

CO₂海洋隔離の可能性評価に関する基礎研究

Feasibility Study on CO₂ Sequestration in Deep Sea

技術本部 尾崎雅彦^{*1} 藤岡祐一^{*2}
竹内和久^{*3} 園田圭介^{*4}

Science Applications
International Corporation Gilbert R. Stegen^{*5}

大気中のCO₂濃度上昇を抑制するために、燃焼排ガスから回収したCO₂を深海へ送り込み、大気から隔離する方策について、可能性を評価する研究を行っている。まずCO₂の深海への送り込みシステムの中で、長い管による液体CO₂の送り込み技術を主要な開発課題ととらえ、定常時の管内CO₂の温度・圧力・密度の鉛直分布の推定について述べる。次に深海へ送り込まれた後のCO₂の挙動に関し、(1)噴流混合モデルを用いたCO₂沈降挙動のシミュレーション計算、(2)高圧実験装置を用いたCO₂溶解挙動に関する実験、(3)海洋炭素循環モデルを用いたCO₂拡散挙動のシミュレーション計算、(4)CO₂濃度上昇によるpH変化の推算、について検討例を示す。

In order to suppress the increase in atmospheric CO₂, a feasibility study has been performed on CO₂ sequestration in the deep sea. In this paper, technical aspects on sending CO₂ using a long pipe are shown first. Vertical changes along the pipe of the temperature, pressure and density of the CO₂ are described. Second, fundamental investigations of the behavior of the CO₂ after sending to the deep sea are shown including (1) a simulation of the descent of the CO₂ from pipe outlet, (2) experimental dissolving CO₂ in high-pressure seawater, (3) a simulation of CO₂ dispersion on the global ocean carbon cycle, and (4) an estimation of pH variations accompanying the rise of the concentration of the CO₂ in seawater.

1. はじめに

地球規模の気候変動を引き起こす可能性がある指摘される温室効果ガス、とりわけ二酸化炭素(CO₂)の大気中濃度の上昇に、関心が集まっている。人為的なCO₂排出による大気中CO₂濃度上昇と気候変動との定量的な因果関係については、現在科学的な解明が進められている段階にある。しかし予防の見地からCO₂排出量抑制の必要性が論じられており、先進各国は今後2000年までにCO₂あるいは温室効果ガス排出の総量規制を実施する方向にある。

エネルギー供給を維持しながらCO₂排出量を抑制する方策としては、まず第一に省エネルギーや高効率発電技術の開発の加速が求められる。太陽光や風力、水素などCO₂を出さないエネルギーの実用化も期待される。半面、排出されるCO₂に対する対応策についても検討がなされている。

火力発電所など大量のCO₂を集中して発生する施設でCO₂を回収し、長期にわたって安定的に大気から隔離する方策、いわゆるCO₂の回収・隔離策には次のような特徴がある。現在のエネルギー供給体系を大きく改変する必要がない点、排出されるCO₂の大半を大気に排出せず、発生源で処理できる可能性を有する点、技術的実現性の展望が得られやすい点、及びCO₂削減が必要と決断された場合に速やかに対応が可能である点などである。

燃焼排ガスからCO₂を分離・回収する技術については化学吸収法、物理吸着法などの開発が進められている⁽¹⁾。それらに並行して回収したCO₂を再び大気に戻さないための、大量のCO₂を地中または海洋に隔離する技術の開発が国内外で検討されている。

2. CO₂海洋隔離

大気中へ排出されているCO₂の多くは、時間の経過とともにいずれ海中などに移行する。海洋では海面で大気から吸収された

CO₂が海水混合によって次第に下方へ送られていくが、表層と中・深層水との間の海水交換が非常に遅いために、CO₂の移動量(フラックス)はさほど大きくないと推測されている。また植物プランクトンの光合成と食物連鎖によって生成する有機炭素の沈降により、大気から深層水へ比較的大きな炭素輸送が行われることが指摘されているが、現在の海洋における生物活動量では排出された全量のCO₂を海洋に固定することはできない。したがって、産業革命以降人為的なCO₂排出が急増したことにより、CO₂の海洋への移行に遅滞が生じるようになり、その結果大気中のCO₂濃度が上昇していると推定されている。

CO₂海洋隔離は、燃焼排ガス中のCO₂を発生源で回収して直接海洋へ送り込むことにより、大気中のCO₂の滞留量を減らすものである。量の観点から海洋は全体として極めて多くの吸収能力を持つと認識されており問題はないと考えられているが、CO₂が海洋に滞留する時間及び海洋環境への影響が十分に考慮され、さらに国際的に認知される必要がある。

CO₂を大量に海洋に持ち込んだ場合の影響を最小限に抑えるための選択肢としては、①できるだけ速やかな希釈を図る、②影響範囲を極力限定する、の二つの方向が考えられており、(1)CO₂を大洋の中・深層水へ積極的に拡散させる、(2)CO₂を局所的な深海底に貯留する、等の方法が有望視されている。いずれの方法が望ましいかは今後、科学的・技術的な検討と、社会的な議論が進められる中で明らかになっていくものと思われる。

3. CO₂送り込み技術

図1にCO₂の深海への送り込みシステムの全体概念の例⁽²⁾を示す。回収されたCO₂を積出す前に陸上で一時貯蔵するところを始点とし、液体CO₂を海上輸送し、洋上基地から垂下された長い管により深海へ送り込むところを終点としている。

CO₂を送り込むべき海域や深度は、CO₂の滞留時間や海洋環

*1 長崎研究所船舶・海洋研究推進室 工博 *4 長崎研究所流体・伝熱研究室 工博

*2 長崎研究所化学研究室 主務

*3 長崎研究所化学研究室

*5 Corporate Vice President,

Marine Sciences Operation, Ph. D.

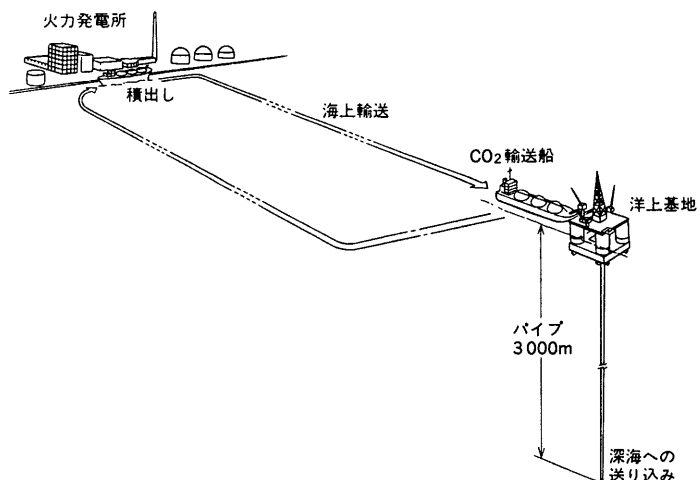


図1 CO₂の深海への送り込みシステムの概念 液体CO₂を海上輸送し洋上基地から垂下された長い管によって3000 m以深の深海へ送り込むシステムの例。
Conceptual general view of CO₂ sequestration system

環境影響を予測するための研究が進むに従い具体化すると考えられているが、ここでは深度3000 m以上を一つの目安としている。その理由は、約3000 m以深の深海における温度・圧力条件においては、圧縮性の違いによって液体CO₂の密度が周辺の海水密度よりも大きくなるため、高圧試験装置を用いた実験等で確認されている⁽²⁾⁽⁴⁾。3000 m程度の深度まで液体CO₂を送り込めば、CO₂はさらに海底に向かって沈降し、長期にわたって大気から隔離できる可能性がある⁽⁵⁾。

本システムの中で主要な開発課題の一つが、長い管による液体CO₂の深海への送り込み技術である。表1にCO₂の取扱いに関する技術課題を示す。このほかに、管の挙動や強度、揚降技術、保持方法など、管自体に関する課題がある。

図2は、CO₂送り込み定常時の管内CO₂の温度、圧力、密度の鉛直分布を概念的に示すものである。管入口のCO₂の温度・圧力は必ずしも確定していないが、液相を保つための必要条件として例えば-55℃、0.6 MPaが候補となっている⁽³⁾。一方深度3000 mにおける温度・圧力は約2℃、30 MPaである。CO₂は長い管内を通る間に周囲の海水からの入熱により昇温するが、管出口で氷結による閉そくが生じない程度まで温度が上がるよう、送り込み要件を選定する必要がある。その際の温度変化の推定には、管外表面の着霜・着氷による断熱影響を適切に考慮に入れる必要がある⁽⁶⁾。また圧力は、CO₂の自重によって洋上で圧力から概ね直線的に増加するので出口圧力が周辺水压より過大にならないよう管途中で圧力調整を行い抑える必要があると考えられる。密度は温度・圧力に依存して変化する。上部においては温度上昇の影響で減少し、下部においては圧力上昇によって増加する傾向となる。

4. 送り込み後のCO₂挙動

長い管によって深海の海水中へ放流された液体CO₂は、その後、次のような一連の挙動を示すと予想されている。

- (1) 管口から流出した液体CO₂の沈降・周辺への溶解
- (2) 海底に到達したCO₂の貯留・周辺への溶解
- (3) CO₂溶解海水の海洋中への拡散
- (4) 海水中CO₂濃度上昇によるpH変化

空間的にも時間的にもスケールの大きな海洋の場における、膨大な量のCO₂の挙動を予測・評価するには、送り込み方法を想定

表1 深海へのCO₂送り込み技術の開発課題

Technical subjects to be solved in CO₂ injection into deep sea

検討対象	課題
送り込み定常状態	・管内CO ₂ の温度、圧力、密度の把握 ・管外面の着霜、着氷の影響考慮 ・管内CO ₂ の温度、圧力制御 ・CO ₂ タンクへの置換ガスの供給
送り込み休止状態	・管内CO ₂ 温度、圧力の変動の把握 ・CO ₂ と海水の接触面における水和物の生成の防止
送り込み開始時及び停止時	・CO ₂ の気化あるいは固化の防止 ・CO ₂ と海水の接触面における水和物の生成の防止 ・低温のCO ₂ との接触による海水の氷結の防止 ・機器の急激な温度変化の対象
異常状態への対処	・管内の氷結 ・管内における水和物生成 ・管内におけるドライアイス生成 ・管内への海水の浸入（ロールオーバー）

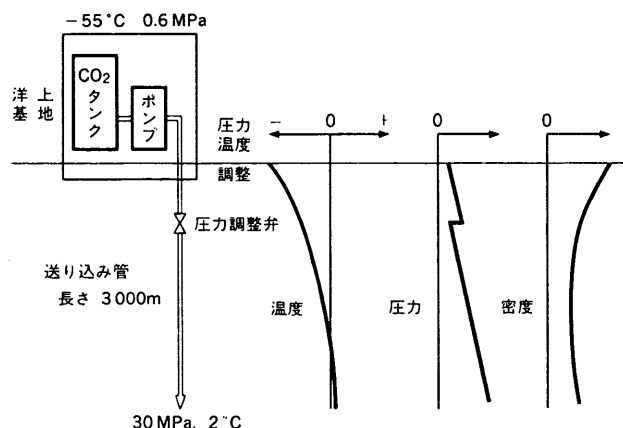


図2 CO₂送り込み定常時の管内CO₂の温度・圧力・密度
洋上で低温・加圧状態の液体CO₂を長い管によって深海の温度・圧力状態へ滞りなく送り込む技術は重要な開発課題である。
Schematic view of vertical change of CO₂ condition in pipe

したシミュレーション計算が必要である。送り込み直後の短期的な現象から海洋中への拡散といった長期的な現象までを適切にモデル化するとともに、実海域の物理・化学的な条件や高圧下のCO₂-海水系の物性データを整備することが不可欠である。また、シミュレーション計算の妥当性の検証のためには、高圧実験装置を用いた観察や模擬流体を用いた水槽実験が有効であるが、将来的には総合的な海洋実験が必要であると思われる。

4.1 CO₂の沈降挙動

3000 m以深で管口から海水中へ流出した液体CO₂は、沈降しながら徐々に溶解する。また、CO₂が溶解した海水も周辺海水より密度が高いため沈降挙動を示すと考えられる。

CO₂及びCO₂溶解海水の沈降時の挙動をシミュレーション計算する手法の一つに、Schatzmannの噴流モデルに化学反応の影響を考慮に入れた、噴流混合モデル (Jet Mixing Model) を用いるものがある⁽⁷⁾。この方法では、噴流の断面の流速分布を軌跡の中心線に対して軸対称のガウス分布と仮定し、連行による周囲海水の取り込みを考慮した質量保存、運動量保存、熱量保存、塩分保存を定式化して、流出開始から時間を追って解析していく。化学反応の影響としては、CO₂の溶解による密度変化及び反応熱を考慮する。流体力学的には噴流を単相とみなすが、噴流の断面内における液体CO₂、溶出したCO₂、取り込まれた分を加えた海水から平均密度を算出し、流動計算に用いている。図3に、

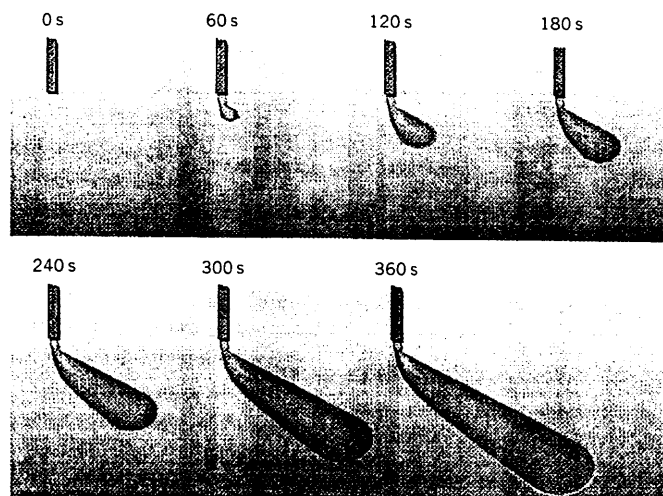


図3 噴流混合モデルによるCO₂沈降挙動シミュレーション 3000 m以深で管口から海水中へ流出した液体CO₂は、周辺の海水と混合し徐々に溶解しながら沈降する。
Simulation of CO₂ descent from pipe outlet

シミュレーション計算結果の出力例を示す。

4.2 CO₂の溶解挙動

沈降時のCO₂あるいは海底に貯留されたCO₂からの溶解挙動を知るためには、CO₂の溶解速度を把握する必要がある。現時点で十分なデータは整備されていないが、以下に高压実験装置を用いた実験⁽⁸⁾により得られた知見を示す。

温度3℃、圧力35 MPaの条件で液体CO₂を金網の上に静置させた実験の状況を図4に模式的に示す。CO₂が海水に溶解すると海水密度は増大する。そこで、CO₂液滴の表面ではCO₂の溶解にともない自然対流が発生し、CO₂の溶けた海水が液滴の表面に沿って流下する。結果、周囲の海水は絶えず更新され、CO₂の溶解が続き、液滴の直径が減少していく。

実験で得られたCO₂液滴直径の減少速度を用いると、次式から液体CO₂の溶解速度は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ となる。

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{\rho_{\text{CO}_2}}{2} \cdot \frac{dD}{dt}$$

ここで、 D :液滴直径、 ρ_{CO_2} :CO₂密度、 dm/dt :液体CO₂界面において単位時間・単位面積当たり海水中へ溶解する量である。ただし本実験における流動はかなり小さいため、流速を変えた実験が今後の課題である。

次に、温度2℃、圧力約35 MPaの条件で底のふさがった容器内に液体CO₂を静置させた実験の状況を、図5に模式的に示す。周辺海水にpH変化指示薬としてプロモクレゾールグリーンを添加し、615 nmと444 nmの波長の光強度比を図中①～③にて測定した。また図中R.A.B.Cは、熱電対による温度測定位置を示す。

光強度比はpHの変化を表し、光強度比が大きいほどpHが低い。実験結果によると、測定点①ではpHの低下が短時間で起こり続けたが、測定点③では数日間の実験でもほとんど変化が見られなかった。これは液体CO₂を容器の底に置くと、密度差により溶解海水が安定に成層し、液体CO₂から上部海水への拡散が分子拡散主体となり、溶解速度が非常に遅くなるためと思われる。

温度変化からはハイドレート生成が検知された。実験において液体CO₂界面直上の測定点Bでは、CO₂注入直後から10 min程度にわたって温度上昇が見られ、その後ゆっくりとした温度低

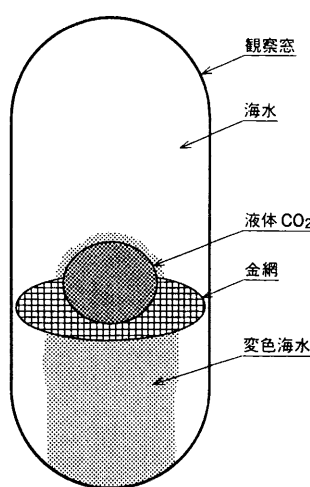


図4 CO₂溶解試験(金網上設置)の模式図 CO₂液滴を金網上に設置すると、CO₂溶解海水は流下し海水が更新されるので、CO₂の溶解は続き液滴径が減少する。
Schematic view of dissolution test of CO₂ on permeable net

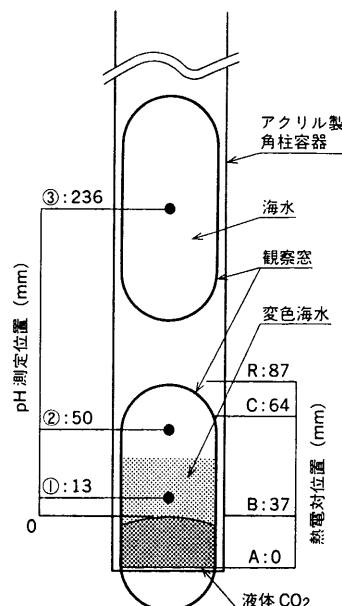


図5 CO₂溶解試験(容器底設置)の模式図 液体CO₂を容器の底に設置すると、密度差により溶解海水が安定に成層し溶解速度が非常に遅くなる。
Schematic view of dissolution test of CO₂ in container

下が得られた。ハイドレートの生成はほぼ瞬間的に始まり、短時間で生成が停止したか生成速度が小さくなったと考えられる。このことから、ハイドレートは薄い膜として存在すると推察される。

4.3 CO₂の拡散挙動

CO₂が溶解した海水の海洋中への拡散挙動は、海洋における流況に依存するとともに、長期的には生物活動の影響を受ける。

地球規模のCO₂の拡散挙動をシミュレーション計算する手法の一つに、Bacastowら⁽⁹⁾による海洋炭素循環モデルを用いるものがある。これは、地球物理的分野でMaier-Riemerらが風の実測値や地球の自転を考慮に入れて海洋大循環を計算したのに、海洋生物による光合成や食物連鎖によるCO₂からの有機炭素、無機化合物の生成やその逆反応のプロセスを加えて、炭素循環を求めるものである。このモデルにCO₂湧出(ゆうしゅつ)源を設けることによって、海洋へ送り込んだCO₂の拡散挙動を予測することができる。

図6にシミュレーション計算結果の一例を示す。100万kW級の石炭火力発電所から排出されるCO₂を100年間にわたって北太平洋西部の深度3500 mの海中へ送り込んだ場合につき、海水中CO₂濃度上昇の分布を予測したものである。送り込み開始から100年後の深度3500 mレベルの状況を図示しているが、北太平洋のほぼ全域に広がっていることが分かる。ただし計算結果によるCO₂濃度上昇は高々 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ であり、現時点の平均的な海水中CO₂濃度 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ と比較すると極めて微量である。

CO₂の海洋中への拡散による海洋環境影響の検討のためには、送り込み地点近傍のより局所的な水域を対象としたシミュレーションモデルによる評価が必要である。深海の地形・流況や拡散係数に関するデータ整備が今後の課題である。

4.4 CO₂濃度上昇によるpH変化

CO₂の溶解した海水がどの程度酸性化するか、すなわちpHがどの程度低下するかは、生態系への影響を考えるに当たって重

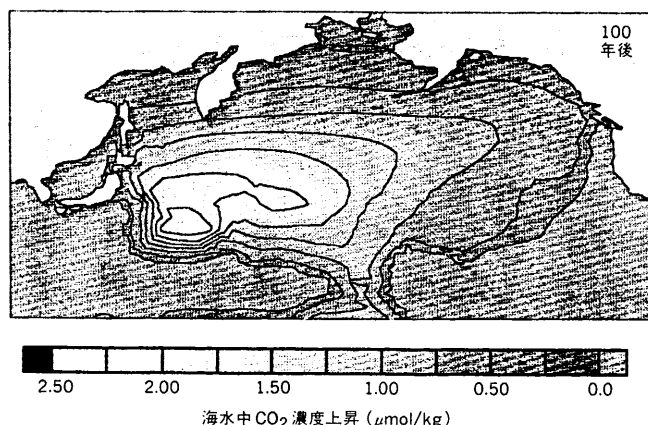


図6 海洋炭素循環モデルによるCO₂拡散挙動シミュレーション
100万kW石炭火力発電所から排出されるCO₂を深度3500mの海中へ送り込む場合の100年後の拡散状況を予測した。
Simulation of CO₂ dispersion on global ocean carbon cycle

要な問題である。しかし現時点で高圧の海水に対するpHの厳密な定義はなく、測定する手段も確立されたものはない。

pHの定義は従来、水素イオンのモル濃度 $[H^+]$ を用いて $pH = -\log[H^+]$

で表すものであった。しかし水素イオン濃度を直接計測する方法がないので、水素イオン濃度に活量係数を乗じた水素イオンの活量 a_H で推定する方法を採っている。すなわち、

$$pH = -\log a_H$$

この場合も正確に水素イオンの活量を測定することはできないため、現在のpHの定義は、常圧においてガラス電極を用い標準物質と比較することによる操作的なものになっている。

現在市販されているガラス電極を用いた高圧用pH計測装置は、通常、常圧下において校正を行いそのまま高圧下で用いられている。したがって、圧力の影響が加味された実際の水素イオン活量を捕捉しているかどうかは疑問であり、その計測値の取扱いには注意を要する。今後、現場での測定の可能性を考慮しつつpHの定義を明らかにし、系統立ててデータを整理できるような基盤を作る必要がある。

上記のような背景を踏まえた上で、ここでは、水素イオン濃度にもとづく従来のpHにつき、推算結果例を示す。図7は、温度2℃、圧力40MPaの条件におけるpHのCO₂濃度依存性につき、調べたものである。炭酸の第1解離定数、第2解離定数、ホウ酸の解離定数、炭酸カルシウムの溶解度積、水のイオン積、炭酸の保存、カルシウムの保存、ホウ酸の保存、電荷の保存をそれぞれ定式化し、 $[H_2CO_3]$ 、 $[HCO_3^-]$ 、 $[CO_3^{2-}]$ 、 $[Ca^{2+}]$ 、 $[CaCO_3]$ 、 $[B(OH)_3]$ 、 $[B(OH)_4^-]$ 、 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ の九つの変数に対して平衡状態を数値計算により求めた結果である。

5. む す び

地球温暖化の原因と言われる大気中のCO₂濃度上昇を抑制するために、燃焼排ガスから回収したCO₂を深海へ送り込み、大

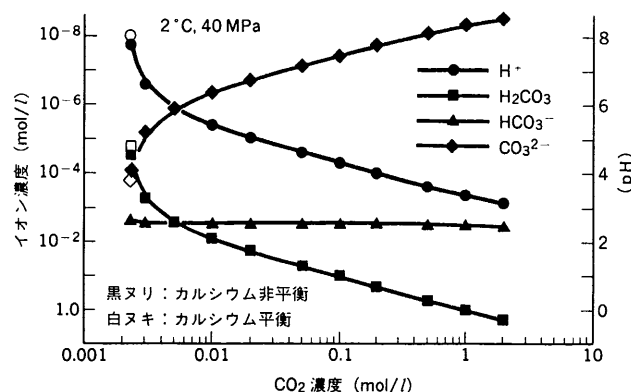


図7 CO₂濃度上昇によるpH変化の推算 温度2℃、圧力40MPaの条件下で炭酸カルシウムの平衡を考慮した場合としない場合についてpHを推算した結果。
Variation of pH according to rise of CO₂ concentration in seawater

気から隔離する方策について、選択肢の一つとしてその可能性を検討している。本方策を実際に実施する必要があるか否かの判断は、地球温暖化に対する科学的な研究の進展を待つ必要がある。しかしCO₂海洋隔離を実施することになった場合に速やかに対応できるよう検討を進めておくべきと思われる。海洋調査や技術開発に関しての取組体制の整備と、また国際的な協力が必要であると考えられている。

最後に、本研究は東京電力(株)、関西電力(株)、(財)電力中央研究所等の諸機関及び内外の官学の学識経験者から、各種のご指導・ご援助を賜りながら実施中のものである。ここに付記して謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) 細田秀夫ほか、火力発電所排ガスからのCO₂分離・回収技術、三菱重工技報 Vol.29 No.4 (1992) p.296
- (2) 浅井孝悦ほか、二酸化炭素の深海への送り込みシステムについて (その1)、日本造船学会論文集第170号 (1991)
- (3) 浅井孝悦ほか、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第171号 (1992)
- (4) 尾崎雅彦ほか、深海へ送り込み後のCO₂挙動に関する基礎研究、三菱重工技報 Vol.29 No.4 (1992) p.130
- (5) Fujioka, Y. et al., Ocean CO₂ Sequestration at the Depth Larger than 3700 m. 化学工学シンポジウムシリーズ38, CO₂対策技術と基礎研究, 化学工学会 (1993)
- (6) 尾崎雅彦ほか、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第175号 (1994)
- (7) Morishita, M. et al., Dissolution and Dispersion of a Carbon Dioxide Jet in the Deep Ocean, Energy Convers. Mgmt, Vol.34 No.9-11 (1993)
- (8) Takeuchi, K. et al., Stability of Liquid CO₂ in Seawater at Large Depths, 化学工学シンポジウムシリーズ38, CO₂対策技術と基礎研究, 化学工学会 (1993)
- (9) Bacastow, R. et al., Ocean-circulation Model of the Carbon Cycle, Clim. Dyn. 4 (1990)