

第2章 深海条件下のCO₂溶解実験

2. 1 緒論

深海底貯留等のCO₂海洋処理法を検討する上で重要な高圧下海水中でのCO₂ハイドレートの研究は、3,000m級の深海環境を模擬するための設備が不可欠であるため、研究も少なく、未知の問題が多く残されていた。そこで、深海3,000m級の圧力、温度、流れを制御できる回流水槽を開発し、ハイドレートの生成と生成後の状態や海水の化学的变化等の諸特性について研究した。本章ではCO₂海洋処理の実現性検討にとって必須の深海条件下でのCO₂及びCO₂ハイドレートの溶解速度や溶解度を明らかにするために行った実験結果について述べる。

研究開始当初、前章で引用した研究者らと同様、CO₂-水界面に現れるCO₂ハイドレート膜に対し、ハイドレートが結晶構造を持った固体であることから、ハイドレート生成条件が維持されていれば、時間の経過とともに厚み方向にも成長するか、少なくとも金属の酸化皮膜のように内部の液体CO₂の溶解を阻止する働きがあるものと期待していた（膜抵抗説）。しかし、ハイドレート膜で被われたCO₂液泡も徐々に溶解し、溶解速度はハイドレート膜で被われていない場合よりも最大の開きがある場合でも1/3程度であること、この溶解速度の温度依存性が温度の低下とともに減少すること、等が実験から明らかとなった。さらに、溶解度の測定実験からハイドレート共存溶解度の温度依存性が溶解速度の場合に酷似していることが分かった。その後、このハイドレート共存溶解度を使えば、拡散律則だけで溶解速度を導くことができ、液泡溶解中の挙動（膜が常にピン張っている、溶解終了後も膜の痕跡や残留物が残らない等）を矛盾なく説明できることが明らかになった。

2. 2 深海模擬実験装置

2. 2. 1 液体溶解法用深海模擬装置の要件と設計製作

CO₂液体溶解法の適用海域の深度は、前章で述べたように、450~520m以深、2千数百m以浅である。従って、実験装置の耐圧は少なくとも5MPa以上となる。このような、高圧装置の設計にあたって重要な仕様は、設計圧力と容積である。圧力については、実験の容易さと溶解法が実現した場合の経済性を考慮し、7MPaとした。また、容積は、実海域における放出CO₂液泡径が数mmと予測されることから、0.004m³(4ℓ)程度とした。

図12は、そのような考えの基に製作した「CO₂亜深海注入模擬実験装置」（以降、「低圧実験装置」と呼ぶ）の概略を示している。本装置は、内径49.5mm、高さ約2m、内容積3.8ℓの鋳鋼製垂直管を中心に構成されている。特徴は、

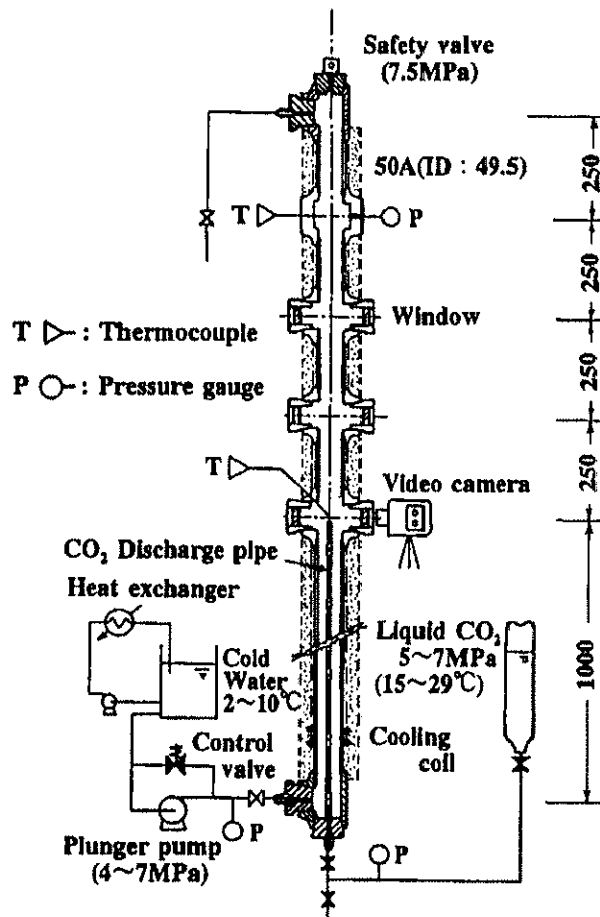


図 12 CO₂ 垂深海注入模擬実験装置 [低圧実験装置]

CO₂ 注入のために、臨界圧力が 7.38MPa であることを利用した自己加圧方式を採用した点にある。即ち、逆さにした CO₂ ボンベの気体部を暖めて、5~7MPa の容器内へ液体 CO₂ を飽和圧力で注入する。CO₂ の注入量は垂直管直下のバルブで調節される。注入 CO₂ の温度は、内径約 10mm、長さ 1 m のアルミ製助走パイプを通過する間の熱交換により冷却され、容器内の水(または海水)と同程度となる。一方、水はプランジャーポンプにより、吐出圧 4~7MPa の所定圧で供給される。垂直管内の水を垂深海の温度場とするため、注入水は、プランジャーポンプに入る前に、熱交換器により 2~10°C に温度制御されるとともに、垂直管からの熱の侵入を補償するため、垂直管の回りを冷媒流量が調節可能な冷却コイルで巻き、さらにその外側を断熱材で遮熱している。垂直管内の流れ場設定も、このプランジャーポンプからの供給に

より行った。

注入された CO₂ 液泡の挙動などをビデオまたは目視観察するために、垂直管の3カ所にそれぞれ一対(透過光による観察を可能とするため)の計6個の耐圧窓可視部が設けられている。

その他、図中のPとTで示される点で、それぞれ圧力と温度を計測した。

なお、水は水道水をイオン交換した簡易蒸留水を使用した。清水との違いを確認するため、若狭湾の表層海水を使用した実験も行った。

2. 2. 2 深海貯留用深海模擬装置の要件と設計製作

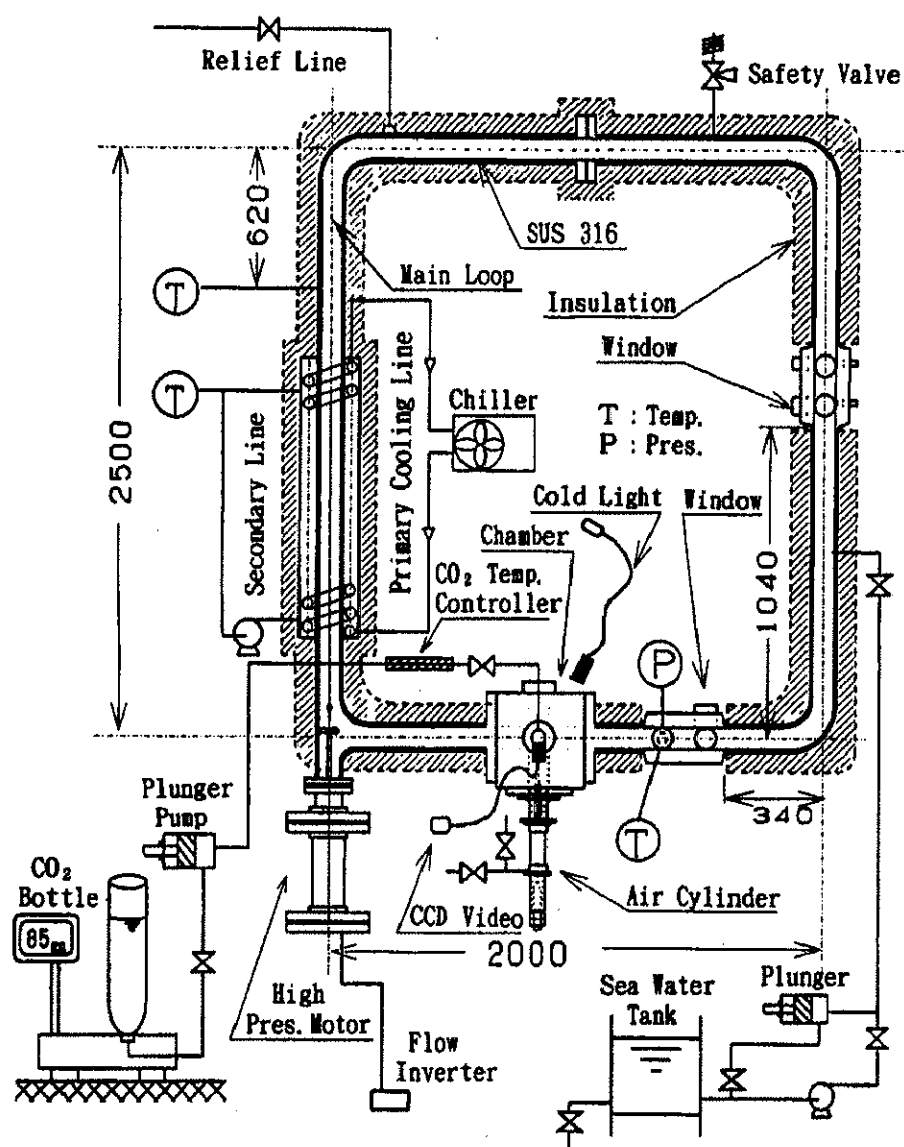


図 13 CO₂ 深海貯留模擬実験装置[高压回流水槽]

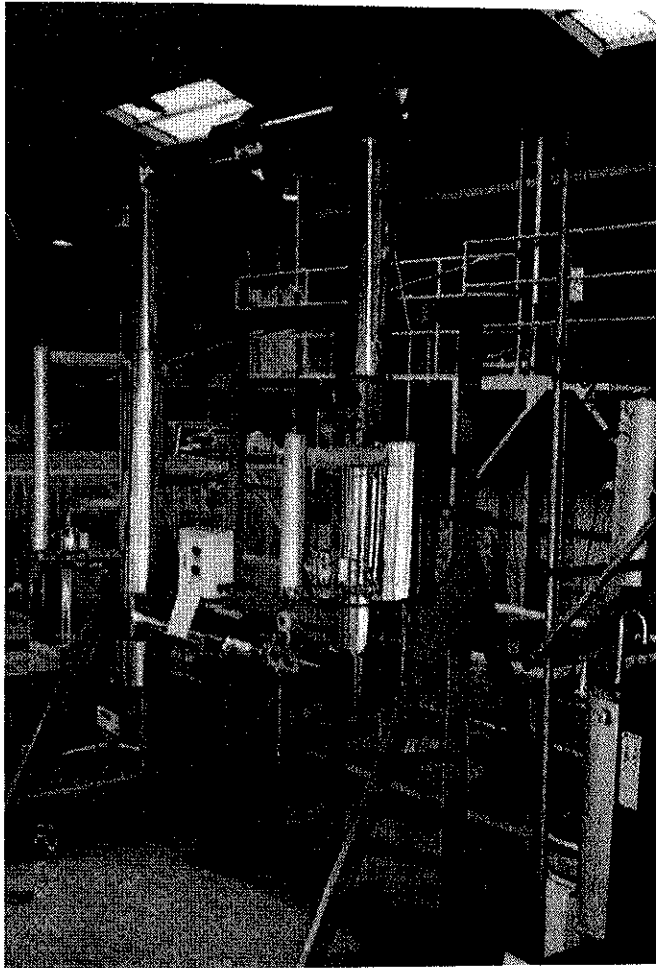


写真 1 CO₂ 深海貯留模擬実験装置

図 1 3 及び写真 1 に「CO₂ 深海貯留模擬実験装置」(以降、「高圧回流水槽」と呼ぶ)を示す。本装置の使用圧力は、深海温度条件下の CO₂ と海水が同密度となる 2650~2750m より若干深い 3000m に対応する、30MPa とした。また、容積については、注入 CO₂ による CO₂ 濃度の変化をできるだけ低く抑えることを考慮して、低圧実験装置の約 8 倍程度とした。

図から分かるように、本装置の最大の特徴は、深海流を模擬するため、ループ型とするとともに循環(回流)装置を付加した点である。材料としては、高濃度 CO₂ 溶解水が強い酸性を呈することを考慮し、耐海水性ばかりでなく、耐酸性にも優れたステンレス鋼である SUS316 を使用した。

左側鉛直部外面に不凍液(エチレングリコール水溶液)を満たした冷却部が設けられ、その内部には、冷却器に直結した冷却コイルが挿入されている。回流水槽内温度は、不凍液温度をファジー制御することにより 0~20℃ の範囲で±0.2℃ の精度で制御できる。

30MPa という圧力は CO₂ の臨界圧(7.38MPa)より相当高いため、低圧実験装置で採用したような CO₂ の飽和圧を利用した自己注入方式がとれない。そこで、CO₂ ポンペからの液体 CO₂ を、定格吐出圧 50MPa、定格流量 10 ℓ/h のプランジャーポンプで注入する方式を採っている。注入 CO₂ の温度は、ハイドレートの生成に与える影響が大きいため、不凍液で満たされた冷却部を通過させることにより制御される。

当初、注水、加圧及び CO₂ 注入を、バルブの切り換えにより、一つのプランジャーポンプで行うことを試みたが、バルブ操作の工夫に関わらず、注入管内残留水と注入 CO₂ との接触による、ハイドレート生成による閉塞を経験した。このことを避けるため、満水までの注水は通常の低圧渦巻きポンプで行い、所定圧までの加圧は、CO₂ 注入用とは別系統の低流量プランジャーポンプで行うよう改善した。

循環流速は、20mm/s 以下の低流速の場合、溶解 CO₂ 濃度や温度の非均一性に起因した自然循環力の影響が無視できないため、水中を浮遊する微細なごみの運動を観察し、その都度ストップウォッチを使って流速を測定した。20mm/s 以上では、予め求めておいたプロペラ駆動モーターの回転数と流速との関係から求めた。

下方水平部と鉛直部の 2 点における温度計測は、本研究では現象速度が遅く、応答性より精度が優先されるため、測温抵抗体(さや径 3.2mm)により行った。圧力は下方観察部に設けられた高圧圧力計(50MPa 用)をモニターと計測に使用した。これらのデータはパソコンに収録される。

現象観察窓は、図 1-3 に示されるように、下方水平部と右側鉛直部に設けられ、いずれも透過光或いは間接光による観察が可能なように、3 方向に設けられている。通常の照明用光源では、発熱が大きく、本実験のような低温実験では障害となる。そこで、フィルターにより熱線成分を除いた光をファイバーで導く冷光源照明を利用した。実験担当者の安全を確保するため、目視が必要な立体的観察や細部の状態の視認、以外の映像計測は CCD 小型ビデオカメラを通して行った。なお、実験装置に対する安全設備としては、安全弁とリリーフ弁が設けられている。

高圧回流循環装置部(高圧回流源)の設計製作にあたっては、プロペラ駆動機構の高圧シールが困難であることから、回流部と同圧の完全フッ素化炭素液に電気モーター(3 相 1 馬力)の界磁部を浸け、非磁性体のステンレス鋼越しに回転磁界をロータに伝える等の工夫を施している。呼び径 80、スケジュール 160 の SUS316 管の両端にフランジ加工を施し、ステンレス円筒薄膜を介して回転用磁界を内部のロータに作用させる構造によって、回転磁界発生部を漏水から守り、電気絶縁構造を保持している。圧力バランスと、電気

絶縁液を兼ねる液体として完全フッ素化炭素液を選定した理由は、同液の密度が 2g/cm^3 近くあり、万一、ステンレス円筒薄膜が破れた場合でも、回流水槽内部に絶縁液が漏れ出さないための配慮である。なお、モータ部分の発熱により、回流水槽内の温度が変化するのを防ぐために、SUS316 管の周囲に銅管を巻き、冷却用水道水を流している。

以上の主要諸元をまとめると、表 1 のようになる。

表 1 高圧回流水槽の主要諸元

使用圧力	30Mpa
内容積	33.13 ℓ (大気圧, 10℃)
管材料	SUS316
ループ長さ	9m
温度範囲	0~20℃
温度制御	±0.2℃ (ファジー制御)
循環流速	0~200mm/s
CO ₂ 注入	50Mpa プランジャーポンプ
ループ加圧	空圧式低流量プランジャーポンプ
観察部	径 20mm の耐圧ガラス窓
観察用照明	光ファイバー冷光源

2. 3 CO₂ ハイドレートの生成条件

まず、本研究により明らかとなった高圧水中の CO₂ ハイドレートの性状について記述する。

2. 3. 1 CO₂ 液泡周りに生成する膜状ハイドレート

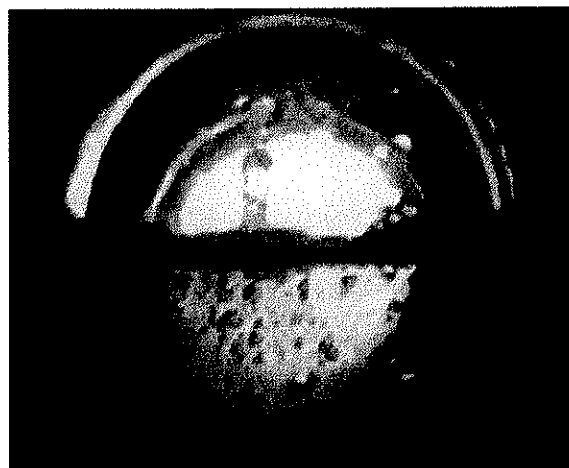
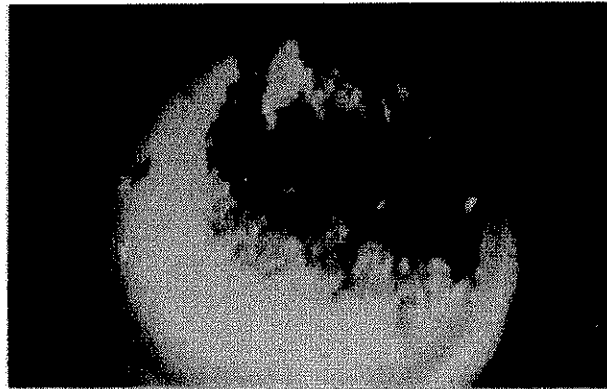


写真 2 液体 CO₂ の中でも見える CO₂ 液泡

写真2は、液体 CO_2 中の CO_2 液泡を撮影したものである。この現象は、5MPa の垂深海条件下で CO_2 液泡の上昇速度を調べる実験中に偶然気がついたもので、観察窓の中央より上は液体 CO_2 で、下方が水である(この圧力・温度条件の CO_2 は水より軽い)。本来、 CO_2 液泡が同じ屈折率を持つ CO_2 内に入り込んだ時点で一体となり、見えなくなるはずであるが、下方の放出口より上昇してきた CO_2 液泡群が水- CO_2 界面を越えた後も液泡が見える。この現象は、「液泡表面がハイドレート膜で被われていた」と考えることにより説明できる。

2. 3. 2 CO_2 ハイドレートの生成に対する注入法の影響

a) Snow Type



b) Grape Type



写真 3 注入法により異なる形態のハイドレート例

ハイドレートの生成形態に及ぼす注入法の影響を、低圧実験装置(図 1 2)を使って調べた。写真 3 は、注入法によってハイドレートの生成状況が大きく異なることを示している。(a)は、注入ノズル(内径 10mm)の先端に焼結合金を取り付けた場合で、ハイドレートは細かい雪状となる。この写真から、微細孔を通すと CO₂の表面積が増え、ハイドレート化が内部まで及んでいるように見えるが、細長い液体 CO₂の表面に薄いハイドレート膜が存在するだけである。ごく普通にゆっくりと注入した場合が(b)であるが、薄いハイドレート膜で被われた CO₂液泡が次々と成長と離脱を繰り返し、全体としてはブドウの房のように見える。CO₂液泡がノズルから離脱する際に、ハイドレート膜が破れ、ちぎれた膜が水中を漂う光景もしばしば観察された。

2. 3. 3 注入速度の影響

ハイドレートの生成形態は液体 CO₂の注入速度にも影響を受ける。ハイドレートの相平衡図(以下、相図という)に現れる平衡線近傍でハイドレートを生成させるには長時間を要することが多いことから、宿主物質である水とゲスト物質である CO₂との接触時間が重要と考え、注入速度が低い場合にハイドレートができ易いと予測していた。しかし、実験結果では、高速注入の場合の方が速やかにハイドレートが生成されることが判明した。注入速度が速い場合、乱流効果によって CO₂-水界面が乱れ、両物質の接触面積が飛躍的に増大する。この接触面積の増加が、確率現象であるクラスターの生成に寄与し一定時間内でのハイドレート生成に効果的と考えられる。後に、これと同様の指摘が、別の研究者によってもなされている⁽²³⁾。

また、CO₂注入噴流が管壁などの障害物と衝突する地点においてもハイドレートが生成し易いことを確認した。

2. 3. 4 注入温度の影響

ハイドレートの平衡温度(解離温度)近傍ではハイドレートの初生に長時間を要する。速やかにハイドレートを生成させるには、バルク水の温度を平衡温度よりも更に 5℃程度以上、下げる必要がある。これは、速やかなハイドレート生成のためには相当なサブクール度が必要であることを示している。そこで、注入直前に CO₂を冷却した場合と冷却しない場合を比較した。その結果、冷却した場合の方がはるかに容易にハイドレートが生成した。そして、注入 CO₂を充分冷却(0℃程度)すれば、水側のサブクールが 5℃より小さい場合でも、容易にハイドレートが生じることも明らかとなった。

ここでは、注入管の外面に気化後のドライアイス状 CO₂を吹き付けるという冷却方法によって注入 CO₂温度を下げており、任意に注入温度を制御でき

ないことから、ハイドレート生成に及ぼす注入温度の影響を定量的に明らかにしていない。しかし、注入 CO_2 の冷却が、高速注入よりハイドレート生成に効果的であるため、確実にハイドレートを生成させたい場合にはこの方法を用いた。

2. 3. 5 水の履歴の影響

高圧回流水槽内にバルク水を注入した直後と、ハイドレート生成実験を行った後ではハイドレート生成の難易度に大きな差がある。2. 3節で記述するように、一旦生成されたハイドレートも、徐々に溶解する。ハイドレート溶解実験で溶解させた CO_2 量は高々 1g で、完全溶解後の質量濃度は、約 33kg の総水量からみれば、わずか 30ppm 以下である。僅かではあるが、一度ハイドレートを溶解させた水を使えば、ゆっくりと CO_2 を注入しても、また、平衡温度からのサブクールが $1\sim 2^\circ\text{C}$ と小さい場合でも、注入 CO_2 液泡は速やかにハイドレート膜で被われる。

CO_2 溶解水は密度を増すため、回流水槽内の水を循環させないと、高濃度溶解水が回流水槽下方に沈殿する。これを防止するため、ほとんどの溶解実験では、回流水槽水を $1\sim 2\text{cm/s}$ の速度でゆっくり循環させた。ハイドレートを一度溶解した水中の CO_2 液泡は、必ず、流れに対面した頂点からハイドレート膜が成長を始める。直径数 mm の液泡を被い尽くすに要する時間はサブクールが小さいほど時間がかかり、サブクール 2°C 程度では $5\sim 6$ 秒、 $6\sim 7^\circ\text{C}$ では 2 秒程度であった。ハイドレート膜が流れに向かった頂点から始まることは、水中にハイドレートの生成核となる水素結合体（クラスター）が存在することを示唆しているとともに、ハイドレートが結晶体であることの証の一つである。

なお、 30MPa の清水中のハイドレート膜は、その有無が肉眼やビデオを通して動きのある場合に限り識別可能であるが、静止画では識別困難な透明体である。

2. 3. 6 CO_2 内に溶けた不純物の影響

CO_2 内に溶け込んだ不純物の影響の一例として、シリコン油を CO_2 内に溶かした上で CO_2 液泡の溶解過程を観察した。溶解開始数十分後、液泡表面が不透明なすりガラス状になった後、小さな窪みが多数現れ、溶解の進行とともに、窪みが発達する。写真4は、そのような CO_2 液泡の状態を示したものである。液泡の大きさは(a)で 9mm 程度である。1時間程度経過して(b)まで溶解が進むと、ゴルフボール状になる。

さらに溶解が進むと、軟体動物のようなぐねぐねとした運動をすることが

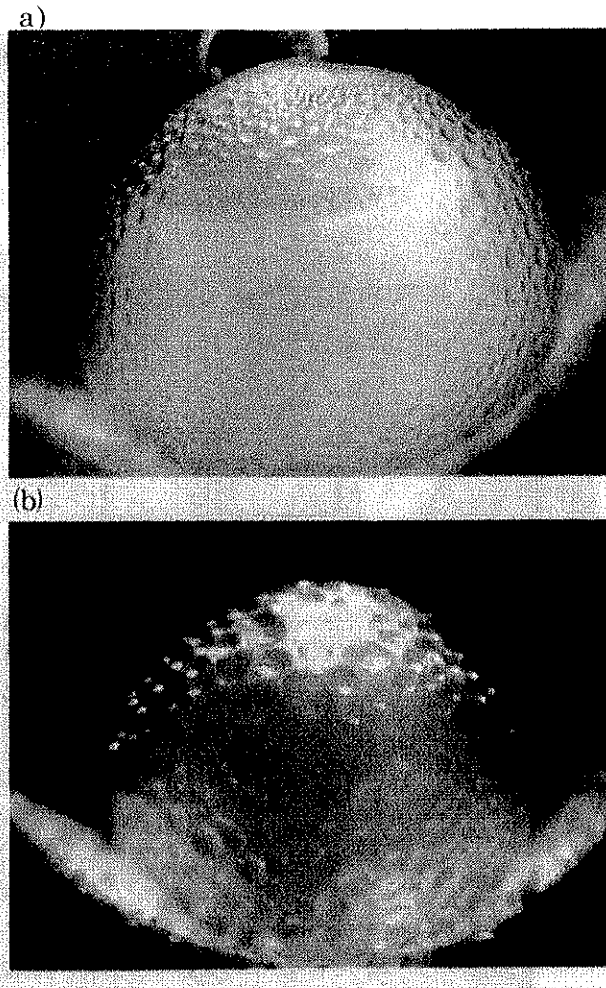


写真 4 不純物の影響：その 1、数%の油を溶解させた CO_2 液泡の溶解過程

ある。これは、界面近傍の不純物濃度勾配が大きくなり、界面張力の不均一が生じることによる一種のマランゴニ運動と思われる。そして、最終的には写真 5 のように溶けていた非水溶性の油だけが残り、溶解は停止する。

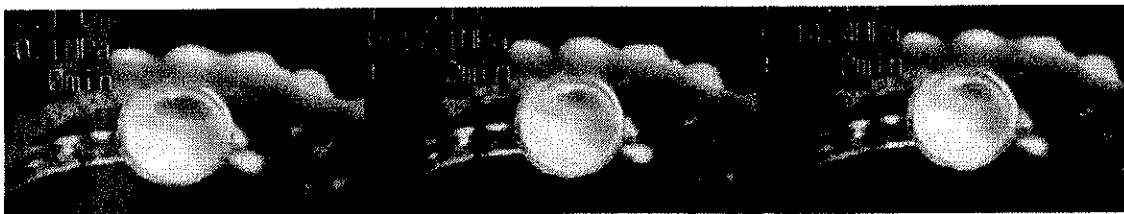


写真 5 不純物の影響：その 2、 CO_2 液泡に溶けていた油の残骸(直径 3mm)

溶解速度という観点からみれば、シリコン油混入による影響は見られなかったが、不純物の影響は他にもあると思われ、系統だって調べる価値があるものと考えられる。

2. 4 CO₂液泡の溶解速度

以下、高圧回流水槽による溶解特性実験の結果について記す。

2. 4. 1 CO₂液泡観察と溶解速度の定義

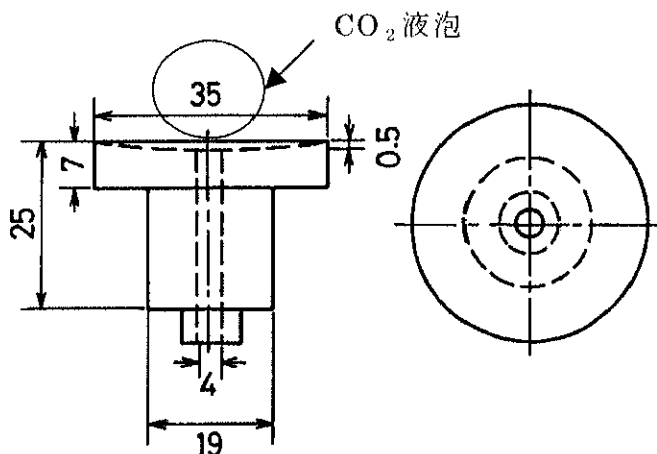


図 14 静止水中溶解実験用テーブル

静止水中における CO₂液泡の溶解実験用として、図 14 に示す直径 35mm のステンレス製テーブルを下部観察部内(図 15 参照)に設置した。テーブルの中心軸に沿って直径 4mm の CO₂通路が通っており、CO₂供給系とつながっている。テーブル上面には、CO₂液泡の転落防止用に、僅かな窪み(深さ 0.5mm)を設けた。観察部直下のバルブを調節し、直径 20~25mm の単一 CO₂液泡を作り、長時間観察を行った。

流水中における CO₂液泡の溶解実験用としては、ステンレス網の円筒籠を同上の場所に設置した。図 15 は、CO₂液泡の安定性を調べる実験に供した観察窓の詳細である。管軸(流れ方向)に垂直に置かれたステンレス網の円筒籠の中に CO₂液泡が一つ置かれ、長時間にわたる溶解特性が調べられる。その際、ステンレス網は、液泡の位置を一定に保ち、正確な観察を容易にする効果がある。

溶解速度は(1-2)式の左辺項で定義される値であり、液泡が球の場合、液泡径の減少速度と同じ意味を持つが、本溶解実験で通常使われる球に近い楕円球状の液体 CO₂サンプルの場合、楕円球の体積と表面積の関係から、長径と短径の平均径減少速度とした。

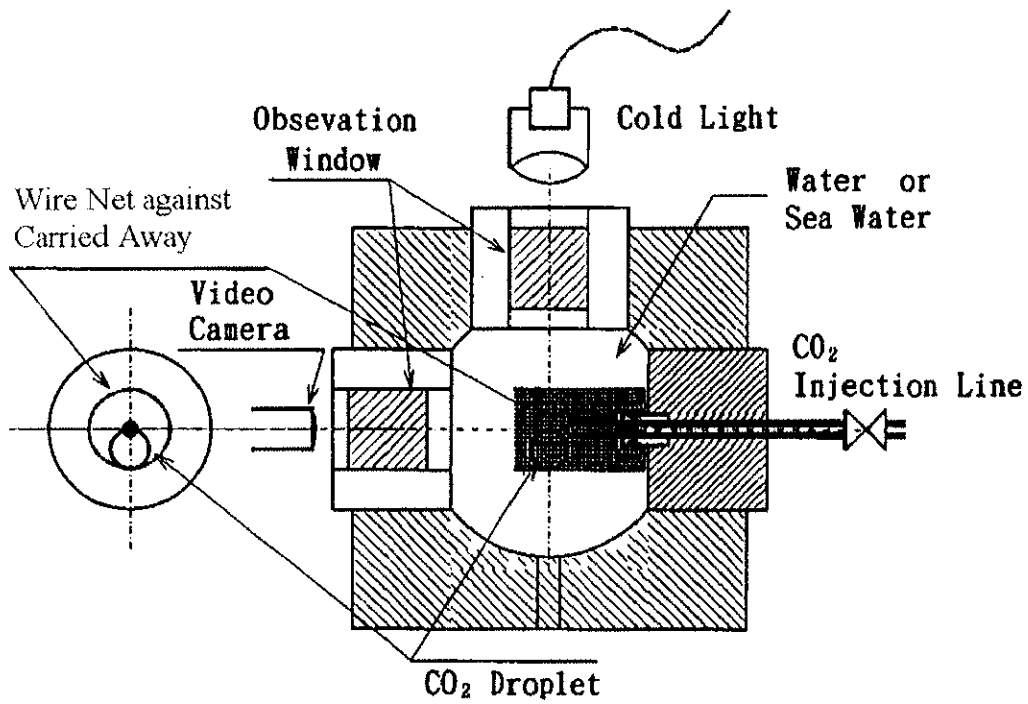


図 15 CO₂ ハイドレート溶解実験に使用した観察部詳細

2. 4. 2 静止水中の CO₂ 液泡溶解速度

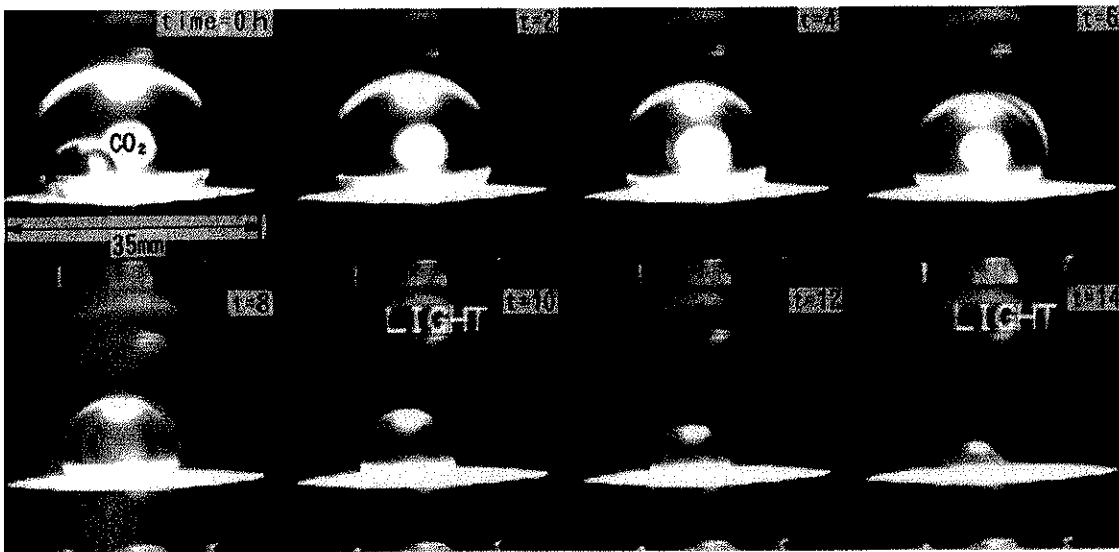


写真 6 ハイドレート膜で被われた単一 CO₂ 液泡の溶解過程

(静止水中 : 30MPa, 3°C)

写真6と写真7は、それぞれ、ハイドレート膜被覆状態とハイドレート膜で覆われていない状態の単一 CO₂ 液泡の水中溶解過程を示している。テーブ

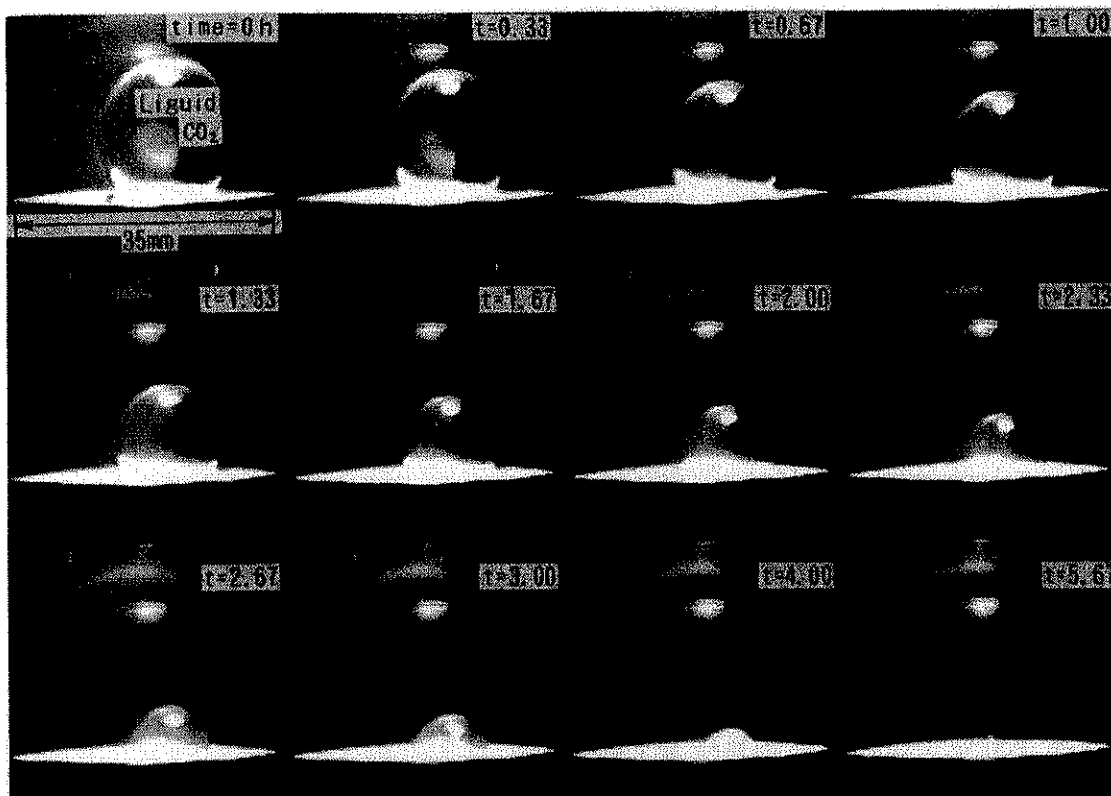


写真 7 ハイドレート膜で被われていない単一 CO₂ 液泡の溶解過程
(静止水中：30MPa, 15℃)

ルの側面は、観察を容易にするため、黒色塗装が施されている。写真6のハイドレート膜は薄い透明体で、写真による識別が困難であるが、2. 3. 5項で述べたように、ハイドレート膜の液泡被覆を肉眼で確認している。測定中の圧力はいずれも 30MPa であり、水温はそれぞれ、写真6ではハイドレート領域の 3℃に対し、写真7ではハイドレート生成域外の 15℃である。なお、圧力 30MPa 温度 3℃の CO₂ は、水より重い(密度：1.032g/cm³)が、15℃では水より軽くなる(密度 0.99g/cm³)ため、液泡の形状が、写真6では若干横に扁平であるのに対し、写真7では逆に鉛直方向に長くなっている。写真7の水より軽い液泡がテーブルを離れて浮き上がらないのは、液泡がテーブル下方の供給系とつながっており、界面張力によりテーブル上に静止している。

写真6と7の両者を比較すると(コマ間の時間間隔が異なることに注意)、ハイドレート膜が存在する場合の方が CO₂ 液泡の溶解速度は明らかに遅く、ハイドレート膜の存在が溶解を抑制しているように見える。また、ハイドレート膜の存在如何に関わらず、CO₂ 液泡が溶解することを示している。しか

も、ハイドレート膜被覆 CO₂液泡径の減少中においても、ハイドレート膜上に皺やたるみが見られず、常にピンと張った状態を維持し、液泡が完全に溶解した後も、ハイドレート膜の残さや痕跡が見られない。

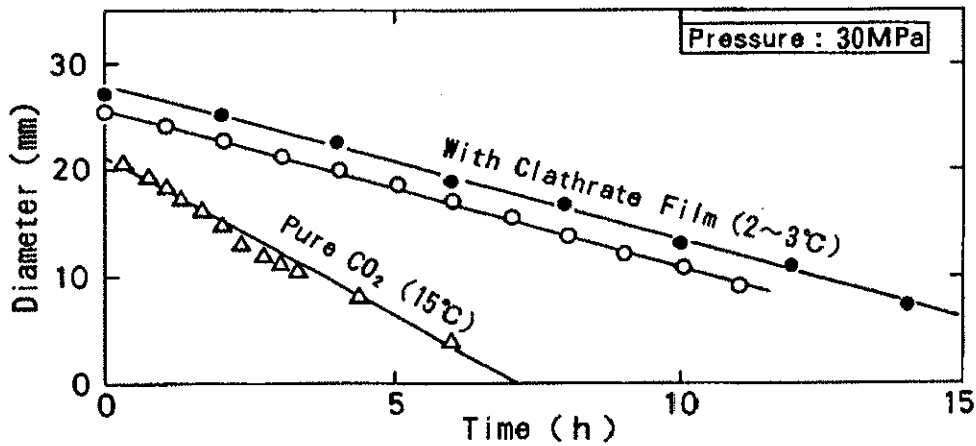


図 16 単一 CO₂液泡径の経時変化 (静止水中 : 30MPa)

図 16 は、ビデオ記録から計測した液泡径と経過時間との関係を示す(●は写真 6、△は写真 7 から求めた。○は初期直径が異なるものの写真 6 と同じ実験条件であるため直径減少の時間勾配は同じとなっている)。ハイドレート膜被覆の有無に関わらず、液泡径は時間に対してほぼ直線的にそれぞれ降下していく。図 16 の勾配から液泡径減少速度を求めると、ハイドレート膜で被われている場合は $3.9 \times 10^{-7} \text{m/s}$ 、ハイドレート膜で被われていない場合は $8.5 \times 10^{-7} \text{m/s}$ となる。

2. 4. 3 流水中の CO₂液泡溶解速度

深海環境には毎秒数 cm の微弱な流れがあり、流速が CO₂液泡の溶解速度に与える影響を調べることは重要である。ここでは、高圧回流水槽内を流れるバルク水の流速を 2~3 cm/s 一定として実験した。静止水中の実験で使した上部開放のテーブルでは、液泡が流れの下流に流下するため、図 15 に示す、ステンレス網製の水平円筒内に CO₂液泡を置いた。CO₂注入口(写真 12 の 2 コマ目以降に写る黒色の穴)はステンレス管の中心部にあり、液体 CO₂ が背後の注入配管系より注入され滴下される。この場合の CO₂液泡は CO₂注入系と縁が切れ、外気温の変動による呼吸現象(バルブから後の管内残留 CO₂ の膨張・収縮)の影響を受けず、高精度の実験が可能である。

本溶解実験では、ステンレス管の中に単一液泡を作るため、CO₂を静かに

注入滴下する必要があり、クラスターの無いバルク水（履歴の無い）を使った実験では通常ハイドレート膜ができない。ハイドレート膜被覆の必要性がある場合、冷却 CO₂ の注入によるバルク水の履歴化を行っている。履歴化処理を行っていないバルク水で注入直後にハイドレート膜の無い状態で溶解実験を始めると、8mm 前後の液泡が完全に溶解するまで膜が無い状態で推移し、溶解途中でハイドレート膜が自発的に生成する確率は低かった。ハイドレート生成用以外、注入 CO₂ 温度の制御を行わなかったが、CO₂ 液泡と循環水との熱平衡時間は、溶解に要する時間に比して無視できる短時間と考えられる。このため、溶解速度に対する温度影響の整理にはバルク水温度を用いた。

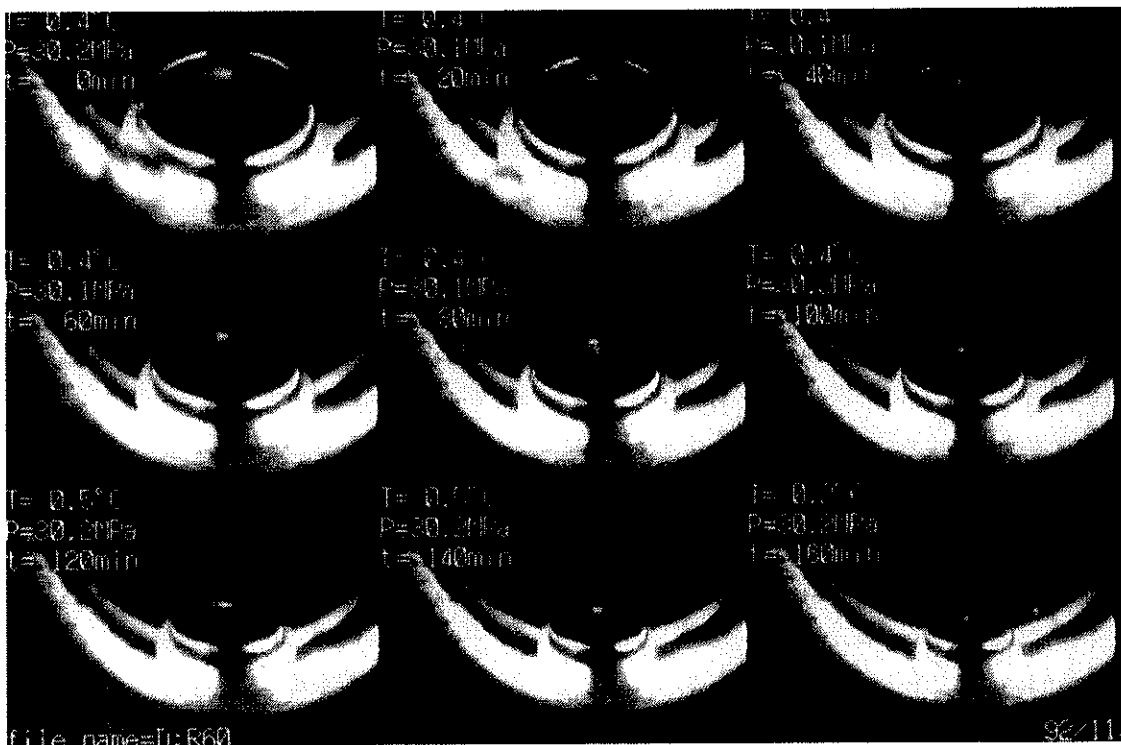


写真 8 ハイドレート膜で被われた単一 CO₂ 液泡の溶解過程
(流水中：30MPa,0.4°C)

単一 CO₂ 液泡の溶解過程について、ハイドレート膜被覆の場合を写真 8(時間間隔：20 分)に、被覆されていない場合を写真 9(時間間隔：10 分)にそれぞれ示す。静止水中の場合と同様、ハイドレート膜が溶解速度を低下させているように見える。注目すべきことは、写真 9 において 30MPa におけるハイドレート生成平衡温度 12°C より 10°C 以上も低温であるにも関わらず、ハイドレート膜が生成されていないという点である。この事実は、相図ではハイドレート領域にあっても、ハイドレートが生成されない場合があるという

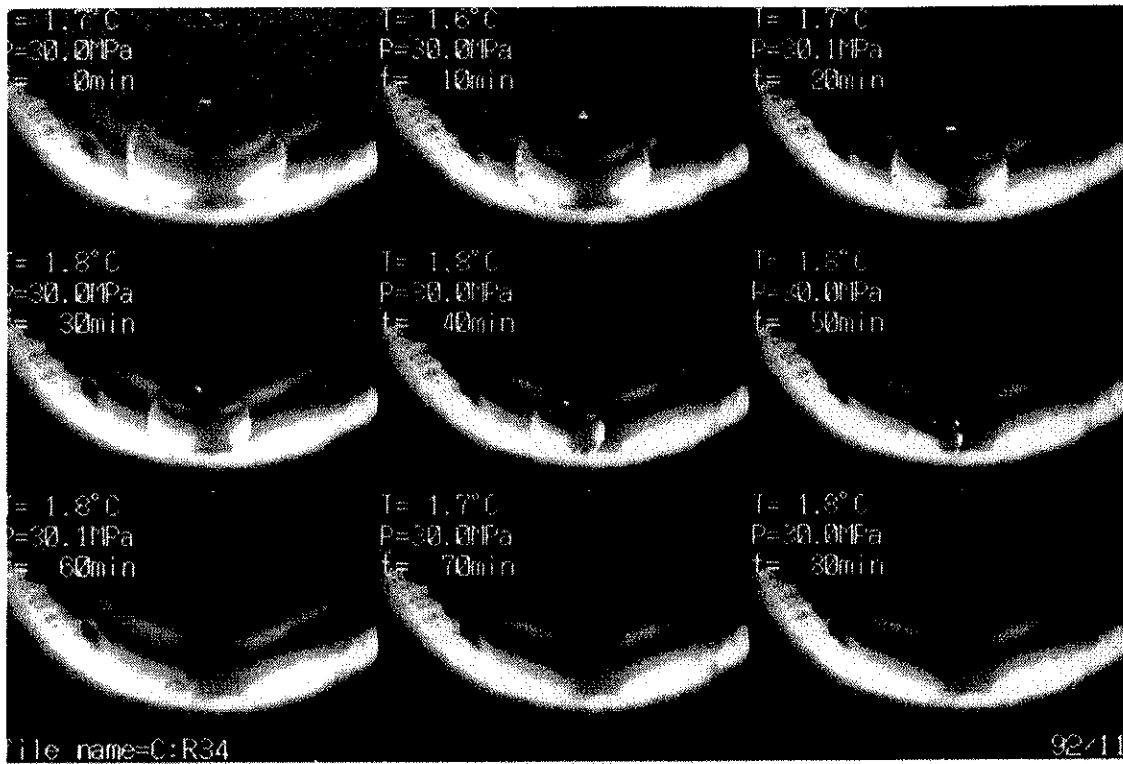


写真 9 ハイドレート膜で被われていない単一 CO₂ 液泡の溶解過程
(流水中：30MPa, 1.7°C)

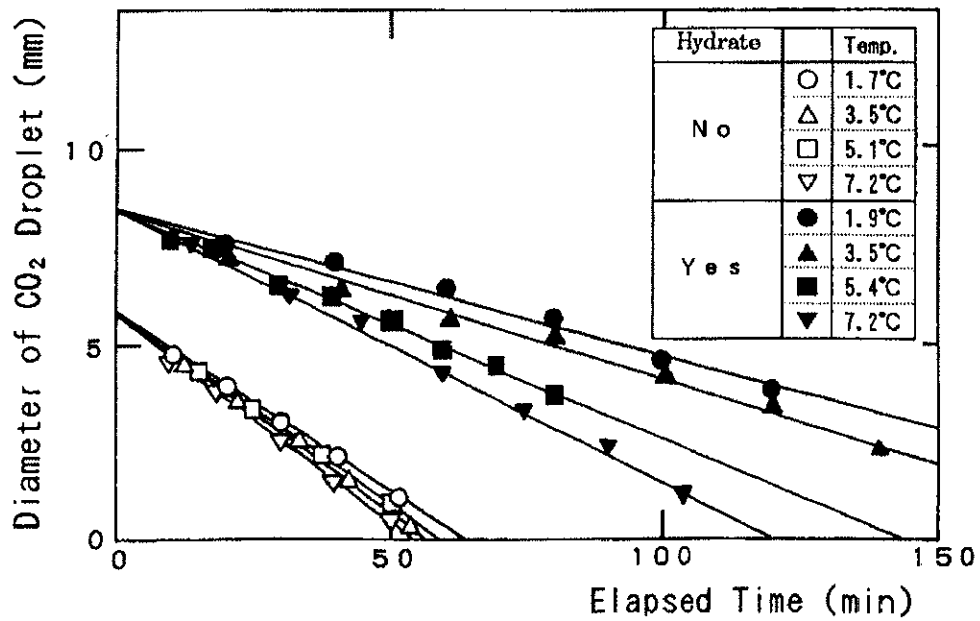


図 17 単一 CO₂ 液泡径の経時変化 (流水中：30MPa)

ことを意味しており、相図を利用する場合の注意事項である。なお、ここで定義するハイドレート領域とは温度、圧力の条件であり、濃度については液泡近傍で飽和状態になっており、相図でいうハイドレート領域の条件を常に満たしている。

図 17 は、写真 8 などのビデオ映像記録を基に、CO₂ 液泡径の経時変化をプロットしたものである。静止水中の場合と同様、ハイドレート膜被覆の有無に関わらず、液泡径は時間の経過とともに直線的に減少する。

図 18 は、溶解速度(単位時間当たりの液泡径の減少速度)を水温との関係で示したものである。ハイドレート膜のない溶解速度は、2°C以下を除いて

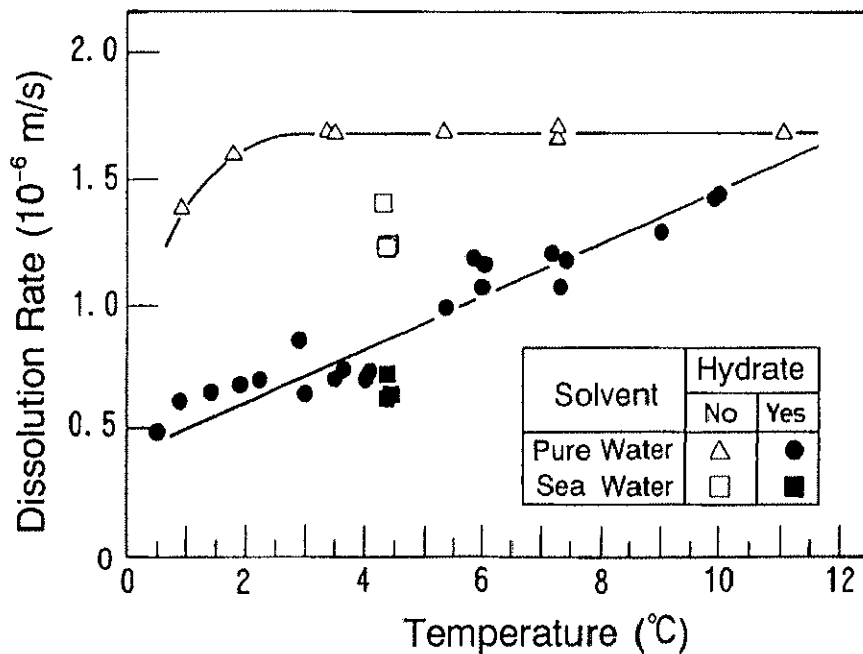


図 18 溶解速度に及ぼす温度の影響（流水中：30MPa）

ほぼ一定である。ハイドレート膜被覆状態の溶解速度は、平衡温度(12°C)付近ではハイドレート膜がないものと同程度であるが、平衡温度からのサブクール度に比例して低下し、最大 1/3 程度まで低下する。ハイドレート膜被覆状態の溶解速度を、流水中と静止水中で比較すると、図 18 から、3°Cでは $7 \times 10^{-7} \text{m/s}$ 程度であり、同温度における静止水中の $3.9 \times 10^{-7} \text{m/s}$ の約 2 倍である。なお、1°C以下のハイドレート膜で覆われていない状態のデータが測定できなかったが、これは 1°C以下では実験操作の如何に関わらずハイドレート膜が被覆するためである。

図 18 には、温度が 4.3°C前後の人工海水（商品名：ジャマリンUと水道水の標準混合状態）のデータも記した。データ点は少ないが、ハイドレート

膜被覆状態とハイドレート膜で覆われていない状態ともに、清水の場合より約 25%低い値となっている。

2. 5 CO₂の溶解度

本節では、ハイドレート共存溶解度についての実験結果を記す。

2. 5. 1 高濃度 CO₂ 溶解水からのハイドレート析出

高圧回流水槽は回流機能にとどまらず、回流プロペラの回転数を上げることによって攪拌機能も兼ね備えており、高濃度 CO₂ 溶解水を作ることが出来る。高圧回流水槽内への液体 CO₂ の注入は圧力上昇をもたらすため、一度の注入量には限界がある。従って高濃度溶解水を作るには、注入・溶解作業を何度も繰り返す必要がある。以下に本実験で行った高濃度溶解水作成の手順を示す。

まず、CO₂ 注入量の正確な測定であるが、風袋である CO₂ ボンベは注入液体 CO₂ に比べて桁違いに重く（約 1000:1）、直接ボンベの重量変化から注入量を求めるのが困難である。本実験では、まず、高圧回流水槽を水で 30MPa まで加圧した後、水を少量ずつ抜くことにより、圧力と抜水量との関係を調べた。圧力と抜水量の関係は直線的で、10MPa の減圧に要する抜水量が 150g と一定であり、この原理を使って注入量を求めた。この抜水量が容器としての回流水槽の容積変化を直接表しているのではなく、水の圧縮性を考慮する必要があり、水の圧縮性を差し引くと 10MPa の圧力増加は 0.01307 % の容器容積増加をもたらす。これは、水の圧縮性効果の約 1/10 である。この値は、材料力学的検討結果とも一致した。温度効果については、構成材であるステンレス鋼の線膨張係数 $1.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ から求めた。なお、圧力に対する高圧回流水槽の容積増量が一定であることは、少なくとも 30MPa までは、水槽の変形が弾性領域にあることを示している。

次に、溶解過程であるが 10MPa まで水で加圧した回流水槽内に、CO₂ を注入して 25.2MPa まで加圧する。この時注入される CO₂ 量は、上記関係から 257.5 g となる。CO₂ 注入と同時に、CO₂ 溶解水が沈降しないよう、数 10cm/s の循環流速を保つ。この CO₂ が完全に溶解すると、圧力は 22MPa 程度まで低下する。次に、下部水平管から CO₂ 溶解水を抽出し、圧力を 10MPa まで低下させる。そして、一回目と同量の CO₂ を注入し、2 回目の溶解を待つ。この操作を繰り返し、溶解水の濃度を上げていく。温度は、非ハイドレート領域である 14°C 一定に保つようファジー型制御機構を持つ制御装置によって制御したが、気温変化により、±0.2°C 程度の揺らぎは除けなかった。一日目は 3 回の注入・溶解を行うことができたが、CO₂ 濃度が増すに従って

溶解速度が落ちるため、2日目は2回、それ以降は1日1回の操作となった。一連の操作の繰り返しによって所定の濃度の溶解水が作成できる。飽和に近い溶解水作成には計6日を要した。

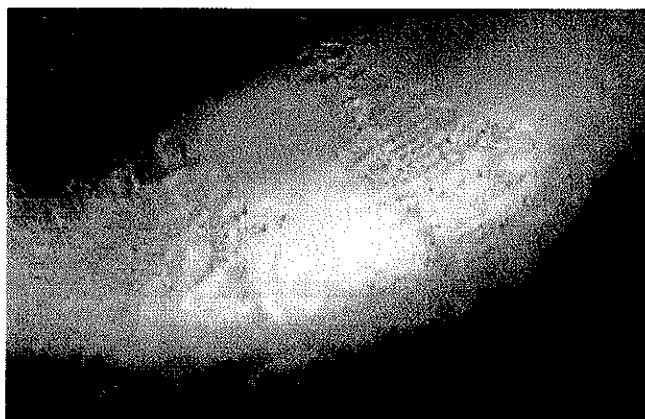


写真 10 ステンレス網（図 15 参照）から成長した析出ハイドレート

上記の操作によって得られた高濃度溶解水を徐々（1℃毎時間の割合）に冷却すると、溶解している CO_2 の一部がハイドレートとして析出する。写真 10 は、ステンレス網から成長した析出ハイドレートを示している。寸法は 5mm 程度と小さいが、樹木型の形状は冬季の窓にできる氷の結晶とよく似ており、写真 11⁽²⁴⁾の海老沼によって得られたメタンハイドレートに酷似している。

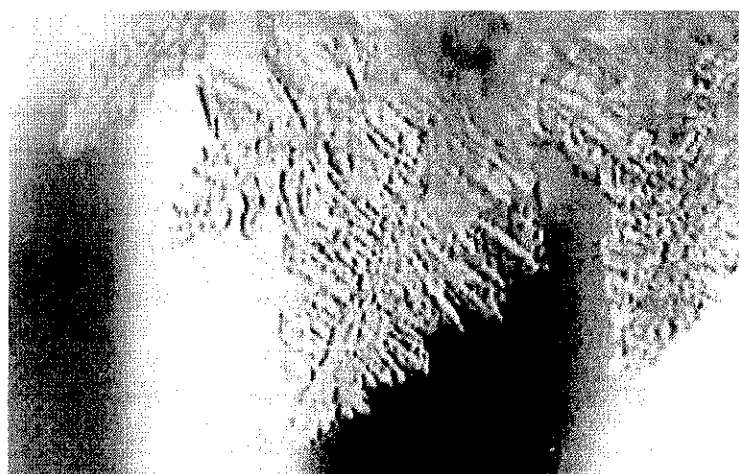


写真 11 メタンハイドレートの成長⁽²⁴⁾

写真 12 は、バルク水全体が高濃度になっていない CO_2 液泡溶解実験中に現れた析出ハイドレートとその溶解過程を示している。1コマ目は、注入直



写真 12 ステンレス網（図 1 5 参照）から成長した析出ハイドレート

後で、直径約 10mm の CO_2 液泡が、注入管にぶら下がるように網の上に乗っている。ところが、10 分後の 2 コマ目(カメラの角度が上を向く)では、注入管から左上に広がったハイドレートが見られる(このとき、残りの CO_2 液泡が注入管にぶら下がっているはずであるが、写真には写っていない)。このハイドレートは、注入管を起点に析出したハイドレートの霜柱であるが、その成長速度は相当速いことが分かる。また、3 コマ目以降、析出ハイドレートが比較的速やかに溶解していく過程が示されている。金属面に析出し易いのは、ハイドレート化に伴う反応熱が逃げ易く、温度が上がりにくいいため、生成核が生じ易いことが考えられるが、詳細は不明である。

2. 5. 2 ハイドレート析出に伴う温度・圧力変化

図 1 3 の高圧回流水槽において、ハイドレート領域外で作成した CO_2 の溶解水を徐々（ 2°C 毎時）に冷却する過程で、 CO_2 ハイドレートが回流部内に析出することが観測された。この現象は、ハイドレート共存溶解度が非ハイドレート領域よりも小さいことを意味している。図 1 9 はそのようなハイドレート析出を伴う、高圧回流水槽内水の温度・圧力と熱交換器用流体温度の過渡現象の一例を示したものである。図中に示されるハイドレート析出点において CO_2 溶解水がハイドレート析出を開始している。析出に伴う反応熱によって突発的に回流水槽の温度が上昇しており、また、回流水槽の圧力はハイドレートの密度が溶解水より大きいためにハイドレート析出によって僅かに低下している。ハイドレートの析出によって熱交換器部分の伝熱能力を低下させることにより、熱交換器の流体温度は急速に低下する。図 2 0 はハイドレートが伝熱を妨げるように熱交換器の内側に成長していく様子を示した想像図である。

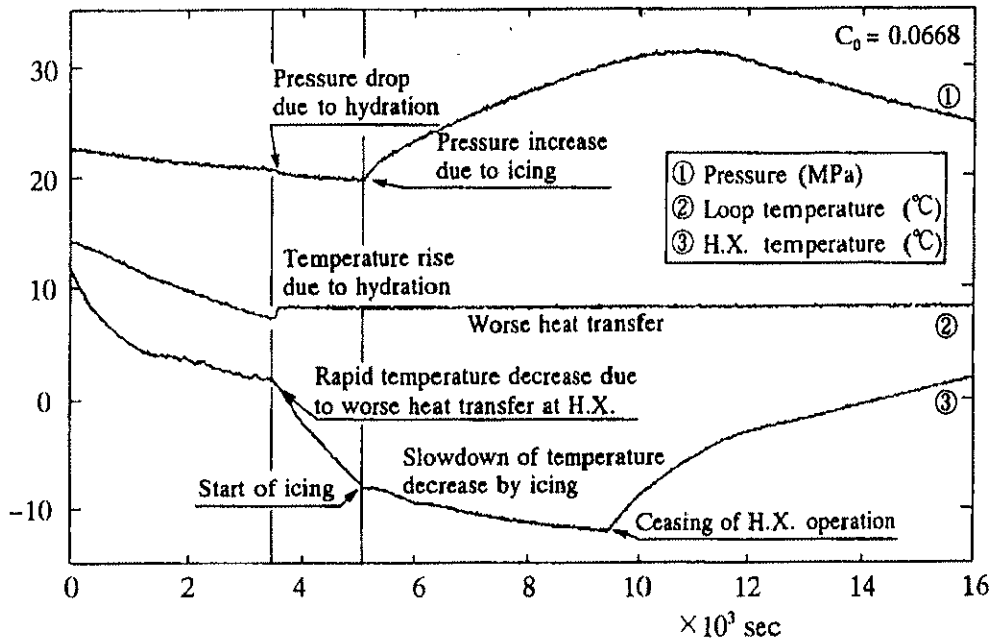


図 19 高圧回流水槽内の温度・圧力の変化例

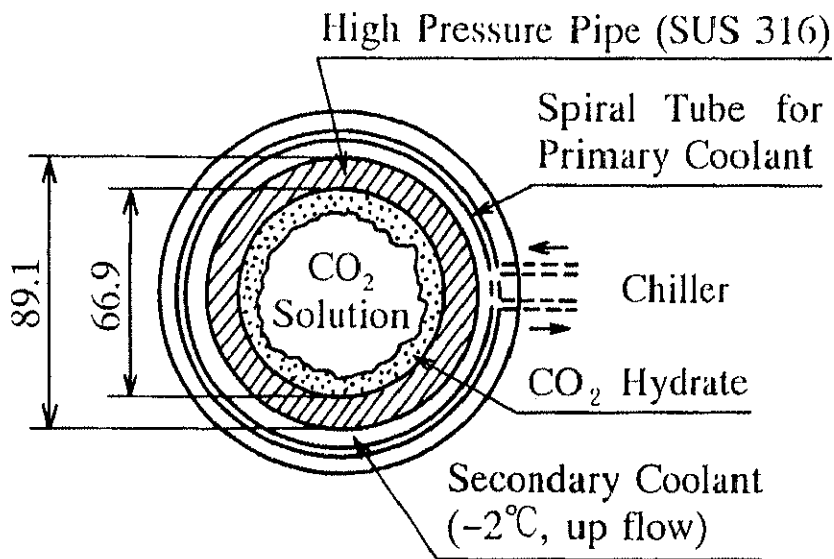


図 20 熱交換器部分でのハイドレート成長想像図

さらに冷却過程を持続させると、熱交換器の内面の壁に着氷が始まり、氷の膨張分によって圧力が急勾配で増加する。

(a) With Large Super-Cooling

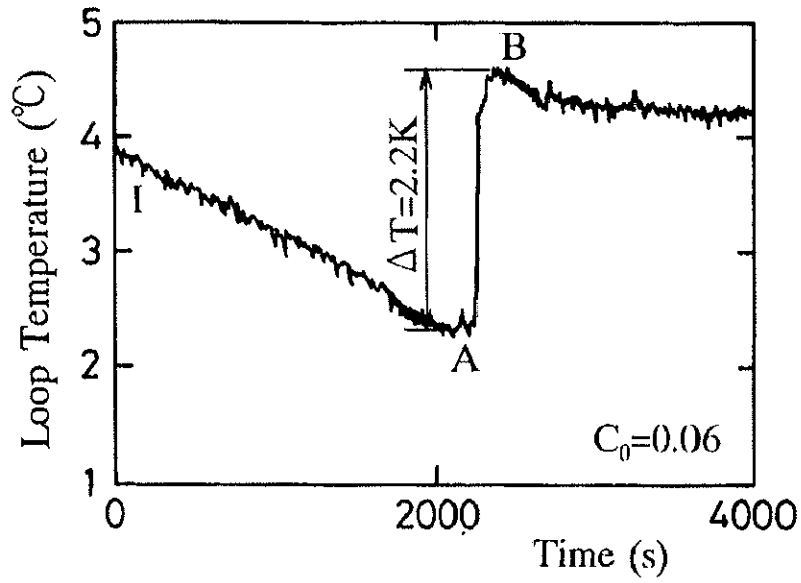


図 21 ハイドレート析出による温度変化例 (その 1)

(b) With No Super-Cooling

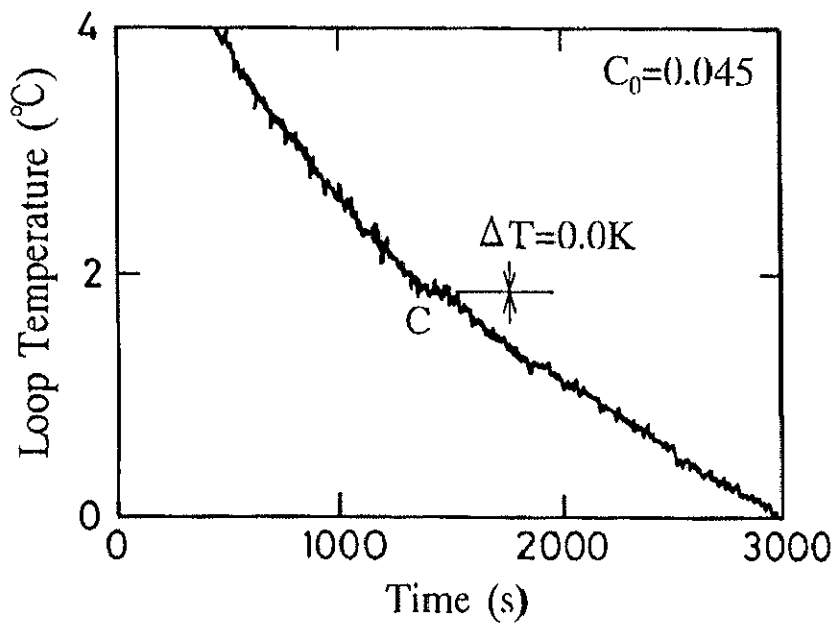


図 22 ハイドレート析出による温度変化例 (その 2)

(c) Precipitation at Heat Exchanger
(Cease of Circulation)

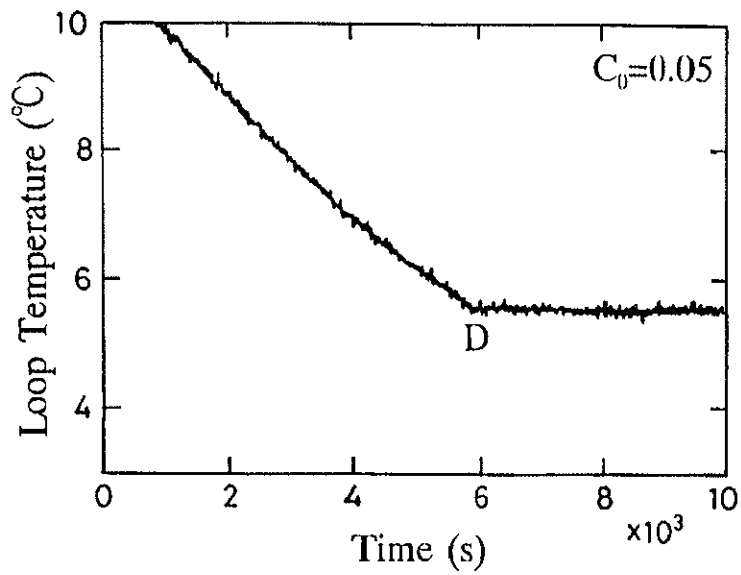


図 23 ハイドレート析出による温度変化例 (その 3)

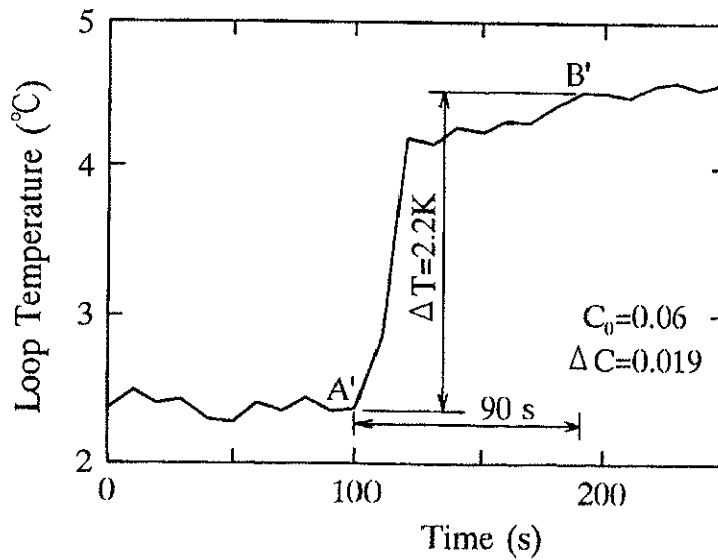


図 24 ハイドレート析出による温度上昇詳細

図 2 1 ~ 2 4 はハイドレート析出によって起こる温度上昇 (temperature jump) を詳細に調べた結果の一例である。図 2 1 は析出に伴う典型的な温度ジャンプの例であり、CO₂ 溶解水がゆっくりと飽和濃度に達する温度を横切り、過冷却されるとき、このタイプの析出現象が現れる。そして、余剰に溶かされた CO₂ は突然析出を開始する。析出したハイドレートの一部は桧の葉か木全体を縮小した幾何的形狀に見える。ハイドレートの析出はおよそ 1 分で終了しており、CO₂ 溶解の過程と比べて、析出に要する反応時間が非常に急速である。

図 2 2 は図 2 1 と同じ方法で行われたものであるにも関わらず、ハイドレート析出に伴う温度ジャンプは僅かである。ポイント C 以後もハイドレート析出が絶え間なく起こることにより、析出に伴う反応熱と、析出したハイドレートが部分的に回流水槽の流路を狭めることによる流速低下が熱交換器能力の低下を起し、回流水槽の温度低下速度は遅くなっている。

図 2 3 はさらに異なった析出の例である。析出は主に熱交換器の内面に沿って起こっていると考えられ、熱交換器に高い断熱効果と流路の閉塞をもたらすため、析出の後に回流水槽の流れは停止し、水槽内温度は一定値を示す。

2. 5. 3 ハイドレート領域の CO₂ 溶解度

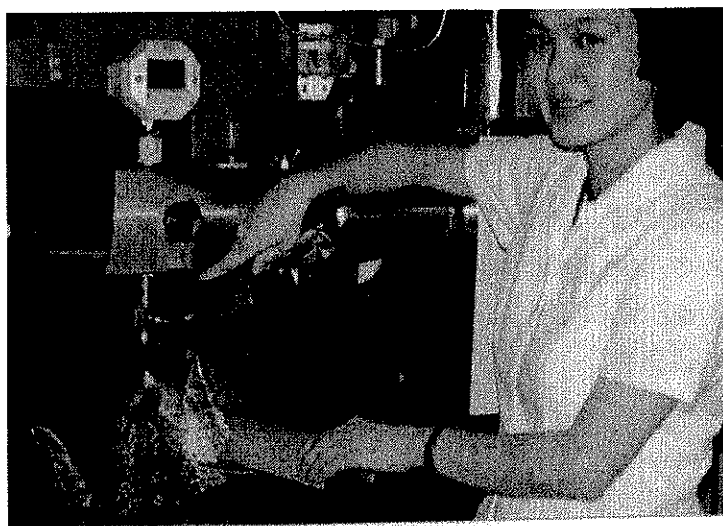


写真 13 サンプル水抽出の様子 (内部圧力 30MPa)

非ハイドレート領域で作られた CO₂ の溶解水が徐々に冷やされたときに起こる CO₂ ハイドレートの析出現象は、ハイドレート共存溶解度を求める上で有用である。析出が十分に行われた後の一定温度の CO₂ 溶解水は飽和状態にあると考えられる。飽和状態にまで溶解した溶解水の濃度を溶解度と定義す

ることから、少量のサンプル水(20~30g)を前項で述べた突然の温度上昇前後で回流水槽内から抽出し、直接濃度を測定することにより溶解度を求めることができる。実際の測定では、サンプル水を大気圧下で密封バッグに注入することにより回流水槽部分から切り離して測定した。写真13は抽出前圧力30MPaの回流水槽からサンプル水を抽出している様子を示す。なお、サンプル水の抽出中も平均的な値が得られるよう、回流水槽内の循環は続けられている。

大気圧下の溶解度が0.3%未満であることから、30MPa下で溶かされたCO₂は抽出の後に大部分がバッグ内で気化する。バッグ内のCO₂量を精度良く測定するにあたり、バッグ内の水に溶けて残留するCO₂の量をできるだけ減少させる必要性から、バッグに入ったサンプル水を約50℃まで加熱することにより、CO₂成分を気化させた。50℃大気圧下の清水へのCO₂溶解度がおよそ0.1%であることから、フレキシブルなバッグの中でほとんど気化したCO₂の量を、容積目盛り付きの注射器に吸い出すことによって、CO₂成分を測定した。

また、50℃大気圧下の水に溶けた僅かなCO₂溶解度も補正の対象とした。CO₂ガスを注射器に吸引する前のCO₂を含むバッグ内サンプル水の総重量(M_T)は精密重量計によって測定した。大気中でガスを含む流体の重さを計る場合、空気による浮力の効果を考慮する必要がある。測定された総重量(M_T)とサンプル水の水成分とCO₂成分の重量は次式の関係にある。

$$M_T = \left(1 - \frac{\rho_{AIR}}{\rho_{H_2O}}\right) M_{H_2O} + \left(1 - \frac{\rho_{AIR}}{\rho_{CO_2}}\right) M_{CO_2} \quad (2-2)$$

ここでM_{H₂O}及びM_{CO₂}はそれぞれサンプル水の水、及びCO₂成分の重量であり、ρ_{AIR}、ρ_{CO₂}並びにρ_{H₂O}はそれぞれ空気、CO₂及び水の密度である。図25は補正項(実濃度(C)と見かけの濃度(M_{CO₂)/M_T)との差)の関係を示す。測定データから計算されたみかけのCO₂濃度は、この空気浮力の補正項を使って補正した。}

補正項は次式によって表すことができる。

補正項：

$$C - \frac{M_{CO_2}}{M_T} \approx -\frac{M_{CO_2}}{M_T} \cdot \left(1 + \frac{M_T}{M_{CO_2}} \cdot \frac{\rho_{CO_2}}{\rho_{AIR}}\right)^{-1} \quad (2-3)$$

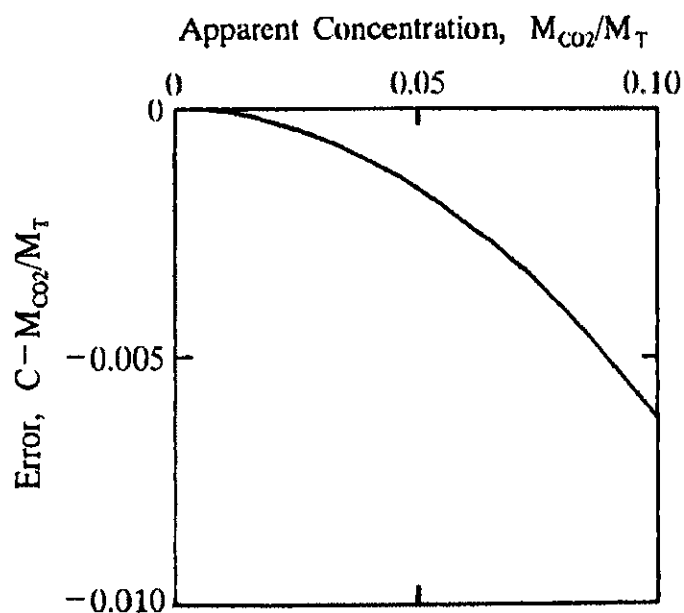


図 25 見かけ濃度と補正項

表 2 温度、飽和 CO_2 濃度、圧力の実験結果

実験 No.	温度(°C)	飽和 CO_2 濃度	圧力 (MPa)
1	3.0	0.0466	30
2	3.1	0.0476	30
3	5.1	0.0525	30
4	4.6	0.0530	30
5	8.0	0.0601	30
6	9.3	0.0650	30
7	9.3	0.0677	30
8	9.1	0.0685	30
9	9.6	0.0687	30
10	0.9	0.0398	10
11	2.9	0.0448	10
12	4.7	0.0514	10
13	6.3	0.0560	10
14	8.2	0.0619	10

実験で得られた温度、飽和濃度、圧力のデータをテーブル化し、表 2 に示す。図 2 6 は、表 2 の 30MPa および 10MPa における、ハイドレート共存溶解度（飽和 CO_2 濃度）と温度の関係を 14 個のデータポイントを使って示している。ハイドレート共存溶解度は温度の低下とともに直線的に減少しており、非ハイドレート領域と全く反対の温度依存性を示している。30MPa での

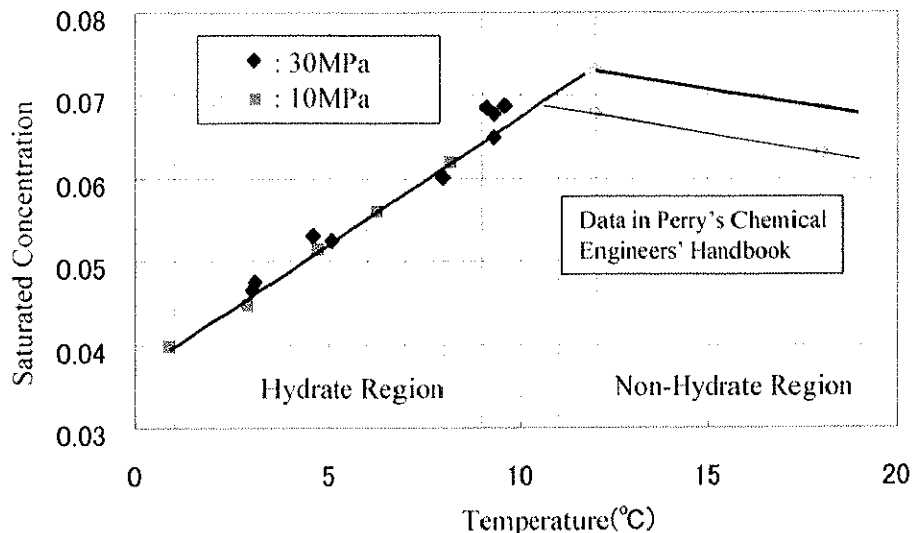


図 26 飽和 CO₂ 濃度と温度の関係

溶解度が 12°Cにおいてハイドレート領域と非ハイドレート領域で一致しているように見えるが、この温度は液体 CO₂、水及びハイドレートの3相が平衡する点である。

同じく、10MPaでの溶解度が 10.5°Cの付近で一致しているように見えるが、この圧力での平衡点である。圧力については溶解法適用水深圧の 10MPaと貯留法適用水深圧の 30MPaについて実験したが、有意な差は認められず、この範囲での圧力依存性はほとんどないと見なせる。この溶解度の傾向はハイドレート領域での CO₂液泡の溶解速度の傾向と酷似しており、(1-2)式の C₀にこの溶解度を直接代入することによって、膜抵抗説を使うことなく溶解速度が求められることが分かった。この結果は膜抵抗説を否定するきっかけにもなったが、詳細については第4章の溶解の物理モデルで述べる。

2. 5 まとめ

深海条件下の CO₂溶解特性を求めめるため、深海模擬装置を製作し、溶解に関する基本的な性質を得た。深海下のような高圧、低温の条件では CO₂と水が反応し CO₂ハイドレートを生成するが、このハイドレート領域における溶解特性の実験例は少なく、特に溶解度については皆無であったため、本研究では新たな実験装置を製作し測定を行った。CO₂ハイドレートは CO₂液泡の周りに膜状にできる性質があり、また、この膜状ハイドレートの生成条件も解明されておらず、実験による確認が必要であった。その結果、CO₂ハイドレートの生成は単に温度と圧力の条件がそろえばできるといった性質のもの

ではなく、まず結晶の核になるクラスターの生成が必要であり、このクラスターを生成する条件として、注入方法や注入速度の影響を受けることが分かった。

CO₂液泡の溶解速度を求める実験として、液泡観察用チャンバと液泡固定具を製作し、静止水中や流水中のCO₂液泡溶解速度を求めた。特にハイドレート領域でのCO₂の溶解速度には同じ温度・圧力であっても二種類の状態(二元性 (dual nature))があること、即ち、ハイドレート領域下でハイドレートが生成しない準安定な状態が存在することが明らかになった。また、ハイドレートの生成状態における溶解速度は、温度の低下とともに遅くなっていくことが分かった。そして、ハイドレート共存下のCO₂溶解度をCO₂溶解水からのハイドレート析出現象の利用により、求めることができた。ハイドレート共存溶解度は温度の低下とともに減少し、非ハイドレート領域と全く反対の温度依存性を示し、溶解速度の傾向と酷似していることが分かった。また、(1-2)式のC₀にこの溶解度を直接代入することによって、膜抵抗説を使うことなくハイドレート域での溶解速度が求められること、しかも、ハイドレート膜で被われたCO₂液泡径の減少過程で、ハイドレート膜はゆるむことなく、常にピンと張っており、液泡が完全に溶解した後もハイドレート膜の痕跡が見られないこと、ほぼ100%のCO₂ハイドレートである樹木状析出ハイドレートも溶解すること等の説明には、膜抵抗説より、ハイドレート膜自身が溶解すると考える方が矛盾のないことが分かった。