

CO₂ ハイドレートの生成熱を用いたメタンハイドレートの採掘 - CO₂/水エマルジョンの作製法の検証-

池川 洋二郎^{1*}

¹ 正会員 電力中央研究所 地球工学研究所 (〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646)

*E-mail:ikegawa@criepi.denken.or.jp

次世代の天然ガス資源として期待されるメタンハイドレート (MH) は固体で流動性がないため、採掘するには加熱や減圧でメタンガスと水に分解する必要がある。この MH の分解に CO₂ が使えば、エネルギー資源の確保と地球温暖化問題への対応を経済的にできる可能性がある。これまで CO₂ ハイドレート (CO₂^H) の生成熱で MH が濃集するタービダイト層を加温することを提案し、室内実験と数値解析で CO₂ が必要な加温性能を有することを評価している。一方、液体 CO₂ (CO₂^L) は浮力で上昇するため、本報告では CO₂/水エマルジョン (CO₂^E) を注入して CO₂^L を砂層に分散させる方法を新たに提案した。しかし、従来の CO₂^E 中の CO₂^L 滴径は砂の粒径に比べ小さいと言えないため、新たな CO₂ 液滴の微細化法を提案し、室内実験で検証した。

Key Words: CO₂/water emulsion, dispersion, CO₂ hydrate, exothermic heat, methane hydrate

1 緒言

新たなエネルギー資源と期待されるメタンハイドレート (CH₄^H) は、大陸縁辺の海洋堆積層や永久凍土層に多量に存在することが確認¹⁾されている。紀伊半島沖の南海トラフのタービダイト砂泥互層に、現在の我が国の天然ガス消費量の 100 年分相当が探査結果から推定されている。

CH₄^H は低温高压環境の海洋堆積層では安定な固体であるため、採掘するには地層内で CH₄^H を CH₄ ガスと水に分解する必要がある。メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム (MH21)²⁾では、CH₄^H を分解する方法として温水循環でタービダイト層を加温する加熱法や生産井の水位を下げてタービダイト砂層の間隙圧を下げる減圧法を検討している。両手法の有効性は永久凍土地帯のマッケンジーデルタでの試験で確認され、南海トラフの賦存状態には減圧法の方が効果的と推測されている。

一方、CO₂ を枯渇油田に注入して石油の増進回収 (CO₂-EOR) が、主に米国で行われている。このように CH₄^H の採掘においても CO₂ を有効に利用する手法の開

発が望まれる。

そこで著者は CO₂ ハイドレート (CO₂^H) の生成熱に着目し、この生成熱で CH₄^H が濃集するタービダイト層を加温する方法を新たに提案した。タービダイト層での CO₂ の加温性能を解明するため、タービダイト砂層の指標として使われている豊浦砂を用いた室内実験の結果を用いた数値解析で、間隙率 40% の豊浦砂を約 9 °C 加温できると評価³⁾している。この評価結果より、CO₂ は必要な加温性能を有すると考えられた。そこで 2. では、提案する CO₂ の生成熱を用いた CH₄^H の採掘法の概要を示す。

CO₂^L を砂層に注入した場合、CO₂^L は海水より密度が小さいため上昇⁴⁾する。このため、CO₂^L をタービダイト砂層に均質に分散させることで、CO₂^H の生成を促進させるなどの制御を行い、CO₂^L が海底面にまで達するまでに固体で流動性がない CO₂^H を生成させることが望まれた。

しかし、タービダイト砂層の指標として用いられている豊浦砂⁵⁾の粒径は 100-600 μm に対し、従来⁶⁾⁷⁾の CO₂^E 中の CO₂^L の滴径は 200-300 μm と十分に小さいとは言

えない。

そこで CO_2 液滴がトラップされることなく、砂の間隙を流れるように CO_2^{E} 中の CO_2 液滴をさらに小さくするため、高圧ガス雰囲気中で CO_2^{L} を噴霧する CO_2^{E} の作製法を新たに提案し、室内実験で有効性を検証したので概要を 3. に示す。

2 CO_2 を利用するメタンハイドレート採掘法の検討

図-1 に模式的に示すガスハイドレートは、水分子が作る格子の中にガス分子が取り込まれた構造をとり、包接化合物として分類される。外観は氷の結晶や雪に類似して区別が難しい。格子の中に取り込まれる分子には CH_4 、エタン (C_2H_6)、プロパン (C_3H_8)、ブタン (C_4H_{10})、 CO_2 、空気などがあり、主にメタンが取り込まれた場合、メタンハイドレート (CH_4^{H}) と呼ばれる。

図-2 には、海洋堆積層を想定した CH_4^{H} の状態図を模式的に示す。太い曲線の低温かつ高圧 (深度が深い) 側は CH_4^{H} の安定領域で CH_4^{H} は分解しない。一方、高温低压側では CH_4^{H} は CH_4 ガスと水に分解する。点線の曲線は海水温度を示し、深度が深くなるとともに海水温度は低下することを示す。実線の線分 AB は地温勾配 ($30^\circ\text{C}/\text{km}$) を示す。A 点で示す水深 2500m の海底温度が 3°C の場合、 CH_4^{H} の安定領域は深度 2500m-3100m である。このように地温勾配が一定の場合、海底温度が低いほど CH_4^{H} が安定して存在する可能性がある深度範囲が広がる。

図-3 には CO_2 と CH_4 の状態図を示す。温度軸に平行な 2 本の曲線のうち、上側の水平な曲線の低温高圧側は CO_2^{H} の安定領域を示し、下側の水平な曲線の低温高圧側は CH_4^{H} の安定領域を示す。圧力軸に平行な曲線の低温側は、氷の安定領域を示す。例えば、図-3 中央の矢印 ($\text{A} \rightarrow \text{B}$) のように地層温度が上昇すると、 CH_4^{H} は分解する。このように地層温度を上昇させて CH_4^{H} を分解する方法を加熱法 (thermal stimulation) と呼ぶ。

一方、図-3 に示すように CO_2^{H} の安定領域は CH_4^{H} の安定領域より、高温低压側に広がっている。図-3 の灰色で示す矩形範囲では、地層の間隙水は氷ではなく液体で、 CO_2^{H} は生成するが、 CH_4^{H} は分解する温度・圧力である。ここで CO_2^{H} の生成が発熱反応であることに着目すると、 CO_2 ハイドレートの生成熱で、図-3 の矢印 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ のように地層温度を上昇させることができれば、 CH_4^{H} が分解すると考えられる。

図-4 には、 CO_2^{H} の生成熱に着目した CO_2^{H} と CH_4^{H}

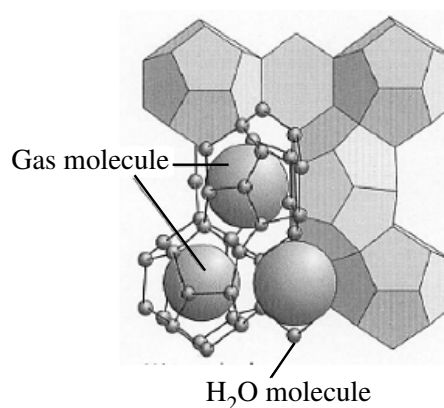


図-1 ガス・ハイドレート (水分子が作る格子の中にガス分子が取り込まれた構造をとる)

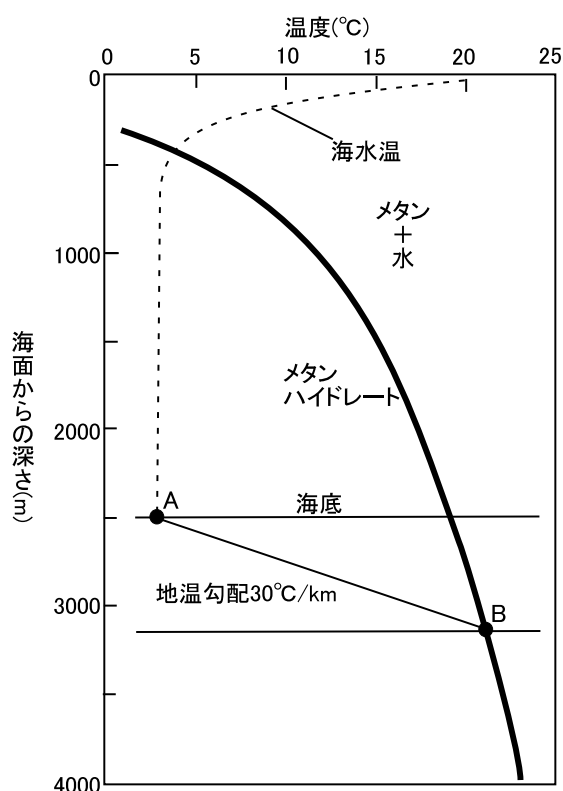


図-2 海洋堆積層におけるメタンハイドレートの状態の模式図 (引用修正⁸⁾)

の置換模式図を示す。手順は次のように考えられる。

1) CO_2^{E} を地層内に均質に分散させる。2) CO_2^{H} の生成熱で地層を加温する。3) CH_4^{H} を分解するとともに CO_2 を CO_2^{H} として固定する。

CO_2^{E} を地層に注入する効果や利点としては、以下が考えられる。

- (1) 地層への CO_2^{E} の均質な分散。
- (2) CO_2^{L} と水の界面の面積増加による CO_2^{H} の生成促進。

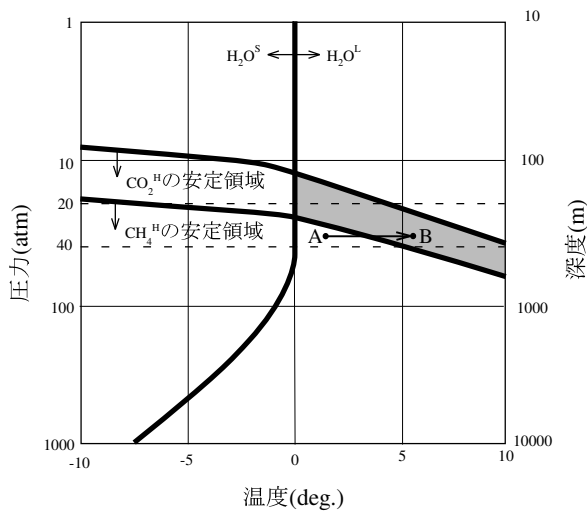


図-3 CO_2^{H} と CH_4^{H} の相図 (引用修正⁹⁾)

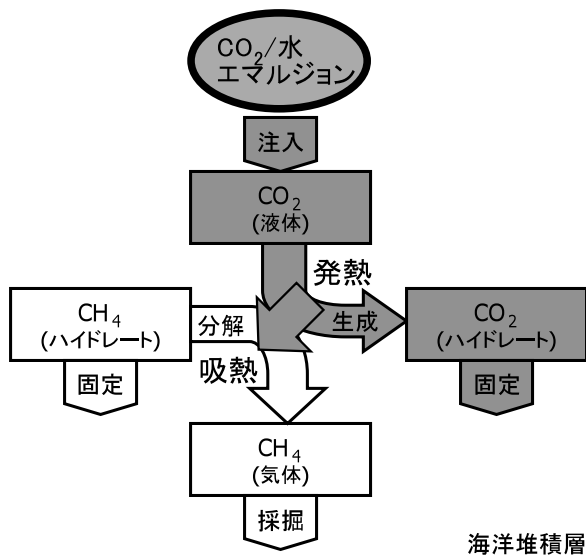


図-4 提案する CH_4^{H} と CO_2^{H} の置換模式図 (濃い灰色の範囲が本報告の研究範囲)

- (3) CO_2^{E} 中に分散する CO_2 液滴の浮力による上昇の抑制。
- (4) CO_2^{E} 中の CO_2 /水の比, および CO_2^{E} の温度調整。

(1) は, CO_2^{E} 中の CO_2 滴径を地層の間隙より小さくすれば, 途中でトラップされにくくなり, 注入する CO_2^{E} の流れによって CO_2 液滴が地層に均質に分散すると考えられる。(2) は, 界面の面積を大きくすることは, 化学工学で反応を促進する一般的手法である。(3) は水の粘性抵抗に対して CO_2 液滴の浮力が小さくなるため, 浮力による上昇速度が低下する。(4) は CO_2^{E} の作製で, 必要な温度の水を必要量, 用いることで CO_2 /水の比, CO_2^{E} の温度などが調整可能になる。ここに図-2 のように深度により海水温は低下する。

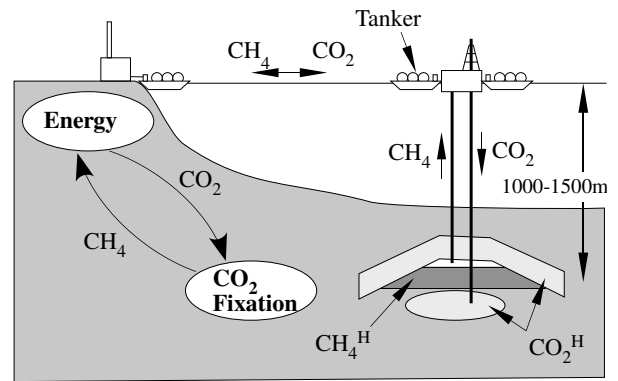


図-5 CO_2 を有効利用した CH_4^{H} の採掘想定図

図-5 には CO_2 を有効利用して CH_4^{H} を採掘する想定図を示し, 採掘の手順は次のように考えられる。1) CH_4^{H} の上部に CO_2^{H} でシール層を形成する。2) CH_4^{H} の下部から CO_2^{H} の生成熱を利用して, 地層の温度を上昇させ CH_4^{H} を分解する。3) シール層にトラップされた CH_4 ガスを回収。4) CH_4^{H} 採掘後の地層は, CO_2^{H} を用いて地層の強度を復旧する。ここに本報告の研究範囲は 2) に限定される。しかし, CO_2^{E} の均質な分散性の実用性が確認されれば, シール層の形成や地層の補強に CO_2^{E} が利用できる可能性が生じると考える。

以上では, CH_4^{H} の採掘に CO_2 を有効利用するため, CO_2^{H} の生成熱に着目し, CO_2 を地層の加温材として用いることで CH_4^{H} を加温分解する方法を提案した。また, この CO_2 を利用するメタンハイドレート採掘法の要素技術の 1 つとして CO_2^{E} を地層の間隙に均質に注入するため CO_2^{E} を注入する方法を提案した。

CO_2 の加温性能は, タービダイト砂層の指標として用いられる豊浦砂を用いた室内実験と数値解析で評価³⁾している。次章では新たに提案する CO_2^{E} の作成方法の概要を示す。

3 CO_2 /水エマルジョン中の CO_2 液滴の微細化

図-6 には, 東部南海トラフの砂泥互層からなるタービダイトのうち, CH_4^{H} が濃集する砂層試料から求められた通過質量百分率を示す。従来の実験による検討では, CH_4^{H} が濃集する海洋堆積層の砂層の指標として豊浦砂⁵⁾が用いられ, 本章の検討でも豊浦砂を用いる。ただし, 20% 前後含まれる粘土 (粒径 0.005~0.001mm) とシルト (粒径 0.075~0.005mm) の影響は, 今後の課題と考える。

化学分野などにおける微細化法¹⁰⁾としては, バブリング法¹¹⁾, 噴霧法⁶⁾, 攪拌法⁷⁾が挙げられる。バブリング

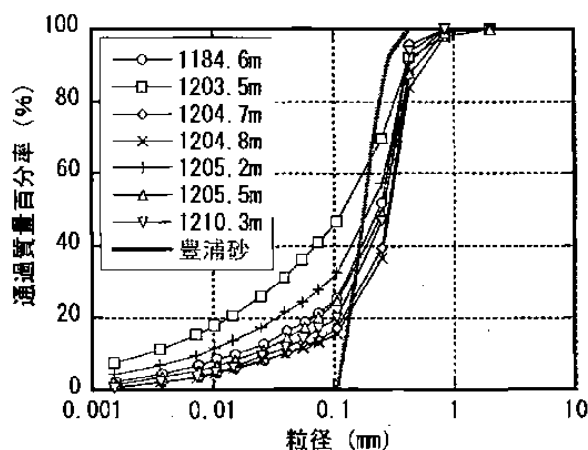


図-6 通過質量百分率 (凡例に示す豊浦砂以外は南海トラフの砂層, 引用⁵⁾)

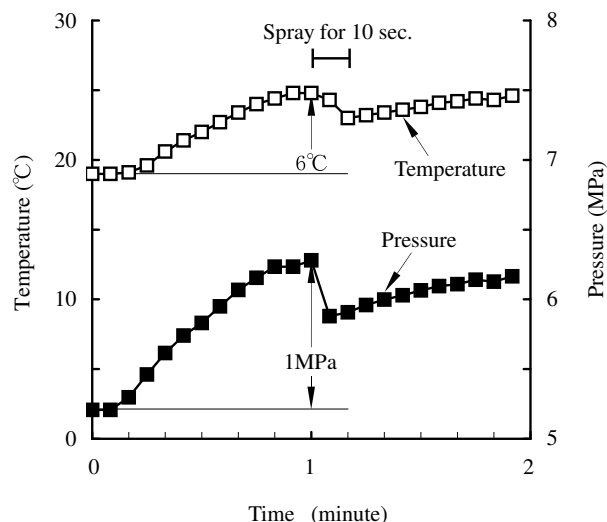


図-8 微細化時の CO₂ セルの圧力と温度

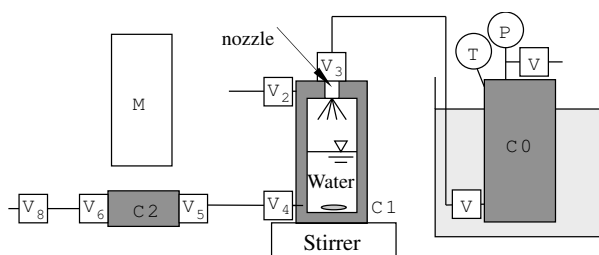


図-7 微細化実験装置の模式図 (C0:CO₂^L 用の耐圧容器, C1:CO₂^L 微細化用の耐圧容器, C2:顕微鏡観察用の耐圧容器, M:実体顕微鏡, P:圧力計, T:温度計, V:バルブ)

法は液中で気泡を発生させる方法であるが、気体に比べ CO₂^L の密度は大きいので、適用は困難と考えられる。攪拌法は気液などの界面を羽根で攪拌する方法であるが、十分な微細化には高速回転のモーターと電源が必要であるため、高圧環境の海洋堆積層内で実施するには技術開発が必要である。

一方、噴霧法には滴径数 10μm の水の噴霧に使われる既存の噴霧ノズルがある。そこで、水の噴霧用のノズルを用いて高圧ガスの雰囲気中で CO₂^L を噴霧する方法を提案し、CO₂^E 中の CO₂ 液滴の微細化の有効性を室内実験で検証したので概要を示す。

(1) 実験の概要

図-7 には CO₂^E の作製に用いた装置の模式図を示す。装置は主に 3 つの耐圧容器 (C0, C1, C2) で構成される。C0 は CO₂^L 用, C1 は CO₂^L の微細化用, C2 は顕微鏡観察用の耐圧容器である。

実験手順は次の通りである。1) 耐圧容器 (C1) 内を CO₂ ガスで満たし、耐圧容器 (C0) の CO₂ と同圧にする。2) C1 内の水をスターラーで混ぜる。3) C0 内の

CO₂^L を湯煎で加温し、約 1MPa 昇圧させる。4) C1 内の CO₂^L をノズルから噴霧し、CO₂^E を作製する。5) V₈ のバルブ (図-7 参照) を微量解放し、C0 の CO₂ の圧力を用いて CO₂^E を耐圧容器 (C2) に注入する。6) 顕微鏡で観察と撮影をする。

図-8 には、実験手順 3) と 4) で CO₂^L を入れた耐圧容器 (C0) の温度と圧力の経時変化を示す。湯煎で温度と圧力が上昇し、噴霧した 10 秒間、温度と圧力が低下している。噴霧時間は図-9 の噴霧ノズルに 1MPa の水压を作用させて水を噴霧した場合の流量から噴霧時間を設定した。初期温度は室温 (19 °C) で、耐圧容器内の CO₂^L の圧力は約 5.2MPa である。図-8 に示すように圧力が 1MPa、温度が 6 °C 上昇した時に噴霧を開始した。ここに CO₂ の相状態は気体ではなく、液体である温度と圧力を設定した。

図-9 には用いた噴霧ノズルの図面を示す。ノズルの材質は S303、先端の噴出口はセラミックス製である。ノズル先端のセラミックスの噴出口で 2 条の螺旋流が衝突し、微細な CO₂ 液滴が噴霧される。このノズルの仕様で、常圧でノズルの内圧を 1MPa にして水を噴霧した時の水の液滴の直径は 30-40μm である。

図-10 には、作製した CO₂^E の顕微鏡観察に用いた耐圧容器 (C2) の平面図と断面図を示す。厚さ 10mm の強化ガラスの間の円筒形の試料室に CO₂^E を入れ、60 倍固定の実体顕微鏡を用いて観察した。

(2) 結果

図-11 には作製した CO₂^E の顕微鏡写真を示し、水中に無数の CO₂ 液滴が存在していることが分かる。左側にある縦の実線の幅は 0.1mm、(a),(b),(c) と記す四角の

指標として用いられている豊浦砂の粒径は 100-600 μm に対し、従来の CO_2^{E} 中の CO_2^{L} の滴径は十分に小さいとは言えなかった。このため、 CO_2 液滴がトラップされることがなく、砂の間隙を流れるように CO_2^{E} 中の CO_2 液滴を微細化することが望まれた。

本報告では、新たに提案した高圧ガス雰囲気中で CO_2^{L} を噴霧して CO_2^{E} を作製する方法を室内実験で検証し、 CO_2 滴径を豊浦砂の最小粒径 (100 μ) 以下にできることを示した。以上より、 CO_2 液滴を微細化することで、砂層に CO_2^{E} を均質に分散できる可能性を示した。

今後は、数値シミュレーションで CO_2 の生成熱を用いたタービダイト層の加温方法の検討が必要と考える。

参考文献

- 1) 佐藤幹夫, 前川竜男, 奥田義久: 天然ガスハイドレートのメタン量と資源量の推定, 地質学雑誌, 102, 11, 959-971, 1996.
- 2) メタンハイドレート資源開発コンソーシアム, 平成 18 年度研究成果報告会資料, 2007.5.
- 3) 池川洋二郎, 小早川博亮, 澤田 昌孝: CO_2 ハイドレートの生成熱による海洋堆積層の加温に関する室内実験と解析による評価, 第 36 回岩盤力学に関するシンポジウム講演論文集, pp.309-314, 2007.1.
- 4) Peter Zweigel, Rob Arts, Ane E. Lothe, Eric B. G. Lindeberg: *Reservoir geology of the Utsira Formation at the first industrial-scale underground CO_2 storage site (Sleipner area, North Sea), Geological storage of Carbon dioxide*, pp.165-180, 2004.
- 5) 西尾伸也, 安部透, 荻迫栄治, 若林成樹, 赤川敏: 氷置換法によるメタンハイドレート試料の作成, 土木学会第 59 回年次学術講演会, 3-006, 2004.9.
- 6) 財団法人 地球環境産業技術研究機構: 平成 14 年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業, 二酸化炭素の海洋隔離に伴う環境影響予測技術開発, 成果報告書, 2003.3.
- 7) Dan S. Golomb: *Carbon Dioxide / limestone / water emulsion for ocean and geologic sequestration of CO_2* , *Greenhouse Gas Control Tech.*, Vol.I, pp.683-688, 2003.
- 8) 蒲生俊敬: 海洋の科学, 日本放送出版協会, 1996.12.
- 9) 羽田博憲, 川村太郎, 駒井武: 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, 資源と素材, Vol.116, No.4, pp.321-328, 2000.
- 10) 化学工学会: ミキシング技術, 化学工学の進歩 34, 槇書店, 2000.11.
- 11) 井田博之, 幸田和郎: 天然ガスハイドレートの (NGH) 高速製造技術, JFE 技報, No.6, pp.76-80, 2004.12.

EXPLOITATION OF METHANE HYDRATE USING EXOTHERMIC HEAT OF CO_2 HYDRATE FORMATION - PROPOSAL AND ITS VALIDATION FOR USING CO_2 /WATER EMULSION -

Yojiro IKEGAWA

Methane hydrate (CH_4^{H}) is expected as a new resource of natural gases. However CH_4^{H} is solid and it doesn't flow, thus dissociation methods of methane hydrate (CH_4^{H}) into water and CH_4 gas in marine sediments are necessary. As same as enhanced oil recovery, CO_2 should be used for methane hydrate exploitation, then we obtain energy and mitigation of global warming economically.

We've focused on the exothermic reaction of CO_2 hydrate (CO_2^{H}) formation for thermal stimulation of marine sediments, and a function of the CO_2 as warming materials validated by a laboratory test and its numerical estimation.

Here, a novel injection method of CO_2 /water emulsion proposed in order to disperse CO_2 homogeneously in marine sediments. A new spray method of CO_2 droplets performed under high-pressure gas atmosphere in order to make CO_2 droplets in the emulsion smaller than conventional CO_2 droplets.