

論文内容の要旨

論文題目 高圧下における水溶液への二酸化炭素の溶解過程に関する研究

氏名 坂東 茂

1. 緒言

液体中を上昇する気泡や液滴の溶解過程については長年研究が行なわれており、気液界面に吸着する不純物が気泡の上昇速度や溶解過程に非常に大きな影響を与えることが長年の研究から明らかにされてきた。[1] Figure 1 は 30°C 大気圧下における純水中を上昇する二酸化炭素気泡が不純物の影響を受けると抵抗が約 3 倍増加することを示した図である。本研究では、大気圧下ではなく、高圧下における液体や超臨界状態の液滴が水などの液体中を上昇する場合の溶解過程において、界面に付着する不純物の影響を明らかにすることを目的とした。液滴には、超臨界状態を比較的容易に得られる二酸化炭素(以下 CO₂)を選んだ。高圧下の CO₂ 液滴の溶解過程は、CO₂ の中深層海洋処理などでも見られ、環境に対する負荷を見積もる上でも重要な知見になると考えられる。

気泡や液滴の溶解過程は、上昇速度と溶解速度で議論され、[1], [2], [3] など新たな液滴の実験を行なう前に詳細な熱物性値が必要である。考えられる物性としては、水や NaCl 水溶液に対する CO₂ の溶解度、CO₂ が溶解した水溶液の密度、粘性係数、CO₂ の水に対する拡散係数、単体 CO₂ の粘性係数、密度、単体 H₂O の粘性係数、密度、NaCl 水溶液の粘性係数、密度が考えられる。本研究では、CO₂ の溶解度と CO₂ 溶液の粘性係数を測定した。実験条件は圧力 10MPa~20MPa、温度 30°C~60°C、NaCl 重量分率 0~0.03 で行なった。

続いて、高圧下における水溶液を上昇する CO₂ 液滴の溶解過程について、まず溶解速度を表す Sherwood 数(Sh)と、上昇速度を表す抵抗係数(C_D)を測定する実験を行なった。その後、上昇液滴の溶解過程の数値解析により得られた Sh , C_D の結果と実験結果とを比較し、液滴の界面に吸着している不純物の挙動についての考察を行なった。

2. 高圧下の水溶液に対する二酸化炭素の溶解度測定について

CO₂ の溶解度測定では、実験条件において CO₂ を飽和させた NaCl 水溶液を高圧容器内で作成

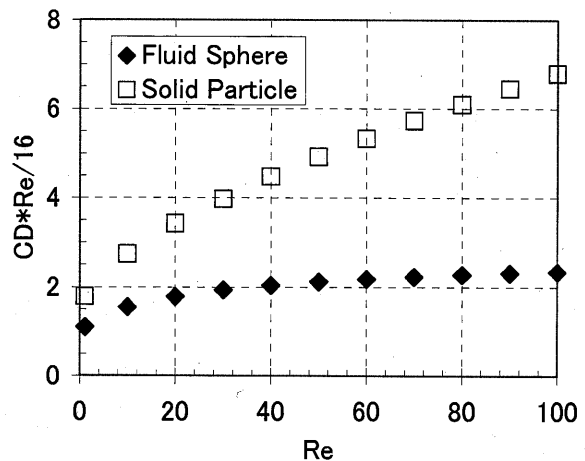


Figure 1 Drag coefficient of a bubble in water at 30°C and 0.1MPa as a function of Re

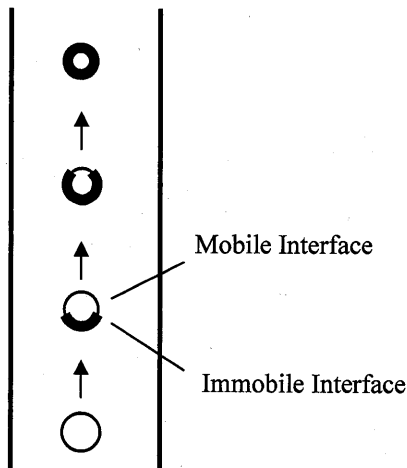


Figure 3 The transient regime from a fluid sphere to a solid particle

昇速度も溶解速度も速い。(Fluid Sphere)^[4]

それに対して汚れのある水中における気泡の場合は、界面に不純物がどんどん吸着し、球一面が不純物に覆われると界面が移動できない固体球として振る舞うようになる。

[1] 続いてその遷移過程が盛んに研究されるようになり、Stagnant Cap Model が提案され多くの解析が行なわれている。^[5]などこのモデルでは、界面に付着した不純物は気泡の後部へと次々に輸送され、界面の動かない部分が後部から増えていく。この動かない部分は最終的には気泡の全表面を覆い、気泡はその後固体球として振る舞う。(Figure 2) 竹村らは、気泡の上昇速度と溶解速度の実験的な測定結果と Stagnant Cap Model に基づいた数値解析結果が良好に一致することを示し、気泡に対する”Stagnant Cap Model”

の有効性を定量的に示した。^[2] また、液滴に対する”Stagnant Cap Model”の有効性については Oguz らの数値解析によって示された。^[6]

本研究においても Stagnant Cap Model について数値計算を行ない、パラメータとして Re 数と Stagnant Cap Angle を与え、その時の抵抗係数と Sh 数を計算した。

本研究では高圧下の水中に CO₂ 液滴を発生させ、Z 軸ステージに取り付けた CCD カメラ

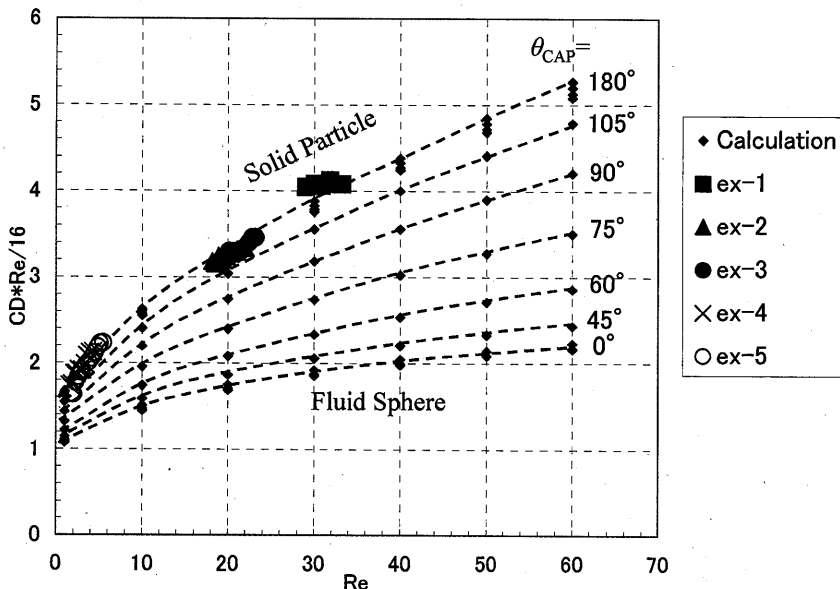


Figure 4 Drag coefficient vs. Reynolds number at 20°C and 10MPa

でその液滴の上昇過程を撮影した。液滴は溶解しながら上昇するため、その上昇速度と半径は刻々と変化するが、その 2 つのパラメータから界面の流れが解析できる。実験条件は 20°C~40°C、圧力は 7.7MPa から 12MPa とした。

Figure 4 は、20°C10MPa における NaCl 水溶液中を CO₂ 液滴が上昇した時の挙動を、抵抗係数と Re 数で表したものである。図中の小さな菱形の点は Re 数と Stagnant Cap Angle をパラメータとして与えた場合の Stagnant Cap Model に基づいた数値計算結果を表しており、点線は Stagnant Cap Angle が一定であることを表している。よって、Stagnant Cap Angle が 180° である一番上の点線は固体球の挙動を表し、0° である一番下の点線は Fluid Sphere の挙動を表す。凡例にある”ex-1”から”ex-5”は、実験において CO₂ 液滴を 5 回打ち上げ、それぞれの結果を示している。この実験条件においては、どの CO₂ 液滴も固体球として振る舞っていることを示している。他の条件の実験結果をまとめると、圧力条件が 10MPa で温度条件が 20°C、30°C の場合の液滴は固体球として振る舞うことが分かった。

しかし、CO₂ が超臨界、特に擬臨界となるような点近傍(7.7MPa, 33°C)では、上昇を始める前に固体球となった液滴は、不純物が吸着して動かない部分が上昇によって徐々に減少し、Fluid Sphere に近づく現象を確認できた。(Figure 5) この時の不純物は液滴の中に溶解したか、ある

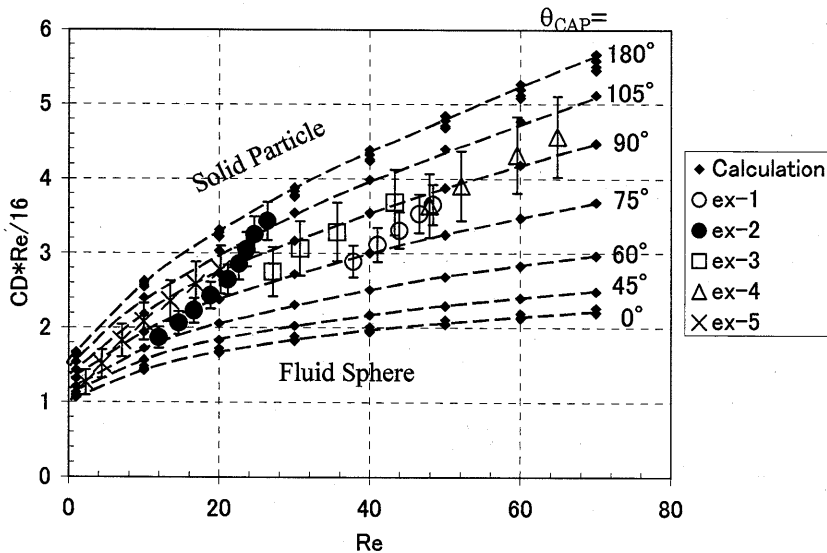


Figure 5 Drag coefficient vs. Reynolds number at 33°C and 7.7MPa

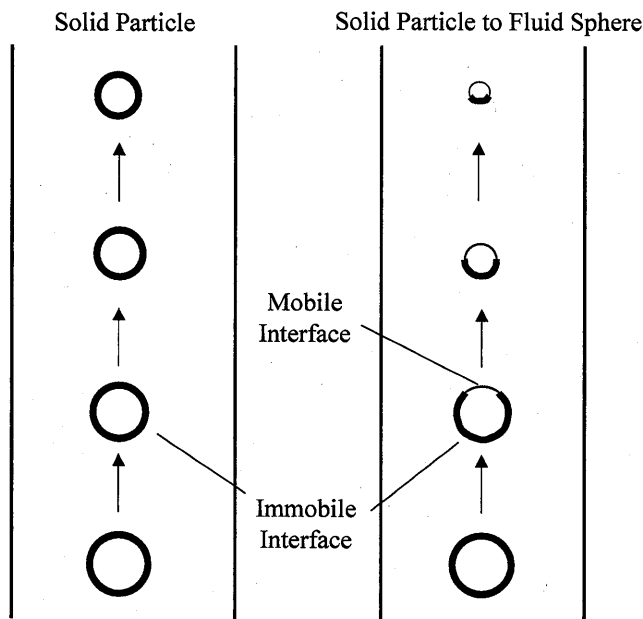


Figure 6 Schematic of the phenomena at this research

今回の実験により明らかになった液滴の溶解過程の概略図を示す。

結論

- 圧力 10~20MPa, 温度 30~60°C, NaCl 重量分率 0~0.03 の範囲における水溶液への CO₂ の溶解度を測定した. その結果から圧力, 温度, NaCl 重量分率をパラメータとしてヘンリー数の相関式を作成した.
- 上と同じ実験条件において, CO₂ が溶解した水溶液の粘性を計測した. その結果から, 温度, CO₂ 濃度をパラメータとした粘性係数の相関式を作成した.
- 高圧下の CO₂ 液滴では, バルクに不純物が多い状態でも固体球の振る舞いにはならないことがある.
- この現象は, CO₂ が超臨界状態の場合に起きることが多く, 密度との関連が強いと考えられる.

いは外に再度溶解したと考えられるが, 上昇した当初は液滴界面に吸着していたことを考えると, 水に再度溶解することは考えにくい.

さらにデカン酸を用いて, CO₂ が超臨界になる圧力・温度条件や, その周辺の条件において実験を行なった. デカン酸は濃度が 0.01mol/m³ 以上で大気圧下の上昇気泡の場合は固体球になることが報告されている極性の低い物質である [7]. 二酸化

炭素が気体の場合は, デカン酸は界面とバルクにおいてのみ存在し, 気泡内部に溶解することは考えられない.

しかし, 主に二酸化炭素が超臨界となる温度・圧力条件においてはデカン酸を入れない時と同じように Fluid Sphere に近づく挙動が見られることが本実験により分かった. 界面に吸着していたデカン酸が, 極性の非常に高い水に再度溶解するとは考えにくく, 超臨界液滴の場合は界面に付着していたデカン酸が液滴内部に溶解したと考えられる. これにより, 今回のような短いプロセスの間でも, 超臨界物質の液滴の場合には界面に吸着した物質が液滴内部へ溶解, 拡散することが分かった. Figure 5 に