

B-56 二酸化炭素の海洋固定化に関する研究

(2) 二酸化炭素ハイドレート粒子晶析法によるCO₂の海洋処理技術に関する研究

経済産業省 物質工学工業技術研究所

山崎章弘・小笠原啓一

平成10～12年度合計予算額 24,000千円
(うち平成12年度予算額 8,000千円)

[要旨]

本サブテーマでは、地球温暖化の原因である二酸化炭素の削減法の一つである「海中ハイドレート晶析法による二酸化炭素の海洋処理法」を提唱し、処理プロセス設計のための基礎データの取得を行った。研究の内容として、(1) 二酸化炭素ハイドレートの生成過程の実験室レベルでの解明、(2) 二酸化炭素ハイドレート海洋投棄時の物質移動挙動の解明、(3) 処理プロセスのエネルギー、コスト評価の三点を行った。(1)に関しては、海中での温度、圧力の条件を模擬できる晶析実験装置を用いて二酸化炭素ハイドレート生成実験を行い、生成過程に及ぼす様々な操作条件の影響を明らかにすると共に、ハイドレート粒子の生成メカニズムについて検討を行った。その結果、二酸化炭素ハイドレート形成には、装置内の攪拌条件が重要な役割を果たしていることが明らかになった。すなわち、形成される二酸化炭素ハイドレートの形状や密度などの物性が、攪拌速度や方法によって大幅に変化することがわかった。(2)に関しては、深海条件を模擬した実験装置を試作し、二酸化炭素の投入模擬実験および投入後の物質移動過程の測定、解析を行った。二酸化炭素の水中への物質移動速度を、水中の二酸化炭素液滴径の変化から物質移動係数の形で算出、整理した。その結果、液滴の表面にハイドレート膜が存在する場合には、そうでない場合に比べて、同一温度、圧力の条件で物質移動係数が1桁小さくなることが確認された。このことは、ハイドレートによる海洋貯留法の方が液体投棄に比べて海洋環境への影響を抑制しうる可能性が高いことを示す。また、周辺の水の流れが物質移動係数のに及ぼす効果についても実験相関式の形で整理し、それに基づき、物質移動のメカニズムについて検討を加えた。以上の実験結果に基づいて、(3)では、海中ハイドレート晶析法による二酸化炭素海洋処理プロセスのコスト、エネルギーの評価を行った。ハイドレート粒子生成に攪拌槽を用いた場合、二酸化炭素 1tあたりの攪拌所要エネルギーは 1.1 MJ (1kWh=15円として 1tあたり 16.5円)となり、全体のプロセスに占める割合は非常に小さくなった。その結果、既存の液体貯留法とほぼ同程度のコスト、エネルギー消費で処理可能であることが明らかになった。

[キーワード]

地球温暖化、二酸化炭素処理、ハイドレート、物質移動、海洋貯留

1. はじめに

二酸化炭素等の温暖化ガスの大気中の濃度の増加による地球温暖化は、人類共通の緊急な解決を要する問題となっている。温暖化対策としては様々なものが考えられているが、処理規模や効果の点からもっとも有効であると考えられているのが、二酸化炭素の海洋処理法である。海洋処理法の一つのオプションとして、本研究では、「海中ハイドレート晶析法」を提唱し、そのプロセス設計、評価に必要な基礎データの取得を行った。

CO₂ ハイドレートは水分子が水素結合によって構成するかご状結晶の空隙の中にゲスト分子として二酸化炭素分子が入り込んで構造安定化した固体結晶で（図1）ある。

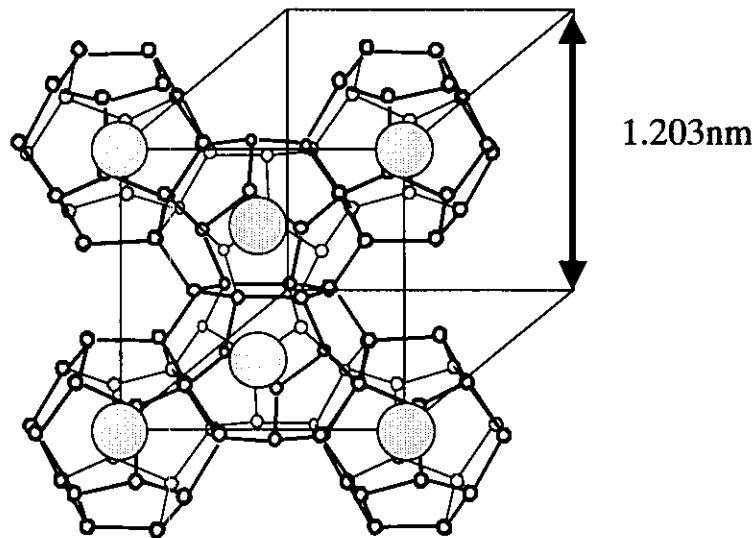


図1 二酸化炭素ハイドレートの結晶構造（大きい○が CO₂、小さい○が水素結合した水分子）

すべてのかごの中に二酸化炭素が満たされた場合、分子量論比は、CO₂+ 5.75 H₂O となり、その構造から密度は 1.13g/cm³ と計算される。CO₂ ハイドレートは熱力学的には4重点である 44.5bar、283K より高圧、低温の条件で安定に存在する（図2）。

投棄された CO₂ ハイドレートは、海中を沈降し（海水の密度 < CO₂ ハイドレートの密度）、一部分は沈降中に分解して海水中に CO₂ が溶解する。分解しなかった部分は、CO₂ ハイドレートのまま海底に到達し、その場所で貯留（徐々に海水中に溶解）されることになる。この方法の特徴として以下のものがあげられる。

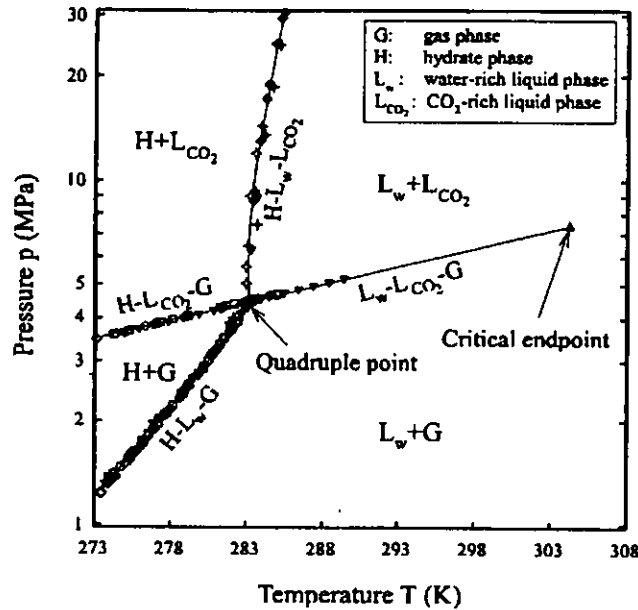


図2 二酸化炭素、水、ハイドレートの相平衡関係図

1. CO₂ ハイドレートは海水よりも密度が大きい。従って、液体注入法や気体溶解法に比べて処理した CO₂ が短時間で大気中に戻る可能性は小さい。
2. 海深 500 m 付近の海水は圧力、温度ともにハイドレートの形成域であるため、ハイドレート形成に必要な高圧、低温の条件が自動的に満たされている。したがって、地上あるいは海上でのハイドレート形成法に比べてエネルギー的、コスト的に有利である。
3. 形成される CO₂ ハイドレートの粒径制御が適切な晶析装置設計によって可能である。このことから、投棄される CO₂ ハイドレートによる環境影響をコントロールすることが可能となる。

海中ハイドレート晶析法の概念図を図3に示した。火力発電所等の集中発生源から分離・回収した二酸化炭素を液化した後、海中450から500m程度の深さに設置した晶析装置内に送り込む。晶析装置内に周囲の海水を取り込み、液体二酸化炭素と接触、反応させて二酸化炭素ハイドレートを形成させる。ハイドレート粒子形成のためには、高圧、低温の条件が必要であるが、晶析装置を水深500m程度の海域に設置することで自動的に満足される。言い換えれば、高圧、低温を得るためのエネルギーが不要となる。ハイドレート粒子が成長し、所定の大きさになった段階で海洋中に投棄する。投棄されたハイドレート粒子は海水中を沈降しながら徐々に分解し、二酸化炭素を放出する。これは、CO₂ ハイドレートが二酸化炭素飽和海水中では安定に存在するが、海水中的二酸化炭素濃度が低い場合には崩壊し、二酸化炭素を放出することによる。放出された二酸化炭素による海水への影響は、粒子沈降速度と溶解速度との兼ね合いによって決まる。従って、初期投入のハイドレート径を適切に設定することで、溶解二酸化炭素による環境影響をある程度自由にコントロールすることが可能となる。

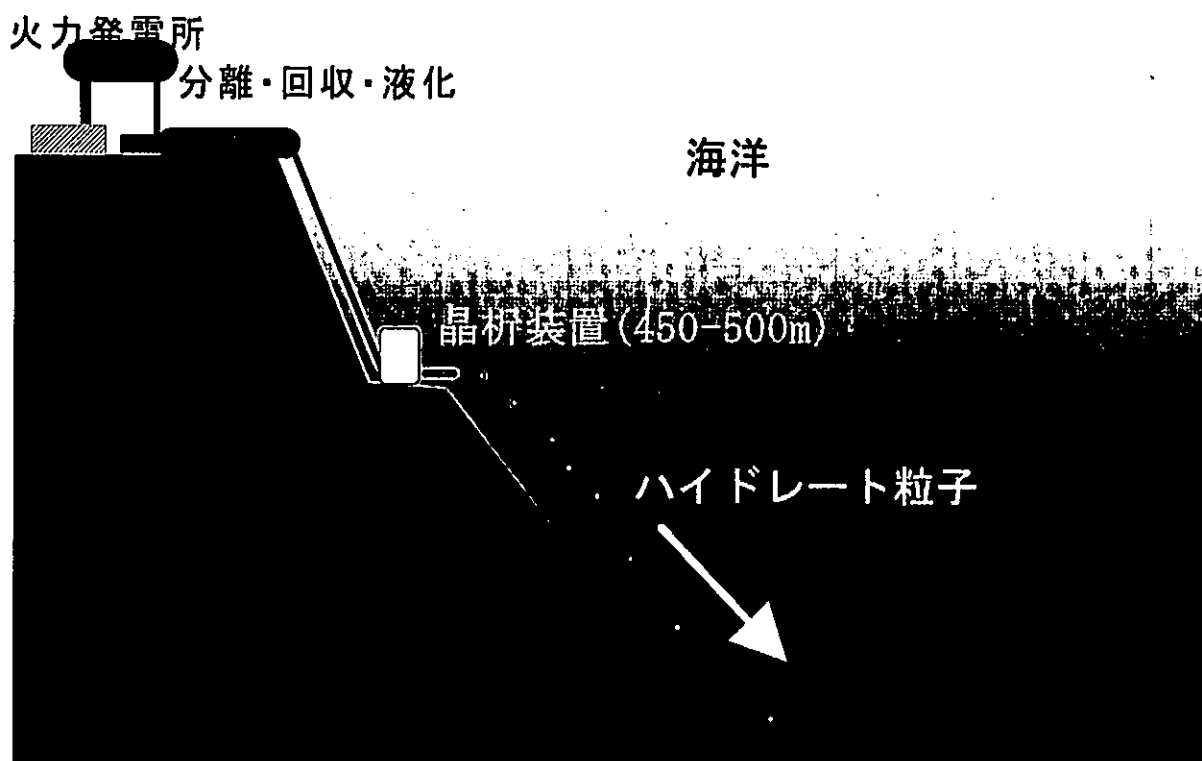


図3 海中ハイドレート晶析法の概念図

従って、この方法のキーポイントはいかに効率よくハイドレート粒子を生成させるかという点と、どのようにしてハイドレート粒子の粒径などの物性制御を行うかという点である。また、投棄したハイドレート粒子からの二酸化炭素放出による環境影響を評価するために、二酸化炭素の放出物質移動速度を明らかにする必要がある。さらに、プロセス全体として他の方法とコスト、エネルギーペナルティ面で定量的に評価を行う必要がある。以上の背景の基に、本研究では、(1) 二酸化炭素ハイドレートの生成過程の実験室レベルでの解明、(2) 二酸化炭素ハイドレート海洋投棄時の物質移動挙動の解明、(3) 処理プロセスのエネルギー、コスト評価の三点について実験的な検討を中心に研究を遂行した。

2. 研究目的

本研究では、上の「海中ハイドレート晶析法」の実現可能性を明らかにすることを目的とし、実験室レベルでの基礎データ取得、ならびに実験データに基づく処理プロセス設計を行う。実験として、晶析装置内での CO_2 ハイドレート形成過程の解明、ならびに二酸化炭素ハイドレート海洋投棄時の物質移動挙動の解明を行う。前者は、 CO_2 ハイドレート晶析装置設計のための、後者は投棄 CO_2 ハイドレート粒子による環境影響評価のための基礎的な知見となる。以上のデータを基に、「海中ハイドレート晶析法」による海洋投棄プロセスのエネルギー、コスト面での評価と他の方法との比較、ならびに海洋中でのハイドレート粒子の挙動シミュレーションを行う。

3. 研究方法および結果

3-1 二酸化炭素ハイドレート晶析プロセス

本研究の海中ハイドレート晶析法での主要なプロセスである、二酸化炭素ハイドレート晶析プロセスについて実験室レベルで検討を行った。これまで、ハイドレートを積極的に生産するという観点からの研究は数少なく、二酸化炭素処理プロセスとして実用化するに当たっては、特に工学的な観点からの検討が不可欠である。ハイドレート形成のためには二酸化炭素が水中へ過飽和状態で溶解する必要がある点を考え、ハイドレート晶析プロセスには攪拌槽が適当であると考えた。そこで、実験室レベルでの攪拌槽型ハイドレート形成実験装置を作成し、プロセス設計、評価のための工学基礎データの取得を行った。

3-1-1 実験装置

二酸化炭素ハイドレート形成実験装置の概略図を図4に示した。装置系の主要部である晶析反応器は、ポリカーボネート管（外側、内径 120mm、長さ 250mm）とパイレックスガラス管（内側、内径 100 mm、厚さ 5 mm）の二重管構造となっている。ポリカーボネート管は、耐圧性に優れている（耐圧200bar）反面、液体二酸化炭素と接触して反応、劣化するという欠点がある。二酸化炭素とポリカーボネート管の直接接触を防ぐために、パイレックスガラス管をポリカーボネート管の内部に挿入した。パイレックス管とポリカーボネート管の空隙には水を媒体とする圧力均衡器が接続されており、パイレックス管の内外の圧力差がある値を超えないように制御可能な構造となっている。これにより、パイレックス管内部と外部の圧力差をほぼ1気圧以下に設定できる。また、パイレックス管の内側は圧力調節器（ピストン型）に接続され、 ± 0.5 barの精度で内部の圧力調整が可能である。装置全体の耐圧は 200bar であり、深海 2000m までの条件を模擬できる。また、装置内の温度は、装置全体を恒温槽に浸すことで ± 0.1 K の精度で一定に保たれる。液体二酸化炭素は晶析部上方あるいは底部からノズルを通して系内に導入することができる。系内の攪拌は、3羽根の攪拌翼（直径 5cm）を用いて攪拌速度 0~750rpm の範囲で行うことができる。晶析槽内の様子は、CCD カメラによって観察、記録可能となっている。装置の試作は、日東高圧（株）の全面的な協力のもとで行った。

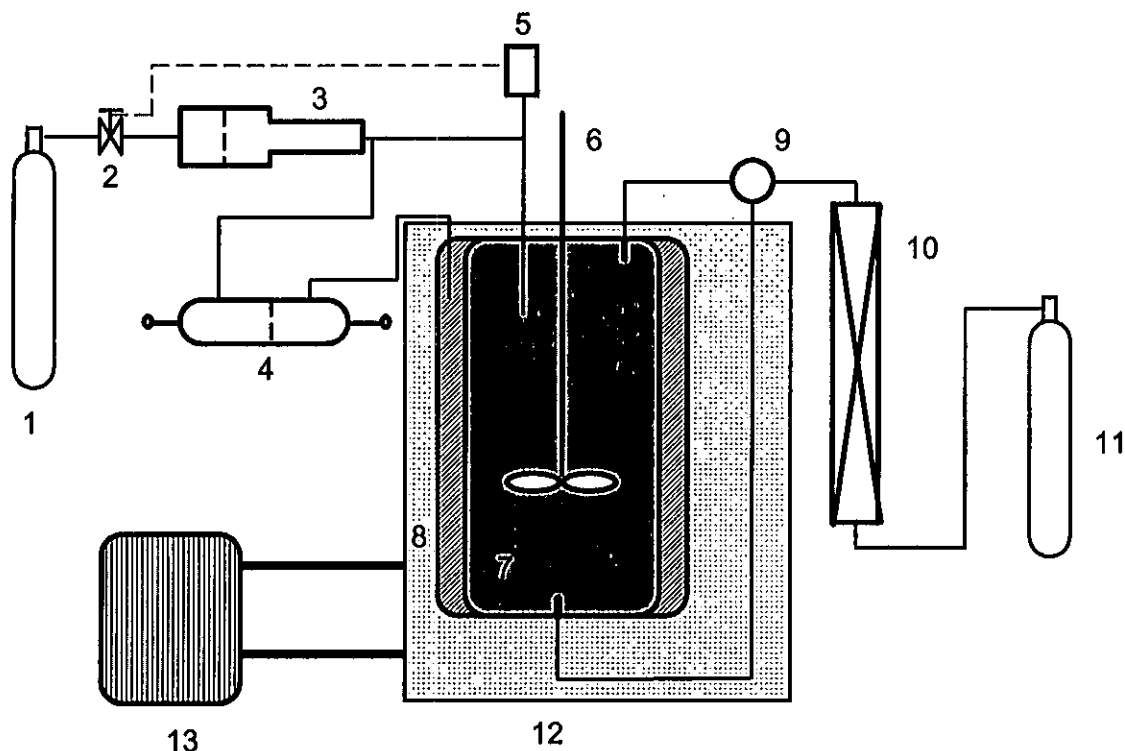
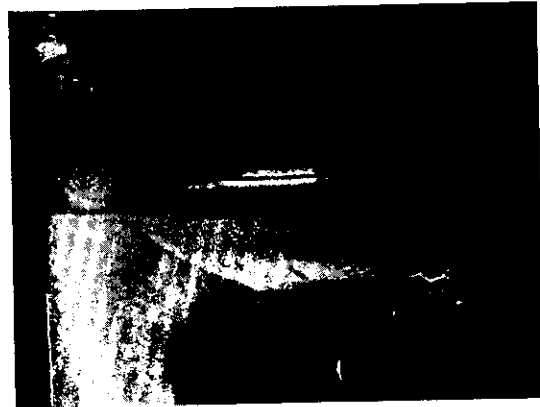
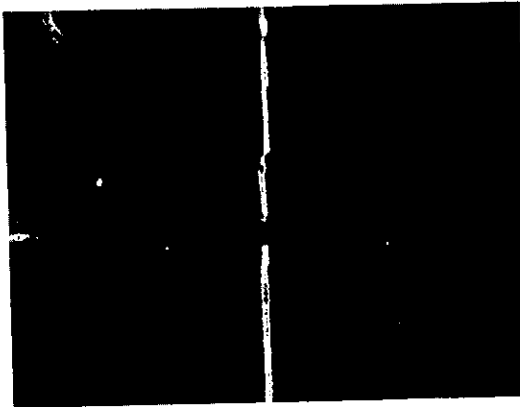
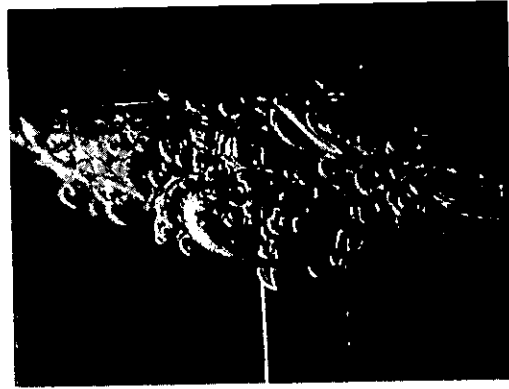


図4 ハイドレート晶析装置概念図

1. 窒素ポンペ (圧力制御用) 2. 電磁弁 3. 圧力調整器
 4. 圧力平衡器 5. 圧力センサー 6. 攪拌機 7. バイレックス管 8. ポリカーボネート管 9. 3方バルブ 10. 熱交換器 11. 二酸化炭素ポンペ 12. 恒温水槽 13. 冷却ユニット

3-1-2 実験方法および結果

晶析装置内に一定量の水を導入し、その後液体二酸化炭素を設定圧力になるまで装置上部から導入した。この場合、導入中に界面に CO_2 ハイドレートの薄膜が形成された (図5-1)。二酸化炭素供給を停止すると、薄膜の存在にも関わらず、系内の圧力が減少した。これは、薄膜を介して二酸化炭素が水相中に拡散していることを示唆している。攪拌を行わない場合、この薄膜は非常に安定に存在し、成長も崩壊もしない。そこで、あらかじめハイドレート形成条件とした水相中に攪拌槽底部のノズルから二酸化炭素を導入した。液体二酸化炭素が水相と接触すると同時に界面でハイドレート薄膜の形成が観察された。しかしながら、薄膜は非常に厚さが薄く、ハイドレート膜に覆われた液滴は水中を浮上した。いくつかの液滴を系内に導入した場合、各液滴は凝集し、ブドウの房状のクラスターを形成した (図5-2)。このクラスター内の液滴はハイドレート薄膜で他の液滴と分離されており、合一することはなかった。また、攪拌を行わない場合、液滴径の減少が観察されたが、ハイドレート薄膜は安定に存在した。



5-1 二酸化炭素ハイドレート薄膜

5-2 液滴の集合体

図5 攪拌を行わない場合の二酸化炭素ハイドレートの形成

次に、系内の攪拌条件の影響について検討した。二相分離系から出発して攪拌速度を上昇させた。攪拌速度が 100rpm 以下の場合、界面は波打ったが各相は安定に存在した (図6-1)。攪拌速度を 125rpm に増加させると、界面に存在したハイドレート薄膜が連続的に界面からはぎ取られ、数 cm の塊となった (図6-2)。このハイドレート塊は界面に付着し、ある一定の大きさに成長した後、溶解によりその大きさが減少した。攪拌速度が 150rpm を越えると、薄膜の剥離と同時に液体二酸化炭素相から液滴が分離を始めた。攪拌を停止すると二酸化炭素液滴は凝集し、図5-2と同様のブドウの房状のクラスターとなった (図6-3)。各液滴の表面はハイドレートの薄膜で覆われていることが確認された。攪拌速度の増加とともに、分離した液滴の径が減少した。攪拌速度が 350rpm を越えると液滴の他に系内にハイドレートの微少な結晶が形成した。この状態で攪拌を停止すると液滴とハイドレート結晶が凝集し、クラスターを形成した (図6-4、5)。このクラスターは攪拌時間が短い場合には水よりも密度が小さく、水中を浮上したが、ある臨界攪拌時間以上では密度が逆転した。また、攪拌時間の増加とともにハイドレートの形成量が増加した (図7)。密度逆転の攪拌時間は、攪拌速度に強く依存し、攪拌速度が 740rpm では約 15分、500rpm では約 90分となり、攪拌速度が大きいくほど短くなった (図8)。一方、攪拌速度が一定の場合、初期の二酸化炭素/水の投入量の比にはほとんど依存しなかった (図9)。

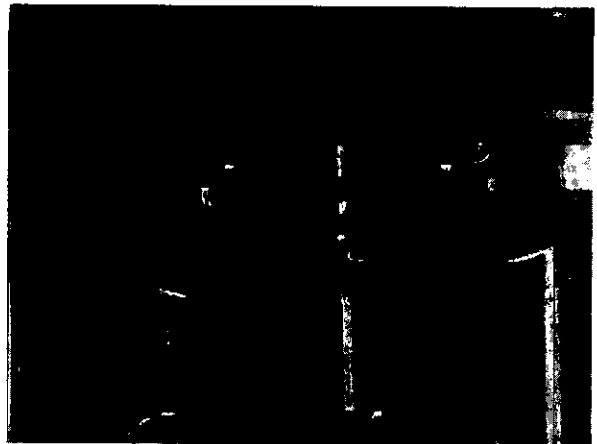
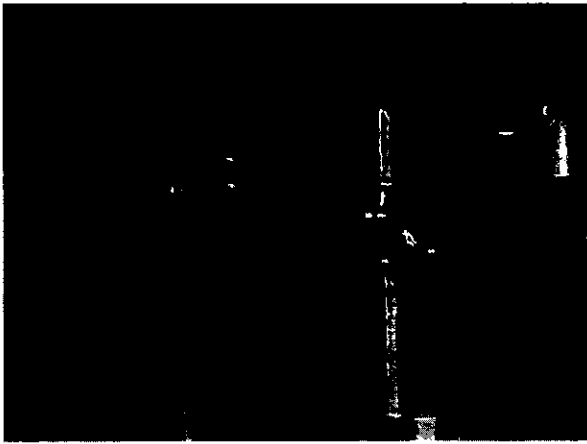


図 6 - 1 攪拌の影響 (攪拌速度、75rpm)

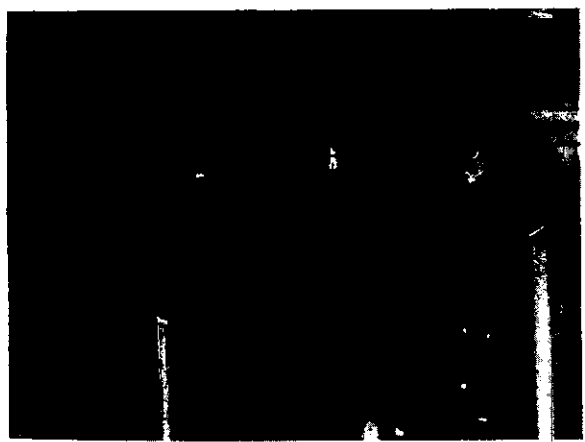
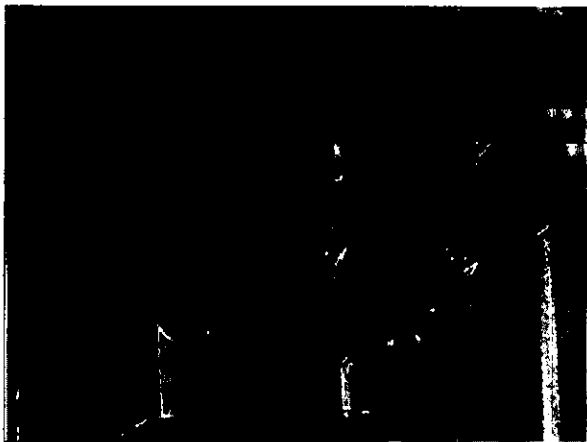


図 6 - 2 攪拌の影響 (攪拌速度、125rpm)

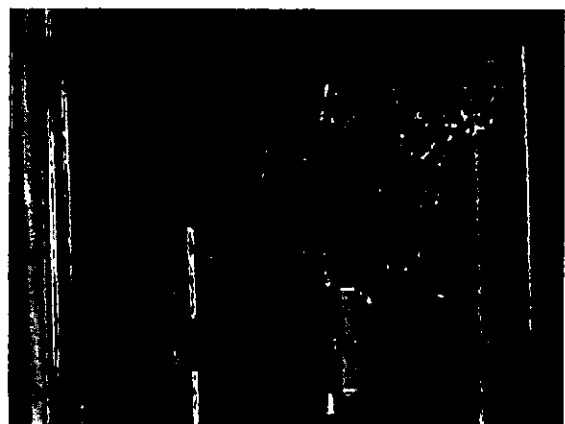
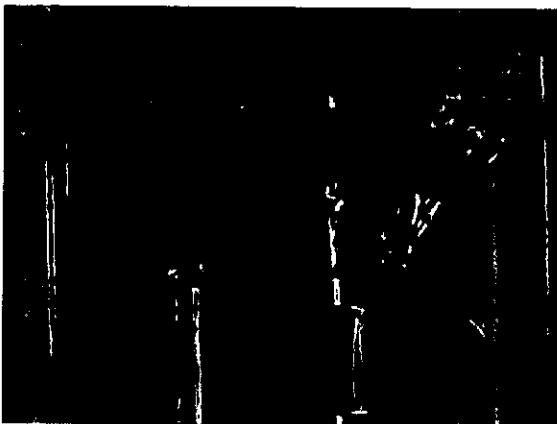


図 6 - 3 攪拌の影響 (攪拌速度、150rpm)

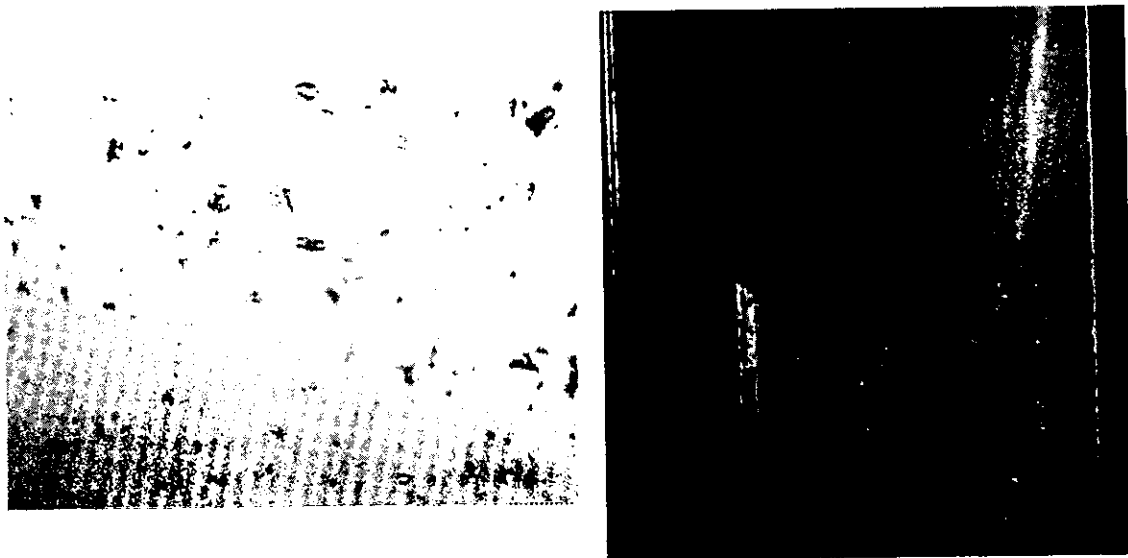
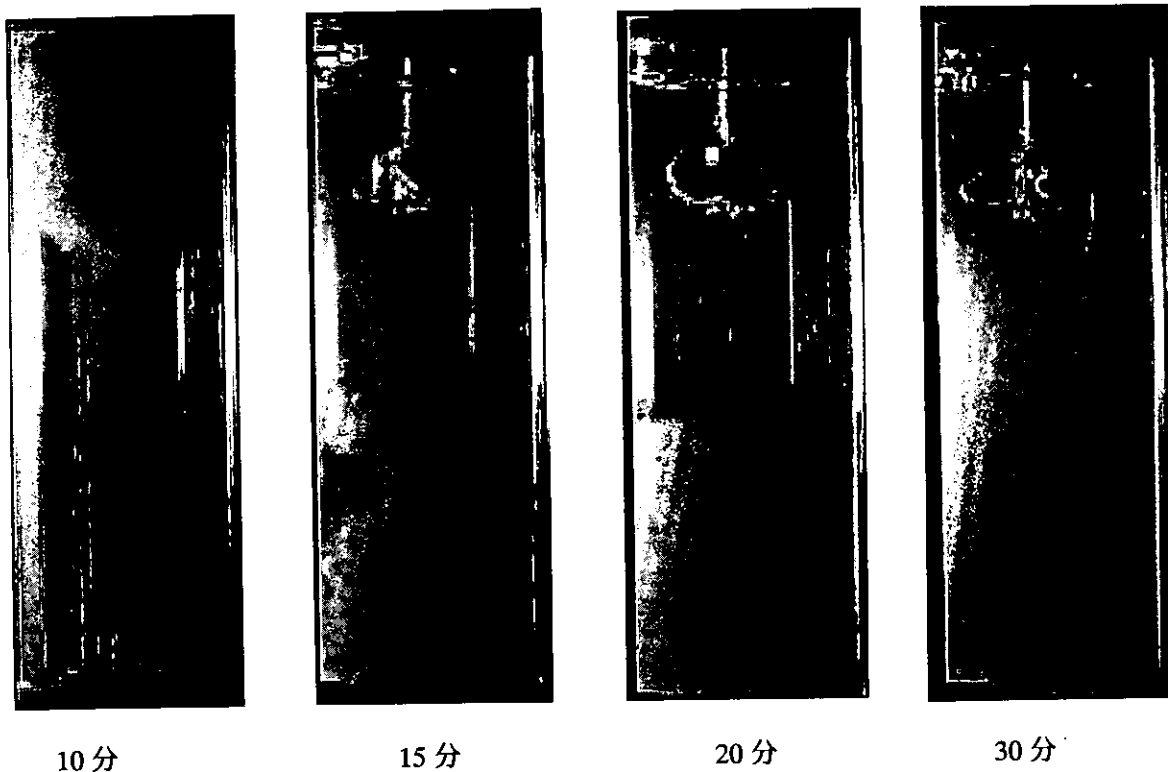


図6-4 ハイドレートクラスター構造



10分

15分

20分

30分

図7 ハイドレートクラスター沈降過程 (各数字は攪拌時間を表す)

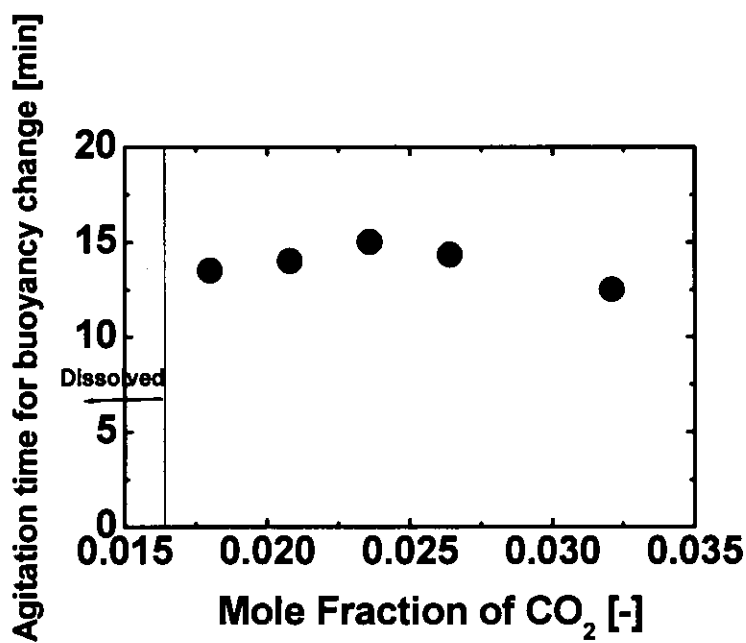


図8 初期 CO₂ 投入割合と沈降するまでに要した攪拌時間の関係

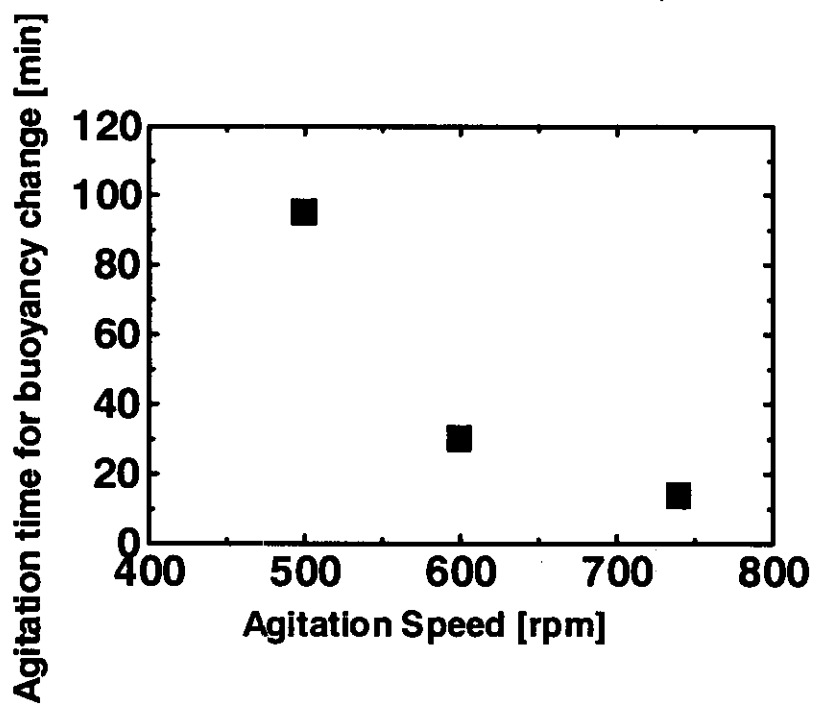


図9 攪拌速度と沈降するまでに要した攪拌時間の関係

3-1-3 晶析過程に関する考察

ハイドレート法の大きな利点は、CO₂ ハイドレートが海水よりも密度が大きく、海水中を沈降するため、液体投棄の場合に問題となるような海中での浮上、ひいては大気中への二酸化炭素再放出のおそれがないことである。しかしながら、上の実験結果から、形成する CO₂ ハイドレートの密度が海水よりも大きくなるためには、適当な攪拌時間が必要であることが示された。その理由として、CO₂ ハイドレート結晶構造内の二酸化炭素占有率が化学量論比に比べて小さくなっていることが考えられた。CO₂ ハイドレート構造のかご状空隙が完全に二酸化炭素で占有された場合、密度は 1.13g/cm³ と計算されるが、実際はそれよりも小さな二酸化炭素占有率でも安定に存在する。従って、初期に形成されるハイドレートは二酸化炭素占有率が小さく、攪拌によって徐々に占有率が増加し、それに伴って密度も増加するものと考えられる。実際、導入時に形成したハイドレート薄膜やハイドレート薄膜の剥離によって形成される塊が界面に留まっていることから、初期に形成されるハイドレート薄膜の密度が小さいことが推測される。いずれにせよ、ハイドレート粒子の形成には適当な攪拌条件が必要であり、また、攪拌条件によってハイドレートそのものの性質も異なることが実験的に示された。

攪拌速度が最大の場合 (740rpm) の実験結果に基づき、現象の定量的なモデル化を行った。実験から、系内の圧力は、初期の 1 分以内で急激に減少し、その後緩やかに減少することが観察された (図 10)。また、初期の CO₂ 仕込量が少ない場合には、形成したハイドレート粒子、液滴共に数分間の攪拌でほぼ溶解したが、この場合の圧力低下は非常に急激であり、圧力低下速度は CO₂ 仕込量が多い場合の初期 1 分間にほぼ等しくなった。このことから、CO₂ 液滴からの CO₂ 溶解は初期 1 分程度の攪拌時間でほぼ終了し、その後は過飽和状態になったバルク水相から液滴表面へのハイドレート結晶の晶析過程によってハイドレート膜厚が増大するものと考えられる。

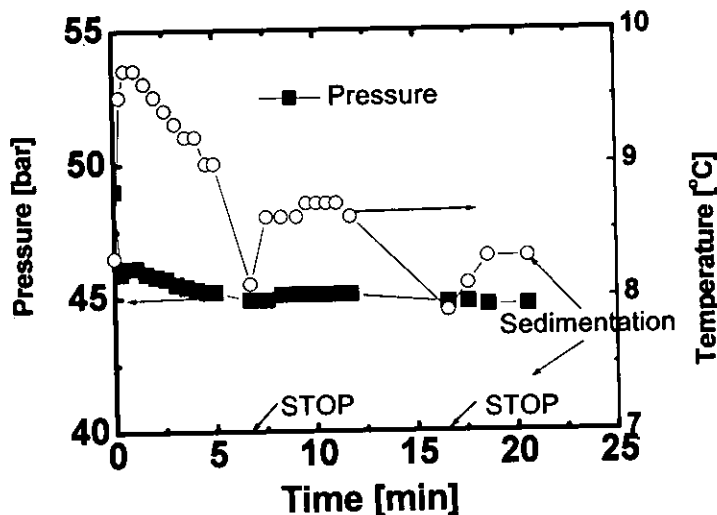


図 10 攪拌による温度および圧力の変化 (初期圧力 52bar、初期温度 8.2 °C)

ハイドレートの膜厚成長速度は、以下のような総括物質移動式で表現できる。

$$d(4\pi r^2 C_s/3)dt=4\pi r^2 K_{cr}(C_b-C_s) \quad (1)$$

ここで、 r は液滴の半径、 C_s はハイドレート内の CO_2 濃度、 C_b はバルク水中の CO_2 濃度（過飽和）、 C_i は CO_2 の溶解度、 K_{cr} は（晶析）総括物質移動係数である。攪拌速度が 740 rpm の場合、実験から初期平均液滴径は $r_0=50\mu\text{m}$ である。 CO_2 溶解度とハイドレート中の CO_2 濃度および密度は文献値を用い、さらに、バルク中の過飽和度を 2 と仮定、ハイドレートの初期膜厚は測定が困難であるが、 $5\mu\text{m}$ と仮定して、液滴と水の密度が逆転するハイドレート膜厚を計算すると、 $\delta_r=13\mu\text{m}$ となった。740rpm の攪拌速度で、密度逆転までの攪拌時間はほぼ 1000s 程度であることから、総括物質移動係数のオーダーはほぼ 10^4m/s と算出された。このオーダーは感度計算により、過飽和度や初期膜厚の仮定値にはあまり依存しないことが確認された。総括物質移動係数は晶析装置設計の基礎となる値であるが、実際は様々な物質移動抵抗（液側境膜や表面での反応速度）の総括値であるので、さらに広い範囲の条件での実測データの蓄積によりそれぞれの物質移動過程の寄与を評価する必要がある。なお、初期 CO_2 モル分率が 0.157 以下の場合にはハイドレートの形成が観察されないか、あるいは形成されたハイドレートが溶解して液相となってしまう現象が観察された（図 9）。この臨界モル分率はハイドレート中の二酸化炭素の飽和モル分率（ $\text{CO}_2 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ ）に非常に近くなっている。すなわち、ハイドレートはこのモル分率以上の二酸化炭素が溶解している水相とは安定に共存可能であるが、それよりも小さい場合には不安定で分離あるいは分解して水中に二酸化炭素を放出することになる。海水中は二酸化炭素に対して大きく不飽和であるので、二酸化炭素ハイドレートは海水中では安定に存在せず、分解して海水中に二酸化炭素を放出する。これにより海水中の二酸化炭素濃度は上昇し、pH は低下する。このような環境影響を定量的に評価するためには、液滴あるいはハイドレート粒子からの物質移動過程を明らかにする必要がある。

3-2 CO_2 ハイドレートからの物質移動プロセス

3-2-1 実験装置および方法

CO_2 ハイドレートからの物質移動挙動を明らかにするために、ポリカーボネート製のテーパ型観察部分を持つ、高圧、低温条件を実現できる実験装置を試作した（図 11）。観察部分は、高圧での運転が可能な水循環ポンプに接続されており、系内の水流量を 0~9 L/min の範囲で変化させることができる。また、圧力範囲は 200 bar（海深 2000m に相当）まで調整可能となっている。二酸化炭素は、ノズルからあらかじめ水で満たされた系内に導入される。導入後、二酸化炭素は液滴となるが、ある条件下ではハイドレート膜が形成される。いずれの場合も、実験を行った圧力範囲内では正の浮力を持ち、水中を浮上する。 CO_2 液滴の挙動を観察するために、系内に浮力と逆方向の水の流れを与え、浮力と釣り合わせることで CO_2 液滴を観察域内に静止させることに成功した。このような条件下での液滴の挙動は、海水中を自由浮上する液滴の挙動を模擬したものとなる。このような条件下で、液滴あるいはハイドレート膜を通して、二酸化炭素が水中に移動するが、その移動速度は、投棄ハイドレートによる海洋環境への影響を議論する際に不

可欠である。実験は、上に述べたようなサスペンド状態での物質移動速度の決定と、流れが一定の場合の物質移動速度の測定からなる。

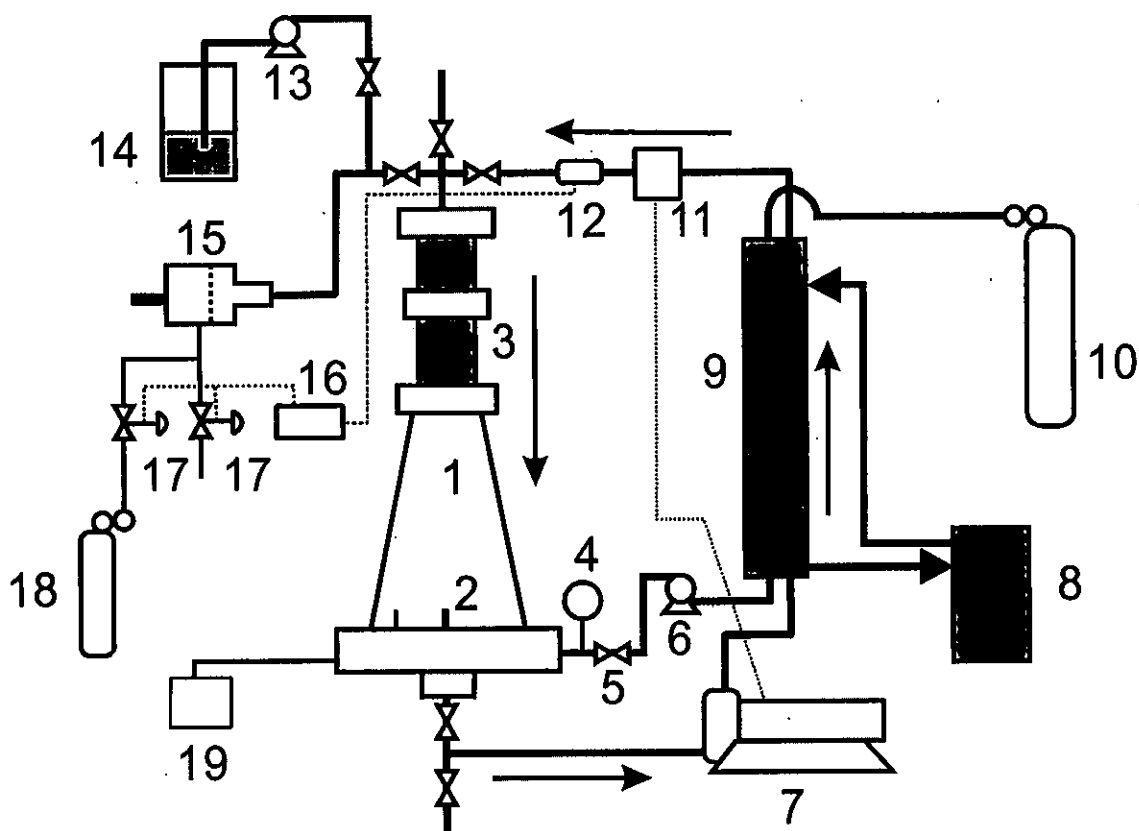


図11 物質移動速度測定装置の概念図

1. 測定部（ポリカーボネート製） 2. 二酸化炭素導入ノズル 3. 流れ安定部 4. 圧力計
 5. ニードルバルブ 6. 二酸化炭素導入ポンプ 7. 水循環高圧ポンプ 8. 冷却水供給器
 9. 熱交換器 10. 二酸化炭素ポンペ 11. 流速コントローラ 12. 圧力センサ
 13. 水導入ポンプ 14. 純水タンク 15. 圧力コントローラ 16. 圧力計
 17. 電磁弁 18. 窒素ボンベ

3-2-2 実験結果および考察（サスペンド状態の液滴）

【ハイドレート膜の形成の予備加圧圧力依存性】

液体二酸化炭素を実験系内に導入する際、あらかじめ系内の水を加圧したが、その設定圧力によって、系内に導入した後の二酸化炭素液滴の挙動が大きく異なることがわかった。すなわち、

二酸化炭素の導入圧力を 55bar と一定として、導入前の水圧力を常圧から 55bar 付近まで変化させたところ、導入前の水圧力が 19bar 以下の場合には、液体二酸化炭素が系内に導入された後、その表面にハイドレート膜が形成されたのに対し、導入前の水圧力が 31bar 以上の場合には液滴の周りにはハイドレート膜形成は起こらなかった。導入前の水圧力が 20~30bar の範囲では、ハイドレート膜の形成は起こる場合と起こらない場合があったが、圧力に対して明確な傾向は見られなかった。以上の結果は、最終的にハイドレートが熱力学的に安定に存在する様な条件で行ったものである。したがって、ハイドレート膜が形成されないのは、系が何らかの形で準安定状態にあるためであると考えられる。導入前の水の圧力が低い場合には CO₂ はノズルを通して比較的速い速度で導入されるため、溶解速度が速くなり、液滴表面に局所的に濃度の高い部分ができ、そこが結晶核の生成場となってハイドレートが形成されるのに対し、水の圧力が低い場合には流速が小さく、溶解が促進されないために結晶核が形成されにくいものと推察される。

【物質移動過程の解析】

液滴を系内に導入後、流速を制御することで二酸化炭素液滴を観察部にサスペンドすることが可能であった。サスペンドした液滴は時間とともにその径が減少した。典型的な径の時間変化を図 1 2 に示した。

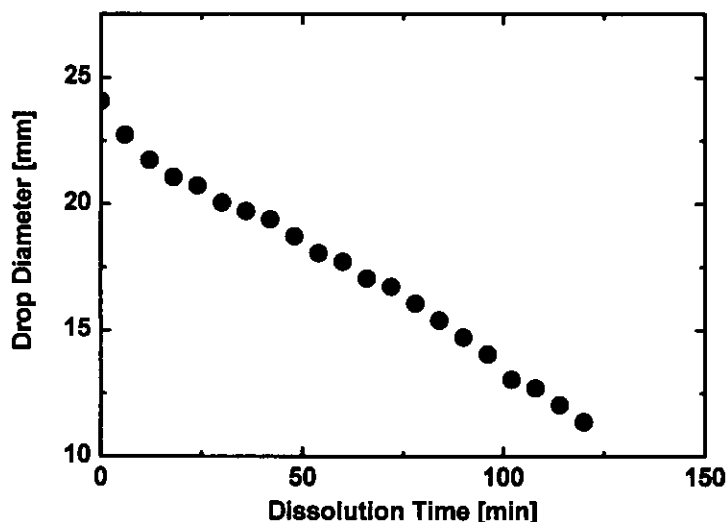


図 1 2 典型的な液滴径の時間変化 (ハイドレート膜あり、温度 278K、圧力 55bar)

図 1 2 の場合、初期径として 25mm あった液滴はほぼ 100 分間で半分以下になった。このような液滴径の減少は、二酸化炭素の水相への溶解、物質移動によるものと考えられる。液滴径の減少速度はその表面にハイドレート膜が形成される場合とそうでない場合で大きな違いがみられた。ここで、ハイドレート膜の形成は、前節で述べたような予備加圧圧力を適切に選ぶことで実現可能であった。ハイドレート膜が形成された場合にも、液滴径の減少の過程でハイドレート膜は安

定に存在した。液滴径の減少過程を二酸化炭素の水中への物質移動係数の形で評価することにした。二酸化炭素の移動速度は、ハイドレート粒子の場合と同様、液滴中と水相の二酸化炭素の濃度差を駆動力と考えた、式(2)のような総括物質移動式で表現できる。

$$\left| \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 C_0 \right) \right| = 4\pi K_{ov} (C_0 - C_w) \quad (2)$$

ここで、 r は液滴の半径、 C_0 は二酸化炭素液滴内の CO_2 濃度、 C_w はバルク水中の CO_2 濃度(過飽和)、 C_s は CO_2 の溶解度、 K_{ov} は総括物質移動係数である。式(2)を簡単になると、

$$|dr/dt| \gg K_{ov} \quad (3)$$

となり、総括物質移動係数は液滴径の減少速度にほぼ等しくなるという関係式が導かれる。そこで、実験結果は物質移動係数で整理することとした。実験より得られた総括物質移動係数の温度依存性の実験結果を図13に、圧力依存性の結果を図14に示した。これらは液滴径がほぼ1/2のなるまでの過程の物質移動係数の平均値である。

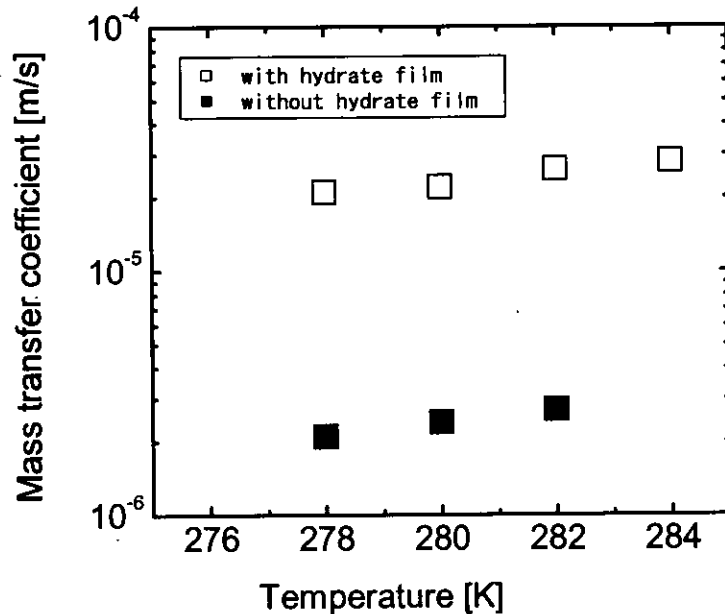


図13 液滴からの物質移動係数の温度依存性 (圧力 55 bar)

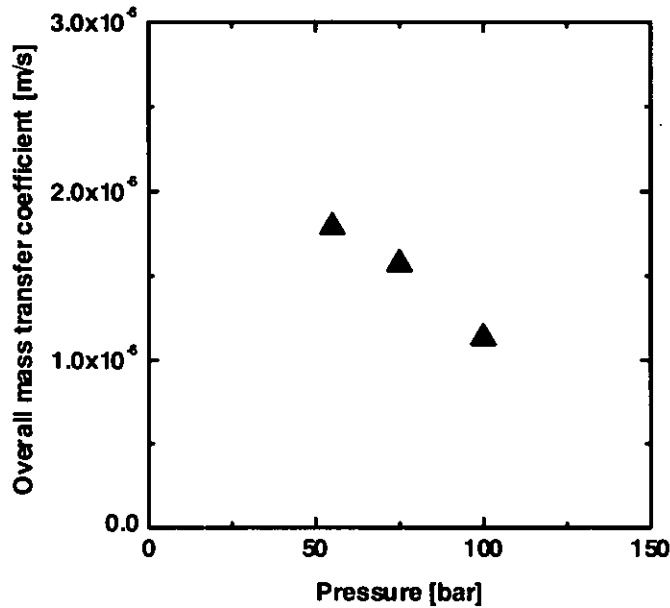


図14 液滴からの物質移動係数の圧力依存性 (温度 278K、ハイドレート膜あり)

図13から、ハイドレートが存在する場合には、液滴の場合に比べて、同一の温度、圧力条件で1桁以上物質移動係数が小さくなることがわかる。また、いずれの場合にも温度上昇と共に物質移動係数はやや増加することがわかる。図14から、ハイドレート膜が存在する場合の物質移動係数は、圧力の増加とともに減少する結果となった。温度上昇とともに物質移動係数が上昇する理由として、拡散係数が温度に対して増加関数であることが考えられる。またハイドレート膜が存在する場合には、温度上昇によりハイドレート膜の安定性が低下するため、ハイドレート膜の膜厚減少やそれを通しての物質移動速度の上昇も理由であると考えられる。圧力上昇により物質移動係数が減少する理由として、ハイドレート膜が高圧になるほど安定であるため、同一温度ではその膜厚が大きくなることが考えられる。

以上の結果から、ハイドレート膜は液滴からの二酸化炭素物質移動を抑制する効果があることを定量的に示すことができた。「海中ハイドレート晶析法」ではハイドレート粒子として投棄することになるが、この場合は、ハイドレート膜が存在する場合の液滴からの物質移動と等価となるものと考えられる。

3-2-3 実験結果および考察 (流れの影響)

3-2-2ではサスペンド状態からの二酸化炭素液滴からの物質移動過程について検討を行った。これは海洋中をストークス域で自由沈降 (あるいは浮上する) 場合に相当する。実際の海域では海流などによる流れの影響により、物質移動速度は変化するものと考えられる。そこで、3-2-2で用いた装置を改造し、二酸化炭素液滴を金属網を用いて観察部内に保持可能な構造と

し、周囲の水の流速を一定に保った状態での物質移動速度を測定した。測定条件として、温度は 278K、圧力は 55bar とした。また、流速は 0 から 6L/min の範囲で変化させた。これにより、物質移動係数の流速依存性を測定した。流れ系の場合も総括物質移動係数は式 (2) および (3) で表すことができる。図 15 は総括物質移動係数のレイノルズ数依存性を表したものである。サスペンド系の場合と同様、ハイドレート膜が存在する場合の物質移動係数は、同一レイノルズ数領域で比較した場合、約 1/10 程度に減少した。それぞれの場合については、レイノルズ数の増加に従って物質移動係数は増大する傾向が見られた。なお、ここでのレイノルズ数は液滴径基準であり、溶解に伴い時間変化する。図中に示したのは、2-3 分程度の時間間隔の平均値である。

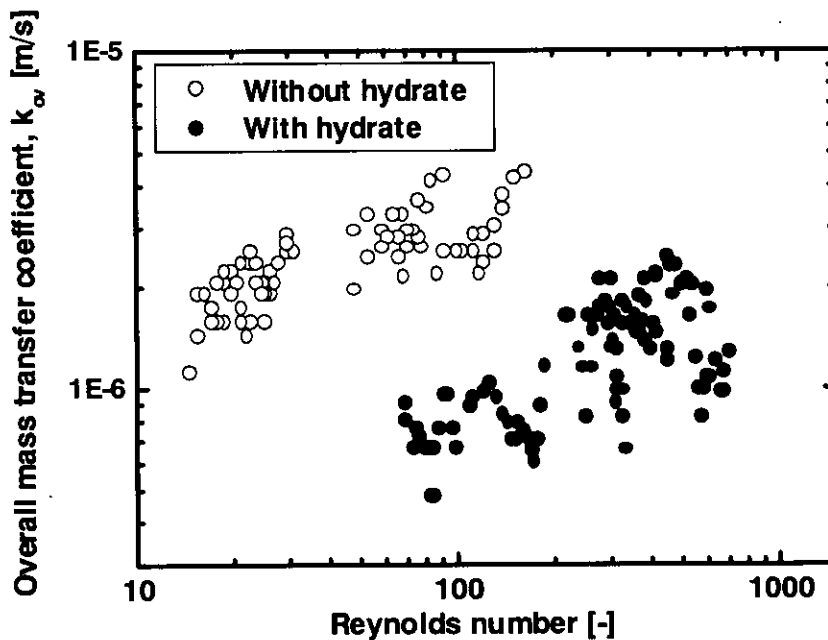


図 15 物質移動係数のレイノルズ数依存性 (温度 273K, 圧力 55bar)

以上の実験結果を基に、物質移動メカニズムの解析を行った。図 16 にハイドレート膜が存在しない場合の物質移動メカニズムの模式図を示した。ハイドレート膜が存在しない場合には、総括物質移動係数は液相物質移動抵抗による項のみであり、式 (4) のように書くことができる。

$$k_{ov} = \frac{C^*}{C_0} k_L \quad (4)$$

ここで、 k_L は水相中の二酸化炭素物質移動係数であり、 C^* および C_0 はそれぞれ水相中の二酸化炭素溶解度および液体二酸化炭素中の体積基準の二酸化炭素濃度 (液体二酸化炭素の密度を分子量で除したもの) である。

Diffusion boundary layer

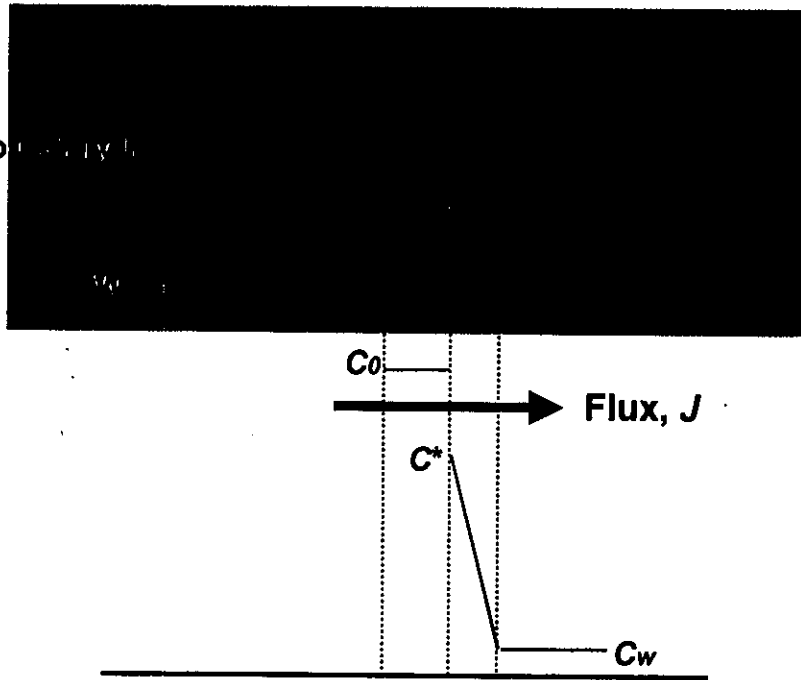


図16 物質移動のメカニズム (ハイドレート膜なし)

図15の実験結果を用いて、液相中の物質移動係数 k_L をレイノルズ数 Re の関数としてカーブフィッティングを行ったところ、式(5)のような相関式が得られた。

$$k_L = 1.97 \times 10^{-7} + 7.48 \times 10^{-7} Re^{0.290} \quad (5)$$

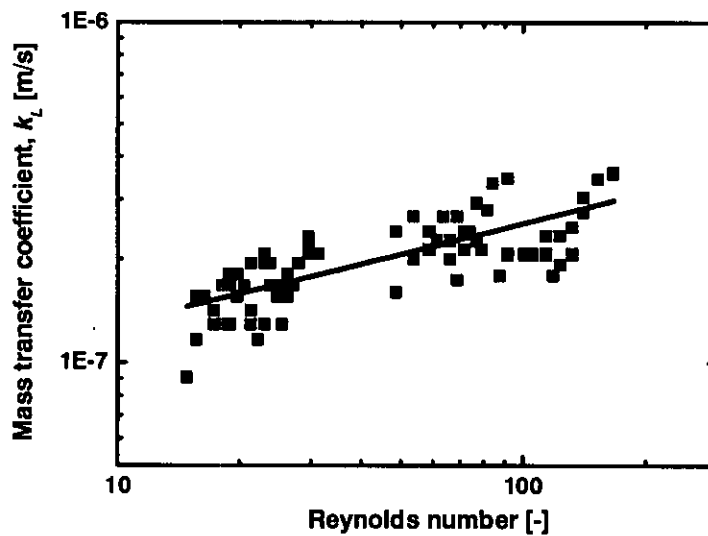


図17 物質移動係数のフィッティングの結果

図17に非線形カーブフィッティングの結果を示した。式(5)は液滴からの物質移動の相関式として広く用いられている Ranz-Marshall の式と類似の形状であり (Ranz-Marshall 式の Re の依存性は $1/3$ 次)、ほぼ妥当な結果であると考えられる。

ハイドレート膜が存在する場合には、液相での物質移動抵抗とハイドレート相での物質移動抵抗が直列に連結されているものと考えると (図18)、二酸化炭素の物質移動流束が式(6)で与えられることになる。

$$J = k_h(C_{h1} - C_{h2}) = k_L(sC_{h2} - C_w) = k_{OV}(C_0 - C_w) \quad (6)$$

ここで、 k_L は水相中の、 k_h はハイドレート中の二酸化炭素の物質移動係数である。 C_{h1} , C_{h2} , C_w , C_0 は、液体二酸化炭素に接しているハイドレート膜中の、水相に接しているハイドレート膜中の、ハイドレートと接している水相中の、バルクの水相中の、液体二酸化炭素中のそれぞれ二酸化炭素濃度を表す。

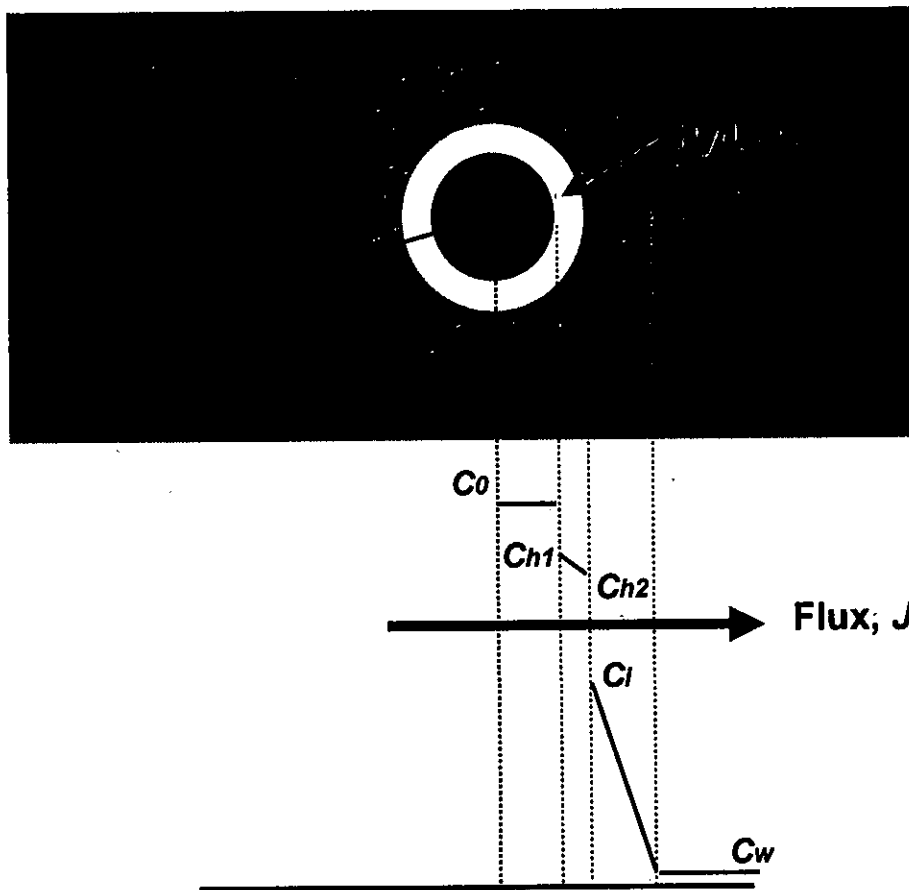


図18 物質移動のメカニズム (ハイドレート膜あり)

ここで、界面での二酸化炭素濃度について以下のような仮定をおくことで、各物質移動係数の大きさを見積もった。 C_{h1} 、 C_{h2} については前者はすべてのハイドレート結晶格子に二酸化炭素が配位している場合の、後者についてはハイドレートが存在するための最小の配位数に等しいとした ($C_{h1} = 7.69 \text{ kmol/m}^3$ 、 $C_{h2}=4.80 \text{ kmol/m}^3$)。また、界面での水相中の二酸化炭素 C_i は C_{h2} に等しいとした。以上の仮定から、総括物質移動係数は以下の式で与えられる。

$$\frac{1}{k_{OV}} = \frac{C_0}{C_{h1}} \left(\frac{1}{k_h} + \frac{1}{k_L} \right) \quad (7)$$

図 19 にハイドレート中の物質移動係数の算出結果を示した。ハイドレート中の二酸化炭素の物質移動係数の大きさは、レイノルズ数の増加に伴って増大する傾向が見られた。このことは、周囲の流速が大きくなることでハイドレート膜の膜厚が減少することを示唆しているものと考えられた。

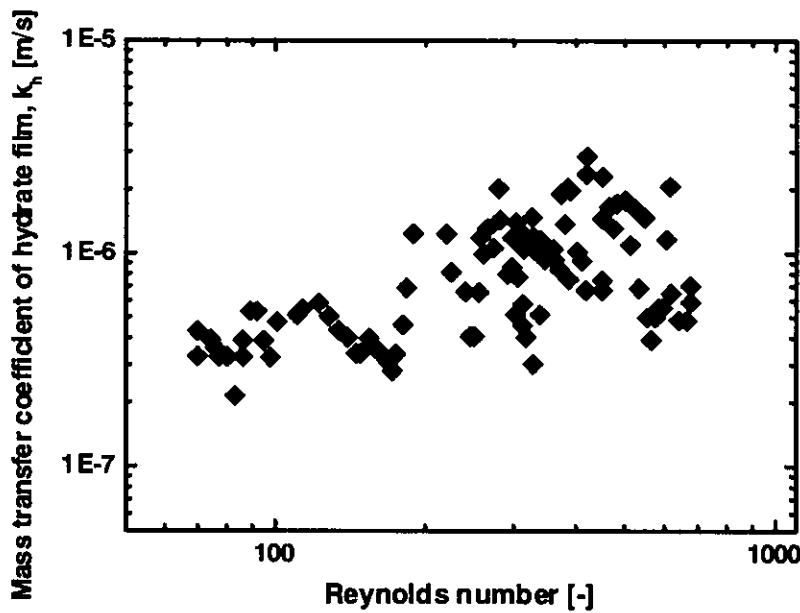


図 19 ハイドレート膜中の物質移動係数

図 19 の値は、界面での濃度に関する仮定によって数倍程度の範囲で不確定性があるが、オーダーとしては 10^{-6} m/s である。定義から、ハイドレート膜中の物質移動係数は以下の式で与えられる。

$$k_h = \frac{D_h}{\delta} \quad (8)$$

ここで、 δ はハイドレート膜の厚さ、 D_h はハイドレート膜中の二酸化炭素の拡散係数である。二酸化炭素ハイドレート膜中の拡散係数については不明であるが、構造の近いゼオライト結晶中の二酸化炭素の拡散係数の概算値 $10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ を用いると、ハイドレートの厚みは、 10^{-6}m 程度のオーダーの値となる。これはこれまでに様々な方法で測定した例が報告されている値と同一の範囲である。

図20は人工海水中での同様の実験結果を示したものである。総括物質移動係数の値は海水中と純水中で大きな差がみられなかった。

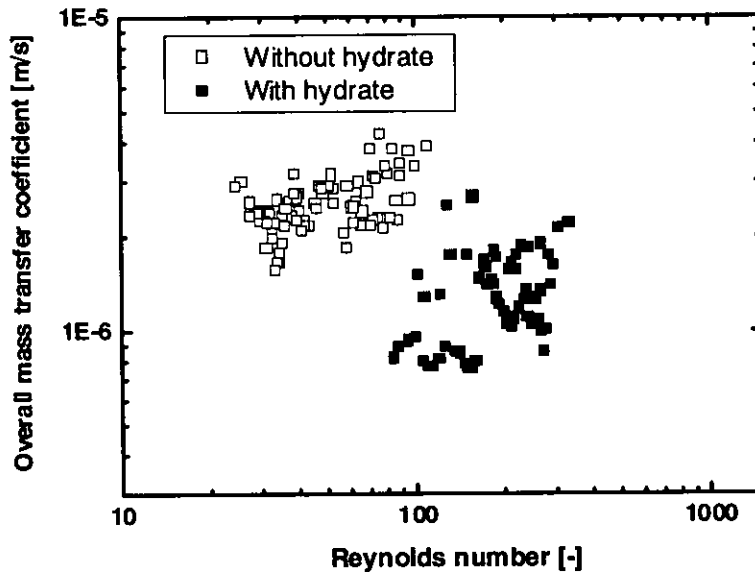


図20 海水中での総括物質移動係数

3-2-4 投棄二酸化炭素の挙動シミュレーション

海洋中に投棄した後の二酸化炭素ハイドレートの挙動を以下のようにしてシミュレートした。投棄する二酸化炭素ハイドレートは十分な攪拌時間を持って海水よりも密度が大きくなっており、海水中を常に沈降するものとした。海水中は二酸化炭素に対して飽和濃度よりも遙かに小さくなっているため、海水中におかれた二酸化炭素ハイドレートは二酸化炭素を放出しつつ分解する。二酸化炭素放出速度は、前節の結果にならう、式(9)で与えられる。

$$\left| \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 C_h \right) \right| = 4\pi K_{ov} (C_h - C_o) \quad (9)$$

ただし、二酸化炭素ハイドレート粒子の場合には、濃度項として $C_i (=C_{h,i})$ 、すなわちハイドレート中の(最大)二酸化炭素濃度をとる。物質移動抵抗は、ハイドレート相のものと水相中のものの直列であると考えることができ、それぞれについて前節の結果が適用可能であるとする。式

(9) は、

$$dr/dt = -K_{ov}r \quad (10)$$

となり、総括物質移動係数一定の元で積分すると、

$$r = r(0) - K_{ov}t \quad (11)$$

ただし、 $r(0)$ はハイドレートの初期径、 t は投入後の時間である。一方、ハイドレートの沈降過程は次のような力の釣り合いの式で与えられる。

$$m(dV/dt) = G - F_d \quad (12)$$

ここで、 m はハイドレート粒子の質量、 V はハイドレート粒子の沈降速度、 G および F_d はそれぞれ浮力と抵抗力で以下の式で与えられる。

$$G = (4/3) \rho r^3 (r_h - r_w) g \quad (13)$$

$$F_d = (1/2) C_d r_w A V^2 \quad (14)$$

ここで、 ρ_w は周辺海水の密度、 ρ_h はハイドレート粒子の密度、 A はハイドレート粒子の投影断面積である。なお、 g は重力の加速度である。抵抗係数 C_d はレイノルズ数 Re の関数として以下の各式で与えられる。

$$C_d = 24/Re \quad (0 < Re < 2), \quad (15)$$

$$C_d = 18.5/Re^{0.6} \quad (2 < Re < 500), \quad (16)$$

$$C_d = 0.44 \quad (500 < Re < 2000). \quad (17)$$

終端速度に到達するまでの時間は溶解時間に比べて非常に短いので、ハイドレート粒子は常に終端速度で沈降するものと仮定する。以上の過程と、前節の実験結果を基に一つのハイドレート粒子の沈降過程をシミュレートした結果が図 2 1 である。

図 2 1 から二酸化炭素ハイドレート粒子が投棄した後に沈降する距離は初期径に大きく依存することがわかる。すなわち、初期径が 10mm の場合には 50000 秒 (約 13.9 時間) にわたって海水中を沈降し、沈降距離も 1000m 近くに達するのに対し、初期径が 2mm の場合にはほとんど沈降せずに 3 時間程度で完全に溶解する。以上のように、投棄したハイドレート粒子の挙動は投入初期径に大きく依存することが明らかになった。海洋環境への影響は二酸化炭素の溶解過程に依

存するので、逆に、初期径を適切に選択することで海洋環境影響を広い範囲で制御しうる可能性が示された。以上の結果は、一個のハイドレート粒子が海洋中を沈降する場合の結果である。実際はハイドレート粒子は連続的に晶析装置から排出されることになるため、他の粒子からの二酸化炭素放出による周辺海水中の二酸化炭素濃度分布を考慮する必要がある。また、海水中の渦拡散による粒子そのものの移動も考慮する必要がある。

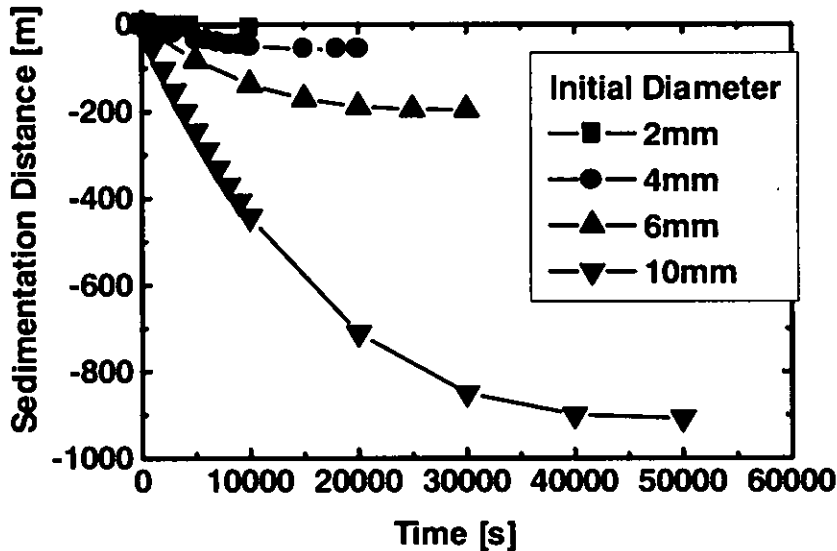


図 2.1 様々な初期径をもつハイドレート粒子からの溶解過程シミュレーション

3-3 プロセスの評価

3-3-1 攪拌プロセスのエネルギー解析

「海中ハイドレート晶析法」では、ハイドレート形成に攪拌槽を用いることを想定している。通常攪拌槽はエネルギー消費量が多くなるので、二酸化炭素処理プロセスとしての評価のためには攪拌によるハイドレート形成プロセスのエネルギー消費を見積もる必要がある。攪拌槽のエネルギー消費 P [W] は、式(18)で与えられる(化学工学便覧)。

$$P = N_p \rho n^3 d^5 \quad (18)$$

ここで、 d [m] は羽根径、 ρ [kg/m³] は流体の密度、 n [1/s] は攪拌速度、 N_p [-] は動力数である。完全乱流状態では動力数は 0.32 となる。攪拌のレイノルズ数は、 $Re = d^2 n \rho / \eta$ で与えられる。ここで、 η [Pa s] は流体の粘度である。今回の場合攪拌速度は 740rpm とすると、レイノルズ数は 8000 程度となり、十分に乱流状態の条件を満たしている。これから、本研究の攪拌槽の所用動力は $P = 6.1 \times 10^3$ W となる (740 rpm) ただし、粘度や密度に関しては水のものをを用いた。従って、密

度の逆転が起こって海水中を沈降するような条件である 15 分間の攪拌では 55 J のエネルギーが必要となる。15 分ですべての仕込み二酸化炭素 (50 g) がハイドレートに変換されたとすると二酸化炭素 1 g あたりの攪拌所用エネルギーは約 1.1 J となる。典型的な石炭火力発電所の二酸化炭素排出量あたりの発電量は、約 4400 J/g-CO₂ なので、上の値は発電量に比してきわめて小さい値であるといえることができる。これを炭素 1 トンあたりの所要エネルギーに換算すると、

$$1.1 \times 44 / 12 \times 10^6 = 4033 \text{ kJ /ton-C}$$

$$1\text{kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

したがって、炭素 1 トンあたりの所要エネルギーは約 1.1 kWh となり、これはほぼ 20 円前後である。現状において炭素 1 トンあたりの処理コストは 1 万円から 2 万円程度であるとされている (Steinberg, Halmann) ので、攪拌に関してはコストは無視できるほど小さいということになる。

しかしながら、以上の推算是実験室レベルでの攪拌槽を基準にしたものであり、実プロセスに適用するためにはスケールアップ因子を考慮する必要がある。攪拌槽のスケールアップ法としてレイノルズ数を基準とした方法を用い、本実験と相似形の攪拌槽を用いて処理する場合を想定した。その結果、出力 100MW の火力発電所の排出する二酸化炭素を本法にて処理する場合、二酸化炭素排出速度は 6 kg/s であり、所要動力を計算すると 2.1MW となった。これは総発電量の約 2% に相当する。この結果は一台の攪拌槽によってすべての二酸化炭素を処理するケースを想定しているが、攪拌槽の場合、所要動力は攪拌槽の大きさに強く依存する。同量の二酸化炭素処理を複数の攪拌槽で行う場合には攪拌所要動力は劇的に減少することが期待される。

3-3-2 全体の処理プロセス

前節では、「海中ハイドレート晶析法」による二酸化炭素処理プロセスのうち、攪拌槽による二酸化炭素ハイドレート形成過程について検討した。実際のプロセスでは、これに加えて様々な処理過程を経る必要がある。それらは、

- (1) 火力発電所の煙道ガスからの二酸化炭素の分離・回収
- (2) 回収した二酸化炭素の冷却、圧縮による液化
- (3) 液体二酸化炭素のパイプラインによる海洋中への送り込み
- (4) 攪拌槽からのハイドレート粒子の海洋中への送り込み

などが含まれる。山路ら(1995)によれば、このような処理プロセスのうち、(1)、(2) の二酸化炭素前処理プロセスの所要エネルギーが最も多く、100MW 火力発電所からの二酸化炭素処理の場合、それぞれ 5.56MW および 4.65MW のエネルギーを消費するとされている。また、Steinberg によれば(1984)、水深 500m 程度の海中への液体二酸化炭素海洋貯留プロセスの所要エネルギー ((1) から (3) 合計) は、発電所の発電電力の約 20% であるとされている。海中ハイドレート晶析法の場合、これらに加えて攪拌の所要エネルギーが必要となる。しかしながら、攪拌所要動力の割合はこれらに比べては発電電力の最大 2% であるので、液体貯留法等の既存の方法に十分匹敵しうる方法であるといえる。

3-4 まとめ

海中ハイドレート晶析法、すなわち、火力発電所等の集中発生源から二酸化炭素を分離回収して海中で二酸化炭素ハイドレート化して海洋投棄するプロセスについて、その基礎的な検討を行った。二酸化炭素と水からのハイドレート粒子形成プロセスについては、実験室レベルでのハイドレート晶析実験を行い、二酸化炭素ハイドレート粒子の生成が系内の攪拌状態に大きく影響されること、ひいては生成されるハイドレート粒子の粒径や密度等の物性が大幅に変化することが明らかになった。投棄後の海水中でのハイドレート粒子の挙動は、これらの粒子物性に大きく依存するので、海洋処理プロセス設計上非常に重要な知見となる。海洋中に投棄後のハイドレート粒子の挙動について、海洋条件を模擬できる実験装置を用いてシミュレートした。ハイドレート粒子あるいはハイドレート膜で覆われた二酸化炭素液滴からの水中への二酸化炭素を放出速度を様々な条件で測定した。これらは、投棄ハイドレート粒子による海洋環境影響評価のための基礎データとなる。

4. 本研究により得られた成果

(1) 攪拌槽内での二酸化炭素ハイドレート粒子の生成過程について、装置内の攪拌状態と粒子の生成過程および物性の関係を明らかにした。

(2) ハイドレート粒子あるいはハイドレート膜で覆われた二酸化炭素液滴からの水中への二酸化炭素を放出速度を様々な条件で測定し、温度、圧力、周辺流れ速度との関係を明らかにした。

(3) 以上により、本研究で提案した「海中ハイドレート晶析法」による二酸化炭素海洋貯留法のプロセス設計のための基礎データの取得がなされた。また、本法の実現可能性が十分であることが示された。

5. 引用文献

- 1) M. Steinberg, "DOE Reprot", DOE/CH/00016-2 (1984).
- 2) 化学工学会編；化学工学便覧、丸善（1999）
- 3) 山地憲治、藤井康正；グローバルエネルギー戦略、電力新報社（1995）
- 4) Halmann MM, Steinberg M. "Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation." Boca Raton, FL: Lewis, (1999)

[国際共同研究等の状況]

投棄したハイドレート粒子の流体力学的な挙動についてハワイ大学自然エネルギー研究所、Masutani 博士との共同研究が進行中であり、相互訪問により、情報交換、討論を行っている。

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表（学術雑誌）

- ① "Hydrate formation on surfaces of buoyant liquid CO₂ drops in a counterflow water tunnel", H. Teng,

山崎章弘、Energy Fuels, vol.13, 624-628, 1999.

② “The fate of CO₂ hydrate disposed in the ocean”, H. Teng、山崎章弘、進藤勇治、Int. J. Energy Res., vol.23, 295-302, 1999.

③ “Formation, coagulation and sedimentation of CO₂ hydrate particles in a high pressure, low temperature reactors”, 山崎章弘、若月正浩、H. Teng、山田興一、柳沢幸雄、Green House Gas Technology, 1065-1068, 1999.

④ “Dissolution of CO₂ from CO₂ Drops Suspended in a Counter Flow of Water at High Pressure, Low Temperature Region -Effect of Hydrate Film on the Mass Transfer”, Proceedings of the 8th Congress of Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, 小笠原啓一、H. Teng、山崎章弘, vol. 1, 1655-1659, 1999.

⑤ “Dissolution of Buoyant CO₂ Drops in a Counter Flow Water Tunnel Simulating the Deep-Ocean Waters”, H. Teng、山崎章弘、Energy Convs. Mgmt., vol.41, 929-937, 2000.

⑥ “CO₂ Hydrate Formation in Various Hydrodynamic Conditions”, 山崎章弘、若月正浩、H. Teng、山田興一、柳沢幸雄、Ann. New York Academy of Sci., vol.912, 235-245, 2000.

⑦ “An analysis of the disposal of anthropogenic CO₂ in the ocean via a submerged hydrate crystallizer”, 山崎章弘、若月正浩、H. Teng、山田興一、柳沢幸雄、Reaction Engineering for the Pollution Prevention, 51-62, 2000.

⑧ “A Novel Ocean-Disposal Scenario: Disposal of Anthropogenic CO₂ in the Ocean via a Submerged Hydrate Crystallizer”, 山崎章弘、若月正浩、H. Teng、山田興一、柳沢幸雄、Energy, vol.25, 85-96, 2000.

⑨ “Mass Transfer from CO₂ Drops Traveling in High-Pressure and Low-Temperature Water”, 小笠原啓一、山崎章弘、H. Teng、Energy & Fuels, vol. 15, 147-150, 2001.

⑩ “Pressure-mole fraction phase diagrams for the CO₂-water system at temperatures between 278.15K and 298.15K and Pressures up to 30Mpa”, H. Teng、山崎章弘、Chem. Eng. Comm., in press.

⑪ “An Experimental Study on the Mass Transfer Process of CO₂ from Liquid CO₂ Drops under Simulated Deep-Sea Conditions”, 山崎章弘、小笠原啓一、高野聡子、藤井実、柳澤幸雄、Proc. First National Carbon Sequestration Conference, in press.

⑫ 二酸化炭素の海洋固定、山崎章弘、地球の声、国際環境研究協会、106-113、1999.

⑬ 新しい二酸化炭素処理法、山崎章弘、ケミカルエンジニアリング、vol.45, 26-32, 2000.

(2) 口頭発表

① “Formation, Suspension and Sedimentation of CO₂ Hydrate in a High Pressure, Low Temperature Reactor”, 山崎章弘、若月正浩、H.Teng、柳沢幸雄、山田興一、4th International Conference on Green House Gas Technology, 1998.8

② “A Novel Ocean Disposal-Scenario: Disposal of anthropogenic CO₂ in the Ocean via a Submerged Hydrate Crystallizer”, 山崎章弘、若月正浩、H.Teng、柳沢幸雄、山田興一、1988 AIChE national meeting, 1998. 11.

③ “CO₂ Hydrate Formation in Various Hydrodynamic Conditions”, 山崎章弘、H. Teng、若月正浩、柳澤幸雄、山田興一、3rd International Conference on Gas Hydrates, 1999.7.

④ “Dissolution of CO₂ from CO₂ Drops Suspended in a Counter Flow of Water at High Pressure, Low Temperature Region -Effect of Hydrate Film on the Mass Transfer”, 小笠原啓一、H. Teng、山崎章弘、8th Congress of Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, 1999.8.

⑤ “An Experimental Study on the Mass Transfer Process of CO₂ from Liquid CO₂ Drops under Simulated Deep-Sea Conditions”, 山崎章弘、小笠原啓一、H. Teng、高野聡子、藤井実、柳澤幸雄、First National Carbon Sequestration Conference, 2001.5.

⑥ 「CO₂ ハイドレイトの形成」、小笠原啓一、H. Teng、山崎章弘、化学工学会第63回年会、1998.3

⑦ 「海中 CO₂ ハイドレイト粒子晶析法による CO₂ 海洋貯留」、若月正浩、H.Teng、山崎章弘、柳澤幸雄、山田興一、化学工学会第63回年会、1998.3

⑧ 「低温・高圧下での二酸化炭素／水系の圧力・モル分率相平衡」、山崎章弘、H.Teng、Chun、Lee、化学工学会第63回年会、1998.3.

⑨ 「CO₂ 海洋貯留条件での CO₂ 液滴からの物質移動」、小笠原啓一、山崎章弘、化学工学会第65回年会、2000.3.

⑩ 「二酸化炭素海洋貯留における二酸化炭素液滴の挙動の解明」小笠原啓一、山崎章弘、化学工学会33回秋季大会、2000.9

⑪ 「天然ガスハイドレイト輸送・二酸化炭素ハイドレイト海洋投棄複合システム」、山崎章弘、高野聡子、藤井実、柳沢幸雄、化学工学会33回秋季大会、2000.9

⑫ Research activities on the CO₂-water system at NIMC for the ocean disposal process of CO₂ 山崎章弘、1998 U.S./Japan Joint Technical Meeting on Carbon Dioxide Sequestration Technology, 1998. 10.

⑬ A New Ocean CO₂ Sequestration Scenario via a Crystallization Process of CO₂ Hydrate Particles, 山崎章弘、Deep Sea and CO₂ 2000、2000.2.

⑭ 「深海条件下における CO₂ の物質移動過程解析」船舶技術研究所における CO₂ 海洋処理研究」講演会, 山崎章弘、2001.2.

(3) 出願特許

①海中ハイドレート晶析法による二酸化炭素固定法、特開 10-265210 (2001.4 特許成立)

②流動層を用いたハイドレート生成プロセス、申請中

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

① 二酸化炭素の海洋固定、地球環境シンポジウム

② サイエンスチャンネル (2001 年 9 月放送予定、30 分番組)