熱・物質移動にともなう界面現象*

——化学工学研究者の立場から

藤 縄 勝 彦**

Interfacial Phenomena Induced by Heat and Mass Transfer

Katsuhiko FUJINAWA

1. 緒言

化学工学では流れを可視化することは非常に重要な実験手段として広く用いられている。とくに複雑な装置の中の流れを対象とすることが多い化学工学では、そのフローパターンの把握と数式化が本命となっており、そのために可視化手法にもいろいろの工夫がこらされている。しかし、本稿は編集者からの依頼に沿って、界面近傍に起る諸現象について可視化法を用いた筆者の研究を中心に、解説的に述べることにする。

界面現象というと、それぞれ気相、固相、液相、液液等各種のものが存在するわけであるが、固体-流体間のそれは紙面の都合上今回は割愛して、もっぱら異相流体間の界面現象についてのべることとする。

異相流体系、すなわち気液、液液系は、化学工学ではガス吸収、抽出、蒸発、蒸留の諸単位操作で広く用いられている系で、その諸特性の研究は化学工学の重要なテーマとなっている。元来、筆者は“物質移動”の研究を専門分野としており、“流れ”の方はむしろ専門外である。ところが流体系における物質移動は convection*** によるものが主役であり、化学工学において数学的な解析や計算手段が長足の進歩をとげるに従い、普通の convection による物質移動は“流れ”さै

確につかまえば、あとは計算で出てくるというすう勢になってきた。“物質移動”より“流れ”の方が決定的になってきたわけで、そうなると物質移動屋としては立つ瀬がなくなる。そんなこともあって、単純な流れ場についての物質移動より、熱や物質の移動が起ると、それが原因となって新たな流れが発生したり流れが変わってきたりするような界面付近の諸現象に物質移動屋はそのレーゾンデートルを見出し、興味をもつようになってきたのである。もちろん、流体系で全体の流れを可視化して研究した物質移動関連の報告も少なくないが、本稿ではとくに界面付近の諸現象を対象にしたものについて述べることにする。また上述のことから、本稿で示す可視化は“流れ”のそれというよりむしろ“物質移動の可視化”といった方が適当かもしれない。

2. Spontaneous convection

熱移動または物質移動があると、それに伴って自然発生的に流れがひき起されることがある。たとえばよく知られた熱の移動に伴ういわゆる“自然対流”もその一つである。このような、移動現象に伴って派生する流動（派生流動ともいう）にはこまかいものも入れるとその種類も多くなるが、その主たるものは二つであり、1) 上下の密度差に起因する密度対流: Rayleigh motion と、2) 界面に存在する界面張力差に起因するもの: Marangoni motion とである。1) は、小は前述のいわゆる自然対流や Bénard cell から、大は秋の空に浮ぶ“うろこ雲”や大陸移動や地震の原因と考えられている“マグマ対流”などに至

* 原稿受付 昭和58年12月24日

** 東北大学非水溶液化学研究所

*** convection の原語の意味は carrying together であって、流れによって熱や物質が移動することである。“対流”という日本語はむしろ誤訳に近い。ここでは原意に従って用いている

図1 汚染(界面弾性)の模式図
 σ : 界面張力

るまでその実例も多く、いまさら詳しくのべる必要はないであろう。2)は、異相流体界面に界面張力の大きい部分と小さい部分とができるとその小さな部分は大きい方へ張力によって引っ張られて移動する。これが広義の Marangoni motion で、このことからいろいろな界面現象がひき起される。次にその各々についてのべていくことにする。

3. 界面汚染

派生流動についてのべる前段階として、まず界面汚染現象について述べておく必要がある。

本来、全く清浄な界面は本体流に対して格別な挙動は示さない。しかし極く微量であっても界面活性を有する物質が存在する(これを汚染という)と、図1に示すように、いったんは界面が移動するが、その結果として界面上に界面活性物質の濃度の差異が生じ、その濃度差は界面張力差となって、はじめの運動と逆の方向への力が働く。すなわち界面弾性を示すのである。そのため、界面は界面張力と流れからうける剪断力とが釣合って動かなくなり、いわゆる静止膜を形成する。また図2のように(a)水中を下降する溶剤滴が、清浄系なら滴内に循環流が発生するはずであるが、汚染系では滴表面が静止面となり滴は剛体化する。また(b)のように、液体本体中からくる乱れ

によって界面が更新することは物質移動の観点からはすこぶる好ましいことであるが、もし汚染が存在すると、更新された界面の界面張力は他の部分に比して大きいから、その方向へ力が働き、結局界面更新は抑制されることになり、その結果として物質移動速度は激減する。この汚染を起す物質は特に“界面活性を有する”といわなくても、大体環境に存在する不純物はほとんどこれに該当し、しかも界面の非流動化、すなわち剛体化を起すのに必要な濃度は極めて小さい(大略1~1/100 ppmのオーダー)ため、特別の注意を払わない実験では、ほとんど汚染系の結果しか得られない。

汚染現象は最初1950年代に液液系についてその

(a) Contaminated drop

(b) Contaminated plane surface

図2 汚染滴(a)と汚染面(b)
 σ : 界面張力, $\Delta\pi$: 界面圧

図3 水中を上昇するベンゼン滴のシュリーレン写真

機構解明のための研究がさかんになされたが、筆者ら¹⁾は水中を上昇する有機溶剤の滴から抽質を水中に抽出させたときの汚染効果を可視化した。手法はシュリーレン法で、図3はベンゼン滴から水中へ酢酸が移動する場合のものである。写真の中で白く見えるのは酢酸で、それがトレーサーとしての役目をして、滴の回りの流れの様子が分る。(a)は清浄系、(b)が汚染系であるが、汚染されると滴の後部に渦が見られるようになる。ちなみに、このときの滴の Re 数は約 300 ぐらいであるから、滴が剛体化していれば後の渦の発生は当然のことであり、むしろ清浄系で渦のできないのは滴内循環が充分起っており、回りの水と滴内循環流の界面速度との相対速度が極めて小さくなっていることを示している。しかし(a)の清浄系と思われる写真でもこれが全く清浄であるか否かは問題であり、(c)は酢酸を含まない系について温度差を利用してシュリーレン写真をとったもので、(a)とは相当異ったパターンを示している。これらのことから、移動物質である酢酸自体が何等かの役割を演じているものと考えられるが、この点に関する詳細な研究はいまだに充分されていないようである。

同じような汚染が気液系についても当然考えられるはずであるが、その存在がなかなか明らかにされなかった。結局これは水表面は非常に汚染さ

図4 清浄水面の作り方

れやすく、この意味で清浄な水表面を作る手法が見付からなかったためである。それまでは、故意に界面活性剤を加えて汚染しても物質移動速度（ガス吸収速度）が変らなかったため、気液系では汚染現象は無いかの如く誤解されていた時もあった。筆者ら²⁾はいろいろの実験を重ねた結果、最終的に比較的簡単な手法で真の清浄面を得る方法を見出し、その面を用いて汚染現象の存在と、それがガス吸収速度に大きな関係を有することを明らかにした。図4はその装置の略図で、要するに清浄な水を相当時間“いつ流”させることによって清浄面を作り、そのあとその面を清浄なガラスリングで捕えて研究の対象とする方法である。これを用いて水表面の流れをタルク粉をトレーサ

図5 清浄水面(a)(b)と汚染水面(c)

図6 エーテル水溶液の表面

ーとして可視化したのが図5である。(a)は清浄面の場合でタルクは水面に落ちるや否や直ちに周辺部へ流れ、一見タルク粉のないように見える所が清浄面である。このタルク粒子の動きを点滅光で撮影したのが(b)で、この写真からわき出し流の表面流速が測定できる。(c)は汚染面で、タルク粉は全面をおおい、一度表面に出た水エレメントは表面を回遊するだけで再び液本体へは戻らない。近頃の水道は余り清浄ではないので、この種

の実験を水道水で行うと、時間と共に清浄面は次第にせまくなり、数分程度で全面が汚染状態(c)になってしまう。この清浄表面と汚染表面とでは、もちろんガス吸収速度に大きな相違が見られその諸特性も相互に相当異なるが、これらについては本稿の主題から逸脱するので割愛する。

4. Marangoni motion

移動現象にともなう派生流動のうち Rayleigh 運動(密度対流)はよく知られているので省略し、次に Marangoni motion (張力対流)についてのべる。

エーテルの数%水溶液をシャーレーに入れると、液の表面は図6のように激しく運動していることが適当な可視化法でかんたんに見ることが出来る。これは図7に示すように、最初に微小な摂動流があったとすると、そのわき出し点付近はエーテル濃度が高く、したがって界面張力は小さいが、そこからはなれるに従いエーテルは空気中に放散するので界面張力は大きくなる。この界面張力差によって表面はわき出し流をさらに強める方

図7 エーテル水溶液からのエーテルの放散

○ : 水中のエーテル

向に運動し、この運動は継続し増幅されて、マクロな運動としてわれわれの目に見えるように発達する。そしてこのような運動は各所で発生して結果的には液表面全体を覆うようになる。この状態を **Marangoni motion** による“界面攪乱”と呼ぶ。このわき出し流はあたかも液内部からエーテルを汲み出すかのようなのでこれを **surface pump** という人もいる。

ちなみに、火を近付けると液は着火し炎を上げて燃えて、エーテルが異常な速度で放散していることがわかる。また、この表面に界面活性剤（液体洗剤など）を付けた針金を接触させると、この界面攪乱は即時に停止しその結果として火はたちまち消える。このことから判るように **Marangoni motion** は汚染に対し非常に敏感であるが、それは汚染によって界面が剛体化する故であることは明らかであろう。このエーテル水の例は気液系であるが、液液系でも略

同様である。図8は物質移動の方向と **Marangoni motion** 発生 の関係を示したものであって、図中の細い線は等濃度線を示しており、界面の摂動が増幅するか否かを示すものである。同図(a)では

図8 物質移動の方向と界面攪乱発生 の関係

拡散係数の大、小の二相が接触した場合で、同図(b)で解るように摂動によって界面の濃度分布はより強く拡散係数の小さい相（図では下相）の濃度勾配に影響される。したがってもし下相の内部

図9 エチレングリコールからエチルアセテートへの酢酸の移動時に生じた界面攪乱 (シュリーレン法による界面の平面図)⁴⁾

図10 オリーブ油から空中へのアセトンの放散⁵⁾

の方が移動物質の濃度が高い、換言すれば下相から上相への物質移動のとき同図(c)は運動が増幅され攪乱が発生することになるが、逆方向の移動のとき同図(d)では摂動は減衰消滅して、界面は安定である。このことは数学的にも線形安定解析を用いることによって解くことができ(詳しくは文献³⁾を参照されたい)、一般的に言って、拡散係数の小さな、運動粘度の大きな相から他相への物質(濃度と共に界面張力が小さくなるようなもの)移動が起るときに界面攪乱は発生することがわかる(この方向を順方向ということにする)。

図9は Westwater ら⁴⁾がエチレングリコール相から酢酸エチルの相へ酢酸が移動するとき起る Marangoni motion をシュリーレン法で撮ったもの、また図10は筆者ら⁵⁾が、アセトンを含むオリーブ油の流路からアセトンが空气中へ放散するときに発生するパターンを同様の方法で撮ったものである。図12は、図11の下図のような二枚のガラス板の間に液液二相を作りプロピオン酸を移動させた時に発生する Marangoni motion をマッハツェンダー干渉装置(図11上図)を用いて撮ったもの⁶⁾で、写真の縞は等濃度線と考えてよい。この場合には、流体は本体から界面の中央部に向かって直角に流れ、界面に当って二つに分れて界面に沿った流れとなる。このことは映画で見ると非常によく解るが、スチル写真では流れはちょっとはっきりしないかも知れない。ただよくわかることは、液本体濃度がその流れに乗って直接界面まで来ており、このことからこの細くなっている部分の界面(strip surface ともいう)を通して局

Schematic diagram of Mach-Zender interferometric method

図11 マッハツェンダー干渉計

図12 DBP から水相へのプロピオン酸の移動時に生じた界面攪乱(マッハツェンダー干渉計による写真)⁶⁾

所的に物質移動の大部分が行なわれていることであり、いわゆる境膜を考えた普通の移動現象とは著しく異っているということである。

この Marangoni motion は薄膜のときも重要な問題である。近頃フィルムや紙や鉄板に数層の乳剤やベンキなどの塗装を同時にして、その層が乱れないまま固定したいという要求が多い。例えばカラーフィルムなどは十数層を同時にベースへ乗せて固定する。このようなときはこの薄膜の内部が安定でなくてはならず、Marangoni motion

(a)

(b)

図13 塗装膜内に発生したマランゴニー運動⁷⁾

などが発生しては製品にならない。そこで前述したのと逆な条件、すなわち表面に近づく程界面張力を小さくすることによって膜を安定化するのである。この多重層の安定性を研究する一つの試みとして撮られた写真⁷⁾が図13である。これは鉄板に赤、白、黒の順に各 $7.5\mu\text{m}$ ずつ塗料を吹き付けたものを乾燥する過程で Marangoni motion が発生したときの様子を示すものである。現象は複雑であって充分説明はつかないが、写真やこのときの映画は大変興味深いものである。(a)が全体図で(b)

(a) 清浄な場合

(b) 汚染した場合

図14 ベンゼン相(上部)から水相(下部)への酢酸の移動時に発生した界面攪乱⁸⁾

はその一部(わき出し中心付近)を拡大したものであり、その微細構造もまた個々のわき出し cell からできており、その機構は単純でないことを示している。

以上は数学的解析の示す通り、また図8で説明したとおりの物質移動方向(順方向)の Marangoni motion についてのものであるが、これらの解析は最初絶対静止状態からの運動を考慮しており、実際には各種の他の運動(例えば Rayleigh motion など)が存在するので、解析とは逆の方向(以後単に“逆方向”ということにする)でも界面攪乱はよく起きる。

図14(a)はベンゼン側(上相)から酢酸が水相

(下相)へ移動している(逆方向)ときに発生した界面攪乱のシュリーレン写真⁸⁾で、この場合の Marangoni motion の引き金になっているのは Rayleigh motion であることが映画による解析でよく解る。この種の Marangoni motion を eruption とも呼んでいる。すなわち、他から与えられた強制的な流れにより一時的に界面張力勾配が発生成長するが、本来安定方向の物質移動であるため、すぐにこの運動は鎮圧され、ちょうど瞬間的に吹き上げる噴火のように見える。この eruption が界面全体にあらゆる所で多く起っているのであって、まさに界面攪乱というにふさわしい様相を呈する。同図(b)はこれに界面活性

剤を微量界面に加えたものであって、Marangoni motion は突如として消滅し Rayleigh motion だけが観察される。

図15は酢酸を含むベンゼン滴が水中でノズルから成長しつつあるときの様子を筆者ら⁹⁾ がシュリーレン法でとった映画の一部で、左は比較的低速度で（数秒に一滴程度）で出した場合、右はそれより早く（約一秒に一滴程度）で出した場合で、滴内の回転方向が全く逆になっていることが解る。これは同図下の説明図に示したように、ノズルから比較的濃い（界面張力が小さい）ベンゼンが前者では滴の底部に、また後者では滴の頂部に供給されるために他の部分（界面張力が大きい）へ向って引かれ、その界面運動から誘起される滴内運動はさらにこの濃度分布の傾向を助長するために運動が増幅され発達するという Marangoni motion の一種である。

このようなことは気液系でももちろんおこることで、気液系界面攪乱について筆者ら⁹⁾ は精力的に研究したが、反応のない場合についての可視化は余り行わなかったので本稿では省略する。しかし反応吸収のときは、その界面攪乱発生の原因究明が興味あることから、薄層状に流下する吸収剤水溶液に炭酸ガスが吸収される場合のシュリーレン写真による研究¹⁰⁾を行った。図16はその中の一例で、吸収液はモノエタノールアミン水溶液の場合のものである。(b)図は吸収液に界面活性剤を加えることによって Marangoni motion が起らないようにしたときのもの、また

(a)は界面活性剤を入れないときのものである。両者の比較から(a)図の松葉状の細かいしわは界面活性剤の添加によって消滅することから、

図15 水中におけるベンゼン滴生成時に発生する滴面の回転運動 (C: 濃度, σ : 界面張力)

図16 モノエタノールアミン水溶液による炭酸ガスの吸収時の界面攪乱 (MEA=0.2 N, 流下速度=10.5 cm/sec)

これは Marangoni motion によるものであることが推測される。この発生原因などについて数学的にも検討したが、それらについてはここでは省

略する。

最近、有機溶剤類によるガス吸収が興味を持たれている。水溶液の場合より吸収速度がかなり大きいのである。何故大きいかについてまだ確たる結論が出ていないが、その一つの原因と考えられるのが **Marangoni motion** である。図17¹¹⁾の上图はメタノールにトルエン蒸気を吸収させたときの、また下图はその逆にトルエンにメタノールを吸収させたときのシュリーレン写真である。上の場合の方が順方向でこのときの界面攪乱発生は当然(映画で見ると界面近傍の激しい動きが観察される)であるが、下は逆方向(Marangoni 的には安定)でしかも Rayleigh 的にも安定であるはずであるが、むしろ下图の方に強く大きい攪乱が観察される。この種の界面攪乱は既往の理論解析では出て来ない現象で、今後の研究課題としている。

5. おわりに

突然、界面現象について書くようにという本稿の依頼を受けて、よい写真がないままに、写真を用いて筆者の研究を中心に述べてきた。しかし筆者はかねがね“流れ”なるものはもちろん“運動”であるから、それをスチル写真で見るのは正しくないと思っている。それゆえ当研究室では現象のほとんどは映画ないしは VTR で記録し、それを何度も繰返し再生してその動きを観察することになっている。そして本稿を書きながら、観察なり映画だと非常に良く判別できる運動が、写真ではよくわからないという歯がゆさをさらに一層痛感させられた。このような理由で、筆者の手元には映画の方を主にして保管しているので、本稿にのせ

図17 有機溶剤によるガス吸収時に発生する界面攪乱

た写真の一部は仕方なく 8 mm 映画から駒写しで作ったもので、そのため鮮明さに欠けている点はお許し願いたい。所詮“動く現象を写真で示せ”という注文の方が無理であり、当を得ていないと思っている。

文 献

- 1) 藤縄ほか：化学工学, **22**, (1958), 420, 540
- 2) 藤縄ほか：化学工学, **31**, (1967), 577, 584
- 3) 藤縄・今石：表面, **11**, (1973), 160
- 4) A. Orell, J. W. Westwater: Chem. Eng. Sci., **16**, (1961), 127
- 5) 藤縄ほか：未発表
- 6) Y. Nakaike, K. Fujinawa, et al.: Int. J. Heat Mass Transfer, **14**, (1971), 1951
- 7) 安藤・藤縄：未発表
- 8) 藤縄ほか：化学工学協会25周年記念大会(1961)で上映発表の映画
- 9) 藤縄ほか：化学工学論文集, **6**, (1980), 585, **7**, (1981), 138, **8**, (1982), 127, etc
- 10) 今石・藤縄：化学工学論文集, **4**, (1978), 484, 490
- 11) 藤縄ほか：未発表