

CO₂ 深海貯留実海域国際共同実験(OACE)の進展

大阪支所

海上安全研究領域

海技研顧問（元環境エネルギー研究領域長）

モンテレー湾海洋研究所

ベルゲン大学

* 小島 隆志、山根 健次、綾 威雄

中島 康晴、城田 英之

波江 貞弘

P. G. Brewer, E. T. Peltzer, III, P. Walz

P. M. Haugan, J. Hove, T. Johannessen

1. 緒言

当所における CO₂ 深海貯留研究は、1980 年代後半からの基礎実験から始まり、1990 年代末に始まった米国・モンテレー湾海洋研究所 (MBARI)、ノルウェー・ベルゲン大学(UoB)との国際共同研究 (NEDO 支援) の開始と共に飛躍的に発展した。中でも、小規模実海域実験を可能とする ROV(Remote Operated Vehicle)とその母船 RV(Research Vessel)、そして熟練したスタッフの研究体制により、米国・カルフォルニア沖で行われた小規模貯留実験群は世界で唯一の試みであり、CO₂ 深海貯留に関する CO₂ の基礎的物性、貯留サイトからの環境影響に関する貴重なデータが取得されてきた^{1,2,3,4}。

当所の CO₂ 深海貯留研究グループは、第 1 回 OACE 予備実験（2003 年 2 月実施）を深度 700-800m で実施し、貯留サイトからの CO₂ 溶解速度と、その pH 変化について計測した⁵。

本報では、その規模を拡大した 4000m 級 CO₂ 貯留実海域実験を行い、貯留安定性、強制的に外部流動場を実現できる貯留コンテナを用いた環境影響評価の結果について報告する。これら一連の実海域実験は、深海貯留実験として世界最深度(3940m)であり、使用された CO₂ 量も最大であることから注目を集めている。

2. 実海域実験

2-1. 実験船および深海探査艇

本実海域実験では、MBARI が所有する深度 4000m 以上の耐圧能力を持つ深海探査艇(ROV Tiburon、図 1)と、その母船(R/V Western Flyer、

図 2)が用いられた。母船は双胴船であり、ROVは実験時にクレーンを用いて格納され、母船の



图 1 深海探查艇 ROV Tiburon



図2 上記ROVを格納する母船 R/V Western Flyer

底部ハッチが開閉することにより、船外へ行動できる構造を持つ。

これらを用いて各種計測機器の運搬、設置が行われた。また深海作業では、ROV のロボットアームが用いられ、各種映像、pH 等の測定データが収集された。

2-2. 実験装置

今回の実験では、前回よりも CO_2 放出量が多いこと、さらには 4000m の深度にも耐える容器が必要とされることから、 CO_2 特殊耐圧容器が新しく製作された(図 3)。この容器は、容積が 56L、チタン合金とフィラメントワインディングによる CFRP によって耐圧能力を増したものであり、これが ROV に取り付けられて実験が行われた。

CO_2 放出実験中に生成する CO_2 溜まりに対し、流れが与える影響を調べるために上部が開放された貯留模擬実験容器(1.5m×0.4m×0.4m)が作成された。この容器は正面側が透明なアクリル製であり、上面は開放されている。右側面にはコンピュータ制御スラスタが設置されており、これにより流れを強制的に起こすことができ、さらに、パドルによる造波装置も併せて取り付けられている(図

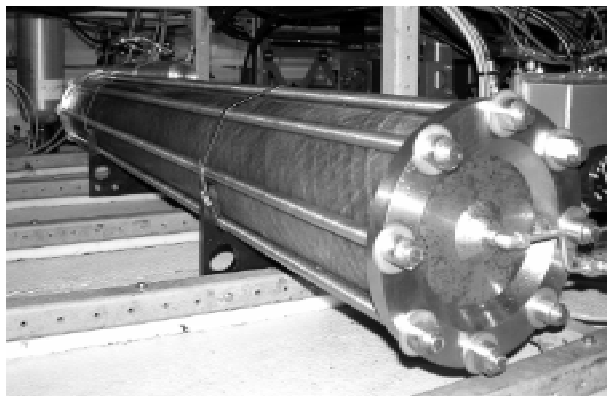


図 3 CO_2 特殊耐圧容器

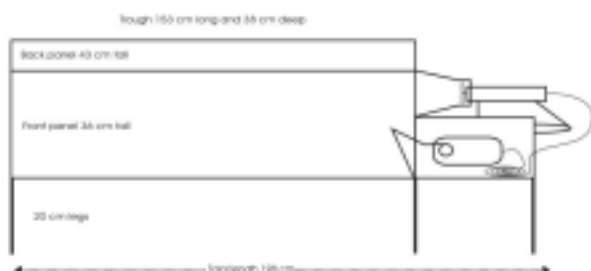


図 4 深海貯留模擬実験装置の容器の概略図

4)。実験では、これらの装置を稼働させることにより、貯留液体 CO_2 の界面やハイドレート膜に対する流れの影響がリアルタイムで観察できるようになっている。

固定型 pH センサ、流量計、データロガーおよび貯留容器の目的深度への敷設は、図 5、6 に示すコンテナを用いて目的深度まで自由沈降させることにより行われた。コンテナ下部には沈降用錘(実験終了後に切り離し)が、そして上部には、コンテナ浮上用ブイおよび位置確認・誘導用ビーコンがそれぞれ取り付けられている。流量計は図 6 に示すように直径約 0.4m の球形状である。また水温・pH センサおよび深度計を搭載した記録ケージ (CTD: Conductivity, Temperature, and Depth Meter, 0.3m×0.3m×1.0m)1、2 および 3 が用いられた。pH 計測には、固定およびロボットアームに取り付けた pH センサ(SBE18pH センサ、Seabird



図 5 貯留模擬実験装置と輸送コンテナ

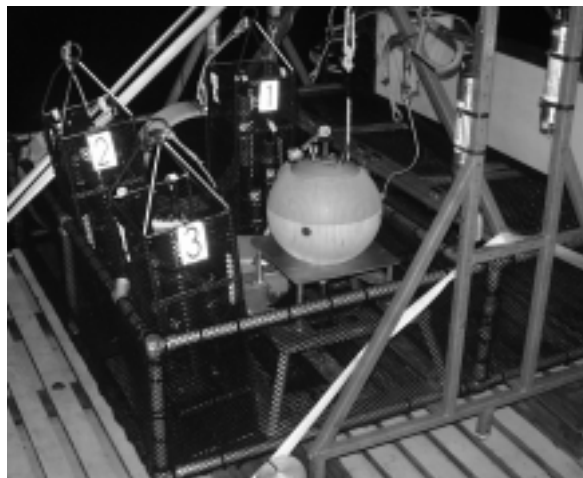


図 6 コンテナに収納された流量計および pH センサとデータ記録装置 (CTD1,2 および 3)

Electronics 製)が用いられ、pH の校正は、米国国立標準局 (NBS)の pH 標準試薬により行われた。移動用センサ部には、深海水および海底堆積物を採取するオートサンプラーが同じく取り付けられている(図 7)。

次に、pH 変化に対して敏感な指示薬を用いて、CO₂ 溶解後の容器内および容器外の pH 分布の可視化が行われた。pH 指示薬は、Cresol Red(CR: CAS#1733-12-16, C₂₁H₁₈O₅S, Mw=382.4 呈色変化 pH 5.8-7.6: 黄-青)、Bromo Thymol Blue(BTB: CAS#:76-59-5, C₂₇H₂₈Br₂O₅S, Mw=624.40, 呈色変化 pH 0.5-1.8: 桃-黄, pH 7.2-8.8: 黄-紫)が併せて用いられた^{5,6}。

3. 結果と考察

OACE の第 2 回実験は、2003 年 10 月 24 日から 29 日の期間にわたり、米国・モンテレー湾沖合の北緯 37°11'01" (N=3, σ=0.00009)、西経 124°19'11" (N=3, σ=0.00018)の深度 3942m (N=3, σ=0.6)、水温 1.5 (N=3, σ=0.002) の深海で行われた(図

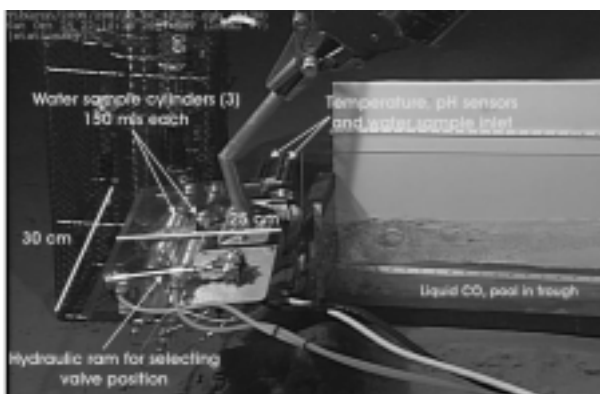


図 7 ロボットハンドによる移動用 pH センサおよび試料採取装置



図 8 実海域実験が行われたモンテレー沖海域

8)。参考までに、MBARI が位置する Moss Landing は北緯 36°48'06"、西経 121°47'24" であり、観光地で有名な Monterey は、北緯 36°36'、西経 121°54' である。Moss Landing の港から実験深度の海域付近に到着するまでに、およそ 1 日が費やされた。

これまでの実験と同様に、MBARI が所有する ROV・装置を利用し、耐圧容器に封入した液体 CO₂ を深海底に輸送した後、海底に設置した容器に約 100L の液体 CO₂ を貯留した。CTD 1、2、3、および流速計が、海底に設置した容器からそれぞれ 0.3m、1.5m、2.5m、4.0m の間隔になるように配置された(図 10)。しかしながら今回の実験では、流速計のセンサに不具合を生じたため、海底の流速は計測できなかった。その実験装置の全景を図 10 に示す。この実験深度および温度においては、液

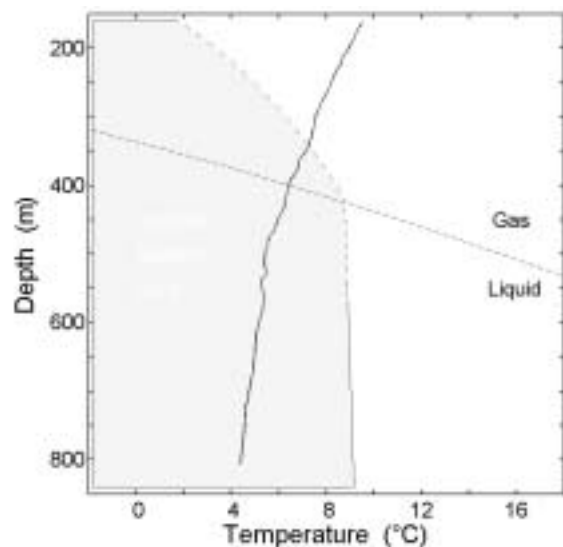


図 9 CO₂ の物理化学的性質 - 相平衡図



図 10 右から模擬貯留実験装置、CTD の No.1、No.2、No.3 および流速計。手前は ROV の一部。

体 CO_2 は周囲の海水よりも重くなり¹、 CO_2 の相平衡図（図 9）から容易にハイドレートが生成することが推測される。

まず初めに、 CO_2 注入ノズル及び pH 指示薬注入ノズルの試験を兼ねて、ピーカー(Pyrex 製)に液体 CO_2 を注入する実験が行われた。Brewer らはこれまで、深度 3600m において同様な実験を行っており、ピーカーから液体 CO_2 があふれる現象について報告している¹。今回の実験においては、報告されている“あふれ現象”は観察されず、また CO_2 液泡の形状は、水圧によりこれまでと違ってかなり平坦な形状になっていることもわかった（図 11）。この予備的実験の結果は、液体 CO_2 が安定的に貯留できることを示唆しているものと思われる。

液体 CO_2 の注入時には、液体 CO_2 と海水との界面に素早くハイドレートが形成するのを観察した。このハイドレート膜は、例えば ROV のプロ

ペラによって巻き上げられた堆積物がこの表面に乗っても、膜が容易に壊れなかったことから、このハイドレート膜が十分な強度を持っていることが推測される（図 12、13）。次に、貯留模擬実験装置を用いた流れによる CO_2 貯留の影響及び pH 変化についての実験を試みた。実験は、貯留模擬装置に液体 CO_2 を 2-3L/秒の速度で注入し、スラスターの回転数を、0、95rpm(10cm/秒、約 0.2knots)、110rpm、200rpm(20cm/秒、約 0.4knots)に設定することによって行われた。この状態で貯留 CO_2 表面および全体を観察し、上流より pH 指示薬を流し、界面および上層部、外部の pH 変化を観察した。さらに、造波装置を 0.5Hz(1 サイクル/2 秒)で動かした場合に、これが液体 CO_2 に与える影響についても調べた。

続く pH 変化の測定・可視化実験の観察では、流れなしの場合、表面および液体 CO_2 に注入した後の pH 指示薬の変化、およびスラスター回転時



図 11 ピーカーに貯められた液体 CO_2 の様子

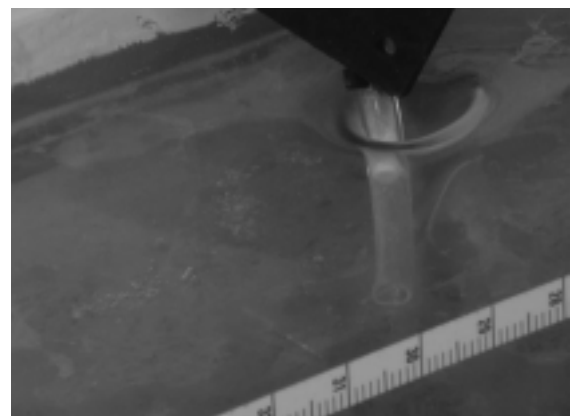


図 13 CO_2 注入ノズルを CO_2 溜まりに挿入した様子、界面にハイドレートが見える。



図 12 模擬貯留装置内の液体 CO_2 と pH センサ及びハイドレート膜に沈降した海底堆積物

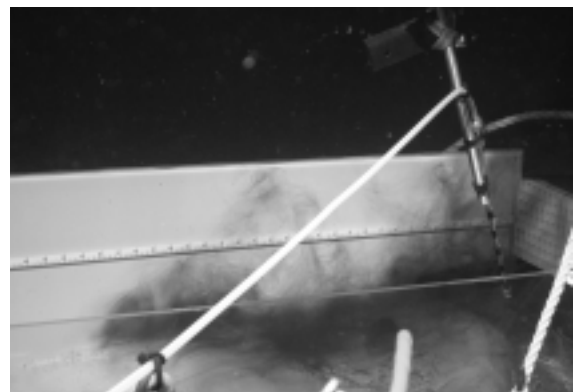


図 14 BTB による pH 可視化実験の様子

について、同様な実験が行われた。その結果、スラスターの回転数が高い場合には、液体 CO_2 の界面が乱れて、pH 指示薬の呈色がうまく観察できなかったが、回転数が低速の場合にのみ、BTB を用いた場合に僅かに呈色する様子が観察された。この時、界面の pH は 6.0(黄)を示し、その後拡散するに従って 7.6(青)へと変化した(図 14)。液体 CO_2 と深海水との界面を詳細に観察した結果、スラスターの回転数を上げていくと、界面に多数のさざ波が起こり、貯留装置の下流側には、ハイドレートの塊が押し流されて滞留する様子が見られた(図 15)。その後、スラスター停止とともに、液体 CO_2 と深海水の界面に新しくハイドレート層が素早く生成、伝播していく様子が見られた。造波装置を用いた実験では、パドル内にハイドレートが生成する様子が観察された(図 16)。これは、パド

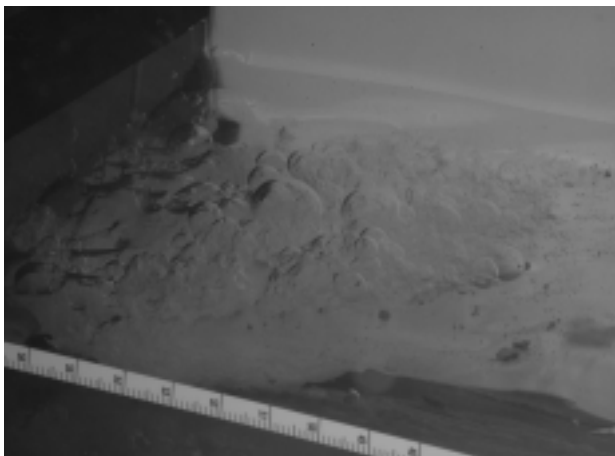


図 15 貯留容器内の下流側における CO_2 ハイドレートの塊

ル部で液体 CO_2 と深海水が強制的に攪拌されることで生じたものと考えられる。また、容器下流側の液体 CO_2 と深海水の界面では、スラスターを用いた場合とは対照的に、大きく増幅された波が生じた。これらの流動現象は、現在 UoB チームによって解析が進められている。

模擬貯留装置を用いた実験が終了した後、スラスターを高速回転させて、容器内に残った液体 CO_2 を強制的に排出した。排出された液体 CO_2 は、大小様々な塊となって周囲に散乱し、その後深海底に静地した。その液泡周りのハイドレートを観察すると、周囲の海底堆積物が付着することなく、ゆっくりと転がり滞留した。液泡 CO_2 の海底での状態を図 17 に示す。

この現象を元に、さらに海底堆積物との相互作用を詳細に検討するために、コアサンプラーにて

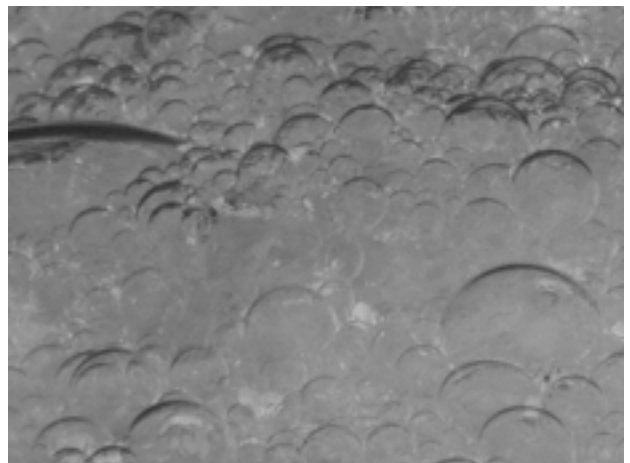


図 17 海底に放出された液体 CO_2 の様子



図 16 造波パドル付近の液体 CO_2 の様子。ハイドレート膜が伝播する様子が観察された。

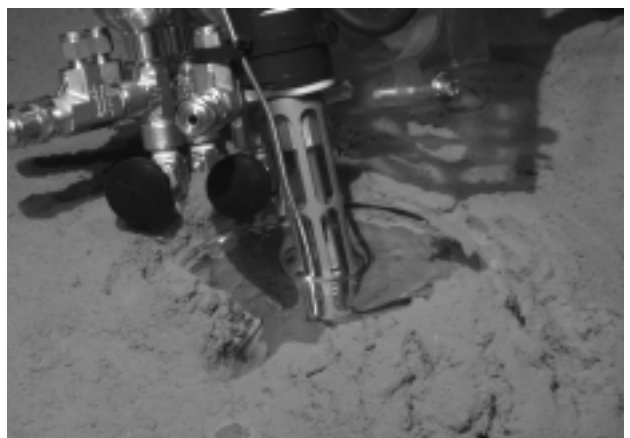


図 18 ロボットハンドの pH センサによる液体 CO_2 の深海底窪地の溜まりにおける pH 測定

海底に穴を掘り、海底堆積物のサンプル（コア）採取を行った後、穴中に液体 CO₂ を貯留する実験や、そのサイトにおいて、直接 pH センサを用いた pH 変化の測定も併せて試みられた(図 18)。実験の結果、良好な pH 減衰曲線が得られた。

4. まとめと今後の予定

今回の 4000m 級深海貯留実験において、新しい試みとして貯留サイトに対する流れの影響が検討された。CO₂ 深海貯留が安定的に貯留できることが確認され、液体 CO₂ の界面にハイドレート膜が生成する状況が観察された他、貯留サイト周辺の海水の pH 変化等も測定され、貴重なデータが収集された。

- CO₂ ハイドレート層は素早く生成されるが、大きなハイドレートの固まりは、流動場により形成される。これは、波の巻き込みにより、液体 CO₂ が海水と強制的に攪拌された結果、ハイドレートの生成速度が増加し、さらにハイドレートの伝播・拡散が生じたものと考えられる。
- pH 指示薬による pH の可視化実験では、流れがない場合には、液体 CO₂ と海水との界面上に、pH 変化が徐々に観察されたが、一方流れが僅かでもあると、たとえ流速が微小であっても、可視化が極めて困難であった。これは、海水への液体 CO₂ の溶解速度が、海水の循環速度と比較して微少であるためと考えられる。
- 深海模擬貯留実験装置では、外部からの強制的な流れによって、液体 CO₂ と海水との界面に、大きく増幅された波が容易に起こることがわかった。これらの現象は、数値計算等で現在解析中である。

本年度秋には、第 3 回の実海域実験が予定されており、以下の項目が計画されている。

1. CO₂ ハイドレート生成速度の圧力(深度)依存性についての実験⁸
2. 界面におけるハイドレート伝播速度の計測および膜強度測定

3. ハイドレート層が CO₂ 溶解速度に与える影響
4. 貯留サイトから下流側の pH 測定の方法検討
5. 陸上実験により、液体 CO₂ と海底堆積物との相互作用の検討

第 2 回 OACE は、世界最深度で行われ、各方面の研究分野に反響を与えている。OACE 研究チームは、今後も実験を重ねて必要なデータを蓄積し、将来の大規模な実験を経て、CO₂ 深海貯留の実用化を目指していく所存である。

謝辞

OACE は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「国際共同研究助成事業」により、実施されている。ここに感謝を申し上げます。

参考文献

- [1] Brewer, P. G., Frindrich, G., Peltzer, E. T., Orr, F. M. *Science*, **1999**, 284, 943-945.
- [2] Brewer, P. G., Orr, F. M., Frindrich, G., Kvenvolden, K. A., Orange, D. A. *Energy Fuels*, **1988**, 12, 183-188.
- [3] Rehder, G., Kirby, S. T., Durham, W. B., Stern, L. A., Peltzer, E. T., Prinkston, J. and Brewer, P. G., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2004**, 68, 285-292.
- [4] Aya, I., Kojima, R., Yamane, K., Brewer, P. G. and Peltzer, E. T., *Energy*, **in press**.
- [5] P. G. Brewer、綾威雄 他、二酸化炭素深海実験、2003 年国際共同研究助成事業(NEDO International Joint Research Grant 2003)、新エネルギー・産業開発機構報告
- [6] Kojima, R., Aya, I., Yamane, K., Namie, S., Nakajima, Y., Shirota, H., Brewer, P. G., Peltzer, E. T., Haugan, P. M., Johannessen, T. and Bellerby, R. G. J. *Studies in surface Science and Catalyst*, **in press**.
- [7] Peltzer, E. T., Brewer, P. G., Dunk, R. M., Erickson, J., Rehder, G., Walz, p., *ACS, Fuel Chemistry Division Preprints*, **2002**, 47(1), 23-24.
- [8] Johnson, K. S., *Limnol Oceanogr.*, **1982**, 27(5), 849-855.