

B-56 二酸化炭素の海洋固定化に関する研究

(1) 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価に関する研究

①回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価に関する研究

国土交通省船舶技術研究所

大阪支所	支所長	綾 威雄
	機装研究室	山根健次・小島隆志・伊飼通明
機関動力部	部長	波江貞弘
	燃焼伝熱研究室	熊倉孝尚・川越陽一
	蒸気動力研究室	汐崎浩毅
原子力技術部	安全性研究室	稲坂富士夫

平成 10～12 年度合計予算額 27,565 千円
(うち、平成 12 年度予算額 9,230 千円)

[要旨]

深海底貯留法は 3500 m 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 F S 課題「二酸化炭素の分離および深海底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 4000 m 対応の循環型深海底模擬装置を用い、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、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、低酸性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、低酸性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

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。その際、CO₂ 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、CO₂ 処理法として、海洋環境への影響が限定されるとともに、CO₂ 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」¹⁾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、CO₂ 深海底貯留法の評価に必要な、CO₂ 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・CO₂ 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。

2. 研究目的

温暖化対策技術としての CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 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

(1) 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価に関する研究

① CO₂ ハイドレート物性の計測

ア. ハイドレート膜強度

平成 8～9 年度の FS 課題において確立した CO₂ ハイドレート膜強度計測法²⁾を用いて、清水中、人工海水中および CO₂ 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を述べる。平成 8 年度に製作した深度 4000 m 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 σ (N/m) を、 $\sigma = k(\theta - 2 \Delta \theta)$ から求めた。ここで、 θ と $\Delta \theta$ 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上がり角度である。 $\Delta \theta$ に 2 が掛かっているのは、バーがワイヤの midpoint 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や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、 $k = 0.167$ N/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。 θ はワイヤの捻れ角を電氣的に読みとる方法で、 $\Delta \theta$ 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、

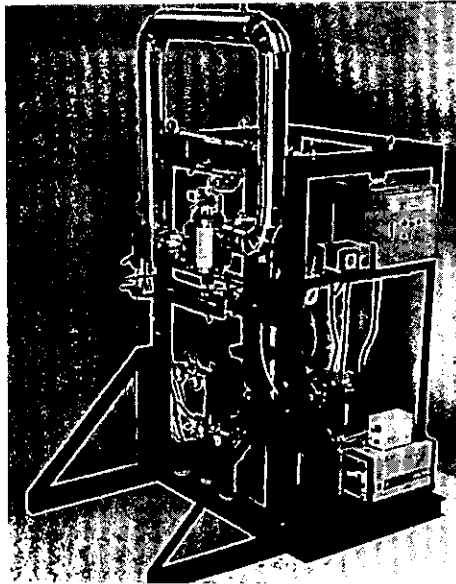


図 1 深度 4000m 対応の循環型深海模擬装置(大きさ: 1m × 1m)

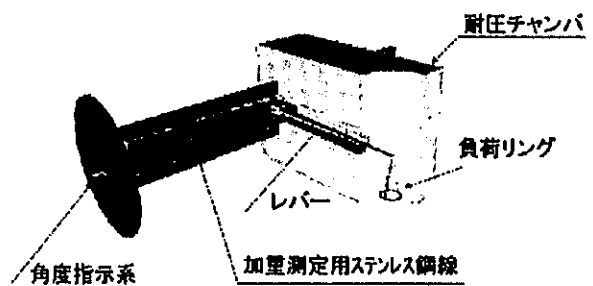


図 2 膜強度測定に使った表面張力計

No.	温度 (°C)	溶解度	圧力 (MPa)
1	9.0	0.0466	90
2	9.1	0.0476	90
3	5.1	0.0525	30
4	4.6	0.0530	30
5	8.0	0.0601	30
6	9.8	0.0650	90
7	9.8	0.0677	90
8	9.1	0.0685	90
9	9.6	0.0687	30
10	0.9	0.0998	10
11	2.9	0.0448	10
12	4.7	0.0514	10
13	6.9	0.0560	10
14	8.2	0.0619	10

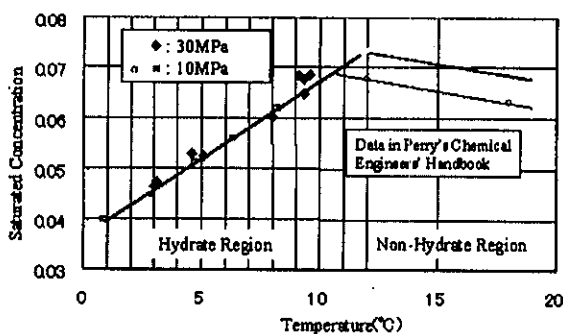


図3 ハイドレート共存 CO₂ 溶解度データ



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

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 3³⁾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⁴⁾もあるため、荷重速度を変化させた実験を行った。

イ. CO₂ 溶解水密度

図 4 に示す既存の 30MPa 深海模擬装置により、CO₂ 溶解水密度の絶対測定を行った。まず、十分脱気した水で 30MPa まで加圧された装置から、少しずつ抜水を繰り返し、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 CO₂ 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

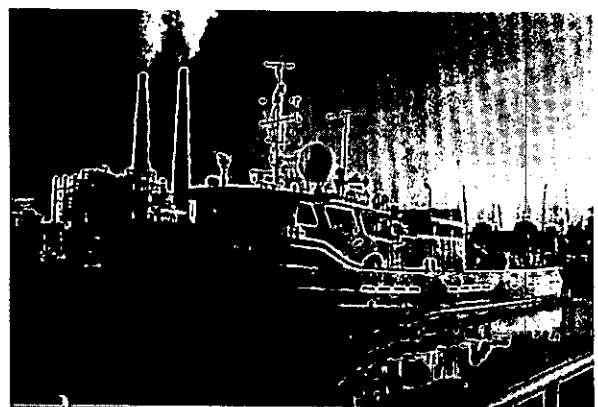


図5 ROV, Ventana 号の母船, Point Lobos 号
(後方: 炉焚き最新火力発電所の煙突)

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。

ウ. 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。

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イ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)⁹⁾ の開発に役立てるため、深度 500 m 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 CO₂ 液泡の沈降過程を解析し、熱平衡に達した CO₂ 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。

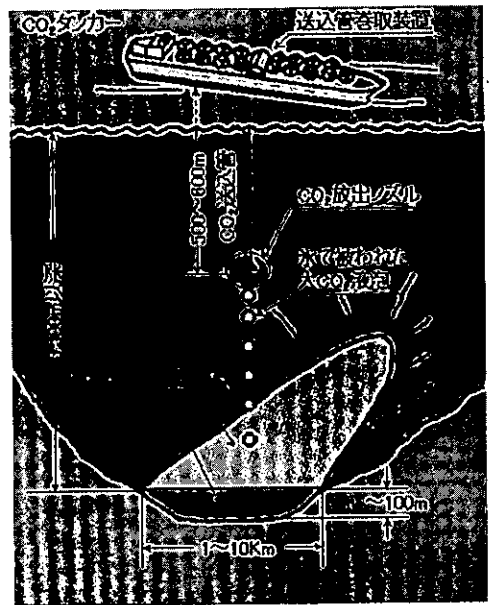


図 6 海上技術安全研究所が特許を取得している CO₂ 深海送り込システム、COSMOS の概念

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 MBARI を訪問した際、CO₂ 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、3500 m 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⁹⁾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

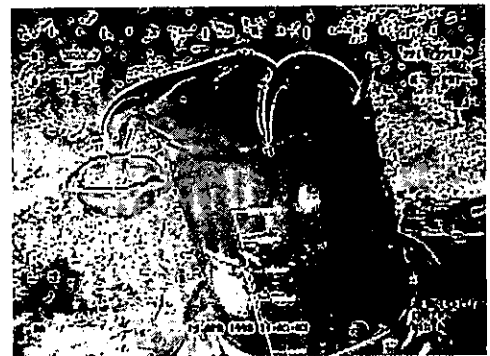


図 7 Brewer 博士らが実海域実験で発見した CO₂ のオーバーフロー現象

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⁷⁾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に関する調査研究

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 CO₂ が液体で貯留されている場合について、溶出する CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 濃度はハイドレート共存溶解度に達している⁸⁾」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。

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

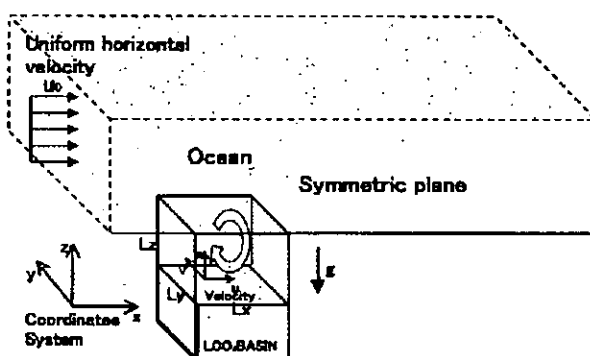


図 8 3次元窪地からの CO₂ 溶解・拡散解析体系

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) 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

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 (34-04.18 N, 138-30.95 E ~ 34-02.68N, 138-27.97 E, 水深 約 3780 m) 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 (0.5 m/s) で航走し、ワイヤー長が 4670 m (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、研究室に持ち帰って試料中の生物を観察した。

平成 11 - 12 年度も、引き続き駿河舟状海盆の窪地において、液体 CO₂ 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。

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 (35-00 N, 139-20 E) にお

いて、ORI ネット（口径 160 cm、目合 1mm）の 2000 m ワイヤ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 556 m）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）200 ml を入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。

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 CO₂ 溶解海水にどのように反応するかを調べた。

4. 結果・考察

(1) 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価に関する研究

① CO₂ ハイドレート物性の計測

ア. ハイドレート膜強度

(ア) 清水中及び塩水中の膜強度

（解離温度近傍の強度異常）

図 9⁹⁾ 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 CO₂ 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。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¹⁰⁾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。

(イ) Fermi-Dirac 分布による説明

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 CO₂ 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¹¹⁾を適用し、分布定数を適当に選ぶと、図 10¹²⁾に示すように、実験データと極めてよく一致する

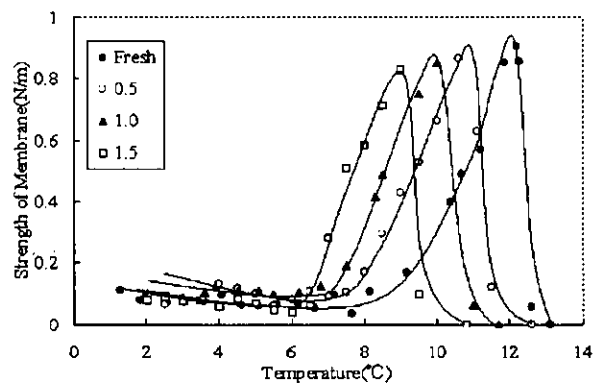


図 9 清水中及び塩水中のハイドレート膜強度

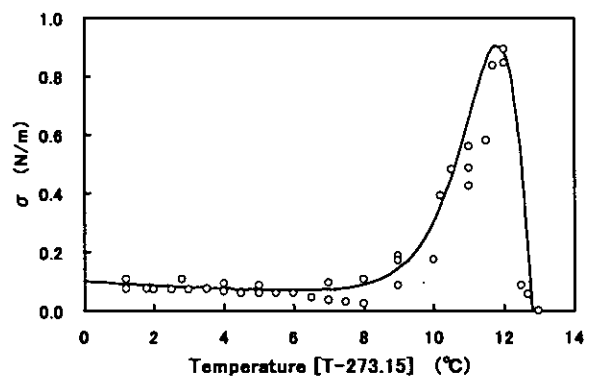


図 10 水素結合の解離確率を考慮した膜強度の計算値と実験データとの比較

強度分布が得られることが判明した。

(ウ) CO₂ 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 の強度異常といえることができる。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ものに対し、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ふ、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。

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 CO₂ 界面は飽和濃度となるこ

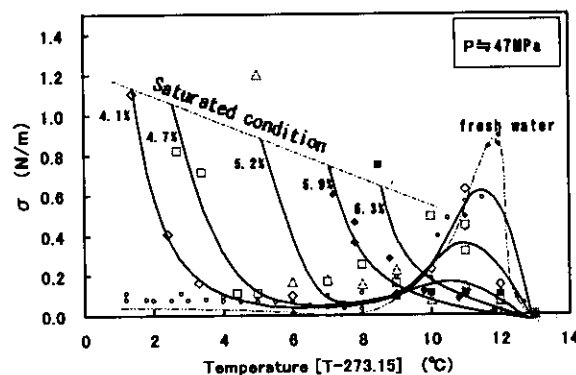


図 11 CO₂ 溶解水中の CO₂ ハイドレート膜強度

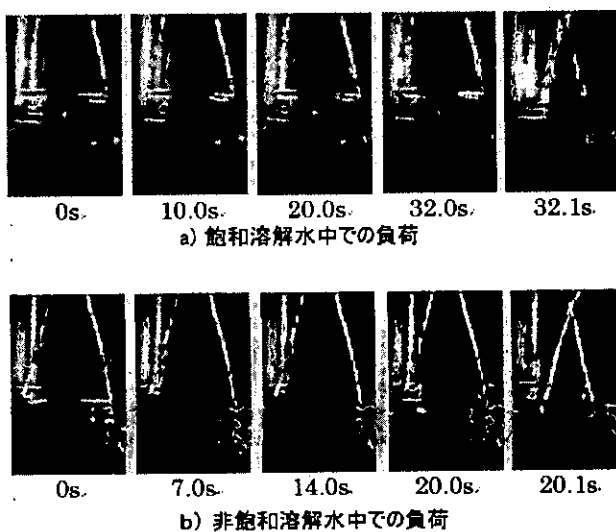


図 12 飽和水中の未飽和水中におけるストレス付加時の膜変形の違い

とから、本研究で対象としている CO₂ 深海底貯留法にとって有利な性質と考えられる。

(I) 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³⁾。

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。

イ. CO₂ 溶解水密度

図 13 は、30MPa 回流装置により絶対計測した CO₂ 溶解水の密度変化、 $\Delta\rho$ ($\equiv \rho_{\text{solution}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}$) を、温度をパラメーターとして示したものである。ここで、 ρ_{solution} は 3.(1)①イ. で述べた方法により計測した CO₂ 溶解水密度、 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ は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、2.79 kg/m³/Wt% となっ

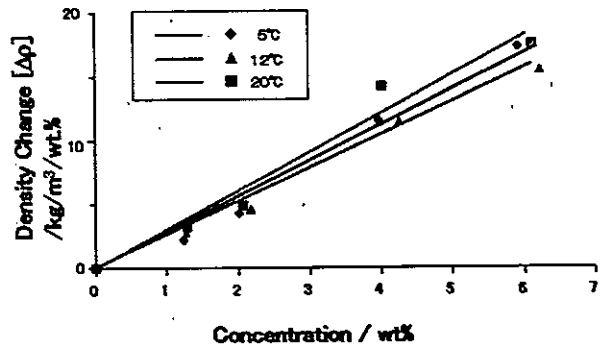


図 13 CO₂ 溶解水の密度変化データ

ている。この値は、大隅ら¹³⁾が溶解法(CO₂ 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、2.72 kg/m³/Wt% に極めて近い。また、熱力学的手法による推定値、1.82 kg/m³/Wt%¹⁴⁾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 CO₂ 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。

ウ. 物性値確認実海域実験¹⁵⁾

(7) 第 1 回日米共同実験

CO₂ 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 CO₂ 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 10 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

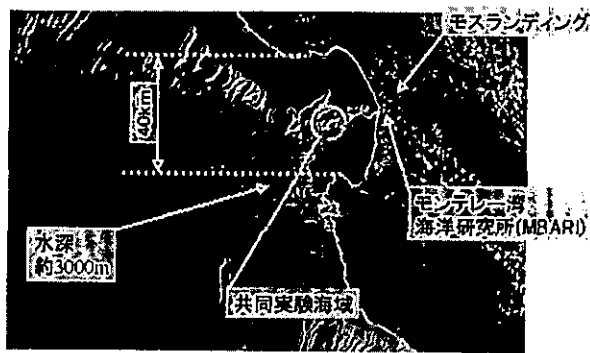


図 14 実海域実験が行われたモンテレー湾
と MBARI の位置
(海底峡谷が MBARI に迫っている)

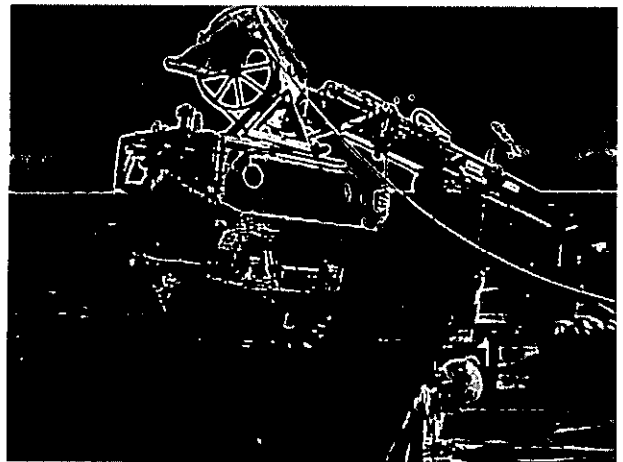


図 15 使用した 1000 級 ROV, Ventana 号

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 Canyon が続いており、2000m 級の深海実験は日帰り、4000m 級実験は 2 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_2 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_2 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 625 m 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_2 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_2 溶解実験を行った (ROV Dive 1531 ~ 1532)。容積 9 リットルの CO_2 ボトルからチューブを介して液体 CO_2 をビーカーの下から注入すると、船舶技術研究所の 5MPa 実験¹⁰⁾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_2 液泡の集合体であるため、純粋な CO_2 ハイドレートは海水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 400 m 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

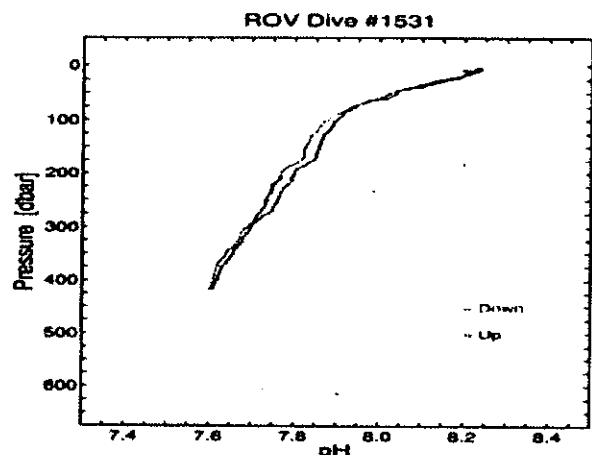


図 16 モンテレー湾の pH 鉛直分布
(ROV の上昇・降下時とも同分布)

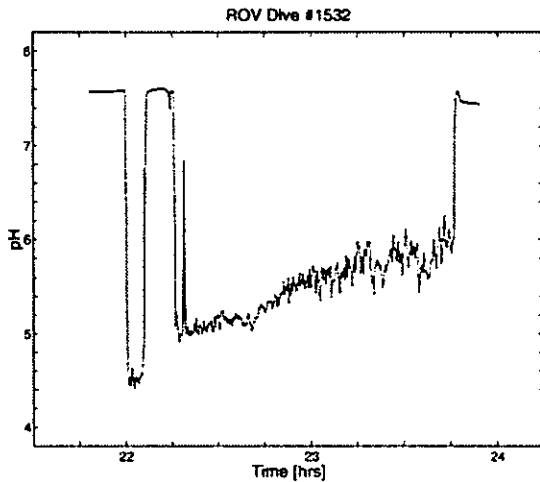


図17 フォーム状ハイドレートの溶解に伴うビーカー内 pH の経時変化

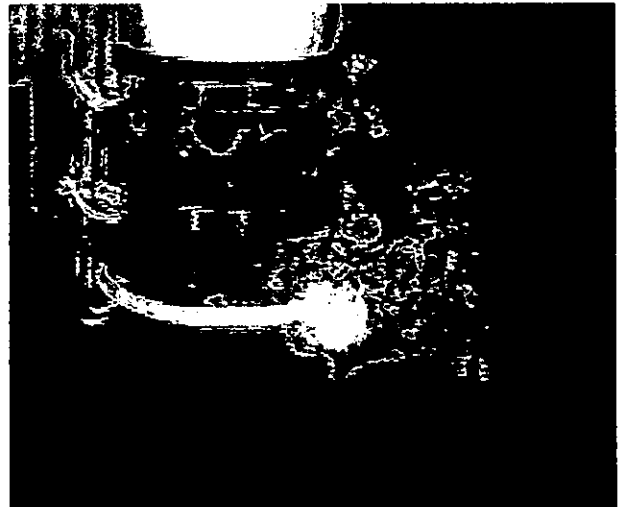


図18 ビーカー下端から押し出されるフォーム状ハイドレートの様子

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_2 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、現在のところ結論を得ていない。

次に、液体 CO_2 をビーカーに注入し続けると、フォ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_2 をビーカーに溜めることができた。図 18 は、ビーカー

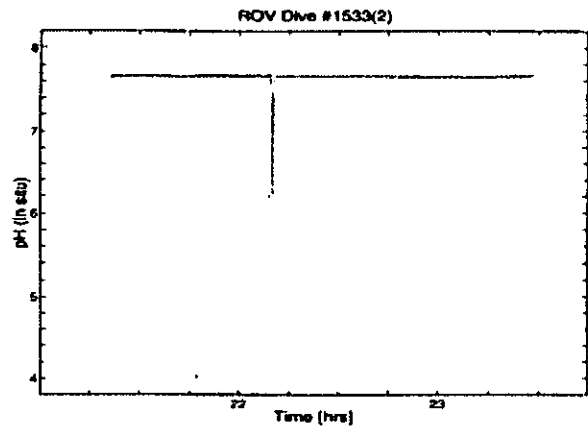


図19 フラットなハイドレート界面近傍の pH (この深度の自然 pH と有意な差がない)

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 3000 m 対応の深海模擬装置による実験で得たデータ⁷⁾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_2 ハイドレート面に接触したことによる)。

(イ) pH 影響評価における一留意点

図 16 から分かるように、実海域における pH の鉛直分布は、海表面で 8.2 であるのに対し、深度とともに低下し、深度 600m では 7.6 となり、海表面から $\Delta \text{pH}=0.6$ 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、 ΔpH 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。

エ. 溶解度の 2 元性¹⁷⁾

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 以下の場合には、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¹⁹⁾、過去にハイドレートを生成したことがある水を使用する(メモリー効果)²⁰⁾、勢いよく CO₂ を注入する²¹⁾、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²⁰⁾。そして、後発の CO₂ 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、CO₂-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、CO₂ 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²²⁾と合わせて考えると、CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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。

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 CO₂ 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 CO₂ が 500 m 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 CO₂ を自由沈降により 3500 m 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 10 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。

ア. 試作 CO₂ 放出ノズル²³⁾

深度 500 m の海中へ低温 CO₂ を放出する実験に供される試作ノズルには、

- ・ CO₂ 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、
- ・ CO₂ 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簡単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 CO₂ 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。

イ. 第 2 回日米共同実験（試作ノズルの実海域機能試験）²³⁾

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。まず、MBARI の CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 放出ノズルを示している。Ventana 号の沈降速度は、0.3 m/s 程度であるので、放出予定深度の 500 m に達するには、30 分程度を要するが、沈降途中、深度 290 m の地点で、チャンパー蓋シール部の 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パーの過圧が原因と考えられたため、漏洩の終息を待って、沈降を再開した。帰港時間の制約から、液化深度ギリギリの 450 m 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、チャンパーの蓋が開かれ、液体 CO₂ 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、「簡単な操作により、液体 CO₂ 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 CO₂ 塊と海水より軽い CO₂ 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 CO₂ 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。

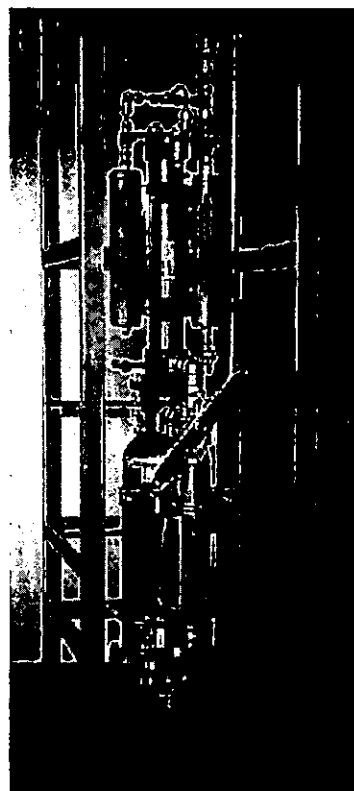


図 20 試作 CO₂ 放出ノズル

ウ. 第 3 回日米共同実験（改良型ノズルの実海域性能試験）²⁴⁾

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。

(7) ドライアイス放出実験（10 月 5 日）

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

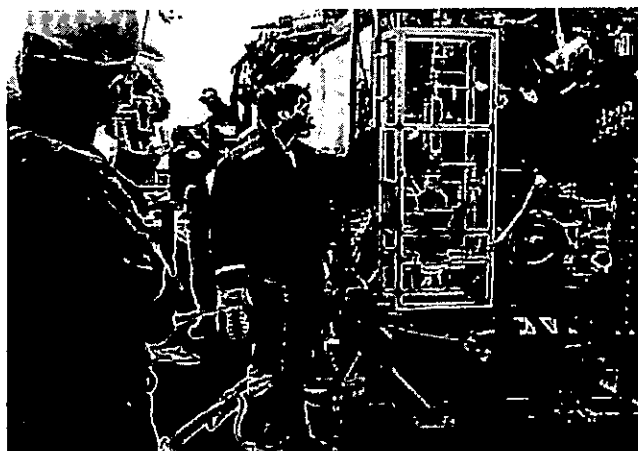


図 21 Ventana 号に固定された CO₂ 放出ノズル



図 22 深度 450m の海中に放たれた直後の海水と同温度の CO₂ 塊



図 23 ハイドレート膜被覆の小 CO₂ 液泡群

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、CO₂ 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 300 m の地点に移動し、MBARI 独自の実験としての CO₂-N₂ 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 CO₂ 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 ~ 100 m 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、追跡の困難さをもたらしているように思えた。それでも、50 m 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。

(i) CO₂ 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。CO₂ 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CO₂の放出に成功した。予想通り、CO₂スラリー(ドライアイスと低温CO₂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て、視野に捉えることができた。スラリーの周りには液体CO₂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CO₂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。

Br. Brewerらは、実験サイトを移動し、CO₂比50%と20%のCO₂-N₂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。

エ. スラリー化CO₂深海投入法、 新COSMOSの提案²³⁾

CO₂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、スラリー一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CO₂深海投入法、新COSMOS」を提案する。図25は、CO₂スラリー塊を深度100mか



図24 氷層で覆われ、沈降するCO₂スラリー塊

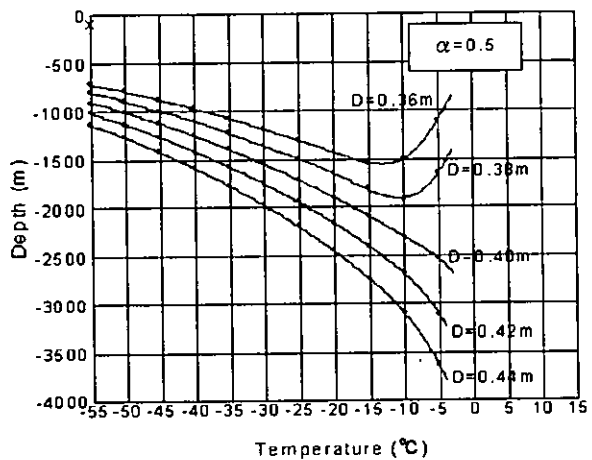


図25 深度100mに放出されたCO₂スラリー塊の沈降挙動解析結果(ドライアイス率:0.5)

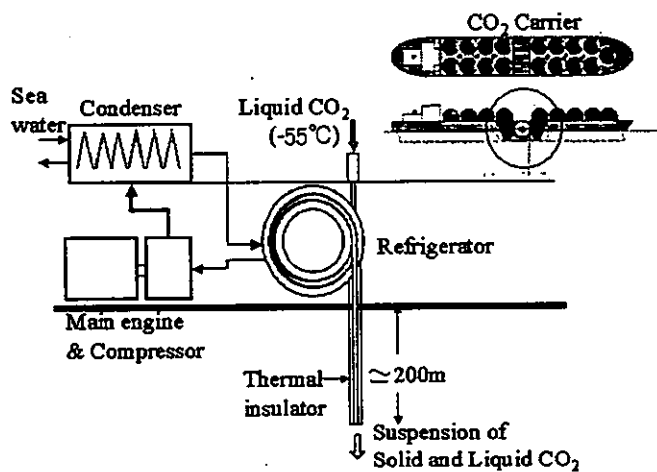


図26 スラリー化CO₂深海投入法、新COSMOSの概念(スラリー生成に、輸送船の主機を利用)

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が 1/2 以下にできることが分かる。図 26 にその概念を示す。

③間欠的あふれ現象

ア. 陸上模擬実験

深度 4000m 対応の深海模擬装置内 (図 1) に、直径と高さがそれぞれ 5cm のガラス製ビーカーを置き、直径 1cm 程度のハイドレート膜で覆われた CO₂ 液泡群を、Brewer 博士らが行ったと同様に、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。映像で見ると、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

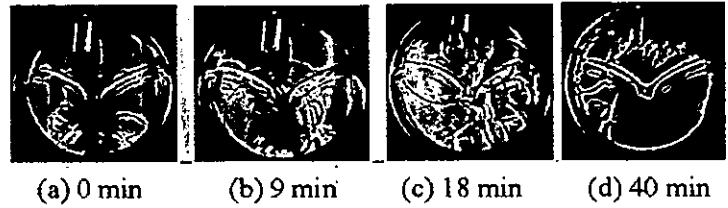


図 27 陸上再現実験の様子 (実海域実験と同じ方法で CO₂ を供給すると膨張現象が再現された)

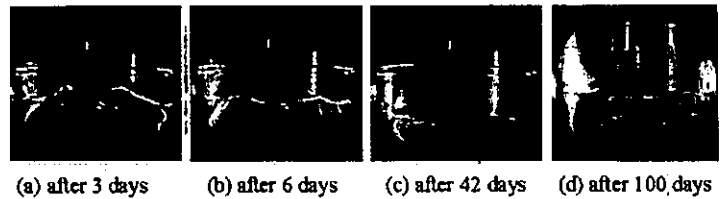


図 28 水分子供給路のない、単一液泡の場合の様子 (100 日間にわたって膨張現象は起きなかった)

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、水分子が供給できないように、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)。

イ. 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 CO₂-海水界面に生成するハイドレート膜は CO₂ より重いので、破断してビーカーの底へ沈降した」と解釈されたが、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²⁾、また、実海域で観察された 10 倍以上の体積増加³⁾がビーカー内の CO₂ が全てハイドレート化したときの体積増加 3.35 倍²⁾を遙かに凌ぐという矛盾点を抱えていた。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 CO₂ 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→CO₂ 溶解の進行→周りの海水で冷却→過飽和 CO₂ がハイドレートとして析出」という「循環ポンプモデル」を提案した²⁾。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 CO₂ 容積の 10 倍以上の体積増

加が可能となる。

ウ. 寸法効果

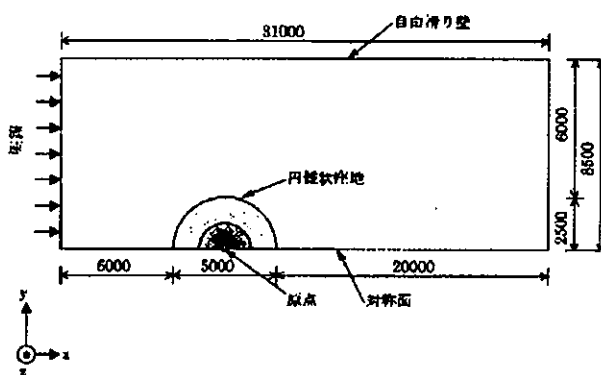
次に、実際に 3500m 以深の深海底窪地に CO₂ を貯留した場合に、膨張現象が起こるのではないかとの懸念が生まれた。そこで、実海域実験と陸上模擬実験を比較したところ、容積で約 60 倍のピーカーが使用された前者では、直径数 cm の CO₂ 液泡数 10 個が落とし込まれたが、膨張現象が生じる頃には、2 個の大きな液泡に合体していた。これに対し、数分の 1 の大きさの液泡が溜められた後者では、液泡の合体は進まず、初期液泡数が保たれていた。このことから、液泡寸法にして約 5 倍の実海域実験では重力効果(ヘッド圧力)によってほとんどの隙間が押しつぶされたと考えられる。すると、直径 1m の大き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。



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）

エ. 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 CO₂ 塊を海底の沈殿物上に放置する実海域実験をモンレー湾で行った。図 29²⁹⁾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、CO₂ 塊の周りの 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に関する調査研究

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 5km の円錐状窪地(傾斜角 30 度)の底部に CO₂ が液体で貯留されている場合について、溶解・拡散する CO₂ 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 CO₂ 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、窪地頂部から深海流に運ばれる海水の CO₂ 濃度は、CO₂ と海水との界面におけるハイドレート共存溶解

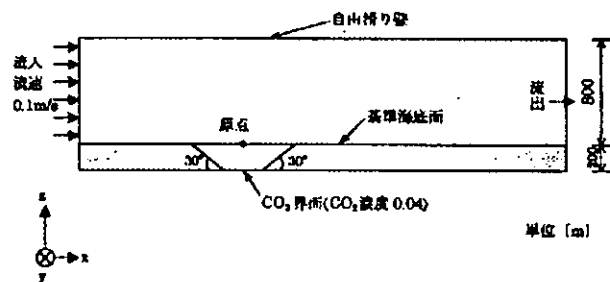


図 30 CO₂ 溶解・拡散解析を行った円錐窪地

度(約 4wt %)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 CO₂ 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。

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 CO₂ を溜めたサイト(一辺 5km, 貯留界面から窪地頂上まで 200 m)近傍の CO₂ 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、pH6 以下の領域は、窪地外では主流後方に若干見られる程度であることが判明した。

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 CO₂ 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。CO₂ 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 0.1 m/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 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 100 m 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 貯留サイトからの溶出量の推定

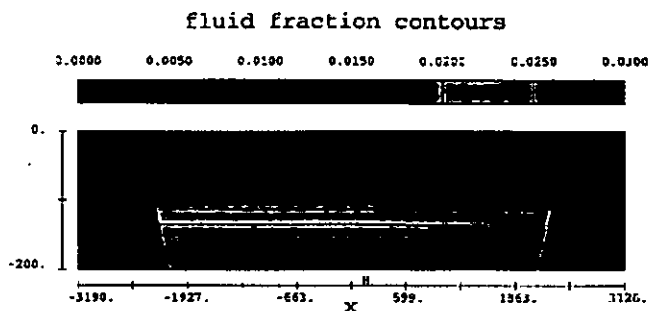


図 31 円錐窪地密度成層内の CO₂ 濃度分布解析例

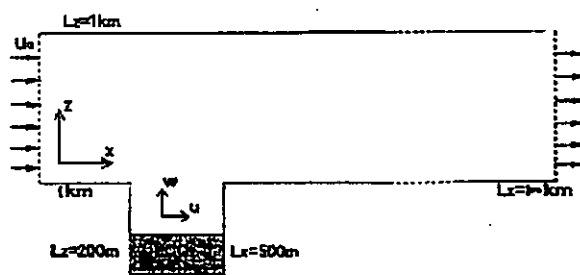


図 32 溝型 2次元解析体系(密度成層高さ:200m)

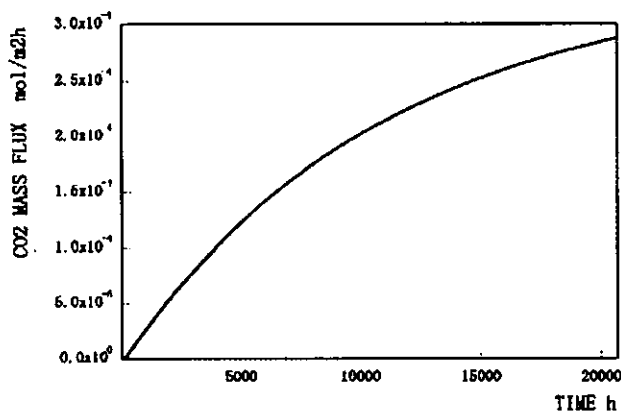


図 33 密度成層頂部からの CO₂ フラックスの経時変化

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 CO₂ 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 0.0004 mol/(m²h) = 0.15 kg/(m²・yr)程度、つまり、1 年当たり貯留サイトから溶出する CO₂ 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 CO₂ 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、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。

(3) 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

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(0.2 m/s 以下)ため CO₂ 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 CO₂ 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、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。

② 低 pH 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 pH 5.9 において 1 個体が死亡したのみ(4 日目の pH 6.58)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 pH 3.99 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 pH 6.35 までであり、これは Yamada & Ikeda²⁹⁾による結果(6 日後に pH 6.38 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、浅海性生物の低酸性度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、CO₂ により pH を下げた耐性試験を行った。その結果によると、浅海性生物の生存限界は pH7.0 ~ 7.3 程度(海表面の平均 pH は 8.3)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、pH6.0 程度より高い値である。急性毒性が、pH の低下によるというより、溶解 CO₂ 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、低酸性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。

③モンテレー湾における深海魚への影響調査²⁷⁾

平成10年11月18日、MBARIと共同でCO₂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。ビーカー内顶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程度に達することもあった。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34)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35)。

そこで、ビーカー顶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、pH5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、メクラウナギやギンダラ等の近底層生物は、溶解CO₂をあまり感知しない可能性の高いことが判明した。

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る。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。



図34 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

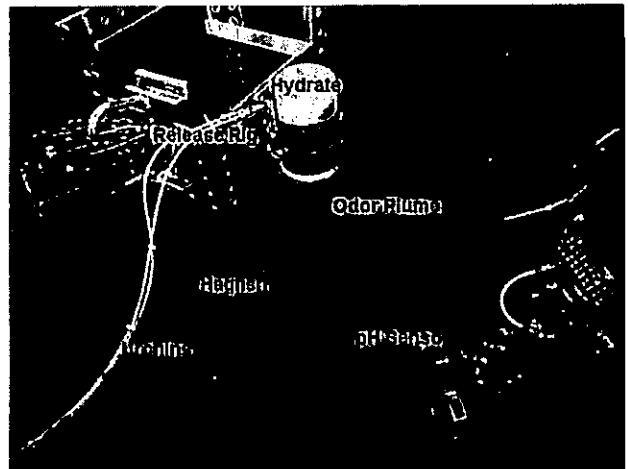


図35 エサとCO₂溶解水が流れ出しているビーカーの回りを泳ぐメクラウナギ

5. 本研究によって得られた成果

本サブテーマで取り上げた3件のサブ・サブテーマの成果はそれぞれ以下の通りである。

(1) 回収二酸化炭素の深海底貯留法の評価に関する研究

① CO₂ ハイドレート物性の計測

ア. ハイドレート膜強度

CO₂ 深海底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 CO₂ 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。
- ・CO₂ 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。

イ. CO₂ 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 CO₂ 溶解水の密度を、「高压容器で CO₂ 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、CO₂ 溶解に伴う密度増加割合として、2.79 kg/m³/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 2.72 kg/m³/Wt% に極めて近いことが分かった。

ウ. 物性値確認実海域実験

船舶技術研究所で蓄積してきた CO₂ 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、ピーカー内に CO₂ 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、CO₂ をゆっくりとピーカー頂部に溜めると、平坦な CO₂ - 海水界面ができ、pH 変化が読みとれないほど溶解速度が抑制されることが確認できた。

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 Δ 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、本サブテーマでは pH の絶対評価に留まっている)。

エ. 溶解度の二元性

CO₂ - 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、CO₂ 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 CO₂ 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。

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 日に取得した、CO₂ 深海送り込みシステム、COSMOS (CO₂ 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 CO₂ を深度 500m の海中に放出する技術を取得した。
- ・CO₂ 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。

の結果を得た。この結果および数値計算の結果を基に、「スラリー化 CO₂ 深海投入法、新 COSMOS」を考案した。

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、深海底設置のピーカーから間欠的に CO₂ があふれ出す現象は、CO₂ 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に関する調査研究

直径 5km 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 CO₂ 界面までの深さ：200m)の 3 種類の体系について、貯留 CO₂ の溶解・拡散過程を 10000 時間まで数値解析し、CO₂ と pH の分布を窪地内部と窪地外 50 ~ 100km 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 CO₂ 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なるが、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 / 年程度 (1m 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 CO₂ 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。

(3) 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

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。

②低 pH の影響調査

塩酸および CO₂ を海水に混入する方法で、アカシア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。
- ・CO₂ 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 CO₂ 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、低酸性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モンテレー湾における深海魚への影響調査

MBARI と共同で CO₂ 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、メクラウナギやギンダラ等の近底層生物は、溶解 CO₂ を余り感知しない可能性の高いことが判明した。

6. 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 ~ 2-7.
- (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.

〔国際共同研究等の状況〕

① MBARI との共同研究

平成 9 年 9 月以降、ROV を有する海洋研究所として、また最大の CO₂ 排出国である米国の研究所として、MBARI との協力関係を維持・発展させてきた。これまで、第 4 節で述べたように、計 3 回の実海域実験を共同で行うなど、船舶技術研究所(現: 海上技術安全研究所)が CO₂ 海洋隔離研究を進める上での欠かせぬパートナーとなっている。

② ベルゲン大学との国際共同研究

船舶技術研究所は、平成 11 年度から NEDO 支援の国際共同研究「二酸化炭素深海貯留のための新投入システム COSMOS の開発に関する研究」を、ベルゲン大学(ノルウェー)と共同で実施している。この研究は、課題名が示すとおり CO₂ 投入法の技術開発を対象としたものであるのに対し、当該サブテーマは CO₂ 深海底貯留評価法の確立を目指したもので、研究の基本的スタンスが異なる。しかし、評価法と技術開発は互いに成果を活用し合う関係にあることから、これまで両研究が刺激し合い、協力し合うという望ましい関係が築かれ、多くの研究成果が得られるベースになったと考えている。なお、NEDO 支援課題は平成 13 年度まで続くこととなっている。

③ 国際シンポジウムの開催

平成 12 年 2 月 1 ~ 2 日、船舶技術研究所主催の国際シンポジウム"Deep Sea & CO₂ 2000"が開かれ、海外から CO₂ 海洋隔離やハイドレート分野の著名な専門家 9 名が招かれ、当該サブ課題研究者を含む国内の多くの研究者と、意見と情報の交換を行った。このシンポジウムを通して、船舶技術研究所の CO₂ 深海貯留研究の国際化がさらに進んだ。

④ 米国エネルギー省(DoE)主催の国際ワークショップに招へい参加

平成 13 年 2 月 27 日 ~ 3 月 1 日、米国エネルギー省(DoE)が主催した国際ワークショップ"Expert's Workshop on Direct Ocean Sequestration of CO₂" が、MBARI で開かれた。当該サブテーマの代表者は招へい参加し、「我が国の CO₂ 海洋隔離研究の現状」と「船舶技術研究所の研究成果」の 2 件の講演を行った。ワークショップの結論として、高圧陸上実験と実海域小規模実験が国際共同の下でなされることの重要性が確認された(当面、大規模実海域実験は困難との認識)。

⑤ ハワイ大学主催のメタンハイドレート国際委員会への参加

平成 13 年 3 月 7 日～9 日、ハワイ大学が主催した国際委員会 "1st Workshop of the International Committee on Methane Hydrate" が開かれ、ハイドレート化による深海貯留研究者として、サブ課題代表者が招へい参加した。これまで蓄積してきた CO₂ ハイドレートの物性データとその測定法などは、メタンハイドレート研究にも有用であるとの確信を得た。

⑥ テキサス A&M 大学訪問

サブ課題代表者は、平成 12 年 10 月 8 日、テキサス A&M 大学を訪問し、ハイドレートの実験的研究で著名な Makogon 教授と会い、CO₂ 深海貯留についての今後の研究協力を約した。

⑦ その他の訪問先

以上の他、本課題の期間中に訪問した海外の主要研究機関は、スタンフォード大学(Prof. F. M. Orr, Jr. 他)、米国地質調査所(Dr. L. A. Stern & Dr. K. A. Kvenvolden)、ハワイ大学自然エネルギー研究所(Dr. T. H. Daniel)、カナダ・コロンビア大学(Prof. P. Englezos)、カナダ海洋科学研究所(Dr. C. S. Wong)、ナンセン環境研究所(Dr. G. Alendal 他)、ノルウェー水圏研究所(Dr. L. G. Golmen)、Statoil 社研究所(Dr. O. Kaarstad 他)、などであった。

[研究成果の発表状況]

(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 CO₂ Sending System"
- ② K.Yamane, I.Aya, S.Namie and H.Nariai : *ibid.* 1069-1071 (1999)
"Strength Abnormality of CO₂ 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 CO₂ Hydrate Membrane in Sea Water at 40 MPa"
- ④ 綾威雄、山根健次 : 日本船用機関学会誌, 34-11, 720-731 (1999-11)
「CO₂ の深海貯留／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)
「CO₂ 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 — CO₂ 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 CO₂: 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 CO₂ 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 — 地球温暖化防止に向けて —」
- ⑪ Y.Nakajima and Y.Kawagoe : Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-5, CISRO (2001),
"Previews of CO₂ Injection System for CO₂ Ocean Sequestration"

- ⑫ I.Aya, K.Yamane and R.Kojima : *ibid.*
"Simulation Experiment of CO₂ Storage at 3600m Deep Ocean Floor"
- ⑬ I.Aya, K.Yamane, R.Kojima and H.Nariai : *ibid.*
"Two Types of Strength Abnormality of CO₂ 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 CO₂ 拡散と移流」
- ⑮ 綾威雄 : 月刊海洋 (2001-9)、「CO₂ 海洋隔離技術」(出版予定)

(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)
「CO₂ 海洋処理法と CO₂ 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)
「CO₂ 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 CO₂ 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 — 自由沈降型二酸化炭素送り込みシステム, COSMOS の提案」
- ⑤ I.Aya, K.Yamane and K.Shiozaki : GHGT-4 (4th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies), Interlaken, Switzerland (1998-8), Proposal of Self Sinking CO₂ Sending System: COSMOS
- ⑥ K.Yamane, I. Aya, S. Namie and H. Nariai : *ditto.*
"Strength Abnormality of CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 : 日本船用機関学会 34-1 月例講演会 (1999-7)
「CO₂ の深海貯留/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 CO₂ Hydrate Membrane in Sea Water at 40 MPa"
- ⑯ H.Nariai, K.Yamane and I Aya : Int. Symposium on "Deep Sea & CO₂ 2000," 1-3 (2000-2)
"Strength Abnormality of CO₂ 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 CO₂ Ocean Sequestration"
- ⑱ I.Aya and K.Yamane : *ibid.*, 2-6 (2000-2)
"Land-based Experiment to Simulate the *In Situ* CO₂ Storage at 3600 m Deep Ocean Floor"
- ⑲ Y.Kobayashi : *ibid.*, 3-2 (2000-2)
"Diffusion of the Gas CO₂ and the Induced Flows in the Ocean under the turbulent Flow"
- ⑳ T.Ishimaru : *ibid.*, 3-4 (2000-2)
"Biological Impacts of CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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)
「CO₂ 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 — 地球温暖化防止に向けて —」
- (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 CO₂ 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 CO₂ Hydrate Membrane"
- (28) Y.Nakajima and Y.Kawagoe : *ditto.*, poster session,
"Previews of CO₂ Injection System for CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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)、
「CO₂ 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 CO₂ Ocean Sequestration"
- (33) I.Aya : *ditto.*, "Experimental Research on Behavior of CO₂ 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 CO₂ 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)
「CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ Droplets Covered with Hydrate Film"
- (39) I.Aya, K.Yamane, R.Kojima, T.Yamamoto and H.Nariai : *ditto.*, JSC-375, "Unexpected Nature of CO₂ 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 CO₂ 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)
「CO₂ ハイドレートと海洋隔離」

(3) 出願特許

- ① 綾威雄、山根健次、汐崎浩毅 : 船舶技術研究所 ; 「自由沈降型液体二酸化炭素浅海投入システム」、特許第 2896399 号、平成 11 年 3 月 12 日 (特願平 10-76394:平成 10 年 2 月 19 日申請)
- ② 綾威雄、山根健次、汐崎浩毅 : 海上技術安全研究所 ; 「スラリー化二酸化炭素深海投入法 (仮称)」 (特許申請予定)

(4) 受賞等

- ① 綾威雄 : 運輸大臣表彰、平成 11 年 6 月 1 日、
「液体二酸化炭素の深海底貯留法及び実海域投入法の考案」
- ② 山根健次 : 工学博士号授与、筑波大学、平成 11 年 7 月 23 日
「深海条件下における CO₂ と CO₂ ハイドレートの溶解特性に関する研究」

(5) 一般への公表・報道等

なし