

令和元年5月8日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06083

研究課題名(和文) 流れを伴う界面への界面活性剤の吸脱着現象の実験的解明とモデル化

研究課題名(英文) Experimental investigation and modeling of adsorption of surfactants on a moving interface

研究代表者

細川 茂雄 (Hosokawa, Shigeo)

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10252793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：多くの工業分野、自然界において気泡や液滴を含む流れが見られ、界面活性剤などの汚染物質を含む場合、汚染物質の界面への吸着により気泡/液滴と周囲流体間の運動量/熱/物質移動が清浄系と異なることが知られている。静止した界面への界面活性剤の吸着脱離特性に比べ、流動を伴う界面への吸着脱離に関する知見は極めて少なく、数値予測精度向上などを阻んでいる。本研究では、高精度速度分布計測に基づく界面上界面活性剤濃度評価手法を構築するとともに、流動を伴う球形液滴界面への界面活性剤の吸着脱離特性を明らかにした。また、数値予測にしばしば使用されている静的な吸着脱離モデルが流動界面には利用できない場合があることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、流動を伴う界面における界面活性剤濃度計測を可能とする新しい手法を提供するとともに、実験データがほとんどなかった流動界面への界面活性剤の吸着・脱着特性に関する定量的データを提供するものであり、汚染系気泡・液滴の数値計算・モデルの検証および流動界面への吸着・脱離現象の解明に有益である。また、従来多用されてきた静的な吸着・脱離モデルが流動界面に利用できない場合があるとの結論は、汚染系気泡・液滴の数値予測において重要な知見である。さらに、本研究で開発した界面/境界近傍速度分布の精密測定法は、物体周囲流動の分析にも適用可能であり、流体関連分野の計測手法高度化にも貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Numerical simulations of contaminated bubbles or drops adopt a model of adsorption-desorption kinetics developed for quiescent systems. However, the model has rarely been validated due to the lack of experimental data of surfactant concentration at a moving interface. Hence, we experimentally investigated surfactant concentration at the moving interface of a spherical drop falling in a stagnant liquid containing surfactant based on the velocity distribution measured by spatiotemporal filter velocimetry (SFV). The applicability of the Frumkin-Levich model to a drop falling in a contaminated system was examined based on the measured data. The result showed that the evaluation of surfactant concentration using SFV is of great use in understanding adsorption-desorption kinetics at an interface in a contaminated system and in validation of adsorption and desorption models. The Frumkin-Levich model is not applicable to a moving interface, whereas it is applicable to an immobile interface.

研究分野：混相流工学

キーワード：流体工学 混相流 界面 界面活性剤 吸着・脱離 流体計測

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

化学プロセスやエネルギーシステムなど多くの分野で気泡や液滴を含む流れが見られるが、その多くの液体は完全に清浄ではなく、汚染物質が含まれることが多い。界面活性剤などの汚染物質を含む系では、気泡や液滴と周囲流体間の運動量/熱/物質移動が清浄系と異なることが知られている。したがって、汚染系気泡・液滴を含む機器・システムの高効率化、高性能化の実現には、界面の汚染物質の吸着・脱離特性および気泡/液滴の汚染度合いと運動量/熱/物質移動の関係を明らかにする必要がある。このような社会的・工業的ニーズに対して、流動系における界面上汚染物質濃度の測定手法や汚染物質の吸着・脱離特性の定量的評価手法は少なく、気泡/液滴の汚染度合いすら定量評価できないのが現状である。このため、界面への界面活性剤の吸着/脱離に関する知見は、そのほとんどが静的な界面に対するものである。近年、汚染系気泡・液滴の数値予測も行われているが、これらの数値計算においても静的な吸着・脱離モデルが利用されており、その妥当性は全く検証されていない。

一方、研究代表者らは高時間・空間分解能で流速を精度良く測定し得る時系列粒子画像に基づく多点同時流速計速法（時空間フィルタ流速計：Spatiotemporal Filter Velocimetry (SFV)）を提案するとともに、単相乱流を精密に計測できることを示した。本手法を任意形状の測定体積に拡張し、曲率を有する気泡・液滴境界面近傍の速度分布を精密に測定できれば、界面内外における速度勾配から粘性応力を算出し、その差から界面に作用するマランゴニ応力を評価できると考えられる。また、マランゴニ応力は、界面への界面活性剤の吸着に伴う界面張力の勾配に起因することから、測定したマランゴニ応力から界面張力分布が算出でき、界面張力分布から液滴界面の界面活性剤濃度分布を定量的に評価できると考えられる。さらに、界面活性剤濃度分布の時間変化を調べることで、従来極めて測定が困難であった流動系における界面活性剤の吸着・脱離特性を実験的に調査できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、時空間フィルタ流速計（SFV）で測定した高精度速度分布に基づく界面上界面活性剤濃度評価手法を構築するとともに、本手法を用いて流動系における界面活性剤の吸着・脱離特性を調べ、現在多くの数値計算で使用されている静的な吸着・脱離モデルの妥当性を検証することを目的とする。具体的には、静止流体中を沈降する球形液滴を対象とし、SFVを球形液滴界面に適合した測定領域に拡張し、液滴境界面近傍の詳細速度分布からマランゴニ応力、表面張力、界面上界面活性剤濃度を評価する手法を確立する。その後、本手法を用いて界面活性剤濃度の時間変化を測定し、流動系における界面活性剤吸着・脱離特性の定量的評価手法を構築するとともに、数値計算によく用いられている静的な吸着・脱離モデルの流動する界面への適用性を調べる。

3. 研究の方法

SFVの原理を図1に示す。まず、PTVやPIVと同様にトレーサ粒子を添加した流れ場をレーザシートなどで照射し、測定平面上の粒子像を高速度カメラで撮影し、粒子の時系列画像を取得する。各フレームの検査領域内の輝度分布 $I(x, y, t)$ に時空間フィルタ $F_{SF}(x, y, t)$ を乗じたのち、測定領域内の輝度を積分し、積分輝度の時系列波形 $I_{SF}(x_c, y_c, t)$ を得る。すなわち、

$$I_{SF}(x_c, y_c, t) = \int_{y_c - \Delta y/2}^{y_c + \Delta y/2} \int_{x_c - \Delta x/2}^{x_c + \Delta x/2} I(x, y, t) F_{SF}(x, y, t) dx dy \quad (1)$$

ここで、 (x_c, y_c) は測定領域中心の座標、 Δx 、 Δy はそれぞれ測定領域の x 方向および y 方向長さである。粒子の x 方向速度成分を v_x とし、 x 方向にのみ幅 δx で周期変化する関数（たとえば、 $\cos(2\pi x/\delta x)$ ）を $F_{SF}(x, y, t)$ として用いると、 $I_{SF}(x_c, y_c, t)$ は周期 $\Delta t = \delta x/v_x$ で変動する。したがって、ウェーブレット変換やFFTなどで $I_{SF}(x_c, y_c, t)$ の変動周波数 $f_D = 1/\Delta t$ を評価すれば $v_x (= \delta x f_D)$ が測定できる。粒子の y 方向速度成分 v_y も同様に y 方向にのみ周期変化する時空間フィルタを用いることにより測定できる。さらに、時空間フィルタを時間に対して移動させることにより、よどみ領域や逆流領域を含む流れも測定できる。なお、式(1)の空間積分および周波数分析時の時間平均により画像上のランダムノイズは平滑化されるため、SFVはノイズに強い。SFVの詳細については既報⁽¹⁾を参照されたい。

本研究では球形液滴境界面近傍の速度分布を精密に測定するため、SFVを界面に沿った測定領域に拡張した。すなわち、一般曲線座標系の ξ - η 空間に作成した時空間フィルタ $F_{SF}(\xi, \eta, t)$ を座標変換により実空間上の界面に適合した測定領域に投影し積分輝度 I_{SF} を求める（図2）。この際、境界適合測定領域に対する積分を容易にするため、検査領域内外を判別するフィルタ関数 $M(x, y, t)$ （測定領域内：1，外：0）を用いると I_{SF} は次式で計算できる。

$$I_{SF}(x_c, y_c, t) = \iint I(x, y, t) M(x, y, t) F_{SF}(\xi(x, y, t), \eta(x, y, t), t) dx dy \quad (2)$$

ここで、積分領域は測定領域を包含する任意の領域である。また、界面が時間的に移動する場合は、 M および F_{SF} を界面に固定して移動することにより、界面に固定した座標系における速度が求まる。

SFVを用いて静止シリコーンオイル中を沈降するグリセリン水溶液の単一液滴内外の速度を測定し、その分布からマランゴニ応力、界面活性剤の界面濃度 Γ および Γ の輸送方程式の各項を評価した。実験は幅 170 mm、奥行き 170 mm、高さ 500 mm のアクリル容器中にシリコーンオイル

ル(信越シリコン, KF-96-300cs)を満たし、容器中心の液面直下に設置した内径 2.5 mm ノズルからグリセリン水溶液(53.5 wt%)の液滴 (直径: 8.3 mm) を落下させて実施した (図 3)。グリセリン水溶液の濃度はシリコンオイルの屈折率と一致するように決定しており、液滴内外の粒子位置を歪みなく可視化できる。トレーサ粒子として SiC 粒子(比重 1.69、平均粒子径 3 μ m)を両相に添加した。液滴領域を判別するため、グリセリン水溶液に蛍光色素(ローダミン B, 濃度 1.0×10^{-5} mol/l)を添加した。レーザーシート (光源: 波長 $\lambda = 532$ nm、出力 2 W、幅: 15 mm、厚さ: 0.2 mm) を容器底面から液滴の中心断面を通るように照射し、液滴および周囲流動を高速度カメラ (Photron FASTCAM SA-X2、フレームレート: 12,500 fps、解像度: 20 μ m/pixel) で撮影した。撮影画像に SFV を適用し、液滴内外速度を測定した。

実験条件を表 1 に示す。界面活性剤として Triton X-100 を液滴に加え (濃度 $C = 0.0 \sim 0.1$ mol/m³)、界面活性剤が流れに及ぼす影響ならびに界面への吸着・脱離特性を調べた。なお、液温は 25 ± 0.5 °C とし、全ての条件で液滴は球形であり、液滴レイノルズ数は 1 未満である。

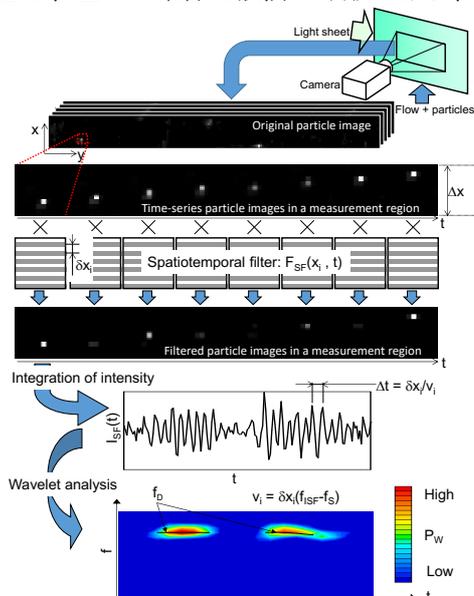


図 1 SFV の原理

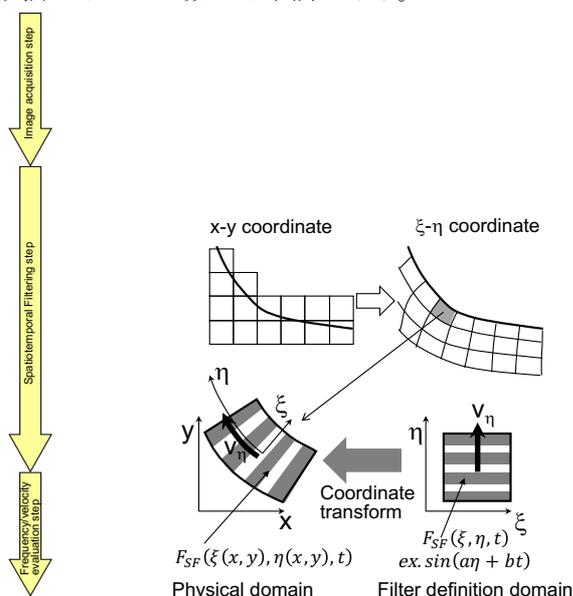


図 2 任意形状の測定領域への拡張

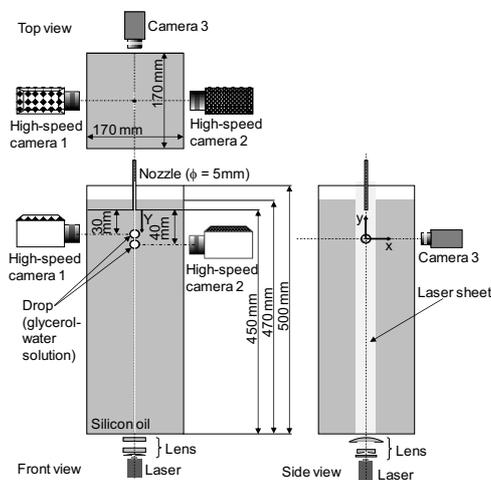


図 3 実験装置の概略

表 1 実験条件

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
Concentration of Triton X-100: C [$\times 10^{-2}$ mol/m ³]	0	0.2	0.5	1.0	10.0
Drop diameter: d [mm]	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
Terminal velocity: V_T [$\times 10^{-2}$ m/s]	2.75	2.54	2.15	1.95	1.86
Reynolds number: Re	0.73	0.69	0.59	0.52	0.50

4. 研究成果

液滴が終端状態に達したノズルから 250mm 下方において測定した清浄系と汚染系の液滴内外速度分布と粒子画像を重ねて作成した流跡線、速度から算出した流線を図 4 に示す。液滴中心からの距離 x, y および速度ベクトル \mathbf{v} はそれぞれ液滴の半径 R および終端速度 V_T で無次元化している。清浄系 (Case 1: $C = 0.0$ mol/m³) では液滴内部に前後対称な循環が生じているが、中程度の汚れ系 (Case 2~4: $C = 0.2 \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/m³) では界面活性剤の界面への吸着により液滴後端によどみ領域 (stagnant cap) が形成され内部循環流が液滴前方のみに生じている。さらに界面活性剤濃度が高い完全な汚れ系 (Case 5: $C = 0.1$ mol/m³) では、界面活性剤の吸着により生じるマランゴニ応力により内部流動が抑制され、ほぼ静止状態となる。なお、清浄系の速度分布が Hadamard-Rybczynski の解に、完全汚染系の速度分布が Stokes の解によく一致することを確認している。界面近傍ではトレーサ粒子が界面に沿って流れるため、界面法線方向の測定領域サイズを小さくしてもトレーサ粒子を捉えられる。この結果、界面近傍における法線方向速度分布を高空間分解能で測定でき、界面せん断応力を精度良く評価できる。

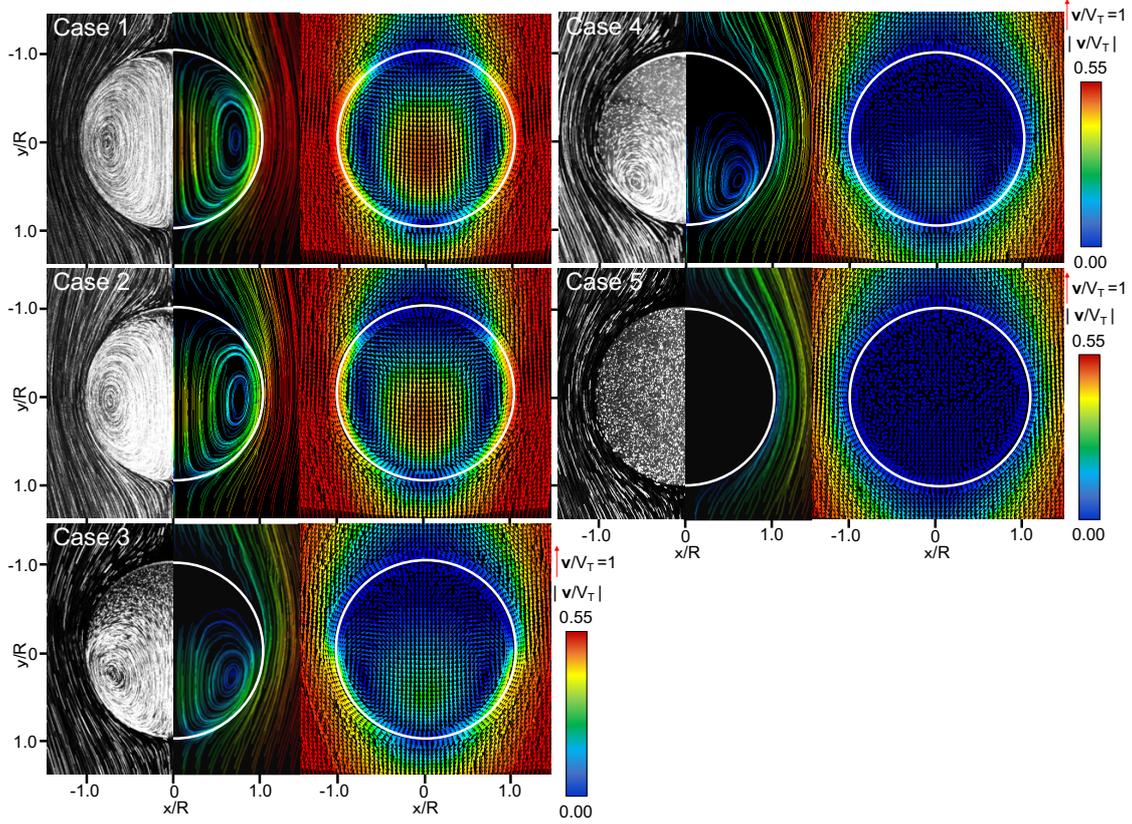


図4 液滴内外の流跡線、流線、速度ベクトル

界面における界面活性剤濃度評価手順を図5に示す。横軸の θ は液滴の中心軸からの角度であり、 $\theta = 0 \text{ deg.}$ が液滴先端、 $\theta = 180 \text{ deg.}$ が液滴後端を示す。まず、界面における接線方向速度 $v_{\theta int}$ および界面における内外速度勾配 $\partial v_{\theta} / \partial r$ から粘性により界面内外に作用するせん断応力 $\tau_{r\theta}$ を算出し、その差から界面に作用する $\tau_{r\theta}$ 以外の応力 $\Delta \tau_{r\theta}$ を求める。すなわち、

$$\Delta \tau_{r\theta} = \tau_{r\theta, out} - \tau_{r\theta, in} \quad (3)$$

ここで、

$$\tau_{r\theta} = \mu \left(\frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} \Big|_{r=R} - \frac{v_{\theta int}}{R} \right) \quad (4)$$

$\tau_{r\theta}$ とマランゴニ応力以外の応力が無視できるとすれば、 $\Delta \tau_{r\theta}$ はマランゴニ応力とみなせ、次式を積分すれば界面張力 σ の周方向分布も評価できる。

$$\Delta \tau_{r\theta} = \nabla_s \sigma = \mathbf{e}_{\theta} \frac{1}{R} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \quad (5)$$

ここで、 \mathbf{e}_{θ} は周方向単位ベクトルである。界面上界面活性剤濃度 Γ は以下の Frumkin の吸着式を用いて σ から評価できる。

$$\sigma(\Gamma) = \sigma_0 + R_G T \Gamma_{max} \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} \right) \quad (6)$$

ここで、 R_G は一般ガス定数、 T は温度、 Γ_{max} ($= 1.69 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$) は界面における飽和界面活性剤濃度である。なお、図5中の μ_c は連続相の粘性係数を、青線は Hadamard-Rybczynski の解を、赤線は Stokes の解を示す。

以上のように評価した吸脱着平衡にある液滴界面の Γ は液滴先端から後端に向かって増加し、液滴後端では概ね平衡界面濃度 Γ_{eq} に等しいことを確認しており、 Γ を良好に評価できていると判断できる。

非平衡状態において Γ の時間変化を測定すれば、界面活性剤の吸着・脱離過程が分析できる。そこで、ノズルから下方 $y = 30$ および 40 mm において速度分布を測定して求めた界面速度 v_s 、 Γ を以下の Γ 輸送方程式に代入して各項を求めた。

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \nabla_s \cdot \mathbf{v}_s \Gamma = D \nabla_s^2 \Gamma + \dot{S} \quad (7)$$

ここで、 D は拡散係数、 \dot{S} は吸脱着量を示し、他の項の残差として求めた。図6に Case 3 における $v_{\theta int}$ 、 Γ および式(7)の各項を示す。液滴が $y = 30 \text{ mm}$ から 40 mm に沈降する間に Γ が増加し、界面の汚染が液滴後端 ($\theta = 180 \text{ deg.}$) から前方に進んでいることがわかる。また、液滴後端の Γ も沈降に従いわずかながら増加し、 Γ_{eq} に近づいている。これに伴い液滴後端のよどみ ($v_{\theta int} \sim 0$) 領域が拡大するとともに、 $\theta = 90 - 135 \text{ deg.}$ で $v_{\theta int}$ が沈降とともに低下している。 Γ は液滴全域で増加しているため $\partial \Gamma / \partial t$ は全域で正であり、 $\theta = 130 \text{ deg.}$ 付近で最大値をとる。拡散項はほぼゼロであり、その Γ 収支に及ぼす影響は無視できる。移流項は液滴先端から汚染が急激に進む $\theta = 120$

deg.程度で正から負に変わる。すなわち移流は液滴前方で Γ を低下させる方向に、後端で Γ を増加させる方向に作用していることがわかる。この結果、上記3項の残差として求めた \dot{S} は全域で正の値を取り、脱離に比べて吸着が大きいことがわかる。図6右図は \dot{S} と Γ の関係を示す。図中の直線は汚染系気泡・液滴の数値予測において吸着・脱離量の評価にしばしば用いられるFrumkin-Levichモデルを示している。図より、 Γ の高い液滴後端部（水色領域）では v_{0im} が概ねゼロ、すなわち静止界面とみなせ、この領域ではFrumkin-Levichモデルと実験結果がよく一致することがわかる。一方、 Γ の低い液滴前方（桃色領域）では、 v_{0im} が大きく、界面が流動を伴っており、この領域ではFrumkin-Levichモデルが適用できないことがわかる。なお、この領域の \dot{S} の Γ に対する分布傾向はGeneralized Frumkin-Levichモデルにより捉えられることを確認している。また、他の界面活性剤濃度条件および他の界面活性剤（Triton X-141）においても同様の結果が得られたことを付記する。

以上の成果は、新しい流動を伴う界面における界面活性剤濃度計測手法を関連分野に提供するものであるとともに、従来、実験データがほとんどない流動系における液滴への界面活性剤の吸着・脱離特性に関する定量的データを提供するものであり、汚染系気泡・液滴の数値計算手法検証、モデル開発および界面活性剤の吸着・脱離現象の解明に有益である。さらに、本研究で開発した界面/境界近傍の速度分布を精密に測定できるSFVは、物体周囲流動の分析にも適用可能であり、流体関連分野の計測手法高度化にも貢献するものである。

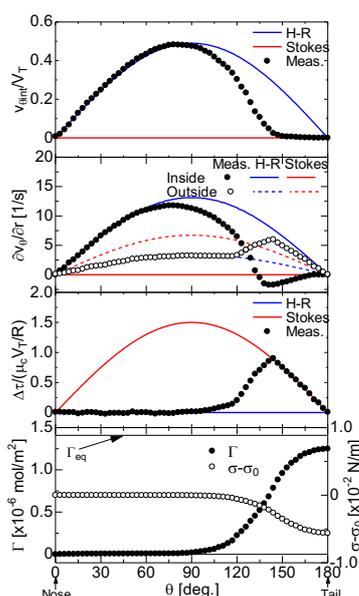


図5 界面活性剤濃度評価手順

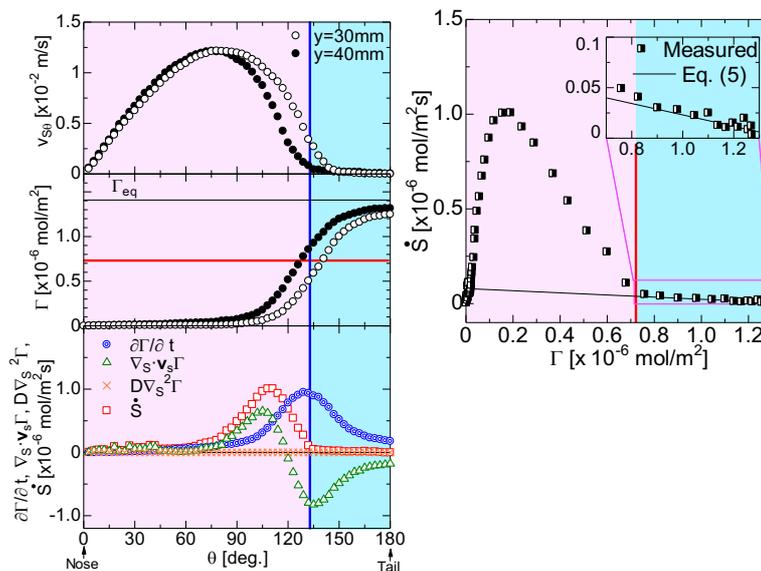


図6 Γ の収支および \dot{S} と Γ の関係

<引用文献>

(1) Hosokawa, S. and Tomiyama, A., Experiments in Fluids, Vol. 52, 2012, pp. 1361 - 1372.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① Shigeo Hosokawa, Kosuke Hayashi, Akio Tomiyama, Evaluation of Adsorption of Surfactant at a Moving Interface of a Single Spherical Drop, Experimental Thermal and Fluid Science, 査読有, Vol. 96, 2018, pp. 397 - 405
- ② Shigeo Hosokawa, Yuya Masukura, Kosuke Hayashi, Akio Tomiyama, Experimental Evaluation of Marangoni Stress and Surfactant Concentration at Interface of Contaminated Single Drops Using Spatiotemporal Filter Velocimetry, International Journal of Multiphase Flow, 査読有, Vol. 97, 2017, pp. 157 - 167
- ③ 細川茂雄, 富山明男, 時空間フィルタ流速計による界面近傍の流れの計測, ながれ, 査読無, Vol. 36, 2017, pp. 303 - 308
- ④ Shigeo Hosokawa, Shuji Fujimoto, Akio Tomiyama, Gaslift Pump making use of Phase Change of Working Fluid, Applied Thermal Engineering, 査読有, Vol. 103, 2016, pp. 1119 - 1125

[学会発表] (計14件)

- ① Shigeo Hosokawa, Gaku Shigekane, Kosuke Hayashi, Akio Tomiyama, Diagnostics of flow about a contaminated single drop using spatiotemporal filter velocimetry, 19th Symposium on Applications of Laser and Imaging Techniques to Fluid Mechanics, 2019
- ② Shigeo Hosokawa, Optical Measurements for Validation of Numerical Simulation of Two-Phase Flow, 3rd Workshop on Advances in CFD and LB Modeling of Interface Dynamics in Capillary Two-Phase Flows, (Invited), 2018

- ③ Shigeo Hosokawa, Experimental Evaluation of Adsorption of Surfactant at Moving Interface, 2nd International COFTEC Symposia, (Invited), 2018
- ④ Shigeo Hosokawa, Ryota Okamoto, Kosuke Hayashi, Akio Tomiyama, Evaluation of Adsorption of Surfactant at a Moving Interface of a Single Spherical Drop, 9th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics (ExHFT-9), 2017
- ⑤ Shigeo Hosokawa, Ryota Okamoto, Kosuke Hayashi, Akio Tomiyama, Evaluation of Adsorption of Surfactant at a Drop Interface using Spatiotemporal Filter Velocimetry, 10th International Symposium on Measurement Techniques for Multiphase Flow (ISMTMF2017), 2017
- ⑥ Shigeo Hosokawa, Akio Tomiyama, Turbulent property of air-water bubbly flow in a 2X2 rod bundle, 10th International Symposium on Measurement Techniques for Multiphase Flow (ISMTMF2017), 2017
- ⑦ Shigeo Hosokawa, Yuya Masukura, Kosuke Hayashi, Akio Tomiyama, Experimental Evaluation of Surfactant Concentration at an Interface of Single Spherical Drop, The 9th International Conference on Multiphase Flow (ICMF2016), 2016
- ⑧ Kosuke Hayashi, Yuya Masukura, Shigeo Hosokawa, Akio Tomiyama, Numerical Simulation of Surfactant Concentration at an Interface of Single Spherical Drop, The 9th International Conference on Multiphase Flow (ICMF2016), 2016
- ⑨ Shigeo Hosokawa, Hiroki Karasawa, Ryosuke Iwai, Akio Tomiyama, Effect of Bubbles on Turbulence Kinetic Energy Budget in Vertical Duct Flow, 18th Symposium on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics (Lisbon2016), 2016
- ⑩ 重兼楽, 細川茂雄, 林公祐, 富山明男, 単一液滴に作用する力の実験的分析, 第 95 期日本機械学会流体工学部門講演会, 2018
- ⑪ 細川茂雄, 界面含む流れの計測, 化学工学会第 83 年会 粒子流体プロセス部会セミナー, (招待講演), 2018
- ⑫ 細川茂雄, 流れの光学計測よもやま話, 日本混相流学会若手研究者夏季セミナー, (招待講演), 2016
- ⑬ 細川茂雄, 益倉侑治, 林公祐, 富山明男, 時空間フィルタ流速計による界面活性剤の吸着を伴う液滴の測定, 第 94 期日本機械学会流体工学部門講演会, 2016
- ⑭ 細川茂雄, 林公祐, 富山明男, 二相流数値計算検証のための実験計測, 日本機械学会 RC270 第 3 回分科会, 2016

〔図書〕 (計 0 件)

該当なし

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

該当なし

○取得状況 (計 0 件)

該当なし

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：富山 明男

ローマ字氏名：(TOMIYAMA Akio)

所属研究機関名：神戸大学

部局名：大学院工学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：3 0 2 1 1 4 0 2

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：林 公祐

ローマ字氏名：(HAYASHI Kosuke)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。