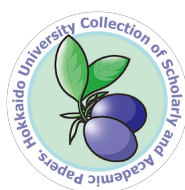




Title	水とハイドレート生成物質との界面張力・粘性
Author(s)	内田, 努
Description	特集 ハイドレート資源開発と複雑系の物性
Citation	分離技術, 37(2), 93-99
Issue Date	2007
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/36103
Type	journal article
File Information	uchida-6.pdf



1. はじめに

非在来型天然ガス資源として注目されているガスハイドレートを資源として開発するためには、「どこに」「どれだけ」あって、「どのように生産するか」を研究しなくてはならない。それぞれの課題について、水分子とハイドレート生成物質（ゲスト分子と呼ぶ）とからなるハイドレートの性質を知らなければならない。例えば、「どこにあるか」という課題についてはハイドレートの相平衡に関する知識が、「どれだけあるか」という課題についてはハイドレートの結晶構造や結晶成長過程に関する知識が必要となる。そして「どのように生産するか」という課題に対しては、混合相の物性および物質輸送現象を解明する必要がある。本論文は、物質輸送現象や結晶成長過程を解明する重要なパラメータである**界面張力と粘性**に関する研究について、これまで行われてきた研究を中心に紹介する。

ガスハイドレートは、低温・高圧の条件下で水とゲスト分子が存在する系で安定に存在する。こうした条件下での界面張力や粘性に関するデータは、その測定条件の厳しさから豊富には存在しない。すなわち、物質輸送現象や結晶成長過程を解明する重要なパラメータでありながら、信頼性の高い定量的なデータが不足しているのだ。ハイドレート生成環境下でこれらの物性を測定すること自体が、研究対象となっていると言ってもよい。

水・ゲスト分子混合系の界面張力、粘性測定は、主として二酸化炭素（CO₂）の海洋貯留研究に関連して研究が進んだ。本稿でもCO₂ハイドレートに関連した研究を中心に紹介するが、上述したようにこれらの物性測定はその測定方法から研究対象である。従ってここで紹介する研究手法は、そのまま他のガスハイドレートにも当てはまるだろう。そして、現在取得されていないガスハイドレートに関する物性は、将来精度よく測定してゆく必要がある。

2. 界面張力

ここでは、水相とゲスト分子相（液相）の界面張力測定について紹介する。ガスハイドレート相（固相）と他相との界面張力については、界面張力の測定自体が難しいことから定量的なデータの確度は低い、オーダーでも見積もろうとする試みについて紹介する。

2. 1 液・液界面張力

図1に水・液体CO₂界面張力の測定装置¹⁾を示す。観測窓を有する高圧容器内に水滴を入れ、周囲を液体CO₂で満たした状態で水滴の形状から界面張力を見積もる方法である。実験条件は、温度 273K～288K、圧力 2～20MPaで行った。Uchida et al.¹⁾は高圧容器上部から水滴を注入し、懸滴法で界面張力 γ_{LW} を見積もった。

$$\gamma_{LW} = \Delta\rho g d_e^2 / H(S) \quad (1)$$

ここで $\Delta\rho$ は両液相の密度差、 $H(S)$ は $S = d_s/d_e$ をパラメータとする形状係数である。彼らはその後、懸滴法ではなく sessile drop の形状解析による方法を用いて界面張力を求めた²⁾。この手法では界面張力は下の式(2)により算出される。

$$\gamma_{LW} = \Delta\rho g (H\phi / G(H\phi/D\phi))^2 \quad (2)$$

ここで G は $H\phi$ 、 $D\phi$ をパラメータとする形状係数である（パラメータについては、参考文献²⁾参照のこと）。いずれの方法も $\Delta\rho$ を含んでおり、 γ_{LW} の正確な見積もりには両相が共存する系での密度の見積もりが重要となることに注意してほしい。

圧力約 3MPa 条件下での水滴形状から、式 (1) によって見積もられた γ_{LW} の温度依存性を図 2 に示す⁹⁾。温度 273~283K の範囲内で、 $\gamma_{\text{LW}}=25\sim30$ mN/m で高温ほど若干低下していることがわかる。一般的に 2 相間の界面張力は、Antonoff 則によってそれぞれの表面張力差の絶対値に等しくなることが予測されているが³⁾、この系では Antonoff 則が成り立っていないことが示された。

図 3 には、式 (2) を用いて a) 純水、および b) 3 % NaCl 含有水溶液と液体 CO_2 との界面張力の温度・圧力依存性を示す²⁾。この図から圧力が 20MPa までの範囲内では、 γ_{LW} の絶対値は 20~50 mN/m の範囲内であることがわかる。また圧力依存性は高圧ほど γ_{LW} が小さくなる傾向が見られるが、ハイドレート生成温度条件下 (278K) の方が非生成温度条件下 (288K) より依存性が大きいことがわかる。さらに純水に対する圧力依存性のほうが、NaCl 水溶液に対するものより大きいことがわかった。これらの違いの原因について Uchida et al.²⁾ は、相互溶解度の違いが大きいと考えている。

これらの結果を踏まえ、Uchida et al.⁹⁾ は CO_2 ハイドレートの均一核生成過程における臨界核半径の値を見積もった。均一核生成理論によれば、安定相の臨界核半径 r^* は次式で求められる。

$$r^* = 2 v \gamma_{\text{LW}} / \Delta\mu \quad (3)$$

ここで v は安定相のモル体積、 $\Delta\mu$ は安定相・準安定相間の自由エネルギー差を表す。ここでは v にハイドレート結晶中の水分子の平均モル体積を、 $\Delta\mu$ にハイドレート結晶とその空の格子との化学ポテンシャル差を代入した。その結果、 $r^* \sim 12\text{Å}$ という結果を得た。これは CO_2 ハイドレートの結晶構造の単位胞長にほぼ等しい。すなわち、 CO_2 ハイドレートが核生成するためには、少なくとも 10 単位胞程度の分子が局所的に集まる必要があることを示している。

ここで均一核生成理論を用いて臨界核半径を見積もったが、これが現実的なものである保証はない。しかしながらこの見積もりによって、 CO_2 ハイドレートが核生成するためには少なくとも局所的に、 CO_2 の純水中への飽和濃度よりはるかに高密度にゲスト分子が凝集する必要があることが予想できる。すなわち CO_2 ハイドレートの結晶成長過程においては、水溶液中で溶質の物質輸送と凝集プロセスが必要であることが示唆された。一般的にハイドレートを生成するゲスト分子が疎水性であることから、これらの過程には疎水性相互作用が関係していると予想されている。

2. 2 固・液界面張力

はじめに述べたように、固体表面が介在する界面張力の測定は、通常物質でも非常に難しい。従って測定方法も十分開発されていない上に、ハイドレートは高圧・低温条件下で測定しなければならないため、得られた結果の定量的評価は難しい。ここでは、その難問に取り組んだアプローチ¹⁵⁾について紹介する。

実験方法としては、2. 1 で用いられた高圧容器内にテフロン板を入れ、その上に水滴を載せてその接触角を測定する。通常界面張力は、固体表面の条件によって大きく影響を及ぼされるため、ここでは同一の水滴について、ハイドレート非生成条件下 ($T > T_d$ 、 T_d は実験圧力条件における解離温度) における接触角 θ と膜状ハイドレート生成後 ($T < T_d$) の接触角 θ_H を測定して、界面張力の相対的变化を求めた。

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{TL}} &= \gamma_{\text{WT}} - \gamma_{\text{LW}} \cos\theta & (T > T_d) \\ \gamma_{\text{TL}} &= \gamma_{\text{HT}} - (\gamma_{\text{LH}} + \gamma_{\text{HW}}) \cos\theta_H & (T < T_d) \end{aligned}$$

ここで γ_{TL} はテフロン板と液体 CO_2 -rich 相の界面張力、 γ_{LH} と γ_{HW} はそれぞれハイドレート相 (H) と液体 CO_2 -rich 相、水-rich 相との界面張力を示す。また生成される膜の厚さが十分薄いので、 $\gamma_{\text{WT}} \approx \gamma_{\text{HT}}$ と仮定する。その結果、上の 2 式より次式を得る。

$$(\gamma_{\text{LH}} + \gamma_{\text{HW}}) / \gamma_{\text{LW}} = \cos\theta / \cos\theta_H \quad (4)$$

測定は、圧力 3~4MPa 条件下 ($T_d \sim 283\text{K}$) で、温度を 288K から 278K に下げて膜状ハイドレートを生成させて行った。

得られた結果は、若干ばらつきはあるが $(\gamma_{\text{LH}} + \gamma_{\text{HW}}) / \gamma_{\text{LW}}$ の値は約 0.74 程度であると見積

もられた⁹⁾。すなわち薄膜状のハイドレートをはさんだ界面張力の和は、 γ_{LW} より 25%程度小さいということである。2. 1 より $\gamma_{LW} = 29 \text{ mN/m}$ とすると、 $\gamma_{LH} + \gamma_{HW}$ の値は約 22 mN/mと見積もられる。この値は、273Kにおける氷／水界面張力値（約 33 mN/m）⁶⁾とオーダー的には等しいものの、ハイドレート界面のほうが若干小さいと見積もることができる。

この他のハイドレートの界面張力の測定例としては、Uchida et al.⁷⁾が南極氷床氷中に存在する空気ハイドレート結晶について観測を行っている。空気ハイドレートは、南極氷床の表層で形成された気泡の入った氷が、深部で圧縮されてできた結晶である。周囲の氷結晶の粒界上に存在する空気ハイドレートについて、結晶粒界との接触角を顕微鏡観測で測定した。その結果、空気ハイドレート結晶と氷との界面張力 γ_{ah} と氷結晶粒界エネルギー γ_{gb} との比が、 0.97 ± 0.19 という値であることがわかった。氷結晶粒界エネルギーの値についても正確な測定は少ないが、Petrenko and Whitworth⁸⁾によれば 42 mN/mであると見積もられており、氷／空気ハイドレートの界面張力はこれとほぼ等しい。

以上のように、固体であるハイドレート結晶の界面張力についておおよその値が求められている。界面張力などの物性値は結晶のフレームの性質に大きく依存すると予想されるので、ハイドレートが水分子のフレームでできていることからこれらの値が氷の値に近いという結論は妥当であると考えられる。

3. 粘性

ここでは、CO₂が水に溶解した時の水溶液の粘性変化と、その後ハイドレートが生成する前後における粘性の変化についてまとめる。その結果、粘性の変化がゲスト分子の溶存によって起こること、水溶液の構造化の進行によって増加することなどを示す。

3. 1 CO₂溶解水溶液の粘性

CO₂が溶解した水溶液の粘性は、Kumagai and Yokoyama⁹⁾によって落針法という方法で測定されていた。この方法は、キャピラリー中を針状の測定器が落下していく速度を測定して粘性を求めるものである。キャピラリーの制約から、ハイドレートが生成するような高圧条件下で測定することが困難であったため、測定法の開発からおこなった。

Uchida et al.¹⁰⁾は、動的光散乱（Dynamic Light Scattering : DLS）法を用いた粘性測定法を開発した。これはレーザー光を溶液に入射させ、溶液中に存在する光の波長以上の大きさの物体によって散乱される光を測定し、その物体の溶液中での拡散係数を求める方法である。通常粘性がわかっている溶液中での散乱物体の大きさ分布を測定するのに用いるが、この研究では大きさのわかっている散乱体を導入することで、水溶液の粘性を逆算する方法をとった。

図 4 に、装置の概略図を示す¹⁰⁾。レーザー光の入射窓と散乱光の観測窓を有する高圧容器をDLS装置に組み込み、中に均一粒径 $d = 204 \text{ nm}$ のラテックス粒子を微量加えた水を入れ、CO₂ボンベで加圧した。この散乱体によって散乱されたレーザー光の測定から、散乱体の見かけの拡散係数 D_T を見積もり、次式から水溶液の粘性 η を求めた。

$$\eta = k T / 3 \pi d D_T \quad (5)$$

この測定法の妥当性を確認するため、CO₂水溶液の測定に先立って純水の測定を行った。その結果、測定誤差範囲（測定値の±6%）内で文献値と一致することが確認され、この手法によって高圧・低温条件下におけるCO₂水溶液の粘性を測定することが可能になった。

図 5 には、温度 275KでCO₂を 4MPa加圧した時の水溶液の粘性の時間変化を示す¹⁰⁾。時刻 $t=0$ においてCO₂を加圧したところ、約 1 時間かけてゆっくりと粘性が上昇することが観測された。この条件で約 25%も粘性が上昇し、ほぼ一定値となった。この時の値を、この温度・圧力条件下での粘性値とした。図 6 には、このようにして得られた粘性の温度、圧力依存性を示す¹⁰⁾。水溶液の粘性は、低温・高圧ほど高いことが示された。この傾向は純水の粘性のそれと同様である。一方、低温・高圧ほどCO₂の溶存量は多いので、CO₂溶存量が多いほど粘性が増加したと解釈することもできる。

さらに、図5において $t > 1$ 時間の範囲では、水溶液の粘性が時間とともに増加していくことが観測された。このときの実験条件はハイドレート生成条件であったため、 CO_2 溶解による粘性増加が平衡に達した後も、ハイドレートの生成に伴う水溶液構造の変化がおきていることが予想された。図6でも、275K以下の高圧条件下での粘性値は、加圧後半日放置した値を示す。温度・圧力の記録から、半日経過してもバルクのハイドレートは生成していないことが確認されているが、このような条件下で粘性がかなり増加していることが示された。

3. 2 ハイドレート生成誘導期間における粘性変化

上記の結果から、ハイドレート生成条件下においてバルクのハイドレート結晶が生成される以前の生成誘導期間 (Induction period) において、水溶液の粘性が増加することが示唆された。Oyama et al.¹¹⁾は、磁気駆動型歪ゲージ式粘性計を高圧容器に取り付け、バルクハイドレートの生成前後の水溶液粘性を測定した。

図7はその装置概念図である¹¹⁾。高圧容器の容積は $1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ あり、比較的巨視的な領域の平均的な水溶液の粘性値であることに注意しておく必要がある。図8は温度 277K、圧力 2.74MPa の条件下で測定した結果である¹¹⁾。(a)は高圧容器内に供給されるガス量を示し、ハイドレート生成と同時に増加していることがわかる。すなわち測定開始後約 70 分間は Induction period であることが示される。(c)の温度変化を見ても、ハイドレート生成時に温度が不連続に上昇していることが確認できる。これに対し、(b)の粘性の時間変化を見ると、Induction period では、時間とともに粘性が増加している。この傾向は、3. 1で観測されたことと一致する。このinduction periodでの粘性増加の度合いは、過飽和度が大きいほど大きいことがわかった。

ところがバルクハイドレートが生成され始めると、水溶液の粘性は急激に低下し、純水の値に向かって漸近していくことがわかった。これは、次のように解釈されている。ハイドレート生成前の水溶液中の CO_2 濃度は、気・液系の飽和濃度をハイドレートの安定領域まで外挿した値に等しいと考えられる。ところがバルクハイドレートが系内に生成されると、水溶液中の CO_2 濃度は固・液系の飽和濃度によって規定され、この値は気・液系の飽和濃度より低い値となる¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾。従ってこの過剰な溶存 CO_2 量 (過飽和度となる) がハイドレート生成の駆動力となり、バルクハイドレート結晶が形成される。逆に水溶液側から見ると、固・液系の飽和濃度に向かって CO_2 濃度が減少することになる。その結果、水溶液の粘性は低下することになる。

以上の粘性変化現象をハイドレート生成過程と関連させてまとめると、以下のようになる。はじめゲスト分子が純水中に溶解することにより、粘性が増加する。これはゲスト分子の周囲の水分子が構造化することによって生ずると考えられ、温度・圧力が一定でも溶存ゲスト分子が増えるほど粘性が増加する。さらにハイドレート生成条件下では、疎水性水和などによる溶質の局部的濃集を伴った構造化が進行する。それにより水溶液の粘性は、時間とともに全体的に増加してゆく。そして系内の任意の点でハイドレートの核生成が生じバルクハイドレートが系内に生成されると、水溶液の飽和濃度は気・液系から固・液系に変わり、溶存していた過剰なゲスト分子をハイドレート化させて排出することになる。ゲスト分子の水溶液中からハイドレート結晶中への物質輸送が過飽和度解消となり、最終的にハイドレートの生成が終わると同時に粘性の変化も固・液系飽和濃度に対応する値に収束する。こうしたプロセスを解明するためには、ここで紹介した物性測定に加え、分光法等を用いた微視的観察が有効であろう。

4. おわりに

本論文では、 CO_2 ハイドレート実験を中心に、界面張力と粘性の測定実験をReviewした。

- ・ 懸滴法やsessile drop法などの形状パラメータを用いた界面張力の見積法で、水と液体 CO_2 との界面張力の温度・圧力・溶媒種依存性を得た。これらは液滴の形状から求める方法であるため、液滴さえ観測できればいかなる条件でも測定できる長所を持つ反面、

両相の密度差をパラメータとしているため密度測定精度が直接測定精度に影響を及ぼす短所を持つ。

- 得られた界面張力のデータから、CO₂ハイドレートの核生成にはゲスト分子の局所的濃集過程が必須であることが示唆された。
- DLS法による間接測定、および歪ゲージ式粘性計による直接測定により、CO₂水溶液の粘性の温度、圧力依存性を測定した。その結果、CO₂の溶解量が多いほど粘性が増加することが明らかになった。
- ハイドレート生成条件下での粘性増加は、飽和に達した後も時間とともに増加することがわかり、それはバルクハイドレートが生成するまで続くことが示された。この時、ゲスト分子の局所的濃縮と水溶液の構造化が進行していると考えられる。
- バルクハイドレートが生成されると、水溶液中CO₂飽和濃度が固・液系の値に低下するため、粘性もハイドレート生成に従って低下することがわかった。

これらの結果から、界面張力測定、および粘性測定によって物質輸送現象の解明ばかりでなくハイドレートの生成過程に関する知見も得られることがわかった。すなわちハイドレート生成過程における物性値を測定することで、水溶液中で生じている複雑なプロセスを解明する糸口が得られると期待される。しかしながらこれらの測定方法は、低温・高圧という厳しい条件下でおこなわれており、それ自身がまだ研究対象であることを明記する必要がある。すなわち、今回得られた結果から推定される現象は、あくまでオーダーで見積もられた定性的なものに過ぎず、定量的な議論をするためには計測方法を含め今後の課題である。

本研究は、界面張力測定に関して慶應義塾大学理工学部の森康彦教授とその研究室の皆さん、特に大村亮氏の協力に大きく拠っている。また粘性測定に関しては、地球環境産業技術研究機構（RITE）との共同研究からサポートを受けた。ここで紹介した研究のほとんどが、筆者が独立行政法人産業技術総合研究所に在職中に実施したものである。研究を推進するに当たり、同研究所のガスハイドレート研究グループ（現：メタンハイドレート研究ラボ）のメンバー諸氏の協力、助言を賜った。ここに感謝の意を表します。

参考文献：

- 1) Uchida, T. and Kawabata, J., *Energy*, 1997, 22(2/3), 357.
- 2) Uchida, T., Ohmura, R., Takeya, S., Nagao, J., Minagawa, H., Ebinuma, T. and Narita, H., *Greenhouse Gas Control Technologies* (eds. J. Gale and Y. Kaya), 2003, II, 1679.
- 3) Antonoff, G., *J. Phys. Chem.*, 1942, 46, 497.
- 4) Uchida, T., Ebinuma, T. and Narita, H., *Proc. of Int. Sympo. On Deep Sea Sequestration of CO₂*, 2000, 1-4-1.
- 5) 内田努, *日本結晶成長学会誌*, 2001, 28(2), 70.
- 6) Katcham, W. M. and Hobbs, P. V., *Phil. Mag.*, 1968, 19, 1161.
- 7) Uchida, T., Mae, S., Hondoh, T., Duval, P., Lipenkov, V. Ya., *Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol.*, 1993, 7, 1.
- 8) Petrenko, V. F. and Whitworth, R. W., *Physics of Ice*, 1999, Oxford Univ. Press Inc., New York, 182.
- 9) Kumagai, A. and Yokoyama, C., *Int. J. Thermophys.*, 1998, 19, 1315.
- 10) Uchida, T., Ohmura, R., Nagao, J., Takeya, S., Ebinuma, T. and Narita, H., *J. Chem. Eng. Data*, 2003, 48, 1225.
- 11) Oyama, H., Ebinuma, T., Shimada, W., Takeya, S., Nagao, J., Uchida, T. and Narita, H., *Proc. 4th Int. Conf. Gas Hydrates*, Yokohama, May 19-23, 2002, 561.
- 12) Ohmura, R. and Mori, Y. H., *J. Chem. Eng. Data*, 1999, 44, 1432.
- 13) Servio, P. and Englezos, P., *Fluid Phase Equil.*, 2001, 190, 127.
- 14) Someya, S., Bando, S., Chen, B., Song, Y. and Nishio, M., *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 2005, 48, 2503.

- 図 1：懸滴法による界面張力測定法の概念図¹⁾
 a) 実験装置、b) 懸滴法の形状パラメータ、c) テフロン板上の水滴の接触角
- 図 2：液体CO₂と水との界面張力の温度依存性¹⁾
 液体CO₂と水の表面張力値もそれぞれ γ_w' 、 γ_L' として温度依存性を示してある。
- 図 3：液体CO₂とa) 水、およびb) 3 %NaCl水溶液との界面張力の圧力・温度依存性²⁾
 各測定点のうち、中抜き印は加圧直後の値、黒塗り印は加圧後 20 分経過してからの値を示す。
- 図 4：動的光散乱 (DLS) 法を用いた粘性測定装置の概念図¹⁰⁾
- 図 5：275K、4MPa条件下でCO₂を加圧した時の、水溶液粘性の時間変化¹⁰⁾
- 図 6：CO₂水溶液の粘性の、温度・圧力依存性¹⁰⁾
 ●印は圧力 0.7MPa (ハイドレート非生成条件)、▲印は圧力 5MPa (ハイドレート生成条件) での温度依存性を示す。点線は、この温度領域における純水の粘性。Kumagai and Yokoyama⁹⁾の実験値から見積もった値も比較として載せてある。
- 図 7：磁気駆動型歪ゲージ式粘性計を用いた粘性測定装置の概念図¹¹⁾
- 図 8：圧力 2.74MPa 下でのa) ガス供給量、b) 水溶液粘性、c) 温度の時間変化¹¹⁾

※図 1～6 は、著作権の指定されているものです。各出版社への依頼はまだかけておりませんのでよろしくお願いいたします。

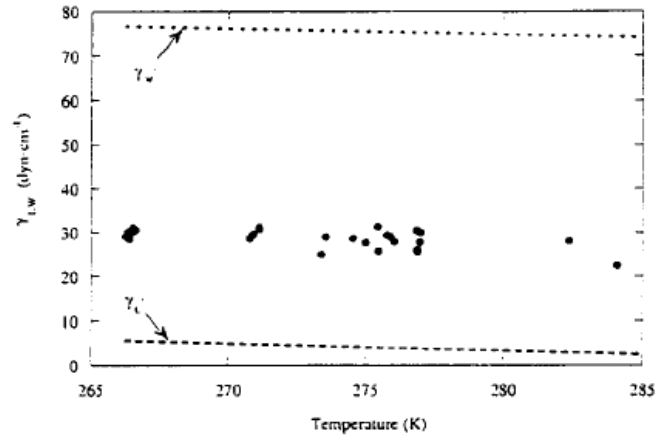
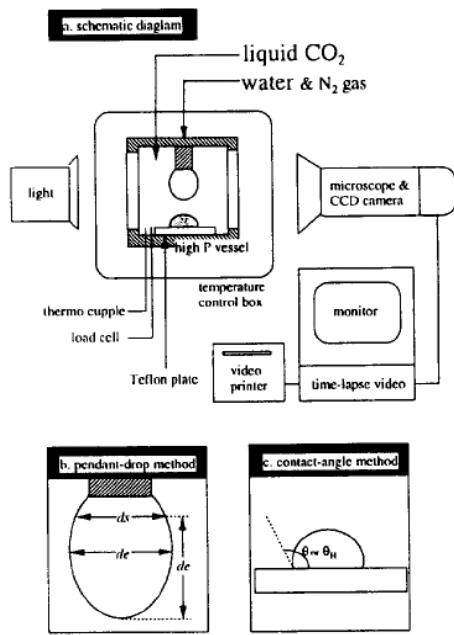


图 1 :

图 2 :

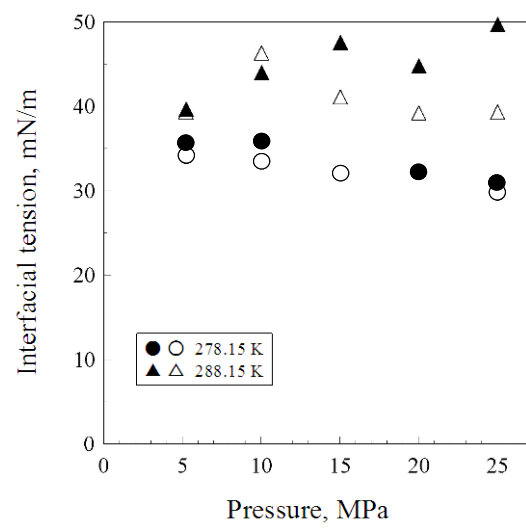
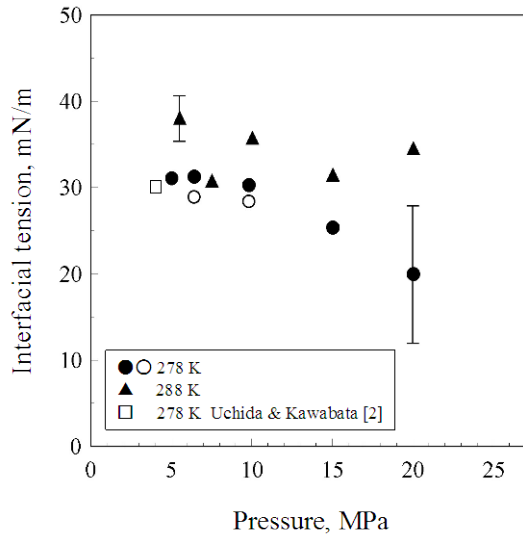


图 3 : a)

图 3 : b)

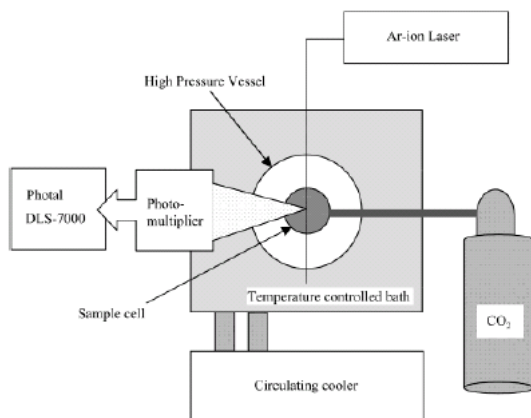


图 4 :

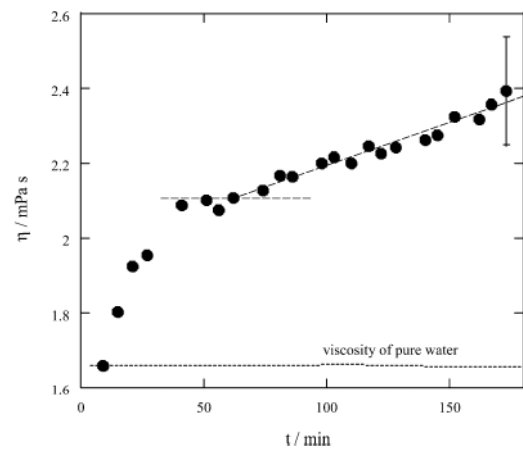


图 5 :

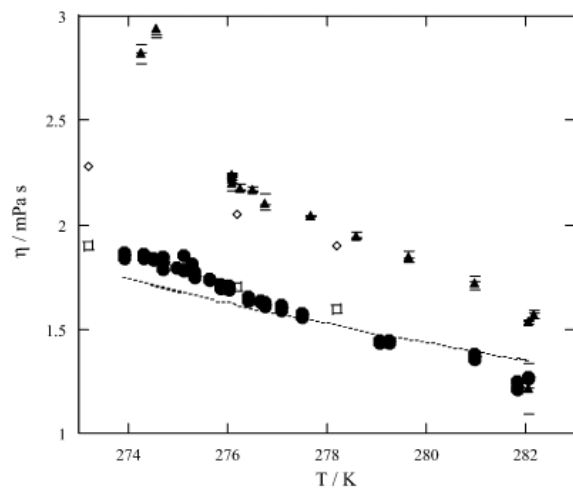


図 6 :

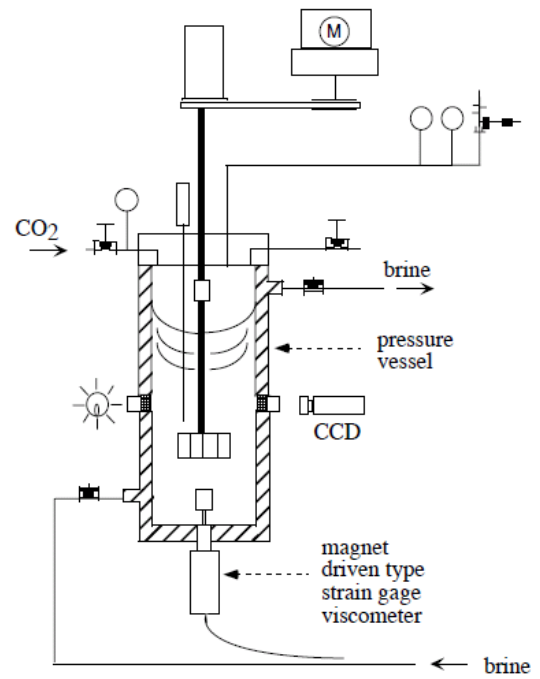


図 7 :

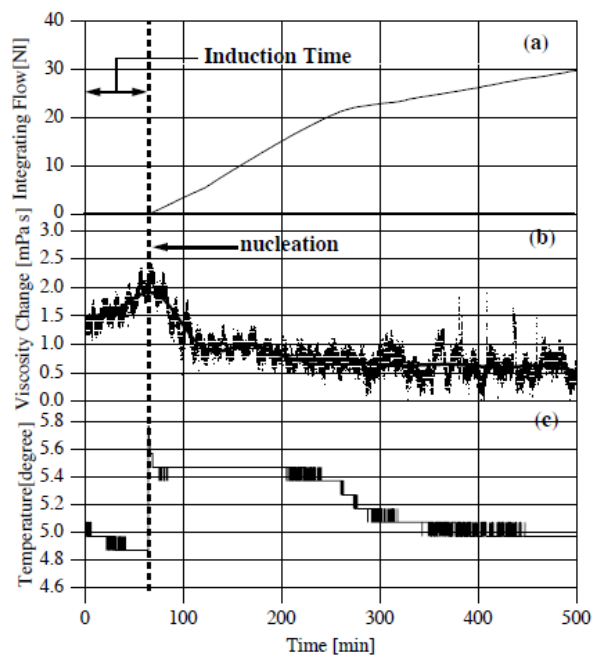


図 8 :