二酸化炭素クラスレートの高圧水中における安定性*

綾 威雄^{*1}, 山根 健次^{*2}, 山田 信夫^{*3}Stability of Clathrate-Hydrate of Carbon Dioxide
in Highly Pressurized Water

Izuo AYA, Kenji YAMANE and Nobuo YAMADA

In order to obtain useful information to assess the feasibility of CO₂ confinement in the deep sea, a few experiments were conducted using a facility which can simulate the pressure and temperature condition of deep sea areas shallower than 3 000 meters. The characteristics of CO₂ clathrate, such as the effect of the mixing process of injected CO₂ on the clathrate formation, and the stability of clathrate film formed at the CO₂-water interface, were carefully examined. The unexpectedly high permeability of CO₂ through clathrate film, which was determined from the observation of the shrinking process of a CO₂ droplet and the rate of pressure decrease after CO₂ injection, is an undesirable factor for the realization of CO₂ confinement in the deep sea.

Key Words: Greenhouse Effect Gases, Carbon Dioxide (CO₂), Dissolution of CO₂, Deep Sea, Clathrate of CO₂, Confinement of CO₂

1. 緒 言

地球温暖化を抑制するためには、温室効果気体の中で濃度が際立って高い二酸化炭素問題の解決が不可欠である。二酸化炭素(CO₂)の地球温暖化への寄与は全温室効果気体の71%を占め、すでに、0.55°Cの温暖化をもたらしているとの試算もある⁽¹⁾。南極の氷床に閉じ込められた空気から、その濃度が産業革命以来増加の一途をたどっていることが明らかにされている⁽²⁾。このことから、大気中CO₂濃度の増加は人間の活動に起因していると考えられるようになった。そして、その濃度は今後も年1.5~2.0 ppmの割合で増え続けている。温暖化を抑制するには、わが国だけでも、少なくとも年数千万Tもの膨大なCO₂を処理しなければならない。これが、CO₂問題がこれまでの公害物質と本質的に異なっているところである。

このような状況下にあつて、CO₂が液化する水深500 m以深の深海が、CO₂の貯留場所として注目を集めるようになり、わが国においてもCO₂の深海貯留

法の研究⁽³⁾⁽⁴⁾が始められるようになった。著者らは、予備実験の結果から、溶解法とクラスレート化の問題点を整理した⁽⁵⁾。

図1は既報掲載の図⁽⁵⁾を修正したもので、CO₂の状態図に太平洋と大西洋の代表点における鉛直温度分布⁽⁶⁾を重ね合わせたものである。また、既報から再録

図1 代表的海洋の鉛直温度分布とCO₂の状態

* 原稿受付 平成4年6月29日。

^{*1} 正員, 船舶技術研究所 (〒181 三鷹市新川 6-38-1)。

^{*2} 船舶技術研究所大阪支所 (〒576 交野市天野が原町 3-5-10)。

^{*3} (株)コーアツ (〒664 伊丹市北本町 1-310)。

した図2は、海水とCO₂の比重の水深による変化を示しているが、CO₂は水より圧縮性があるため、2750 m近傍で両者の密度が等しくなることがわかる。図1, 2から、溶解法は水深500~900 mの大西洋垂深海に適用可能であるが、液体CO₂は海中を上昇するので、あまり大きなCO₂液泡は飽和線を横切り、気化する。溶解速度と上昇速度の実験値から、100 mの上昇で完全に溶解するCO₂液泡径は3.7 mmとなる⁽⁶⁾。CO₂の垂深海放出は、回りの海水を酸性化させるため、非水溶性の炭酸塩が生成されないのではないかと指摘もある⁽⁷⁾。さらに、CO₂を高濃度に溶かした海水の拡散や垂深海環境への影響など不明な点が多い。

一方、900 m以深では、CO₂はクラスレートになる。しかし、クラスレートはCO₂-水界面のみに薄膜として生成されるため、2750 mより浅いところでは、クラスレート膜で被われたCO₂液泡が上昇する。クラスレート膜がCO₂の溶解を抑制するため、液泡は飽和線まで上昇し、気化する。したがって、クラスレート化法は2750 m（以降、丸めて3000 m）以深の深海にのみ適用可能ということが出来る。この方法についても、CO₂クラスレートの深海における特性など不明な点が多く残されている。

今回、クラスレート化法の深海環境への影響評価に有用な資料を得るため、3000 m級深海におけるCO₂クラスレートの安定度を調べる実験を行ったので報告する。

2. クラスレートの形状と生成率

新装置による実験結果を考察するうえで必要であるため、予備実験⁽⁵⁾により明らかとなった生成クラスレ

図2 各深度における海水と液体CO₂の比重

ートの形状とクラスレート化率の関係を整理しておく。

従来の研究によれば、液体CO₂、クラスレート、CO₂-水混合蒸気および純水が共存する四重点における圧力と温度は、それぞれ4.5 MPaと10.0°C（海水の場合は塩分の存在により8.7°C）となっている⁽⁸⁾。この四重点より高圧で低温領域では、液体CO₂は水と接触してクラスレートとなる。著者らは、予備実験装置を使い、CO₂の注入方法が生成クラスレートの形状などに与える影響を調べた。

既報から再録した図3は、圧力5 MPa、温度5°Cの水中へ液体CO₂を注入した際に観察された代表的なクラスレートの生成状況を示している。焼結合金を通してCO₂を注入すると、図3(a)のような雪状とな

(a) 雪状

(b) 円筒状

(c) ぶどうの房状

図3 生成クラスレートの形態

図4 3000 m 級深海へのCO₂放出を模擬するための実験装置

る。振動を作用させながら内径 10 mm のパイプから CO₂ を注入すると、図 3 (b) の円筒状になる。これに対し、内径 10 mm のパイプから静かに注入すると図 3 (c) のようなぶどうの房状となる。このように、クラスレート形状は注入方法に依存することがわかる。クラスレート生成率は、図 3 (a) が最も高く、図 3 (c) が最も低いと思われる。

3. 実験方法

図 4 は、500 m 級垂深海への CO₂ 放出予備実験の経験に基づき新たに製作した 3000 m 級深海模擬装置を示している。イオン交換樹脂で処理した水道水または海水でループを満水とし、手動テストポンプで所定の圧力まで加圧する。水温制御は左鉛直管外部に設けられた熱交換器 (H. X.) を通して行われる。容量 10 L/h のプランジャポンプにより加圧ループ中へ液体 CO₂ を押し込む。上下さかさまにした CO₂ ボンベの底を 40°C 前後に温めることにより、プランジャポンプのキャピテーション防止に必要なサブクーリングを与えた。注入 CO₂ の温度も熱交換器により制御した。

ループ内 2 箇所に設けられた耐圧窓からクラスレート膜で被われた CO₂ 液泡の安定性をビデオカメラで観察した。資料水の採取と圧力・温度計測のための穴も数箇所に設けられている。

4. 実験結果

4.1 クラスレート生成率 最初に、クラスレー

図5 CO₂-クラスレート混合物の比重

ト生成率に及ぼす CO₂ 注入速度の影響を調べた。雪状になるかぶどうの房状になるかでクラスレート生成率の大小を判断すると、高速注入のほうが生成率が高くなった。この事実は、高速注入に伴う乱流が CO₂ と水の接触面積を大きくし、クラスレート生成率を高めることを示唆している。

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⁽⁸⁾との仮定に基づけば、純粋なクラスレートの密度は、その結晶構造から、水の 1.116 倍と推定される。図 5 は、この数値を基に、5°C におけるクラスレートと液体 CO₂ の混合物の比重を計算したものである。水の比重を示す曲線 A と各クラスレート化率の比重曲線が交わる点 (圧力) で、両者の密度がバ

ランスする。図6は、このようにして求めたバランス圧力とクラスレート化率との関係を水温をパラメータとして示したものである。図6から、クラスレート化率の高いほど、また、低温となるほどクラスレートとCO₂の混合物が水と同密度になる圧力が低くなることがわかる。

4・2 クラスレート膜の生成速度 クラスレート膜のおおよその生成速度を知るため、圧力を5 MPaに保ちつつ、温度を10°Cから徐々に下げていった際の界面の様子を観察した。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。図7はそのときの様子を示しており、図7(a)と図7(b)の時間差が3 sであることと図9中の円柱寸法(直径6.9 mm)から、この温度におけるクラスレート膜の成長速度は0.5 cm/s程度であると推定される。

4・3 クラスレート膜の引張強さ クラスレート膜で被われたCO₂液泡の安定性を論ずるうえで、クラスレート膜の引張強さを知ることが有用と思われる。そこで、図8に示すように、直径6.9 mmのテフロン円柱にクラスレート膜を付着させたまま液位をゆっくり下げるとばね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。破断直前のばねの伸びと両液体の密度差から、クラスレート膜の引張強さを求めると、1.3 N/mという結果を得た。この値は、同温度の水の表面張力の約17倍である。ただ、引張強さは膜厚に依存すると思われるが、膜厚は計測されていない。

4・4 クラスレートの安定性 クラスレート膜の安定性あるいはクラスレート膜を通してのCO₂の溶

出速度は、CO₂ 深海貯留の実現性を検討するうえで極めて重要である。先に行った予備実験において、クラスレート膜で被われたCO₂液泡と被われていない液泡とでは、CO₂の溶出速度が異なることは確かめられてはいるものの、その程度については未確認のままであった。そこで、図4に示される新装置を使って、圧力30 MPa、温度3～20°Cの条件下で溶出速度を調べた。

図9は、25 MPaのループ内へ85 gのCO₂を押し込むことにより圧力を30 MPaに上げた後、温度をクラスレート生成域の3～6°Cに保った場合の圧力変化を示している。圧力変化の様子から、85 gのCO₂すべてが溶けるのに約30 h要することがわかる。また、最終到達圧力がCO₂注入前の25 MPaではなく28.8 MPaとなることから、CO₂は水分子間のすきまを若干押し広げて溶け込むが、CO₂溶解水は純水よりも重くなり、CO₂濃度の高い水がループの底部にとどまることが予測される。事実、底部からの資料水10 cm³中

図6 CO₂-クラスレート混合物と純水の密度が等しくなる圧力

(a)

(b)

図7 水-CO₂界面上を広がるクラスレート膜

図8 クラスレート膜の引張強さの計測

図 9 CO₂ 注入後の圧力変化：その 1（水温：3～6°C） 図 10 CO₂ 注入後の圧力変化：その 2（水温：約 20°C）

には 65 cm³ (大気圧換算, 重量比 1.3%) の CO₂ ガスが溶け込んでいたのに対し, 底部から 1.5 m の高さからの資料水にはわずか 1.1 cm³ の CO₂ (重量比 0.02%) が溶けていたのみであった。

図 10 は, 同様の実験をクラスレートのできない水温 (20°C 前後) で行った際の圧力変化である。この場合, CO₂ 85 g の溶解所要時間は 3 h 程度となっている。図 9 との比較から, クラスレート膜は CO₂ の溶出を抑制することがわかる。しかし, 図 9 は, その抑制効果が内部の CO₂ 液泡を長期間保護するほどのものでもないことも示している。なお, クラスレート膜の CO₂ 溶出抑制効果は, 海水を使った実験においても同程度であった。

次に単一 CO₂ 液泡の静止水中における溶解速度を調べた。図 11 と図 12 は, クラスレート膜で被われている場合とそうでない場合の CO₂ 液泡の消滅過程を

図 11 クラスレート膜で被われた単一 CO₂ 液泡の溶解過程（圧力：30 MPa, 温度 3°C） 図 12 クラスレート膜で被われていない単一 CO₂ 液泡の溶解過程（圧力：30 MPa, 温度：15°C）

図 13 単一 CO₂ 液泡径の経時変化

示したものである。また、図 13 は、図 11, 12 を基に、液泡径と経過時間との関係をプロットしたもので、いずれの場合も、液泡径の減少速度はほぼ一定であることがわかる。図 13 のこの配から液泡収縮速度を求めると、クラスレート膜で被われている場合は $0.39 \mu\text{m/s}$ 、クラスレート膜で被われていない場合は $0.85 \mu\text{m/s}$ となる。単一液泡の場合のクラスレート膜の CO₂ 溶出抑制効果は、図 9 の場合より小さく、溶出速度を 1/2 程度に抑えるにとどまっている。この違いは明らかではないが、85 g という大量の CO₂ を溶出させる場合は、界面を覆う高濃度の CO₂ 溶液がクラスレート膜の溶出を抑制することが考えられる。

5. 考 察

図 13 から求められた液泡収縮速度は、たとえ液体 CO₂ がクラスレート膜で被われていても、 10 km^2 当たり 3.9 t/s もの CO₂ が溶出する可能性のあることを意味している。このように、クラスレート生成条件下でも CO₂ 液泡が収縮を続けるということは、クラスレート自身が海水を含む高圧水に対して安定ではないか、あるいは膜そのものは安定だが CO₂ 分子が薄い膜を通過して水側へ拡散するかのいずれかと思われる。しかし、これまでのところクラスレート生成条件下での CO₂ 溶出現象のメカニズムは不明である。

本実験を行う前は、外側の水分子がクラスレート膜を通過することによりクラスレートの結晶が液泡内部に向かって成長するのではないかと、クラスレート膜が成長しなくとも、金属の酸化皮膜のように内部の CO₂ 液泡を保護してくれるのではないかと期待していた⁽⁹⁾。ところが、期待は見事に外れてしまった。

CO₂ のクラスレートが高圧水中で期待されたほど安定ではないという事実は、CO₂ が高圧水中によく溶けるといふ性質と関係があるようである。なぜなら、水にほとんど溶けないメタンなどの炭化水素系のクラスレート膜は高圧水に対しても安定に存在するのであ

うと思われるためである。言い換えれば、CO₂ の場合、CO₂ を溶かしたくて仕方のない高圧水と純粋な液体 CO₂ が薄いクラスレート膜を介して対峙しており、クラスレート膜はその大きな化学的ポテンシャル差に負けてしまったとも考えられる。

CO₂ を高濃度に溶解した海水は回りの海水より重いため、深海底のくぼ地にたまる性質があるが、深海の流れにともない溶解 CO₂ が拡散することが予想される。溶解 CO₂ は海水を酸性化させるなど深海環境に悪影響⁽¹⁰⁾ をもたらすだけでなく、2 千年程度と言われる深海水の循環⁽¹¹⁾ による CO₂ の大気への逆流をももたらす可能性がある。

しかし、一方、クラスレート化した CO₂ が深海底の泥に含まれる炭酸カルシウムとの中和反応により、無害の重炭酸イオンになるとの指摘もある⁽¹²⁾。したがって、溶解 CO₂ の拡散と重炭酸イオン化との競合関係を明らかにすることが、CO₂ 深海貯留法の実現性を評価するうえで重要となる。

6. 結 言

地球温暖化を抑制する手段として回収 CO₂ を深海に貯留する方法の実現性を探るため、3 000 m 級深海の圧力と温度を模擬できる装置により、CO₂ クラスレートの安定性に関する実験を行った。その結果、液体 CO₂ を被うクラスレート膜は、CO₂ の溶出速度を抑制するものの、期待されたほど安定に存在するものではなく、クラスレート化法は溶解法と本質的には変わらないことが判明した。この結果は、CO₂ 深海貯留法の深海環境への影響を検討する際に配慮されるべき事実であると考えられる。

文 献

- (1) 富阪, 化学工学, **54**-1(1990), 8-12.
- (2) 秋元, 安全工学, **28**-5(1989), 270-278.
- (3) 通産省, CO₂ を深海に封じ込め, 日刊工業新聞, (1990-10).
- (4) 排ガス中の CO₂ 深海底へ封じ込め, 朝日新聞夕刊, (1990-9).
- (5) Aya, I., Yamane, K. and Yamada, N., *Proc. 1st Int. Offshore Polar Eng. Conf.*, U. K., **1**(1991), 427-432.
- (6) 西山, 太平洋と大西洋, 海と安全, (1987), 9-11.
- (7) Friedman, G. M. and Sanders, J. E., *Principles of Sedimentation*, (1978), 135, John Wiley and Sons.
- (8) Sloan, E. D., Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, (1990), 58, Marcel-Dekker.
- (9) 綾・山根, 公害と対策, **27**-14(1991), 1391-1396.
- (10) 新妻, CO₂ 除去技術に問題, 朝日新聞, (1990-11).
- (11) 金子, 2 千年かかる海洋の循環, 海と安全, (1992), 10-12.
- (12) 大隅, 燃料協会誌, **70**-3(1991), 225-229.