

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⁽⁶⁾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 $1.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ⁽⁶⁾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%⁽⁶⁾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

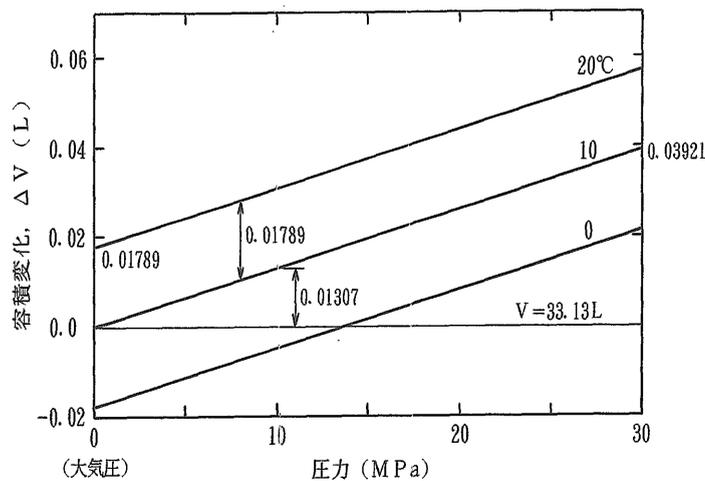


図32 高圧回流水槽容積の圧力と温度の依存性

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) $= 1.013522 \text{ kg}/\ell$

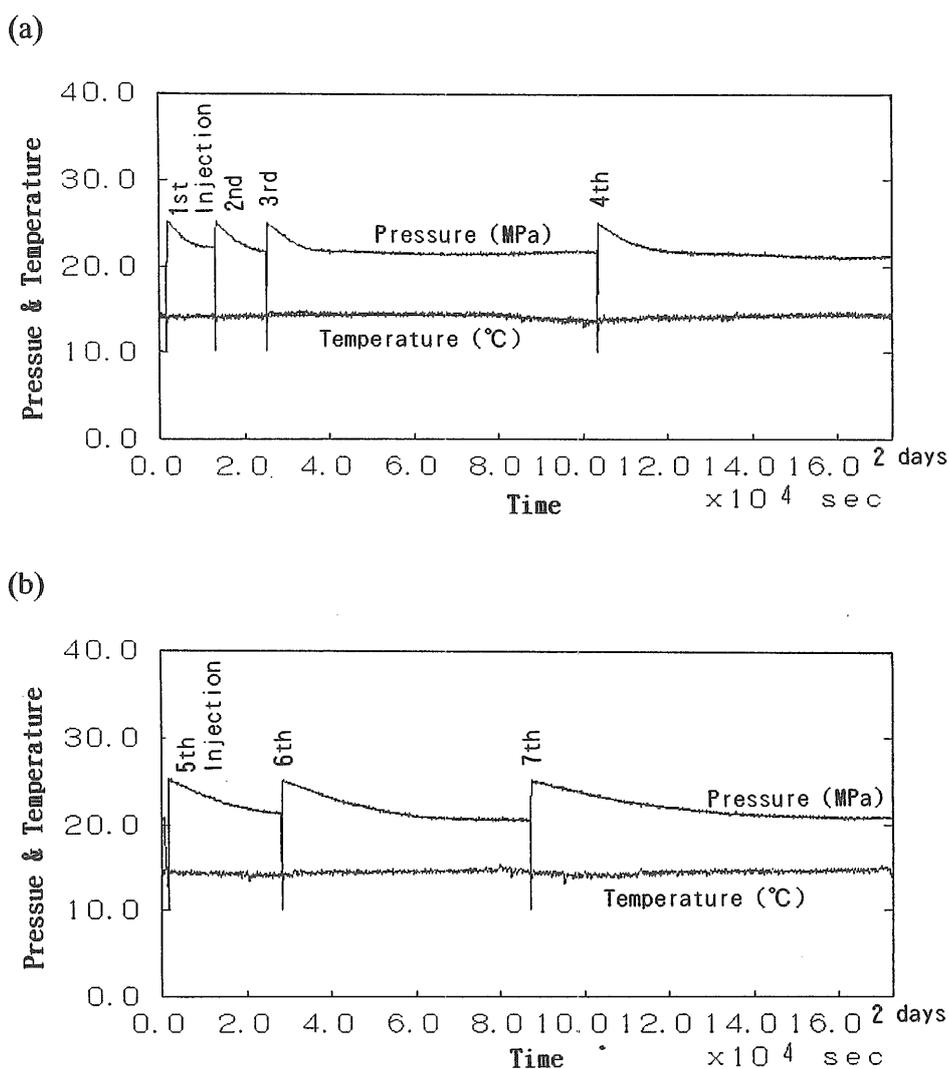


図33 高濃度CO₂溶解水生成過程における圧力・温度変化

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った。

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°C, 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°C、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°C、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°C、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°C、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Shindoら⁽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抑さえ、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)	$1.023314 - 1.009492$	$=0.013822\text{kg}/\ell$

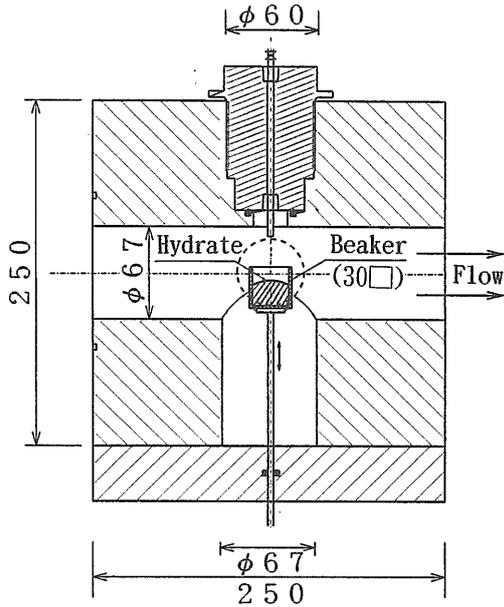


図34 CO₂深海貯留模擬実験用観察部

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) (67) (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。

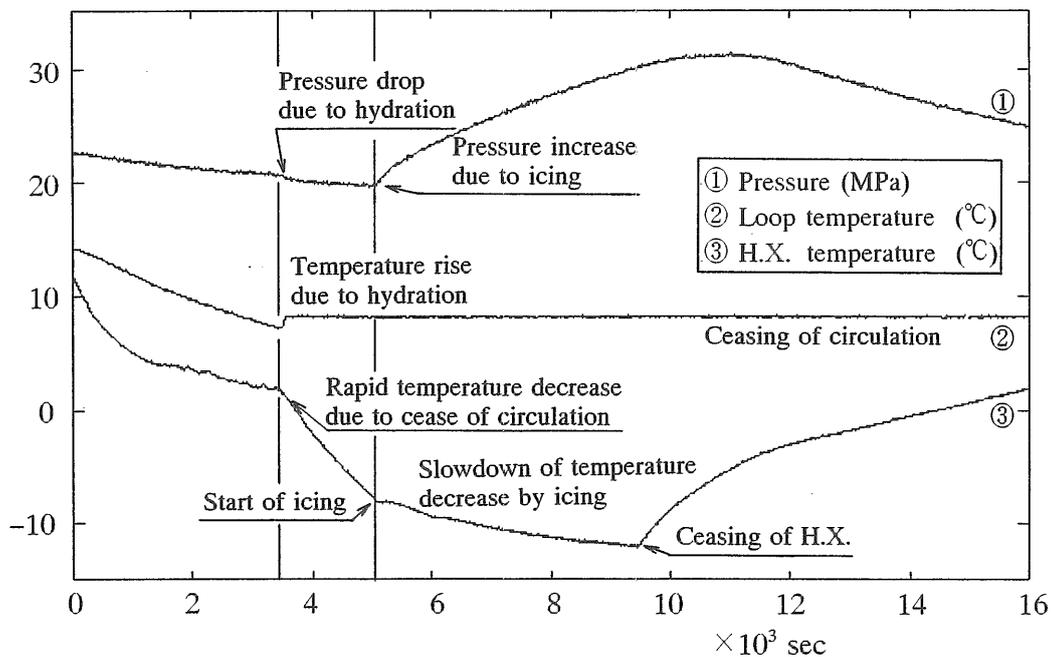


図35 高濃度CO₂溶解水の冷却過程

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。

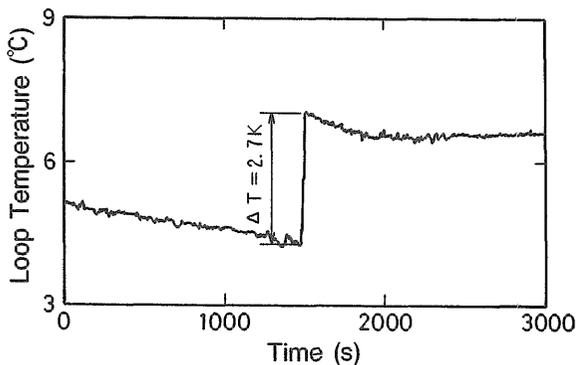


図36 クラスレート析出によるループ内温度の上昇例
(初期濃度7%)

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℃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℃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。

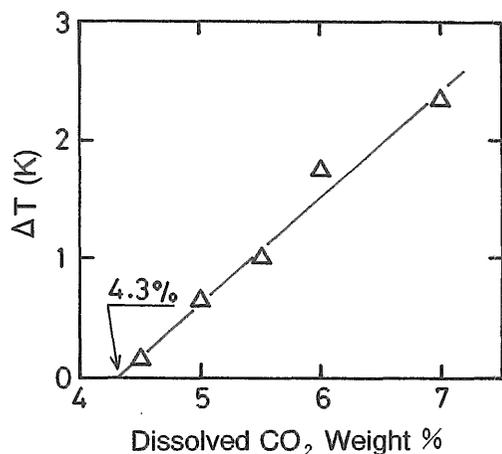


図37 初期CO₂濃度とクラスレート析出によるループ内温度上昇幅 ΔT の関係

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℃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。 $\Delta T=2.7$ ℃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℃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℃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℃まで下げることができれば、 ΔT は図36の2.7℃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℃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、34ℓと大きいので、内容積0.0176ℓ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。

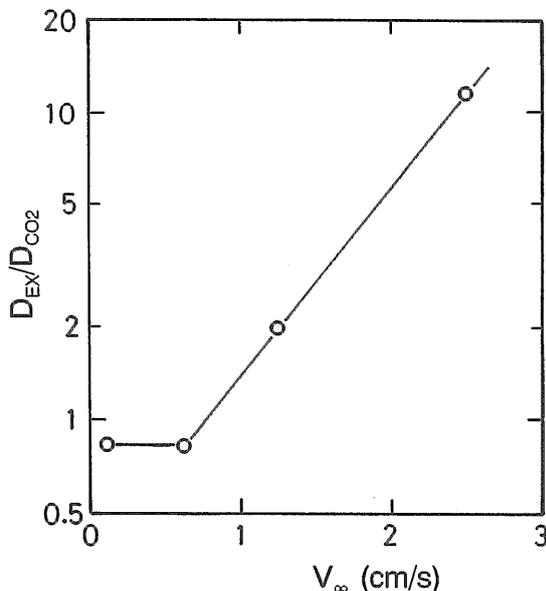


図38 密度成層内の見かけ拡散係数に及ぼす外部速度V_∞の影響

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1.81×10⁻⁹m²/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。

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

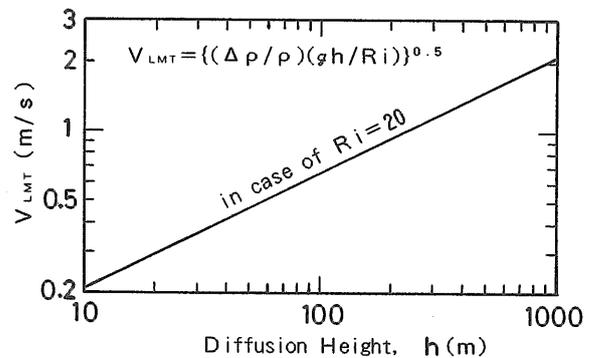


図39 実海域におけるCO₂溶解密度成層厚みhと限界流速V_{MAX}の関係

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

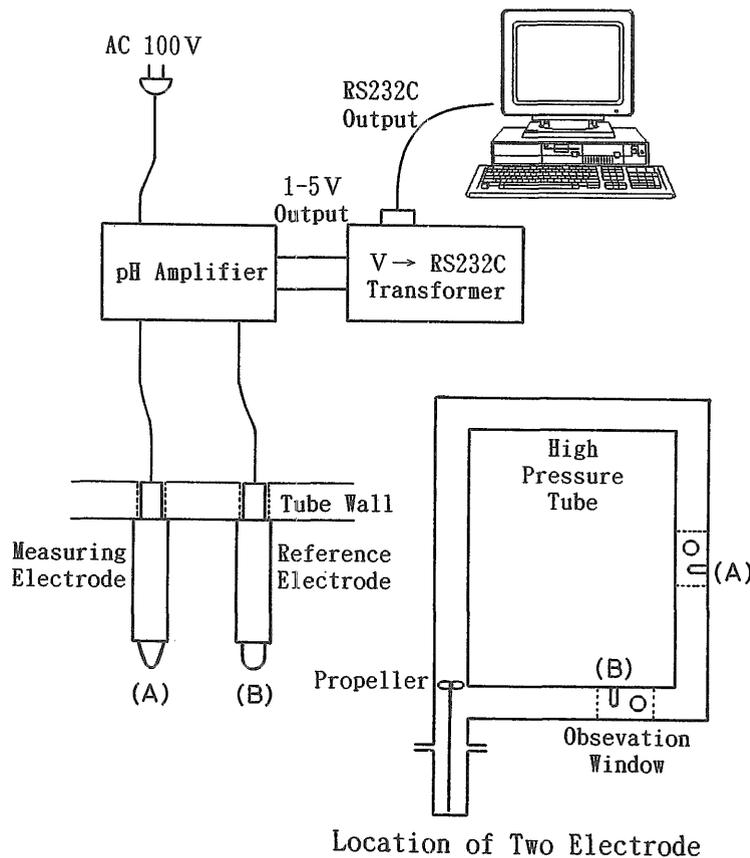


図40 pH計測の系統と計測用電極の取付位置

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の飽和水中の中性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

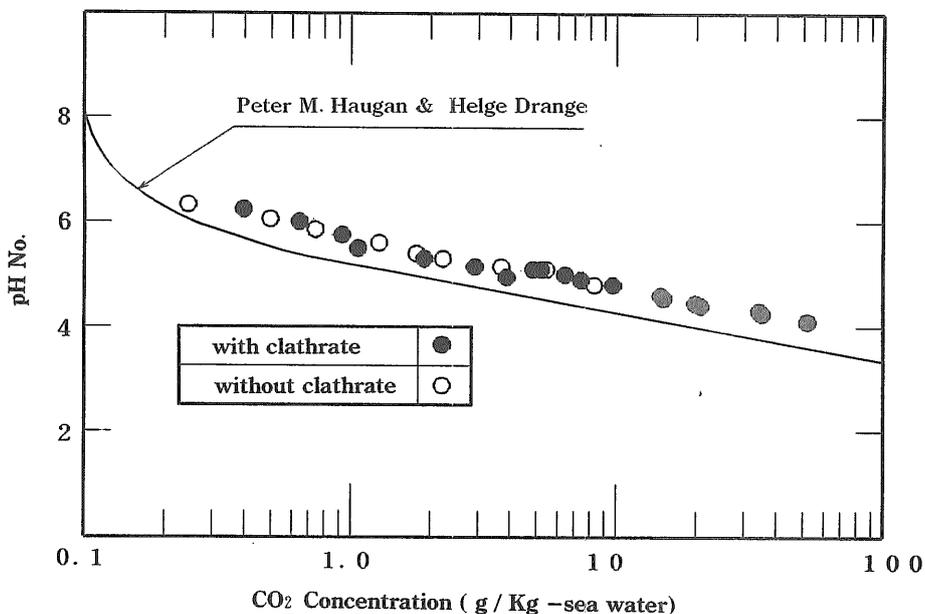


図41 高圧CO₂溶解海水のpH計測値と予測値⁽²³⁾との比較(30MPa、2~3°C)

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。

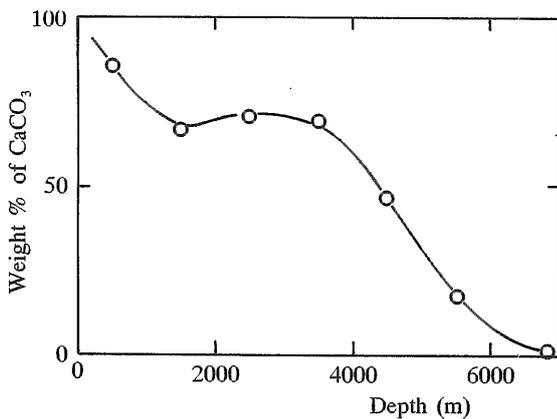


図42 海底沈殿物中の炭酸カルシウム割合の深度依存性 (文献(78) のデータを基に作成)

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

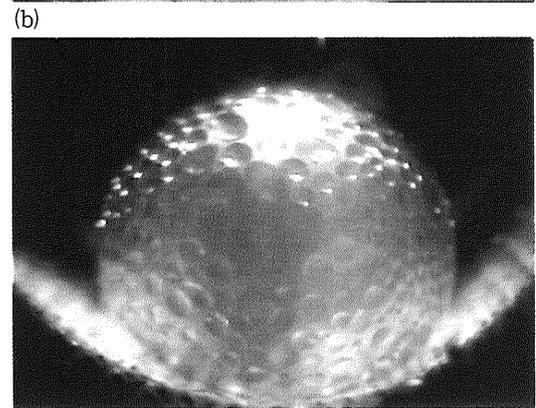
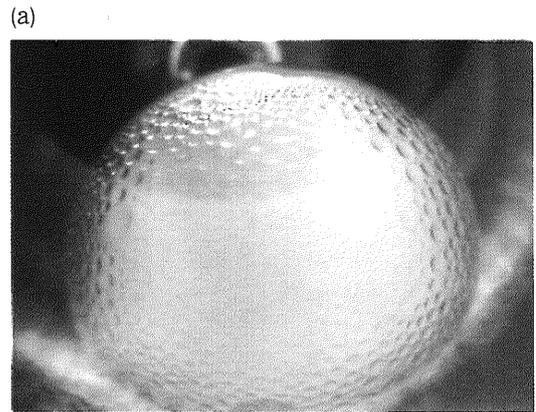


写真6 不純物の影響: その2、数%の油を溶解させたCO₂液泡の溶解過程

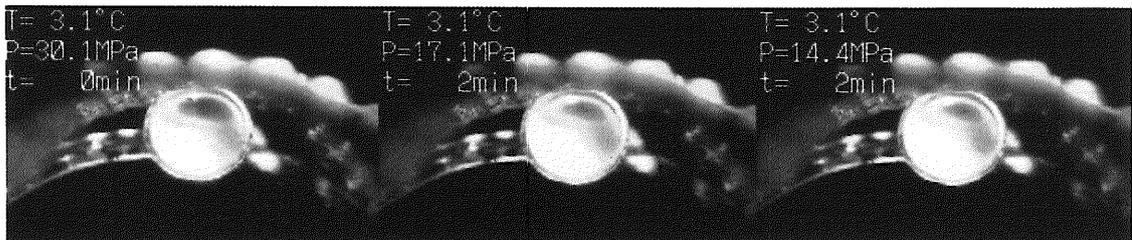


写真5 不純物の影響: その1、CO₂に溶けていた油の残骸、油の直径は約3mm(外回りの大きな円弧は、図22で示されるステンレス網で、直径20mm)

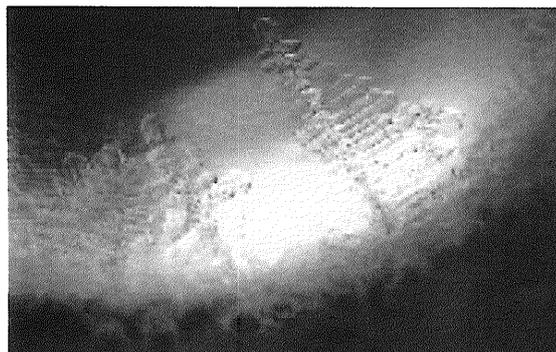


写真7 ステンレス網(図22参照)から成長した析出クラスレート

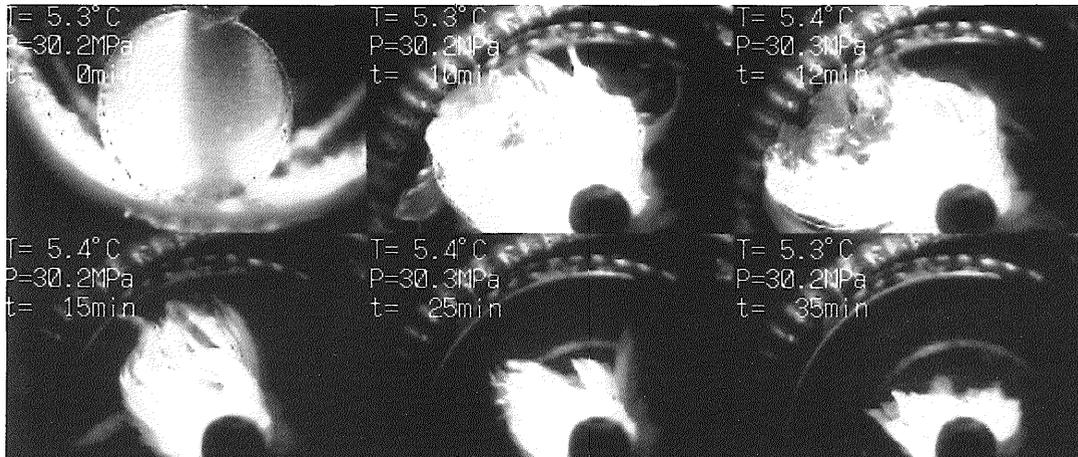


写真8 液泡からの溶解直後に析出したクラスレート(2コマ目以降に写っている黒い円はCO₂注入管(3.2mm))

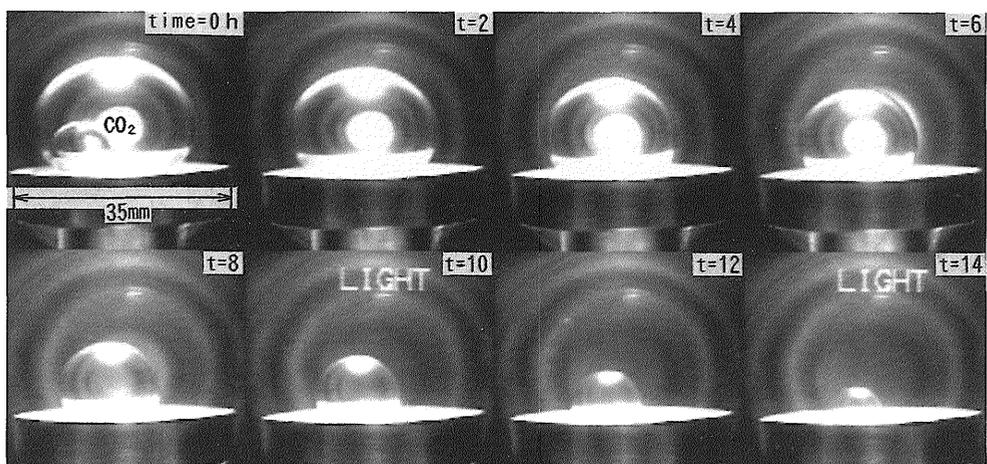


写真11 クラスレート膜で被われた単一CO₂液泡の溶解過程(静止水中: 30MPa、3℃)

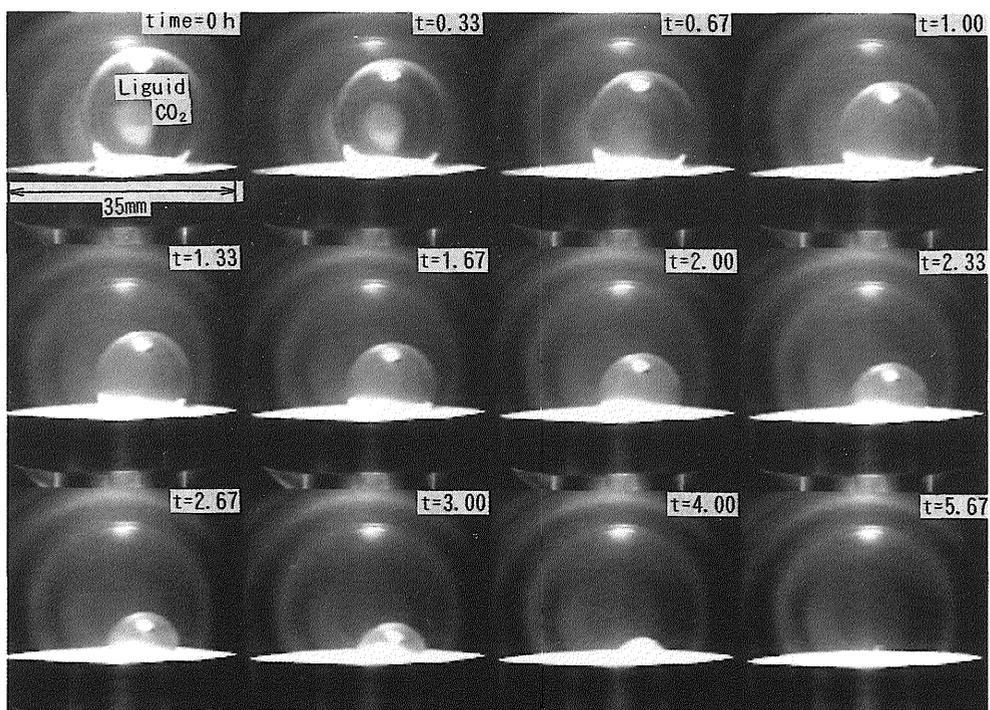


写真12 クラスレート膜で被われていない単一CO₂液泡の溶解過程(静止水中: 30MPa、15℃)

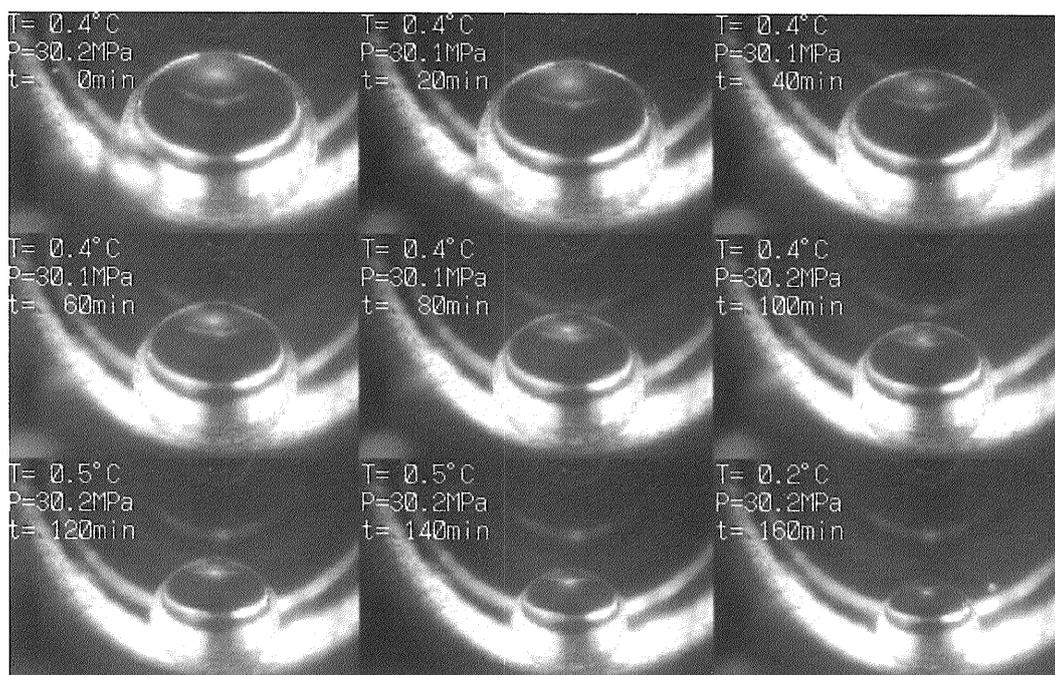


写真13 クラスレート膜で被われた単一CO₂液泡の溶解過程(流水中: 30MPa、0.4°C)

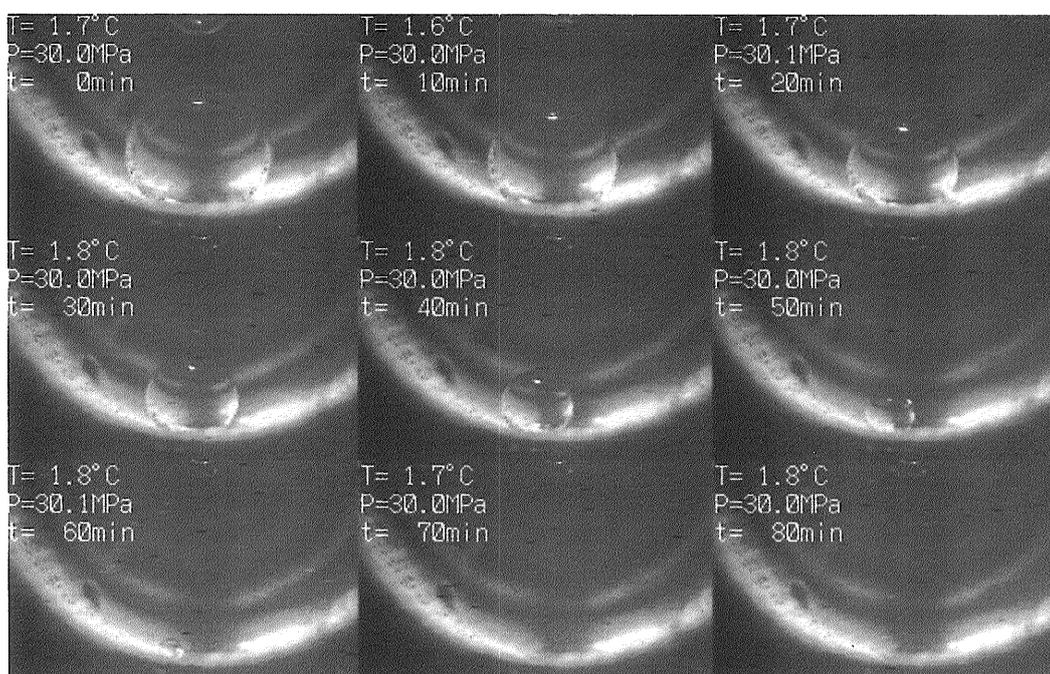


写真14 クラスレート膜で被っていない単一CO₂液泡の溶解過程(流水中: 30MPa、1.7°C)

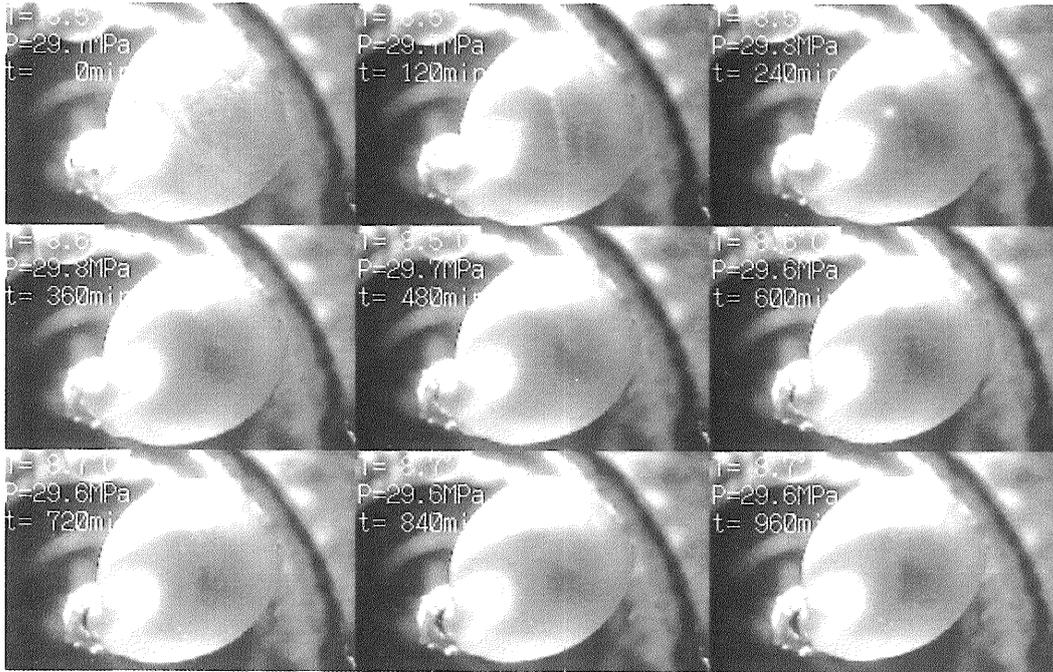


写真15 高濃度CO₂溶解水中におけるCO₂液泡の溶解過程(流水中：30MPa、8.5℃、CO₂濃度約7%)

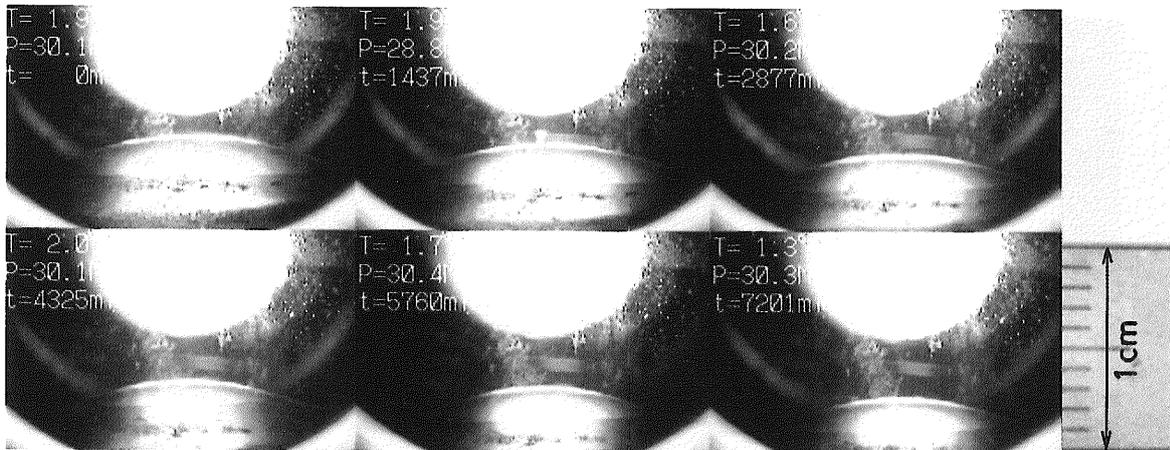


写真16 角型ビーカーからのCO₂溶解過程例(時間間隔：1日、流速：0.12cm/s)

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.