

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のように、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、レーザー光をファイバーで導く冷光源を利用した。実験担当者の安全を確保するため、観察は主にCCD小型ビデオカメラを通して行い、できるだけ目視観察を避けた。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。

装置製作に当たっては、プロペラ駆動機構の高圧シールを油圧でバランスさせる等特別な工夫を行った。

以上の主要諸元をまとめると、表2のようになる。

表2 高圧回流水槽の主要諸元

使用圧力	30MPa
内容積	33.13ℓ(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
加圧ポンプ	低流量プランジャーポンプ
観察部	径20mmの耐圧ガラス窓10個
観察用光源	ファイバー導入レーザー光

図22は、クラスレート膜に被われた単一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。

4.2 CO₂クラスレートの生成特性

CO₂の深海貯留法を検討するには、CO₂クラスレートの性質を知る必要があるため、深海貯留法そのものの模擬実験に入る前に、先ず、本研究によって明らかとなったCO₂クラスレートの性状について詳述する。

写真3は、液体CO₂の中に入り込んだCO₂液泡が見えるところを撮ったものである。この現象は、5MPaの亜深海条件下でCO₂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CO₂で、

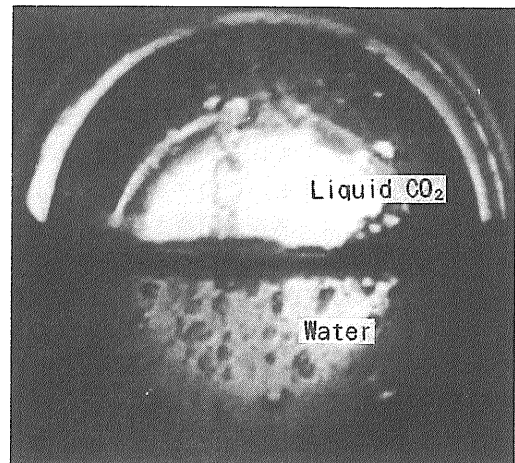


写真3 液体CO₂の中にも見えるCO₂液泡

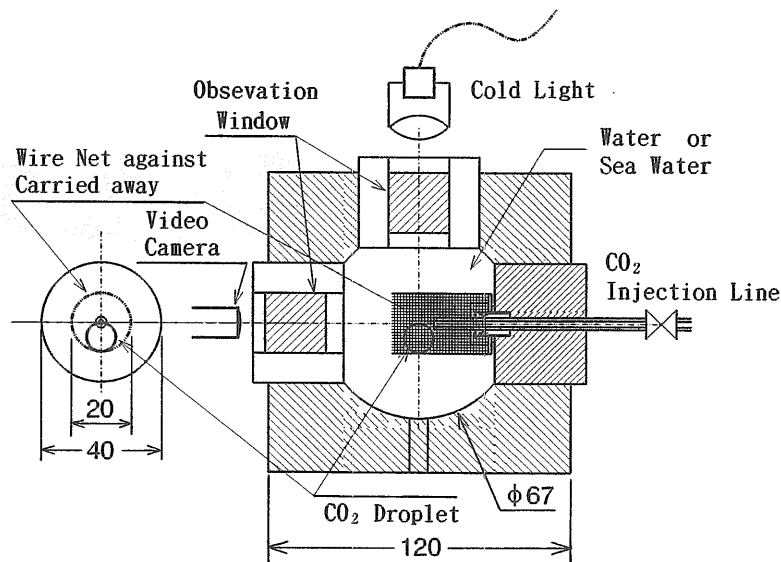


図22 CO₂クラスレート溶解実験に使用した観察部詳細

下方が水である（この圧力温度条件ではCO₂は水より軽い）。本来、CO₂液泡がCO₂内に入り込んだ時点で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CO₂液泡群が水-CO₂界面を突き破って液体CO₂内に入り込んだ後もなおくっきりと液泡が見えるのである。この現象は、「液泡表面がクラス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。

4.2.1 生成形態に及ぼす注入法の影響

溶解法実験に供した低圧実験装置（図15）を使って、クラスレートの生成状況を調べた。CO₂の注入は、溶解法実験と同様、飽和圧を利用した自己注入法に依った。写真4は、注入法によってクラス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、クラス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、クラスレート化が内部まで及んでいるように見える。(b)と(c)は、ノズルから直接注入した場合であるが、(b)では、注入系に加圧用プランジャーポンプの振動が伝わっている点が異なる。注入口に振動が作用すると、反応が促進するためか、液泡CO₂の回りに厚いクラスレート膜が生成され、写真(b)のように煙突状となる。このクラスレートはかなり堅いらしく、しばしばノズルを閉塞させた。ごく普通にゆっくりと注入した場合が(c)であるが、薄いクラス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、クラスレート膜が破れ、ちぎれた膜が水中を漂う光景もよく観察された。

4.2.2 注入速度の影響

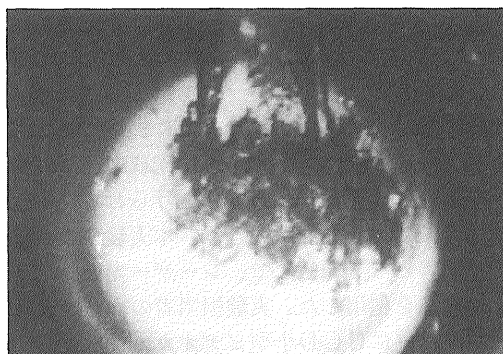
クラスレートの相図に現れる平衡線近傍でクラスレートを生成させるには長時間を要することが多い⁽⁴⁹⁾。そのため、筆者らは、当初、ホスト物質である水とゲスト物質であるCO₂との接触時間が重要と考え、ゆっくりと注入した方がクラスレートができやすいと予測していた。しかし、実験結果は逆で、勢いよく注入した場合の方が、速やかにクラスレートが生成されることが判明した⁽⁵⁰⁾。勢いよく注入した場合は、乱流効果により界面が乱れ、両物質の接触面積が、ゆっくり注入する場合に比べて、飛躍的に増大する。この接触面積の増加が、一定時間内でクラスレートを生成させるには効果があるということらしい。後に、これと同様の指摘が、別の研究者によってもなされている⁽⁵⁹⁾。

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クラスレートが生成しやすいことを確認した。

4.2.3 CO₂温度の影響

速やかにクラスレートを生成させるには、水温を平衡

(a) Snow Type



(b) Cylindrical Type



(c) Grape Type



写真4 注入法によるクラスレート生成の差異

温度より5℃程度下げる必要がある。この事実は、速やかなクラス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。その結果は、予測した通り、冷却した場合の方がはるかにクラスレートが容易に生成した。そして、注入CO₂を充分冷却すれば、水側のサブクールが5℃より小さい場合でも、容易にクラスレートが生じることも明らかとなった。た

だ、注入管の外面に気化後のCO₂を吹き付けるという冷却方法を採用したため、注入CO₂温度を任意に変えることができず、注入温度の影響を定量的に明らかにすることはできなかった。

注入CO₂の冷却は、高速注入より効果的であるため、その後、確実にクラスレートを生成させたい場合に用いた。

4.2.4 水の履歴の影響

水がクラスレートを生成したことがあるか否かでクラスレート生成の難易に大きな差がある。4.5節で詳述するように、一旦生成されたクラスレートも、徐々に溶解する。クラスレート溶解実験で溶解させたCO₂量は高々1gで、完全溶解後の質量濃度は、約33kgの総水量から見れば、わずか30ppm以下である。わずかではあるが、一度クラスレートを溶解させた水を使えば、ゆっくりとCO₂を注入しても、また、平衡温度からのサブクールが1~2℃と小さい場合でも、注入CO₂液泡は速やかにクラスレート膜で被われる。

CO₂溶解水は密度を増すため、ループ内の水を循環させないと、高濃度溶解水がループ下方に沈殿する(4.6節参照)。これを防止するため、ほとんどの溶解実験では、ループ水を1~2cm/sの速度でゆっくり循環させた。クラスレートを一度溶解した水中のCO₂液泡は、必ず、流れに対面した頂点からクラス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℃程度では5~6秒、6~7℃では2秒程度であった。クラスレート膜が流れに向かった頂点から始まることは、水中にクラスレートの生成核となる水素結合体が存在することを示唆しているとともに、クラスレートが結晶体であることの証の一つである。

なお、5MPa水中におけるクラスレートの撮影は容易(例えば、写真3、4)であるが、30MPaの清水中のクラスレート膜は、肉眼では識別できるものの、ビデオを通しての識別は困難であるため、これまで撮影に成功していない。しかし、文献(19)のSloanらは、クラスレート膜が厚くなる高サブクール条件下での撮影に成功している。

4.2.5 不純物の影響

高圧回流水槽による実験開始後、CO₂注入量をコントロールするため、注入ラインにモニター用圧力計(ブルドン管)を設けた。その際、導圧管内の油を洗浄するのを忘れたまま実験を行った。CO₂液泡はそれまでと同様の速度で溶解していったが、最後に数日経っても溶解しない部分が残った。

写真5(p.39)は、そのような非溶解液泡の一例である。非溶解液泡がクラスレートであるかどうかを確かめるため、30.1MPaから徐々に減圧していった。水-クラ

スレート-液体CO₂間の平衡圧力(4.468MPa)に達しても、また、水-クラスレート-気体CO₂間の平衡圧力(3.1℃では1.7MPa、図6参照)以下になっても一向に分解しない。このことから、非溶解物質はクラスレートではなく、ブルドン管の導管内に残っていた液体CO₂によく溶ける油であろうと推定された。なお、直径約8mmの液泡初期寸法との比較から、油の含有率は5%程度である。

そこで、今度は、意識的に潤滑油をCO₂に溶かし込んだCO₂液泡の溶解過程を詳しく観察した。溶解が始まってしばらくすると、液泡表面に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6(p.39)は、そのようなCO₂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。(b)まで溶解が進むと、まるでゴルフボールのようになる⁽⁶⁾。

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のようになり、溶解は停止する。

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

4.2.6 クラスレートの析出

クラスレートは結晶体であるため、高濃度水溶液からの析出も起こる。本研究では、ステンレス製テーブル上の単一CO₂液泡を溶解させる30MPa実験において、ループ循環をさせない場合に、テーブル端からクラスレートが霜柱のように成長するのを観察した。これが水でないことは、3~5℃という水温から明らかである。金属面に析出しやすいのは、クラスレート化に伴う反応熱が逃げやすく、温度が上がりにくいため、生成核が生じやすいことが考えられる。

そこで、ループ全体を、CO₂がクラスレート化しない温度(例えば、15℃)で、6~7質量%の高濃度CO₂溶解水で満たし(高濃度溶液の作り方は、4.6.4項参照)、これをゆっくりと冷却すると、濃度に依存したある温度で溶解しているCO₂の一部がクラスレートとして析出する。写真7(p.39)は、ステンレス網から成長した析出クラス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、メタンクラスレートの析出状況⁽⁶⁾とも酷似している。写真8(p.40)は、CO₂液泡溶解実験中に現れた析出クラスレートとその溶解過程を示している。1コマ目は、注入直後で、直径約10mmのCO₂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、注入管から左上にコロナのように広がったクラスレート雲が見られる(この時、残りのCO₂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)。このクラスレートは、注入管を起点に析出したクラス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、析出クラスレートが比較的速やかに溶解して行く過程が示されている。

4.3 クラスレート生成率と貯留深度

CO₂クラスレートが深海中で安定であれば、クラスレート化するCO₂の割合(クラスレート生成率)が大きい方が望ましい。ところが、4.2節で述べたように、通常の注入方法ではクラスレートは反応物質間の界面、つまり、液体CO₂の表面に膜状として形成されるため、クラスレート生成率は余り高いとは言えない。

一方、4.5節の溶解実験から明らかとなるが、クラスレート膜で被われた液泡内のCO₂のみが溶解するというわけではない。また、深海貯留深度では、CO₂とクラスレートはともに回りのCO₂溶解海水より比重が大きいため、両者が分離するという現象も観察されていない。

以上のことから、何とかクラスレート生成率を上げる方法はないものかと様々な努力がなされた⁽⁹⁾。本研究のデータでは、例えば、写真4の中では、焼結合金を通じた場合の雪状クラスレートが他に比べて生成率が高いように見える。しかし、高圧低温下で生成するCO₂クラスレートは、化学的結合力が弱く、大気圧中では数分間で分解してしまうため、高圧実験装置から取り出してクラスレート生成率を直接調べることは難しい。そこで、クラスレートと液体CO₂の密度の違いを利用した以下の測定法を考えた。

水分子間の水素結合距離はクラスレートの生成により影響を受けないと仮定⁽⁹⁾に基づけば、純粋なCO₂クラスレートの密度は、その結晶構造から、1.116 kg/cm³と推定される。図23は、5℃における液体CO₂-クラスレート混合物の比重が、混合率と圧力によりどのように変化するかを示したものである。図から、クラスレート混合率が高いほど、また、高圧ほど比重が大きくなる。図24は、0℃と10℃についても図23と同様の計算をし、その結果を、CO₂-クラスレート混合物が純水と同比重になる圧力(深度)とクラスレート生成率の関係を温度をパラメータとしてまとめたものである。この図から、混合物が純水と同比重になる圧力は、クラスレート生成率が高いほど、また、低温ほど低くなる。つまり、クラスレート生成率を高くできれば、放出深度を相当浅くできることになり、CO₂深海貯留の適用海域の選定と経済性に大きなメリットをもたらす。

以上の事実を念頭に、図21に示す高圧回流水槽のSample Bからの液体CO₂注入速度を変化させ、CO₂液泡の沈降開始圧力(深度)を調べたが、有意な差は見られなかった。このことから、高速注入により注入深度を浅くできる効果は僅かであることが分かる。

しかし、今後、クラスレート生成率を大幅に増加させ

る技術が開発された際の貯留深度の評価には、図23と図24が利用できる。

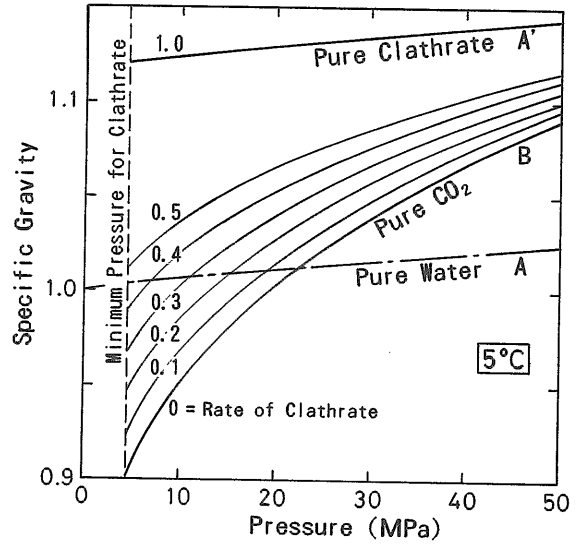


図23 液体CO₂-クラスレート混合物の比重(5℃)

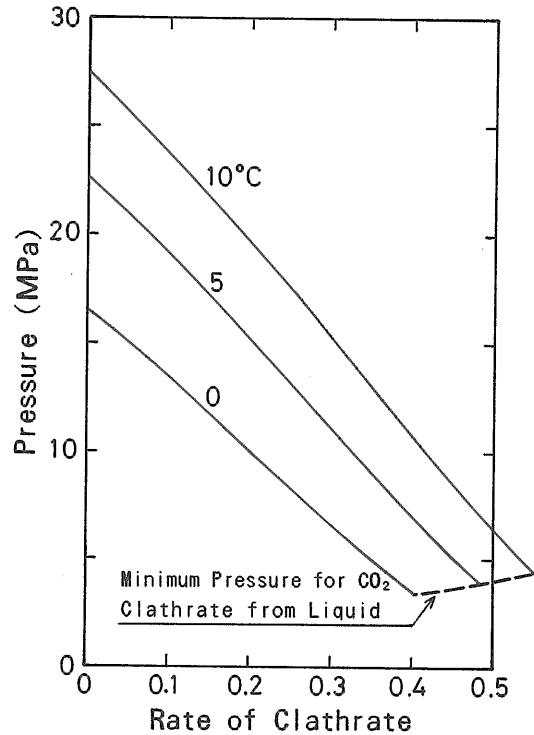


図24 液体CO₂-クラスレート混合物と純水の密度が等しくなる圧力

4.4 クラスレート膜の成長速度と引っ張り強度

クラスレート膜の成長速度と引っ張り強度は、2.6節で紹介したいずれのCO₂深海貯留法の実現性を検討する上で必要となる。クラスレート膜の成長速度や引っ張り強度への圧力の影響は小さいと考えられることから、実験の容易な低圧実験装置(図15)を使って実測した。

4.4.1 クラスレート膜の成長速度

CO₂深海貯留湖の界面上を進展するクラスレート膜のおおよその成長速度を知るため、次のような実験を行った。

CO₂-水界面(下方が水)が観察窓の中央付近にくるよう水位を調節し、圧力を5 MPaに保ちつつ、温度をクラスレートのできない10°C以上から徐々に下げていった際の界面の様子をビデオ観察した。界面近傍の温度が6°Cまで下がったとき、クラスレート膜が急に成長した。写真9は、その時のビデオ映像を示している。コマ(a)と(b)の時間差が3秒であることと写真中央の円柱寸法(直径6.9mm)から、この温度におけるクラスレート膜の成長速度は0.5mm/s程度であると推定される。

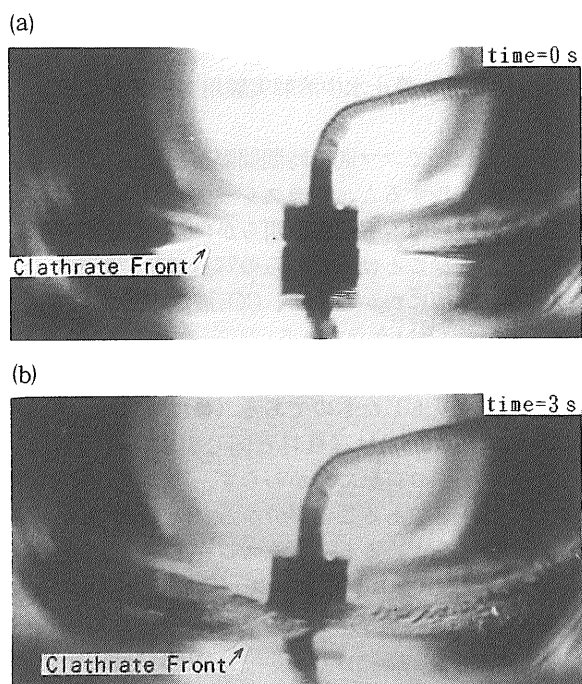


写真9 水-CO₂界面上を成長するクラスレート膜
(界面下方が水)

クラスレート膜の成長速度は、温度の他、生成膜厚に影響を与える水側の溶解CO₂濃度(4.5.3項参照)の影響も受けるものと考えられ、今後、詳細な検討が必要であろう。

4.4.2 クラスレート膜の引っ張り強度

液体CO₂がクラスレートより重くなる深度6000m以深に貯留することは、現実問題としては困難であるが、それより浅では、クラスレートの方が下方のCO₂より重くなり、クラスレート膜が重力によりちぎれて沈降する可能性がある。これを評価するには、クラスレート膜の機械的強度のデータはどうしても必要となるが、液体CO₂と水(或いは海水)との界面に生成するクラスレ

ート膜の機械的性質についての研究はこれまで皆無であった。

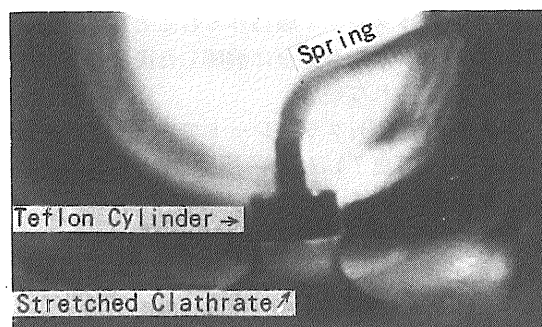


写真10 クラスレート膜の引っ張り強度の測定
(界面下方が水)

写真10は、直径6.9mmのテフロン円柱にクラスレートを付着させたまま液位をゆっくり下げていった時の様子を示している。予めバネ定数が求められたコイルバネにつながれた円柱は、膜に対して相対的に引き上げられ、ある高さで膜が破断する。破断直前のバネの伸びと両液体の密度差から、クラスレート膜の単位長さ当たりの引っ張り強さを求めると、1.3N/mという値を得た。この値は、同温度の水の表面張力の約17倍である。ただ、クラスレート膜が破断する前に円柱からはがれたことも考えられ、この場合のクラスレート膜の強さは上述の値より大きいことになる。

上の実験ではクラスレート膜の厚みを考慮していない。しかし、クラスレート膜の強さは膜厚に依存するはずであり、現実にも、4.5.3項で述べるように、高濃度CO₂水中にできるクラスレート膜は明らかに厚いように見える。これまで、膜厚が直接計測された例はなく、その測定は今後の重要な課題であろう。

4.5 クラスレートの溶解性

CO₂-水界面に現れるCO₂クラスレート膜は、クラスレートが結晶構造を持った固体であることから、クラス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。しかし、クラスレート膜で被われたCO₂液泡も徐々に溶解し、溶解速度はクラスレート膜で被われていない場合よりも最大で1/3程度まで遅くなる(図28参照)ことが、本節で述べる著者らの実験から明らかとなった。

クラスレート膜で被われたCO₂液泡の溶解が発見された当初、この現象のメカニズムとして、クラスレート膜そのものは溶解しないとの立場からは、

① クラスレート膜を透過する液体CO₂の溶解(化学ポテンシャル説)

② クラスレート膜の欠陥部分からのCO₂の溶解（膜欠陥説）などのモデルが出された。しかし、

① クラスレート膜で被われたCO₂液泡径が小さくなっていても、クラス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は、クラスレート膜の痕跡が見られない。

② ほぼ100%がCO₂クラスレートである、樹木状析出クラスレート（写真7）も溶解する。などの現象を説明することが困難である。そこで、「CO₂クラスレート膜自身も溶解する」との考えが研究者間で認められるようになり、溶解速度を律する物理・化学モデルの模索が始まった⁽²⁸⁾。

以下、クラスレート膜溶解モデル研究の発端となった高圧回流水槽による溶解特性実験の結果について詳述する。

4.5.1 静止水中CO₂液泡の溶解速度

静止水中におけるCO₂液泡の溶解実験用として、図25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21参照）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。テーブル上面は、CO₂液泡が転がり落ちないように、僅かな窪み（深さ0.5mm）がつけられている。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、溶解速度に合わせて、撮影間隔を決め、自動撮影を行った。

写真11（p.40）と写真12（p.40）は、それぞれ、クラスレート膜で被われた場合とそうでない場合の単一CO₂液泡の溶解過程を示している。テーブルの側面は、観察を容易にするため、黒く塗装されている。写真11のクラスレート膜は薄く、写真からはその存在がはっきりしないが、4.2.4項で述べたように、クラスレート膜が液泡を被うのを肉眼で確認している。圧力はいずれも30MPaであるが、温度は写真11ではクラスレート生成領域の3℃であるのに対し、写真12ではクラスレートの生成し得ない15℃である。なお、30MPaのCO₂は、3℃では水より重い（ $\rho_{CO_2}/\rho_{H_2O}=1.032$ ）が、15℃では水より

軽くなる（ $\rho_{CO_2}/\rho_{H_2O}=0.990$ ）。そのため、液泡の形状が、写真11では若干横に扁平であるのに対し、写真12では逆に鉛直方向に長くなっている。写真12の水より軽い液泡が上昇しないのは、液泡が下方の供給系とつながっており、界面張力により辛うじてテーブル上に止まっているためである。

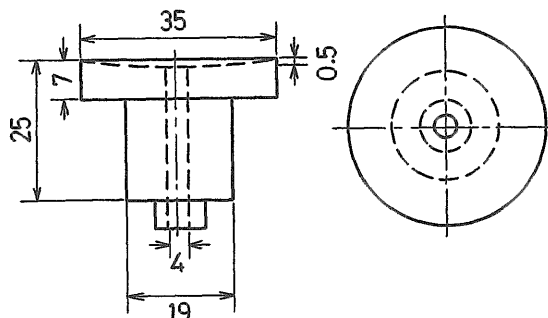


図25 静止水中溶解実験用テーブル

写真11と12とでコマ間の時間間隔が異なることに注意して両者を比較すると、クラス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いことが分かる。しかし、重要なことは、これらの写真は、「クラスレート膜の存在如何にかかわらず、CO₂液泡が溶解することを示している」という点である。

図26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プロットしたものである（●は写真11、△は写真12から求めた。○は写真11と同じ実験条件のもの）。クラスレート膜の有無にかかわらず、液泡径の減少速度はそれぞれ一定であることが分かる。図26の勾配から液泡径減少速度を求めると、クラスレート膜で被われている場合は $3.9 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ 、クラス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。

4.5.2 流水中CO₂液泡の溶解速度

深海底には微弱な流れがあり、これがCO₂液泡の溶解速度に与える影響を調べるために、流速を20~30mm/s一定として実験した。前項の実験で使用したフラットな

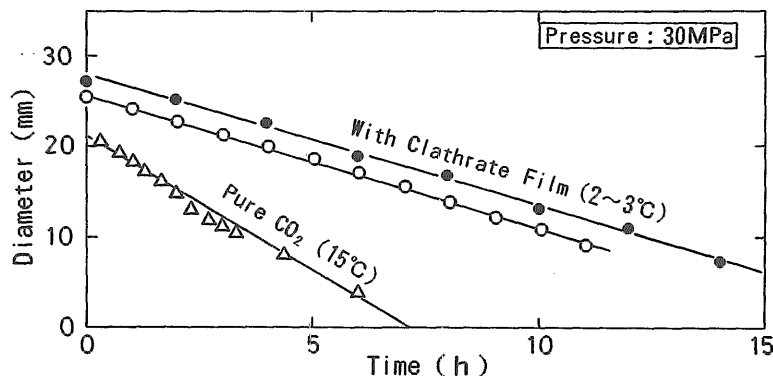


図26 単一CO₂液泡径の経時変化（静止水中：30MPa）

テーブルでは、液泡が流されるため、図22に示されるような、ステンレス網でできた水平円筒内にCO₂液泡を置くようにした。CO₂注入口(写真8の2コマ目以降に見られる黒い穴)はステンレス籠の中心付近にあり、液体CO₂が紙面後方より注入される。この場合のCO₂液泡はCO₂注入系とつながっておらず、外気温の変動による呼吸現象(テーブル上面とバルブ間にあるCO₂の膨張・収縮)の影響を受けない。

本溶解実験では、ステンレス籠の中に単一液泡を作るため、CO₂を静かに注入せざるを得なく、クラスレート膜ができない場合が普通であった。そこで、クラスレート膜を生成させたい場合は、注入CO₂の冷却(4.2.3項)やクラスレート生成経験のある水の利用(4.2.4項)などの工夫を行った。注入直後にクラスレート膜ができないと、ほとんどの場合、8mm前後の液泡が完全に溶解するまでクラスレート膜ができず、溶解途中でクラスレート膜が自然に生成されるのはまれであった。クラスレートを生成させる場合以外、注入CO₂温度は特にコントロールしなかったが、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極く短時間と考えられるので、温度の影響の整理には循環水温度を用いた。

単一CO₂液泡の溶解過程について、クラスレート膜で被われた場合を写真13(p.41)(時間間隔:20分)に、被われていない場合を写真14(p.41)(時間間隔:10分)にそれぞれ示す。前項の静止水中の場合と同様、クラスレート膜が溶解速度を低下させていることが分かる。ここで注目すべきことは、写真14は、30MPaにおけるクラスレート生成平衡温度12°C(図6参照)より10°C以上も低温であるにもかかわらず、クラス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、相図ではクラスレート生成域にあっても、クラスレートが生成されない場合があるということの意味しており、相図を利用する場合の注意事項である。

図27は、写真13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、クラスレート膜の有無にかかわらず、液泡径は時間の経過とともに直線的に減少する。図28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。クラスレート膜のない場合は、2°C以下を除いて、溶解速度はほぼ一定である。クラスレート膜のある場合は、溶解速度は平衡温度(12°C)付近ではクラスレート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。クラスレート膜のある場合について、流水中と静止水中の溶解速度を比較すると、図28から、3°Cにおける溶解速度は 7×10^{-7} m/s程度で、同温度の静止水中の 3.9×10^{-7} m/sの約2倍である。なお、1°C以下のクラスレート膜のないデータがないのは、1°C以下ではどうしてもクラスレート膜ができてしまうためである。

図28には、温度が4.3°C前後の人工海水のデータも記した。データ点は少ないが、クラスレートのある場合とない場合ともに、清水の場合より約25%低い値となっている。

4.5.3 高濃度CO₂水中のCO₂液泡の溶解速度

窪地型深海貯留サイトでは、液体CO₂が前後左右数kmに及ぶ湖のように貯められる(図10参照)。海水との界面にはクラスレート膜が生成し、クラスレート膜上の海水の溶解CO₂濃度は、深海流の下流ほど高濃度となる。従って、溶解速度に対するCO₂濃度の影響を調べることは、深海貯留法の評価に当たって不可欠である。

溶解CO₂濃度を0~7%の範囲で変化させ、クラスレート膜のある場合とない場合について実験を行い、CO₂液泡の溶解速度のデータを得た。圧力は30MPaで、温度は8.5°Cとした。ここで、高濃度CO₂溶解水の生成は、

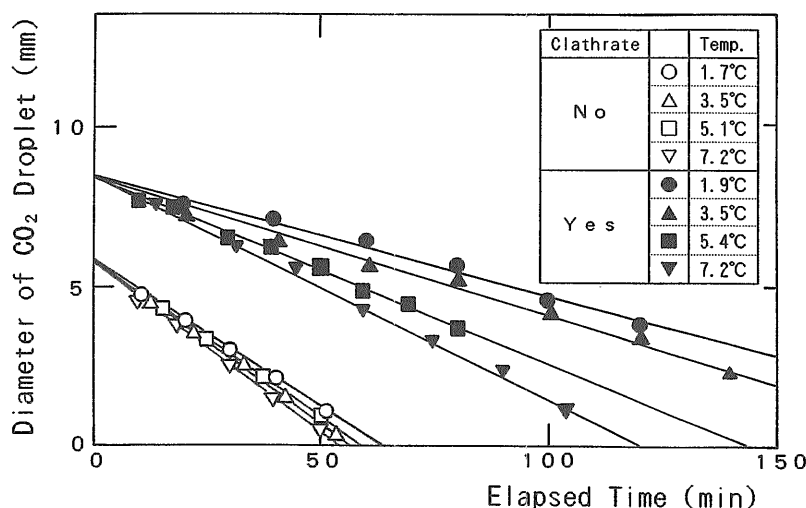


図27 単一CO₂液泡径の経時変化(流水中:30MPa)

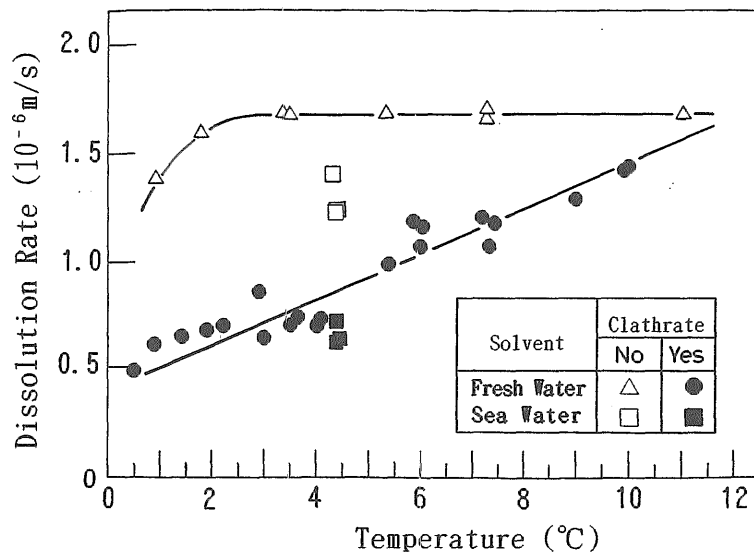


図28 単一CO₂液泡の溶解速度に及ぼす温度の影響 (流水中: 30MPa)

4.6節の方法を、クラスレート膜の生成は、4.2.3項や4.2.4項の方法をそれぞれ用いた。

写真15 (p.42) は、8.5°Cで約7%の高濃度CO₂溶解水の流水中におけるクラスレート膜で被われたCO₂液泡の溶解過程のビデオ記録である。各コマの時間間隔は2時間で、10時間経過した時点でもほとんど溶解していないことが分かる。クラスレート膜は、清水中(写真11や13)と比べて、明らかに厚いように見える。注入直後に見られるクラスレート膜の凹凸は時間の経過とともに滑らかとなっている。なお、写真15の圧力・温度条件では、高濃度CO₂溶解水は液体CO₂より重い(密度の具体的な数値については4.6節参照)ため、写真13や14とは逆に、注入管を止まり木として浮かぼうとしている。

CO₂を溶解させようとする駆動力は、飽和濃度C₀と実際の濃度Cとの差であると考えられる。そこで、溶解速度κが次式で表されると仮定する。

$$\kappa = A (C_0 - C)^n \quad (8)$$

ここで、A(m/s)は比例定数で、nは指数(-)である。

CO₂水溶液の飽和濃度のデータ(例えば、図5)は、クラスレートの非生成域(12°C以上)については存在するが、クラスレート生成域については全くない。しかし、8°C前後では、7%以上にCO₂を溶解させることは困難であったことから、C₀=0.07として本項のデータを整理することにする。

図29は、以上の考え方の基に、本項で得たクラスレート膜のある場合とない場合のCO₂液泡の溶解速度のデータを水中CO₂濃度との関係としてまとめたものである。クラスレート膜のあるデータにフィットする実験式は、式(8)において、A=0.01m/s, C₀=0.07, n=3.5とした場合である。なお、3%以上の濃度(C₀-C<0.04)では、クラスレート膜ができやすく、クラスレート膜の

ないデータはない。

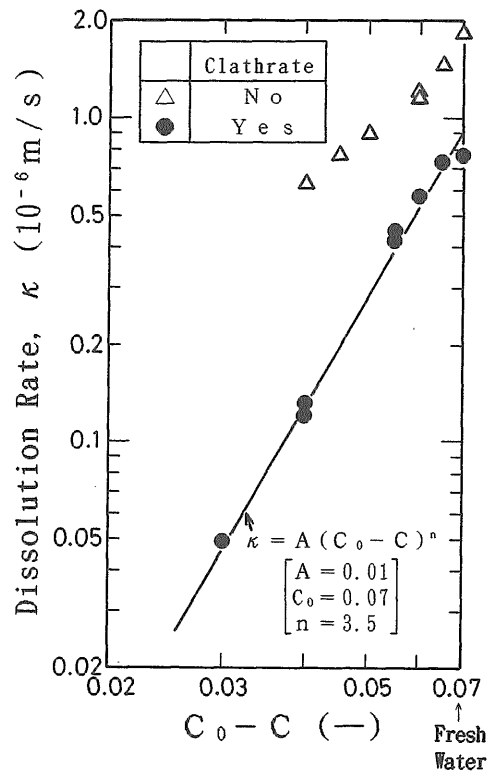


図29 CO₂液泡の溶解速度に及ぼす水中CO₂濃度の影響 (30MPa, 8.5°C)

図29から、飽和濃度近くではクラスレート膜で被われたCO₂液泡はほとんど溶解しないことが分かる。この事実は、クラスレート膜上方の海水中CO₂濃度を飽和濃度程度まで高めることができれば、CO₂の溶出を事実上抑

制できる可能性を示唆しており、CO₂深海貯留方式を検討する上で重要である。

4.5.4 CO₂貯留法の限界界面積

CO₂液泡がクラスレート膜で被われている場合でも、クラスレート膜と内部の液体CO₂が一定の溶解速度で溶解する。深海に貯留されたCO₂と海水間の界面は、液泡のように球面ではなく平面であるが、界面に接する海水が新鮮であれば、液泡の場合と同様の溶解速度となるものと考えられる。すると、CO₂深海貯留サイトに一定の割合でCO₂の供給を続けると、供給量と溶解量が等しくなる点で、界面積が最大となる。この時の界面積を限界界面積と呼ぶことにする。例えば、あるサイトで100万kWの石炭火力発電所からの回収CO₂(16200トン/日 \approx 190kg/s)を貯留する場合、限界界面積は、4.5.1項の静止水中の溶解速度 $3.9 \times 10^{-7} \text{ m/s}$ を用いれば、0.5 km²程度である。界面が流れに接する場合は、溶解速度が増すため、限界界面積は更に小さくなる。しかし、4.7節で述べるように、界面上方に安定した濃度境界層が形成される場合の限界界面積は逆に大きくなる。

以上は、貯留サイトの地形が上方ほど広がっているという前提の下における論議であるが、もし、円筒形に近い窪地貯留においては、界面が頂部に達するまでは濃度境界層の形成により溶解が事実上無視できるため、CO₂の供給とともに界面は上昇を続ける。そして、溶解量が溶解速度の増す頂部付近で供給量と釣り合う場合はその高さに留まり、供給量が勝る場合は、溶解し切れないCO₂が窪地からあふれ出すこととなる。

4.6 CO₂溶解海水の密度

CO₂を溶解させた水(或いは海水)が重くなることは、液泡が沈む写真13と液泡が浮く写真15との比較からも明らかであるが、CO₂溶解海水の挙動を考察する上で重要なCO₂溶解海水の密度のデータが存在しない。そのため、溶解熱から溶解水の密度を推定する方法(高密度=分子間距離の短縮→ポテンシャルエネルギーの放出→発熱)⁽²³⁾が提案されたりするのが現状である。本研究では、高圧回流水槽(図21)を使ってCO₂溶解水の密度を計測した。

4.6.1 小濃度溶解実験

まず、液泡よりは大量で、飽和濃度よりは少量の溶解実験(小濃度溶解実験)におけるCO₂溶解過程を調べた。注入箇所は、液泡溶解実験と同じ下方観察部から行った。

図30と図31は、85gのCO₂をクラスレート生成域(4℃)で溶解させた場合と、非クラスレート域(20℃)で溶解させた場合の圧力記録である。注入前の圧力はともに25MPaで、CO₂注入直後の圧力は30MPaである。両図の時間スケールが1桁違うことに注意して比較すると、クラスレート生成域の溶解速度は、非生成域の場合

の10分の1以下となっていることが分かる。

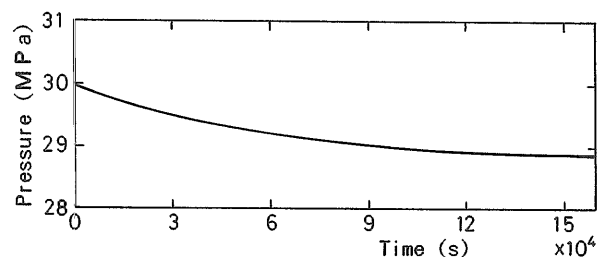


図30 大量のCO₂(85g)注入後の圧力変化(3~6℃)

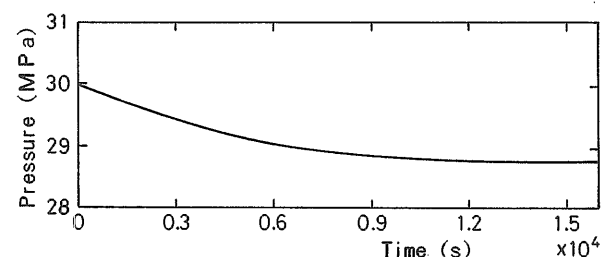


図31 大量のCO₂(85g)注入後の圧力変化(20℃)

この違いの理由について、4.5.1項や4.5.2項で明らかとなったクラスレート膜の影響が考えられる。ただ、この実験では、注入後のCO₂が回りの水の密度との大小関係から、ループ頂部あるいは底部に停留しつつ溶解し、観察窓から確認できる位置には存在しないため、クラスレート膜の有無は確認できていない。しかし、図30の時間軸はほぼ2日であり、液泡溶解実験より長時間を要している。クラスレートができにくい場合でも、長時間をかければ界面にクラスレートが生成される⁽²⁴⁾との報告があるところから、図30においても、クラスレート膜が生成されていたものと推測される。

しかし、クラスレート膜による溶解抑制効果のみからでは、溶解速度が10分の1以下になることを説明できない。その他の理由として、クラスレート生成域では溶解駆動力としての飽和溶解度そのものが小さいこと(これに関しては、4.7節で詳しく述べる)、及び、低温域では液体CO₂は水より重くループ底部に沈むため、溶解の進行とともに、回りのCO₂濃度も増加し、溶解駆動力(C_o-C)が減少すること(高温域では、CO₂はループ頂部にあり、CO₂溶解水は沈降するため、常にCO₂濃度の低い水と接する)、などが考えられる。

4.6.2 小濃度溶解実験における密度変化

図30、31から、CO₂の溶解の進行とともに圧力がゆっくりと減少することが分かる。これは、CO₂溶解水の密度が、濃度とともに増加することを直接示している。そして、下部注入ライン(図21参照)から注入された85gのCO₂全てが溶解した後の圧力(28.8MPa)は、注入