

助成番号 9912

気液界面での炭酸ガスの輸送に及ぼす水分子の配向性と重油汚染の影響

助成研究者：小森 悟 (京都大学大学院工学研究科 機械工学専攻)

共同研究者：長田 孝二 (京都大学大学院工学研究科 機械工学専攻)

大気・海洋間での炭酸ガスの交換速度を正確に評価することが大気・海洋間での炭素収支を正確に見積もるうえで極めて重要とされている。また、この評価は種々の研究機関が進めつつある珊瑚や藻類を利用したCO₂の固定化技術の開発及びその効率評価の問題にも密接に関連する。さらに、近年多発する船舶事故による重油流出と無造作な重油処理剤の散布および船舶事故による流出量をはるかに凌ぐとさえ言われている沿岸地域からの重油漏出による海水面汚染の影響は、生態系への直接的なもののみではなく、大気・海洋間での炭酸ガスの交換速度の急激な変化にもおよぶものと予想される。

そこで、本研究では、水槽内を上下振動することにより乱流渦を気液界面近傍に機械的に発生させることができる振動格子乱流水槽を用いて自由表面への炭酸ガスの吸収実験を、1)異なる電解質溶液に対して、2)電極による電位変動を与えた場合に対して、3)重油で汚染した界面に対して、行うことにより、真水と海水の場合の炭酸ガスの交換速度の違いの理由、および、重油等による海水面汚染が炭酸ガスの交換速度に及ぼす影響を明らかにすることを試みた。

その結果、海水および海水と同濃度の塩分を有する食塩水に対するCO₂の物質移動係数は真水のそれに対して50%の値にまで減少し、この現象はイオン価数、イオン強度の異なる電解質溶液に対しても全く同じであることが明らかになった。また、この半減の原因は、気液界面での溶液の分子配向によるものではなく、間接的にはあるが、気液界面に自然な状態で存在する無色透明、極微量の不純物(界面活性物質)が気液界面での分子拡散を見かけ上減少させ、その効果で電解質溶液と真水の間に生じる5%程度の分子拡散係数の違いが増幅された結果によるものであることが明らかにされた。さらに、気液界面上に重油が分散する場合、極微量の濃度で物質移動係数が30%の値にまで減少することが明らかになり、このことは、タンカーの転覆事故や沿岸からの大量の油放出が大気・海洋間での物質移動に及ぼす影響が極めて重要であることを示唆するに至った。

助成番号 9912

気液界面での炭酸ガスの輸送に及ぼす水分子の配向性と重油汚染の影響

助成研究者：小森 悟 (京都大学大学院工学研究科 機械工学専攻)

共同研究者：長田 孝二 (京都大学大学院工学研究科 機械工学専攻)

1. 研究目的

大気・海洋間での炭酸ガスの交換速度を正確に評価することが大気・海洋間での炭素収支を正確に見積もるうえで極めて重要とされている。また、この評価は種々の研究機関が進めつつある珊瑚や藻類を利用したCO₂のでの固定化技術の開発及びその効率評価の問題にも密接に関連する。さらに、近年多発する船舶事故による重油流出と無造作な重油処理剤の散布および船舶事故による流出量をはるかに凌ぐとさえ言われている沿岸地域からの重油漏出による海水面汚染の影響は、生態系への直接的なもののみではなく、大気・海洋間での炭酸ガスの交換速度の急激な変化にもおよぶものと予想される。

この問題に関連して、ここ数年の間、我々の研究グループは自由表面を持つ乱流水槽中で炭酸ガスの吸収実験^{1, 2)}を行ってきた。その結果、同じ流動状態にもかかわらず海水に対する炭酸ガスの移動係数は真水に対する移動係数の値の半分にまで減少することを初めて示すに至った。意外にも、この結果はガス吸収実験を長年広範囲に行ってきた化学工学分野の既往研究においては全く研究例のない極めて興味深いものであり、物質移動係数の半減理由に物理的説明を与えることは学術的にも高い価値を持つ研究に発展する可能性がある。我々の現在までの研究においては、気液界面に存在する不純物（例えば、極微量の油分のような界面活性物質、あるいは界面に吸着されたエアロゾルのような極微量の不純物）が、炭酸ガスの分子拡散係数に及ぼす海水中のNa⁺、Cl⁻イオンの効果を増幅するため物質移動係数が半減するとの仮説を得ている。しかし、現実の界面に存在する不純物を観察により特定することは不可能であり、それが故に我々の仮説を直接実証することができないジレンマがある。実際、溶液化学の専門家と議論したところ、不純物の存在を仮定しなくても海水の気液界面にはNa⁺とCl⁻イオンにより水分子が極性の影響を受けて規則的に一方向に配向するため炭酸ガスの吸収が妨げられる可能性もあるとのコメントを得た。この場合には、水分子の配向それ自体による物質移動抵抗の他にも気液界面での水分子の一方向への配向のため電位差が生じ、それにより大気中のエアロゾルが海水の気液界面に吸着され易くなると考えることもできる。さらに、イオン強度の異なるNaCl溶液以外の電解質溶液に対しても同じ結果が得られるのかどうかについても疑問が残る。いずれにし

でも何が海水の場合の物質移動係数を半減させるのかを解明することは非常に興味深い。さらに、上記の問題で予想される無色透明の極微量の不純物でさえ炭酸ガスの交換速度に多大の影響を及ぼすとなると、広範囲に拡散した重油による海水面汚染は、炭酸ガスの交換速度に計り知れない影響を及ぼすものと考えられる。

そこで、本研究では、水槽内を上下振動することにより乱流渦を気液界面近傍に機械的に発生させることができる振動格子乱流水槽を用いて自由表面への炭酸ガスの吸収実験を、1)異なる電解質溶液に対して、2)電極による電位変動を与えた場合に対して、3)重油で汚染した界面に対して、行うことにより、真水と海水の場合の炭酸ガスの交換速度の違いの理由、および、重油等による海水面汚染が炭酸ガスの交換速度に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法

本研究で用いた振動格子乱流水槽の概略を Fig. 1 に示す。この水槽は断面が 50cm×50cm、深さが 60cm であり、水槽内に溶液を貯めた状態で気液界面上に 10～15cm のヘッドスペースを持つ。また水槽内は外部から遮断され、完全な密閉状態を保っている。この水槽内で振動させる格子は一辺が 45cm であり、格子径 5mm、格子間隔 30mm である。この振動格子はモーターにより駆動され、振動周波数 $\gamma=2.1\sim 5.0\text{Hz}$ の範囲で上下動が可能である。振動ストロークを 80mm に固定し、ストローク中心の界面からの深さを 88mm と固定し、界面が安定な状態で実験を行った。

CO_2 の吸収実験を行う場合、あらかじめ溶液を貯めた水槽内の気液界面上のヘッドスペースに、バッファータンクを通してガスを 1atm(大気圧)で充満させ、格子を振動させることにより溶液中へ吸収されるガスの量を石鹼膜流量計で測定し、次式を用いて液側物質移動係数 k_L を求めた。

$$N = k_L (C^* - C_b) \quad (1)$$

ここで、 N : 物質移動速度 [$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]

k_L : 液側物質移動係数 [m/s]

C^* : 界面平衡 CO_2 濃度 [mol/m^3]

また、水中の CO_2 のバルク濃度上昇に起因する k_L の過小評価を防ぐため、各測定毎に溶液を入れ換えた。電解質の効果を検討する実験の場合には、溶液として NaCl 溶液(塩水)の他にイオンの価数、イオン強度等において塩水と異なる電解質溶液である MgCl_2 溶液と MgSO_4 溶液を用いた。自由表面での水分子の分子配向の存在の有無を検討する実験においては自由表面下に白金線を配置し、その白金に周波数 100Hz で 300V 変動する電圧をかけた状態において CO_2 の吸収実験を行った。重油汚染の影響

を検討する実験の場合には、C重油を気液界面に一様に分散させた。重油を分散させる場合には、吸収溶液の一部を入れたビーカーに針で滴下した重油を電子天秤で計量した後、流動場が形成された水槽内に注入した。また、他の実験の場合と同様、水中のバルク濃度が上昇することによる k_L の過小評価や、水槽の壁面に付着する重油が以降の測定に及ぼす影響をなくすために、各RUNごとに溶液を入れ換え、その度に十分な洗浄を施した。

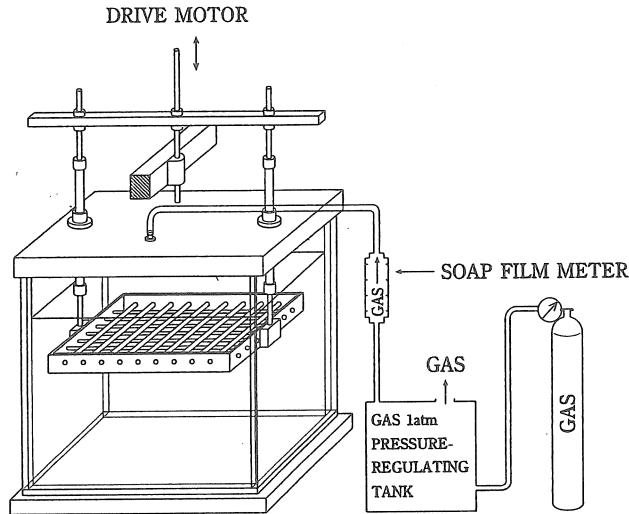


Fig.1. Schematic of an oscillating-grid tank.

3. 研究結果及び考察

3. 1 物質移動に及ぼす電解質溶液の効果

振動格子乱流水槽を用いて真水、海水および塩水に対して CO_2 の液側物質移動係数 k_L を測定した結果をFig. 2に示す。 f_S は自由表面下に現れる表面更新渦の発生周波数であり、自由表面からのグリッド深さ $d=88\text{mm}$ の場合の格子振動周波数 ω に対する実験相関式(2)に従う。また図中の実線は、表面更新の概念³⁾に基づく(3)式を表す。

$$f_S = 1.14 \omega^{1.74} \quad (2)$$

$$k_{LF} = 0.34 (D_{LF} \cdot f_S)^{1/2} \quad (3)$$

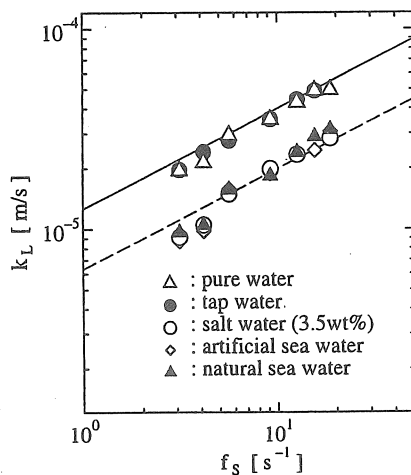


Fig.2. Mass transfer coefficients for fresh and sea waters.

図より、3.5wt%塩水、海水、人工海水に対する液側物質移動係数 k_{LS} は純水や水道水に対する物質移動係数 k_{LF} に比べて50%の値にまで減少することがわかる。つまり、

$$k_{LS} = 0.50 k_{LF} \quad (4)$$

となる。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によれば、3.5wt%塩水(0.62mol/l)に対しては $D_{LS} = 0.95 D_{LF}$ であり、分子拡散係数の変化だけでは k_{LS} の大きな減少を説明することができない。そこで、純水のような汚れの無い溶液でさえも自由表面だけには避けがたい極微量の不純物質(極微量の油分等の界面活性物質か空気中から吸着した極微量のエアロゾル等が考えられるが成分については不明)が存在すると考え、界面での分子拡散係数が減少するとし、実効分子拡散係数 D_{LA} を導入した。

$$D_{LA} = D_L - D_{LC} \quad (5)$$

ここで、(5)式中の D_{LC} は分子拡散係数への不純物質による分子拡散障害の効果を表す。気液界面を通しての物質移動を支配するのは実効分子拡散係数 D_{LA} であり、渦セルモデル²⁾による数値計算によっても

$$k_L \propto D_{LA}^{1/2} \quad (6)$$

の関係式が成立することが知られているので、真水と3.5wt%食塩水間の物質移動係数の関係(4)に $D_{LS}=0.95D_{LF}$ を適用すると、界面での実効分子拡散係数 D_{LA} は真の分子拡散係数 D_L の約7%の値にすぎないという結果が導かれる。つまり、

$$D_{LC}=0.933D_{LF} \quad (7)$$

となる。この結果は、完全に清浄な界面では5%しか変化しない電解質の分子拡散係数に及ぼす効果が、不純物質の存在により見かけ上増幅され、真水と海水に対する物質移動係数の間に大きな違いを生むことを意味する。

この(5)式の仮説が正しいかどうかを検査する一つの方法として塩分濃度を変化させた場合にでも不純物質の効果を(7)式のように $0.933D_{LF}$ (一定値)とおけるかどうかである。このことを検討するため、振動格子乱流水槽で塩分濃度 C_S を変化させて CO_2 の吸収実験を行った。

Fig. 3に塩分濃度を変化させて評価した k_{LS}/k_{LF} の実測値を吸収溶液の塩分濃度 C_S に対してプロットしたものを示す。なお図中の実線は、塩水に対する分子拡散係数の実験相関式 $D_{LS}/D_{LF}=1-0.084C_S$ に、不純物質の効果が一定(7)式として(5)(6)式に代入することで求めた値を表し、真の分子拡散係数に不純物質の効果を加味して推算した移動係数を意味する。この図からわかるように、計算値と実測値はよく一致し、界面に不純物質が存在するとして得られる(5)(7)式の仮説が裏付けられる。

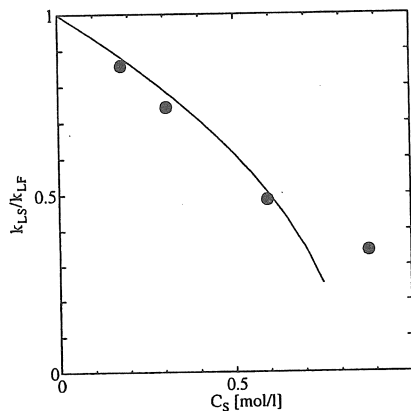


Fig.3. Mass transfer coefficient k_{LS} against salt concentration C_S .

以上の結果より、純水のような真水にさえ極微量存在する界面活性物質が、移動係数に及ぼす電解質の効果を見かけ上大きくするため、海水と同濃度の塩分を有する食塩水および海水に対する物質移動係数 k_{LS} が真水に対する物質移動係数 k_{LF} に比べて半減することが明らかとなった。しかし、これらの考えはあくまで仮説であり、界面を観察して極微量の不純物質の存在を確認したわけではないが、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、気液界面近傍における流体と界面下での流体との連続的な交換が無い自由表面においては避けがたく自然な状態で必ず存在するものと考えられる。しかし、この考えは真水と食塩水の物質移動係数を比較することのみによって得られた結果から推測されたものに過ぎず、不純物質の影響と考えているものが電解質溶液によって決まる界面の状態に起因するものという可能性も考えられる。

そこで、食塩水とは異なるイオン価数等を持つ電解質溶液を用いて実験を行い、食塩水の場合と同様の手順により物質移動係数を評価することで、気液界面を通しての物質移動が電解質の種類によって異なるかどうかについての検討を行った。用いた電解質溶液は $MgCl_2$ 水溶液と $MgSO_4$ 水溶液であり、それらの物質移動係数をそれぞれ k_{LMC} 、 k_{LMS} とする。また、これらの水溶液に対する CO_2 の分子拡散係数をそれぞれ D_{LMC} 、 D_{LMS} とする。また、 $MgCl_2$ 水溶液と $MgSO_4$ 水溶液の濃度を CO_2 の分子拡散係数が 3.5wt% の食塩水と同じ分子拡散係数となるように、 $MgCl_2$ 水溶液に対しては 0.245mol/l に、 $MgSO_4$ 水溶液に対しては 0.157mol/l に設定した。したがって、溶液の種類によらず $D_{LC} = 0.933 D_{LF}$ の仮定が成立するならば、つまり、同じ不純物が気液界面に存在するならば、 $k_{LMC}/k_{LF} = 0.5$ 、 $k_{LMS}/k_{LF} = 0.5$ となるはずである。

Figs. 4, 5 に k_{LMC} と k_{LMS} のグリッド振動周波数 ω に対する分布を示す。図中の破線は実線の値の 0.5 倍を示しており、食塩水の場合と全く同じ結果が得られることがわかる。

また、界面活性物質の効果を考慮した見かけの分子拡散係数を表す(5)式およびその界面活性物質の効果を表す(7)式の二つの式が、電解質溶液の濃度に依存するかどうかを検討するため、振動格子乱流水槽で $MgCl_2$ 溶液の濃度および $MgSO_4$ 溶液の濃度を変化させて CO_2 の吸収実験を行った。Fig. 6 は $MgCl_2$ 溶液の濃度を変化させて評価した k_{LMC}/k_{LF} をプロットしたものを、Fig. 7 は $MgSO_4$ 溶液の濃度を変化させて評価した k_{LMC}/k_{LF} をプロットしたものを示す。なお図中の実線は、界面活性物質の効果がどの濃度の溶液においても(7)式に示すように一定として推算した移動係数の計算値を示している。これらの図から、計算値と実測値とがよく一致することがわかる。これは(5)、(7)式の妥当性を改めて示すとともに、界面活性物質の効果は電解質溶液の種類およびその濃度に依存しないことを示している。

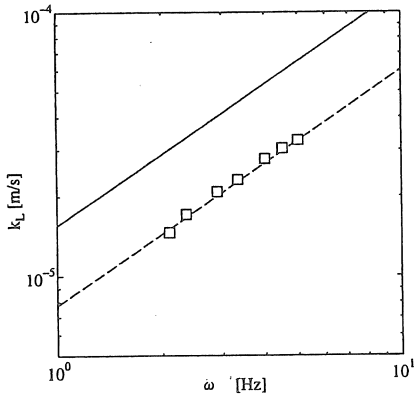


Fig. 4. Mass transfer coefficient for MgCl_2 solution against ω .

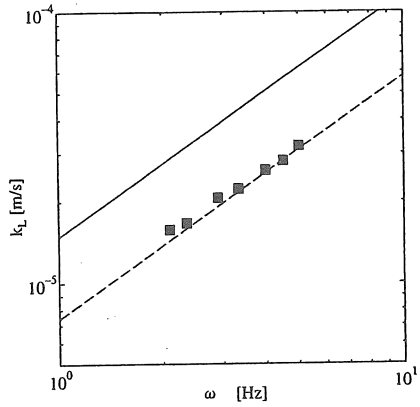


Fig. 5. Mass transfer coefficient for MgSO_4 solution against ω .

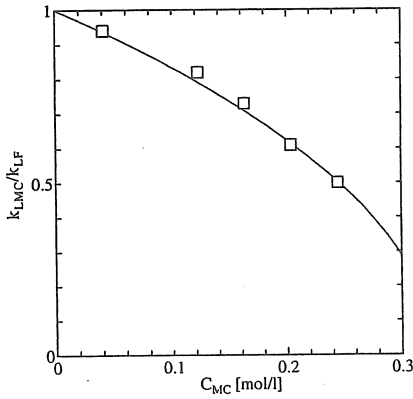


Fig. 6. k_{LMC}/k_{LF} against the concentration of MgCl_2 .

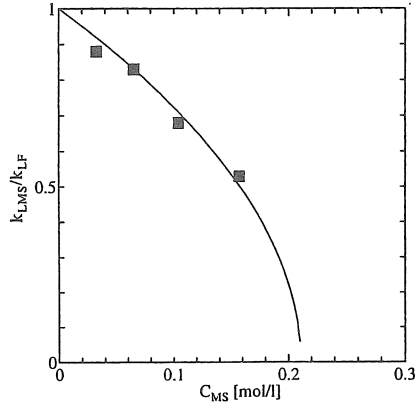


Fig. 7. k_{LMS}/k_{LF} against the concentration of MgSO_4 .

3. 2 物質移動に及ぼす電位変動の効果

Fig. 8 に周波数 100Hz で 300V の電位変動を水道水に与えた場合に対して CO_2 の吸収実験を行い物質移動係数を測定した結果を示す。物質移動係数には電位変動を与えた場合と与えない場合で差は全く見られず水分子が気液界面で配向することによる CO_2 移動への影響はないものと判断される。当初は 1 万 V 程度の電位をかけることを検討したが電極の破断などのトラブルが発生したため極低電位をかけるにとどまった。この程度の電位変動では分子配向を揺るがすのには全く不十分とも考えられるので、この点については実験の危険性も含めて今後検討しなければならない。

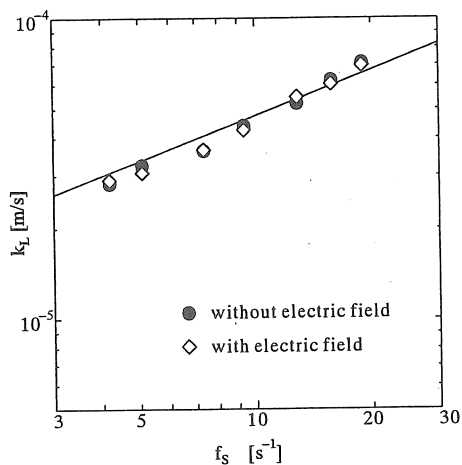


Fig.8. Effect of the electric field on the mass transfer.

3. 3 重油汚染の効果

Fig. 9 に気液界面に重油を分散させた場合の CO_2 の物質移動係数を重油が存在しない場合の真水に対する物質移動係数との比として示す。この図で横軸の重油濃度は振動格子乱流水槽内の気液界面上に分散させた重油の質量を気液界面の面積で除したものであり通常の濃度とは異なる。この図より重油を分散させた場合には、物質移動係数は急激に減少し、濃度 $C = 0.01 g/m^2$ で重油のない場合の 30% の値にまで減る。

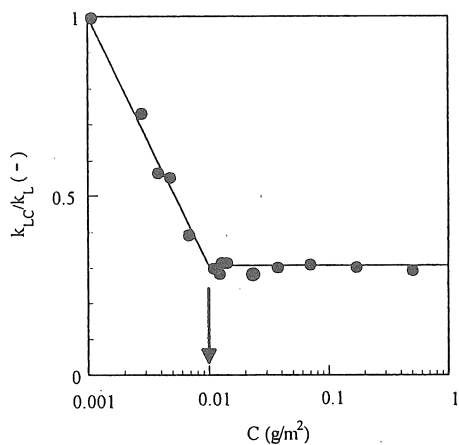


Fig.9. Effect of surface contamination by heavy oil on the mass transfer coefficient.

この濃度はナホトカ号の転覆時に放出された約 6000 トンの重油が生物等による分解がなく一様に海面上に分散したと仮定した場合、約 800km 四方に相当する極低濃度である。このことは、年間 320 万トンもの油が沿岸から海洋に放出されていることを考慮すると油が大気・海洋間での物質移動に及ぼす効果を見逃すことができないことを示している。この点における重要性の他にも $C=0.01\text{g/m}^2$ 以上の濃度で物質移動係数が一定値をとることも興味深い問題でありこの原因は現在のところ明らかでない。

4. 今後の課題

本研究により以下のことが明らかになった。

(1) 海水および海水と同濃度の塩分を有する食塩水に対する CO_2 の物質移動係数は真水のそれに対して 50% の値にまで減少する。また、この現象はイオン価数、イオン強度の異なる電解質溶液に対しても全く同じである。また、気液界面での溶液の分子配向にも依存しない。これらの結果より、間接的にはあるが、気液界面に自然な状態で存在する無色透明、極微量の不純物（界面活性物質）が気液界面での分子拡散を見かけ上減少させ、その効果で電解質溶液と真水の間に生じる 5% 程度の分子拡散係数の違いが増幅された結果、生まれるものと予想される。

(2) 気液界面上に重油が分散する場合、極微量の濃度で物質移動係数が 30% の値にまで減少する。このことは、タンカーの転覆事故や沿岸からの大量の油放出が大気・海洋間での物質移動に及ぼす影響は極めて重要であり、生物等による重油分解速度をも考慮することによりグローバルな影響を考察する必要があることを示唆している。

今後は、界面活性物質の特定および高濃度域での重油の効果の飽和現象の解明に関する基礎的研究に加えて、大気・海洋間での物質交換速度および重油が物質移動に及ぼす影響をグローバルな問題として評価する応用的研究に取り組むことが研究課題として残される。

引用文献

- 1) Komori, S. and Shimada, T., In *Air-Water Gas Transfer*, AEON Verlag, (1995), 553-569.
- 2) 嶋田隆司、三角隆太、小森悟、日本機械学会論文集 B 編, 64, (1998), 186-193.
- 3) Fortescue, G. and Pearson, R., *Chem. Eng. Sci.*, 22, (1967), 1163-1176.

**The effects of molecular orientation and heavy oil contamination
on the CO₂ transfer across the air-water interface**

Satoru Komori and Kouji Nagata

Department of Mechanical Engineering, Kyoto University

It is of great importance to accurately estimate the CO₂ exchange rate across the air-sea interface in predicting the global warming problem. This estimation is also closely related to the development and efficiency evaluation of a CO₂ immobilization technique using the coral or algae, which has been promoted by various research institutes. In addition, the effects of surface pollutions by the heavy oil run off by a ship accident and leaked from the coastal zone on the ecosystem have been considered, but the effects on the CO₂ exchange rate between atmosphere and ocean have not been discussed.

The purpose of this study is, therefore, to physically explain the reason of the difference in the CO₂ exchange rate between fresh water and sea water and to investigate the effects of surface pollution by heavy oil on the exchange rate. The CO₂ absorption experiments were conducted in an oscillating-grid tank with the gas-liquid interface for three cases; the electrolytic solutions of NaCl, MgCl₂ and MgSO₄, the fresh water with pulsating electric field, the fresh water contaminated by heavy oil.

The results show that the mass transfer coefficients for sea water and salt water with the same salinity as in the sea water decrease to 50% of the coefficient for fresh water, and that the damping effect on the mass transfer coefficient is completely the same for other electrolytic solutions of MgCl₂ and MgSO₄ despite the difference in ionic strength. The cause of the damping is not due to the molecular orientation of electrolytic solution at the gas-liquid interface, but it is due to tiny and invisible surface impurities (surface activity materials). In short, the molecular diffusion at the interface is reduced by the appearance of the surface impurities and therefore the decrease of the effective molecular diffusivity amplifies the difference of about 5% in the molecular diffusivities between electrolytic solution and fresh water, which causes the big difference in the mass transfer coefficients. In addition, it is found that the mass transfer coefficient for the interface contaminated by the little heavy oil decreases to the value of 30% for the clean interface.