

細胞状泡沫層の安定性に及ぼす塩添加の影響

藤田 佳江・永谷 尚紀*・宮原 敏郎*

岡山理科大学工学研究科システム科学専攻

*岡山理科大学工学部バイオ・応用化学科

(2009年9月30日受付、2009年11月5日受理)

1. 緒言

気液界面が微生物の代謝産物のような界面活性物質などで覆われているバイオリクターあるいは化学反応装置で使用される液は、界面的に汚染されている場合が多く、泡立ちやすい。しかも、その多くが安定な泡沫層を形成しやすいため、操作条件を低下させる原因となっている。このような泡立ちによる障害を防ぐために、消泡に関する検討が必要であるが、これまでほとんど報告がされていない。

上記のバイオリクターや化学反応装置で問題となるのは、ガスホールドアップが90%以上にもなる気泡が充填した泡沫層であり、その形状から細胞状泡沫層 (cellular foam) と呼ばれる。ゆえに、消泡という観点から細胞状泡沫層の特性を知る必要がある。

著者らはこれまでに、非イオン性、陰イオン性、陽イオン性、両性界面活性剤水溶液を用いて、多孔板上に形成される細胞状泡沫層の挙動を観察し、Hartland and Barber¹⁾、Barber and Hartland²⁾の提案する薄膜化速度式より泡沫層が崩壊する際の臨界膜厚さを求め、陰イオン性界面活性剤水溶液からなる細胞状泡沫層が最も安定であることを確認した。しかし、実際のバイオリクターや化学反応装置では、使用される液の大半は純粋な液ではなく、電解質を含む場合も多い。また、通常気液界面は帯電しているため、電気的な影響を受けやすくなっていると考えられる。そこで著者らは、安定な細胞状泡沫層を形成する系の一つである陰イオン性界面活性剤水溶液に電解質として価数の異なる4種の塩を添加し、多孔板上に形成される細胞状泡沫層の安定性を実験的に検討した。

2. 実験

2-1 実験装置

本実験で使用した装置の概略をFig. 1に示す。使用した装置は前報³⁾⁻⁵⁾までと同じであるが簡単に再説する。気泡塔本体は内径10 cm、高さ2 mの透明アクリル樹脂製で、恒温槽からウォータージャケットへ液を流すことで塔内部の温度調節を可能にした。空気は圧縮機から供給され、空気ろ過機を通り、圧力調整器により圧力が調整される。ついで飽和器に入り、湿度および温度を調整された空気は、流量計で流量を計測された後塔下部に入り、多孔板で液中に気泡として分散され液層上部に細胞状泡沫層を形成する。ここで使用した多孔板は、孔数84、孔径0.5 mm、ピッチ1 cm、厚さ1 mmのステンレス製のものである。また、泡沫層頂部での蒸発および外乱を極力防ぐために塔頂にはパイプの付いた蓋を取り付けた。

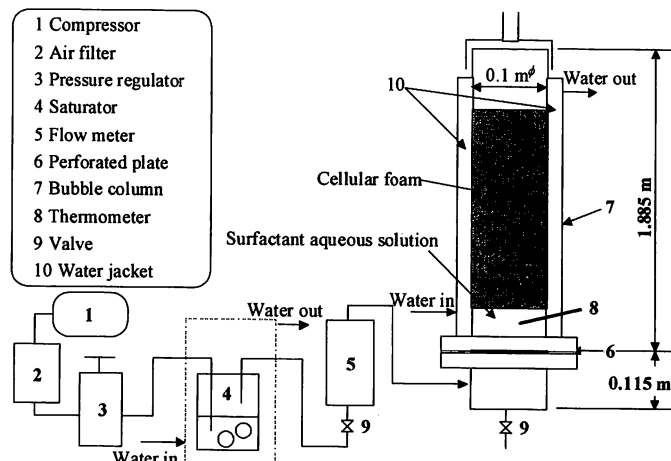


Fig. 1 Schematics diagram of experimental apparatus

また、泡沫層頂部での蒸発および外乱を極力防ぐために塔頂にはパイプの付いた蓋を取り付けた。

本研究では、陰イオン性界面活性剤として ammonium lauryl sulfate (ALS)、sodium lauryl sulfate (SLS) および dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT) の HLB (Hydrphile-Lipophile-Balance) 値の異なる三種類を使用した。これらの詳細をTable 1に示す。HLB値とは界面活性剤の親水基と疎水基のバランスを表すものであり、値が大きくなるにつれ親水性が強くなる。本研究ではHLB値をデービス法⁶⁾により算出した。なお、表中のCMC (Critical

Micelle Concentration) 値は、Wilhelmy法により各界面活性剤水溶液の表面張力（自動表面張力計CBVP-A3型、協和界面科学（株））を測定し、その変曲点より求めたものである。

Table 1 Characteristics of surfactants employed

Surfactant	Molecular formula	Molecular mass	CMC [mol / m ³]	HLB [-]
Anmonium lauryl sulfate (ALS)	C ₁₂ H ₂₉ NO ₄ S	0.283	3.00	31
Sodium lauryl sulfate (SLS)	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	0.288	6.48	40
Dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT)	C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S	0.444	0.84	60

Table 2 Physical properties of anionic surfactant aqueous solutions

Surfactant	Salt	C _{Salt} [wt%]	Temperature [K]	Density [kg/m ³]	Viscosity [Pa·s]	Surface tension [mN/m]	
Anmonium lauryl sulfate (ALS)	non	0.00	303 – 318	996 – 991	9.22 × 10 ⁻⁴ – 6.82 × 10 ⁻⁴	29.7 – 28.4	
	NaCl	0.50	303 – 318	1030 – 994	1.12 × 10 ⁻³ – 5.89 × 10 ⁻⁴	28.1 – 25.9	
	KCl	0.05	0.20	303 – 318	996 – 991	8.37 × 10 ⁻⁴ – 6.00 × 10 ⁻⁴	30.5 – 27.9
	MgCl ₂	0.50	3.00	303 – 318	1016 – 995	8.92 × 10 ⁻⁴ – 6.03 × 10 ⁻⁴	30.3 – 28.9
	AlCl ₃	0.005	0.015	308 – 318	994 – 990	7.56 × 10 ⁻⁴ – 6.06 × 10 ⁻⁴	27.0 – 25.4
Sodium lauryl sulfate (SLS)	non	0.00	303 – 318	998 – 983	9.65 × 10 ⁻⁴ – 6.76 × 10 ⁻⁴	35.5 – 31.2	
	NaCl	0.50	303 – 318	1032 – 996	2.66 × 10 ⁻³ – 6.20 × 10 ⁻⁴	33.1 – 28.0	
	KCl	0.05	0.20	303 – 318	1000 – 993	1.01 × 10 ⁻³ – 6.76 × 10 ⁻⁴	34.6 – 30.5
	MgCl ₂	1.00	3.00	303 – 318	1019 – 1001	9.33 × 10 ⁻⁴ – 7.04 × 10 ⁻⁴	31.8 – 30.7
	AlCl ₃	0.005	0.015	303 – 318	999 – 993	9.99 × 10 ⁻⁴ – 7.30 × 10 ⁻⁴	35.6 – 34.6
Dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT)	non	0.00	303 – 318	996 – 991	9.11 × 10 ⁻⁴ – 6.45 × 10 ⁻⁴	27.9 – 27.4	
	NaCl	0.02	0.08	303 – 318	997 – 991	8.64 × 10 ⁻⁴ – 6.26 × 10 ⁻⁴	26.2 – 24.3
	KCl	0.02	0.06	303 – 318	996 – 991	8.34 × 10 ⁻⁴ – 6.19 × 10 ⁻⁴	26.1 – 24.2
	MgCl ₂	0.002	0.006	303 – 318	996 – 991	9.27 × 10 ⁻⁴ – 6.40 × 10 ⁻⁴	25.6 – 24.0
	AlCl ₃	0.0002	0.0008	303 – 318	996 – 991	9.27 × 10 ⁻⁴ – 6.40 × 10 ⁻⁴	25.6 – 24.0

2-2 実験方法

泡沫層高の測定のため、まず所定の温度になった溶液1000 mlを塔頂より壁面を濡らすようにしながら多孔板上に供給する。泡沫層成長時では、ガスを通気し、泡沫層高を一定時間ごとに目視により測定した。一方崩壊時では、多孔板上に160 cm程度の高さを持つ細胞状泡沫層を形成させ、ガスの供給を停止し、成長時と同様に泡沫層高を目視により測定した。

前報³⁾⁻⁵⁾で示したように、本研究で使用した界面活性剤濃度はCMCの10倍濃度とした。本実験では、空塔ガス速度 $U_{gc} = 2.12 \times 10^{-4} - 2.12 \times 10^{-2}$ m/s、溶液の温度 T を 303–318 K、添加する塩の濃度 C_{Salt} をそれぞれ $C_{NaCl} = 0.5 - 5.0$ wt%、 $C_{KCl} = 0.02 - 0.20$ wt%、 $C_{MgCl_2} = 0.002 - 3.0$ wt%、 $C_{AlCl_3} = 0.0002 - 0.015$ wt% の範囲で行った。また、後述する細胞状泡沫層の安定性を左右する臨界膜厚さ δ_c および体積平均気泡径 d_b を求めるに必要な液物性、密度 ρ （振動式デジタル密度計DMA4500, Anton Paar）、粘度 μ （回転粘度計PHYSICA MCR 300, Paar Physica）および表面張力 σ を測定し、その詳細を **Table 2** に示す。各液物性値は、液温度の増加によりやや減少する傾向がみられる。特に液粘度については、その影響が大きい。しかし塩の添加による各液物性への影響はほとんどみられない。

細胞状泡沫層内の気泡は球形でないため、後述する体積平均気泡径 d_b を実測するのは非常に困難である。そこで前報³⁾⁻⁵⁾と同様、Miyahara *et al.*⁷⁾により提案された多孔板で形成される気泡群の体積平均気泡径に対する相関式を用いた。得られた体積平均気泡径の値は使用した界面活性剤水溶液の液温度や塩の添加濃度および空塔ガス速度にほとんど影響されず、3–4 mm程度であった。

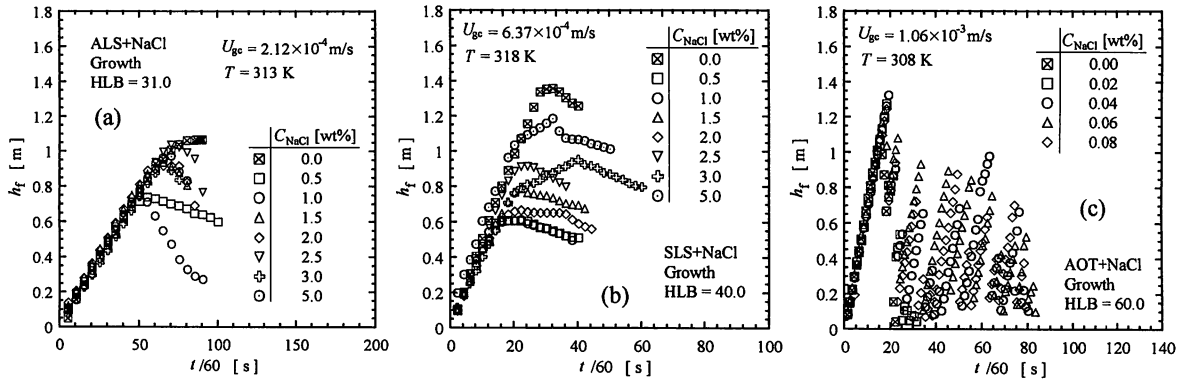


Fig. 2 Effect of NaCl concentration on growth of cellular foam

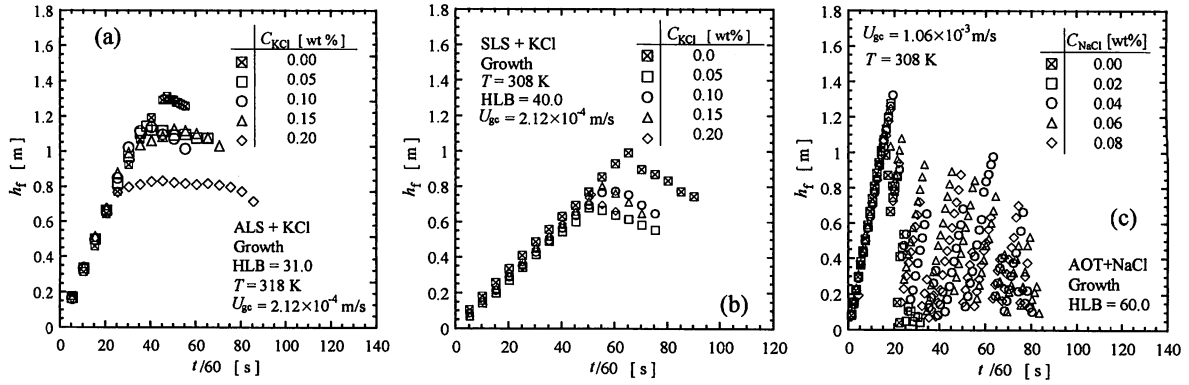


Fig. 3 Effect of KCl concentration on growth of cellular foam

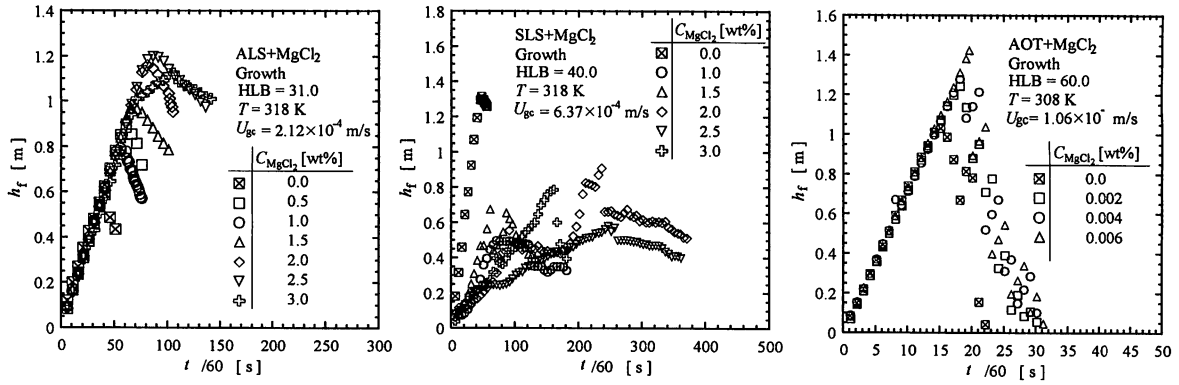


Fig. 4 Effect of $MgCl_2$ concentration on growth of cellular foam

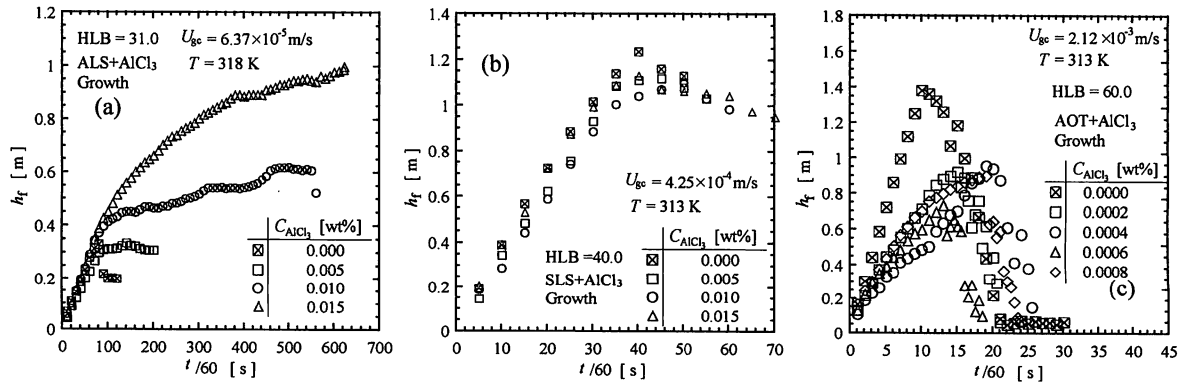


Fig. 5 Effect of $AlCl_3$ concentration on growth of cellular foam

3. 結果および考察

3-1 成長時の泡沫層高

Figs. 2-5 に、4種類の塩の添加濃度をパラメータとし、HLB値の異なる陰イオン性界面活性剤水溶液からなる細胞状泡沫層の成長時の泡沫層高の経時変化を示す。Figs. 2-3より、1価の塩 (NaCl, KCl) を添加した場合には、泡沫層高の最大値は塩添加により減少しており、HLB値が大きくなるにつれて塩添加による影響は小さい。しかし、Figs. 4-5より、2価 (MgCl₂) あるいは3価 (AlCl₃) の塩を加えた場合には、HLB値が小さいと泡沫層高の最大値は大きく安定になるが、HLB値が大きくなるにつれてその挙動は1価の塩 (NaCl, KCl) を添加した場合と類似し、塩添加による影響は小さい。また、添加する塩の種類にかかわらず、細胞状泡沫層の安定性におよぼす塩の濃度依存性は見られない。さらに、HLB値が31.0や40.0と小さい場合、Figs. 2-5の(a)-(b)に示すように泡沫層高は最大値をとったあと減少するが、Figs. 2-5の(c)のようにHLB値が60.0と大きくなると、泡沫層頂部での連続的な破裂は起こらず不規則に変化する。ここには示していないが、液温度の上昇による泡沫層高の低下も観察された。これは、前報³⁾⁻⁵⁾と同様、液温度増加に伴う液粘度の減少のためと考えられる。

3-2 崩壊時の泡沫層高

Figs. 6-9 に、4種類の塩の添加濃度をパラメータとし、HLB値の異なる陰イオン性界面活性剤水溶液からなる細胞状泡沫層の崩壊時の泡沫層高の経時変化を示す。Figs. 6-7より、1価の塩 (NaCl, KCl) を添加すると泡沫層が不安定になり、崩壊しやすくなるのが伺われる。また、塩添加による影響はHLB値が小さい場合に大きく、HLB値の増加とともにその影響は小さい。Figs. 8-9に示すように、2価 (MgCl₂) あるいは3価 (AlCl₃) の塩を添加した場合、HLB値が小さいと泡沫層は非常に安定で壊れにくくなるが、HLB値が大きくなるにつれて1価の塩 (NaCl, KCl) を添加した場合と類似した傾向を示す。また、Figs. 6-9の(a)-(b) のようにHLB値が小さい場合の泡沫層高は時間とともにほぼ直線的に減少するが、Figs. 6-9の(c) のようにHLB値が大きくなると泡沫層高はある時間一定値を示し、急激に減少した後、再び一定値を示す段階的な挙動を示す。さらに、

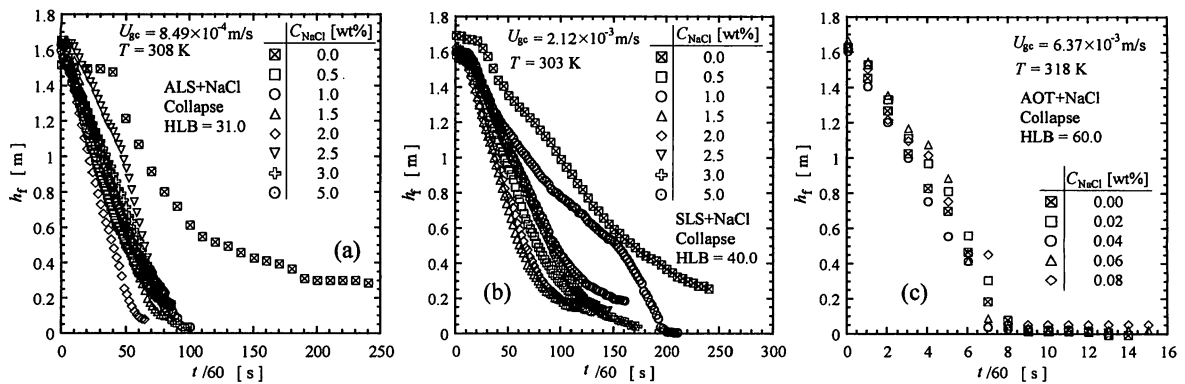


Fig. 6 Effect of NaCl concentration on collapse of cellular foam

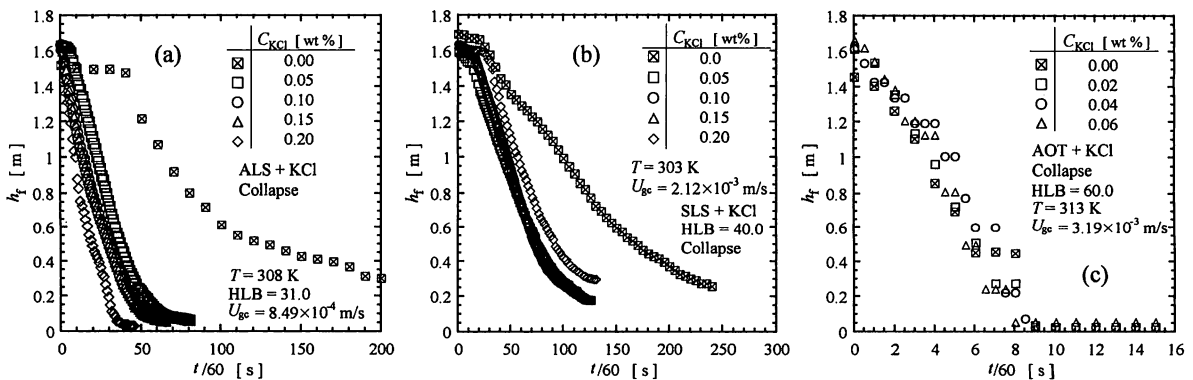
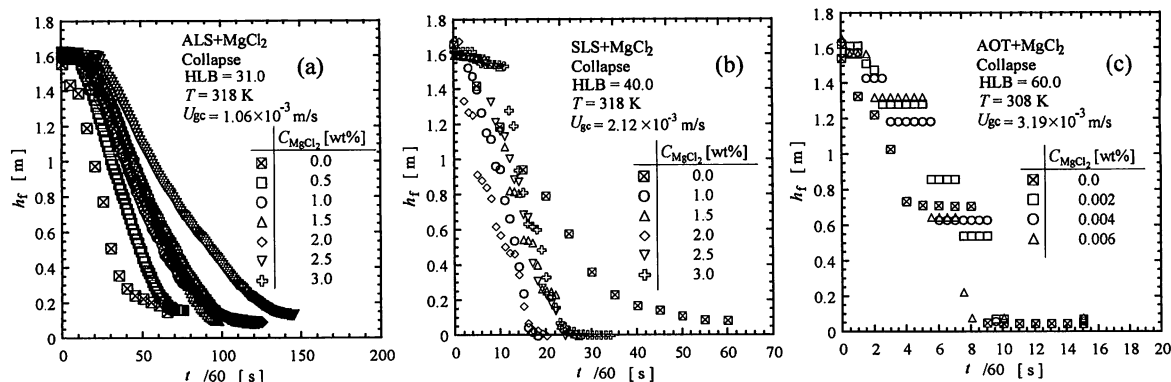
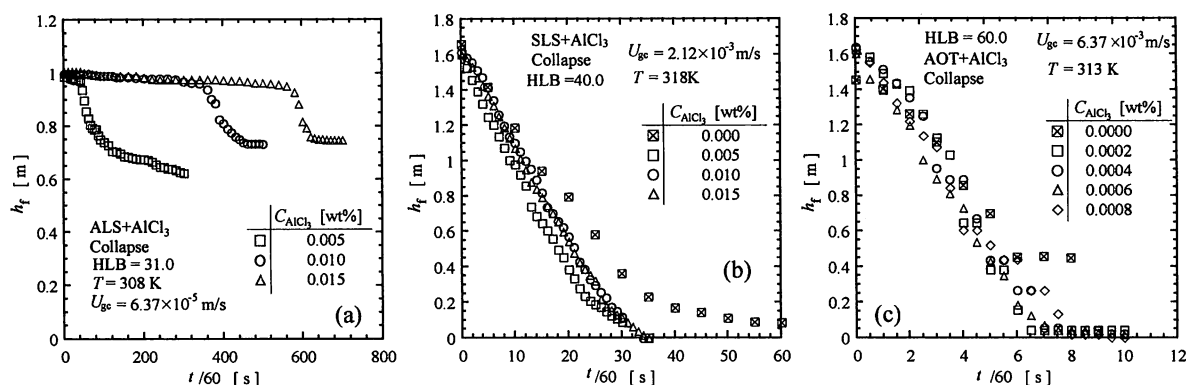


Fig. 7 Effect of KCl concentration on collapse of cellular foam

Fig. 8 Effect of $MgCl_2$ concentration on collapse of cellular foamFig. 9 Effect of $AlCl_3$ concentration on collapse of cellular foam

前報³⁾⁻⁵⁾と同様、塩の添加の有無にかかわらず、液温度の上昇により泡沫層高が崩壊しやすくなることが観察された。これも成長時の場合と同様、液温度の上昇により液粘度が減少するためと考えられる。

3-3 臨界膜厚さ

前報³⁾⁻⁵⁾と同様に、泡沫層の安定性を左右する臨界膜厚さを検討するため、Hartland and Barber¹⁾およびBarber and Hartland²⁾により提案された細胞状泡沫層内の気液間液膜の排水に対するモデルを適用した。

Hartland and Barber¹⁾およびBarber and Hartland²⁾は、細胞状泡沫層内の気泡は、一面が正五角形の十二面体気泡が充填したものであり、Fig. 10 に示すように細胞状泡沫層内のFilmの交点により形成されるPlateau borderを考え、気液間の液膜排水は、二つの平らな半径 R の円板にはさまれた液の軸対称排水であり、排水された液はPlateau borderに入り下降流となるとし、薄膜化速度式を以下に示すReynoldsの式で与えている。

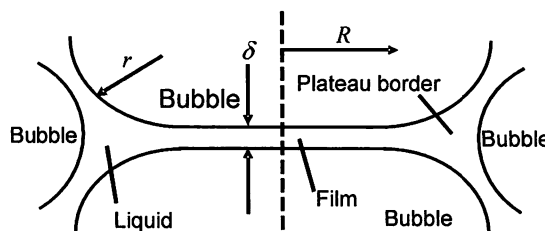


Fig. 10 Cross section through film and Plateau border

$$-\frac{d\delta}{dt} = \frac{8F\delta^3}{3n^2\pi\mu R^4} \quad (1)$$

ここで δ は時間 t での膜厚さ、 F は膜に作用する力であり、膜の単位面積あたりに作用する力 $F/(\pi R^2)$ をManev *et al.*⁸⁾は、イオン性界面活性剤の場合にはcapillary pressure ΔP_c とdisjoining pressure Π の差であるとしている。著者らは前報³⁾⁻⁵⁾で、 ΔP_c は Π の十数倍となることを確認し、 Π の影響を無視できるとした。そこで本研究でも、

Π の影響は無視できるものとして検討した。また n は剛体面の数であり、Fig. 10に示すFilm両面の気液界面の数に相当する。Hartland and Barber¹⁾およびBarber and Hartland²⁾は界面活性剤濃度がCMC以上であれば、気液界面を剛体とみなせるとし、Fig. 10に示すモデルにおいてEquation (1)で $n = 2$ として、以下に示す成長時および崩壊時における臨界膜厚さを求める式を報告している。

$$\delta_c = \frac{0.71(U_{gc}\mu)^{3/7}d_b^{9/7}}{(\rho g)^{1/7}(\sigma h_{fc})^{4/7}} \quad (2)$$

$$\delta_c = \frac{0.65d_b^{9/7}h_0^{1/7}\mu^{5/7}}{(\rho g)^{1/7}\sigma^{4/7}t^{5/7}} \left[\left(\frac{h_f}{h_0} \right)^{-1/7} - \frac{h_f}{h_0} \right]^{5/7} \quad (3)$$

本研究で使用した界面活性剤水溶液の活性剤濃度はCMCの10倍であり、気液界面を充分剛体とみなせることから、Equation (2)およびEquation (3)を用いて、泡沫層の崩壊する差異の膜厚さである臨界膜厚さをもとめ、細胞状泡沫層の安定性に対する検討を行った。

臨界膜厚さの算出方法に関しては前報³⁾⁻⁵⁾と同様であるが、簡単に再説する。成長時の臨界膜厚さは、泡沫層高の最大値を泡沫層が崩壊する条件と考え、Equation (2)中の h_{fc} に代入し、求めた。一方崩壊時では、おのおのの時間 t で得られた泡沫層高 h_f をEquation (3)中の h_f に代入し、おのおのの時間で得られた δ_c の算術平均値を臨界膜厚さとした。

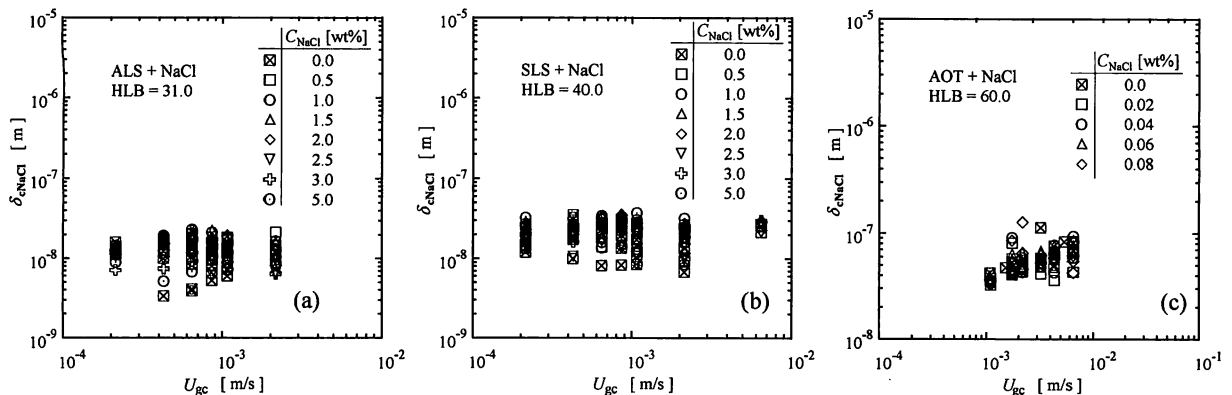


Fig. 11 Critical film thickness

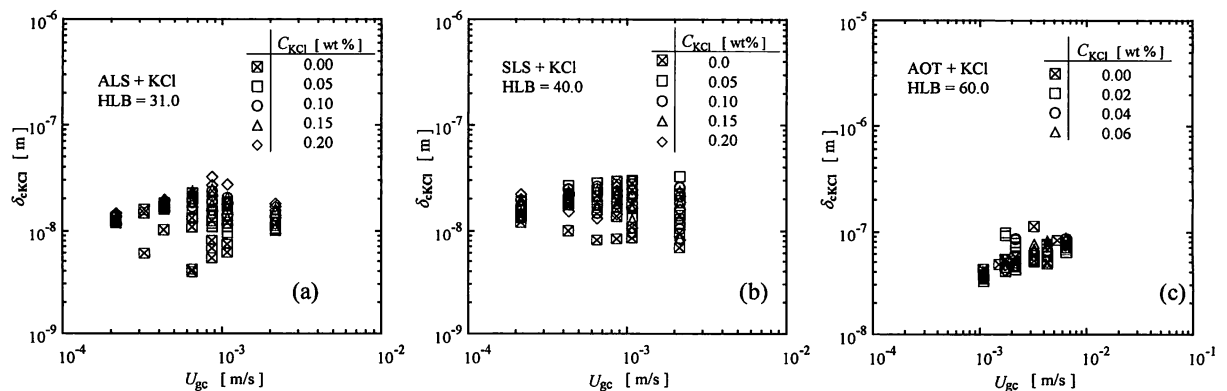


Fig. 12 Critical film thickness

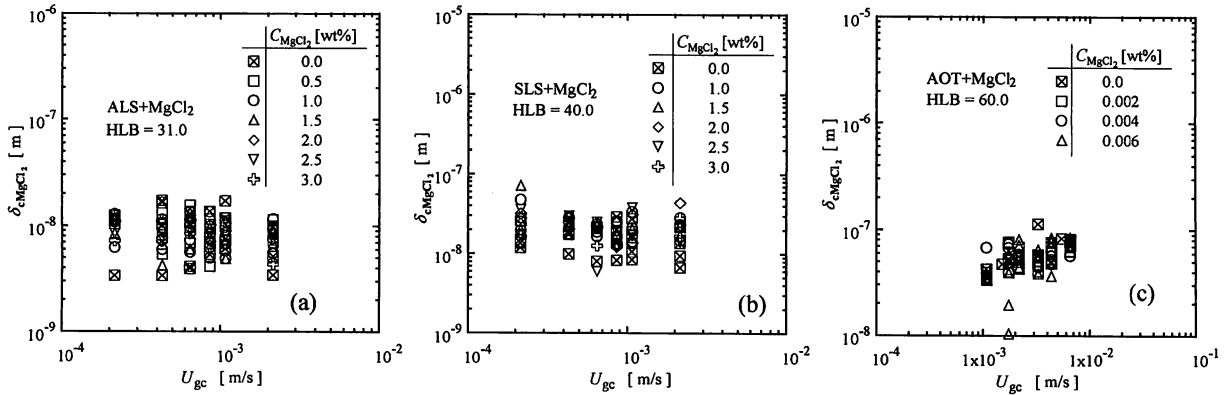


Fig. 13 Critical film thickness

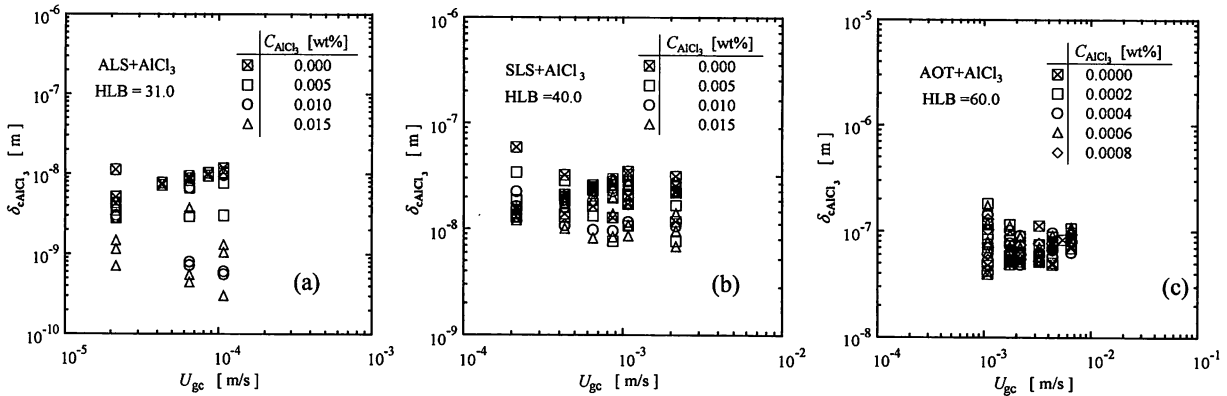


Fig. 14 Critical film thickness

本実験で得られた臨界膜厚 δ_{cSalt} は、成長時と崩壊時で大きな差は見られず、これまで同様同じ座標で取り扱えることが分かった。³⁾⁻⁵⁾ Figs. 11–14は3種類の界面活性剤による臨界膜厚 δ_{cSalt} を、4種類の塩(NaCl、KCl、MgCl₂、AlCl₃)の添加濃度をパラメータとし空塔ガス速度 U_{gc} に対して示したものである。図より、 δ_{cSalt} は空塔ガス速度 U_{gc} や塩の添加濃度 C_{Salt} による傾向性は見られない。ここでは図示していないが塩の有無による臨界膜厚さへの影響をより明確にするため、塩を添加した場合と塩を添加していない場合の臨界膜厚さの比($\delta_{cSalt}/\delta_{c0}$)を求め、キャピラリー数 Ca ($=\mu U_{gc}/\sigma$)に対して検討したところ、 Ca には依存せずほぼ一定値を示し、塩添加の濃度による違いはあまり見られなかった。そこで、それぞれの $\delta_{cSalt}/\delta_{c0}$ の算術平均値を求め、Fig. 15のようにHLB値に対して示す。図より、1価の塩(NaCl、KCl)を添加した場合には、HLB値が大きくなるにつれて $\delta_{cSalt}/\delta_{c0}$ の値は小さくなり1に近づく。しかし、2価(MgCl₂)および3価(AlCl₃)の塩を添加した場合には、HLB値が小さいと $\delta_{cSalt}/\delta_{c0}$ の値は1よりも小さく、HLB値が大きくなるにつれ1価と同じ挙動を示す。また、HLB値が小さい場合には2価よりも3価の塩の添加による影響が大きい。

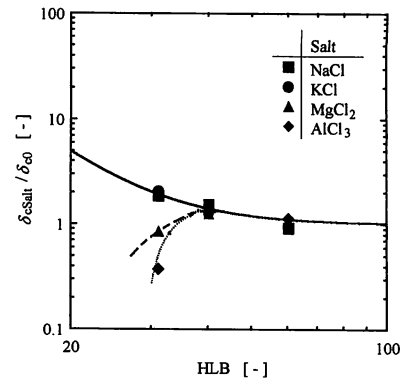


Fig. 15 Effect of addition of salt on critical film thickness

4. 結言

HLBの異なる3種類の陰イオン性界面活性剤水溶液に1価、2価および3価の塩を添加し、細胞状泡沫層の成長および崩壊過程における泡沫層高を測定し、以下の知見を得た。

1. 細胞状泡沫層の安定性におよぼす塩の濃度依存性はほとんど見られない。
2. 1価の塩を添加した場合、泡沫層は不安定になり崩壊しやすくなる。また、HLB値の小さいものほどその

影響は大きい。

3. 2個および3個の塩を添加した場合、HLB値が小さいと泡沫層は安定になり崩壊しにくくなるが、HLB値が大きくなると1個の塩を添加した場合と類似の挙動を示す。

Nomenclature

Ca	: capillary number = $\mu U_{gc}/\sigma$	[—]
C_{Salt}	: salt concentration	[wt%]
d_b	: volumetric mean bubble diameter	[m]
F	: force exerted on film	[N]
g	: gravitational acceleration	[m/s ²]
HLB	: hydrophile-lipophile-balance	[—]
$H(\delta)$: Hamaker constant	[J]
h_f	: foam height at time t	[m]
h_{fc}	: cellular foam height at the rupture of lamella	[m]
h_0	: initial foam height	[m]
n	: number of immobile film surfaces	[—]
R	: radius of circle film having the same area as face of dodecahedron	[m]
r	: radius of curvature of wall of Plateau border	[m]
T	: temperature	[K]
t	: time	[s]
U_{gc}	: superficial gas velocity	[m/s]

(GREEK letters)

ΔP_c	: capillary pressure (= σ/r)	[Pa]
δ	: film thickness	[m]
δ_c	: critical film thickness	[m]
δ_{cSalt}	: critical film thickness in the presence of salt	[m]
δ_{c0}	: critical film thickness in the absence of salt	[m]
μ	: viscosity	[Pa s]
Π	: disjoining pressure (= $-H(\delta)/(6\pi\delta^3)$)	[Pa]
ρ	: density	[kg/m ³]
σ	: surface tension	[N/m]

(Subscripts)

Salt	: NaCl, KCl, MgCl ₂ or AlCl ₃
------	---

References

- Hartland, S. and A.D. Barber; "A Model for Cellular Foam," *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **52**, 43–52 (1974)
- Barber, A. D. and S. Hartland; "The Collapse of Cellular Foam," *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **53**, 106–111 (1975)
- Fujita, K. and T. Miyahara; "Stability of cellular foam formed from nonionic surfactant aqueous solution," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **31**, 7–14 (2005)
- Fujita, K. and T. Miyahara; "Stability of cellular foam formed from anionic and cationic surfactant aqueous solution," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **32**, 103–114 (2006)
- Fujita, K., T. Kishimoto, K. Nagao and T. Miyahara; "Stability of cellular foam generated from amphoteric surfactant aqueous solution," *Environmental Sciences*, **13**, 243–249 (2006)
- Tsuji, S.; *Nyuka Kayoka no Gijyutsu*, 10–12, Kogaku Tosho, Tokyo, Japan (1996)
- Miyahara, T., Y. Matsuba and T. Takahashi; "Size of Bubble Generated from Perforated Plate," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 13–17 (1982)
- Manev, E. D., S. V. Sazdanova and D. T. Wasan; "Emulsion and Foam Stability—The Effect of Film Size on Film Drainage—" *Journal of Colloid and Interface Science*, **97**, 591–594 (1984)

Influence of Addition of Inorganic Salt on Stability of Cellular Foam

Kae FUJITA, Naoki NAGATANI* and Toshiro MIYAHARA*

Department of System Science, Graduate School of Engineering,

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

Okayama University of Science,

1-1 Ridai-cho, Kitaku, Okayama-shi, Okayama 700-0005, Japan

(Received September 30, 2009; accepted November 5, 2009)

In our previous papers³⁾⁻⁵⁾, the stability of cellular foam generated from nonionic, anionic, cationic and amphoteric surfactant aqueous solutions was investigated for the purpose of foam breakage in chemical reactors and bioreactors. From the results, it was found that the cellular foam formed from anionic surfactant aqueous solution was the most stable one.

In the present study, the growth and collapse process of cellular foam formed on a perforated plate in a standard bubble column was observed using three kinds of anionic surfactant aqueous solutions under the addition of four kinds of inorganic salts as electrolytes. As a result, the addition of monovalent salt decreased the stability of cellular foam. The effect was remarkable especially in the case of surfactant with low HLB (Hydrophile-Lipophile-Balance) value. However, the addition of salt of divalence or trivalence increased the stability of cellular foam. The influence was strong in the case of surfactant with low HLB value.

Keywords: cellular foam; foam stability; inorganic salt; electrolyte; anionic surfactant; critical film thickness; foam breakage.