

13 CO₂溶解度の二元性が海洋隔離に及ぼす影響

大阪支所ぎ装研究グループ *小島隆志、山根健次、綾威雄

1. 緒言

温暖化の原因となる温室効果ガスには、CO₂（二酸化炭素）、NO_x（窒素酸化物）、SO_x（硫黄酸化物）、O₃（オゾン）、CH₄（メタン）等があるが、それらの中でもCO₂は大気中濃度が際だって高く、人類の活動に密接に関連していることから最も温暖化に与える影響は大きい。温暖化を抑制するためには、エネルギー転換を含めた温室効果ガスの人為的放出の削減、そしてCO₂の固定化が考えられる。前者は近年の飛躍的な省エネルギー変換技術の向上により、化石燃料からのCO₂発生量は削減されているが、発展途上国の人口急増を考えると総エネルギー消費は増加傾向にあり、今後も化石燃料に依存すると考えられている。また、太陽光発電システム、風力発電システム等の自然エネルギー開発が進められているが、現在のエネルギー需要に置換できるまでには至っていない。CO₂の固定化では、CO₂の植物固定、光合成による固定、CO₂のメタノール転換、そして海洋（地中）隔離法が考えられている。CO₂発生量の超大量性から見て、海洋への隔離はこの超大量性に最も適し、かつ海洋におけるCO₂溶解能力が事実上無限大であることから、今後とも有力な対策

技術として研究・開発が続けられるものと考えられる。

CO₂海洋隔離法として、これまでに様々なアイデアが提案されており、それらは図1に示すように、2種類に分類される。

- (1) 液体CO₂が密度的に安定となる、3500m以深の深海底の窪地にCO₂を貯留する方法（深海貯留法）
- (2) 1000~2000mの海洋中にCO₂を液体として、あるいは200~400mの浅海に気体として放出する方法（溶解法）

CO₂は、深海条件下（温度8.7℃以下、圧力4.4MPa以上）では、海水とCO₂との間でクラスレート・ハイドレートと呼ばれる包接水和物が膜状に形成される。このハイドレート膜は、液体CO₂を被覆し安定化させるので、海洋隔離においては、このハイドレートの特性を調べるのが不可欠であり、海洋隔離を評価する上で重要な役割を担っている。

2. CO₂溶解度の二元性

2-1. CO₂の溶解速度

ハイドレート生成域におけるCO₂深海隔離の過程で予測されるCO₂液泡の形態として、CO₂と海水の界面に薄いハイドレート膜を伴う場合と、ハイドレ-

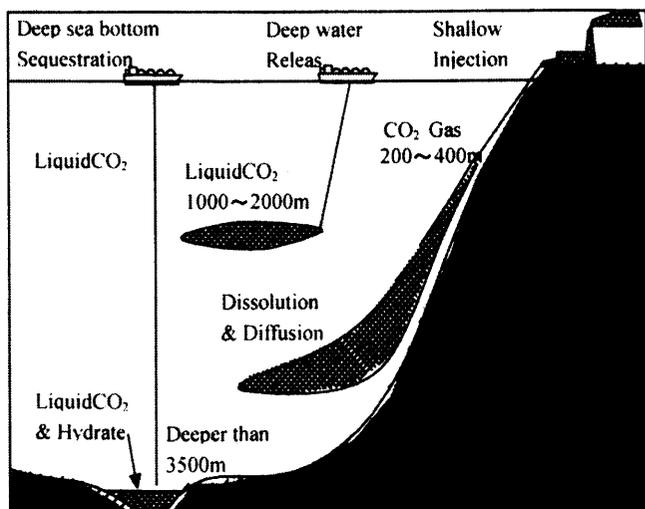


図-1 これまで提案されているCO₂の海洋隔離法

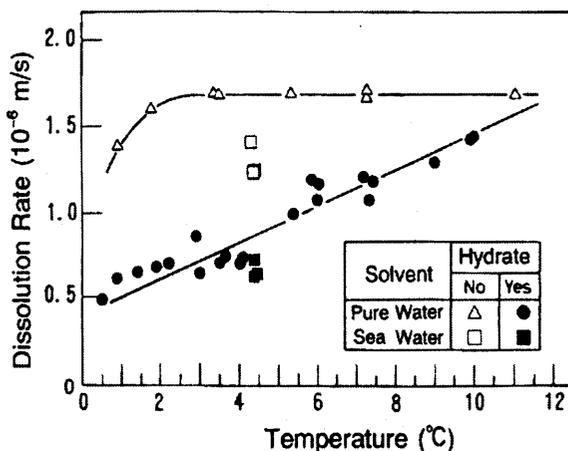


図-2 清水および海水中におけるCO₂の溶解度

ト膜を伴わない場合が存在する。従って、ハイドレート生成域であっても、CO₂液泡は、それが完全に溶解するまでハイドレート膜に必ずしも覆われるとは限らない。

図2に清水および海水中におけるCO₂の溶解速度を示す。ハイドレート膜を伴うCO₂溶解速度は、ハイドレート膜を伴わないCO₂溶解速度よりも小さく、ハイドレート解離温度からのサブクール度の増加とともに、ほぼ直線的に増加していることが分かる。さらに2°Cにおいて、ハイドレートを伴わないCO₂液泡の溶解速度は、ハイドレート膜を伴う場合の約3倍の値を示すことが分かった。

2-2. ハイドレート生成領域および非生成領域におけるCO₂の溶解度

筆者らはハイドレートの溶解速度を実験的に調べてきたが、その中で、CO₂溶解度の二元性を観察した。図3にハイドレートと共存するCO₂溶解度及び、非ハイドレート生成領域における値を示す。図に示されるハイドレート生成域におけるCO₂の溶解度は、温度の低下とともに減少しており、固体の性質を示している。この溶解度は、CO₂ハイドレートの溶解度であり、さらに溶解速度の二元性から、非ハイドレート生成域から外挿される気体の溶解度が併せて存在する。従って、CO₂ハイドレートは、固体の溶解度と液体の溶解度という二つの性質を持っていると言える。

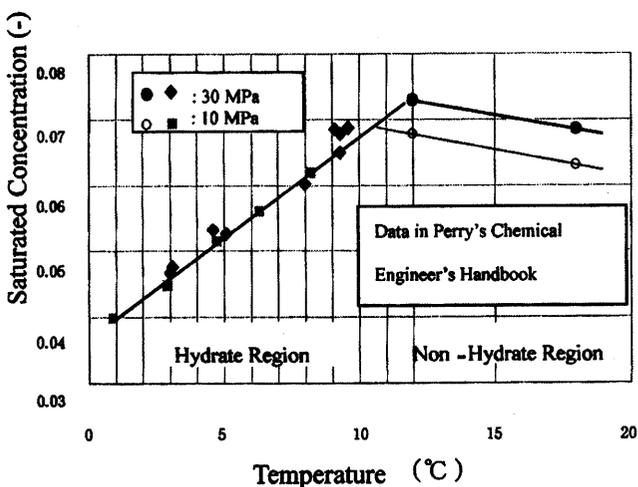


図-3 10MPa, 30MPa における CO₂ の溶解速度

2-3. 海洋隔離に及ぼす問題

一旦ハイドレートが生成するとハイドレート溶解度が支配的となるが、ハイドレート生成深度に放出されたCO₂液泡は、強い乱流場に置くなどの方法を取らない限り、容易にハイドレートが生成しない。しかし、いずれはハイドレートが生成し、その領域が伝播・拡大するが、CO₂海洋処理法を正確に評価するには、この溶解度の二元性は厄介な問題であり、これまでのところどのような条件でいずれの溶解度が出現するのか、未だ明快な判断法は提示されていない。この問題は、貯留法はもとより、それ以上に溶解法にとって大きな問題となる。そこでCO₂溶解度の二元性について考察し、今後の研究展望を述べる。

3. 二元性に関連するその他の実験事実

3-1. CO₂溶解水の構造とメモリー効果

CO₂ハイドレートを含む水中におけるCO₂分子の構造に関する研究が、かなり行われている。以下は、*In-situ*のラマンスペクトルに基づく構造解析についての考察である。ハイドレート共存下でのCO₂溶解水では、CO₂分子振動エネルギーは、非ハイドレート存在下とハイドレート相におけるCO₂の分子振動との中間の値であり、そして、ハイドレート共存下では、CO₂分子を取り囲む水の構造は、ハイドレート中の構造に近似していることが報告されている [Uchida, 1999]。

さらに、レーザーラマン顕微鏡スペクトル構造解析から、同温・同圧力では、ハイドレートケージ(籠)に包摂されているCO₂の伸縮振動エネルギーは、純粋なCO₂よりも低いエネルギーであるということが明らかとなった。このことから、あるハイドレート様の構造が水相に存在している、つまり、CO₂の周囲にある水の構造は、ハイドレートケージの構造に似ているということが示唆された。さらに、メタンハイドレートにおいて、ハイドレートの分解後もキャビティー様の水クラスター構造が残存しており、構造を記憶することが報告されている [Ohgaki, 1998]。

以上のことから、特定のゲスト分子と水分子からなる系において、ハイドレート生成のし易さが、その水の履歴に強く依存していること、そしてハイド

レート核生成は、水の構造 (s-cage、キャビティ一様前駆体) と、水の構造のヒステリシス (メモリー効果) にも強く関連することとなる。

3-2. ハイドレートの形態 (Morphology)

Makogonらは、ハイドレート結晶の形態学的研究を行い、様々な天然ガスを成分とするハイドレート結晶を観察している。図4に、CO₂と海水のハイドレート結晶を示す。これらの研究から、水相とゲスト相との界面において、ハイドレートの形態は2つに分類される、すなわち、動的形成 (Dynamic Form) と静的形成 (Static Form) である。筆者らは、これらの形成の違いを、次のように考えている。

Dynamicな系の場合について考えると、系は溶液側の拡散に支配される。拡散は、移動流、乱流拡散そして分子拡散の順に小さくなる。これらのfluxは、ハイドレート膜の厚みを一定に保っており、これはハイドレートの膜厚成長速度とハイドレートの溶解速度が等しいことによる。従って、Dynamicな系は、溶解法を正確に評価する上で対象とすべき系である。

次にStaticな系の場合について考えると、系は溶液側の流速がない、もしくは極めて小さい時、溶液側はハイドレート共存溶解度に支配される。しかしそれは、ゲスト分子 (CO₂) の溶解度よりも小さいため、ゲスト分子は常に溶液側へと拡散する圧力にさらされる。ハイドレート膜の欠陥や、ハイドレート膜を通して、ゲスト分子が溶液側に拡散してくると、



図-4 液相中における海水と CO₂ とのウィスカ一型ハイドレート結晶 (P=44.5 bar, T=273.3K) (Makogon により写真の掲載許可を頂いた。)

ハイドレート共存溶解度を超えるために、ハイドレートが析出する。つまり、ハイドレート膜を挟む化学ポテンシャルの差が推進力となりハイドレートが成長を続け、ハイドレート膜厚増加や、針状結晶の成長など様々な形態が観察される。ここで問題となるのは、ハイドレート膜の平均膜厚が1cmになる場合の時間スケールである。これは、深海貯留法の正確な評価をする上で、極めて重要である。なお、ガス相側へはハイドレートの解離・溶解が起こらないので、気液界面を扱うハイドレート実験系において、staticとなる。

4. 仮説の提唱と議論

4-1. NMR測定と分子動力学シミュレーションを用いた提案

筆者らは、ハイドレート生成域における化学ポテンシャルの相違、そしてクラスターの分布に注目し、以下の考察を行った。溶液中における、分子同士の分子間距離はある程度短くなっており、そのためクラスターは、様々な分子間相互作用により容易に形成される。なぜなら、そのような状態では、分子はその配向を自由に換えられ、クラスター分子はゲスト分子と容易に会合できるからである。従って、CO₂溶解度の二元性は、ホスト分子 (クラスター化された水分子) とゲスト分子 (CO₂分子) との異なる相互作用に関連しており、さらに溶液中では熱平衡状態において、ハイドレート膜の表面におけるクラスター分子の分布にも関連している。

クラスター分子の挙動を調べるには、様々な分光法による測定が考えられる。しかしながら、ラマン分光法では、水分子の構造は確認できず、XRDでは、固体で安定であり且つ、長寿命を持つ化学種のみしか測定できない。そこで、このような相違を調べる方法として、NMR測定法が考えられる。NMR測定では、¹Hや¹³C核の緩和時間の測定ができる。クラスターが形成される場合は、その緩和時間は異なる値を示すと予想される。そこで、ハイドレート生成・非生成域における水一籠構造を観察するには、NMR分光法の有用性が期待でき、今後進める予定である。

次に、分子動力学(MD)法は、文献値で示される分子の相互作用ポテンシャル値を用い、水とCO₂との熱力学的データを正確に求めることができる。特に、

過冷却水中での相平衡を予測し、ハイドレートの生成速度と安定性の計算、さらにハイドレートの解離/再結合の機構によって支配される物質移動にも用いることができる。従って、NMR測定とMD法を組み合わせた解析は、水のクラスター構造を決定し、CO₂溶解度の二元性に対する仮説を立てるのに極めて有効でありかつ強力なツールと考えられる。

4-2. 海底堆積物との相互作用への影響

モンテレー湾の海底堆積物は、メタンハイドレートが含まれていると考えられており、ハイドレートの核生成機構を検討する上で適している。筆者らは、ハイドレート生成の、いわゆる“メモリー効果”をよく観察しており、そしてその効果をCO₂ハイドレート実験系に応用してきた。このメモリー効果は、海底堆積物と貯留CO₂との相互作用に影響をもたらすものと考えられる。これを明らかにするための実験として、以下が考えられる。まず、メタンハイドレート共存・非共存条件におけるCO₂ハイドレート形成への影響を、人工堆積物と海水を用いて調べる。次に、メモリー効果を再現・確認するために、図5に示す装置を用いた、異なる水深、異なる採取場所からの堆積物と海水を用いた同様の実験を行う。海底堆積物の採取場所としては、モンテレー湾、南海トラフ、紅海、ハワイ沖などが候補に挙がる。さらには、他の因子として考えられる流動場、温度、圧力、CO₂ガスに含まれる不純物、堆積物中の化学種などを考慮した同様の実験が考えられる。また、ハイドレート成長速度を調べるために、レーザー干

渉・屈折法を用いた実験が、有望である。

5. 考察および今後の課題

ハイドレート被覆の液体CO₂と、CO₂ハイドレート飽和溶液との化学ポテンシャルの差は大きく、CO₂ハイドレート飽和溶液中に置かれたハイドレート被覆液体CO₂の液泡の膜成長に影響を与える。つまり、ハイドレート生成域におけるCO₂溶解度の二元性は、これまで提案されているCO₂海洋隔離法の評価に大きな影響を及ぼす。特に、2000m以浅で行われる溶解法において、この溶解度の二元性は直接溶解速度に影響を与える。そのため、固体の溶解度を示すハイドレート溶解度と、気体の溶解度を示すCO₂溶解度が出現する条件は何であるのか、そしてその2つの溶解度の境界は、実海域でどのように伝播していくのかについて、さらなる検討が必要である。

謝辞

本研究は、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）国際共同研究助成によるCOSMOSプロジェクトの一環として行われた。NEDOプロジェクトメンバーの3人の共同研究者である、Bergen大学のB. Kvamme教授、T. Johanessen教授および、P. M. Haugan教授には多大な協力と助言を、さらには、Texas A&M大学のY. F. Makogon教授には写真の掲載の許可および助言を頂いたので、ここに感謝の意を表したい。

参考文献

- Aya, I. (1997a). Dual nature of the solubility in hydrate region. *Sloan's Seminar, Colorado School of Mines, Sep. 15*.
- Aya, I, Yamane, K and Nariai, H (1997b). Solubility of CO₂ and Density of CO₂ Hydrate at 30 MPa. *Energy-Int. Journal*, **22**, No.2/3, pp. 263-271.
- Nakano, S., Moritoki, M., and Ohgaki, K. (1998). High-Pressure Phase Equilibrium and Raman Microprobe Spectroscopic Studies on the CO₂ Hydrate System, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, pp. 807-810.
- Ohgaki, K., Sugahara, T. (1999). Hysteresis in Dissociation and Reformation on Methane Hydrate Crystal, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32**, No. 2, pp. 235-236.
- Makogon, Y. F. (1997). Hydrates of Hydrocarbons. *Penn Well Books, Tulsa, Oakland*. Chapter 3.
- Uchida, T. and Kawabata, J. (1995). Observations of Water Droplets in Liquid Carbon Dioxide. *Int. Conf. on Technologies for Marine Environment Preservation (MARIENV'95)*, Tokyo, Vol.2, pp. 906-910.
- Yamane, K., Aya, I. and Nariai, H. (1997). Temperature dependence of CO₂ solubility in hydrate forming region. *2nd Int. Society of Offshore and Polar Engineering Conf., Seoul, Korea, Nov. 24-25*, pp. 154-158.

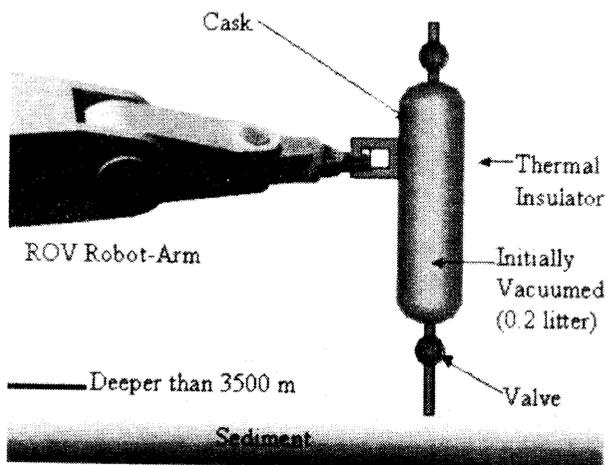


図-5 海底堆積物を採取するキャスクの概念図