

CO₂海洋処理法の基礎研究

綾 威雄*、山根 健次**

Basic Study on CO₂ Sequestration in the Ocean

by

Izuo AYA*, Kenji YAMANE**

Abstract

This report consists of two Parts. Part I deals with a bibliographical survey concerning methods of CO₂ sequestration in the ocean. In chapter 1, the background of the earth warming issue and the authors' position on this matter are discussed. In chapter 2, two basic measures of CO₂ treatment in the ocean, that is, the ways to dissolve CO₂ in the ocean and to store CO₂ in the ocean basin, are introduced, and unsolved problems in both of the methods are explained.

Part II treats in detail the results of various kinds of experiments conducted by using two high-pressure-loop tanks which simulate the pressure and temperature of the ocean at 700 meters and 3000 meters deep respectively. In chapters 3, the dissolution rate and ascending velocity of a single CO₂ droplet in the condition of about 500 meters deep ocean are discussed and the maximum diameter of CO₂ droplets permitted in the dissolution method is estimated.

In chapter 4, the results of several experiments indispensable to the assessment of CO₂ storage method in the ocean basin, such as the temperature dependence of dissolution rate of a CO₂ droplet covered with CO₂ hydrate film and the stability of stratified CO₂-rich water layer appeared above a stored CO₂ lake, are explained. In chapter 5, pH numbers of CO₂-rich sea water at 30 MPa which represent the impact of the acidification around a CO₂ storage site on the ocean environment are treated.

* 原子力技術部

** 大阪支所

原稿受付 平成7年9月19日

目次

まえがき	2
第I部 CO ₂ 海洋処理法に関する調査	3
第1章 地球温暖化について	3
1.1 大気中CO ₂ 濃度の変遷	3
1.2 CO ₂ 対策の緊急性	4
1.3 炭素循環から見た地球温暖化	5
1.4 温暖化の程度と影響	5
1.5 地球温暖化問題解決の困難さ	6
1.5.1 技術的困難さ	6
1.5.2 社会的困難さ	7
1.6 エネルギー問題・人口爆発との関わり	7
1.7 光合成への期待	7
1.8 第1章のまとめ	8
第2章 CO ₂ 海洋処理法	8
2.1 CO ₂ 海洋処理研究の経緯	8
2.2 海洋のCO ₂ 処理能力	8
2.3 海中におけるCO ₂ の状態	8
2.4 CO ₂ 海洋処理の分類	10
2.5 溶解法の特徴と問題点	10
2.5.1 気体溶解法	10
2.5.2 液体溶解法	10
2.6 深海貯留法	11
2.6.1 必要水深	11
2.6.2 閉じこめ型	11
2.6.3 中和反応型	11
2.6.4 窪地型貯留	12
2.6.5 置換型	12
2.6.6 クラスレート貯留型	12
2.6.7 深海貯留法の特徴と問題点	12
2.7 ドライアイス法	13
2.8 関連技術	13
2.8.1 CO ₂ 回収技術	13
2.8.2 輸送方式	13
2.8.3 注入方式	13
2.9 クラスレートについて	14
2.10 第2章のまとめ	15

第II部 CO ₂ 海洋処理法に関する基礎実験	16
第3章 液体溶解法の検討	16
3.1 実験装置	16
3.2 CO ₂ 液泡の上昇速度	16
3.3 CO ₂ 液泡の溶解速度	17
3.4 上昇中CO ₂ 液泡の溶解特性	18
3.5 許容最大液泡径	19
3.6 実海域適用時のシナリオ	19
第4章 深海貯留法に関する実験	19
4.1 CO ₂ 深海貯留模擬実験装置	19
4.2 CO ₂ クラスレートの生成特性	21
4.2.1 生成形態に及ぼす注入法の影響	22

4.2.2 注入速度の影響	22
4.2.3 CO ₂ 温度の影響	22
4.2.4 水の履歴の影響	23
4.2.5 不純物の影響	23
4.2.6 クラスレートの析出	23
4.3 クラスレート生成率と貯留深度	24
4.4 クラスレート膜の成長速度と引っ張り強度	24
4.4.1 クラスレート膜の成長速度	25
4.4.2 クラスレート膜の引っ張り強度	25
4.5 クラスレートの溶解性	25
4.5.1 静止水CO ₂ 液泡の溶解速度	26
4.5.2 流水CO ₂ 液泡の溶解速度	26
4.5.3 高濃度CO ₂ 水中のCO ₂ 液泡の溶解速度	27
4.5.4 CO ₂ 貯留法の限界界面積	29
4.6 CO ₂ 溶解海水の密度	29
4.6.1 小濃度溶解実験	29
4.6.2 小濃度溶解実験における密度変化	29
4.6.3 CO ₂ 溶解水の沈降性	30
4.6.4 高濃度溶解実験	31
4.6.5 低濃度・高濃度溶解実験の比較	32
4.7 深海貯留模擬実験	32
4.7.1 クラスレート生成域におけるCO ₂ 溶解度 (飽和濃度)	33
4.7.2 溶解度の温度依存性	34
4.7.3 角型ビーカーからのCO ₂ 溶解実験	34
4.7.4 密度成層を横切るCO ₂ 溶解速度	35
4.7.5 実海域への適用	35
第5章 CO ₂ 溶解水のpH計測と若干の考察	36
5.1 CO ₂ 溶解水のpH計測	36
5.2 炭酸カルシウムの溶解	37
第6章 第II部のまとめ	38
6.1 第II部の成果	38
6.2 今後の重要課題	38
謝辞	43
文献	43

まえがき

1987年に国連から 'OUR COMMON FUTURE' と題した報告書が提出されたのを契機に、大気中に存在する二酸化炭素 (CO₂) などの温室効果ガス濃度の増加による地球温暖化がマスコミを中心に社会的に大きく取り上げられるようになった。著者らは、かつて船舶用消火剤としてCO₂を取り扱った経験があり、大気中のCO₂による地球温暖化に注目した。そして、船舶機関からの排ガスに含まれるCO₂を海洋の表層水に吸収させることはできないかと考え、平成2年度に一般研究「二酸化炭素の海中溶散技術に関する基礎研究」として検討を行った。その結果、表層海水のCO₂濃度は大気中CO₂濃度とほぼ釣り合っており、排ガス中のCO₂を表層海水に溶解除去できたとしても、溶解CO₂のほとんどは速やかに大気へ

環流するため、余り意味のないことが判明した。一方、上述の国連報告の数年前に、人為起源のCO₂を深海で処理するアイデアが米国の研究者らにより提案されており、マスコミもCO₂固定化として海洋処理法に期待を寄せる論調が続いた。

このような背景の下に、CO₂海洋処理法評価のための基礎データを得ることを目的として、平成3～5年度に重点基礎研究「高圧海中の二酸化炭素固定化技術に関する基礎研究」を実施した。本報告は、主としてこの重点基礎研究において得られた結果をとりまとめたものであり、第I部で調査研究の結果について、第II部で調査研究を踏まえた基礎実験の結果についてそれぞれ述べる。

第I部の調査研究の結果は以下の通りである。

(1) CO₂海洋処理法は、CO₂を深度1000m～2000mの中層海域に溶解拡散させる「溶解法」と、CO₂を深海底の特定場所に集める「貯留法」とに分類することができる。

(2) CO₂溶解海水は濃度とともに密度が増すことを考慮すれば、深海貯留の必要深度は、CO₂が飽和CO₂溶解海水より重くなる3500m以上となる。

(3) これらのCO₂海洋処理法は、いずれも海洋環境に悪影響を及ぼす可能性があるため、影響評価を適正に行うことが重要である。

(4) 両処理法の影響評価を行うには、深度500～1000m以深の海中で生成する包接化合物の一種であるCO₂クラスレートの性質についてのデータが不可欠である。

第II部では、深度700mと3000mの深海圧力と温度を模擬できる二つの実験装置を製作し、CO₂クラスレートの溶解速度の測定や貯留模擬実験等を行い、以下の成果を得た。

(5) CO₂液泡の上昇速度と液泡径の関係から、CO₂液泡が単位距離上昇する間の溶解量は液泡径によらずほぼ一定となる。これは、処理海域のCO₂濃度もほぼ一定になることを意味しており、CO₂溶解法にとって望ましい性質である。

(6) 液体溶解法における初期液泡径を上昇速度と液泡径の関係から試算し、深度1000mから500mまで上昇する間に溶解する初期液泡径として7.2mmを得た。

(7) CO₂固定化法として期待されていたCO₂クラスレートは、CO₂-(海)水界面上に膜状として生成されるが、深海条件下で徐々に溶解することが判明した。その溶解速度は、低温ほど遅くなり、1～2℃では液体CO₂の1/3程度となる。

(8) CO₂クラスレートの溶解性を前提として、深海底の窪地の途中までCO₂を貯留するという新貯留法を提案した。この新貯留法では、液体CO₂の上面と窪地との間にはCO₂を溶解した密度成層が形成されるが、下方ほど溶解濃度が高くなり高密度となるため、密度成層自身は安定化する性質がある。

(9) この密度成層を不安定化させる要因である深海流やクラスレート生成熱の影響を調べるための模擬実験の

結果を、リチャードソン数を基に実海域に適用したところ、密度成層の厚みが100m以上あれば、流速0.66m/sまでの深海流に対して安定であると予測された(ほとんどの深海底における流速はこの限界流速より小さいと考えられる)。

(10) 安定な密度成層を上方に通過するCO₂フラックスは、分子拡散程度となり、事実上窪地外への溶解はないと考えられる。

(11) 以上の他、貯留法評価に必要なCO₂溶解水の密度とpH数及びクラスレート膜強度の計測を行った。クラスレート膜強度については十分なデータが得られておらず、今後に残された重要課題となっている。

第I部 CO₂海洋処理法に関する調査

第1章 地球温暖化について

1.1 大気中CO₂濃度の変遷

地球表面上の水はほとんどが液体である。水が液体である温度・圧力条件は、蒸気表からも明らかなように極めて限られている。このことを、天文学的には、地球の軌道が少しでも太陽に近くても遠くても地球上に液体としての水は存在し得ないと説明されている。この液体の水が地表の70.8%をおおっており、地球上に生命を育む

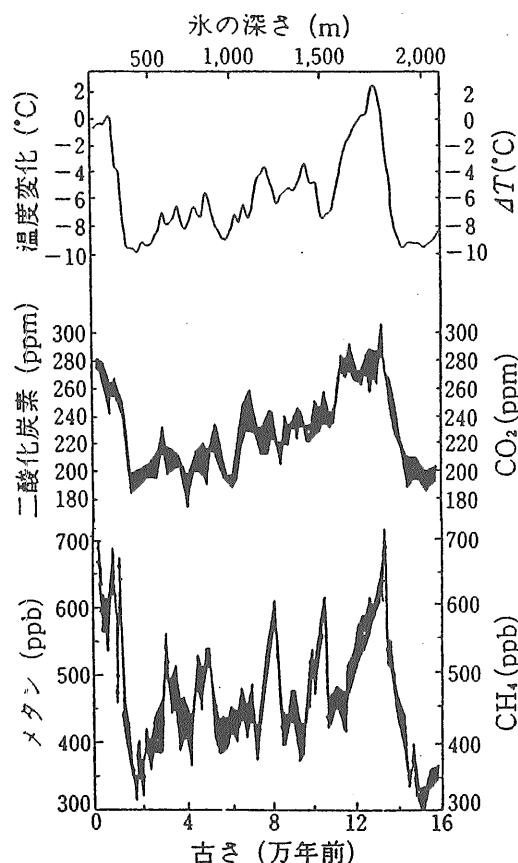


図1 南極の氷床コア中に残された16万年前までの大気中CO₂メタン濃度と気温の変動⁽²⁾

穏和な環境を創成してきた。ところが、近年、この微妙な地球表面温度に異変が起こっており、しかもその原因が人間の活動に起因するのではないかとの懸念が広がっている。

その異変とは、二酸化炭素 (CO₂) やメタンなど、温室効果ガスの大気中濃度の増加による地球温暖化現象である。大気中の温室効果ガスの内、濃度の高いCO₂の影響が最も大きく、1880年からの100年間の全温度上昇幅0.79℃の71%に当たる0.55℃の地表温度上昇をもたらしている¹⁾。

ところで、原始大気の約97%はCO₂であり、その分圧は30気圧にも達していた²⁾が、サンゴなどの生物活動を通してゆっくりと炭酸カルシウム等として固定化が進み、新生代では数100ppmまでに減少した。図1³⁾は、南極のヴォストーク基地の氷床コア分析から明らかにされた16万年間までの大気中CO₂濃度、メタン濃度と気温の変動を示したものであるが、これらに強い相関のあることが分かる。この図から、沖積世におけるCO₂濃度は、氷期(2~8万年前)には200ppm程度、後氷期(1万年前以降と12万年前後)では270ppm程度であったことが分かる。氷期と後氷期との全球平均温度差は約5℃(極地の約半分)とされているが、この温度変化幅は、70ppmのCO₂濃度差から予想される1~2℃の温室効果からは説明できないため、「何らかの原因で気温の変化が起こり、正のフィードバック効果としてCO₂濃度が変化した」と考えられている⁴⁾。氷期や後氷期といった気温変化の原因は不明であるが、図1の気温と温室効果ガス濃度との相関の良さが、「今回の地球温暖化現象も、たまたま地球が温暖化時代に入ったことが真相で、CO₂濃度の増加は結果である」とする考えの一つの拠り所となっている。

しかしながら、図2⁵⁾に示されるごとく、数千年にわたり270~280ppmで安定していた大気中CO₂濃度が、産業革命にともない森林伐採がヨーロッパ全土で盛んに行われるようになった19世紀初頭と時を同じくして増加を始めたことは、今回の大気中CO₂濃度の増加が人為起源であることを示す分かりやすい証拠である。産業革命以降は、化石燃料消費の急増も加わり、人為起源CO₂排出量の増加とともに、大気中CO₂濃度も加速度的に増加し、既に350ppmに達している。CO₂濃度は、図3⁶⁾に示されるように、現在も、1.5ppm/年の割合で増え続けている。

図3は、ハワイのマウナロア山での観測例であるが、恒常的な大気中CO₂濃度の増加に周期変動が重なっている。この変動は、陸生植物の光合成の季節変動によるものである。大陸から遠く離れた所にまで、季節による植物活動の違いがCO₂濃度の変化となって現れていることが分かる。南半球におけるCO₂濃度の季節変化は、北半球と逆位相になっているが、その振幅は南半球に植物が少ないこともあり、数分の1程度となっている⁶⁾。

1.2 CO₂対策の緊急性

現在の大気中CO₂濃度の増加は人為起源であるとする意見が、大方の専門家の見方であるが、上述したように、一部の専門家は、現在のCO₂濃度増加は氷期-後氷期サイクルからくる温暖化により、例えばツンドラ地帯の土壌からCO₂やメタンがなどの温室効果ガスが大気に供給される結果であると考えている。しかし、地球が温暖化傾向にあることと大気中CO₂濃度が増加を続けていることは事実である。また、CO₂は温室効果ガスであり、その濃度低下は温暖化抑制に有効であることも事実である。従って、温暖化傾向が人類にとって不都合な現象である

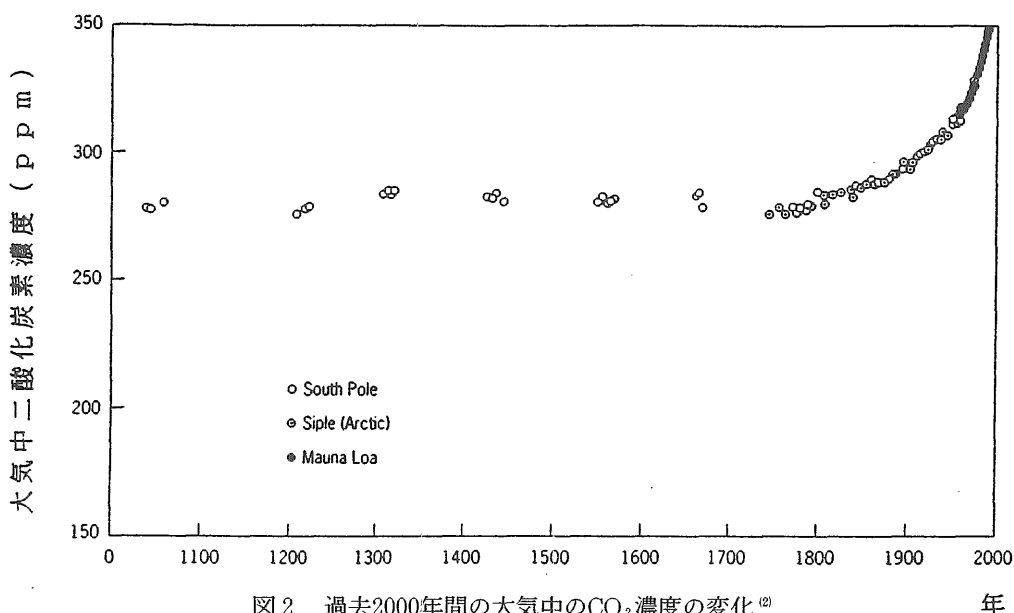


図2 過去2000年間の大気中のCO₂濃度の変化⁵⁾
(1958年以前は氷床コア中のガス分析による)

以上、その原因が人為起源であるか否かにかかわらず、CO₂濃度増加を人工的に抑制することは意味のあることと言える。

ところで、大気中のCO₂総量は 732×10^{15} g であるがその大気滞留時間は190年程度と考えられている⁽⁹⁾。これは、CO₂の人為起源放出量を現状で固定しても当分は直線的に大気中CO₂濃度は増加し、ある時点で完全にCO₂の排出を0としても、CO₂濃度が産業革命以前の自然平衡値に戻るには同程度の時間を要することを意味している。

一方、平均地表温度は大気と海洋が熱平衡に達したときの温度であるが、現在のように温暖化が進行している場合には、海洋の熱的時定数を考慮しなければ真の平衡温度は求められない。海洋の熱的慣性が大きいと、平衡温度に達するまでには数十年を要すると考えられている⁽⁹⁾。

以上のことから、温暖化がより顕在化してから、或いはそのメカニズム及び影響の程度と範囲が解明されてから対策を立てるのでは手遅れとなる可能性が高い。

1.3 炭素循環から見た地球温暖化

ここで、地球表層の炭素循環を考えてみる。図4⁽¹⁰⁾は、産業革命以前と現在(1980-1989年)の炭素循環を示している。この図によると、産業革命以前は、大気から見れば収支は釣り合っており、大気中の蓄積量、すなわちCO₂濃度が一定に保たれていたことが分かる。ところが、現在(1980-1989年)では、化石燃料(Fossil Fuel)の燃焼と森林消失(Deforestation)という人為起源CO₂の約半分が大気に蓄積され、CO₂濃度の増加をもたらしている。残りの半分は、陸生生物(主として植物)

と海洋へそれぞれ同程度流れている。

海洋中の循環については、産業革命以前は流入と流出量のバランスが保たれていたが、現在では、表層域から中層・深層域へ差し引き162億トン/年の炭素の流れが存在する。本研究の課題であるCO₂の海洋処理はこの表層域から中層・深層域への自然循環を人工的に促進することに相当すると言える。

なお、海面におけるCO₂濃度は平均すると大気中のCO₂分圧とほぼバランスしているが、局所的には海面温度や大気中濃度の違いにより、中緯度で吸収が、赤道付近で放出が行われている⁽⁴⁾。また、海洋-大気-土壌-河川間にも小さな循環があり、この循環では、土壌に2億トン/年の炭素が蓄積されている。

中層・深海のCO₂蓄積量は大気の51倍程度もあり、しかも溶解CO₂濃度は飽和からはるかに低いレベルにあることから、海洋の持つ潜在的CO₂処理能力の大きさが理解できる。

海洋と土壌に蓄積されたCO₂量が大気中の蓄積量より大きいことと、これら間を移動するCO₂総量(差し引きではない)が人為起源CO₂量の十数倍であることが、「現在のCO₂濃度増加は人為起源ではない」との考えが生まれる一つの背景となっている。これに対し、人為起源説に賛成する側は、「人為起源CO₂量は、全炭素循環量から見れば多くはないが、産業革命以前には数千年にわたってバランス(平衡)していた循環をアンバランス(非平衡状態)にしている」と考えている。

1.4 温暖化の程度と影響

CO₂など温室効果ガスの大気中濃度増加による地表気温の変化予測については、IPPC(International Panel

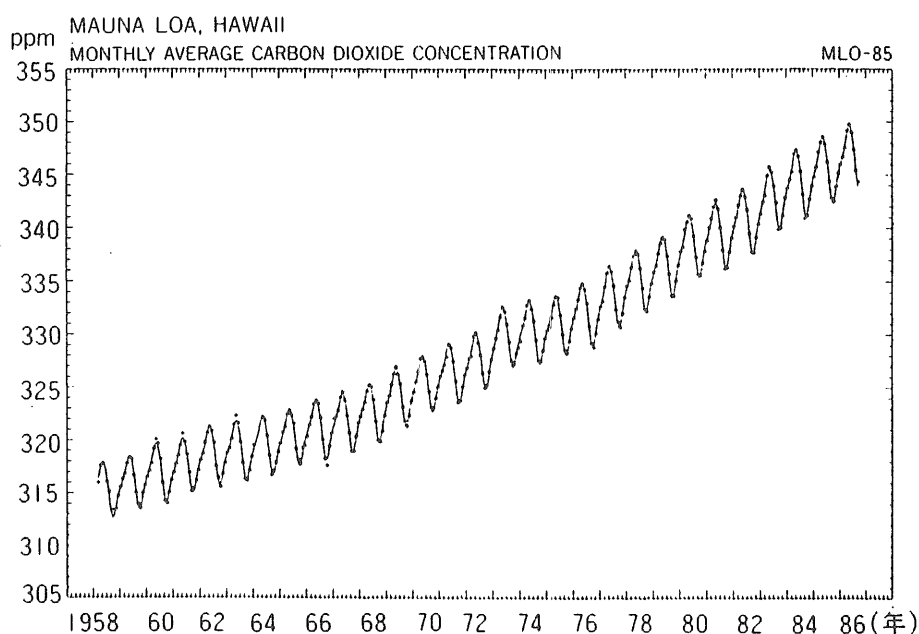
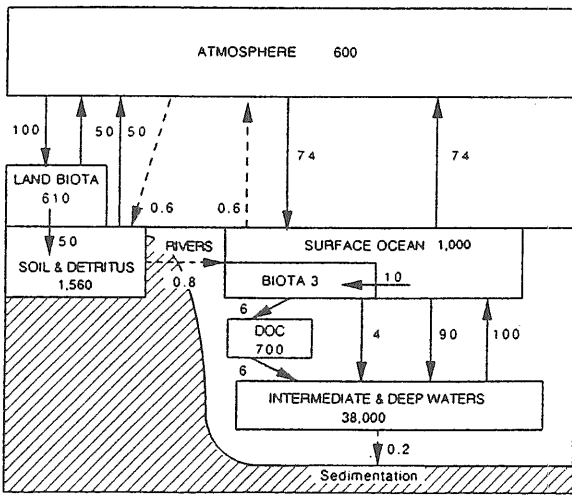


図3 ハワイマウナロア観測所における大気中CO₂濃度の推移⁽⁴⁾

a) 産業革命以前の炭素循環



b) 現在 (1980-89年) の炭素循環

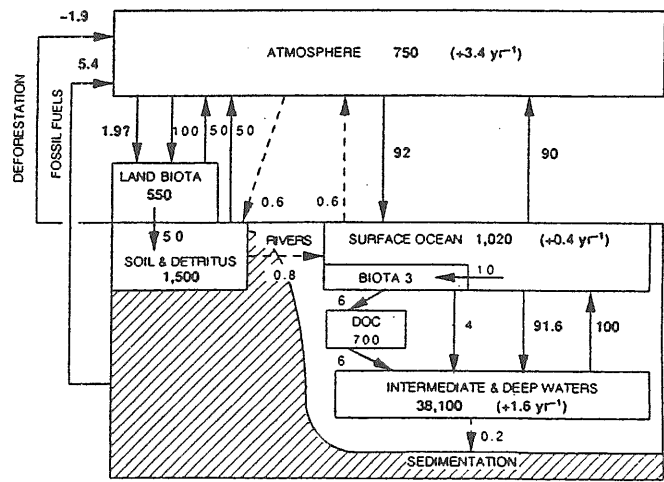


図4 産業革命以前と現在の地球規模の炭素循環⁽²⁾
(単位はギガトン/年 [1ギガトン=10億トン])

表1 大気循環モデルCO₂ 2倍増、4倍増による
気温および降水量変化⁽¹⁾

研究者名 (論文発表年)	CO ₂ の増加 (2: 2倍増, 4: 4倍増)	気温変化 [°C]	降水量変化 [%]
Getes, et al. (1981)	2	0.20	-1.5
	4	0.46	-3.3
Mitchell (1983)	2	0.16	-2.5
	2	2.25	5.2
Mitchell and Lupton (1984)	4	4.7	7.5
Manabe and Stouffer (1979,1980) and Manabe, et al. (1981)	4	4.1	6.7
Wetherald et al. (1984)	4	4.8	10.0
Hansen, et al. (1984)	2	4.2	11.0
Washington and Meehl (1984)	2	3.5	7.1
Wetherald and Manable (1986)	2	4.0	8.7

for Climate Change : 気象変動に関する政府間パネル) を初めとして、多くの組織や研究者が発表している。表1⁽¹⁾は、CO₂濃度が2倍あるいは4倍になった場合の地表平均温度と降水量の変化予測例を示している。この表から明らかなように、大気循環モデルの違いにより、気温変化に最大10倍もの差があることが分かる。最近では、従来考慮されていなかった雲の影響を入れるなど、大気循環モデルの改良が進められている。ただ、いずれのモデルにおいても、温暖化傾向は地球全体で平均的に生じるのではなく、極に近いほど顕著に現れるという特徴がある。これに関連する事実として、氷河期と後氷河期と

の地表気温差は平均で5°Cであったが、南極では約10°Cであった⁽³⁾とされる(図1参照)。

地表温度の上昇がもたらすと考えられている現象として、極地方の一部氷河の融解と海水温度上昇による海面上昇、降水量変化、光合成の活発化⁽⁴⁾などがある。

1.5 地球温暖化問題解決の困難さ

地球温暖化問題の解決がいかに困難なものであるかを、技術的側面と社会的側面から考察する。

1.5.1 技術的困難さ

図4に示される大気中炭素の増加速度 34億トン/年をCO₂量に換算すると、125億トン/年となる。この数値は人間が処理する量としては極めて大量である。具体的に示すと、日々の処理量は20万トンタンカー171隻分に相当する。全世界の4.7%の人為起源CO₂を排出するわが国だけでも、毎日8隻分ものCO₂を回収・処理しなければならない。この大量性が、地球温暖化ガスとしてのCO₂を大気から隔離する際の技術的困難さをもたらす。従来の公害物質にはなかった性質である。言い換えれば、人類はこれほど大量のCO₂を大気に排出し続けているのである。

これまでに、CO₂の回収・処理を目指した、化学的、光化学的、電気的、生物的、物理的手法に基づく様々なアイデアが発表されているが、上述の大量処理の条件を満足するものは少ない。もっとも、困難な地球温暖化問題の解決に当たっては、一つの方法のみに頼らず、法的・行政的手段も含め総合的に対処しなければならないことは当然だが、採用される方法は、大量性に適してい

ることが望ましく、本研究の対象であるCO₂の海洋処理は大量性に適している。このように、地球温暖化抑制策としてCO₂処理を考える際には、大量性という条件を常に念頭に置かなければ、誤った検討を行う危険性がある。

例えば、珊瑚礁によりCO₂を固定化させる場合、100万kWクラスの火力発電所から排出される1.8万トン/日のCO₂処理には200km²もの広大な珊瑚礁が必要になるとの報告⁷⁾がある。上述の1日当たり20万トン級タンカー8隻分のCO₂は100万kWクラスの発電所の89倍に相当することを考えると、珊瑚礁の育成による解決は非現実的であることが容易に理解できる。珊瑚礁がCO₂の固定化に有効であったのは、地質的年代という人類の活動時間の何桁も長い時間を通してゆっくりと行われてきたからである。言い換えれば、今の大気中CO₂濃度の増加速度は、珊瑚礁の固定速度から見れば、急速に過ぎるということである。

ところで、CO₂は、化学的にはエネルギーを取り出した後の抜け殻であり、化学ポテンシャルは低く、新たな物質に変換するには、エネルギーが必要となることが多い。そのような中、高分子錯体を利用する方法⁸⁾は、原理的には廃熱レベルの低エネルギーが利用でき、大量性にもある程度適している。

1.5.2 社会的困難さ

本報告は、現在の温暖化傾向を「地球及びそれを共有する全生命にとって望ましくない現象」との前提で執筆している。しかし、自然現象か人為CO₂起因かといった温暖化の原因はともかく、温暖化抑制対策に余り熱心でない大国がある。地球温暖化の抑制は、全世界の国々が一致協力して対処しなければ、ほとんど無意味であるにもかかわらず、この問題について国際的なコンセンサスは得られていない。

人為起源CO₂の排出量を減少させることは、地球温暖化問題の解決法として、直接的で分かりやすく、地球環境に対して何の副作用ももたらさない。そのため、温暖化による海面上昇の被害を真っ先に受ける恐れが高いと考えているオランダ等を中心に、CO₂排出に対して税金をかける「炭素税」という考えが浮上してきた。しかしこれもまた、各国間で意見に大きな隔たりがあり、その差は埋まりそうにない。例えば、わが国政府は、時期尚早との立場をとっている。

1.6 エネルギー問題・人口爆発との関わり

ほとんどの人為起源CO₂は化石燃料の燃焼、即ちエネルギーを取り出した後の廃物として大気に捨てられている。従って、地球温暖化問題はエネルギー問題であるとも言える。

当然のことながら、エネルギー消費を少なくできれば、その分CO₂排出量を少なくすることができる。その方法として、省エネルギーの推進が挙げられる。例えば、わ

が国では、石油ショック時代は石油消費量を少なくすることを目的に、又、最近CO₂排出量の低減を目指した様々な開発・工夫が検討されている。その結果、工業先進国の中では、国民一人当たりのエネルギー消費量は少ない方である(例えば、米国の1/2.5⁹⁾)。しかしながら、単なる省エネルギーのみでは、大幅なCO₂排出量の低減は望めそうにない。やはり、CO₂排出の少ない既存及び新エネルギーのシェア拡大に努めることが効果的である。なお、残念なことであるが、脱石油の一環として進められている火力発電所の石炭化は、地球温暖化傾向の抑制という立場からは望ましくないことである。

もう一つのエネルギー問題として、南北格差の是正がある。先進工業国との比較において、発展途上国の国民一人当たりのエネルギー消費量は相当少ないレベルにあるが、経済発展の著しい地域では、急速に上昇している。それ以外の国でも、エネルギー消費の増大を願っているところが多い。このような傾向が続けば、わが国など先進工業国で行っている省エネルギー努力は、地球温暖化抑制から見れば、ほとんど無意味化する危険性がある。

さらに深刻な問題として、多くの発展途上国で人口爆発が起こっている。人口爆発は、砂漠化とともに、人道上看過ごすことのできない悲惨な状況を各地でつくり出しているが、増加を続ける人々のために新たな薪炭エネルギーが必要となり、それが森林を消失させ、CO₂排出を加速させるという悪循環をもたらす。

このように、エネルギー問題や人口爆発といった解決困難な問題が、地球温暖化問題と表裏一体をなし、問題解決を一層困難なものとしている。

1.7 光合成への期待

無尽蔵な太陽光をエネルギー源とし、CO₂と水を原料に、固体有機物を生産する光合成は、人為起源CO₂の十数倍という大量のCO₂を一時固定化している。そのため、マスコミを始め多くの人々から、地球温暖化抑制対策の主役としての期待が寄せられている。しかし、図4を注意深く見ると、陸生植物が取り込むCO₂量と、土壌経由を含め植物から放出されるCO₂量は釣り合っている。これは、植物が固体有機物に変換したCO₂は、石炭にならない限り、やがて腐食して大気に戻ることを意味している。つまり、光合成は完全にCO₂を固定化しているのではなく、一時(50~数100年)固定化しているバッファの働きがあるのである。そのため、上述の文章で、'一時'固定化という形容詞を付したのである。従って、光合成にCO₂の完全な固定化を期待するのは行き過ぎである。

光合成は炭素循環のバッファであるという事実は、民間研究機関が1993年に行なったアンケート調査において、「CO₂対策技術」としての森林再生への期待度が、一般回答者で高かったのに対し、専門家では余り高くなかった¹⁰⁾ことと符合する。

しかしながら、CO₂の大きなバッファーである森林が人間の都合（薪炭源）と公害（酸性雨）により消失が続いていることは、地球温暖化に拍車をかける結果をもたらしており、容認できることではない。

1.8 第1章のまとめ

以上、現在の地球温暖化問題の背景と技術的・社会的問題点を考察してきた。その解決のためには、人為起源CO₂の排出量を産業革命以前のレベルに引き下げることが安全で分かりやすい。しかし、当時と比較して人口が数倍に膨れ上がり、なお加速度的に急増を続けている。一方、一人当たりのエネルギー消費を当時のような低い水準に逆戻りさせることは、世界の経済・政治状況が許すとは考えられない。つまり、人為起源CO₂の排出量を産業革命以前のレベルに引き下げることが事実上不可能であると言わざるを得ない。従って、温室効果ガスの大気中濃度増加による温暖化傾向を抑制するには、人為起源CO₂排出量の相当部分を何らかの方法で回収し、工学的或いは生物学的手法により大気から隔離する措置を執る必要がある。処理しなければならないCO₂の量が極めて膨大となるため、大量処理に適したあらゆる方法の成否を予め検討し、我々及び我々の子孫に、できるだけ多くの有望なオプションを準備しておくことが緊急かつ重要である。

回収したCO₂の大量処理には海洋処理が有望と考えられる。次章でその研究の現状と問題点を述べる。

第2章 CO₂海洋処理法

2.1 CO₂海洋処理研究の経緯

海洋のCO₂処理能力に着目した気候制御法⁽¹⁾が、1980年に米国の研究者らにより提案された。この提案は、現在のCO₂海洋処理研究の原型をなすものであるが、当初は注目されるまでには至らなかった。ところが、1988年の米上院における気候学者の「地球温暖化傾向に関する証言」⁽²⁾をきっかけとして、CO₂海洋処理が、基本的には困難な新技術の開発を不要とするところから、にわかに関心を集めるようになった⁽³⁾。このように、本格的なCO₂海洋処理研究は緒についたところである。

CO₂海洋処理に期待が高まる一方、海洋環境を犠牲にするものではないかとの批判も相次いだ⁽⁴⁾。そのため、CO₂海洋処理研究は、海洋環境への影響解明を最大の課題として進められている。

2.2 海洋のCO₂処理能力

化学反応は分子間で行われるため、微量物質の濃度は、質量割合ではなく、分子数で比較の方が合理的である。そこで、大気と海洋の総分子数を比較してみる。空気と水の平均分子量はそれぞれ 28.8と18である。大気の質量はほぼ10mの厚みの水に相当するのに対し、海洋の平均水深は3795mで、70.8%の地表を占有している⁽⁵⁾ので、

海洋と大気の数比は、 $(28.8/18) \times (3795 \times 0.708) /$

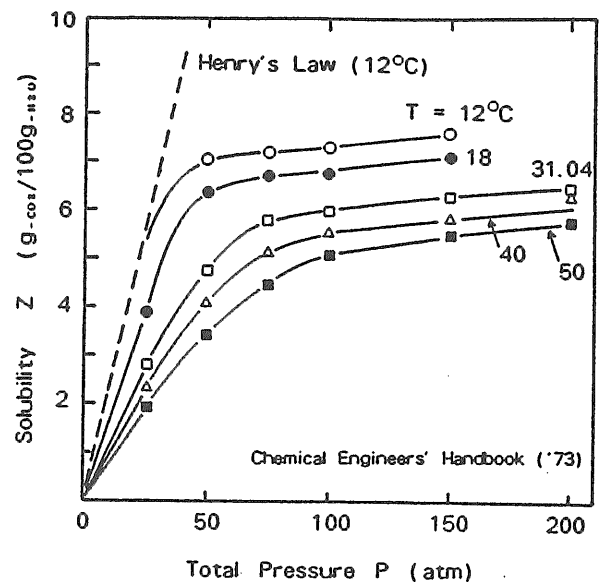


図5 純水中へのCO₂の溶解度
(文献(16)のデータから作図)

$10 = 430$ となる。つまり、海洋は大気の430倍もの分子数を有するのである。

図5（文献16のデータから作図）は、純水中へのCO₂溶解度を示している。水深500mに相当する50atm（約5MPa）辺りまでは、溶解度はヘンリーの法則に従って圧力に比例して増大するが、それ以上の圧力では飽和状態に近づく。また、溶解度は温度が低いほど大きくなり、水温2～3°Cの深海では8～9質量%の溶解度が期待できる。この溶解度は、大気圧下の約40倍にも当たる。

海洋の水の分子数の多さと深海水の溶解度の大きさから、海洋のCO₂溶解能力は極めて膨大である。ちなみに、海洋の溶解度を平均5%と見積ると、溶解可能なCO₂量は 9.59×10^8 億トン⁽⁷⁾となり、これを前述の大気中CO₂の増加速度125億トン/年で除すと、767万年になる。

2.3 海中におけるCO₂の状態

図6は水（純水）-CO₂の相平衡図⁽¹⁷⁾を示している（水中に溶解したCO₂はH₂O(l)の中に含まれる）。CO₂は'hydrate'と表示された領域において、水と反応してクラスレート・ハイドレート（Clathrate-Hydrate：以降単にクラスレートという）と呼ばれる包接化合物を生成する。クラスレートは水素結合で結ばれた結晶構造をした固体であることから、一時期、有望なCO₂の固定化としてマスコミを中心に大いに関心が持たれた⁽¹⁸⁾。4本の曲線が集まっている点が、いわゆる4重点（Quadruple Point: Q₂）で、水-クラスレート-液体CO₂-気体CO₂の4相が共存できる点である。Q₂の圧力と温度は、1971年のデータによれば、それぞれ、4.468MPa, 10.15

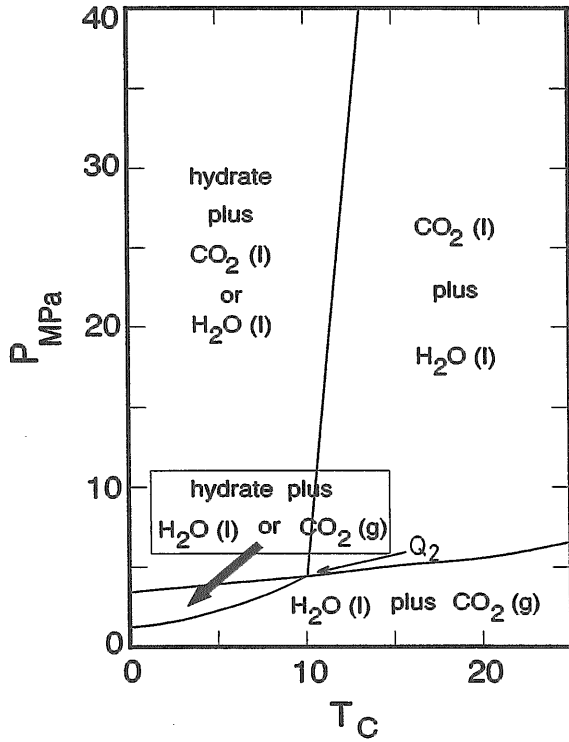


図6 水(純水)-CO₂の相平衡図⁽¹⁷⁾

°Cである⁽¹⁹⁾。なお、CO₂の3重点は0.511MPa、-56.5°Cである⁽²⁰⁾。

CO₂の海洋処理において重要な境界線は、4重点Q₂から上方へ伸びる線で、この線上では水-クラスレート-液体CO₂が平衡状態として存在し得る。つまり、この平衡線より高温側では、クラスレートは生成できず、低温側では生成可能である。この平衡線は圧力に非常に鈍感で、25MPaの圧力上昇に対する温度上昇は2°C程度と僅かである。また、4重点Q₂やそこから出る平衡線は、異物質の溶解により低温側へシフトする。シフト量は、(水の凝固点降下)×(水の融解熱)/(クラスレート分解熱)で求められる⁽¹⁹⁾。この関係を海水に適用すると、温度降下は1.3°C程度となる。なお、Kimuroらの人工海水を使った実験⁽²¹⁾によると、温度降下は1.5°C程度と若干大きくなっている。

海水による温度降下を1.3°Cとし、深度を圧力と見立ててCO₂の相図を描き直すと図7のようになる。図7には、海洋の鉛直温度分布の例が記載されている。この鉛直温度分布は、太平洋と大西洋の南北断面等温線図⁽²²⁾から、代表的な2地点を選んで著者らが曲線として描いたものである。海水温度は場所によりかなり異なり、北大西洋の方が、わが国近海の北太平洋より、深度600mと1000mでそれぞれ8°Cと3°C程度高くなっている。

CO₂は、飽和線(Saturation Line)より下方の温度・圧力条件で液体となるので、北太平洋では450m以深で、北大西洋では520m以深で液体となる。そして、北太平

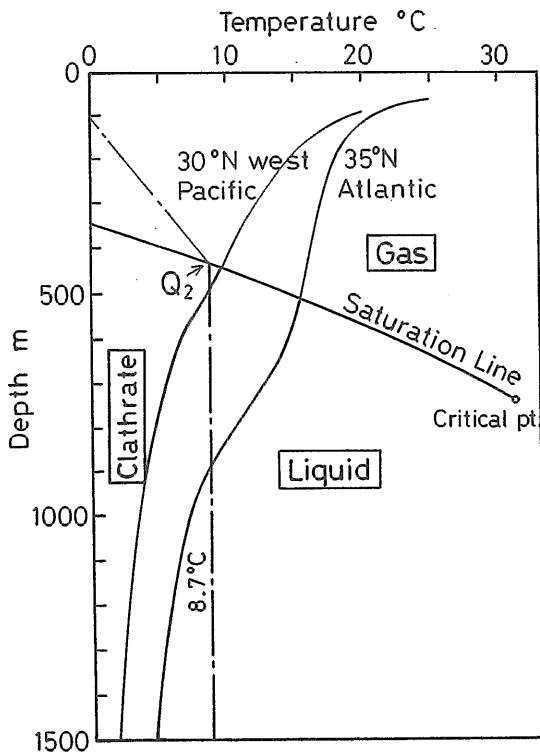


図7 深度相当圧力におけるCO₂の状態と代表的地点の鉛直温度分布⁽⁴¹⁾

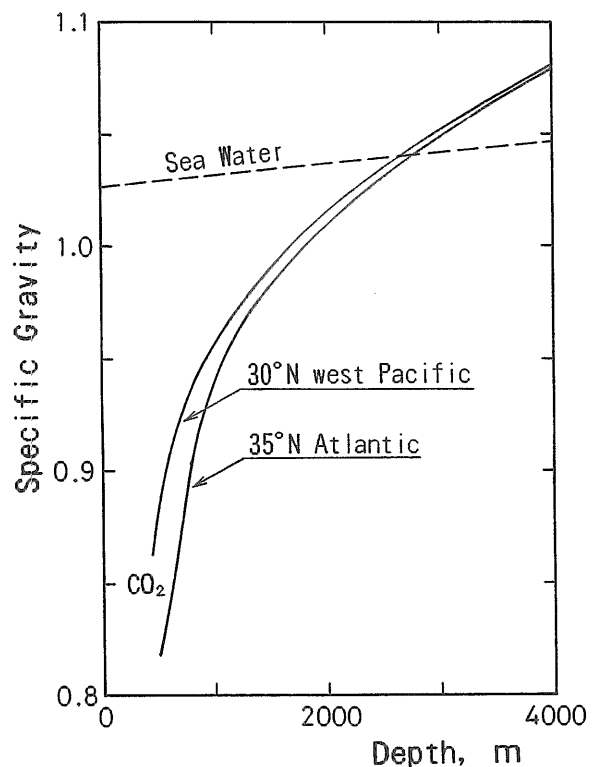


図8 CO₂と海水密度の深度依存性⁽⁴¹⁾

洋では500m以深で、北大西洋では900m以深で、クラスレートが生成可能となる。また、 Q_2 （飽和線と $T=8.7^\circ\text{C}$ の交点）からの斜め左にのびた一点鎖線と飽和線で囲まれた三角形領域は、 CO_2 ガスからのクラスレート生成域を示しているが、実際の海水温度はこの領域を通らないので、 CO_2 ガスからクラスレートが生成される深度は存在しない。

CO_2 の状態ばかりでなく、海水との密度差も、液化 CO_2 の海洋処理を分類する上での重要な要素である。図8は、深度に換算した圧力下における海水と CO_2 の密度（比重）の変化を示したものである。ここでは、密度計算には、圧力ばかりでなく図7に示される温度分布も考慮した。そのため、 CO_2 の密度曲線は海洋の場所により異なるが、海水の密度は、図7で示される程度の温度差ではほとんど差がないため、ほぼ一本の線となる。

2.4 CO_2 海洋処理の分類

処理する海域、深度により温度・圧力が異なり、 CO_2 の状態が気体、液体あるいはクラスレートに分かれる。そこで、 CO_2 の海洋処理法は、クラスレート化を目指した深海貯留法とクラスレートを利用しない溶解法（非クラスレート化）とに大きく分類することができる。以下、それぞれの処理法の特徴と問題点（研究課題）を整理する。

なお、海洋中ではドライアイスが安定して存在する領域が存在しないので、ドライアイスを利用する方法は、 CO_2 の最終形態からは、溶解法と貯留法を含むこととなるが、それらの割合は、主として投入されるドライアイスの大きさに依存する。

2.5 溶解法の特徴と問題点

溶解法は、文字通り CO_2 をできるだけ速やかに溶解拡散させる方法であって、「大気の430倍もの分子数を有する海洋に均質に溶解させれば、海洋中 CO_2 濃度の増加は僅かであり、海洋環境への影響もほとんどないであろう」という考えをその基本理念としている。

2.5.1 気体溶解法

気体溶解法は、 CO_2 ガスを図7で示す飽和線より浅い海域で放出させ、 CO_2 気泡が海面に達するまでに溶解させるものである。 CO_2 が溶解した海水は回りの海水より比重が大きくなるため、海底へと沈降することが期待⁽²³⁾できる。気体溶解法における放出水深は数百mの浅海であるため、他の海洋処理法と比較して経済的に有利と考えられている。しかし、以下の未解決課題が存在する。

(1) CO_2 溶解海水は酸性を呈する。処理海域におけるpH値と溶解 CO_2 の拡散過程が処理海域とその近傍の海洋環境にどのような影響を与えるか。

(2) 大規模な CO_2 気泡上昇ブルームに誘起される海水の上昇流が、 CO_2 溶解海水の沈降性にどのような悪影響

を及ぼすか。もし、 CO_2 溶解海水が海面まで達すると、 CO_2 を再放出する可能性が高い。

(3) 海面に達するまでに溶解が完了する最大気泡径はいくらか。

(4) CO_2 溶解海水が拡散沈降する場合であっても、下方の高密度低温海水と密度がバランスする水深で水平に広がる。そのバランス水深が500m程度と言われる自由対流圏⁽²⁴⁾より浅い場合には、比較的早期に溶解 CO_2 が海面まで達する可能性がある。

(5) 深度450~500mの飽和線上での気体 CO_2 の容積が液体 CO_2 の6~5倍⁽²⁵⁾であるため、液体として扱う他の海洋処理法より大規模な設備を必要とする可能性がある。

上記の課題の内、この方法の成否を決定づけると考えられる課題(2)の解明に向け、わが国とノルウェーとの共同研究が始められようとしている⁽²⁶⁾。

2.5.2 液体溶解法

液体溶解法は、液体状態で溶解させる方法と一時的にクラスレートの生成を許す方法がある。 CO_2 がクラスレートを生成しないという条件を付ければ、図7からその適用可能範囲は、北太平洋ではほとんどなく、北大西洋でも900~500mの狭い領域に限られる。

一方、クラスレートは、クラスレート生成域においても安定ではなく、徐々に溶解することが本研究の予備実験⁽²⁷⁾やそれに続く確認実験⁽²⁸⁾から明らかにされた。また、クラスレート生成域であっても CO_2 は必ずしもクラスレートになるとは限らない⁽²⁹⁾ことも判明した。従って、図7の飽和線より下方で、 CO_2 が海水より軽い2千数百m以浅という広い領域で液体溶解法が適用できる可能性が出てきた。その結果、わが国においても、液体溶解法が見直され、大量の CO_2 液泡が中層（600m）に放出された際の混合・溶解過程を明らかにするための模擬実験⁽³⁰⁾や CO_2 液泡溶解実験が行われるようになった。

液体溶解法は、気体溶解法より深い海域に放出させる必要があることから、経済的に不利ではないかとも考えられるが、処理容積が気体溶解法の数分の1で済むため、設備の小型化に結びつくという利点もある。また、処理水深が自由対流圏より深いことは、 CO_2 溶解海水が海面まで上昇し、 CO_2 を大気へ逆流させる可能性が低いことを意味している。

この液体溶解法にも、気体溶解法と同様、海洋環境への影響や液泡上昇ブルームの影響などの他、以下のような未解決課題がある。

(1) 飽和線まで上昇する間に完全溶解する許容最大液泡径。

(2) 液化 CO_2 の生産コストと耐圧輸送容器製作の面からは、1 MPa、 -40°C 程度が経済的であろうと言われている⁽³¹⁾。海中の放出地点では、1000m以上の相当長い注入パイプを通しての熱交換により CO_2 温度はある程度上昇するが、なお、氷点以下であると考えられる。このよ

うな低温放出では、結氷とクラスレート化が複雑に絡み合うことが予想されるが、これに関する知見はほとんどない。

(3) 密度が海水の1.1倍程度⁽³¹⁾のクラスレートの生成率次第では、CO₂と海水の密度がバランスする 2650m～2750m以浅でもクラスレートを含んだCO₂は海水より重くなり、クラスレートとCO₂が分離しなければ、沈降し、深海へと移行する可能性がある。

2.6 深海貯留法

広大な深海は低温・高圧でもあるため、Coleらの試算⁽³²⁾によるまでもなく、そのCO₂処理能力もまた膨大である。CO₂の深海貯留法は、この深海の持つ膨大なCO₂処理能力に着目し、CO₂をできるだけ深海底の一定場所(貯留サイト)に長期間留めようとするものであり、貯留手段の違いにより、クラスレート膜による液体CO₂の完全'閉じこめ型'、沈殿物などの'中和反応型'、'窪地貯留型'、'メタンクラスレートとの'置換型'や'クラスレート貯留型'などがある。

2.6.1 必要水深

図8から分かるように、液体CO₂の比重は 2650m～2750m以深では海水より大きく、クラスレートの生成い

かにかかわらず、CO₂は自然に海底まで沈降する。それゆえ、これまで、CO₂深海貯留深度として、3000mで十分とされてきた。しかし、CO₂を深海底に安定して貯留するためには、少なくとも、CO₂が回りのCO₂飽和溶解海水より重いことが必要であり、CO₂深海貯留界面(液体CO₂と海水との境界)の深度は、3500m以深でなければならない。

2.6.2 閉じこめ型

クラスレートはCO₂と海水との界面に膜状として形成されることが多くの研究者によって確かめられている⁽³³⁾⁽³⁴⁾。さらに液体CO₂の密度がクラスレート膜より重くなれば、クラスレート膜が液体CO₂中に沈降することもなく、安定度が高まる⁽³⁵⁾。これが、理想的なクラスレート膜による完全'閉じこめ型'である。クラスレートの密度は約1.1⁽³¹⁾であるので、このような絶対安定条件(密度条件: 海水<CO₂溶解海水<クラスレート膜<液体CO₂)を満足する海域は、6000m以深となり、適用可能海域は海溝など極めて限られる。

2.6.3 中和反応型

わが国でCO₂海洋処理研究が始まった1990年当時、CO₂クラスレートは深海条件下で安定に存在し得るもの

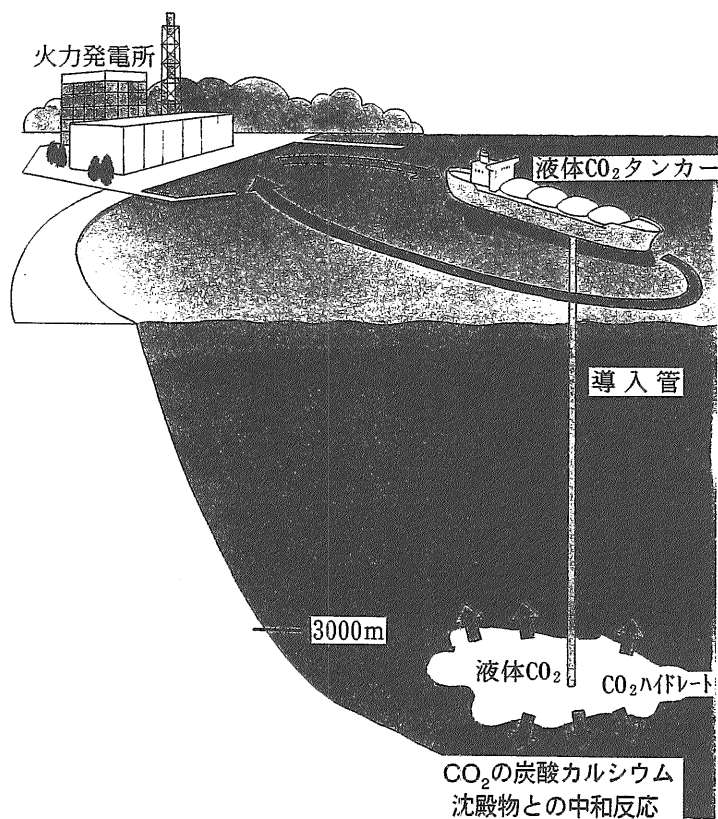


図9 沈殿物との中和反応を利用した深海貯留法の概念⁽³⁸⁾

との前提或いは期待があった⁽³⁶⁾。しかし、クラスレート
の溶解性に対応できる方法として、'中和反応型'が提案
されていた。これは、一旦深海底に貯留したCO₂が溶解
しても、酸性化をもたらす有害な炭酸イオン (HCO₃⁻
やCO₃²⁻)は深海底に大量に堆積しているアルカリ土類
塩 (炭酸カルシウムなど)と中和反応し、無害な重炭
酸イオンに変わるため、問題はない⁽³⁷⁾という考えである。
図9はその概念図⁽³⁸⁾である。確かに、CO₂溶解海水は回
りの海水より重く、深海底の低い方へと流れる性質があ
るが、上方に拡散する炭酸イオンも皆無ではなく、その
割合と拡散状況の解明が必要である。

2.6.4 窪地貯留型

CO₂の深海貯留が実現すれば、CO₂は深海底に湖のよ
うに貯留されることとなる。この湖面(液体CO₂と海水
との界面)にはクラスレート膜が生成され、その上方に
はCO₂溶解海水層が現れる。CO₂溶解海水は回りの海水
より高密度であるため、安定成層となる性質がある。も
し、CO₂溶解密度成層が安定であれば、そこを通過する
CO₂の流れは分子拡散程度となり、事実上CO₂の溶出が
防止できる。

しかし、深海底には、深海流の他、CO₂溶解熱、クラ
スレート生成熱や地球内部からの熱流など、この密度成
層に対する幾つかの不安定化要因がある。そこで、これ
らの不安定化要因の影響を避けるため、図10に示すよ
うに、CO₂を深海底窪地の途中まで溜めるといったアイ
デア⁽³⁹⁾が生まれた。これが、窪地貯留型である。

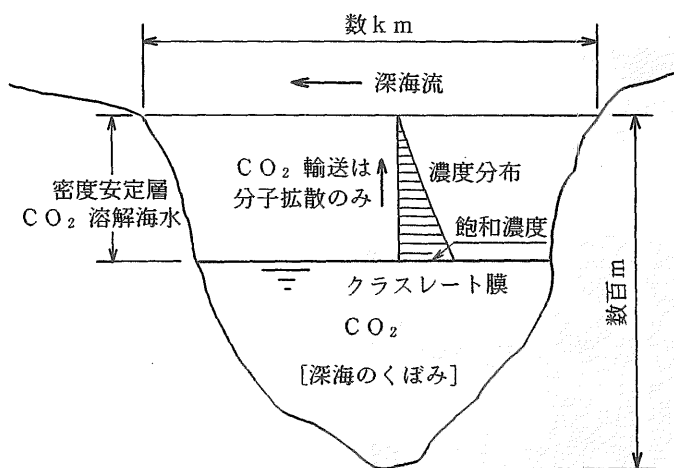


図10 安定密度成層を利用した新CO₂深海貯留法⁽⁴¹⁾

2.6.5 置換型

メタンクラスレート鉱床⁽⁴⁰⁾からメタンを回収した後の
空間に液体CO₂を貯留できる可能性がある。この方法は、
エネルギー源の生産とその後始末が同時にできるという
一石二鳥の魅力があるばかりでなく、メタンクラスレ
ートの存在自身その場所が地質年代を通して安定であ
ったことを立証しており、CO₂深海貯留に対する反対意見の

一つである海底火山活動の心配がほとんどない。

メタンクラスレートは、温度と生成圧力の関係から、
高緯度地方ほど深度が浅くなるため、この方法が採られ
る場合には、CO₂が液化する最低深度の条件の下、シベ
リアやカナダ北方から手が付けられると予想される。

置換型には、メタンクラスレート中のメタンとCO₂を
化学的に置換する化学的置換の可能性もあり、現在、我
が国において実験的検討が行われつつある。

2.6.6 クラスレート貯留型

比重1.1のCO₂クラスレートは、海溝などを除く深海
で密度的に安定となる。この性質を利用して、クラスレ
ート化したCO₂を深海底に貯めようとするのが'クラスレ
ート貯留型'である。クラスレートは(海)水とCO₂の界面
に膜状として生成されるため、クラスレート化率を大幅
に上げる技術開発がこの方法の課題である。また、第II
部の実験から明らかになるクラスレートの溶解性もこの
方法の実現を阻む要因と考えられる。

2.6.7 深海貯留法の特徴と問題点⁽⁴¹⁾

最も安定な'閉じこめ型'の成立条件は深度から見て
厳しすぎ、また、'クラスレート貯留型'は高クラスレ
ート化技術の開発が必要であるため、現実的とは考えにく
い。そこで、2.6.3~2.6.5項で紹介した方法に共通する
特徴(利点)と問題点を考える(個々の特徴と問題点は
既に述べた)。

まず、CO₂深海貯留は液体CO₂を拡散や溶解させない
で一定の場所に溜めるため、海洋環境に悪影響を及ぼす
範囲が、生命活動の極めて希薄な深海の一部に限定され
る。また、氷河期再来など、大量のCO₂が必要となった
際に、貯留CO₂をくみ出すことができる。CO₂の再利用
に備えることを強調する場合には、'貯留'に代わって'貯
蔵'という用語が使用される。

CO₂を液体状態で貯留する理由は、さらに、2000年程
度の周期を持つと言われている海水の鉛直循環⁽⁴²⁾の影響
を受けないこと、及び、クラスレートとして貯留する場
合より容積が1/6以下であることが挙げられる(2.9節
参照)。

しかし、CO₂-海水界面は数10km²と広大であること、
及び、6000m以浅ではクラスレート膜はCO₂より重いた
め、ちぎれて沈降する危険性がある。もし、そのような
場合には、クラスレート膜の沈降が繰り返され、最終的
には全てのCO₂がクラスレート化し、容積がCO₂の6倍
以上となり、環境影響範囲が拡大することになる。クラ
スレート膜がちぎれるか否かは、クラスレート膜の力学
的特性(引っ張り強度など)次第であるが、これに関す
るデータはこれまでのところ皆無である。

また、貯留サイト或いはその近傍で海底火山活動が起
こり、CO₂温度が10℃に達すると、密度が回りの海水よ
り小さくなるため、貯留CO₂が上昇し、CO₂ガスが海面

に噴出することが考えられる。大量の溶解CO₂が気化して大気中に放出されるいわゆる'シャンパン現象'による災害例として、1986年にカメルーンにおいて数千人の住民が死亡したニオス湖ガス突出事故⁽⁴³⁾がある。このような災害が起こる危険性のない貯留サイトを探す必要がある。

2.7 ドライアイス法

ドライアイスは、密度が 1.56g/cm³(市販品には気泡が含まれ1.4g/cm³程度)⁽⁴⁷⁾であり、図8で示した深海水と比べて十分重い。従って、ドライアイスの塊を海上から投げると、融解(浅海では昇華)と溶解を伴いながら海中を自由落下する。初期寸法次第で、途中で融解が完了したり、一部が海底に達したりする。従って、ドライアイスを利用する方法は、海洋から見れば、溶解法と貯留法が混在した方法といえる。

ドライアイス法は、耐圧輸送容器と海中への注入設備が不要である点が魅力である。しかし、ドライアイス生産過程における生成率が約50%と低いため、生成率を上げるには何度も加圧冷却を繰り返す必要があり、液化CO₂より生成エネルギーを必要とする。この他、溶解CO₂が浅海から深海まで広範囲にわたり、処理法としての特徴がばけるだけでなく、融解率の鉛直分布が初期寸法や投棄密度等の影響を受けるため、その評価法の確立が困難である等の難点がある。

なお、自由落下中の融解挙動については、実際の海中落下試験などの結果を基に、予測式が提案⁽⁴⁴⁾されているが、融解後の溶解・拡散過程については、現象が複雑なこともあり、未検討のままである。

2.8 関連技術

図9や図19-20に見られるように、CO₂海洋処理を実現させるためには、CO₂回収技術などの利用が不可欠である。本節では、CO₂海洋処理の実現にとって重要だと思われる事項についての現状の概略を述べる。

2.8.1 CO₂回収技術

本研究で対象とするCO₂の海洋処理では、何らかの方法で回収された純CO₂が利用できるとの前提で検討を進めている。

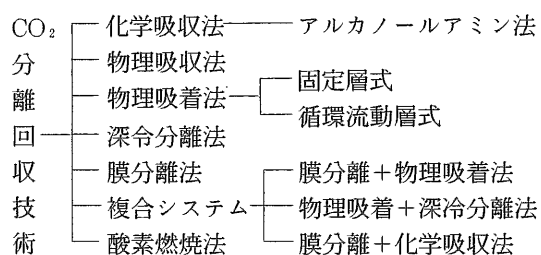


図11 排ガスからの代表的なCO₂分離回収技術体系⁽⁴⁵⁾

図11は現在検討が進められている代表的な排ガスからのCO₂分離回収技術体系⁽⁴⁵⁾を示している。これらの他、燃料改質(触媒を利用し、例えば、メタノールをCO₂と水素に変換)や燃料電池利用(燃料として炭化水素を使用する場合の排ガスは、水とCO₂)などの方法が考えられている。また、不完全燃焼法(化石燃料中の水素成分のみを燃焼させ、炭素成分を煤として除去)⁽⁴⁶⁾のように、直接炭素成分を分離するアイディアもある。当所においては、これらの回収技術の内、アミン法(燃焼ガス中のCO₂をアミン溶液に吸収させ分離)⁽⁴⁷⁾と燃料電池利用⁽⁴⁸⁾について研究を実施している。

なお、回収CO₂を液化するためのエネルギーの一部として、LNGの冷熱を利用する方法が考えられる。

2.8.2 海上輸送方式

大量に回収されたCO₂をどのような状態で処理サイトまで輸送するかという問題も重要である。CO₂は常温常圧では気体であるため、常圧の気体として輸送することがまず考えられる。しかし、処理すべき量が余りにも膨大であるため、低圧の気体では容積が大きくなりすぎて非現実的である。従って、液体状態で運ぶか、固体(ドライアイス)として運ぶかが問題となる。これまでのところ、操作性のよい液体輸送の考えが主流となっている。その場合の経済的圧力・温度条件は、1MPa、-40℃程度とされている。液体輸送を前提とした場合、LNGタンカーでは経験しなかったような大型耐圧容器が必要となる。これまでに、圧力条件をさらに若干緩和した0.6MPa(-54℃)⁽⁴⁹⁾と0.74MPa(-50℃)⁽⁵⁰⁾の場合について検討がなされている。

2.8.3 注入方式

海上投入の可能なドライアイス方式以外では、パイプを通してCO₂を海中に導く必要がある。気体注入の場合には、圧送エネルギーと注入管寸法の大化から経済的に不利となる。一方、陸上や海上輸送時と同じ液体として注入する場合は、液体CO₂と海水との密度差が余りないので気体注入方式に比べて有利となることが期待できる。

図12は、CO₂の比重(ρ_{CO_2}/ρ_{WATER})が温度と深度によってどのように変化するかを示したものである。点A(1.0MPa、-45℃)で示される洋上基地の状態から断熱的に中層放出口(深度600m)まで注入する場合の ρ_{CO_2}/ρ_{WATER} (1.14前後)は、全区間にわたって点線で示される海水の比重(1.026~1.030)より大きいため、放出口のCO₂圧力は水圧より十分高くなり、自由落下させることができる。また、放出口まで直線的に温度上昇し、出口で丁度海水温度になると仮定した場合に、CO₂が海水より重くなる深度範囲は54%(北太平洋)~46%(北大西洋)となり、注入エネルギーは不要か、必要としても僅かであることが分かる。尾崎ら⁽⁵¹⁾は、3000m

の深海放出の場合における注入管と海水間の伝熱問題を解き、出口CO₂温度は-12°C程度となると予想している。31MPa, -12°CでのCO₂の比重 ($\rho_{CO_2} / \rho_{WATER} = 1.097$) は、海水の比重 (1.042) より大きいので、注入管全域に亘ってCO₂の方が十分密度が高くなり、総静圧差は2.5 MPaにも達し、注入用ポンプが不要となるばかりでなく、むしろ、静圧差と注入管内の摩擦損失とのバランスをとるための減圧弁が必要となる⁽⁵²⁾。

2.9 クラスレートについて

クラスレート研究のバイブルとされる 'Clathrate Hydrates of Natural Gases'⁽⁴⁹⁾を参照し、概略を紹介する。

水分子中では水素原子 (陽子) 2個が酸素原子の片側に遍在しているため、分子近傍は電気的な偏りがあり、陽子の粗な部分と別の水分子の陽子とが引き合う。この結合様式を水素結合と言ひ、結合の強さは共有結合 (或いはイオン結合) と分子間引力 (van der Waals力) の中間である。水の特異な性質は全てこの水素結合から説明されている (4°C前後で密度が最大、46°Cで圧縮率が最小、熱容量が非常に大きいことや分子量から見て沸点が250°C程度も高いことなど)。水素結合は、液体状態では温度低下とともにその割合が増加し、氷の状態では100%となる。通常の氷は水素原子が正四面体の頂点に、酸

素原子は正四面体の中心にくるような配置となるのに対し、液体中の水素結合の形状は、モンテカルロ法を使った数値シミュレーション⁽⁴⁹⁾によると、五角形となる確率が圧倒的に高い。

クラスレートは、この五角形の水素結合を主たる構造要素とする立体的なかごの中に、ゲスト分子として別の分子が入り込むことにより、かご構造が化学的に安定となったものである。ゲストとなり得るのは、電氣的に大きな分極がなく、また余り細長くもない適当な大きさの分子であればよい。従って、化学的に不活性とされるネオン、アルゴン、クリプトンやキセノンといった希ガスまでもゲスト分子となり得る。

図13にクラスレートを構成する代表的な3種類のキャビティー⁽⁴⁹⁾を示す。(a)は、正五角形12個からなる正12面体 (正多面体中で最大容積) を、(b)は、正五角形12個と正六角形2個からなる14面体の王冠構造を、(c)は、正五角形12個と正六角形4個からなる16面体を示しており、内径は、(a)、(b)、(c)の順に780pm、940pmと大きくなるため、この順に大きな分子をゲストとする。また、最近、これらとは別のより大きな20面体 (正五角形12個と正六角形8個、内径:1070pm) も発見されている⁽⁵³⁾。

X線回折から、実際のクラスレートとして、図14⁽⁴⁹⁾に示されるような2種類の結晶構造が確認されている。構

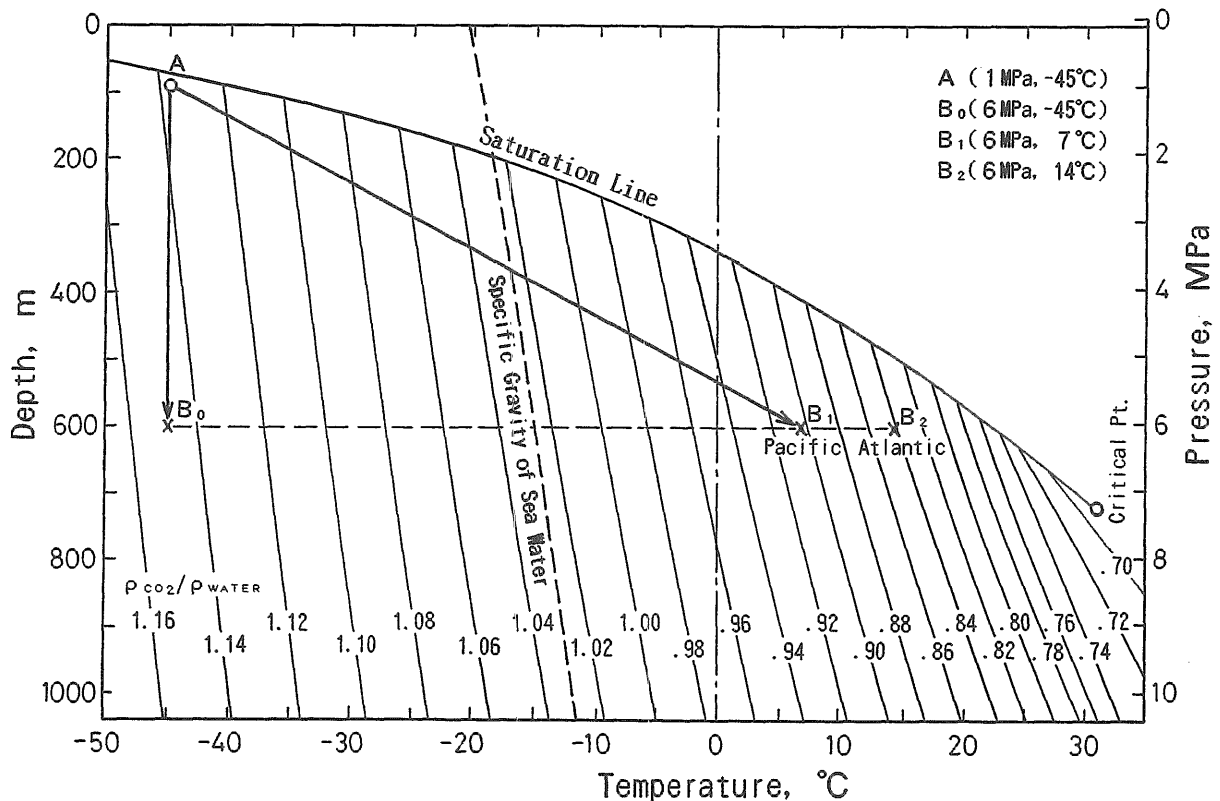


図12 海中におけるCO₂の比重 (標準状態の水との密度比) (著者作成)

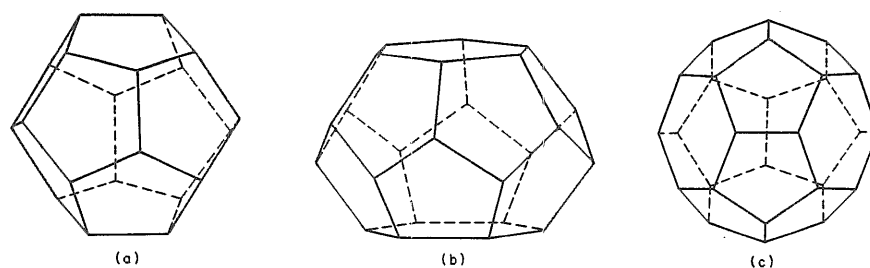


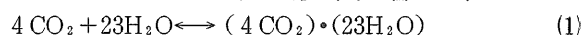
図13 クラスレートを構成する3種類の基本キャビティ⁽¹⁹⁾

(a)正12面体、(b)14面体(正5角形12、正6角形2)

(c)16面体(正5角形12、正6角形4)

構造Iは、正12面体と14面体が2:1の割合で、構造IIは、正12面体と16面体が2:1の割合で結合した結晶である。ゲスト分子は図13のどのキャビティにも入れる訳ではなく、主にキャビティとゲスト分子の寸法比から、ゲスト分子の種類ごとに、入ることのできる構造とキャビティが決まっている。例えば、本研究で取り上げているCO₂は、構造Iの14面体のみ、メタンは、構造Iのどのキャビティにも入れることができるなどである。各ゲスト分子が入ることができるキャビティは全て埋まっている訳ではなく、その充填率は圧力に依存し、圧力の増加とともに1に近づく。

CO₂クラスレートの反応を形式的に書けば、



となる⁽⁶⁴⁾。

2.10 第2章のまとめ

主たる温室効果ガスであるCO₂による地球温暖化問題の特徴は、従来の公害とは異なり、温暖化傾向を緩和するための処理量が極めて膨大となる点にある。そのため、大気の430倍の分子数を有する海洋で処理する方法に期待が寄せられるようになった。これまで、海洋処理法として、溶解法と深海貯留法とが考えられているが、この分野の研究が開始されてから7年程度を経たに過ぎず、いずれの方法においても、海洋環境への影響について未解決な問題点が数多く残されている。特に、CO₂は1500m~1000m以深の海中では水と反応してクラスレートを生成するが、その深海中の性質についてはほとんど明らかにされない。その説明がCO₂海洋処理法の正否を判断する上で不可欠となっている。

以上の調査研究の結果を踏まえ、当所では、液体溶解法と深海貯留法に関する実験的研究を行うこととした。

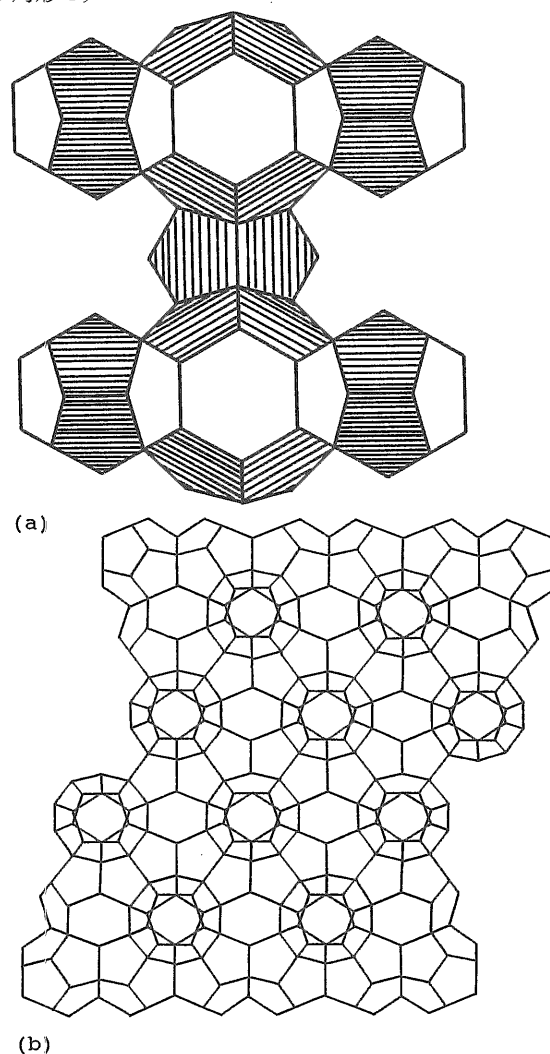


図14 クラスレートの結晶構造⁽¹⁹⁾

(a)構造I(正12面体と14面体の構成比は、2:1)

(b)構造II(正12面体と16面体の構成比は、2:1)

第II部 CO₂海洋処理法に関する基礎実験

第3章 液体溶解法の検討

本章では、液体溶解法の実現性検討にとって必須のCO₂溶解速度と放出CO₂液泡の許容径を明らかにするために行った実験結果を紹介する。

3.1 実験装置

CO₂液体溶解法の適用海域の深度は、2.3節で述べたように、450~520m以深、2千数百m以浅である。従って、実験装置の耐圧は少なくとも5MPa以上となる。このような、高压装置の設計に当たって重要な仕様は、設計圧力と容積である。圧力については、実験の容易さと溶解法が実現した場合の経済性を考慮し、7MPaとした。また、容積は、実海域における放出CO₂液泡径が数mmと予測されることから、0.004m³ (4ℓ)程度とした。

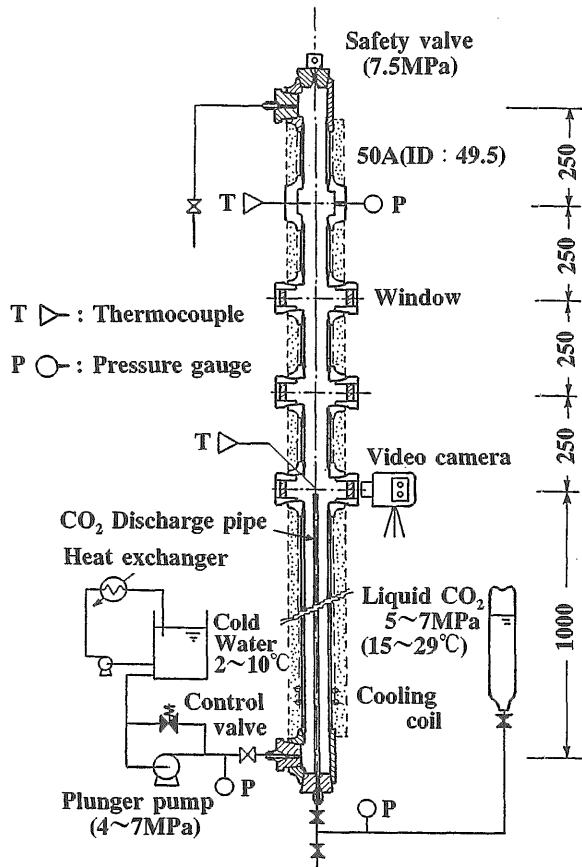


図15 CO₂亜深海注入模擬実験装置 [低压実験装置]

図15は、そのような考えの基に製作した「CO₂亜深海注入模擬実験装置」(以降、単に「低压実験装置」と呼ぶ)の概略を示している。本装置は、内径49.5mm、高さ約2m、内容積3.8ℓの鋳鋼製垂直管を中心に構成されており、その特徴は、CO₂注入のために自己加圧方式を採用している点である。つまり、逆さまにしたCO₂ポンベ

底の気体部を暖めて、5~7MPaの容器内へ液体CO₂を飽和圧力で注入する。CO₂の注入量は垂直管直下のバルブで調節される。注入CO₂の温度は、内径約10mm、長さ1mのアルミ製助走パイプを通過する間の熱交換により冷却され、容器内の水(又は海水)と同程度となる。一方、水はプランジャーポンプにより、吐出圧4~7MPaの所定圧で供給される。垂直管内の水を亜深海の温度場とするため、注入水は、プランジャーポンプに入る前に、熱交換器により2~10°Cに温度制御されるとともに、垂直管からの熱の侵入を補償するため、垂直管の回りを冷媒流量が調節可能な冷却コイルで巻き、さらにその外側を断熱材で遮熱している。垂直管内の流れ場設定も、このプランジャーポンプからの供給により行った。

注入されたCO₂液泡の挙動などをビデオ又は目視観察するために、垂直管の3カ所にそれぞれ一対(透過光による観察を可能とするため)の計6個の耐圧窓(可視部:40mmφ)が設けられている。

その他、図中のPとTで示される点で、それぞれ圧力と温度を計測した。

なお、水はおおむね水道水を使用した。海水との違いを確認するため、若狭湾の表層海水を使用した場合もある。

3.2 CO₂液泡の上昇速度⁽⁵⁵⁾

所定の深度で全てのCO₂を溶解させるためには、CO₂液泡の上昇速度と液泡径との関係を明らかにし、放出液泡径と放出深度を決定する必要がある。そこで、液泡の上昇速度を、図15の装置を用い、250mm離れている観察窓間を単一CO₂液泡が上昇する時間から求めた。時間は、目視とストップウォッチで計測した。垂直管内径が最大液泡径6mmの8倍以上あるため、上昇速度に及ぼす壁の影響は無視できるものと考えられる。

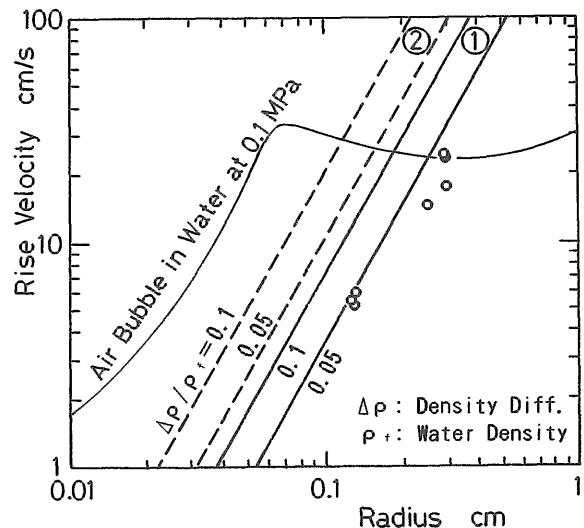


図16 単一CO₂液泡の上昇速度
(圧力:4.5~5.5MPa、温度:6°C)

図16は、上記の方法で得た単一CO₂液泡の上昇速度と液泡半径の関係を示している。図には、太い実線①で剛体球の沈降速度(上昇速度と同じ)を、点線②で液泡の上昇速度の理論値を示している。剛体球の沈降速度と液泡の理論上昇速度は、それぞれ次式のように表される⁽⁶⁶⁾。

$$v = 2r^2g(\rho_f - \rho_{CO_2}) / 9\mu_f \quad \text{剛体球} \quad (2)$$

$$v = 2r^2g(\rho_f - \rho_{CO_2}) / 3\mu_f \quad \text{液泡} \quad (3)$$

(for $\mu_{CO_2} \ll \mu_f$)

ここで、 v : 上昇速度、 r : 液泡半径、 ρ : 密度、 μ : 粘性係数; CO_2 : CO₂、 f : 水(流体)を表す。

式(2)、(3)とも、上昇速度は液泡半径の2乗に比例するという特徴がある。実験データは、密度比($\rho_f - \rho_{CO_2}$) / ρ_f が0.05の剛体球の関係に近いことを示しているが、上記の実験条件における密度比は0.1程度であることを考えると、式(3)よりかなり低速であることが分かる。剛体球側にずれる理由は今のところ不明であるが、実験はクラスレート生成域で行っており、CO₂液泡表面を被うクラスレート膜が影響している可能性がある。

なお、図16には、参考のため、大気圧下の空気泡の上昇速度の既存実験値(細線)⁽⁶⁶⁾も示されている。

3.3 CO₂液泡の溶解速度

次に、CO₂液泡の溶解速度を見積もる実験を行った。CO₂は高圧水中によく溶けるが、直径数mmのCO₂液泡の溶解過程を実際に上昇させながら観察するには、2mの高さでは短すぎる。そこで、観察窓から水平に出した外径3mmの細管を止まり木として一つのCO₂液泡を止まらせ、上昇速度にほぼ見合う下降流中に置いた場合の液泡径の減少過程をビデオ観察した。写真1は、ビデオのコマを4分間隔で示したもので、初め4mm程度であった液泡が徐々に溶解して行く様子が分かる。

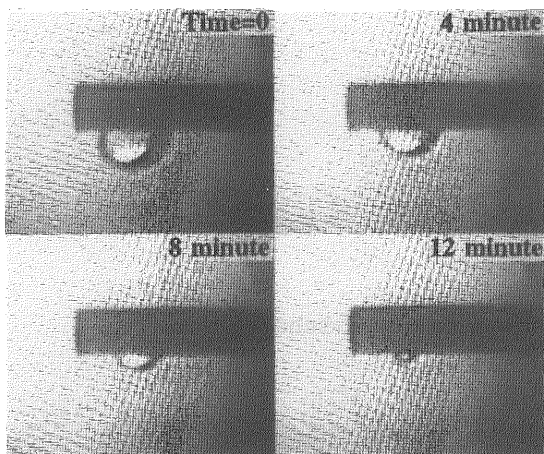


写真1 単一CO₂液泡の溶解プロセス
(流速: 20cm/s、円柱のRe数: 3800)

数mm程度の液泡の場合、上昇中の形状はほぼ球形で

あるが、細管に止まらせるとほぼ半球の形状をしている。半球の断面は細管に接しており、溶解に寄与しない面であることを考慮すれば、球形でも半球でも直径の減少速度は同じであると考えられる。この考えの基に、ビデオ記録の液泡径と経過時間との関係を整理すると図17のようになる。実験は2回行ったが、いずれも液泡径と経過時間との関係はよく似ている。

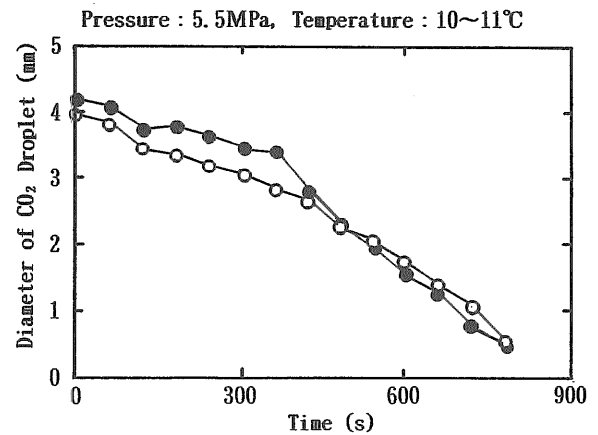


図17 CO₂液泡径の径時変化

後述の考察が正しければ、これらの関係は直線となるはずであるが、データはやや上に凸となっている。その理由として、液泡形状が完全な半球ではないことと、液泡寸法の減少に見合って、流速を減少させなかった(実際は一定とした)ことが考えられる。ちなみに、欠球側面積(底面を除いた面積)の体積割合は、次式⁽⁶⁷⁾で表される。

$$A_s/V = 6r/h \{3r - h\} \quad (4)$$

ここで、 A_s : 欠球側面積、 V : 欠球体積、 h : 欠球高さ、である。

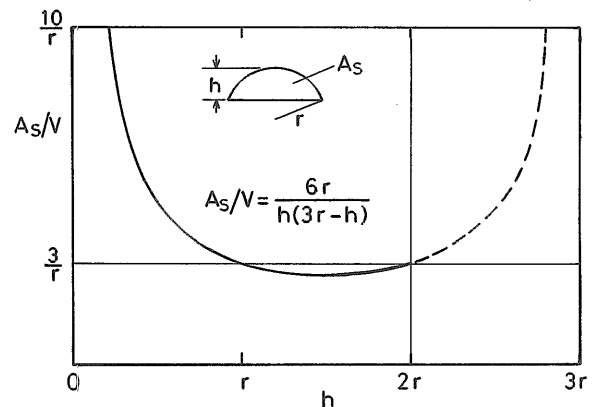


図18 欠球体積に対する側面積(底面を除いた面積)の割合

図18は、式(4)を示している。 A_s/V は、完全球($h =$

2r) と半球 (h=r) ではともに $3/r$ であり、両者間 ($r \leq h \leq 2r$) では最大で 10% 程度の差があるが、薄い欠球 ($h < r$) では、急激に表面積割合が増加し、溶解に伴う径の減少速度が増すことが分かる。なお、縦軸が r^{-1} 単位となっているのは、表面積割合が径に逆比例することを示している。

3.4 上昇中CO₂液泡の溶解特性

ここで、上昇中CO₂液泡の溶解特性について考察する。図16から明らかなように、直径 2 mm 以上のCO₂液泡の上昇速度は15cm/s以上であるが、この速度は図17の勾配から求められる液泡径減少速度 (以下、溶解速度という) 5×10^{-4} cm/s と比べて充分速い。従って、深度 50 m 前後を自由に上昇するCO₂液泡の回りにはCO₂溶解層がほとんど未発達であり、CO₂の回りは常に新鮮な水に囲まれることになる。すると、溶解質量速度 (単位時間当たり溶解するCO₂の質量) はCO₂液泡の表面積に比例するという以下の近似が成り立つ。

$$dm/dt = -kS \tag{5}$$

ここで、k : 比例定数、である。式(5)に、 $m = (4\pi/3)$

$r^3 \rho_{CO_2}$ 、 $S = 4\pi r^2$ を代入し、積分すると、

$$r = r_0 - kt \tag{6}$$

が得られる。この式は、図17のデータと同様、CO₂液泡径が時間とともに直線的に減少することを示しており、上記の仮定が妥当であることを意味している。図17のデータに合致するkの値は、概ね 5×10^{-4} cm/s 程度である。

CO₂液泡の溶解質量速度が表面積に比例するという事実と、3.2節で述べた、CO₂液泡の上昇速度が直径の2乗に比例するという事実を重ね合わせると、密度変化が小さい場合は、一定距離上昇する間に溶解するCO₂の量は、液泡径に依存せず、一定となる。ただし、上昇距離が長い場合には、上昇とともにCO₂の密度が減少し、密度差が大きくなる分上昇速度が増加するため、単位距離当たりの溶解時間が短くなり、その間の溶解量は浅いほど小さくなる。例えば、深度1000m付近の密度差 ($\rho_f - \rho_{CO_2}$) は、500m付近の約1/2 (図8参照) であるため、500m付近の溶解量は1000m付近の約1/2倍となる。

しかし、溶解質量速度が液泡径に依存しないことは、液体溶解法設備の設計に当たって極めて重要な性質であることには変わりはない。

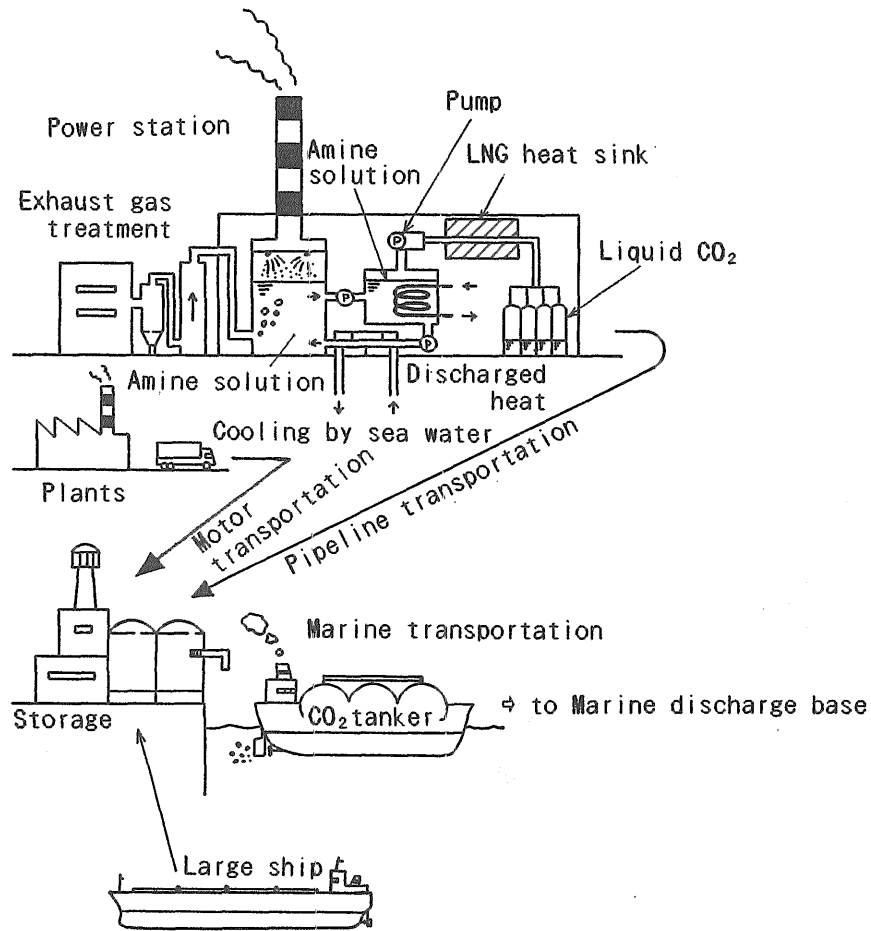


図19 CO₂海洋処理の流れ

3.5 許容最大液泡径

450~520mの飽和線に到達した時点で丁度溶解が完了することが液体溶解法にとって理想であり限界である。これを実現するための最大初期液泡径は、放出深度が深いほど大きくなることは言うまでもないが、具体的な数値が重要である。そこで、式(2)と(6)を使ってその値を推定する。

$$\begin{aligned}
 h &= \int v dt = \int \{2 r^2 g (\rho_f - \rho_{CO_2}) / (9 \mu_f)\} dt \\
 &= \int 2(r_0 - kt)^2 g (\rho_f - \rho_{CO_2}) / (9 \mu_f) dt \\
 &= 2 / 27 \cdot r_0^3 g (\rho_f - \rho_{CO_2}) / (\mu_f k) \quad (7)
 \end{aligned}$$

となる。深度450~520mにおける物性値と溶解速度定数kの値を(7)式に代入し、深度500m近傍において、100mの上昇により完全に溶解する初期液泡径を求めると、 $2 r_{500} = 3.7\text{mm}$ が得られる。深度1000m近傍の100m上昇で溶解する液泡径は、単位距離上昇中の溶解量が500m付近の2倍とれ、溶解量は表面積に比例し、つまり r_0^2 に比例するため、 $2 r_{1000}$ は、 $2^{1/2} \times 3.7 = 5.2\text{mm}$ 程度となる。1000mから500mまで上昇する間に溶解する初期液泡径 $2 R_{1000}$ は、式(7)より、

$$\begin{aligned}
 2 R_{1000} &= 2 [500 / \{(100 / r_{500}^3 + 100 / r_{1000}^3) / 2\}]^{1/3} \\
 &= 7.2\text{mm}
 \end{aligned}$$

と推定される。

3.6 実海域適用時のシナリオ

液体溶解法が実海域に適用された場合を想定し、全体的なシナリオについて考えることにする。

図19は、CO₂を大量に排出している火力発電所や大型船舶などからのCO₂の回収（例えば、アルカノールアミン法）から、臨海貯蔵所への陸上輸送、さらにCO₂タンカーによる海上輸送を概念的に示したものである。さらに、沖合に展開した液体CO₂海中投入用洋上プラントの概念を図20に示す。

CO₂処理単位として、100kWクラスの火力発電所からの回収CO₂を考える。100kW石炭火力発電所の定格運転時のCO₂排出量は約18000トン/日⁽⁴⁹⁾であり、208kg/sに相当する。深度600m放出を仮定した場合、最大液泡径は約3.7mmとなるので、少なくとも毎秒780万個ものCO₂液泡を排出しなければならない。従って、実際の液体溶解法に当たっては、大量の上昇液泡群に誘起される上昇流と高密度のCO₂溶解海水の沈降挙動という相反する影響を見極める必要がある。

図20で想定している処理海域幅は200m程度である。また、処理深度範囲を600~500mとすると、溶解に利用される海洋断面は $200 \times 100 = 20000\text{m}^2$ である。この程度の垂深海における流れとしては少なくとも5cm/sは期待でき、溶解に関わる海水量は1000トン/sを越える。溶解断面を通過した後の海水のCO₂濃度増加は0.02質量%程度である。この水深におけるCO₂の溶解度は7質量%を越えるため、溶解度から見る限り、上記の寸法で充

分余裕がある。

また、CO₂溶解濃度増加によるpHの低下は、0.02質量%で0.2程度と小さい（第5章のpH計測値参照）。

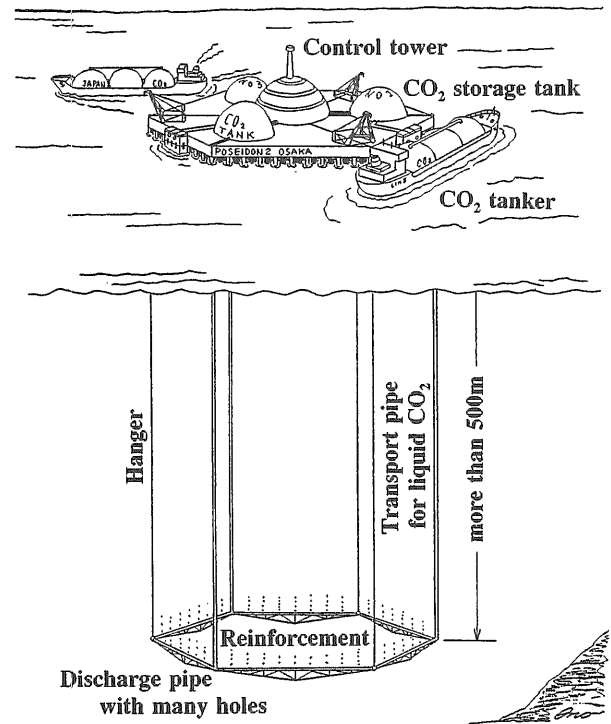


図20 液体CO₂海中投入洋上プラント例

第4章 深海貯留法に関する実験

本章では、クラスレートの生成と溶解特性、高濃度CO₂溶解水の密度、貯留模擬実験およびCO₂溶解水のpHなどについての実験結果について述べるとともに、クラスレートの溶解性を前提として提案した'窪地型貯留'の成立性について検討する。深海貯留法が適用される深度では、CO₂が海水と反応してクラスレートを生成するため、2.6節で紹介したいずれの貯留法においても、海洋環境への影響を評価する上で、本章の結果が活用できる。

本章の実験は、主として次節で述べる「CO₂深海貯留模擬実験装置」を使用した。溶解法の実験で使用した「低圧実験装置」も適宜使用した。

4.1 CO₂深海貯留模擬実験装置

図21及び写真2 (p.39)に「CO₂深海貯留模擬実験装置」(以降、単に「高圧回流水槽」と呼ぶ)を示す。本装置の使用圧力は、深海温度条件下ではCO₂と海水が同密度となる2650~2750mより若干深い3000mに対応する、30MPaとした。また、容積については、注入CO₂によるCO₂濃度の変化をできるだけ低く押さえることを考慮して、低圧実験装置(図15)の約8倍程度とした。

図から分かるように、本装置の最大の特徴は、深海流

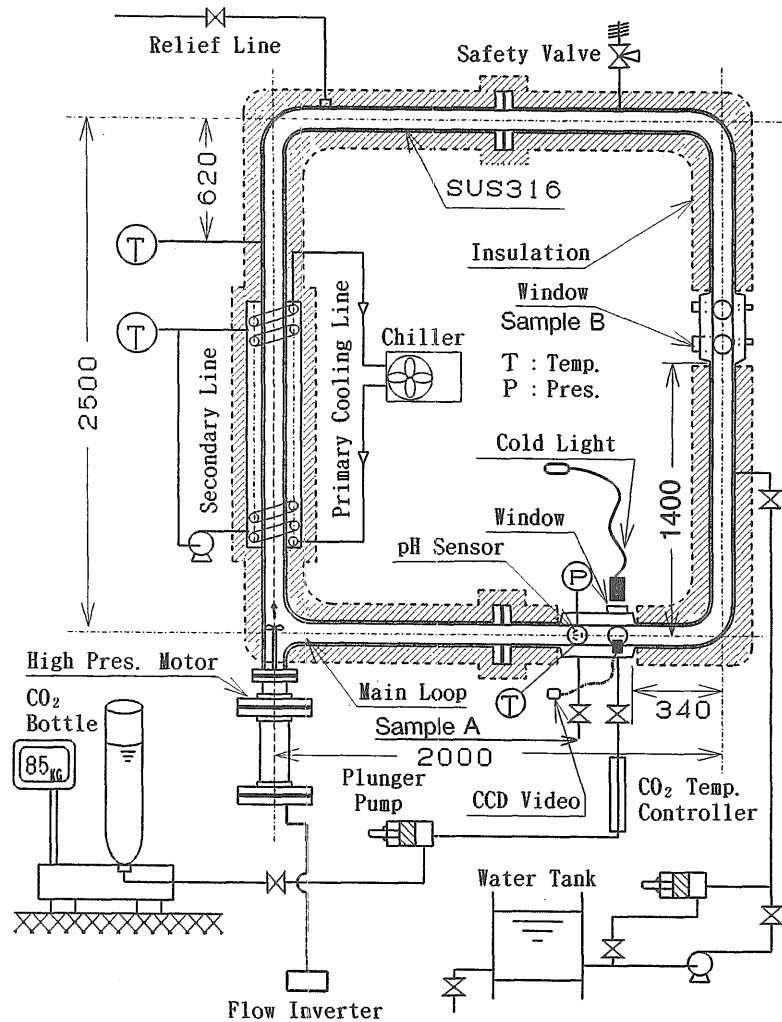


図21 CO₂深海貯留模擬実験装置〔高圧回流水槽〕

を模擬するため、ループ型とするとともに循環（回流）装置を付加した点である。材料としては、高濃度CO₂溶解水が鉄製ビスを溶解させる程の強い酸性を呈することを考慮し、耐海水性ばかりでなく、耐酸性にも優れたSUS316を使用した。

左側鉛直部外面に不凍液（エチレングリコール水溶液）を満たした冷却部が設けられ、その内部には、冷却器に直結した冷却コイルが挿入されている。ループ内温度は、不凍液温度をフェージ制御することにより0～20℃の範囲で±0.2℃の精度で制御できる。

30MPaという圧力はCO₂の臨界圧（7.38MPa）より相当高いため、低圧実験装置で採用したようなCO₂の飽和圧を利用した自己注入方式がとれない。そこで、上下逆さまにしたCO₂ボンベからの液体CO₂を、定格吐出圧50MPa、定格流量10ℓ/hのプランジャーポンプで注入することにした。注入CO₂の温度は、4.2.3項で述べるように、クラスレートの生成に与える影響が大きいため、不凍液で満たされた冷却部を通過させることにより制御

される。

当初、注水、加圧及びCO₂注入を、バルブの切り換えにより、一つの中流量プランジャーポンプで行おうとした。しかし、どのようにバルブ操作を工夫しても、注入管内で残留水と注入CO₂との接触が避けられず、クラスレートが生成し、天然ガス供給ラインにおけるトラブルと同様の閉塞をもたらすことをたびたび経験した。これを避けるため、満水までの注水は通常の低圧渦巻きポンプで行い、所定圧までの加圧は、CO₂注入用プランジャーポンプとは別の低流量プランジャーポンプで行うよう改めた。

循環流速は、20mm/s以下の低流速の場合、溶解CO₂濃度や温度の非均一性に起因した自然循環力の影響が無視できないため、水中を浮遊する微細なごみの運動から、その都度ストップウォッチを使って流速を推定した。20mm/s以上では、予め求めておいたプロペラ駆動モーターの回転数と流速との関係から推定した。

下方水平部と鉛直部の2点における温度計測は、本研

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、

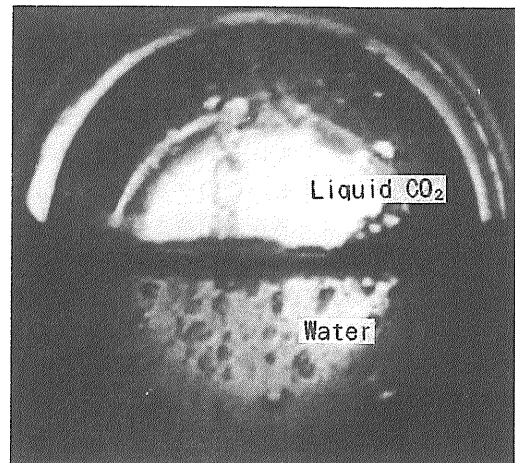


写真3 液体CO₂の中にも見えるCO₂液泡

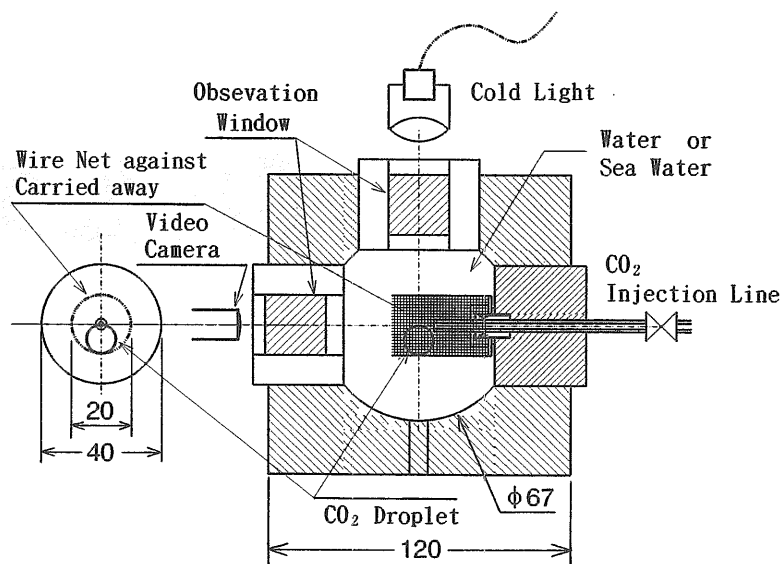


図22 CO₂クラスレート溶解実験に使用した観察部詳細

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

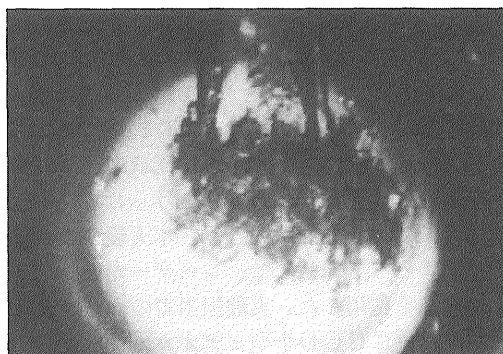
クラスレートの相図に現れる平衡線近傍でクラスレートを生成させるには長時間を要することが多い⁽⁴⁹⁾。そのため、筆者らは、当初、ホスト物質である水とゲスト物質であるCO₂との接触時間が重要と考え、ゆっくりと注入した方がクラスレートができやすいと予測していた。しかし、実験結果は逆で、勢いよく注入した場合の方が、速やかにクラスレートが生成されることが判明した⁽⁵⁰⁾。勢いよく注入した場合は、乱流効果により界面が乱れ、両物質の接触面積が、ゆっくり注入する場合に比べて、飛躍的に増大する。この接触面積の増加が、一定時間内でクラスレートを生成させるには効果があるということらしい。後に、これと同様の指摘が、別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℃程度下げることが必要である。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(カメラのアングルが上を向く)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⁽¹⁰⁾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。

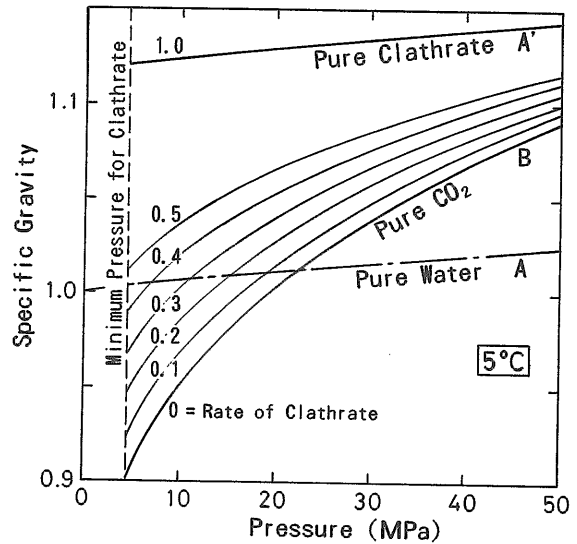


図23 液体CO₂-クラスレート混合物の比重(5℃)

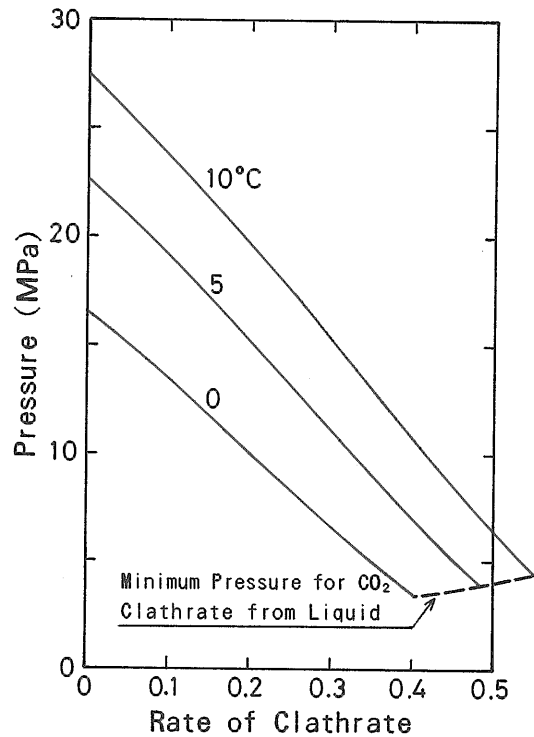


図24 液体CO₂-クラスレート混合物と純水の密度が等しくなる圧力

4.4 クラスレート膜の成長速度と引っ張り強度

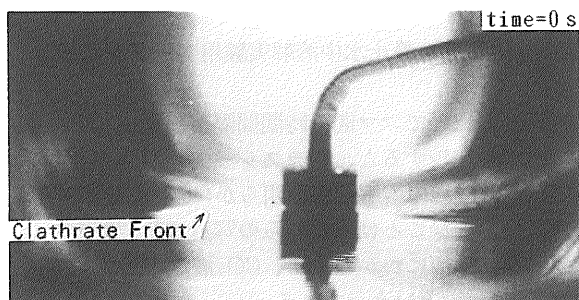
クラスレート膜の成長速度と引っ張り強度は、2.6節で紹介したいずれのCO₂深海貯留法の実現性を検討する上で必要となる。クラスレート膜の成長速度や引っ張り強度への圧力の影響は小さいと考えられることから、実験の容易な低圧実験装置(図15)を使って実測した。

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。

(a)



(b)

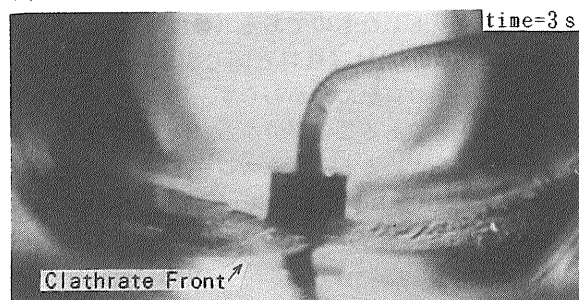


写真9 水-CO₂界面上を成長するクラスレート膜
(界面下方が水)

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。

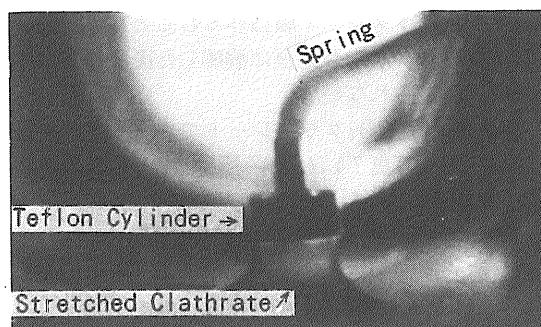


写真10 クラスレート膜の引っ張り強度の測定
(界面下方が水)

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。

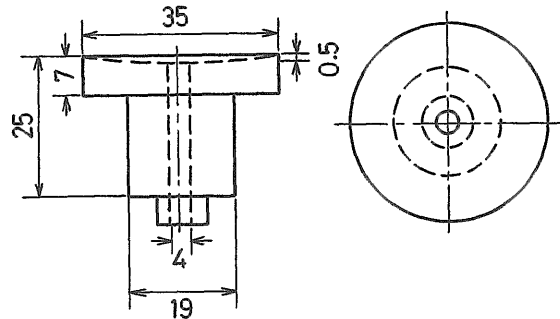


図25 静止水中溶解実験用テーブル

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

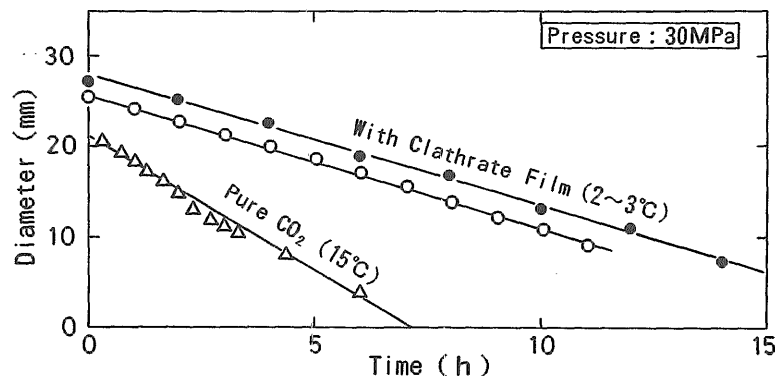


図26 単一CO₂液泡径の経時変化（静止水中：30MPa）

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、

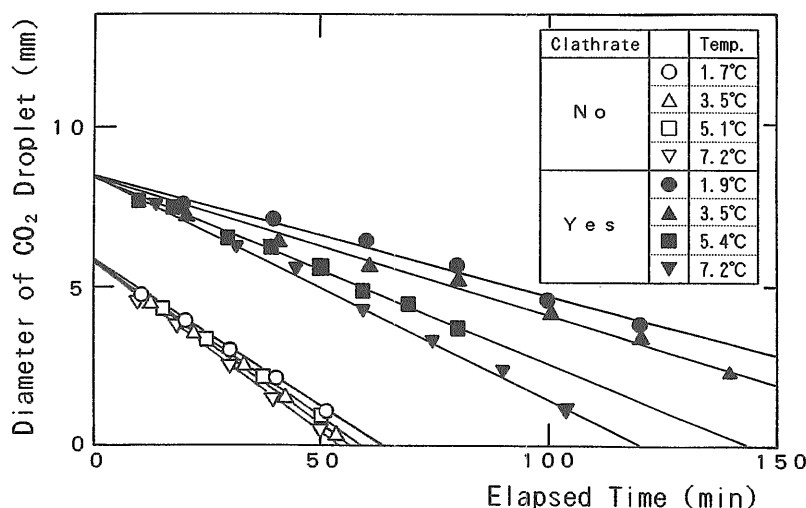


図27 単一CO₂液泡径の経時変化(流水中:30MPa)

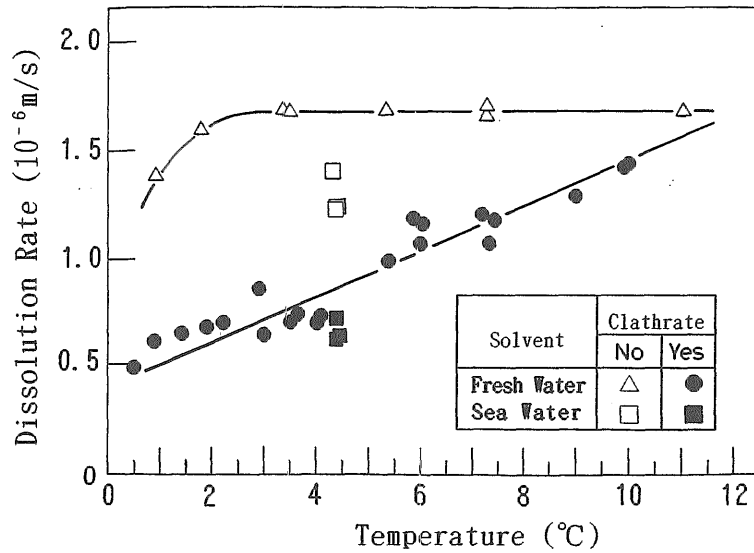


図28 単一CO₂液泡の溶解速度に及ぼす温度の影響 (流水中: 30MPa)

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。

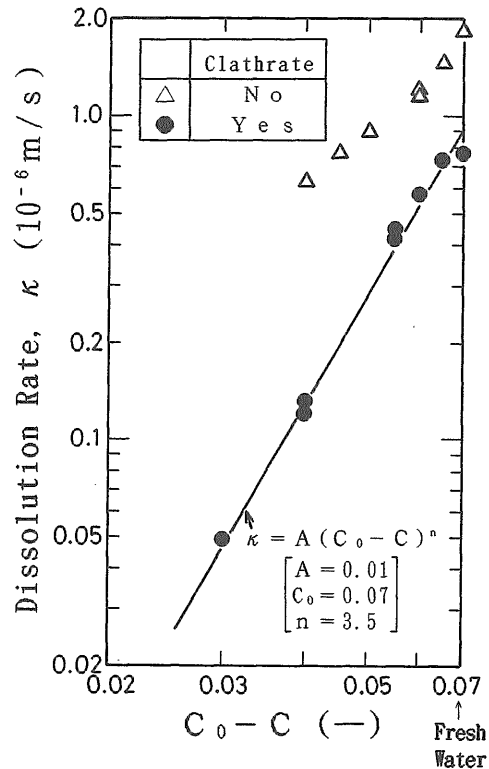


図29 CO₂液泡の溶解速度に及ぼす水中CO₂濃度の影響 (30MPa, 8.5°C)

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≒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。

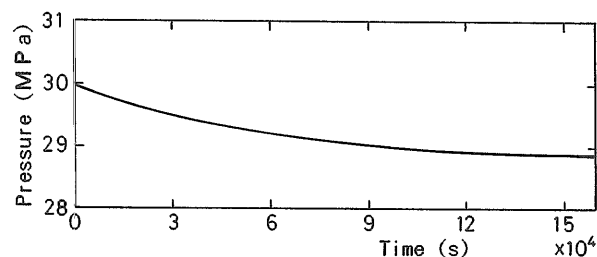


図30 大量のCO₂(85g)注入後の圧力変化(3~6℃)

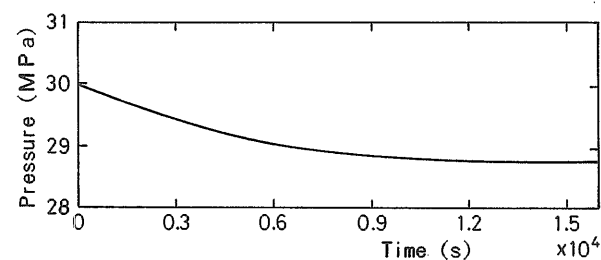


図31 大量のCO₂(85g)注入後の圧力変化(20℃)

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

直後の圧力より1.2MPa程度低下しているが、注入前からは3.8MPa高い。つまり、CO₂が水に溶解すると、別々に存在する時より体積は減少するが、水のみ容積より増加することになる。つまり、CO₂溶解後の水分子間の距離は水のみの時より少し押し広げられることを意味する。

微小な密度変化を評価するには、総質量と対象としている空間の正確な容積を知る必要がある。耐圧30MPaの回流水槽と言えども圧力や温度によって容積が変化する。これを見積もるために、水で30MPaまで加圧した後、水を少しずつ抜くことにより、圧力と抜水量との関係を調べたところ、10MPaの減圧に要する抜水量は高圧で若干多いが、0.15kgとほぼ一定であった。この抜水量が容器の容積変化を直接表しているのではなく、水の圧縮性⁽⁶¹⁾を考慮しなければならない。図32は、このような考えに基づいて求めた回流水槽の容積変化の圧力と温度依存性を示したものである。図32から、10MPaの圧力増加は0.01307ℓの容積増加をもたらすことが分かるが、これは、水の圧縮性効果の約1/10である。この値は、材料力学的検討結果とも一致した。温度効果については、構成材であるステンレス鋼の線膨張係数 $1.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ⁽⁶²⁾から求めた。なお、圧力に対する高圧回流水槽の容積増量が一定であることは、少なくとも30MPaまでは、水槽の変形が弾性領域にあることを示している。

図32を使って、図30の小濃度溶解実験データから溶解に伴う密度変化を求めると、表3のようになる。温度は、

3～6℃の平均として4.5℃とした。表3より、CO₂濃度0.2534%の溶解水の密度差は、 $1.014132 - 1.013522 = 0.000610 \text{ kg}/\ell$ 、つまり、密度増加は僅かに0.061%である。

この小濃度溶解実験では、強制的に循環させなかったことから、次項で述べるように、高濃度CO₂溶解水がループ下部に沈降しており、ループ全体に均質に溶解していた訳ではない。しかし、溶解濃度自身は非常に小さく、密度変化は線形領域にあるため、原理的には上記の方法で濃度と密度変化の関係を論じることができる。

4.6.3 CO₂溶解水の沈降性

低温低濃度溶解実験(図30)の後、下方水平管下部(図21のSample A)と右側鉛直管(同Sample B:下部から約1.5m上方)の両抽出部から内部のCO₂溶解水を注射器で採取した。溶解水が注射器(目盛付)に入ると同時に、大気圧飽和濃度以上に溶解していたCO₂が気化した。両地点のガス部分と液体部分の容積は、それぞれ(85mℓ, 13mℓ)、(6mℓ, 54mℓ)であった。注射器内の水は室温飽和濃度であるから、これらのデータを基にそれぞれの地点における余剰濃度を見積もると、1.28%と0.022%となる。これに、室温飽和濃度0.15%⁽⁶³⁾を加えると、1.43%と0.172%となる。平均濃度0.253%を考慮すると、水平管下部に高濃度溶解水が沈殿していたことになる。両地点の密度差は、 $0.00303 \text{ kg}/\ell$ (約0.303%)であり、この微小密度差が拡散力に抗してこ

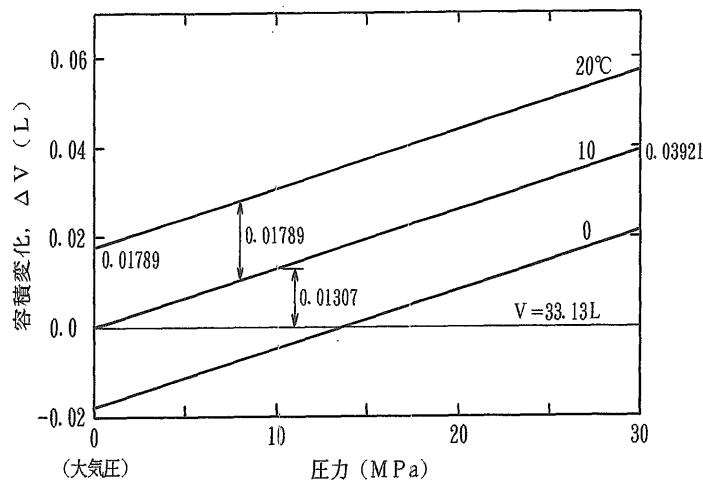


図32 高圧回流水槽容積の圧力と温度の依存性

表3 小濃度溶解実験に基づくCO₂溶解水密度の計算

容 積 (28.8MPa)	$33.13 - 0.01789 \times (10 - 4.5) / 10 + 0.01307 \times 2.88 = 33.15780 \ell$
容 積 (25.0MPa)	$33.13 - 0.01789 \times (10 - 4.5) / 10 + 0.01307 \times 2.50 = 33.15284 \ell$
総 質 量 (水 + CO ₂)	$33.15284 / 0.988415$ (25MPaの水の比容積) $+ 0.085$ (CO ₂) $= 33.6264 \text{ kg}$
溶液密度 (28.8MPa)	$33.6264 / 33.15780 = 1.014132 \text{ kg}/\ell$
水の密度 (28.8MPa)	$1 / 0.986658$ (28.8MPaの水の比容積) $= 1.013522 \text{ kg}/\ell$

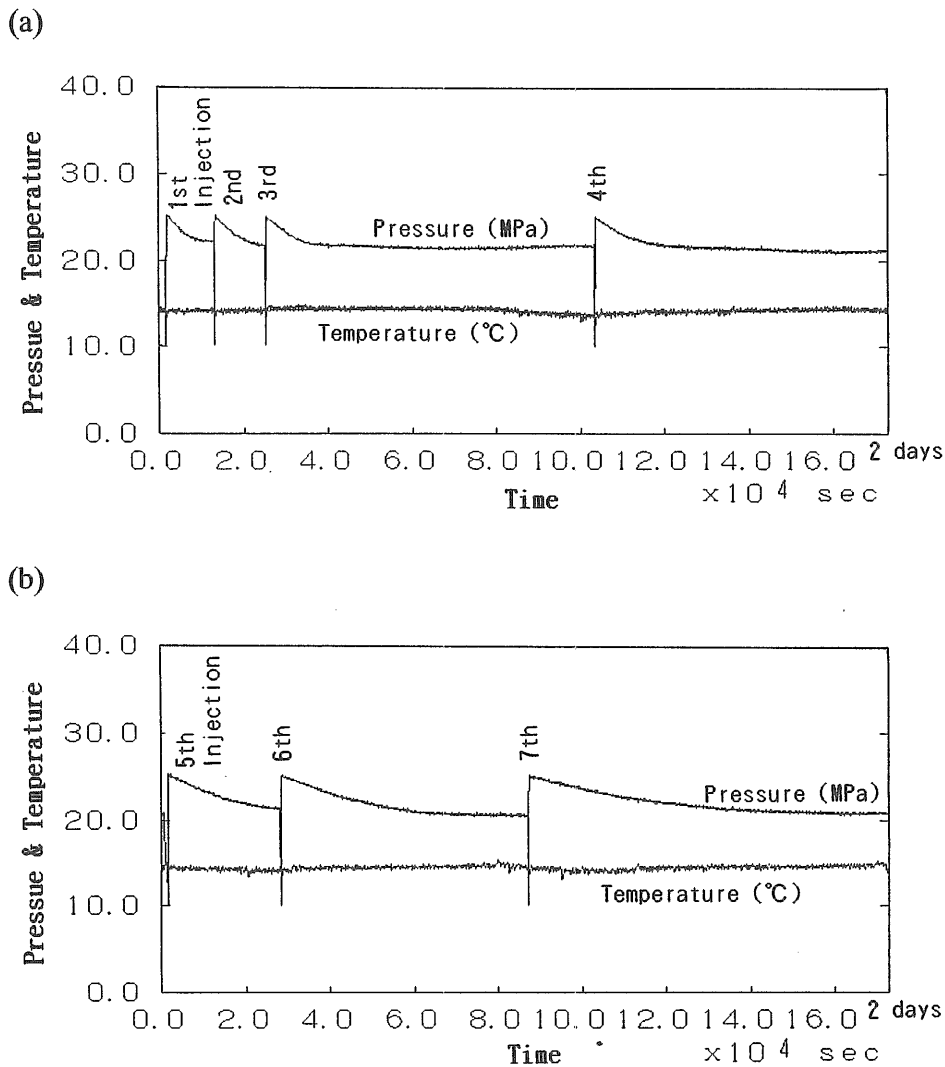


図33 高濃度CO₂溶解水生成過程における圧力・温度変化

のような成層化をもたらすことが分かる。また、成層化傾向が強いことは、強制循環においても、20mm/s以下の低流速域では、プロペラの回転数のみでは流速を制御できないことを意味しており、流速値が必要な低流速実験ではその都度、別の方法(例えば、微少浮遊物の移動速度から)で流速を推定する必要がある。

以上の結果は、本回流水槽では、強制的に循環させなければ、密度差による成層化が著しく進行することを示している。

なお、本実験で示された強い成層化傾向は、CO₂溶解海水の沈降性が期待されている溶解法(2.5節参照)にとって明るい材料である。

4.6.4 高濃度溶解実験

一度の溶解では飽和濃度まで溶解させることができないので、まず、高濃度溶解水の作り方を述べる。10MPaまで水で加圧した回流水槽内に、CO₂を下部注入ライン

(図21参照)から注入して25.2MPaまで加圧する。この時注入されるCO₂量は、4.6.2項で述べた、水と液体CO₂の圧縮性および容器の弾性を考慮すると、257.5gとなる。CO₂注入と同時に、CO₂溶解水が沈降しないよう、数cm/sの循環流速を保つ。このCO₂が完全に溶解すると、圧力は22MPa程度まで低下する。次に、下部水平管からCO₂溶解水を抽出し、圧力を10MPaまで低下させる。そして、一回目と同量のCO₂を注入し、2回目の溶解を待つ。この操作を繰り返し、これ以上の溶解は困難となるまで続ける。

図33は、この繰り返し溶解過程における圧力と温度変化のデータである。温度は、非クラスレート領域である14°C一定に保つようファジー制御したが、気温変化により、±0.2°C程度の揺らぎは除けなかった。1回目の注入後の圧力は、図31とほぼ同じペースで減少している。一日目は3回の注入・溶解を行うことができたが、CO₂濃度が増すに従って溶解速度が落ちるため、2日目は2回、

それ以降は1日1回の操作となった。結局、9回目の溶解がほぼ1日を要したので、高濃度化はここまでとした。最後は抽出する必要がないため、抽出は8回行ったことになる。この溶解実験に計6日を要した。最終圧力は、22.65MPaであった。

以上9回の注入と8回の抽出におけるマスバランスを整理すると、表4のようになる。

最終の温度・圧力条件(14℃,22.65MPa)における飽和濃度を、文献(16)のデータから外挿すると、7.56質量%と推定される(図5の縦軸は、質量濃度ではなく、 $g\text{-CO}_2/100g\text{-H}_2\text{O}$ 溶解度で表示されていることに注意)。従って、本実験の最終濃度は、飽和濃度より0.88%ほど低いものと思われる。

なお、溶解水抽出後の圧力を大気圧(この方が、繰り返し回数が少ない)としなかった理由は、一旦大気圧まで減圧すると、溶解した CO_2 が気化する恐れが強いためである。上述と同様の方法で14℃、10MPaにおける飽和濃度を推定すると、7.09%であり、最終濃度6.68%より高いため、抽出による減圧時に CO_2 が気化することはなかったと言える。

また、上記の圧力範囲(14℃、10~25MPa)における CO_2 の比重は、0.90~0.99⁽²⁵⁾であるが、最も密度に近い1回目の注入直後の水の比重が1.0106(14℃、25MPa)であり、かなりの密度差があるので、 CO_2 は常にループの上部に止まりながら溶解したことになる。このことは、下方水平部(図21のSample A)からの抽出時に、万一、溶解が完了していない場合であっても、液体 CO_2 を抽出することはなかったことを意味している。

本実験での濃度計測は下部抽出のみで行ったが、強制循環時の濃度の均一性は、4.7.1項でのクラスレート析出実験において、高さが1.5m程度異なる2点間における析出熱による温度上昇の同一性と同期性から確認されている。

4.6.5 低濃度・高濃度溶解実験の比較

CO_2 深海貯留や溶解法の評価に当たって必要な量は、密度差($\Delta\rho$)或いは、密度差比($\Delta\rho/\rho$)である。

ところが、4.6.3項や4.6.4項の検討から明らかのように、マスバランスを基に $\Delta\rho$ を求める際には、4桁程度の桁落ちが避けられない。従って、この方法で求めた $\Delta\rho$ にはかなりの誤差が含まれる可能性がある。そこで、小濃度溶解実験と高濃度溶解実験から求めた $\Delta\rho$ を比較することにする。

両溶解実験の濃度に大きな開きがあるので、1%濃度当たりの $\Delta\rho$ を計算すると、それぞれ、 $0.000610/0.2534=0.002407(\text{kg}/\ell)/\%$ と $0.013822/6.68=0.002069(\text{kg}/\ell)/\%$ という値が得られる。これらの値には、14%程度の違いがある。その違いが、実験誤差、使用した蒸気表の有効桁数が4~5桁であることによる誤差、或いは密度変化の非線形性によるものかは、現時点では判断できない。

なお、大隅ら⁽⁶⁵⁾は、振動式液体密度計を用い、3.0℃、34.3MPaにおける CO_2 溶解水の密度上昇幅 $0.00272(\text{kg}/\ell)/\%$ を得ているが、根拠となるデータには30%近いばらつきが見られる。

4.7 深海貯留模擬実験

一旦生成されるクラスレートが溶解するという新事実を受けて、著者ら⁽⁴⁴⁾及びShindora⁽⁶⁶⁾が新たな CO_2 深海貯留法を提案した。これは、図10に示すように、深海底の窪地の途中まで貯留した液体 CO_2 、及び CO_2 界面に生成したクラスレート膜の上方に安定した CO_2 溶解水の密度成層を形成させ、下方からの CO_2 及びそのクラスレートの溶解を分子拡散レベルに押さえ、事実上 CO_2 を一定場所に留めるものである。この新提案が実現可能かどうかは、クラスレート膜上方の密度成層が安定であるか否かにかかっている。

そこで、これまで使用してきた図21の高圧回流水槽に、加圧下に観察資料テーブルを上下させることのできる観察部(図34)を新たに下部水平管部(これまでの観察部の左側)に設け、 CO_2 溶解密度成層の安定性を調べる模擬実験^{(64)~(66)}を行った。

表4 高濃度溶解実験に基づく CO_2 溶解水密度の計算

初期水量(10MPa)	$33.15023(\text{容器容積})/0.99624(\text{比容積})$	$=33.2753\text{kg}$
注入 CO_2 量(9回合計)	0.2575×9	$=2.3175\text{kg}$
抽出 CO_2 量(8回合計)	$1.602(8回総抽出量) \times 0.0317(8回抽出平均濃度)$	$=0.0508\text{kg}$
抽出総水量(8回合計)	$0.198 \times 2 + 0.200 \times 3 + 0.202 \times 3$	$=1.6020\text{kg}$
最終総質量(水+ CO_2)	$33.2753 - 1.6020 + 2.3175 - 0.0508$	$=33.9400\text{kg}$
溶解 CO_2 量(9回後)	$2.3175 - 0.0508$	$=2.2667\text{kg}$
最終濃度(9回後)	$2.2667/33.9400$	$=0.0668$
最終容積(22.65MPa)	$33.13 + 0.01789 \times 0.4 + 0.01307 \times 2.265$	$=33.16676\ell$
溶液密度(22.65MPa)	$33.9400/33.16676$	$=1.023314\text{kg}/\ell$
水の密度(22.65MPa)	$1/0.99060(22.65\text{MPaの水の比容積})$	$=1.009492\text{kg}/\ell$
密度差(22.65MPa)	$1.023314 - 1.009492$	$=0.013822\text{kg}/\ell$

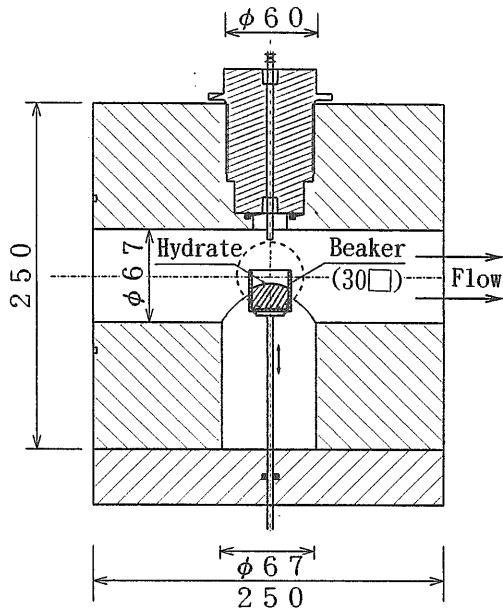


図34 CO₂深海貯留模擬実験用観察部

4.7.1 クラスレート生成域におけるCO₂溶解度(飽和濃度)

CO₂濃度成層を通過するCO₂フラックスを見積もるには、低温・高圧な深海条件におけるCO₂の溶解度を知る必要がある。非クラスレート領域におけるCO₂の高圧水中への溶解度データ⁽⁴⁶⁾⁽⁵⁷⁾⁽⁶⁸⁾からクラスレート生成域の溶解度を外挿すると、30MPaにおいては、8~9%に

達することになる(図5参照)。しかし、クラスレート生成域では、そのような高濃度溶解水は、一部の溶解CO₂がクラスレートとして析出する(写真7参照)ことから、溶解度は非クラスレート領域からの外挿値より相当小さいはずである。高濃度溶解水からの析出現象を利用して、クラスレート生成域におけるCO₂の溶解度を求める。

まず、冷却過程時に現れる現象全体を調べる。図35は、非クラスレート領域で作った約6%の高濃度CO₂溶解水(4.6.4項参照)を循環させながらゆっくりと冷却していった際のループ内圧力と下部観察窓近傍温度及び冷却用不凍液温度を示している。冷却開始後1時間弱(3400秒)に現れる最初の変化はクラスレート析出によるもので、生成熱によりループ内温度がステップ状に上昇するとともに、クラスレート密度が溶解水より大きいため圧力が僅かに減少している。ループ内温度がこれ以降一定であることは、クラスレートの析出により循環が停止⁽⁶⁹⁾したままになっていることを物語っている。循環が停止したため、冷却負荷が減少し、不凍液温度が急激に低下している。1時間20分付近(5000秒)で、冷却部の結氷が始まり、ループ内圧力が上昇(水の密度が小さいため)に転じている。氷生成に伴う凝固熱が熱交換器の負荷を大きくし、不凍液温度の減少速度が落ちている。2時間40分付近(9500秒)で、ループ内圧力が最高使用圧力の30MPaに達したので、冷却を停止した。不凍液温度は直ちに上昇したが、ループ圧力は少し上昇(1.5MPa)した後、断熱材を通しての受熱により低下を始めた。

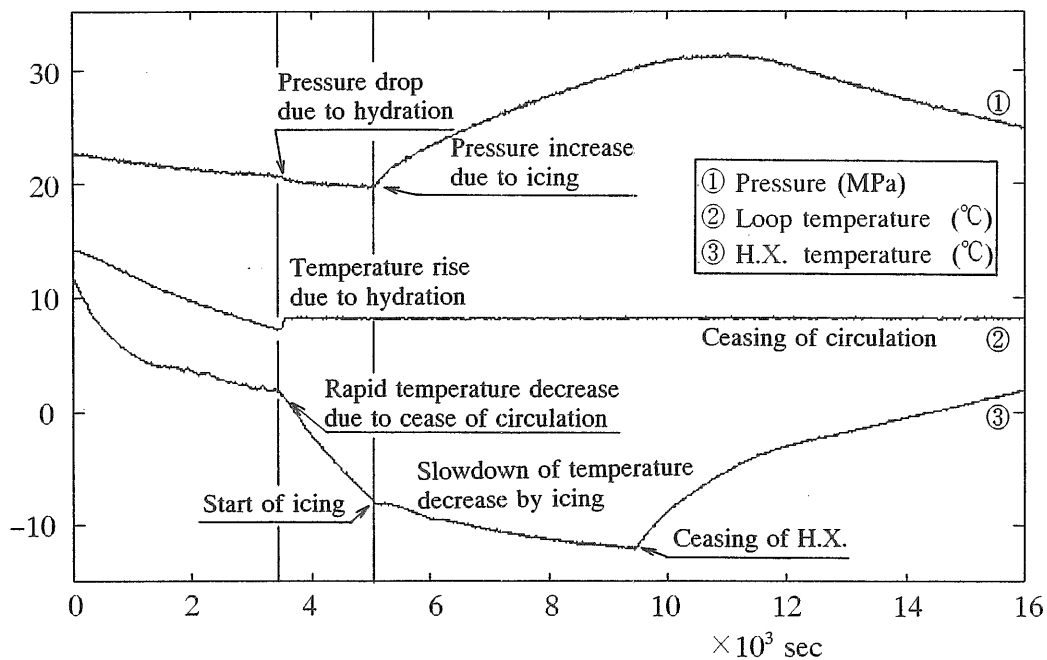


図35 高濃度CO₂溶解水の冷却過程

以上の諸現象の内、CO₂の溶解度に直接関連するものは、クラスレート析出現象である。図36は、クラスレート析出に伴う温度上昇部分の拡大例である。析出は一気に起こり、1分前後で完了する。析出開始温度、時刻及び上昇幅 ΔT は高さが約1.5m異なる2点間で非常によく一致しており、ループ全体が同濃度になっていると言える。このような、ループ冷却時のクラスレート析出に伴う圧力と温度変化は、Reedら⁽⁷⁰⁾も同様の報告をしている。

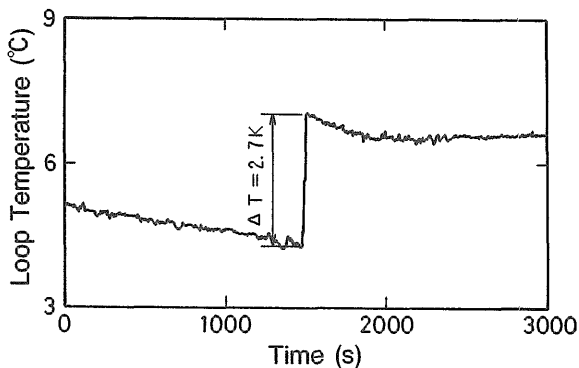


図36 クラスレート析出によるループ内温度の上昇例
(初期濃度7%)

次に、初期濃度と ΔT の関係を求める実験を初期圧力30MPaの下で行った。同じ濃度であっても、実験ごとに析出開始温度と ΔT が異なることがあるため、同一条件で2回づつ実験を行い、その平均をとった。図37は、それらのデータをまとめたもので、初期濃度の低下とともに、 ΔT も減少し、濃度が4.3%で ΔT が0となることを示している。つまり、初期濃度が4.3%以下の溶解水を0°Cまで冷却してもクラスレートの析出は起こらないということである。従って、この濃度が、30MPa、2~3°Cという深海条件における飽和濃度と考えることができる。

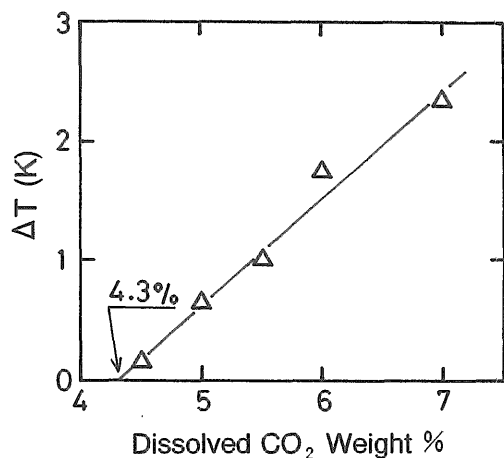


図37 初期CO₂濃度とクラスレート析出によるループ内温度上昇幅 ΔT の関係

4.7.2 溶解度の温度依存性

CO₂に限らずガスの非クラスレート領域における溶解度は圧力とともに温度にも依存するが、クラスレート生成域においても温度の影響を受ける。初期濃度と ΔT の関係を求める実験において、同濃度であっても、何らかの理由で、冷却過程の早期にクラスレートが析出すると、十分に温度が低下しておらず、 ΔT も小さくなる傾向にある。逆に、充分冷却されてからクラスレートが析出する場合の ΔT は大きくなる。つまり、 ΔT は、初期濃度が同一であっても、析出開始時の温度（過冷却の程度）に依存してばらつく性質がある。

図36を例に説明する。クラスレート析出後の温度は約7°Cであるが、この温度における溶解度を ΔT を使って推定する。

CO₂水溶液からのクラスレート生成熱のデータが見当たらないので、CO₂と同じ構造Iでゲスト・ホスト比がほぼ同じエチレンオキシドの水溶液からのクラスレート生成熱92.46cal/g(H₂O)⁽⁶⁸⁾を利用する。また、現実のCO₂クラスレートのホスト・ゲスト比は6.09⁽⁶⁹⁾である(2.9節で述べた23/4=5.75とは若干異なる)ので、水(分子量18)に対するCO₂(分子量44)の質量割合は、44/(6.09×18)=0.401である。 $\Delta T=2.7^\circ\text{C}$ に相当するCO₂濃度は、(2.7/92.46)×0.401=0.0117となる。従って、析出後のCO₂濃度(7°Cの溶解度)は、7.0-1.17=5.83%と推定できる。この値は、前項で求めた2~3°Cの溶解度より大きい。つまり、クラスレート生成域のCO₂溶解度には正の温度依存性があることを示唆している。

なお、図37のデータは析出開始温度が同一の条件下の ΔT を表しているのではないことに注意する必要がある。もし、7%溶解水のクラスレート析出開始温度を2~3°Cまで下げることができれば、 ΔT は図36の2.7°Cより大きくなる。

4.7.3 角型ビーカーからのCO₂溶解実験

本実験に備え、回流水槽(図21)に図34で示される新たな観察部を設けた。出来るだけ実海域条件とするため、人工海水を利用した。プランジャーポンプで30MPaまで加圧するとともに、海水温度を2°C程度に保つ。次に、別のプランジャーポンプを使って、上下逆さまにしたポンベからCO₂を導き、観察部中央のテーブル上に置かれた角型ビーカー(縦・横・高さ[外寸法]:30mm)をCO₂で満たすが、この時点では、CO₂は海水より重いので、容易に注入できる。そこで、水槽左下方のプロペラの回転数を調節し、一定の低速循環流速(1~25mm/s)を与える。

循環開始直後は、CO₂界面上方にはまだ濃度境界層が発達していないため、ビーカー内のCO₂は比較的速やかに溶解する。溶解が進み、界面位置がビーカー上端より数mm下がった適当な時期から、観察に入る。この時、

界面上方には濃度境界層が十分発達している。また、回流水槽容積は、新たな観察部の追加により若干容積が増しているが、34 l と大きいので、内容積0.0176 l のビーカー内のCO₂が全て溶解しても、水槽内平均CO₂濃度は0.052%増すだけで、ほとんど変化しない。

観察開始時点から、溶解速度により、2時間～1日の一定時間間隔でビデオ映像記録を撮った。写真16(p.42)において、角型ビーカー内の下方の盛り上がった丘がCO₂界面で、この界面の低下速度から溶解速度を見積もることができる。この例では、循環用プロペラを停止していたが、温度を一定に保つため、ループ左側の熱交換器が働いており、最高密度温度以下に冷却され、わずかに密度の小さくなった海水が上昇することにより弱い自然循環が存在する。従って、写真16における流れ方向は、右から左となる。海水中の微小浮遊物の運動から、流速は0.12cm/sと推定される。

4.7.4 密度成層を横切るCO₂溶解速度

密度成層を横切るCO₂のフラックスN_{EX}(モル/m²s)は、次の1次元拡散方程式で表される。

$$N_{EX} = c D_{EX} / (1 - x_A) \cdot (dx_A / dz) \quad (9)$$

ここで、c: 局所モル密度(モル/m³)、D_{EX}: 見かけ拡散係数、x_A: 局所モル分率(無次元: 溶質100%のとき1)、z: 密度成層内拡散方向座標(m)、である。

モル分率勾配(dx_A/dz)は、飽和モル分率x_{SAT} << 1であるので、密度成層厚みhとx_{SAT}を使って、(0 - x_{SAT})/hで近似できる。cとx_Aも、密度成層の平均値で近似できる。すると、N_{EX}は写真16などの界面低下速度から求められるので、見かけ拡散係数D_{EX}を計算することができる。

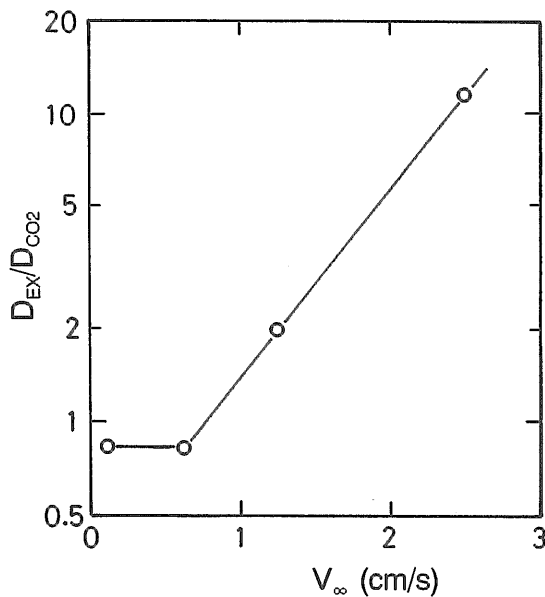


図38 密度成層内の見かけ拡散係数に及ぼす外部速度V_∞の影響

クラスレート膜が生成されているCO₂界面上方の密度成層が安定かどうかは、上記の方法で求めたD_{EX}とCO₂の水中分子拡散係数D_{CO2}とを比較すればよい。図38は、このようにして得られたD_{EX}/D_{CO2}とビーカー外の流速V_∞との関係を示している。D_{CO2}としては、文献(71)からの値1.81×10⁻⁹ m²/sを使った。6.3mm/s以下の低流速域で分子拡散より小さくなっている理由として、クラスレート膜による溶解抑制効果や実験誤差(写真16からも分かるが、溶解速度は非常に小さい)などが考えられる。しかし、流速が6.3mm/s以下ではD_{EX}/D_{CO2}がほぼ一定であることから、本小規模実験においては、この限界流速以下では密度成層は安定であり、CO₂移動は分子拡散のみにより行われるとすることができる。

4.7.5 実海域への適用

本模擬実験と実際の貯留サイトとは寸法が余りにも違うため、6.3mm/sという限界流速をそのまま実海域に当てはめることはできない。そこで、密度成層の安定性の指標とされるリチャードソン数Riを使って、上記実験結果の評価を試みる。Riの物理的意味は(重力)/(慣性力)であり、-(1/ρ)(dp/dh)/(dV/dh)² [p: 圧力、V: 流速、ρ: 密度成層平均密度]で定義⁽⁷²⁾され、CO₂溶解密度成層のように密度勾配が一定と近似できる場合は、密度成層上下の密度差Δρを使って、

$$Ri = \Delta \rho gh / \rho V^2 \quad (10)$$

と簡略化できる。

本模擬実験で得られた安定限界流速(0.63cm/s)時のh=0.97cm、と4.3質量%のCO₂飽和溶解海水に対する推定密度を式(10)に代入してRiを求めると、19.3が得られる。この値が実海域にも適用できると考えると、密度成層厚みh(界面から窪地の頂まで)に対する安定限界流速V_{LMT}は、式(11)から求められる。

$$V_{LMT} = \{(\Delta \rho / \rho)(gh / Ri)\}^{1/2} \quad (11)$$

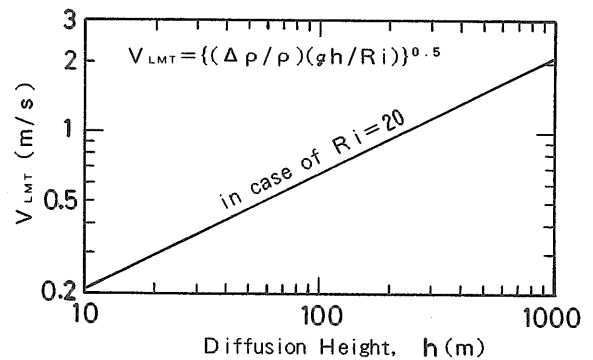


図39 実海域におけるCO₂溶解密度成層厚みhと限界流速V_{MAX}の関係

図39は、限界Riを20とした場合のV_{LMT}とhの関係を示している。この図から、hが大きくなるほど限界流速も

大きくなる事が分かる。具体的に数値を示せば、 $h = 10\text{m}$ の場合、 0.21m/s 、 100m の場合、 0.66m/s となる。実海域においてこの程度の成層厚みを得ることは困難ではなく、また、ほとんどの深海底における流速は、後者の値より小さい。従って、密度成層の安定性から見る限り、窪地型 CO_2 深海貯留法は有望である。

なお、本実験における安定限界 Ri は、密度成層の安定論における安定限界値 $0.25^{(7)}$ の77倍と大きく異なっている。この違いの理由として、本模擬実験の場合、流れがピーカー内にも及んでおり、 h が上記の値より大幅に小さくなっている可能性が考えられる。しかし、限界 Ri が大きくなることは、安定限界流速が小さくなるので、貯留法の評価では安全側になる。この他、 CO_2 溶解密度成層を不安定化させる要因として、クラスレート生成熱や CO_2 溶解熱が考えらる。本実験には、これらの効果が自動的に含まれているが、その影響の定量的説明は今後の課題と考えている。

最後に、 CO_2 溶解密度成層が安定である場合の CO_2 の溶解は事実上無視できることを、式(9)を使って確認しておく。4.3質量%の飽和濃度における CO_2 のモル濃度とモル分率はそれぞれ、 5.414×10^4 モル/ m^3 と0.018であるので、式(9)の X_A には密度成層の平均値として、0.009

を代入する。 $h = 10\text{m}$ の場合、

$$N = 5.414 \times 10^4 \times 1.81 \times 10^{-9} / (1 - 0.009) \times (0.018 / 10) = 1.78 \times 10^{-7} \text{モル}/\text{m}^2\text{s}$$

となる。年当たり直すと、 5.61 モル/ m^2 年となる。これを液体 CO_2 の厚みに換算すると、わずか 0.25mm /年である。 $h = 100\text{m}$ の場合は、さらに、この $1/10$ となる。

第5章 CO_2 溶解水のpH計測と若干の考察

本章では、 CO_2 海洋処理による海洋環境への影響を、特に、 CO_2 溶解海水の酸性度を高圧回流水槽を使って調べた実験結果を紹介するとともに、今後の課題について検討する。

5.1 CO_2 溶解水のpH計測

CO_2 が水に溶けると炭酸水となり酸性を帯びる。酸性をもたらすものは水中の陽子、つまり水素イオンであるが、通常その濃度は水素指数 (pH) という単位で表示される。pHの定義は、水素イオンモル濃度の逆数の常用対数であるため、強酸になるほど小さい数値となり、pHが1小さくなると、水素イオン濃度は10倍になる。常温・大気圧下の水のpHは7であり、これが中性を意味す

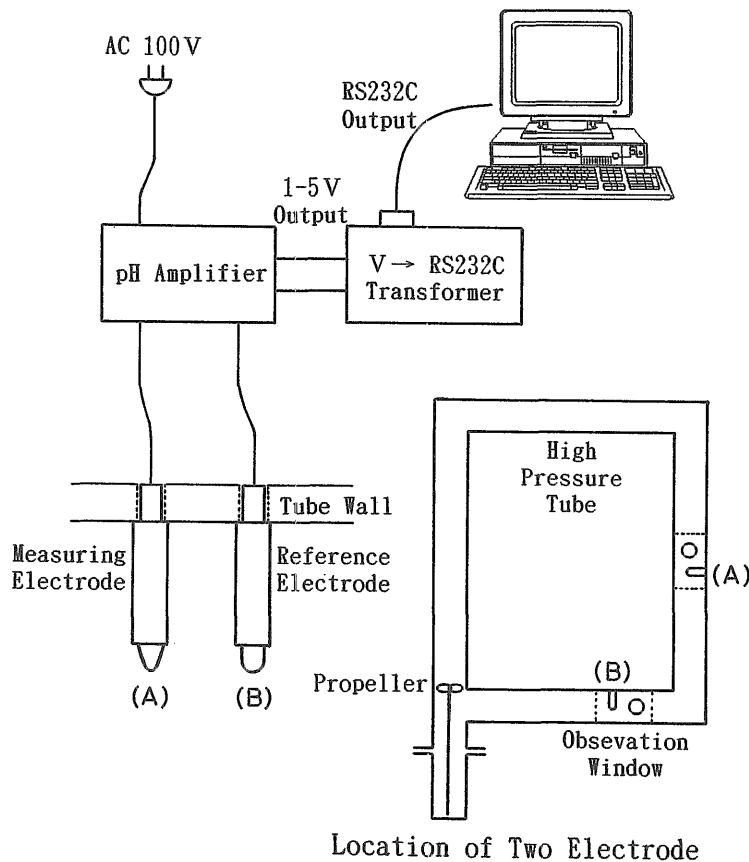


図40 pH計測の系統と計測用電極の取付位置

る。中性のpH値の温度依存性は大きい、圧力依存性は小さい。例えば、300°Cの飽和水の中性pHは8程度と1も大きくなる⁽⁷⁴⁾のに対し、高圧下における海水のpHは、20MPaで、6.8程度と大気圧より僅かに下がるだけである⁽⁷⁵⁾。

CO₂の場合、解離(電離)している場合(化学溶解)と、分子のまま水分子間に混ざっている場合(物理溶解)があるが、これらの割合が問題である。大気圧下のHCO₃⁻への解離定数(pK)は6.51⁽⁷⁶⁾である。

この解離定数が高圧下でも不変であれば、高濃度CO₂溶解水のpHは、理論的に求めることができる。しかし、解離定数は温度・圧力によって変わる⁽⁷⁷⁾とされており、高圧下の高濃度CO₂溶解水のpHははっきりしない。そこで、図21で示される高圧回流水槽を用いて、人工海水中にCO₂を溶解させた状態でpHを直接計測することとした。

図40は、pH計測の系統と、二つの電極(計測電極と比較電極)の設置位置を示している。図から分かるように、計測電極Aは右側鉛直部中央付近に、比較電極Bは下部水平部の観察部にそれぞれ取り付けられた。pH計測は、圧力30MPa、温度2~3°Cの人工海水中に0.25~5.5質量%の範囲でCO₂を溶解させて行った。計測はクラスレートと共存した状態で行ったが、濃度1%未満では、クラスレートが生成しない状態も再現できるので、クラスレートがない状態も計測した。図41にその結果を示す。高濃度になるほどpHは下がり、酸性度が増すが、クラスレートの存在はpHには余り影響しない。実線は、Haugan⁽²³⁾が上述の方法で計算した予測値であるが、全体的に計測値よりpHで0.5程度酸性側にシフトしている。解離定数一定の仮定から予測されるpH値と計測値の傾向が一致

していること、及び、予測値の方が危険側(酸性側)に出ていることから、この方法でpHを予測しても、CO₂溶解法適用海域及びCO₂深海貯留サイト近傍の環境変化を論ずる上で、大きな障害とはならないように思われる。

5.2 炭酸カルシウムの溶解

海底沈殿物の主成分に炭酸カルシウム(CaCO₃)がある。これは、解離CO₂(CO₃²⁻)のアルカリ土類イオンとの中和沈殿物の一種であり、CO₂の固定化にとって理想的な物質と考えられている。ところで、海中には、アルカリ土類イオンが0.5質量%以上も溶解しており、この量は、CO₂解離イオンと全て中和反応するとすれば、人為起源のCO₂全てを2万年以上に亘って処理できる量⁽²⁴⁾である。問題は、CO₃²⁻とのイオン対が沈殿するか否かである。

図42は、海底沈殿物中のCaCO₃の占める割合を示すデータ⁽⁷⁸⁾を基に著者らが作成したものである。図から、沈殿物中のCaCO₃の割合は、深度とともに減少し、ある深度以深では、CaCO₃がほとんど存在しないことが分かる。この深度は炭酸塩補償深度(Carbonate-Compensation Depth)と呼ばれている。このような深度が存在する理由は、CO₃²⁻とのイオン対の沈殿は、酸性雰囲気では起こりにくい性質があり、実際の海洋は、深度が増すほどCO₂濃度が高く、酸性になっているためである。

貯留サイトからCO₂が溶出して回りのpHが下ると、沈殿CaCO₃が逆に溶け出し、周期約2000年と言われている海水の鉛直循環に乗って、やがて表層に達し、大気圧下の飽和濃度を越えたCO₂が気化し大気に環流する危

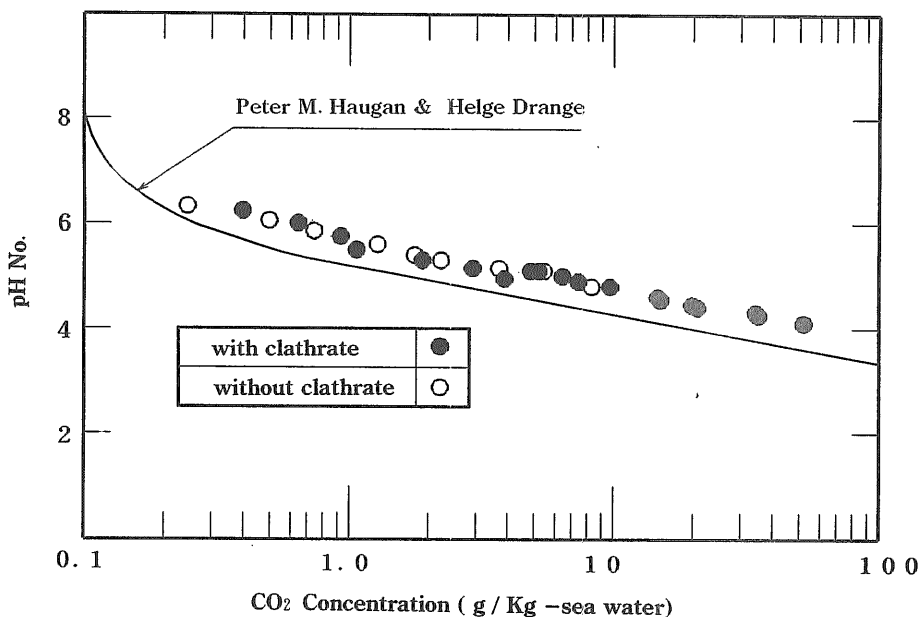


図41 高圧CO₂溶解海水のpH計測値と予測値⁽²³⁾との比較(30MPa、2~3°C)

険がある。従って、貯留サイト近傍のpH分布の評価はこの意味からも重要である。

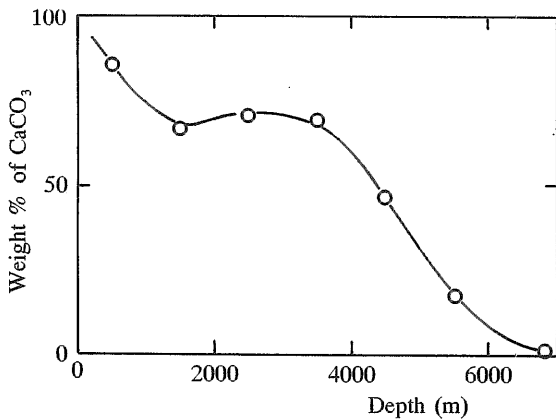


図42 海底沈殿物中の炭酸カルシウム割合の深度依存性 (文献(78) のデータを基に作成)

第6章 第II部のまとめ

6.1 第II部の成果

第3章では、深度700m対応の低圧実験装置を用いて、亜深海環境におけるCO₂液泡の上昇速度と溶解速度を計測し、①CO₂液泡が単位距離上昇中に溶解する量は、液泡径によらず一定であること、②CO₂液体溶解法における許容放出液泡径、を明らかにした。

第4章では、主に深度3000m対応の高圧回流水槽を用いた各種実験を行い、③CO₂クラスレートの生成形態と生成条件、④クラスレート膜で被われたCO₂液泡の溶解速度とそれに及ぼす温度と溶解CO₂濃度の影響、⑤CO₂溶解水の密度、⑥CO₂深海貯留サイト上方のCO₂溶解成層水の安定条件、を明らかにし、CO₂深海貯留法の評価に有用な資料を得た。

第5章では、CO₂深海貯留サイト近傍の環境影響評価に有用なデータを得るため、30MPaにおけるCO₂溶解水のpHを計測し、⑦クラスレートの存在はpHにほとんど影響を及ぼさないこと、及び⑧計測値は理論値と同様のCO₂濃度依存性を示すが、理論値より0.5程度高pH側にシフトすること、を明らかにした。

6.2 今後の課題

今後当所で行う予定の課題として、①深海貯留法に関しては、CO₂クラスレート膜の力学的特性の解明、②海洋環境影響評価に関しては、CO₂溶解密度成層外部に生じる乱流拡散現象の数値シミュレーション、などがある。

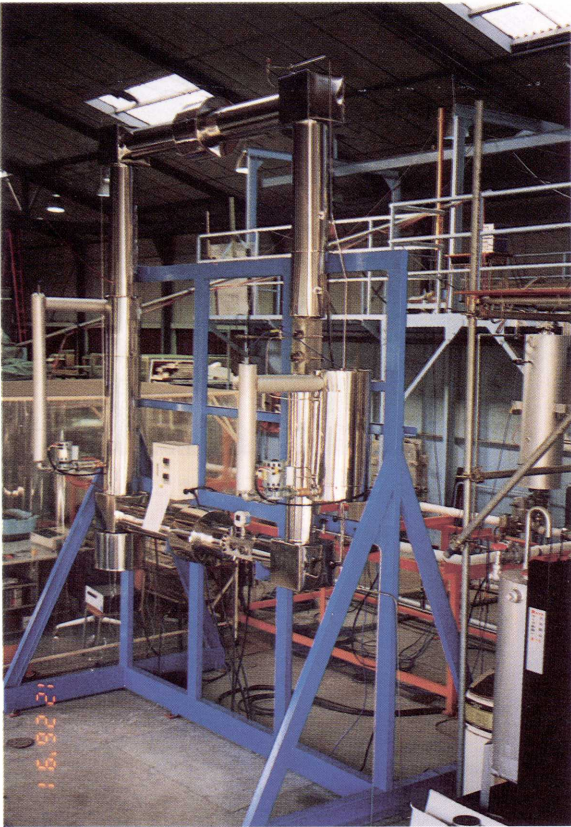
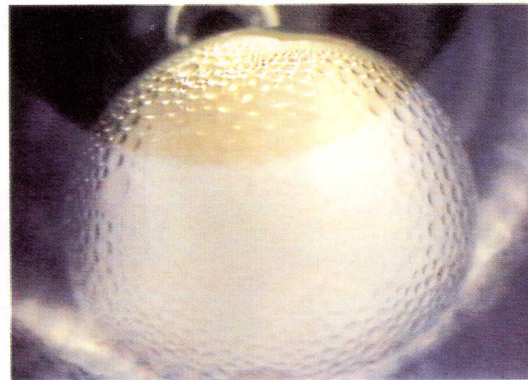


写真2 CO₂深海貯留模擬実験装置

(a)



(b)

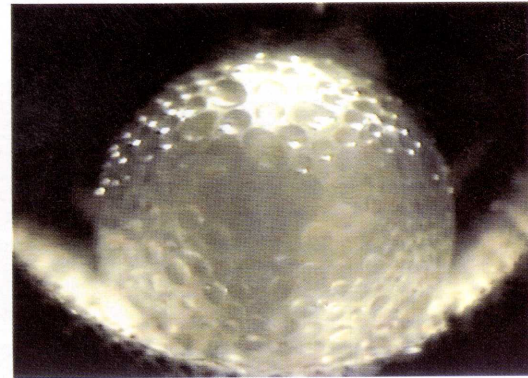


写真6 不純物の影響：その2、数%の油を溶解させたCO₂液泡の溶解過程

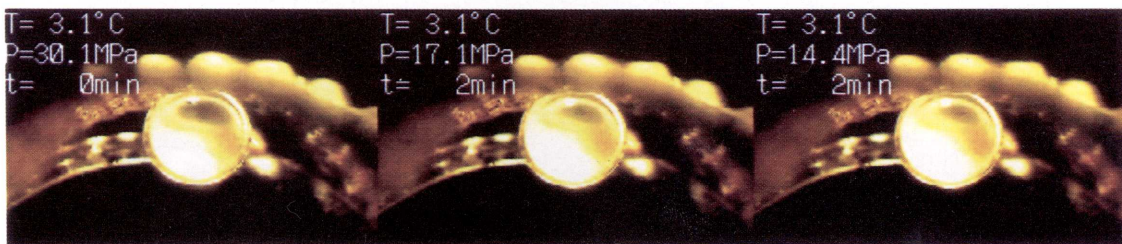


写真5 不純物の影響：その1、CO₂に溶けていた油の残骸、油の直径は約3mm (外回りの大きな円弧は、図22で示されるステンレス網で、直径20mm)



写真7 ステンレス網 (図22参照) から成長した析出クラスレート

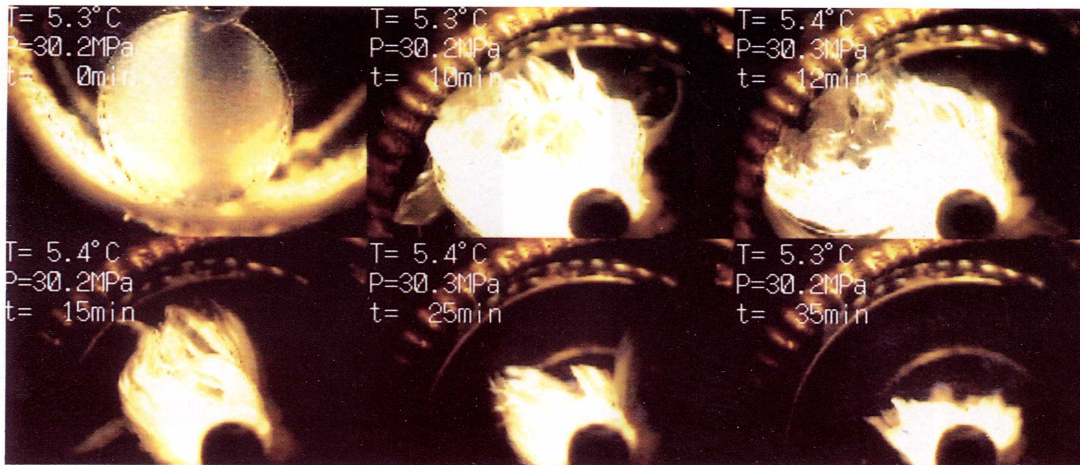


写真8 液泡からの溶解直後に析出したクラスレート(2コマ目以降に写っている黒い円はCO₂注入管(3.2mm))

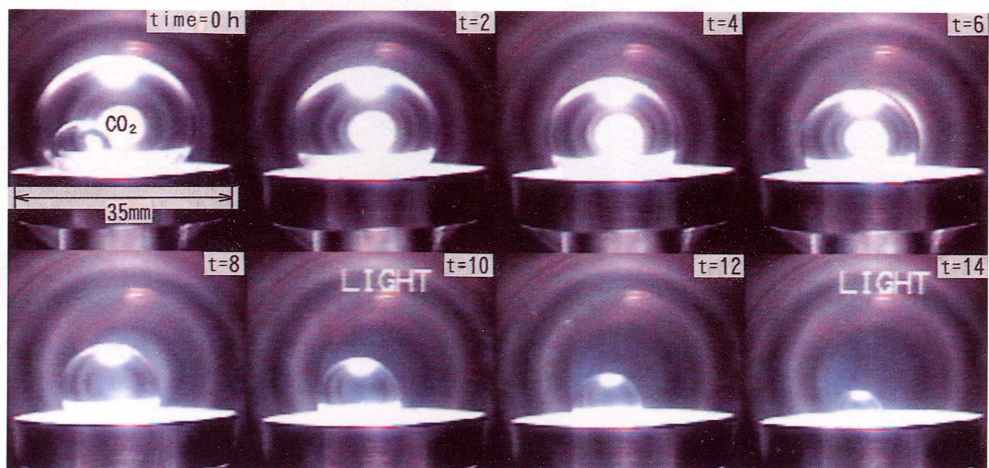


写真11 クラスレート膜で被われた単一CO₂液泡の溶解過程(静止水中: 30MPa、3°C)

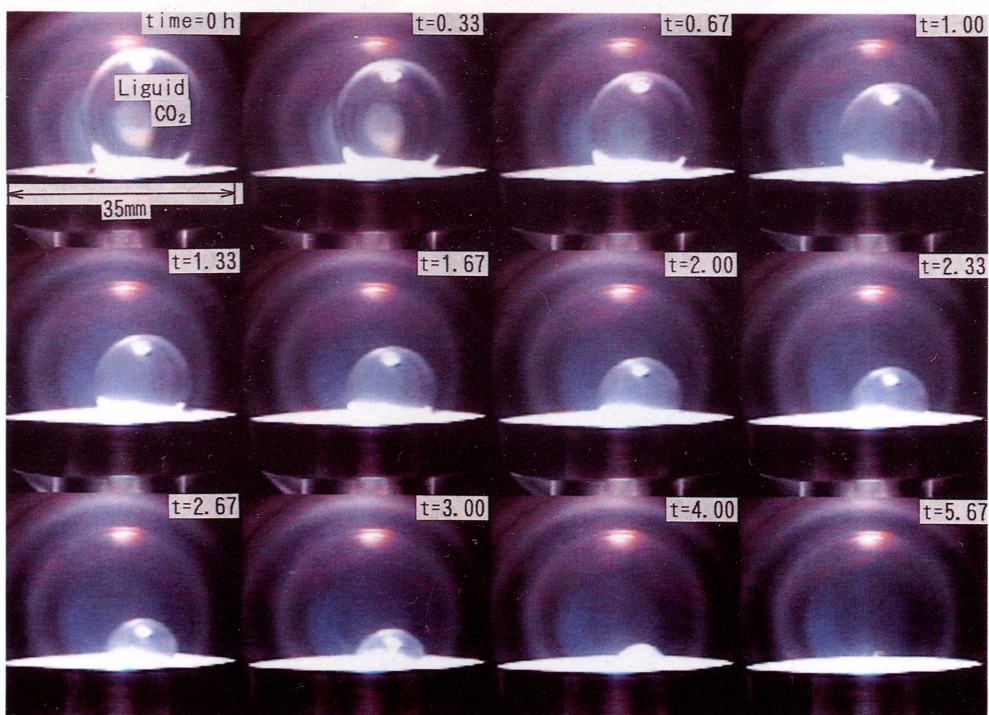


写真12 クラスレート膜で被われていない単一CO₂液泡の溶解過程(静止水中: 30MPa、15°C)

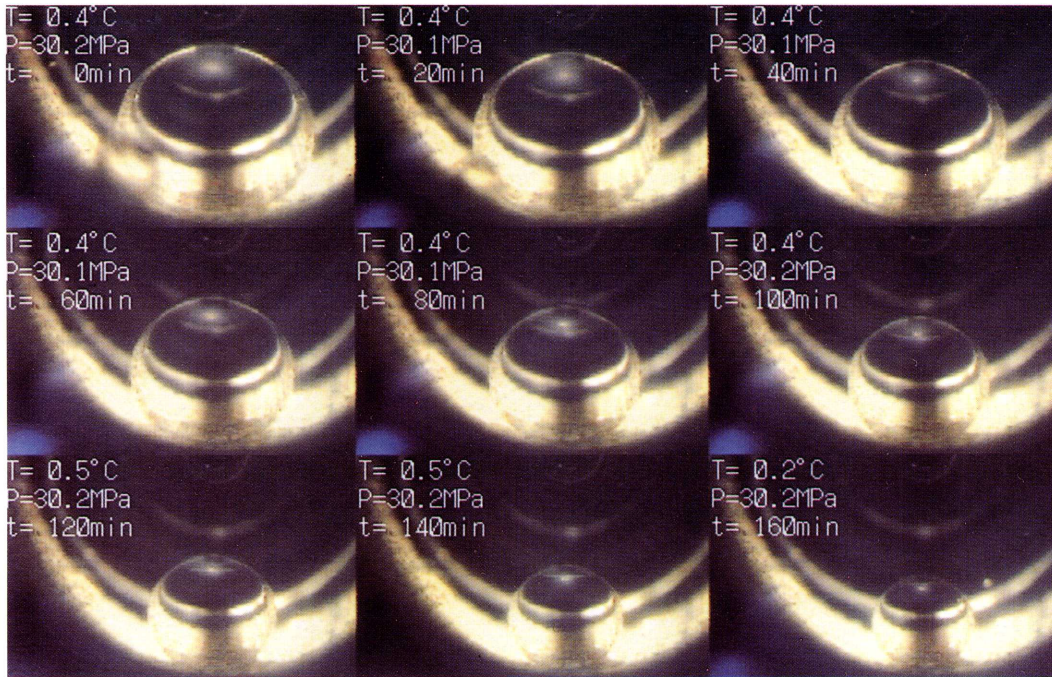


写真13 クラスレート膜で被われた単一CO₂液泡の溶解過程(流水中: 30MPa、0.4°C)

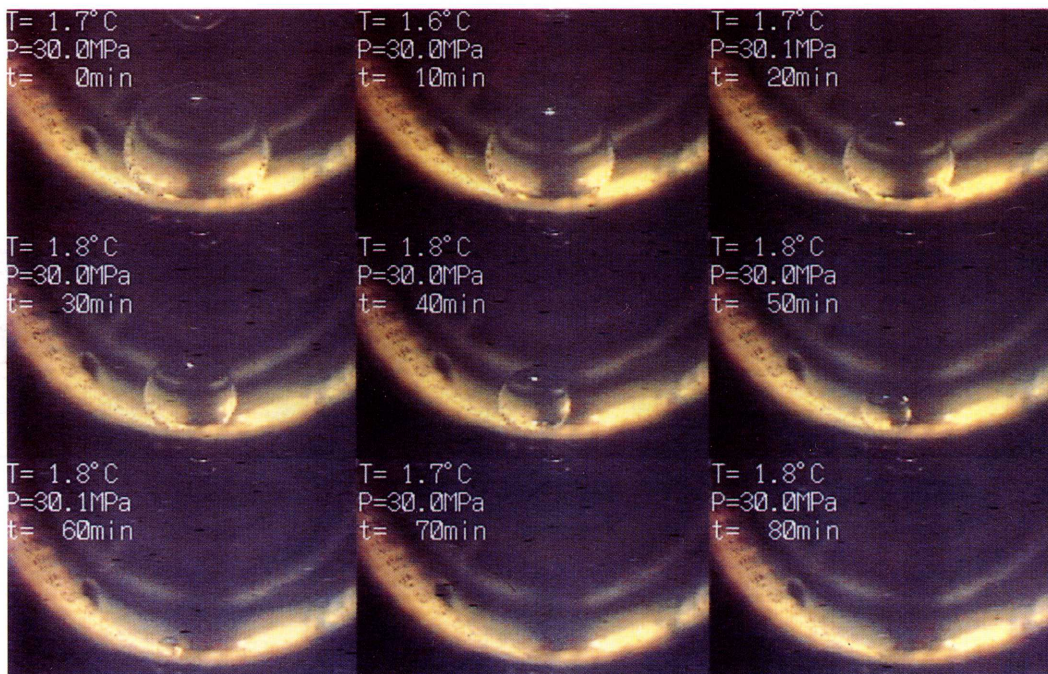


写真14 クラスレート膜で被われていない単一CO₂液泡の溶解過程(流水中: 30MPa、1.7°C)

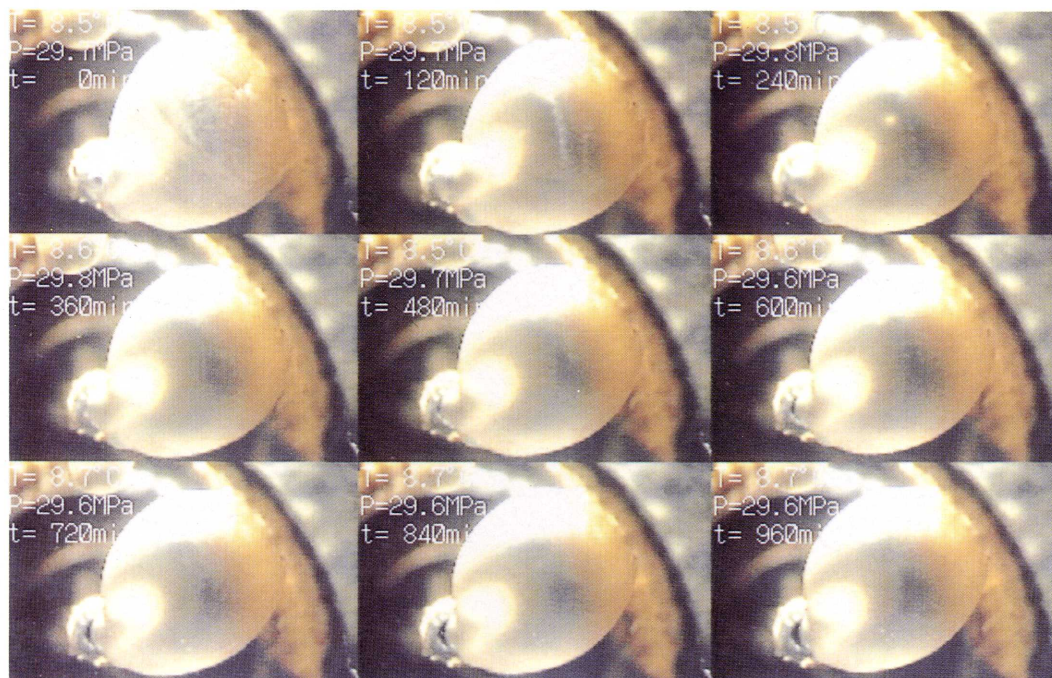


写真15 高濃度CO₂溶解水中におけるCO₂液泡の溶解過程(流水中: 30MPa、8.5°C、CO₂濃度約7%)

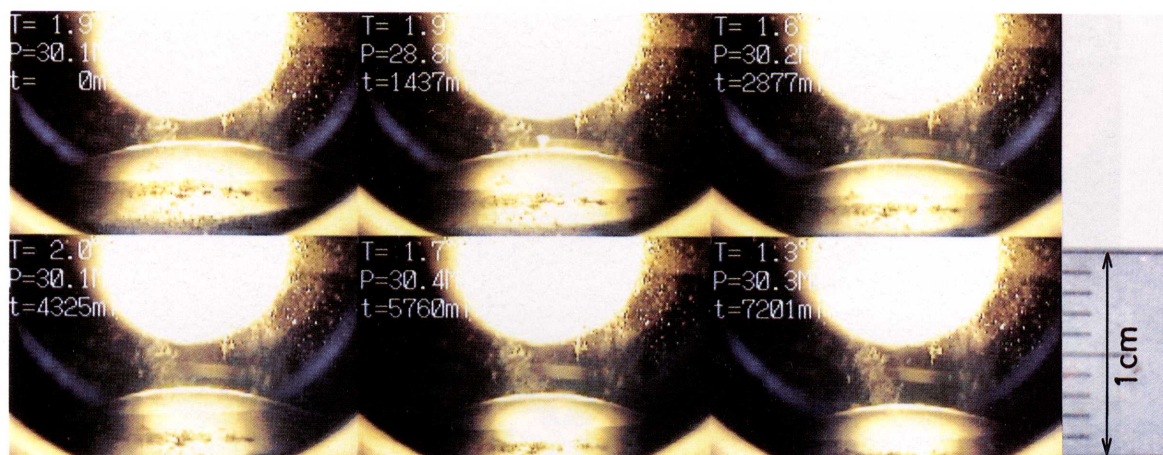


写真16 角型ビーカーからのCO₂溶解過程例(時間間隔: 1日、流速: 0.12cm/s)

謝 辞

深海条件下におけるCO₂クラスレートという未知の世界に乗り出したため、広範囲な分野の方々からの助言や援助がなければ、本研究の実施はおぼつかなかった。中でも、高圧回流水槽の製作に尽力頂いたコーアツの山田信夫氏、クラスレートの基本的性質について懇切な指導を頂いたコロラド鉱山大学の E.D.Sloan, Jr.教授、忍耐のいる実験を続けたアルバイト学生の五反田義文、永井敏勝の両君、CO₂海洋処理に関しての広範な情報提供を受けた電力中央研究所の大隅多加志氏、pH評価について助言を頂いたナンセン環境センターの Dr. P.M. Haugan、クラスレートの密度についての情報提供を受けた北海道工業技術研究所の内田努氏、さらに、本実験結果について貴重なコメントを頂いた東京工業大学の岡崎健教授、物質工学工業技術研究所の進藤勇治氏、三菱重工の尾崎雅彦、藤岡祐一の両氏及び石川島播磨重工業の杉谷恒雄氏には、ここに深く感謝の意を表したい。

文 献

- (1) 富坂泰 他、大気汚染の現状と温暖化、化学工学54-1 (1990)、pp.8-12.
- (2) 井関和夫、グローバルな炭素循環に果たす海洋の役割とCO₂の海洋処理技術、環境問題と対策技術の現状、機械学会九州支部特別講演会要旨集 (1994)、p.24-33.
- (3) 秋元肇、地球温暖化と温室効果気体、安全工学 28-5 (1989)、pp.270-278.
- (4) 竹内清秀、温室効果ガスとしてのCO₂の地球循環、公害と対策26-1 (1990)、pp.18-21.
- (5) Elliott, W.P. and Angell, J.K., On the Relation between Atmospheric CO₂ and Equatorial Sea-Surface Temperature, *Tellus* 39B (1987), pp.171-183.
- (6) Uchijima, Z and Seino, H, *Bulletin of National Institute of Agro-Environment Science*,4-67(1988).
- (7) 赤井誠、山下巖、温室効果とその対策、次世代技術における熱工学、機械学会報告書 (1989)、p.70-75.
- (8) 矢野重信、地球環境問題と鋳体技術、工業材料39-13 (1991)、pp.20-23.
- (9) 例えば、平成3年版環境白書.
- (10) 野村総合研究所、CO₂対策技術に関するアンケート単純集計結果 (1993-10).
- (11) Albanese, A.S. and Steinberg, M., *Environmental Control Technology for Atmospheric Carbon Dioxide*, *Energy* 5 (1980), pp.641-664.
- (12) Hansen, J.E. and Lebedeff, S., *Geophysics Research Letter*,15 (1988), p.323.
- (13) 例えば、電力中央研究所、CO₂を深海底に封じ込める、日刊工業新聞 (1990-10-2).
- (14) 例えば、新妻信明、CO₂除去技術研究に問題、朝日新聞論壇 (1990-11-7).
- (15) 例えば、国立天文台編 1992年版理科年表、p.623と p.676.
- (16) Perry, R. H., et al., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th Edition, McGraw-Hill (1984), p.3-101.
- (17) Wadsley, M.W., *Thermodynamics of Multi-Phase Equilibria in the CO₂-Seawater System*, 2nd Int. Workshop on Interaction between CO₂ and Ocean, Tsukuba (1993), p.88-110.
- (18) 例えば、日立製作所、CO₂で人工つらら、日本経済新聞 (1990-12-24).
- (19) Sloan, E.D., Jr., *Clathrate Hydrate of Natural Gases*, Marcel Dekker (1990).
- (20) 岩波理化学辞典、第3版、岩波書店(1971), p.975.
- (21) Kimuro, H. et al., *Basic Experimental Results of Liquid CO₂ Injection into the Deep Ocean*, IEEE/PES 1994 Winter Meeting, New York (1994), 119-8 EC.
- (22) 西山勝暢、太平洋と大西洋、海と安全87-9 (1987)、p.9-11.
- (23) Haugan, P.M. et al., *Sequestration of CO₂ in the Deep Ocean by Shallow Injection*, *Nature* 357-28 (1991), pp.318-320.
- (24) 森康夫、炭酸ガス問題とその短期的対策、セミナー「熱エネルギー消費と地球環境保護の方法論」、日本機械学会 (1990)、p.35-56.
- (25) 日本機械学会編、*流体の熱物性値集*(1983)、p.197.
- (26) Tsurusaki, K. et al., *Research Development Plan for CO₂ Sequestration Technology into Shallower Sea*, Int.Symposium on CO₂ Fixation and Efficient Utilization of Energy, Tokyo (1993), p.325-330.
- (27) 綾威雄、山根健次、二酸化炭素の深海固定化に関する研究、公害と対策 27-14(1991), pp.1391-1396.
- (28) Shindo, Y. et al., *Formation and Stability of CO₂ Hydrate*, 2nd Int. Workshop on Interaction between CO₂ and Ocean, Tsukuba (1993), p.111-125.
- (29) Aya, I., Yamane, K. and Yamada, N., *Stability of Clathrate-Hydrate of Carbon Dioxide in Highly Pressurized Water*, *ASME HTD-Vol.125*(1992), p.17-22.
- (30) Masutani, S.M. et al., *Laboratory Experiments of CO₂ Injection into the Ocean*, 2nd Int. Workshop on Interaction between CO₂ and Ocean, Tsukuba (1993), p.126-151.
- (31) 例えば、電力中央研究所、排ガス中のCO₂深海底へ封じ込め、朝日新聞 (1990-9-3).
- (32) Cole, K.H. and Stegen, G.R., *the Capacity of the Deep Oceans to Absorb Carbon Dioxide*, IEA

- Carbon Dioxide Disposal Symposium, Oxford, U.K. (1993).
- (33) Aya, I., Yamane, K. and Yamada, N., Feasibility Study on the Dumping of Carbon Dioxide in Deep Sea, 1st Int. Offshore and Polar Engineering Conf., Edinburgh, U.K. Vol.1 (1991), p.427-432.
- (34) 木室晴視 他、CO₂の海洋処理に関する研究、石川島播磨技報 33-5 (1993)、p.312-315.
- (35) 大垣一成、CO₂の日本海溝貯蔵の提案と基礎的研究、CO₂クラスレート研究会講演発表記録、北海道大学 (1993)、p.48-52.
- (36) 通産省、CO₂を深海に封じ込め、日刊工業新聞 (1990-10-30).
- (37) 大隅多加志、CO₂の地球化学的循環と海洋への注入技術、燃料協会誌 70-3 (1991)、p.233-244.
- (38) 電力中央研究所、我孫子研究所要覧 (1993).
- (39) Shindo, Y. et al., New Concept of Deep Sea CO₂ Sequestration, Int. Symposium on CO₂ Fixation and Efficient Utilization of Energy, Tokyo (1993), pp.307-314.
- (40) 松本良、奥田義久、青木豊、メタンハイドレート (21世紀の巨大天然ガス資源)、日経サイエンス (1994).
- (41) 綾威雄、CO₂深海貯留の可能性と技術的課題、太陽エネルギー 19-5 (1993)、p.19-25.
- (42) 金子郁雄、2千年かかる海洋の循環、海と安全 92-2 (1992)、p.10-12.
- (43) Kusakabe, M. et al., the Lake Nyos Disaster : chemical and isotropic evidence in waters and dissolved gases from three Cameroonian crater lakes, Nyos, Monoum and Wum, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 39 (1989), p.167-185.
- (44) Nakashiki, N. et al., Sequestering of CO₂ in a Deep-Ocean : Fall Velocity and Dissolution Rate of Solid CO₂ in the Ocean, CRIERI Report (1991).
- (45) 佐治明、ボイラ排ガスからのCO₂分離回収技術、太陽エネルギー 19-5 (1993)、p.26-30.
- (46) 越後亮三、炭素固定化制御燃焼によるCO₂排出低減の新しい試み、セミナー「熱エネルギー消費と地球環境保護の方法論」、日本機械学会 (1990)、p.65-74.
- (47) 井亀優 他、炭酸ガスのモノエタノールアミン水溶液による吸収の研究、第61回船舶技術研究所研究発表会論文集38 (1993)、p.164-167.
- (48) 川越陽一 他、固体酸化物燃料電池の性能に関する研究 (第1報)、第57回船舶技術研究所研究発表会論文集26 (1991)、p.122-126.
- (49) 浅井孝悦 他、二酸化炭素の深海への送り込みシステムについて (その2)、日本造船学会論文集 171 (1993)、p.135-145.
- (50) 平岡克英 他、運輸交通機関のCO₂循環エネルギーシステムの研究 (その1)、第61回船舶技術研究所研究発表会論文集37 (1993)、p.160-163.
- (51) 本庄孝子、佐野寛、固～液変換型CO₂タンカーの提案、エネルギー・資源13-2 (1992)、p.76-80.
- (52) 尾崎雅彦 他、洋上から深海への液体CO₂送り込み技術について、日本造船学会論文集 175 (1994)、p.171-180.
- (53) Yamamuro, O. and Suga, H., Thermodynamic Studies of Clathrate Hydrates, J. of Thermal Analysis 35 (1989), p.2025-2064.
- (54) Ozaki, M. et al., Preliminary Investigation on Carbon Dioxide Behavior after Sending into Deep Ocean, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review 30-1 (1993), p.1-7.
- (55) 綾威雄 他、二酸化炭素の深海投棄に関する研究 (その1. 基礎実験に基づく問題点の整理)、機械学会 [No.918-1] 九州支部第44回総会講演論文集 (1991)、p.78-81.
- (56) Wallis, G.B., One-dimensional Two-phase Flow, McGraw Hill (1969), p.249-250.
- (57) 小栗富士雄、機械設計図表便覧、共立出版 (1965)、p.3.
- (58) 綾威雄 他、二酸化炭素の深海投棄に関する研究 (その2. クラスレート膜を通しての二酸化炭素溶出速度)、機械学会 [No.920-60] 第2回環境工学総合シンポジウム講演論文集 (1992-7)、p.265-269.
- (59) 田中彰一 他、CO₂の深海投棄 : 水和物は噴霧状に、日刊工業新聞 (1993-3-3).
- (60) 山根健次、日本造船学会誌772号 (1993-10)、表紙とその解説.
- (61) 日本機械学会編集、1980 SI JSME 蒸気表 (1981).
- (62) 例えば、日本機械学会編集、機械工学便覧改訂第5版、(1970)、p.11-3.
- (63) 大隅多加志 他、二酸化炭素の深海処分技術 (その1) 構想の提示と環境影響評価法の検討、電力中央研究所報告U92062 (1993-5)、p.15-23.
- (64) 船舶技術研究所、CO₂深海貯留 : 水流中の基礎実験 : 船舶技術研が成功、日本経済新聞 (1994-1-17).
- (65) 綾威雄 他、CO₂溶解密度成層の安定性に関する実験的研究、第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集 G152 (1994-5)、p.403-405.
- (66) Aya, I. et al, Simulation Experiment of CO₂ Storage in the Basin of Deep Ocean, 2nd Int. Conf. on Carbon Dioxide Removal, Book of Abstracts, Kyoto (1994-10), p.45.
- (67) Wiebe, R. and Gaddy, V.L., the Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500

- Atmospheres, Journal of American Society of Chemists, Vol.62-815 (1940), p.815-817.
- (68) Weiss, R.F., Carbon Dioxide in Water and Seawater: Solubility of a Non-Ideal Gas, Marine Chemistry, 2 (1974), pp.203-215.
- (69) Lund, A., Comments to Some Preliminary Results from the Exxon Hydrate Flow Loop, Int. Conf. on Natural Gas Hydrates, Annals of New York Academy of Sciences, Vol.715 (1994), p.447-449.
- (70) Reed, R. L. et al, Some Preliminary Results from a Pilot-Size Hydrate Flow Loop, *ibid.* of (69), p.430-446.
- (71) 西川兼康、藤田恭伸、伝熱学、理工学社、p.392.
- (72) Boucher, D.F. and Alves, G.E., Dimensionless Numbers for Fluid Mechanics, Heat Transfer and Chemical Reaction, Chemical Engineering Progress, Vol.55, No.9 (1959), p.55-64.
- (73) Turner, J.S., Buoyancy Effects in Fluids, Cambridge University Press, p.97-99.
- (74) 石樽顕吉 他、原子カプラントの水化学管理と基盤技術、日本原子力学会、高温水化学研究専門委員会(1991)、p.186-189.
- (75) Nishikawa, N. et al., CO₂ Clathrate Formation and its Properties in the Simulated Deep Ocean, Energy Convers. Mgmt Vol.33, No.5-8 (1992), pp.651-657.
- (76) 例えば、岩波理化学辞典第3版(1971)、p.975.
- (77) 例えば、岩波理化学辞典第3版(1971)、p.216.
- (78) Friedman, G.M. and Sanders, J.E., Principles of Sedimentology, John Wiley & Sons, p.133-135.