

9 7 1 7 海水に対する炭酸ガスの吸収速度は真水に比べてなぜ大幅に減少するのか？

助成研究者：小森 悟 (九州大学 工学部)
共同研究者：嶋田 隆司 (九州大学 工学部)
長田 孝二 (九州大学 工学部)

気液界面を通しての物質移動に及ぼす海水などの電解質の効果を解明することは、地球温暖化の要因とされている炭酸ガスの大気と海洋間の交換量を評価するうえで、また工業的には電解質溶液を用いた気液接触装置の最適設計・制御の問題に関連して非常に重要である。

そこで本研究では、振動格子乱流水槽を用いた物質移動に関する室内実験により、自然海水をも含めた数種の溶液に対する気液界面を通しての CO_2 の液側物質移動係数を測定し、物質移動速度に及ぼす海水の効果について検討を行った。

その結果、次の結論を得た。

(1) 崩れのない安定な気液界面の場合には、海水に対する CO_2 の液側物質移動係数は真水に対する物質移動係数の 50% の値にまで減少する。これは、自然海水特有の汚れに依存するのではなく、通常の洗浄では除去できない極微量の界面活性物質が気液界面に存在し、これが分子拡散係数に及ぼす電解質の効果を見かけ上大きくするためである。

(2) 崩壊する界面の場合には、液内部のフレッシュな溶液で界面が置き換えられるため界面活性物質の効果が弱まり、海水と真水との間の物質移動係数の差が小さくなる。なお、界面が激しく崩壊する場合には、ほとんど差がなくなる。

この結論(1)に関して本研究では、残念ながら界面活性物質の成分が何であるかを明らかにすることはできなかったが、この成分はパイプ内等の輸送過程においていかなる水にも含まれてくるおそらく極微量の油分のようなものであり、自由表面下との流体との連続的な交換のない自由表面には避けがたく必ず存在するものと予想される。この成分が何であるかの化学的解明が将来の研究課題として残された。

9 7 1 7 海水に対する炭酸ガスの吸収速度は真水に比べてなぜ大幅に減少するのか？

助成研究者：小森 悟 (九州大学 工学部)

共同研究者：嶋田 隆司 (九州大学 工学部)

長田 孝二 (九州大学 工学部)

1. 研究目的

気液界面を通しての物質移動に及ぼす海水などの電解質の効果を解明することは、地球温暖化の要因とされている炭酸ガスの大気と海洋間の交換量を評価するうえで、また工業的には電解質溶液を用いた気液接触装置の最適設計・制御の問題に関連して非常に重要である。

これまで、工学の分野では液膜流や攪拌槽などの乱流状態で流れる液流中への気液界面を通しての物質輸送に関して多数の研究がなされてきた。しかし、その研究の大半が物質移動機構を議論するものではなく、物質移動係数とレイノルズ数等の無次元数パラメーターとの実験相関式を導き出すものにすぎなかった。

これに対し、Komori *et al.*⁽¹⁾は気液界面に働くシアアの有無にかかわらず、CO₂の物質移動が液側界面近傍に現れる大スケール乱流渦に支配され、真水に対する液側物質移動係数 k_{LF} がその乱流渦の発生数波数を f_s 、液相での CO₂ の分子拡散係数を D_{LF} として渦セルによる表面更新の概念に基づく次式で表されることを明らかにした。

$$k_{LF} = 0.34 \sqrt{D_{LF} \cdot f_s} \quad (1)$$

一方、理学の分野の内の海洋化学の分野では現実の海洋で観測した液側物質移動係数を強引に風速で相関した Liss and Merlivat⁽²⁾の比例関係式「液側物質移動係数は海面上約10mの高度での風速に比例する」が提案され、この式が未来の大気中の CO₂ 濃度を予測するための大気海洋大循環モデル (GCM: General Circulation Model) に使用されてきた。しかし、この比例関係式は非常にばらついた観測値に対する便宜上の相関式にすぎず、その相関式の物理的意味は明確ではなく、信頼性も極めて低いのが現状である。

これに対し、海洋に比べて物質移動係数の測定が容易である風波水槽を用いた室内実験も数多く行われてきた。しかし、他の分野での研究と同様に気液界面近傍の乱流構造と物質移動機構との関連性を明らかにした研究例は数少なく、いずれの研究も真水を用いた風波水槽内での物質移動係数が風速 U や界面での摩擦速度 u^* に対してプロットされると海洋での観測値に比べてかなり大きくなることを示した。この差異の原因については、これまで十分な解明がなされておらず、流動場のスケール (吹送距離や水深等) の違いか自然海水の表層に存在するプランクトン等の汚れによるものと考えられてきた⁽³⁾。Komori *et*

al.⁽¹⁾も真水を用いた風波水槽内の実験で(1)式が成立することを示したが、その実測値は U や u^* でプロットすると海洋での実測値に比べて大きな値をとった。

この室内実験と現実の海洋との間の物質移動係数の違いを明らかにするためには、まず第一に NaCl などの電解質を含む海水と電解質を含まない真水との物性の違いならびに界面汚れが物質移動係数に及ぼす効果を明確にしなければならない。種々のガス吸収実験を行ってきた従来の化学工学の分野でも、海水に対するガス吸収実験の例はなく、また真水に対しても表面を連続的に更新させるオーバーフロー法などを用いて人工的に作成した全く表面汚れのない界面に対する物質移動係数のみが測定され、その値が装置設計便覧などに採用されてきた。従って、普通の水道水や自然海水のように極自然な状態にある気液界面に対する物質移動係数と全く汚れのない気液界面に対する移動係数との違いについてはほとんど議論されてこなかった。

そこで本研究では、振動格子乱流水槽及を用いた物質移動に関する室内実験により、自然海水をも含めた数種の溶液に対する気液界面を通しての CO_2 の液側物質移動係数を測定し、物質移動速度に及ぼす海水の効果について検討を行った。なお、この研究内容の詳細については著者らの論文⁽⁴⁾を参照されたい。

2. 研究方法

本実験に用いた種々の溶液に対するガス吸収実験が可能な小型の振動格子乱流水槽^{(5),(6)}の概略を図1に示す。水槽は断面が $50\text{cm} \times 50\text{cm}$ 、高さが 60cm であり、水槽内に液を貯めた状態で液上に気体を貯めるためのヘッドスペースを持つ。この 10cm 高さのヘッドスペースは外の空気から遮断され、完全な密閉状態に保たれた。水槽中で振動させる振動格子(グリッド)の断面は $45\text{cm} \times 45\text{cm}$ であり、用いた格子の直径は 5mm 、格子間隔は 30mm であった。この振動格子を、モータによって振動周波数 $\omega = 1.78 \sim 5.0\text{Hz}$ の範囲で上下駆動させることにより気液界面下に機械的に乱流渦を発生させた。水槽内の気液界面上のヘッドスペースに吸収ガスを 1atm で充満させ、溶液中に吸収されるガスの吸収量を石鹼膜流量計で測定することにより液側物質移動係数 k_L を評価した。なお、振動格子の上下ストロークを 80mm に固定し、振動するストロークの中心点の深さ d を静水面から $50 \sim 88\text{mm}$ と変化させて実験を行った。吸収ガスには、 CO_2 を使い、 CO_2 の水中での解離が物質移動速度に及ぼす影響を検討するために解離性のない N_2O に対しても吸収実験を行った。吸収溶液としては、純水(市販のイオン交換水)、 $5\mu\text{m}$ 径のマイクロポアフィルターを通した水道水、玄界灘の沿岸部で採取した自然海水、人工海水、食塩水(海水と同濃度の $3.5\text{wt}\%$) の5種類を使い、水温を 13°C とした。また、物質移動を支配する液側界面近傍に現れる大スケール乱流渦の出現周波数 f_S を定量的に評価するために、2カラーレーザ・ドップラー流速計 LDV(DANTEC 55X-SYSTEM) を用いて、鉛直・水平方向の瞬間速度とそれに基づく瞬間のレイノルズ応力を測定した。出力信号を A-D 変換後、磁

気テープに集録しワークステーション (SUN SPARC Station) を用いて統計的に処理した。なお、サンプリング周波数は 1000Hz、サンプリング時間は 120s であった。

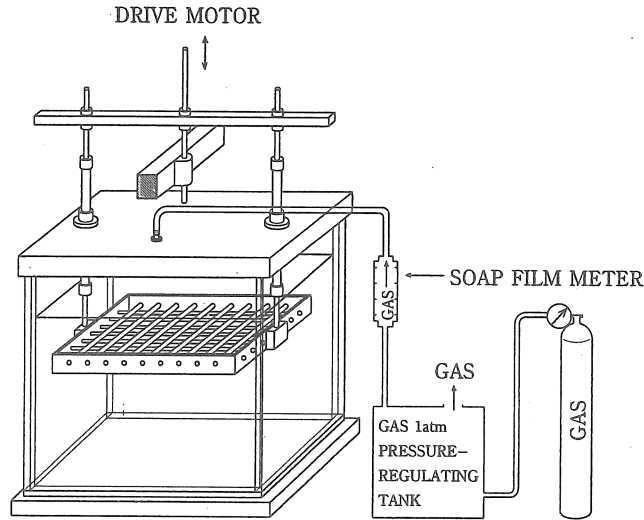


Fig.1 Schematic of an oscillating-grid tank.

3. 研究結果及び考察

3.1 物質移動に及ぼす塩水の効果

振動格子乱流場で測定した5種類の溶液に対する CO_2 の物質移動係数 k_L を界面近傍に現れる大スケール乱流渦の発生周波数 $f_S [\text{s}^{-1}]$ に対してプロットしたものを図2に示す。真水(水道水、純水)に対する k_{LF} は渦セルの概念に基づく(1)式に従い、また塩水(自然海水、人工海水、食塩水)に対する k_{LS} も $f_S^{0.5}$ に比例する。このことは、格子の上下振動により液側の界面近傍に生成される大スケール乱流渦によって物質移動が支配されることを示している。また、自然海水、人工海水、3.5wt%食塩水に対する k_{LS} は、真水に対する k_{LF} に比べ様に50%の値にまで減少することがわかる。さらに、純水と水道水との間で、また自然海水と人工海水と食塩水との間で k_L の値に差異がないことは、従来から指摘されてきたプランクトン等の自然海水特有の汚れや水道水に含まれる特有の不純物などが物質移動速度に与える影響がほとんどないことを示している。海水に対する k_L が真水の場合の50%値になる現象は図3に示すように水中で解離しない N_2O の吸収の場合でも全く同じように見られることから、 CO_2 特有の解離現象が $k_{LS}/k_{LF} = 0.50$ に関係するものではないことがわかる。

表面張力や動粘度などの液側流動場に関与する輸送物性が海水の場合でもほとんど変化しないことを考慮すれば、海水に対する物質移動係数が真水の50%の値にまで減少する原因として、電解質の効果により液相での CO_2 の分子拡散係数が大きく変化することが予想される。そこで、 $k_{LS}/k_{LF} = 0.50$ の実験結果に渦セルの概念に基づいた(1)式の $k_L \propto D_L^{1/2}$ の関係を適用すると、海水に対する CO_2 の分子拡散係数 D_{LS} は真水での分子拡散係数 D_{LF}

の25%の値となることが予想される ($D_{LS} = 0.25 D_{LF}$)。しかし、液柱法や隔膜法などによる分子拡散係数の測定結果⁽⁷⁾は、3.5wt%の食塩水の場合には $D_{LS} = 0.95 D_{LF}$ となり $D_{LS} = 0.25 D_{LF}$ の値とは大きく異なる。この差は、本研究で取り扱っている気液界面には、電解質の影響の他に分子拡散係数を小さくする他の要因が存在することを示唆している。

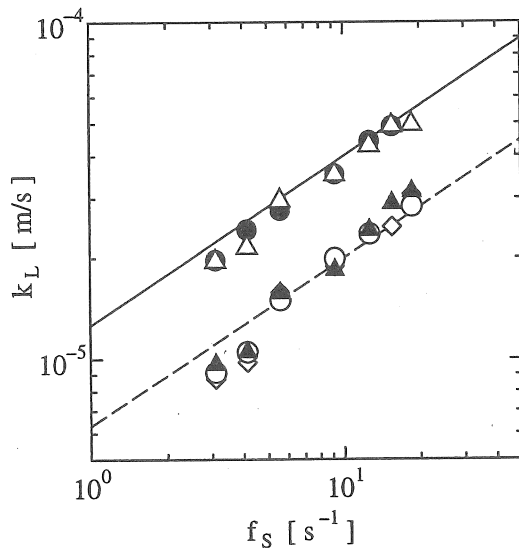


Fig.2 Variations of the CO₂ transfer coefficients for five types of water against the frequency of appearance of large-scale eddies, f_S ; \triangle : pure water, \bullet : tap water, \circ : salt water, \diamond : artificial sea water, \blacktriangle : natural sea water. The solid line indicates Eq.(1). The dashed line shows $k_{LS} = 0.50k_{LF}$.

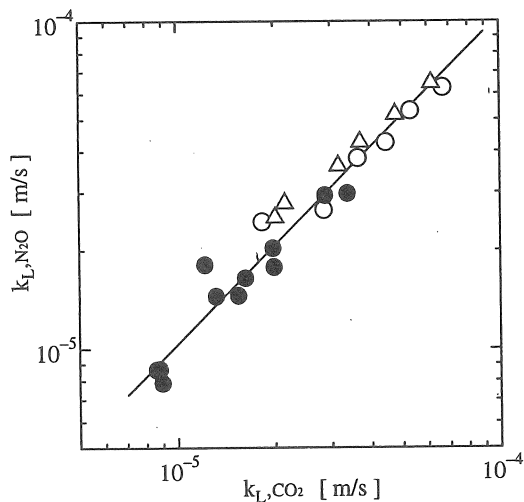


Fig.3 Comparison between the CO₂ transfer coefficient, k_{L,CO_2} and the N₂O transfer coefficient k_{L,N_2O} at the same oscillating frequency of grid, ω . ; \circ : pure water, \triangle : tap water, \bullet : salt water. The solid line indicates $k_{L,CO_2} \propto k_{L,N_2O}$.

そこで、純水(イオン交換水)の場合でさえも界面には通常の洗浄を施しただけでは避けられない微量の界面活性物質が存在し、その界面活性物質が界面での分子拡散係数を減少させると仮定した。界面活性物質による汚れの効果を D_{Lc} として界面での見かけ上の分子拡散係数 D_{La} が

$$D_{La} = D_L - D_{Lc} \quad (2)$$

で与えられるとした。さらに、この界面での分子拡散係数の減少が物質移動係数にどの程度の影響を与えるかを調べるため、Fortescue & Pearson⁽⁸⁾の二次元渦セルモデルに、(2)式で表される界面活性物質による汚れの効果が界面上のみの分子拡散係数に影響するとして数値計算により k_L を求めた。この数値計算は、液側界面近傍のセル内で周期的に回転する表面更新渦を考え、セル内の二次元拡散方程式⁽⁸⁾を解き k_L を算出するものである。 D_{Lc} を $0 \sim 0.95D_L$ の間で変化させることにより求めた k_{LF} と界面に界面活性物質が全く存在しないとした場合 ($D_{Lc} = 0$) の物質移動係数 k_{LP} との比を、 D_{La}/D_L に対してプロットしたものを図4に示す。これより、物質移動は界面のみでの見かけ上の分子拡散係数の変化に大きく影響され、 k_L と D_{La} の間に次式が近似的に成立することがわかる。

$$k_L \propto \sqrt{D_{La}} \quad (3)$$

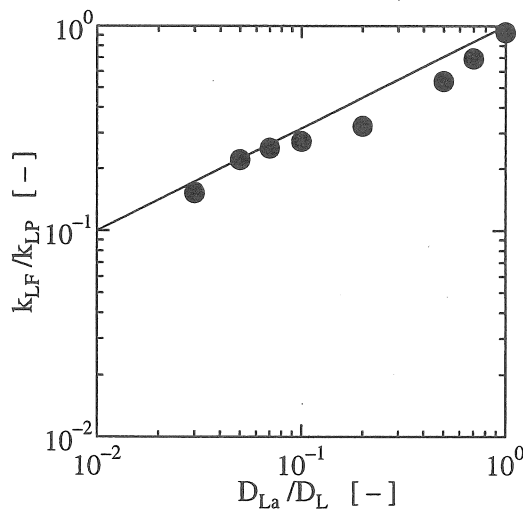


Fig.4 The effect of surface-active impurities (the molecular diffusivity at the free surface) on the mass transfer with 2-D eddy cell model. The solid line shows Eq.(3).

この(3)式と(2)式を $k_{LS}/k_{LF}=0.50$ の実測値に代入すると、 D_{La} は真の分子拡散係数 D_L の約7%の値になることがわかる。この結果は、全く汚れのない清浄な理想的界面に対しては分子拡散係数を5%しか変化させない電解質の効果が、界面活性物質の存在する通常の界面に対しては界面活性物質が界面での分子拡散係数を著しく低下させるため見

かけ上増幅され、真水と海水に対する移動係数の間に50%もの大きな差異を生むことを意味している。このことを数式を用いて説明すると以下の通りである。

$$\begin{aligned} \frac{k_{LS}}{k_{LF}} &= \sqrt{\frac{(D_{LS} - D_{Lc})}{(D_{LF} - D_{Lc})}} \\ &= \sqrt{\frac{(0.95D_{LF} - 0.933D_{LF})}{(D_{LF} - 0.933D_{LF})}} = \sqrt{\frac{0.017}{0.067}} \\ &= 0.50 \end{aligned} \quad (4)$$

なお、(2)式の妥当性については塩分濃度を0~3.5wt%まで変化させることにより、実験的に確かめた。この界面活性物質の影響については、Fujinawa *et al.*⁽⁹⁾が行った攪拌槽自由表面におけるO₂の放散実験においても汚れの効果として指摘されているが、その詳細については全く明らかにされていなかった。これに対し、本研究で得られた界面活性物質の効果に関するこの知見は、従来の化学工学の分野で報告されてきたオーバーフローなどの自由表面を連続的に内部の流体と交換する方法により得られる清浄な界面に対する物質移動係数の実測値を、通常の工業装置内等の内部流体との連続的交換がない状態にある気液界面に対する物質移動速度の評価にそのまま適用すれば、物質移動速度をかなり過大評価(3.9倍)する危険性があることを示している。

3.2 崩壊する界面での界面活性物質の影響

界面に存在する界面活性物質が気液界面を通しての物質移動に大きな影響を及ぼし、これが真水と海水との間に物質移動速度の大きな差を生むことが示唆されたが、もしこの界面活性物質の効果が前節で示した通りのものであるならば、気流が気液界面上を高速で流れ、碎波により風波気液界面が激しく崩れる場合には、界面活性物質に汚染されていないバルクのフレッシュな溶液が界面を急速に置き換えるため、界面活性物質の影響が弱まるのが予想される。そこで、振動格子乱流水槽の中で振動格子を界面に近づけて界面を強制的に崩壊させることによりCO₂の吸収実験を行った。静水面からのグリッド深さ d を50~88mmの間で変えた場合の振動数 ω に対する k_{LF} の実測値を図5に示す。図中の実線は、 $d=88\text{mm}$ の場合に得られた実験相関式 $f_s \propto \omega^{1.74}$ を(1)式に適用することで求めた $k_L \propto \omega^{0.87}$ の関係を示す。 $d \geq 60\text{mm}$ では、 $k_L \propto \omega^{0.87}$ の関係が満たされ、全ての振動数域で界面活性物質の影響が強く現れていることがわかる。しかし、 $d=50\text{mm}$ の場合、界面が崩壊しはじめる $\omega \geq 2.5\text{Hz}$ の振動数域で k_{LF} は図中の実線より大きな値を示し、界面がさらに激しく崩壊する $\omega \geq 4.0\text{Hz}$ の領域では k_{LF} は急激に増加する。

この k_{LF} の急激な増加傾向が見られる $d=50\text{mm}$ の場合の k_{LS}/k_{LF} と ω の関係を図6に示す。界面が安定している $\omega \leq 2.1\text{Hz}$ では、 $k_{LS}=0.50k_{LF}$ の関係が満たされる。しかし、界面が崩れ始める $\omega=2.5\text{Hz}$ から k_{LS}/k_{LF} が急激に増加し、 $k_{LS}=0.75k_{LF}$ となった後、 $\omega \geq 4.5\text{Hz}$ では、界面活性物質の影響はほとんど見られなくなる。この k_{LS}/k_{LF} の挙動は、界面の崩

壤に伴うフレッシュな溶液の出現により界面での活性物質の存在比率が減少することを示唆している。また、これらの結果は、(2)式で示される界面活性物質による汚れの効果の存在をも裏付けている。

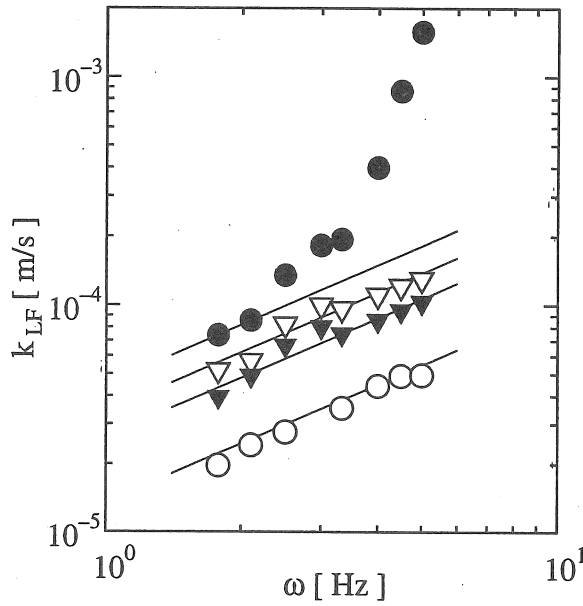


Fig.5 Variations of the CO₂ transfer coefficients k_{LF} at several grid-depths against the oscillating frequency of grid ω : ● ; $d=50\text{mm}$, ▽ ; $d=60\text{mm}$, ▼ ; $d=70\text{mm}$, ○ ; $d=88\text{mm}$. The solid lines show $k_L \propto \omega^{0.87}$

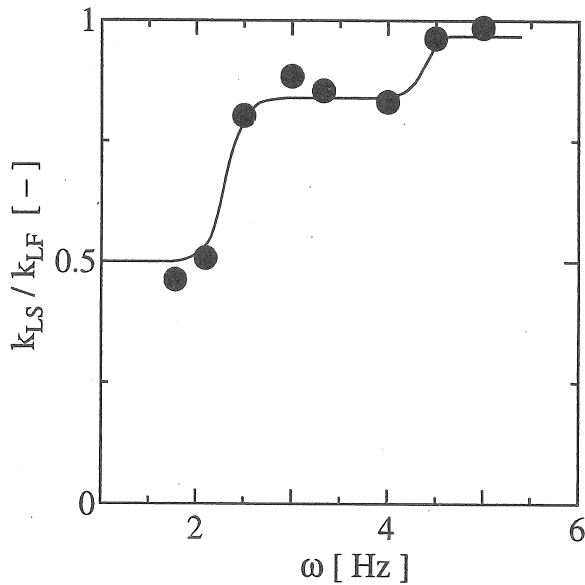


Fig.6 Variations of the ratio of the CO₂ transfer coefficient of salt water to that of fresh water at $d=50\text{mm}$ against the oscillating frequency of a grid ω .

4. 今後の課題

本研究により、

(1) 崩れのない安定な気液界面の場合には、海水に対するCO₂の液側物質移動係数は真水に対する物質移動係数の50%の値にまで減少する。これは、自然海水特有の汚れに依存するのではなく、通常の洗浄では除去できない極微量の界面活性物質が気液界面に存在し、これが分子拡散係数に及ぼす電解質の効果を見かけ上大きくするためである。

(2) 崩壊する界面の場合には、液内部のフレッシュな溶液で界面が置き換えられるため界面活性物質の効果が弱まり、海水と真水との間の物質移動係数の差が小さくなる。なお、界面が激しく崩壊する場合には、ほとんど差がなくなる。

の二つの結論を得た。この結論の(1)に関して本研究では、残念ながら界面活性物質の成分が何であるかを明らかにすることはできなかったが、この成分はパイプ内等の輸送過程においていかなる水にも含まれてくるおそらく極微量の油分のようなものであり、自由表面下との流体との連続的な交換のない自由表面には避けがたく必ず存在するものと予想される。この成分が何であるかの化学的解明が将来の研究課題として残されている。

引用文献

- (1) Komori,S., Nagaosa,R. and Murakami,Y., *J.Fluid Mech.*, **249**, (1993), 161-183.
- (2) Liss,P.S. and Merlivat,L., In *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, (1986), 113-127, *Reidel*.
- (3) Broecker,W.S. et al., *J.Geophys.Res.*, **91**, (1986), 10517-10527.
- (4) 嶋田隆司, 三角隆太, 小森悟, 日本機械学会論文集B編, **64**, (1998), 印刷中
- (5) Komori,S. and Shimada,T., In *Air-Water Gas Transfer*, AEON Verlag, (1995), 553-569.
- (6) Komori,S., Shimada,T. and Murakami,Y., In *Biogeochemical Processes and Ocean Flux in the Western Pacific*, TERRAPUB, (1995), 69-81.
- (7) 安西 晟・吉田 文武, 化学工学論文集, **4**, (1978), 190-194
- (8) Fortescue,G. and Pearson,R., *Chem. Eng. Science*, **22**, (1967), 1163-1176
- (9) Fujinawa,K., Hozaki,M. and Imaishi,N., *J. Chem. Eng. Japan*, **11**, (1978), 107-111.

The Difference in CO₂ Absorption Velocity between Sea and Fresh Waters

Satoru Komori, Takashi Simada and Kouji Nagata

Department of Chemical Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

Summary

The effects of sea water on the CO₂ transfer across the air-water interface were experimentally investigated in an oscillating-grid tank. The results show that the CO₂ transfer velocities across non-breaking air-water interfaces for 3.5wt% salt, natural sea and artificial sea waters are damped to 50% of those for pure and tap waters. The reduction is caused not by surface contaminants characteristic of natural sea water but by the presence of very tiny surface-active impurities common to all the sea and fresh waters. The surface-active impurities reduce the molecular diffusivity of CO₂ at common interfaces to 7% of the molecular diffusivity at the really clean interface. The reduction amplifies the weak effect of electrolytes on the small difference of the molecular diffusivity between sea and fresh waters and it results in the large difference of the CO₂ transfer velocity. Furthermore the ratio of the transfer velocity of sea water to that of fresh water increases from 0.50 to 0.97 as the interface is broken. Especially the difference between the transfer velocities becomes very small for intensively broken interface. This is attributed to that the effect of surface-active impurities on the mass transfer is weakened by the replacement of the interface by the fresh bulk-fluid.