

細胞状泡沫層の安定性に及ぼす混合アルコール添加の影響

宮原 敏郎・永谷 尚紀・三橋 久実・藤田 佳江*

岡山理科大学 工学部 バイオ・応用化学科

*岡山理科大学 工学研究科 システム科学専攻

(2014年7月4日受付、2014年11月6日受理)

1. 緒言

化学反応装置やバイオリアクター等で使用される液は、気液界面に界面活性物質などが吸着していることが多く、安定な泡沫層が形成されやすい。このことは、操作上好ましいものではない。そこで、この発泡を防ぐため消泡剤が使用されている。しかし、生産物から消泡剤を分離することは非常に難しいので物理的な方法で消泡が達成できれば好ましい。そのためには消泡の対象である細胞状泡沫層 (cellular foam) の形成特性を明確にする必要がある。

著者らは、これまでに細胞状泡沫層の安定性について、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、多孔板上に細胞状泡沫層を形成し、Hartland and Barber¹⁾、Barber and Hartland²⁾の提案する薄膜化速度式より泡沫層の安定性を示す臨界膜厚さを実験的に検討した。その結果、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³⁾。さらに、バイオリアクター等では炭素源として添加されることが多いアルコール (メタノール, エタノール, 1-プロパノール) を陰イオン性界面活性剤水溶液に添加し、細胞状泡沫層の安定性に及ぼす影響を検討した。その結果、添加するアルコール濃度の増加に伴う細胞状泡沫層の安定性の減少、さらに、その影響が界面活性剤のHLB (hydrophile-lipophile-balance) 値が小さいほど大きくなる。さらに、添加するアルコールの炭素鎖の大きいものほど、泡沫層は不安定となることを見出した⁴⁾。

本研究では、アルコール添加による細胞状泡沫層の安定性をさらに明らかにするため、メタノールとエタノールの質量基準の等量混合アルコールを陰イオン性界面活性剤 (sodium lauryl sulfate) 水溶液に添加し、既往の単一アルコール添加の場合と比較検討することを目的とした。

2. 実験装置および方法

2-1 実験装置

使用した装置の概略をFigure 1に示す。装置は前報^{3, 4)}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とした。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、湿度と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、多孔板を介して液中に分散され、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、塔頂にはパイプのついた蓋を取り付けた。

本研究では、Table 1に示す陰イオン性界面活性剤sodium lauryl sulfate (SLS) の水溶液に、メタノール (MeOH) とエタノール (EtOH) の等量混合アルコールを添加した。表中のHLB値とは界面活性剤の親水基と疎水基の

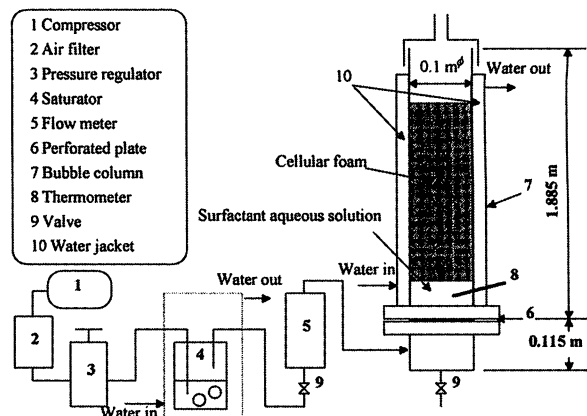


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

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Davies法⁵⁾により算出した。表中のCMC (critical micelle concentration) 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CAVP-A3型, 協和界面科学(株)) を測定し、その変曲点より求めた。

2-2 実験方法

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 $U_{gc} = 2.12 \times 10^{-4} - 2.13 \times 10^{-3}$ m/s, 液温度 $T = 303 - 318$ K, 添加する混合アルコールの濃度 $C_{MeOH+EtOH} 0.025 - 0.1$ 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Table 2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。

Table 1 Characteristics of surfactant employed

Surfactant	Molecular formula	Molecular mass [kg / mol]	CMC [mol / m ³]	HLB [-]
Sodium lauryl sulfate (SLS)	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	0.288	8.00	40.0

Table 2 Physical properties of sodium lauryl sulfate aqueous solution

$C_{MeOH+EtOH}$ [wt%]	Temperature [K]	Density [kg/m ³]	Viscosity [Pa · s]	Surface tension [mN/m]
0.0	303	998.3	0.000965	35.5
	308	996.7	0.000858	33.8
	313	994.8	0.000733	33.2
	318	992.8	0.000676	31.2
0.025	303	998.8	0.00103	36.5
	308	997.1	0.000909	36.2
	313	994.9	0.000833	36.2
	318	993.1	0.000737	35.3
0.05	303	998.7	0.00109	36.3
	308	997.1	0.000973	36.1
	313	995.1	0.000870	36.1
	318	995.1	0.000794	35.8
0.075	303	998.6	0.00102	36.3
	308	996.8	0.000899	35.9
	313	996.1	0.000819	35.7
	318	993.1	0.000743	35.7
0.1	303	998.6	0.00101	35.9
	308	997.0	0.000932	34.1
	313	995.1	0.000860	33.4
	318	993.0	0.000782	33.3

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。

3. 実験結果および考察

3-1 成長時の泡沫層高

Figure 2に、細胞状泡沫層の成長時の泡沫層高の経時変化を、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。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

Figure 3に、細胞状泡沫層の崩壊時の泡沫層高の経時変化を、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、泡沫層の崩壊時間は短くなる。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 4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。

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

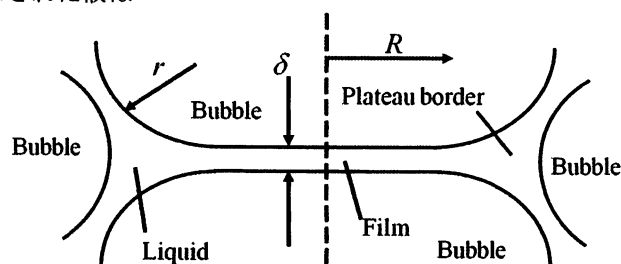


Fig. 4 Cross section through film and Plateau borders

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、膜の単位面積あたりに作用する力をManev *et al.*⁷⁾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 4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

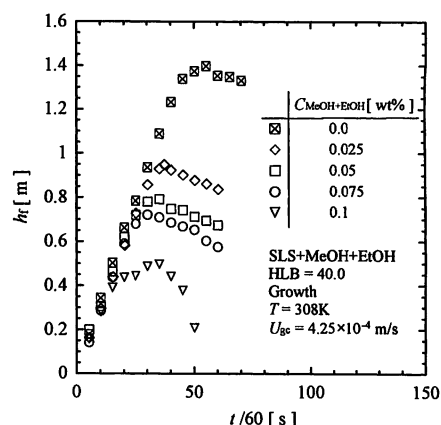


Fig. 2 Cellular foam height as a function of time under the growth

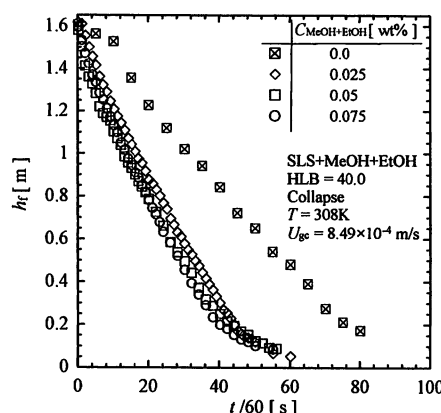


Fig. 3 Cellular foam height as a function of time under the collapse

面を剛体とみなせるとし、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。

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

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

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_c に代入して求めた。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Eq. (3)中の h_f に代入し、おのおの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 δ_c 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、 δ_c を同じ座標で取り扱うこととした。

Figure 5は臨界膜厚さ δ_c を混合アルコール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とともに増加している。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。

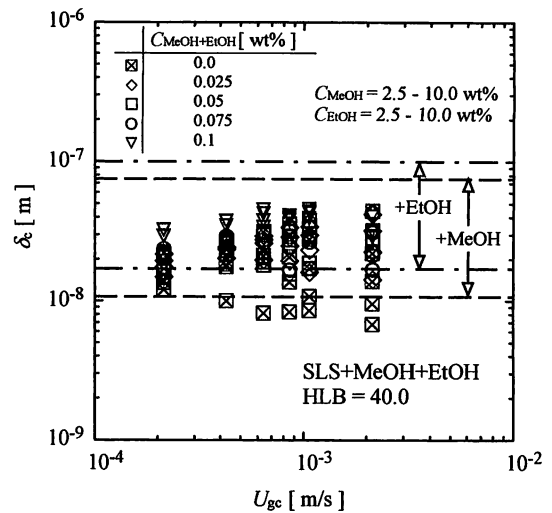


Fig. 5 Critical film thickness

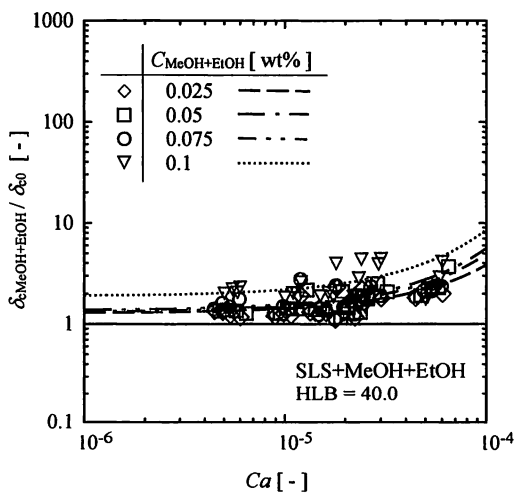


Fig. 6 Critical film thickness as a function of Ca

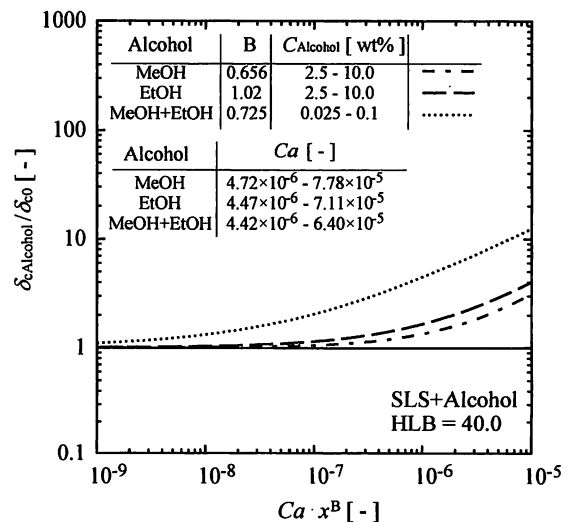


Fig. 7 Comparison of critical film thickness with previous results

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⁾。なお図中にメタノールとエタノールを単独で添加した場合の結果を示す。メタノールとエタノール混合液の場合その濃度がwt%で1/100程度で単独の場合と同程度の臨界膜厚さを示していることは注目に値する。混合液にした場合なぜ効果が大きいかは現段階では不明である。

3-4 臨界膜厚さの相関

混合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 ($\delta_{c, \text{MeOH+EtOH}}/\delta_{c0}$) を求め、キャピラリー数 Ca に対して点綴したものが **Figure 6** である。図より比の値が1より大きくなり、泡沫層は不安定となることがうかがわれる。 Ca の増加により比の値は右上がりの曲線を描き増加している。また混合アルコールの濃度の増加によりその影響は大きい。混合アルコールの濃度を質量分率として考慮すると次の相関式を得る。

$$\frac{\delta_{c, \text{MeOH+EtOH}}}{\delta_{c0}} = 1 + 4.4 \times 10^3 (Ca \cdot x^{0.725})^{0.517} \quad (4)$$

3-5 既往の結果との比較

本研究で得られた結果と既往の単独でMeOHとEtOHを添加した場合の結果⁴⁾との比較を **Figure 7** に示す。図より、アルコール添加の影響が開始している横軸の値はMeOH-EtOH等量混合液では 10^9 付近であり、MeOH, EtOHを単独で添加した場合は 10^7 付近であることが認められる。ここで横軸中のキャピラリー数 Ca の範囲はMeOH, EtOHとMeOHとEtOH等量混合液では同じ程度である。従ってこの差はアルコールの質量分率 x であると推察される。以上の結果からMeOHとEtOH等量混合液を添加した場合、単独で添加した場合の1/100程度の濃度で同程度の影響が見られる。

4. 結言

陰イオン性界面活性剤(SLS)水溶液にMeOHとEtOHの等量混合アルコールを添加し、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. 泡沫層成長時の泡沫層は、温度、および等量混合アルコール添加濃度の増加により不安定となる。また、崩壊時における泡沫層高の崩壊時間は、温度および混合アルコール添加濃度の増加により短くなり、不安定となる。
2. 臨界膜厚さ δ_c は、混合アルコール添加濃度が増加するにつれて増加する。
3. 混合アルコールを添加した場合の臨界膜厚さを求める相関式を得た。
4. 等量混合アルコールを添加した場合、MeOHとEtOHを単独で添加した場合の1/100程度の濃度で同程度の効果が見られた。

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	= cellular 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 the same area as face of dodecahedron	[m]
r	= radius curvatur of walls of Plateau border	[m]

T	= temperature	[K]
t	= time	[s]
U_{gc}	= superficial gas velocity	[m/s]
x	= mass fraction of alcohol	[-]
ΔP_c	= capillary pressure	[Pa]
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]
Π	= disjoining pressure	[Pa]
ρ	= density	[kg/m ³]
σ	= surface tension	[N/m]

(Subscripts)

Alcohol = MeOH, EtOH, MeOH+EtOH

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., S. Fujiwara, N. Nagatani and T. Miyahara; "Influence of Addition of Alcohol on Stability of Cellular Foam," *The Bulletin of Okayama University of Science*, No. 48A, 49–58 (2012)
- 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 Kogaku Ronbunshu*, **8**, 13–17 (1982)
- 7) Manev, E. D., S. V. Sazdanova and D. T. Wassan; "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)

Effect of Addition of Mixed Alcohol on Stability of Cellular Foam

Toshiro MIYAHARA, Naoki NAGATANI, Kumi MIHASHI and Kae FUJITA*

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering,

**Department of System Science, Graduate School of Engineering,*

Okayama University of Science,

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

(Received July 4, 2014; accepted November 6, 2014)

Previously, the stability of cellular foam generated from nonionic, anionic, cationic and amphoteric surfactant aqueous solutions was studied for the purpose of foam breakage in chemical reactors and bioreactors^{3, 4}). 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 sodium lauryl sulfate (anionic surfactant) aqueous solutions under the addition of mixed alcohol (methanol+ethanol). As a result, the addition of mixed alcohol decreased the stability of cellular foam. Of particular note is that the effect was observed under the concentration of around 1/100 (0.025 – 0.1 wt%) compared with each alcohol.

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