# 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価に関する研究

綾 威雄\*、山根健次\*、小島隆志\*、波江貞弘\*\*、 川越陽一\*\*、中島康晴\*\*、汐崎浩毅\*\*、熊倉孝尚\*\*\*、 石丸 隆\*、古林義弘\*\*、成合英樹\*\*\*

Study on Evaluation of Deep Ocean Storage Method of Recovered Carbon Dioxide

by

# Izuo AYA, Kenji YAMANE, Ryuji KOJIMA, Sadahiro NAMIE, Youiti KAWAGOE, Yasuharu NAKAJIMA, Koki SHIOZAKI, Takanao KUMAKURA, Takashi ISHIMARU, Yoshihiro KOBAYASHI and Hideki NARIAI

#### Abstract

The deep ocean  $CO_2$  storage, in which liquid  $CO_2$  is stored in a dented ocean floor deeper than 3500 m where liquid  $CO_2$  is heavier than ambient seawater, is a promising measure to mitigate the global warming, because its sequestration term is expected longer than 2000 years, the vertical ocean circulation period. In order to get the necessary data for the evaluation of this method, the properties of  $CO_2$  hydrate, dissolution and diffusion process of stored  $CO_2$  and the biological influence of dissolved  $CO_2$  were investigated through the land-based experiments, the numerical simulation and the *in situ* experiments.

On the properties of  $CO_2$  hydrates, the hydrate membrane strength was measured by a modified Du-Nouy type surface tension meter, in fresh water, in saline water and in  $CO_2$  rich water. As a result, it was found that the strength increases about 10 times just below the dissociation temperature and in  $CO_2$ -saturated water. And it was also found that the membrane deforms a lot under stress in under-saturated water but it shows almost no deformation in saturated water. These unexpected phenomena are to be considered for the evaluation of  $CO_2$  ocean sequestration. "Free water molecule model" proposed by the Aya et al. can well explain the above phenomena and made clear that the deformation is a kind of rebuilding process of hydrate membrane. Another experiment succeeded in simulating the overflow phenomenon discovered by Dr. Brewer et al. in their *in situ* experiment at Monterey Bay.

On the  $CO_2$  dissolution and diffusion process, the numerical simulations for two and three dimensional systems around  $CO_2$  storage site were conducted as a trust research to the Sojo University. The results show that the stratified layer formed above stored liquid  $CO_2$  well suppresses the dissolution rate of  $CO_2$  from the storage site and the pH lowering is only 0.2 above stratified layer, which implies the sequestration term longer than 2000 years can be expected

As another trust research, the Tokyo University of Fisheries conducted several *in situ* surveys in Suruga Trough and a deep seafloor depression south east of Haha Island, potential sites of CO<sub>2</sub> storage. The site in the

<sup>\*:</sup>大阪支所、\*\*:機関動力部、\*\*\*:元機関動力部
+:東京水産大学、++:崇城大学、+++:筑波大学
原稿受付 平成 13 年 10 月 11 日
審 査 済 平成 14 年 1 月 16 日

latter location seems to be suitable from the scanty biomass. An investigation on the possibility of the endemic fauna, however, must be done from the point of conserving biodiversity. A preliminary study on the lowering effect of pH on a deep-sea Copepod (*Neocalanus cristatus*) was also conducted to show an equivalent toler-ance range with oceanic zooplankton in shallow waters. Considering long-term effect of low pH and topog-raphical character of the site, it is necessary to have intensive investigation around the site before considering storage experiments.

From the joint *in situ* experiment with the Monterey Bay Aquarium Research Institute, it was suggested that sea animals such as hagfish might be insensitive to the dissolved CO<sub>2</sub>.

Key Words: Carbon Dioxide, Deep Ocean Storage, Hydrate, Membrane Strength, Dissolution, Diffusion, Ecosystem, Storage Site, pH Dependence

[要旨]

深海底貯留法は3500m以深の深海底窪地を対象とするもので、この水深では液体二酸化炭素が二酸化炭素飽 和海水より重くなり、安定に貯留できるほか、上方に二酸化炭素溶解海水の密度成層が形成され、表層への二 酸化炭素の移動が抑制されるため、海洋環境への影響が限定されるとともに、二酸化炭素の隔離期間として海 洋鉛直循環周期に当たる2000年以上が期待できる。

平成8~9年度の環境研究総合推進費によるFS課題「二酸化炭素の分離および深海貯留技術の評価に関す る予備的研究」において製作した深度4000m対応の循環型深海模擬装置を用い、ディヌーイ型表面張力計を押 し込み方式に改良することにより、貯留条件下で海水と液体二酸化炭素との界面に生成する二酸化炭素ハイド レート膜強度を精度よく計測した。その結果、ハイドレートの解離温度近傍および二酸化炭素飽和海水中で、 膜強度が低温時の10倍にも達することを発見した。これらの強度異常は、貯留二酸化炭素の安定性ばかりでは なく、二酸化炭素溶解法(中層放流)の評価にも影響するものであることから、詳細に調べるとともに、理論 面からの解明を試みた。この他、膜の成長過程と二酸化炭素溶解抑制効果を100日間にわたって調べ、安定に 貯留できることを確認した。また、二酸化炭素の溶解拡散過程を支配する二酸化炭素溶解水密度の絶対計測を 行った。

熊本工業大学(現:崇城大学)への委託調査として、貯留サイトからの二酸化炭素の溶解拡散数値シミュ レーションを、2次元および3次元体系で行った。インプットデータとして、陸上模擬実験から得られるハイ ドレート共存溶解度やハイドレート膜で被われた二酸化炭素液泡の溶解速度等を使った。その結果、密度成層 が二酸化炭素の溶解速度を大きく抑制し、密度成層上面でのpH低下は高々0.2程度と僅かとなり、隔離期間 も2000年より長くなることが判明した。

また、東京水産大学への委託調査として、駿河舟状海盆および母島南東にある窪地を対象に、液体二酸化炭 素の安定貯留が可能な3500m以深に生息する近底層生物の採取を行った。その結果、後者の対象海域の窪地周 辺の生物密度は非常に低く、魚群探知機による海底地形調査からも貯留に適した形状であるが、生物種の多様 性の高いことが示唆された。一方、低 pH・高二酸化炭素濃度耐性の調査結果から明らかとなった浅海性生物 の生存限界 pH7.0~7.3を上述の数値解析結果に対応させると、本研究の結果を見る限り、低 pH・高濃度化に よる海洋環境影響としては、窪地の内部に限られることが予測される。モンテレー湾海洋研究所との共同実海 域実験からは、深度 625m の生息するメクラウナギやギンダラ等の近底層生物は、溶解二酸化炭素を関知しな い可能性のあることが判明した。

[キーワード] 二酸化炭素、深海底貯留法、ハイドレート、膜強度、溶解・拡散、深海生物、貯留海域、pH 影響調査

42

目 次

- 1. はじめに
- 2. 研究目的
- 3. 研究方法
  - 3.1 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価
    - 3.1.1 CO<sub>2</sub>ハイドレート物性の計測
    - (1) ハイドレート膜強度
    - (2)CO₂溶解水密度
    - (3)実海域物性確認実験
    - 3.1.2 CO2深海送り込システムの検討
    - 3.1.3 間欠的あふれ現象
  - 3.2 深海底貯留サイトからの二酸化炭素溶解 拡散過程
  - 3.3 深海底の海洋生物に関する調査
    - 3.3.1 候補海域の決定及び底生、近底生物群集の調査
    - 3.3.2 生物に対する低 pH 影響の研究
- 4. 結果と考察
  - 4.1 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価
    - 4.1.1 CO₂ハイドレート物性の計測
    - (1) ハイドレート膜強度
    - (1-1)清水中及び塩水中の膜強度(解離温 度近傍の強度異常)
    - (1-2) Fermi-Dirac 分布の適用による説明
    - (1-3) CO<sub>2</sub>溶解水中の膜強度(飽和濃度中の強度異常)
    - (1-4)自由水分子モデルの提案
    - (2) CO<sub>2</sub>溶解水密度
    - (3)物性值確認実海域実験
    - (3-1) 第1回日米共同実験
    - (3 2) pH 影響評価における一留意点
    - (4) 溶解度の2元性
    - 4.1.2 CO₂深海送り込みシステムの検討
    - (1) 試作 CO<sub>2</sub> 放出ノズル
    - (2)第2回日米共同実験(試作ノズルの実海 域機能試験)
    - (3)第3回日米共同実験(改良型ノズルの実 海域性能試験)
    - (3-1) ドライアイス放出実験
    - (3-2) CO₂スラリー放出実験
    - (4)スラリー化 CO₂ 深海投入法
    - 4.1.3 間欠的あふれ現象
    - (1)陸上模擬実験
    - (2)あふれ現象のメカニズム

- (3) 寸法効果
- (4) MBARI による確認実験
- 4.2 深海底貯留サイトからの二酸化炭素溶解 拡散過程
  - 4.2.1 円錐状窪地に対する検討
  - 4.2.2 2次元溝型窪地に対する検討
  - 4.2.3 3次元直方体型窪地に対する検討
  - 4.2.4 貯留サイトからの溶出量の推定
- 4.3 深海底の海洋生物に関する調査
  - 4.3.1 駿河トラフと母島南東の窪地調査
  - 4.3.2 低 pH・高 CO<sub>2</sub> 濃度の影響調査
  - 4.3.3 モンテレー湾における深海魚への 影響調査
  - 4.3.4 今後の課題
- 5. 本研究によって得られた成果
  - 5.1 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価
    - 5.1.1 CO<sub>2</sub>ハイドレート物性の計測
    - (1) ハイドレート膜強度
    - (2) CO<sub>2</sub>溶解水密度
    - (3)物性值確認実海域実験
    - (4)溶解度の2元性
    - 5.1.2 CO2深海送り込みシステムの検討
    - 5.1.3 間欠的あふれ現象
  - 5.2 深海底貯留サイトからの二酸化炭素溶解 拡散過程
  - 5.3 深海底の海洋生物に関する調査
    - 5.3.1 駿河トラフと母島南東の窪地調査
    - 5.3.2 低 pH・高 CO<sub>2</sub> 濃度の影響調査
    - 5.3.3 モンテレー湾における深海魚への
  - 影響調査
- 6. 今後の研究への期待
- 参考文献

謝辞

研究成果の発表先一覧

### 1. はじめに

平成9年12月に京都において開かれた気候変動枠 組条約第3回締約国会議(COP3)の結果を踏まえ、 温室効果ガス排出規制の観点から、CO2の排出抑制 策を確立することが緊急の課題となっている。これ に対し、火力発電所や地域エネルギーセンター等の 集中発生源から分離回収されるCO2を海洋中に隔離 する方法は、直接的かつ効果的な方策と考えられる。 44

その際、CO<sub>2</sub>処理対策が海洋環境に及ぼす影響評価 法の確立と技術的ブレークスルーが極めて重要であ る。

このような背景から本研究では、CO<sub>2</sub>処理法とし て、海洋環境への影響が限定されるとともに、CO<sub>2</sub> の隔離期間として海洋鉛直循環周期に当たる2000年 以上が期待できる他、必要に応じて将来可逆的に CO2の取り出しが可能である、等の特徴を有する 「深海底貯留法」"を取り上げ、その実現性と温暖化 抑制効果について検討を行う。本研究の実施により、 CO<sub>2</sub>深海底貯留法の評価に必要な、CO<sub>2</sub>ハイドレー ト膜強度やCO2溶解水密度などの物性値および貯留 サイト近傍の CO₂ 濃度・酸性度分布など有用なデー タが得られる。また、深海生態系への影響解明に必 要な、貯留サイト周辺の生物密度や群集組成、海底 地形、流動特性、pH·CO<sub>2</sub>分圧が海洋生物に与える 影響などに関するデータが得られる。さらに、CO2 深海底貯留法の実現に向けた技術開発を促すという 波及効果が期待される。

本報告は、環境省地球環境研究総合推進費によっ て実施された「二酸化炭素の海洋固定化に関する研 究(H10~12)」のサブテーマ「回収二酸化炭素の 深海底貯留法の評価に関する研究」で得た成果をま とめたもので、崇城大学(旧:熊本工業大学)と東 京水産大学へそれぞれ研究委託した「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」と、「二酸化炭素の海洋固定化を目的とする深 海底の海洋生物に関する調査研究」の結果が含まれ ている。本課題をサポートする単年度研究、「二酸 化炭素深海貯留技術評価に関する交流育成(H9)」、 「二酸化炭素深海貯留実海域実験に関する交流育成 (H10)」、「ハイドレート生成域における二酸化炭素 溶解度の2元性に関する交流育成(H10)」、「低温 液体二酸化炭素深海投入システムに関する研究(H 11)」、と「二酸化炭素深海投入システム COSMOS に関する交流育成(H12)」の成果が本報告に記載 されている。また、本サブテーマは、新エネル ギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援の下 に実施しているベルゲン大学との国際共同研究「二 酸化炭素深海貯留のための新投入システム COS MOSの開発に関する研究(H11~13)」と密接な関 係にあり、相互に研究成果の活用がはかられた。

#### 2. 研究目的

温暖化対策技術としてのCO<sub>2</sub>深海底貯留法は、大 量処理に適し影響範囲を最小限にとどめ、海洋中隔 離期間を長く設定することが可能である他、必要に 応じて将来可逆的にCO<sub>2</sub>の取り出しが可能である、 などの長所がある一方、他の海洋処理法より高深度 が要求されること、未だ十分なデータが蓄積されて いないCO<sub>2</sub>ハイドレート物性の影響を強く受けるこ となどの問題点が指摘されている。そこで、本研究 では、深海底貯留法の評価に不可欠と考えられる、 貯留CO<sub>2</sub>と上方の海水との界面に生成するハイド レート膜の強度やCO<sub>2</sub>溶解海水密度などの物性値を 既存の高圧装置を使って測定するとともに、これら のデータを貯留サイト近傍のCO<sub>2</sub>溶解・拡散過程の 数値シミュレーションに適用し、貯留サイト近傍の CO<sub>2</sub>濃度と pH 分布を求める。

一方、海底地形図(海上保安庁水路部)、黒潮の 流路等を精査して候補地を選定するとともに、これ らの海域における底生および近底層の動物群集の性 状を明らかにするため採集調査を行う。また、数値 シミュレーションによる pH 分布を参考にし、貯留 サイト近傍の生態系への影響を検討するため、相模 湾の中深層に分布するカイアシ類 Neocalanus cristatusを用いて低 pH 高 CO<sub>2</sub>濃度に対する耐性を調べ る。

これらの結果を基に、CO2を深海底に貯留した場 合の海洋環境への負荷を評価し、深海底貯留による 大気中CO2濃度の増加抑制効果との得失を明らかに する。また、高深度に由来する技術的困難さの解消 とコスト削減を目指したブレークスルー技術の提案 を目指す。

#### 3. 研究方法

3.1 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価

3.1.1 CO2ハイドレート物性の計測

(1) ハイドレート膜強度

平成8~9年度の環境庁地球環境研究総合推進費 によるFS課題「二酸化炭素の分離および深海貯留 技術の評価に関する予備的研究」において確立した CO<sub>2</sub>ハイドレート膜強度計測法<sup>3</sup>を用いて、 清水中、 人工海水中およびCO<sub>2</sub>溶解水中で生成するハイド レート膜強度を計測した。以下にその計測法の概略

# 海上技術安全研究所報告 第1卷 第6号 (平成13年)総合報告 45



図1 深度4000m対応の循環型深海模擬装置(ループ:1m×1m)



図2 膜強度測定に使った表面張力計

を述べる。平成8年度に製作した深度4000m対応の 循環型深海模擬装置(図1)に、図2に示すような デュヌーイ型表面張力計を内装し、白金製リング (径13.5mm)を上方から押し込み、膜が破断した 時点の膜強度 $\sigma$ (N/m)を、 $\sigma = k(\theta - 2\Delta\theta)$ か ら求めた。ここで、 $\theta \ge \Delta \theta$ は、それぞれ、膜破断 時のワイヤの捻れ角度と膜の変形によるバーの下が り角度である。

Δθに2が掛かっているのは、バーがワイヤの中 点に固に固定されていることによる。kは、ワイヤ の材質、長さ、太さ及びリングを支えるバーの長さ とリング径から定まる、測定系のバネ定数であり、 荷重速度の影響を調べる実験を除き、k=0.167N /mである。ハイドレート膜強度に及ぼす水温、塩 分濃度やCO2濃度などのパラメータ効果を明らかに するため、荷重速度一定条件(ワイヤ軸直結のサー ボモーターの回転速度:1.4度/秒)で計測した。

No.	温度 (℃)	溶解度	压力(MPa)	
1	3.0	0.0466	30	
2	3.1	0.0478	30	
3	5.1	0.0525	30	
4	4.6	0.0530	30	
Б	8.0	0.0601	30	
6	9.3	0.0650	30	
7	9.3	0.0677	30	
8	9.1	0.0685	30	
9	9.6	0.0687	30	
10	0.9	0.0398	10	
11	2.9	0.0448	10	
12	4.7	0.0514	10	
13	6.3	0.0560	10	
14	8.2	0.0619	10	



θはワイヤの捻れ角を電気的に読みとる方法で、Δ θはビデオ映像からそれぞれ求めた。塩分濃度は、 市販の粉末状人工海水 Jamarin を軟水化した清水に 溶かす方法で調整し、実験は、標準海水の0.5、1.0 と1.5倍の濃度について行った。また、CO2濃度の 影響については、CO2のハイドレート共存溶解度が 図3<sup>3</sup>に示されるように温度の低下とともに直線的に 減少するという性質を利用し、濃度をパラメータと して、飽和となる温度から順次温度を上昇させて計 測した。最後に、ハイドレート膜強度は、荷重速度 に依存するのではないかとの意見<sup>4</sup>もあるため、荷 重速度を変化させた実験を行った。

(2) CO<sub>2</sub>溶解水密度

図4に示す既存の30MPa深海模擬装置により、 CO<sub>2</sub>溶解水密度の絶対測定を行った。先ず、十分脱 気した水で30MPaまで加圧された装置から、少し づつ抜水を繰り返し、圧力低下と抜水量との関係を 求め、これに構成材料(SUS316)の温度膨張率を 考慮し、模擬装置の容積を圧力と温度の関数として 正確に表した。次に、目標とする量の液体CO<sub>2</sub>を水 を張った装置に押し込み、水で30MPaまで増圧し た後、装置全体を一定温度に保ちつつ、圧力変化を 記録した。装置内の液体総重量は、初期容積と水の 比容積および秤で計測した注入 CO₂重量から求めら れる。CO₂の溶解とともに、圧力が低下する。これ は装置容積の減少を意味し、それだけ密度(≡総重 量/容積)が大きくなることを示している。圧力の 低下が終息した時点で完全に溶解したと判断し、そ の時の密度を [総重量/容積]から求めた。

(3) 実海域物性確認実験

陸上実験で得た CO2 ハイドレート物性に関する結



図4 深度3000m対応の深海模擬装置(ル-7°:2m ×2.5m,内容積:34リットル)



図 5 ROV, Ventana 号の母船、Point Lobos 号(後 方:メタン焚き最新火力発電所の煙突)

果を実海域で確認するため、平成10年11月17日、米 国のモンテレー湾海洋研究所(MBARI)と共同で ROV(Remotely Operated Vehicle)を使った実海域 実験を行った。図5は、使用した ROV の母船、 Point Lobos 号を示す。

## 3. 1. 2 CO2深海送り込システムの検討

深海底貯留法実現のためのブレークスルー技術と して、 船舶技術研究所(現:海上技術安全研究所) が平成11年3月12日に特許取得した図6に示すCO2 深海送り込システム、COSMOS(CO2 Sending Method for Ocean Storage)<sup>5</sup>の開発に役立てるため、 深度500m程度の浅海で海水より十分重くなる-35 ~-25℃の(氷層とハイドレート膜で被われる)低 温 CO<sub>2</sub>液泡の沈降過程を解析し、熱平衡に達した CO。液泡が海水と同密度となる深度2700mに達する 限界直径を、放出温度と放出深度をパラメータとし て求めた。平成11年10月13日と平成12年10月5-6 日には、MBARIと共同で、COSMOS 開発を目指し た実海域実験をモンテレー湾で行った。この結果を 基に、投入深度をさらに浅くでき、放出 CO₂塊の直 径を低温液泡の場合の1/2以下にできる、スラ リー投入法について予備解析を行い、新 COSMOS 提案のための基礎資料を得た。

#### 3.1.3 間欠的あふれ現象

平成9年9月19日、本サブ課題代表者が初めて



図 6 海上技術安全研究所が特許を取得している CO<sub>2</sub>深海送り込みシステム、COSMOSの概念



図 7 Brewer 博士らが実海域実験で発見した CO<sub>2</sub>
 のオーバーフロー現象

MBARI を訪問した際、CO<sub>2</sub>海洋隔離研究を指導す る Brewer 博士から「貯留実験に必要な深度はどれ くらいか? | との質問を受け、「深海底の窪地に溜 める液体 CO2 が CO2 飽和溶解海水より重くなる、 3500m以深が必要 とコメントした。MBARIは、 その半年後の平成10年春、3627mの深度で貯留模擬 実験を行った。この実験で発見された間欠的なオー バーフロー現象の映像は、平成10年11月16日に第1 回共同実験を行うために MBARI を再訪した際、 Brewer 博士から紹介された。図7に示すオーバー フロー現象。は、両者にとって全く予想外のもので あったが、貯留サイト容積の増大をもたらし、貯留 法の実現に不利に作用するだけでなく、この現象が 陸上実験で模擬できなければ、陸上実験を通して蓄 積してきた船舶技術研究所のデータの有用性が損な われることにもなるとの懸念から、帰国後、図1で 示される深度4000m対応の深海模擬装置を用いて再 現実験"を行った。さらに、MBARIが採用した CO2 投入法と異なる投入法による実験結果から、オー バーフロー現象の防止対策を検討した。

# 2 深海底貯留サイトからの二酸化炭素溶解 拡散過程

生態系への影響検討の第1段階として、初年度 (平成10年度)に、直径5kmの円錐状窪地(傾斜 角30度)の底部にCO<sub>2</sub>が液体で貯留されている場合 について、溶出するCO<sub>2</sub>が窪地上部に生成する密度 成層(高さ200m)中を上方に拡散する過程を数値 解析し、溶出量とサイト周りのCO<sub>2</sub>濃度分布の予測 を行った。解析に用いる境界条件として、「ハイド レート膜に接する密度成層内のCO<sub>2</sub>濃度はハイド レート共存溶解度に達している」<sup>®</sup>とする船舶技術研 究所のこれまでの成果が活用されている。



図8 3次元窪地からのCO2溶解・拡散解析体系

平成11年度からは、熊本工業大学(現:崇城大 学) へ研究委託した。陸上模擬実験から得られるハ イドレート共存溶解度やハイドレート膜で覆われた CO2液泡の溶解速度等をインプットデータして、深 海底の窪地の途中まで溜められた CO2 が溶解・拡散 する過程を、流れと拡散の連成微分方程式を解くこ とにより数値解析した。解析体系は、委託初年度の 平成11年度は、深海水の流れ方向と鉛直方向の2次 元として、平成12年度は、図8に示すような3次元 の直方体状窪地(水平方向:500m×500m、窪地頂 部から CO2 界面までの深さ: 200m) として取り扱 った。いずれの場合も、適当な初期状態からの過渡 現象として、窪地上方海域のCO2濃度分布が定常と 見なせる10000時間(約1年2ヶ月)まで数値解析 を行い、50~100kmの海域スケールについて、CO2 濃度と pH の分布を求めた。

- 3. 3 深海底の海洋生物に関する調査
- 3.3.1 候補海域の決定及び底生、近底生物 群集の調査

東京水産大学研究練習船「神鷹丸」により、平成 10年7月13日、駿河トラフ上の窪地(34-04.18N, 138-30.95E ~34-02.68N, 138-27.97E, 水深 約3780m)において、ソリネットによる採集を行っ た。ワイヤーを繰り出しながら約1kt(0.5m/s) で航走し、ワイヤー長が4670m(使用できる最大 長)に達した後、同速力で30分間曳網し、回収した。 同年10月18日には、母島南東約100kmにある窪地 (26-01N, 142-45付近、水深約3650m)において、 ソリネットによる採集1回、ドレッジによる採集2 回を行った。採集試料は、直ちに5%ホルマリン海 水中で固定保存し、研究室に持ち帰えって試料中の 生物を観察した。

平成11-12年度も、引き続き母島南東にある窪地

(423)

において、液体CO<sub>2</sub>の安定貯留が可能な3500m以深 に生息する近底層生物の採取を行った。

#### 3.3.2 生物に対する低 pH 影響の研究

練習船「青鷹丸」により、平成11年2月5日に相 模湾中央の観測点(35-00N, 139-20E)におい て、ORI ネット(口径160cm、目合 1 mm)の2000 mワイヤーアウト傾斜曳きによる動物プランクトン の採集(到達水深556m)を行った。採集された動 物プランクトンからカイアシ類 Neocalanus cristatus のコペポダイトV期の個体を選別して濾過海水 に移し、冷蔵庫内で生かしたまま実験室に持ち帰り 約3℃の恒温室内で飼育した。低 pH に対する耐性 を調べるために、3または5個体を、予め3N塩酸 で pH を 調節 した 相模 湾 表層 水(塩分33PSU) 200ml をいれた腰高シャーレに移し、経時的に生死 の判定を行った。判定には、運動の有無と心臓の動 きを実態顕微鏡により観察する方法を併用した。海 水の pH は、塩酸添加後に大きく変動するため添加 12時間後に実験を開始した。一方、pH以外にも炭 酸イオンそれ自体の影響が予想されることから、平 成12年度に CO<sub>2</sub>により pH を下げた耐性試験を行っ た。

また、平成10年11月18日には、MBARIとの共同 実海域実験を行い、マグロのすり身などを混ぜ合わ せた液状えさに集まってきたメクラウナギやギンダ ラなどの近底層生物がCO<sub>2</sub>溶解海水にどのように反 応するかを調べた。

#### 4. 結果と考察

#### 4.1 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価

- 4.1.1 CO₂ハイドレート物性の計測
- (1) ハイドレート膜強度
- (1-1) 清水中及び塩水中の膜強度

(解離温度近傍の強度異常)

図9<sup>®</sup>は、清水中および塩分濃度が標準海水の 0.5, 1.0, 1.5倍の人工海水中における CO<sub>2</sub>ハイド レート膜強度を図2の方法で計測したデータを示し ている。いずれの塩分濃度においても、膜強度は、 低温域では温度の上昇とともに若干低下するが、高 温域で急激に増し、低温域の10倍程度に達した後、 強度0まで急降下している。強度がピークに達する 温度は塩分濃度に比例して低温側にシフトしている。



図10 水素結合の解離確率を考慮した膜強度の計算 値と実験データとの比較

この温度シフトは塩類によるハイドレート解離温度 低下効果<sup>100</sup>から説明することができる。強度ピーク 値が塩分濃度の増加とともに若干低下する傾向が見 られるが、その理由は不明である。

(1-2) Fermi-Dirac 分布の適用による説明

解離温度近傍で強度が急増するメカニズムとして、 解離温度近傍での水素結合の生成と分離確率の拮抗 がCO<sub>2</sub>と水分子の拡散を促し、結果として膜厚が厚 くなるためと考えられる。そこで、解離温度近傍に おける水素結合の解離確率(温度揺らぎ)として、 Fermi-Dirac 型分布<sup>111</sup>を適用し、分布定数を適当に 選ぶと、図10<sup>123</sup>に示すように、実験データと極めて よく一致する強度分布が得られることが判明した。 (1-3) CO<sub>2</sub>溶解水中の膜強度(飽和濃度中の強

度異常)

実験開始前は、低温域の強度に係わる膜厚は、水 側からのハイドレートの溶解とCO2側のハイドレー ト生成とがバランスすることにより一定に保たれて いると考えられることから、CO2濃度が増すほどハ イドレートの溶解が抑制され、結果として膜厚が増 し、強度も増すものと予想された。しかし、今回も

(424)



予想を覆す結果となった。

図11にCO₂溶解水中のハイドレート膜強度の計測 結果を示す。図3のハイドレート共存溶解度を参照 しながらデータを見ると、いずれの濃度においても、 飽和濃度となる左端の温度で膜強度が極端に大きく なっている。この強度異常は、先に発見した解離温 度近傍での強度異常とは異なっていることから、第 2の強度異常ということができる。例えば、4.1Wt %では1.5℃ で飽和となり、最大の強度を示すが、 温度上昇とともに、(濃度は一定であるが) 飽和状 態から離れるとともに、清水中強度に近づく。4℃ における飽和濃度(4.9Wt%)からのズレは、僅か 16%程度であるが、膜強度は1/8にまで激減して いる。このことから、飽和状態からの離脱が膜強度 に大きな影響を与えていることが分かる。他の濃度 でも同様のことが言えるが、解離温度近傍の強度 ピークは、濃度の増加とともに小さくなる。

一方、ハイドレート膜に図2に示す下向きのスト レスが付加された際の膜の伸びは、未飽和水中では、 弾性変形や塑性変形では説明ができないほど大きい のに対し、飽和水中では、ストレスが膜強度に達す るまでほとんど変形せず、いきなり破断に至るとい う、脆性的な性質が現れる。このことから、未飽和 水中で見られる大きな変形は、ハイドレート膜の再 生成と考えられる。図12は、ストレス付加によるハ イドレート膜の変形が飽和水中と未飽和水中とでい かに異なるかを示している。

なお、飽和水中では膜がほとんど変形しないため、 変形量が十分であることを前提とした算出法 [ $\sigma$  = k ( $\theta$  - 2  $\Delta \theta$ )]からは正確な膜強度が求められな いが、剪断破壊となることを考慮すると、飽和水中 の膜強度は未飽和中の10倍をはるかに越えるものと 思われる。



b)非飽和溶解水中での負荷

図12 飽和水中と未飽和水中におけるストレス付加 時の膜変形の違い

また、飽和濃度中の膜強度異常は、深海底窪地に 溜められた CO<sub>2</sub>界面は飽和濃度となることから、本 研究で対象としている CO<sub>2</sub>深海底貯留法にとって有 利な性質と考えられる。

(1-4) 自由水分子モデルの提案

飽和濃度中のハイドレート膜の強度異常と脆性的 な変形特性を説明するため、「自由水分子モデル」 を提案した。ここで、自由水分子を、「さらに溶質 を溶解させることのできる水分子」と定義する。す ると、飽和濃度では自由水分子が存在せず、膜の再 生成に必要な自由水分子が供給されないため、膜の 再生成は行われず、膜強度に達するまで変形しない ことが説明できる。これに対し、未飽和水中では、 自由水分子が十分存在するため、Van der Waals 力 と呼ばれる弱い結合力で結ばれているハイドレート を構成するクラスター群が、ストレスを受け容易に 離れ(マイクロクラックの生成)、その間を新たな ハイドレートクラスターが埋めるという、再生成が 進行し、まるで膜が伸びているように見えることが 矛盾なく説明できる<sup>3</sup>。

また、先に述べた、解離温度近傍の強度異常が CO₂濃度の増加とともに減少するという事実も、高 濃度になるほど自由水分子が少なくなり、温度揺ら ぎによる膜厚増加効果が抑制されることから、説明 可能となる。

(2) CO2溶解水密度

図13は、30MPa 回流装置により絶対計測した CO<sub>2</sub> 溶解水の密度変化、 $\Delta \rho$  (=  $\rho$  solution- $\rho$  H2O) を、温度 をパラメーターとして示したものである。ここで、

(425)

50



*ρ* solution は 3. 1. 1 (2) で述べた方法により計測 した CO<sub>2</sub>溶解水密度、 ρ<sub>H20</sub>は水蒸気表から求めた 同温・同圧の水の密度である。いずれの温度におい ても、溶解水密度は、濃度に対して直線的に増加し ていることが分かる。単位濃度増加当たりの密度増 加率の平均値は、2.79kg/m³/Wt%となっている。 この値は、大隅ら<sup>13</sup>が溶解法(CO<sub>2</sub>海洋隔離法の一 つで、深度1000~2000mの海中にCO2を液泡として 放出し、気体となる深度400mまで上昇する間に溶 解・拡散させる方法)の評価のために、振動式密度 計を使って求めた値、2.72kg/m³/Wt% に極めて近 い。また、熱力学的手法による推定値、1.82kg/ m<sup>3</sup>/Wt%<sup>14</sup>はこれらの実験データよりかなり小さい 値となっている。従って、実験データはできるだけ 正確な評価を求める際に、理論的推定値は、溶解速 度の遅いほうが安全となる評価項目に、それぞれ使 われること望ましいと考えられる。

今後の課題としては、海水または人工海水を使った CO<sub>2</sub>溶解水密度の絶対計測の他、数式化された蒸気表を使用することにより、密度変化を求める際の大きな桁落ちによる精度の悪化を防ぐことが考えられる。

(3)物性值確認実海域実験<sup>15)</sup>

(3-1) 第1回日米共同実験

CO<sub>2</sub>深海底貯留法の研究を進展させるには、ROV を有する海洋研究所との共同実験が不可欠あること、 および最大のCO<sub>2</sub>排出国である米国との共同研究の 必要性から、MBARIとの協力関係を平成9年9月 より築いてきた。MBARIは、図14に示すように、 サンフランシスコの南方約150kmにある耳型をし たモンテレー湾の中央付近にある。MBARIから西 方のモンテレー湾に向かって、グランドキャニオン を凌ぐ海底峡谷、Monterey Canionが続いており、 2000m級の深海実験は日帰りで、4000m級実験は4



図14 実海域実験が行われたモンテレー湾と
 MBARIの位置
 (海底峡谷が MBARI に迫っている)



図15 使用した1000m級 ROV, Ventana 号

日の航海で可能という、深海実験には理想的な場所 となっている。そして、平成10年11月17日、船舶技 術研究所がそれまでに蓄積してきた CO<sub>2</sub>ハイドレー ト物性データの内、深海貯留の安定性・溶解特性と CO<sub>2</sub>放出時の挙動特性を確認するための実海域実験 (第1回日米共同実験)を MBARIと共同で行った。

母船 Point Lobos 号から、図15に示す1000m対応 のROV、Ventana 号を深度625mのモンテレー湾 海底まで潜行させた。この深度では、液体 CO<sub>2</sub>の方 が海水より軽いため、ROVのアームに上下逆さま にした容積 6 リットルのガラス製ビーカーを取り付 け、CO<sub>2</sub>溶解実験を行った(ROV Dive 1531~ 1532)。容積 9 リットルの CO<sub>2</sub>ボトルからチューブ を介して液体 CO<sub>2</sub>をビーカーの下から注入すると、 船舶技術研究所の 5 MPa 実験<sup>10</sup>で観察されたのと 同様の、フォーム(泡)状ハイドレートがビーカー 頂部に溜まった。フォーム状ハイドレートは、界面 が薄いハイドレート膜で覆われた小さな CO<sub>2</sub>液泡の 集合体であるため、純粋な CO<sub>2</sub>ハイドレートは海水







図17 フォーム状ハイドレートの溶解に伴うビー カー内 pH の経時変化

より十分重いにもかかわらず、平均密度は海水より 小さく、ビーカー頂部に留まっている。MBARIの 別の実海域実験では、時間の経過とともにハイド レート占有率が増加し、平均密度が海水を上回ると ともに沈降を始めることが観察されている。

図16は、深度とともに海水のpHがどのように変 化するかを示したものである。海表面では8.2程度 であるが、深度が増すにしたがい、pHが下がり、 深度400m付近では7.6程度となる。フォーム状ハイ ドレートは溶解速度が速く、図17に示すように、 ビーカー内部のpHは、一旦4.5と相当な酸性を記 録した後、徐々に上昇することが計測された。フ ォーム状 CO<sub>2</sub>ハイドレートの溶解速度がpHを2も 下げるほど速い理由については、単に界面積が非常 に大きいためとする考えと、曲率の大きな界面の化 学的活性も影響しているとする二つの考えがあり、



図18 ビーカー下端から押し出されるフォーム状ハ イドレート



図19 フラットなハイドレート界面近傍の pH (この深度の自然 pH と有意な差がない)

現在のところ結論を得ていない。

次に、液体CO<sub>2</sub>をビーカーに注入し続けると、フ オーム状ハイドレートが押し出され、フラットな界 面をもったCO<sub>2</sub>をビーカーに溜めることができた。 図18は、ビーカー下端から押し出されるフォーム状 ハイドレートの様子を示している。押し出された後 のフラットな状態では、船舶技術研究所で行った深 度3000m対応の深海模擬装置による実験で得たデー タ<sup>n</sup>と同様、溶解速度は極めて遅く、1時間程度の 観察時間では溶解量が計測できなかった。図19は、 フラットな界面近傍の pH データを示しているが、 回りの海水の pH との差異は認められなかった(途 中、シャープに下がっているのは、センサーが CO<sub>2</sub> ハイドレート面に接触したことによる)。 (3-2) pH 影響評価における一留意点

図16からも分かるように、実海域における pHの

(427)

鉛直分布は、海表面で8.2であるのに対し、深度と とも低下し、深度600mでは7.6となり、海表面から  $\Delta$  p H = 0.6も酸性化に移行している。これは、海 水中の各種イオンの鉛直分布や温度・圧力の影響と 考えられているが、生態系への影響は、その生物種 が生息する海域における pH からの変化量,  $\Delta$  pH の方が、絶対値としての pH 値より重要であること を示唆している。しかしながら、従来、生態系への 影響は、絶対値としての pH を基に評価されること が多く、今後考慮すべき重要事項と考える。

なお、本研究の期間中はこのことに気が付かなか ったことから、本報告では、pHの影響は、Δ pH ではなく、pHの影響として報告していることに留意 する必要がある。

(4)溶解度の2元性<sup>17)</sup>

一般に、平衡温度から若干離れていても相変化が 起こらないことはよく知られた現象であり、準平衡 状態にあると言われる。例えば、大気圧中で水をゆ っくり加熱すると、100℃ 以上になっても沸騰しな いことがある。このようなとき、ショックを与える などすると、一気に沸騰し100℃の水となる。ハイ ドレート生成の場合でもこのような準安定状態の存 在が確認されており、温度・圧力がハイドレート生 成領域に入っても、容易にハイドレートが生成しな い。平衡温度からのサブクール度が5K以下の場合 は、氷やハイドレートの粒を投入する18、パイプを 通して一部の水を冷却するい、過去にハイドレート を生成したことのある水を使用する(メモリー効 果)<sup>12)</sup>、勢いよく CO2を注入する<sup>19)</sup>、などといった工 夫が必要となる。このため、当課題担当者も、ハイ ドレート研究の初期段階では、液体CO2-水系のハ イドレート生成温度を5℃(正しくは、10.0℃)以 下と誤った解釈をした時期があった200。そして、後 発の CO<sub>2</sub>海洋処理研究者らから、「相平衡図で示さ れるハイドレート生成域でどうしてハイドレートが 生成しないのか」との質問をしばしば受けた。

以上の事実は、CO<sub>2</sub> - 水系のハイドレート生成平 衡からの準安定状態が、予想以上に安定であること を意味しており、CO<sub>2</sub>のハイドレート共存溶解度が ハイドレートと共存しない準安定な溶解度の1/2 ~1/3 (この差は温度に依存)である事実<sup>®</sup>と合 わせて考えると、CO<sub>2</sub>海洋処理を評価する上で以下 のような重大な未解決問題が浮かび上がる。つまり、 実際の海洋に CO<sub>2</sub>を投入した場合の溶解・拡散過程 を解析する際に、どちらの溶解度を用いるべきかと 言う、「溶解度の2元性問題」である。溶解度の選 択を誤ると、溶解速度で最大3倍の誤差を生む可能 性がある。さらに、溶解後に高濃度CO<sub>2</sub>溶解海水が 拡散する際には、非ハイドレート共存溶解度を採用 した場合、海水との密度差が最大で3倍になり、拡 散、特に鉛直方向拡散が極度に強調されることにな る。広大な海洋では、双方の状態が出現すると思わ れるが、両者の境界が何によって定まるのかやその 境界がどのように移動したり拡大・縮小するのかに ついては、これまでのところ推定法は提案されてい ない。

4. 1. 2 CO2 深海送り込みシステムの検討

海上技術安全研究所が国内特許を取得している CO<sub>2</sub>深海送り込みシステム、COSMOSは、タン カー輸送される-55℃程度の低温液体CO<sub>2</sub>が500m の浅海でも海水より重くなるという性質を利用して、 浅海に投入したCO<sub>2</sub>を自由沈降により3500m以深の 貯留サイトまで送り込むシステムであり、貯留法の 投入コストの大幅低減が期待できる。このような COSMOSの開発に有用な基礎資料を得る目的で、 平成9年度から協力関係を築いてきた MBARIと共 同で、第2、第3の実海域実験を行った。



図20 試作 CO<sub>2</sub> 放出ノズル

(1) 試作 CO<sub>2</sub> 放出ノズル<sup>21)</sup>

深度500mの海中へ低温 CO<sub>2</sub>を放出する実験に供 される試作ノズルには、

- ・CO<sub>2</sub>放出時までホルダー内を低温に保つため、 十分な保温性が確保されていること、
- ・CO<sub>2</sub>の放出を可能とするため、ホルダー内圧力 は海水圧力と等しくなること、
- ・放出速度が制御できること、
- ・ROV のロボットアームの行える単純な操作で 実験が開始できること、
- 等の要件が求められる。

図20に示される CO<sub>2</sub>放出ノズルは、以上の要件を 考慮して試作したもので、実海域実験に先立ち、 MBARIへ移送された。

 (2)第2回日米共同実験(試作ノズルの実海域機 能試験)<sup>20</sup>

平成11年10月13日の早朝、Moss Landing (MBARI 所在地)を出航した Point Lobos 号は、1時間半の 航海で試験海域に到着した。先ず、MBARI の CO<sub>2</sub> 海洋隔離研究のリーダー、Brewer 博士の指導の下、 MBARI 独自の実海域実験が行われ、海中を上昇す る CO<sub>2</sub> 液泡の溶解過程が映像データとしてつぶさに 収録された。同日午後、試作ノズルを使った実海域 実験が行われ、液泡放出時の映像記録を得た。図21 は、潜行直前の Ventana 号に固定された試作 CO<sub>2</sub>放 出ノズルを示している。Ventana 号の沈降速度は、

0.3m/s程度であるので、放出予定深度の500mに 達するには、30分程度を要するが、沈降途中、深度 290mの地点で、チャンバー蓋シール部のOリング 付近からの漏洩が見つかった。積載ドライアイス量 の過多と保温の不十分さによるチャンバーの過圧が 原因と考えられたため、漏洩の終息を待って、沈降



図21 Ventana 号に固定された CO<sub>2</sub> 放出ノズル

を再開した。帰港時間の制約から、液化深度ギリギ リの450mで放出実験を開始した。ROV 操作員の巧 みなロボットアーム操作により、チャンバーの蓋が 開かれ、液体CO<sub>2</sub>をモンテレー湾の海中に放出する ことに成功した。このようにして、低温放出は実現 しなかったものの、「単純な操作により、液体CO<sub>2</sub> を実海域中に放出する」という試作放出ノズルの機 能を確認することができた。図22と図23は、放出直 後のCO<sub>2</sub>塊と海水より軽いCO<sub>2</sub>が小さな液泡群に分 裂して上昇を始める瞬間をそれぞれ示している。分 裂したCO<sub>2</sub>液泡群を動画で見ると、ハイドレート膜 で覆われていることが判明した。

(3)第3回日米共同実験(改良型ノズルの実海域 性能試験)<sup>23)</sup>

第3回日米共同実海域実験は、平成12年10月5日 と6日の両日にわたって行われた。

(3-1) ドライアイス放出実験(10月5日)



図22 深度450mの海中に放出たれた直後の海水と 同温度の CO<sub>2</sub>塊



図23 ハイドレート膜被覆の小 CO2 液泡群

Moss Landing 港は水深が浅く、潮に合わせて入 出港しなければならない。そのため、当日の出航は 午前7時と早かった。実験海域到着後、船舶技術研 究所の放出ノズルと MBARI の気体溶解実験の両装 置を搭載した状態で、ROV を潜らせ、バランスの 確認を行った。戻ってきた CO2放出装置を ROV か ら外し、ドライアイスによる予冷却を行った。予冷 却のドライアイスと入れ替えに、秤で測ったドライ アイス2kgをチャンバーに入れ、バルブ類の開 閉・開度やROVアームが引く2本のロープの動き を確認し、ROV に取り付けた。通常、ROV の沈降 速度は、概ね0.3m/sであるため、放出深度の500 mに達するには、30分近くかかるが、今回は、高速 で沈降させ、約15分で放出深度に達した。放出深度 に達する直前に、チャンバー内と海水との圧力がバ ランスした。平衡に達するまでの時間が長いことは、 チャンバーの保温性能の改善を示している。

チャンバー内温度は-51℃を示し、ほとんどがド ライアイスのままであることを示唆していたが、ド ライアイス放出も新たな試みであることから、放出 に踏み切った。手慣れた ROV パイロットの操作に より、チャンバーの蓋をフリーにする操作と、ROV を押し出すピストンを働かせる操作が手順よく行わ れ、開いた蓋からドライアイスが塊となって沈降し ていくのがモニターで観察された。MBARIの高解 像度記録装置に、一連の現象が記録された。今回は、 文字通りの成功であった(前年は、装置の機能は確 認されたものの、低温放出とはならなかった)。

この後、実験海域を深度300mの地点に移動し、 MBARI 独自の実験としての CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス系の気 泡溶解実験が行われた。予測される気泡上昇速度で ROV を上昇させつつ、混合ガス気泡を数個出し、 その内の1個をROVのアームに取り付けた筒抜け の円筒内に入るよう ROV パイロットが追跡し、そ の間の気泡を撮影し続けた。気泡の映像から、水深、 水温、レンズからの距離等を考慮し、ガス重量、つ まり、CO2溶解速度を見積もるというものである。 前年行われた CO<sub>2</sub>液泡の溶解過程を観察するための 液泡追跡では、数百mの追跡が可能であったのに対 し、より浅海の気泡追跡では、50~100mの追跡がや っとという感じであった。CO2 液泡の場合、ハイド レート膜で被われているため、固体球のような振る 舞いをし、上昇速度の変動が少ないのに対し、ハイ ドレート膜で被われていない気泡の場合、形状変化 が大きく、そのため上昇速度の変動も大きいことが、 追跡の困難さをもらたしているように思えた。それ でも、50m級の追跡を何度か成功させた。混合ガス の CO₂ 組成比は80%であった。

(3-2) CO<sub>2</sub>スラリー放出実験(10月6日)

今回は、海中重量バランス確認のための、ROVの 予備潜行は不要であった。CO<sub>2</sub>チャンバーの予冷却 の後、前日同様、チャンバーにドライアイス2kg を詰め換え、放出装置をROVに搭載し潜行した。 やはり、15分程度で放出深度の500mに達した。今 回は、予冷却に余り時間を使わなかったためか、初 期のドライアイス液化が若干速まり、チャンバーと 海水とが圧力平衡に達する深度が前日より浅かった。 しかし、放出深度に達してからドライアイスの液化 が容易に進まず、低温液体放出を狙う今回は、放出 深度でチャンバー内のドライアイスの液化を2時間 待った。指示温度から、ドライアイスの一部は液化 していないと思われたが、午後のMBARI独自の実 験が控えているため、放出に踏み切った。

前日同様、ROVパイロットがロボットアームを うまく操り、低温液体 CO<sub>2</sub>の放出に成功した。予想 通り、CO<sub>2</sub>スラリー(ドライアイスと低温 CO<sub>2</sub>の混 合物)がかなりの速度で沈降し、ROV モニターの 視野から消えたが、ROVパイロットがすぐさま追 いかけ、視野に捉えることができた。スラリーの問 りには液体 CO<sub>2</sub>と氷ができ、それが間欠的に剥がれ てゆく様子が幻想的であった。結局、50mほどの追 跡に成功した。図24は、氷層で覆われた CO<sub>2</sub>スラ リーの様子を示している。スラリーの映像が撮れた のは、ドライアイスの完全液化まで待たなかったた めであるが、結果的にはこれがよかった。

Dr. Brewer らは、実験サイトを移動し、CO<sub>2</sub>比 50%と20%のCO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>混合ガス気泡の溶解実験を、 帰港時間ぎりぎりの午後2時過ぎまで続けた。



図24 氷層で覆われ、沈降する CO2 スラリー塊

## 海上技術安全研究所報告 第1卷 第6号 (平成13年)総合報告 55



図25 深度100mに放出された CO₂スラリー塊の沈 降挙動解析結果(ドライアイス率:0.5)



- 図26 スラリー化 CO₂ 深海投入法、新 COSMOS の概念(スラリー生成に、輸送船の主機を利用)
- (4) スラリー化CO₂深海投入法、新COSMOSの提案<sup>23)</sup>

CO<sub>2</sub>をスラリーとして浅海に放出すると、丈夫な 氷層で覆われるため、スラリー塊が崩れず一つの塊 として自由沈降することが、第3回実海域実験で確 認された。この結果を受け、「スラリー化 CO<sub>2</sub> 深海 投入法、新 COSMOS」を提案する。

図25は、CO<sub>2</sub>スラリー塊を深度100mから放出した際の挙動を数値解析した結果を示しているが、旧 COSMOSと比較して、より浅海からの投入が可能 となることと、スラリー塊の大きさを1/2以下に できることが分かる。図26にその概念を示す。

#### 4.1.3 間欠的あふれ現象

(1) 陸上模擬実験

深度4000m対応の深海模擬装置内(図1)に、直



図27 陸上再現実験の様子(実海域実験と同じ方法 で CO<sub>2</sub>を供給すると膨張現象が再現された)



(a) after 3 days
 (b) after 6 days
 (c) after 42 days
 (d) after 100 days
 図28 水分子供給路のない、単一液泡の場合の様子
 (100日間にわたって膨張現象は起きなかった)

径と高さがそれぞれ5 cmのガラス製ビーカーを置 き、直径1 cm 程度のハイドレート膜で覆われた CO<sub>2</sub>液泡群を、Brewer 博士らが行ったと方法と同 様に、ビーカーの上方から落とし込んだ。図27に示 すように、数分後にはオーバーフロー高さまで液泡 群が押し上げられ、再現実験は成功した。映像で見 る限り、実海域実験(図7)と陸上模擬実験とも、 ビーカーの底部から針状のハイドレートが上部の液 泡群を押し上げているように見えた。ハイドレート がビーカー底部で成長を続けるには、水分子の供給 が不可欠であるが、実海域実験では二つに合体した 液泡間の隙間が、模擬実験では合体しない液泡間の 隙間が、それぞれ水分子の供給路となっていると考 えられた。そこで、水分子が供給されないように、 ビーカーの底部からゆっくりと CO2を送り込むこと により、水分子の供給路が存在しない単一液泡を作 り出し、膨張現象が生じるか調べた。図28はその時 の様子を示している。膨張現象は一向に起こらず、 100日間も安定に存在し続けていることが分かった (100数日後、連続運転していた模擬装置冷却系が故 障し、実験は終了した)。

(2) あふれ現象のメカニズム

膨張現象が発見された当初、「上方の CO<sub>2</sub> – 海水 界面に生成するハイドレート膜は CO<sub>2</sub>より重いため、 破断してビーカーの底へ沈降した」と解釈<sup>®</sup>された が、本研究で計測したハイドレート膜の強度からは、 僅かの密度差で破断することは考えにくく<sup>¬</sup>、また、 実海域で観察された10倍以上の体積増加<sup>20</sup>がビー カー内の CO<sub>2</sub>が全てハイドレート化したときの体積 増加3.35倍<sup>¬</sup>を遙かに凌ぐという矛盾点を抱えてい

(431)



図29 単一液泡実海域実験(膨張現象が生じないこ とが確認された)



図30 CO<sub>2</sub>溶解・拡散解析を行った円錐窪地

た。そこへ、陸上模擬実験により、水分子の供給路 の存在が膨張現象を引き起こすという基本メカニズ ムが明らかとなった。

針状ハイドレート成長速度は非常に速く、単に CO<sub>2</sub>と水分子の拡散から説明することは難しいこと から、成長を続けるハイドレートの先端では、「ハ イドレート成長→反応熱による温度上昇→溶解度の 増加→CO<sub>2</sub>溶解の進行→周りの海水で冷却→過飽和 CO<sub>2</sub>がハイドレートとして析出する」という「循環 ポンプモデル」を提案した<sup>7</sup>。針状ハイドレートは、 雪が多くの空気を含むように、針と針の間に多くの 海水を含むことから、元のCO<sub>2</sub>容積の10倍以上の体 積増加が可能となる。

(3) 寸法効果

次に、実際に3500m以深の深海底窪地に CO<sub>2</sub>を貯



図31 円錐窪地密度成層内の CO2 濃度分布解析例

留した場合に、膨張現象が起こるのではないかとの 懸念が生まれた。そこで、実海域実験と陸上模擬実 験を比較したところ、容積で約60倍のビーカーが使 用された前者では、直径数 cm の CO<sub>2</sub>液泡数10個が 落とし込まれたが、膨張現象が生じる頃には、2 個 の大きな液泡に合体していた。これに対し、数分の 1の大きさの液泡が溜められた後者では、液泡の合 体は進まず、初期液泡数が保たれていた。このこと から、液泡寸法にして約5倍の実海域実験では重力 効果(ヘッド圧力)によってほとんどの隙間が押し つぶされたと考えられる。すると、直径1 mの大き な液泡が貯留サイトに落とし込まれる COSMOS に おいては、より大きなヘッド圧力により液泡間の隙 間が押しつぶされ、水分子の供給が絶たれ、膨張現 象が起こらないと予測される。

(4) MBARI による確認実験

MBARIは、海水の通路ができない場合には膨張 現象が生じないという、船舶技術研究所で行った陸 上模擬実験の結果を受け、平成12年3月、単一CO<sub>2</sub> 塊を海底の沈殿物上に放置する実海域実験をモンレ テー湾で行った。図29<sup>20</sup>に示すように、オーバーフ ローに結びつく体積膨張は起こらず、ハイドレート はあくまで膜状として存在し、塊にはならないこと が確認された。そして、CO<sub>2</sub>塊の回りの pH 分布と 溶解状況が調べられた。

# 2 深海底貯留サイトからの二酸化炭素溶解 拡散過程

4. 2. 1 円錐状窪地に対する検討

生態系への影響検討の第1段階として、図30に示 すように、直径5 kmの円錐状窪地(傾斜角30度) の底部にCO<sub>2</sub>が液体で貯留されている場合について、 溶解・拡散するCO<sub>2</sub>が窪地上部に生成する密度成層 (高さ200m)中を上方に拡散する過程の予備解析を 行い、溶出量とサイト周りのCO<sub>2</sub>濃度分布に関して、 図31に示すような結果を得た。この分布から、窪地

(432)



図32 溝型2次元解析体系(密度成層高さ:200m)

頂部から深海流に運ばれる海水の CO<sub>2</sub> 濃度は、CO<sub>2</sub> と海水との界面におけるハイドレート共存溶解度 (約4 wt%)の1/10程度となっており、密度成層 による溶解抑制効果の大きいことが確認された。従 って、深海底窪地の途中まで溜められた CO<sub>2</sub>の隔離 期間として、深海水の鉛直循環周期に当たる2000年 以上が期待できることになる。

#### 4.2.2 2次元溝型窪地に対する検討

次に、深海水の流れ方向と鉛直方向の2次元窪地 を対象に、図32に示される溝型窪地の途中まで CO<sub>2</sub> を溜めたサイト(一辺5 km, 貯留界面から窪地頂 上まで200m)近傍の CO<sub>2</sub>濃度分布を求めた。基礎 式を差分化して MAC 法により数値解析を行い、 10000時間(約417日)までの非定常解を求めた。そ の結果、窪地内部に形成される密度成層による拡散 抑制効果もあり、重量濃度0.1%の高濃度領域は、 ほとんど窪地内に押し込められており、円錐状窪地 を対象とした予備解析の結果より密度成層の拡散抑 制効果が大きいことが判明した。濃度から換算した pH分布から、pH 6 以下の領域は、窪地外では主流 後方域に若干見られる程度であることが判明した。

#### 4.2.3 3次元直方体型窪地に対する検討

最終年度に、図8に示される3次元直方体型窪地 に対する数値シミュレーションを実施した。2次元 の場合と同様、10000時間までの非定常解を求めた。 解析対象の流速分布やCO<sub>2</sub>フラックスは1000~2500 時間でほぼ定常値に達したが、濃度分布や pH の評 価には10000時間後の値を採用した。CO<sub>2</sub>濃度は、 3次元の場合の方が2次元の場合より25%程度高く なった。窪地に接する深海流速として、0.03,0.05 と0.1m/sについて計算したが、高流速の方が ピーク濃度が高くなった。重量濃度0.1%の高濃度 領域は、完全に窪地内に押し込められている。濃度 から換算した pH 分布から、窪地外では主流後方10



図33 密度成層頂部からの CO275ックスの経時変化

数 km の範囲内に pH が最大で0.2程度(流速0.1m / s の場合)低下する領域が現れ、3次元の場合に 対しても、密度成層による拡散抑制効果が期待通り 非常に大きいことが判明した。また、窪地内では、 貯留面から100mの高さまでの一部で pH が1以上 低下するという予測結果となった。

#### 4. 2. 4 貯留サイトからの溶出量の推定

図33は、3次元体系における窪地上面から外洋に 流れ出る  $CO_2$ フラックス(単位面積・単位時間当た りの流出量)の経時変化を示している。20000時間 (833日)経過後も完全な定常値には達していないが、 定常値を図33から外挿すると、高々0.0004mol/ (m<sup>2</sup>h)=0.15kg/(m<sup>2</sup>·yr)程度、つまり、1年当た り貯留サイトから溶出する  $CO_2$ 量を高さに換算する と、僅かに0.15mm(高さ1mの溶出に6千年以上 かかる)程度となり、貯留  $CO_2$ 上部に形成される (厚み200mの)密度成層の溶出抑制効果がいかに大 きいかが理解できる。

貯留 CO₂上方の密度成層の溶解抑制効果をより定 量的に推定するためには、今後、実存の窪地の地形、 流速、水温、塩分濃度などのデータを使ったシミュ レーションが求められるであろう。

#### 4.3 深海底の海洋生物に関する調査

4.3.1 駿河トラフと母島南東の窪地調査 駿河トラフの測点では、端脚類、管棲多毛類が多 く採集され、またウニの破片が採集された。底質は 泥と考えられ、生物量は豊富であった。母島沖の測 点では、ソリネットには、火山礫が入ったが底生生 物の付着は認められなかった。近底層動物として少

(433)

数のアミ類が見られたが、破損がひどく分類できな かった。また、1回目のドレッジでは、火山岩が採 集されたが底生生物はほとんど見られなかった。2 回目のドレッジでは何も採集されず、着底しなかっ た可能性がある。駿河トラフと母島南東の窪地では、 近似した地形であるにもかかわらず底質、生物相は 大きく異なった。母島南東の窪地の生物量は極めて 低く、また表層の流速が小さい(0.2m/s以下) ためCO<sub>2</sub>の海底貯留サイトとして適していると考え られる。今後は、底層付近の流速などの測定を行う とともに、深海カメラ等を用いた底生生物の詳細な 観察を行う必要がある。

駿河舟状海盆の窪地と母島南東にある窪地に対す る2回目の調査において、液体CO<sub>2</sub>の安定貯留が可 能な3500m以深に生息する近底層生物の採取を行っ た。その結果、後者の対象海域の窪地周辺の生物密 度は非常に低く、魚群探知機による海底地形調査か らも貯留に適した形状であるが、生物種の多様性が 高いことが示唆された。

### 4.3.2 低 pH・高 CO<sub>2</sub> 濃度の影響調査

予備実験として、塩酸によりpHを5.9、6.7、 8.0に設定した海水にカイアシ類各5個体を移した ところ、実験開始72時間後にpH5.9において1個体 が死亡したのみ(4日目のpH6.58)で、それ以降 8日目までに死んだ個体は認められなかった。そこ で、pHを4から5.7までの5段階に設定し、各3個 体を用いて生存数を調べた。実験開始時のpH3.99 及び4.04では開始12時間後までにすべて死亡した。 72時間後に全個体が生存したのはpH6.35までであ



図34 高いCO₂濃度が生物に与える影響を調べるために用いた装置



図35 CO<sub>2</sub>の添加によって pH を調節した海水中に おけるカイアシ類 *Scottocalanus helenae* の 死亡率の経時変化

表1 CO<sub>2</sub>および塩酸添加による低 pH 海水中におけるカイアシ類の LC<sub>50</sub>および LC<sub>0</sub>の経時変化

上段は本研究による CO₂ 添加によるもの、

下段は Yamamot and Ikeda (1999)による塩酸添加によるもの

species		24h	48h	72h	96h	
Scottocalanus helenae	LC50	6.00	6.49	6.75	7.03	
	$LC_0$	6.85	6.95	7.84	8.10	
Mesocalanus tenuicornis	LC 50	6.32	7.15	6.83	7.27	
	$LC_0$	6.80	7.39	7.43	8.28	
Calanus pacificus	LC50	5.83	6.02	6.02	6.14	
	$LC_0$	6.33	6.32	6.33	6.79	
Neocalanus cristatus	LC 50	5.39	5.67	5.82	5.95	
	$LC_0$	5.92	6.21	6.22	6.16	

り、これは Yamada & Ikeda<sup>26)</sup> による結果(6日後 に pH6. 38以上の条件で全個体が生存した)と良く 一致していた。今後、同様の実験を多くの種につい て行うことが必要である。また、浅海性生物の低 pH 耐性の調査結果によると、生存限界は pH6.2程 度であることが明らかとなった。

一方、生物種によっては比較的高い pH 値でも耐 性が無くなる場合があるとの報告や、pH 以外にも 炭酸イオンそれ自体の影響が予想されることから、 図34に示す装置により、CO<sub>2</sub>を添加して pH を下げ た耐性試験を行った。図35および表 1 に示す結果に よると、浅海性生物の生存限界は pH7.0~7.3程度 (*Scottocalanus helenae, Mesocalanus tenuicornis* のLC<sub>50</sub>)であった。この値は、先に実施した塩酸に よる低酸性度耐性試験の生存限界、約 pH 6 より高 い値である。急性毒性が、pH の低下によるという より、溶解 CO<sub>2</sub> そのものの毒性によることを示唆し ている。

以上の結果を、先に述べた密度成層の形成も考慮



図36 CO₂溶解水が流れ出しているビーカーに近づ いたギンダラ



図37 エサと CO₂溶解水が流れ出しているビーカー の周りを泳ぐメクラウナギ

した数値解析結果にこれを対応させると、今回の結 果を見る限り、低 pH・高 CO2濃度化による海洋環 境影響としては、窪地の内部に限られることが予測 される。

# 4.3.3 モンテレー湾における深海魚への影響調査<sup>27)</sup>

平成10年11月18日、MBARIと共同で CO<sub>2</sub>溶解海 水の深海魚への影響を調べる実海域実験を、Tamburri博士の指導に下に行った。深度622mの海底に 達した ROV から、上下逆さまのビーカーを海底か ら数10cm の高さに設置した。ビーカー内頂部に設 けたチューブの先端から、前夜用意したマグロのす り身などを混ぜ合わせたエサを流した。海底の流れ は、海岸から近いため潮汐の影響を強く受け、一定 ではないが、予測より速く、30cm / s 程度になるこ ともあった。エサを含んだ海水が、ゆるく傾斜した 海底に沿った流れに乗って流れていった。1時間ほ どエサを流し続けたところ、1匹のギンダラ (Sablefish)(図36)と数匹のメクラウナギ(Black Hagfish)がビーカーの回りに集まってきた(図37)。

そこで、ビーカー頂部にフォーム状ハイドレート を溜め、深海魚の反応を観察した。エサに混じって 溶解 CO2 が下流に流れているはずであるが、深海魚 は特に気にする様子もなくビーカーの回りを泳ぎ回 っていた。その時、一匹のメクラウナギが突然、pH 5程度と予測されるビーカーの中に入った。直ぐ ビーカーから落下し、よたよたと泳いでいたが、や がて丸くなり動かなくなった。死んでしまったかと 思えたが、数分後、息を吹き返し元気に泳ぎ始めた。 気絶する前と同様、やはり、CO2 解溶解海水には全 く反応せず、ビーカーの回りを泳ぎ回った。一時気 絶したメクラウナギは、恐らく、人為起源の高濃度 CO2溶解海水を吸った最初の深海魚と思われる。今 回観察した深海魚の行動から、メクラウナギやキン ダラ等の近底層生物は、溶解 CO2をあまり感知ない 可能性の高いことが判明した。

#### 4.3.4 今後の課題

生物種による CO₂・酸性耐性の相違、対象海域で の種組成等の詳細について、今後さらに調査研究を 進める必要があろう。また、生物調査では、カメラ の使用がこれまでのネット採取法より格段に多くの 情報が得られる。この意味からも、ROV を有する モンテレー湾海洋研究所との共同研究が今後とも重 要になると考える。

#### 5. 本研究によって得られた成果

# 5.1 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価

5.1.1 CO₂ハイドレート物性の計測

(1) ハイドレート膜強度

CO<sub>2</sub>深海貯留法の評価に不可欠と考えられる代表 的な物性値として、清水中、塩水中およびCO<sub>2</sub>溶解 水中におけるハイドレート膜の機械的強度を計測し、

- ・清水中と塩水中においては、解離温度から4K 以上低い低温域では、概ね0.1N/mである。
- ・解離温度直近では、強度が低温域の10倍にも達 する(第1強度異常)。
- ・強度ピークが現れる温度は、塩分による解離温 度低下分だけ低下する。
- ・CO2飽和溶解水中では、強度が10倍以上に達するとともに、脆性的な破断を示す(第2強度異常)。
- ・飽和状態から僅かに離れるだけで、膜強度は急速に清水中の値に近づく。
- ・CO<sub>2</sub>未飽和水中で現れるストレス付加に伴う膜の伸びは、ハイドレートの再生成による。

との結果を得た。第1強度異常は、解離温度近傍 の温度揺らぎ効果を考慮するモデルから定量的に説 明できた。第2強度異常とハイドレート膜の再生成 は、さらに水分子を溶かすことのできる「自由水分 子モデル」を提案し、定性的に説明した。

(2) CO<sub>2</sub>溶解水密度

貯留深度や貯留サイトからの溶解・拡散過程の評価に必要な CO<sub>2</sub> 溶解水の密度を、「高圧容器で CO<sub>2</sub> を溶解させると圧力が低下する」ことを利用して、 絶対計測を行い、CO<sub>2</sub> 溶解に伴う密度増加割合として、2.79kg/m<sup>3</sup>/Wt %という値を得た。この値は、 振動式密度計で計測された既存値2.72kg/m<sup>3</sup>/Wt% に極めて近いことが分かった。

## (3)物性值確認実海域実験

船舶技術研究所で蓄積してきた CO<sub>2</sub>ハイドレート 物性値の確認作業の一環として、米国のモンテレー 湾海洋研究所 (MBARI) と共同で実海域実験を行 い、ビーカー内に CO<sub>2</sub>を勢いよく放出するとフォー ム状 (雪状) のハイドレートが生成され、pHを2も 下げるほど急速に溶解するが、CO<sub>2</sub>をゆっくりと ビーカー頂部に溜めると、平坦な CO<sub>2</sub> - 海水界面が また、実海域(モンテレー湾)においては pH が 鉛直方向に大きく分布していることから、生態系へ の低 pH 影響の評価に当たっては、その生物種の生 息する海域の自然 pH からの変化量 $\Delta$  pH で評価す る方が合理的であることが判明した(このような認 識に至ったのは研究期間の後半であったため、本報 告では pH の絶対評価に留まっている)。

(4)溶解度の2元性

 $CO_2 - 水系では、温度・圧力条件がハイドレート$ 生成領域にあっても容易にハイドレートが生成しないという、準安定状態が予想以上に安定であるため、 $<math>CO_2 溶解度として、事実上、ハイドレート共存溶解$ 度(真の溶解度)と非共存溶解度(準安定溶解度)の二つが存在する。ハイドレート共存溶解度は、温度に依存して、非共存溶解度の1/2~1/3であることから、実際の海洋にCO<sub>2</sub>を放出した際に、両溶解度が現れる範囲の境界と伝播を的確に評価しなければ、最大で3倍もの誤差をもたらす危険性がある。

## 5. 1. 2 CO2 深海送り込みシステムの検討

船舶技術研究所が平成11年3月12日に特許を取得 した、CO<sub>2</sub>深海送り込みシステム、COSMOS (CO<sub>2</sub> Sending Method for Ocean Storage)の開発に向け た基礎データの収集を目的として、2回にわたり MBARI との共同実海域実験を行い、

・簡単な操作で低温 CO<sub>2</sub>を深度500mの海中に放 出する技術を取得した。

・CO<sub>2</sub>をスラリー塊として放出すると、急速に発達する氷層がスラリー塊の分裂を妨げ、一つの塊のまま自然沈降することを、ROV(Remotely Operated Vehicle)による50mの追尾により確認した。

この結果および数値計算の結果を基に、「スラ リー化 CO,深海投入法、新 COSMOS」を考案した。

## 5.1.3 間欠的あふれ現象

MBARIのBrewer博士らが実海域実験で発見した、深海底設置のビーカーから間欠的にCO<sub>2</sub>があふれ出す現象は、CO<sub>2</sub>深海底貯留法の実現にとって好ましくないことから、既存装置による模擬実験を行い、ハイドレート膜で覆われた液泡間の隙間が液泡を押し上げる針状ハイドレートの急速成長に必要な

60

水分子の供給路となっていることを突き止めた。そ して、水分子の供給を絶つことのできる単一液泡の 場合は、100日間に亘ってあふれ現象が生じないこ とを模擬実験で明らかにし、実海域にも適用できる ことが MBARI により確かめられた。

# 2 深海底貯留サイトからの二酸化炭素溶解 拡散過程

直径 5 km の円錐状窪地(傾斜角30度)、深海水 の流れ方向と鉛直方向の 2 次元溝型窪地および 3 次 元直方体型窪地(水平方向:500m×500m、窪地頂 部から CO<sub>2</sub>界面までの深さ:200m)の 3 種類の体 系について、貯留 CO<sub>2</sub>の溶解・拡散過程を10000時 間まで数値解析し、CO<sub>2</sub>と pH の分布を窪地内部と 窪地外50~100 kmの海域について求めた。解析体 系により結果に若干の差はあるものの、最も実際に 近いと考えられる 3 次元体系については、

- ・窪地内の流速分布や CO<sup>2</sup> フラックスは、1000~
   2500時間でほぼ定常に達した。
- ・CO2濃度は、2次元体系より約25%高くなった。
- ・深海流速が速いほど、窪地内ピーク濃度は高く るが、0.1Wt%以内である。
- ・窪地内では、貯留面から100mの高さまでの一 部で、pH が1程度下がる。
- ・ 窪地外では、 主流後方10km の範囲内に、 pH に して最大0.2程度酸性化する領域が現れる。
- ・定常に達した際に貯留面から溶出する CO2 量は、 液体 CO2の高さにして0.15mm 三年程度(1 m の高さの CO2が溶出するのに 6 千年以上かか る)となり、CO2貯留面上方に形成される CO2 溶解海水からなる密度成層の CO2溶出抑制効果 が期待通り大きい。

という結果を得た。なお、数値解析には、「ハイ ドレート膜に接する密度成層内のCO<sub>2</sub>濃度はハイド レート共存溶解度に達している」などの船舶技術研 究所で得た成果が活用されている。

#### 5.3 深海底の海洋生物に関する調査

## 5.3.1 駿河トラフと母島南東の窪地調査

海底地形図、黒潮の流路等を精査し、調査海域と して、駿河トラフ上の窪地(深度約3780m)と母島 南東約100kmにある窪地(同3650m)の2地点を選 び、ソリネットによる採集やドレッジにより3500m 以深に生息する底層および近底層生物の種類、密度 等の調査を行ない、

- ・両調査海域は類似した地形であるにもかかわらず、底質、生物相は大きく異なっている。
- ・母島南東窪地の生物密度は極めて低く、CO2 貯 留サイトとして適している。
- ・魚群探知機による海底地形からも、貯留に適した形状であるが、生物種の多様性が高い。
   という結果を得た。

#### 5.3.2 低 pH・高 CO<sub>2</sub> 濃度の影響調査

塩酸およびCO<sub>2</sub>を海水に混入する方法で、カイア シ類等について低酸性度耐性試験を行い、

- ・塩酸による浅海性生物の生存限界は、pH6.2程 度である。
- ・CO<sub>2</sub>による同生存限界は、pH7.0~7.3である。
- ・急性毒性は、pHの低下というより、溶解CO<sub>2</sub> そのものの毒性の影響が強い。

ことが明らかとなった。この結果を、上述の密度 成層の形成を考慮した pH 分布の数値解析結果に対 応させると、低 pH・高 CO<sub>2</sub>濃度化による生態系へ の影響としては、窪地の内部に限られることが予想 される。

# 3.3 モンテレー湾における深海魚への影響調査

MBARIと共同で CO<sub>2</sub>溶解海水の深海魚(メクラ ウナギとギンダラ)への影響を調べる実海域実験を、 深度622mのモンテレー湾で行った。観察した数匹 のメクラウナギは、

・CO2濃度の高い(pHで5程度と予想される)

ビーカー内に潜り込み、気絶し海底に落下した。 ・数分後、息を吹き返し、ビーカー内への潜り込 みと気絶を繰り返した。

という、行動をした。今回観察した深海魚の興味 深い行動から、生物密度の低い深海底で魚寄せに使 用したエサ(マグロのすり身など)の影響は排除で きないものの、メクラウナギやキンダラ等の近底層 生物は、溶解CO<sub>2</sub>を余り感知しない可能性の高いこ とが判明した。

#### 6. 今後の研究への期待

海上技術安全研究所では、米国上院における温暖 化に関する証言の2年後に当たる、平成2年に実験 を伴う CO<sub>2</sub>海洋隔離研究に着手した。以来、CO<sub>2</sub>海

(437)

洋隔離法の評価に必要なCO<sub>2</sub>ハイドレートの物性に 関する実験を行い、従来理論からは予測できなかっ た特異な性質を明らかにしてきた。平成5年度まで の研究成果については、船舶技術研究所報告第33巻 第2号「CO<sub>2</sub>海洋処理法の基礎研究」(平成8年) で詳細に報告している。

平成6年度以降は、研究対象を溶解CO<sub>2</sub>の拡散や 深海生態系への影響調査へも広げ、それぞれの分野 の専門家に調査研究を依頼してきた。そして、各分 野の研究成果はその都度関連学会や専門誌で公表 (「研究成果の発表先一覧」参照)してきた。そのた め、本報告では、研究方法と成果のエッセッスを記 述するに止めた。

CO<sub>2</sub>海洋隔離研究は、当所の共同研究先であるベ ルゲン大学や MBARI を始めとする世界の多くの研 究機関が取り上げ始めているが、CO<sub>2</sub>深海底貯留が 実現するまでには今後多くの技術的・行政的課題を 解決する必要がある。その意味では、本格的な CO<sub>2</sub> 海洋隔離研究は緒についたところとも言える。当所 の CO<sub>2</sub>海洋隔離研究が、本報告で述べた成果を土台 として、大型プロジェクト研究へと発展することを 期待している。

## 引用文献

- (1)大隅多加志:ケミカル・エンジニアリング(1995), pp.306-309.
- (2) K.Yamane et al.: Greenhouse Gas Control Technologies, Elsevier Science (1999), pp. 1069-1071.
- (3)I.Aya et al.: ISOPE-2001, Stavanger, Norway (2001), (to be presented).
- (4) R.Ohmura and Y.H.Mori: Environmental Science and Technology (1998), pp.1120-1127.
- (5) I.Aya et al.: Greenhouse Gas Control Technologies, Elsevier Science (1999), pp.269-274.
- (6)P.G.Brewer et al.: Science, Vol.287(1999), pp. 943-945.
- (7) I. Aya et al.: Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-5, CSIRO (2000), pp.423-428.
- (8)I.Aya, K.Yamane and H.Nariai: Energy-Int. Journal, Vo.22, No.2/3(1977), pp.263-271.
- (9)K.Yamane, I.Aya, S.Namie and H.Nariai: Gas Hydrates, Annals of New York Academy of Science, Vol.912 (2000), pp.254-260.

- (10) E.D.Sloan, Jr.: Hydrate Clathrate of Natural Gases, Marcel Dekker, New York (1990).
- (11)C.Kittel: Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons (1966).
- (12) K.Yamane et al.: Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-5, CSIRO (2000), pp.492-498.
- (13) T.Ohsumi et al.: Energy Conservation Management, Vol.36 (1992), pp.467-470.
- (14) O.M.Haugan and H. Drange: Nature, Vol.357 (1992), pp.318-320.
- (15) 綾 威 雄、山 根 健 次:日本造船学会誌, TECHNO MARINE 846 (1999-12), pp.890-894.
- (16)綾 威雄他: 機論 B59-560 (1993), pp.1210-1215.
- (17) K.Yamane, I.Aya and H.Nariai: 2nd ISOPE Ocean Mining Symposium, Seoul (1997), pp. 154-157.
- (18) L.A.Stern, S.H.Kirby, W.B.Durham: Science Vo. 273 (1996), pp.1843-1848.
- (19) I.Aya, K.Yamane and N.Yamada: ASME HTD-Vol.215 (1992), pp.17-22.
- (20) 綾 威雄、山根健次: 機械学会九州支部講演会 No.918-1, 209 (1991), pp.78-81.
- (21)山根健次、綾威雄、小島隆志:第74回船舶技術研究所研究発表会4(2000),pp.17-20.
- (22) I.Aya et al.: 23rd Mtg. of US/Japan Marine Facilities Panel of UJNR, Tokyo (2000), 2-1<sup>-2</sup>-7.
- (23)山根健次、綾 威雄、小島隆志、汐崎弘毅:第 1回海上技術安全研究所発表会(2001).
- (24) P.G.Brewer: Private communication (1999.11.16).
- (25) P.G.Brewer: Private communication (2000.3.9).
- (26) Y.Yamada and T.Ikeda: Plankton Biol. Ecol., 46 (1999), pp.62-67.
- (27) M.N.Tamburri et al.: Marine Chemistry, Vol.72 (2000), pp.95-101.

#### 謝辞

本研究の遂行に際し、多くの方々のお世話になっ た。特に、実海域実験の指導に当たった P.G. Brewer 博士(MBARI)とハイドレート物性と低温  $CO_2$ 放出時の挙動について論議を深めた、B. Kvamme、P. M. Haugan と T. Johannessen の各教授 (ベルゲン大学)には、ここに深謝したい。また、 常に暖かい励ましを頂いた E. D. Sloan 教授(コロ ラド鉱山大学)、CO<sub>2</sub>の海中挙動について貴重なヒ ントを貰った Y. F. Makogon 教授(テキサスA&M 大学)、CO<sub>2</sub>液泡の凝集性解析を共同で行った S. M. Masutani 教授と Ms. L. Tang(ハワイ大学)、溶解法 など貯留法とは異なる海洋隔離法について論議を深 めた大隅多加志博士と増田重雄博士(地球環境産業 技術研究機構)、CO<sub>2</sub>ハイドレートの溶解メカニズ ムについて意見を交わした山崎章弘博士(産業技術 総合研究所)、ハイドレート物性実験を担当した筑 波大学院生の石田実、山本敬之両君、と膨大な実験 データを整理したアルバイト生の近藤秀行君には、 この場を借りて感謝の気持ちを表したい。

#### [研究成果の発表先一覧]

- [1] 誌上発表
  - (1)I.Aya, K.Yamane and K.Shiozaki: Greenhouse Gas Control Technologies, Elsevier Science, 269-274(1999), "Proposal of Self Sinking CO<sub>2</sub> Sending System".
  - (2) K.Yamane, I.Aya, S.Namie and H.Nariai: ibid. 1069-1071 (1999) "Strength Abnormality of CO<sub>2</sub> Hydrate Membrane just before Dissociation Temperature".
  - (3)K.Yamane, I.Aya, S.Namie and H.Nariai: Gas Hydrate, Annals of New York Academy of Science,254-260 (2000), "Strength of CO<sub>2</sub> Hydrate Membrane in Sea Water at 40 MPa".
  - (4)綾 威雄、山根健次:日本舶用機関学会誌, 34-11,720-731(1999-11)「CO2の深海貯留ご地 球温暖化防止に向けて」.
  - (5)綾 威雄、山根健次:日本造船学会誌, TECHNO MARINE 846, 890-894(1999-12)
     「二酸化炭素深海貯留日米共同実海域実験」.
  - (6)綾 威雄、山根健次、小島隆志:月刊エコ・ インダストリー,5巻7号,16-30(2000-7) 「CO<sub>2</sub> 深海底貯蔵技術の開発」.
  - (7)綾 威雄、他4名:海洋開発ニュース、日本海洋開発産業協会 Vol. 28, No. 6, 9-17 (2000-11)-地球温暖化防止に向けて- CO<sub>2</sub> 深海貯留日米共同実海域実験.
  - (8) P.G.Brewer, I.Aya and K.Yamane:Marine Chemistry,Vol.72,83-93 (2000-8) "Experiments

on the Ocean Sequestration of Fossil Fuel CO<sub>2</sub> : pH Measurement and Hydrate Formation".

- (9)M.N.Tamburri, I.Aya and K.Yamane:ibid., Vol.72, 95-101 (2000-8) "A Field Study of the Effects of CO<sub>2</sub> Ocean Disposal on Mobil Deep-Sea Animals".
- (10) 綾 威雄、山根健次、小島隆志:電子情報通 信学会技術研究報告 SSS2000-15, 7-12 (2000-8)「二酸化炭素深海投入法 COSMOS の開発 一地球温暖化防止に向けて一」.
- (11) Y.Nakajima and Y.Kawagoe: Greenhouse
   Gas Control Technologies, GHGT-5, CISRO
   (2001), "Previews of CO<sub>2</sub> Injection System
   for CO<sub>2</sub> Ocean Sequestration".
- (12) I.Aya, K.Yamane and R.Kojima: ibid ."Simulation Experiment of CO<sub>2</sub> Storage at 3600m Deep Ocean Floor".
- (13) I.Aya, K.Yamane, R.Kojima and H.Nariai: ibid."Two Types of Strength Abnormality of CO<sub>2</sub> Hydrate Membrane".
- (14)古林義弘:日本造船学会論文集、第189号
   (2001予定)、「深海貯留池からの CO<sub>2</sub> 拡散と 移流」.
- (15) 綾 威 雄:月刊海洋 Vol.33, No.11, 756-763
   (2001-9)「CO2海洋隔離技術」.
- [2] 口頭発表
  - (1)綾 威雄:日本伝熱学会・関西支部講演討論
     会(1998-4)「CO<sub>2</sub>海洋処理法とCO<sub>2</sub>ハイドレート」.
  - (2)綾 威雄、山根健次、波江貞広、成合英樹:
     第35回日本伝熱シンポジウム,B333,741-742
     (1998-5)「CO<sub>2</sub>ハイドレート膜の解離温度近傍での強度異常」.
  - (3)山根健次、綾 威雄:第71回船舶技術研究 所研究発表会31,152-155(1998-6)「40MPa 深 海模擬装置による CO<sub>2</sub>ハイドレート膜強度の 計測」.
  - (4)山根健次、綾 威雄:同上4, 15-20(1998-6)
     「回収二酸化炭素の深海底貯留一自由沈降型
     二酸化炭素送込みシステム, COSMOSの提案」.
  - (5) I. Aya, K. Yamane and K. Shiozaki : GHGT-4
     (4th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technol.), Interlaken, Switzerland (1998-8).

"Proposal of Self Sinking CO<sub>2</sub> Sending System: COSMOS"

- (6) K.Yamane, I. Aya, S. Namie and H. Nariai : ditto."Strength Abnormality of CO<sub>2</sub> Hydrate Membrane just before Dissociation Temperature"
- (7) I.Aya, K.Yamane and K.Shiozaki: 22nd UJNR/MFP, New Orleans, USA, 152-157 (1998-11)"A New CO<sub>2</sub>Ocean Storage Method to Mitigate the Global Warming: COSMOS"
- (8) 綾 威雄:テクノオーシャン'98神戸(1998-11)「二酸化炭素深海貯留法の研究―二酸化炭素を深海へ―」
- (9) 綾 威雄:溶接接合協会講演会(1998-11)、「二酸化炭素深海底貯留法の研究」
- (10)綾 威雄、山根健次、成合英樹:第36回日本 伝熱シンポジウム I223,505-506 (1999-5)「膜 強度データに基づく CO<sub>2</sub>ハイドレートの生成 メカニズム」
- (11)石田 実、綾 威雄、山根健次、成合英樹:
   同上 I222, 503-504 (1999-5)「海水中における CO<sub>2</sub>ハイドレートの強度」
- (12)綾 威雄、山根健次、波江貞弘:第73回船舶 技術研究所研究発表会 50,232-235 (1999-6) 「二酸化炭素深海貯留日米共同実海域実験」
- (13)山根健次、綾 威雄、小坂光雄、波江貞弘:
   同上 51, 236-239 (1999-6)「深海貯留二酸化炭素の安定性確認実験」
- (14) 綾 威雄:日本舶用機関学会34-1,月例講 演会(1999-7)「CO2の深海貯留ご地球温暖 化防止に向けて」
- (15) K.Yamane, I.Aya, S.Namie and H.Nariai:3rd Int. Conf. on Gas Hydrate, Sault Lake City (1999-7)"Strength of CO<sub>2</sub> Hydrate Membrane in Sea Water at 40 MPa"
- (16) H.Nariai, K.Yamane and I Aya:Int. Symposium on "Deep Sea & CO<sub>2</sub> 2000," 1-3 (2000-2)"Strength Abnormality of CO<sub>2</sub> Hydrate Membrane at Deep Ocean Storage Site"
- (17) S.Namie, M.Kosaka and I.Aya:ibid., 2-1 (2000-2)"SRI's Research Subjects on CO<sub>2</sub> Ocean Sequestration"
- (18) I.Aya and K.Yamane:ibid., 2-6 (2000-2)"Landbased Experiment to Simulate the In Situ CO<sub>2</sub> Storage at 3600 m Deep Ocean Floor"

- (19) Y.Kobayashi:ibid., 3-2 (2000-2)"Diffusion of the Gas CO<sub>2</sub> and the Induced Flows in the Ocean under the turbulent Flow"
- (20) T.Ishimaru:ibid., 3-4 (2000-2)"Biological Impacts of CO<sub>2</sub> Storage in the Deep-Sea Floor Depression"
- (21) I.Aya, K.Yamane, R.Kojima, P.G.Brewer and E.T.Peltzer:25th UJNR/MFP, 2 (2000-5)"Japan-US Joint In Situ Experiment for the Development of New CO<sub>2</sub> Sending Method, COSMOS"
- (22)山根健次、綾 威雄、小島隆志、成合英樹:
   第37回日本伝熱シンポジウム E111, 171-172
   (2000-5)「解離温度近傍の CO<sub>2</sub>ハイドレート
   膜強度異常に関する考察」
- (23)山本敬之、石田 実、綾 威雄、山根健次、
   成合英樹:同上 E112, 173-174 (2000-5)「CO<sub>2</sub>
   溶解水中下におけるハイドレート膜の強度」
- (24)山根健次、綾 威雄、小島隆志:第74回船舶 技術研究所研究発表会,4,17-20 (2000-6) 「CO2深海貯留第2回日米共同実海域実験 (CO2大液泡放出装置機能試験)」
- (25) 綾 威雄、山根健次、小島隆志:電子情報通 信学会、安全性研究会講演会(2000-8)「二 酸化炭素深海投入法 COSMOS の開発一地球 温暖化防止に向けて一」
- (26) I.Aya, K.Yamane and R.Kojima : GHGT-5
  (5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technol.). B2-1, Cairns, Australia (2000-8), "Simulation Experiment of CO<sub>2</sub> Storage at 3600m Deep Ocean Floor"
- (27) K.Yamane, I.Aya, R.Kojima and H.Nariai : ditto., A8-2,"Two Types of Strength Abnormality of CO<sub>2</sub> Hydrate Membrane"
- (28) Y.Nakajima and Y.Kawagoe:ditto., poster session, "Previews of CO<sub>2</sub> Injection System for CO<sub>2</sub> Ocean Sequestration"
- (29) 綾 威雄、山根健次、小島隆志:化学工学会 宮崎大会 A208 (2000-12)「ストレス負荷時の CO<sup>2</sup> ハイドレート膜の自己再生」
- (30)小島隆志、山根健次、綾 威雄:同上 A209 「ハイドレート生成条件下における CO<sub>2</sub>溶解 水密度の絶対計測」
- (31) 綾 威雄:日本機会学会環境調和型エンジン 技術研究分科会(2001-1)、「CO<sub>2</sub>の深海隔離

について」

- (32) I.Aya : Int. Workshop on Direct Ocean Storage (US DoE), Monterey, California, USA"Japan's Current Work on CO<sub>2</sub>Ocean Sequestration"
- (33) I.Aya : ditto., "Experimental Research on Behavior of CO<sub>2</sub> Hydrate in Deep Ocean"
- (34)山根健次: RITE海外派遣研究報告会、(2001-2)「二酸化炭素液泡の集合特性」
- (35) I.Aya : Int. Workshop on Methane Hydrate, University of Hawaii, (2001-3)"Sequestration of Hydrated CO<sub>2</sub> on Sea Floor"
- (36)山本敬之、中村香幸、成合英樹、阿部 豊、 山根健次、小島隆志、綾 威雄: JSME 関東 大会(2001-3)「CO<sub>2</sub>クラスレート・ハイド レートの成長機構に関する実験的研究」
- (37)山本敬之、山根健次、綾 威雄、他4名:第 38回日本伝熱シンポジウム,F325(2001-5)「ス トレス負荷時のCO<sub>2</sub>ハイドレート膜の再生成 速度」

- (38) K.Yamane, R.Kojima, I. Aya, L.Tang and S.M.Masutani : ISOPE-2001, JSC-374, Stavanger (2001-6)"Numerical Simulation of Agglomeration of CO<sub>2</sub> Droplets Covered with Hydrate Film"
- (39) I.Aya, K.Yamane, R.Kojima, T.Yamamoto and H.Nariai : ditto., JSC-375, "Unexpected Nature of CO<sub>2</sub> Hydrate Membrane in Saturated Water, An explanation by Free Water Molecule Model"
- (40) R.Kojima, K.Yamane and I.Aya : ditto., JSC-376."Density Change of CO<sub>2</sub> Dissolved Water in Hydrate Forming Region"
- (41) 山根健次、綾 威雄、小島隆志、汐崎弘毅:
   第1回海上技術安全研究所発表会,39
   (2001-6)「スラリー化二酸化炭素深海投入法,新 COSMOS,の提案」
- (42)綾 威雄:原子力学会秋の大会総合講演、地 球環境と熱流動(2001-9)「CO<sub>2</sub>ハイドレー トと海洋隔離」