下向き平板に静止した気泡の溶解過程に関する研究*

竹村 文男^{*1}, 劉 秋 生^{*1}
矢部 彰^{*1}, 紺谷 和夫^{*2}Effect of Density-Induced Natural Convection on Solution
of a Bubble under a PlateFumio TAKEMURA, Qiusheng LIU,
Akira YABE and Kazuo KONTANI

The solution process of a single gas bubble in liquid was simulated by directly solving gas diffusion equation in liquid, the vorticity transport equation and the Poisson equation for the stream function in order to estimate the effect of natural convection due to the difference in concentration on the solution process. Solution times of a single gas bubble under a plate were measured experimentally in order to estimate the diffusion coefficient of gas in liquid. Both the experimental and theoretical results reveal that solution time is affected by the natural convection due to the concentration difference in the case of large initial bubble radius. In the region where the effect of the density-induced natural convection is not large, the process of solution is governed by two nondimensional parameters and consequently, the conditions where the process of solution is not affected by natural convection are clarified.

Key Words: Diffusion Coefficient, Mass Transfer, Gas Solution in Liquid, Density-Induced Natural Convection, Numerical Analysis

1. は じ め に

液体中のガスの拡散係数は、液相化学反応における律速段階を評価する上で重要なパラメータであり、また液体中のガスの拡散係数に関するデータの蓄積も重要な課題である。現在まで、液体中のガスの拡散係数は常温・常圧において測定される場合が多く、高温・高圧状態における測定結果は少ない。これは、高温・高圧状態における測定が困難であることが大きな理由であり、その測定法の確立が強く求められている。

液体中でのガスの拡散係数の測定法には、古くから行われている方法として隔膜法、毛細管法などがあり、Johnson-Babbらによりまとめられている⁽¹⁾。また、液柱塔、濡壁塔を用いてガスの吸収速度から拡散係数を測定する方法なども^{(2)~(4)}ある。また、精度の高い方法として、Taylor 拡散法がある⁽⁵⁾。この方法は、円管内を定常層流状態で流れる溶媒中では、溶質が平均流速で移動しながら半径方向の流速分布により、静止流体中での分子拡散のみの場合に比較して大きな溶質濃

度の広がりが生じることを利用した方法である。しかしながら、高温・高圧条件における拡散係数を測定する方法へ応用する場合には、それぞれの方法に問題点がある。隔膜法や毛細管法は温度差による対流の影響を受けること、毛細管法では気液界面のメニスカスによる影響、多大な時間がかかることなどの欠点がある。液柱塔の場合においても、測定時間は、円筒の側面から吸収させることにより吸収面積が増え、隔膜法に比較すれば短い時間で測定が可能であるが、高温・高圧における拡散係数を測定する場合には、温度の制御が困難である。一方、Taylor 拡散法は、温度の制御が容易であり、高温・高圧条件においても精度が保てる方法であるが、測定時間の面において必ずしも優れているとは言えない。

高温・高圧条件において拡散係数を測定するためには、温度および圧力制御の観点から測定時間が短いことが重要な条件であり、その条件を満たす測定方法として壁に静止した気泡の溶解速度から拡散係数を測定する方法がある⁽⁶⁾。この方法では発生させる気泡径を小さくすることにより測定時間を短くすることが可能であり、顕微鏡で拡大して気泡径を測定すれば精度的にも十分である。さらにこの方法では、テストセルの大きさも小さくすることが可能であり、温度制御も容

* 原稿受付 1995年8月14日。

^{*1} 正員、機械技術研究所 (〒305 つくば市並木1-2)。^{*2} 正員、岩手県工業技術センター (〒020 盛岡市飯岡新田3地割35-2)。

易となる。Wise⁽⁷⁾らは、この方法を用いて水中におけるガスの拡散係数を測定し、他の測定結果と定量的な一致を示している。しかしながら、壁に静止した気泡が溶解する場合、気泡周りの濃度差により自然対流が生じ、気泡の溶解過程に影響を与えることがある。自然対流の強さを表す無次元数であるグラスホフ数は、代表長さの三乗の項を含んでおり、代表長さの影響を強く受ける。したがって、壁に静止する気泡の溶解時間から拡散係数を評価するためには、密度差対流の影響を受けない気泡径範囲で測定を行う必要がある。

本研究では、下向き平板に静止した気泡の溶解過程を明らかにする目的で、平板下部に静止した気泡が溶解するときの溶解時間から、メタノール中での一酸化炭素ガス拡散係数を評価するための実験装置を製作し、溶解時間測定実験を行った。また、下向き平板に静止した気泡の溶解過程における密度差対流の影響を考慮に入れて、液体中のガス拡散方程式、渦度輸送方程式、流れ関数に対するポアソン方程式を直接数値的に解くことにより気泡の溶解過程を計算した。その結果、数値計算結果と実験結果は良好に一致し、一酸化炭素ガス気泡がメタノール中に溶解する過程は、濃度差による自然対流の影響を受けることが示された。また、溶解度が大きくなるに従い、拡散方程式中の対流項の影響が大きくなること、下向き平板に静止した気泡の溶解時間と無限流体中での溶解時間との比が大きくなることが明らかとなった。また、密度差対流の影響が極端に強くない場合、気泡の溶解過程は二つの無次元数で支配されることを示し、気泡の溶解過程において密度差対流の影響を受けない無次元数の範囲を明らかにした。

2. おもな記号

- b : 気泡内ガス密度と液体内飽和密度の比
- c : 濃度
- D : 液体中のガス拡散係数 m^2/s
- G : 密度差による浮力項と拡散項の二乗の比
- H : 密度比換算のヘンリー定数 Pa
- h : 測度係数
- p : 圧力 Pa
- R : 気泡径 m
- r, s : 計算座標
- $\mathcal{R}$: 溶解ガスの気体定数 J/kg/K
- Sc : シュミット数
- T : 温度 K
- t : 時間 s
- u : 速度 m/s

η, ξ, φ : 計算座標

ν : 液体の動粘性係数 m^2/s

ρ : 密度 kg/m^3

ω : 渦度 $1/\text{s}$

ψ : 流れ関数 m^3/s

添字など

0: 初期状態

g : 溶解ガス

l : 液体

w : 気液界面

∞ : 無限遠方

$*$: 無次元

3. 気泡の溶解時間測定実験

3.1 実験装置 図1に溶解時間測定装置を示す。本実験装置は、テストセクション、気泡発生部、温度制御を行うための恒温槽、メタノール貯蔵用タンク、一酸化炭素ポンプ、加圧用タンクなどの配管系、顕微鏡、CCDカメラ、ビデオ装置を用いた測定系からなる。テストセクション内のセルは直径8mm、高さ3mmの円筒形で、気泡を静止させる上部には、観察用の直径10mmの光学ガラスが取り付けられている。また、メタノールの液体温度を測定するため、内部に熱電対を挿入してある。テストセクションの下部には、一酸化炭素気泡発生部があり、その内部圧力は差圧計により液体圧力よりも数kPa程度高い状態に保たれている。テストセクションと気泡発生部は恒温槽内に入れられ、テストセクション内で温度分布が形成されないようにした。テストセクションに導入されるメタノール中のガス濃度を常に零とするため、脱気したメタノールを貯蔵するタンクと加圧用のタンクの二つのタン

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

Fig. 2 Photographs showing the solution process of a single bubble under a plate

クを用い、それらのタンクを内径 3 mm の細い管で接続し、加圧ガスがメタノール貯蔵タンク内に拡散しないようにした。また、実験はテストセクション内で溶解した一酸化炭素の濃度による影響を排除するため、一回ごとにテストセクション内のメタノールを交換した。気泡径の測定方法は、テストセクション内ガラス上部に設置した顕微鏡に CCD カメラを取り付け、その画像をビデオ装置に 30 コマ/s で録画した後、一コマずつ気泡径を測定した。

3・2 下向き平板に静止した気泡の溶解 図 2 に下向き平板に静止した気泡が溶解する過程をカメラで撮影した画像の一例を示す。液体温度は 299 K、液体圧力は 690 kPa、初期気泡径は 205 μm である。図より、気泡は球形を保ちながら溶解している。また、気泡上部の白い部分は光の反射によるものであり、界面が破れて気体部分が接しているのではないことを確認し、気泡は壁にほぼ接した状態になっていると考えてよいことがわかった。実際、メタノールとほぼ同じ表面張力を持つエタノールとガラスの接触角はほとんど 0⁽⁸⁾ であることから、気泡は壁にほぼ接し、壁の存在による気泡の変形は考慮しなくてよいことがわかる。

壁に静止した気泡のガス濃度 0 の液体への溶解速度については、Houghton⁽⁶⁾ らが、Epstein-Plesset⁽⁹⁾ が示した近似式：

$$\frac{\rho_g}{D} \frac{dR}{dt} = -\rho_l c_w \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right] \dots\dots\dots (1)$$

の右辺第二項を無視して、Liebermann⁽¹⁰⁾ が示した壁の存在による溶解速度減少効果を含めて、以下の近似

Fig. 3 Time history of the bubble radius

式を導出している。

$$1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = K \frac{2D\rho_l}{\rho_g R_0^2} c_w t, \quad K = \log 2 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 K は壁を考慮した軸対称拡散方程式と考慮しない一次元球対称拡散方程式の対流項を無視したときの二つの定常解における界面での質量流速の比である。式(2)より、無次元時刻として

$$t^* = 2D\rho_l c_w t / (\rho_g R_0^2)$$

を導入すれば、気泡の溶解時間は気泡径によらないことがわかるので、実験結果を無次元時刻を用いて整理する。図 3 に周囲温度 299 K、周囲圧力 690 kPa の場合における気泡径の時間変化を示す。このときのメタノールの蒸気圧は約 18 kPa⁽¹¹⁾ である。ただし、拡散係数についてはオーダのみを合わせて $5 \times 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$ とし、ヘンリー定数は 356.6 MPa⁽¹²⁾ とした。横軸は、無次元時刻、縦軸は初期気泡径で無次元化した気泡径である。図より、溶解速度は初期気泡径が大きくなるに従って速くなることがわかる。この原因として考えられることは、対流の発生である。本実験の場合、対流の発生は濃度差と温度差により生じる可能性がある。メタノール密度に対する一酸化炭素の飽和密度比が、周囲圧力 1 MPa の場合において約 2.8×10^{-3} 、メタノールの体積膨張率が約 $1.19 \times 10^{-3} \text{ (1/K)}$ ⁽¹¹⁾ であることから、濃度差による自然対流の駆動力は、温度差にして 2.36°C に相当する。本実験では、測定部は十分小さく、室温にも近く、また恒温槽の中で実験を行っているので、温度差は 2.36°C に比べれば十分小さい。つまり、この自然対流は濃度差によるものであると考えられる。

4. 密度差対流を考慮した溶解過程の数値解析

第 3 章において、実験結果を無次元化した気泡径の

時間変化は全ての気泡径に対しては一致せず、気泡径が大きくなるに従い無次元溶解速度が速くなることが明らかとなり、その原因として濃度差に伴う自然対流の影響であるとの考察を行った。ここでは、密度差対流を考慮した気泡の溶解過程についての数値解析を行い、その影響を評価する。数値解析を行うに当たって以下の仮定を用いた。

(1) 気泡の変形は壁の存在と気泡周りの流れにより生ずるが、3・2節の考察により壁の存在による変形は考慮しなくてよい。一方、図3より対流による溶解促進はたかだか2倍程度である。文献(13)によれば、対流のある場合での溶解速度が、静止流体中での溶解速度の2倍となるペクレ数は約10である。気泡径を500 μm 、拡散係数を $5 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$ とすると気泡周りの平均流速は $5 \times 10^{-5} (\text{m/s})$ であり、レイノルズ数はたかだか 10^{-2} のオーダーである。Habermanらの実験⁽¹⁴⁾によれば、メタノール中で上昇する気泡の変形が見られるのはレイノルズ数が100程度であり、本解析において気泡の変形はないと考えてよい。したがって、本解析では、気泡は球形を保ち、周囲の流れは軸対称とする。

(2) 溶解する気体の密度は液体のそれに比較して十分小さいとし、密度の変化はないものとする。

(3) 運動量についても液体の運動量のみを考えるが、重力項については密度差による浮力を含める。

(4) 気液界面における溶解ガスの濃度はヘンリーの法則に従い、その分圧により決定される。

(5) 気泡内のガス圧力は表面張力により、周囲圧力よりも高い。つまり、気液界面の飽和ガス濃度は表面張力分だけ、周囲圧力であるとした場合より高くなり、周囲圧力が低く、気泡径が非常に小さい場合には表面張力を考慮する必要がある。しかしながら、本解析においては、表面張力は周囲圧力に対して十分小さいとして、無視する。

(6) 気液界面における相変化は気泡径変化に対して抵抗とならない。つまり、気泡径速度は気泡内溶解ガスの質量流束から計算できる。

4・1 変数の無次元化と座標変換 以上の仮定をもとに支配方程式を定式化するが、その際、以下のような変数の無次元化と座標変換を行った。

・無次元化

$$R = R_0 R^*, \quad x = R_0 x^*, \quad y = R_0 y^*, \quad z = R_0 z^*,$$

$$t = \frac{R_0^2 b}{2D} t^*, \quad u = \frac{2D}{R_0 b} u^*, \quad \dot{R} = \frac{2D}{R_0 b} \dot{R}^*,$$

$$\omega = \frac{2D}{R_0^2 b} \omega^*, \quad \phi = \frac{2R_0 D}{b} \phi^*, \quad c = c_w c^*$$

ここで、時間はEpsteinの近似式(1)における右辺第二項を無視した場合の溶解時間を基準として無次元化した。また、

$$b = \rho_g / (\rho_l c_w) = H / (\rho_l R T)$$

であり、気泡内ガス密度と液体内飽和密度の比を表す無次元数である。

・座標変換

$$x = \frac{2\eta^2 \xi}{\eta^2 + \xi^2} \cos \varphi, \quad y = \frac{2\eta^2 \xi}{\eta^2 + \xi^2} \sin \varphi, \quad z = \frac{2\eta \xi^2}{\eta^2 + \xi^2}$$

この座標変換は、直交変換であり、そのヤコビアン、反変測度係数、共変測度係数は以下ようになる。

$$J = h^\eta h^\xi h^\varphi$$

$$h^\eta = \frac{\eta^2 + \xi^2}{2\xi^2}, \quad h^\xi = \frac{\eta^2 + \xi^2}{2\eta^2}, \quad h^\varphi = \frac{\eta^2 + \xi^2}{2\eta^2 \xi}$$

$$h_\eta = \frac{2\xi^2}{\eta^2 + \xi^2}, \quad h_\xi = \frac{2\eta^2}{\eta^2 + \xi^2}, \quad h_\varphi = \frac{2\eta^2 \xi}{\eta^2 + \xi^2}$$

ただし、 h の添字上は反変測度係数、添字下は共変測度係数である。図4に本数値解析のモデルと座標系を示す。

4・2 基礎方程式および境界条件

4・2・1 基礎方程式

・渦度輸送方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{\omega^*}{J} \right) + \frac{1}{h^\varphi} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{u_\eta^*}{h^\xi} \omega^* \right) + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{u_\xi^*}{h^\eta} \omega^* \right) \right] \\ = \frac{bG}{2} \frac{1}{J} \left(\frac{\eta}{\xi} \frac{\partial c^*}{\partial \eta} + \frac{\eta^2 - \xi^2}{2\eta^2} \frac{\partial c^*}{\partial \xi} \right) \\ + \frac{bSc}{2} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{h^\eta}{h^\xi h^\varphi} \frac{\partial \omega^*}{\partial \eta} \right) \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h^\xi}{h^\eta h^\varphi} \frac{\partial \omega^*}{\partial \xi} \right) - \frac{h^\varphi \omega^*}{h^\eta h^\xi} \right] \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここで、

$$\omega^* = \frac{1}{h_\eta h_\xi} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} (h_\xi u_\xi^*) - \frac{\partial}{\partial \xi} (h_\eta u_\eta^*) \right],$$

$$G = \frac{\rho_g R_0^3 g}{2\rho_l D^2}, \quad Sc = \frac{\nu}{D}$$

Fig. 4 Numerical model and calculation coordinates for a bubble under a plate

であり、速度における添字上は反変物理速度成分、添字下は共変物理速度成分を表す。また、 G は密度差による浮力項と拡散項の二乗の比を表す無次元数で、グラスホフ数と同じ物理的意味をもつ。

・流れ関数-速度関係式

$$u_{\eta}^* = \frac{1}{h_{\xi} h_{\eta}} \frac{\partial \psi^*}{\partial \xi}, u_{\xi}^* = -\frac{1}{h_{\eta} h_{\xi}} \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} \quad \dots\dots\dots (4)$$

・流れ関数に対するポアソン方程式

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{h_{\xi}}{h_{\eta} h_{\xi}} \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h_{\eta}}{h_{\xi} h_{\eta}} \frac{\partial \psi^*}{\partial \xi} \right) = -h_{\eta} h_{\xi} \omega^* \quad \dots\dots\dots (5)$$

・液体中のガス拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial t^*} \left(\frac{c^*}{J} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{h_{\eta}}{J} c^* u_{\eta}^* \right) + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h_{\xi}}{J} c^* u_{\xi}^* \right) = \frac{b}{2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{h_{\eta}}{h_{\xi} h_{\eta}} \frac{\partial c^*}{\partial \eta} \right) + \frac{b}{2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h_{\xi}}{h_{\eta} h_{\xi}} \frac{\partial c^*}{\partial \xi} \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

4・2・2 境界条件

・過度に関する条件

気液界面において接線応力が零の条件⁽¹⁴⁾より

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{h_{\xi}}{h_{\eta}} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{u_{\xi}^*}{h_{\xi}} \right) + \frac{h_{\eta}}{h_{\xi}} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{u_{\eta}^*}{h_{\eta}} \right) \right\} = 0$$

したがって、気液界面での過度は

$$\omega^* = \frac{2u_{\xi}^*}{R^*}$$

また、他の境界では、

$$\frac{\partial \omega^*}{\partial \eta} = 0 \quad (\eta = \infty), \quad \omega^* = 0 \quad (\xi = 0, \xi = \infty)$$

・流れ関数に関する条件

本計算は、気液界面の位置が移動する移動境界問題である。そこで、以下のように界面の移動を表す項と界面の移動に無関係な項の二つに流れ関数を分ける。

$$\psi^* = \psi_1^* + \psi_2^*,$$

$$\psi_1^* = \frac{\eta^2(2\eta^2 + 4\xi^2)}{(\eta^2 + \xi^2)^2} R^{*2} \dot{R}^*$$

このとき、第一項は濃度による対流がない場合の気泡溶解における流れ関数の解であり、それぞれの速度成分は以下ようになる。

$$u_{\eta 1}^* = \frac{2\xi^2}{\eta^2(\eta^2 + \xi^2)} R^{*2} \dot{R}^*,$$

$$u_{\xi 1}^* = \frac{2\xi}{\eta(\eta^2 + \xi^2)} R^{*2} \dot{R}^*$$

一方、流れ関数 ψ_2^* の境界条件は境界が固定であることから以下ようになる。

$$\psi_2^* = 0 \quad (\eta = R^*, \eta = \infty, \xi = 0, \xi = \infty)$$

・濃度に関する条件

$$c^* = 1 \quad (\eta = R^*), \quad \frac{\partial c^*}{\partial \eta} = 0 \quad (\eta = \infty),$$

$$\frac{\partial c^*}{\partial \xi} = 0 \quad (\xi = 0, \xi = \infty)$$

・気泡径速度と界面での質量流束の関係

$$\dot{R}^* = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \frac{R^{*2}}{(R^{*2} + \xi^2)\xi} \frac{\partial c^*}{\partial \eta} d\xi \quad \dots\dots\dots (7)$$

4・3 数値計算法と数値解の誤差解析

4・3・1 数値計算法 無限領域を有限領域に変換するため、以下のような変数変換を上記の方程式について施した。

$$\eta = f(r, t^*) = \frac{R^*}{1-r} \quad (0 \leq r \leq 1),$$

$$\xi = g(s, t^*) = \frac{R^* s}{1-s} \quad (0 \leq s \leq 1) \quad \dots\dots\dots (8)$$

差分方法については、過度輸送方程式、液体中のガス拡散方程式を時間についてオイラー前進差分、空間について二次精度の中心差分を用い、陰解法で解いた。流れ関数のポアソン方程式については、中心差分を施した。

また、以下のような計算手順で時間を進行させた。

(1) 新しい気泡径を現在の気泡径と気泡径速度を用いて計算する。

(2) 新しい格子を計算する。

(3) 過度輸送方程式(3)を過度に関する境界条件のもとで解き、新しい過度を決定する。

(4) (3)で求めた過度を用いて、流れ関数に関するポアソン方程式(5)を流れ関数に関する境界条件のもとで解き、新しい流れ関数の値を決定する。

(5) (4)で求めた流れ関数を用いて、式(4)から新しい速度を計算する。

(6) 液体中のガス拡散方程式(6)を、濃度に関する境界条件のもとで解き、新しい濃度を決定する。

(7) 境界条件(7)より、新しい気泡径速度を決定する。

(8) (1)へ戻る。

4・3・2 数値解の誤差解析 数値解の誤差は空間刻みにより影響を受ける。ここでは、数値解の誤差解析を、空間メッシュ刻みを変化させることにより行った。空間刻みについては、変数の定義域を25等分、50等分、80等分した場合の溶解時間について比較した。ただし、無次元数 G , b , Sc はそれぞれ 10^4 , 10, 100 とし、時間刻みについては過度の時間変化の最大値が絶対値で1を超えないように時間刻みを変化させた。その結果、50等分した場合の液解時間との相対誤差は、25等分の場合1.33%、80等分の場合0.08%で、ほとんど解に違いはなく、50等分で十分精度があることが確認された。したがって、これ以降の計算では、空間刻みは50等分とする。

5. 結果と考察

5.1 密度差対流がない場合の無次元数 b の影響

濃度差による対流がない場合、すなわち $G=0$ の場合においても厳密に考えると、気泡は溶解しながら浮力により気泡径速度と同じ速度で上昇しているため、渦度が生成される。ここでは、渦度方程式を含めた解と液体中のガス拡散方程式のみを解いた場合について比較を行った。表1に b が1, 10, 100, 1000 の場合におけるそれぞれの溶解時間を示す。表より、渦度による影響は十分無視でき、濃度差による対流がない場合には、ガス拡散方程式のみを解けば十分であることがわかる。

次に、無限流体中に存在する気泡が溶解する場合との比較を行い、無次元数 b の溶解速度への影響を評価する。無限流体中に存在する気泡の溶解速度に関する方程式は、以下のようになる。

$$\frac{\partial c^*}{\partial t^*} + \frac{R^* \dot{R}^*}{r^{*2}} \frac{\partial c^*}{\partial r^*} = \frac{b}{2} \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^{*2} \frac{\partial c^*}{\partial r^*} \right),$$

$$\dot{R}^* = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial c^*}{\partial r^*} \right)_w \dots \dots \dots (9)$$

図5に式(9)を差分法により解いた場合の b に対する溶解時間と下向き平板に静止した場合の溶解時間を示す。横軸は b 、縦軸は溶解時間である。図中、実線丸と実線四角はそれぞれ無限流体中の場合と下向き平板に静止した場合の数値解である。図より、無限流体中の場合も下向き平板に静止した場合、いずれにおいても溶解時間は b が小さくなるに従って、短くなることがわかる。これは、拡散方程式中の対流項の影響が大きくなるため、Epstein らの近似式(1)における右辺第二項が無視できなくなるからである。

次に、無限流体中の溶解時間に対する下向き平板に静止した気泡の溶解時間の比について考えると、 b が十分大きい場合には、Liebermann⁽⁹⁾ が示した壁の存在による溶解速度減少効果としての値1.44に近いが、 b が小さくなるに従って、その比は大きくなり、無限流体中において対流項が溶解速度を増進させる割合よりも、下向き平板に静止した場合の増進割合が小さくなっている。この理由としては、以下のように考えられる。下向き平板に静止した気泡が溶解する場合、気

泡は浮力により気泡径速度と同じ速度で上昇することは前に述べた。上昇する気泡の周りの濃度境界層は溶解したガスが接線方向速度により下方に輸送されるため、一般的に上方で薄く、下方で厚くなり、全体としての溶解速度は上方の境界層の薄くなる効果により、上昇速度の増加に伴い速くなる。しかし、下向き平板に静止した気泡の場合、壁付近の濃度は常に飽和濃度に近く、溶解速度を増進する効果はほとんどないが、対流により下方の境界層は厚くなるため、無限流体中の場合よりも溶解速度を増進する効果が小さくなる。以上より、 b が大きい場合には、無限流体中の場合に幾何学的効果のみを考慮すればよいが、 b が小さい場合には、接線方向速度による対流も考慮する必要がある。実際の場合に適用すると、水中への空気の溶解の場合、 b の値は約50ぐらいであり、図より壁の存在による溶解速度減少効果のみで十分だが、メタノール中への一酸化炭素の溶解の場合 b の値が約5であるから、接線方向速度による対流も考慮する必要がある。

5.2 密度差対流がある場合の無次元数の影響

下向き平板に静止した気泡が溶解していく過程は、支配方程式より三つの無次元数 G, b, Sc で支配され、5.1節において対流がない場合における b の影響を検討した。ここでは、濃度差による対流がある場合の無次元数の影響について検討する。

5.2.1 G/Sc が一定の場合での無次元数 Sc の影響

渦度輸送方程式における無次元数は G, b, Sc の三つであるが、重力項と拡散項の比が極端に大きくない範囲で b と Sc が大きい場合、渦度輸送方程式の時間項と対流項は無視できる。このとき、渦度輸送方程式を支配する無次元数は G/Sc となる。ここでは、 G/Sc が一定の場合での Sc の影響を検討する。

図6に、 b が1, 5, 10, 50 の場合における Sc に対する溶解時間を示す。 G/Sc は100とし、 Sc の範囲は、一般的な液体の動粘度が $10^{-7} \sim 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$ 程度、液体

Table 1 Numerical solution time as a function of the nondimensional density parameter b

b	1	10	100	1000
Vorticity considered	0.75	1.11	1.312	1.392
no vorticity	0.753	1.11	1.312	1.392

Fig. 5 Numerical solution time as a function of the nondimensional density parameter b

中のガスの拡散係数が $10^{-9} \sim 10^{-8} (\text{m}^2/\text{s})$ 程度であることから 10 から 1000 とした。図中、横軸は Sc 、縦軸は溶解時間である。実線丸、実線丸、実線四角、実線三角はそれぞれ b が 1, 5, 10, 50 である。 G/Sc が一定の場合、 Sc が小さくなると G も小さくなり、濃度差による自然対流の影響は小さくなり、5.1 節における対流のない場合の解析に近づく。逆に Sc が無限大では、一定値に収束し、図 6 中のグラフは全て Sc に対して減少関数となる。図より、 Sc 数が 10~1000 の範囲では、 b が 5, 10, 50 の場合、 G/Sc が 100 程度以下の範囲で溶解時間がほぼ一定となり、 Sc の大きさによらないことがわかる。 b が 1 の場合、 $bSc/2$ の値が小さくなるため、時間項と対流項の影響が相対的に大きくなり、 Sc の大きさの影響を無視できなくなる。本数値計算結果より、 G/Sc が 100 以下で Sc 数が 10~1000 の範囲では、 $bSc/2$ が 5 より大きければ Sc 数の影響は 5% 以下となり、過渡輸送方程式における時間項と対流項を無視できる。

5.2.2 無次元数 G/Sc の影響 5.2.1 項において、 G/Sc が 100 程度以下で Sc 数が 10~1000 の範囲では、 $bSc/2$ が 5 より大きければ Sc の大きさの影響を無視できることが示された。ここでは、時間項と対流項の影響が無視できる範囲において、無次元数 G/Sc の溶解時間に対する影響について検討する。

図 7 に、 b が 5, 10, 50 の場合における G/Sc に対する溶解時間と $G=0$ の場合の溶解時間との比を示す。ただし、本計算では $bSc/2$ が 5 より大きい範囲を条件としているため、 Sc は 100 として計算を行った。図中、実線丸は b が 5 の場合、実線四角は 10 の場合、実線三角は b が 50 の場合を示す。図より、いずれの場合においても G/Sc が大きくなり、密度差対流の影響が大きくなるに従い、溶解速度が速くなっている。特に、 G/Sc が 10 を超えるあたりから急激にその効果が大

きくなる。 b に関しては、その値が小さくなるに従い、密度差対流の影響が大きくなっている。

下向き平板に静止した気泡の溶解時間から拡散係数を評価するためには、濃度差による自然対流の影響を排除する必要がある。本計算結果より、 G/Sc が 10 を超えない範囲においては、その影響がほとんど排除できることがわかる。無次元数 G/Sc は、以下のように表される。

$$\frac{G}{Sc} = \frac{\rho_0 R_0^3 g}{2 \rho_0 \nu D} \dots \dots \dots (10)$$

G/Sc は初期気泡径の三乗、系圧力に比例しているため、系圧力と温度が一定であれば、拡散係数を評価可能な気泡径の上限が決まる。例えば、温度が 25°C、系圧力が 1 MPa において水中に酸素気泡が溶解する場合、動粘性係数が $0.86 \times 10^{-6} \text{ (m}^2/\text{s)}$ 、拡散係数が約 $2.5 \times 10^{-9} \text{ (m}^2/\text{s)}$ であるから、無次元数 G/Sc の値が 10 を超えないためには、初期気泡径が、70 μm 以下であることが必要である。

5.3 実験との比較 数値解析結果より、下向き平板に静止した気泡の溶解過程は、二つの無次元数 b と G/Sc により支配されることが示された。ここでは、数値解析結果と実験結果の比較を行い、数値解析結果の妥当性を検証する。実験条件は、液体温度 299 K、液体圧力 690 kPa であり、このときのメタノールの蒸気圧は、18 kPa⁽¹¹⁾ である。メタノールへの一酸化炭素ヘンリー定数が 356.6 MPa⁽¹²⁾、密度が 787.5 kg/m³⁽¹¹⁾ であることから、無次元数 b は 5.1 である。表 2 に実験結果における初期気泡径と溶解時間を示す。

b が 5.1 の場合に対し、No. 1~5 までの実験結果より拡散係数を数値計算結果をもとに評価すると、平均値として D は $5.98 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$ となる。メタノールの動粘性係数が $0.7035 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$ ⁽¹¹⁾ であるから、 Sc は 118、 G/Sc は 0.457~1.236 9 となり、図 7 の結果より密度差対流の影響は考慮しなくてよい範囲にある

Fig. 6 Numerical solution time as a function of the Schmidt number Sc

Fig. 7 Normalized numerical solution time as a function of the parameter G/Sc

Table 2 Experimental initial bubble radius and solution time

No.	Initial radius	Solution time	No.	Initial radius	Solution time
1	47 μ m	1.0sec.	8	153 μ m	8.9sec.
2	56.5 μ m	1.35sec.	9	157 μ m	10.1sec.
3	59.5 μ m	1.53sec.	10	163 μ m	9.6sec.
4	62.5 μ m	1.66sec.	11	169 μ m	11.6sec.
5	65.5 μ m	1.9sec.	12	189 μ m	14.13sec.
6	128 μ m	7.04sec.	13	213 μ m	15.6sec.
7	141 μ m	7.7sec.	14	238 μ m	17.7sec.

Fig. 8 Experimental and numerical solution times as a function of the parameter G/Sc

ことから、この拡散係数は妥当であることがわかる。

図8に b が5.1の場合における無次元数 G/Sc に対する溶解時間を示す。横軸は G/Sc で、縦軸は溶解時間である。実線は数値計算結果、丸は実験値を示す。図より、数値計算結果と同様、実験値も G/Sc が増加するにつれて、溶解時間が短くなっており、その値もほぼ数値計算結果と一致している。これより、気泡の溶解時間は濃度差による自然対流の影響を受け、無次元数 G/Sc により整理できることが示された。

6. 結 論

下向き平板に静止した気泡の溶解過程を明らかにするために、溶解時間測定実験と数値解析を行った結果、以下の結論を得た。

(1) 溶解時間測定実験と数値計算結果との比較により、一酸化炭素ガス気泡のメタノール中への溶解時間は、初期気泡径、溶解度、拡散係数から決定される無次元時刻だけでは整理できず、濃度差による自然対流の影響を受けるため初期気泡径が大きくなるに従い無次元溶解時間が短くなる。

(2) 密度差対流の影響を受けない範囲においても、溶解度が大きくなるに従い、拡散方程式中の対流

項の影響が大きくなり、下向き平板に静止した気泡の溶解時間と無限流体中での溶解時間との比が大きくなる。

(3) 濃度差による対流を考慮した下向き平板に静止した気泡の溶解過程は、三つの無次元数 b , G , Sc により支配されるが、 G/Sc が100程度以下で Sc 数が10~1000の範囲では、 $bSc/2$ が5より大きければ Sc 数の影響を無視でき、支配パラメータは b , G/Sc の二つの無次元数となる。

(4) 無次元数 G/Sc が10を超える範囲においては、濃度差による自然対流の影響があるため、拡散係数の評価は無次元数 G/Sc の値が10を超えない範囲で行う必要がある。

文 献

- (1) Johnson, P. A. and Babb, A. L., Liquid Diffusion of Non-Electrolytes, *Chem. Revs.*, **56**(1956), 387-453.
- (2) Davidson, J. F. and Cullen, E. J., The Determination of Diffusion Coefficient for Sparingly Soluble Gases in Liquids, *Trans. Instn Chem. Engrs.*, **35**(1957), 51-60.
- (3) Lynn, S., ほか2名, Absorption studies in the light of the penetration theory, *Chem. Eng. Sci.*, **4**(1955), 49-57.
- (4) Vielstich, W., Zur Kinetik des Stoffaustasches zwischen Gasen und Flüssigkeiten, *Chemie Ing Techn.*, **28**(1956), 543-550.
- (5) Taylor, G., Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to molecular diffusion, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A225**(1954), 473-477.
- (6) Houghton, G., Ritchie, P. D. and Thomson, J. A., The rate of solution of small stationary bubbles and the diffusion coefficients of gases in liquids, *Chem. Eng. Sci.*, **17**(1962), 221-227.
- (7) Wise, D. L. and Houghton, G., The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10-60°C, *Chem. Eng. Sci.*, **21**(1966), 999-1010.
- (8) 畑・ほか16名, 化学便覧基礎編, (1984), II 79-II 93, 日本化学会.
- (9) Epstein, P. S. and Plesset, M. S., On the Stability of Gas Bubbles in Liquid Gas Solutions, *J. Chem. Phys.*, **18**(1950), 1505-1509.
- (10) Liebermann, L., Air Bubbles in Water, *J. Appl. Phys.*, **28**(1957), 205-211.
- (11) Uchida, H., ほか19名, *JSME Data book: Thermophysical Properties of Fluids*, (1982), 12-13, 21-22, 321-322, JSME.
- (12) Tonner, S. P., Wainwright, M. S. and Trimm, D. L., Solubility of Carbon Monoxide in Alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, **28**(1983), 59-61.
- (13) Clift, R., *Bubbles, drops, and Particles*, (1978), 46-50, Academic.
- (14) Moore, D. W., The boundary layer on a spherical gas bubble, *J. Fluid Mech.*, **16**(1963), 161-176.
- (15) 高松・ほか31名, 化学工学便覧, (1988), 58-63, 101-104, 化学工学協会.