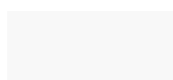


CO₂ハイドレート膜の生成・成長挙動の研究

2018年 3月

馬 驍



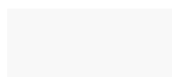
CO₂ハイドレート膜の生成・成長挙動の研究

馬 驍

システム情報工学研究科

筑波大学

2018年 3月



概 要

気候変動に関する政府間パネル第5次報告書によれば、地球温暖化の発生は疑う余地がなく、その主たる要因とされている人為起因の二酸化炭素（CO₂）を大気中に排出する前に回収・隔離する技術の実用化が喫緊の課題である^[3]。CO₂の隔離は、地中に貯留する方法や、海洋に貯留する方法など、様々な手法が提案されている。その中で Bergman^[13]らは、海洋を利用した貯留法は地中を利用した貯留法に比べ、1万倍程度のCO₂貯留能力を有していることを報告した。ここで、海底窪地や海底下の帯水層内にCO₂を圧入して貯留する手法において、CO₂ハイドレートと呼ばれる水和物が生成する。CO₂ハイドレートは貯留したCO₂の海水中への漏洩抑制効果がある一方で、CO₂圧入時にハイドレートが生成した場合には流路閉塞を引き起こすと考えられている。さらに海洋貯留には、貯留可能なCO₂量や貯留安定性を推定することが必要であり、CO₂ハイドレートが生成および成長する過程の挙動の解明が不可欠である。

本研究では、CO₂ハイドレートの生成・成長挙動の解明を目的とする。第2章ではまず、膜状のCO₂ハイドレートを実際に生成し、その厚さを計測する。膜厚に影響を及ぼすと考えられる温度、周囲流速を変化させて計測することで、膜厚と周囲環境の相関を明らかにする。また、膜厚の時系列変化についても計測を行い、膜の成長過程について詳細に記録し、ハイドレート膜が発現する過程を「生成」と「成長」に分類した。第3章では、高圧条件におけるCO₂の水中への溶解挙動を観測する為に、内部可視化可能な高耐圧装置を用いてCO₂ハイドレート生成条件におけるCO₂の水への拡散挙動について可視化観測を行った。第4章では水-CO₂界面のハイドレート膜生成時の膜厚、第5章では水-CO₂界面に存在するハイドレート膜の時間変化について、それぞれ物質輸送に基づいたマクロスケールの膜厚予測モデルを構築した。第6章では、膜内部の分子拡散を明らかにするために分子動力学計算を導入し、第5章で構築したモデルの補完を試みた。マクロスケールの予測モデルと、実験による計測が困難であるナノスケールの分子計算を組み合わせ、第2章で計測した結果の予測を試みた。第7章では、実海域を想定したCO₂貯留について数万年スケールの貯留予測を行った。第8章に、これまでに得られた結言をまとめた。

目次

第1章 緒言	1
1.1. 研究背景	1
1.1.1. 地球温暖化と CO ₂ 回収貯留技術	1
1.1.2. 海洋を利用した CO ₂ 貯留技術	6
1.2. ハイドレートに関する従来研究	8
1.2.1. CO ₂ ハイドレートの物性	8
1.2.2. CO ₂ ハイドレートの特徴	11
1.2.3. ハイドレートの膜厚計測	14
1.2.4. 分子計算を用いたハイドレート膜内の計算	22
1.3. 研究目的	23
第2章 CO ₂ ハイドレート膜厚の計測	24
2.1. 薄膜計測に用いる実験装置	24
2.2. 光学系装置	27
2.2.1. レーザー光干渉法を用いた薄膜厚計測原理	27
2.2.1. 光学系装置	28
2.3. 透明フィルムを用いた薄膜計測の校正実験	31
2.3.1. 校正実験方法	31
2.3.2. 膜厚算出手順	31
2.3.1. レーザー光干渉法を用いた計測結果と計測精度	31
2.4. CO ₂ ハイドレート膜の生成実験	35
2.4.1. 実験方法と実験手順	35
2.4.1. CO ₂ ハイドレートの生成段階と成長段階の定義	36
2.5. ハイドレート膜生成時の膜厚計測結果	39
2.6. ハイドレート膜生成後の膜厚計測結果	39
2.7. 第2章のまとめ	42
第3章 高圧条件下における液体 CO ₂ の溶解 可視化観測	43
3.1. 高耐圧フル可視化装置	43
3.2. 可視化実験手順および実験条件	47
3.2.1. 液体 CO ₂ 溶解可視化観測実験条件	47
3.2.2. 温度条件と圧力条件の設定方法	47
3.2.3. pH 指示薬の検討	49
3.3. 可視化実験装置を用いた予備実験	50

3.3.1.	メチルレッドを用いた CO_2 の溶解に伴う可視化結果	50
3.3.2.	CO_2 ハイドレートの生成判定	50
3.3.3.	画像処理方法と手順	53
3.4.	高圧条件下での CO_2 溶解可視化実験	59
3.4.1.	各相の体積変化	59
3.4.2.	水中における CO_2 濃度	61
3.4.3.	CO_2 物質移動係数の推定	63
3.4.4.	CO_2 溶解度の推定	63
3.5.	長時間の CO_2 溶解可視化観測実験	65
3.5.1.	液体 CO_2 相における色相変化と予測	65
3.6.	第3章のまとめ	70
第4章	CO_2 ハイドレート膜の生成予測モデル	71
4.1.	ハイドレート膜生成前後における CO_2 溶解度変化	71
4.2.	水中における CO_2 濃度分布の予測	74
4.2.1.	界面更新モデルの検討	74
4.2.2.	水中における CO_2 濃度分布の算出	74
4.2.3.	CO_2 ハイドレート析出領域の検討	76
4.3.	生成時膜厚予測モデルに用いる物理パラメータの算出	78
4.3.1.	水- CO_2 界面における CO_2 濃度	78
4.3.2.	水中における CO_2 拡散係数の導出	81
4.3.3.	水中における CO_2 物質移動係数の計算	83
4.3.4.	CO_2 濃度境界層厚さの定義	84
4.4.	CO_2 ハイドレート生成時膜厚予測モデルを用いた 膜厚予測	87
4.4.1.	流れがない条件における膜厚予測	87
4.4.2.	流れがある条件における膜厚予測	87
4.5.	第4章のまとめ	89
第5章	CO_2 ハイドレート膜の成長予測モデル	90
5.1.	CO_2 ハイドレート膜周囲の新規ハイドレート生成と CO_2 ハイドレートの分解	90
5.2.	膜成長予測モデル構築時における仮定	92
5.3.	膜成長予測に用いる物理パラメータの算出	94
5.3.1.	水分子がハイドレート膜を通過する条件	95
5.3.1.	CO_2 分子がハイドレート膜を通過する条件	96
5.4.	ハイドレート膜内における分子拡散係数の推定	102
5.5.	CO_2 ハイドレート成長時膜厚予測モデルを用いた 膜厚時系列変化の予測	104
5.5.1.	流れがない条件における計算結果	104

5.5.2.	流れがある条件における計算結果.....	108
5.6.	第5章のまとめ.....	114
第6章	分子動力学計算を用いたハイドレート 膜内部分子拡散挙動の検討.....	115
6.1.	分子動力学計算の目的.....	115
6.2.	分子動力学計算の流れ.....	116
6.2.1.	構成方程式.....	116
6.2.2.	分子動力学計算のフローチャートと設定条件.....	117
6.2.3.	水分子を用いた分子動力学計算の予備計算と計測結果の比較.....	119
6.3.	CO ₂ ハイドレート構造の構築.....	122
6.4.	CO ₂ ハイドレートを模擬した体系を用いた予備計算.....	124
6.4.1.	予備計算における計算体系と計算条件.....	124
6.4.2.	CO ₂ ハイドレートを模擬した体系における予備計算結果.....	127
6.4.3.	CO ₂ ハイドレート構造安定性の温度依存性.....	132
6.5.	CO ₂ ハイドレート内の分子拡散挙動と構造内分子欠陥 の関係.....	137
6.5.1.	計算条件と分子欠陥の設定方法.....	137
6.5.2.	分子欠損を有する条件のハイドレート内分子動力学計算結果.....	140
6.5.3.	分子欠損を有する条件の水分子拡散係数と CO ₂ 分子拡散係数の相関.....	144
6.5.4.	分子動力学計算により算出した分子拡散係数を用いた膜成長予測.....	147
6.6.	CO ₂ ハイドレート内における分子欠損の影響.....	150
6.6.1.	CO ₂ ハイドレート構造内にナノポーラスを有する条件.....	150
6.6.2.	6 × 6 × 6 unit cells における CO ₂ ハイドレート構造内に分子欠損を有する計算結果.....	151
6.6.3.	ナノポーラスを有する条件のハイドレート内分子挙動.....	155
6.6.4.	ハイドレート構造の崩壊挙動とその条件.....	162
6.6.5.	CO ₂ ハイドレート構造内における分子欠損と分子拡散係数の相関.....	164
6.7.	第6章のまとめ.....	166
第7章	実海域を想定した CO ₂ の貯留予測.....	167
第8章	結言.....	170
謝辞	172
発表論文	174
学術雑誌で発表した論文.....	174	
国際学会で発表した査読付き論文.....	174	
国際学会で発表した査読無し論文.....	174	
参考文献	175

表目次

表 6-1	水分子のみを用いたハイドレート構造を模擬した MD 計算条件	122
表 6-2	各 H ₂ O 分子ポテンシャルの構造とその値	125
表 6-3	ハイドレート構造を模擬した分子動力学計算に用いた計算条件	126
表 6-4	ハイドレート構造と温度依存性についての計算条件	133
表 6-5	CO ₂ ハイドレート構造内に分子欠損を有する条件における MD 計算条件	139
表 6-6	分子欠損を有する CO ₂ ハイドレート構造の MD 計算条件	153

図目次

図 1-1	日本における 2015 年度温室効果ガスの排出量 ^[2]	3
図 1-2	日本国における温室効果ガスの排出推移 ^[2]	3
図 1-3	2015 年度における日本国の温室効果ガス排出要因 ^[2]	4
図 1-4	CCS 技術の概要図 ^[7]	4
図 1-5	世界各国で実施されている CCS プロジェクト ^[6]	5
図 1-6	日本における海底下を利用した CCS の実用試験 ^[15]	7
図 1-7	海底下貯留の概要図 ^[15]	7
図 1-8	CO ₂ の相図 ^[17]	9
図 1-9	CO ₂ -H ₂ O の相図 ^{[18][19][20]}	9
図 1-10	海水と CO ₂ の密度変化 ^[21]	10
図 1-11	CO ₂ 密度と海の深度の関係 ^[22]	10
図 1-12	純水に対する CO ₂ 飽和濃度の関係 ^[23]	11
図 1-13	ハイドレートのキャビティ ^[24]	13
図 1-14	ハイドレートの単位セル ^[24]	13
図 1-15	s-I 型ハイドレートの分子構造 ^[24]	13
図 1-16	MRI を用いた CO ₂ ハイドレート膜の時系列変化の計測 ^[32]	17
図 1-17	CO ₂ ハイドレート膜の温度の影響 ^[36]	17
図 1-18	CO ₂ ハイドレート膜の時間経過の影響 ^[37]	18
図 1-19	CO ₂ ハイドレート膜の時間経過の影響 ^[35]	18
図 1-20	HCFC-141b ハイドレート膜の時系列経過 ^[38]	19
図 1-21	HCFC-141b ハイドレートと周囲の流速の関係 ^[39]	19
図 1-22	シクロペンタンハイドレート膜の膜厚とサブクール度の関係 ^[40]	20
図 1-23	メタンハイドレート膜厚とサブクール度の関係 ^[40]	20
図 1-24	シクロペンタンハイドレート膜の膜厚と時系列変化の関係 ^[40]	21
図 1-25	メタンハイドレート膜の膜厚と時系列変化の関係 ^[40]	21
図 2-1	実験装置全体の概略図	26
図 2-2	テスト部の概略図	26
図 2-3	薄膜を通過するレーザー光の光路	29
図 2-4	集束光と薄膜の関係	29
図 2-5	薄膜と集束光によって生じる干渉縞	30
図 2-6	光学系装置の概略図	30
図 2-7	マイクروسコープを用いたポリ塩化ビニルフィルムの厚さ計測	32

図 2-8	干渉縞を用いた画像処理手順	33
図 2-9	レーザー光干渉法を用いて計測した各薄膜の干渉縞と縞中央の輝度分布	33
図 2-10	キャリブレーションシートと輝度分布	34
図 2-11	透明フィルムを用いたレーザー光干渉法による計測精度	34
図 2-12	ハイドレート生成実験における実験手順	36
図 2-13	ハイドレート膜生成時における界面の挙動：6 MPa, 6.3 °C	37
図 2-14	CO ₂ ハイドレート膜生成後に生じる皺の時系列変化	37
図 2-15	ハイドレート膜の生成と成長段階の定義概略図	38
図 2-16	CO ₂ ハイドレート膜厚と温度の関係	40
図 2-17	CO ₂ ハイドレート膜厚と周囲流速の関係	40
図 2-18	流れがない条件における CO ₂ ハイドレート膜厚の時間変化	41
図 2-19	流れがある条件における CO ₂ ハイドレート膜厚の時間変化	41
図 3-1	CO ₂ 溶解実験装置全体の概略図	45
図 3-2	CO ₂ 溶解実験におけるテスト部内の様子とカメラの位置関係	45
図 3-3	CO ₂ 溶解実験で使用したアクリルブロック	46
図 3-4	CO ₂ 溶解実験で使用したテスト部全体の概要図	46
図 3-5	CO ₂ の相図と溶解可視化実験を行う実験表。図内において黒い曲線が CO ₂ の 蒸気圧曲線を示す。	48
図 3-6	CO ₂ 溶解実験の手順概略図	48
図 3-7	CO ₂ 溶解可視化実験で使用する pH 指示薬の検討	49
図 3-8	メチルレッドを溶解させた水溶液	52
図 3-9	CO ₂ ハイドレートが生成した条件における水排出時の挙動	52
図 3-10	CO ₂ ハイドレートが生成しなかった条件における水排出時の挙動	52
図 3-11	撮影画像の時空間処理手順	55
図 3-12	各実験条件における液体 CO ₂ と水界面における時系列計測結果	55
図 3-13	各位置における時系列計測結果	56
図 3-14	各位置の時系列計測結果の画像処理	56
図 3-15	色相に変換した画像の 3 次元表示	57
図 3-16	各時刻における色相の分布変化	57
図 3-17	各画像について界面を追跡した結果の画像	58
図 3-18	水体積の時間変化	60
図 3-19	CO ₂ 体積の時間変化	60
図 3-20	各実験条件における水中の CO ₂ 濃度の時系列変化	62
図 3-21	各条件における CO ₂ 物質移動係数と CO ₂ 溶解度の時系列変化	64
図 3-22	各実験終了時における水中の CO ₂ 溶解度	64

図 3-23	75 気圧 3.0 °C 条件における CO ₂ ハイドレート生成の様子	67
図 3-24	各条件において観測した CO ₂ 相の色相の時系列変化	67
図 3-25	数十時間スケールにおける CO ₂ 溶解挙動観測実験で色相濃度として算出する 箇所.....	68
図 3-26	各条件の各相における色彩の時系列変化.....	68
図 3-27	pH 指示薬の違いによる CO ₂ 相の色相の差異.....	69
図 3-28	CO ₂ 溶解実験に用いた pH 指示薬の Bromo Phenol Blue と Methyl Red の分子構 造とスケール.....	69
図 4-1	CO ₂ ハイドレート膜生成前後の CO ₂ 溶解度	73
図 4-2	CO ₂ 溶解度変化に伴う CO ₂ 濃度分布変化の概略図	73
図 4-3	SR-model の概略図.....	75
図 4-4	SR-model と計測結果の比較	75
図 4-5	SR-model と計測された無次元 CO ₂ 濃度分布の比較	77
図 4-6	CO ₂ ハイドレートの析出領域の概念図.....	77
図 4-7	CO ₂ ハイドレートの有無による CO ₂ 溶解水密度と温度の関係	80
図 4-8	CO ₂ ハイドレートの有無による界面 CO ₂ 飽和濃度と温度の関係	80
図 4-9	Wilke-Chang 式と水中における CO ₂ 分子拡散係数の計測結果	82
図 4-10	Wilke-Chang 式を使用した水中における CO ₂ 拡散係数の温度依存	82
図 4-11	水中における CO ₂ の物質移動係数と温度および周囲流速の関係	86
図 4-12	CO ₂ 濃度境界層厚さと温度、周囲流速の関係.....	86
図 4-13	計測した CO ₂ ハイドレート膜厚と予測モデルで算出した膜厚（流れがない条 件, $u = 0$ mm/s）	88
図 4-14	計測した CO ₂ ハイドレート膜厚と予測モデルで算出した膜厚（流れがある条 件 $T = 279$ K）	88
図 5-1	CO ₂ ハイドレート膜の成長段階における概念図.....	91
図 5-2	CO ₂ ハイドレート膜が被膜した CO ₂ 液滴の概念図.....	92
図 5-3	CO ₂ ハイドレート内における毛細管の概念図.....	93
図 5-4	CO ₂ ハイドレート膜を介した物質輸送の概念図.....	99
図 5-5	H ₂ O 分子の透過.....	100
図 5-6	CO ₂ 分子の透過.....	100
図 5-7	CO ₂ ハイドレート膜の水への溶解.....	101
図 5-8	水分子が CO ₂ ハイドレート膜内を透過する概念図.....	101
図 5-9	水分子通過係数と温度の関係.....	103
図 5-10	水分子通過係数と周囲流速の関係.....	103
図 5-11	流れがない条件における CO ₂ ハイドレート膜厚時系列変化と予測結果	105

図 5-12	CO ₂ 分子が透過する場合の CO ₂ ハイドレート予測膜厚と計測膜厚	106
図 5-13	H ₂ O 分子が透過する場合の CO ₂ ハイドレート予測膜厚と計測膜厚	107
図 5-14	流れがある条件における CO ₂ ハイドレート膜厚時系列変化と予測結果	109
図 5-15	CO ₂ 分子が透過すると仮定する場合の CO ₂ ハイドレート予測膜厚と計測膜厚	111
図 5-16	H ₂ O 分子が透過すると仮定する場合の CO ₂ ハイドレート予測膜厚と計測膜厚	113
図 6-1	分子動力学計算の概念図	117
図 6-2	分子動力学計算のフローチャート	118
図 6-3	周期境界条件の概念図	118
図 6-4	水単相条件における分子動力学計算の条件と計算体系	120
図 6-5	平均二条変位の概念図	120
図 6-6	平均二乗変位と分子拡散係数	121
図 6-7	水分子拡散係数の計測結果と本分子動力学計算による算出結果	121
図 6-8	H ₂ O 分子のみで構築した 2 × 2 × 2 unit cells の s-I ハイドレート構造	123
図 6-9	H ₂ O 分子のみで構築したハイドレート構造の時系列変化	123
図 6-10	280K, 水分子欠損率 0.27 % 条件において 10 ns MD 計算終了時における 各 計算条件と分子構造の関係 (a) <i>NVT</i> 条件, (b) <i>N_pT</i> 条件	129
図 6-11	280 K, 水分子欠損率 0.27 % における各計算条件で算出した分子拡散係数と計 算終了時の構造状態の関係 (a) <i>NVT</i> 条件、(b) <i>N_pT</i> 条件	130
図 6-12	280 K における O-O 原子の RDF <i>g_{OO}</i> と C-C 原子の RDF <i>g_{CC}</i>	131
図 6-13	CO ₂ ハイドレート構造内の分子拡散係数と温度の関係	134
図 6-14	CO ₂ ハイドレート構造が維持された条件における RDF の温度変化	136
図 6-15	分子欠損条件で観測した CO ₂ 分子の移動	140
図 6-16	分子拡散係数と CO ₂ ハイドレート内における CO ₂ 分子欠損率の関係	142
図 6-17	分子拡散係数と CO ₂ ハイドレート内における H ₂ O 分子欠損率の関係	142
図 6-18	10 ns MD 計算終了時における CO ₂ ハイドレート構造	143
図 6-19	CO ₂ ハイドレート膜厚の計測結果とマクロモデルを用いた予測結果	145
図 6-20	MD 計算によって算出した水分子と CO ₂ 分子の拡散係数の相関	146
図 6-21	H ₂ O 分子と CO ₂ 分子の両分子が CO ₂ ハイドレート膜を透過する成長予測モデ ルの概念図	149
図 6-22	MD 計算で得られた H ₂ O 分子拡散係数と CO ₂ 分子拡散係数を用いた CO ₂ ハ イドレート膜厚の成長予測	149
図 6-23	CO ₂ ハイドレート内における分子欠陥の概念図	152

図 6-24	1.0 nm の貫通孔を有する 6×6×6 単位セル CO ₂ ハイドレート構造内を用いた 10 ns 分子動力学計算終了時の CO ₂ ハイドレート構造の状態.....	154
図 6-25	ハイドレート構造内における球状分子欠損の概略図.....	155
図 6-26	6×6×6 単位セル CO ₂ ハイドレート構造における分子欠損と 水分子ポテンシャルの関係.....	157
図 6-27	6×6×6 単位セル CO ₂ ハイドレート構造における分子欠損と アンサンブル平均の関係.....	158
図 6-28	CO ₂ ハイドレート内に設ける分子欠損領域の直径と CO ₂ ハイドレート体系のスケール.....	159
図 6-29	拡張した CO ₂ ハイドレート構造の概略図.....	159
図 6-30	TIP4P, NpT 条件における分子欠損直径が 1.2 nm の球形状分子欠損を有する各 CO ₂ ハイドレート構造の時間変化.....	160
図 6-31	各 CO ₂ ハイドレート体系サイズと欠損領域における分子拡散係数の変化....	161
図 6-32	分子欠損直径と分子欠損率、CO ₂ ハイドレート構造の状態の相関.....	163
図 6-33	CO ₂ ハイドレート内の分子欠損と分子拡散係数の関係.....	165
図 7-1	CO ₂ の貯留として想定する海洋の条件.....	168
図 7-2	百年スケールの CO ₂ ハイドレート膜厚変化予測.....	168
図 7-3	十万年スケールの CO ₂ ハイドレート膜厚変化予測.....	169

第1章 緒言

1.1. 研究背景

1.1.1. 地球温暖化と CO₂ 回収貯留技術

地球温暖化問題

地球温暖化は解決すべき世界規模の深刻な問題である。気候変動に関する政府間パネル (IPCC) 第 5 次評価報告書において、1910 年以降の地上および海洋における温度の計測結果については、自然起源と人為起源の両方の強制力を有したモデルで再現することが可能であった。すなわち、20 世紀以降に観測された温暖化の原因としては、人類による影響が支配的であると考えられる。[1] これら人為起因の温室効果ガスには、二酸化炭素 (CO₂)、メタン (CH₄)、亜酸化窒素 (N₂)、代替フロン類である。その中で CO₂ が含まれる割合は約 90 % 以上であり、最も影響力の大きい人為起源の温室ガスであると考えられている。同報告書によれば、今後も温室効果ガスが現在と同程度、あるいはそれ以上の割合で増加し続けると、地球平均温度は 2100 年までに 1980-1990 年を基準として、最大 0.9-6.4 °C 上昇するとされている。さらに地球温暖化問題により、海水面の上昇、氷河の融解、熱波、異常気象が引き起こされると考えられ、自然環境や我々の生活に対する被害が予想される。図 1-1 は環境省が発表した日本における 2015 年度における温室効果ガス排出総量と割合を示す。[2] また図 1-2 は 1990 年からの温室効果ガスの推移である。このことから、温室効果ガスの抑制が急務であると改めて認識できる。

この地球温暖化に対して、政策的な観点からその最初の国際法として、気候変動に関する国際連合枠組み条約 (UNFCCC) が 1994 年 3 月 21 日に発効された。条約において、生態系を脅かさず、かつ、経済開発が持続可能な範囲において、大気中の温室効果ガスの安定化を究極的な目的としている。[3] しかし UNFCCC では具体的な温室効果ガス排出削減目標やスケジュールは定められていない。1997 年 12 月に京都で開催された気候変動枠組み条約第 3 回締約国会議 (COP3) で、長期的、継続的な温室効果ガス排出削減の第一歩として、先進国の温室効果ガス (CO₂、CH₄、N₂O、HFC、PFC、SF₆ の 6 物質) の排出量について、法的拘束力のある数値目標を盛り込んだ京都議定書が採択され、2005 年 2 月に発効された。日本については、温室効果ガスの総排出量を「2008 年から 2012 年の第 1 約束期間に 1990 年レベル (HFC、PFC、SF₆ については 1995 年レベル) から 6 %削減する。」との目標が定められた。[4] さらに 2015 年 11 月に開催された COP21 および京都議定書第 11 回締約国会合 (CMP11) では、「世界的な平均気温上昇を産業革命以前に比べて 2 °C より低く保つとともに、1.5 °C に抑える努力を追及すること」を規定する新たな法的枠組みとなる「パリ協定」が採択された。[5]

CO₂回収貯留技術

世界エネルギー機関は「CO₂総削減量の13%をCCSが達成する必要がある」としており[6]、これはIPCCにより「CCSがなければ2100年に温度上昇を2度以内に抑えることは困難」と評価されている。[7]

上記の地球温暖化問題に対して、CO₂の隔離は、地中に貯留する方法や、海洋に貯留する方法など、様々なCO₂回収貯留技術（以下、CCS：Carbon dioxide Capture and Storage）が提案されており、重要なアプローチだと考えられている。具体的には、火力発電所やさまざまな産業プロセスなどの大規模CO₂排出源から発生したCO₂を回収した後に、地下や海洋などの適切な場所に貯留し、大気中に排出されることを防ぐ技術である。[8] 図 1-4 に、CCS 技術についての概要図を示す。

CCS は CO₂ の隔離場所に応じて種々提案されており、図 1-4 の CCS 技術についての概要図に示す通り、「地中貯留」と「海洋貯留」に大別できる。地中貯留では、地下水で飽和した地層である帯水層に CO₂ を圧入し、帯水層のさらに上部に存在する CO₂ を透過しない遮蔽層で CO₂ の漏洩を防ぐと考えられている。そのため、CO₂ はこの遮蔽層よりも下層に貯留する必要がある。[9] 他方で海洋を利用する CO₂ の貯留方法においては、海水と貯留した CO₂ の界面に包接水和物である CO₂ ハイドレートと呼ばれる物質が生成し、それによって貯留した CO₂ の溶解を抑制する蓋の役割を担うと考えられている。しかしながら、その CO₂ ハイドレートの挙動が不明であることから、その解明が強く切望されている。[10][11][12]

	1990 年度	2005 年度	2013 年度	2014 年度	2015 年度			
	排出量	排出量	排出量	排出量	排出量 〔シェア〕	変化率		
	〔シェア〕	〔シェア〕	〔シェア〕	〔シェア〕		2005年度比	2013年度比	2014年度比
合計	1,274 〔100%〕	1,399 〔100%〕	1,409 〔100%〕	1,364 〔100%〕	1,325 〔100%〕	-5.3%	-6.0%	-2.9%
二酸化炭素 (CO ₂)	1,162 〔91.3%〕	1,311 〔93.7%〕	1,316 〔93.4%〕	1,269 〔93.0%〕	1,227 〔92.7%〕	-6.4%	-6.7%	-3.3%
エネルギー起源	1,067 〔83.8%〕	1,219 〔87.1%〕	1,235 〔87.7%〕	1,189 〔87.2%〕	1,149 〔86.7%〕	-5.7%	-7.0%	-3.4%
非エネルギー起源	95.6 〔7.5%〕	91.8 〔6.6%〕	80.8 〔5.7%〕	79.3 〔5.8%〕	78.4 〔5.9%〕	-14.5%	-3.0%	-1.1%
メタン (CH ₄)	44.2 〔3.5%〕	35.3 〔2.5%〕	32.7 〔2.3%〕	32.1 〔2.4%〕	31.3 〔2.4%〕	-11.3%	-4.2%	-2.4%
一酸化二窒素 (N ₂ O)	31.5 〔2.5%〕	24.8 〔1.8%〕	21.4 〔1.5%〕	20.9 〔1.5%〕	20.8 〔1.6%〕	-16.1%	-2.7%	-0.6%
代替フロン等4ガス	35.4 〔2.8%〕	27.9 〔2.0%〕	39.1 〔2.8%〕	42.3 〔3.1%〕	45.2 〔3.4%〕	+61.8%	+15.6%	+6.8%
ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)	15.9 〔1.3%〕	12.8 〔0.9%〕	32.1 〔2.3%〕	35.8 〔2.6%〕	39.2 〔3.0%〕	+206.7%	+22.1%	+9.6%
パーフルオロカーボン類 (PFCs)	6.5 〔0.5%〕	8.6 〔0.6%〕	3.3 〔0.2%〕	3.4 〔0.2%〕	3.3 〔0.2%〕	-61.6%	+0.9%	-1.6%
六ふつ化硫黄 (SF ₆)	12.9 〔1.0%〕	5.1 〔0.4%〕	2.1 〔0.1%〕	2.1 〔0.2%〕	2.1 〔0.2%〕	-58.0%	+1.0%	+2.7%
三ふつ化窒素 (NF ₃)	0.03 〔0.003%〕	1.5 〔0.1%〕	1.6 〔0.1%〕	1.1 〔0.1%〕	0.6 〔0.04%〕	-61.2%	-64.7%	-49.1%

(単位: 百万トンCO₂換算)

図 1-1 日本における 2015 年度温室効果ガスの排出量^[2]

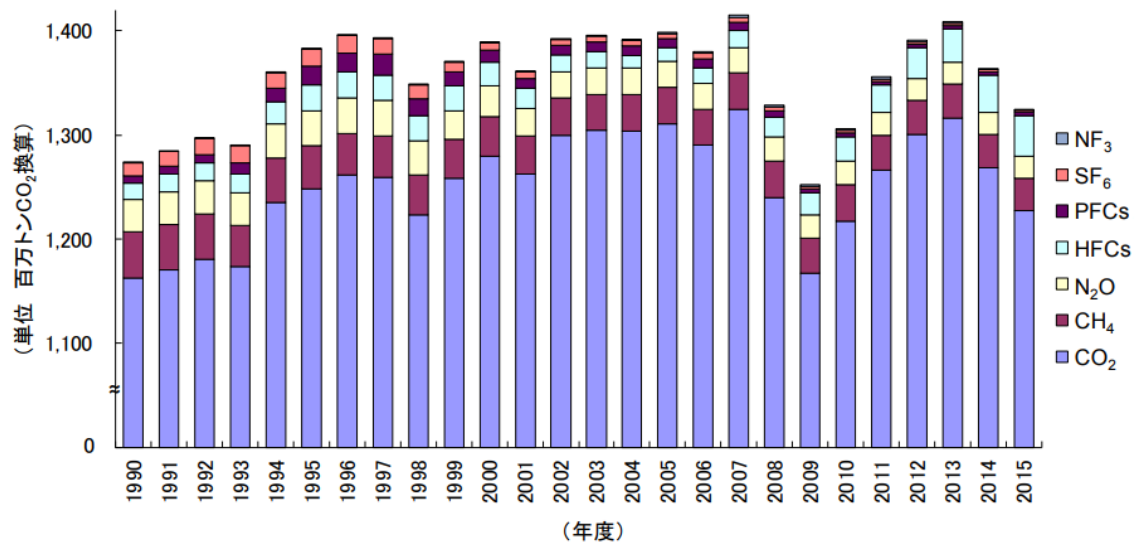


図 1-2 日本国における温室効果ガスの排出推移^[2]

	2015年度			増加/減少の主な要因
	速報値	差	確報値	
合計	1,321	→ <+3.8> →	1,325	
二酸化炭素 (CO ₂)	1,223	→ <+4.0> →	1,227	
エネルギー起源	1,148.4	→ <+0.5> →	1,149.0	・総合エネルギー統計の更新による増加
非エネルギー起源	75.0	→ <+3.5> →	78.4	・工業プロセス及び製品の使用分野における算定方法の見直しや、間接CO ₂ 排出量の計上による増加
メタン (CH ₄)	31.2	→ <+0.1> →	31.3	・農業分野における算定方法の見直しによる増加
一酸化二窒素 (N ₂ O)	20.9	→ <-0.1> →	20.8	・農業分野における算定方法の見直しによる減少
代替フロン等4ガス	45.4	→ <-0.2> →	45.2	
ハイドロフルオロカーボン類 (HFCs)	39.4	→ <-0.2> →	39.2	・HFC回収量の更新による減少
パーフルオロカーボン類 (PFCs)	3.3	→ <±0.0> →	3.3	・増加/減少なし
六ふっ化硫黄 (SF ₆)	2.1	→ <±0.0> →	2.1	・増加/減少なし
三ふっ化窒素 (NF ₃)	0.6	→ <±0.0> →	0.6	・増加/減少なし

(単位: 百万トンCO₂換算)

図 1-3 2015 年度における日本国の温室効果ガス排出要因^[2]

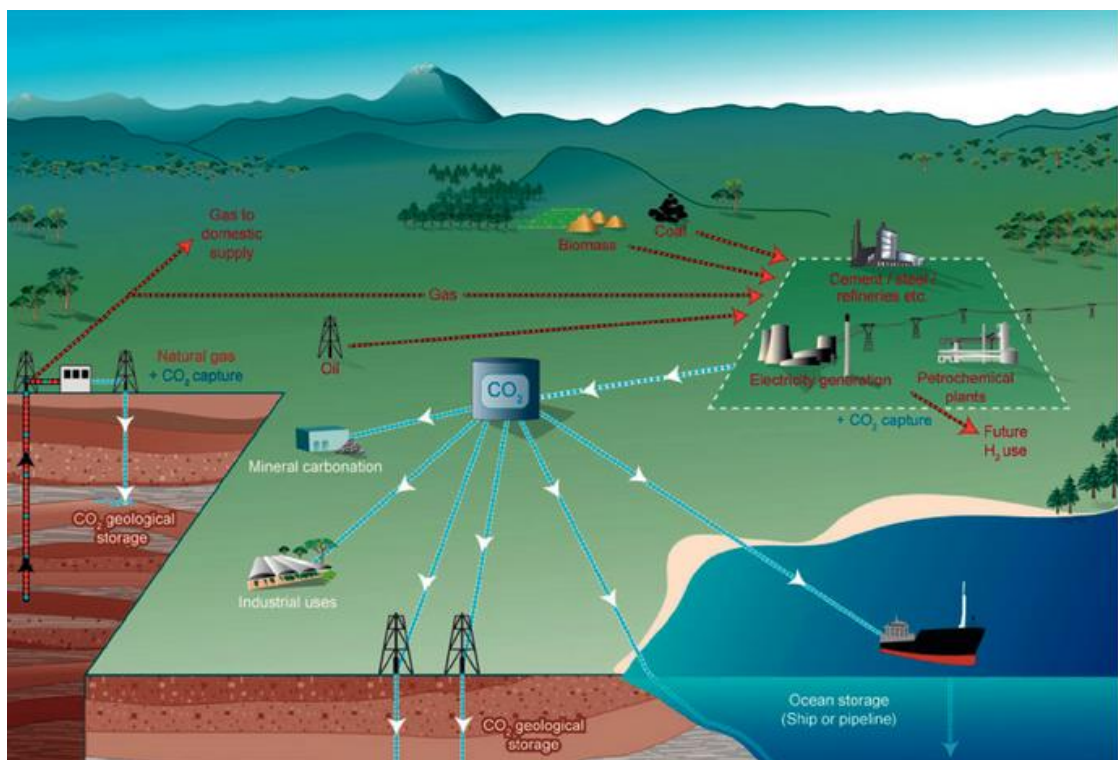


図 1-4 CCS 技術の概要図^[7]

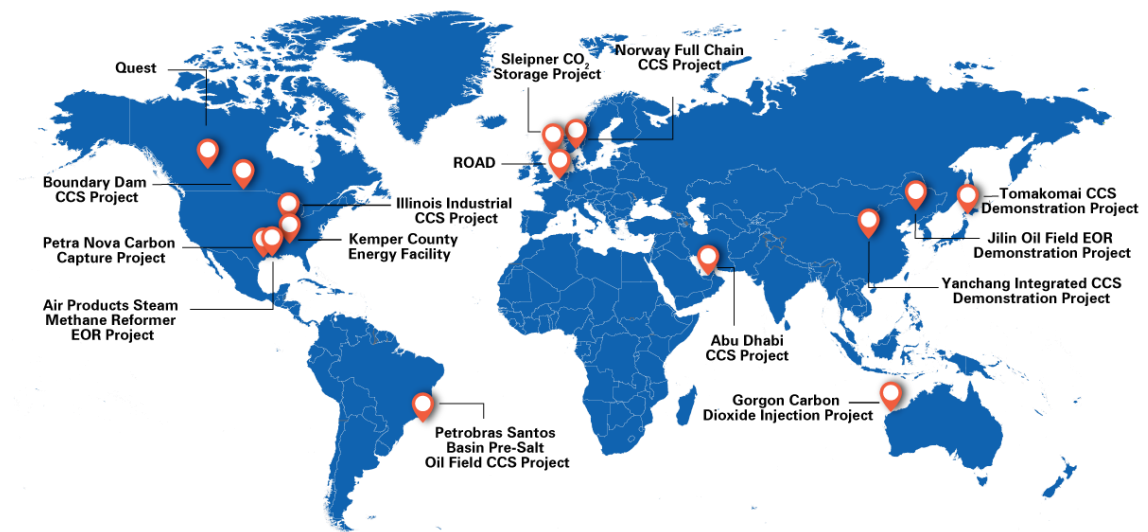


図 1-5 世界各国で実施されている CCS プロジェクト^[6]

1.1.2. 海洋を利用した CO₂ 貯留技術

Bergman ら[13]は、海洋を利用した貯留法は地中を利用した貯留法に比べ、1 万倍程度の CO₂ 貯留能力を有していることを報告した。ここで、海底窪地や海底下の帯水層内に CO₂ を圧入して貯留する手法において、CO₂ ハイドレートと呼ばれる水和物が生成する。CO₂ ハイドレートは貯留した CO₂ の海水中への漏洩抑制効果がある一方で、CO₂ 圧入時にハイドレートが生成した場合には流路閉塞を引き起こすと考えられている。さらに海洋貯留には、貯留可能な CO₂ 量や貯留安定性を推定することが必要であり、CO₂ ハイドレートが生成および成長する過程の挙動の解明が不可欠である。

IEA による報告では[14]、過去 15 年間、日本はその国内での地中貯留可能性について、広範な商用前評価を実施した。経済産業省が 2000 年に開始した 6200 万米ドルの研究開発プログラムによれば、日本は陸上および海上塩水帯水層に推定 146 ギガトン (Gt) の CO₂ 貯留容量を持っている。2014 年に経済産業省と環境省は、日本周辺で少なくとも三か所の CO₂ 貯留サイトを発見することを目的とした、詳細な地質調査と評価プロジェクトを開始した。このプロジェクトは、2014 年度から 2016 年度にかけて 110 億円の予算を受け、2021 年まで継続する予定である。

具体的な実証試験としては、経済産業省によって支援されている苫小牧 CCS プロジェクトがある。[15,16] この苫小牧プロジェクトは、苫小牧港の出光興産北海道製油所での水素製造装置から、年間 10 万トン以上の CO₂ を回収する。CO₂ 圧縮と注入設備は陸上にあるが、CO₂ は萌別層 (1,100m) および滝ノ上層 (2,400m) と言った二つの異なる深さの沖合貯留層に圧入される。このプロジェクトは 3 年間継続され、さらに注入後 2 年間、環境の監視が継続される。図 1-6 に苫小牧沖合の地図を示し、図 1-7 に CO₂ の貯留についての概要図を示す。プロジェクトにおいて、貯留した CO₂ の挙動を観測するために温度計、加速度計、圧力計、地震計などをもちいてモニタリングしているが、実際内部の挙動は観測していない。このとき、貯留した CO₂ が包接水和物であるハイドレートとなっていることが十分に考えられるが、その生成ならびに成長メカニズムは依然として明らかとなっていない。莫大な CO₂ を貯留可能な CO₂ 隔離技術の実現には、これら CO₂ ハイドレートの生成ならびに、生成後の成長過程について詳細に把握することが不可欠であり、求められている。



図 1-6 日本における海底下を利用した CCS の実用試験^[15]

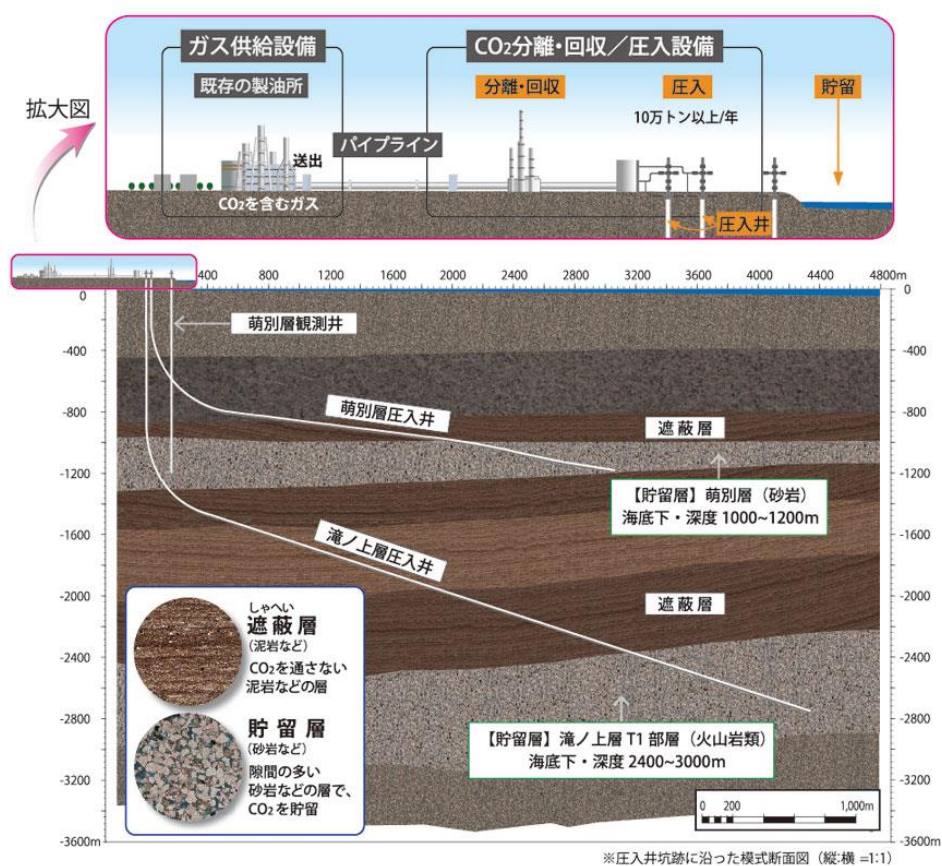


図 1-7 海底下貯留の概要図^[15]

1.2. ハイドレートに関する従来研究

1.2.1. CO₂ハイドレートの物性

CO₂の分子量は44.01 kg/kmolであり、水蒸気 (H₂O)、オゾン (O₃)、メタン (CH₄)、亜酸化窒素 (N₂O) 等と同じく赤外線を吸収する性質を持つため、温室効果ガスに分類される。

CO₂相図[17]を図 1-8 に示す。臨界点 (Critical Point) は温度 31.1 °C、圧力 7.38 MPa であり、3 重点 (Triple Point) は温度 -56.6 °C、圧力 0.51 MPa である。CO₂は常温大気圧において気体であるが、温度 15 °C 以下、圧力 5.07 MPa 以上の条件下で液体となる。つまり深度 500 m に相当する圧力条件において CO₂を注入した場合には、CO₂は液体状態であると考えられる。

海洋隔離において重要となる高圧水中での CO₂と水の相平衡図[18,19,20]を図 1-9 に示す。ここで、低温、高圧条件下においては、CO₂と水が反応して CO₂ハイドレートと呼ばれる包接水和物が生成される。また、水、液体 CO₂、気体 CO₂、ハイドレートの 4 相が共存できる 4 重点 (Quadruple Point) は温度 10.5 °C、圧力 4.46 MPa である。実際の海洋隔離では、CO₂と海水との相平衡図が重要となってくる。

また、図 1-10 に圧力を深度に換算した際の海水と CO₂の密度変化を示す。[21] これより、深度 2700 m 付近で海水と CO₂の比重が逆転している。よって、ここが溶解法と深海貯留法の境になる深度と考えられる。さらに、日本における太平洋と大西洋の南北断面等温図から代表的な二地点を選び、海の深度と CO₂密度の相関を計測した結果を図 1-11 に示す。[22] この結果から、北太平洋においては 500 m 以深の条件で CO₂ハイドレートが生成可能であり、北大西洋においては 900 m 以上深度で CO₂ハイドレートが生成可能であることが見て取れる。

純水中への CO₂溶解度を図 1-12 に示す。[23] 溶解度は、50 atm (5 MPa) 程度まではヘンリーの法則 (Henry's Law) に従って圧力に比例して大きくなる。しかし、それ以上では飽和に近づく。また、溶解度は温度が低くなるほど大きくなる。これより、水温 2-3 °C の深海においては 8-9 wt%の溶解度が期待できる。

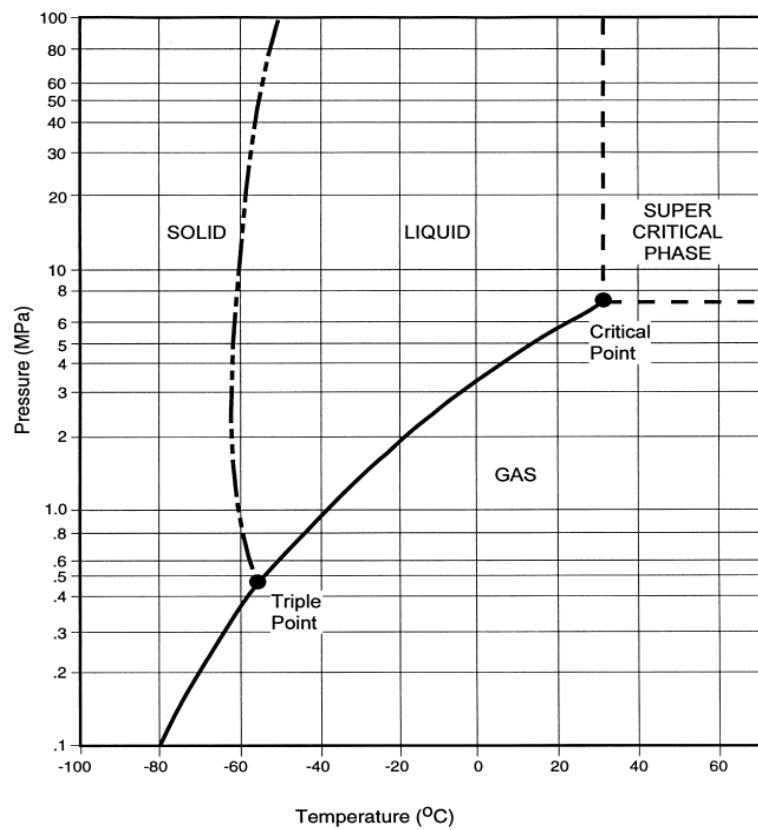


図 1-8 CO₂ の相図^[17]

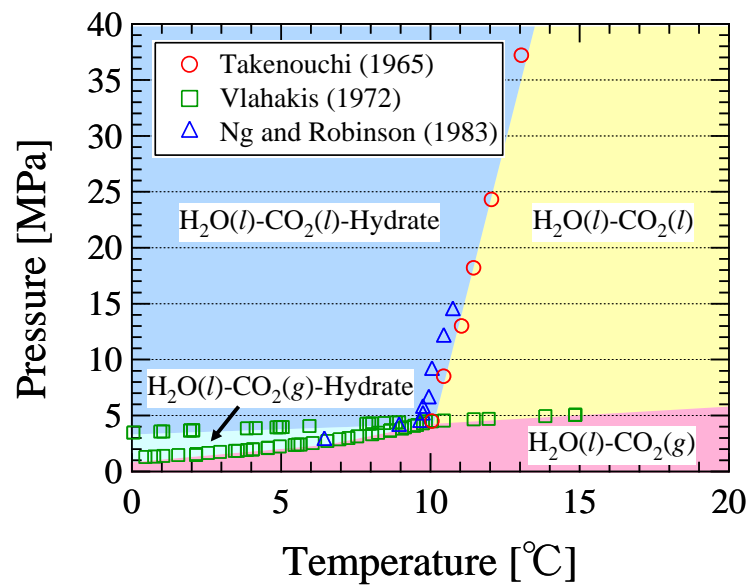


図 1-9 CO₂-H₂O の相図^{[18][19][20]}

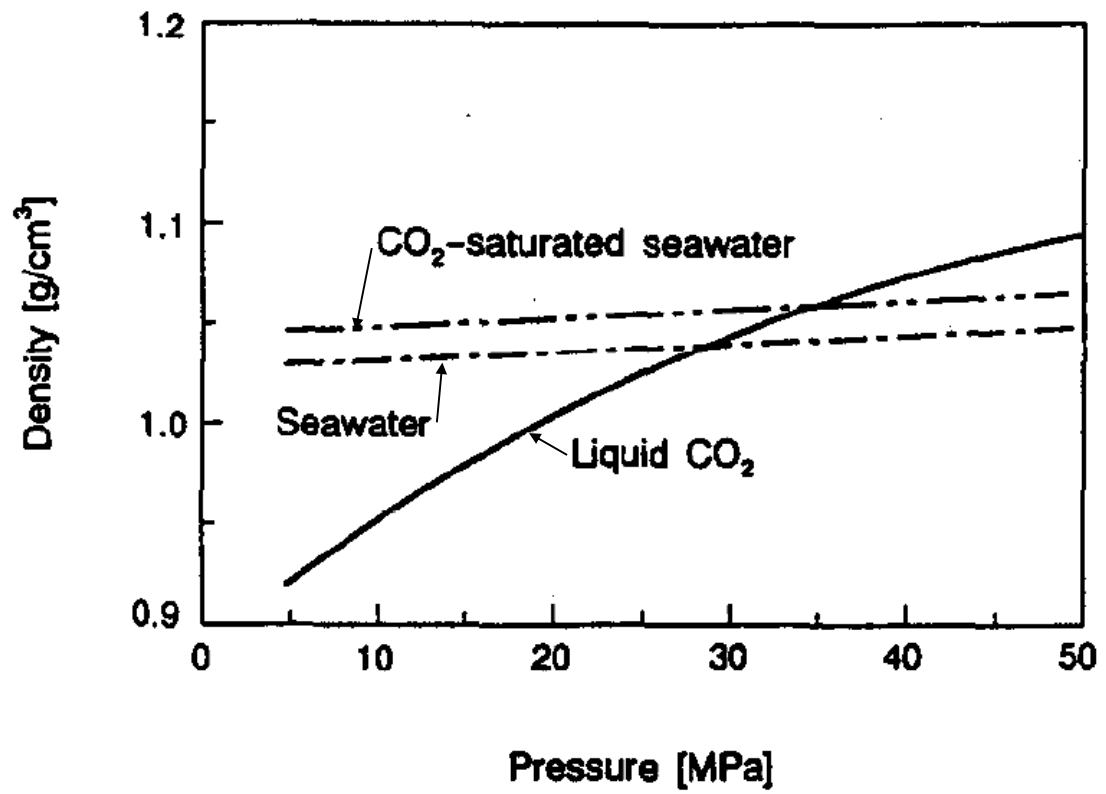


図 1-10 海水と CO₂ の密度変化^[21]

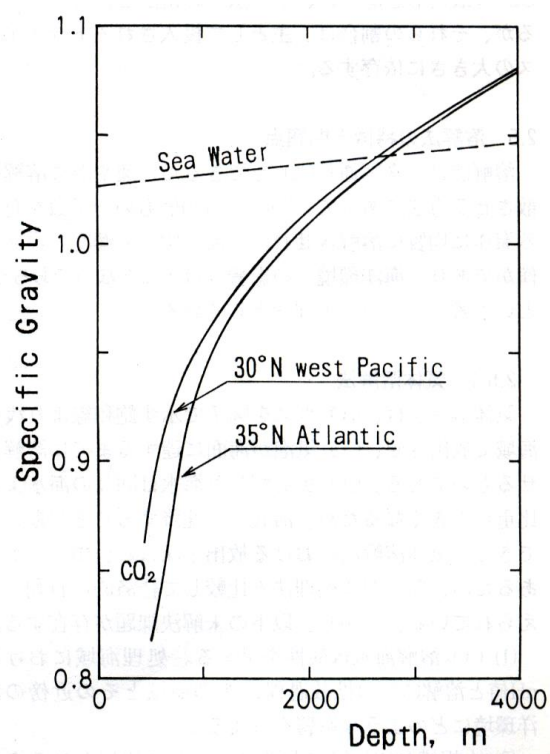


図 1-11 CO₂ 密度と海の深度の関係^[22]

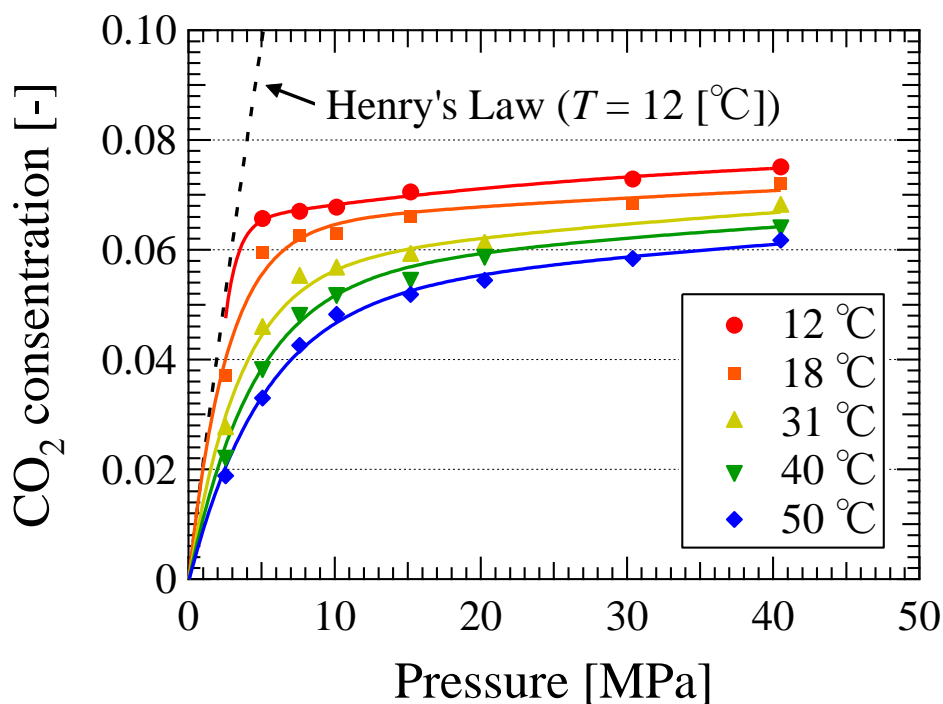
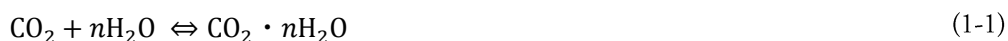


図 1-12 純水に対する CO₂ 飽和濃度の関係^[23]

1.2.2. CO₂ ハイドレートの特徴

温度 10 °C 以下、圧力 4.5 MPa 以上の条件下においては、水と液体 CO₂ が反応し CO₂ ハイドレートが形成される。CO₂ ハイドレートとは、ゲスト分子である CO₂ 分子の周りに幾つかのホスト分子である H₂O 分子が集まり、それぞれの H₂O 分子が水素結合によって籠型の多面体（キャビティ）を形成した水和物のことである。

ハイドレート結晶構造を構成する代表的な 3 種類のキャビティを図 1-13 に示す^[24]。これらの多面体は「5 角形 12 面から成る 12 面体」、「5 角形 12 面と 6 角形 2 面から成る 14 面体」、「5 角形 12 面と 6 角形 4 面から成る 16 面体」があり、幾何学的形状に基づいて、各々 5¹²、5¹²6²、5¹²6⁴ と表記される。また各々 20、24、28 個の H₂O 分子が水素結合して形成されている。そのキャビティの中心に不活性分子が収束され、Van der Waals 力により不活性分子と H₂O 分子が結合されている。この CO₂ ハイドレートの生成反応式は以下で示される。



実際のハイドレート結晶構造は、これらのキャビティがいくつか組み合わさって形成され、現在、3種類 (Structure I、Structure II、Structure H) の結晶構造が確認されている。単一種のゲスト物質によって形成される Structure I と Structure II の結晶構造を図 1-14 に示す。[18] ゲスト分子とキャビティの寸法比により、ゲスト分子の入ることができる構造とキャビティは決まる。本研究が対象としている CO_2 の場合、 CO_2 分子直径は約 0.512 nm であるため、キャビティ内径 0.586 nm の $5^{12}6^2$ 、つまり図 1-14 (a) の Structure I に入ることができる。Structure I の結晶格子配置を図 1-15 に示す。Structure I の単位格子において、 H_2O 分子の数は 46 であり、ゲスト分子である CO_2 分子が入ることのできるキャビティ数は 8 である。[25] ただし、 5^{12} にゲスト分子である CO_2 が入るかどうかに関しては、現在も議論が続いている。[26,27,28] また、各ゲスト分子が入ることができるキャビティは全て埋まっているわけではなく、その充填率はハイドレート結晶が出来た際の圧力や温度に依存すると考えられている。なお、充填率を示す指標としては、しばし水和数 n が用いられる。水和数とは、ハイドレートを構成する H_2O 分子の数とゲスト分子の数の比である。 CO_2 ハイドレートの場合、すべてのキャビティに CO_2 分子が入った場合の理論水和数 n は 5.75 である。しかし、現実的にはすべてのキャビティにゲスト分子が入ることはないため、実際には 6-7 前後と考えられている。[26, 28, 29, 30, 31] CO_2 ハイドレートの比重は、ハイドレートが生成した時の水和数によるものの、海水よりも大きく 1.1 前後といわれている。

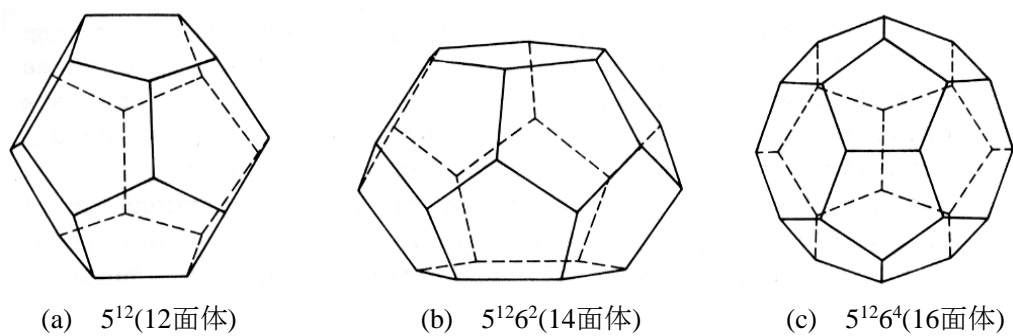


図 1-13 ハイドレートのキャビティ^[24]

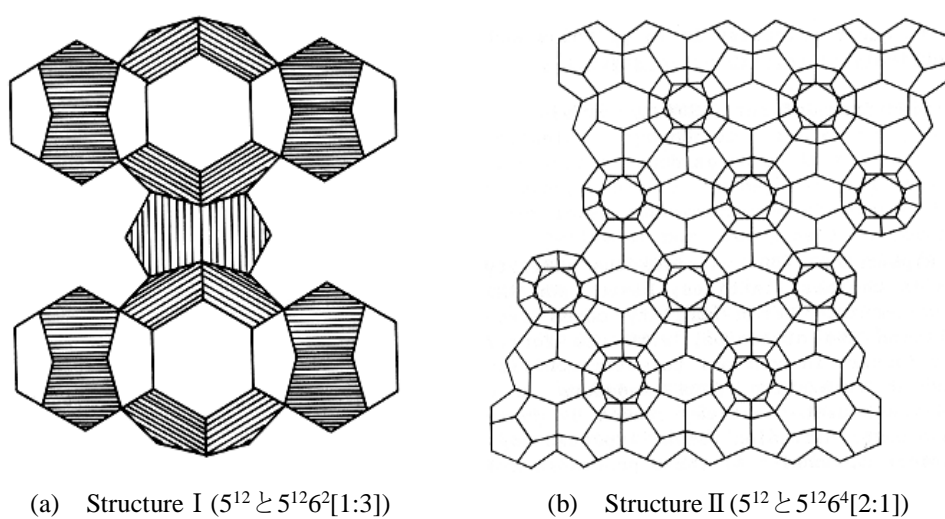


図 1-14 ハイドレートの単位セル^[24]

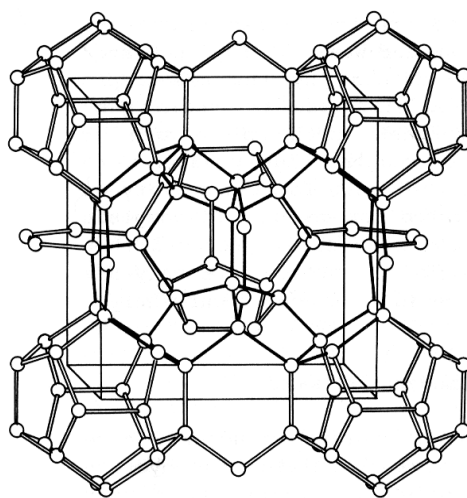


図 1-15 s-I型ハイドレートの分子構造^[24]

1.2.3. ハイドレートの膜厚計測

既存研究

水とゲスト物質の界面に形成するハイドレート膜はある厚さを持って生じる。そして、時間の経過に伴い膜厚は成長していくと考えられる。生成、成長する CO₂ ハイドレート膜の厚さを予測することは、実海域での CO₂ の安定貯留実現の観点からも非常に重要である。しかし、CO₂ ハイドレートは低温、高圧の特殊な環境で生成することもあり、未だに CO₂ ハイドレートの膜厚計測データは少ない。以下では、従来行われているハイドレート膜厚の計測に関して述べる。

Hirai ら[32]は MRI 計測により、液体 CO₂ 中に注入された水液滴表面に形成した CO₂ ハイドレート膜厚を時系列で計測している。実験条件は圧力 10 MPa、温度 277.2 K である。計測結果を図 1-16 に示す。横軸は CO₂ ハイドレート生成からの経過時間、縦軸は CO₂ ハイドレート膜厚である。これより、数時間内で 0.8 mm 程度まで膜厚が増加することが確認できる。

Tabe ら[33]は、「水および CO₂ が供給され続けることにより、ハイドレート膜は存在し続ける」というハイドレートの生成特性を利用した CO₂ ハイドレート膜厚計測実験を行っている。まず、CO₂ ハイドレート膜に、同じく CO₂ ハイドレート膜を伴った水滴を接触させて液体 CO₂ の供給を絶つ。すると CO₂ ハイドレートが消滅する。これより、接触から（すなわち CO₂ の供給を止めてから）CO₂ ハイドレート膜が消滅するまでの時間を計測する。この計測した時間を用いて理論的に CO₂ ハイドレート膜厚を算出している。その結果、流速 25 mm/s、圧力 30.4 MPa、温度 279.9 K の条件下において、CO₂ ハイドレート膜厚は 0.43 μm と推量した。

Uchida ら[34]は CO₂ ハイドレート膜を崩壊させるために必要な張力を計測し、その張力から CO₂ ハイドレート膜厚を算出している。算出された CO₂ ハイドレート膜厚は、圧力 3.75 MPa、温度 276.6 K の条件下で、6.2 μm 、および 17 μm であった。

上記に示すように、CO₂ ハイドレート膜厚の計測はいくつか行われている。しかし、ハイドレート膜厚に影響を与える可能性がある膜周囲流体の温度、圧力、流速、ハイドレート膜生成からの経過時間に関する定量的な評価は十分に行われていない。CO₂ ハイドレート膜厚の測定が十分に行われていない理由として、CO₂ ハイドレート膜は高圧でのみ安定であり、通常の測定法が適用できないことが挙げられる。そのため、ハイドレート膜強度やハイドレート膜が消滅する時間から間接的に膜厚を見積もったものもあり、精度の高い直接的なハイドレート膜厚計測方法が求められる。

直接的なハイドレート膜厚の計測として、レーザー光干渉法やマイクロスコープによる直接観測によりハイドレート膜厚計測が行われており、近年、徐所にハイドレート膜厚計測技術が確立されつつある。

Ohmura ら[35]はレーザー光干渉法を用いて HFC-134a ハイドレート膜厚の計測を行っている。この実験ではゲスト物質として HFC-134a を用いているため、圧力が 0.5 MPa と CO₂ ハイドレートと比較して非常に低圧で実験が可能である。計測結果を図 1-17 に示す。縦軸はハイドレート膜厚、横軸はハイドレート生成からの経過時間である。温度 276.3 K におけるハイドレート生成直後の膜厚は、10 μm 程度であり、時間の経過に伴い膜厚が増加していく傾向にあることが確認できる。また、温度 281.7 K におけるハイドレート生成直後の膜厚は、60-80 μm であり、その後急激に薄くなり、20-60 時間後には 15-20 μm のほぼ一定の膜厚となることが確認できる。このような初期の膜厚減少は、図 1-18 に示す Hirai らによる CO₂ ハイドレート膜厚計測では計測されていない。また、ハイドレート膜厚が増加していく速度も両者で異なる。

本研究グループの先行研究

本研究室においても、レーザー光干渉法を用いて Abe ら[36]および Matsumoto ら[37]により CO₂ ハイドレート膜厚の計測が行われている。Abe ら[36]は CO₂ ハイドレート膜厚へ及ぼす温度の影響を調べている。CO₂ ハイドレート膜厚計測結果を図 1-19 に示す。横軸は温度、縦軸は CO₂ ハイドレート膜厚である。これより、CO₂ ハイドレート膜厚は 7-11 μm の範囲にあり、温度の増加に伴い CO₂ ハイドレート膜厚は増加する傾向にあることが確認できる。Matsumoto ら[37]は CO₂ ハイドレート膜厚へ及ぼす CO₂ ハイドレート生成からの経過時間の影響を調べている。CO₂ ハイドレート膜厚と CO₂ ハイドレート生成からの経過時間の関係を図 1-18 に示す。横軸は CO₂ ハイドレート生成からの経過時間、縦軸は CO₂ ハイドレート膜厚である。これより、CO₂ ハイドレート膜厚はこの時間スケール内では一定に保たれることが確認できる。

Kobayashi ら[38]は、透明な装置を用いることで、高解像度のマイクロスコープより得られた画像から HCFC-141b ハイドレート膜厚の計測を行っている。HCFC-141b ハイドレート膜厚と経過時間の関係を図 1-20 に示す。縦軸はハイドレート膜厚、横軸はハイドレート生成からの経過時間である。これより、時間の経過に伴い膜厚が増加することが確認できる。また、Ito ら[39]も同様の装置で HCFC-141b ハイドレート膜厚の計測を行っている。HCFC-141b ハイドレート膜厚と流速の関係を図 1-21 に示す。縦軸はハイドレート膜厚、横軸はハイドレート膜周囲流速である。これより、流速の増加に伴いハイドレート膜厚が減少することや、温度の増加に伴いハイドレート膜厚が減少することが確認できる。しかし、温度に対するこの傾向は図 1-17 に示す Abe ら[36]による CO₂ ハイドレート膜厚計測結果と逆の傾向である。

Taylor ら[40]は、高压容器に設けられた観察窓より、マイクロスコープを用いてシクロペンタン、およびメタンハイドレートの膜厚計測を行っている。シクロペンタン、およびメタンハイドレートと温度の関係をそれぞれ図 1-22、図 1-23 に示す。これより、温度の増加に伴いハイドレート膜厚が減少する傾向にあることが確認できる。また、シクロペンタン、および

メタンハイドレートと経過時間の関係をそれぞれ図 1-24、図 1-25 に示す。これより、ハイドレート生成からの時間の経過に伴いハイドレート膜厚が増加する傾向にあることが確認できる。

以上のように、徐々にハイドレート膜厚計測データが蓄積されつつあり、各パラメータの影響が評価されている。しかし、温度変化に対するハイドレート膜厚変化の傾向や、ハイドレート生成からの経過時間に対するハイドレート膜厚の増加速度は各ハイドレート膜厚計測結果との間で差異があり、どのようなメカニズムで膜厚に影響を及ぼしているかは明らかとなっていない。そのため、CO₂ ハイドレート膜厚データの取得によるさらなる検証が求められる。

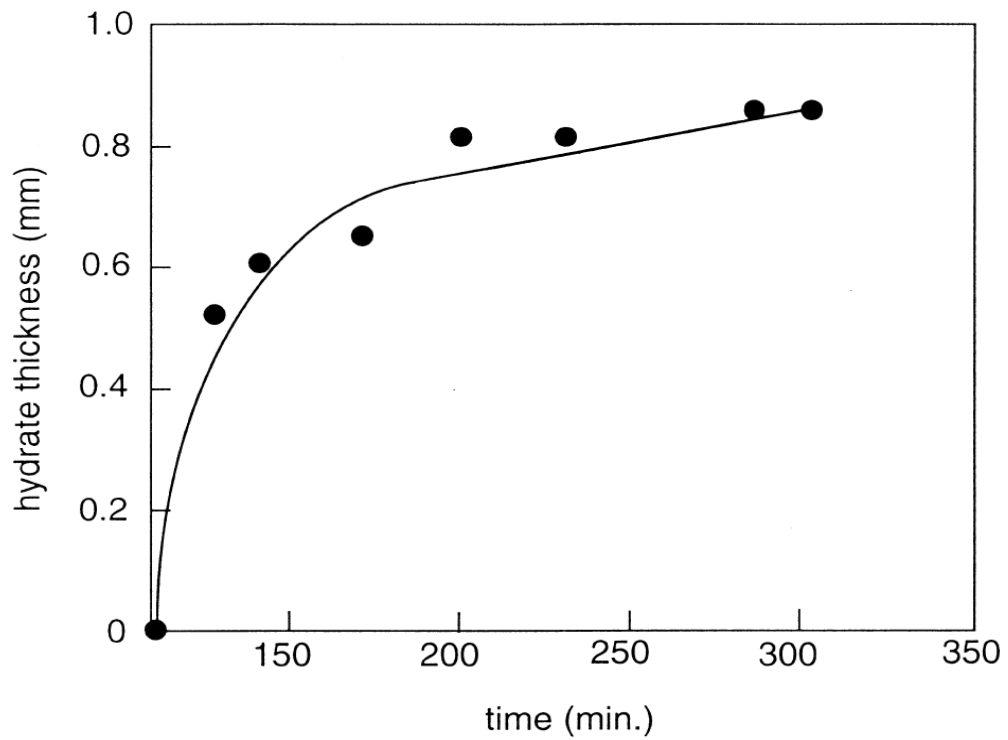


図 1-16 MRI を用いた CO₂ ハイドレート膜の時系列変化の計測^[32]

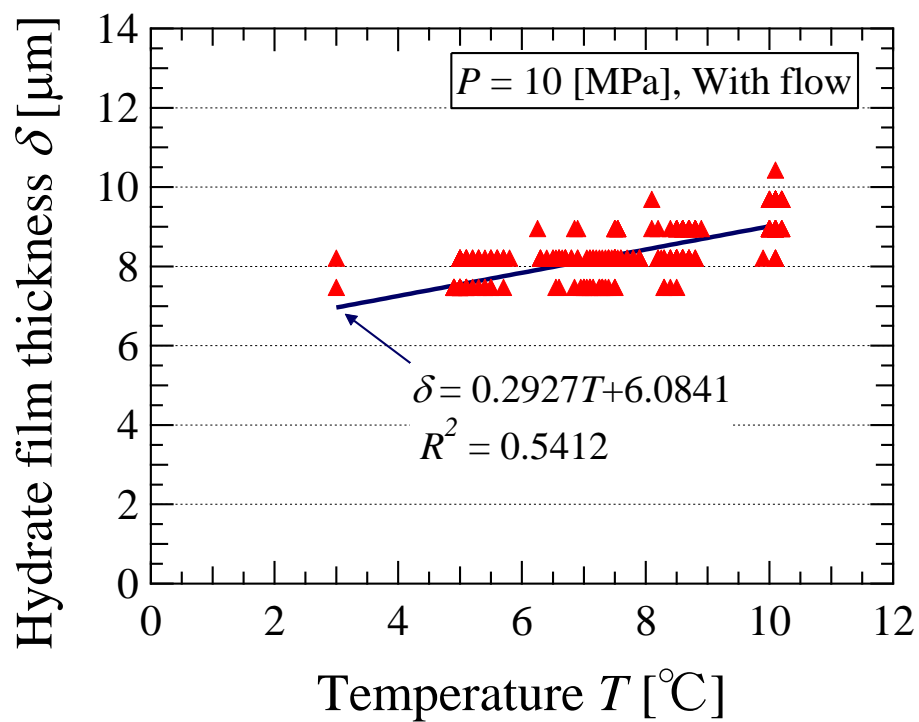


図 1-17 CO₂ ハイドレート膜の温度の影響^[36]

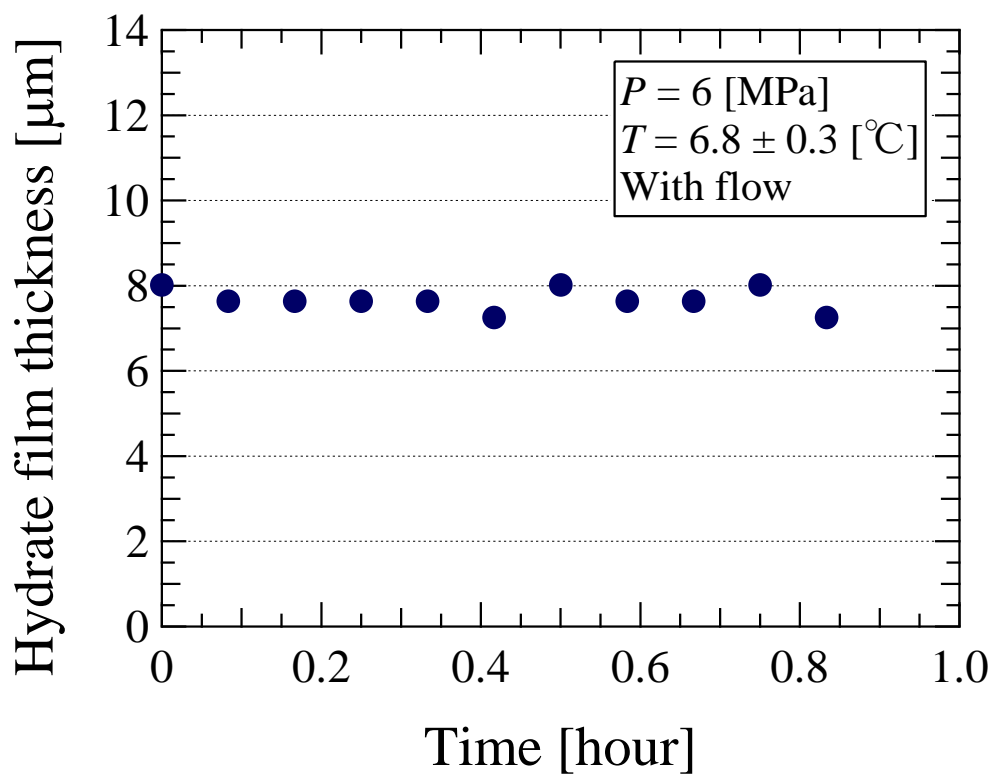


図 1-18 CO_2 ハイドレート膜の時間経過の影響^[37]

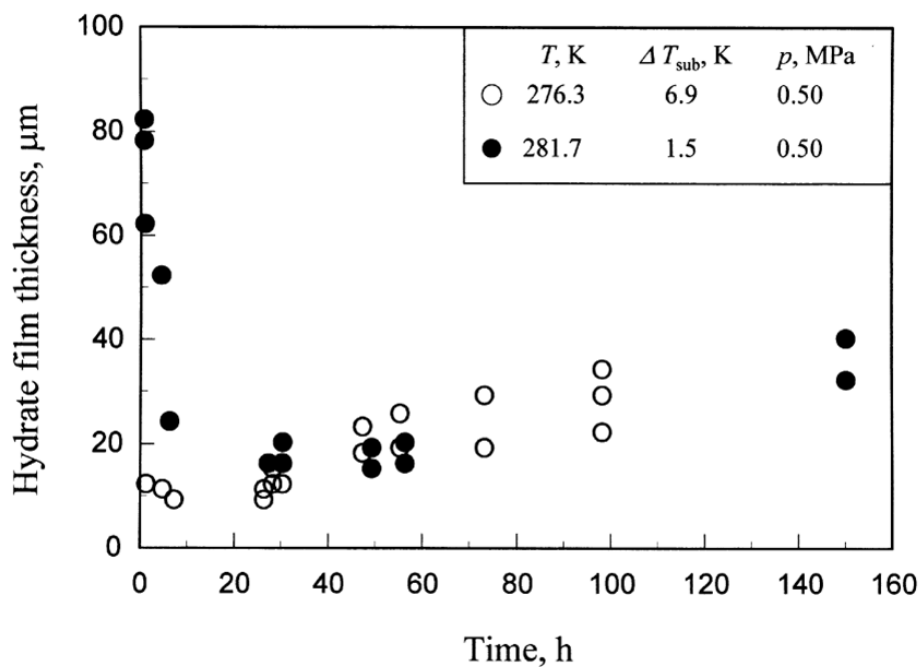


図 1-19 CO_2 ハイドレート膜の時間経過の影響^[35]

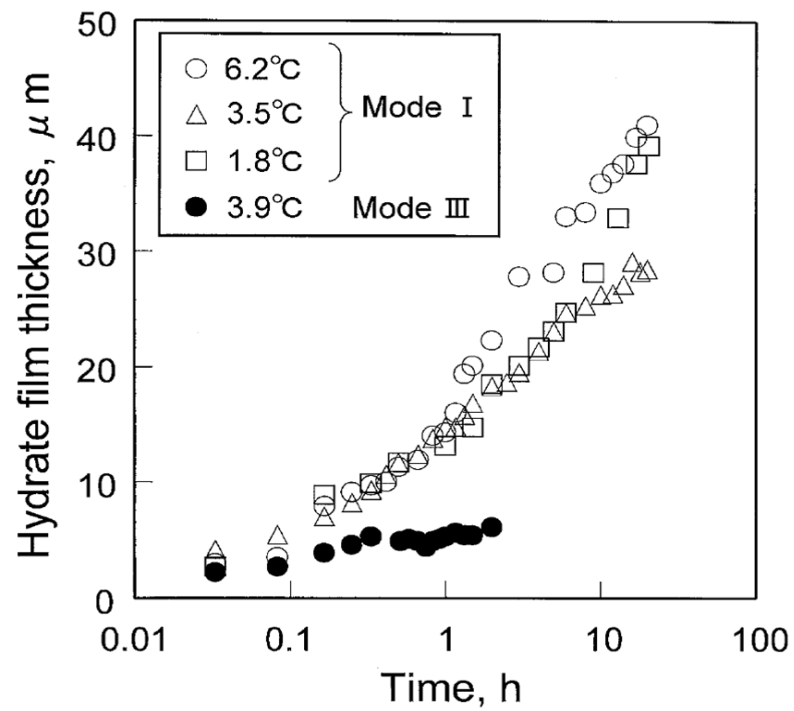


図 1-20 HCFC-141b ハイドレート膜の時系列経過^[38]

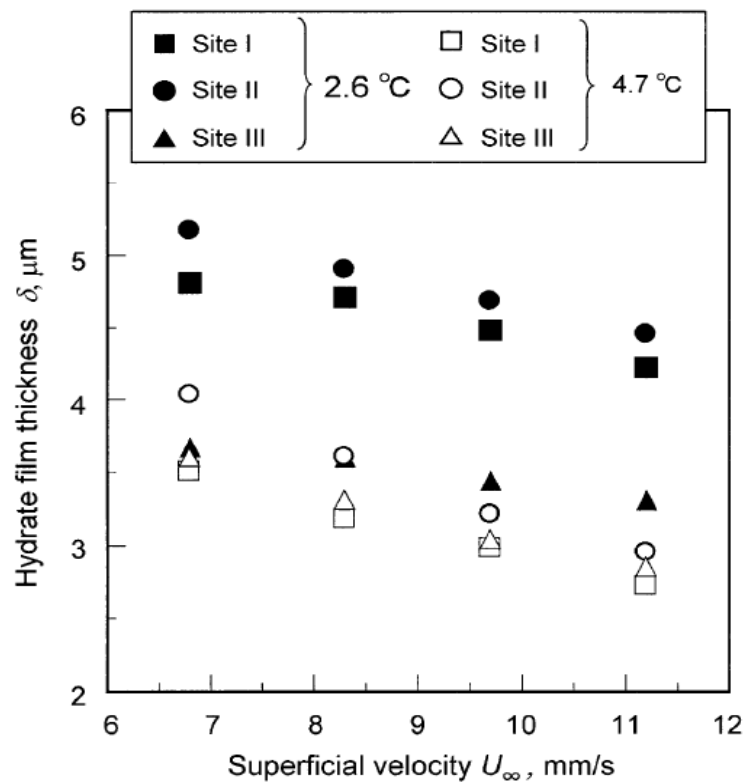


図 1-21 HCFC-141b ハイドレートと周囲の流速の関係^[39]

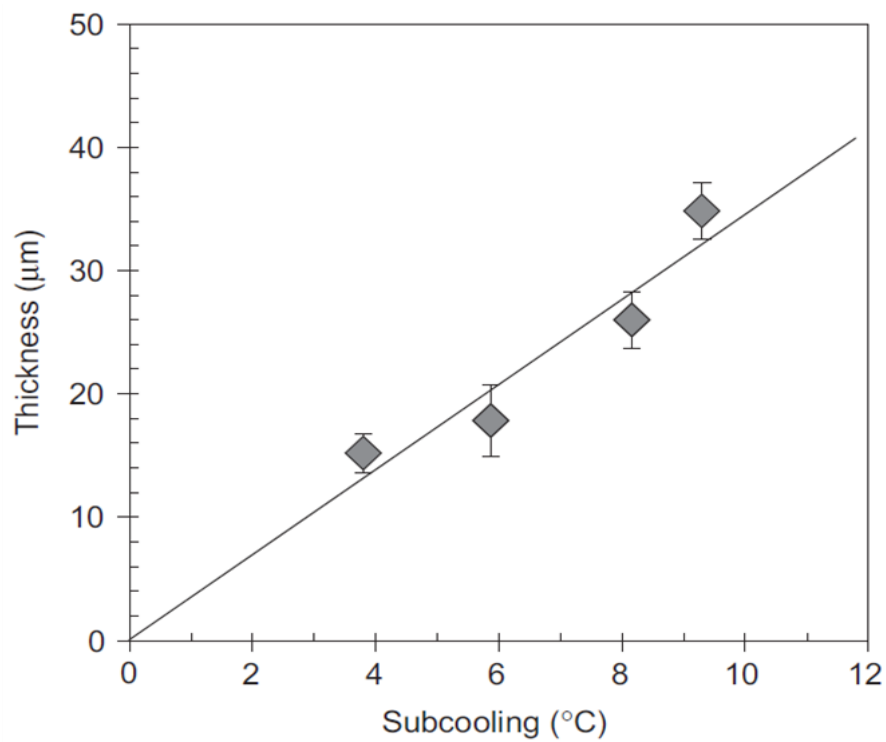


図 1-22 シクロペンタンハイドレートの膜厚とサブクール度の関係^[40]

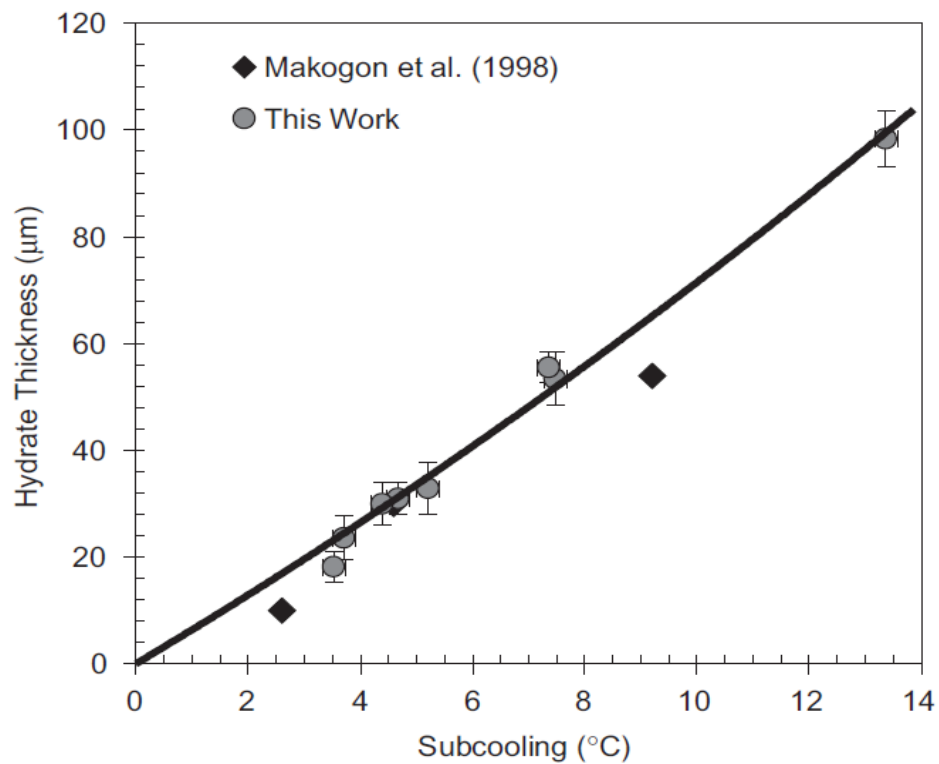


図 1-23 メタンハイドレート膜厚とサブクール度の関係^[40]

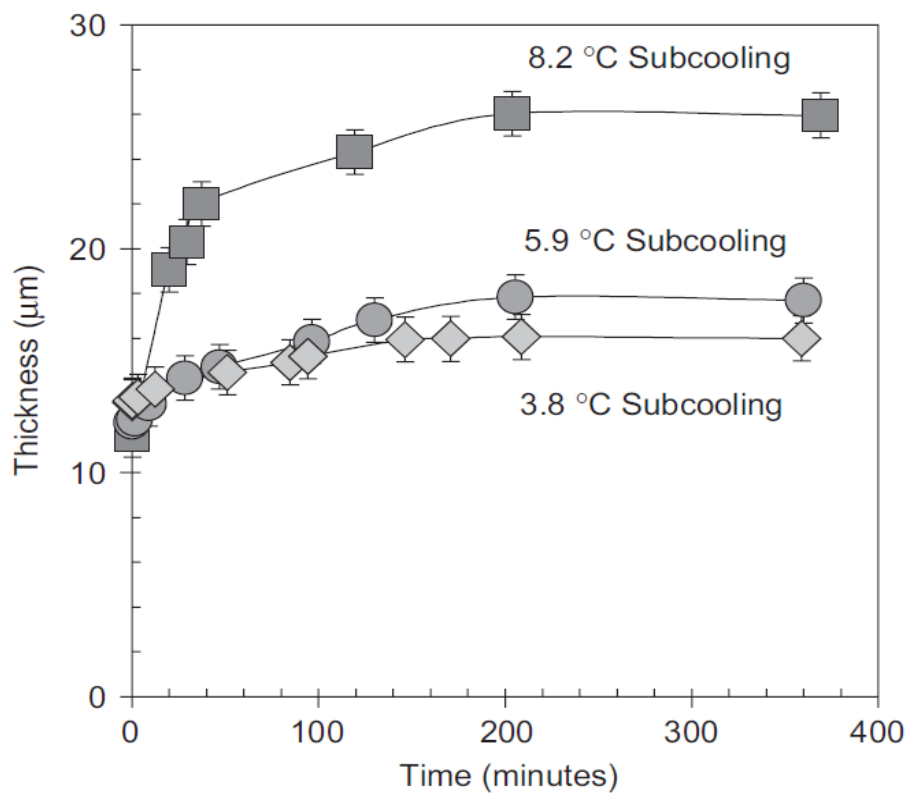


図 1-24 シクロペンタンハイドレートの膜厚と時系列変化の関係^[40]

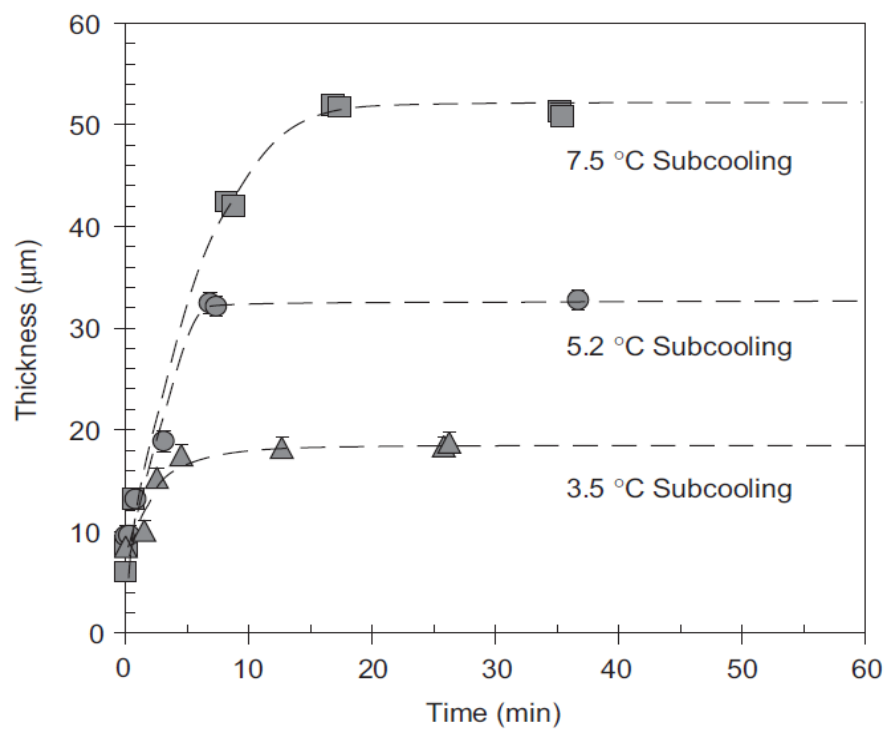


図 1-25 メタンハイドレートの膜厚と時系列変化の関係^[40]

1.2.4. 分子計算を用いたハイドレート膜内の計算

Demurov ら[41]は氷および CO₂ ハイドレート内の拡散係数をモンテカルロ法および分子動力学計算により求めた。その過程において、氷とハイドレートの構造を再現し、それぞれの構造内に存在する水分子が形成する五角形もしくは六角形の面を通過する分子の自由エネルギー障壁を算出した。その高さの違いにより、拡散係数を算出した。

Yang ら[42]は CO₂ ハイドレート I 型構造を再現し、水、CO₂+水、ハイドレートの 3 相を生成し、それぞれの界面でハイドレートがどのように生成するかを計算を行った。第一原理から分子間ポテンシャルを導出するための係数を算出し、分子間ポテンシャル自体は LJ-12 ポテンシャルを用いており、水分子の力場には TIP4P-Ew を、CO₂ 分子の力場には EPM2 が用いられている。水分子と CO₂ 分子の比率は 184:44、ハイドレートに接している CO₂ 溶解水は飽和している条件で行っている。NpT 条件で 40ns 計算をした結果、ハイドレート存在条件下ではハイドレートと CO₂ 溶解水の界面においては時間経過に伴う生成熱を確認し、ハイドレートが存在しない条件下では温度の低下が確認された。また、ハイドレート存在条件下では、ハイドレート膜の厚さが増加し、サブクール度の増加に伴い成長速度も増加している結果をしめした。更に解析条件を変化させることで、ハイドレートが生成する界面において、これまで確認されなかった四面体の結晶構造を示したハイドレートのクラスターが確認された。

一方でミクロスケールの実験についても、Takeya ら[43]および Salamatin ら[44]によって計測が行われている。Takeya らは、X 線回折法を用いて、氷が被膜した粒子のエネルギースペクトルを計測した。その中で CO₂ ハイドレートの特徴的なピークを時系列で追跡し、CO₂ ハイドレートの成長速度から、ハイドレート膜内における CO₂ 分子ならびに水分子の拡散係数を推定した。その結果、270 K の温度条件において、CO₂ 分子の拡散係数がおよそ 10^{-14} m²/s 程度となり、水分子の拡散係数がおよそ 10^{-12} m²/s 程度の値を示した。[43] Salamatin らは中性子回折法を用いて、氷粒子表面に生成する CO₂ ハイドレートのスペクトルを計測し、CO₂ ハイドレート膜内部の CO₂ 充填率を計測した。その結果、Large ケージについては充填率が 98 % 程度であるのに対して、Small ケージの充填率は 56 % 程度に留まった。これらの充填率について時間変化、ならびに温度の影響を計測することで、ケージ間の分子移動を推定し、拡散係数を見積もった。その結果、270 K において、CO₂ 分子の拡散係数は 10^{-16} m²/s 程度のオーダーを示した。[44]

このように、さまざまな分子スケールの実験および計算が行われているものの、ハイドレート構造内部の拡散係数などは散在しているのが現状であり、依然として明らかとなっていない。

1.3. 研究目的

上述のように、地球規模の温暖化問題に対して、莫大な CO_2 を長期間かつ安定して貯留するためには、海洋を利用した CO_2 の貯留が不可欠となっている。その際、 CO_2 ハイドレートは貯留した CO_2 のキャップロックに非常に有用であり、その効果についても検証されつつあるが、依然として CO_2 ハイドレートの生成特性や物性データが不足している現状にある。その要因として、 CO_2 ハイドレートが低温高压の過酷条件でのみ生成するためだと考えられる。温暖化緩和技術の CO_2 隔離技術の実用には、 CO_2 ハイドレートの生成挙動と、生成後にハイドレートが成長する挙動を把握することが不可欠である。

そこで本研究では、 CO_2 ハイドレートの生成・成長挙動の解明を目的とし、マクロスケールの実験、マクロな輸送現象に基づいた予測モデルの構築、ナノスケールの分子シミュレーションを実行し、異なる時空間スケールからアプローチする。

第2章ではまず、膜状の CO_2 ハイドレートを実際に生成し、その厚さを計測する。膜厚に影響を及ぼすと考えられる温度、周囲流速を変化させて計測することで、膜厚と周囲環境の相関を明らかにする。また、膜厚の時系列変化についても計測を行い、膜の成長過程について詳細に記録し、ハイドレート膜が発現する過程を「生成」と「成長」に分類した。

第3章では、高压条件における CO_2 の水中への溶解挙動ならびに、 CO_2 ハイドレート膜生成後における CO_2 の水中への溶解挙動の変化を観測する。これまで、 CO_2 ハイドレートが高压条件下で生成するために、その生成挙動について不明であったために、まずは内部可視化可能な高耐圧装置を製作した。この可視化装置を用いて、 CO_2 ハイドレート生成条件における CO_2 の水への拡散挙動について可視化観測を行うとともに、溶解挙動について解析を実施した。

第4章では水- CO_2 界面に CO_2 ハイドレート膜が生成する時の膜厚、第5章では水- CO_2 界面に存在する CO_2 ハイドレート膜の時間変化について、それぞれ物質輸送に基づいたマクロスケールの膜厚予測モデルを構築した。構築したモデルに基づいて算出した膜厚の予測値と実験により計測した膜厚の実験値を比較した。

第6章では、膜内部の分子拡散を明らかにするために分子動力学計算を導入し、第5章で構築したモデルの補完を試みた。マクロスケールの予測モデルと、実験による計測が困難であるナノスケールの分子計算を組み合わせ、第2章で計測した結果の予測を試みた。

第7章では実海域を想定し、1年間で排出される CO_2 を海底の窪地に貯留したとして、数万年スケール規模の膜厚の予測を行った。

第8章では、これまでに得られた結言をまとめた。

第2章 CO₂ ハイドレート膜厚の計測

本章ではまず、低温高压の過酷条件で生成する膜状の CO₂ ハイドレートを生成し、その膜厚を計測する。そうすることで、これまでに明らかとなっていない周囲環境と CO₂ ハイドレートの膜厚の相関を取得し、膜生成前後における物質輸送に基づく予測モデルの構築に資するデータの蓄積を行う。

2.1. 薄膜計測に用いる実験装置

CO₂ ハイドレート膜の生成およびその膜厚を計測する装置を図 2-1 に示す。本装置では、1)高压部、2)回流部、3)テスト部、4)計測部、5)加圧部の 5 つに大きく分類できる。以下に各部について記述する。

1. 高压部

CO₂ ハイドレートは 45 気圧以上の高压条件であるため、ステンレス製の高耐圧仕様である。水压試験により、150 気圧までの耐圧性能を確認した。また、CO₂ ハイドレートは 10℃ 以下の温度条件で生成するため、本装置は二重管構造とした。管の内部に水を、管の外側に装置冷却用の不凍液（ナイブライン、融点 -15℃）を循環させることで、CO₂ ハイドレートが生成する温度条件を達成し、実験中においても生成温度を維持することを可能にする。実験開始以前に不凍液の冷却をチラーにより -40℃ 程度まで冷却して、装置全体に循環させることで、温度の制御を行う。

2. 回流部

ハイドレート生成時ならびに生成後の成長過程において、周囲に流れがある条件を再現するために、高压部内にプロペラを設定した。プロペラは DC モータに接続されており、回転させることで、管内部に流れを発生させる。発生させる流速は DC モータ回転するに依存し、モータに付加する電流を制御することで指定した流量に設定することが可能である。高压部内には 100 気圧まで耐圧可能な面積流量計を取り付けており、0 ~ 3 L/min の範囲で計測可能である。

3. 加圧部

実験装置内の圧力を CO₂ ハイドレートの生成条件である 45 気圧以上の圧力条件にするために、装置全体を加圧するためのプランジャーポンプを使用する。プランジャーポンプは水系統と CO₂ 系統用にそれぞれ接続している。水タンクからコンプレッサーによってプランジャーポンプを駆動し、装置全体に水を充填した後に、手動により加圧する。水は高压部の上部より水タンクに戻り、循環する体系となっている。CO₂ を液体の状態

で CO_2 ガスシリンダーからテスト部内に圧入するために、予め高压部内を 45 気圧以上の圧力条件に設定する。シリンダー内において、 CO_2 は液体と気体の平衡状態となっており、サイフォン式にシリンダー下部の液体 CO_2 を供給可能となっている。 CO_2 をテスト部内に圧入し、液体 CO_2 と接触させることで、ハイドレートを生成する。

4. 計測部

本装置は、デジタル温度センサ、ブルドン管をテスト部上部から取り付けており、温度および圧力の測定を行っている。これにより、ハイドレート生成条件の領域に到達しているかを確認した。また高压部に取り付けている面積流量計により、装置内に循環している流量を計測している。

5. テスト部

CO_2 ハイドレートを生成するテスト部には、観測窓が取り付けられており、ハイドレート生成の有無、ならびに膜厚測定に用いる。図 2-2 にテスト部内部の概略図を示す。テスト部内にはガラス製のシリンダーを CO_2 供給系統に接続している。まず水を装置内に充填させてから、 CO_2 を加圧しテスト部内に圧入することで、シリンダー上部から CO_2 を配置し、水-液体 CO_2 の界面を形成する。シリンダーの位置はテスト部上のハンドルによって上下に移動させることが可能となっており、実験ごとに調整する。実験時ににおいて使用する水は、先行研究で報告された、クラスター構造を含む水をしようするために、一度氷を経験し、再度溶解させた水を利用した。

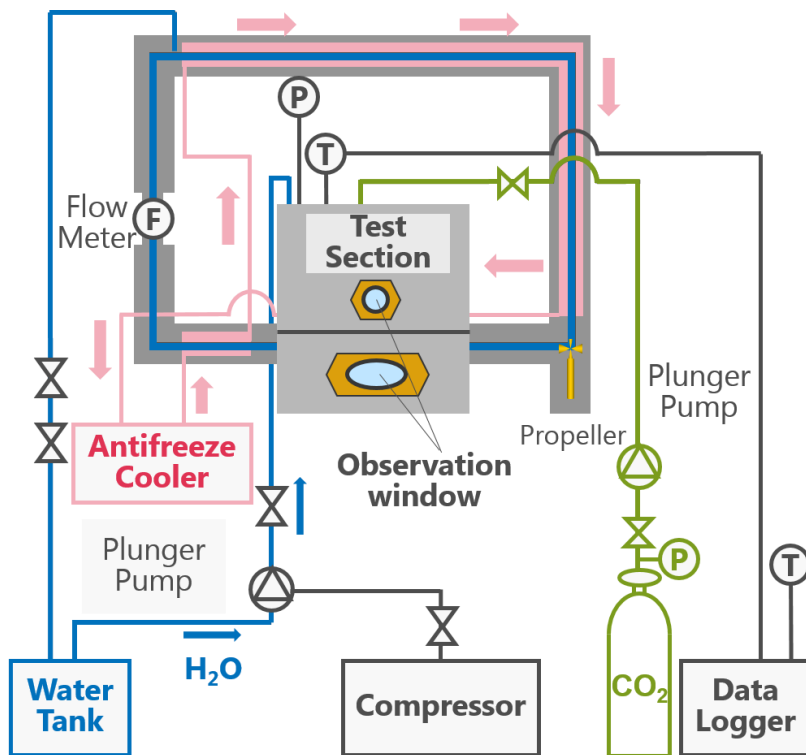


図 2-1 実験装置全体の概略図

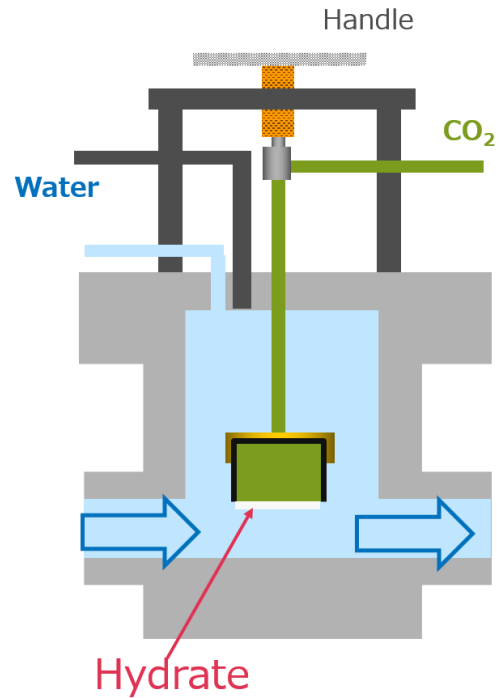


図 2-2 テスト部の概略図

2.2. 光学系装置

2.2.1. レーザー光干渉法を用いた薄膜厚計測原理

本研究では、生成したハイドレート膜を非接触で計測するために、Ohmura ら[35]による光干渉法を用いた非接触の膜厚計測を導入した。レーザーを角度 θ で薄膜に照射した際の概略図を図 2-3 に示す。レーザーを照射後、まず、薄膜表面で反射して光路 AC' を辿る光ができる。一方で、一度角度 β で薄膜内部に侵入し、その後薄膜上部で反射し、水側に戻る $AB+BC$ の光路が生成すると考えられる。水の屈折率を n_w 、薄膜内部の屈折率を n_f としたとき、両者の光路差 Δ は以下の式で示すことができる。

$$\Delta = n_f(AB + BC) - n_w AC' \quad (2-1)$$

この光路差をスネルの法則を用いて整理すると、式(2-1)のように光路差を角度の関数として表すことができる。

$$n_w \sin \theta = n_f \sin \beta \quad (2-2)$$

$$\Delta(\theta) = 2\delta \sqrt{n_f^2 - n_w^2 \sin^2 \theta} \quad (2-3)$$

薄膜から出る 2 つの光により、明線もしくは暗線が形成される。レーザー波長 λ と光路差 Δ の間には以下の式で成り立つから、光路差に整数倍の波長が生じる場合には明線、半波長の整数倍の波長が入る条件では暗線として得られる。ここで m は整数である。

$$\Delta = m\lambda \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-4)$$

これまで角度 θ における光路差について述べてきたが、角度を変化させることで光路差が変化し、角度によって明線もしくは暗線が生成する。図 2-4 に薄膜表面に、 $\Delta \theta$ の角度を持った集束光を照射させた際の概略図を示す。このとき、反射側で得られる干渉縞の予測図を図 2-5 に示す。干渉縞上部より、角度 θ_2 によって生じる明線もしくは暗線が生成されて、その後それらを繰り返して干渉縞を形成すると考えられる。領域 M を用意し、その中の明線の数 M と暗線の数 M' はそれぞれ以下の式で示される。

$$M' = [(m_n + m_1 - 1) - m_1] + 1 = m_n - m_1 + 1 \quad (2-5)$$

$$M = (m_n + m_1 - 1) - (m_1 - m_1 - 1) = m_n - m_1 \quad (2-6)$$

式中の m_1 および m_n はそれぞれ図 2-4 に示す角度で生じる線を示し、 m_1 は 1 番目の暗線を示す。ここで上記の明線の本数を示す式に上記光路差と角度の関係式を代入すると、以下の式が得られる。

$$M = m_n + m_1 = \frac{|\Delta_n - \Delta_1|}{\lambda} = \frac{\left| 2\delta \sqrt{n_f^2 - n_w^2 \sin^2 \theta_n} - 2\delta \sqrt{n_f^2 - n_w^2 \sin^2 \theta_1} \right|}{\lambda} \quad (2-7)$$

次に、 θ_1 と θ_n をスクリーン上の距離について整理する。角度 θ は光軸の角度について変換すると、以下の式で書き表すことができる。さらにスクリーン上の距離 Δy 、薄膜から観測までの距離 L を用いることで、全て距離 L を用いて書き換えることができる。

$$\theta_1 = \theta - \frac{\Delta\theta}{2}, \theta_n = \theta + \frac{\Delta\theta}{2} \quad (2-8)$$

$$\frac{\Delta\theta}{2} = \tan^{-1} \left(\frac{\Delta y}{2L} \right) \quad (2-9)$$

本研究ではレーザーの光軸を 45° として設定しているため、最終的には薄膜の厚さ δ を以下の式で算出することが可能となる。

$$\delta = \frac{\lambda M}{\left| 2\sqrt{n_f^2 - n_w^2 \sin^2 \theta_n} - 2\sqrt{n_f^2 - n_w^2 \sin^2 \theta_1} \right|} \quad (2-10)$$

$$\theta_n = \left(45 + \tan^{-1} \left(\frac{\Delta y}{2L} \right) \right), \theta_1 = \left(45 - \tan^{-1} \left(\frac{\Delta y}{2L} \right) \right) \quad (2-11)$$

2.2.1. 光学系装置

本研究で使用した光学系装置の概略図を以下図 2-6 に示す。画面中央に高圧装置のテスト部があり、水と液体 CO_2 界面にてハイドレートが生成しているとする。右下よりレーザーを集束させて膜表面に照射させる。レーザーには、波長 457 nm、光径 0.6 mm のアルゴンイオンレーザーを使用した。レーザー光をそのまま使用すると十分に光が拡大されず、集束した状態でテスト部内に照射できないため、レーザーから出力された光はミラーにより反射させ、ビームエキスパンダーを用いてレーザー光径を 10 倍の 6.8 mm まで拡大する。その後凸レンズで拡大した後に、2 枚の凸レンズで光を平行にした後に、集束させてテスト部内に照射する。ハイドレートが生成する位置に応じて、テスト部上部に取り付けられているハンドルを用いて、高さ方向に調整可能である。さらに、テスト部照射前にレーザーが通過する Plane-convex lens 3 を光軸に対して前後に移動させることで、レーザーの焦点を計測対象の表面に集束可能である。

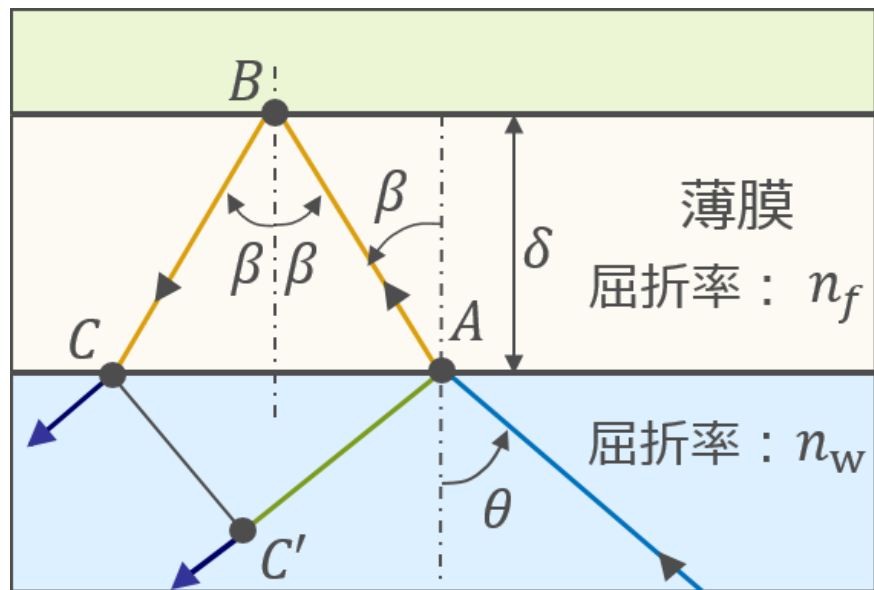


図 2-3 薄膜を通過するレーザー光の光路

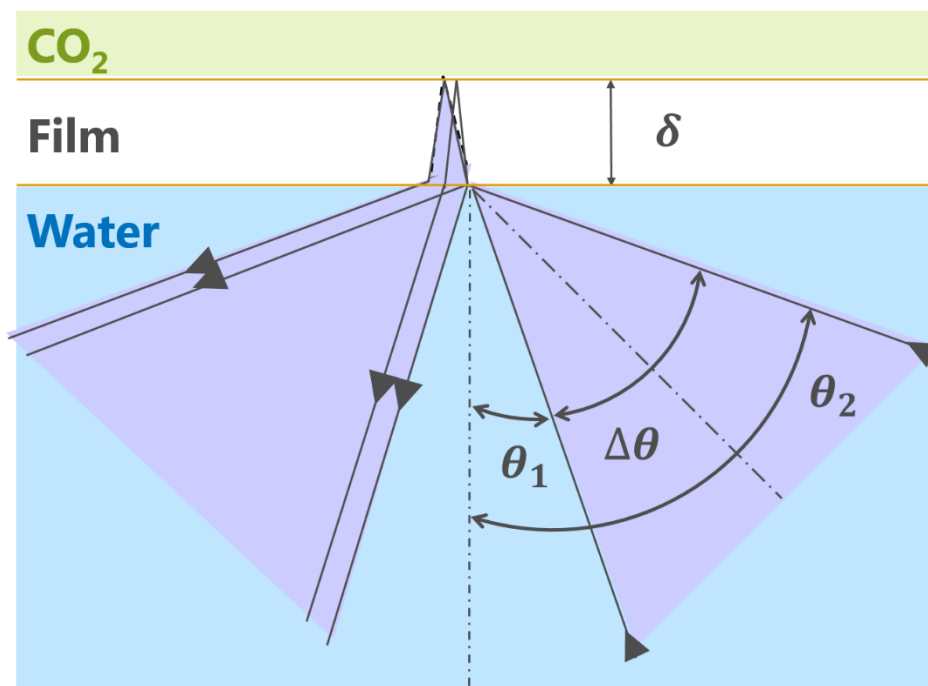


図 2-4 集束光と薄膜の関係

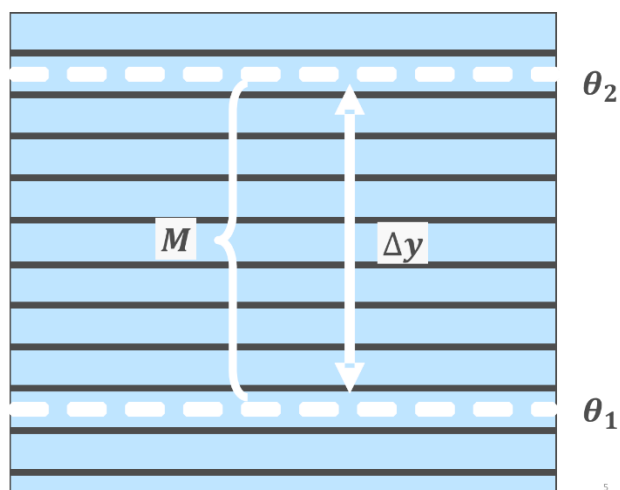


図 2-5 薄膜と集束光によって生じる干渉縞

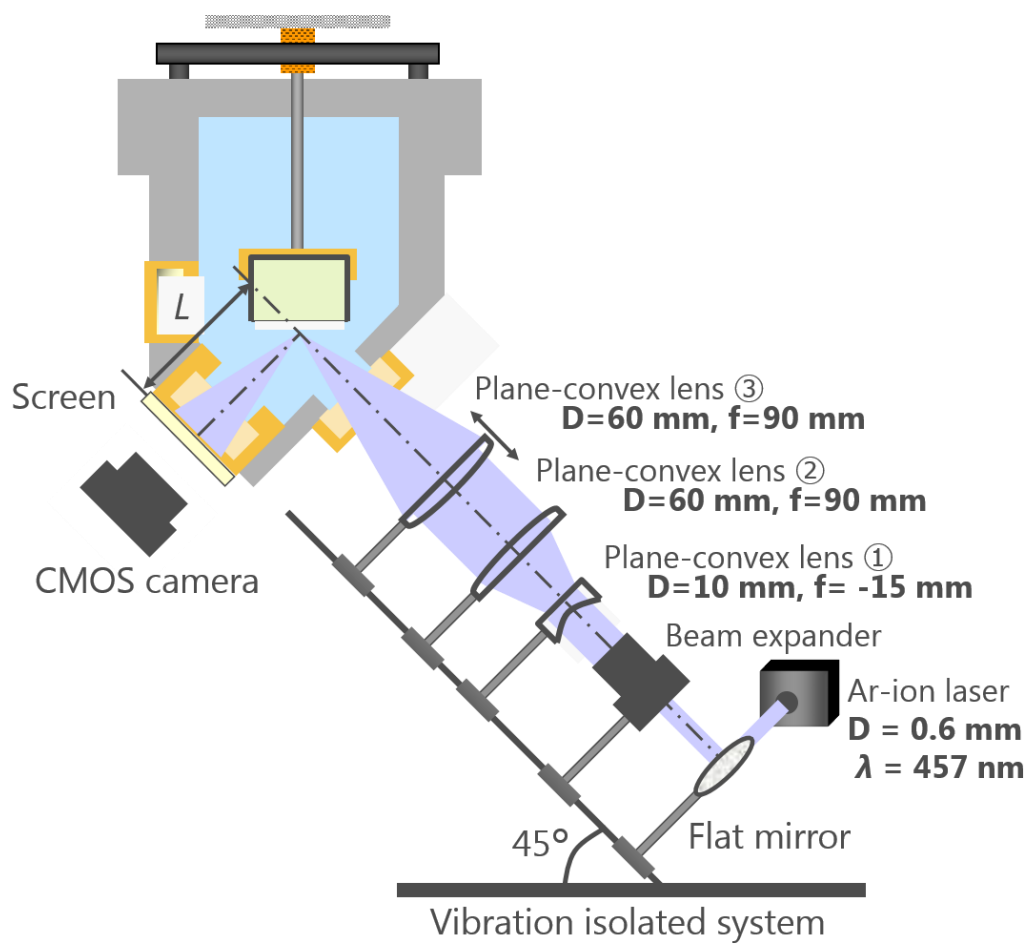


図 2-6 光学系装置の概略図

2.3. 透明フィルムを用いた薄膜計測の校正実験

2.3.1. 校正実験方法

非接触で、高圧条件下で生成する CO_2 ハイドレート膜の厚さを計測するために、計測制度の検証を行う。先行研究から想定されるマイクロスケールの厚さを有するポリ塩化ビニル製のフィルムを使用した。レーザー光干渉法とマイクロスコープを利用して、その厚さを計測した。フィルムは厚さが異なる 3 種類を使用した。まずマイクロスコープを使用して膜厚を計測し、そののちに、レーザー光干渉法を使用して計測した厚さと比較を行う。

レーザー光干渉法を用いた薄膜計測では、フィルムをビーカーに貼り付け、高圧実験装置内に取り付ける。 CO_2 ハイドレート膜を生成する条件と同様に、6 MPa まで昇圧して計測を行う。温度条件は 11°C として、薄膜周囲の流速は与えないものとした。その後、レーザー光を薄膜表面に照射し、観測窓に取り付けたスクリーン上に干渉縞を投影した。干渉縞は CMOS カメラを用いて撮影し、画像処理により膜厚を算出した。

2.3.2. 膜厚算出手順

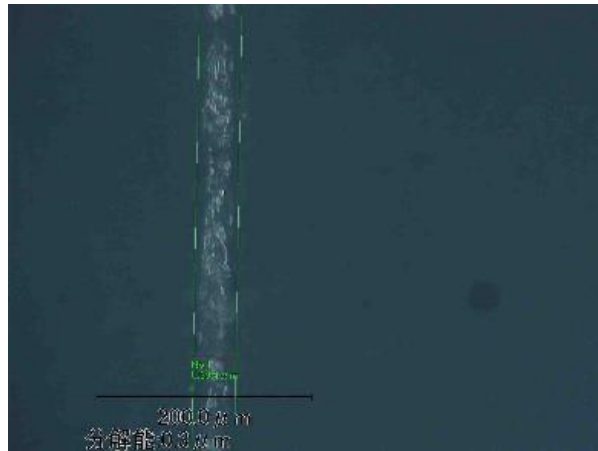
マイクロスコープについては、図 2-7 にそれぞれの透明フィルムについて計測した結果を示す。この結果、 $35\ \mu\text{m}$, $75\ \mu\text{m}$, $100\ \mu\text{m}$ の厚さを有することを計測した。

レーザー光干渉法では、まず、スクリーンに投影した干渉縞の画像を撮影する。図 2-9 に各薄膜を用いて観測した干渉縞画像を示す。画像は 256×256 ピクセルであり、画像中心の輝度値を取り出して右の図に示す。この結果、薄膜の厚さとともに輝度分布の谷の間隔が狭まっていることが確認できる。目視による干渉縞の観測後、これら計測した画像に対して、キャリブレーションを行う。10 mm の方眼紙をスクリーンに被せ、撮影する。画像内で、10 mm の線を含む箇所の輝度分布を右に示す。このとき、輝度が最小の値を示す箇所が方眼紙の暗線の箇所であり、その間隔が 10 mm である。

次に膜厚を算出するための式に従い、それぞれの輝度分布から干渉縞の領域 Δy とその中にある縞の本数 M を算出する。今回は 100 pixel から 150 pixel の範囲で全て統一し、縞の本数が $M=5$ の場合における干渉縞の領域 Δy を図中に示した。ここまで、膜厚は pixel で表記されているが、図 2-10 に示すキャリブレーションシートの輝度分布を用いて mm に変換する。その中に存在する pixel の数を用いてキャリブレーションを行う。膜厚計測では実験毎に先に示したキャリブレーションを行った。

2.3.1. レーザー光干渉法を用いた計測結果と計測精度

レーザー光干渉法とマイクロスコープレنزを用いて計測した薄膜の厚さを図 2-11 に示す。横軸にマイクロスコープレنز、縦軸にレーザー光干渉法で計測した膜厚を取った。この結果、本研究で用いるレーザー光干渉法による計測誤差は 12.5 % 程度であった。



(a) 38 μm



(b) 75 μm



(c) 100 μm

図 2-7 マイクロスコープを用いたポリ塩化ビニルフィルムの厚さ計測

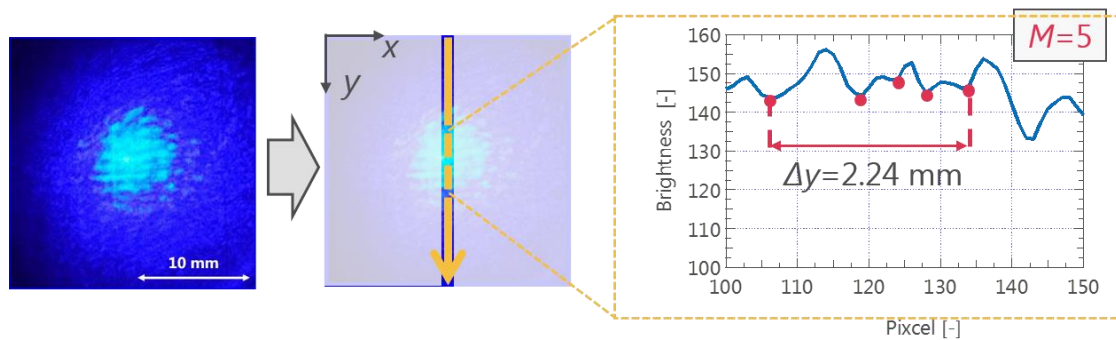
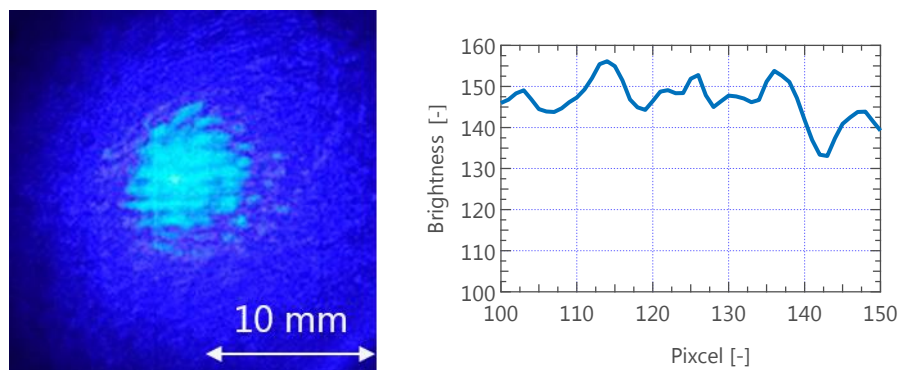
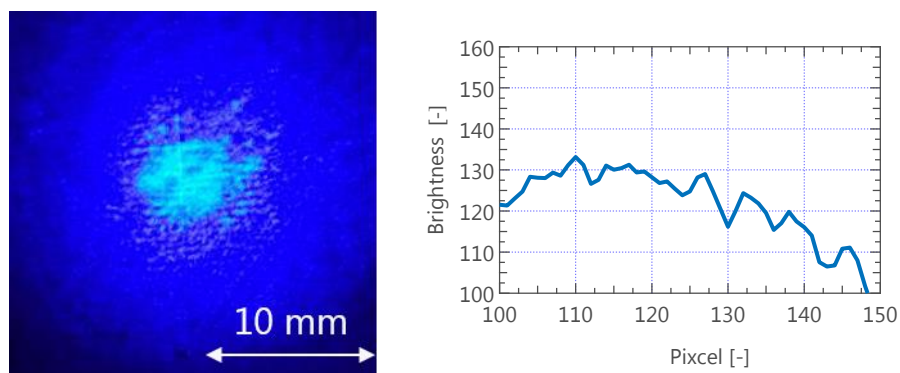


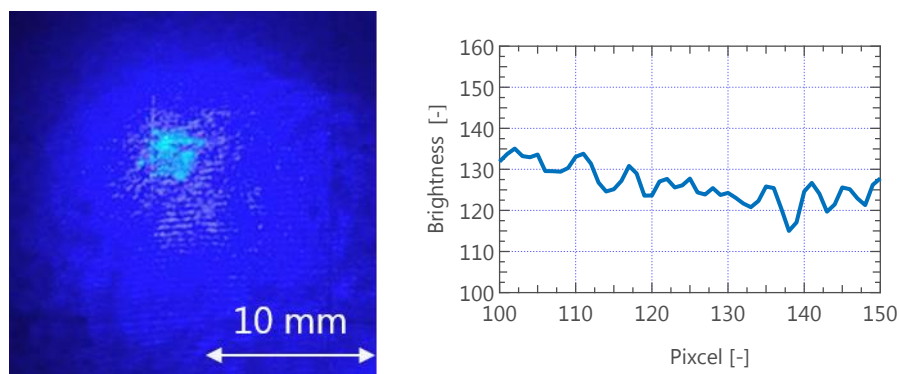
図 2-8 干渉縞を用いた画像処理手順



(a) $38 \mu\text{m}$ における撮影画像（左）と中心 1 画素分の輝度分布（右）

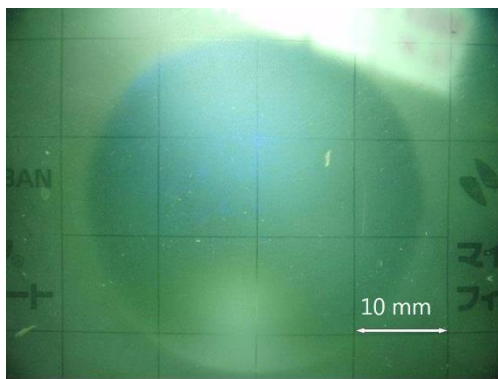


(b) $75 \mu\text{m}$ における撮影画像（左）と中心 1 画素分の輝度分布（右）

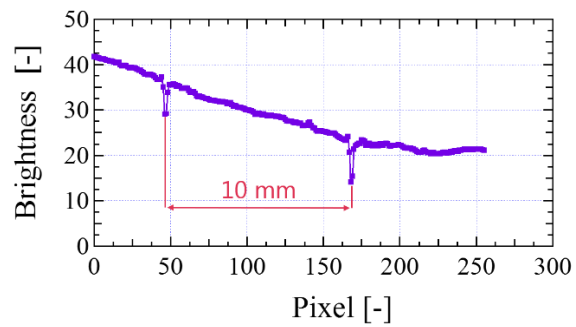


(c) $100 \mu\text{m}$ における撮影画像（左）と中心 1 画素分の輝度分布（右）

図 2-9 レーザー光干渉法を用いて計測した各薄膜の干渉縞と縞中央の輝度分布



(a) 撮影画像



(b) 方眼 1 マス分の輝度分布

図 2-10 キャリブレーションシートと輝度分布

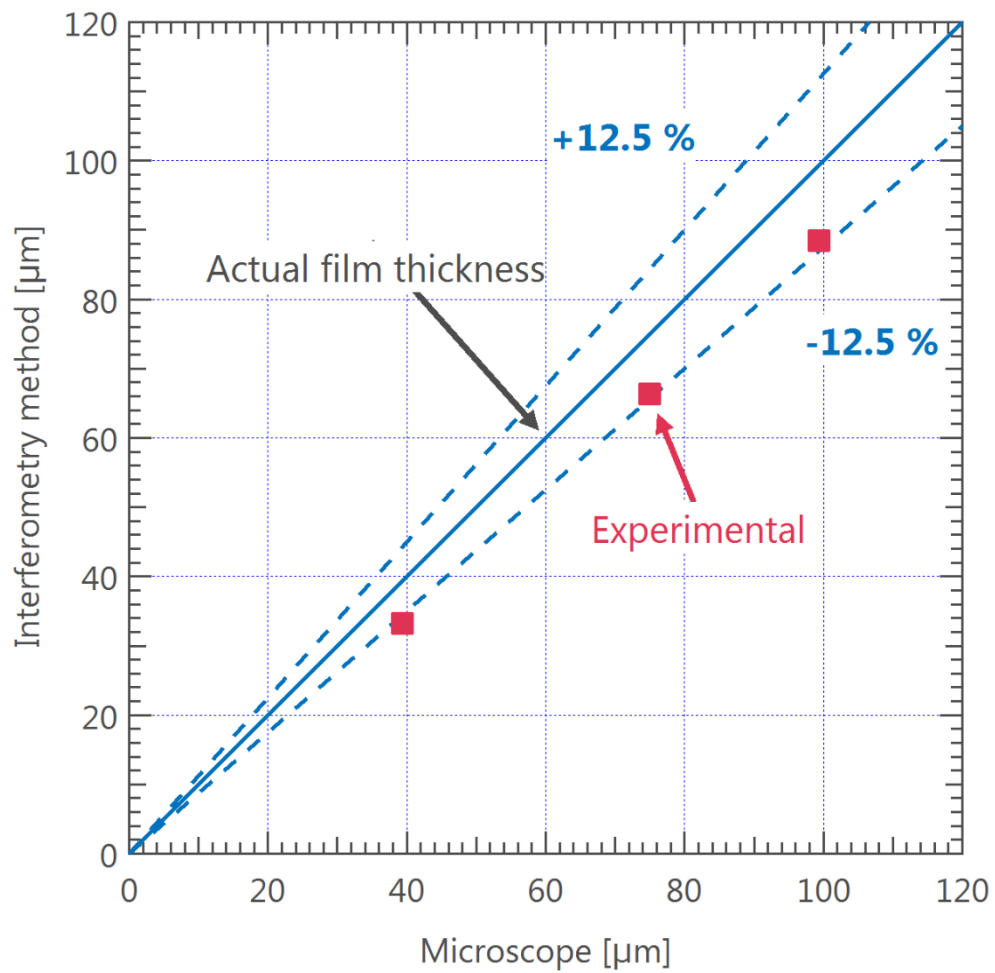


図 2-11 透明フィルムを用いたレーザー光干渉法による計測精度

2.4. CO₂ ハイドレート膜の生成実験

2.4.1. 実験方法と実験手順

実験装置内部に水を充填したのちに、ポンプでさらに水を実験装置内に押し込むことで、装置全体の圧力を昇圧する。この際、ハイドレートの生成時間を短縮するために[45,46]、テスト部内に氷と一度氷を経験した溶解水を注入する。続いて温度が実験条件に到達するまで冷却を行い、実験温度で安定するように温度を調整する。実験条件が整ったら、ポンプを用いて液体 CO₂ をテスト部内ビーカー上部へ圧入する。以上の実験手順を図 2-12 に示す。ここで CO₂ を圧入するためのポンプを 1 回押し込むごとに、装置全体の圧力が約 0.4 MPa 程度上昇するため、装置内部の水を抜きつつ CO₂ を押し込む。テスト部上部の配管から液体 CO₂ をビーカー底面まで押し込み、そこで CO₂ ハイドレートが生成するまで待機し、生成することを目視により確認する。CO₂ ハイドレート膜の生成を確認したのちにレーザーを膜表面にあて、観測窓や集光レンズの位置を調整することで、干渉縞をスクリーンに投影し撮影する。本実験では、温度は 5.7 °C から 9.3 °C まで、圧力は 6 MPa から 10 MPa まで、そして周囲流速を 0 mm/s から 10 mm/s までの範囲でパラメータを振り、CO₂ ハイドレート膜生成時の膜厚計測を行った。

図 2-13 はハイドレート生成実験において、観測窓からスクリーンを介さず直接 CMOS カメラを用いて撮影した画像である。CO₂ ハイドレートは画面左にある液滴上面から生成した。CO₂ ハイドレート生成実験は、6.3 °C、6 MPa、0 mm/s の条件下で行った。(a) で CO₂ ハイドレートが生成し始め、この時の時刻を 0 s とした。その後 (b) から (c) とハイドレート膜が CO₂ と水との界面を伝播し、生成開始から 9.48 s 後には CO₂ 液滴の半分ほどを覆った。その後さらに (d) から (e) と成長し、(e) においては CO₂ 液滴表面をほとんど多い、(f) で示す CO₂ ハイドレート生成開始後から 15.80 s 経った後には、液 CO₂ 界面の全体を覆った。

次にハイドレート膜生成時に生じた皺の様子を図 2-14 に示す。先に示した図 2-13 では CO₂ ハイドレート生成の瞬間を確認したが、CO₂ を注入直後に CO₂ と水との界面にハイドレートが生成する様子を確認した。ハイドレート膜が生成し、膜の位置をビーカーの底面まで移動させ、底面に達した時刻を 0 s とし図 2-14(a) に示す。時間経過に伴い、ハイドレート膜の皺が徐々に滑らかとなり、約 120 s で皺が滑らかとなった。実験の手順で CO₂ と水の界面をビーカー底面に移動させるために、CO₂ 側圧力の昇圧と水側圧力の減圧を抜く操作を繰り返す。これは装置内の圧力が上昇し過ぎることを防ぐためであり、このことが原因により圧力変化が生じる。この圧力変化で液体 CO₂ の密度が変化し、膨張と縮小が繰り返され、水と接触している界面形状を変化させたと考えられる。光干渉縞計測法は滑らかな膜を計測対象としており膜に細かい皺が生じている場合には表面の凹凸により思うように屈折が行われず不明瞭な画像となる。そのため干渉縞の撮影はハイドレート膜表面が滑らかとなるまで時間を置き、膜表面に皺がなくなることを確認した後に実施した。

2.4.1. CO₂ハイドレートの生成段階と成長段階の定義

本研究で観測したハイドレート膜の生成を纏めて図 2-15 に示す。まず液体 CO₂－水の状態から界面にハイドレート膜が生成し、その後界面全体を覆う挙動を観測した。これによって CO₂ ハイドレート膜が液体 CO₂－水界面に存在する状態となる。本研究ではまず、ハイドレート膜が界面全体を被膜するまでを「生成」段階として定義することとする。その後、CO₂ハイドレート膜が液体 CO₂－水界面に存在し続けることを確認した。このことから、液体 CO₂－水界面に CO₂ハイドレート膜が被膜した以降を「成長」段階と定義する。本研究において、一度 CO₂ハイドレート膜が生成したあとは、CO₂ハイドレートの生成条件である温度および圧力を操作しない限り、界面に存在し続けることを確認した。

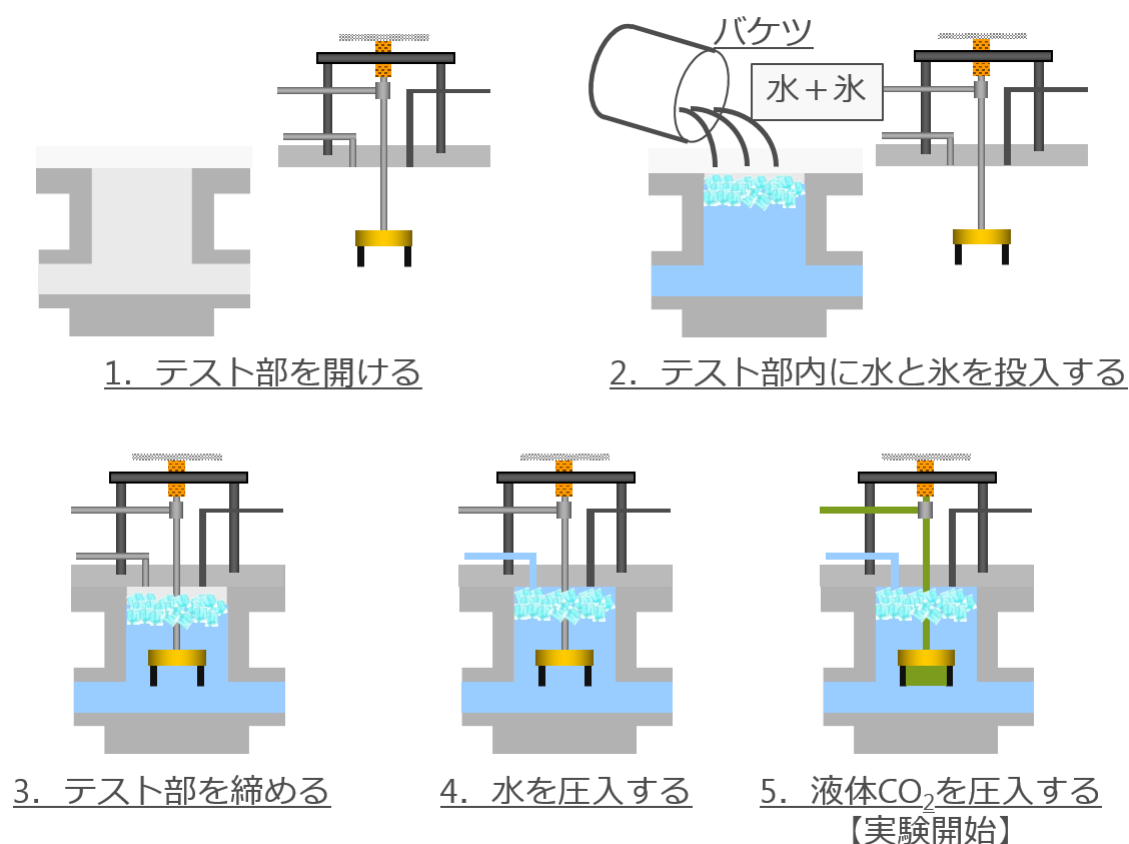


図 2-12 ハイドレート生成実験における実験手順

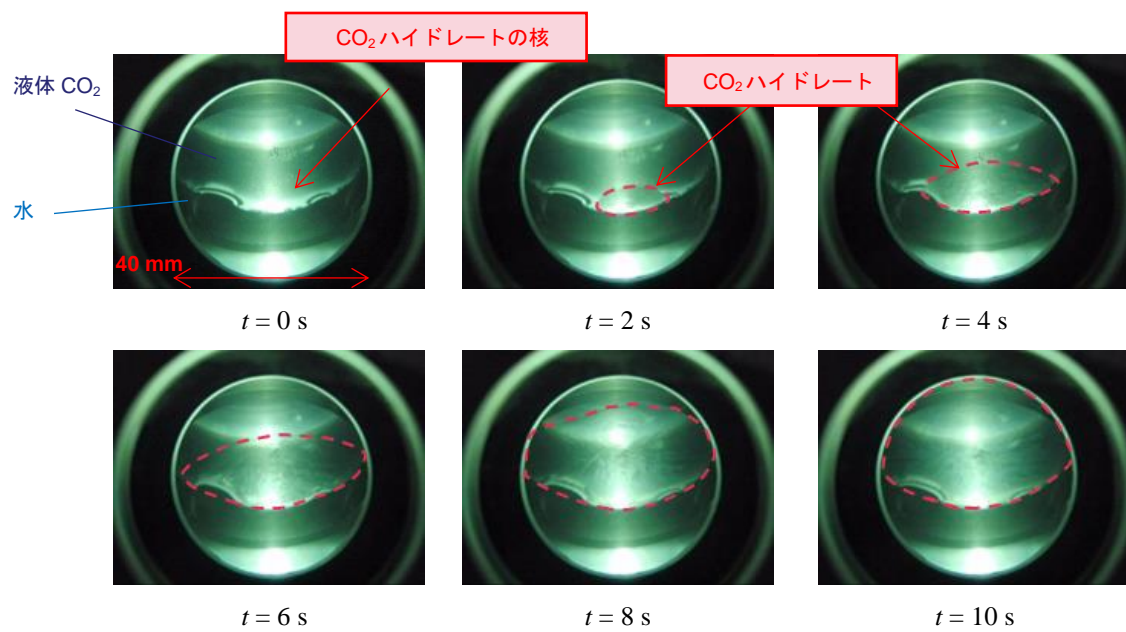


図 2-13 ハイドレート膜生成時における界面の挙動：6 MPa, 6.3 °C

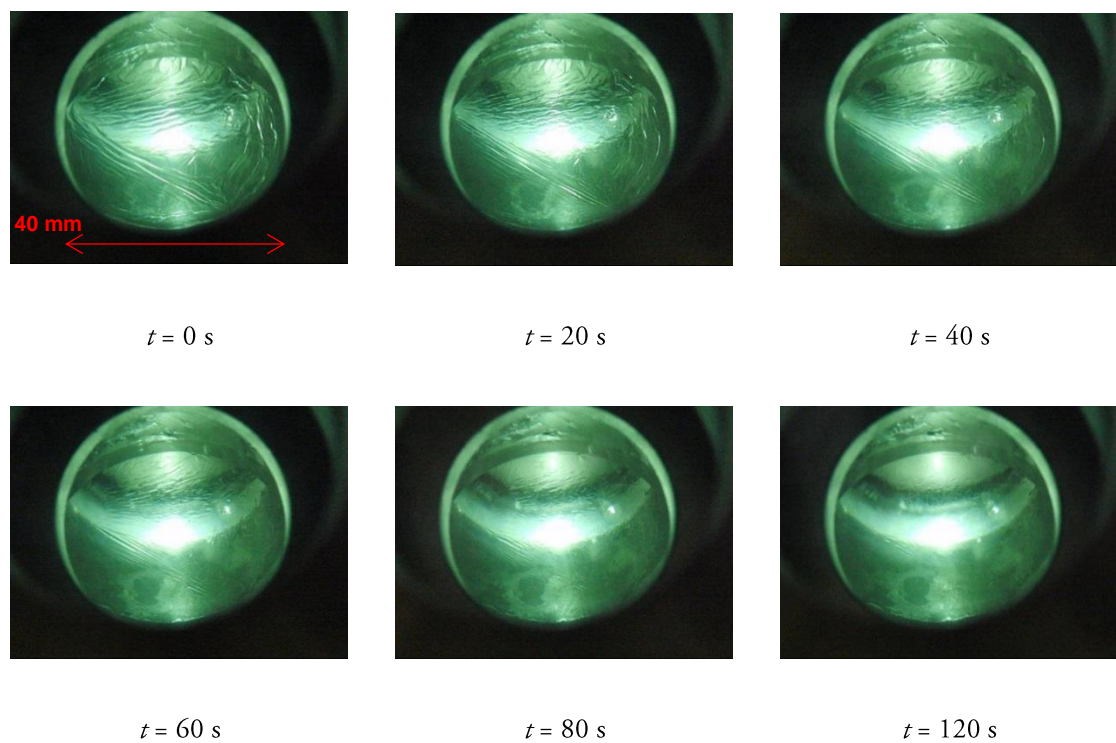


図 2-14 CO_2 ハイドレート膜生成後に生じる皺の時系列変化

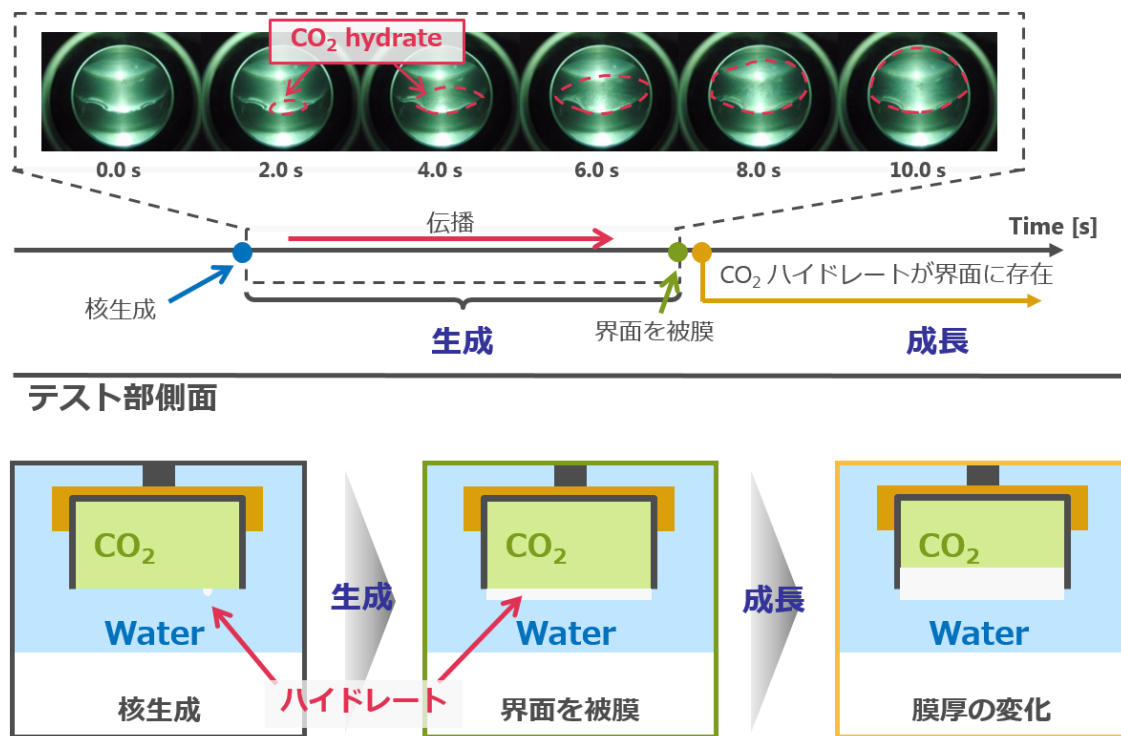


図 2-15 ハイドレート膜の生成と成長段階の定義概略図

2.5. ハイドレート膜生成時の膜厚計測結果

水温が CO_2 ハイドレート膜に与える影響を計測するために、圧力、周囲流速を一定に保ち温度条件のみを変化させた。圧力 6 MPa、周囲流速 0 mm/s の条件下で計測を行い、生成した CO_2 ハイドレート膜厚を計測した結果を図 2-16 に示す。膜厚はハイドレート膜生成後 15 分以内に計測した値である。計測結果より、周囲流速の有無に関わらず温度の上昇に伴い生成する CO_2 ハイドレート膜厚が減少する結果を得た。一般に CO_2 ハイドレートが生成する温度は 10°C 以下であることが確認されている。これは Hirai ら[32]、Taylor ら[40]の実験結果と一致した。

テスト部温度を 6.3°C 、圧力 6 MPa の条件下で周囲流速を変化させ、周囲流速が CO_2 ハイドレート膜生成に及ぼす影響を計測した。実験より得られた周囲流速と CO_2 ハイドレート膜厚の関係を図 2-17 に示す。実験結果より、流速の増加に伴い生成する CO_2 ハイドレート膜厚が減少していることが見て取れる。 CO_2 ハイドレート予測モデルにおいて、 CO_2 ハイドレートは CO_2 濃度の高い濃度境界層内で生成され则认为している。周囲流速が増加することにより、それに伴って濃度境界層厚さが減少したために、析出する CO_2 ハイドレート膜厚も減少したと考えられる。

いずれの条件においても、 CO_2 ハイドレート膜の厚さは数十 μm オーダーであることが明らかになった。また、一度の薄膜計測において、本研究では 5 枚の干渉縞画像を撮影する。それぞれの画像から膜厚を算出し、その標準偏差をエラーバーとして図内に示している。

2.6. ハイドレート膜生成後の膜厚計測結果

温度は 280 K 前後とし、周囲流速を 0 mm/s から 100 mm/s まで変化させた条件で、 CO_2 ハイドレート膜の生成を確認後に、15 min 毎にハイドレート膜を計測した。その結果を図 2-19 に示す。これより、 CO_2 ハイドレート膜は液体 CO_2 –水界面を被膜後に計測した厚さから、いずれの条件においてもほぼ一定の値であった。

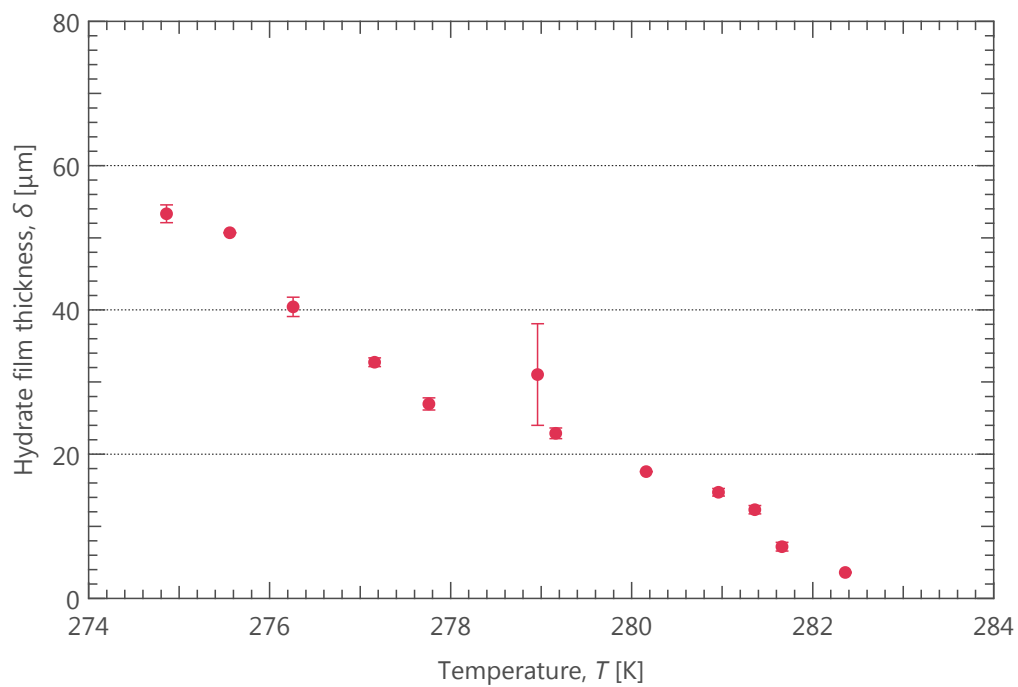


図 2-16 CO_2 ハイドレート膜厚と温度の関係

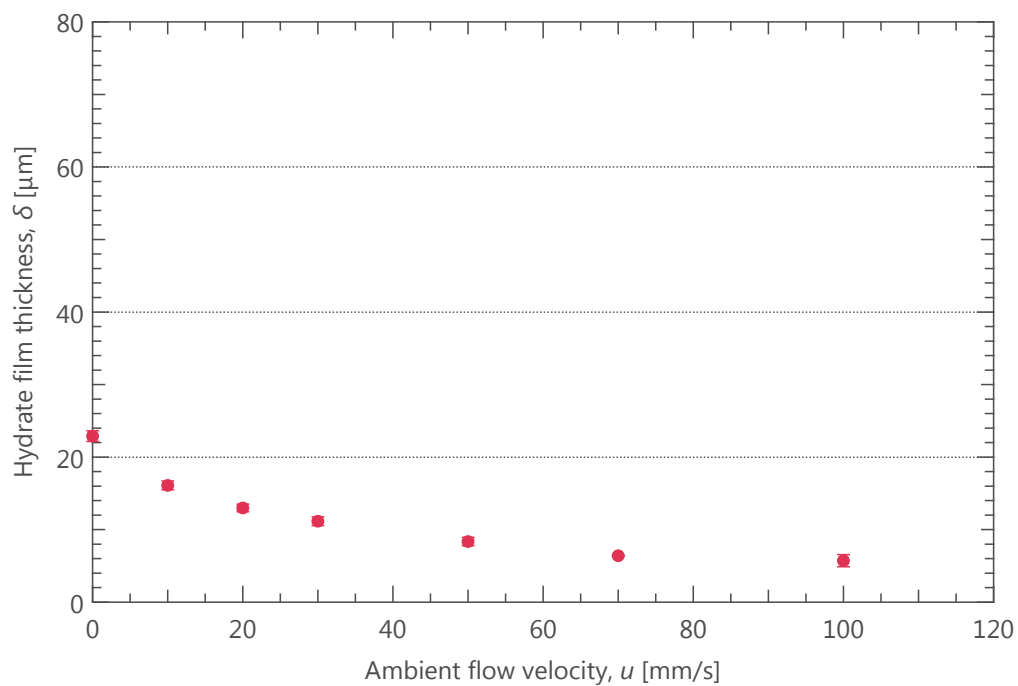


図 2-17 CO_2 ハイドレート膜厚と周囲流速の関係

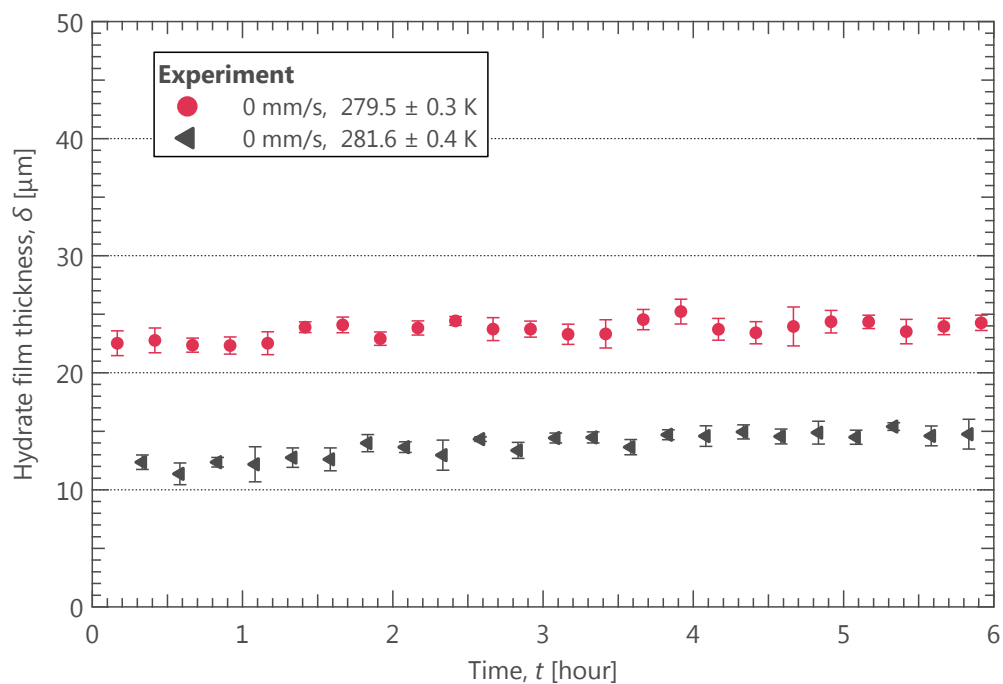


図 2-18 流れがない条件における CO₂ハイドレート膜厚の時間変化

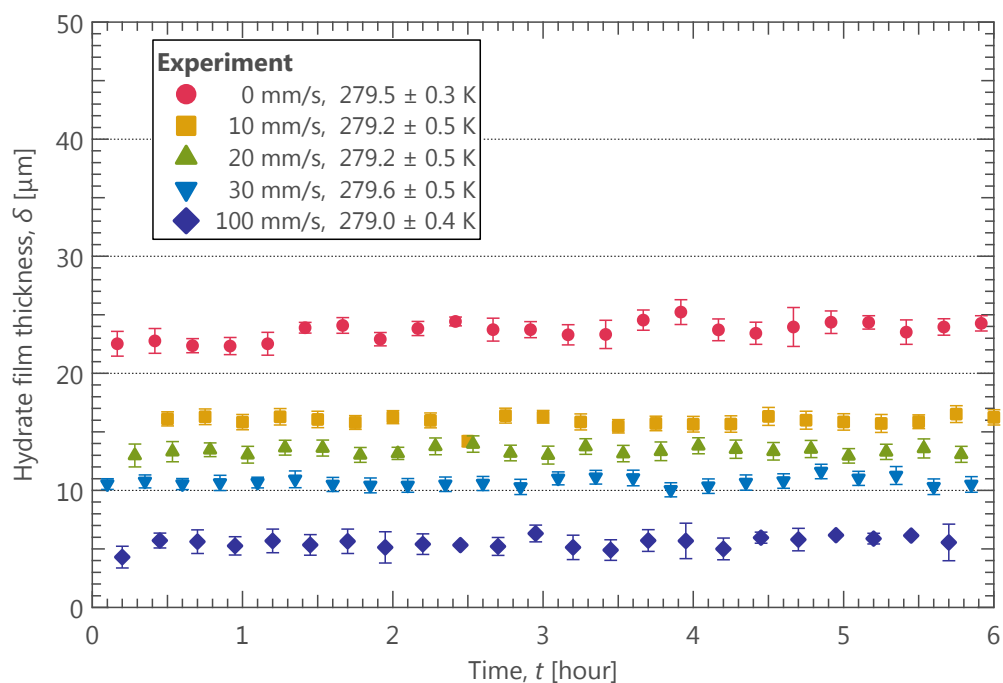


図 2-19 流れがある条件における CO₂ハイドレート膜厚の時間変化

2.7. 第2章のまとめ

本章では、CO₂ ハイドレート膜の膜厚予測モデル構築のための、実験データを蓄積することを目的として、まず、CO₂ ハイドレートが生成可能な低温高压条件を満たす実験装置を構築した。構築した高压実験装置を用いて、水と液体 CO₂ 界面において CO₂ ハイドレートの生成挙動を確認した。観測結果から、CO₂ ハイドレートの生成挙動について、水-CO₂ 界面にハイドレート膜が伝播する過程を「生成」と本研究では定義し、水-CO₂ 界面にハイドレート膜が存在している過程を「成長」と定義した。

CO₂ ハイドレート膜の生成を確認した後に、薄膜を非接触で計測可能なレーザー光干渉法を本実験体系に適応することで、CO₂ ハイドレート膜厚の計測を定量的に行った。その結果、CO₂ ハイドレート膜の「生成」過程において、膜厚は実験温度ならびに周囲流速の増加に伴って減少した。本実験条件において、CO₂ ハイドレート膜厚は数マイクロメートルから数十マイクロメートルのオーダーであることを示した。

CO₂ ハイドレート膜が存在した条件以降については、周囲流速の条件に依存せず、数時間スケールにおいて膜厚はほぼ一定の値を示した。

第3章 高圧条件下における液体 CO₂ の溶解 可視化観測

第2章までに、膜状の CO₂ ハイドレートを生成し、非接触の光学系装置を用いてその膜厚を計測し、周囲環境（温度・周囲流速）による膜厚の変化や、膜厚の時間変化について計測を行った。本章では、CO₂ ハイドレート膜生成前後における液体 CO₂ の水中への物質移動について、詳細に可視化することを目的として実験解析を行う。

3.1. 高耐圧フル可視化装置

実験装置の概略図を図 3-1 に示す。本装置は、温度を制御可能な恒温室、テスト部、計測部、加圧部の4つに大きく分けられる。テスト部には、高耐圧アクリル製のブロックを用いることで、内部の可視化を行えるようにした。

恒温室

CO₂ ハイドレートの生成条件は 10 °C 以下という制約があるため、温度制御が可能な恒温室内にテスト部を設置した。本実験で使用する恒温室により、-20, -19.5, -19 ... 19.5, 20 °C まで 0.5 °C 刻みの分解能で温度を制御可能となった。恒温室内にはデータロガーを除くすべての実験装置を配置した。

テスト部

テスト部には、可視化観測を行うために、アクリル製の高耐圧のブロックを使用した。ブロックの寸法は 100 × 100 × 150 mm の直方体形状であり、ブロック中央に直径 40 mm の孔を有し、そこで CO₂ と水の界面を形成する。アクリルブロックの上下をステンレス製のフランジで挟み込み、8 本のハイテン鋼の丸棒によって上下から固定する。

計測系

フランジにはテーパ孔を有しており、水ならびに CO₂ の圧入、テスト部内の計測を行うために用いた。実験時における温度の計測としては、フランジ上下に白金測温抵抗体を取り付けることで、水相ならびに CO₂ 相の温度を随時計測可能とした。またアクリルブロック近傍の恒温室内温度についても測温抵抗体を用いて計測し、外気温度として計測を行う。実験時の圧力についても、フランジ上部にデジタル圧力計とブルドン管を取り付けることで、圧力についても計測を行う。温度・圧力値は恒温室外の計測用 PC に接続されており、実験時における各種値を計測することが可能である。

加圧系

テスト部内に CO_2 および水を圧入するため、プランジャーポンプを使用している。水はイオン交換水を用いた。本実験の圧力条件（100 気圧程度まで）では、水密度が液化 CO_2 の密度を上回るために、テスト部内において、上部に液体 CO_2 、下部に水という構成となる。実験の実施にはまずコンプレッサーにより、プランジャーポンプを駆動してアクリルブロック内の任意の位置まで水を加圧する。その後、水側フランジの系統におけるバルブを閉栓し、フランジ上部から CO_2 を圧入する。室温条件（25 °C）程度で CO_2 は気相状態であるため、プランジャーポンプで加圧することで液体 CO_2 にして実験を行う。

撮影系

本実験の特徴である可視化を行うため、図 3-2 に示すように、デジタルビデオカメラ（SONY HANDYCAM S400）を用いて水と CO_2 の界面を撮影する。実験時の溶解挙動を全て動画により計測する。撮影した画像より、 CO_2 相ならびに水相の体積変化等の物理量に変換することで、溶解挙動について詳細観測を行う。

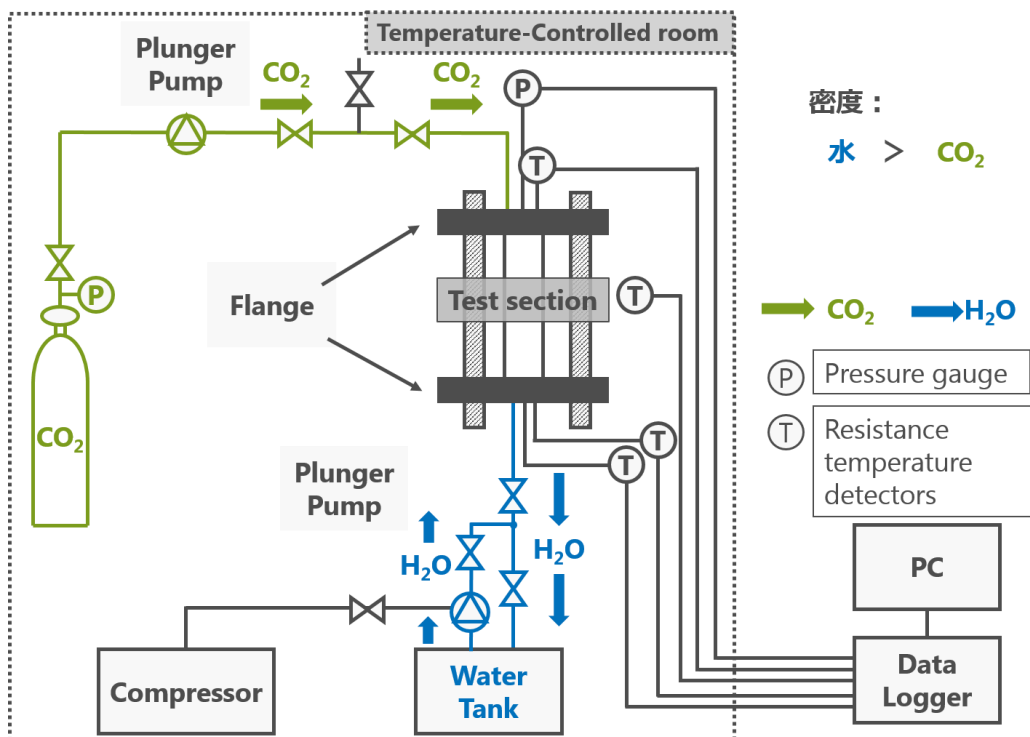


図 3-1 CO₂溶解実験装置全体の概略図

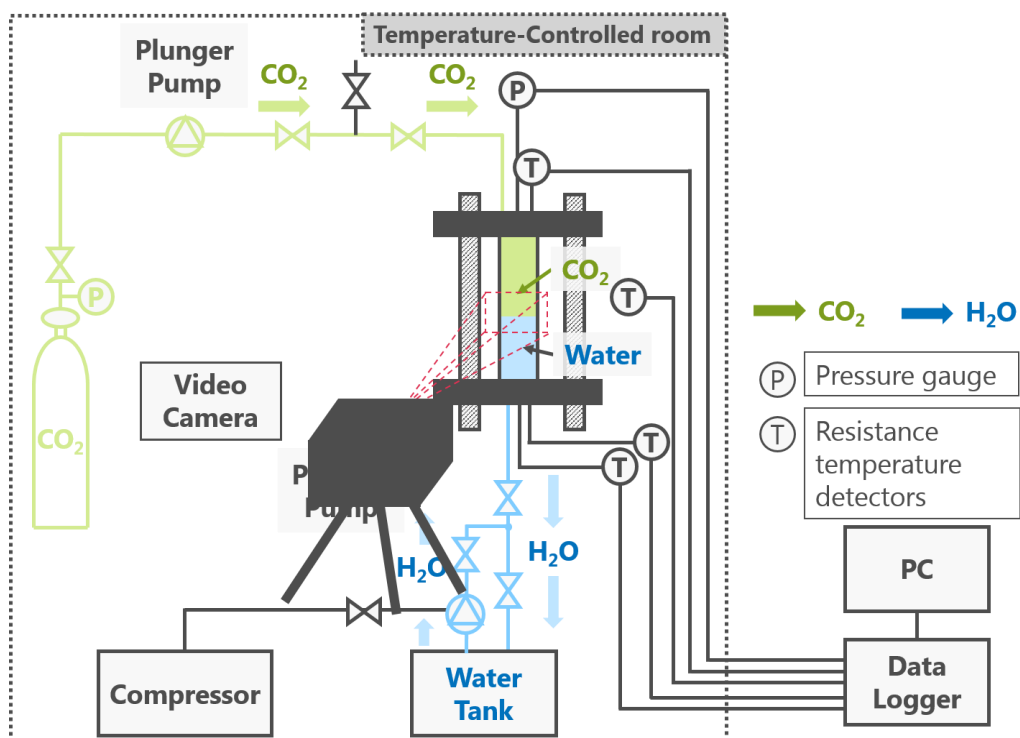


図 3-2 CO₂溶解実験におけるテスト部内の様子とカメラの位置関係

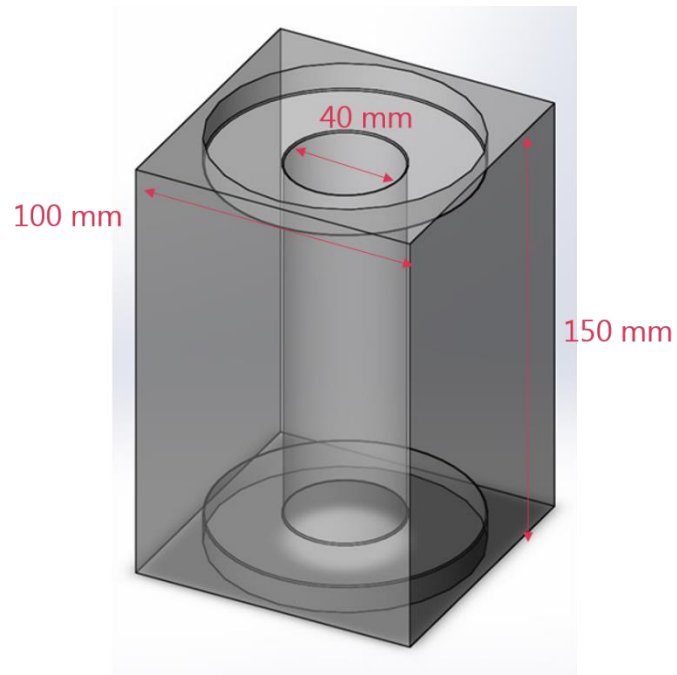


図 3-3 CO₂溶解実験で使したアクリルブロック

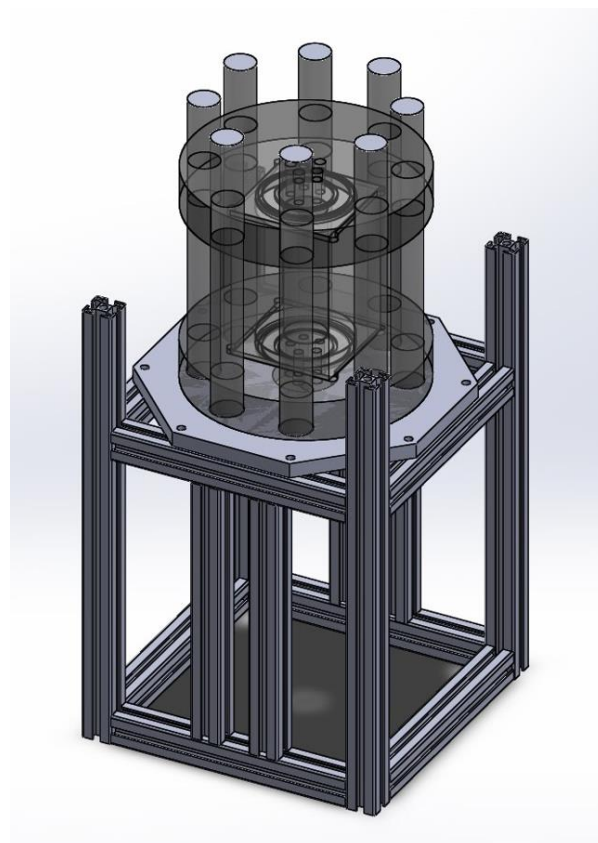


図 3-4 CO₂溶解実験で使したテスト部全体の概要図

3.2. 可視化実験手順および実験条件

3.2.1. 液体 CO₂ 溶解可視化観測実験条件

図 3-5 に、液体 CO₂ の相図を示す。ここで、図中の黒線が CO₂ の蒸気圧曲線である。蒸気圧曲線以上の領域が、CO₂ が液相として存在する条件であり、蒸気圧曲線以下の領域は、CO₂ が気相として存在する領域である。その中で CO₂ ハイドレート生成条件である 10 °C 以下かつ 45 気圧以上の領域において、青色でオーバーラップした。本実験では、以下に記す通り、大きく 4 つの条件に分けて CO₂ の溶解可視化観測実験を行った。

条件 1 液体 CO₂ － 水条件 (CO₂ ハイドレート生成)

条件 2 液体 CO₂ － 水条件 (CO₂ ハイドレート非生成、高温条件)

条件 3 気体 CO₂ － 水条件 (CO₂ ハイドレート非生成、高温条件)

条件 4 液体 CO₂ － 水条件 (CO₂ ハイドレート非生成、蒸気圧曲線上)

実験中の温度条件については、恒温室による制御を行い、一定の値で実験を実行できるようにした。圧力については、プランジャーポンプにより設定圧力まで手動で上昇させ、ブルドン管とデジタル圧力計の 2 種類で圧力を確認する。実験中、CO₂ が水に溶解することで圧力の低下が予想されるが、液相条件を通過しガス CO₂ の領域となる値まで低下した段階で、プランジャーポンプを用いて CO₂ をさらに押し込むことで実験系内部における圧力の昇圧を図る。

3.2.2. 温度条件と圧力条件の設定方法

まず恒温室内の CO₂ ガスシリンダーの温度調整を行うため、室温が実験温度まで到達するまで冷却を行う。室温が実験温度に到達したことを確認後、CO₂ 溶解実験を行う。

水および CO₂ の圧入手順を、図 3-6 に示す。まずテスト部を固定し、プランジャーポンプを用いてテスト部下部より水を圧入する。ここで、このとき水には CO₂ の拡散挙動を観測するため、pH 指示薬を予め溶解させる。pH 指示薬が溶解した水をテスト部内の狙った水位まで圧入後、CO₂ ガスシリンダーを開栓することでフランジ上部より CO₂ をテスト部内に充満させる。このとき、大気圧条件下であるために CO₂ は気相としてテスト部内に存在し、水－気体 CO₂ の界面を形成する。ここで、水相内における pH 指示薬が反応することが予測される、その様子をデジタルビデオカメラにて随時撮影する。

その後、プランジャーポンプを用いて CO₂ シリンダーからテスト部内に CO₂ を送り込むことでテスト部内の圧力を上昇させる。これにより、テスト部内に液体 CO₂ を加え、水－液体 CO₂ 界面を形成する。水－液体 CO₂ 界面形成後は、界面の挙動を設置したデジタルビデオカメラを用いて、界面水位の上下、ならびに水相における pH 指示薬の色相の変化を期待して撮影を行う。

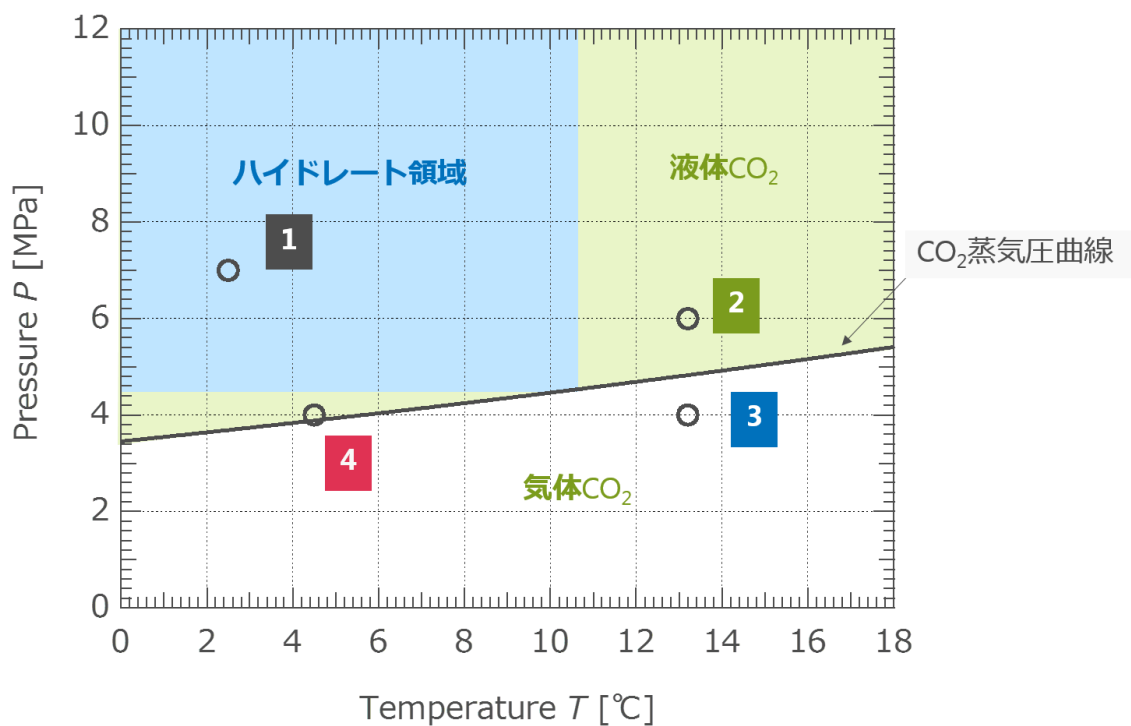


図 3-5 CO₂の相図と溶解可視化実験を行う実験表。
図内において黒い曲線がCO₂の蒸気圧曲線を示す。

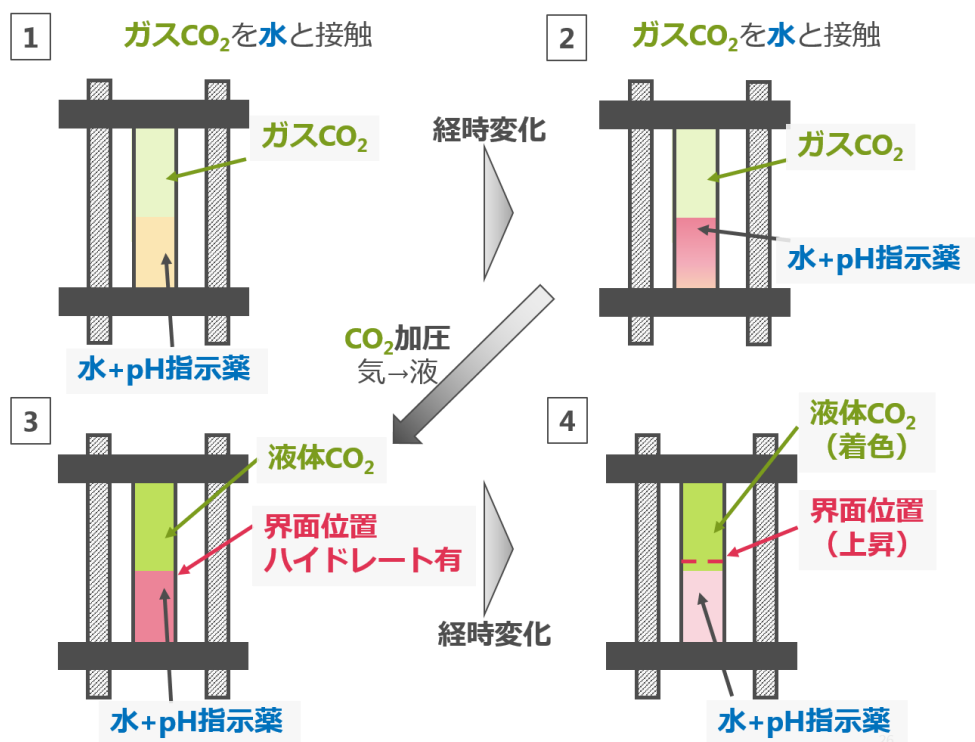


図 3-6 CO₂溶解実験の手順概略図

3.2.3. pH 指示薬の検討

先行研究において、Brewer ら[47]はアメリカモンテレー沖にて、深度 600 m 程度における液体 CO₂ の pH 変化について ROV (Remotely Operated Vehicle) を用いて計測を行った。その結果、ハイドレートが生成しない条件において、液体 CO₂ 表面の pH は 4.5 程度である結果を取得した、一方でハイドレートが海面に生成する条件においては、pH が 6.2 程度に留まった。すなわち、CO₂ ハイドレートの存在により界面近傍における CO₂ の酸化を抑制した。これより、本研究において用いる pH 指示薬として、pH 値 4.5 まで反応可能な Methyl Red と Bromo Phenol Blue を用いて実験を行った。また、予備実験として、中性からの pH 変化について着目するため、Phenol Red を用いて、ガス CO₂ の液体 CO₂ への溶解についても観測を行った。図 3-7 に先行研究で計測した pH 値と使用する pH 指示薬の反応領域を示す。

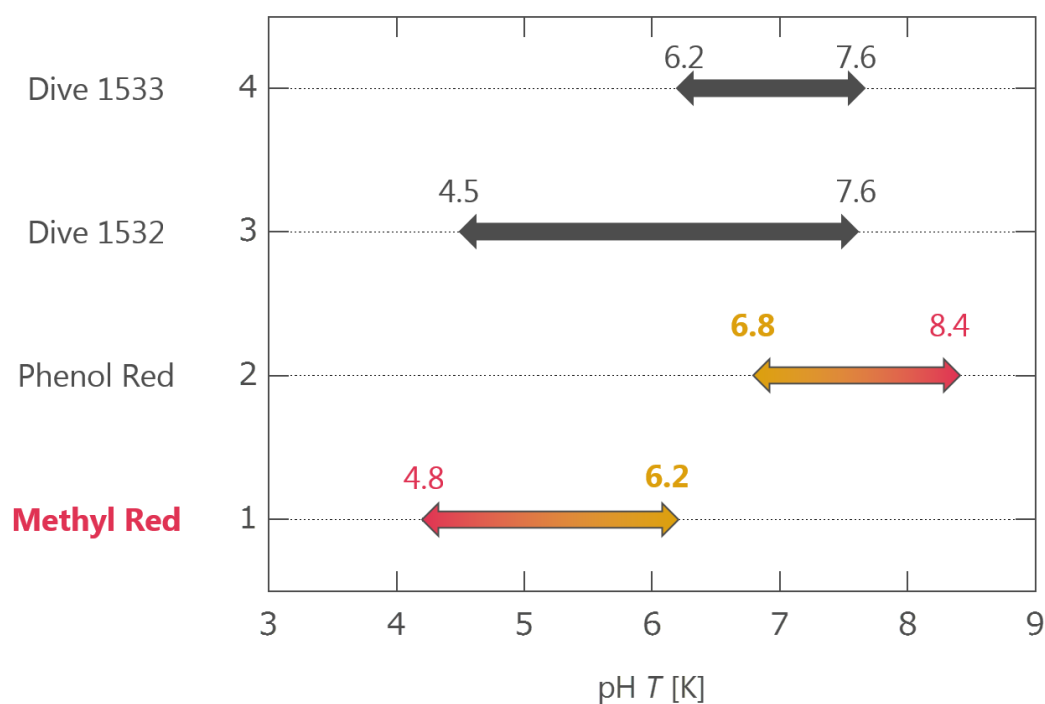


図 3-7 CO₂溶解可視化実験で使用する pH 指示薬の検討

3.3. 可視化実験装置を用いた予備実験

3.3.1. メチルレッドを用いた CO_2 の溶解に伴う可視化結果

Methyl Red を溶解した水をテスト部内に圧入し、 CO_2 を圧入した際の可視化結果を図 3-8 に示す。図 3-8(a)は初期条件における画像であり、画像上部に空気、下部のオレンジ色に着色した領域が水であり、Methyl Red をすでに溶解してある。Methyl Red は中性においてオレンジ色を示し、酸性になるにつれて赤く変色する特性を有しており、初期条件において水が中性以上の pH を有していることが見て取れる。図 3-8(b)の初期条件から 5 秒程度経過した時刻 $t=5\text{ s}$ において、テスト部上部からガス CO_2 をテスト部内に充満させた。このとき、 CO_2 を混入した瞬間に水-気相 CO_2 界面が赤く変色していることがわかる。

図 3-8(c)から図 3-8(e)までは水中の pH 指示薬が時々刻々と変色していく様子が見て取れる。図 3-8(f)からはテスト部内の圧力をプランジャーポンプによってさらに昇圧し、テスト部内におけるガス CO_2 を一部液化し、テスト部内において上から気体 CO_2 -液体 CO_2 -水の三相が共存している状態となった。このとき、水中における赤く変色した領域はテスト部下部まで到達していることを確認した。図 3-8(g)および図 3-8(h)では水が完全に赤く変色したことから、ガス CO_2 をテスト部内に投入してからわずかに数秒のオーダーでテスト部内がメチルレッドの反応下限である pH4.2 に到達することを確認した。メチルレッドを用いた実験においては、 CO_2 ガスをテスト部内に充満したと同時に反応が終了してしまうために、液体 CO_2 -水界面の拡散挙動の観測は困難であると考えた。そのため、以降の実験において、水中における pH 指示薬が完全に反応しきったことを確認した後で、図 3-6 の実験手順に示す様な、気相 CO_2 の加圧を行い、テスト部上部に液体 CO_2 を設定する条件に到達させることとした。液体 CO_2 と着色した水の界面を撮影し続けることで、 CO_2 の水への移動を各相の体積変化から算出することとする。

3.3.2. CO_2 ハイドレートの生成判定

CO_2 ハイドレートが生成する温度や圧力条件で実験を実行しても、水- CO_2 界面に CO_2 ハイドレートが必ず生成するとは限らない。また水-液体 CO_2 界面を真横から撮影するために、界面で CO_2 ハイドレートの生成を確認することは困難である。そこで本研究では、実験終了後にテスト部内の水を排出する際にハイドレート膜の存在を確認することとした。

図 3-9 は、 CO_2 ハイドレートが界面に存在しない条件の結果を示す。実験終了時に左の図の状態であったテスト部に対して、テスト部下部のバルブを開き、テスト部内の圧力を減圧ならびに水の排出を行う。このとき、液体 CO_2 -水界面水位はテスト部内の排水とともに低下し、テスト部上部にガス CO_2 が現れることを確認した。液体 CO_2 相の領域においては透明な状態を保っていることを確認した。

一方で図 3-10 はハイドレート膜が界面に生成する条件の $3.0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 7.5 MPa で実験を行った後にテスト部内の圧力を減圧、排水した際の画像である。左の画像が実験終了時であり、テ

スト部上部に液体 CO_2 、テスト部下部に水が位置している。実験終了後の減圧を開始すると、図 3-9 の挙動とは異なり、液体 CO_2 －水界面が低下するとともに、水があった領域の壁面で半透明の膜に覆われていく挙動を確認した。先行研究において Takagi ら[48]は、多孔質を含んだ水と液体 CO_2 の界面に CO_2 ハイドレートを生成し、液体 CO_2 と共に CO_2 ハイドレートを多孔質中に押し込む実験を行った。その結果多孔質内に残留した水と CO_2 が反応して CO_2 ハイドレートを新規に生成し、流路抵抗の上昇の原因となることを結論付けた。本実験における排水過程で多孔質体は無いものの、液体 CO_2 相が水相を通過するため、Takagi らの実験体系と類似している。このことから、本実験においても、液体 CO_2 －水界面において CO_2 ハイドレートが生成し、液体 CO_2 が水相を通過する際に壁面に残留した水と反応することで連続して壁面でハイドレートが生成したと考えられる。また本実験装置は、テスト部下部に測温抵抗体が 2 本突き出している。そこに CO_2 ハイドレートが接触し、界面水位がさらに減少した状態においても、 CO_2 ハイドレートが破れず、存在し続けることを確認した。既存研究において Yamamoto らはハイドレート膜強度を計測しており、温度との相関を報告した。[49] このことから、ハイドレートの存在であることを示した。

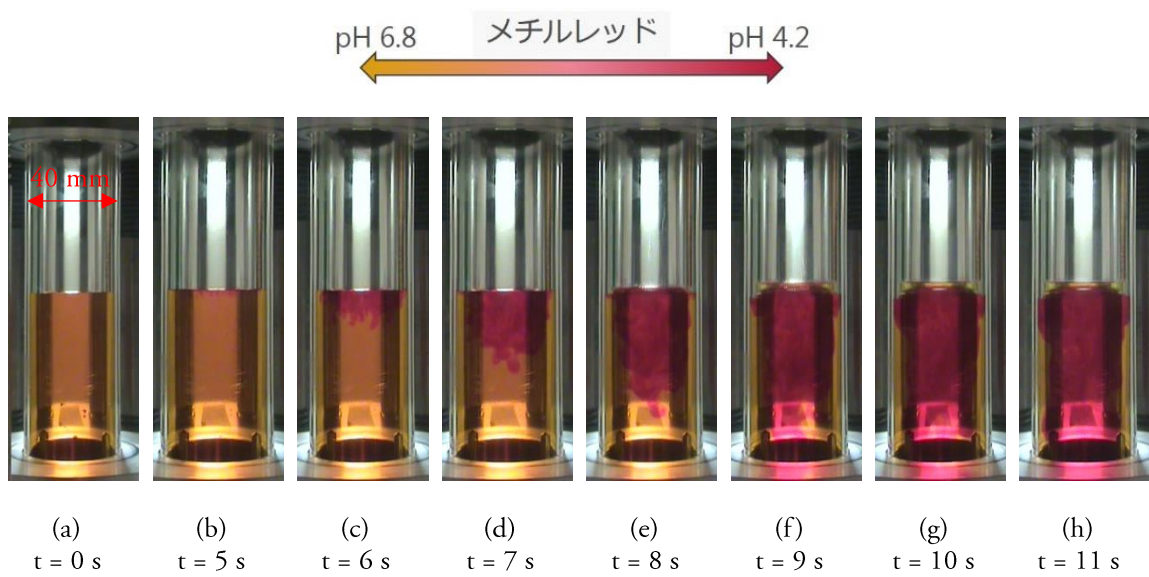
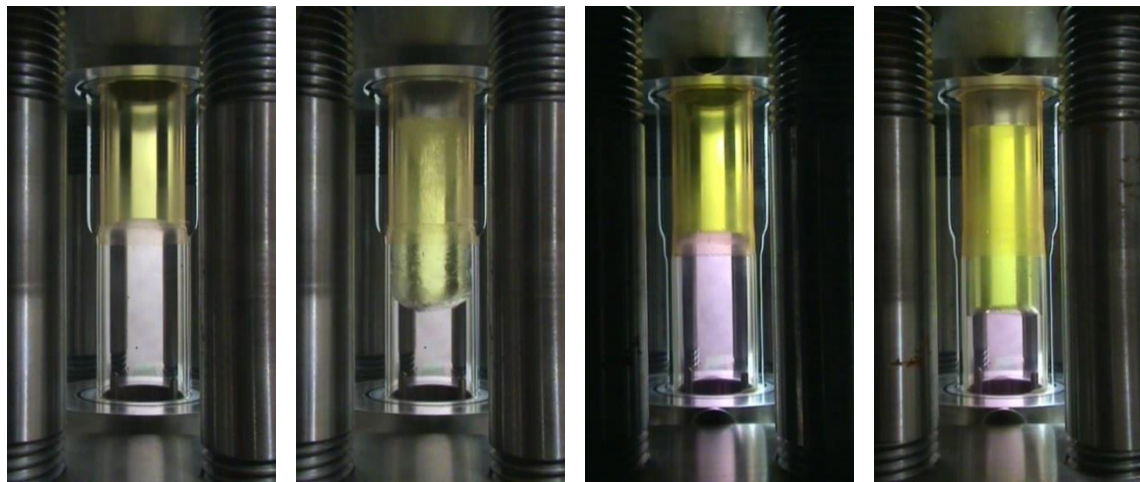


図 3-8 メチルレッドを溶解させた水溶液



実験終了時

排水時

実験終了時

排水時

図 3-9 CO_2 ハイドレートが生成した
条件における水排出時の挙動

図 3-10 CO_2 ハイドレートが生成し
なかった条件における水排出時の挙動

3.3.3. 画像処理方法と手順

CO₂ の水への溶解挙動を撮影した結果から、溶解に関する物理量を定量的に算出するために、時空間図の作成を行う。その手順を、図 3-11 に示す。まず撮影した画像に対して、画像内から取り出す 1 ピクセル分の領域を決定する。その領域に対して、撮影した動画全てから取り出して、横軸に並べる。全ての条件において、作成した画像を図 3-12 に示す。図内条件 1 と条件 4 が pH 指示薬として Methyl Red を使用しており、条件 2 と条件 3 が Phenol Red を使用している。ここで条件 1 と条件 4 については、テスト部内 CO₂ 相はすべて液体の状態となっており、期待が混入していない。そのため画像上部から液体 CO₂、水-液体 CO₂ 界面、水の順で示されている。一方で条件 3 と条件 4 については気体 CO₂ と液体 CO₂ が混在しており、画像上部から気体 CO₂、気体 CO₂-液体 CO₂ 界面、液体 CO₂、水-液体 CO₂ 界面、水の順で示されている。この結果、いずれの条件においても、水-液体 CO₂ 界面の位置が時間経過とともに上昇している様子が見て取れる。また液体 CO₂ と気体 CO₂ が共存している条件 3 と条件 4 については、時間経過に伴って気体 CO₂-液体 CO₂ 界面位置が時間経過とともに減少している様子が見て取れた。ここで、温度と圧力の時系列変化を計測していることから、各時刻における各相の体積を算出できれば、溶解挙動として評価可能な物理量を算出可能であると考えられる。そこで、撮影画像から水-液体 CO₂ 界面位置を判定するために、以下の画像処理を実行した。

本実験では、水相を pH 指示薬で着色している一方で、CO₂ 相は無色透明のままである。そこで撮影画像から画像の色を判断して、界面を特定することとした。撮影画像は RGB 構造 (Red, Green, Blue) となっているために、まず、色相を 1 つの軸として評価可能な HSV 構造 (Hue, Saturation, Volume) に変換する。HSV に変換する際に用いた相関式は、それぞれ以下の式(3-1)(3-2)(3-3)に示す。

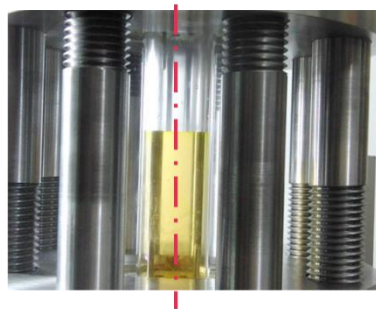
$$Hue = \begin{cases} 60 \times \frac{G - R}{I_{max}(R, G, B) - I_{min}(R, G, B)} + 60, & \text{if } I_{max}(R, G, B) = B \\ 60 \times \frac{B - G}{I_{max}(R, G, B) - I_{min}(R, G, B)} + 60, & \text{if } I_{max}(R, G, B) = R \\ 60 \times \frac{R - B}{I_{max}(R, G, B) - I_{min}(R, G, B)} + 60, & \text{if } I_{max}(R, G, B) = G \end{cases} \quad (3-1)$$

$$Saturation = \frac{I_{max}(R, G, B) - I_{min}(R, G, B)}{I_{max}(R, G, B)} \quad (3-2)$$

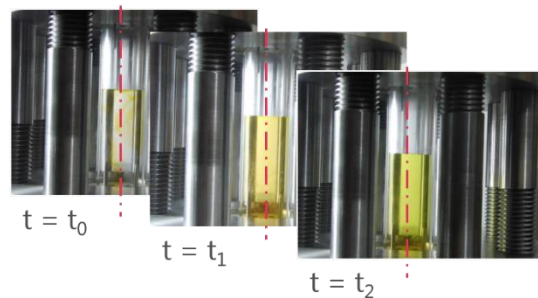
$$Volume = I_{max}(R, G, B) \quad (3-3)$$

図 3-13 に時空間処理した画像に対して、HSV 変換にした画像をそれぞれ示す。いずれの画像においても、上部に液体 CO₂、下部に pH 指示薬が溶解した水の位置関係にある。画像処理結果のから、色相の変化がもっとも界面位置を鮮明に表していることが見て取れ、色相に変換した画像を用いて界面の追跡を行う。図 3-15 は色相に変換した後の画像に対して、時刻、位置、色相をそれぞれ軸として表示すると、液体 CO₂ 相の色相の値が小さい一方で、水側の色相の値が大きく、界面でその差が急激に上昇している。図 3-16 は、実験開始時と実験終了時の色相の分布を示しており、その傾向は終始定性的に一致している。本実験では、色相の分布において値が急上昇し始める点を水-液体 CO₂ 界面として定め、すべての時刻についてその値をプロットする。図 3-17 は実際に時空間処理した画像に、界面を追跡した結果をオーバーラップさせた結果であり、いずれの画像についても界面を良く追跡できていることが見て取れる。以降、他の実験条件についても、本項で示した手順に従って界面位置の変化を算出する。

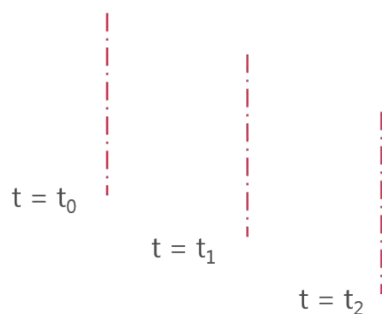
①元画像より抽出箇所を選択



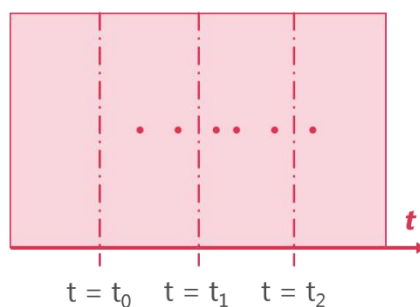
②各撮影画像に対して抽出箇所を指定



③指定した位置の抽出



④抽出した画像を時系列で配置



30

図 3-11 撮影画像の時空間処理手順

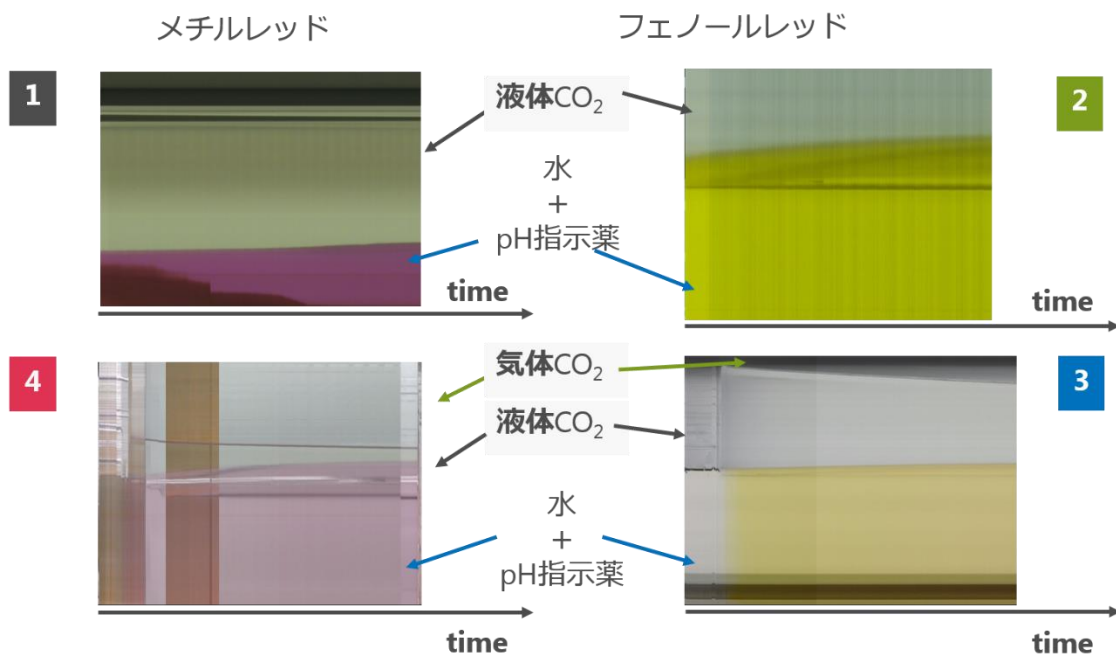


図 3-12 各実験条件における液体 CO₂ と水界面における時系列計測結果

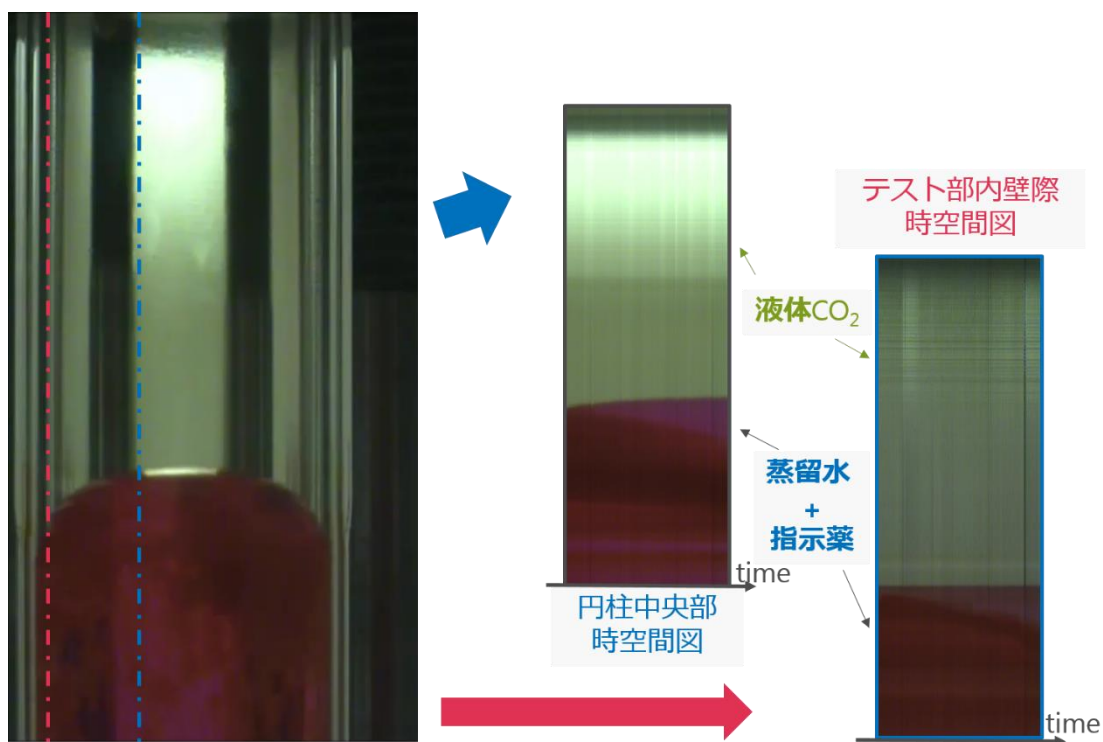


図 3-13 各位置における時系列計測結果

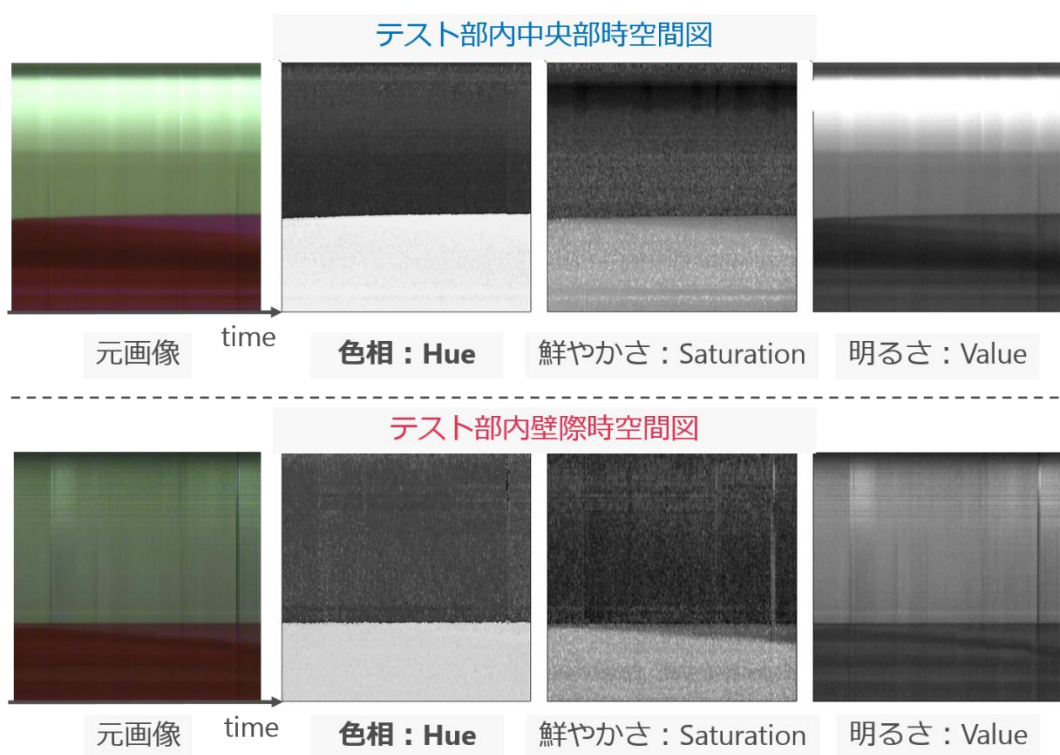


図 3-14 各位置の時系列計測結果の画像処理

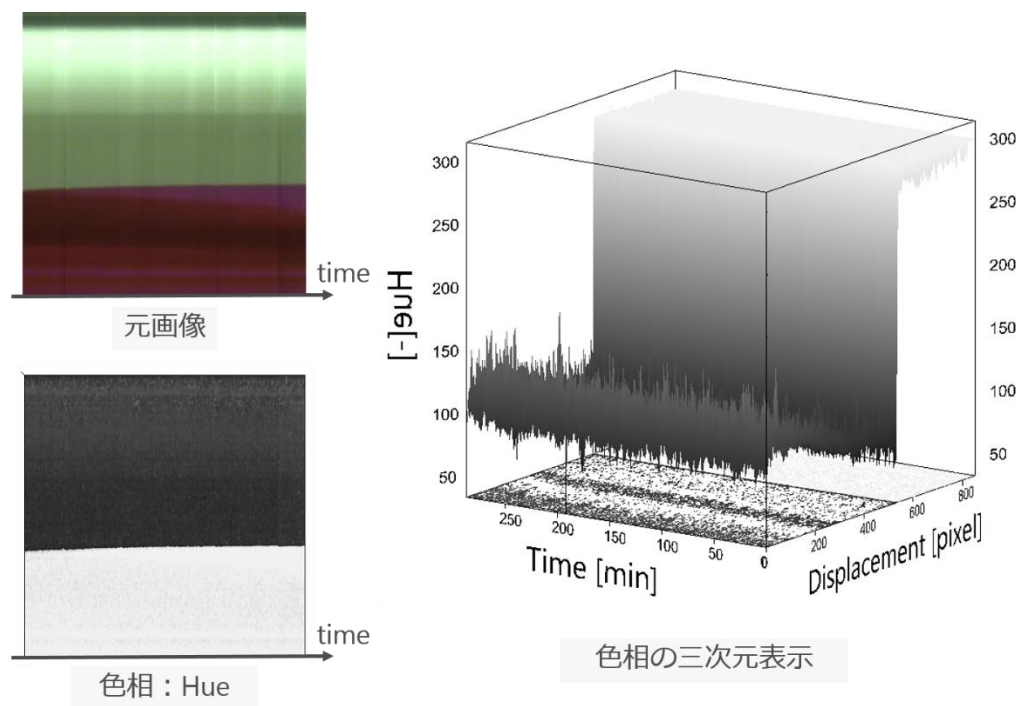


図 3-15 色相に変換した画像の 3 次元表示

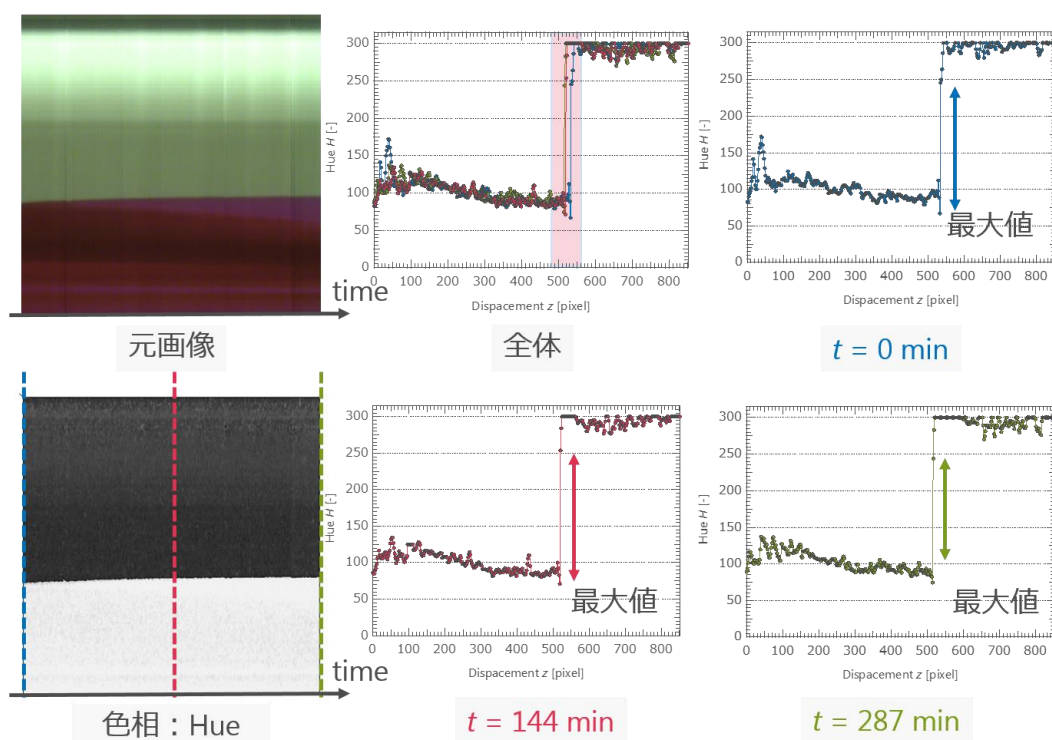


図 3-16 各時刻における色相の分布変化

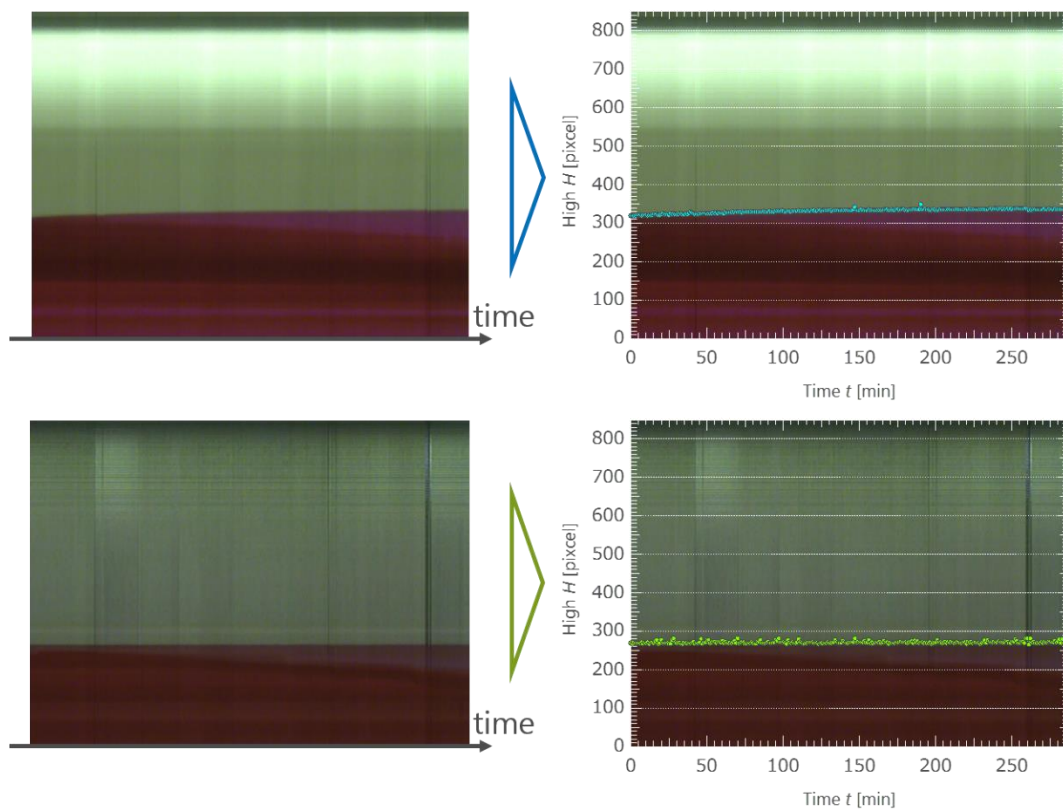


図 3-17 各画像について界面を追跡した結果の画像

3.4. 高圧条件下での CO₂ 溶解可視化実験

3.4.1. 各相の体積変化

計測した画像より物理量の算出を目的として、時々刻々と変化する各相の体積を算出する。以下の式(3-4)ではまず水側領域の体積を算出する。実験結果から観測されるように、液体 CO₂ と水の界面は、上に凸の形状をしている。そこで凸部と円柱部に分けて、水側体積 V_{water} を算出した。

$$V_{water} = \frac{1}{2} \frac{1}{4} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 L + \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 (H - L) \quad (3-4)$$

ここで D は円柱の直径 (= 40 mm) であり、 L は円柱の高さ、 H は凸部の頂点位置である。テスト部内において、液体 CO₂ のみで満たされている場合には、CO₂ 側体積 V_{CO_2} は以下の式(3-5)で示し、液体 CO₂ と気体 CO₂ が共存している場合には、式(3-6)で求めた。ここで、 h は液体 CO₂ 領域を画像処理によって算出した際の高さである。

$$V_{CO_2} = V_{test} - V_{water} \quad (3-5)$$

$$V_{CO_2} = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 h - V_{water} \quad (3-6)$$

CO₂ は時間経過とともに、水へと溶解することから、CO₂ の変化量については、初期条件の液体 CO₂ 体積 $V_{CO_2}^{initial}$ から、上の式で求めた各時刻の CO₂ 体積 V_{CO_2} を引く事で算出した。

$$\Delta V_{CO_2} = V_{CO_2}^{initial} - V_{CO_2} \quad (3-7)$$

図 3-18 には各実験条件 1~4 までそれぞれの条件における水側体積の時間変化、図 3-19 には同様に各実験条件における CO₂ 体積の時間変化を示す。この結果から、両相の体積変化が定量的に算出できた。

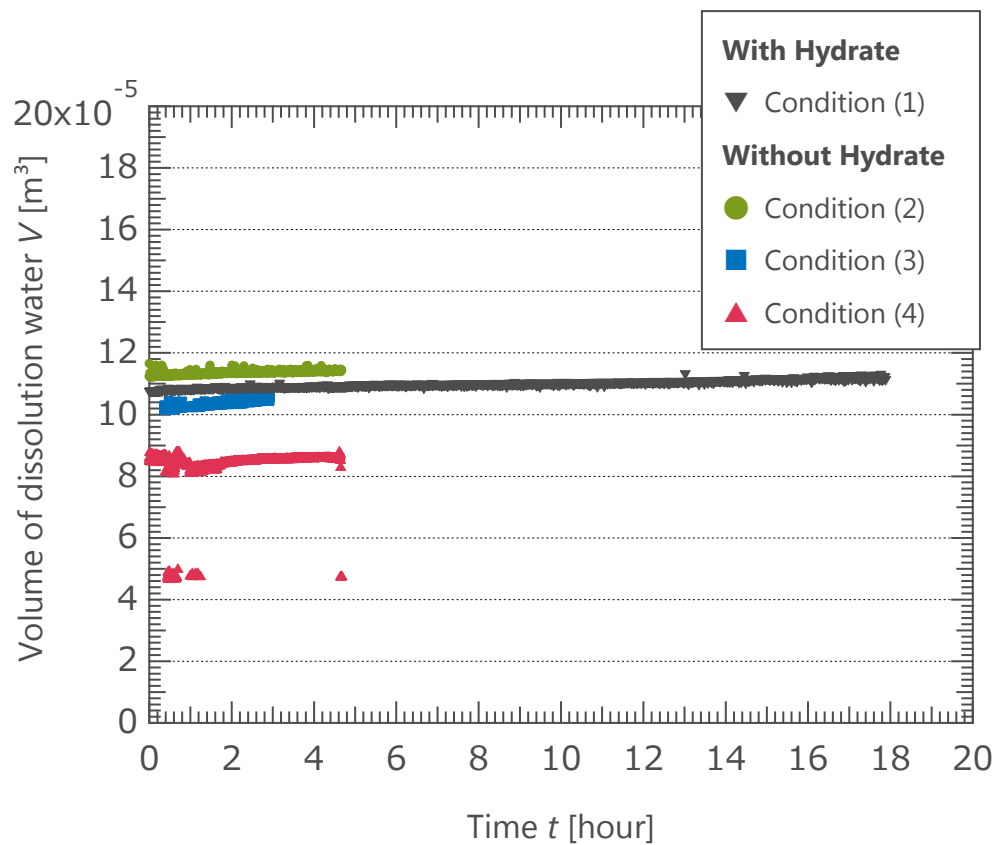


図 3-18 水体積の時間変化

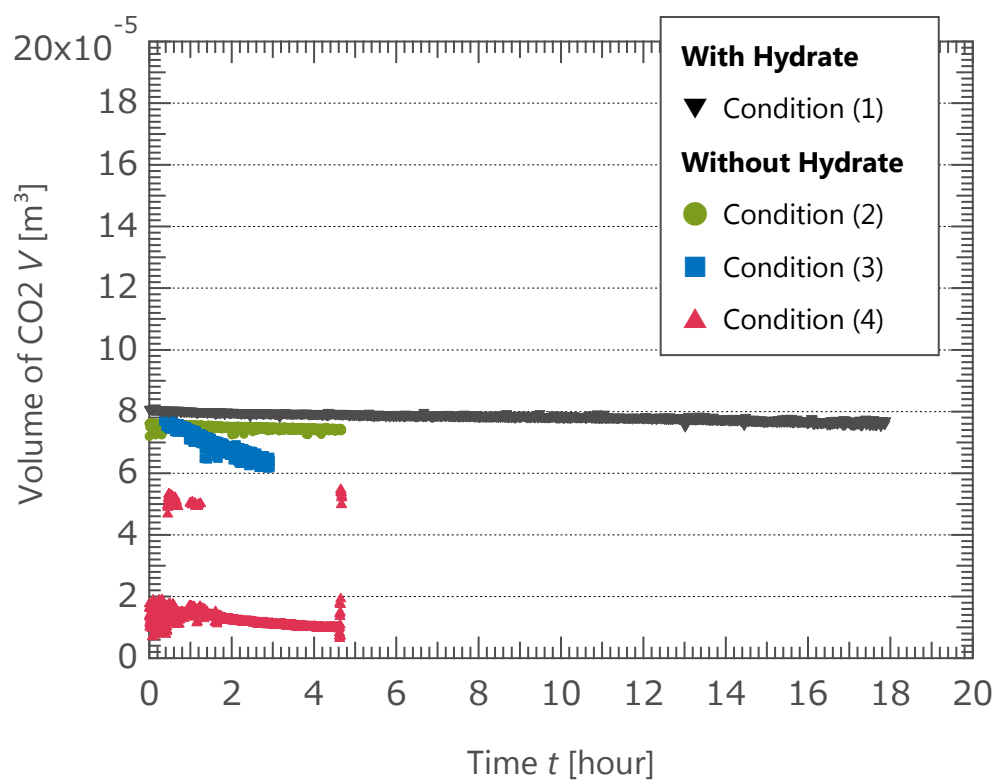


図 3-19 CO_2 体積の時間変化

3.4.2. 水中における CO₂ 濃度

各時刻における CO₂ 体積から、各時刻における温度と圧力から密度 ρ_{CO_2} を求め、体積に掛けあわせることで、それまでに溶解した CO₂ 質量を算出する。

$$\Delta M_{CO_2} = \Delta V_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2} \quad (3-8)$$

得られた CO₂ 質量の変化分を、実験開始時の初期水質量に加えることで、CO₂ 溶解により増加した CO₂ 溶解水量の時間変化を算出する。式(3-9)において、 $M_{water}^{initial}$ は水の実験開始時における質量、 M_{water} は各時刻における CO₂ が溶解した水側体積全体の質量である。

$$M_{water} = M_{water}^{initial} + \Delta M_{CO_2} \quad (3-9)$$

同様にして、CO₂ 側の CO₂ 質量 M_{CO_2} は実験開始時の CO₂ 質量 $M_{CO_2}^{initial}$ から減少した CO₂ 質量 M_{CO_2} を引く事で算出する。

$$M_{CO_2} = M_{CO_2}^{initial} - \Delta M_{CO_2} \quad (3-10)$$

特定の時刻までに溶解した CO₂ の質量と、その時刻における水側領域の体積 V_{water} を用いて、以下の式(3-11)から、水中における CO₂ の濃度を算出する。

$$C_{CO_2}^{bulk} = \frac{\Delta M_{CO_2}}{V_{water}} \quad (3-11)$$

上式を用いて算出した CO₂ 濃度の時間変化を図 3-20 に示す。その結果、ハイドレート膜が存在した条件 1 において、CO₂ 濃度の上昇が抑制されており、一方で CO₂ ハイドレート膜が生成していない条件の条件 2 と条件 3 については短い時間で CO₂ 濃度が上昇していることが確認された。このことから、ハイドレート膜の存在により、CO₂ の水中への溶解が軽減されたと考えられる。

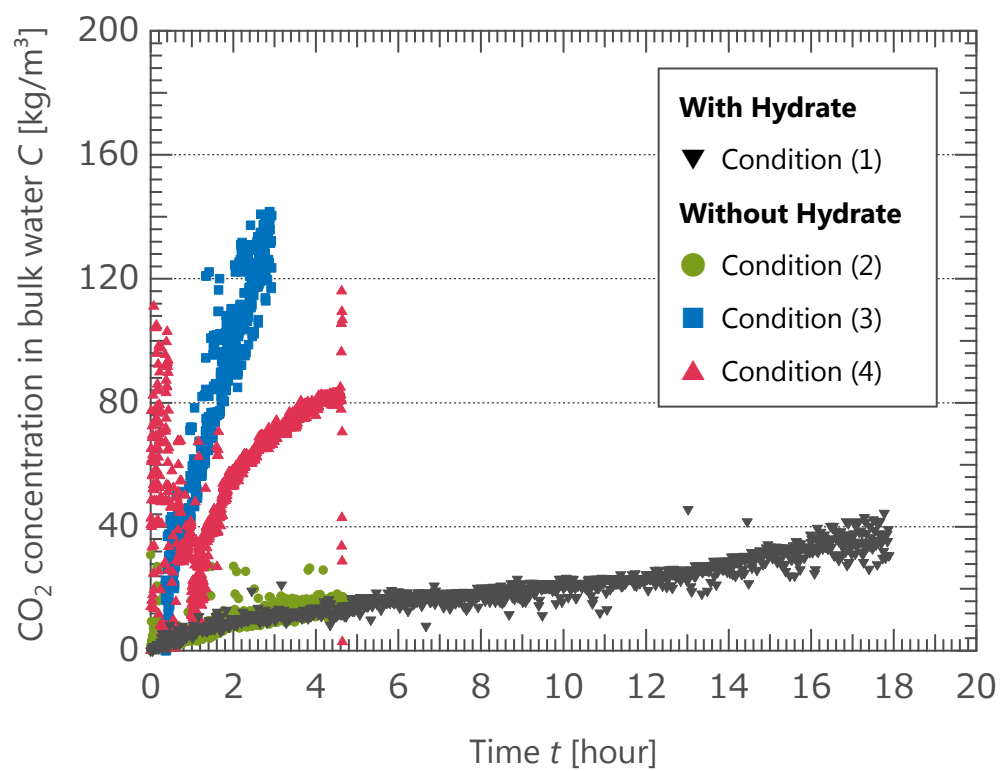


図 3-20 各実験条件における水中の CO₂ 濃度の時系列変化

3.4.3. CO₂物質移動係数の推定

溶解する CO₂ の速度 v_{CO_2} を、溶解した CO₂ 質量 ΔM_{CO_2} とそれに有した時間 Δt を用いて、以下の式(3-12)から算出した。また同様に、水中における CO₂ の質量分率、すなわち CO₂ 溶解度を以下の式(3-13)から算出した。これらの値から、CO₂ 相から水相に移動する CO₂ の物質移動係数 k_{CO_2} を算出する。CO₂ の溶解速度 v_{CO_2} 、テスト部に空けている孔の断面積 A 、CO₂ 密度 ρ_{CO_2} 、CO₂ 溶解度 So_{CO_2} 、およびバルク水中における CO₂ 濃度 $C_{CO_2}^{bulk}$ を用いて式(3-14)から算出した。

$$v_{CO_2} = \frac{\Delta M_{CO_2}}{\Delta t} \quad (3-12)$$

$$So_{CO_2} = \frac{\Delta M_{CO_2}}{M_{water}} \quad (3-13)$$

$$k_{CO_2} = \frac{v_{CO_2}}{A} \frac{1}{\rho_{CO_2} \cdot So_{CO_2} - C_{CO_2}^{bulk}} \quad (3-14)$$

得られた CO₂ 溶解度 So_{CO_2} と物質移動係数 k_{CO_2} の時間変化を、それぞれの実験条件ごとに図 3-21 に示す。これより、CO₂ の物質移動係数が時間経過とともに減少しており、溶解しづらくなっていることが見て取れる。これは水中の CO₂ 濃度が上昇し、それによって液体 CO₂ と水中の CO₂ 濃度差が減少したためだと考えられる。一方で CO₂ 溶解度は時間経過とともに増加しており、本実験により初めて CO₂ 溶解度の時系列変化を観測することが可能となった。

3.4.4. CO₂溶解度の推定

CO₂ 溶解実験で算出した CO₂ 溶解度について、各条件の実験終了時における So_{CO_2} を本実験で得られた CO₂ 溶解度として、既存研究の So_{CO_2} 値と比較した図を図 3-22 に示す。この結果、CO₂ ハイドレート生成温度条件でありながら、CO₂ ハイドレートが生成しなかった条件 4 と、CO₂ ハイドレート生成温度条件において CO₂ ハイドレートが生成した条件 1 において、既存研究の傾向と同じ傾向であることが見て取れる。これより、CO₂ ハイドレートが存在可能な条件における CO₂ 溶解度の計測結果は妥当であると考えられる。このことから、ハイドレート存在条件における水中に対する CO₂ 溶解度を可視化観測より算出可能な、実験体系を確立した。

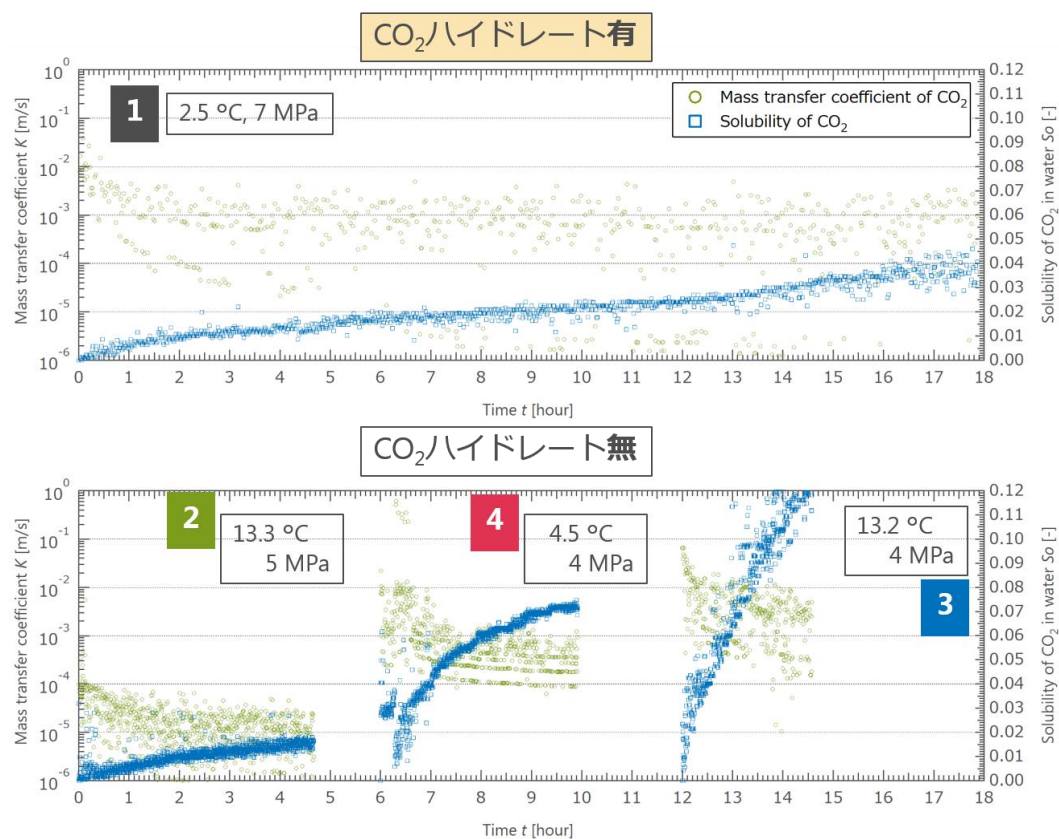


図 3-21 各条件における CO_2 物質移動係数と CO_2 溶解度の時系列変化

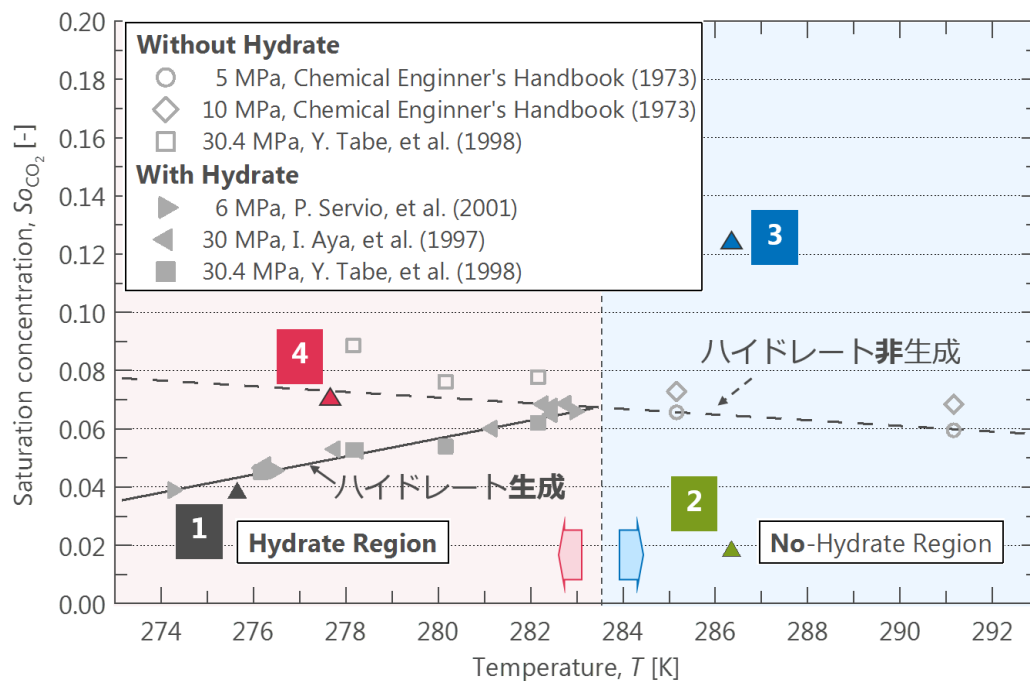


図 3-22 各実験終了時における水中の CO_2 溶解度

3.5. 長時間の CO₂ 溶解可視化観測実験

3.5.1. 液体 CO₂ 相における色相変化と予測

上記と同様に、さらに長期間の実験を実行した。実験温度は、3.0℃ (82 時間放置) と 9.5℃ (53 時間放置) の 2 通りの条件で行った。圧力条件についてはいずれも 75 気圧 (7.5 MPa) に設定し、テスト部上部を液体 CO₂ で満たし、テスト部下部については pH 指示薬を予め溶解させた水溶液で満たしており、水-液体 CO₂ の界面を形成している。この結果、3.0℃ の温度条件において、実験開始から 1 時間程度経過した時刻において、図 3-23 に示すような、ハイドレート膜の生成を確認した。時刻 $t=0$ s で生成したとすると、約 4 秒程度で界面全体を被膜することを確認した。これは図 2-13 において示した 6 MPa、6.3℃ の条件に比べて、今回の条件においてハイドレート膜が水-液体 CO₂ 界面全体を被膜する時間が短かった。これは従来研究で示された傾向と同様に、温度が低い条件の方がより CO₂ ハイドレート膜が界面で生成し伝播する速度が速いことを示すものである。一方で 9.5℃ の温度条件においては、実験中においても図 3-23 の様な生成挙動が確認されず、また実験終了後の排水時においても CO₂ ハイドレート膜の存在が確認されなかった。これより、9.5℃ 条件においては、ハイドレート生成条件である環境であったにもかかわらず、CO₂ ハイドレートが生成しなかった。

図 3-24 は、両温度条件において時空間図を作成した結果である。いずれの実験も上部より、液体 CO₂、pH 指示薬を溶解させた水の順になっている。実験条件 3.0℃ においては液体 CO₂ - 水界面生成後から約 1 時間程度経過後に、ハイドレートの生成を確認した。両時空間図を比較すると、実験開始時には透明であった CO₂ 領域が時間経過とともに黄色く着色していく様子を観測した。特に 3.0℃ のハイドレートが生成した、実験開始から 1 時間以上経過した時刻の CO₂ 領域についてその色の比較すると、ハイドレートが生成していない条件においては、黄色く着色する速度が速く、より濃く染色していることが見て取れる。これらの値を定量的に評価するために、図 3-25 の各位置における Saturation 値を算出することとした。変換した結果を図 3-26 に示す。これより、ハイドレート生成以前の条件において、CO₂ 領域の Saturation 値は無色であることを示す 0 近傍であるにもかかわらず、時間経過とともに上昇していることが見て取れる。特に、ハイドレートが生成した条件においては、ハイドレートが生成しない条件と比較して、半分程度の値となっていることが示された。また一方で、水側領域の Saturation 値も変化していることが明らかとなった。ハイドレートが生成しない条件における Saturation 値が減少する勾配はハイドレートが生成する条件と比べて大きく、ハイドレート膜の存在により Saturation 値の減少が抑制されているように見て取れる。ここで、テストセクション内部は、水、CO₂、pH 指示薬の三種類の物質のみで構成されている。水側領域の色素濃度が減少し、中性である液体 CO₂ 側領域が黄色く着色する反応から、pH 指示薬である Methyl Red が、水側領域から CO₂ 側領域に移動したと考えられる。

藤川らは、本研究と同一の実験体系で、pH 指示薬に反応領域がより酸性条件である Bromo Phenol Blue を用いて 18 時間程度の実験を行った。[50] その結果を図 3-27 に、pH 指示薬が Bromo Phenol Blue と Methyl Red を用いたときの実験結果を示す。これより、Bromo Phenol Blue を用いた実験で、18 時間程度経過すると pH 指示薬として水側領域の色相が変化するものの、Methyl Red を用いた条件で見られるような、CO₂ 側領域の染色反応は示さなかった。ここで、各 pH 指示薬の分子構造を図 3-28 に示す。この結果、Bromo Phenol Blue の一辺は最短でも Å であることに対して、Methyl Red は最短で Å 程度であることがわかる。このことから、Bromo Phenol Blue と Methyl Red の膜透過の違いには、少なくとも分子の構造が関係しており、CO₂ ハイドレート内部においては Methyl Red を透過する程度の分子欠陥が存在していることが示唆された。

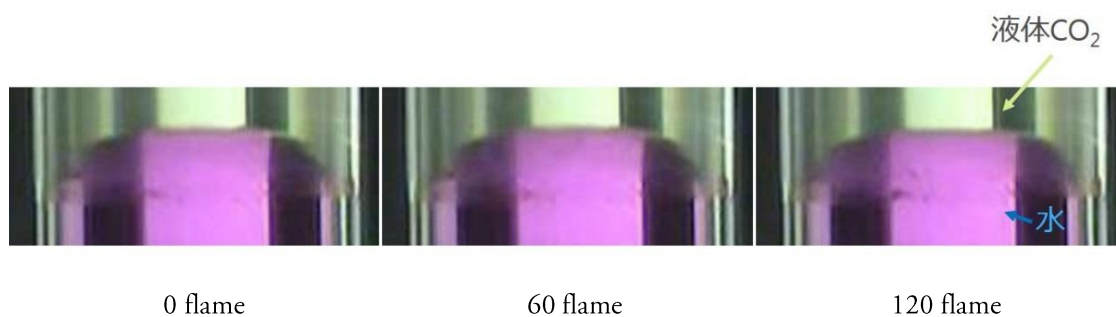


図 3-23 75 気圧 3.0 °C 条件における CO₂ハイドレート生成の様子

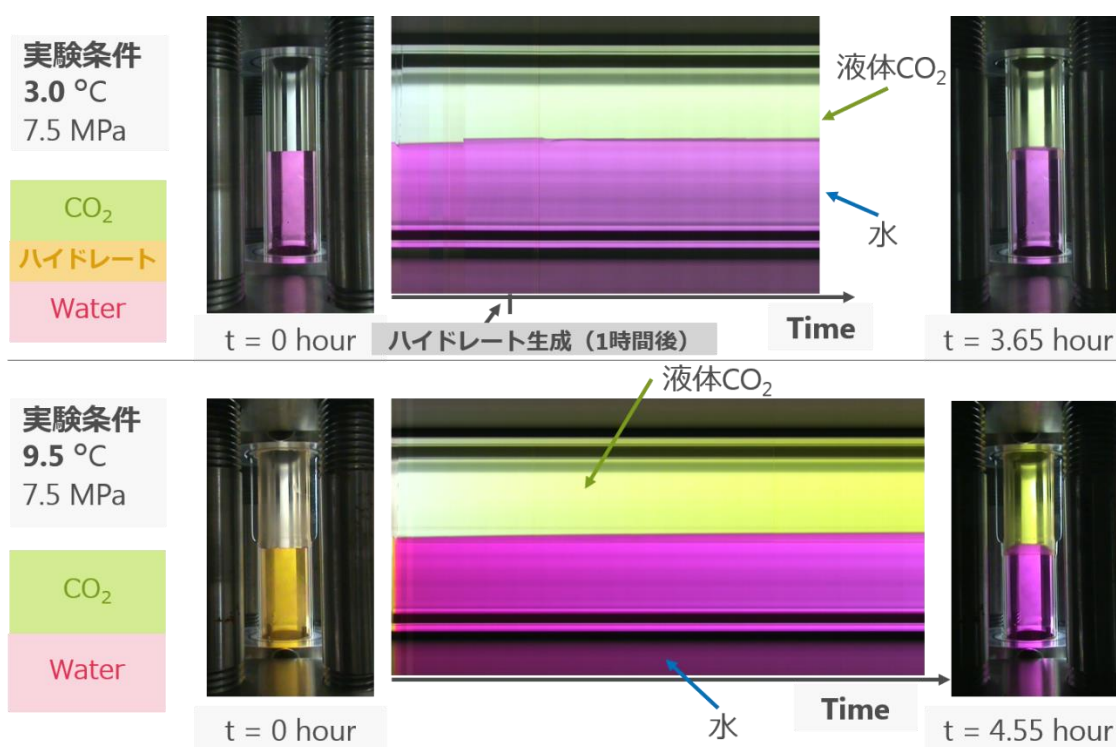


図 3-24 各条件において観測した CO₂相の色相の時系列変化

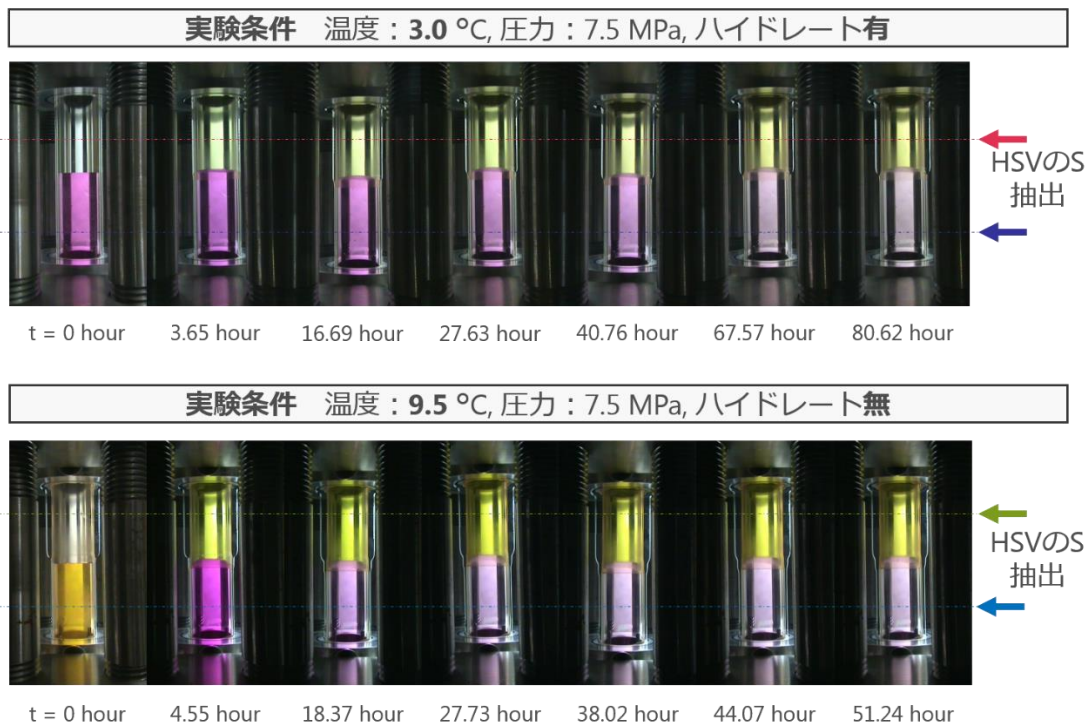


図 3-25 数十時間スケールにおける CO_2 溶解挙動観測実験で色相濃度として算出する箇所

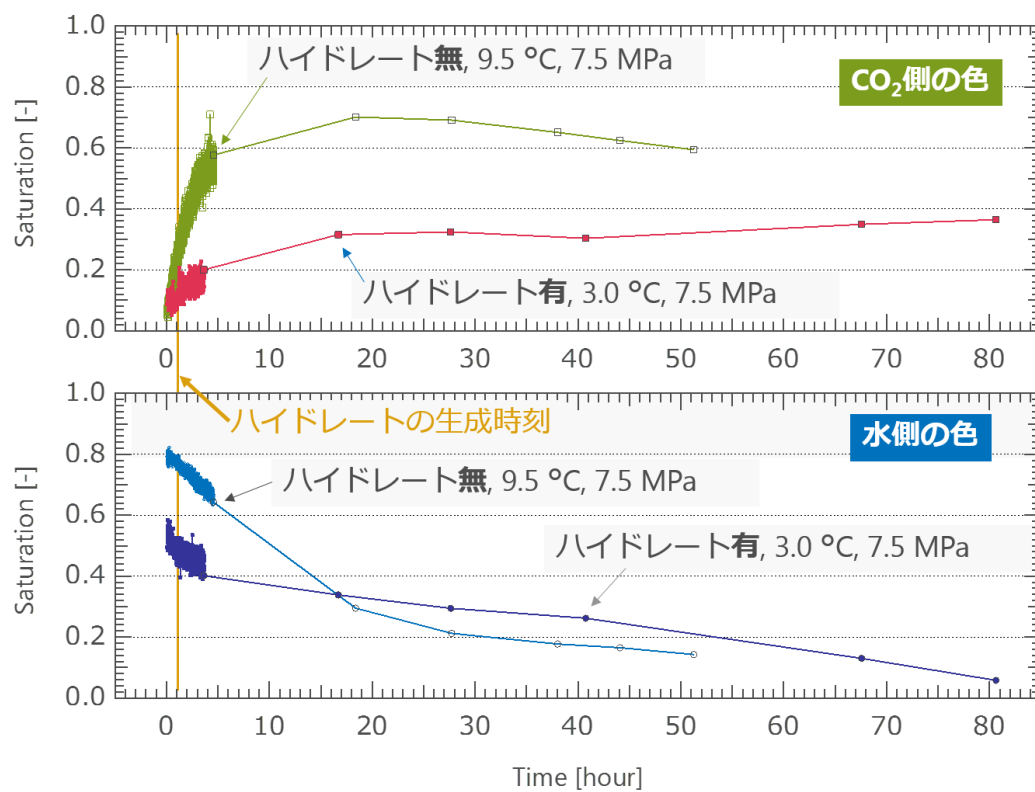
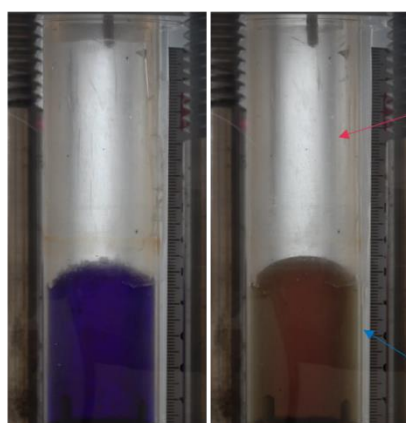


図 3-26 各条件の各相における色彩の時系列変化

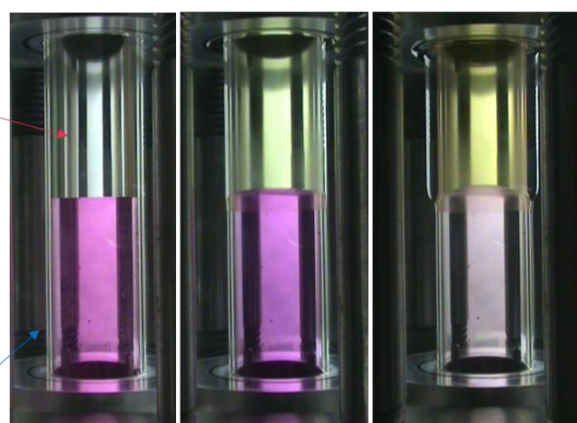
ブロモフェノールブルー



t = 0 hour

t = 18 hour

メチルレッド

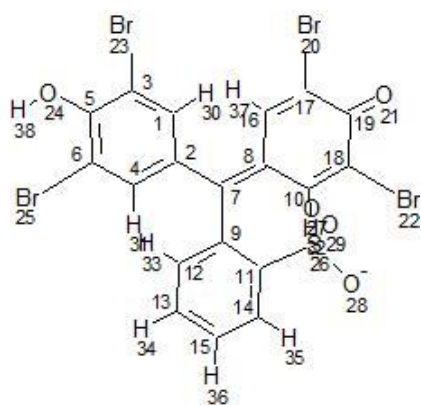
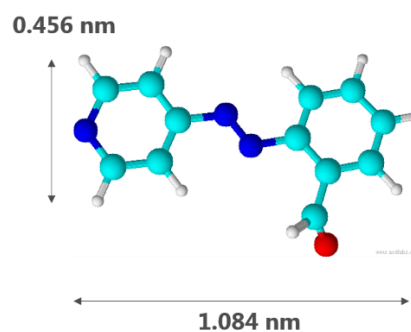
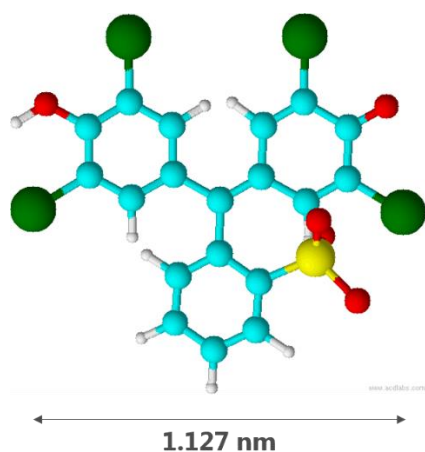


t = 0 hour

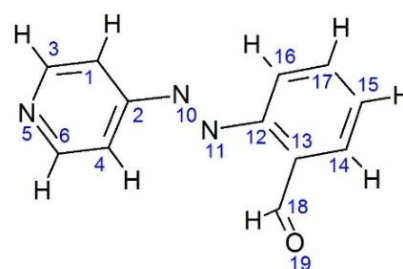
t = 3.7 hour

t = 83 hour

図 3-27 pH 指示薬の違いによる CO₂ 相の色相の差異



Bromo Phenol Blue



Methyl Red

図 3-28 CO₂ 溶解実験に用いた pH 指示薬の
Bromo Phenol Blue と Methyl Red の分子構造とスケール

3.6. 第3章のまとめ

本章では、液体 CO_2 が水中へ溶解する挙動を詳細に可視化観測し、実験結果について解析するために、アクリル製のブロックを用いた、内部可視化可能な高耐圧の実験装置を作成した。計測系以外の装置を恒温室内に配置し、温度条件を操作することで、 CO_2 ハイドレートが生成する条件としない条件に分けて、それぞれ液体 CO_2 の水への溶解挙動を観測した。水には pH 指示薬を予め溶解させた。その結果、テスト部内に CO_2 を圧入した直後約 10 秒程度で水中における pH が 4.2 を下回る結果を示した。

pH 指示薬の色相変化を画像処理することで、水-液体 CO_2 界面の追跡を可能とし、時々刻々と変化する CO_2 相ならびに水相の体積を算出し、水中における CO_2 濃度、 CO_2 溶解度、 CO_2 物質移動係数の算出を行った。その結果、時間経過とともに CO_2 溶解度が上昇する一方で、 CO_2 物質移動係数が低下する定量的な値を算出することに成功した。このとき、 CO_2 ハイドレート膜が存在する条件においては、 CO_2 溶解度の上昇が緩やかとなり、ハイドレート膜による物質輸送が抑制される結果を得た。実験終了時に得られた CO_2 溶解度を既存研究の値と比較すると、ハイドレートが生成可能な温度領域において、ハイドレートが生成した条件と生成しなかった条件それぞれにおいて、本研究で算出した値は同程度の値を示すことがしめされ、pH 指示薬を用いた CO_2 溶解挙動の可視化観測手法を確立した。

液体 CO_2 と水界面を形成した後に、50 時間以上の長時間計測を行った結果、ハイドレートが生成した条件において、 CO_2 領域の着色が抑制され、同時に、水側領域の脱色についても抑制されていることが観測された。異なる pH 指示薬を用いて CO_2 ハイドレートが存在する過程での物質輸送を観測した結果、 CO_2 領域の着色が観測されないことから、ハイドレート構造内におけるナノスケールのポールが存在することを示唆した。

第4章 CO₂ ハイドレート膜の生成予測モデル

第2章で得られた CO₂ ハイドレート膜において、本研究で定義した「生成」段階における膜厚を予測するためのモデルを構築する。「生成」段階では、液体 CO₂–水界面でハイドレートの核が生じ、界面全体を被膜するまでの過程における膜厚の予測を行う。

4.1. ハイドレート膜生成前後における CO₂ 溶解度変化

Aya ら[28]は CO₂ の水への溶解度について計測を実行し、CO₂ ハイドレートの生成前後において、CO₂ の水への溶解度が異なる結果を得た。ここで、本研究における CO₂ の溶解度を以下の式に統一する。

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{solution}}} \quad (4-1)$$

ここで、 S_{CO_2} は CO₂ の水に対する溶解度、 M_{CO_2} は水溶液中の CO₂ 質量、 M_{solution} は水溶液全体の質量である。先行研究で計測された CO₂ の溶解度について報告した先行研究についてまとめて図 4-1 に示す。ハイドレートが生成しない条件における CO₂ 溶解度の測定結果は中抜きのプロットとで示し、ハイドレートを伴う CO₂ 溶解度は塗りつぶしのプロットを使用した。この結果、ハイドレートが存在しない条件においては、温度の低下に伴って CO₂ 溶解度が増加していく傾向が示された。ここで、CO₂ ハイドレートの生成温度は 10.5 °C 程度（約 283.5 K）であるが、ハイドレートが生成可能な温度条件においても、ハイドレートが存在しなければ溶解度が温度の低下に伴って溶解度が増加することを示した。一方でハイドレートが生成した条件においては、温度の低下に伴って CO₂ 溶解度が減少する傾向を示した。このように、CO₂ ハイドレートの生成によって CO₂ 溶解度に変化する、CO₂ 溶解度の二元性を確認した。Taber ら[51]はこの二元性について、CO₂ ハイドレート表面に CO₂ が供給される速度が表面から水中に溶解する CO₂ の速度よりも十分に速く、物質移動が律速となり、表面濃度は常に溶解度と等しく保たれるためであると考えている。これらの計測について、さまざまな圧力条件で実行されているが、同程度の温度条件において圧力の影響は見られず、CO₂ 溶解度は温度に強く依存すると考えられる。図中の CO₂ 溶解度と温度の相関について、点線と直線が引かれているが、これは Servio ら[52]によって算出された近似式を示している。ここで、図 4-2 に第2章の実験で観測した CO₂ ハイドレート膜の生成過程と CO₂ 溶解度の関係を示す。図 4-1 の結果から、CO₂ ハイドレートの生成に伴って CO₂ ハイドレート膜表面の CO₂ 溶解度が減少、すなわち、界面における CO₂ 飽和濃度が減少すると考えられる。CO₂ ハイドレート生成前における、CO₂ 溶解度から算出した濃度を $C_{\text{CO}_2}^{\text{W-noHy}}$ とすると、図 4-2 内左図に黒い曲線で描くような CO₂ 濃度分布が存在すると考えられる。一方で CO₂ ハイドレート膜が生成する

と、CO₂ハイドレート-水界面が新たに形成する。その箇所のCO₂溶解度が減少するために、それに伴ってCO₂飽和濃度し、その時のCO₂濃度を $C_{\text{CO}_2}^{\text{W-Hy}}$ とする。これにより、CO₂ハイドレート膜存在条件におけるCO₂濃度分布は右図で示す赤い点線となると考えられる。本実験においてCO₂ハイドレート膜が界面全体に広がるまでに高々十数秒程度を有することを確認したが、数百年規模のCO₂長期貯留と比較すると非常に短時間であり、瞬時にCO₂ハイドレートが生成し、濃度分布が変化するものであると考えられる。CO₂ハイドレート生成後の状態から見ると、CO₂ハイドレート生成以前の濃度分布は飽和濃度以上の値を示し、すなわち、過飽和状態であることが予測される。そのため本研究では、ハイドレート膜生成前後において、過飽和となるCO₂分子がCO₂ハイドレートとして析出するとして、膜が被膜した瞬間の膜厚を予測するモデルの構築を行う。

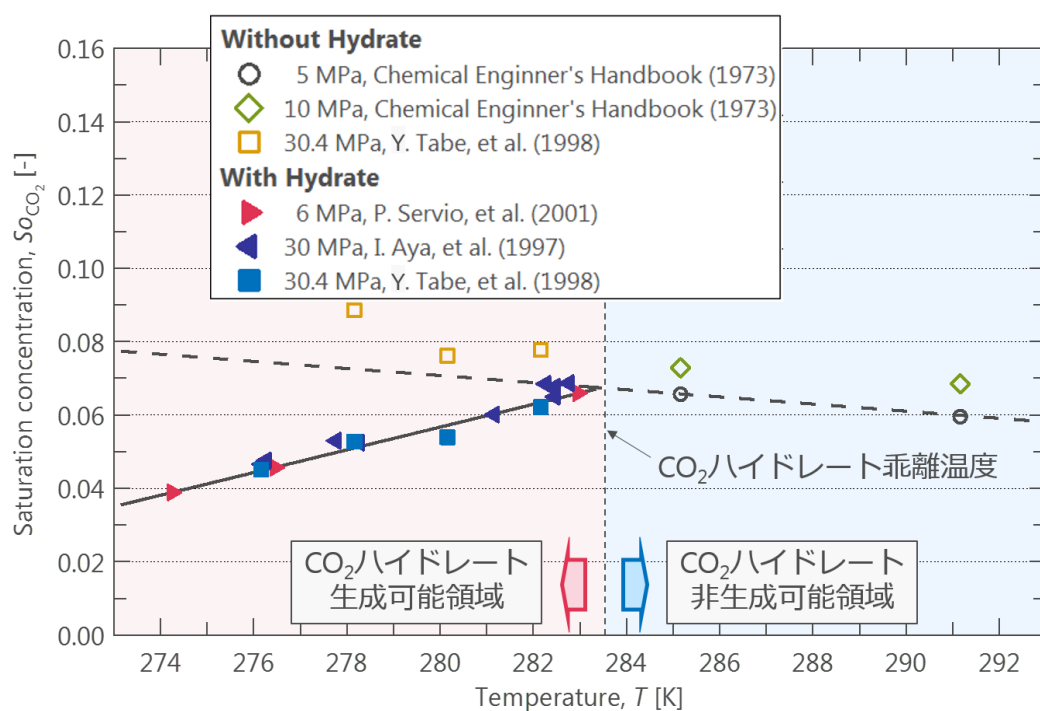


図 4-1 CO₂ハイドレート膜生成前後のCO₂溶解度

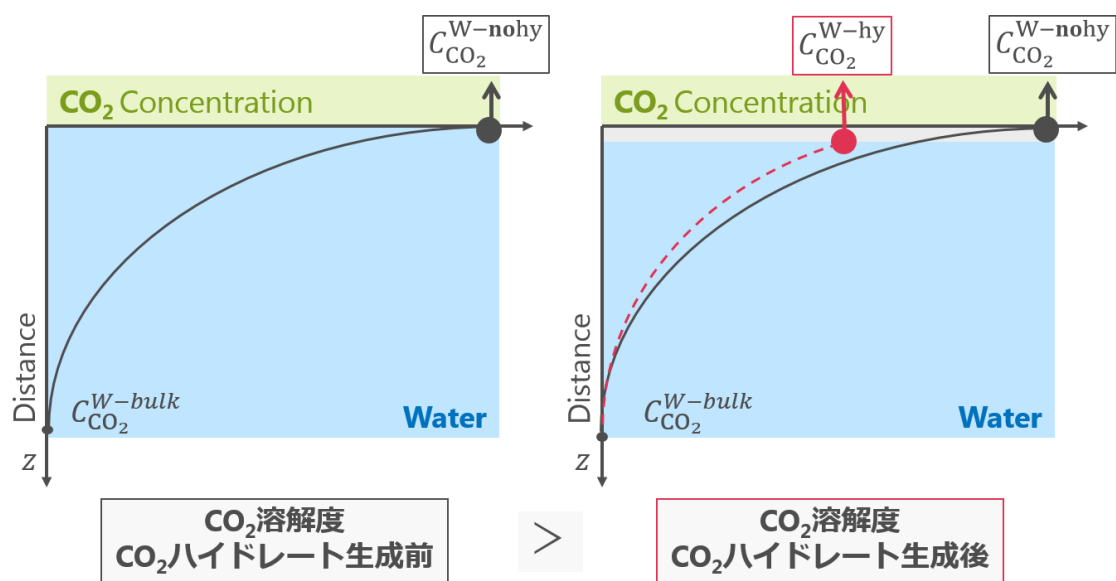


図 4-2 CO₂溶解度変化に伴うCO₂濃度分布変化の概略図

4.2. 水中における CO₂ 濃度分布の予測

4.2.1. 界面更新モデルの検討

CO₂ ハイドレート膜生成前後における水中の CO₂ 濃度分布を求める必要がある。本研究では Jahne らによって提唱された、大気と海水との界面から海水中に生じる CO₂ 濃度分布を示したモデルであり、計測結果と非常に良い一致を示すモデルとして知られている表面更新モデル “Surface Renewal model” (以下、SR-model) [53]を用いた。式(4-2)に SR-model の方程式を示し、モデルの概略図を図 4-3 に示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \gamma_n z^n C \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (4-2)$$

ここで、 C は濃度、 t は時間、 z は距離、 γ は表面更新率である。これより、通常の拡散方程式に加えて、右辺第 2 項にべき乗の濃度が掛かっていることが見て取れる。これは大気と海水界面の距離と、その界面に生じる渦の影響を考慮しているものである。界面は大気循環により波立ち、界面から離れるにつれより大きな渦、つまり乱流拡散が支配的だと考えられている。一方で界面近傍の CO₂ 濃度境界層内においては小さい渦による CO₂ の拡散が支配的であるとしている。

4.2.2. 水中における CO₂ 濃度分布の算出

CO₂ 濃度分布を算出する。上記に示した SR-model は解けない二階の拡散方程式であるが、本研究で検討している CO₂ 貯留期間に比べて十数秒程度で CO₂ ハイドレート膜が生成し界面の CO₂ 濃度が変化していることから、瞬時に CO₂ 濃度分布が変化すると仮定する。SR-model の拡散方程式を解くために、まず以下の式に示すように、方程式を書き換える。

$$C_+ = \frac{C_{CO_2}^{W-z}}{C_{CO_2}^{W-0} - C_{CO_2}^{W-\infty}}, z_+ = \frac{z}{\delta_b}, t_+ = \frac{t}{t_c} = t \times \frac{K_{CO_2}}{\delta_b}, \gamma_{n+} = \gamma_n \delta_b^n \quad (4-3)$$

$$\frac{\partial C_+}{\partial t_+} = \frac{\partial^2 C_+}{\partial z_+^2} - \gamma_{0+} z_+^n C_+ \quad (4-4)$$

ここで、 δ_b は濃度境界層厚さである。さらに、局所的に界面が更新されるのではなく、界面全体が一様に更新されると仮定することで、 $n = 0$ を代入する。その結果、SR-model は以下の式に変換される。

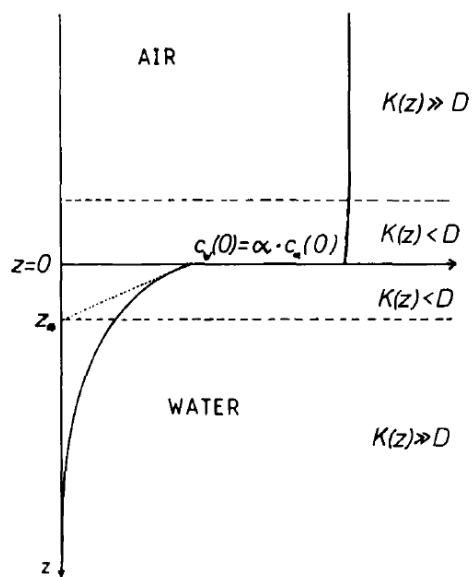


図 4-3 SR-model の概略図

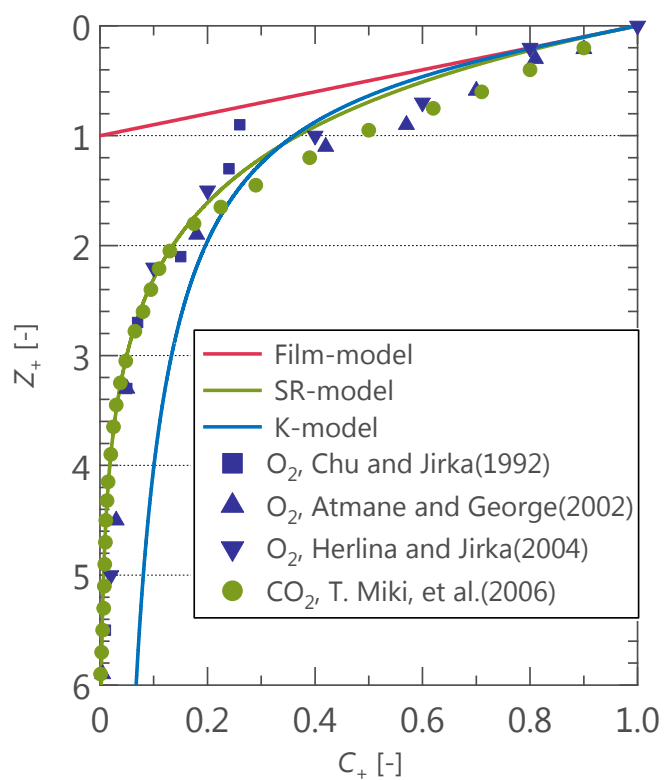


図 4-4 SR-model と計測結果の比較

$$\frac{\partial C_+}{\partial t_+} = \frac{\partial^2 C_+}{\partial z_+^2} - \gamma_{0+} z_+^0 C_+ = \frac{\partial^2 C_+}{\partial z_+^2} - \gamma_{0+} C_+ \quad (4-5)$$

上の式において $C_+ = \exp(-\gamma_{0+} z_+)$ とおき、解が存在することを考慮すると、濃度 C と界面からの距離 z は以下の式で結ぶことが可能となる。

$$C_{\text{CO}_2}(z) = (C_{\text{CO}_2}^{W-0} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}) \cdot e^{-\frac{z}{\delta_b}} \quad (4-6)$$

三木ら[54]は SR-model と計測結果の比較を図 4-5 に示す。

4.2.3. CO₂ ハイドレート析出領域の検討

先述の項で得られた SR-model の解と CO₂ ハイドレート生成前後の飽和濃度を用いて、水中における CO₂ 濃度分布を図 4-6 で示す。図内において、 $C_{\text{CO}_2}^{W-hy}$ は CO₂ ハイドレート生成後の CO₂ の飽和濃度、 $C_{\text{CO}_2}^{W-nohy}$ は CO₂ ハイドレート生成前の液体 CO₂–水界面における CO₂ の飽和濃度である。CO₂ ハイドレート膜厚が数十 μm 程度であるから、非常に薄いと仮定してその厚さを考慮しないとする、液体 CO₂–水界面に両 CO₂ 濃度分布が存在するとした。CO₂ ハイドレート生成後の飽和濃度と、CO₂ ハイドレート膜が存在する前の黒い実曲線で囲まれた領域を m_{CO_2} とすると、以下の式で示すことが出来る。

$$m_{\text{CO}_2} = \int_0^{z_h} (C_{\text{CO}_2}^{W-0} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}) \cdot e^{-\frac{z}{\delta_b}} - C_{\text{CO}_2}^{W-hy} \, dz \quad (4-7)$$

ここで z_h は、CO₂ ハイドレート生成前の CO₂ 濃度分布と、CO₂ ハイドレート生成後の CO₂ ハイドレート–水界面における CO₂ 飽和濃度が交わる界面からの距離である。この領域内における CO₂ が全て CO₂ ハイドレートとして析出すると仮定すると、以下の式が成り立つ。

$$A \cdot \delta \cdot \rho_{\text{CO}_2}^H = A \cdot m_{\text{CO}_2} = A \cdot \int_0^{z_h} (C_{\text{CO}_2}^{W-0} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}) \cdot e^{-\frac{z}{\delta_b}} - C_{\text{CO}_2}^{W-hy} \, dz \quad (4-8)$$

式内において、 A は界面の断面積、 δ は CO₂ ハイドレートの膜厚、 $\rho_{\text{CO}_2}^H$ はハイドレート膜内における CO₂ の密度である。これらの値を求めることでハイドレート膜の厚さについて解くことが可能となる。

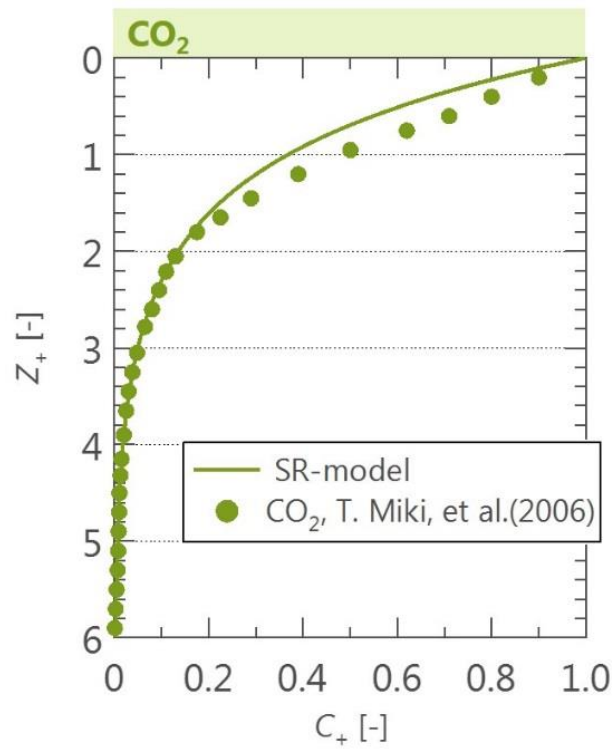


図 4-5 SR-model と計測された無次元 CO_2 濃度分布の比較

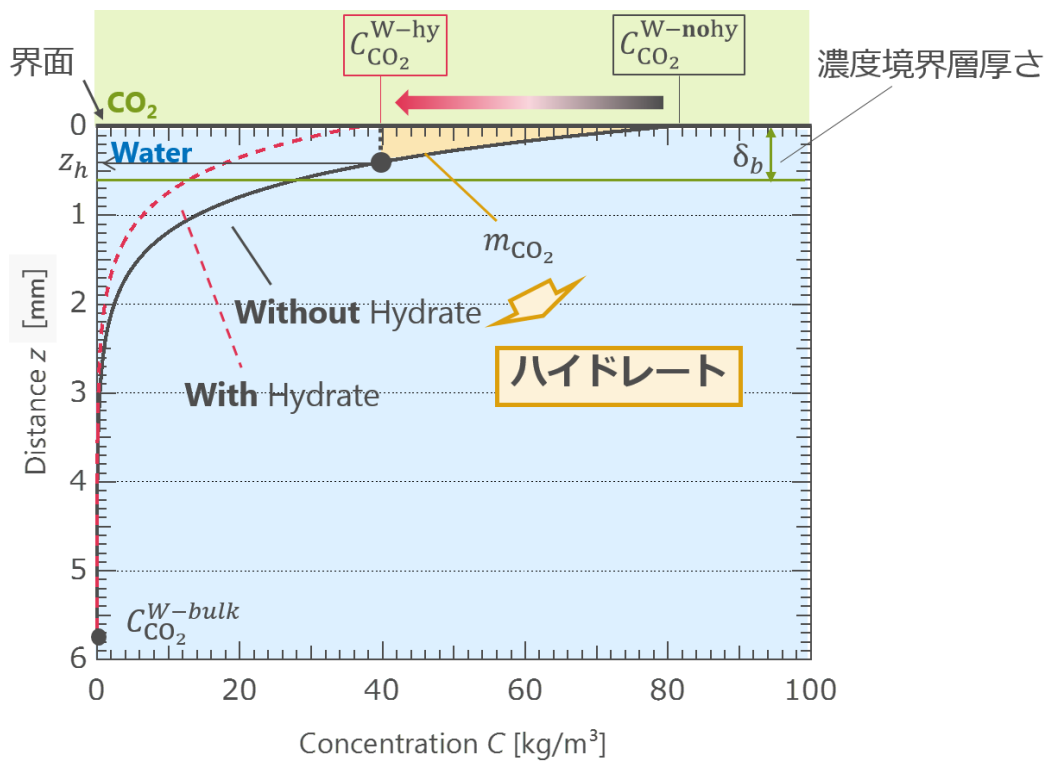


図 4-6 CO_2 ハイドレータの析出領域の概念図

4.3. 生成時膜厚予測モデルに用いる物理パラメータの算出

4.3.1. 水-CO₂界面における CO₂ 濃度

液体 CO₂ と水との界面における水側の CO₂ 濃度 $C_{\text{CO}_2}^{\text{W-noHy}}$ は、CO₂ 溶解度 $S_{\text{CO}_2}^{\text{noHy}}$ と CO₂ 飽和水溶液の密度 $\rho_{\text{sat}}^{\text{W-noHy}}$ を用いて以下の式で算出する。

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{W-noHy}} = S_{\text{CO}_2}^{\text{noHy}} \cdot \rho_{\text{sat}}^{\text{noHy}} \quad (4-9)$$

$$\rho_{\text{sat}}^{\text{noHy}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{CO}_2}^{\text{noHy}} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \quad (4-10)$$

ここで $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ は水の密度、 ρ_{CO_2} は CO₂ の密度である。次に、ハイドレートが存在する条件における CO₂ ハイドレート-水界面における CO₂ 濃度 $C_{\text{CO}_2}^{\text{W-hy}}$ を求める。Table 5[51]⁽⁴⁻¹⁾はハイドレート膜表面から外部流動場への物質移動が律速となり、界面濃度は常に飽和すると考えている。これより、CO₂ ハイドレートが存在する条件においても同様に、CO₂ ハイドレートが存在する条件における CO₂ 溶解度を用いて以下の式で表せる。

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{W-Hy}} = S_{\text{CO}_2}^{\text{Hy}} \cdot \rho_{\text{sat}}^{\text{Hy}} \quad (4-11)$$

$$\rho_{\text{sat}}^{\text{Hy}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} + S_{\text{CO}_2}^{\text{Hy}} \cdot \rho_{\text{CO}_2} \quad (4-12)$$

ここで、 $\rho_{\text{sat}}^{\text{W-hy}}$ は CO₂ ハイドレートが存在する条件の CO₂ 飽和水溶液の密度である。算出した CO₂ ハイドレート膜生成前後の界面における CO₂ 濃度と界面近傍における CO₂ 溶解水の飽和密度をそれぞれ図 4-7 と図 4-8 に示す。CO₂ 溶解度の二元性に伴い、CO₂ 密度と CO₂ 溶解水についても CO₂ ハイドレートの生成によって異なる傾向を示すことを確認した。

続いて、CO₂ ハイドレート膜内における CO₂ の密度を求める。CO₂ ハイドレートは s-I 型の結晶構造を有していることから、単位セル内に 46 個の水分子と 8 個のゲスト分子（ここでは CO₂ 分子）が存在していると考えられる。しかしながら、この数字は分子欠損が生じず、理想的な構造状態である。H₂O 分子数 $i_{\text{H}_2\text{O}}$ と CO₂ 分子数 i_{CO_2} の比 n を用いると、以下の式が得られる。

$$n = \frac{i_{\text{H}_2\text{O}}}{i_{\text{CO}_2}} \quad (4-13)$$

既存研究において、Udachin らは X 線を用いた計測実験により、分子の比率 $n = 6.20$ と報告した。[31] この値を用いると、水分子と CO_2 分子それぞれのハイドレート結晶内の分子密度は以下のように求めることが出来る。

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Hy}} = \frac{46}{N_A a^3} M_{\text{H}_2\text{O}}, \quad \rho_{\text{CO}_2}^{\text{Hy}} = \frac{i_{\text{CO}_2}}{N_A a^3} M_{\text{CO}_2} \quad (4-14)$$

式内において、 N_A はアボガドロ数、 a は単位格子の格子定数 ($= 12 \times 10^{-10} \text{ m}$)、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 及び M_{CO_2} はそれぞれの分子の分子量である。この結果、 CO_2 ハイドレート膜内における CO_2 分子の密度は 313.8 kg/m^3 の値を示した。

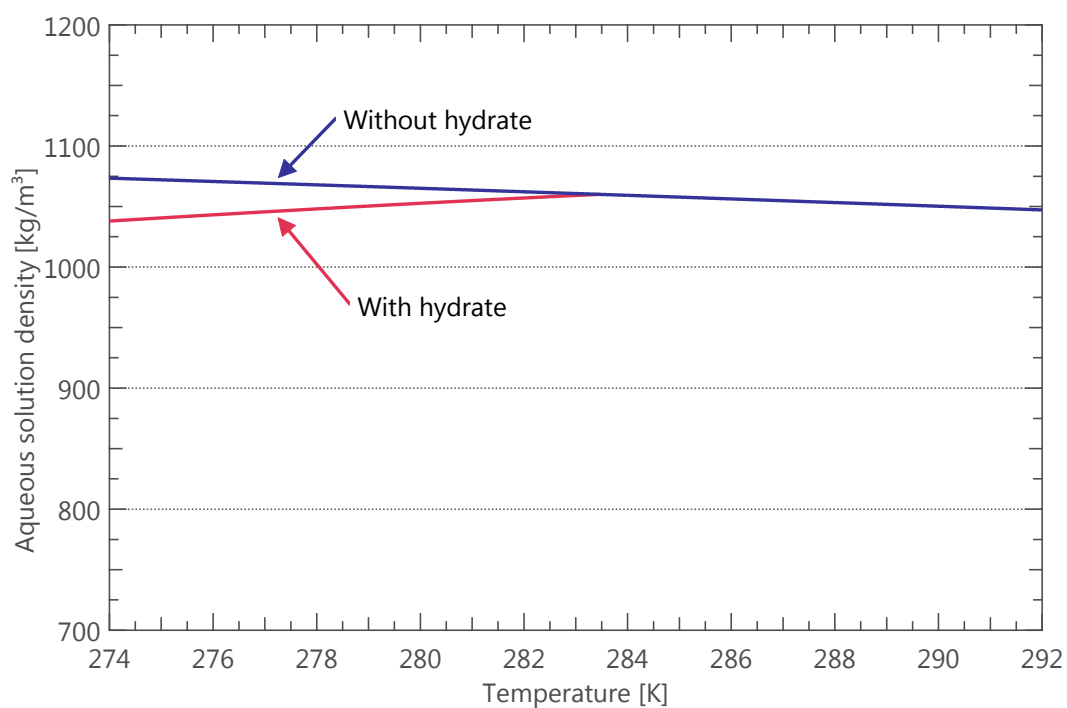


図 4-7 CO₂ハイドレートの有無による CO₂溶解水密度と温度の関係

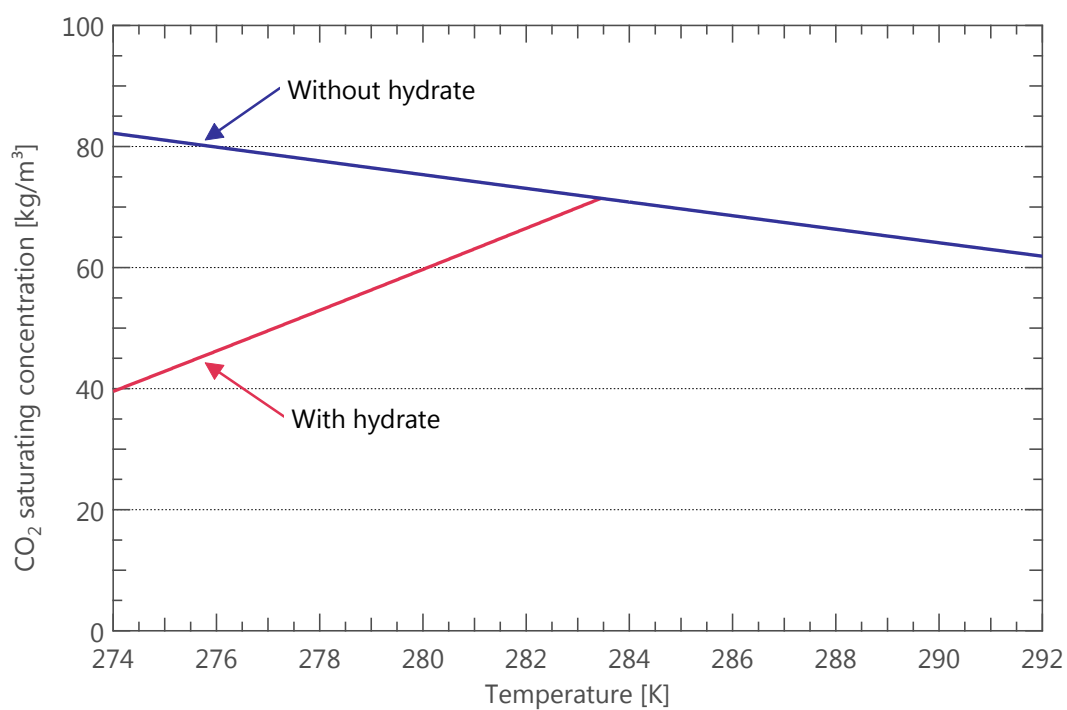


図 4-8 CO₂ハイドレートの有無による界面 CO₂飽和濃度と温度の関係

4.3.2. 水中における CO₂ 拡散係数の導出

本研究では、高圧条件における液体間の物質輸送を対象としている。先行研究において、Hirai ら[55]は実際に CO₂ 分子の高圧条件における拡散係数を計測した。その結果、液体内における拡散係数として算出可能な経験式である Wilke-Chang 式[56]が高圧条件においても適応可能であることを示し、その結果を図 4-9 に示す。以下に Wilke-Chang 式を示す。

$$D_{\text{CO}_2} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi \cdot M_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} \cdot T}{\eta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (V_{\text{CO}_2})^{0.6}} \quad (4-15)$$

ここで、 ϕ は会合パラメータ、 T は温度、 $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ は水の粘度、 V_{CO_2} は標準沸点における CO₂ のモル体積である。会合パラメータは水中への拡散であるため、 $\phi = 2.26$ を用いた。また、標準沸点における CO₂ のモル体積 V_{CO_2} は、Tyn-Calus の方法[57]により、以下の式で表せる。

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0.285 \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}^{1.048} \quad (4-16)$$

ここで、 V_{CCO_2} は CO₂ の臨海モル体積 ($V_{\text{CCO}_2} = 94.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$) である。これより、標準沸点における CO₂ のモル体積 $V_{\text{CO}_2} = 33.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となり算出できた。この Wilke-change 式より算出した CO₂ の拡散係数と温度の関係式を図 4-10 に示す。CO₂ 拡散係数は温度の増加に伴って上昇し、拡散が活発になることを示している。また、拡散係数は約 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度のオーダーとなることを確認した。

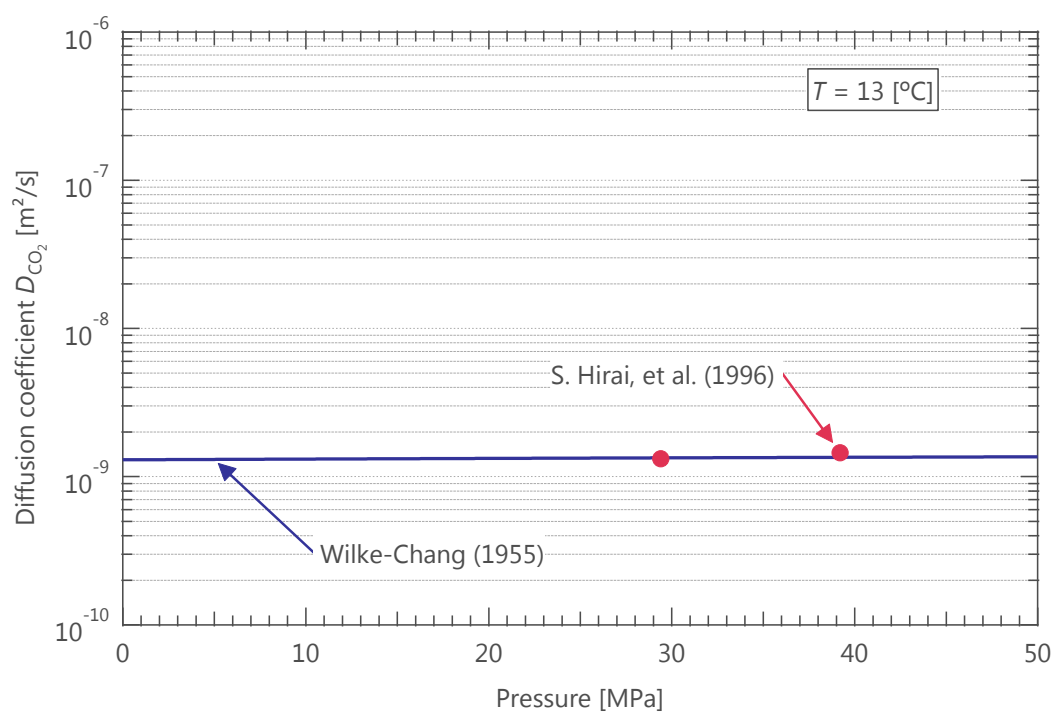


図 4-9 Wilke-Chang 式と水中における CO_2 分子拡散係数の計測結果

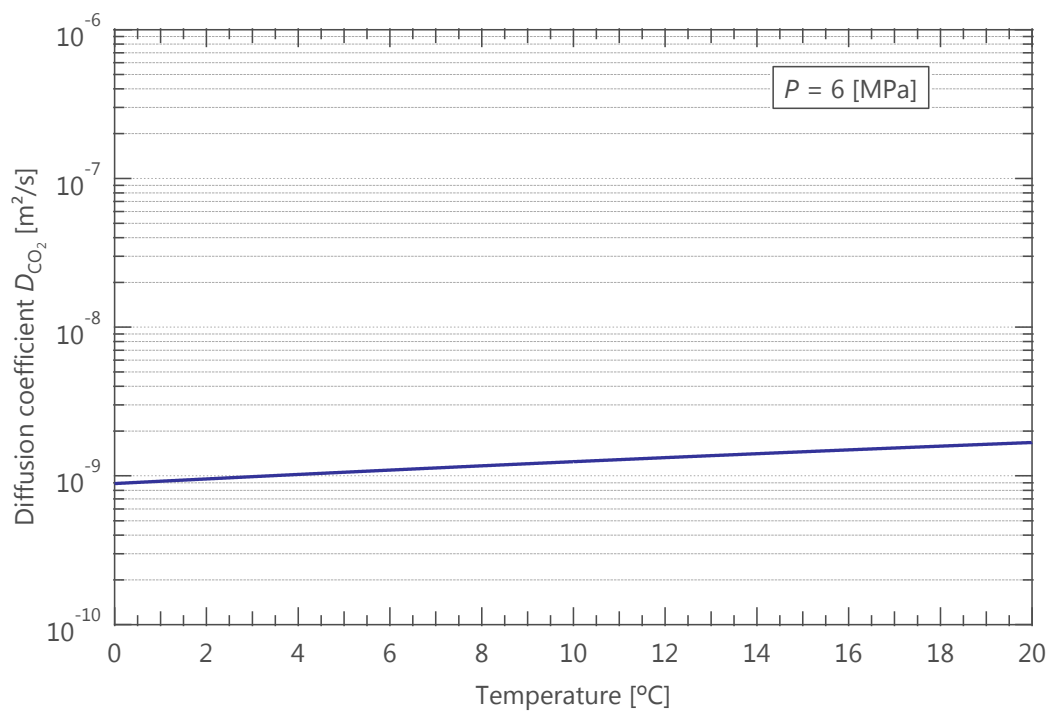


図 4-10 Wilke-Chang 式を使用した水中における CO_2 拡散係数の温度依存

4.3.3. 水中における CO₂ 物質移動係数の計算

水中における CO₂ の物質移動係数の算出を行うため、本研究では、シャーウッド数 Sh と物質移動係数 K 、代表長さ L 、拡散係数 D で成り立つ以下の関係式を用いる。

$$Sh = \frac{K \cdot L}{D} \quad (4-17)$$

式内における代表長さ L は、CO₂ ハイドレート膜を生成するために用いたテスト部内のビーカー内径 (= 36 mm) を用いた。拡散係数 D については、前項の Wilke-Chang 式を用いて、水中における CO₂ 分子の拡散係数を算出した。実験条件および体系から Sh 数を求めることが出来れば、物質移動係数 K が算出可能となる。ここで、Fuji ら[58]および Lighthill ら[59]伝熱現象に関する関係式を用いる。Fuji らは伝熱平板から鉛直下向き方向の熱の輸送について記述しており、本研究において物質輸送に書き直すと以下の式となる。

$$Sh = 0.58(Gr \cdot Sc)^{\frac{1}{5}} \quad (4-18)$$

ここで、 Gr はグラスホフ数、 Sc はシュミット数であり、それぞれ以下の式で記述する。

$$Gr = \frac{g\zeta L^3 (C_{CO_2}^{W-Hy} - C_{CO_2}^{W-\infty})}{\nu_{H_2O}^2} \quad (4-19)$$

$$Sc = \frac{\nu_{H_2O}}{D_{CO_2}} \quad (4-20)$$

ここで g は重力加速度、 ζ は体積膨張係数、 ν_{H_2O} は水の動粘性係数[60]である。ここで本項において体積膨張係数は密度 ρ と濃度 C を用いて表現することが可能であることに従い[61]、水中における CO₂ の濃度変化を検討することで物質輸送について検討することとした。

$$\zeta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right) \cong \frac{1}{\rho} \left(\frac{\rho_{sat}^{hydrate} - \rho_{H_2O}}{C_{CO_2}^{W-hy} - C_{CO_2}^{W-\infty}} \right) \quad (4-21)$$

一方で流れがある場合には Lighthill ら[59]が提案した以下の実験式を用いた。

$$Sh = \frac{0.339 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}}{\left\{1 - \left(\frac{s}{x}\right)^{\frac{3}{4}}\right\}^{\frac{1}{3}}} \quad (4-22)$$

$$Re = \frac{uL}{2\nu} \quad (4-23)$$

ここで、 s は速度境界層の始まりから濃度境界層が始まるまでの助走区間の長さ、 x は速度境界層が始まる地点からの距離、 Re はレイノルズ数そして u はハイドレート表面を流れる流速である。この関係式は $Sc > 0.5$ が適応条件であり、本実験条件では Sc 数は 10^3 程度であることから、流れを有する条件においてはこの式を用いた。ここで得られた物質移動係数 K について、温度と周囲流速の相関を図 4-11 に示す。流れが無い条件については、式(4-18)を用いて Sh を算出し、物質移動係数の算出を行い、流れがある条件については、式(4-19)を用いて Sh を算出して物質移動係数をそれぞれの温度条件について算出した。この結果、温度および周囲流速の増加に伴って、物質移動係数が上昇し、そのオーダーは 10^{-6} m/s 程度であることを確認した。

4.3.4. CO₂ 濃度境界層厚さの定義

図 4-6 の概要図および式(4-8)より、CO₂ ハイドレートとして析出した折の膜厚を算出するためには、CO₂ ハイドレートが存在しない状態における、CO₂－水界面に存在する CO₂ 濃度境界層厚さ δ_0 が求められる。まず、液体 CO₂ から水へ移動する CO₂ の質量流束は物質移動係数 K_{CO_2} を用いて、濃度差のみで以下の式(4-24)で表すことが出来る。

$$J_{CO_2} = K_{CO_2} (C_{CO_2}^{W-noHy} - C_{CO_2}^{W-z}) \quad (4-24)$$

ここで $C_{CO_2}^{W-nohy}$ は液体 CO₂－水界面の CO₂ 飽和濃度、 $C_{CO_2}^{W-z}$ は界面から距離 z 離れた位置における水中の CO₂ 濃度である。次に、液体 CO₂－水界面近傍において、Fick の第 1 法則にしたがって、CO₂ の質量流束は、水中における CO₂ の拡散係数 D_{CO_2} と濃度勾配を用いて以下のように表す事ができる。

$$J_{CO_2} = -D_{CO_2} \frac{\Delta C_{CO_2}}{z} = -D_{CO_2} \frac{C_{CO_2}^{W-z} - C_{CO_2}^{W-noHy}}{z} \quad (4-25)$$

ここで CO_2 濃度境界層を $z = \delta_b$ として、 CO_2 相の非常に近傍である CO_2 濃度境界層内において J_{CO_2} は等しく直線的に近似できると考えると、上述の(4-24)と(4-25)を組み合わせにより、境界層厚さ δ_b は水中における CO_2 の拡散係数 D_{CO_2} と水中における CO_2 の物質移動係数 K_{CO_2} から以下の式で示すことが出来る。

$$\delta_b = \frac{D_{\text{CO}_2}}{K_{\text{CO}_2}} \quad (4-26)$$

ここで得られた CO_2 濃度境界層厚さ δ_b について、温度と周囲流速の相関を図 4-12に示す。式内で用いられる CO_2 の物質移動係数 K_{CO_2} は、図 4-11で示される関係の値を使用した。この結果、温度および周囲流速の増加に伴って、 CO_2 濃度境界層厚さも減少し、そのオーダーは 10^{-4} m 程度であることを確認した。

境界層厚さについては、Moriらのレビュー[62]により多くの仮定が存在し議論されている。本研究では物質移動に基づいて CO_2 ハイドレート膜の厚さを予測するモデルの構築を行うために、上式の定義を用いて生成するハイドレートの膜厚を予測する。

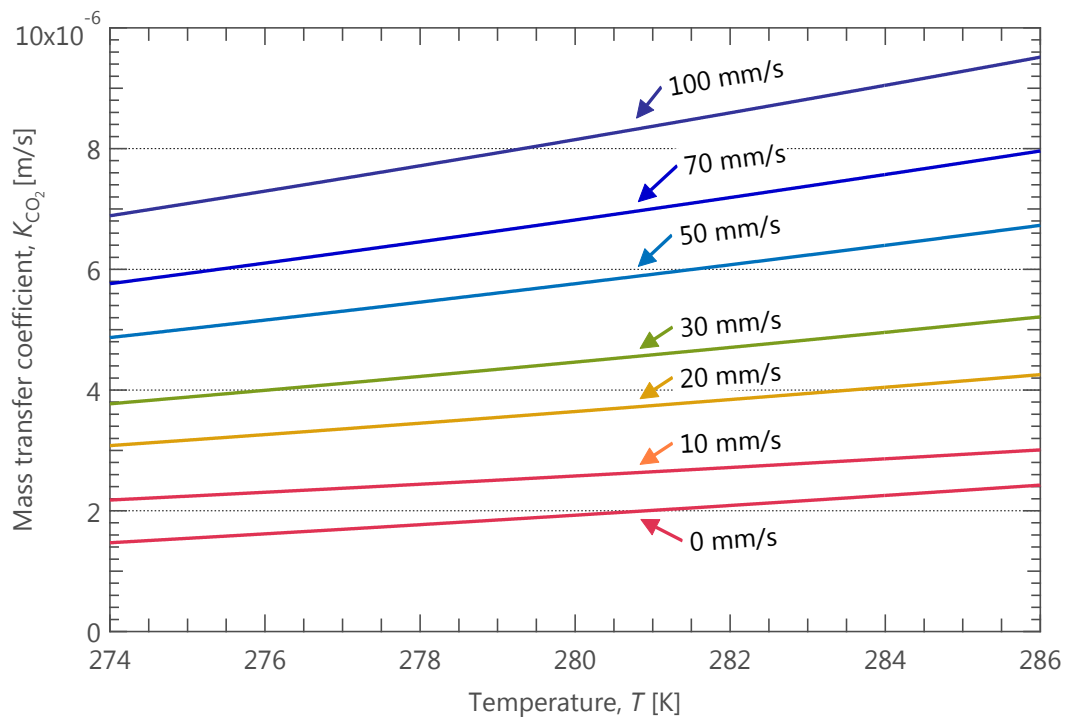


図 4-11 水中における CO_2 の物質移動係数と温度および周囲流速の関係

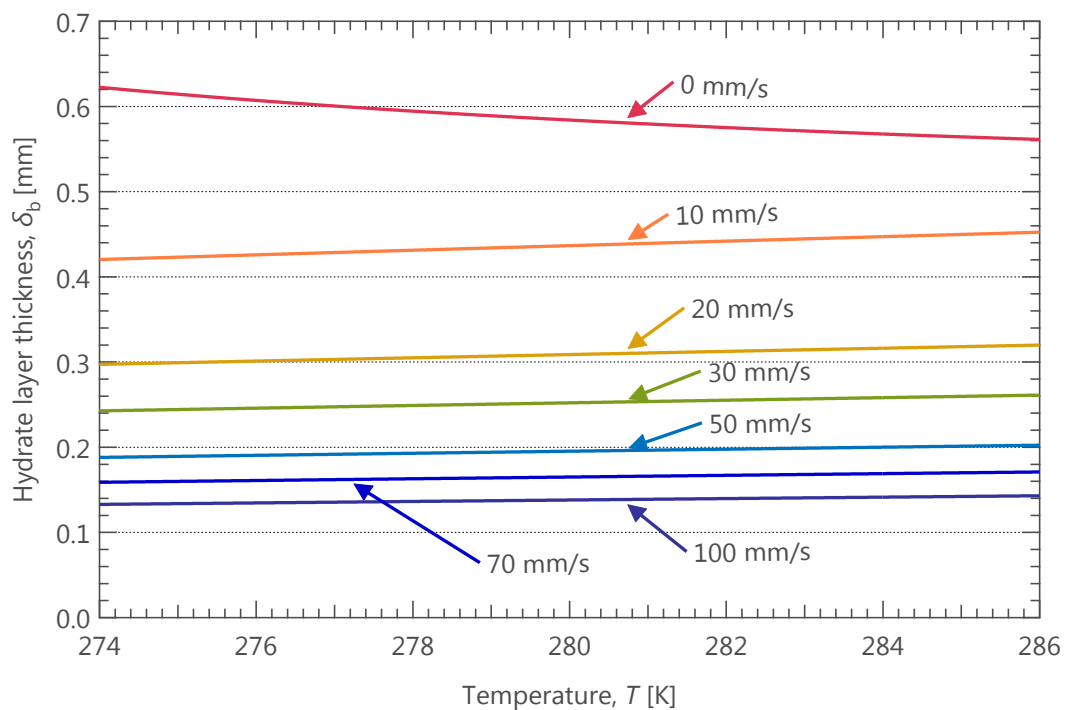


図 4-12 CO_2 濃度境界層厚さと温度、周囲流速の関係

4.4. CO₂ ハイドレート生成時膜厚予測モデルを用いた膜厚予測

4.4.1. 流れがない条件における膜厚予測

第 2 章で計測を行った周囲流速がない条件の、温度と膜厚の変化について図 4-6 の概念図に基づいて膜厚の算出を行う。CO₂ 過飽和量 m_{CO_2} を決定するための CO₂ 濃度境界層厚さや拡散係数については、先述の式において算出した。その結果を図 4-13 に示す。これより、予測式で算出した値は実験結果と非常によく一致する結果となった。これは、CO₂ ハイドレートの乖離温度に近づくにつれて CO₂ ハイドレート生成前後の CO₂ 溶解度の差が減少し行くためだと考えられる。このことから、流れがない条件においては、CO₂ ハイドレート膜厚は濃度分布によって決定される CO₂ 過飽和量を見積もることが支配的である。

4.4.2. 流れがある条件における膜厚予測

前項と同様に、第 2 章で計測を行った周囲流速を有する条件の膜厚と温度の関係について予測を行う。ここでは流れを有するために式(4-22)の Sh 数を用いて膜厚を算出する。その結果を図 4-14 に示す。これより、流れを有する条件においても、計測膜厚を定量的に再現できていることが見て取れる。流速が低い条件において、予測式を用いた膜厚が急激に上昇している挙動を示しているが、これは Sh 数算出のために Re 数を用いているためであると考えられる。最終的に膜厚を求める際に Re 数が分母に位置するため、急激な上昇を示した。周囲流速が上昇するにつれて CO₂ の物質移動係数が上昇することを図 4-11 から確認できるが、水中における CO₂ の拡散係数 D は周囲流速の影響を受けない。そのため、周囲流速の上昇に伴って、CO₂ 濃度境界層の厚さが減少していることが確認できる。個の傾向は膜厚の減少と同じであるから、周囲流速を有する条件においても、CO₂ ハイドレート膜厚は CO₂ 濃度境界層厚さが支配的な因子であることが示された。

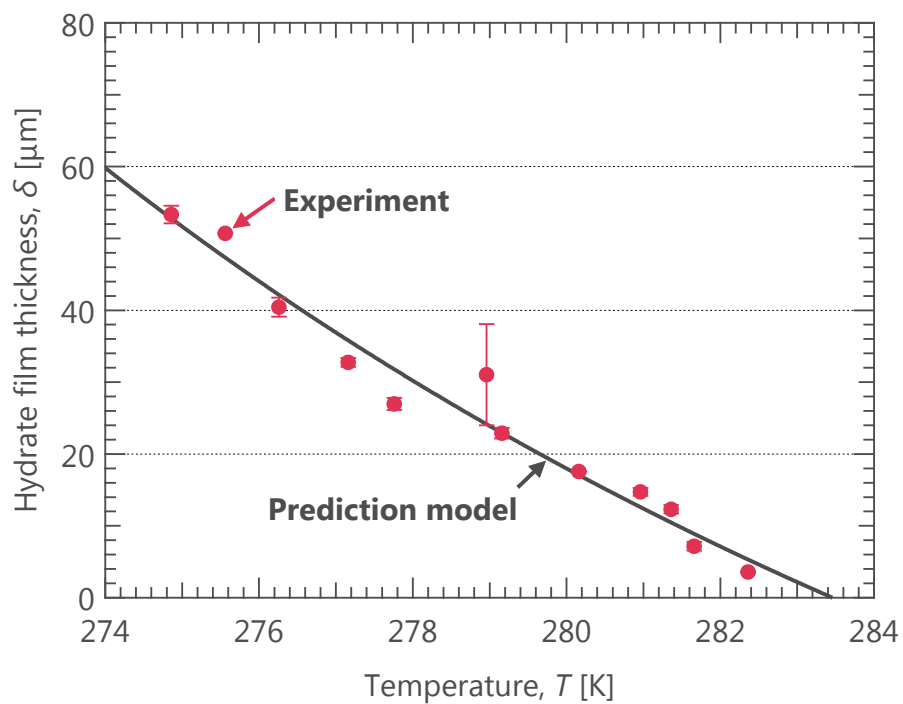


図 4-13 計測した CO_2 ハイドレート膜厚と予測モデルで算出した膜厚
(流れがない条件, $u = 0 \text{ mm/s}$)

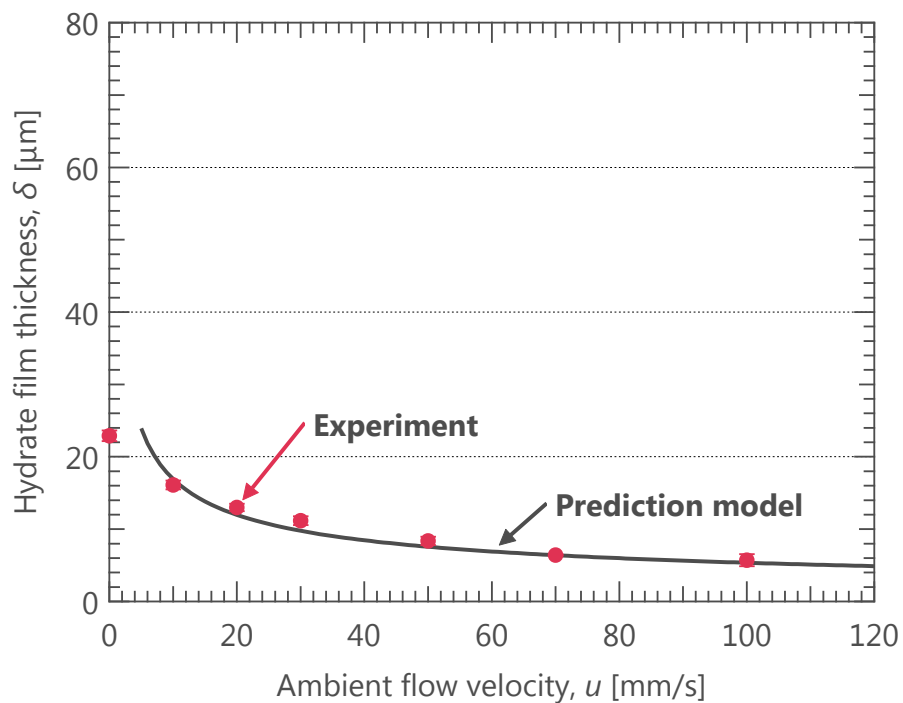


図 4-14 計測した CO_2 ハイドレート膜厚と予測モデルで算出した膜厚
(流れがある条件 $T = 279 \text{ K}$)

4.5. 第4章のまとめ

本章では CO_2 ハイドレート膜が水-液体 CO_2 界面で生成し、界面全体を被膜する過程を定義した「生成」段階における CO_2 ハイドレート膜厚について、予測モデルの構築を行った。

CO_2 ハイドレート膜生成前後における CO_2 溶解度の二元性に着目し、 CO_2 溶解度の変化に伴う水中の CO_2 濃度分布を算出した。ハイドレート生成前後の飽和濃度から、 CO_2 ハイドレート生成後に対する CO_2 の過飽和領域を特定し、その領域内に含まれる CO_2 分子がハイドレートとして析出すると考慮したモデルを用いると、 CO_2 ハイドレート膜の温度依存性ならびに周囲流速の依存性について実験結果をよく表現可能であることが示された。

第5章 CO₂ ハイドレート膜の成長予測モデル

第2章で得られたCO₂ハイドレート膜において、本研究で定義した「成長」段階における膜厚を予測するためのモデルを構築する。「成長」段階では、液体CO₂–水界面で既にハイドレート膜が存在し、その後の時系列変化に伴う膜厚を予測する。

5.1. CO₂ ハイドレート膜周囲の新規ハイドレート生成とCO₂ハイドレートの分解

図5-1に本研究で定義したCO₂ハイドレート膜の成長段階における概念図を示す。この段階においては、CO₂ハイドレート膜が液体CO₂–水界面に存在し、新たにCO₂ハイドレート–液体CO₂界面とCO₂ハイドレート–水界面を形成する。このとき、ハイドレート膜内における分子の拡散については議論が続いている。

Sugayaら[63]は、HFC-134をゲスト分子とするハイドレートを生成し、その膜の様子を観測した。その結果、ゲスト分子がハイドレート膜を透過し、新たにゲスト分子とハイドレと膜界面でハイドレートが生成する様子を確認した。それをCO₂ハイドレートに適応した概略図を図5-1に示す。ハイドレート膜の生成、分解はハイドレート膜液体CO₂側界面で新たにハイドレートが生成する一方で、ハイドレート膜水側界面においてハイドレート膜が分解することでCO₂分子が水中へ溶解するものである。このハイドレートの生成と分解のバランスにより、CO₂ハイドレートの膜厚が決定する。この概念に基づく、CO₂ハイドレート膜と液体CO₂との界面でCO₂ハイドレートが新たに生成するためには、CO₂ハイドレートを形成するH₂O分子の補給が必要である。

一方でHiraiら[64]は液体CO₂を充填した高圧容器内に、水を圧入しその界面で生成するハイドレートの膜厚変化と膜の時間変化について観測を行った。その結果、膜厚自体はほとんど変化しなかったが、膜自体が水側へシフトする様子を観測した。これはつまりCO₂分子がハイドレートを透過した後に水側でハイドレートが新規に生成しているためだと考えられている。これより、HiraiらはSugayaらとは逆に、CO₂ハイドレート内をCO₂分子が透過すると提案している。これらのハイドレート膜成長モデルはMoriによるレビュー[62]があるものの、多くの仮定の正当性も評価されぬまま混在しているのが現状である。その原因として、ハイドレート内部の分子移動を直接的に計測が行えないことから、実験データが不足していることになると考えられるである。

Takeyaら[43]はCO₂ハイドレート膜を氷表面に生成し、X線回折法を用いてハイドレート膜表面における氷のスペクトルを観測することでハイドレート膜の成長挙動を評価した。その結果、CO₂ハイドレート膜において、水分子の拡散係数が $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度である一方で、CO₂分子の拡散係数が $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度であることを示した。このことから、膜内においては水分子の拡散がCO₂分子の拡散を上回ると考えられる。

他方で Demurov らは分子動力学計算を行い、CO₂ハイドレート内における水分子を算出し、200 Kにおいては 10^{-23} m²/s 程度である結果を取得した。一方で CO₂分子の拡散については、隣り合ったハイドレートケージ間をホップする回数からモンテカルロ法により分子の拡散係数に変換し、273 Kにおいて 10^{-12} m²/s であると示した。[41]

このように、ハイドレート内部の分子拡散についてはさまざまな研究が行われているものの、ハイドレートの生成条件が高圧であることから実験による構造内部の分子挙動を直接計測することが困難であるためだと考えられる。

そこで本論文では、CO₂ハイドレート膜内と CO₂ハイドレート膜近傍における各界面について、物質輸送の検討を行う。まず CO₂ハイドレート-水界面について検討を行う。CO₂ハイドレート界面における CO₂飽和濃度は、ハイドレートの生成によって減少しているものの、バルク水中との濃度差により、CO₂ハイドレートが溶解すると考えられる。そのために CO₂ハイドレートとして構成している CO₂分子がバルク水中に移動することが考える。既存研究において Hirai ら[64]は液体 CO₂液滴を用いた溶解実験を行った。液滴表面にハイドレート膜を有する条件とハイドレート膜が存在しない条件においてそれぞれ計測を行い、ハイドレート膜による液滴径の減少速度の低下を報告した。ハイドレート膜を有する条件においても、液滴が減少したことから、ハイドレート膜を介して水中に溶解する挙動が考えられる。

一方で CO₂ハイドレート-CO₂界面においては、Sugaya らの提唱する水分子が膜内を透過するモデルを適応すると、CO₂ハイドレート膜が新規に生成すると考えられる。[63] 以降、図 5-1 のモデルに従って、マクروسケールの物質輸送に基づいた CO₂ハイドレート膜の成長予測モデルを構築していく。

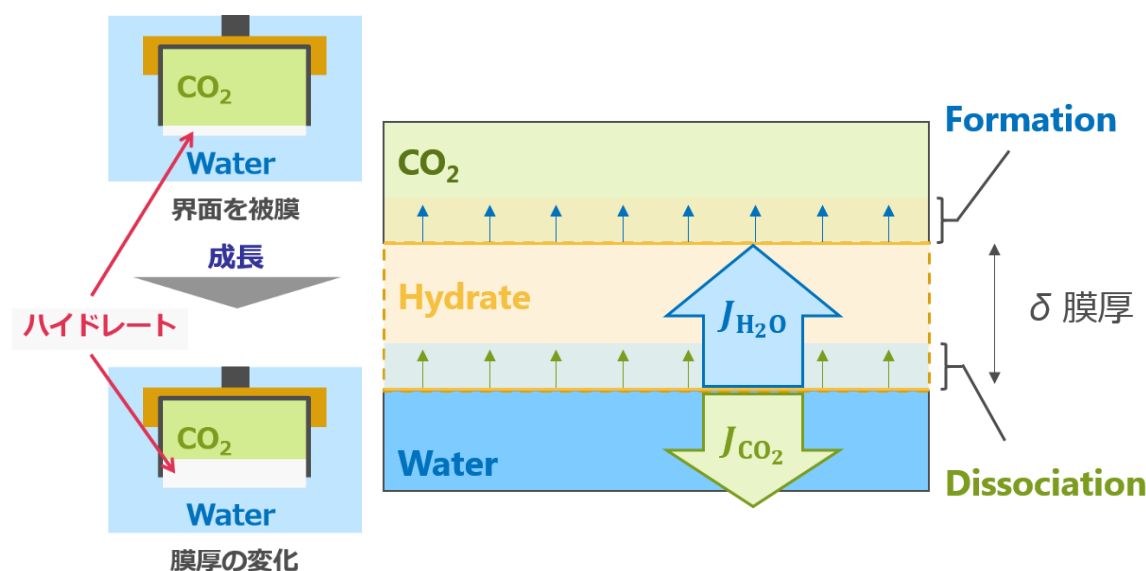


図 5-1 CO₂ハイドレート膜の成長段階における概念図

5.2. 膜成長予測モデル構築時における仮定

CO₂ハイドレート膜で覆われたCO₂液滴の径は、図 5-2に示すように、膜が張った状態を保ちながら、時間の経過に伴い減少する。このとき、CO₂ハイドレートの生成条件であり続ける限り、CO₂液滴の溶解プロセスにおいてハイドレート膜が消滅しないことがYamane[65]により観測されている。既存研究において、ハイドレート内部のクラッキングの存在によりハイドレートの成長速度が左右されるという考え方もあり、またMoriら[66]は、図 5-3に示すように、ハイドレート結晶構造は均質ではなく、ハイドレート膜を形成する結晶各所において一様に微小孔が存在し、これを曲がりくねった毛細管に近似している。この微小孔における毛細管力により、微小孔内部が水で満たされ、H₂O分子がハイドレート膜の液体CO₂側へ補給されると提案している。しかしながら本研究では、ハイドレート膜の成長予測モデル構築を目標とするため、まずハイドレートの成長速度をよりマクロ的に扱うために、以下の条件を仮定した。

- 1) 膜は均一に成長（正孔やクラッキングは生じていない）
- 2) H₂O分子がCO₂側に到達したら直ぐにハイドレート化
- 3) CO₂側水分子の濃度は十分小さい
- 4) 簡単のため、いずれのかの分子のみが透過する

CO₂ ハイドレート結晶構造がすべて均一に構成されているとすると、CO₂ ハイドレートのキャビティの隙間を H₂O 分子が通り抜けるか、もしくは半導体の正孔のように連鎖的に H₂O 分子がハイドレート結晶の格子状を移動して H₂O 分子が液体 CO₂ 側に補給されると考えられる。

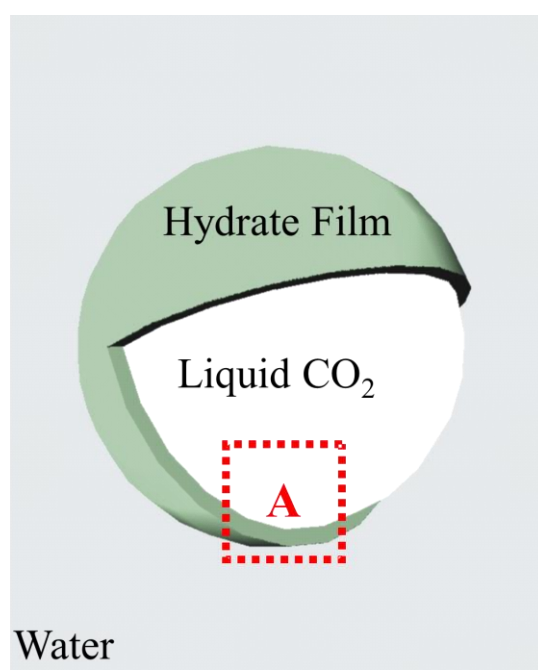


図 5-2 CO₂ハイドレート膜が被膜した CO₂液滴の概念図

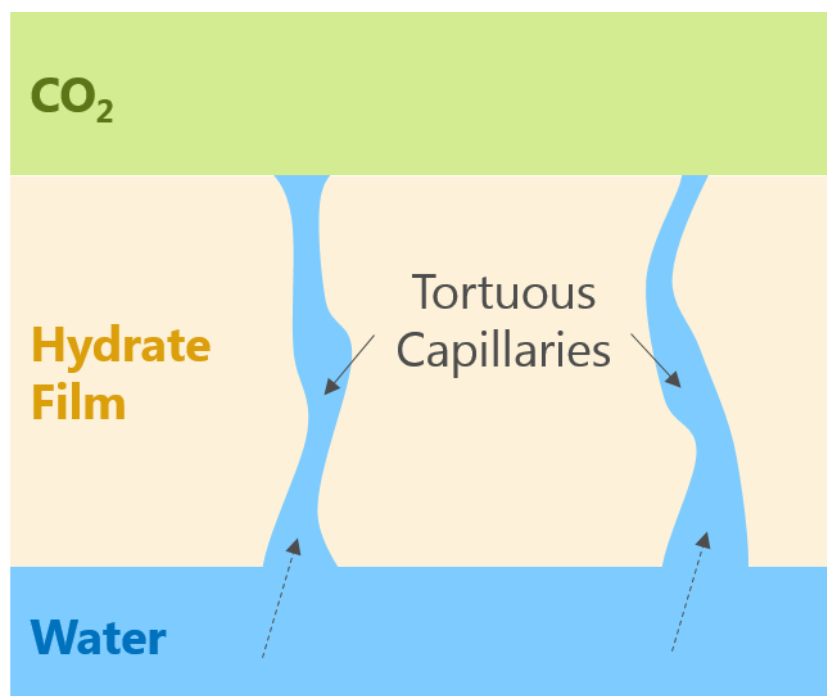


図 5-3 CO₂ハイドレート内における毛細管の概念図

5.3. 膜成長予測に用いる物理パラメータの算出

CO₂ハイドレートが生成している状態における物質輸送の概念図を図 5-4に示す。CO₂ハイドレート膜が液体CO₂と水との間に存在し、ハイドレートの両側にそれぞれの濃度境界層が生じていると考えている。本研究ではCO₂分子とH₂O分子いずれもハイドレート膜を透過する可能性を考慮し、それぞれが透過した先でハイドレートが生成しさらにハイドレートのCO₂側とH₂O側のそれぞれで分解が考えられる。つまり、以下の3つの物質移動に基づく速度について検討する。

- | | |
|-------------|--|
| 溶解速度 | 1) CO ₂ ハイドレートが水中に溶解 |
| 生成速度 | 2) H ₂ O分子が膜を透過し、CO ₂ 側で新規にハイドレートを生成 |
| | 3) CO ₂ 分子が膜を透過し、水側で新規にハイドレートを生成 |

これらを組合せて膜の成長速度を算出する。図 5-5 は H₂O 分子の透過を考慮したモデルの概略図であり、図 5-6 は CO₂ 分子の透過を考慮したモデルの概略図である。膜成長予測モデルの構築に伴い、それぞれの物質移動について定式化を行う。

まず、いずれの膜内の分子透過とも検討する必要がある、CO₂ ハイドレートー水界面において生ずる、CO₂ ハイドレートの水への溶解挙動を検討する。概念図を図 5-7 に示す。このときの CO₂ 分子の質量流束を $J_{\text{CO}_2}^d$ とすると以下の式で示すことが出来る。

$$J_{\text{CO}_2}^d = K_{\text{CO}_2} (C_{\text{CO}_2}^{W-Hy} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}) \quad (5-1)$$

ここで、 K_{CO_2} は CO₂ の水中の物質移動係数、 $C_{\text{CO}_2}^{W-Hy}$ は CO₂ のハイドレート存在時における CO₂ 飽和濃度、 $C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}$ はバルク水中の CO₂ 濃度を示している。CO₂ ハイドレートが水に溶解する速度を $V_{d\text{CO}_2}$ とすると、以下の質量流束と溶解速度およびハイドレート内の CO₂ 密度の関係から、溶解速度を以下の様に書き表せる。

$$J_{\text{CO}_2}^d = V_{d\text{CO}_2}^d \cdot \rho_{\text{CO}_2}^{Hy} \quad (5-2)$$

$$V_{d\text{CO}_2}^d = \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}^{Hy}} K_{\text{CO}_2} (C_{\text{CO}_2}^{W-Hy} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}) \quad (5-3)$$

なお $C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}$ は、時間経過による CO₂ ハイドレートの溶解とともに増加すると考えられる。そのため、時間当たりの CO₂ 濃度増加分を溶解速度 $V_{d\text{CO}_2}^d$ を用いて書き表すと、以下の式となる。

$$\frac{dC_{\text{CO}_2}^{W-\infty}}{dt} = \frac{V_{\text{CO}_2}^d \cdot A \cdot \rho_{\text{CO}_2}^{Hy}}{V} \quad (5-4)$$

この式を Taylor 展開し、1 次近似の式で示すと、最終的に時間経過に伴うバルク水中の CO_2 濃度は以下の式となる。

$$C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}(t + \Delta t) = C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}(t) + \left\{ \frac{V_{\text{CO}_2}^d \cdot A \cdot \rho_{\text{CO}_2}^{Hy}}{V} \right\} \Delta t \quad (5-5)$$

ここで V はテスト部内の体積を用いる。

5.3.1. 水分子がハイドレート膜を通過する条件

本項ではまず、 H_2O 分子がハイドレート膜を透過し、 CO_2 領域でのハイドレート生成を考慮する。図 5-8 に H_2O 分子透過の概要を示す。 $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{C-H}}$ と $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H-C}}$ はそれぞれ、ハイドレートと CO_2 境界層内 CO_2 側の H_2O 濃度、境界層内ハイドレート側の H_2O 濃度をそれぞれ示している。同様にして $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H-W}}$ と $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W-H}}$ はハイドレートと H_2O 境界層内ハイドレート側の H_2O 濃度、 H_2O 側の H_2O 濃度をそれぞれ表している。各位置において H_2O 分子の質量流束を求めると、以下の式で示することができる。

$$J_{\text{H}_2\text{O}}^1 = K_{\text{H}_2\text{O}}^W (C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H-C}} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{C-H}}) \quad (5-6)$$

$$J_{\text{H}_2\text{O}}^2 = D_{\text{H}_2\text{O}}^H \frac{(C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W-H}} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H-W}})}{\delta} \quad (5-7)$$

$$J_{\text{H}_2\text{O}}^3 = K_{\text{H}_2\text{O}}^C (C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{W-H}} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H-W}}) \quad (5-8)$$

ここで、 $K_{\text{H}_2\text{O}}^W$ は水中における水の物質移動係数、 $D_{\text{H}_2\text{O}}^H$ はハイドレート中における水分子拡散係数、 $K_{\text{H}_2\text{O}}^C$ は CO_2 中における水の物質移動係数を示している。これら 3 つの式から $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H-C}}$ および $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H-W}}$ を消去すると、ハイドレート内を透過する H_2O 分子の質量流束をまとめて以下の 1 式で表すことができる。

$$J_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{H-W} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{H-C}}{\delta} \quad (5-9)$$

$$\frac{1}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\delta}{\frac{1}{K_{\text{H}_2\text{O}}^W} + \frac{\delta}{D_{\text{H}_2\text{O}}^H} + \frac{1}{K_{\text{H}_2\text{O}}^C}} \quad (5-10)$$

$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ は H_2O の透過係数、 δ はハイドレート膜厚である。ここでハイドレート膜成長速度を $V_{\text{H}_2\text{O}}^f$ とし、 H_2O の質量流束についての質量保存則を以下に示す。

$$A \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}^f \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{Hy} = A \cdot J_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5-11)$$

H_2O 分子のハイドレート膜透過による質量保存式から、 CO_2 領域でのハイドレート膜成長速度 $V_{\text{H}_2\text{O}}^f$ を求めると、式(4-11)が得られる。

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^f = \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{Hy}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{H-W} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{H-C}}{\delta} \quad (5-12)$$

これまでに算出したハイドレート膜の溶解速度 $V_{\text{CO}_2}^d$ と新規生成速度 $V_{\text{H}_2\text{O}}^f$ を考慮すると、 CO_2 ハイドレート膜厚の時間変化は以下の式で書き表せる。

$$\frac{d\delta}{dt} = V_{\text{H}_2\text{O}}^f - V_{\text{CO}_2}^d = \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{Hy}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{H-W} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{H-C}}{\delta} - \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}^{Hy}} K_{\text{CO}_2} (C_{\text{CO}_2}^{W-Hy} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}) \quad (5-13)$$

この式を膜厚 $\delta(t + \Delta t)$ について書き下し、バルク水中の CO_2 濃度を時刻 t の関数としてあらわすと以下の式になる。

$$\delta(t + \Delta t) = \delta(t) + \left\{ \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{Hy}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{H-W} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{H-C}}{\delta} - \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}^{Hy}} K_{\text{CO}_2} (C_{\text{CO}_2}^{W-Hy} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}(t)) \right\} \cdot \Delta \quad (5-14)$$

5.3.1. CO_2 分子がハイドレート膜を通過する条件

続いてハイドレート内部を、 CO_2 分子が透過する場合のモデルを検討する。 $C_{\text{CO}_2}^{C-H}$ と $C_{\text{CO}_2}^{H-C}$ は、ハイドレートと CO_2 境界層内 CO_2 側の CO_2 濃度、境界層内ハイドレート側の CO_2 濃度をそれぞれ示している。同様に $C_{\text{CO}_2}^{H-W}$ と $C_{\text{CO}_2}^{W-H}$ は、ハイドレートと H_2O 境界層内ハイ

ドレート側の CO₂ 濃度、H₂O 側の CO₂ 濃度をそれぞれ示している。先と同様に、各位置において Fick の第 1 法則を適応すると、CO₂ の質量流束は式(4-12)から式(4-14)のように示すことができる。

$$J_{\text{CO}_2}^1 = K_{\text{CO}_2}^W (C_{\text{CO}_2}^{H-W} - C_{\text{CO}_2}^{W-H}) \quad (5-15)$$

$$J_{\text{CO}_2}^2 = D_{\text{CO}_2}^H \frac{(C_{\text{CO}_2}^{H-W} - C_{\text{CO}_2}^{H-C})}{\delta} \quad (5-16)$$

$$J_{\text{CO}_2}^3 = K_{\text{CO}_2}^C (C_{\text{CO}_2}^{C-H} - C_{\text{CO}_2}^{H-C}) \quad (5-17)$$

ここで $C_{\text{CO}_2}^{H-C}$ と $C_{\text{CO}_2}^{H-W}$ を消去すると、ハイドレート内を透過する CO₂ 分子の質量流束は以下の式にまとめられる。

$$J_{\text{CO}_2} = \alpha_{\text{CO}_2} \frac{C_{\text{CO}_2}^{H-W} - C_{\text{CO}_2}^{H-C}}{\delta} \quad (5-18)$$

$$\frac{1}{\alpha_{\text{CO}_2}} = \frac{\delta}{\frac{1}{K_{\text{CO}_2}^W} + \frac{\delta}{D_{\text{CO}_2}^H} + \frac{1}{K_{\text{CO}_2}^C}} \quad (5-19)$$

α_{CO_2} はハイドレート内の CO₂ の透過係数である。ハイドレート膜成長速度を $V_{f\text{CO}_2}$ とし、CO₂ の質量流束についての質量保存則を以下に示す。

$$A \cdot V_{\text{CO}_2}^f \cdot \rho_{\text{CO}_2}^{\text{Hy}} = A \cdot J_{\text{CO}_2} \quad (5-20)$$

これに式(5-18)を代入して整理すると、ハイドレート膜成長速度の式が得られる。

$$V_{\text{CO}_2}^f = \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}^{\text{Hy}}} \alpha_{\text{CO}_2} \frac{C_{\text{CO}_2}^{H-W} - C_{\text{CO}_2}^{H-C}}{\delta} \quad (5-21)$$

前項と同様に、CO₂ ハイドレートの溶解速度と新規生成速度 $V_{\text{H}_2\text{O}}^f$ を考慮すると、CO₂ ハイドレート膜厚の時間変化は以下の式で書き表せる。

$$\frac{d\delta}{dt} = V_{\text{CO}_2}^f - V_{\text{CO}_2}^d = \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}^{Hy}} \alpha_{\text{CO}_2} \frac{C_{\text{CO}_2}^{H-W} - C_{\text{CO}_2}^{H-C}}{\delta} - \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}^{Hy}} K_{\text{CO}_2} (C_{\text{CO}_2}^{W-Hy} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}) \quad (5-22)$$

この式を膜厚 $\delta(t + \Delta t)$ について書き下し、バルク水中の CO_2 濃度を時刻 t の関数としてあらわすと以下の式になる。

$$\delta(t + \Delta t) = \delta(t) + \left\{ \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}^{Hy}} \alpha_{\text{CO}_2} \frac{C_{\text{CO}_2}^{H-W} - C_{\text{CO}_2}^{H-C}}{\delta} - \frac{1}{\rho_{\text{CO}_2}^{Hy}} K_{\text{CO}_2} (C_{\text{CO}_2}^{W-Hy} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}(t)) \right\} \cdot \Delta t \quad (5-23)$$

ここでさらに、 CO_2 側における水分子の物理パラメータを算出する。水側領域の CO_2 物質移動係数を求めた手順と同じ手順をたどると、Sh 数、拡散係数は以下の式で表すことが出来る。

$$\text{Sh} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot L}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5-24)$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi \cdot M_{\text{CO}_2})^{1/2} \cdot T}{\eta_{\text{CO}_2} \cdot (V_{\text{H}_2\text{O}})^{0.6}} \quad (5-25)$$

$$\text{where } V_{\text{H}_2\text{O}} = 0.285 \cdot (V_{\text{CH}_2\text{O}})^{1.048} \quad (5-26)$$

また、 CO_2 側について本研究では流れを与えていない条件で行っている。そのため Sh 数を求めるための実験式には、Fuji らの式のみを用いた。

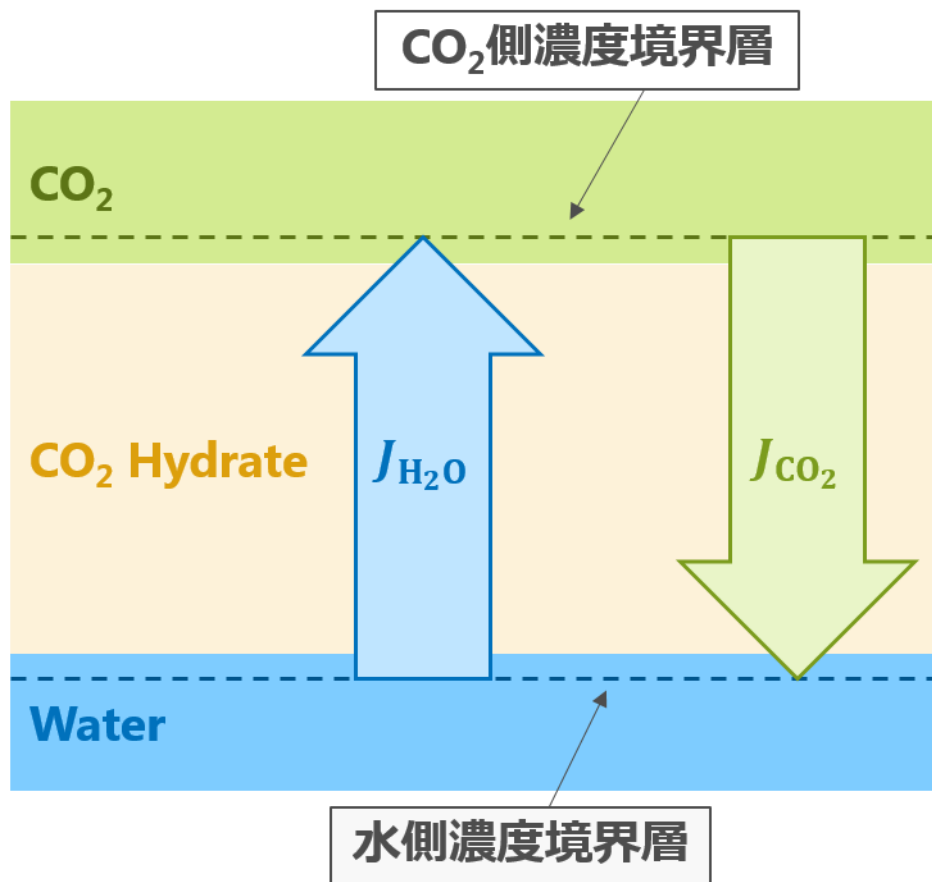


図 5-4 CO₂ハイドレート膜を介した物質輸送の概念図

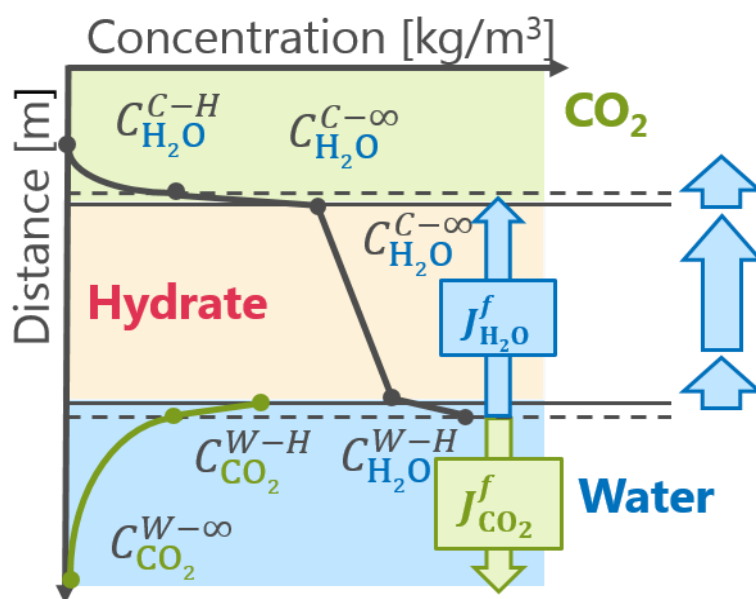


図 5-5 H_2O 分子の透過

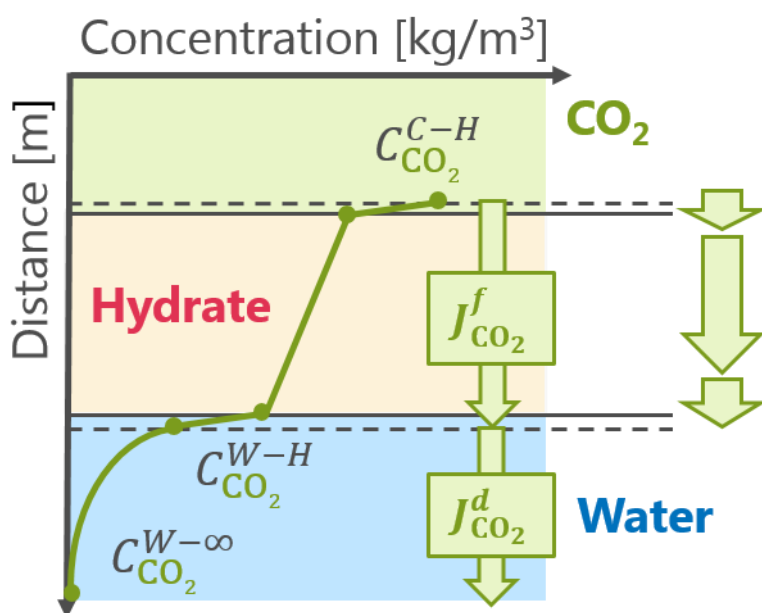


図 5-6 CO_2 分子の透過

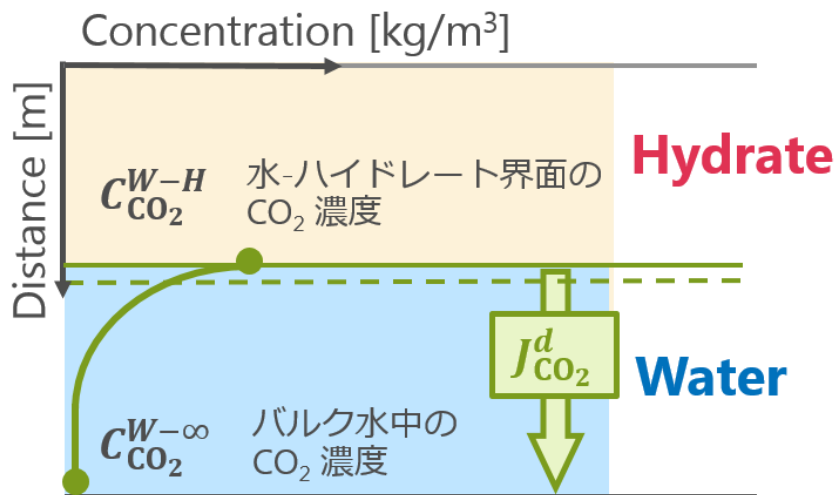


図 5-7 CO_2 ハイドレート膜の水への溶解

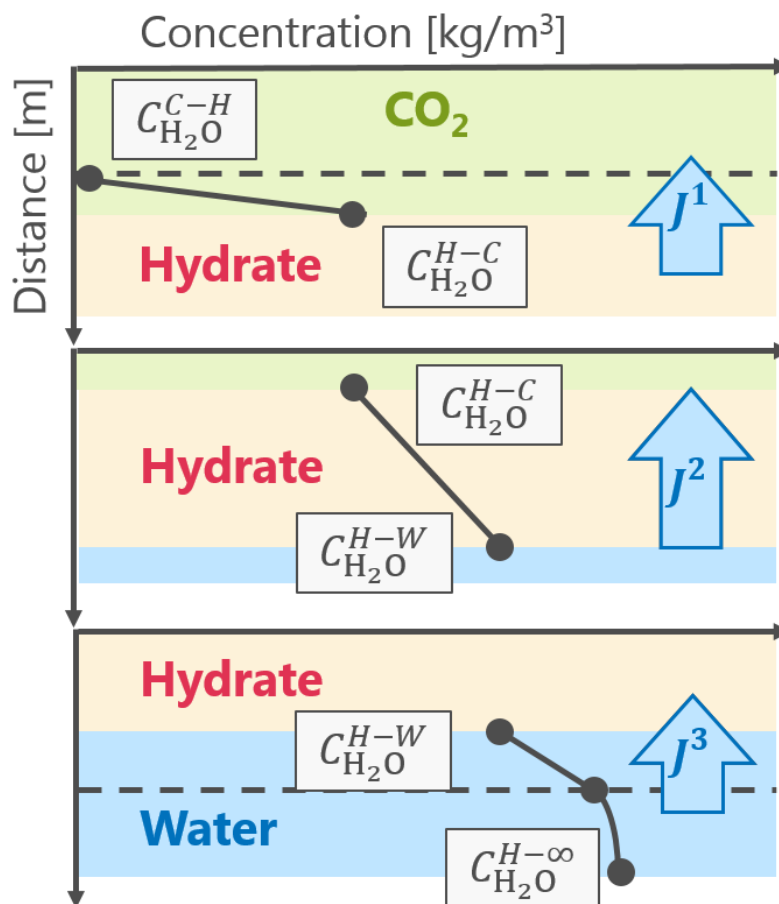


図 5-8 水分子が CO_2 ハイドレート膜内を透過する概念図

5.4. ハイドレート膜内における分子拡散係数の推定

ハイドレート内部の分子拡散係数についてはかねてより議論が行われており、依然として計測結果は皆無である。Yanai ら[67]は、CO₂ ハイドレート膜はそれが存在する条件から外れなければ膜は消滅しないという Yamane ら[65]の実験結果から、ハイドレートの生成と溶解が釣り合う仮定をおいた。H₂O および CO₂ の質量流束と、CO₂ ハイドレートの生成反応式の関係より、ハイドレート膜厚の変化がなく、単位時間当たりのハイドレート生成量と分解量が等しくなる場合、以下の式が成り立つ。

$$J_{\text{CO}_2}^d \cdot \frac{1}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{n} \cdot J_{\text{H}_2\text{O}}^f \cdot \frac{1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5-27)$$

すなわち、ハイドレート膜を通過する H₂O 分子の通過係数 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ は以下の式で算出できる。

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{n} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{W-Hy} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{W-\infty}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^{W-H} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{C-H}} \cdot \delta \quad (5-28)$$

式中(5-28)のハイドレート膜厚 δ の値に、本実験にて得られた膜厚および CO₂ 溶解度の二元性に基づき算出したハイドレート膜厚を用いてハイドレート膜内 H₂O 透過係数 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ を算出した。算出したハイドレート膜内 H₂O 透過係数 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ と温度の関係を示す。これより、透過係数 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ は温度の増加に伴い減少することが確認できる。これは、温度の増加に伴いハイドレート膜厚 δ が減少するためである。またハイドレート膜内 H₂O 透過係数 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ と流速の関係を示す。これより、透過係数 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ は流速の変化によらず一定であることが確認できる。これは、流速の増加に伴いハイドレート膜厚 δ は減少するが、CO₂ 物質移動係数 K_{CO_2} は増加するためである。

本研究では膜厚一定とし、かつ、膜内を水分子のみが透過する仮定の基に予測する膜成長予測モデルに加えて、膜厚計測結果を用いずに、実験結果と独立して拡散係数を代入してハイドレートの透過率を算出し膜厚の予測を実行する。このとき、CO₂ ハイドレート膜厚はいずれの分子のみが透過できるとしており、次節に実験結果との比較結果を示す。

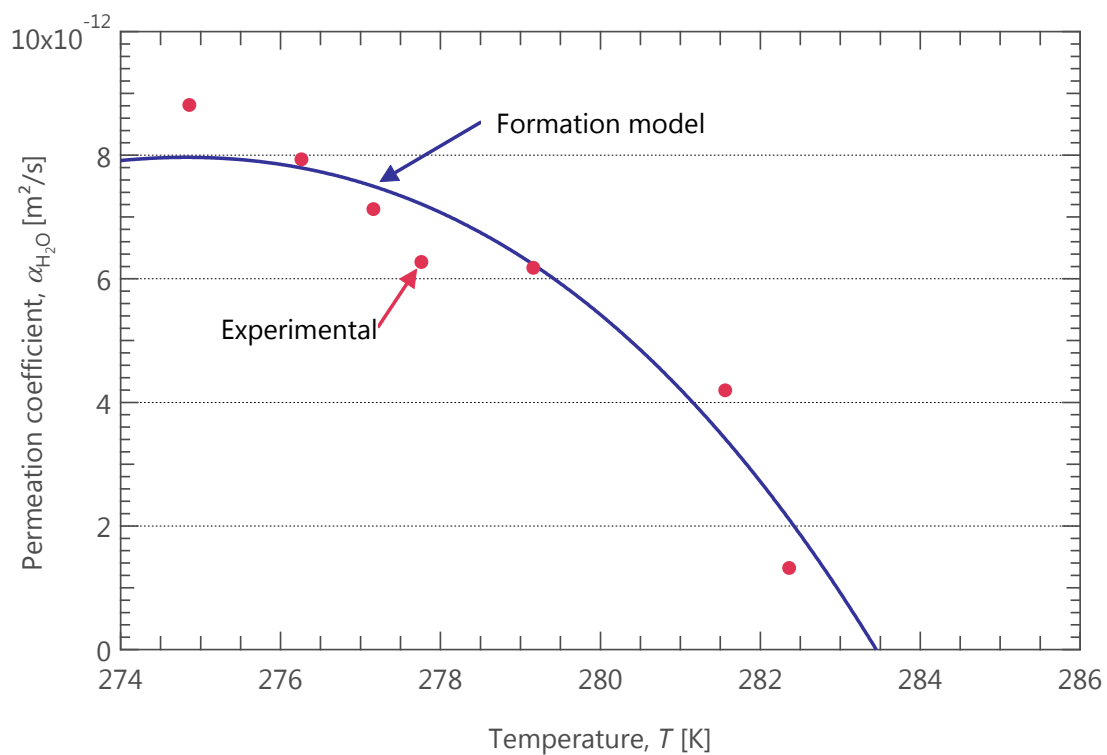


図 5-9 水分子通過係数と温度の関係

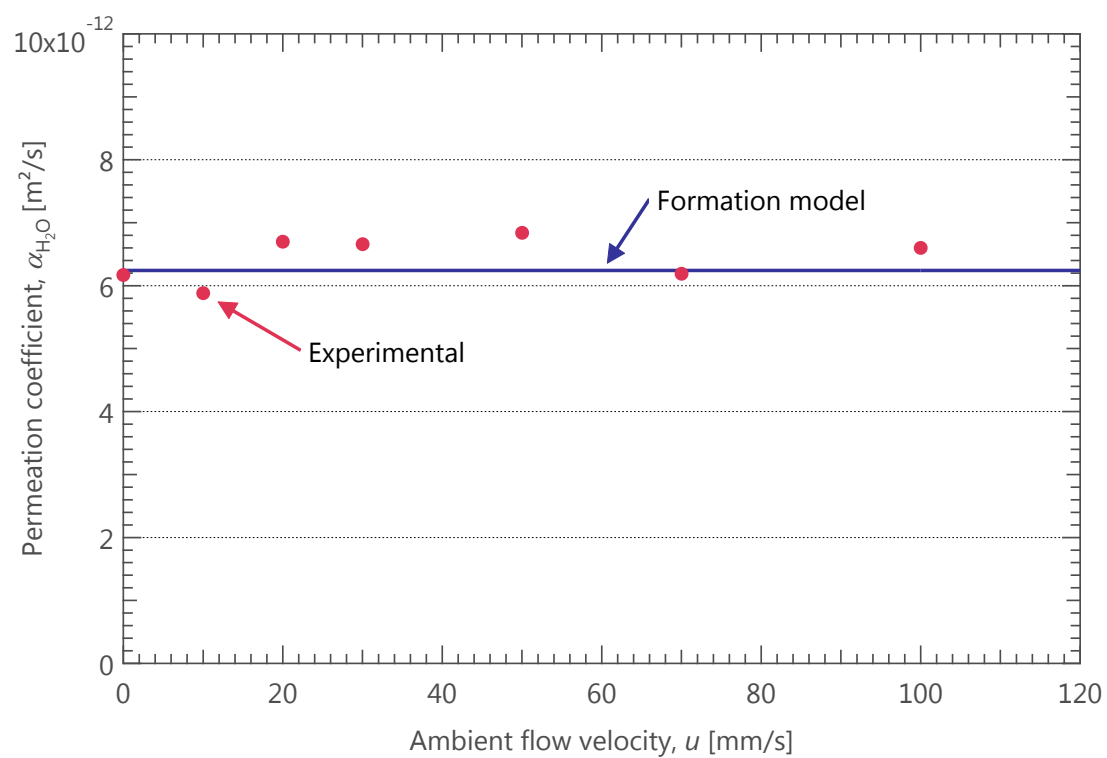


図 5-10 水分子通過係数と周囲流速の関係

5.5. CO₂ハイドレート成長時膜厚予測モデルを用いた 膜厚時系列変化の予測

5.5.1. 流れがない条件における計算結果

Yanai らによって、CO₂ハイドレート膜厚の時系列変化が計測されている。周囲流速がない条件では、圧力 6 MPa、温度条件 6.3 °C と 8.5 °C で実験を行った。6 時間程度の計測を行い、15 分間隔で干渉縞に寄る膜厚計測を行った。その結果、膜厚は徐々に増加している傾向にあり、成長速度は数 $\mu\text{m/s}$ 程度であることが確認された。

この実験結果に対して、まずは水分子が CO₂ハイドレート膜内を通過し、図 5-9 に示すような実験由来の CO₂分子のハイドレート内部通過率を用いて、膜厚の予測を行う。その結果を図 5-11 に示す。その結果、いずれの温度条件においても、周囲流速が存在しない条件については、実験結果と一致する傾向を示した。

続いて、以前より議論が行われているハイドレート内部の分子移動について、本研究では H₂O 分子と CO₂分子がいずれも透過すると仮定して、それぞれの場合における膜厚予測を行う。ここでは(5-23)で求めた膜厚予測式に対して、実験による計測が困難であるハイドレート内部の分子拡散係数を代入する。拡散係数をパラメータとし、計測結果と比較した膜厚予測結果を示す。まず 6.3 °C の温度条件において、図 5-12(a)より CO₂分子が透過する場合には、ハイドレート内の CO₂分子拡散係数が $2.5\text{--}3.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲内に収まっている。一方で H₂O 分子がハイドレートを透過する場合には、H₂O 分子の拡散係数が $6.0\text{--}7.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の間であれば計測膜厚を表現できることが確認された。同様にしては 8.5 °C の温度条件において、CO₂分子が拡散すると仮定した場合には $1.5\text{--}3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲内に拡散係数が収まり、H₂O 分子が拡散すると仮定した場合には、 $3.5\text{--}5.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の拡散係数であれば計測結果を表現できることが示された。これらいずれの条件においても、予測膜厚は拡散係数の値に対してある一定の膜厚まで到達し、それ以降は膜厚の増加は顕著でない。これはハイドレート膜の溶解速度と新規に生成する速度が釣り合っているためだと考えられる。

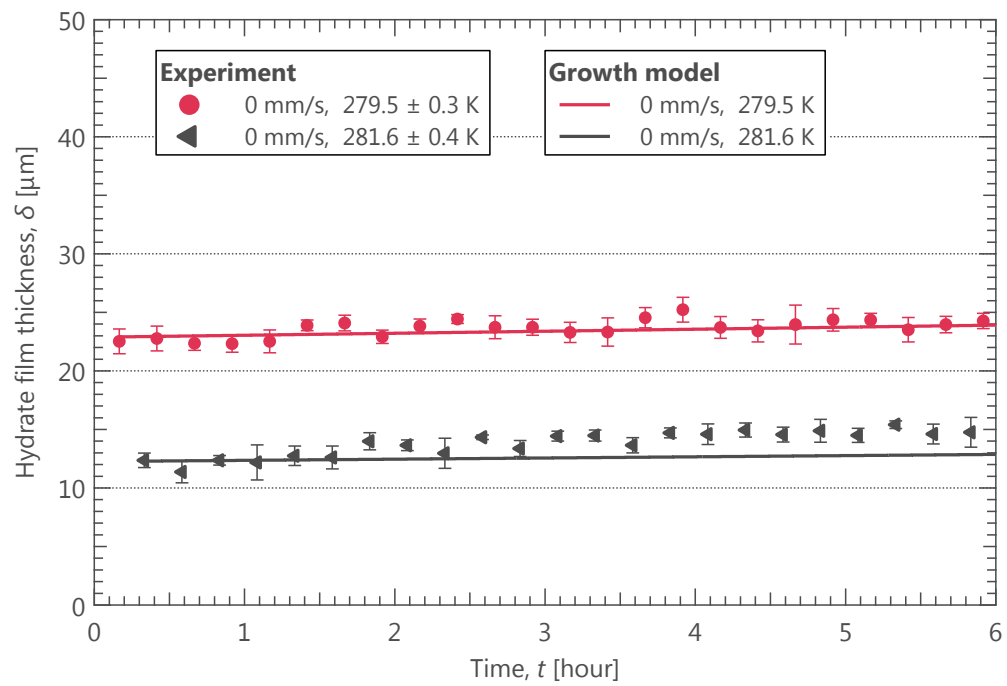
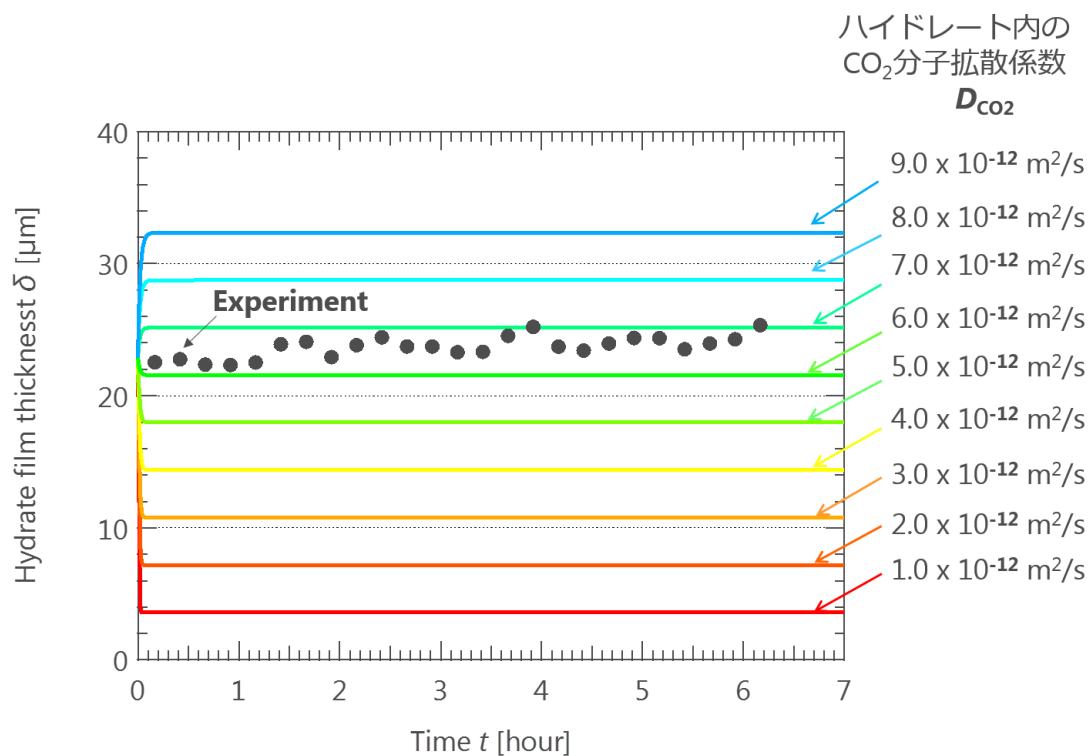
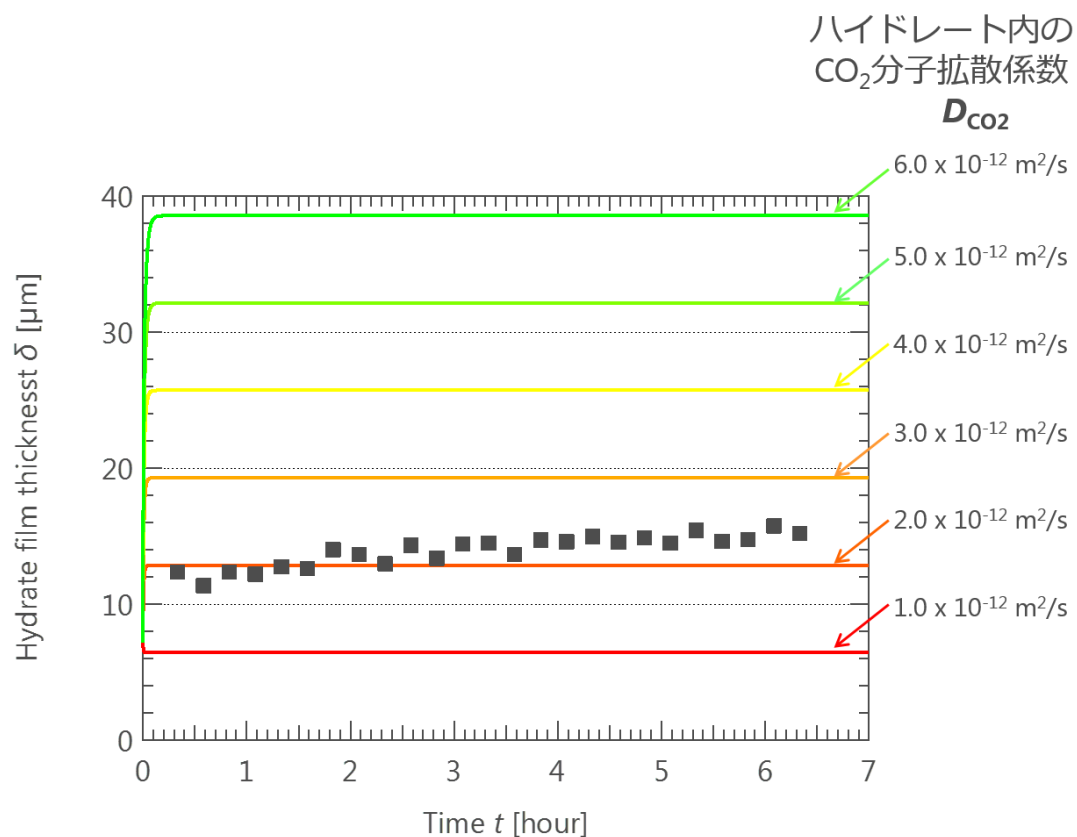


図 5-11 流れがない条件における CO_2 ハイドレート膜厚時系列変化と予測結果

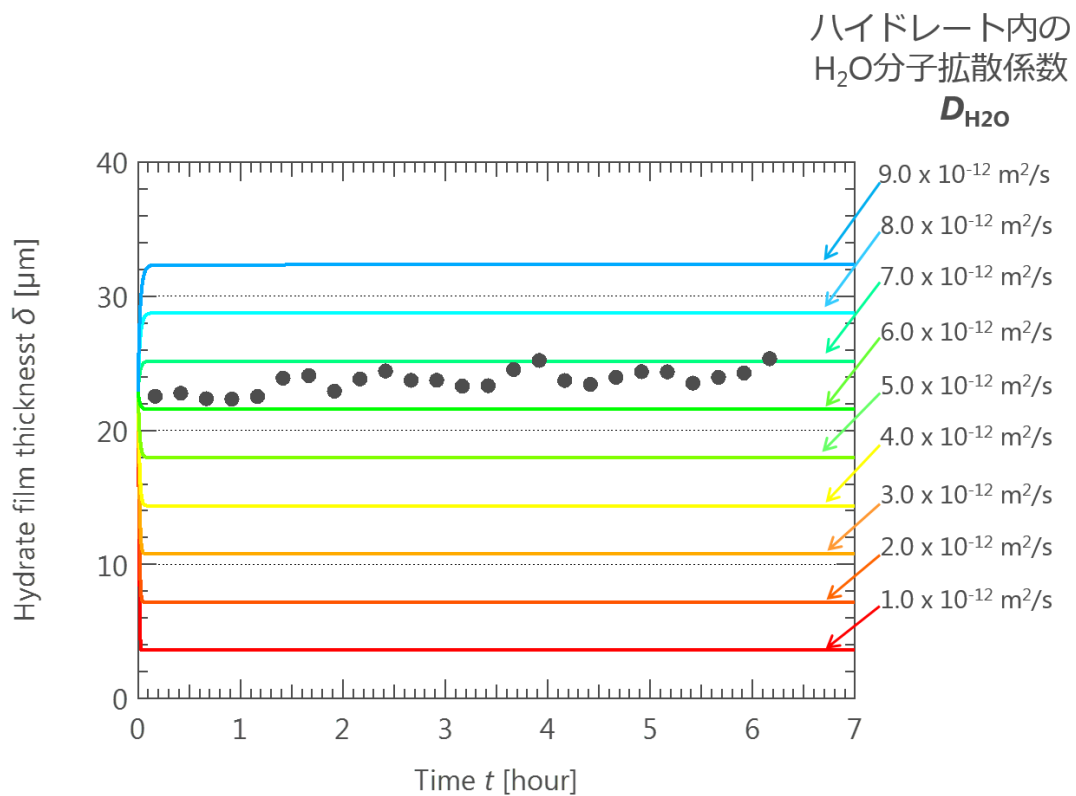


(a) 6.3 °C 条件における計測膜厚と予測膜厚

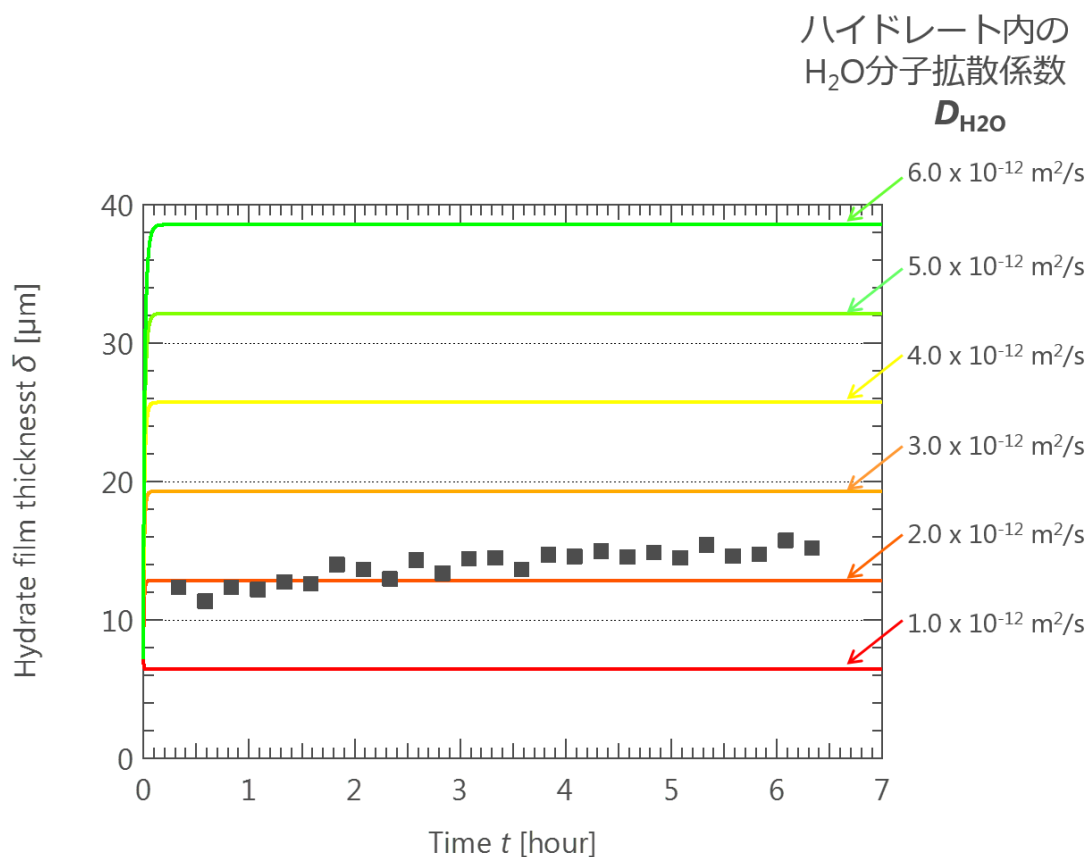


(b) 8.5 °C 条件における計測膜厚と予測膜厚

図 5-12 CO₂分子が透過する場合の CO₂ハイドレート予測膜厚と計測膜厚



(a) 6.3 °C 条件における計測膜厚と予測膜厚



(b) 8.5 °C 条件における計測膜厚と予測膜厚

図 5-13 H₂O 分子が透過する場合の CO₂ ハイドレート予測膜厚と計測膜厚

5.5.2. 流れがある条件における計算結果

Yanai ら[67]によって計測された、周囲流速が 10 mm/s から 100 mm/s の条件で計測した膜厚との比較を行う。前項で述べた流速がない条件とは異なり、流速がある条件下では流れの速さに関係なくハイドレート膜厚は一定となる結果を示している。

流れを有する条件においても、まずは 5.5.1 と同様に、水分子が CO₂ ハイドレート膜を透過すると仮定して、図 5-10 に示す水分子分子通過率と膜成長予測式(5-23)を用いて、膜厚の成長を予測した結果を図 5-14 に示す。この結果、実験結果とよく一致し、時間の経過に伴って膜厚がほぼ一定である傾向を示した。

続いて、H₂O 分子がハイドレート膜を透過するとして、それぞれの流速条件に対してハイドレート内における H₂O 分子拡散係数を振って膜厚を算出した結果を図 5-15 に示す。このとき、周囲流速 10 mm/s の条件では 3.0×10^{-12} m²/s の値が計測結果に対して非常に良く一致している。20 mm/s の条件では 3.0×10^{-12} m²/s、30 mm/s では $3.0\text{--}4.0 \times 10^{-12}$ m²/s の値、そして 100 mm/s においては $2.0\text{--}4.0 \times 10^{-12}$ m²/s の値が計測結果と一致する予測膜厚となった。続いて CO₂ 分子がハイドレート膜を透過することを仮定した結果を図 5-16 に示す。これより、10 mm/s の条件では $1.0\text{--}1.5 \times 10^{-12}$ m²/s の値が、20 mm/s の条件では 1.5×10^{-12} m²/s の値が、30 mm/s の条件では $1.5\text{--}2.0 \times 10^{-12}$ m²/s の値が、そして 100 mm/s の条件では $0.5\text{--}1.0 \times 10^{-12}$ m²/s の値が計測結果と良い結果を示した。ここで、H₂O 分子が透過すると仮定した場合における予測膜厚であるが、周囲流速の増加に伴いハイドレート内部の H₂O 分子拡散係数の変化による影響が小さくなっている事が見て取れる。これは、ハイドレート内部の拡散係数よりも、ハイドレート外部の流速増加に伴う CO₂ ハイドレートの溶解速度が大きく影響していると考えられる。CO₂ 分子がハイドレート膜を透過する仮定に置いても同様の傾向が見られることから、CO₂ 分子透過条件においても同様に CO₂ ハイドレート膜の厚さは周囲流速の増加に伴う溶解速度が支配的であると考えられる。

以上より、いずれの分子が透過した場合でも、膜内部の分子拡散係数を適切に見積もることができれば、計測した CO₂ ハイドレート膜の時系列変化と一致することを示した。

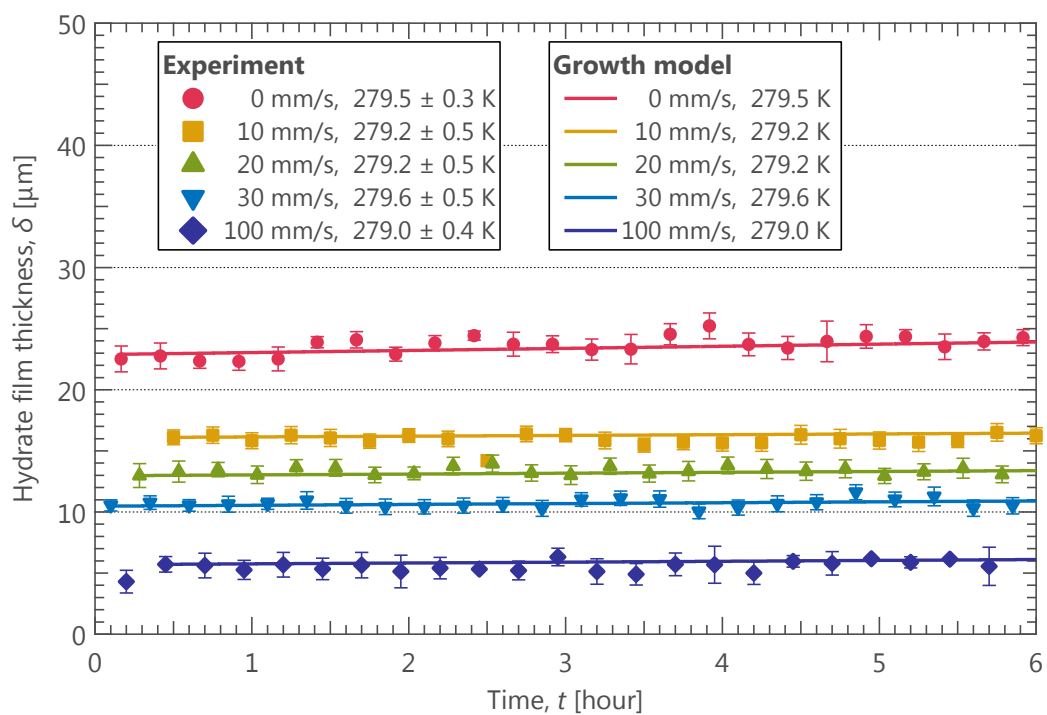


図 5-14 流れがある条件における CO_2 ハイドレート膜厚時系列変化と予測結果

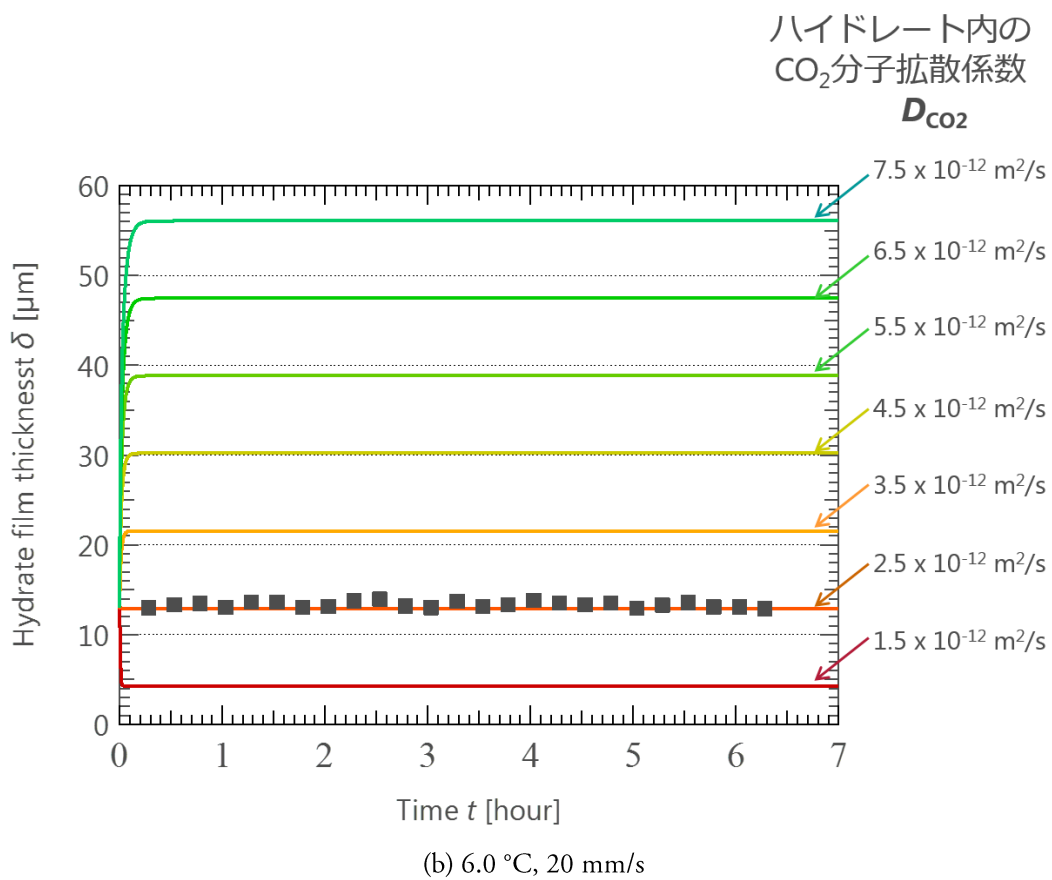
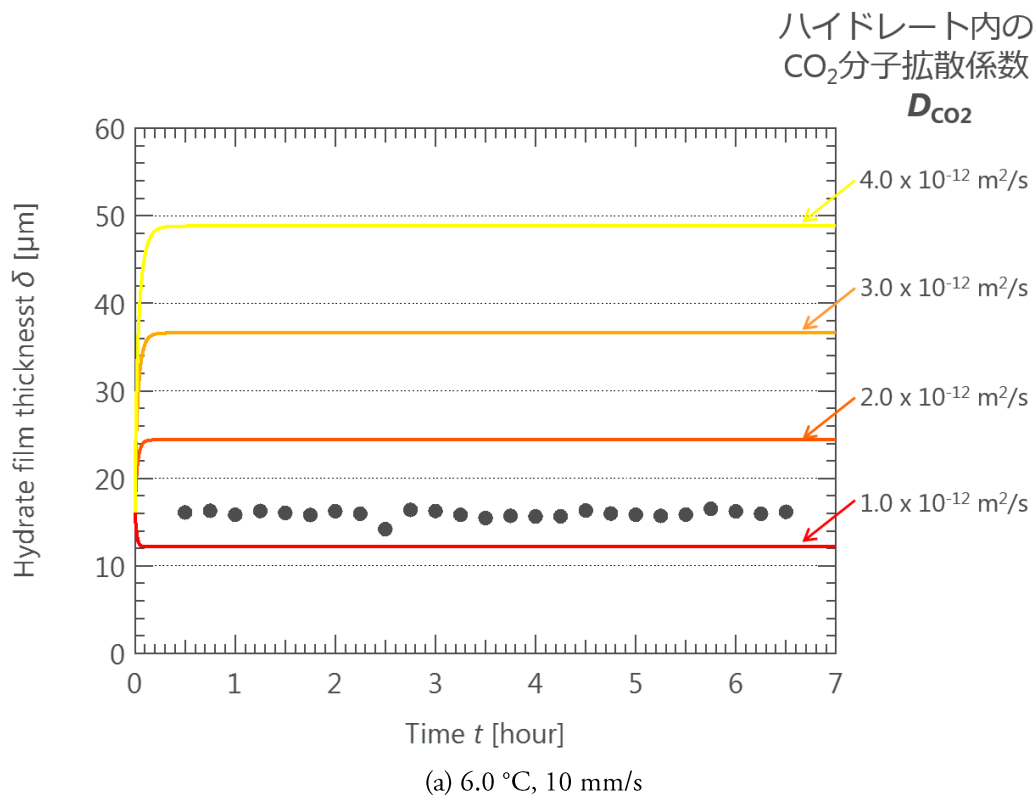


図 5-15 CO₂ 分子が透過すると仮定する場合の CO₂ ハイドレート予測膜厚と計測膜厚

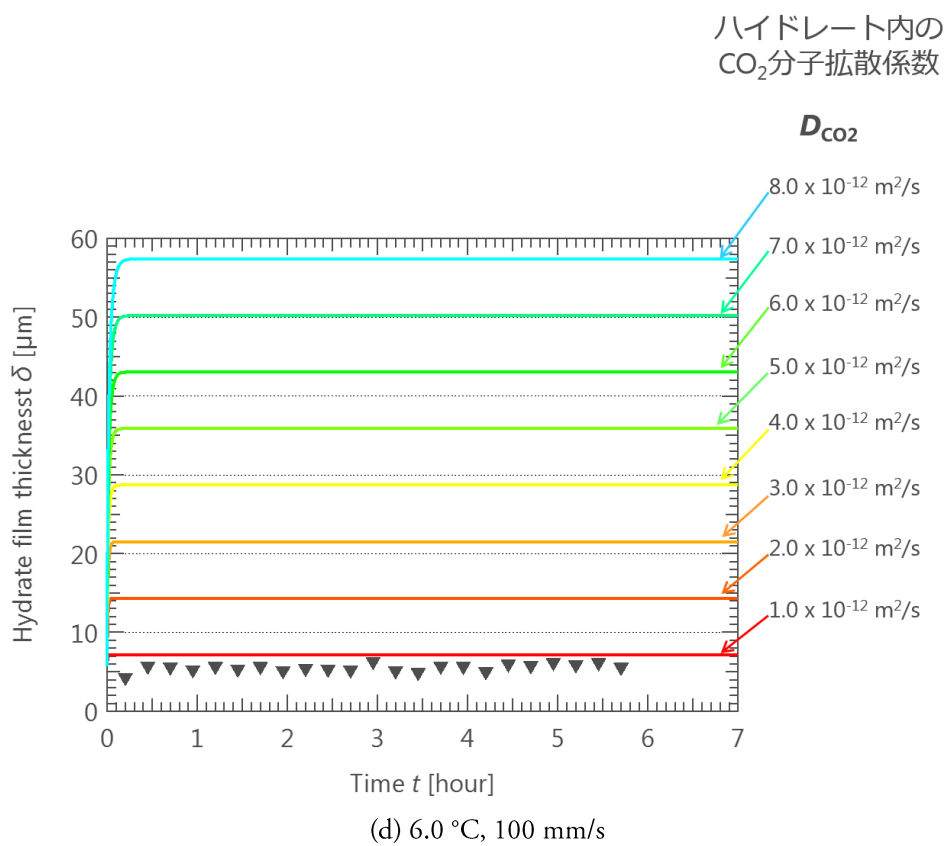
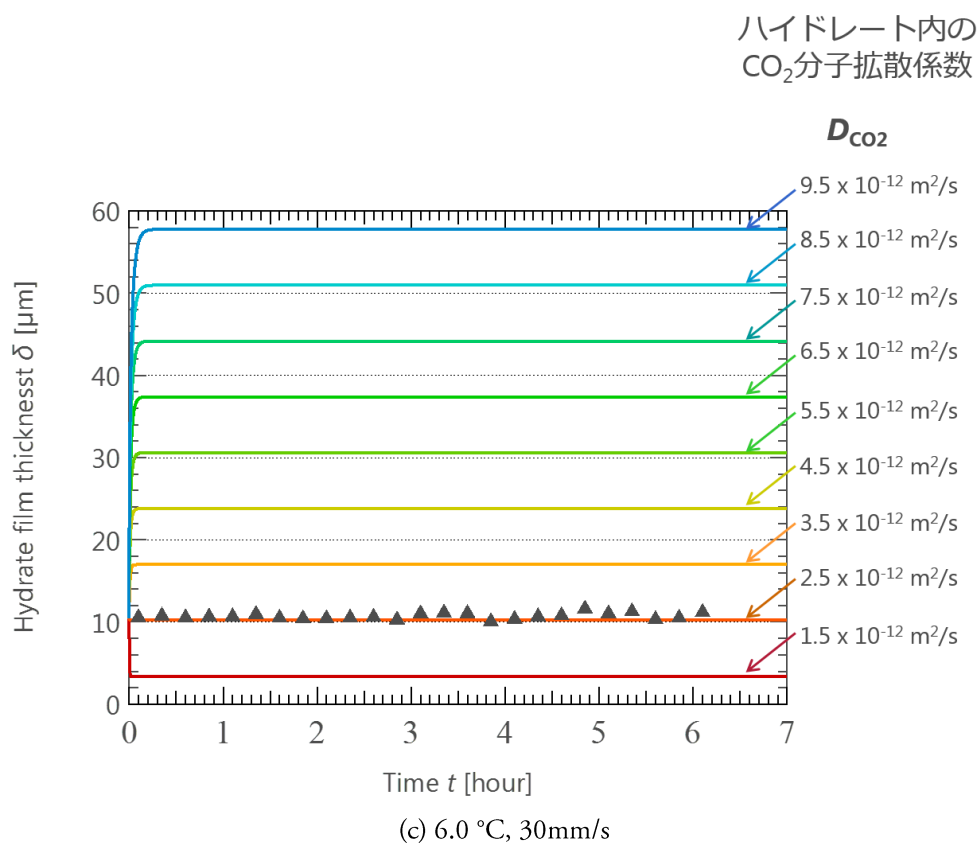


図 5-15 CO₂分子が透過すると仮定する場合の CO₂ハイドレート予測膜厚と計測膜厚

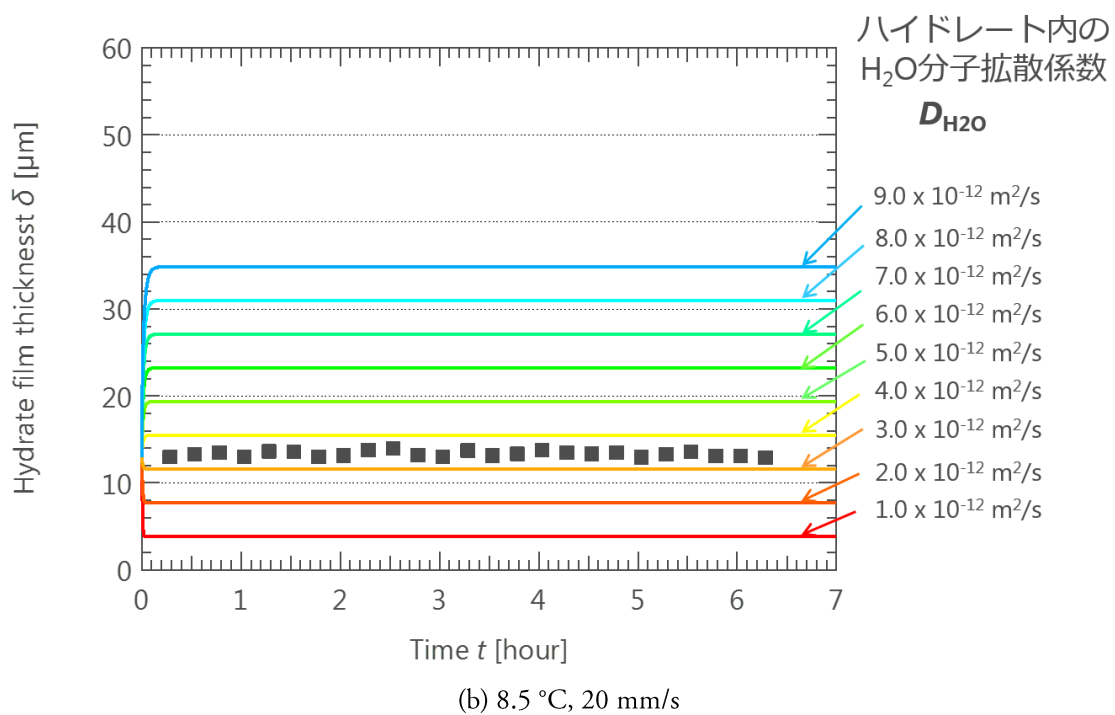
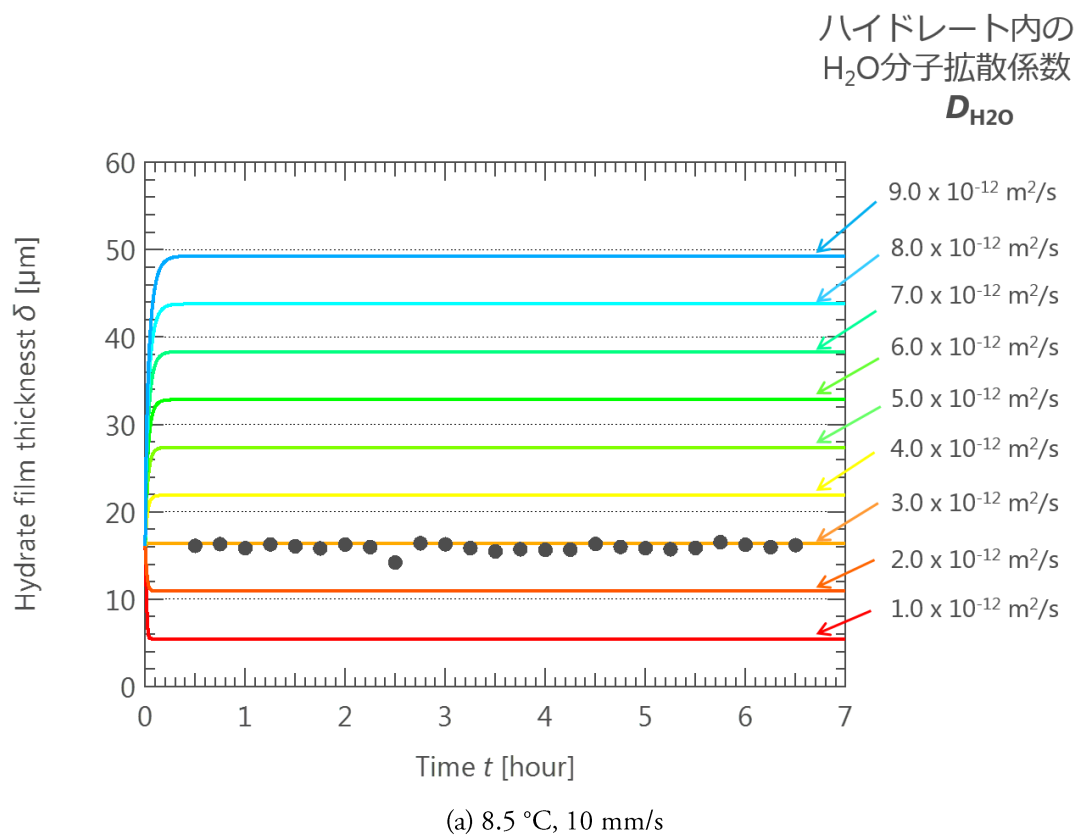
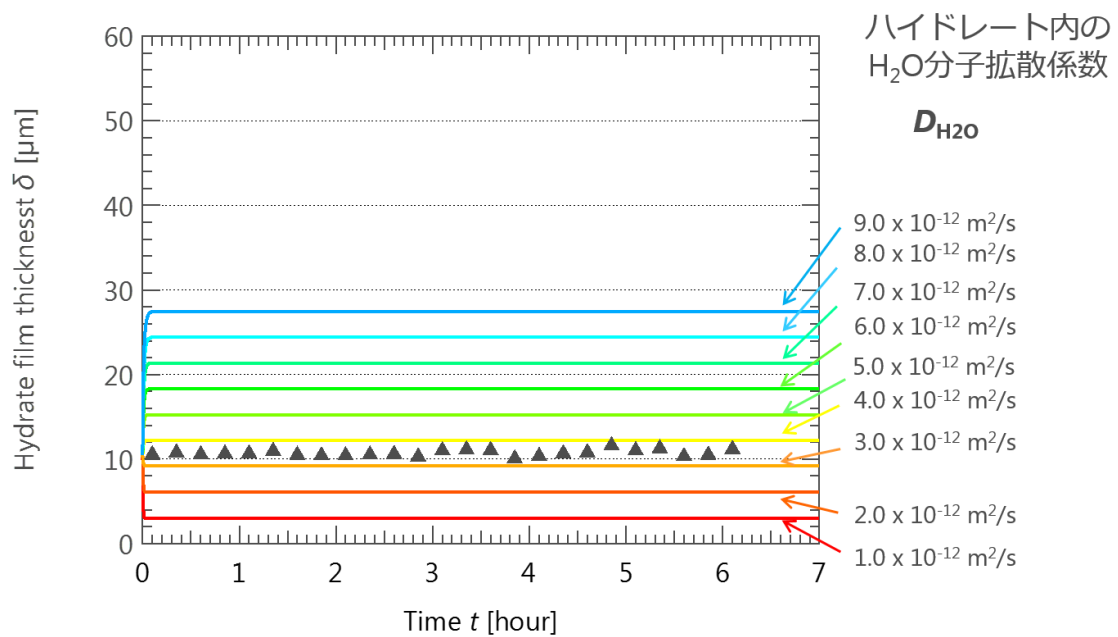
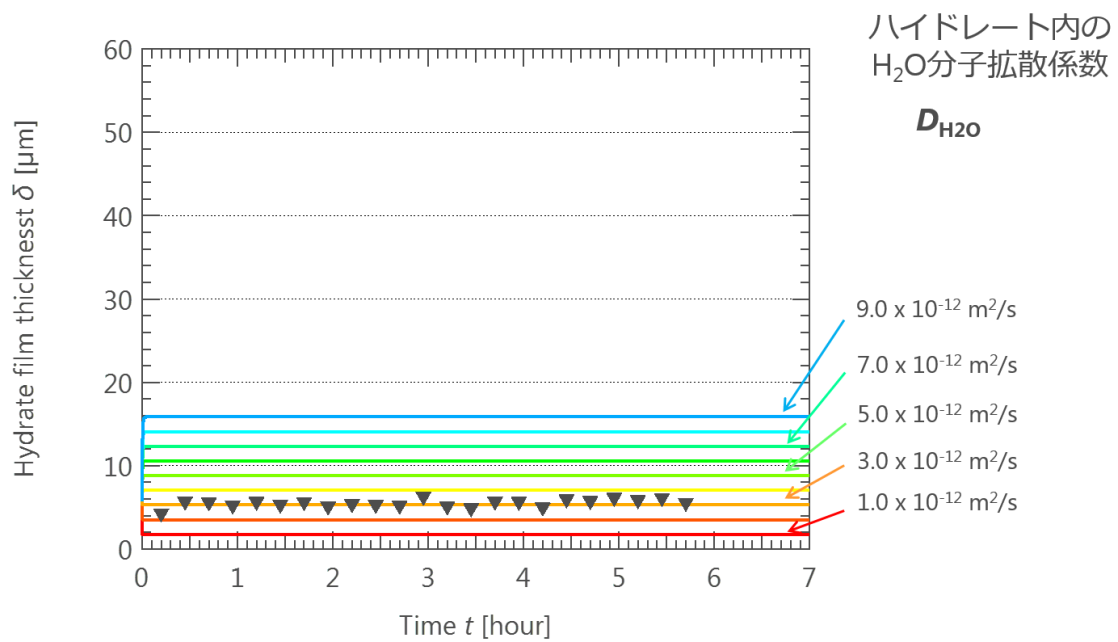


図 5-16 H₂O 分子が透過すると仮定する場合の CO₂ ハイドレート予測膜厚と計測膜厚



(a) 8.5 °C, 30 mm/s



(d) 8.5 °C, 100 mm/s

図 5-16 H_2O 分子が透過すると仮定する場合の CO_2 ハイドレート予測膜厚と計測膜厚

5.6. 第5章のまとめ

本章では、CO₂ ハイドレート膜が水-液体 CO₂ 界面にすでに存在している状態から、CO₂ ハイドレート膜の厚さが変化すると考慮した過程である「成長」段階を予測するマクロモデルの構築を行った。

CO₂ ハイドレート膜の両界面である、水-CO₂ ハイドレート界面と CO₂-CO₂ ハイドレート界面のそれぞれに対して、CO₂ ハイドレートの溶解と新規生成を考慮した。CO₂ ハイドレート膜内を水分子が透過するとした膜成長予測モデルは、膜厚が一定条件を施すと数時間スケールにおいて、実験で得られた膜の成長過程を予測モデルで再現可能であることが示された。

また CO₂ ハイドレート膜内において、水分子と CO₂ 分子がそれぞれ透過して新規に膜を生成するモデルを検討した結果、いずれのモデルにおいても実験で計測した膜の成長を表現することが可能な膜内部の分子拡散係数が存在することを示し、膜内部の分子拡散係数を適切に見積もる事で CO₂ ハイドレート膜厚の成長段階における予測が可能であることを示した。

第6章 分子動力学計算を用いたハイドレート 膜内部分子拡散挙動の検討

第5章までに、CO₂ハイドレート膜厚の時間変化を予測するためには、膜内部の分子拡散係数を見積もることが可能であることが示された。しかしながらCO₂ハイドレートは低温高圧の過酷条件で存在するために、実験による計測が困難であることから、本研究では分子スケールの数値シミュレーションを導入することで、膜内部の分子拡散係数を算出することとした。

6.1. 分子動力学計算の目的

本研究で構築したCO₂ハイドレート膜成長予測モデルにより、CO₂ハイドレート膜内における分子拡散係数が膜の成長を支配していることを明らかにした。正確な膜成長を予測するためには、膜内における分子拡散挙動を明らかにする必要がある不可欠であり、同時に、膜内の分子構造を明らかにしなければならない。

DemurovらはCO₂ハイドレート構造の単位セルの $2 \times 2 \times 2$ 倍の体系(H₂O 368 分子、CO₂ 64 分子)を用いて、構造内における分子拡散挙動の計算を行った。[41] CO₂分子の充填率は、5 角形のみで構成される正 12 面体の構造である Small Cage (SC)が 70%、12 個の 5 角形と 2 個の 6 角形からなる Large Cage (LC)が 90 % であると設定した。隣り合うケージ間をホップする頻度から確率的に CO₂ 分子拡散係数を算出した結果、利用した構造体系において、少なくとも1つの水分子欠損が存在しなければCO₂分子が拡散しないことを示唆した。なお、280 Kの温度条件において、構造内のCO₂拡散係数は 10^{-12} m²/s 程度の値を算出した。さらに他の先行研究においても、様々なハイドレートを対象として、その内部における分子の拡散係数が求められている。[44][68][69][70] しかしながら、その値はゲスト分子が 10^{-16} m²/s から 10^{-14} m²/s であり、水分子は 10^{-15} m²/s から 10^{-12} m²/s を示し、幅広く散在している。すなわち、ハイドレートについて実験的・数値的な研究が行われているものの、CO₂ハイドレート膜内における分子の欠損状況を始めとする分子構造が依然として明らかになっていない。

そこで本章では、CO₂ハイドレート構造を再現し、分子動力学計算を実行することでCO₂ハイドレートの構成分子(H₂O, CO₂)の拡散係数を算出する。これまでに本研究で構築したマクロスケールの膜厚予測モデルに分子拡散係数を導入することで、実験により計測した膜厚との比較を行う。

6.2. 分子動力学計算の流れ

6.2.1. 構成方程式

分子動力学計算は、系を構成する分子レベルの観点から、粒子の微視的な運動を追跡することで、ミクロな物理量の評価を行うものである。粒子数が N 個の系において、着目する粒子 i が周囲の粒子から作用される力は、古典 Newton 方程式を用いて以下のように記される。

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{j=1(\neq i)}^N F_i \quad (6-1)$$

ここで、 $r(t)$ は時刻 t における原子 i の位置ベクトル、 F_i は原子 i に作用する力を示す。この運動方程式は N 個の粒子に対して同様に成り立つと考えられ、それら合計 N 個の連立方程式を解く必要がある。ここで、 F_i はポテンシャル関数 V から次式で求めることができる。

$$F_i = - \frac{\partial V(r_1, \dots, r_N)}{\partial r_i} \quad (6-2)$$

ポテンシャル関数について、水分子については既にリリースされている 3-site モデルや 4-site モデルを用いる。分子間力については、Lenard-Jones ポテンシャルを代表する実験データと量子論により経験的に得られたものや、量子論によって算出された第一原理による関数が存在するが、本分子動力学計算においては、実験結果との比較を行うために、経験的に得られた前者のポテンシャルを用いることとする。

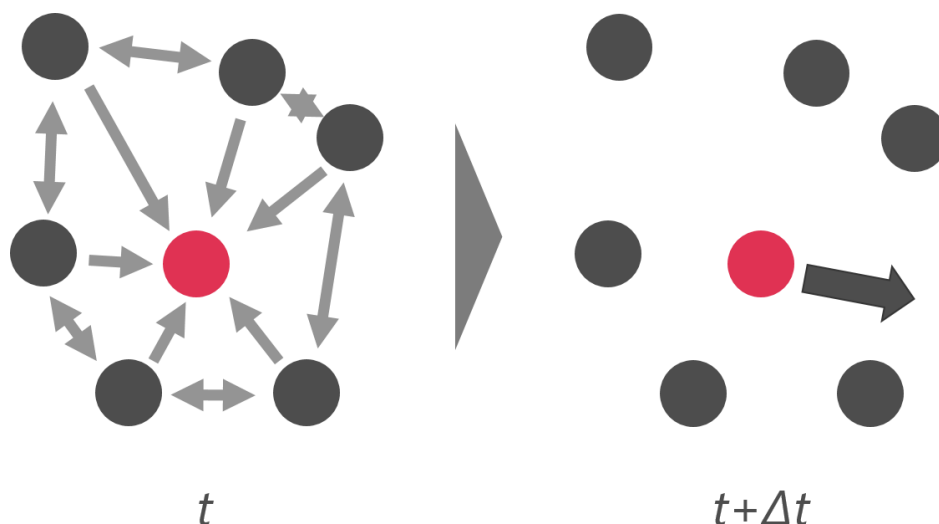


図 6-1 分子動力学計算の概念図

6.2.2. 分子動力学計算のフローチャートと設定条件

分子動力学計算については、フローニンゲン大学にて開発されてリリースされている Gromacs[71]を利用した。計算フローチャートを図 6-2 に示す。計算開始時において、分子ポテンシャル、分子座標、ならびに初期に分子に与える速度をインプットファイルとして定める。これら 3 つの条件から、各分子に作用する力を算出し、それに基づいてすべての分子を移動させ、座標を更新する。このとき、分子速度、ポテンシャルエネルギーについても更新する。これらの手順を実験条件で設定した時間に到達するまで繰り返し計算を行い、分子の座標を定めていく。

分子動力学計算において、統計平均を求めるために 2 種類の手法を用いた。一つ目は、粒子数、計算体系の体積、温度のそれぞれが一定とする条件 (NVT 条件) と、粒子数、圧力、温度のそれぞれが一定とする条件 (NpT 条件) である。ここで、それぞれの項目について一定とするスケーリングの手法を示す。

粒子数については、計算体系の壁面条件について周期境界条件を用いることで、計算体系全体から粒子が増減しないとしている。以下に設定している周期境界条件の概念図を示す。図内において黒い実線で囲まれた領域が計算体系だとすると、その周囲に同様の体系を設けている。

温度一定の条件としては、Berendsen temperature coupling を用いた。圧力一定の条件については、Parrinelo-Rahman 法を用いた。

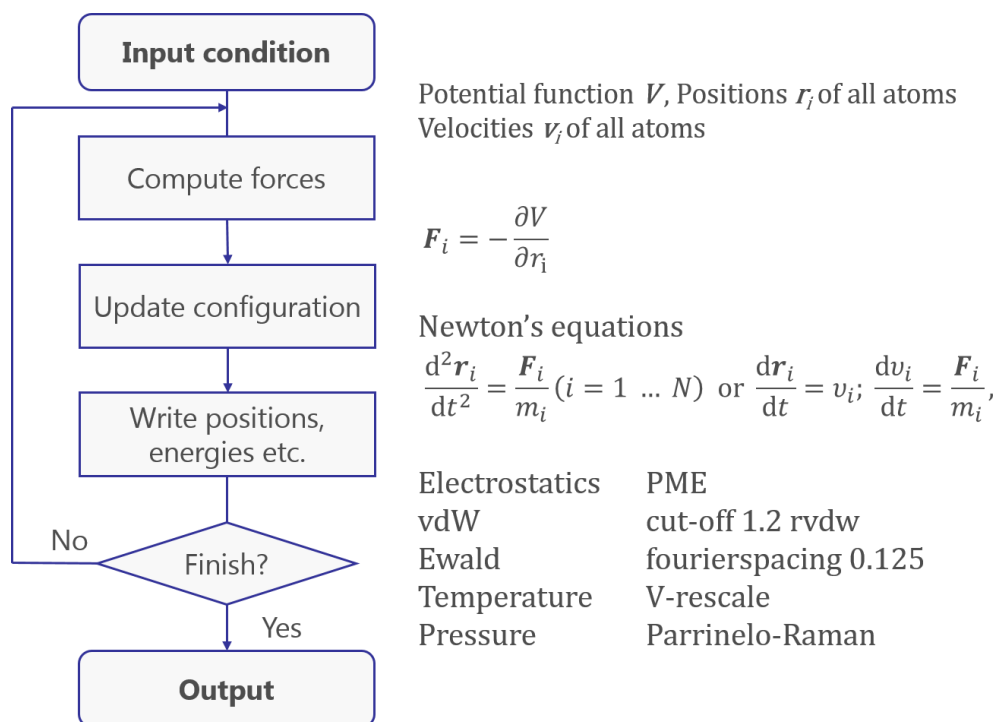


図 6-2 分子動力学計算のフローチャート

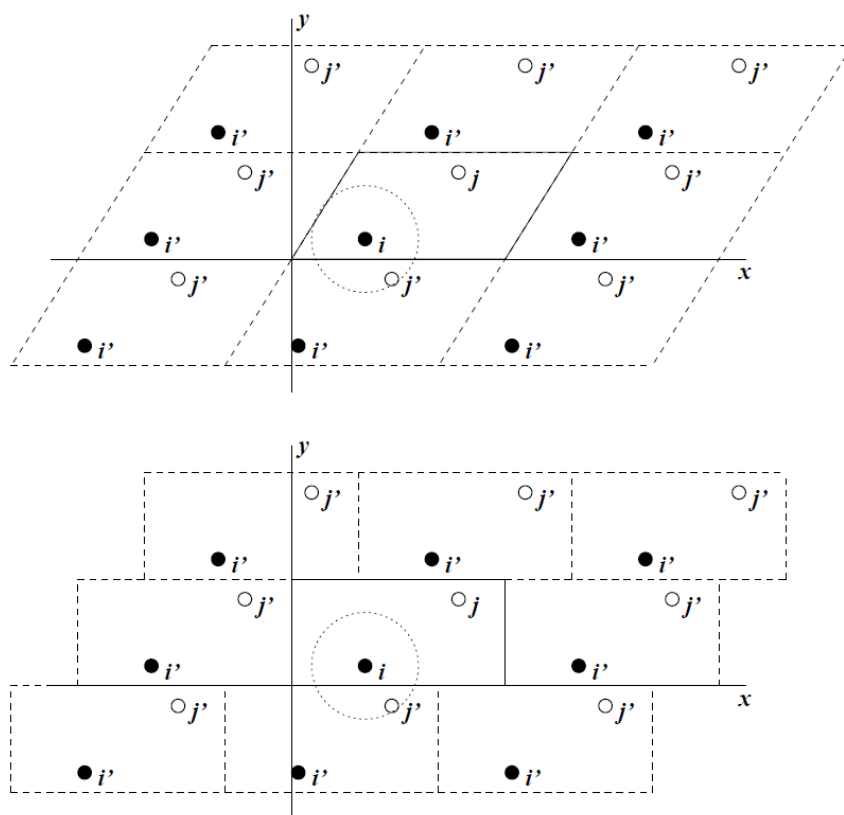


図 6-3 周期境界条件の概念図

6.2.3. 水分子を用いた分子動力学計算の予備計算と計測結果の比較

ハイドレート構造を構成し、構造内部における分子拡散係数の算出を実行する前に、水分子のみを用いた予備計算を実行する。計算条件は以下の表に示す。実際の水分子の密度を設定し、特定の構造内部に H₂O 分子を投入する。H₂O 分子は O 原子と 2 つの H 原子により構成する 3-site モデルが適応可能な構造とし、水分子ポテンシャルは SPC/E モデル[72]を使用した。温度条件は、先行研究で実験的に計測した温度条件と比較するために、240–330 K とした。壁面はすべて周期境界条件とし、1 ステップ 2 fs (= 10⁻¹⁵ s) のステップ幅で 100 ns まで計算を実行する。図 6-4 右が実際の分子配置を可視化した画像である。

分子動力学計算で得られた各分子座標の時間変化から、分子拡散係数として算出する。算出には、分子の平均二乗変位から以下の Einstein 式から算出する。

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (6-3)$$

$\mathbf{r}_i(t)$ は i 番目の粒子の時刻 t における位置ベクトルであり、 $\mathbf{r}_i(0)$ は i 番目の粒子の初期位置における位置ベクトルである。ここで、平均二乗変位の概念図を図 6-5 に示す。時々刻々と変化する各分子の座標について、初期位置と時刻 t だけ経過した際の位置関係だけで決定される。図 6-6 は、実際に上記条件の水分子を、分子動力学計算により算出した MSD の温度依存である。MD 計算は、系内が平衡状態に到達し、Einstein 式はその勾配が分子拡散係数に相当する。本研究では、全体の計算時間の 20% – 60 % (10 ns の計算では、2 ns – 6 ns) における値を用いて算出することとした。図 6-7 は、Einstein 式を用いて算出した、各温度条件における水分子拡散係数である。

この結果、本 MD 計算で算出した水分子の拡散係数は実験結果の拡散係数で得られた値とオーダーで一致しており、実際の水分子の拡散挙動を再現可能であることを改めて確認した。

Term	Unit	Contents
H ₂ O molecule	-	2269 H ₂ O
Step size	fs	2
Simulation time	ns	100
Statistical ensemble	-	NVT
Temperature	K	240 – 330
Box size	nm ³	68.1935
Density	g/L	995.663
Water potential	-	SPC/E
Boundary condition	-	Periodic boundary condition

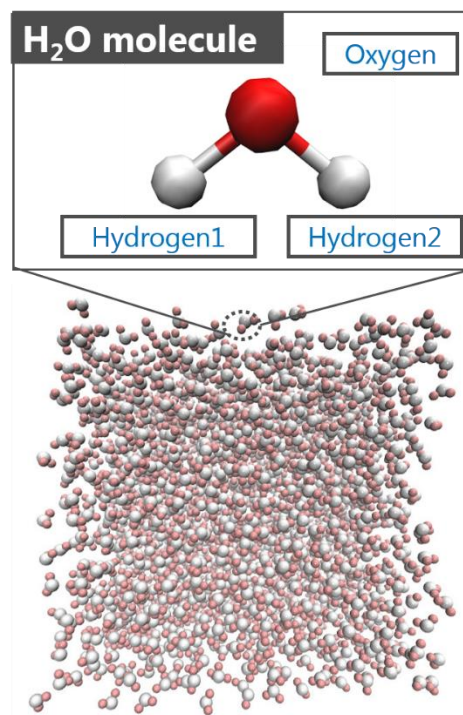


図 6-4 水単相条件における分子動力学計算の条件と計算体系

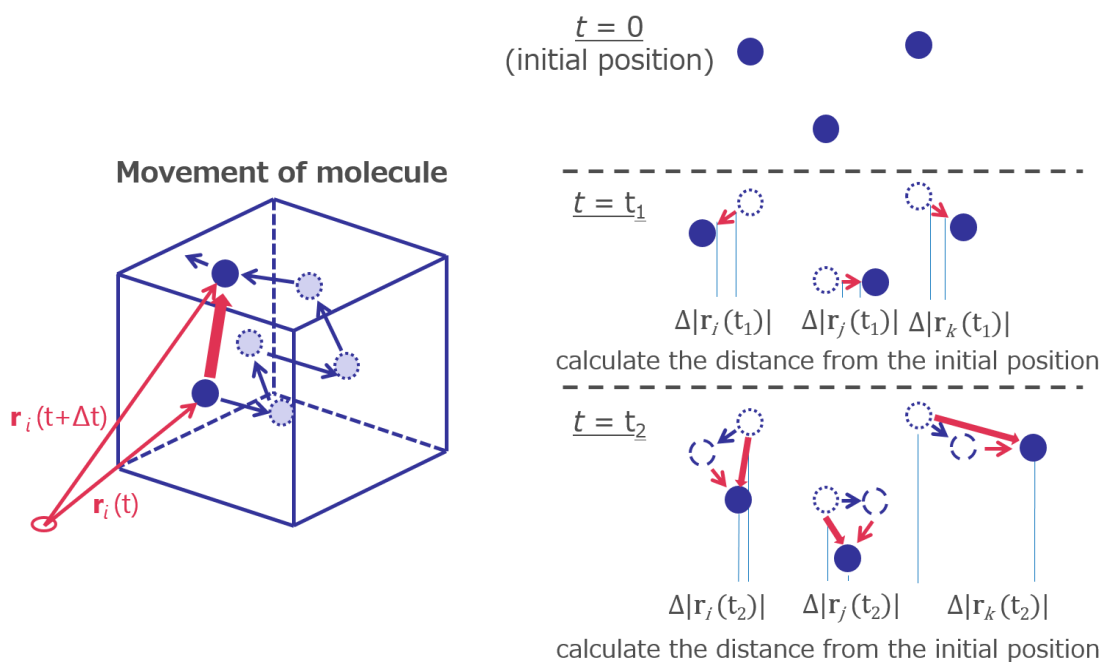


図 6-5 平均二条変位の概念図

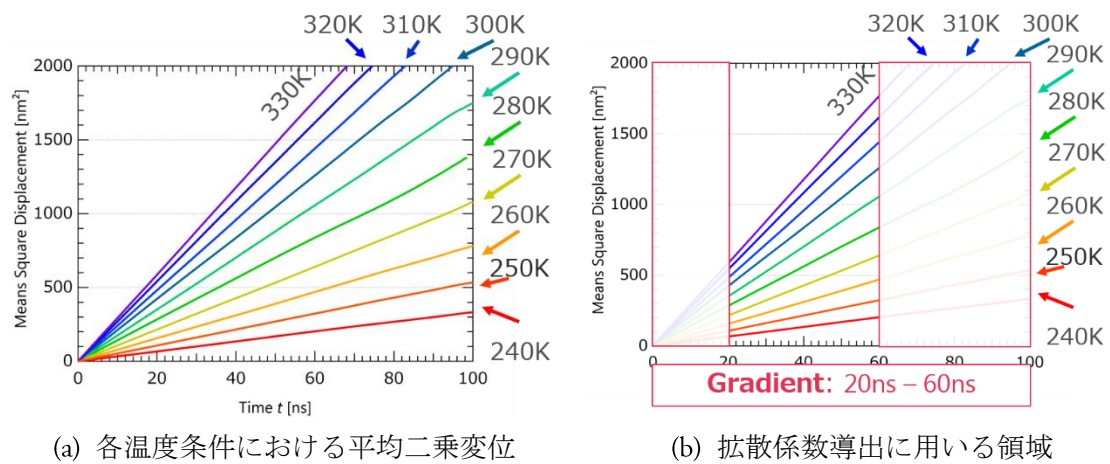


図 6-6 平均二乗変位と分子拡散係数

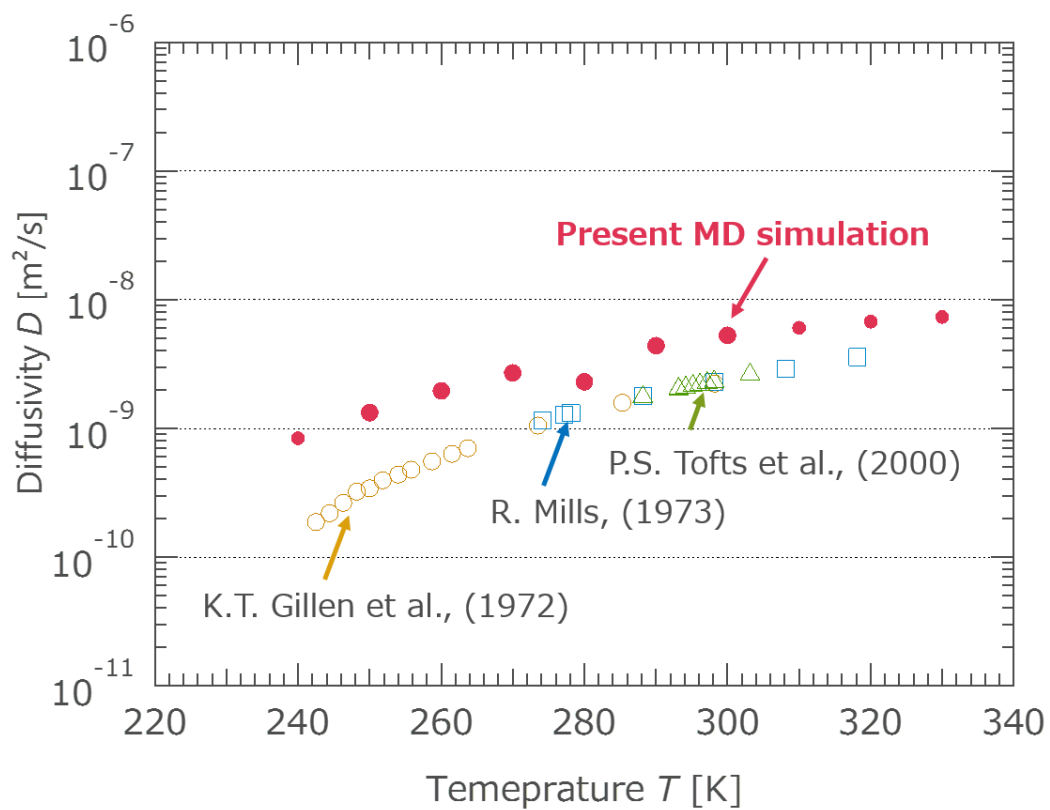


図 6-7 水分子拡散係数の計測結果と本分子動力学計算による算出結果

6.3. CO₂ ハイドレート構造の構築

CO₂ ハイドレート構造を構築し、図 6-8 に示す。CO₂ ハイドレート構造の単位セル座標は、Henning ら[73]が報告した、CO₂ ハイドレートと同じ構造の Structure I 型を利用する。ここで、MD 計算を用いてハイドレート構造の再現可能性の検討を行う。このとき、ハイドレート構造の特徴である水分子の籠形状に着目する。本来ハイドレート構造は水分子とゲスト分子により構成されるが、本計算ではまず、ゲスト分子を取り除き、水分子のみの構造で計算を行う。計算条件は以下の通りである。構造系は、ユニットセルの $2 \times 2 \times 2$ 倍で、368 個の H₂O 分子のみで構成している。温度条件は、ハイドレートが存在可能な条件である 280 K に設定した。

MD 計算の結果を図 6-9 に示す。これより、計算開始からわずか 700 ps でハイドレート構造の特徴である水分子の籠が崩れ、時刻 1000 ps 時点では完全に籠形状を留めておらず、以降 5000 ps においても崩壊した状態であることを確認した。この結果より、ゲスト分子が存在しない、かつ氷が融解する 280 K の高温条件において、ハイドレート構造を構成しないリアリティのある結果を取得した。

表 6-1 水分子のみを用いたハイドレート構造を模擬した MD 計算条件

Term	Unit	Contents
Box size	nm ³	2.406 nm × 2.406 nm × 2.406 nm
H ₂ O molecule	-	368
Step size	fs	2
Simulation time	ns	1000
Statistical ensemble	-	NVT
Temperature	K	280
Force field	-	OPLS-AA
Water potential	-	SPC/E
Structure type of hydrate	-	Structure I
Number of polyhedron in clathrate	-	5 ¹² : 2 5 ¹² 6 ² : 6
Boundary condition	-	Periodic boundary condition

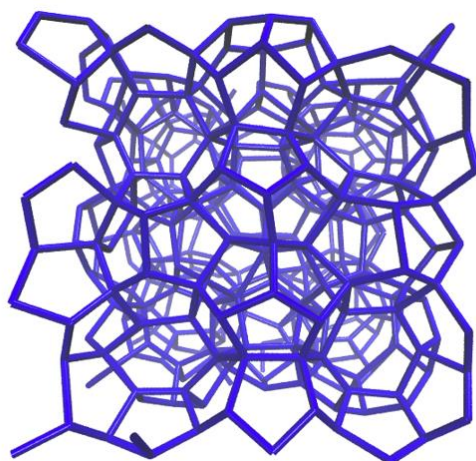


図 6-8 H₂O 分子のみで構築した $2 \times 2 \times 2$ unit cells の s-I ハイドレート構造

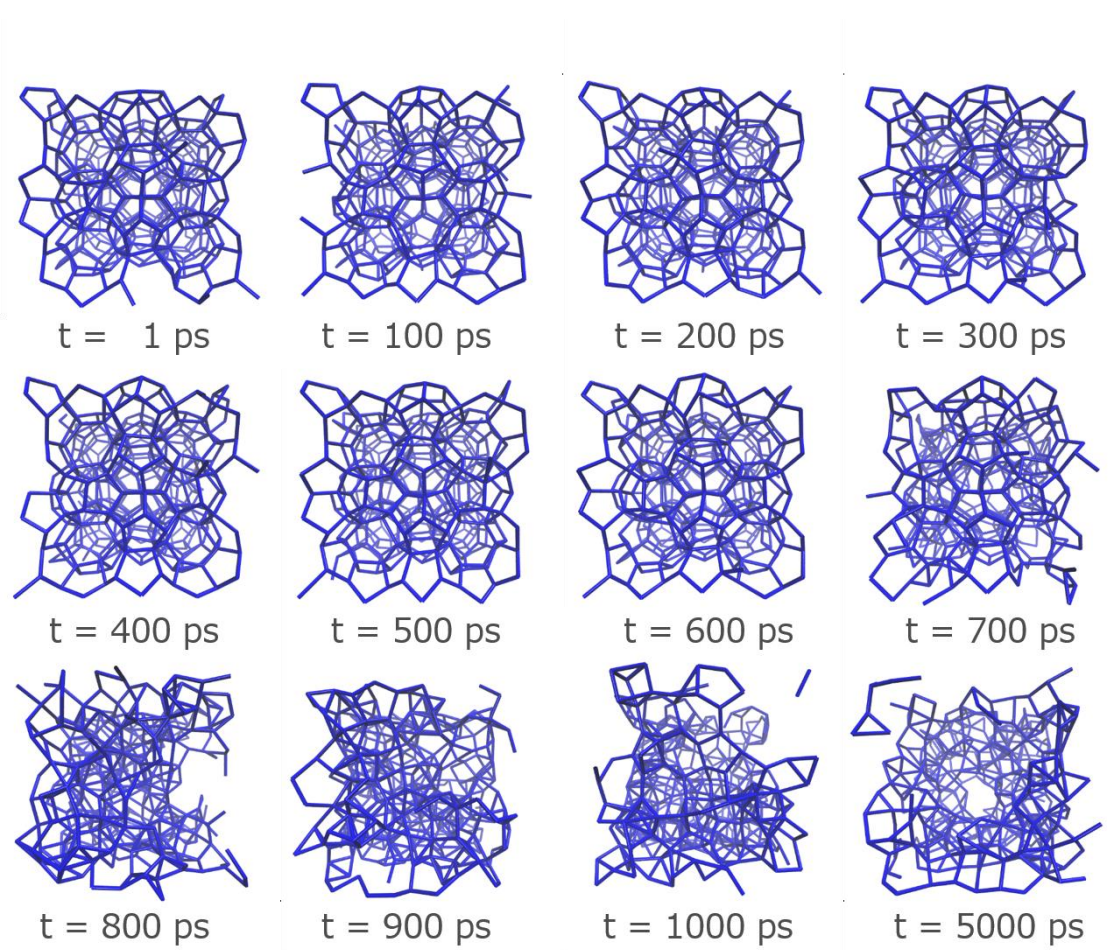


図 6-9 H₂O 分子のみで構築したハイドレート構造の時系列変化

6.4. CO₂ ハイドレートを模擬した体系を用いた予備計算

6.4.1. 予備計算における計算体系と計算条件

5.6 節において、CO₂ ハイドレート膜内部の分子拡散挙動を把握することが非常に重要であることを示した。先行研究において、ハイドレートに関する分子計算についての研究は行われてきたものの、計算条件は散在し、使用した分子ポテンシャルおよび統計平均については散在し、その妥当性は確認されていない。

そこで本研究では、まず、水分子ポテンシャルならびに使用する統計平均を変化させ CO₂ ハイドレート構造の挙動の違いについて着目する。ポテンシャルは、Gromacs に標準装されている 3-site ポテンシャルモデル (SPC[74], SPC/E[72], TIP3P[75]) と、4-site ポテンシャルモデル (TIP4P[76]) の合計 4 種類の分子ポテンシャルを用いることとする。それぞれのポテンシャルについて、表 6-1 で比較を行う。ここで SPC, SPC/E, TIP3P については、H 原子および O 原子にそれぞれ電荷を付加するポテンシャルモデルである。一方で、TIP4P ポテンシャルモデルについては、O 原子に付加する電荷を H 原子側にずらしたモデルである。それぞれのポテンシャルモデルを使用した条件における水の溶解温度 T_m [77] は表内に示す通りである。これらの 4 種類の水分子ポテンシャルを使用して MD 計算を行うための計算条件表を、

表 6-3 に示す。MD 計算の実験条件としては、一辺が 4.812 nm の、単位格子を $4 \times 4 \times 4$ 倍に拡大した構造を使用する。このとき、H₂O 分子数は 2944 であり、CO₂ 分子は 512 である。合計の計算時間は 10 ns、統計平均を NVT と NpT の両条件を適応した。温度条件としてはまず、CO₂ ハイドレートが存在可能な 280 K に設定した。CO₂ は、OPLS-AA を用いて表現した。本計算においては分子欠損を発生させず、H₂O 分子と CO₂ 分子ともに理想的な個数を配置した。壁面は周期境界条件を適応した。

表 6-2 各 H₂O 分子ポテンシャルの構造とその値

		3-site ポテンシャルモデル		4-site ポテンシャルモデル	
		SPC	SPC/E	TIP3P	TIP4P
σ	[Å]	3.166	3.166	3.15061	3.15365
ϵ	[kJ/mol]	0.65	0.65	0.6364	0.648
l_1	[Å]	1	1	0.9572	0.9572
l_2	[Å]	-	-	-	0.15
q_1	[e]	0.41	0.4238	0.417	0.52
q_2	[e]	-0.82	-0.8476	-0.834	-1.04
θ	[°]	109.47	109.47	104.52	104.52
φ	[°]	-	-	-	52.26
T_m	[K]	190.5	215	145.6	232.5
概念図					

表 6-3 ハイドレート構造を模擬した分子動力学計算に用いた計算条件

Term	Unit	Contents
Box size	nm ³	4.812 nm × 4.812 nm × 4.812 nm
H ₂ O molecule	-	2,936 (perfect 2,944)
CO ₂ molecule	-	512
Step size	fs	2
Simulation time	ns	10
Statistical ensemble	-	NVT, N_pT
Temperature	K	280
Force field	-	OPLS-AA
Water potential	-	SPC, SPC/E, TIP3P, TIP4P
Structure type of hydrate	-	Structure I
Number of polyhedron in clathrate	-	5 ¹² : 128 5 ¹² 6 ² : 384
Occupancy rate of CO ₂ molecule	-	Small cage(5 ¹²) 100 % Large cage(5 ¹² 6 ²) 100 %
Boundary condition	-	Periodic boundary condition

6.4.2. CO₂ ハイドレートを模擬した体系における予備計算結果

本条件を用いた MD 計算の実行結果を、図 6-10 に示す。この結果、MD 計算が終了した 10 ns において、SPC, TIP3P ポテンシャルを使用した場合は、統計平均によらず、いずれの条件においても計算開始時において設定した H₂O 分子によるケージが崩壊した。ハイドレート構造が崩壊した後は、H₂O 分子および CO₂ 分子が局所的に集中する挙動を示しており、H₂O 分子によるケージが完全に崩壊したことを示した。対照的に、SPC/E, TIP4P ポテンシャルを用いて計算を実行した結果、計算開始時に H₂O 分子で形成したケージが計算終了時においてもその構造が維持され、CO₂ ハイドレート構造が崩壊しない結果を得た。

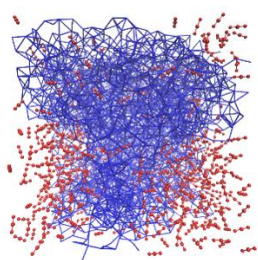
得られた各条件におけるハイドレート構造内の分子拡散挙動を定量的に評価するために、式(6-3)を用いて、H₂O 分子と CO₂ 分子の両分子拡散係数を算出した。使用した統計平均別に、水分子ポテンシャルモデルと得られた分子拡散係数の関係を図 6-11 に示す。その結果、崩壊した SPC ポテンシャルと TIP3P ポテンシャルの拡散係数はいずれも 10⁻⁹ m²/s オーダーとなった。先行研究において Mills らは水分子の自己拡散係数を計測しており、その値が 280K において 10⁻⁹ m²/s であることを示した。[78] このことから、上記水分子ポテンシャルモデルを使用した MD 計算を実行した結果、CO₂ ハイドレート構造が崩壊し、液体水に変化したと考えられる。一方で、SPC/E ポテンシャルと TIP4P ポテンシャルを用いて条件の分子拡散係数を求めると、H₂O 分子、CO₂ 分子ともに 10⁻¹⁴~10⁻¹³ m²/s 程度であった。この値は先行研究において Liang らの計測結果とオーダーで一致した。このことから、上記水分子ポテンシャルモデルを使用すると CO₂ ハイドレート構造が崩壊せずに、10 ns の MD 計算を終了することができていることが考えられる。280 K は CO₂ ハイドレートの乖離温度を下回っており、一度 CO₂ ハイドレートが生成すると、乖離条件（温度、圧力）を外れない限り CO₂ ハイドレートは崩壊しない。そのため、本計算手順においては、SPC/E ポテンシャルモデルと TIP4P ポテンシャルモデルが CO₂ ハイドレート構造をよく再現し、SPC ポテンシャルモデルと TIP3P ポテンシャルモデルを用いて CO₂ ハイドレート構造を再現することは困難であることが示された。

さらに CO₂ ハイドレート構造の安定性を評価するために、MD 計算終了後の分子座標を用いて、以下の式(6-4)で、ハイドレート構造内における原子 A - B に対する動径分布関数（RDF：Radial Distribution Function）を算出した。

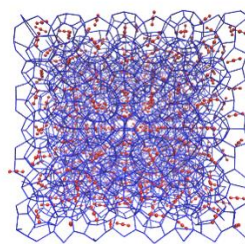
$$g_{AB} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (6-4)$$

ここで A, B は原子、 $\langle \rho_B \rangle_{local}$ は A 原子周囲の B 原子の平均粒子密度、 N は系全体の原子数、 δ はデルタ関数、 r は原子 A 周りの距離、 r_{ij} は i 番目の原子と j 番目の原子の距離である。ここで本研究では水分子を構成する O 原子同士の RDF g_{OO} 、ならびに CO₂ 原子を構成する C 原子同士の RDF g_{CC} を各温度について算出し、図 6-12 に示す。図 6-12(a)は各条件における g_{OO}

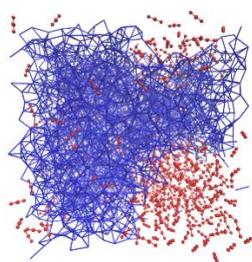
であり、図 6-12(b)は各条件における g_{cc} である。まず図 6-12(a)に着目すると、全ての水ポテンシャルエネルギー条件において、ハイドレート構造が維持された条件 (SPC/E, TIP4P) においては特徴的な波形が観測され、一方で、ハイドレート構造が崩壊した条件 (SPC, TIP3P) においては、その波形が平滑化している様子を確認した。これは、ハイドレート構造の崩壊に伴って水分子が局所的に集中し、規則的に配置していた水分子が散在したためである。同様に、図 6-12(b)においても CO_2 ハイドレート構造が維持された条件において規則的な波形を示し、 CO_2 ハイドレート構造が崩壊した条件の RDF は、定性的にも異なる波形を示した。ハイドレート構造が維持された両水分子ポテンシャル条件での計算結果については、いずれの RDF も良く一致していることが確認され、ハイドレート構造が崩壊した条件の RDF は定性的に一致しているものの、定量的には一致しない結果となった。このことから、 CO_2 ハイドレートを表現しているかどうかについては RDF を用いて評価可能であり、本研究で用いる MD 計算においては水分子に SPC/E ポテンシャルモデルと TIP4P ポテンシャルモデルを用いると CO_2 ハイドレート構造をよく再現する。



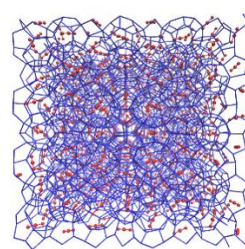
SPC model, 崩壊



SPC/E model, 維持

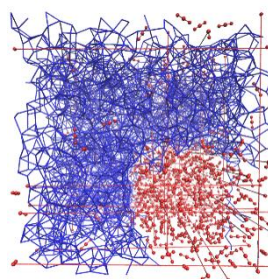


TIP3P model, 崩壊

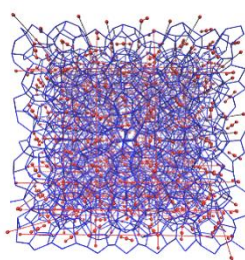


TIP4P model, 維持

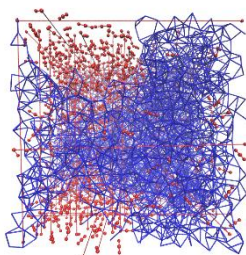
(a) at isothermal-isovolumetric(NVT) condition



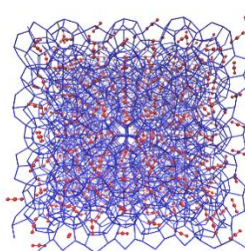
SPC model, 崩壊



SPC/E model, 維持



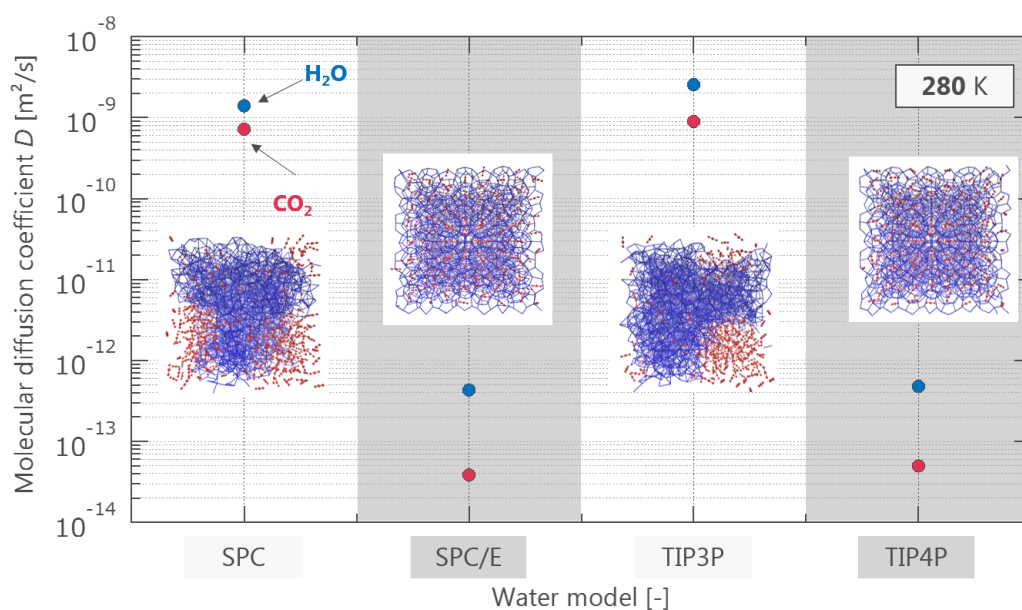
TIP3P model, 崩壊



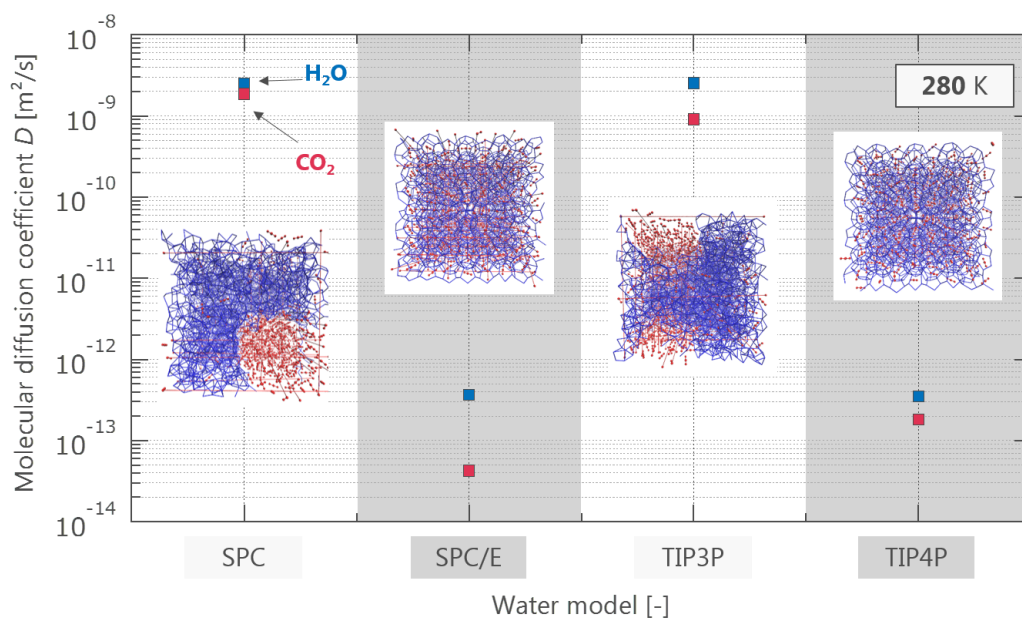
TIP4P model, 維持

(b) at isothermal-isobaric(NpT) condition

図 6-10 280K, 水分子欠損率 0.27 % 条件において 10 ns MD 計算終了時における
各計算条件と分子構造の関係 (a) NVT 条件, (b) NpT 条件

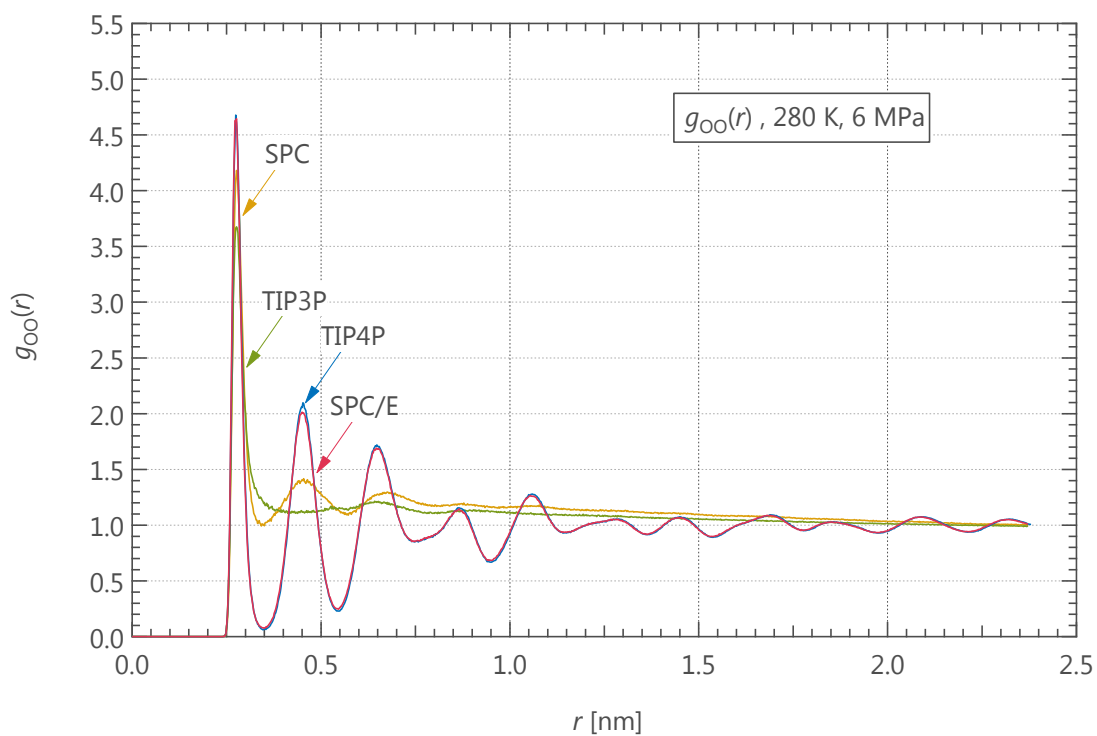


(a) NVT ensemble condition

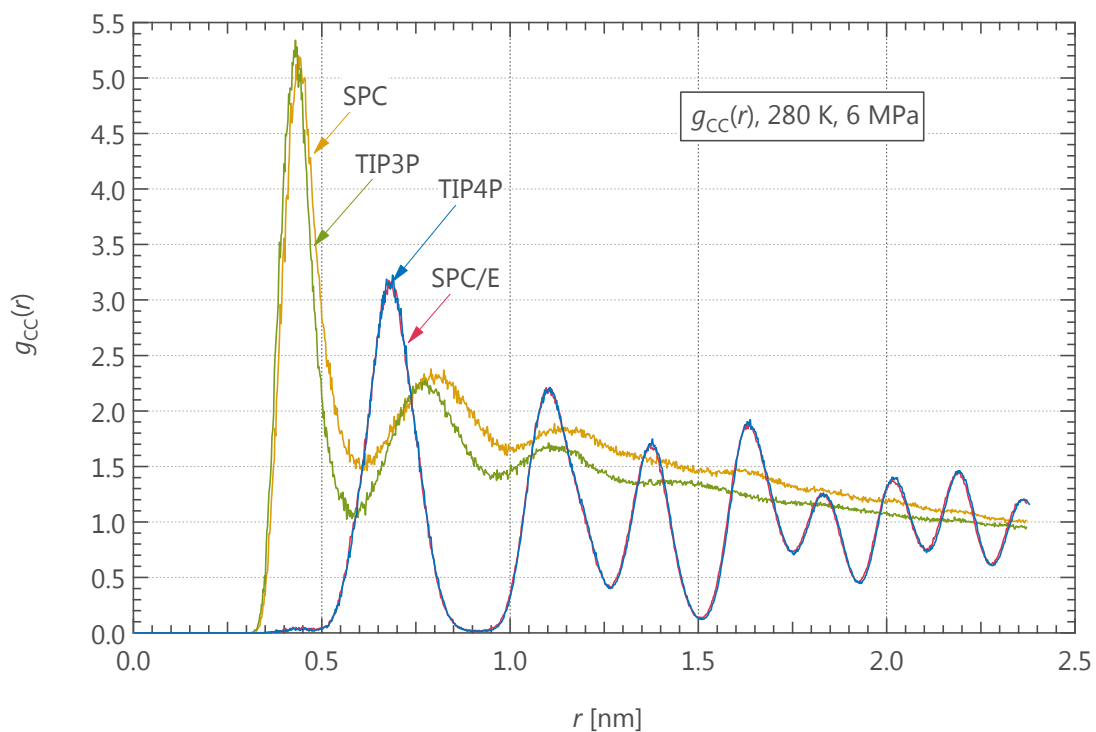


(b) NpT ensemble condition

図 6-11 280 K, 水分子欠損率 0.27 %における各計算条件で算出した分子拡散係数と計算終了時の構造状態の関係(a) NVT 条件、(b) NpT 条件



(a) RDF of g_{OO} at the temperature 280 K as a function of water potentials.



(b) RDF of g_{CC} at the temperature 280 K as a function of water potentials.

図 6-12 280 K における O-O 原子の RDF g_{OO} と C-C 原子の RDF g_{CC}

6.4.3. CO₂ハイドレート構造安定性の温度依存性

CO₂ハイドレート構造をよく再現する SPC/E と TIP4P ポテンシャルモデルを用いて、分子拡散係数の温度依存性について明らかにする。計算条件を以下の表 6-4 に示す。計算に用いた計算体系は

表 6-3 と同様であり、温度は 200, 220, 240, 250, 260, 280, 300, 320, 350K の 9 条件を設定した。その中で、200, 220, 240, 250, 260, 280 K の 6 条件がハイドレート構造として存在可能な温度条件であり、300, 320, 350K の 3 条件については、CO₂ハイドレートが崩壊する高い温度条件である。

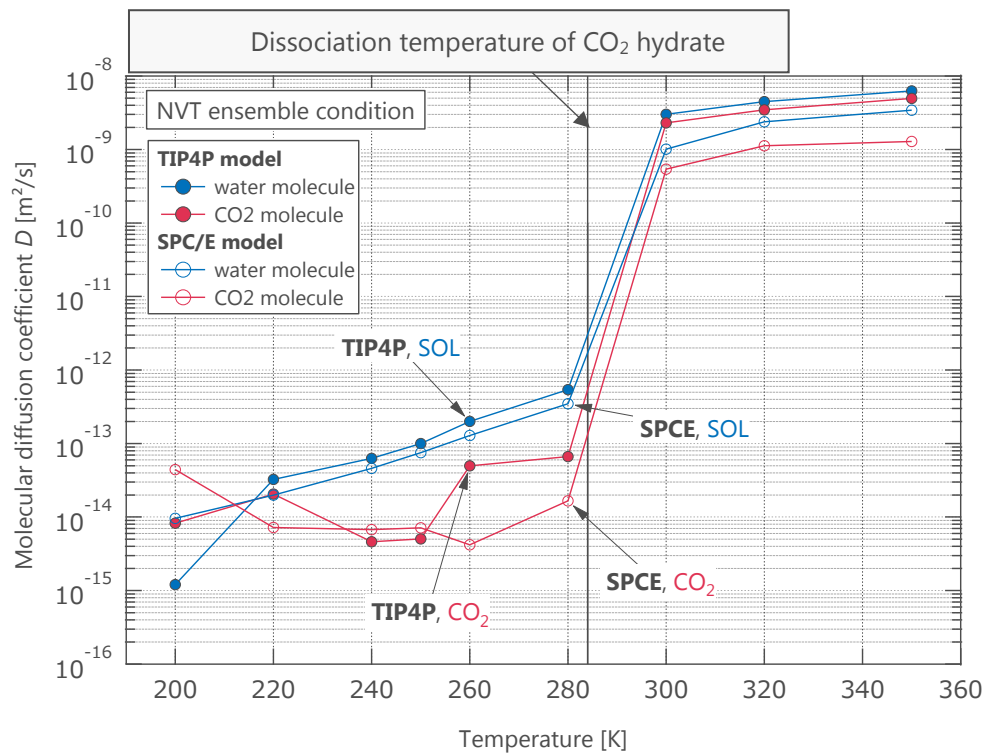
各温度に対して、水分子ポテンシャルモデル、統計平均をそれぞれ変化させて計算、式(6-3)から分子拡散係数を算出した結果を図 6-13 に示す。その結果、いずれの計算条件についても、温度の上昇に伴って分子拡散係数が増加する傾向を示した。温度が 280 K 以上の条件で計算すると、急激に分子拡散係数が上昇し、ハイドレート構造が崩壊した。図内において、黒い直線が CO₂ハイドレートの乖離温度を示していることから、MD 計算においても CO₂ハイドレートのマクロ的な熱物性値を再現可能であることが示された。

式(6-4)を用いて、水ポテンシャルモデルそれぞれに対して RDF の時間変化を計算した結果を図 6-14 に示す。ここで、図 6-14(a), (b)は TIP4P ポテンシャルモデルの g_{OO} と g_{CC} 、図 6-14(c), (d)は SPC/E ポテンシャルモデルを用いた条件における g_{OO} と g_{CC} を示している。CO₂ハイドレートが崩壊しない温度条件において、計算温度の増加に伴って各極大値が減少し、また、各極小値が増加しており、分子の拡散現象が活性化していることが確認された。一方でハイドレート構造が崩壊した高い温度条件に到達すると、 g_{CC} における 1 つ目の極大値を示す r がより小さい位置に移動することが確認された。これは水分子によるケージ内の CO₂分子がハイドレート構造の崩壊とともにケージから飛び出し、規則性を失ったためであると考えられる。

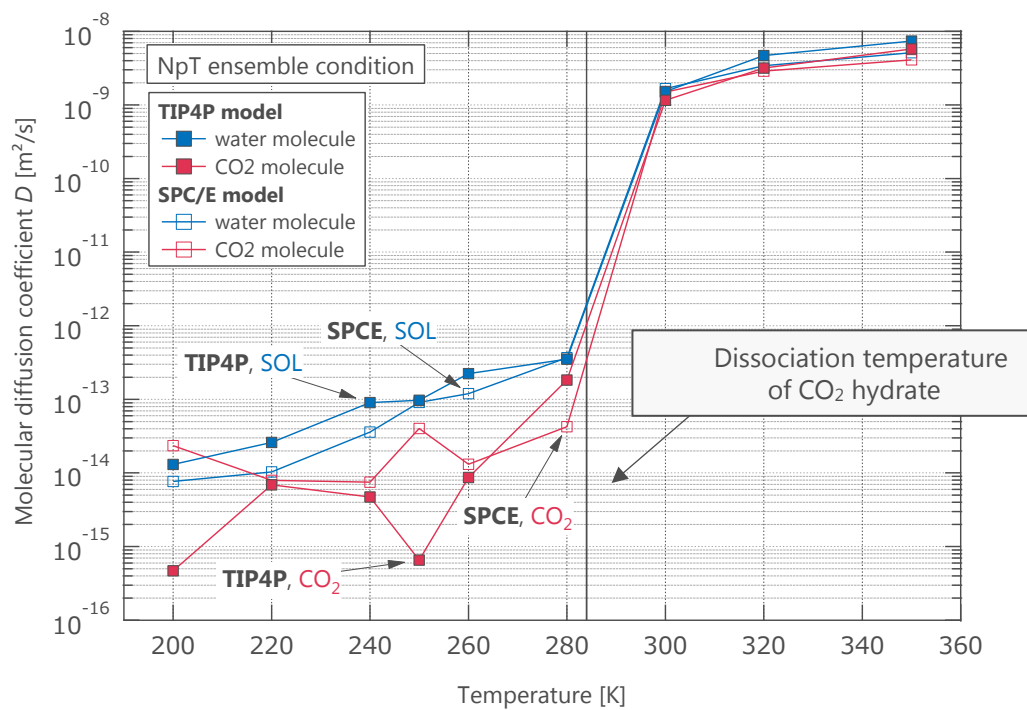
これらの計算結果から、本研究において、SPC/E ポテンシャルモデルならびに TIP4P ポテンシャルモデルといずれのアンサンブル条件で CO₂ハイドレート構造の乖離温度周囲における構造の変化を再現可能であることが示された。

表 6-4 ハイドレート構造と温度依存性についての計算条件

Term	Unit	Contents
Box size	nm ³	4.812 nm × 4.812 nm × 4.812 nm
H ₂ O molecule	-	2,936 (perfect 2,944)
CO ₂ molecule	-	512
Step size	fs	2
Simulation time	ns	10
Statistical ensemble	-	NVT, NpT
Temperature	K	200, 220, 240, 250, 260, 280, 300, 320, 350
Force field	-	OPLS-AA
Water potential	-	SPC/E, TIP4P
Structure type of hydrate	-	Structure I
Number of polyhedron in clathrate	-	5 ¹² : 128 5 ¹² 6 ² : 384
Occupancy rate of CO ₂ molecule	-	Small cage(5 ¹²) 100 %
		Large cage(5 ¹² 6 ²) 100 %
Boundary condition	-	Periodic boundary condition

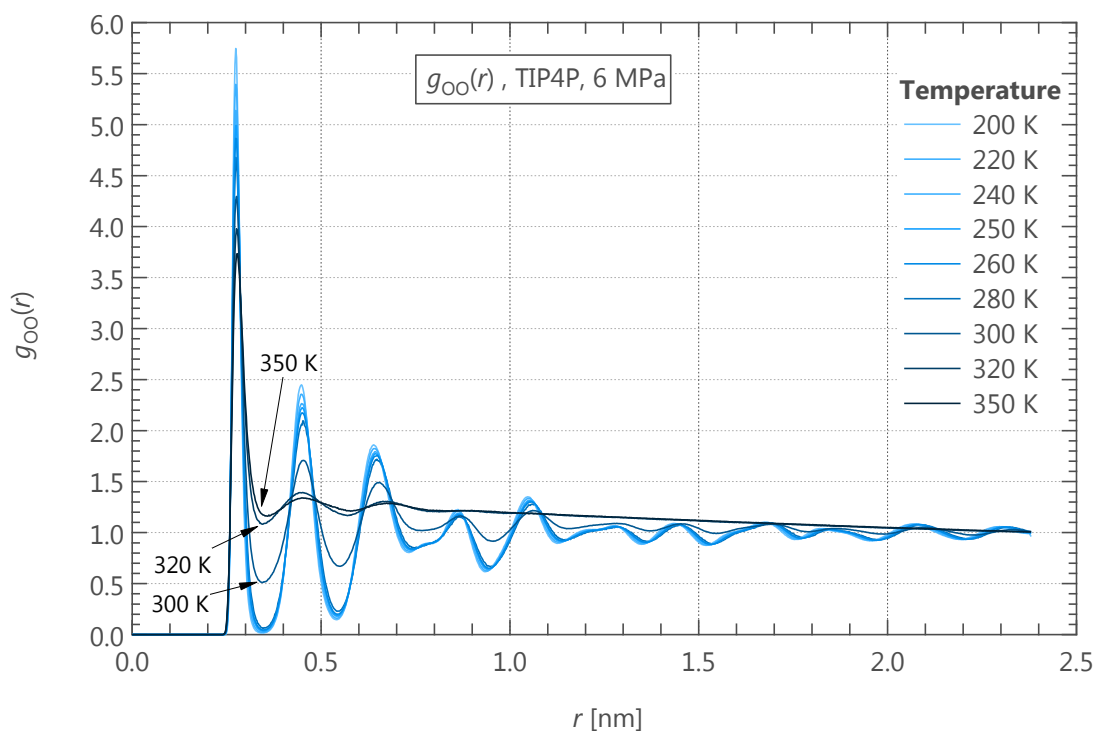


(a) NVT アンサンブル条件

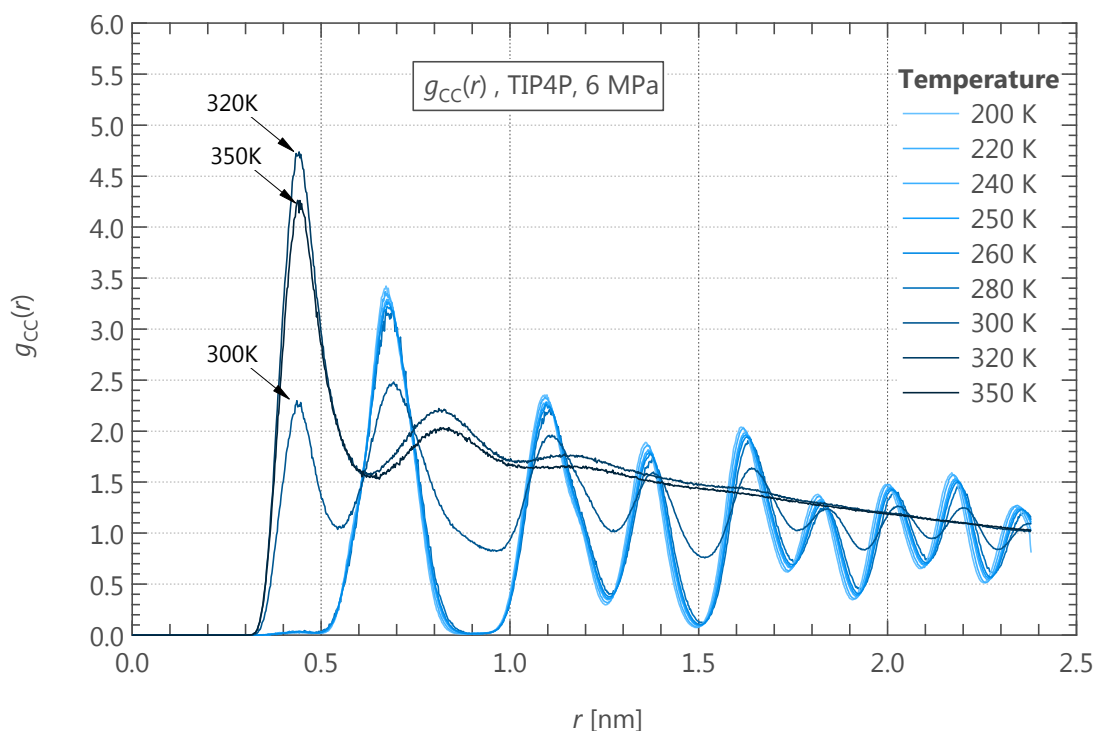


(b) NpT アンサンブル条件

図 6-13 CO₂ ハイドレート構造内の分子拡散係数と温度の関係

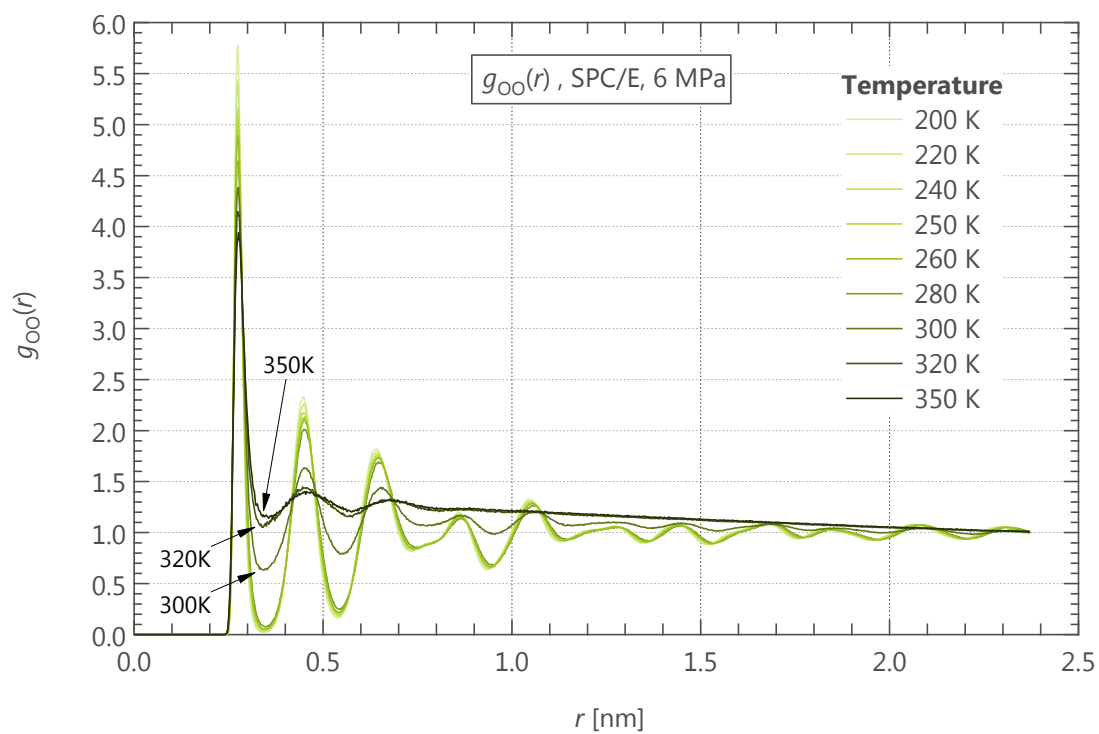


(a) g_{OO} of the TIP4P water potential model as a function of temperature.

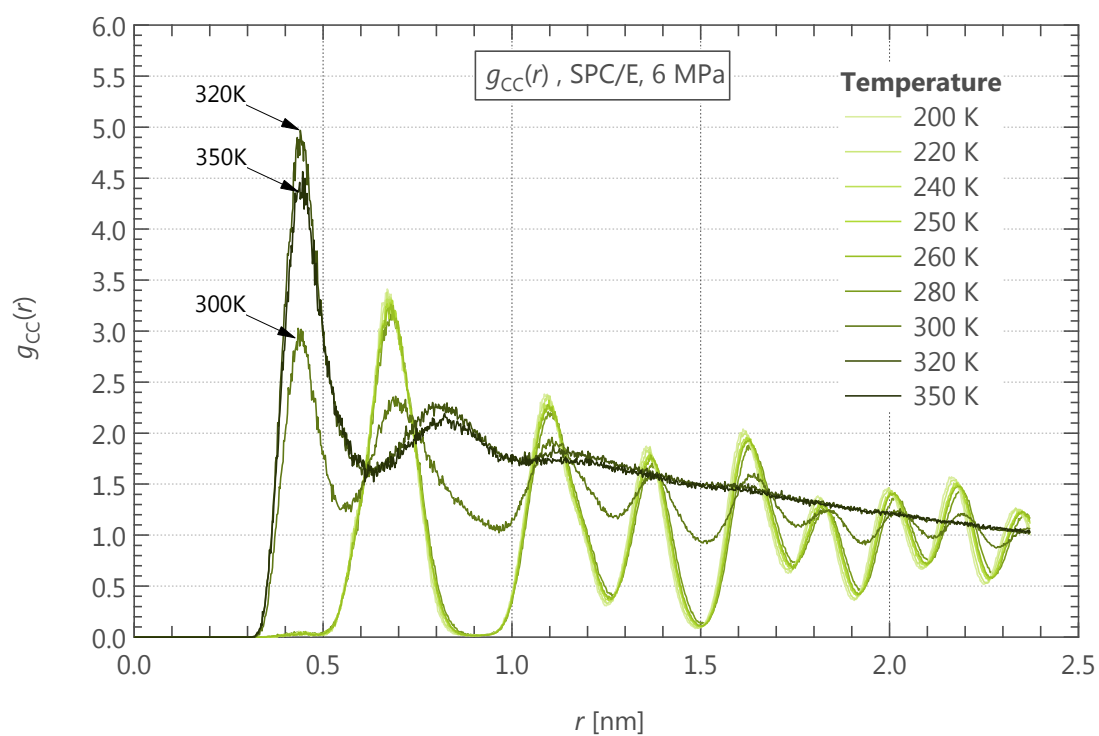


(b) g_{CC} of the TIP4P water potential model as a function of temperature.

図 6-14 CO₂ ハイドレート構造が維持された条件における RDF の温度変化



(c) g_{OO} of the SPC/E water potential model as a function of temperature.



(d) g_{CC} of the SPC/E water potential model as a function of temperature.

図 6-14 CO_2 ハイドレート構造が維持された条件における RDF の温度変化

6.5. CO₂ ハイドレート内の分子拡散挙動と構造内分子欠陥の関係

6.5.1. 計算条件と分子欠陥の設定方法

CO₂ハイドレート膜内の分子拡散係数を算出するために、ハイドレートの単一セルを $4 \times 4 \times 4$ 倍に拡張した I 型ハイドレート構造 ($4.812 \times 4.812 \times 4.812 \text{ nm}^3$) を構築した。ここでまず、全く分子の欠損が無いとされる理想的な条件として、2944 個の H₂O 分子、512 個の CO₂ 分子で系を構成した。アンサンブル平均としては、粒子数、体積、温度一定の *NVT* 条件を適応し、速度スケリングスキーム[79]を 0.5 ps ごとに適応することで、温度を一定に保った。ここで、CO₂ハイドレートの解離条件は約 283 K、4.5 MPa[24] である。既存研究の実験は液体 CO₂ と水の界面に CO₂ ハイドレートを生成しており、実験条件と同程度の温度でかつ解離温度以下のである $T = 280 \text{ K}$ を採用した。分子の共有結合は LINCS solver[80]を使用し、計算時間は本計算体系で分子の拡散がおおよそ平衡に到達する 10 ns、時間刻みは 2 fs とした。CO₂ 分子のモデルは OPLS-AA[81,82]、水分子のモデルは Demurov ら[41]の報告を参考に、SPC/E モデルを用いた。

ハイドレート内の分子構造において既存研究[41, 68]は、CO₂ ハイドレートの単一セル内には少なくとも一つの H₂O 分子欠損を有し、CO₂ 分子が入っていない空のケージが存在することが示唆されている。そこで今回の計算では初期条件として 8 個の H₂O 分子を計算体系からランダムに除外し、合計 2944 個の H₂O 分子と 512 個の CO₂ 分子で構成された分子構造からシミュレーションを開始した。ここで I 型構造ハイドレート構造は、12 面体 (5^{12}) と 14 面体 ($5^{12}6^2$) 2 種類のケージによって構成されている。既存の研究により、実際のハイドレート構造においてはすべてのケージ内に CO₂ 分子が存在しておらず、Small ケージ (5^{12}) には 60 – 80 % 程度の充填率で、Large ケージ ($5^{12}6^2$) には 90 % 程度の充填率だと報告されている。[73] これより、以下の手順で CO₂ 分子を取り除き、体系内の CO₂ 充填率を変化させて MD シミュレーションを実施した。

- [1] 計算体系内のすべての CO₂ 分子に対してランダムに 1 分子を選択
- [2] 選択した CO₂ 分子を計算体系から除外
- [3] 同様に、CO₂ 充填率が同じ条件の分子構造を 10 セット準備
- [4] MD シミュレーションを実行

上記の手順[1]～[4]を繰り返すことで、各ケージ内に存在する CO₂ 分子を不均等に配置した。H₂O 分子を取り除く条件においても上記手順と同様に、ランダムに除去する H₂O 分子を選択し、H₂O 分子の除去数が同じ分子構造を 10 条件準備し、除去数ごとに 10 回ずつ MD シミュレーションを実行した。ここで、本論文で用いる各分子の欠損率は以下の式で定義する。

$$\text{Water vacancy rate} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6-5)$$

$$\text{CO}_2 \text{ occupancy rate} = \frac{N_{\text{CO}_2} - n_{\text{CO}_2}}{N_{\text{CO}_2}} \quad (6-6)$$

ここで、 N は理想的な CO_2 ハイドレート構造における各分子の総数、 n は計算体系から取り除いた各分子の数を示している。ここで、分子欠損が存在する条件における MD 計算条件を表 6-5 に示す。

表 6-5 CO₂ハイドレート構造内に分子欠損を有する条件における MD 計算条件

Term	Unit	Contents	
Box size	nm ³	4.812 nm × 4.812 nm × 4.812 nm	
H ₂ O molecule	-	2,936 (perfect 2,944)	
CO ₂ molecule	-	512	
Step size	fs	2	
Simulation time	ns	10	
Statistical ensemble	-	<i>NVT</i>	
Temperature	K	280	
Force field	-	OPLS-AA	
Water potential	-	SPC/E	
Structure type of hydrate	-	Structure I	
Number of polyhedron in clathrate	-	5 ¹² : 128	5 ¹² 6 ² : 384
Occupancy rate of CO ₂ molecule	-	Small cage(5 ¹²)	70 %
		Large cage(5 ¹² 6 ²)	90 %
Boundary condition	-	Periodic boundary condition	

6.5.2. 分子欠損を有する条件のハイドレート内分子動力学計算結果

図 6-15 は、ハイドレート内部に分子欠損を有する分子の拡散挙動を示した図である。このとき、赤く着色した CO_2 分子と、橙色に着色した CO_2 分子の 2 つに着目する。この結果、時刻 0 ps において、それぞれの位置関係が時間経過とともに遷移し、時刻 210 ps にはそれぞれが収まっていた水分子籠の位置が反転している様子が見て取れる。その後両者のケージが入れ替わった。この現象は、水分子欠損が存在しない条件では確認されず、水分子欠損を有する構造特有の条件であることが見て取れた。

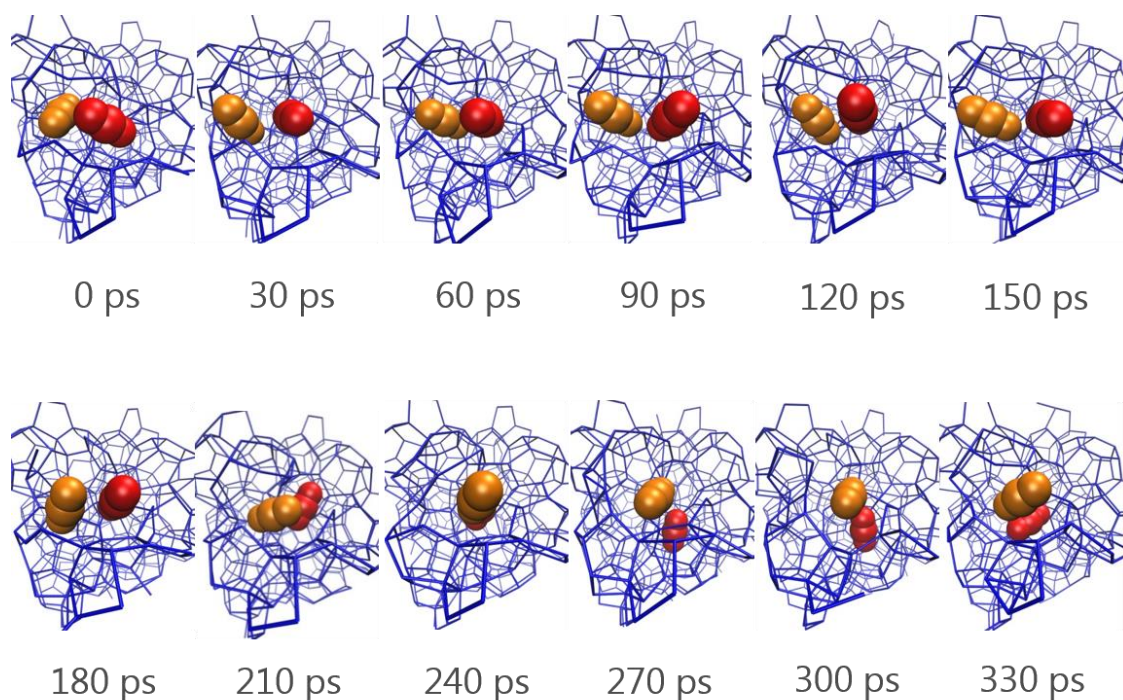


図 6-15 分子欠損条件で観測した CO_2 分子の移動

続いて、構造内部における分子の拡散挙動をより定量的に算出するために、分子拡散係数を算出する。式(6-3)を用いて、横軸を分子の欠損率として縦軸を分子の拡散係数とした相関を図 6-16 と図 6-17 に示す。図内の球体が CO_2 分子、多角形の頂点に H_2O 分子を配置しており、それによる水素結合を線分で表現している。

H_2O 分子を 8 個、 CO_2 分子を 5 個程度取り除いた条件の図 6-18(a)は、シミュレーション終了時においてもハイドレート構造を維持した条件である。一方で H_2O 分子を 8 個、 CO_2 分子を 75 個程度取り除いた条件の図 6-18(b)は、 H_2O 分子によるハイドレート構造が崩壊している様子が確認された。これはハイドレートの体系から CO_2 分子の過剰に取り除いたことでハイドレートの I 型の構造を保てなくなり、崩壊したためだと考えられる。この体系から取り

除いた CO₂ 分子数と、膜内の分子拡散係数の相関を図 6-16 に示す。この結果、まず、全ての条件において H₂O 分子の拡散係数が CO₂ 分子の値を上回っており、膜内において H₂O の方が拡散しやすい環境にあることが示された。各分子欠損条件について、先述の通り 10 回ずつ計算を行い、図内のプロットが平均の拡散係数、エラーバーは標準誤差を示している。また、CO₂ 分子の欠損数の増加に伴い、両分子の膜内分子拡散係数がわずかに増加する傾向を示した。これは CO₂ 分子の欠損によって生じた空のケージがあることで、隣接するケージ内の CO₂ 分子が移動し易くなったためであると考えられる。一方で CO₂ 分子の欠損数が 70 以上となる条件において係数が急上昇しており、この条件図 6-18(b)に示すようなハイドレート構造の崩壊を確認した。この時、CO₂ 分子の欠損率は 14.6% 程度となった。

CO₂ 分子を取り除く条件において、40 個程度分子を取り除いた条件において分子の拡散係数が最大の値を示した。ここで得られた分子構造 (CO₂ 分子欠損数) を基に、続いて H₂O 分子を取り除いて MD シミュレーションを実行した。その結果を図 6-17 に示す。これより CO₂ 分子欠損を増加させる条件と同様に、全ての条件で H₂O の拡散係数が CO₂ の値を上回る結果を示した。また図 6-16 と同様に、H₂O 分子の増加に伴って膜内の両分子拡散係数が増加する傾向を示した。特に CO₂ の拡散係数は 10^{-12} m²/s 程度まで到達しており、膜内における CO₂ 分子の拡散は H₂O 分子の欠損が支配的であると考えられる。本条件では H₂O を合計 22 個取り除いたが、図 6-18(b)で見られたようなハイドレート構造の崩壊は観測されなかった。

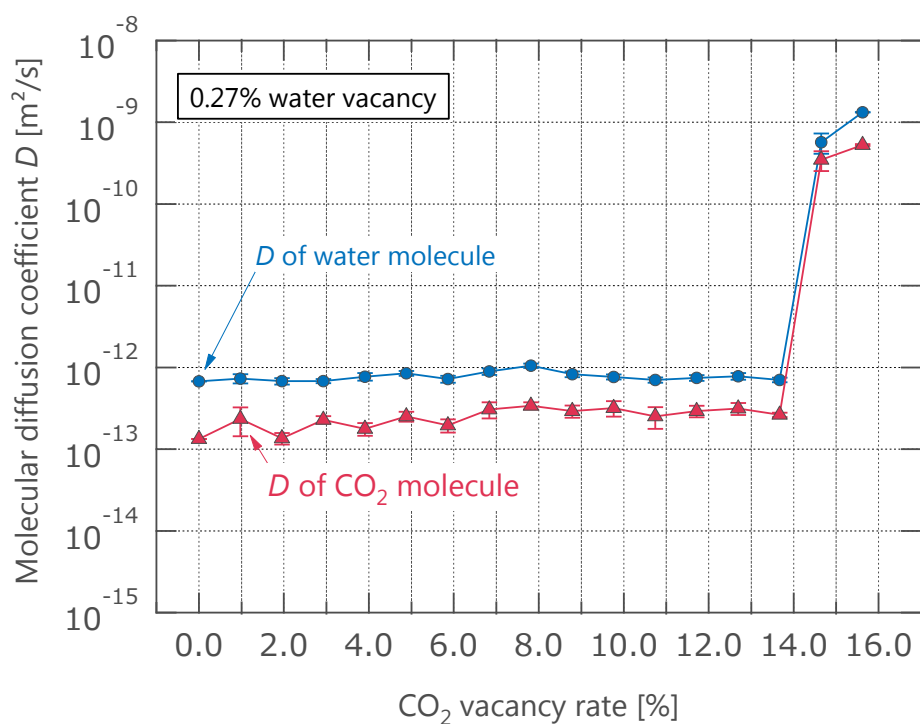


図 6-16 分子拡散係数と CO_2 ハイドレート内における CO_2 分子欠損率の関係

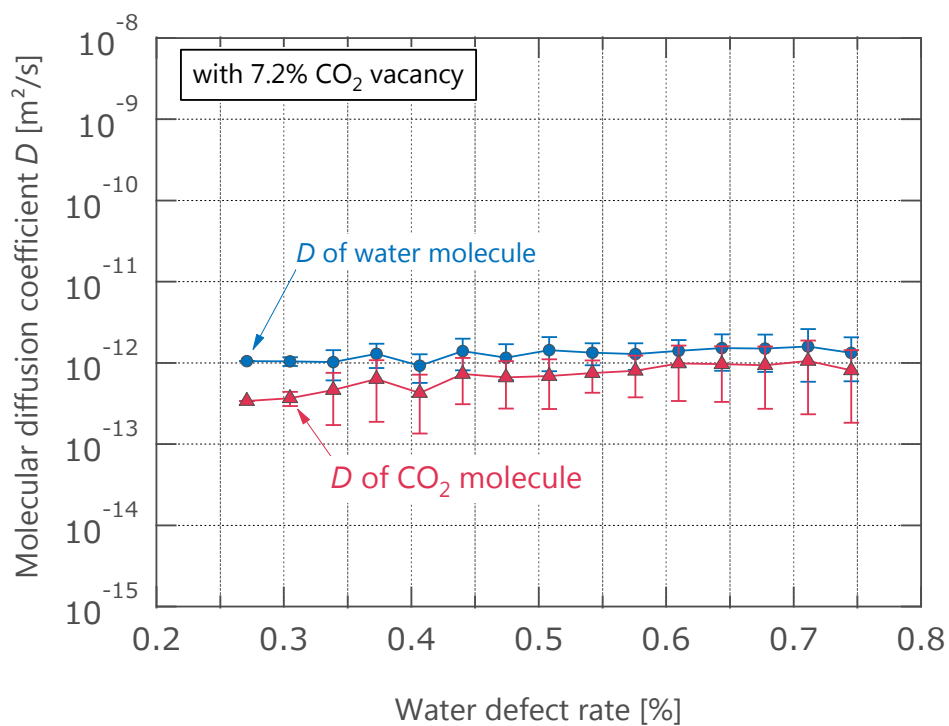
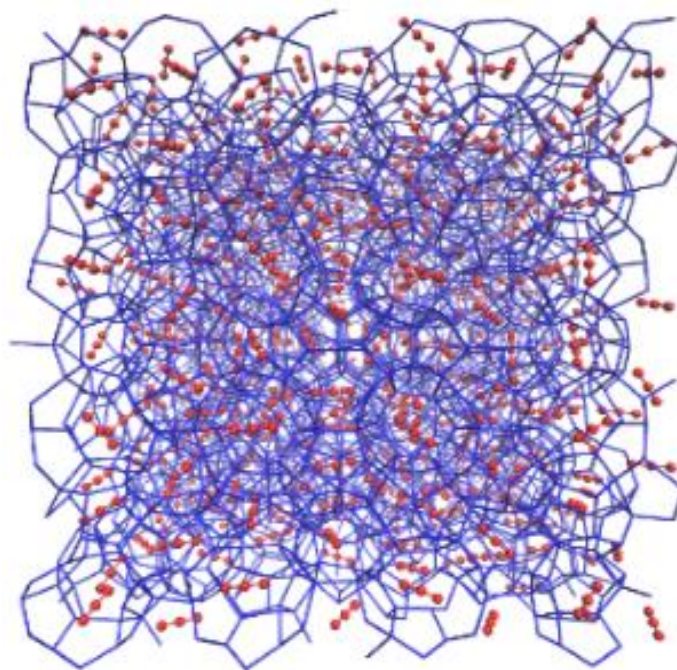
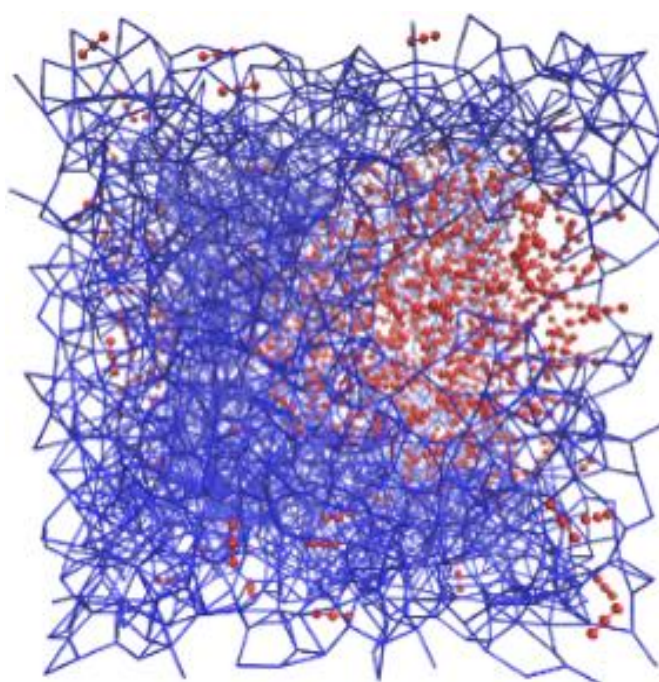


図 6-17 分子拡散係数と CO_2 ハイドレート内における H_2O 分子欠損率の関係



維持



崩壊

図 6-18 10 ns MD 計算終了時における CO₂ハイドレート構造

6.5.3. 分子欠損を有する条件の水分子拡散係数と CO₂ 分子拡散係数の相関

本 MD 計算により得られた分子拡散係数について、実験結果とマクロモデルから要求されている値と比較を行う。まずマクロモデルを用いて実験結果を再現可能な拡散係数の領域を決定する。以下の図は、温度条件 6.3 °C において計測された CO₂ ハイドレート膜厚の値である。この膜厚の時間変化を予測可能な分子拡散係数を算出する。まず、膜厚の上限値を算出するために拡散係数を代入してゆき、図 6-19 内における赤線で示すような直線の拡散係数を記録する。続いて、膜厚の下限値を算出するために、同様に水分子と CO₂ 分子の拡散係数をそれぞれパラメータとして代入してゆき、図内における緑線で示すような点線の拡散係数を記録する。これらの結果と、MD 計算によって得られた拡散係数をまとめて図 6-20 に示す。ここで、実線で示されている曲線の箇所における水分子と CO₂ 分子の拡散係数と本研究で構築したマクロモデルを用いると、図 6-19 の赤い直線が引ける。同様に、点線の曲線の箇所における水分子と CO₂ 分子の拡散係数と本研究で構築したマクロモデルを用いると、図 6-19 の緑色の点線が引ける。すなわち、両曲線の間に存在する拡散係数が、CO₂ ハイドレート膜の成長を予測可能と考えられる分子の拡散係数の領域となる。図内において、四角い形状が図 6-16 で示す CO₂ 分子欠損条件の拡散係数である。また下三角のプロットが、図 6-17 で示す水分子欠損条件の拡散係数である。図内において、黒い枠線で囲まれている値は、それぞれの欠損条件において平均した値である。

上記図 6-16 および図 6-17 において、ハイドレート構造が崩壊しない 28 条件の分子欠損数 (CO₂ と H₂O) で CO₂ ハイドレート内における分子拡散係数を算出した。その時の H₂O の欠損数は 8 - 22 個 (全体の 0.3 - 0.7 % 程度の欠損) で、CO₂ 分子の欠損数は 0 個 - 70 個 (全体の 0.0 - 13.7 %) である。これらの計算結果を図 6-20 にまとめる。図中の曲線は(5-13)を用いて実験結果を再現可能だと想定される膜内分子拡散係数であり、実線が最大値を点線が最小値をそれぞれ示している。すなわち、これらの曲線内における H₂O および CO₂ の拡散係数が、膜の成長を予測可能な値である。この時、両分子拡散係数はおおよそ、10⁻¹³ から 10⁻¹¹ m²/s 程度の値を示している。

図 6-20 では、CO₂ 分子を系から取り除いた条件図 6-16 を Condition 1 として、さらに H₂O 分子を系から取り除いた条件図 6-17 を Condition 2 として表している。Condition 1 は系全体の H₂O 欠損率を 0.7% (系全体から H₂O を 8 個除去) で固定し、CO₂ 分子が入っていないケージを 13.7% (系全体から CO₂ を 70 個除去) まで増加させた条件であり、ひし形としてプロットしている。黒線で囲まれているプロットは、図 6-16 の各分子欠損条件における平均値を示しており、囲まれていないプロットは同じ欠損数における 10 条件すべての計算結果を示している。Condition 2 は CO₂ 欠損率を 7.8 % (系全体から CO₂ を 40 個除去) と一定にし、系全体から H₂O を 8 から 22 個まで取り除いた結果であり、三角形のプロットとして図 6-17 に示している。プロットの種類は Condition 1 と同様に、黒線で囲まれている点が図 6-17 に

おける平均値を示しており、他のプロットはそれぞれの分子欠損数で全 10 条件の計算結果である。これより、CO₂ 分子を構造が崩壊するまで取り除いた Condition 1 の条件はマクロモデルで実験結果と一致するとされている領域（実線と点線で囲まれた箇所）には到達していないことが確認された。一方で、Condition 2 の条件においては、両線で囲まれた領域まで拡散係数が上昇し、さらには実線を超過する計算条件も数回確認された。単純に取り除いた分子の数で比較すると、Condition 1 は最終的に合計 70 個程度まで分子を取り除いているのに対して、Condition 2 では分子欠損数は 62 個程度に留まっている。このため、ハイドレート膜内の分子拡散係数は、ゲスト分子である CO₂ の欠損より、ハイドレート構造の骨格である H₂O の欠損に強く依存していることが明らかとなった。

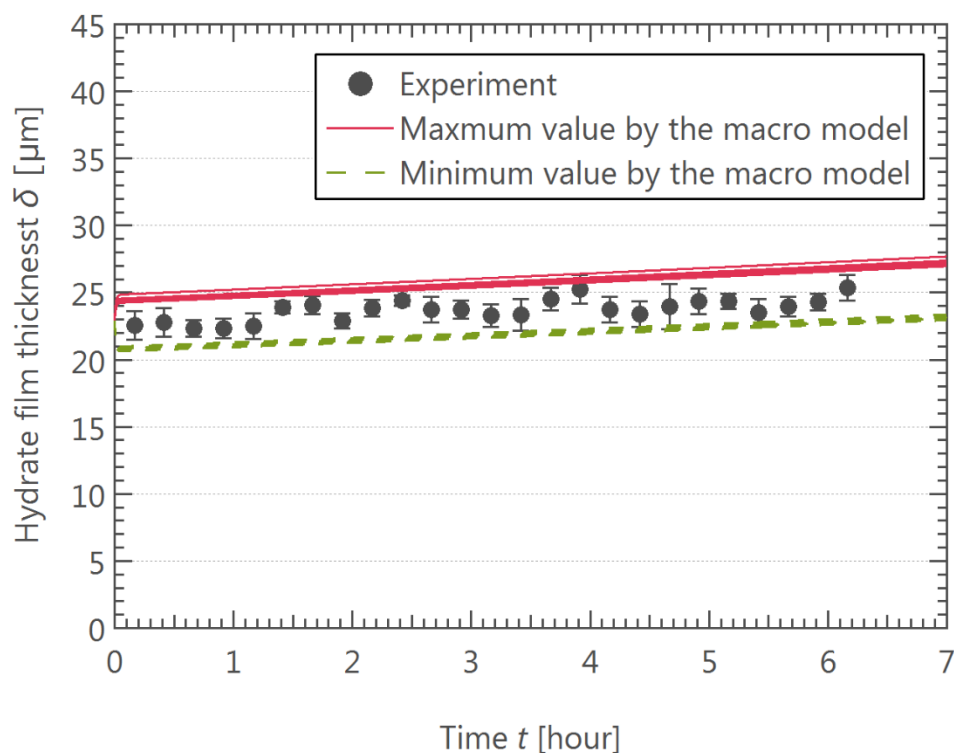


図 6-19 CO₂ハイドレート膜厚の計測結果とマクロモデルを用いた予測結果

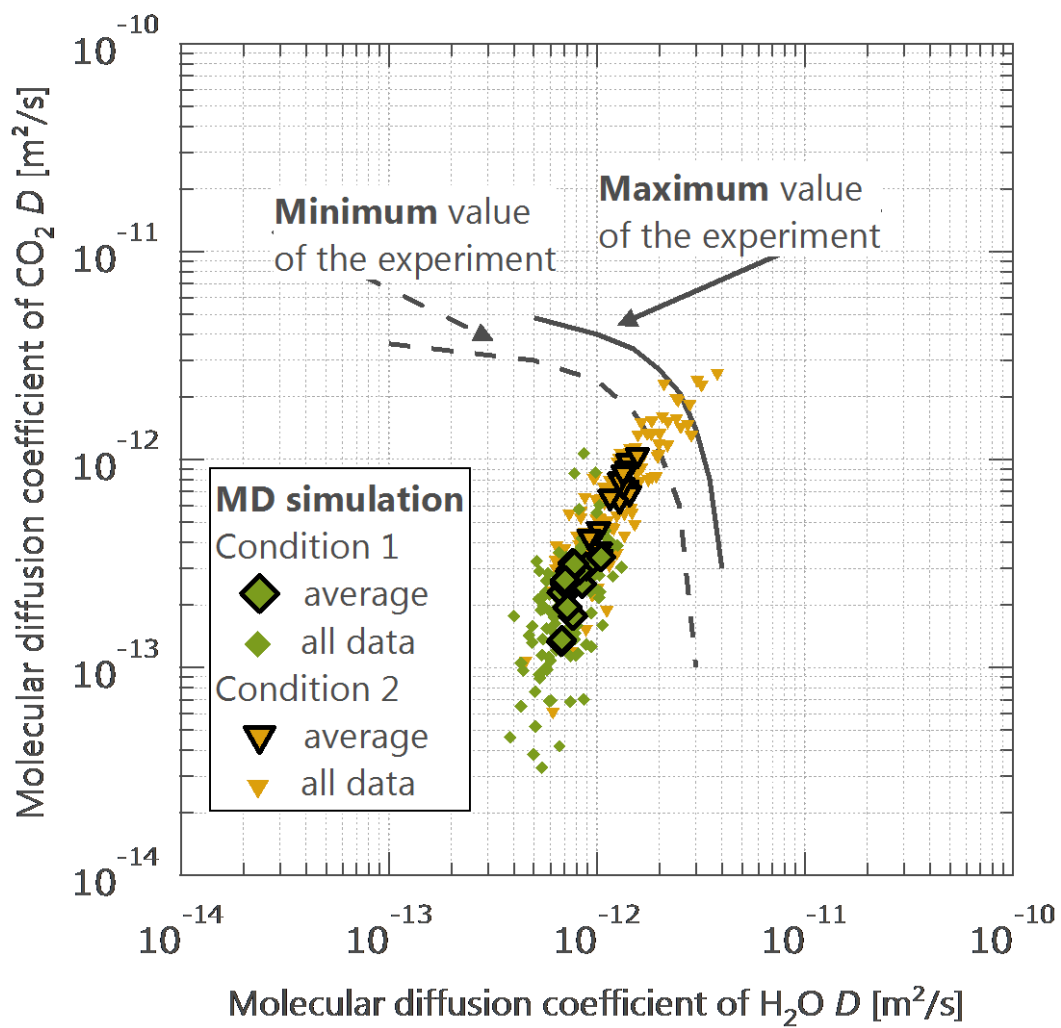


図 6-20 MD 計算によって算出した水分子と CO_2 分子の拡散係数の相関

6.5.4. 分子動力学計算により算出した分子拡散係数を用いた膜成長予測

本研究グループにより構築したハイドレート膜成長予測モデルにおいて、ハイドレート内は CO_2 分子もしくは水分子のいずれかのみが透過すると仮定してきた。しかしながら、MD 計算の結果より、 H_2O 分子と CO_2 分子の拡散係数は高々1 オーダー程度の差であり、片方の拡散係数を無視できないことが示された。これより、ハイドレート内における膜透過を修正した。

膜内においていずれの分子も透過する可能性を考慮するため、水分子が CO_2 ハイドレート膜を通過してハイドレートと CO_2 界面にて新規にハイドレート膜を生成するモデルに従い、 CO_2 分子の膜通過および膜生成速度についても考慮する。ここで、膜成長のモデル外略図を図 6-21 に示す。上記概念図に基づいて、膜を通過する CO_2 の質量流束を記述し、生成速度として算出すると以下の式(6-7)が得られる。

$$V^{f-\text{CO}_2} = \frac{\alpha_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}^H} (C_{\text{CO}_2}^{C-H} - C_{\text{CO}_2}^{W-H}) \quad (6-7)$$

ここで α_{CO_2} はハイドレート膜を通過する分子の通過率、 $\rho_{\text{CO}_2}^H$ はハイドレート膜内密度、 $C_{\text{CO}_2}^{C-H}$ は CO_2 -ハイドレート界面における CO_2 濃度、 $C_{\text{CO}_2}^{W-H}$ は水- CO_2 ハイドレート界面における CO_2 濃度である。ここで膜を通過する分子通過率 α は以下の式(6-8)で記述できる。

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{K^C} + \frac{\delta}{D^H} + \frac{1}{K^W} \quad (6-8)$$

K^C は CO_2 側における物質移動係数、 δ はハイドレート膜厚、 D^H はハイドレート膜内における分子拡散係数、 K^W は水側における物質移動係である。これら上式と既存の膜成長予測モデルに組み込むと、膜厚の時間変化は以下の式(6-9)で得られる。

$$\frac{d\delta}{dt} = V^{f-\text{H}_2\text{O}} + V^{f-\text{CO}_2} - V^d \quad (6-9)$$

$V^{f-\text{H}_2\text{O}}$ は水側から H_2O 分子がハイドレート膜を通過しハイドレート- CO_2 界面で新規に CO_2 ハイドレート膜を生成する速度、 V^d は水-ハイドレート膜界面からハイドレートが水側へ溶解する速度である。最終的に時刻 t における膜厚 δ は、時間刻み Δt を用いて以下の式(6-10)で表すことが可能となる。

$$\begin{aligned}
\delta(t + \Delta t) &= (V^{f-H_2O} + V^{f-CO_2} - V^d) \cdot \Delta t + \delta(t) \\
&= \left\{ \alpha_{H_2O} \frac{C_{H_2O}^{W-H} - C_{H_2O}^{C-H}}{\delta} + \alpha_{CO_2} \frac{C_{CO_2}^{C-H} - C_{CO_2}^{W-H}}{\delta} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{\rho_{CO_2}^H} K_{CO_2}^W (C_{CO_2}^{W-H} - C_{CO_2}^{W-\infty}(t)) \right\} \cdot \Delta t + \delta(t),
\end{aligned} \tag{6-10}$$

式中の $C_{H_2O}^{W-H}$ は水-ハイドレート界面における水の濃度、 $C_{H_2O}^{C-H}$ は CO_2 -ハイドレート界面における水の濃度、 $\rho_{CO_2}^H$ はハイドレート内における CO_2 分子の密度、 $C_{CO_2}^{W-\infty}$ はバルク水中における CO_2 濃度、そして $\delta(t)$ は時刻 t における CO_2 ハイドレート膜厚である。これまでに MD 計算をもちいて算出した H_2O と CO_2 の両分子拡散係数を上述の式(6-8)および式(6-10)のマクロモデルに組み込むことで予測することとした。

ここで、図 6-20、点線に一番近い平均値を示した条件 (CO_2 を 40 個、 H_2O を 21 個除去した条件) で得られた拡散係数を式(6-10)のマクロスケールモデルに代入し、ハイドレート膜の成長を予測した。その結果を図 6-22 に示す。両分子の拡散係数の平均値を用いて算出した膜厚を δ_{ave} 、両分子の拡散係数の最大値を用いて算出した膜厚を δ_{max} 、両分子の拡散係数の最小値を用いて算出した膜厚を δ_{min} 、として、既存研究の実験結果と比較した。実験条件は約 280 K、6 MPa の条件で 6 時間程度計測したものである。式(6-10)における時刻 $t = 0$ の膜厚 $\delta(0)$ は、膜生成を確認した後に初めて計測した値である $12.29 \mu m$ を適応した。この結果、実験結果は δ_{ave} と δ_{max} で囲われるように両者の間に位置していることが確認でき、MD 計算により算出した分子拡散係数を用いることで、計測した CO_2 ハイドレート膜厚の時系列変化を予測可能であることを示した。このとき、 H_2O は 0.7% 程度の欠損率、 CO_2 は 7.8% 程度の欠損を有する必要があることが示された。以上より、膜厚の成長を分子スケール、マクロスケール、実験の複数スケールから定量的に予測するモデルを構築した。

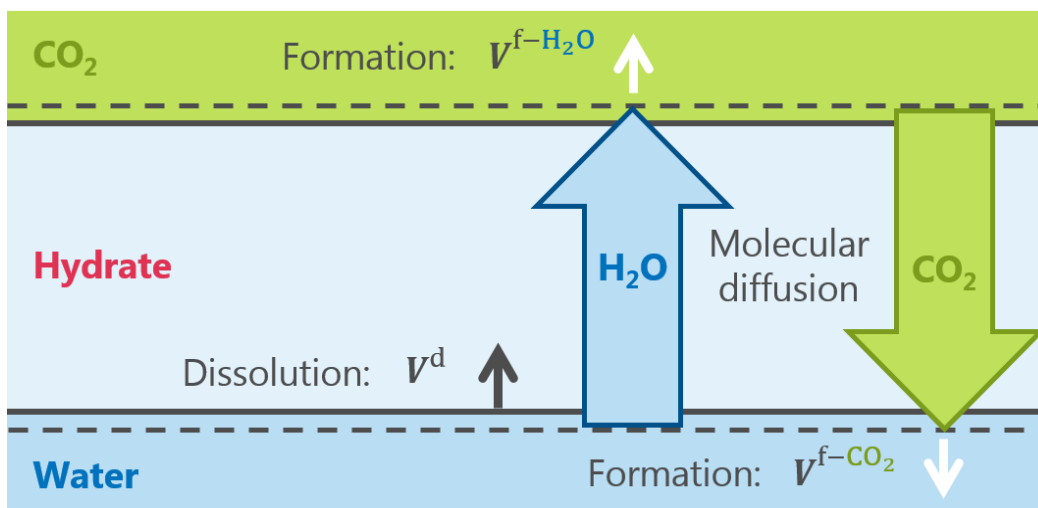


図 6-21 H₂O 分子と CO₂ 分子の両分子が
CO₂ハイドレート膜を透過する成長予測モデルの概念図

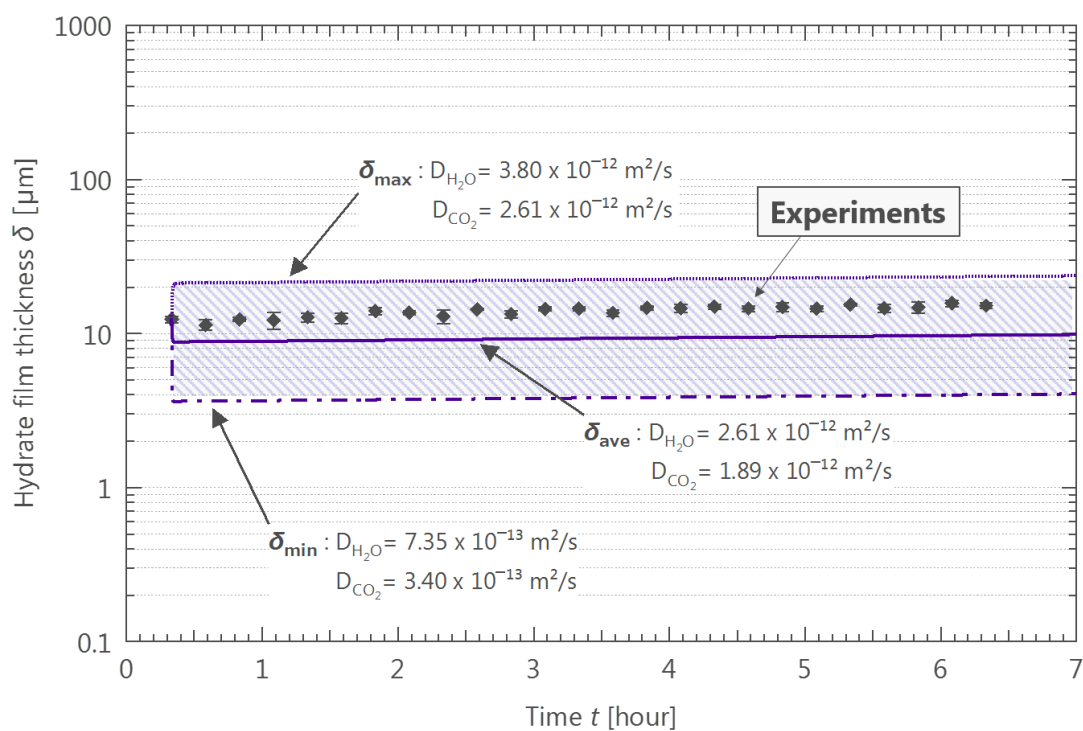


図 6-22 MD 計算で得られた H₂O 分子拡散係数と CO₂ 分子拡散係数を用いた
CO₂ハイドレート膜厚の成長予測

6.6. CO₂ ハイドレート内における分子欠損の影響

CO₂ ハイドレート内部において、Mori and Mochizuki[66]は毛細管が存在し、内部を水で満たされていることで、ゲスト分子ならびに水分子の輸送が行われるマクロスケールの欠陥を提唱している。また Davies ら[69]はメタンハイドレート内における重水素を追跡することで水分子拡散係数を算出し、非常に $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダーの値を取得した。これにより、Mori and Mochizuki らの提唱する細孔の存在を間接的に示した。

本研究の0節で行った実験においても、液体 CO₂–水界面において CO₂ ハイドレート膜が存在しているにもかかわらず CO₂ 領域が着色したことから、pH 指示薬が水側領域から CO₂ 側領域を通過した可能性を示した。

そこで本節ではハイドレート構造内において、より大規模な分子欠損を設定し、ハイドレート構造の変化ならびに、拡散係数の計測を行う。

6.6.1. CO₂ ハイドレート構造内にナノポーラスを有する条件

本論文では2種類の分子欠損を設定し。その概念図を図 6-23 に示す。まず図 6-23(a)は CO₂ ハイドレート構造に対して、計を貫通する孔を設ける構造条件である。孔の直径は 1.0 nm としており、計算体系は単位セルを $6 \times 6 \times 6$ 倍したものを使用した。次に図 6-23(b)は CO₂ ハイドレート構造内に球形状の分子欠損を設ける条件である。いずれの条件においても、理想的な CO₂ ハイドレート構造を構築した後に、指定した領域内の分子をすべて計算体系から取り除くことで分子欠損を設定した。球形状の分子欠損である図 6-23(b)の条件においては、CO₂ ハイドレートの体系を $6 \times 6 \times 6$ unit cells から $12 \times 12 \times 12$ unit cells まで拡張する。一方で分子欠損の体積についても、直径を 0.2 nm から 2.0 nm まで 0.2 nm 毎に変化させ、計算体系と分子欠損領域の両者を変化させて、各条件における分子拡散挙動について相関を取得する。MD 計算を行うための計算条件を

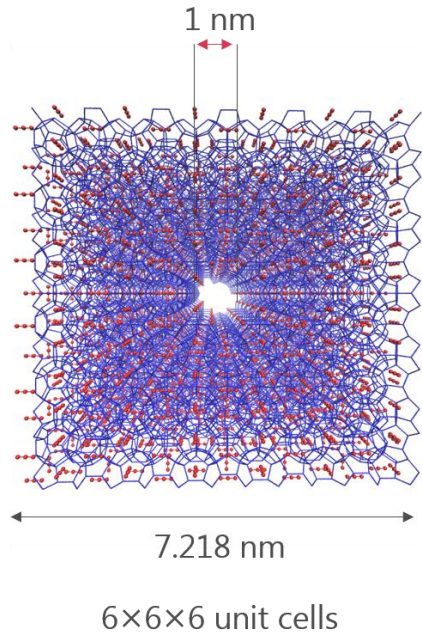
表 6-6 に示す。

6.6.2. $6 \times 6 \times 6$ unit cells における CO_2 ハイドレート構造内に分子欠損を有する計算結果

$6 \times 6 \times 6$ unit cells ないにおいて計算結果を、水分子ポテンシャル条件とアンサンブル平均条件ごとに、図 6-24 にまとめて示しており、いずれも 10 ns の計算が終了した時刻における分子構造である。孔を有する条件において、ハイドレート構造が崩壊する挙動を取得した。この結果から、ハイドレート構造においてナノスケールのホールは体系に対して大きすぎる欠損であると考えられる。

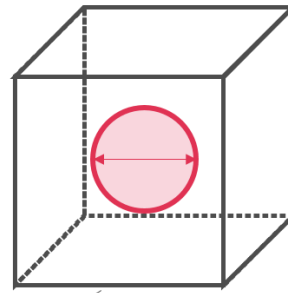
ナノホールをハイドレート構造内に設定し、直接計算を試みた結果、すべての条件で崩壊したため、構造内に分子が存在しない球形状のホールを生成し、徐々に拡大していくことで分子構造の挙動について観測する。ここで、構造内部の空孔について、以下の概略図に示す。本計算では上記と同じサイズ（単位セルの $6 \times 6 \times 6$ 倍）のハイドレート構造を使用し、空孔直径を 0.2, 0.4, 0.6 ... 2.0 と変化させた。

図 6-25 は $6 \times 6 \times 6$ 単位セル内にホールを設定する際の概略図である。ホールは、ハイドレート構造の中心に配置し、直径によって定められた領域内に存在する原子を検出する。検出した原子が構成する分子を全て計算体系であるハイドレートから取り除くことで、分子が存在しない状態のホールを形成する。本計算においてハイドレート構造 $6 \times 6 \times 6$ から $12 \times 12 \times 12$ まで拡張させる。その全ての体系において、ホールの直径をパラメータに振り、ハイドレート構造サイズとホールサイズの関係を取得する。



Spherical molecular vacancy

The diameter was changed
0.2 nm to 2.0 nm every 0.2 nm



CO₂ hydrate structure

The system size was changed
7.218 nm to 24.060 nm

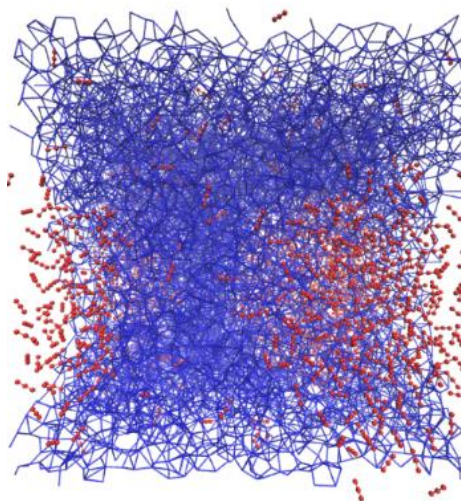
(a) Initial structural condition with nanoscale hole completely through the CO₂ hydrate structure at the $6 \times 6 \times 6$ unit cells system size. The diameter of the pore was decided as 1.0 nm.

(b) Schematic of structural condition with molecular vacancy placed at the center of the simulation system. Outside cube shape indicates the hydrate structure and inside spherical shape means the prepared molecular vacancy.

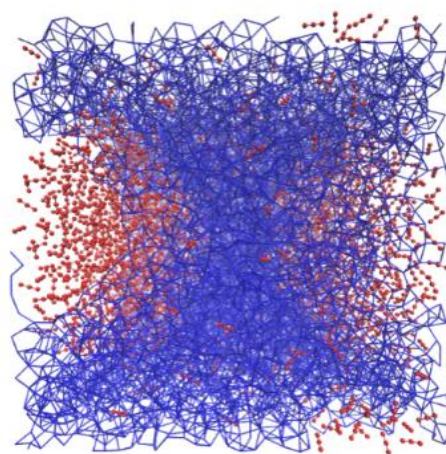
図 6-23 CO₂ハイドレート内における分子欠陥の概念図

表 6-6 分子欠損を有する CO₂ ハイドレート構造の MD 計算条件

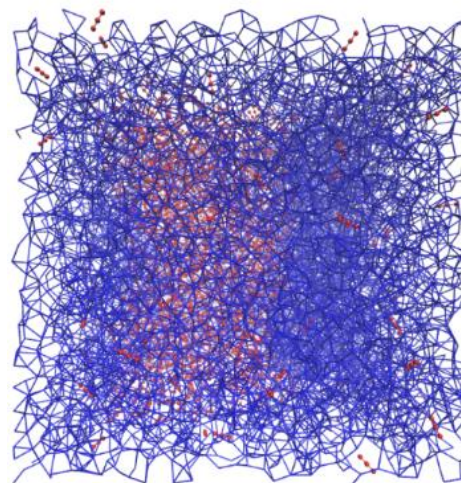
Term	Unit	Contents
Box size	nm ³	7.218 nm × 7.218 nm × 7.218 nm (6 × 6 × 6 unit cells)
H ₂ O molecule	-	9,936 at perfect condition
CO ₂ molecule	-	1,728 at perfect condition
Step size	fs	2
Simulation time	ns	10
Statistical ensemble	-	NVT, NpT
Temperature	K	280
Force field	-	OPLS-AA
Water potential	-	SPC/E, TIP4P
Structure type of hydrate	-	Structure I
Boundary condition	-	Periodic boundary condition



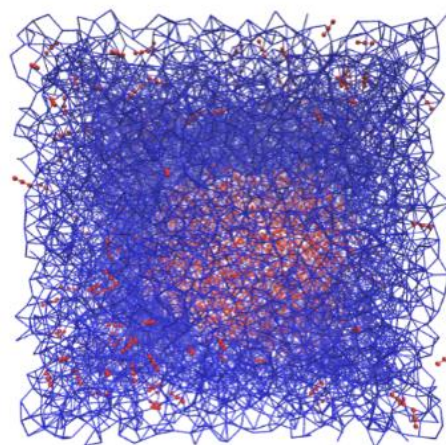
(a) SPC/E model and NpT condition



(b) SPC/E model and NVT condition



(c) TIP4P model and NpT condition



(d) TIP4P model and NVT condition

図 6-24 1.0 nm の貫通孔を有する $6 \times 6 \times 6$ 単位セル CO_2 ハイドレート構造内を用いた 10 ns 分子動力学計算終了時の CO_2 ハイドレート構造の状態

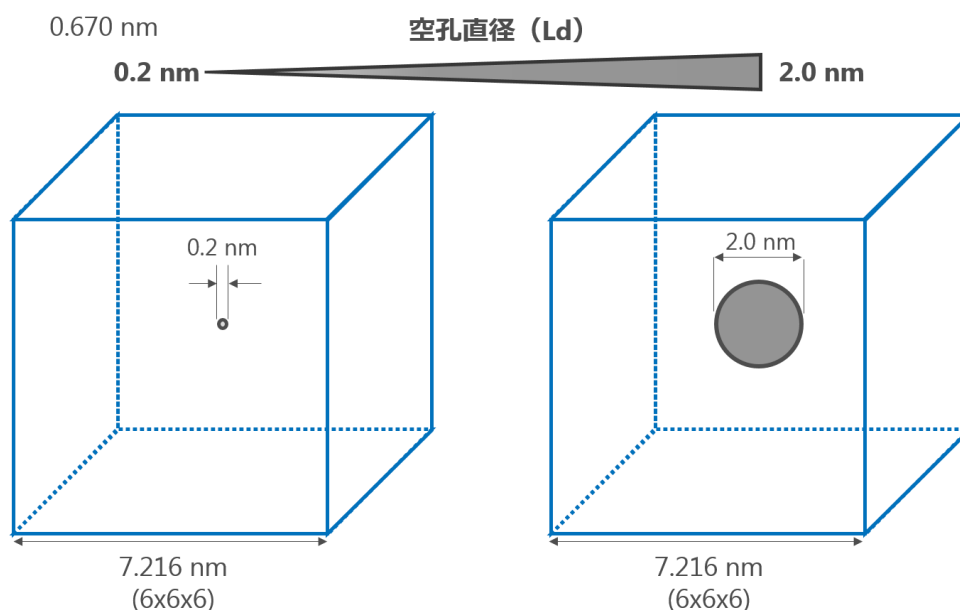


図 6-25 ハイドレート構造内における球状分子欠損の概略図

6.6.3. ナノポーラスを有する条件のハイドレート内分子挙動

図 6-26 と図 6-27 は、ハイドレート構造 $6 \times 6 \times 6$ 単位セル、水分子に SPC/E ポテンシャルを用いて、NVT アンサンブル条件を課して計算を行った結果である。この結果から、構造内に存在するホール直径の拡大に伴い、ハイドレート内分子拡散係数が増加していることを確認した。ホール直径が 0.8 nm の条件において、水分子の拡散係数と CO_2 分子の拡散係数の差が縮まり、ホール直径が 1.0 nm の時には両者の拡散係数が $10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ の値まで急上昇する結果を取得した。ここで、それぞれのホール直径の条件における分子構造を示す。ホール直径が 0.8 nm の条件においては、初期の CO_2 ハイドレートで構築されている水分子のケージが維持されており、構造が保持されていることが確認できた。一方で、直径 1.0 nm の条件では、水分子のケージが崩壊し、 CO_2 分子や水分子が局所的に集中しているように見て取れる。これより、拡散係数が上昇した結果では構造が崩壊する挙動を示すことを確認した。このことから、本計算条件においては、0.8 ~ 1.0 nm がハイドレート構造の維持と崩壊の境界であると考えられる。

図 6-26 は、 $6 \times 6 \times 6$ の計算体系において、水分子ポテンシャルについて SPC/E と TIP4P、アンサンブル平均について NVT と NpT として、合計四種類の条件で計算した結果を示す。図では、水分子ポテンシャルについて区別し、アンサンブル平均の影響を見る。この結果、SPC/E ポテンシャルで NpT アンサンブル条件では、ホール直径が 1.0 nm の条件から急激に分子拡散係数が上昇し、ホール直径が 1.2 nm の条件で構造が崩壊する挙動を確認した。このことから、本計算条件ではハイドレート構造が崩壊する境界は 1.2 ~ 1.4 nm にあると考えられる。NVT 条件において崩壊の境界が 0.8 ~ 1.0 nm であったことから、アンサンブル平均に依

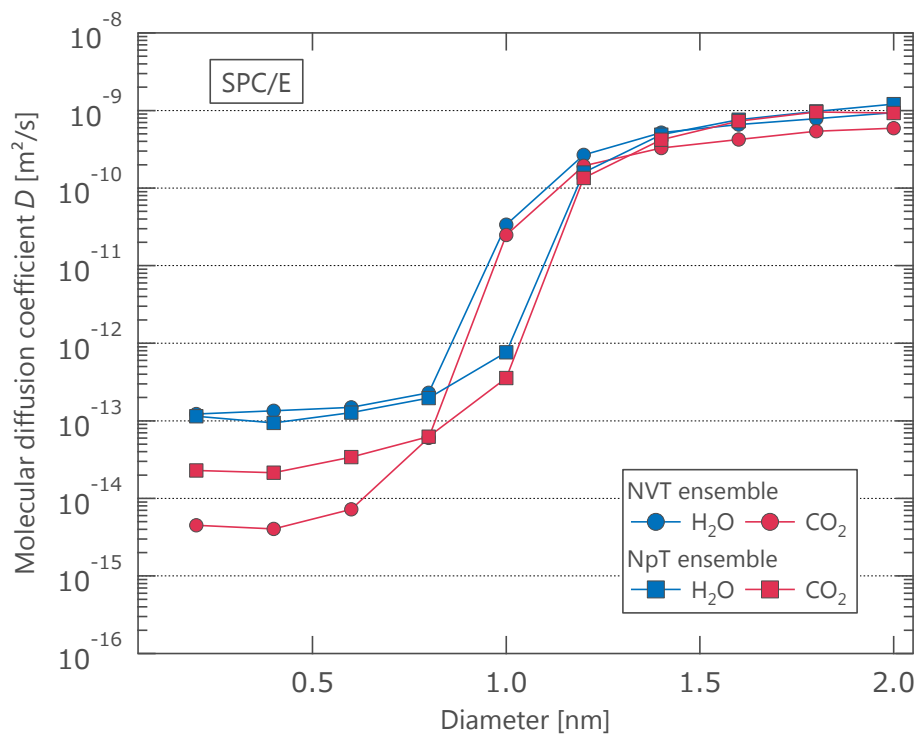
存して境界が変化することが確認された。一方で TIP4P ポテンシャルを用いて計算を行った結果を右図に示す。TIP4P 条件においては、 NpT 、 NVT 条件に依存せず、いずれもハイドレート崩壊境界が 1.2 ~ 1.4 nm 程度であることを示した。

図 6-27 は、アンサンブル平均ごとに計算結果をまとめたものである。このことから、 NVT 条件においては、ハイドレート構造が崩壊する境界条件が使用する水分子ポテンシャルに大きく依存していることが見て取れる。一方で NpT 条件においては、ハイドレート構造が崩壊する境界条件が使用する水分子ポテンシャルによって変化するものの、 NVT 条件に比べ影響が小さい結果を示した。

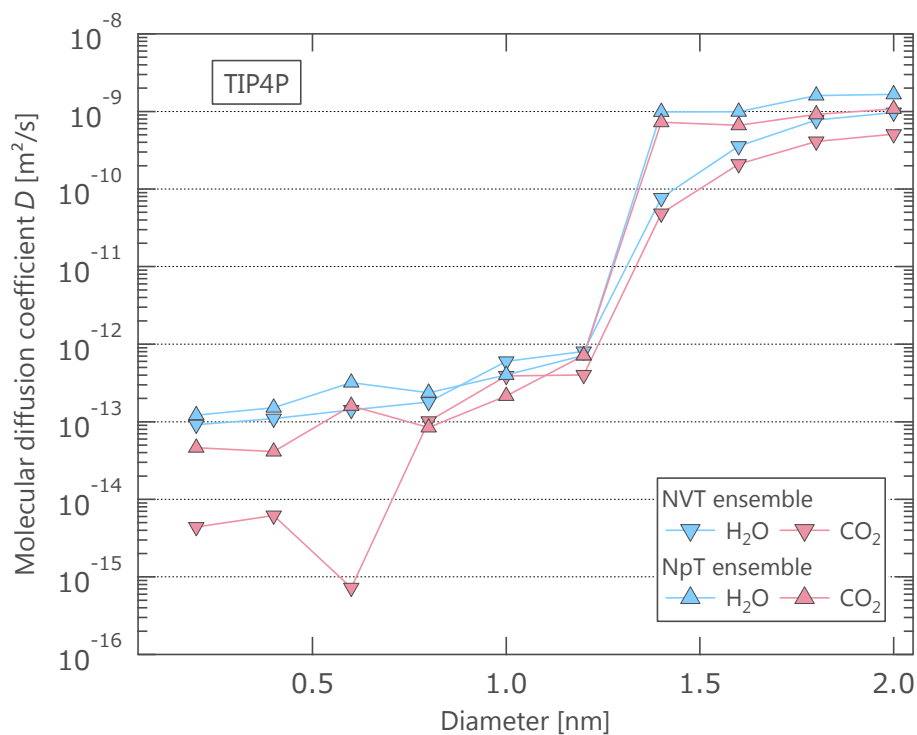
これまでハイドレート構造には $6 \times 6 \times 6$ 単位セルを用いてきた。ハイドレート構造内において存在可能なホールの限界を探るために、構造の体系拡大を行う。図 6-29 に拡張した CO_2 ハイドレートの計算体系を示し、これにより $7 \times 7 \times 7$ 単位セルから $12 \times 12 \times 12$ 単位セルの構造を用いた MD 計算が実行可能となった。

TIP4P 水分子ポテンシャルを用いて、アンサンブル平均にはポテンシャルの影響が小さい NpT 条件を利用した。図 6-30 は、分子動力学計算で得られた分子構造の変化をそれぞれの体系サイズについて示している。画像は中心 1 nm を抽出しており、時刻 0 ns において中心の分子が存在しない領域が分子欠損として設けた領域である。その結果、図 6-30(a)のについては、 H_2O 分子で構成されていたケージが崩壊し、両分子が混合しているように見て取れる。一方で他の計算体系においてはケージが計算終了時においても崩壊しておらず、維持されている状態が確認できる。ここで分子を取り除いた分子欠損の領域について着目すると、ハイドレート構造が崩壊した図 6-30(a)の条件については、初期に設定したホールの周囲からハイドレート構造が崩壊していき、最終的に MD 計算が終了する時刻においてはハイドレート構造全体が崩壊する結果を示した。他の条件においては、初期のホールが時間経過とともにホールが拡大し、維持される挙動を示した。図 6-30(d)においては、初期に設定した分子欠損を示す白い領域が時間経過とともに減少していく挙動を観測した。 CO_2 ハイドレート構造が崩壊しなかったことから、分子欠損領域が紙面方向に移動していることを示唆している。

これらの計算結果から、式(6-3)を用いて、各条件の計算終了時における CO_2 分子ならびに水分子の分子拡散係数を算出した。その結果を図 6-31 に示す。図 6-31(a)が水分子の拡散係数の変化、図 6-31(b)が CO_2 分子の拡散係数の変化である。これより、いずれの条件においても分子欠損直径が 1.0 nm までは、ホールの拡大に伴って水分子の拡散係数が徐々に増加した。 CO_2 分子については、水分子の拡散係数以上に分子欠損の影響が顕著であり、拡散係数が大幅に上昇していることが見て取れる。さらに分子の欠損領域を拡大していくと、直径が 1.2 nm 程度の条件において、水分子拡散係数について差異が生じ始め、欠損直径が 1.6 nm の条件においては、すべての分子拡散係数が $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ を超える値となった。これらの結果より、 CO_2 ハイドレート内部において、ナノスケールの分子欠損が存在可能であることが示された。

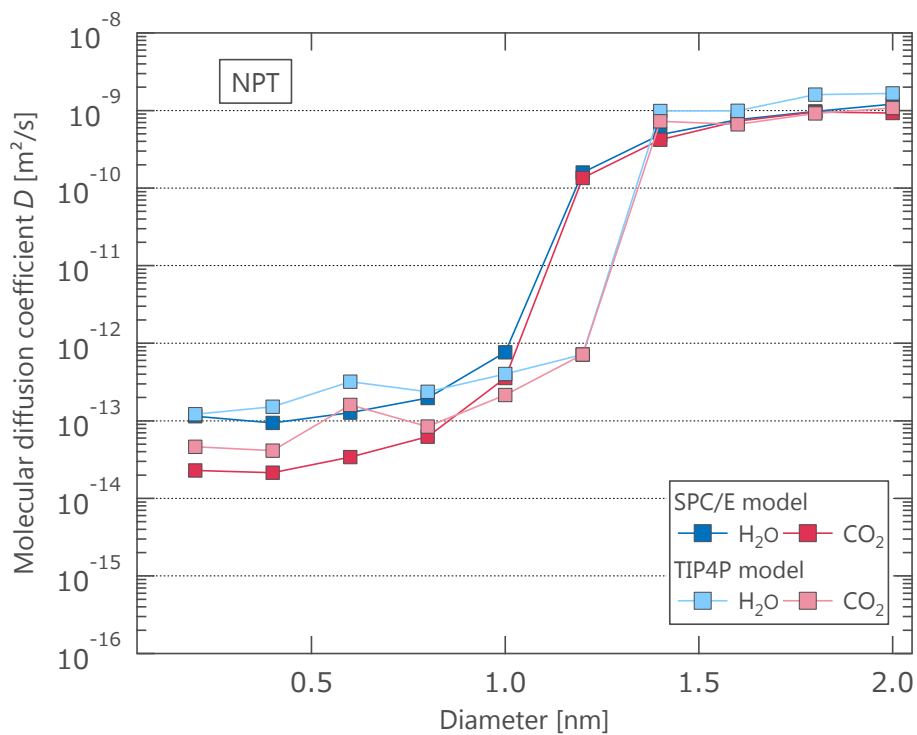


(a) SPC/E water potential

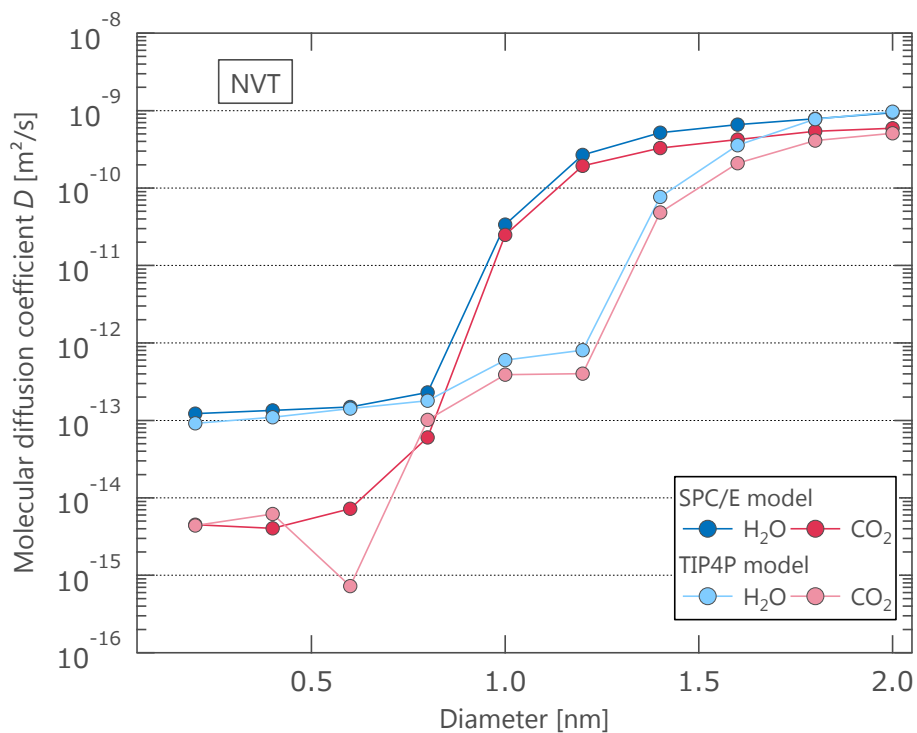


(b) TIP4P water potential

図 6-26 6×6×6 単位セル CO_2 ハイドレート構造における分子欠損と水分子ポテンシャルの関係



(a) NpT ensemble condition



(b) NVT ensemble condition

図 6-27 $6 \times 6 \times 6$ 単位セル CO_2 ハイドレート構造における分子欠損とアンサンブル平均の関係

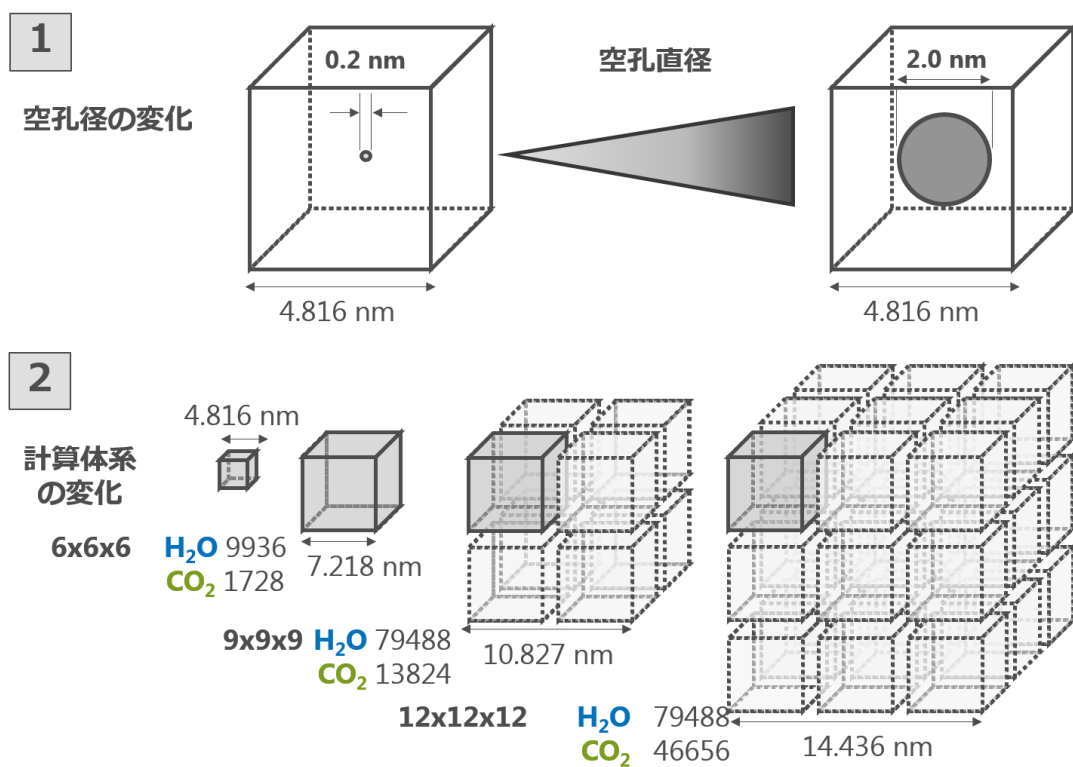


図 6-28 CO_2 ハイドレート内に設ける分子欠損領域の直径と
 CO_2 ハイドレート体系のスケール

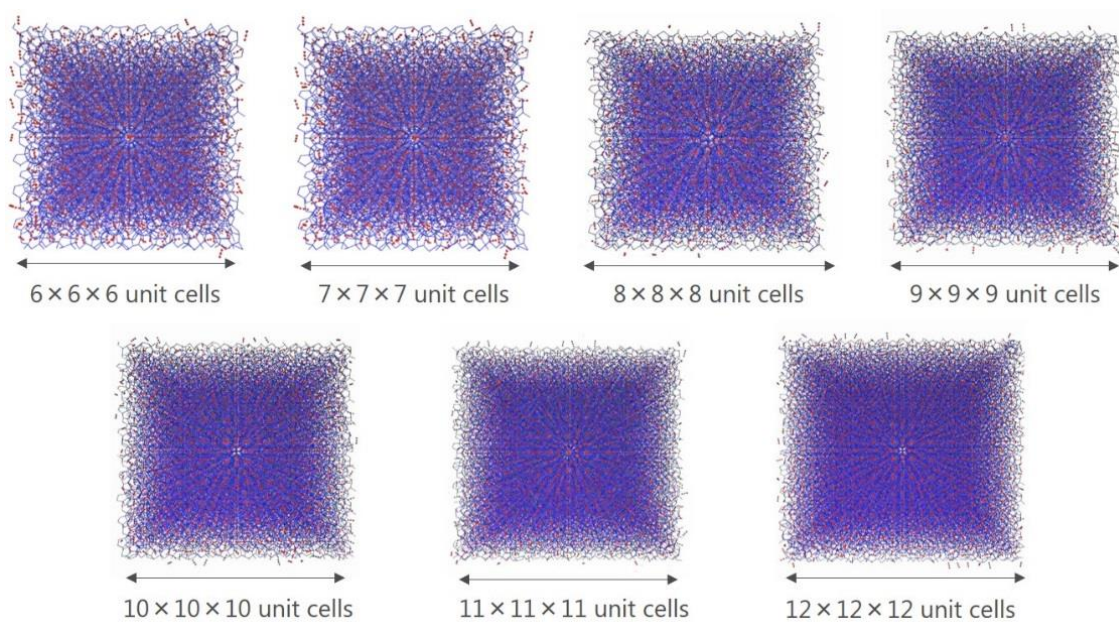


図 6-29 拡張した CO_2 ハイドレート構造の概略図

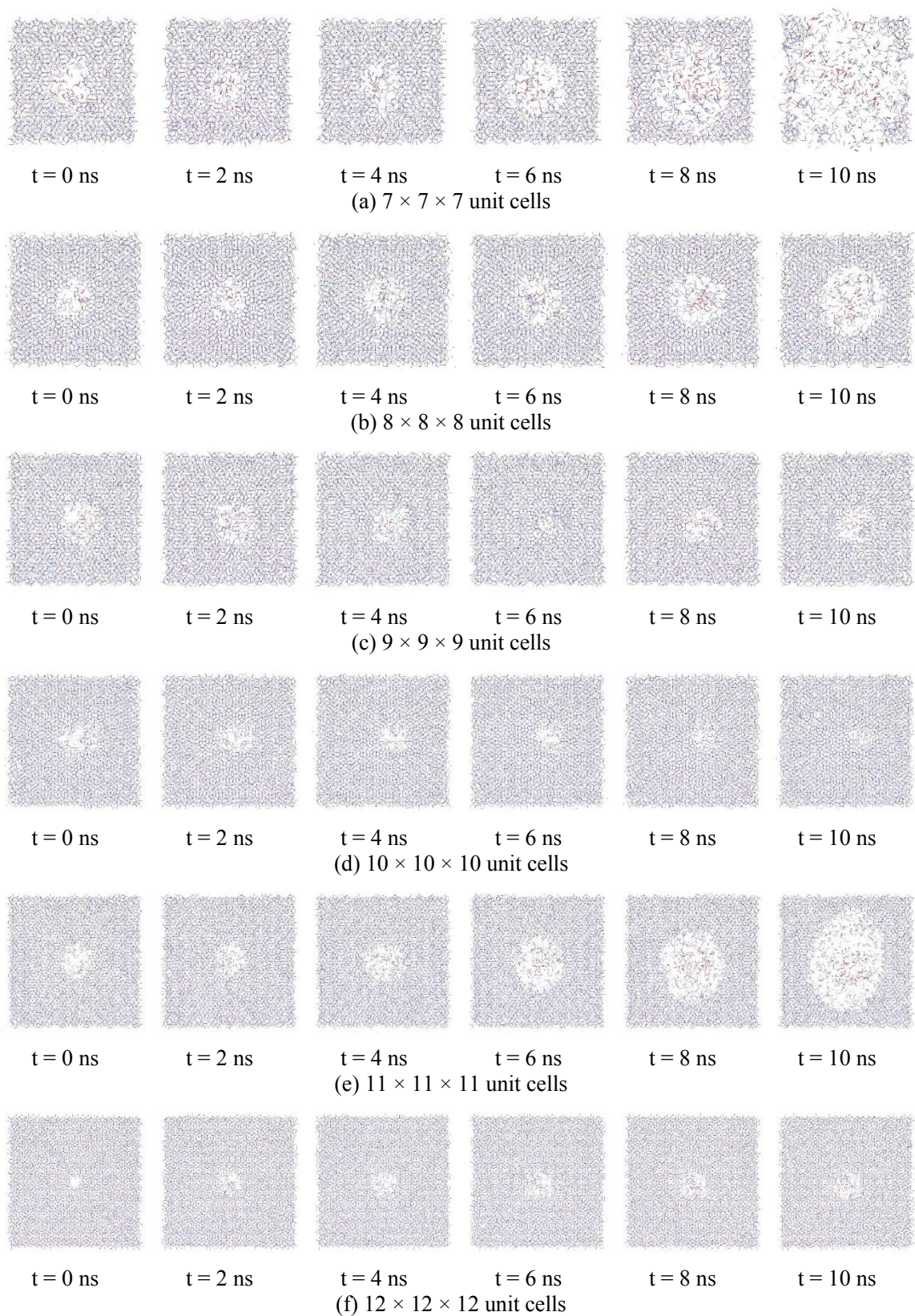
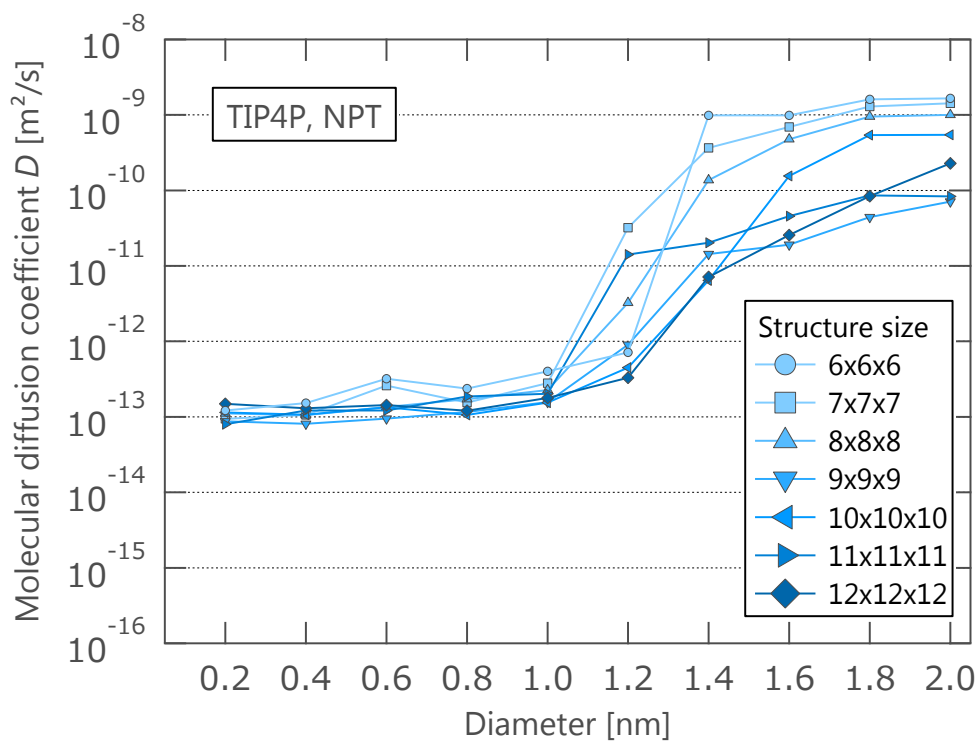
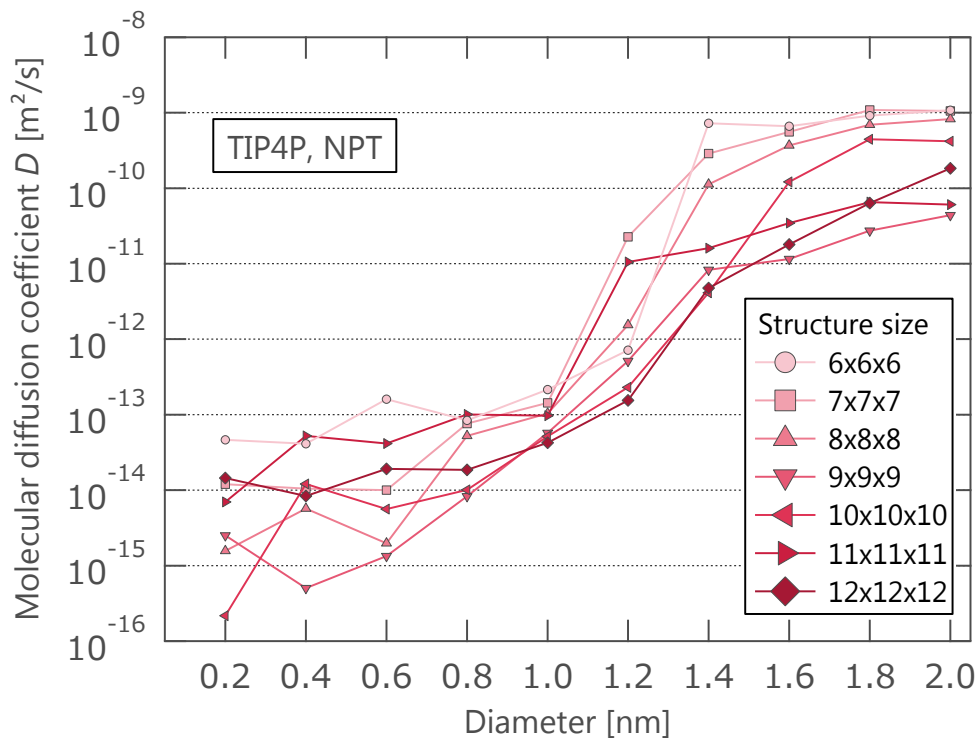


図 6-30 TIP4P, NpT 条件における分子欠損直径が 1.2 nm の球形状分子欠損を有する各 CO₂ ハイドレート構造の時間変化



(a) 水分子の分子拡散係数



(b) CO₂ 分子の分子拡散係数

図 6-31 各 CO₂ ハイドレート体系サイズと欠損領域における分子拡散係数の変化

6.6.4. ハイドレート構造の崩壊挙動とその条件

各ハイドレート構造内におけるナノホールの空隙率を算出する。MD 計算に用いるハイドレート構造の体積を $V_{\text{system size}}$ 、ハイドレート内に設定したホールの体積を V_{hole} とすると、書く計算体系における空隙率は以下の式で算出する。

$$\phi = \frac{V_{\text{molecular vacancy}}}{V_{\text{system size}}}. \quad (6-11)$$

ここで、 $V_{\text{molecular vacancy}}$ は CO_2 ハイドレート構造内に設けた分子欠損の体積であり、 $V_{\text{system size}}$ は CO_2 ハイドレート構造全体の体積である。すべての構造サイズにおける、空隙率の値とホール直径の相関を図 6-32 に示す。ここで、ハイドレート構造が崩壊せず、初期条件から維持した状態については中抜きのプロットで示す。一方で、水分子の水素結合からなるケージが崩れ、ハイドレート構造が完全に崩壊した状態は、塗りつぶしの条件にした。10ns まで MD 計算を行い、孔から崩壊が行われているものの、構造全体としてケージが残っている状態を共存状態として、黒い線で囲むプロットで示す。この結果より、分子欠損率が 0.24 % 以上の構造条件において CO_2 ハイドレート構造が崩壊し、分子欠損の直径が 1.1 nm 以上の構造条件においても崩壊することを示した。この領域を図中に赤くハイライトした。ここで、 CO_2 ハイドレート構造の単位セルは、一辺が 1.203 nm 程度の立方体であることから、本研究で利用した CO_2 ハイドレート構造のサイズにおいて、単位格子程度の分子欠損を設けるとハイドレート構造が崩壊することを示した。

先に述べた 3.5.1 項より、pH 指示薬である Methyl red の短辺が 1.0 nm 程度であり、Bromo Phenol Blue が最低でも 2.0 nm 程度の大きさであることから、マクロスケールの実験についての整合性を有している結果である。以上より、 CO_2 ハイドレート膜内においてはマクロスケールの分子欠損が生じている可能性を、実験と分子計算の両面から示した。

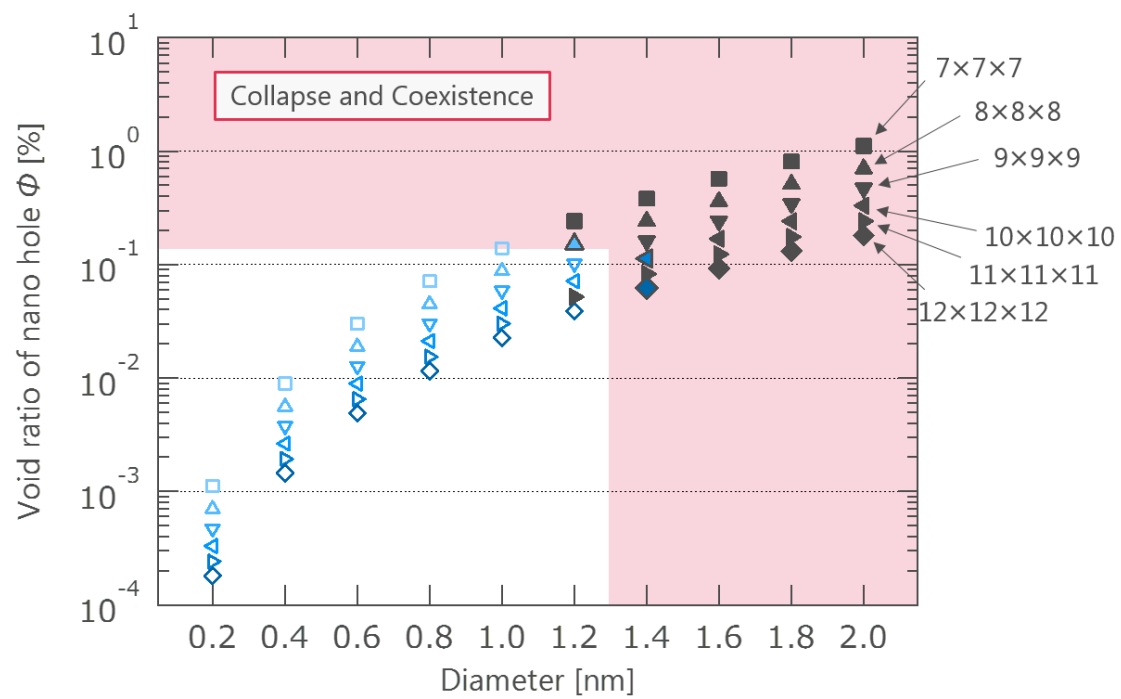


図 6-32 分子欠損直径と分子欠損率、CO₂ハイドレート構造の状態の相関

6.6.5. CO₂ハイドレート構造内における分子欠損と分子拡散係数の相関

図 6-33 は、これまでに算出した分子拡散係数をまとめて表示した図である。図内において、横軸に水分子の拡散係数、縦軸に CO₂ 分子の拡散係数を示している。図中の青い実曲線が実験により計測した膜厚をマクロモデルが予測可能な拡散係数の上限であり、点曲線が下限である。すなわち、この両曲線内に存在する分子拡散係数で、実験結果を再現可能であることを示している。

図内において、緑色のひし形が図 6-16 の条件における計算結果であり、黄色のひし形が図 6-17 の分子拡散係数である。これらは CO₂ハイドレート構造から均一に分子を取り除く分子欠陥を有する条件で分子動力学計算を実行した結果である。一方でモノクロの記号がハイドレート構造中心に局所的な分子欠陥を有している、それぞれの構造サイズおよび分子欠陥サイズの条件である。

CO₂ ハイドレート構造が崩壊する高い拡散係数の条件においては、分子欠陥の状態に依存せず、線形的に増加している傾向を示している。対照的に、ハイドレート構造が崩壊しなかった条件においては分子欠陥の状態により、拡散係数増加傾向が異なる。構造内に分子欠陥を設けた結果は、水分子拡散係数が CO₂ 分子拡散係数に比べて 1 オーダー大きく、構造内に局所的な分子欠陥を設けている条件については、欠陥条件が非常に小さい条件において、両分子拡散係数の差異が大きいことが示された。また、CO₂ ハイドレート構造について比較すると、構造内から分子を均一に取り除く条件では水分子の欠損率が 0.7 % 程度、CO₂ 分子の欠損率が 7.8 % 程度まで上昇することに対して、局所的な分子欠陥を設ける条件では水分子の欠損率が高々 0.24 % で、CO₂ 分子の欠損率が 5.3 % 程度となった。これより、ハイドレート構造内において設定する分子欠陥の種類に応じて CO₂ ハイドレートが存在可能な欠陥条件が異なり、両分子拡散係数の相関も変化することが初めて示された。

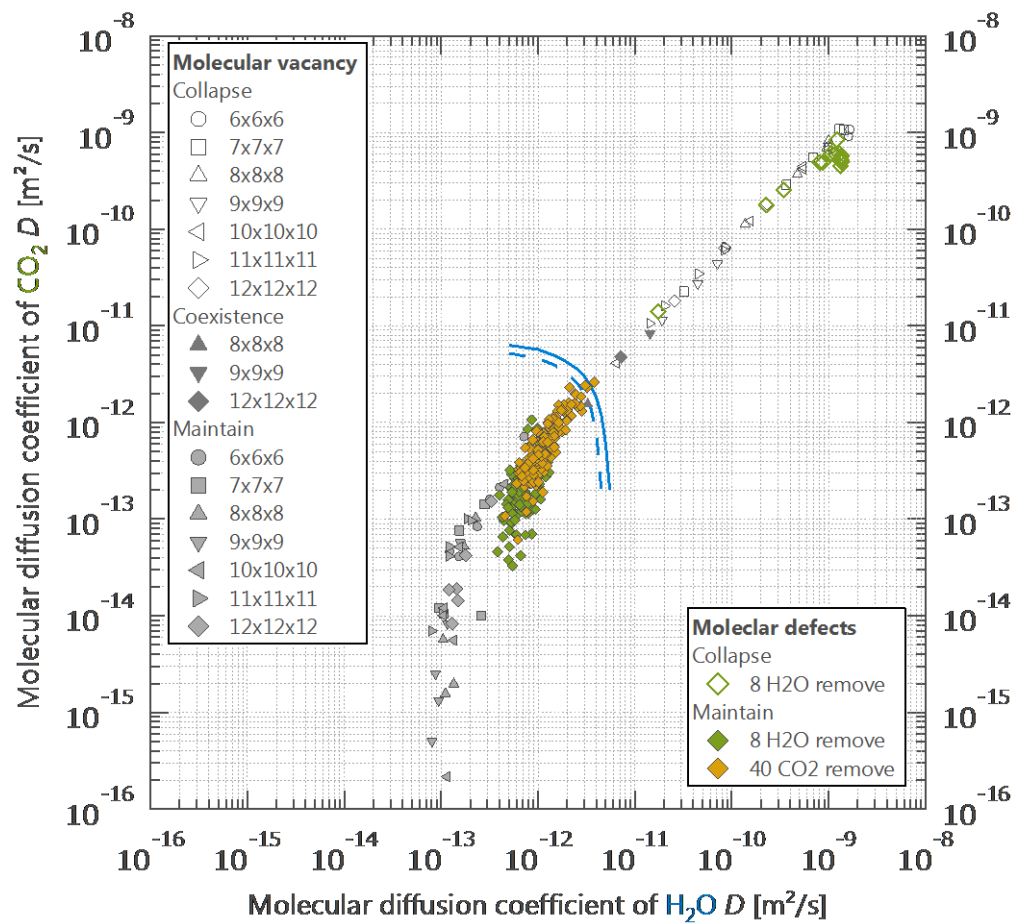


図 6-33 CO₂ハイドレート内の分子欠損と分子拡散係数の関係

6.7. 第6章のまとめ

本章では CO_2 ハイドレート膜内部における分子の拡散挙動について、分子動力学計算を導入することで、分子拡散係数として算出した。水分子ポテンシャル、およびハイドレート構造である分子欠陥、分子欠損を変化させて分子計算を行った結果、以下の知見を得た。

H_2O 分子拡散係数が CO_2 分子拡散係数を上回り、 H_2O 分子拡散係数は $10^{-13} \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲、 CO_2 分子の拡散係数は $10^{-16} \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ の範囲の値を示した。

分子の欠損が増加するにつれて両分子の拡散係数が上昇し、両者の差は 1 オーダー程度であることを示した。

CO_2 ハイドレートが崩壊しない条件における分子拡散係数は、分子欠陥条件が分子欠損条件を上回った。

分子動力学計算により取得した拡散係数を用いて、膜成長予測が可能であることを示した。

第7章 実海域を想定した CO₂ の貯留予測

これまでに構築したマクロスケールの膜生成・成長予測モデルを用いて、実際の海域における CO₂ 貯留を想定した条件における CO₂ ハイドレート膜の変化を予測する。ここで、2003 年における RITE の報告書では、深海 5182 m の深海窪地に 1GW 級の火力発電所から 1 年間で排出される CO₂、約 5,840,000 ton、を周囲流速 30 mm/s の深海流にさらされた条件で、CO₂ の溶解期間を算出した。[83] そこで本論文では、同じ条件において CO₂ ハイドレート膜が液体 CO₂–海水界面に生成した条件で、CO₂ の貯留期間を見積もる。

貯留における概念図を図 7-1 に示す。ここで海底のくぼ地において、液体 CO₂ が貯留される領域は 809 m × 809 m × 18 m として、その上部に同程度の空間を有しているとした。モデルを用いて膜厚の変化を予測する場合、流れを考慮しなければならないが、非現実的ではあるが流れがない条件についても考慮することとし、その違いを明確にする。流れがない条件において、貯留した液体 CO₂ 上部の空間がすべて飽和し、CO₂ の密度が高い領域を検討する。一方で流れが存在する条件においては、CO₂ 濃度が飽和する領域を 5,000 m 立方と非常に大きい空間と仮定して予測を行った。

まず貯留後百年までの膜厚変化予測結果を図 7-2 に示す。CO₂ ハイドレート膜内における分子の拡散係数は、実験結果を再現可能であると考えられる MD 計算による値を用いた。これより、流れがない条件においては膜厚が 200 mm 以上になる結果が得られたが、一方で流れを有する条件においては、膜厚が高々 30 mm 程度の厚さに成長する結果が得られている。これは、流れがない条件においては早い時間において液体 CO₂ 相上層で CO₂ が飽和し、CO₂ ハイドレートが溶解する速度が抑制されたためだと考えられる。一方で流れがある条件においては、CO₂ が海流によって輸送されるために CO₂ ハイドレートの溶解が継続して発生し、わずかにしか成長しなかったと考えられる。

次に十万年後までの膜厚変化予測結果を図 7-3 に示す。この結果、百年後までの予測結果と同様に、流れがない条件の膜厚がもっとも厚くなり、当初生成した μm すけーるから 1 メートルオーダーにまで到達することが予測された。また長期間予測を行った結果、百万年後までの膜厚予測とは異なり、流れの速さによって膜の成長速度がことなることが示された。このときの CO₂ ハイドレート膜厚は依然として数十 mm 程度であり、本論文で検討した時間スケールにおいては、ほぼ成長していないことが明らかとなった。

海洋を利用した CCS 技術の実現に向けて、実海域を想定した長期間スケールの膜成長予測を行い、以下の知見を得た。

CO₂ ハイドレート膜厚は流れがない条件において増加し、百年でミリメートルオーダーまで到達する。

周囲に流れがある条件では膜の成長が抑制され、百年後においては数十ミリメートルオーダーまで到達する。

十万年の長期間予測を行った結果、流れがない条件においては数メートルオーダーに到達し、流れがない条件においてはミリメートルまで到達する。

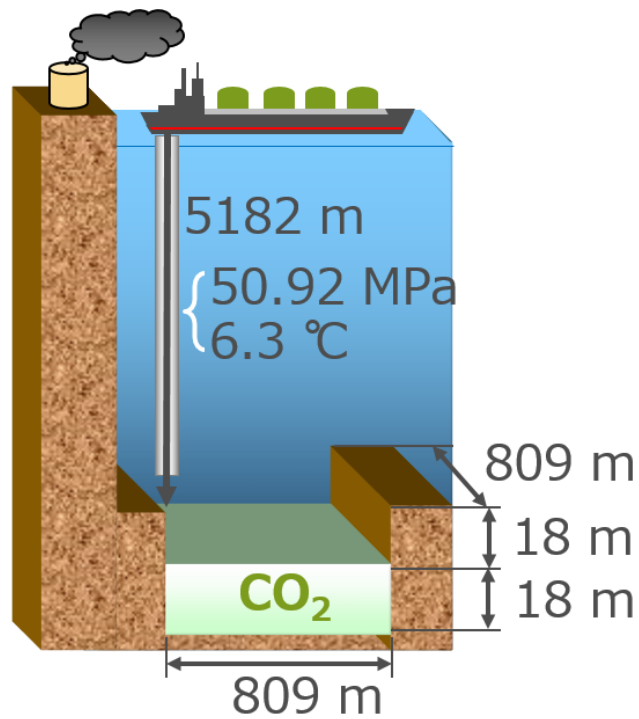


図 7-1 CO₂の貯留として想定する海洋の条件

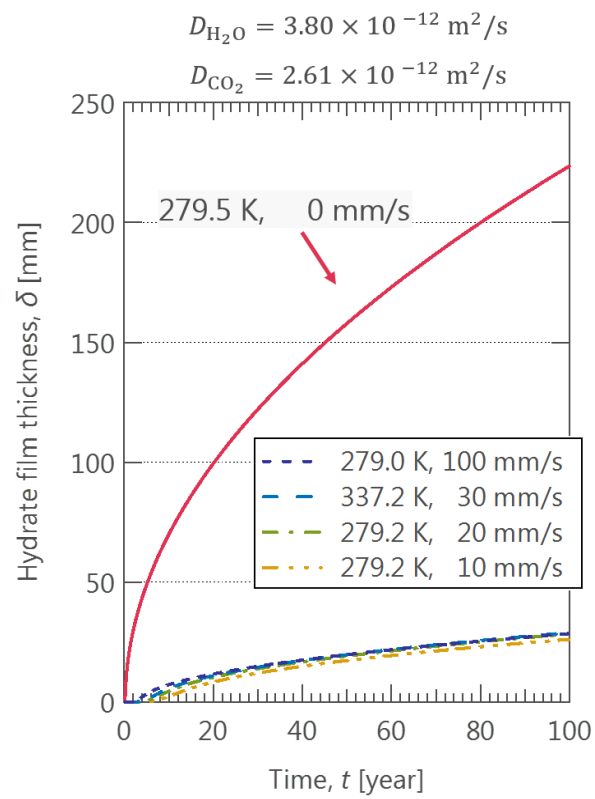


図 7-2 百年スケールの CO₂ハイドレート膜厚変化予測

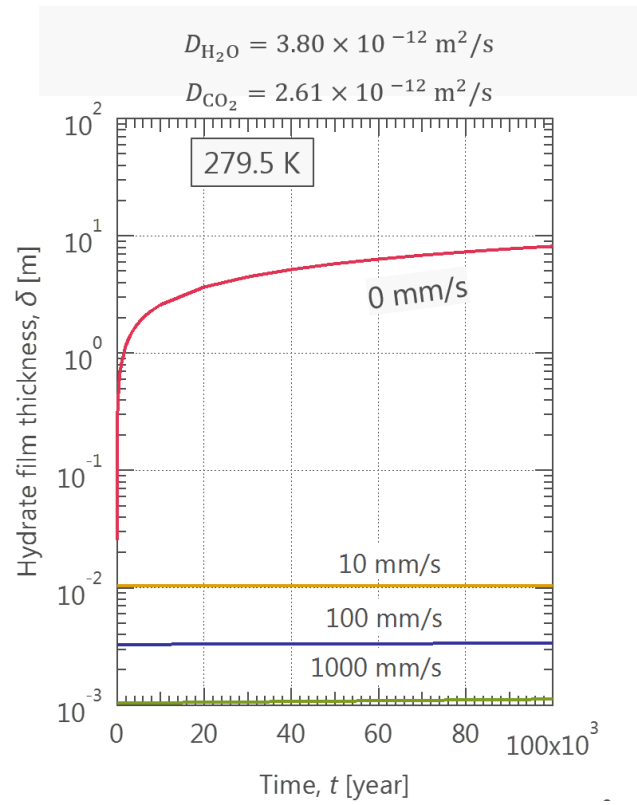


図 7-3 十万年スケールの CO_2 ハイドレート膜厚変化予測

第8章 結言

本論文により、マクロスケールの CO_2 ハイドレート膜厚計測ならびに高圧条件下における CO_2 溶解の可視化観測実験から物質輸送に基づいた予測モデル、ミクロスケールの分子シミュレーションを通じて得られたハイドレート膜の生成・成長挙動に関する知見を記す。

第2章： CO_2 ハイドレート膜厚の計測

CO_2 ハイドレート膜厚と温度・周囲流速の関係および膜厚の時間変化を明らかにすることを目的とし、以下の知見を得た。

- ✓ CO_2 ハイドレート膜は液体 CO_2 －水界面で核が生成し、界面全体を伝播する挙動を確認した。
- ✓ 非接触のレーザー光干渉法を用いて CO_2 ハイドレート膜厚を計測し、数十 μm オーダーの厚さを有することを確認した。
- ✓ CO_2 ハイドレートの膜厚は温度および周囲流速の増加に伴って減少した。
- ✓ 初期に生成した膜厚以降は、数時間スケールにおいてはほぼ一定の値を示した。
- ✓ 本研究において、ハイドレート膜が液体 CO_2 －水界面を被膜するまでを「生成」と定義し、液体 CO_2 －水界面でハイドレートが存在し続ける過程を「成長」と定義した。

第3章：高圧条件下における液体 CO_2 の溶解可視化観測

ハイドレートが存在する高圧条件下において、可視化装置を用いた CO_2 の溶解可視化観測を行い、溶解挙動を明らかにした。

- ✓ CO_2 溶解度および物質移動係数の時系列算出を可能とした。
- ✓ CO_2 ハイドレートの生成により、 CO_2 溶解度に変化が生じた。
- ✓ CO_2 ハイドレート膜の存在により、水相－ CO_2 相間の物質輸送が抑制された。

第4章： CO_2 ハイドレート膜の生成予測モデル

物質輸送に基づいた CO_2 ハイドレート膜生成時の膜厚予測モデルを構築することで以下の知見を得た。

- ✓ CO_2 ハイドレート生成前後に見られる特徴的な CO_2 溶解度変化と物質輸送に基づいて、 CO_2 ハイドレートの膜厚を予測するモデルを構築した。
- ✓ 実験で計測した膜厚とモデルを使用して予測した膜厚を比較した結果、予測結果が計測結果を定量的に再現した。

第5章：CO₂ハイドレート膜の成長予測モデル

物質輸送に基づいた CO₂ハイドレート膜成長過程の膜厚予測モデルを構築することで以下の知見を得た。

- ✓ CO₂ハイドレート膜について溶解と新規生成を考慮した。
- ✓ CO₂ハイドレート膜内について分子の拡散係数をパラメータとして膜厚を予測した。
その結果、膜厚を予測可能な分子拡散係数が存在することを確認した。
- ✓ ハイドレート膜内における分子拡散係数を算出しなければならないが、高圧条件における分子拡散計測は困難を極める。

第6章：分子動力学計算を用いたハイドレート膜内部分子拡散挙動の検討

分子動力学計算を用いて膜内部における各分子の分子拡散係数を明らかにすることを目的として、以下の知見を得た。

- ✓ H₂O 分子拡散係数が CO₂ 分子拡散係数を上回り、H₂O 分子拡散係数は $10^{-13} \sim 10^{-12}$ m²/s の範囲、CO₂ 分子の拡散係数は $10^{-16} \sim 10^{-12}$ m²/s の範囲の値を示した。
- ✓ 分子の欠損が増加するにつれて両分子の拡散係数が上昇し、両者の差は 1 オーダー程度であることを示した。
- ✓ CO₂ハイドレートが崩壊しない条件における分子拡散係数は、分子欠陥条件が分子欠損条件を上回った。
- ✓ 分子動力学計算により取得した拡散係数を用いて、膜成長予測が可能であることを示した。

第7章：実海域を想定した CO₂ の貯留予測

海洋を利用した CCS 技術の実現に向けて、実海域を想定した長期間スケールの膜成長予測を行い、以下の知見を得た。

- ✓ CO₂ハイドレート膜厚は流れがない条件において増加し、百年でミリメートルオーダーまで到達する。
- ✓ 周囲に流れがある条件では膜の成長が抑制され、百年後においては数十ミリメートルオーダーまで到達する。
- ✓ 十万年の長期間予測を行った結果、流れがない条件においては数メートルオーダーに到達し、流れがない条件においてはミリメートルまで到達する。

謝辞

本研究の遂行にあたり、筑波大学大学院システム情報工学研究科構造エネルギー工学専攻において、阿部豊 教授、金子暁子 准教授ご指導のもと、「CO₂ハイドレート膜の生成・成長挙動の研究」を学位論文として纏めることができました。やる気さえあれば何でも挑戦可能であり、それが故に、本筋とは異なる方向に研究を進め、自身の固定概念に拘り捉われることも多々ありました。その度に、自分の立ち位置を客観的に考えられるように、見放さず辛抱強くご指導下さりました。研究室に配属されてから 6 年間で学んだこれらの研究に対する姿勢や、耐え忍ぶ力は、今後の人生においても道標となり、少しずつでも世界に還元してゆきたいと思っております。最高の研究環境をご提供下さり、誠に有難う御座いました。心より感謝申し上げます。

本論文に記載した CO₂ハイドレート構造内部の分子拡散の計算にあたり、千葉工業大学 山本典史 准教授より、分子動力学法の基礎から大型計算機の利用まで、多岐にわたり、非常に懇切丁寧にご教授を賜りました。本研究の遂行のためにこれらのご助力は不可欠であり、深く感謝申し上げます。

さらに、本論文の審査にあたり、筑波大学 武若聡 教授、文字秀明 教授に副査をお引き受け頂き、大変貴重なご意見を賜りました。深く感謝申し上げます。

海上技術安全研究所の 山根健次 様、藤本修平 様、村上睦尚 様には、低温高压という特殊な条件に生成する CO₂ハイドレートの直接可視化実験を可能とする施設をご提供頂きました。実験方法の検討等、様々な面で専門的な知識を交えてご教授下さったお陰で、貴重な実験データの計測を行うことができました。深く感謝申し上げます。

Apptex LLC の 池昌俊 様には、実験装置の設計・製作・加工等について、多大なるご協力を頂きました。また研究生活のみならず、私生活においても、社会人としての立ち振る舞いから趣味にいたるまで、様々な分野について常に勉強をさせて頂きました。深く感謝申し上げます。

また、研究室秘書の 松本純子 様には、研究活動を遂行する上で必要な事務手続き等の面で常にご支援下さったと共に、優しさとおたたかい言葉が励みとなりました。深く感謝申し上げます。

本研究室卒業生の 上澤伸一郎 様、岩澤譲 様、堀口直樹 様には、在学時から研究内容について数多くのご助言を賜ると同時に、議論をさせて頂きました。深く感謝申し上げます。ご卒業後も再開した折に、議論を交わすと同時に、研究室ついて何うなど、その気さくで真摯な姿に常に憧れを抱いておりました。これからは先輩方に少しでも追いつける様に引き続き努力したいと思います。

研究室博士学生の後輩として共に時間を過ごした、齋藤慎平君、湯淺朋久君には、未熟ゆえに、研究活動のみならず、日頃の研究室生活においても大変な苦勞をかけました。心より感謝致します。将来、様々な場面でまた共に活動できることを楽しみにしております。

同じ CO₂ ハイドレートという研究テーマを持ち、日々議論を交わして歩んできた藤川凜太郎君には、実験から解析に至るまで、昼夜を問わず様々な面で研究に関する議論をさせて頂きました。無理難題な課題も持ち前のセンスと前に進む力で、最後には解決する能力は、今後も引き続き遺憾なく発揮して下さい。また研究室に所属する学生の皆様とは、研究の粋を越えて、議論をさせて頂きました。皆様のお陰で、大変楽しい研究生活を過ごすことができました。心より感謝致します。

最後に、これまでの大変長い学生生活を、なに不自由なく過ごせるように支えてくれた家族に、心から感謝の意を表します。常に温かく、そして優しく見守り続けてくれた家族の存在により、直面した様々な困難を乗り越えることが出来たと思っております。本当に有難う御座いました。

発表論文

学術雑誌で発表した論文

- (1) Yutaka Abe, Xiao Ma, Takehiko Yanai, Kneji Yamane, “Development of formation and growth models of CO₂ hydrate film” *AIChE J.*, Vol. 62, No.11, **2016**, pp.4078-4089

国際学会で発表した査読付き論文

- (1) Xiao Ma, Yutaka Abe, Akiko Kaneko, Kenji Yamane, “Development of Prediction Model of CO₂ Hydrate Film Thickness for CCS” *Proc. of the Twenty-third (2013) International Offshore and Polar Engineering Conference (ISOPE-2013)*, Anchorage, US, July, **2013**, 2013-PTC-0583
- (2) Xiao Ma, Yutaka Abe, Akiko Kaneko, Kenji Yamane, “Growth behavior of CO₂ hydrate film thickness and construction of the prediction model” *Proc. of International Conference on Power Engineering-13 (ICOPE-13)*, Wuhan, China, Oct, **2013**, #193
- (3) Xiao Ma, Yutaka Abe, Norifumi Yamamoto, Tetsuya Kanagawa, Akiko Kaneko, Kenji Yamane, “Development of prediction model for CO₂ hydrate film growth incorporating with molecular dynamics simulation” *Proc. of International Conference on Power Engineering-15 (ICOPE-15)*, Yokohama, Dec, **2015**, ICOPE-15-1169
- (4) Xiao Ma, Norifumi Yamamoto, Yutaka Abe, “ELUCIDATION OF MOLECULAR DIFFUSION BEHAVIOR IN A CO₂ CLATHRATE HYDRATE FILM BASED ON MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS”, *Proc. of Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC)-9*, Okinawa, Oct, **2017**, TFEC9-1012

国際学会で発表した査読無し論文

- (5) Xiao Ma, Yutaka Abe, Akiko Kaneko, Kenji Yamane, “Mass transport properties on time series variation of CO₂ hydrate film thickness”, *Energy Procedia*, Vol. 63, **2014**, pp.5925-5932
- (6) Xiao Ma, Yutaka Abe, Akiko Kaneko, Shuhei Fujimoto and Chikahisa Murakami “Study on Dissolution Process of Liquid CO₂ into Water under High Pressure Condition for CCS”, *Energy Procedia*, Vol.114, **2017**, pp.5430-5437

参考文献

- 1 気候変動に関する政府間パネル (IPCC), 第 5 次評価報告書, (2013).
- 2 環境省 2015 年度 (平成 27 年度) の温室効果ガス排出量 (確報値) について, (2017).
- 3 地球環境産業技術開発機構, 図解 CO₂ 貯留テクノロジー, 工業調査会, (2006).
- 4 気候変動に関する国際連合枠組条約京都議定書, (1997).
- 5 環境省 国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議 (COP21) 及び京都議定書第 11 回締約国会合 (COP/MOP11) の結果について.
- 6 国際エネルギー機関 (IEA), 世界のエネルギー技術展望 2015 (2015).
- 7 気候変動に関する政府間パネル (IPCC), CCS に関する特別報告書 (2005).
- 8 Haszeldine R.S. Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be? *Science*. Vol. 325, pp.1647-1652 (2000).
- 9 Koide H. and Xue Z., Carbon microbubble sequestration: A novel technology for stable underground emplacement of greenhouse gases into wide variety of saline aquifers, fractured rocks and tight reservoirs, *Energy Procedia*, Vol. 1, pp.3655-3662 (2009).
- 10 綾威雄, 太陽エネルギー, Vol.19, No.5, pp19-25 (1993).
- 11 Aya I., Yamane K., and Yamada N. Feasibility Study on the Dumping of Carbon Dioxide in Deep Sea, *Proc. of The 1st Int. Conf. on Offshore and Polar Engineering*, Vol.1, pp.427-432 (1991).
- 12 Cole K.H., Stegen G.R., and Spencer D. The capacity of the deep oceans to absorb carbon dioxide, *Energy Convers. Mgmt.*, Vol.34, No.9-11, pp.991-998 (1993).
- 13 Bergman P.E., Piemer P.E., and Wokaun A. Geological sequestration of CO₂: A status report, *Greenhouse Gas Control Technologies*, pp.167-173 (2000).
- 14 Energy Policies of IEA Countries Japan 2016 Review (2016).
- 15 経済産業省ホームページ <http://www.meti.go.jp/>
- 16 日本 CCS 調査株式会社ホームページ <http://www.japanccs.com/>
- 17 Bachu S. Sequestration of CO₂ in geological media criteria and approach for site selection in response to climate change, *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 41, pp. 953-970 (2000).

-
- 18 Takenouchi S., and Kennedy G.C. Dissociation pressures of the phase $\text{CO}_2\text{-}5\frac{3}{4}\text{ H}_2\text{O}$, *J. Geology*, Vol. 73, pp. 383-390 (1965).
 - 19 Vlahakis J.G., Chen H.S., Suwandi M.S., and Barduhn A.J. The growth rate of ice crystals: properties of carbon dioxide hydrate. A review of properties of 51 gas hydrates. Syracuse U. Research and Development Report 830, prepared for US Department of the Interior. (1972).
 - 20 Ng H.J., Robinson D.B. Equilibrium Phase Composition and Hydrating Conditions in Systems Containing Methanol, Light Hydrocarbons, Carbon Dioxide, and Hydrogen Sulfide, in Gas Processors Association Research Report 66, April (1983).
 - 21 Shindo Y., Fujioka Y., Takeuchi K., Hakuta T., and Komiyama H. Deep Sea CO_2 Sequestration, Carbon Dioxide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, (1994).
 - 22 山根健次, “深海条件下における CO_2 と CO_2 ハイドレートの溶解特性に関する実験的研究”, 筑波大学工学研究科工学博士論文, (1990).
 - 23 小宮山宏, 地球温暖化問題ハンドブック, アイピーシー, (1990).
 - 24 Sloan E.D., and Koh C. Clathrate Hydrates of Natural Gases Third Edition, CRC Press, (2007).
 - 25 Jeffrey G.A. Hydrate Inclusion Compounds, *J. Inclusion Phenomena*, Vol. 1, pp.211-222 (1984).
 - 26 Sum A.K., Burrus R.C., and Sloan E.D. Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 101, pp. 7371-7377 (1997).
 - 27 Ratcliffe C.I., and Ripmeester A.J. ^1H and ^{13}C NMR Studies on Carbon Dioxide Hydrate, *J. Phys. Chem.*, Vol. 92, pp. 1259-1263 (1986).
 - 28 Aya I., Yamane K., and Nariai H., Solubility of CO_2 and Density of CO_2 Hydrate at 30MPa, *Energy*, Vol. 22, No. 2/3, pp. 263-271 (1997).
 - 29 Ripmeester J.A., and Ratcliffe C.I. The Diverse Nature of Dodecahedral Cages in Clathrate Hydrates as Revealed by ^{129}Xe and ^{13}C NMR Spectroscopy: CO_2 as a Small-Cage Guest, *Energy Fuels*, Vol.12, pp.197-200 (1998).
 - 30 Uchida T., Takagi A., Kawabata J., Mae S. and Honda T. Raman Spectroscopic Analysis on the Growth Process of CO_2 Hydrate, *Energy Convers. Mgmt.*, (Energy Conversion and Management) Vol. 36, pp.547-550 (1995).
 - 31 Udachin K., Ratcliffe C., and Ripmeester J. Structure, composition, and thermal expansion of CO_2 hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements, *J. Phys. Chem. B*, 105, pp.4200-4204 (2001).
 - 32 Hirai S., Tabe Y., Kuwano K., Ogawa K., and Okazaki K. MRI Measurement of hydrate growth and an application to advanced CO_2 sequestration technology, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, Vol. 912, pp. 246-253 (2000).
 - 33 Tabe Y., Hirai S., and Okazaki K. Measurement of clathrate-hydrate film thickness Based on mass transport mechanism, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 33, pp. 612-616 (2000).
 - 34 Uchida T., and Kawabata J. Measurements of mechanical properties of the liquid CO_2 -water- CO_2 -hydrate system, *Energy*, Vol. 22, pp. 357-361 (1997).

-
- 35 Ohmura R., Kashiwazaki S., and Mori Y.H. Measurements of clathrate-hydrate film thickness using laser interferometry, *J. Crystal Growth*, Vol. 218, pp. 372-380, (2000).
- 36 Abe Y., Abe Y., Aya I., and Yamane K., The Optical Measurement of CO₂ Clathrate Hydrate Membrane Thickness, *J. Thermal Sci. and Tech.*, Vol. 2, No. 1, pp. 13-18, (2007).
- 37 松元佑樹, 藤原暁子, 阿部豊, 山根健次, “光干渉法による CO₂ ハイドレート膜の厚さ計測”, 第 45 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol. 1, pp. 367-368 (2008).
- 38 Kobayashi I., Ito Y., and Mori Y.H. Microscopic observation of clathrate-hydrate film formed at liquid/liquid interfaces. I .Morphology of hydrate films, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 56, pp. 4331-4338 (2001).
- 39 Ito Y., Kamakura R., Obi S., and Mori Y.H., Microscopic observation of clathrate-hydrate film formed at liquid/liquid interfaces. II. Film thickness in steady-water flow, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 58, pp. 107-114 (2003).
- 40 Taylor C.J., Miller K.T., Koh C.A., and Sloan E.D. Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 62, pp. 6524-6533 (2007).
- 41 Demurov A., Radhakrishnan R., and Trout B. L. Computations of diffusivities in ice and CO₂ clathrate hydrates via molecular dynamics and Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, No.2, pp.702-709 (2002).
- 42 Tung Y.T., Jen L., Chen Y.P., and Lin S.T. Growth of Structure I Carbon Dioxide Hydrate form Molecular Dynamics Simulation, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, pp.7504-7515 (2011).
- 43 Takeya S., Hondoh T., Uchida T. *In Situ* Observation of CO₂ Hydrate by X-Ray Diffraction. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, Vol. 912, pp.973-982 (2000).
- 44 Salamat A.N., Falenty A., Hansen T.C., Kuhs W. Guest Migration Revealed in CO₂ Clathrate Hydrates. *Energy Fuels*, Vol. 29, pp.5681-5691 (2015).
- 45 Vysniauskas A., Bishnoi P.R. A kinetic study of methane hydrate formation, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 38 pp. 1061-1072 (1983).
- 46 Parent J.S., and Bishnoi P.R. Investigations into the nucleation behavior of methane gas hydrates, *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 144, pp. 51-64 (1996).
- 47 Brewer P.G. Gas hydrates and global climate change. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, Vol. 912, pp.195-199 (2000).
- 48 Abe Y., Takagi Y., Kaneko A., and Yamane K. Hydrodynamics of liquid CO₂ with hydrate formation in packed bed, *Int. J. Heat Mass Tran.*, Vol. 65, pp.95-101 (2013).
- 49 山本敬之, 成合英樹, 阿部豊, 山根健次, 小島隆志, 綾威雄, “CO₂ 溶解水中におけるハイドレート膜の力学的特性評価”, 第 39 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, F123, 205 (2002).

-
- 50 藤川凜太郎, 馬驍, 藤本修平, 金子暁子, 阿部豊 “ハイドレート膜を伴う液体 CO₂ 溶解挙動の pH 指示薬を用いた可視化観測” 第 22 回動力・エネルギー技術シンポジウム 講演論文集 (USB), E222, (2017).
- 51 田部豊, 平井秀一郎, 岡崎健, 河村雄行, 土方邦夫, “高圧水と界面にハイドレート膜を伴う液体 CO₂ の溶解機構とその熱力学的考察”, 日本機械学会論文集 B 編, 64 巻 623 号, pp. 231-237 (1998).
- 52 Servio P., and Englezos P. Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate, *Fluid Ph. Equilibria*, Vol. 190, pp. 127-134 (2001).
- 53 Jähne B., Libner P., Fischer R., Billen T., and Plate E.J. Investigating the transfer process across the free aqueous viscous boundary layer by the controlled flux method, *Tellus*, 41B, pp. 177-195 (1989).
- 54 三木達也, 杉原裕司, 津守博通, “水表面近傍における溶存気体濃度境界層厚さのスケーリング”, 土木学会第 61 回年次学術講演会, pp. 293-294 (2006).
- 55 Hirai S., Okazaki K., Yazawa H., Ito H., Tabe Y. and Hijikata K. Measurement of CO₂ diffusion coefficient and application of LIF in pressurized water, *Energy*, Vol. 22, No. 2/3, pp. 363-367 (1997).
- 56 Wilke C.R. and Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.*, Vol. 1, Issue 2, pp. 264-270, (1955).
- 57 Tyn M.T., and Calus W.F. Estimating liquid molal volume, *Processing*, Vol. 21, No. 4, pp. 16-17 (1975).
- 58 Fujii T., and Imura H. Natural-convection heat transfer from a plate with arbitrary inclination, *Int. J. Heat Mass Tran.*, Vol. 15, No. 4, pp. 755-767 (1972).
- 59 Lighthill M.J. Contributions to the theory of heat transfer through a laminar boundary layer, *Proc. R. Soc. A202*, pp. 359-377, (1950).
- 60 日本機械学会、流体の熱物性値集 (1983).
- 61 Bird R.B., Stewart W.E., and Lightfoot E.N. Transport Phenomena, second edition, Wiley, p.676 (2002).
- 62 Mori Y.H. Clathrate hydrate formation at the interface between liquid CO₂ and water phases – A review of rival models characterizing “Hydrate films”, *Energy Convers. Mgmt.*, Vol. 39, No. 15, pp. 1537-1557 (1998).
- 63 Sugaya M., and Mori Y.H. Behavior of clathrate hydrate formation the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 51, No. 13, pp. 3505-3517 (1996).
- 64 Hirai S., Okazaki K., Araki N., Yazawa H., Ito H., and Hijikata K., Transport Phenomena of Liquid CO₂ in Pressurized Water Flow with Clathrate-Hydrate at the Interface, *Energy Conv. Mgmt.*, Vol. 37, pp. 1073-1078 (1996).
- 65 山根健次, “深海条件下における CO₂ と CO₂ ハイドレートの溶解特性に関する実験的研究”, 筑波大学工学研究科工学博士論文, (1999).

-
- 66 Mori Y.H., and Mochizuki T. Mass transport across clathrate hydrate films – a capillary permeation model, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 52, No. 20, pp. 3613-3616 (1997).
- 67 箭内健彦, 阿部豊, 金子暁子, 山根健次, “CO₂ ハイドレート膜厚に及ぼす流れ場の影響”, 日本機械学会論文集(B 編), 78 巻, 787 号, pp.495-499 (2012-3)
- 68 Liang S., Kusalik P.G. The Mobility of Water Molecules through Gas Hydrates. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 113, pp.1870-1876 (2011).
- 69 Davies S.R., Sloan E.D., Sum A.K., Koh C.A. In Situ Studies of the Mass Transfer Mechanism across a Methane Hydrate Film Using High-Resolution Confocal Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, pp.1173-1180 (2010).
- 70 Peters B., Zimmermann N.E.R., Beckham G.T., Tester J.W., and Trout B.L. Path Sampling Calculation of Methane Diffusivity in Natural Gas Hydrates from a Water-Vacancy Assisted Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 130, pp.17342-17350 (2008).
- 71 <http://www.gromacs.org>
- 72 Berendsen H. J. C., Grigera J.R., and Straatsma T. P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.*, Vol. 9, pp.6269–6271 (1987).
- 73 Henning R.W., Schultz A.J., Thieu V., and Halpern Y. Neutron Diffraction Studies of CO₂ Clathrate Hydrate: Formation from Deuterated Ice, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 104, pp.5066-5071 (2000).
- 74 Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., and Hermans J. INTERACTION MODELS FOR WATER IN RELATION TO PROTEIN HYDRATION, in B. Pullman (ed.), *Intermolecular Forces*, pp.331-342 (1981).
- 75 Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., and Klein M.L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, pp.926-935 (1983).
- 76 Jorgensen W.L., and Madura J.D. Temperature and size dependence for monte carlo simulations of TIP4P water, *Molecular Physics*, Vol. 56, 1381-1392 (1985).
- 77 Vega C., Sanz E., and Abascal J.L.F. The melting temperature of the most common models of water, *J. Chem. Phys.*, Vol. 122, 144507 (2005).
- 78 Mills R. Self-Diffusion in Normal and Heavy Water in the Range 1 45 °C. *J. Phys. Chem.*, Vol. 77, pp.685-688 (1973).
- 79 Bussi G., Donadio D., Parrinello M. Canonical Sampling through Velocity Rescaling, *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, 014101 (2007).
- 80 Hess B. P-LINCS: A Parallel Linear Constraint Solver for Molecular Simulation. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 4, pp.116–122 (2008).
- 81 Jorgensen W.L., Maxwell D.S., and Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, pp.11225–11236 (1996).

-
- 82 Kaminski G.A., Friesner R.A., Tirado-Rives J., and Jorgensen W.L. Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA Force Field for Proteins via Comparison with Accurate Quantum Chemical Calculations on Peptides. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, pp.6474–6487 (2001).
- 83 Advances in Ocean Chemistry with ROVs, *U.S. Natl. Acad. Sci.*, Ocean Studies Broad, San Francisco, USA, June 25 (2003).