

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

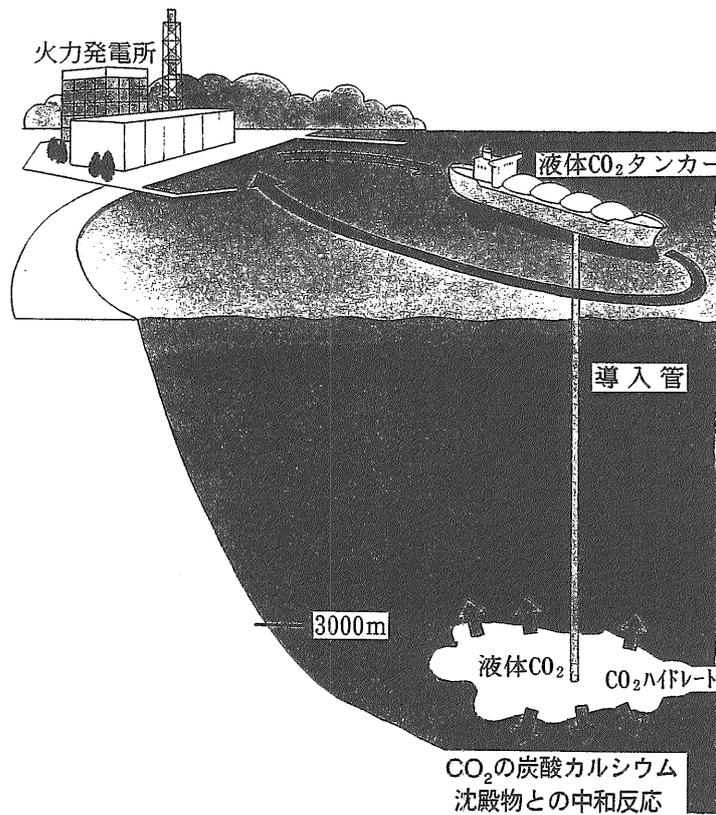


図9 沈殿物との中和反応を利用した深海貯留法の概念⁽³⁸⁾

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。

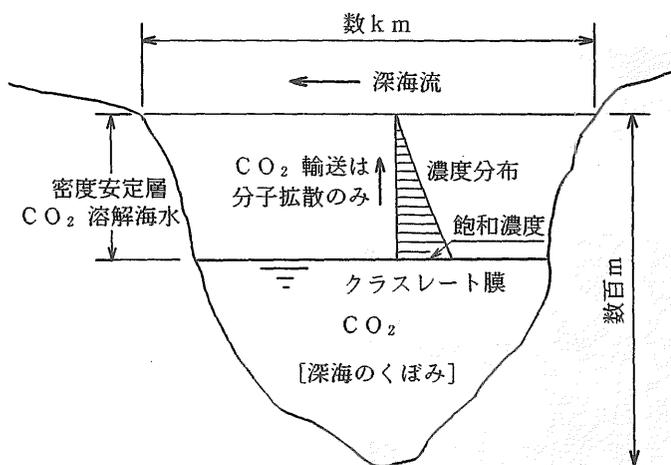


図10 安定密度成層を利用した新CO₂深海貯留法⁽⁴¹⁾

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)⁽⁴⁵⁾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。

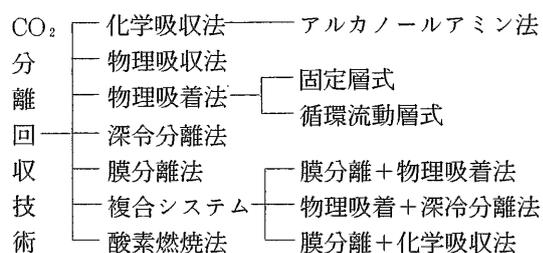


図11 排ガスからの代表的なCO₂分離回収技術体系⁽⁴⁶⁾

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⁽⁴⁶⁾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⁽⁵³⁾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種類のキャピティー⁽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、870pm、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

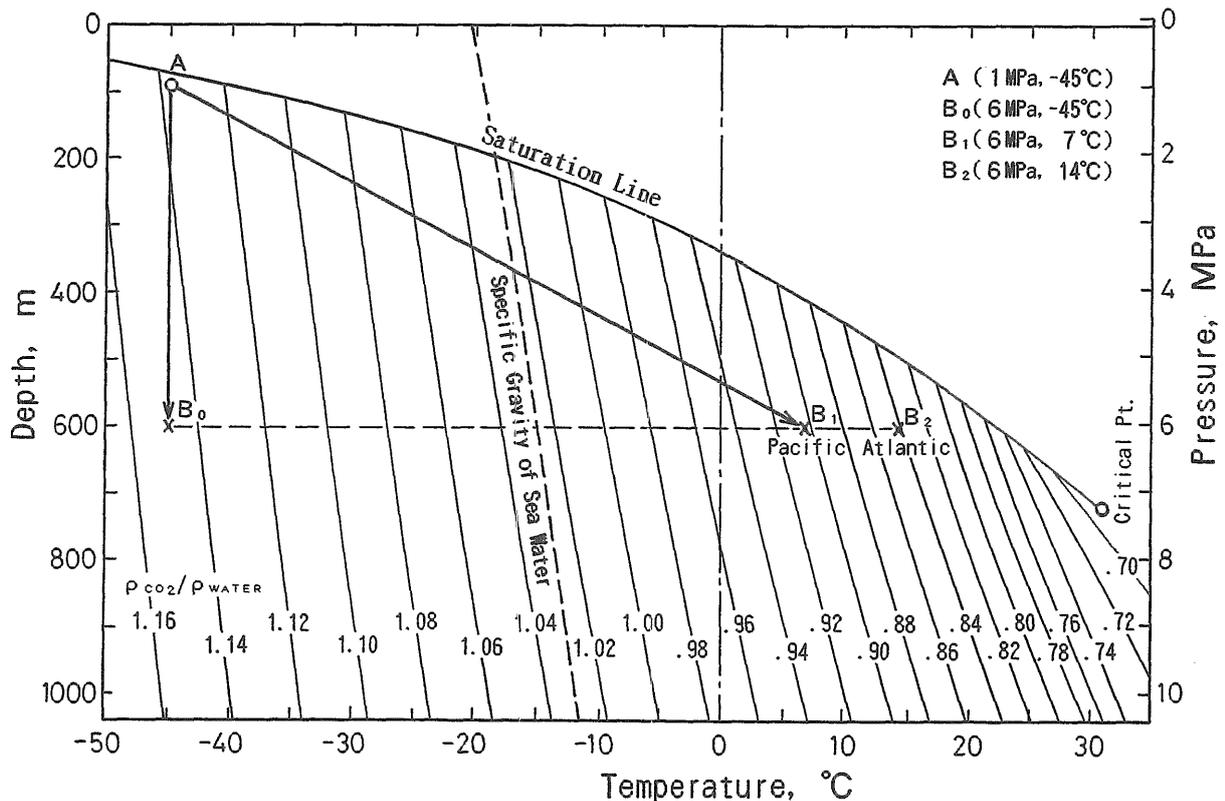


図12 海中におけるCO₂の比重(標準状態の水との密度比) (著者作成)

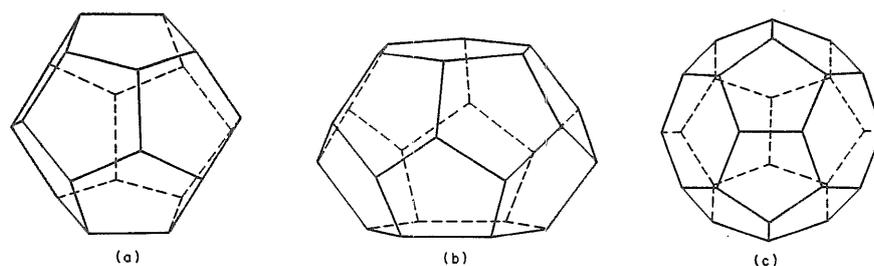
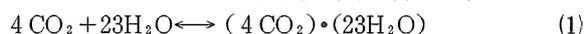


図13 クラスレートを構成する3種類の基本キャビティ⁽¹⁹⁾
 (a)正12面体、(b)14面体(正5角形12、正6角形2)
 (c)16面体(正5角形12、正6角形4)

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。

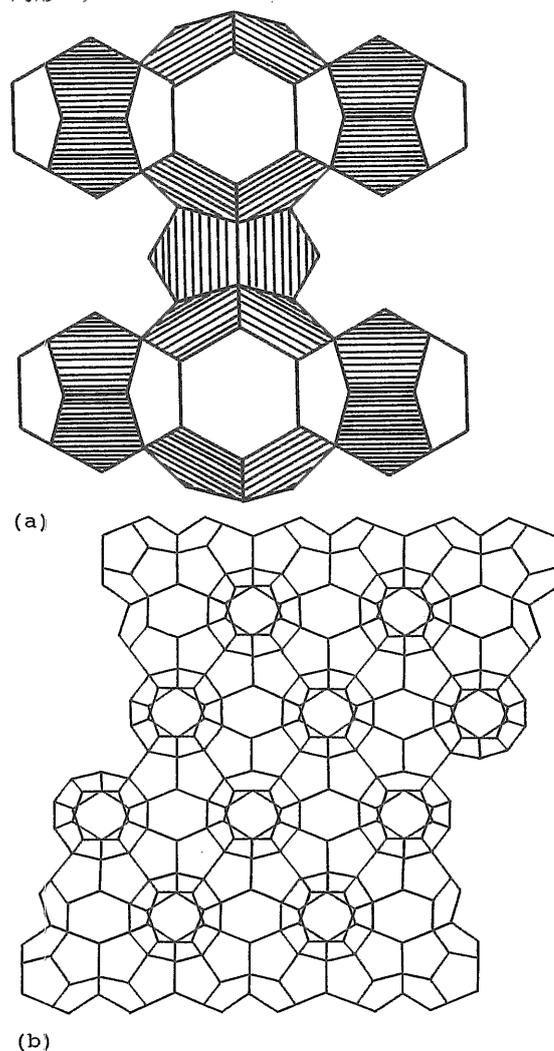


図14 クラスレートの結晶構造⁽¹⁹⁾
 (a)構造I(正12面体と14面体の構成比は、2:1)
 (b)構造II(正12面体と16面体の構成比は、2:1)

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。

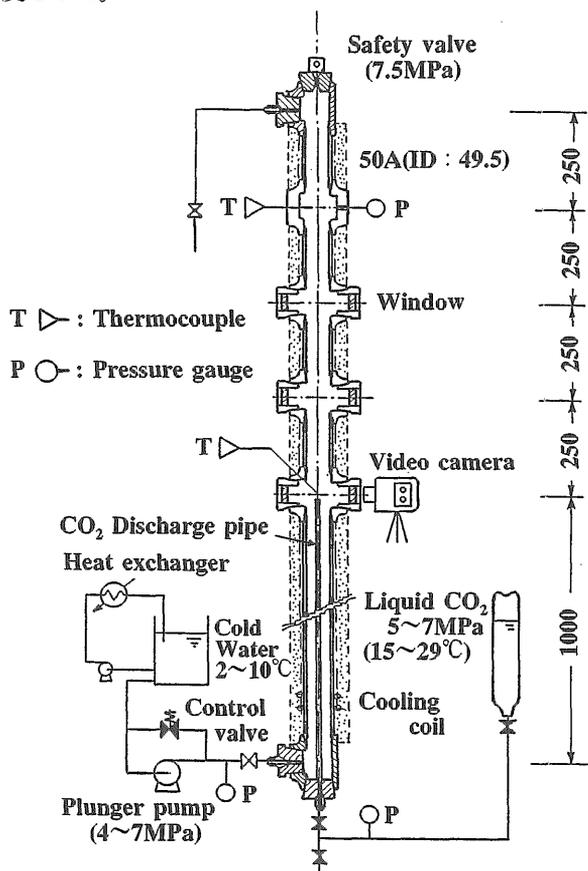


図15 CO₂亜深海注入模擬実験装置 [低圧実験装置]

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「低圧実験装置」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。

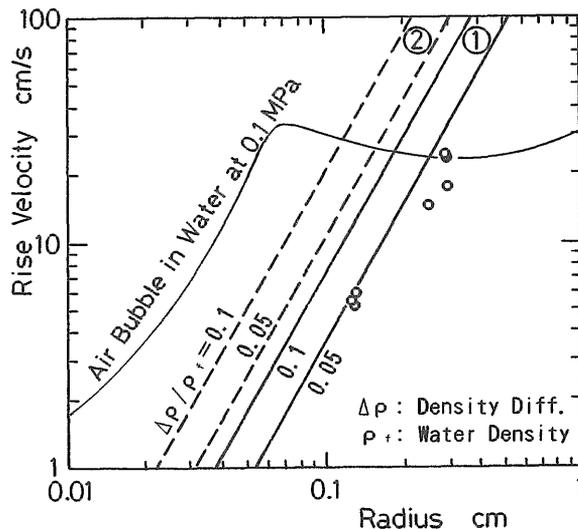


図16 単一CO₂液泡の上昇速度
(圧力:4.5~5.5MPa、温度:6°C)

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。

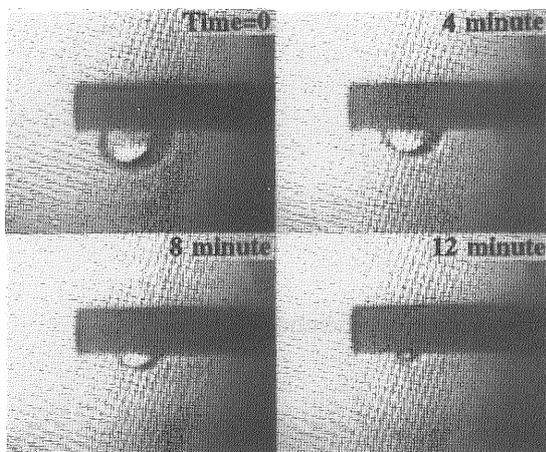


写真1 単一CO₂液泡の溶解プロセス
(流速: 20cm/s、円柱のRe数: 3800)

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。

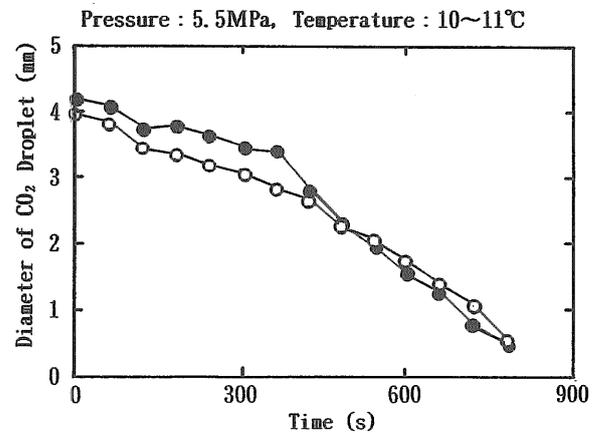


図17 CO₂液泡径の径時変化

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。

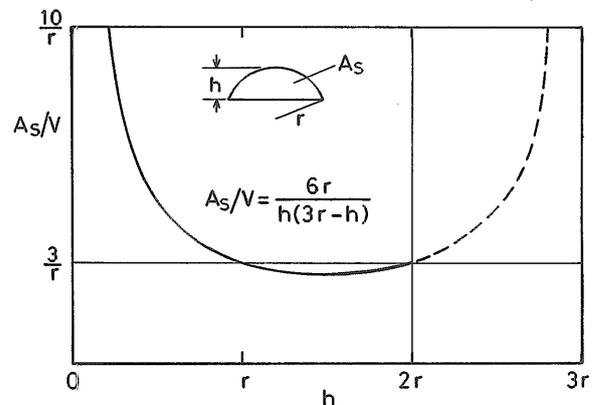


図18 欠球体積に対する側面積(底面を除いた面積)の割合

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500m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。

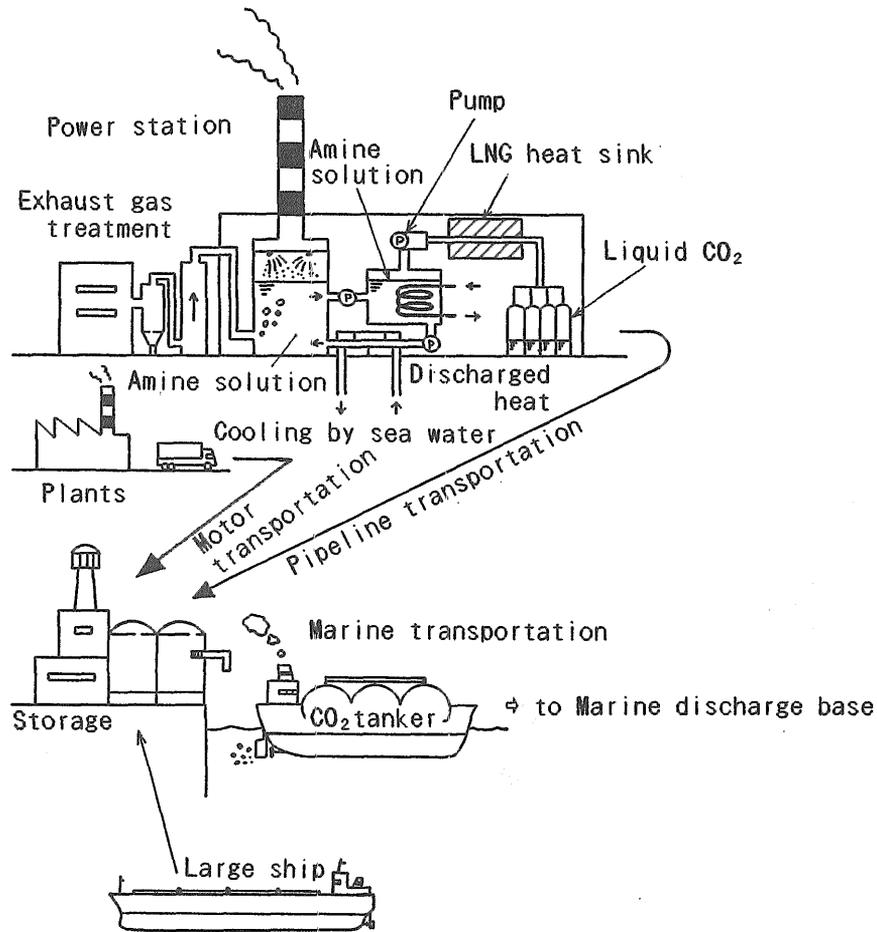


図19 CO₂海洋処理の流れ

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）。

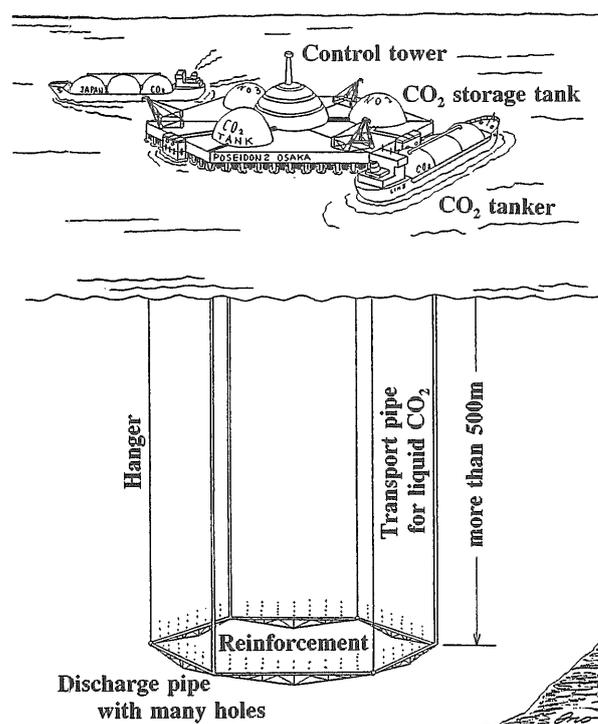


図20 液体CO₂海中投入洋上プラント例

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

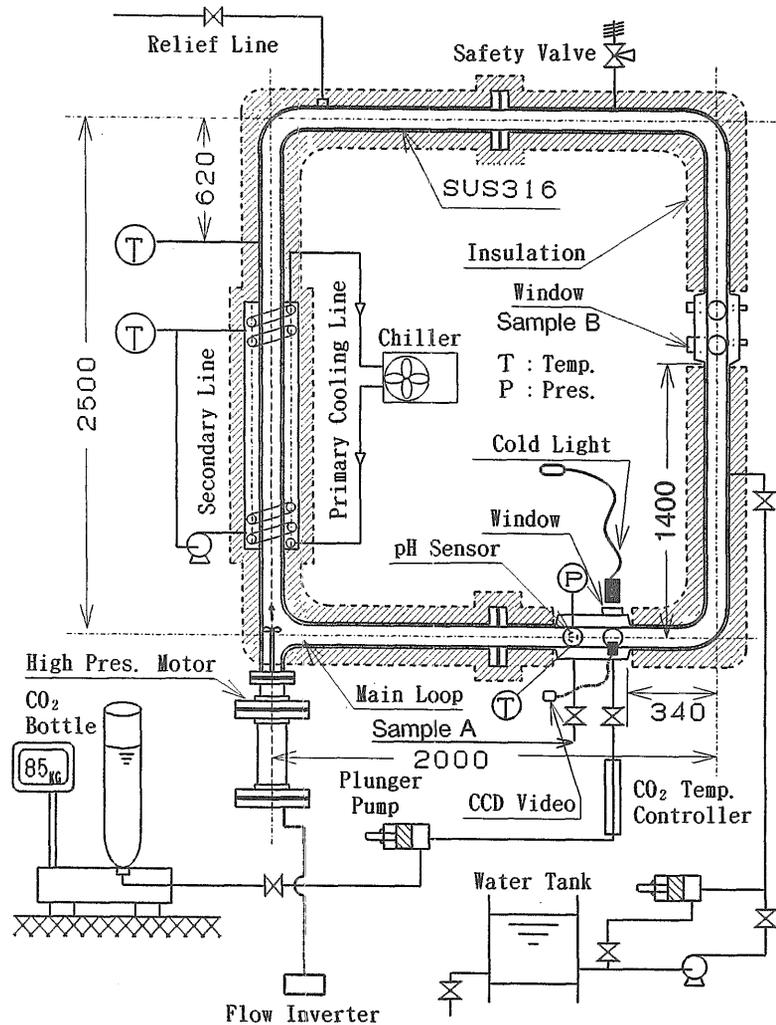


図21 CO₂深海貯留模擬実験装置〔高圧回流水槽〕

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