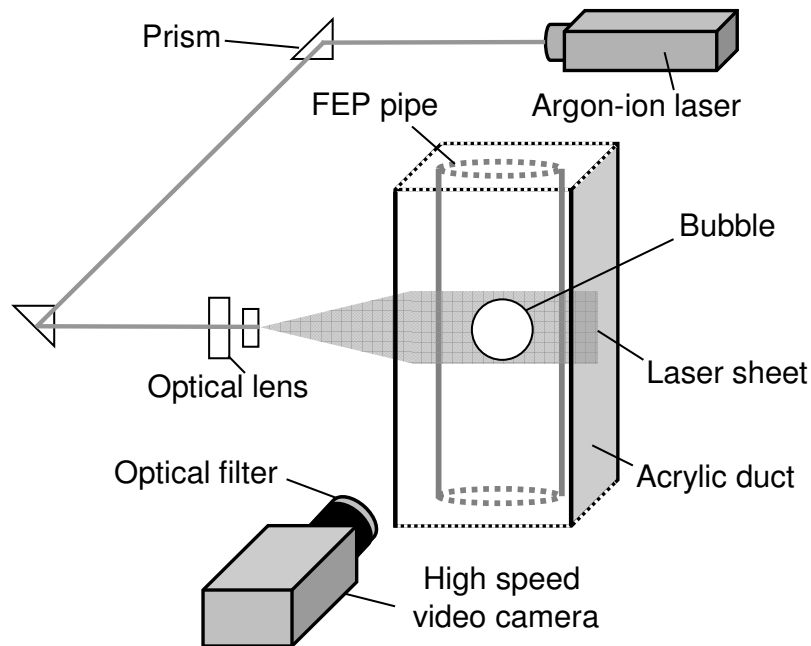
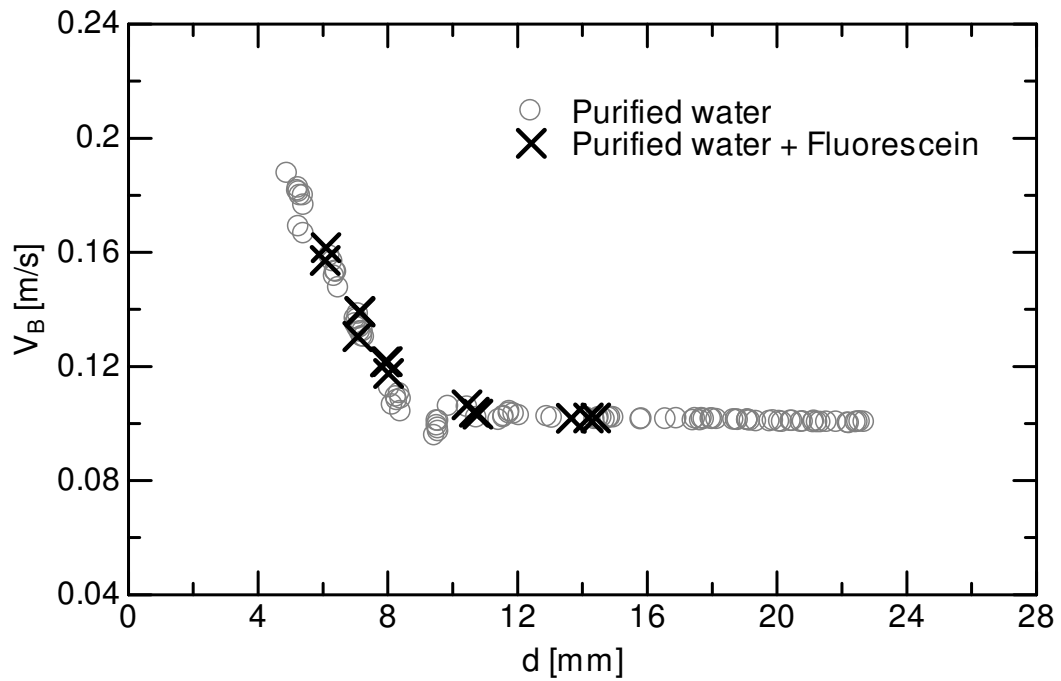


図 3.8 気泡後流の濃度場可視化方法

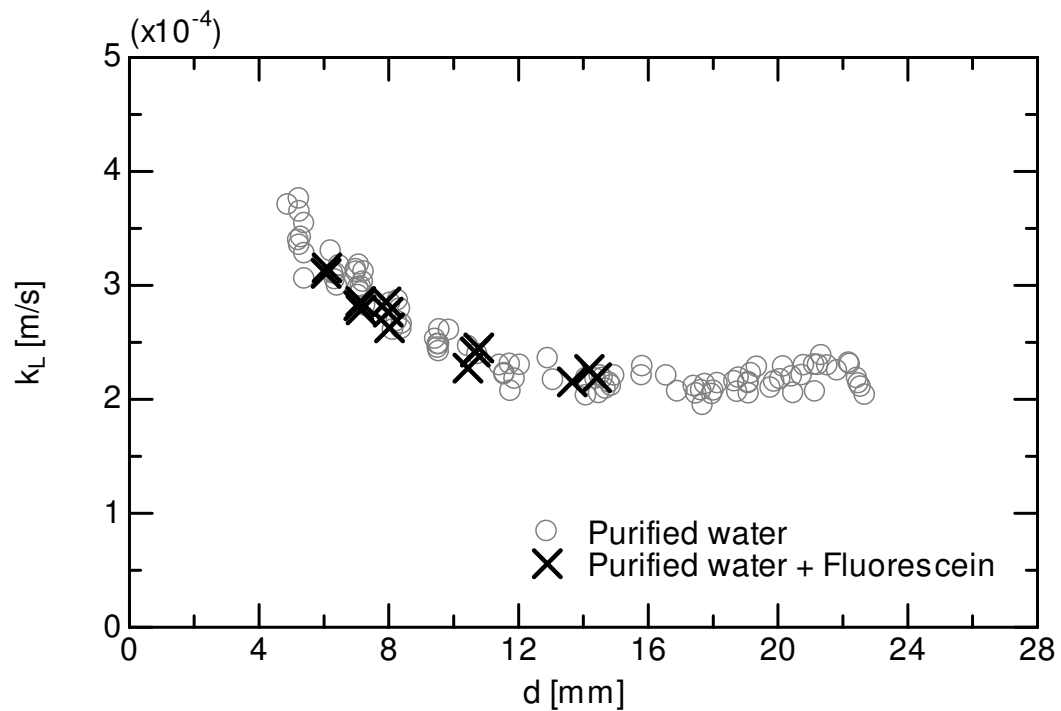
を2枚の光学レンズを通してシート状にし、測定領域を照射した。レーザシートに対して垂直方向に高速度ビデオカメラ（Integrated Design Tool, X3）を設置し、 CO_2 濃度場を撮影した。フレームレートは3000 fps、露光時間は330 μs 、解像度は約0.04 mm/pixelとした。また、カメラの前面に光学フィルタ（Edmund Optics, 高性能 OD4 ロングパスフィルタ、透過帯 508–1650 nm、透過阻止帯 200–490 nm）を取り付け、気泡界面で生じる反射・散乱光を低減した。撮影画像は、背景、気泡、可視化した CO_2 濃度場を区別するため画像処理（背景差分及びレベル補正）を施した。

実験に先立ち、蛍光試料が気泡の物質移動に及ぼす影響を調べた。図 3.9 に水中気泡とフルオレセインナトリウムを 5.0 mmol/m^3 加えた溶液中の気泡の V_B 及び k_L を比較した結果を示す。本図より、フルオレセインナトリウムは気泡の上昇速度や物質移動に影響を及ぼさないことがわかる。

溶液にレーザを長時間照射すると、蛍光分子が蛍光能を失い（フォトブリーチング反応）、 CO_2 濃度に依存する発光を捉えることができなくなる。レーザを5 s以上照射した後、液相内を上昇する空気泡を撮影した画像の一例を図 3.10 に示す。気泡右部の暗い領域はレーザ光が気泡に遮断された領域である。空気泡後流や壁面近傍に暗部分がみられる。この暗部分は、フォトブリーチング反応を起こし蛍光能を失った蛍光試料によるものである。蛍光試料のフォトブリーチング反応は濃度場計測



(a) 気泡上昇速度 V_B



(b) 物質移動係数 k_L

図 3.9 フルオレセインナトリウムが V_B 及び k_L に及ぼす影響

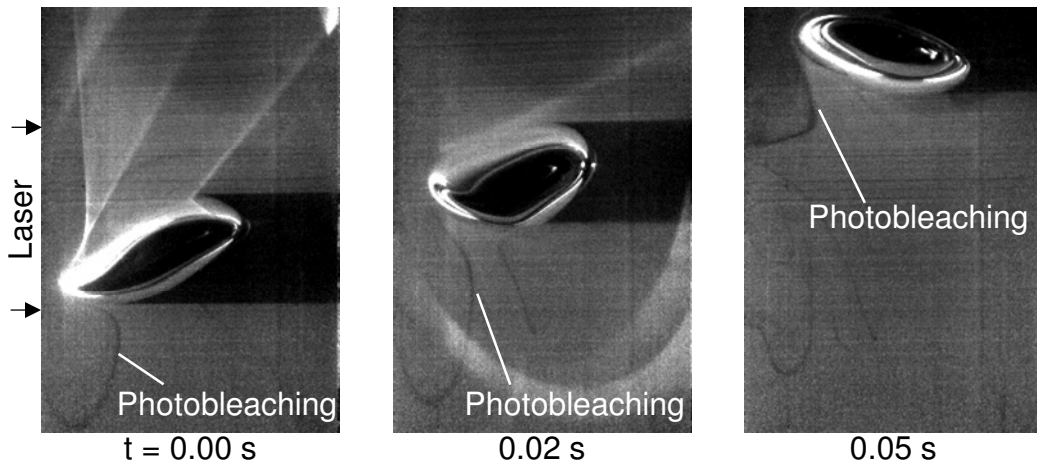


図 3.10 静止液中気泡周囲のフォトブリーチング反応

に影響を及ぼすため、静止液中を上昇する気泡が撮影範囲を通過する瞬間のみレーザを照射し、その発生を防いだ。

3.4.2 気泡後流 CO_2 濃度場

質量濃度 20, 50 wt.% のグリセリン水溶液の静止液及び下降流中小気泡 ($d \approx 7 \text{ mm}$) の気泡後流 CO_2 濃度場を図 3.11 に示す。図中の τ は撮影部に気泡が到達してからの時間を示し、図 3.4 及び 3.5 中の τ に対応している。液相中の暗い領域は CO_2 濃度が高い部分を示している。

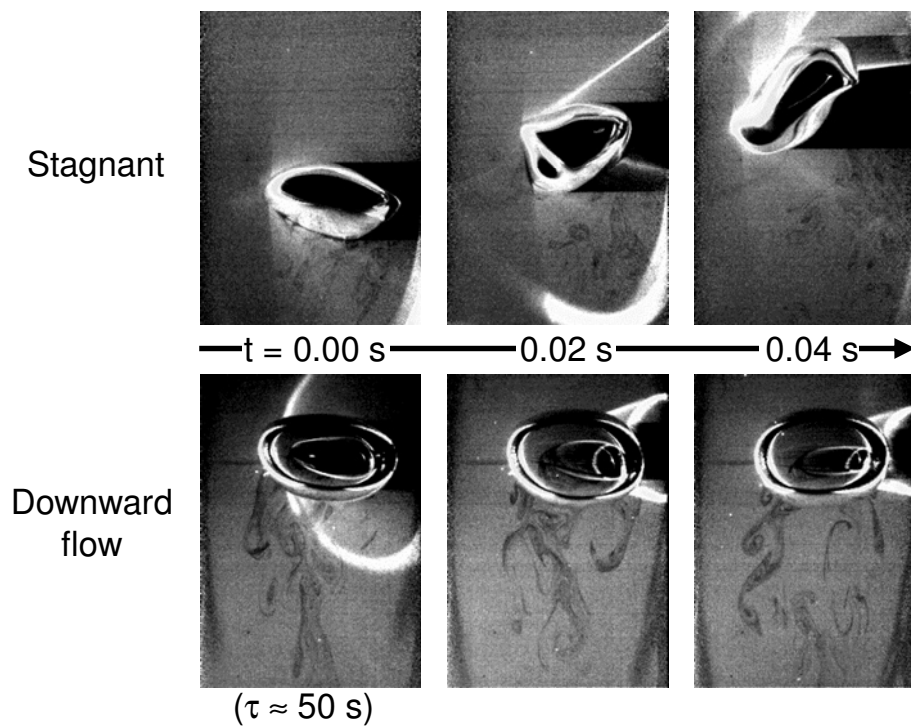
質量濃度 50 wt.% の静止液中小気泡（図 3.11(b)）では、界面振動に伴い CO_2 濃度の高い領域が気泡界面より剥離し、下流に流れていることがわかる。高 CO_2 濃度領域の剥離により、気泡は周囲の CO_2 濃度の低い液相と接触するため、物質移動が促進すると考えられる。一方、下降流中小気泡は界面振動が小さく、溶け出した CO_2 が気泡底部に蓄積され高濃度領域を形成している。高濃度 CO_2 領域の蓄積が気泡底部からの物質移動を減少させる。この静止液中及び下降流中での界面振動及び気泡後流構造の違いが、液中 CO_2 濃度場及び物質移動に影響を及ぼし、長時間気泡溶解過程の実験と計算の相違（図 3.5）の原因となったといえる。Takagi ら [23] は、管内気泡の後流構造の大きさは下降流により抑制されると報告している。つまり、管内下降流により気泡後流構造は安定化する場合がある。このため、下降流中及び静止液中において大きな気泡後流構造の違いが生じたといえる。一方、質量濃度 20 wt.% の静止液中及び下降流中小気泡では、共に界面振動による高 CO_2 濃度領域の剥

離が生じる (図 3.11(a)). このため, 長時間気泡溶解過程の実験と計算は良好に一致する (図 3.4).

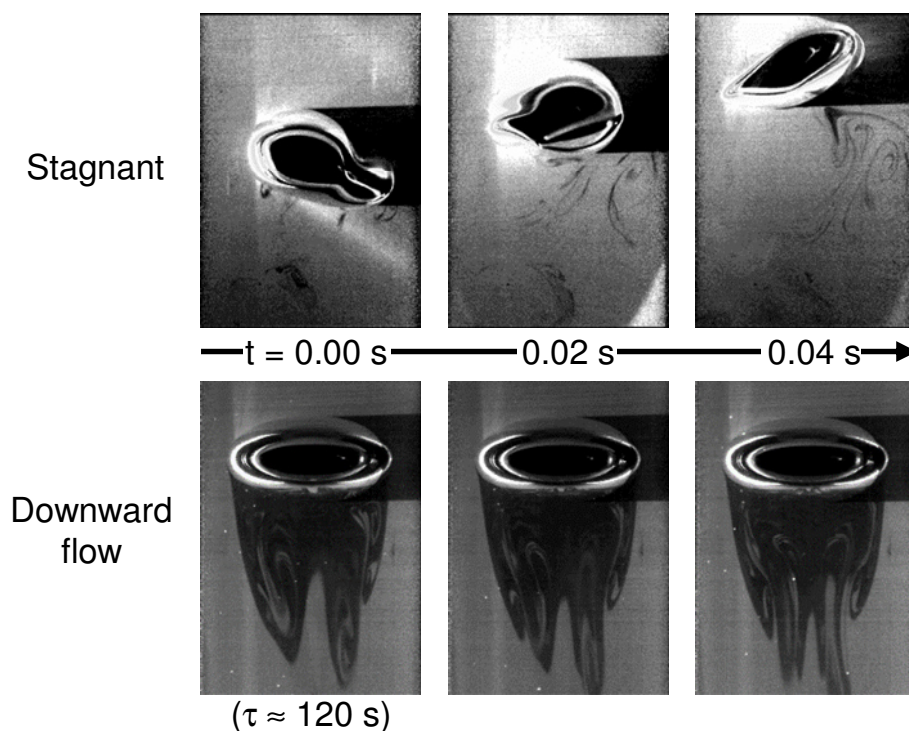
質量濃度 20, 50 wt.% のグリセリン水溶液の静止液及び下降流中テイラー気泡 ($d \approx 16$ mm) の気泡後流 CO_2 濃度場の可視化画像を図 3.12 に示す. 質量濃度 20 wt.% のグリセリン水溶液中 (図 3.12(a)) では, 静止液中及び下降流中共に気泡下部の界面振動により高 CO_2 濃度領域の剥離が生じ, 溶解した CO_2 は下流に流出していく. このため, 長時間気泡溶解過程の実験と計算は良好に一致している (図 3.4). 一方, 質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液の静止液及び下降流中テイラー気泡 (図 3.12(b)) では, 界面振動及び気泡後流 CO_2 濃度場が大きく異なる. しかし, テイラー気泡の溶解過程の実験値と計算値は良好に一致している (図 3.5). このことから, テイラー気泡下部の振動及び後流構造は気泡全体の物質移動に及ぼす影響が小さいと考えられる. この推測を検証するためには, テイラー気泡の界面振動と物質移動の関係をより詳細に調べる必要がある. テイラー気泡の界面振動が物質移動に及ぼす影響については次章で考察する. なお, 付録 D に示すように水中気泡においても質量濃度 20 wt.% のグリセリン水溶液中気泡と同様の結果が得られた.

以上より, 長時間気泡溶解過程の実験値と計算値の違いの主因は, 液相流動の違いによる界面振動及び気泡後流構造の違いであるといえる. 本実験装置では静止液中長時間気泡溶解過程を測定することは困難であるため, 下降流中に停滞させた気泡の溶解過程を測定した. したがって, 式(2.38)を作成する際の実験と同じ流動状態である静止液中を上昇する気泡の長時間溶解過程の予測には式(2.38)が適用できるといえる. また, 下降流中においても液相流動が界面振動及び気泡後流構造に大きく影響を及ぼさない系 (例えば本実験で用いた水, 質量濃度 20 wt.% のグリセリン水溶液- CO_2 系) では, 式(2.38)を用いて長時間気泡溶解過程を予測できる.

なお, 付録 E に示すように高質量濃度のグリセリン水溶液中 C^* は研究者によってばらつきがあるため推定が困難であるが, 式(2.38)は質量濃度 74 wt.% のグリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程にも適用できる見込みがある.

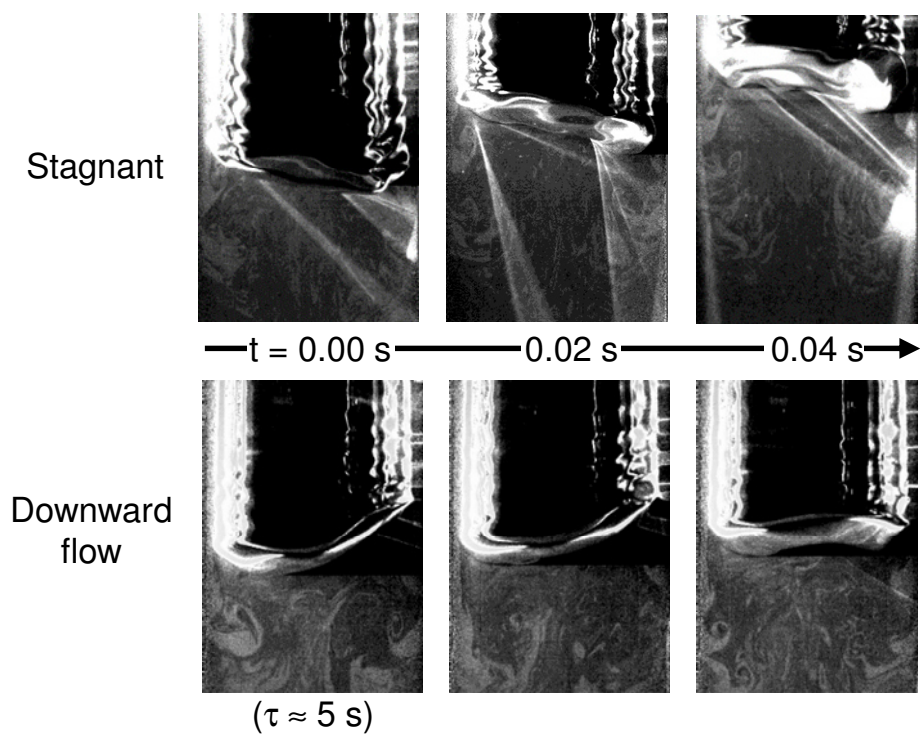


(a) 20 wt.% ($Re \approx 670$)

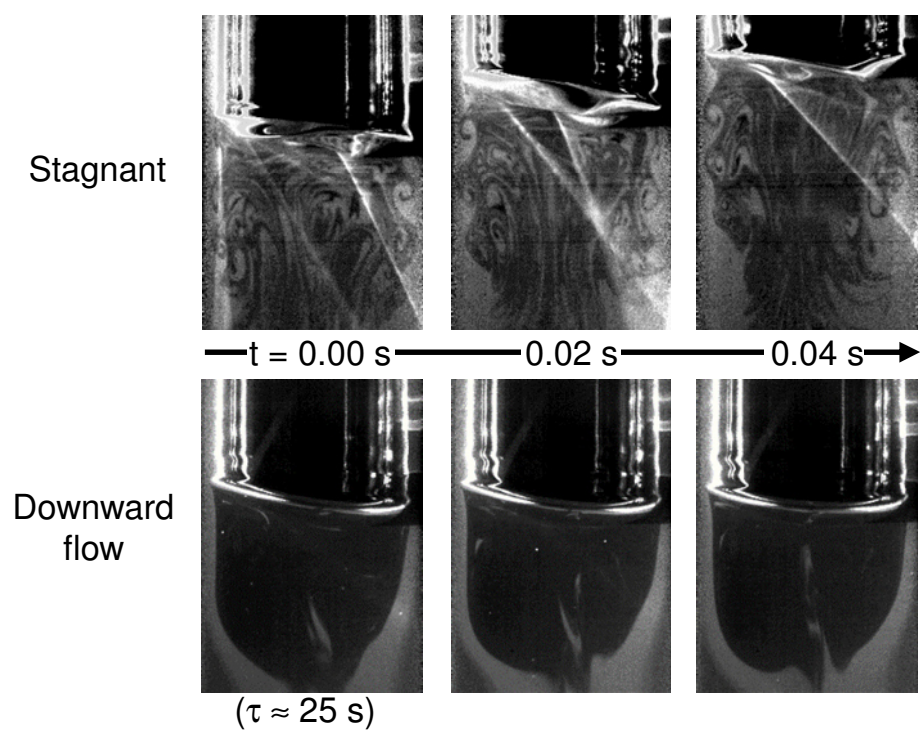


(b) 50 wt.% ($Re \approx 220$)

図 3.11 静止液中及び下降流中小気泡($d \approx 7 \text{ mm}$)の CO_2 濃度場



(a) 20 wt.% ($Re \approx 1130$)



(b) 50 wt.% ($Re \approx 410$)

図 3.12 静止液中及び下降流中テイラー気泡($d \approx 16 \text{ mm}$)の CO_2 濃度場

3.5 結言

本章では、水以外の液相中における管内単一気泡の長時間溶解過程を測定した。液相には質量濃度 20, 50 wt.% のグリセリン水溶液を用いた。管内径 D は 12.5 mm とした。また、管内水中単一気泡の物質移動に適用できるシャーウッド数 Sh 相関式（式(2.38)）を用いて計算した気泡径変化と実験結果を比較し、本式の水以外の液相中長時間気泡溶解過程への適用性を検証した。本章で得た結論を以下に示す。

- (1) 鉛直円管内水中単一気泡の物質移動に適用できる式(2.38)は、様々な気泡径 (5–21.2 mm)、初期気相内 CO_2 モル分率 (0.5–0.999) における管内グリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程も良好に予測できる。したがって、本式は少なくとも $200 < Re < 5000$, $470 < Sc < 8400$, $4.7 \times 10^5 < Pe < 3.4 \times 10^6$, $20 < Eo_D < 85$ に適用できる。ここで Re は気泡レイノルズ数, Sc はシュミット数, Pe はペクレ数, Eo_D は代表長さに D を用いたエトベス数である。
- (2) 質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程では、気泡径が 7 mm 近傍で実験と計算結果に差がみられた。気泡後流 CO_2 濃度場可視化実験により、 Sh 相関式を作成した静止液中気泡では界面振動により高 CO_2 濃度領域が剥離していること、長時間気泡溶解過程実験を行った下降流中気泡では界面振動が小さく溶け出した CO_2 が気泡底部に蓄積していることを明らかにした。この静止液及び下降流における界面振動及び気泡後流構造の違いが長時間気泡溶解過程の実験値と計算値の相違の原因である。このことは、静止液中を上昇する気泡の長時間溶解過程の予測には式(2.38)が適用できることを示している。

第3章の参考文献

- [1] Clift, R. Grace, J. R. and Weber, M. E., Bubble, drops and particles, (1978) Academic Press.
- [2] Lochiel, A. C. and Calderbank, P. H., Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution, Chemical Engineering Science, Vol.19 (1964), pp.471–484.

- [3] Johnson, A. I., Besik, F. and Hamielec, A. E., Mass transfer from a single rising bubble, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol.47 (1969), pp. 559–564.
- [4] Van Heuven, J. W. and Beek, W. J., Gas absorption in narrow gas lifts, *Chemical Engineering Science*, Vol.18 (1963), pp.377–390.
- [5] Filla, M., Gas absorption from a slug held stationary in downflowing liquid, *Chemical Engineering Science*, Vol.22 (1981), pp.213–220.
- [6] Takemura, F. and Yabe, A., Gas exchange process of a spherical bubble rising in water, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineering Series B*, Vol.65, No.631 (1999), pp.1061–1067.
- [7] Tsuchiya, K., Saito, T., Kajishima, T. and Kosugi, S., Coupling between mass transfer from dissolving bubbles and formation of bubble-surface wave, *Chemical Engineering Science*, Vol.56 (2001), pp.6411–6417.
- [8] 阿部覚, 鉛直管内二酸化炭素－水系気泡流における気液間物質移動に関する研究, (2008), 神戸大学博士論文.
- [9] Redfield, J. A. and Houghton G., Mass transfer and drag coefficients for single bubbles at Reynolds numbers of 0.02 – 5000, *Chemical Engineering Science*, Vol.20 (1965), pp.131–139.
- [10] Calderbank, P. H., Johnson, D. S. L. and Loudon, J., Mechanics and mass transfer of single bubbles in free rise through some Newtonian and non-Newtonian liquids, *Chemical Engineering Science*, Vol.25 (1970), pp.235–256.
- [11] Takemura, F. and Yabe, A., Gas dissolution process of spherical rising gas bubbles, *Chemical Engineering Science*, Vol.53 (1998), pp.2691–2699.
- [12] Niranjana, K. Hashin, M., A. Pandit, A.B. and Davidson, J.F., Liquid-phase controlled mass transfer from a gas slug, *Chemical Engineering Science*, Vol.43 (1988), pp.1247–1252.
- [13] 関根幸四郎, 表面張力測定法, (1957), 理工図書.
- [14] 石川鉄弥, 混合液粘度の理論, (1968), 丸善株式会社.
- [15] Langhaar, H., Steady flow in the transition length of a straight tube, *Journal of Applied Mechanics*, Vol.9 (1942), A55–A58.
- [16] 栗本遼, 鉛直円管内単一液滴の終端速度に関する研究, (2013), 神戸大学博士論文.

- [17] Haberman, W. L. and Sayre, R. M., Motion of rigid and fluid spheres in stationary and moving liquids inside cylindrical tubes, David Taylor Model Basin Report, No.1143 (1958)
- [18] Schiller, L. and Nauman, A., Über die grundlegende Berechnung bei der Schwerkraft-aufbereistung, Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure, Vol.44 (1933), pp.318–320.
- [19] Washburn, E. W., International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, Vol.3 (1928), McGraw-Hill.
- [20] Kiss, A. V., Lajtai, I. and Thury, G., Über die löslichkeit von gasen in wasser-nichtelektrolytgemischen, Zeitschrift für anorganische und allgemine Chemie, Vol.233 (1937), pp.346–352.
- [21] Jordan, J., Ackerman, E. and Berger, R. L., Polarographic diffusion coefficients of oxygen by activity gradients in viscous media, Journal of American Chemical Society, Vol.78 (1956), pp.2979–2983.
- [22] Sekino, M., Fujimoto, K., Sueyoshi, S. and Murakami, Y., Study for a surface renewal characteristic of high viscosity polymerization reactor, Kobunshi Kagaku, Vol.29 (1972), pp.774–779.
- [23] Takagi, S., Prosperetti, A. and Matsumoto, Y., Drag coefficient of a gas bubble in an axisymmetric shear flow, Physics of Fluids, Vol.6, No.9 (1994), pp.3186–3188.

第4章

テイラー気泡の物質移動に及ぼす 界面振動の影響

4.1 緒言

気泡の界面振動は気液間物質移動を促進させる [1]。気泡の界面振動による物質移動促進効果に関する研究は、これまで小気泡を対象に行われてきた [2-5]。管内テイラー気泡では、気泡先端部の形状は安定しているが気泡下部において界面振動がみられる [6, 7]。Liberzon ら [8]は、気泡下部の振動が気泡上部へ伝播する様子を実験的に確認している。

第3章で得られた実験結果は、管内単一テイラー気泡下部の界面振動及び気泡後流構造は気泡全体の物質移動に及ぼす影響が小さい可能性を示している。しかし、テイラー気泡の界面振動と物質移動の関係を調べた研究例はない。

そこで本章では、Hayashi & Tomiyama [9]が提案した物質輸送を考慮した界面追跡法を用いてテイラー気泡の界面振動が物質移動に及ぼす影響を調べる。まず界面追跡法を用いた計算方法について説明する。水-空気系のようなモルトン数 M が小さい系 ($\log M = -11$) では三次元的な振動がみられるため[6]、二次元円柱座標に基づく本手法を適用できない。また、 $\log M = -0.032$ では振動がみられないと報告されている [10]。そこで表 3.1 に示した $\log M = -7.74$ の質量濃度 50 wt.%のグリセリン水溶液を液相に用いる。本手法の妥当性を検証するため、グリセリン水溶液中単一 CO_2 気泡の形状、振動、気泡上昇速度 V_B [m/s]、気泡後流濃度場、物質移動係数 k_L [m/s] を測定し、計算結果と比較する。シャーウッド数 Sh の時間変化、界面モル流束、局所 CO_2 濃度及び液相速度分布の計算結果を元に、テイラー気泡の界面振動と物質移動の関係を考察する。

4.2 物質輸送を考慮した界面追跡法

一流体近似に基づく連続の式及びニュートン流体に対する運動方程式は各々以下の諸式で与えられる [11, 12].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{V} = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} = \frac{1}{\rho} [-\nabla P + \nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{V} + (\nabla \mathbf{V})^T)] + \mathbf{g} + \frac{\sigma \kappa \mathbf{n} \delta}{\rho} \quad (4.2)$$

ここで, ρ は密度 [kg/m^3], $\mathbf{V}$ は速度 [m/s], P は圧力 [Pa], t は時間 [s], μ は粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$], $\mathbf{g}$ は重力加速度 [m/s^2], σ は表面張力 [N/m], $\mathbf{n}$ は界面の単位法線ベクトル, κ は界面平均曲率 [m^{-1}], δ はデルタ関数, 上付添字 T は転置行列である. 式(4.2)中の圧力項及び表面張力項はゴースト流体法 [13]を用いて評価する. ゴースト流体法については付録 F に詳細を示す.

化学種の輸送方程式は次式で与えられる.

$$\frac{\partial C_{ks}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla C_{ks} = \nabla \cdot D_{ks} \nabla C_{ks} \quad (4.3)$$

ここで, C は化学種のモル濃度 [mol/m^3], D は拡散係数 [m^2/s], 添字 k は相 ($k = G$: 気相, $k = L$: 液相), 添字 s は化学種である. 簡単のため, 以下 s は省略する.

界面は Sussman ら [14]が提案した次のレベルセット方程式を解いて輸送する.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \phi = 0 \quad (4.4)$$

ここで, ϕ はレベルセット関数と呼ばれる符号付距離関数であり, 距離関数としての性質 $|\nabla \phi| = 1$ を有する. 界面及び濃度の移流と時間発展には各々5次精度 WENO (Weighted Essentially Non-Oscillatory) スキーム及び3次精度 Runge-Kutta スキームを用いた.

本手法では、濃度を輸送するのではなく各化学種の物質量 m [mol] を有限体積的に輸送することで、保存性の良い輸送を実現している。有限体積法に基づき、化学種濃度の輸送方程式を積分する。

$$\frac{\partial m_k}{\partial t} + V \cdot \int_{A_k} C_k dA = \int_{A_k} D_k \nabla C_k \cdot dA \quad (4.5)$$

ここで、 dA は気泡界面の面積要素ベクトルである。濃度 C は m から求める。

$$C_k = \frac{m_k}{\Theta_k} \quad (4.6)$$

ここで、 Θ_k は計算セル内に存在する相 k の体積 [m³] である。

界面における移流に伴う数値拡散を防止するために、数値拡散を生じない移流スキームを化学種移流項に適用する必要がある。また、界面と完全に同じように移流しなければ、界面を通じての擬の拡散が生じてしまう。本手法では Hirt ら [12] の VOF 法の体積率輸送スキームを利用して濃度の輸送量を評価する。VOF 法では気液界面を計算セル平均液相体積率 α の分布で記述する。気相で満たされているセルは $\alpha = 0$ 、液相で満たされているセルは $\alpha = 1$ 、気液界面が存在しているセルは $0 < \alpha < 1$ の値をとる。 α は次の輸送方程式に従う。

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \alpha V = \alpha \nabla \cdot V \quad (4.7)$$

式(4.7)右辺は本来ならゼロとなるが、 α を移流させる際の数値誤差を防ぐ役割を付与するために、消去せずに残しておく [15]。本手法では、計算セル間の流体輸送量を精度良く評価できる Hayashi ら [16] が提案した界面再構築手法 NSS (Non-uniform Subcell Scheme) と、Aulisa ら [17] が提案した体積保存性に優れた輸送量配分法 EI-LE (Eulerian Implicit Lagrangian Explicit) を用いて式(4.7)を解く。NSS と EI-LE については付録 G に詳細を示す。

界面に物質が残留することがないとすれば、気相側と液相側の拡散モル流束 $\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}$ [mol/m²s] は連続である。

$$\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = -D_G \frac{\partial C_G}{\partial n} \Big|_{int} = -D_L \frac{\partial C_L}{\partial n} \Big|_{int} \quad (4.8)$$

ここで、下付添字 int は界面を表す．気液界面における濃度にはヘンリーの法則に従うジャンプがある．そこで、次の Bothe ら [18]が提案した変数変換法を用いる．

$$\hat{C}_G = C_G, \quad \hat{C}_L = \eta C_L \quad (4.9)$$

ここで、分布係数 η はヘンリーの法則より次式で与えられる．

$$\eta = \frac{C_{Gs}}{C_{Ls}} = \left[\frac{H_s}{P} \left(\frac{\sum_s C_{Gs}}{\sum_s C_{Ls} + C_V} \right) \right] C_{Ls} \quad (4.10)$$

ここで、 C_V は液相中の水のモル濃度 $[\text{mol/m}^3]$ である．変換された濃度は界面上において等しい (図 4.1)．

$$\hat{C}_{Lint} = \hat{C}_{Gint} \quad (4.11)$$

また界面上におけるモル流束連続の条件は次式となる．

$$\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = -\hat{D}_G \frac{\partial \hat{C}_G}{\partial n} \Big|_{Gint} = -\hat{D}_L \frac{\partial \hat{C}_L}{\partial n} \Big|_{Lint} \quad (4.12)$$

ここで、変換された拡散係数は次式で与えられる．

$$\hat{D}_L = D_L / \eta, \quad \hat{D}_G = D_G \quad (4.13)$$

界面におけるモル流束連続の条件を離散化すると次式を得る．

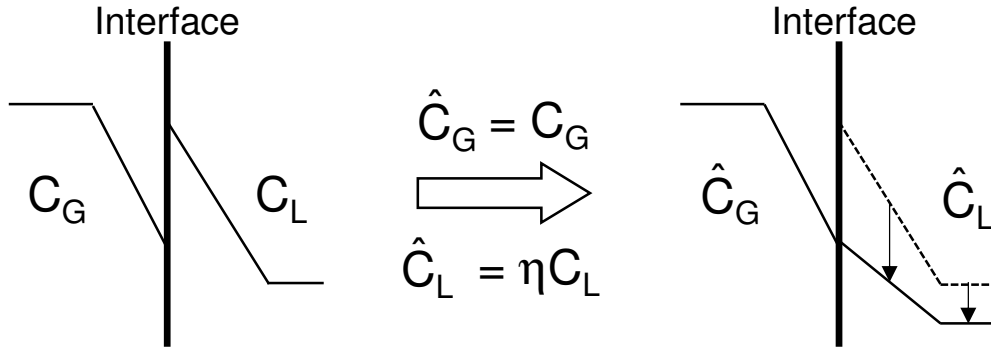


図 4.1 変数変換法

$$-\hat{D}_G \frac{\hat{C}_{Gint} - \hat{C}_G}{h} = -\hat{D}_L \frac{\hat{C}_{Lint} - \hat{C}_L}{h} \quad (4.14)$$

ここで h は界面からの距離 [m]である．式(4.11)，(4.14)より次式を得る．

$$\hat{C}_{Gint} = \hat{C}_{Lint} = \left(1 + \frac{\hat{D}_G}{\hat{D}_L}\right) \left(\hat{C}_L + \frac{\hat{D}_G}{\hat{D}_L} \hat{C}_G\right) \quad (4.15)$$

式(4.15)を式(4.14)に代入して整理すると次式を得る．

$$\mathbf{j} \cdot \mathbf{n}|_{int} = -\hat{D} \frac{\hat{C}_L - \hat{C}_G}{2h} \quad (4.16)$$

ここで，

$$\hat{D} = \frac{2\hat{D}_L\hat{D}_G}{\hat{D}_L + \hat{D}_G} \quad (4.17)$$

である．変換された両相の濃度は界面近傍のセルから補間により求める．

$$\hat{C}_k = \frac{\sum_{IJ} \hat{C}_{k,IJ} w_{k,IJ} \Theta_{k,IJ}}{\sum_{IJ} w_{k,IJ} \Theta_{k,IJ}} \quad (4.18)$$

ここで下付添字 I 及び J は、セル (i, j) の周辺のセルインデックスである。また w は次式で定義される重み関数である。

$$w = K(r - r')K(z - z') \quad (4.19)$$

$$K(r - r') = \begin{cases} \frac{1}{2W} \left[1 + \cos\left(\frac{\pi(r - r')}{W}\right) \right] & \text{if } r - r' < W \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.20)$$

ここで r' と z' は界面の座標であり、NSS 及び EI-LE を用いた体積率輸送スキームにおいて界面セル内で傾斜平面として再構成された界面の中心座標で与える。

k_L 及びシャーウッド数 Sh は次式を用いて算出する。

$$k_L = -\frac{1}{\pi d^2 (C^* - C_0)} \int_A D_L \frac{\partial C_L}{\partial n} \bigg|_{int} dA \quad (4.21)$$

$$Sh = \frac{k_L d}{D_L} \quad (4.22)$$

ここで、 d は球体積等価直径 [m]、 C^* は気泡界面モル濃度 [mol/m³]、 C_0 は無限遠での液相のモル濃度 [mol/m³] である。 C^* 及び C_0 には表 3.2 に示した値を用いた。

4.3 計算手法の妥当性検証

4.3.1 実験・計算条件及び計算体系

本計算手法の妥当性を検証するために質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液中単一 CO₂ 気泡の形状、振動、 V_B 、 k_L を測定した。実験装置及び測定方法は 2.2 節に示した方法を用い、静止液中を上昇する気泡の気泡径変化を測定した。また、3.4.1 項に示したレーザ誘起蛍光法を用いて気泡後流 CO₂ 濃度場も測定した。管径 D は 12.5 mm とした。

実験装置内の液相は大気と接触している。このため、CO₂ 気泡の物質移動を計算

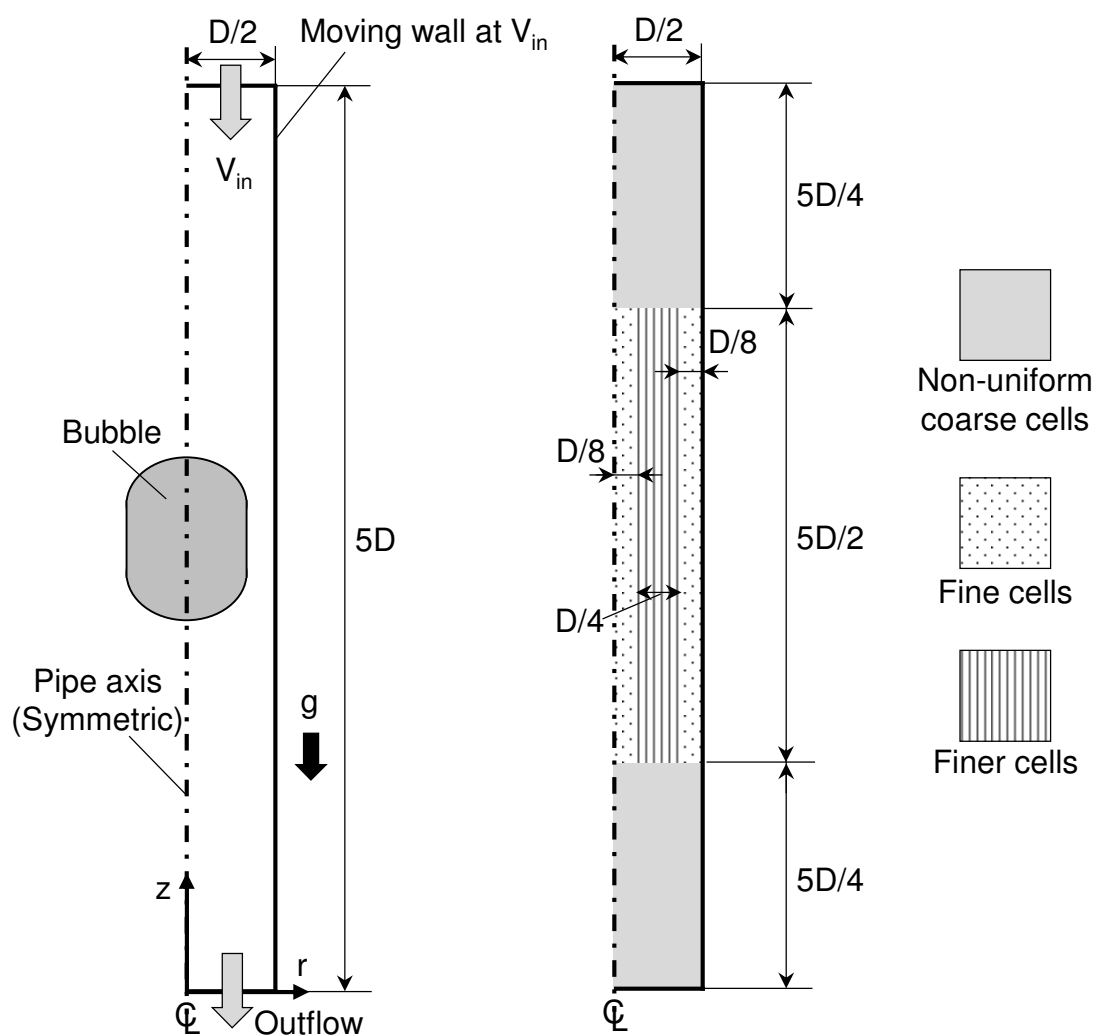


図 4.2 計算体系

表 4.1 セル数 ($r \times z$)

	Finer cell region	Fine cell region	Coarse cell region	Finest cell size [mm]
Cell size	Uniform	Uniform	Non-uniform	
Spatial resolution A	96 x 960	48 x 960	192 x 120	3.3×10^{-2}
Spatial resolution B	370 x 3700	167 x 3700	704 x 30	8.4×10^{-3}

する際、3種類のガス種 ($s = \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$) を考慮し計算した。計算で用いたグリセリン水溶液の液相物性及び各ガス成分の輸送係数は各々表 3.1, 3.2 に示した。計算の座標系には二次元円柱座標を用い、 r, z 方向にそれぞれ 6.25, 62.5 mm の領域で計算した。計算体系を図 4.2 に示す。気泡周囲には細かいセルを、液相には不均一かつ粗いセルを配置した。各領域に配置したセル数を表 4.1 に示す。分解能 A は気泡形状、上昇速度、気泡下部の振動を計算する際に用いた。質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液ではシュミット数 Sc が非常に高いため ($Sc = 8400$)、濃度境界層が非常に薄い。そこで k_L 及び Sh を算出する際は非常に薄い濃度境界層を捉えるため分解能が高い B を用いた。分解能 A, B の合計セル数は各々約 240,000, 2,700, 000 セルである。時間分解能は分解能 A, B で各々 $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}$, $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}$ とした。分解能 B で $t = 0$ から 150 ms まで計算した場合、計算時間はパーソナルコンピュータ (CPU: Core i7, Memory: 4 GHz) を使用して約 720 時間 (約 1 ヶ月) 要した。計算領域の上部境界には一様流入、下部境界には連続流出条件を課した。左側境界は対称軸である。右側境界には上部流入条件と同じ速度 (V_{in}) で下方へ動く移動壁条件を課した。初期気泡形状は 2 つの半球と円柱で構成した。気泡径 d は 9.8, 10.1, 10.7, 12.2, 12.4, 12.6 mm の 5 条件とした。なお、計算の d , 初期気相内ガス成分比は実験結果と一致させた。

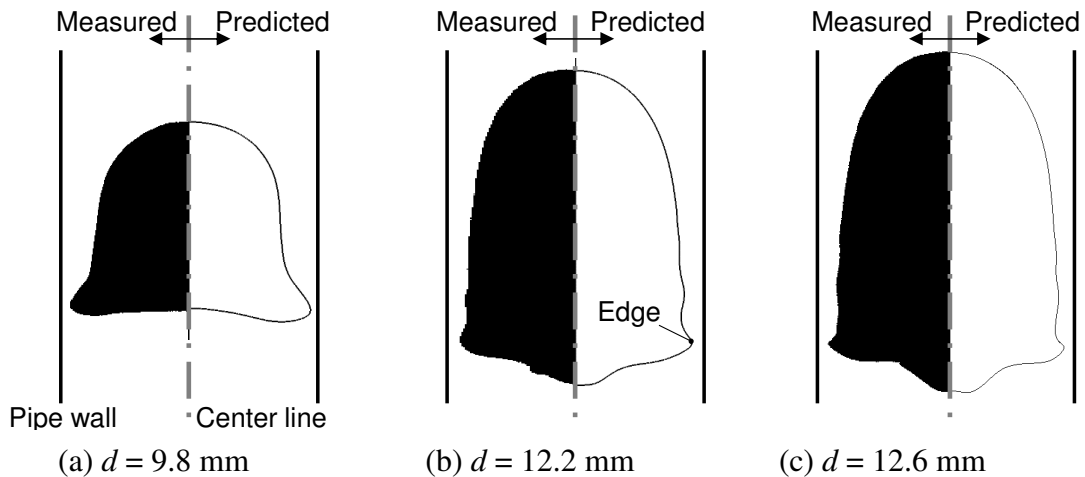


図 4.3 気泡形状の比較

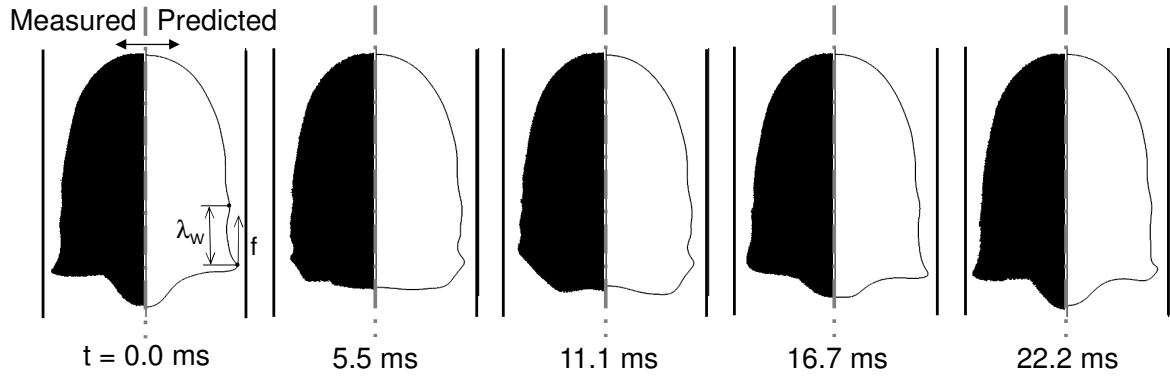

 図 4.4 気泡底部の振動の比較 ($d = 12.2$ mm)

 表 4.2 f 及び λ_w の比較

	$d = 9.8$ mm		$d = 12.2$ mm		$d = 12.6$ mm	
	Measured	Predicted	Measured	Predicted	Measured	Predicted
f [Hz]	12	22	44	42	45	44
λ_w [mm]	2.6	2.7	1.9	2.1	1.8	2.1

4.3.2 実験結果と計算結果の比較

分解能 A を用いて計算した気泡形状、振動、 V_B を実験結果と比較する．図 4.3 に $d = 9.8, 12.2, 12.6$ mm における気泡形状の計算と実験の比較を示す．以下、図 4.3(b)中に示したテイラー気泡エッジより下部を気泡底部、エッジより上部を気泡上・側部と呼ぶ．実験で撮影した気泡画像には 3.2 節で示した屈折率補正を施している． d が 9.8 mm の気泡形状の計算結果は実験結果と僅かに異なる．一方、 $d = 12.2, 12.6$ mm では本手法により気泡形状を良好に予測できている．図 4.4 に $d = 12.2$ mm の気泡底部振動の実験と計算の比較を示す．実験及び計算共に、気泡エッジが $t = 5.5, 11.1$ ms で上方向、16.7 ms で下方向に移動し、22.2 ms で元の形状に戻る．ここで、図中 f は気泡エッジの振動数 [Hz]、 λ_w は波長 [m]を示す．表 4.2 に $d = 9.8, 12.2, 12.6$ mm における f と λ_w の比較を示す． λ_w は d 増加に伴い減少している．このことは、Nigmatulin & Bonetto [19]及び Liberzon ら [8]の測定結果と定性的に一致している． $d = 12.2, 12.6$ mm では実験と計算結果が良好に一致しているが、 $d = 9.8$ mm では一致していない． $d = 9.8$ mm において、気泡形状及び振動の実験と計算結果が異なる原因は、実験では三次元的な振動が生じたためである．

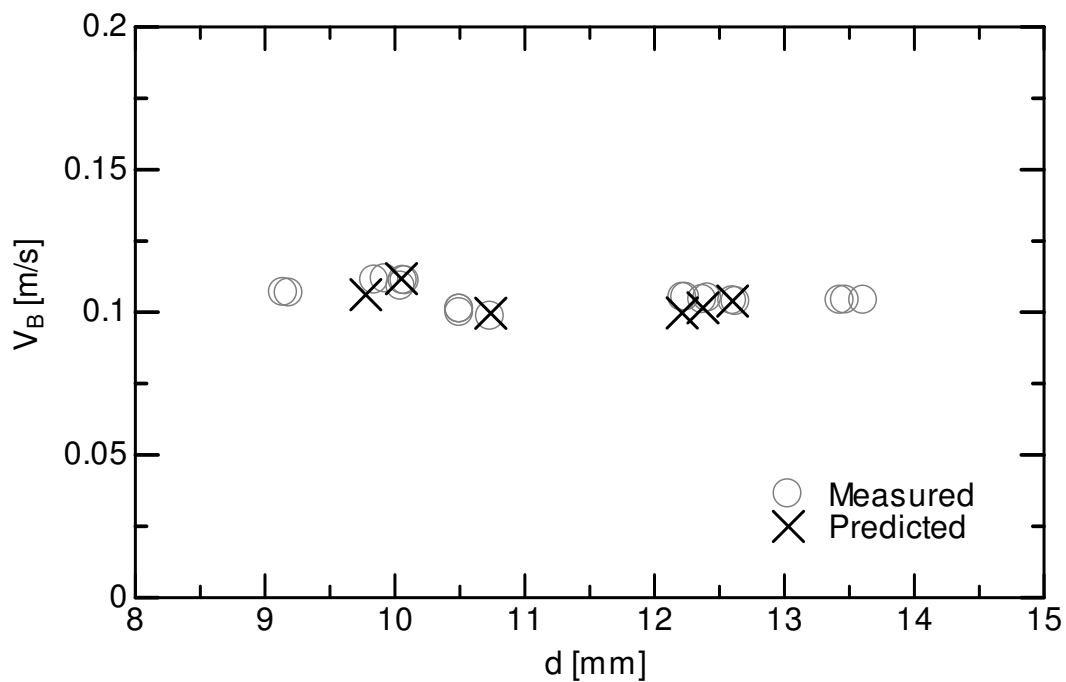


図 4.5 V_B の比較

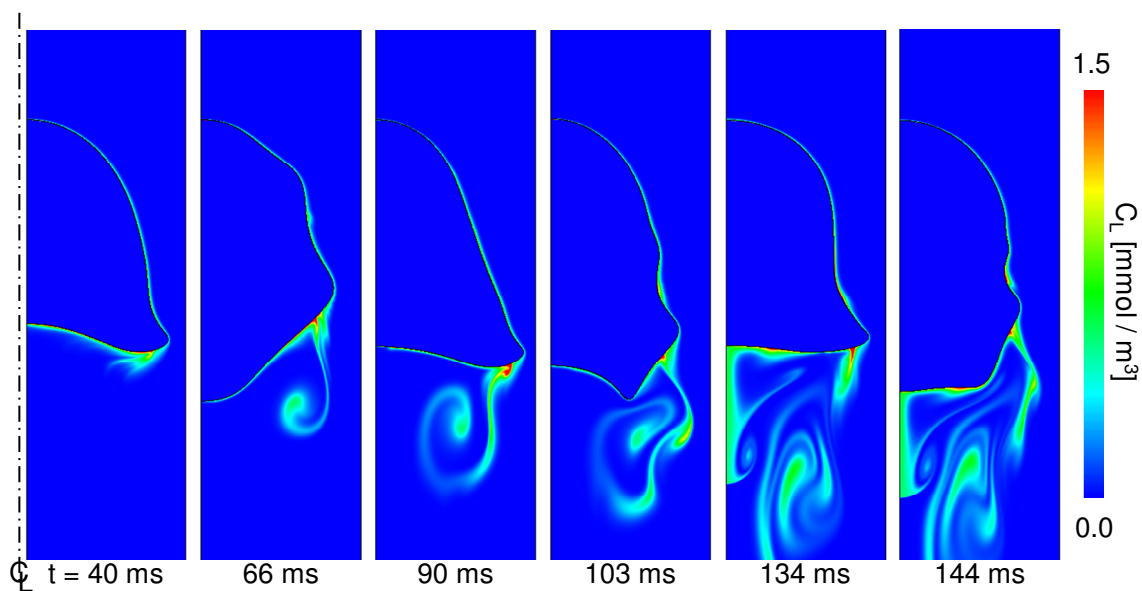
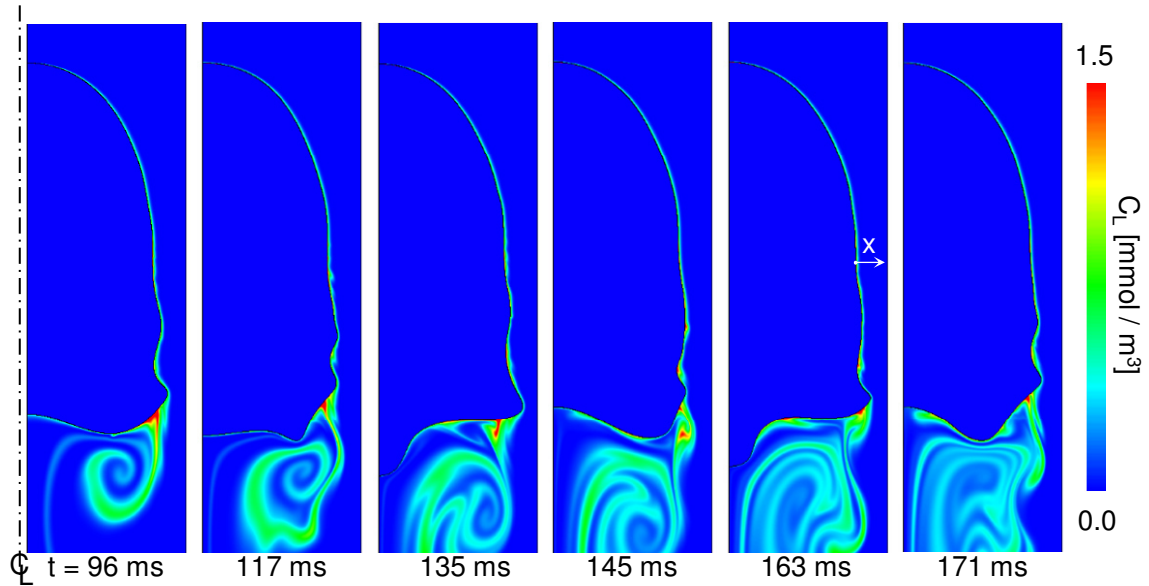
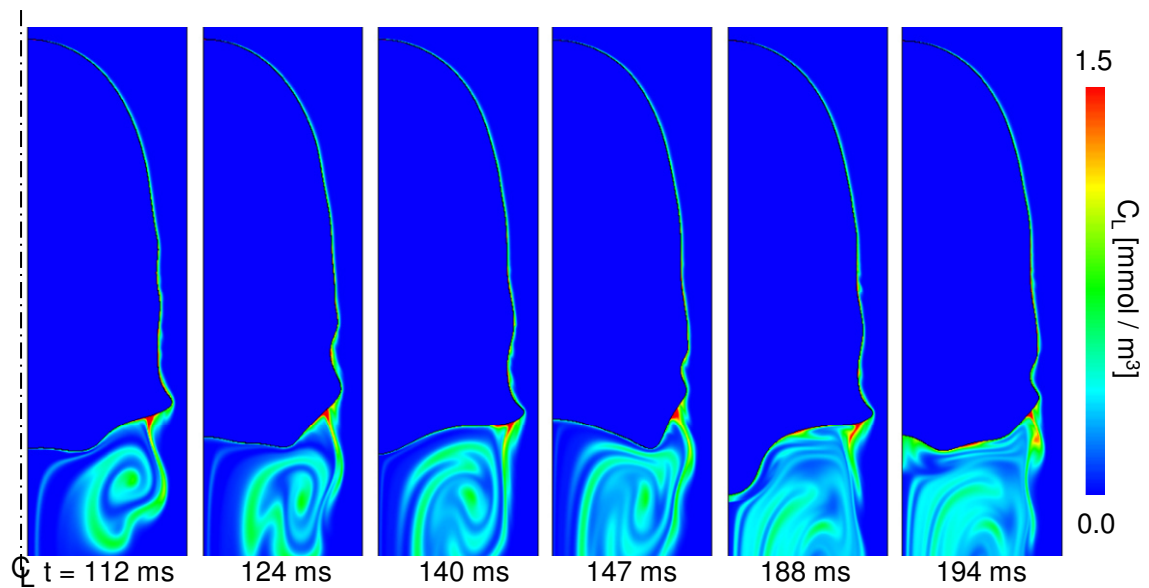
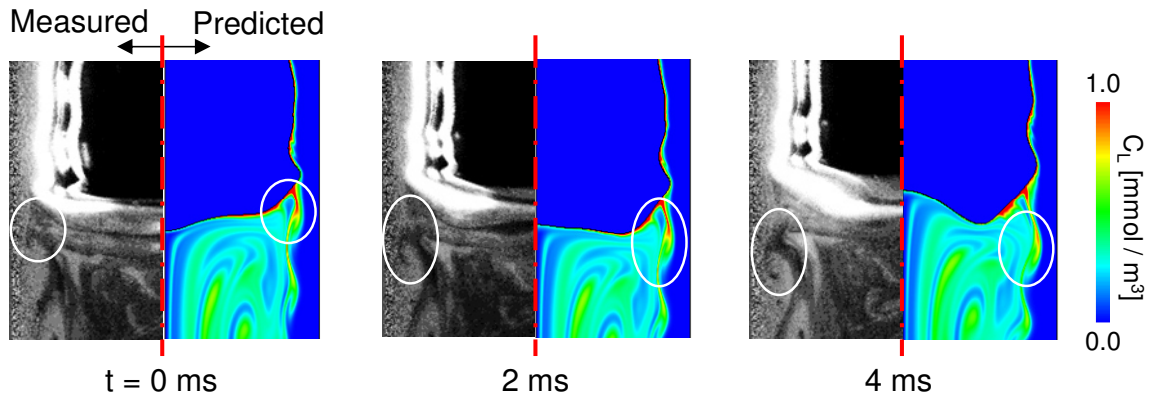
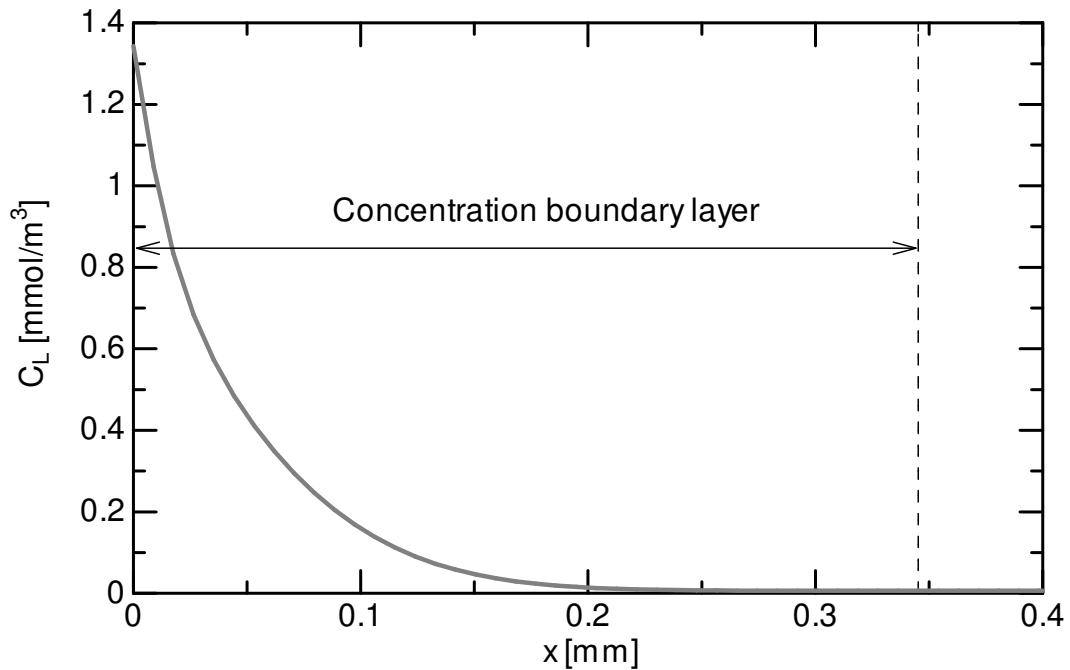


図 4.6 気泡周囲の CO₂ 濃度場 ($d = 9.8$ mm)

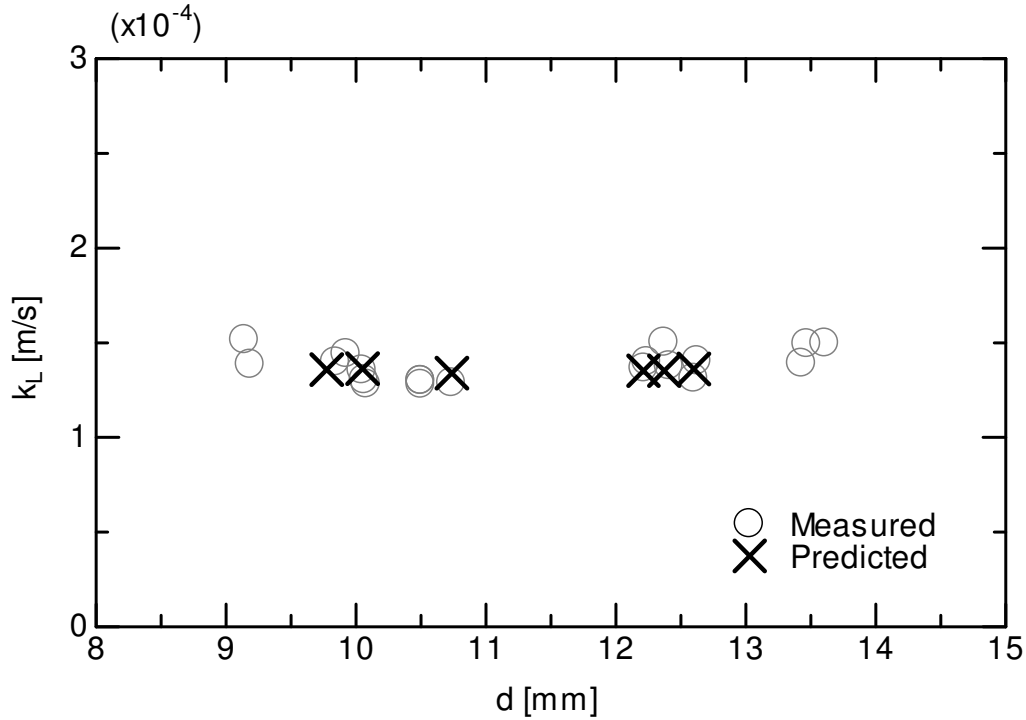

 図 4.7 気泡周囲の CO_2 濃度場 ($d = 12.2 \text{ mm}$)

 図 4.8 気泡周囲の CO_2 濃度場 ($d = 12.6 \text{ mm}$)

V_B の実験と計算結果の比較を図 4.5 に示す． V_B は d に依らず一定である．本手法により V_B の測定値を良好に予測できている．

図 4.6–8 に $d = 9.8, 12.2, 12.6 \text{ mm}$ において，分解能 B を用いて計算した気泡周囲の CO_2 濃度場を示す．全ての気泡で，気泡上・側部に非常に薄い濃度境界層が形成されている．気泡底部では，気泡から溶け出した CO_2 が停滞している．また，気泡エッジ付近に形成された高 CO_2 濃度領域が振動に伴い剥離している．図 4.9 に気泡後流濃度場の実験と計算の比較を示す．実験と計算共に $t = 0 \text{ ms}$ において気泡


 図 4.9 高 CO_2 濃度領域の剥離

 図 4.10 界面近傍濃度分布 ($d = 12.2 \text{ mm}$, $t = 163 \text{ ms}$)

エッジ付近の高 CO_2 濃度領域の剥離がみられ、その後高濃度領域が下流へ流されている。本手法は気泡後流濃度場も良好に予測している。 $d = 12.2 \text{ mm}$ の気泡界面近傍濃度分布を計算した結果を図 4.10 に示す。横軸 x は、図 4.7 の $t = 163 \text{ ms}$ の図中に示した気泡界面からの距離 $[\text{m}]$ である。濃度境界層厚さは約 0.35 mm であった。分解能 B では、この濃度境界層に計算セルが 45 含まれていた。 k_L の実験と計算の比較を各々図 4.11 に示す。 k_L は d に依らず一定である。本手法は k_L の測定値を良好に予測している。

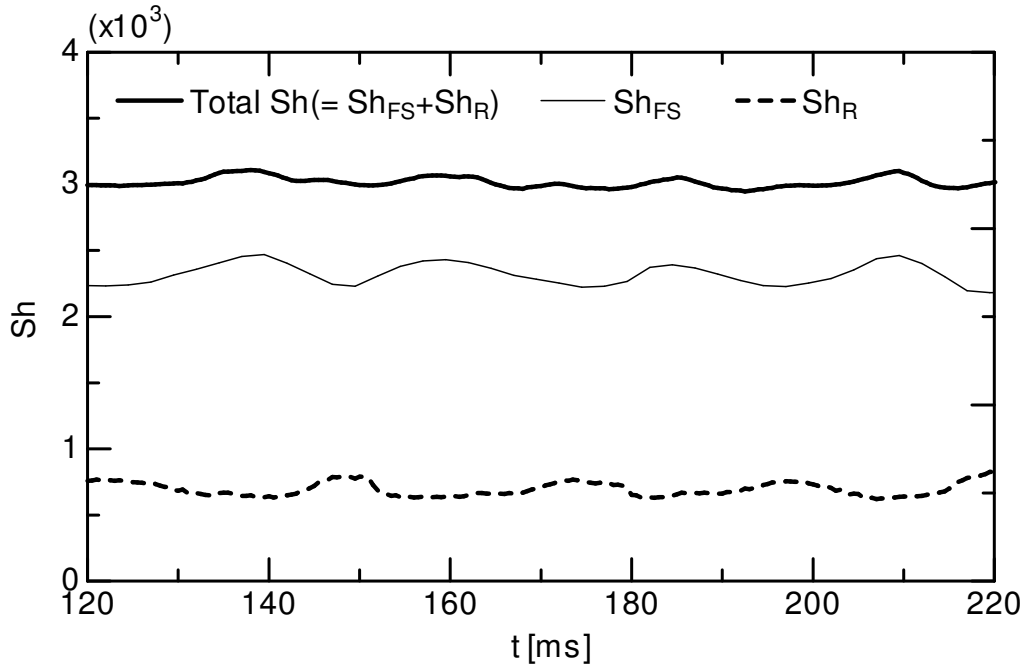
図 4.11 k_L の比較

本手法は質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液中単一テイラー気泡の形状，振動， V_B ，気泡後流 CO_2 濃度場， k_L を良好に予測できたため，本手法を用いてテイラー気泡の振動と物質移動の関係について考察する．

4.4 界面振動が物質移動に及ぼす影響

まず $d = 12.2$ mm の計算結果を用いてテイラー気泡の界面振動が物質移動に及ぼす影響を考察する．

図 4.7 に示したように，気泡上・側部と底部で振動及び CO_2 濃度分布が異なる．そこで，図 4.12 に気泡全体の物質移動に対する気泡上・側部と底部の物質移動の寄与を比較した結果を示す．ここで， $Sh_{FS} (= k_{LFS}d/D_L)$ は気泡上・側部の Sh ， $Sh_R (= k_{LR}d/D_L)$ は気泡底部の Sh ， Sh_T は気泡全体の $Sh (= Sh_{FS} + Sh_R)$ を示す．気泡上・側部及び底部の物質移動係数 k_{LFS} ， k_{LR} は各々式(4.21)中の A に気泡上・側部，底部の面積を用いて評価した．図 4.7 に示した気泡底部の振動と同様に， Sh は周期的に変化している． Sh の振動数は 40 Hz であり，気泡底部の振動数（表 4.2）と近いことから，界面振動が Sh の振動に影響を及ぼしていることがわかる．また， Sh_{FS} の方が


 図 4.12 気泡上・側部及び底部の Sh の比較

Sh_R よりも大きいことから、テイラー気泡上・側部の物質移動は気泡全体の物質移動に対する寄与が底部より大きいといえる．図 4.13 に $t = 158, 163, 167$ ms における界面モル流束 ($\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = -D_L \partial C / \partial n$) を示す．縦軸は気泡先端から計算した弧長 S [m]，横軸は界面モル流束とした．図中の破線は気泡エッジの位置を示す．気泡上・側部の界面モル流束は時間に依らずほぼ一定で，約 $2.6 \text{ mmol/m}^2\text{s}$ である．図 4.13(b) 中の A, B に示すように，気泡底部には高 CO_2 濃度領域がみられる．A, B 点において，界面モル流束は小さくなっていることから溶け出した CO_2 の停滞により濃度勾配が小さくなるといえる．しかし，気泡上・側部と底部のモル流束にほとんど差はない．このため， Sh_{FS} と Sh_R の違いの主因は気泡上・側部及び底部の界面積の大きさの違いであるといえる．このことは，気泡上・側部面積が底部面積よりもさらに大きい $d = 16.3 \text{ mm}$ の結果でより顕著となる（付録 H）．したがって，前章において静止液中と下降流中のテイラー気泡下部の界面振動及び後流構造に違いがみられたが，気泡全体の物質移動に対する上部の寄与が底部より大きいため，溶解過程にほとんど影響を及ぼさなかったといえる．

Szeri [2] や Tsuchiya ら [3] は，界面振動による界面波により濃度境界層が攪拌し，境界層が薄くなるところで濃度勾配が大きくなるため物質移動が促進すると報告している．そこで，彼らの指摘する界面波の境界層攪拌効果を調べる．図 4.14 に気

泡上・側部の局所 CO_2 濃度分布を示す．気泡エッジが気泡上・側部方向に振れることにより，振動波が伝播している． $t = 163 \text{ ms}$ では波頂がみられ，高 CO_2 濃度領域が剥離している．図 4.15 に CO_2 濃度分布と気泡周囲液相速度分布を示す． $t = 163 \text{ ms}$ でみられた波頂では，高 CO_2 濃度領域の剥離と共に界面へ向かう流れが生じる．

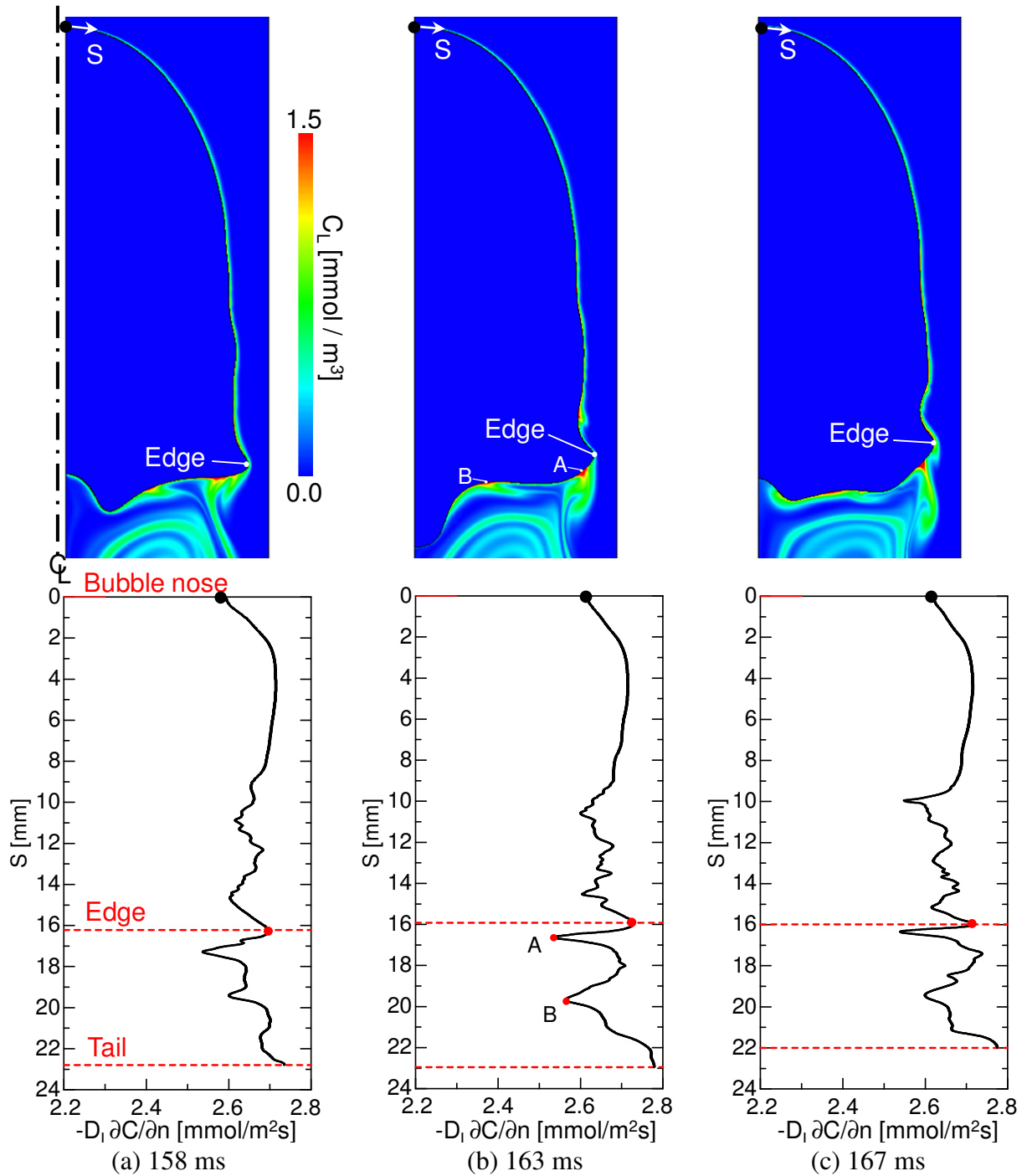


図 4.13 気泡界面モル流束

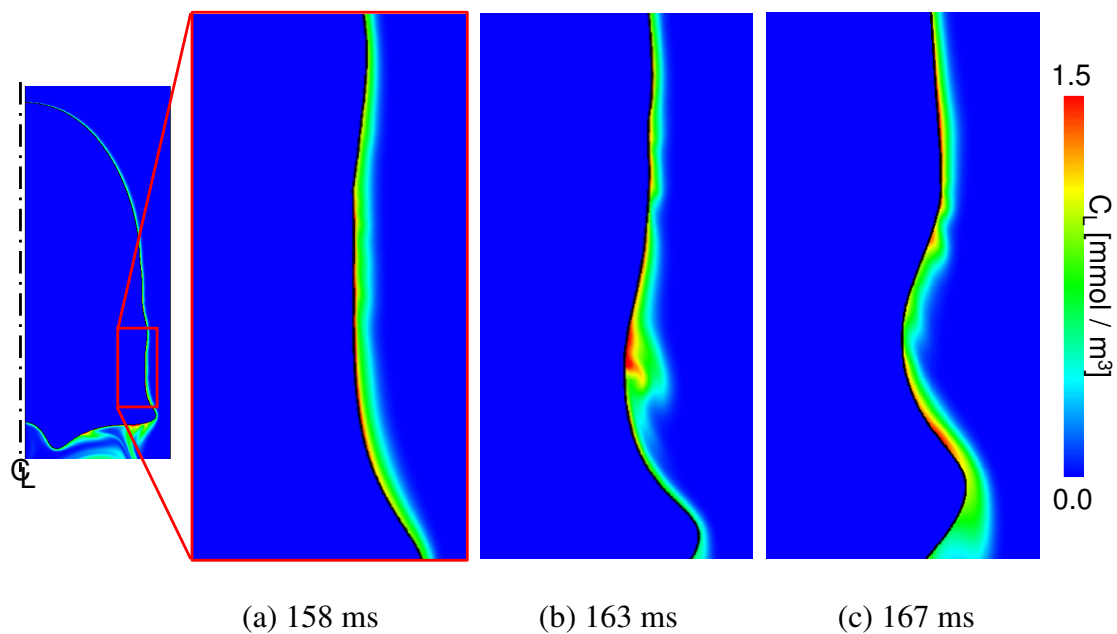


図 4.14 気泡上・側部の局所 CO_2 濃度分布

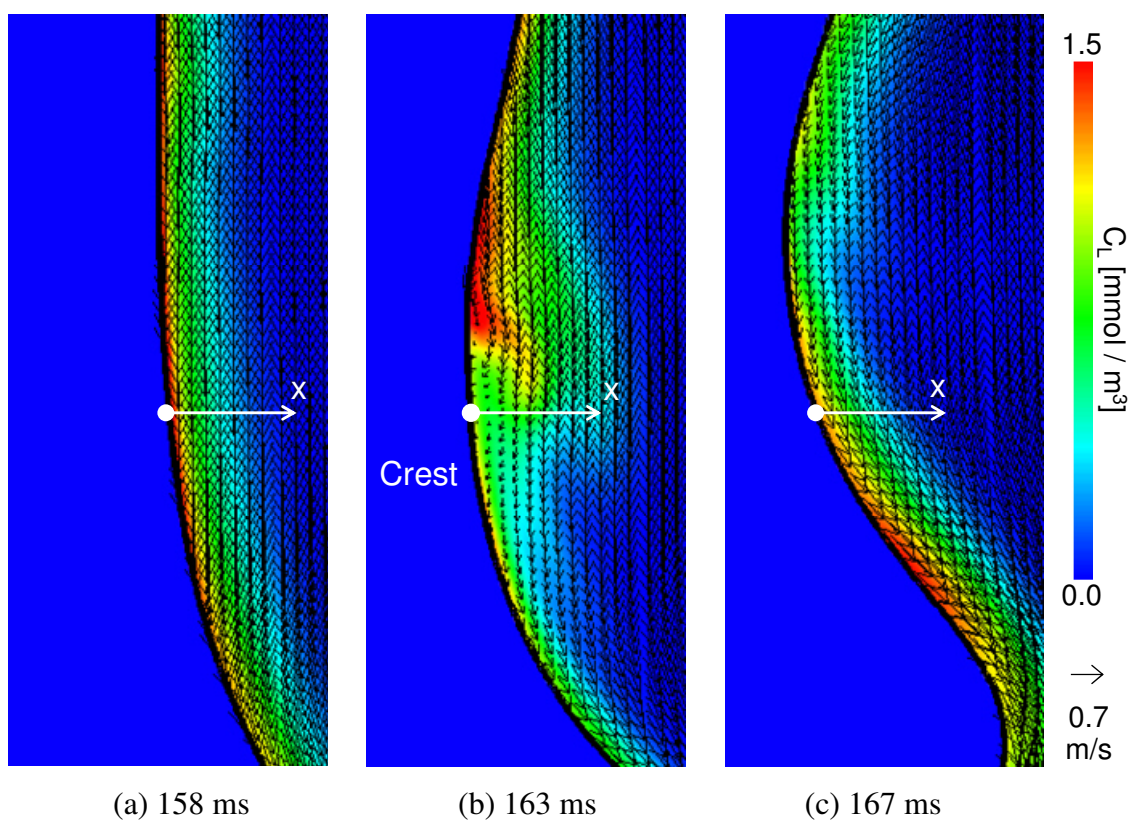


図 4.15 液相速度及び CO_2 濃度分布

その後 ($t = 167$ ms), エッジの振動に伴い気泡周囲の液相速度が大きくなり, 高濃度領域が気泡底部に流れている. 図 4.16 に図 4.15 に示した界面からの距離 x の濃度分布を示す. 高 CO_2 濃度領域の剥離がみられた $t = 163$ ms では, 濃度勾配が大きくなっている. このことから, 境界層攪拌効果はテイラー気泡の物質移動を促進しているといえる. しかし図 4.13 に示したように, 各時刻での平均モル流束の大きさ

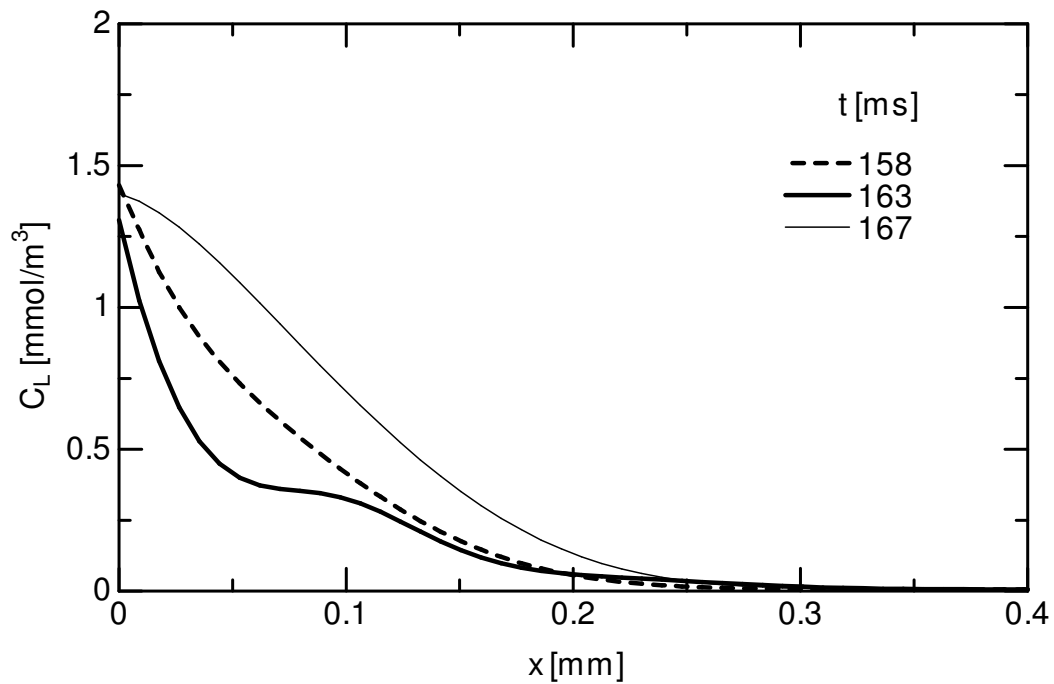


図 4.16 気泡上・側部の濃度場

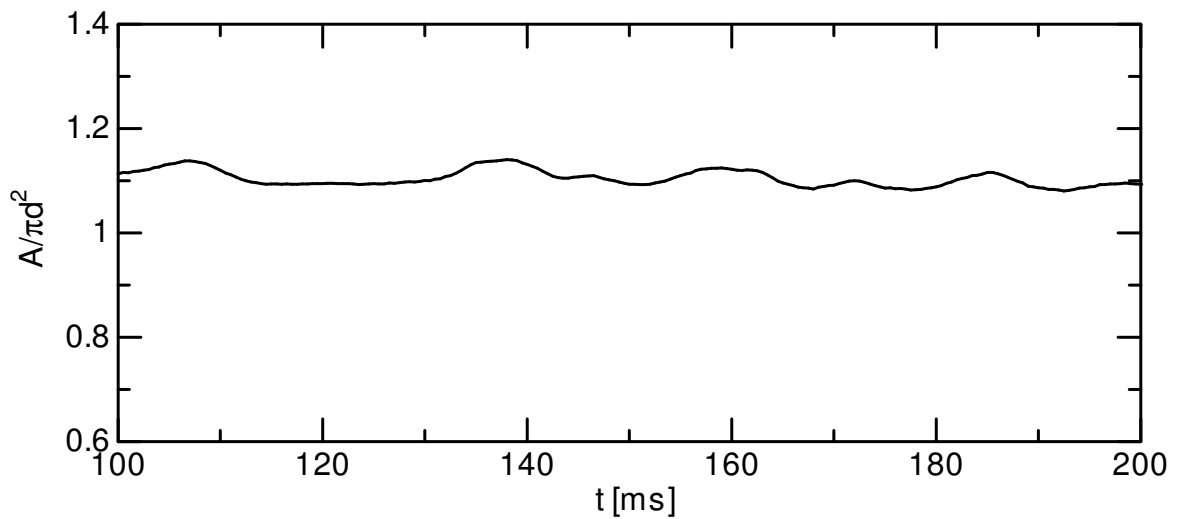
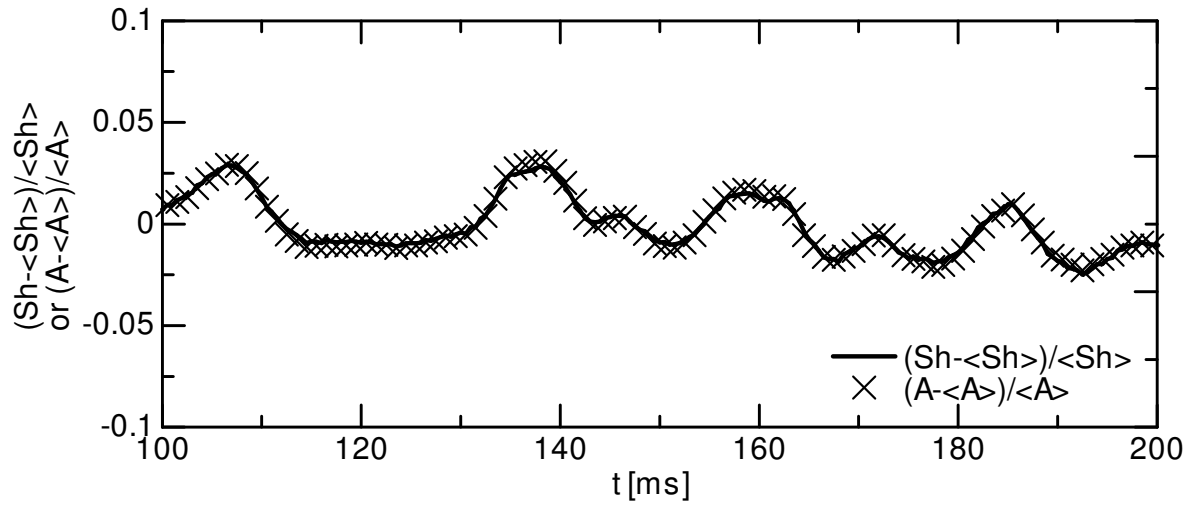


図 4.17 界面積の時間変化

図 4.18 $[Sh - \langle Sh \rangle] / \langle Sh \rangle$ vs. $[A - \langle A \rangle] / \langle A \rangle$

の違いは6%以下である。したがって、局所的にみれば境界層攪拌効果は物質移動を促進しているが、境界層攪拌効果がテイラー気泡の物質移動全体に及ぼす影響は小さいといえる。

テイラー気泡の物質移動に及ぼす境界層攪拌効果以外の要因を調べるため、図 4.17 に界面積 A を πd^2 で除した値 $A/\pi d^2$ の時間変化を示す。 Sh の時間変化 (図 4.12) と同様に、振動に伴い $A/\pi d^2$ が振動している。そこで、図 4.18 に Sh と A の増加率 ($[Sh - \langle Sh \rangle] / \langle Sh \rangle$ 及び $[A - \langle A \rangle] / \langle A \rangle$) を示す。ここで、 $\langle Sh \rangle$ 、 $\langle A \rangle$ は Sh 及び A の平均値である。 Sh と A の増加率は同じ時間変化を示していることから、界面積の振動が Sh の振動の主因であるといえる。しかし、本条件において界面積振動の振幅は全体の界面積に対して2%程度と小さい。

以上より、テイラー気泡の物質移動では、界面振動による濃度境界層攪拌よりも気泡面積の振動が Sh に影響を及ぼすといえる。しかし、気泡面積の振動も気泡全体の物質移動に及ぼす影響は小さい。

なお、 $d = 9.8, 12.6$ mm でも、同様の結果が得られている (付録 I)。

4.5 結言

本章では、Hayashi & Tomiyama [9] が提案した物質輸送を考慮した界面追跡法を用い、鉛直円管内単一テイラー気泡の界面振動が物質移動に及ぼす影響を調べた。液相には質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液 (シュミット数 $Sc = 8400$)、気相には

CO₂を用いた。管内径は 12.5 mm とした。本手法の妥当性を検証するため、気泡形状、振動、気泡上昇速度 V_B 、気泡後流濃度場、物質移動係数 k_L を測定し計算結果と比較した。本章で得た結論を以下に示す。

- (1) Hayashi & Tomiyama [9]が提案した界面追跡法は、高い空間分解能を用いて非常に薄い濃度境界層を解像することで、単一テイラー気泡の形状、振動、 V_B 、気泡後流濃度場、 k_L を良好に予測できる。
- (2) テイラー気泡では気泡上・側部面積が底部面積よりも大きいため、気泡全体の物質移動に対する上部の寄与が底部より大きい。これが、前章において静止液中と下降流中のテイラー気泡底部の界面振動及び後流構造に違いがみられたが、溶解過程に差が無かった原因といえる。
- (3) 界面振動による濃度境界層の攪拌がテイラー気泡全体の物質移動に及ぼす影響は小さい。
- (4) テイラー気泡の Sh の時間的振動の主因は、気泡面積の振動である。

第4章の参考文献

- [1] Clift, R., Grace, J. R. and Weber, M. E., Bubble, drops and particles, (1978) Academic Press.
- [2] Szeri, A. J., Capillary waves and air-sea gas transfer, Journal of Fluid Mechanics, Vol.332 (1997), pp.341–358.
- [3] Tsuchiya, K., Saito, T., Kajishima, T. and Kosugi, S., Coupling between mass transfer from dissolving bubbles and formation of bubble-surface wave, Chemical Engineering Science, Vol.56 (2001), pp.6411–6417.
- [4] Beek, W. J. and Kramers, H., Mass transfer with a change in interfacial area, Chemical Engineering Science, Vol.16 (1962), pp.909-921.
- [5] Angelo, J. B. and Lightfoot, E. N., Mass transfer across mobile interfaces, AIChE Journal, Vol.14, No.4 (1968), pp.531–540.
- [6] Polonsky, S., Barnea, D. and Shemer, L., Averaged and time dependent

- characteristics of the motion of an elongated bubble in a vertical pipe, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol.25 (1999), pp.795–812.
- [7] Polonsky, S., Shemer, L. and Barnea, D., The relation between the Taylor bubble motion and the velocity field ahead of it, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol.25 (1999), pp.957–975.
- [8] Liberzon, D., Shemer, L. and Barnea, D., Upward-propagating capillary waves on the surface of short Taylor bubbles, *Physics of Fluids*, Vol.18 (2006), 048103.
- [9] Hayashi, K. and Tomiyama, A., Interface tracking simulation of mass transfer from a dissolving bubble, *Journal of Computational Multiphase Flows*, Vol.3 (2011), pp.247–261.
- [10] Almatroushi, E. and Borhan, A., Surfactant effect on the buoyancy-driven motion of bubbles and drops in a tube, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol.1027 (2004), pp.330–341.
- [11] Scardovelli, R. and Zaleski, S., Direct numerical simulation of free-surface and interfacial flow, *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol.31 (1999), pp.567–603.
- [12] Hirt, C. W. and Nichols, B. D., Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries, *Journal of Computational Physics*, Vol.39 (1981), pp.201–225.
- [13] Kang, M., Fedkiw, R., P. and Liu, X., D., A boundary condition capturing method for multiphase incompressible flow, *Journal of Scientific Computing*, Vol.15, No.3 (2000), pp.323–360.
- [14] Sussman, M., Smereka, P. and Osher, S., A level set approach for computing solutions to incompressible two-phase flow, *Journal of Computational Physics*, Vol.114 (1994), pp.146–159.
- [15] Rider, W. J. and Koghe, D. B., Reconstructing volume tracking, *Journal of Computational Physics*, Vol.141 (1998), pp.112–152.
- [16] Hayashi, K., Sou, A., Tomiyama, A., A volume tracking method based on non-uniform subcells and continuum surface force model using a local level set function, *Computational Fluid Dynamics Journal*, Vol.15, No.2 (2006), pp.225–232.
- [17] Aulisa, E., Manservigi, S., Scardovelli, R. and Zaleski, S., A geometrical area-preserving Volume-of-Fluid advection method, *Journal of Computational Physics*, Vol.192 (2003), pp.355–364.
- [18] Bothe, D., Koebe, M., Wielage, K., Pruss, J. and Warneck, H. J., Direct numerical

simulation of mass transfer between rising gas bubbles and water, Bubbly Flows. Springer Berlin Heidelberg, (2004), pp.159–174.

- [19] Nigmatulin, R. and Bonetto, F. J., Shape of Taylor bubbles in vertical tubes, International Communications in Heat and Mass Transfer, Vol.24, No.8 (1997), pp.1177–1185.

第5章

結論

天然ガス液体燃料化、CO₂回収・貯留など、種々のエネルギー環境関連機器の配管内において、気泡のガス成分が周囲液相中に溶解する物質移動を伴う気液二相流が見受けられる。気泡の物質移動を利用した機器の効率及び安全性の高い設計・運用を実現するためには配管内気泡の物質移動を精度よく評価する必要がある。また、機器の配管内では気泡形状や気泡内のガス成分比が大きく変化する溶解過程もみられる。このため長時間気泡溶解過程も高精度に評価する必要がある。気泡の物質移動は、気泡径、気泡形状、気泡上昇速度、界面振動、気液物性、管壁など様々な因子の影響を受ける。このため、これら因子を考慮して気泡の物質移動を評価しなければならない。従来の研究では、主に大口径管内単一小気泡及び管内単一テイル気泡の物質移動が調べられてきた。しかし、管壁の影響を受ける様々な形状を有する気泡の物質移動を予測できる相関式は提案されていない。

そこで本研究では、鉛直円管内の様々な形状を有する単一CO₂気泡の物質移動及び長時間溶解過程を予測できる相関式を構築した。

第2章では、3種類の鉛直円管（管内径 $D = 12.5, 18.2, 25.0$ mm）を用いて、鉛直円管内静止水中単一CO₂気泡の物質移動に及ぼす管壁の影響を実験的に調べた。まず、気泡撮影画像に画像処理を施し気泡径 d の時間変化を算出し、物質移動係数 k_L 及びシャーウッド数 Sh のデータベースを構築した。直径比 $\lambda (=d/D)$ の範囲は $0.18 < \lambda < 1.8$ とした。本範囲において、気泡形状は楕円体形、揺動形、冠球形、テイル気泡形を呈した。既存の相関式と本実験結果の比較より、球形、楕円体形、揺動形、冠球形気泡に対する既存の相関式は管壁の影響が大きい小気泡の物質移動を予測できないことを確認した。測定結果に基づき、様々な形状の単一気泡に適用できる Sh 相関式を λ 及びペクレ数 Pe を用いて構築した。本相関式は、 $1000 < Re < 5000$, $4.7 \times 10^5 < Pe < 2.4 \times 10^6$, $20 < Eo_D < 85$, $0.18 < \lambda < 1.8$ において、実験データの86%を誤差 $\pm 10\%$ 以内、最大誤差26%で整理できる。ここで Re は気泡レイノルズ

数, Eo_D は代表長さに D を用いたエトベス数である. また, 本式は $D \leq 32$ mm, $L_B/D < 22$, $\lambda < 2.9$ のテイラー気泡の物質移動も評価可能である. ここで L_B はテイラー気泡長さである. 次に長時間気泡溶解過程への本式の適用性を検証するため, 下降流中に停滞させた気泡の溶解過程を測定した. 実験結果と本式を用いて計算した気泡径変化を比較し, 様々な気泡径 (5–30.6 mm), 管径 (12.5–25.0 mm), 初期気相内 CO_2 モル分率 (0.5–0.999) において管内水中単一 CO_2 気泡の長時間気泡溶解過程を良好に予測できることを確認した.

第3章では, 第2章で作成した Sh 相関式の水以外の液相への適用性を検証するため, まず管内グリセリン水溶液中単一 CO_2 気泡の長時間溶解過程を測定した. グリセリン水溶液の質量濃度は 20, 50 wt.% とした. 管内径は 12.5 mm とした. Sh 相関式を用いて計算した気泡径変化と実験結果の比較より, 本式により様々な気泡径 (5–21.2 mm), 初期気相内 CO_2 モル分率 (0.5–0.999) における管内グリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程を良好に予測できることを明らかにした. したがって, 少なくとも $200 < Re < 5000$, $470 < Sc < 8400$, $4.7 \times 10^5 < Pe < 3.4 \times 10^6$, $20 < Eo_D < 85$ に本式を適用できることを確認した. ここで Sc はシュミット数である. しかし, 質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程では, d が 7 mm 近傍で実験と計算結果に差がみられた. この原因を調べるため, 気泡後流 CO_2 濃度場をレーザ誘起蛍光法により可視化した. その結果, 相関式を作成した静止液中気泡では界面振動により高 CO_2 濃度領域が剥離していること, 長時間気泡溶解過程実験を行った下降流中気泡では界面振動が小さく, 溶け出した CO_2 が気泡底部に蓄積していることを明らかにした. この静止液及び下降流における界面振動及び気泡後流構造の違いが長時間気泡溶解過程の実験値と計算値の相違の原因であることがわかった. このことは, 静止液中を上昇する気泡の長時間溶解過程の予測には Sh 相関式を適用できることを示している. 一方, 質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液の静止液及び下降流中テイラー気泡では, 気泡下部の界面振動及び気泡後流 CO_2 濃度場が大きく異なるにも関わらず, 溶解過程の実験値と計算値は良好に一致した. これは, テイラー気泡下部の振動及び後流構造は気泡全体の物質移動に及ぼす影響が小さいことを示唆している. この推測の検証には, テイラー気泡の界面振動と物質移動の関係をより詳細に調べる必要がある.

そこで第4章では、Hayashi & Tomiyama が提案した物質輸送を考慮した界面追跡法を用い、鉛直円管内単一テイラー気泡の界面振動が物質移動に及ぼす影響を調べた。液相には質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液、気相には CO_2 を用いた。管内径は 12.5 mm とした。まず、単一テイラー気泡の形状、振動、気泡上昇速度、気泡後流濃度場、 k_L を本手法により良好に予測できることを確認した。そこで本手法を用いて、界面振動と物質移動の関係を考察した。テイラー気泡上・側部と底部の Sh 及び界面モル流束の比較より、テイラー気泡では気泡上・側部面積が底部面積よりも大きいため、気泡全体の物質移動に対する上部の寄与が底部より大きいことがわかった。これが、静止液中と下降流中のテイラー気泡下部の界面振動及び後流構造に相違があったにも関わらず、溶解過程に差がなかった原因といえる。また、界面モル流束、局所 CO_2 濃度及び液相速度分布、界面積振動の計算結果より、テイラー気泡の物質移動では界面振動による濃度境界層の攪拌よりも気泡面積の振動が Sh の時間変動に影響を及ぼすことがわかった。

以上、本研究では鉛直円管内単一気泡の物質移動を予測できる相関式を構築した。これにより、数センチメートル程度の鉛直円管内における楕円体形、揺動形、冠球形、テイラー気泡形の気泡物質移動の評価を可能とした。また、特定の条件（例えば質量濃度 50 wt.% のグリセリン水溶液と同程度の液相物性かつ下降流中の小気泡）を除けば、本相関式により管内静止液や下降流中の長時間気泡溶解過程を良好に予測できる。

付録 A

気相内モル分率の算出方法

阿部 [1]は物質移動が平衡状態に達した後の平衡気泡径と初期気泡径の関係を評価するモデルを提案している．温度 T [K]が一定の場合，理想気体の状態方程式より気泡溶解開始時刻の初期気泡径 d_{in} [m]と溶解終了時刻 t_E [s]の平衡気泡径 d_E [m]は次式で表せる．

$$\frac{\pi d_{in}^3 P_{in}}{6} = \sum_s m_s(0)RT \quad (A.1)$$

$$\frac{\pi d_E^3 P_E}{6} = \sum_s m_s(t_E)RT \quad (A.2)$$

ここで， s はガス成分 ($s = \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$)， P_{in} は初期の気泡内圧 [Pa]， $m_s(0)$ は初期の成分 s の物質質量 [mol]， P_E は時刻 t_E の気泡内圧 [Pa]， $m_s(t_E)$ は気泡が平衡状態になる時刻 t_E における成分 s の物質質量である．したがって，平衡状態と初期の気泡の体積比は次式で与えられる．

$$\left(\frac{d_E}{d_{in}}\right)^3 = \frac{P_{in} \sum_s m_s(t_E)}{P_E \sum_s m_s(0)} \quad (A.3)$$

成分 s の物質移動速度 $\dot{m}_s(t)$ [mol/s]を用いると， $m_s(t_E)$ は次式で表せる．

$$m_s(t_E) = m_s(0) + \int_0^{t_E} \dot{m}_s(t) dt \quad (A.4)$$

ここで、物質移動速度 $\dot{m}_s(t)$ は式(2.3)より

$$\dot{m}_s(t) = -\pi d^2 k_{Ls} (C_s^* - C_{0s}) \quad (\text{A.5})$$

と書ける．ここで k_L は物質移動係数 [m/s]， C^* は気泡界面におけるガス成分濃度 [mol/m³]， C_0 は液相中のガス成分濃度 [mol/m³] である．式(A.4)を式(A.3)に代入して整理すると，次式を得る．

$$\left(\frac{d_E}{d_{in}} \right)^3 = \left[1 + \left(\frac{\sum_s \int_0^{t_E} \dot{m}_s(t) dt}{\sum_s m_s(0)} \right) \right] \frac{P_{in}}{P_E} \quad (\text{A.6})$$

上式右辺の丸括弧内の量を評価する．まず気泡へ放散するガス (N_2 , O_2) の移動速度 $\dot{m}_{\text{N}_2}(t)$ と $\dot{m}_{\text{O}_2}(t)$ の比 R_{NO} を定義する．

$$R_{NO} = \frac{\dot{m}_{\text{N}_2}(t)}{\dot{m}_{\text{O}_2}(t)} \quad (\text{A.7})$$

式(A.5)を式(A.7)に代入し，式(A.5)中の k_{Ls} にシャーウッド数 Sh 関連式(2.38)を用いると次式を得る．

$$R_{NO} = \left(\frac{D_{LN_2}}{D_{LO_2}} \right)^{1/2} \frac{C_{\text{N}_2}^* - C_{0\text{N}_2}}{C_{\text{O}_2}^* - C_{0\text{O}_2}} \quad (\text{A.8})$$

また， O_2 の総移動量は式(A.7)より次式で表せる．

$$\int_0^{t_E} \dot{m}_{\text{O}_2}(t) dt = \int_0^{t_E} \frac{\dot{m}_{\text{O}_2}(t)}{R_{NO}} dt \quad (\text{A.9})$$

次に，水中に溶解する CO_2 と気泡へ放散する N_2 及び O_2 の物質移動速度の比

R_{AD} を定義する.

$$R_{AD} = -\frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}(t)}{\dot{m}_{\text{N}_2}(t) + \dot{m}_{\text{O}_2}(t)} \quad (\text{A.10})$$

式(A.7)を用いて $\dot{m}_{\text{O}_2}(t)$ を消去すると,

$$R_{AD} = -\frac{R_{NO}}{1 + R_{NO}} \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}(t)}{\dot{m}_{\text{N}_2}(t)} \quad (\text{A.11})$$

を得る. 式(A.5)を上式に代入し, 式(A.8)を用いると,

$$R_{AD} = -\frac{R_{NO}}{1 + R_{NO}} \left(\frac{D_{L\text{CO}_2}}{D_{L\text{N}_2}} \right)^{1/2} \frac{C_{\text{CO}_2}^* - C_{0\text{CO}_2}}{C_{\text{N}_2}^* - C_{0\text{N}_2}} \quad (\text{A.12})$$

を得る. また, N_2 の総移動量は式(A.11)を用いて次式で表せる.

$$\int_0^{t_E} \dot{m}_{\text{N}_2}(t) dt = -\int_0^{t_E} \frac{R_{NO} \dot{m}_{\text{CO}_2}(t)}{(1 + R_{NO}) R_{AD}} dt \quad (\text{A.13})$$

式(A.9), (A.13)より, N_2 と O_2 の総移動量の和は,

$$\begin{aligned} \int_0^{t_E} [\dot{m}_{\text{N}_2}(t) + \dot{m}_{\text{O}_2}(t)] dt &= \int_0^{t_E} \left(1 + \frac{1}{R_{NO}} \right) \dot{m}_{\text{N}_2}(t) dt \\ &= -\int_0^{t_E} \frac{\dot{m}_{\text{CO}_2}(t)}{R_{AD}} dt \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

となる. R_{AD} と R_{NO} はその時間変化が小さいと仮定すると,

$$\int_0^{t_E} [\dot{m}_{\text{N}_2}(t) + \dot{m}_{\text{O}_2}(t)] dt = -\frac{1}{R_{AD}} \int_0^{t_E} \dot{m}_{\text{CO}_2}(t) dt \quad (\text{A.15})$$

となる．一方，式(A.5)を利用すると全成分の総移動量は次式で表せる．

$$\sum_s \int_0^{t_E} \dot{m}_s(t) dt = \left(\frac{R_{AD} - 1}{R_{AD}} \right) \int_0^{t_E} \dot{m}_{\text{CO}_2}(t) dt \quad (\text{A.16})$$

上式を式(A.6)に代入して整理すると，次式を得る．

$$\left(\frac{d_E}{d_{in}} \right)^3 = \left[1 + \frac{R_{AD} - 1}{R_{AD}} \left(\frac{\int_0^{t_E} \dot{m}_{\text{CO}_2}(t) dt}{\sum_s m_s(0)} \right) \right] \frac{P_{in}}{P_E} \quad (\text{A.17})$$

平衡状態までに CO_2 が全て溶解するとすれば， CO_2 の総移動量は式(A.4)より次式で表せる．

$$\int_0^{t_E} \dot{m}_{\text{CO}_2}(t) dt = -m_{\text{CO}_2}(0) \quad (\text{A.18})$$

式(A.17)の丸括弧内に上式を利用すると，

$$\frac{\int_0^{t_E} \dot{m}_{\text{CO}_2}(t) dt}{\sum_s m_s(0)} = -\frac{m_{\text{CO}_2}(0)}{\sum_s m_s(0)} = -X_{\text{CO}_2}(0) \quad (\text{A.19})$$

を得る．上式を式(A.17)に代入して整理すると，次式を得る．

$$\left(\frac{d_E}{d_{in}} \right)^3 = \left[1 - \frac{(R_{AD} - 1)X_{\text{CO}_2}(0)}{R_{AD}} \right] \frac{P_{in}}{P_E} \quad (\text{A.20})$$

上式中の R_{AD} は，式(A.10)，(A.12)からわかるように初期気泡径 d_{in} に依存しない．したがって，体積比 $[d_E/d_{in}]^3$ は d_{in} に依存しない．なお，式(A.20)は，議論の簡略化のためガス成分を 3 種類 (CO_2 , N_2 , O_2) としたが，成分の数及び種類に関係なく式

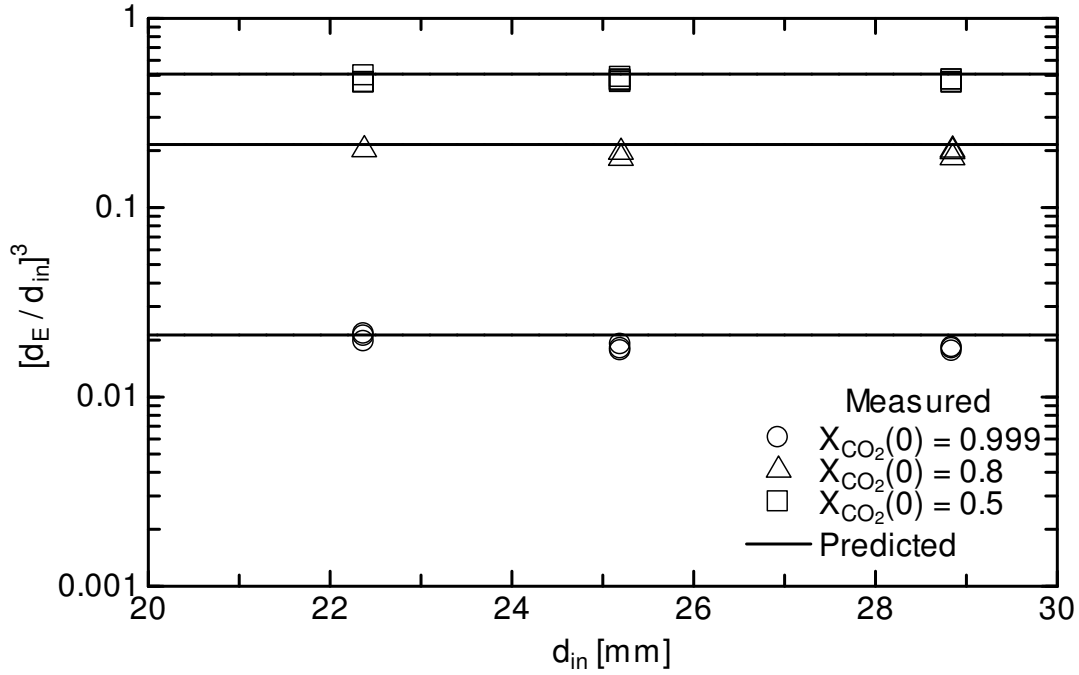


図 A.1 体積比の測定値と計算値(式(A.20))の比較

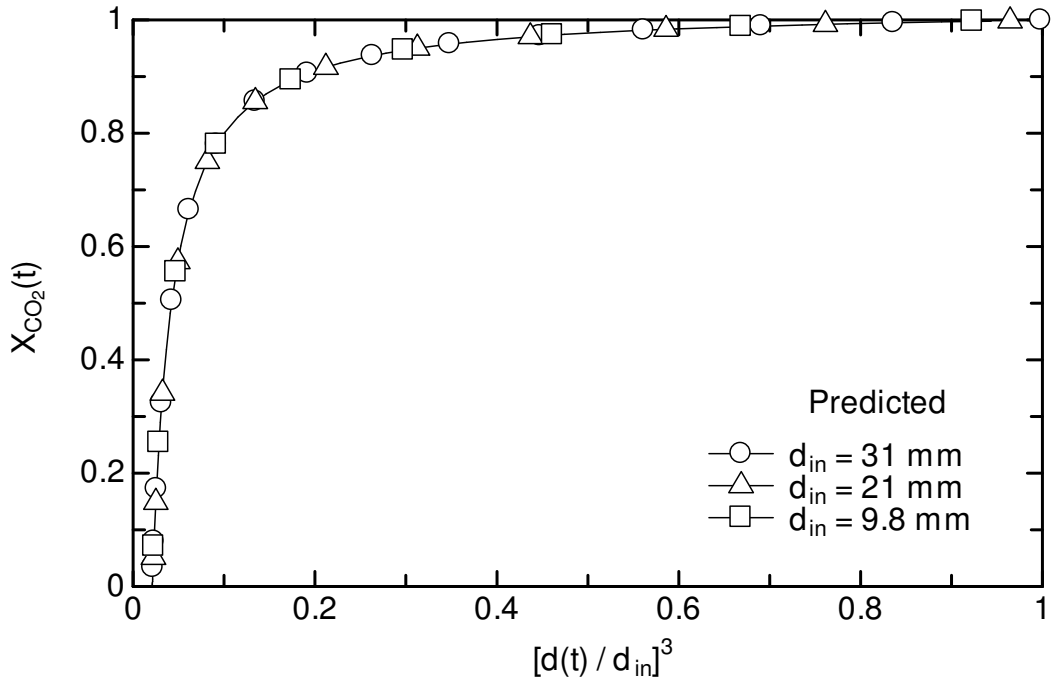
(A.20)と同様に体積比の導出が可能である。

式(A.20)の水中 CO_2 気泡に対する適用性を検証する．体積比と初期気泡径の関係を図 A.1 に示す．管径 D は 25.0 mm を用いた．初期気泡径 d_{in} は 22, 27, 29 mm の 3 条件，初期気相内モル分率 $X_{CO_2}(0)$ は 0.999 とした．計算に必要な物性値には溶解開始時の値を用いた． P_0 は大気圧， P_E は式(2.7)を用い算出した．体積比は初期気泡径に依存しておらず一定である．また，測定結果は式(A.20)と良好に一致しているため，式(A.20)の導出の際に用いた仮定の妥当性を検証できた．

任意の時刻 t における $X_{CO_2}(t)$ を式(A.20)から求める．式(A.20)を $X_{CO_2}(0)$ について解くと，

$$X_{CO_2}(0) = \frac{R_{AD}}{R_{AD} - 1} \left[1 - \left(\frac{d_E}{d_{in}} \right)^3 \frac{P_E}{P_{in}} \right] \quad (A.21)$$

となる．式(A.21)は $t = 0$ のみならず， $t < t_E$ における任意の時刻にも成り立つ．


 図 A.2 気相内ガス成分比と体積比の関係($X_{\text{CO}_2}(0) = 0.999$)

$$X_{\text{CO}_2}(t) = \frac{R_{AD}}{R_{AD} - 1} \left[1 - \left(\frac{d_E}{d(t)} \right)^3 \frac{P_{in}}{P(t)} \right] \quad (\text{A.22})$$

ここで、体積比は以下のように表すことができる。

$$\frac{d_E}{d(t)} = \frac{d(t_E)}{d_{in}} \frac{d_{in}}{d(t)} = \left\{ \left[1 - \frac{(R_{AD} - 1)X_{\text{CO}_2}(0)}{R_{AD}} \right] \frac{P_{in}}{P_E} \right\}^{1/3} \frac{d_{in}}{d(t)} \quad (\text{A.23})$$

式(A.23)を式(A.22)に代入すると、以下に示す $d(t)$ と $X_{\text{CO}_2}(t)$ の関係式が導ける。

$$X_{\text{CO}_2}(t) = f \left[\frac{d(t)}{d_{in}}, \frac{P(t)}{P_{in}}, X_{\text{CO}_2}(0) \right] \quad (\text{A.24})$$

$X_{\text{CO}_2}(t)$ は時刻 t における d 及び P がわかれば評価できる。図 A.2 に溶解過程計算手法を用いて計算した、 $d_{in} = 31, 21, 9.8 \text{ mm}$, $X_{\text{CO}_2}(0) = 0.999$ での $X_{\text{CO}_2}(t)$ と $[d(t)/d_{in}]^3$ の

関係を示す。式(A.24)に示したとおり、 $X_{\text{CO}_2}(t)$ は d_{in} に依存せず $[d(t)/d_{in}]^3$ から求められる。このため、 k_L を計算する際に必要となる $X_{\text{CO}_2}(t)$ は初期と任意の時刻の体積比より求めた。

付録 A の参考文献

- [1] 阿部覚, 鉛直管内二酸化炭素－水系気泡流における気液間物質移動に関する研究, (2008), 神戸大学博士論文.

付録 B

長時間気泡溶解過程の予測精度の検証

3.3.1 項で示したグリセリン水溶液中気泡の上昇速度 V_B [m/s] の測定値と栗本 [1] の式(3.10)の差が気泡径変化の予測に及ぼす影響について検討する．図 B.1-2 に式(2.38)から気泡径変化を計算する際の V_B の計算に実験データを補間した式を用いた場合と，式(3.10)を用いた場合の気泡径変化の比較を示す．縦軸は気泡径 d [mm]，横軸は時間 τ [s] である．初期気泡径 d_{in} は 21.2 mm である．グリセリン水溶液の質量濃度は 20, 50 wt.% である．管内径は 12.5 mm である．式(2.38)を用いて気泡径を計算する方法は 2.4.2 項に示した． V_B に実験補間式を用いた場合でも気泡径変化の予測に違いは見受けられない．

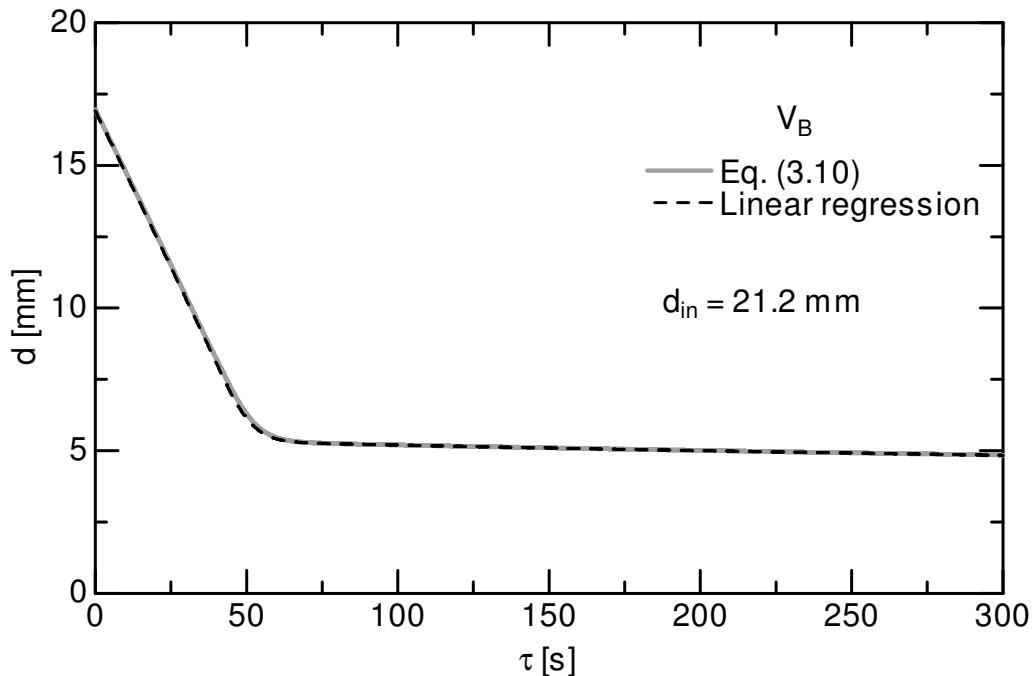


図 B.1 V_B 予測式が気泡径変化の計算に及ぼす影響 (20 wt.%)

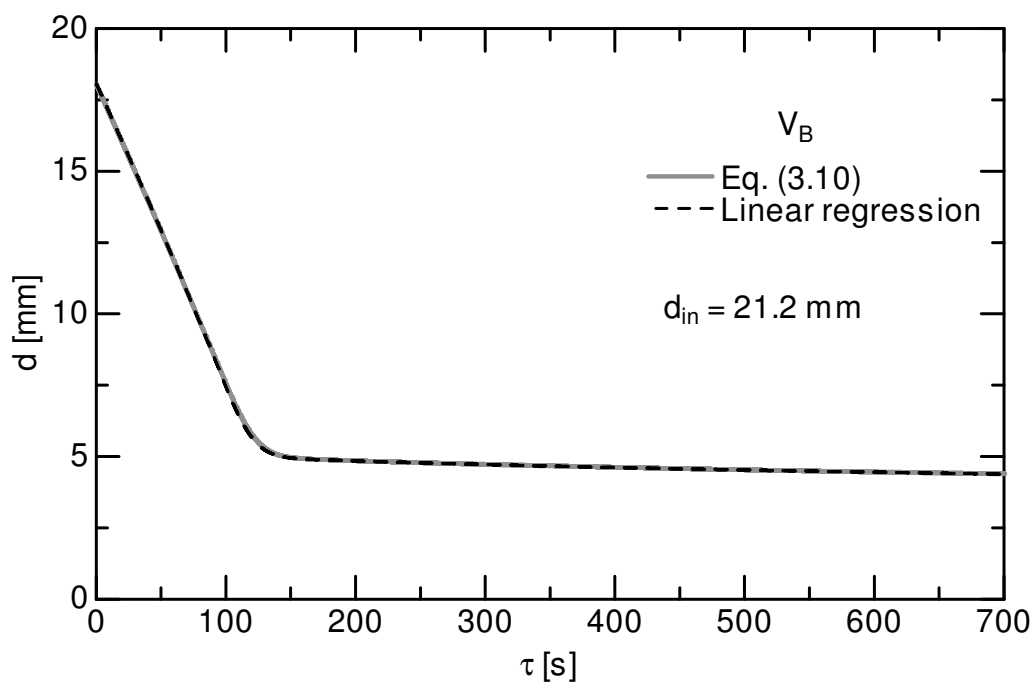


図 B.2 V_B 予測式が気泡径変化の計算に及ぼす影響 (50 wt.%)

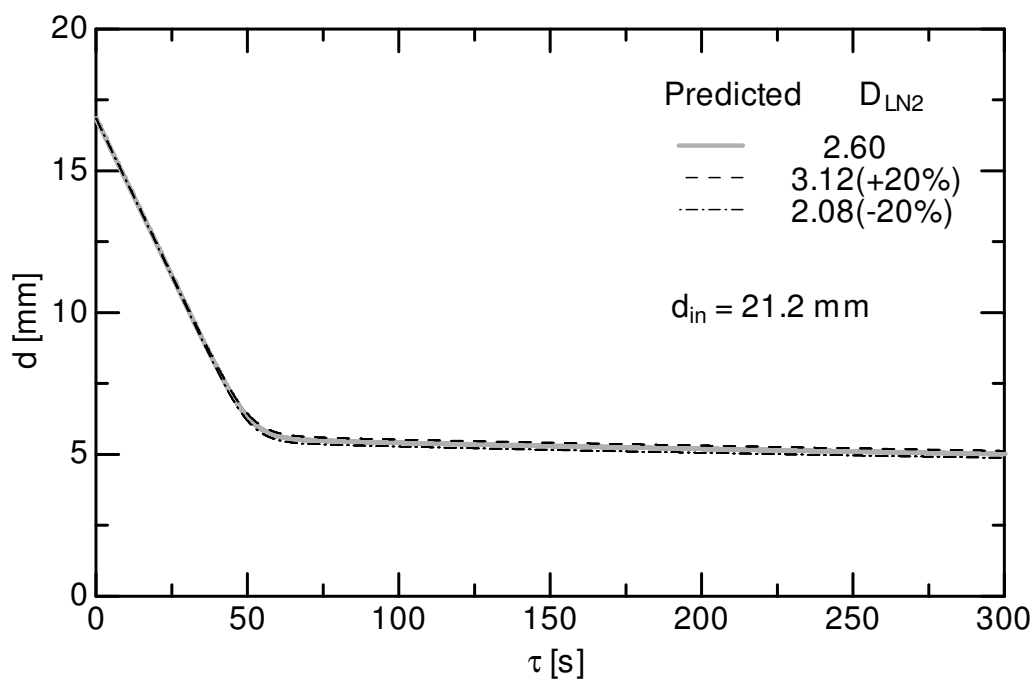


図 B.3 D_{LN2} の推定方法が気泡径変化の計算に及ぼす影響 (20 wt.%)

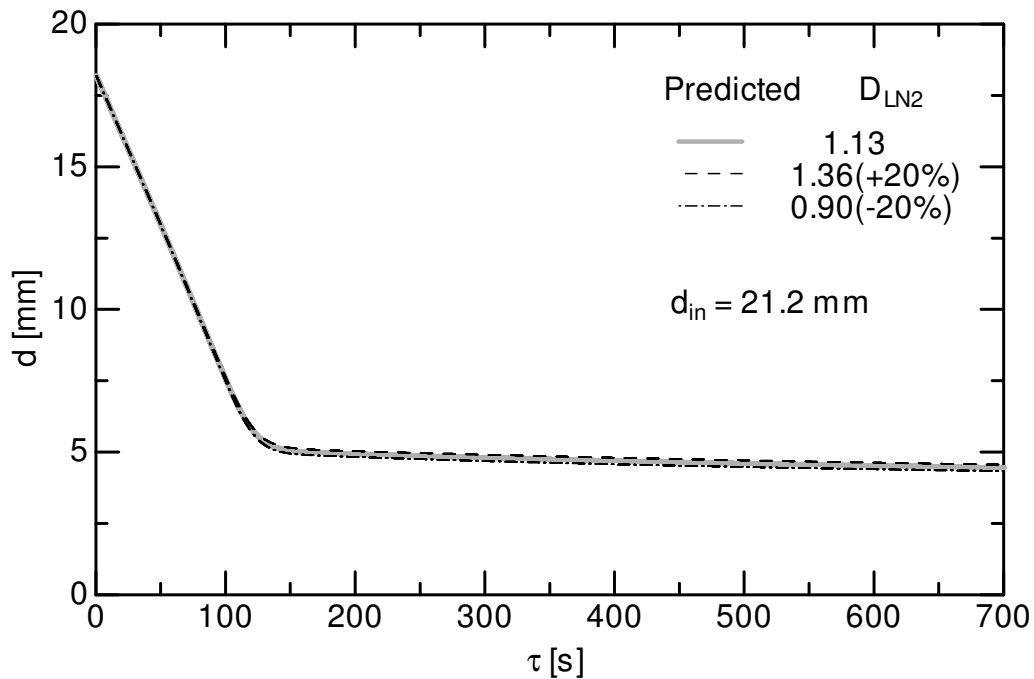


図 B.4 D_{LN2} の推定方法が気泡径変化の計算に及ぼす影響 (50 wt.%)

また、文献値が見つからなかったグリセリン水溶液中窒素 N_2 の拡散係数 D_{LN2} [m^2/s]の推定が気泡径変化の予測に及ぼす影響を検討する。 D_{LN2} の推定方法は 3.3.2 項に示した. 図 B.3–4 に質量濃度 20, 50 wt.% のグリセリン水溶液中 D_{LN2} を推定値より $\pm 20\%$ の値で計算した結果を示す. D_{LN2} を変えても計算結果はほぼ変わらないことから、本 D_{LN2} 推定方法の妥当性を検証できた.

付録 B の参考文献

- [1] 栗本遼, 鉛直円管内単一液滴の終端速度に関する研究, (2013), 神戸大学博士論文.

付録 C

グリセリン水溶液中単一気泡の 長時間溶解過程

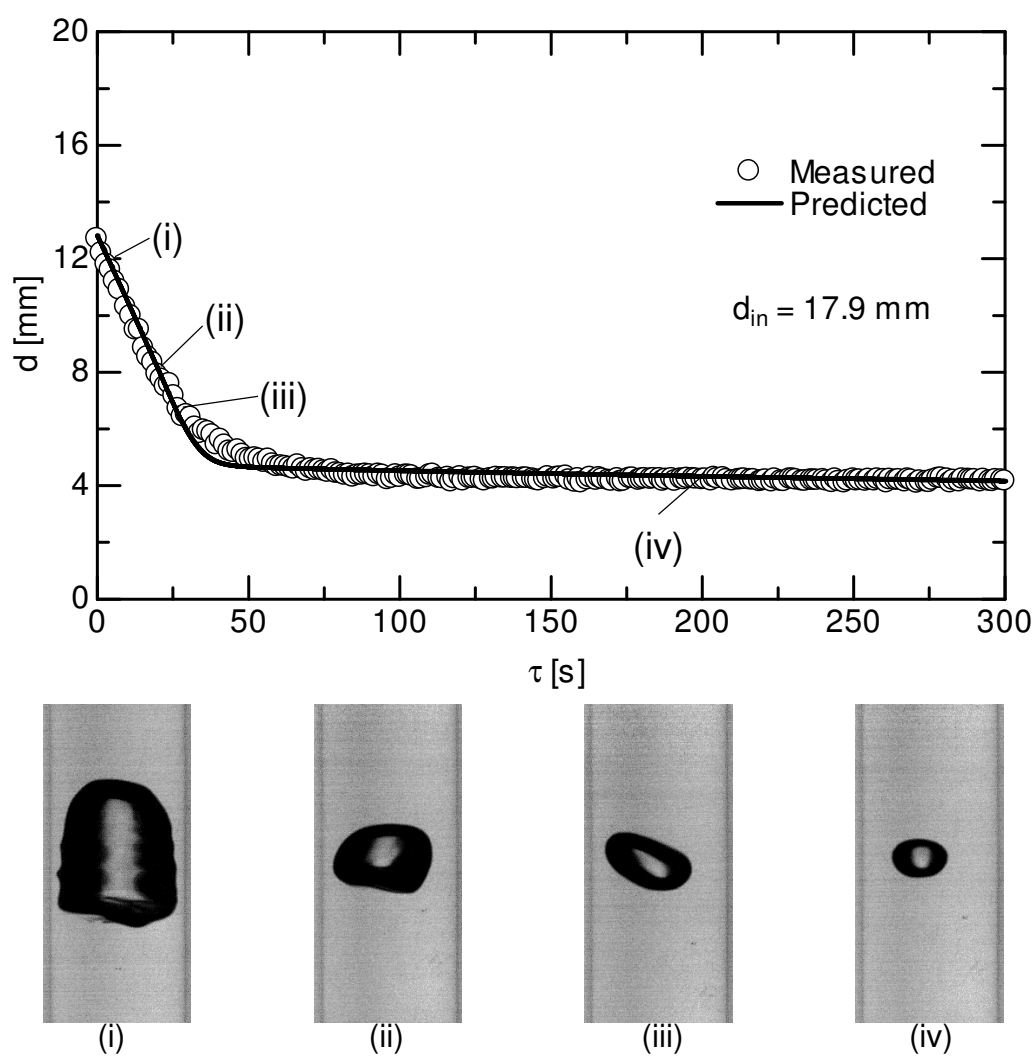


図 C.1 長時間気泡溶解過程 (20 wt.%)

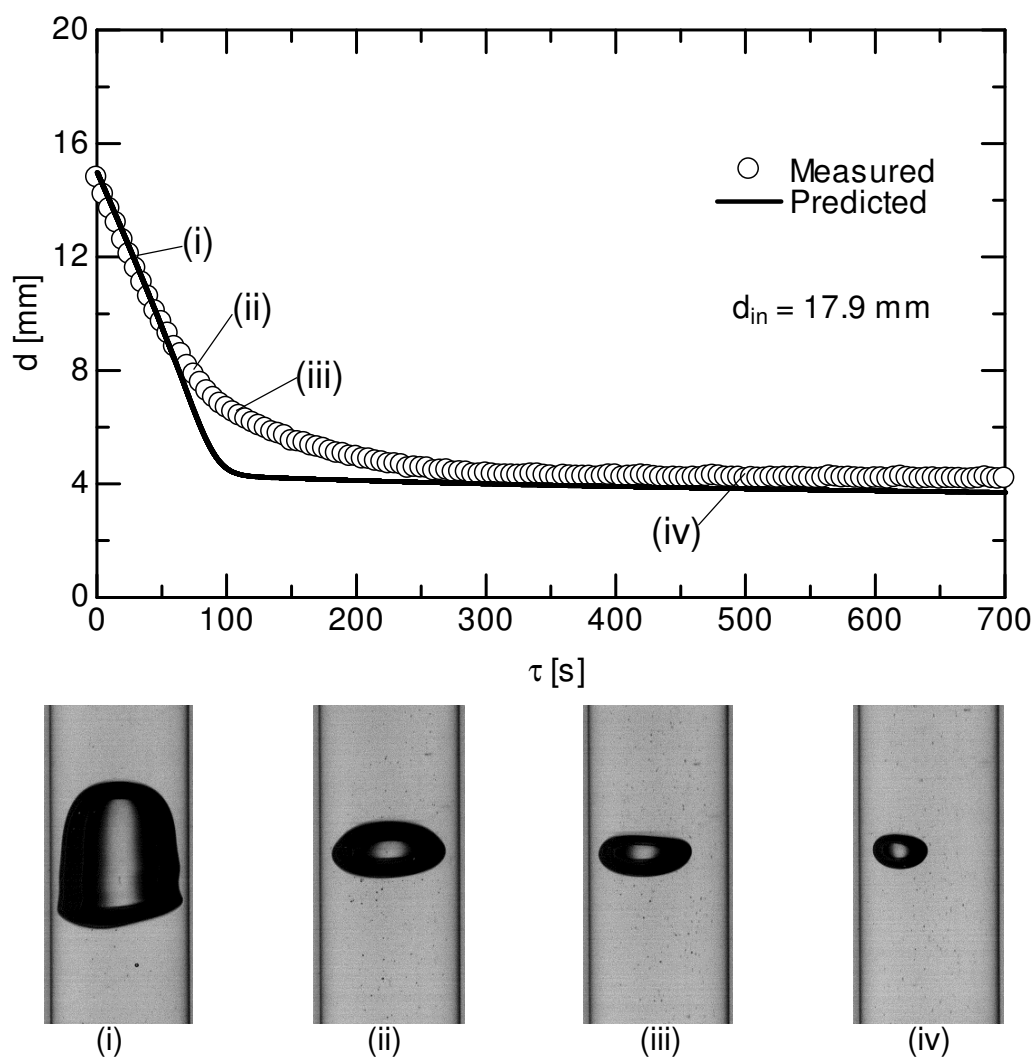


図 C.2 長時間気泡溶解過程 (50 wt.%)

付録 D

水中 CO₂ 気泡の後流濃度場

静止水及び下降流中小気泡 ($d \approx 8$ mm) 及びテイラー気泡 ($d \approx 17$ mm) の後流濃度場を図 D.1-2 に示す. レーザ誘起蛍光法を用いて気泡後流濃度場を可視化する方法は 3.4.1 項に示した. 図中の τ は撮影部に気泡が到達してからの時間を示し, 図 2.21 の τ に対応している. 初期気泡径 d_{in} 及び管径は各々 26.7 mm, 12.5 mm である. 静止水中及び下降流中気泡では, 共に界面振動による高 CO₂ 濃度領域の剥離がみられる. このため, 長時間気泡溶解過程の実験と計算は良好に一致する (図 2.21).

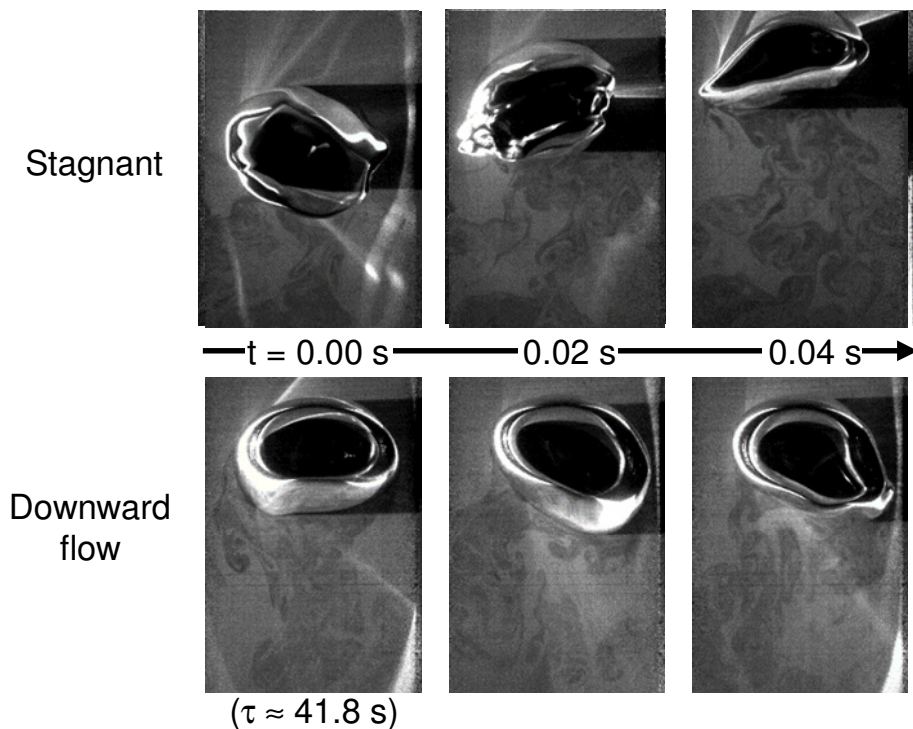


図 D.1 静止水中及び下降流中小気泡 ($d \approx 8$ mm) の CO₂ 濃度場

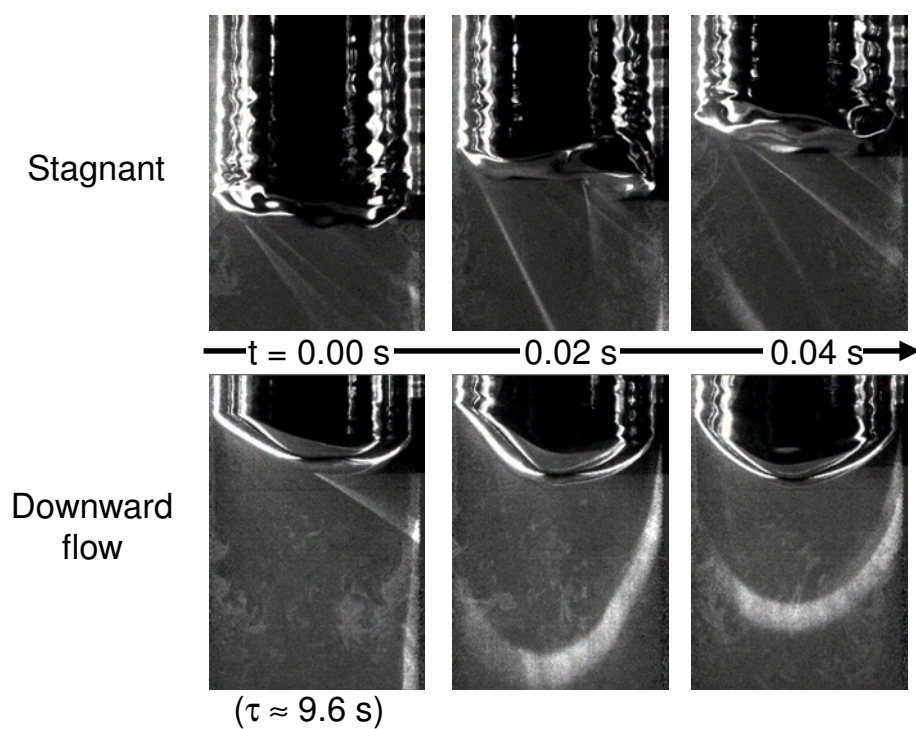


図 D.2 静止水中及び下降流中テイラー気泡 ($d \approx 17$ mm) の CO₂ 濃度場

付録 E

高粘度流体中単一気泡の長時間溶解過程

質量濃度 50 wt.% よりも高い濃度のグリセリン水溶液中単一気泡の長時間溶解過程に対するシャーウッド Sh 相関式(2.38)の適用性を検証する. グリセリン水溶液の質量濃度は 74 wt.%, 管径は 12.5 mm とした. 質量濃度 74 wt.% の液相物性を表 E.1 に示す. 式(2.38)から気泡径を計算する際に用いたグリセリン水溶液中二酸化炭素 (CO_2), 窒素 (N_2), 酸素 (O_2) の輸送係数 [1-6]を表 E.2 に示す. ヘンリー定数 H [GPa]は溶解度 C^* [mol/m^3]より算出した. しかし, 高粘度グリセリン水溶液中 C^* は文献値 [1, 4]を参考にしても推定が困難である (図 E.1). そこで, 液温 15, 30 °C での C^* を参考に, 質量濃度 74 wt.% の C^* は Calderbank ら [4]の値を線形補間した値 ($C^* = 11.8 \text{ mol/m}^3$) を用いた. 拡散係数 D_L [m^2/s]は, 文献値 [6]を参考に線形補間して求めた. しかし, N_2 の D_L (D_{LN_2}) が与えられている文献が見つからなかったため, 水中とグリセリン水溶液中における O_2 の D_L との比を参考にして求めた. 液相中の溶存ガス濃度 C_0 [mol/m^3]は, 大気圧下の空気との相平衡状態を仮定し, 体積割合 (N_2 : O_2 : $\text{CO}_2 = 79$: 21: 0.032) から算出した.

表 E.1 液相物性

Viscosity [Pa·s]	26.2×10^{-3}
Density [kg/m^3]	1190
Surface tension [N/m]	0.0672
Morton number M ($\log M$)	-4.89
Etövös number	27.1
Schmidt number Sc	130000

表 E.2 輸送係数 [1-6]

H [GPa]	CO ₂	0.228
	N ₂	27.0
	O ₂	7.67
C^* [mol/m ³]	CO ₂	11.8
	N ₂	0.0997
	O ₂	0.338
D_L [m ² /s]	CO ₂	0.17×10^{-9}
	N ₂	0.56×10^{-9}
	O ₂	0.64×10^{-9}
C_0 [mol/m ³]	CO ₂	3.74×10^{-3}
	N ₂	0.078
	O ₂	0.071

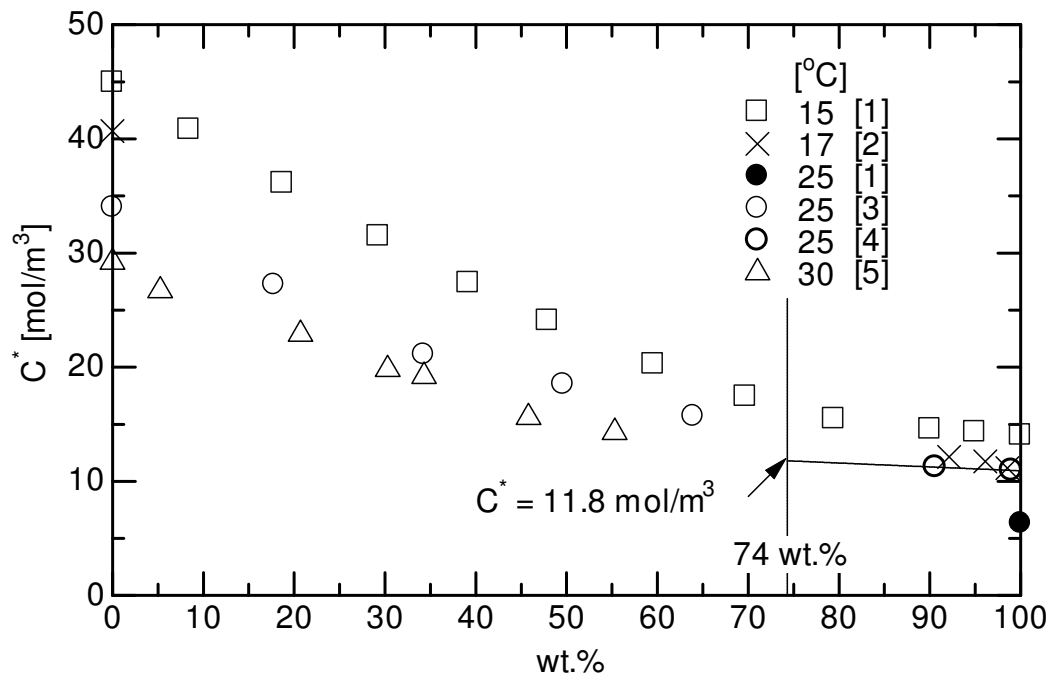


図 E.1 C^* 推定方法 [1-5]

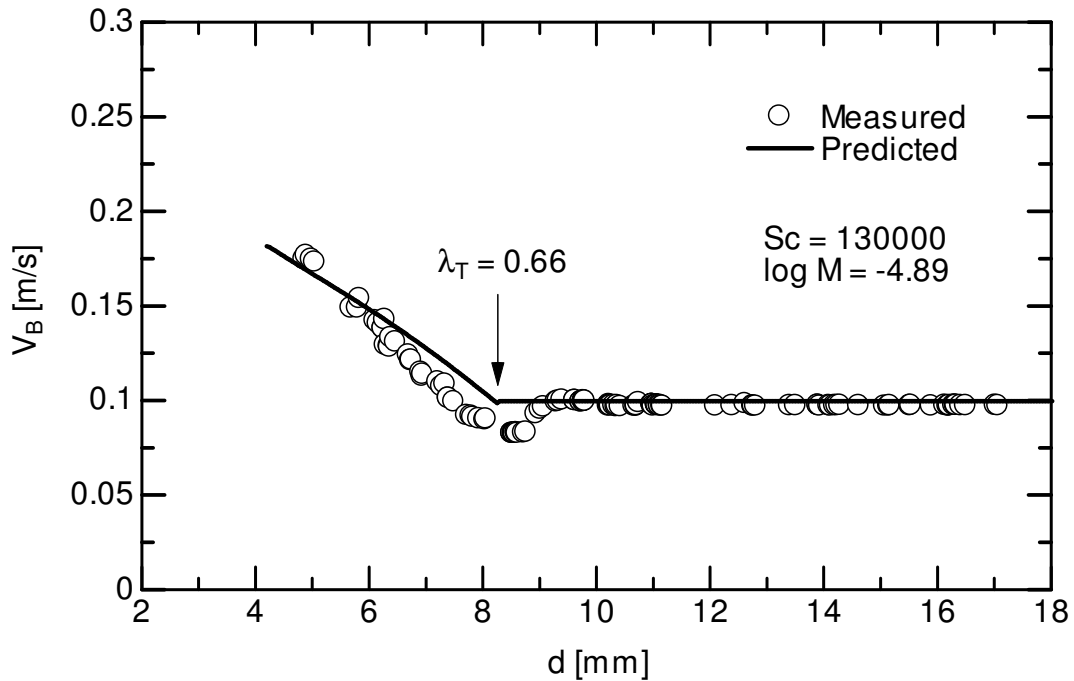


図 E.2 気泡上昇速度

式(3.1)からペクレ数 Pe を計算する際、気泡上昇速度 V_B [m/s] のデータベースが必要となる。質量濃度 74 wt.% の静止グリセリン水溶液中を上昇する単一気泡の V_B の測定結果を図 E.2 に示す。図中実線は、栗本 [7] が提案した式(3.10)から計算した V_B である。図中の λ_T は気泡がテイラー気泡となった時の管径比を示す。 λ_T は小気泡とテイラー気泡の V_B 予測式の交点とした。式(3.10)は質量濃度 74 wt.% の実験結果も良好に予測できているため、 Sh 相関式から気泡溶解過程を計算する際に用いる。

図 E.3 に質量濃度 74 wt.% の長時間気泡溶解過程の実験と計算の比較及び気泡形状変化を示す。縦軸を気泡径 d [m]、横軸を撮影開始時点を 0 とした時間 τ [s] としている。初期気泡径 d_m 及び初期モル分率 $X_{CO_2}(0)$ は各々 21.2 mm, 0.999 とした。式(2.38)から気泡径を計算する方法は 2.4.2 項に示した。式(2.38)から計算した気泡径は、実験結果と良好に一致している。図 E.4 に初期気相内成分比の異なるグリセリン水溶液中気泡 $[X_{CO_2}, X_{N_2}, X_{O_2}] = (0.999, 0.079, 0.021), (0.8, 0.16, 0.04), (0.5, 0.40, 0.10)]$ の長時間溶解過程を示す。実験と計算は良好に一致している。

図 E.5–6 に静止液及び下降流中気泡の可視化した気泡後流 CO_2 濃度場を示す。気泡後流濃度場の撮影方法は 3.4.1 項に示した。図中 Re は気泡レイノルズ数である。小気泡 (図 E.5) 及びテイラー気泡 (図 E.6) 共に、静止液及び下降流中で気泡形状、

振動及び気泡後流 CO_2 濃度場が類似しているため、長時間気泡溶解過程の実験値と計算値（図 E.3）が良好に一致したと考えられる。

以上より、推定した C^* (11.8 mol/m^3) を用いれば、式(2.38)は質量濃度 74 wt.% のグリセリン水溶液中長時間気泡溶解過程にも適用できる。

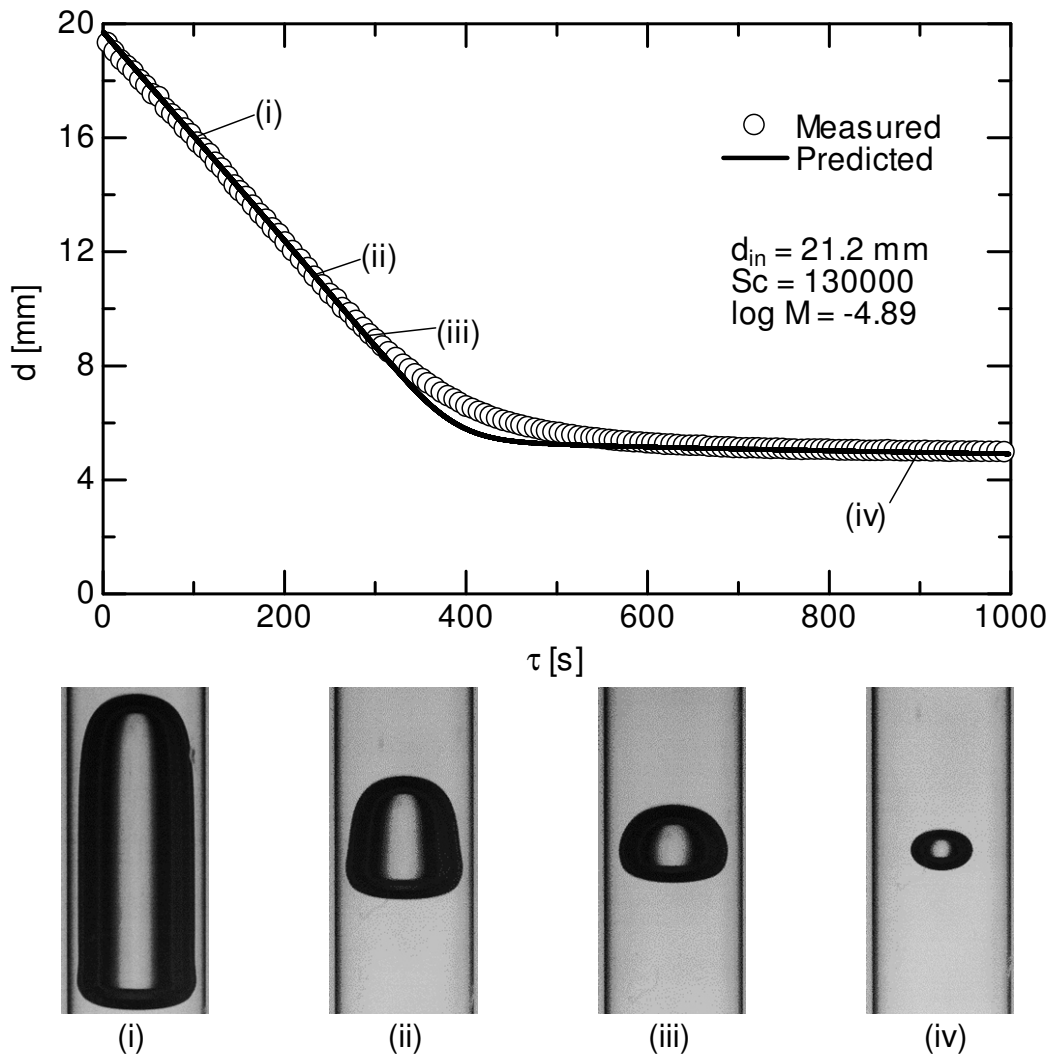


図 E.3 長時間気泡溶解過程

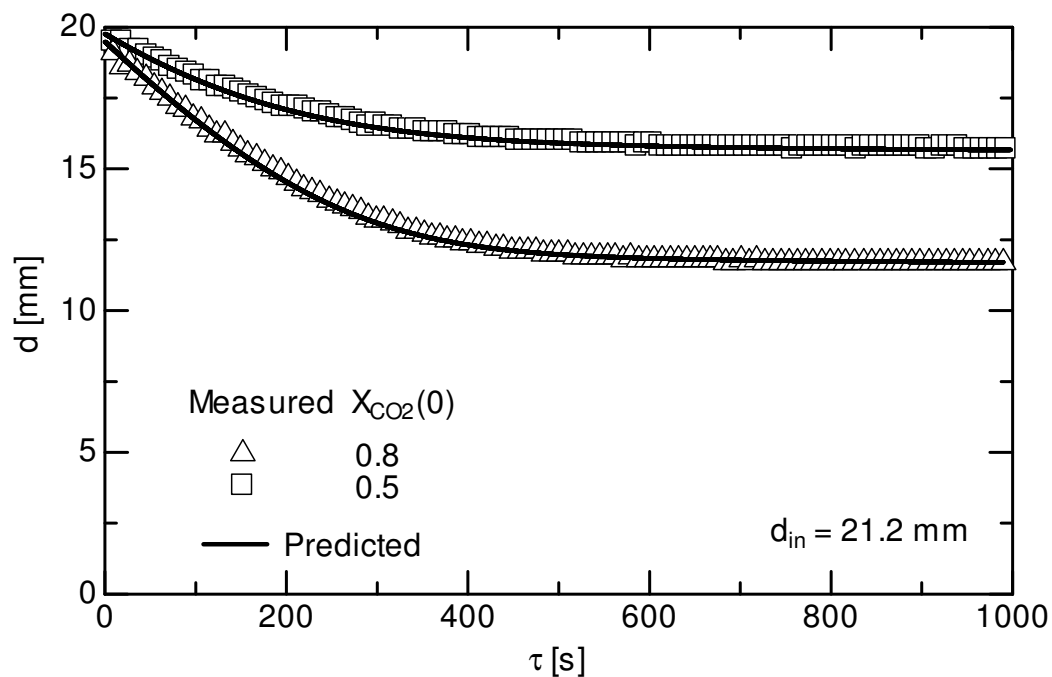


図 E.4 初期モル分率の影響

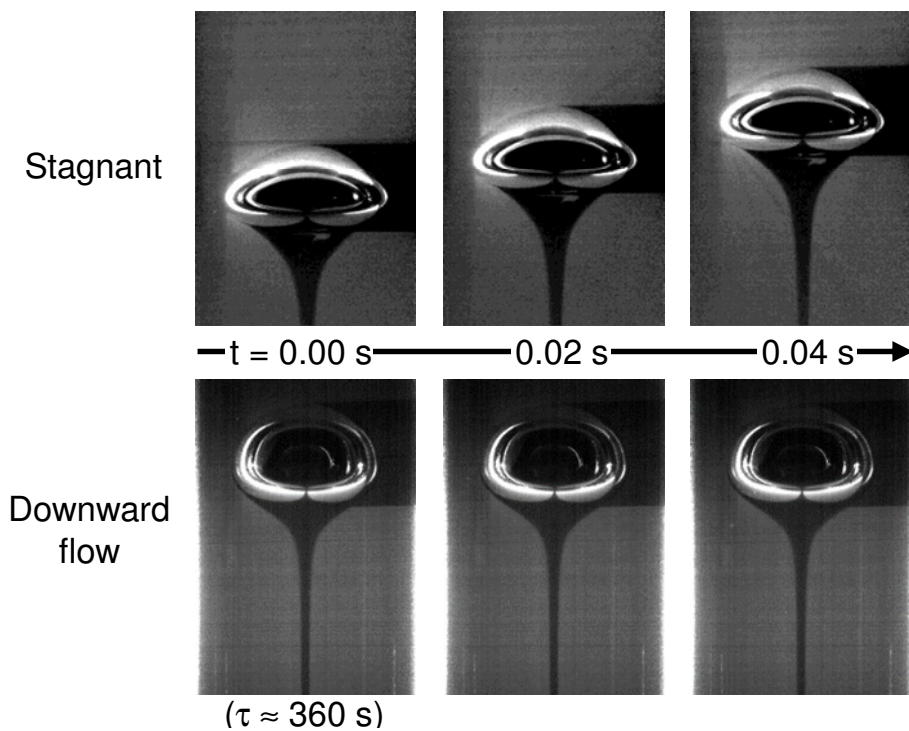


図 E.5 静止液中及び下降流中小気泡後流 CO_2 濃度場
($d \approx 7$ mm, $Re \approx 10$)

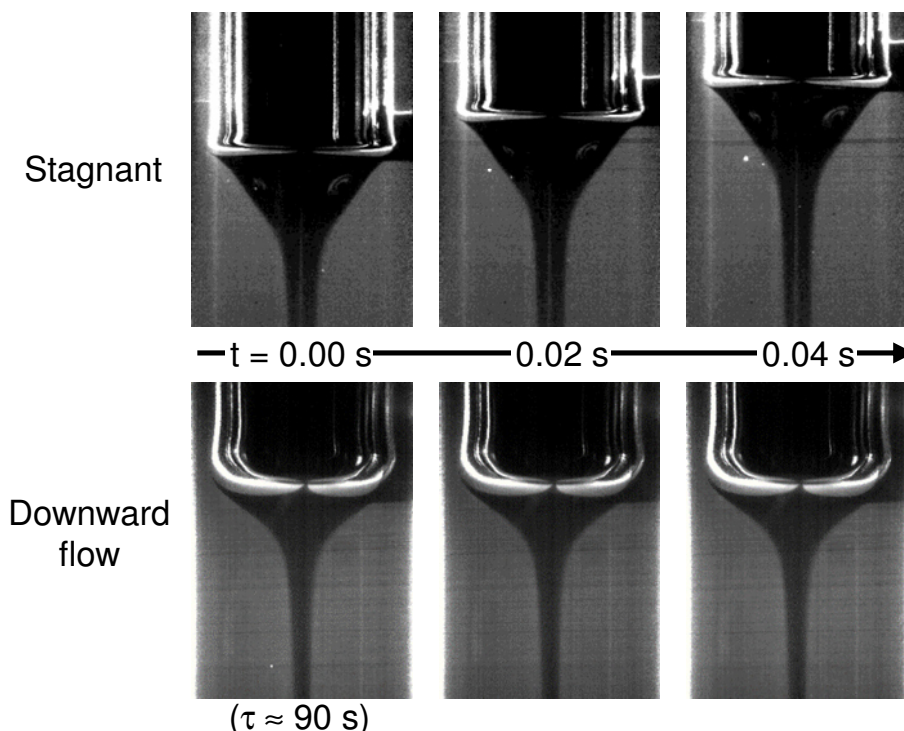


図 E.6 静止液中及び下降流中テイラー気泡後流 CO_2 濃度場
($d \approx 16 \text{ mm}$, $Re \approx 70$)

付録 E の参考文献

- [1] Washburn, E. W., International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, Vol.3 (1928), McGraw-Hill.
- [2] Niranjana, K. Hashin, M., A. Pandit, A.B. and Davidson, J.F., Liquid-phase controlled mass transfer from a gas slug, Chemical Engineering Science, Vol.43 (1988), pp.1247–1252.
- [3] Kiss, A. V., Lajtai, I. and Thury, G., Über die löslichkeit von gasen in wasser-nichtelektrolytgemischen, Zeitschrift für anorganische und allgemine Chemie, Vol.233 (1937), pp.346–352.
- [4] Calderbank, P. H., Johnson, D. S. L. and Loudon, J., Mechanics and mass transfer of single bubbles in free rise through some Newtonian and non-Newtonian liquids, Chemical Engineering Science, Vol.25 (1970), pp.235–256.

- [5] Pocker, Y. and Janjić, N., Enzyme kinetics in solvents of increased viscosity. Dynamic aspects of carbonic anhydrase catalysis, *Biochemistry*, Vol.26 (1987), pp.2597-2606.
- [6] Jordan, J., Ackerman, E. and Berger, R.L., Polarographic diffusion coefficients of oxygen by activity gradients in viscous media, *Journal of American Chemical Society*, Vol.78 (1956), pp.2979-2983.
- [7] 栗本遼, 鉛直円管内単一液滴の終端速度に関する研究, (2013), 神戸大学博士論文.

付録 F

ゴースト流体法

一流体近似に基づく連続の式及びニュートン流体に対する運動方程式は各々以下の諸式で与えられる．

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{V} = 0 \quad (\text{F.1})$$

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} = \frac{1}{\rho} [-\nabla P + \nabla \cdot \mu (\nabla \mathbf{V} + (\nabla \mathbf{V})^T)] + \mathbf{g} + \frac{\sigma \kappa \mathbf{n} \delta}{\rho} \quad (\text{F.2})$$

ここで, ρ は密度 $[\text{kg/m}^3]$, $\mathbf{V}$ は速度 $[\text{m/s}]$, P は圧力 $[\text{Pa}]$, t は時間 $[\text{s}]$, μ は粘度 $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$, $\mathbf{g}$ は重力加速度 $[\text{m/s}^2]$, σ は表面張力 $[\text{N/m}]$, $\mathbf{n}$ は界面の単位法線ベクトル, κ は界面平均曲率 $[\text{m}^{-1}]$, δ はデルタ関数, 上付添字 T は転置行列である．密度及び粘度は各々以下の式で与えられる．

$$\rho = \rho_G + (\rho_L - \rho_G) H_\epsilon(\phi) \quad (\text{F.3})$$

$$\mu = \mu_G + (\mu_L - \mu_G) H_\epsilon(\phi) \quad (\text{F.4})$$

ここで, ϕ はレベルセット関数, 下付添字 L, G は各々液相及び気相を意味する．平滑化ヘビサイド関数 H_ϵ は次式で与えられる．

$$H_\epsilon(\phi) = \begin{cases} 0 & \text{if } \phi < -\epsilon \\ (1/2)[1 + \phi/\epsilon + (1/\pi)\sin(\pi\phi/\epsilon)] & \text{if } |\phi| < \epsilon \\ 1 & \text{if } \phi > \epsilon \end{cases} \quad (\text{F.5})$$

ここで ε は界面厚さを表すパラメータである．式(F.2)から圧力勾配及び界面張力ベクトルの法線方向成分を除き，部分段階法を用いて時間について離散化する．

$$\mathbf{V}^* = \mathbf{V}^n + \Delta t \left[-\mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} + \frac{1}{\rho} (\nabla \cdot \mu [\nabla \mathbf{V} + (\nabla \mathbf{V})^T]) + \mathbf{g} \right]^n \quad (\text{F.6})$$

$$\mathbf{V}^{n+1} = \mathbf{V}^* - \frac{\Delta t}{\rho} \nabla P^{n+1} \quad (\text{F.7})$$

ここで， $\mathbf{V}^*$ は連続の式を満たさない中間速度 [m/s]である．上式の両辺の発散をとり，次のポアソン方程式を得る．

$$\nabla \cdot \frac{\Delta t}{\rho} \nabla P^{n+1} = \nabla \cdot \mathbf{V}^* \quad (\text{F.8})$$

上式の圧力勾配に用いる手法がゴースト流体法であり，図 F.1 を例にその概要を記す．図中 $i-1$ ， i 番目のセルは気相 ($\phi < 0$)， $i+1$ ， $i+2$ 番目のセルは液相 ($\phi > 0$) であるとする．二相の粘性は式(F.4)により平滑化されているため，界面における μ の跳躍はない．このため，粘性項を除いた運動量の跳躍条件の法線方向成分は次式となる [1]．

$$P_G = P_L - \kappa \sigma \quad (\text{F.9})$$

圧力勾配は各セル表面において隣接セルの圧力を用いて評価される．このため，セル表面 $i+1/2$ の場合には， i 及び $i+1$ セルの圧力 $P_{G,i}$ ， $P_{L,i+1}$ から評価される．しかしながら， $P_{G,i}$ ， $P_{L,i+1}$ の間には界面における $\kappa \sigma$ 分の差が存在する．この圧力の跳躍を考慮した数値解法がいくつか提案されており [2, 3]，その中の一つがゴースト流体法 [4, 5]である．

セル表面 $i+1/2$ における圧力勾配は理想的に次式で表される．

$$\left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_{i+1/2} = \frac{P_{G,i+1} - P_{G,i}}{\Delta x} \quad (\text{F.10})$$

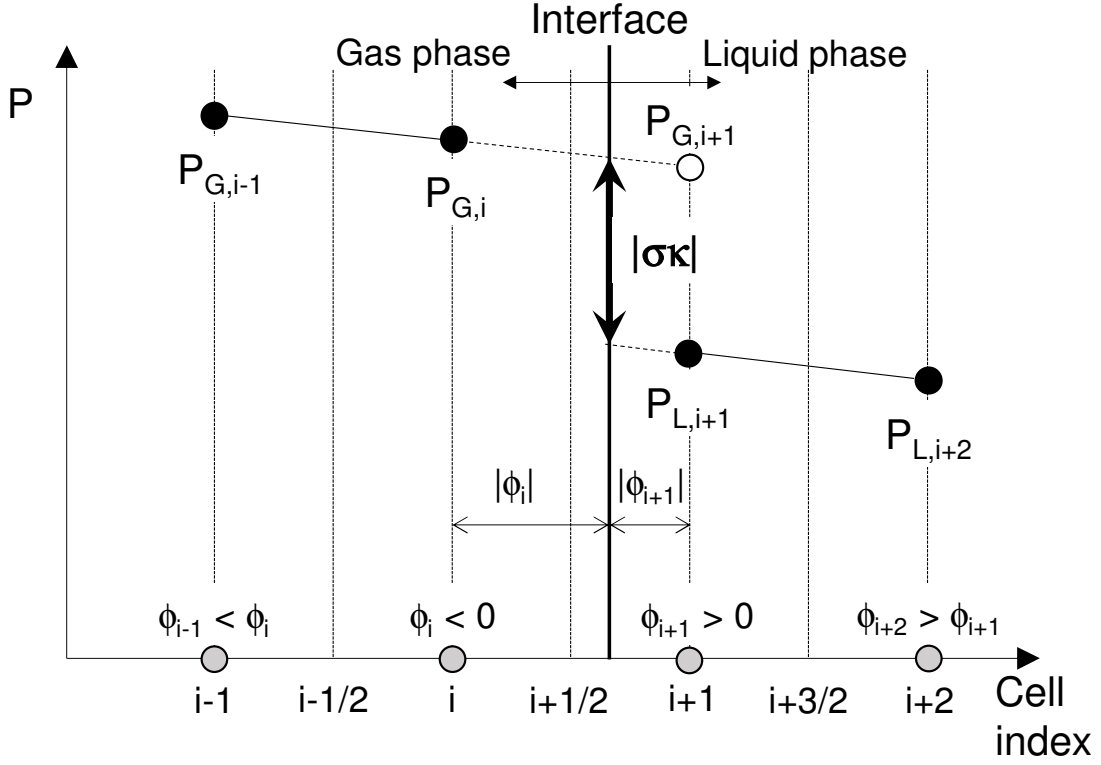


図 F.1 界面での圧力の跳躍

ここで、 Δx はセル幅 [m]である． $P_{G,i+1}$ は界面が $i, i+1$ 間に界面が存在しないと仮定した場合のセル $i+1$ における圧力である． $P_{G,i+1}$ は $P_{L,i+1}$ とセル $i+1$ における圧力の跳躍 $\langle P \rangle_{i+1}$ の和である．ここで、 $\langle Y \rangle$ は物理量 Y の界面における跳躍を意味し、 $\langle Y \rangle = Y_L - Y_G$ とする．よって、

$$\left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_{i+1/2} = \frac{P_{L,i+1} - \langle P \rangle_{i+1} - P_{G,i}}{\Delta x} \quad (\text{F.11})$$

$\langle P \rangle_{i+1}$ は界面上における圧力の跳躍 $\langle P \rangle_{int}$ からテイラー展開を用いて評価する．

$$\langle P \rangle_{i+1} = \langle P \rangle_{int} + |\phi_{i+1}| \left\langle \frac{\partial P}{\partial x} \right\rangle_{int} + O\{(x_{i+1} - x_{int})^2\} \quad (\text{F.12})$$

ここで、下付添字 int は界面を意味する．界面を挟んで速度が連続であると仮定すると、次式が成り立つ [6].

$$\left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} \right\rangle_{int} = 0 \quad (\text{F.13})$$

上式を変形すると次のようになる [1, 6].

$$\frac{1}{\rho_G} \left\langle \frac{\partial P}{\partial x} \right\rangle_{int} + \left\langle \frac{1}{\rho} \right\rangle \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{G,int} + \left\langle \frac{1}{\rho} \right\rangle \left\langle \frac{\partial P}{\partial x} \right\rangle_{int} = 0 \quad (\text{F.14})$$

上式より,

$$\left\langle \frac{\partial P}{\partial x} \right\rangle = \frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G} \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{G,int} \quad (\text{F.15})$$

界面上及びセル表面 $i + 1/2$ における圧力勾配の関係はテイラー展開により次式で表される.

$$\frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{G,int} = \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{G,i+1/2} + O(x_{i+1/2} - x_{int}) \quad (\text{F.16})$$

上式及び式(F.10), (F.11), (F.12)より, 次式を得る.

$$\langle P \rangle_{i+1} = \langle P \rangle_{int} + |\phi_{i+1}| \frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G} \frac{P_{L,i+1} - \langle P \rangle_{i+1} - P_{G,i}}{\Delta x} \quad (\text{F.17})$$

ただし, 2 次以上の微小項は無視した. ここで, $\theta = |\nabla \phi_i| / (|\phi_i| + |\phi_{i+1}|)$, $\rho^* = \rho_G \theta + \rho_L (1 - \theta)$, $\Delta x = |\phi_i| + |\phi_{i+1}|$ を用いると,

$$\langle P \rangle_{i+1} \simeq \frac{\rho_G}{\rho^*} \langle P \rangle_{int} + \left(1 - \frac{\rho_G}{\rho^*} \right) (P_{L,i+1} - P_{G,i}) \quad (\text{F.18})$$

上式及び式(F.10)より, セル表面 $i+1/2$ における圧力勾配は次式で表される.

$$\left. \frac{1}{\rho} \frac{\partial P^{n+1}}{\partial x} \right|_{i+1/2} = \frac{1}{\rho^*} \frac{P_{i+1}^{n+1} - P_i^{n+1}}{\Delta x} - \frac{1}{\rho^*} \frac{\langle P \rangle_{int}}{\Delta x} \quad (\text{F.19})$$

$\langle P \rangle_{int} = \sigma \kappa \gamma$ ので,

$$\left. \frac{1}{\rho} \frac{\partial P^{n+1}}{\partial x} \right|_{i+1/2} = \frac{1}{\rho^*} \frac{P_{i+1}^{n+1} - P_i^{n+1}}{\Delta x} - \frac{1}{\rho^*} \frac{\sigma \kappa}{\Delta x} \quad (\text{F.20})$$

付録 F の参考文献

- [1] 棚橋隆彦, 移動界面の理論, (2004), 三恵社.
- [2] Leveque, R. J. and Li., Z. L., The immersed interface method for elliptic equations with discontinuous coefficients and singular sources, SIAM J. Anal., Vol.31, (1994), pp.1019–1044.
- [3] Zhou, Y. C., Zhao, S., Feig, M. and Wei., G. W., High order matched interface and boundary (MIB) schemes for elliptic equations with discontinuous coefficients and singular sources, Journal of Computational Physics, Vol.213, (2006), pp.1–30.
- [4] Fedkiw, R. P., Aslam, T., Merriman, B. and Osher, S., A non-oscillatory Eulerian approach to interfaces in multimaterial flows (the Ghost Fluid Method), Journal of Computational Physics, Vol.152, (1999), pp.457–492.
- [5] Kang, M., Fedkiw, R. P., and Liu, X. D., A boundary condition capturing method for multiphase incompressible flow, Journal of Scientific Computing, Vol.15, (2000), No.3.
- [6] Desjardins, O., Moureau, V., and Pitsch, H., An accurate conservative level set/ghost fluid method for simulating turbulent atomization, Journal of Computational Physics, Vol.227, (2008), pp.8395–8416.

付録 G

液相体積率の解法

液相体積率 α の移流方程式(4.7)の解法には、体積保存性が良く数値拡散を生じないNSS (Non-uniform Subcell Scheme) [1]とEI-LE (Eulerian Implicit Lagrangian Explicit) [2]を組み合わせた手法を用いる。

界面を含むセル(i, j)において、 x 方向への移流を考える。セル(i, j)を図 G.1(a)に示す。 u は x 方向への速度、 $\Delta x, \Delta y$ は各々 x, y 方向のセルの大きさを示す。セル(i, j)の流体の体積 ($u\Delta t\Delta y$) は時間刻み幅 Δt の間に右側セル表面を通して隣接セルに輸送される。セル(i, j)は被輸送体積領域と残留体積領域に分け (図 G.1(b))、各々にサブセルを準備する (図 G.1(c))。

図 G.1(d)に示すように、セル中心から界面への距離ベクトル $\mathbf{S} = \phi_{int}\mathbf{n}$ を定義する。ここで、 ϕ_{int} は界面セルにおけるレベルセット関数である。 $\mathbf{n}$ は $\Delta\alpha/\|\Delta\alpha\|$ で与えられる。 ϕ_{int} はセル(i, j)内及び各サブセル内の気相体積に対する次の条件を満たすように決める。

$$\sum_{l=1}^{N^t} \Theta_l^t(\phi_{int}) + \sum_{l=1}^{N^{nt}} \Theta_l^{nt}(\phi_{int}) = \alpha \Theta_{ij} \quad (\text{G.1})$$

ここで、 $\Theta_l^t, \Theta_l^{nt}$ は各々被輸送体積領域と残留体積領域内サブセル l に含まれる気相体積 [m^3]、 Θ_{ij} はセル(i, j)の体積 [m^3]、 N^t 及び N^{nt} は各々被輸送体積領域と残留体積領域に含まれるサブセル数である。Brent 法 [3]を用いて式(G.1)を解き、 ϕ_{int} を求める。 Θ_l^{t*} ($t^* = t \text{ or } nt$) は次式で与えられる。

$$\frac{\Theta_l^{t*}}{\Theta_l^{sub}} = \max \left[\min \left[\frac{2\phi_{int} - \sum_{k=3}^4 \mathbf{d}_k \cdot \mathbf{n}}{\sum_{k=1}^2 \mathbf{d}_k \cdot \mathbf{n} - \sum_{k=3}^4 \mathbf{d}_k \cdot \mathbf{n}}, 1 \right], 0 \right] \quad (\text{G.2})$$

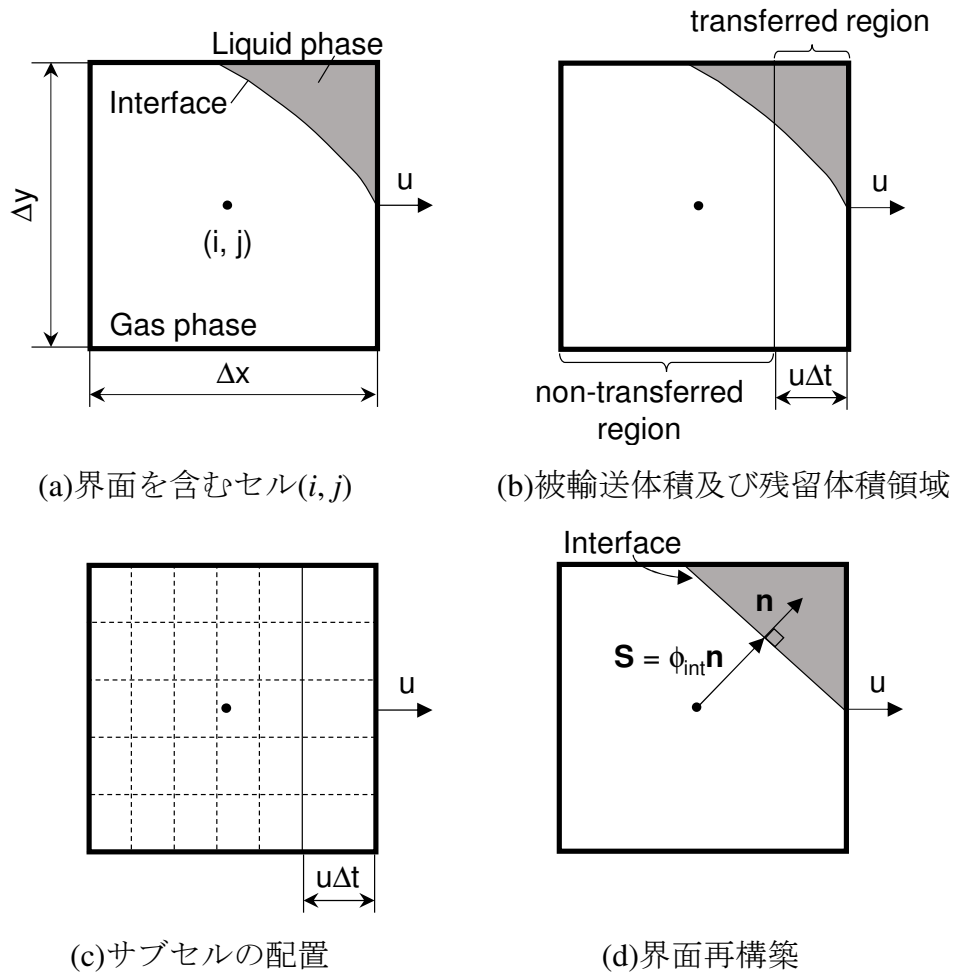


図 G.1 NSS による界面再構築 [1]

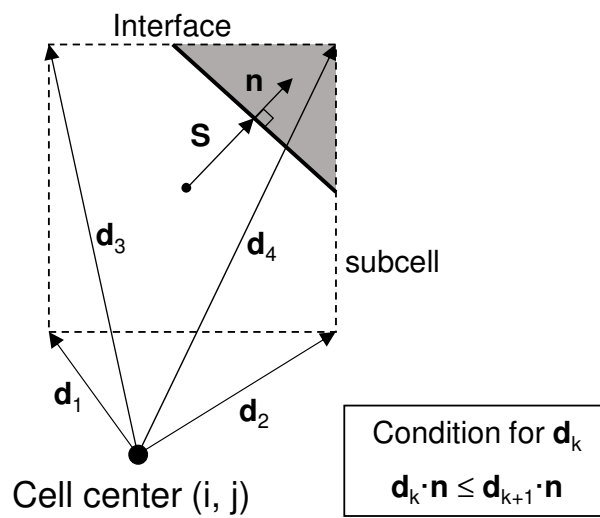


図 G.2 距離ベクトル $\mathbf{d}_k$ [1]

ここで、 Θ^{sub}_l はサブセル体積 [m³], $\mathbf{d}_k$ はセル中心からサブセル l の k 番目の頂点までの距離ベクトルである (図 G.2). k は 1 から 4 までの整数値をとる. $\mathbf{d}_k$ は $\mathbf{d}_k \cdot \mathbf{n} \leq \mathbf{d}_{k+1} \cdot \mathbf{n}$ を満たすように決める. Δt 間に隣接セルに輸送される液相体積割合 ($\alpha u \Delta t \Delta y$) は次式で与えられる.

$$\alpha u \Delta t \Delta y = \frac{1}{\Theta_{ij}} \sum_{l=1}^{N'} \Theta_l'(\phi_{int}) \quad (\text{G.3})$$

体積移流方程式(4.7)の時間積分には、体積保存性が良い EI-LE [2]を用いる. 式(4.7)を x, y 軸方向に分割して順に解く場合について考える. x 軸方向には式(4.7)右辺の発散修正項中の α を陰的に扱う EI (Eulerian implicit) を適用する. x 方向への輸

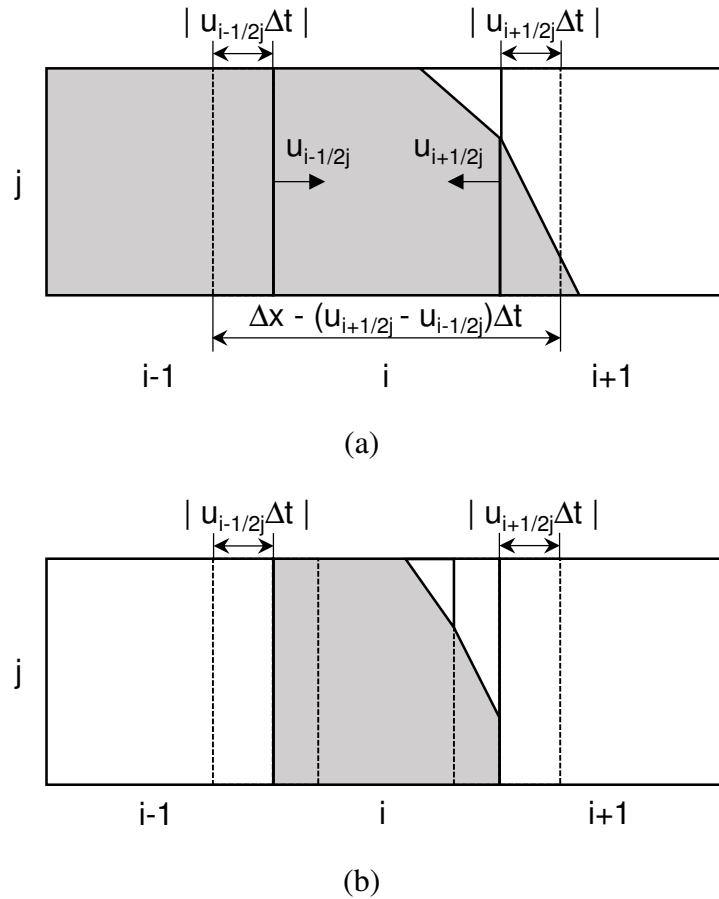


図 G.3 x 方向への α の移流
 (Eulerian implicit) [2]

送を完了した段階の体積率を α^* とし, 式(4.7)の x 方向成分を次のように離散化する.

$$\frac{\alpha^* - \alpha^n}{\Delta t} + \frac{\partial \alpha^n u}{\partial x} = \alpha^* \frac{\partial u}{\partial x} \quad (\text{G.4})$$

セル体積 Θ_{ij} について上式を積分し, 次式を得る.

$$\alpha_{ij}^* = \frac{\alpha_{ij}^n \Theta_{ij} - [(\alpha^n u \Delta t \Delta y)_{i+1/2j} - (\alpha^n u \Delta t \Delta y)_{i-1/2j}]}{\Theta_{ij} - (u_{i+1/2j} - u_{i-1/2j}) \Delta t \Delta y} \quad (\text{G.5})$$

上式の幾何学的意味を, 図 G.3 を参照しながら説明する. 本図では, $u_{i+1/2j} < 0, u_{i-1/2j} > 0$ であり, x 方向の隣接セル $(i+1, j), (i-1, j)$ の両方からセル (i, j) に流体が流入する (図 G.3(a)). 隣接セル $(i+1, j), (i-1, j)$ から流入する流体の体積は, 各々 $-(u \Delta t \Delta y)_{i+1/2j}, (u \Delta t \Delta y)_{i-1/2j}$ である. よって, 輸送前に $\Theta_{ij} - (u_{i+1/2j} - u_{i-1/2j}) \Delta t \Delta y$ だけあった流体が, x 方向輸送後にはセル (i, j) に収まっていることになる. そこで, 式(G.5)分母の因子を用

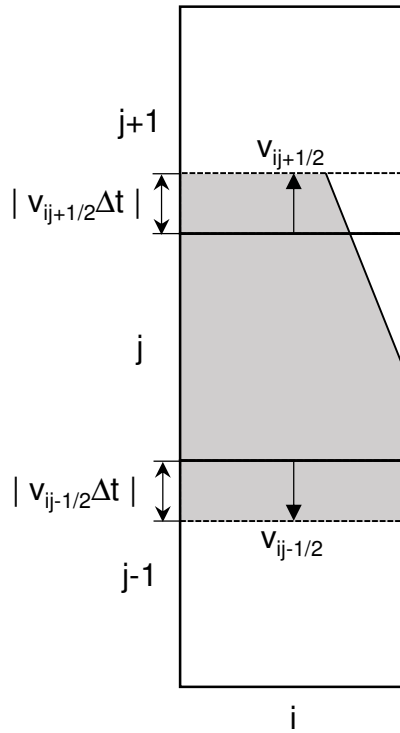


図 G.4 y 方向への α の移流
(Lagrangian implicit) [2]

いて圧縮する (図 G.3(b)). 次に, LE (Lagrangian explicit) を用いて y 方向に膨張させ, 本来の体積に戻す. 具体的には, 図 G.4 に示すように $v_{ij+1/2} > 0$, $v_{ij-1/2} < 0$ とすると, y 方向膨張後の体積 $\Theta_{ij} + (v_{ij+1/2} - v_{ij-1/2})\Delta t\Delta x$ 内で界面を再構築し, y 方向隣接セルに含まれる液相体積を輸送量とする.

付録 G の参考文献

- [1] Hayashi, K., Sou, A., Tomiyama, A., A volume tracking method based on non-uniform subcells and continuum surface force model using a local level set function, Computational Fluid Dynamics Journal, Vol.15, No.2 (2006), pp.225–232.
- [2] Aulisa, E., Manservigi, S., Scardovelli, R. and Zaleski, S., A geometrical area-preserving Volume-of-Fluid advection method, Journal of Computational Physics, Vol.192 (2003), pp.355–364.
- [3] Brent, R. P., Algorithms for minimization without derivatives, (1973), Prentice Hall.

付録 H

気泡全体の物質移動に対する 気泡上・側部及び底部の寄与

表 4.1 で示した分解能 A を用い、気泡径 $d = 16.3 \text{ mm}$ のテイラー気泡の物質移動に対する気泡上・側部及び底部の物質移動の寄与を調べる。図 H.1 に気泡形状及び気泡周囲濃度場の時間変化を示す。図中 C_L は液相 CO_2 濃度 $[\text{mol/m}^3]$, t は時間 $[\text{s}]$ である。気泡上・側部では濃度境界層が薄く、溶け出した CO_2 が気泡底部に停滞している。気泡上・側部界面積は全体の 88.8%, 底部面積は 11.2% であった。図 H.2 に気泡全体の物質移動に対する気泡上・側部及び底部の物質移動の寄与を調べた結果を示す。図中 Sh_{FS} は気泡上・側部のシャーウッド数 Sh , Sh_R は気泡底部の Sh である。 Sh は周期的に変動している。 Sh_{FS} は全体の 88.8% で, Sh_R は 11.2% であった。気泡全体に対する上・側部及び底部の面積と Sh の割合が一致する。したがって第 4 章で検証した条件より気泡底部面積に対する上・側部面積がさらに大きい気泡の計算結果より、テイラー気泡の物質移動では気泡全体の物質移動に対する気泡上・側部面積の寄与が底部より大きいことが顕著となる。

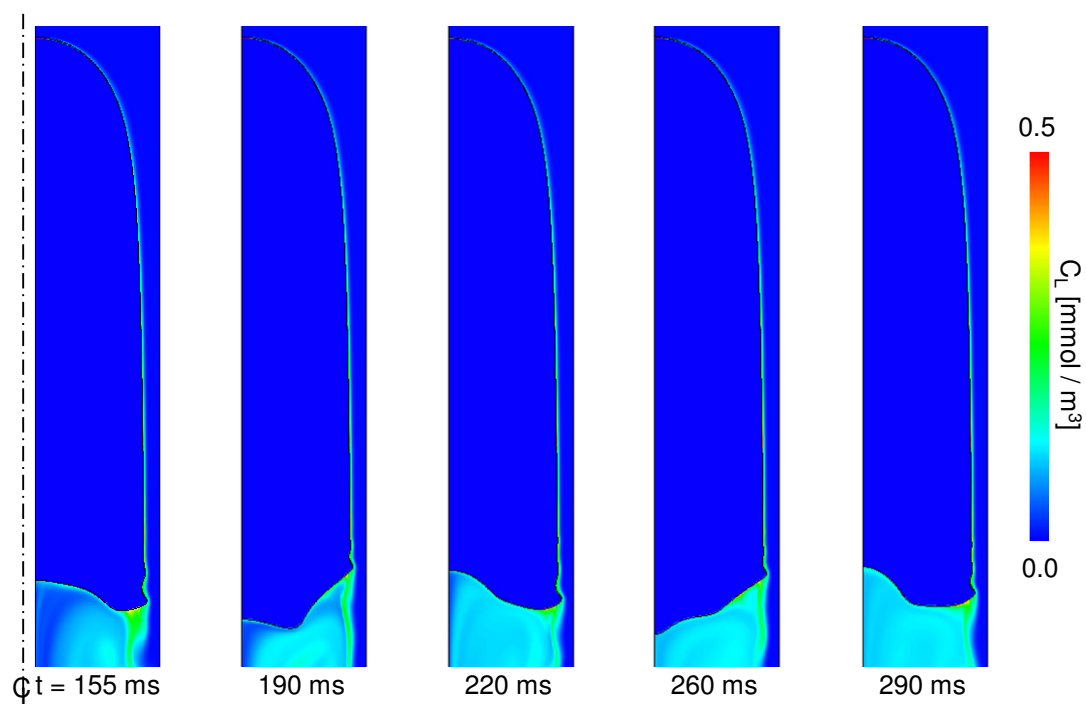


図 H.1 気泡周囲濃度場

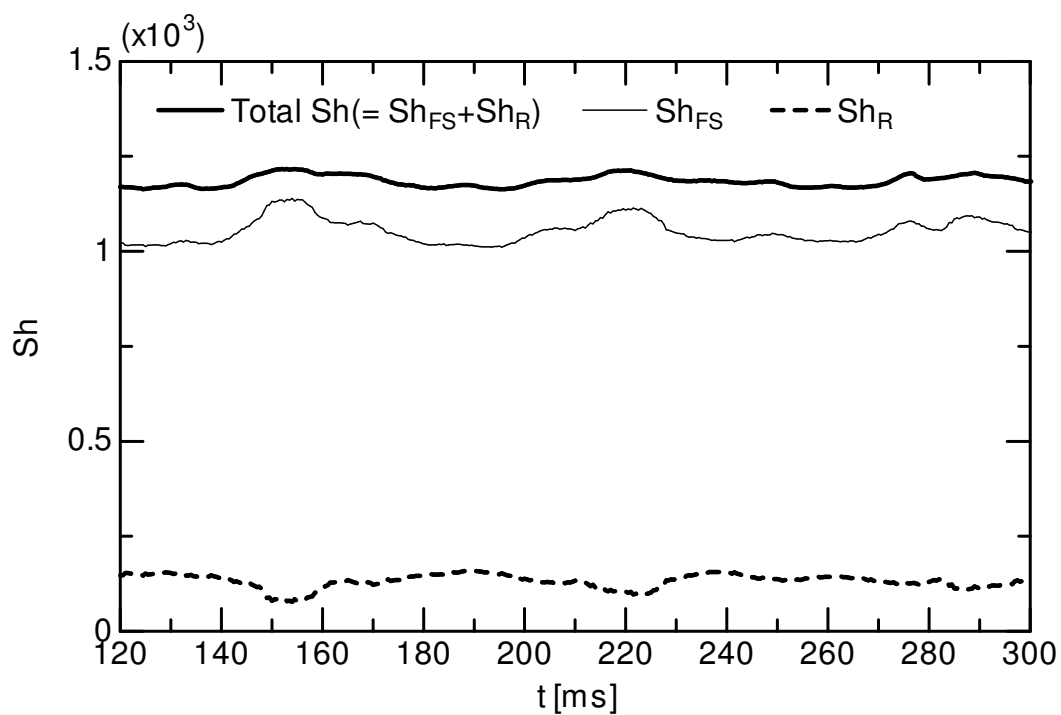


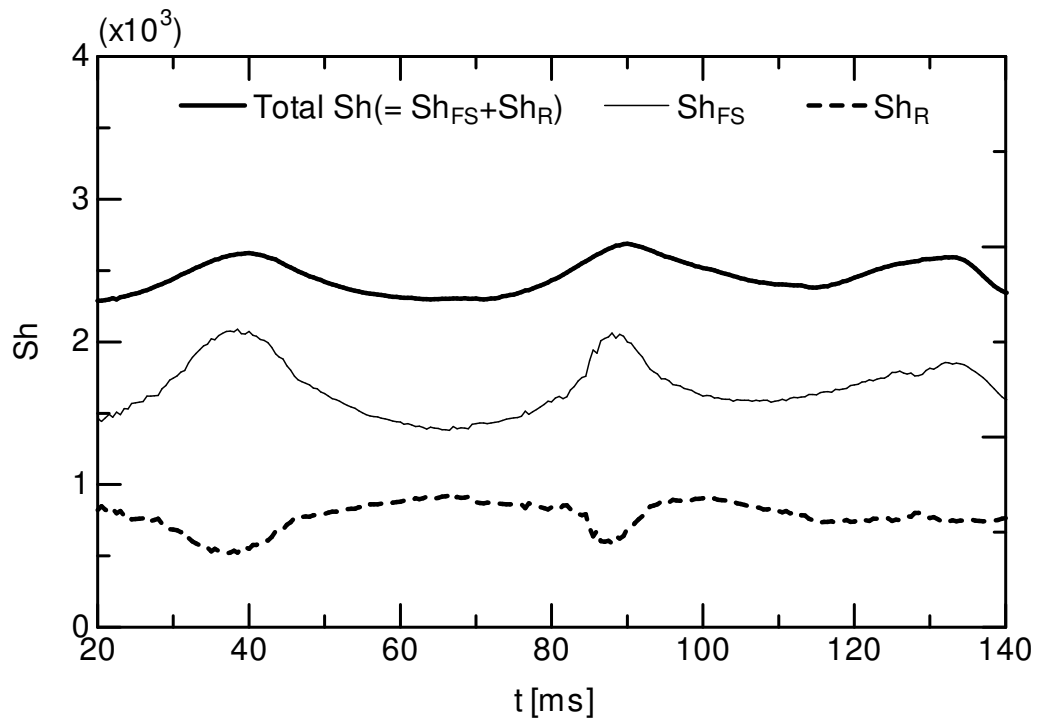
図 H.2 気泡上・側部・底部の Sh の比較

付録 I

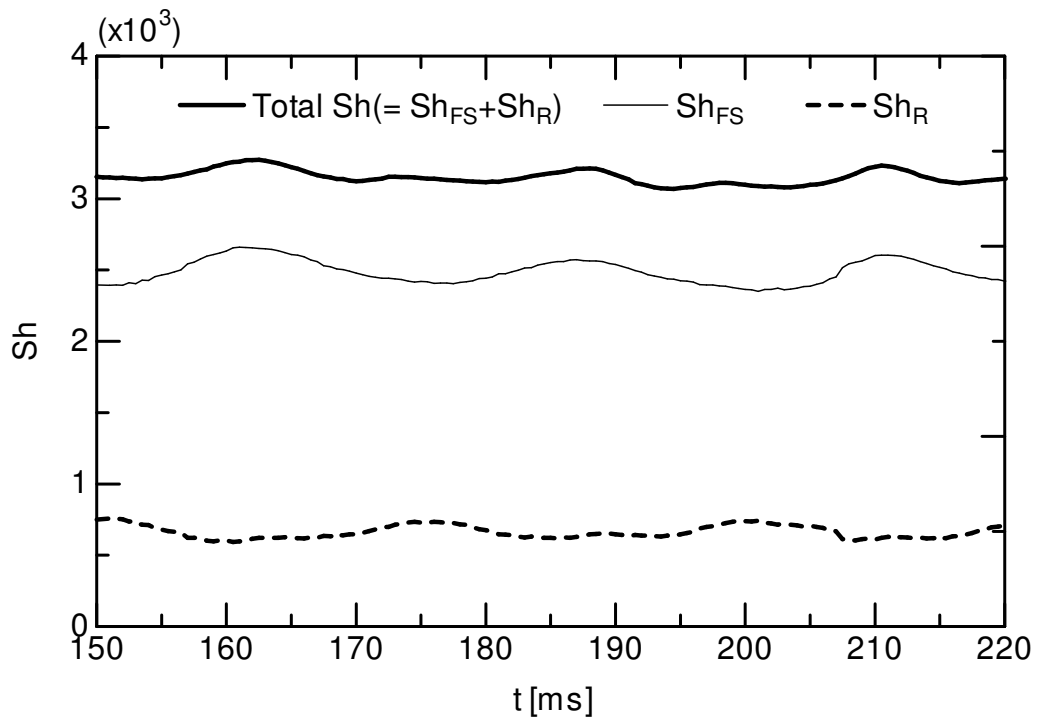
テイラー気泡の物質移動に及ぼす 界面振動の影響

図 I.1 に気泡径 $d = 9.8, 12.6 \text{ mm}$ のテイラー気泡上・側部と底部の物質移動が気泡全体の物質移動に及ぼす寄与を調べた結果を示す．ここで、 Sh_{FS} は気泡上・側部のシャーウッド数 Sh 、 Sh_R は気泡底部の Sh を示す． Sh_{FS} の方が Sh_R よりも大きいことから、テイラー気泡上・側部の物質移動は底部より気泡全体の物質移動に対する寄与が大きいといえる．図 I.2-3 に界面モル流束 ($\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = -D_L \partial C / \partial n$) の時間変化を示す．縦軸は気泡先端から計算した弧長 $S \text{ [m]}$ 、横軸は界面モル流束とした．図中の破線は気泡エッジの位置を示す．図中 A、B 点に示すように、気泡底部の高 CO_2 濃度領域において界面モル流束が小さくなっている．しかし、気泡上・側部、底部のモル流束にほとんど差はみられない．このため、 Sh_{FS} と Sh_R の違いの主因は気泡面積の大きさの違いであるといえる．また、気泡周囲の濃度境界層が攪拌しているにも関わらずモル流束の時間変化が小さいことから、界面振動による境界層攪拌効果が全体の物質移動に及ぼす影響は小さいことがわかる．図 I.4 に Sh と界面積 A の増加率 ($[Sh - \langle Sh \rangle] / \langle Sh \rangle$ 及び $[A - \langle A \rangle] / \langle A \rangle$) を示す．ここで、 $\langle Sh \rangle$ 、 $\langle A \rangle$ は Sh 及び A の平均値を示す． Sh と A の増加率は同じ時間変化を示していることから、界面積の振動が Sh の振動の主因であることがわかる．しかし、界面積振動の振幅は全体の界面積と比較して数%程度である．

以上より、 $d = 9.8, 12.6 \text{ mm}$ においても、テイラー気泡の物質移動では気泡上・側部面積が底部面積よりも大きいため、気泡全体の物質移動に対する上・側部の寄与が底部より大きいこと、界面振動による濃度境界層攪拌よりも気泡面積の振動が Sh に影響を及ぼすことが確認できた．



(a) $d = 9.8$ mm



(b) $d = 12.6$ mm

図 I.1 気泡上・側部・下部の Sh の比較

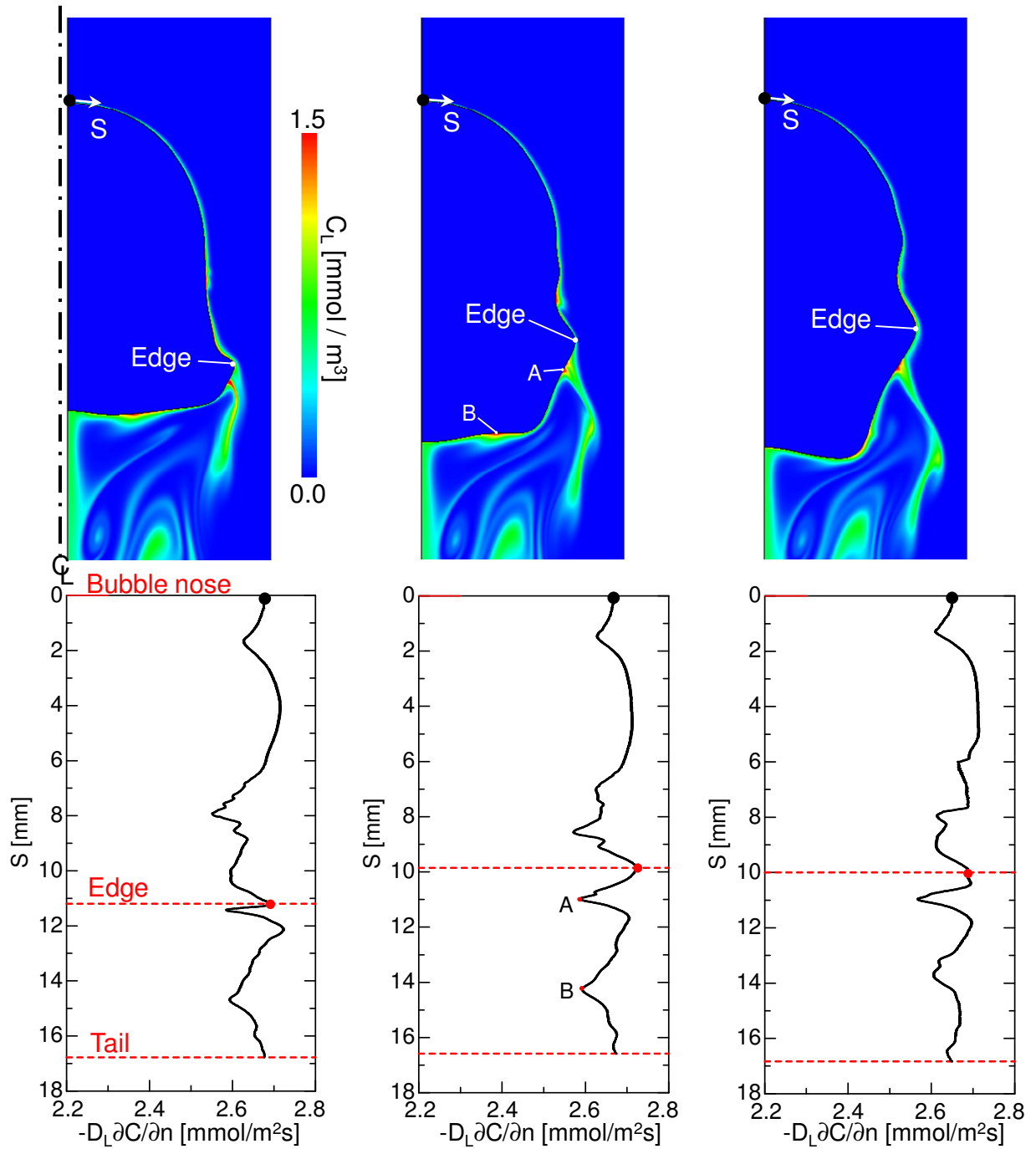


図 I.2 界面モル流束 ($d = 9.8 \text{ mm}$)

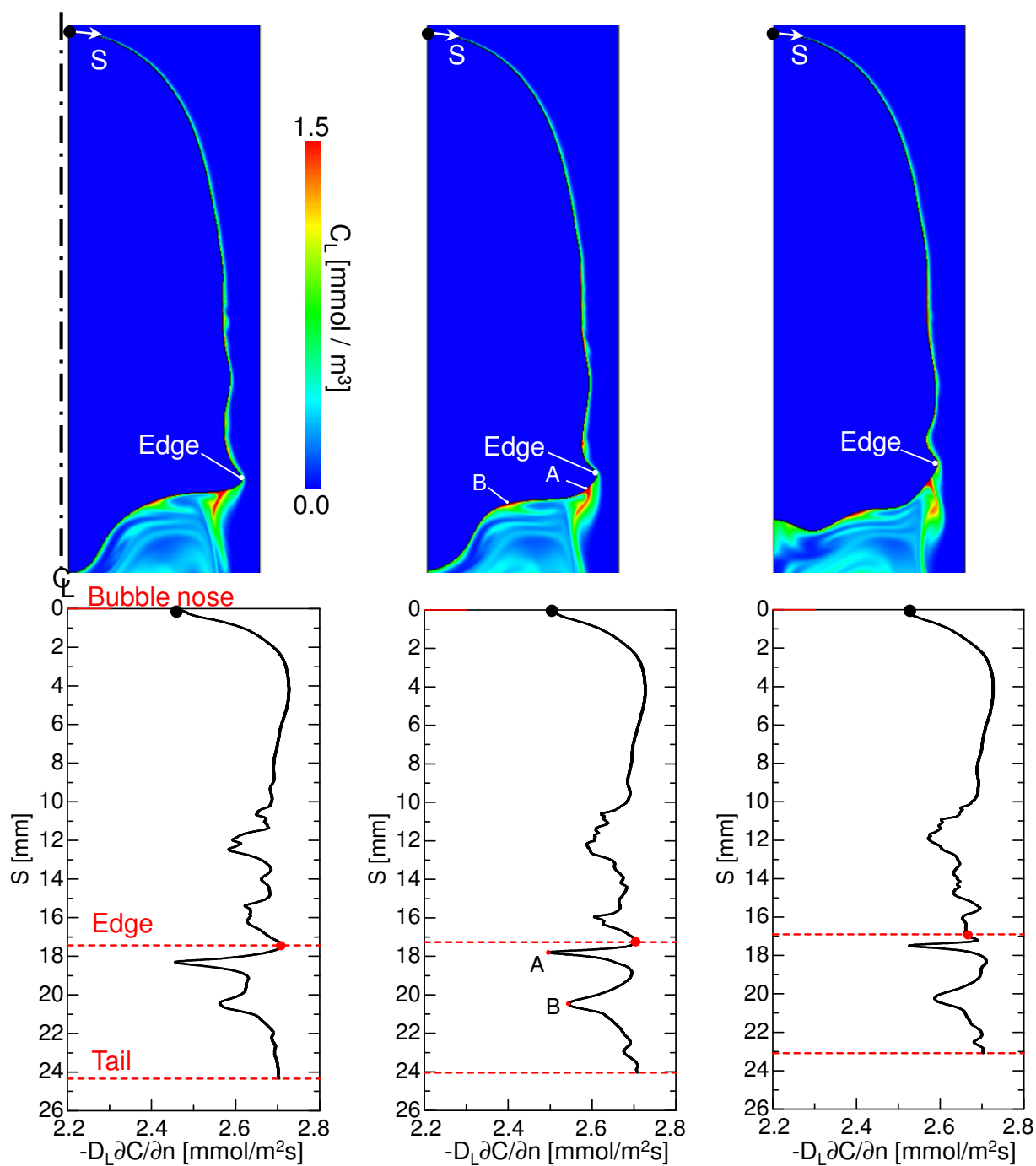
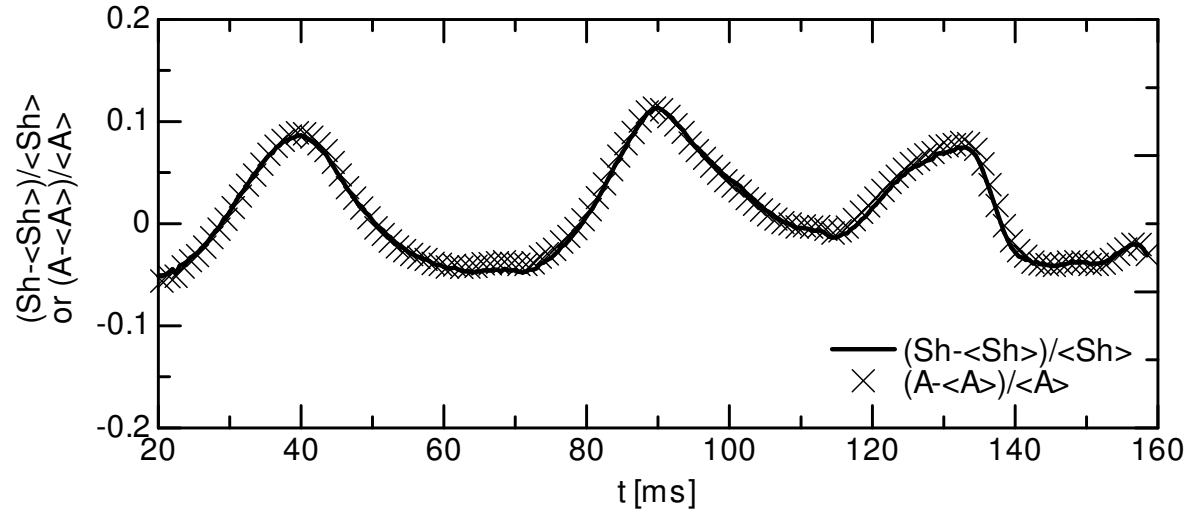
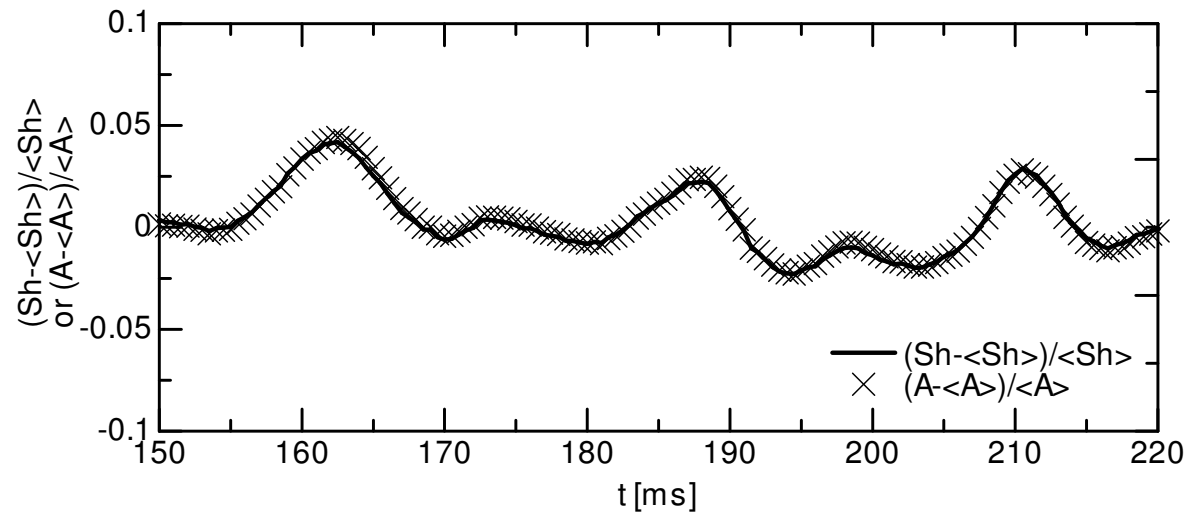


図 I.3 界面モル流束 ($d = 12.6$ mm)



(a) $d = 9.8$ mm



(b) $d = 12.6$ mm

図 I.4 $[Sh - \langle Sh \rangle] / \langle Sh \rangle$ vs. $[A - \langle A \rangle] / \langle A \rangle$

付録 J

微小管内単一テイラー気泡の 物質移動相関式の検討

微小管内でよくみられるテイラー気泡の物質移動に適用できる相関式を検討する．式(2.29)は，管内単一テイラー気泡の物質移動は代表長さに D を用いたシャーウッド数 $Sh_D (= k_L D / D_L)$ で整理できることを示している．また，気泡上昇速度式(2.19)より，テイラー気泡のフルード数 Fr 相関式はエトベス数 Eo_D を用いて整理できている．物質及び運動量移動のアナロジーより， Fr と同様に Sh_D は Eo_D で整理できる見込みがある．そこで， $L_B/D > 1$ の本実験データを縦軸を Sh_D ，横軸を Eo_D とし図 J.1 に示す．また，著者が神戸大学プレミアムプログラムを利用しハンブルグ工科大学（ドイツ）に留学した際に取得した $D = 6 \text{ mm}$ の測定結果も同図に示す． Sh_D は Eo_D で整理できており，最小二乗法より次の実験式を得た．

$$Sh_D = 290 Eo_D^{0.524} - \left[\frac{1.225}{(Eo_D + 1)^{0.0517}} \right]^{50.1} \quad (\text{J.1})$$

本式と測定値の比較を図 J.2 に示す．全実験データの約 89% は本相関式により $\pm 10\%$ 以内の誤差で評価できている．また，最大誤差は 23% である．したがって，式(J.1) は $6 < D < 25 \text{ mm}$ の管内単一テイラー気泡の物質移動を予測できる．式(J.1)の長時間気泡溶解過程への適用性を検証する．図 J.3 に $D = 6.0, 12.5 \text{ mm}$ における測定した長時間の気泡径変化及び式(J.1)より長時間溶解過程を計算した結果を示す．初期気泡径 d_{in} は各々 12.4 mm, 26.7 mm とした．初期気相内モル分率 $X_{\text{CO}_2}(0)$ は 0.8, 0.5 とした．本 d_{in} 及び $X_{\text{CO}_2}(0)$ において，気泡の溶解が終了する平衡状態時にも気泡はテイラー気泡となる． Sh 相関式から長時間気泡溶解過程を計算する方法は 2.4.3 項に示した．実験結果と計算結果が良好に一致することから，様々な管径，気泡径，初期気相内モル分率に対する管内水中単一 CO_2 テイラー気泡の長時間溶解過程を式(J.1)により良好に予測できるといえる．

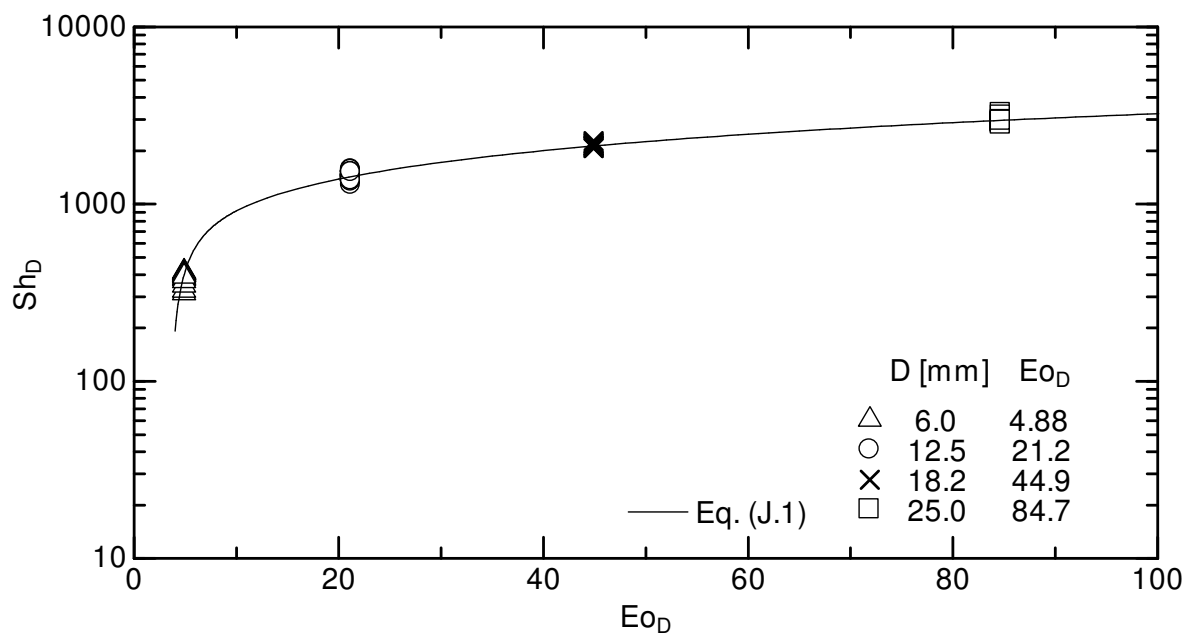


図 J.1 Sh_D vs Eo_D

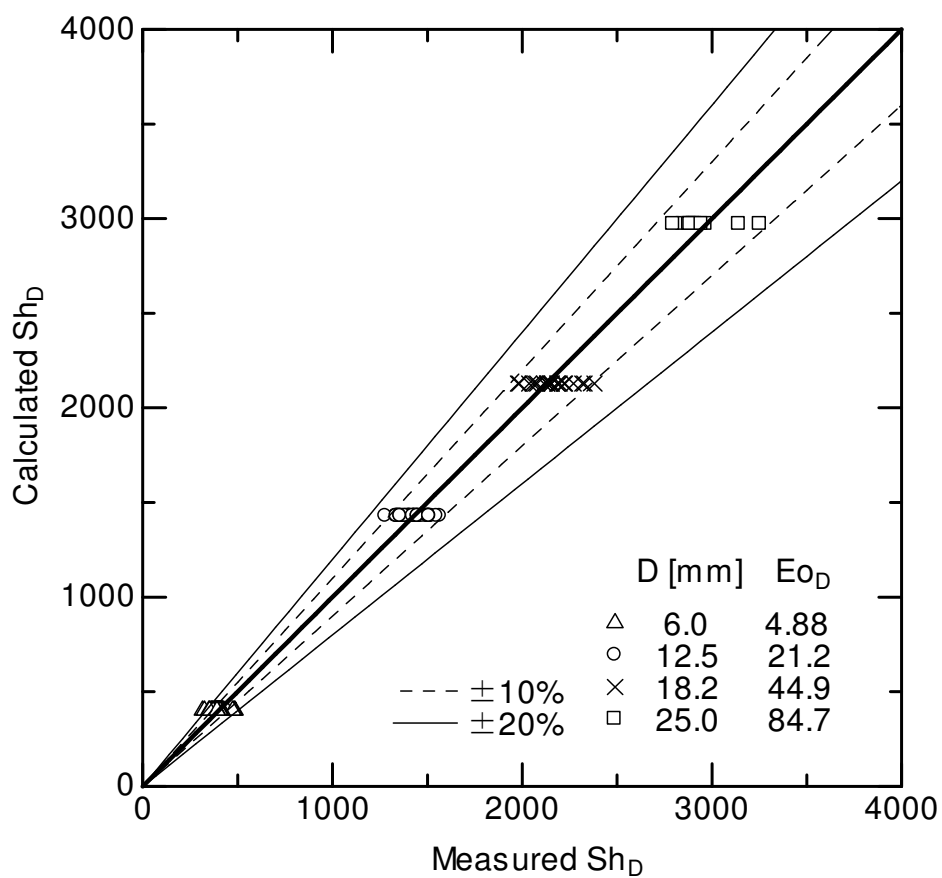
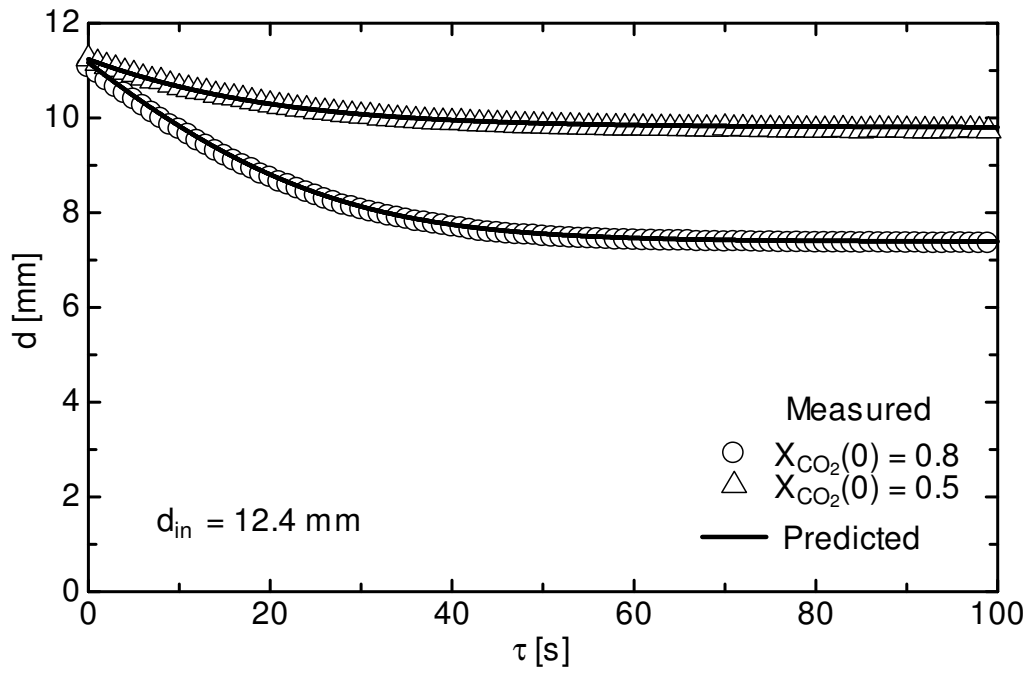
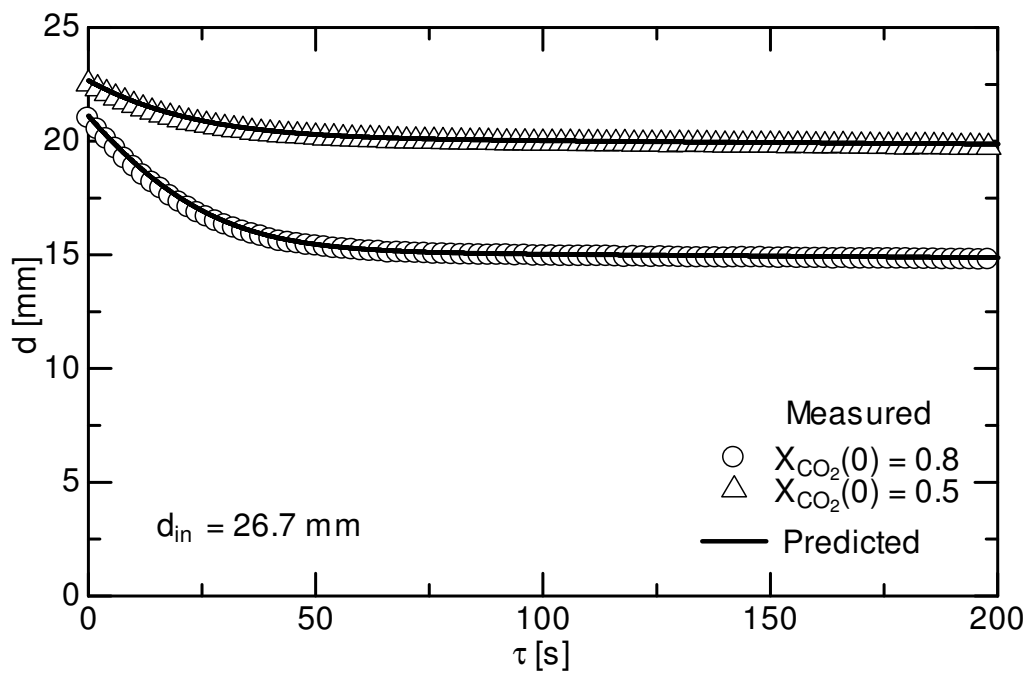


図 J.2 式(I.1)と測定値の比較



(a) $D = 6.0$ mm



(b) $D = 12.5$ mm

図 J.3 長時間気泡溶解過程

本研究に関連する論文・講演論文等

- [1] Hosoda, S., Sakata R., Hayashi, K. and Tomiyama A., Mass transfer from a bubble in a vertical pipe, the ASME/JSME 8th Thermal Engineering Joint Conference, CD-ROM, Paper No.AJTEC2011-44089, (2011), pp.T10163 – T10183-9.
- [2] 細田 将吾, 林 公祐, 富山 明男, 高シュミット数・低レイノルズ数気泡の溶解過程, 日本混相流学会年会講演会 2011 論文集, (2011), pp.216 – 217.
- [3] Hosoda, S., Hayashi, K. and Tomiyama, A., Mass transfer from a dissolving carbon dioxide bubble in glycerol-water solution, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics, (2011).
- [4] Hosoda, S., Hayashi, K., Hosokawa, S. and Tomiyama, A., Numerical simulation of mass transfer from a Taylor bubble with shape oscillation, International Conference on Numerical Methods in Multiphase Flows, (2012), No.7 – 1.
- [5] Hosoda, S., Hayashi, K., Hosokawa, S. and Tomiyama, A., Effects of shape oscillation on mass transfer from a Taylor bubble, 8th International Conference on Multiphase Flow, (2013), USB memory, Paper No.ICMF2013 – 286.
- [6] Aoki, J., Hosoda, S., Hayashi, K., Hosokawa, S. and Tomiyama, A., Mass transfer from single carbon dioxide bubbles in glycerol-water solution, 8th International Conference on Multiphase Flow, (2013), USB memory, Paper No. ICMF2013 – 229.
- [7] 細田 将吾, 青木 二郎, 林 公祐, 細川 茂雄, 富山 明男, 鉛直円管内 CO₂ 気泡周りの濃度分布計測, 日本混相流学会混相流シンポジウム 2013 (2013), USB memory.
- [8] Hosoda, S., Abe, S., Hosokawa, S. and Tomiyama, A., Mass transfer from a bubble in a vertical pipe, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.69 (2014), pp.215 – 222.
- [9] Hayashi, K., Hosoda, S., Tryggvason, G. and Tomiyama, A., Effects of shape oscillation on mass transfer from a Taylor bubble, International Journal of Multiphase Flow, Vol.58 (2014), pp.236 – 245.
- [10] Hosoda, S., Tryggvason, G., Hosokawa, S. and Tomiyama, A., Dissolution of single

carbon dioxide bubbles in a vertical pipe, Journal of Chemical Engineering of Japan
(採録決定)

- [11] Kastens, S., Hosoda, S., Schlüter, M. and Tomiyama, A., Mass transfer from single Taylor bubbles in a mini channel, 52 European Two-Phase Flow Group Meeting (2014).
- [12] Kastens, S., Hosoda, S., Schlüter, M. and Tomiyama, A., Mass transfer from single Taylor bubbles in a mini channel, 2nd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering, USB memory (2014).

謝辞

本学位論文の査読に務めて頂きました，神戸大学大学院工学研究科教授 大村直人先生，同工学研究科教授 竹中信幸先生に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり，直接御指導を賜りました神戸大学大学院工学研究科教授 富山 明男先生に深く感謝します。先生には日々丁寧な指導を頂き，公私にわたり未熟な私に幅広い知識と教養を得る機会を与えて頂きました。本当に感謝しております。また常日頃の研究遂行にあたり，適切なご指導を頂きました神戸大学大学院工学研究科准教授 細川茂雄先生，同工学研究科准教授 林公祐先生に感謝の意を表します。

研究室配属時より 2 年間，アメリカ・インディアナ州ノートルダム大学教授 **Gretar Tryggvason** 先生，**Bahman Aboulhasanzadeh** さんとの共同研究を通し，大変貴重な経験を積むことができました。ありがとうございました。ドイツ・ハンブルグ工科大学混相流研究室への研究留学において，私を受け入れてくださった同大学教授 **Michael Schlüter** 先生，**Marko Hoffmann** さんに感謝致します。また共に研究をした **Sven Kastens** さんは公私にわたり大変お世話になりました。留学期間中，有意義な時間を過ごせたのは **Kastens** さんをはじめ本研究室の方々のお陰です。この場を借りて感謝の意を表します。

エネルギー環境工学研究室の皆様のお陰で，充実した学生生活を送ることができました。特に，同じ研究チームとして実験を共に行いました，青木二郎君，三場康平君（現：JRA），堀陽平君に感謝します。彼らの協力なく本研究を遂行することはできませんでした。阿部覚さん（現：東芝），今津拓也さん（現：JR 西日本），栗本遼さん（現：滋賀県立大学），坂田了介さん（現：三菱電機）は卒業されても多くの助言を頂きました。**Rojas Molina Roberto Carlos** さん，**Mohd Hatta bin Mohd Akbar** 君には英語指導をして頂きました。同輩の小嶋真平君，松本享明君，後輩の佐々木翔平君には公私にわたり大変お世話になりました。この場を借りて皆様に感謝の意を表します。また，本研究室の学生の皆様にも大変お世話になりました。

最後に，長い研究生生活をあらゆる面で支えて頂きました両親に心から感謝します。

2015 年 1 月 細田将吾

神戸大学博士論文
「鉛直円管内単一気泡の物質移動に関する研究」

全 137 項

提出日：2015 年 1 月 20 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される
場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に
掲載されます。

© 細田 将吾

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。