

# 氣體及鹽類種類對奈米氣泡尺寸及穩定性之影響

林重毅(Lin, Chung-Yi)<sup>1</sup>, 郭岳傑 (Guo, Yue-Jie)<sup>1</sup>, 嚴祖煦(Yen, Tsu-Hsu)<sup>2</sup>, 林俊德(Lin, Justin Chun-Te)<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>逢甲大學環境工程與科學系, 40724台中市西屯區文華路100號;

<sup>2</sup>海軍軍官學校海洋科學系, 81345高雄市左營區軍校路669號。

\*通訊作者email: [jlino623@gmail.com](mailto:jlino623@gmail.com)

## 一、簡介

奈米氣泡傳統過去在熱力學被視為兩相間不穩定的存在, 曾有科學家質疑一些文獻所量測得之奈米氣泡是由器皿或水中之微污染物造成, 但近年來由於分析儀器的進步及各種直接、間接量測技術的日新月異, 諸多業界不同方式產生氣泡的粒徑已經證實達到微米以下。為了精確定量與定性所產生之奈米氣泡, 以應用奈米氣泡之特性到不同產業多元用途, 需要進一步了解奈米氣泡生成之影響因子及其存在時間之穩定性。本研究探討不同氣體組成(氫氣、氧氣、氮氣)、鹽類成分(氯化鈉、氯化鎂及硫酸鎂等)兩大奈米氣泡變因, 對產生氣泡之粒徑及濃度(顆粒數量)之影響。此外, 我們並以分子動力(Molecular Dynamics)模擬, 計算水中的奈米氣泡在熱力學Laplace壓力方程式下穩定後之尺寸, 以了解影響其生成條件之微觀機制, 與實驗結果映證。

## 二、實驗材料與方法

氯化鈉(NaCl)、氯化鎂(MgCl<sub>2</sub>)及硫酸鎂(MgSO<sub>4</sub>), 純度為99%, 均購自SIGMA公司。氫氣(N<sub>2</sub>)與氧氣(O<sub>2</sub>)純度均為99.99%、氫氣(Ar)之純度則為90%以上, 均購自東洋氣體有限公司。使用之分析儀包括: 奈米粒子追蹤儀(Nanoparticle Tracking Analysis (NTA), NanoSight LM10, Malvern), 溶氧計(HQ440D Lab. HACH), 導電度與酸鹼度計(sensION+ pH3, HACH)。去離子水(DI water)使用前導電度均超過18.2 mΩ, 並經總有機碳分析儀(TOC)與NTA確認進流液中之微量有機物與顆粒含量。氣泡產生器如右圖1, 內含無機薄膜, 以泵固定流速注入進流溶液, 固定氣體鋼瓶進入之壓力, 液體流速及氣體壓力在先前測試已調整至系統穩定態, 並連續監測長達三天(72 h)及一周之奈米氣泡穩定性。每個條件之氣泡實驗均進行三次, 以確定系統穩定及數據再現性(每組數據均計算其誤差範圍)。



圖1 本研究所使用之進流泵、奈米氣泡產生器與氣體鋼瓶。

## 三、實驗結果與討論

我們實驗室自2019年即受不同單位委託, 測過不同氣泡產生器產生之微米或奈米氣泡。此次在固定液體流速及氣體壓力下, 對產生穩定奈米氣泡進行深入實驗, 本次海報重點擺在測試不同純氣體源與鹽類組成, 對奈米氣泡顆粒大小和數量的影響, 同時監測溶液之酸鹼度、溶氧、導電度、總溶解固體量及鹽度隨時間之變化。

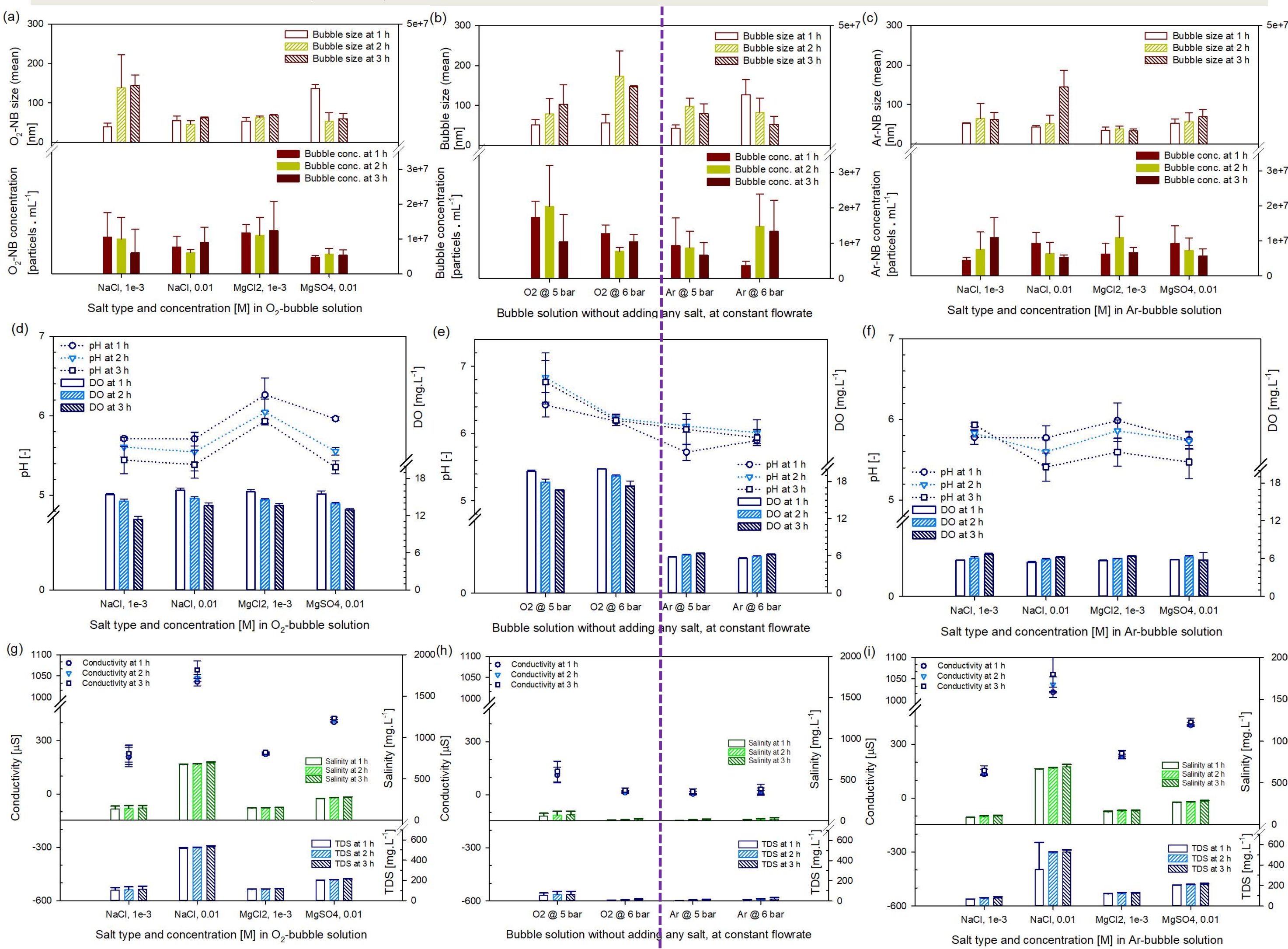


圖2 (a) 氧氣奈米氣泡添加不同鹽類, (b) 氧氣與氫氣奈米氣泡未添加鹽類在不同壓力(5及6 bar)下、(c) 氫氣奈米氣泡添加不同鹽類之氣泡粒徑(平均值)及氣泡數量, (d)(e)(f)同上, 分別為氧氣(中間大虛線以左)與氫氣(中間大虛線以右)溶液隨時間(1, 2, 3 h)之pH與溶氧變化, (g)(h)(i)同上, 分別為氧氣(中間大虛線以左)與氫氣(中間大虛線以右)溶液之導電度、總溶解固體量及鹽度隨時間之變化。由圖2實驗結果可觀察出:

- (1) 以 O<sub>2</sub> 作為進氣時, 隨著濃度提高總溶解固體量(TDS)、鹽度(Salinity)、導電度都有上升, 由濃度大小與顆粒大小可以觀察出 Na<sup>+</sup> 會比 Mg<sup>2+</sup> 來的穩定。
- (2) 以 Ar 作為進氣時, 與 O<sub>2</sub> 進氣相同隨著濃度提高 TDS、SAL、導電度都有上升, pH 值與 DO 變化幾乎相同。而不同鹽類的顆粒大小幾乎坐落在 50 nm 左右, 但隨著 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 濃度提高(0.01 M)顆粒濃度有逐漸下降的趨勢。
- (3) 其中可觀察到鹽類種類對顆粒濃度並無明顯之變化, 但鹽類濃度可能有著相關性。
- (4) 無論是否添加鹽類或是初始氣體壓力高低(6或5bar), 氧氣(O<sub>2</sub>)氣泡溶液之溶氧(DO)均較氫氣(Ar)氣泡溶液之溶氧值高, 如圖2 (d)(e)(f)所示, 而前者隨時間(1→2→3 h)下降、後者卻隨時間上升, 顯示溶解在溶液中之氧前者逐漸從飽和態釋放到大氣中、後者則相反, 由大氣中之氧逐漸溶解到水溶液中(雖然我們每次測完都有馬上密封瓶蓋)。
- (5) 如圖2 (h)所示, 未添加鹽類溶液之導電度、TDS、鹽度均較低, 而有添加0.01 M 氯化鈉(NaCl) 溶液之導電度等明顯最高, 較其他添加等濃度硫酸鎂(MgSO<sub>4</sub>)及較低濃度(0.001 M)之氯化鈉及氯化鎂(MgCl<sub>2</sub>), 如圖2 (g)及2(i)所示。
- (6) 氣體壓力對產生奈米氣泡之影響不顯著, 而不論氧氣或氫氣產生之溶液均呈弱酸性。

## 四、分子模擬原理與方法

在奈米氣泡形成之理論探討中, 我們以分子動力(MD)模擬計算水的二維奈米氣泡。MD是利用牛頓運動定律計算粒子的位置、速度以及加速度, 再求出對應的物理性質。粒子間作用勢能採用L-J12-6模型, 庫倫力使用Ewald法計算。本計算中氣體的種類包含了Argon、Oxygen與Nitrogen。

軟體採用開源的LAMMPS輔以GPU加速, 並自行撰寫前後處理程式。水分子為SPC/E模型(三位置點模型), 氣體則採用 TraPPE 模型(Argon為單原子模型; Oxygen與Nitrogen為雙原子三位置點模型)。模擬過程中使用NPT(固定模擬粒子數、控制系統的壓力與溫度)系綜平均。

## 分子模擬結果

### 4.1、相同條件下, 不同氣體種類對氣泡外型之影響。

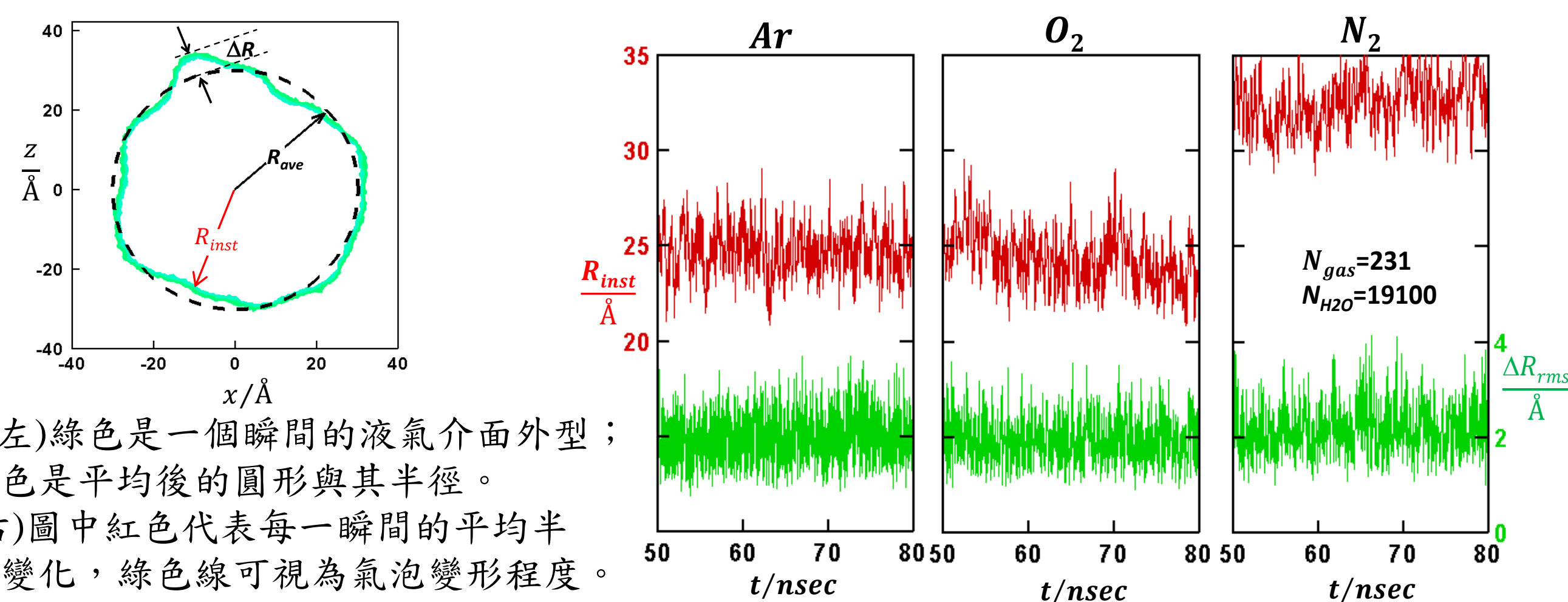
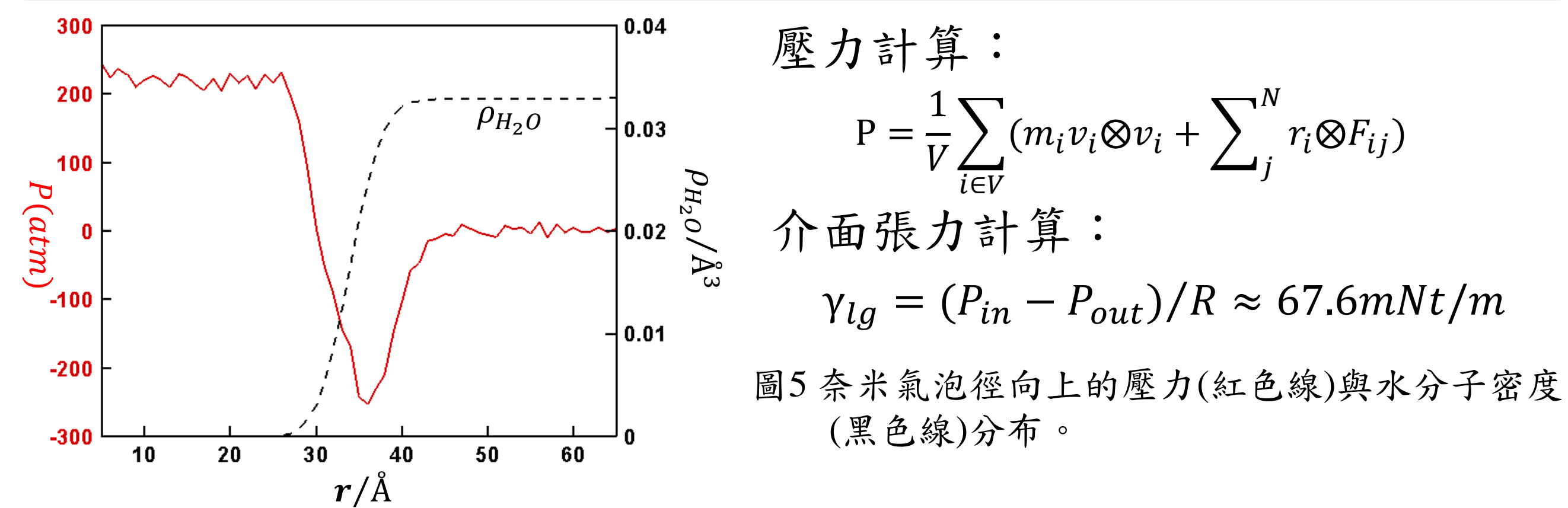


圖4 (左)綠色是一個瞬間的液氣介面上外型; 黑色是平均後的圓形與其半徑。(右)圖中紅色代表每一瞬間的平均半徑變化, 綠色線可視為氣泡變形程度。

### 4.2、奈米氣泡液氣介面上的介面張力計算



壓力計算:

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i \in V} (m_i v_i \otimes v_i + \sum_j^N r_i \otimes F_{ij})$$

介面張力計算:

$$\gamma_{lg} = (P_{in} - P_{out})/R \approx 67.6 \text{ mN/m}$$

圖5 奈米氣泡徑向上的壓力(紅色線)與水分子密度(黑色線)分布。

## 五、綜合實驗結果與分子模擬討論

綜合以上奈米氣泡實驗部分之實測與分子模擬之理論探討, 我們可以知道:

- (1) 本研究以高純度氫氣、氧氣及氫氣鋼瓶, 透過無機膜在最適合之液體流速與氣體壓力產生之奈米氣泡, 不論使用之氣體源是氧氣或氫氣(或是先前測過之氫氣), 在我們實驗流速及壓力之條件下, 可穩定獲得確切為奈米尺度之氣泡(以NTA測定平均半徑均小於200 nm)。
- (2) 此一奈米氣泡在密封狀況下, 長時間(此處僅顯示1-3 h實驗結果、更長期監測如三天或一周雖未在此處顯示)亦仍可保持氣泡在奈米尺寸之狀況。
- (3) 在分子模擬結果方面, 氫氣的氣泡尺寸明顯大於其他兩種氣體。氣泡變形的程度則與氣體種類關係不大。
- (4) 由於極小的曲率半徑, 氣泡內的壓力相當巨大, 但奈米氣泡在模擬過程中仍保持穩定。計算所得的液氣介面張力相當接近室溫下水的表面張力。
- (5) 產生奈米氣泡之氣體種類來源, 未來將繼續實驗探討兩相溫度與壓力之影響, 以配合分子模擬之條件。
- (6) 以多項水質監測可以協助了解鹽類種類及濃度對奈米氣泡粒徑與數量之變化, 但目前實驗尚在進行中, 未來也將等數據更多再發表相關研究成果。

## 六、致謝

本研究感謝科技部計畫(MOST 109-2622-E-035-012-CC2)及(MOST 109-2221-E-012-001)之經費支持。對大二專題生(林重毅)來說是一個很好的開始, 未來將繼續作相關研究, 也謝謝大四同學(郭岳傑)的傳承及跨校合作、結合了實驗與理論之激盪與討論, 獲得產出。

## 七、參考資料

- [1] N. Nirmalkar, A.W. Pacek, M. Barigou, Interpreting the interfacial and colloidal stability of bulk nanobubbles. *Soft Matter* (2018) 9643
- [2] A.J. Jadhav, M. Barigou, Bulk Nanobubbles or Not Nanobubbles: That is the Question. *Langmuir* 36 (2020) 1699-1708
- [3] S. Aluthgum, H. Jitendra, K. Jay, N. Meegoda, Stability of nanobubbles in different salts solutions. *SCI* (2021) 125669.
- [4] L. Wang, X. Miao, J. Ali, T. Lyu, G. Pan, Quantification of Oxygen Nanobubbles in Particulate Matters and Potential Applications in Remediation of Anaerobic Environment. *ACS Omega* (2018) 10624-10630.
- [5] N. Nirmalkar, A.W. Pacek, M. Barigou, On the Existence and Stability of Bulk Nanobubbles. *Langmuir* 34 (2018) 10964-10973.