

# 菱形マイクロ流路内における交直流を利用した物質移動

西山 真由・平野 博之\*

岡山理科大学 大学院 工学研究科 修士課程 応用化学専攻

\*岡山理科大学 工学部 バイオ・応用化学科

## 1. 緒言

化学をはじめとする様々な分野で、マイクロ流路が用いられるようになってきた<sup>1-3)</sup>。一般にマイクロ流路とは、その代表径がサブミリオオーダーの流路を指す。しかしながらその定義については、マイクロ流路における流動様相などに与える流路壁と流体との化学的な影響が大きいため、スケールではなく、バルクな量を扱う系では見られなかったマイクロスケール特有の現象が出現するかどうかという観点で議論するのが望ましいとも考えられる。流体力学的にいうと、マイクロ流路の最大の特徴は、流路を流れている流体については慣性力よりも粘性力の方が大きく、その流動様相は層流となることにある。したがってマイクロ流路では、流体の体積に対する流路壁面との接触面積の割合として定義される、いわゆる比界面積が大きくなるので、流体の流れや伝熱特性についても、比較的容易に制御が可能であるという利点がある。さらに、マイクロ化によるスケール効果により、体積に比例する重力の影響は、面積に比例する応力にくらべて小さくなるため、密度に影響されない多様な流路設計が可能となる。本研究ではマイクロ流路を扱うが、その定義としてマイクロスケール特有の現象が現れるものという立場をとり、その現象として交直流に着目する。

交直流は、気体と液体、相溶性のない2種類の液体などの複数種類の流体を多相系としてマイクロ流路に導入、合流させることで、それぞれの流体の相がまとまった塊（セグメント）となって交互に出現するものである。なお交直流という呼び名については、このほかにもセグメント流、スラグ流、あるいはプラグ流などとよばれることがあるが、一般にはそれぞれのセグメントが壁面に接しており、セグメント同士の合体や衝突が無い場合を指す。セグメントが壁面に接していない場合は、これを例えば液滴や気泡などとみなすことに相当し、セグメント同士で合体や衝突が起こり得る。しかしながらこのような場合、それぞれの液滴や気泡の大きさが均一ではなくなるため、定量的な取扱が困難になると考えられる。本研究で扱う交直流においては、セグメントが短くなるほど界面積が増大するため、例えば抽出などにおける物質移動が促進されることが期待される。さらにセグメント生成時に渦が生じるため、さらなる物質移動の促進が見込める。またセグメントが生成した後、その内部に渦が生じれば、これも物質移動の促進につながる。このように、交直流は、相間の界面積の増大や渦による対流拡散の効果を有し、化学工業をはじめとした分野において各種効率の向上をもたらすと期待される。

一般に交直流を生じさせるためのマイクロ流路としてよく用いられるものは、加工のし易さなどにより壁面が直線で凹凸の無い単純な流路であることが多い。しかしながらこのような場合、セグメントは生成後、凹凸の無い壁面に沿って進行するのみであるので、その内部には有効な渦は生じにくい。そこで本研究では、壁面に凹凸を設けた流路を用いる。壁面に設けられた凹凸により、セグメントは生成した後においても流路内を形を変えながら進行するため、その内部に継続的に渦を生成させることが可能である。壁面に凹凸を設けることの有用性については、二相系を用いた交直流をとりあげ、エントロピー解析の観点から数値解析的手法を用いた研究<sup>4)</sup>などがある。一方、実験的手法により、凹凸壁面を有するマイクロ流路を用いた交直流の特性について議論した報告は少ない。

マイクロ流路において生じる交直流の特性を研究するにあたり、数値解析の観点からその流動様相を解析した研究<sup>5-8)</sup>もあるが、その応用が化学反応や物質移動などの化学工業のプロセスであるため、境膜におけるモデル化などもあって、とくに物質移動を考慮した解析は難しい。

そこで本研究の目的は、マイクロ流路内で生じる液-液系の二相交直流を化学工業的に応用するための可能性について検討することにある。具体的には、相溶性の無い水相と有機相の2種類の液体を取り上げ、これらをマイクロ流路に導入することで生じる交直流を利用する。さらに用いるマイクロ流路については、壁面に凹凸を設け、セグメント生成後についても継続的に渦を発生させることが可能なものとし、その特性について検討する。この際、二相の間で起こる物質移動を通じた検討を行う。また物質移動に与える体積流量の影響についても検討する。

## 2. 実験方法

酢酸を5 vol%で溶解させた有機相（シクロヘキサンcyclohexane）を、水相とともに図1に示した壁面に菱形の凹凸をつけられた厚さ0.3 mmのステンレス製マイクロ流路に導入し、合流させることで液—液系の二相交互流を出現させた。このステンレス製マイクロ流路は、可視化のために2枚の透明な石英ガラス板で挟み込んだ。そしてこの2枚のうちの片方の石英ガラス板には、2種類の液体をステンレス製マイクロ流路へと導くための流路を彫り込んだ。最小流路幅は0.3 mm、最大幅は1.45 mmである。

ステンレス製マイクロ流路および2枚の石英ガラス板については、これらを固定するために、その中央に観測用の窓を開けられた塩化ビニル製のセルを用いた。このセルをボルトで固定し観測用セルとした。

ステンレス製流路と塩化ビニル製セルからなる観測用セルを顕微鏡に乗せ、セル下側からLED照明を当てて交互流を観察した。観察にあたっては、可視化の実験結果を60 fpsにて動画で撮影し記録した。実験後の解析にあたっては、この動画をさらに静止画に変換して取り出し、それぞれの画像についてセグメント長さなどを計測した。

本研究においては、マイクロ流路内において生じる液—液二相交互流の特性を検討するための一つの方法として物質移動に着目し、その様子を可視化して解析した。ここでは、水相と有機相とがマイクロ流路で合流した後、有機相に含まれる酢酸が水相へ抽出され物質移動が生じる様子を可視化した。

可視化にあたっては、水相にあらかじめpH指示薬であるコンゴレッド（congo red）を溶解（1 mg/mL）させた。水相にコンゴレッドのみを溶解させたときはオレンジ色を呈している。そして、有機相内に含まれる酢酸が水相へ抽出され物質移動が生じると水相が酸性へと変化し、pHが小さくなるにつれて、水相は青色へと変化する。すなわち、本研究においては、有機相から酢酸が移動してくることによる、水溶液の酢酸濃度変化を水溶液の色の変化として検出し、物質移動の様子を可視化した。

観測用セルにおいて2枚の石英ガラス板に挟まれているマイクロ流路へ、水相と有機相の2液体を送液するにあたっては、マイクロシリンジポンプを用いた。なおこの際、交互流を安定して生成させるために、水相と有機相の2液を合流させた後、出口からはマイクロシリンジポンプを用いて送液の体積流量に相当する分量を吸引した。このようにすることで、合流後の液が観測用セルの出口から大気圧下の環境へ直接放出されることによる不安定性を抑え、交互流を安定して生成させることができる。さらに本研究では、2液を送液する際の体積流量を各々等しい値に設定し、その値を変化させることで、交互流に与える体積流量（流速）の影響について検討した<sup>9)</sup>。これにより、交互流のセグメント長さはそれぞれ等しくなる。なお、これら2液の体積流量を異なる値に設定し、セグメント長さを体積流量に比例した値とすることもできるが、本研究では扱わない。

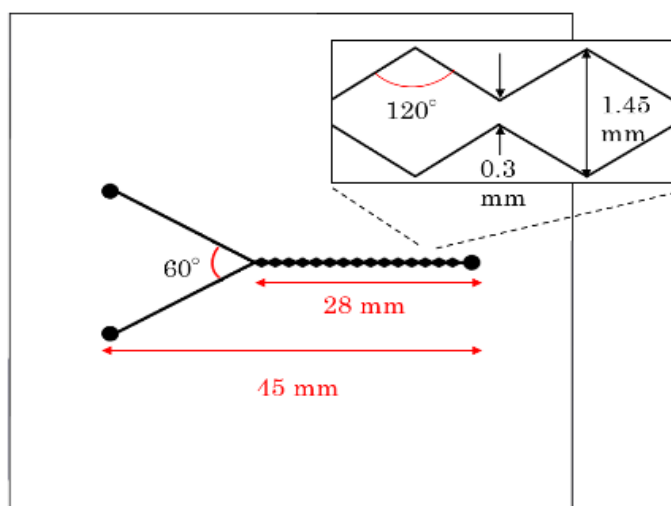


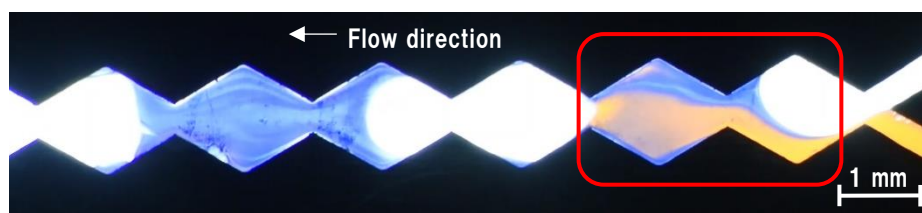
図1 本研究で用いた壁面に菱形の凹凸をつけられたマイクロ流路

### 3. 結果および考察

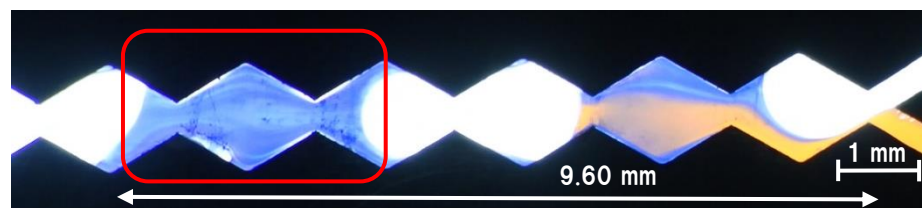
図2には、本研究において可視化された実験結果の一例を示した。(a)においては水相と有機相の2液が合流後に生じつつある交直流で、水相のものを四角く囲んである。水相にはコンゴレッドが含まれているため、合流前の水相はオレンジ色を呈している。もう一方の合流前の透明な流体は、5 vol%の酢酸を含むシクロヘキサンからなる有機相である。図より、四角く囲まれたセグメントの上部が青色になっているのがわかる。これは、水相のセグメントが生じている間に堰き止められたままになっている有機相の圧力が徐々に高くなり水相を押し、これにともない界面から流れ方向（右から左）に、酢酸が有機相から水相へと抽出され物質移動しているためであると考えられる。(b)は、(a)において四角く囲まれた水相のセグメントが、流れ方向へ進行するにしたがい、水相に含まれる酢酸が増加し、pHの低下によりセグメント全体が青色となった位置を囲んだものである。本研究においては、合流後9.6 mmにおいてセグメント全体が青色となった。

この実験については、対応する数値解析結果の報告<sup>9)</sup>がある。それによると、セグメント間の界面付近において、それぞれの相に複数の小さなスケールの渦が生じていることが報告されている。そしてこのことが、たとえば物質移動などに有効となる可能性があるとして示唆されている。また、壁面に凹凸をつけず、直線型のマイクロ流路の中を流れる流体の数値解析結果についても報告<sup>9)</sup>がある。それにおいても、界面付近において、数は少ないが渦が生じていることが報告されている。

以上、図2にあるように、有機相に含まれる酢酸が水相へと移動するにともない、水相の色がオレンジ色から青色へ変化している様子を可視化できた。



(a) 2液の合流後に生成された水相のセグメントの可視化結果



(b) (a)のセグメントが酢酸の移動により青色に変化したときの可視化結果

図2 物質移動に伴う水相セグメント内部の可視化結果  
(合流前の体積流量 0.07 mL/min, 流速12.95 mm/s)

図3には、水相と有機相の2液の体積流量を各々等しい値としたままで、その値を変化させたときの様子について結果を記した。横軸は体積流量、縦軸は2液の合流後に水相のセグメント全体が青色に変化するまでに要した時間である。図から、体積流量が増えるにしたがい、水相のセグメント全体が青色になるまでに要する時間は短くなっていることがわかる。本研究においては、体積流量を0.03 mL/minから0.07 mL/minへ2.5倍増加させた結果、時間は約1/2に減少していることがわかる。また、図3をもとに、2液が合流した後、水相のセグメント全体が青色に変色するまでに移動する距離で考えると、体積流量が小さい方が短くなった。したがって、本研究においては、短時間で物質移動をさせるには流速を速く、短距離で物質移動を行うには流速を遅くするのが望ましい結果となった。

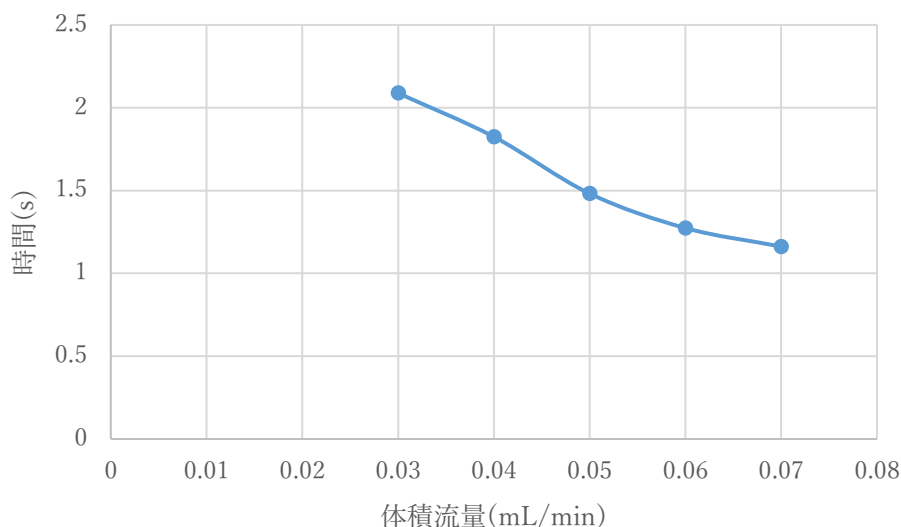


図3 セグメント合流後に水相のセグメント全体が青色になるまでに要する時間と体積流量の関係

#### 4. 結言

壁面に菱形の凹凸をつけられたマイクロ流路を用い、水相と有機相 (cyclohexane) を合流させることで生じる液—液系の二相交互流に関して、有機相から水相へ酢酸を抽出させることにより、水相のセグメント内部の様子を可視化するとともに、抽出にともなう物質移動について検討した。可視化については、水相のセグメント内部の流れの様子を、酢酸の移動にともなうpHの変化を色の变化として観察することができた。物質移動については、水相のセグメントに着目し、セグメント生成後、酢酸の物質移動によって、セグメント全体が青色に変化するまでの時間に与える体積流量（流速）が与える影響について検討した結果、流速が速くなるにつれて、その時間は短くなること、その距離については長くなることがわかった。

#### 謝辞

本研究は岡山理科大学プロジェクト研究推進事業（H30年度 OUS-RP-30-4）の支援を受けて行われた。記して謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] Ehrfeld W., V. Hessel and H. Löwe: *Microreactors -New Technology for Modern Chemistry-*, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- [2] Geschke O., H. Klank and P. Tellemann: *Microsystem Engineering of Lab-on-a-Chip Devices*, Wiley-VCH, Weinheim (2004)
- [3] Hessel V., H. Löwe, A. Müller and G. Kolb: *Chemical Micro Process Engineering -Processing and Plants-*, Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- [4] Kihara T., H. Obata and H. Hirano: Quantitative visualization of fluid mixing in slug flow for arbitrary wall-shaped microchannel using Shannon entropy, *Chem. Eng. Sci.*, 225-235, Vol. 200, (2019)
- [5] Wang X., H. Hirano and N. Okamoto: Numerical investigation on the two-phase flow in a Y-shaped micro-channel, *ANZIAM J.*, 48, C963-C976 (2008)
- [6] 平野博之, 松野弘貴, 中川智博, 岡本直孝, 王 嫻: マイクロ流路内における二相流の無次元化, 岡山理科大学紀要, 46A, pp.57-65 (2010)
- [7] 松野弘貴, 平野博之, 岡本直孝, 桑木賢也: OpenFOAMを用いたマイクロ流路内における交互流の数値解析, 岡山理科大学紀要, 48A, pp.41-47 (2013)
- [8] 西山真由, 平井貴大, 平野博之: 凹凸型マイクロ流路内における交互流の数値解析, 岡山理科大学紀要, 54A, pp.59-65 (2018)
- [9] Matsuno H., H. Hirano, T. Nakagawa, X. Wang and N. Okamoto: Alternating Flow of Immiscible Liquids in Microchannel, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 7 (Suppl. 1), S48-S53 (2012)

# Mass Transfer in Alternating Flow of Immiscible Liquids in Diamond-shaped microchannel

Mayu Nishiyama and Hiroyuki Hirano\*

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,*

*\* Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering,*

*1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

This article is on the experimental study of the possibility of the application of a microchannel to a chemical engineering process through the mass transfer. In this study, the two-phase alternating flow of the aqueous and organic phases in the microchannel was adopted. The mass transfer of acetic acid from organic phase to aqueous phase in the alternating flow of two immiscible liquids in the microchannel was visualized. Water with congo red as the indicator, and cyclohexane with acetic acid were induced into the microchannel with the diamond-shaped wall. The alternating flow of these two kinds of liquids was observed and recorded. The mass transfer was visualized through the change of the color of aqueous phase. The microchannel was made of stainless-steel and placed between two quartz glass plates. The narrowest width of the microchannel is 0.3 mm, and the widest one is 1.45 mm in the diamond shape. Two kinds of liquids were fed into the microchannel with the syringe pumps. As the result, the duration of time required to change the color of aqueous phase from orange to blue decreases with the increase of the liquid velocity. On the other hand, the distance required to change the color becomes small with the increase of the liquid velocity.

**Keywords:** alternating flow; microchannel; two-phase flow; mass transfer; visualization

