

CO₂ ハイドレートの生成熱による 海洋堆積層の加温手法の検討

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

新たなエネルギー資源としてメタンハイドレートが注目され、各国で資源量評価や採掘法の検討が行われている。一方、メタンハイドレートの採掘に CO₂ ハイドレートの生成熱を利用する方法を電力中央研究所は提案している。さらに、実用的な地層中に CO₂ を注入する手法の検討が必要であった。これまで水中に微小な CO₂ 液滴が浮遊する CO₂/水エマルジョンを用いる方法や加温性能の評価を行っているが、さらに既存の知見から注入手順を検討したので概要を示す。

Key Words: Methane hydrate, carbon dioxide, exothermic heat, emulsion

1. 緒言

大陸縁辺の海洋堆積層や永久凍土層に存在するメタンハイドレート (CH₄^H) が、新たな天然ガス資源として期待されている。しかし、CH₄^H は固体で流動性がないため、CH₄^H を CH₄ ガスと水に分解して採掘する必要がある。

一方、石油や石炭などの化石燃料の採掘に二酸化炭素 (CO₂) を有効利用することで、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行う技術が検討されている。既に石油では枯渇油田に CO₂ を注入することで回収率を上げる方法 (CO₂-EOR) が主に米国で商用化している。

経済産業省の研究 (MH21) では、CH₄^H 層を減圧することや、加温することで CH₄^H を分解する方法を検討している。さらに、CO₂ を利用することで CH₄^H の回収率や生産効率を向上させる増進回収法が望まれる。

これまで、CH₄^H が濃集し、採掘対象とされる砂層を想定し、CO₂ ハイドレート (CO₂^H) の生成熱による砂層の加温性能を室内実験で評価¹⁾している。本報告では、CO₂^H の特性と、海洋堆積層や永久凍土層を考慮して、経済的な CO₂^H の利用可能性を検討したので概要を報告する。

2. CO₂ ハイドレート

図-1 には、ガス・ハイドレートの模式図を示す。水分子が作る格子の中にガス分子がトラップされた構造をとり、氷の結晶や雪に似て区別が難しい。格子の中の分子 (ゲスト分子) には、メタン、エタン、プロパン、CO₂ などがある。主なゲスト分子が CH₄ の場合は CH₄^H、CO₂ の場合は CO₂ ハイドレート (CO₂^H) と呼ばれる。

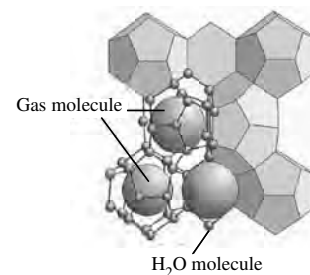


図-1 Schematic diagram of gas hydrate

南極の氷河では、雪が積層することで低温・高圧になり、大気がガス・ハイドレートとして取り込まれている。氷河の分析で、古代の大気中の CO₂ 濃度が評価されている。このようにガス・ハイドレートは低温・高圧環境であれば、安定した固体である。

CO₂^H は、液体 CO₂ (CO₂^L) と水の界面で生成し、比較

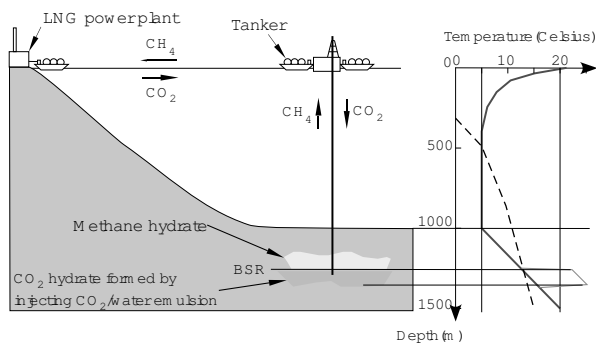


図-2 CO₂ を用いたメタンハイドレートの採掘
模式図

の大きな生成熱 (18.1kJ/mol) を生じる。この生成熱で、CH₄^H が存在する地層を加温できれば、CH₄^H の分解技術のオプションとして CO₂ が利用できる可能性がある。また、CO₂^H には固体としての強度特性、流体の浸透を抑制するシール機能などの特性もある。

3. CO₂ を用いたメタンハイドレートの採掘 概念

図-2 には、本報告で検討した CO₂ の注入方法を模式的に示す。CH₄^H の下部に CO₂^L を注入することで、CO₂^H を生成させる。CO₂^H の生成熱で CH₄^H を下部から加温する状況を示す。図-2 のグラフ中の太い実線は、海底 1000m の温度が 5℃ で、地温勾配が 30℃/km を想定してのものである。CO₂^H を生成させることで、CH₄^H の下部を加温することによる温度上昇を示す。図-2 のグラフ中の破線は、CH₄^H の安定領域を示す。

現在、減圧法による CH₄^H の採掘が MH21 で実証 (2008.3) されている。さらに、この減圧法に CO₂^H の生成による加温を組合せることで、CH₄^H の回収率や生産効率を向上できれば、CO₂ の有効利用が現実的になると思われる。

図-3 には、海洋堆積層を想定した CH₄^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 CH₄^H の安定領域で CH₄^H は分解しない。一方、高温低圧側では CH₄^H は CH₄ 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は低下することを示す。実線の線分 AB は地温勾配 (30℃/km) を示す。A 点で示す水深 2500m の海底温度が 3℃ の場合、CH₄^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 CH₄^H が安定して存在する可能性がある深度範

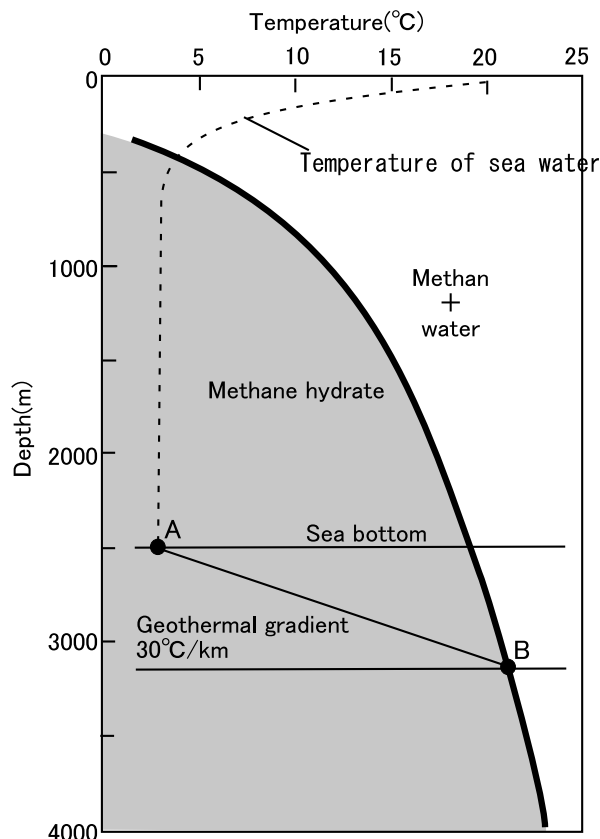


図-3 海洋堆積層におけるメタンハイドレートの
状態の模式図 (引用修正²⁾)

囲が広がる。

図-4 には CO₂ と CH₄ 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 CO₂^H の安定領域を示し、下側の水平な曲線の低温高圧側は CH₄^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、地層温度が上昇すると、CH₄^H は分解する。このように地層温度を上昇させて CH₄^H を分解する方法を加熱法 (thermal stimulation) と呼ぶ。図-4 より、CH₄^H の安定領域より高温側の深部、つまり CH₄^H の下側で CO₂^H が生成可能であることを示す。

図-5 には、CO₂^H の生成熱に着目した CO₂^H と CH₄^H の置換模式図を示す。ハイドレートの生成は発熱、分解は吸熱である。CH₄^H の分解による吸熱で地層温度が低下するが、CO₂^H の生成熱で地層を加温することで CH₄^H の分解を促進できる可能性がある。

CH₄^H は固体で、未固結の海洋堆積層を安定化させている。このため CH₄^H を採掘後は海洋堆積層が力学的に不安定になる可能性があるため、CO₂^H が生成すれば地層を安定化できる。生成した CO₂^H は、CH₄^H と同様に低

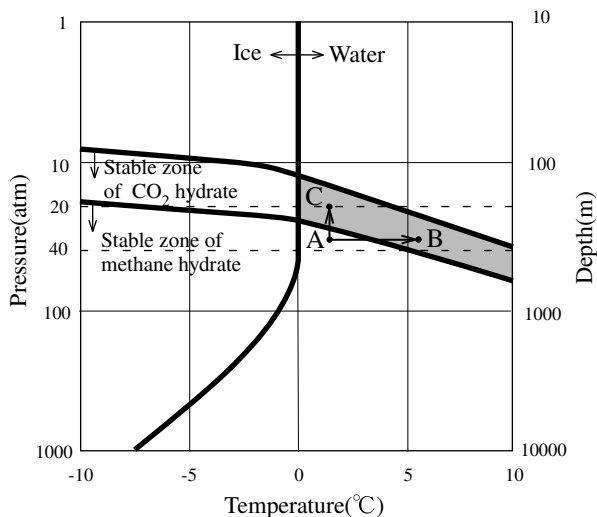


図-4 CO₂ ハイドレートとメタンハイドレートの安定領域

温・高圧環境では、長期間安定した固体である。

CO₂ を地層中に注入する場合、CO₂^H が生成することで地層の浸透率が下がり、CO₂ が注入できなくなることが想定される。これは、シベリアなどの寒冷地での天然ガスパイプラインや、北海などの海底の水温が低い海域での石油採掘ロッドでは、ハイドレートが生成し、配管を閉塞させることが知られている。この課題に対しては、図-4 に示した CO₂^H の安定領域より高温側になる深度まで、注入点を下げる必要がある。従い、CO₂^H が生成しない温度・圧力条件の箇所へ注入すれば、注入点を移動させることなく固定点で複数年間注入できる。また、堆積面が水平なので浸透率の分布により、注入した CO₂ は放射状に水平方向に浸透すると考えられる。

4. CO₂/水エマルジョン

図-2 で示したように、CH₄^H の下部で CO₂^H を効率的に生成させる技術検討が必要である。一方、図-1 に示したように CO₂^H は、水分子と CO₂ 分子で構成される。CO₂-EOR など、地層中に純度の高い CO₂ を注入している。純度の高い CO₂ を注入すると、注入箇所の近傍では単位体積中の CO₂ の割合が大きく、注入箇所から離れると割合が小さくなると思われる。間隙中の水と CO₂ の割合が、不均質になると、図-1 で示したハイドレート格子に取り込まれず、余る水分子、あるいは CO₂ 分子が生じる。CO₂^H の生成に寄与しない分子が生じると生成熱による加温性能を十分に機能させることができない。よって、CO₂^H の生成熱を用いた地温を制御する

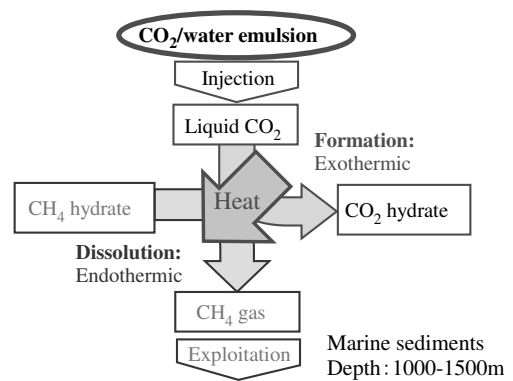


図-5 Schematic diagram of exploitation methane hydrate using exothermic heat of CO₂ hydrate formation

には、地層の間隙に CO₂^L を均質に分散させることが重要である。

この課題に対しては、CO₂/水エマルジョン (CO₂^E) を注入する方法を電力中央研究所が提案している¹⁾。CO₂^H は、CO₂^L と水の界面で生成する。CO₂^E にすることで、液体 CO₂ と水の界面の面積が大きくなり、CO₂^H の生成が促進される。また、CH₄^H の採掘対象になっている砂層の指標として使われている豊浦砂の粒径 0.1~0.7mm より、CO₂ 液滴の直径を小さくすれば、砂の間隙に分散しやすい。図-1 に示すようにハイドレートを構成する水分子とガス分子の最適な割合があるが、この割合を注入時に制御できる。CO₂ 液滴を微細にすることで、浮力による上昇を抑制し、海洋への漏洩リスクを低減できる。また、CO₂^L の粘性は水より小さいので、CO₂^E の粘性は相対的に水より小さくなると考えられ、水が浸透する地層であれば、CO₂^E は浸透すると考えられる。

従来の CO₂^E 中の CO₂ 液滴は、豊浦砂より十分小さくなかった。そこで、新たに高圧ガス雰囲気中で CO₂^L を噴霧し、下部の水と混ぜることで CO₂^E を作製する方法を電力中央研究所が提案している。

図-6 には作製した CO₂^E の顕微鏡写真¹⁾を示す。水中に多数の CO₂^L 液滴があることが分かる。図-6 中の左側の縦線は、顕微鏡撮影に用いた耐圧ガラスにスケールとして刻んだ幅 0.1mm の線である。(a) のは、0.5mm×0.5mm の領域である。

5. 結語

以上では、既知のガス・ハイドレートの知見と、提案する CO₂/水エマルジョンの特性¹⁾を考慮して、メタン

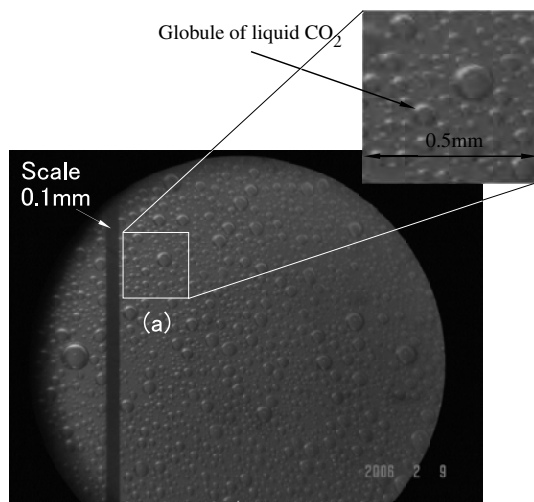


図-6 Micrograph of CO₂/water emulsion

参考文献

- 1) 池川洋二郎： CO₂ ハイドレートの生成熱を用いた地層温度上昇によるメタンハイドレートの分解可能性に関する室内実験と解析による評価，土木学会論文集, Vol.63, No.4, pp.206-215, 2007.10.
- 2) 蒲生俊敬: 海洋の科学，日本放送出版協会，1996.12.

ハイドレートの採掘に CO₂^H の生成熱を利用する手法を検討した．以上の検討より，提案する CO₂ を利用するメタハイ採掘は，フィージビリティ・スタディや地層条件を考慮したシミュレーションで経済性を評価する段階になっているもの考える．

CONSIDERATION FOR HEATING METHOD OF MARINE SEDIMENTS BY EXOTHERMIC HEAT OF CO₂ HYDRATE

Yojiro IKEGAWA

Methane hydrate (MH) in marine sediments and permafrost is expected as a new resource of natural gases. However MH is solid and it doesn't flow, thus dissociation methods of MH into water and CH₄ gas are being studied by depressurization and thermal stimulation. On the other hand, enhanced oil recovery using CO₂ commercialized in USA. So a method to use CO₂ for MH exploitation is also expected. Here we focused on the exothermic heat of CO₂ hydrate formation for dissociate MH.