

第1章 序論

1. 1 地球温暖化と研究の背景

人類は熱機関の発明以降、大量のエネルギーを使用する社会システムを築き上げてきた。交通機関に組み込まれた内燃機関の普及は、それ自身と化石燃料の大量輸送を可能にした効果によって、人間の欲求に沿う様々な形の燃料消費を誘発した。さらに、大型発電所は、社会の隅々にエネルギーを供給する能力を持ち、個人規模で大量のエネルギー消費を可能にした。これら、年々増えるエネルギー消費に伴う化石燃料の燃焼は、大量の燃焼ガスを大気に排出し、地球環境をも脅かす大きな負荷となっている。中でも、大気中二酸化炭素(CO₂)濃度の増加は、その温室効果によって地球温暖化を引き起こし、深刻な地球規模での気象変動をもたらす。

地球温暖化の進行は人為起因の温室効果ガス以外であるという説や、さらには地球温暖化すら否定する説が一定の支持を得ていた時代があった。しかし、その説も今では極少数派になり、大多数の学説は地球温暖化が地球の歴史上かつて例のないスピードで進行しており、その原因の大部分は人間の化石燃料の消費からくる大気中CO₂濃度の上昇が温室効果を起こしているということに一致している^{(1)~(2)}。

今日、世界の総人口約50億人が、燃料の燃焼によって大気中に排出するCO₂の量は、炭素換算で一人当たり年1トンにも達している。IPCC(気候変動に関する政府間パネル)のレポートによると、熱帯林の開発などによる量も合わせると、年間約70億トンが人為起源のCO₂排出総量と見積もられている。この内、約半分が海洋や森林へ吸収され、33億トンが大気中CO₂濃度上昇分として蓄積され続けていると考えられる。人間活動に伴うエネルギー消費は個人の生活様式や価値観とのかかわりが大きく、劇的な地球規模での減少を期待することはできないばかりか、近未来的には発展途上国の台頭によって、総排出量はさらに増えることが予想される。我が国は、世界平均より多い約3トン/人・年のCO₂を排出し続けており、その源となる化石燃料のほとんどを輸入に頼っている現状からも排出抑制が強く求められている。

1980年に米国の研究者らにより提案された、海洋のCO₂処理能力に着目した気候制御法⁽³⁾は、現在のCO₂海洋処理研究の原型をなすものであるが、当初、注目されるまでには至らなかった。しかし、1988年の米上院における気候学者の「地球温暖化傾向に関する証言」⁽⁴⁾をきっかけとして、CO₂海洋処理が、基本的には困難な新技術の開発を必要としないことから、にわかに大きな関心を集めるようになった⁽⁵⁾。我が国では1988~1989年、深海調査船によって、沖縄海洋トラフの海底から噴出するシャーベット状のCO₂ハイドレートが発見されて以来、この現象が地球温暖化対策に利用できるのでは

ないかとして着目され、人為起因で排出される CO₂を深海底に貯留するための研究が注目を集めるようになった。

人類が持続的発展可能な社会を構築していくためには、省エネルギー技術と、CO₂排出の少ない新エネルギー技術への転換が不可欠であるが、当面の対策として、直接的な CO₂隔離・固定技術である海洋処理も早期に実現可能な重要選択肢であり、技術・学術両面からの検討を要する。

CO₂ 海洋処理は、地球温暖化を抑制あるいは緩和するために海洋を利用するものであるが、処理海域の環境に影響を及ぼすことが最も懸念されている。IMO(世界海事機構)は 1996 年 12 月 8 日、海洋投棄を規制するロンドン条約をリバーリスト方式(リストに載っていない物質を禁止する)に移行する決議案を採択した。この決議案が発効するためには 2/3 以上の加盟国の批准が必要なことから、未だ発効に至っていない。しかし、いずれ同方式に移行する状況にあり、CO₂ が投棄可能な物質か否かを科学的に究明しておく必要がある。また、海洋投棄した場合の CO₂ は、太平洋では 500m 以上の深海で、大西洋では 900m 以上の深海で海水と反応してクラスレート・ハイドレート⁽⁶⁾を生成するため、ハイドレート生成領域(以下、ハイドレート領域(hydrate region)と呼ぶ)での CO₂と海水との関わりを究明する必要性が高くなっている。

1. 1. 1 炭素循環からみた地球温暖化

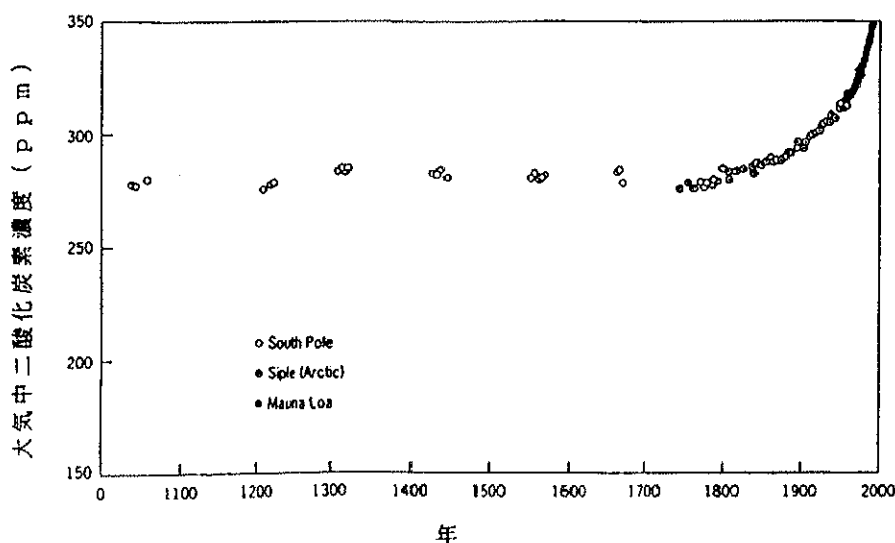
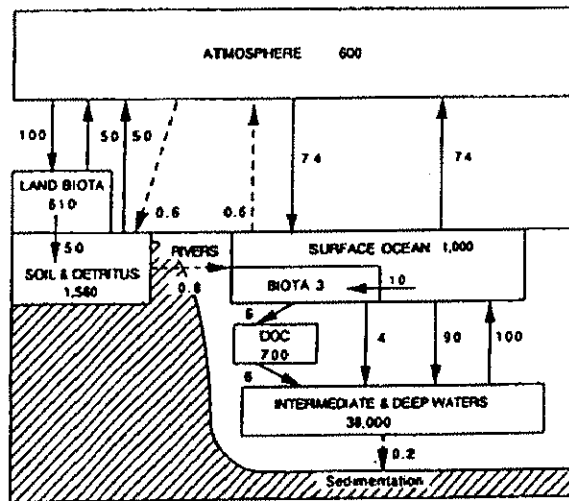


図 1 過去 2000 年間の大気中 CO₂濃度の変化⁽¹⁾
(1958 年以前は南極の氷床コア中のガス分析による)

図1⁽¹⁾に示すように、数千年にわたり 270~280ppm で安定していた大気中 CO₂ 濃度が、産業革命に伴い森林伐採がヨーロッパ全土で盛んに行われるようになった 19 世紀初頭と時を同じくして増加を始めたことは、今回の大気中 CO₂ 濃度の増加が人為起源であることを示す分かりやすい証拠である。産業革命以降は、化石燃料消費の急増も加わり、人為起源 CO₂ 排出量の増加とともに、大気中 CO₂ 濃度も加速度的に増加し、既に 350ppm に達している。

a) 産業革命以前の炭素循環



b) 現在 (1980-89年) の炭素循環

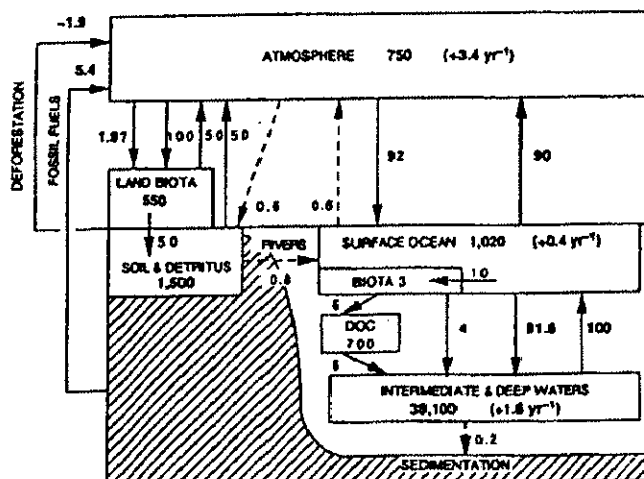


図 2 産業革命以前と現在の地球規模の炭素循環⁽¹⁾

(単位はギガトン/年[1ギガトン=10億トン])

ここで、地球表層の炭素循環を考えてみる。図2は、産業革命以前と現在(1980-1989年)の炭素循環を示している⁽¹⁾。この図によると、産業革命以前では、大気(atmosphere)からみた年間収支は、海表面(surface ocean)からの放出と吸収がともに740億トンと釣り合っており、陸生生物(land biota)への吸収1000億トンが放出500億トンと岩石の風化(soil detritus)からの放出500億トンと釣り合っている。このため大気中の蓄積量は6000億トンと変わらず、CO₂濃度が一定に保たれていたことが分かる。海洋中の循環についても同様に、表層(surface ocean)と中層・深層(intermediate & deep waters)との間には、表層からの沈降に伴う移行900億トンと海生生物を通しての沈降100億トンが海流の上昇流による1000億トンと釣り合っていた。海洋における中層・深層の蓄積量は膨大で38兆トンと大気の63倍にも上っていた。また、深海へは、産業革命以前も以後も20億トン/年程度が海底堆積物(sedimentation)として沈殿され続けている。現在(1980-1989年)では、化石燃料(fossil fuel)の燃焼と森林消失(deforestation)という人為起因CO₂の約半分が大気に蓄積され、CO₂濃度の増加をもたらしている。残りの半分は、陸生生物(主として植物)と海洋へそれぞれ同程度流れている。海洋中の循環については、現在では、表層域から中層・深層域へ差し引き16.2億トン/年の炭素の流れが存在する。従って、本研究の課題であるCO₂の海洋処理はこの表層域から中層・深層域への自然循環を人工的に促進することに相当すると言える。

なお、海面におけるCO₂濃度は平均すると大気中のCO₂分圧とほぼバランスしているが、局所的には海面温度や大気中濃度の違いにより、中緯度で吸収が、赤道付近で放出が行われている。また、海洋-大気-土壌-河川間にも小さな循環があり、この循環では、土壌に2億トン/年の炭素が蓄積されている。

中層・深海のCO₂蓄積量は現在もなお大気の51倍程度もあり、しかも溶解CO₂濃度は飽和からはるかに低いレベルにあることから、海洋の持つ潜在的CO₂処理能力の大きさが理解できる。

海洋と土壌に蓄積されたCO₂量が、大気中の蓄積量より大きいことと、これらの間を移動するCO₂総量(差し引きではない)が人為起源CO₂量の十数倍であることが、「現在のCO₂濃度増加は人為起源ではない」との考えが生まれる一つの背景となっている。これに対し、人為起源説では、「人為起源CO₂量は、全炭素循環量からみれば多くはないが、産業革命以前には数千年にわたってバランス(平衡)していた循環をアンバランス(非平衡状態)にしている」と考えている。

1. 1. 2 人為起源の CO₂ 排出量と排出抑制の困難性

大気中の温室効果ガスの内、濃度の高い CO₂ の影響が最も大きく、1880 年から 100 年間の全温度上昇幅 0.79°C の 71% に当る 0.55°C の地表温度上昇をもたらしている⁽⁷⁾。ほとんどの人為起源 CO₂ は化石燃料の燃焼、即ちエネルギーを取り出した後の廃物として大気に捨てられている。従って地球温暖化問題はエネルギー問題でもあり、原理的には CO₂ の排出を伴うエネルギー消費を抑えるか、CO₂ 排出を伴うエネルギー消費であっても巧く大気に放出しないで隔離する手段があれば問題は解決すると考えられる。しかし、この問題解決には以下に述べるように技術的側面と社会的側面からの困難性がある。

技術的側面からみた困難性の最大のものとして CO₂ を大気から隔離しようとした場合の処理量の大量性が上げられる。これまでに、CO₂ の回収・処理を目指した、化学的、光化学的、電気的、生物的、物理的手法に基づく様々なアイデアが発表されているが、大量処理の条件を満足するものは少ない。地球温暖化問題の解決手段として採用すべき方法は、総合的に対処しなければならないことは当然であるが、大量性に適していることが必要不可欠である。

社会的側面からは次のような困難性がある。地球温暖化の抑制は、全世界の国々が一致協力して対処しなければほとんど無意味であるが、温暖化抑制対策に余り熱心でない大国が存在する。また、この問題についての国際的な公約として、1997 年 12 月に開かれた第 3 回地球温暖化防止京都会議(COP3)において、先進工業国の CO₂ 排出量削減目標を 1990 年排出レベルを基準にして定めたことは大きな前進であるが、強制力の点からも、今後大量の CO₂ 排出が予想される開発途上国が対象となっていない点からも、不十分なものとなっている。

エネルギー問題や人口爆発といった解決困難な問題が、地球温暖化問題と表裏一体をなし、問題解決を一層困難なものとしているが、CO₂ 問題を楽観視するよりどころとして光合成への期待がある。無尽蔵な太陽光をエネルギー源とし、CO₂ と水を原料に、固体有機物を生産する光合成は、人為起源 CO₂ の十数倍という大量の CO₂ を一時固定化している。しかし、図 2 を注意深く見ると、陸生植物が取り込む CO₂ 量と、土壌経由を含め植物から放出される CO₂ 量は釣り合っている。これは、植物が固体有機物に変換した CO₂ は、石炭にならない限り、やがて腐食して大気に戻ることを意味する。つまり、光合成は完全に CO₂ を固定化しているのではなく、一時(50~数 100 年)固定化しているバッファの働きがある。従って、光合成に CO₂ の完全な固定化を期待してはならない。

1. 1. 3 温暖化緩和に必要な CO₂ 処理量

現在の地球温暖化問題解決のためには、人為起源 CO₂ の排出量を産業革命以前のレベルに引き下げることが安全で分かりやすい。しかし、上述のように中短期的に人為起源 CO₂ の排出量を産業革命以前のレベルに引き下げることが不可能である。従って、人為起源 CO₂ 排出量の相当部分を何らかの方法で回収し、工学的或いは生物学的手法により大気から隔離する措置を行うことが必要となる。図 2 に示される大気中炭素の増加速度 34 億トン／年を CO₂ 量に換算すると、125 億トン／年となる。この数値は人間が処理する量としては極めて大量である。具体的に示すと、日々の処理量は 20 万トンタンカー 171 隻分に相当する⁽⁸⁾。全世界の 4.7% の人為起源 CO₂ を排出する我が国だけでも、毎日 8 隻分もの CO₂ を回収・処理しなければならない。この大量性が、地球温暖化ガスとしての CO₂ を大気から隔離する際の技術的困難さをもたらす、従来の公害物質にはなかった性質である。処理しなければならない CO₂ の量が極めて膨大となるため、大量処理に適したあらゆる方法の成否を予め検討し、我々及び我々の子孫に、できるだけ多くの有望なオプションを準備しておくことが緊急かつ重要である。

回収した CO₂ の大量処理には海洋処理が有望と考えられる。次節でその研究の現状と問題点を述べる。

1. 2 海洋における CO₂ の処理

1. 2. 1 海洋の CO₂ 処理能力

地球温暖化の緩和に効果がある程度の大規模な CO₂ 海洋処理を行った場合に考えられる効果と、海洋にもたらす影響という観点に立って CO₂ 海洋処理について記す。化学反応は分子間で行われるため、微量物質の濃度は、質量割合ではなく、分子数で比較する方が合理的である。大気と海洋の総分子数を比較すると、空気と水の平均分子量はそれぞれ 28.8 と 18 であり、大気の質量はほぼ 10m の厚みの水に相当するのに対し、海洋の平均水深は 3795m で、70.8% の地表を占有している⁽⁹⁾ ので、 $10 : 4300(3795 \times 0.708 \times 28.8 / 18)$ となる。つまり、海洋は大気の 430 倍もの分子数を有する。

図 3 (文献(10)のデータから作図)は、純水中への CO₂ 溶解度を示す。水深 500m に相当する 50atm(約 5MPa) 辺りまでは、溶解度はヘンリーの法則に従って圧力に比例して増大するが、それ以上の圧力では圧力依存性が小さくなる。また、溶解度は温度が低いほど大きくなり、水温 2~3℃ の深海では 8~9 重量% の溶解度が期待できる。

海洋の水分子数の多さと深海水の溶解度の大きさから、海洋の CO₂ 溶解能力は極めて膨大⁽¹¹⁾ であることが分かる。

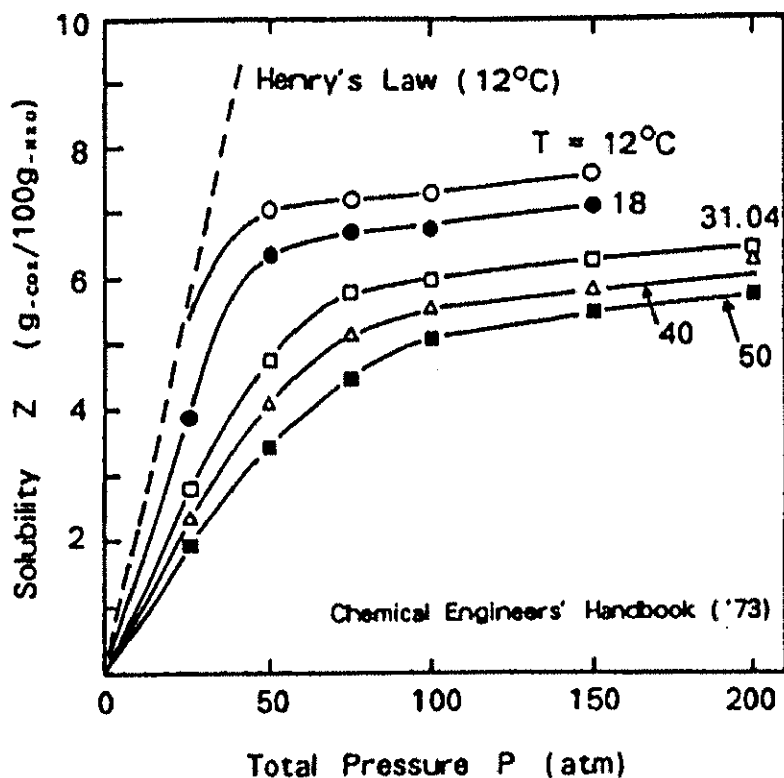


図 3 純水中への CO_2 の溶解度 (文献 (10) のデータから作図)

1. 2. 2 海中の圧力・温度条件下における CO_2 の状態

図 4 は水(純水)– CO_2 の相平衡図⁽¹²⁾を示している(水中に溶解した CO_2 は H_2O の中に含まれる)。 CO_2 は 'hydrate' と表示された領域において、水と反応してクラスレート・ハイドレート (Clathrate Hydrate: 以降単にハイドレートという) と呼ばれる包接化合物を生成する。4本の曲線が集まっている点が、いわゆる4重点 (Quadruple Point: Q_2) で、水–ハイドレート–液体 CO_2 – 気体 CO_2 の4相が共存できる点である。 Q_2 の圧力と温度は、それぞれ、4.468 MPa, 10.15°C である⁽⁶⁾。なお、 CO_2 の3重点は 0.511 MPa, –56.5°C である⁽¹³⁾。

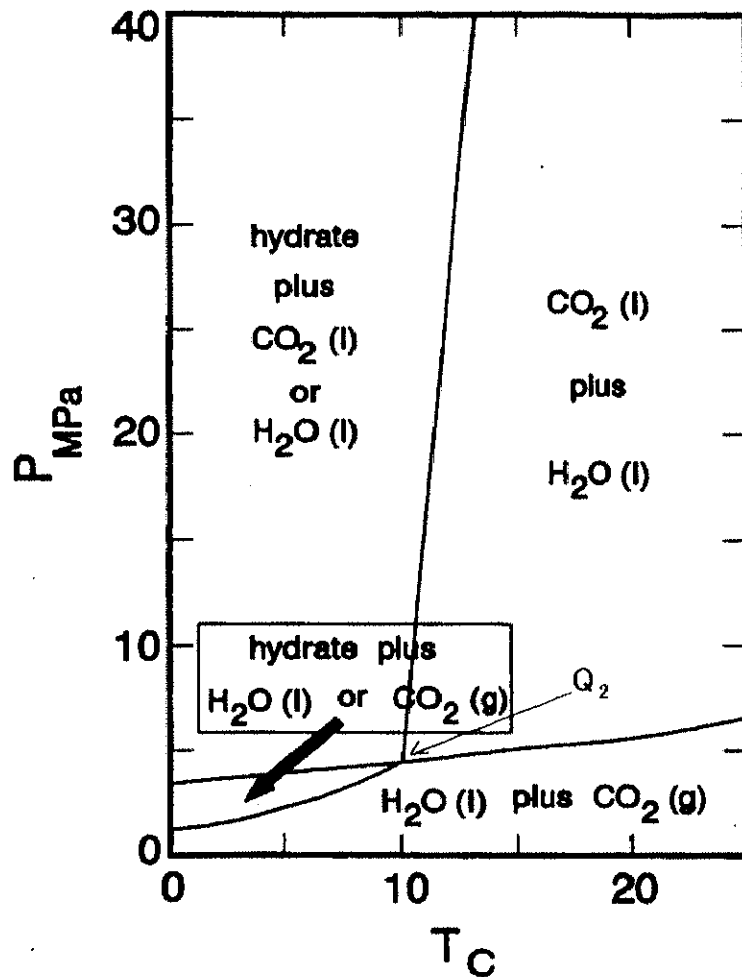


図 4 水（純水）-CO₂の相平衡図⁽¹²⁾

CO₂の海洋処理において重要な境界線は、4重点Q₂から上方へ伸びる線で、この線上では水-ハイドレート液体CO₂が平衡状態として存在し得る。つまり、この平衡線より高温側では、ハイドレートは生成できず、低温側では生成可能である。この平衡線は圧力に非常に鈍感で、25MPaの圧力上昇に対する温度上昇は2°C程度と僅かである。また、4重点Q₂やそこから出る平衡線は、異物質の溶解により低温側へシフトする。シフト量は、(水の凝固点降下)×(氷の融解熱)/(ハイドレート分解熱)で求められる⁽⁶⁾。この関係を海水に適用すると、温度降下は1.3°C程度となる。なお、Kimuroらの人工海水を使った実験⁽¹⁴⁾によると、温度降下は1.5°C程度と若干大きくなっている。

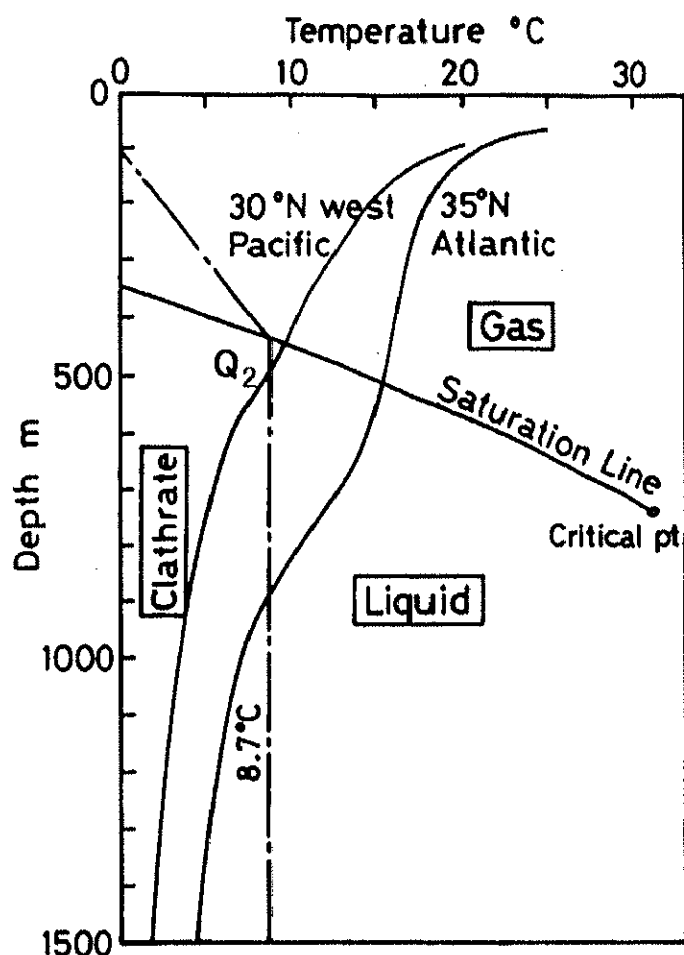


図 5 海洋中の CO_2 の状態と代表的地点の鉛直温度分布

海水による温度降下を 1.3°C とし、深度を圧力と見立てて CO_2 の相図を描き直すと図 5 のようになる。図 5 には、海洋の鉛直温度分布の例が記載されている。この鉛直温度分布は、太平洋と大西洋の南北断面等温線図⁽¹⁵⁾から、代表的な 2 地点を選び曲線として描いたものである。海水温度は場所により異なり、北大西洋の方が、我が国近海の北太平洋より、深度 600m と 1000m でそれぞれ 8°C と 3°C 程度高くなっている。

CO_2 は、飽和線 (Saturation Line) より下方の温度・圧力条件で液体となるので、北太平洋では 450m 以深で、北大西洋では 520m 以深で液体となる。そして、北太平洋では 500m 以深で、北大西洋では 900m 以深で、ハイドレートが生成可能となる。また、 Q_2 (飽和線と $T=8.7^\circ\text{C}$ の交点) からの斜め左に伸びた一点鎖線と飽和線で囲まれた三角形領域は、 CO_2 ガスからのハイドレート領域を示しているが、実際の海水温度はこの領域を通らないので、 CO_2 ガスからハイドレートが生成される深度は存在しない。

CO₂の状態ばかりでなく、海水との密度差も、液化CO₂の海洋処理を分類する上での重要な要素である。図6は、深度に換算した圧力下における海水とCO₂の密度の変化を示したものである。ここでは、密度計算には、圧力ばかりでなく図5に示される温度分布も考慮した。そのため、CO₂の密度曲線は海洋の場所により異なるが、海水の密度は、図5で示される程度の温度差ではほとんど差がないため、ほぼ1本の線となる。

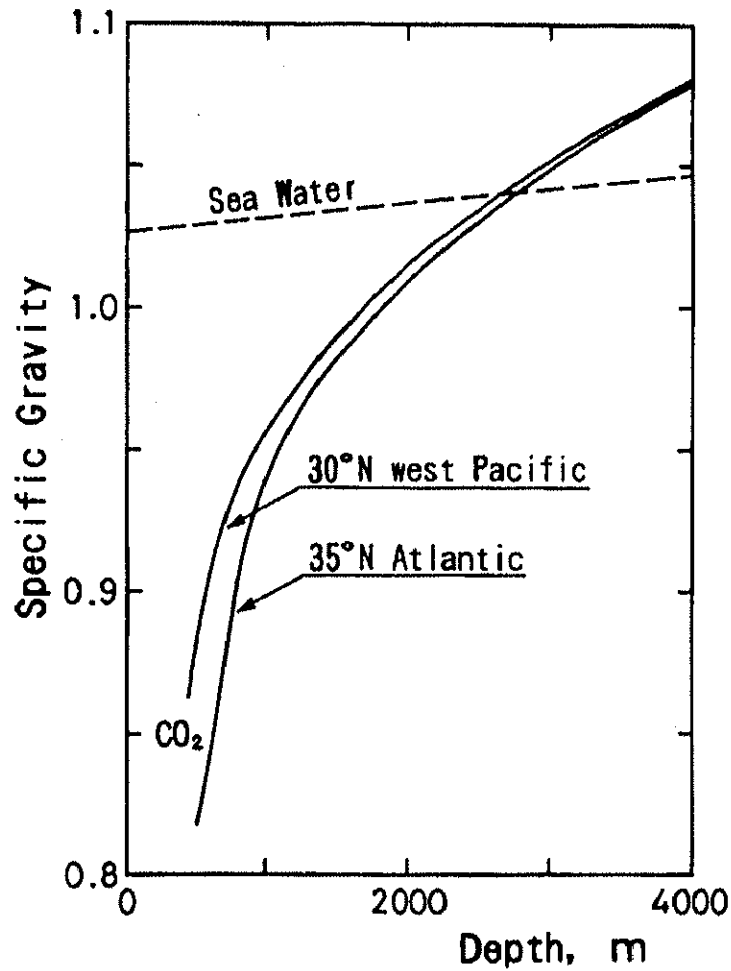


図6 CO₂と海水密度の深度依存性

1. 2. 3 CO₂ハイドレートについて

ハイドレートは水素結合で結ばれた結晶構造をした固体であることから、有望なCO₂の固定化法としての利用が考えられ、マスコミを中心に大いに関心を持たれ⁽¹⁶⁾、数年来、一般にも知られるようになった。ここでCO₂ハイドレートについて'Clathrate Hydrates of Natural Gases'⁽⁶⁾を参照し、概略を記す。

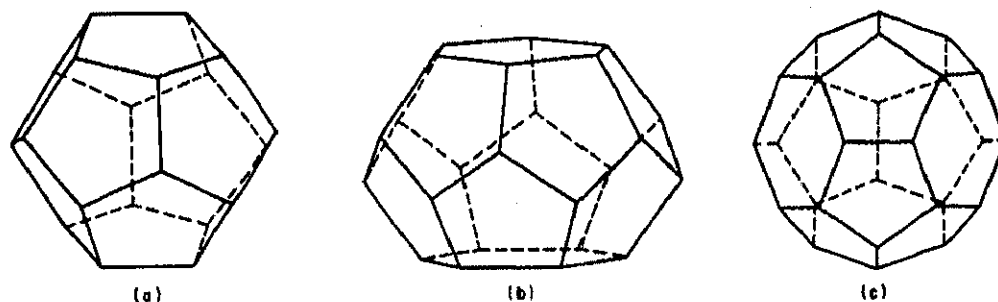
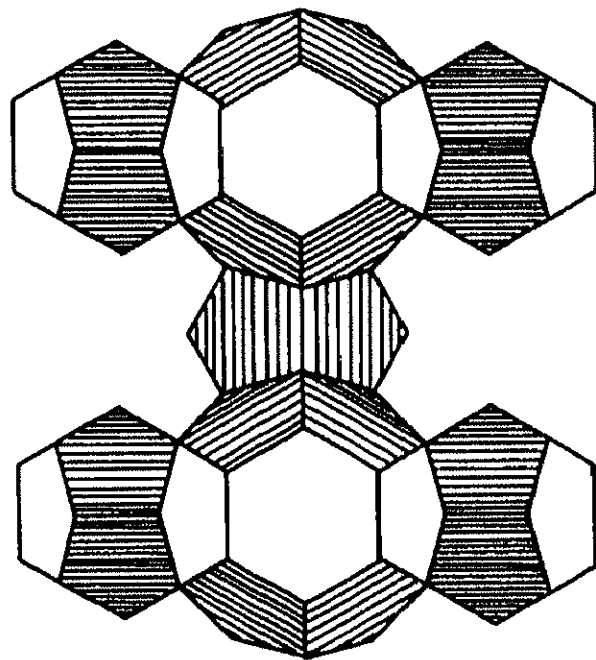


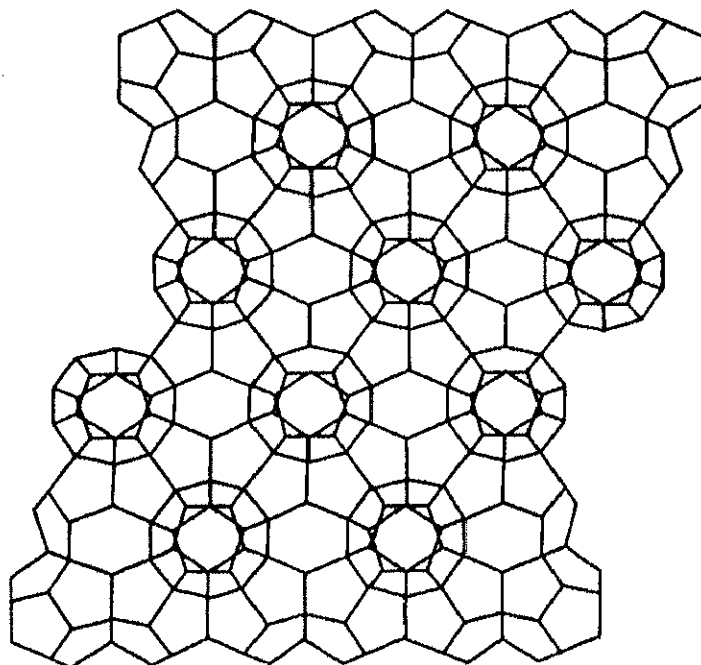
図7 ハイドレートを構成する3種類の基本キャビティ⁽⁶⁾

(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)

水分子中では水素原子(陽子)2個が酸素原子の片側に偏在しているため、分子近傍は電氣的な偏りがあり、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みて沸点が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。通常の水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⁽⁶⁾によると、五角形となる確率が圧倒的に高い。



(a)



(b)

図8 ハイドレートの結晶構造⁽⁶⁾

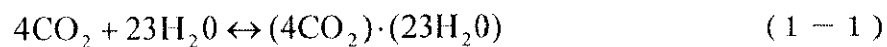
- (a) 構造Ⅰ（正12面体と14面体の構成比は、2：1）
 (b) 構造Ⅱ（正12面体と16面体の構成比は、2：1）

ハイドレートは、この5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7にハイドレートを構成する代表的な3種類のキャビティ⁽⁶⁾を示す。(a)は、正5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5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5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5角形12個と正六角形8個、内径：1070pm)も発見されている⁽¹⁷⁾。

X線回折から、実際のハイドレートとして、図8⁽⁶⁾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7のどのキャビティにも入れるわけではなく、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。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わけではなく、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ハイドレートの反応を形式的に書けば、



となる。

1. 2. 4 溶解法

図9に代表的な2つの溶解法(Shallow injection と Deep water release)と次節で述べる貯留法(Deep sea bottom/sequestration)を概念的に示す⁽¹⁸⁾。

気体溶解法(浅海放出):溶解法はさらに、CO₂を気体で放出する気体溶解法と液体で放出する液体溶解法に細分できる。気体溶解法は、深度400~500mの比較的浅い海に適用でき、他の海洋処理法に比べて経済的に有利と考えられ、我が国やノルウェーなどで基礎的⁽¹⁹⁾及び開発的研究⁽¹⁸⁾が行われている。

液体溶解法(中層放出):液体CO₂を深度1000~3000mの海域に放出することから、中層放出とも言われている。これまでに、放出CO₂液泡径と上昇速度についての実験的検討⁽²⁰⁾や解析的検討⁽²¹⁾がされている。

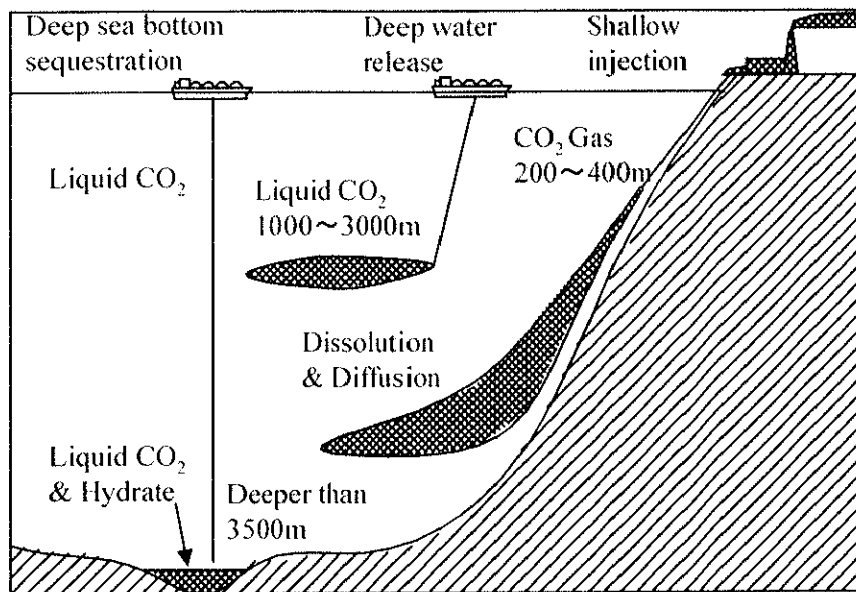


図 9 CO₂ 海洋処理法の分類⁽¹⁸⁾

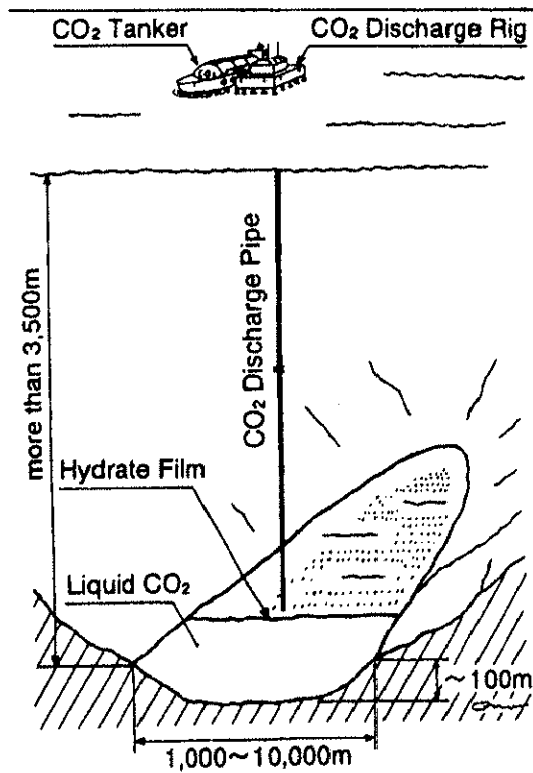


図 10 液体 CO₂ 窪地型貯留法

1. 2. 5 貯留法

液体 CO₂ を一定場所に溜めるには、CO₂ の密度が周囲海水より重くなければならない。その条件を満たす深度は 2,750m 程度であり、従来、3,000m の深度に貯留が可能と考えられてきた。しかし、深海底に湖の様に溜められた CO₂ の海水との界面では海水の CO₂ 濃度が飽和に達している。CO₂ がこの飽和溶解海水より重くなるための限界深度は 3,500m 程度となる。以下に、幾つかの貯留法を記す。

窪地型貯留法: 図 10⁽²²⁾ は窪地型貯留法の概念を示している。CO₂ と海水との界面にはハイドレート膜が生成されるが、その下部には液体 CO₂ が溜まっている。海底の窪地地形を利用して、この液体 CO₂ が広がって行くのを防ぎ、CO₂ 溶解海水が海洋環境に与える影響を限定的なものにする効果を期待している。

ハイドレート型貯留法: 推定密度 1.1g/cm³ の CO₂ ハイドレートは、深度 3,500m 以深で密度的に安定となる。この性質を利用し、ハイドレート化した CO₂ を深海底に溜めようとするのがハイドレート型貯留法である。通常、ハイドレートは海水と CO₂ の界面に膜状に生成されるため、ハイドレート化率を大幅に引き上げる技術開発がこの方法の課題であり、幾つかのアイデア⁽²³⁾ が提案された。

置換型: メタンハイドレート鉱床⁽²⁴⁾ 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。また、ハイドレート中のメタンと CO₂ を化学的に置換する方法も考えられており、エネルギー源の生産とその処理が同時にできる魅力がある。

1. 2. 6 その他の方法

ドライアイス法: ドライアイスの密度は 1.4g/cm³ 程度⁽²⁵⁾ であり、海水より充分重いため、ドライアイス塊を船底より投棄すると、融解と溶解を伴って、海中を自由落下する⁽²⁶⁾。船舶輸送を考えた場合、CO₂ 液体輸送に比べて船舶建造コストは安くなるという魅力があるが、トータルコストについては詳しい積算を要する。

沖合帯水層への地中処理法: 現在、大気環境保全を明確な目的とする商業規模での CO₂ 処分の試みとして、ノルウェーのスタトオイル社が行っている。洋上のプラットホームから地中の沖合帯水層に高圧 CO₂ を圧入する方法で、既に行っているという実績から、社会的コンセンサスが最も得られ易い方法と考えられる⁽²⁷⁾。

1. 3 CO₂ 溶解特性に関する従来の研究

ハイドレートを生成しない温度、圧力下での CO₂ 溶解度は古くから研究されている。図 11⁽²⁸⁾は Webi らが 1940 年に CO₂ の溶解度として発表したものである。図中の線図が一部空白になっている部分、即ちハイドレートを生成する領域では、装置の CO₂ 導入パイプにハイドレートが詰まり測定ができなかったという説明がついており、データが欠落している。その後 60 年近くの歳月が経過した今も、この CO₂ ハイドレート共存下の CO₂ 溶解度という観点からの研究例は見あたらず、ハイドレート共存溶解度という空白を埋める明確な必要性がなかったことが、データ欠落の原因と考えられる。

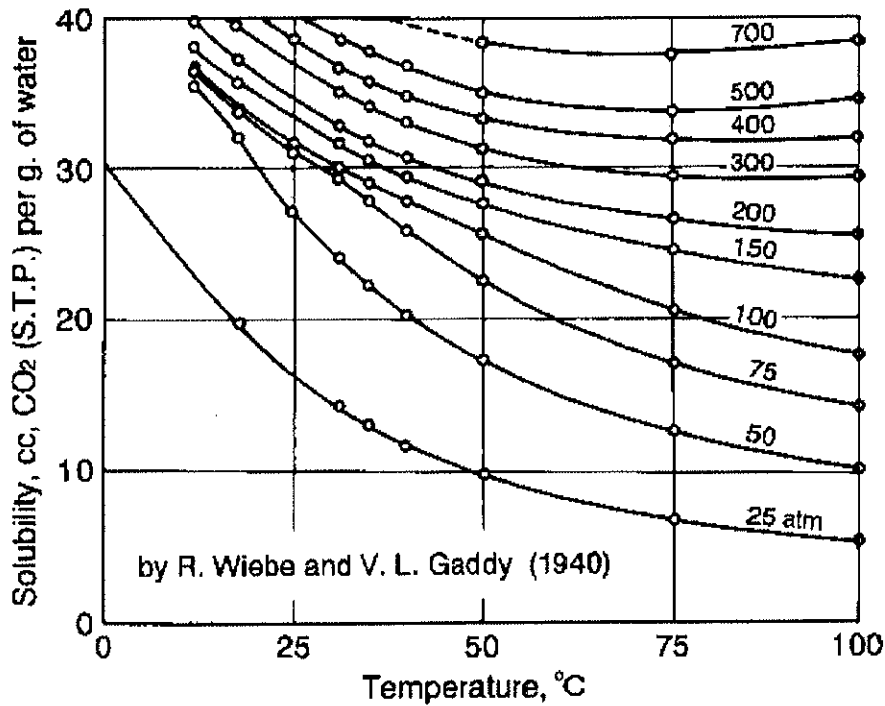


図 11 非ハイドレート領域の溶解度⁽²⁸⁾

液体 CO₂ 溶解速度に限らず溶解を伴う挙動については古典的に次式で示される。左辺は溶解速度を意味する。

$$-\frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = k(C_0 - C_\infty) \quad (1-2)$$

ここで V, A : CO₂ 液泡の体積および表面積、 C_0, C_∞ : CO₂ 液泡の表面および無限遠における溶解水の CO₂ 濃度 (質量比濃度)、 k : 物質伝達係数である。

ハイドレート膜で披われた CO₂ 液泡の溶解速度データについては著者らの

データ（2. 4節）が始めてであるが、その後数例発表されている。Sindoらは静止高圧水中をワイヤーガーゼで仕切り、その上に乗せたハイドレートで被われた単一 CO₂ 液泡の溶解速度を測定している⁽²⁹⁾。また、Hiraiらは流水高圧水中にタングステン線のリングを置き、それに固定させたハイドレートで被われた単一 CO₂ 液泡の溶解速度を測定している⁽³⁰⁾。これらの実験データは、いずれもハイドレート膜被覆状態の方がハイドレート膜で覆われていない状態よりも溶解速度が遅くなることを示している。この現象の説明として、CO₂ 溶解に対してハイドレート膜が溶解を抑制するとする膜抵抗説が提案された。

1. 4 本論文の目的と構成

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、この分野の研究の歴史は浅く、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 500m~1000m 以深の海中では水と反応してハイド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。CO₂ 海洋処理の可否を含め海洋処理法評価や、海洋環境への影響解明の上で、最も重要と考えられる物性データは液体 CO₂ の水（海水）に対する溶解特性と考えられる。

本論文は、このような背景の下に製作した深海 3000m 級の圧力と温度を模擬できる高圧回流水槽^{(31)~(46)}を使って求めた CO₂ とハイドレートの諸性質、とりわけ深海条件下における CO₂ と CO₂ ハイドレートの溶解特性を主題としてまとめたものである。

この研究によって、水に対する CO₂ の溶解度（solubility）はハイドレート領域とハイドレート非生成領域（以下、非ハイドレート領域と呼ぶ）とで、その温度依存性が逆転するといった事実が明らかになった。またハイドレート領域での CO₂ 溶解速度（dissolution rate）や、ハイドレート共存下の溶解メカニズムにおいて、従来のハイドレート膜を通して液体 CO₂ が溶解する膜抵抗説に対し、ハイドレート膜自体が溶解するモデルの正当性を裏付けとなる実験結果が得られた。

以下に本論文の構成を記す。第 2 章に「深海条件下の CO₂ 溶解実験」として、深海底貯留法等の CO₂ 海洋処理法を検討する上で不可欠な高圧下海水中での CO₂ ハイドレートの未知物性を究明する目的で製作された、深海模擬装

置を使い、実験で得られたハイドレートの生成と生成後の状態や海水の化学的変化等の諸特性について述べる。特に、CO₂ 海洋処理の実現性検討に必要とされる物性値である深海条件下での CO₂ 及び CO₂ ハイドレートの溶解度や溶解速度について述べる。そして第 2 章の実験で観察された現象を、第 3 章の「ハイドレート領域における CO₂ の溶解メカニズム」において、物理的な意味づけと考察を行う。即ち、実験から明らかになったハイドレート共存下の CO₂ 溶解度が温度の低下とともに減少し、非ハイドレート領域とは全く反対の温度依存性を示す現象のメカニズムを、公表されたデータのみから説明可能であること、また、ハイドレート領域にあってもハイドレートが生成しない現象の物理的意味を考察するとともに、ハイドレートが生成した場合においては温度の低下とともに溶解速度が遅くなることが、溶解度の温度依存性と深く関連していることについて記述する。第 4 章の溶解の物理モデルでは「従来提唱されてきたモデルに対する考察」の節で、ハイドレート膜被覆状態の液泡溶解速度低下の理由として、固体であるハイドレート膜が液泡内部の液体 CO₂ 溶出に抵抗体として働く作用を仮定した膜抵抗モデルや、CO₂ 分子溶出のための通り道として、ハイドレート結晶間に隙間を仮定し、その隙間をぬうように CO₂ 分子が通りぬけていくというポーラスなハイドレート膜層を仮定した膜欠陥モデル等の矛盾点を指摘する。即ち、これらのモデルが正しいとした場合、溶解によって液泡が縮んでいく過程で表面を被うハイドレート膜面積が余剰になり、膜に皺やたるみを作る現象が起きるはずである。実際の液泡溶解過程では膜は常にピンと張った状態であり、このモデルで説明できない矛盾もつことになる。「ハイドレート膜溶解モデル」の節では、ハイドレート膜表面からハイドレートクラスターを界面近傍の界面濃度を飽和にするに足りる十分な量を供給できるというものである。そして、単位時間当りに界面からバルク水中へクラスターと共に輸送される CO₂ 量は、界面近傍でのクラスター濃度差に依存する拡散律則で決まる。生成域への水分子の供給は、液体 CO₂ 直近のハイドレートが次々と順送りに構成替えすることによって行われると考えられる。このモデルでは、膜抵抗モデルや膜欠陥モデルの矛盾点である、膜に皺がよらないといった点についても、膜自体が溶解することから矛盾無く説明できる。さらに、第 5 章には第 1 章から第 3 章までに得られた CO₂ ハイドレートに関するデータを使い、序章で分類した従来の海洋処理の評価を行う。溶解法に関しては、日本近海の海域を想定した一定深度 (1000m) から CO₂ 液泡を放出した場合の数値実験について説明する。「CO₂ 深海貯留法への適用」の節では、新しい海洋処理技法の提案を行う。即ち、CO₂ ハイドレートの溶解性に対応する方法として、深海底の窪地の途中まで CO₂ を溜める方法によって、長期隔離を可能とする新窪地型深海貯留法

の提案である。

最後に6章の「結論」において各章の総まとめを行う。