

レーザ光干渉法によるCO₂ハイドレートの膜厚計測

大阪支所 *山根 健次、小島 隆志、綾 威雄
筑波大学 安部 裕一、尾山ちさと、阿部 豊

1. はじめに

温暖化は発展途上国の石油消費量の急激な増加によって 20 世紀に予測された気温上昇率よりはるかに大きく、深刻化している。「京都議定書」も第 25 条に記される発効条件を満たすことが出来ない時期が続いたが、ロシアのプーチン大統領が京都議定書批准法案に署名したことにより、我が国やヨーロッパ諸国が待ち望んでいた同議定書が 2005 年 2 月 16 日に発効した。温室効果ガスの主要因である二酸化炭素(CO₂)の海洋への吸収速度は遅いものの、その量的吸収能力は桁外れに大きく、可採埋蔵量の全量を消費し尽くしても海水がCO₂で飽和することはない。このCO₂吸収源としての能力に着目して火力発電所等から放出されるCO₂を海洋に固定しようというアイデアが提案され、日米欧により種々の角度から研究開発が行われている。

2. ハイドレート膜厚測定の必要性

CO₂は、温度 10℃以下、圧力 4.5MPa 以上の条件では水とCO₂との間にCO₂クラスレート・ハイドレート（以下、ハイドレート）が膜状に形成される（海水の場合、12℃以下）。これはCO₂分子の周りに平均 5.75 個のH₂O分子が取り囲む籠型の多面体を形成した包接水和物であり、このハイドレート膜には液体CO₂の溶解を抑制する働きがある。しかしながら、ハイドレート膜の基本的物性については、未知の部分が残されており、CO₂海洋処理を実現のためには、これに関するデータを充実させることが必要不可欠と考えられている。

著者らはCO₂ハイドレートの物性に関する実験を行い、膜の強度について、Fig.1 に示すような解離温度近傍における強度異常を計測している⁽¹⁾。

この強度異常に関しては、いくつかのモデル

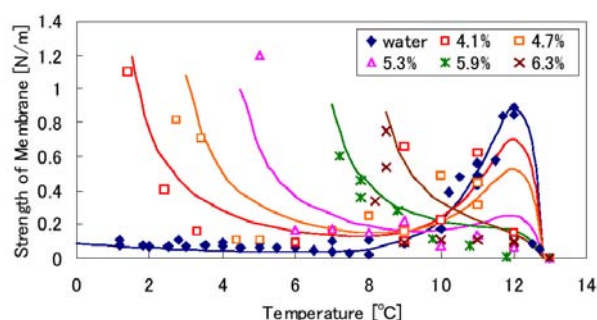


Fig.1 解離温度近傍における強度異常

が提案されているが^{(2)~(3)}、様々なパラメータ条件（水温、圧力）における膜の形状（厚さ、表面形状）に関するデータが不足しているため、その強度異常のメカニズムについての実験的な立証は未だなされていない。そこで本研究においては、ハイドレート膜の厚さ程度の波長を有するレーザ光を用いた光干渉法により光学的に直接計測することとし、そのために内部状態を可視観測できる高圧装置ならびに計測システムを製作した。

3. 実験装置

本実験ではレーザ光を用いた光干渉法を用い非接触でハイドレート膜厚を計測することとした。これは膜の上面と下面で反射した光により形成される光波長の腹（peak）および節（valley）を計測することから PV 法とも呼ばれている。

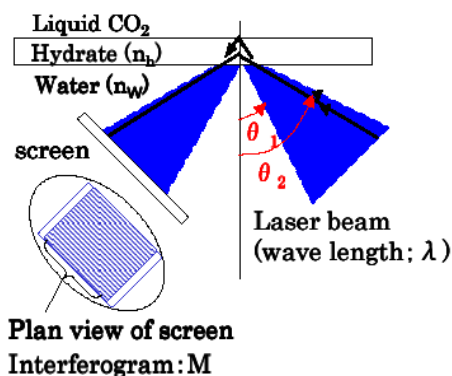


Fig.2 光干渉法原理図⁽⁴⁾

この方法はFig.2 示す様に、拡大したレーザー光を測定対象である膜面の上面に収斂させ、その反射光が入射角に応じて起きる光干渉により形成する干渉縞の本数から膜の厚さを算出するものである。入射角が θ_1 、 θ_2 の分布をもつレーザー光を用いた場合の干渉縞の本数と膜厚の関係は、以下の式により表すことができる。

$$\delta = \frac{\lambda M}{[\phi(\theta_1) - \phi(\theta_2)]}$$

$$\phi(\theta) = 2\sqrt{n_h^2 - n_w^2 \sin^2 \theta}$$

ただし、各パラメータは、 δ がハイドレート膜厚、 λ がレーザー波長、 M が干渉縞の本数、 n_h がハイドレートの屈折率、 n_w が水の屈折率を表す。いま、目指している実験条件に対応して、 $\lambda = 457\text{nm}$ 、 $\theta_1 = 31.9^\circ$ 、 $\theta_2 = 58.1^\circ$ 、 $n_h = 1.35$ 、 $n_w = 1.366$ として行った計算結果をFig.3に示す。予想される膜厚は、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度と推定されることから、計測される干渉縞の本数は数本程度であると予測される。

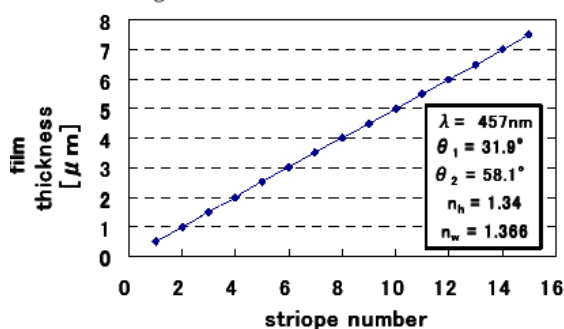


Fig.3 本実験装置の膜厚と干渉縞本数

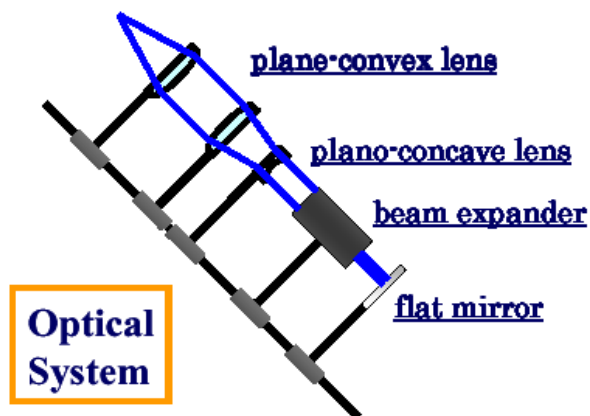


Fig.4 レーザ光学系とレーザー光路

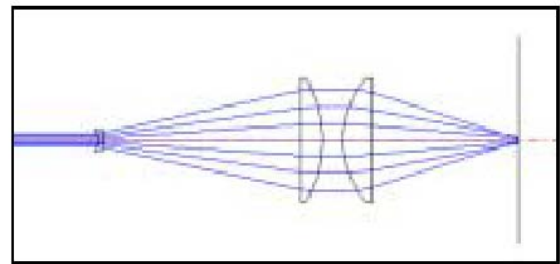


Fig.5 レーザ光路シミュレーション図

光学系の概要を Fig.4 に示す。光学系は①「Ar レーザ (波長 ; 457nm)」、②ビームエキスパンダー、誘多膜平面ミラー、平凹凸レンズ (材質 ; BK7) からなる「レンズ系」、③レンズを移動させる「アルミ光学ベンチ」によって構成される。まず、照射されたレーザー光をビームエキスパンダーによって約 10mm までビーム径を広げかつ平行光にする。その後、球面平凹レンズにより発散させ、球面平凸レンズにより約 68.85mm の平行光に拡大し、最後に、球面平凹レンズにより集光することで焦点位置を決定する。

レーザーの照射角を正確に設定することは重要であることから光路計算用シミュレーションソフトを用いて光学理論的な光路を計算し (Fig.5 参照)、それに一番合致する市販レンズを購入しレンズ系を構築した。レーザー光照射の操作としては、まず Ar レーザを起動しレーザーを出力する。その光を誘多膜平面ミラーに反射させ 45° の光にする。その後ビームエキスパンダー等を通過させ、ビーム径を 68.85mm まで拡大し、かつ平行光になるよう微調整を行う。拡大された平行光を、順に球面平凹レンズ (直径 ; 10mm 、焦点距離 ; -15mm)、球面平凸レンズ (直径 ; 60mm 、焦点距離 ; 120mm)、球面平凸レンズ (直径 ; 60mm 、焦点距離 ; 90mm) を透過させ焦点を結ばせる。レンズ系構築後、実際に、レーザーを照射し微調整を加えた結果、理想的な光路が実現されていることが確認された。

本実験において、 CO_2 ハイドレートの生成条件である、高压条件及び低温条件を制御する必要性がある。そのため、いかに高压を安全に扱い、またその中で低温を維持させるかという点に重点を置き装置を設計・製作した。実験装置はハイドレートを生成させる高压装置とハイドレート膜にレ

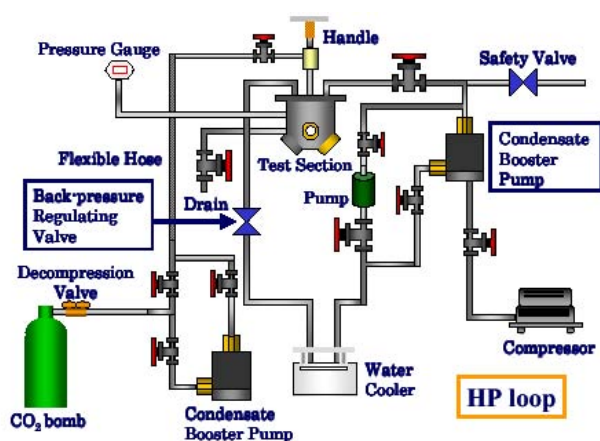


Fig.6 高圧装置系統図

ーザを照射する光学系とからなる。ハイドレート膜を生成させる高圧装置はFig.6 に示すとおり、①生成したハイドレートを観測する「テスト部(耐圧チャンバー、ガラス窓、光学ガラス窓)」、②耐圧の「バルブ・配管」、③チャンバー内部を昇圧させる「エア駆動式増圧ポンプ(以下、増圧ポンプ)」、④高圧になったチャンバー内に液体CO₂ を押し込む「液体CO₂ 注入用ポンプ」、⑤チャンバー内に水を満たす「マグネットポンプ」、⑥内部圧力を設定する「背圧弁」、⑦急激な昇圧が起こったときの安全を確保する「安全弁」、⑧内部に流し込む水を冷却する「冷却器」、⑨「CO₂ボンベ」、⑩チャンバー内部の温度及び圧力を計測する「計測系(圧力センサー、熱電対)」、⑪増圧ポンプ駆動用の「コンプレッサー」から成る。

Fig.8 に示すテスト部の高圧チャンバーは、前面のクリンポート(クリンガーゲージ社製)により、内部でハイドレートが生成される様子やレーザの照射位置などをデジタルビデオカメラにより観測および記録することができる。また、チャンバー右下についている光学ガラス(合成石英)により内部にレーザを照射でき、左下にあるクリンポートから反射光を採取することができる。そして、チャンバー上部につけられたハンドルを調整することで、チャンバー内部のビーカー位置、つまりハイドレートの生成される位置を上下に移動させることが可能である。

テストチャンバー部を昇圧させるポンプ(増圧ポンプ)は、空気圧駆動式で市販のコンプレッサーによって、一定の間隔で内部に水を押し込むこ

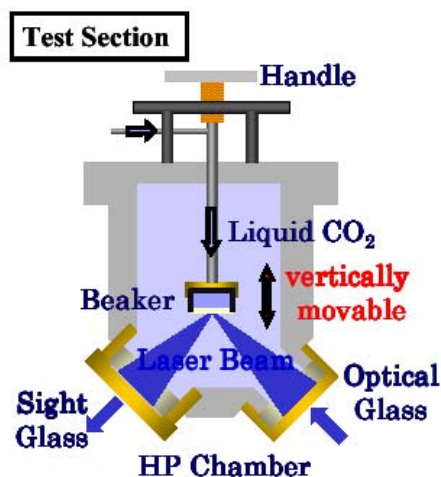


Fig.7 テスト高圧チャンバー部

むことができ、また空気圧の調節で吐出流量を変化させることができる。背圧弁は、チャンバー内部圧を一定に保つ機能と、設定圧を超えた場合の安全弁機能を併せ持つ。これら増圧ポンプと背圧弁を用いることで、チャンバー内部を所定の高圧に維持した状態で、テストチャンバー内に流れを起こすことができるため、液体CO₂の周辺に高濃度のCO₂溶解水が滞留することを防ぎ結果的にハイドレート膜厚さを安定的に保つことができる。

背圧弁はバネのネジ調節により最大圧力を細かく設定することが可能であり、また、安全弁としての機能は、チャンバー内を減圧する際に液体CO₂が急激に気化するのを防ぐ役割も持つ。

本装置には温調が可能なチラーが設置されており、テスト部に熱交換させた水を循環させ、熱電対で内部の温度を監視しながら、冷却器の温度調節を介して、チャンバー内の温度制御を行う。

4. 実験結果

圧力条件は5~10MPa で、温度条件は3 ~6℃で行った。その結果、ハイドレートの生成を確認することができた。Fig.8 に示す様に、この圧力条件範囲では、液体CO₂の密度が水より小さいため上側がハイドレート覆われた液体CO₂である。



Fig.8 ハイドレート被覆液体CO₂

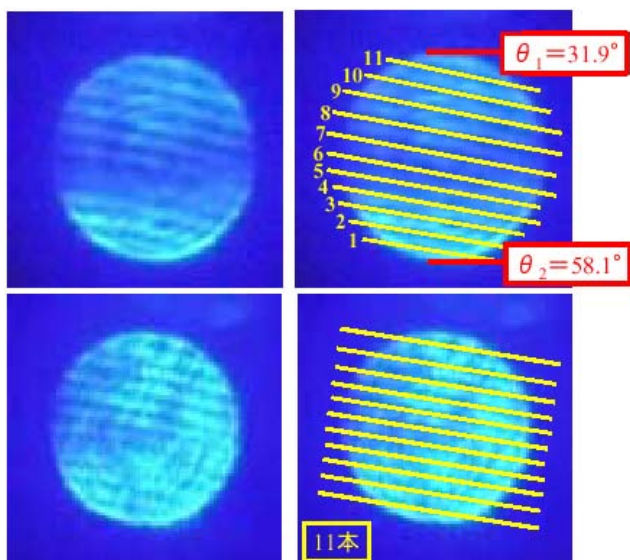


Fig. 9 干渉縞の観測結果 (6MPa , 276K)

Fig.9 はレーザ光を当てて得られた干渉縞画像の一例である。この実験画像は、各圧力条件を変化させて得られたビデオ動画の中より、鮮明に縞を観測できるものを選択したもので、この様な画像データより縞の本数から膜厚を検討した。縞の本数は 10 本のものと 11 本のものがあり、Fig.2 の関係より、本数が 10 本の時、膜厚さは $4.99\ \mu\text{m}$ であり、11 本の場合は $5.49\ \mu\text{m}$ となる。この結果に関し、著者らは、レーザ焦点のあたる微妙な位置の違いにより、10 本のとくと 11 本のとくが発生すると考えられることから、圧力が膜厚に与える影響は小さいと考えている。しかし、圧力 6MPa の結果では、縞本数が 10 本のものが見られなかったが、8MPa のものと 10MPa のものに 10 本のものが見られることから、圧力の増加に伴い徐々に厚さが薄くなる傾向が認められた。本実験の場合、6MPa 、276K の条件において、ハイドレート膜厚の値は $5.49\ \mu\text{m}$ であり、8MPa 、10MPa においては、 $4.99\ \mu\text{m}$ と $5.49\ \mu\text{m}$ の間に真の値があるものと考えられる。他の方法で測った田部ら⁽⁵⁾の実験による膜厚（流速 2.5cm/s の水流下の圧力 30.4MPa 、温度 279.9K ）において、 $0.43\ \mu\text{m}$ と推量されている。この結果からも、圧力増加によって、膜厚が薄くなることが推定される。しかし、これらの考察内容を立証するためには、引き続き膜厚計測実験を行い、温度と圧力についての多くの組み合わせに対してハイドレート

膜厚データを取得し、膜周辺の水流速等の要因も含め、詳細に検討する必要がある。

5. まとめ

CO₂ハイドレート膜の厚さを非接触計測するため、10MPa の耐圧を有する実験装置を製作し、光学的手法を用いたハイドレート膜厚計測を行い、以下の結果を得た。

- ①耐圧 10MPa の装置を製作し、高压条件下で CO₂ハイドレートを生成させることができるなど、所定の作動が可能であることを確認した。
- ②ハイドレート膜厚のような極めて薄い膜厚が測定可能な光学系を光路シミュレートし、所定の光路が得られることを確認した。
- ③圧力が高いというリスクから敬遠されていた CO₂ハイドレート膜の非接触光学的手法による測定を現実的に有用な精度で初めて達成した。
- ④CO₂ハイドレート膜厚計測を行った結果、内部温度 276K 、圧力 6 、8 、10MPa において CO₂ハイドレートの厚さが、約 $5\ \mu\text{m}$ 程度の厚さである可能性が示唆された。

参考文献

- (1) Yamane, K. et al., Strength Abnormality of CO₂ Hydrate Membrane just below Dissociation Temperature, Greenhouse Gas Control Technol., Elsevier Science; pp.1069-1071, 1999.
- (2) 山本敬之, 阿部豊, 他, CO₂ハイドレート膜の力学的特性評価". 2003 年度日本機械学会年講演論文集, Vol.III, 2358, pp.367-368, 2003.
- (3) Aya, I., Discussions on the Dynamic and Static Conditions in Hydrate Formation; 2nd Workshop of the Int. Committee on Gas Hydrates R&D, 2002.
- (4) 尾山ちさと, 深海条件下における CO₂ ハイドレート膜の生成特性に関する研究, 筑波大学理工学研究科修士論文, 2004.
- (5) 田部豊, 他, CO₂ ハイドレート膜の伝播速度及び膜厚の測定, 第 35 回日本伝熱シンポジウム公演論文集, pp.739-740, 1998.