

東京大学大学院

2006 年度修士論文

高分子多孔膜による微細気泡の生成と  
キャビテーション還元反応への微細気泡の添加効果について

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

環境システム学専攻 環境プロセス工学分野

柳沢研究室

56750 竹田 智

指導教官：柳沢幸雄

# 高分子多孔膜による微細気泡の生成と キャビテーション還元反応への微細気泡の添加効果について

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻  
環境プロセス工学分野 56750 竹田 智

## 【序論】

金属ナノ粒子はその物理特性から触媒や導電性ペースト、殺菌など幅広い分野で利用される。金属ナノ粒子生成法としてキャビテーションによる還元は最も簡便な方法の一つ<sup>[1]</sup>である。キャビテーション還元反応はいくつかの段階を経て進行する。はじめに液相に超音波照射することで、キャビテーション気泡が生成する。次に生成したキャビテーション気泡が超音波照射によって断熱圧縮・膨張運動を繰り返す。断熱圧縮の際に気泡内部・気液界面は高温・高圧の反応場となり、ラジカル生成が起こる。生成したラジカルによって還元反応が進行する。つまり、キャビテーション反応はキャビテーション気泡が重要な役割を果たしていると考えられる。しかし、このキャビテーション気泡を制御することは困難である。そこで、キャビテーション気泡と同様の働きをするものとして微細気泡を添加することで、キャビテーション反応の制御を試みる。

## 【本研究の目的】

微細気泡を添加することで、キャビテーション反応に対する微細気泡添加効果を検証することが本研究の目的である。その際、添加する微細気泡の生成法として高分子多孔膜を用いた生成方法についても検討を行った。

## 【微細気泡生成】

微細気泡生成装置を Fig. 1 に示す。膜を利用した微細気泡の生成では膜の片側が気相に、もう片側が液相に接している。気相側から圧力をかけることで気相と液相の間に差圧が生じ、気体が膜を透過する駆動力となる。膜の細孔を透過するのに必要な圧力は Bubble point pressure と呼ばれ、これより差圧が大きくなれば、膜の細孔をガスが透過し液相側に微細気泡として排出される。

微細気泡の測定はレーザー回折式粒度分布測定装置 (SHIMADZU SALD-2100) を用いて行った。微細気泡生成に影響を与える主なパラメータとして、膜の細孔径、透過圧力、液相流量について検討した。

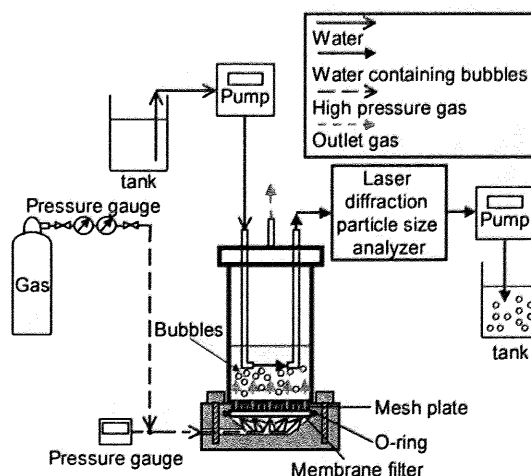


Fig. 1 Schematic drawing for experimental apparatus for microbubbles generation experiments

### 1) 膜の細孔径の影響

生成する微細気泡は膜の細孔径に比例するものと考えられる。そこで、膜の細孔径を変化させた条件での実験を行った。結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 の結果から、膜の細孔径の影響は確認できなかった。市販膜を用いているため、細孔径以外の物性を同一に出来なかったこと、透過圧力による高分子多孔膜の変形などが原因として考えられる。

### 2) 透過圧力の影響

透過圧力を増加させると、より多くの細孔でガスの透過が起こり、気泡径に影響を与えるものと考えられる。そこで、透過圧力の影響を検討した。結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 の結果から、透過圧力を増加させると、気泡径分布はブロードになり、メディアン径も増加した。これは、透過圧力が高くなることで、より多くの細孔でガスの透過が起こるものと考えられる。しかし、Bubble point pressure の高い膜では影響が小さく、必ずしも透過圧力の増加が気泡径の増大に繋がる結果とはならなかった。

### 3) 液相流量の影響

液相流れによって微細気泡を取り込んでいるため、液相流量も影響を与えるパラメータとなる可能性がある。そこで、液相流量を変化させることでその影響を検討した。結果を Fig. 4 に示す。液相流量を増加させると生成する微細気泡径は減少する。しかし、300 mL/min 以上ではその影響はほぼなかった。また、小さい気泡ほどその影響は少なかった。これは液相のせん断力が小さい気泡ほど働きにくくなるためと考えられる。

### 4) まとめ

高分子多孔膜によって微細気泡の生成が可能であり、生成した微細気泡のメディアン径は 20-60  $\mu\text{m}$  程度であった。微細気泡生成において影響を与える要因は他に膜の morphology の違いや界面活性剤の濃度など、多くのパラメータが影響を及ぼすことが明らかとなった。

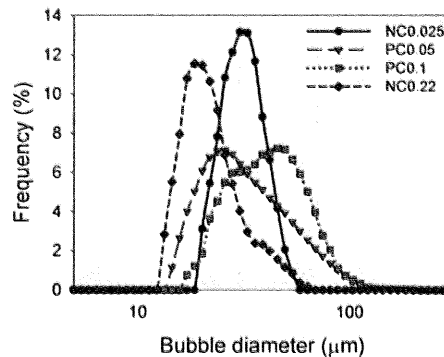


Fig. 2 Size distribution of microbubbles generated with various membrane pore diameters

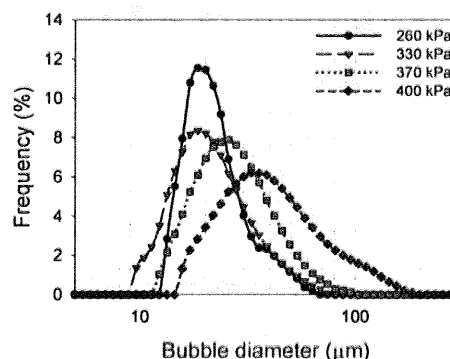


Fig. 3 Size distribution of microbubbles generated with various transmembrane pressures.

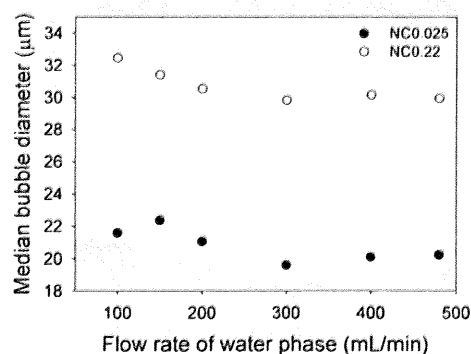


Fig. 4 Relationship between the flow rate of water phase and the median bubble diameter.

### 【微細気泡添加によるキャビテーション還元】

キャビテーション還元反応によってナノ粒子が生成することが知られている。微細気泡をキャビテーション反応系に添加することでキャビテーション還元反応の加速効果を検証した。実験装置を Fig. 5 に示す。溶液として硝酸銀 (10 mM)、ドデシル硫酸ナトリウム (32 mM) を用い、液相流量 300 mL/min、温度  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、超音波 170 kHz、480 W (日本アレックス) の条件であった。

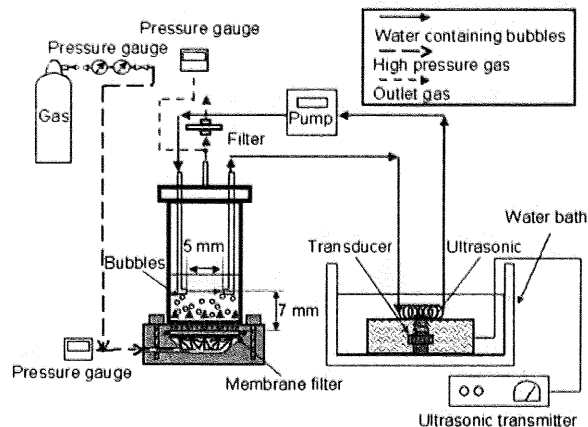


Fig. 5 Schematic drawing for experimental apparatus for cavitation with microbubbles.

#### 1) UV スペクトル吸収

銀ナノ粒子が生成すると 400 nm 前後にブロードな UV スペクトル吸収のピークを示す<sup>[2]</sup>。そこで、分光光度計 (SHIMADZU Uvmini-1240) を用いて、UV スペクトル吸収を確認した。添加気泡の条件を変えて還元実験を行った結果を Fig. 6 に示す。超音波照射時間は 40 分であった。

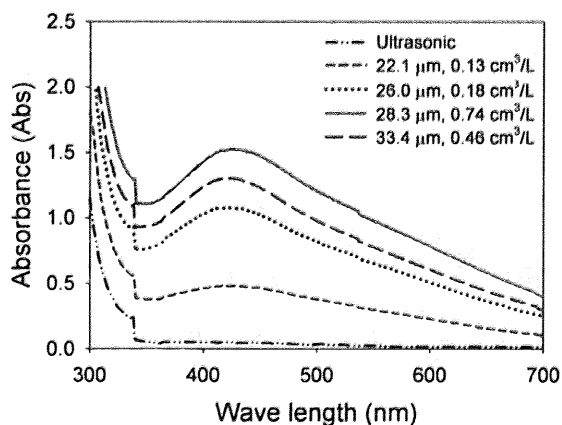


Fig. 6 Absorption spectra of the solution after 40 min ultrasonic irradiation with various microbubbles.

どの条件で微細気泡を添加しても超音波のみの条件と比較して UV スペクトル吸収が大きく増加した。そこで、添加気泡量の違いによる UV スペクトル吸収の確認を行った。還元初期に還元速度の影響が出やすいと考えられるので、照射 10 分での結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 より添加気泡量の増加が還元反応初期には大きく影響していることが確認された。これらの結果から、添加気泡はキャビテーション気泡と同様の働きをすることが示唆され、微細気泡の添加は反応場の増加による還元反応の加速効果が明らかになった。

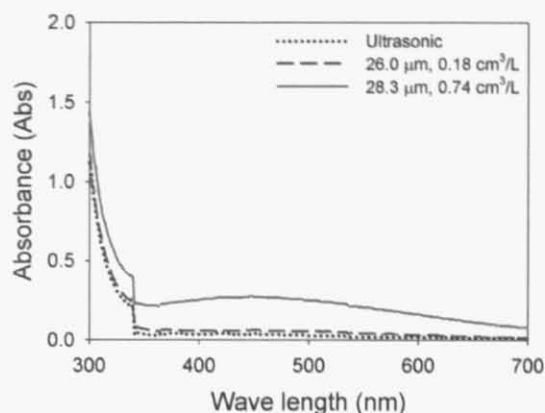


Fig. 7 Absorption spectra of the solution after 10 min ultrasonic irradiation with microbubbles.

## 2) TEM による生成ナノ粒子の観察

UV スペクトル吸収の変化は銀ナノ粒子の生成によるものと考えられるが、生成したナノ粒子の粒径に対する情報としては少ない。そこで、TEM (Hitachi H9000) を用いて、超音波照射後の溶液の観察を行い、ナノ粒子が生成しているか確認した。添加気泡メディアン径 28.3  $\mu\text{m}$ 、0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$  条件で超音波照射時間 40 分溶液の観察結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 からナノ粒子が生成していることが確認された。また、生成したナノ粒子は平均径 5.7 nm、標準偏差は 1.5 nm であり、非常に微細なナノ粒子が生成していることが明らかとなった。生成したナノ粒子をエネルギー分散型 X 線分析装置によって確認したところ、銀ナノ粒子であることが確認された。

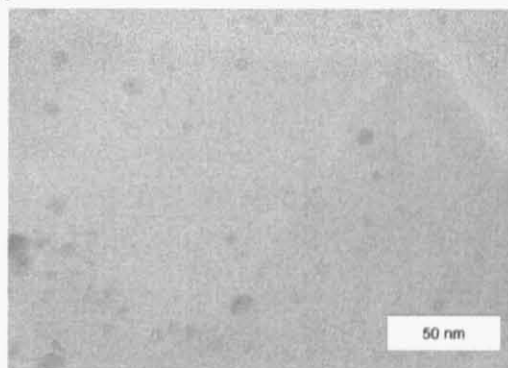


Fig. 8 Photograph of nanoparticles, with microbubbles (28.3  $\mu\text{m}$ , 0.74  $\text{cm}^3/\text{L}$ ), irradiation time 40 min

## 3) まとめ

キャビテーション反応系に微細気泡を添加することで、還元反応は加速されることが明らかになった。気泡メディアン径が同程度のものを比較した場合、添加気泡量が多いほど、UV スペクトル吸収は大きくなった。微細気泡を添加した条件での超音波 40 分照射溶液の TEM 観察から平均径 5.7 nm、標準偏差 1.5 nm であり、シングルサイズの銀ナノ粒子が確認された。

## 【結論】

高分子多孔膜により 20-60  $\mu\text{m}$  の微細気泡を生成できた。微細気泡を添加することでキャビテーション反応を加速することができ、5.7 nm の微細な銀ナノ粒子が生成できた。

## 参考文献

- [1] Aharon Gedanken, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 11, pp. 47-55, 2004
- [2] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, Vol. 103, pp. 8410-8426, 1999

# 目次

## 第1章 序論

1.1 緒言	1
1.2 ナノ粒子について	1
1.3 超音波について	2
1.4 微細気泡について	2
1.5 本研究の目的	3
参考文献	

## 第2章 微細気泡生成実験

2.1 緒言	6
2.2 実験装置	7
2.3 測定装置	8
2.4 実験手順	10
2.5 微細気泡生成実験条 11	
2.6 微細気泡生成実験結果	11
2.6.1 生成気泡に対する膜の細孔径の影響	12
2.6.1.1 膜の細孔径について	12
2.6.1.2 実験条件	12
2.6.1.3 実験結果	12
2.6.1.4 まとめ	14
2.6.2 生成気泡に対する透過圧力の影響	15
2.6.2.1 透過圧力について	15
2.6.2.2 実験条件	16
2.6.2.3 実験結果	16
2.6.2.4 まとめ	20
2.6.3 生成気泡に対する液相流量の影響 20	
2.6.3.1 液相流量について	20
2.6.3.2 実験条件	21
2.6.3.3 実験結果	21
2.6.3.4 まとめ	24

2.6.4 生成気泡に対する膜の morphology の影響	24
2.6.4.1 膜の morphology について	24
2.6.4.2 実験条件	25
2.6.4.3 実験結果	26
2.6.4.4 まとめ	28
2.6.5 生成気泡に対するメッシュプレートの影響	28
2.6.5.1 メッシュプレートについて	28
2.6.5.2 実験条件	28
2.6.5.3 実験結果	30
2.6.5.4 まとめ	32
2.6.6 生成気泡に対する界面活性剤濃度の影響	32
2.6.6.1 界面活性剤濃度について	32
2.6.6.2 実験条件	32
2.6.6.3 実験結果	33
2.6.6.4 まとめ	36
2.7 結言	36
参考文献	

### 第3章 微細気泡添加によるキャビテーション還元実験

3.1 緒言	38
3.2 実験装置	40
3.3 測定装置	41
3.4 実験手順	41
3.5 微細気泡添加によるキャビテーション還元実験条件	42
3.6 微細気泡添加によるキャビテーション還元実験結果	43
3.6.1 UV スペクトル吸収について	43
3.6.2 超音波照射時間による UV スペクトル吸収の変化	43
3.6.3 まとめ	52
3.6.4 添加微細気泡量の変化による UV スペクトル吸収の変化	52
3.6.5 まとめ	55
3.6.6 温度の違いによる UV スペクトル吸収の変化	55
3.6.7 まとめ	57
3.6.8 Fricke dosimetry	57
3.6.8.1 Fricke dosimetry について	57
3.6.8.2 実験条件	58
3.6.8.3 実験結果	59

3.6.8.4 まとめ	60
3.6.9 TEM による生成粒子の観察	60
3.6.9.1 微細気泡添加による生成ナノ粒子への影響	60
3.6.9.2 微細気泡添加量による生成ナノ粒子への影響	65
3.6.10 元素分析	67
3.7 結言	67
参考文献	
第 4 章 結論	
4.1 本研究の成果	70
4.2 検討課題	70
4.3 今後の展望	70
謝辞	72

## Appendix

### 第 12 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム

「高分子多孔膜による微細気泡発生とキャビテーションによる金属還元への応用」

竹田 智、多島 秀雄、山崎 章弘、清野 文雄、熊谷 一清、柳沢 幸雄

### 化学工学会第 72 年会 講演要旨

「キャビテーションによる金属還元反応に及ぼす微細気泡の添加効果」

竹田 智、多島 秀雄、山崎 章弘、清野 文雄、熊谷 一清、柳沢 幸雄



# 第1章 序論

## 1.1 緒言

ナノ粒子はその物理特性から触媒や電子材料、磁気材料など広範囲な分野で利用されており<sup>[1, 2]</sup>、高効率化や選択性の要求によりさらにその利用は増加するものと考えられる。そのため、ナノテクノロジーの研究が盛んに行われている。ナノ粒子を生成するには加熱や真空等の雰囲気を作り出すための高価な設備が必要であったり、分散したナノ粒子を得るために環境負荷の大きな有機溶媒や還元剤が必要であったりする。そこで、ナノ粒子の生成において設備投資や環境負荷の少ない技術を開発することができれば、有望な技術となると考えられる。そのような設備投資や環境負荷の少ない技術を開発するためには、雰囲気として常温・常圧であれば望ましく、有機溶媒や還元剤の不使用もしくは極力控えるといったことが有効であると考えられる。

## 1.2 ナノ粒子について

ナノ粒子は nm オーダーのサイズを持つ粒子を指し、特にシングルナノ (10 nm 以下) のものが数多く研究されている。数 nm の粒子径を持つと粒子の比表面積が非常に大きくなり、表面プラズモン共鳴<sup>[3]</sup>や触媒活性の増大、融点降下などバルクでの物性と異なる特性を示す。これらを応用した触媒やセンサー、電子デバイスや導電性ペーストなど様々な研究・開発がなされている。ナノ粒子といってもその範囲は非常に広く、生成法の違いやナノ粒子の組成、一次粒子や膜、三次元構造など多岐にわたる。そこで、ナノ粒子の最も基礎的な形態である一次粒子に注目することとする。一次粒子を生成する場合に重要となるのは粒子径の制御と粒子の凝集防止である。

ナノ粒子生成法には大きく分けて気相法と液相法、固相法がある。気相法に CVD (Chemical Vapor Deposition) 法があり、凝集した粒子が生成されやすい。凝集を抑制するためにプラズマ場を利用したプラズマ CVD 法<sup>[4]</sup>などが開発されているが、プラズマ場を作り出すために真空装置が必要など多くの設備投資が必要である。固相法としては熱分解法が挙げられる<sup>[5]</sup>。熱分解法は金属有機化合物を熱分解するだけの簡便な生成法であり、粒度分布の狭い単分散な粒子が得られる。しかし、高温の反応場と長時間の反応時間が必要となり、環境負荷が小さいとは言いがたい。液相法は非常に多くの手法が開発されており、化学的還元法<sup>[6]</sup>、逆ミセル法<sup>[1]</sup>、レーザーアブレーション法<sup>[7]</sup>、超音波法<sup>[8]</sup>など非常に多くの手法がある。この中で超音波法はシングルサイズのナノ粒子を得るために最も簡便な生成法の一つである。常温・常圧の雰囲気下で生成可能であり、超音波の装置も工業的に多く用いられる汎用品である。溶液も有機溶媒ではなく、水溶液

を用いる点で環境負荷は小さいものと考えられる。超音波を用いた還元法では様々なナノ粒子の生成がされる。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[9]</sup>や $\text{ZnO}$ <sup>[10]</sup>のような酸化物から $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ <sup>[11]</sup>のような化合物、 $\text{Ag}$ や $\text{Pd}$ のような金属単体まで多種多様に生成されている。

本研究で対象とするのは銀である。銀の応用先としてはその導電性の良さから導電性ペーストが考えられる。導電性ペーストはインクジェット印刷やプリント印刷によって用いられる。その際、ノズルのつまりの問題や高密度化の要求からより微細な回路を形成するためにナノ粒子が用いられる。導電性ペーストに用いられるナノ粒子の粒径は数 nm から数十 nm の範囲である。扱いやすさからは粒径は小さい方が好ましいが、数 nm のナノ粒子のみでペーストとすると、接触面が多くなり抵抗が増加するため、抵抗を減らすために数十 nm の銀ナノ粒子と数 nm の粒径の異なるナノ粒子が用いられる。

### 1.3 超音波について

溶液中に超音波照射をすると、キャビテーションが起こる。これは超音波照射によって圧力変動が生じ、飽和蒸気圧以下になると溶存ガスや溶質が気化をすることでキャビティ（空隙）を形成する。このキャビティは超音波照射による圧力変動に応じて、断熱膨張・圧縮運動をする。この際に高温・高圧の反応場が形成される。断熱圧縮での激しい収縮の際、気泡が発光することが知られており、これをソノルミネッセンスという。この現象に対する研究が盛んに行われている。ソノルミネッセンスには単一気泡ソノルミネッセンス（Single-Bubble Sonoluminescence; SBSL）と多数気泡ソノルミネッセンス（Multi-Bubble Sonoluminescence; MBSL）Suslick らは MBSL において、励起状態の金属原子を用いてスペクトルを観測した結果、気泡内部の温度が約 5000 K、圧力を 300 atm まで上昇したと報告している<sup>[12, 13]</sup>。K. Yasui がコンピューターシミュレーションを用いて約 7000 K と推定している<sup>[14]</sup>。単一気泡系である SBSL においては K. Yasui が水素気泡を用いたモデル計算により 6000 K になると推定されている<sup>[15]</sup>。同じく K. Yasui が純水中でモデル計算したアルゴン気泡は 17600 K に、メタノールを添加した場合は 16900 K になることを示唆している<sup>[16]</sup>。このような高温・高圧の反応場を生かした研究としては、ナノ粒子の生成や、界面活性剤の分解などが報告されている。

キャビテーション反応は気泡の断熱圧縮・膨張運動によって生じるので、気泡が多ければその効果は高いと考えられる。キャビテーション反応では前もってバブリングをすることで溶存ガスを増やしているが、超音波照射時に常に気泡が供給されれば、同様のキャビテーション反応が起こり、その効果は加速される可能性がある。

### 1.4 微細気泡について

微細気泡（マイクロバブル）は数十 $\mu\text{m}$ 以下の径を持つ気泡のことを指し、その物理特

性を生かした利用が考えられている。最も有力な適用先としてはその比表面積の大きさを生かした利用である。貧酸素水域での溶存酸素の改善やカキや真珠の養殖のバブリングに用いられている<sup>[17, 18]</sup>以外に、マイクロバブルによる摩擦抵抗低減作用を利用した研究が行われている<sup>[19, 20]</sup>。これは船舶の摩擦抵抗を減らすために、マイクロバブルを船底に供給している。その他にも超音波診断に用いられる例もある<sup>[21]</sup>。

マイクロバブルの発生方法としてはノズルを用いたもの<sup>[22]</sup>や加圧溶解を用いたもの<sup>[23]</sup>、膜を用いたもの<sup>[24, 25]</sup>などが開発されている。どの場合も数 $\mu\text{m}$  から数十 $\mu\text{m}$  のマイクロバブルが生成している。このようにマイクロバブルの発生方法はいくつかあるが、スケールアップが難しいなどの問題点がある。膜は工業的な利用が既になされており、膜を用いた手法は実用化への問題は少ないと考えられる。しかし、ガラス膜では流量が低いことや、ハンドリングの点からも高分子膜の方がより適用先は広いと考えられる。

## 1.5 本研究の目的について

本研究では、キャビテーション反応系に微細気泡を添加することで、キャビテーション反応の加速及び制御の可能性について基礎的な検討を行うことが目的となる。キャビテーション反応系に微細気泡を添加した研究報告はなく、微細気泡がキャビテーション気泡と同様の働きをするのかを明らかにすること、その上で微細気泡のどのような物性がキャビテーション反応に寄与するのかを明らかにすることが必要となる。添加する微細気泡は工業的に実用化されている高分子多孔質膜を用いることで、その物性を制御することができるのかを明らかにする。

## 参考文献

- [1] Yingwei Xie, Ruqiang Ye, and Honglai Liu, Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* Vol. 279, pp. 175-178, 2006
- [2] Wanzhong Zhang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen, and Hongshui Wang, Preparation of silver nanoparticles in water-in-oil Aot reverse micelles, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 302, pp. 370-373, 2006
- [3] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 103, pp. 8410-8426, 1999
- [4] M. Adachi, S. Tsukui and K. Okuyama, Nanoparticle formation mechanism in CVD reactor with ionization of source vapor, *J. Nanoparticle Res.*, 5, 31-37 (2003)
- [5] Mari Yamamoto, and Masami Nakamoto, Novel preparation of monodispersed silver nanoparticles via amine adducts derived from insoluble silver myristate in tertiary alkylamine, *J. Mater. Chem.*, Vol. 13, pp. 2064-2065, 2003
- [6] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Vol. 7, pp. 801-802, 1994
- [7] G. A. Shafeev, E. freysz, F. Bozon-Verduraz, Self-influence of a femtosecond laser beam upon ablation of Ag in liquids, *Appl. Phys. A*, Vol. 78, pp. 307-309, 2004
- [8] K. Okitsu, Y. Mizukoshi, H. Bandow, Y. Maeda, T. Yamamoto and Y. Nagata, Formation of noble metal particles by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 3, pp. S249-S251, 1996
- [9] L. Zhang, W. Wang, J. Yang, Z. Chen, W. Zhang, L. Zhou and S. Liu, Sonochemical synthesis of nanocrystallite  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as a visible-light-driven photocatalyst, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 308, pp. 105-110, 2006
- [10] D. Qian, J. Z. Jjiang and P. L. Hansen, Preparation of ZnO nanocrystals *via* ultrasonic irradiation, *Chem. Comm.*, Vol. 9, pp. 1078-1079, 2003
- [11] H. L. Li, Y. C. Zhu, S. G. Chen, O. Palchik, J. P. Xiong, Yu. Koltypin, Y. Gofer and A. Gedanken, A novel ultrasound-assisted approach to the synthesis of CdSe and CdS nanoparticles, *J. Sol. Stat. Chem.*, Vol. 172, pp. 102-110, 2003
- [12] W. B. McNamara III, Y. T. Didenko and K. S. Suslick, Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation, *Nature (London)*, Vol. 401, pp. 772, 1999
- [13] W. B. McNamara III, Y. T. Didenko and K. S. Suslick, Pressure during Sonoluminescence, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, pp. 7303-7306, 2003

- [14] K. Yasui, Temperature in multibubble sonoluminescence, *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, pp. 2893-2896, 2001
- [15] K. Yasui, Single-bubble sonoluminescence from hydrogen, *J. Chem. Phys.*, Vol. 111, pp. 5384-5389, 1999
- [16] K. Yasui, Effect of volatile solutes on sonoluminescence, *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, pp. 2945-2954, 2002
- [17] M. Sadatomi, A. Kawahara, K. Kano, and A. Ohtomo, Performance of a new micro-bubble generator with a spherical body in a flowing water tube, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 29, pp. 615-623, 2005
- [18] Hirofumi Ohnari, Development of microbubble generator and its technological establishment, *ながれ*, Vol. 25, pp. 191-195, 2006
- [19] Takafumi Kawamura, Numerical and experimental elucidation of the drag reduction mechanism by microbubbles, *ながれ*, Vol. 25, pp. 199-208, 2006
- [20] Hisanobu Kawashima, and Yoshiaki Kodama, Experimental study on skin frictional drag reduction by microbubbles, *ながれ*, Vol. 25, pp. 209-217, 2006
- [21] Evan C. Unger, Thomas Porter, William Culp, Rachel Labell, Terry Matsunaga, and Reena Zutshi, Therapeutic applications of lipid-coated microbubbles, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 56, pp. 1291-1314, 2004
- [22] Alfonso M. Ganan-Calvo, and Jose M. Gordillo, Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing, *Physical review letters*, Vol. 87, No. 27, pp. 274501-1-274501-4, 2001
- [23] Shigeo Fujikawa, Rongsheng, Shinji Hayama, and Guoyi Peng, The control of micro-air-bubble generation by a rotational porous plate, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 29, pp. 1221-1236, 2003
- [24] 久木崎雅人, 中島忠夫, 宋軍, 小濱泰昭, 多孔質ガラス膜による単分散状ナノバブルの生成と気泡径制御, *化学工学論文集*, Vol. 30, No. 5, pp. 654-660, 2004
- [25] Masato Kukizaki and Masahiro Goto, Size control of nanobubbles generated from Shirasu-porous-glass (SPG) membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol. 281, pp. 386-396, 2006

## 第2章 微細気泡生成実験

### 2.1 緒言

本章では、本研究で重要な役割を担う微細気泡について、高分子多孔質膜を利用した生成実験を行った。微細気泡生成概念図を Fig. 2.1 に示す。

膜を利用した微細気泡の生成では膜の片側が気相に、もう片側が液相に接している。気相側から圧力をかけることで気相と液相の間に差圧が生じ、気体が膜を透過する駆動力となる。膜の細孔を透過するのに必要な圧力は Bubble point pressure と呼ばれ、これより差圧が大きくなれば、膜の細孔をガスが透過し液相側に微細気泡として排出される。久木崎らはガラス膜を用いてナノバブルを生成したことを報告している<sup>[1, 2]</sup>。本研究においてはガラス膜よりハンドリングがより優れており、工業的な利用が多く報告されている高分子多孔質膜を用いる。高分子多孔質膜には平膜や中空糸膜などの形状があるが、

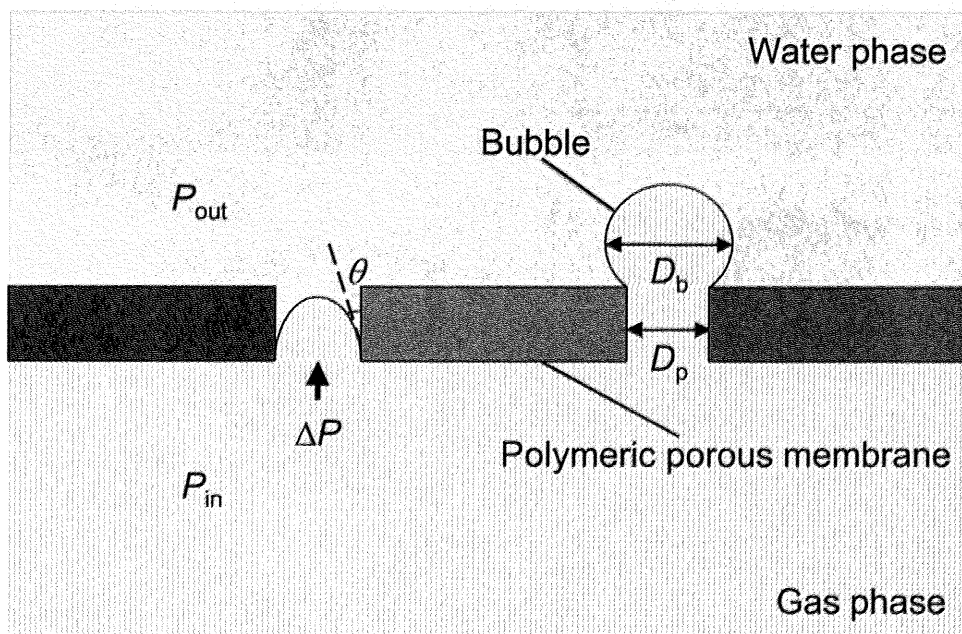


Fig. 2.1 Schematic drawing for bubble formation at the interface of gas/water phase in the pore of membrane

$\Delta P (= P_{in} - P_{out})$	Transmembrane pressure
$P_{in}$	Input pressure
$P_{out}$	Output pressure
$D_b$	Bubble diameter
$D_p$	Membrane pore diameter

本研究においては膜の基本的な形状である平膜を用いて微細気泡生成を行う。

微細気泡生成に対して影響を及ぼす可能性が考えられるパラメータとしては膜の細孔径、透過圧力などがある。これらのパラメータを変化させることで微細気泡生成に影響を与える要因を検討した。そして、生成した微細気泡を気泡径分布、気泡メディアン径、気泡モード径などを用いて微細気泡のキャラクタリゼーションを行った。

## 2.2 実験装置

微細気泡生成実験に用いた実験装置の概要図を Fig. 2.2 に示す。ステンレスセルに直径 47 mm の市販高分子膜を設置し、O-ring と支持体となるメッシュプレートとを膜上部に置くことで気密性を保ち密閉した。膜下部は気相であり、高圧ボンベからガスを供給した。膜上部は液相に接しており、Bubble point pressure 以上の圧力でガスが微細気泡として液相中に排出される。液相は上部の排出口によって大気圧開放されている。チューブポンプによって供給タンクから溶液をステンレスセル内に供給し、同量の溶液をチューブポンプによってステンレスセル内から排出する。溶液の供給・排出により液相中に水平流を作り出し、膜から液相中に排出された微細気泡を水平流によって液相の流れに

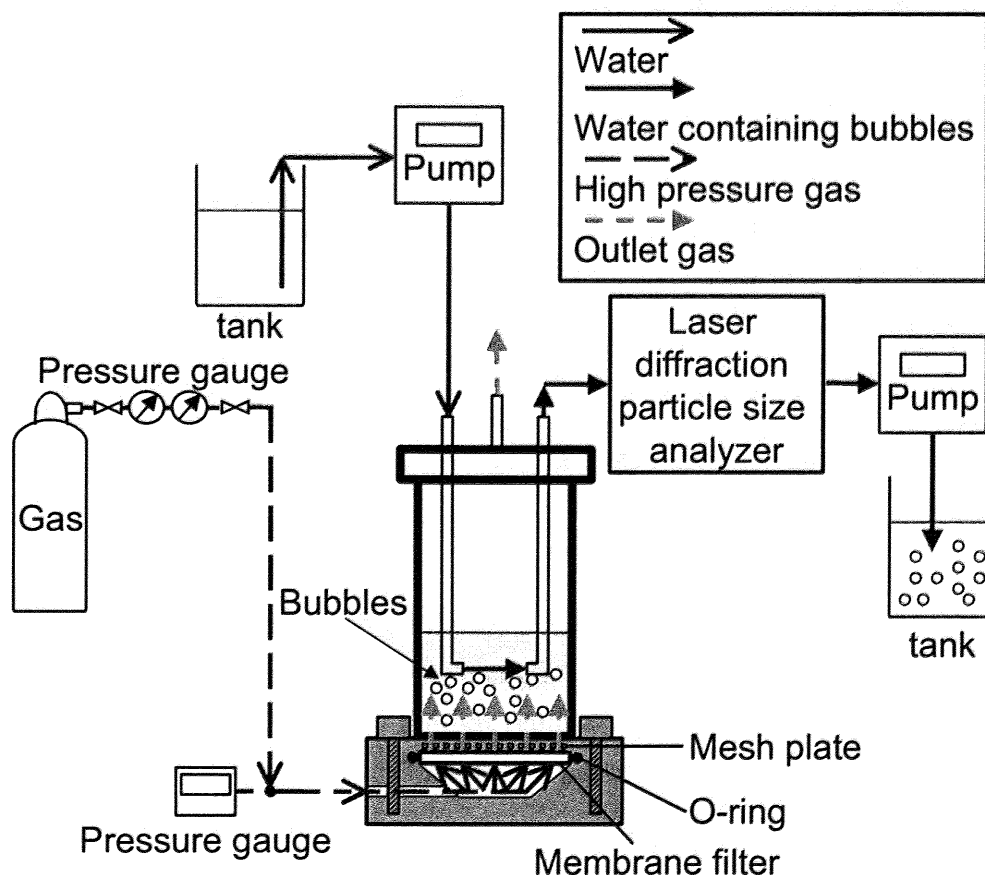


Fig. 2.2 Schematic drawing for experimental apparatus for microbubbles generation experiments

取り込む。流れに取り込まれた微細気泡を液相と共にレーザー回折式粒度分布測定装置に送り、測定する。生成した微細気泡が流れの中で分散し、合一を防ぐために微細気泡を液相に取り込んでから測定までの間にチューブポンプを介さないように設置し、生成した微細気泡が液相に溶解するのを防ぐためにレーザー回折式粒度分布装置までの距離を短くしている。測定後、微細気泡を含む溶液はチューブポンプによって排出タンクに排出される。

## 2.3 測定装置

微細気泡生成実験において、生成した微細気泡の気泡径分布を調べるためにレーザー回折式粒度分布測定装置（SHIMADZU SALD-2100）を用いて測定を行った。測定装置の原理概要をFig. 2.3に示す。

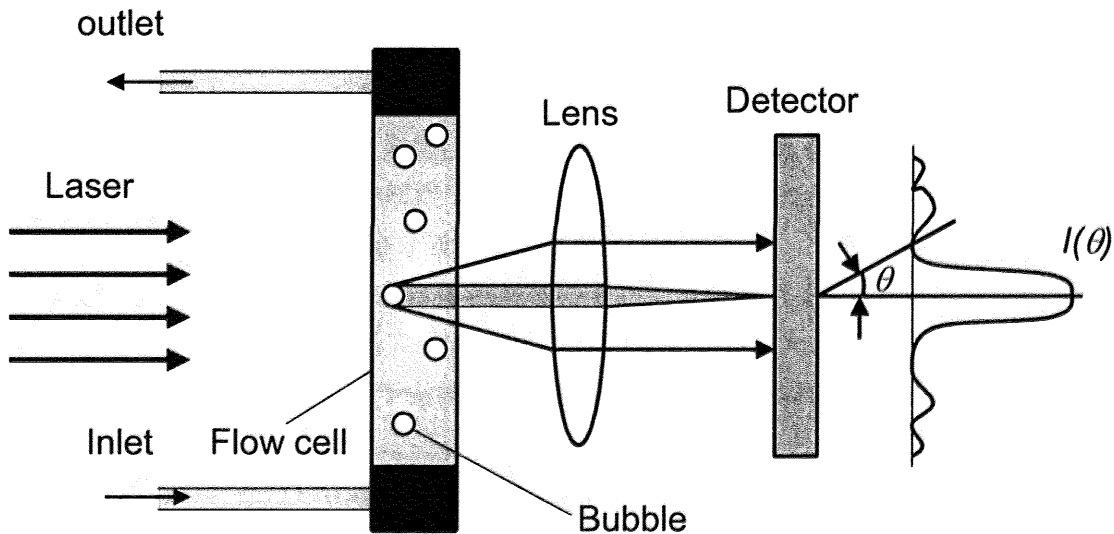


Fig. 2.3 Principle of laser diffraction particle analyzer

$$I_i(\theta) = \frac{\lambda^2}{16\pi^2 r_i^2} \alpha_i^4 \left[ \frac{2J_1(\alpha_i \sin \theta)}{\alpha_i \sin \theta} \right]^2 \quad (2.1)$$

$I_i(\theta)$	Intensity of diffraction pattern
$\lambda$	Wavelength
$r_i$	Particle radius
$\alpha_i \left( = \frac{2\pi r_i}{\lambda} \right)$	Particle size parameter
$\theta$	Diffraction angle
$J_1$	First Bessel function



レーザーの拡散と吸収の二つの現象が無視できるとすれば、レーザー波長よりも大きな気泡はフラウンホーファ回折となり、Eq. 2.1で近似される回折パターンを示す<sup>[3]</sup>。

Eq. 2.1で示される式では単一径の気泡を想定している。しかし、測定する気泡は単一の気泡径を持っているわけではなく分布を持つ。そのため、回折パターンの解析により気泡径分布が決定される。

レーザー波長より大きな物質にフラウンホーファ回折は適用されるが、レーザー波長よりも小さな、サブミクロン領域の物質ではミー理論が適用される<sup>[3]</sup>。本研究において生成する気泡は予備検討により数十 $\mu\text{m}$ である。そのため、ミー理論に関しては詳しく述べないが、使用するSALD-2100は0.03-1000  $\mu\text{m}$ まで測定可能範囲となっており、サブミクロン領域も測定可能である。サブミクロン領域ではミー理論が適用され、散乱パターンの解析に測定対象物質の屈折率が重要となる。SALD-2100ではサブミクロン領域の物質の測定も可能とするため、測定対象の径にかかわらず入力パラメータとして屈折率が必要となる。屈折率には実数部と虚数部があり、実数部は光の屈折を、虚数部は光の吸収を表している。久木崎らはナノバブルの測定において同一機種を使用して気泡径分布を測定する際に屈折率に1.00を用いた<sup>[1,2]</sup>。しかし、虚数部の記載がないので気泡は透明かつ光の吸収もないものとして、屈折率として1.00 - 0.01iを屈折率として入力した。

SALD-2100では出力される気泡径範囲も指定する必要がある。予備検討から気泡径分布全体が出力され、十分な分解能で気泡径分布を表記するために、気泡径範囲は5-300  $\mu\text{m}$ の範囲とし、この範囲を50分割で出力した。

また、測定された気泡径分布は体積基準の分布で表現される。本研究において気泡径分布は面積基準で表記をするためにSALD-2100で測定された体積基準の気泡径分布を面積基準の分布に変換した。予備検討から、変換する際の外れ値の処理として、体積基準で0.5%未満のものを0%とし、5  $\mu\text{m}$ 以下の気泡はないものとした。

気泡メディアン径はSALD-2100の測定結果からそれぞれの基準の気泡径分布に換算したデータから算出した。測定結果が対数で表記されるため常用対数による差分法を用いて算出した。用いた式をEq. 2.2に示す。

$$Z = \text{Log}_{10}(D_{i+1}) + \{ \text{Log}_{10}(D_i) - \text{Log}_{10}(D_{i+1}) \} \times \frac{50 - Q_{i+1}}{Q_i - Q_{i+1}} \quad (2.2)$$

$$D_{50} = 10^Z$$

$D_i$       Bubble diameter

$D_{50}$      Median bubble diameter

$Q_i$       Cumulative frequency

使用する SALD-2100 では気泡径分布を測定することは可能だが、気泡量を測定することはできない。そこで、生成した微細気泡の絶対量を推定するために、ガラスビーズを用いた散乱強度データから生成微細気泡量の推定を行った。ガラスビーズでの散乱強

度データは島津製作所から提供されたデータを用いた。提供データ条件を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Experimental conditions for estimation of microbubbles volume.

ガラスビーズ粒径 ( $\mu\text{m}$ )	60	30
水量 (mL)	250	
ガラスビーズ添加量 (mg)	600	200
ガラスビーズ密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	2.3	
散乱強度	810	682

レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-2100) では、散乱強度は濃度に比例する。そこで Table 2.1 からそれぞれの粒径において、同一濃度条件へ散乱強度の換算を行い、その散乱強度を用いて直線近似を行う。本実験において生成する微細気泡径は  $20\ \mu\text{m}$  から  $60\ \mu\text{m}$  程度であり、ガラスビーズの粒径と近いいため、直線近似が適用できるものとする。ガラスビーズ濃度が  $1.04\ \text{cm}^3/\text{L}$  の条件での直線式は次のようになる。

$$y = -41.2x + 3282 \quad (2.3)$$

$y$     Diffraction intensity  
 $x$     Particle diameter ( $\mu\text{m}$ )

これにより生成気泡量の推定が可能になった。

## 2.4 実験手順

微細気泡生成実験は以下の手順に従って行った。

- (1) ステンレスセルに高分子多孔質膜を設置し、O-ringとメッシュプレートで密閉した。
- (2) レーザー回折式粒度分布測定装置の電源を入れた。
- (3) レーザー回折式粒度分布測定装置の光軸と汚れのチェックを行った。
- (4) ステンレスセルに溶液を所定の位置まで満たした。
- (5) ステンレスセルの蓋を取り付け、レーザー回折式粒度分布測定装置と接続した。
- (6) ポンプでステンレスセル及びレーザー回折式粒度分布測定装置に所定の流量で溶液を流した。
- (7) レーザー回折式粒度分布測定装置の散乱強度平均値が50以下になるまで待った。
- (8) 散乱強度平均値が50以下になった時点でブランク測定を行った。
- (9) 窒素ボンベとステンレスセルを接続した。
- (10) 窒素ボンベのバルブを開け、所定の圧力に保った。

- (11) レーザー回折式粒度分布測定装置の散乱強度が一定になった時点で測定した。
- (12) 測定終了後、窒素ポンプのバルブを閉めた。
- (13) ステンレスセルとレーザー回折式粒度分布測定装置の接続を外した。
- (14) レーザー回折式粒度分布測定装置にイオン交換水を流し、散乱強度平均値が50以下になるまでライン及びフローセルを洗浄した。
- (15) 各装置の電源を落とした。

## 2.5 微細気泡生成実験条件

Fig. 2.2 の微細気泡生成装置を用いて微細気泡生成を行った際の実験条件をTable 2.2に示す。高分子多孔質膜は実験開始前にイオン交換水で十分濡らしてから使用し、液相は泡立って測定の妨げにならないように注意深く導入した。

Table 2.2 Experimental condition of microbubbles generation

細孔径 (μm)		0.025-0.22
膜	材質	硝酸セルロース, ポリカーボネート テフロン, ポリエーテルスルホン
	サイズ (mm)	47
	メーカー	Millipore, GE Osmonics Labstore
透過圧力 (kPa)		260-1700
液相流量 (mL/min)		100-480
液相		ドデシル硫酸ナトリウム
液相濃度 (mM)		2-32
ガス		N <sub>2</sub>
溶液温度 (°C)		17±1
メッシュ プレート	穴径 (mm)	0.8-1.0
	厚み (mm)	0.8-3.0
	材質	SUSまたはPEEK

## 2.6 微細気泡生成実験結果

微細気泡生成実験を行った結果を影響項目別に以下に示していく。実験は定常状態に達したと考えられる3回分の平均値を用いて結果を示している。また、気泡径分布、モード径、メディアン径などはすべて面積基準で表記している。第3章においてキャビテーション還元実験を行う際に、微細気泡を添加する。還元反応は気液界面で起こると考えられるので、微細気泡は気液界面、つまり表面積で考える必要がある。そこで、本章においても微細気泡は面積基準で表記することとした。

## 2.6.1 生成気泡に対する膜の細孔径の影響

### 2.6.1.1 膜の細孔径について

細孔径は膜において最も重要なパラメータである。本研究で用いている多孔質膜の場合、分離においては細孔径が分離性能に直接的に寄与し<sup>[4]</sup>、エマルジョンや気泡の生成においては生成エマルジョン径及び生成気泡径が細孔径と比例関係にある<sup>[1, 2, 5-9]</sup>。エマルジョン生成の場合、生成エマルジョン径が膜の細孔径の 2-10 倍であると報告されている<sup>[5]</sup>。これらの研究例から本研究においても膜の細孔径は微細気泡生成に大きく影響すると考えられる。そこで、細孔径の異なる膜を用いることで細孔径が生成気泡径に及ぼす影響について検討した。

### 2.6.1.2 実験条件

生成微細気泡に対する膜の細孔径の影響を検討するために行った実験の条件を Table 2.3 に示す。膜の細孔径が異なればガスが膜を透過するのに必要な圧力が異なるため、レーザー回折式粒度分布測定装置（SHIMADZU SALD-2100）で測定の際に、散乱強度が 500-1500 程度になる範囲の透過圧力で実験を行った。

Table 2.3 Experimental conditions with various membrane pore diameters

名称	NC0.025	PC0.05	PC0.1	NC0.22
細孔径 (μm)	0.025	0.05	0.1	0.22
材質	硝酸セルロース	ポリカーボネート	ポリカーボネート	硝酸セルロース
サイズ (mm)			47	
メーカー	Millipore	Millipore	GE Osmonics Labstore	Millipore
透過圧力 (kPa)	1600	1450	1000	260
液相流量 (mL/min)	300			
液相		ドデシル硫酸ナトリウム		
液相濃度 (mM)		8		
ガス		N <sub>2</sub>		
溶液温度 (°C)		17±1		
メッシュ 穴径 (mm)		1.0		
プレート 厚み (mm)		0.8		
材質		SUS		

### 2.6.1.3 実験結果

膜の細孔径を変えて生成した微細気泡の気泡径分布を Fig. 2.4 に示す。細孔径が小さければ、より微小な気泡が生成すると推測されたが、特に傾向は見られなかった。気泡径分布のピークの位置からは、膜の細孔径の順序に並んでいるわけではなかった。また、気泡径分布の幅に対しても膜の細孔径の大小による違いは確認できなかった。この原因としては膜の morphology の違いが考えられる。市販膜を用いているため膜の細孔径というパラメータは変化させることが出来るが、それ以外の膜に関するパラメータが同一に出来な

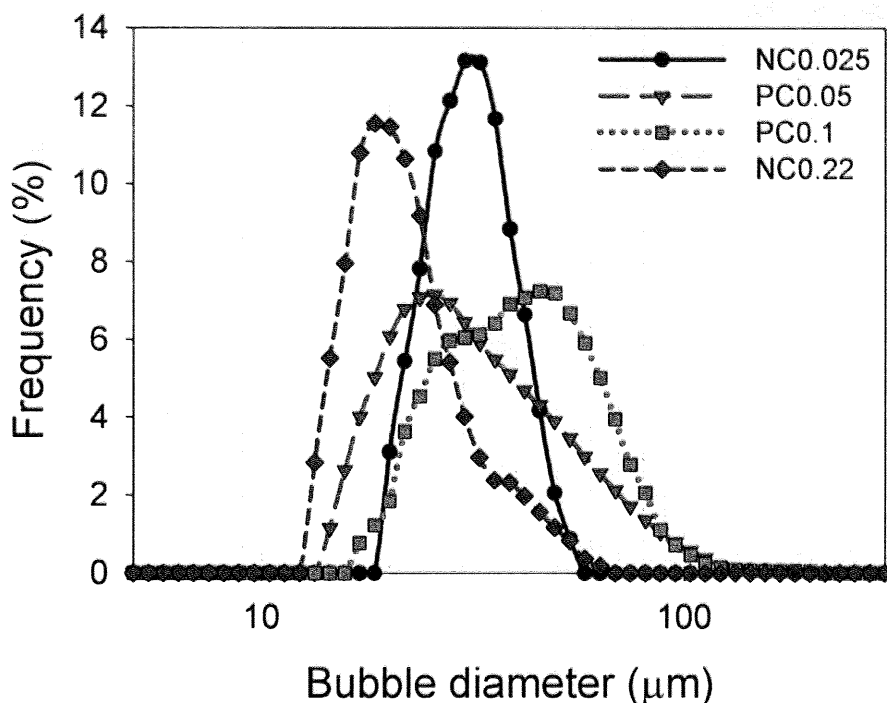


Fig. 2.4 Size distribution of microbubbles generated with various membrane pore diameters.  
transmembrane pressures 1600 kPa (NC0.025), 1450 kPa (PC0.05), 1000 kPa (PC0.1), 260 kPa  
(NC0.22), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

かった。それぞれの膜の材質や厚み、開口率などがメーカーだけでなく、同一メーカーのものでも膜により異なる。既往の文献で用いているガラス膜は同一の組成のものを用いており<sup>[1, 2, 5-9]</sup>、厚みや材質などのパラメータは一致させているため、結果が異なった可能性が考えられる。また、ガラス膜と比較して用いた高分子多孔質膜はハンドリングが良い半面、強度が弱く変形しやすいと考えられる。変形したために膜の細孔径が大きくなり、膜の細孔径による影響が確認できなかったのではないかと考えられる。

次に微細気泡の代表径としてそれぞれの膜の細孔径で生成した微細気泡メディアン径をプロットしたものを Fig. 2.5 に示す。

Fig. 2.5 から膜の細孔径と気泡メディアン径との関係は確認できなかった。膜の細孔径が小さくなれば、小さな気泡が生成するとの推測とは異なっており、どの条件でも 20  $\mu\text{m}$  から 40  $\mu\text{m}$  程度の微細気泡が生成した。これは膜の細孔径の範囲 (0.025-0.22  $\mu\text{m}$ ) と大きく異なる結果となった。この原因についても気泡径分布と同様、膜の morphology の違いや、膜の変形による細孔径の変化などが考えられる。

最後にそれぞれの条件でのモード径、メディアン径、幾何標準偏差を Table 2.4 に示す。

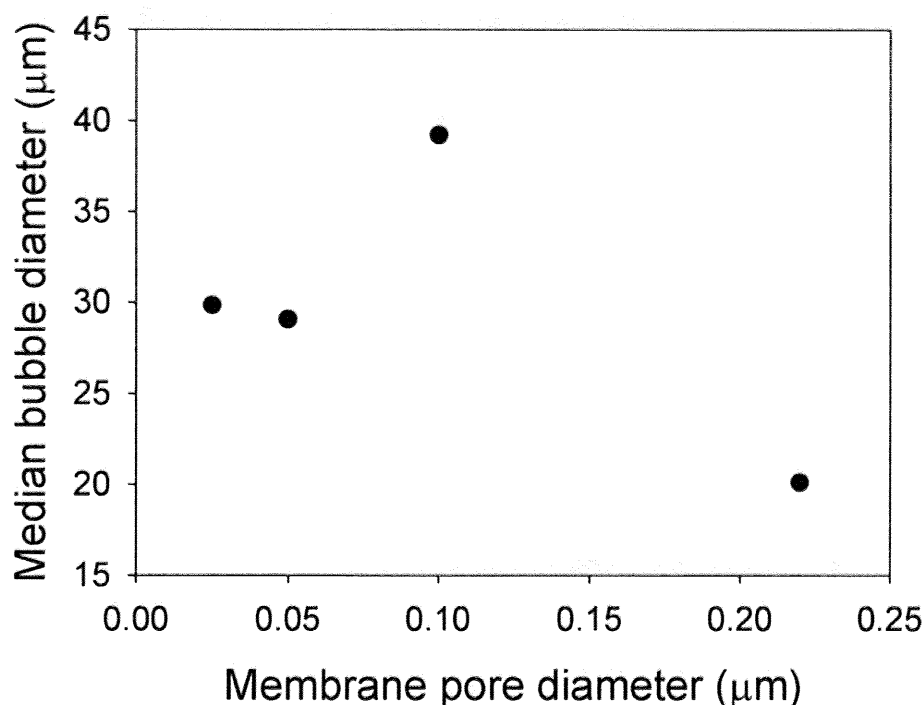


Fig. 2.5 Relationship between the membrane pore diameters and the median bubble diameter.  
Transmembrane pressures 1600 kPa (NC0.025), 1450 kPa (PC0.05), 1000 kPa (PC0.1), 260 kPa (NC0.22), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

Table 2.4 Characterization of microbubbles generated with various membrane pore diameters.  
Transmembrane pressures 1600 kPa (NC0.025), 1450 kPa (PC0.05), 1000 kPa (PC0.1), 260 kPa (NC0.22), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

名称	NC0.025	PC0.05	PC0.1	NC0.22
細孔径 (μm)	0.025	0.05	0.1	0.22
気泡モード径 (μm)	30.3	25.7	45.6	18.5
気泡メディアン径 (μm)	29.8	29.1	39.2	20.1
幾何標準偏差	1.27	1.50	1.56	1.28

Table 2.4 からやはり膜の細孔径と生成する微細気泡との関係は見出せなかった。細孔径が大きくなっても、モード径は必ずしも大きくはならず、これはメディアン径でも同様であった。NC0.025 や NC0.22 は幾何標準偏差として小さく、シャープな気泡径分布であるが、PC0.05 や PC0.1 はブロードな気泡径分布となった。より小さな気泡が生成すれば幾何標準偏差が小さくなるとは限らず、PC0.05 では生成する微細気泡のモード径及びメディアン径は小さいが、幾何標準偏差は大きい値となった。

#### 2.6.1.4 まとめ

既往の文献からは、膜の細孔径が微細気泡生成に対して最も影響を及ぼすと考えられ

たが、実験結果は大きく異なる結果となった。生成する微細気泡の気泡径分布、メディアン径、モード径、幾何標準偏差のどの指標に関しても、膜の細孔径を変化させることによる傾向は確認できなかった。これは細孔径以外の膜に関するパラメータが一致させられなかったことが原因として考えられる。それぞれの膜の材質や厚み、開口率などがメーカーだけでなく、同一メーカーのものでも膜により異なる。既往の文献で用いているガラス膜は同一の組成のものを用いており、厚みや材質などのパラメータは一致させているため、結果が異なった可能性が考えられる。また、ガラス膜と比較して用いた高分子多孔質膜はハンドリングが良い半面、強度が弱く変形しやすいと考えられる。特に使用した膜は本来、粒子のろ過やサンプリングのために用いられるものである。そのため高流速を実現するために非常に薄い。ろ過やサンプリングには薄く高流速が得られるものが適しているが、本実験のように気泡を生成する目的には最適ではないと考えられる。実際、実験で用いた後の膜を確認するとメッシュプレートに沿った変形が確認できた。これらの要因により、膜の細孔径が生成する微細気泡に与える影響について確認できなかったものと考えられる。

## 2.6.2 生成気泡に対する透過圧力の影響

### 2.6.2.1 透過圧力について

膜への操作条件として透過圧力も重要なパラメータとなる。G. T. Vladislavljovic et al. はガラス膜の一種である SPG 膜を用いてエマルジョンの径分布に対するパラメータの影響を検討した<sup>[6]</sup>。その中で透過圧力が高いほど生成エマルジョン径分布がブロードとなることが報告されている。これは透過圧力が低い条件ではエマルジョン生成に有効な細孔が少ないが、透過圧力が高くなれば、エマルジョン生成に有効な細孔が増加するためと結論づけている。I. Scherze et al. は MPG 膜を用いたエマルジョンの挙動について研究を行った<sup>[7]</sup>。この場合も透過圧力の増加と共に生成するエマルジョンの平均径が大きくなることが示されている。

膜を気体が透過するのに必要最低限の圧力は Bubble point pressure (BP) と呼ばれ、これを用いたバブルポイント法は膜の持つ細孔径を決定するための標準的な方法となっている。圧力と細孔径の関係は Laplace の式 (Eq. 2.4) によって与えられる<sup>[4]</sup>。

$$P_{BP} = \frac{4\gamma \cos \theta}{D_p} \quad (2.4)$$

$P_{BP}$  Bubble point pressure

$\gamma$  Gas/water phase interfacial tension

$\theta$  Contact angle between membrane surface and water phase

$D_p$  Membrane pore diameter

Eq. 2.3 に示されているように、液相／気相の界面張力が小さい場合には、BP を低下させることができる。よって、微細気泡生成実験では、界面活性剤の添加により表面張力

を下げることでBPを低下させ、より低圧での生成を行った。界面活性剤としてはドデシル硫酸ナトリウムを用いた。実験において与える透過圧力はBP以上となり、BPから透過圧力を変化させることで、透過圧力が生成する微細気泡に与える影響について検討した。

### 2.6.2.2 実験条件

生成気泡に対する透過圧力の影響を検討するために行った実験の条件をTable 2.5に示す。

Table 2.5 Experimental conditions with various transmembrane pressures

名称	NC0.025	NC0.22
細孔径 (μm)	0.025	0.22
材質	硝酸セルロース	
サイズ (mm)	47	
メーカー	Millipore	
透過圧力 (kPa)	1350-1700	260-400
液相流量 (mL/min)	300	
液相	ドデシル硫酸ナトリウム	
液相濃度 (mM)	8	
ガス	N <sub>2</sub>	
溶液温度 (°C)	17±1	
メッシュ プレート	穴径 (mm)	1.0
	厚み (mm)	0.8
	材質	SUS

### 2.6.2.3 実験結果

細孔径 0.025 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.025) と細孔径 0.22 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.22) を用いた場合の生成微細気泡径分布をそれぞれ Fig. 2.6、Fig. 2.7 に示す。Fig. 2.6 から透過圧力が大きくなれば、生成微細気泡径分布はシャープになることが確認できた。透過圧力が高くなるとガスの透過量が増加し、より連続的な微細気泡の生成状態となる。結果、均一な気泡が生成するためと考えられる。ただし、1600 kPa と 1700 kPa の 2 つの条件を比較すると、透過圧力の高い 1700 kPa は 1600 kPa よりブロードな気泡径分布を示し、逆の傾向であった。透過圧力が高すぎる場合には、膜がより変形しやすいため膜の細孔が広がった可能性と、低圧では透過していなかった細孔でもガスの透過が起こり、ブロードになる<sup>[5-7]</sup>可能性の 2 つが考えられる。気泡径分布のピークを与える位置は、透過圧力にほぼ関係なく、30 μm 前後で一定であった。一方、細孔径 0.22 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.22) を用いた Fig. 2.7 からは透過圧力が大きいほど、よりブロードな気泡径分布となる傾向が確認された。また、気泡径分布のピークを与える位置は透過圧力が大きいほど、ピークを与える位置も大きくなった。Fig. 2.6 と違う傾向が得られたのは、膜の細孔径による影響が考えられる。Eq. 2.4 から細孔径が大きいほど BP は小さくなるので、NC0.22 の方がより透過圧力に対する影響を受けやすいと考え



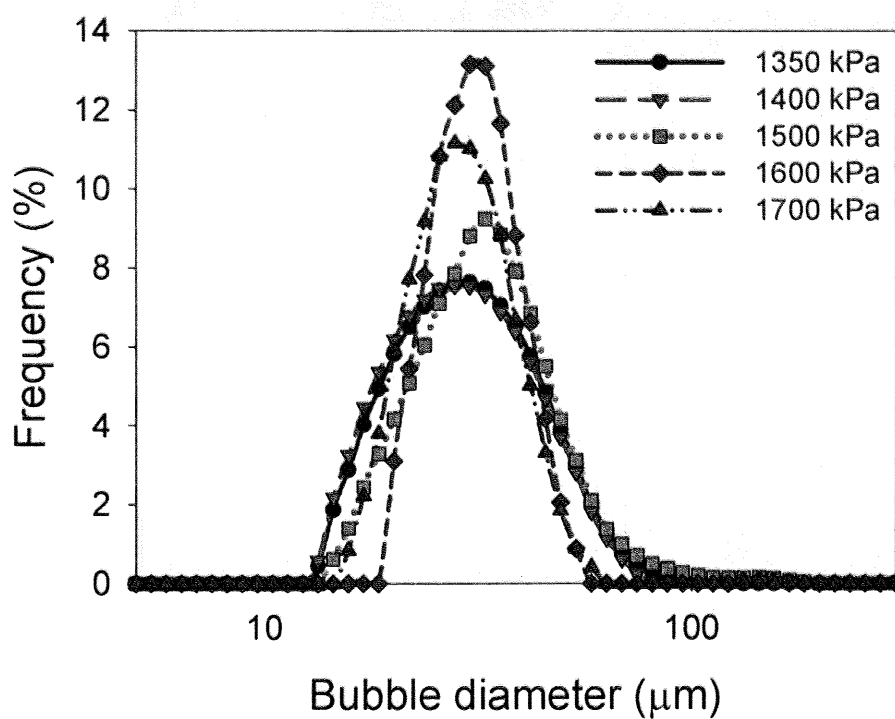


Fig. 2.6 Size distribution of microbubbles generated with various transmembrane pressures.  
Membrane pore diameter 0.025  $\mu\text{m}$  (NC0.025), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water  
phase 300 mL/min

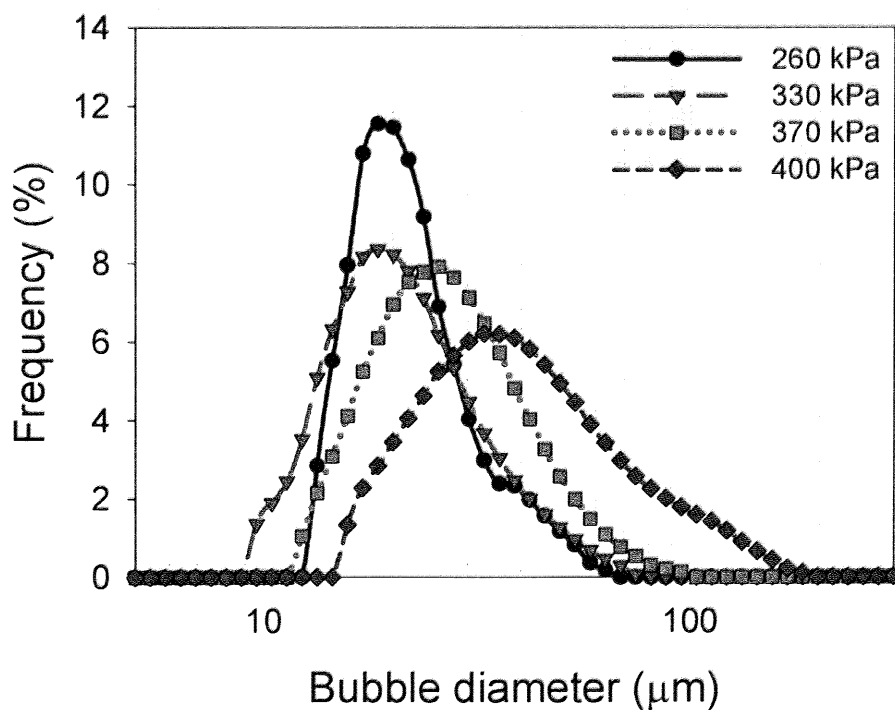


Fig. 2.7 Size distribution of microbubbles generated with various transmembrane pressures.  
Membrane pore diameter 0.22  $\mu\text{m}$  (NC0.22), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase  
300 mL/min

られる。低圧では透過していなかった細孔においてもガスが透過し始めるため、気泡径分布がブロードになったものと考えられる<sup>[5-7]</sup>。

次に細孔径  $0.025\ \mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.025) と細孔径  $0.22\ \mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.22) を用いた場合の気泡メディアン径をそれぞれ Fig. 2.8、Fig. 2.9 に示す。

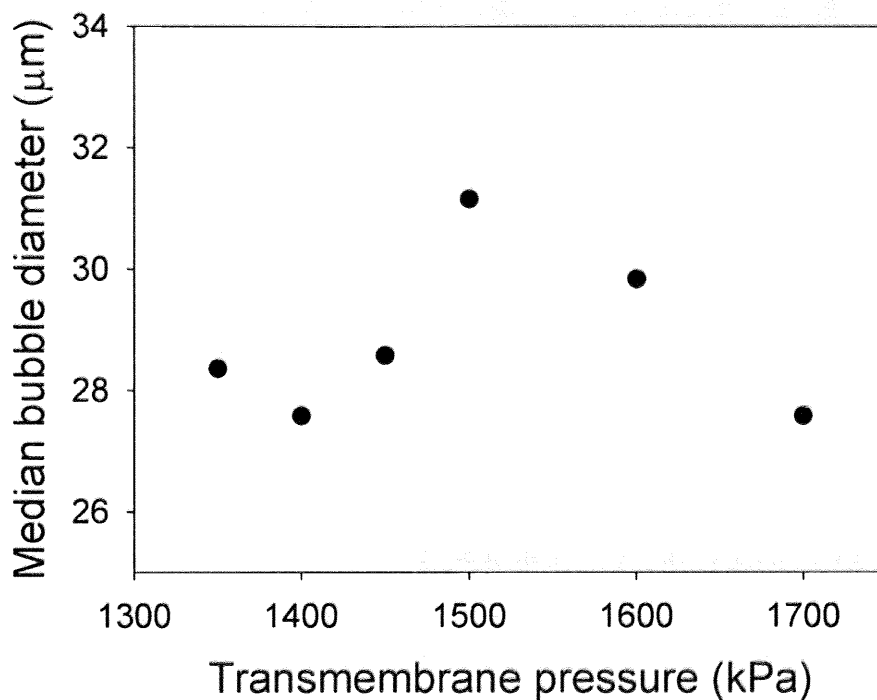


Fig. 2.8 Relationship between the transmembrane pressures and the median bubble diameter.  
Membrane pore diameter  $0.025\ \mu\text{m}$  (NC0.025), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water  
phase 300 mL/min

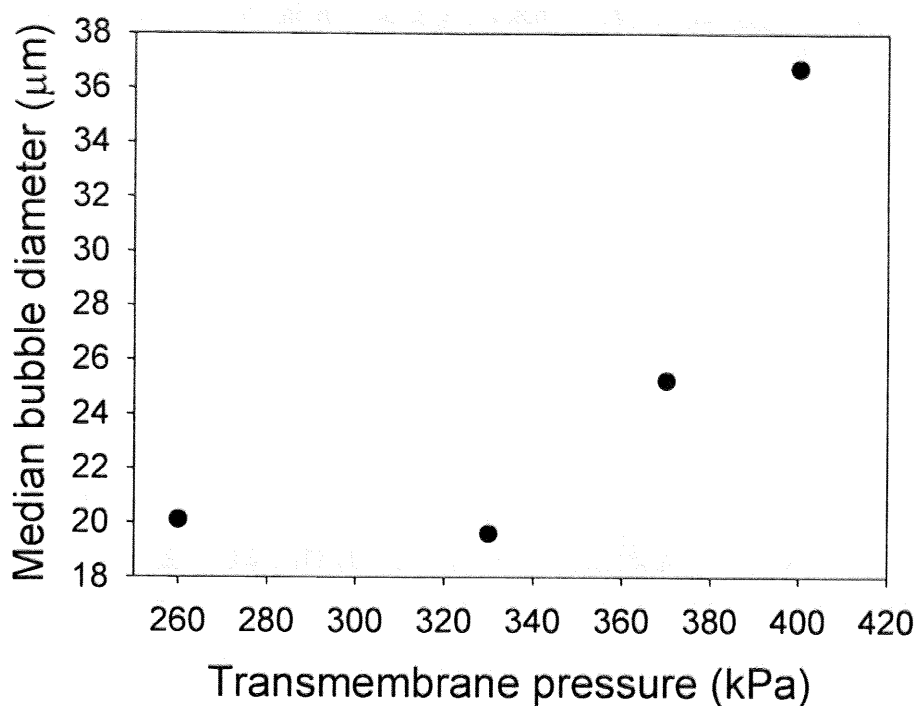


Fig. 2.9 Relationship between the transmembrane pressures and the median bubble diameter.

Membrane pore diameter 0.22  $\mu\text{m}$  (NC0.22), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

Fig. 2.8 からは生成気泡メディアン径と透過圧力との傾向は確認できなかった。久木崎らによるガラス膜を利用したナノバブルの生成では透過圧力が BP の 2 倍までの範囲であれば生成気泡に変化がない<sup>[1, 2]</sup>ことから、細孔径 0.025 $\mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.025) では BP が高いために、透過圧力の影響が出にくかったものと考えられる。

一方 Fig. 2.9 からは透過圧力が大きくなれば、生成する気泡メディアン径も大きくなることが確認できた。これは BP が低く、透過圧力の増加が影響を与えやすいためと考えられる。ガラス膜と比べて高分子多孔質膜が変形しやすいことと合わせて、顕著に影響を及ぼしたものと考えられる。

最後に細孔径 0.025  $\mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.025) と細孔径 0.22  $\mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.22) を用いた場合の生成微細気泡のモード径、メディアン径、幾何標準偏差をそれぞれ Table 2.6、Table 2.7 に示す。

Table 2.6 Characterization of microbubbles generated with various transmembrane pressures.

Membrane pore diameter 0.025 mm (NC0.025), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

透過圧力 (kPa)	1350	1400	1450	1500	1600	1700
気泡モード径 ( $\mu\text{m}$ )	30.3	27.9	30.3	32.9	30.3	27.9
気泡メディアン径 ( $\mu\text{m}$ )	28.4	27.6	28.6	31.2	29.8	27.6
幾何標準偏差	1.49	1.49	1.53	1.45	1.27	1.33

Table 2.7 Characterization of microbubbles generated with various transmembrane pressures.

Membrane pore diameter 0.22  $\mu\text{m}$  (NC0.22), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase

300 mL/min

透過圧力 (kPa)	260	330	370	400
気泡モード径 ( $\mu\text{m}$ )	18.5	18.5	25.7	32.9
気泡メディアン径 ( $\mu\text{m}$ )	20.1	19.6	25.2	36.7
幾何標準偏差	1.28	1.44	1.47	1.62

Table 2.6 からは透過圧力と生成する微細気泡との関係は確認できなかった。これは前述したが、膜の細孔径が小さいため BP が大きく、透過圧力の変化による影響が出にくかったものと考えられる。Table 2.7 からは、BP の小さい膜である細孔径 0.22  $\mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.22) を用いた場合には、透過圧力が生成する微細気泡に対する影響が確認できた。透過圧力が高ければ、気泡モード径、気泡メディアン径、幾何標準偏差は増加した。これは透過圧力を変化させると BP からの変化が大きいためこのように影響が確認できたものと考えられる。透過圧力を大きくすると、低圧ではガスの透過が起こっていなかった細孔でも透過が起こるようになり、生成する気泡径分布がブロードになる。そのため標準偏差が大きくなると考えられる。それに伴い、モード径、メディアン径も増大するものと考えられる。

#### 2.6.2.4 まとめ

透過圧力が生成する微細気泡に対して与える影響について検討した。透過圧力が大きくなると、生成する微細気泡のモード径、メディアン径、標準偏差は大きくなる傾向が確認された。しかし、この傾向は膜によって異なる。膜の細孔径が大きい場合は、BP が低く透過圧力の増加による影響が出やすい。一方、膜の細孔径が小さい場合は BP が大きく、透過圧力を変化させても BP からの変化率としては低くなる。そのため、透過圧力を変化させることによる微細気泡生成に対する影響は確認できなかった。ガラス膜と比較して高分子多孔質膜は変形しやすく、このことも影響している可能性が考えられる。

### 2.6.3 生成気泡に対する液相流量の影響

#### 2.6.3.1 液相流量について

液相流量が生成微細気泡に対して影響を与える可能性として次の二つが考えられる。一つ目は膜と液相の接触面において、液相の流れによるせん断力が気泡を脱離させる力として働くことである。エマルジョン生成においてはエマルジョンの成長過程で大きなせん断力を作用させることにより、微細なエマルジョン生成に寄与すると報告がある<sup>[5-7]</sup>。同様の現象が気泡に関してもある可能性が考えられる。もう一つの可能性としては生成した微細気泡が測定するまでのラインで運ばれる途中で、合一によって成長する

可能性である。気泡は溶液の密度と比較して小さいために浮力により浮上する。浮上する際に他の気泡と接触し、合一し成長する可能性がある。そこで、液相流量が生成する微細気泡に対する影響を検討した。

### 2.6.3.2 実験条件

生成気泡に対する液相流量の影響を検討するために行った実験の条件を Table 2.8 に示す。

Table 2.8 Experimental conditions with various flow rates of water phase

名称	NC0.025	NC0.22
細孔径 (μm)	0.025	0.22
材質	硝酸セルロース	
サイズ (mm)	47	
メーカー	Millipore	
透過圧力 (kPa)	1600	330
液相流量 (mL/min)	100-480	
液相	ドデシル硫酸ナトリウム	
液相濃度 (mM)	8	
ガス	N <sub>2</sub>	
溶液温度 (°C)	17±1	
メッシュ 穴径 (mm)	1.0	
プレート 厚み (mm)	0.8	
材質	SUS	

### 2.6.3.3 実験結果

細孔径 0.025 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.025) と細孔径 0.22 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.22) を用いた場合の液相流量を変化させた条件での生成微細気泡径分布をそれぞれ Fig. 2.10、Fig. 2.11 に示す。Fig. 2.10 をみると、液相流量が増加すると、気泡径分布のピークを与える位置は若干ではあるが小さい方へシフトした。これは液相流量の増加によってせん断力が大きくなり、気泡が成長する前に微細気泡を液相流れの中に取り込んだためと考えられる。この範囲の液相流量では、どれもシャープな気泡径分布をしており、液相で微細気泡を取り込んでから測定までのライン中での微細気泡の合一は防げているものと考えられる。この傾向は Fig. 2.11 でも同様であるが、生成する微細気泡の径が小さいためその影響は小さい。気泡径が小さい場合、液相流れを大きく変化させても微小な部分では大きな変化を及ぼさないため、このような結果になるものと考えられる。

次に細孔径 0.025 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.025) と細孔径 0.22 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.22) を用いて液相流量を変化させた場合の生成微細気泡メディアン径を合わせてプロットしたものを Fig. 2.12 に示す。細孔径 0.22 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.22)、液相流量 100 mL/min の条件のみ若干外れているが、他のすべての条件では液相流量が増加するに従い、生成気泡メディアン径は減少し、300 mL/min で最小値と

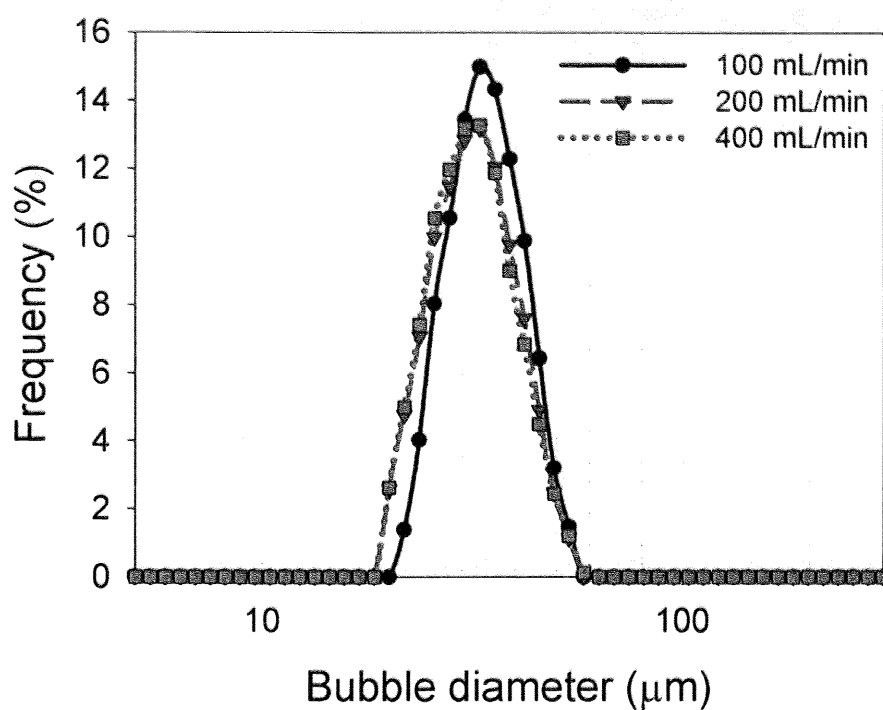


Fig. 2.10 Size distribution of microbubbles generated with various flow rates of water phase.  
 Membrane pore diameter 0.025  $\mu\text{m}$  (NC0.025), transmembrane pressure 1600 kPa, sodium dodecyl sulfate 8 mM

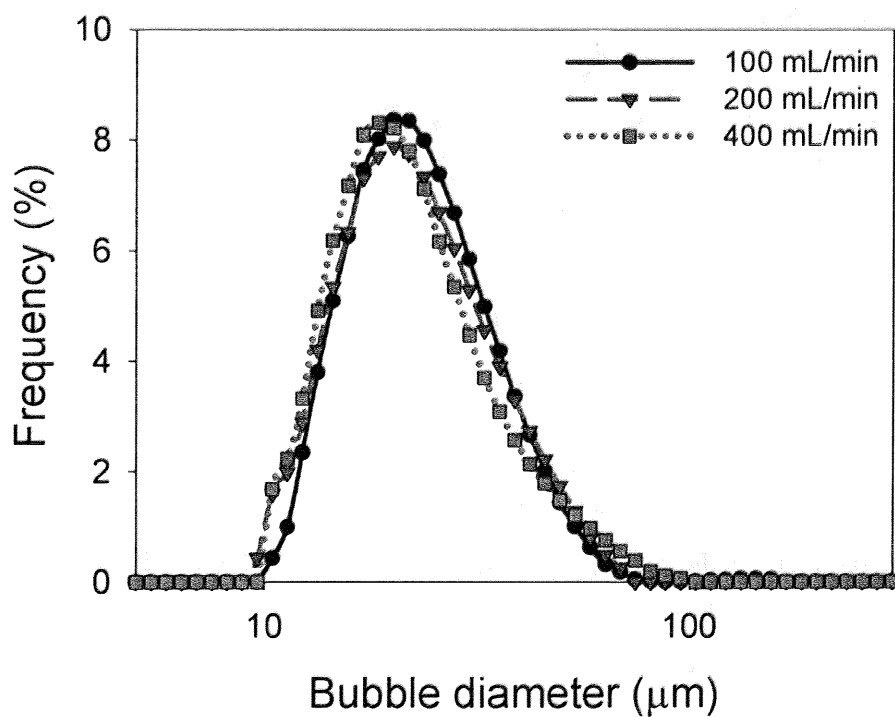


Fig. 2.11 Size distribution of microbubbles generated with various flow rates of water phase.  
 Membrane pore diameter 0.22  $\mu\text{m}$  (NC0.22), transmembrane pressure 330 kPa, sodium dodecyl sulfate 8 mM

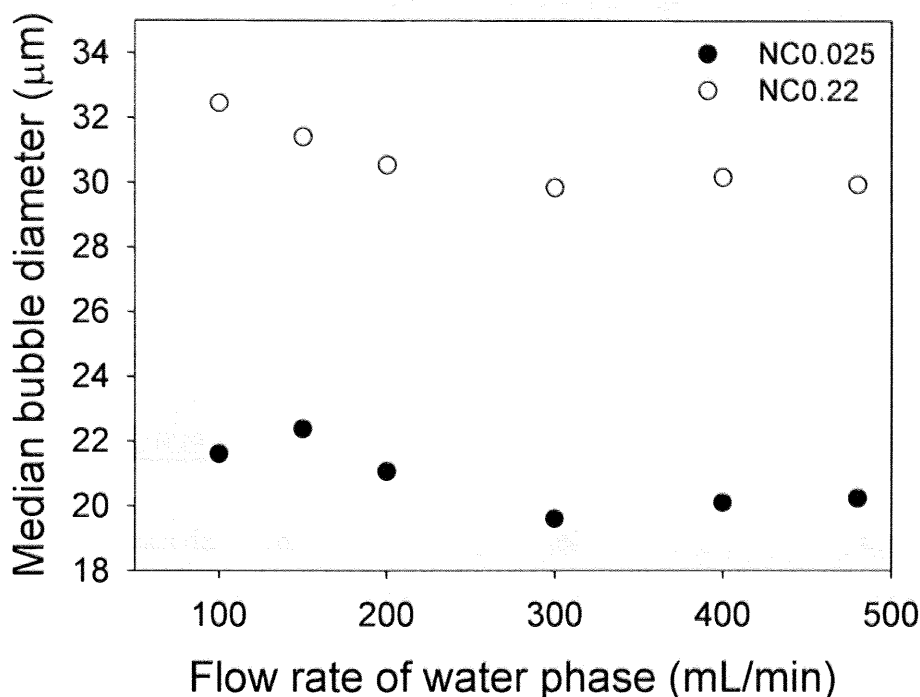


Fig. 2.12 Relationship between the flow rate of water phase and the median bubble diameter.

Membrane pore diameter 0.025 (NC0.025) and 0.22  $\mu\text{m}$  (NC0.22), transmembrane pressure 1600 kPa (NC0.025) and 330 kPa (NC0.22), sodium dodecyl sulfate 8 mM

なる。その後は液相流量を増加させても生成気泡メディアン径はほぼ横ばいとなる。これは気泡径分布のところでも述べたように、液相流量の増加に伴い、液相のせん断力が増加する。せん断力によって微細気泡は液相流れに取り込まれるが、せん断力が大きい場合はより早く微細気泡が液相流れの中に取り込まれ、成長する時間が少なくなるためと考えられる。液相流量が一定以上になると、十分早く液相流れの中に取り込まれるため、せん断力の増加が生成微細気泡径に寄与しなくなるものと考えられる。また、生成する微細気泡の径が小さいほど、液相のせん断力が影響しづらくなり、このような結果になったものと考えられる。

最後に細孔径 0.025  $\mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.025) と細孔径 0.22  $\mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.22) を用いた場合の液相流量を変化させた条件での生成微細気泡のモード径、メディアン径、幾何標準偏差をそれぞれ Table 2.9、Table 2.10 に示す。Table 2.9 と Table 2.10 から同様の傾向が確認される。傾向としては気泡モード径と気泡メディアン径は液相流量が増加すると、どちらも減少するが 300 mL/min 以上になるとほぼ変化しない。細孔径 0.025  $\mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.025) において液相流量が 100 mL/min から 300 mL/min に増加しているのにモード径が減少しないのはデータ処理の際の気泡径区分における分解能の問題と考えられる。メディアン径は差分をとって算出するため、より正確な値が算出できると考えられるが、モード径は区分に多少の幅がある

ためにこのような結果になったものと考えられる。幾何標準偏差は液相流量に特に影響を受けていることは確認されず、どの条件においても幾何標準偏差はほぼ変わらなかった。

Table 2.9 Characterization of microbubbles generated with various flow rates of water phase.  
Membrane pore diameter 0.025  $\mu\text{m}$  (NC0.025), transmembrane pressure 1600 kPa, sodium dodecyl sulfate 8 mM

液相流量 (mL/min)	100	150	200	300	400	480
気泡モード径 ( $\mu\text{m}$ )	32.9	32.9	32.9	30.3	32.9	32.9
気泡メディアン径 ( $\mu\text{m}$ )	32.4	31.4	30.5	29.8	30.2	29.9
幾何標準偏差	1.24	1.27	1.27	1.27	1.26	1.26

Table 2.10 Characterization of microbubbles generated with various flow rates of water phase.  
Membrane pore diameter 0.22  $\mu\text{m}$  (NC0.22), transmembrane pressure 330 kPa, sodium dodecyl sulfate 8 mM

液相流量 (mL/min)	100	150	200	300	400	480
気泡モード径 ( $\mu\text{m}$ )	20.1	21.8	20.1	18.5	18.5	18.5
気泡メディアン径 ( $\mu\text{m}$ )	21.6	22.4	21.1	19.6	20.1	20.2
幾何標準偏差	1.43	1.47	1.46	1.44	1.43	1.42

#### 2.6.3.4 まとめ

液相流量が生成する微細気泡に及ぼす影響について検討した。結果としては、液相流量が増加すると生成気泡径分布は小さい方へシフトし、分布の形としてはほぼ変化しなかった。気泡メディアン径及び気泡モード径は液相流量が増加するにつれて減少するが、液相流量が 300 mL/min 以上になると、その影響はほとんどなく気泡メディアン径及び気泡モード径としては変化しなかった。この結果は既往の文献と一致しており<sup>[1, 2, 5-7]</sup>、液相流れのせん断力の増加によるものと考えられる。しかし、本実験においては既往の文献のような完全な水平流ではないために影響は低いものと考えられる。また、生成する微細気泡の径が小さいほどその影響は少なかった。この結果も既往の文献と一致した<sup>[1, 2]</sup>。

### 2.6.4 生成気泡に対する膜の morphology の影響

#### 2.6.4.1 膜の morphology について

膜の morphology とは細孔径、膜の形状、材質など膜の物性のことである。多孔質膜においては細孔で膜としての特性が決まるため、材質は影響しないものと考えられる<sup>[4]</sup>。本研究において影響を及ぼすと考えられる要因としては、細孔径、形状、開口率が影響するものと考えられる。細孔径に関しては 2.6.1 において検討した。そこで細孔径がほぼ同じ膜を用いて、穴の形状の異なる膜を用いることによってその影響を検討した。Fig.



2.13 に使用する膜の写真を示す<sup>[10]</sup>。

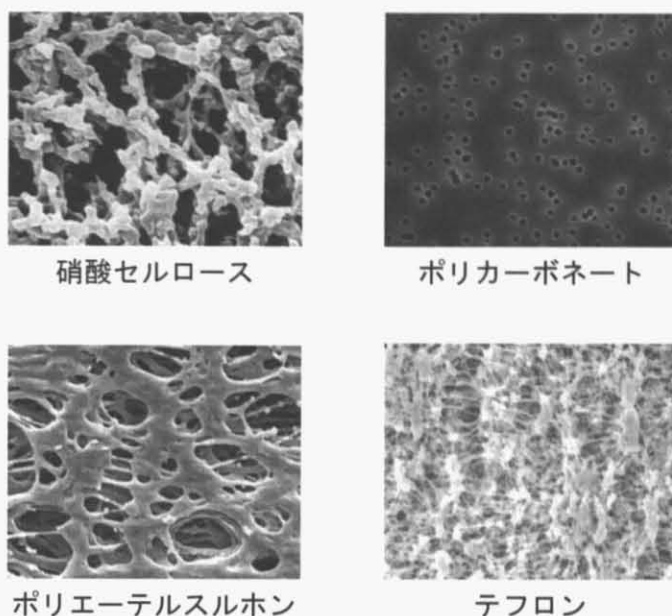


Fig. 2.13 Photographs of various membranes

#### 2.6.4.2 実験条件

生成気泡に対する膜の morphology の影響を検討するために行った実験の条件を Table 2.11 に示す。膜の細孔径を同様にするために 0.2-0.22  $\mu\text{m}$  の膜を用いた。透過圧力はそれぞれの膜によって異なるため、レーザー回折式粒度分布測定装置（SHIMADZU SALD-2100）での測定散乱強度が 1500 前後になる透過圧力で実験を行った。

Table 2.11 Experimental conditions with various membranes.

名称	NC0.22	PC0.2	PES0.22	PTEF0.2
細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.22	0.2	0.22	0.2
材質	硝酸セルロース	ポリカーボネート	ポリエーテルスルホン	テフロン
サイズ (mm)		47		
メーカー		Millipore		
透過圧力 (kPa)	330	490	400	260
液相流量 (mL/min)		300		
液相		ドデシル硫酸ナトリウム		
液相濃度 (mM)		8		
ガス		$\text{N}_2$		
溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		$17 \pm 1$		
メッシュ	穴径 (mm)	1.0		
プレート	厚み (mm)	0.8		
	材質	SUS		

### 2.6.4.3 実験結果

細孔径  $0.22\ \mu\text{m}$  の硝酸セルロース膜 (NC0.22)、細孔径  $0.2\ \mu\text{m}$  のポリカーボネート膜 (PC0.2)、細孔径  $0.22\ \mu\text{m}$  のポリエーテルスルホン膜 (PES0.22)、細孔径  $0.2\ \mu\text{m}$  のテフロン膜 (PTFE0.2) を用いた場合の生成微細気泡径分布をそれぞれ Fig. 2.14 に、それぞれの気泡メディアン径をプロットしたものを Fig. 2.15 に示す。Fig. 2.14 からは膜の morphology の違いによって、気泡径分布のピークを与える位置が異なることが明らかになった。気泡径分布に関してはどの膜でも特に分布の幅に違いがあるわけではなかった。細孔径  $0.2\ \mu\text{m}$  のポリカーボネート膜 (PC0.2) はトラックエッチングと呼ばれる製法であり、電子線照射によって細孔を作っている。そのため、シャープな気泡径分布が得られると推測される。しかし結果としては、他の膜と比較して気泡径分布に影響を与えるわけではなかった。

Fig. 2.15 からは生成する微細気泡のメディアン径に対して最大で  $5\ \mu\text{m}$  程度の違いがあった。小さな微細気泡を生成する膜は Fig. 2.13 の写真から開口率が大いと考えられる膜であった。膜の変形による細孔径の拡大がそれぞれの膜で考えられる。テフロンは材質として強度が高いので、細孔径の拡大が抑えられるかと推測されたが、結果としては特に傾向は見られなかった。

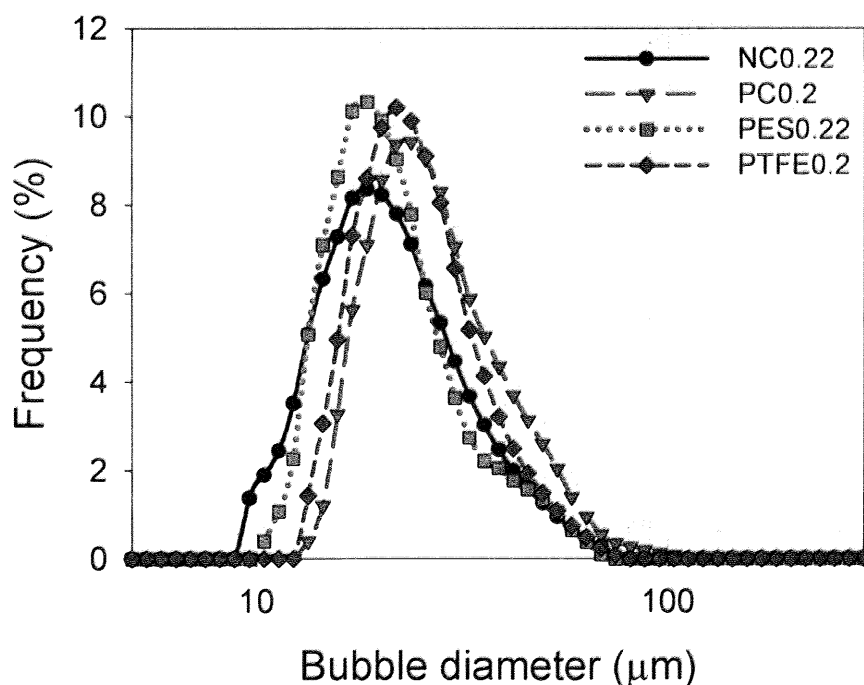


Fig. 2.14 Size distribution of microbubbles generated with various membranes.

Membrane pore diameter  $0.2\ \mu\text{m}$  (PC0.2, PTFE0.2) and  $0.22\ \mu\text{m}$  (NC0.22, PES0.22), transmembrane pressure 330 kPa (NC0.22), 490 kPa (PC0.2), 400 kPa (PES0.22) and 260 kPa (PTFE0.2), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

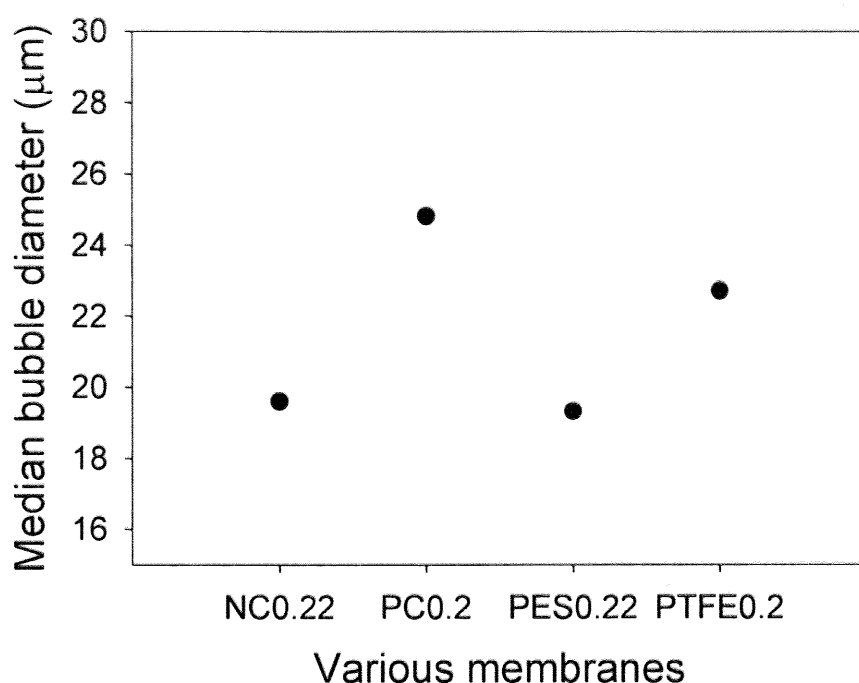


Fig. 2.15 Relationship between the various membranes and the median bubble diameter.

Membrane pore diameter 0.2μm (PC0.2, PTFE0.2) and 0.22 μm(NC0.22, PES0.22), transmembrane pressure 330 kPa (NC0.22), 490 kPa (PC0.2), 400 kPa (PES0.22) and 260 kPa (PTFE0.2), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

最後に細孔径 0.22 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.22)、細孔径 0.2 μm のポリカーボネート膜 (PC0.2)、細孔径 0.22 μm のポリエーテルスルホン膜 (PES0.22)、細孔径 0.2 μm のテフロン膜 (PTFE0.2) を用いた場合の生成微細気泡のモード径、メディアン径、幾何標準偏差をそれぞれ Table 2.12 に示す。膜によって生成微細気泡のモード径、メディアン径は異なるが、約 20 mm 前後であった。幾何標準偏差は細孔径 0.22 μm の硝酸セルロース膜 (NC0.22) が若干大きい、それ以外の膜ではほぼ同じとなった。

Table 2.12 Characterization of microbubbles generated with various membranes.

Membrane pore diameter 0.2μm (PC0.2, PTFE0.2) and 0.22 μm(NC0.22, PES0.22), transmembrane pressure 330 kPa (NC0.22), 490 kPa (PC0.2), 400 kPa (PES0.22) and 260 kPa (PTFE0.2), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

名称	NC0.22	PC0.2	PES0.22	PTFE0.2
材質	硝酸セルロース	ポリカーボネート	ポリエーテルスルホン	テフロン
気泡モード径(μm)	18.5	23.7	18.5	21.8
気泡メディアン径(μm)	19.6	24.8	19.3	22.7
幾何標準偏差	1.44	1.36	1.33	1.34

#### 2.6.4.4 まとめ

膜の morphology の違いが生成微細気泡に及ぼす影響について検討した。結果としては、膜が異なれば生成する微細気泡の径は最大で約 5  $\mu\text{m}$  程度の違いがあることが分かった。高分子膜では圧力によって変形するため、強度のあるテフロン膜であればその影響が少ないことが考えられたが、そういった傾向は見られなかった。透過圧力一定条件では違う傾向が確認できたかもしれないが、膜の morphology が異なるため、Eq. 2.3 のラプラスの式から算出される BP とは異なる。そのために同一の条件を実現することが困難であった。

#### 2.6.5 生成気泡に対するメッシュプレートの影響

##### 2.6.5.1 メッシュプレートについて

本研究で用いている平膜状の高分子多孔質膜は強度が低いため、よほどの低圧でなければそれ自身で圧力に耐えることは困難である。そのため、支持体としてメッシュプレートを用いる。高圧の条件で高分子膜を支持するためにはメッシュの穴径を小さくすることが考えられる。しかし、穴を小さくするとメッシュの穴自身が膜の働きをして、生成微細気泡に影響を与えることが考えられる。また、メッシュの材質も影響を及ぼす可能性がある。気泡は金属などには付着しやすく、付着することで微細気泡の合一を促進することが考えられる。そこで、メッシュプレートが生成気泡に及ぼす影響について検討した。

##### 2.6.5.2 実験条件

用いたメッシュプレートを Fig. 2.16 と Fig. 2.17 に示す。Fig. 2.16 のメッシュプレートは材質が SUS であり、2 mm ピッチで直径 1.0 mm の穴が斜線部分に開いている。メッシュ状の部分は厚みが 0.8 mm となっている。Fig. 2.17 のメッシュプレートは材質が SUS と PEEK の 2 種類であり、2 mm ピッチで直径 0.8 mm の穴が斜線部分に開いている。厚みは 3 mm となっている。生成微細気泡に対してメッシュプレートの影響を検討するために行った実験の条件を Table 2.13 に示す。

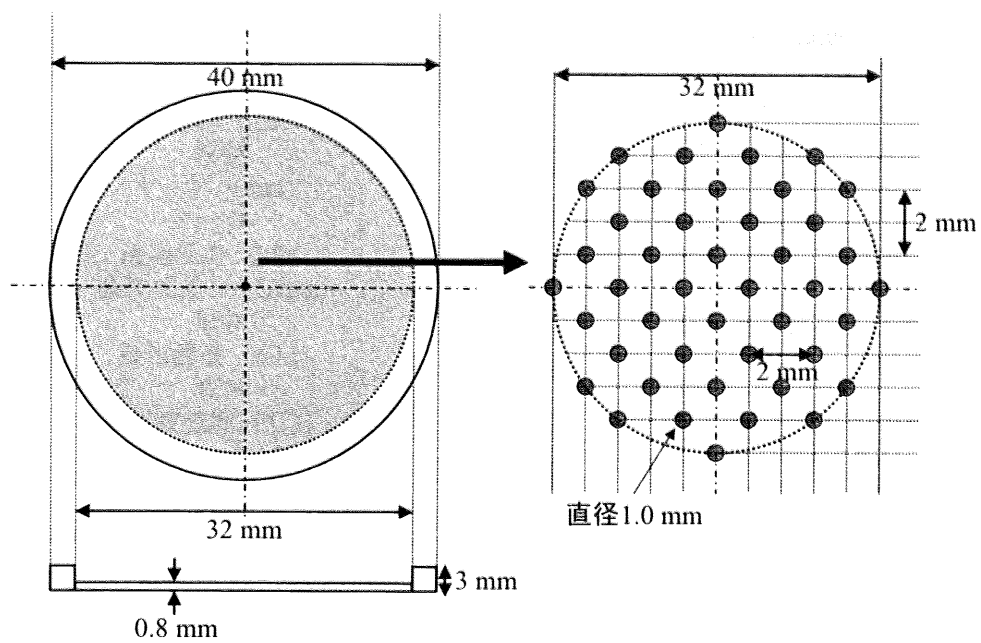


Fig. 2.16 SUS Mesh plate with 1.0 mm pore diameter.

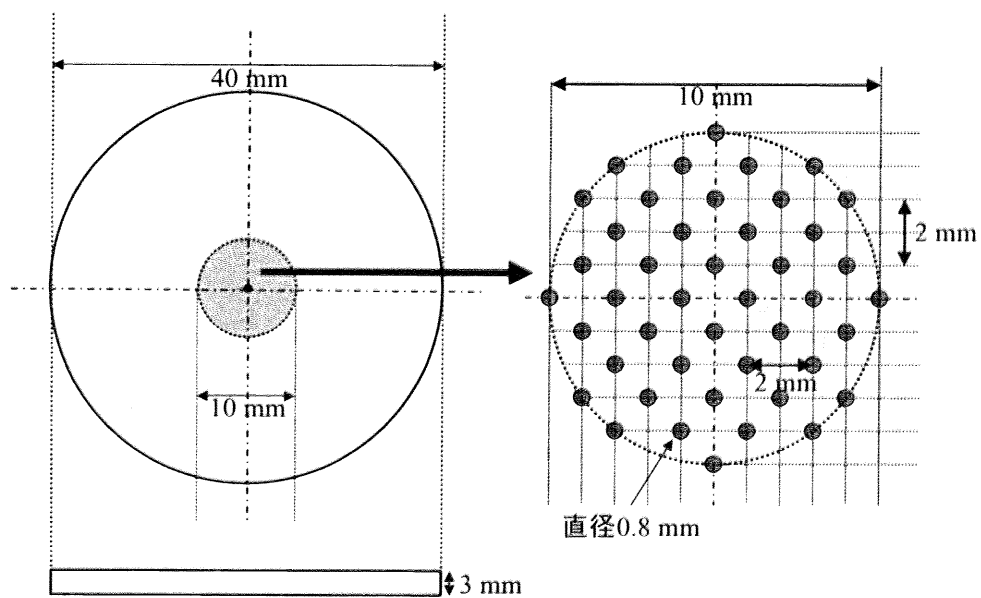


Fig. 2.17 SUS and PEEK Mesh plate with 0.8 mm pore diameter.

Table 2.13 Experimental conditions with various mesh plates.

名称	PC0.1-m1.0	PC0.1-m0.8	PC0.1-p0.8
細孔径 ( $\mu\text{m}$ )		0.1	
材質		ポリカーボネート	
サイズ (mm)		47	
メーカー		GE Osmonics Labstore	
透過圧力 (kPa)	1000	1400	1400
液相流量 (mL/min)		300	
液相		ドデシル硫酸ナトリウム	
液相濃度 (mM)		8	
ガス		$\text{N}_2$	
溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		$17 \pm 1$	
メッシュ プレート	穴径 (mm)	0.8	0.8
	厚み (mm)	3.0	3.0
	材質	SUS	PEEK

穴径が 1.0 mm のメッシュプレートでは膜破損のために、透過圧力が 1000 kPa までしか圧力を高められない。よって参考データとなる。SUS と PEEK の穴径が 0.8 mm のものは穴の数、位置ともに同一であるので、同一圧力の 1400 kPa で実験を行った。

### 2.6.5.3 実験結果

生成微細気泡に対してメッシュプレートの影響を検討するために行った実験の気泡径分布を Fig. 2.18 に、生成気泡メディアン径をプロットしたものを Fig. 2.19 に示す。

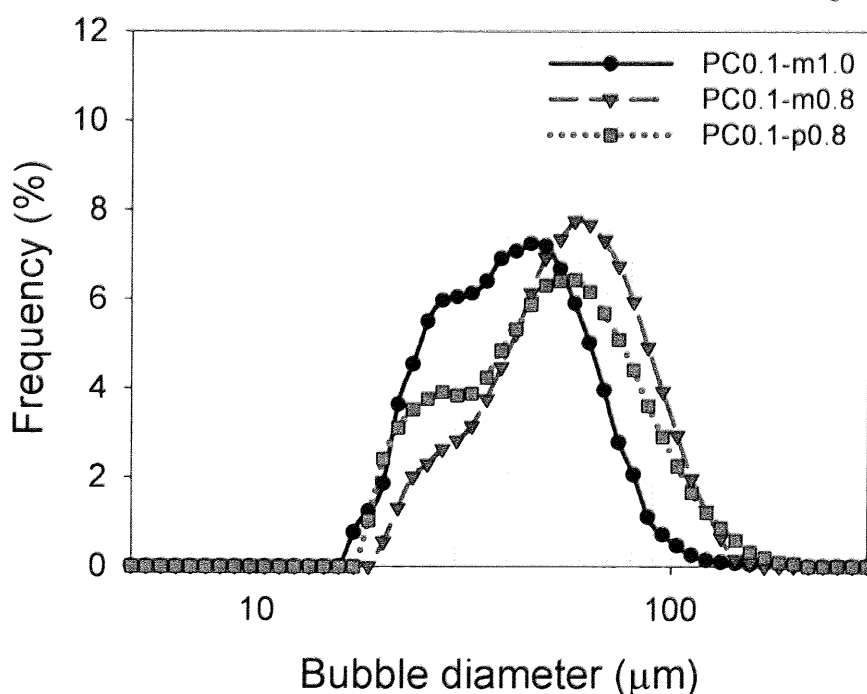


Fig. 2.18 Size distribution of microbubbles generated with various mesh plates.

Membrane pore diameter 0.1  $\mu\text{m}$  (PC0.1), transmembrane pressure 1000 kPa (PC0.1-m1.0) and 1400 kPa (PC0.1-m0.8, PC0.1-p0.8), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

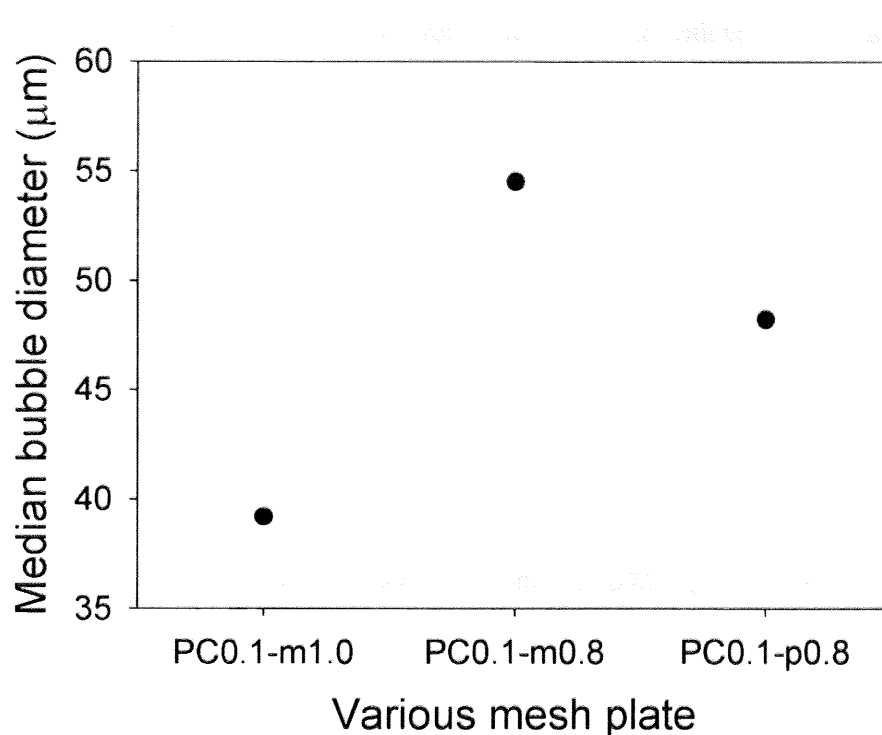


Fig. 2.19 Relationship between the various mesh plates and the median bubble diameter.

Membrane pore diameter 0.1 μm (PC0.1), transmembrane pressure 1000 kPa (PC0.1-m1.0) and 1400 kPa (PC0.1-m0.8, PC0.1-p0.8), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

Fig. 2.18 の結果からはメッシュプレートが気泡生成に影響を及ぼしていることが確認できた。穴径 1.0 mm と穴径 0.8 mm の SUS メッシュプレートでは圧力とメッシュプレートの厚みが異なるため、影響に関して論じることができないが、より整った気泡径分布が得られた。穴径が 0.8 mm で厚みが 3.0 mm の SUS と PEEK のメッシュプレートを比較すると、SUS の方がより整った微細気泡が生成されているが、気泡径分布でピークを与える位置は大きい方へシフトしている。PEEK では気泡径分布が整っていないが、より微細な気泡が生成していることが確認できる。これは SUS と PEEK で比較したとき、SUS の方がより気泡との親和性がよく、メッシュプレートに微細気泡が付着し合一しているためと考えられる。PEEK でも合一はされているが、その影響は SUS に比較して小さいことが考えられる。

Fig. 2.19 をみると、生成する気泡メディアン径は大きく変化することが確認できる。SUS と PEEK ではやはり PEEK の方が微細気泡の合一を抑えることができるものと考えられる。

最後にメッシュプレートを変えた場合の生成微細気泡のモード径、メディアン径、幾何標準偏差をそれぞれ Table 2.14 に示す。参考として透過圧力の条件は違うが、異なるメッシュプレートを用いた場合の生成微細気泡のモード径、メディアン径、幾何標準偏差も合わせて示す。

Table 2.14 Characterization of microbubbles generated with various membranes.

Membrane pore diameter 0.1  $\mu\text{m}$  (PC0.1), transmembrane pressure 1000 kPa (PC0.1-m1.0) and 1400 kPa (PC0.1-m0.8, PC0.1-p0.8), sodium dodecyl sulfate 8 mM, flow rate of water phase 300 mL/min

名称	PC0.1-m1.0	PC0.1-m0.8	PC0.1-p0.8
気泡モード径 ( $\mu\text{m}$ )	45.6	58.3	58.3
気泡メディアン径 ( $\mu\text{m}$ )	39.2	54.5	48.2
幾何標準偏差	1.56	1.62	1.79

Table 2.14 をみると材質が SUS と PEEK で異なるにもかかわらず、気泡モード径が同じ値となっている。これは面積基準での気泡径分布なので、径が大きいものに分布が強く影響を受けることと、大きな気泡に対する粒子径区分が粗いためと考えられる。気泡メディアン径からは PEEK を用いた方がより小さな気泡を生成できるが、SUS を用いた方が生成する気泡がより合一しやすいために整った気泡分布となるため、幾何標準偏差としては SUS の方が小さくなった。

#### 2.6.5.4 まとめ

高分子膜の支持体であるメッシュプレートとの生成微細気泡に与える影響について検討した。結果としてはメッシュプレートの違いによって生成した微細気泡が合一していることが示唆された。SUS と PEEK では SUS の方が気泡との親和性が高いため、より合一していると考えられる。透過圧力とメッシュプレートの厚みが異なるため、詳細な議論はできないが、厚みも影響を及ぼす可能性が考えられる。

### 2.6.6 生成気泡に対する界面活性剤濃度の影響

#### 2.6.6.1 界面活性剤濃度について

界面活性剤の添加は液相の表面張力を下げる。表面張力を下げることで Eq. 2.3 から分かるように、BP が低下する。このことから考えると、界面活性剤の濃度は BP の低下に寄与するだけで、生成する微細気泡には影響を及ぼさないことが考えられる。既往の研究から界面活性剤の濃度は一定量以上であれば、生成する気泡に対して影響を及ぼさないと報告されている<sup>[1, 2]</sup>。そこで、本節では界面活性剤の濃度が生成する微細気泡に対して影響を及ぼすのかを検討した。界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 臨界ミセル濃度 8 mM<sup>[11]</sup>) を用いて濃度を変化させることで、界面活性剤濃度が生成微細気泡に与える影響について検討した。

#### 2.6.6.2 実験条件

界面活性剤濃度の生成微細気泡に対する影響を検討するために行った実験の条件を Table 2.15 に示す。



Table 2.15 Experimental conditions with various concentrations of sodium dodecyl sulfate.

名称	NC0.025	PC0.1
細孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.025	0.1
材質	硝酸セルロース	ポリカーボネート
サイズ (mm)	47	
メーカー	Millipore	GE Osmonics Labstore
透過圧力 (kPa)	1350-1600	1400
液相流量 (mL/min)	300	
液相	ドデシル硫酸ナトリウム	
液相濃度 (mM)	8-32	
ガス	$\text{N}_2$	
溶液温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$17 \pm 1$	
メッシュ	穴径 (mm)	0.8
プレート	厚み (mm)	3.0
	材質	SUS

### 2.6.6.3 実験結果

生成微細気泡に対して界面活性剤の影響を検討するために細孔径 $0.025 \mu\text{m}$ の硝酸セルロース膜を用いた場合の気泡径分布をFig. 2.20とFig. 2.21に示す。

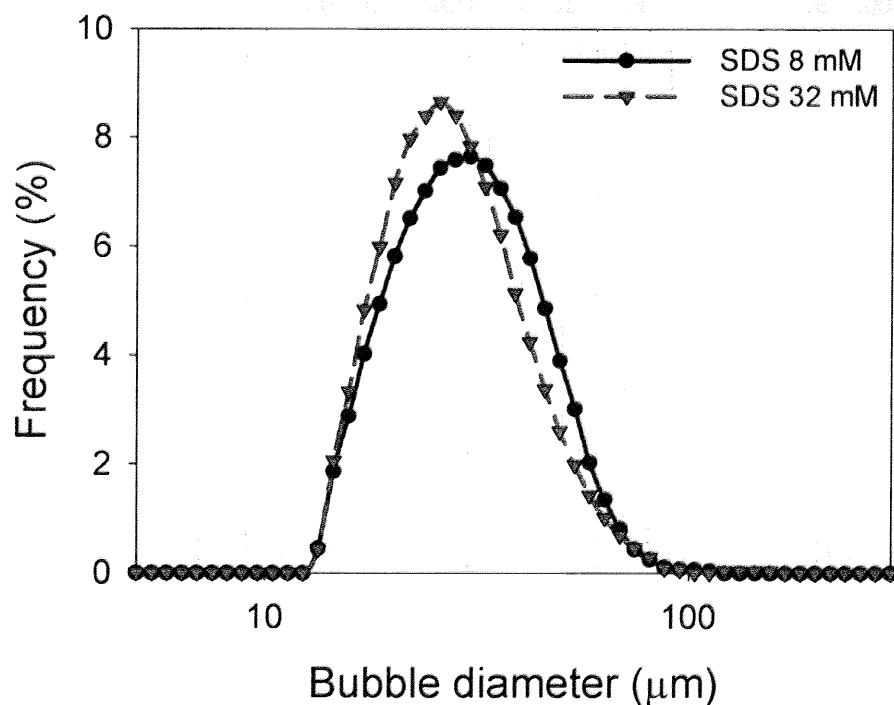


Fig. 2.20 Size distribution of microbubbles generated with various concentrations of sodium dodecyl sulfate. Membrane pore diameter  $0.025 \mu\text{m}$  (NC0.025), transmembrane pressure 1350 kPa, flow rate of water phase 300 mL/min

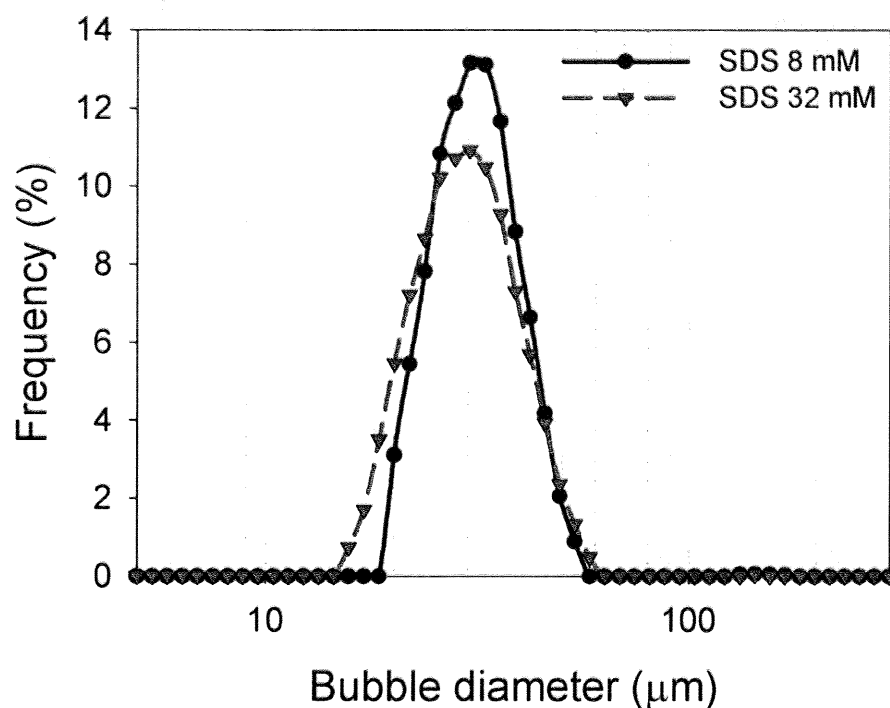


Fig. 2.21 Size distribution of microbubbles generated with various concentrations of sodium dodecyl sulfate. Membrane pore diameter 0.025 μm (NC0.025), transmembrane pressure 1600 kPa, flow rate of water phase 300 mL/min

Fig. 2.20 と Fig. 2.21 からはドデシル硫酸ナトリウムの濃度が高くなった場合に、若干気泡径分布のピークを与える位置が小さくなった。一方、分布の幅に関して傾向は確認できなかった。ドデシル硫酸ナトリウムは表面張力を低下させるために用いており、どちらの濃度でも臨界ミセル濃度（8 mM）以上であるため、表面張力としては同一条件であると考えられる。

細孔径 0.1 μm のポリカーボネート膜、支持体として厚み 3.0 mm、穴径 0.8 mm のメッシュプレートを用いて行った場合の気泡径分布を Fig. 2.22 に示す。Fig. 2.22 では Fig. 2.20 や Fig. 2.21 での結果と異なり、ドデシル硫酸ナトリウムの濃度の増加が大きく気泡径分布に影響を及ぼす結果となった。気泡径分布のピークを与える位置は大きく微小方向にシフトし、その変化量は 30 μm 近くにもなった。2.6.5 においてメッシュプレートが生成する微細気泡に与える影響について検討したが、気泡の合一の可能性が示唆された。ドデシル硫酸ナトリウムの濃度増加により、メッシュプレートでの合一が防がれたものと考えられる。次にそれぞれの条件での気泡メディアン径を合わせてプロットしたものを Fig. 2.23 に示す。Fig. 2.22 をみると、界面活性剤濃度が増加することでどの条件においても気泡メディアン径が減少することが明らかとなった。

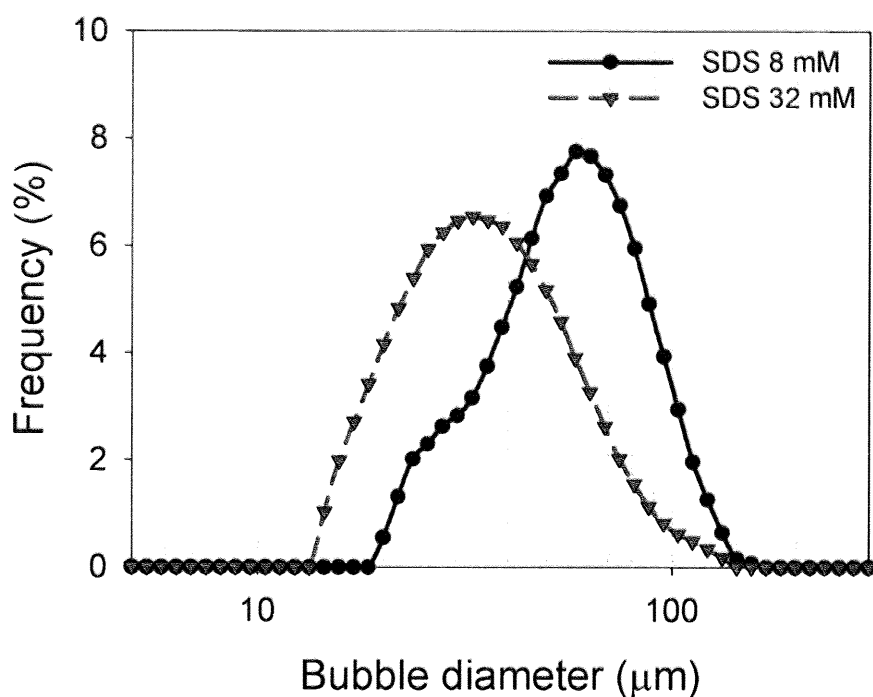


Fig. 2.22 Size distribution of microbubbles generated with various concentrations of sodium dodecyl sulfate. Membrane pore diameter 0.1  $\mu\text{m}$  (PC0.1), transmembrane pressure 1400 kPa, mesh plate thickness 3.0 mm, hole diameter 0.8 mm, flow rate of water phase 300 mL/min

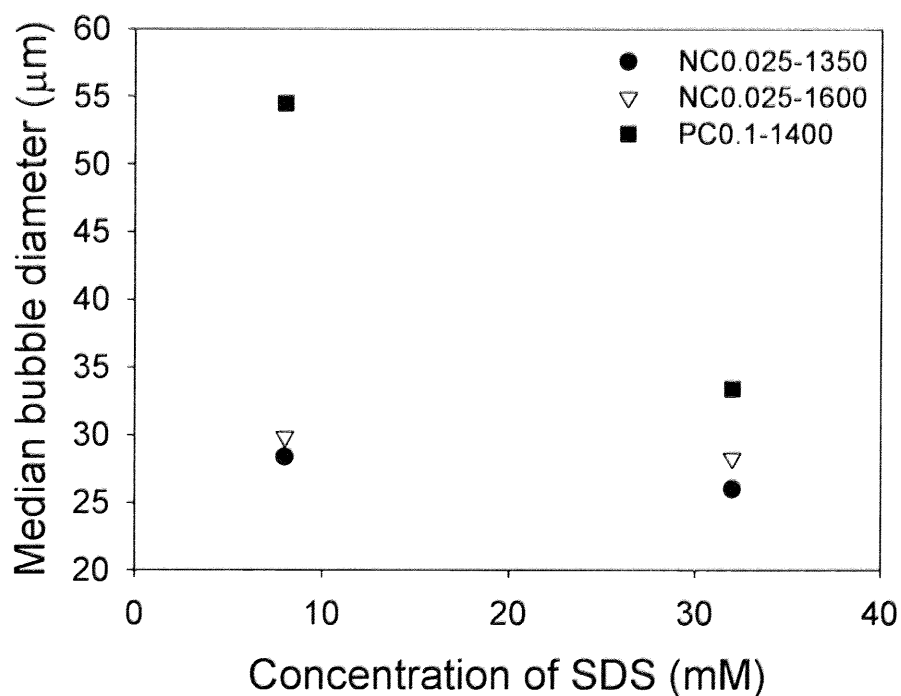


Fig. 2.22 Relationship between the concentration of sodium dodecyl sulfate and median bubble diameter. Membrane pore diameter 0.025  $\mu\text{m}$  (NC0.025) and 0.1  $\mu\text{m}$  (PC0.1-m0.8), transmembrane pressure 1350 kPa (NC0.025), 1600 kPa (NC0.025), 1400 kPa (PC0.1-m0.8), flow rate of water phase 300 mL/min

最後にそれぞれの条件における気泡モード径、気泡メディア径、幾何標準偏差を Table 2.16 に示す。

Table 2.16 Characterization of microbubbles generated with various concentrations of sodium dodecyl sulfate. Membrane pore diameter 0.025  $\mu\text{m}$  (NC0.025) and 0.1  $\mu\text{m}$  (PC0.1-m0.8), transmembrane pressure 1350 kPa (NC0.025), 1600 kPa (NC0.025), 1400 kPa (PC0.1-m0.8), flow rate of water phase 300 mL/min

名称	NC0.025- 1350 (SDS 8 mM)	NC0.025- 1350 (SDS 32 mM)	NC0.025- 1600 (SDS 8mM)	NC0.025- 1600 (SDS 32mM)	PC0.1-m0.8- 1400 (SDS 8 mM)	PC0.1-m0.8- 1400 (SDS 32 mM)
気泡モード径 ( $\mu\text{m}$ )	30.3	25.7	30.3	30.3	58.3	32.9
気泡メディア径 ( $\mu\text{m}$ )	28.4	26.0	29.8	28.3	54.5	33.4
幾何標準偏差	1.49	1.42	1.27	1.34	1.62	1.59

気泡モード径、気泡メディア径ともにドデシル硫酸ナトリウム濃度の増加と共に減少した。幾何標準偏差に関して傾向は確認できなかった。

#### 2.6.6.4 まとめ

界面活性剤の生成する微細気泡に対する影響を検討した。界面活性剤の濃度が臨界ミセル濃度以上で表面張力が十分低下していても、界面活性剤の濃度が増加すれば、生成する微細気泡は微小方向にシフトした。生成する微細気泡に対して影響をより及ぼしやすいと考えられる穴径を小さく、厚みがあるメッシュプレートを用いた場合には、微小方向へのシフト量が大きくなり、その影響が顕著に確認された。ドデシル硫酸ナトリウムは単純に表面張力の低下をさせるだけでなく、支持体の表面状態に対して影響を及ぼしている可能性が示唆された。

## 2.7 結言

高分子多孔質膜を用いた微細気泡生成実験を行い、20-60  $\mu\text{m}$ 程度の微細気泡が生成できた。微細気泡生成に影響を与えるものとしては透過圧力、液相流量、膜の材質等だけでなく、支持体であるメッシュプレートや液相の界面活性剤の濃度も影響していることが分かった。高分子多孔質膜はそのハンドリングの良さや細孔径を範囲が広いことから、微細気泡生成には有効であると考えられる。

## 参考文献

- [1] 久木崎雅人, 中島忠夫, 宋軍, 小濱泰昭, 多孔質ガラス膜による単分散状ナノバブルの生成と気泡径制御, 化学工学論文集, Vol. 30, No. 5, pp. 654-660, 2004
- [2] Masato Kukizaki and Masahiro Goto, Size control of nanobubbles generated from Shirasu-porous-glass (SPG) membranes, Journal of Membrane Science, Vol. 281, pp. 386-396, 2006
- [3] 粉体工学会編, 粒子径計測技術, 日刊工業新聞社, 1994
- [4] Marcel Mulder, 膜技術 第2版, アイピーシー, 1997
- [5] Simon M. Joscelyne, and Gun Tragardh, Membrane emulsification – a literature review, Journal of Membrane Science, Vol. 169, pp. 107-117, 2000
- [6] Goran T. Vladisavljevic and Helmar Schubert, Influence of process parameters on droplet size distribution in SPG membrane emulsification and stability of prepared emulsion droplets, Vol. 225, pp. 15-23, 2003
- [7] Inta Scherze, Karin Marzilger, and Gerald Muschiolik, Emulsification using micro porous glass (MPG): surface behaviour of milk proteins, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 12, pp. 213-221, 1999
- [8] A. J. Abrahamse, R. van Lierop, R. G. M. van der Sman, A. van der Padt, and R. M. Boom, Analysis of droplet formation and interactions during cross-flow membrane emulsification, Journal of Membrane Science, Vol. 204, pp. 125-137, 2002
- [9] Yoshinori Mine, Masaaki Shimizu, and Tadao Nakashima, Preparation and stabilization of simple and multiple emulsions using a microporous glass membrane, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 6, pp. 261-268, 1996
- [10] Millipore, <http://www.millipore.com/>
- [11] 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原一郎 編, 界面活性剤 物性・応用・化学生態学, 講談社サイエンティフィク, 1979