

CO₂ のクラスレート水和物化による深海処理について

正員 古 林 義 弘*

The Formation and the Storage of CO₂ Clathrate Hydrate in the Deep Ocean

by Yoshihiro Kobayashi, *Member*

Summary

A large amount of refrigeration capacity is required for the formation of CO₂ hydrate due to the emission of reaction heat. This fact leads to the unfeasible facet of onboard production of hydrate.

Author introduced the new method of hydrate formation utilizing the vast low temperature capacity of deep sea water without addition of the extra energy to CO₂.

The well stirred mixtures of CO₂ liquid and sea water are lead to the injection pipes installed vertically toward the deep sea. The fluid is cooled down through the pipe wall below the level of 10 °C necessary for the hydrate formation and the further stirring is given to the fluid at a few appropriate positions of pipe depth. During these process formation rate is heightened to the full level.

After being deposited on the sea bottom very long term stability is considered to be vitally essential items for the storage of hydrate. Author studied analytically the hydrate decomposition accompanied with CO₂ diffusion through the hydrate caused by the molecular density gradient. The upper and lower limits of hydrate decomposition for a hundred years were indicated under some numerical assumptions as well as the temperature change of hydrate.

R-11 (CCl₃F) hydrate experiments were carried out, and the formation, decomposition and phenomena at the interface of both liquids were observed.

1. 緒 言

1992 年 6 月にリオデジャネイロで開催された、国連環境開発会議（地球サミット）で、拘束力こそないが「1990 年代末までに CO₂ の排出量を 1990 年レベルに戻す」内容の地球温暖化防止条約に各国の調印がなされた。これを受けて各国とも行動計画を作成中である。日本でも温暖化要因とされる CO₂ の排出量抑制に主眼をおいた法の改正、制定がなされ、環境基本法の検討がなされている。一方米国においても新政権発足と共に、環境政策が前向きに転じ、温暖化に関しても「温室効果ガスを 2000 年に 90 年水準で安定化」を計ることを基本とする方針が示された。このように温暖化対策も掛け声だけでなく、具体的行動を考える段

階にさしかかっている。

温暖化ガスとして大気中で最大濃度を占め、また我々の生活に関連深い、CO₂ ガスの大気中濃度の増加の技術的な抑制方法については各種研究されている。その中で深海環境を利用した貯蔵、あるいは拡散、溶解する方法は、処理量対応力、即効性、永続性、あるいは技術的可能性から一つの有効な手段として基礎的な研究が各国の研究機関にて行なわれている。

著者は CO₂ を固化、あるいは液化して深海に投入する場合の物理的、熱的挙動に関して研究発表¹⁾²⁾して来た。一方 CO₂ は海水と反応して Clathrate としての水和物結晶体（以下 Hydrate とする）を作ることが知られており³⁾、深海に到達した CO₂ は最終的には全量 Hydrate 化されるのではないかと、あるいは最初から Hydrate として貯蔵する案⁴⁾も出されている。さらには貯蔵された液化 CO₂（以下 LCO₂ とする）を自然生成された Hydrate の薄膜でカバーし、LCO₂ の拡散を抑える考え⁵⁾⁶⁾も提案されている。

本研究は CO₂ Clathrate Hydrate を対象として、海洋の

* 熊本工業大学構造工学科

原稿受理 平成 5 年 7 月 9 日

秋季講演会において講演 平成 5 年 11 月 9, 10 日

低温、高压環境を利用した Hydrate の生成プロセス、および深海底に蓄積した Hydrate の分解挙動を中心とした安定性について述べたものである。

2. CO₂ の深海処理形態と海上輸送方法

火力発電所等の CH 燃料の燃焼サイトにおいて、排ガス中から捕捉された CO₂ ガスをそのまま高压ガスにしてパイプラインで、温度躍層を越える程度の比較的浅い海域に導く方法も提案されている⁷⁾。本方法は大気界面からの隔りが大きくないこと、それに伴い海水への溶解のための距離確保が小さい等、今後の解明問題がある。長期安定貯蔵あるいは溶解の安全マージンをとって考えるならば、深海域の高压、低温はより適格な条件であろう。従って CO₂ の形態としては液体 (LCO₂)、固体 (SCO₂) あるいは Hydrate (HCO₂) として十分に凝縮させたものが好ましい。

(1) LCO₂ 輸送船

LCO₂ の場合には液化温度は三重点で -56.6°C と LPG 並であるが、Fig. 1 の相平衡図に示すように平衡圧力が 5.2 bar と高い。従ってタンク形式は IMO Gas Carrier Code の type C の分類となる。球形タンクの場合の概念図を Fig. 2 に示す。

(2) SCO₂ 輸送船

SCO₂ は大気圧下での存在も可能であり、このときの平衡温度は -79°C である。従って貯蔵ホールとしては直線構造でよく、格納スペースの有効率あるいは SCO₂ ブロックの荷役の容易さを考慮すれば、Open Hatch Bulk Carrier 方式のホール形状が望ましい。また昇華ガスが不活性の気体であるため断熱材への侵透に伴う問題点の解決が可能で内部断熱方式も考えられ、ホール構造材としては非低温材の使用が可能となる。概念図を Fig. 3 に示す。

(3) HCO₂ 輸送船

CO₂ Clathrate Hydrate の全般の特性については 3 において述べるので、本項では輸送、貯蔵および Hydrate の生成エネルギーに絞って記す。まず Hydrate の分解点は Fig. 4

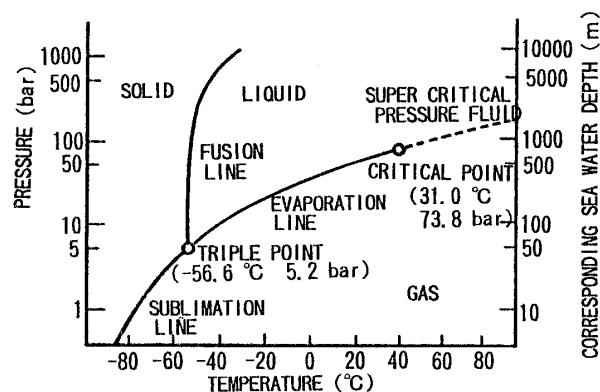


Fig. 1 CO₂ Phase diagram

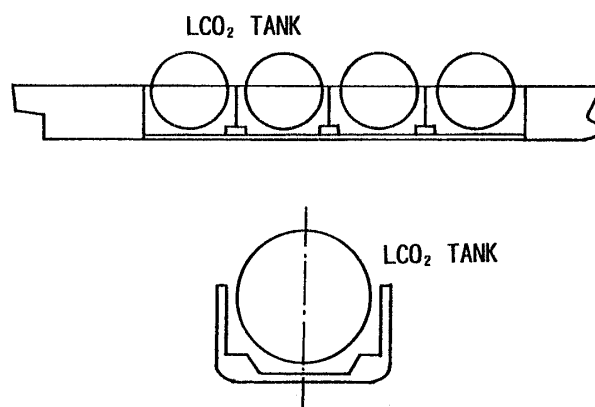


Fig. 2 LCO₂ carrier of spherical tank type

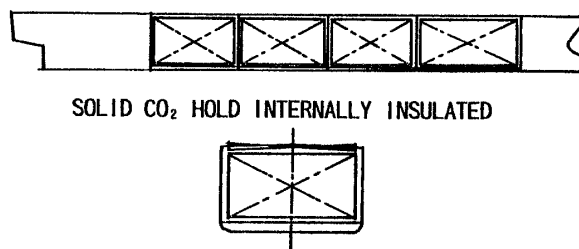


Fig. 3 SCO₂ carrier of integrated hold type

の相平衡図に示すように $P \approx 45$ bar, $T = 10^\circ\text{C}$ ⁸⁾ であるから、貯蔵時には若干の過冷却を行って、且つ、高压タンクが必要となる。従って球形タンク等の採用となろう。

荷役の観点からは、Hydrate が結晶構造の固体であるため、例えば 50% 重量濃度程度の海水-Hydrate スラリーとして流動性を与え、流体としての荷役を行うことになる。

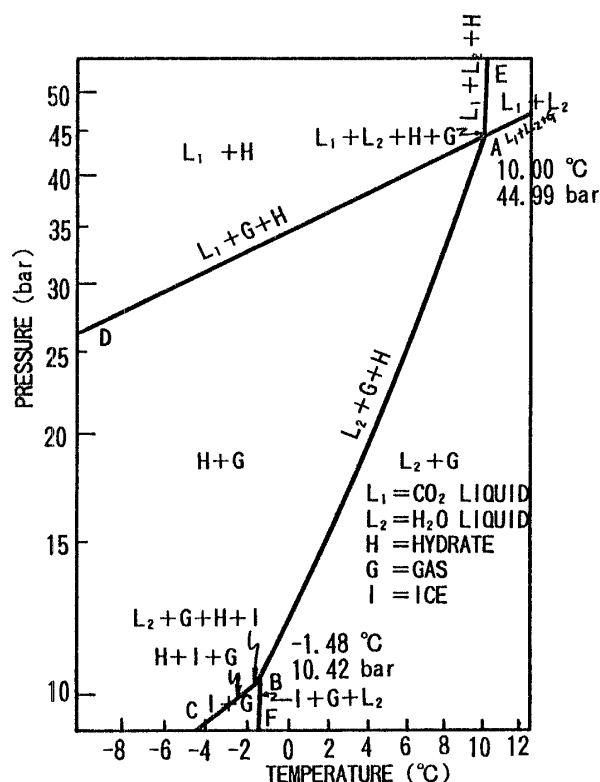
CO₂ を Hydrate の形で輸送する場合、正味の CO₂ に対して重量的に約 3.5 倍の量となり、50% 濃度のスラリーにすれば約 7 倍の重量となる。これらを考慮すれば、タンク構造上も、輸送効率の点からも陸上で Hydrate を生成して、それを海上輸送することは得策ではない。

(4) 深海処理海域で Hydrate を生成する場合

(3) で述べたように Hydrate の海上輸送を避けるために、LCO₂ を洋上基地まで輸送し、そこで Hydrate 化する案について、その生成プロセスと必要なエネルギーについて述べる。なおここでは、CO₂ と海水とを当量比で反応させた場合について述べる。

① 先ず -57°C の LCO₂ と 20°C の海水とを 45 bar 以上の圧力のもとで重量比 0.29 : 0.71 の当量比で混合する。本圧力下では LCO₂ が気化することはない、また熱容量比から海水が氷結することもない。

② 周囲からの熱の出入りを制限した適当な断熱タンク内で攪拌すれば、結果として重量比で 10°C の Hydrate 5%、同温度の LCO₂/H₂O 混合液 95% が得られる (50% 濃度のスラリーとしての混合割合であれば、14°C の混合液 100%

Fig. 4 CO₂ clathrate Hydrate phase diagram

が得られる)。Appendix I 参照のこと。

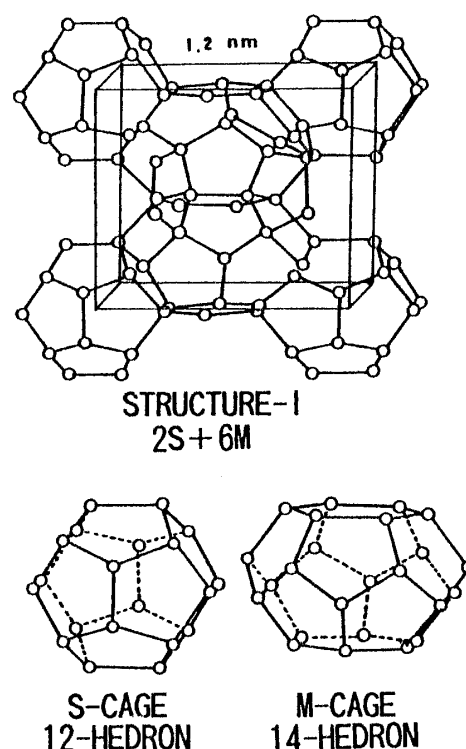
③ Hydrate の生成が 5% と小さいのは、Hydrate 生成が発熱反応であることに起因し、組成が $\text{CO}_2 \cdot 7.3 \text{H}_2\text{O}$ の場合発熱量は 11.52 kcal/mol Hydrate, 78.1 kcal/kg Hydrate⁹⁾ と大きい。この値は CO₂ の凝固熱と H₂O の凝固熱とを合計したものにほぼ等しい。

④ Hydrate 生成熱を適当な冷却装置によって除去する。24,000 m³ 型 LCO₂ 船 2 隻が 3 日を 1 サイクルとしての輸送計画の場合、LCO₂ の平均処理量はおよそ 700 m³/h となる。全量を冷却するに必要な冷凍機能力は 2.2×10^8 kcal/h、冷媒として R-12 相当を用いれば、所要動力は 40,000 kW と非常に大きくなる。50% 濃度スラリー状とすれば更に大きい値となる。このことは Hydrate を構成しているおよそ 71% の水を凝固させるに必要な熱量まで冷却していることに起因している。Appendix II 参照のこと。

以上のように CO₂ を Hydrate の形で陸上、あるいは海上で生成することは輸送効率上も所要エネルギー上も問題が多い。

3. CO₂ Clathrate Hydrate の特性

多くの気体や液体は、水分子が水素結合して作ったカゴ状の 3 次元結晶格子 (Host) の空孔の中に、それらの気体や液体分子が一定組成で Guest として取り込まれた特定の結晶構造体を形成する。これを包接水和物 Clathrate Hydrate と称している。分子レベル構造は Fig. 5 に示すよ

Fig. 5 Crystal structure of CO₂ Hydrate

うに酸素原子を丸印で示した大きさの異なる S, M-cage で表現され、S-cage は五角形の 12 面体、M-cage はさらに 2 個の六角形が加わった 14 面体である。CO₂ の場合には 2 個の S-cage と 6 個の M-cage でユニットセルが構成されていて structure I と称される。I 型は 46 個の水分子で構成されたすべての空孔にゲスト分子 (水和剤分子) が 1 個ずつ入った結晶構造をしていて $8 \text{CO}_2 \cdot 46 \text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{CO}_2 \cdot 5 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ と表わされている。しかしこれは CO₂ 分子がすべての空孔を満たした場合であり、実際には、特に海水の場合には水分子数は 6.0~6.1¹³⁾ であると言われている。本論文では以下 $\text{CO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ としている。

CO₂ Hydrate の相平衡図を Fig. 4 に示す。A は臨界分解点で (10.00°C, 44.99 bar), B は氷との共晶点で (-1.48°C, 10.42 bar) である。 $\overline{AB}$ は気相 CO₂ 水和物生成線, $\overline{AE}$ は液相水和物生成線, $\overline{AD}$ は CO₂ の凝縮線, $\overline{BC}$ は氷の存在下での気相水和物生成線, $\overline{BF}$ は氷の氷点である。

それぞれの生成線より低温、高圧側で Host と Guest の各相での Hydrate が存在している。深海の数 1000 m 深さでの温度、圧力条件下では LCO₂ と海水の形での Hydrate の形成がなされることが本平衡図より読みとれる。

Hydrate 生成時には気体→液体→固体の相変化を伴うから、Guest 分子の凝縮熱と凝固熱、および Host 分子 (H₂O) の凝固熱を発生する発熱反応である。生成熱の大きさは $\overline{AB}$ ラインをクロスするときには 14.32 kcal/mol Hydrate, 97.6 kcal/kg Hydrate⁹⁾, $\overline{AE}$ ラインをクロスするとき 11.52 kcal/mol, 78.1 kcal/kg Hydrate である。

Hydrate が分解するときには同量の熱を逆に吸熱する。

Hydrate の比重量は X 線回析による理論値が求められているが、ここでは 1112 kg/m^3 とした。5000 m レベルでの深海では LCO_2 の比重量より大きく、従って生成した Hydrate は LCO_2 の下に沈降することを意味している。比熱は H_2O の氷と液の値の間にあるとされており、ここでは $0.6 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}^{(9)}$ とした。海水とのスラリーを作る場合には海水との重量成分比による平均値を用いている。

4. CO_2 Clathrate Hydrate の海中投入管内生成

2 で述べたように Hydrate を海上で製造することは大きい電力を必要とすることが分った。必要エネルギーの大部分は Hydrate 生成時の反応熱の吸収のためである。そこで投入する際の深海の低温を利用することで Hydrate を投入管内で生成することを考えてみる。温度差が大きくとれない点は、伝熱面積を大きく且つ時間をかけて、すなわち比較的大径として流速を押え、さらに長い投入管を用いることによって解決しようとするものである。

4.1 全体系概念と Hydrate 生成プロセス

Hydrate 生成の概念を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。Fig. 6 に示すように -57°C の LCO_2 の低温顕熱を利用して海水を冷却し、低温の LCO_2 /海水の混合流体を作る。海水量は 50% 濃度のスラリーとして流動性を良くするため、当量の約 2 倍量とする。混合攪拌タンクは海水温度の LCO_2 飽和圧力以上に保持して LCO_2 の蒸発を防ぎ、同時に蒸発潜熱による水の氷結を防ぐ。 LCO_2 /海水を直接混合しても両者の熱容量の差から海水の凍結は起きない。混合流体は両液の分子が十分な接触を持つように必要な攪拌を与えることが重要である。両液の混合割合によってはタンク内温度が生成温度 (10°C) になる場合もあるが、このときは部分的な Hydrate の生成を意味し、温度がさらに低下することはない。攪拌流体は投入管内に導かれ、管内を流下しながら、表層海域で一旦温度上昇するが、温度躍層を通過した辺りから次第に冷却されて行く。冷却時には流体の攪拌を促すために、例えば Fig. 8 に示すような動力式のリボン翼を持った攪拌装置を設け、あるいは旋回流を与える。

(1) LCO_2 /海水の混合流体

-57°C の LCO_2 と 20°C の海水を 50% 濃度のスラリーの組成で混合したときの平均温度 θ_m ($^\circ\text{C}$) は次の熱平衡式から得られる。

$$w_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} (20 - \theta_m) + w_{\text{HR}} L_{\text{HR}} = w_{\text{CO}_2} \cdot c_{\text{CO}_2} (\theta_m + 57) \quad (1)$$

ただし全流体重量を W (kg) とすると各記号および組成は $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.855 W$ (海水量), $w_{\text{CO}_2} = 0.145 W$ (LCO_2 量), w_{HR} : 生成された Hydrate 量, $\theta_m > 10^\circ\text{C}$ のとき $w_{\text{HR}} = 0$, L_{HR} : Hydrate の反応熱 78.1 kcal/kg , $c_{\text{H}_2\text{O}}$: 海水比熱 $1.0 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$, c_{CO_2} : LCO_2 比熱 $0.5 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$ となり、これから $\theta_m = 14.0^\circ\text{C}$, $w_{\text{HR}} = 0$ を得る。

(2) 投入管内での混合流体の温度変化

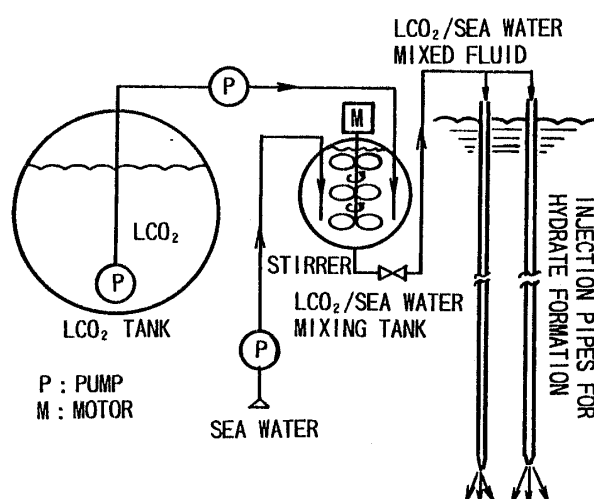


Fig. 6 LCO_2 /sea water stirring system on board

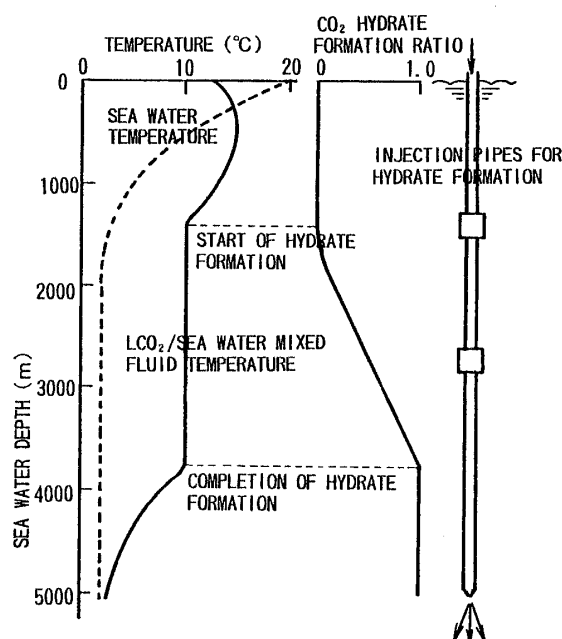


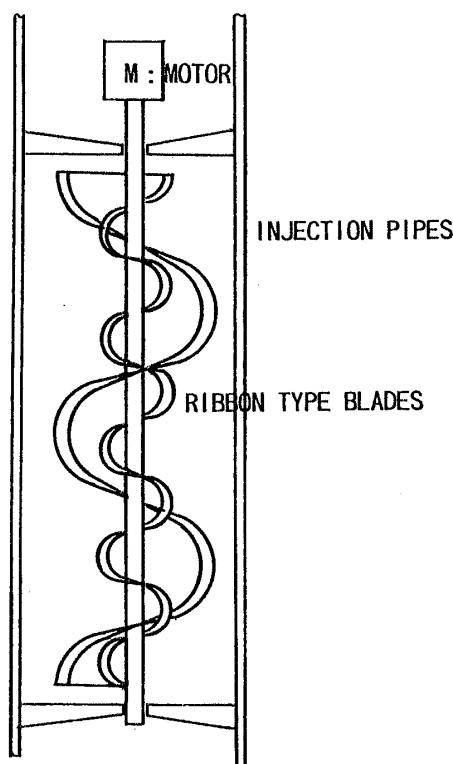
Fig. 7 Concept of CO_2 Hydrate formation in the injection pipes

混合流体温度が 10°C を越えた範囲では、単なる顕熱変化として温度が変化する。流体温度は混合平均温度として取扱ひ、圧縮率の大きい LCO_2 については断熱圧縮として、圧縮仕事に伴う温度上昇効果を考慮する。管内の流れ方向の定常状態でのエネルギー方程式は次のように表わされる²⁾。

$$\left. \begin{aligned} \gamma c_p u A \frac{d\theta}{dx} &= (\lambda + \lambda_i) A \frac{d^2\theta}{dx^2} + \kappa s (\theta_s - \theta) \\ &+ \gamma c_p u A \frac{\beta T}{J c_p} \eta_{\text{CO}_2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\theta_s = a + b \operatorname{erfc} \kappa x$$

$$\theta = \theta_0 \text{ at } x = 0$$

Fig. 8 LCO₂/sea water stirrer installed through pipe

ただし、 θ ：混合流体の平均温度、 x ：管に沿った深さ、 θ_s ：海水温度、 θ_0 ：投入管入口での温度で 14.0°C とする。 λ_t ：渦熱伝導率、ここでは 0 とし軸方向については層流熱伝導を仮定した。 η_{CO_2} ：LCO₂ の混合割合 0.145。混合流体物性値は LCO₂ 物性値 $\times 0.145 + \text{H}_2\text{O}$ 物性値 $\times 0.855$ として両液の加重平均値として与える。その他の記号の意味は文献 2) に依る。LCO₂ 処理量は 8,000 m³ $\times$ 2 隻を 3 日サイクルで運航するとして平均的に 8,000 m³ $\times$ 2 隻 / $3 \times 24 \text{ hr} \approx 220 \text{ m}^3/\text{h}$ とする。このとき混合流体は LCO₂ 220 m³/h $\times$ 1.18 ton/m³ = 260 ton/h、海水 260 $\times$ 0.855 / 0.145 = 1,540 ton 合計約 1,760 m³/h、1,800 ton/h とする。

海水物性値は $\gamma = 1000 \text{ kg/m}^3$, $c_p = 1.0 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$, $\lambda = 0.5 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C}$, $\mu = 183 \times 10^{-4} \text{ poise (}^\circ\text{C)}$, $134 \times 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C)}$, $103 \times 10^{-4} \text{ (}^\circ\text{C)}$, $\nu = 1.79 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec (}^\circ\text{C)}$, $1.31 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}$, $1.01 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}$, $P_r = 13.6 \text{ (}^\circ\text{C)}$, 9.6 (10°C), 7.1 (20°C) とする。

その他の数値は文献 2) に依る。

(3) 投入管内での Hydrate の生成

混合流体の温度が、Hydrate の生成温度である 10°C まで低下すると Hydrate の生成が始まる。生成の割合は十分な攪拌がなされているれば反応熱に相当する発熱量を外部からどれ程吸収できるかに依っている。系全体は CO₂ と海水の反応が終了するまでは理論上は 10°C に維持される。そこで Hydrate の生成速度が低温海水への熱流出量に比例するとして次の生成速度式を立てた。

$$L_{\text{HR}} \gamma_{\text{HR}} A \frac{d\eta_{\text{HR}}}{d\tau} = (\theta - \theta_s) K_S - w A \frac{\beta T}{J} \eta_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

ただし、 γ_{HR} ：Hydrate 比重量 1112 kg/m³, A ：管断面積 m², η_{HR} ：Hydrate の生成割合 (fraction), θ ：混合流体の温度 10°C, w ：混合流体流量 kg/m² h である。

初期条件として $\tau = 0$ で $\eta_{\text{HR}} = 0$ であり、 u を管内の流速とすれば $x = u\tau$ となるから、 η_{HR} は投入管の深さ x の関数として次式で求まる。

$$\eta_{\text{HR}} = \frac{1}{L_{\text{HR}} \gamma_{\text{HR}} u} \int_0^x \left[\frac{K_S}{A} (\theta - \theta_s) - w \frac{\beta T}{J} \eta_{\text{CO}_2} \right] dx \quad (4)$$

(4) Hydrate 生成完了後のスラリー温度変化

Hydrate と海水の固液混合流体は管内を流下するが、同時に海水からの冷却効果のため温度降下が起る。支配方程式は式 (2) となり、物性値は Hydrate 50%、海水 50% の加重平均値を用いる。

(5) 数値計算と評価

(1), (2), (3) および (4) の各プロセスでの数値計算結果を Fig. 9, 10, 11 および 12 に示す。投入管の仕様は次の通りである。ただし d ：直径 (m), t ：肉厚 (mm), λ_p ：管材熱伝導率 (kcal/mh°C), n ：管本数である。

Fig. 9：鋼管, $d = 1.0$, $t = 20$, $\lambda_p = 40$, $n = 2$

Fig. 10：鋼管, $d = 0.5$, $t = 20$, $\lambda_p = 40$, $n = 2$

Fig. 11：アルミ合金管, $d = 0.5$, $t = 20$, $\lambda_p = 100$, $n = 2$

Fig. 12：鋼管, $d = 1.0$, $t = 20$, $\lambda_p = 40$, $n = 1$

前 3 者は 1,100 m 前後の深さで Hydrate の生成が開始され、4,000 ~ 4,800 m 程度で生成完了することが分る。最後の 1 m 径の鋼管 1 本のケースでは、生成開始点は 1,250 m 程度で、5,000 m 深さでも約 78% の生成率である。

5. 海底貯蔵時の Hydrate の安定性

投入管から放出されたスラリーは Hydrate の比重が大きいため直ちに水と分離して海底に向かって沈降して行き、堆積された Hydrate 層を形成する。数 1000 m レベルの深海は温度、圧力共に Hydrate の安定域にあるため、長期貯蔵に最適とみられるが、Hydrate 内に Guest として包接された CO₂ 分子に着目すると周囲海水との間には大きな CO₂ 濃度差が存在することになる。一方 Clathrate Hydrate は通常の化学結合による化合物ではなく⁹⁾、分子間の結合は van der Waals 力のみであって弱い¹⁰⁾。従って CO₂ 濃度差が駆動力となって、CO₂ の拡散移動が生じ、Hydrate 構造の崩壊が懸念される。

5.1 Hydrate 内の CO₂ の拡散移動

(1) 流動海水中への拡散

一般に 1 次の反応を伴う拡散方程式は、流動は小さいとして無視すると次式で表わされる。

$$\frac{\partial C_H}{\partial \tau} = D_H \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} - k C_H \quad (5)$$

ただし、 C_H ：モル濃度、 D_H ：拡散係数、 k ：反応速度定数

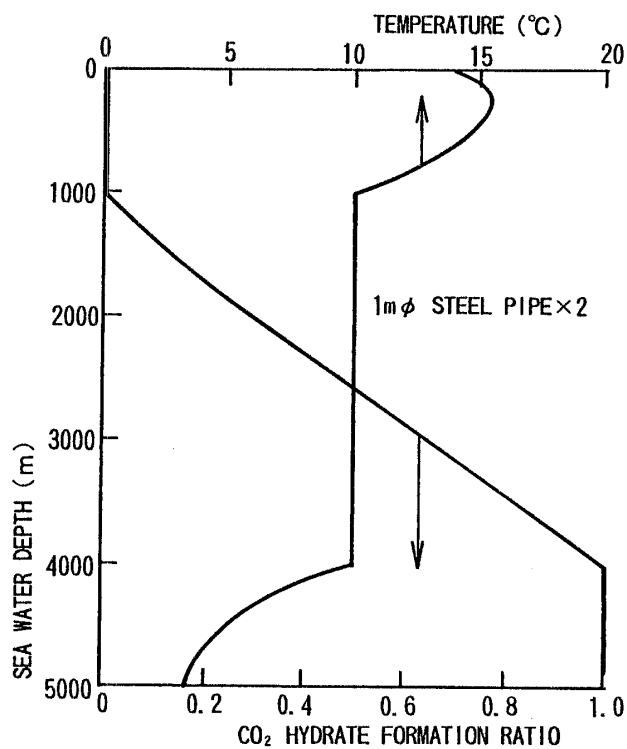


Fig. 9 CO₂ Hydrate formation ratio and LCO₂/sea water mixture temperature, 1 m ϕ steel pipe $\times$ 2

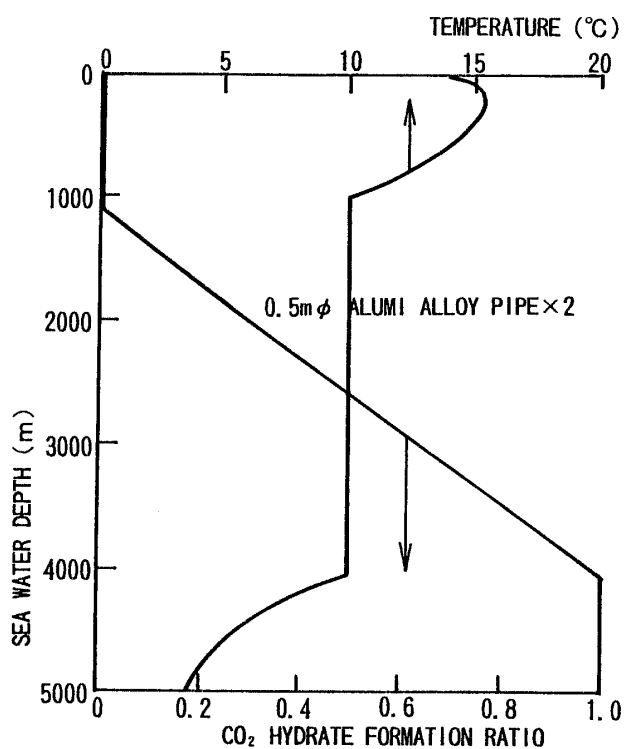


Fig. 11 CO₂ Hydrate formation ratio and LCO₂/sea water mixture temperature, 0.5 m ϕ alumi alloy pipe $\times$ 2

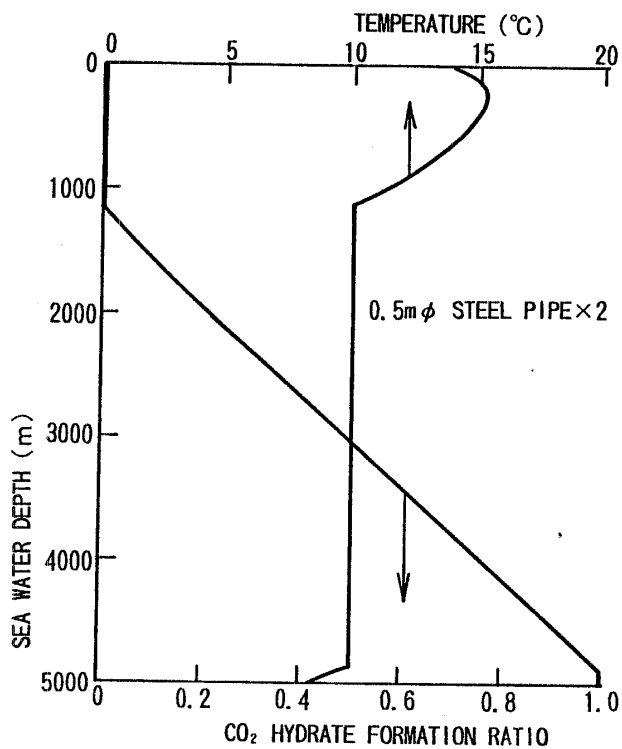


Fig. 10 CO₂ Hydrate formation ratio and LCO₂/sea water mixture temperature, 0.5 m ϕ steel pipe $\times$ 2

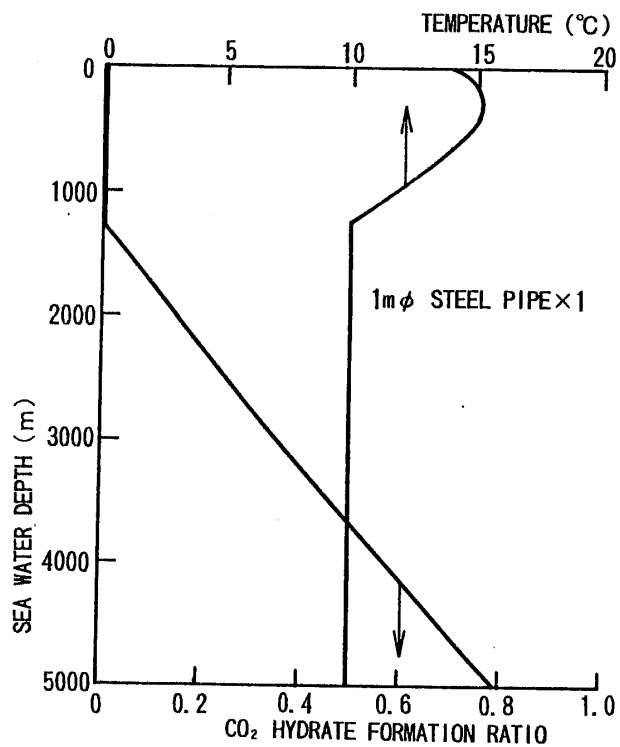


Fig. 12 CO₂ Hydrate formation ratio and LCO₂/sea water mixture temperature, 1 m ϕ steel pipe $\times$ 1

である。本式を Hydrate 内の CO₂ 成分にあてはめれば、一旦分解した CO₂ は拡散の途中で再反応しないと考えると、 $k=0$ とする。Hydrate 内の CO₂ の初期モル濃度を C_{H0} 、海水中の CO₂ 成分濃度を C_{w0} とする。一方海水が流動している場合には、海水側に拡散して来た CO₂ は直ちに運び去られて常に新鮮な海水雰囲気にあると考えられる。従って初期条件および境界条件は次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \tau=0: C_H=C_{H0} \\ x=0: C_H=C_{w0} \end{array} \right\} \quad (6)$$

Hydrate の深さは数 m あるとすれば D_H が小さいためこの系は半無限長 ($0 \leq x < \infty$) で考えることができ、式 (5)、(6) の解が次のように求まる。この解は同時に Hydrate のモル濃度でもある。

$$C_H = C_{w0} + (C_{H0} - C_{w0}) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_H\tau}} \quad (7)$$

Hydrate 構造から拡散によって CO₂ が移動した分だけ Hydrate の分解が起こると考えられるから、Hydrate の分解割合 ε は次式で与えられる。

$$\varepsilon = (C_{H0} - C_H) / C_{H0} \quad (8)$$

(2) 静止海水中への拡散

Hydrate 上の海水が静止している場合には界面において移動して来た CO₂ は海水に流されることなく、海水中をさらに拡散する。すなわち海水/Hydrate 界面を接点とする両半無限長の複合溶媒中の拡散として扱うことができる。(1)と同様に溶媒濃度は小さいため流動項は無視できるから、それぞれの溶媒中の拡散方程式および初期条件、境界条件は次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{海水側} \quad \frac{\partial C_w}{\partial \tau} = D_w \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2} \quad 0 \leq x < \infty \\ \tau=0: C_w = C_{w0} \end{array} \right\} \quad (9)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Hydrate 側} \quad \frac{\partial C_H}{\partial \tau} = D_H \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} \quad 0 \leq x < \infty \\ \tau=0: C_H = C_{H0} \end{array} \right\} \quad (10)$$

$$\left. \begin{array}{l} x=0: D_w \frac{\partial C_w}{\partial x} + D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} = 0 \\ C_w = C_H \end{array} \right\} \quad (11)$$

ただし、Suffix W, H はそれぞれ海水側および Hydrate 側を示す。これらの解は次式で表わすことができる。

$$C_w = C_B + (C_{w0} - C_B) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_w\tau}} \quad (12)$$

$$C_H = C_B + (C_{H0} - C_B) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_H\tau}} \quad (13)$$

ただし $C_B = (C_{w0}\sqrt{D_w} + C_{H0}\sqrt{D_H})/(\sqrt{D_w} + \sqrt{D_H})$: 界面における CO₂ 濃度を表わす。

(3) 数値計算

LCO₂ の海水中拡散係数は分子拡散の場合 Wilke-Chang の推算式を用いて $D_w = 3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$ と定めた¹⁾。次に Hydrate 内の LCO₂ 拡散係数は、分子間結合力の抵抗があること、結晶固体中の拡散であることを考慮して

海水中の分子拡散係数の 1/10 とした。すなわち $D_H = 3.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{h}$ とした。Hydrate 内の CO₂ 濃度は $C_{H0} = 1112 \times 44/152 \text{ kg/m}^3/44 \text{ kg/kmol} = 7.32 \text{ kmol/m}^3$ となる (これは Hydrate 濃度でもある)。深海中の CO₂ 濃度 C_{w0} は CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻ の合計で考え $2 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ ¹¹⁾ とした。

流動海水時の Hydrate 内の CO₂ 濃度変化を Fig. 13 に示す。同様に静止海水時の Hydrate 内および海水中の CO₂ 濃度変化を Fig. 14 に示す。これらの曲線群から Hydrate の分解割合は式 (8) によって容易に求めることができる。

実際の深海での濃度分布は水平、垂直方向共に乱流拡散であろうから D_w はもっと大きい値になること、深海でもゆるやかではあるが海流が存在すること等を考慮すれば、Fig. 13 と Fig. 14 の間にあると想像される。

5.2 Hydrate 分解に伴う温度変化と氷生成の可能性

(1) 現象のモデル化

Hydrate が分解するときは、生成時の発熱量に相当する熱を周囲から奪い、温度降下を誘起する。深海貯蔵時の Hydrate への入熱は海水との界面部からのみであるが、海水との温度差は 1~2°C と小さく、かつ界面での対流も小さいから海水側からの入熱量は制限されている。この環境下で Hydrate の分解が行なわれると、周囲の水分子を温度低下さらには凍結させる可能性が生じる。本現象は分解速度に比例するから、Hydrate の界面部で大きく、氷結は界面から生ずる。氷結層は CO₂ の拡散を阻止する一種の Barrier として機能することも期待される。温度、圧力共に安定範囲にある状態での CO₂ の濃度差に基づく強制分解に上記の吸熱現象をあてはめて解析のためのモデル化を行う。

Hydrate 分解に伴う吸熱量は $(\gamma_{HR} L_{HR} / C_{H0}) \partial C_H / \partial \tau$ で表わされるから、この項を Hydrate 層のエネルギー方程式の右辺に自己発熱項として付加して、次の伝熱式を得る。

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_{HR} C_{PH} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \lambda_{HR} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\gamma_{HR} L_{HR}}{C_{H0}} \frac{\partial C_H}{\partial \tau}, \quad 0 \leq x < \infty \\ \tau=0: \theta = \theta_0 \\ x=0: h(\theta_s - \theta) = -\lambda_{HR} \frac{\partial \theta}{\partial x} \end{array} \right\} \quad (14)$$

Hydrate の分解速度を式 (7) より求め、上式に代入し変形すれば次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = & \frac{\lambda_{HR}}{\gamma_{HR} C_{PH}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{L_{HR}}{2 C_{PH} C_{H0}} \\ & \times \frac{C_{H0} - C_{w0}}{\sqrt{\pi D_H \tau}} x \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_H \tau}\right) \end{aligned} \quad (15)$$

ただし Suffix HR は Hydrate の物性値を示す。 θ_s : 海水温度 2°C, h : Hydrate/海水界面での乱流熱伝達率を示し、 Nu 数は水平強制対流値で取扱う ($u = 0.01 \text{ m/sec}$, $L = 100 \text{ m}$, $\nu = 1.79 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$, $Pr = 13.6$, $Nu = 0.036 Pr^{1/3} Re_L^{0.8} = 3410$, Colburn 式の時 $h = 16.2 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ となる)。

Hydrate 温度が凝固点まで降下したあとの氷の生成割合を η_i (fraction) とすれば

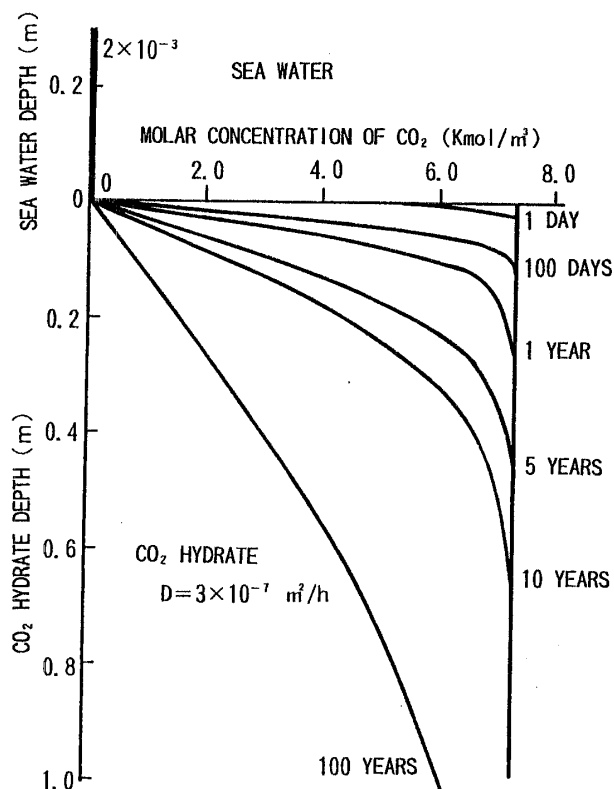


Fig. 13 CO₂ diffusion and concentration in the Hydrate under sea water current

$$\eta_i = \frac{\gamma_{HR} L_{HR}}{C_{H0}} (C_{H0} - C_H) / \gamma_{H2O} L_{ice} \quad (16)$$

ただし、 $\gamma_{H2O} = 1000 \text{ kg/m}^3$, $L_{ice} = 79.6 \text{ kcal/kg}$ 水の凝固熱である。氷層生成後の Hydrate 内の CO₂ 拡散方程式は、海水側は流動状態であるとして次式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_H}{\partial \tau} &= D_H \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} \\ \tau=0: C_H &= \text{Hydrate 界面温度が } 0^\circ\text{C} \text{ になったときの式(7)の値} \\ x=0: D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} &= D_i \frac{C_H - C_{w0}}{z} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

ただし、 D_i : 氷中の CO₂ 拡散係数、 z : 氷層厚さで、例えば $\eta_i \geq 0.99$ になる x 値をとる。

(2) 数値計算

$h = 16.2 \text{ kcal/m}^2\text{h}\cdot\text{d}$ の場合の Hydrate 温度変化を Fig. 15 に示す。時間変化をたどると、初期に界面部で比較的大きな温度降下を起すが、内部には及んでいない。時間と共に内部にまで拡散影響が現われて来て温度が下ってくるが表面部は海水からの入熱によって温度回復することが分る。しかしながら分解速度が小さいため界面温度が 0°C 以下に下ることはなく、氷生成はみられない様である。

6. R-11 Hydrate 生成実験

R-11 CCl₃F は臨界分解点が 6.5°C , 0.546 bar , 結晶構造は CCl₃F · 16.6 H₂O で表わされる。CO₂ と異り、水への溶

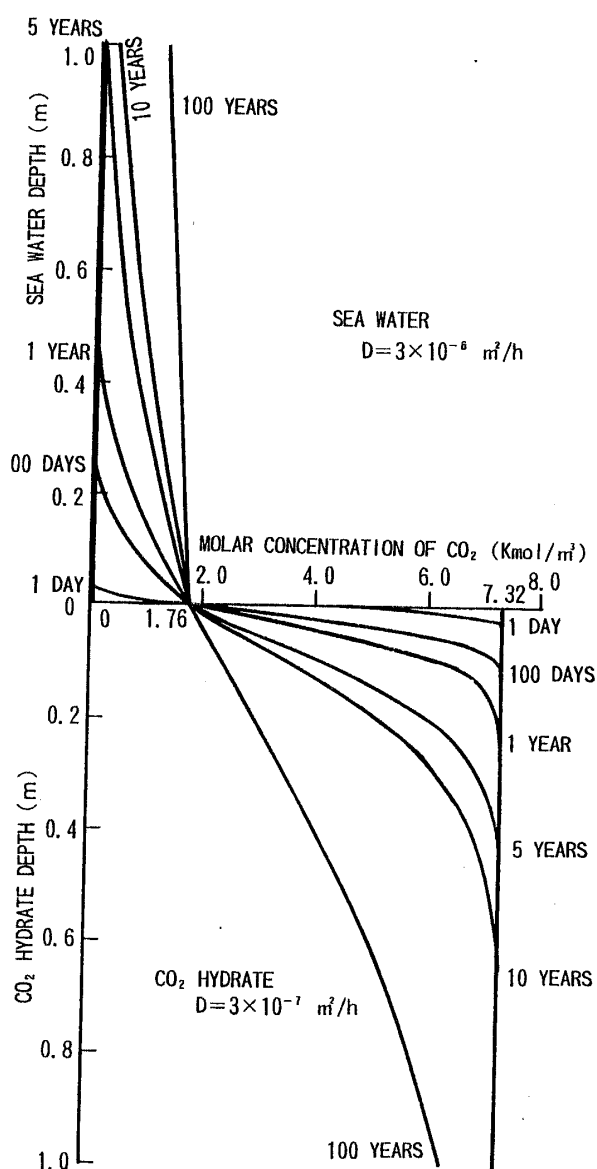


Fig. 14 CO₂ diffusion and concentration in the Hydrate and sea water under the still water

解度で $0.11 \text{ wt}\%$ と非常に小さい。従って Hydrate の生成は CO₂ に比べるとむづかしいと思われるが、生成・分解・拡散等の Hydrate 特有の挙動観察が可能である。

(1) Hydrate 生成実験

R-11 と H₂O との混合比を、①当量、②水過剰、③ R-11 過剰の3条件で、プロペラ攪拌 (3 V のモーター) と冷却を行った。1 l ビーカーに数 100 ml の量の場合 1~2 分の攪拌で液が白濁し、Hydrate 結晶が発生して来る。さらに攪拌をつづけて 2~3 分で Hydrate が生成される。水過剰の場合には $0.1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 前後の結晶体が水中を浮遊しているが、比重差ですぐに沈降し 30 秒も静置すればビーカー底に Hydrate が積層しスラリー状態での流動性は良好であった。R-11 過剰の場合には Hydrate の方が小比重のため R-11 の表面に浮上凝集して来る。いずれの場合も最初は全

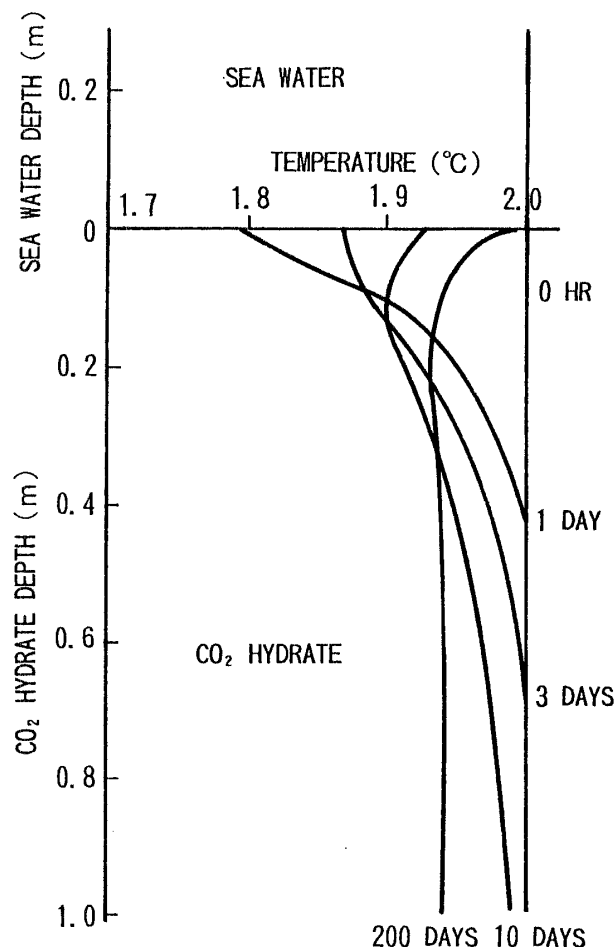


Fig. 15 CO₂ Hydrate Temperature during Hydrate decomposition under sea water current

く変化なく、攪拌を続けてある時点から急速に生成が始まる。Hydrate の発生を誘起する何らかの核が最初に必要なようである。また冷却が重要であることも分った。

(2) Hydrate の自然貯蔵実験

次の 3 種類の状態で 1°C、大気圧の恒温槽内に静置して水中での挙動観察を行った。① Hydrate 55 mm 深さ+水 105 mm, ② R-11 液 15 mm+Hydrate 15 mm+水 160 mm, ③ R-11 液 15 mm+水 110 mm。最初の状態を Fig. 16 に左側から①, ②, ③で示し、それぞれの物質の界面を→で示す。この状態で容器上部に栓をして R-11 の拡散を止めて 2 日程経過したが全く変化ない。途中で栓を取ると R-11 の刺激臭があり、底面の Hydrate および R-11 液から拡散して、上部の空間に溜っていることが観察された。次に栓をすべてはずしてオープンにして一週間後の状態を Fig. 17 に示す。① Hydrate のみの場合は Hydrate が自然生長して、その生長高さはおよそ 10 mm であった。そして Hydrate のコア部の上に深さ約 10 mm の細かいヒゲ状の結晶がピーカー側壁を中心に上に伸びている。このヒゲ状結晶は非常に不安定で、ピーカーを動かすとすぐに浮遊し、止めると再びすぐに沈降する。このヒゲは Hydrate 層から

拡散した R-11 が水層を移動中に水分子につかまり Hydrate 結晶を作ったものと思われ、これが核となって Hydrate が上方へ生長して行くものと思われる。② R-11 液+Hydrate の場合には比重の大小から R-11 → Hydrate → 水の順で層化していて、丁度深海で LCO₂ を Hydrate でカバーした状態に類似である。Hydrate の生長は小さいが数 mm 見られた。R-11 液のピーカー側壁部はうす白く濁り、最初の透明度は見られない。Hydrate 層を通して水が拡散しピーカー側壁部で Hydrate 化しているとも考えられる。③ R-11 液のみの場合は全く変化はみられない。両液の界面およびピーカー側壁には何も生成されていない。Fig. 18 に示しているのは 1 l のピーカーの中に約 300 ml の Hydrate を作り上部に水を入れ、恒温槽内オープン状態で 2 日程静置したものである。最初の水位位置まで Hydrate が生長し、水は殆んど結晶化している。Hydrate はやわらかく、水っぽい。

以上のように R-11 Hydrate の観察では、一定条件下で Hydrate は Guest 分子の拡散方向に生長し、その量は母体となる Hydrate 層が厚い程大きい。Guest 分子の拡散を阻止すると生長はない。しかし核となる Hydrate がない場合には両液を直接コンタクトさせておいても Hydrate の自然発生はない。また Guest 液への水の拡散による Hydrate

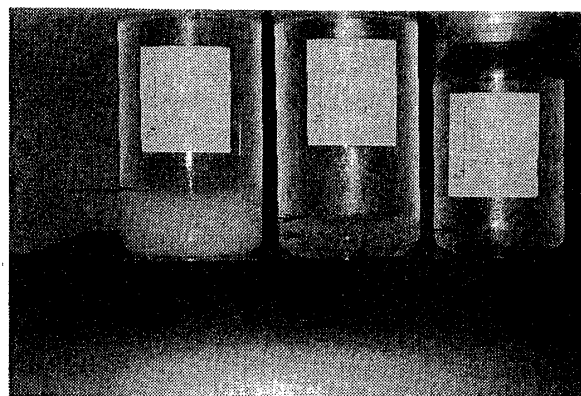


Fig. 16 Start of 3 phase experiment R-11 Hydrate/H₂O/R-11

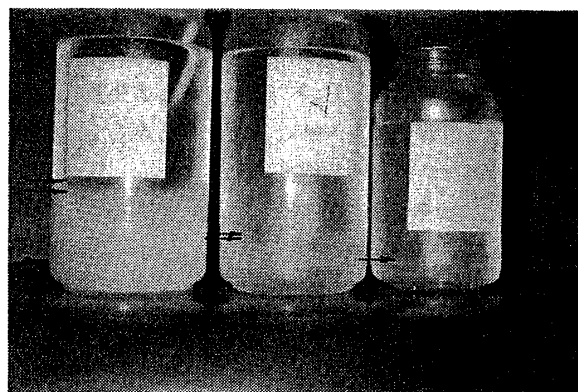


Fig. 17 Views of 10 days later

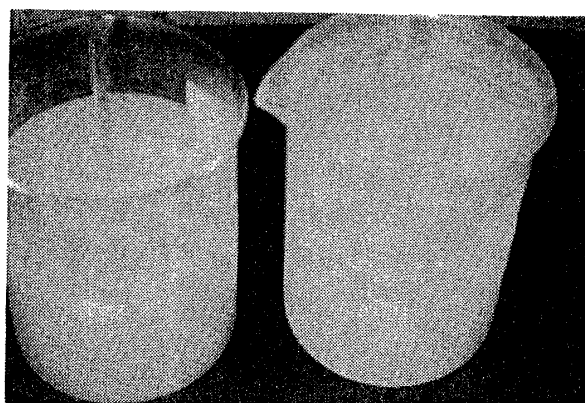


Fig. 18 Full formation of R-11 Hydrate in beakers

化も部分的には見られる。Hydrate 界面からの Guest 分子の拡散割合を知って、Hydrate の自然生長速度を求めることが可能である。しかしこれらはいずれも静止水中での現象であり、既述のようにヒゲ状 Hydrate は非常に不安定であるため、ゆるやかな海水流動があれば流されて行き、Hydrate としての生長につながるかどうかは疑問である。

7. 結 論

CO₂ Hydrate を中心として、先ず CO₂ の深海処理形態毎の輸送手段について述べた。Hydrate の場合には、生成エネルギーにも触れ、輸送効率、所要動力の双方から陸上、海上での生成は不利であることを示した。そこで Hydrate 生成エネルギーの大部分を占める生成時の発熱量吸収の手段として、深海まで導送する投入管内で深海の低温を利用する方法を示した。

次に海底貯蔵時の Hydrate 内の CO₂ 濃度勾配にもとづく拡散移動による分解現象を解析し、深海状況によった100年間に互っての上限と下限を推定した。分解熱による Hydrate の温度低下と凍結を論じ、分解速度がおおければ氷層生成ないことを示した。

最後に R-11 Hydrate 実験を行い、水とのスラリー生成と取扱いが可能であること、Guest 分子の水中拡散と共に Hydrate が生長して行くこと、生長速さには Guest 拡散の母体となる Hydrate 層の厚さに関係していること、Hydrate の下の Guest 液体の方にも部分的には生長がみられること等が観察された。一方 Hydrate の生長には最初の核の存在が重要であり、単に Guest 液と水とを静置しただけでは変化ないことが観察された。

以上 Hydrate 挙動に関するいくつかの興味深い現象の指摘を行った。他の現象解析と違い、深海・Hydrate という未だ十分に解明されていない分野であるため諸物性値や特性に不明な点が多い。今後の基礎的研究成果が待たれる。

参 考 文 献

- 1) 古林義弘：固体炭素酸化物 (CO₂) の海中における物理的挙動について、日本造船学会論文集，第169号，1991年5月，pp. 233-244
- 2) 古林義弘：液化 CO₂ の深海投入について、日本造船学会論文集，第171号，1992年5月，pp. 531-543
- 3) 例えば，大垣一成，赤間徹：CO₂ の日本海溝貯蔵と GAS HYDRATE の利用，エネルギー・資源，第13巻第4号，平成4年7月，pp. 375-383
- 4) A. Saji, et al.: Fixation of Carbon Dioxide by Clathrate-Hydrate, Energy Convers. Mgmt., Vol. 33, No. 5-8, 1992, pp. 643-649
- 5) 既出3)
- 6) Y. Shindo, Y. Fujioka, et al.: Formation and Stability of CO₂ Hydrate, The Second International Workshop on Interaction between CO₂ and Ocean, Manuscripts of the Proceedings, 1993, pp. 111-125
- 7) Steinberg, M.: An Analysis of Concepts for Controlling Atmospheric Carbon Dioxide, DOE/CH/00016-1, 1983, p. 49
- 8) Bozzo, A.T. et al.: The Properties of the Hydrates of Chlorine and Carbon Dioxide, Desalination, 16, 1975, pp. 303-320
- 9) 川崎成武，秋谷鷹二：気体の水和と結晶化，化学と工業，第33巻，第9号，1980，p. 128
- 10) 本堂武大：クラスレート・ハイドレイトを利用した CO₂ の固定技術，CO₂ シンポジウム資料，1989，p. 6
- 11) 綿抜邦彦：二酸化炭素の海洋への溶存可能量と大気・海洋間の平衡，公害と対策，Vol. 26, No. 1, 1990, p. 23

Appendix I

Hydrate の重量比 50% のスラリーの場合 CO₂・6 H₂O の Hydrate に加える海水量は分子量比から 8.45 H₂O となる。このとき LCO₂ : H₂O の重量比は 0.145 : 0.855 である。比熱を c_{CO_2} , c_{H_2O} とし混合平均液体温度 θ_m は

$$0.145 \times c_{CO_2}(\theta_m + 57) = 0.855 \times c_{H_2O}(20 - \theta_m)$$

から求め、 $\theta_m = 14.0^\circ\text{C}$ となる。

Appendix II

処理する LCO₂ を w kg/h とすれば、生成される Hydrate 量は $w/0.29$ となる。混合流体温度を 12°C と仮定しこれを 10°C まで冷却し、さらに Hydrate 化するのに必要な冷却量 Q は、混合流体の比熱を 0.6 とすれば

$$Q = 3.45w(2 \times 0.6 + 75.8) = 265.6w \text{ kcal/h}$$

700 m³/h の LCO₂ であれば

$$Q = 265.6 \times 700 \times 1180 = 2.19 \times 10^8 \text{ kcal/h}$$

となる。一方冷却装置の方は R-12 相当の冷媒を用いると、凝縮温度 30°C ，蒸発温度 2°C ，過冷・過熱度を $\pm 5^\circ\text{C}$ として、圧縮仕事量を求めると次のようになる。

$$w = 3.99 \times 10^4 \text{ kW}$$