

沈殿反応を伴う界面流体力学研究の創成

鈴木 龍 汰*

Establishing the Reactive Interfacial Flow with Production of Precipitation

Ryuta X. SUZUKI*

Controlling precipitation reactions is a technique used in various fields. In oil recovery, for example, we inject some solutions, which react with some components in crude oil and produce precipitation, to recover crude oil efficiently. In that situation, CO_2 is also injected to recover the oil and to be stored, and the CO_2 can react with Ca^{2+} ion in aquifer, resulting in precipitation. In this study, the mechanism of precipitation reaction between two fluids is focused on, especially so-called chemical garden pattern. Chemical gardens are three-dimensional (3D) structures that form through precipitation reactions between a metal salt and sodium silicate solution. Recently, two-dimensional (2D) chemical gardens, also called confined chemical gardens, have been studied. In this study, the confined chemical gardens are performed as examples of the reactive interfacial flow with production of precipitation. Then, structure patterns can be related to the interfacial rheology (like interfacial viscosity and/or interfacial elasticity) under large deformation. These findings quantitatively support Haudin *et al.*'s (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 12804 (2015)) hypothesis and reveal that the viscoelastic properties under large deformations govern pattern selection in confined chemical gardens. Based on these results, a mechanism for pattern selection is proposed, highlighting the critical role of viscoelastic properties in this flow-driven phenomenon.

1. 背景と目的

沈殿反応を伴う流動現象の研究は重要である。例えば、地球温暖化対策の1つとして CO_2 を地中に貯留するプロセスに注目が集まっている。 CO_2 は地中で炭酸イオンになり水に溶解する。炭酸イオンは金属イオンと結合して沈殿し鉱物化することがある。このように、地球温暖化対策の1つとして CO_2 を地下に貯留する方法が検討されているが、地下で CO_2 がどのような挙動を示すかなどのダイナミクスを予想することは困難である。 CO_2 地下貯留における手法は、図1のように、構造的・層序的トラッピング、残留 CO_2 トラッピング、溶解トラッピング、鉱物トラッピングの4つあり¹⁾、鉱物トラッピングが大気に漏洩することが少ない最も安全性の高い手法とされている。鉱物トラッピングとは、 CO_2 と地中の金属イオンを反応させ沈殿・鉱物化させて固定する手法である。こうした応用が考えられるが、沈殿反応を伴う流動現象に関する研究は少ない。少ない研究の中でも沈殿反応により現れる流動パターンに着目したものはあるが、そのメカニズムはいまだ解明されていない。たとえばHaudinら²⁻⁴⁾は沈殿反応を伴う流動実験をしており、金属種や流量の影響で様々な構造物・流動パターンになることを示した。また、Schuszterら^{5,6)}は炭酸カルシウムが生成する化学反応を伴う流動実験を研究しているが、流動パターンの濃度の関係を定性的に明らかにしたものである。ところが定量的な解析やメカニズムに関しての報告例はない。

このような背景から、地下形状のような多孔質媒質中での化学反応（特に、沈殿反応）を伴う流体の流れを研究することは非常に重要である。そこで反応で生成される沈殿物の粘性・弾性特性が流動パターンに影響を与えており、流動の大きさも沈殿反応に影響を与えていると考えた。つまり、沈殿反応と流動の関係性を調査し明らかにすることができれば、ダイナミクスを予測できるのではないかと考えた。このような考えから本研究では、多孔質媒質などの流動条件において沈殿反応がダイナミクスに与える影響と流動条件が沈殿反応に与える影響を解明することを目的とする。

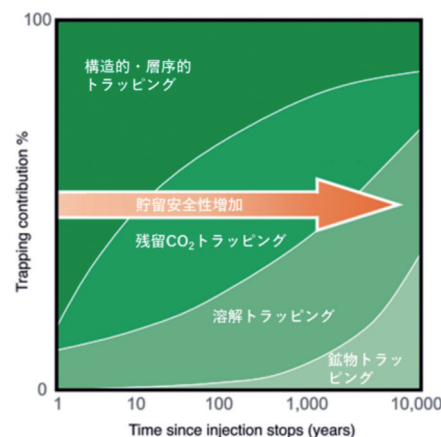


図1 CO_2 トラッピングの種類と安全性¹⁾上に行くほどトラッピングの貢献度が大きく、右に行くほどトラップできる年数が大きくなっている。つまり、鉱物トラッピングが、 CO_2 を地中に貯留する方法の中で最も安全性が高い手法である ([1]から著者が改訂した)。

2. 実験方法

実験はHele-Shawセルを使用して行った(図2)。被置換流体として3.1 Mのケイ酸ナトリウム水溶液を使用した。この溶液に対して、次の4種類の金属塩溶液を注入した(硫酸銅(II)水溶液, 硫酸ニッケル水溶液, 塩化コバルト水溶液, 塩化カルシウム水溶液)。例として, 硫酸ニッケル水溶液の濃度を以下のように変えて実験を行った。注入速度は0.033 mL/sに設定した。

界面粘弾性の測定にはARES-G2というレオメータを使用し, ダブルウォールリングセンサーを用いた。測定はSmall amplitude oscillatory shear (SAOS) 測定とLarge amplitude oscillatory shear (LAOS) 測定を行った。SAOS測定として, Time sweep測定, frequency sweep測定, strain sweep測定を行った。ケイ酸ナトリウム水溶液を測定容器にセットし, その後180秒後に金属塩溶液を注入して粘弾性の変化を測定, その後のLAOS測定では, 非線形粘弾性応答を調査するために大振幅振動せん断(LAOS)測定を行い, この測定では大きなひずみ範囲での粘弾性特性を評価した。

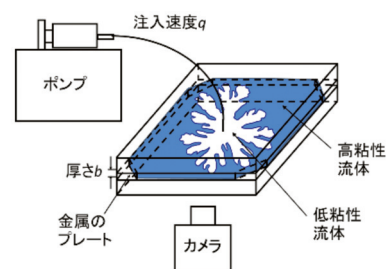


図2 Hele-Shawセル内に形成されるVF高粘性液体を満たしたセル(小さい距離離れた二枚の平行平板間の隙間, 多孔質媒質の最も単純な二次元モデルである)に低粘性液体を注入すると, それらの界面または境界は円形に広がらず, 指状の形状となる。

3. 結果

ケイ酸ナトリウム溶液に様々な金属種の水溶液を注入して得た結果を図3に示す。花が咲いたように界面が半径方向に様々なパターンを作りながら現れるFlowersや, いくつかの突起物が円を描くように発展していくSpirals, いくつかの突起物が半径方向に線状に広がるFilamentsのように様々な構造物が見られる。これらのパターンを, 中心からの移動量という観点から $r \propto t^a$ でフィッティングすると指数 a の値によってパターンを分けることができた。すなわち a が0.5ではFlowers, $0.5 < a < 0.6$ ではSpirals, $a > 0.8$ ではFilamentsであることが判明した。また, 界面レオロジーのLAOS測定の結果から, ひずみ最大弾性率($G'_{s,L}$) (界面における弾性の大きさの指標)を算出した。パターンの指標である a の値と界面での生成物の物性値, 特に弾性の大きさにあたる $G'_{s,L}$ をまとめると図4のようになる。この結果から, a と $G'_{s,L}$ には正の相関関係があることがわかり, 沈殿物のパターンとその物性値には関係があることが示唆された。

4. 結論

本研究では擬二次元での沈殿反応により生成される構造物のパターンとその物性値の関係を明らかにする実験を実施した。その結果, パターンと物性値の中でも弾性の大きさが重要な関係もつことが明らかになった。すなわち, 沈殿反応においてはその弾性の大きさと構造物によるパターンに相関関係があることがわかった。

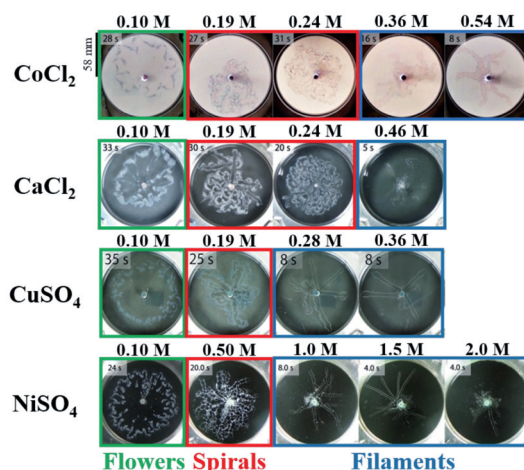


図3 ケミカルガーデンパターン。

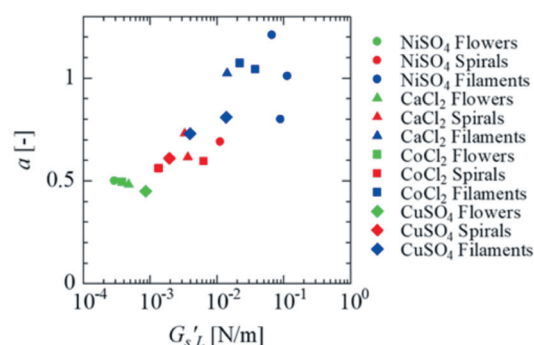


図4 パターンと界面弾性の関係。

REFERENCES

- 1) IPCC, *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage* (2015).
- 2) F. Haudin, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. United State Am.*, **111** (2014) 17363-17367.
- 3) F. Haudin, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 12804-12811.
- 4) F. Haudin, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 15067-15076.
- 5) G. Schuszter, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 25592-25600.
- 6) G. Schuszter, *et al.*, *Env. Sci. Tech. Lett.*, **3** (2016) 156-159.