

## 第4章 溶解の物理モデル

### 4.1 緒論

ハイドレート膜被覆状態のCO<sub>2</sub>液泡がハイドレート膜で覆われていない液泡に比べて溶解速度が遅くなる実験結果が確認されて以来、CO<sub>2</sub>海洋処理研究者を中心にこの溶解を物理的にモデル化し解釈する試みがなされた。当初、この問題に携るほとんどの研究者が、ハイドレート膜被覆状態の溶解速度低下の理由として、膜こそが内部のCO<sub>2</sub>と外部の水を隔てているものであり、溶解は膜前後のCO<sub>2</sub>濃度勾配によりCO<sub>2</sub>が拡散することに他ならないと考えた。ハイドレート膜被覆状態の溶解速度低下を説明するには、まことに都合のよい概念がこの膜抵抗モデルであった。

その後、このハイドレート膜被覆状態の液泡が温度低下（12～0℃付近）と共に溶解速度も低下するということが本実験（2.4）によって明らかになり、膜抵抗モデルのままこのことを説明するためには、温度低下とともに膜の厚みが増すことや膜の結晶構造が強固になることを仮定する必要がある。あるいは事実そのように、温度低下によって氷点に近づくと共にハイドレート結晶を構成する水分子の結合状態が強化したり、膜厚が増したりするのかとも考えられた。しかし、次に、高濃度CO<sub>2</sub>溶解水からのハイドレート析出実験から初めて溶解度（図2.6）を求めることができた結果、ハイドレート共存下（12℃～0℃付近）にあつては、溶解度もまた溶解速度と同傾向の温度依存性（温度低下と共に低下）が明らかになった。しかも、この溶解度の温度依存性は溶解速度の温度依存性と酷似しており、この溶解度を膜の直近傍の水側界面濃度とすると、膜抵抗モデルを使うことなく膜抵抗モデルによって算出していた界面濃度と同等の結果が得られることが判明した。溶解中においても膜がピンと張っており「皺」や「たるみ」が起きないことに対する漠然とした疑問点を膜抵抗モデルに抱き続けていた筆者は、この溶解度の温度依存性を境にハイドレート膜だけが溶解しているという確信を得た。

以下、このモデルをハイドレート膜溶解モデルと呼ぶが、溶解中の膜上に「皺」がおきないといった疑問もこのモデルを適用することによって当然のごとく一掃できる。溶解液泡の肉眼での観察という一見古典的な手法から得られた「皺」の疑問が、膜抵抗モデルという物理モデルに修正を加えるきっかけとなったといえる。

さらに、溶解度の温度依存性確認実験（3.4）からは、4mm径のステンレスパイプに析出した、結晶そのものとみられる樹木状のハイドレートも溶解していく様子が直接観察でき、ハイドレート自身が溶解する直接的で分かりやすい証拠が得られた。

また、著者<sup>(50)</sup>によって行われた、液泡の膜強度試験の結果、膜の厚みと直結していると考えられる膜強度の異常な上昇がハイドレート解離温度近傍という高温側で発見された。このことは、膜抵抗モデルを適用したまま溶解速度の温度依存性を説明するためには低温側で膜厚さや膜強度を上昇させなければならないことから、膜抵抗モデルでは説明が困難な現象が追加されたことになる。

即ち、溶解はハイドレート膜そのものだけが溶けることにより起こり、ハイドレート共存溶解度が温度の低下と共に小さくなる結果、ドライビングフォースとしての膜近傍とバルク水間の濃度差が低下し、溶解速度が遅くなるということである。結論的にはハイドレート膜被覆状態の液泡がハイドレートの最小単位である籠状分子（クラスター）の溶解度を持つと考えられ、クラスターの溶解は固体の溶解度の性質を持っていることになる。

以下に、このモデルの詳細を述べるとともに、ハイドレート領域の温度圧力下ではハイドレートが生成したりしなかったりする二元性と呼べる現象の物理的意味を考察する。

#### 4. 2 従来のモデルに対する考察

##### 4. 2. 1 膜前後の $\text{CO}_2$ 濃度勾配により $\text{CO}_2$ が拡散するモデル

膜抵抗モデルでは、ハイドレート膜被覆状態の溶解速度が遅くなる理由として、結晶構造をしたハイドレート膜が液泡内部の液体  $\text{CO}_2$  溶出に抵抗体として働く作用を仮定している。 $\text{CO}_2$  溶解特性に関する従来の研究（1. 3）で述べたように、ハイドレート膜被覆状態の  $\text{CO}_2$  液泡の溶解速度がハイドレート膜で覆われていない場合より遅いことを説明するのに都合のよい概念である。非溶解性ハイドレート膜が作る何らかのポテンシャル壁によって  $\text{CO}_2$  分子の移動が抑制され、液泡内の  $\text{CO}_2$  が外部の水分子中に溶出することを前提としている。

また、ハイドレート膜被覆状態において、溶解速度が遅くなる定量的な説明として膜直近の水側に界面濃度をおき、その外側では拡散により物質移動がおこなわれる拡散律則としている。即ち、膜がない場合の界面濃度は  $\text{CO}_2$  溶解度と等しいが、膜がある場合、 $\text{CO}_2$  が膜を通過してくる際の抵抗によって界面濃度が小さくなるというものである。このモデルでは膜の外側に界面濃度を規定することから  $\text{CO}_2$  溶液は拡散によって物質移動が行われ、流れの場に置かれた  $\text{CO}_2$  液泡の溶解速度をシミュレートする場合など、従来の拡散方程式が直接適用でき、利用価値の高いモデルであった。このモデルを適用し続けたとしてもさしたる工学的な不自由は見当たらなかった。

しかし、その後、ハイドレート領域の温度である  $12^\circ\text{C}$  から  $0^\circ\text{C}$  付近にかけ

てハイドレート膜被覆状態の液泡溶解速度がほぼ直線的に約1/3に低下する温度依存性が実験的に求められた(図18)が、膜抵抗モデルでこのことを説明するためには低温になることによって膜の抵抗を増大させる要因を見出す必要がある。抵抗増大の要因として、膜を構成する結晶構造が強固になることや、膜厚さが増すことが考えられる。このことを確かめるためにも膜の力学特性を調べる実験や、膜厚さを測定する実験が計画された。

膜の直接的性状を求める実験結果が出揃うまでの間、溶解速度の温度依存性に引き続き2.5節で述べた溶解度の温度依存性が、求められた。その結果、計測されたハイドレート共存溶解度が、膜抵抗モデルにおいて定量的な溶解解析で規定していた界面濃度と同一であることが判明した。このことは、膜は抵抗になっていないことを意味し、界面には常に飽和にする量のCO<sub>2</sub>が供給されていることを意味する。

次に、液泡溶解過程の形態的な側面から、膜抵抗モデルを考察する。このモデルが正しいとした場合、溶解によって液泡が縮んでいく過程で表面を被うハイドレート膜が余り、膜に皺やたるみが観察されるはずである。しかし、実際の液泡溶解過程では、膜は常にピンと張った状態にあり、このモデルでは説明することが困難である。また、ハイドレート膜もわずかに溶けるが内部液体CO<sub>2</sub>の溶出が支配的という、修正膜抵抗モデルを使ったとしても、液泡溶解の最終段階においてもハイドレート膜の痕跡を残すことなく連続的に溶解が終了する実験結果の説明が困難である。

最近、CO<sub>2</sub>ハイドレート膜の力学的性質が実験的に求められつつある<sup>(50)</sup>。これによると膜の強度は、ハイドレート領域の温度の中でも解離温度に近い高温(11℃付近)で、低温側(0~8℃)の10倍以上という大きな強度異常を示すことが明らかになってきた。膜抵抗モデルが正しいとした場合、溶解速度がこの温度の強度異常に対応するなんらかの変化が測定されるはずである。しかし、実際にはこの付近で溶解速度の変化は測定されておらず、この点からも膜前後のCO<sub>2</sub>濃度勾配によりCO<sub>2</sub>が拡散するモデルは妥当でないと考えられる。

#### 4.2.2 膜欠陥モデル

膜抵抗モデルと基本的に同じ溶解過程をたどるが、CO<sub>2</sub>分子溶出のための通り道として、ハイドレート結晶間に粒子欠陥としての隙間を仮定し、その隙間をぬうようにCO<sub>2</sub>分子が通りぬけていくというものである<sup>(51)</sup>。いわばポーラスなハイドレート膜層を仮定して、この膜欠陥をCO<sub>2</sub>分子がすり抜ける際の抵抗が溶解抑制作用として働くというものである。ハイドレート膜被覆状態のCO<sub>2</sub>液泡の溶解速度がハイドレート膜で覆われていない場合より遅い

ことを説明するのに膜抵抗モデルと同様に都合のよい概念であり、膜抵抗モデルが特定していない抵抗となる機構を具体化したモデルとして評価できる。

しかし、抵抗となる機構を具体的に仮定したものの、本質的に  $\text{CO}_2$  の振る舞いとしての膜抵抗モデルとの違いがなく、膜抵抗説と同様、溶解速度や溶解度の温度依存性に対する説明が困難であること、形態的には溶解途中に皺やたるみといった現象が起きないことの説明が困難であること、膜の解離温度近傍で強度異常が溶解速度へ反映されないことへの説明が困難であること、等の矛盾点がある。

さらに、仮定する欠陥の大きさにもよるが、光の波長以上の膜欠陥が存在する場合、欠陥部に入る液体  $\text{CO}_2$  と欠陥部以外のハイドレート部の屈折率が異なることから光線の乱反射が起きることも考えられる。しかし、実際の膜は透明体であり、少なくとも可視光線波長以上の膜欠陥が存在しないように見られる。

以上のことから、膜欠陥モデルは妥当でないと考えられる。

#### 4. 3 ハイドレート膜溶解モデル

二つのモデルではいずれもハイドレート膜が液泡内部の  $\text{CO}_2$  の溶解抑制に支配的な役割をはたし、溶解するのは内部の液体  $\text{CO}_2$  であると考えていた。しかし、4. 2 節で述べた、ハイドレート領域での溶解速度や溶解度の温度依存性に対する説明が困難であること、形態的には溶解途中に皺やたるみといった現象が起きないことの説明が困難であること、膜の解離温度近傍で強度異常が溶解速度へ反映されないことへの説明が困難であること、等の矛盾点を総て解決するためには、以下のような考えに立つ新しいモデルとしてハイドレート膜溶解モデルを導入する必要性が生じた。

まず、ハイドレート領域でのハイドレート膜被覆状態の溶解速度と溶解度の温度依存性が同一で、 $\text{CO}_2$  液泡溶解過程の界面濃度が溶解度と一致することから、膜が抵抗体として作用していないことの原因をハイドレート膜溶解モデルの観点から述べる。

このモデルでは、ハイドレート膜表面から分離したハイドレートのクラスター（1 個の籠状分子）に内在した形で  $\text{CO}_2$  が界面近傍に漂うように存在することを前提とする。

図 3 3 は、このような考えを基に膜近傍のハイドレートとクラスターを概念的に描いたものである。図の概略を説明する。向って左側に膜の内側に  $\text{CO}_2$  分子が並んでいるが、この  $\text{CO}_2$  分子は液体状態であり、液体としての自由な運動状態を保っている。次に、ハイドレート膜の層がある。このハイドレート層は水分子が作る籠状のハイドレート結晶であり 1 2 面体と 1 4

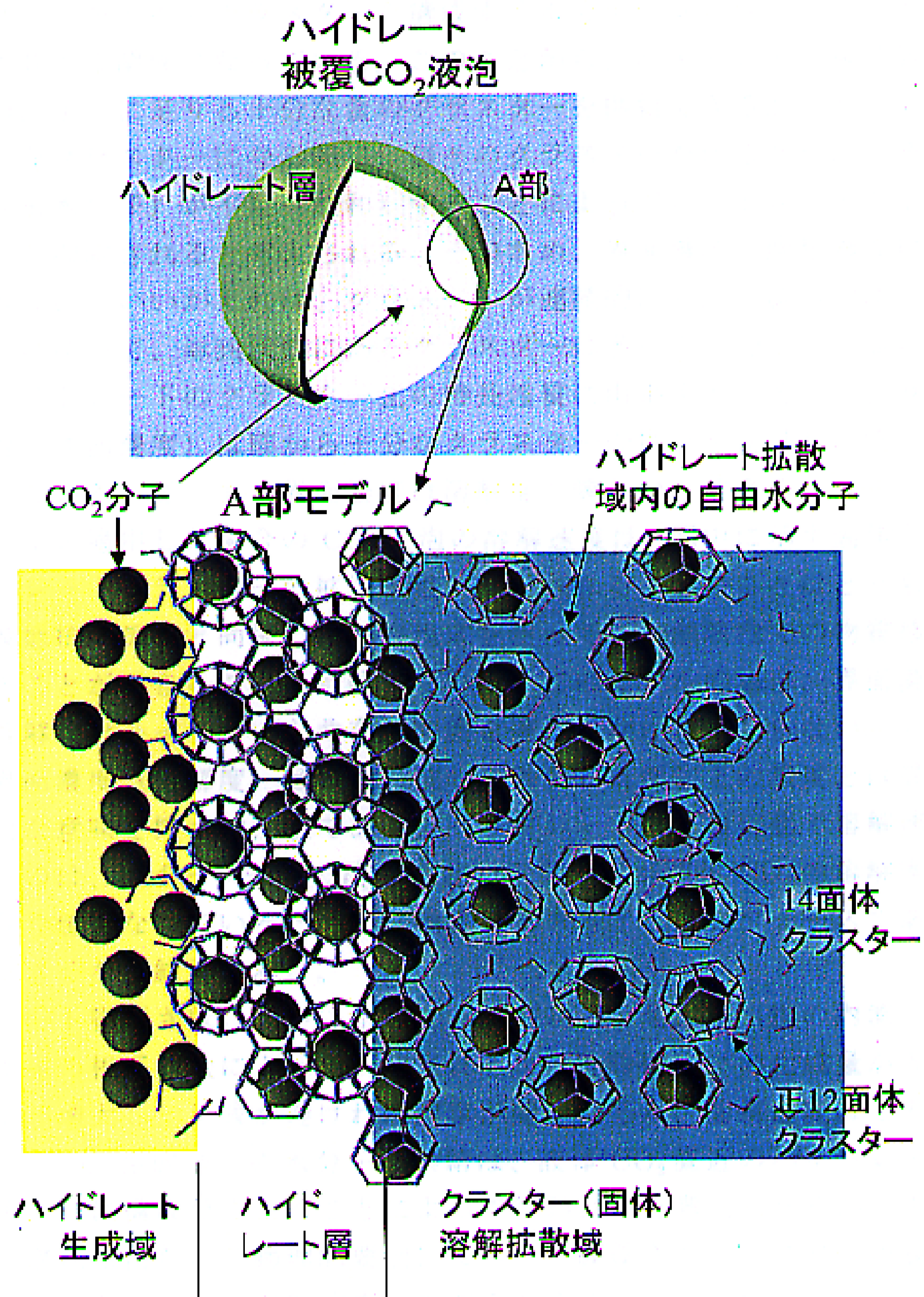


図 33 ハイドレート溶解の物理モデル概念図

面体のクラスターが2対1の割合で構成された結晶性の構造体であり、CO<sub>2</sub>分子はこの両方のクラスターに入っている。固体であるハイドレートクラスターの溶解拡散域ではハイドレート層の外側からはがれるように分離溶解したクラスターが水分子の中を漂うように存在する。このクラスターにもCO<sub>2</sub>分子が入った状態である。結晶であるハイドレートからクラスターに変わる際に多量の水分子が必要である。例えば、ハイドレート層の最外面に位置す

るクラスターであってもクラスターを構成する水分子の 3/4 以上をハイドレート層と共有する関係になっている。このことから、ハイドレート層は界面濃度を飽和にするに足りる十分な量のクラスターを供給できるが、ハイドレートが独立なクラスターになる際に、個々のクラスターを作るために必要な水分子（自由水分子）が不足（飽和）することによってハイドレートクラスターの溶解が抑制されると考えられる。そのため、界面濃度は飽和濃度以上にはなり得ない。いかえれば、クラスターが連続的に並んだ結晶状態のハイドレートに比べて、単独状態にあるクラスターは多くの水分子を必要とするというハイドレートのクラスター化の特長性質に由来する。そして、界面直近の濃度（界面濃度）は膜から十分なクラスターの供給を受け常に飽和の状態を保っている。従って、界面濃度は溶解度と等しいと言える。

このモデルを適用した場合の  $\text{CO}_2$  液泡の溶解速度は、図中に示す固体としてのハイドレートクラスターの拡散過程に支配される。このことはとりもなおさず、膜抵抗モデルと同様、拡散方程式を使ってこの領域内での物質移動量を求めることができることを意味している。このモデルの場合、界面濃度としての溶解度はハイドレート共存溶解度を適用しなければならない。しかし、この界面濃度（溶解度）は膜の抵抗の結果生じた便宜上の濃度とは異なり、物理的な意味を持つ物性値である。ハイドレート膜被覆状態で溶解速度が遅くなるのは、ハイドレートの溶解度という物性値が液体  $\text{CO}_2$  の溶解度と比べて小さな値となっているため、拡散させるドライビングフォースである濃度差が小さくなる結果である。

ハイドレート膜厚さは、図中に示したハイドレート生成域（膜の内側）と溶解拡散領域の相互拡散によって決定される。単位時間当りの生成量が大きければ膜厚が増大し、生成が遅ければ膜厚が薄くなるが、溶解速度はこの膜厚に依存しない。生成域への水分子の供給は、液体  $\text{CO}_2$  直近のハイドレートが次々と順送りに構成替えすることによって行われると考えられるが、水分子の供給が遅れる何らかの物理的要因によって、膜厚さがクラスター数層を残すだけになったとしても溶解速度に影響を与えることはない。このことは解離温度近傍での膜の強度異常が、膜厚増加によるものであっても、ハイドレート膜構造の強化によるものであっても、このモデルにおける溶解速度に影響を与えることにはならず、何の矛盾点ともならない。

さらに、このモデルでは、従来提案されていた二つのモデルが抱えていた溶解中の形態上の矛盾点である、膜に皺がよらないといった点についても、膜自体が溶解することから、自動的に解決される。

#### 4. 4 溶解後の CO<sub>2</sub> の状態

ハイドレート膜から溶けた後、溶液中の CO<sub>2</sub> が、クラスターの形で浮遊するのか、それともクラスターの寿命が尽きて CO<sub>2</sub> 分子単独で溶けている状態になるのかが不明であった。

著者ら<sup>(41)</sup>は、ハイドレート膜被覆状態の CO<sub>2</sub> 液泡から溶けたわずか 30ppm に満たない CO<sub>2</sub> 溶解水についても、はっきりとしたハイドレート履歴を持った水となる (2. 3. 5) ことからクラスターの形で溶けていると考察する。即ち、ハイドレート膜被覆状態の液泡から溶けた溶液がごく微量であっても、溶液中にクラスターとして存在し、新たな CO<sub>2</sub> 液泡を注入した際に流れに乗って運ばれてくる微量なクラスターが核となり容易に新しいハイドレート膜が生成するものと考えている。しかも、回流流れ場に置かれた CO<sub>2</sub> 液泡は必ずといってよいほど液泡の stagnant point からハイドレートが被覆されていくことが観察される。このことは、溶液中にクラスターが存在することの分かり易い根拠であると考察する。

また、ハイドレート共存溶解状態にある溶液中に一部の CO<sub>2</sub> が分子状態で溶けているか否かについては、図 2.6 の溶解度が解離温度を境に折れ曲がるように明らかな相変化の形をとっていることから、総ての CO<sub>2</sub> がクラスターの状態で溶けていると考える。即ち、部分的であっても CO<sub>2</sub> 分子単独の溶解状態が存在すれば、溶解度は非ハイドレート領域の温度依存性傾向が加味され、曲線を描くようにハイドレート領域に移行すると考えられる。CO<sub>2</sub> 分子単独で溶けていた溶液がクラスターとなってハイドレート化する場合の反応熱については、未測定であるが、ハイドレート域で溶解度以上に (余分に) 溶けていた CO<sub>2</sub> が結晶性ハイドレートとして析出する場合に比べて小さいものとする。

内田ら<sup>(52)</sup>は CO<sub>2</sub> 溶解水のラマン光分析の結果、ハイドレートから溶けた溶液中の CO<sub>2</sub> が液体から溶けた CO<sub>2</sub> 溶液に比べ「大きな塊になっている」と表現している。また、大垣ら<sup>(53)</sup>は同溶液のラマン光分析から正 12 面体のクラスターが多く含まれていると記述しており、溶液中での 14 面体クラスターの寿命の短さをほのめかしている。いずれにしても、溶液中にクラスターが存在することを認めている。クラスターの大きさは、低温ほど大きくなると考えられるが、その関係は、現状のラマン分析の分解能からははっきりとした結論が出せないと思われる。

筆者は、ハイドレートの分子模型を 3 次元的な空間を想定したコンピュータグラフィック上で組み立てた経験から、正 12 面体で溶けている理由を以下のように考察する。図 3.3 で水分子は「へ」の字型をした形で表現したが、このへ字の角度は、ハイドレートを構成する際の拘束が無い場合、105 度

で、一辺の長さは 138pm であることが分かっている<sup>(6)</sup>。この水分子の「へ」の字角度（105 度）に最も近い状態のまま分子籠（クラスター）を作る場合、正 12 面体のクラスターが最も簡単に作ることができる。しかし、CO<sub>2</sub> ハイドレート結晶体を構成する場合、12 面体だけで構成するハイドレート立体幾何学的に存在できず、CO<sub>2</sub> が最も入り易い 14 面体が必然的に加わることになる<sup>(6)</sup>。14 面体のクラスターは水分子の「へ」の字角度のデフォルトが大きいので、フリーな溶液中では 12 面体の方が安定であり 14 面体を維持することが困難であるためと考えられる。

#### 4. 5 ハイドレート領域における CO<sub>2</sub> 溶解度の二元性

ハイドレート領域での溶解実験と溶解モデルの議論の中から得られた、ハイドレート領域での溶解度の二元的な本質について説明する。単に温度がハイドレート領域に冷やされただけで、余分に溶解している CO<sub>2</sub> が必ずしもハイドレートとして析出するわけではなく、通常、ハイドレート析出には 2 時間程度の待ち時間が必要であった。そして、ハイドレート領域でしばしばハイドレート膜を持たない CO<sub>2</sub> 液泡が観測された（液泡にハイドレート膜があるか否かの判定は、出来あがった結果を観察しただけでは不可能で、ハイドレートが被覆する瞬間だけにおいて可能である。従って、長時間、目を離すことなく待機する必要性など実験上の苦労があった）。これらの事実は、ハイドレート領域の溶解度が準安定な状態の値として非ハイドレート領域の溶解度から外挿した値として取り得ることを意味する。従って、ハイドレート領域の CO<sub>2</sub> 溶解度には、現実的に二元性があると言える。

最近、Makogon<sup>(54)</sup> はメタンについてハイドレート領域で溶解度に二元的な性質のあることを明らかにしている。

ハイドレート領域にあってもハイドレート化しない準安定な状態（二元性）が存在することは、ハイドレートの水分子籠を自然が如何に巧みに CO<sub>2</sub> 液泡上や高濃度溶液中で構築していくかということと深い関連があると考えている。

#### 4. 6 まとめ

結論的にはハイドレート膜被覆状態の液泡が固体の溶解度の性質を持つと言えるが、そこに到達するまでに様々な試行錯誤があった。

まず、膜が溶解に抵抗しているように見える膜抵抗モデルや膜欠陥モデルは、膜近傍での界面濃度が膜の抵抗により低下すると規定すれば、従来の拡散方程式による解析が適用でき、工学的に便利な概念であった。しかし、溶解速度や溶解度の温度依存性に対する説明が困難であること、形態的には溶



解途中に皺やたるみといった現象が起きないことの説明が困難であること、膜の解離温度近傍で強度異常が溶解速度へ反映されないことへの説明が困難であること、等の矛盾点があり、これらのモデルに代わりハイドレート溶解モデルを提案した。

ハイドレート溶解モデルではクラスターの形で溶解することを前提としており、この前提にたいする肯定的な証拠がいくつか得られた。中でも、内田や大垣らのラマン光分析ではCO<sub>2</sub>溶液中にクラスターが存在する結果となっておりハイドレート溶解モデルを側面から肯定するものである。しかも、上記のモデルで説明が困難であった現象の総てを一掃するモデルである。

ハイドレート共存溶解度をCO<sub>2</sub>液泡等の界面濃度とすることにより、拡散律則だけで溶解速度が求まり、しかも、この界面濃度（溶解度）は膜の抵抗の結果生じた便宜上の濃度とは異なり、物理的な意味を持つ物性値である。

CO<sub>2</sub>海洋処理の関連からこのハイドレート溶解モデルと溶解度を評価すれば、例えば大隅<sup>(27)</sup>は、「CO<sub>2</sub>低減と処分についての内外動向」の中で1990年以来、解明されたことを箇条書きし、「CO<sub>2</sub>水和物と平衡にある、海水中のCO<sub>2</sub>気体の飽和溶解度は、CO<sub>2</sub>水和物が生成されない非平衡状態で液体CO<sub>2</sub>が海水に溶けこんでいる場合の濃度の1/2程度になっている。この数値により、液体CO<sub>2</sub>液面から溶出するCO<sub>2</sub>の速度が、膜状のCO<sub>2</sub>水和物の存在によって抑制される効果の大きさを説明することが可能である」と本研究成果を最初に掲げている。

ハイドレート溶解度は溶解速度と同様の二元性を持つが、その本質は、クラスターが生成され、それが連続結晶体であるハイドレートに移行するには、籠状水素結合が形成されるに要する時間的空間的な広がりが必要であることに由来するものと考えている。