

12 ベルゲン大学とモンテレー湾海洋研究所との共同研究 — COSMOS 開発を目指して

大阪支所, ぎ装研究グループ : *綾 威雄, 山根 健次, 小島 隆志
ベルゲン大学 : B. Kvamme, P.M. Haugan, T. Johannessen
モンテレー湾海洋研究所 : P. G. Brewer, E. T. Peltzer, III

1. まえがき

1988 年の米国上院における気象学者の証言を契機として温暖化が大きな社会問題となったが、当所では、二酸化炭素船用消火システムの研究を通して蓄積してきた CO₂ の取り扱い法などについてのノウハウを活かすため、その証言の2年後ら、実験を伴う CO₂ 海洋隔離に関する研究を始めた。以来、CO₂ 海洋隔離を評価する上で不可欠な、それまでほとんどデータの無かった CO₂ ハイドレートの性質について様々なデータ^{[1][2]}を提供してきた。

一方、CO₂ 海洋隔離の方法についても、これまでに数多くのアイデアが提案されてきたが、それらを大別すると、CO₂ が海水より軽い 2000m 以浅の海中に CO₂ を液体又は気体として放出し、それが海表面に達するまでに溶解・拡散させるという「溶解法」と、CO₂ が CO₂ 溶解海水より重くなり密度的に安定となる 3500m 以深の深海底窪地に溜める「貯留法」に分類できる^[3]。

貯留法は CO₂ の海洋隔離期間が海洋鉛直循環周期の 2000 年より長くなるだけでなく、いざというときには CO₂ を汲み出すことができるという安全弁(可逆性)が備わっていることその他、影響範囲が貯留サイト近傍に限定されるなど、多くの利点があるが、処理深度が深い分、コスト高となるのが難点とされてきた^[4]。そこで、当所は、その難点を克服する技術として、CO₂ をタンカー輸送する際の -55℃ の低温 CO₂ が浅海でも海水より十分重くなる性質を利用した、図 1 に示されるような CO₂ 投入法 COSMOS (CO₂ Sending Method for the Ocean Storage) を提案^[5]し、1999 年 3 月、特許(2896399 号)を取得した (COSMOS に

ついては、当所の研究発表会でも紹介した^[6]。

そして、1999 年度から、本格的な COSMOS 開発に必要なブレイクスルー技術の基礎データ収集を目的として、海洋環境保全に熱心なノルウェーのベルゲン大学(UoB)と最大の CO₂ 排出国である米国のモンテレー湾海洋研究所(MBARI: Monterey Bay Aquarium Res. Inst.)と共同研究^[7]を行っている。本報告は、2001 年度までの3年間に得た共同研究の成果について述べたものであるが、UoB との共同研究は、NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)の国際共同研究助成事業の一環として実施された^[8]。

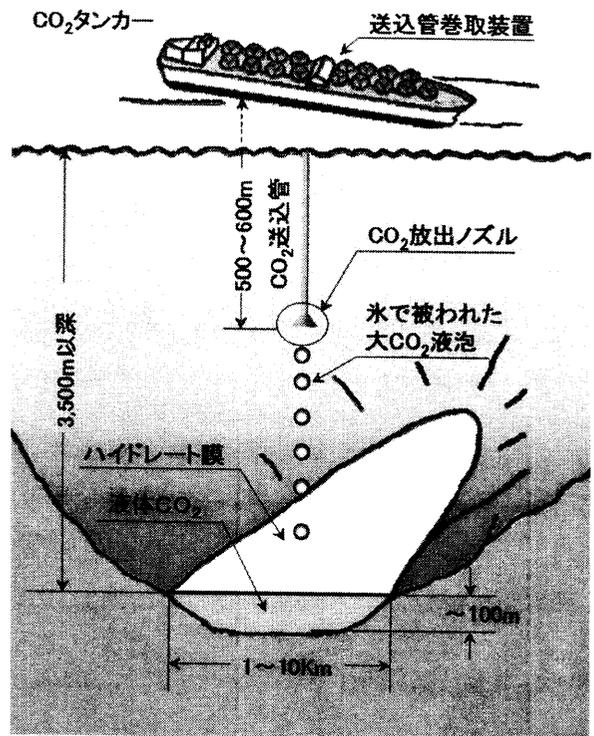


図 1 COSMOS の概念

2. UoB(ベルゲン大学)との共同研究

2.1 COSMOS チームの結成

COSMOS の実現には、グレープスルー技術と見られる低温 CO₂ 投入ノズルの開発が必要となることから、その基礎研究を共同で行う相手先を探していたところ、天然ガスからの回収 CO₂ を海底油層に送り込む技術を開発する^[9]など、温暖化対策に熱心なノルウェーのベルゲン大学から1998 年秋に誘いがあり、同大学の3 教授と当所の1 研究者の計4 名でCOSMOS チームを結成した。1999 年3 月、Kvamme 教授をリーダーとする共同研究をNEDO に申請し、同年7 月承認され、国際共同研究が始まった。

2.2 各メンバーの役割

COSMOS チームは、ハイドレート専門家(B. Kvamme)、COSMOS 提案者(綾)、海洋学(P.M. Haugan)および海洋化学(T. Johannessen)を専門とするメンバーから構成されており、それぞれの専門を生かした役割分担を決めた(表1)。

表1 海技研とUoB の各メンバーの役割

メンバー名	分担内容
I. Aya (NMRI)	実験から、低温 CO ₂ 放出ノズルの開発基礎資料収集。 CO ₂ ハイドレート物性値取得。
B. Kvamme (UoB)	沈降 CO ₂ 液泡を包むハイドレート膜と氷層の発達過程説明。 ハイドレート化学データ解析。
P.M. Haugan (UoB)	CO ₂ 液泡を包む氷層発達実験から、熱伝達率を推定。 貯留 CO ₂ の溶解・拡散解析。
T. Johannessen (UoB)	沈降過程及び貯留 CO ₂ の溶解過程モニター用高耐圧・高性能 pH センサの開発。

3. MBARI との共同研究

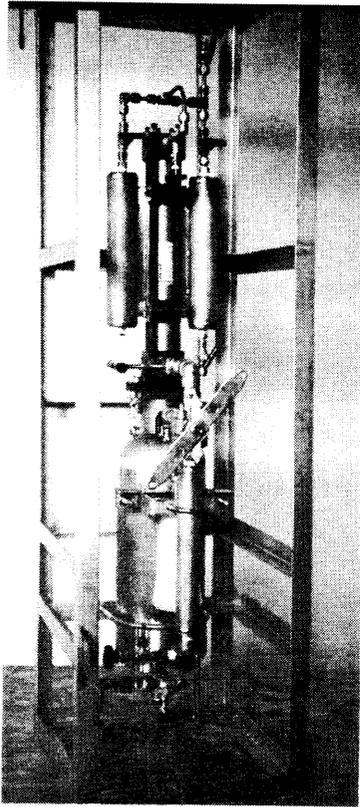
当所は、CO₂ 海洋隔離研究の担当者が1997 年9 月にMBARI を初めて訪問して以来、実海域実験に不可欠なROV を有する同研究所との協力関係の維持・発展に努めてきた。最初の実海域実験は、

CO₂ ハイドレートの生成・分解挙動とメクラウナギなどの魚類の溶解 CO₂ に対する反応を観察することを目的として、翌1998 年11 月に行われた。この実験から、当所が高圧ループを使って得たCO₂ ハイドレートの性質が実海域でも現れることが確認されるとともに、底層魚類は溶解 CO₂ を余り関知しない可能性のあることが判明した^[10]。

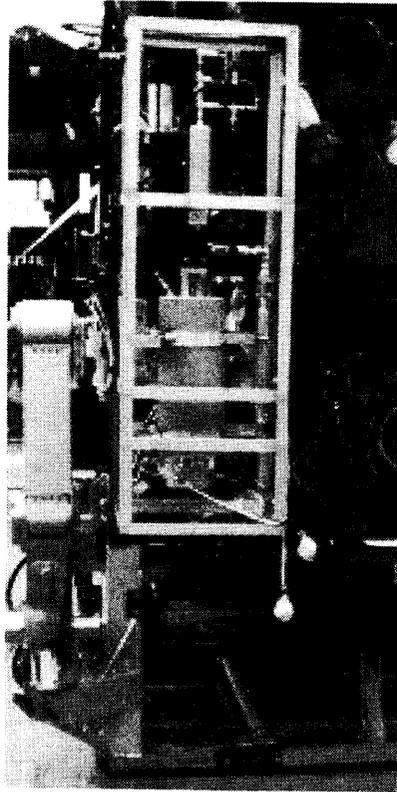
UoB との共同研究が始まった1999 年からは、COSMOS 用低温 CO₂ 放出ノズルについての基礎的データ取得を目的とした共同実験を、年1 回のペースで、これまで計3 回実施した。表2 は、上述の第1 回共同実験を含む4 回の共同実験の内容をまとめたものである。この内、第2 回共同実験については、当所の講演会で発表した^[7]。図2 は、第2 回目以降の共同実験で使用した3 種類の試作 CO₂ 放出ノズルを示している。次第に改良が加えられ、二つの半球状殻からなる最後のノズルは、それ以前の2 回のノズルより更に単純な操作で低温 CO₂ が放出できるよう設計したものである。

表2 MBARI との共同実海域実験一覧

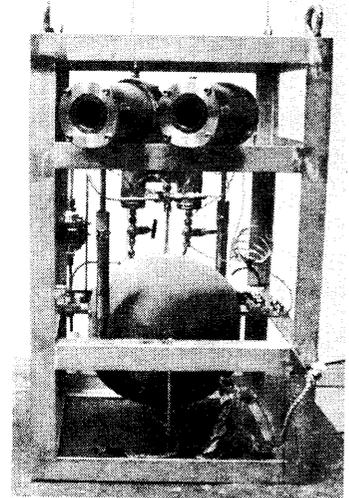
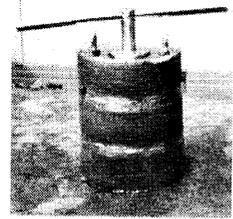
No	実験日	実験内容と結果
1	1998.11.17-18	CO ₂ ハイドレートの生成・溶解状況の観察と pH 変化計測。 底層魚類の CO ₂ 溶解海水に対する反応観察。 ROV 潜行回数：各1(計2)
2	1999.10.13	CO ₂ 放出実験で装置の機能を確認。保温不良により低温放出とならず、放出 CO ₂ 塊は界面不安定により分裂。 ROV 潜行回数：2
3	2000.10.5-6	低温 CO ₂ 放出・追跡に成功。氷層被覆のスライ塊は分裂せず50m 沈降後、海水加熱により氷層が消滅すると分裂。 ROV 潜行回数：2
4	2002.2.19-20	機能を単純化したノズルによる CO ₂ スライの放出成功。 新 COSMOS の提案へ。 ROV 潜行回数：2



(a) 圧力平衡装置を備えた初代試作ノズル



(2) 保温性能の改良と温度・圧力センサーが搭載された 2 代目



(c) 圧力平衡装置のない単純化ノズル。上図はドライアイスチャンバー

図 2 MBARI との共同実海域実験で使用された 3 代の CO₂ 放出ノズル

4. 成果の概要

UoB と MBARI との両国際共同研究は、予算上は直接の関わりがないものの、「COSMOS 開発を目指す」という意味から共通する部分が多く、相互不可分の関係にある。そこで、これらの共同研究の成果を、技術分野を中心にまとめて報告する。

4.1 大液泡の界面不安定

COSMOS の求める低温 CO₂ 液泡の大きさは直径 1m 以上であることから、大液泡に作用する界面不安定 (Taylor Instability) により小液泡に分裂するのではないかと懸念がある一方、数値シミュレーション結果を根拠に、低温大液泡の持つ大きな冷熱により生成される氷層が液泡分裂を妨げるとの期待もあった。しかし、陸上模擬実験や実海域実験から、確かに低温 CO₂ 液泡は、10mm を超える氷層を生成させるだけの冷熱を保有するが、そのような丈夫な氷層が生成される前に、上述の界面不安定により小液泡に分裂することが判明した。図 3 は、放出数秒後に多くの小液泡に分

裂する様子を示している。なお、低温 CO₂ 液泡はハイドレート膜で覆われるが、その厚みは μm オーダーと極めて薄く、大液泡を分裂から守ることはできない。この事実は、低温大液泡の浅海放出という COSMOS の実現は、原理上は可能であるが技術的に容易でないことを示唆している。



図 3 放出された単一 CO₂ 塊が小液泡群に分裂する様子(第 2 回実海域実験[1999])。



図 4 タンク内を自由沈降する氷層で覆われた CO₂ スラリー塊 (観察窓から見た様子)



図 5 深度 530m のモンテレー湾内を沈降する氷層被覆の CO₂ スラリー塊 (直径約 8cm)

4.2 スラリー放出の検討

そこで、連続投入を可能とする、液体の要素を損なわずに、冷熱が更に大きく、氷層の急速発達を期待できるスラリー(ドライアイスと低温 CO₂ との混合物)放出を考え、UoB 及び MBARI との共同研究の後半では、その実現可能性に焦点を絞り、各種実験を繰り返し、解析的検討を加えた。

実海域実験に先立ち、UoB との共同研究予算 (NEDO Grant) で製作した「二酸化炭素放出ノズル特性実験装置(内径 1m, 高さ 3m, 耐圧 5MPa)」を使い、CO₂ スラリー放出の陸上実験を行った。

図 4 は、その陸上実験の一コマで、氷層に包まれた CO₂ スラリー塊(直径約 10cm)がタンク内を自由沈降する様子を示している。また、図 5 は、第 3 回実海域実験において、厚い氷層に包まれた CO₂ スラリー塊が深度 530m のモンテレー湾の海中を沈降していくときの様子である。図 6 は、図 5 で示されるスラリー塊の沈降過程を、深度と速度がどのように変化してゆくかを示したもので、放出 150 秒で深度 548m に達した後、海水からの受熱により暖められた CO₂ 塊は上昇に転じることが分かる。Uターン後は、氷層もほとんど溶け、CO₂ 塊は薄いハイドレート膜のみで覆われ、界面張力の不均衡による不思議なマランゴニー運動を示しつつ、小液泡に分裂することが観察された(図 7)。

本年 2 月に行った第 4 回実海域実験では、それまでの試作ノズルとは異なり、圧力平衡装置を省略した単純化したノズルにより、CO₂ スラリー塊

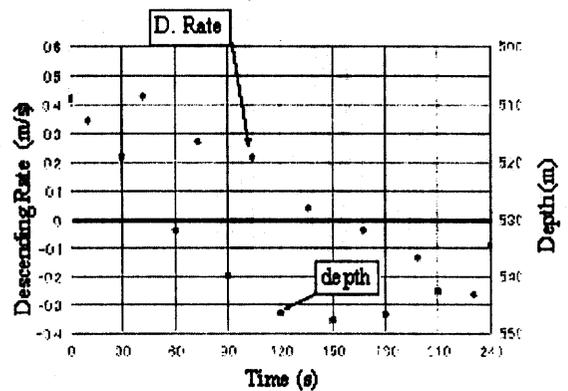


図 6 CO₂ スラリー塊の沈降・上昇過程例(図 5)



(a) 分裂直前



(b) 分裂開始直後

図 7 氷層溶解後の CO₂ 液泡のマランゴニー運動

の放出を試みた。放出は成功し、自由沈降とUターン軌跡が求められ、前回と同様のデータを得た。これらの陸上実験と実海域実験から、スラリー放出のための基礎技術を取得することができた。

次に、COSMOS 提案時に開発したシミュレーションプログラムが図 6 で示される CO₂ スラリー塊の沈降挙動を定量的に模擬できることを確認した後、同じプログラムを使って、安定貯留可能な深度 3500m 以深に到達することのできる CO₂ スラリー塊の限界寸法を求めた。図 8 は、ドライアイス率, α , が 0.5 のスラリー塊を深度 100m (ドライアイスが溶け切るまで -50 °C 以下の低温が保たれるため、500m より浅海放出が可能) から放出した場合の沈降挙動を、放出径をパラメータとして示したものである。この図から、 $\alpha = 0.5$ の場合、直径 40cm のスラリー塊は、密度平衡深度の 2700m を通過し、貯留可能な深海底に達することが分かる。放出径が COSMOS が求める 1m の 1/2 以下で、放出深度も 500m より浅海となるなど、スラリー放出の有望性が数値シミュレーションからも示された。

4.3 新 COSMOS の提案

上述のスラリー放出法を、図 9 に示すような新 COSMOS として提案した^[11]。新 COSMOS では、数値シミュレーションより安全側の深度 200m からの放出を考えているが、この深度は、放出管を洋上でつなぎ合わせる煩わしさを排除できるという大きなメリットがある。また、CO₂ 放出時は CO₂ タンカーの主機関の負荷は非常に小さいので、主機関の余力を低温液体 CO₂ のスラリー化に使用すれば、20 万トンタンカーで運ばれる CO₂ (100 万 kW の原油発電所から排出される CO₂ の約 10 日分) を 2 日以内に処理できる。

この新 COSMOS の提案が、UoB と MBARI との共同研究の最大の成果と考えている。

4.4 その他の成果

新 COSMOS の提案には直接結びつかない両国際共同研究の成果も数多くあり、その主なものは以下の通りである。

(1) ハイドレート物性

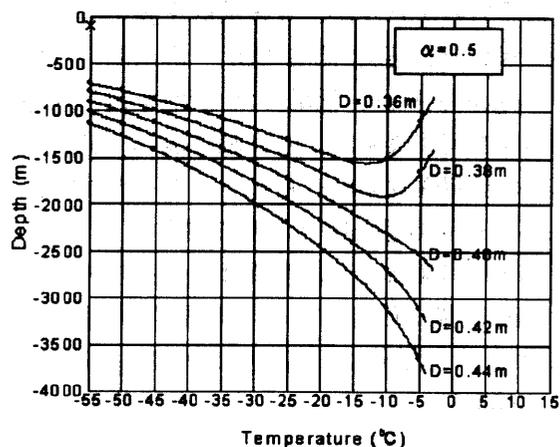


図 8 深度 100m に放出された CO₂ スラリー塊の挙動解析例 (ドライアイス率: 0.5)

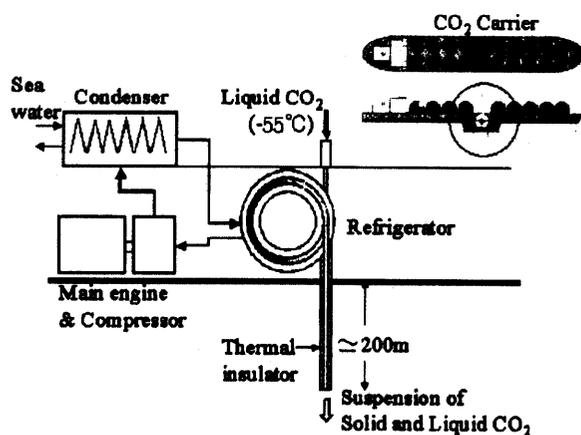


図 9 新 COSMOS の概念(スラリー生成に主機利用)

これに属する成果としては、CO₂ 貯留サイトからの溶解量の評価に必要な、ハイドレート生成条件の理論的検討^[12]や、貯留 CO₂ の安定性に関わる CO₂ ハイドレート膜の強度データ^[2]とそれを説明する自由水分子モデルの提案^[13]などがある。

(2) 貯留期間の推定

Uob の Haugan 教授は、溶解法の提唱者^[14]として著名であるが、COSMOS Project では、卓越した拡散解析技術を活用し、密度成層で覆われていない 500m × 500m × 50m 規模の貯留サイトからの溶解・拡散数値解析を行い、溶解速度を貯留 CO₂ の高さに換算して、7 cm/year の結果を報告している^[15]。この値は、当所が崇城大学に研究委託した結果 0.15 mm/year^[16]と大きく異なっており、その違いが窪地上方に生成する密度成層の有無だけ

によるものかどうか、今後検討を要する。

(3) 氷層成長速度(低温 CO₂ -海水間の熱伝達)

Haugan 教授は、低温 CO₂ 液泡を包む氷層の発達過程を模擬実験により詳細に調べ、実際の CO₂ 液泡の安定性評価に有用なデータを得た^[17]。

(4) 高圧・高精度 pH センサの開発

UoB の Johannessen 教授は、光吸収スペクトルが pH に強く依存する化学物質を利用した新型 pH センサを開発し、高耐圧(40MPa)と高精度(感度 0.003pH)をフィヨルドの実海域試験等で確認した^[18]。COSMOS 実現時には、CO₂ 溶解拡散のモニターとしての利用が考えられている。今後、モンテレー湾で詳細な試験が予定されている。

5. 結論

UoB 及び MBARI と国際共同研究を行い、CO₂ をスラリーとして浅海に投入して 3500m 以深の貯留サイトまで自由沈降させることが可能であることを、陸上および実海域実験を通して明らかにし、新 COSMOS として提案した。

参考文献

- [1] Aya, I., Yamane, K., Nariai, H., "Solubility of CO₂ and Density of CO₂ Hydrate at 30 MPa," *Energy* 22, 2/3, 1997, pp.263-271.
- [2] Yamane, K., Aya, I., Namie, S., Nariai, H., "Strength of CO₂ Hydrate Membrane in Sea Water at 40 MPa," *Gas Hydrate, Annals of New York Academy of Sciences*, 912, 2000, pp.254-260.
- [3] 綾威雄, 山根健次, 小島隆志, 「CO₂ 深海貯留技術の開発」, 月刊・エコインダストリー 5-7, 2000, pp.16-30.
- [4] 綾威雄, 山根健次, 小島隆志, 波江貞弘, 「CO₂ 海洋隔離と CO₂ ハイドレート」, 高圧力の科学と技術 12-1, 2002, pp.40-49.
- [5] Aya, I., Yamane, K., Shiozaki, K., "Proposal of Self Sinking CO₂ Sending System: COSMOS," *Greenhouse Gas Control Technologies, Elsevier Science*, 1999, pp.269-274.
- [6] 綾威雄, 山根健次, 汐崎浩毅, 波江貞弘, "回収二酸化炭素の深海底貯留 - 自由沈降型二酸化炭素送り込みシステム, COSMOS の提案 -" 第 71 回船研発表会, 1998-6, pp.15-20.
- [7] 綾威雄, 山根健次, 小島隆志, 波江貞弘, 小坂光雄, 「地球温暖化防止に向けて - CO₂ 深海貯

留日米共同実海域実験」, 海洋開発ニュース 28-6, 2000, pp.9-17.

- [8] NEDO, Industrial Technology Department, "NEDO International Joint Research Grant, 99GP3" 2000, pp.119-120.
- [9] Zweigel, P., Hamborg, M., Arts, R., Lothe, A., Sylta, O., Tommeras, A., "Prediction of Mitigation of CO₂ Injected into an Underground Depository: Reservoir Geology and Mitigation Modeling in the Sleipner Case (North Sea)," *Greenhouse Gas Technol., GHGT-5, CISRO*, 2001, pp.360-371.
- [10] 綾威雄, 山根健次, 「CO₂ 貯留日米共同実海域実験」, *Techno Marine* 846, 1999, pp.890-894.
- [11] Aya, I., Yamane, K., Shiozaki, K., Brewer, B.G., Peltzer, E.T., "Proposal of Slurry Type CO₂ Sending Method for the Ocean Storage, New COSMOS," 223rd ACS National Meeting, April 7-11, 2002, Orland.
- [12] Kvamme, B., "Kinetics of Hydrate Formation from Nucleation theory", *Proceedings of ISOPE 2001, Stavanger, Norway*, pp.508-516.
- [13] Aya, I., Yamane, K., Kojima, R., Yamamoto, T., Nariai, H., "Unexpected Nature of CO₂ Hydrate Membrane in Saturated Water, An explanation by Free Water Molecule Model," *ISOPE-2001, JSC-375, Stavanger*, 2001, 495-497.
- [14] Haugan, P. M., Drange, H., "Sequestration of CO₂ in the Deep Ocean by Shallow Injection," *Nature* 357-28, 1992, pp.318-320.
- [15] Haugan, P. M., Report of NEDO Grant, 2002.4.
- [16] 古林義弘, 香村国彦, 「細長い深海盆地内 CO₂ 貯留時の拡散と移流」, *日本造船学会論文集* 189, 2001, pp.115-126.
- [17] Haugan, P. M., Smedsrud, L-H., Kangas, T. V., Saloranta, T., "Sea ice Formation during Conditions of Rapid Ice Growth", *Geophysical Research Letters*, 2002 (to be submitted).
- [18] Bellerby, R.G.J., Olsen, A., Johannessen, T., Croot, P., "The Automated Marine pH Sensor (AMpS): a high precision continuous spectrophotometric method for seawater pH measurements", *Talanta* 56, 2002, pp.61-69.

謝辞

本研究は、NEDO 国際共同研究助成事業 99GP3 により実施されたものであり、ここに関係者各位に対し著者として深い感謝の意を表したい。