定常深海流下における Hydrate からの CO₂ 拡散と pH 分布

正員 古 林 義 弘* 秋 川 史 朗**

CO₂ Diffusion and pH Distribution from the Hydrate under the Steady Benthic Current

by Yoshihiro Kobayashi, *Member* Shiro Akikawa

Summary

The long term stability of CO₂ hydrate is an essential respect for the CO₂ storage on the ocean floor. The potential diffusivity of CO₂ molecule will, however, exist in the hydrate due to the great differences of CO₂ concentration at the interface between the sea water and the hydrate, and the consequent CO₂ diffusion transfer into the ocean is expected. Behavior of CO₂ in the sea water after emission and dissolution from the hydrate deposit or liquid CO₂ pool has an important influence on the benthic environment

In this paper the diffusion and its rate of CO₂ in the hydrate were presupposed and the transient diffusive and advective transfer of CO₂ in the sea water were analyzed under the steady sea water current. Computed CO₂ concentrations, velocity vectors and the consequent pH distributions were indicated at the representative time steps.

1. 結 言

地球温暖化対策の一つとして深海に CO₂ を貯留する場合の方法としては、水和物（以下 Hydrate と称する）の形で海底に貯える方法、或いは液化 CO₂（以下 LCO₂ と略称する）として海底盆地に貯えて、海水との界面に自然発生的に Hydrate の被膜を形成し、LCO₂ からの CO₂ 拡散を抑える方法¹⁾²⁾ が考えられている。

深海の温度、圧力の雰囲気はこれら Hydrate 或いは LCO₂ の安定な存在範囲にあるため長期貯蔵にとっては大変に好都合の条件を提供してくれるが、全炭酸の濃度に視点を置くと、およそ $2 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ ³⁾ と言われている海洋中の全炭酸濃度に対して Hydrate 内の CO₂ 濃度はおよそ 7.3 kmol/m^3 ⁴⁾ と大きい濃度差が存在する。換言すれば Hydrate は常に大きな CO₂ の拡散移動ポテンシャルを有していることになる。一方 Hydrate 内の CO₂ と H₂O 分子

の結合は通常の化学結合による化合物ではなく、van der Waals 力のみであって強固なものではない。これらのことから長期的視点に立てば Hydrate からの CO₂ 分解と、それにつづく海洋中の拡散⁵⁾ は考慮に入れておくべき要件と思われる。さらに海水に溶解後の CO₂ のうちイオン解離した重炭酸イオン HCO₃⁻ および炭酸イオン CO₃²⁻ は水素イオン濃度 [H⁺] を上昇させて海水の酸性度を高めることになる。

本研究は以上の視点に立って Hydrate 内の CO₂ 拡散を前提として、定常深海流が存在する海洋中での CO₂ の移流影響も含めた拡散移動と、それに伴う CO₂ 濃度分布およびイオン解離後の海水 pH 分布を求めたものである。

2. 定常海流下の拡散計算

2.1 計算モデルと基礎式

CO₂ Hydrate の分子構成を CO₂·6H₂O とすれば Hydrate 内の CO₂ 濃度は 7.3 kmol/m^3 となり、深海中の CO₂、HCO₃⁻ および CO₃²⁻ 等の全炭酸濃度は $2 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ と小さいため、海水に直接⁶⁾ 接触した Hydrate は常時 CO₂ の大きな濃度差に晒される。ここではこの大きな濃度差が駆動力となって Hydrate が分解され、海水との接触面から順次 CO₂ が拡散移動してゆき、同時にこの分解と

* 熊本工業大学構造工学科

** 熊本工業大学大学院工学研究科

拡散は Hydrate 内部にもおよぶというモデル⁴⁾を想定した。海洋中に放出された CO₂ は海水中を移流および拡散によって水平、垂直方向に物質移動してゆき、非定常の濃度分布を形成するが、海域として数千 km の水平方向広がりを見ると、非常に長い時間を経て定常状態に達することになる。

いま Fig. 1 に示すように海洋内に紙面直角方向に十分に長い CO₂ Hydrate を想定し、そこを原点として海底に沿って水平方向に x 軸、垂直上方に z 軸をとり、各軸方向の一樣定常流速を u_0 , w_0 と固定した場における 2 次元モデルを考え、下流方向についてのみ取扱う。一般海洋中の全溶存炭酸物質濃度は一様に C_∞ であるとする。一方 Hydrate からの CO₂ が溶存している海水は比重が大きくなり (分子量はそれぞれ CO₂: 44, HCO₃⁻: 61, CO₃²⁻: 60 で HCO₃⁻ の割合が 90% 以上を占める)、結果として重力による外力が垂直下向き流れの駆動力として働くため下降流を誘起すると考える。これを式 (4) 右辺の第 4 項で表す。この場合の定常流速からの偏位流速を u , w とすれば乱流場における全流速 $\bar{u}$, $\bar{w}$, 連続の式, Navier Stokes の式および拡散方程式はそれぞれ次のようになる。なおここでは Hydrate の分解および海水の垂直方向移動の断熱変化に伴う温度変化は海底部に限定されるかあるいは 2 次の大きさであるため無視した等温場を想定した。また水平面内では 1 次元でとっているため Coriolis force は無視した。

$$\bar{u} = u_0 + u, \bar{w} = w_0 + w \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial u^2}{\partial x} + \frac{\partial uw}{\partial z} + 2u_0 \frac{\partial u}{\partial x} + u_0 \frac{\partial w}{\partial z} + w_0 \frac{\partial u}{\partial z} \\ = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + N_H \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + N_V \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial \tau} + \frac{\partial uw}{\partial x} + \frac{\partial w^2}{\partial z} + 2w_0 \frac{\partial w}{\partial z} + u_0 \frac{\partial w}{\partial x} + w_0 \frac{\partial u}{\partial x} \\ = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + N_H \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + N_V \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} - \frac{(C - C_\infty)m}{\rho} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial(u_0 + u)C}{\partial x} + \frac{\partial(w_0 + w)C}{\partial z} \\ = K_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + K_V \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (5)$$

Fig. 1 Calculation model of CO₂ diffusion in the ocean

ただし C : CO₂ 濃度, p : 圧力, ρ : 海水密度, m : 全溶存炭酸物質の加重平均分子量, N : 渦動粘性係数, K : 渦拡散係数, τ : 時間, 添字 V : 垂直方向, H : 水平方向である。 C , m の単位は例えば kmol/m³, kg/kmol で表す。ここで次式で表わされる過度 ω および流れ関数 ψ を導入する。

$$\omega = -\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \quad (6)$$

$$u = -\frac{\partial \psi}{\partial z}, w = \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (7)$$

Navier Stokes 方程式 (3) および (4) をそれぞれ z および x で交叉微分を行って差をとると圧力項が消去された次の過度の輸送方程式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega}{\partial \tau} + \frac{\partial(u_0 + u)\omega}{\partial x} + \frac{\partial(w_0 + w)\omega}{\partial z} \\ = N_H \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + N_V \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} + \frac{m}{\rho} \frac{\partial(C - C_\infty)}{\partial x} \end{aligned} \quad (8)$$

式 (6) および (7) から過度と流れ関数に関する次の Poisson 方程式を得る。

$$\omega = -\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \quad (9)$$

次に初期条件として

$$\tau = 0: u = 0, w = 0, C = C_\infty, \omega = 0 \quad (10)$$

境界条件として $x = 0$ で対称分布を仮定して

$$\left. \begin{aligned} x = 0: \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \frac{\partial w}{\partial x} = 0, \omega = \frac{\partial u}{\partial z}, \psi = 0 \\ x = \infty: \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \frac{\partial w}{\partial x} = 0, \omega = \frac{\partial u}{\partial z}, \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0 \\ z = 0: C = C_B \text{ for } 0 \leq x \leq l, \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ for } l < x \\ u = 0, w = 0, \omega = \frac{\partial u}{\partial z}, \psi = 0 \\ z = \infty: C = C_\infty, \frac{\partial u}{\partial z} = 0, w = 0, \omega = 0, \psi = 0 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

とした。ただし l は Hydrate の範囲である。 C_B は Fig. 2 に示すように Hydrate/海水の界面における CO₂ の濃度を表し、Hydrate 内の初期の CO₂ 濃度を C_{H0} , 拡散係数を D_H

Fig. 2 CO₂ concentration at the interface of hydrate and sea water

として次式で表わされる⁴⁾。

$$C_B = (C_{\infty}\sqrt{K_V} + C_{H_0}\sqrt{D_H})/(\sqrt{K_V} + \sqrt{D_H}) \quad (12)$$

ここで計算領域についてみると、 z 方向は数千 m、 x 方向は数千 km という非常に大きな領域をカバーしなければならない。そこで等間隔実距離を表示する (x, z) 座標系を次に示すように (ξ, ζ) 座標系に変換して、原点近くで座標を密にとって精度を上げ、遠方では粗にとって広い範囲を対象とする。

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \ln(x+1), \zeta = \ln(z+1) \\ \text{或いは } x &= e^{\xi}-1, z = e^{\zeta}-1 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

新しい座標系での連続の式、渦度輸送方程式、渦度-流れ関数の式、流速の式および拡散方程式は次のように表わされる。

$$e^{-\xi} \frac{\partial u}{\partial \xi} + e^{-\zeta} \frac{\partial w}{\partial \zeta} = 0 \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega}{\partial \tau} + e^{-\xi} \frac{\partial (u_0 + u) \omega}{\partial \xi} + e^{-\zeta} \frac{\partial (w_0 + w) \omega}{\partial \zeta} \\ = N_H e^{-2\xi} \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \omega}{\partial \xi} \right) + N_V e^{-2\zeta} \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial \omega}{\partial \zeta} \right) \\ + \frac{m}{\rho} e^{-\xi} \frac{\partial C}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (15)$$

$$e^{-2\xi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + e^{-2\zeta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \right) = -\omega \quad (16)$$

$$u = -e^{-\zeta} \frac{\partial \psi}{\partial \xi}, w = e^{-\xi} \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial \tau} + e^{-\xi} \frac{\partial (u_0 + u) C}{\partial \xi} + e^{-\zeta} \frac{\partial (w_0 + w) C}{\partial \zeta} \\ = K_H e^{-2\xi} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} - \frac{\partial C}{\partial \xi} \right) + K_V e^{-2\zeta} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial C}{\partial \zeta} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

初期条件は式(10)の通りであり、境界条件は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} x=0, \xi=0: e^{-\xi} \frac{\partial C}{\partial \xi} &= 0, \omega = e^{-\zeta} \frac{\partial u}{\partial \zeta}, \psi = 0 \\ x=\infty, \xi=\infty: e^{-\xi} \frac{\partial C}{\partial \xi} &= 0, \omega = e^{-\zeta} \frac{\partial u}{\partial \zeta}, \\ &e^{-2\xi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} - \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) = 0 \\ z=0, \zeta=0: C &= C_B \quad \text{for } 0 \leq x \leq l, \\ &e^{-\zeta} \frac{\partial C}{\partial \zeta} = 0 \quad \text{for } l < x \\ &\omega = e^{-\xi} \frac{\partial u}{\partial \xi}, \psi = 0 \\ z=\infty, \zeta=\infty: C &= C_{\infty}, \omega = 0, \psi = 0 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

2.2 微分方程式の離散化

微分方程式の離散化には FDM に依り、時間微分項には 1 次の前進差分、移流項には 2 次の風上差分、拡散項には 2 次の中心差分を用いた陽解法を採用した。境界条件の微分項については 2 次の前進差分および後退差分によって表示した。時間刻み $\Delta \tau$ には Neumann の安定条件から導い

Fig. 3 Finite-difference grid in computational domain

た最大時間間隔 $\times 0.95$ を用いた。流れ関数の Poisson 方程式の解法には SOR 法を採用して、一旦非定常方程式に直し、収束条件を $|\Delta \psi / \psi| \leq 10^{-6}$ として、各時刻の ω の値に対する漸近定常解を求めた。収束の加速係数 β としては数値実験の結果、最も収束の早い値として 1.61 を用いた。

領域の分割は Fig. 3 に示すように $\Delta \xi = 0.75$, $\Delta \zeta = 0.3813$ として ξ, ζ 方向に各々 20 分割とした。このとき $x_{\infty} = x_{20} = 1.47 \times 10^4$ km, $z_{\infty} = z_{20} = 3,000$ m となる。

3. CO₂ のイオン解離と pH 分布

海水中に CO₂ が溶存している場合の主要成分は CO₂ および、海水と化合した炭酸 H₂CO₃、あるいはイオン解離した重炭酸イオン HCO₃⁻、炭酸イオン CO₃²⁻ 等の溶存炭酸物質として存在している。そして海水の pH 値はこれらと平衡関係にある水素イオン濃度 [H⁺] によって、 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ と求まる。

海水中のこれらの溶存化学成分の平衡状態を表わすものとしては Garrels-Thompson モデルと呼ばれる海水の化学的モデルがあるが、CO₂ の直接投入のような高濃度 CO₂ 溶存時の場合には別途計算が必要であると言われている。井上、小西らは CO₂ 投入の場合も含めて、全炭酸量をベースにした主要成分の濃度計算を行っている⁵⁾。ここではこの結果を用いて、先に求めた海中水の拡散 CO₂ 濃度を全炭酸量とみなして [H⁺] 濃度を読みとりこれをもとにして pH 計算を行った。

4. 数 値 計 算

今回採用した諸数値は次の通りである。Hydrate の x 軸方向巾は $i=5$ 即ち、原点から下流側に $x=189$ m の位置まで Hydrate が存在するとした。溶存炭酸物質の加重平均分子量 m は 2.1 に述べた様に大部分が HCO₃⁻ であるため、この値をとって 61 g/mol とした。渦動粘性係数および渦拡散係数は本来注目している現象の空間スケールの大きさに関係しており通常経験的に定められているが、ここではそれぞれ $N_V = K_V = 10^{-4}$ m²/sec, $N_H = K_H = 1$ m²/sec とした。定常流速としては深さ方向には一様な水平流として

$u_0=0.01$ m/sec, $w_0=0$ とした。他の数値は $\rho=104.6$ kgsec²/m⁴ ($C_\infty=2\times 10^{-3}$ kmol/m³ に相当), $D_H=8.33\times 10^{-11}$ m²/sec, $C_{H0}=7.32$ kmol/m³ とした。

計算結果として $\tau=104$ hr および 262 hr 後の水平方向の流速分布を Fig. 4 および 5 に、垂直方向の流速分布を Fig. 6 および 7 に、CO₂ の濃度分布を Fig. 8 および 9 に、さらに海水の pH 分布を Fig. 10 および 11 にそれぞれ示した。

まず海水の流速分布をみると、海底の 10 m 近傍での水平方向流が誘起されて、時間の経過と共に下流側へ移っている。最大値は 0.02~0.03 m/sec である。垂直方向流は水平方向流に比べると 2 桁小さい値であるが、CO₂ 高濃度域では下降流が生じていることが分る。これは拡散方向と逆方向であるため移流効果によって鉛直上方への CO₂ 拡散が妨げられている。下流側では逆に上向き流が現われている。

Fig. 4 Horizontal velocity profile along the vertical section u (m/sec) at $\tau=104$ hr

Fig. 5 Horizontal velocity profile along the vertical section u (m/sec) at $\tau=262$ hr

るため CO₂ 濃度が下流側で高くなる逆転現象がグラフでは表現されていないが数値上出現した。

CO₂ 濃度は水平方向は急速な広がりを見せて数百時間のオーダーで数十 km にわたって濃度上昇が見られる。鉛直方向は水平方向に比べるとおそく、例えば 3 mol/l の濃度範囲は海底から数 m 以内に納まっている。これは拡散係

Fig. 6 Vertical velocity profile along the horizontal section w (m/sec) at $\tau=104$ hr

Fig. 7 Vertical velocity profile along the horizontal section w (m/sec) at $\tau=262$ hr

Fig. 8 CO₂ concentration at $\tau=104$ hr

Fig. 9 CO_2 concentration at $\tau=262$ hr Fig. 10 pH distribution at $\tau=104$ hr Fig. 11 pH distribution at $\tau=262$ hr

数が小さいこと、下降流による移流影響のためである。自然溶存 CO_2 濃度と同程度にまで拡散した CO_2 は例えばカルシウムイオン Ca^{2+} 等の陽イオン物質と反応し固体化さ

れて消費されるであろうから、高濃度域の CO_2 範囲は深さ数 m × 水平方向数 km 程度に留まると言えよう。pH 値も pH=7 の中性を越えた酸性度の範囲は海底から数 m 以内に納まっていることがわかる。海水の CO_2 溶解度 (約 1 mol/l) を上まわった高濃度域の値は見掛けの平均濃度を示している。

5. 結 論

定常流の存在する海洋において、深海底に投入あるいは、そこで生成された CO_2 Hydrate からの CO_2 の拡散について、大洋での渦拡散係数の特性および、海水の比重変化に伴って誘起される鉛直方向流を考慮した運動量および物質の輸送方程式の誘導を行った。さらにこれらの支配方程式を FDM による離散化と数値解析を行い、海水の流れおよび、 CO_2 濃度の時間的、空間的変化を求めた。得られた CO_2 の分布から、これを全炭酸量とみなして、イオン解離した HCO_3^- や CO_3^{2-} 等の陰イオンと平衡して存在する水素イオン H^+ 濃度から、海水の pH 分布を求めた。これらの結果から水平方向には急速に拡散が進むが鉛直上方向にはゆるやかであること、低濃度レベルに拡散した CO_2 が他の溶存物質と化合して沈澱消費されるであろうことを考慮すれば pH 7~6 の弱酸性領域は海底から数 m の深さ × 水平方向数 km の範囲に留まると推定される。

本計算に用いた Hydrate 内の CO_2 の拡散係数あるいは Hydrate の分解速度等については今後さらに研究を必要とする。

本研究は住友財団の資金助成による研究の一環として行ったことを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 大垣一成, 赤間徹: CO_2 の日本海溝貯蔵と GAS HYDRATE の利用, エネルギー・資源, 第 13 巻第 4 号 (平成 4 年 7 月), pp. 375-383
- 2) Y. Shindo, Y. Fujioka, et al.: Formation and Stability of CO_2 Hydrate, The Second International Workshop on Interaction between CO_2 and Ocean, Manuscripts of Proceedings (1993), pp. 111-125
- 3) 綿坂邦彦: 二酸化炭素の海洋への溶存可能量と大気・海洋間の平衡, 公害と対策, Vol. 26, No. 1 (1990), p. 23
- 4) 古林義弘: CO_2 のクラスレイト水和物による深海処理について, 日本造船学会論文集, 第 174 号 (1993 年 11 月), pp. 805-814
- 5) 井上義朗: CO_2 の海底貯蔵による海水組成の変化, 化学工学会研究発表講演要旨集 (1993), p. 256