

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820339

研究課題名(和文)界面活性剤により安定化されたエマルション流れの数値解析と物性予測技術の構築

研究課題名(英文) Numerical analysis of emulsion flow with surfactant and prediction of the physical properties

研究代表者

石神 徹 (ISHIGAMI, Toru)

日本大学・生物資源科学部・助教

研究者番号：70595850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、界面活性剤存在下におけるエマルション挙動を予測可能な数値シミュレーションモデルの開発を行った。界面活性剤による界面の熱力学的な安定化効果を表現するために、フェーズフィールドモデルに基づく自由界面捕獲法を採用した。また、界面活性剤の濃度場ならびに、界面への吸脱着速度も考慮し、自由界面流れ-界面活性剤の濃度場-界面活性剤の界面への吸脱着を3wayで連成したシミュレーションモデルを構築した。エマルション挙動に対する界面活性剤の影響を調べるために、液滴群の合一シミュレーションを行った結果、界面活性剤が存在する系で液滴の合一抑制が認められ、開発したシミュレーションモデルの妥当性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed numerical simulation model that can describe emulsion flow in the presence of surfactant. The simulation model based on three-way coupled scheme combining the free-interfacial flow based on phase field model, the surfactant concentration field and adsorption/desorption of surfactant to interface was constructed and then validated. To investigate the effect of surfactant on the emulsion flow, the surfactant concentration distribution around the interface and the collision of droplets in the presence of surfactant were simulated. The resultant distribution of surfactant concentration was well fitted with theoretical calculation based on Langmuir adsorption. In addition, the coalescence of droplets was suppressed in the presence of surfactant and the interfacial motions differed significantly with and without surfactant, indicating that the simulation model developed in this study is useful for prediction of emulsion flow with surfactant.

研究分野：流体工学

キーワード：phase field model 界面活性剤 エマルション

### 1. 研究開始当初の背景

エマルションは、食品、化粧品、塗料、燃焼油など産業的に広く用いられている。ほとんどの場合、エマルションを調製する際に、界面活性剤(乳化剤)を添加し、安定性を付与している。界面活性剤は油水界面に吸着し、分散液滴群の合一を抑制する。この界面活性剤による安定化効果が、エマルション製品の価値および機能を決定すると言っても過言ではない。エマルションの流動特性や安定性には、エマルションの液滴ひとつひとつの振る舞い、構造形成ならびに合一・粗大化挙動が直接的に寄与する。従って、エマルションの物性を定量的に予測するためには、液滴群の挙動を把握することが必要である。申請者はこれまでにエマルションの直接数値シミュレーション技術を構築している (Kagawa, Ishigami et al., *Soft Matter*, 10, 7985-7992 (2014))。このシミュレーションでは、ひとつひとつの液滴の挙動やそれらの合一・分裂挙動を捉えることができる。しかしながら、このモデルでは、界面活性剤フリーの場合を想定していた。本課題では界面活性剤により安定化されたエマルション流れに適用可能な数値シミュレーション技術の構築を行う。

### 2. 研究の目的

界面活性剤により安定化されたエマルションの流動数値シミュレーション技術の構築のためには、界面活性剤による安定化効果を導入することが必要である。これを達成するために、本研究では、フェーズフィールドモデル (PFM) に基づく自由界面捕獲法を用いた。従来液滴や気泡などの自由界面の記述には、VOF 法、level set 法などが用いられてきたが、これらの方法では速度の場のみで界面を移動させるため、界面活性剤による界面安定化現象の記述が難しい。一方、PFM は統計熱力学に基づく方法論であり、自由エネルギーの場を解くことで界面形状が自律的に決まる方法であるため、界面活性剤の種類に応じた界面自由エネルギー(界面張力)が界面安定化効果に及ぼす影響を比較的容易に記述することができる。本研究では、統計熱力学理論に基づく PFM を利用し、界面活性剤存在下におけるエマルションの直接数値シミュレーション手法の構築を目指した。また、本シミュレーション手法の産業プロセスへの応用例として、コアレス型油水分離における界面活性剤を含む O/W エマルションの細孔透過現象をシミュレートした。

### 3. 研究の方法

本研究では、PFM による自由界面捕獲手法、Navier-Stokes 方程式に基づく流動解析、ならびに界面活性剤の物質移動を three-way で連成した数値シミュレーションモデルを構築した。PFM では秩序変数の値によって、各相の識別を行う。各相(水・油)をそれぞれ

1, -1 となる領域と定義し、その中間の値を界面とみなす。本研究では、さらに油/水/界面活性剤の三成分系を扱うために、界面活性剤濃度をもうひとつの秩序変数として導入する。このとき、自由エネルギー汎関数は van der Sman らのモデル(*Rheol. Acta*, 46 3-11 (2006))を用いて記述した。

$$F = \int dx \left\{ -\frac{a}{2}\phi^2 + \frac{a}{4}\phi^4 + \frac{\kappa}{2}|\nabla\phi|^2 + \frac{w}{2}\psi\phi^2 - \frac{d}{2}\psi|\nabla\phi|^2 + k_B T [\psi \ln \psi + (1-\psi) \ln(1-\psi)] \right\}$$

一行目は一般的な二相系を表現するために必要なダブルウェル型ポテンシャル及び勾配エネルギー、二行目第一項は計算上の理由で導入される項、第二項は界面活性剤の吸着による界面自由エネルギーの低下、三行目は界面活性剤の混合によるエントロピー変化をそれぞれ表している。秩序変数の時間発展は、Cahn-Hilliard 方程式によって解き、系の自由エネルギーが最小になるように自由界面が変形していく。流体運動は、連続の式と Navier-Stokes 方程式により計算した。

### 4. 研究成果

#### (1) モデル検証

本研究で用いるフェーズフィールドモデルの検証を行うため、平面状油水界面における界面活性剤の平衡濃度プロファイルを計算した。平衡状態におけるプロファイルを図 1 に示す。図中の実線は、Langmuir 型の吸着に対する理論線であり、界面(灰色の範囲)において界面活性剤濃度が増大することが表されている。シミュレーション結果は理論線と良好な一致を示しており、本モデルによって界面活性剤の油水界面への吸着が適切に表現されていることが確認できた。

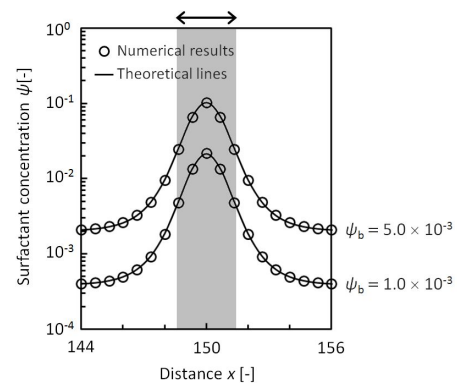
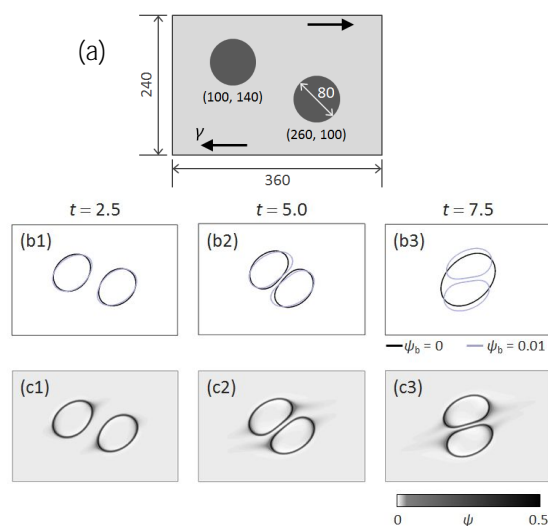


Fig. 1 Distribution of surfactant concentration for an oil-water interface with  $\psi_0 = 1.0 \times 10^{-3}$  and  $5.0 \times 10^{-3}$ .

次に、界面活性剤存在下における2つの微小液滴の衝突挙動をシミュレートした。計算領域上下境界を左右に動かし、せん断場を与えた(Fig. 2(a))。Fig. 2(b)・(c)に計算結果を示す。液滴群は接近した後、界面活性剤が

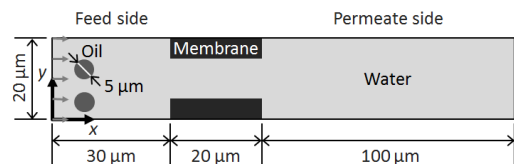
存在しない場合のみ、液滴同士が合一したのに対し(Fig. 2(b)), 界面活性剤が存在する場合は衝突・合一は起こらなかった(Fig. 2(c))。界面活性剤が界面に吸着することにより、界面張力が低下し、界面がより大きく変形したためであると考えられる。この結果からも本研究で用いた界面活性剤を考慮に入れた混相流シミュレーションモデルの妥当性が示された。



**Fig. 2** Collision of two droplets in the shear flow. (a) Computational domain and initial setup. (b) Shapes variations of oil droplets with the presence of surfactants and in the absence of surfactants. (c) Evolution of surfactant concentration of two colliding droplets.

## (2) コアレッセー型油水分離におけるエマルションの細孔透過シミュレーション

膜細孔透過シミュレーションに用いた計算領域を Fig. 3 に示す。直線状細孔を有する膜を  $30 \mu\text{m} \leq x \leq 50 \mu\text{m}$  の位置に設置し、細孔径及び油滴径はそれぞれ  $10 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$  とした。膜表面にはすべりなし条件に加えて、静的接触角が  $90^\circ$  となるように、ぬれ性条件を与えた。

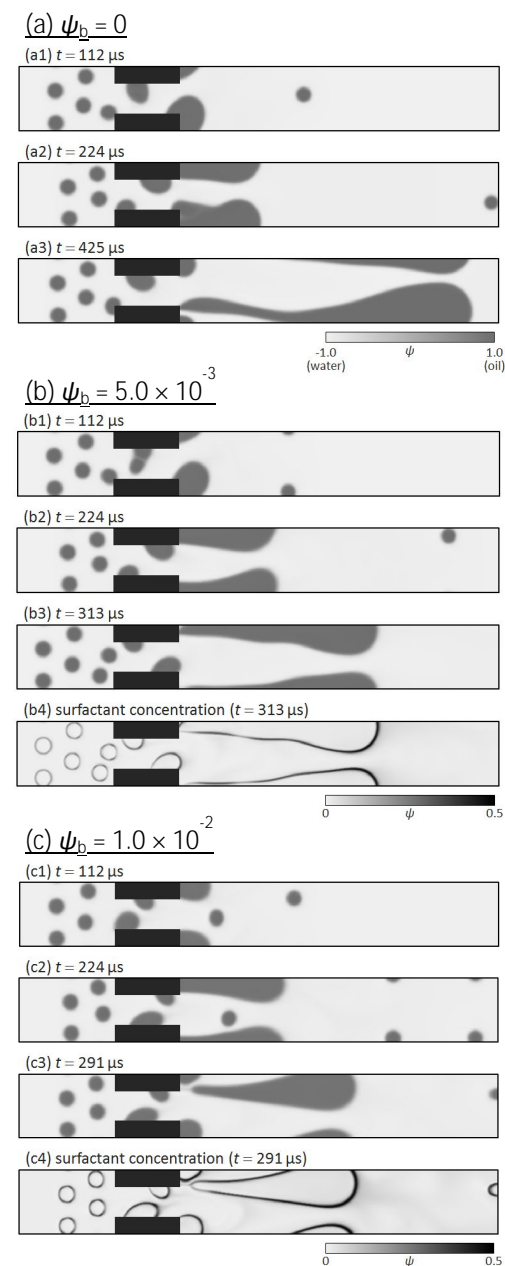


**Fig. 3** Computational domain for simulation of permeation of O/W emulsion through a straight pore of membrane.

バルク中の界面活性剤濃度  $\psi_b = 0, 5.0 \times 10^{-3}, 1.0 \times 10^{-2}$  における O/W エマルションの膜細孔透過挙動を Fig. 4 に示す。ここで Figs. 4(b4), (c4) はそれぞれ時間  $t = 313 \mu\text{s}$  (b3),

291  $\mu\text{s}$  (c3) における界面活性剤濃度の分布を表している。

油滴は透過の流れによって細孔出口へと運ばれ、膜の透過側表面で保持された後(Figs. 4(a1), (b1), (c1)), 出口へ運ばれてきた油滴と合一を繰り返して成長した。透過側表面で油滴の成長が始まると、入口近傍で膜表面に付着せず内部まで移動してきた油滴も、この油滴によって出口で捕獲されるため、油滴径が細孔径より小さいにもかかわらず、供給された油滴のほとんどが透過側表面での油滴の成長に寄与した (Figs. 4(a2), (b2), (c2))。一方、膜の透過側表面



**Fig. 4** Permeation behaviors of O/W emulsions with various surfactant concentrations: (a)  $\psi = 0$ , (b)  $\psi = 5.0 \times 10^{-3}$ , and (c)  $\psi = 1.0 \times 10^{-2}$ . (b4) and (c4) show distributions of surfactant concentration corresponding to (b3) and (c3), respectively.

における油滴の成長によって得られる油滴の体積は界面活性剤濃度が増加するほど減少した。これは界面活性剤濃度が高いほど界面における吸着量が増大し (Figs. 4(b4), (c4)), 界面張力が低下したためだと考えられる。細孔出口で成長を続ける油滴は、細孔を透過した流れによって引き伸ばされる。このとき、界面活性剤が吸着して界面張力が低下した油滴ほど、界面を安定に保とうとする力が弱い。そのため、容易に変形を起こしてすぐに膜表面から脱離した (Figs. 4(a3), (b3), (c3)). すなわち、界面活性剤濃度が高いほど流れによる変形に対して界面形状を保とうとする力が弱いために、脱離するタイミングが早まる結果、界面活性剤の存在しない系に比べて小さい液滴が形成されると考えられる。

以上のように、本研究で開発した数値シミュレーションモデルを用いることで、実験による可視化が極めて困難な、界面活性剤を含むエマルションの細孔透過挙動を詳細に捉えることができ、界面活性剤の吸着に伴う界面張力の低下によって脱離挙動、そして形成される液滴の大きさに違いが生じることを明らかにすることができた。本手法の有用性が示されたといえる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Yasushi Mino, Yusuke Kagawa, Toru Ishigami, Hideto Matsuyama: "Permeation of Oil-in-Water Emulsions through Coalescing Filter: Two-Dimensional Simulation Based on Phase-Field Model": AIChE J., in press. 査読あり

Yasushi Mino, Yusuke Kagawa, Toru Ishigami, Hideto Matsuyama: "Numerical simulation of coalescence phenomena of oil-in-water emulsions permeating through straight membrane pore": Colloids Surf., A, 491, 70-77 (2015) 査読あり

三野 泰志, 香川 裕輔, 石神 徹, 松山 秀人: "界面活性剤存在下における O/W エマルションの膜細孔透過シミュレーション": 膜, 40, 155-160 (2015) 査読あり

〔学会発表〕(計6件)

石神 徹: "固液ならびに液液分散系の膜細孔透過に関する直接数値シミュレーション": 第13回 気液固分散工学サロンの, 北海道大学(北海道札幌市)2015年9月9日

三野 泰志, 香川 裕輔, 石神 徹, 松山 秀人: "フェーズフィールドモデルを用いた O/W エマルションの膜透過シミュレーション": 化学工学会第80年会, 芝浦工業大学(東京都江東区)2015年3

月20日

香川 裕輔, 三野 泰志, 石神 徹, 松山 秀人: "O/W エマルションの複雑細孔内透過挙動に関する数値シミュレーション": 膜シンポジウム 2014, 神戸大学(兵庫県神戸市)2014年11月26日

Yusuke Kagawa, Yasushi Mino, Toru Ishigami, Hideto Matsuyama: "Numerical Simulation of Droplets Dynamics with Surfactants within a Pore in Oil/Water Separation": 10<sup>th</sup> International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), 奈良県新公会堂(奈良県奈良市)2014年10月30日

香川 裕輔, 三野 泰志, 石神 徹, 大貫 はるな, 松山 秀人: "界面活性剤存在下での O/W エマルションの膜細孔透過に関する数値シミュレーション": 第46回化学工学会秋季大会, 九州大学(福岡県福岡市)2014年9月18日

Yusuke Kagawa, Toru Ishigami, Hiromi Fuse, Yasushi Mino, Kosuke Hayashi, Hideto Matsuyama: "Numerical study of concentrated emulsion flow through a membrane pore in oil/water separation": The 10<sup>th</sup> International Congress on Membrane and Membrane Processes (ICOM2014), Suzhou, China, 2014年7月20日

〔図書〕(計1件)

石神 徹, 三野 泰志, 吸着・分離材料の設計、性能評価と新しい応用, 「第5節 水処理用多孔膜細孔内を透過する固液ならびに液液分散系の直接数値シミュレーション」, 291-299 (総ページ数: 524 ページ), 株式会社技術情報協会 (2015)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

石神 徹 (ISHIGAMI, Toru)

日本大学・生物資源科学部・助教

研究者番号: 70595850

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし