

# pH 変化とレーザー吸収を利用した液体中への CO<sub>2</sub> 溶解過程の 3 次元 CT 計測

学籍番号 80123561 森 茂之 指導教員 前田 昌信 教授

## 1. 緒言

物質移動現象の解明には、その局所的な濃度拡散を実験的に解析する手法の確立が重要である。本研究では、気液界面での CO<sub>2</sub> ガス溶解過程の解析を目的とした計測法の開発を行った。CO<sub>2</sub> 溶解過程の把握には時間空間的な濃度変動を高感度に計測する手法が不可欠である。また物質移動現象は本質的に 3 次元であるため、溶解量変化を捉えるためにも 3 次元空間での濃度分布の把握が必要となる。

本研究では、高精度な濃度同定が可能なレーザー吸収と、物質内部の物質分布が得られる CT 法を用いて、CO<sub>2</sub> 溶解過程の 3 次元濃度分布計測法を開発し、気液界面から CO<sub>2</sub> が自然に溶解していく現象の解析を行った。

## 2. 計測原理

### 2.1 レーザ吸収による CO<sub>2</sub> 溶解過程計測

物質がある波長の光を吸収する場合、物質を通過する光の強度は Lambert-Beer 則に従い指数関数的に減衰するが、Fluorescein や Phenol Red 等の pH 試薬では pH によって吸収波長帯や減衰の度合いを示す吸光度が異なる<sup>[1]</sup>。ここではこの吸収スペクトルの計測実験から、CO<sub>2</sub> 溶解過程計測に適した試薬の検討をした結果、Phenol Red が pH5~8 付近で Nd:YAG Laser に対し 吸収域を持つことから適していることがわかった。図 1 に Nd:YAG Laser(532nm)を光源として用いたときの pH による吸光度変化を計測した結果を示した。光路長は 2.0mm、水溶液の濃度は  $0.27 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  とした。溶液の濃度を一定とすれば各波長での吸光度を知ることによって pH 測定が可能である。この結果から pH と吸光度の関係式<sup>[2]</sup>を式(1)のように求めた。

$$\text{pH} = 7.7 + \log \left( \frac{A - 0.020}{1.527 - A} \right) \quad (1)$$

ここでは、CO<sub>2</sub> 溶解に伴う水中の pH 分布変動を捉えることで、溶解過程を検出し、水中の CO<sub>2</sub> 濃度を求める。CO<sub>2</sub> 溶解に伴う水中での化学平衡の式から本 pH 計測範囲では pH と CO<sub>2</sub> 溶解濃度との関係式は式(2)のように求められる。

$$[\text{CO}_2] = 10^{(pK_a - 2 \times \text{pH})}, \quad pK_a = 6.67 \quad (2)$$

### 2.2 CT 法

CT 法による計測では、流れ場の軸対称性など、物理量の空間分布形状について仮定が成立する場合を除き多方向の投影を観測する必要がある。この操作が計測の時間分解能向上の著しい妨げとなっていた。そこで、複数の投影光学装置を用い、同時刻に多投影を得る方式が考えられる。この場合は装置の空間的な制約から投影数を大幅に減少させなければならない。そこで少数の投影からでも再構成が可能な代数的手法(ART)<sup>[3]</sup>を用いた。

C を未知の濃度分布、p を計測により得られた投影とし、計算の手順を次に示す。

1. すべての画素に初期値 C<sup>0</sup> を設定する。
2. 計算機上での投影操作により、第 q 回目の濃度の推定値 C<sup>q</sup> から仮の投影 p<sup>q</sup> を得る。
3. p<sup>q</sup> と真の p を比較し、新たな推定値 C<sup>q+1</sup> を得る。
4. p と p<sup>q</sup> の残差が一定値以下になるまで 2,3 を繰り返す。この際、濃度は非負値であるという物理的根拠の明確な条

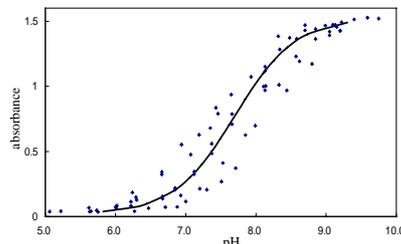


Fig1. Relationship between pH and absorbance of Phenol Red.

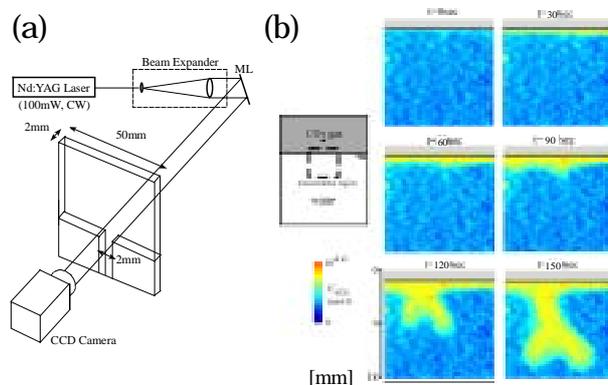


Fig2. Verification experiment of CO<sub>2</sub> dissolution measurement.

件を反映させ、解の収束性を保った。この再構成に起因する誤差を数値シミュレーションにて算出した結果、最低 4 方向の投影で残差は 5% 以内であることを確認した。

## 3. 2 次元溶解場における本計測法の検証実験

図 2(a)に示した 2 次元流動場を用いて、本計測法の検証実験を行った。光源は波長 532nm、出力 100mW の連続発振 Nd:YAG Laser を用い、直径 55mm の平行光として計測体積を通過させ、その投影像を CCD カメラ(1018×1008pixel)で連続的に撮影した。計測対象は図 2(b)に示すとおり、 $0.33 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  の Phenol Red を含んだ pH7.8 の水溶液を流動場に満たし、その上部に CO<sub>2</sub> 気体を充満させた際の、界面での CO<sub>2</sub> 溶解現象とした。CO<sub>2</sub> 濃度分布の時間変化の計測結果を図 2(b)に示した。はじめは界面近くで分子拡散により溶解していくが、90 秒以降は CO<sub>2</sub> 溶解に伴う密度差により不安定状態となり、重力方向へ大きく拡散していく様子が捉えられた。

## 4. CO<sub>2</sub> 溶解過程の CO<sub>2</sub> 濃度・速度同時計測

前章の結果から CO<sub>2</sub> 溶解過程における溶解構造の時間的変化が示唆されたため、このときの流動場の変化を同時に計測することで、この現象の解析を行うこととした。このためレーザー吸収を用いた本計測法と蛍光粒子を用いた Fluorescence PIV による CO<sub>2</sub> 溶解過程の濃度・速度同時計測法の開発を行い、装置図を図 3 に示した。トレーサ粒子として Rhodamine-B と Methyl Methacrylate をあわせた蛍光粒子を用い、光源には Nd:YAG Laser (pulse, 波長 532nm, 出力 30mJ)を用いた。

図 4 に計測結果を示した。はじめは分子拡散により溶解していくため、流動場は静止したままである。40 秒付近で密度

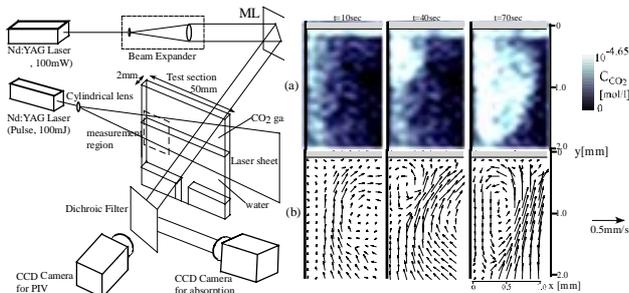


Fig3. Experimental Setup for simultaneous measurement.

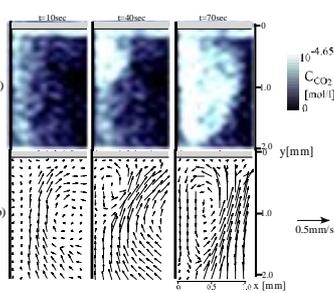


Fig4. (a) CO<sub>2</sub> concentration. (b) Velocity induced by dissolution.

差に起因する沈み込みが生じると、それに伴い下降する流れが発生することがわかった。70秒では渦を巻くように流動しながらCO<sub>2</sub>溶解が進むことが示された。これによりCO<sub>2</sub>溶解に伴う密度差により自然対流が発生し、この対流によってCO<sub>2</sub>溶解が急激に進んでいくことが、こうした濃度と速度の動的な相互関係から解析された。

### 5. CO<sub>2</sub>溶解過程の3次元CT計測

図5に4方向投影での投影光学系を示した。光源には出力5Wの連続発振Nd:YAG Laserを用い、ビームエキスパンダで直径30mmの平行光とした後、等角45度ずつの角度から測定体積に照射した。通過した光は一枚の拡散板上に集めて投影し、画素数2047×2045のCCDカメラにて1秒間隔で撮像した。計測対象は図6のように、一辺40mmの正八角柱の容器に0.3×10<sup>-3</sup>mol/lのPhenol Redを含んだpH7.8の水溶液を満たし、その上方の内径3mmの円形ノズルから静かにCO<sub>2</sub>ガスを水面へ噴出させた時の、水面からの溶解現象とした。測定体積は30×30×30mmとし、撮像した4つの投影画像からART法を用いて3次元分布に再構成を行った。

この結果、CO<sub>2</sub>溶解における3次元溶解構造が図7のように捉えられた。初期は水面に沿って2次的に分子拡散により溶解していく。その後CO<sub>2</sub>溶解による密度差により自然対流が発生し、3次的に対流していく様子が捉えられた。図8には計測対象内のCO<sub>2</sub>溶解総量の経時変化を示した。自然対流の発生した35秒付近を境にCO<sub>2</sub>溶解速度が増加していることがわかった。これは4章で計測された自然対流の速度分布から、界面の液体が自然対流による下降流に誘引されて攪拌が起こり、界面での濃度差の更新が起るため、CO<sub>2</sub>溶解が促進されるものと考えられる。図9に示した水面と平行な断面と直交する断面でのCO<sub>2</sub>濃度分布の時間変化からも、自然対流が生じることで界面の濃度分布は減少し、高い濃度の流体が自然対流の先端で下降していく様子が確認された。

### 5. 結言

気液界面で静止流体中へCO<sub>2</sub>が溶解していく過程を空間的、時間的に定量的測定を行うため、レーザ吸収とCT法を用いた3次元計測法の開発を行った。

溶解したCO<sub>2</sub>の3次元濃度分布を捉えた結果、初期には分子拡散で界面付近にCO<sub>2</sub>溶解が進み、その後CO<sub>2</sub>溶解により生じる周囲流体との密度差によって自然対流が発生することが計測された。この自然対流により水中へのCO<sub>2</sub>溶解速度が増加することが定量的に示された。これは、自然対流に誘引されて気液界面のCO<sub>2</sub>濃度差が更新されるためであることが断面濃度分布から確認された。

### 参考文献

[1] J. Coppeta, C.Rogers, Exp. In Fluids, 25, 1-16, 1998

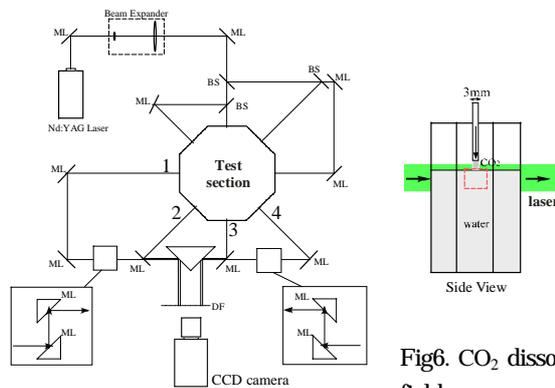


Fig5. Optical arrangement for CT.

Fig6. CO<sub>2</sub> dissolution field.

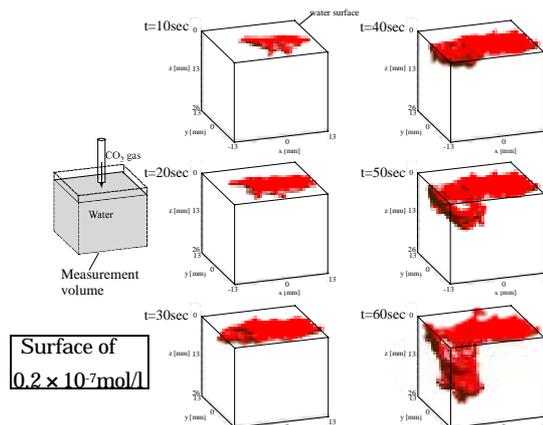


Fig7. Three dimensional CO<sub>2</sub> dissolution process .

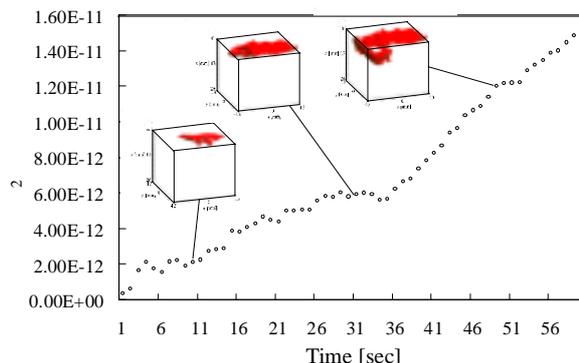


Fig8. Total amount of dissolved CO<sub>2</sub> concentration.

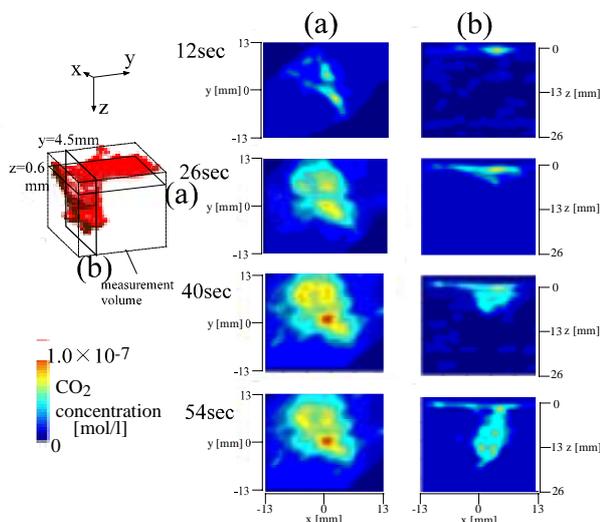


Fig9. Cross-sectional CO<sub>2</sub> concentration distribution.

[2] Gillian L., Robert-Baldo et al, Anal. Chem, 57, 2564-2567, 1985

[3] R.Gordon, IEEE Trans. On Nucl. Sci., NS-21, 1974