

第3章 相図によるハイドレート共存下のCO₂溶解度

3.1 緒論

本章では、前章の実験から明らかになったハイドレート共存下のCO₂溶解度が、温度の低下とともに減少し、非ハイドレート領域とは反対の温度依存性を示す現象のメカニズムを、公表されている相図から説明する。また、ハイドレート共存下での温度依存性逆転の確認実験を行い新たな根拠とする。

3.2 ハイドレート析出を伴う相図

3.2.1 濃度-圧力断面図

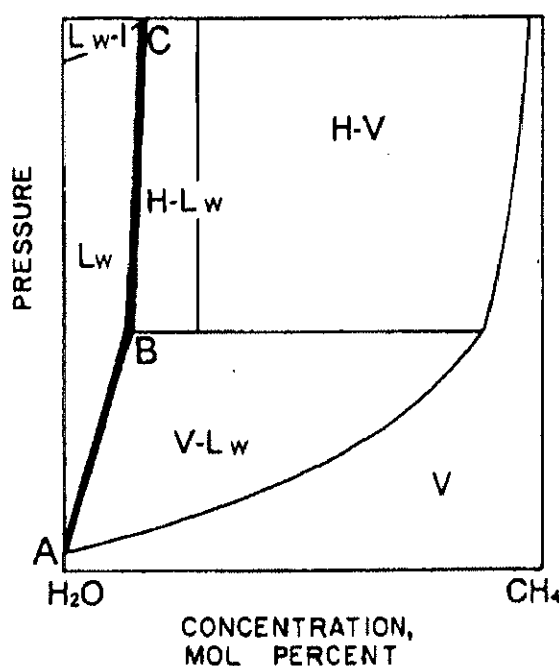


図27 メタンの相図⁽⁶⁾ (水-メタンガス)

(V : 蒸気, L_w : 液体の水, H : ハイドレート, I : 氷)

図27はメタン-水系相図のモル濃度・圧力断面図⁽⁶⁾の一例である。太線ABは水相L_wの限界濃度を示していることからハイドレート共存下でのメタンの溶解度を示すことになる。AB間では、この溶解度は圧力に比例して増大しており、非ハイドレート領域での溶解度の圧力依存性（ヘンリーの法則）が示されている。しかし、ハイドレート生成圧力のBC間では、圧力上昇と共に溶解度も増加するものの、その圧力依存性は極めて僅かである。CO₂溶解度の論議においては、CO₂と同じハイドレート構造を持つ、このメタンの非ハイドレート領域とハイドレート共存下での溶解度の圧力依存性が定性的に適用できると考える。

3. 2. 2 温度-圧力断面図

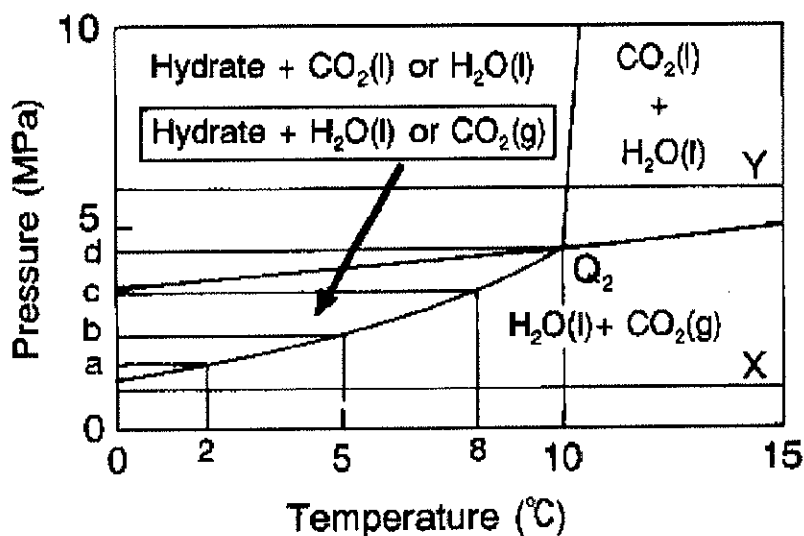


図 28 CO_2 の相図⁽¹²⁾ (CO_2 -水系)

($\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:液体の水, $\text{CO}_2(\text{g})$:ガスの CO_2 , $\text{CO}_2(\text{l})$:液体の CO_2)

図 28 は Wadsley によって示された CO_2 -水系の相図⁽¹²⁾における圧力-温度の断面図である。 Q_2 では、液体水、ハイドレート、 CO_2 ガス及び液体 CO_2 の4者が共存することができることから4重点(upper quadruple point)と呼ばれている。 Q_2 から左下方に伸びる線は CO_2 ハイドレートを生成できる圧力下限界線である。次節の説明の便宜上、図中に示される摂氏温度 2, 5, 8 及び 10°Cに、この圧力下限界線上で対応する圧力をそれぞれ a, b, c 及び d と名付ける。

3. 3 ハイドレート共存下における CO_2 溶解度の温度依存性

3. 3. 1 圧力と溶解度の関係

図 29 は、これまでの議論を踏まえ、 CO_2 溶解度が圧力と温度に依存する関係を概念的に示したものである。 CO_2 ハイドレートを生成できる圧力下限界線上の点 a, b, c 及び d に達するまで、 CO_2 溶解度は圧力に比例して上昇する。しかし、下限界線より高い圧力に対する溶解度の増加率は前節で述べたように非常に小さくなる。非ハイドレート領域における溶解度の温度依存性は、一例を挙げれば、非ハイドレート域の圧力 X では、温度低下とともに増加する。しかし、ハイドレート生成域の圧力 Y における CO_2 溶解度は温度上昇とともに増加する。このように、ハイドレート共存下では CO_2 はメタンと同様な性質を示すと考えれば、公表されたデータのみからハイドレート共存下の

CO₂ 溶解度の温度依存性を予測することが可能である。

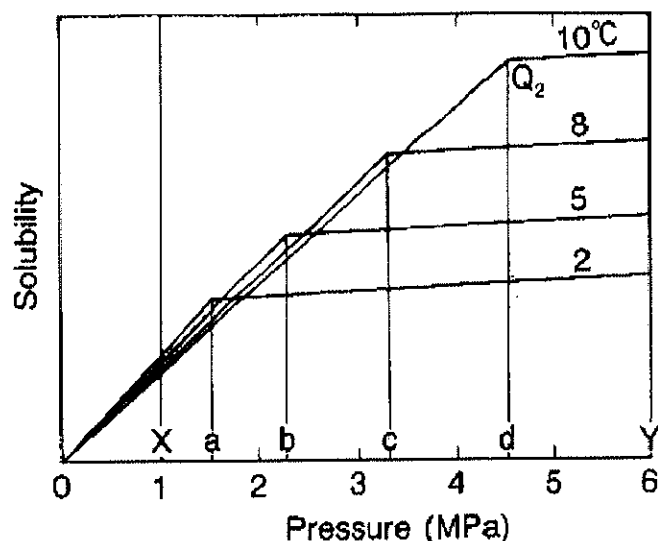


図 29 ハイドレート領域の CO₂ 溶解度と圧力

3. 3. 2 圧力-温度-溶解度の関係

これまでに示した相図は 3 次元相図の各横断面を示したものである。ここで、濃度（溶解度）、温度、圧力からなる 3 次元相図の 2 次元表示を試みる。図 30 は、非ハイドレート領域からハイドレート領域にかけての部分抽出した 3 次元相図の鳥瞰図である。3 軸に温度、圧力と CO₂ 溶解度を取り、面で温度-溶解度-圧力の関係が示されている。図中に Q₂ 点が表示されており、面で箱状に囲まれた領域がハイドレート領域である。Q₂ 点を越える圧力下の溶解度は線 DA によって示されている。この 3 次元相図によって Q₂ を越える高圧中では溶解度が非ハイドレート領域とハイドレート共存下では反対の温度依存性を示すことが幾分容易に理解できる。さらに、図中には Q₂ 点を含む温度と溶解度の断面図も併記した。断面図中の太い実線は温度と溶解度の関係を示し、非ハイドレート域からハイドレート領域にかけて温度依存性が逆転していることが分かる。この断面図が示す傾向は、図 26 の実験結果と同じである。

以上のことは、砂糖や塩の溶解度が温度上昇とともに増加するという性質と同じであり、言い換えれば、ハイドレート共存下の CO₂ 溶解度が固体の特性を有していると考えられる。

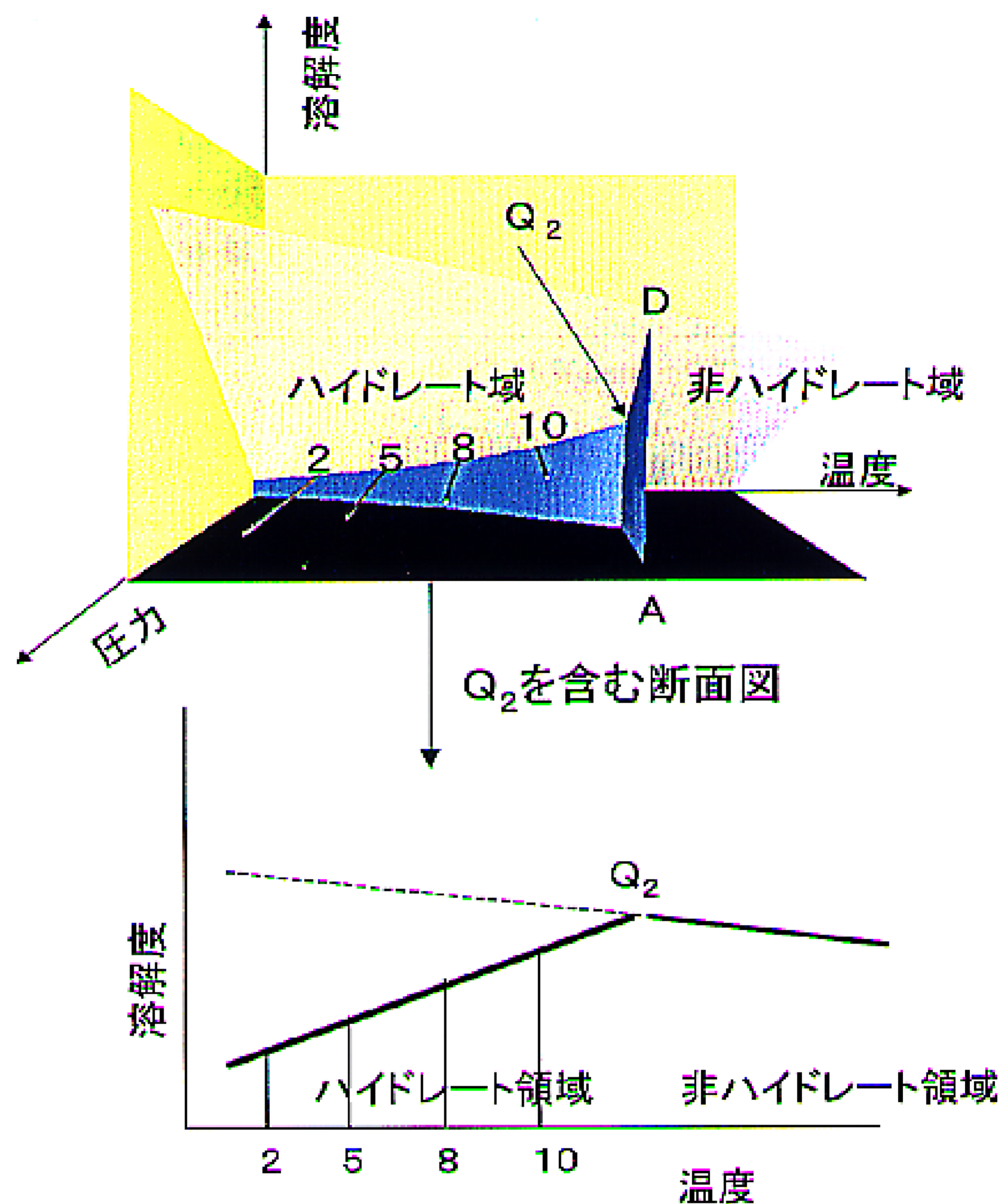


図 30 3次元相図の鳥瞰表示と温度－溶解度断面

3. 4 冷却管周りの析出ハイドレートと析出開始時間

ハイドレート領域に置かれた CO_2 液泡が長時間ハイドレート化しなかったり、突然に何の前触れもなくハイドレートが析出し始める等、一見不思議に見える現象がある。ここでは、新たな実験によって溶解度の温度依存性の確認を行うとともに、4. 5節で述べるハイドレート領域における溶解度の二元性の本質に迫る手がかりについて述べる。

3. 4. 1 流れ場に置かれた冷却管

図 3 1 は実験装置の概要を示す。この装置を図 1 3 で示される高圧回流水槽の観察部に取り付ける。実験の手順は、非ハイドレート領域、例えば、15MPa、12℃の高濃度 CO_2 溶解水を高圧回流水槽内に満たし、循環させる。外径 4mm、内径 2mm の直径をもったステンレスのパイプが観測部に突き刺

さる形で上から下に貫通している。このパイプの中に 1~2℃の冷却水を上から下向きに流すことによって、パイプ周りの CO₂ 溶解水がハイドレート領域でかつ過飽和の状態に冷やされる。パイプの側面には 0.3×0.3mm の矩形溝を掘り、直径 0.25mm のアルメルクロメル型(K型)熱電対を埋め込んでおり、パイプ外周の温度が計測できる。

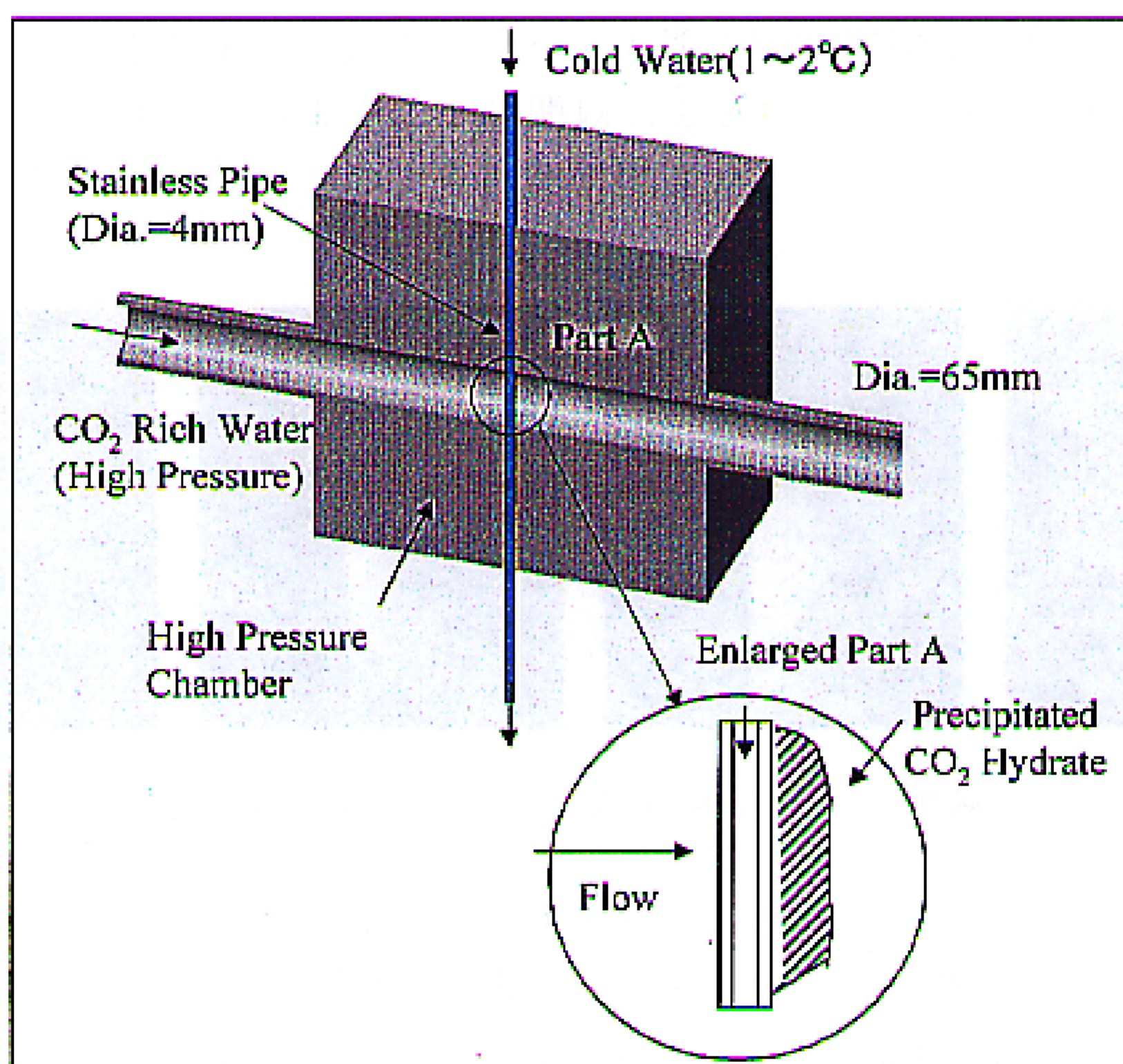


図 31 ハイドレート析出実験装置の概要

3. 4. 2 冷却管周りの流体温度分布

流れの中に置かれた冷却管周りの流速分布、温度分布及び熱伝達率については、かなり厳密な実験式が求められている⁽⁴⁷⁾。また、海洋隔離用 CO₂ 深海送り込みパイプの周囲着氷問題に関する研究⁽⁴⁸⁾の中でも温度分布が求められており、これらを参考にすることができる。

冷却管周辺にハイドレートが析出した場合、流れに対して新たな抵抗となり、流れ自体が析出前と変わることが予想される。温度分布予測のための実験式は、冷却管周辺部がハイドレート領域で過飽和の状態に入る温度分布になるかどうかの確認に使用する。予測計算では、本実験の代表値（バルク水の CO₂ 濃度：7%、バルク水の温度：12℃、パイプ（冷却管）外径：4mm、パイプ内径：2mm、パイプ材質：SUS316 ステンレス鋼、パイプに直交するバルク水の流速：1~5cm/sec、パイプ内水温：2℃、パイプ内水流速：1m/sec）

において、冷却管周辺にハイドレート領域の温度分布が現れる。特に、冷却管周囲流れの背後部分にパイプ外径の2分の1程度（1～3mm）の範囲がハイドレート領域で過飽和の状態となる。

3. 4. 3 冷却管周りに析出するCO₂ハイドレート

写真14は内部から冷却されたパイプの外周表面に沿ってCO₂ハイドレートが析出する過程を示している。フレーム間の時間間隔は3秒である。ハイドレートの析出は始まるまでに2時間以上を要したものの、一度析出が始まるとハイドレート生成はこのように非常に速い。

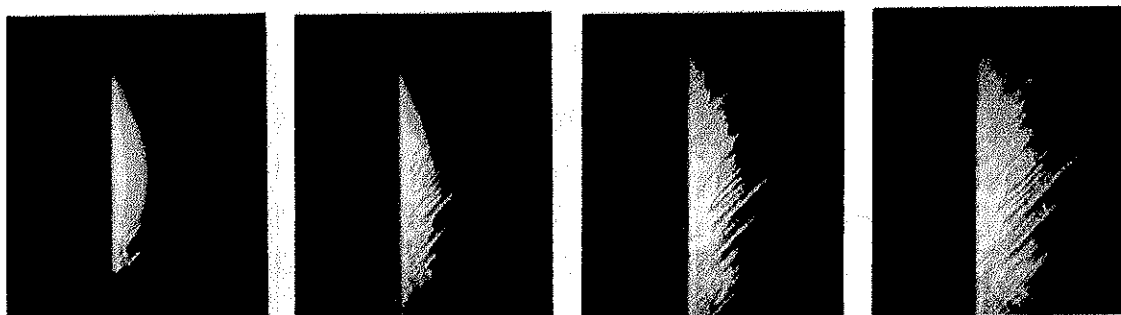


写真 14 ハイドレート析出過程（3秒間隔）

写真15は、ほぼ平衡に達したハイドレート層を示している。ハイドレート層は針状のハイドレート結晶が集まったものであり、界面は平滑ではないが、写真15の場合の平均的な厚みは、パイプ後方で2.8mm、前面で0.8mm程度である。冷水循環停止後に約2分間にわたってパイプ外面温度が一定値（11.04℃）を示したが、この温度が実験圧力（15MPa）におけるハイドレート解離温度 T_1 である。

また、ステンレスパイプ内の冷却水供給を止めると、結晶状に析出したハイドレートが速やかに液体CO₂小滴となって分解していく様子が観察された。これは、一度生成したハイドレートも、バルク水が飽和濃度以下であれば、温度・圧力がハイドレート領域であっても、分解と溶解の過程をたどることを示している。

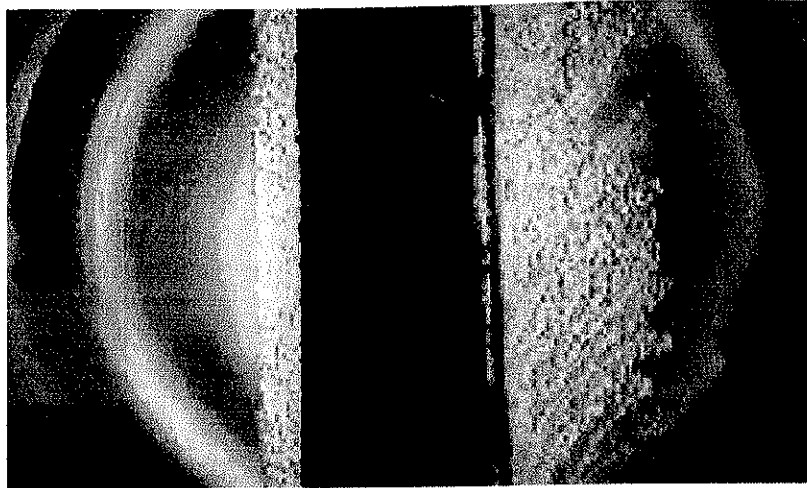


写真 15 析出終了後のハイドレート

3. 4. 4 ハイドレート層の表面積の評価

針状ハイドレートを受熱フィンと考えると、CO₂ 溶解水に接するフィンの表面温度は、ハイドレート解離温度 T_1 に等しい。(フィンの総表面積)/(円滑な円筒面積) = K とすると、冷却管単位長さ当たりの受熱量 Q_1 は

$$Q_1 = \pi(d + 2\delta_H)hK(T_\infty - T_1) \quad (3-1)$$

で表される。ここで、 d : パイプ径、 δ_H : ハイドレート平均厚み、 h : 平均熱伝達率、 T_∞ : CO₂ 溶解水バルク温度。一方、パイプ内面の熱伝達は伝導伝達との比較において充分大きいことを考慮すると、パイプとハイドレート層を単位時間当りに通過する熱量 Q_2 は

$$Q_2 = \frac{2\pi(T_1 - T_f)}{\left\{ \frac{1}{\lambda_p} \ln \left[\frac{d}{(d-2H)} \right] + \frac{1}{\lambda_H} \ln \left[\frac{(d+2\delta H)}{d} \right] \right\}} \quad (3-2)$$

となる。ここで、 λ_p 、 λ_H : それぞれパイプとハイドレート層の熱伝達率、 H : パイプの厚み。

ここで、 h を M.C.Adams の整理式⁽⁴⁾で評価し、 λ_H として CO₂ をゲストにするハイドレート構造 I の実測値 [0.49w/(mk)]⁽⁶⁾を採用する。熱平衡状態では $Q_1 = Q_2$ であることから、 K を評価すると、本実験の針状ハイドレート層の表面積は円滑な場合の $K = 6.7$ 倍程度となっている。

3. 4. 5 ハイドレート層厚みの推定

ハイドレート層の遮熱効果を評価するために必要な平均厚み δ_H を推定する。パイプが金属である場合、 $\lambda_p \gg \lambda_H$ であるため、式(3-2)の右辺分

母第 1 項は省略できる。平衡状態の関係 $Q_1 = Q_2$ から、

$$\ln \left[\frac{(d + 2\delta_H)}{d} \right] = \frac{2\Theta^* \left(\frac{\lambda_H}{\lambda_{H_2O}} \right)}{(N_u \cdot K)} \quad (3-3)$$

を得る。ここで、パラメータ $\Theta^* \equiv \frac{(T_1 - T_f)}{(T_\infty - T_1)}$ 、ヌセルト数 $N_u \equiv \frac{h(d + 2\delta_H)}{\lambda_{H_2O}}$

である。

図 3 2 は、式(3-3)から求められる δ_H/d を Θ^* をパラメーターとして、 Re との関係を整理したものである。図 3 2 から、 Re が小さいほど、また、 Θ^* が大きいほどハイドレート層が発達することが分かる。 Θ^* の影響は、 T_1 (CO_2 深海貯留法の送り込み管内 CO_2 温度) が一定な場合、 T_∞ (海水温度に当たる) が T_1 に近いほど、ハイドレートの析出量が増すことを意味している。

CO_2 ハイドレートの水和数と解離熱を、それぞれ 7 と $3.7 \times 10^5 \text{ J r}/(\text{kg of } H_2O)$ ⁽⁴⁹⁾ として、平板上のハイドレート層の成長過程を計算し、ビデオ映像から求めた層厚みの変化と比較したところ、パイプのハイドレート層の発達過程をほぼ予測できることが分った。

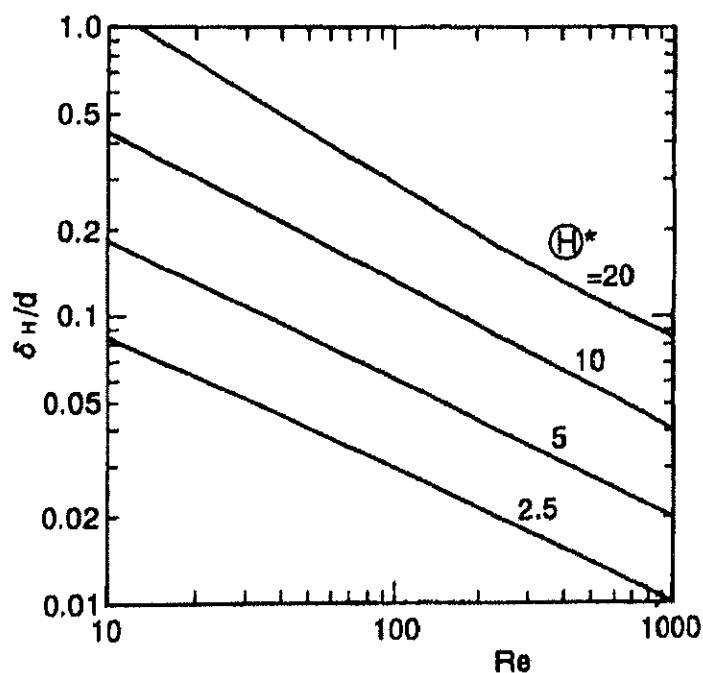


図 32 ハイドレート層の厚みとレイノルズ数の関係

3. 5 まとめ

この章ではハイドレート共存下の CO_2 溶解度が温度の低下とともに減少し、非ハイドレート領域とは全く反対の温度依存性を示す現象のメカニズムを、公表されたデータを使って説明した。まず、ハイドレート析出を伴うメタンの相図から、非ハイドレート領域からハイドレート領域にかけて起きる溶解度と圧力の基本的な関係を使い、同様の性質が CO_2 ハイドレートにおいてもであると仮定した。その上で、公表されている CO_2 の相図の温度、圧力、溶解度を切り口にした 2 次元の相図からハイドレート共存下における CO_2 溶解度の温度依存性の関係を整理した。その結果、ハイドレート共存下での温度依存性が非ハイドレート領域と全く正反対の傾向を示すことが矛盾なく説明できることが分った。

また、高濃度 CO_2 溶解水中に置かれた冷却管外壁に析出する CO_2 ハイドレートに関する実験から、ハイドレート共存溶解度の温度依存性が非ハイドレート領域と逆転することを裏付けるデータが得られた。

パイプ冷却開始から 2 時間程度経過した後に、パイプ背後部からハイドレートの析出が始まり数分で一定の厚みに達した。この厚みは伝熱量のバランスから推定が可能であった。ハイドレート領域に入ってから、何時、析出が始まるかまでは予測できず、二元性の完全な解明は今後の課題である。

また、一度析出した純粋な結晶状ハイドレートが液体 CO_2 の小滴となって分解していく様子が観察されたことは、ハイドレートもバルク水が飽和濃度以下であれば溶解するというを示している。