

# 水モデルにおける超音波振動ノズルによる 気泡微細化と気-液間反応促進のメカニズム

川上 正博\*・堂脇 正市\*<sup>2</sup>・広江 俊勝\*<sup>3</sup>・伊藤 公允\*

## Mechanism of Bubble Disintegration and Acceleration of Gas-Liquid Reaction with Ultrasonic Vibrating Nozzle in Water Model Experiment

Masahiro KAWAKAMI, Shouichi DOUWAKI, Toshikatu HIROE and Koin ITO

### Synopsis:

In the previous paper, it has been shown that the bubbles in water are disintegrated and the gas-liquid reaction is accelerated by applying ultrasonic vibration to the injection nozzle. In the present paper, the mechanisms of bubble disintegration and reaction acceleration have been discussed by examining bubble dispersion phenomena with the aid of electroresistivity probe and CO<sub>2</sub> absorption experiment. The results were summarized as follows;

(1) The bubble dispersion zone was not changed by applying ultrasonic vibration. The bubble rising velocity did not increase so much. The mean bubble diameter decreased to one half of that without ultrasonic vibration.

(2) The gas column was formed in front of nozzle top by applying ultrasonic vibration. The surface of gas column vibrated violently. The fine bubbles were formed from the surface.

(3) Acceleration of CO<sub>2</sub> absorption could not be simply explained by the increase in interfacial area caused by bubble disintegration. Absorption was also accelerated at the nozzle top, because of the violent vibration of gas column surface.

(4) Bubbles were disintegrated finer and CO<sub>2</sub> absorption rate was larger as the power of ultrasonic vibration increased.

**Key words:** ultrasonic vibration of nozzle; mechanism; bubble disintegration; reaction acceleration; CO<sub>2</sub> absorption; water model experiment.

## 1. 緒 言

水中にガスを吹き込む際、ノズルに超音波振動を与えると生成気泡は微細化され、気-液間反応が促進されることを前報<sup>1)</sup>で示した。そこでは、気-液間反応の容量係数に及ぼす超音波印加条件の影響など定性的な検討は行ったが、気泡径がどこまで小さくなったか、といった定量的検討は行わなかった。本報告では、ノズルを容器底部に設置することにより上部からの探針挿入を可能とし、気泡分散挙動の変化を調べ、気-液間反応速度の測定と合わせ、反応促進効果をより定量的に検討した。

## 2. 実験方法

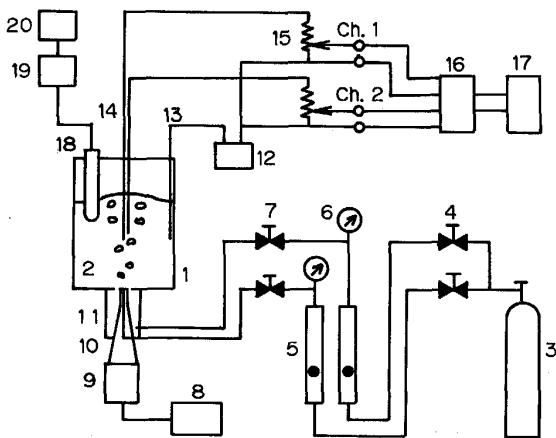
Fig. 1 に実験装置の概略を示す。容器は内径 0.15 m、高さ 0.30 m のアクリル製円筒である。気泡分散挙動の測定では、これに 0.5 wt% KCl 水溶液を高さが 0.20 m となるように満たし浴とした。CO<sub>2</sub> 吸収速度の測定では、0.02 N-NaOH 水溶液を高さが 0.15 m となるように満たした。後者の実験で、浴高さを 0.15 m としたのは前報と条件を揃えるためである。容器底部には、Fig. 2 に示すような 2 重管羽口を取り付けた。内管は内径  $2 \times 10^{-3}$  m、先端外径  $5 \times 10^{-3}$  m のジュラルミン製のコニカル形超音波増幅ホーンである。(ホーンは軸

平成 2 年 10 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 7 月 5 日受付 (Received July 5, 1991)

\* 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441)

\*<sup>2</sup> 豊橋技術科学大学大学院 (現: (株)島津製作所) (Graduate School, Toyohashi University of Technology, Now Shimadzu Co.)

\*<sup>3</sup> 豊橋技術科学大学大学院 (Graduate School, Toyohashi University of Technology)



1 Acryl vessel 2 Bath 3 Gas cylinder 4 Valve 5 Float meter  
6 Pressure gauge 7 Needle valve 8 Ultrasonic power generator  
9 Ultrasonic vibrator 10 Inner nozzle 11 Outer cover 12  
D.C. voltage regulator 13 Counter electrode 14 Electroresistivity probe 15 Variable resistor 16 Analog data recorder 17  
Oscilloscope 18 pH glass electrode 19 pH meter 20 Recorder

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

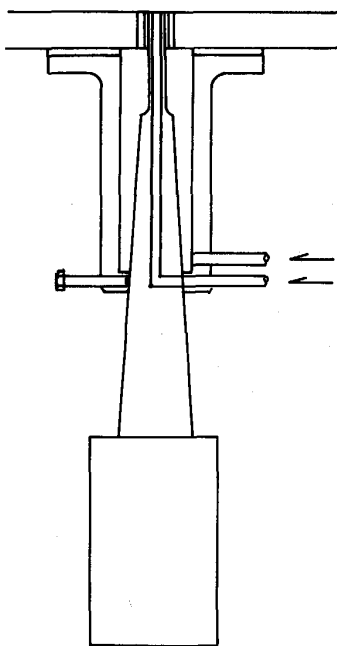


Fig. 2. Construction of gas injection tuyere.

方向に振動する。) ガス導入管は超音波振動の節部に接続した。外管は内径  $20 \times 10^{-3} \text{ m}$ , 外径  $30 \times 10^{-3} \text{ m}$  の軟鋼製で、ホーンの超音波振動の節部に接続し、容器の底板に取り付けた。ホーンが自由に振動できるように、底板には  $5.5 \times 10^{-3} \text{ m}\phi$  の穴をあけ、ホーンとのギャップにもガスを流すようにした。用いた超音波発信機は周波数 28 kHz, 出力 100 W または周波数 25 kHz, 最大出力 150 W (可変) のものである。

気泡分散挙動の計測では、内管から  $2.5 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ , ホーンとのギャップから  $0.83 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$  の流量で窒素ガスを流した。計測方法は電気探針法で、探針には先端位置を  $5 \times 10^{-3} \text{ m}$  ずらした 2 重探針を用いた。測定項目は、(1) 気泡通過頻度 (以下、単に気泡頻度), (2) 局所的ガスホールドアップ, (3) 気泡上昇速度および (4) 気泡弦長さである。おのおのの浴内における空間分布を求め、気泡分散挙動を表した。なお、羽口先端中心を原点に、半径方向の座標は  $x$ , ノズルからの高さは  $z$  で表した。測定方法の詳細は別報<sup>2)</sup>のとおりである。

$\text{CO}_2$  の吸収実験では、ホーンとのギャップから  $0.83 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ , 内管から  $0.83 \sim 9.17 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$  の流量で  $\text{CO}_2$  を吹き込み、pH メーターで  $\text{CO}_2$  の吸収速度を求めた。pH の測定値から  $\text{CO}_2$  の吸収量を求める方法は前報<sup>1)</sup>と同じである。吸収速度は (1) 式の 1 次の速度式で整理し、容量係数  $Ak$  を用いて吸収速度を評価した。

$$\ln \frac{(C_e - C_t)}{(C_e - C_0)} = -\frac{Ak}{V} t \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 $C_e$  は長時間測定より求めた平衡の  $\text{CO}_2$  濃度、 $C_t$  および  $C_0$  は時間  $t$  および初期の  $\text{CO}_2$  濃度である。A は総反応界面積、 $k$  は物質移動係数、 $V$  は浴体積である。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 気泡分散挙動

超音波出力を 100 W とした場合、気泡分散挙動がどう変化するかを見た実験結果を以下に示す。

Fig. 3, 4 に、それぞれ超音波振動を与えなかった時と与えた時の気泡頻度分布を示す。いずれの高さでも、半径方向分布は (2) 式の 2 次元ガウス分布ののっていた。

$$f_b = \frac{I}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right] \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $f_b$  は半径方向座標  $x$  における気泡頻度、 $I$  は断面を通過する総気泡頻度、 $\sigma$  は標準偏差である。また、 $m$  は分布のピークが中心軸からずれた場合の補正項である<sup>†</sup>。分布はノズル近傍ではシャープであるが、高くなるにつれ半径方向の広がりが増し、ゆるやかになった。この傾向は超音波振動の印加の有無にかかわらず認められた。両図を比較すると、いずれの高さにおいても、超音波振動を与えた時の方が気泡頻度が多いことが

<sup>†</sup> 超音波振動を与えた場合にピークがずれたのは、ホーンが垂直から多少ずれて設置され、噴流が垂直からずれたためである。

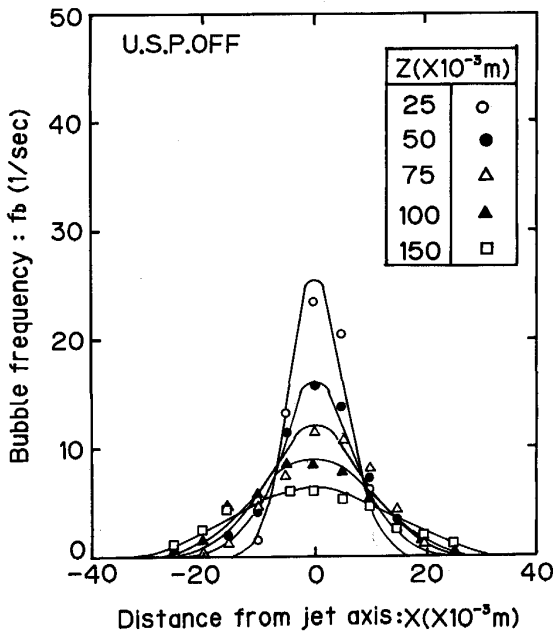


Fig. 3. Radial distribution of bubble frequency at different height from the tuyere, without ultrasonic vibration.

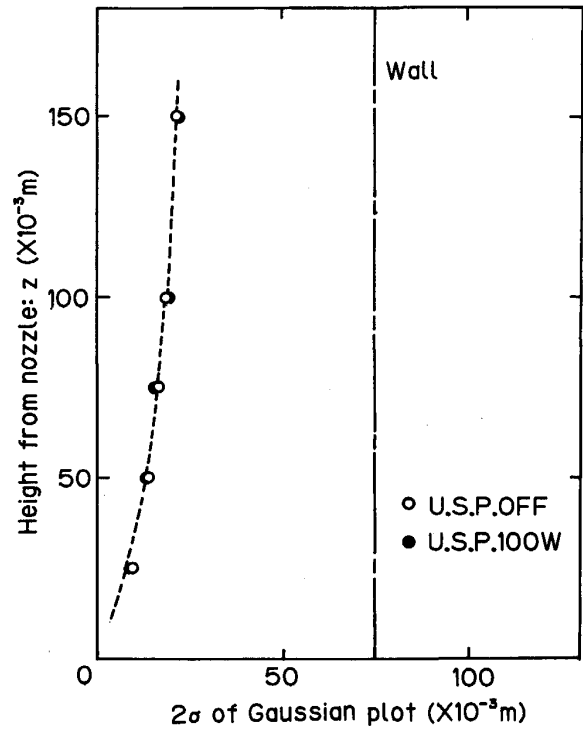


Fig. 5. Locus of twofold standard deviation of Gaussian function of bubble frequency distribution, showing the boundary of bubble dispersion zone.

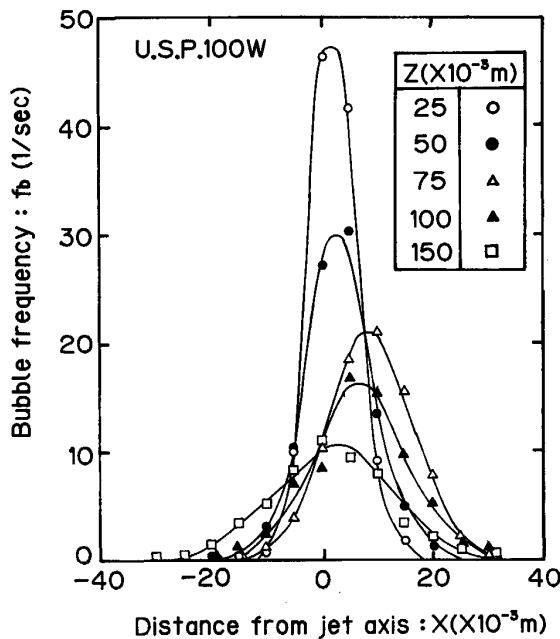


Fig. 4. Radial distribution of bubble frequency at different height from the tuyere, with ultrasonic vibration at 100W.

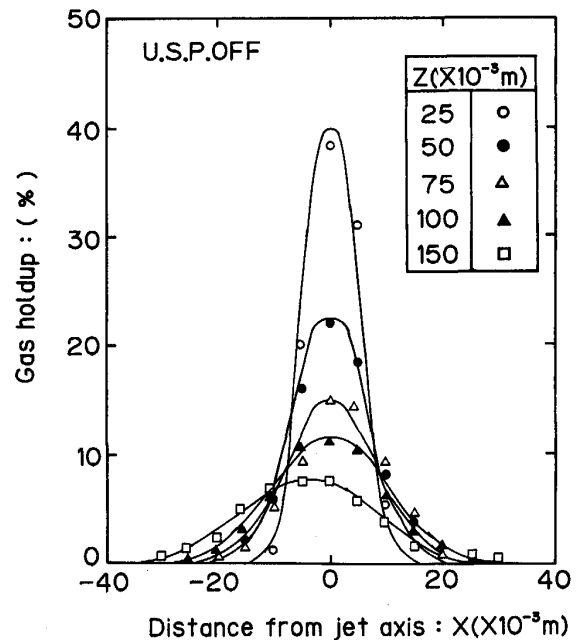


Fig. 6. Radial distribution of local gas holdup at different height from the tuyere, without ultrasonic vibration.

わかる。Fig. 5 に、2次元ガウス分布の標準偏差の2倍で定義した<sup>2)</sup>気泡分散相の広がりを示す。超音波振動を与えても、気泡分散相の広がりほとんど変わらないことがわかる。

Fig. 6, 7 に、それぞれ超音波振動を与えなかった時

と与えた時の局所的ガスホールドアップの分布を示す。いずれの高さでも、半径方向分布は(2)式と同様の2次元ガウス分布にのっており、気泡頻度分布と同様の傾向

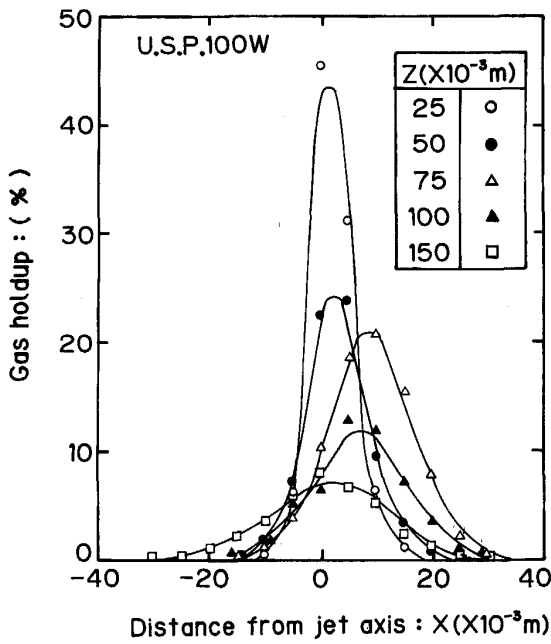


Fig. 7. Radial distribution of local gas holdup at different from the tuyere, with ultrasonic vibration at 100W.

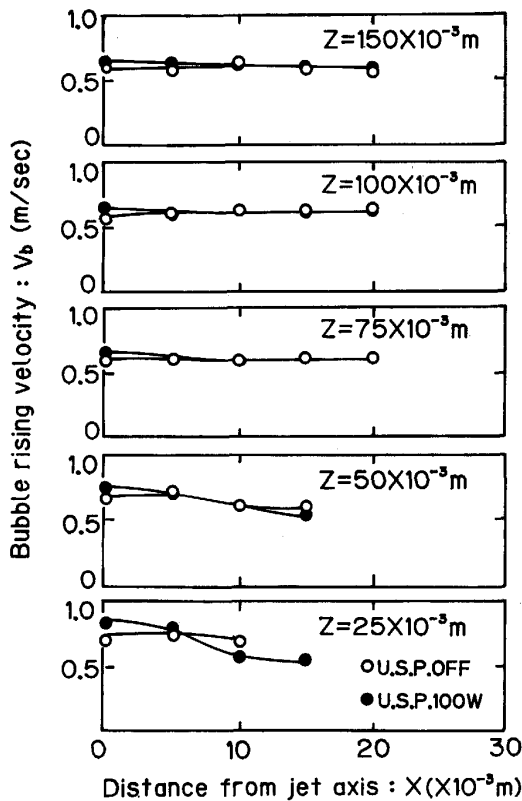


Fig. 8. Radial distribution of bubble rising velocity at different height from the tuyere.

であった。

Fig. 8 に、各高さにおける気泡上昇速度の半径方向分布を示す。ノズルの近くでは、中心で上昇速度は大き

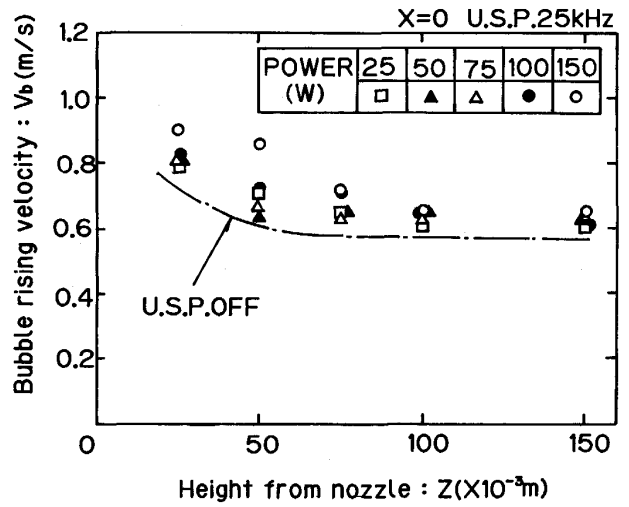


Fig. 9. Effect of ultrasonic power on the vertical distribution of bubble rising velocity at the center.

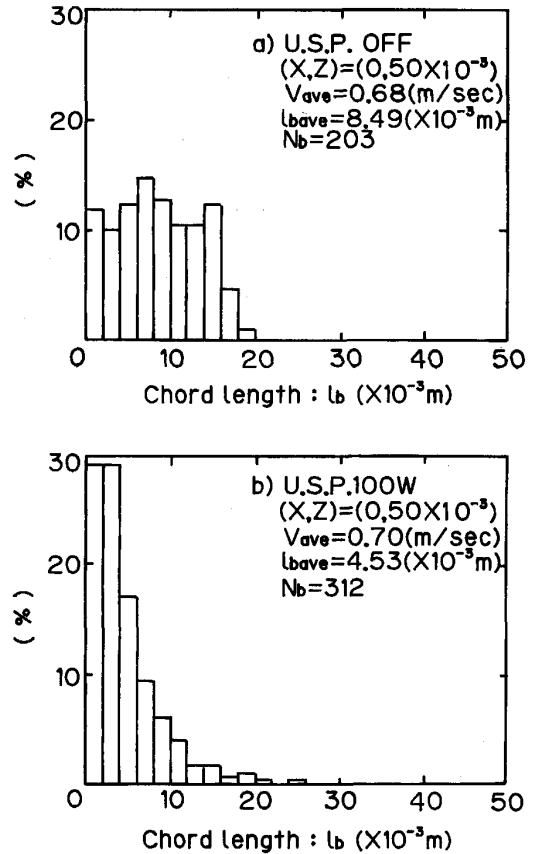


Fig. 10. An example of histogram of bubble chord length.

く、中心から離れるに従って小さくなった。ノズルからの高さが増すに従い、分布はなだらかになり、 $z = 75 \times 10^{-3} \text{ m}$  以上ではほぼ一様の分布となった。超音波振動を与えると、中心軸上では多少大きくなったが、中心から離れるに従って超音波振動を与えない場合と一致し

た。Fig. 9 には、中心軸上での高さ方向の分布を示す。上昇速度は高さの増加と共に減少するが、 $z = 100 \times 10^{-3} \text{ m}$  以上ではほぼ一定となった。超音波振動を与えた場合の上昇速度は、与えない場合より多少大きい、その差はあまり大きくない。本測定の上昇速度は液体の流速と気泡自体の上昇速度の和であるので前報<sup>1)</sup>で示したように、ノズル前面には噴流が現れるため、超音波振動を与えた場合の上昇速度はかなり大きくなると予想したが、あまり差が現れなかったのは気泡が微細化され気泡自体の上昇速度が小さくなったためと考えられる。

Fig. 10 に、中心軸上、ノズルから  $50 \times 10^{-3} \text{ m}$  の高さにおける気泡弦長さのヒストグラムを示す。超音波振動を与えない場合、弦長さの分布は  $16 \times 10^{-3} \text{ m}$  までほぼ一様な形であり、その平均値は  $8.5 \times 10^{-3} \text{ m}$  で

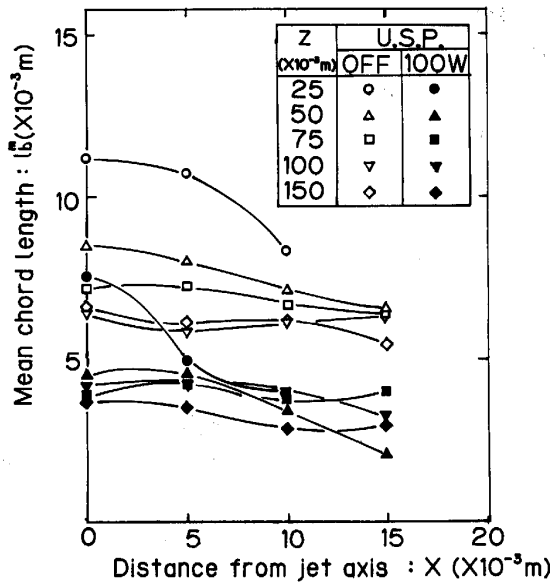


Fig. 11. Radial distribution of mean chord length of bubbles at different height from tuyere.

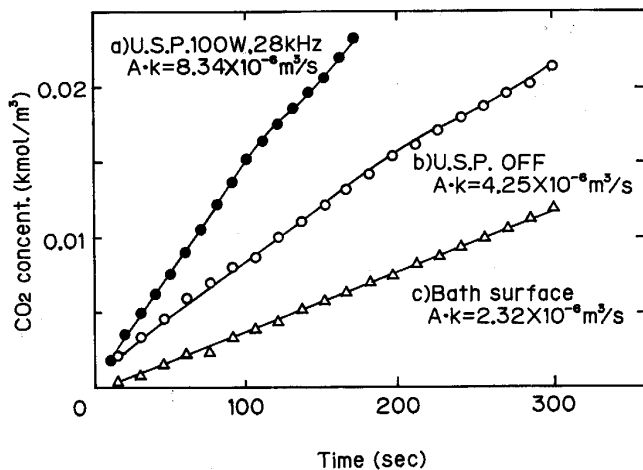


Fig. 12. CO<sub>2</sub> absorption curves.

あった。超音波振動を与えると、弦長さは小さい方に偏り、単調に減少する分布となった。平均弦長さは  $4.5 \times 10^{-3} \text{ m}$  であった。Fig. 11 に、各高さにおける平均弦長さの半径方向分布を示す。ノズル近傍では、中心で大きく中心から離れるに従って小さくなる分布であったが、ノズルから離れるにつれ、一様な分布になった。また、高くなるにつれ、平均弦長さの絶対値は小さくなった。これらの傾向は、超音波振動の有無にかかわらず認められた。しかし超音波振動を与えると、平均弦長さの絶対値は、いずれの高さでも、ほぼ2分の1になった。別報<sup>3)</sup>に示した確率論的考察により、平均弦長さは平均気泡径の  $2/3$  であるので、平均弦長さが2分の1になったということは平均気泡径も2分の1になったことを意味する。

### 3.2 CO<sub>2</sub> 吸収速度

Fig. 12 に、CO<sub>2</sub> 吸収速度の測定結果の一例を示す。CO<sub>2</sub> の吹込み流量は  $3.3 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$  である。超音波振動を与えた時の出力は 100 W である。(1)式で整理して求めた  $Ak$  の値も示した。超音波振動を与えることにより、 $Ak$  値はほぼ2倍になった。各ガス吹込み流量で得られた  $Ak$  の流量依存性を Fig. 13 に示す。図中には、前報<sup>1)</sup>で得られたノズルを上から浸漬した場合の結果も示す。前報同様、超音波振動を与えることにより  $Ak$  は増大した。なお、ノズルを上から浸漬した場合の

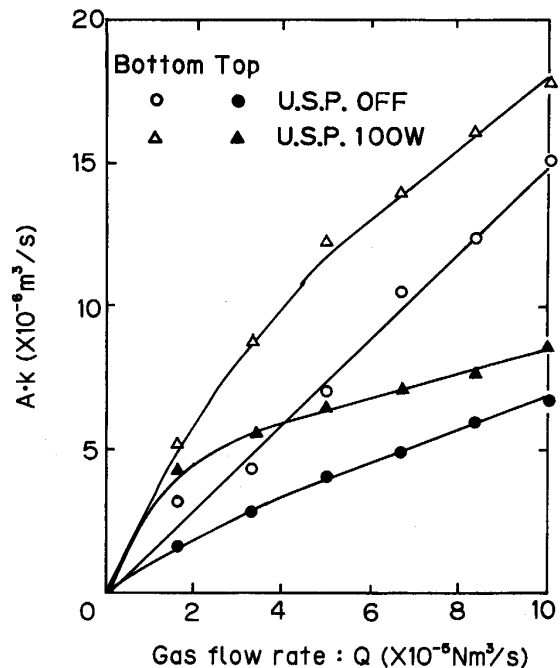


Fig. 13. Effect of gas injection rate on the volumetric rate constant for CO<sub>2</sub> absorption, with and without ultrasonic vibration.

結果が全体に小さい値なのは浸漬深さが  $30 \times 10^{-3} \text{ m}$  と浅かったためである。

3.3 超音波振動による反応促進効果の検討

CO<sub>2</sub> の吸収は、ノズル先端での気泡生成時、上昇気泡表面および浴表面で起こると考えられる。CO<sub>2</sub> 吸収速度におよぼす超音波振動の影響を定量的に評価するには、浴表面における吸収速度を求め、全吸収速度から差し引く必要がある。Fig. 12 中の Bath surface とあるのは、底から  $3.3 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$  の流量で N<sub>2</sub> を吹き込みながら、浴表面に  $6.3 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$  の流量で CO<sub>2</sub> を吹き付けたときの CO<sub>2</sub> 吸収曲線である。この場合にも (1) 式が適用でき、Ak が求められた。この Ak はガスを底吹きした場合と較べ無視できないことがわかる。Fig. 14 は、底から  $3.3 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$  の流量で N<sub>2</sub> を吹き込みながら、浴表面に種々の流量で CO<sub>2</sub> を吹き付けた時の Ak 値を示す。図より、浴表面における CO<sub>2</sub> 吸収速度は、吹付け流量によらず、一定であることがわかった。なお、黒丸は超音波振動を与えた時の結果であるが、その効果は認められなかった。そこで、Fig. 12 の吸収曲線 a) および b) から c) の曲線の吸収量を差し引き、改めて (1) 式を適用したのが Fig. 15 である。良い直線関係が得られており、その直後の傾きより、Ak 値は超音波振動を与えた場合は  $5.99 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  であり、与えない場合は  $1.64 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  となった。したがって、超音波振動を与えることにより Ak は約 3.8 倍になった。

浴内を上昇する気泡の反応界面積 A は吹込みガス流量 Q、平均気泡径 d<sub>B</sub>、気泡上昇速度 v<sub>b</sub>、浴深さ Y と以下のように関係づけられる。

気泡数を n とすれば、Q と d<sub>B</sub> の間には次の関係がある。

$$Q = \frac{\pi n}{6} d_B^3 \dots\dots\dots (3)$$

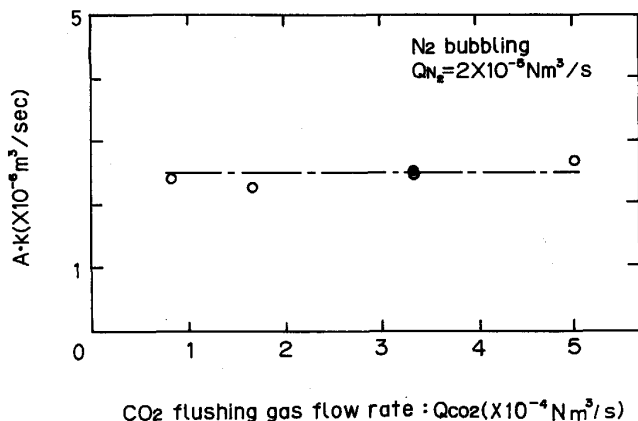


Fig. 14. Volumetric rate constant for CO<sub>2</sub> absorption at bath surface.

気泡 1 個あたりの界面積 A<sub>B</sub> は次式で与えられる。

$$A_B = \pi d_B^2 \dots\dots\dots (4)$$

気泡の浴内滞留時間 t<sub>r</sub> は第 1 次近似として、次式で与えられる。

$$t_r = Y/v_b \dots\dots\dots (5)$$

総反応界面積 A は

$$A = n \cdot A_B \cdot t_r \dots\dots\dots (6)$$

であるから、(6) 式に (3), (4), (5) を代入して、

$$A = \frac{6 Y \cdot Q}{v_b \cdot d_B} \dots\dots\dots (7)$$

で与えられる。

すなわち、総反応界面積 A はガス流量に比例し、気泡上昇速度と気泡径に反比例する。

3.1 に示したように、超音波振動を与えた場合、気泡分散相の広がりや変化せず、気泡上昇速度もあまり変化せず、気泡径のみ 1/2 になった。したがって、超音波振動を与えることにより、総反応界面積 A は約 2 倍になる。気泡分散相内の物質移動係数をほぼ一定と考える<sup>4)</sup> と、Ak は約 2 倍となることが予想される。しかし、上に示したように、浴表面での反応を差し引いて求めた Ak は約 3.8 倍になった。この反応の促進効果は、超音波振動を与えることによる気泡の微細化効果だけでは説明できず、ノズル出口での反応も促進されていると考えられる。

3.4 超音波出力の影響

Fig. 9 に、中心軸上における気泡上昇速度におよぼす超音波出力の影響を示した。ノズルの近くでは、超音波振動を与えることにより上昇速度は多少大きくなった。その程度は出力の増加とともに大きくなった。しかし、

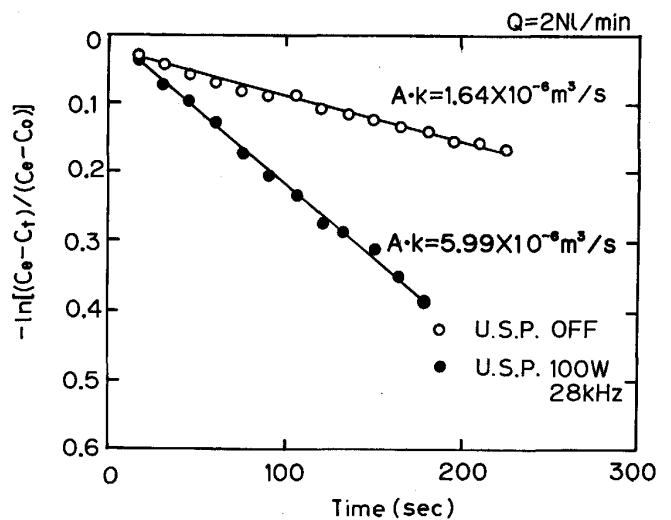
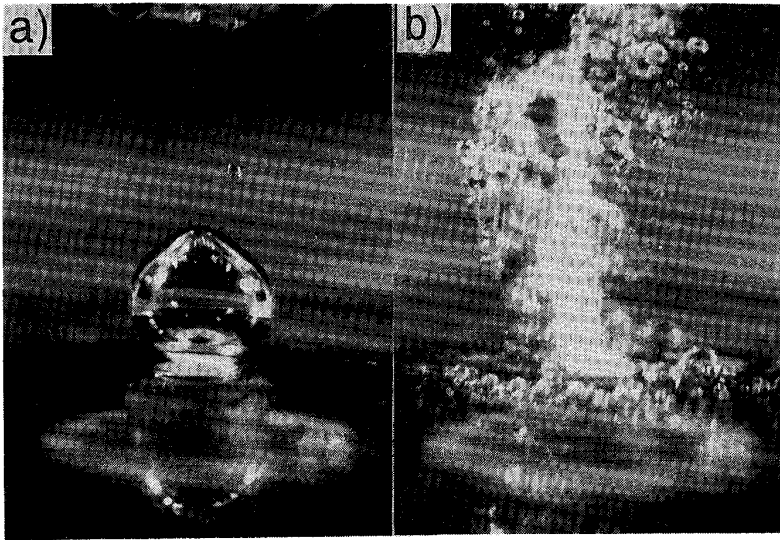


Fig. 15. The first order plot for CO<sub>2</sub> absorption at bubble-solution interface.



a) U.S.P.OFF    b) U.S.P.100W  
 Photo. 1. Picture of bubble formation at tuyere with and without ultrasonic vibration.

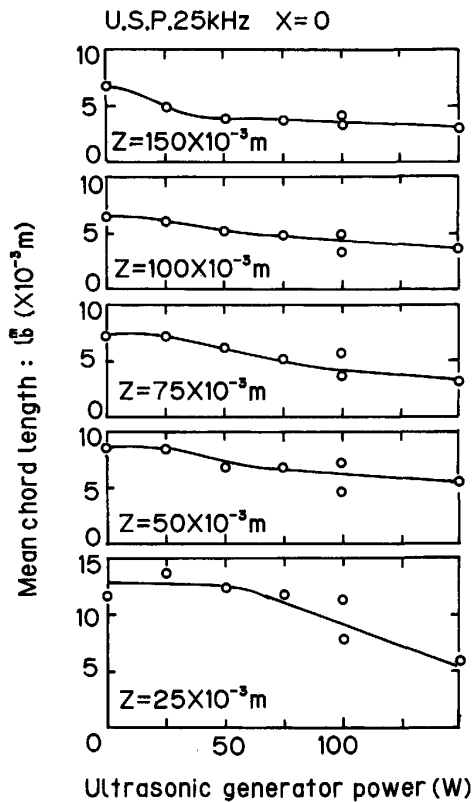


Fig. 16. Effect of ultrasonic power on the radial distribution of mean chord length of bubbles.

0.1 m 以上ではほとんど影響は見られず、超音波振動を与えない場合とほぼ一致した。Fig. 16 に、中心軸上における平均気泡弦長さにおよぼす超音波出力の影響を示す。いずれの高さでも、出力の増加とともに平均気泡弦長さは減少した。しかし、高い位置ほど、その影響は小さくなった。Fig. 17 に、CO<sub>2</sub> 吸収実験で得られた  $Ak$  におよぼす超音波出力の影響を示す。この時のガス流量は  $3.3 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$  である。低出力でも超音波振動を

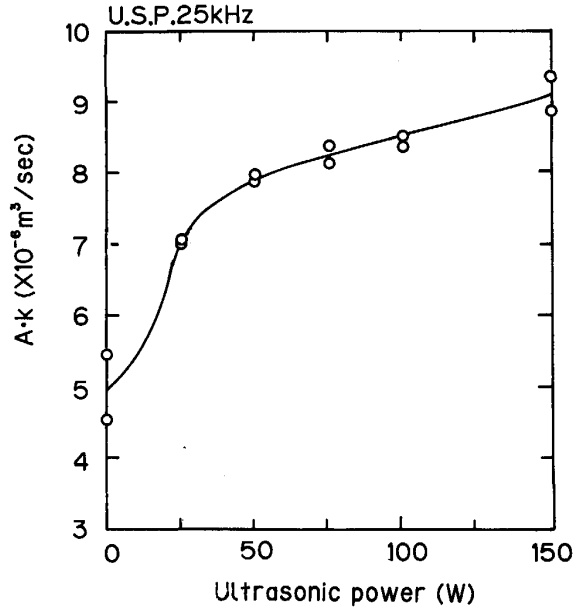


Fig. 17. Effect of ultrasonic power on the volumetric rate constant for CO<sub>2</sub> absorption.

与えると、 $Ak$  は大きく増大したが、50 W 以上では出力に対し直線的に増大した。前報では、 $Ak$  は出力に対し放物線的に増大する傾向を示したが、この違いは、ノズルを上から浸漬した場合には、気泡の微細化に加え気泡の侵入深さ増大の相乗効果が合わさったため、と考えられる。

### 3.5 気泡微細化機構

Photo. 1 に、ガスを  $3.3 \times 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$  の流量で吹き込んだ時のノズル先端における気泡生成の様子を示す。a) は超音波振動を与えない場合、b) は出力 100 W で超音波振動を与えた場合である。a) では、気泡はほぼ球形に発達し、界面は滑らかである。b) では、ノズル直上に気柱ができ、その界面は非常に乱れており、界面

から細かい気泡が生成していた。界面近傍での挙動を詳細に調べるために、ノズルから  $5 \sim 25 \times 10^{-3} \text{ m}$  の高さにおける気泡頻度と局所的ガスホールドアップを測定した。Fig. 18 に中心軸上における気泡頻度の高さ方向分布を示す。出力が 50 W 以下では、気泡頻度は高さによらず一定であったが、高出力側では、ノズル近傍ほど大きな値となった。局所的ガスホールドアップは出力とともに大きくなる傾向を示した。また、出力が 50 W までは、ノズルから離れるにつれ、直線的に減少した。しかし、出力が 75, 100 W では、 $5 \sim 10 \times 10^{-3} \text{ m}$  の高さで一定値を示した。

これらの測定結果および Photo. 1 に示した観察結果から気泡の微細化機構を模式的に示したのが Fig. 19 である。超音波振動を与えると超音波噴流が生じ、生成中

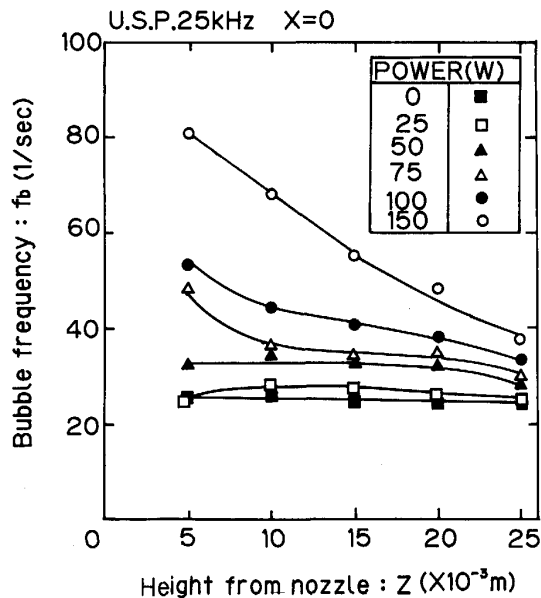


Fig. 18. Effect of ultrasonic power on the vertical distribution of bubble frequency near the tuyere.

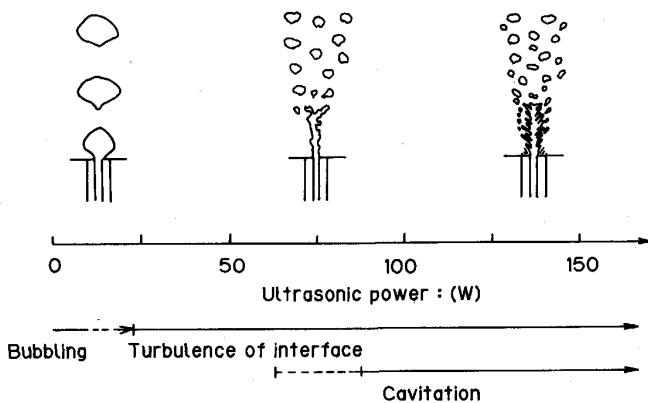


Fig. 19. Schematic diagram of bubble formation mechanism at different ultrasonic power.

の気泡が長く伸ばされ、気柱が形成される。出力が小さい時は、気柱の先端から微細気泡が生成した。出力を増すと、気柱は細く伸び、側面が激しく振動し、そこからも微細気泡が生成した。さらに、出力が 150 W になると、気柱内への水の巻込みが激しくなり、また、ノズル断面上からも煙のような超微細気泡が発生した。すなわち、微細気泡は気柱の生成とその界面の振動により発生することがわかった。このため、微細気泡の生成には表面張力が大きく影響する。試みに、浴に界面活性剤を添加したところ、微細気泡のみが生成した。また、水銀浴を用いて、3・1 と同様の測定を行ったが、超音波振動を与えることによる気泡の微細化は、本実験の超音波出力では、全く認められなかった。

なお、3・3 に示したノズル出口における反応促進効果も、気柱の生成とその側面の乱れが大きく寄与していると考えられる。

#### 4. 結 言

底吹きノズルに超音波振動を与えて生成する微細気泡を電気探針法で測定して気泡分散挙動を調べ、 $\text{CO}_2$  吸収反応の促進機構および気泡の微細化機構を調べ、以下のことを明らかにした。

(1) 超音波振動を与えても、気泡分散相の広がりには変化せず、気泡上昇速度もあまり大きくならなかった。気泡径は約 2 分の 1 になった。

(2)  $\text{CO}_2$  吸収反応の促進効果は気泡の微細化のみでは説明できず、ノズル先端での吸収の促進も大きく寄与していることがわかった。

(3) 超音波出力の増大と共に、気泡は小さくなり、 $\text{CO}_2$  吸収反応の促進効果も大きくなった。

(4) 超音波振動を与えると、ノズル先端に気柱ができ、その界面は激しく振動しており、界面から微細気泡が発生していた。このことが気泡微細化と気-液間反応促進の機構と考えられる。

#### 文 献

- 1) 川上正博, 戸野直之, 堂脇正市, 伊藤公允: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 856
- 2) 川上正博, 細野 聡, 高橋一寿, 伊藤公允: 鉄と鋼, 78 (1992), p. 267
- 3) M. KAWAKAMI, N. TOMIMOTO, Y. KITAZAWA and K. ITO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 28 (1988), p. 271
- 4) 日比野真一: 気泡液滴工学 (化学工学協会編) (1969), p. 21 [日刊工業新聞社]