A Proposal for Gas Storage on the Ocean Floor Using Gas Hydrates

Kazunari Ohgaki and Yoshiro Inoue

Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Toyonaka 560

Key Words : Clathrate, Gas Hydrate, Carbon Dioxide, Sea Water, Gas Storage

A method of gas storage on the ocean floor using double layers of gas hydrates and highly concentrated ionic solutions is proposed. The gas molecules diffusing from a storage house are repressed by the double layers. Not only CO₂ but also gas mixtures such as SO_x, NO_x, and fluorocarbons can be stored in the compressed state by use of this method.

レーザー光散乱法による有機相-水溶液系における 界面張力波の検出と界面濃度の推定[†]

神吉達夫・浅野 強・芳川清和

姫路工業大学工学部 産業機械工学科^{††}

緒 言

異相系流体界面では、配列した分子の熱運動によるゆらぎと、これを抑制しようとする界面張力との相互作用によって界面張力波が生じている。流体力学によると、界面張力波の波数、振動数および減衰率は、界面張力、界面粘性率および界面弾性率などの界面の諸特性値と関数関係にある^{1,4,5)}。このことに着目して、Löfgren らはレーザー光散乱法を用い、有機相/水系における界面張力の測定を試みている⁶⁾。しかし、界面活性物質などを含む溶液系について界面張力波を検出し、界面濃度を推定しようとした例はみられない。本研究では、有機相/水溶液系に対しレーザー光散乱法を適用して界面張力波の検出を試み、界面張力および界面濃度の推定を行った。

1. 実 験

1.1 測定原理

界面の流体力学によると、界面張力波による変位 y は次式によって表現される¹⁾。

$$y \propto \exp(-i\omega t) \cos kx \quad (1)$$

ここに、 k は波数、 $\omega (= \omega_0 - i\tau)$ は複素振動数、 ω_0 は振動数、 τ は減衰率である。また、界面張力 σ は界面張力波の特性値と次式で関係づけられる。

$$\begin{aligned} & \{(\rho_1 + \rho_2)\omega^2 - g \cdot (\rho_2 - \rho_1)k - k^3 \sigma\} \cdot \{(\eta_1 k + \eta_2 m_2) \\ & + (\eta_2 k + \eta_1 m_1)\} + 4i\omega k (\eta_1 k + \eta_2 m_2)(\eta_2 k + \eta_1 m_1) \\ & = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

ただし、 $m_i = \{k^2 - (i\omega \rho_i / \eta_i)\}^{1/2}$ ($i=1, 2$ $Re[m_i] > 0$) 添え字 1, 2 はそれぞれ油相および水相を表す。 η_i は粘性係数、 ρ_i は密度である。 η_i および ρ_i が既知であるとする、 σ は Eq.(2) より推定される。今、吸着分子が界面で単分子層を形成していると、Gibbs の式より界面張力 σ は界面濃度 Γ および溶質濃度 C と次式によって関係づけられる。

$$\Gamma = \Gamma^\infty \cdot [k_{ad} C / (1 + k_{ad} C)] \quad (3)$$

[†] 1990年12月7日受理；化学工学会徳島大会（徳島、1989年7月）および同第23回秋季大会（金沢、1990年10月）にて発表

^{††} 〒671-22 姫路市書写 2167

Fig. 1 Physical scheme of light beam scattering

$$\sigma - \sigma_0 = -RT\Gamma^\infty \ln(1 + k_{ad}C) \quad (4)$$

ただし、 σ_0 は純粋な2相系での界面張力、 Γ^∞ は飽和界面濃度、 k_{ad} は吸着平衡定数である。

Fig. 1 に示すように界面にレーザー光を照射すると、界面張力波は回折格子として作用するため、光は回折され、主光に対して対称の位置に微小な強度の散乱光を生じる。入射角を θ_1 、格子定数を d とすると、界面張力波によって散乱される相隣る光の光路差 Δ は、 $\Delta = d \sin \theta_2 - d \sin \theta_1 = \lambda$ で表される。界面張力波の波数 k ($= 2\pi/\lambda_w$) は、 $\theta_2 = \theta_1 \mp \phi$ 、 $d = \lambda_w$ なることを考慮すると次式で与えられる。

$$k = (2\pi/\lambda) \cdot \{\cos \theta_1 \sin \phi \pm 2 \sin \theta_1 \cdot \sin^2(\phi/2)\} \quad (5)$$

したがって、入射角 θ_1 と ϕ が知れると、Eq.(5)より界面張力の波数ベクトルを求めることができる。なお、一般に ϕ は微小であるので、 $\sin \phi$ の値は界面と検出面までの距離 L と、検出面における主光と第一回折光の間の距離 u から決定される。 $\sin \phi = u/L_0$

ところで、主光は様々な波数の界面張力波によって散乱され、しかもその強度は極めて微弱であるため、特定の k 値の波による散乱光のみを直接検出することはできない。今、比較的強い参照光を界面で主光と交差させると、参照光は特定の k 値の散乱光とコヒーレントに重なりこれを変調増幅する(super heterodyne)。散乱光の電界は、界面の変位を直接反映し、一般に、 $E_1(t) \cos \Omega t + E_2(t) \sin \Omega t$ なる形式で表される²⁾。これに参照光の電界 $E_0 \cos \Omega t$ (E_0 は電界振幅、 Ω は振動数)を重ねると、検出面で出力される光電流 $I(t)$ は次式で与えられる。

Fig. 2 Experimental apparatus, optical path system

$$I_0 + I(t) \propto \{E_0^2 + 2E_0 E_1(t) + E_1^2(t) + E_2^2(t)\}/2 \quad (6)$$

余弦波 $E_1(t)$ は E_0 倍に増幅され、正弦波 $E_2(t)$ は検出されない(第3, 4項は無視小信号である)。

1.2 装置および方法

実験装置の概略をFig. 2に示す。アルゴンイオンレーザー(波長488 nm, 出力150 mW)からのビームは、透過型回折格子(300/mm)により主光およびこれと角度 8.36° をなす参照光に分けられ、レンズにより界面で交差するように調節されている。また参照光はN.D. フィルターにより約1/50000に減光される。サンプルセルは、一辺80 mmの立方体状の石英製光学セルで、主光がセル光学面に対し垂直に入射するよう設定されている。界面に入射した主光は界面張力波の波数ベクトル、入射角および波長によって決定される方向に散乱する。散乱光は参照光と重なり、フォトマルの検出面に入射する。主光および迷光はスリットによって遮断される。高周波透過フィルターを通過した信号電流は、スペクトルアナライザに収録解析され、自己相関関数としてマイクロコンピュータに記録される。本実験では、波数30000~50000の界面張力波を検出すべく⁶⁾、光学系により $\theta_1 = 60 \sim 70$ 、 $\phi = 0.4 \sim 0.6^\circ$ に設定した。

界面張力波の自己相関関数 $G(\tau)$ は指数減衰余弦関数で表される。

$$G(t) = A \cdot \exp(-\tau\tau) \cdot \cos \omega_0 \tau + B \quad (7)$$

ここに、 A, τ, ω_0 は、それぞれ初期振幅、減衰率、角振動数である。 B はノイズによって現れる定数項である。本実験では、 n -ヘプタン/水系、ベンゼン/水系および n -ヘプタン/ドデシル硫酸ナトリウム(以下SDS)水溶液系を用いた。実験温度は 20°C である。

2. 実験結果および考察

n -ヘプタン/水系に対し、CRT画面に出力された界面張力波の自己相関関数の一例をFig. 3に示す。Eq.(7)で示すような余弦減衰波を示している。ここでは、 ω_0, τ, A, B の値を最小二乗法によって決定した。なお、本実験

Table 1 Experimental values of wave parameters
for various wave numbers

		n-heptane/water			benzene/water		
k	[1/m]	31700	40180	49010	31200	47750	57800
ω_0	[Hz]	4901	6963	9286	3787	7289	9302
r	[1/s]	2820	3910	3630	2910	3760	6610
σ	[mN/m]	50.78	50.40	49.58	35.30	34.60	34.30
σ'	[mN/m]		50.20			34.10	

Temp.: 20.0 [°C], power: 150 [mW], filter: N.D. 51200

Fig. 3 Autocorrelation function of capillary wave on CRT display

では、 $A=0.06\sim0.23$, $B=0.008\sim0.08$ の範囲であった。

Table 1に、 n -ヘプタン/水およびベンゼン/水系について種々の波数 k に対して測定された自己相関関数の振動数、減衰率およびEq.(2)より推定された界面張力 σ の値を示す。 σ の算出において、 n -ヘプタン、ベンゼンおよび水の粘性係数 η は、それぞれ0.409, 0.649, 1.002 [mNs/m²]、密度 ρ はそれぞれ684, 880, 1000 [kg/m³]とした。また、本実験条件では、 $|g(\rho_2 - \rho_1)/k^2\sigma| \approx 10^{-5}$ と微小なため、Eq.(2)の重力項は無視した。表中の σ' は文献値(化学便覧)である。本測定値はこれらの値とよく一致している。

n -ヘプタン/SDS水溶液について、異なるSDS濃度における界面張力波の自己相関関数の測定例をFigs. 4 a~cに示す。濃度の差異による界面張力波の振動数および減衰率の変化が認められる。Fig. 5に、SDS濃度に対する振動数と減衰率の関係を示している。振動数は低濃度域では濃度とともに減少し、 $C \approx 8 \times 10^{-3}$ [mol/dm³]で不連続となり、より高濃度でわずかに増加する傾向を示している。一方、減衰率は濃度とともに減少し、 $C \geq 1 \times 10^{-3}$ [mol/dm³]付近で増加し始め、 $C = 1 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$ [mol/dm³]の領域で山状の曲線を示している。この原因については現段階では明かでない。界面活性物質を含む溶液系についても、界面粘弾性が小さいとき、Eq.(2)より ω_0 と r の値を用いて界面張力を推定することが

Fig. 4 Autocorrelation functions of capillary wave for several SDS concentrations, n -heptane/SDS aqueous solution, $k = 50, 300 \text{ m}^{-1}$

できる。このようにして推定された界面張力とSDS濃度の関係をFig. 6に示す。なお、この計算に必要な水溶液の粘性係数についてはオストワルド法を用いて測定した(Table 2)。図によると、界面張力は濃度の増加とともに減少し、 $C \geq 8 \times 10^{-3}$ [mol/dm³]でやや増加している。曲線の不連続点での濃度 $C \approx 8 \times 10^{-3}$ [mol/dm³]は、臨界ミセル濃度に対応する。実線は $\Gamma^\infty = 4.18 \times 10^{-6}$ [mol/dm²]、 $k_{ad} = 4.72$ [m³/mol]としてEqs.(3),(4)より計算された界面張力値を示している。図の□印は、Klingらの滴溶法による測定値³⁾、破線は $\Gamma^\infty = 5.47 \times 10^{-6}$ [mol/m²]、 $k_{ad} = 1.80$ [m³/mol]としたときの界面張力の値である。両者の傾向は全濃度域においてよく一致している。

結 言

レーザー光散乱法を溶液系に適用し、本法が界面張力

Table 2 Viscosity of SDS aqueous solution

C [mol/dm ³]	η [mNs/m ²]	C [mol/dm ³]	η [mNs/m ²]
1×10^{-4}	1.039	7×10^{-3}	1.057
1×10^{-3}	1.039	1×10^{-2}	1.062
5×10^{-3}	1.042	2×10^{-2}	1.093

Fig. 5 Frequency and damping constant of capillary wave, *n*-heptane/SDS aqueous solution, $k = 50, 300 \text{ m}^{-1}$

Fig. 6 Interfacial tension vs. SDS concentration, comparison with drop volume method data

および吸着質濃度を推定する上で有効な手段であることが示された。ここでは界面粘弾性の効果を無視したが、これについては今後検討したい。また抽出、液膜など界面反応系への拡張適用も試みたい。

〔謝 辞〕 本研究は文部省科学研究費一般研究 C (6255 0709) および兵庫県科学技術振興財団の補助を受けた。また、実験計画および装置の試作にあたり中林均氏(ウシオ電機 株)のご協力を得た。記して謝意を表します。

Nomenclature

A = initial amplitude	[-]
B = constant	[-]
C = concentration of SDS	[mol/dm ³]
E_0 = electric field amplitude of reference beam	[volt/m]
$E_i(t)$ = electric field amplitude of scattering light	[volt/m]
$G(\tau)$ = autocorrelation function	[-]
$I(t)$ = photocurrent due to scattering light	[A]
I_0 = photocurrent due to reference beam	[A]
k = wave vector of capillary wave	[m ⁻¹]
k_{ad} = adsorption equilibrium constant	[m ³ /mol]
R = gas constant	[J/K·mol]
T = absolute temperature	[K]
t = time	[s]

x = phase direction	[m]
y = displacement of interface	[m]

Γ = surface excess	[mol/m ²]
Γ^∞ = saturated surface excess	[mol/m ²]
τ = damping coefficient	[s ⁻¹]
η_i = shear viscosity	[N·s/m ²]
θ_1 = angle of incidence	[rad]
θ_2 = angle of scattering light	[rad]
λ = wave length of light	[m]
λ_w = wave length of capillary wave	[m]
ρ_i = density	[kg/m ³]
σ = interfacial tension	[N·m]
σ_0 = σ in pure liquid system	[N·m]
τ = time lag	[s]
ϕ = angle between main beam and scattering light	[rad]
Ω = frequency of laser beam	[s ⁻¹]
ω_0 = frequency of capillary wave	[rad/s]

Literature cited

- 1) Bellman, R. and R.H. Pennington: *Quart. Appl. Math.*, **12**, 151 (1954)
- 2) Hard, S., Y. Hamnerius and O.J. Nilsson: *J. Appl. Phys.*, **47**, 2433 (1976)
- 3) Kling, W. and H. Lamge: *Proc. 2nd Int. Cong.*

Detection of Capillary Wave in Organic/Aqueous Solution System from Laser-Light Scattering Method and Estimation of Interfacial Concentration

Tatsuo Kanki, Tsuyoshi Asano and Kiyokazu Yoshikawa

Dept. of Chem. Eng., Himeji Institute of Technology, Himeji 671-22

Key Words : Interfacial Tension, Surface Excess, Capillary Wave, Laser-Light Scattering

Capillary waves in *n*-heptane/sodium dodecyl sulfate aqueous solution system were detected by the laser-light scattering method to measure the interfacial tensions at various solute concentrations. The present measurements were shown to be consistent when compared with existing experimental results by the drop volume method. The interfacial concentrations of adsorbed species were estimated by the Langmuir-Gibbs equation. The laser-light scattering method was proved to be effective for measuring *in situ* the interfacial tension and the interfacial concentration.

晶析器内における破損によるカリミョウバン結晶の重量変化[†]

清水健司・細越広樹・久保田徳昭

岩手大学工学部 応用化学科^{††}

緒言

晶析器内で結晶は、絶えず、器壁、攪拌羽根および結晶同士と衝突を繰り返し、その一部が損傷する破損、あるいは原形をとどめないまでに壊れる破壊状態にあると考えられるが、結晶の破損、破壊現象²⁻⁶⁾については従来の報告ではあまり取り上げられてはいない。しかし、結晶の破損、破壊現象は、製品結晶の粒度分布に著しく影響を及ぼす^{1,2,7)}ので、その現象を検討することは工業的にも、工学的にも重要であると考えられる。

そこで、本報告では、先ず、回分晶析器内の結晶の形態を観察し、結晶の破損、破壊の確認を行い、さらに、晶析器内の攪拌溶液中に結晶をつるし、攪拌羽根と衝突させた場合と結晶を懸濁させた場合の結晶重量を測定し、

結晶重量変化について実験的に調べた。

1. 実験装置および方法

晶析器はアクリル樹脂製で、直径61mm、高さ110mm、内側に幅6.5mm、高さ93mmの4枚の邪魔板が取り付けである。攪拌羽根としては、タービン型6枚羽根を用い、槽底より12.6mmのところに取りつけた。

孔径20~30 μm のガラスフィルターを用い濾過した飽和温度 $T_s=308.15\text{K}$ のカリミョウバン水溶液を、晶析器に約200ml採った。攪拌しながら溶液温度を所定の結晶化温度 T_N にした。そして、次の2通りの方法で結晶の破損および破砕による結晶重量変化を調べた。

1.1 攪拌溶液中につるした結晶の重量変化の測定

Fig. 1(a)に示すように、晶析器中に重量60~90mgの結晶をつり糸でつるした。攪拌羽根に衝突しない結晶(1)と衝突する結晶(2)の2種類を準備した。攪拌羽根を所定の速度で回転させ、溶液を攪拌するとともに、つ

[†] 1991年1月9日受理; World congress III of Chemical Engineering (東京, 1986年9月)にて発表

^{††} 〒020 盛岡市上田4-3-5