

媒体を使用したメタンハイドレートの採取・回収方法の検討

Study on extraction / recovery method of methane hydrate using various medium materials

栗田宣子*・谷和夫**

Nobuko KURITA, Kazuo TANI

Methane hydrate, hereafter denoted as MH, is stable under low temperature and high pressure condition. Although methane gas is a greenhouse gas, it is also known as a clean energy with little CO₂ emission. So far, no economical method has been proposed for extraction/recovery of MH for methane gas production from deep ocean bed. This study investigated possible extraction/recovery method of MH from technological point of view. In the end, a proposal of utilization of exothermic reaction using quicklime is made as a promising extraction/recovery method of MH.

Key Words: Methane hydrate, Medium material, Extraction, Recovery

1. はじめに

1-1 背景

1930 年代に、永久凍土地帯の天然ガス用のパイプラインが氷状の障害物で閉塞される事故が多発したことにより、ガスハイドレートの存在が広く知られるようになった。以来、各分野で研究が進められ、エネルギー資源としてはもちろん、天然ガスの輸送手段としても注目されている。そして、日本近海を含む世界各所の海底堆積層や永久凍土下に広く分布することが明らかになっている。我が国の近海でも、経済産業省の基礎調査として静岡県天竜川河口沖合(南海トラフ)において試錐が行われ、ガスハイドレートの代表格であるメタンハイドレート(以下 MH とする)の存在が確認されている¹⁾²⁾。MH は低温・高圧の条件下で安定であるため、採掘が容易ではない深海の海底地盤に固体として存在している。そのため、MH からメタンガスを生産するには高い技術が必要となり、今後、MH 採掘の商用化を目指すためには、安全に、かつ効率よく MH を採取・回収する方法を開発することが要求される。

1-2 MH の基本的な特性

MH は、内部に 5~6 Å の空隙を持つ籠状の水分子の中にメタンガス分子が内包されている氷状固体物質である[図-1]。空隙の 70~80% がガス分子で充填され、含有されるメタンガスは MH の容量に対して約 150 倍であると言われている²⁾。

図-2 に示すように、低い温度と高い圧力が MH の安定の要素である。この平衡条件を外れると、内包されているメタンガスが放出される。例として、純粋な MH の平衡条件は温度 0℃で 2.6MPa、温度 -78℃で大気圧(約 0.1MPa)である¹⁾。また、ガスハイドレートの相変化に使う潜熱(物質が状態変化をする時、温度変化を伴わず吸収・放熱される熱量)は他の物質と比較して大きい。つまり、MH が分解した

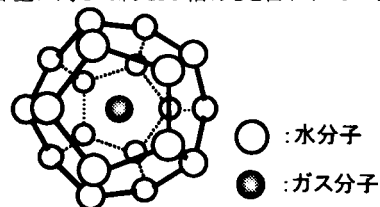


図-1 メタンハイドレートの構造²⁾

時に大きな熱を吸収するため、周囲の MH の温度が低下する。この温度低下により周囲の MH の物理条件は安定方向に推移する。

これら MH の化学的な平衡条件と、熱力学的な特性は効率的な分解作業を検討する上で、重要な要素となる。

1-3 MHの生産方法を検討するための条件

MH の採掘を商用化するためには、対象とする MH 層が採掘の容易でない深海に存在することや、特異な熱力学的条件・相平衡条件を考慮する必要がある。また、MH が流動しない固体として存在していることや地盤材料と混在していることなど、生産過程における技術的な課題を解決しなくてはならない。一方で、経済性を考慮することも重要である。生産されたメタンガスのエネルギーの一部を用いて新たなエネルギーを生産する効率の悪い方法ではなく、エネルギーロスの少ない採掘方法を検討する必要がある。

そこで、本論文では有用な MH の採取・回収方法を開発するにあたり必要となる、メタンガスの生産システムに関する検討を行う。

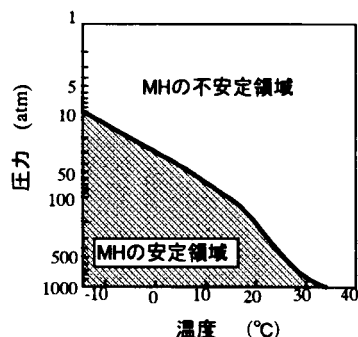


図-2 MH の安定領域

2.海底地盤中のMHよりメタンガスを生産する問題の設定

2-1 生産システムの概略

図-3 に示すように、海底地盤中の MH からメタンガスを生産するシステムは、アクセス・採取・回収の 3 つのサブシステムより構成される。

アクセスは、地上から MH 層が存在する地点まで到達するサブシステムを指す。石油や天然ガスの海洋開発では、リグや海洋掘削船から対象地点までの坑井の掘削を意味する。

採取は、MH ないしメタンガスを MH 層から分離するサブシステムを指す。石油の海洋開発では貯留岩に孔を開けて石油を取り出す生産孔の先端部にあたる。MH の場合には、何らかの手段で MH 層の MH を分解したり、MH を MH 層から、または MH 層ごと切り離すことである。

回収は、採取した MH ないしメタンガスを地上に引き上げるサブシステムを指す。石油や天然ガスの海洋開発では、坑井中のライザー管とプラットフォームまたは地上の貯留設備に輸送するパイプラインにあたる。ただし、ライザー管は「アクセス」と「回収」双方の機能を持ち合わせていることに注意する。

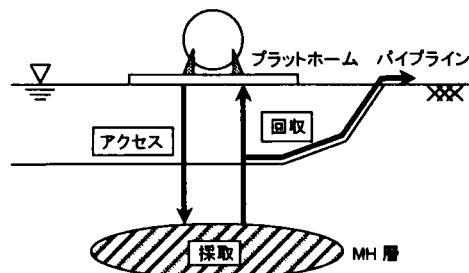


図-3 MH よりメタンガスを生産するシステム

2-2 対象とするMH層の条件

図-4 に示すような、我が国の近海で MH の存在が確認されている海底地盤中の MH 堆積層を対象とする。図-4 において、水深を D_s 、MH 層の基底までの距離を D_{MH} とする。図-5 は図-2 に示す MH の平衡条件から得られる MH 層の安定領域を示す。図-5 は、MH の安定領域に対して海水温の深度分布と地温勾配 ($0.03^\circ\text{C}/\text{m}$) を仮定し MH 層の存在限界深度を計算したものである。

これより、水深約 500m より浅い海底地盤には MH 層が存在しないことがわかる。また、南海トラフの試錐によって MH 層が確認された条件は、

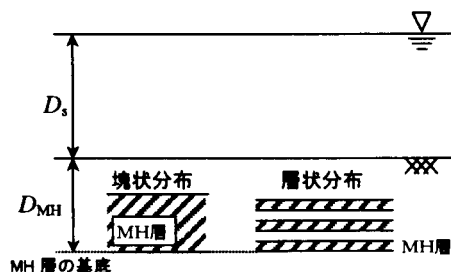


図-4 問題の設定

MH の安定領域の下限に近い部分であることがわかる。水深は掘削地点によって異なるが、約 600m 以上(南海トラフは約 950m)に設定する。

図-5 に示すように、MH 層が安定して存在しうる地盤は海底面から数百 m の深さまで、水深が大きくなるほど層厚は大きくなっている。海底面から数千 m 掘削する石油の海洋掘削と比較すると、十分の一度程度の掘削深さとなる。

MH 層が地盤中に賦存する形態は、現在、孔隙充填型の塊状や層状(南海トラフでは、厚い所で 2m の砂層が数枚⁴⁾)が確認されている。よって、未固結な地盤材料中に連続的に分布する間隙中、または、非常に間隙が多く互いに連結しているポーラスな岩盤を対象とする。

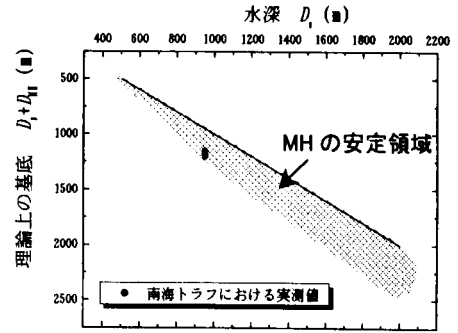


図-5 水深と理論上の MH 層の基底

3.生産方法

3-1 メタンガスの生産方法の分類

MH は、その安定条件である低い温度と高い圧力の平衡を崩すことによってメタンガスと水に分解することができる。したがって、生産方法には、①MH 層に熱を供給すること(熱供給法)や、②MH 層の圧力を下げること(減圧法)、または③相平衡関係自体を推移させること(相平衡制御法)の3つ、さらにそれぞれを組み合わせる方法が考えられる。

3-2 検討されている生産方法

図-6 にメタンガスの生産システムの一例を示す。海上にプラットフォームを建設し、海底地盤の掘削した坑井に通すライザー管でアクセスと回収を行うシステムである。

この生産システムにより、以下に示す 2 つの採取方法が有望とされている⁵⁾。図-7 上 に示す 1 つ目の方法は、①熱供給法の 1 種である温水を循環させて熱を供給する温水循環法である。この方法は流動層である温水の顕熱(物質の状態を変えずに温度を変化させるために費やされる熱量)と、地熱の流入により MH 層に熱供給が行われ、分解が進む方法である。分解に伴い分解熱(潜熱+顕熱)が発生し、熱量の一部は系外にリークされる。分解が進むにつれて図の右側に MH 分解フロントが移動していくため流動層と MH 層が遠くなり、熱の伝導抵抗は大きくなる。

図-7 下 に示す 2 つ目の方法は、MH 層部分の減圧を行う②減圧法である。この方法では、MH 層の圧力を下げることで MH の平衡温度が低下し、MH の分解が進む方法である。分解に伴い MH の分解熱が発生するが、地熱の流入によって MH の分解は促進される。熱供給法と同様に、熱量の一部は系外にリークされる。

しかし、これらの方法では、温水の供給や減圧が継続的に必要であるなど、エネルギーを消費し続けなくてはならない。したがって、よりエネルギー効率の高い、効果的に MH の分解を促す方法の検討が必要となってくる。そこで、①熱供給法や②減圧法と③相平衡制御法との併用も考えられる。この相平衡制御法は、MH の生成を遅らせたり、MH の成長を妨げる効果を持つインヒビターの利用を意味している。

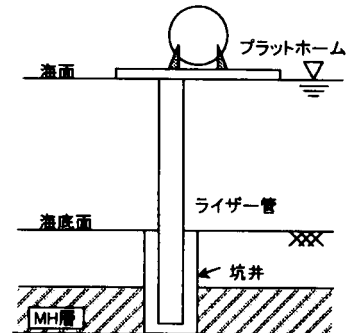


図-6 メタンガスの生産システムの一例

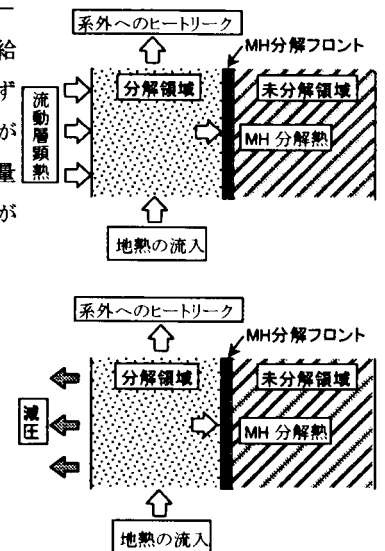


図-7 熱供給法(上)と減圧法(下)

4. 媒体を用いた方法

4-1 媒体の定義

媒体とはMHとメタンガスの相変換を生じさせるもの、つまりMHを分解する能力を持ちうる物質を指す。媒体を用いたメタンガスの生産方法では、MH層を掘削したり減圧するなど、MHの分解に直接作用するのではなくMHの分解を促す作用を持つ物質をMH層に投入する。例えば、化学反応等により発熱したり、相平衡関係を推移させる物質などを指す。

4-2 媒体の分類

メタンガスの生産方法の分類と同様に、①熱を供給する媒体、②減圧を促す媒体、③MHの相平衡を推移させる媒体の3種類に分類できる。例としては、先に述べた温水循環法では、温水が①熱を供給する媒体である。また、前述のインヒビターは、石油や天然ガスの生産坑やパイプラインにおいて、ハイドレートの生成抑制や分解促進などで触媒的な使用がなされており、③MHの相平衡を推移させる媒体にあたる。

②に関しては該当がないため、①と③について検討する。また、MHの分解主要因としてのインヒビターの使用可能性を検討するため、文献調査を行った。

4-3 インヒビターの使用可能性

表-1 に示すように、インヒビターには投与量が少量で、ハイドレートの表面にバリアーを形成しMHの分解や生成を遅らせる効果をもつLDHI (Low Dosage Hydrate Inhibitor) と、MHの相平衡関係をハイドレートの生成を抑制する方向に推移させるTDI (Thermo Dynamic Inhibitor)がある。さらに、LDHIはMHに働かせるメカニズムの違いによって、KI(Kinetic Inhibitor)とAA(Anti-Agglomerate inhibitor)に分類される⁹⁾。

表-1 インヒビターの種類

種類		原理
LDHI	KI	ハイドレート表面に吸着し、ハイドレートの形成や成長を遅らせる。
	AA	ハイドレートの結晶の周りに親油層を形成し、これらを結合させずに浮遊させ続ける。
TDI		ハイドレートの相平衡曲線を高压低温側に推移させる。

LDHIはパイプライン中に形成されてしまったハイドレートの表面に吸着したり、ハイドレートの結晶に親油層を形成するなどして成長を妨げる効果を持つため⁹⁾、分解を促進する媒体として利用することはできない。

一方、TDIは天然ガスや石油産業において古くから用いられてきたインヒビターで、相平衡を推移させる効果をもつのでMHの分解を促進する効果を有する。しかし、投与量が多量のために経済性が低く、生産孔やパイプラインの保護の分野ではLDHIの使用が増えつつある⁸⁾。よって、MHの分解における添加剤としての使用にとどまると判断される。

4-4 熱供給法による効率的な生産方法

表-2 エネルギー形態の変換機構

変換前のエネルギー形態	エネルギー変換の原理		利用例	経済性	熱供給量の制御性	技術的な容易性	総合結果
力学エネルギー	摩擦発熱	: 摩擦運動が熱に変換される	摩擦圧接	×	○	×	×
化学エネルギー	発熱反応	: 化学結合に伴って発熱する	カイロ	○	○	○	○
電磁エネルギー	ジュール熱	: エネルギーロスが熱に変換される	電気ストーブ	×	○	△	×
	ベルチェ効果	: 伝導率の違いから熱の移動が起こる	電子エアコン	×	△	△	×
	磁気熱量効果	: 磁場の変換により発熱・吸熱する	フェライト(磁力線を遮蔽し熱に変換)	○	△	×	△
光エネルギー	吸収発熱	: 光や放射線が熱に変換される	光を蓄えるポリマー・繊維	△	△	△	△
核エネルギー	核分裂・核融合	: 核分離の際に放熱される	原子力発電	×	×	×	×

(注) ○: 良い △: 中位 ×: 悪い

温水循環法のように、MHを分解して回収したメタンガスのエネルギーの一部をMHの継続的な分解のために温水生産に消費するというエネルギー効率の悪い方法ではなく、エネルギーロスが極力少ない方法が好ましい。よって、効率的な採取方法を検討するために、各種のエネルギー変換について検討した結果を表-2に示す。考慮すべき項目として、①経済性(エネルギー効率)、②熱供給量の制御性、③技術的な容易性(難易性)を挙げた。

経済性を検討すると、化学エネルギーと電磁エネルギー(磁気熱量効果)からのエネルギー変換の利用において高いエネルギー効率が期待できる。次に、熱供給量の制御性を検討すると、力学エネルギー、化学エネルギー、電磁エネルギー(ジュール熱)からのエネルギー変換が有用であると言える。最後に、技術的な容易性を検討すると、エネルギー変換を起こす物質のみを利用する化学エネルギーからのエネルギー変換が有用であると言える。これらの検討を総合して、化学エネルギーから熱エネルギーへの変換における化学結合に伴う発熱反応が最良であるとわかる。

これを受けて、具体的な発熱の化学反応について検討した結果を表-3に示す。化学反応では、安定な方向に反応が進むときに熱が放出され、発熱反応となる。そして、一般に、物質が結合する時に反応が安定方向に進むことが多い。そこで、熱源として利用できる発熱反応を、①酸化熱、②水和熱、③その他の結合熱と分類して検討した。

酸化熱は熱量が大きく、発熱体の量を調節すれば容易に熱量の制御が行えるので有用ではあるが、MH層が存在する海底地盤中には酸素がほとんど存在せず、酸素を供給しようとするエネルギー効率が下がる。

次に水和熱の利用は、発熱量が大きく熱量の制御も容易である。また、十分な水があれば反応が進むので、海底地盤中における利用に問題はない。

最後に、その他の結合熱について検討する。何らかの影響によって不安定な状態で存在している物質が結合し、別の安定な物質に変化する際に大きな発熱がおこる。例として偏極水素の再結合が挙げられる。このような物質が自然界に大量に存在するのであれば、エネルギー効率良く発熱反応を起こすことが可能となる。しかし、不安定な物質が大量に存在するとは考えにくく、人工的に作り出してMH層に供給しようとするエネルギー効率が下がってしまう。

以上より、熱供給法において熱源としての発熱反応の利用は、水和熱が最も有用であることがわかる。

4-5 水和熱を利用する生産方法

主な物質の水和反応における発熱量を表-4に示した。過酸化ナトリウムやアルミニウムは反応に酸素が必要なので海底地盤中の利用には適さない。よって、セメントや生石灰を利用することが有用であるとわかる。

地盤工学の分野において、生石灰の水和反応を利用した生石灰杭工法という軟弱粘性土の地盤改良法がある。この方法は、まず、土中水を吸収して生石灰の消化反応が起こり、この消化反応には激しい発熱を伴う。消化反応の終了した石灰は絶乾状態にあるので、さらに周囲の土中水を吸収する。この過程において、粘性土の間隙水が消費(排水)されて圧密が進行するというメカニズムを利用している⁷⁾。

この方法をMH分解に応用した場合の概念を図-8に示す。生石灰とMH層の接点(MH分解フロント)において、水和反応に伴う発熱が生じ、MHが水とメタンガスに分解される。生成された水が生石灰のさらなる反応に用いられる。このようにMHの分解と生石灰の水和反応が連鎖的に進んでいく。水和反応を用いたMHの分解過程においても、地熱の流入によって分解は促進され、分解に伴い分解熱が発生する。また、熱量の一部は系外にリークされる。

表-3 発熱反応

種類	例	経済性	MH への応用
酸化熱	燃焼	○	×
水和熱	セメント、石灰の固化	○	○
その他の結合熱	偏極水素の再結合	×	○

(注) ○:良い ×:悪い

表-4 反応熱

種類	熱量	化学反応	MH への応用
セメント	80~96cal/g	石灰石・粘土・鉄さいの混合物	○
過酸化ナトリウム	170cal/g	$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NaOH} + \text{O}_2$	×
アルミニウム	1650cal/g*	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3$	×
生石灰	280cal/g	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	○

*...アルミニウムの水和熱を利用した商品の発熱量

(注) ○:良い ×:悪い

この水和反応過程において、消石灰が形成されるにつれて、熱源である生石灰と MH の間の距離が大きくなっていく。そのため、分解領域におけるヒートリークが大きくなり、熱効率が悪くなると予想される。

しかし、MH 層の存在域が水深約千 m、海底下数百 m と、技術的にアクセスが困難な状況下にあるため、一度のアクセスで大量のメタンガスが生産されることが求められる。この課題を解決するためには、MH 分解の連鎖反応が必要となる。生石灰の水和反応による熱供給において、この連鎖反応は十分に可能性があるとと言える。

ここでは、生石灰の水和反応について重点的に述べたが、供給熱量が大きいものとしてはセメントの水和反応も同様に利用候補の 1 つである。

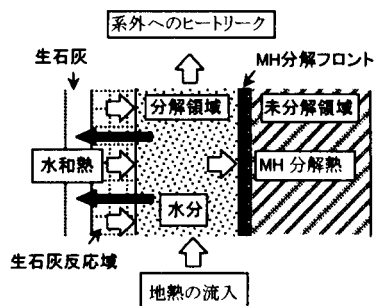


図-8 生石灰を利用した MH の分解方法

4-6 水和熱を利用する生産方法の課題

反応終了後の水和物質の処理に関して、大きな問題がある。生石灰反応においては、消石灰の存在である。前述したように、この水和物質によって熱効率が低下してしまう。そこで、いかに分解の連鎖反応を促進させ、不要となった水和物質を取り除くか、ということが大きな課題となる。

次に、生石灰から消石灰になる吸水反応過程において体積は約 2 倍に膨張する。この体積膨張に伴い膨張圧力が存在する。MH 分解面における圧力が上昇すると分解温度が上昇し、分解が抑制される方向に状態点が推移する。そこで、この上昇した分解温度以上の熱量を常に供給しなくてはならない。また、体積膨張に伴う強度特性や変形特性の変化、発熱、分解、吸水、膨張、これらの過程の相互関係を知ることは、水和熱を利用したメタンガスの生産方法の開発にあたり、重要な要素となる。

5. まとめ

MH の生産システムでは、水深千メートル、海底掘削深度数百メートルといった厳しい条件下にあるため、効率的な MH の採取・回収方法が要求される。しかし、その方法は現在確立されるに至っていない。そこで、効率的な熱供給方法を検討し、水和熱を熱供給源として、つまり、生石灰やセメントを熱媒体として用いる方法が有用であるということがわかった。今後、生石灰やセメントを用いた MH の分解試験を行い、その融解特性や熱効率、さらに強度特性や力学特性を調べていく必要がある。

参考文献

- 1) 海老沼孝郎: ガスハイドレートの特性と天然ガス貯蔵・輸送への応用, 日本エネルギー学会誌, Vol.81, pp.981-914, 2002.
- 2) 芦田 譲: 国内における在来・非在来型資源の探査と開発, 資源と素材, Vol.118, pp.542-543, 2002.
- 3) 松本知佳, 兵動正幸, 中田幸男, 南条勇太ほか: メタンハイドレートと氷の三軸圧縮特性, 土木学会第 57 回年次学術講演会, pp.301-302, 2002.
- 4) 高橋秀明, 米沢哲夫, 武富義和: 基礎試験「南海トラフ」におけるメタンハイドレートの探鉱, 石油技術協会誌, Vol.66, 別刷, 2001.
- 5) 増田昌敏: 分解採取手法開発, メタンハイドレート資源開発研究成果報告会, 2001.
- 6) Makogon, T.Y. and Sloan, Jr., E.D.: Mechanism of kinetic hydrate inhibitors, *Proc. 5th Int. Conf. on Gas Hydrates*, Vol.1, pp.498-502, 2002
- 7) 地盤工学会: 地盤工学ハンドブック, pp.1016-1017, 1999.
- 8) <http://www.kingdomdrilling.co.uk/drilltops/engineer/DWWC04.pdf>