



# 鉛直管内汚染系二酸化炭素気泡の溶解過程に関する研究

青木, 二郎

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2017-03-25

(Date of Publication)

2018-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6927号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006927>

※ 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

鉛直管内汚染系  
二酸化炭素気泡の溶解過程に関する研究

平成 29 年 1 月

神戸大学大学院 工学研究科

青木 二郎



# 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 背景	1
1.2 単一気泡の物質移動	4
1.3 本研究の目的	11
1.4 本論文の構成	12
第 1 章の参考文献	14
<b>第 2 章 鉛直円管内単一気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響</b>	<b>16</b>
2.1 緒言	16
2.2 実験装置及び測定方法	17
2.2.1 実験装置及び実験方法	17
2.2.2 気泡径及び上昇速度測定方法	19
2.2.3 物質移動係数算出方法	23
2.2.4 界面活性剤の吸着・脱離特性	25
2.3 鉛直円管内汚染系単一気泡の物質移動	27
2.3.1 界面活性剤濃度の影響	27
2.3.2 気泡形状及び上昇速度	29
2.3.3 物質移動係数	33
2.4 テイラー気泡界面の界面活性剤濃度分布	33
2.4.1 界面活性剤の輸送及び吸着・脱離を考慮した界面追跡法	33
2.4.1.1 基礎方程式	33
2.4.1.2 連続の式及び運動方程式の解法	36
2.4.1.3 レベルセット法	38
2.4.1.4 界面活性剤濃度の輸送方程式の解法	38
2.4.2 計算手法の妥当性検証	40
2.4.2.1 計算条件及び体系	40
2.4.2.2 計算結果と実験結果の比較	42
2.4.3 気泡界面の界面活性剤濃度分布と物質移動	42

---

2.5 結言 .....	44
第2章の参考文献 .....	45
<b>第3章 鉛直円管内単一気泡の物質移動に及ぼすアルコールの影響</b> .....	<b>48</b>
3.1 緒言 .....	48
3.2 実験条件 .....	49
3.3 鉛直円管内アルコール水溶液中単一気泡の物質移動 .....	51
3.3.1 アルコール濃度の影響 .....	51
3.3.2 気泡形状及び上昇速度 .....	52
3.3.3 物質移動係数 .....	58
3.4 結言 .....	63
第3章の参考文献 .....	64
<b>第4章 鉛直円管内汚染系単一気泡の物質移動関連式</b> .....	<b>66</b>
4.1 緒言 .....	66
4.2 シャーウッド数 .....	67
4.3 管内汚染系気泡用シャーウッド数関連式 .....	68
4.3.1 トリトン X-100 .....	68
4.3.2 アルコール .....	72
4.4 長時間気泡溶解過程 .....	77
4.4.1 下降流中に停滞させた気泡の気泡径時間変化 .....	77
4.4.2 計算方法 .....	78
4.4.3 計算結果と測定結果の比較 .....	80
4.4.3.1 トリトン X-100 .....	80
4.4.3.2 アルコール .....	80
4.5 鉛直円管内気液二相気泡流における気泡溶解過程 .....	83
4.5.1 三次元 one-way 気泡追跡法 .....	83
4.5.1.1 気泡形状 .....	86
4.5.1.2 気泡運動方程式 .....	87
4.5.1.3 液相速度場 .....	90
4.5.1.4 乱流変動速度 .....	92
4.5.1.5 気泡のクラスター化及び合体 .....	93
4.5.1.6 気泡-液相間物質移動 .....	95
4.5.2 計算手法の妥当性検証 .....	95
4.5.3 物質移動を伴う鉛直円管内気泡流に及ぼす界面活性剤の影響 .....	102
4.6 結言 .....	110

---

第4章の参考文献 .....	112
<b>第5章 結論</b>	<b>115</b>
<b>付録</b>	<b>118</b>
A.1 気泡内モル分率の算出方法 .....	118
A.2 汚染系単一気泡溶解実験の実験条件 .....	122
A.3 界面張力の測定方法 .....	123
A.4 中程度に汚染された気泡の物質移動評価方法の検討 .....	124
A.5 管内径 18.2 mm における物質移動実験データベース .....	127
A.6 アルコール濃度が物質移動に及ぼす影響 .....	128
A.7 アスペクト比の測定方法 .....	131
A.8 テイラー気泡界面のアルコール濃度分布 .....	132
A.9 アルコール水溶液中気泡の長時間溶解過程 .....	132
付録の参考文献 .....	136
<b>本研究に関連する学術論文・講演論文</b>	<b>138</b>

## 目 一 覧

1.1	深層曝気システム[4] .....	1
1.2	鉛直円管内における代表的な気泡形状[12].....	3
1.3	種々の界面活性剤水溶液中気泡の物質移動係数[20].....	6
1.4	界面活性剤の気泡界面被覆率と物質移動係数の関係[20].....	6
1.5	管内清浄系単一テイラー気泡のシャーウッド数[29].....	8
1.6	管内清浄系単一気泡の長時間溶解過程 ( $D = 12.5 \text{ mm}$ ) [12] .....	9
1.7	鉛直円管内気液二相気泡流の実験及び数値予測[32].....	10
2.1	実験装置 .....	18
2.2	試験部断面 .....	18
2.3	撮影画像の処理方法 .....	20
2.4	空気泡の気泡径時間変化 ( $D = 25.0 \text{ mm}$ ) .....	21
2.5	空気泡の気泡径時間変化 ( $D = 12.5 \text{ mm}$ ) .....	22
2.6	気泡鉛直座標位置の時間変化 ( $d_m = 8.3 \text{ mm}$ ) .....	22
2.7	気泡径時間変化 ( $d_m = 8.3 \text{ mm}, D = 12.5 \text{ mm}$ ) .....	24
2.8	空気-トリトン X-100 水溶液系の界面張力.....	26
2.9	様々な界面被覆率におけるシャーウッド数 ( $d = 7 \text{ mm}, D = 12.5 \text{ mm}$ ) ....	28
2.10	様々な界面被覆率における気泡レイノルズ数 ( $d = 7 \text{ mm}, D = 12.5 \text{ mm}$ ) .	28
2.11	管内清浄系及び汚染系気泡の代表的形状.....	30
2.12	清浄系及び汚染系楕円形気泡の上昇速度.....	31
2.13	清浄系及び汚染系テイラー気泡の上昇速度.....	32
2.14	清浄系及び汚染系楕円形気泡の物質移動係数.....	34
2.15	清浄系及び汚染系テイラー気泡の物質移動係数.....	35
2.16	鉛直円管内単一汚染系気泡用計算体系.....	40
2.17	汚染系気泡の形状と数値予測結果の比較.....	41
2.18	汚染系気泡の上昇速度と数値予測結果の比較.....	41
2.19	テイラー気泡界面の界面活性剤濃度及び界面張力の分布.....	43

3.1	空気-アルコール水溶液系の界面張力	50
3.2	様々なアルコール濃度における物質移動係数 ( $d = 7 \text{ mm}$ , $D = 12.5 \text{ mm}$ )	51
3.3	様々なアルコール濃度における気泡上昇速度 ( $d = 7 \text{ mm}$ , $D = 12.5 \text{ mm}$ )	52
3.4	アルコール水溶液中楕円形気泡 ( $d = 6 \text{ mm}$ )	53
3.5	アルコール水溶液中気泡のアスペクト比 ( $D = 12.5 \text{ mm}$ )	53
3.6	アルコール水溶液中楕円形気泡の上昇速度	54
3.7	アルコール水溶液中テイラー気泡 ( $d = 19 \text{ mm}$ )	55
3.8	アルコール水溶液中テイラー気泡の上昇速度	56
3.9	テイラー気泡の先端形状	57
3.10	アルコール水溶液中楕円形気泡の物質移動係数	59
3.11	炭素鎖長が楕円形気泡の物質移動に及ぼす影響	60
3.12	アルコール水溶液中テイラー気泡の物質移動係数	61
3.13	テイラー気泡界面の $\Gamma/\Gamma_m$ 及び $\sigma/\sigma_c$ 分布の比較 (トリトン X-100, 1-ヘプタノール)	62
4.1	汚染系気泡のシャーウッド数 (トリトン X-100)	68
4.2	アルコール水溶液中気泡のシャーウッド数 (1-ペンタノール, 1-オクタノール)	69
4.3	$Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$ vs. $\lambda$	70
4.4	$Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$ vs. $d^*$	70
4.5	実験データと式(4.10)の比較	71
4.6	$Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$ vs. $d^*$ (アルコール)	73
4.7	$A$ vs. $\theta$	74
4.8	$Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$ vs. $d^*$ (アルコール, $d^* < 1.0$ )	75
4.9	実験データと式(4.14)の比較	76
4.10	$Sh_D$ vs. $Eo_D$	77
4.11	長時間気泡溶解過程の測定結果の例 (トリトン X-100)	78
4.12	長時間気泡溶解過程の測定結果と予測結果の比較 (トリトン X-100)	81
4.13	長時間気泡溶解過程における初期気相内成分比の影響 (トリトン X-100)	82
4.14	アルコール水溶液中気泡の長時間溶解過程	83
4.15	長時間気泡溶解過程の測定結果と予測結果の比較 (1-ペンタノール, 1-ヘプタノール)	84
4.16	長時間気泡溶解過程の測定結果と予測結果の比較 (1-オクタノール, 1-デカノール)	85
4.17	気泡追跡法で考慮する気泡形状	87

---

4.18	液相速度場モデル[21].....	92
4.19	気泡流実験装置[13].....	96
4.20	気泡流入部[13].....	96
4.21	気泡流入直後の気泡径分布[13].....	97
4.22	流動状態の撮影結果[13]と数値予測結果の比較.....	98
4.23	管断面平均ボイド率の測定結果[13]と数値予測結果の比較.....	99
4.24	管半径方向ボイド率及び気泡径分布の測定結果[13]と数値予測結果 の比較 (Run 1) .....	100
4.25	管半径方向ボイド率及び気泡径分布の測定結果[13]と数値予測結果 の比較 (Run 2) .....	101
4.26	初期気泡径分布[21].....	102
4.27	清浄系及び汚染系気泡流の流動状態 (Run 3) .....	103
4.28	清浄系及び汚染系気泡流の流動状態 (Run 4) .....	104
4.29	清浄系及び汚染系気泡流の管断面平均ボイド率.....	105
4.30	清浄系及び汚染系気泡流の管半径方向ボイド率及び気泡径分布 (Run 3)	107
4.31	清浄系及び汚染系気泡流の管半径方向ボイド率及び気泡径分布 (Run 4)	108
4.32	清浄系及び汚染系水-CO <sub>2</sub> 気泡流流動様式の時間変化.....	109
A.1	体積比の測定結果と式(A.13)の比較 ( $D = 25.0$ mm, 1-ヘプタノール) ....	121
A.2	気泡内 CO <sub>2</sub> モル分率と体積比の関係 ( $X_{CO_2}(0) = 0.999$ ) .....	121
A.3	ペンダントバブル法[3,4].....	123
A.4	楕円形気泡の物質移動係数 (トリトン X-100, $D = 12.5$ mm) と式(A.21) の比較.....	125
A.5	様々な界面張力における物質移動係数 ( $d = 8.0$ mm, $D = 12.5$ mm) .....	126
A.6	トリトン X-100 水溶液中気泡の上昇速度 ( $D = 18.2$ mm) .....	127
A.7	トリトン X-100 水溶液中気泡の物質移動係数 ( $D = 18.2$ mm) .....	128
A.8	アルコール水溶液中気泡の上昇速度 ( $D = 18.2$ mm) .....	129
A.9	アルコール水溶液中気泡の物質移動係数 ( $D = 18.2$ mm) .....	130
A.10	様々なアルコール濃度における物質移動係数 .....	131
A.11	アスペクト比の測定方法.....	132
A.12	テイラー気泡表面のアルコール濃度及び界面張力の分布 ( $D = 12.5$ mm)	133
A.13	長時間気泡溶解過程における初期気相内成分比の影響 (1-オクタノール) .....	134

## 表一覽

2.1	水の物性値 (298 K, 101.3 kPa) [15].....	25
2.2	水に対する CO <sub>2</sub> の物性値 (298 K, 101.3 kPa) [15,16] .....	25
2.3	トリトン X-100 の吸着・脱離特性[18].....	26
3.1	アルコールの吸着・脱離特性[11-13] .....	49
4.1	C14E6 の吸着・脱離特性[15].....	73
4.2	水中気泡の輸送係数 (298 K) [16,17].....	80
4.3	気泡流実験条件[13]及び計算条件.....	97
4.4	計算条件 .....	102
4.5	清浄系及び汚染系 CO <sub>2</sub> 気泡流における物質移動容量係数 .....	110
A.1	汚染系単一気泡溶解実験の界面活性剤濃度.....	122

# 主な使用記号

## 英文字

$A_B$	[m <sup>2</sup> ]	気泡界面積
$C_L$	[mol/m <sup>3</sup> ]	液相中ガス成分濃度
$C_{sol}$	[mol/m <sup>3</sup> ]	液相中界面活性剤濃度
$C_S$	[mol/m <sup>3</sup> ]	気泡界面におけるガス濃度
$C_L$	[mol/m <sup>3</sup> ]	液相中ガス濃度
$d$	[m]	球体積等価直径
$d_T$	[m]	気泡が楕円体形状からテイラー気泡へ遷移し始める気泡径
$d_H$	[m]	楕円形気泡の長径
$d_{in}$	[m]	初期気泡径
$d_V$	[m]	楕円形気泡の短径
$d^*$	[-]	無次元気泡径
$D$	[m]	管直径
$D_C$	[m <sup>2</sup> /s]	界面活性剤の連続相での拡散係数
$D_L$	[m <sup>2</sup> /s]	拡散係数
$D_S$	[m <sup>2</sup> /s]	界面活性剤の界面での拡散係数
$E$	[-]	アスペクト比
$E_o$	[-]	エトベス数 (代表長さ: $d$ )
$E_{oD}$	[-]	エドベス数 (代表長さ: $D$ )
$g$	[m/s <sup>2</sup> ]	重力加速度
$H$	[Pa]	ヘンリー定数
$Ha$	[-]	八田数
$j$	[mol/m <sup>2</sup> ·s]	連続相と界面の界面活性剤のモル流束
$J_G$	[m/s]	気相体積流束
$J_L$	[m/s]	液相体積流束
$k_{ad}$	[m <sup>3</sup> /mol·s]	界面活性剤の吸着速度係数
$k_{de}$	[1/s]	界面活性剤の脱離速度係数

$k_L$	[m/s]	物質移動係数
$\overline{k_L A_B}$	[m <sup>3</sup> /s]	物質移動容量係数
$K$	[m <sup>3</sup> /mol]	界面活性剤の吸着係数
$La$	[-]	ラングミュア数
$M$	[-]	モルトン数
$n$	[mol]	物質質量
$P$	[Pa]	気泡内圧
$P_{atm}$	[Pa]	大気圧
$P_C$	[s]	気泡合体確立
$Pe$	[-]	ペクレ数
$R$	[J/K·mol]	一般ガス定数
$R_P$	[m]	管半径
$Re$	[-]	気泡レイノルズ数
$Re_L$	[-]	液相レイノルズ数
$Sc$	[-]	シュミット数
$Se$	[-]	界面活性剤の界面被覆率
$Sh$	[-]	シャーウッド数 (代表長さ: $d$ )
$Sh_D$	[-]	シャーウッド数 (代表長さ: $D$ )
$t$	[s]	時間
$T$	[K]	液相温度
$V_B$	[m/s]	気泡終端上昇速度
$X$	[-]	気相内モル分率
$X_{in}$	[-]	初期気相内モル分率
$z_B$	[m]	気泡の鉛直座標位置

## ギリシャ文字

$\alpha_G$	[-]	ボイド率
$\Gamma$	[mol/m <sup>2</sup> ]	気泡界面での界面活性剤濃度
$\Gamma_{eq}$	[mol/m <sup>2</sup> ]	気泡界面での界面活性剤の吸着・脱離平衡濃度
$\Gamma_m$	[mol/m <sup>2</sup> ]	気泡界面での界面活性剤の飽和濃度
$\phi$	[-]	レベルセット関数
$\lambda$	[-]	直径比 (= $d/D$ )
$\mu_L$	[Pa·s]	液相粘度
$\Theta_B$	[m <sup>3</sup> ]	気泡体積
$\rho_G$	[kg/m <sup>3</sup> ]	気相密度

**x** 主な使用記号

---

$\rho_L$	[kg/m <sup>3</sup> ]	液相密度
$\sigma$	[N/m]	界面張力
$\tau$	[s]	時間
$\nu_L$	[m <sup>2</sup> /s]	動粘性係数

**下付添字**

$p$	気泡内ガス成分
-----	---------

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 背景

石油精製プラント[1], 気泡塔反応装置[2], 排水処理[3], 深層曝気システム[4]など, 種々のエネルギー・環境関連工業機器では, 気泡内ガス成分が周囲の液相中に溶解する物質移動現象が利用されている. 一例として, 図 1.1 に示すダム湖の深層曝気システム[4]を挙げる. 圧縮した空気を貯水池底面近傍に吹き込み, 管内に気泡流を形成する. 圧縮空気の管内上昇に伴い気泡内の酸素 ( $O_2$ ) の溶解と, 管内上昇流が生じる. この気液間物質移動及び気泡流による貯水池内の流れの形成により貯水池底部の溶存  $O_2$  濃度が高められ, 貯水池の水質悪化を防ぐことができる. これら物質移動を伴

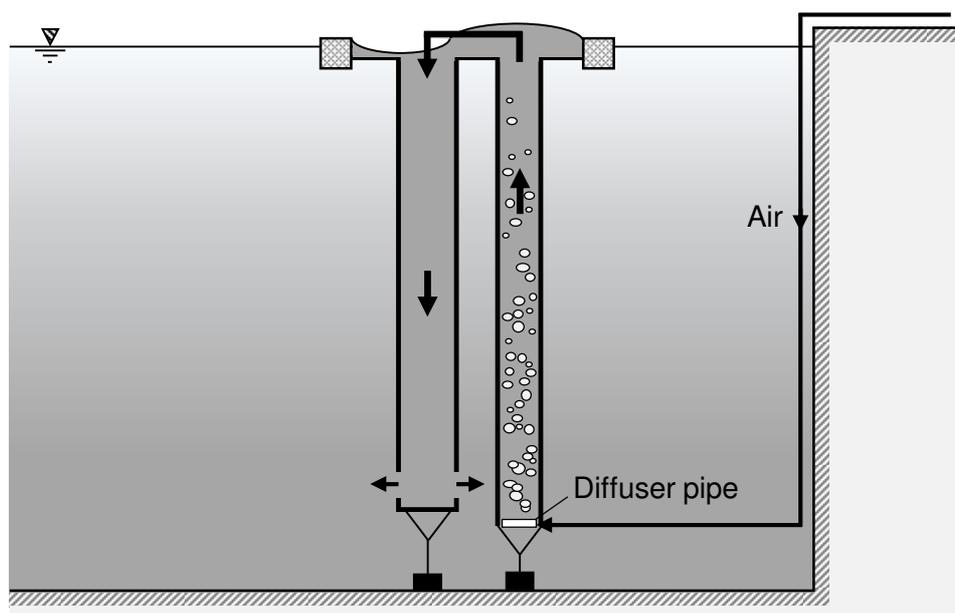


図 1.1 深層曝気システム[4]

## 2 第1章 序論

---

う気液二相流を利用した工業機器の設計に際して、機器内の流動特性の把握が不可欠となる。例えば、気泡塔の装置特性は塔内流動に強く依存するため、装置の設計、スケールアップ、操業条件の最適化、安全性の向上等には流動の把握が必要である[5]。流動特性は、気泡の物質移動による気泡径、気泡形状、気泡上昇速度等の変化が大きく依存する。また、工業的に利用される液相には何らかの不純物が含まれることが多い。したがって、気泡の物質移動を利用した工業機器の設計や性能の向上には、液相内の汚染物質が気泡の物質移動に及ぼす影響を把握しておくことも重要である。

汚染された気泡に関する研究には界面活性剤がよく用いられている。界面活性剤は、湿潤、乳化、起泡・消泡、洗浄、殺菌などの様々な作用・機能を持つため、工業的にも広く利用されている[6]。液相に界面活性剤を添加すると、気泡界面に界面活性剤が吸着し界面張力が低下する。界面活性剤が気泡界面に吸着することを、流体力学・化学工学では界面が汚染されるという。吸着した界面活性剤は気泡の上昇に伴い気泡後端部へ移流する。このため、界面張力勾配が生じマランゴニ力が作用する[7]。界面活性剤を含む液相中を上昇する気泡は、マランゴニ力により気泡界面の流動が阻害され、上昇速度が低下する[8]。高木ら[9]は、3種類の界面活性剤を用いて実験及び数値計算を実施し、無限静止液中を上昇する汚染系単一気泡の上昇速度について調べている。彼らは、気泡界面での界面活性剤濃度分布により気泡周りの流れ場が大きく変化することを確認し、気泡の上昇速度は界面活性剤の吸着・脱離特性により大きく影響を受けると指摘している。また、界面活性剤が気泡に吸着すると、物質移動が抑制されることが知られている[10]。このため、液相汚染の影響が無視できない環境における気液間の物質移動を予測するには、界面活性剤が気泡の物質移動に及ぼす影響を把握しておくことが重要となる。

工業機器内には、鉛直円管内を流れる気泡からの物質移動が多く見受けられる。したがって、管内気泡の物質移動に関するモデルを整備しておくこともまた機器の設計上重要である。管壁は気泡の上昇速度や形状に影響を及ぼすことが知られている[11]。管壁の影響を考慮する際、直径比 $\lambda$  (= 気泡径  $d$ /管内径  $D$ ) が重要な因子となる。鉛直円管内気泡は、 $\lambda$ の値によって球形、楕円形、揺動形、冠球形、砲弾形（テイラー気泡）などの様々な形状を呈する（**図 1.2** [12]）。Clift ら[11]によると、 $\lambda < 0.125$  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度と同じになる。 $\lambda$ が 0.125 以上かつある値 $\lambda^*$ 以下では、気泡の上昇速度は $\lambda$ に依存する。 $\lambda > \lambda^*$ では、気泡はテイラー気泡となり、上昇速度は $\lambda$ に依存しない。Hayashi & Tomiyama [13]は、界面活性剤の輸送及び吸着・脱離を考慮した界面追跡法を提案し、2種類の界面活性剤により汚染されたテイラー気泡の上昇速度について調べている。彼らは、気泡界面の界面活性剤濃度分布は吸着・脱離特性に依存し、上昇速度に影響を及ぼすと指摘している。

気泡の物質移動を利用した工業機器の安全性の高い設計や性能の向上を実現する

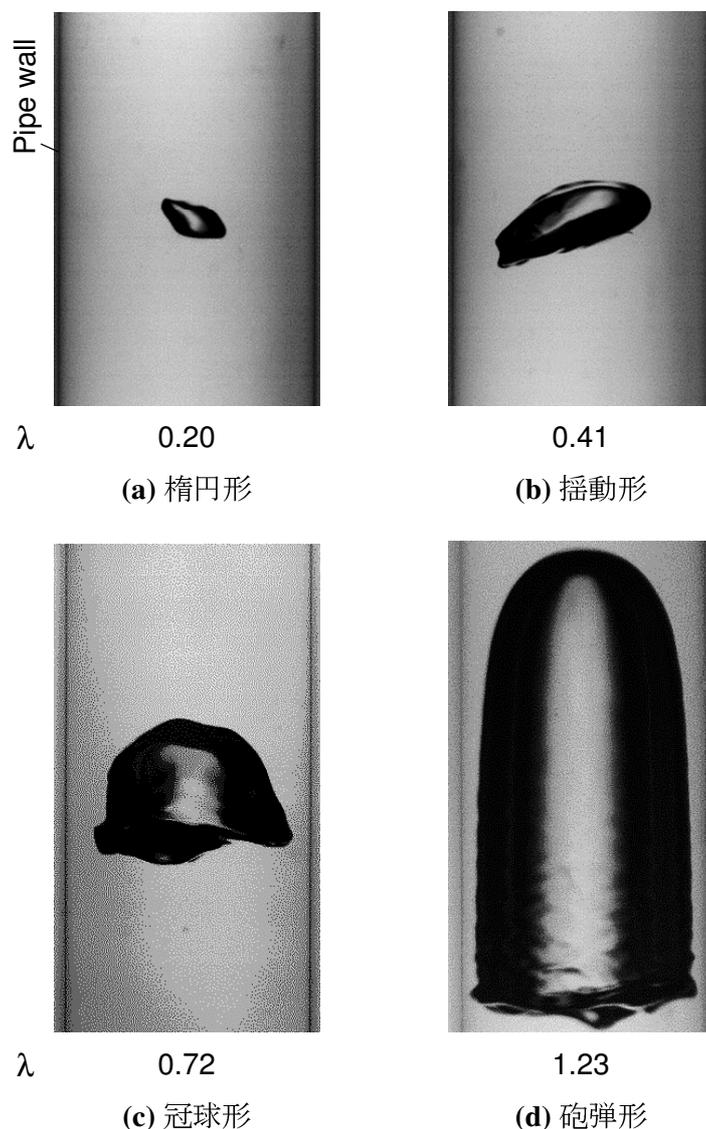


図 1.2 鉛直円管内における代表的な気泡形状[12]

ためには、管内を流動する汚染系気泡の物質移動を精度良く評価する必要がある。これらの工業機器の多くは多気泡系であるが、多気泡の物質移動は気泡同士の干渉[14]の影響を受けるため非常に複雑となる。このため、まずは単一気泡の物質移動を理解する必要がある。また、種々の工業機器では気泡が長時間かけて溶解する現象が見受けられる。例えば、湖沼の曝気システム[4]では気泡発生装置が最深部に設置されるため、気泡は長時間かけて水中を上昇し溶解する。このような気泡の長時間溶解過程では、気泡は溶解とともに形状が変化し、やがて気泡内のガス成分比が周囲の液相中のガス成分比と等しくなり平衡状態に達する。このため、管内汚染系気泡の長時間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には、気泡径、気泡形状、気泡上昇速度、気液各相の物性、液相汚れ、流路壁面などの様々な影響因子がある。このため、これらの因子が単一気泡の物質移動に及ぼす影響を調べた研究が数多く報告されている[11]。単一気泡の物質移動の評価には、物質移動係数  $k_L$  及び次式で定義されるシャーウッド数  $Sh$  が用いられる。

$$Sh = \frac{k_L d}{D_L} \quad (1.1)$$

ここで、 $D_L$  は拡散係数である。 $k_L$  は次式で与えられる。

$$k_L = -\frac{1}{A_B} \frac{1}{(C_S - C_L)} \frac{dn}{dt} \quad (1.2)$$

ここで、 $A_B$  は気泡界面積、 $C_S$  は気泡界面におけるガス濃度、 $C_L$  は液相中のガス濃度、 $n$  は気泡内ガスの物質質量、 $t$  は時間である。気液界面の形状が複雑な場合、気泡界面積を高精度に測定することは困難であるため、 $A_B$  は気泡の球体積等価直径  $d$  を用いて評価 ( $A_B = \pi d^2$ ) する 경우가多い[12,15]。

気泡からの物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を考慮した  $k_L$  及び  $Sh$  の相関式の多くは、無限静止液中単一気泡を対象として提案されている[16–20]。界面活性剤により汚染された球形気泡はマランゴニ力により界面流動が阻害され、無限静止液中の十分に汚染された系であれば  $k_L$  は固体球の値まで低下する[7]。Frössling [16] は、界面流動のない球形流体粒子に対して次の  $Sh$  相関式を提案している。

$$Sh = 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (1.3)$$

ここで、気泡レイノルズ数  $Re$  とシュミット数  $Sc$  は次式で定義される。

$$Re = \frac{V_B d}{\nu_L} \quad (1.4)$$

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_L} \quad (1.5)$$

ここで、 $V_B$  は気泡の終端上昇速度、 $\nu_L$  は液相の動粘性係数である。式(1.3)は、十分に汚染された球形気泡の物質移動の評価によく用いられる。

界面活性剤が気泡の物質移動に及ぼす影響は、液相中の界面活性剤濃度上昇に伴い

大きくなる[10]. Alves ら[18]は, 気泡界面の界面活性剤が吸着した面積割合が気泡からの物質移動量に寄与すると考え,  $d < 4$  mm の汚染系気泡の物質移動に対する次のモデルを提案した.

$$k_L A_B = k_L^C (A_B - A_{cap}) + k_L^{FC} A_{cap} \quad (1.6)$$

ここで,  $A_{cap}$  は界面活性剤が吸着した部分の気泡界面積,  $k_L^C$  は清浄系気泡の物質移動係数,  $k_L^{FC}$  は十分に汚染された気泡の物質移動係数である.  $k_L^{FC}$  の評価には式(1.3)を用いている. また,  $k_L^C$  の評価には次の Boussinesq のモデル[21]を用いている.

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2} \quad (1.7)$$

$$Pe = \frac{V_B d}{D_L} (= Re Sc) \quad (1.8)$$

ここで,  $Pe$  はペクレ数である.  $A_{cap}$  の時間変化は次式で表される.

$$\frac{dA_{cap}}{dt} = a_k d^{-1/2} (A - A_{cap}) \quad (1.9)$$

$a_k$  は実験定数であり, 液相の界面活性剤の濃度や吸着・脱離速度から決定される.

Sardeing ら[20]は, 陽イオン性, 陰イオン性, 非イオン性界面活性剤を用いて実験を行ない,  $d = 1-7$  mm の無限静止液中気泡の  $k_L$  を測定している. 図 1.3 に彼らの測定結果を示す. ここで,  $Se$  は次式で定義される界面活性剤の気泡界面被覆率である.

$$Se = \frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_m} \quad (1.10)$$

ここで,  $\Gamma_{eq}$  は吸着・脱離過程が平衡状態に達した静的な界面での界面活性剤濃度,  $\Gamma_m$  は気泡界面での界面活性剤の飽和濃度である.  $Se$  は液相の界面活性剤濃度及び界面活性剤の吸着・脱離特性に依存する.  $Se = 0$  のとき気泡に界面活性剤は吸着しておらず,  $Se = 1$  のとき気泡は界面全体が界面活性剤に覆われる (図 1.4). 図 1.3 に示すように,  $k_L$  は  $Se$  増加とともに低下している. 彼らは,  $d > 3.5$  mm の中程度に汚染された気泡に対する次の  $k_L$  モデルを提案した.

$$k_L = (1 - Se)k_L^C + Sek_L^{FC} \quad (1.11)$$

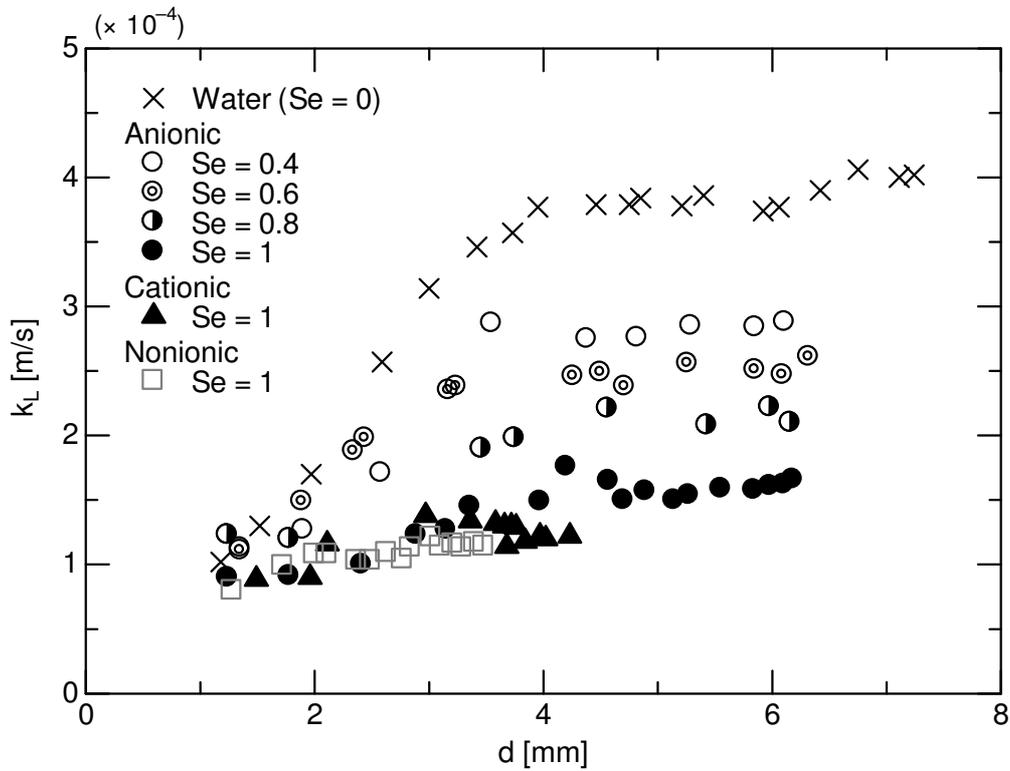


図 1.3 種々の界面活性剤水溶液中気泡の物質移動係数[20]

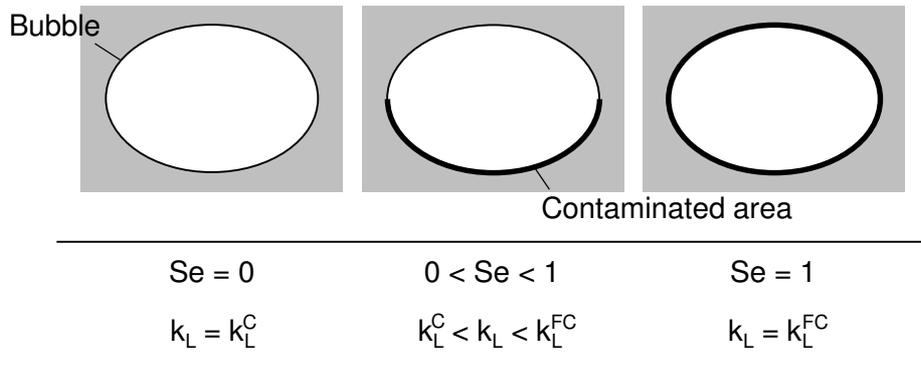


図 1.4 界面活性剤の気泡界面被覆率と物質移動係数の関係[20]

一方,  $Se = 1$ における  $k_L$ は  $d > 3.5$  mmにおいて界面活性剤の種類により異なっている. 彼らは,十分に汚染された気泡の  $k_L$ は界面活性剤の吸着・脱離特性に依存すると指摘し,式(1.11)中の  $k_L^{FC}$ の評価に次の実験式を用いている.

$$k_L^{FC} = 1.744 K^{-0.0837} k_L^{rigid} \tag{1.12}$$

ここで、 $K$  は界面活性剤の吸着係数、 $k_L^{rigid}$  は式(1.3)より得られる固体球の物質移動係数である。気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を考慮する際、界面活性剤の吸着・脱離特性が重要な因子となる。

界面活性剤が気泡の運動・物質移動に及ぼす影響を調べた既存の研究[8–10,13,20]では、界面活性剤としてトリトン X-100, 1-ペンタノール, ラウリル硫酸ナトリウムがよく用いられている[22]。界面活性剤は、水に溶解した際に電離してイオンになるイオン性界面活性剤とイオンにならない非イオン性界面活性剤に大別され、ラウリル硫酸ナトリウムは前者、トリトン X-100 及び 1-ペンタノールは後者に分類される。また、液相中のイオンは気泡の溶解度に影響を及ぼすことが報告されている[2]。トリトン X-100 は、ある濃度（臨界ミセル濃度 CMC）に達するとミセルを形成し液相物性に大きく影響を及ぼす。他方で、1-ペンタノール等のアルコール類には CMC が存在せず、高濃度域においてもミセルを形成しない。また、アルコールを構成する炭素鎖長によって吸着・脱離特性が異なる[23]。このため、界面活性剤の吸着・脱離特性が気泡の物質移動に及ぼす影響を調べるため、アルコール水溶液中気泡の物質移動に関する研究が報告されている[10,24,25]。Raymond & Zieminski [24]は、無限静止液中を上昇する球形及び楕円形単一二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 気泡を対象として、アルコールの炭素鎖長と濃度が  $k_L$  及び抗力係数  $C_D$  に及ぼす影響を調べている。彼らは、 $k_L$  はアルコール濃度上昇及び炭素鎖長の増加とともに低下し、 $k_L$  と  $C_D$  は比例関係にあると指摘している。Koide ら[10]は、1-ヘキサノール, 1-ヘプタノール, 1-オクタノールにより汚染された気泡の  $k_L$  を測定し、アルコールによる  $k_L$  の低下は炭素鎖長増加とともに大きくなると報告している。これらのアルコール水溶液中気泡の物質移動に関する研究[10,24]では、 $k_L$  はアルコール濃度上昇とともに低下しているが、下限値には到達していない。このため、 $k_L$  はアルコール濃度に依存し気泡は十分には汚染されていないといえる。したがって、気泡の物質移動に及ぼすアルコールの吸着・脱離特性の影響は十分に理解できていない。

以上の汚染系気泡に関する研究は、無限静止液中気泡を対象としている。図 1.2 に示したように、管内気泡は  $\lambda$  により様々な形状が見受けられる。Clift ら[11]は、 $\lambda < 0.5$  において管壁は物質移動に影響を及ぼさないと報告している。管壁が気泡の物質移動に及ぼす影響は、主に清浄系気泡を対象に調べられている[12,15,26–29]。Filla ら[26]は、テイラー気泡の物質移動を実験的に調べ、次の相関式を提案している。

$$Sh^* = 5.1 \left( \frac{L_B}{D} \right)^{0.8} Pe_D^{1/2} \quad (1.13)$$

ここで、 $Sh^*$  は修正シャーウッド数、 $Pe_D$  はペクレ数であり、次式で定義される。

$$Sh^* = \frac{k_L A_B}{D_L D} \quad (1.14)$$

$$Pe_D = \frac{V_B D}{D_L} \quad (1.15)$$

ここで、 $L_B$ はテイラー気泡長さである。Kastensら[29]は、種々の管径の矩形管及び円管を用いて単一テイラー気泡の物質移動について調べ、テイラー気泡の $V_B$ と $k_L$ にアナロジーが存在すると指摘している。彼らはテイラー気泡のフルード数相関式[30,31]を参考に次のシャーウッド数相関式を提案している。

$$Sh_D = 290 Eo_D^{0.52} - \left( \frac{1.2}{(Eo_D + 1)^{0.052}} \right)^{50} \quad (1.16)$$

ここで、 $Sh_D$ 及び $Eo_D$ は管径を代表長さとするシャーウッド数及びエトベス数であり、次式で定義される。

$$Sh_D = \frac{k_L D_h}{D_L} \quad (1.17)$$

$$Eo_D = \frac{\Delta \rho g D_h^2}{\sigma} \quad (1.18)$$

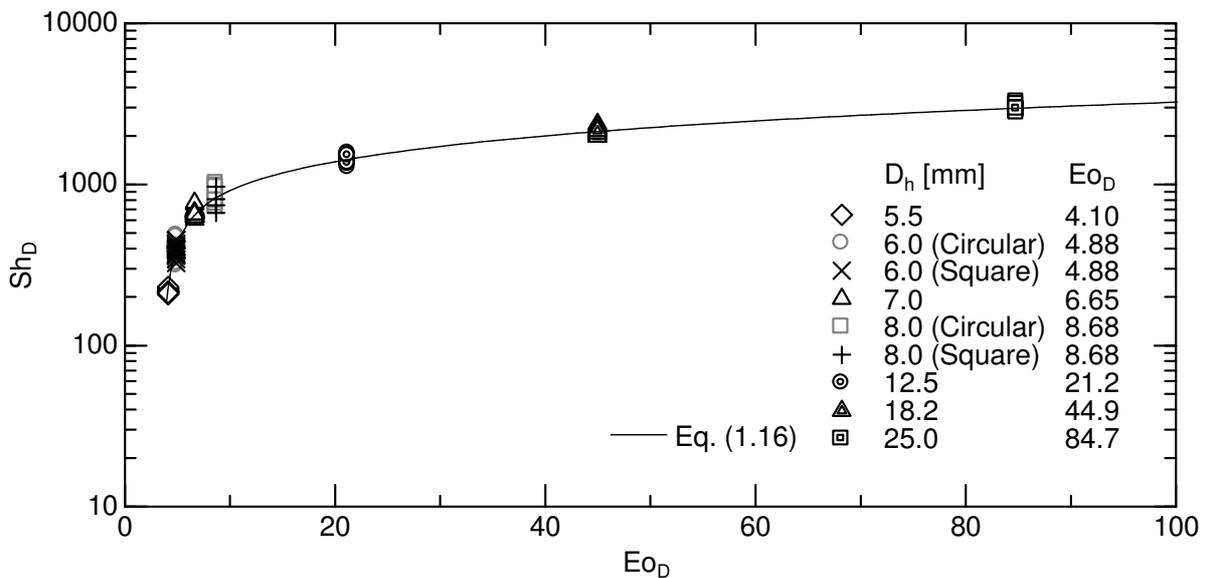


図 1.5 管内清浄系単一テイラー気泡のシャーウッド数[29]

ここで、 $D_h$ は水力等価直径、 $\Delta\rho$ は気液密度差、 $g$ は重力加速度、 $\sigma$ は界面張力である。式(1.16)と彼らの測定結果を図1.5に示す。本式は $4.1 < Eo_D < 84.7$ のテイラー気泡の $Sh_D$ を良好に整理できている。細田ら[12,15]は、管壁が清浄系単一 $\text{CO}_2$ 気泡の物質移動に及ぼす影響を3種類の管直径( $D = 12.5, 18.2, 25.0$  mm)の鉛直円管を用いて調べている。彼らは、管径の違いが清浄系気泡の $k_L$ に影響を及ぼすことを指摘し、 $\lambda$ を含んだ次の水- $\text{CO}_2$ 系気泡用 $Sh$ 相関式を提案した。

$$Sh = f(\lambda)Pe^{1/2} \quad (1.19)$$

$$f(\lambda) = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}}(1.02\lambda^2 + 0.40\lambda + 1.0) & \text{for } 0.18 < \lambda < 0.61 \\ 0.49\lambda^2 - 0.69\lambda + 2.06 & \text{for } 0.61 < \lambda < 1.8 \end{cases} \quad (1.20)$$

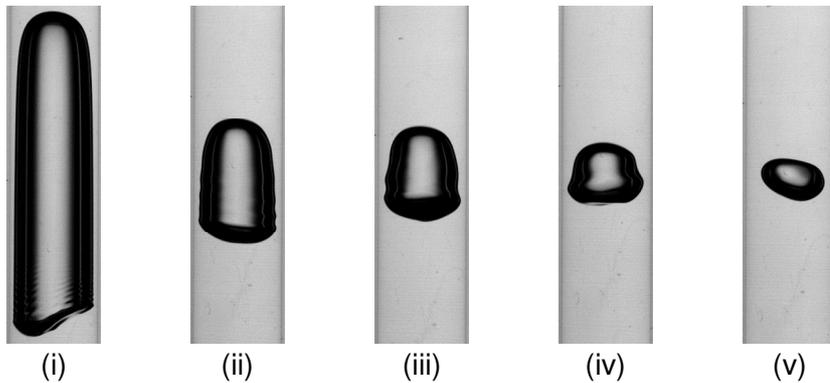
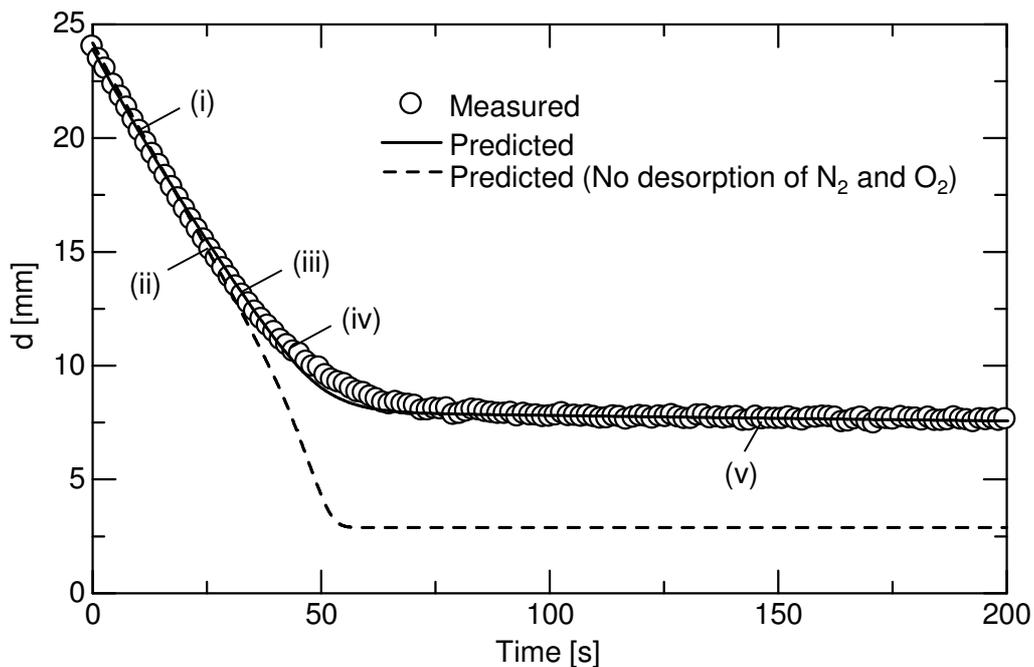


図1.6 管内清浄系単一気泡の長時間溶解過程 ( $D = 12.5$  mm) [12]

彼らは、下降流中気泡の長時間溶解実験を実施し、式(1.19)を用いて予測した3種類の鉛直円管内における清浄系単一  $\text{CO}_2$  気泡の気泡径変化と比較している (図 1.6). 本式は、水中の窒素 ( $\text{N}_2$ ) 及び  $\text{O}_2$  の気泡内への放散を考慮することで管内清浄系単一  $\text{CO}_2$  気泡の長時間溶解過程を良好に予測できている.

阿部ら[32,33]は、 $D = 25.0 \text{ mm}$  の鉛直円管内を上昇する清浄系及びトリトン X-100 により十分に汚染された単一  $\text{CO}_2$  気泡の  $k_L$  を測定し、実験データベースに基づき次の相関式を得ている.

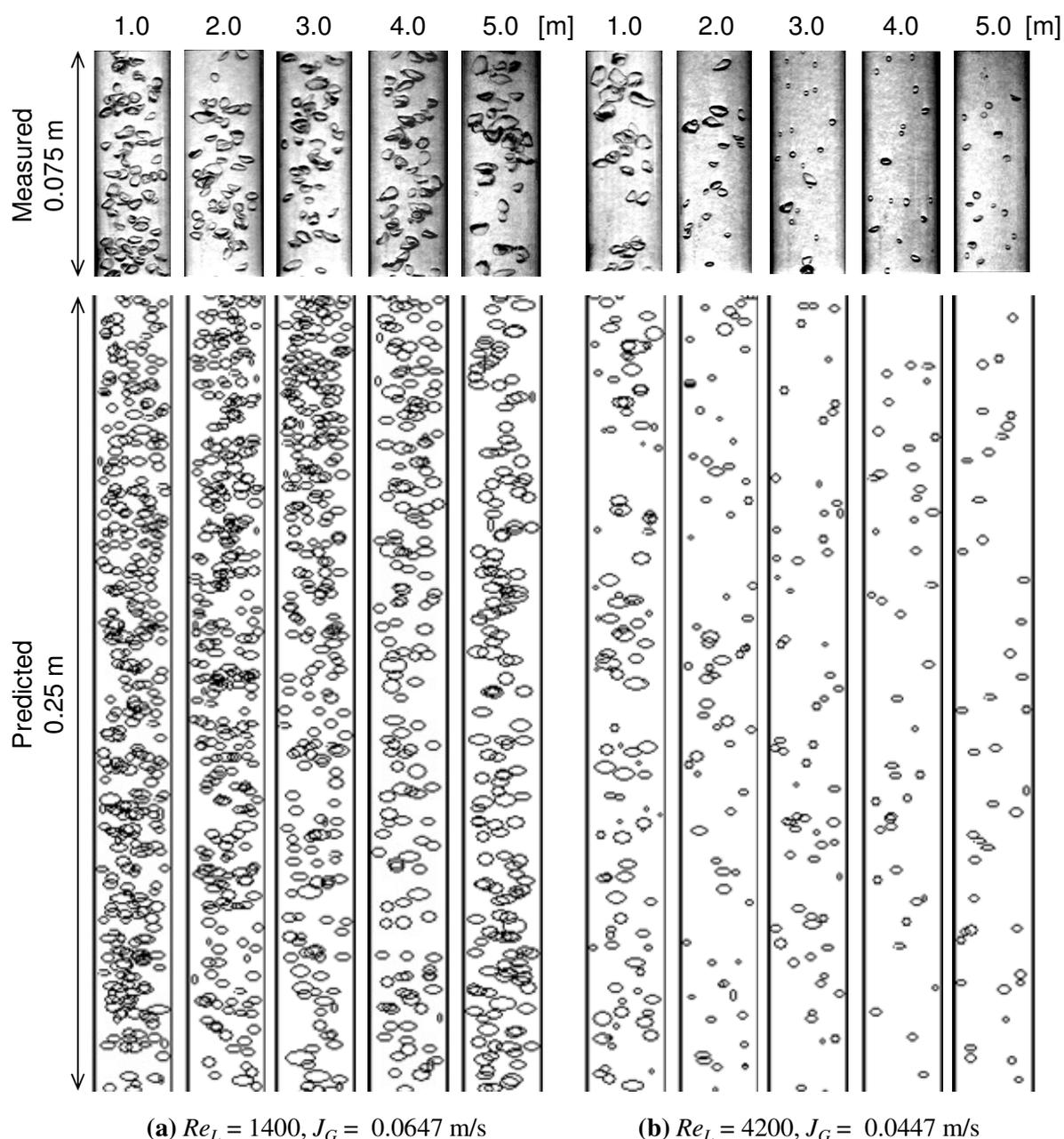


図 1.7 鉛直管内気液二相気泡流の実験及び数値予測[32]

$$Sh = \begin{cases} 0.150 Re^{0.802} Sc^{1/2} & \text{for clean bubbles} \\ 4.67 \times 10^{-4} Re^{1.55} Sc^{1/3} & \text{for fully-contaminated bubbles} \end{cases} \quad (1.21)$$

阿部[32]は、物質移動を伴う鉛直円管内気液二相気泡流実験を行ない、上式を用いて予測した流動状態、管断面平均ボイド率、管半径方向ボイド率分布、気泡径分布と比較している。計算には気泡追跡法[34]を用いている。図 1.7 に、鉛直円管内気泡流の撮影画像と予測した流動状態を示す。ここで、 $Re_L$  は液相レイノルズ数、 $J_G$  は入口気相体積流束である。各画像の中央部が図上部に示す鉛直方向高さである。彼は、液相中の  $N_2$  及び  $O_2$  の放散を考慮することで、計算結果は実験結果と良好に一致することを確認している。このように、単一気泡の物質移動相関式を多気泡系に適用した例が見受けられる[32,35]。しかしながら、式(1.21)の他の管径における適用性は検証されていない。

以上のように、無限静止液中単一気泡に比べ管内単一気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を調べた研究例は少ない。汚染系気泡の  $Sh$  を評価する際、既存の研究の多くは清浄系気泡及び十分に汚染された気泡の物質移動モデルを用い、幅広い汚染程度の気泡の  $Sh$  を評価している[18,20]。したがって、管内汚染系気泡の  $Sh$  の評価のためには、まずは清浄系及び十分に汚染された気泡の  $Sh$  を精度良く評価する必要がある。管内の清浄系気泡に関しては多くの実験的研究が行なわれており、物質移動相関式が提案されている[15,26–29]。阿部ら[32,33]の管内汚染系気泡の物質移動に関する研究では、 $D = 25.0 \text{ mm}$  の鉛直管内汚染系気泡を対象としているため、管径が汚染系気泡の物質移動に及ぼす影響は調べられていない。また、気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を考慮する際、界面活性剤の吸着・脱離特性が重要な因子となる。Raymond & Zieminski [24]と Koide ら[10]の研究では、十分には汚染された系は扱われていない。したがって、種々の界面活性剤により十分に汚染された幅広い $\lambda$ の気泡を対象としたデータベースは見受けられず、現状では管内にみられる様々な形状の汚染系気泡の物質移動を評価できる  $Sh$  相関式はない。

### 1.3 本研究の目的

管内を流動する汚染系気泡の物質移動を理解することは、種々のエネルギー・環境関連工業機器の合理的設計及び性能・安全性向上に重要となる。しかしながら、汚染系気泡の物質移動に関する既存の研究の多くは、無限静止液中気泡を対象としており、工業的に広く利用されている鉛直管内を流動する汚染系気泡の物質移動に関する研究は少なく、知見が不足している。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  $CO_2$  気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を調べ、気泡溶解を予測可能

な  $Sh$  相関式を構築する。

まず、3種類の鉛直円管内を上昇する単一汚染系  $\text{CO}_2$  気泡の溶解実験を施し、 $Sh$  データベースを構築する。管内径は 12.5, 18.2, 25.0 mm とし、幅広い  $\lambda$  における気泡溶解を測定する。界面活性剤にはミセルを形成するトリトン X-100 及びミセルを形成しないアルコール類を用い、界面活性剤の吸着・脱離特性が気泡の物質移動に及ぼす影響を調べる。また、気泡に吸着した界面活性剤の分布と物質移動の関係を検討するため、界面追跡法を用いてテイラー気泡界面の界面活性剤濃度分布を予測する。

取得した実験データベースに基づき、 $Sh$  相関式を構築する。次に、本式を用いて気泡の長時間溶解過程を予測し、実験との比較を通じて長時間気泡溶解過程に対する適用性を検証する。また、三次元 one-way 気泡追跡法による鉛直円管内気液二相気泡流の数値予測を実施し、界面活性剤が物質移動を伴う気泡流に及ぼす影響を考察する。

## 1.4 本論文の構成

本論文は5章より構成される。各章の概要を以下にまとめる。

第1章では、本研究の背景及び汚染系気泡の物質移動に関する従来の研究を述べた。その上で、工業的に広く利用されている管内気泡を対象とした物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を調べた研究例は少なく知見が不足していることを示したのち、本研究の目的及び方法を述べた。

第2章では、管径の異なる3種類の鉛直円管を用いて管内静止液中単一  $\text{CO}_2$  気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を調べる。トリトン X-100 により汚染された気泡の溶解実験を実施し、 $k_L$  を測定する。様々な濃度の界面活性剤水溶液を用い、汚染程度が物質移動に及ぼす影響を調べる。また、気泡に吸着した界面活性剤の分布と  $k_L$  の関係を検討するため、界面追跡法を用いてテイラー気泡界面の界面活性剤濃度分布を予測する。

第3章では、前章と同様の実験装置を用いてアルコール水溶液中気泡の溶解実験を行なう。4種類の直鎖飽和アルコール (1-ペンタノール, 1-ヘプタノール, 1-オクタノール, 1-デカノール) により十分に汚染された気泡の  $k_L$  を測定し、界面活性剤の吸着・脱離特性が物質移動に及ぼす影響を調べる。

第4章では、第2章及び第3章で得た汚染系気泡の実験データベースに基づき  $Sh$  相関式を構築する。また、下降流中に停滞させた汚染系気泡の長時間溶解過程を測定し、構築した相関式を用いて計算した気泡径の時間変化との比較を通じて本式の長時間気泡溶解過程に対する適用性を検証する。さらに、本式を用いて三次元 one-way 気

泡追跡法による鉛直円管内気液二相気泡流の数値予測を実施し、界面活性剤が物質移動を伴う気泡流に及ぼす影響を考察する。

第5章では本論文の結論を述べる。

## 第1章の参考文献

- [1] 石油学会編, 新版 石油精製プロセス, 講談社, 2014.
- [2] 化学工学会編, 化学工学便覧, 丸善, 1999.
- [3] T. Asano, F.L. Burton, H.L. Leverenz, R. Tsuchihashi, G. Tchobanoglous, *Water Reuse*, McGraw-Hill, 2007.
- [4] 柘植秀樹, 海野肇, 「泡」技術 使う、作る、排除する, 工業調査会, 2004.
- [5] 小嶋真平, スラリー気泡塔内流れに関する研究, 神戸大学博士論文, 2015.
- [6] 角田光雄, 界面活性剤の機能と利用技術, シーエムシー出版, 2000.
- [7] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1962.
- [8] R. Kurimoto, K. Hayashi, A. Tomiyama, Terminal velocity of clean and fully-contaminated drops in vertical pipes, *International Journal of Multiphase Flow*, 49, 8–23, 2013.
- [9] 高木周, 宇田東樹, 渡邊祐二, 松本洋一郎, 界面活性剤を含む水中を上昇する気泡の挙動(第1報, 定常挙動), 日本機械学会論文集(B編), 69, 2192–2199, 2003.
- [10] K. Koide, T. Hayashi, K. Sumino, S. Iwamoto, Mass transfer from single bubbles in aqueous solutions of surfactants, *Chemical Engineering Science*, 31, 471–484, 1976.
- [11] R. Clift, J. R. Grace, M. E. Weber, *Bubble, Drops and Particles*, Academic Press, 1978.
- [12] 細田将吾, 鉛直円管内単一気泡の物質移動に関する研究, 神戸大学博士論文, 2015.
- [13] K. Hayashi, A. Tomiyama, Effects of surfactant on terminal velocity of a Taylor bubble in a vertical pipe, *International Journal of Multiphase Flow*, 39, 78–87, 2012.
- [14] A. Koynov, J.G. Khinast, G. Tryggvason, Mass transfer and chemical reactions in bubble swarms with dynamic interfaces, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 51, 2786–2800, 2005.
- [15] S. Hosoda, S. Abe, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Mass transfer from a bubble in a vertical pipe, *International Journal of Heat and Mass transfer*, 69, 215–222, 2014.
- [16] N. Frössling, Über die Verdunstung Fallenden Tropfen (Evaporation of Falling Drops), *Gerlands Beitäge zur Geophysik*, 52, 170–216, 1938.
- [17] F. Takemura, A. Yabe, Rising speed and dissolution rate of carbon dioxide bubble in slightly contaminated water. *Journal of Fluid Mechanics*, 378, 319–334, 1999.
- [18] S.S. Alves, S.P. Orvalho, J.M.T. Vasconcelos, Effect of Bubble Contamination on Rise Velocity and Mass Transfer, *Chemical Engineering Science*, 60, 1–9, 2005.
- [19] D. Rosso, D.L. Huo, M.K. Stenstrom, Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer, *Chemical Engineering Science*, 61, 5500–5514, 2006.
- [20] R. Sardeing, P. Painmanakul, G. Hébrard, Effects of Surfactants on Liquid-side Mass Transfer Coefficients in Gas-liquid Systems: A First Step to Modeling, *Chemical*

- Engineering Science, 61, 6249–6260, 2006.
- [21] J.J. Boussinesq, Sur le pouvoir refroidissant d'un courant liquide ou gazeux, *Journal de Mathematiques Pures et Appliquees*, 1, 285–290, 1905.
- [22] 栗本遼, 鉛直円管内単一液滴の終端速度に関する研究, 神戸大学博士論文, 2013.
- [23] C.H Chang, E.I. Franses, Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 100, 1–45, 1995.
- [24] D.R. Raymond, S.A. Zieminski, Mass transfer and drag coefficients of bubbles rising in dilute aqueous solutions, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 17, 57–65, 1971.
- [25] A. García-Abuín, D. Gómez-Díaz, J.M. Navaza, B. Sanjurjo, Effect of surfactant nature upon adsorption in a bubble column, *Chemical Engineering Science*, 65, 4484–4490, 2010.
- [26] M. Filla, Gas Absorption from a Slug Held Stationary in Downflowing Liquid, *Chemical Engineering Science*, 22, 213–220, 1981.
- [27] K. Niranjana, M.A. Hashin, A.B. Pandit, J.F. Davidson, Liquid-Phase Controlled Mass Transfer from a Gas Slug. *Chemical Engineering Science*, 43, 1247–1252, 1988.
- [28] M.T. Sena Esteves, J.R.F. Guedes de Carvalho, Liquid-side mass transfer coefficient for gas slugs rising in liquids, *Chemical Engineering Science*, 48, 3497–3505, 1993.
- [29] S. Kastens, S. Hosoda, M. Schlüter, A. Tomiyama, Mass transfer from single Taylor bubbles in minichannels, *Chemical Engineering & Technology* 38, 1925–1932, 2015.
- [30] E.T. White, R.H. Beardmore, The velocity of rise of single cylindrical air bubbles through liquids contained in vertical tubes, *Chemical Engineering Science*, 17, 351–361, 1962.
- [31] R. Kurimoto, K. Hayashi, A. Tomiyama, Terminal velocity of a Taylor drop in a vertical pipe, *International Journal of Multiphase Flow*, 37, 241–251, 2011.
- [32] 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, 神戸大学博士論文, 2009.
- [33] S. Abe, H. Okawa, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Dissolution of a dioxide bubble in a vertical pipe, *Journal of Fluid Science and Technology*, 3, 667–677, 2008.
- [34] 玉井秀定, 富山明男, 三次元 One-Way 気泡追跡法に基づく未発達気泡・スラグ流の予測 (第1報, モデル及び計算例), *日本機械学会論文集 (B編)*, 70, 880–887, 2004.
- [35] 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*, 3, 59–63, 2001.

## 第2章

# 鉛直円管内単一気泡の物質移動に及ぼす 界面活性剤の影響

### 2.1 緒言

工業的に利用される液相には界面活性剤等の汚染物質が含まれることが多い[1,2]. 液相に界面活性剤を添加すると, 気泡に界面活性剤が吸着し界面張力が低下する. 吸着した界面活性剤は, 界面上の流れによって気泡後端側へ移流する. このため, 界面張力の勾配が生じマランゴニ力が作用する. 界面活性剤を含む液相中を上昇する気泡は, マランゴニ力により界面の流動が阻害され[3], 上昇速度が低下する[4]ことが知られている. また, 気泡に界面活性剤が吸着すると物質移動は著しく抑制される[5]. したがって, 界面活性剤が気泡の物質移動に及ぼす影響を把握しておくことは, 液相汚染の影響が無視できない環境における気泡-液相間物質移動の予測において重要である. 気泡からの物質移動に及ぼす界面活性剤の影響は, 主に無限静止液中気泡を対象に調べられている[5-8]. しかしながら, 工業上利用されることが多い管内を流動する気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を調べた研究は非常に少なく, 幅広い直径比 $\lambda$  (= 気泡径  $d$ /管内径  $D$ ) の汚染系気泡を対象とした実験データベースは見受けられない[9]. このため, 現状では界面活性剤が管内気泡の物質移動に及ぼす影響に関する知見はほとんどない.

本章では, 3種類の鉛直円管を用いて管内を上昇する単一気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を調べる. 水に界面活性剤(トリトン X-100)を添加し, 管内静止液中を上昇する二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )気泡の溶解実験を実施し, 様々な形状を有する管内汚染系気泡の物質移動係数 $k_L$ のデータベースを構築する. $k_L$ 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 $k_L$ の算出方法を示す. 次に, 様々な濃度の界面活性剤水溶液を用い, 汚染程度が物質移動に及ぼす影響を調べ, 十分に汚染された系における $k_L$ を測定する. さらに, 気泡に吸着した界面活性剤の気泡界面分布と $k_L$

の関係を検討するため、界面追跡法を用いてテイラー気泡界面の界面活性剤濃度分布を予測する。

## 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、貯水タンク、ポンプ（イワキ、MD-30R）から構成されている。試験部はフッ化エチレンプロピレン（FEP）樹脂製の鉛直円管とし、 $D = 12.5, 18.2, 25.0$  mm の 3 種類の円管を用いた。試験部はアクリル製ダクト内に挿入し、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製ダクト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  $\pm 0.05$  °C）を用いて一定に保つことで試験部内の溶液温度  $T$  を  $25 \pm 1.0$  °C に保った。温度はデジタル温度計（佐藤計量器、SK-1250MC：温度測定精度  $\pm 0.4$  °C）を用いて測定した。デジタル温度計は測定前に低音循環恒温水槽を用いて校正した。界面活性剤にはトリトン X-100（和光純薬工業、168-11805）を用いた。純水製造装置（Millipore, Elix 3.0）で精製した純水に界面活性剤を添加し十分に攪拌した。本実験に用いた界面活性剤の吸着・脱離特性は 2.2.4 項で述べる。

CO<sub>2</sub>（住友精化株式会社：純度 99.9 vol.%）は、ボンベからシリンジ（HAMILTON, 1.0, 5.0 ml; TERUMO, 10 ml）を用いて採取し、下部タンクに注入した。注入した CO<sub>2</sub> は下部タンク内に設置した半球形カップに一度溜め、カップを回転させることで単一気泡として試験部に投入した。実験毎の試験部内液相中 CO<sub>2</sub> 濃度を一定に保つため、CO<sub>2</sub> を試験部に投入する前にポンプを用いて装置内の液相を循環した。

管内静止液中を上昇する気泡を 2 台の高速度ビデオカメラ（Integrated Design Tool, M3）を用いて互いに直交する二方向から撮影した。上部タンク水面から撮影開始位置までの距離  $L$  は 1900 mm とした。試験部断面を図 2.2 に示す。側方光源により気泡界面で生じる反射・散乱光を低減させるため、光源には赤色・緑色の LED（ROHM, SLI-580UT3F; NICHIA, NSPG510AS）を用い、それぞれのカメラの前面に対向する LED の光の波長のみを通す光学フィルタ（株式会社ケンコー、MCPO1, MCR1）を取り付けた。撮影条件はフレームレート 250 frame/s, 露光時間 1 ms とし、解像度は 0.04–0.05 mm/pixel とした。カメラと LED を  $z$  軸ステージアクチュエータ（SUS, SA-S6AM）に取り付けて管内を上昇する気泡を追跡しながら撮影を行なった。追跡区間は  $0 \leq z \leq 500$  mm とし、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

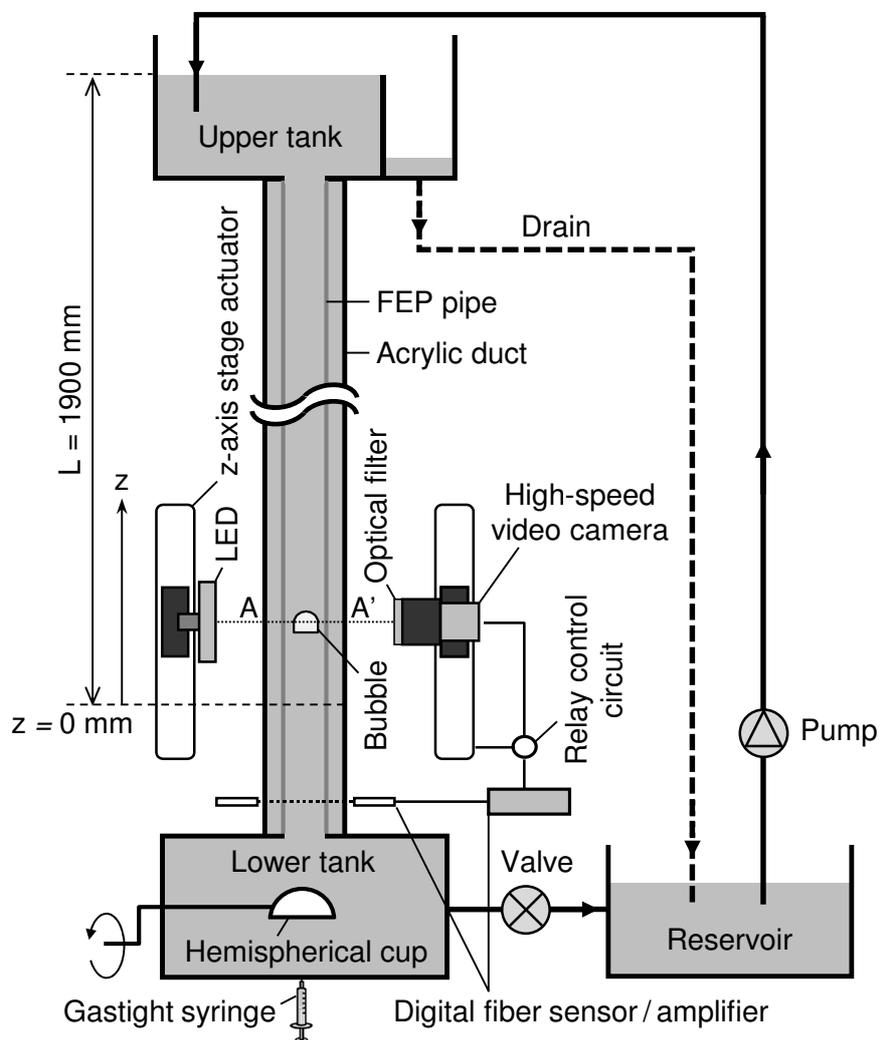


図 2.1 実験装置

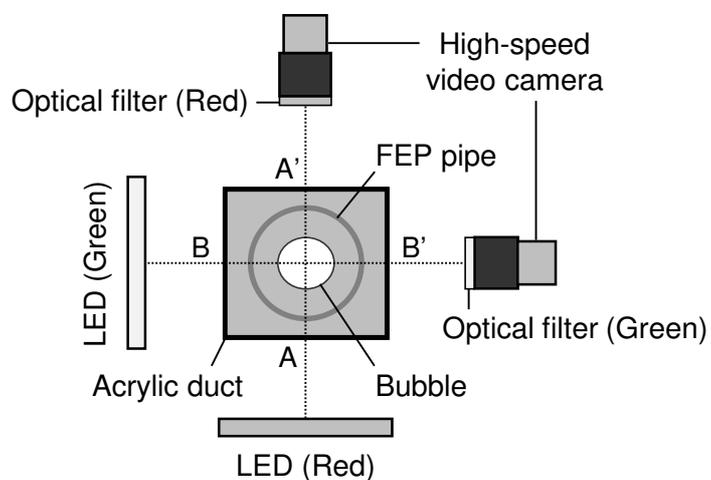


図 2.2 試験部断面

作するように設定した。4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。撮影開始位置の上流（下方）にファイバセンサ（OMRON, E32-T16WR）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。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ー（Panasonic, ATL5111）を設けて気泡が撮影範囲内に入った時点でアクチュエータが動き出すように設定した。

### 2.2.2 気泡径及び上昇速度測定方法

静止液中を上昇する鉛直円管内単一気泡の気泡径及び気泡上昇速度の算出方法を以下に述べる。細田ら[10,11]は、鉛直円管内を上昇する様々な形状の気泡に対して、二方向からの気泡撮影画像に画像処理[12]を施し球体積等価直径  $d$  及び気泡上昇速度算  $V_B$  を算出した。本研究では、彼らの手法を用いて対象とする気泡径範囲の  $d$  及び  $V_B$  を算出する。画像処理は以下の手順で行なう。

- (1) 2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及び側面画像をステレオ撮影する（**図 2.3(a)**）。
- (2) 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  $L_{Ri}$ ,  $L_{Gi}$ ）とする。また、楕円板の厚さ  $\delta_e$  は気泡画像の 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  $\Theta_B$  及び  $d$  は次式で求められる。

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

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検証した。清浄系空気泡（ $D = 25.0, 12.5$  mm）及び汚染系空気泡（ $D = 25.0$  mm）の気泡径の時間変化及び撮影画像を**図 2.4, 2.5**に示す。それぞれ初期気泡径  $d_m$  は 5.8 mm とした。図中  $\tau$  は撮影開始時刻を 0 s とした時間、白丸は二方向から撮影した画像に本処理手法を施し算出した気泡径、三角及び四角は各々一方向画像から算出した気泡径、実線は真値であ

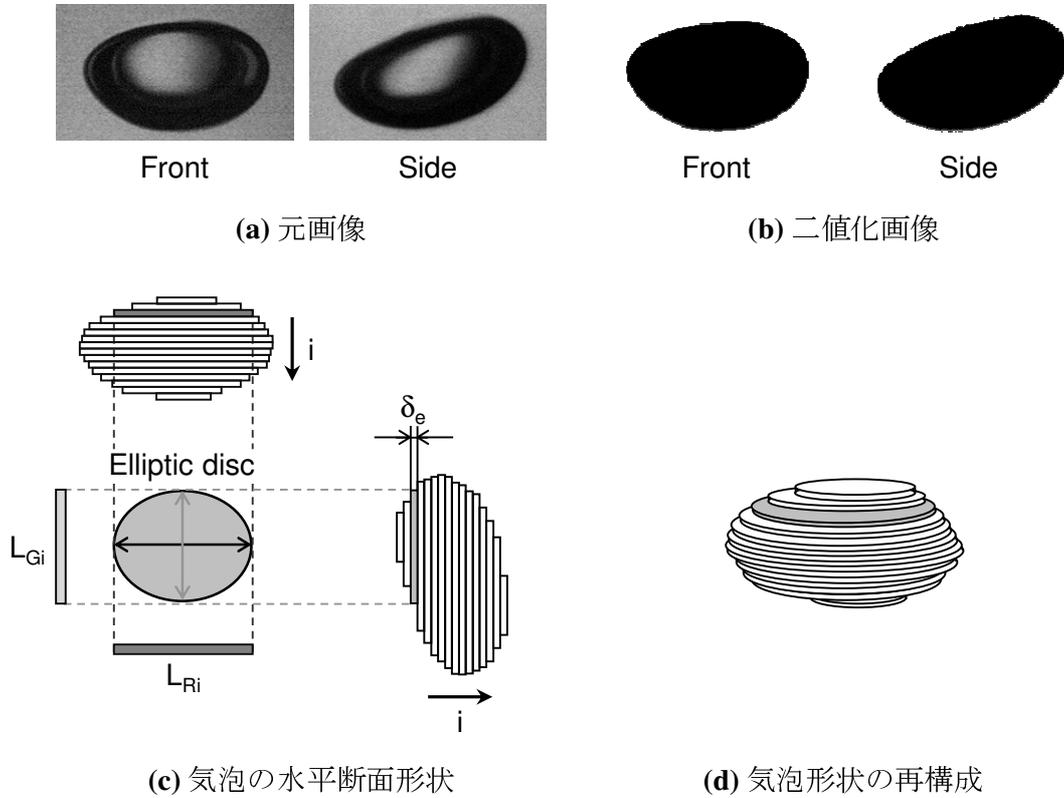


図 2.3 撮影画像の処理方法

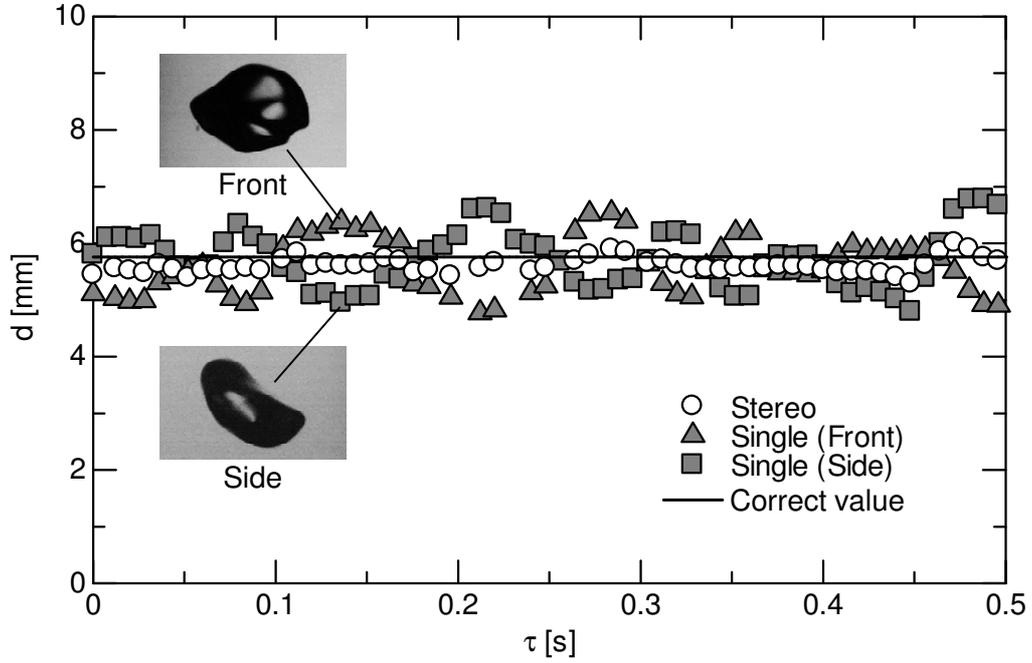
る。一方向画像から気泡径を算出する場合、気泡の水平断面の形状を円と仮定した。二方向画像から算出した気泡径は、一方向画像から算出した気泡径よりも精度が良い。汚染系気泡は形状変化が小さく、気泡界面の界面張力波が抑制されるため、清浄系気泡に比べ気泡径算出精度は高い(図 2.4(b))。また、管径が小さくなると気泡の横方向の運動が抑制されるため、一方向画像から算出した気泡径でもばらつきが小さい(図 2.5)。

図 2.6 に、管内静止液中を上昇する  $\text{CO}_2$  気泡の鉛直方向座標  $z_B$  の時間変化を例示する。テイラー気泡の  $z_B$  は気泡先頭座標とした。小気泡では気泡の形状変化が大きいため、気泡重心座標を  $z_B$  とした。小気泡の重心座標は次式で求められる。

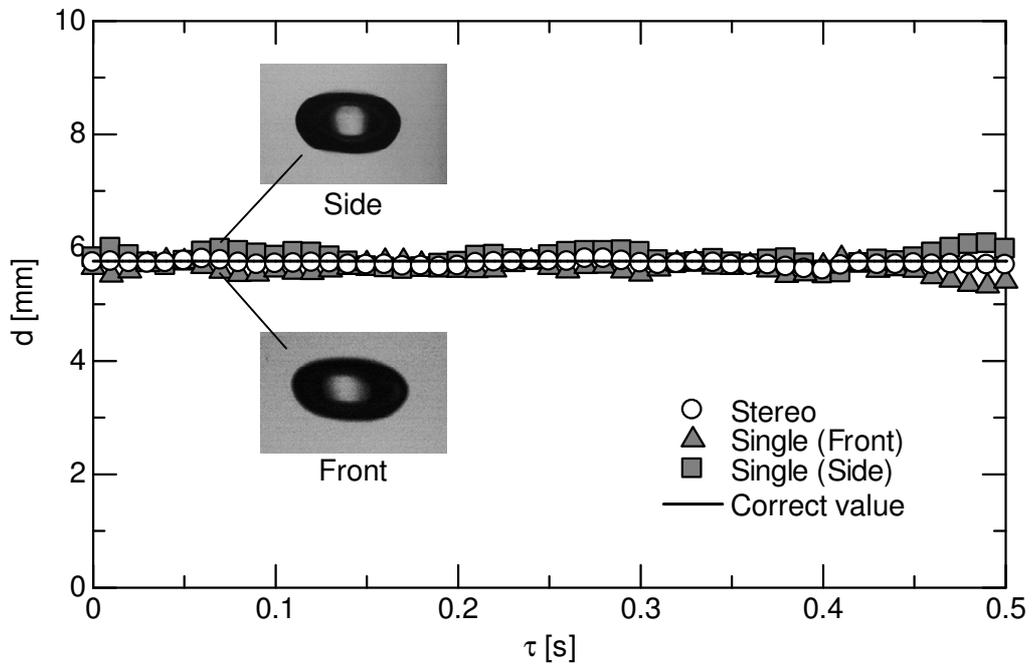
$$\frac{\pi d^3}{6} z_B = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\pi L_{Ri} L_{Gi} \delta_e}{4} \right) z_i \quad (2.2)$$

ここで、 $z_i$  は  $i$  番目の楕円板の鉛直方向重心位置(円板の中心)である。 $z_B$  の時間変化より最小二乗法を用いて線形補間式を求め、傾きを  $V_B$  とした。

本実験で測定した  $d$  の範囲は  $5 \leq d \leq 25 \text{ mm}$  であり、 $D = 12.5, 18.2, 25.0 \text{ mm}$  における



(a) 清浄系



(b) 汚染系

図 2.4 空気泡の気泡径時間変化 ( $D = 25.0$  mm)

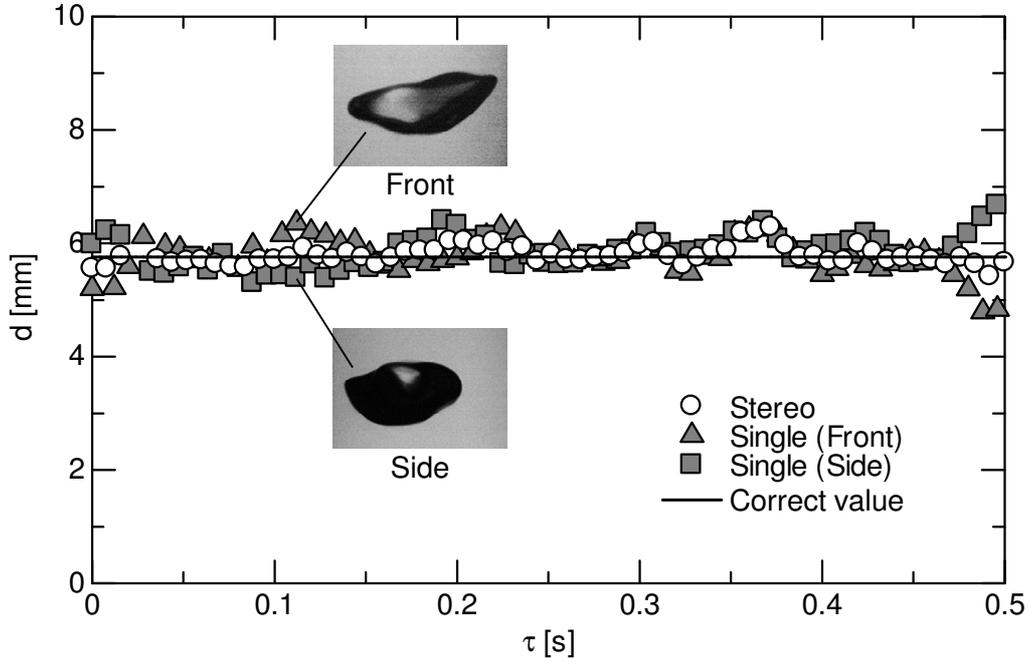


図 2.5 空気泡の気泡径時間変化 ( $D = 12.5$  mm)

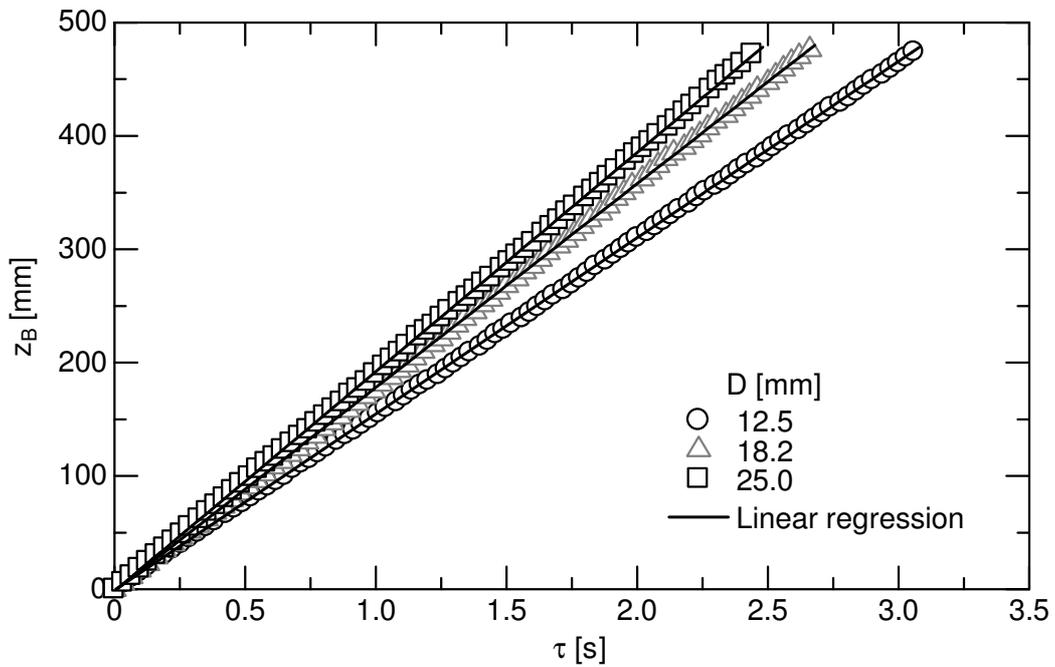


図 2.6 気泡鉛直座標位置の時間変化 ( $d_{in} = 8.3$  mm)

$\lambda$ の範囲はそれぞれ 0.41–1.7, 0.35–1.4, 0.22–0.92 である。本実験で測定した  $V_B$  の範囲は  $0.09 \leq V_B \leq 0.22$  m/s である。  $d, z_B, V_B$  の 95 %信頼水準での不確かさは各々  $\pm 2.1$  %,  $\pm 0.027$  %,  $\pm 0.20$  % である。

### 2.2.3 物質移動係数算出方法

気泡径の時間変化から物質移動係数を求める方法を以下に述べる。ここで、液相中溶存ガスの気泡内への輸送量は、撮影時間が短いため少量であるので無視する。

単一  $\text{CO}_2$  気泡の物質量  $n$  の時間変化率は、次式で与えられる。

$$\frac{dn}{dt} = -\pi d^2 k_L (C_S - C_L) \quad (2.3)$$

ここで、 $t$  は時間、 $C_S$  は気泡界面における  $\text{CO}_2$  濃度、 $C_L$  は液相中の  $\text{CO}_2$  濃度である。 $C_L$  は  $C_S$  に比べて非常に小さいため無視できると仮定する。 $C_S$  はヘンリーの法則により次式で与えられる。

$$PX = \frac{C_S}{C_S + C_{\text{H}_2\text{O}}} H \quad (2.4)$$

ここで、 $P$  は気泡内圧、 $X$  は気相内モル分率、 $C_{\text{H}_2\text{O}}$  は水のモル濃度 ( $55.4 \text{ kmol/m}^3$ ,  $298 \text{ K}$ ,  $101.3 \text{ kPa}$ ) ,  $H$  はヘンリー定数である。上式より、 $C_S$  は次式で与えられる。

$$C_S = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} PX}{H - PX} \quad (2.5)$$

ここで、 $X$  は気泡体積と気泡内ガス濃度の関係式[13,14]より算出した (付録 A.1)。  $P$  は次式で表せる。

$$P(z) = P_{\text{atm}} + \rho_L g(L - z) + \frac{4\sigma}{d} \quad (2.6)$$

ここで、 $P_{\text{atm}}$  は大気圧、 $\rho_L$  は液相密度、 $g$  は重力加速度、 $\sigma$  は界面張力である。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。

$$P(z) = P_{\text{atm}} + \rho_L g(L - z) \quad (2.7)$$

式(2.5)を式(2.3)に代入すると、次式を得る.

$$k_L = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{H - PX}{C_{H_2O} PX} \frac{dn}{dt} \quad (2.8)$$

CO<sub>2</sub>が理想気体の状態方程式 ( $PX\pi d^3/6 = nRT$ ) に従うと仮定すると、物質量の時間変化は次式で表せる.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi}{6RT} \frac{d(PXd^3)}{dt} \quad (2.9)$$

ここで、 $R$  は一般ガス定数である. 式(2.9)を式(2.8)に代入すると、次式を得る.

$$k_L = \frac{(H - P_{12}X_{12})(P_2X_2d_2^3 - P_1X_1d_1^3)}{6RT(t_2 - t_1)d_{12}^2C_{H_2O}P_{12}X_{12}} \quad (2.10)$$

ここで、添字 1, 2, 12 はそれぞれ撮影開始時の時間  $t_1$ , 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 2.7 に、管内静止溶液中を上昇する CO<sub>2</sub> 気泡の気泡径時間変化 ( $d_{in} = 8.3$  mm,  $D = 12.5$  mm) の一例を示す. 気泡径変化はほぼ直線的であるため、最小二乗法を用いて線形補間し、気泡径  $d_1$ ,  $d_2$  を補間式より算出し

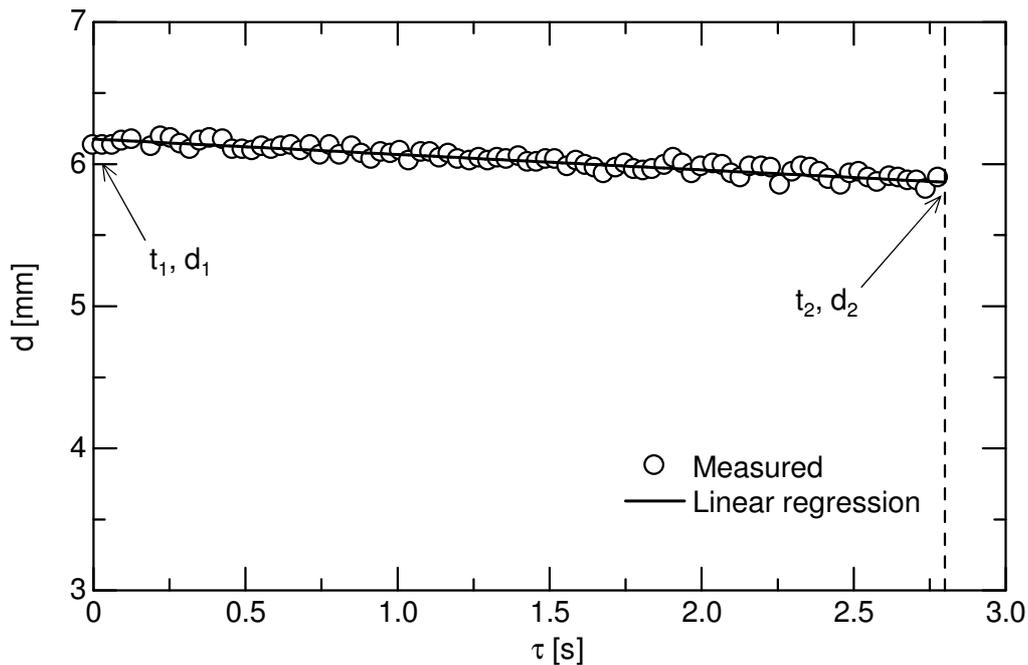


図 2.7 気泡径時間変化 ( $d_{in} = 8.3$  mm,  $D = 12.5$  mm)

表 2.1 水の物性値 (298 K, 101.3 kPa) [15]

$\rho_L$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\nu_L$ [m <sup>2</sup> /s]	$\sigma$ [N/m]
998	$8.84 \times 10^{-7}$	0.072

表 2.2 水に対する CO<sub>2</sub> の物性値 (298 K, 101.3 kPa) [15,16]

$H$ [GPa]	$C_S$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$C_L$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$D_L$ [m <sup>2</sup> /s]	$Sc$
0.166	34	0.011	$1.9 \times 10^{-9}$	470

た. また,  $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$  とした. 圧力  $P_1, P_2, P_{12}$  は各時刻における  $z_B$  を式(2.7)に代入して算出した. 測定した  $k_L$  よりシャーウッド数  $Sh$  を算出する.

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

ここで,  $D_L$  は拡散係数である.  $k_L$  算出に用いた水及び水に対する CO<sub>2</sub> の物性値[15,16] を表 2.1, 2.2 に示す. ここで,  $\nu_L$  は動粘性係数,  $Sc$  は次式で定義されるシュミット数である.

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_L} \quad (2.12)$$

## 2.2.4 界面活性剤の吸着・脱離特性

界面活性剤は, 水に溶解した際に電離してイオンになるイオン性界面活性剤とイオンにならない非イオン性界面活性剤に大別される. トリトン X-100 は代表的な非イオン性界面活性剤であり, 既存の汚染系気泡に関する研究[4,17]によく用いられている. 液相内の界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度 (CMC) に達すると, ミセルが形成され液相物性に大きく影響を及ぼす. トリトン X-100 は界面への吸着能が高く脱離能が低い特性を有するため, 液相の密度や粘度及び溶解度が変化しない程度の少ない添加量でも十分に界面活性効果を得ることができる.

トリトン X-100 の吸着・脱離特性[18]を表 2.3 に示す. ここで,  $k_{ad}$  は吸着速度係数,  $k_{de}$  は脱離速度係数,  $\Gamma_m$  は気泡界面での界面活性剤の飽和濃度である. 本実験では, 気泡が十分に汚染される界面活性剤濃度  $C_{sol}$  を調べるため,  $C_{sol} = 0.5\text{--}20$  mmol/m<sup>3</sup> とした. 本  $C_{sol}$  における界面活性剤の質量濃度は付録 A.2 に示す. Sardeing ら[8]は, 界面活性剤の吸着・脱離特性を Langmuir モデル[19]に基づき以下のように評価している.

表 2.3 トリトン X-100 の吸着・脱離特性[18]

$k_{ad}$ [ $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ]	$k_{de}$ [1/s]	$\Gamma_m$ [ $\text{mol}/\text{m}^2$ ]
50	0.033	$2.9 \times 10^{-6}$

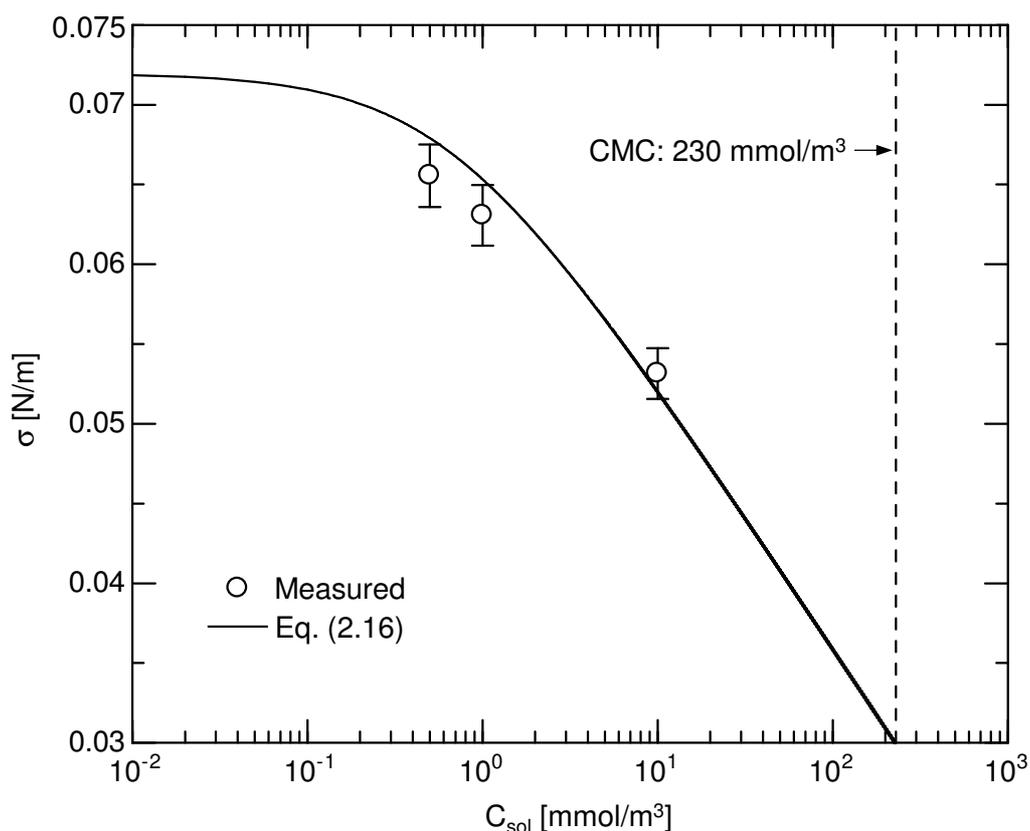


図 2.8 空気-トリトン X-100 水溶液系の界面張力

$$j = k_{ad} C_{sol} (\Gamma_m - \Gamma) - k_{de} \Gamma \quad (2.13)$$

ここで、 $j$  は気泡界面への界面活性剤のモル流束である。界面活性剤の気泡界面における静的な吸着・脱離平衡濃度 $\Gamma_{eq}$ は、式(2.13)において $j=0$ とおくことで得られる。

$$\Gamma_{eq} = \Gamma_m \left( \frac{k_{ad} C_{sol}}{k_{ad} C_{sol} + k_{de}} \right) = \Gamma_m \left( \frac{La}{La + 1} \right) \quad (2.14)$$

また、界面被覆率  $Se$  は次式で定義される。

$$Se = \frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_m} = \frac{La}{La+1} \quad (2.15)$$

ここで、 $La$  ( $= k_{ad}C_{sol}/k_{de}$ ) はラングミュア数であり、本実験条件における  $La$  の範囲は  $0.76 < La < 30$  である。したがって、高  $C_{sol}$  において界面活性剤は吸着が脱離に比べて支配的となる。

$C_{sol} = 0.5, 1.0, 10 \text{ mmol/m}^3$  における界面張力  $\sigma$  を図 2.8 に示す。図中の実線は次の Gibbs の吸着等温式[19]に基づく理論値である。

$$\sigma = \sigma_c - RT\Gamma_m \ln(1+La) \quad (2.16)$$

ここで、 $\sigma_c$  は清浄な界面における界面張力 ( $\sigma_c = 0.072 \text{ N/m}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) である。測定結果は理論値と概ね一致している。トリトン X-100 の CMC は  $230 \text{ mmol/m}^3$  である[18]ことから、本実験における  $C_{sol}$  は CMC に比べ十分に低いといえる。 $\sigma$  の測定方法は付録 A.3 に示す。

## 2.3 鉛直円管内汚染系単一気泡の物質移動

### 2.3.1 界面活性剤濃度の影響

図 2.9 に、様々な  $Se$  における  $Sh$  を示す ( $d = 7 \text{ mm}$ ,  $D = 12.5 \text{ mm}$ )。楕円形気泡の  $Sh$  ( $k_L$ ) は、 $Se < 0.8$  において  $Se$  増加とともに単調に減少している。しかしながら、 $Se > 0.8$  において  $Sh$  ( $k_L$ ) は  $Se$  ( $C_{sol}$ ) に依存せず同程度となっている。したがって、本  $Se$  ( $C_{sol}$ ) 範囲において気泡は十分に汚染され、 $C_{sol}$  は物質移動に影響を及ぼさない。

各  $Se$  における気泡レイノルズ数  $Re$  を図 2.10 に示す。ここで、 $Re$  は次式で定義される。

$$Re = \frac{V_B d}{\nu_L} \quad (2.17)$$

$Re$  は  $Se$  増加に伴い単調に減少しており、物質移動に影響がない範囲においても  $Se$  に依存している。これは、この  $d$  の範囲において  $\sigma$  が気泡運動に及ぼす影響が大きく、 $\sigma$  低下に伴い  $V_B$  が低下するためである[20,21]。また、本実験系における  $Sc$  は 470 ( $\gg 1$ ) であることから、気泡周囲の濃度境界層は速度境界層に比べて非常に薄くなる。したがって、本系において  $C_{sol}$  増加による  $V_B$  の変化が  $k_L$  に及ぼす影響は小さい。このため、 $V_B$  が  $C_{sol}$  増加に伴い低下する  $C_{sol}$  範囲においても  $k_L$  は一定となり、本  $C_{sol}$

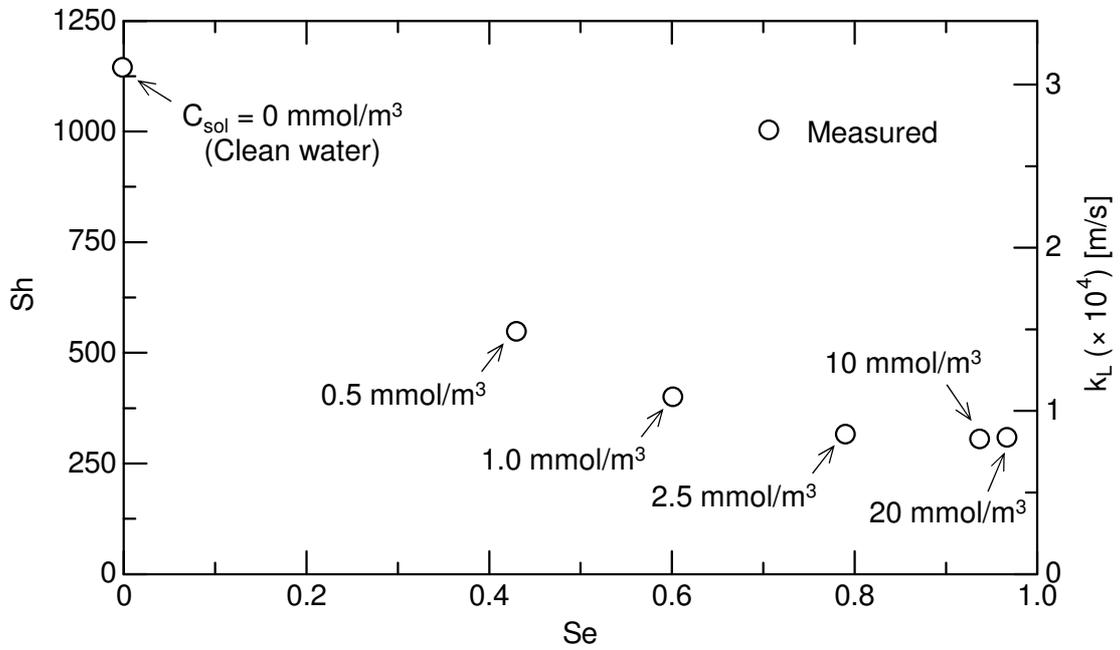


図 2.9 様々な界面被覆率におけるシャーウッド数 ( $d = 7 \text{ mm}$ ,  $D = 12.5 \text{ mm}$ )

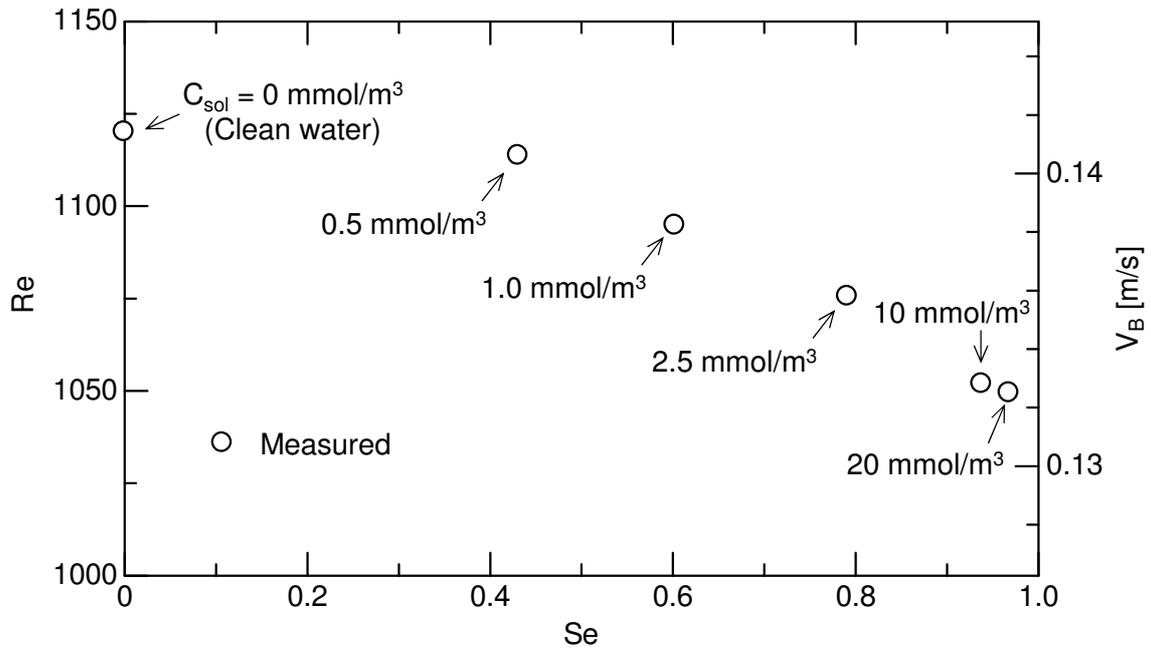


図 2.10 様々な界面被覆率における気泡レイノルズ数 ( $d = 7 \text{ mm}$ ,  $D = 12.5 \text{ mm}$ )

範囲において気泡は十分に汚染されているといえる。以降では、気泡が十分に汚染される  $C_{sol} = 10 \text{ mmol/m}^3$  における測定結果について述べる。なお、中程度に汚染された気泡の  $Sh$  の評価方法は付録 A.4 で検討する。

### 2.3.2 気泡形状及び上昇速度

図 2.11 に、管内の清浄系及び汚染系気泡の撮影画像を例示する。本実験における  $\lambda$  の範囲 ( $0.2 < \lambda < 1.7$ ) において、楕円形、揺動形、冠球形、砲弾形のテイラー気泡等の様々な気泡形状が確認された。 $\lambda$  が小さい楕円形気泡 (図 2.11(a)) は、管内を揺動しながら上昇し、気泡形状及び気泡の横方向重心位置は時間とともに変動する。清浄系気泡は、気泡界面に界面張力波が形成されている。一方、汚染系気泡は界面活性剤により形状変化が抑制され、界面張力波が減衰している[22]。界面活性剤の気泡界面への吸着による形状変化及び界面張力波の抑制効果は、 $C_{sol}$  増加とともに大きくなることが確認された。気泡が冠球形 (図 2.11(b)) になると、管壁の存在により揺動が抑えられ、気泡は管軸に沿って上昇している。界面張力波は、楕円形気泡と同様に汚染系気泡では界面活性剤により抑制されている。 $\lambda$  が十分に大きくなると、テイラー気泡となる (図 2.11(c))。清浄系テイラー気泡では、底部で生じた界面張力波が気泡上方へ伝播し、側面で減衰している[23]。汚染系テイラー気泡では気泡側面及び底部の界面張力波が著しく抑制されている。細田ら[10,24]は、気泡底部の界面張力波はテイラー気泡全体の物質移動にほとんど影響を及ぼさないことを報告している。

$D = 12.5, 25.0 \text{ mm}$  における清浄系及び汚染系気泡の  $V_B$  を図 2.12, 2.13 に示す。図中の  $d_T$  は気泡が楕円形状からテイラー気泡へ遷移し始める気泡径であり、網掛領域はその遷移域を示す。 $d_T$  は管径に依存し、管径が大きくなるに伴い直径比  $\lambda_T (= d_T/D)$  は小さくなる ( $\lambda_T = 0.74 (D = 12.5 \text{ mm}), 0.67 (18.2 \text{ mm}), 0.55 (25.0 \text{ mm})$ )。また、遷移域の範囲は管径ごとに異なる。

楕円形-揺動形気泡の  $V_B$  は  $\lambda$  増加に伴い低下し、気泡がテイラー気泡になると  $\lambda$  に依らずほぼ一定速度となる。汚染系気泡の  $V_B$  は、 $\lambda < 0.55$  において清浄系気泡に比べ低下している。これは、気泡界面にマランゴニ力が作用するためである[3]。一方、 $0.55 < \lambda < \lambda_T$  において界面活性剤の影響は小さくなり、汚染系気泡の  $V_B$  は清浄系気泡と同程度となる。この  $\lambda$  範囲では、無限静止液中において慣性力が支配的になり、界面張力が  $V_B$  に及ぼす影響が小さくなる。このため、汚染系気泡と清浄系気泡の  $V_B$  は同程度となったと考えられる。気泡は遷移域において冠球形となり、形状が大きく変動しながら上昇する。この領域において、界面活性剤が  $V_B$  に及ぼす影響は再び大きくなり、汚染系気泡の  $V_B$  は清浄系気泡と異なる。気泡がテイラー気泡になると、清浄系気泡、汚染系気泡ともに  $V_B$  は同程度となる。なお、付録 A.5 に示すように

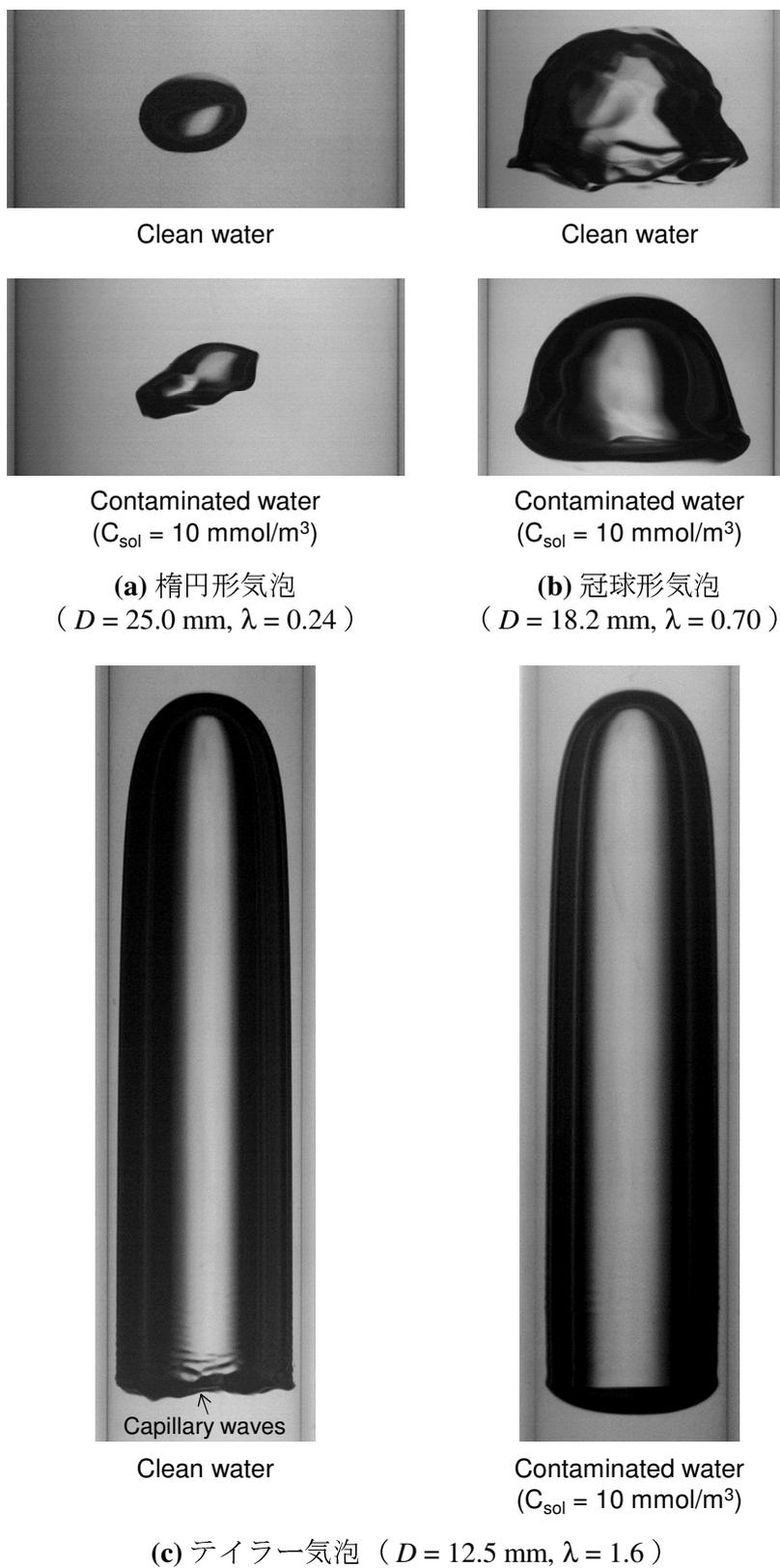
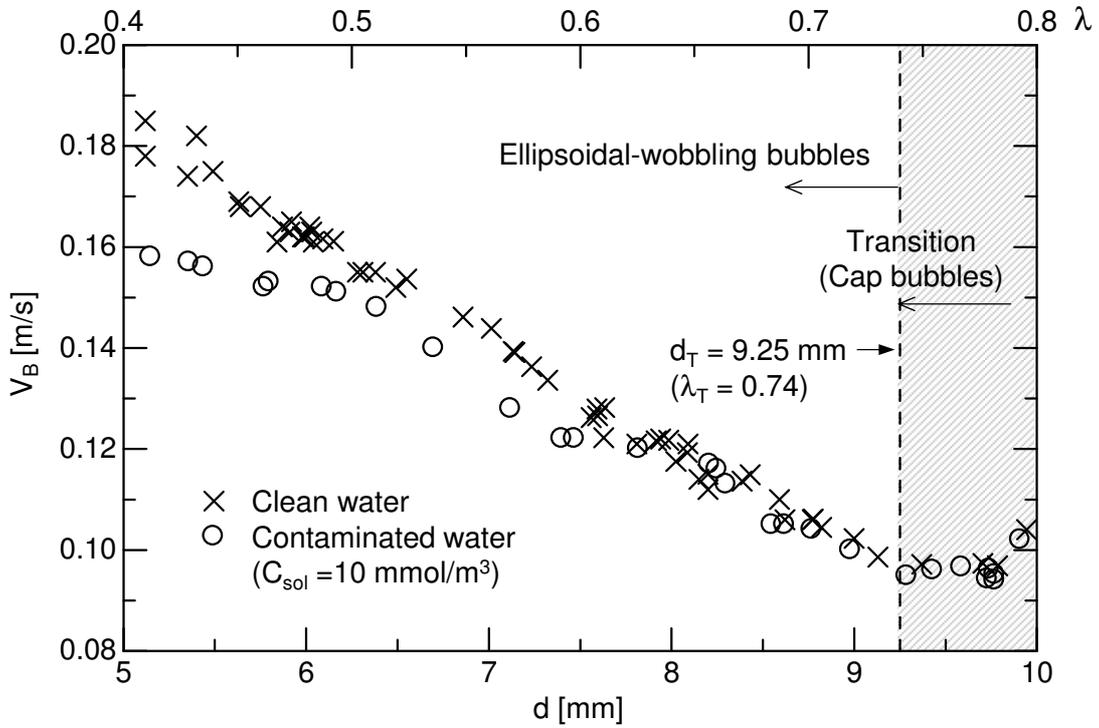
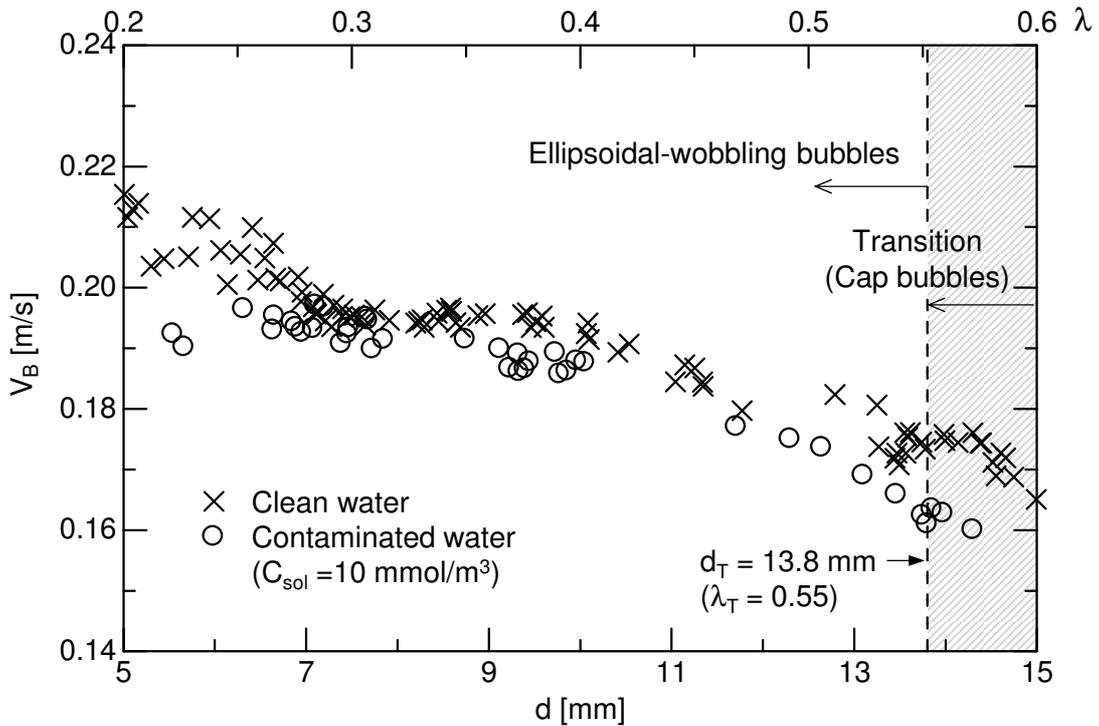


図 2.11 管内清浄系及び汚染系気泡の代表的形状

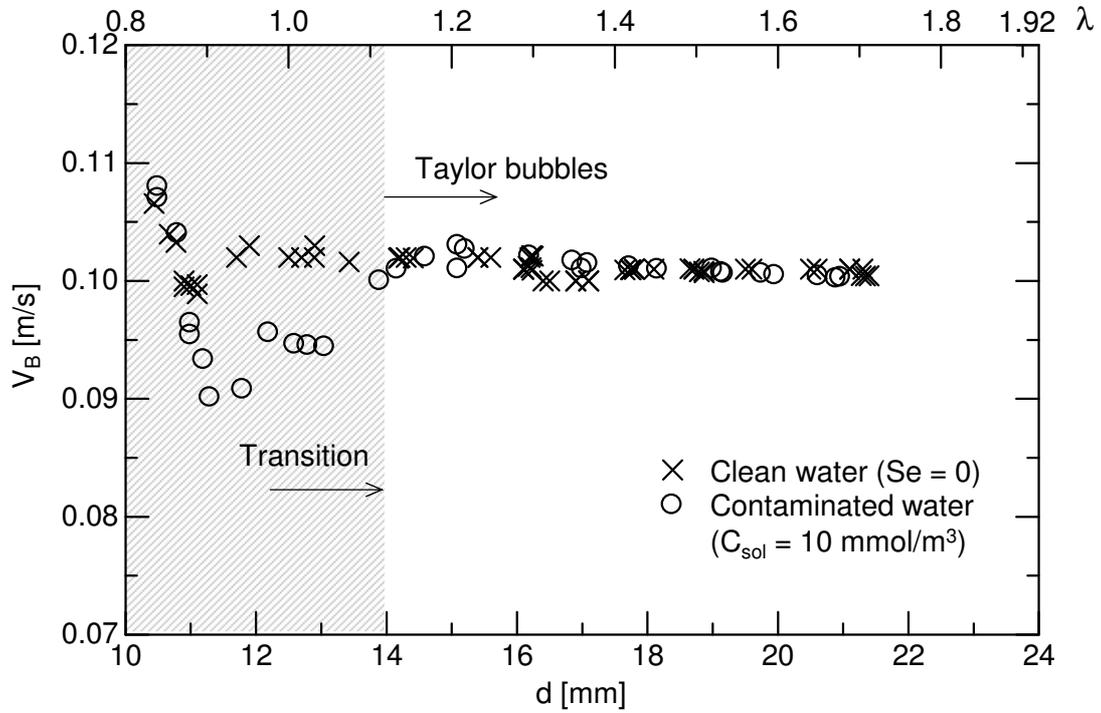


(a)  $D = 12.5$  mm

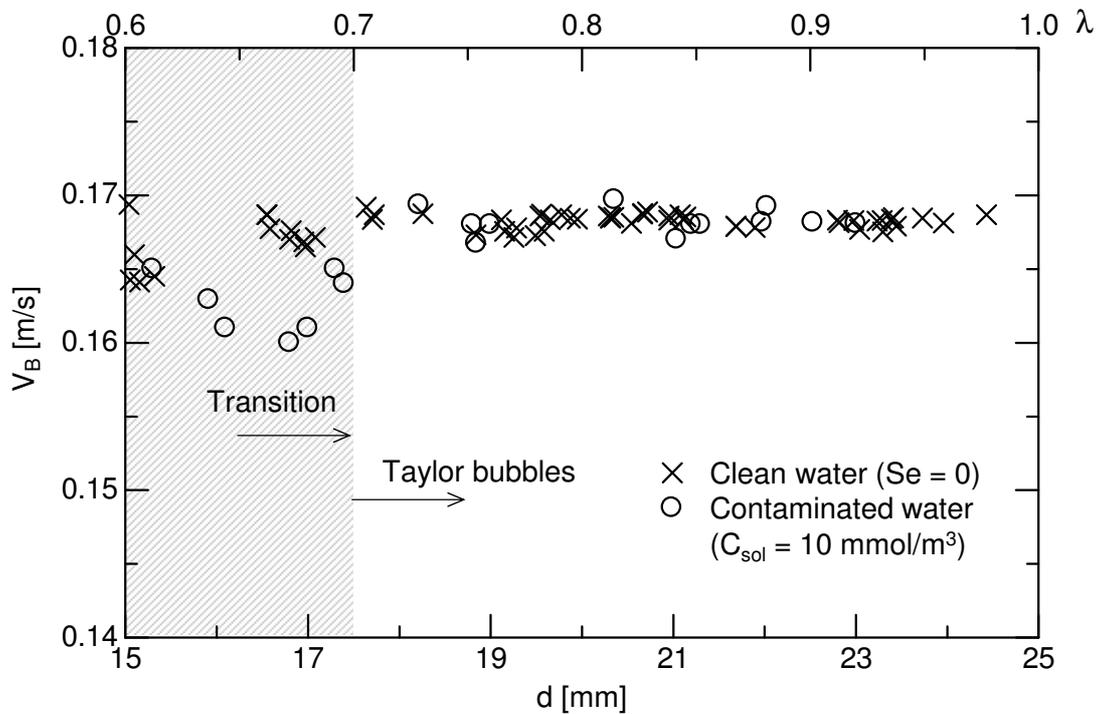


(b)  $D = 25.0$  mm

図 2.12 清浄系及び汚染系楕円形気泡の上昇速度



(a)  $D = 12.5$  mm



(b)  $D = 25.0$  mm

図 2.13 清浄系及び汚染系テイラー気泡の上昇速度

$D = 18.2 \text{ mm}$  においても同様の結果が得られた。

### 2.3.3 物質移動係数

$D = 12.5, 25.0 \text{ mm}$  における清浄系及び汚染系楕円形気泡の  $k_L$  を図 2.14 に示す。楕円形気泡は管径が大きくなると横方向の運動が大きくなるため、 $D$  増加とともに測定値のばらつきが大きくなる。清浄系気泡の  $k_L$  は  $\lambda$  増加に伴い低下している。界面活性剤は楕円形気泡の物質移動に大きく影響を及ぼしており、汚染系気泡の  $k_L$  は清浄系気泡に比べて著しく低下している。また、汚染系気泡の  $k_L$  は  $\lambda$  に依らずほぼ一定である。

$D = 18.2 \text{ mm}$  においても同様の結果が得られた（付録 A.5）。

図 2.15 に、清浄系及び汚染系テイラー気泡の  $k_L$  ( $D = 12.5, 25.0 \text{ mm}$ ) を示す。界面活性剤はテイラー気泡の物質移動に対しても影響を及ぼし、汚染系テイラー気泡の  $k_L$  は低下している。しかし、汚染系テイラー気泡の  $k_L$  は  $\lambda$  増加とともに高くなり、高  $\lambda$  範囲 ( $\lambda > 1.5, D = 12.5 \text{ mm}$ ) において清浄系気泡の  $k_L$  と同程度となっている。この要因は次節で考察する。付録 A.5 に示すように、 $D = 18.2 \text{ mm}$  においても汚染系テイラー気泡の  $k_L$  は  $\lambda$  増加とともに増加した。

## 2.4 テイラー気泡界面の界面活性剤濃度分布

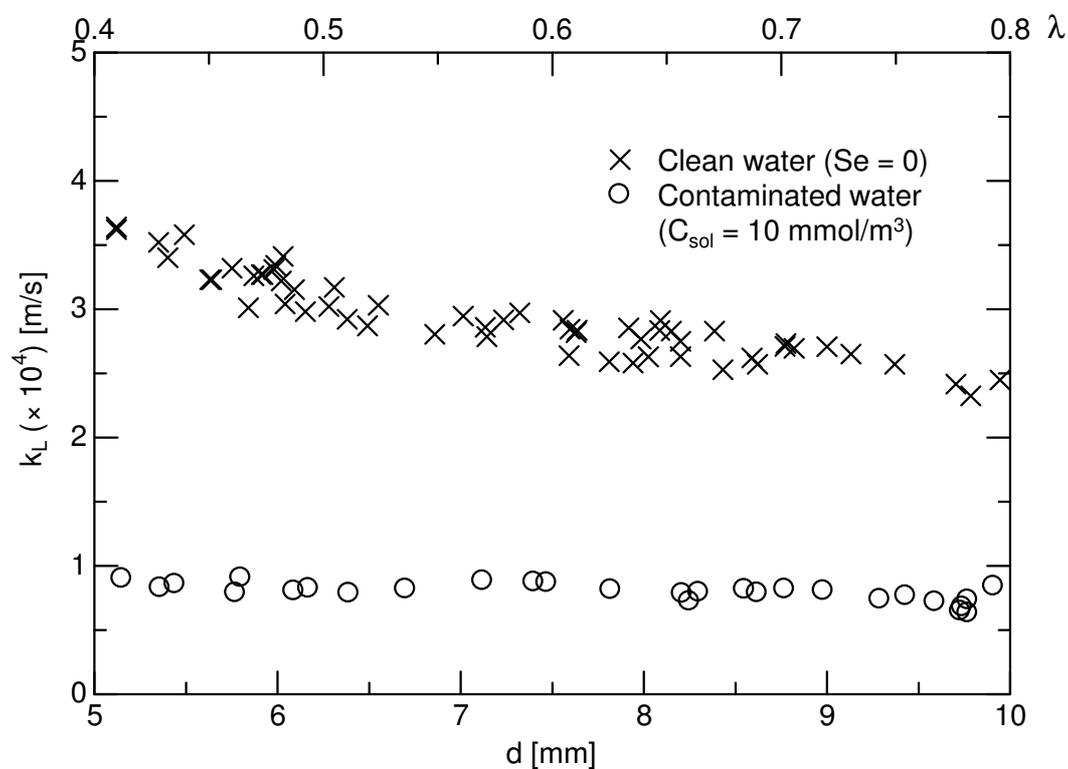
### 2.4.1 界面活性剤の輸送及び吸着・脱離を考慮した界面追跡法

2.3.3 項で述べたように、汚染系テイラー気泡の  $k_L$  は  $\lambda$  増加に伴い清浄系気泡の値に近づき、 $D = 12.5 \text{ mm}$  において  $\lambda$  が十分に大きくなると界面活性剤は物質移動にほとんど影響を及ぼさなくなる。Hayashi & Tomiyama [25] は、界面活性剤の輸送及び吸着・脱離を考慮した界面追跡法を提案し、汚染系テイラー気泡の上昇速度を調べている。彼らの計算手法は気液間の物質輸送系を考慮していないが、気泡界面の界面活性剤濃度分布を予測できる。そこで、本手法を用いてテイラー気泡界面の界面活性剤濃度分布を予測し、物質移動との関係を調べる。彼らの計算手法を以下に述べる。

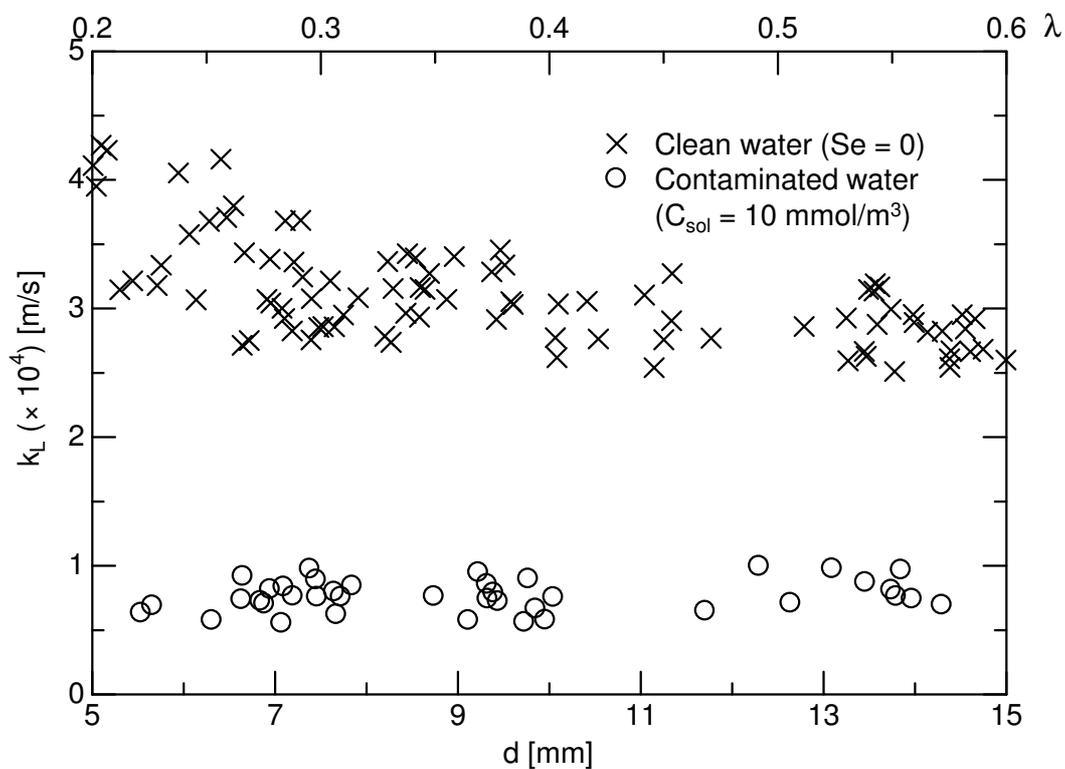
#### 2.4.1.1 基礎方程式

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、各々次式で与えられる。

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad (2.18)$$



(a)  $D = 12.5$  mm



(b)  $D = 25.0$  mm

図 2.14 清浄系及び汚染系楕円形気泡の物質移動係数

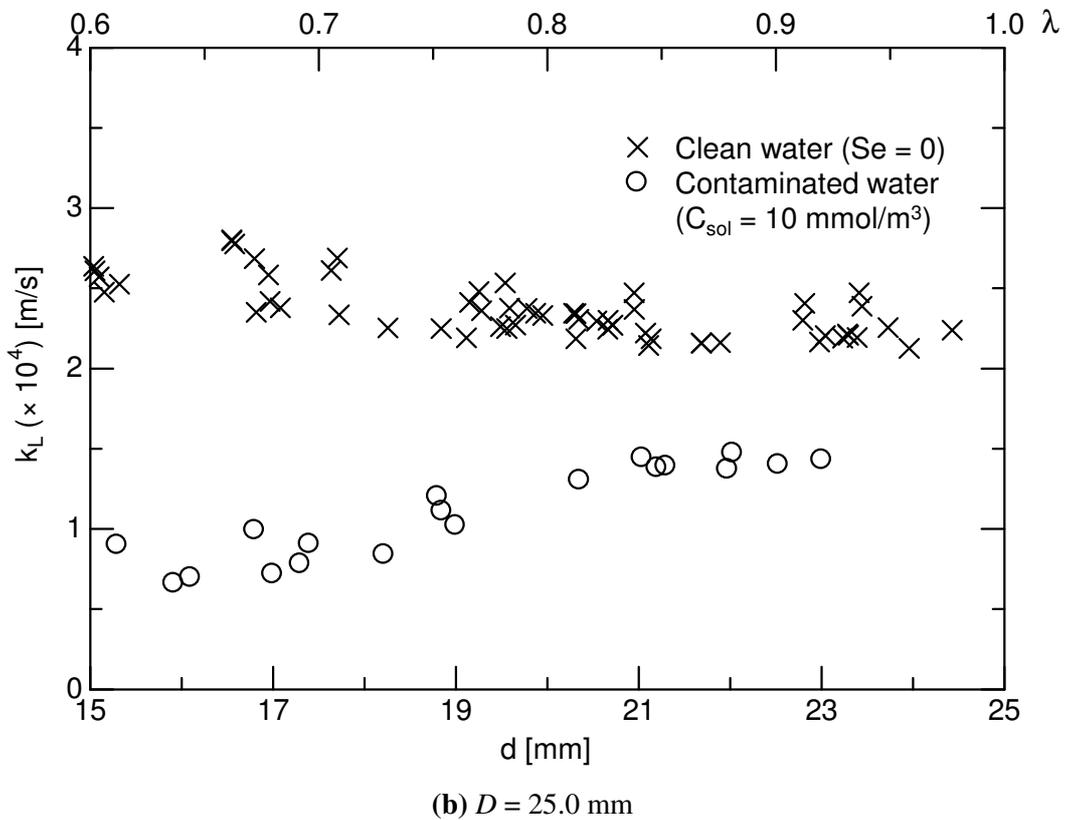
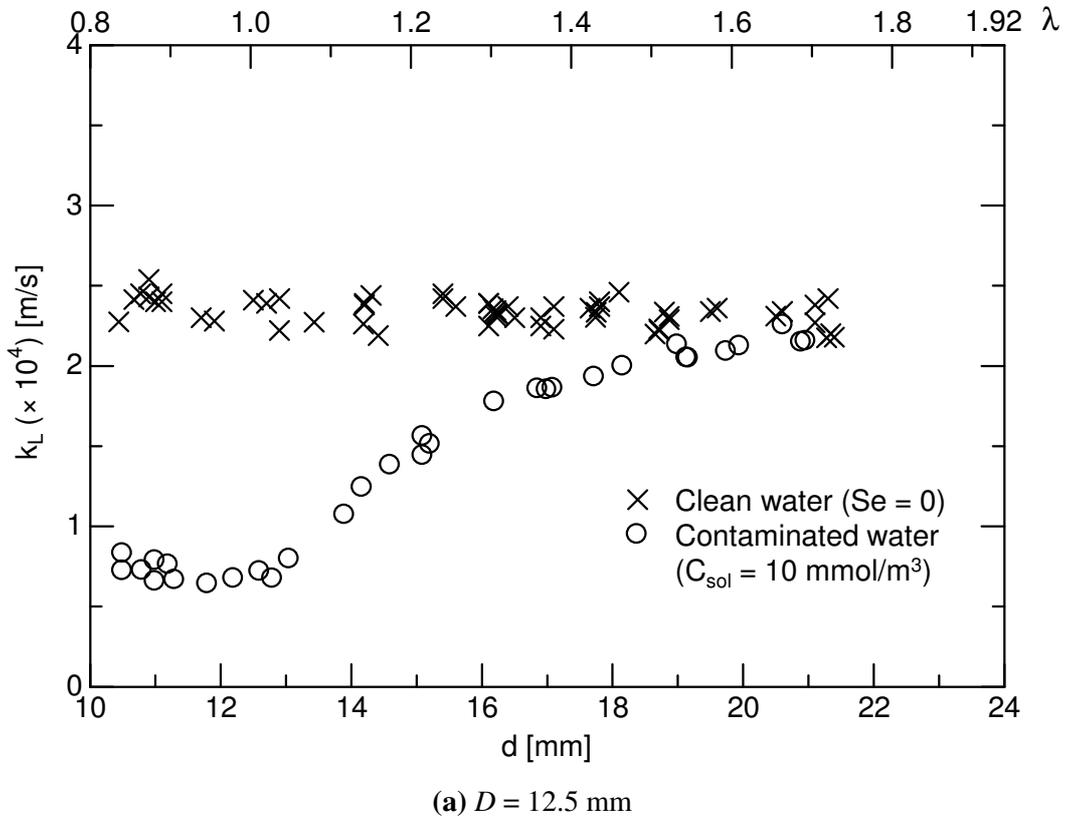


図 2.15 清浄系及び汚染系テ일러気泡の物質移動係数

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} = \frac{1}{\rho} [-\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\mu} (\nabla \mathbf{V} + (\nabla \mathbf{V})^T)] + \mathbf{g} + \frac{1}{\rho} (\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\kappa} \mathbf{n} + \nabla_s \boldsymbol{\sigma}) \boldsymbol{\delta} \quad (2.19)$$

ここで、 $\mathbf{V}$  は速度、 $\rho$  は密度、 $P$  は圧力、 $\boldsymbol{\mu}$  は粘性係数、 $\mathbf{g}$  は重力加速度、 $\boldsymbol{\kappa}$  は界面曲率、 $\mathbf{n}$  は界面に対する単位法線ベクトル、 $\nabla_s (= \nabla - \mathbf{n} \mathbf{n} \cdot \nabla)$  は面勾配演算子、 $\boldsymbol{\delta}$  はデルタ関数であり、上付添字  $T$  は転置を意味する。

また、連続相と界面における界面活性剤濃度の輸送方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\partial C_{sol}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla C_{sol} = \nabla \cdot D_c \nabla C_{sol} \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s \cdot \Gamma \mathbf{V}_s = \nabla_s \cdot D_s \nabla_s \Gamma - \mathbf{n} \cdot (D_c \nabla C|_{int}) \quad (2.21)$$

ここで、 $\Gamma$  は界面での界面活性剤濃度、 $\mathbf{V}_s$  は界面における接線方向速度、 $D_c$ 、 $D_s$  は各々界面活性剤の連続相と界面での拡散係数である。 $-\mathbf{n} \cdot (D_c \nabla C|_{int})$  は、吸着・脱離による連続相と界面間のモル流速  $j$  であり、Langmuir モデル (式(2.13)) [19] で評価する。

界面は次のレベルセット方程式[26]を解いて追跡する。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \phi = 0 \quad (2.22)$$

ここで、 $\phi$  はレベルセット関数と呼ばれる符号付距離関数であり、界面は  $\phi = 0$  の等値面として記述される。

#### 2.4.1.2 連続の式及び運動方程式の解法

式(2.19)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。

$$\mathbf{V}^* = \mathbf{V}^n + \Delta t \left[ -\mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} + \frac{1}{\rho} [\nabla \cdot \boldsymbol{\mu} (\nabla \mathbf{V} + (\nabla \mathbf{V})^T) + \rho \mathbf{g} + \nabla_s \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\delta}] \right]^n \quad (2.23)$$

$$\mathbf{V}^{n+1} = \mathbf{V}^* - \frac{\Delta t}{\rho} \nabla P^{n+1} \quad (2.24)$$

ここで、 $\mathbf{V}^*$  は連続の式を満たさない中間速度である。上付添字  $n$  は時間ステップを表

す. 式(2.23)中の移流項には CIP (Cubic Interpolated Propagation) 法[27], 粘性項には二次精度中心差分法を用いる. 密度及び粘度は次式で与えられる.

$$\rho = \rho_D + (\rho_C - \rho_D) H_\varepsilon(\phi) \quad (2.25)$$

$$\mu = \mu_D + (\mu_C - \mu_D) H_\varepsilon(\phi) \quad (2.26)$$

ここで, 下付添字  $C, D$  は各々連続相及び分散相を表す.  $H_\varepsilon(\phi)$  は平滑化ヘビサイド関数であり, 次式で与えられる.

$$H_\varepsilon(\phi) = \begin{cases} 0 & \text{for } \phi < \varepsilon \\ \frac{1}{2} + \frac{\phi}{2\varepsilon} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{\pi\phi}{\varepsilon}\right) & \text{for } -\varepsilon \leq \phi \leq \varepsilon \\ 1 & \text{for } \phi > \varepsilon \end{cases} \quad (2.27)$$

ここで,  $\varepsilon$  は界面厚さを表すパラメータである. 界面張力の接線方向成分には CSF (Continuum Surface Force) モデル[28]を用いる.

$$(\nabla_s \sigma) \delta = \left[ \nabla \sigma - \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \left( \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \cdot \nabla \sigma \right) \right] \left( \frac{2\rho}{\rho_D + \rho_C} \right) \delta_\varepsilon(\phi) \quad (2.28)$$

ここで,  $\delta_\varepsilon(\phi)$  は平滑化デルタ関数であり, 次式で与えられる.

$$\delta_\varepsilon(\phi) = \begin{cases} \frac{1}{2\varepsilon} \left[ 1 + \cos\left(\frac{\pi\phi}{\varepsilon}\right) \right] & \text{for } -\varepsilon \leq \phi \leq \varepsilon \\ 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.29)$$

式(2.24)の両辺の発散をとり, 次のポアソン方程式を得る.

$$\nabla \cdot \frac{\Delta t}{\rho} \nabla P^{n+1} = \nabla \cdot \mathbf{V}^* \quad (2.30)$$

連続相側と分散相側の圧力の間には界面張力分の跳躍が生じる. この圧力の跳躍を考慮して, 圧力勾配を評価するためにゴースト流体法[29]を用いる. 1次元の場合,  $i$  番目と  $i+1$  番目のセルの間に界面が存在すると仮定すると, セル表面  $i+1/2$  における圧力勾配項は次式で表される.

$$\left. \frac{1}{\rho} \frac{\partial P^{n+1}}{\partial x} \right|_{i+1/2} = \frac{1}{\rho^*} \frac{P_{i+1}^{n+1} - P_i^{n+1}}{\Delta x} - \frac{1}{\rho^*} \frac{\kappa \sigma}{\Delta x} \quad (2.31)$$

ここで、 $\rho^* = \rho_D \psi + \rho_C (1 - \psi)$ ,  $\psi = |\phi_i| / (|\phi_i| + |\phi_{i+1}|)$ ,  $\kappa = -\nabla \cdot \nabla \phi / |\nabla \phi|$  である。式(2.30)を、式(2.31)を考慮してSOR法を用いて解き、得られた  $P^{n+1}$  を式(2.24)に代入することで  $V^{n+1}$  が得られる。

### 2.4.1.3 レベルセット法

$\phi$  は、距離関数としての性質  $|\nabla \phi| = 1$  を有する。しかし、移流に伴いこの性質が損なわれる。そこで、次の再初期化方程式[30]を解くことによってこの性質を再現する。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t'} = \text{sign}(\phi) [1 - |\nabla \phi|] \quad (2.32)$$

ここで、 $t'$  は再初期化を進行する擬似的な時間、 $\text{sign}$  は符号関数である。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) 法及び3次精度 Runge-Kutta 法[31]を用いる。sign 関数は次式で与えられる。

$$\text{sign}(\phi) = \frac{\phi}{\sqrt{\phi^2 + l^2}} \quad (2.33)$$

ここで、 $l$  はセル幅である。式(2.32)の離散化にも WENO 法及び Runge-Kutta 法を用いる。再初期化により分散相の体積にわずかな誤差が生じる。体積を保持するため、次式を用いて  $\phi$  を修正する。

$$\phi^{n+1} = \tilde{\phi}^{n+1} + \frac{\sum [H_\epsilon(\phi^0) \Theta - H_\epsilon(\tilde{\phi}^{n+1}) \Theta]}{\sum \delta_\epsilon(\tilde{\phi}^{n+1}) \Theta} \quad (2.34)$$

ここで、 $\tilde{\phi}^{n+1}$  は式(2.32)を解く前のレベルセット関数、 $\Theta$  はセル体積であり、 $\Sigma$  は全セルの和を意味する。

### 2.4.1.4 界面活性剤濃度の輸送方程式の解法

式(2.13)は式(2.20)を解く際の界面における境界条件である。Muradoglu & Tryggvason の方法[32]を用いて、近似的にこの境界条件を考慮する。式(2.20)を次のように変形す

る.

$$\frac{\partial C_{sol}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla C_{sol} = \nabla \cdot D_C \nabla C_{sol} + j' \quad (2.35)$$

ここで,  $j'$  は次式で与えられる.

$$j' = -j \delta(\phi) \quad (2.36)$$

式(2.35)を WENO 法及び Runge-Kutta 法を用いて解く. 分散相側の界面活性剤濃度はゼロである. このため, 界面近傍で拡散項を評価すると, 擬の流束が生じる. そこで, 境界条件として  $\mathbf{n} \cdot \nabla C = 0$  を採用することにより, 拡散項を解く際の分散相側への拡散を予防する. この境界条件は, 次式を解いて分散相内部の  $C_{sol}$  を擬似的に与えれば満足できる[33].

$$\frac{\partial C}{\partial t'} = \text{sign}(\phi) \mathbf{n} \cdot \nabla C_{sol} \quad (2.37)$$

上式を ENO (Essentially Non-Oscillatory) 法及び Runge-Kutta 法を用いて解く[34].

界面上のみに定義された  $\nabla_S \Gamma$  をオイラー格子上で直接評価することはできない. そこで, 式(2.21)をオイラー格子において解ける形に変換する必要がある. 式(2.21)を  $\mathbf{V}_S = \mathbf{V} - \mathbf{V}_N$ ,  $\nabla_S = \nabla - \mathbf{nn} \cdot \nabla$ ,  $\mathbf{n} = \nabla \phi / |\nabla \phi|$ ,  $\kappa = -\nabla \cdot \mathbf{n}$  を用いて変形すると次式を得る[35].

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla_S \Gamma = D_S \left( \nabla^2 \Gamma - \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial n^2} + \kappa \frac{\partial \Gamma}{\partial n} \right) + (\mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{V} \cdot \mathbf{n}) + j \quad (2.38)$$

上式をオイラー格子において解くためには, 移流項に含まれる  $\nabla_S \Gamma$  を何らかの方法で評価しなければならない.  $\nabla_S \Gamma = \nabla \Gamma - \mathbf{nn} \cdot \nabla \Gamma$  より,  $\mathbf{nn} \cdot \nabla \Gamma$  がゼロとなるように  $\Gamma$  を界面近傍のセルに分布させれば, 通常の方法で  $\nabla \Gamma$  を評価できる. そこで, 次式を解いて各相内に  $\mathbf{nn} \cdot \nabla = 0$  となる  $\Gamma$  の分布を作る[36].

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t'} + \text{sign}(\phi) \mathbf{n} \cdot \nabla \Gamma = 0 \quad (2.39)$$

式(2.38)を WENO 法及び Runge-Kutta 法を用いて解き, 上式を ENO 法及び Runge-Kutta 法を用いて解く.

$\sigma$  の  $\Gamma$  依存性は次式を用いて評価する[19].

$$\sigma(\Gamma) = \sigma_c \left[ 1 + \frac{RT\Gamma_\infty}{\sigma_c} \ln \left( 1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) \right] \quad (2.40)$$

## 2.4.2 計算手法の妥当性検証

### 2.4.2.1 計算条件及び体系

2.4.1 項に述べた計算手法を用いて、 $D = 12.5 \text{ mm}$ ,  $C_{sol} = 10 \text{ mmol/m}^3$ におけるテイラー気泡界面の界面活性剤（トリトン X-100）濃度分布を数値予測する。  $D_C$  は

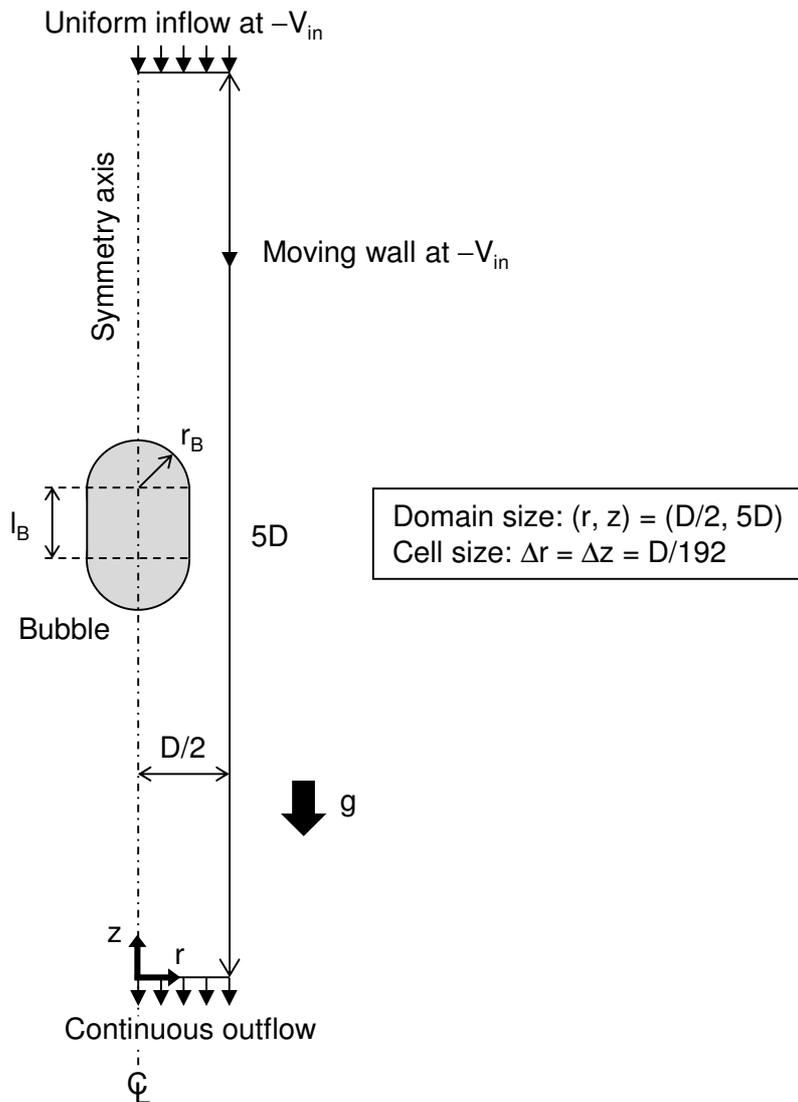


図 2.16 鉛直円管内単一汚染系気泡用計算体系

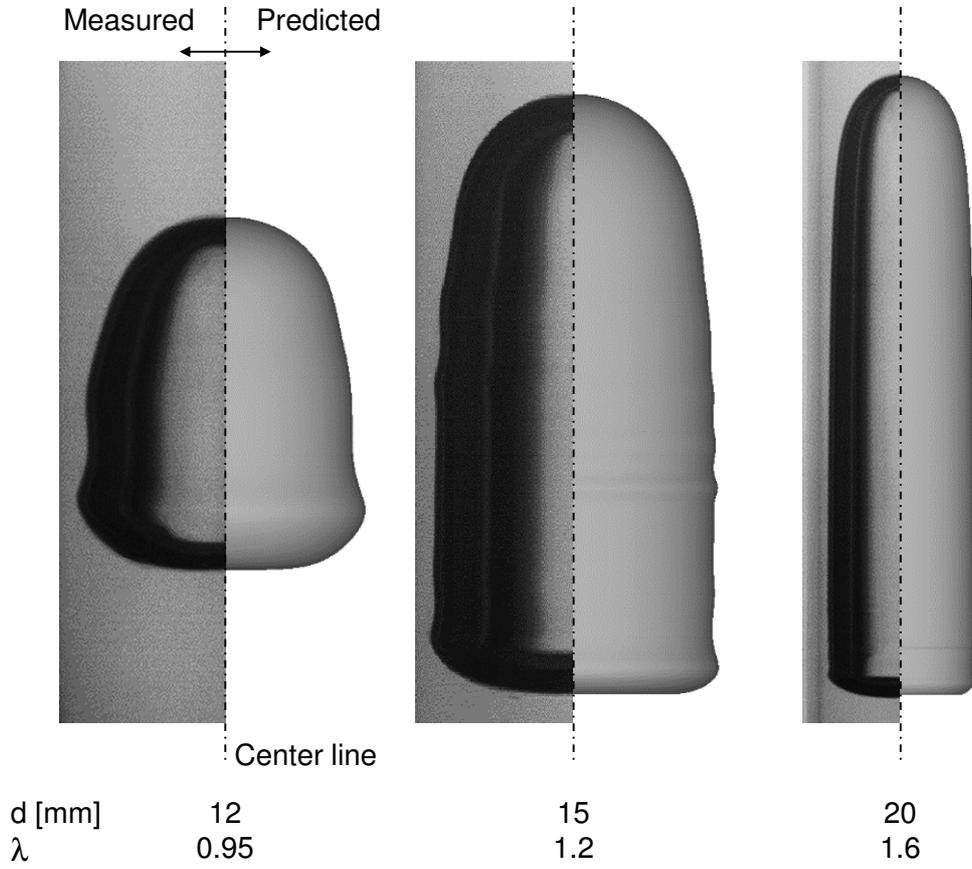


図 2.17 汚染系気泡の形状と数値予測結果の比較

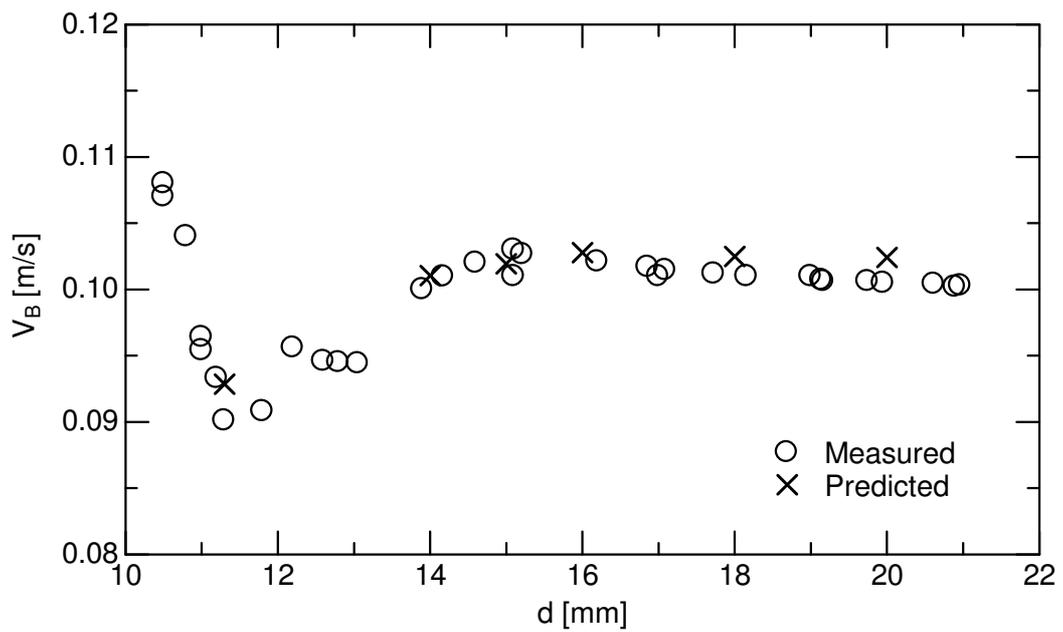


図 2.18 汚染系気泡の上昇速度と数値予測結果の比較

$3.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  とし[37],  $D_C = D_S$  と仮定した[38].  $k_{ad}$ ,  $k_{de}$ ,  $\Gamma_m$  は, それぞれ表 2.3 に示した値を用いた.

図 2.16 に計算体系を示す. 座標系には二次元円柱座標系を用い,  $r$  方向及び  $z$  方向に各々  $6.25 \text{ mm}$  ( $= D/2$ ),  $62.5 \text{ mm}$  ( $= 5D$ ) の領域で計算した. 計算領域左側境界には軸対称条件を課した. 計算領域上端から液相を速度  $V_{in}$  で一様流入させ, 右側境界には  $V_{in}$  で下方へ動く移動壁条件を課した. 計算領域下端は自由流出とした. 初期気泡形状は2つの半球と円柱で構成した. 半球部分の半径  $r_B$  は, 液膜厚さが測定値と同程度になるように設定した. 円柱部長さ  $l_B$  は次式で求められる.

$$\frac{\pi d^3}{6} = \pi r_B^2 l_B + \frac{4\pi r_B^3}{3} \quad (2.41)$$

$r$  方向のセル数を 96 とし,  $z$  方向のセル数を  $r$  方向と空間分解能が等しくなるよう 960 とした. 時間刻み幅は  $0.01 \text{ ms}$  とした. 本計算体系で  $t = 2 \text{ s}$  まで計算した場合, パーソナルコンピュータ (CPU: Core i7, Memory: 4 GHz) を使用して約 30 時間を要した.

#### 2.4.2.2 計算結果と実験結果の比較

図 2.17 に, 本計算手法を用いて予測した汚染系気泡の形状を実験結果と比較する. 計算により得られた気泡形状は, 実験と良好に一致しており,  $d = 12, 15 \text{ mm}$  の気泡側部に見られる重力波を予測できている.

$V_B$  の実験結果と計算結果の比較を図 2.18 に示す. テイラー気泡の  $V_B$  は  $d$  に依らず一定である ( $d > 14 \text{ mm}$ ). 本手法により, 界面活性剤水溶液中気泡の  $V_B$  を良好に予測できている.

#### 2.4.3 気泡界面の界面活性剤濃度分布と物質移動

本手法を用いて計算した気泡界面の界面活性剤濃度  $\Gamma/\Gamma_m$  及び界面張力  $\sigma/\sigma_c$  の分布を図 2.19 に示す. 気泡先端部に吸着した界面活性剤は, 界面上の流動によって気泡底部へ移流される. このため, 気泡先端において  $\Gamma/\Gamma_m$  は最小値となり, 底部で最大となる.  $\lambda = 0.95$  では, 気泡底部から側面にかけて界面活性剤が吸着している. 界面活性剤が吸着し汚染された領域では, 清浄な領域に比べ物質移動量が減少することが考えられる. 気泡界面の清浄な領域が気泡全界面に占める割合は,  $\lambda$  が大きくなるに伴い高くなり,  $\lambda = 1.6$  では気泡底部のみに界面活性剤が吸着している. すなわち,  $\lambda$  の大きいテイラー気泡では, 界面活性剤の効果は気泡底部のみに作用し, 気泡上部はほぼ

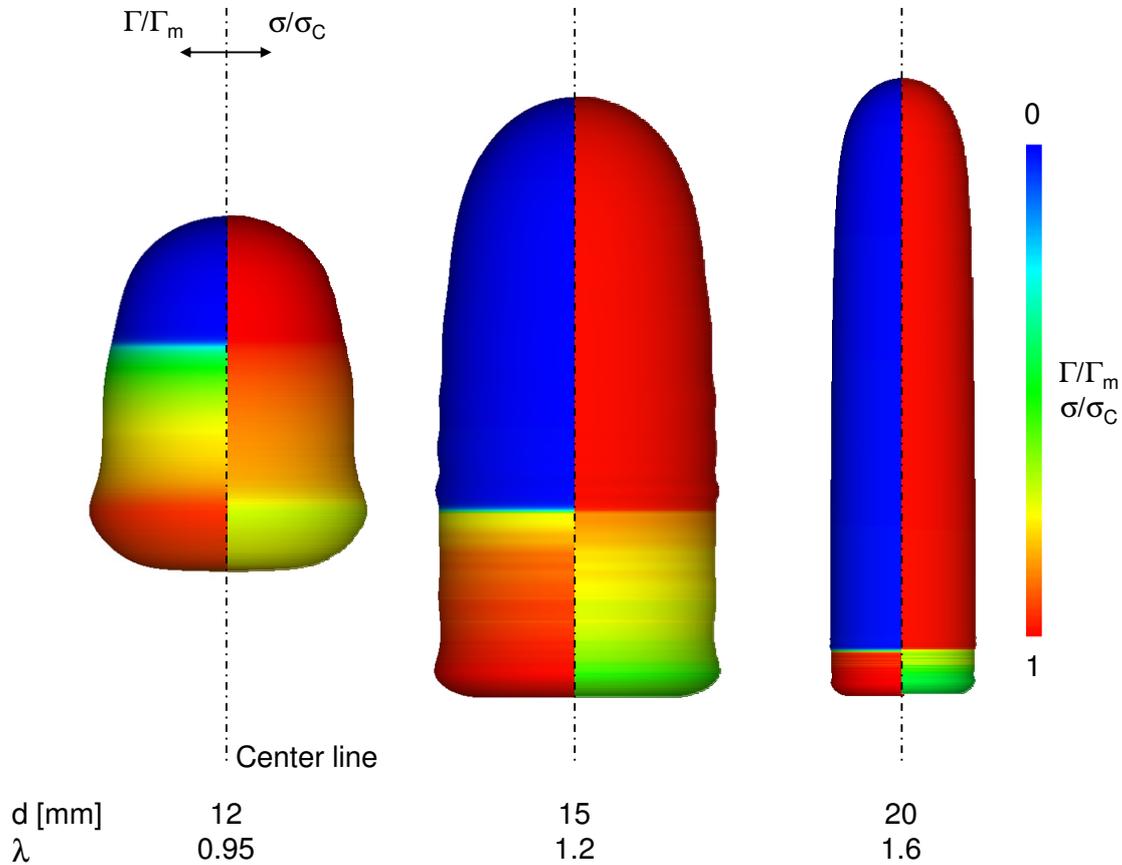


図 2.19 テイラー気泡界面の界面活性剤濃度（左）及び界面張力（右）の分布

清浄となると考えられる。また、テイラー気泡全体の物質移動に占める気泡底部での物質移動の寄与は小さいことが報告されている[10,24]。このため、 $\lambda$ 増加に伴い汚染系テイラー気泡の物質移動量は増加し、 $k_L$ が清浄系気泡と同程度の値まで増加したものと考えられる。このような $\Gamma$ 分布になるのは、次式で定義される八田数  $Ha$ （界面活性剤の移流速度に対する吸着速度の比）が小さいためと考えられる。

$$Ha = \frac{k_{ad} C_{sol} d}{V_B} \quad (2.42)$$

本実験条件（トリトン X-100,  $C_{sol} = 10 \text{ mmol/m}^3$ ）における  $Ha$  のオーダーは  $O(10^{-1})$  であり、気泡界面において界面活性剤の移流が吸着に比べ支配的となる。 $Ha$  がテイラー気泡の物質移動に及ぼす影響は、次章で検討する。

$D = 25.0 \text{ mm}$  においても  $\lambda$ 増加に伴い  $k_L$ が増加しているが、清浄系気泡と同程度の値には達していない（図 2.15）。本実験での  $d$  の測定範囲では、 $D = 25.0 \text{ mm}$  におい

て $\lambda$ の最大値は0.92となる。また、**図 2.19**に示したように、 $D = 12.5$  mmにおいて $\lambda = 0.95, 1.2$ では界面活性剤が気泡底部から側面にかけて吸着しており、 $k_L$ は清浄系気泡の値に達していない(**図 2.15**)。このため、 $D = 25.0$  mmにおける $\lambda$ 範囲では界面活性剤が気泡側面まで吸着し、 $k_L$ は清浄系気泡の値までには増加しなかったと考えられる。

## 2.5 結言

本章では、鉛直円管内静止液中単一気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を実験的に調べるため、管内を上昇する汚染系単一二酸化炭素気泡の溶解実験を実施した。界面活性剤にはトリトン X-100を用いた。気泡の撮影画像に画像処理を施し、気泡径 $d$ の時間変化から物質移動係数 $k_L$ を算出した。3種類の鉛直円管(管内径 $D = 12.5, 18.2, 25.0$  mm)を用いて幅広い直径比 $\lambda$ (= 気泡径 $d/D$ )( $0.22 < \lambda < 1.7$ )に対する十分に汚染された気泡の $k_L$ データベースを構築した。また、界面追跡法を用いてテイラー気泡界面における界面活性剤濃度分布を予測し、物質移動との関係を調べた。得られた知見を以下に示す。

- (1) 鉛直円管内汚染系楕円形気泡の $k_L$ は、界面活性剤濃度 $C_{sol}$ の増加に伴い低下し、気泡が十分に汚染されると $C_{sol}$ に依らず一定の値となる。一方、 $\lambda$ の小さい楕円形気泡の上昇速度 $V_B$ は、界面張力の低下により $k_L$ が一定値となる $C_{sol}$ 領域においても $C_{sol}$ 増加とともに低下する。なお、本実験系はシュミット数 $Sc$ が1よりも十分に大きいため( $Sc = 470$ )、気泡周囲の濃度境界層は速度境界層に比べて非常に薄くなる。したがって、 $C_{sol}$ 増加による $V_B$ の変化が $k_L$ に及ぼす影響は小さい。
- (2) 汚染系テイラー気泡の $k_L$ は、清浄系気泡に比べ低下する。しかし、 $\lambda$ の増加とともに $k_L$ が上昇し、高 $\lambda$ 範囲において清浄系気泡の $k_L$ と同程度となる。
- (3) 八田数(界面活性剤の移流速度に対する吸着速度の比)が小さい場合、テイラー気泡底部に界面活性剤が蓄積し気泡上部はほぼ清浄となる。気泡径が大きくなるとこの清浄な領域が気泡界面全体に占める割合が大きくなり、汚染系でも清浄系と同程度の $k_L$ となる。

## 第2章の参考文献

- [1] T. Asano, F.L. Burton, H.L. Leverenz, R. Tsuchihashi, G. Tchobanoglous, *Water Reuse*, McGraw-Hill, 2007.
- [2] D. Rosso, D.L. Huo, M.K. Stenstrom, Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer, *Chemical Engineering Science*, 61, 215–222, 2006.
- [3] V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1962.
- [4] R. Kurimoto, K. Hayashi, A. Tomiyama, Terminal velocity of clean and fully-contaminated drops in vertical pipes, *International Journal of Multiphase Flow*, 49, 8–23, 2010.
- [5] F. Takemura, A. Yabe, Rising speed and dissolution rate of carbon dioxide bubble in slightly contaminated water. *Journal of Fluid Mechanics*, 378, 319–334, 1999.
- [6] K. Koide, T. Hayashi, K. Sumino, S. Iwamoto, Mass transfer from single bubbles in aqueous solutions of surfactants, *Chemical Engineering Science*, 31, 471–484, 1976.
- [7] S.S. Alves, S.P. Orvalho, J.M.T. Vasconcelos, Effect of Bubble Contamination on Rise Velocity and Mass Transfer, *Chemical Engineering Science*, 60, 1–9, 2005.
- [8] R. Sardeing, P. Painmanakul, G. Hébrard, Effects of Surfactants on Liquid-side Mass Transfer Coefficients in Gas-liquid Systems: A First Step to Modeling, *Chemical Engineering Science*, 61, 6249–6260, 2006.
- [9] Tomiyama, S. Abe, K. Hayashi, S. Hosokawa, Dissolution of carbon dioxide bubbles in clean and contaminated systems, in *Proceedings of Fifth European-Japanese Two-Phase Flow Group Meeting*, 9 pages, 2009.
- [10] 細田将吾, 鉛直円管内単一気泡の物質移動に関する研究, 神戸大学博士論文, 2015.
- [11] S. Hosoda, S. Abe, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Mass transfer from a bubble in a vertical pipe, *International Journal of Heat and Mass transfer*, 69, 215–222, 2014.
- [12] S. Hosokawa, A. Tomiyama, Image Processing of Bubble Shape and Motion Based on Curvature Evaluation from Bubble Image, in *Proceedings of 6<sup>th</sup> World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, No. 6-a-10, 2005.
- [13] 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, 神戸大学博士論文, 2009.
- [14] A. Tomiyama, S. Abe, K. Hayashi, S. Hosokawa, Dissolution of carbon dioxide bubbles in clean and contaminated systems, in *Proceedings of 5<sup>th</sup> European-Japanese Two-Phase Flow Group Meeting*, 2009.
- [15] 化学工学会編, 化学工学便覧, 丸善, 1999.
- [16] D.M. Himmelblau, Diffusion of dissolved gases in liquid, *Chemical Reviews*, 64, 527–545, 1964.

- [17] 高木周, 宇田東樹, 渡邊祐二, 松本洋一郎, 界面活性剤を含む水中を上昇する気泡の挙動 (第1報, 定常挙動), 日本機械学会論文集 (B編), 69, 2192–2199, 2003.
- [18] S.Y. Lin, K. McKeigue, C. Maldarelli, Diffusion-controlled surfactant adsorption studied by pendant drop digitization, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 36, 1785–1795, 1990.
- [19] A. Frumkin, V.G. Levich, On surfactants and interfacial motion, *Zh. Fiz. Khim.*, 21, 1183–1204, 1947.
- [20] R. Clift, J. R. Grace, M. E. Weber, *Bubble, Drops and Particles*, Academic Press, 1978.
- [21] A. Tomiyama, I. Kataoka, I. Zun, T. Sakaguchi, Drag coefficients of single bubbles under normal and micro gravity conditions, *JSME International Journal (Series B)*, 41, 472–479, 1998.
- [22] L. D. Landau, E. M. Lifshitz (竹内均 訳), *Fluid mechanics (流体力学 1)*, 東京図書, 1985.
- [23] D. Liberzon, L. Shemer, D. Barnea, Upward-propagating capillary waves on the surface of short Taylor bubbles, *Physics of Fluids*, 18, 048103 (4 pages), 2006.
- [24] K. Hayashi, S. Hosoda, G. Tryggvason, A. Tomiyama, Effects of shape pscillation on mass transfer from a Taylor bubble, *International Journal of Multiphase Flow*, 58, 236–245, 2014.
- [25] K. Hayashi, A. Tomiyama, Effects of surfactant on terminal velocity of a Taylor bubble in a vertical pipe, *International Journal of Multiphase Flow*, 39, 78–87, 2012.
- [26] M. Sussman, P. Smereka, S. Osher, A level set approach for computing solutions to incompressible two-phase flow, *Journal of Computational Physics*, 114, 146–159, 1994.
- [27] H. Takewaki, T. Yabe, The cubic-interpolated pseudo particle (CIP) method: Application to nonlinear and multi-dimensional hyperbolic equations, *Journal of Computational Physics*, 70, 355–372, 1987.
- [28] J. U. Brackbill, D. B. Kothe, C. Zemach, A continuum method for modeling surface tension, *Journal of Computational Physics*, 100, 335–354, 1992.
- [29] M. Kang, R. P. Fedkiw, X. D. Liu, A boundary condition capturing method for multiphase incompressible flow, *Journal of Scientific Computing*, 15, No. 3, 2000.
- [30] M. Sussman, P. Smereka, S. Osher, A level set approach fir computing solutions to incompressible two-phase flow, *Journal of Computational Physics*, 114, 146–159, 1994.
- [31] R. P. Fedkiw, T. Aslam, B. Merriman, S. Osher, A non-oscillatory eulerian approach to interfaces in multimaterial flows (the Ghost Fluid Mehod), *Journal of Computational Physics*, 152, 457–492, 1999.
- [32] M. Muradoglu, G. Tryggvason, A front-tracking method for computation of interfacial flows with soluble surfactants, *Journal of Computational Physics*, 227, 2238–2262, 2008.

- [33] T. D. Aslam., A partial differential equation approach to multidimensional extrapolation, *Journal of Computational Physics*, 193, 349–341, 2003.
- [34] 赤松幹夫, 非定常移流方程式に対する高次精度 TVD 時間進行法の比較・検討, *日本機械学会論文集 (B 編)*, 61, 2102–2199, 2003.
- [35] J. J. Xu, H. K. Zhao, An eulerian formulation for solving partial differential equations along a moving interface, *Journal of Scientific Computing*, 19, 573–594, 2003.
- [36] J. J. Xu, Z. Li, J. Lowengrub, H. Zhao, A level-set method for interfacial flows with surfactant, *Journal of Computational Physics*, 212, 590–616, 2006.
- [37] D. G. Leaist, A moving-boundary technique for the measurement of diffusion in liquids: triton X-100 in Water, *J. Solution Chem.*, 20, 187–197, 1991.
- [38] S. Takagi, T. Ogasawara, M. Fukuta, Y. Matsumoto, Surfactant effect on the bubble motions and bubbly flow structures in a vertical channel, *Fluid Dynamics Research*, 41, No. 065003, 2009.

## 第3章

# 鉛直円管内単一気泡の物質移動に及ぼすアルコールの影響

### 3.1 緒言

気泡の運動・物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を考慮する際、界面活性剤の吸着・脱離特性が重要な因子となる。界面活性剤が気泡の運動・物質移動に及ぼす影響を調べた既存の研究[1-7]では、界面活性剤としてトリトン X-100、1-ペンタノール、ラウリル硫酸ナトリウムがよく用いられている[8]。水に溶解した際に電離してイオンになるラウリル硫酸ナトリウムは、気泡の溶解度に影響を及ぼす可能性がある[9]。トリトン X-100 及び 1-ペンタノールは非イオン性界面活性剤である。トリトン X-100 は、臨界ミセル濃度 (CMC) に達するとミセルを形成する。1-ペンタノール等のアルコール類が気泡界面に吸着すると界面張力が低下し、界面活性効果が得られる。アルコール類には CMC が存在せず、高濃度領域においてもミセルを形成しない。また、アルコールを構成する炭素鎖長によって吸着・脱離特性が異なる[10]。このため、界面活性剤の吸着・脱離特性が気泡の運動・物質移動に及ぼす影響を調べるため、アルコール水溶液中気泡を対象とした研究が幾つか報告されている[1,2,7]。

Hayashi & Tomiyama [7]は、界面活性剤の吸着・脱離特性がテイラー気泡の上昇速度に及ぼす影響について調べている。彼らは、界面活性剤の輸送及び吸着・脱離を考慮した界面追跡法を用いてトリトン X-100 及び 1-ペンタノールにより汚染されたテイラー気泡の数値計算を実施し、気泡界面の界面活性剤分布は界面活性剤の移流速度に対する吸着速度の比である八田数  $Ha$  に強く依存すると指摘している。 $Ha$  は次式で定義される。

$$Ha = \frac{k_{ad} C_{sol} d}{V_B} \quad (3.1)$$

ここで、 $k_{ad}$ は界面活性剤の吸着速度係数、 $C_{sol}$ は界面活性剤濃度、 $d$ は気泡径、 $V_B$ は気泡上昇速度である。Raymond & Zieminski [1]と Koide ら[2]は、無限静止液中を上昇する単一二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 気泡を対象として、アルコールの炭素鎖長と濃度が物質移動に及ぼす影響を調べている。彼らは、物質移動係数  $k_L$  は  $C_{sol}$  とともに低下し、その低下割合はアルコールの炭素鎖長に依存することを指摘している。しかしながら、彼らのアルコール水溶液中気泡の物質移動に関する研究[1,2]では、十分に汚染された系 ( $k_L$  が下限値に到達する条件) は扱われていない。したがって、気泡の物質移動に及ぼすアルコールの吸着・脱離特性の影響は十分に理解できていない。

本章では、4種類のアアルコール (1-ペンタノール, 1-ヘプタノール, 1-オクタノール, 1-デカノール) を用い、界面活性剤の吸着・脱離特性が管内単一気泡の物質移動に及ぼす影響を調べる。2.2 節に示した実験装置を用いてアルコール水溶液中気泡の溶解実験を実施し、 $k_L$  のデータベースを構築する。また、2.4 節に示した界面追跡法[7]によりテイラー気泡界面のアルコール濃度分布を予測し、 $Ha$  がテイラー気泡の物質移動に及ぼす影響を調べる。

## 3.2 実験条件

2.2 節に示した実験装置及び測定方法を用いて管内アルコール水溶液中単一気泡の  $d$ ,  $V_B$ ,  $k_L$  を測定する。

試験部は、管内径  $D = 12.5, 18.2, 25.0$  mm のフッ化エチレンプロピレン樹脂性の円管とした。気相は CO<sub>2</sub> (純度 99.9 vol.%) とし、界面活性剤として4種類の直鎖飽和アルコール (1-ペンタノール, 1-ヘプタノール, 1-オクタノール, 1-デカノール; 和光純薬工業, 013-03656, 086-00206, 156-00136, 048-24925) を用いた。純水製造装置で精製した純水にアルコールを添加し十分に攪拌した。各アルコールの吸着・脱離特性[11-13]を表 3.1 に示す。ここで、 $k_{de}$  は脱離速度係数、 $\Gamma_m$  は気泡界面での界面活性剤の飽和濃度である。 $K (= k_{ad}/k_{de})$  は吸着係数であり、炭素鎖長の増加に伴い大きくなっている。したがって、 $C_{sol}$  が一定の条件下において、炭素鎖長の増加とともに

表 3.1 アルコールの吸着・脱離特性[11-13]

	$k_{ad}$ [m <sup>3</sup> /mol·s]	$k_{de}$ [1/s]	$K (= k_{ad}/k_{de})$ [m <sup>3</sup> /mol]	$\Gamma_m$ [mol/m <sup>2</sup> ]
1-pentanol [11]	9.2	115	0.080	$6.0 \times 10^{-6}$
1-heptanol [11]	100	110	0.91	$6.0 \times 10^{-6}$
1-octanol [12]	170	68	2.5	$7.5 \times 10^{-6}$
1-decanol [13]	N/A	N/A	12	$1.5 \times 10^{-5}$

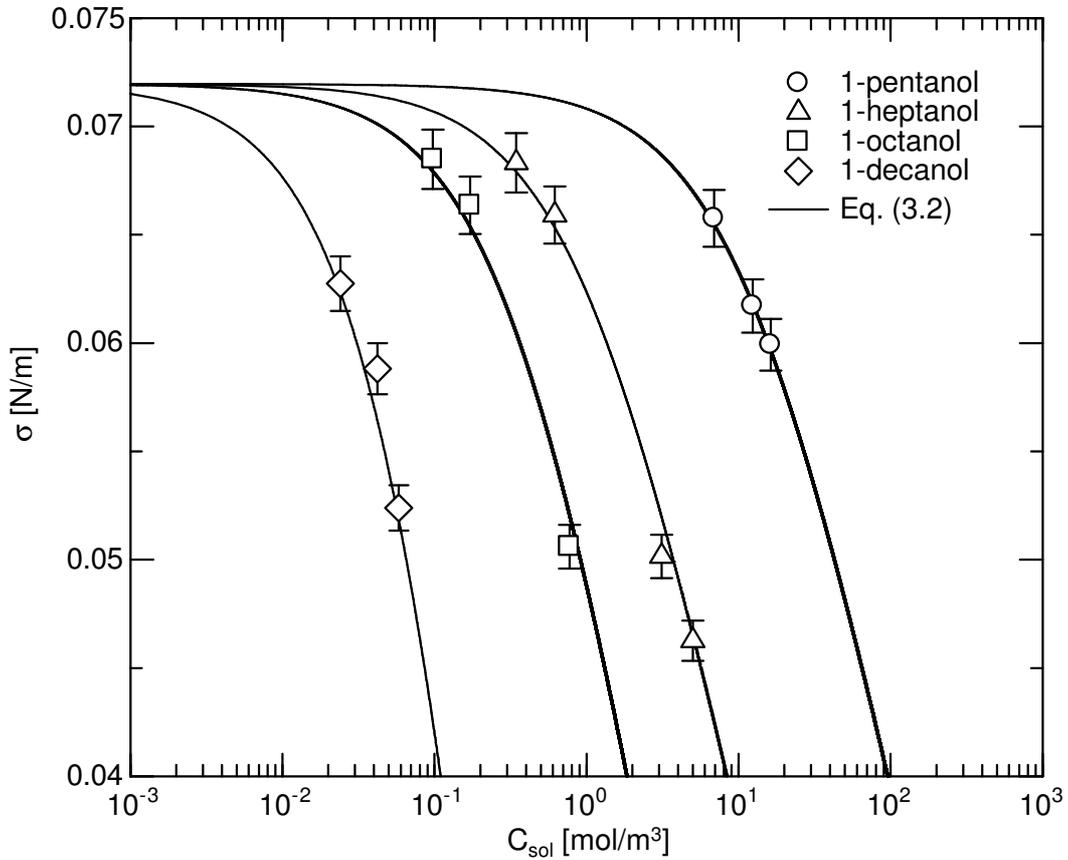


図 3.1 空気-アルコール水溶液系の界面張力

吸着が脱離に比べ支配的となる。

図 3.1 に様々な  $C_{sol}$  における界面張力  $\sigma$  を示す。図中の実線は次の Gibbs の吸着等温式[14]に基づく理論値である。

$$\sigma = \sigma_c - RT\Gamma_m \ln(1 + KC_{sol}) \quad (3.2)$$

ここで、 $\sigma_c$  は清浄な界面における界面張力 ( $\sigma_c = 0.072$  N/m, 温度  $T = 25$  °C),  $R$  は一般ガス定数である。全てのアルコール水溶液において、測定値は理論値と良好に一致している。 $\sigma$  の測定方法は付録 A.2 に示す。

本実験で測定した  $d$  の範囲は  $5 \leq d \leq 28$  mm であり、本  $d$  範囲における直径比  $\lambda (= d/D)$  の範囲は各  $D$  においてそれぞれ  $0.40\text{--}1.7$  ( $D = 12.5$  mm),  $0.27\text{--}1.5$  ( $18.2$  mm),  $0.20\text{--}0.93$  ( $25.0$  mm) である。

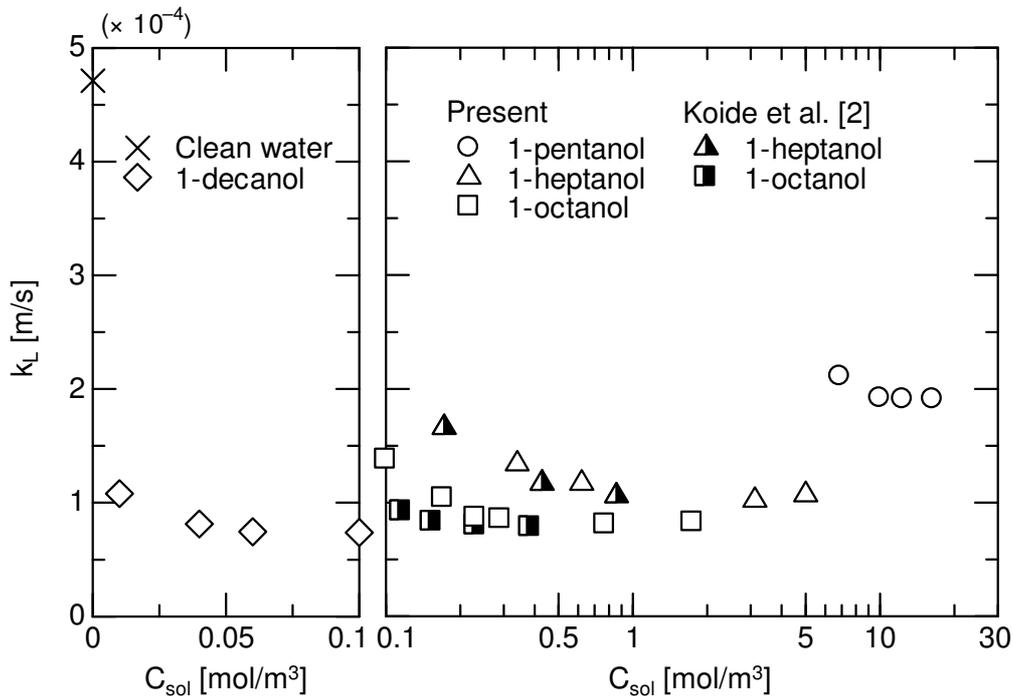


図 3.2 様々なアルコール濃度における物質移動係数 ( $d = 7$  mm,  $D = 12.5$  mm)

### 3.3 鉛直円管内アルコール水溶液中単一気泡の物質移動

#### 3.3.1 アルコール濃度の影響

図 3.2 に、様々な  $C_{sol}$  における楕円形気泡 ( $d = 7$  mm,  $D = 12.5$  mm) の  $k_L$  を示す。全てのアルコール水溶液において、 $k_L$  は低  $C_{sol}$  領域で  $C_{sol}$  増加とともに小さくなっている。一方、高  $C_{sol}$  領域 ( $C_{sol} > 10$  mol/m<sup>3</sup> : 1-ペンタノール,  $C_{sol} > 3$  mol/m<sup>3</sup> : 1-ヘプタノール,  $C_{sol} > 0.3$  mol/m<sup>3</sup> : 1-オクタノール,  $C_{sol} > 0.05$  mol/m<sup>3</sup> : 1-デカノール) において、 $k_L$  は  $C_{sol}$  に依存していない。したがって、これらの  $C_{sol}$  領域において気泡は十分に汚染されているといえる。なお、他の  $d$  ( $= 6, 8$  mm) 及び  $D$  ( $= 25.0$  mm) においても同様の傾向を示すことを確認している (付録 A.6)。無限静止液中汚染系気泡 ( $d = 8$  mm) の  $k_L$  [2] を同図に示す。 $k_L$  は  $C_{sol}$  増加に伴い小さくなっており、管内気泡の  $k_L$  と同様の傾向を示している。

管内楕円形気泡 ( $d \approx 7$  mm,  $D = 12.5$  mm) の  $V_B$  を図 3.3 に示す。 $V_B$  は  $C_{sol}$  増加に伴い低下している。この  $d$  の範囲において、 $\sigma$  が気泡運動に及ぼす影響が大きく、 $V_B$  は  $\sigma$  低下に伴い低下する [15, 16]。図 3.1 に示したように、全実験条件において  $\sigma$  は  $C_{sol}$  増加に伴い低下している。このため、気泡が十分に汚染される  $C_{sol}$  範囲においても  $V_B$  は  $C_{sol}$  増加に伴い低下する。なお、本実験系におけるシュミット数  $Sc$  は 1 より十分

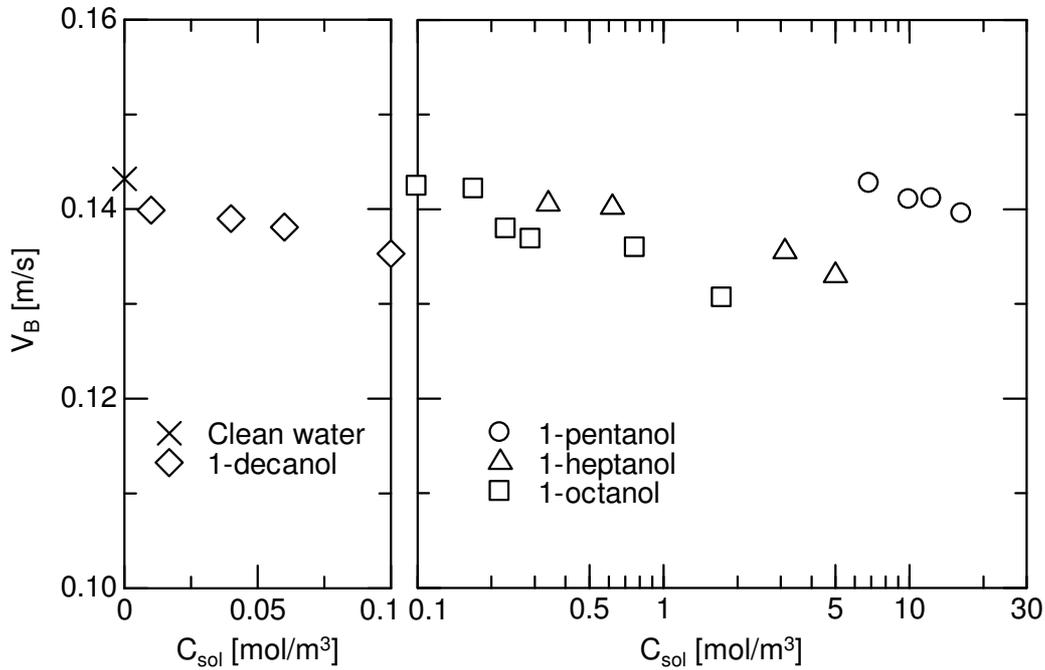


図 3.3 様々なアルコール濃度における気泡上昇速度 ( $d = 7$  mm,  $D = 12.5$  mm)

に大きい ( $= 470$ ) ため、濃度境界層は速度境界層に比べて非常に薄く、 $C_{sol}$  増加による  $V_B$  の変化が  $k_L$  に及ぼす影響は小さい。本実験におけるアルコールの質量濃度は付録 A.2 に示す。

以降では、十分に汚染された系における管内気泡の物質移動に及ぼす吸着・脱離特性の影響を調べるため、 $C_{sol} = 12$  mol/m<sup>3</sup> (1-ペンタノール),  $3.1$  mol/m<sup>3</sup> (1-ヘプタノール),  $0.77$  mol/m<sup>3</sup> (1-オクタノール),  $0.058$  mol/m<sup>3</sup> (1-デカノール) における測定結果について述べる。

### 3.3.2 気泡形状及び上昇速度

図 3.4 に、管内清浄系及びアルコール水溶液中楕円形気泡 ( $D = 12.5, 25.0$  mm) の一例を示す。清浄系及び汚染系気泡ともに界面振動がみられる。アルコールにより汚染された気泡は形状変化が抑制され、界面張力波が減衰している。これは、 $\sigma$  の低下によるものである[17]。図 3.5 に、 $D = 12.5$  mm における清浄系及びアルコール水溶液中楕円形気泡のアスペクト比  $E$ ,

$$E = \frac{d_v}{d_H} \quad (3.3)$$

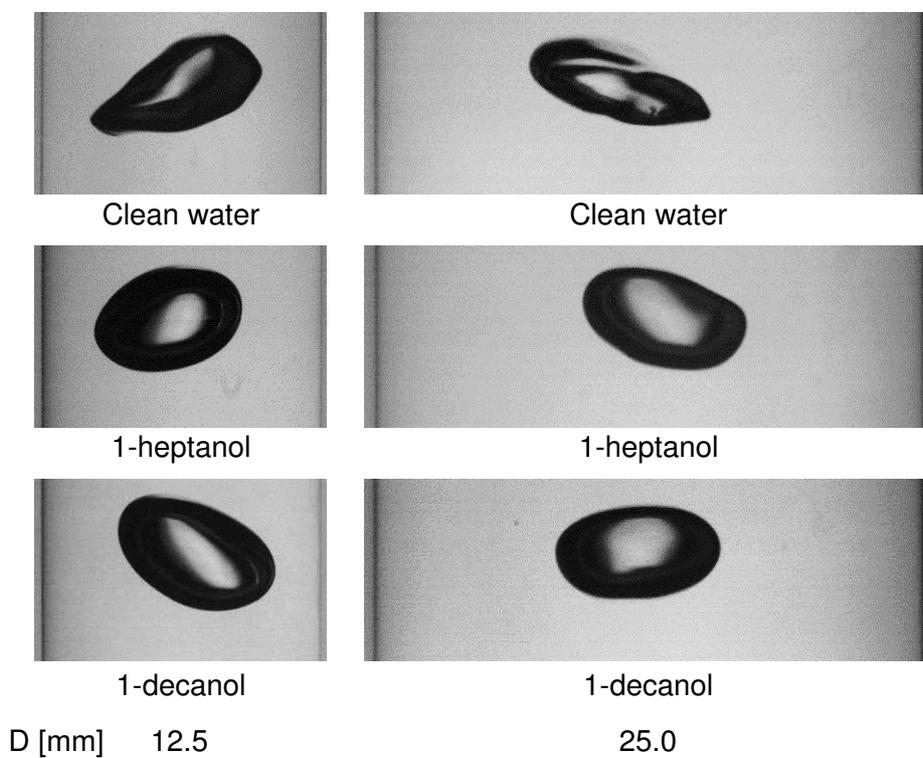


図 3.4 アルコール水溶液中楕円形気泡 ( $d = 6 \text{ mm}$ )

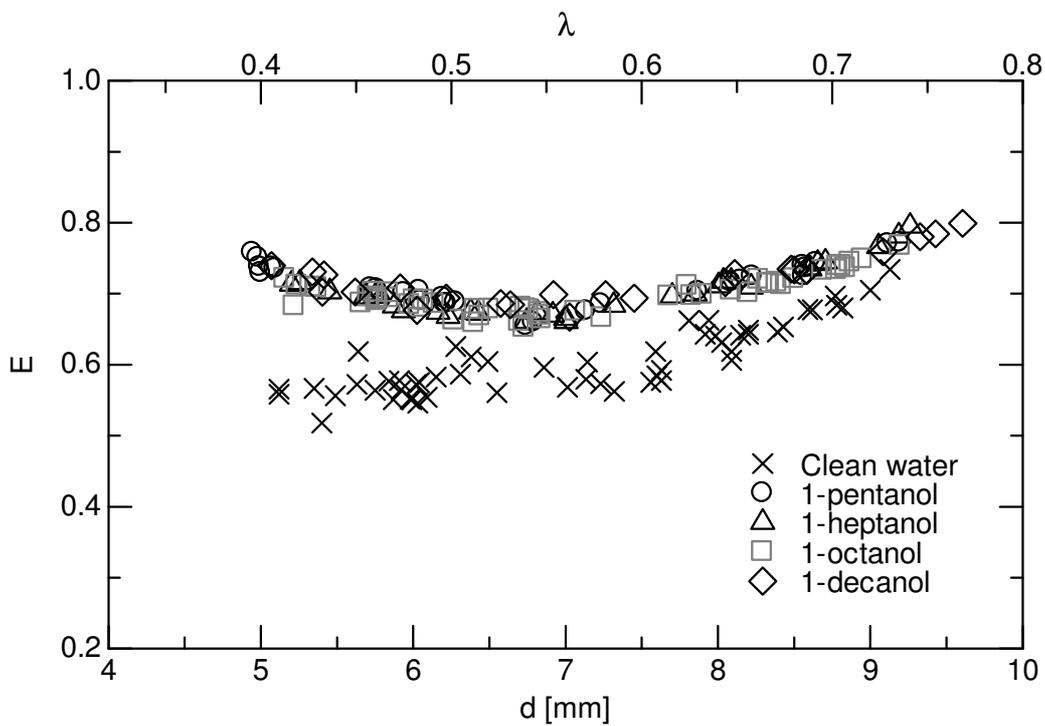
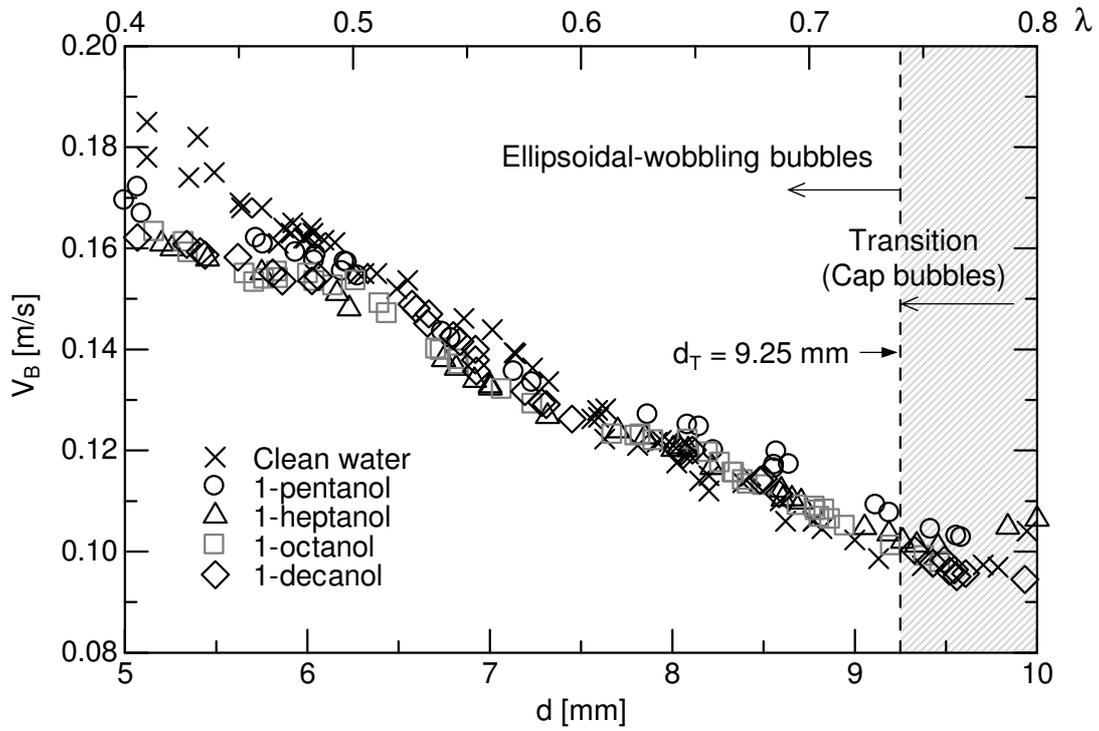
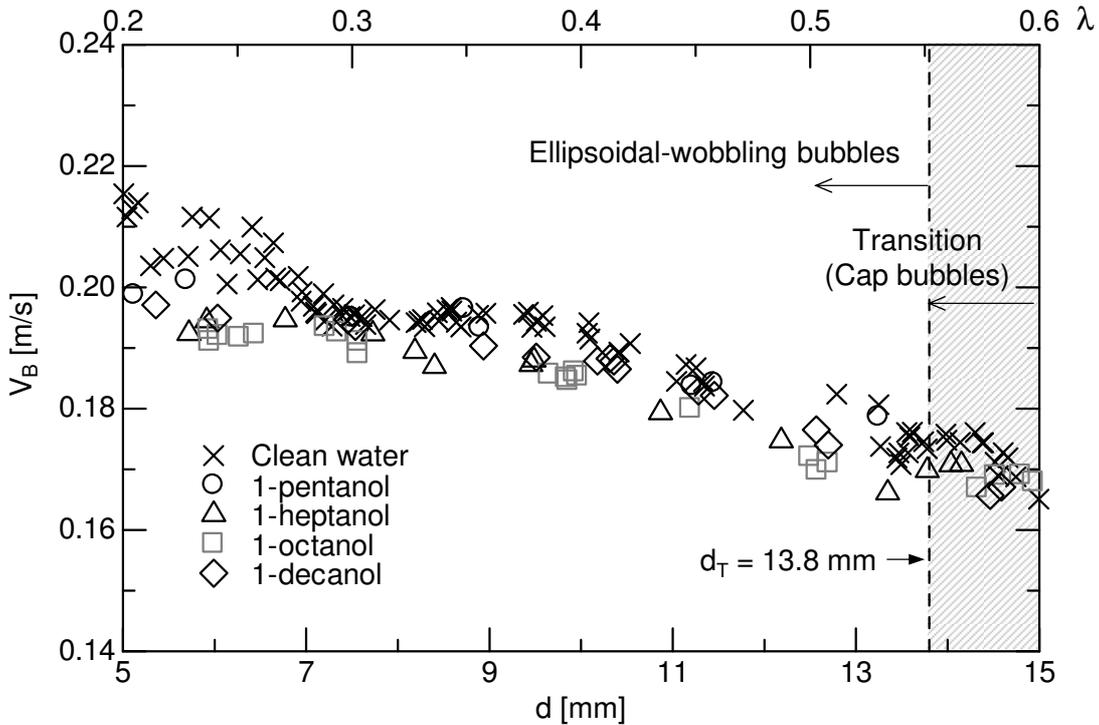


図 3.5 アルコール水溶液中気泡のアスペクト比 ( $D = 12.5 \text{ mm}$ )



(a)  $D = 12.5$  mm



(b)  $D = 25.0$  mm

図 3.6 アルコール水溶液中楕円形気泡の上昇速度

を示す．ここで， $d_V$ 及び $d_H$ は各々楕円形気泡の短径及び長径である． $d_H$ 及び $d_V$ は気泡の界面振動により変動するため，平均値を算出した．サンプリング時間は平均値が十分に収束する1 sとした． $E$ の測定方法は付録A.7に示す．アルコール水溶液中気泡の $E$ は楕円形気泡に比べ大きくなっている．これは，マランゴニ力による扁平化の阻害によると考えられる．炭素鎖長が $E$ に及ぼす影響は非常に小さく，全てのアルコール水溶液において $E$ は同程度である．全条件において， $E$ は $\lambda > 0.55$ で $\lambda$ 増加とともに大きくなっている．これは，管壁の存在により $d_H$ の増加が阻害されるためである．

$D = 12.5, 25.0$  mmにおける清浄系及びアルコール水溶液中楕円形気泡の上昇速度を図3.6に示す． $\lambda < 0.55$ において，アルコールによる $V_B$ の低下がみられる．これは，気泡界面にマランゴニ力が作用するためである[18]．清浄系気泡及びアルコール水溶液中気泡の $V_B$ の差は $d$ 増加とともに小さくなり， $\lambda > 0.55$ において同程度となっている．気泡形状は，図中の $d_T$ において楕円形からテイラー気泡へと遷移し始める．気泡が冠球形から砲弾形のテイラー気泡へと遷移すると， $V_B$ は $d$ に依らずほぼ一定となる．

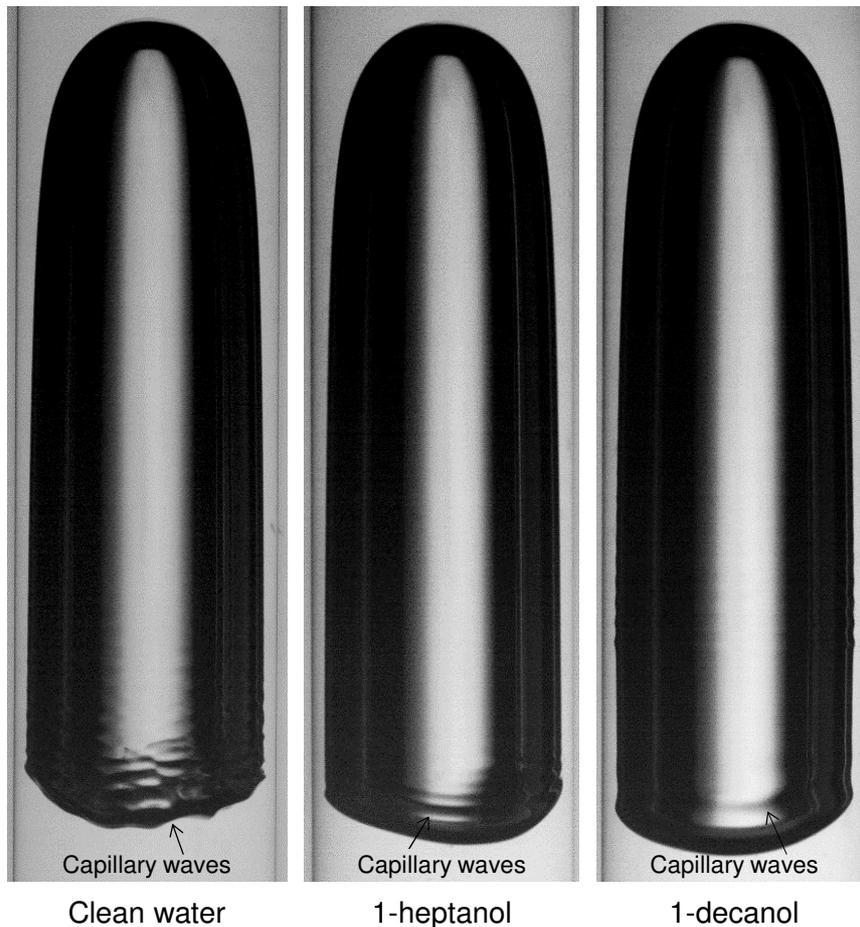
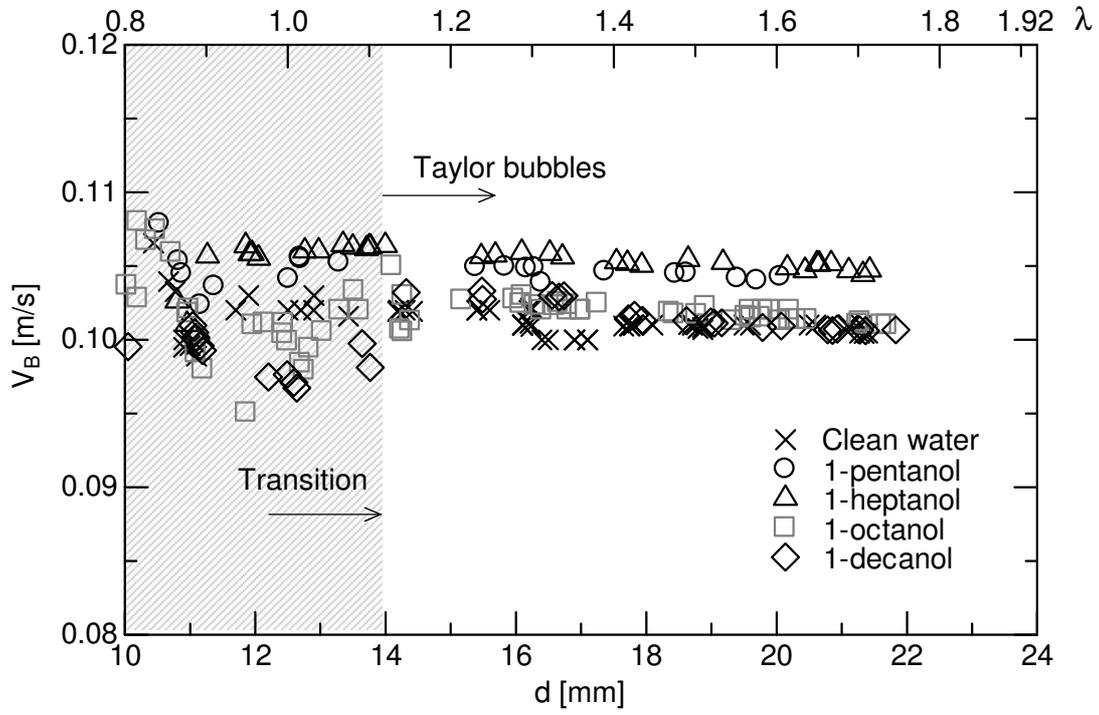
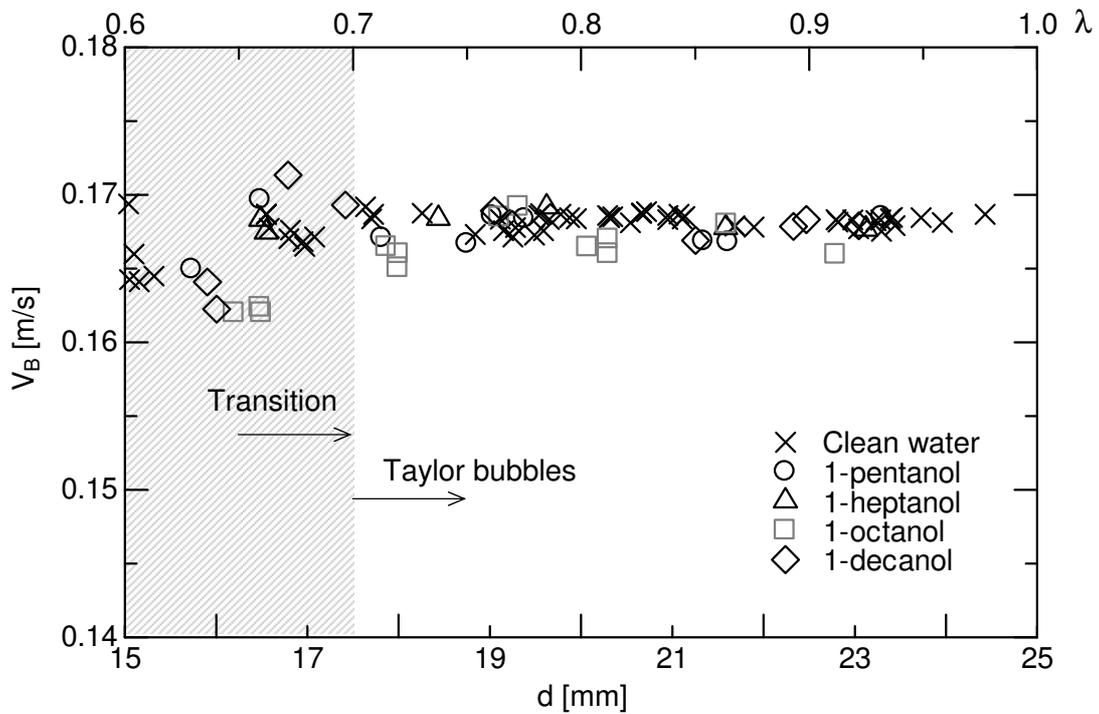


図3.7 アルコール水溶液中テイラー気泡 ( $d = 19$  mm)



(a)  $D = 12.5$  mm



(b)  $D = 25.0$  mm

図 3.8 アルコール水溶液中テイラー気泡の上昇速度

図 3.7 に、清浄系及びアルコール水溶液中テイラー気泡 ( $D = 12.5 \text{ mm}$ ) の一例を示す。清浄系テイラー気泡では、気泡底部の界面振動に誘起された界面張力波が気泡側面へ伝播している[19]。1-ヘプタノール及び 1-デカノール水溶液中テイラー気泡においても気泡底部に界面振動がみられ、僅かに界面張力波が形成されている。なお、トリトン X-100 水溶液中テイラー気泡では、界面振動が著しく抑制され気泡底部に界面

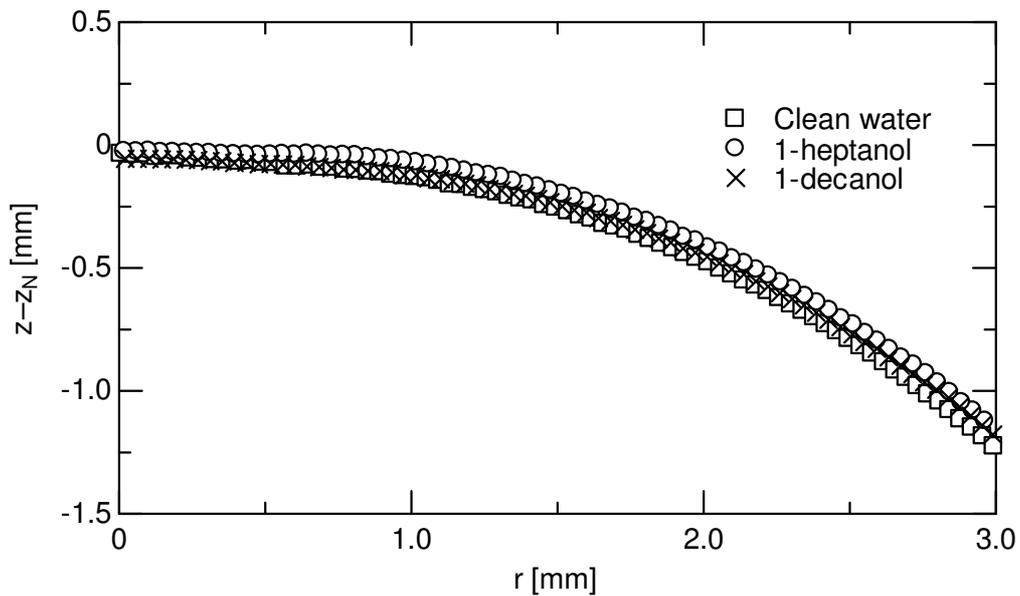
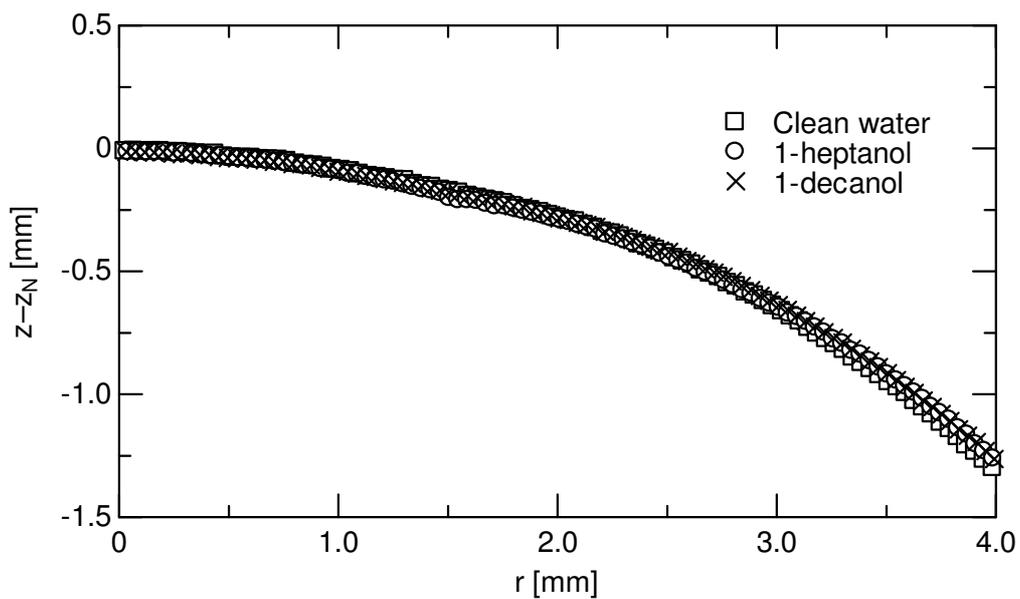
(a)  $D = 12.5 \text{ mm}$ (b)  $D = 25.0 \text{ mm}$ 

図 3.9 テイラー気泡の先端形状 ( $r$ : 管半径方向座標,  $z_N$ : 気泡先端の鉛直座標位置)

張力波がみられなかったことを付記しておく (図 2.11) . 他方, テイラー気泡全体の物質移動に対する上・側部の寄与は底部より大きいことが報告されている[20,21]. テイラー気泡の  $V_B$  は  $d$  に依存しない (図 3.8) .  $D = 12.5$  mm において, 1-ペンタノール及び 1-ヘプタノールにより汚染されたテイラー気泡の  $V_B$  は, 清浄系テイラー気泡の  $V_B$  よりも高い. 一方,  $D = 25.0$  mm 及び 18.2 mm (付録 A.5) では清浄系, 汚染系テイラー気泡ともに同程度の  $V_B$  となった. 図 3.9 に,  $D = 12.5, 18.2$  mm における清浄系及び 1-ヘプタノール, 1-デカノール水溶液中テイラー気泡の先端形状を示す. ここで,  $r$  は管半径方向座標,  $z_N$  は気泡先端の鉛直座標位置であり, 100 枚の連続画像 (250 fram/s) を用いて時間平均した形状をプロットしている.  $D = 12.5$  mm の場合, 清浄系及び 1-デカノール水溶液中テイラー気泡の先端形状はほぼ同じであり, 1-ヘプタノール水溶液中テイラー気泡の先端形状は両液相中気泡に比べ平坦になっている. 一方,  $D = 18.2$  mm では全ての液相において先端形状に違いはない. Tomiyama [22] と Funada ら[23] は, 清浄なテイラー気泡に関して先端形状の扁平が  $V_B$  の上昇に寄与することを指摘している. この先端形状の扁平による  $V_B$  の上昇は, 汚染系テイラー気泡においても確認されている[7]. したがって, 図 3.9 に示した先端形状の変形が  $D = 12.5$  mm において 1-ヘプタノール水溶液中テイラー気泡の  $V_B$  が 1-デカノール水溶液中テイラー気泡に比べ高くなった要因といえる. なお, 1-ペンタノール及び 1-オクタノール水溶液中テイラー気泡においても  $V_B$  の先端形状に対する依存性が確認された.

### 3.3.3 物質移動係数

$D = 12.5, 25.0$  mm における清浄系及びアルコールにより十分に汚染された楕円形気泡の  $k_L$  を図 3.10 に示す. 汚染系楕円形気泡の  $k_L$  は清浄系気泡に比べ著しく低下している.  $k_L$  は  $\lambda$  に依らず一定であり, 炭素鎖長の増加とともに低下している. また, 1-オクタノール水溶液中気泡の  $k_L$  は 1-デカノール水溶液中気泡の  $k_L$  と同程度となっている. 図 3.11 に  $D = 12.5$  mm における  $k_L$  を示す. アルコール水溶液中気泡の  $k_L$  は, 炭素鎖長増加とともに低下している. 一方, 炭素鎖長の増加が  $k_L$  に及ぼす影響は, 炭素鎖が大きいほど小さくなっている (1-オクタノール, 1-デカノール). すなわち, アルコールの炭素鎖長増加による楕円形気泡の  $k_L$  の低下割合は, 炭素鎖長増加とともに小さくなる. したがって, アルコールにより十分に汚染された楕円形気泡の物質移動を評価するためには, 炭素鎖長の影響を考慮する必要がある. なお, 付録 A.5 に示すように  $D = 18.2$  mm においても同様の結果が得られている.

清浄系及びアルコールにより十分に汚染されたテイラー気泡の  $k_L$  ( $D = 12.5, 25.0$  mm) を図 3.12 に示す. 汚染系テイラー気泡の  $k_L$  は, 中程度の  $\lambda$  において  $\lambda$  増加と

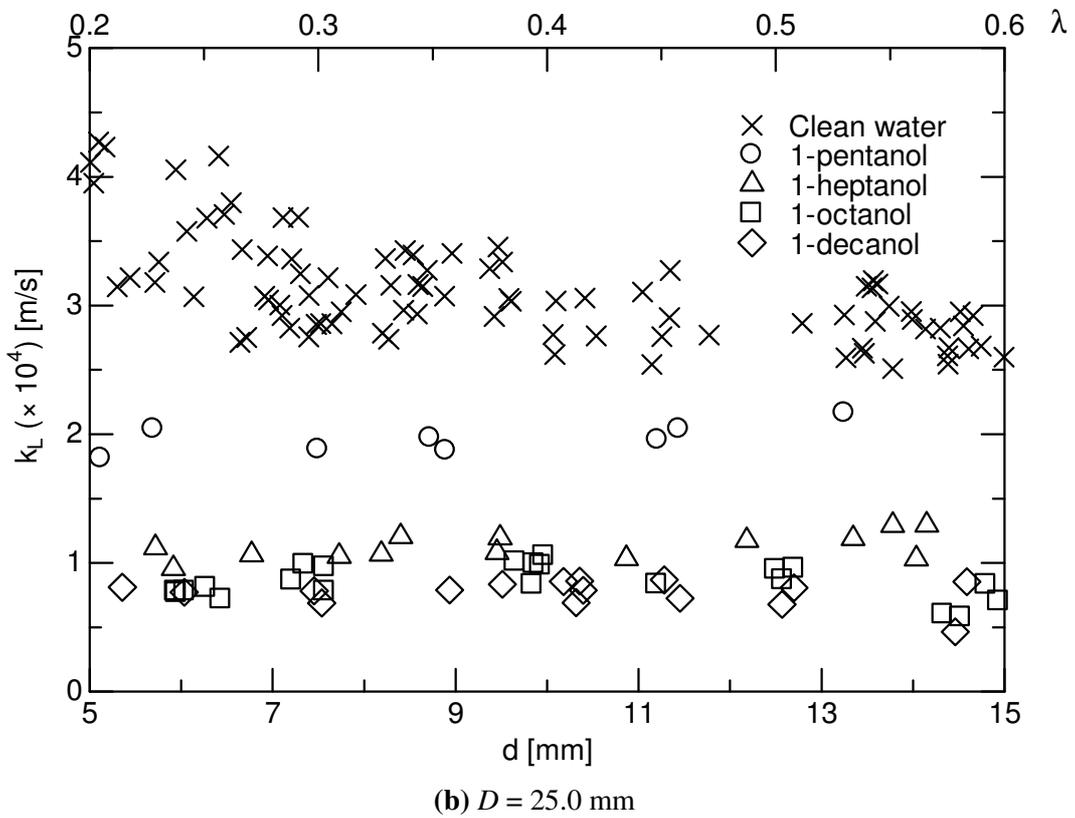
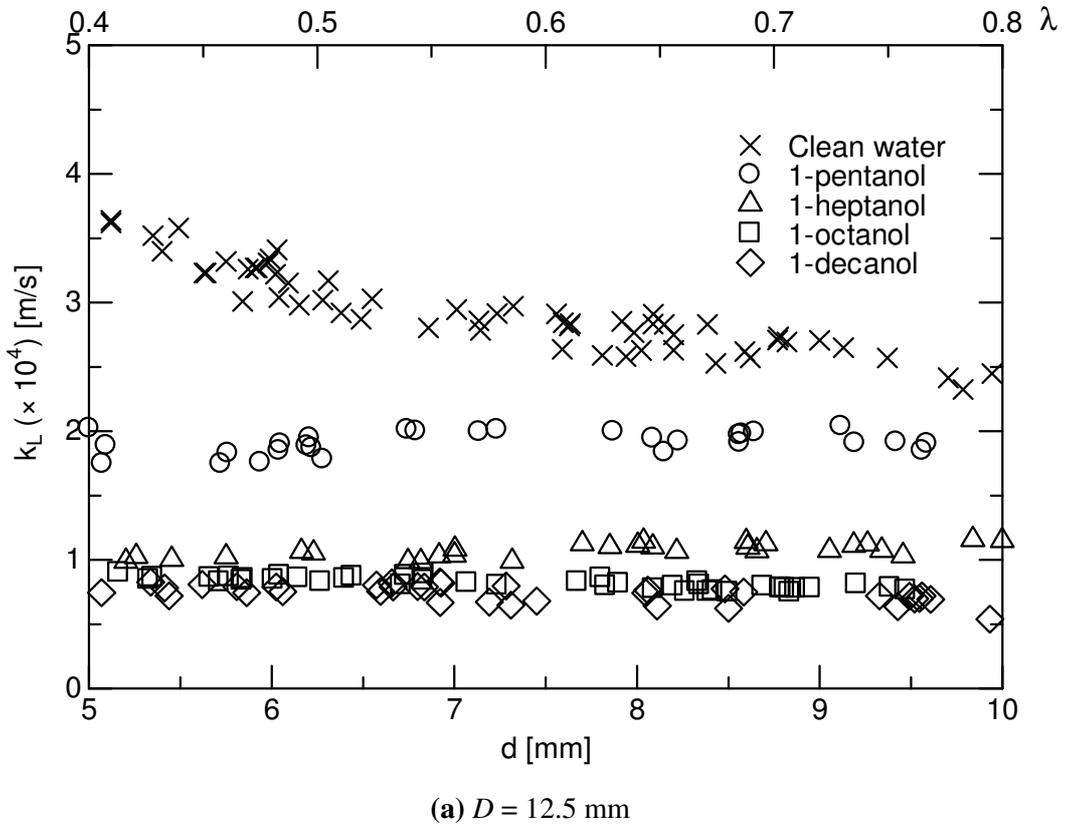


図 3.10 アルコール水溶液中楕円形気泡の物質移動係数

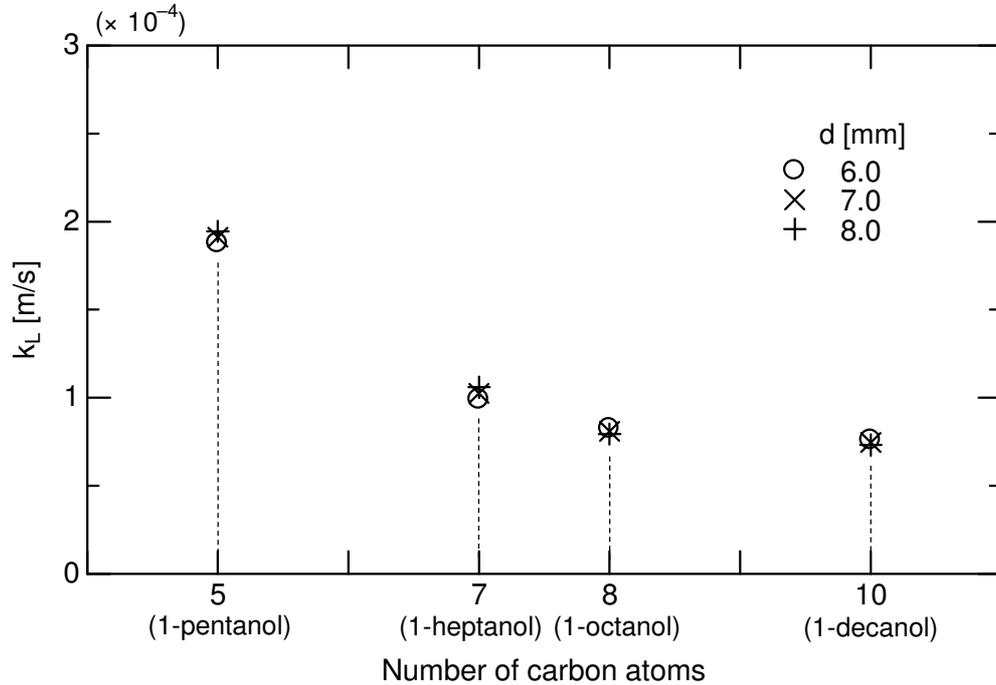
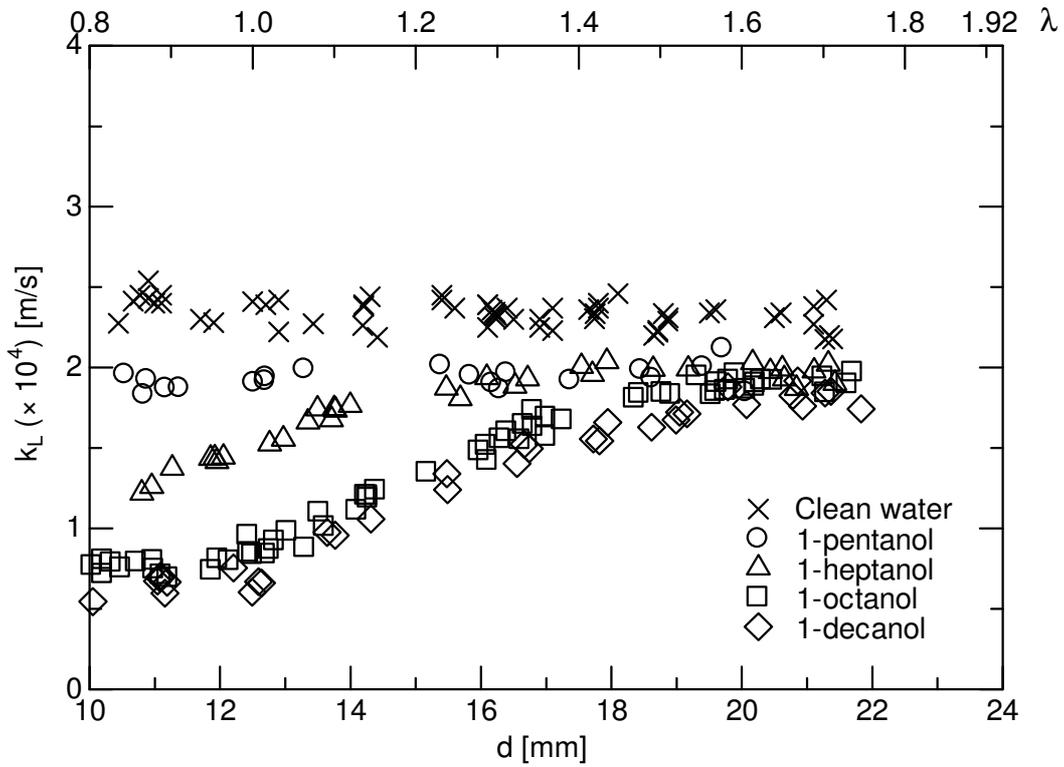


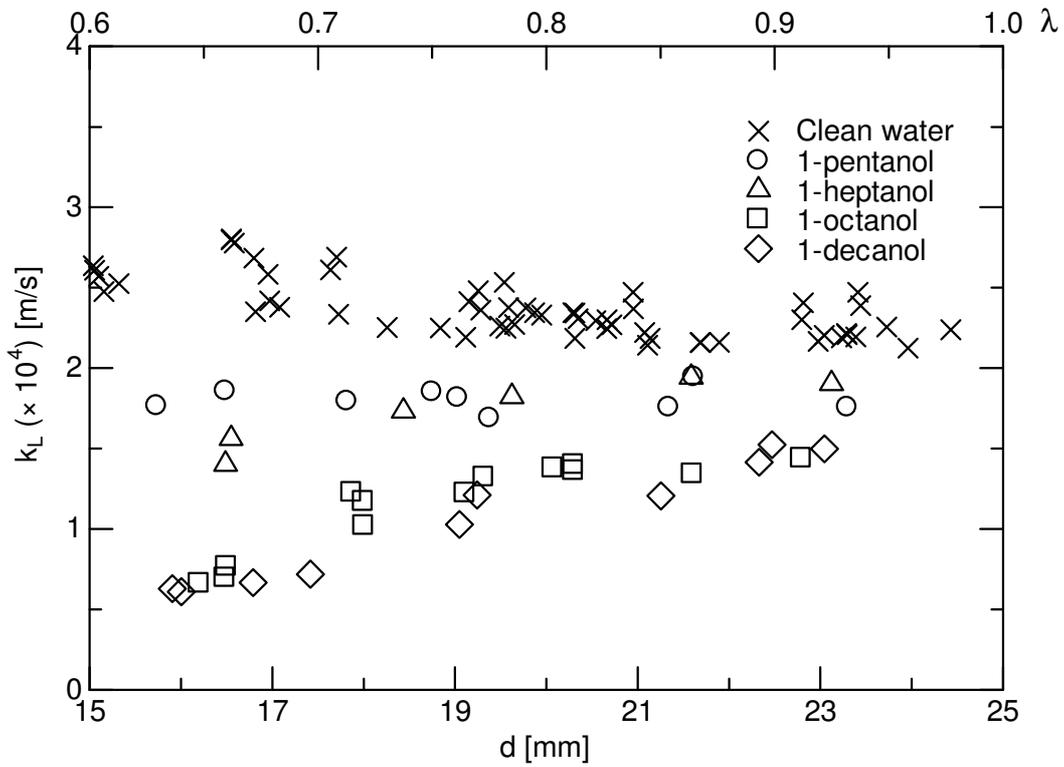
図 3.11 炭素鎖長が楕円形気泡の物質移動に及ぼす影響

ともに大きくなっており，炭素鎖長の影響は小さくなっている． $D = 12.5$  mm において， $k_L$  は高 $\lambda$ 範囲 ( $\lambda > 1.5$ ) でアルコールに依らず同程度となっている．一方  $D = 25.0$  mm では，1-オクタノール及び1-デカノール水溶液中テイラー気泡の  $k_L$  は1-ペンタノール及び1-ヘプタノール水溶液中テイラー気泡の  $k_L$  よりも小さい．これは， $D = 25.0$  mm において，本実験の  $d$  範囲では  $k_L$  が一定となる  $\lambda$  に達していないためである．なお， $D = 18.2$  mm において， $\lambda > 1.3$  において  $k_L$  はアルコールに依らず同程度となった（付録 A.5）．

前章で述べたように，トリトン X-100 により汚染されたテイラー気泡の場合，界面活性剤の移流により気泡上部が清浄となるため高 $\lambda$ 範囲において清浄系テイラー気泡の  $k_L$  と同程度となる（図 2.15）．一方，アルコール水溶液中テイラー気泡の  $k_L$  は，清浄系気泡に比べ低い．Hayashi & Tomiyama [7]は，気泡界面の界面活性剤分布は  $Ha$  に強く依存すると指摘している．トリトン X-100 ( $C_{sol} = 10$  mmol/m<sup>3</sup>) の  $Ha$  のオーダーは  $O(10^{-1})$  である．一方， $D = 12.5$  mm における各アルコール水溶液中気泡の  $Ha$  の範囲はそれぞれ  $3.1 < Ha < 32$  (1-ペンタノール， $C_{sol} = 12$  mol/m<sup>3</sup>)， $10 < Ha < 63$  (1-ヘプタノール， $3.1$  mol/m<sup>3</sup>)， $4.1 < Ha < 28$  (1-オクタノール， $0.77$  mol/m<sup>3</sup>) であり，トリトン X-100 に比べて大きい．そこで，2.4 節に示した界面追跡法を用いてテイラー気泡界面のアルコール濃度分布を予測した．各アルコールの吸着・脱離特性は，表 3.1 に示した値を用いた．図 3.13 に，1-ヘプタノール水溶液中テイラー気泡界面の界面活

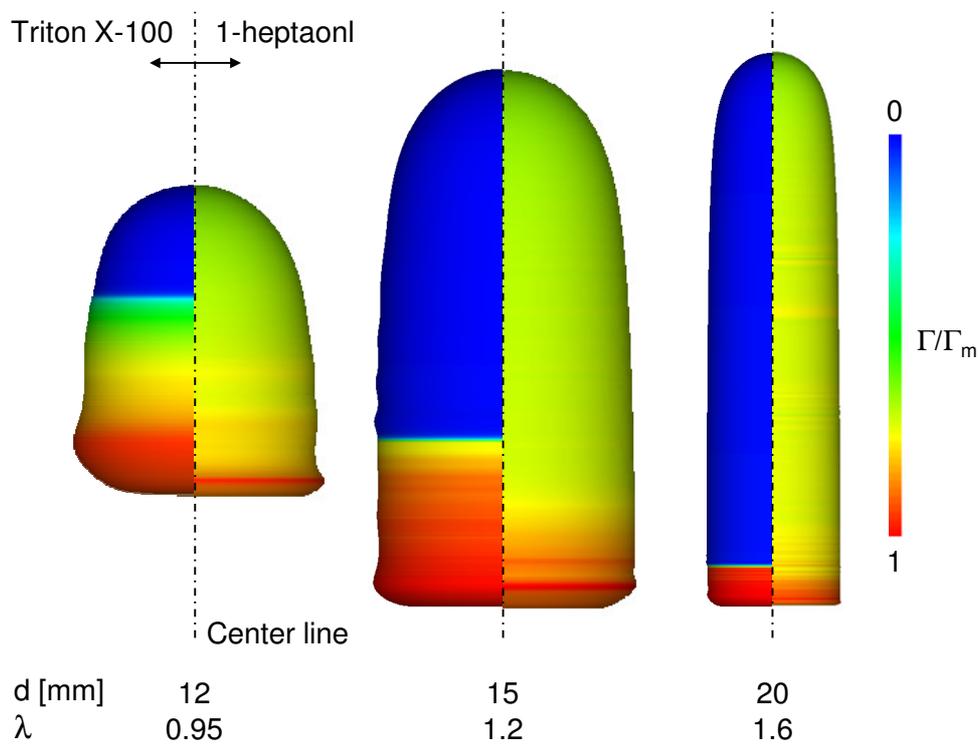


(a)  $D = 12.5$  mm

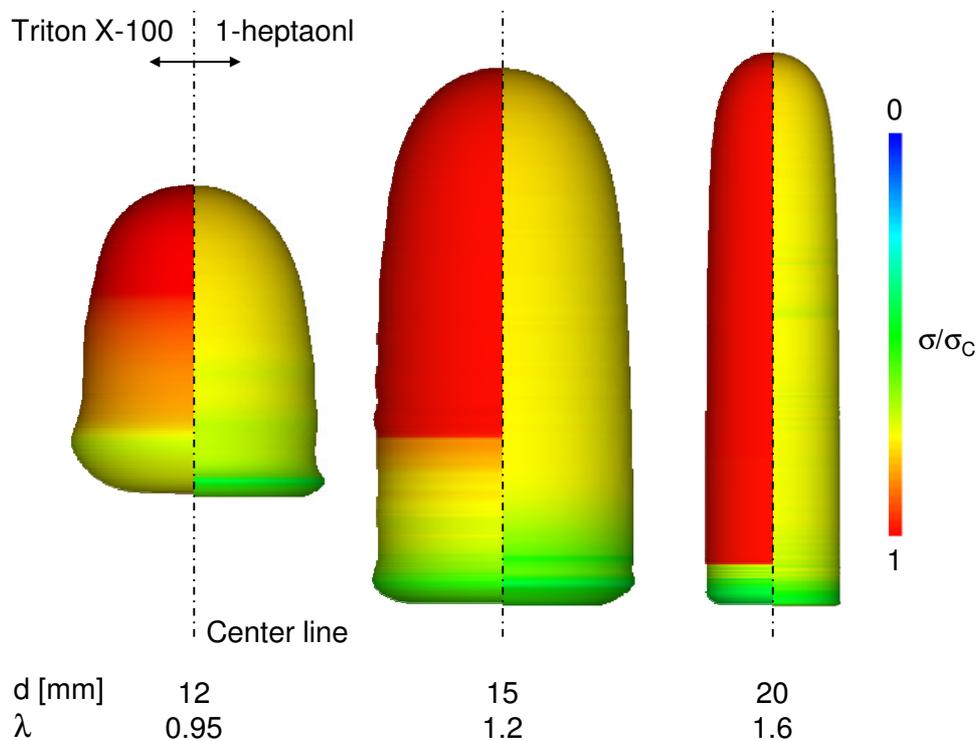


(b)  $D = 25.0$  mm

図 3.12 アルコール水溶液中テイラー気泡の物質移動係数



(a) 界面活性剤濃度分布



(b) 界面張力分布

図 3.13 テイラー気泡界面の $\Gamma/\Gamma_m$ 及び $\sigma/\sigma_c$ 分布の比較 (トリトン X-100, 1-ヘプタノール)

性剤濃度 $\Gamma/\Gamma_m$ 及び界面張力 $\sigma/\sigma_c$ の分布をトリトン X-100 水溶液中テイラー気泡の予測結果と比較する。トリトン X-100 は、 $Ha$  が小さいため気泡界面上の移流速度が吸着速度に比べ大きい。このため、トリトン X-100 は高 $\lambda$ 範囲において気泡底部のみ吸着し、気泡上部はほぼ清浄となる。一方、 $Ha$  が大きい1-ヘプタノール水溶液中テイラー気泡は気泡界面全体に高濃度の界面活性剤が吸着している。したがって、この界面活性剤濃度分布の違いが $k_L$ の差の主因と考えられる。

$\sigma/\sigma_c$ は $\Gamma/\Gamma_m$ が高くなるとともに低下している。トリトン X-100 水溶液中テイラー気泡では、 $\lambda$ 増加とともに $\Gamma/\Gamma_m$ の勾配が大きくなり、 $\lambda = 1.6$ において気泡底部に大きな $\sigma/\sigma_c$ 勾配が生じている。また、トリトン X-100 水溶液中気泡底部の $\sigma$ は1-ヘプタノール水溶液中気泡に比べて低い。このことが、テイラー気泡底部の界面振動の違い（図 2.11, 3.7）の要因と考えられる。他のアルコール水溶液中テイラー気泡の $\Gamma/\Gamma_m$ ,  $\sigma/\sigma_c$ 分布は付録 A.8 に示す。

### 3.4 結言

本章では、鉛直円管内汚染系単一気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の吸着・脱離特性の影響を調べるため、炭素鎖長により吸着・脱離特性が異なる4種類の直鎖飽和アルコール（1-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-デカノール）を用いて気泡溶解実験を実施した。実験装置及び測定方法は、第2章と同じである。気泡が十分に汚染されるアルコール濃度 $C_{sol}$ を明らかにするため、様々な $C_{sol}$ で実験を行なった。本章で得た知見を以下に示す。

- (1) アルコールにより汚染された鉛直円管内気泡の $k_L$ は、 $C_{sol}$ 増加に伴い低下し、高 $C_{sol}$ 領域において $C_{sol}$ に依存せず一定となる。本 $C_{sol}$ 範囲において気泡は十分に汚染されたと判断できる。
- (2) 十分に汚染されたアルコール水溶液中楕円形気泡の $k_L$ は、炭素鎖長増加とともに低下する。一方、炭素鎖長の増加が $k_L$ に及ぼす影響は、炭素鎖が長いほど小さくなる。
- (3) テイラー気泡の $k_L$ は、八田数 $Ha$ に強く依存する気泡界面の界面活性剤濃度分布の影響を受ける。すなわち、 $Ha$ が大きい場合、気泡界面全体に界面活性剤が高濃度に分布し、 $k_L$ は低下する。

### 第3章の参考文献

- [1] D.R. Raymond, S.A. Zieminski, Mass transfer and drag coefficients of bubbles rising in dilute aqueous solutions, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 17, 57–65, 1971.
- [2] K. Koide, T. Hayashi, K. Sumino, S. Iwamoto, Mass transfer from single bubbles in aqueous solutions of surfactants, *Chemical Engineering Science*, 31, 471–484, 1976.
- [3] 高木周, 宇田東樹, 渡邊祐二, 松本洋一郎, 界面活性剤を含む水中を上昇する気泡の挙動(第1報, 定常挙動), *日本機械学会論文集(B編)*, 69, 2192–2199, 2003.
- [4] R. Sardeing, P. Painmanakul, G. Hébrard, Effects of Surfactants on Liquid-side Mass Transfer Coefficients in Gas-liquid Systems: A First Step to Modeling, *Chemical Engineering Science*, 61, 6249–6260, 2006.
- [5] S. Abe, H. Okawa, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Dissolution of a dioxide bubble in a vertical pipe, *Journal of Fluid Science and Technology*, 3, 667–677, 2008.
- [6] R. Kurimoto, K. Hayashi, A. Tomiyama, Terminal velocity of clean and fully-contaminated drops in vertical pipes, *International Journal of Multiphase Flow*, 49, 8–23, 2010.
- [7] K. Hayashi, A. Tomiyama, Effects of surfactant on terminal velocity of a Taylor bubble in a vertical pipe, *International Journal of Multiphase Flow*, 39, 78–87, 2012.
- [8] 栗本遼, 鉛直円管内単一液滴の終端速度に関する研究, 神戸大学博士論文, 2013.
- [9] 化学工学会編, 化学工学便覧, 丸善, 1999.
- [10] C.H. Chang, E.I. Franses, Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 100, 1–45, 1995.
- [11] P. Joos, G. Serrien, Adsorption kinetics of lower alkanols at the air/water interface: Effect of structure makers and structure breakers, *Journal of Colloid Interface Science*, 127, 97–103, 1989.
- [12] C.H. Chang, E.I. Franses, Dynamic tension behavior of aqueous octanol solutions under constant-area and pulsating-area conditions, *Chemical Engineering Science*, 49, 313–325, 1994.
- [13] S.Y. Lin, W.B. Hwang, T.L. Lu, Adsorption kinetics of soluble surfactants and the phase transition model 2. Experimental demonstration of 1-decanol, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 114, 143–153, 1996.
- [14] B. von Szyszkowski, Experimental studies of the capillary properties of aqueous solutions of fatty acids, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 64, 385–414, 1908.
- [15] R. Clift, J. R. Grace, M. E. Weber, *Bubble, Drops and Particles*, Academic Press, 1978.

- 
- [16] A. Tomiyama, I. Kataoka, I. Zun, T. Sakaguchi, Drag coefficients of single bubbles under normal and micro gravity conditions, *JSME International Journal (Series B)*, 41, 472–479, 1998.
- [17] L. D. Landau, E. M. Lifshitz (竹内均 訳), *Fluid mechanics (流体力学 1)*, 東京図書, 1985.
- [18] V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1962.
- [19] D. Liberzon, L. Shemer, D. Barnea, Upward-propagating capillary waves on the surface of short Taylor bubbles, *Physics of Fluids*, 18, 048103 (4 pages), 2006.
- [20] 細田将吾, 鉛直円管内単一気泡の物質移動に関する研究, 神戸大学博士論文, 2015.
- [21] K. Hayashi, S. Hosoda, G. Tryggvason, A. Tomiyama, Effects of shape pscillation on mass transfer from a Taylor bubble, *International Journal of Multiphase Flow*, 58, 236–245, 2014.
- [22] A. Tomiyama, Drag, lift and virtual mass force acting on a single bubble, in: *Proceedings of Third International Symposium on Two-phase Flow Modelling and Experimentation*, Pisa, 22–24, 2004.
- [23] T. Funada, D.D. Joseph, T. Maehara, S. Yamashita, Ellipsoidal model of the rise of a Taylor bubble in a round tube, *International Journal of Multiphase Flow*, 31, 473–491, 2005.

## 第 4 章

# 鉛直円管内汚染系単一気泡の物質移動 相関式

### 4.1 緒言

気泡の物質移動の整理には、物質移動係数  $k_L$  及び次式に定義されるシャーウッド数  $Sh$  が用いられる。

$$Sh = \frac{k_L d}{D_L} \quad (4.1)$$

ここで、 $d$  は気泡径、 $D_L$  は拡散係数である。気泡からの物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を考慮した  $k_L$  及び  $Sh$  の相関式の多くは、無限静止液中単一気泡を対象に提案されている[1-6]。汚染系気泡の  $Sh$  を評価する際、既存の研究では清浄系気泡及び十分に汚染された気泡の物質移動モデルを用い、幅広い汚染程度の気泡の  $Sh$  を評価している[4,6]。したがって、汚染系気泡の  $Sh$  の評価のためには、まず十分に汚染された気泡の  $Sh$  を精度良く評価する必要がある。

管内気泡の物質移動に関する既存の研究は、主に清浄系単一気泡を対象としており、幾つかの  $Sh$  相関式が提案されている[7-12]。阿部ら[13,14]の管内汚染系単一気泡の物質移動に関する研究では、管内径  $D = 25.0 \text{ mm}$  の鉛直管内汚染系気泡を対象としているため、管径が汚染系気泡の物質移動に及ぼす影響は調べられていない。したがって、現状では様々な形状の汚染系管内気泡の物質移動を評価できる  $Sh$  相関式はない。

第 2 章及び第 3 章では、トリトン X-100 及びアルコール類により汚染された鉛直円管内単一二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 気泡の溶解実験を実施し、十分に汚染された気泡の  $Sh$  データベースを構築した。本章では、これらの実験データベースに基づき十分に汚染された管内単一気泡の  $Sh$  相関式を構築する。次に、下降流中に停滞させた汚染系気泡の長時間溶解過程を測定し、構築した相関式を用いて計算した気泡径の時間変化と

の比較を通じて本式の長時間気泡溶解過程予測に対する適用性を検証する。さらに、本式を用いて三次元 one-way 気泡追跡法による鉛直円管内気液二相気泡流の数値予測を実施し、界面活性剤が物質移動を伴う気泡流に及ぼす影響を考察する。

## 4.2 シャーウッド数

気泡溶解実験より得られた  $Sh$  データベースに基づき、幅広い直径比  $\lambda$  ( $= d/D$ ) の汚染系気泡に対する  $Sh$  の整理方法を検討する。無限静止液中の十分に汚染された単一気泡の  $Sh$  の評価には、次の Frössling のモデル[1]がよく用いられている。

$$Sh = 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (4.2)$$

ここで、気泡レイノルズ数  $Re$  及びシュミット数  $Sc$  は次式で定義される。

$$Re = \frac{V_B d}{\nu_L} \quad (4.3)$$

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_L} \quad (4.4)$$

ここで、 $V_B$  は気泡の上昇速度、 $\nu_L$  は液相の動粘性係数である。図 4.1 に、トリトン X-100 により汚染された気泡の  $Sh$  (界面活性剤濃度  $C_{sol} = 10 \text{ mmol/m}^3$ ) を  $Re^{1/2} Sc^{1/3}$  に対してプロットする。ここで、 $Eo_D$  は次式で定義されるエトベス数である。

$$Eo_D = \frac{\Delta \rho g D^2}{\sigma_c} \quad (4.5)$$

ここで、 $\Delta \rho$  は気液密度差、 $g$  は重力加速度、 $\sigma_c$  は空気-水系の界面張力 ( $= 0.072 \text{ N/m}$ ) である。本実験における  $Sh$ ,  $Re$ ,  $Sc$  の範囲は、それぞれ  $170 < Sh < 2500$ ,  $920 < Re < 4300$ ,  $Sc = 470$  であった。 $Sh$  は  $Re^{1/2} Sc^{1/3}$  とともに増加している。また、 $Sh$  の増加率は  $Eo_D$  に依存している。阿部らの管内汚染系単一気泡用  $Sh$  相関式[13,14],

$$Sh = 4.67 \times 10^{-4} Re^{1.55} Sc^{1/3} \quad (4.6)$$

を同図に示す。上式は、 $D = 25.0 \text{ mm}$  の管内気泡の測定値を概ね評価できているが、 $D = 12.5, 18.2 \text{ mm}$  の管内気泡の  $Sh$  評価には適用できない。したがって、管内汚染系気泡の  $Sh$  を整理する際、管径の影響を考慮する必要がある。

図 4.2 に、 $D = 12.5, 25.0 \text{ mm}$  における 1-ペンタノール及び 1-オクタノールにより十

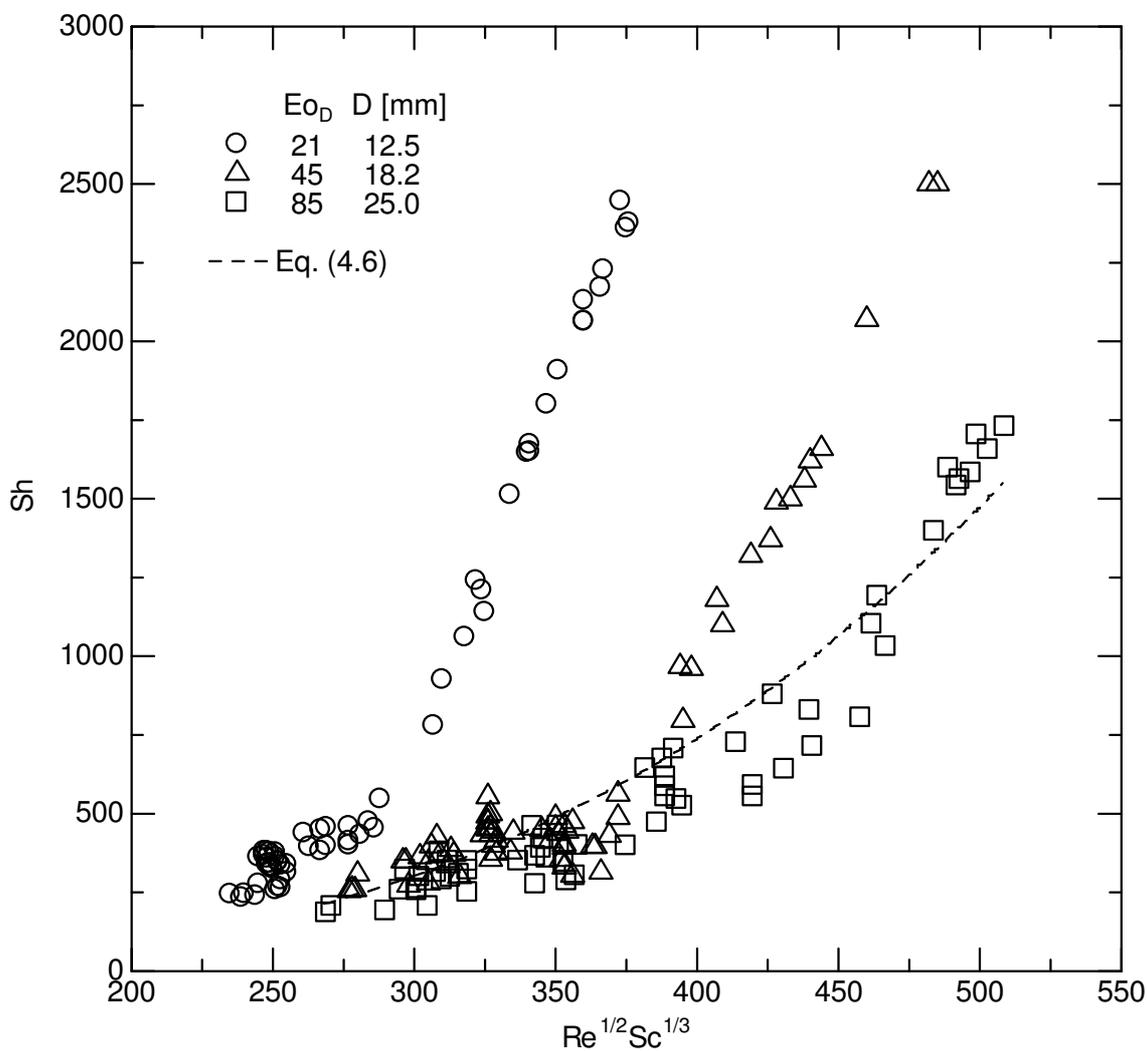


図 4.1 汚染系気泡のシャーウッド数 (トリトン X-100)

分に汚染された気泡の  $Sh$  ( $C_{sol} = 12 \text{ mol/m}^3$  (1-ペンタノール),  $0.77 \text{ mol/m}^3$  (1-オクタノール)) を示す.  $Sh$  は  $Re^{1/2}Sc^{1/3}$  とともに増加し, その増加率は  $Eo_D$  及び炭素鎖長に依存している.

### 4.3 管内汚染系気泡用シャーウッド数相関式

#### 4.3.1 トリトン X-100

細田ら[10,11]は, 3 種類の管径の鉛直円管を用いて管内を上昇する清浄な単一  $\text{CO}_2$  気泡の  $k_L$  を測定し, 次の管内水- $\text{CO}_2$  系気泡用  $Sh$  相関式を提案している.

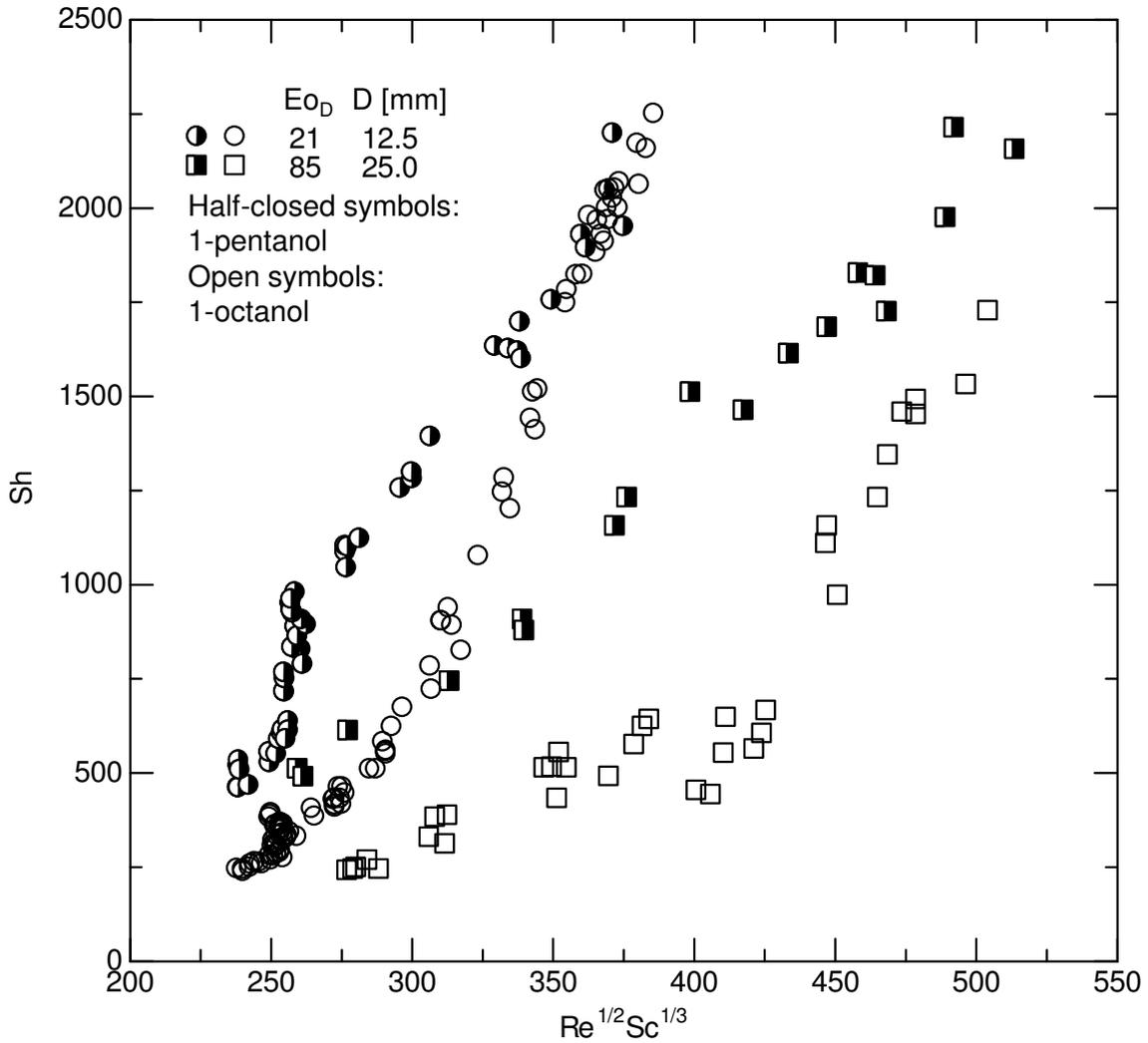


図 4.2 汚染系気泡のシャーウッド数 (1-ペンタノール, 1-オクタノール)

$$Sh = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\pi}} (1.02\lambda^2 + 0.40\lambda + 1.0) Pe^{1/2} & \text{for } 0.18 < \lambda < 0.61 \\ (0.49\lambda^2 - 0.69\lambda + 2.06) Pe^{1/2} & \text{for } 0.61 < \lambda < 1.8 \end{cases} \quad (4.7)$$

$$Pe = \frac{V_B d}{D_L} (= Re Sc) \quad (4.8)$$

ここで、 $Pe$  はペクレ数である。彼らは、気泡の物質移動に及ぼす管径の影響を $\lambda$ の関数を用いて評価している。そこで、 $\lambda$ を用いて管壁がトリトン X-100 により汚染された気泡の物質移動に及ぼす影響を整理した結果を図 4.3 に示す。 $\lambda < 0.65$  において実験データを良好に整理できているが、 $\lambda$ 増加に伴い  $Eo_D$  依存が顕著になっている。し

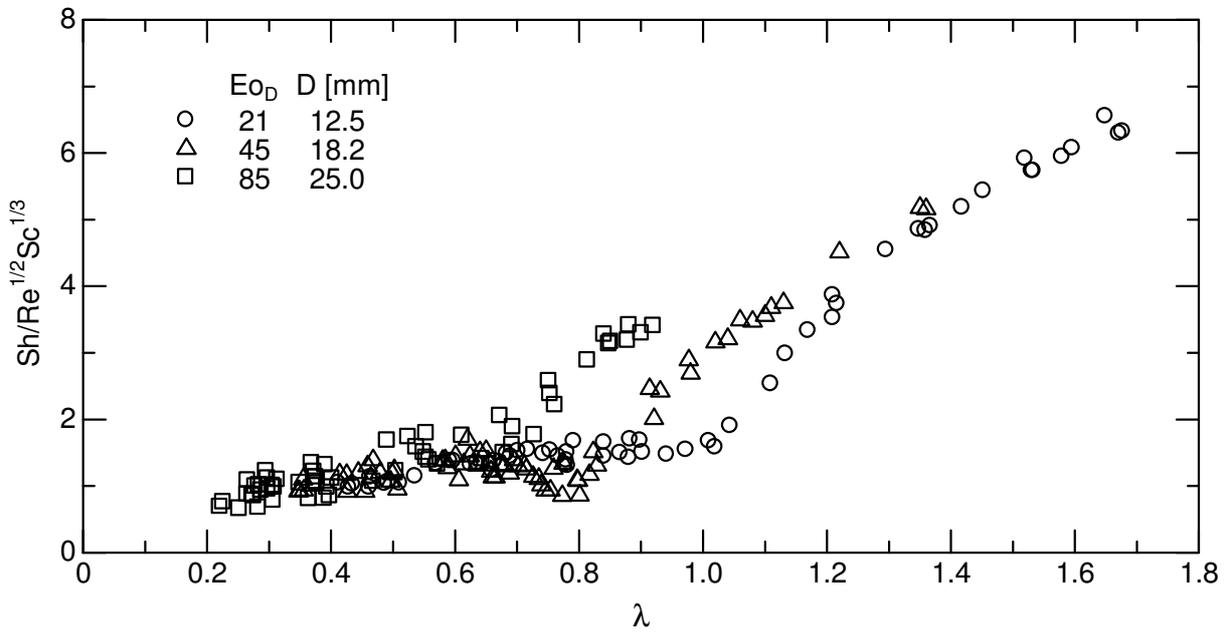


図 4.3  $Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$  vs.  $\lambda$

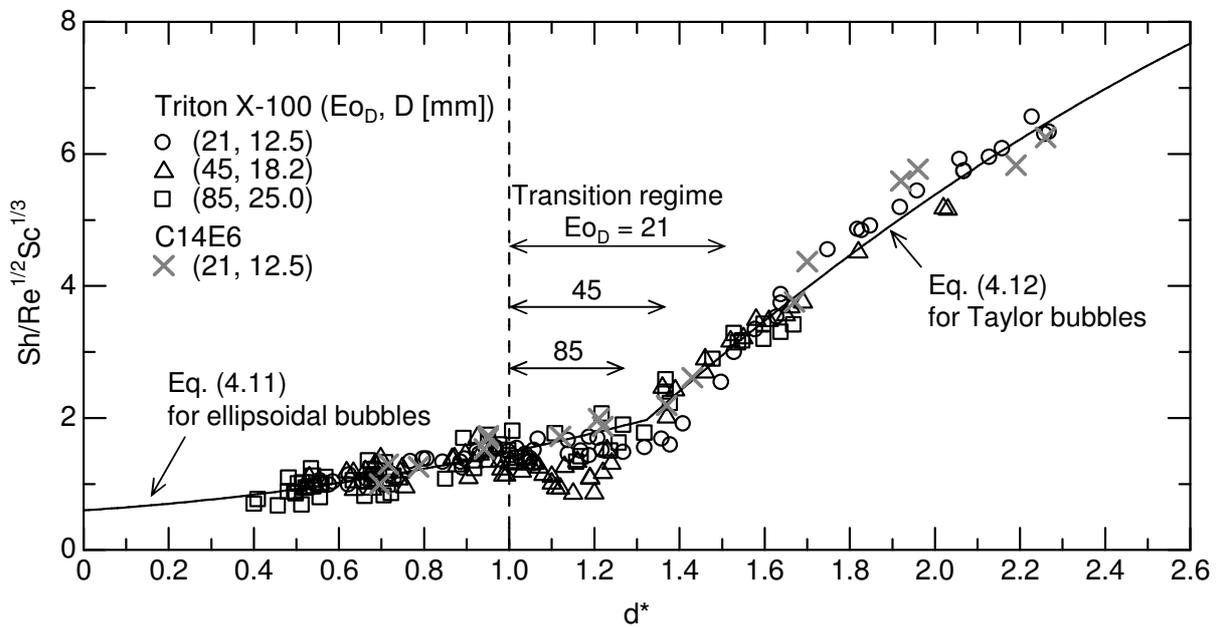


図 4.4  $Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$  vs.  $d^*$

たがって、管内汚染系気泡の  $Sh$  は  $f(\lambda)Re^{1/2}Sc^{1/3}$  の形では整理できない。

第2章及び第3章で述べたように、管内の汚染系気泡の  $k_L$  は気泡形状によって傾向が異なる。すなわち、楕円形気泡の  $k_L$  は  $\lambda$  に依らずほぼ一定の値となり、テイラー気

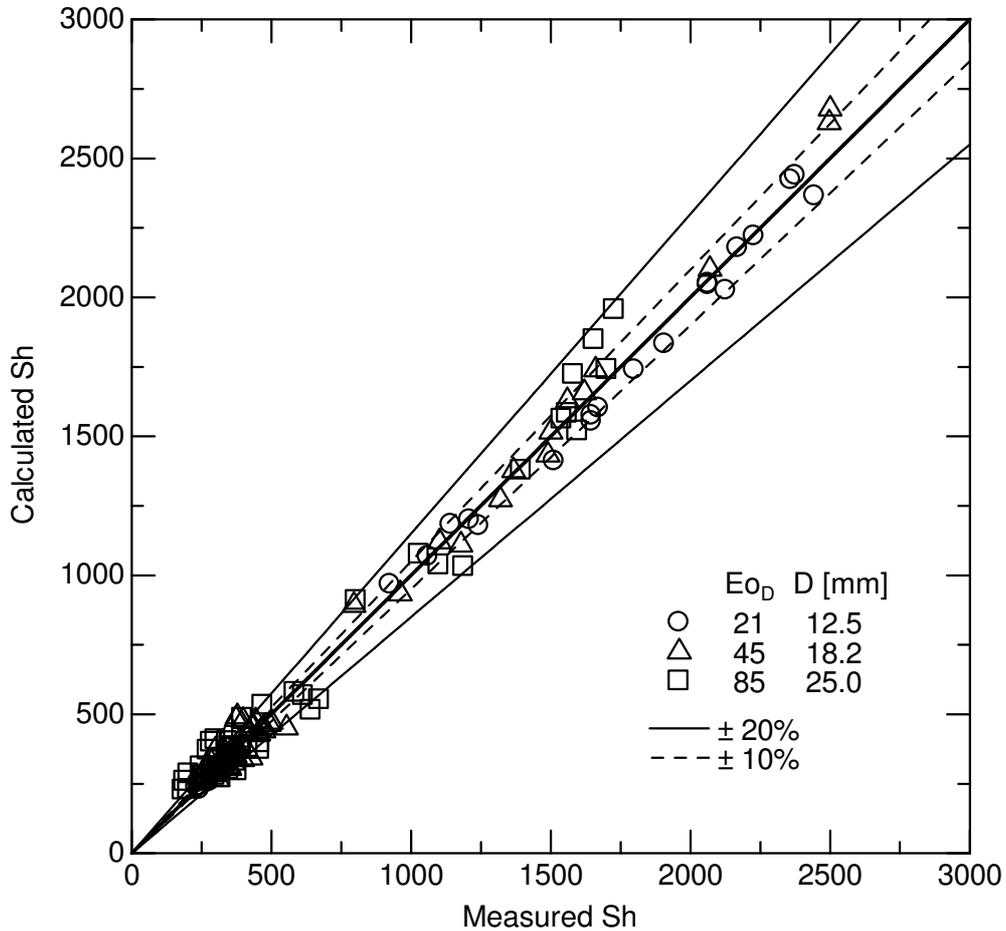


図 4.5 実験データと式(4.10)の比較

泡の  $k_L$  は  $\lambda$  とともに増加する (図 2.14, 2.15, 3.10, 3.12)。気泡形状は、ある気泡径  $d_T$  において楕円形からテイラー気泡へと遷移し始める。 $d_T$  は管径に依存し、直径比  $\lambda_T (= d_T/D)$  は管径が大きくなるに伴い小さくなる ( $\lambda_T = 0.74$  ( $D = 12.5$  mm),  $0.67$  (18.2 mm),  $0.55$  (25.0 mm))。したがって、管内汚染系単一気泡の  $Sh$  を整理する際、管径ごとに異なる  $d_T$  を考慮する必要がある。

そこで、次式で定義される無次元気泡径  $d^*$  を用いて管内汚染系気泡の  $Sh$  を整理した。

$$d^* = \frac{d}{d_T} \quad (4.9)$$

結果を図 4.4 に示す。実験データは  $d^*$  により良好に整理できている。最小二乗法を用いて以下の実験式を得た。

$$Sh = F(d^*) Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (4.10)$$

$$F(d^*) = 0.47d^{*2} + 0.41d^* + 0.6 \text{ for } 0.4 < d^* < 1.3 \quad (4.11)$$

$$F(d^*) = -0.94d^{*2} + 8.2d^* - 7.2 \text{ for } 1.3 < d^* < 2.4 \quad (4.12)$$

なお、 $d^* = 0$  において Frössling の無限静止液中球形気泡のモデル[1] (式(4.2)) になるように係数を決定した。本  $Sh$  相関式は遷移域における気泡の  $Sh$  も概ね良好に評価できている。本式と測定値との比較を図 4.5 に示す。式(4.10)は、遷移域を除く実験データの 71%を $\pm 10\%$ 、89%を $\pm 20\%$ の誤差の範囲内で評価できている。

本式の他の界面活性剤への適用性を検証するため、ヘキサエチレングリコールモノテトラデシルエーテル (C14E6) を用いて追加実験を実施した。表 4.1 に C14E6 の吸着・脱離特性[15]を示す。ここで、 $k_{ad}$  は吸着速度係数、 $k_{de}$  は脱離速度係数、 $\Gamma_m$  は気泡界面での界面活性剤の飽和濃度である。C14E6 はミセルを形成する非イオン性界面活性剤であり、吸着係数  $K (= k_{ad}/k_{de})$  が非常に大きい。したがって、トリトン X-100 と同様に界面への吸着能が高く脱離能が低い特性を有する ( $K = 1500 \text{ m}^3/\text{mol}$ : トリトン X-100)。様々な  $C_{sol}$  の C14E6 水溶液中気泡の  $k_L$  を測定し、気泡が十分に汚染される  $C_{sol} (= 1.8 \text{ mmol/m}^3)$  における  $k_L$  データベースを構築した。C14E6 水溶液中気泡の実験データ ( $D = 12.5 \text{ mm}$ ) を図 4.4 に×印で示す。トリトン X-100 の実験データに基づき作成した  $Sh$  相関式(4.11), (4.12)は、C14E6 水溶液中気泡の  $Sh$  も良好に評価できている。以上より、本式の他の界面活性剤水溶液中単一気泡の物質移動に対する適用性を確認できた。

### 4.3.2 アルコール

図 4.6 に、管内アルコール水溶液中気泡の実験データを  $d^*$  に対してプロットする。アルコール水溶液中気泡の  $Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$  は、 $d^* < 2$  において炭素鎖長の増加とともに小さくなっている。トリトン X-100 の実験データベースを基に作成した式(4.11), (4.12) は、 $d^* < 1$  において 1-オクタノール及び 1-デカノールの実験データを良好に評価できているが、 $d^* < 1.4$  において差が大きくなりテイラー気泡の  $Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$  を過大評価している。これは、テイラー気泡の  $Sh$  は気泡界面の界面活性剤濃度分布に依存するためである。したがって、八田数が大きく異なるトリトン X-100 及びアルコール水溶液中テイラー気泡の  $Sh$  を 1 つの式で評価することはできない。

楕円形気泡の  $Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$  は  $d^*$  増加とともにほぼ線形に増加しており、その増加率は炭素鎖長に依存している。表 3.1 に示したように、界面活性剤の吸着・脱離特性は  $K$  で表すことができる。すなわち、炭素鎖長の増加に伴い  $K$  は大きくなる ( $K =$

表 4.1 C14E6 の吸着・脱離特性[15]

$k_{ad}$ [m <sup>3</sup> /mol·s]	$k_{de}$ [1/s]	$K (= k_{ad}/k_{de})$ [m <sup>3</sup> /mol]	$\Gamma_m$ [mol/m <sup>2</sup> ]
N/A	N/A	3000	$6.0 \times 10^{-6}$

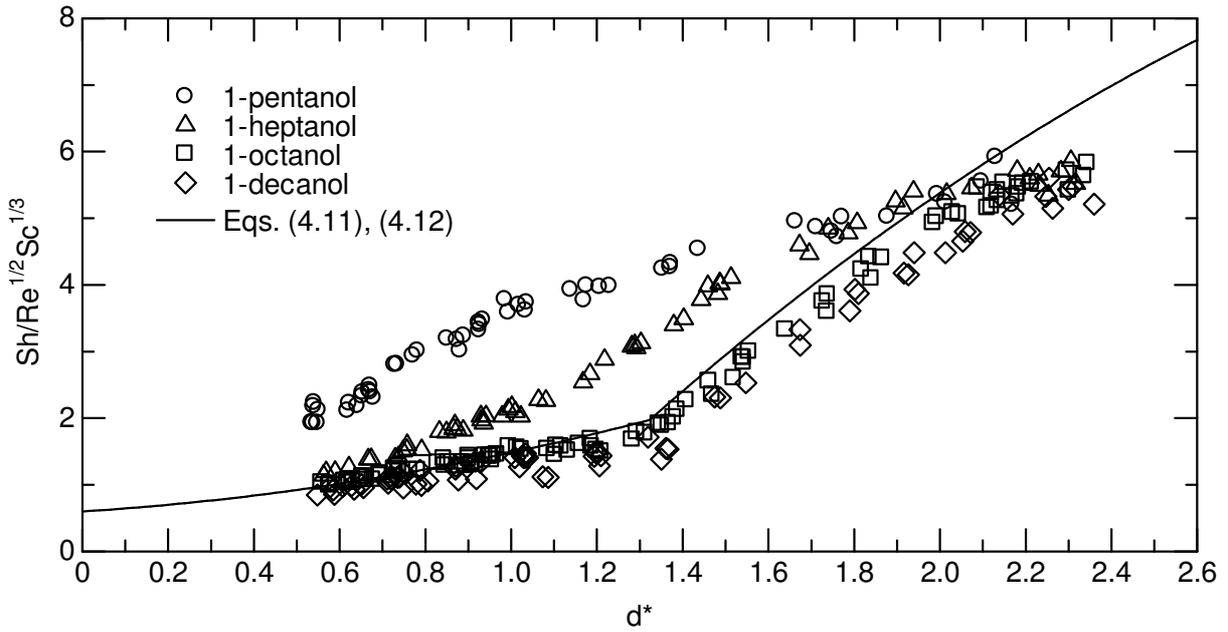


図 4.6  $Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$  vs.  $d^*$  (アルコール)

0.080 m<sup>3</sup>/mol (1-ペンタノール), 0.91 m<sup>3</sup>/mol (1-ヘプタノール), 2.5 m<sup>3</sup>/mol (1-オクタノール), 12 m<sup>3</sup>/mol (1-デカノール)). そこで, 以下の無次元数 $\theta$ を用いて  $K$  の影響を考慮する.

$$\theta = \frac{K\Gamma_m}{d_T} \tag{4.13}$$

管内アルコール水溶液中楕円形気泡の  $Sh$  は,  $\theta$  及び  $d^*$  を用いて次式で整理できると仮定する.

$$Sh = [A(\theta)d^* + 0.6]Re^{1/2}Sc^{1/3} \tag{4.14}$$

図 4.7 に, 式(4.14)中の傾き  $A$  を  $\theta$  に対してプロットする. 全てのアルコール及び管径において  $A$  は  $\theta$  で整理できている. 最小二乗法より以下の実験式を得た.

$$A = 0.017\theta^{-0.50} + 0.58 \tag{4.15}$$

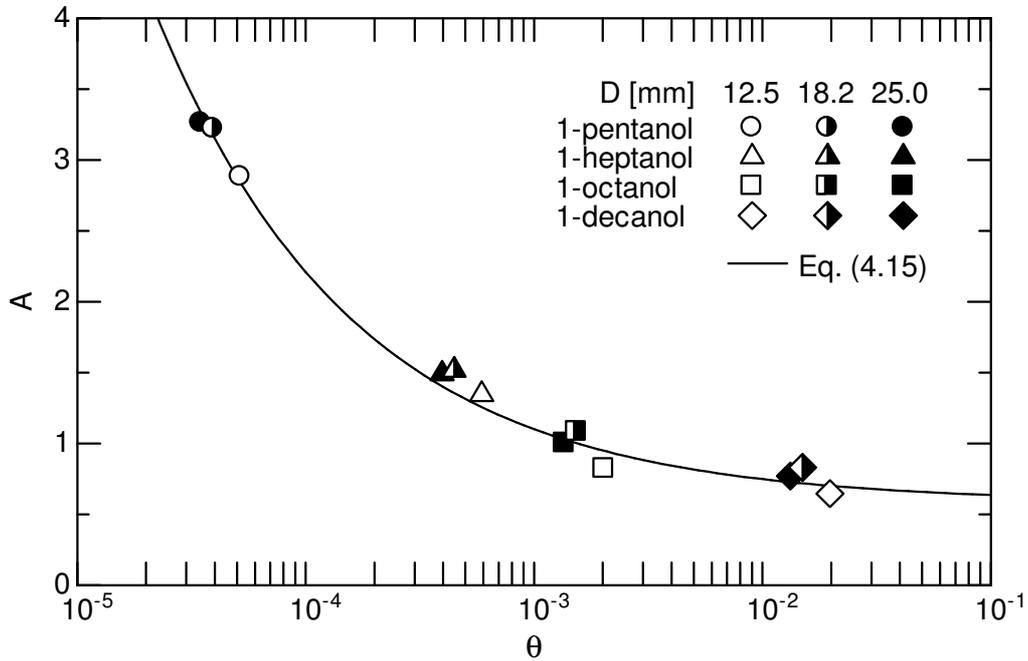


図 4.7 A vs.  $\theta$

式(4.15)は、炭素鎖長の増加とともに  $k_L$  の炭素鎖長依存性が小さくなる実験事実 (図 3.11) を表現できている。すなわち、高 $\theta$ 領域において  $A$  は $\theta$ に依存せずほぼ一定となる。式(4.14)と実験データを図 4.8 に比較する。本式は、管内アルコール水溶液中楕円形気泡の  $Sh$  を妥当に評価できており、実験データの 66%が $\pm 10\%$ 以内、99%が $\pm 20\%$ 以内の誤差に納まっている (図 4.9)。なお、式(4.14)、(4.15)を用いてトリトン X-100 水溶液中気泡の  $Sh$  を評価した場合、 $\pm 20\%$ 程度の誤差の範囲内で評価できる。

テイラー気泡の  $k_L$  は $\lambda$ 増加に伴い高くなり、高 $\lambda$ 範囲 ( $\lambda > 1.5$  ( $D = 12.5$  mm),  $\lambda > 1.3$  ( $D = 18.2$  mm)) においてアルコール及び  $d$  に依らず同程度となる (図 3.12, A.9)。以下では、上記 $\lambda$ 範囲の  $k_L$  について検討する。Kastens ら[12]は、幅広い  $D$  の管内を流動する単一清浄系テイラー気泡の物質移動を調べ、以下のシャーウッド数相関式を提案している。

$$Sh_D = 290Eo_D^{0.52} - \left( \frac{1.2}{(Eo_D + 1)^{0.052}} \right)^{50} \quad (4.16)$$

$$Sh_D = \frac{k_L D}{D_L} \quad (4.17)$$

清浄系及びアルコール水溶液中テイラー気泡の  $Sh_D$  の平均値を図 4.10 に示す。式(4.16)

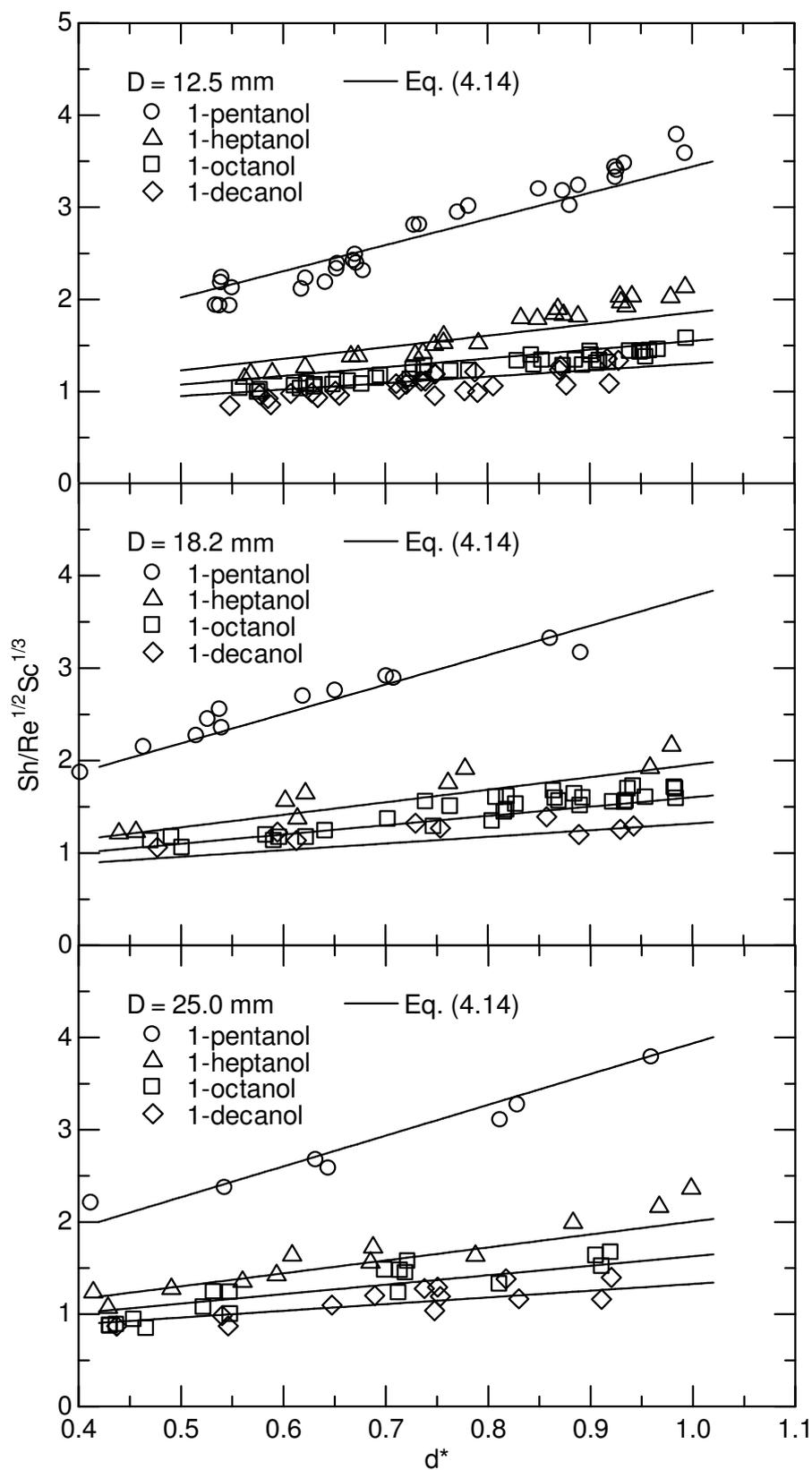


図 4.8  $Sh/Re^{1/2}Sc^{1/3}$  vs.  $d^*$  (アルコール,  $d^* < 1.0$ )

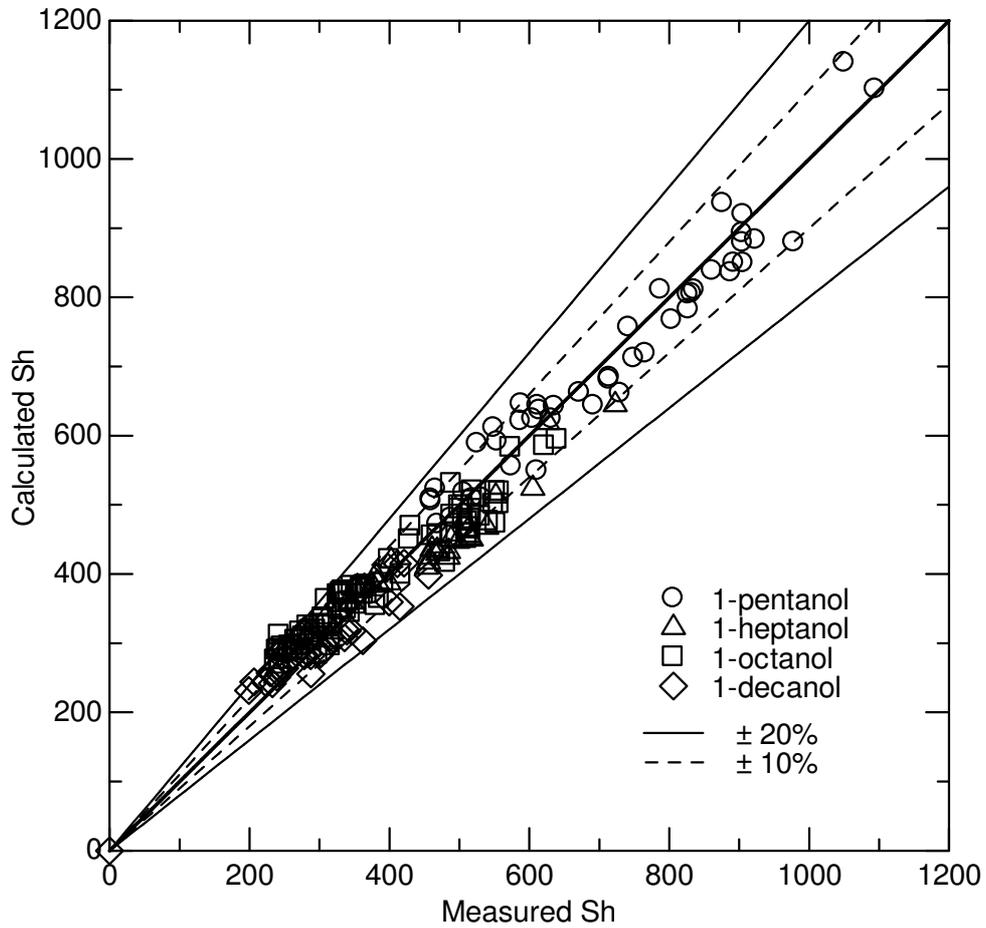


図 4.9 実験データと式(4.14)の比較

は、清浄系テイラー気泡の  $Sh_D$  を良く評価できている。アルコール水溶液中テイラー気泡の  $Sh_D$  は、清浄系テイラー気泡と同様に  $Eo_D$  増加とともに増加しており、式(4.16)と同じ関数形で整理できる見込みがある。最小二乗法よりアルコール水溶液中テイラー気泡を対象に以下の実験式を得た。

$$Sh_D = 0.86 \left[ 290 Eo_D^{0.52} - \left( \frac{1.2}{(Eo_D + 1)^{0.052}} \right)^{50} \right] \quad (4.18)$$

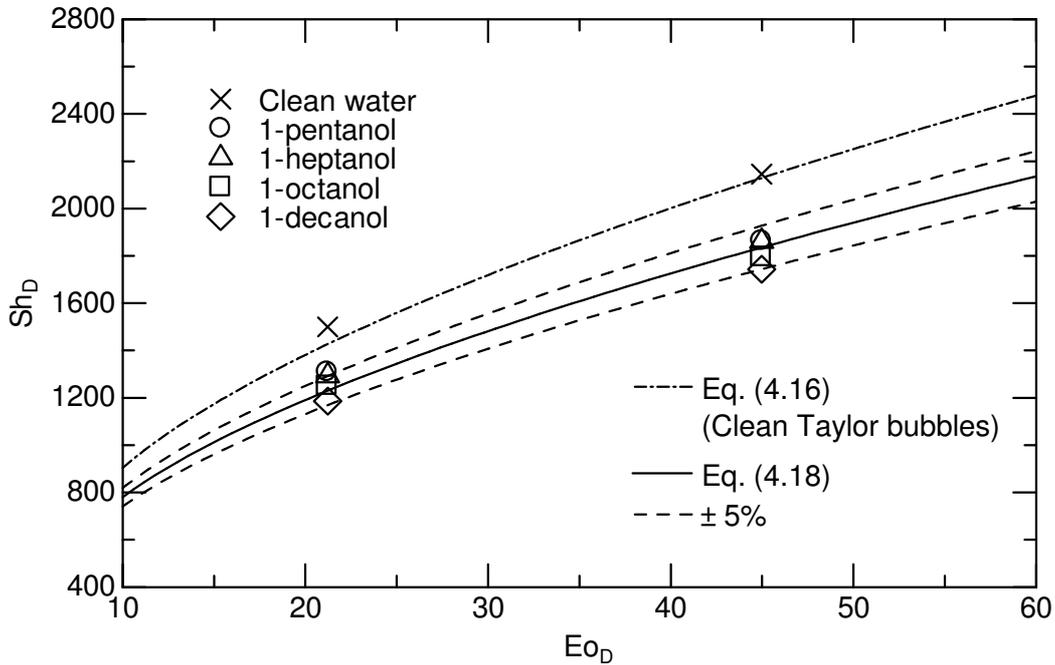


図 4.10  $Sh_D$  vs.  $Eo_D$

## 4.4 長時間気泡溶解過程

### 4.4.1 下降流中に停滞させた気泡の気泡径時間変化

作成した  $Sh$  相関式の長時間気泡溶解過程に対する適用性を検証するため、2.2 節に示した実験装置を用いて管内汚染系気泡の長時間の気泡径変化を測定した。静止液中を上昇する気泡の溶解を長時間撮影することは困難であるため、貯水タンクの液相をポンプで循環して試験部に下降流を形成し、気泡を  $z \approx 0$  mm 近傍に停滞させて撮影した (図 2.1)。気泡が撮影範囲内に留まるよう、バルブを用いて流量を調節した。なお、液相流れが気泡の物質移動に及ぼす影響は小さいことが本実験系を用いて確認されている [14]。撮影条件は、フレームレート 5 frame/s、露光時間 1 ms、解像度 0.06–0.07 mm/pixel とした。

下降流中に停滞させた汚染系単一  $\text{CO}_2$  気泡の長時間の気泡径変化及び気泡形状変化 (トリトン X-100,  $D = 12.5$  mm) の一例を図 4.11 に示す。初期気泡径  $d_m$  及び初期  $\text{CO}_2$  モル分率  $X_m$  は各々 26.7 mm, 0.999 とした。ここで、 $\tau = 0$  は撮影開始時間であり、気泡が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と一定値となっている ( $\tau > 150$  s)。気泡形状は、溶解によりテイラー気泡から冠球形、楕円形へと大きく変化している。実験装

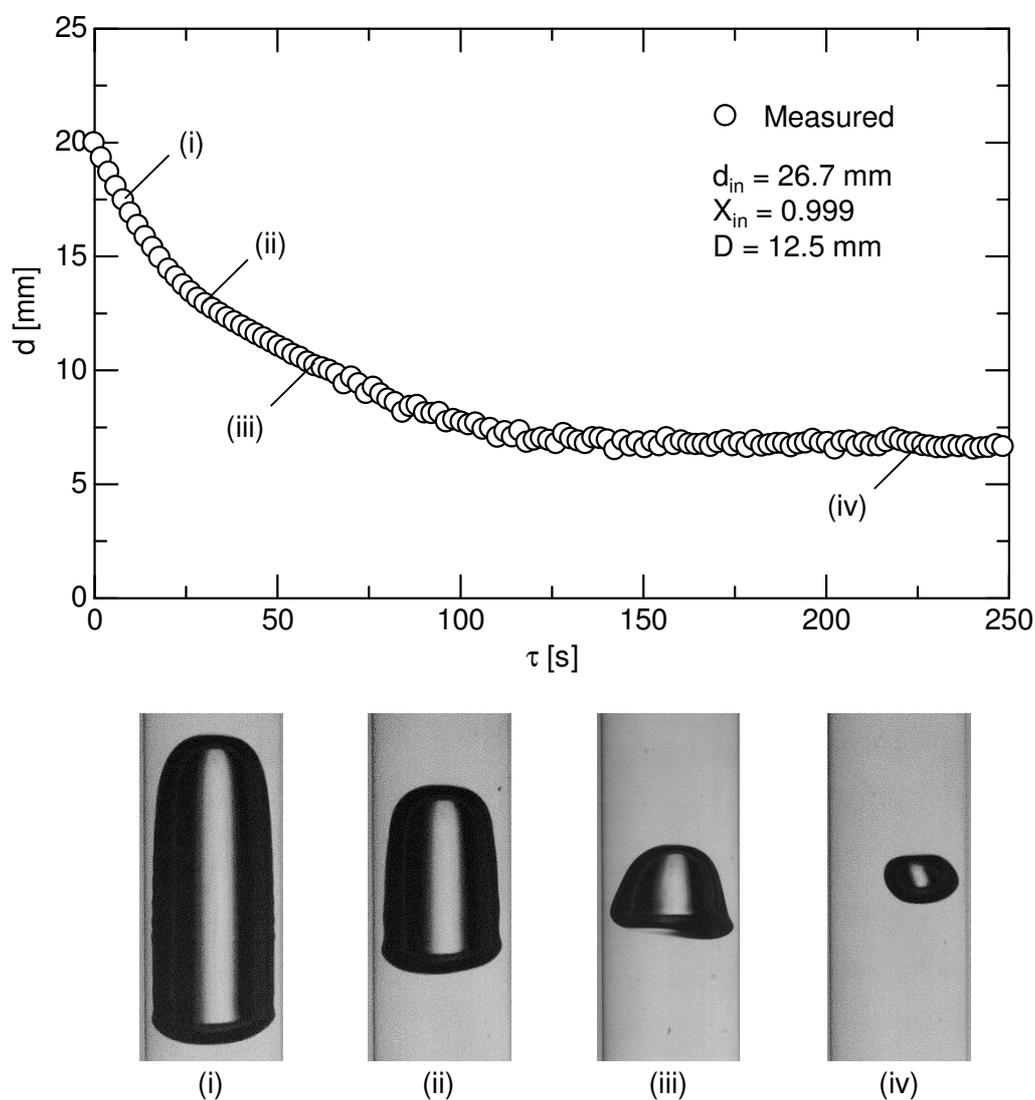


図 4.11 長時間気泡溶解過程の測定結果の例（トリトン X-100）

置は大気開放しているため、 $\text{CO}_2$  が液相中へ溶解する一方で、液相中の窒素 ( $\text{N}_2$ ) と酸素 ( $\text{O}_2$ ) の気泡内放散が進行し、最終的に気泡径は一定となる。このため、 $Sh$  相関式から長時間気泡溶解過程を予測する際、 $\text{N}_2$  及び  $\text{O}_2$  の放散を考慮しなければならない。

#### 4.4.2 計算方法

鉛直円管内汚染系単一  $\text{CO}_2$  気泡の長時間溶解過程に対する  $Sh$  相関式(4.10), (4.14),

(4.18)の適用性を検証するため、本相関式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  $Re$  を計算する。  $V_B$  の評価には測定値より得た  $V_B$  補間式を用いる。
- (2) 式(4.10), (4.14), (4.18)を用いて3種類のガス  $p$  ( $= \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$ ) のシャーウッド数  $Sh_p$  を計算する。なお、  $1.0 < d^* < 2.0$  におけるアルコール水溶液中気泡の  $Sh_p$  は、実験データに基づき作成した回帰関数を用いて計算した。  $Sh_p$  より物質移動係数  $k_{Lp}$  を計算する。

$$k_{Lp} = \frac{Sh_p D_{Lp}}{d} \quad (4.19)$$

- (3) 次式を用いて次の時刻のガス  $p$  の物質質量  $n_p(t + dt)$  を計算する。

$$\frac{dn_p}{dt} = \frac{n_p(t + dt) - n_p(t)}{\Delta t} = -\pi d^2 k_{Lp} (C_{Sp} - C_{Lp}) \quad (4.20)$$

ここで、  $C_S$  は気泡界面におけるガス濃度、  $C_L$  は液相中の  $\text{CO}_2$  濃度である。気泡が  $z = 0$  にある場合、  $C_{Sp}$  は次式で与えられる。

$$C_{Sp} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} P(0) X_p}{H_p - P(0) X_p} \quad (4.21)$$

ここで、  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  は水のモル濃度 ( $55.4 \text{ kmol/m}^3$ ,  $298 \text{ K}$ ,  $101.3 \text{ kPa}$ )、  $H$  はヘンリー定数であり、気泡内圧  $P$  は式(2.7)で与えられる。気相内モル分率  $X_p$  は次式で与えられる。

$$X_p = \frac{n_p}{\sum_{p=1}^3 n_p} \quad (4.22)$$

- (4) 時刻  $t + dt$  の  $d$  を理想気体の状態方程式を用いて計算する。

$$d = \left[ \frac{6}{\pi} \left( \sum_{p=1}^3 \frac{n_p(t + dt) RT}{P(0)} \right) \right]^{1/3} \quad (4.23)$$

ここで、  $R$  は一般ガス定数、  $T$  は温度である。

表 4.2 水中気泡の輸送係数 (298 K) [16,17]

	$H$ [GPa]	$D_L$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$C_L$ [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]
$\text{CO}_2$	0.166	$1.9 \times 10^{-9}$	0.011
$\text{N}_2$	8.55	$2.0 \times 10^{-9}$	0.51
$\text{O}_2$	4.41	$2.3 \times 10^{-9}$	0.27

(5) (1)に戻り計算を繰り返す。

各ガスの輸送係数[16,17]を表 4.2 に示す.  $C_{Lp}$ は大気圧下の空気と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. 他の水中溶存ガスは微量であるため無視した.

### 4.4.3 計算結果と測定結果の比較

#### 4.4.3.1 トリトン X-100

下降流実験で得られた長時間の気泡径変化を図 4.12, 4.13 に示す.  $d_{in}$  は 26.7 mm とした. また, 本  $Sh$  相関式による初期気相内成分比の異なる気泡 ( $(X_{\text{CO}_2}, X_{\text{N}_2}, X_{\text{O}_2}) = (0.999, 0.079, 0.021), (0.8, 0.16, 0.04), (0.5, 0.40, 0.10)$ ) の長時間溶解過程の予測能力検証するため,  $X_{in}$  は 0.999, 0.8, 0.5 とした.  $X_{in} = 0.8, 0.5$  の測定誤差は最大 $\pm 0.04$  %であった[10].  $D = 25.0$  mm の測定値にばらつきが大きい原因は,  $\lambda$ が小さく気泡の横方向重心位置が大きく変動したためと考えられる.

管内汚染系気泡用  $Sh$  相関式(4.10)から長時間気泡溶解過程を計算した結果を同図に実線で示す. 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. 計算結果は実験結果と良好に一致している. したがって, 様々な初期気相内成分比において, テイラー気泡から小気泡まで変化する管内汚染系単一気泡の長時間溶解過程を本  $Sh$  相関式により良好に予測できることが確認できた.

#### 4.4.3.2 アルコール

図 4.14 に, 各アルコール水溶液中気泡の長時間の気泡径変化 ( $D = 12.5$  mm) を示す.  $d_{in}$  及び  $X_{in}$  は各々 26.7 mm, 0.999 である. 気泡の溶解速度は,  $\tau < 10$  s においてアルコールの種類に依らず同程度となっている. これは, テイラー気泡において  $k_L$  はアルコールの炭素鎖長に依らず同程度となる静止溶液実験結果と一致している. 楕円形

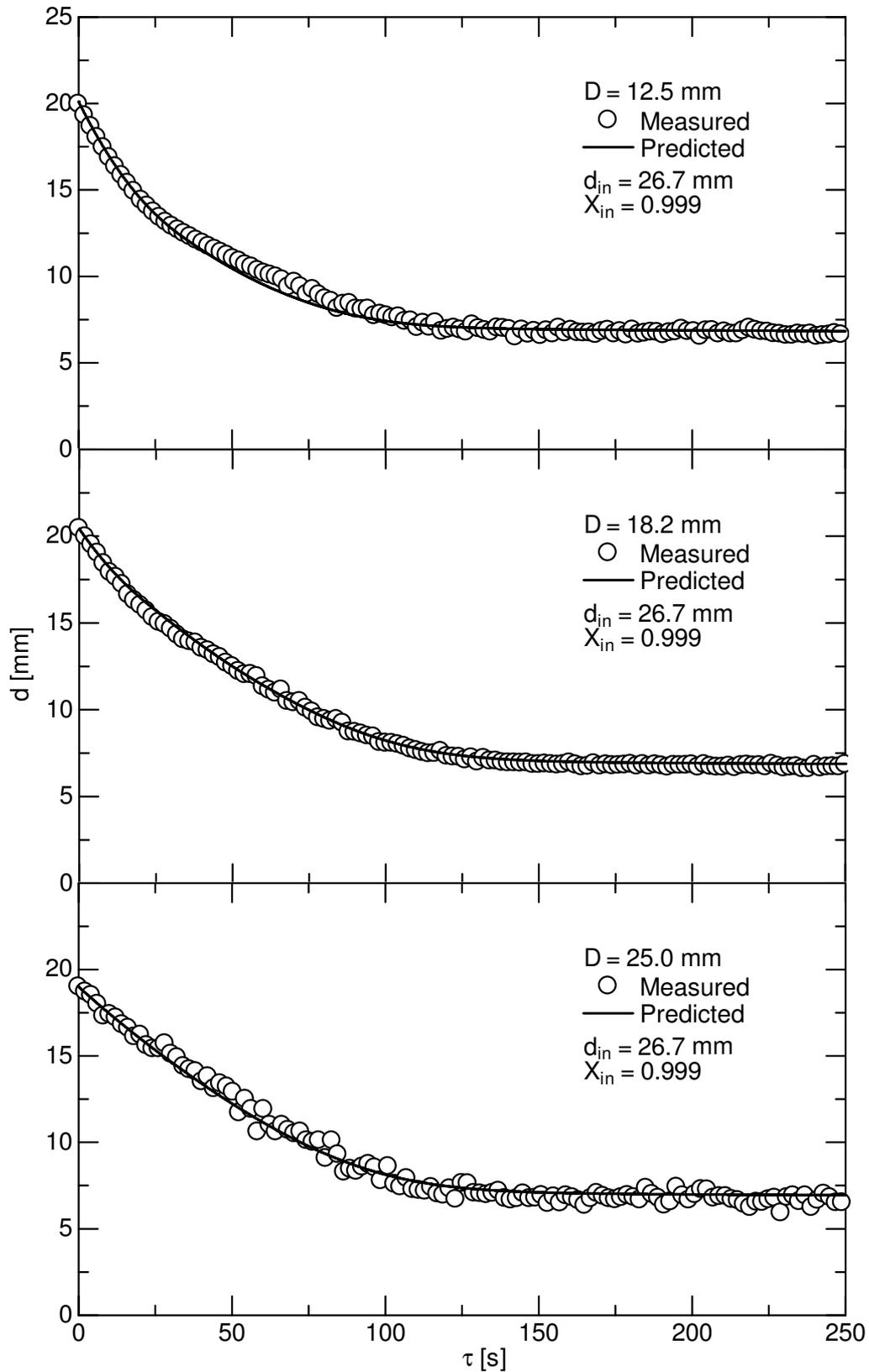


図 4.12 長時間気泡溶解過程の測定結果と予測結果の比較 (トリトン X-100)

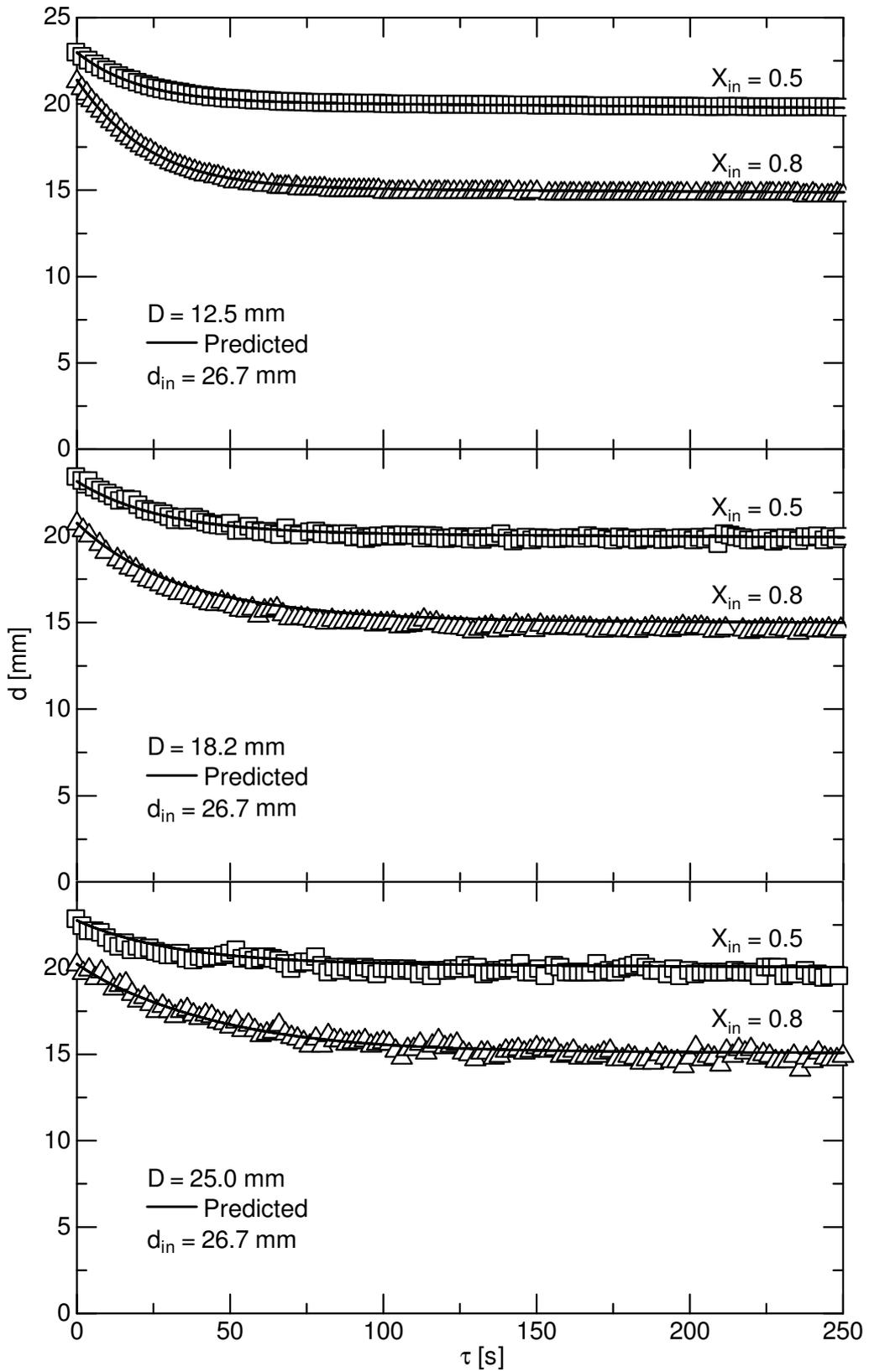


図 4.13 長時間気泡溶解過程における初期気相内成分比の影響 (トリトン X-100)

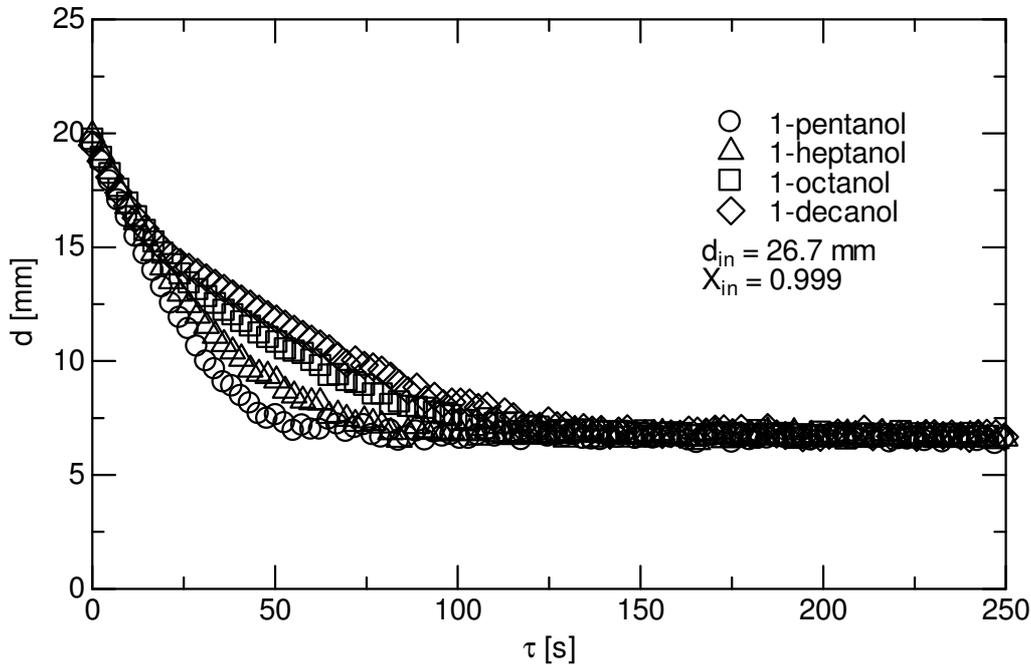


図 4.14 アルコール水溶液中気泡の長時間溶解過程

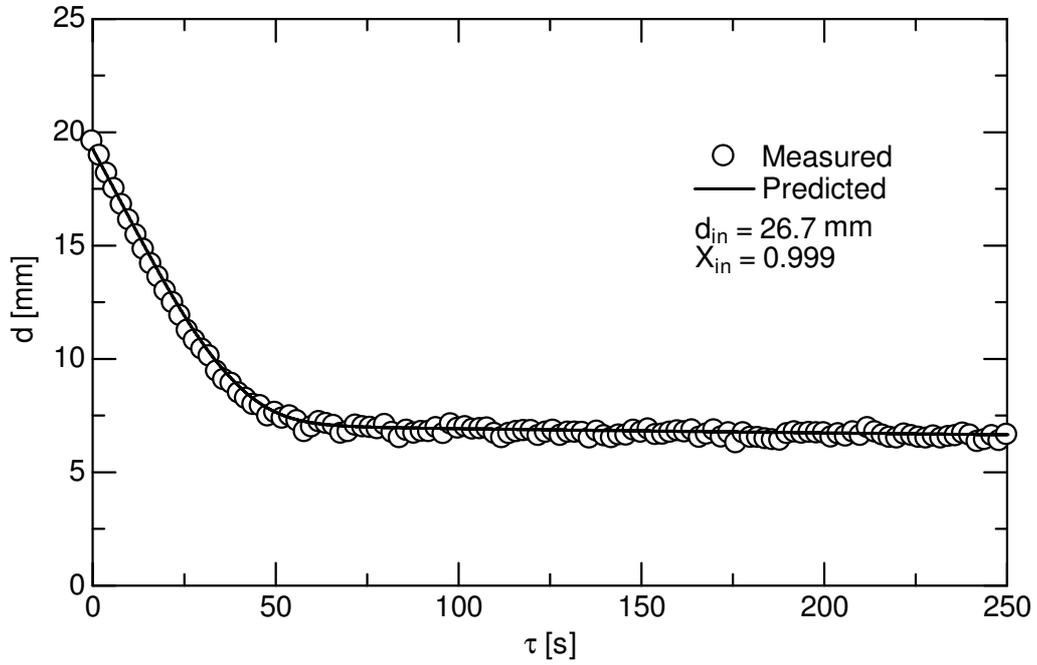
気泡の  $k_L$  はテイラー気泡に比べ小さいため (図 3.10, 3.12), 溶解速度は時間経過に伴い低下している. 炭素鎖長の影響は長時間気泡溶解過程においても確認でき, 溶解速度は炭素鎖長増加とともに低下している. 物質移動は  $\tau \approx 150$  s において平衡状態に達し, それ以降の  $d$  は一定値となっている.

$Sh$  相関式(4.14), (4.18)を用いて計算したアルコール水溶液中気泡の長時間溶解過程を, 図 4.15, 4.16 に測定結果とともに示す. 本相関式より計算した気泡径は, 全てのアルコールにおいて実験結果と良好に一致している. したがって, 本式は種々のアルコールにより汚染された管内単一気泡の長時間溶解過程の予測に適用可能である. 他の初期気相内成分比 ( $X_{in} = 0.8, 0.5$ ) におけるアルコール水溶液中気泡の長時間溶解過程は, 付録 A.9 に示す.

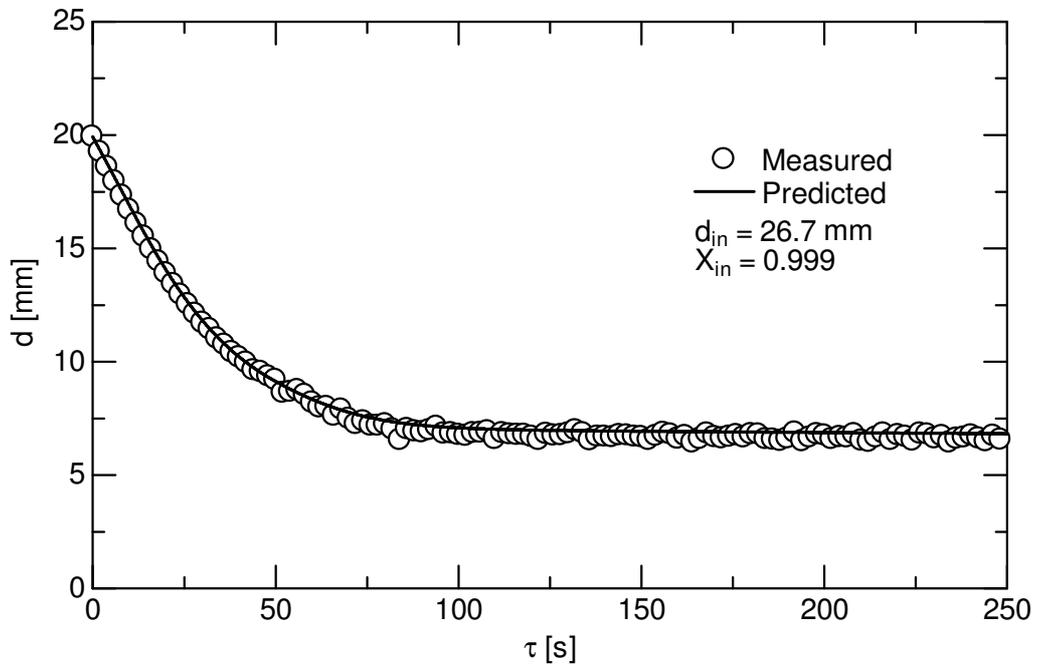
## 4.5 鉛直円管内気液二相気泡流における気泡溶解過程

### 4.5.1 三次元 one-way 気泡追跡法

気液二相流を利用した工業機器の多くは多気泡系である. 物質移動を伴う気泡流では, 物質移動に起因する気泡径変化及び気相体積変化等が流動特性を支配する重要因

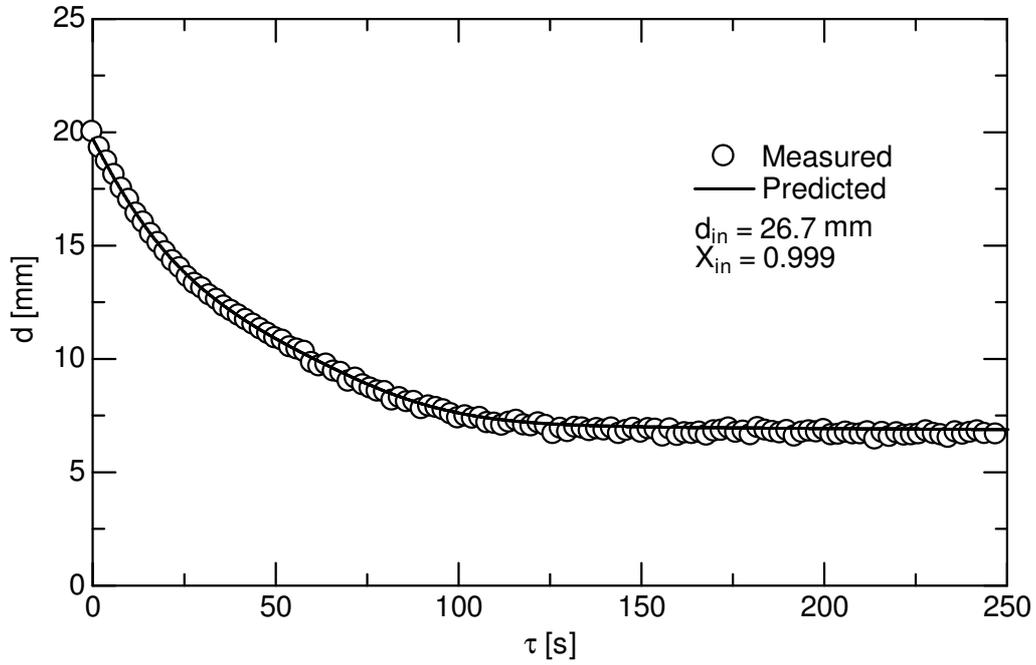


(a) 1-ペンタノール

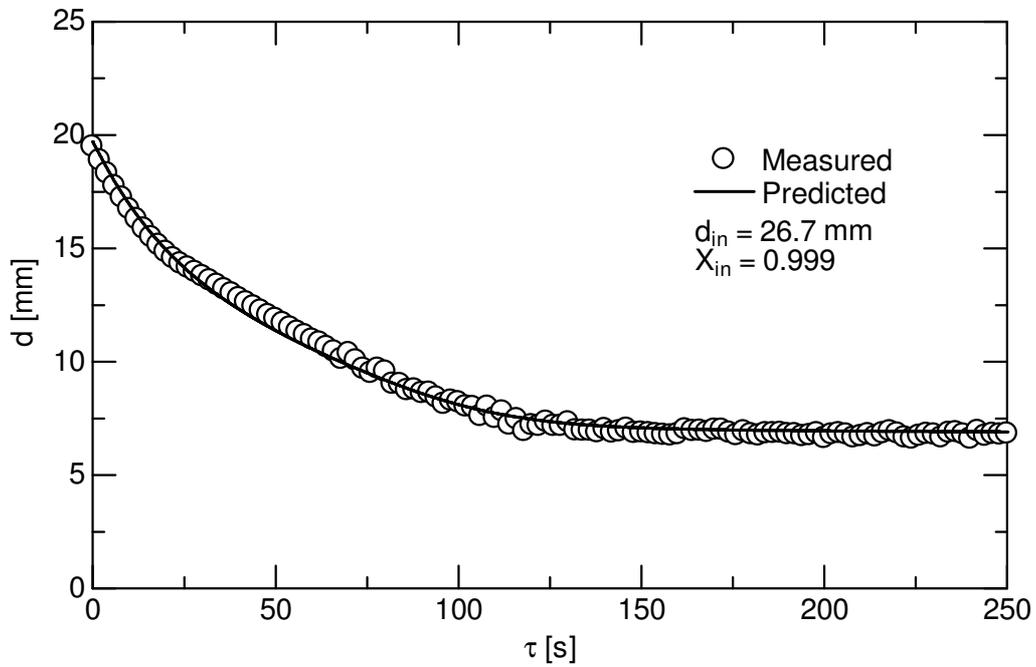


(b) 1-ヘプタノール

図 4.15 長時間気泡溶解過程の測定結果と予測結果の比較(1-ペンタノール, 1-ヘプタノール)



(a) 1-オクタノール



(b) 1-デカノール

図 4.16 長時間気泡溶解過程の測定結果と予測結果の比較 (1-オクタノール, 1-デカノール)

子の一つとなる。多気泡系における物質移動の予測には、単一気泡の  $Sh$  相関式が適用できる[13,18]。阿部[13]は、物質移動を伴う鉛直円管内気液二相気泡流実験を実施し、単一気泡の  $Sh$  相関式を用いて予測した流動状態、管断面平均ボイド率、管半径方向ボイド率分布、気泡径分布と比較している。

気泡追跡法は、気泡をラグランジュ的に追跡する手法である。流れ場に存在する個々の気泡の気泡径、速度、位置等の局所量を従属変数として直接求めるため、各相の体積率、気液界面積を計算する際に数値拡散を伴わない。このため、気泡-液相間物質移動の計算に有効な手法といえる[13]。気泡周囲の液相流れ場はモデルあるいは基礎方程式の解として与える。液相流れをモデルで与える方法を one-way、基礎方程式を解いて求める方法を two-way 気泡追跡法と呼ぶ[19,20]。玉井ら[21,22]は、三次元 one-way 気泡追跡法を構築し鉛直円管内気泡・スラグ流にみられる流動現象を予測している。本節では、彼らの計算手法に作成した  $Sh$  相関式を組み込み、物質移動を伴う鉛直円管内気液二相気泡流を予測する。以下に計算手法の概要を述べる。

#### 4.5.1.1 気泡形状

図 4.17 に示すように、 $d$  の変化に応じて気泡を球形、楕円形、冠球形、砲弾形（テイラー気泡）に分類する。気泡は  $d < d_E$  において球形になるとする。 $d_E$  は次式より求める[23]。

$$\frac{1}{1458} \sqrt{\frac{Eo^3}{M}} = \frac{4}{Eo} + 1 \quad (4.24)$$

ここで、エトバス数  $Eo$  及びモルトン数  $M$  は次式で定義される。

$$Eo = \frac{\Delta\rho g d^2}{\sigma} \quad (4.25)$$

$$M = \frac{\Delta\rho g \mu^4}{\rho_L^2 \sigma^3} \quad (4.26)$$

ここで、 $\mu$  は液相粘度、 $\rho_L$  は液相密度である。楕円形気泡 ( $d_E \leq d < d_T$ ) のアスペクト比  $E$  は、次式で与えられる下限値  $E_{min}$  [24] 及び上限値  $E_{max}$  [25] の間の値をランダムに選択して与える。

$$E_{min} = \max\left(\frac{1}{(1+0.016Eo^{1.1} Re)^{0.39}}, 0.45\right) \quad (4.27)$$

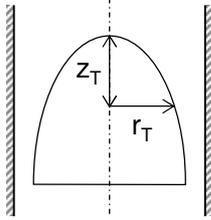
Spherical	Ellipsoidal	Cap-Taylor
		
$0 < d < d_E$	$d_E \leq d < d_T$	$d_T \leq d$

図 4.17 気泡追跡法で考慮する気泡形状

$$E_{max} = \frac{1}{1 + 0.16Eo^{0.76}} \quad (4.28)$$

気泡は  $d = d_T$  でテイラー気泡へと遷移する．気泡形状は次の円管内大気泡の形状関数 [26] を用いて表現する．

$$r_T^* = 0.9 - (z_T^{*0.7} + 0.9^{1/a})^a \quad (4.29)$$

$$r_T^* = \frac{r_T}{R_p}, \quad z_T^* = \frac{z_T}{R_p} \quad (R_p : \text{管半径}) \quad (4.30)$$

$$a = \min(3.26 \times 10^{-4} Re_L - 2.83, 2.29 \times 10^{-5} Re_L - 2.36) \quad (4.31)$$

ここで、 $r_T$  は気泡界面の管半径方向位置座標、 $z_T$  は気泡先端からの鉛直下向き距離である (図 4.17)．液相レイノルズ数  $Re_L$  は次式で定義される．

$$Re_L = \frac{J_L D}{\nu_L} \quad (4.32)$$

ここで、 $J_L$  は液相体積流束である．

#### 4.5.1.2 気泡運動方程式

小気泡の運動は次の三次元運動方程式を用いて追跡する．

$$(\rho_G + C_{VM}\rho_L) \frac{dV_B}{dt} = C_{VM}\rho_L \frac{dV_L}{dt} + F_D + F_L + F_F + F_W + F_B \quad (4.33)$$

ここで、 $\rho_G$ は気相密度、 $C_{VM}$ は仮想質量係数、 $V_B$ は気泡の速度、 $V_L$ は液相速度、 $F_D$ は抗力、 $F_L$ は揚力、 $F_F$ は揺動誘起力、 $F_W$ は壁力、 $F_B$ は浮力である。 $C_{VM}$ は次式で与えられる。

$$C_{VM} = \begin{cases} 0.5 & \text{for spherical bubbles} \\ \frac{E \cos^{-1} E - \sqrt{1-E^2}}{E^2 \sqrt{1-E^2} - E \cos^{-1} E} & \text{for ellipsoidal bubbles} \end{cases} \quad (4.34)$$

一方、大気泡は常に管中央を上昇すると仮定し、鉛直方向速度  $V_B$  を液相速度  $V_L$ 、気泡終端速度  $V_T$ 、先行気泡後流速度  $V_W$  の線形和で評価する。

$$V_B = CV_L + V_T + V_W \quad (4.35)$$

$$C = \begin{cases} 1.2 + 0.32 \exp[0.0017(2300 - Re_L)] & \text{for } Re_L > 2300 \\ 1.5 - 0.50 \exp(-4.0 \times 10^{-4} Eo_D^{2.4}) & \text{for } Re_L < 2300 \end{cases} \quad (4.36)$$

ここで、 $C$  は液相速度分布が大気泡上昇速度に及ぼす影響を考慮するための係数[20]である。

抗力  $F_D$  の評価には管壁の影響を考慮した次式[26]を用いる。

$$F_D = -\frac{3}{4d} C_D \Phi(\lambda) \rho_L |V_B - V_L| (V_B - V_L) \quad (4.37)$$

$$\Phi(\lambda) = \max \left\{ 1, 4 \left[ 1.13 \exp(-\lambda) + (1 - \lambda^2)^{1.5} \right]^2 \right\} \quad (4.38)$$

ここで、 $C_D$ は無限静止液中単一気泡に対する抗力係数である。単一気泡の  $V_T$  は物性値と気泡径のみならず、瞬時の気泡形状（アスペクト比）によって様々な値をとり得る[27]。そこで、 $1 < d < 5 \text{ mm}$  の清浄系気泡に対して抗力係数の下限値  $C_{Dmin}$  及び上限値  $C_{Dmax}$  [21,22]を次式で与え、 $C_D$ はこの両式間の値の一様乱数値で与える。

$$C_{Dmin} = \max \left( \frac{48}{Re_B}, \frac{8Eo}{3(Eo+4)} \right) \quad (4.40)$$

$$C_{Dmax} = \frac{7(Eo+1.5)}{3(Eo+4)} \quad (4.41)$$

$$Re_B = \frac{|\mathbf{V}_B - \mathbf{V}_L|d}{\nu_L} \quad (4.42)$$

乱数により計算した  $C_D$  は他気泡と接触するまで一定値を保つと仮定する。他気泡と接触した場合、気泡が変形して  $V_T$  も変化すると考えられるため、 $C_D$  を再計算する。 $d > 5 \text{ mm}$  の  $C_D$  は次式で与える。

$$C_D = \frac{8Eo}{3(Eo+4)} \quad (4.43)$$

一方、十分に汚染された気泡の  $C_D$  は上限値（式(4.41), (4.43)）で与える。揚力  $F_L$  には以下の諸式[28]を用いる。

$$\mathbf{F}_L = -C_{Li}\rho_L(\mathbf{V}_B - \mathbf{V}_L) \times \text{rot}\mathbf{V}_L \quad (4.44)$$

$$C_{Li} = \begin{cases} \min[0.29 \tanh(0.12 Re_B), f(Eo_H)] & \text{for } Eo_H < 1.9 \\ \exp(-0.24 Eo_H + 0.087) - 0.41 & \text{for } Eo_H \geq 1.9 \end{cases} \quad (4.45)$$

$$f(Eo) = 0.0011 Eo_H^3 - 0.016 Eo_H^2 + 0.020 Eo_H + 0.47 \quad (4.46)$$

$$Eo_H = \frac{\Delta\rho g d_H^2}{\sigma} \quad (4.47)$$

ここで、 $C_{Li}$  は揚力係数、 $Eo_H$  は気泡の長径  $d_H$  を代表長さとするエトベス数である。気泡の螺旋運動及びジグザグ運動を考慮するため、以下の遠心力を  $F_F$  に用いる[28].

$$\mathbf{F}_F = (\rho_G + C_{VM}\rho_L) s \omega^2 (\sin\omega t \mathbf{e}_1 + \cos\omega t \mathbf{e}_2) \quad (4.46)$$

$$s = (-21St + 2.7)d \quad (4.47)$$

$$\omega = \frac{2\pi |(\mathbf{V}_B - \mathbf{V}_L) \cdot \mathbf{n}_z|}{d} St \quad (4.48)$$

$$St = \begin{cases} \min(0.09, 0.057 Eo^{0.67}) & \text{for helical} \\ 0.09 & \text{for zigzag} \end{cases} \quad (4.49)$$

ここで、 $s$ 、 $\omega$ は各々気泡揺動運動の振幅と角速度である。 $e_1$ 及び $e_2$ は水平面内で互いに直交する単位ベクトルであり、ジグザグ運動では $e_2 = 0$ とする。また、 $n_z$ は鉛直方向上向きの単位ベクトル、 $St$ はストロハル数である。入口における気泡の90%は螺旋運動、10%はジグザグ運動と仮定する。さらに、ジグザグ運動をする気泡は他気泡あるいは管壁との衝突が生じた際、90%の確率で螺旋運動へと運動形態を変化させる。壁力 $F_w$ には次の相関式を用いる[29].

$$F_w = C_w \frac{\rho_L}{2} |(\mathbf{V}_B - \mathbf{V}_L) \cdot \mathbf{n}_z|^2 \mathbf{n}_r \quad (4.50)$$

$$C_w = -0.05d \left( \frac{1}{r_T^2} + \frac{1}{(D - r_T)^2} \right) \quad (4.51)$$

ここで、 $C_w$ は壁力係数、 $\mathbf{n}_r$ は管半径方向の単位ベクトルである。浮力 $F_B$ は次式で評価する。

$$F_B = (\xi \rho_L - \rho_G) \mathbf{g} \quad (4.52)$$

ここで、 $\xi$ はテイラー気泡周囲において自由落下している液膜下降流内では管軸方向の圧力勾配が無いことを考慮するためのパラメータであり、下降している液膜中に存在する小気泡に対しては $\xi = 0$ 、その他の気泡に対しては $\xi = 1$ である。

#### 4.5.1.3 液相速度場

図4.18に示すように、大気泡周囲の液相速度場を4つの領域(I-IV)に分割し、それぞれの領域の速度分布をモデルで与える。

領域Iは大気泡の影響がない領域であり、小気泡の存在は時間平均液相速度分布に影響を及ぼさないと仮定する。領域Iにおける液相速度 $V_L(r)$ を次の液单相流における標準的速度分布で与える。

$$V_L(r) = \begin{cases} 2V_L [1 - (r/R_p)^2] \mathbf{n}_z & \text{for laminar flow} \\ 1.2V_L (1 - r/R_p)^{1/7} \mathbf{n}_z & \text{for turbulent flow} \end{cases} \quad (4.53)$$

液相速度の半径方向及び周方向成分に関しては時間平均量がゼロとなるため、後述する乱流速度モデルによる変動量のみを考慮する。大気泡先端領域（領域 II）に存在する小気泡は、大気泡運動が誘起する液相速度により大気泡上方に押し上げられるか大気泡周囲の液膜流に巻き込まれる。領域 II の速度場は、式(4.53)にポテンシャル流れの解を付加して評価する。領域 II の範囲は気泡先端上下方向に各々  $D/2$  及び  $D/5$  の領域とする。領域 III の大気泡周囲の液膜流は一様な流れであると仮定し、液相に対する一次元質量保存則から得られる次式で液膜流速を評価する。

$$\mathbf{V}_L(z) = \frac{(J_G + J_L)R_p^2 - \mathbf{V}_B \cdot \mathbf{n}_z r_T(z_T)^2}{R_p^2 - r_T(z_T)^2} \mathbf{n}_z \quad (4.54)$$

ここで、 $J_L$  は液相体積流束であり、 $r_T$  は式(4.29)の大気泡形状関数を用いて求める。大気泡後流域領域（領域 IV）は、式(4.53)の液相速度分布と以下の後流速度場モデルの線形和で与える。

$$\mathbf{V}_w(r, z) = \begin{cases} \left[ V_T \left[ V^* - (V^* - 1) \left( 1 - \frac{z}{L_m} \right)^2 \right] f(r) \mathbf{n}_z \right. & \text{for } 0 \leq z \leq L_m \\ \left. \frac{V_T}{\chi \left( \frac{z - L_m}{D} \right)^2 + \frac{1}{V^*}} f(r) \mathbf{n}_z \right. & \text{for } L_m < z \end{cases} \quad (4.56)$$

$$V^* = \frac{V_{max}}{V_T} = 3.5 - 2.6 \exp(-2.3\lambda^3) \quad (4.57)$$

$$\frac{L_m}{D} = \begin{cases} \lambda - 0.4 & \text{for } 0 \leq \lambda \leq 1.35 \\ 590 \exp(-5.5\lambda) + 0.6 & \text{for } 1.35 < \lambda \end{cases} \quad (4.58)$$

$$\chi = \begin{cases} 0.81\lambda^2 + 0.2\lambda & \text{for } 0 \leq \lambda \leq 1.4 \\ 58 \exp(-3\lambda) + 1 & \text{for } 1.4 < \lambda \end{cases} \quad (4.59)$$

$$f(r) = \begin{cases} \cos \frac{\pi r}{2R_w} & \text{for } 0 < r < R_w \\ -\frac{(2 - 4/\pi)R_w^2}{R_p^2 - R_w^2} \sin \frac{r - R_w}{R_p - R_w} \pi & \text{for } R_w < r < R_p \end{cases} \quad (4.60)$$

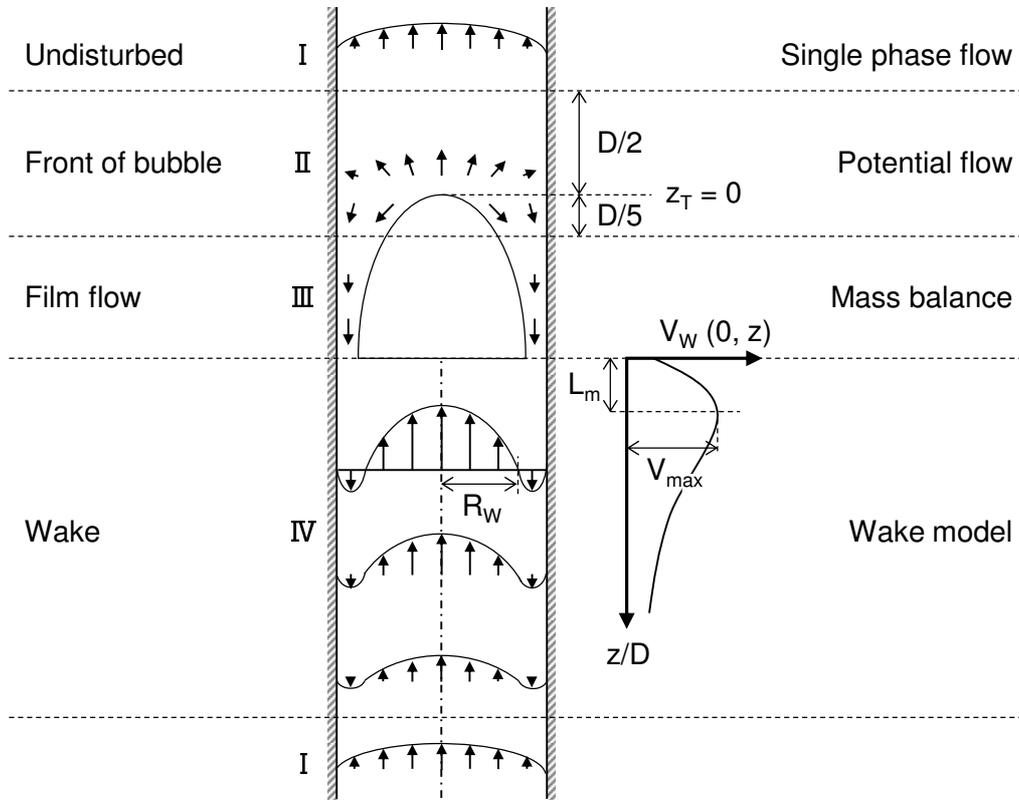


図 4.18 液相速度場モデル[21]

$$R_w = (-0.025z/D + 0.67)R_p \quad (4.61)$$

ここで、 $V^*$ は大気泡後流域領域における最大上昇速度  $V_{max}$  を  $V_T$  で無次元化した値、 $L_m$  は  $V_{max}$  となる位置の気泡後端からの距離、 $\chi$  は実験係数、 $f(r)$  は管半径方向因子、 $R_w$  は後流域における上昇流領域の半径である (図 4.18)。領域 IV の範囲は大気泡後端から  $16D$  後方までとする。なお、後流領域に他の大気泡が存在する場合は、後流領域の範囲を後続大気泡先端までとする。本後流速度場モデルの妥当性は実験との比較により確認されている[21]。

#### 4.5.1.4 乱流変動速度

せん断誘起乱れ及び気泡誘起乱れによる液相変動速度が小気泡の運動に及ぼす影響を考慮するため、新しい時刻の気泡位置を求める際に速度変動を加味した次式を用いる。

$$\mathbf{x}(t+\Delta t) = \mathbf{x}(t) + (\mathbf{V}_B + \mathbf{V}')\Delta t \quad (4.62)$$

ここで、 $\mathbf{x}$  は気泡位置、 $\mathbf{V}$  は乱れによる気泡の速度変動である。  $\mathbf{V}'$  は液相乱れスケールを考慮した次式で評価する。

$$\mathbf{V}' = \beta_{SI} \mathbf{V}'_{SI} + \beta_{BI} \mathbf{V}'_{BI} \quad (4.63)$$

$$\beta_{SI} = \min(1, l_{mSI}/d), \quad \beta_{BI} = l_{mBI}/d \quad (4.64)$$

ここで、下付添字  $SI$ ,  $BI$  は各々せん断誘起乱れ、気泡誘起乱れを意味し、 $\beta$  は乱流渦が気泡運動に及ぼす度合いを表す係数、 $l_m$  は乱れの長さスケールを表す混合長である。なお、層流条件ではせん断誘起乱れは生じないため、気泡誘起乱れのみを考慮する。 $l_{mSI}$ ,  $l_{mBI}$  には各々以下のモデルを用いる[30,31].

$$l_{mSI}/R_p = 0.06(r/R_p)^4 - 0.08(r/R_p) + 0.14 \quad (4.65)$$

$$l_{mBI} = 0.6d \quad (4.66)$$

$\mathbf{V}'_{SI}$  及び  $\mathbf{V}'_{BI}$  は以下の正規分布に従う確率変数とする。

$$f(|\mathbf{V}'|) = (2\pi\zeta^2)^{-1/2} \exp(-(|\mathbf{V}'| - m)^2 / 2\zeta^2) \quad (4.67)$$

ここで、 $m$  は平均値、 $\zeta$  は標準偏差である。

#### 4.5.1.5 気泡のクラスター化及び合体

大気泡後端から下方の一定領域 ( $\Delta z/D \leq 0.2$ ) に存在する小気泡をクラスター化した気泡 (気泡群) とみなし、大気泡と同一速度で上昇させる。大気泡の速度を計算する際、次式で補正した気泡径を用いる。

$$d = (d_L^3 + \sum d_k^3)^{1/3} \quad (4.68)$$

ここで、 $d_L$  は大気泡の球体積等価直径、 $d_k$  はクラスター化した  $k$  番目の小気泡の等価直径である。クラスター化した気泡は、渦の離脱や乱れ等の要因で下方に離脱するため[32]、一度クラスター化した小気泡も確率  $P_{E1}$  で大気泡後流の下降流領域に移動させる。  $P_{E1}$  は次式で与える。

$$P_{E1} = 10 \left\{ 1 - 0.9 \exp \left[ -0.1 \left( \frac{d_L}{D} \right)^6 \right] \right\} \Delta t \quad (4.69)$$

一方、管壁近傍の下降流領域を流動する小気泡はそのまま遠方まで流される気泡と大気泡背後の渦に巻き込まれて管中央部の上昇流領域に移動する気泡に分類される。そこで、管壁近傍の下降流領域に存在する小気泡をある確率  $P_{E2}$  で管中央部の上昇流領域に移動させる。 $P_{E2}$  は式(4.69)と同じ関数形で与える。

$$P_{E2} = 2 \left\{ 1 - 0.9 \exp \left[ -0.1 \left( \frac{d_L}{D} \right)^6 \right] \right\} \Delta t \quad (4.70)$$

気泡の合体過程は、気泡接近、液膜排出、気泡合体の3つの素過程に分類され、各素過程は気泡の大きさ、相対速度、界面の汚れ等の因子に依存することが報告されている[33,34]。しかしながら、多数の気泡が干渉する実際の流れ場において、これら種々の因子を詳細に考慮することは困難である。そこで、合体確率  $P_C$  により気泡が合体するか否かを判別する。合体しなかった小気泡同士は、完全弾性衝突の理論に基づいた以下の諸式で衝突後の気泡速度  $\tilde{\mathbf{V}}_B = (\tilde{u}, \tilde{v}, \tilde{w})$  を求め反発させる。

$$\tilde{u}_1 = \left\{ \frac{q_1 q_2}{q_1 + q_2} |\mathbf{V}_{B,1} - \mathbf{V}_{B,2}| \sin \varpi \cos \vartheta + \frac{q_1}{q_1 + q_2} (q_1 u_1 + q_2 u_2) \right\} / q_1 \quad (4.71)$$

$$\tilde{v}_1 = \left\{ \frac{q_1 q_2}{q_1 + q_2} |\mathbf{V}_{B,1} - \mathbf{V}_{B,2}| \sin \varpi \sin \vartheta + \frac{q_1}{q_1 + q_2} (q_1 v_1 + q_2 v_2) \right\} / q_1 \quad (4.72)$$

$$\tilde{w}_1 = \left\{ \frac{q_1 q_2}{q_1 + q_2} |\mathbf{V}_{B,1} - \mathbf{V}_{B,2}| \cos \varpi + \frac{q_1}{q_1 + q_2} (q_1 w_1 + q_2 w_2) \right\} / q_1 \quad (4.73)$$

$$\tilde{u}_2 = \left\{ \frac{q_2}{q_1 + q_2} (q_1 u_1 + q_2 u_2) - \frac{q_1 q_2}{q_1 + q_2} |\mathbf{V}_{B,1} - \mathbf{V}_{B,2}| \sin \varpi \cos \vartheta \right\} / q_2 \quad (4.74)$$

$$\tilde{v}_2 = \left\{ \frac{q_2}{q_1 + q_2} (q_1 v_1 + q_2 v_2) - \frac{q_1 q_2}{q_1 + q_2} |\mathbf{V}_{B,1} - \mathbf{V}_{B,2}| \sin \varpi \sin \vartheta \right\} / q_2 \quad (4.75)$$

$$\tilde{w}_2 = \left\{ \frac{q_2}{q_1 + q_2} (q_1 w_1 + q_2 w_2) - \frac{q_1 q_2}{q_1 + q_2} |V_{B,1} - V_{B,2}| \cos \vartheta \right\} / q_2 \quad (4.76)$$

ここで、 $q$  は気泡体積であり、下付添字 1, 2 は衝突した各気泡を表す。気泡の反発方向  $\varpi$ 、 $\vartheta$  は 2 気泡の瞬時の界面形状などに支配され予測不可能であるため、 $0 \leq \varpi \leq \pi$ 、 $0 \leq \vartheta \leq 2\pi$  の範囲内の値を一様乱数で与える。小気泡同士の合体確立  $P_C$  は、 $\Delta t$  の関数 ( $P_C = C_P \Delta t$ ) として評価する。ここで、 $C_P$  は実験係数であり推奨値が与えられている[21]。実際の気泡合体過程は、気泡が接触してから合体するまでにはある程度の時間を有するが[35]、本手法では気泡は瞬時に合体、変形すると仮定している。また、合体後の気泡位置及び速度には両気泡の体積加重平均値を用いる。大気泡同士の合体確立は  $P_C = 1$  とする。合体後の気泡位置は先行大気泡の先端座標を固定して計算する。小気泡と大気泡間の合体は、大気泡先端部や胴体部ではあまり起こらないため、大気泡後端部の気泡クラスター内においてのみ発生すると仮定する。すなわち、クラスター化した小気泡の全体積が球形を想定した場合の最密充填 (74.1 %) を超えた時に、クラスター化した全小気泡を大気泡と合体させる。

#### 4.5.1.6 気泡-液相間物質移動

気泡内ガス  $p$  ( $= \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$ ) の物質質量  $n_p$  の時間変化及び溶解による気泡径変化を、単一気泡の  $Sh$  相関式を用いて計算する。計算方法は、4.4.2 項に示した長時間気泡溶解過程計算における手法と同じとした。

#### 4.5.2 計算手法の妥当性検証

本計算手法の妥当性を検証するため、阿部[13]の気泡流実験結果と本手法を用いて予測した計算結果を比較する。図 4.19 に彼が用いた実験装置を示す。試験部は、 $D = 25.0 \text{ mm}$ 、長さ  $6000 \text{ mm}$  のアクリル樹脂製鉛直円管である。液相及び気相には各々水と  $\text{CO}_2$  (純度 99.5 vol.%) を用いている。 $\text{CO}_2$  は流量計を介し散気管より試験部へ流入させている (図 4.20)。本実験系より得られた流動様式撮影画像、管断面平均ボイド率、管半径方向ボイド率分布、気泡径分布を計算結果と比較する。管半径方向ボイド率分布は、点電極ボイドプローブ法[36,37]を用いて鉛直方向位置  $z = 0.65\text{--}4.65 \text{ m}$  内の 5 つの断面 (図 4.19 中の破線の位置) で測定された。

実験[13]及び計算条件を表 4.3 に示す。ここで、 $\alpha_{Gin}$  は試験部体積平均ボイド率である。 $J_L$  は  $0.0562, 0.169 \text{ m/s}$  ( $Re_L = 1400, 4200$ ) であり、小気泡同士の合体確立  $P_C$  の評価に用いる  $C_P$  は玉井による推奨値 (0.07 (層流), 0.05 (乱流)) [21]を用いる。気泡

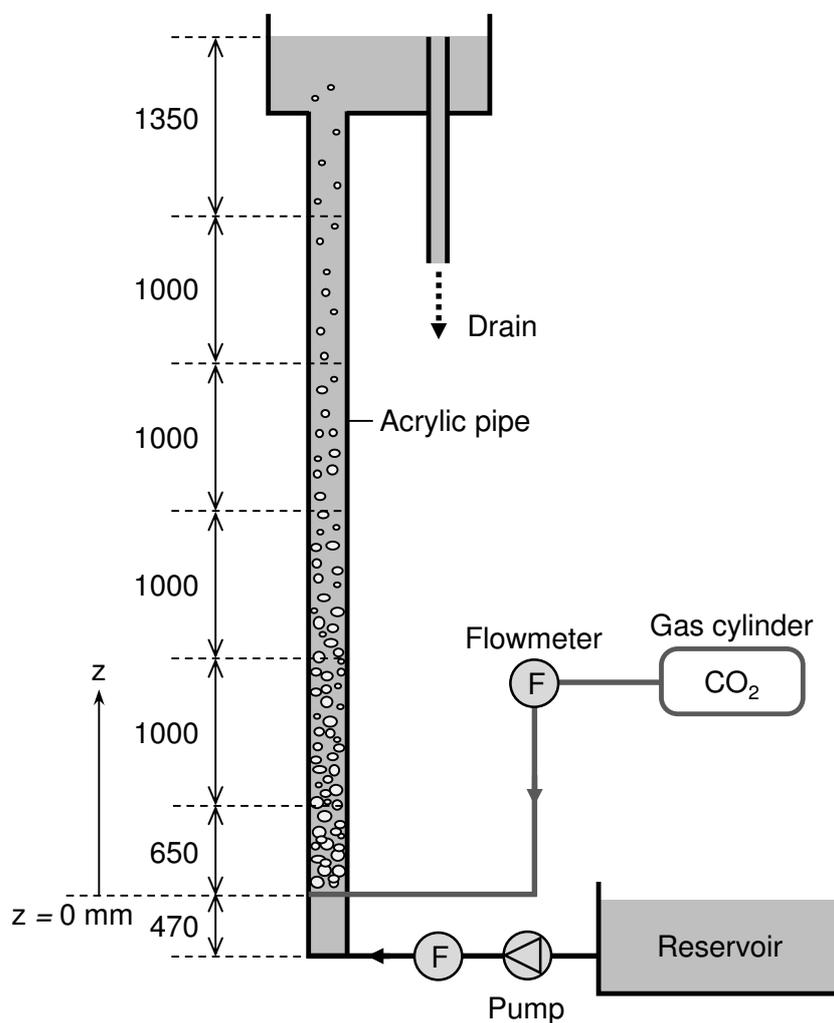


図 4.19 気泡流実験装置[13]

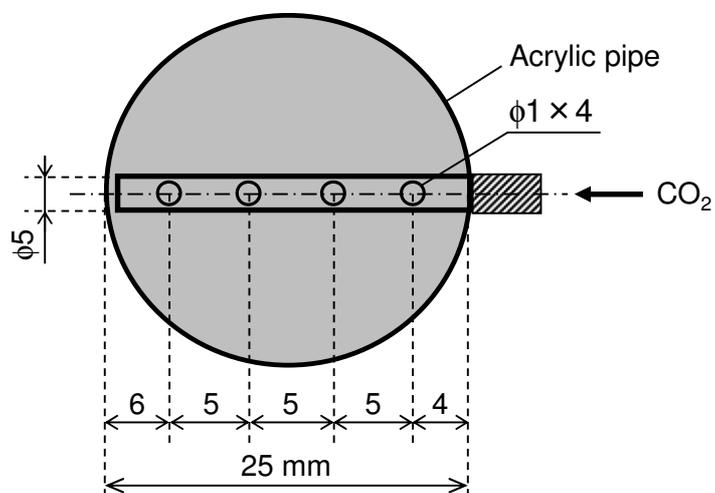


図 4.20 気泡流入部[13]

表 4.3 気泡流実験条件[13]及び計算条件

	$Re_L$	$J_L$ [m/s]	$J_G$ [m/s]	$\alpha_{Gin}$	$C_P$
Run 1	1400	0.0562	0.0647	0.2	0.07
Run 2	4200	0.169	0.0447	0.1	0.05

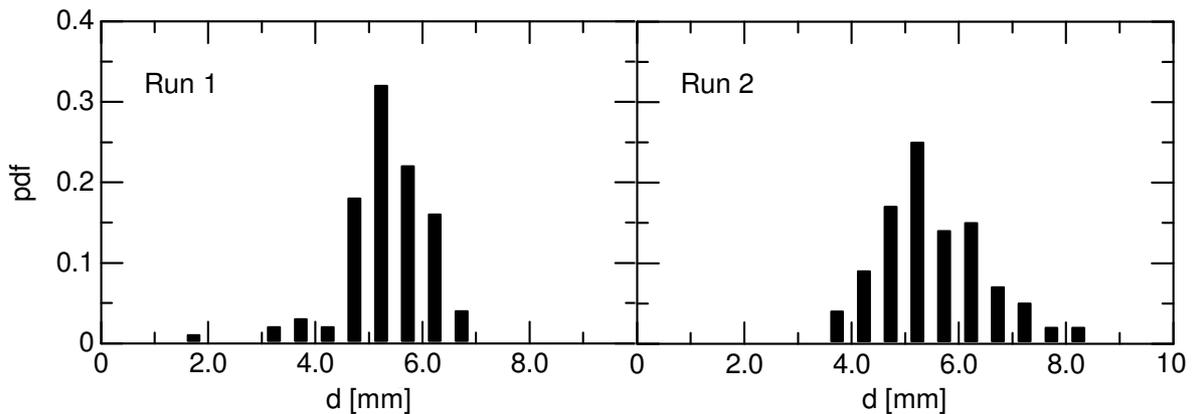


図 4.21 気泡流入直後の気泡径分布[13]

追跡計算の入口境界条件として、気泡流入部における気泡径分布を与える。図 4.21 に、阿部[13]が測定した気泡流入直後 ( $0 < z < 50$  mm) の気泡径分布を示す。図の横軸は気泡径  $d_m$  と  $d_{m+1}$  ( $= d_m + 0.5$  mm) の間隔で分類した気泡径  $d$ 、縦軸は気泡径区間  $m$  に含まれる気泡の存在確率である ( $1 \leq m \leq 20$ )。計算は、 $D = 25.0$  mm, 管長 6000 mm, 時間刻み幅 0.005 s の条件で時間平均値の評価に十分な  $t = 500$  s まで行なった。入口境界条件には図 4.21 に示した実測値[13]を用いた。初期  $\text{CO}_2$  モル分率は 0.995 とした。残りの成分は  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  とし、空気の成分比 ( $\text{N}_2:\text{O}_2 = 79:21$ ) よりモル分率を各々算出した。気泡溶解計算には、管内水- $\text{CO}_2$  系気泡用  $Sh$  相関式(4.7)を用いた。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 5 時間であった。

図 4.22 に、本計算手法を用いて予測した気泡流の流動状態と測定結果[13]を示す。各画像の中央部が図の上部に示す  $z$  座標位置である。測定及び計算結果は同一時刻の流れ場を区間毎に横方向に並べて表示している。Run 1 では、管下流ほど  $d$  が大きくなっている。一方、Run 2 では気泡溶解により下流ほど  $d$  が小さい。Run 1, 2 ともに予測した流動状態は測定結果と良好に一致している。

管断面平均ボイド率  $\langle \alpha_G \rangle$  の鉛直方向変化の測定結果[13]を図 4.23 に示す。 $\langle \alpha_G \rangle$  は、

Run 2 において上流部で減少率が大きく、下流に流れるに伴い低下している。これは、下流部における気液間の  $\text{CO}_2$  濃度差の低下による  $\text{CO}_2$  溶解量の減少、静水圧低下に伴う気泡の膨張、液相中溶存  $\text{N}_2$  と  $\text{O}_2$  の気泡内への放散による気相体積増加が要因と考えられる。一方、Run 1 は  $z \approx 2.5 \text{ m}$  で  $\langle \alpha_G \rangle$  が最小値に達し、その後増加に転じている。

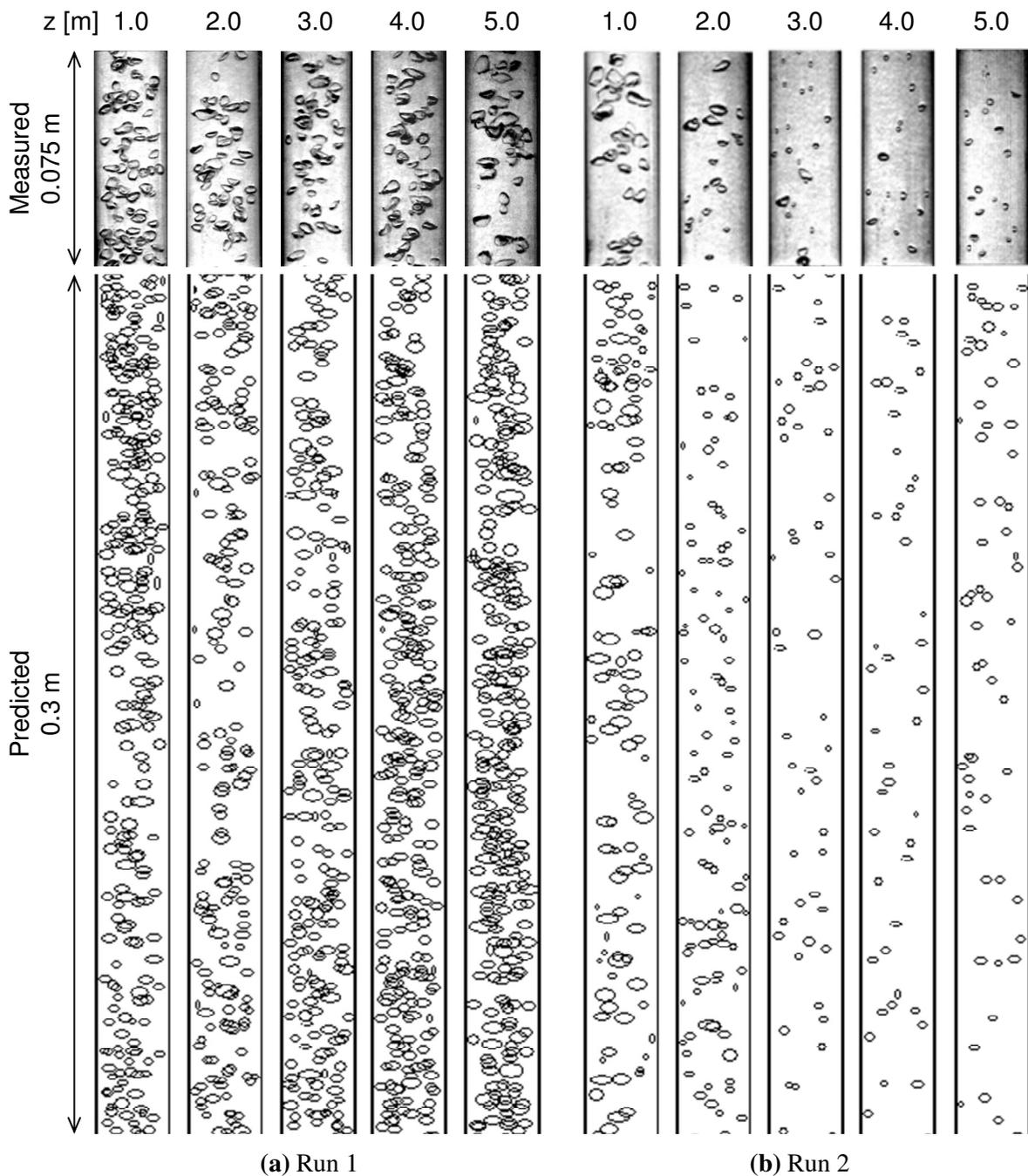


図 4.22 流動状態の撮影結果[13]と数値予測結果の比較

予測した $\langle\alpha_G\rangle$ の鉛直方向変化を同図に実線で示す. 両条件ともに計算結果は実験結果を予測できている. Run 1 では  $z = 2.6 \text{ m}$  において気泡内  $\text{CO}_2$  が液相中溶存  $\text{CO}_2$  と相平衡状態に達していることが確認された. このため, 下流になるほど静水圧低下に伴う溶解度低下により  $\text{CO}_2$  が気泡内へ放散し,  $\langle\alpha_G\rangle$  は増加に転じる. したがって,  $d$  は下流ほど大きくなる.

図 4.24, 4.25 に, 管半径方向ボイド率分布及び気泡径分布の鉛直方向変化を示す. 左図の縦軸は管断面平均ボイド率 $\langle\alpha_G\rangle$ で規格化した局所時間平均ボイド率 $\alpha_G$  である. また, 右図の横軸は気泡径  $d_m$  と  $d_{m+1}$  の間隔で分類した気泡径  $d$ , 縦軸は気泡径区間  $m$  に含まれる気泡の総体積 $\Theta_m$ の全気相体積 $\Theta_{all}$ に対する割合である. Run 1 では, 下流になる ( $z$  増加) とともにボイド率分布が管中央にピークを有するコアピークへと遷移している. これは, 気泡に働く揚力の正負が  $d \approx 5 \text{ mm}$  において切り替わるためである. すなわち, 揚力は  $d < 5 \text{ mm}$  において管壁方向 ( $C_{Li} > 0$ ),  $d > 5 \text{ mm}$  において管中心方向 ( $C_{Li} < 0$ ) に働く [38]. 測定結果, 計算結果ともに  $z > 4.0 \text{ m}$  で  $d > 5 \text{ mm}$  の気泡数が多くなっており, これに伴うコアピーク分布への遷移を良好に予測できている. 一方, Run 2 では下流に進むにつれ  $d < 5 \text{ mm}$  の気泡数が増加する傾向を計算できており, コアピーク分布から管壁付近にピークを有するウォールピークへと遷移する測定結果を予測できている.

以上より, 三次元 one-way 気泡追跡法[21,22]に単一気泡の  $Sh$  相関式を組み込んだ

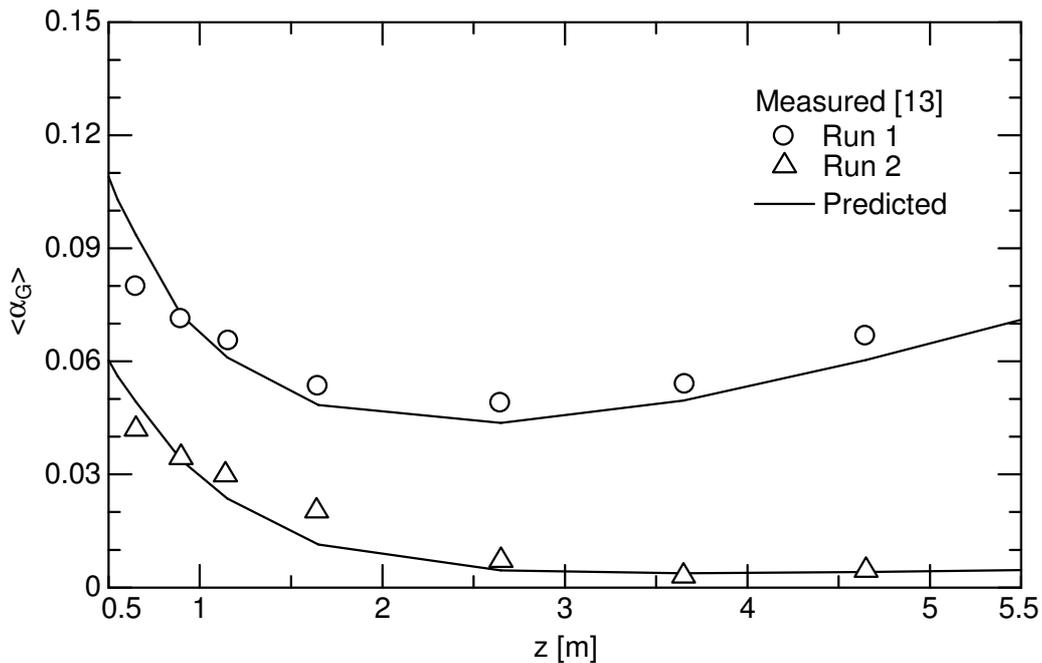


図 4.23 管断面平均ボイド率の測定結果[13]と数値予測結果の比較

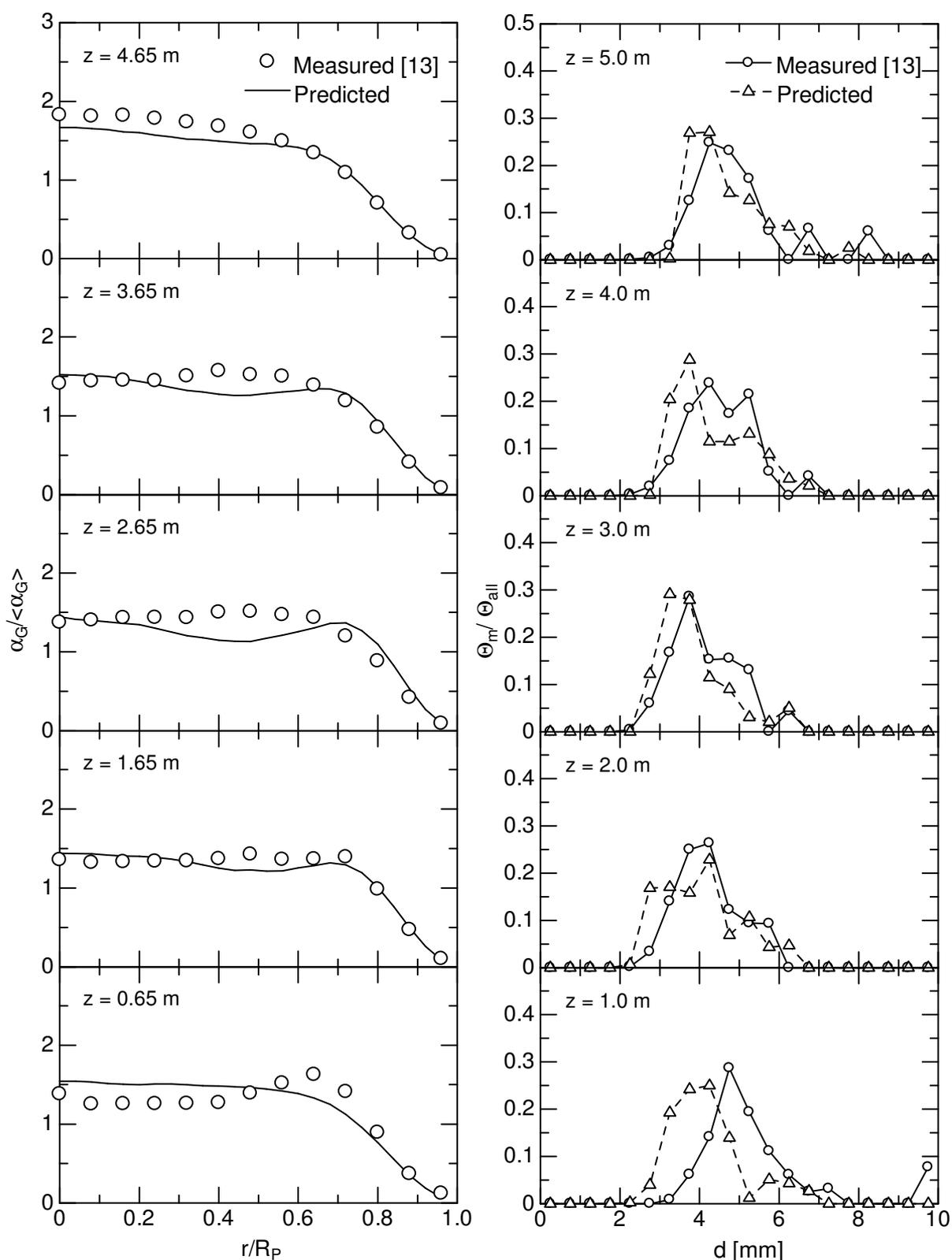


図 4.24 管半径方向ボイド率（左）及び気泡径分布（右）の測定結果[13]と数値予測結果の比較 (Run 1)

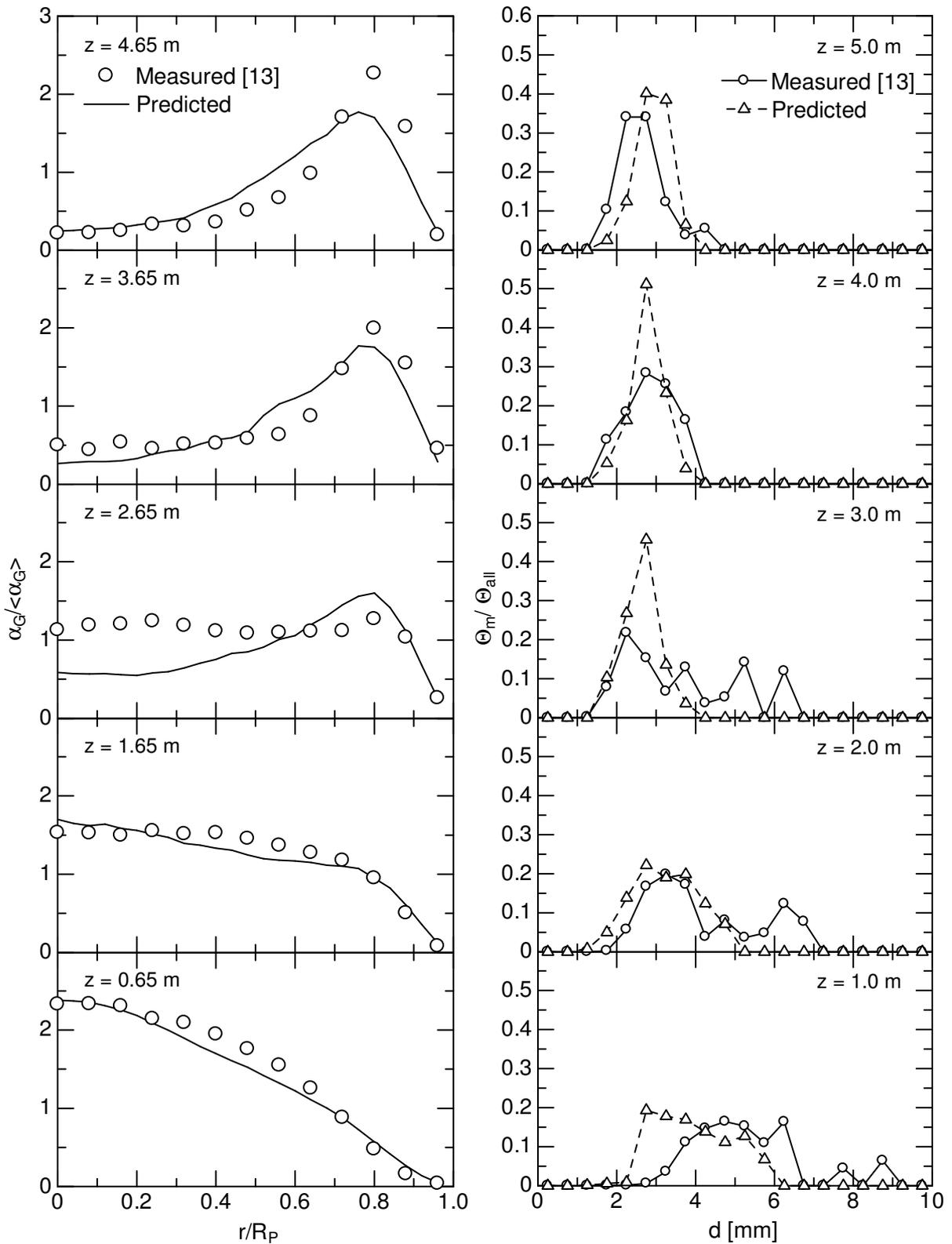


図 4.25 管半径方向ボイド率（左）及び気泡径分布（右）の測定結果[13]と数値予測結果の比較（Run 2）

本計算手法により，阿部[13]の円管内水-CO<sub>2</sub>系気泡流の気泡溶解過程を良好に予測できることを確認できた．これは，本系 ( $Sc = 470$  ( $\gg 1$ )) における気泡周囲の濃度境界層は速度境界層に比べ非常に薄いため，気泡流による液相速度場の変化及び他気泡の接触が物質移動に及ぼす影響が小さいことが主因と考えられる．

### 4.5.3 物質移動を伴う鉛直円管内気泡流に及ぼす界面活性剤の影響

4.5.1項に示した物質移動モデルを組み込んだ三次元 one-way 気泡追跡法[21,22]を用い，界面活性剤により十分に汚染された系の鉛直円管内気泡流の数値予測を実施する．**表 4.4** に計算条件を示す．計算は玉井による実験[21]と同じ条件で行なう．入口境界条件には入口気泡径分布実測値 (図 4.26) [21]を用いた．また， $D = 25.0$  mm，管長 6000 mm，時間刻み幅 0.005 s の条件で  $t = 500$  s まで行なった．液相及び気相は，清浄な水-空気系，清浄な水-CO<sub>2</sub>系，Triton X-100 及び 1-ペンタノールにより十分に汚染された水-CO<sub>2</sub>系の4条件とした．清浄系における  $C_p$  は玉井による推奨値[21]を用いた．汚染系の  $C_p$  は，界面活性剤の気泡合体抑制効果[34]を考慮するため，清浄系の 1/10

表 4.4 計算条件

	$Re_L$	$J_L$ [m/s]	$J_G$ [m/s]	$\alpha_{Gin}$	$C_p$
Run 3	7000	0.283	0.120	0.2	0.05 (Clean systems) 0.005 (Contaminated systems)
Run 4	1400	0.057	0.069	0.2	0.07 (Clean systems) 0.007 (Contaminated systems)

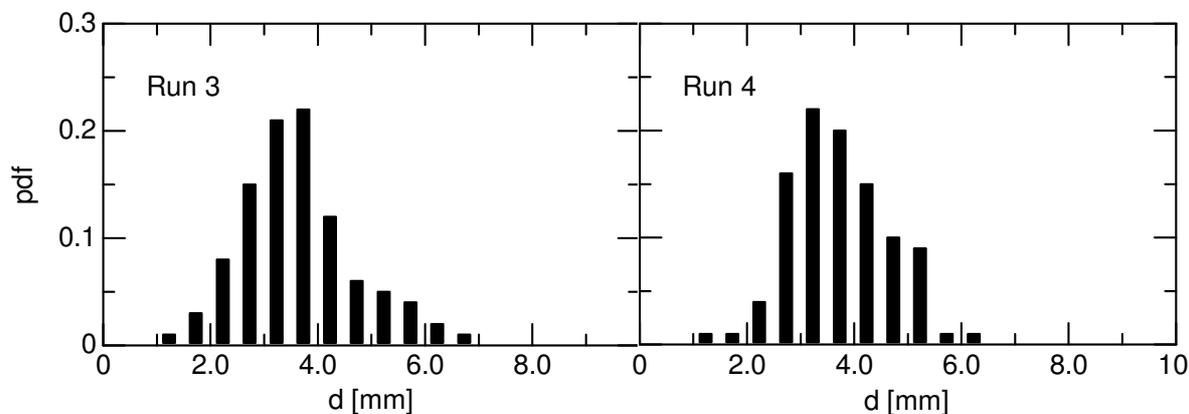
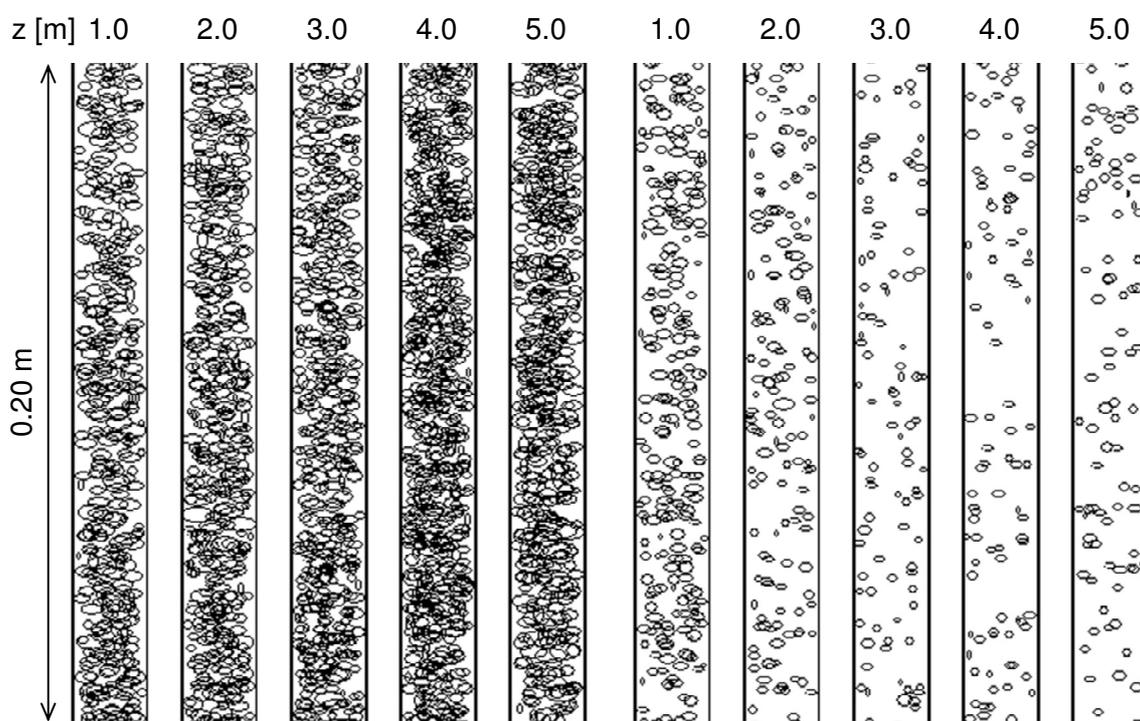
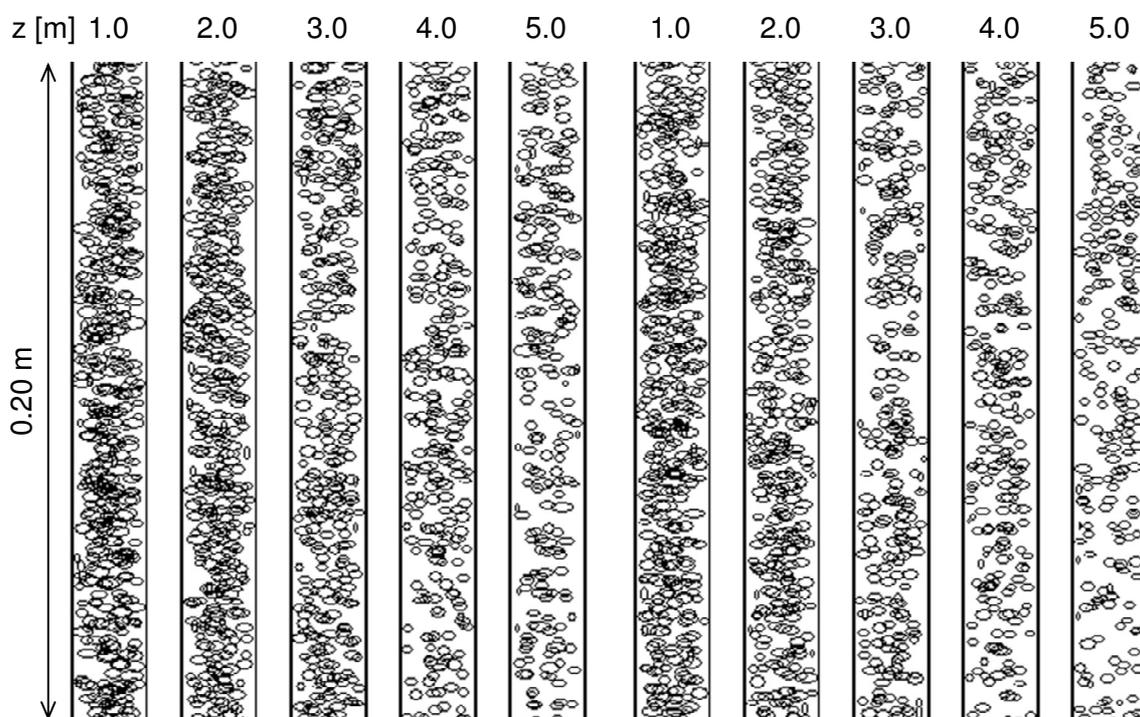


図 4.26 初期気泡径分布[21]



(a) 水-空気系

(b) 清浄な水-CO<sub>2</sub>系



(c) 十分に汚染された水-CO<sub>2</sub>系  
(トリトンX-100)

(d) 十分に汚染された水-CO<sub>2</sub>系  
(1-ペンタノール)

図 4.27 清浄系及び汚染系気泡流の流動状態 (Run 3)

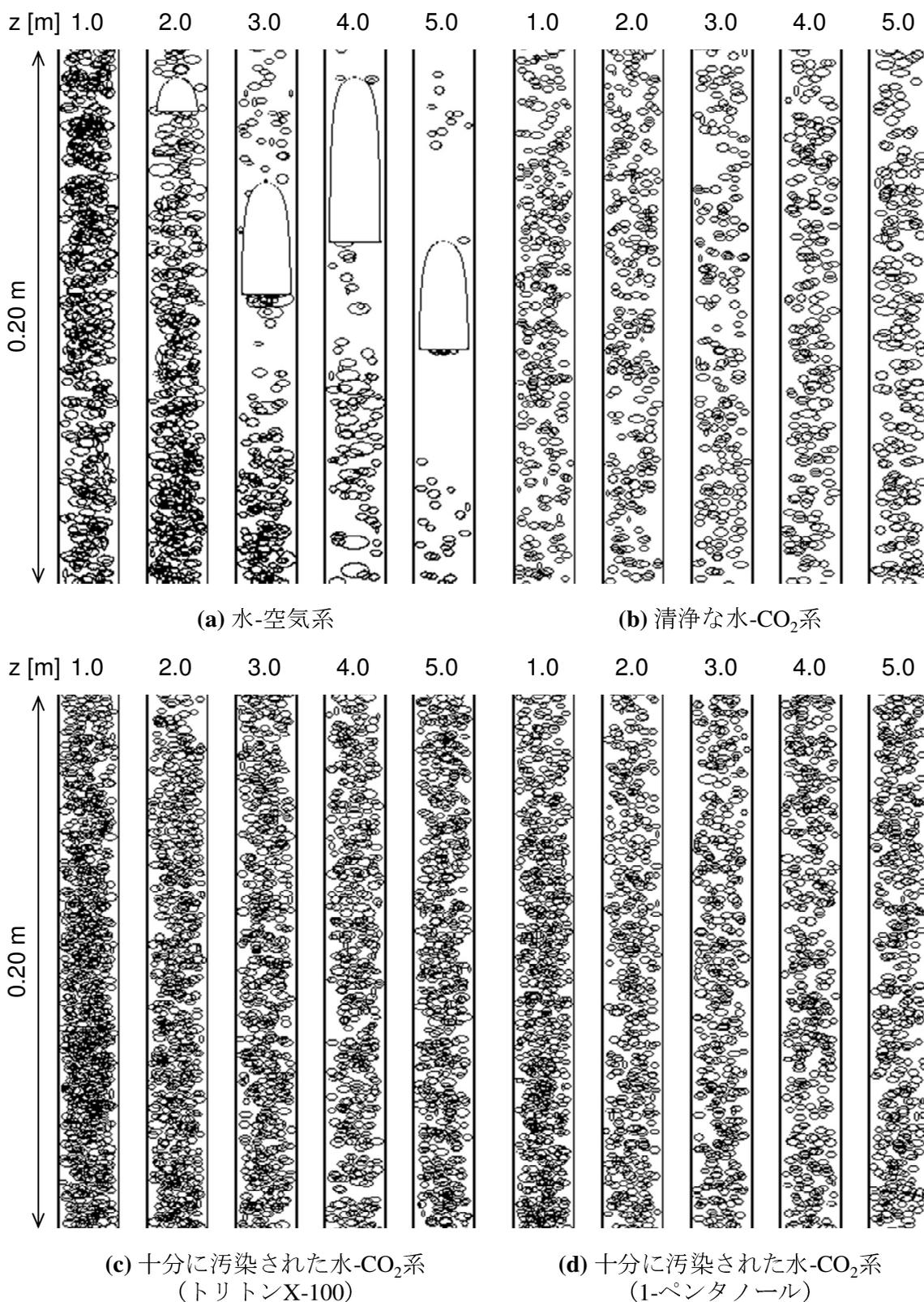


図 4.28 清浄系及び汚染系気泡流の流動状態 (Run 4)

とした。清浄な水-CO<sub>2</sub>系の気泡溶解計算には式(4.7), 汚染系には式(4.10), (4.14), (4.18)を用いた。

図 4.27, 4.28 に流動様式の空間発展を示す。物質移動の有無により鉛直円管内気泡流の流動状態は大きく異なっている。物質移動を伴わない清浄な水-空気系気泡流は、静水圧低下による気泡の膨張により下流になるほど  $d$  が大きくなっている。また、小気泡が集合化して流動する気泡クラスターが形成されている。Run 3 では大気泡が形成されず、管軸方向の疎密が少ない流れ場となっている。Run 4 ではテイラー気泡が形成されている。気泡クラスターの合体により大気泡にまで成長した気泡は、大気泡後流域に巻き込んだ小気泡との合体を繰り返し、さらに大きな気泡へと成長している

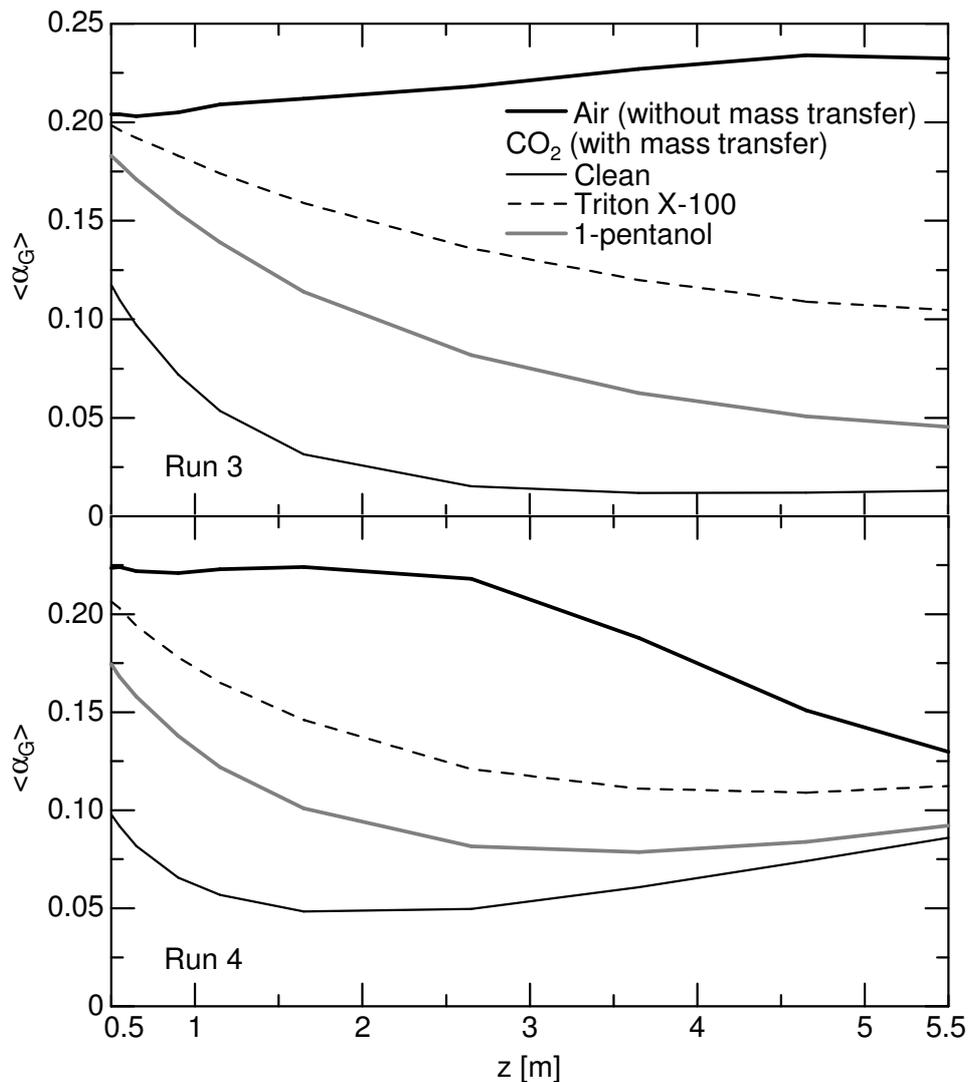


図 4.29 清浄系及び汚染系気泡流の管断面平均ボイド率

様子が確認できる。物質移動を伴う清浄な水-CO<sub>2</sub>系気泡流では、Run 3, 4ともに大気泡は形成されていない。これは、気泡径が  $d > d_T$  となる前に気泡の溶解が進行するためである。清浄系に比べ  $Sh$  が低い汚染系気泡流においても、界面活性剤により合体が抑制され大気泡は形成されていない。

$\langle \alpha_G \rangle$  の鉛直方向変化を図 4.29 に示す。清浄な水-空気系気泡流では、気泡の減圧膨張により  $\langle \alpha_G \rangle$  が増加している。また、気泡合体によりテイラー気泡が形成される区間 (Run 4,  $z > 2.5$  m) において  $\langle \alpha_G \rangle$  は減少している。水-CO<sub>2</sub>系気泡流では、気泡溶解により  $\langle \alpha_G \rangle$  は流動方向に減少しており、汚染系における  $\langle \alpha_G \rangle$  の減少率は清浄系に比べ小さい。Run 4 において、清浄系では  $z \approx 2.0$  m, 汚染系では  $z \approx 5.5$  m (トリトン X-100),  $z \approx 3.5$  m (1-ペンタノール) で  $\langle \alpha_G \rangle$  は最小値に達し以降で増加に転じている。これは、気泡内 CO<sub>2</sub> がこれらの位置で液相中溶存 CO<sub>2</sub> と相平衡状態に達するためである。

図 4.30, 4.31 に、水-CO<sub>2</sub>系気泡流における管半径方向ボイド率分布及び気泡径分布の鉛直方向変化を示す。界面活性剤の有無が気泡流に及ぼす影響は Run 3 において明確に確認できる (図 4.30)。すなわち、汚染系気泡流 (トリトン X-100) は上流から下流までコアピークを維持しているのに対し、清浄系気泡流では下流に進むにつれウォールピークへと遷移している。これは、清浄系気泡流では気泡溶解により揚力が管壁方向に転じる  $d < 5$  mm の気泡が増加するためである。汚染系気泡の  $Sh$  は清浄系気泡に比べて低いため、溶解に伴う気泡径分布及びボイド率分布の変化が清浄系気泡流に比べて下流側で生じている。1-ペンタノールにより汚染された水-CO<sub>2</sub>系気泡流では、 $z = 4.65$  m においてウォールピークへと遷移し始めている。Run 4 では、清浄系気泡流は  $z = 1.0$ – $3.0$  m においてウォールピークとなり、その後コアピークへと遷移している。これは、気泡内 CO<sub>2</sub> が液相中溶存 CO<sub>2</sub> と相平衡状態に達したことで  $d$  が増加するためである。一方、汚染系気泡流は下流に至るまでコアピークをほぼ維持している。Run 4 における清浄系及び汚染系気泡流 (1-ペンタノール) は、物質移動が平衡状態に達した下流域において同程度の  $\langle \alpha_G \rangle$  となるが (図 4.29)、気泡径分布が異なっている。 $z = 5.0$  m における平均気泡径  $d_{mean}$  は、各々 4.6 mm (清浄系), 3.9 mm (1-ペンタノール) であり、汚染系気泡流は清浄系気泡流に比べ小さい気泡径分布を有している。これは、界面活性剤により気泡合体が抑制されるためである。

表 4.5 に、各条件における物質移動容量係数  $\overline{k_L A_B}$ ,

$$\overline{k_L A_B} = - \frac{H - PX}{C_{H_2O} PX} \frac{dn}{dt} \quad (4.77)$$

を比較する。ここで、 $P$  及び  $X$  は気泡の位置に依らず各々 101.3 kPa, 0.95 とし、管内に存在する気泡の総物質移動量  $dn$  より系全体の  $\overline{k_L A_B}$  を算出した。サンプリング時間は  $t = 100$ – $500$  s とした。Run 3 における汚染系気泡流の  $\overline{k_L A_B}$  は、清浄系気泡流に比べてトリトン X-100 では 20 %, 1-ペンタノールでは 2.4 % 小さい。他方で、Run 4 では汚

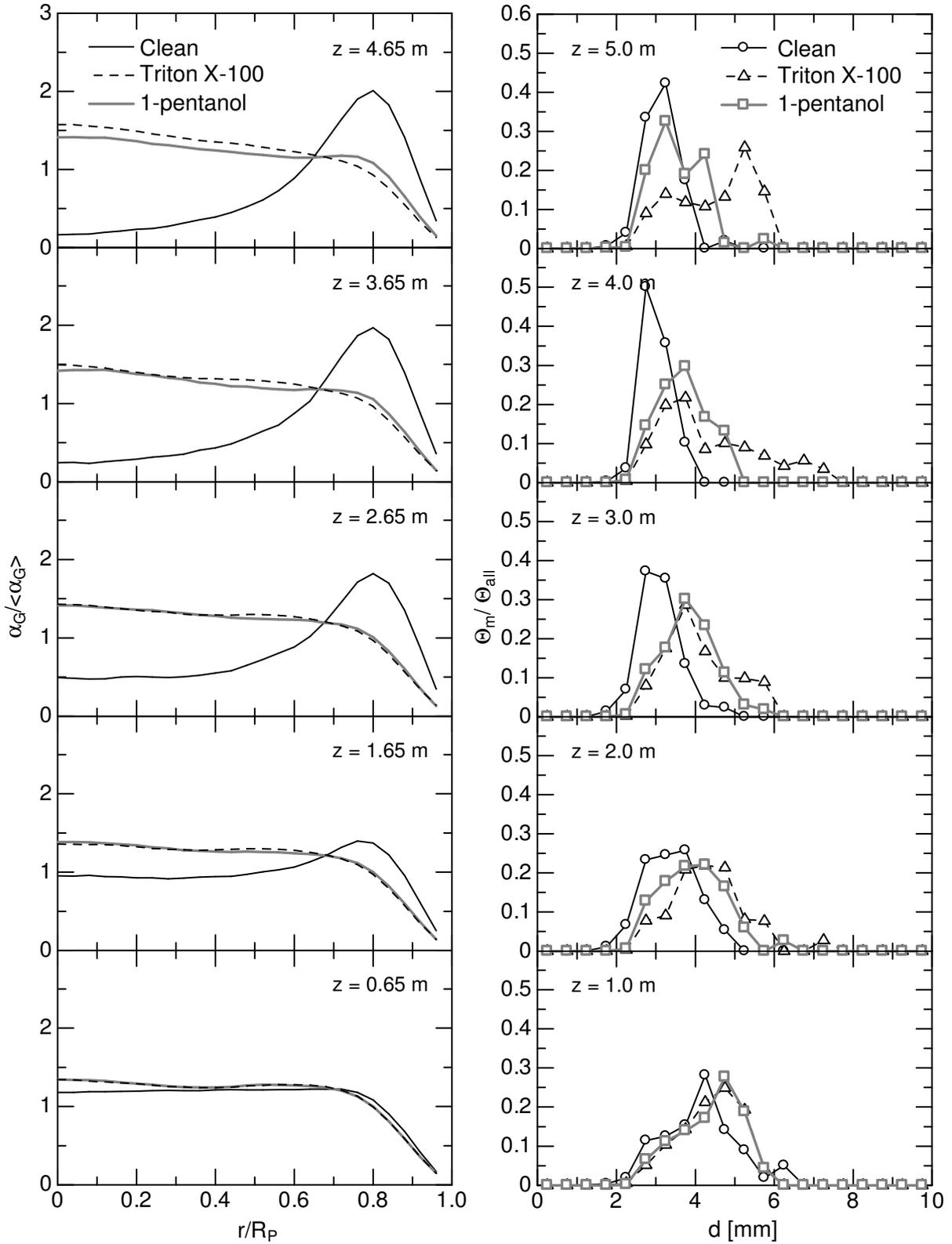


図 4.30 清浄系及び汚染系気泡流の管半径方向ボイド率（左）及び気泡径分布（右）（Run 3）

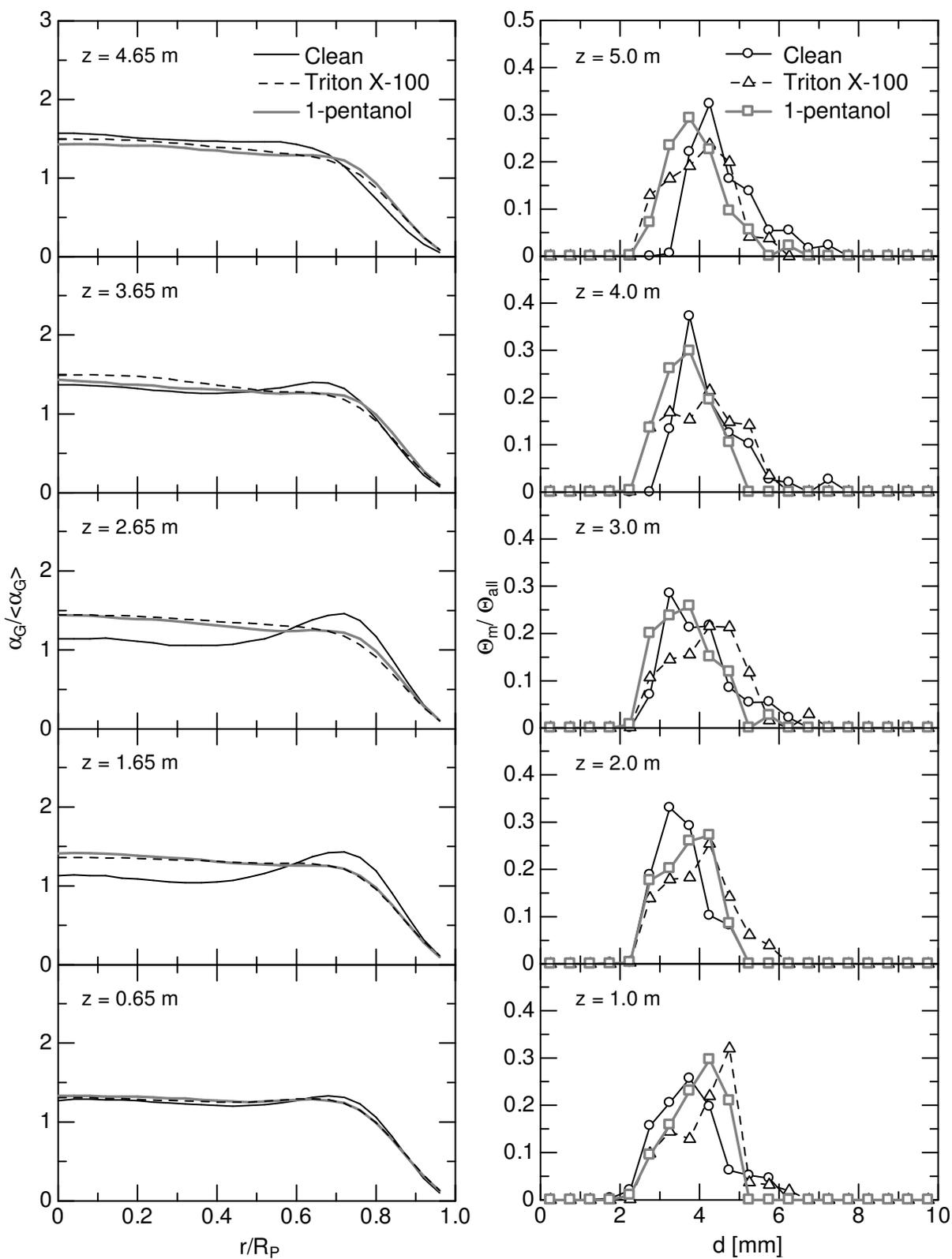


図 4.31 清浄系及び汚染系気泡流の管半径方向ボイド率（左）及び気泡径分布（右）（Run 4）

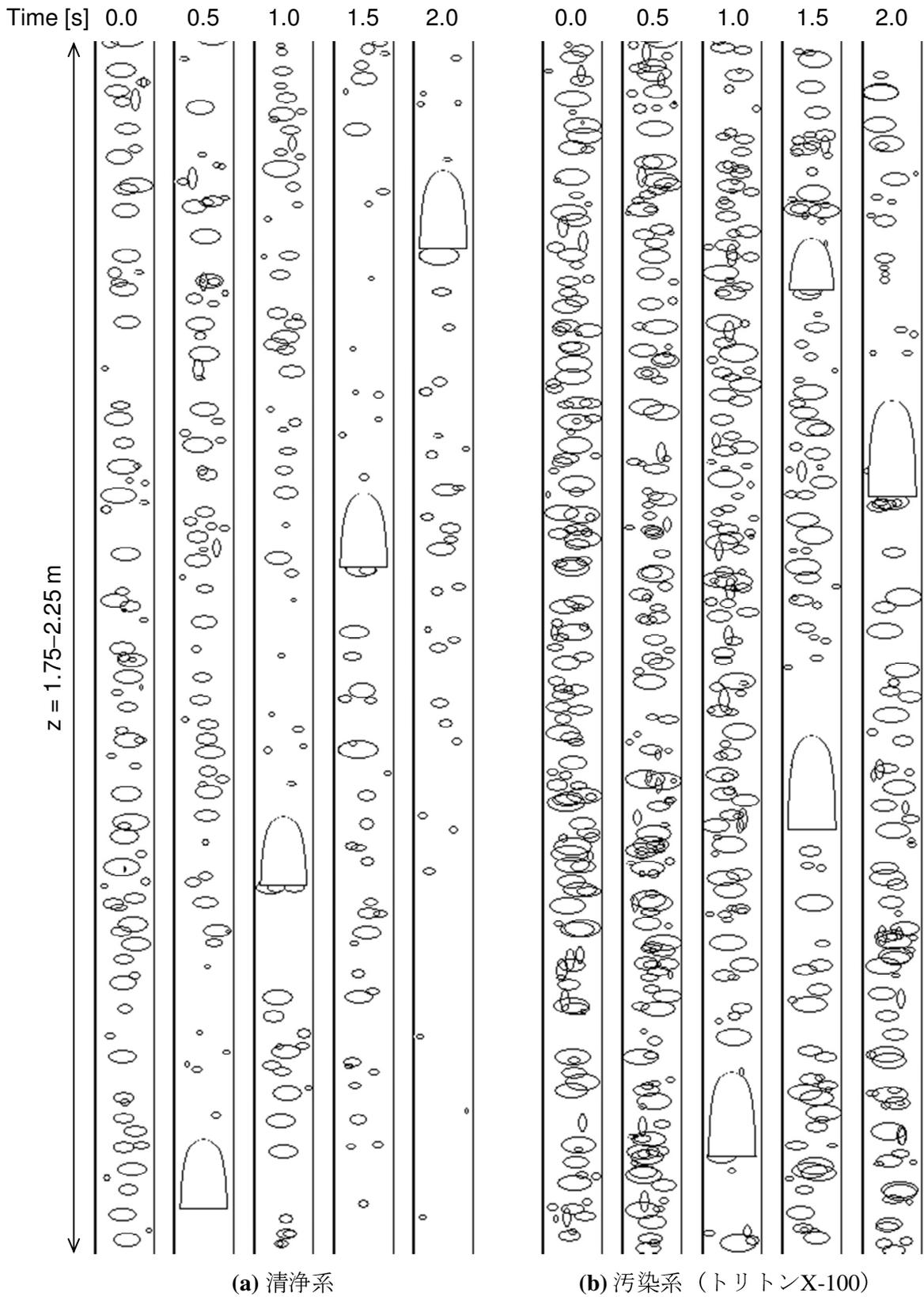


図 4.32 清浄系及び汚染系水-CO<sub>2</sub>気泡流流動様式の時間変化

表 4.5 清浄系及び汚染系 CO<sub>2</sub> 気泡流における物質移動容量係数

	Clean	Triton X-100	1-pentanol
Run 3	$1.87 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$	$1.49 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$	$1.82 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$
Run 4	$7.78 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	$8.00 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$	$8.34 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$

染系気泡流の  $\overline{k_{LAB}}$  は清浄系気泡流に比べ大きくなっている (+2.8 % (トリトン X-100), +7.3 % (1-ペンタノール)). すなわち, Run 4 において系全体の総物質移動量は清浄系に比べ汚染系が大きくなる. これは, 界面活性剤の気泡合体抑制効果による気泡数の増加, 上昇速度の低下による気泡滞留時間の増加,  $\langle \alpha_G \rangle$  の増加が要因である.

物質移動を伴う水-CO<sub>2</sub> 系気泡流では, 気泡溶解により Run 3, 4 ともに大気泡がみられなかった. そこで, テイラー気泡が形成される水-空気系気泡流 (Run 4) の  $z = 5.0 \text{ m}$  の気泡径分布を入口境界条件として与え, 大気泡を含む清浄系及びトリトン X-100 により汚染された水-CO<sub>2</sub> 気泡流を予測する. 図 4.32 に,  $z = 1.75\text{--}2.25 \text{ m}$  における流動様式の時間変化を示す. 清浄系では, 大気泡と大気泡後流の気泡クラスターとの合体がみられる. しかし, 気泡合体による大気泡の  $d$  の増加は小さく, 同程度の大きさを維持しながら上昇している. これは気泡溶解によるものである. 気泡合体及び溶解により, 管軸方向の疎密が増加している. 汚染系では, 気泡合体が抑制されるため大気泡は後流の気泡クラスターとともに上昇している. また, 汚染系気泡の  $Sh$  は清浄系に比べて小さいため, 溶解による  $d$  変化は小さい.

以上の気泡流計算結果は, 単一気泡の溶解実験より得られた知見から推察される傾向と一致しており, 本手法は管内気泡流の流動状態, 管断面平均ボイド率, 管半径方向ボイド率分布, 気泡径分布の変化を妥当に予測できていると考えられる. しかしながら, 本計算では気泡間の干渉 (衝突, 合体, 分裂) が気液間物質移動に及ぼす影響を考慮していない. また, 界面活性剤が気泡合体, 揚力等に及ぼす影響は十分に整備されておらず, さらなる研究が必要である. これらが物質移動に及ぼす効果の検討及び妥当性検証のための実験データの取得は今後の課題である.

## 4.6 結言

本章では, 第2章及び第3章で得た汚染系気泡の実験データベースに基づきシャーウッド数  $Sh$  の相関式を構築した. また, 下降流中に停滞させた汚染系気泡の長時間の溶解過程を測定し, 構築した相関式を用いて計算した気泡径時間変化との比較より本式の長時間気泡溶解過程に対する適用性を検証した. さらに, 本式を用いて三次元

one-way 気泡追跡法による鉛直円管内気泡流の数値予測を行ない、界面活性剤が物質移動を伴う気泡流に及ぼす影響を考察した。本章で得た結論を以下に示す。

- (1) 管内汚染系気泡の  $Sh$  は、気泡が楕円形気泡からテイラー気泡へと遷移する気泡径を用いて無次元化した気泡径により整理できる。
- (2) 種々のアルコールにより十分に汚染された気泡の  $Sh$  を整理する際、吸着係数の違いを考慮する必要がある。
- (3) 作成した  $Sh$  相関式は、様々な気泡径、気泡形状、初期気相内成分比に対する汚染系単一二酸化炭素気泡の長時間溶解過程を良好に予測できる。
- (4) 単一気泡の  $Sh$  相関式を組み込んだ三次元 one-way 気泡追跡法により、物質移動を伴う汚染系気泡流を妥当に予測できる見通しを得た。

## 第4章の参考文献

- [1] N. Frössling, Über die Verdunstung Fallenden Tropfen (Evaporation of Falling Drops), *Gerlands Beitäge zur Geophysik*, 52, 170–216, 1938.
- [2] A.C. Lochiel, P.H. Calderbank, Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution, *Chemical Engineering Science*, 19, 471–484, 1964.
- [3] D.R. Raymond, S.A. Zieminski, Mass transfer and drag coefficients of bubbles rising in dilute aqueous solutions, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 17, 57–65, 1971.
- [4] S.S. Alves, S.P. Orvalho, J.M.T. Vasconcelos, Effect of Bubble Contamination on Rise Velocity and Mass Transfer, *Chemical Engineering Science*, 60, 1–9, 2005.
- [5] D. Rosso, D.L. Huo, M.K. Stenstrom, Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer, *Chemical Engineering Science*, 61, 215–222, 2006.
- [6] R. Sardeing, P. Painmanakul, G. Hébrard, Effects of Surfactants on Liquid-side Mass Transfer Coefficients in Gas-liquid Systems: A First Step to Modeling, *Chemical Engineering Science*, 61, 6249–6260, 2006.
- [7] M. Filla, Gas Absorption from a Slug Held Stationary in Downflowing Liquid, *Chemical Engineering Science*, 22, 213–220, 1981.
- [8] K. Niranjana, M.A. Hashin, A.B. Pandit, J.F. Davidson, Liquid-Phase Controlled Mass Transfer from a Gas Slug. *Chemical Engineering Science*, 43, 1247–1252, 1988.
- [9] M.T. Sena Esteves, J.R.F. Guedes de Carvalho, Liquid-side mass transfer coefficient for gas slugs rising in liquids, *Chemical Engineering Science*, 48, 3497–3505, 1993.
- [10] 細田将吾, 鉛直円管内単一気泡の物質移動に関する研究, 神戸大学博士論文, 2015.
- [11] S. Hosoda, S. Abe, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Mass transfer from a bubble in a vertical pipe, *International Journal of Heat and Mass transfer*, 69, 215–222, 2014.
- [12] S. Kastens, S. Hosoda, M. Schlüter, A. Tomiyama, Mass transfer from single Taylor bubbles in minichannels, *Chemical Engineering & Technology* 38, 1925–1932, 2015.
- [13] 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, 神戸大学博士論文, 2009.
- [14] S. Abe, H. Okawa, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Dissolution of a dioxide bubble in a vertical pipe, *Journal of Fluid Science and Technology*, 3, 667–677, 2008.
- [15] B.V. Zhmud, F. Tiberg, J. Kizling, Dynamic surface tension in concentrated solutions of  $C_nE_m$  Surfactants: A Comparison between the theory and experiment, *Langmuir*, 16, 2557–2565, 2000.
- [16] 化学工学会編, 化学工学便覧, 丸善, 1999.
- [17] D.M. Himmelblau, Diffusion of dissolved gases in liquid, *Chemical Reviews*, 64,

- 527–545, 1964.
- [18] 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, 3, 59–63, 2001.
- [19] 富山明男, 気泡を含む流れの数値予測, 日本機械学会 (B 編), 66, 1618–1626, 2000.
- [20] 林公祐, 界面追跡法に基づく二相流数値予測手法に関する研究, 神戸大学博士論文, 2007.
- [21] 玉井秀定, 三次元 one-way 気泡追跡法に基づく鉛直円管内未発達気液二相気泡・スラグ流予測に関する研究, 神戸大学博士論文, 2002.
- [22] 玉井秀定, 富山明男, 三次元 One-Way 気泡追跡法に基づく未発達気泡・スラグ流の予測 (第1報, モデル及び計算例), 日本機械学会論文集 (B 編), 70, 880–887, 2004.
- [23] A. Tomiyama, I. Kataoka, I. Zun, T. Sakaguchi, Drag coefficients of single bubbles under normal and micro gravity conditions, *JSME International Journal (Series B)*, 41, 472–479, 1998.
- [24] S. Aoyama, K. Hayashi, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Shapes of ellipsoidal bubbles in infinite stagnant liquids, *International Journal of Multiphase Flow*, 79, 23–30, 2016.
- [25] R.M. Wellek, A.K. Agrawal, A.H.P. Skelland, Shapes of liquid drops moving in liquid media, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 12, 854–862, 1966.
- [26] 中原祐介, 富山明男, 鉛直円管内単一気泡の形状と上昇速度に関する研究, 日本機械学会論文集 (B 編), 69, 2002–2009, 2003.
- [27] A. Tomiyama, G.P. Celata, S. Hosokawa, S. Yoshida, Terminal velocity of single bubbles in surface tension force dominant regime, *International Journal of Multiphase Flow*, 28, 1497–1519, 2002.
- [28] A. Tomiyama, Drag, lift and virtual mass forces acting on a single bubble, in *Proceedings of 3<sup>rd</sup> International Symposium on Two-Phase Flow Modeling and Experimentation*, CD-ROM, 22–24, 2004.
- [29] A. Tomiyama, A. Sou, I. Zun, N. Kanami, T. Sakaguchi, Effects of Eötvös number and dimensionless liquid volumetric flux on lateral motion of a bubble in a laminar duct flow, *Multiphase Flow 1995*, 3–15, 1995.
- [30] J. Nikuradse, Gesetzmässigkeit der Turbulenten Strömung in Glatten Rohren, *Forsh. Arb. Ing. Wes.*, 356, 1932.
- [31] Y. Sato, K. Sekoguchi, Liquid velocity distribution in two-phase bubbly flow, *International Journal of Multiphase Flow*, 2, 79–95, 1975.
- [32] A. Tomiyama, Y. Makino, I. Zun, T. Sakaguchi, Bubble shape modelling for a 3D two-way bubble tracking method, in *Proceedings of 3<sup>rd</sup> International Conference on*

- Multiphase Flow, CD-ROM, 1998.
- [33] M.J. Prince, H.W. Blanch, Bubble coalescence and break-up in air-sparged bubble columns, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 36, 1485–1499, 1990.
- [34] S. Takagi, T. Ogasawara, M. Fukuta, Y. Matsumoto, Surfactant effect on the bubble motions and bubbly flow structures in a vertical channel, *Fluid Dynamics Research*, 41, No. 065003, 2009.
- [35] S. Ojima, S. Sasaki, K. Hayashi, A. Tomiyama, Effects of particle diameter on bubble coalescence in a slurry bubble column, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 48, 181–189, 2015.
- [36] 植田辰洋, 気液二相流：流れと熱伝達, 養賢堂, 1981.
- [37] I. Kataoka, M. Ishii, A. Serizawa, Local formulation and measurements of interfacial area concentration in two-phase flow, *International Journal of Multiphase Flow*, 12, 505–529, 1986.
- [38] A. Tomiyama, H. Tamai, I. Zun, S. Hosokawa, Transverse migration of single bubbles in simple shear flows, *Chemical Engineering Science*, 57, 1849–1858, 2002.

## 第5章

# 結論

石油精製プラント，気泡塔反応装置，深層曝気システムなど，種々のエネルギー・環境関連工業機器では，気泡内のガスが周囲の液相中に溶解する物質移動現象が利用されている．物質移動を伴う気液二相流を利用した工業機器の合理的設計や性能・安全性の向上には，機器内の流動特性の把握が不可欠となるが，流動特性は気泡の物質移動による気泡径，気泡形状，気泡上昇速度等の変化が大きく依存する．また，工業的に利用される液相には界面活性剤等の不純物が含まれることが多い．このため，液相内の汚染物質が気泡の物質移動に及ぼす影響を把握しておくことが重要である．界面活性剤により汚染された気泡の物質移動に関する既存の研究の多くは無限静止液中単一気泡を対象としており，工業的に広く利用されている配管内気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を調べた研究例は少ない．幅広い汚染程度の気泡のシャーウッド数  $Sh$  を評価するためには，まずは十分に汚染された気泡の  $Sh$  を精度良く評価する必要がある．また，気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を考慮する際，界面活性剤の吸着・脱離特性が重要な因子となる．しかしながら，種々の界面活性剤により十分に汚染された管内気泡を対象としたデータベースはなく，現状では管内を流動する様々な形状の汚染系気泡の物質移動を評価できる  $Sh$  相関式はない．

そこで本研究では，鉛直円管内の様々な形状を有する単一二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を調べ，気泡溶解を予測可能な  $Sh$  相関式の構築を目的とした．

第2章では，管径  $D$  の異なる3種類の鉛直円管 ( $D = 12.5, 18.2, 25.0$  mm) を用いて管内静止液中単一  $\text{CO}_2$  気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響を調べた．界面活性剤にトリトン X-100 を用い，鉛直管内を上昇する幅広い直径比  $\lambda$  (= 気泡径  $d/D$ ) の汚染系単一気泡の溶解実験を実施した．本実験における  $\lambda$  範囲 ( $0.22 < \lambda < 1.7$ ) で，気泡は楕円形，揺動形，冠球形，砲弾形のテイラー気泡等の様々な形状を呈した．気泡の撮影画像に画像処理を施し， $d$  の時間変化より物質移動係数  $k_L$  を測定した．鉛直管

内汚染系楕円形気泡の  $k_L$  は、界面活性剤濃度  $C_{sol}$  の増加に伴い低下し、気泡が十分に汚染されると  $C_{sol}$  に依らず一定の値となった。一方、 $\lambda$  の小さい楕円形気泡の上昇速度は、界面張力の低下により  $k_L$  が一定値となる  $C_{sol}$  領域においても  $C_{sol}$  増加とともに低下した。本実験系におけるシュミット数  $Sc$  は 1 よりも十分に大きいため ( $Sc = 470$ )、気泡周囲の濃度境界層は速度境界層に比べて非常に薄くなる。したがって、 $C_{sol}$  増加による  $V_B$  の変化が  $k_L$  に及ぼす影響は小さい。このため、 $V_B$  が  $C_{sol}$  増加に伴い低下する  $C_{sol}$  範囲においても  $k_L$  は一定となり、本  $C_{sol}$  範囲において気泡は十分に汚染されているといえる。界面活性剤は汚染系テイラー気泡の  $k_L$  にも影響を及ぼし、 $k_L$  は清浄系気泡に比べ低下した。しかし、 $\lambda$  の増加とともに  $k_L$  は上昇し、高  $\lambda$  範囲において清浄系気泡の  $k_L$  と同程度となった。この要因を調べるため、界面追跡法を用いてテイラー気泡界面における界面活性剤濃度分布を予測し、物質移動との関係を調べた。その結果、トリトン X-100 水溶液中気泡は、八田数  $Ha$  (界面活性剤の移流速度に対する吸着速度の比) が小さいため、テイラー気泡底部に界面活性剤が蓄積し気泡上部はほぼ清浄となることがわかった。したがって、 $\lambda$  増加に伴い清浄な領域が気泡全界面に占める割合が大きくなり、汚染系でも清浄系と同程度の  $k_L$  となる。

第3章では、前章と同様の実験装置を用いてアルコール水溶液中気泡の溶解実験を行なった。4種類の直鎖飽和アルコール(1-ペンタノール, 1-ヘプタノール, 1-オクタノール, 1-デカノール)により十分に汚染された気泡の  $k_L$  を測定し、界面活性剤の吸着・脱離特性が物質移動に及ぼす影響を調べた。アルコールにより汚染された鉛直管内気泡の  $k_L$  は、 $C_{sol}$  増加に伴い低下し、高  $C_{sol}$  領域において  $C_{sol}$  に依存せず一定となった。したがって、本  $C_{sol}$  範囲において気泡は十分に汚染されたと判断できる。十分に汚染されたアルコール水溶液中楕円形気泡の  $k_L$  は、炭素鎖長増加とともに低下するが、炭素鎖長の増加が  $k_L$  に及ぼす影響は炭素鎖が長いほど小さくなることがわかった。また、アルコール水溶液中気泡の  $Ha$  は 1 より十分に大きいため ( $O(10^1)$ )、気泡界面全体に界面活性剤が高濃度に分布し、 $k_L$  は低下する。

第4章では、第2章及び第3章で得た汚染系気泡の実験データベースに基づき  $Sh$  相関式の構築を試みた。管内汚染系気泡の  $Sh$  (トリトン X-100) は、気泡が楕円形気泡からテイラー気泡へと遷移する気泡径  $d_T$  を用いて無次元化した気泡径  $d^*$  を用いて整理することで、良好な評価が得られた。すなわち、管内の十分に汚染された単一気泡の物質移動は、 $Sh = F(d^*)Re^{1/2}Sc^{1/3}$  の関数形 (式(4.10)) で評価できる。ここで  $Re$  は気泡レイノルズ数である。本  $Sh$  相関式の他の界面活性剤への適用性を検証するため、非イオン性界面活性剤であるヘキサエチレングリコールモノテトラデシルエーテル (C14E6) を用いて追加実験を行なったところ、本式は C14E6 水溶液中気泡の  $Sh$  も良好に評価できた。一方、アルコールにより汚染された気泡の  $Sh$  は炭素鎖長によ

り傾向が異なり1つの式で評価することはできない。そこで、アルコールの吸着係数を式(4.10)に組み込み、炭素鎖長の影響を考慮した。次に、構築した相関式の長時間気泡溶解過程予測に対する適用性を検証するため、下降流中に停滞させた汚染系気泡の溶解過程を測定した。測定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、気泡形状、初期気相内成分比に対する汚染系単一CO<sub>2</sub>気泡の長時間溶解過程を本式により良好に予測できることを確認した。さらに、本式を用いて三次元one-way気泡追跡法による鉛直円管内気液二相気泡流の数値予測を実施した。本計算手法は、管内気泡流の流動状態、管断面平均ボイド率、管半径方向ボイド率分布、気泡径分布の変化を妥当に予測できており、単一気泡の $Sh$ 相関式を組み込んだ三次元one-way気泡追跡法により、物質移動を伴う汚染系気泡流を妥当に予測できる見通しを得た。

以上、本研究では鉛直円管内を流動する様々な形状の単一気泡の物質移動に及ぼす界面活性剤の影響に関する知見を取得するとともに、管内汚染系気泡の溶解過程予測に適用可能な $Sh$ 相関式を構築した。

# 付録

## A.1 気泡内モル分率の算出方法

阿部ら[1,2]は、物質移動が平衡状態に達した後の気泡径と初期気泡径の関係に対する評価モデルを提案している。温度  $T$  が一定の場合、理想気体の状態方程式より任意の時刻  $t$  における気泡径  $d$  は次式で求められる。

$$\frac{\pi d(t)^3 P(t)}{6} = \sum_{p=1}^3 n_p(t) RT \quad (\text{A.1})$$

ここで、 $P$  は気泡内圧、 $n_p$  はガス  $p$  (= 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ), 窒素 ( $\text{N}_2$ ), 酸素 ( $\text{O}_2$ )) の物質量、 $R$  は一般ガス定数である。したがって、平衡状態時 ( $t = t_{eq}$ ) と初期時刻 ( $t = 0$ ) の気泡体積比は次式で与えられる。

$$\left( \frac{d(t_{eq})}{d(0)} \right)^3 = \frac{P(0) \sum_{p=1}^3 n_p(t_{eq})}{P(t_{eq}) \sum_{p=1}^3 n_p(0)} \quad (\text{A.2})$$

$n_p(t_{eq})$  はガス  $p$  の物質移動速度  $\dot{n}_p$  (=  $dn_p(t)/dt$ ) を用いて次式で表せる。

$$n_p(t_{eq}) = n_p(0) + \int_{t_0}^{t_{eq}} \dot{n}_p(t) dt \quad (\text{A.3})$$

$\dot{n}_p$  は式(2.3)より次式で与えられる。

$$\dot{n}_p(t) = -\pi d^2 k_L (C_{Sp} - C_{Lp}) \quad (\text{A.4})$$

ここで、 $k_L$  は物質移動係数、 $C_S$  は気泡界面におけるガス  $p$  の濃度、 $C_L$  は液相中のガス  $p$  の濃度である。式(A.3)を式(A.2)に代入すると、次式を得る。

$$\left(\frac{d(t_{eq})}{d(0)}\right)^3 = \left[1 + \frac{\left(\sum_{p=1}^3 \int_{t_m}^{t_{eq}} \dot{n}_p(t) dt\right)}{\sum_{p=1}^3 n_p(0)}\right] \frac{P(0)}{P(t_{eq})} \quad (\text{A.5})$$

ここで、ガス  $p$  と  $\text{CO}_2$  の移動速度の比  $R_p$  を定義する.

$$R_p = \frac{\dot{n}_p(t)}{\dot{n}_{\text{CO}_2}(t)} \quad (\text{A.6})$$

式(A.4)及びシャーウッド数  $Sh$  相関式(4.10)を式(A.6)に代入し整理すると、次式を得る.

$$R_p = \left(\frac{D_{Lp}}{D_{L\text{CO}_2}}\right)^{2/3} \frac{C_{Sp} - C_{Lp}}{C_{S\text{CO}_2} - C_{L\text{CO}_2}} \quad (\text{A.7})$$

ここで、 $D_L$  は拡散係数である。ガス  $p$  の総移動量は式(A.6)より次式で表せる.

$$\sum_{p=1}^3 \int_{t_m}^{t_{eq}} \dot{n}_p(t) dt = \sum_{p=1}^3 \int_{t_m}^{t_{eq}} R_p \dot{n}_{\text{CO}_2}(t) dt \quad (\text{A.8})$$

$R_p$  の時間変化が小さいと仮定すると、

$$\sum_{p=1}^3 \int_{t_m}^{t_{eq}} \dot{n}_p(t) dt = \sum_{p=1}^3 R_p \int_{t_m}^{t_{eq}} \dot{n}_{\text{CO}_2}(t) dt \quad (\text{A.9})$$

となる。上式を式(A.5)に代入すると、次式を得る.

$$\left(\frac{d(t_{eq})}{d(0)}\right)^3 = \left[1 + \frac{\left(\int_{t_m}^{t_{eq}} \dot{n}_{\text{CO}_2}(t) dt\right) \sum_{p=1}^3 R_p}{\sum_{p=1}^3 n_p(0)}\right] \frac{P(0)}{P(t_{eq})} \quad (\text{A.10})$$

平衡状態までに  $\text{CO}_2$  が全て溶解すると仮定すると、 $\text{CO}_2$  の総移動量は式(A.3)より次式で表せる.

$$\int_{t_m}^{t_{eq}} \dot{n}_{\text{CO}_2}(t) dt = n_{\text{CO}_2}(t_{eq}) - n_{\text{CO}_2}(0) = -n_{\text{CO}_2}(0) \quad (\text{A.11})$$

式(A.10)右辺の丸括弧内に上式を利用すると、

$$\frac{\int_{t_{in}}^{t_{eq}} \dot{n}_{CO_2}(t) dt}{\sum_{p=1}^3 n_p(0)} = \frac{-n_{CO_2}(0)}{\sum_{p=1}^3 n_p(0)} = -X_{CO_2}(0) \quad (A.12)$$

となる．式(A.12)を式(A.10)に代入すると次式を得る．

$$\left( \frac{d(t_{eq})}{d(0)} \right)^3 = \left[ 1 - X_{CO_2}(0) \sum_{p=1}^3 R_p \right] \frac{P(0)}{P(t_{eq})} \quad (A.13)$$

$R_p$  は  $d(0)$  に依存しないため，上式は体積比  $[d(t_{eq})/d(0)]^3$  が初期気泡径  $d(0)$  に依存しないことを示している．

式(A.13)は， $R_p$  の時間変化が小さいという仮定に基づき導出されている．この仮定の妥当性を検証するため，様々な  $d(0)$  及び初期  $CO_2$  モル分率  $X_{CO_2}(0)$  における  $[d(t_{eq})/d(0)]^3$  を測定する．管径  $D$  は 25.0 mm， $d(0)$  は 15.6, 21.2, 26.7 mm とした． $X_{CO_2}(0)$  は 0.999, 0.8, 0.5 の 3 条件とした．界面活性剤には 1-ヘプタノールを用いた． $R_p$  の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， $P(t_{eq})$  は式(2.7)を用い算出した．測定結果を図 A.1 に示す． $[d(t_{eq})/d(0)]^3$  は  $d(0)$  に依存せず一定である．また，測定結果は式(A.13)で良好に評価できている．以上より，式(A.13)の妥当性を確認できた．

任意の時刻  $t$  における  $X_{CO_2}(t)$  を式(A.13)から求める．式(A.13)を  $X_{CO_2}(0)$  について解く．

$$X_{CO_2}(0) = \frac{1}{\sum_{p=1}^3 R_p} \left[ 1 - \left( \frac{d(t_{eq})}{d(0)} \right)^3 \frac{P(t_{eq})}{P(0)} \right] \quad (A.14)$$

上式は  $t < t_{eq}$  における任意の時刻においても成り立つ．したがって，

$$X_{CO_2}(t) = \frac{1}{\sum_{p=1}^3 R_p} \left[ 1 - \left( \frac{d(t_{eq})}{d(t)} \right)^3 \frac{P(t_{eq})}{P(t)} \right] \quad (A.15)$$

を得る．ここで，気泡径比  $d(t_{eq})/d(t)$  は式(A.13)を用いて次式で表せる．

$$\frac{d(t_{eq})}{d(t)} = \frac{d(t_{eq})}{d(0)} \frac{d(0)}{d(t)} = \left[ 1 - X_{CO_2}(0) \sum_{p=1}^3 R_p \frac{P(0)}{P(t_{eq})} \right]^{1/3} \frac{d(0)}{d(t)} \quad (A.16)$$

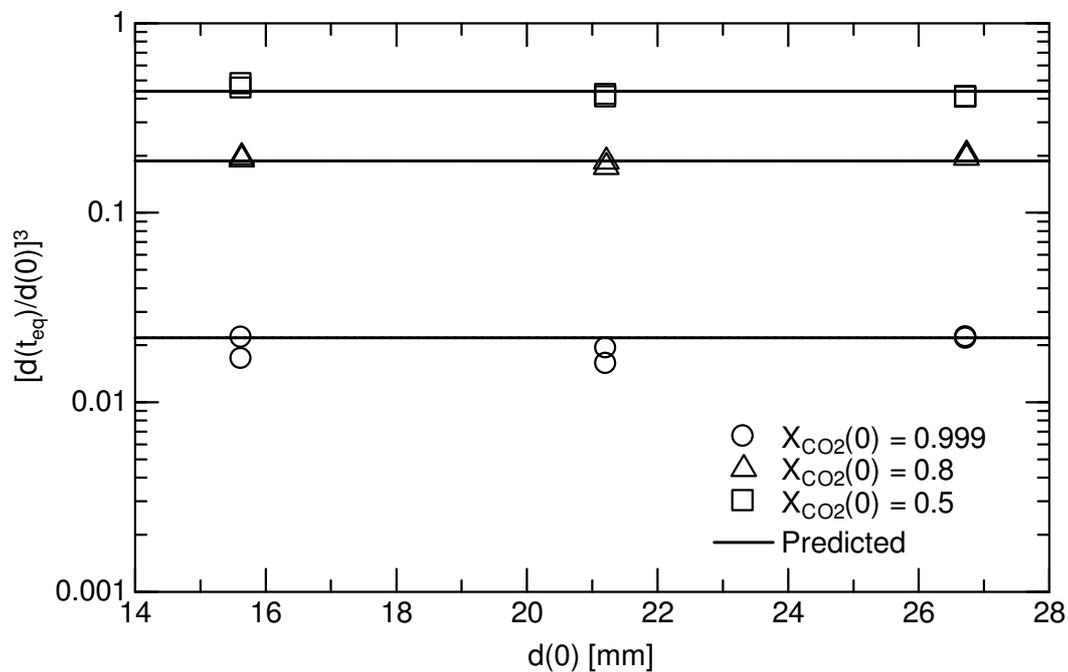


図 A.1 体積比の測定結果と式(A.13)の比較 ( $D = 25.0$  mm, 1-ヘプタノール)

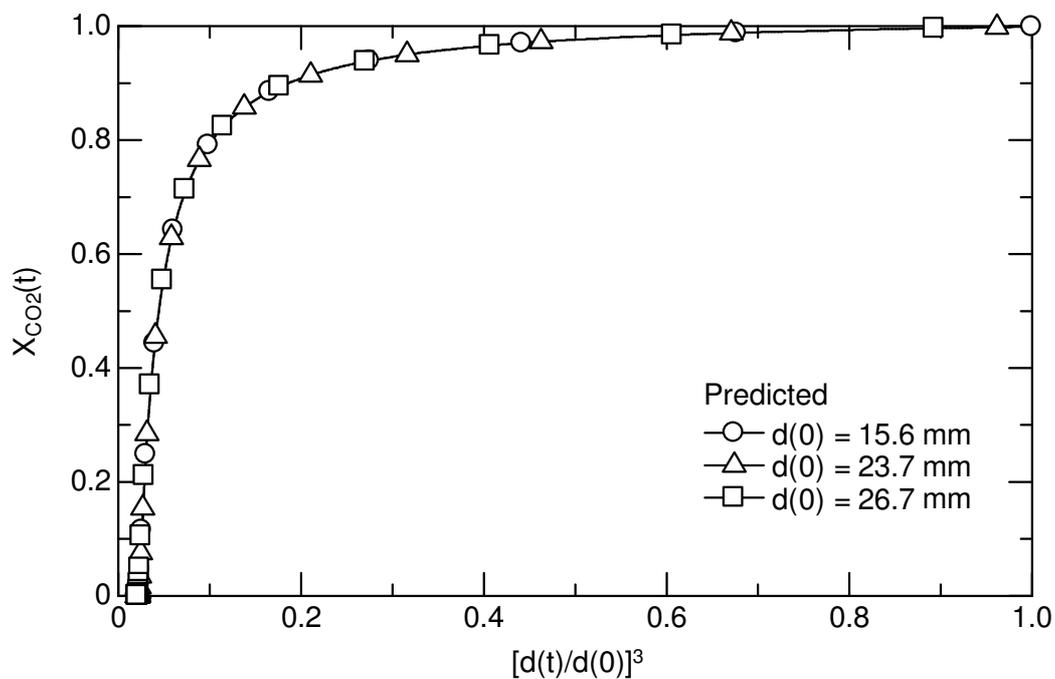


図 A.2 気泡内  $\text{CO}_2$  モル分率と体積比の関係 ( $X_{\text{CO}_2}(0) = 0.999$ )

式(A.16)を式(A.15)に代入すると、次の  $d(t)$  と  $X_{\text{CO}_2}(t)$  の関係式を導ける。

$$X_{\text{CO}_2}(t) = \text{function}\left(\frac{d(t)}{d(0)}, \frac{P(t)}{P(0)}, X_{\text{CO}_2}(0)\right) \quad (\text{A.17})$$

$X_{\text{CO}_2}(t)$  は  $d_{in}$  に依存せず体積比  $[d(t)/d(0)]^3$  から求められる。図 A.2 に、式(A.17)を用いて計算した  $X_{\text{CO}_2}(t)$  と  $[d(t)/d(0)]^3$  の関係 ( $d(0) = 15.6, 23.7, 26.7$  mm;  $X_{\text{CO}_2}(0) = 0.999$ ) を示す。 $X_{\text{CO}_2}(t)$  は  $d(0)$  に依らず  $[d(t)/d(0)]^3$  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  $X_{\text{CO}_2}(t)$  は初期及び任意の時刻の体積比より求めた。

## A.2 汚染系単一気泡溶解実験の実験条件

表 A.1 に、管内静止液中汚染系単一気泡の溶解実験における実験条件を示す。ここで、 $C_{sol}$  は界面活性剤濃度、 $La$  はラングミュア数である。

表 A.1 汚染系単一気泡溶解実験の界面活性剤濃度

	$C_{sol}$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$C_{sol}$ [ppm]	$C_{sol}$ [wt.%]	$\sigma$ [N/m]	$La$
Triton X-100	$0.5 \times 10^{-3}$	0.32	$3.2 \times 10^{-7}$	0.068	0.76
	$1.0 \times 10^{-3}$	0.65	$6.5 \times 10^{-7}$	0.065	1.5
	$2.5 \times 10^{-3}$	1.6	$1.6 \times 10^{-6}$	0.061	3.8
	0.010	6.5	$6.5 \times 10^{-6}$	0.052	15
	0.020	13	$1.3 \times 10^{-5}$	0.047	30
1-pentanol	6.9	610	$6.1 \times 10^{-4}$	0.065	0.55
	10	880	$8.8 \times 10^{-4}$	0.063	0.80
	12	1100	$1.1 \times 10^{-3}$	0.062	0.99
	16	1400	$1.4 \times 10^{-3}$	0.060	1.3
1-heptanol	0.34	40	$4.0 \times 10^{-5}$	0.068	0.31
	0.62	72	$7.2 \times 10^{-5}$	0.065	0.56
	2.5	290	$2.9 \times 10^{-4}$	0.055	2.3
	3.1	360	$3.6 \times 10^{-4}$	0.052	2.8
	5.0	580	$5.8 \times 10^{-4}$	0.046	4.6
1-octanol	0.10	13	$1.3 \times 10^{-5}$	0.068	0.24
	0.17	22	$2.2 \times 10^{-5}$	0.065	0.43
	0.23	30	$3.0 \times 10^{-5}$	0.063	0.58
	0.29	37	$3.7 \times 10^{-5}$	0.062	0.71
	0.77	100	$1.0 \times 10^{-4}$	0.052	1.9
	1.7	230	$2.3 \times 10^{-4}$	0.041	4.4
1-decanol	0.13	2.1	$2.1 \times 10^{-6}$	0.067	0.16
	0.042	6.7	$6.7 \times 10^{-6}$	0.057	0.50
	0.058	9.2	$9.2 \times 10^{-6}$	0.052	0.70
	0.10	16	$1.6 \times 10^{-5}$	0.043	1.2

### A.3 界面張力の測定方法

界面張力 $\sigma$ はペンダントバブル法[3,4]を用いて測定した。図 A.3 に実験装置の概略を示す。試験液体中に上向きに設置したノズルの先端にシリンジを用いて気泡を生成し、静止した状態の気泡を撮影した。この際、気泡形状は気液各相の密度、気泡径、界面張力に依存するため、撮影画像を解析することにより $\sigma$ を測定することができる。

図 A.3 に示すように、気泡の水平断面の最大直径を  $d_e$ 、気泡の先端から垂直に  $d_e$  だけ下方における気泡の水平断面の直径を  $d_s$  とすると、 $\sigma$ は次式で与えられる。

$$\sigma = \frac{\Delta\rho g d_e^2}{Q} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{1}{Q} = g(s) = g\left(\frac{d_s}{d_e}\right) \quad (\text{A.19})$$

ここで、 $\Delta\rho$ は気液密度差、 $g$ は重力加速度、 $1/Q$ は  $s (= d_s/d_e)$  の関数である。 $g(s)$ は次の Misak の式[5]を用いた。

$$\frac{1}{Q} = \begin{cases} (0.33/s^{2.57}) - 0.98s^2 + 0.84s - 0.18 & \text{for } 0.401 \leq s \leq 0.46 \\ (0.32/s^{2.60}) - 0.47s^2 + 0.50s - 0.13 & \text{for } 0.46 < s \leq 0.59 \\ (0.32/s^{2.62}) - 0.12s^2 + 0.16s - 0.053 & \text{for } 0.59 < s \leq 0.68 \\ (0.31/s^{2.64}) - 0.092s^2 + 0.15s - 0.059 & \text{for } 0.68 < s \leq 0.9 \\ (0.31/s^{2.85}) - 0.69s^3 + 1.1s^2 + 0.18s - 0.21 & \text{for } 0.9 < s \leq 1.0 \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

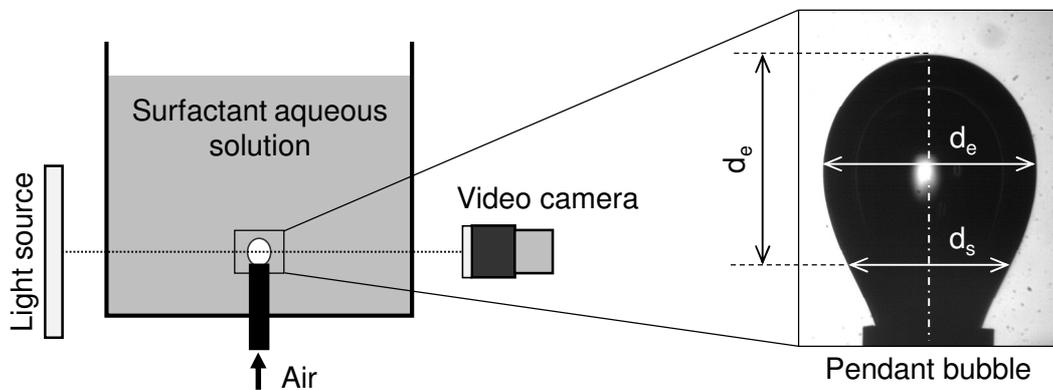


図 A.3 ペンダントバブル法[3,4]

## A.4 中程度に汚染された気泡の物質移動評価方法の検討

Sardeing ら[6]は, Griffith の stagnant cap モデル[7]に基づき中程度に汚染された気泡の  $k_L$  を界面活性剤の界面被覆率  $Se$  を用いた清浄系・十分に汚染された系の  $k_L$  の線形補間により評価している. そこで,  $D = 12.5 \text{ mm}$  における楕円形気泡の実験データ (トリトン X-100) を対象に, 次式を用いて Sardeing らの物質移動評価モデル[6]の妥当性を検証する.

$$Sh = (1 - Se)Sh_C + Se Sh_{FC} \quad (\text{A.21})$$

ここで, 添字  $C, FC$  は各々清浄系及び十分に汚染された系を意味する.  $Sh$  は次式で定義される.

$$Sh = \frac{k_L d}{D_L} \quad (\text{A.22})$$

$Sh_C$  及び  $Sh_{FC}$  は, 細田らのモデル (式(4.7)) [8,9]及び式(4.10)に基づき次式で評価する.

$$Sh_C = f_C(\lambda) Pe^{1/2} \quad (\text{A.23})$$

$$Sh_{FC} = f_{FC}(d^*) Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{A.24})$$

ここで,  $\lambda$  は直径比 ( $= d/D$ ),  $d^*$  は気泡が楕円形気泡からテイラー気泡へと遷移する気泡径  $d_T$  を用いて無次元化した気泡径 ( $= d/d_T$ ) である. 気泡レイノルズ数  $Re$ , シュミット数  $Sc$ , ペクレ数  $Pe$  はそれぞれ次式で定義される.

$$Re = \frac{V_B d}{\nu_L} \quad (\text{A.25})$$

$$Sc = \frac{\nu_L}{D_L} \quad (\text{A.26})$$

$$Pe = \frac{V_B d}{D_L} (= Re Sc) \quad (\text{A.27})$$

ここで,  $V_B$  は気泡の終端上昇速度,  $\nu_L$  は動粘性係数である. 式(A.23), (A.24)中の関数  $f_C$  及び  $f_{FC}$  は,  $Se = 0, 0.94$  における  $d < d_T$  の実験データより最小二乗法を用いて求め

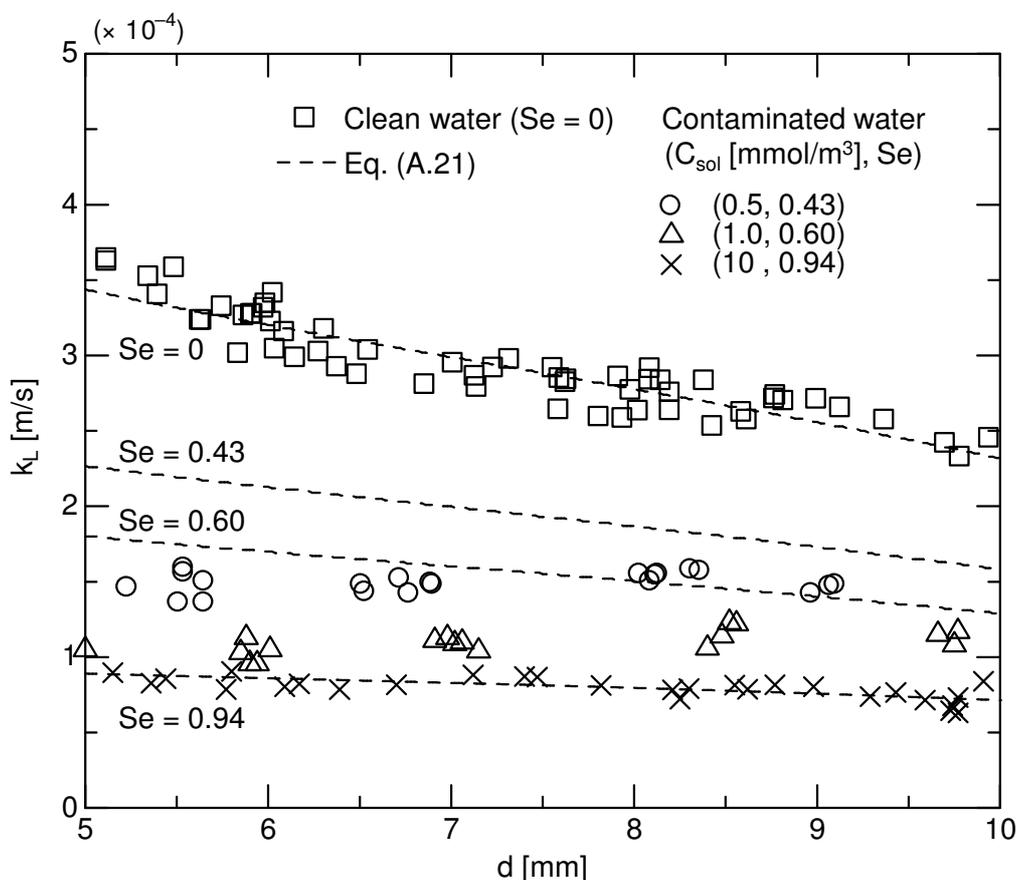


図 A.4 楕円形気泡の物質移動係数（トリトン X-100,  $D = 12.5$  mm）と式(A.21)の比較

た。

$D = 12.5$  mm における実験及び計算結果の比較を図 A.4 に示す。式(A.21)を用いて計算した管内気泡の  $k_L$  は,  $Se$  増加に伴い低下している。しかしながら, 中濃度の界面活性剤水溶液中気泡の  $k_L$  は計算値が実験値に比べ高くなり式(A.21)では精度の良い評価は得られない。したがって, 管内の中程度に汚染された気泡の物質移動は,  $Se$  を用いた  $Sh_C$  と  $Sh_{FC}$  の線形補間で精度良く評価することはできない。

阿部ら[1,2]は, 界面張力の低下が物質移動に影響を及ぼすと考え, 3 種類の界面活性剤（トリトン X-100, 1-ペンタノール, 1-オクタノール）水溶液中気泡の  $Sh$  に対し Gibbs の吸着等温式 ( $\sigma = \sigma_C + RT\Gamma_m \ln(1-Se)$  [10]) に基づく次式を考案した。

$$Sh = \max[Sh_C + \omega Sh_{FC} \ln(1-Se), Sh_{FC}] \quad (\text{A.28})$$

ここで,  $\sigma_C$  は清浄な界面における界面張力,  $\Gamma_m$  は気泡界面での界面活性剤の飽和濃度,  $\omega$  は  $Re$  の関数である。式(A.28)中の  $Se$  は, 対象とする界面活性剤水溶液の  $\sigma$  に相

当するトリトン X-100 水溶液の  $C_{sol}$  より算出する．例えば， $10 \text{ mol/m}^3$  の 1-ペンタノール水溶液の  $\sigma$  と同じ値となるトリトン X-100 水溶液の  $C_{sol}$  は  $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$  であり，式(A.28)に用いる  $Se$  の値は 0.71 となる．すなわち式(A.28)は， $\sigma$  が同じ値となる条件下では  $Sh$  は界面活性剤の種類に依らず同じ値となることを示している．

式(A.28)の妥当性を検証するため，管内気泡の  $Sh$  の  $\sigma$  依存性を調べる．図 A.5 に，トリトン X-100 及びアルコール水溶液中気泡の  $Sh$  ( $d = 7 \text{ mm}$ ,  $D = 12.5 \text{ mm}$ ) を  $\sigma/\sigma_c$  に対してプロットする． $\sigma$  低下に伴う  $Sh$  の低下割合は，1-オクタノール，1-デカノール，トリトン X-100 において同様の傾向を示している．すなわち，これらの界面活性剤では  $\sigma$  が同じ値となる条件下において同程度の  $Sh$  となる．しかしながら，1-ペンタノール及び 1-ヘプタノールでは同じ  $\sigma$  で  $Sh$  が異なっており，式(A.28)を適用することはできない．したがって，中程度に汚染された気泡の  $Sh$  を精度良く評価するためには， $\sigma$  の低下のみならず他の因子も考慮する必要がある．

界面活性剤の吸着による気泡の  $k_L$  の低下要因は，マランゴニ力作用による界面流動の阻害，界面張力波の減衰による界面積の減少， $\sigma$  の低下等が指摘されている[2,11-14]．界面活性剤の種類，濃度，気泡界面における界面活性剤濃度分布は，これらの因子に大きく影響を及ぼすことが報告されているが[15-17]，物質移動に及ぼす影響は十分に理解できていない．これら因子が気泡の物質移動に及ぼす影響の把握が今後の課題である．

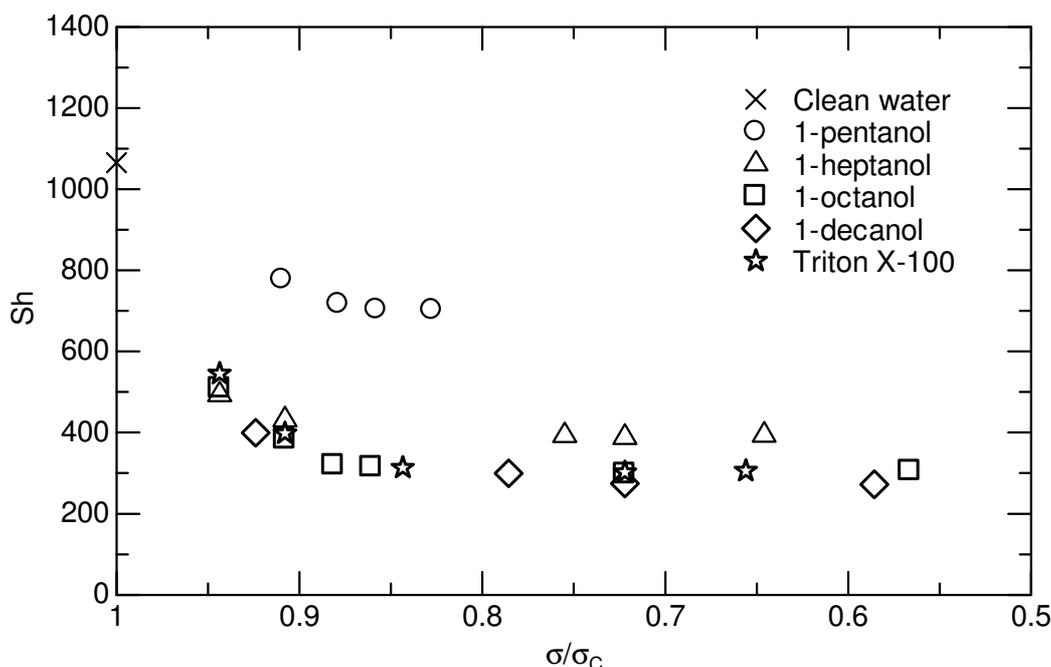


図 A.5 様々な  $\sigma$  における物質移動係数 ( $d = 7 \text{ mm}$ ,  $D = 12.5 \text{ mm}$ )

## A.5 管内径 18.2 mm における物質移動実験データベース

$D = 18.2$  mm における汚染系気泡（トリトン X-100,  $C_{sol} = 10$  mmol/m<sup>3</sup>）及び清浄系気泡の上昇速度  $V_B$  を、横軸を  $d$  及び  $\lambda$  とし図 A.6 に示す。図中の  $d_T$  は気泡が楕円形状からテイラー気泡へ遷移し始める気泡径であり、網掛領域はその遷移域を示す。 $\lambda$  の小さい楕円形汚染系気泡 ( $\lambda < 0.55$ ) の  $V_B$  は、マラゴンニカ的作用により清浄系気泡に比べ低下している[18]。気泡がテイラー気泡になると、汚染系気泡の  $V_B$  は  $d$  に依らず清浄系気泡と同程度となる。図 A.7 に、 $D = 18.2$  mm におけるトリトン X-100 により十分に汚染された気泡の物質移動係数  $k_L$  を示す。汚染系気泡の  $k_L$  は清浄系気泡に比べて著しく低下している。汚染系テイラー気泡の  $k_L$  は  $d$  増加とともに高くなっている。これは、八田数  $Ha$  が小さいためテイラー気泡底部に界面活性剤が蓄積し、気泡上部がほぼ清浄になることが主因と考えられる（図 2.19）。

図 A.8 に、アルコール水溶液中気泡の  $V_B$  ( $D = 18.2$  mm) を示す。 $\lambda$  増加に伴う  $V_B$  の変化は、トリトン X-100 水溶液中気泡と同様の傾向を示している。テイラー気泡の  $V_B$  は、図 3.9 に示したように全ての液相において先端がほぼ同じ形状であるため、アルコールの有無、種類に依らず同程度である。 $D = 18.2$  mm におけるアルコール水溶液中気泡の  $k_L$  を図 A.9 に示す。アルコール水溶液中気泡の  $k_L$  は、炭素鎖長増加とと

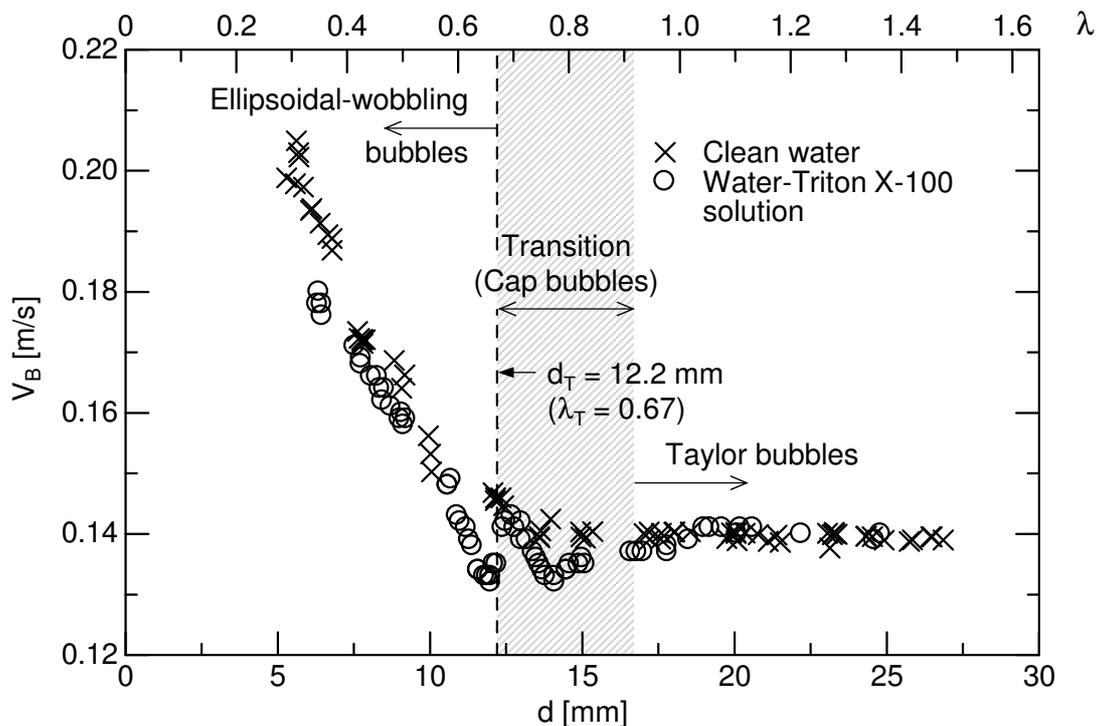


図 A.6 トリトン X-100 水溶液中気泡の上昇速度 ( $D = 18.2$  mm)

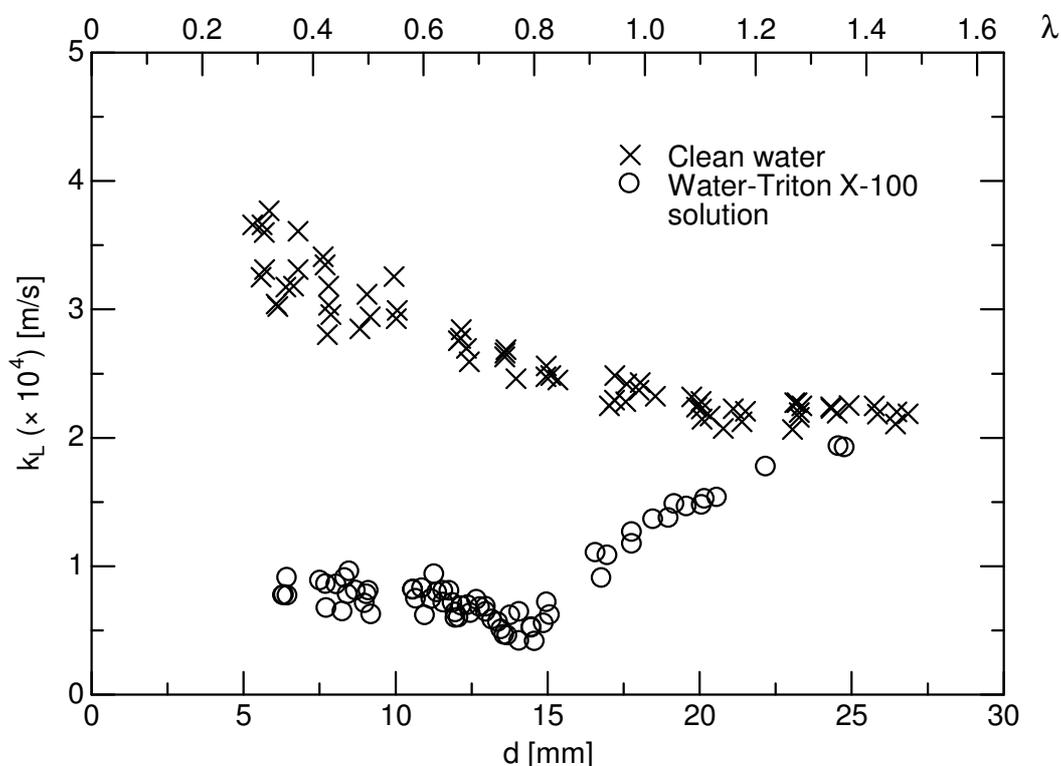
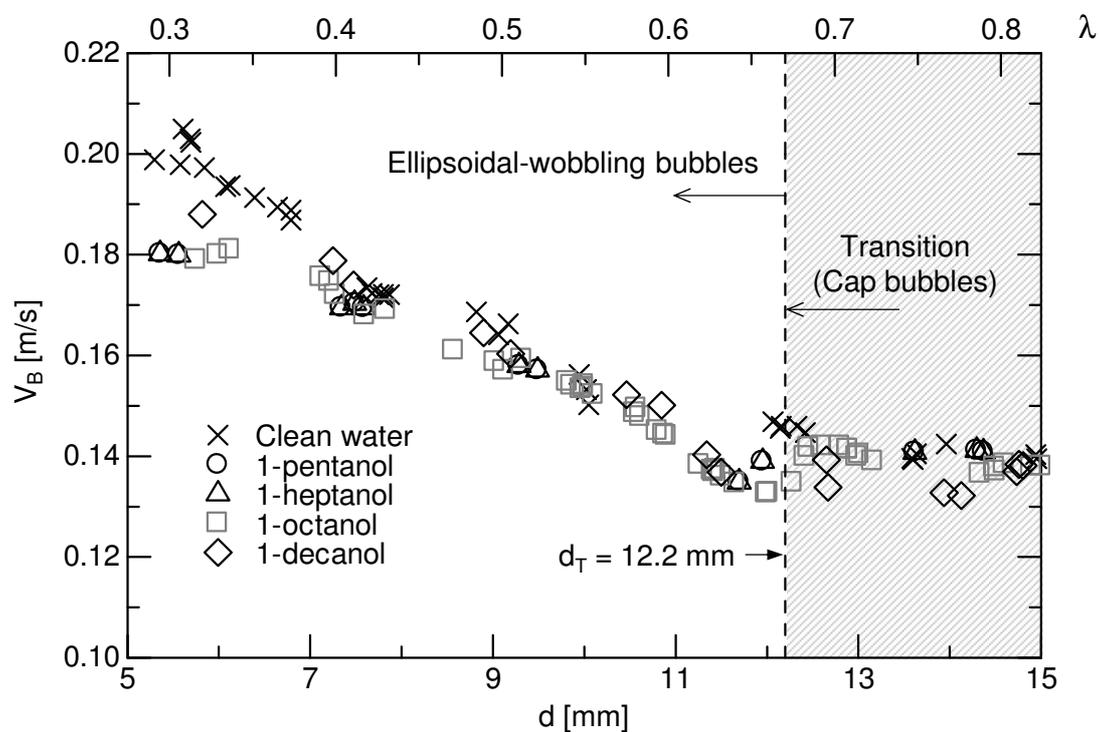


図 A.7 トリトン X-100 水溶液中気泡の物質移動係数 ( $D = 18.2 \text{ mm}$ )

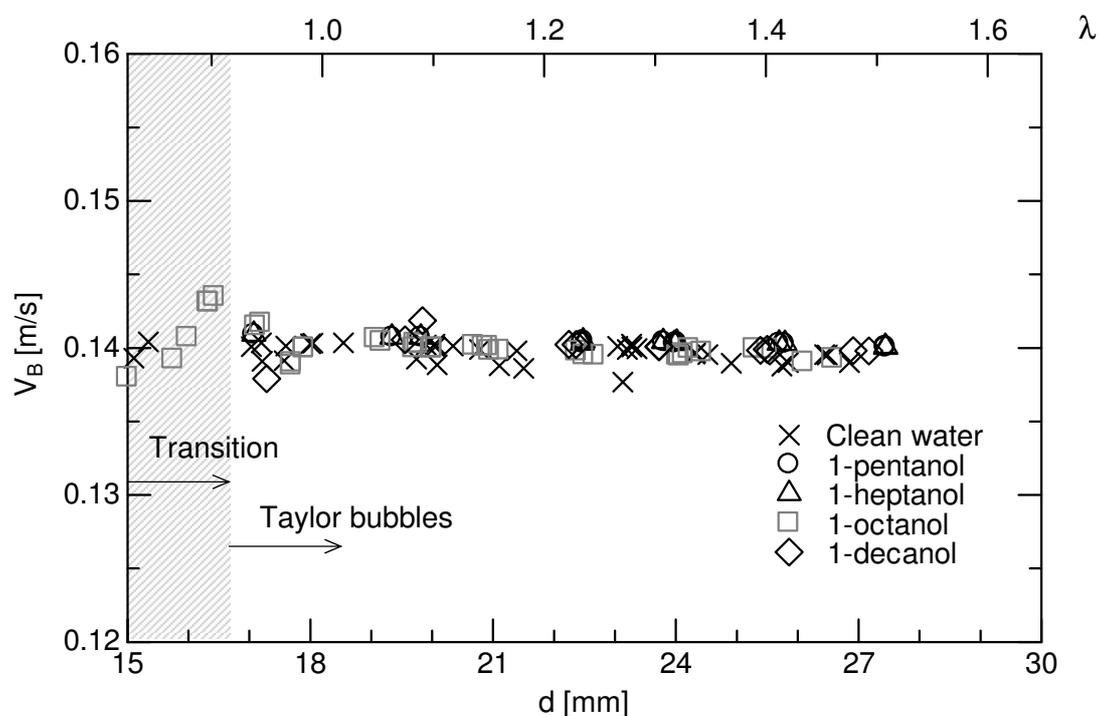
もに低下している。炭素鎖長の増加が  $k_L$  に及ぼす影響は、炭素鎖が長いほど小さくなり、1-オクタノール及び1-デカノール水溶液中気泡の  $k_L$  は同程度となっている。汚染系テイラー気泡の  $k_L$  は、 $\lambda$  増加とともに増加し高  $\lambda$  範囲 ( $\lambda > 1.3$ ) においてアルコールに依らず同程度となっている。また、アルコール水溶液中気泡は  $Ha$  が高いため、気泡界面全体に界面活性剤が吸着し、高  $\lambda$  範囲においても  $k_L$  は清浄系気泡よりも低い。

## A.6 アルコール濃度が物質移動に及ぼす影響

図 A.10(a) に、様々な  $C_{sol}$  における  $d = 6, 7, 8 \text{ mm}$  の楕円形気泡 ( $D = 12.5 \text{ mm}$ ) の  $k_L$  を示す。高  $C_{sol}$  領域 ( $C_{sol} > 10 \text{ mol/m}^3$ : 1-ペンタノール,  $C_{sol} > 3 \text{ mol/m}^3$ : 1-ヘプタノール,  $C_{sol} > 0.3 \text{ mol/m}^3$ : 1-オクタノール,  $C_{sol} > 0.05 \text{ mol/m}^3$ : 1-デカノール) において、 $k_L$  は  $C_{sol}$  に依存していない。また、 $D = 25.0 \text{ mm}$  においても同様の傾向を示している (図 A.10(b))。したがって、これらの  $C_{sol}$  領域において気泡は十分に汚染されているといえる。

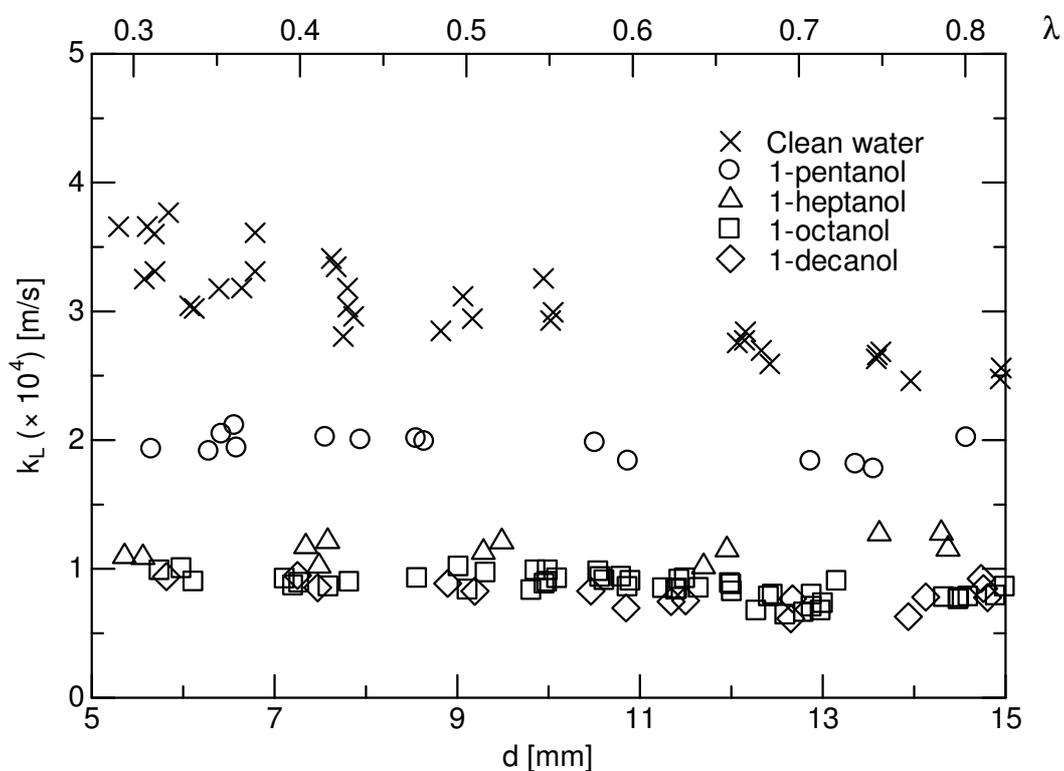


(a) 楕円形-揺動形気泡

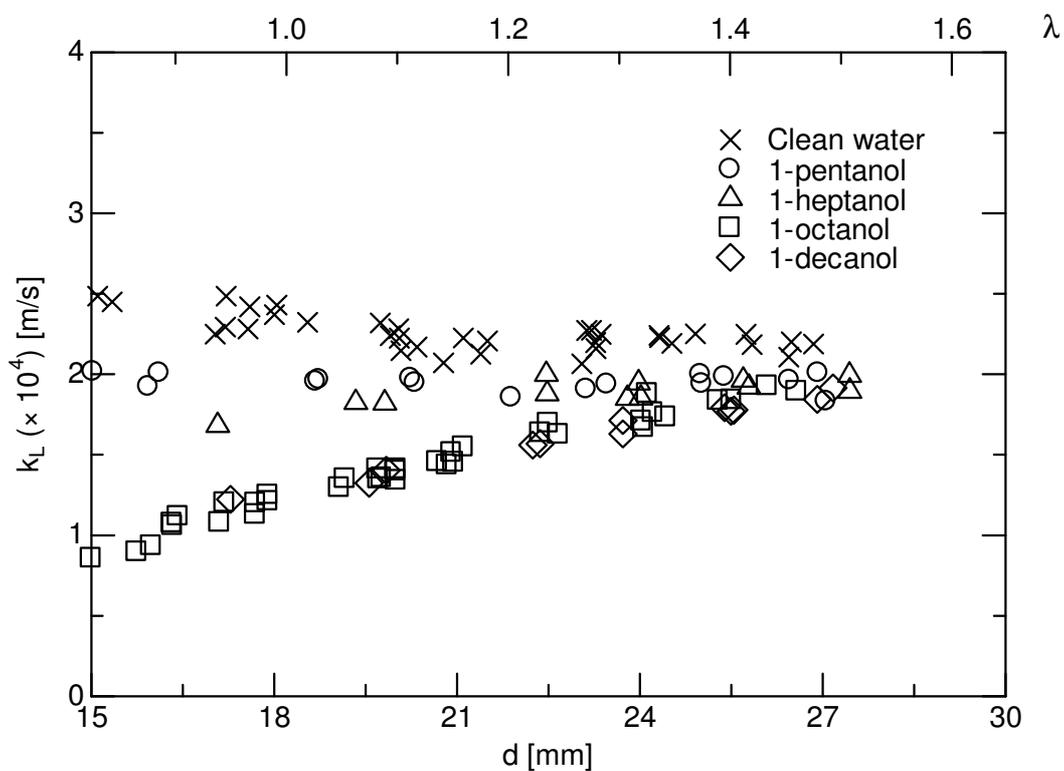


(b) テイラー気泡

図 A.8 アルコール水溶液中気泡の上昇速度 ( $D = 18.2$  mm)



(a) 楕円形-揺動形気泡



(b) テイラー気泡

図 A.9 アルコール水溶液中気泡の物質移動係数 ( $D = 18.2$  mm)

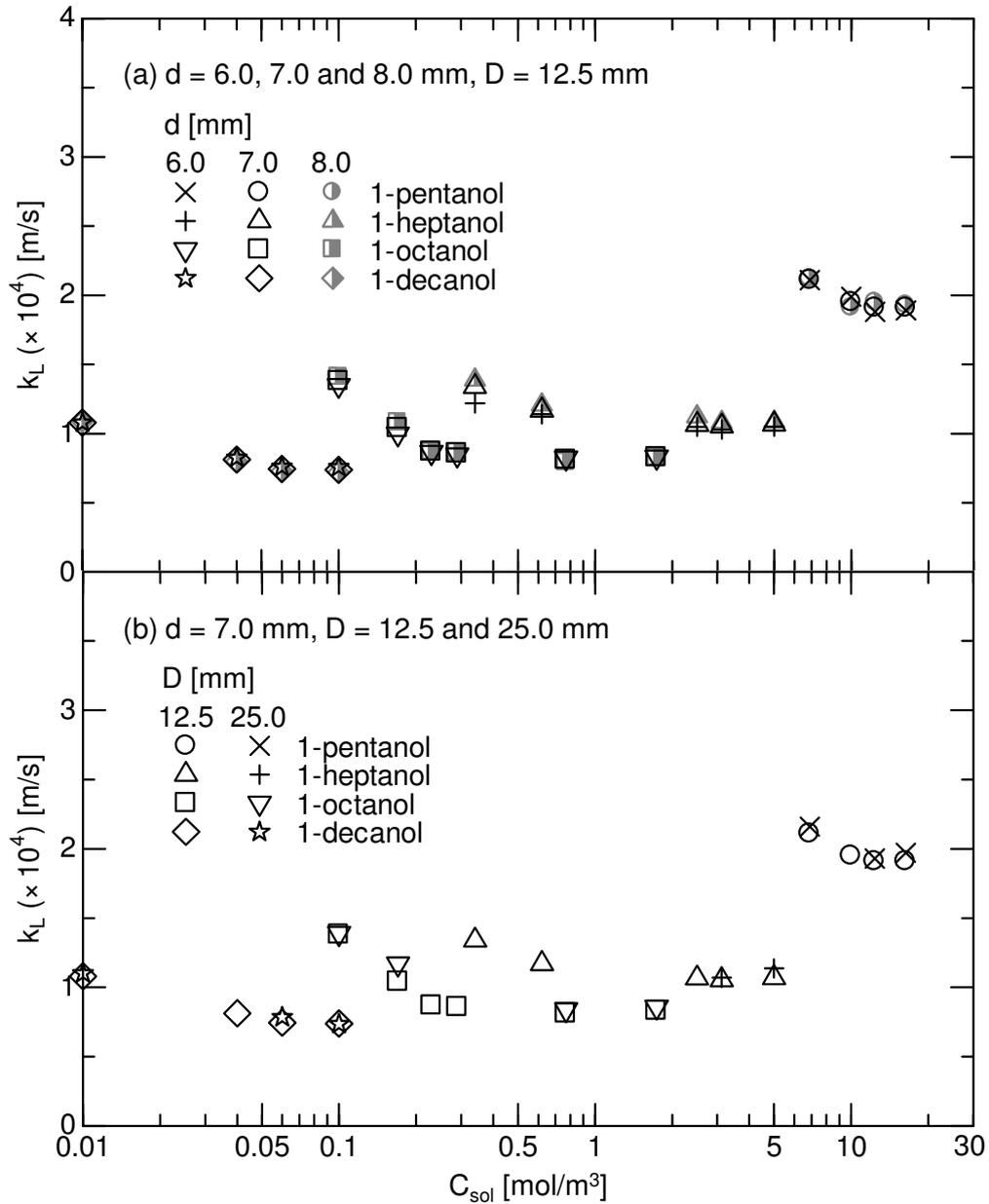


図 A.10 様々なアルコール濃度における物質移動係数

## A.7 アスペクト比の測定方法

撮影画像より楕円形気泡のアスペクト比  $E$  を測定する方法を以下に述べる。

- (1) 撮影画像を二値化し、気泡界面及びその座標を検出する。
- (2) 取得した界面座標と重心との距離が最長となる長さを長径  $d_H$  とする (図 A.11)。

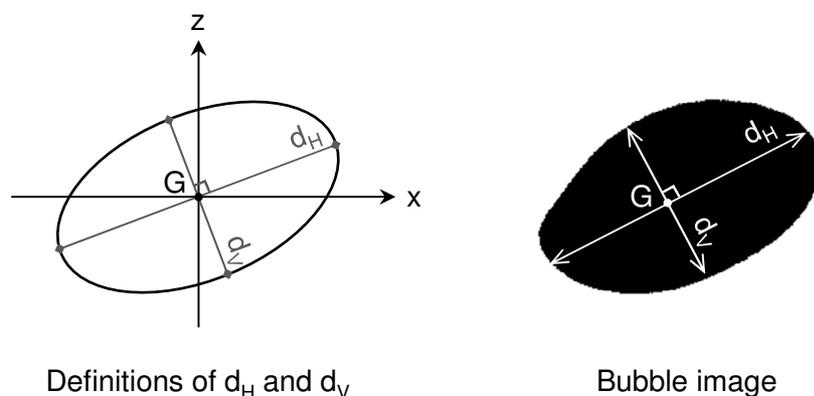


図 A.11 アスペクト比の測定方法

- (3) 重心を通過し  $d_H$  と直交する長さを短径  $d_V$  とする。  
 (4) 次式より  $E$  を算出する。

$$E = \frac{d_V}{d_H} \quad (\text{A.12})$$

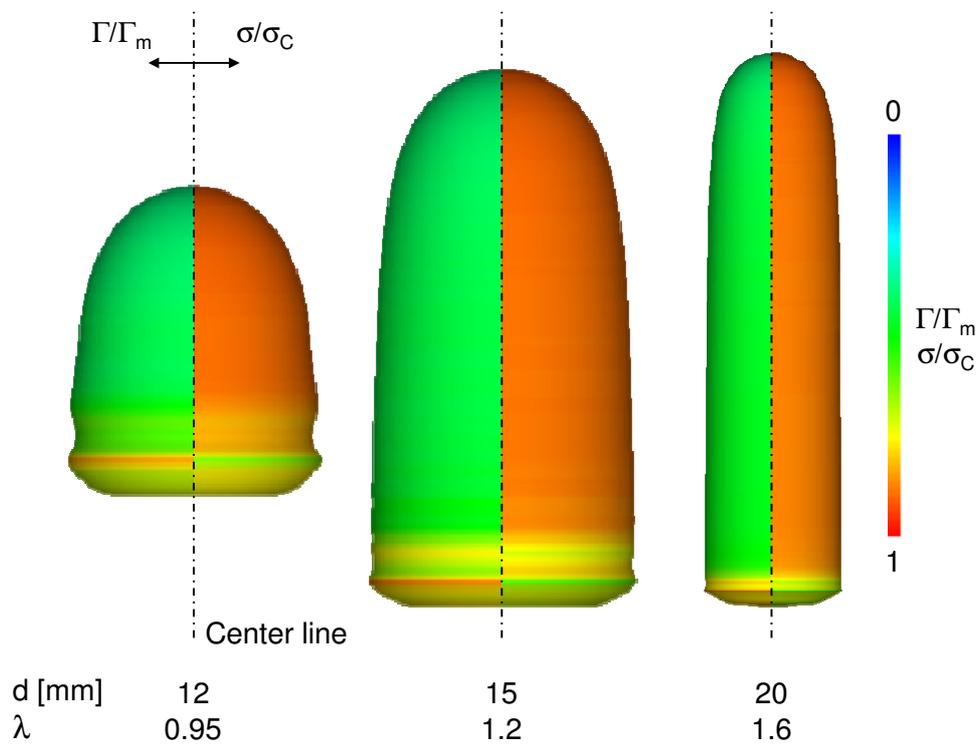
$d_H$  及び  $d_V$  は気泡の界面振動により変動するため、平均値を算出した。サンプリング時間は平均値が十分に収束する 1 s とした。

## A.8 テイラー気泡界面のアルコール濃度分布

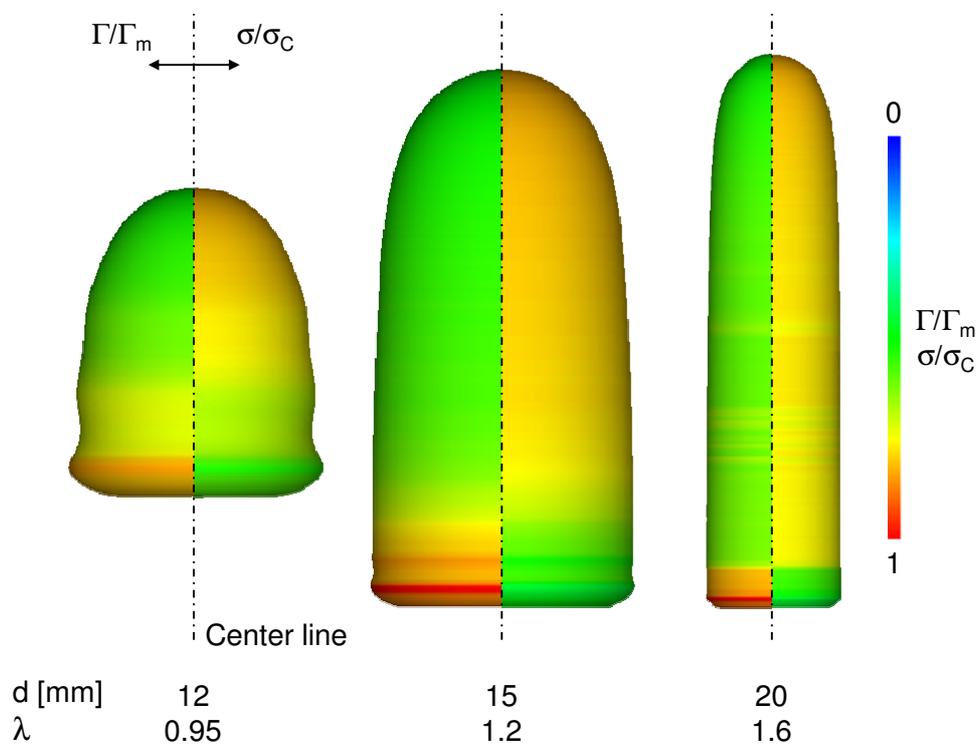
2.4 節に示した界面追跡法[16]により予測したテイラー気泡界面の 1-ペンタノール及び 1-オクタール濃度分布 ( $D = 12.5 \text{ mm}$ ) を図 A.12 に示す。ここで、 $\Gamma_m$  は気泡界面での界面活性剤の飽和濃度、 $\sigma_c$  は清浄な界面における界面張力である。気泡先端部に吸着した界面活性剤は、界面上の流動によって気泡底部へ移流される。このため、気泡先端において  $\Gamma/\Gamma_m$  は最小値となり、底部で最大となる。両液相における  $Ha$  の範囲は、各々  $3.1 < Ha < 32$  (1-ペンタノール,  $C_{sol} = 12 \text{ mol/m}^3$ )、 $4.1 < Ha < 28$  (1-オクタノール,  $0.77 \text{ mol/m}^3$ ) であり、1 に比べて十分に大きい。このため、テイラー気泡は気泡界面全体に高濃度の界面活性剤が吸着している。

## A.9 アルコール水溶液中気泡の長時間溶解過程

管内汚染系気泡用  $Sh$  関連式(4.14), (4.18)による初期気相内成分比の異なる気泡



(a) 1-ペンタノール



(b) 1-オクタノール

図 A.12 テイラー気泡界面のアルコール濃度及び界面張力の分布 ( $D = 12.5$  mm)

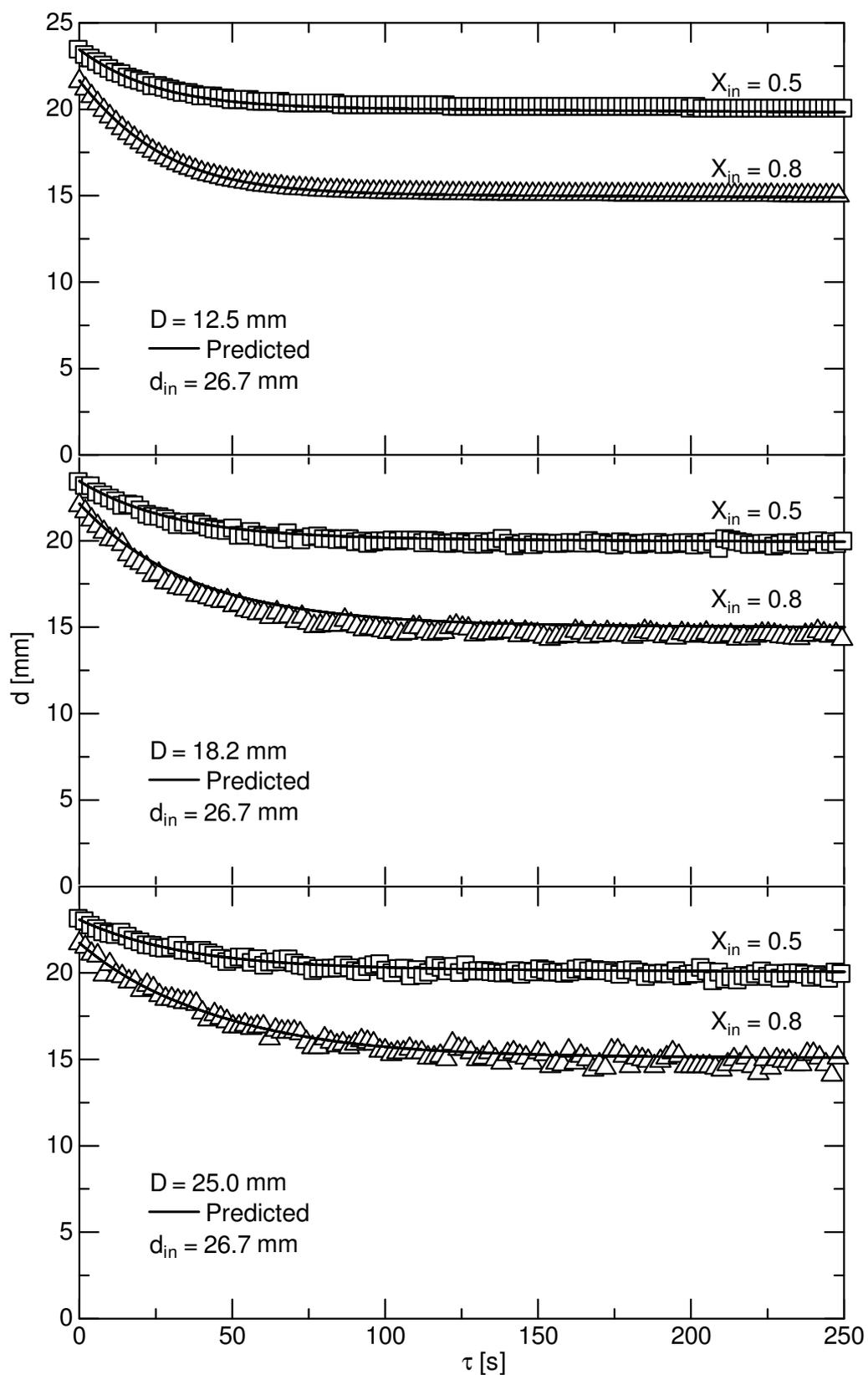


図 A.13 長時間気泡溶解過程における初期気相内成分比の影響 (1-オクタノール)

$(X_{\text{CO}_2}, X_{\text{N}_2}, X_{\text{O}_2}) = (0.8, 0.16, 0.04), (0.5, 0.40, 0.10)$  の長時間溶解過程の予測能力検証するため、下降流中に停滞させた 1-オクタノール水溶液中気泡の長時間の気泡径変化を測定した。

測定結果を図 A.13 に計算結果とともに示す。初期気泡径  $d_{in}$  は 26.7 mm, 初期  $\text{CO}_2$  モル分率  $X_{in}$  は 0.8, 0.5 とした。  $D = 25.0$  mm の測定値にばらつきが大きい原因は、 $\lambda$  が小さく気泡の横方向重心位置が大きく変動したためと考えられる。計算結果は実験結果と良好に一致している。したがって、様々な初期気相内成分比において、テイラー気泡から小気泡まで変化する管内汚染系単一気泡の長時間溶解過程を本  $Sh$  相関式により良好に予測できることが確認できた。

## 付録の参考文献

- [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, 神戸大学博士論文, 2009.
- [2] A. Tomiyama, S. Abe, K. Hayashi, S. Hosokawa, Dissolution of carbon dioxide bubbles in clean and contaminated systems, in Proceedings of 5<sup>th</sup> European-Japanese Two-Phase Flow Group Meeting, 2009.
- [3] 村瀬正典, 松原秀次, 森康彦, 長島昭, 多成分蒸気と接する液体の表面張力および 2 液間の界面張力の懸滴法による測定, 日本機械学会論文集 (B 編), 51, 2638–2646, 1985.
- [4] R. Pan, J. Green, C. Maldarelli, Theory and experiment on the measurement of kinetic rate constants for surfactant exchange at an air/water interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, 205, 213–230, 1998.
- [5] M.D. Misak, Equations for determining  $1/H$  versus  $S$  values in computer calculations of interfacial tension by the pendant drop method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 27, 141–142, 1968.
- [6] R. Sardeing, P. Painmanakul, G. Hébrard, Effects of Surfactants on Liquid-side Mass Transfer Coefficients in Gas-liquid Systems: A First Step to Modeling, *Chemical Engineering Science*, 61, 6249–6260, 2006.
- [7] R. M. Griffith, The effect of surfactants on the terminal velocity of drops and bubbles, *Chemical Engineering Science*, 17, 1057–1070, 1962.
- [8] 細田将吾, 鉛直円管内単一気泡の物質移動に関する研究, 神戸大学博士論文, 2015.
- [9] S. Hosoda, S. Abe, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Mass transfer from a bubble in a vertical pipe, *International Journal of Heat and Mass transfer*, 69, 215–222, 2014.
- [10] A. Frumkin, V.G. Levich, On surfactants and interfacial motion, *Zh. Fiz. Khim.*, 21, 1183–1204, 1947.
- [11] A.C. Lochiel, P.H. Calderbank, Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution, *Chemical Engineering Science*, 19, 471–484, 1964.
- [12] R. Clift, J. R. Grace, M. E. Weber, *Bubble, Drops and Particles*, Academic Press, 1978.
- [13] S.S. Alves, S.P. Orvalho, J.M.T. Vasconcelos, Effect of Bubble Contamination on Rise Velocity and Mass Transfer, *Chemical Engineering Science*, 60, 1–9, 2005.
- [14] D. Rosso, D.L. Huo, M.K. Stenstrom, Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer, *Chemical Engineering Science*, 61, 5500–5514, 2006.
- [15] 高木周, 宇田東樹, 渡邊祐二, 松本洋一郎, 界面活性剤を含む水中を上昇する気泡の挙動 (第 1 報, 定常挙動), 日本機械学会論文集 (B 編), 69, 2192–2199, 2003.
- [16] K. Hayashi, A. Tomiyama, Effects of surfactant on terminal velocity of a Taylor bubble in

- a vertical pipe, *International Journal of Multiphase Flow*, 39, 78–87, 2012.
- [17] 竹川稔彦, 青山昌平, 林公祐, 細川茂雄, 富山明男, 静止液中単一気泡の形状に及ぼす界面活性剤の影響に関する研究, *混相流シンポジウム 2016*, P54-9 (2 pages), 2016.
- [18] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1962.

## 本研究に関連する学術論文・講演論文

- [1] J. Aoki, K. Hayashi, A. Tomiyama, Mass transfer from single carbon dioxide bubbles in contaminated water in a vertical pipe, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 83, 652–658, 2015.
- [2] J. Aoki, K. Hayashi, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Effects of surfactants on mass transfer from single carbon dioxide bubbles in vertical pipes, *Chemical Engineering & Technology*, 38, 1955–1964, 2015.
- [3] J. Aoki, Y. Hori, K. Hayashi, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Mass transfer from single carbon dioxide bubbles in alcohol aqueous solutions in vertical pipes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 108, 1991–2001, 2017.
- [4] J. Aoki, K. Hayashi, S. Hosoda, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Mass transfer from single carbon dioxide bubble in contaminated water, in *Proceedings of ASME 2014 4<sup>th</sup> joint US-European Fluids Engineering Division Summer Meeting*, Paper No. FEDSM2014-21103, 2014.
- [5] J. Aoki, S. Hosoda, K. Hayashi, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Effects of surfactants on mass transfer from single carbon dioxide bubbles in vertical pipes, in *Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering*, 6 pages, 2014.
- [6] Y. Hori, J. Aoki, K. Hayashi, S. Hosokawa, A. Tomiyama, Mass transfer from single carbon dioxide bubbles in water-alcohol solutions in a vertical pipe, in *Proceedings of 9<sup>th</sup> International Conference on Multiphase Flow*, Paper No. 245, 2016.

# 謝辞

本学位論文を査読し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 山根隆志先生，同工学研究科准教授 林公祐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，直接ご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申し上げます。時に応じて厳しくも暖かいご指導を頂いたことを通じ，自身の至らなさを実感することができたことは今後の努力の糧になるものでした。また，日々の研究遂行にあたりご指導を賜りました神戸大学大学院工学研究科准教授 細川茂雄先生，林公祐先生に深く感謝申し上げます。先生方からは多くの貴重なアドバイスを頂きました。

ドイツ・ハンブルグ工科大学，混相流研究室への留学において，私を受け入れて下さいました同大学教授 Michael Schlüter 先生に感謝申し上げます。留学を通じて得た知識や経験は，私の大きな財産となりました。また，同大学で共に研究を遂行した Sven Kastens さんには公私にわたり大変お世話になりました。彼のお陰で有意義な時間を過ごすことができました。誠にありがとうございました。

エネルギー環境工学研究室で共に学生生活を過ごした諸先輩方，後輩に感謝致します。皆様のお陰で大変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や議論を共にしてきました堀陽平君に深く感謝致します。彼の協力なくしては，本研究を遂行することはできませんでした。また，細田将吾さん（現 三菱重工），小嶋真平さん（現 東洋エンジニアリング），栗本遼さん（現 滋賀県立大学）からは研究に関する多くのことを学びました。誠にありがとうございました。同研究室同期の北畑恭介君，北野正章君，小林慎吾君，佐々木翔平君，田丸隼人君，藤井雄基君，藤本秀大君，味口謙君に感謝致します。特に，博士課程後期課程で佐々木君と切磋琢磨し，共に研究に励むことができたことは幸運でした。

最後に，長い研究生活を支えて下さいました両親，兄妹と大樫美奈さんに心より感謝申し上げます。

平成 29 年 1 月  
青木二郎



神戸大学博士論文

「鉛直管内汚染系二酸化炭素気泡の溶解過程に関する研究」 全 138 頁

---

提出日：2017 年 1 月 19 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。

© 青木 二郎

---

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。