

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 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：2013～2014

課題番号：25820389

研究課題名(和文) マイクロバブルの溶解・収縮を利用した結晶核生成機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of formation mechanism of crystal nucleus by using dissolution and shrinkage of a microbubble

研究代表者

藤岡 沙都子 (Fujioka, Satoko)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号：50571361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：静止流体中におけるマイクロバブル(以下 μB)の溶解・収縮挙動に関する詳細な知見を得るため、液-気-液3相流型のマイクロチャネルを用いた観察を行った。気液流量変化による流動様式の変化を観察し、 μB が生成する条件を明らかにした。次に液相に酸素呈色試薬を添加し溶存酸素濃度場の可視化を行い、 μB の急激な溶解・収縮により溶存気体高濃度場が形成されることを明らかにした。また操作条件が μB 溶解・収縮に及ぼす影響を調べ、マイクロチャネル内圧力の増加および初期液相溶存酸素濃度の減少が μB の急激な溶解・収縮を促進させることを明らかにした。さらに μB 溶解・収縮挙動モデルを検討し、実測値と計算値に良好な一致を得た。

研究成果の概要(英文)：Gas-liquid flow was investigated in flow-focusing type microchannel to study dissolution and shrinkage of microbubbles in detail. A flow pattern map was proposed by varying flow rates of gas and liquid. Condition for stable formation of microbubbles was elucidated. Distribution of dissolved gas was visualized by using the oxygen-sensitive dye. It was confirmed that locally high dissolved gas concentration area was formed around a microbubble by fast dissolution and shrinkage of the microbubble. Moreover, the effects of operational conditions on dissolution and shrinkage rate were investigated. Increase in pressure and/or decrease in initial dissolved gas concentration enhanced fast dissolution of microbubbles. Finally, a mathematical model was considered to estimate the time course of diameter of dissolving and shrinking microbubble. Calculation results from this model showed good agreement with measured values.

研究分野：化学工学

キーワード：microbubble dissolution shrinkage

1. 研究開始当初の背景

(1) マイクロバブルの溶解・収縮と結晶生成

本研究で着目するマイクロバブル(以下、 μB)の溶解に伴う結晶生成は、急速な気泡の溶解により起こる μB 特有の現象であると考えられ、この現象を利用することにより従来型の晶析法に比べて飛躍的に効率の高い晶析プロセスを開発できると期待される。筆者らは過去に μB が浮上しないようにゲルを添加した水溶液中にシリンジを用いて単一 μB を発生させ、その溶解・収縮に伴い固体が析出することを報告した。

(2) μB 溶解・収縮による結晶生成のモデル

Fig.1 に示す局所的な高溶存ガス濃度領域形成に基づく結晶生成機構のモデルが提案されている。これは、 μB (気相)から周囲流体への物質移動速度が大きいため高溶存ガス濃度領域が形成されるとした定性的なモデルであるが、詳細な生成機構の解明及び定量的考察ためには、物性の異なる種々の溶液中で μB の溶解挙動を観察する必要がある。

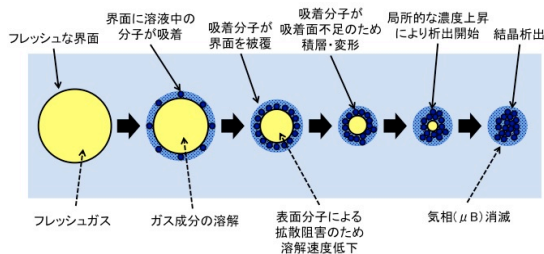


Fig.1 μB 溶解による固体析出モデル

(3) マイクロ流路を用いた μB の生成

μB から周囲流体への物質移動をより詳細に検討するため、ゲルを添加しない溶液中で初期気泡径を厳密に制御された μB を生成させる必要がある。そこで本研究では、液-気-液の3相流型のマイクロ流路を利用し、気液の流量比を操作することにより生成 μB 径を精密に制御することを目指す。

2. 研究の目的

『マイクロバブル(μB)の溶解・収縮を利用した結晶核生成機構の解明』を目指し、以下の3点を達成することを本研究の目的とした。

(1) 液-気-液 3 相流型マイクロ流路による μB 安定生成条件の探索

3 相流型のマイクロ流路を用い、使用流体の粘性、表面張力、流量及び気液流量比が生成 μB 径に及ぼす影響を明らかにする。

(2) μB の溶解・収縮に及ぼす流体物性及び操作条件の影響の解明

物性の異なる種々の溶液について μB 収縮速度を測定し、 μB から液相への物質移動速度に及ぼす物性及び操作条件の影響を実験的に明らかにする。また、 μB 周囲の局所高溶存ガス濃度領域の存在を可視化実験により確かめる。

(3) 数値計算による μB 溶解・収縮挙動の予測

μB 溶解収縮速度を数値計算により正確に

予測できるモデルを確立する。

3. 研究の方法

(1) 液-気-液 3 相流型マイクロ流路による μB 安定生成条件の探索

Fig.2 に示す、エッチングにより深さ $90\mu\text{m}$ の流路を設けた PDMS 樹脂にガラスの底板を張り合わせたマイクロ流路を使用した。実験には、Fig.2 の両端に示した 3 相流型の流路を主に使用した。流路端に内径 $0.5\mu\text{m}$ のキャピラリーチューブを挿し込み、流量制御装置(MFCS-FLEX, Fluigent)を用いて気液を圧入し、流路内に形成される流動様式を観察した。撮影には高倍率ズームレンズ(VH-500, キーエンス)を装着した高速度ビデオカメラ(MotionXtraN5, IDT ジャパン)を使用した。気相は窒素、液相は超純水及び $0.5\text{wt}\%$ SDS(界面活性剤)水溶液とした。

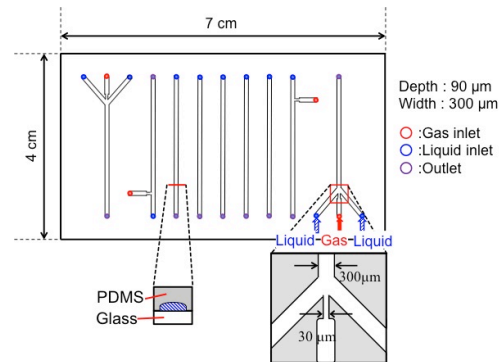


Fig.2 3 相流型マイクロチャンネル

(2) μB の溶解・収縮に及ぼす流体物性及び操作条件の影響の解明

① μB の溶解・収縮速度の測定

上記の(1)に示した方法と同様に気液を圧送し μB を生成させた後、気液の流動を止め、 μB が収縮する様子を撮影し、画像解析により気泡径の時間変化を求めた。液相は $0.5\text{wt}\%$ SDS 水溶液とした。初期溶存酸素濃度 C_{DO} 、チャンネル内圧力 P 及び μB ガス種(窒素、酸素、空気)の影響を調べた。

② μB 周囲の溶存ガス濃度場の可視化

溶液中の酸素との反応により赤く呈色する酸素呈色試薬 Resazurin を用い、 μB から周囲流体へ溶解した酸素による画像の色変化を解析した。Resazurin による呈色実験では溶液に NaOH 及び Glucose を添加する必要がある、これらの濃度は Dietrich *et al.* (2013)を参考に決定した。気相は空気とした。また、界面張力の調整のため液相には SDS を添加した。

(3) 数値計算による μB 溶解・収縮挙動の予測

界面活性剤が μB 溶解に及ぼす影響を考慮に入れず、チャンネル内に PDMS 板に張り付く状態で半球状に μB が存在すると仮定し、溶解による気泡径の経時変化を計算するモデルを考え、半球状の μB からの物質移動を計算するため、単一球についての Ranz-Marshall の式を半球に補正し、気泡径の変化速度を μB 周囲流体の移動速度として算

出した Re を用いて Sh を求め、この値を用いて境膜厚さを算出した。境膜厚さと拡散係数から物質移動係数を算出した。また気泡界面ではヘンリーの法則が成立するとし、境膜中の物質移動はフィックの拡散法則に従うとして物質移動速度を用いて気泡内に含まれるガス物質量の時間変化を表した。一方で、微小時間における気泡内ガスの物質量変化は理想気体の状態方程式を用いて表すことができ、先の式と連立させることで気泡径の経時変化を表す式を提案した。この式に(2)②で行った実験の条件を代入し、Runge-Kutta法により気泡径の経時変化を計算した。計算結果を実験結果と比較した。

<参考文献>

Dietrich *et al.* "A New Direct Technique for Visualizing and Measuring Gas-Liquid Mass Transfer around Bubbles Moving in a Straight Millimetric Square Channel," *Chem. Eng. Sci.*, **100**, 172-182 (2013)

4. 研究成果

(1) 液-気-液 3 相合流型マイクロ流路による μB 安定生成条件の探索

Fig.3 に液相を 0.5wt%SDS 水溶液とした際の流動様式マップを示す。横軸が液相入口圧力 P_L [kPa-G]、縦軸が P_L に対する気相入口圧力 P_G [kPa-G] の比 R_p を表す。圧力比 R_p を減少させ、液相流量に対する気相流量の比を減少させるにつれ、流動様式は層状流、スラグ流、不均一気泡流と変化し、 μB が形成されることが明らかになった。一方、液相に SDS を添加しない場合はスラグ流のみが観察され、 μB は形成されなかった。これは、PDMS の濡れ性が悪く、ノズル部分でガスは壁面に付着しながら押し出され、気泡の首が切られにくかったためだと考えられる。

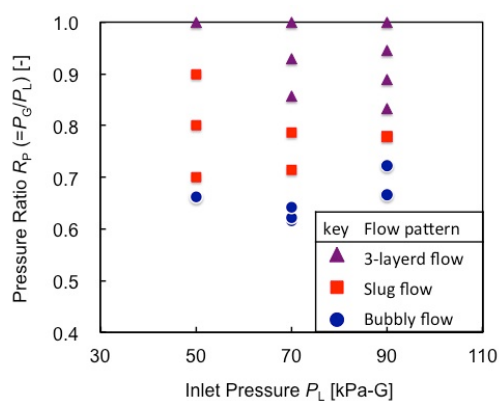


Fig.3 チャンネル圧力が流動様式に及ぼす影響

(2) μB の溶解・収縮に及ぼす流体物性及び操作条件の影響の解明

① μB の溶解・収縮速度

<ガス種の影響>

液相は 0.5wt%SDS 水溶液とし、初期溶存濃度 $C_{\text{DO}}=8.5\text{mg/L}$ 、チャンネル内圧力 $P=0\text{kPa-G}$ に固定し、ガス種を窒素、酸素、二酸化炭素と変化させて μB を観察したところ、収縮する様子は観察されず、時間とともに気泡径は増大した。これは PDMS の濡れ性の悪さにより、流体静止後に PDMS 壁面付近で μB が変形したためだと考えられる。また、ガス種の違いによる μB の挙動の違いは観察されなかった。

<チャンネル内圧力の影響>

液相は 0.5wt%SDS 水溶液とし、初期溶存濃度 $C_{\text{DO}}=8.5\text{mg/L}$ 、ガス種は窒素に固定し、チャンネル内圧力 P を変化させた。Fig.4 に気泡径 d の時間変化を示す。 $P=0\text{kPa-G}$ で d が増加する理由は先に考察した通りである。 P の増加により溶解収縮速度は増加した。これは、ヘンリーの法則からわかるように気泡界面での窒素濃度が増加し、バルクの窒素濃度との差が減少し、溶解の駆動力が増加するためだと考えられる。

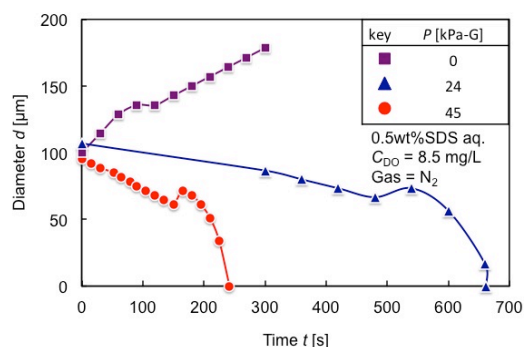


Fig.4 P が溶解収縮に及ぼす影響

<初期溶存酸素濃度の影響>

液相は 0.5wt%SDS 水溶液、気相は窒素、チャンネル内圧力 $P=0\text{kPa-G}$ に固定し、初期溶存酸素濃度 C_{DO} を変化させた。Fig.5 に気泡径 d の時間変化を示す。 $C_{\text{DO}}=8.5\text{mg/L}$ のとき、時間とともに d が増加する理由は先に述べた考察の通りである。 C_{DO} を減少させるため、 μB 生成前に減圧による脱気を行っており、 C_{DO} が低い条件では初期窒素濃度が低い。よって、 $C_{\text{DO}}=1.0, 5.0\text{mg/L}$ の条件下では、溶解の駆動力となる気泡界面とバルク溶液中との窒素濃度の差が大きく、溶解収縮速度が増加したと考えられる。

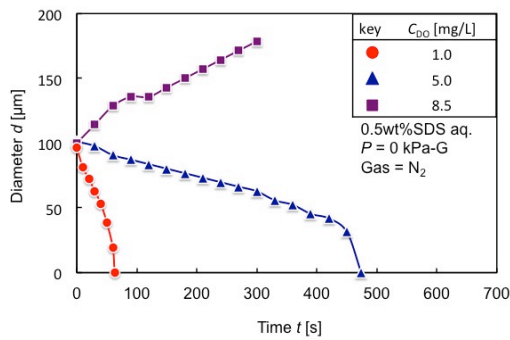


Fig.5 C_{DO} が溶解収縮に及ぼす影響

② μ B 周囲の溶存ガス濃度場

Fig.6 に Resazurin を用いて撮影した μ B 周囲濃度場について、画像の輝度分布を解析して作成したコンター図を示す。 $t=84$ s までのコンター図中央に凹みが見られる図では、収縮中の μ B が存在していると考えられる。その後の中央に凹みがない $t=97, 116$ s では μ B は完全に溶解して消滅しており、中央付近の周囲より輝度値の大きい部分は溶存酸素濃度の高い領域であると考えられる。

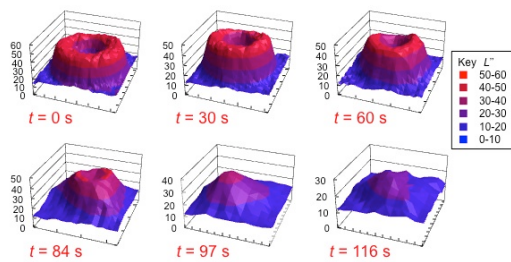


Fig.6 μ B 周囲の輝度分布

(3) 数値計算による μ B 溶解・収縮挙動の予測

Fig.7 に 3.(3)に示したモデルで計算した気泡径 d の時間変化を実測値とあわせて示す。このとき、液相は 0.5wt% SDS 水溶液、気相は窒素、 $P=45$ kPa-G, $C_{DO}=8.5$ mg/L とした。計算値は実測値と良好に一致した。また、 P 及び C_{DO} を変化させた場合も計算値と実測値には良好な一致がみられ、本モデルにより μ B の溶解収縮は正しく計算できると考えられる。

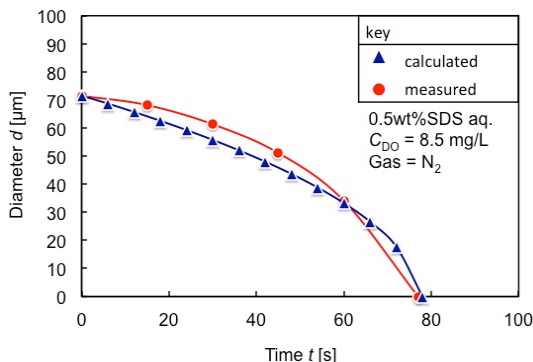


Fig.7 計算と実測の比較

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

① Kaori IKEDA, Satoko FUJIOKA and Koichi TERASAKA, “Shrinking Microbubble in Microchannel Made of PDMS,” 2nd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering, Hamburg, Germany, Sept. 24-27 (2014)

② Satoko FUJIOKA, Kaori IKEDA and Koichi TERASAKA, “Microbubble Formation by Using a Microchannel and Its Shrinking Behavior,” 9th World Congress of Chemical Engineering, Seoul, Korea, Aug. 18-23 (2013)

③ 池田香織, 藤岡沙都子, 寺坂宏一, “マイクロチャンネルを利用した気泡生成とその収縮現象の観察,” 分離技術会年會 2013, 日本大学生産工学部, 千葉県習志野市, 2013 年 5 月 24-25 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤岡 沙都子 (FUJIOKA, Satoko)

慶應義塾大学 理工学部 専任講師

研究者番号 : 50571361