GAS-HYDRATE を利用した気体の海底貯蔵法[†]

大垣 一成・井上 義朗

大阪大学基礎工学部 化学工学科^{††}

近年、地球温暖化やオゾン層破壊など従来の公害問題よりはるかに大規模な環境問題の深刻化が指摘され、この問題に対する国際協力的な対策が急速な展開を見せている。なかでも地球温暖化の主要因であるCO₂問題は人類の継続的発展と地球環境保全との両立を計るうえで決して避けて通れない課題である。すでにこの課題に関して国際的な技術研究協力体制が計画されているが、地球環境を守るための息の長い取り組みを始めなければならない段階にきている。

本論文では、CO₂等の海洋投棄に伴う対流や拡散による海洋汚染を最小限に抑え得る、廃棄ガスもしくは有用ガスの新しい海底貯蔵法を提示する。本方法では、貯蔵気体を高圧下でパイプ輸送して盆地型の地形を持つ海底の最深部に貯蔵する。適切な水深下では、海水とそれより密度の高い圧縮ガスとの接触面で微小なgas-hydrate粒子が生成され、それらが凝集して固体壁状のhydrate層が形成される。このような三層構造は、貯蔵ガス分子の海洋中への拡散を抑制する効果があり、さらにCO₂のみならずSO_x、NO_xやフロンガスあるいは天然ガスをも海底に貯蔵できる点で、Steinberg らによって提案されている海洋投棄法¹⁾に比べて著しく有効である。

Gas-hydrate と混合系の高圧相挙動

Gas-hydrateに関する研究は特に天然ガス輸送のパイプライン閉塞現象に関連して、古くから行われている。水分子に包接されるゲスト分子のサイズの違いにより、三種のhydrate に大別される。比較的小さいゲスト分子(CO₂、N₂、H₂S、CH₄、CH₃Cl、C₂H₄、C₂H₆、CHF₃、SO₂、N₂O、Xe など)は、S-cage (5¹²) 2個とM-cage (5¹²6²) 6個とからなる46H₂Oを含むUnit-cellを構成しStructure-Iのhydrateとなる。また、比較的大きなゲスト分子(SF₆、CH₃I、CBrF₃、CHCl₃、C₃H₈、CBr₂F₂ 例外的にAr など)は、S-cage (5¹²) 16個とL-cage (5¹²6⁴) 8個とからなる136H₂Oを含むStructure-IIのhydrateを構成する。最近ではXeやH₂Sとの共存下でさらにサイズの大きいmethylcyclohexaneなどがStructure-Hと呼ばれるhydrateを生成することがわかってきた。

ここではゲスト分子の例として、CO₂を取り上げ以降の説明を行うことにする。hydrateを含むCO₂とH₂Oからなる混合系の平衡関係は、Fig. 1に示すようにice(S₁)、hydrate(S_h)、water(L₁)、liquid(CO₂ rich, L₂)、gas(G)の五つの状態が複雑に共存し、少なくとも四つの四相共存点と十二の三相共存曲線の存在が予想される。もともとhydrateの生成をいかに防ぐかがこれまでの研究の主眼であったため、二つの四相共存点(q₃、q₄)と二つの三相共存曲線(ice-hydrate-gas(6)、hydrate-water-gas(10))のみが報告されているだけである。ここで提示する海底貯蔵法では各相の密度がliquid, hydrate, sea-waterの順に減少する必要があるため、CO₂の場合温度約274.7Kで圧力60MPa以上の条件となるため、hydrate-water-liquid(11)の三相共存線ならびにhydrate-water、hydrate-liquid各二相の共存領域での平衡関係が直接関与してくる。

Fig. 1の三相共存曲線から海底温度に対応する274.7Kでの水深とCO₂組成の等温線の模式図をFig. 2に示す。CO₂・6H₂O(CO₂・7H₂Oとも言われている)は、Fig. 2中で垂直な太い実線で表し、一点鎖線は各三相共存圧力を示す。水深6000mで純粋なCO₂(a)にH₂Oが添加されて行くと飽和濃度(c)までは均一なL₂相(b)が存在する。点(d)では、反応により生成したhydrate相(e)とL₂相(c)が共存する領域となる。さらに、H₂Oが添加されるとhydrateの一部が分解され、hydrate相(e)とCO₂で飽和されたwater相(g)の二相共存状態となり、ついにはCO₂が飽和濃度以下に希釈されたL₁相(h)となる。点(g)のCO₂濃度は、純粋なH₂Oに対して約2kmol/m³程度で、海水に対しては数%の減少があるものの、現在の深海中でのCO₂換算濃度が約2mol/m³とされているので非常に高濃度であることには違いない。またhydrate相(e)では、約9mol/m³のCO₂濃度で比重が約1.12である。

海底貯蔵庫の構造と利点

盆地または窪地状の海底の地形を利用したCO₂の貯蔵庫の概念図をFig. 3に示す。地上で圧縮されたCO₂流体をパイプを通じて静かに海底に送り込むと、水深6000m以下では海水、CO₂-hydrate、液化CO₂の順に密度が高くなるため、図のような三層の密度成層が形成される。

[†] 1990年11月28日受理

^{††} 〒560 豊中市待兼山町1-1

$\triangle$: triple point (pure)	
$\bullet$: critical end point	
$\circ$: critical point (pure)	
$\square$: quadruple point	
— : two-phase line (pure)	
..... : critical locus	
— : three-phase line	

quadruple point	three-phase line	
q_1 : $S_1 S_2 S_h G$	1 : $S_1 S_2 G$	2 : $S_1 S_2 S_h$
	3 : $S_2 S_h G$	6 : $S_1 S_h G$
q_2 : $S_2 S_h L_2 G$	3 : $S_2 S_h G$	4 : $S_2 S_h L_2$
	5 : $S_2 L_2 G$	7 : $S_h L_2 G$
q_3 : $S_1 S_h L_1 G$	6 : $S_1 S_h G$	8 : $S_1 L_1 G$
	9 : $S_1 S_h L_1$	10 : $S_h L_1 G$
q_4 : $S_1 S_h L_2 G$	7 : $S_h L_2 G$	10 : $S_h L_1 G$
	11 : $S_h L_1 L_2$	12 : $L_1 L_2 G$

Fig. 1 Pressure-temperature diagram of three-phase coexisting curves for the system of H_2O (1)- CO_2 (2) involving gas-hydrate

CO_2 -hydrateの微少な粒子が凝集して形成されるhydrate層は、界面に沿った流れに対して固体壁のように振舞うために、Marangoni対流などの界面張力差による派生流動を抑制する。また深海における約6000 km / 3000 yearの流速をもつ深層流や局所的な湧昇流によって密度成層内に成層剪断流が形成される場合でも、固体壁様のhydrate層はKelvin-Helmholtz不安定による混合現象の発生を阻止する効果がある。さらにf層内ではイオン濃度が著しく増加するため、塩析効果によって CO_2 の溶解度が低下し、海洋中への CO_2 の拡散速度は低下する。

本貯蔵システムでは、 CO_2 の大部分が液体状態で貯蔵されるため、すべての CO_2 をgas-hydrateに変えて貯蔵する方法と比較して約1/3の貯蔵容積で済む。したがって CO_2 等の廃棄（または有害）物質の長期的貯蔵庫としてだけでなく、有用物質の貯蔵庫としての利用も可能で、必要時に貯蔵ガスを汲み上げて再利用することができる。

混合ガスに対しても本貯蔵法が適用できるため、 CO_2 貯蔵の場合には、廃ガス中の N_2 だけを除去して圧縮すれ

Fig. 2 Pressure-composition diagram for the system of H_2O (1)- CO_2 (2) involving gas-hydrate
a : pure CO_2 b : CO_2 -rich liquid phase c : CO_2 saturated by H_2O d : two-phase coexistence (hydrate phase + CO_2 -rich phase) e : hydrate phase of $CO_2 \cdot 6H_2O$ f : two-phase coexistence (hydrate phase + H_2O -rich phase) g : H_2O saturated by CO_2 h : H_2O -rich phase

Fig. 3 Schematic diagram of a gas-storage on the ocean floor where the densities of compressed gas, gas-hydrate, and sea-water decrease in that order

ばよく、分離プロセスが著しく簡略化および省エネルギー化できる利点がある。本貯蔵システムを NO_x や SO_x の分離・貯蔵に適用した場合にも、現行の分離および処理プロセスを大幅に簡略化できる可能性がある。

貯蔵するガスの種類に応じて、三層構造が形成できる水深を適切に選ぶ必要があるが、深度が増しても輸送に必要なとされるエネルギーの増加は少ない。例えば、深度3000 mと6000 mでは約8%程度の増加に過ぎない。

Literature cited

- 1) Steinberg, M., H.C. Cheng and F. Horn: "A System Study for the Removal, Recovery and Disposal of

A Proposal for Gas Storage on the Ocean Floor Using Gas Hydrates

Kazunari Ohgaki and Yoshiro Inoue

Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Toyonaka 560

Key Words : Clathrate, Gas Hydrate, Carbon Dioxide, Sea Water, Gas Storage

A method of gas storage on the ocean floor using double layers of gas hydrates and highly concentrated ionic solutions is proposed. The gas molecules diffusing from a storage house are repressed by the double layers. Not only CO₂ but also gas mixtures such as SO_x, NO_x, and fluorocarbons can be stored in the compressed state by use of this method.

レーザー光散乱法による有機相-水溶液系における 界面張力波の検出と界面濃度の推定[†]

神吉達夫・浅野 強・芳川清和

姫路工業大学工学部 産業機械工学科^{††}

緒 言

異相系流体界面では、配列した分子の熱運動によるゆらぎと、これを抑制しようとする界面張力との相互作用によって界面張力波が生じている。流体力学によると、界面張力波の波数、振動数および減衰率は、界面張力、界面粘性率および界面弾性率などの界面の諸特性値と関数関係にある^{1,4,5)}。このことに着目して、Löfgren らはレーザー光散乱法を用い、有機相/水系における界面張力の測定を試みている⁶⁾。しかし、界面活性物質などを含む溶液系について界面張力波を検出し、界面濃度を推定しようとした例はみられない。本研究では、有機相/水溶液系に対しレーザー光散乱法を適用して界面張力波の検出を試み、界面張力および界面濃度の推定を行った。

1. 実 験

1.1 測定原理

界面の流体力学によると、界面張力波による変位 y は次式によって表現される¹⁾。

$$y \propto \exp(-i\omega t) \cos kx \quad (1)$$

ここに、 k は波数、 $\omega (= \omega_0 - i\tau)$ は複素振動数、 ω_0 は振動数、 τ は減衰率である。また、界面張力 σ は界面張力波の特性値と次式で関係づけられる。

$$\begin{aligned} & \{(\rho_1 + \rho_2)\omega^2 - g \cdot (\rho_2 - \rho_1)k - k^3 \sigma\} \cdot \{(\eta_1 k + \eta_2 m_2) \\ & + (\eta_2 k + \eta_1 m_1)\} + 4i\omega k (\eta_1 k + \eta_2 m_2)(\eta_2 k + \eta_1 m_1) \\ & = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

ただし、 $m_i = \{k^2 - (i\omega \rho_i / \eta_i)\}^{1/2}$ ($i=1, 2$ $Re[m_i] > 0$) 添え字 1, 2 はそれぞれ油相および水相を表す。 η_i は粘性係数、 ρ_i は密度である。 η_i および ρ_i が既知であるとする、 σ は Eq.(2) より推定される。今、吸着分子が界面で単分子層を形成していると、Gibbs の式より界面張力 σ は界面濃度 Γ および溶質濃度 C と次式によって関係づけられる。

$$\Gamma = \Gamma^\infty \cdot [k_{ad} C / (1 + k_{ad} C)] \quad (3)$$

[†] 1990年12月7日受理；化学工学会徳島大会（徳島、1989年7月）および同第23回秋季大会（金沢、1990年10月）にて発表

^{††} 〒671-22 姫路市書写 2167