

気-液界面における濃度不均一場の創成とその利活用

日大生産工 ○松本 真和 千葉工大・工 尾上 薫

気泡が関与する気-液系での異相接触反応では、発生、溶解、滞留、合一、破泡、散逸などマクロ・ミクロの観点における複雑な速度論と平衡論の現象が生じる。液相内で反応が進行する場合は、気相の供給速度や供給量、液相の混合状態、系の反応速度が溶解速度や溶解量に影響を及ぼし、気泡の微細化効果が期待できる。気泡の微細化によってもたらされる効果を反応工学的観点から整理すると、i) 気-液界面積の増大にともなう物質移動・反応吸収の促進、ii) 浮力の減少にともなう気泡の平均滞留時間の増加、iii) 気泡の負の表面電位による気-液界面での相互作用が挙げられる。結果として、微細な気-液界面が長時間液相内に留まることで擬似気-液混合流体相が創成され、気-液界面近傍での局所的な濃度不均一場を積極的に利活用することができる。さらに局所濃度不均一場を有する擬似気-液混合流体相への外部エネルギー付与により、気-液界面において特異的な物質移動・反応現象を生じさせることも可能である¹⁻³⁾。

本稿では、微細気泡が関与する異相界面反応に着目した新規反応場の体系、および気-液界面濃度不均一場の晶析技術への利活用について述べる。

1 微細気泡が関与する異相界面反応に着目した新規反応場の体系

系を構成する相（気-液相、気-液-固相など）または系に付与する熱以外の外部エネルギー形態に着目した新規反応場の体系を図1に示す。[1]は外部エネルギーの付与をとまなわないう気泡の微細化のみを指向した系であり、気泡微細化の特徴の一つである液相内での滞留時間の増大を利用すれば、新規な反応場のみならず物質の輸送・貯蔵場への応用も期待できる。[2]-[8]は外部エネルギーの付与をとまなう系であり、付与形態としてはマイクロ波などの電磁波、音波、磁場、力学的、電気エ

ネルギーなどが適用できる。[2]は励起した気相を微細化して液相へ導入し、[3]は励起した液相に微細気泡を導入する反応系を表す。[5]は[2]と[3]の相乗効果を利用した系であり、不均一相系全体または微細気泡の発生場に局所的に外部エネルギーを付与するなど様々な手法が考えられる。固相が介在する[4]、[6]-[8]の系では、気-液-固界面での局所的な濃度・pH・温度・圧力の不均一化により気-液接触界面の物質移動または液相内反応のみならず、気-固、液-固相間の界面反応を促進させることも可能である。以下では、[1]の系において微細気泡の供給ガス種を変化させた場合、および[3]の系においてマイクロ波を適用した場合での炭酸塩の反応晶析に対する気泡の微細化効果について報告する。

熱エネルギー以外の外部エネルギー付与

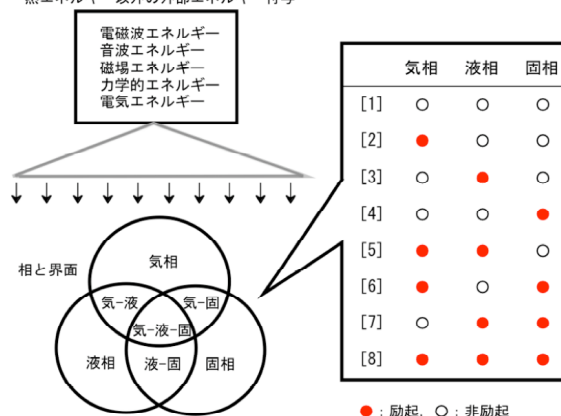


図1 系を構成する相または熱以外の外部エネルギー形態に着目した新規反応場の体系

2 [1]の系における利活用 -CO₂/NH₃微細気泡を用いた炭酸カルシウムの多形および粒径制御-

炭酸カルシウムには、安定型のカルサイト、準安定型のアラゴナイト、不安定型のバテライトの三つの結晶構造(多形)が存在し、溶解度や密度などの物理化学特性や形状は多形に

Generation of Local High Concentration Regions around Gas-Liquid Interfaces and Its Application to Reaction Engineering

Masakazu MATSUMOTO, Kaoru ONOE

依存することから、晶析プロセスにおいて多形制御法の開発が望まれている。反応温度が298 Kで硝酸カルシウム水溶液に $\text{CO}_2/\text{NH}_3/\text{N}_2$ 混合ガスの気泡を吹き込み、気泡の微細化および気泡発生場の液相物性(水溶液pH)が析出多形および粒径に及ぼす影響について検討した結果を図2に示す³⁾。平均気泡径 d_{bbl} によらず、pHが9.0以下ではバテライト、11.0以上ではカルサイトが主生成物である。pHが9.3-10.5、 d_{bbl} が20-40 μm では、常温・常圧で得られにくいアラゴナイトを高選択的(ほぼ100%)に晶析させることができる^{4,5)}。また、いずれのpHにおいても d_{bbl} の減少により微粒化が図れる。上述の多形変化と微粒化は、気-液界面近傍での NH_3 優先溶解による局所pHの増大、および微細気泡の負の表面電位特性による気-液界面近傍での Ca^{2+} 濃度の増大にともなう局所的な高過飽和場の生成に起因すると推察される。

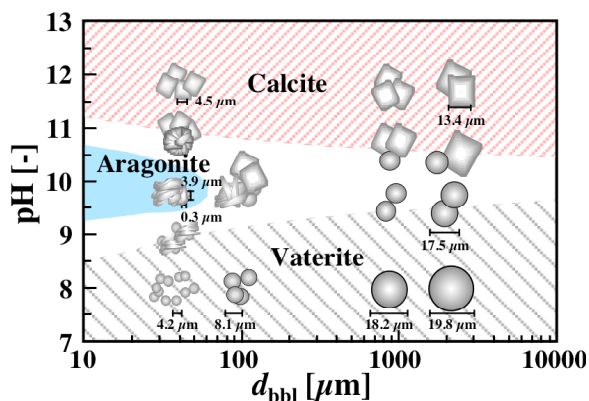


図2 平均気泡径とpHによる多形・粒径の整理

3 [3]の系における利活用 - CO_2/N_2 微細気泡同伴水溶液へのマイクロ波照射による炭酸リチウムナノ粒子の製造-

d_{bbl} が異なる CO_2/N_2 気泡を同伴する硝酸リチウム水溶液(溶液温度は289 K)に400 Wのマイクロ波を照射し、昇温速度 r_T が23.0 K/minで313 Kまで昇温した際に得られた炭酸リチウムの粒径分布を図3に示す⁶⁾。比較として、同一の r_T における恒温槽外部加熱の結果も示す。マイクロ波照射下での全生成粒子に対するナノ粒子(1 μm 以下)の体積割合 $V_{\text{np}}/(V_p)_0$ は、 d_{bbl} の減少にともない顕著に増大し、 d_{bbl} が25 μm で $V_{\text{np}}/(V_p)_0$ が0.95に達することがわかる。一方、同一の r_T での外部加熱では、気泡の微細化による $V_{\text{np}}/(V_p)_0$ の増大は些少である。マイクロ波照射下での気泡の微細化によるナノ粒子の生成促進は、微細な気-液界面近傍のイオン濃縮場での選択的なマイクロ波エネルギー吸収および分子・イオン振動による気泡周囲での局

所濃度・温度の増大に起因すると考えられる。

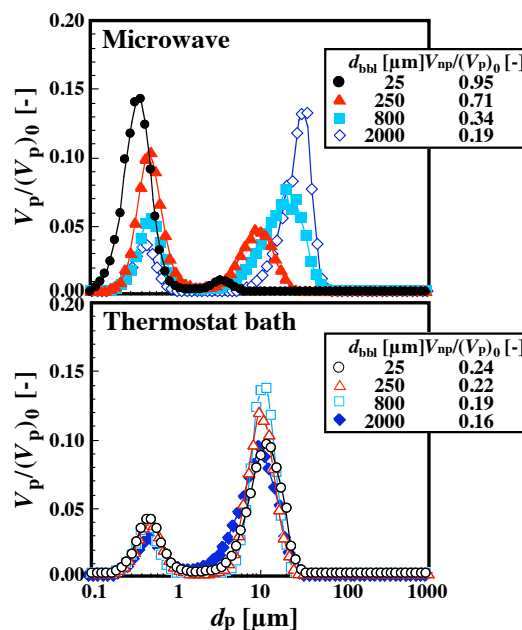


図3 気泡の微細化が炭酸リチウムの粒径分布に及ぼす影響 (r_T : 23.0 K/min)

「参考文献」

- 1) 尾上 薫, 松本真和, 基礎分離精製工学, 第11章マイクロバブル 分担執筆, 三恵社 (2011) pp.155-166
- 2) 松本真和, 佐藤裕輔, 岡西茂美, 尾上薫, マイクロ・ナノバブルとソノプロセス -いろいろ使える「微細泡」の驚異の作用- 第3章第1節 分担執筆, TIC出版 (2010) pp.65-73
- 3) 尾上 薫, 松本真和, マイクロバブル・ナノバブルの最新技術II, 第3章工業分野 分担執筆, CMC出版 (2010) pp.151-160
- 4) M. Matsumoto, T. Fukunaga, K. Onoe, "Polymorph Control of Calcium Carbonate by Reactive Crystallization Using Micro bubble Technique", *Chem. Eng. Res. Des.*, **88** (2010) pp.1624-1630
- 5) M. Matsumoto, T. Fukunaga, M. Suzuki, K. Onoe, "Reactive Crystallization of CaCO_3 Using CO_2/NH_3 Bubbles -Effects of Bubble Size and Molar Ratio of CO_2/NH_3 on Polymorphism-", *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **64** (2010) pp.11-18
- 6) M. Matsumoto, Y. Morita, M. Yoshinaga, S. Hirose, K. Onoe, "Reactive Crystallization of Lithium Carbonate Nanoparticles by Microwave Irradiation of Aqueous Solution Containing CO_2 Microbubbles", *J. Chem. Eng. Japan*, **42** (2009) pp. s242-s248