高圧タンクを利用した液体二酸化炭素の投入実験

海上安全研究領域　危険物輸送・防災研究グループ　＊中島　康晴、城田　英之
環境・エネルギー研究領域　波江　貞弘
海洋開発研究領域　深海技術研究グループ　久松　勝久、和田　保弘
大阪支所　ぎ装研究グループ　小島　隆志

１．はじめに

化石燃料から排出される二酸化炭素（CO_2）を排ガス中から分離・回収し、水深 3500m 程度の深海底に貯留する深海貯留は、地球温暖化を抑制する革新的技術の一つとして注目され、研究されている。CO_2 は水深 500m 相当の圧力で液化し、2700m では周囲の海水よりも高い密度を有するため、深海底では安定して貯留することができる。また、深海に貯留した CO_2 液滴の表面には、CO_2 と水との反応により CO_2 ハイドレートと呼ばれる膜状の物質が生成し、CO_2 の海中への溶解を抑制する。さらに、CO_2 層の上方には、CO_2 を豊富に含む海水の密度成層が生じ、海洋中への CO_2 の拡散が抑制される。こうした仕組みにより、貯留した CO_2 は非常に長い期間にわたって大気環境から隔離されると期待されている。[(1), (2)]

当所では、過去 12 年間にわたり、高圧下における CO_2 の溶解度、CO_2 ハイドレートの生成条件、液体 CO_2 投入法の基本概念等の深海貯留の基礎となる事項を研究してきた。[(3)]さらに、米国のモンテレー湾海洋研究所（MBARI）との共同研究により、1998 年から数回にわたり米国カリフォルニア州モンテレー湾において少量の CO_2 を用いた実海域実験を実施してきた。その結果、貯留した CO_2 の溶出による周辺海水の pH の低下、及びそれによる海洋環境への影響を評価する必要性が認識されてきた。[(3), (4)]

そこで、CO_2 深海貯留の環境影響評価を目的として、2002 年から当所、MBARI 及びベルゲン大学（ノルウェー）による国際共同研究（OACE）が開始された。OACE は実海域実験を中心とする研究プロジェクトであるが、実海域実験には予算や CO_2 の投入量などの制約が大きい。そこで、実海域の環境を模擬した大型高圧実験装置を用いて、実験条件を実海域よりも幅広く調整した陸上模擬実験を実施することとなった。本報では、陸上模擬実験の第一歩として実施した液体 CO_2 投入実験における CO_2 液滴の挙動、CO_2 ハイドレート膜の生成、及び周辺水の pH 変化等について報告する。

２．実験装置及び方法

2.1　実験装置

実験には、当所の海洋環境保全総合実験棟内に設置されている高圧タンクを使用した。このタンクは、内径 1.1m、深さ 3.0m の円筒型高圧容器であり、最大耐圧は 60MPa（高圧ガスを使用する場合は 40MPa）である。この装置は主として深海貯留の陸上模擬実験を行うために設計・製作され、液体 CO_2 投入装置、加圧装置、温度調節装置、回流発生装置等が付属している。また、タンク内部には熱電対、pH センサ、モニターカメラ等が設置され、圧力、温度、pH、内部映像等のデータを収集、記録することが可能である。高圧タンクの概要を図１に示す。

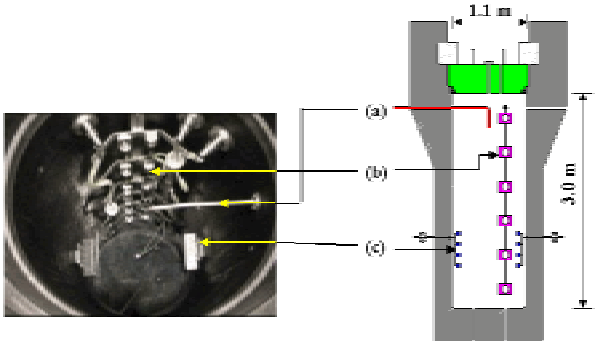

図１　高圧タンクの概要
(a)　CO_2 投入管，(b)　モニターカメラ，
(c)　回流発生装置のノズル

2.2　実験方法

高圧タンクに清水を充填し、温度・圧力を調整した後に、液体 CO_2 を投入し、CO_2 液滴の挙動及び CO_2 ハイドレート膜の生成状況を観察した。さらに、タンクの底に CO_2 を貯留し、数日間にわたって周囲の pH の変化を計測した。

３．結果及び考察

3.1　液滴の挙動及びハイドレート膜の生成

まず、CO_2 液滴の挙動について報告する。温度 8.0℃、圧力 29.0MPa において、高圧タンク中に投入された液体 CO_2 が液滴として沈降する様子を図２に示す。液体 CO_2 の圧縮率は水よりも大きいため、深海環境に近い特定の温度・圧力条件ではその密度は周囲の海水と同一となり、それよりも高温・低圧側では水よりも低く、低温・高圧側では高くなる。この実験の条件では、液体 CO_2 の密度は周囲の水（清水）よりもわずかに高いものの、その差はわずかであり、このため液滴は球形に近い形状を保持したまま非常にゆっくりと沈降した。

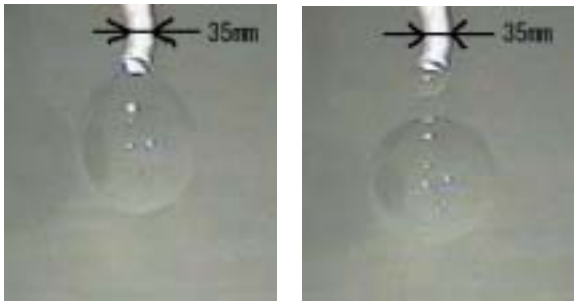

図２　CO_2 液滴の沈降の様子

CO_2 の小液滴（直径数 mm～数十 mm）の終端速度は、液滴を剛体球と仮定した場合の終端速度により近似的に解析されている。[(5), (6)]本実験で生じた液滴はこれらよりも大きい（直径 100mm 以上）が、同様に解析を行った。剛体球の終端速度（v_{rs}）は式（１）で与えられる。

$$v_{rs} = \sqrt{\frac{4d(\rho_{CO2} - \rho_w)g}{3C_D\rho_w}} \qquad (1)$$

ここで、d は液滴径、ρ_{CO2} は液体 CO_2 の密度、ρ_w は水の密度、g は重力加速度である。C_D は抵抗係数で、式（２）または（３）で与えられる。[(7)]

$$C_D = \frac{24\left(1 + 0.125R_e^{0.72}\right)}{R_e} \qquad R_e < 1000 \qquad (2)$$

$$C_D = \left(0.55 + \frac{48}{\sqrt{R_e}}\right)^2 \qquad R_e > 1000 \qquad (3)$$

レイノルズ数（R_e）は式（４）で与えられる。

$$R_e = \frac{v_{rs}d\rho_w}{\mu_w} \qquad (4)$$

ここで、μ_w は水の粘度である。

図３に液滴の終端速度の実測値及び計算値を示す。液体 CO_2 の投入に伴ってタンク内の圧力がわずかに上昇するため、液体 CO_2 は圧縮され、密度が少しずつ増大する。そこで、ρ_{CO2} を式（５）により無次元化し、パラメータ（r_ρ）として v_{rs} を計算した。ρ_{CO2} 以外の物性値は一定とした。

$$r_\rho = \frac{\rho_{CO2} - \rho_w}{\rho_w} \qquad (5)$$

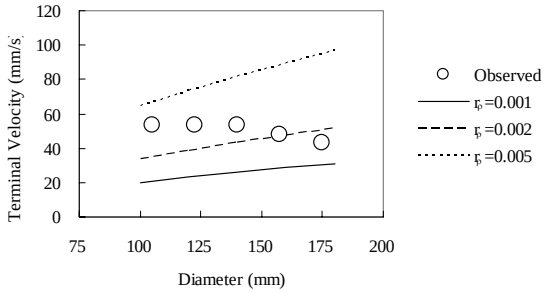

図３　CO_2 液滴の終端速度

終端速度の実測値と計算値は概ね一致している。実験では、液滴の直径は、初めに投入した液滴が最も大きく、その後は、密度の増大により液滴が投入管から分離するタイミングが早まるため、徐々に小さくなった。このため、液滴の直径が小さくなるにつれて r_ρ が増大し、終端速度も上昇した。

さらに、温度を変えて CO_2 を投入し、CO_2 ハイドレート膜の生成状況を検討した。実験は、温度 6.0～10.0℃、圧力 30.0MPa の条件下で行った。30.0MPa における CO_2 ハイドレートの熱力学的な生成温度は 12.5℃程度と推定され[(8)]、これ以下の温度では CO_2 ハイドレートは生成しうる。しかし、その生成速度は温度によって異なり、熱力学的生成温度では非常

に遅く、それよりも過冷却されるにつれて増大することが知られている。[3], [9], [10]本実験では、8.0℃及び10.0℃では液滴の沈降中に CO_2 ハイドレート膜が生成したが、6.0℃ではそれよりも生成が速く、投入管からの放出中に CO_2 ハイドレート膜が生成した。また、6.0℃では、投入管から CO_2 ハイドレートがつらら状に成長する様子も観察された。この様子を図４に示す。

図４　つらら状に成長した CO_2 ハイドレート

3.2　貯留による pH の変化

次に、約 2kg の CO_2 液滴を 2 日間にわたってタンク底に貯留し、pH の変化を検討した。水に溶解した CO_2 の解離及び pH は以下の式で表される。式の角括弧は分子またはイオンのモル濃度を示す。

CO_2 の溶解：$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$　（６）

第１段解離：$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$　（７）

第１段解離定数：$K_1 = \dfrac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$　（８）

第２段解離：$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}$　（９）

第２段解離定数：$K_2 = \dfrac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$　（１０）

pH：$pH = -\log[H^+]$　（１１）

ここで、第１段解離定数（K_1）及び第２段解離定数（K_2）は温度により変化し、7.0℃においてはそれぞれ 3.2×10^{-7} 及び 3.0×10^{-11} である。[11]

実験では、pH センサをタンクの底から約 270mm 上方の壁面付近に設置した。実験中の温度は 5.1～7.0℃、圧力は 31.4MPa であった。投入した CO_2 液滴のほとんどは、タンク底の中央部を中心とした半径約 600mm の範囲に着底し、その表面にはハイドレート膜が生成した。高圧タンクの底に貯留し CO_2 液滴の様子を図５に示す。

図５　高圧タンクの底に貯留した CO_2 液滴

貯留中の温度及び pH の変化を図６に示す。pH は初め急速に低下した後にしばらく一定となり、その後再びゆっくりと低下した。2 日間で pH は 8.4 から 7.0 へと変化した。式（６）～（１１）から、2kg の CO_2 がタンク容積相当の純水に均一に溶解すると、7.0℃において pH は 4.2 となると予想される。実際には、純水ではなく水道水を使用しており、実験時間内には CO_2 は完全には溶解せず、溶解が不均一であったため、計測点における pH はこれよりも高い値を示したと考えられる。なお、高圧下で人工海水に CO_2 を溶解させた実験によれば、本実験に相当する CO_2 濃度における pH は約 6.0 である。[3]

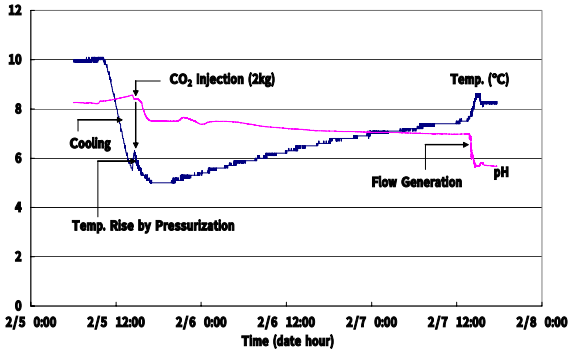

図６　貯留中の温度及び pH の変化

そこで、貯留実験終了後、回流発生装置により内部の水を撹拌したところ、pH は 5.6 へと低下した。このとき、タンク底に残留している CO_2 液滴が急速

に溶解することは見られなかったが、タンク底付近にシュリーレン現象が観察され、密度成層の存在が示唆された。以上の結果から、貯留 CO_2 の溶解速度は CO_2 液滴付近の流れの状態により大きく影響されると考えられる。

参考として、図７に実海域実験における pH 変化の例を示す。[10]この実験では、4 リットルビーカーに半量程度の CO_2 を注入し、泡状の CO_2 ハイドレートを生成させている。ビーカー周囲の海水の pH は約 7.5 であるが、ビーカー内の CO_2 ハイドレートの表面付近には pH の低い領域が生じている。図中における pH の急激な低下は、CO_2 ハイドレート近傍への pH センサの挿入によるものである。

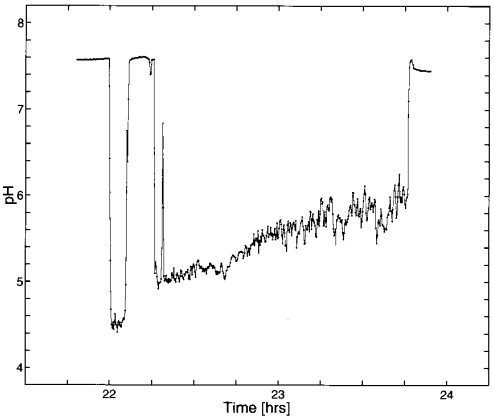

図７　実海域実験における pH 変化の例[10]

４．まとめと今後の課題

CO_2 深海貯留の環境影響評価を目的とする国際共同研究の一部として、実海域の環境を模擬できる大型高圧実験装置を用いた陸上模擬実験を実施する。その第一歩として液体 CO_2 の投入実験を行い、CO_2 液滴の挙動、CO_2 ハイドレート膜の生成、及び周辺水の pH 変化を検討した。

CO_2 液滴の挙動については、その終端速度は同一の密度を有する剛体球の終端速度により近似的に解析された。また、液滴表面には CO_2 ハイドレート膜が生成し、過冷却度の増大に伴ってより速くハイドレート膜が生成することが確認された。さらに、投入した液体 CO_2 をタンク底に 2 日間にわたって静置し、pH の低下を確認した。回流による水の撹拌により、pH がさらに低下することを確認した。貯留 CO_2 の溶解速度は、CO_2 液滴付近の流れの状態により大きく影響されると考えられる。

今後は、海水を用いて本格的な陸上模擬実験を行い、温度、流速などの物理的条件が CO_2 の溶解及び密度成層の生成に与える影響等を検討する予定である。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）国際共同研究助成を受けて実施された。また、本研究を行うにあたって、当所大阪支所の綾威雄博士ならびに山根健次博士にご指導、ご助言をいただいた。ここに感謝の意を表したい。

参考文献

(1) Marchetti, C., *Climate Change*, **1** (1977), pp.59-68.

(2) Aya, I., et al, *Energy*, in press.

(3) 綾　威雄，山根健次，船舶技術研究所報告，第 33 巻第 2 号（1996），pp.91-135.

(4) Sato, T. and Sato, K., *J. Mar. Sci. Technol.*, **6** (2002), pp.169-180.

(5) 綾　威雄，山根健次，山田信夫，日本機械学会九州支部講演論文集 No.918-1（1991），pp.78-81.

(6) Ozaki, M., *Proc. 2nd International Symposium on Ocean Sequestration of Carbon Dioxide* (1999), pp.1-7.

(7) Clift, R., Grace, J. R. and Weber, M. E., *Bubbles, Drops and Particles*, (1978), Academic Press.

(8) Takenouchi, S. and Kennedy, G. C., *J. Geology*, **73** (1965), pp.383.

(9) Sloan, E. D., Jr., *Clathrate Hydrates of Natural Gases (2nd ed.)*, (1998), Marcel Dekker.

(10) Brewer, P. G., et al, *Marine Chemistry*, **72** (2000), pp.83-93.

(11) 北野 康, “ 炭酸塩堆積物の地球化学 ”,（1990），東海大学出版会.