論文

二酸化炭素ハイドレートを利用した メタンハイドレート開発システムの提案*

羽 田 博 憲¹ 川 村 太 郎² 駒 井 武³
山 本 佳 孝⁴ 灘 浩 樹⁵ 清 野 文 雄⁶
高 橋 正 好⁷ 小 林 秀 男⁸ 大 賀 光 太 郎⁹

The Proposal of Methane Hydrate Development System using Carbon Dioxide Hydrate

by Hironori HANEDA¹, Taro KAWAMURA², Takeshi KOMAI³, Yoshitaka YAMAMOTO³,
Hiroki NADA³, Fumio KIYONO³, Masayoshi TAKAHASHI³, Hideo KOBAYASHI³ and
Kotaro OHGA²

1. National Institute for Resources and Environment, Shiroishi-ku, Hokkaido 003-0029
2. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060-8628
3. National Institute for Resources and Environment, Onogawa, Tsukuba, 305-8569

As for the development of methane hydrate that exists under bottom of the sea, the safety measures are most important. The methane hydrate development system using artificial block and prop system was proposed to prevent the landslide and the sudden fall. Artificial block system is a method of improving strength of the sediment by injecting carbon dioxide into the sediment.

It was assumed to form carbon dioxide hydrate in the bottom of the sea stratum to achieve this purpose, and so we examined the properties of formation / dissociation, and the influence of the particle. The results obtained are as follows;

- (1) The formation condition approaches the estimated equilibrium value by mixing the particle, and the level of the shift depends on the correlation of the heat conductivity of the particle and water. It can be suggested that carbon dioxide hydrate be formed easily at the case without the stratum particle when the carbon dioxide bubble rises as a result within the space of the particle in the sediment. It is considered that the dissociation condition of carbon dioxide hydrate almost agrees to the estimated equilibrium value in any case, and is not influenced by the presence of the stratum particle.
- (2) It has been understood that the supercooling phenomenon be comes smaller with increasing the particle diameter, and that the particle diameter has close relation to the formation condition of carbon dioxide hydrate. This shows that the formation condition changes according to the particle diameter of the sediment.
- (3) The initial formation rate varies from the range of 0.2 to 0.6 ml / (min · g), and the dissociation rate varies from 1 to 1.5 ml / (min · g) in case of carbon dioxide hydrate. The rates increase with the presence of the particle, and also increase with the particle diameter.

We will continue to achieve the methane hydrate development system by the experiment that uses similar particles to the strata of the sea sediment in the future.

KEY WORDS : Methane, Carbon Dioxide, Hydrate, Artificial Block System, Landslide Prevention

1. 緒 言

ガスハイドレートとは、低温高圧の条件においてガスと水が結合して氷状の固体結晶を形成したものである。メタンハイドレー

トは低温高圧の条件下で安定な水分子とメタン分子の包接化合物(クラスレート)である。この状態では、容積倍率が172のメタンを含んでおり、これがメタンハイドレート貯留層を形成している(佐藤ら, 1996)。

* 1999年10月1日受付 11月10日受理 資源環境技術総合研究所第16回研究講演会において一部発表 (1999年7月2日)

1. 正会員 資源環境技術総合研究所北海道センター 主任研究官

2. 学生会員 北海道大学大学院生 工学研究科環境資源工学専攻

3. 正会員 工博 資源環境技術総合研究所 安全工学部 室長

4. 正会員 工博 資源環境技術総合研究所エネルギー資源部 主任研究官

5. 理博 資源環境技術総合研究所地殻工学部 研究員

6. 正会員 工博 資源環境技術総合研究所地殻工学部 主任研究官

7. 正会員 資源環境技術総合研究所安全工学部 主任研究官

8. 正会員 資源環境技術総合研究所地殻工学部 室長

9. 正会員 工博 北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻

[著者連絡先] FAX 011-864-3469 (資環研・羽田)

キーワード: メタン, 二酸化炭素, ハイドレート, 人工天盤, 地すべり防止

メタンハイドレートは海底下および永久凍土の下に存在が確認されており、海底下の主な分布はこれまでの調査活動により、環太平洋の沈み込み帯、太西洋の大陸斜面等に広がっている。日本周辺では、南海トラフ、日高沖、奥尻海嶺、オホーツク海等にメタンハイドレートの存在が推定されている。永久凍土下のハイドレートは、シベリア、カナダ、アラスカ等に存在している (Sloan, 1998a)。

その資源量は世界の海域でハイドレートは $2.91 \times 10^{14} \text{ m}^3$ 、フリーガスは $1.13 \times 10^{14} \text{ m}^3$ 、日本の資源量はハイドレートが $4.7 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 、フリーガスが $2.7 \times 10^{12} \text{ m}^3$ と推定され、この日本の資源量は天然ガス国内消費量の 100 年分に相当するといわれている (佐藤ら, 1996)。

以上のことから近年、メタンハイドレートは将来の有望な天然ガス資源として、また、クリーンエネルギーとして注目を集めている。メタンハイドレートの開発手法は、後述するように従来の地下資源 (石炭、石油、天然ガス等) 開発とは大きな違いがある。石炭は坑道を掘削して固体を採掘し、石油、天然ガスは井戸から液体またはガスを、そのままの形態で地表へ搬出する採掘方法であるが、メタンハイドレートは海底下に固体で存在しており、そのままの形態で採掘することは困難である。メタンハイドレートを原位置で固体からガスと液体へ相変化させ、分解ガスだけを搬出する採掘方法をとる必要がある。メタンハイドレートの開発においては、固体から気体への分解を制御し、必要な生産速度でガス採取が可能な革新的な技術を確立することが重要である。

メタンハイドレートの分解は吸熱反応なので、分解速度制御には、メタンハイドレート鉱床の圧力分布や鉱床周辺からの熱供給等が大きく影響するため、分解特性を定量的に把握することが必要である。また、分解したメタンガスや水が地層内をどのように流動して生産井に集積するか、分解ガスが抜けて水が残る不安定となる地層の安定をどのように回復するか等も開発実現に向けての重要な研究課題である。その他、坑井掘削の過程では、ガスハイドレートの分解を抑制し坑井を安定に維持することが必要であること、地層内や坑井・輸送パイプ内における分解ガスの再ハイドレート化を防止することも必要である。

これらの未解決の問題に共通するのは、ガスハイドレート固有の特性、すなわち環境条件によって相変化することであり、筆者等は、この特異性を明らかにすることがメタンハイドレート開発の基礎・基盤となると考えている。

本論文では、メタンハイドレート開発システムの提案と、それを実現するために筆者等が行っている研究の報告を行う。

2. 海底メタンハイドレートの賦存形態と開発における安全対策

2・1 メタンハイドレート鉱床開発における安全対策

海底下のメタンハイドレートは海底から比較的浅く、間隙率の大きい地層中に存在し、また、メタンガス採取後に水が残留することから、地層の安定をどのように維持するかが大きな問題となる。地層の安定が崩れると地盤崩落や、これに起因する地すべりの発生する危険があり、また、海底環境にも悪影響を与える。

海底地すべりについては Field, M. E. et al.(1993)やPeter Popenoe, E. A. et al.(1993)らが地すべりとガスハイドレートの関係を調査した。その結果、大陸棚に沿った地すべりの原因の要素には大きな地震、地殻変動、川から流れ込む大量の堆積物等とメタンハイドレートの関係を指摘している。堆積物層については、砂質が粘土質より地すべりを発生しやすいことを示した。Henriet, J. P. et al.(1999) は、メタンハイドレートの分解が地すべりの大きな要因

であることを言及した。

これらのことから、地すべりは、一つの要因というよりはむしろ複数の要因によって引き起こされる可能性が高いといえるが、地すべりの発生にメタンハイドレートが関係していることは否定できない。

メタンハイドレートの上部にある堆積層には Peter Popenoe, E. A. et al.(1993) が述べているように砂質の軟弱層が多く、ハイドレートを開発し支持が無くなるとさらなる軟弱化が進むことが予想される。軟弱な地層で地すべりが発生すると、海水の流動に促されてメタンハイドレートが急速に分解し、海上に大量に放出する危険がある。メタンガスが大量に海上に放出されると、海上の掘削・生産設備または人命に多大な損害を与えることが懸念される。特にメタンガスは 5 ~ 15 vol % で爆発する危険性を有している。

このような直接的な災害の他にも、分解ガスの大量放出によってメタンハイドレート採掘の坑口の気密性が維持されなくなり、メタンガスが海中に流失し、海水への影響、または大気中まで放出されるといった地球環境への悪影響を考慮する必要がある。また、メタンハイドレートの分解により、上部の堆積層が崩落し、海底環境が乱されること、さらに、規模が大きければ津波を発生させる懸念もある。

以上のことから、メタンハイドレート採取に際して、地すべりおよび海底地盤崩落等の災害を防止するため、地層安定維持を図るための対策を十分に講じる必要がある。

2・2 海底地層の軟弱化防止策

一般に、土木工事における軟弱地盤の固化安定化には、グラウチング薬液等の注入工法が用いられる。しかしながら、水深数百 m 以深の海底地層に対し、軟弱化防止対策が施された例は見あたらない。石油、天然ガス開発の坑井掘削の場合には、海底下の安定した地層までケーシングを降ろし、セメントで固定し、海底面から 1,000 ~ 2,000 m 以上深い貯留層を開発対象とする。したがって、海底下数百 m の比較的軟弱な地層は開発の対象とはなっていない。しかしながら、水深 1,000 m あるいは 2,000 m の海底下のメタンハイドレートは海底下 300 ~ 500 m 程度が安定領域となっており、この領域は間隙率が 30 ~ 50 % 程度の軟弱層である。メタンハイドレート開発に際して、地層安定化対策が不可欠である。

ガスハイドレートは包接するガスの種類により相平衡条件が異なることが知られている。筆者等の室内実験においても、二酸化炭素ハイドレートはメタンハイドレートより容易に生成し、逆に分解しにくいことを確認している。陸域のメタンハイドレート層の上にキャップロックとしての役目を果たす永久凍土が広がっていることにヒントを得て、海底地層中のメタンハイドレート層の上位に二酸化炭素ハイドレートの天盤を設置できるのではないかとアイデアが生まれた。

二酸化炭素ハイドレートをを用いる理由はメタンハイドレートより安定していること、温暖化ガスの処理、コストが安いことが挙げられる。

筆者らが提案するように、二酸化炭素を海底地層の軟弱化防止に使用できれば新たな処理技術等を用意する必要はなく、地球環境問題とエネルギー問題が同時に解決されることになる。

3. 海底地層中のメタンハイドレート開発システムの提案

3・1 人工天盤および人工支柱による採掘

二酸化炭素ハイドレートの研究は、大垣ら (1996) が二酸化炭素ハイドレートの生成熱を熱供給剤として利用しながらメタンハイドレートを生産するシナリオを提案している。二酸化炭素混合ガ

スのハイドレートの研究は John, V. T et al.(1985) や Ripmeester, J. A et al.(1998) が熱力学的な研究を行っている。また、二酸化炭素の直接海洋隔離については, Saito, T. et. al(1999) が二酸化炭素を直接海水中に隔離するシステムを提案した。Brewer, P. G. (1999) は 2025 年に 1 Gt/y, 2050 年には 4 Gt/y の二酸化炭素を水深 5,000 ~ 6,000 m の海中にバブリングまたはハイドレート化して隔離する計画を提案している。

このように二酸化炭素ハイドレートや二酸化炭素の海洋隔離の研究は、基礎的なものを中心として実際の海洋での実験が始まったばかりである。

著者が提案するメタンハイドレート開発システムは次の 2 つの新しいアイデアを含むものである。1 つ目はメタンハイドレート層上部の地層に二酸化炭素を注入し、地層内間隙に二酸化炭素ハイドレートを成長させ人工天盤を構築し、地層の安定化を図る。2 つ目はメタンハイドレート層に海水を流動接触させ、ハイドレートの分解制御を行いながらメタンガス採取を行う。すなわち、メタンハイドレートの採掘跡に二酸化炭素を注入し、ハイドレート化により地層安定の支柱の役目を果たすとともに、二酸化炭素とメタンの置換によりさらなるメタンガスの採取を行う。

筆者らが提案するメタンハイドレートの採掘概念図を Fig. 1 に示す。採掘の手順は研究成果を含めながら以下に示す。

3・1・1 メタンハイドレート採掘範囲に二酸化炭素ハイドレートによる人工天盤の構築 メタンハイドレート上部にある堆積層に Fig. 1 に示す二酸化炭素注入坑井 1, 2, (複数本) を通して二酸化炭素を注入し、堆積層の隙間に二酸化炭素ハイドレートを成長させ軟弱層の安定化を図る。生産坑井を中心に同心円状または格子状に作業を進めればメタンハイドレート採掘範囲全体に人工天盤が形成される。地層の間隙率は駒井・青木 (1996) によると砂質層で 30 % 程度であり、これらを基に地層を模擬した粒子中の二酸化炭素ハイドレートの生成・分解について検討している。その結果は、4. で詳細に述べる。

Fig.1 Methane hydrate extraction concept based on the artificially block method using Carbon Dioxide gas hydrate.

3・1・2 海水注入によるメタンハイドレートの分解 分解坑井 3 から上層海水を注入してメタンハイドレート層の温度を上昇させメタンハイドレートを分解させる。分解したメタンガスは生産坑井 4 から回収する。Fig. 2 に示す各ガスハイドレートの相平衡図から、メタンおよび二酸化炭素ハイドレートは相平衡曲線より低温高圧側の領域で安定して存在し、高温低圧側の領域では分離ガスと氷あるいは水が共存する。二酸化炭素ハイドレートはメタンガスハイドレートと較べてより低い圧力、より高い温度で安定して存在する。したがって、採掘の過程でメタンハイドレートは分解するが人工天盤はそのまま二酸化炭素ハイドレートでとどまる条件を維持することにより、二酸化炭素ハイドレートの人工天盤を残してメタンハイドレートの採取が可能となる。

3・1・3 二酸化炭素ハイドレートによる支柱の構築 メタンガスを生産した間隙へ注入坑井 5 より二酸化炭素を注入し、二酸化炭素ハイドレートを生成させ、人工支柱を構築し、人工天盤の維持を図る。同時に分解したメタンガスを生産坑井 4 から回収する。なお、各坑井は別々の坑井ではなく作業過程により二酸化炭素の注入、海水の注入、生産の 3 つの目的で用いる。温度、圧力条件を制御した環境下で二酸化炭素ガス注入によりメタンハイドレート中のメタンが置換されることを駒井ら (1999) や成田 (1999) が実験により明らかにしている。駒井ら (1999) の報告によると、圧力 3.5 MPa, 温度 4 °C 前後の条件下でメタンハイドレート中のゲスト分子の一部がメタンから二酸化炭素に置換されることを示した。これは、気体または液体を経由しないで、固体の状態を維持しながら、直接的に置換できることを示唆する。すなわち、Fig. 1 に示すようなコンセプトで、温度・圧力の制御によりメタンを優先的に回収すると同時に、二酸化炭素ハイドレートを生成させて、安定な地層を形成できる可能性を示している。また、清野・高橋 (1999) はメタンガスの気泡径を測定し、メタンで飽和された溶液とメタンの気泡による気液二相流が貯留層内または揚鉱管内を流動する場合のメタンハイドレートの挙動予測を明らかにしつつある。

3・1・4 必要なメタン生産速度を得るためのメタンおよび二酸化炭素ハイドレートの生成・分解の制御 メタンハイドレートからメタンガスを生産する過程では前記の海水の注入時にその温度を制御する方法、二酸化炭素ハイドレートの生成速度を利用した制御方法の他、海水への添加剤を用いた制御方法などが考え

Fig.2 Phase diagrams of gas hydrates CH_4 , CO_2 and ice (after Sloan 1998).

られる。灘(1997)はメタンハイドレートに関する分子動力学シミュレーションを行い、ハイドレートの核生成機構についてメタン分子周囲の水分子の籠型構造は水分子の集団運動によって形成されることを示した。またその際、水分子の回転運動が籠型構造の形成速度、すなわちメタンハイドレートの生成速度を律速していることを見出した。山本ら(1998)は液体クラスタービーム質量分析装置を用い、水溶液の構造解析を行った。メタノールがハイドレートのインヒビターとして働く機構として、水クラスターに対して、じまな存在である水-メタノール分子対が形成されることを明らかにした。すなわち、水分子同士の水素結合によるネットワークの発達を阻害し、ハイドレートの部分構造を生成しにくくすることが重要である。この分子対は高压ほど形成されやすく、ガスハイドレート生成に対するメタノールのインヒビターとしての効果は、高压力下で顕著であることを示した。奥井ら(1996)は水相に水溶性有機物が添加剤として共存する場合について、メタンで加圧して生成するハイドレートの生成・分解の平衡線の測定と、生成速度の測定を行った。その結果、メタンを安定にハイドレート化する添加剤の構造的な傾向、およびメタン吸収速度の添加剤による違いが示され、メタンを含むハイドレート相の平衡論的および速度論的な特性が、水相への添加剤により制御できる可能性を示した。

このように最近では分解促進剤を用いた制御の研究も急速に進みつつあり、採掘されるメタンハイドレートの生成・分解速度の制御、および注入する二酸化炭素ハイドレートの生成速度の制御に利用できる技術に発展する方向にある。

3・2 メタンハイドレート開発実現への課題

提案したメタンハイドレート開発システムを実現するために今後解決しなければならない主な課題として、以下の4点が挙げられる。

- 1) ガスハイドレートを含む海底地層中の海水、ガス等の流動特性の把握
 - ・ 堆積層間隙中の二酸化炭素の浸透特性
 - ・ 海水中への二酸化炭素の溶解特性
- 2) 海底地層中でのガスハイドレートの生成・分解条件の把握
 - ・ 堆積層粒度と二酸化炭素ハイドレート生成・分解条件
 - ・ 堆積層物質の熱伝導率と二酸化炭素ハイドレート生成・

分解条件

- 3) 混合ガスハイドレートの生成・分解条件の解明
 - ・ 二酸化炭素濃度とハイドレート生成・分解条件
 - ・ メタンハイドレートと二酸化炭素の置換特性
 - ・ 海底下で分解したメタンガスの海水中での流動挙動
 - ・ 堆積層中でのメタン-二酸化炭素混合ハイドレートの相平衡
- 4) ガスハイドレートの大量・高速生成・分解の方法検討
 - ・ 二酸化炭素ハイドレートの急速大量生成技術の開発
 - ・ ガスハイドレートの海水温度差による分解挙動の解明

これらの問題点を踏まえ、本研究では2)に示す課題について模擬地層を用いて検討した。以下、その結果について報告する。

4. 模擬地層中におけるガスハイドレートの生成・分解実験

4・1 実験装置および実験方法

ガスハイドレートの生成・分解挙動について粒子の熱的性質について検討する大型実験装置と粒子径の差異を検討する小型の実験装置を用いて検討した。大型実験装置はFig. 3に概略を示すように、高压容器部、恒温装置部、ガス制御部、データ計測部から成っている。高压容器本体は内径6 cm、高さ100 cm、容積2,800 ml、最高使用圧力4 MPaのポリカーボネート製である。本体には温度を制御するため外筒を設けており、外部の冷却装置から冷媒を循環している。高压容器は上下のカバーで締め付けており、上カバーには温度センサ、ガス排出口を、下カバーにはガス入口、水の入排出口を設けている。

ガスは二酸化炭素ボンベより流量計、圧力制御器および高压バルブを経て高压容器に圧入する。ガス排出経路には圧力センサ、高压バルブおよび流量計を設けている。

高压容器内部の圧力、温度とガス経路の流量の各データは各センサで計測し、パーソナルコンピュータに収録する。

実験の手順は次の通りである。まず、高压容器に純水(1,000 ml)または、堆積地層を模擬する粒子と純水を入れ、二酸化炭素ガスを所定の圧力まで圧入する。次に容器内の温度を約0.1 K/minの一定速度で273 K付近まで低下させる。低下させた温度を維持し、または、徐々に温度を低下させて二酸化炭素ハイドレートを生成

Fig.3 Experimental apparatus (large).

させ、生成したときの温度を保持したまま成長させる。その後、高压容器内の温度を上昇させ二酸化炭素ハイドレートを分解させる。なお、ハイドレートが生成するまで二酸化炭素を 200 ml/min でパリングをした。

この間、目視およびビデオ撮影によって高压容器内の状態変化を観察するとともに、ガス排出経路に設置した圧力センサで圧力変化を、高压容器内に設置した温度センサで気相、液相およびハイドレートの温度変化を測定する。

粒子にはガラスおよびナイロン粒子の 2 種類を用い、直径はいずれも 5 mm とした。粒子の材質を変えた理由は、堆積物中、また多孔質体の性質の違い、例えば、熱伝導率等がハイドレート生成・分解に及ぼす影響を調べるためである。

実験は毎回純水を交換し、高压容器に入れる粒子の種類およびガスの圧力を変えて繰り返し行う。

小型実験装置は Fig. 4 に概略を示すように高压容器部、ガス制御部、データ計測部から成っている。高压容器本体は使用最高圧力 10 MPa、内容積 390 ml のステンレス製である。本体には温度制御用のジャケットを設けており、外部の冷却装置から冷媒を循環して本体内部の温度を制御している。本体側面には容器内部の観察用覗き窓を設けている。高压容器カバーには回転軸、温度センサ、ガス入排出口を設けている。回転軸は容器内部の攪拌羽根を外部の電動機により回転させている。

ガスはボンベから高压容器に送入する。この経路には圧力センサ、圧力制御器、安全弁、流量計、高压バルブを設けている。ガス排出経路にはガス採取口、流量計、高压バルブを設けている。

高压容器内部の圧力、温度とガス経路の流量の各データは各センサで計測し、パーソナルコンピュータに収録する。

実験は高压容器に純水 (50 ml) またはガラスビーズ (50 ml) とその空隙に純水を満たし、内部空気を置換する。置換の確認は Fig. 4 のガス採取口からガスを採取しガスクロマトグラフィで分析することにより行う。置換が確認された後、二酸化炭素を任意の圧

力まで圧入する。次に攪拌装置で高压容器内部の液相を 200 rpm で攪拌しながら温度を約 0.1 K/min の一定速度で 273 K 付近まで低下させる。低下させた温度を維持し、または、徐々に温度を低下させてガスハイドレートを生成させ、生成した温度を保持したまま成長させる。その後、容器内の温度を上昇させ、ガスハイドレートを解離させる。

この間、目視およびビデオ撮影によって高压容器内の状態変化を観察するとともにガス経路に設置した圧力センサで圧力変化を、高压容器内に設置した温度センサで気相、液相、ガスハイドレートの温度変化を測定する。

実験は毎回純水を交換し、高压容器に圧入するガスの圧力または粒子の径を変えて繰り返し行う。実験に用いた粒子はガラスビーズで、その直径は 5 mm, 0.8 mm, 0.2 mm である。

4・2 実験結果および考察

4・2・1 生成・分解条件の測定 大型装置を用いた生成・分解実験より得られた高压容器内の圧力と液相中の温度変化の一例を Fig. 5 に示す。初期条件として高压容器内部の圧力を 2.5 MPa、温度を 298 K に設定し、約 30 分間放置した。その後、温度を一定速度 (0.1 K/min) で 275 K 付近まで低下させた。誘導期間を経て 370 分頃に発熱現象が認められ (Fig. 5, T1)、同時に容器内気相の圧力低下が認められた。

ガスハイドレートを成長させた後、1,530 分に容器内の温度を一定速度 (0.1 °C/min) で上昇させたとき、1,600 分頃に温度上昇速度の低下現象 (Fig. 5, T2) と容器内の圧力上昇が認められた。これらの観察から、ガスハイドレートの相変化に伴って液相の温度変化が一時的に顕著に発生することが分かった。そこで、本稿ではこれらの温度の変化点をもって生成点 (Fig. 5, T1) および分解点 (Fig. 5, T2) とした。ハイドレート生成時に温度変化のピークが 2 つ認められるが、最初のピーク T1 の生成熱により一時的に成長が停止し、2 つ目のピークは連続成長の開始点である。

4・2・2 気 液相でのガスハイドレートの生成・分解条件 4・2・1 項のようにして求めた純水と二酸化炭素によるハイドレートの生成 ()・分解 () 点と、直線で示した Sloan(1998b) による相平衡関係を Fig. 6 に示す。Fig. 6 においてハイドレートの分解点は、Sloan(1998b) が示した相平衡値とほぼ一致し、加熱現象は見られないが、生成点はそれより低温高压の条件側に移動している。このように生成点が分解点より低温高压側 (過冷却) となることについては、Sloan(1998c) によると生成点は分解点の低温高压側のどの点で生成しても不思議ではない。それは最初の核生成がどのタイミングで起こるかによるもので、この核生成の発生条件は実験装置、溶液の状態などで様々に変化する。このこと

Fig. 4 Experimental apparatus (small).

Fig. 5 Typical experimental results of CO₂ hydrate formation and dissociation.

 Fig. 6 The relation between pressure and temperature for CO₂ hydrate existing with several kind of beads.

は二酸化炭素ハイドレート生成時にも相転移による過冷却現象が生じることを示している。

ハイドレートの成長過程は液相の界面で生成、成長するもの、フィルター直上で生成し枝状に成長するもの、二酸化炭素が液化して液相が2層になる場合、など様々な生成、成長の様相が観察された。

これらのことから、原位置において二酸化炭素ハイドレートの生成は Sloan(1998b) が示した値よりも低温・高圧側の条件になり、生成条件は不安定になりやすいことが分かる。

4・2・3 固 液 気相でのガスハイドレートの生成・分解実験 純水と二酸化炭素による各種粒子を用いたハイドレートの生成・分解条件を Fig. 6 に示す。Fig. 6 によれば生成点はガラス粒子を付加した場合 () には純水の場合 () よりも高温低圧側に移動する傾向を示し、ナイロン粒子 () を付加した場合には純水と同程度の値を示した。すなわち、ガラス粒子を付加した場合には、純水の場合やナイロン粒子を付加した場合より生成しやすいことが分かる。

実験で用いた粒子物質の熱伝導率 $K(W/m \cdot K)$ は、ガラスが 1.0、ナイロンが 0.27 および水が 0.56 である。付加する粒子の熱伝導率の値と各生成点の関係を調べると、熱伝導率が水より大きければ生成しやすい傾向を示す。一方、熱伝導率が水より小さければ、ハイドレート生成に際しての混合相中への熱移動量が水に支配され、水の場合と同じ傾向を示すことが分かる。

分解条件はいずれの場合も Sloan(1998b) が示した値とほぼ一致し、粒子の熱伝導率の影響あるいは純水との差は見られない。

これらのことは、原位置における堆積層の熱伝導率により二酸化炭素ハイドレートの生成条件が変わることを示している。

砂の熱伝導率は一般に $0.26 \sim 0.28(W/m \cdot K)$ であり、水の熱伝導率より小さいので、気 液相の場合と同じ生成条件になり、粘土質になれ

ばその値は $2.0(W/m \cdot K)$ であり、生成条件は Sloan(1998b) が示した値に近づき生成しやすくなることが推測される。また、分解条件は地層を構成する粒子の影響を受けないことが推測される。

4・2・4 純水を用いた生成・分解条件 (小型実験) 小型実験装置を用いた純水と二酸化炭素からのハイドレートの生成・分解条件を Fig. 7 に示す。Fig. 7 において二酸化炭素ハイドレートの分解条件は Sloan(1998b) が示した値とほぼ一致するが、生成条件は低温高圧側へ移動している。

これらのことは前記の大型実験装置の結果と同じである。

4・2・5 生成・分解条件に及ぼす粒径、間隙率の影響 (小型実験) 小型実験装置による結果として、粒子径がそれぞれ 5 mm (間隙率 0.44)、0.8 mm (同 0.36)、0.2 mm (同 0.26) のガラス粒子によるハイドレートの生成・分解条件を Fig. 8 に示す。

Fig. 8 において、ガラス粒子径が大きくなると生成しやすく、径が小さいと低温高圧側へ移動し、生成し難くなることが分かる。0.2 mm の径ではほぼ純水の場合と同様な値を示した。

分解条件についてはすべての場合において Sloan(1998b) が示した相平衡関係とほぼ一致し、ガラス粒子径の影響を受けないことが分かった。

これらのことは、原位置地層中の粒子径により二酸化炭素ハイ

 Fig. 7 The relation between pressure and temperature at the formation and dissociation of CO₂ hydrate.

 Fig. 8 Influence of beads size on formation and dissociation of CO₂ hydrates.

Fig.9 The curves of the amount of spatial gas and temperature obtained during in the CO_2 hydrates formation and dissociation.

Fig.10 The formation and dissociation rates of CO_2 hydrates existing with different size glass beads.

ドレートの生成条件が変化することを示唆している。一方、分解条件は粒子径の影響を受けないことを示している。

4・2・6 初期生成速度および分解速度(小型実験) 二酸化炭素ハイドレートが生成・分解する際の高压容器内における空間ガス量を高压容器内の圧力、温度変化より求めた。空間ガスと温度の時間変化を Fig. 9 に示す。実験開始後 2,670 分頃における二酸化炭素ハイドレート生成熱の発生と同時に、高压容器内の空間ガス量は急速に減少している。また、二酸化炭素ハイドレート分解時における高压容器内の空間ガス量は 4,110 分頃の分解点での吸熱反応と同時に増加し、温度の上昇に伴って増加している。なお、初期圧力は 3.5 MPa の同一条件で実験を行った。

ハイドレート生成時にガス量がほぼ直線的に低下する部分(60 分間)を用いて初期生成速度を求め、また、分解時の全体ガス量から分解速度を求めた。その結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 から、純水だけの場合の初期生成速度は $0.2 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g})$ (水 1 g 当たり 1 分間に取込むガス容量を標準状態に換算した値) 程度であるが、ガラス粒子を混入すると $0.4 \sim 0.6 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g})$ 程度となり、ガラス粒子を混入すると、また、その粒径を大きくすると初期生成速度は上昇する傾向を示した。分解速度は純水だけの場合約 $1 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g})$ であり、粒子を混入すると $1.5 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g})$ 程度となり、初期生成速度と同様な傾向を示した。

このことから、水中よりも堆積物中の方が二酸化炭素ハイドレートの生成速度が大きく、その粒径が大きいほうが成長が速く

なることが推測される。

5. 結 言

海底下に存在するメタンハイドレートは次世代のクリーンエネルギーとして注目を集めている。このメタンハイドレートの開発には安全対策が最も重要であり、特に地すべり、堆積層の崩落を原因とした大災害を防止するための技術開発が望まれる。

地すべり、崩落を防ぐために人工天盤、人工支柱を用いたメタンハイドレート開発システムを提案した。人工天盤は堆積層に二酸化炭素を注入し、堆積層の強度を高める方法である。人工支柱はメタンハイドレートが分解した跡の間隙に二酸化炭素ハイドレートを生成させて、堆積層の崩落を防ぐものである。

この目的を達成するため、海底地層中に二酸化炭素ハイドレートを生成することを想定し、その生成・分解と粒子との関係について検討した。得られた知見は以下の通りである。

(1) 二酸化炭素ハイドレートの生成条件は Sloan(1998b) が示した相平衡関係より低温高压側にあり、過冷却の条件とすることが必要である。粒子を混入することにより生成条件は相平衡値に近づき、その移動の程度は粒子と水の熱伝導率の相対的關係に依存することが示された。この結果から、堆積層中の粒子の間隙を二酸化炭素の気泡が上昇する場合には、地層粒子が無い水中の場合より二酸化炭素ハイドレートが生成しやすいことが推測される。二酸化炭素ハイドレートの分解条件はいずれの場合も相平衡値とほぼ一致し、地層を構成する粒子の影響を受けないと考えられる。

(2) 混入した粒子径と二酸化炭素ハイドレートの生成条件の關係については、粒子径を大きくするほど過冷却現象を受け難く、生成しやすいことが分かった。これは、堆積層の粒子径により生成条件が変化することを示している。分解条件は、堆積層の粒子径の影響を受けないと考えられる。

(3) 二酸化炭素ハイドレートの生成速度は $0.2 \sim 0.6 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g})$ 、分解速度は $1 \sim 1.5 \text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g})$ 程度であり、粒子を混入すると、また、その粒径を大きくするとそれぞれの速度は大きくなった。このことから、水中より堆積層の方が、また、粒子径が大きくなると二酸化炭素ハイドレートの成長が早くなると推測される。

これらのことから、二酸化炭素ハイドレートの安定性は海中および堆積層で同程度であり、堆積層中では生成しやすく、その速度は海中より速くなる。よって、二酸化炭素ハイドレートによる

人工天盤，人工支柱の可能性は十分に考えられる。

このように，二酸化炭素ハイドレートの生成・分解に及ぼす粒子の影響を実験的に示したが，今後さらに海底堆積層に類似した粒子を用い，研究を進めることにより，提案したメタンハイドレート開発システムの実現に近づけたいと考える。そのためには，ガスハイドレートを含む海底地層中の海水，ガス等の流動特性の把握，混合ガスハイドレートの生成・分解条件の解明，ガスハイドレートの大量・高速生成・分解の手法検討，等々を解明する必要がある。これらは，人工天盤を用いたメタンハイドレート開発システムにおいて必要不可欠な知見であり，今後重点的に研究を進める予定である。

引 用 文 献

- Brewer, P. G. (1999) : Third International Conference Gas Hydrates, Manuscript No. 19
 Field, M. E and Barber, J. H, Jr. (1993) : U. S. Geological Survey Bulletin, Vol. 2002, p. 151
 157

- Henriet, J. P. et. al. (1999) : Third International Conference Gas Hydrates, Manuscript No. 42
 John, V. T. et. al. (1985) : AIChE. J, Vol. 31, p. 252 - 259.
 清野文雄 (1999) : 資源・素材学会平成 11 年度春季大会講演要旨集, , p. 41 - 42
 駒井 武・青木一男 (1996) : 資源・素材学会平成 8 年度春季大会講演要旨集, , p. 29
 駒井 武, 他 (1999) : Third International Conference Gas Hydrates, Manuscript No. 58
 瀬 浩樹 (1997) : 安全工学, Vol. 36, p. 451 - 456
 成田英夫 (1999) : 北海道応用地学合同研究会論文集, No. 10, p. 95 - 102
 Ohgaki, K. et. al. (1996) : J. Chem. Eng. Jpn, Vol. 29, p. 478 - 483
 奥井智治, 他 (1996) : 月刊地球, Vol. 18, p. 690 - 694
 Peter Popenoe, E, A. et. al. (1993) : U. S. Geological Survey Bulletin, Vol. 2002, p. 40 - 53
 Ripmeester J. A. and Christopher I. Ratcliffe. (1998) : Energy Fuels. Vol. 12, p. 197 - 200
 Saito, T. et. al. (1999) : Chemical Engineering Science, Vol. 54, p. 4945 - 4951
 佐藤幹夫・前川竜男・奥田義久 (1996) : 地質学雑誌, 102(11), p. 959 - 971.
 Sloan, E. D, Jr. (1998a) : Clathrate Hydrates of National Gases, p. 20
 Sloan, E. D, Jr. (1998b) : Clathrate Hydrates of National Gases. the values predicted by the program package.
 Sloan, E. D, Jr. (1998c) : Clathrate Hydrates of National Gases. p. 75 - 76
 Yamamoto, Y. Nagashima, K and Wakisaka, A (1998) : Atualdes de Fisico-Quimica Organica, Vol. 11, p. 330 - 347