

令和元年6月5日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K18266

研究課題名（和文）マイクロバブルの急速な溶解による結晶製造プロセスの開発

研究課題名（英文）Development of crystallization process using fast gas dissolution from a microbubble

研究代表者

藤岡 沙都子 (FUJIOKA, Satoko)

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・講師

研究者番号：50571361

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：マイクロバブルはラプラス圧の効果により液相に急速に溶解することが知られている。急速な溶解に伴い気泡周囲には高溶存気体濃度領域が形成されると予想できる。この急速なガス溶解を利用した結晶製造方法が提案されているが、マイクロバブルの溶解速度や気泡周囲の溶存気体の濃度分布を正確に予測する方法はまだ存在しない。本研究では、界面活性剤が存在する条件での静止流体中でのマイクロバブル溶解速度予測モデルを提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロバブル溶解を利用した晶析は、気泡周囲に形成される高溶存気体濃度領域を利用するため、希薄溶液からの結晶製造が可能、また結晶個数の制御が可能になると期待され、医薬品など高付加価値な製品の製造に有用であると考えられる。本研究では、種々の界面活性剤が吸着したマイクロバブルの溶解速度を予測可能にしたため、化学産業や医療分野における様々な物質の高効率な製造プロセス設計に利用できると期待される。

研究成果の概要（英文）：Dissolution rate of a microbubble is large due to Laplace pressure. A novel crystallization technique has been proposed using fast gas dissolution from a microbubble. It is necessary to know the dissolution rate of a single microbubble and concentration distribution around a bubble for a process design. In this study, we developed a prediction model of dissolution rate for a microbubble coated by surfactant in a stationary liquid.

研究分野：化学工学、流体工学、混相流

キーワード：マイクロバブル 微細気泡 溶解 収縮

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

直径が1~100  $\mu\text{m}$ の微細気泡であるマイクロバブルはラプラス圧の影響により液相に急速に溶解することが知られている。マイクロバブルからの急速なガス溶解を利用した新しい化学プロセスの例として、ゲルに静止させたマイクロバブルの溶解を利用した結晶製造が挙げられる。このメカニズムとして、マイクロバブルの急速な溶解に伴い気泡周囲に高溶存気体濃度領域が形成されることが考えられるが、溶解するマイクロバブル周囲の濃度分布を測定した報告はほぼなく、また液相中の溶質や界面活性剤が溶解速度に及ぼす影響についても未解明な部分が多く、溶解速度の正確な予測は困難である。

### 2. 研究の目的

マイクロバブルの急速な溶解による結晶製造プロセスの開発を目指し、気泡周囲の濃度分布の可視化および定量化手法を確立するとともに、界面活性剤が存在する条件でのマイクロバブルの溶解速度および気泡周囲濃度分布を予測可能にすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) マイクロバブル周囲に形成される高溶存気体濃度領域の可視化

マイクロバブルが溶解する際の気泡周囲の溶存気体濃度分布を調べるため、単一の空気マイクロバブルを、真空脱気により初期溶存気体濃度を低下させた酸素呈色試薬水溶液中で溶解させた。酸素呈色試薬としてレサズリンナトリウムを使用し、酸素の溶解により液相が赤く呈色する様子をマイクロスコープにより観察した。

#### (2) マイクロバブル溶解速度に及ぼす諸因子の影響の解明

液相に界面活性剤(SDS、CTAB、TritonX-100 および Tween80)水溶液を溶解させ、マイクロシリンジに充填した気相(酸素、窒素、空気)を圧入してマイクロバブルを形成させ、静止溶液中での気泡の溶解収縮挙動をマイクロスコープを用いて観察した。界面活性剤の濃度はCMC以下として気液界面張力の値が等しくなるよう濃度調整を行った場合と、CMC以上で溶解させた場合の両方について実験を行った。

#### (3) マイクロバブル溶解速度計算モデルの提案

本研究では静止流体中の気泡溶解の古典的モデルである Epstein and Plesset (1950)のモデルをもとに溶解速度を計算することとした。ただし、気泡界面に付着した界面活性剤が気泡内ガスの液相への物質移動を阻害することが予想されるため、界面活性剤の効果を考慮に入れた溶解速度のモデルを提案することとした。

### 4. 研究成果

#### (1) マイクロバブル周囲に形成される高溶存気体濃度領域の可視化

**Fig. 1** に溶解中のマイクロバブルの撮影画像について輝度分布を解析した結果を示す。液相中の輝度値の大きな部分が酸素呈色試薬により赤く呈色した溶存酸素濃度の大きい位置に対応する。溶解初期は液相中の輝度は一定であるが、時間とともに勾配が現れ溶存酸素濃度の大きい領域が気泡周囲に形成される様子が確認された。

輝度値から溶存酸素濃度への換算を試みたが、解像度の問題等から成功しなかった。溶解中の気泡周囲には液バルクより溶存気体濃度の高い領域が形成されることは明らかになったが、後に提案する計算による気泡周囲濃度分布の妥当性を確認するためには、溶存酸素濃度の値が必要である。

そこで、つぎに局所溶存酸素濃度計を導入し気泡近傍の濃度の直接測定を試みた。**Fig. 2** に示すようにマイクロシリンジ先端に気泡を作成し、900  $\mu\text{m}$ 離れた位置に  $\text{O}_2$  microsensor を設置して濃度測定を行ったところ、気泡溶解に伴う溶存酸素濃度の増大が検出されたが、容器内の対流の影響を除去するのが困難である等、実験上の理由から定量的な解析には至らなかった。

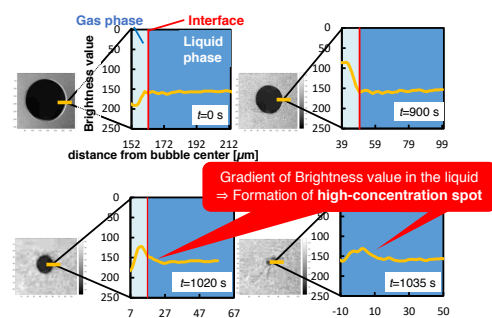


Fig. 1 気泡周囲溶存酸素濃度分布の可視化

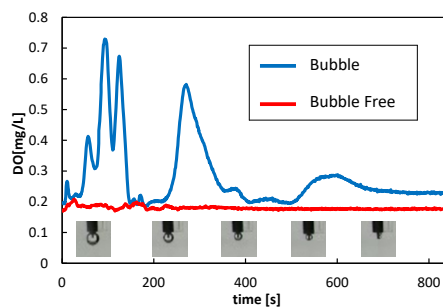


Fig. 2 気泡近傍溶存酸素濃度の測定

(2) マイクロバブル溶解速度に及ぼす諸因子の影響の解明

Fig. 3 に示す実験装置を用いた。界面活性剤水溶液を作製し、真空脱気により溶存気体濃度を低下させた後リザーバーに仕込み、マイクロ流路で気相と合流させ気泡を生成させた。気泡は観察用の透明アクリル樹脂製セル内に静止させ、顕微鏡を用いた観察により気泡径の経時変化を測定した。

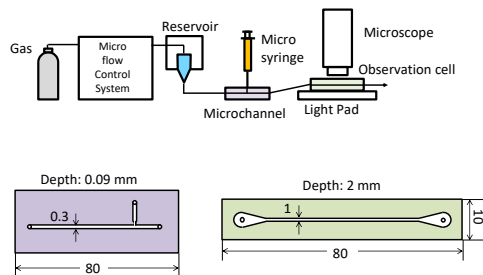


Fig. 3 実験装置図

Figs. 4&5 に初期気泡径に対する、マイクロバブルが完全に溶解するまでに要した時間の測定結果を示す。界面活性剤濃度は Fig.4 が CMC 以下、Fig.5 が CMC 以上のときの結果である。初期気泡径の増大に伴い溶解時間は増大した。同程度の初期気泡径のとき、界面活性剤分子量の増大に伴い溶解時間が増大する傾向がみてとれた。界面活性剤分子量の増大に伴い気泡からのガスの物質移動に対する阻害効果が増大したものと考えられる。

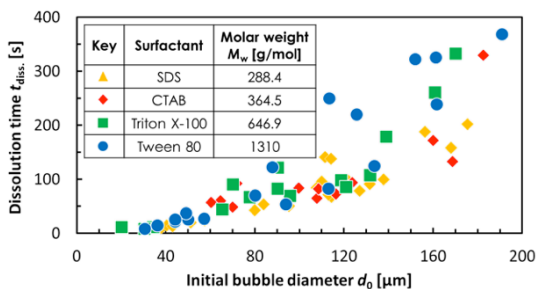


Fig. 4 マイクロバブル溶解時間(CMC 以下)

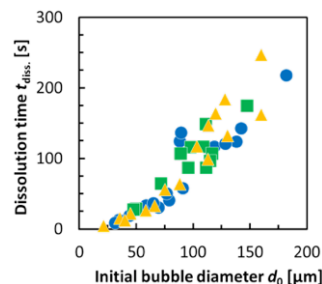


Fig. 5 マイクロバブル溶解時間(CMC 以上)

(3) マイクロバブル溶解速度計算モデルの提案

マイクロバブル内のガスには理想気体法則を適用可能であるとし、気泡内ガス物質量の時間変化と気泡直径の時間変化の関係を求めた。一方、液相中の溶存気体濃度分布を非定常拡散方程式により求め、気泡界面での濃度勾配を決定し気泡内ガスの液相への物質量流量から気泡内ガス物質量の時間変化を求めた。二通りの方法で表した物質量時間変化を連立させ、式(1)に示す気泡径  $R$ [m]の時間変化を得た。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D(C_s - C_i)}{\left(\frac{P}{BT} + \frac{4\sigma}{3RT}\right)} \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right\} \quad (1)$$

ここで  $t$ [s]は時間、 $D$ [m<sup>2</sup>/s]は拡散係数、 $C_s$ [mol/m<sup>3</sup>]は気泡界面における溶存気体濃度、 $C_i$ [mol/m<sup>3</sup>]は液バルク中の初期溶存気体濃度、 $P$ [Pa]は大気圧、 $B$ [J/(mol·K)]は気体定数、 $T$ [K]は温度、 $\sigma$ [N/m]は気液界面張力である。

界面活性剤による物質移動阻害効果を考慮するたえめ、ヘンリーの法則より算出される平衡濃度に補正係数  $\alpha$  を乗じる補正を行うこととし、Eq.(1)中の  $C_s$  の代わりに  $\alpha C_s$  を代入した。

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\pi r_p^2 (\sigma'_0 - \sigma)}{k_B T}\right) \quad (2)$$

ここで  $r_p$ [m]は気体分子の半径、 $\sigma'_0$ [N/m]は純水の表面張力、 $k_B$ [J/K]はボルツマン定数であり、 $\alpha_0$  は界面活性剤種類に依存する定数であると考えた。

気泡直径時間変化の測定値と Eq.(1)による計算値とのフィッティングにより  $\alpha_0$  を決定した。

Fig. 6 に SDS 水溶液中の酸素マイクロバブルの気泡径変化の測定値と計算値を示す。モデルは溶解の初期から気泡が消滅するまでの挙動を良く表していることがわかる。

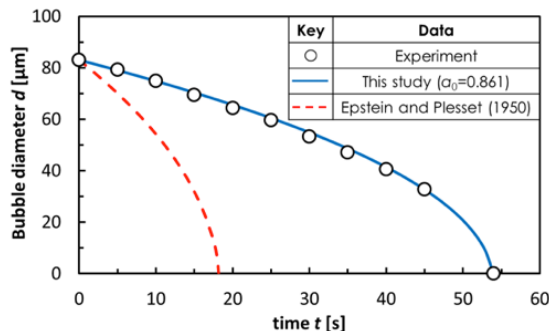


Fig. 6 マイクロバブル溶解挙動の実測値と計算値の比較

次に、実測値とのフィッティングにより求められる  $\alpha_0$  の値を界面活性剤ごとに整理した。Fig. 7 に界面活性剤分子量に対する  $\alpha_0$  のプロットを示す。ここで、縦軸の  $\alpha_0$  は種々の初期気泡径について実験を複数回行った結果の平均値を示している。先の実験結果でも考察したように、界面活性剤分子量の増大に伴い物質移動阻害効果が増大すると予想されるが、 $\alpha_0$  の値は分子量が増加するにつれ減少した。 $\alpha_0$  が 1 から離れるほど平衡濃度からのずれは大きく、値が小さいほど物質移動阻害効果は大きい。解析結果より  $\alpha_0$  の分子量への依存性が示唆された。また、分子量のみでなく界面活性剤の極性等も考慮に入れた  $\alpha_0$  の予測方法を提案できれば、任意の界面活性剤で被覆されたマイクロバブルについて溶解速度の予測が可能になると期待される。

一方、界面活性剤濃度を CMC 以上とした場合は Fig. 8 に示すように分子量による  $\alpha_0$  の顕著な違いは確認されなかった。このときも、 $\alpha_0$  は 1 より小さく界面活性剤により物質移動は阻害されると考えられる。CMC 以下の場合との傾向の違いや、任意の系に適用可能とするための  $\alpha_0$  の予測手法について今後検討していきたい。

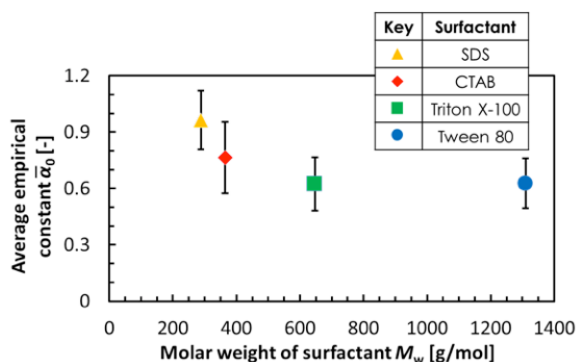


Fig. 7 分子量が補正係数  $\alpha_0$  に及ぼす影響  
(CMC 以下)

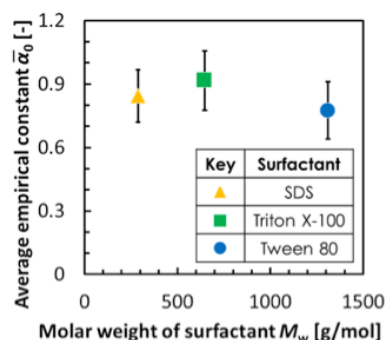


Fig. 8 分子量が補正係数  $\alpha_0$  に及ぼす影響  
(CMC 以上)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 6 件)

- (1) 藤岡沙都子, 水野香菜子, 寺坂宏一: “界面活性剤存在下でのマイクロバブル溶解収縮速度の予測,” 分離技術会年会 2019 (2019)
- (2) 藤岡沙都子, “マイクロバブルの溶解収縮と材料合成への応用,” 化学工学会第 84 年会 (2019)
- (3) K. Mizuno, S. Fujioka, T. Shigehisa and K. Terasaka, “Dissolution Behavior of a Single Microbubble Accumulating Dissolved Gas Around Its Surface,” 6<sup>th</sup> International Workshop on Process Intensification (2018)
- (4) 藤岡沙都子, “微細気泡および微小液滴を利用した化学プロセスの提案,” 化学工学会第 83 年会 (2018)
- (5) T. Shigehisa, S. Fujioka and K. Terasaka, “Mass Transfer During a Gas Dissolution Process Around a Stationary Single Microbubble,” 13<sup>th</sup> International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering (2017)
- (6) T. Shigehisa, S. Fujioka and K. Terasaka, “Generation of High-Concentration Spot by Rapid Gas Dissolution From a Shrinking Single Bubble into Water,” 5<sup>th</sup> International Workshop on Process Intensification (2016)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

研究分担者：なし