

■ 研究論文 ■

CO₂の日本海溝貯蔵と GAS HYDRATE の利用

CO₂ Storage in the Japan Deep and Utilization of Gas Hydrate

大 垣 一 成* ・ 赤 野 徹**
 Kazunari Ohgaki Tohru Akano

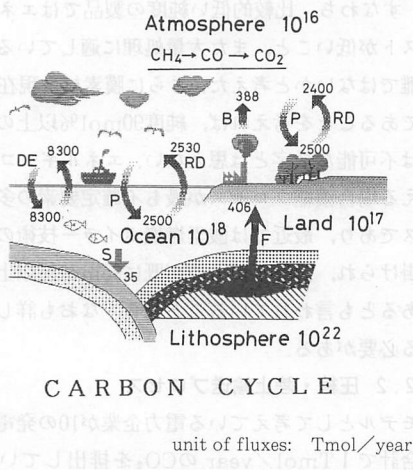
1. はじめに

地球温暖化やオゾン層破壊など従来の公害問題よりはるかに大規模な環境問題の深刻化が指摘され、この問題に対する国際協力的な対策が急速な展開を見せている。なかでも地球温暖化の主要因とされるCO₂問題は、人類の継続的発展と地球環境保全との両立を計る上で決して避けて通れない課題である。

地球上での炭素循環調査に基づき地球を大気・陸・海洋・岩石圏の4システムで考えると、各システム間の炭素フラックスは図-1の様である。年間約400 Tmol の化石燃料を掘り出し、最終的にはこれをCO₂として大気に放出しており、結果として年間約100 Tmol 以上のCO₂が大気に蓄積される。大気と海洋間

での溶解・発散の平衡関係を除けば基本的には光と水が関与する酸化還元可逆反応に関わるフラックスが支配的であり、その意味では化石燃料由来のCO₂を人為的にこの可逆サイクルに供給するのが理想であり、生物・化学的手法によるCO₂固定・再資源化技術の開発が重要な課題であろう。しかしながら取り扱うべきCO₂が余りにも膨大であることを考えれば、この手法によるCO₂固定の実現への道のりは遠いと言わざるを得ない。少し異なる立場での検討課題としてCO₂を海洋に投棄することも提案されているが¹⁰⁾、新たな海洋汚染の問題を引き起こす可能性が強いことや、CO₂の分離濃縮に関わるエネルギー投棄とも考えられ、エネルギー有効利用の観点からみても実際的ではない。このような背景の中で、最後の歯止め的な技術として検討しておく必要があると思われるのが気体の海底貯蔵である。この方法は海洋汚染の問題や処理量の問題いづれに対しても有効と考えられ、かつ必要に応じてCO₂を汲み上げ再利用できる点でも興味を引く課題である。

ここで考えている気体の海底貯蔵法では、水とCO₂が反応した包接化合物 (hydrate) が海底貯蔵庫の屋根を形成し、海水とCO₂流体の界面での派生流動を抑制する。さらにこの hydrate 屋根は、海底からの湧水流等により部分破壊が生じても直ちに破壊部分を修復する能力がある。ここで海底6000m以深の自然形を利用する理由の一つは、この水圧より高圧域で初めて海水・hydrate・液体CO₂の順に比重が大きくなるため、貯蔵庫の構造的安定性が確保でき、結果として長期安定貯蔵が期待できるからである⁵⁾。



B: burning F: fossil fuels
 P: photosynthesis RD: respiration & decay
 S: sedimentation DE: dissolved & evaded

図-1 地球の炭素循環モデル

2. CO₂海底貯蔵のプロセス

ここで提案するCO₂海底貯蔵全体のプロセスの概略

(註)本学会第8回エネルギーシステム・経済コンファレンス (H.4.2.7)にて講演
 原稿受理 (H.4.5.29)

* 大阪大学基礎工学部化学工学科助手
 〒560 豊中市待兼山町1-1
 ** 関西電力(株) 総合技術研究所 首席研究員
 〒661 尼崎市若王寺3-11-20

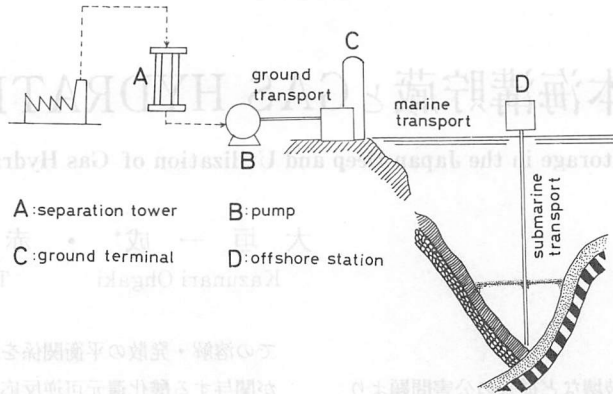


図-2 気体の海底貯蔵プロセスの概略図

を図-2に示す。またモデルケースとして年間約1 Tmolの炭素を利用している電力企業を例にとって(日本全体の化石燃料消費の約4.5%に相当する)発生するCO₂を全量海底に貯蔵することを想定する。重油中の炭素を空気雰囲気中で燃焼させると、年間1 Tmolの炭素では変換効率を0.4として約210 PJの電気エネルギーが得られ(実際にはこのうち約8%程度のエネルギーが所内動力として使われるが、総生産エネルギーとして210 PJ/Tmol-Cとする)同時に約5 TmolのN₂と1 TmolのCO₂を排煙として排出する。

海底貯蔵を4プロセスに分割して各プロセスでの検討課題を個別にあげると次のようである。

2.1 濃縮プロセス

約15mol%のCO₂を含む排煙からCO₂を分離濃縮する手法としては、吸収法と吸着剤を用いるPSA法ならびに透過を利用した分離膜法などが考えられる。そのうち比較的詳しく検討され、実績もあるエタノールアミン吸収法の場合、混合気体をエタノールアミン溶液と接触させ、その後吸収したCO₂をストリップする。CO₂のストリップングには発電所のスチームを利用するとしてそれともなうタービン出力減少による生産電気エネルギーの低下が27.7PJで、水の循環で使用する3.8PJ、合わせて31.5PJの電気エネルギーが必要である。得られるCO₂は純度99.9mol%以上である(エタノールアミン法では一般に高純度のCO₂が得られ、例えばこれを90mol%の純度に下げることによって、使用するエネルギーを大幅に低減することは出来ない)。また冷却水は2.3x10¹²kgにのぼるとみられ、蒸発により損失するエタノールアミンは年間1.2x10⁶kgを上回ると見られる。いずれにしても、分離プロセスだけで年間生産電気エネルギー210PJのうち約15%に

相当する31.5PJを消費する。もう一つの吸着を利用したPSA法は吸収法と同じく高純度の気体を得る目的で開発されたもので、基本的にはバッチ式のもを多塔使用することで処理量を上げることが可能である。加圧と減圧を繰り返し用いるので、排熱を利用する吸収法より多量の電気エネルギーを消費する。

本研究で提案するCO₂混合流体の純度を90mol%以上と設定した理由はおもにこの分離濃縮コストを如何に低減するかが本貯蔵法の一つの鍵と考えたからである。すなわち、比較的低い純度の製品ではエネルギーコストが低いこと、また大量処理に適しているのは膜分離ではないかと考えた。さらに膜素材は現在も開発中であることを考えれば、純度90mol%以上の分離濃縮は不可能な数字とは思えない。エネルギーコストを考える場合濃縮プロセスが最も不確定要素の多いプロセスであり、最近では酸素燃焼ボイラー技術の開発が手掛けられ、排煙そのものが既に95mol%以上のCO₂であるとも言われていることから、なおも詳しく検討する必要がある。

2.2 圧縮・陸上輸送プロセス

モデルとして考えている電力企業が10の発電所を持ち合計で1 Tmol/yearのCO₂を排出しているとするれば、各火力発電所で年間100 Gmolの濃縮および圧縮工程を設備することになる。各発電所で処理したCO₂は高压パイプで陸上ターミナルに輸送集積される。本研究では90mol%以上のCO₂とN₂との混合気体を50°C、9 MPaの状態に圧縮することを想定する。その理由は、パイプ輸送中に不均一相を生じさせないこと、および100km以上のパイプ輸送における圧力損失を極力抑えるためである。圧縮器を出た混合流体はいわゆる超臨界混合流体であり、陸上ターミナルに届く途中

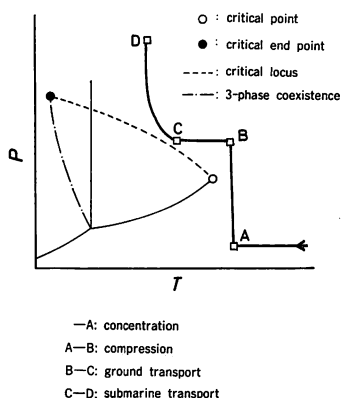


図-3 貯蔵プロセスにおけるCO₂流体の温度・圧力状態

で自然冷却され均一な混合液体となる。この間のCO₂とN₂の混合流体の状態変化は図-3に示すように(A)→(B)→(C)であり、二相領域に入らず、相転移を起こさず超臨界流体から液体へと変化する。この問題は二成分混合物系の高压相平衡と混合系の気液の臨界軌跡を検討すればさらに明確になる。CO₂とN₂とからなる混合系の各等温線における圧力-組成関係と臨界軌跡を Soave-Redlich-Kwong 状態方程式⁹⁾で推算した結果を図-4に示す。図中矢印で示す部分が圧縮プロセスでの混合流体に対応するが、温度が低くなくても9 MPa一定であればこの混合物は二相共存域に

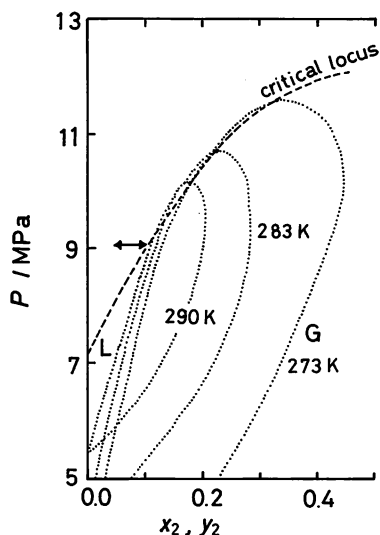


図-4 Soave-Redlich-Kwong 状態方程式により推算したCO₂(1)-N₂(2)混合系の圧力・組成関係と臨界軌跡

ならず常に一相領域である。

Soave-Redlich-Kwong 状態方程式を使って混合流体のモル体積を推算し、この圧縮プロセスに必要な最小電気エネルギーを計算すると約14PJ/yearであり、これは生産電気エネルギーの6.7%に相当する(実際には断熱効率等を考慮すると約7.9%程度になる)。濃縮プロセスでさらに高純度CO₂が供給できれば圧縮プロセスの流体圧力が低下でき消費エネルギーも低減される。すなわち圧縮と濃縮プロセスはエネルギー消費の点で相関関係があり、実際の操作では最適な濃度範囲にとまって圧縮圧力が設定されることになる。超臨界混合流体をパイプ輸送する場合の利点の一つはその輸送物性にあり、低粘度のため液体CO₂と比較して圧力損失は20%以下となる。陸上輸送分では約100 km程度の長さで結局圧力損失は0.2MPa程度となり、圧縮エネルギーコスト的にはほとんど影響無い。

こうして輸送されるCO₂液体は最終的に陸上ターミナルに約1.5x10³km/sの速度で集積される。海上輸送としてタンカー輸送を考えているため、送られてきた均一混合液体は一時的に陸上タンクに貯蔵されるが、一日の貯蔵分として約16x10⁴ m³の容積が必要である。

2.3 海上輸送と投入プロセス

一日に処理されるCO₂混合流体は約13x10⁷ kgであり、10万トン級タンカーによるピストン輸送が必要である。海上輸送に関しては石谷ら³⁾の方法が妥当と考えられるのでここでは詳しく述べない。日本海溝真上に設置された海洋ステーションまでの距離は約250km以上と考えられるため最低二隻のタンカーが必要となる。海底貯蔵庫の特徴の一つとして、海底輸送のパイプの先端は液体CO₂と接触しているため hydrate による閉塞が生じないため常にCO₂を投入し続ける必要が無い。そのため海洋ステーションには大きな貯蔵設備は必要ない。ただし、パイプの施工法をはじめ自重と強度を考えた材質の選択あるいは新素材開発などはさらに詳しい検討が必要と思われる。また貯蔵庫起ち上げ時の操作法も重要で、パイプ施工法と関連して考慮しなければならない課題である。当然のことながら緊急遮断弁や、パイプの振動、海洋ステーションの固定法なども、定常運転時のみならず自然災害時をも想定して検討する必要がある。なお、投入口でのCO₂流体は約20℃、9 MPaの操作条件でタンカーに直接接続すればよい。

2.4 海底貯蔵プロセス

貯蔵庫起ち上げ時の操作方法が技術的には最も困難

な課題となる。その理由は hydrate 屋根がパイプの吹き出し口より上部に形成されるまでは、パイプ先端部で hydrate が生成してパイプを閉塞する可能性があるためである。日本海溝深部では液温約 2℃で圧力は 80-50MPa 程度であり、この条件では hydrate 生成速度がかなり迅速であると考えられる。hydrate 反応を抑制するアルコールを添加するかパイプ先端部を 10℃以上に加熱することも考えられるが、操作法だけで貯蔵庫起ち上げ時の問題を解決することが望ましい。

海底貯蔵庫の水深を 6000m 以上と設定した最大の理由はこの圧力になってはじめて海水、hydrate、液体 CO₂ の順に重くなり貯蔵庫としての構造的強度が確保でき長期安定貯蔵の必要条件が満足されるからである。貯蔵庫の屋根の役割を果たす hydrate 層は自己修復性があるだけでなく派生流動等に対する抑止効果も期待できる。また貯蔵庫 1 km 当りの CO₂ 貯蔵量は約 25 T mol であり、これは日本全体の排出 CO₂ 量を上回る。日本海溝全体では世界の総排出量の 5000 年分に相当する。

海底貯蔵プロセス全体にわたって簡単にその概略を述べてきたが、本技術開発にとって最も重要な役割を演ずるのは CO₂ と水の反応物である hydrate と言うことになる。換言すれば、海底貯蔵庫付近の環境下での hydrate の物性・反応速度や hydrate 膜の成長速度・成長機構がほとんど明確にされていないことが本技術開発の大きな障害となっている。

3. Gas Hydrate の構造と熱力学的物性

gas hydrate に関する研究は非常に古くから行われその起源は 19 世紀にさかのぼり、Davy らの Cl₂ hydrate の発見が最初のものである。続いて Cailliet らにより CO₂、C₂H₄、CH₄、Ar、Kr などの hydrate 反応に関する研究が 1850-1890 年にかけて進展した。Hammerschmidt らによる天然ガスのパイプライン

中の混合 hydrate の問題提起が引金となり、gas hydrate の研究は飛躍的な発展を遂げた。1950 年代に van der Waals (grandson) と Platteeuw による Langmuir 型の吸着モデルに基づく取扱が gas hydrate の統計熱力学的研究を進展させ、現在でも彼らのモデルを基礎とした考察が行われている。Hammerschmidt が提起したように、本来 gas hydrate 反応を如何にして防ぐかがこれまでの問題の中心であった。したがって、これらの研究の対象は比較的低温・低圧の ice-hydrate-gas 三相共存曲線に向けられていた。本研究ではむしろ gas hydrate 反応を積極的に利用して、より高圧域でその安定性や反応速度を検討することになる。

3.1 Gas Hydrate の分子レベルの構造

気体分子を包み込んだ H₂O の clathrate は図-5 に示すように酸素原子を丸印で示した大きさの違う三種類の S、M、L-cage で表現される。このうち 2 個の S-cage と 6 個の M-cage からなる OH³=P_m 3_n ユニットセルを構成するものを structure-I と呼び、S-cage が 16 個と L-cage が 8 個からなる Oh⁷=F₃ 3_n ユニットセルを構成するものを structure-II と呼ぶ（最近の報告では、これだけでは不十分なことが指摘されている¹¹⁾）。各 cage の下の数字はその cage を構成する H₂O 分子数で、cage の上の記号は S-cage が五角形の 12 面体、M-cage はさらに 2 個の六角形が加わった 14 面体、L-cage は 4 個の六角形が加わった 16 面体構造であることを示す。gas hydrate の構造が structure-I 型となるか II 型となるかは、基本的には気体分子のサイズに大きく依存することが知られており、本研究で取り扱う CO₂ と N₂ はいずれも structure-I 型の clathrate である。structure-I 型のユニットセル中

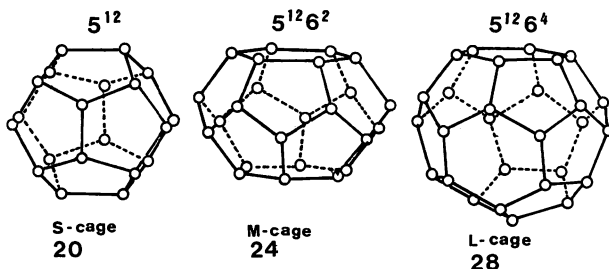


図-5 三種類の hydrate cage の模型

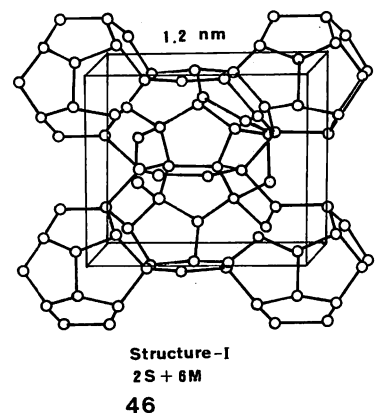


図-6 Structure-I 構造の単位結晶格子模型

表1 Gas hydrate 結晶の単位結晶格子の構造と物性

Structures of Gas Hydrates			
hydrateのタイプ	structure- I		structure- II
unit cell中のH ₂ O分子	46		136
構成するcageの種類	S	M	S L
cage の数	2	6	16 8
cage の直径/nm	0.795	0.860	0.782 0.946
配位数	20	24	20 28
自由空間直径/nm	0.51	0.58	0.50 0.67
unit cell の一辺の長さ/nm	1.2		1.7

には S, M 合わせて 8 個の cage があり, 水分子 46 個から構成されているのですべての cage 中に気体分子が包接されれば一気体分子に対して平均 5.75 個の水分子が使われていることになる。しかし CO₂ と N₂ 分子は全 cage を完全に占めることが出来ず, 一分子に対して平均 6 個の水分子であり, 化学式では CO₂ · 6 H₂O, N₂ · 6 H₂O と表現される。structure- I 型のユニットセルの模式図を図-6 に, またその構造物性を structure- II のものとあわせて表 1 に示す。

3.2 Gas Hydrate の熱力学的検討

適当な条件下で CO₂ と水が接触すると, CO₂ が水に溶解し飽和濃度に達したところで hydrate が生成する。熱力学的には hydrate, 水, CO₂ の三相が共存する条件は, 温度を選べば圧力が自動的に決定されるので図-7 に示すように温度と圧力の関係が曲線で表される。この図では hydrate-水-liquid CO₂, hydrate-水-gaseous CO₂, および hydrate-liquid CO₂-

gaseous CO₂ の三種類の hydrate を含む三相共存曲線ならびに水-liquid CO₂-gaseous CO₂ の三相共存曲線が描かれている。全ての三相共存曲線は四相共存点 (hydrate-水-liquid CO₂-gaseous CO₂) で連結し, このうち liquid CO₂ と gaseous CO₂ が共存する二本の曲線は純粋 CO₂ の飽和蒸気圧曲線とほとんど一致する。ここでは hydrate の生成と分解の条件が重要なので, hydrate-水-liquid CO₂, hydrate-水-gaseous CO₂ の二本の三相共存曲線についてはそれぞれ生成と分解に対応する二種類の三相共存曲線を併せて示す。生成時の三相共存曲線は分解時のものと比較して約 2 K 低温側にシフトする。この温度圧力関係と Clapeyron 式から CO₂ の hydrate 反応の総括のエンタルピー変化が求まる。生成時の総括エンタルピー変化は 237 K で -76, 281 K で -57 kJ/mol (ここで mol は hydrate 1 mol 当りである) となる, 温度上昇に影響されるものの, かなり大きな反応熱が発生する。同じ温度 (圧力は異なる) での分解に伴う吸熱量は生成熱と絶対値はほぼ一致する。熱力学的には, 生成曲線・分解曲線いずれもいわゆる準安定状態と見なすのが一般的であり, これら二曲線とも平衡曲線とは見なさない。従来の研究では分解曲線を平衡曲線と見なす傾向があるが, その根拠は明確でない。いずれにしてもこの問題は複雑であり, これ以上の詳しい議論は別の機会に譲る。

図-7 中の実線は統計熱力学的手法により計算した三相共存曲線である。Langmuir 型モデルでは H₂O 分子のみからなる仮想的な空 cage 中にたかだか 1 個の CO₂ 分子が吸着的に包接され, cage の H₂O 分子の化学ポテンシャルエネルギーは共存する水相中での H₂O 化学ポテンシャルと等しいと考える¹⁾。この時 cage 中の CO₂ 分子は cage を構成する H₂O 分子と相互作用しながら分子内的には理想気体状態と同じであると仮定し, cage 内ではその自由体積中で回転, 振動, 並進運動をしているものとする。H₂O と CO₂ 分子間の相互作用を木原ポテンシャルモデルを用いて表現し cage 積分より Langmuir 定数を求め, cage の吸着占有率を計算する。この時 CO₂ のフガシチーは IUPAC の推奨値を用いた¹⁾。しかし棒状分子である CO₂ は M-cage 内でもその回転運動が束縛されることから, このままのモデルでは不十分である。ここでは棒状分子に対する形状因子を導入し, Langmuir 定数の計算値を補正した。具体的にはこの形状因子をフィッティングパラメーターとして, 計算値と実験値が一致する

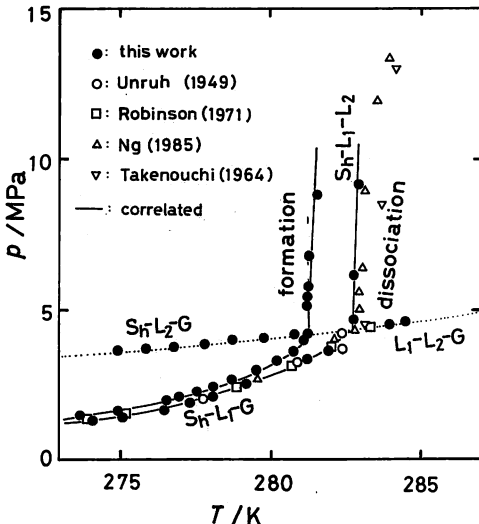


図-7 三相共存下での CO₂ hydrate の生成・分解点の圧力・温度関係

ように決定する。CO₂の木原ポテンシャル定数は第二ビリアル係数に合うように決定し、H₂Oとの混合系の定数は一般的な混合則を用いた。こうしたLangmuir型の吸着モデルがhydrateの三相共存曲線を計算するのに有効なことが判る。しかしながら、hydrate反応が吸着機構からなると言うのではなくパラメーターを使って相関できたに過ぎず、その意味ではhydrate反応の分子レベルでの反応機構を明らかにすることが重要であろう。

4. Gas Hydrate 結晶のセミマクロ的構造とその成長機構

海底貯蔵庫の温度圧力条件(2℃, 60MPa)でCO₂が海水と接触すると、CO₂が海水に溶解し、飽和濃度に達したところでhydrateが生成する。現時点では海底に相当する圧力条件でのhydrateの生成速度やその成長機構は明らかでないが、先に述べた三相共存点(2℃で約1.7MPa)であるから60MPaの高圧ではかなり速い反応が予想される。反応したhydrateがどのような経過を経て結晶へと成長するのかを明らかにすることはhydrate屋根の安定性を考える上で重要な課題であるばかりでなく、溶液からの結晶成長に関する研究の面からみても興味深い。こうした観点にたつて、hydrate結晶の成長過程ならびに溶液構造と溶液からの結晶成長を電子顕微鏡(以降SEMと省略)を用いて検討した。

4.1 水溶液からの結晶成長機構

水溶液を長時間静置すると重力方向に密度勾配が生じることを先に報告した⁶⁾。この現象は基本的には溶

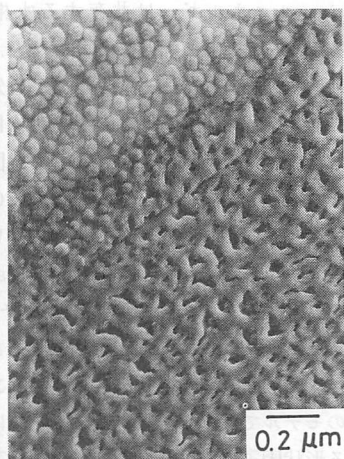


図-8 クエン酸結晶と水溶液の界面を捉えた電子顕微鏡写真

液の不均一性によるものであり、溶液が比較的均一な部分と溶質分子が局所的に凝集した部分(以降溶質clusterと呼ぶ)とからなると考えられる。したがって、溶質clusterを含む溶液を瞬時に凍結すれば“生きたまま”の溶質clusterが観察されるのではないかと考えて微小液滴の凍結法を開発した⁷⁾。図-8には溶液と結晶の界面を捉えた顕微鏡写真を示す。水溶液側ではclusterの凝集体(以降clusterystと呼ぶ)がネットワーク的に連なり、結晶側でも孤立したclusterystが観察される。さらに“単結晶”を観察すると図-9の様にclusterystの密な面と従来ステップと呼ばれていた断層面が観察された。

水溶液中に存在する溶質clusterは溶液濃度の増加とともにその数密度を増し、凝集してclusterystとなる。clusterystは、ある充填率(Alder転移によるものとすれば充填率は0.49)に達するとclusteryst結晶となる。ここでclusteryst結晶とはclusterystが格子点を占める結晶格子のことである。この時clusterystの直径がcluster径の約3倍となり、clusteryst内部のclusterも同じようにcluster結晶となり、cluster内部も結晶構造となる。さらにclusterystの供給が進むと、clusteryst結晶はAlder転移点に対応する単純立方格子から充填率が高い構造へと結晶内相転移を起こすが、この時相転移に伴う体積変化により結晶内でズレが起こり断層面が出現するものと思われる。

このように溶液から成長した結晶はフラクタル的でcluster内部の結晶化、cluster結晶化(clusteryst内部の結晶化)、clusteryst結晶化、および空隙部

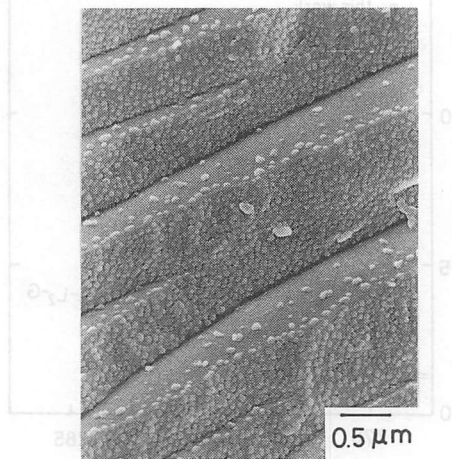


図-9 単結晶と考えられていたクエン酸-水和結晶の断面写真

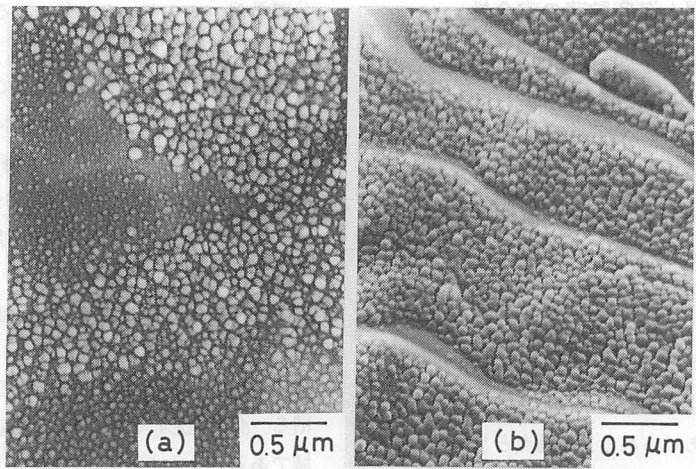


図-10 電子顕微鏡観察によるCO₂ hydrate 結晶とその成長機構

分の結晶化の少なくとも4段階から構成されること、また結晶化におけるトリガーは clustercystであることを示した。この考えは従来の結晶核発生理論とは大きく異なっており、詳しい議論が必要であるが、ここでは触れない。

4.2 CO₂ Hydrate の成長過程

ここでは2℃で生成させた hydrate を水溶液の時と同様の手法でSEM観察した。hydrateの場合レプリカ作成時の真空条件では分解するため、hydrate粒子を切断すると同時に白金蒸着した。反応時間を変えて観察した hydrate のSEM写真を図-10に示す。図-10-aでは比較的はやい段階でのhydrateを示すが、まだ十分結晶化が進行していない。約20nmのclusterが存在する領域と、それを包み込んだ clustercystが

存在する領域との境界が確認できる。さらに cluster凝集が進み clustercystが確認できる。さらにcluster凝集が進み clustercystの結晶化が進行すると図-10-bの様になる。これは hydrate のように反応を伴う結晶成長も水溶液からの結晶成長と類似の機構であることを示唆している。hydrate結晶の場合も clusterと clustercystの直径比はほぼ1:3となっていることは興味深い。また hydrateの化学量論比よりも過剰の水分子を含む条件で生成した hydrateは図-11に示すように同サイズの clustercystの凝集体である。これがシャーベット状 hydrateと呼ばれているもので、海底貯蔵庫の屋根の上部の構造に近く、図-10で示した hydrate結晶は屋根中心部での構造に近いと考えられる。

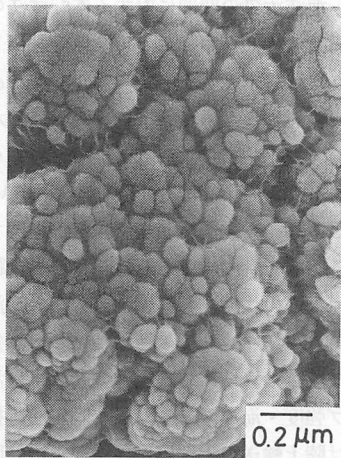


図-11 過剰の水存在下で生成したCO₂ hydrateのグレイ状構造物の電子顕微鏡写真

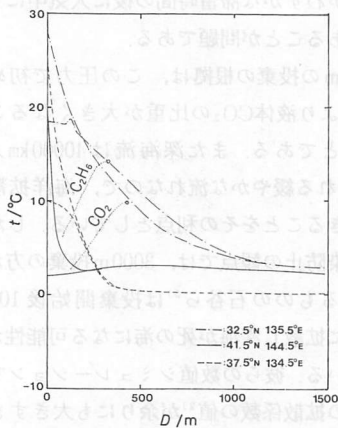


図-12 日本近海の水温の垂直方向分布と hydrateの生成条件

5. 海洋汚染問題と海底貯蔵の安全性

CO₂対策の一つの試みとして海洋投棄法があることはさきに触れた。海洋投棄に関する研究は投棄されるCO₂の状態によって三つに分類できる。まず固体状態のドライアイス塊を海上から投入するもの、圧縮気体として水深200-500m付近に吹き出し海洋中に溶解拡散させるもの、また液体状態として3000m付近で吹き出し液体CO₂の自重で海底に投棄するものがあげられる。

ドライアイス投棄の長所は海底輸送が不必要なこと、またドライアイス塊を大きくすれば海中落下時の拡散が抑制できることがあげられる。問題点としては液体CO₂から製造されるドライアイスの収率が約50%と低く投棄目的のドライアイス製造コストがかなり高いことであろう。溶解拡散法は温度躍層以深でCO₂濃度が減少していることに着目した方法で、水深200-500mで圧縮気体のCO₂を海水中へパイプから吹き出させる。日本近海の水温調査⁶⁾によると、黒潮域(32.5°N, 135.5°E)、対馬海流域(37.5°N, 134.5°E)、親潮域(41.5°N, 144.5°E)各点での冬期と夏期の水温の鉛直分布は図-12の様になっている。図中点線で示す曲線はCO₂とC₂H₆のhydrateを含む三相共存曲線に対応するもので各曲線より深部ではhydrateが生成する。したがって、黒潮域の水深300mより浅いところではCO₂hydrateは生成しないが、日本海側や寒流域では200m前後ですでにhydrateが生成する。hydrateが生成しない条件であればこの付近の飽和濃度(モル分率で約0.025)までCO₂を溶解する。しかし地球の炭素循環でみたように、投棄されたCO₂のほとんどがわずかな滞留時間の後に大気中に気化する可能性があることが問題である。

水深3000mの投棄の根拠は、この圧力で初めて海水比重1.03より液体CO₂の比重が大きくなることを考慮したことである。また深海流は40000km/6000yearと言われる緩やかな流れなので、海洋拡散がかなり抑制できることをその利点としている。したがって、海洋汚染防止の観点では、3000m投棄の方が有効と考えられるものの石谷ら³⁾は投棄開始後100年でCO₂が大量に拡散し深海が死の海になる可能性がある⁷⁾と指摘している。彼らの数値シミュレーションでは使用したCO₂の拡散係数の値⁸⁾が余りにも大きすぎることからこのような結果になったものと考えられるが、いずれにしてもCO₂の海洋投棄の問題は二つあげられ、

分離濃縮エネルギーの投棄であることおよび海洋汚染の可能性が強いことであろう。

本研究で提案した海底貯蔵法ではこの海洋汚染の問題をどう捉えるのかを簡単に検討してみる。海底貯蔵庫は図-2に示したように日本海溝を想定している。海溝部は最深部8000mから5000m程度だから、貯蔵庫として8000~6000mの間を使用すればhydrate屋根が6000mの位置で形成され、屋根から深海流域5000mまでは約1000mの静止海域がある。hydrate屋根の上部で分解により生じたCO₂が海水に溶解拡散してこの1000m静止海域を通過するのにかかる時間を見積る。海溝地形により外部の深海と遮断された静止海域であることとhydrate屋根が静止した固体壁であることから、分解したCO₂の拡散に対して自然拡散の条件がほぼ確保されていると考えてもよいであろう。自然拡散が適用できるとすれば、CO₂の水中での拡散係数が $1.39 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ とされるので1000m静止海域を上昇するにはおよそ1億年の歳月を要することになる。しかしながら、日本海溝の圧力条件で、hydrate結晶が液体CO₂側で生じるのかあるいは海水側で生じるのか、またCO₂は分子レベルで拡散していくと考えて良いのかなど現段階では不明な点が多いことも考慮しなければならない。

6. むすび

CO₂問題に関連して気体の海底貯蔵法を提案し、分離濃縮から海底貯蔵までの各プロセスにおけるCO₂の状態と検討課題、ならびにCO₂hydrateに関する熱力学的性質とhydrate結晶の成長機構を考察した。あわせて、海洋汚染の問題に対する本貯蔵法の有効性と日本海溝での長期安定貯蔵の可能性を評価した。

現在我々は、日本海溝最深部でのCO₂hydrateの生成過程を検討するため、耐圧約100MPaの大型高圧容器を用いて海水中でのhydrate生成速度・分解速度ならびにhydrate屋根の強度や厚みあるいは境界上面で生じる高イオン濃度層の影響などに関する基礎情報を得る実験を計画中である。こうした課題と併せて、日本海溝内の状態・海底火山の分布・海溝内での生物分布・太平洋プレートの運動などの自然条件に対する詳細な調査ならびに貯蔵操作の起ち上げ法・海底輸送パイプ強度・海洋ステーション固定法等技術的課題さらには陸上輸送の土地確保・法律上の諸問題等検討すべき課題が山積している。しかし冒頭で述べたようにここで提案する貯蔵法は最後の歯止めの技術であ

り、その意味で本技術を現実のものとする前にCO₂問題が解決されることを強く期待する。同時に、最悪の事態を想定すれば、本貯蔵法の可能性について今から検討しておくことも重要であろう。

謝 辞

本研究遂行にあたり財団法人レーザー技術総合研究所「レーザーによるCO₂固定と再資源化の基礎研究」の研究会から有益な助言と御協力を頂いた。ここに深く感謝する。本研究は文部省科研費重点研究の研究助成を受けた。また実験に際して協力頂いた大阪大学基礎工学研究科大学院生牧原義博・高野清光君および有益な御助言を頂いた井上義朗博士に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Angus, S., B. Armstrong and K. M. de Reucr : International Thermodynamic Tables of The Fluid State, Carbon Dioxide, Pergamon, Oxford (1976).
- 2) Inaba, A., Y. Shindo and H. Komiyama : Kagaku Kogaku Ronbunshu, **16**, 1120 (1990).
- 3) Isitani, H. et al. : Energy and Resources, **12**, 296 (1991)
- 4) John, V. T. and G. D. Holder : J. Phys. Chem., **89**, 3279 (1985).
- 5) Ohgaki, K. and Y. Inoue : Kagaku Kogaku Ronbunshu **17**, 1053 (1991).
- 6) Ohgaki, K. et al. : Chem. Eng. Sci., **46**, 3283 (1991)
- 7) Ohgaki, K., N. Hirokawa and M. Ueda : Chem. Eng. Sci., **47**, 1819 (1992).
- 8) Rika nenpyo (Chronological Scientific Tables) ed. Tokyo Astronomical Observatory, Maruzen.
- 9) Soave, G. : Chem. Eng. Sci., **27**, 1197 (1972).
- 10) Steinberg, M., H. C. Cheng and F. Horn : A System Study for the Removal, Recovery, and Disposal of Carbon Dioxide from Fossil Fuel Power Plants in the U. S., BNL35666 (1984).
- 11) Yamamuro, O. and H. Suga : J. Thermal Analysis, **35**, 2025 (1989)

