

B-56 二酸化炭素の海洋固定化に関する研究

(1) 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価に関する研究

②深海底貯留サイトからの二酸化炭素溶解拡散過程に関する調査研究

崇城大学 工学部 (平成 12 年 4 月より熊本工業大学が改称)

古林 義弘

平成 10~12 年度合計予算額 3,452 千円

(うち、平成 12 年度予算額 1,617 千円)

[要旨] 地球温暖化で最大の原因物質である CO₂ の大気中濃度増加を防止するための技術的な解決策の一つとして、CO₂ を長期間に亘って安定的に深海に貯留する方法が研究されている。本研究では深海の海底盆地に貯留された液体 CO₂ が貯留池からどのように海水・海洋中に拡散し、移流していくのかを、海底に想定した 2 次元および 3 次元計算モデルを用いて数値解析を行い、投入直後から 1 万時間オーダーの経過後までを盆地内海水中の CO₂ 濃度、海水 pH 分布、盆地の上部につながる海洋での濃度増加、pH 変化を求めた。結果は貯留盆地内濃度および上部海洋ともに CO₂ 濃度はそれほど高くなく、従って pH 値低下も大きくはないことが判明した。すなわち海底盆地内に適当な海水空間を持たせて貯留する方法は、空間が海水流れと CO₂ 拡散を緩和するための一つのバッファーとして機能するために、海洋内部への CO₂ 移動も大変にモダレイトになり、深海域へのインパクトも押さえることが分かり、海洋処理方法として有効な手段と考えられる。

[キーワード] 二酸化炭素、深海貯留、対流拡散、全炭酸濃度、海水 pH 値

1. はじめに

深海での CO₂ 処理の方法としては貯留や溶解等考えられるが、一つの有力な手段として深海の盆地に液体 CO₂ をパイプで導き、貯留する方法が考えられている。この場合に CO₂ と海水との界面では常に海水方向に向かって CO₂ 分子の溶解が生じ、さらに濃度差に基づく物質移動が生じている。また窪地内には海洋の海流によって誘起された流れが存在する。従って一旦海水に溶解した CO₂ 分子は海水内を拡散および海水の流れに乗って移流し、盆地の広い範囲に CO₂ の濃度分布を生じる。CO₂ 分子は盆地からさらに海洋内へ流れ出して、主として海底境界層内を流れの下流側、およびそれと直角な水平方向へと拡散して行く。同時に溶解後の CO₂ は海水内でイオン解離して二種類の炭酸イオンを生じ、それと平衡状態としての水素イオン発生を誘発して海水の pH 値を変化させる。

2. 研究目的

本研究では一様な水平速度を有する海洋とそれに続く海底盆地を想定し、盆地内の上部に一定の海水空間を持たせて貯留した液体 CO₂ の盆地海水内、およびそれにつながる海洋での 2 次元および 3 次元空間での挙動について、海流に伴って誘起される盆地内海域での海水流動による移流および濃度分布による拡散を中心に検討した。すなわち CO₂ と海水との界面から移動した CO₂ 分子の海洋内の拡散・移流現象を数値的に把握し、濃度分布状態を時間軸で捉える。同時に海水の

pH 分布を先の濃度分布を基に求める。

具体的には、いくつかの海流速度の条件下で得られた数値結果を、盆地内海域での海水流動状態、CO₂ 濃度分布上部海域への CO₂ 拡散量が定常状態になった後、および上部海域の CO₂ 分布の変化がほぼ無視できる程度になるまでのおよそ 1 万時間までの時間スケール、および 50km~100km の海域スケールでの CO₂ の濃度分布および pH 分布として示した。

3. 研究方法

先ず対象となる深海の盆地を中心として 2 次元空間と 3 次元空間の解析モデルを設定し、深海での海水流れ、液体 CO₂ の挙動および CO₂ と海水との相互反応等について、既に成されている研究結果から定量的な評価を行って、本研究への取りこみを行った。次に海水の流れと拡散の連成現象を支配する方程式の組み立てを行い、得られた微分方程式を差分法によって離散化し、いくつかの海洋条件のもとで数値計算を実施し、非定常解と十分に発達した定常解とを得た。得られた CO₂ 濃度分布および pH 分布をもとに、海底盆地内に貯留する場合の CO₂ 拡散についての評価を実施した。

(1) 計算モデル

対象とする海洋を Fig. 1 および Fig. 2 に示すように上部に適当な海水空間を持ち、底部に液体 CO₂ を貯留した十分な奥行きを持つ矩形の海底盆地と、その上部に一樣な水平流を有する海洋からなる 2 次元空間の場合と、有限の幅を持った直方体の海底盆地と上部海洋から成る 3 次元空間の場合とで考える。3 次元領域の場合は海流方向の中心面を対称面としてその片側について取り扱う。両海域の界面では粘性に基づいて運動量の移動が生じ海洋水平流が盆地内の海水に流動を誘起して、盆地海底に貯留された液体 CO₂ 表面からの CO₂ 分子の拡散と移流を起こすことになる。なお両海域の界面での垂直方向の流れは微小なために無視した。貯留盆地内では CO₂ と海水との界面に CO₂ 水和物を生じ、それを介して或いは表面水和物の CO₂ の海水への溶解による物質移動が生じ、さらに盆地内の海水中を拡散・移流し、上部海洋との界面まで達した CO₂ 分子は海洋へ拡散移動して全体流れに乗って下流側へ移流し、同時に 3 次元的に拡散するものとする。CO₂ 溶解時には溶解熱を発生するがその結果、界面部の海水温度上昇を生じそれに見合った浮力を持つことになる。CO₂ 溶解水の密度変化は溶解時の海水の膨張効果を取り入れた Partial molar volume を用いることにする。

貯留盆地と上部海洋とはそれぞれの広がり大きさが異なるために、各々独立に扱い、両者の界面である海底面で海水流動と物質移動とが連続しているものとする。従って先ず貯留盆地内の流れと拡散を求め、盆地上端の CO₂ 濃度を上部海洋の境界条件として上部領域を解くことにする。液体 CO₂ 貯留盆地の海水空間の大きさは、水平方向 500m×500m および海水深さ 200m の直方体形状とする。上部海洋は 500m の貯留域との接点から上流側に 1km、下流側に全長 50km~100km の領域を取り、それぞれの端部では境界条件によって上流、下流側にそれぞれ半無限領域を想定した。海洋の海底からの深さは 500m~1000m を取って上端側は同様に半無限領域とした。深さ方向の 500m と 1000m の取り方では後述のように CO₂ 分布にほとんど影響しない。

それぞれの領域での渦拡散係数および渦動粘性係数は深さ方向の CO₂ 濃度勾配による乱流抑制作用を考慮し決定した。従って鉛直方向については海洋の海底上およそ 100m 前後の高さで形成される海底境界層内では十分な混合が行われるために、それより上部にある海水内部より大き

い値を取り、海底からの深さ方向の位置での拡散効果の相違を表した。盆地内においては海水の流動に伴い全領域が剪断流になっていて乱流促進がなされていることおよび海洋の海底境界層に直接つながっていることを考慮して大きい値を採用した。一方水平方向については、海洋内部では海洋空間の水平方向広がりと垂直方向のそれとのスケール比を考慮して一般に取られている大きい値を用いた。CO₂と海水界面での物質移動の大きさについては、盆地内の水平方向海水速度からレイノルズ数を求めるとほぼ乱流域に属し、熱伝達と物質伝達の相似則から乱流 Sherwood number を求めて評価した。さらに界面に生成される水和物による物質移動に対する抑制効果については諸実験結果を反映させた。海水内の CO₂ の分子拡散係数値については Wilke-Chang の推算式を基に文献からの値を参考に採用した。

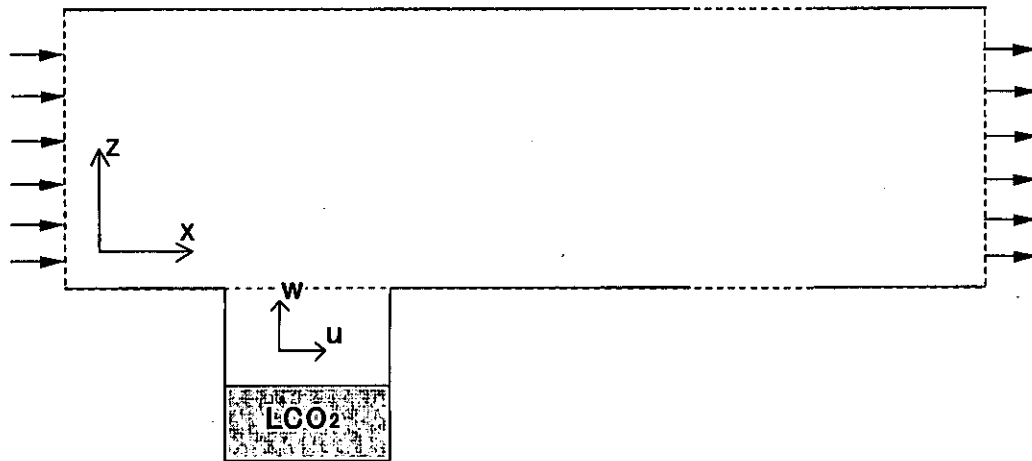


Fig. 1 CALCULATION MODEL OF TWO-DIMENSIONAL DOMAIN

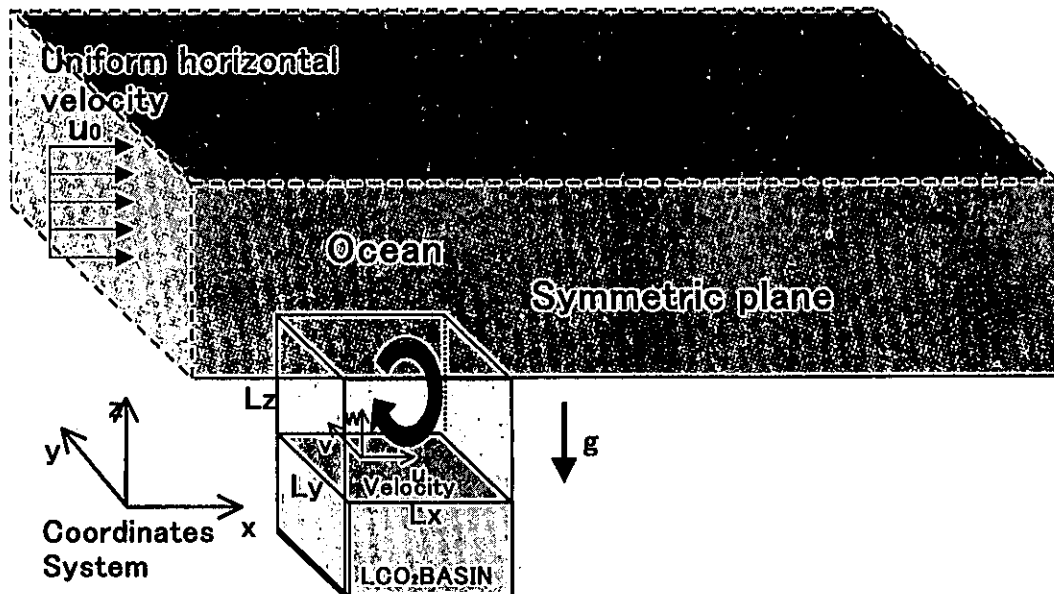


Fig. 2 CALCULATION MODEL OF THREE-DIMENSIONAL DOMAIN

(2) 基礎方程式と数値諸元

Fig. 1 および Fig. 2 に示すように水平海流方向、水平直角方向および垂直方向に x 軸、 y 軸および z 軸を取り、それぞれの方向の流速を u 、 v および w とし、上流では一様な水平流速 U_0 を仮定する。CO₂ モル濃度を c 、海水単位体積当たりの CO₂ の生成量を Q 、海水中の一様 CO₂ 濃度を c_0 とする。領域の水平距離を L_x および L_y 、垂直距離を L_z 、海水の水平、垂直方向の渦動粘性係数を ν_x 、 ν_y および ν_z 、CO₂ の渦拡散係数を D_x 、 D_y および D_z 、海水密度を ρ_0 、CO₂ 溶解の海水密度を ρ 、圧力を p 、重力の加速度を g 、CO₂ 分子量を M 、CO₂ の molar volume を v_{CO_2} 、CO₂ の溶解熱を H 、海水比熱を c_p 、温度を T とし、CO₂ 溶液の密度変化影響は Boussinesq 近似によって垂直方向の運動方程式の体積力にのみ現れるとした。

① 海水流動および拡散の連成方程式

3次元空間での連続式、運動量保存の式および拡散物質保存の式は海底盆地については次のように記述される。2次元の場合には y に関する項および Coriolis parameter f を消すことによって得られる。

連続の式

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

運動量保存の式

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial u^2}{\partial x} + \frac{\partial uv}{\partial y} + \frac{\partial uw}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \nu_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \nu_z \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + fv \quad (2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} + \frac{\partial vu}{\partial x} + \frac{\partial v^2}{\partial y} + \frac{\partial vw}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu_x \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \nu_y \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \nu_z \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} - fu \quad (3)$$

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} + \frac{\partial wu}{\partial x} + \frac{\partial wv}{\partial y} + \frac{\partial w^2}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu_x \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \nu_y \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \nu_z \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} - \frac{\rho}{\rho_0} g \quad (4)$$

ただし CO₂ 溶解の海水密度は次式で表される。

$$\rho = \rho_0 + \left[M - \rho_0 v_{CO_2} + \frac{H}{c_p} \frac{\partial \rho_0}{\partial T} \right] (c - c_0) \quad (5)$$

f は Coriolis parameter で地球の自転角速度を Ω 、緯度を Λ として次式で表される。

$$f = 2\Omega \sin \Lambda \quad (6)$$

$\Omega = 2\pi / 24h = 7.27 \times 10^{-5} \text{ rad/s}$, $\Lambda = 45^\circ$ のとき $f = 1.03 \times 10^{-4} / \text{s}$ となる。

拡散物質保存の式

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial cu}{\partial x} + \frac{\partial cv}{\partial y} + \frac{\partial cw}{\partial z} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + Q \quad (7)$$

海洋領域については次の拡散物質保存の式が成立する。

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial cu}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + Q \quad (8)$$

② 境界条件および初期条件

〔CO₂貯蔵盆地〕については2次元の場合3面、3次元の場合5面の周囲を閉鎖され、ここでの速度は non-slip 条件とし、上面は一様水平流を持った海洋と連続した領域と考える。垂直壁の閉鎖面で濃度は拡散移動なしとし、CO₂と接する下面では Hydrate 膜の存在による大きさ η の拡散の抑制作用を受けて CO₂ 分子の移動があるとする。上面では隣接する上部海洋領域へ濃度勾配に基づいた拡散移動が行われているとした。3次元では対称垂直面で slip 条件とする。

〔海洋領域〕については一様水平流速場とし、上流、下流共に半無限遠方を仮定して自然流入、流出とし、濃度に関しても同様の取り扱いをする。海底部には 100m 厚さの海底境界層が形成され、さらに海底面では拡散移動なしとするが、海底盆地との接合部分では上記の CO₂ の拡散移動があるものとする。海底盆地とは水平距離 500m に亘って接しているとする。

一方初期条件としてはそれぞれの領域で下記のように設定する。

〔CO₂貯蔵盆地〕 水平、垂直方向流速ゼロ、および一様な CO₂ 濃度 C_0 とする。

〔海洋領域〕 一様な水平流速 U_0 、垂直接流速ゼロ、および一様な CO₂ 濃度 C_0 とする。

以上の条件で拡散が開始され、流速、濃度分布がほぼ定常状態に達するまで、および海洋領域の濃度変化が無視し得る程度に小さくなるまでをフォローする。

③ CO₂ の molar volume および CO₂ 溶解熱

CO₂ が海水に溶解する際には水の膨張が起こり、溶液密度は計算値よりも小さくなる。この partial molar volume v_{CO_2} については多くの実験¹⁾がなされており、それらから推定して次の値を採用した。

$$v_{CO_2} = 34 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

溶解熱²⁾は $H = 24 \times 10^3 \text{ J/mol}$ としてこれに相当する浮力が CO₂ との界面部に働くとした。

④ 海洋内での CO₂ 分子の拡散係数 D

CO₂ 表面での物質移動現象は後述のように乱流拡散であると推定されるが、物質移動係数を求めるに当たり先ず分子拡散係数を評価する必要がある。溶質分子の周囲は溶媒分子のみの無限希釈点における 2 成分液体の拡散係数は Wilke-Chang の推算式によった。

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (9)$$

ここで M_B : 溶媒 B の分子量、 T : 温度、 η_B : 溶媒 B の粘度、 V_A : 標準沸点における溶質の分子容、 ϕ : 溶媒 B の会合度である。これを深海での液化 CO₂-海水系に適用すれば $M_B = 18$ 、 $T = 273 \text{ K}$ 、 $\eta_B = 1.79 \text{ cP}$ (0°C)、 1.00 cP (20°C)、 $V_A = 34.0$ 、 $\phi = 2.6$ となり、結局

$$D = 1.79 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (20^\circ\text{C})$$

を得る。他の文献³⁾からもほぼ同じオーダーの値が得られる。これらの常温値に対して次式⁴⁾に

よる温度修正を施し深海温度 2℃での値を推定し下記値を得る。

$$D_T = D_0 \frac{T}{T_0} \frac{\mu_0}{\mu_T} \quad (10)$$

$$D = 0.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{ s at } 2^\circ\text{C}$$

ただし μ : 粘性係数、添え字 0 : 基準温度、T : 温度である。

一方低温塩水での実験値⁵⁾としては $D = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{ s at } 0 \sim 2^\circ\text{C}$ が得られている。圧力に関しては液体の場合 D 値はほぼ圧力と共に小さくなっている。

以上から深海底の 2℃, 300 気圧の雰囲気では CO_2 の分子拡散係数として次のように設定した。

$$D = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{ s}$$

⑤ CO_2 と海水との界面での物質移動係数 k

熱伝達と物質伝達の相似則から、界面での垂直流速ゼロ、拡散源の濃度一定の場合、なだらかな乱流水平平板の全面に亘った物質移動係数の平均値に関しては Colburn の analogy に基づく実験式を用いる。

但し k : 物質伝達係数、L : 代表長さ、D : 物質分子拡散係数、 S_h : Sherwood Number、 $S_c = \nu / D$: Schmidt Number、 $Re = vL / \nu$: Reynolds Number である。

$$S_h = 0.036 S_c^{1/3} Re^{4/5} \quad (11)$$

これから物質伝達係数 k は次式により求まる。

$$k = S_h \frac{D}{L} \quad (12)$$

今回の深海モデルに適用すれば、海洋内部の水平流速を 0.03 m/s としたとき CO_2 盆地内の流れ場を眺めると、水平流速のオーダーはおおよそ $v = 5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ である。これに水平距離 $L = 500 \text{ m}$ 、 $\nu = 1.64 \times 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{ s}$ での Reynolds Number を求めると $Re = 1.53 \times 10^5$ となり層流域～遷移域に属するが、海盆直上の海底境界層には強い乱れを含んでいることも考慮し、ここでは安全サイドを取って乱流式を用いて移動係数を評価する。従って $S_c = 1.64 \times 10^3$ 、 $S_h = 6.13 \times 10^3$ となりこれから

$$k = S_h \frac{D}{L} = 1.22 \times 10^{-8} \text{ m/s}$$

を得る。同様に海水の水平方向速度に応じて次のように物質伝達係数 k を与えた。

Table 1

2次元	海流速 (m/s)	0.03	0.1	0.3
	物質伝達係数 k (m/s)	1.22×10^{-8}	4.0×10^{-8}	1.0×10^{-7}
3次元	海流速 (m/s)	0.03	0.06	0.1
	物質伝達係数 k (m/s)	3.00×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-7}

実際の CO_2 界面からの CO_2 分子の移動現象に当てはめれば、海水との界面に生成される Hydrate 膜による拡散抵抗が指摘されており、実験⁶⁾でも確認されている。この大きさは $1/3 \sim 1/1.8$ である。ここでは拡散抑制効果 η として $1/2$ を考慮した。

⑥ 界面および主流部のCO₂濃度

海水中に溶存する最大CO₂の飽和濃度c₁は931~1136 mol/m³の数値⁷⁾が与えられていて、これらの値を勘案して本研究ではc₁=1000mol/m³と設定した。

主流部の濃度c₀としては明確な境界層界面の判断が困難なため最上層部での濃度で代表させた。従ってCO₂界面から海洋盆地内部へのCO₂移動量Qは次式で表される。

$$Q = k\eta(c_L - c_0) \quad (13)$$

⑦ 渦動粘性係数、渦拡散係数

先ず海洋部は海底境界層とそれに続く主流部とに分け、前者内部では海底でのゼロ流速から始まる水平剪断流による強い乱流状態であるために、諸物理量は垂直方向に十分に混合⁸⁾されている。従って垂直方向の渦拡散係数は大きくなる。水平方向は海洋全体の空間スケールから考慮した値を採用する。一方海底境界層につながる上層域では大きなかつ安定した密度勾配が形成されるために垂直方向の拡散は阻止される(同上)。従って渦拡散係数も小さくなる。水平方向は既述の通りである。

次に盆地内のCO₂界面から上方の領域は全体的にせん断流による乱流促進がなされ垂直方向は海洋の海底境界層と同様の様な拡散がなされているとし、水平方向は海洋空間スケールの大きさを比較して、海洋の1/100程度とした。渦動粘性係数についても同様の値⁹⁾を採用した。即ち

海洋主流部	$D_{\text{水平}} \doteq \nu_{\text{水平}} = 10^5 \text{ cm}^2 / \text{s}$	$D_{\text{垂直}} \doteq \nu_{\text{垂直}} = 1 \text{ cm}^2 / \text{s}$
海洋海底境界層部(同上)	$D_{\text{水平}} \doteq \nu_{\text{水平}} = 10^5 \text{ cm}^2 / \text{s}$	$D_{\text{垂直}} \doteq \nu_{\text{垂直}} = 10^2 \text{ cm}^2 / \text{s}$
CO ₂ 貯留盆地部	$D_{\text{水平}} \doteq \nu_{\text{水平}} = 10^3 \text{ cm}^2 / \text{s}$	$D_{\text{垂直}} \doteq \nu_{\text{垂直}} = 10^2 \text{ cm}^2 / \text{s}$

⑧ 海底境界層の大きさ

海底部では粘性摩擦に基づく流速低減がありこの垂直方向の剪断流をもとにして乱流を引き起こす。この乱流は温度、濃度、塩分濃度等を混合して数10mの垂直方向の層を形成する。海底混合層の厚さh₀はその上限値および下限値をBuoyancy frequency (Brunt-Vaisala frequency) N, Coriolis parameter fおよび水平流速u₀としてRichardsによる次式⁸⁾で推算する。

$$0.05u_0 / f \left[1 + \left(\frac{N^2}{f^2} \right) \right]^{1/4} \leq h_0 \leq 0.1u_0 \left(\frac{f}{N} \right)^{1/2} / f \quad (14)$$

本式によって深海域での海水密度の深さ方向勾配を10⁻⁴kg/m³/m、N≐10⁻³c/s、中緯度でのf≐10⁻⁴s⁻¹、さらに流速0.03m/sおよび0.1m/sの場合、混合層厚さの上限値を求めるとh₀≐10mおよび33mとなる。

一旦上限値に達した混合層の厚さは、乱流エネルギーの拡散のためにその後の発達是非常に小さいとされている。これは海域によっても変化し例えば東大西洋では10m~100m、平均高さはおよそ50m⁸⁾であるとされている。そこで本モデルでは海底境界層の高さは100mを仮定した。

⑨ CO₂分子のイオン解離

海水に溶解したCO₂分子は炭酸H₂CO₃となり、次に2段階のイオン解離を経て重炭酸イオンHCO₃⁻および炭酸イオンCO₃²⁻を生成し、溶解後の海洋中には炭酸、重炭酸イオンおよび炭酸イオンの3種類の化学種を含む。これに伴い海水は水酸イオンOH⁻、水素イオンH⁺およびその他の化学種のイオン(これをまとめてZ⁺として表す)に電離し、それらが電氣的に平衡状態

を呈することになる。イオン解離の解離定数を K_1, K_2 として上記の化学反応式、イオン平衡式および全炭酸の式を表すと次のようになる。明らかでない成分による Z^+ の大きさは、海洋の平均的なイオン濃度 2 mol/m^3 のとき $\text{pH} \approx 8.32$ といわれていることから逆算して求める。



$$\text{解離定数: } \quad K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (17)$$



$$\text{解離定数: } \quad \log K_1 = -\left(\frac{3404.71}{T} - 14.8435 + 0.032786T\right), \quad T(K) \quad (19)$$

$$\text{解離定数: } \quad \log K_2 = -\left(\frac{2902.39}{T} - 6.4980 + 0.02379T\right), \quad T(K) \quad (20)$$

$$\text{電気的中性式: } \quad [\text{H}^+] + [\text{Z}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (21)$$

$$\text{水のイオン解離: } \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (22)$$

$$\text{全溶解炭酸量: } \quad \sum \text{CO}_2 = [\text{CO}_{2\text{SOLUTION}}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (23)$$

$$\text{pH 値: } \quad \text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (24)$$

⑩ 数値解析

①で述べた基礎式は差分方程式に離散化して MAC 法によって数値解析を行い、非定常解を求めた。格子分割は 2 次元の場合 CO_2 盆地内を水平方向 $500\text{m}/100$ 分割および垂直方向 $200\text{m}/100$ 分割とした。上部海洋では水平方向 100 km および垂直方向 1 km をとりそれぞれ 200 分割および 500 分割とした。

3 次元の場合 CO_2 盆地内を水平方向 $500\text{m}/50$ 分割、直角水平方向 $250\text{m}/25$ 分割および垂直方向 $200\text{m}/40$ 分割として $50,000$ 個のセルを取った。上部海洋では海流に沿った水平方向 50 km 、それに直角水平方向 25km および垂直方向 $0.5 \text{ km} \sim 1 \text{ km}$ を取り、それぞれ 100 分割、 100 分割および $100 \sim 200$ 分割とし、 $1,000,000$ 個 $\sim 200,000$ 個のセルとした。2 次元および 3 次元の場合も貯留盆地内の流動、濃度分布および海洋への移動量は 1000 時間 ~ 3000 時間程度で定常状態になるが、計算結果は上部海洋内の分布状態変化がほぼ無視できる状態に達するおよそ $10,000$ 時間後の CO_2 濃度、pH 値および $x-z$ 平面での流速ベクトル $[u, w]$ をグラフィクス表示した。また CO_2 盆地界面から上部海洋への CO_2 の拡散流束および盆地内部の CO_2 累計蓄積量の時間変化を示した。3 次元解析では流れ方向の 5 断面内での分布を示した。

4. 結果・考察

海流水平方向 $500\text{m} \times$ 同直角方向 500m および垂直方向 200m の海水空間の広がりを持つ液体 CO_2 の貯留盆地とそれにつながる $0.03\text{m/s} \sim 0.3\text{m/s}$ の一様水平流速を持った海流水平方向 $50\text{km} \sim 100\text{km} \times$ 同直角方向 25km および垂直方向 $0.5\text{km} \sim 1\text{km}$ の上部海域からなる 3 次元領域

を対象にして(2次元の場合の水平奥行き方向は無量大とする)、CO₂拡散と移流によるCO₂濃度分布を、ベースに溶存する2mol/m³からの増加量として求め、さらにそれに伴うpH分布および3次元解析では2mol/m³相当のpH 8.3からの変化値を求めた。盆地内で海水に接するCO₂の飽和濃度をC_L=1000mol/m³とし、Hydrate film生成に拠る物質移動低減率0.5を考慮した。CO₂/海水での物質移動係数kについては、水-液体CO₂の2成分液体の分子拡散係数を求め、熱伝達との相似則を用いて盆地内流速をもとにColburnのanalogyから乱流域の値を求めた。

$$k = 1.22 \times 10^{-8} \text{ m/s} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ m/s}$$

渦動粘性係数および渦拡散係数については乱流の強さに応じて、海洋内部の海底境界層と上部域および貯留盆地とに分けて取り扱った。それぞれの領域で水平方向および垂直方向の渦拡散係数を次のように取った。

海洋主流部	$D_{\text{水平}} \doteq \nu_{\text{水平}} = 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $D_{\text{垂直}} \doteq \nu_{\text{垂直}} = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$
海洋海底境界層部	$D_{\text{水平}} \doteq \nu_{\text{水平}} = 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $D_{\text{垂直}} \doteq \nu_{\text{垂直}} = 10^2 \text{ cm}^2/\text{s}$
CO ₂ 貯留盆地部	$D_{\text{水平}} \doteq \nu_{\text{水平}} = 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $D_{\text{垂直}} \doteq \nu_{\text{垂直}} = 10^2 \text{ cm}^2/\text{s}$

海洋流によって誘起される盆地内の流速は小さいために乱流強さも大きくなく物質移動係数が小さくなる。すなわち海洋盆地貯留方式では上部に適当な海洋空間を持たせて海洋流からの運動量移動を押さえる、或いは移動してきた運動量を全体で吸収してローカルな高速部を特にCO₂界面部まで持ちこまないことが重要である。貯留盆地内で濃度分布・流速分布が定常化し盆地からの海洋への移動量も一定となるのは2000~3000時間経過後である。半無限領域を想定した海洋内部では定常化時間は存在しないが、およそ10,000時間で濃度分布変化が無視できるほどに小さくなる。貯留盆地内のCO₂濃度分布は水平方向では大きな差はない。盆地内の流速は海洋に接した数m深さまでは10⁻²m/sのオーダーの大きさであるが、それより深部では10⁻³~10⁻⁴m/sと非常に小さくなり従って界面での物質移動係数も大きくない。3方向流速の大きさの順位は水平流>垂直流>水平直角流である。

一方領域全体のCO₂質量移動と蓄積量を考えれば、貯留盆地と海洋界面に於いて次式の両辺を両領域の接面積について積分した形で平衡方程式が成立する。

$$k\eta A(c_L - c_0) \geq D_z A \frac{\partial c}{\partial z} \quad (25)$$

時間経過と共に右辺が大きくなるために不等号が小さくなり、溶解量と海洋への移動量とがバランスするポイントが存在して、それまでは盆地内のCO₂濃度は徐々に増加する。今回の検討で用いた諸元では2次元および3次元での平衡点がおおよそ2,000~3,000時間の時間スケールで存在する。

個々の検討では先ず3次元解析で海洋流速が0.03m/sの場合を対象に考えるとセル深さを5mに取った場合、CO₂濃度については時間と共に層状に濃度が大きくなり、平衡時の2,500時間程度の時間スケールでは、CO₂と海水の界面部での最大濃度はおおよそ0.25mol/m³で、貯留盆地と接した海洋部では最大おおよそ0.0077mol/m³となる。これは海洋流速の増加と共に大きくなると想像される。海洋内では海底境界層に拡散が押さえられ、それより上部での濃度は長時間経過後も非常に小さい。下流側では徐々に消滅している。これらの値はセルの深さが5mの場合であるためにより深さの小さい細密なセル分割にすれば狭い範囲ではあるが高濃度の領域が形成

されることは想像に難くない。

pH値は平均的な海洋域の濃度 2 mol/m^3 で pH=8.3 という値を基準にすれば、2,500 時間後には盆地内は 7.4 程度に低下し、それと接した海洋部では 8.23 程度になり、下流側に 3~5km に亘って 8.27 程度の海域が出来る。流れに直角方向では濃度の減衰が早く数 100m 離れば無視し得る程度の濃度となる。すなわち実際の 3 次元で考えれば貯留盆地直上の下流延長線上で、かつ海底境界層内の海水に注目しておく必要があり、それより上方向での濃度、幅方向濃度および pH 値は減衰が大きく 2 次的と言えよう。

海洋の流速が大きい場合、すなわち 0.06 m/s さらに 0.1 m/s とした場合、 CO_2 /海水海面の k 値が大きくなると、平衡時の CO_2 と海水界面部での最大濃度は 0.82 mol/m^3 および 0.70 mol/m^3 と大きくなる。同様に貯留盆地と接した海洋部での最大濃度は 0.021 mol/m^3 および 0.017 mol/m^3 となる。pH 値は盆地内で最大 6.9 および 7.0 程度に低下し、およそ 100m の深さに亘って pH の低下が 1 以上になっている。それと接した海洋部では 8.13 および 8.15 程度になる。その他の現象は 0.03 m/s の場合と同様である。

2 次元解析ではセル深さが 2m であるが、平衡時の 2,000 時間程度の時間スケールでは、 CO_2 海水の界面部での最大濃度はおよそ 0.1 mol/m^3 で、貯留盆地と接した海洋部では最大およそ 0.0062 mol/m^3 となる。これは海洋流速の増加と共に大きくなる。高濃度域が海底境界層に拡散が限定され、上部での濃度増加が非常に小さいことは 3 次元と同様である。下流側では徐々に消滅している。pH 値は 2,000 時間後には盆地内は 7.75~8.20 程度に低下し、それと接した海洋部では 8.24 程度になり、下流側に 10~15 km に亘って 8.27 程度の海域が出来る。

これらを総合すると今回検討の対象とした海洋モデル形状の場合では貯留盆地および上部海洋共に CO_2 濃度はそれほど高くなく、従って pH 値の低下も大きくはない。これらは 2m~5m のセル深さで捉えた平均値であるためにセルの底部では、より高い値が存在していることは想像される。しかしこれも数 10cm の範囲であろう。

2 次元および 3 次元でのモデルの諸条件および代表的数値の結果を Table 2 に示す。

Table 2

INDEX	2A	2B	2C	3A	3B	3C
解析次元	2	2	2	3	3	3
盆地垂直方向セルサイズ(m)	2	2	2	5	5	5
盆地水平方向セルサイズ(m)	5	5	5	10×10	10×10	10×10
海洋垂直方向セルサイズ(m)	2	2	2	5	5	5
海洋水平方向セルサイズ(m)	500	500	500	500×250	500×250	500×250
海洋水平流速(m/s)	0.03	0.1	0.3	0.03	0.06	0.1
CO_2 /海水界面 k 値(m/s)	1.22×10^{-8}	4.0×10^{-8}	1.0×10^{-7}	3.0×10^{-8}	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}
盆地内平衡時間(h)	1,500	1,500	1,000	2,500	3,000	3,000
平衡時の盆地内 CO_2 溶解量(mol)	4,150	10,070	9,420	2.87×10^6	9.15×10^6	1.30×10^7
盆地-海洋間 CO_2 Flux($\text{mol/m}^3\text{s}$)	3.05×10^{-6}	1.0×10^{-5}	2.5×10^{-5}	3.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	1.5×10^{-5}
盆地内最大濃度(mol/m^3)	0.0957	0.264	0.344	0.250	0.821	0.699
盆地内最小 pH(Back ground 8.3)	7.75	7.38	7.28	7.4	6.92	6.99
海洋内最大濃度(mol/m^3)	0.00622	0.0118	0.0158	0.00768	0.0209	0.0171
海洋内最小 pH(Back ground 8.3)	8.24	8.19	8.16	8.23	8.12	8.15

代表例として Table 2 の 3 次元 3B で、ほぼ定常状態に達した 7000 時間後の数値結果を Fig.3~ Fig.17 に示す。

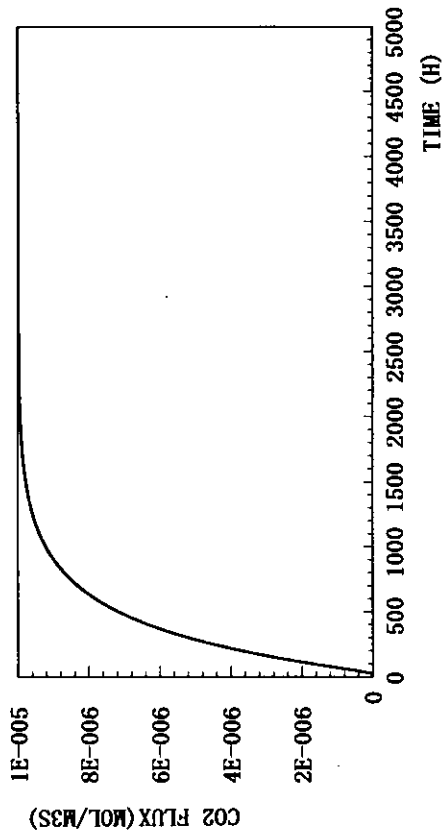


Fig. 3 CO2 VOLUMETRIC FLUX FROM BASIN TO OCEAN

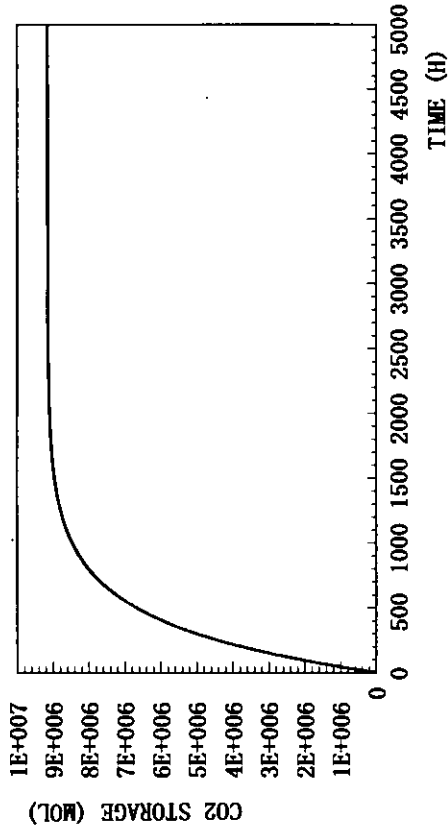


Fig. 4 CO2 ACCUMULATION IN WATER OF THE BASIN

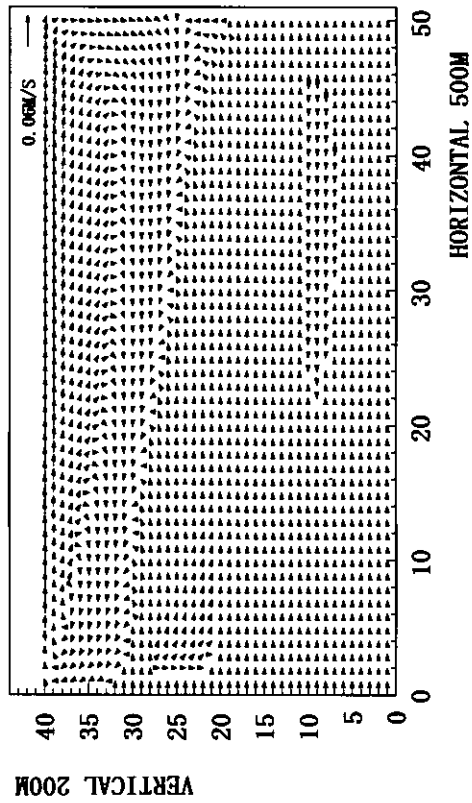


Fig. 5 VELOCITY VECTOR AT THE CENTER LINE IN THE BASIN

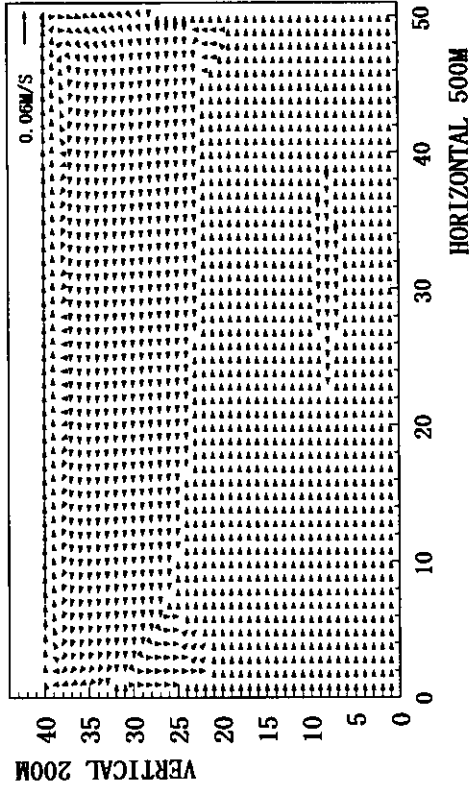


Fig. 6 VELOCITY VECTOR AT SECTION 120M FROM THE CENTER LINE IN THE BASIN

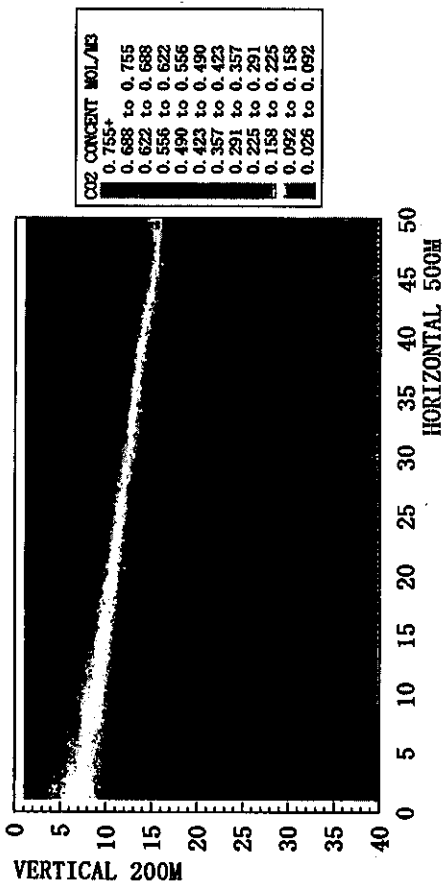


Fig. 7 CO₂ CONCENTRATION AT THE CENTER LINE IN THE BASIN

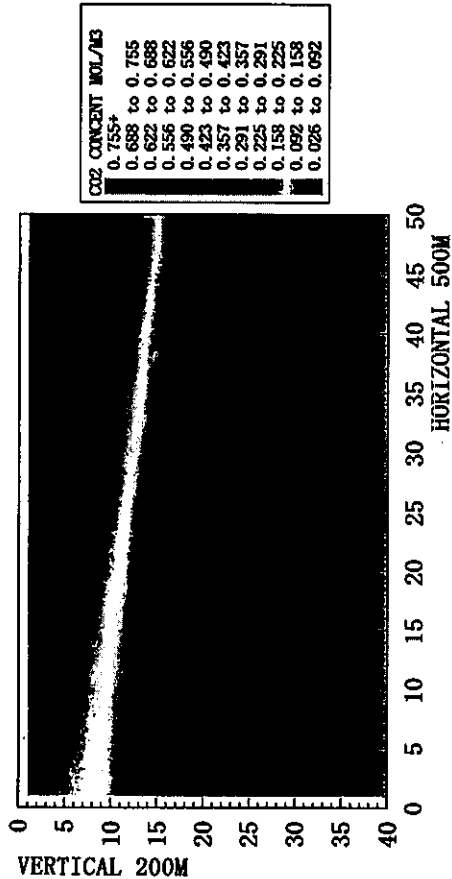


Fig. 8 CO₂ CONCENTRATION AT SECTION 120M FROM THE CENTER LINE IN THE BASIN

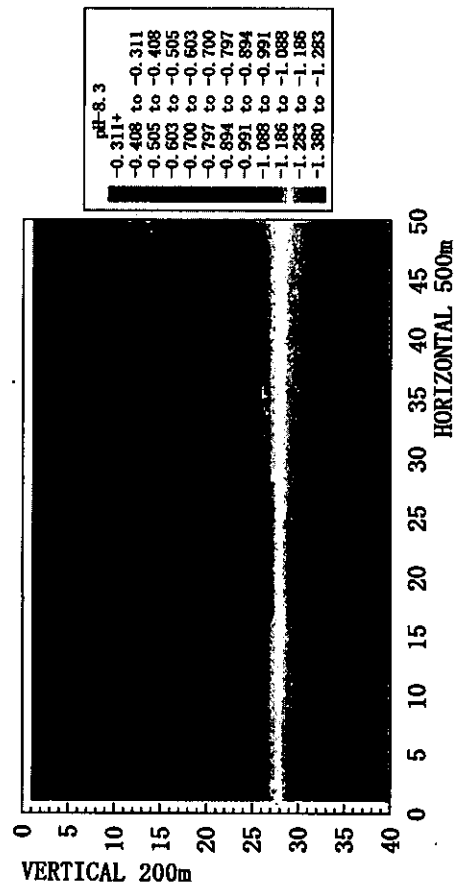


Fig. 9 pH DISTRIBUTION AT THE CENTER LINE IN THE BASIN

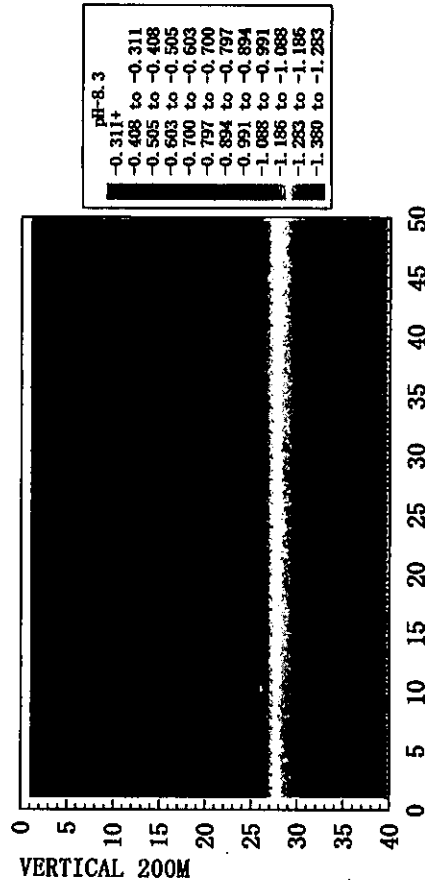


Fig. 10 pH DISTRIBUTION AT SECTION 120M FROM THE CENTER LINE IN THE BASIN

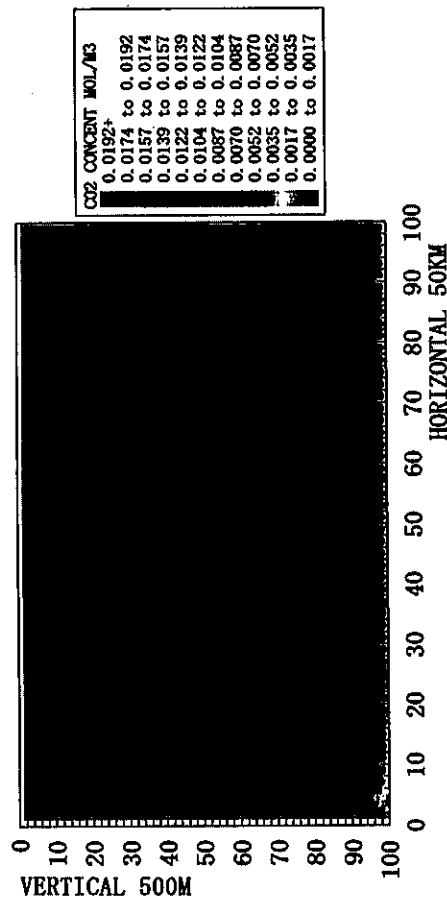


Fig. 11 CO2 CONCENTRATION AT THE CENTER IN THE OCEAN

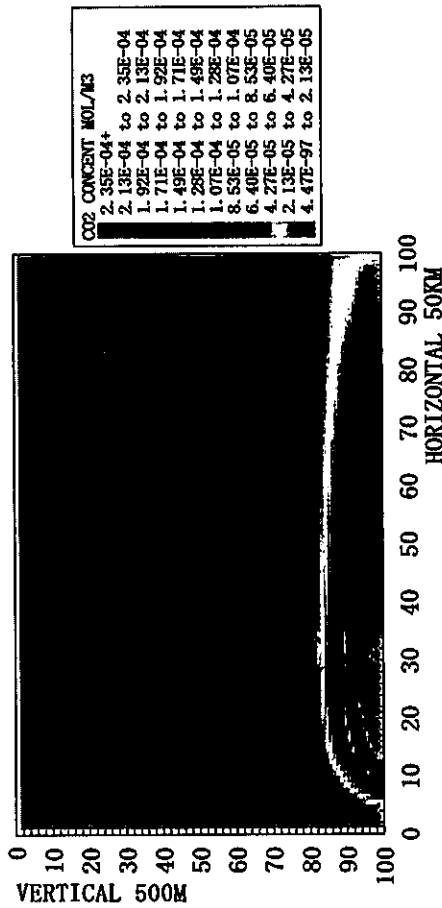


Fig. 12 CO2 CONCENTRATION AT SECTION 2500M FROM THE CENTER LINE IN THE OCEAN

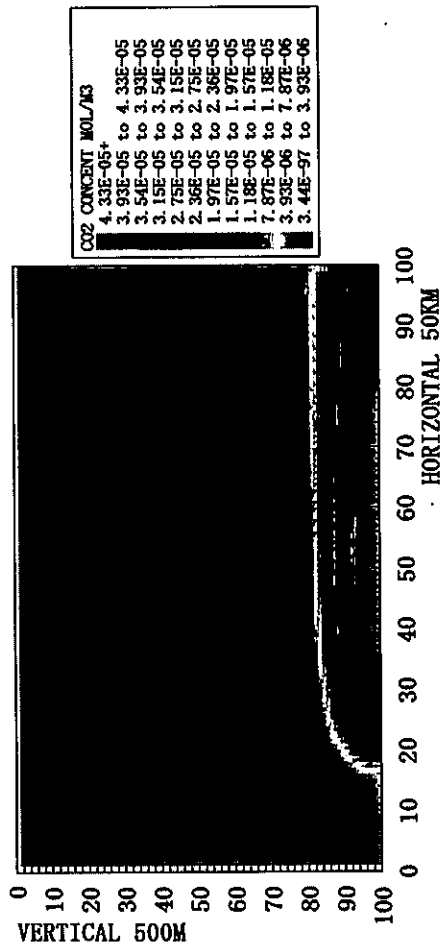


Fig. 13 CO2 CONCENTRATION AT SECTION 5000M FROM THE CENTER LINE IN THE OCEAN

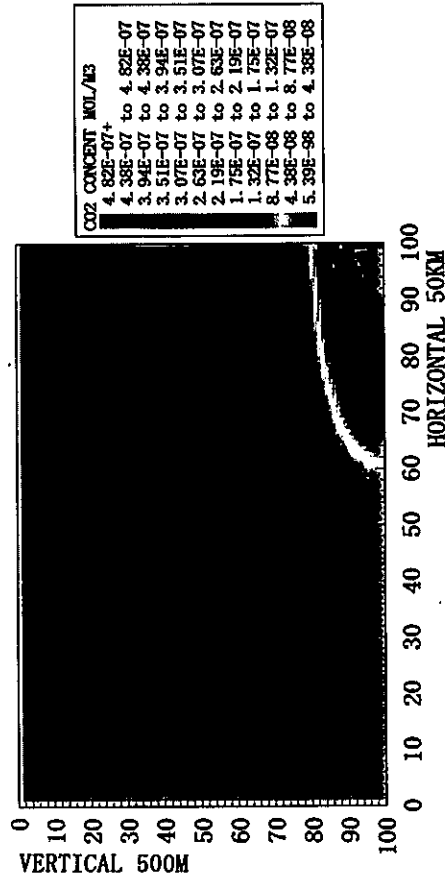


Fig. 14 CO2 CONCENTRATION AT SECTION 12500M FROM THE CENTER LINE IN THE OCEAN

それぞれの座標軸の数字はセルの番号を示しており、実距離はこの数値に Table 2 に示したセルサイズ(m)を乗ずることで求まる。Fig.3 は海底盆地から海洋への CO₂ 拡散 Flux を示し、以下は盆地内での数値を表し Fig.4 は CO₂ 蓄積量、Fig.5 および Fig.6 は中心部と 1/2 奥行きでの海水流動、Fig.7 および Fig.8 は同位置での CO₂ 濃度、Fig.9 および Fig.10 は同位置での pH 分布をそれぞれ示す。次に海洋に関して Fig.11, Fig.12, Fig.13 および Fig.14 で中心線から 0, 2.5km, 5.0km および 12.5km 断面位置での CO₂ 濃度分布、Fig.15 および Fig.16 で中心線および 2.5km~12.5km 断面での pH 分布、さらに Fig.17 で中心線上の pH 分布の拡大図を示す。

5. 本研究により得られた成果

今回の研究で海洋流によって誘起される盆地内の流速は小さいことが分かった。このために乱流強さに関係する物質移動係数が予想以上に小さくなり、水和物による CO₂ 界面での移動抵抗も考慮すればさらに小さくなる。すなわち海洋盆地貯留方式では海洋流からの運動量移動を押さえ、或いは移動してきた運動量を全体で吸収してローカルな高速部を CO₂ 界面部まで持ちこまないことが重要で、ここに深海盆地内貯留の特徴と可能性がある。すなわち一つのポイントは上部に適当な海洋空間を持たせて CO₂ を貯留することにある。

貯留盆地内は 2000~3000 時間を経過すると濃度分布も流速分布も定常化し盆地から海洋への移動量も一定となる。海洋内部はおよそ 10,000 時間で濃度分布変化、或いは濃度の大きさがが無視できるほど小さくなる。貯留盆地内の CO₂ 濃度分布は水平方向では大きな差はない。盆地内の流速は海洋に接した数 m 深さまでは 10⁻²m/s のオーダーの大きさであるが、それより以深部ではさらに 1~2 桁小さくなり、従って界面での物質移動係数も大きくない。

今回の研究で用いた諸元では CO₂ 界面からの溶解量と貯留盆地から上部海洋への拡散量が平衡点に達する点が、2次元および3次元でおよそ 2,000~3,000 時間の時間スケールで存在する。そのときの盆地内海水での CO₂ 蓄積量はグラフに示した通りである。

平衡時点における濃度と pH 値は、海底盆地内では CO₂ との界面部でかなり高い濃度が見られこの部分の pH 値は -0.9 程度低下する。海洋内では密度成層を成している海底境界層に拡散が押さえられるために、それより上部での濃度は長時間経過後も非常に小さい。したがって pH 値の低下は殆ど海底境界層内に限定され、およそ -0.07 程度である。

このように貯留盆地内の海洋空間は海洋から持ちこまれる運動量の分散緩和による CO₂ 界面からの溶解の抑制効果と、海洋内部に拡散移動する前の溶解 CO₂ 分子を一時貯蔵する Buffer tank としての機能を持つと言える。すなわち海底盆地内に適当な海洋空間を持たせて貯留する方法は空間が流れと拡散緩和のためのバッファとして機能するために、海洋内部への CO₂ 移動も大変にモダレイトになり、深海域へのインパクトも押さえることが出来ることが分り、海洋処理法として有効な手段と考えられる。

6. 引用文献

- 1) 綾威雄, 山根健次, CO₂ 海洋処理法の基礎研究, 運輸省船舶技術研究所報告, 第 33 巻第 2 号 (1996), pp. 119-122
- 2) Haugan, P.M. & Drange, H., Nature, 357(1992), pp. 318-320
- 3) Sherwood, T.K., Pigford, R.L., Wilke, C.R., Mass Transfer, McGraw Hill, 1975 p. 389

- 4) 日本機械学会、伝熱工学資料、第4版(1987), p.117
- 5) 須藤学, 船造俊孝, 西尾国弘, 第65年会化学工学講演要旨集、A119(2000), p.10
- 6) 綾威雄, 山根健次, 山田信夫, 日本機械学会講演論文集, NO. 940-56(1994), pp. 231-236
- 7) 綾威雄, 山根健次他, 日本機械学会伝熱シンポジウム(1994)
- 8) Richards.K.J., Physical process in benthic boundary layer, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A331, (1990), pp.3-13
- 9) Nakashiki.N, Ohsumi.T, Proc. of The Int. Symp. on CO₂ Fixation & Efficient Utilization of Energy, Tokyo Japan 1993, pp.331-336

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上发表

- ① 古林義弘, 日本造船学会論文集, 第186号, 1999, “気体 CO₂ の海洋内の水平面溶解による海洋処理法の提言” pp.655-661
- ② 古林義弘, 金子敏弘, 熊本工業大学研究報告, 第25巻第1号, 2000 “海洋内溶解と乱流拡散による CO₂ 処理法の提案” pp. 107-117
- ③ Kobayashi.Y, Proceedings of International Symposium on Deep Sea Sequestration of CO₂, 2000, “Diffusion of the gas CO₂ and the induced flows in the ocean under the turbulent field”, pp.321-327

(2) 口頭発表

- ① 古林義弘, 香村国彦, 第103回西部造船会(2001)「細長い海底盆地内深海貯留池からの CO₂ 拡散と移流」(予定)
- ② 古林義弘, 香村国彦, 矢野勝久, 岡村盡, 第191回日本造船学会(2001)「3次元深海貯留池からの CO₂ 拡散と移流」(予定)

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし