

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2-2 実験方法

細胞状泡沫層の泡沫層高の測定のため、塔内部の温度が一定になったところで、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、ガスを通気しながら、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、任意のガス流量で液層上部に 160 cm 程度の高さを持つ細胞状泡沫層を形成させた後、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), 4)}同様、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 $U_{gc} = 2.12 \times 10^{-4} - 6.37 \times 10^{-4}$ m/s、液温度 $T = 303-318$ K、添加するアルコールの濃度 C_{Alcohol} をそれぞれ C_{MeOH} 2.5–20.0 wt%, C_{EtOH} 2.5–20.0 wt%, $C_{1-\text{PrOH}}$ 2.5–10.0 wt% の範囲で行った。また、後述する細胞状泡沫層内の体積平均気泡径 d_b および細胞状泡沫層の安定性を左右する臨界膜厚さ δ_c 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, 日本シイベルヘグナー株式会社)、粘度 μ (回転粘度計 PHYSICA MCR300, Paar Physica)、表面張力 σ を測定した。その詳細を Tables 2–4 に示す。各液物性は、液温度の増加によりやや減少しており、特に液粘度に関しては、その影響が大きい。しかし、アルコールの添加による影響はさほどみられない。

体積平均気泡径を実測するのは非常に困難であるため、前報^{3), 4)}と同様、Miyahara *et al.*⁶⁾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は液温度やアルコール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。

Table 1 Characteristics of surfactants employed

Surfactant	Molecular formula	Molecular mass [kg / mol]	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	8.00	40
Diocetyl 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	C_{MeOH} [wt%]	Temperature [K]	Density [kg / m ³]	Viscosity [Pa · s]	Surface tension [mN / m]
Anmonium lauryl sulfate (ALS)	0.0	303–318	996–991	$9.22 \times 10^{-4} - 6.82 \times 10^{-4}$	29.7–28.4
	2.5	303–318	991–986	$8.91 \times 10^{-4} - 6.92 \times 10^{-4}$	31.5–31.2
	5.0	303–318	987–981	$9.46 \times 10^{-4} - 7.19 \times 10^{-4}$	31.8–30.9
	7.5	303–318	982–976	$9.98 \times 10^{-4} - 6.92 \times 10^{-4}$	32.8–32.0
	10.0	303–318	978–972	$10.15 \times 10^{-4} - 7.01 \times 10^{-4}$	32.5–32.2
Sodium lauryl sulfate (SLS)	0.0	303–318	998–983	$9.65 \times 10^{-4} - 9.76 \times 10^{-4}$	35.5–31.2
	2.5	303–318	994–988	$10.76 \times 10^{-4} - 7.87 \times 10^{-4}$	35.8–35.4
	5.0	303–318	989–984	$11.26 \times 10^{-4} - 8.08 \times 10^{-4}$	35.3–35.2
	7.5	303–318	985–979	$11.86 \times 10^{-4} - 8.67 \times 10^{-4}$	35.6–34.8
	10.0	303–318	981–974	$11.93 \times 10^{-4} - 8.98 \times 10^{-4}$	35.6–34.8
Diocetyl sodium sulfosuccinate (AOT)	0.0	303–318	996–991	$9.11 \times 10^{-4} - 6.45 \times 10^{-4}$	27.9–27.4
	5.0	303–318	987–978	$9.83 \times 10^{-4} - 7.07 \times 10^{-4}$	28.1–27.9
	10.0	303–318	978–972	$11.01 \times 10^{-4} - 7.59 \times 10^{-4}$	28.9–28.6
	15.0	303–318	970–963	$11.76 \times 10^{-4} - 7.63 \times 10^{-4}$	29.3–28.9
	20.0	303–318	961–952	$13.18 \times 10^{-4} - 8.60 \times 10^{-4}$	30.2–29.9

Table 3 Physical properties of anionic surfactant aqueous solutions

Surfactant	C_{EtOH} [wt%]	Temperature [K]	Density [kg/m ³]	Viscosity [Pa·s]	Surface tension [mN/m]
Anmonium lauryl sulfate (ALS)	0.0	303 – 318	996 – 991	9.22×10^{-4} – 6.82×10^{-4}	29.7 – 28.4
	2.5	303 – 318	991 – 986	8.80×10^{-4} – 6.31×10^{-4}	30.2 – 29.3
	5.0	303 – 318	987 – 971	1.02×10^{-3} – 6.83×10^{-4}	31.8 – 31.1
	7.5	303 – 318	983 – 977	1.03×10^{-3} – 7.04×10^{-4}	32.4 – 30.8
	10.0	303 – 318	978 – 972	1.12×10^{-3} – 7.78×10^{-4}	33.8 – 33.4
Sodium lauryl sulfate (SLS)	0.0	303 – 318	998 – 983	9.65×10^{-4} – 6.76×10^{-4}	35.5 – 31.2
	2.5	303 – 318	994 – 988	1.04×10^{-3} – 7.54×10^{-4}	35.4 – 35.0
	5.0	303 – 318	989 – 983	1.12×10^{-3} – 7.74×10^{-4}	35.9 – 32.5
	7.5	303 – 318	985 – 979	1.15×10^{-3} – 7.22×10^{-4}	35.2 – 34.3
	10.0	303 – 318	980 – 974	1.27×10^{-3} – 8.24×10^{-4}	34.4 – 34.0
Dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT)	0.0	303 – 318	996 – 991	9.11×10^{-4} – 6.45×10^{-4}	27.9 – 27.4
	5.0	303 – 318	987 – 981	9.78×10^{-4} – 7.35×10^{-4}	28.3 – 28.0
	10.0	303 – 318	979 – 974	1.12×10^{-3} – 8.24×10^{-4}	29.4 – 29.0
	20.0	303 – 318	963 – 954	1.52×10^{-3} – 8.39×10^{-4}	30.9 – 30.4

Table 4 Physical properties of anionic surfactant aqueous solutions

Surfactant	$C_{1\text{-PrOH}}$ [wt%]	Temperature [K]	Density [kg/m ³]	Viscosity [Pa·s]	Surface tension [mN/m]
Anmonium lauryl sulfate (ALS)	0.0	303 – 318	996 – 991	9.22×10^{-4} – 6.82×10^{-4}	29.7 – 28.4
	2.5	303 – 318	992 – 986	8.82×10^{-4} – 6.39×10^{-4}	33.5 – 33.1
	5.0	303 – 318	988 – 982	1.00×10^{-3} – 7.00×10^{-4}	35.0 – 34.1
	7.5	303 – 318	984 – 977	1.09×10^{-4} – 7.32×10^{-4}	33.7 – 33.1
Sodium lauryl sulfate (SLS)	0.0	303 – 318	998 – 983	9.65×10^{-4} – 6.76×10^{-4}	35.5 – 31.2
	2.5	303 – 318	994 – 989	1.08×10^{-3} – 7.83×10^{-4}	33.4 – 32.6
	5.0	303 – 318	990 – 984	1.20×10^{-3} – 8.56×10^{-4}	32.9 – 32.5
	7.5	303 – 318	986 – 979	1.26×10^{-3} – 8.84×10^{-4}	33.2 – 31.1
Dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT)	0.0	303 – 318	996 – 991	9.11×10^{-4} – 6.45×10^{-4}	27.9 – 27.4
	2.5	303 – 318	992 – 986	1.09×10^{-3} – 8.31×10^{-4}	28.4 – 28.3
	5.0	303 – 318	979 – 982	1.00×10^{-3} – 7.19×10^{-4}	29.1 – 28.3
	7.5	303 – 318	984 – 978	1.08×10^{-3} – 7.05×10^{-4}	29.2 – 28.7
	10.0	303 – 318	980 – 973	1.24×10^{-3} – 8.18×10^{-4}	29.3 – 28.5

3. 実験結果および考察

3-1 成長時の泡沫層高

Figures 2-4に、細胞状泡沫層の成長時の泡沫層高の経時変化を、三種のアルコールの添加濃度をパラメータとして示す。図より、泡沫層はアルコールの添加濃度の増加にともない不安定になり、最大泡沫層高は減少している。その影響はアルコールの炭素鎖が長くなるほど大きくなる。ここには示していないが、液温度の増加にともない泡沫層は不安定になり、同じ空塔ガス速度で低い泡沫層高を示す傾向が観察された。これは、前報^{3), 4)}と同様、液温度の上昇にともな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

Figures 5-7に、細胞状泡沫層の崩壊時の泡沫層高の経時変化を、三種のアルコールの添加濃度をパラメータとして示す。図より、同じ空塔ガス速度、同じ液温度での泡沫層は、アルコールの添加濃度の増加にともない不安定になり、泡沫層の崩壊時間は短くなる。さらに、その影響は添加するアルコールの炭素鎖が長くなるほど大きくなっており、HLB値の小さい場合は特に顕著である。ここには示していないが、液温度の増

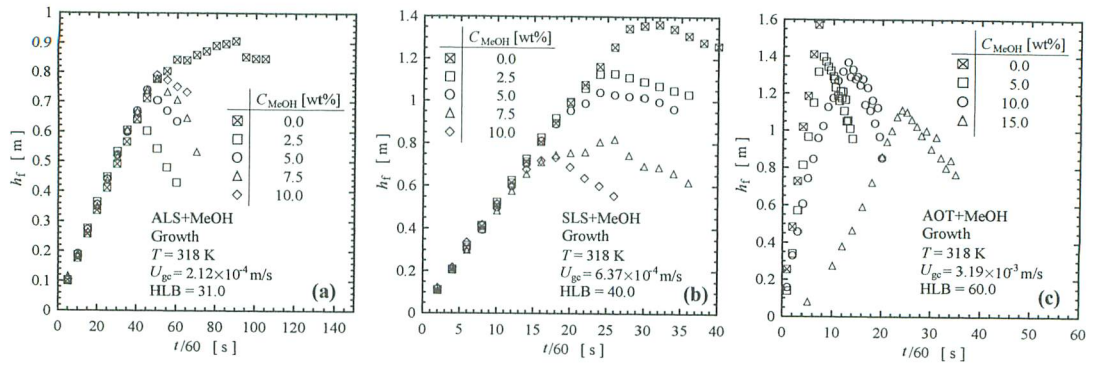


Fig. 2 Effect of addition of MeOH on growth of cellular foam

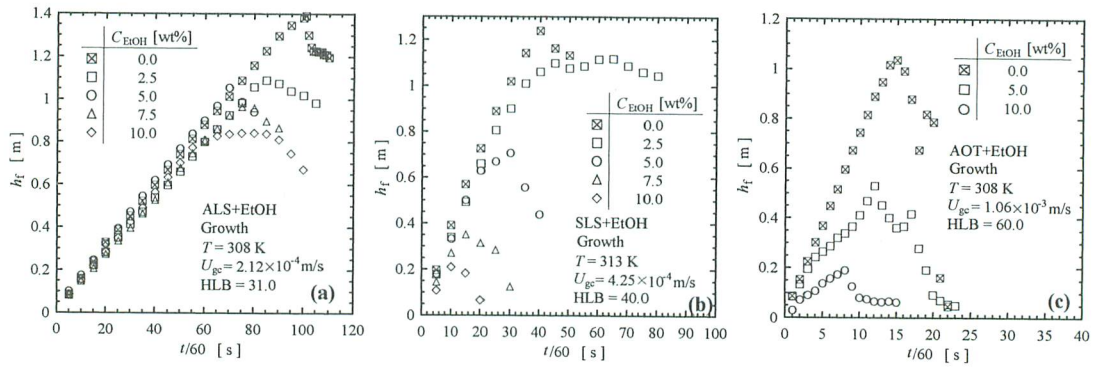


Fig. 3 Effect of addition of EtOH on growth of cellular foam

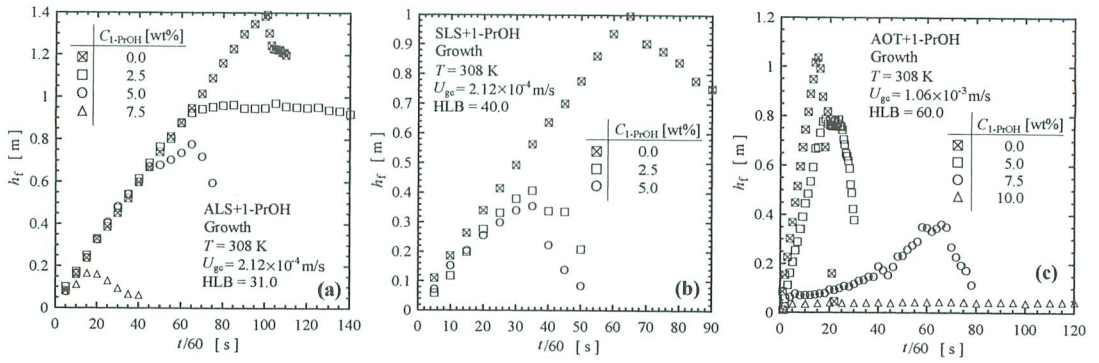


Fig. 4 Effect of addition of 1-PrOH on growth of cellular foam

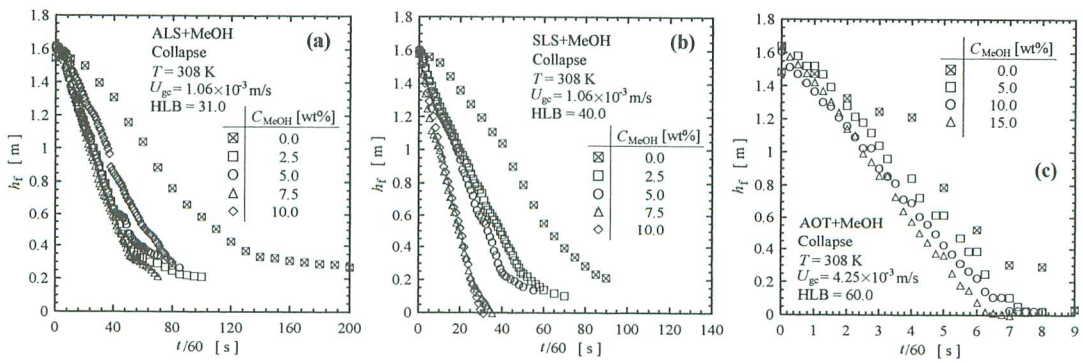


Fig. 5 Effect of addition of MeOH on collapse of cellular foam

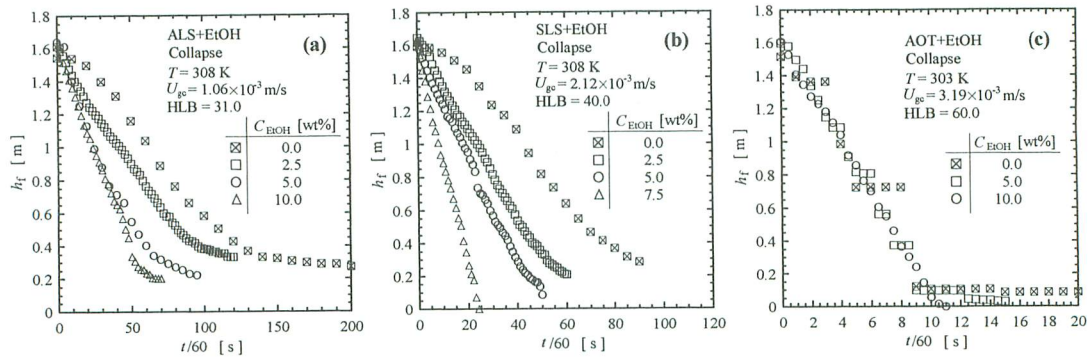


Fig. 6 Effect of addition of EtOH on collapse of cellular foam

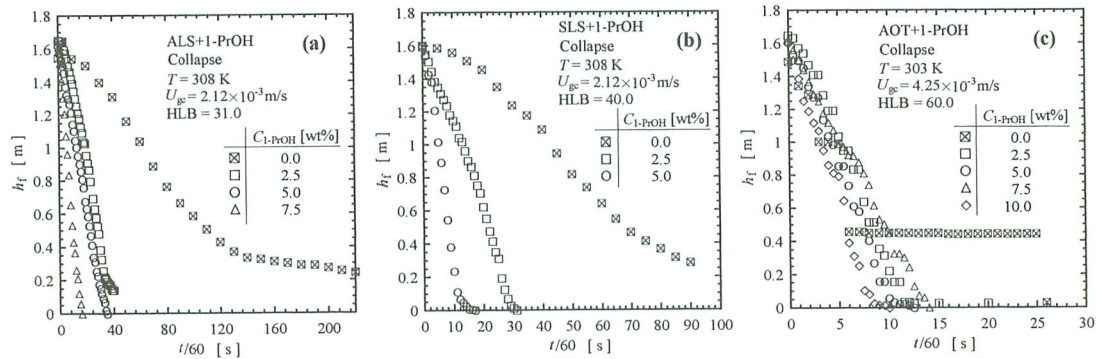


Fig. 7 Effect of addition of 1-PrOH on collapse of cellular foam

加にともない泡沫層は不安定になり、同じ空塔ガス速度で泡沫層の崩壊時間が短くなる傾向が観察された。これは、前報^{3),4)}と同様、液温度の上昇にともなう液粘度の減少のためと考えられる。

3-3 臨界膜厚さ

前報^{3),4)}と同様に、細胞状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、一面が正五角形の正十二面体気泡が充填したものであり、Figure 8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、気液間の排水は、相当半径 R の二つの平らな円板に挟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。

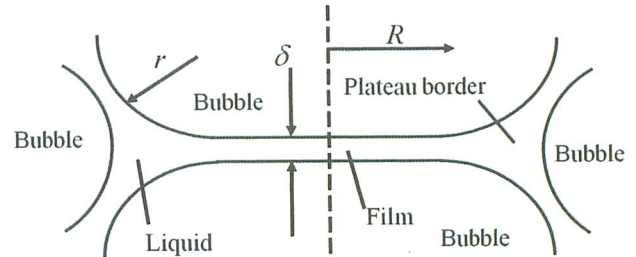


Fig. 8 Cross section through film and Plateau border

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

ここで δ は時間 t での膜厚さであり、これが排水作用により薄くなり、ある臨界値つまり臨界膜厚さ δ_c になったところで崩壊する。 F は膜に作用する力であり、膜の単位面積当たり作用する力を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。しかし著者らは、前報^{3),4)}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ものとして検討した。そこで本研究においても、 Π の影響を無視できるものとした。また n は剛体面の数であり、Figure 8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、Figure 8に示すモデルにおいてEq. (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。

$$\delta_c = \frac{0.71(U_{gc}\mu)^{5/7}d_b^{2/7}}{(\rho g)^{1/7}(\sigma h_{lc})^{4/7}} \quad (2)$$

$$\delta_c = \frac{0.65d_b^{2/7}h_0^{1/7}\mu^{5/7}}{(\rho g)^{1/7}\sigma^{4/7}t^{5/7}} \left[\left(\frac{h_f}{h_0} \right)^{-1/7} - \frac{h_f}{h_0} \right]^{3/7} \quad (3)$$

本研究で使用した界面活性剤濃度は前述したように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、Eq. (2)およびEq. (3)を用いて、細胞状泡沫層の崩壊する際の膜厚さである臨界膜厚さを求め、細胞状泡沫層の安定性に対する検討を行った。

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、Eq. (2)中の h_{lc} に代入して求めた。一方崩壊時では、おのこの時間 t で得られた泡沫層高 h_f をEq. (3)中の h_f に代入し、おのこの時間に対して得られた δ_c の算術平均値を臨界膜厚さとした。

本実験で得られた臨界膜厚さ $\delta_{c, \text{Alcohol}}$ は、条件が同じ場合には、成長時と崩壊時で大きな差は認められなかったため、同じ座標で取り扱うこととした。

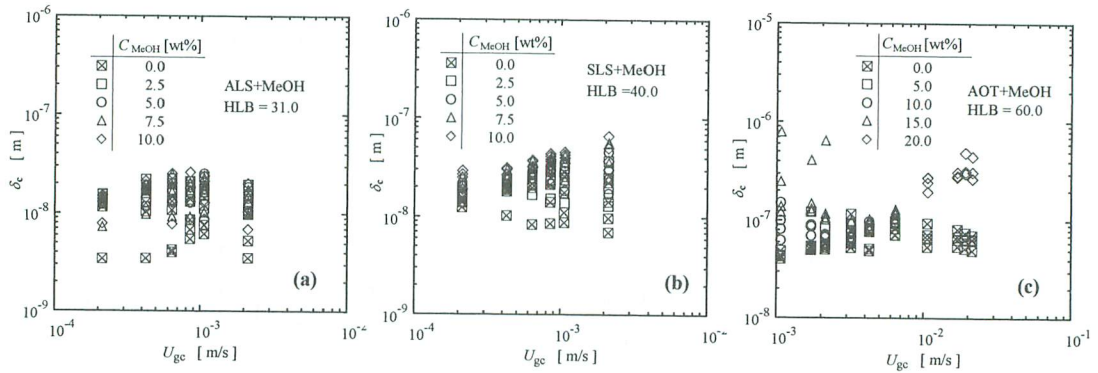


Fig. 9 Critical film thickness

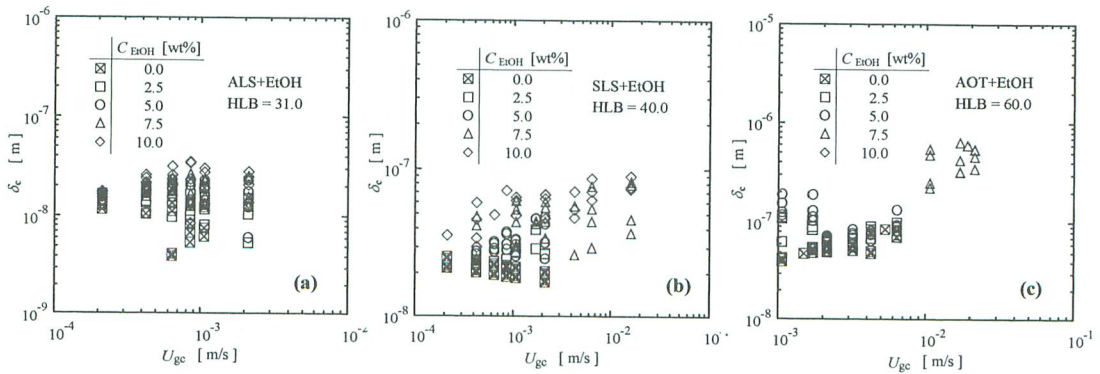


Fig. 10 Critical film thickness

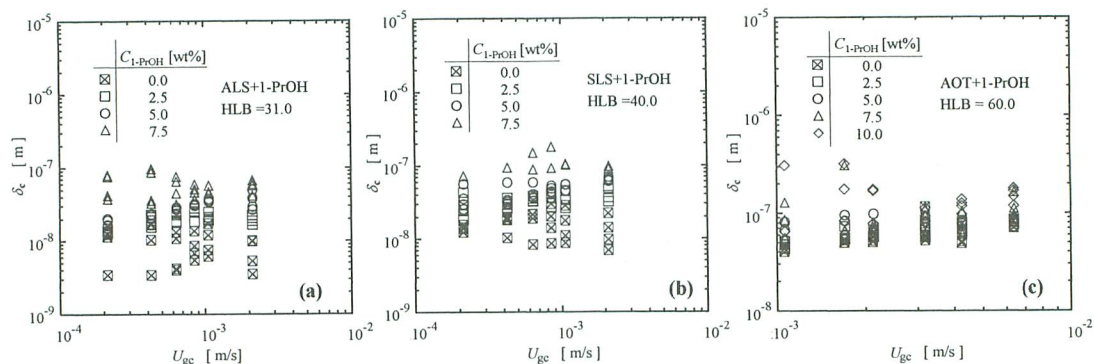


Fig. 11 Critical film thickness

Figures 9–11は三種の界面活性剤による臨界膜厚さ $\delta_{c, \text{Alcohol}}$ を、三種のアルコール (MeOH, EtOH, 1-PrOH) の添加濃度をパラメータとして空塔ガス速度 U_{gc} に対して示したものである。図より、臨界膜厚さは、アルコール添加濃度の増加にともない増加している。さらに、添加するアルコールの炭素鎖が長くなるにつれ、その影響が大きい。これらのことから、アルコールの添加や添加するアルコールの濃度の増加、そして長い炭素鎖のアルコールが泡沫層を不安定にし、崩壊しやすくすることがうかがえる。これは、部分的に負に帯電した酸素とカチオンとの静電的相互作用や、部分的に正に帯電した水素とアニオンとの静電的相互作用により、プロトン性溶媒がイオン性化合物を溶解するからであると考えられる。この場合のプロトン性溶媒とはアルコール、イオン性化合物とは陰イオン性界面活性剤にあたる。このことから、アルコールが細胞状泡沫層を不安定にし、崩壊しやすくすると考えられる。⁸⁾

3-4 臨界膜厚さの相関

アルコールを添加した場合と添加していない場合の臨界膜厚さの比 ($\delta_{c, \text{Alcohol}}/\delta_{c0}$) を求め、キャピラリー数 Ca とアルコールの質量分率 x の関数として Figure 12に示す。図より、次の相関式を得る。

$$\frac{\delta_{c, \text{Alcohol}}}{\delta_{c0}} = 1 + A(Ca \cdot x^B)^C \quad (4)$$

式中の係数 A 、指数 B および C はTable 1に示したHLB値の関数となり、Eqs. (5)–(13) で与えられる。

MeOH添加の場合

$$A = 1.35 \times 10^6 \exp\{-9.90 \times 10^{-2} \times (\text{HLB})\} \quad (5)$$

$$B = -8.73 \times 10^{-3}(\text{HLB}) + 1.07 \quad (6)$$

$$C = 9.08 \times 10^{-4}(\text{HLB})^2 - 8.48 \times 10^{-2}(\text{HLB}) + 2.68 \quad (7)$$

EtOH添加の場合

$$A = -62.7(\text{HLB})^2 - 42.6(\text{HLB}) + 7.61 \times 10^4 \quad (8)$$

$$B = -1.33 \times 10^{-2}(\text{HLB}) + 1.53 \quad (9)$$

$$C = -1.79 \times 10^{-2}(\text{HLB}) - 6.85 \times 10^{-3} \quad (10)$$

1-PrOH添加の場合

$$A = 2.16 \times 10^{12}(\text{HLB})^{-4.92} \quad (11)$$

$$B = 4.10 \times 10^{-3}(\text{HLB})^2 - 3.44 \times 10^{-1}(\text{HLB}) + 8.33 \quad (12)$$

$$C = -2.81 \times 10^{-3}(\text{HLB}) + 7.67 \times 10^{-1} \quad (13)$$

臨界膜厚さの比をEqs. (4) – (13) の相関式より求め、実験値と比較した結果をFigure 13に示す。図より、ほぼ $\pm 50\%$ の誤差範囲におさまった。この結果より、キャピラリー数、HLB値、添加するアルコールの質量分率およびアルコールを添加していない場合の臨界膜厚さが分かれば、アルコールを添加した場合の臨界膜厚さをある程度予測可能であるといえる。すなわち、細胞状泡沫層の安定性を評価できよう。

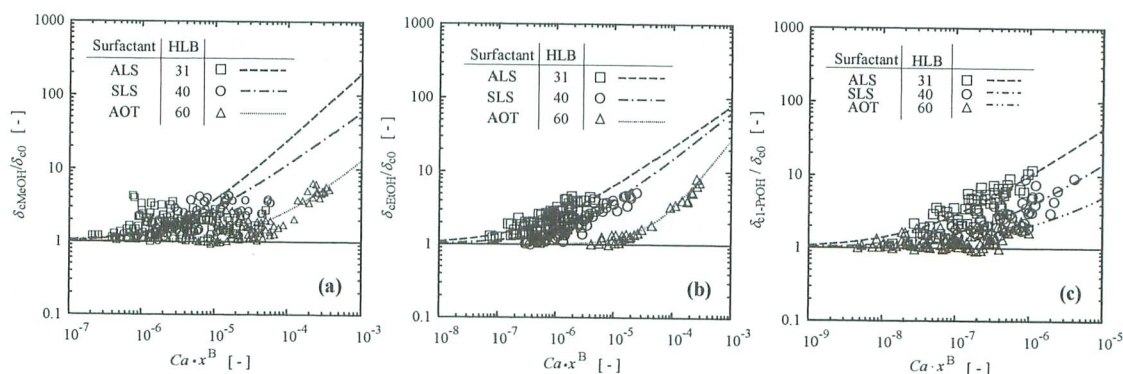


Fig. 12 Correlation of critical film thickness

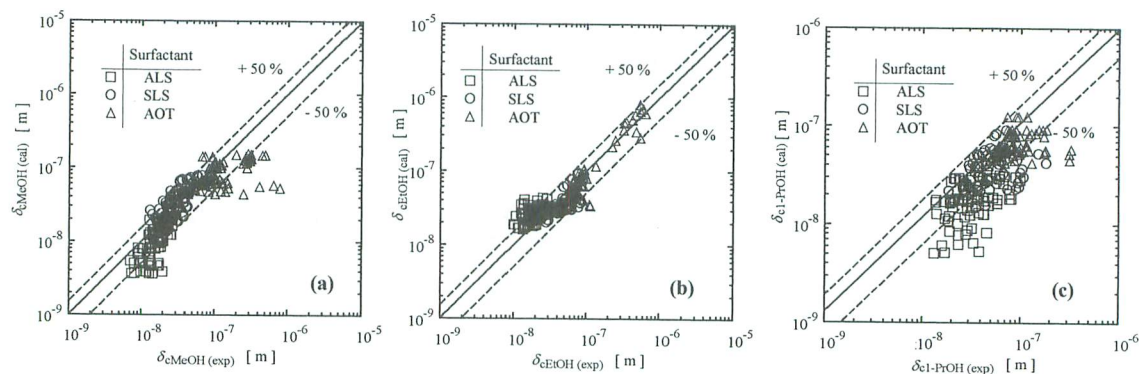


Fig. 13 Parity plot for critical film thickness

4. 結言

三種類の陰イオン性界面活性剤水溶液に三種類のアルコールMeOH, EtOH, 1-PrOH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、以下の結果を得た。

1. 泡沫層成長時の最大泡沫層高は、温度、およびアルコール添加濃度の増加により最大値は減少する。また、崩壊時における泡沫層高の崩壊時間は、温度およびアルコール添加濃度の増加により短くなる。
2. 臨界膜厚さ δ_c は、アルコール添加濃度が増加するにつれて増加する。
3. 任意のアルコール添加濃度における臨界膜厚さ $\delta_{cAlcohol}$ と泡沫層高 h_{fc} は、キャピラリー数 Ca 、HLB値、添加するアルコールの質量分率 x およびアルコールを添加していない場合の臨界膜厚さ δ_{c0} が分かれば、ある程度の予測が可能である。
4. 添加するアルコールの炭素鎖が大きいものほど、泡沫層を不安定にさせる。

Notation

Ca	= Capillary number = $\mu U_{gc}/\sigma$	[—]
$C_{Alcohol}$	= alcohol concentration	[wt%]
d_b	= bubble diameter	[m]
F	= force acting on liquid film	[N]

g	= gravitational acceleration	[m/s ²]
HLB	= hydrophile-lipophile-balance	[-]
h_f	= foam height	[m]
h_{fc}	= cellular foam height at the rupture of lamella	[m]
h_0	= initial cellular foam height	[m]
n	= number of solid surface	[-]
R	= radius of circular film having same area as face of dodecahedron	[m]
T	= temperature	[K]
t	= time	[s]
U_{gc}	= superficial gas velocity	[m/s]
x	= mass fraction of alcohol	[-]
δ	= film thickness	[m]
δ_c	= critical film thickness	[m]
δ_{c0}	= critical film thickness in the absence of alcohol	[m]
$\delta_{cAlcohol}$	= critical film thickness in the presence of alcohol	[m]
μ	= viscosity	[Pa·s]
ρ	= density	[kg/m ³]
σ	= surface tension	[N/m]
(Subscripts)		
Alcohol	= MeOH, EtOH, 1-PrOH	

Literature cited

- 1) Hartland, S. and A.D. Barber; "A Model for a Cellular Foam," *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **52**, 43–52 (1974)
- 2) Barber, A. D. and S. Hartland; "The Collapse of Cellular Foams," *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **53**, 106–111 (1975)
- 3) Fujita, K.; "Stability of Cellular Foam," Doctoral Dissertation, Okayama University of Science (2007)
- 4) Fujita, K., and T. Miyahara; "Influence of Addition of Inorganic Salt on Stability of Cellular Foam," *The Bulletin of Okayama University of Science*, No. 45A, 85–93 (2009)
- 5) Tsuji, S.; *Nyuka Kayoka no Gijutsu*, 10–12, Kogaku Tosho, Tokyo, Japan (1996)
- 6) Miyahara, T., Y. Matsuba, and T. Takahashi; "Size of Bubbles Generated from Perforated Plates," *Kagaku Ronbunshu*, **8**, 13–17 (1982)
- 7) Manev, E. D., S. V. Sazdanova and D. T. Wassen; "Emulsion and Foam Stability –The Effect of Film Size on Film Drainage–," *Journal of Colloid and Interface Science*, **97**, 591–594 (1984)
- 8) Ikeda, M. and T. Okuyama; *Introduction to Organic Chemistry*, 261–262, Hirokawa Publishing Co., Tokyo, Japan (1999)

Influence of Addition of Alcohol on Stability of Cellular Foam

Kae FUJITA, Sato FUJIWARA^{*}, Naoki NAGATANI^{**} and Toshiro MIYAHARA^{**}

Department of System Science,

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

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

Okayama University of Science,

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

(Received September 12, 2012; accepted November 1, 2012)

In our previous papers^{3), 4)}, 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 three kinds of alcohols (methanol, ethanol and 1-propanol). As a result, the addition of alcohol decreased the stability of cellular foam. The effect was enhanced by alcohols with long carbon chain lengths.

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