

化学反応により置換流体の粘度変化を伴う

混和性 Viscous fingering における数値シミュレーション Numerical simulation on miscible viscous fingering involving viscosity changes of the displacing fluid by chemical reactions

- 大森溪一郎, 農工大, 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16, E-mail: s186172r@st.go.tuat.ac.jp
長津雄一郎, 農工大, 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16, E-mail: nagatsu@cc.tuat.ac.jp
- Keiichiro Omori, TUAT, 2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo, 184-8588
Yuichiro Nagatsu, TUAT, 2-24-16 Naka-cho, Koganei, Tokyo, 184-8588

Viscous fingering(VF) is a hydrodynamic instability which occurs at the interface between the two fluids when a more-viscous fluid is displaced by a less-viscous one in a porous medium and in a Hele-Shaw cell. We investigated theoretically VF patterns when viscosity of the displacing fluid is changed by the chemical reaction using numerical simulation. Here, the solution including reactant A displaces the solution including reactant B and high viscous solvent D. When the reactant A and B are in contact, $A+B \rightarrow C$ chemical reaction takes place and the product C is produced. the viscosity depends on the concentrations of B, C and D. We focus on the conditions in which the diffusion coefficients of all species are the same and the initial reactant concentrations are equal. We consider the condition of infinite Damköhler number Da because of very fast reactions. The numerical results are consistent with the experimental ones.

1. 緒言

多孔質媒質において、二流体間に物理的性質の違い（粘度や密度、界面張力、界面の浸透率など）が存在するとき、それらの界面は流体力学的に不安定となり指状のパターンが形成される。そのためこの現象は **fingering** と呼ばれる。特に、多孔質媒質において低粘性流体が高粘性流体で置換されると、粘度差が原因で流体力学的不安定性が生じることから、**Viscous fingering (VF)** と呼ばれる⁽¹⁾。VF 不安定性は、石油増進回収 (Enhanced Oil Recovery: EOR) や CO₂ 固定、高分子重合過程など様々なプロセスで発生し得る。そのため VF の基本的特性を解明するために様々な研究が行なわれてきた。その中で水とグリセリンのように、二つの流体が互いに混ざり合う系、および油水界面のような混ざり合わない系においてそれぞれ同様に VF 不安定性を示すことを Homsy により報告されており、前者を混和性 VF、後者を非混和性 VF と呼んでいる。また、指状のパターンが形成されるメカニズムとして、成長が早く先に進んだ finger が隣の finger 成長を遮蔽する効果 (shielding)、1 つの finger の先端が放射状に広がる効果 (spreading)、1 つの finger がある程度広がると先端が分裂する効果 (splitting) が支配していることを定性的に示している⁽¹⁾。

さらに多くのプロセスにおける VF は化学反応を伴って生じていることも多いため、その基本的特性を解明するために化学反応を伴う VF に関する実験的研究および理論的な研究が行なわれてきた。特に、化学反応が粘度を変化させる研究として、混和性 VF における $A+B \rightarrow C$ の化学反応の影響について数々の研究が行なわれてきた⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。ここで長津らの研究において、粘度が pH 依存性を有する高粘性のポリマー溶液を低粘性の酸あるいは塩基水溶液で置換する系が用いられてきた⁽²⁾。この系において、高粘性流体に含まれる化学種が反応によって粘度変化を起こすため、高粘性流体の粘度が変化する場合である。ここでは反応によって粘度が増加するとき finger は広くなり、粘度が減少するとき finger は狭くなるのが観察された。また長津と De Wit は、高粘性流体の粘度が変化する場合に関して、反応が粘度を増加するかあるいは減少させるかで対称的な VF パターンを示すことを理論的にも示した⁽⁴⁾。さらに長津らは、低粘性流体の粘度が変化する場合の VF パターンを補完するために、VF 実験を行った⁽⁵⁾。その結果、参照

^{(3),(4)}と同様な VF パターンが確認されたことから、低粘性流体あるいは高粘性流体で粘度変化が起こるいずれの場合でも、粘度変化が **fingering** パターンに与える影響は同じであるということ定性的に示した。しかしこれらの研究において、粘度変化を伴う反応性 VF において、低粘性流体あるいは高粘性流体の粘度変化の影響が等しくなるメカニズムははっきりと述べられていない。

そこで、この論文の目的は、低粘性流体の粘度変化を伴う Viscous fingering の数値解析を行うことにより、化学反応により粘度変化を伴う Viscous fingering の基本的特性を理解し、補完することである。 $A+B \rightarrow C$ という化学反応により低粘性流体の粘度が変化する非線形シミュレーションを用いて、生成物 C が様々な粘度を有する場合の **fingering** パターンを解析した。非反応系に対して、低粘性流体よりも C が高粘度の場合は、**shielding** は抑制され、**finger** 長さが小さくなり、より密な **fingering** パターンになることが観察された。一方で低粘性流体よりも C が低粘度の場合は、**shielding** は促進され、**finger** 長さが長くなり、より疎な **fingering** パターンになることが観察された。これは高粘性流体の粘度変化の場合でも同様な挙動を示している^{(3),(4)}。そのため VF 挙動の観点では、低粘性流体を操作することと高粘性流体を操作することが同様な効果を得ることができることを示した。これらの結果は、地球科学的なプロセスにおける VF の化学的制御方法を示唆している。なぜなら、これらのプロセスでは、高粘性流体の性質をコントロールすることが困難であり低粘性流体をコントロールするという、より容易かつ選択の自由が多い VF の化学的制御を示したからである。

2. モデル

A. 支配方程式

低粘性流体側において、粘度変化を伴う化学反応が起こる場合の VF の流動を数値解析するために、混和性 VF に関するシミュレーションを構築した。モデルおよび初期条件を Fig. 1 に示す。Fig. 1 では、長さ L_x', L_y' で浸透率 $\kappa = l^2/12$ の均一な多孔質媒質を仮定している。この系は、 $l \ll L_x', L_y', \kappa = l^2/12$ の条件において、セル間隔の厚さ l の並行平板 (Hele-Shaw cell) での流体の動きを表している。Fig. 1 に示すように、このシミュレーションは粘度 $\mu = \mu_A$ の反応物 A を含む低粘性流体が、反応物 B を含む粘度

$\mu = \mu_D$ の高粘性流体を、左から右へ流速 U で押すこと仮定している。ここで反応物 A および B は同じ初濃度 ($a_0 = b_0 = 1$) で存在しており、界面において反応物 A と B が接触と即座に $A+B \rightarrow C$ という単純な化学反応が起き、粘度 $\mu = \mu_C$ の生成物 C が生成する。また近年、化学反応により粘度変化を伴う VF の Hele-Shaw cell 実験において **fingering** パターンを可視化するために低粘性流体に反応に不活性な染料が加えられている。そこでシミュレーションでも同様に、低粘性流体に初期濃度 e_0 で表される染料に相当する化学種 E を加えた。さらに、長津らの VF 実験⁽⁶⁾におけるグリセリンや水飴溶液のような、化学反応に対して不活性な高粘性成分 (成分 D, 初濃度 $d_0 = 1$) を、高粘性流体に加えた。

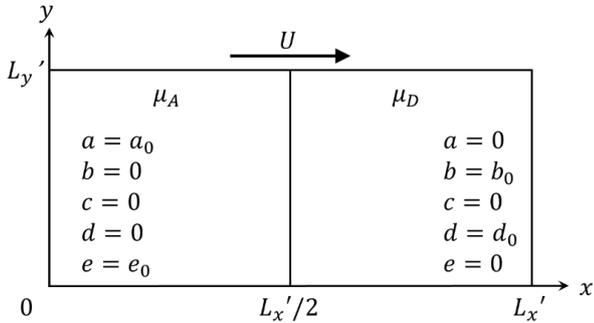


Fig. 1 Sketch of a two-dimensional porous medium and initial condition

この系は非圧縮性流体および浮力を無視できると仮定しており、連続の式: 式(1)、運動量保存の式: 式(2)、化学種の保存式: 式(3)~(7)で表される支配方程式でモデル化させる。

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\nabla p = -\frac{\mu(a,c,d)}{\kappa} \mathbf{u} \quad (2)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla a = D_A \nabla^2 a - kab \quad (3)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla b = D_B \nabla^2 b - kab \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = D_C \nabla^2 c + kab \quad (5)$$

$$\frac{\partial d}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla d = D_D \nabla^2 d \quad (6)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla e = D_E \nabla^2 e \quad (7)$$

上記の式において a, b, c, d, e は化学種 A, B, C, D, E の濃度をそれぞれ表している。また、 k は反応速度定数、 p は圧力、 $D_{A,B,C,D,E}$ はそれぞれ、A, B, C, D, E の拡散係数を表しており、各化学種の拡散係数は等しい ($D_A = D_B = D_C = D_D = D_E = D$) と仮定している。 $\mathbf{u} = (u, v)$ は二次元方向の流速、 κ は浸透率を表している。

化学種 A, B, C が濃度 f_0 で溶解している溶液の粘度を μ_A, μ_B, μ_C とする。粘度 μ は成分 A の濃度に依存するため、粘度が濃度に依存しない他成分で規格化する必要がある。そこで粘度 $\mu = \mu_0$ を有する新たな基準スケール成分 F を用いて、溶液の粘度を以下のように仮定した。

$$\mu(a, c, d) = \mu_0 \exp \left\{ R_a \left(\frac{a}{f_0} \right) + R_c \left(\frac{c}{f_0} \right) + R_d \left(\frac{d}{f_0} \right) \right\} \quad (8)$$

で R_a, R_c, R_d は以下の式で定義される粘度の自然対数比である。

$$R_a = \ln \left(\frac{\mu_A}{\mu_0} \right), R_c = \ln \left(\frac{\mu_C}{\mu_0} \right), R_d = \ln \left(\frac{\mu_D}{\mu_0} \right) \quad (9)$$

B. 支配方程式の無次元化

まず、速度 U を用いて移動フレーム化した。流れ方向 x および流れ速度 \mathbf{u} はそれぞれ、 $x' = x - Ut$ および $\mathbf{u}' = \mathbf{u} - U\mathbf{e}_x$ に変換される。ここで \mathbf{e}_x は x 方向の単位ベクトルである。さらに無次元化するための速度・濃度・時間・圧力の基準スケールはそれぞれ $U, f_0, L_y/U, \mu_A UL_y/\kappa$ である。また系の幅および長さはそれぞれ、 $L_x = UL'_x/D$ および $L_y = UL'_y/D$ と無次元化した。無次元化された支配方程式を次の式(10)~(17)に示す。

$$\nabla \cdot \mathbf{u}^* = 0 \quad (10)$$

$$\nabla p^* = -\mu^*(a^*, c^*, d^*)(\mathbf{u}^* + \mathbf{e}_x) \quad (11)$$

$$\frac{\partial a^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla a^* = \nabla^2 a^* - D_a a^* b^* \quad (12)$$

$$\frac{\partial b^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla b^* = \nabla^2 b^* - D_a a^* b^* \quad (13)$$

$$\frac{\partial c^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla c^* = \nabla^2 c^* + D_a a^* b^* \quad (14)$$

$$\frac{\partial d^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla d^* = \nabla^2 d^* \quad (15)$$

$$\frac{\partial e^*}{\partial t^*} + \mathbf{u}^* \cdot \nabla e^* = \nabla^2 e^* \quad (16)$$

$$\mu^*(a^*, c^*, d^*) = \exp(R_a a^* + R_c c^* + R_d d^*) \quad (17)$$

ここで、 $D_a = Dk f_0 / U^2$ はダムケラー数という反応速度と流速の比で表される無次元数である。

$u = \partial \psi / \partial y$ および $v = -\partial \psi / \partial x$ で定義される流れ関数 $\psi(x, y)$ を導入すると、式(18)~(23) が得られる。これらの式において、簡略化のために無次元数を表す $*$ を取り除いて表している。ここで、添え字 x, y, t はそれぞれ、 x, y, t の微分を表す。

$$\nabla^2 \psi = R_a (\psi_x a_x + \psi_y a_y + a_y) + R_c (\psi_x c_x + \psi_y c_y + c_y) + R_d (\psi_x d_x + \psi_y d_y + d_y) \quad (18)$$

$$a_t + a_x \psi_y - a_y \psi_x = \nabla^2 a - D_a ab \quad (19)$$

$$b_t + b_x \psi_y - b_y \psi_x = \nabla^2 b - D_a ab \quad (20)$$

$$c_t + c_x \psi_y - c_y \psi_x = \nabla^2 c^* + D_a ab \quad (21)$$

$$d_t + d_x \psi_y - d_y \psi_x = \nabla^2 d \quad (22)$$

$$e_t + e_x \psi_y - e_y \psi_x = \nabla^2 e \quad (23)$$

ここで式(18)~(23) を、 $D_a \rightarrow \infty$ すなわち瞬間反応の条件で解くことを考える。瞬間反応条件下では、参照⁽⁴⁾で用いられた手法を用いることで、解く支配方程式を減らすことができる。

$$\nabla^2 \psi = R_a (\psi_x a_x + \psi_y a_y + a_y) + R_c (\psi_x c_x + \psi_y c_y + c_y) + R_d (\psi_x d_x + \psi_y d_y + d_y) \quad (24)$$

$$z_t + z_x \psi_y - z_y \psi_x = \nabla^2 z \quad (25)$$

$$d_t + d_x \psi_y - d_y \psi_x = \nabla^2 d \quad (26)$$

C. 数値計算法

式(24)~(26)を解く上で、 $D_a \rightarrow \infty$ の条件下、 x および y 方向に対して周期境界条件下において擬スペクトル法を用いた。また系のアスペクト比は、 $L_x \times L_y = 8192 \times 2048$ を用いた。また、空間的刻み幅 $dx = dy = 2$ 、刻み時間 $dt = 0.1$ の条件下において、高速フーリエ変換を用いてシミュレーションを行った。流れ関数および生成物の初期条件は、すべての (x,y) においてそれぞれ、 $\psi(x,y) = 0$ および $c(x,y) = 0$ である。A, B の濃度の初期条件に対して、二流体の境界面 $x = L_x/2$ 以下の式(32)のようなステップ関数を導入した。

$$[a(x,y), b(x,y)] = \begin{cases} (0, 1) & 0 \leq x < L_x/2 \\ \left(\frac{1}{2}(1 + \xi R), \frac{1}{2}(1 - \xi R)\right) & x = L_x/2 \\ (0, 1) & L_x/2 < x \leq L_x \end{cases} \quad (27)$$

$0 \leq y < 1$ において、 R は $0 \sim 1$ までの乱数であり、 ξ は 10^{-2} オーダーの振幅である。

以上の計算から、このシミュレーションには初期条件として a_0, b_0, c_0, d_0 の4種類、コントロールパラメータとして R_a, R_c, R_d の3種類がある。ここでシミュレーションを簡略化するために、各化学種の初期濃度を一定、すなわち $a_0 = b_0 = c_0 = d_0 = 1$ とした。式(17)より、各化学種の濃度一定下では、粘度 μ は R_a, R_c, R_d の関数であると考えられる。本研究では、Fig. 1 に示すように、成分Aを含む左側の領域が成分Dを含む右側の領域を押すモデルを考えている。そこで流体力学的不安定となる低粘性流体が高粘性流体を押す条件を作るために、 $R_a = 1, R_d = 3$ とした。化学反応により生成する化学種Cの粘度の影響を調査するために、 R_c を変化させた。

3. 一次元反応拡散モデルに基づく粘度プロファイル

$R_a = 1, R_d = 3$ の条件下における生成物Cの粘度の影響を調査するために、 R_c を変化させた場合の反応拡散プロファイルを解析し、粘度プロファイルにおける極大値・極小値を調査した。その結果をFig. 2に示す。 $R_c = 5, -3$ においてそれぞれ $R_c = 1$ に対して対称的な極大値および極小値を示した。上述の調査から、非反応の場合に対して粘度勾配が極大値および極小値をもつときの R_c の影響に関して述べる。 $R_a = 1, R_d = 3$ の固定条件下で、 $-3 \leq R_c \leq 5$ におけるシミュレーションを行った。Fig. 2 に一次元反応拡散シミュレーションによる濃度プロファイルおよび粘度プロファイルを示す。横軸は、 $\eta = x/\sqrt{4Dt}$ で表される自己相変数である。非反応の場合においては、 $R_a < R_d$ という条件であるため、 x 軸方向に沿って粘度勾配が単調増加する関数である。 $R_c = R_a$ の場合、反応により化学種A消費され、Aと同じ粘度をもつ生成物Cが生成することと等価である。従って $R_c = R_a$ における粘度プロファイルは、非反応の場合と等しくなる。 $R_c > R_a$ の場合、生成物CはAよりも高い粘度を有し、反応領域の粘度は高くなる。さらに $R_c > 4R_a$ では、粘度プロファイルは極大値をもつ非単調な関数となる。一方で $R_c < R_a$ の場合においても類似しており、 $R_c < 0$ のときは極小値をもつ非単調な関数となる。Fig. 2 に示されるように、 $|R_c - R_d|$ を満たす二つの条件において、非反応の場合に相当する $R_c = R_d$ での曲線に対称的な粘度プロファイルとなる。以降、粘度分布が単調増加・減少の系を monotonic 系とし、粘度分布が極大極小をもつ非単調増加・減少の系を non-monotonic 系とする。

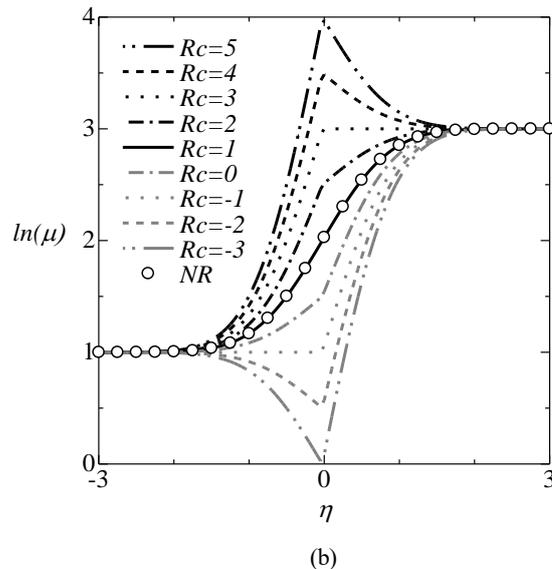
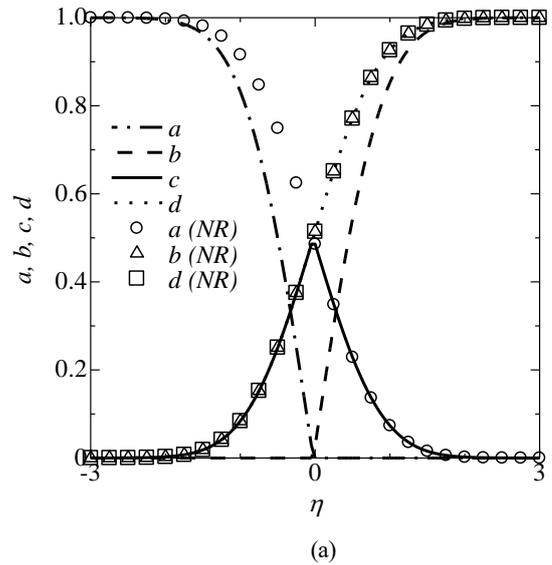


Fig. 2 Long time asymptotic 1D reaction-diffusion (a) concentration profile and (b) viscosity profile for various R_c at $R_a = 1, R_d = 3$. The notation “NR” stands for “nonreactive.”

4. 粘度変化を伴う反応性 VF の挙動

A. 定性的評価

反応物Aと生成物Cが同じ粘度となる場合、すなわち $R_c = R_a$ の場合は、低粘性流体と高粘性流体の粘度差は変わらないことから、流体のダイナミクスは反応が起こらず粘度変化が生じないことに等しい。そのため、以降では $R_c = R_a$ の場合を非反応の場合に等しい、すなわち非反応系としている。そこで典型的な例として、非反応系におけるVF成長の経時変化を次のFig. 3に示す。初期段階ではfingeringは起こっていないが、 $t = 800$ からfingeringが見られる。また $t = 1600$ の時点で最も発達したfingerは、時間の経過とともに $t = 3200$ まで最も長いまま成長し続けている。これは、混和性VF実験における、非反応の典型的なVF挙動を示した。

さらに、 $-3 \leq R_c \leq 5$ の条件での VF シミュレーションを行った。次の Fig. 4 および Fig. 5 はそれぞれ、 $R_c > R_a = 1$ および $R_c < R_a = 1$ おける化学種 E の fingering パターンの経時変化を示す。粘度が増加する、すなわち $R_c > R_a$ の条件において、non-monotonic であるか否かに依らず R_c の上昇とともに finger 幅は小さくなり、数が多くなっていることがわかる (Fig. 4)。さらに反応領域の質量重心が流れ方向と逆方向にシフトしている。一方で、粘度が減少する、すなわち $R_c < R_a$ の条件においては R_c の減少とともに finger の数は減り、shielding や tip splitting が激しくなっており、さらに finger がより成長していることがわかる (Fig. 5)。これは non-monotonic 系であるか否かに依らず同様な傾向がある。

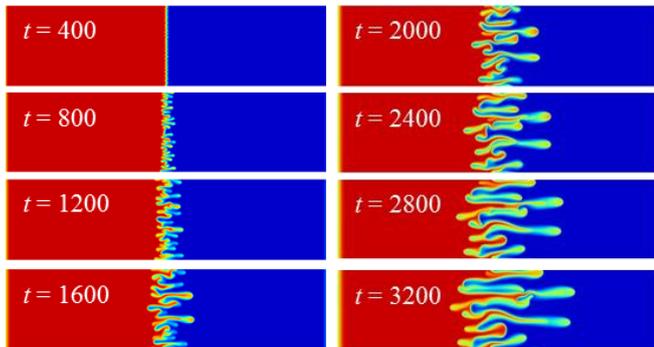


Fig. 3 Temporal evolution of fingering dynamics of dye E for $R_c = 1$ at $R_a = 1$, $R_d = 3$ i.e. it is corresponded non-reactive system in absence of any reaction.

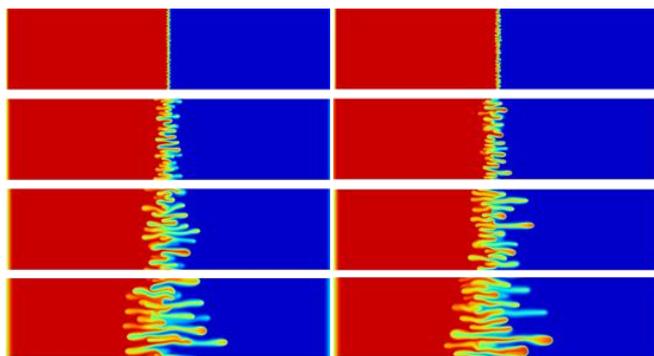
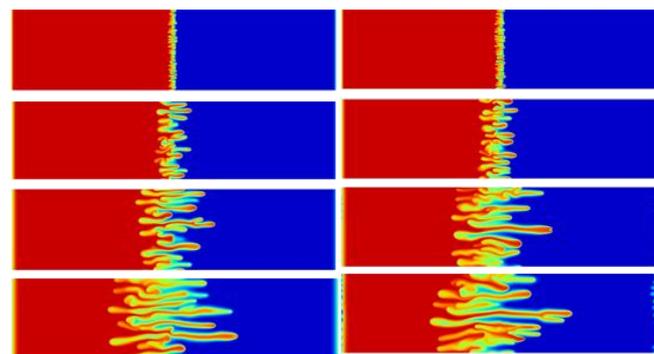
(a) $R_c = 2$ (b) $R_c = 3$ (c) $R_c = 4$ (d) $R_c = 5$

Fig. 4 Fingering dynamics of dye E at time $t = 400, 1200, 2000$ and 3200 (from top to bottom) for R_c : (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5

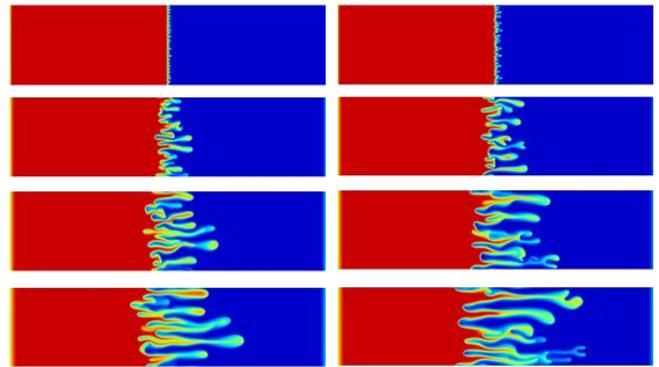
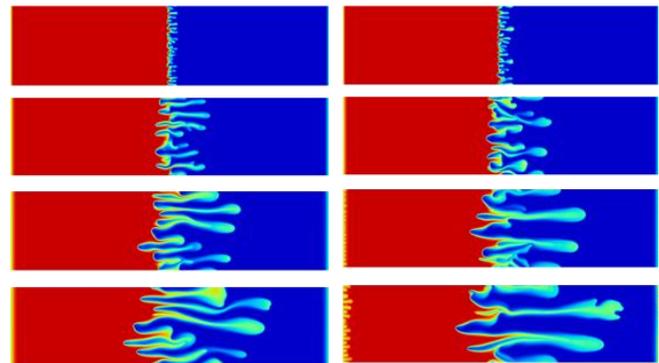
(a) $R_c = 0$ (b) $R_c = -1$ (c) $R_c = -2$ (d) $R_c = -3$

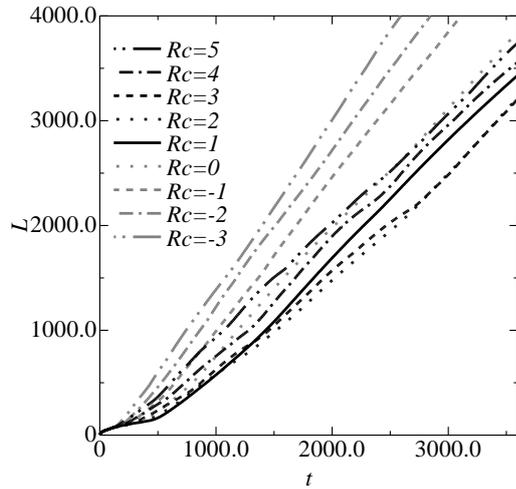
Fig. 5 Same as but at time $t = 400, 1200, 2000$ and 2800 (from top to bottom) for R_c : (a) 0, (b) -1, (c) -2, (d) -3

B. 定量的評価

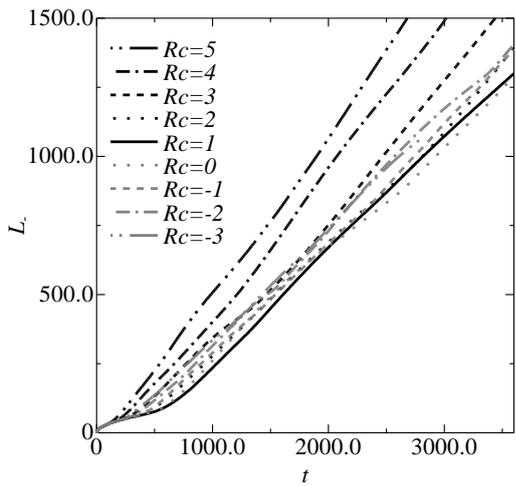
3.A.で得られたように、 $A+B \rightarrow C$ という単純な化学反応による生成物 C の粘度が増加あるいは減少する場合で対称的な VF パターンが見られた。このメカニズムを定量的に評価するために、二次元的な染料の濃度分布 $(e(x, y, t))$ の y 方向平均から、式(28)に示すような染料濃度の一次元プロファイルを求めた⁽⁴⁾。ここで、実際の VF 実験においては低粘性流体の流動は染料を用いて目視しているため、シミュレーションにおいても染料の濃度分布を fingering パターンとしているためである。式(28)で表される一次元プロファイルを下に、後方および前方の混和領域長さ L_- , L_+ を定義した。ここで、 L_- は $\langle e(x, t) \rangle < 0.99$ を満たす $x = L_-$ から界面の $L_x/2$ までの距離を表し、 L_+ は $L_x/2$ から $\langle e(x, t) \rangle > 0.01$ を満たす $x = L_+$ までの距離を表している。また、式(29)に示すように、 L_- , L_+ の合計を fingering パターンの混和領域長さ L と定義した。

$$\langle e(x, t) \rangle = \frac{1}{L_y} \int_0^{L_y} e(x, y, t) dy \quad (28)$$

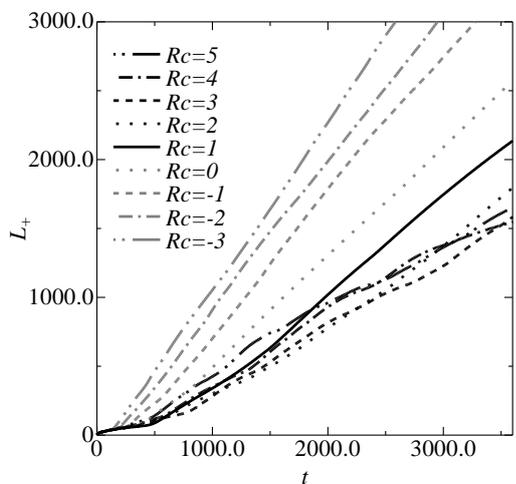
$$L = L_- + L_+ \quad (29)$$



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 Temporal evolution of (a) the total L , (b) backward L_- , (c) forward L_+ mixing length for various R_c at fixed $R_a = 1$ and $R_d = 3$. Each curve is obtained by averaging the results of five simulations with different initial disturbance.

Fig. 4, Fig. 5 と同様に、 $R_b = 2$, $-3 \leq R_c \leq 5$ における L, L_-, L_+ の経時変化を Fig. 6 に示す。それぞれの曲線は、同じ R_b, R_c において異なる初期外乱での 5 つの計算結果の平均値を表している。シミュレーションの初期時間において、 L, L_-, L_+ は $t^{1/2}$ に比例しており、拡散による界面成長を示している。特に、非反応の場合に相当する $R_c = R_a$ のとき、fingering の出現が最も遅く、非反応系に比べ反応系は常に不安定性を大きくすることが確認された。さらに、 $|R_c - R_a|$ が大きいほど拡散による界面成長からの逸脱が早い。十分に時間が経過したときの混和領域長さ L の成長に焦点を当てる。 $R_c > R_a$ のとき、 R_c が大きくなるほど L は大きくなるが、 L_+ は小さくなる。特に、 $R_a < R_c < 2R_a$ では非反応に比べ小さくなるが、 $R_c \geq 2R_a$ では非反応に比べ大きくなる。一方で $R_c \leq R_a$ のとき、 R_c が小さくなるに従い L, L_+ は大きくなるが、 L は L, L_+ に比べ R_c に依らず非反応の場合とほとんど変わらない。

更なる定量的な VF 評価として指密度 FD を式(30)のように定義した。 FD は混和領域における染料の存在量に相当している。さらに、 FD は対応する VF 実験⁽⁶⁾における、最大の finger 長さを半径とする円内を占有する fingering 密度と対応している。以上より、VF 実験と同様に FD が大きいとき fingering パターンが密であることを、 FD が小さいとき fingering パターンが疎であることを示している。Fig. 8 に示されるように、 $R_c > R_a$ のとき、 R_c が大きくなるほど FD は大きくなり、一方で $R_c \leq R_a$ のとき、 R_c が小さくなるに従い FD も小さくなる。

$$FD(t) = \frac{1}{L_y \times L} \int_0^{L_y} \int_{L_-}^{L_+} e(x, y, t) dx dy \quad (30)$$

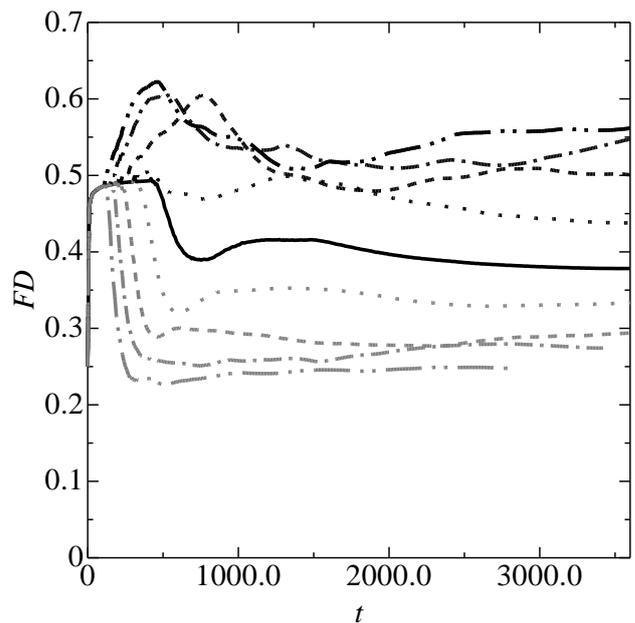


Fig. 7 Temporal evolution of the finger density FD . The parameters and each curve are the same as in Fig. 6.

C. メカニズム

化学反応により粘度変化を伴う VF において、粘度が増加するか減少するかで対称的な fingering パターンが見られた。次にこの fingering パターンの違いを理解するために、 R_c を変化させたとき

の各化学種の濃度分布・粘度場・速度場を解析する。ここで速度は x 軸方向の速度 $u = \partial\psi/\partial y$ を意味する。まず、Fig. 8 に示すように、 $R_a = 1$, $R_d = 3$ 固定条件、monotonic 系において、(a)非反応系、(b) 粘度増加系、(c) 粘度減少系の 3 つの場合に関して、粘度変化が fingering パターンに与える影響を調べた。ここでは、粘度が増加する場合に shielding が抑制された fingering パターンを示すこと、粘度が減少する場合には shielding が促進された fingering パターンを示すことを確認する。

Fig. 8(a) に示されるように、非反応系に相当する系では同じ低粘性流体に含まれる成分 A, E で濃度分布が異なることがわかる。これは低粘性成分である A は反応によって消費される一方で、反応に不活性な成分である E は消費されないため、成分 E の濃度分布から低粘性流体の挙動を観察することができると示唆される。これは VF 実験と同様に、反応に関与しない染料を添加することで低粘性流体の挙動が可視化されることと対応している。ここで粘度が増加する場合、非反応系に比べて生成物 C の濃度は小さい (Fig. 8(b))。本研究で用いている系では、 $A+B \rightarrow C$ という瞬間反応を仮定しているため、低粘性流体が対流するほど、すなわち反応物が供給されるほど反応が進行することが考えられる。このことから非反応系より少ない生成物量は、反応物の供給が遅く反応の進行しにくい状態であるといえる。実際、A の濃度分布を見ると、 $R_c = 2$ では染料の濃度分布に近いので、非反応系よりも A の消費量は少ないことを示唆する。次に、最も発達した finger に注目する。より発達した finger は、低粘性流体がより多く流れている、すなわち反応物がより多く供給されていることを意味する。そのため最も発達した finger における A の濃度分布は小さく、finger の先端でより高い反応性を示す。従って、発達した finger の先端付近はより高い粘度が高い領域となるため周囲の粘度が相対的に低くなり、その finger の流れが相対的に速くなる。Fig. 8(b) に示す速度場より、最も発達した finger の隣の finger の速度が高

いことが確認できる。上記のメカニズムのように粘度増加反応を伴う場合、ある時間において最も発達した finger は発達しにくくその周囲の finger が発達しやすくなるため shielding が抑制され、流れ方向への fingering 成長が抑制される。すなわち、非反応の場合に比べ L や L_+ が小さくなる。一方で粘度が減少する場合は、非反応系に比べ A の濃度分布が小さく、A の消費が大きい finger の先端における生成物 C の濃度分布は大きく、反応がより進行していることが観察される (Fig. 8(c))。そのため、低粘性成分がより多く存在する finger の先端の粘度場が小さく、より発達した finger の先端で相対的に粘度が低くなり流れ方向に流体が流れやすくなるために、shielding が促進される。従って非反応の場合に比べ L や L_+ が大きくなる。

ここで Fig. 2(b)に示すように、non-monotonic 系においては流体力学的安定を示す正の粘度勾配と、不安定を示す負の粘度勾配が存在している。そのため non-monotonic 系における fingering パターンおよびそのメカニズムの解析は、粘度変化を伴う VF の基本特性を知るうえで重要である。そこで、 $R_a = 1$, $R_d = 3$ 固定条件の non-monotonic 系において、粘度増加系および粘度減少系の 2 つの場合に関して、粘度変化が fingering パターンに与える影響を調べた。Non-monotonic 系の粘度増加系および粘度減少系における成分 A-E の濃度分布および粘度場、速度場を Fig. 9 に示す。Fig. 9(a), (b) に示されるように、粘度増加系では、ある時間において最も発達した finger は発達しにくく、相対的に隣の finger の速度が高くなり発達しやすくなるため、shielding の抑制が観察される。一方で粘度減少系では、より発達した finger の先端で相対的に粘度が低くなり速度が高くなるため、shielding が促進される (Fig. 9(c), (d))。しかし、粘度増加系においては shielding が促進される finger も発達しており、これは粘度勾配が大きいことによる流体力学的な不安定性が起因であると考えられる。

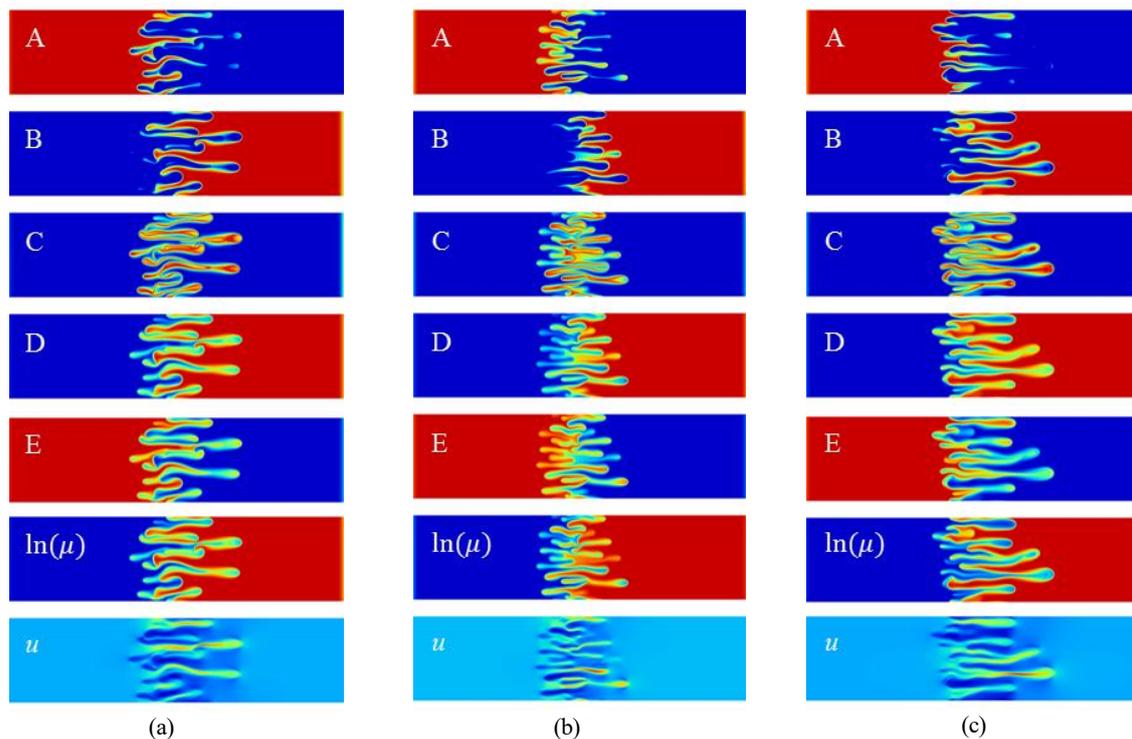


Fig. 8 Concentration of A, B, C, D, and dye E, viscosity and velocity field (from top to bottom) on a monotonic system at fixed $R_a = 1$ and $R_d = 3$ at time $t = 2800$ for (a) $R_c = 1$, (b) $R_c = 2$, (c) $R_c = 0$.

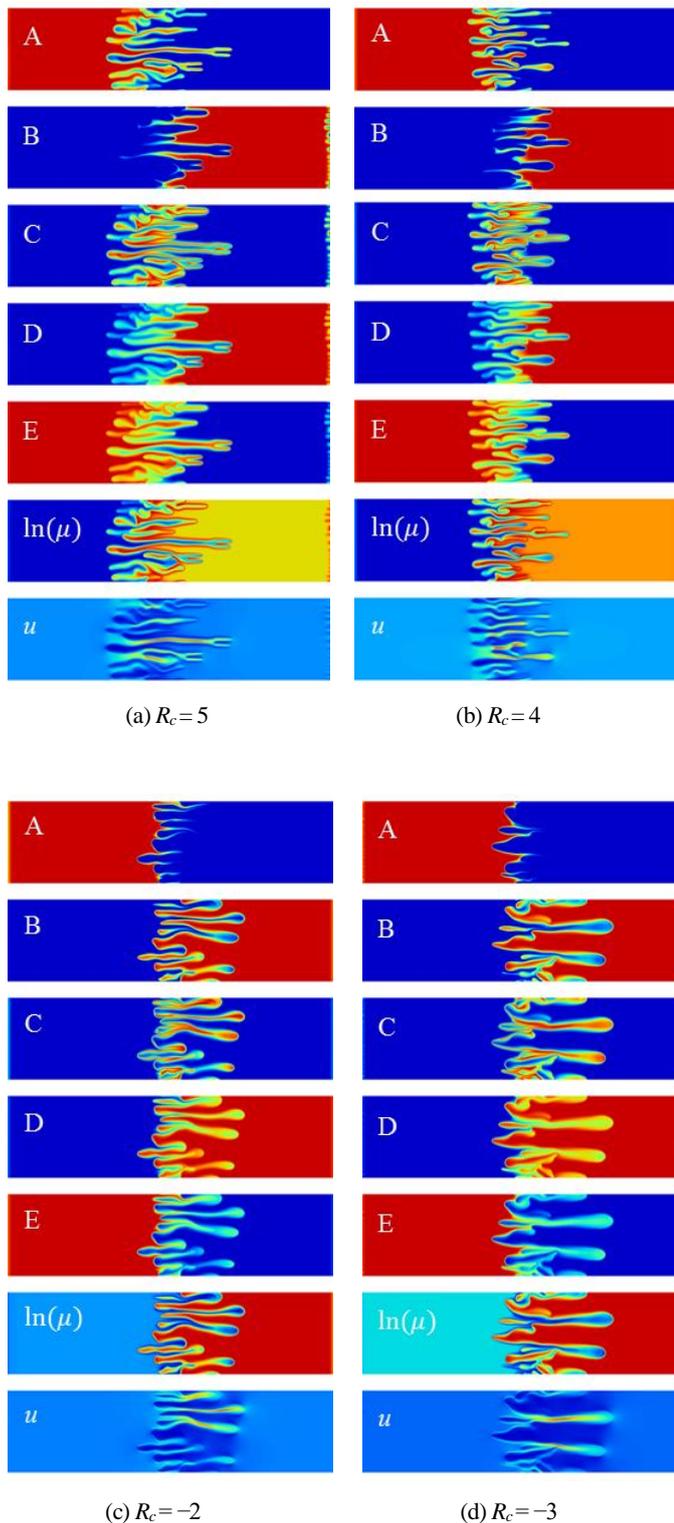


Fig. 9 Concentration of A, B, C, D and dye E, viscosity and velocity field (from top to bottom) on a non-monotonic system at fixed $R_a=1$ and $R_d=3$ for (a) $R_c=5$ at time $t=2800$, (b) $R_c=4$ at time $t=2400$, (c) $R_c=-2$ at $t=2000$, (d) $R_c=-3$ at $t=2000$.

粘度変化による VF パターンの違いには、ある時間において最も発達した finger が関与していることを示した。finger は経時的に変化するため、それに伴い VF パターンの違いには速度場の時間発展が関与していると考えた。そこで、VF 成長の違いを理解するために速度場に焦点を当て、粘度増加系に対応する $R_c=2$ と粘度減少系に対応する $R_c=0$ における速度場の経時変化を比較した (Fig. 10)。Fig. 10 (b) より、 $R_c=2$ において Fig. 8(b) で観察されたメカニズムと同様に、反応が促進され発達した finger ではより粘度が高くなるため、相対的に周囲の finger の粘度が小さくなり、流動性が高くなる。特に finger 成長の経時変化を見ると、初期に発達した finger 速度が時間経過に伴い小さくなり、その周囲の finger 速度が大きくなっており、上記のメカニズムが繰り返されることが確認できる。従って粘度増加系では、初期に発達した finger とその周囲の finger が拮抗しながら進んでおり、shielding が抑制され finger が一様に成長していく。その結果、VF パターンが密になる。一方で $R_c=0$ において、初期に発達した finger の速度が一番大きく、時間経過とともにその finger がさらに発達しており (Fig. 10 (c))、shielding が促進されている。Fig. 8(b) で観察されたメカニズムと同様に、発達した finger では置換流体がより流れ込んでいる状態であり、そこでは反応物の存在割合が大きいため粘度減少を伴う化学反応がより進行する。そのため、発達した finger で粘度の低い生成物 C がより多く生成する。粘度の低い領域では流体がより流れやすく、反応物の存在割合はさらに高くなり、粘度の低い生成物 C がより生成する。Fig. 10 で示されるように finger 成長の経時変化を見ると、初期に発達した finger の速度が常に最大速度をもっていることが確認できる。従って、粘度減少系では非反応系に比べ、初期に発達した finger がさらに発達しやすく、より shielding が促進した finger 成長が見られる。

さらに、non-monotonic 系における速度場の経時変化を Fig. 11 に示す。non-monotonic 系においても monotonic 系と同様に、粘度増加系 (Fig. 11 (a),(b)) においては発達した finger の隣の finger の速度が高いことが確認できる。一方で粘度減少系 (Fig. 11 (c),(d)) においては発達した finger の速度が最も高い。特に粘度差が大きくなるほど、VF 不安定性が大きくなることに起因して shielding がより促進し、finger 数の減少および finger 長さが大きくなることが観察される。以上のことから、non-monotonic 系においても monotonic 系と同様なメカニズムで shielding の抑制と促進が生じているといえる。このことは Fig. 2(b) に示されるように粘度プロファイルが non-monotonic の場合においても同様な現象が観察されている。よって non-monotonic 系における粘度勾配の安定化効果は、不安定効果よりも小さいということを示唆している。

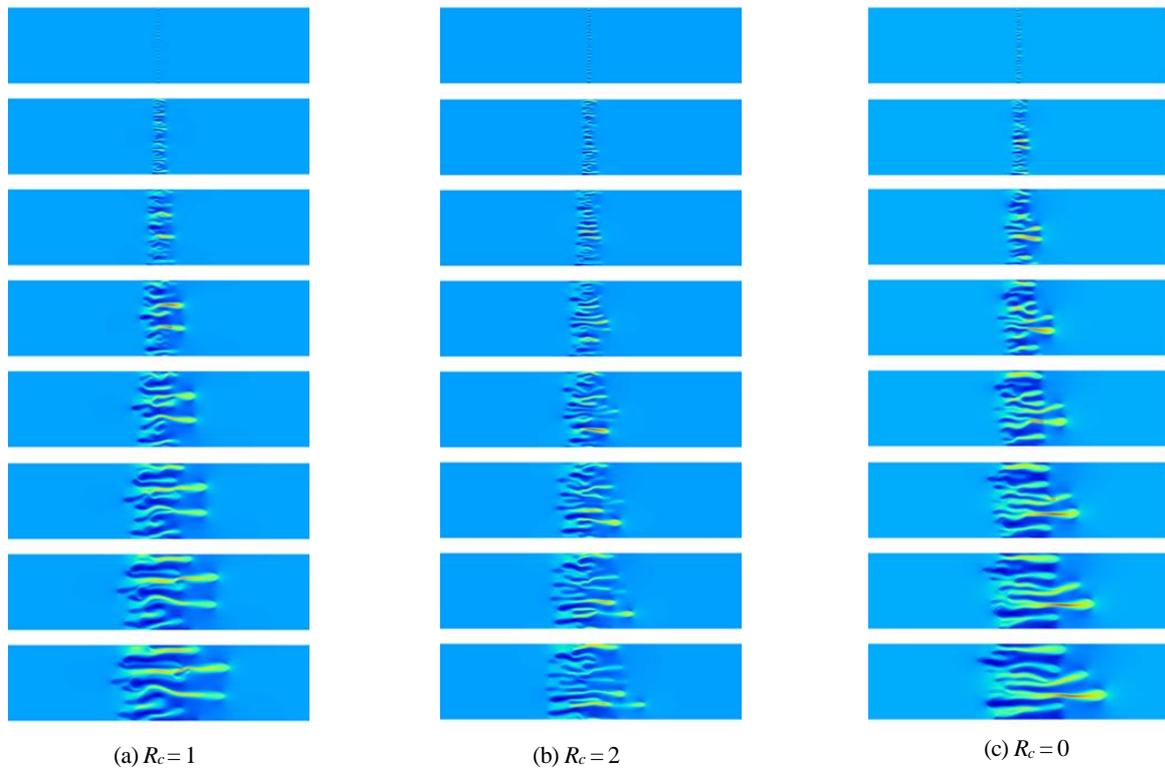


Fig. 10 Temporal evolution of velocity field on a monotonic system at time $t = 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400, 2800$ and 3200 (from top to bottom) for (a) $R_c=1$, (b) $R_c=2$, (c) $R_c=0$.

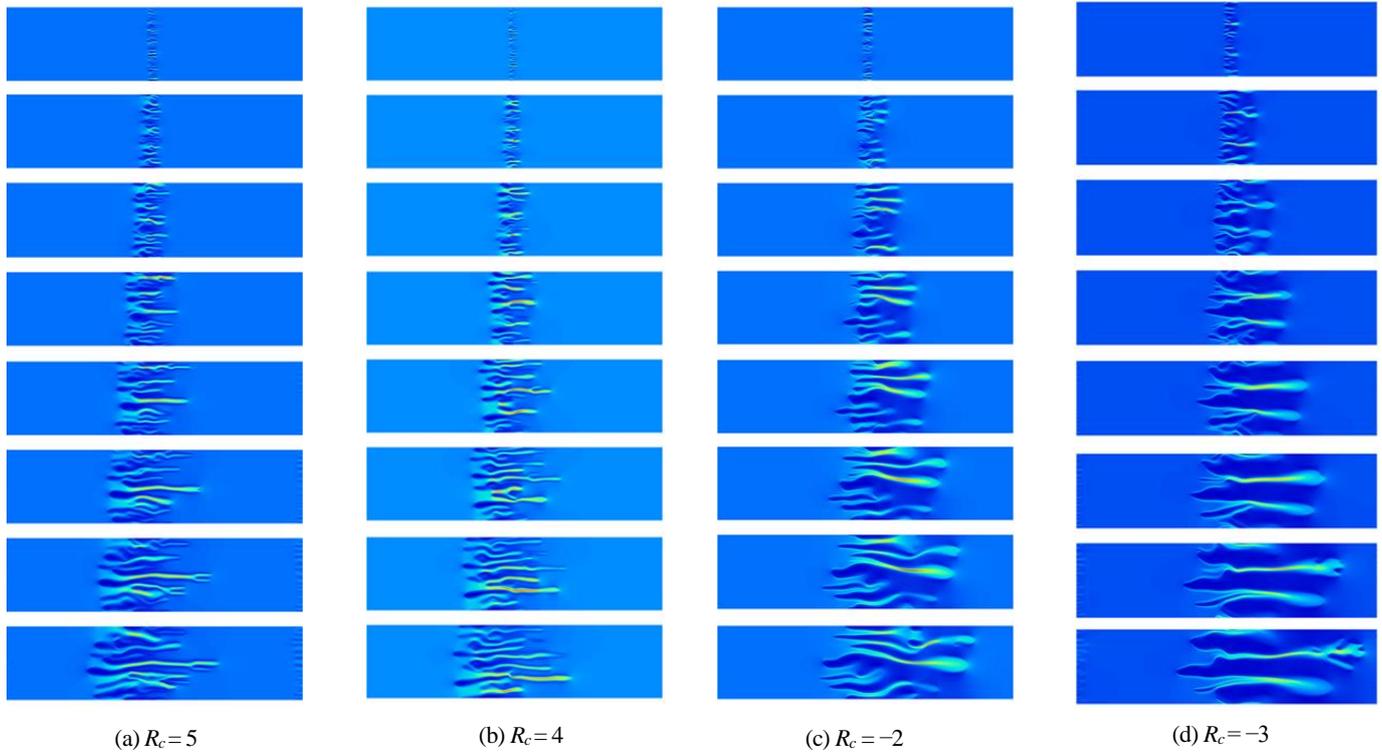


Fig. 11 Temporal evolution of velocity field at time $t = 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400, 2800$ and 3200 (from top to bottom) for (a) $R_c=5$, (b) $R_c=4$, (c) $R_c=-2$, (d) $R_c=-3$.

D. 既往研究との比較

ここでは緒言でも述べたように、化学反応により粘度変化を伴う Viscous fingering の基本的特性を理解することを目的に、高粘性流体の粘度変化を伴う場合のシミュレーション結果と既往の研究との比較を行う。3. に示した結果は、長津らが報告した VF 実験⁽⁹⁾と比較が可能である。ここで finger 長さ L に関して、 $R_c > R_a$ に対応する粘度増加系では非反応系に比べて最も長い finger は小さくなり (Fig. 6(a)と参照⁽⁹⁾の Fig. 4 (a), (b)の比較)、粘度減少系では非反応系に比べて大きくなる (Fig. 6(a)と参照⁽⁹⁾の Fig. 5 (a), (b)の比較)。また、指密度の観点でも同様に、粘度増加系では非反応系に比べて fingering パターンは密になり (Fig. 7と参照⁽⁹⁾の Fig. 4 (c)の比較)、粘度減少系では非反応系に比べて疎になる (Fig. 7と参照⁽⁹⁾の Fig. 5 (c)の比較)。以上のことから、シミュレーション結果は対応する VF 実験⁽⁹⁾の結果と一致している。

また本研究の結果は、高粘性流体の粘度変化を伴うシミュレーション結果⁽⁴⁾とも比較が可能である。ここで染料の濃度分布の経時変化に焦点を当てる。 $R_c > R_a$ では、 R_c の増加に従い finger 幅は小さくなり、数が多くなっており、さらに反応領域の質量中心が流れ方向と逆方向にシフトしている (Fig. 4と参照⁽⁴⁾の Fig. 6)。一方で $R_c < R_a$ では、 R_c の減少に従い finger の数は減り、shielding や tip splitting が激しくなっており、さらに finger がより成長している (Fig. 5と参照⁽⁴⁾の Fig. 7)。この結果は既往のシミュレーション結果と一致しており、粘度変化を伴う化学反応が低粘性流体で起こるか高粘性流体で起こるかに依らず、粘度変化は同じ影響を及ぼすことを示した。ここで、既往のシミュレーションと同様に、系のアスペクト比 $L_x \times L_y = 8192 \times 2048$ 、空間的刻み幅 $dx = dy = 2$ 、刻み時間 $dt = 0.1$ の条件下で同じ初期外乱のシミュレーション結果を次の Fig. 12 に示す。Fig. 12(a)と参照⁽⁴⁾の Fig. 6, $R_c = 6$ 、および Fig. 12(b)と参照⁽⁴⁾の Fig. 7, $R_c = -3$ を比較すると、非線形な分布であるにも関わらず、fingering パターンは全く一致した。以上より、Fig. 2(b)と参照⁽⁴⁾の Fig. 5(b)で示されるように、粘度差の絶対値が非反応の条件に対して対称となっている場合、全く同じ計算条件でのシミュレーションは数学的には等価であることを示唆している。

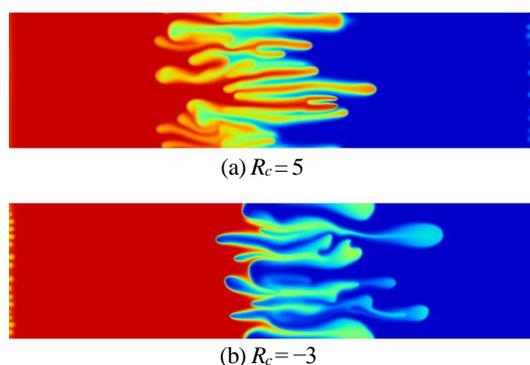


Fig. 12 Fingering dynamics of dye E in spatial step is $dx = dy = 2$ and time step $dt = 0.1$ and domain size is 8192×2048 for (a) $R_c = 5$ at time $t = 3200$, (b) $R_c = -3$ at time $t = 2400$.

5. 結言

ここでは、低粘性流体の粘度変化を伴う化学反応 ($A+B \rightarrow C$) によって引き起こされる混和性 VF における、生成物 C の粘度の影響を解析した。そのため、連続の式や運動量保存の式、化学種の保存式から成る支配方程式を数値的に計算した。本研究では、

低粘性流体に化学種 A が、高粘性流体に化学種 B および D が存在する系を用い、粘度 μ_A の低粘性流体が粘度 μ_D の高粘性流体を置換し、界面で粘度 μ_C の生成物が生成する系における非線形シミュレーションを行った。二流体の界面では、化学反応により粘度 μ_A の A がより粘度の高いあるいは低い粘度 μ_C の C が生成する際の fingering パターンを定量的に評価した。C の粘度が A より粘度の高い場合、すなわち粘度増加系では、finger 成長は抑制され、非反応の場合より密な fingering パターンを示した。しかし粘度減少系では shielding や tip splitting が見られ、非反応の場合より finger 成長が促進し、より疎な fingering パターンを示した。これらの観察結果は、対応する実験と一致している。またこの結果は、化学反応により高粘性流体の粘度変化を伴う混和性 VF の非線形シミュレーションとも一致していることから、低粘性流体あるいは高粘性流体で粘度変化が起こるいずれの場合でも、粘度変化が fingering パターンに与える影響は同じであるということを示す。

本研究は、EOR や高分子重合過程などのプロセスにおいて粘度変化により VF を制御する際、低粘性流体あるいは高粘性流体のどちらの粘度を変化させた場合においても同様な制御効果を得られることを数学的に示した。この研究で用いたモデルは、各化学種の初期濃度が一定、かつ拡散係数が等しいという実験的にまれな条件を仮定している。しかし実際の Hele-Shaw セル実験での VF 挙動において、粘度の濃度依存や各化学種の拡散係数の違いなどの要因が含まれる。さらに、Chen ら⁽⁷⁾や Mishra ら⁽⁸⁾は、流量あるいはそれに相当するペクレ数 (Pe) の違いによって fingering パターンが異なることを実験や数値解析により示している。そこで、化学反応により粘度変化を伴う混和性 VF における今後の展望としては、Hele-Shaw セル実験での流体挙動により近い解析を行うために、化学種の初期濃度や拡散係数、流量の影響を合わせて考えるべきである。

参考文献

- (1) G. M. Homsy. "Viscous Fingering in Porous Media." *Annu. Rev. Fluid Mech.* 19, (1987), pp. 271–311.
- (2) Tan, C. T. and Homsy, G. M. "Simulation of Nonlinear Viscous Fingering in Miscible Displacement." *Phys. Fluids* 31, (1988), pp. 1330–1338.
- (3) Nagatsu, Y. and Matsuda, K. and Kato, Y. and Tada, Y. "Experimental Study on Miscible Viscous Fingering Involving Viscosity Changes Induced by Variations in Chemical Species Concentrations Due to Chemical Reactions." *J. Fluid Mech.* 571, (2007), pp. 475–493.
- (4) Nagatsu, Y. and Wit, A. De. "Viscous Fingering of a Miscible Reactive $A + B \rightarrow C$ Interface for an Infinitely Fast Chemical Reaction: Nonlinear Simulations." *Phys. Fluids* 23, (2011), pp. 1–13.
- (5) Nagatsu, Y. and Iguchi, C. and Matsuda, K. and Kato, Y. and Tada, Y. "Miscible Viscous Fingering Involving Viscosity Changes." *Phys. Fluids* 22, (2010), pp. 1–13.
- (6) Shukla, P. and Wit, A. De. "Fingering Dynamics Driven by a Precipitation Reaction: Nonlinear Simulations." *023103*, (2016), pp. 1–14.
- (7) Chen, J. D. "Radial Viscous Fingering Patterns in Hele-Shaw Cells." *Exp. Fluids* 5, (1987), pp. 363–371.
- (8) Pramanik, S. and Mishra, M. "Effect of Péclet Number on Miscible Rectilinear Displacement in a Hele-Shaw Cell." *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 91, (2015), pp. 1–14.