第 41 回岩盤力学に関するシンポジウム講演集
公益社団法人土木学会　2012 年 1 月　講演番号 56

メタンハイドレート賦存層などの低温・高圧の地層への二酸化炭素の注入法に関する室内実験による検証結果

池川洋二郎[1*]・宮川公雄[1]・鈴木浩一[1]・窪田健二[1]

[1]正会員　電力中央研究所　地球工学研究所　地圏科学領域（〒 277-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646）
*Email:ikegawa@criepi.denken.or.jp

純国産の天然ガス資源として期待される南海トラフのメタンハイドレートは微生物起源で，主に未固結の砂泥互層の孔隙に濃集している．同様の海底下環境において，CO_2 と水から生成する CO_2 ハイドレートの生成熱や相平衡などの機能を利用すると，メタンハイドレートの増産に CO_2 が利用できる可能性がある．これまでに CO_2 ハイドレートの生成熱による地層の加温機能や，CO_2 ハイドレートの相平衡を用いる CO_2 の地層注入法などを室内で検証している．さらに，本報告では相平衡温度より数℃低い過冷却の地層に CO_2 を注入した場合，CO_2 ハイドレートの生成・発熱と浸透の挙動を室内で検証し，メタンハイドレートの増産に CO_2 が適用できる可能性を高めたので概要を報告する．

Key Words : *CO_2 hydrate, exothermic heat, phase equilibrium, permeation, methane hydrate*

1.　緒言

次世代の天然ガス資源として注目されるメタンハイドレート (MH) の商業化技術の開発が期待されている．メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム (MH21)[1)] は，2012 年度と 2014 年度に南海トラフで，減圧法による海洋産出試験を計画している．

減圧法 (depressurization method) は主となる産出法で，坑井水位を低下させることで MH 層を減圧して分解する．また，加熱法 (heating method) は減圧法の支援技術に位置付けられ，地層温度を上げることで分解を促進し，回収率や生産性の向上による増産法として，研究が行われている．

これまでに CO_2 ハイドレートの生成熱を用いて，地層を最大 10 ℃ (4.5MPa) まで加温して増産する方法を提案[2),3)] し，室内実験による検証を進めている．

2009 年度は，CO_2 ハイドレートの相平衡状態の温度・圧力を用いれば，地層の孔隙が CO2 ハイドレートの生成で閉塞することなく CO_2 を浸透させることが可能であることを室内実験で検証[?)] した．

一方，CO_2 ハイドレートの相平衡温度より低い地層に CO_2 を浸透させた場合，CO_2 ハイドレートの生成と発熱がどのように生じるか未解明である．

そこで 2010 年度は，CO_2 ハイドレートが生成する相平衡温度以下の模擬砂層を用い，経時的に移動する CO_2 の浸透先端で CO_2 ハイドレートの生成と発熱による温度上昇を実験により検証したので概要と結果を示す．

2.　検証実験の概要

図-1 には，CO_2 ハイドレートの生成熱を用いた増進回収の模式図を示す．地層中に CO_2 ハイドレートを生成させて 10 ℃ の領域を作る．メタンハイドレートの濃集層での減圧法により，10 ℃ の孔隙水を流動させ，メタンハイドレートの分解の促進を行う．

図-2 には，既発見のメタンハイドレートの温度と圧力条件を示す．CO_2 ハイドレートの生成熱を加熱法に利用できる箇所は，**図-2** のグレイで示す 10 ℃ 以下の地層で，永久凍土層や浅い海底に存在するメタンハイドレートが対象になると考える．**図-2** より，CO_2 が利用可能な温度・圧力の条件になっているメタンハイドレートの既発見地点が，多数存在する．

一方，CO_2 ハイドレートの生成熱が利用できない，10 ℃ 以上の地層は初期温度が高いため，減圧法による高い回収率が期待されている．

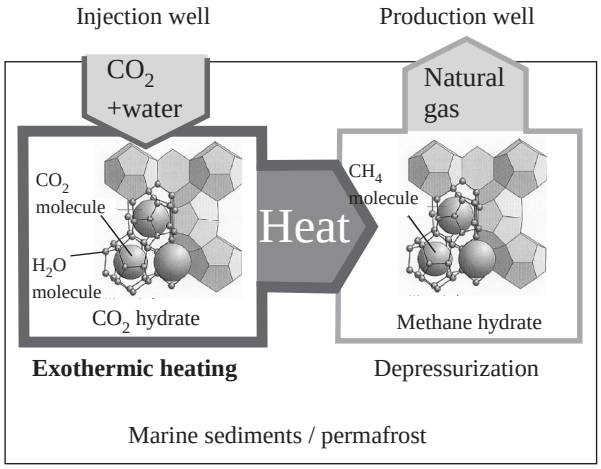


図-1 CO_2 ハイドレートの生成熱を用いたメタンハイドレートの増産の模式図

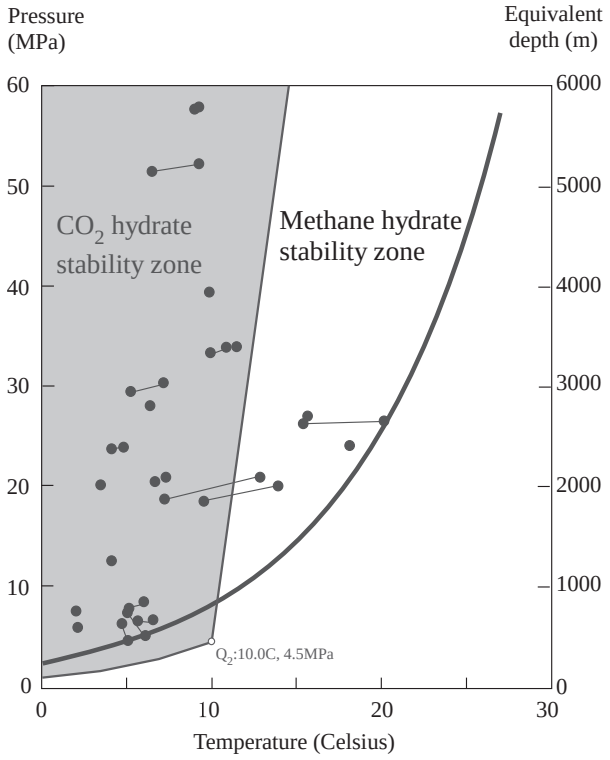
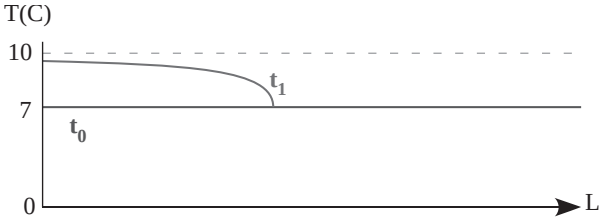


図-2 既発見のメタンハイドレートの温度−圧力の分布と CO_2 ハイドレートの生成熱が利用可能な範囲

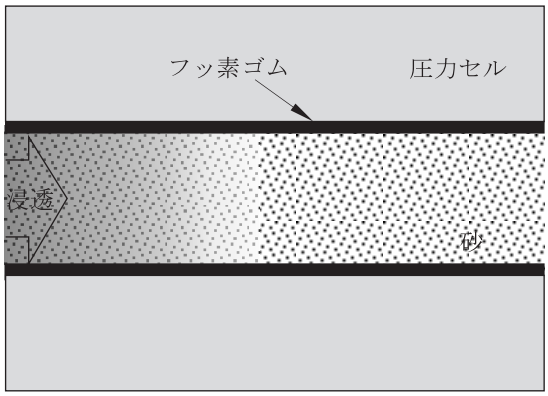
(1) 実験の概要

CO_2 ハイドレートが生成する温度・圧力 (安定領域) の地層に CO_2 を浸透させた場合，どのように CO_2 ハイドレートが生成して，地層温度が変化するか未解明である．そこで，模擬地層を用いた室内実験で検証を行った．

図-3 には，実験の課題を模式図に示す．一定圧力 6.5MPa，初期温度 7 ℃ の水で飽和した豊浦砂に，CO_2 を浸透させた図を模式的に示す．**図-3**(a) の t_0 は，初期の浸透方向の温度分布，t_1 は CO_2 の浸透先端部での



(a) 耐圧セルの軸方向の温度分布の変化



(b) 耐圧セルの軸方向の断面模式図

図-3 課題の模式図 (一定圧力 6.5MPa，初期温度 7 ℃ の水飽和の砂中に CO_2 を浸透．浸透先端で CO_2 ハイドレートの生成による発熱を想定．

温度上昇を示す．

温度上昇が，CO_2 の浸透より経時的にどのように移動するか，データを取得することで，次のような CO_2 の基本的な機能を検証･解明することが求められている．

1) 経時的に移動する CO_2 の浸透先端において，CO_2 ハイドレートの生成熱で温度が上昇すること．
2) CO_2 ハイドレート生成で孔隙が閉塞せず，浸透が妨げられないこと．
3) 1) と 2) が同時に満足されること，

図-4 には，装置断面の模式図を示す．圧力セルの温度は，圧力セルに巻き付けたシリコンチューブに，冷却水を流すことで調整する．下部の水槽内の温度は 10 ℃ 一定となるように熱交換器を投入し，攪拌することで温度を制御する．これにより圧力セル以外の箇所は，CO_2 ハイドレートの相平衡温度・圧力に維持し，圧力セル内のみが CO_2 ハイドレートが生成する条件とした．

図-4 中の T30,T31,T32,T33 は，水温の計測点をしめす．水槽内の水温は，冷却水を流した熱交換器を浸し，攪拌することで温度を一定で均一となるようにした．

表-1 には，水平な地層に放射状の浸透を想定し，流速を計算した結果を示す．実流速は孔隙での浸透速度で，V_r を間隙率 39% で除した値である．検証実験では注入井から 2〜4m 程はなれた箇所での流速を模擬した．

図-5 には，CO_2 ハイドレートの温度-圧力の相図に本報告の実験の初期の温度圧力を●で示す．初期温度

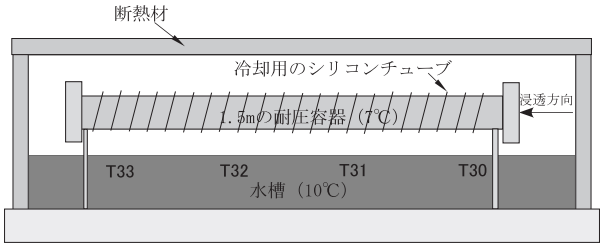


図-4 装置断面の模式図．本体の圧力セルは**図-5** の温度・圧力に制御，その他周辺の配管・バルブ類は水槽下部の 10 ℃の水に浸し，相平衡温度として閉塞が生じない条件に保った．

表-1 シリンジポンプ流量と半径の関係．太字は本報告で用いた流速

坑井距離 r m	流速 V_r cm/min	実流速 V'_r cm/min	シリンジ流量 cc/min
1	1.8	4.5	8
2	0.9	2.3	4
4	**0.4**	**1.1**	2
10	0.2	0.5	0.8
20	0.1	0.2	0.4

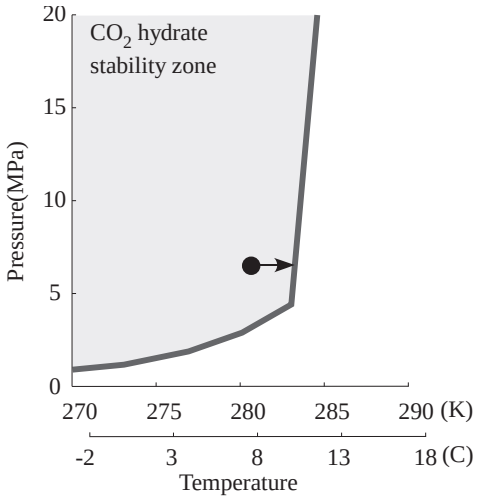


図-5 CO_2 ハイドレートの温度-圧力の相図．実験初期の温度圧力を●でしめす．温度は相平衡温度より 3 ℃低い 7 ℃，圧力は 6.5MPa に維持．

は 7 ℃，圧力は 6.5MPa である．CO_2 ハイドレートの生成熱で温度が上昇した場合，矢印のように温度が移動して，CO_2 ハイドレートの相平衡温度に漸近すると想定される．

表-2 には，圧力セルの浸透方向の断面の熱容量を示す．砂層を模擬する豊浦砂と水の熱容量は，ステンレスなどを入れた全体の約 10% である．

(2) 結果

図-6 に実験で得られたデータを一覧する．**図-6**(a) には，水槽下部の水温 (**図-4** 参照) を示す．試験中，相平衡温度である 10±0.1 ℃の範囲に水温を維持したこと

表-2 装置断面の比熱容量．砂層を模擬する豊浦砂と水の熱容量は，ステンレスなどを入れた全体の約 10%．

	比熱容量 J/gK	面積 cm^2	密度 g/cm^3	熱容量 J/Kcm	熱容量比 %
ステンレス	0.59	32.3	7.93	151.2	85.7
フッ素ゴム	1.50	1.6	1.80	4.4	2.5
豊浦砂	1.84	2.7	2.65	13.2	7.5
水	4.18	1.8	1.00	7.6	4.3
計		38.5		176.5	100.0

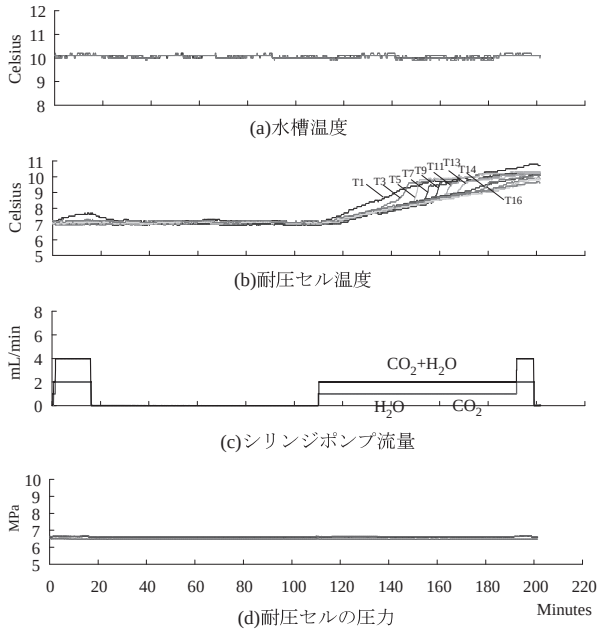


図-6 実験結果

が分かる．この水温に浸すことで圧力セルに流入する CO_2 温度を一定に保った．また，圧力セルに流入する配管内が，CO_2 ハイドレートの生成で閉塞することを避けた．

図-6(b) には，圧力セル内の温度の経時変化を示す．圧力セルの初期温度は約 7 ℃である．7 ℃に維持しながら，最初の 17〜18 分間，圧力セルに CO_2 を注入後，注入を停止した．この後，圧力セルの温度を 7 ℃に維持することで，圧力セル内の入り口付近に注入した CO_2 から CO_2 ハイドレートが十分生成するまで，約 90 分間，温度・圧力を維持した．

110 分経過後，圧力セルを 7 ℃に維持するための冷却水の循環を停止し，CO_2 の注入を開始した．冷却を止めることで，圧力セル周りの空気からの熱伝達で一様に温度が上昇している．同時に，CO_2 の浸透先端で，顕著な 1 ℃程度の温度上昇が見られる．

図-6(c) には，シリンジポンプからの流量の経時変化を示す．最初の 17〜18 分間，水と CO_2 の流量はともに 2mL/min，合計 4mL/min を流した．6.5MPa，10 ℃での CO_2 の濃度は 50vol%-CO_2 である．その後，水と CO_2 の流量は 0 で，停止している．110 分間経過後，水

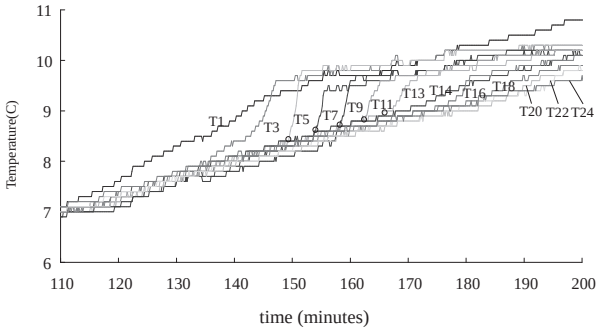


図-7 **図-6**(b) の 110 以降の変化の拡大図．○：CO_2 ハイドレートの生成熱により温度上昇が開始したと考えた箇所

と CO_2 の流量をともに 1mL/min，合計 2mL/min を流した．

図-6(d) には，圧力セルの圧力の経時変化を示す．**図-6**(c) に示す流速が変化した時，に多少の圧力変化が見られるが，ほぼ 6.5MPa に維持されている．

図-7 には，本報告の目的である経時的に移動する CO_2 浸透先端における CO_2 ハイドレートの生成熱による温度上昇が得られた，110 分以降のグラフを拡大して示す．図中の曲線には，10cm 間隔に配置した熱電対の番号を示す．圧力セルの注入側から順番に，温度上昇が得られていることが分かる．注入側から経時的に温度上昇が生じていることから，CO_2 注入先端部分での発熱による温度上昇と考えられる．

図-7 において，10cm 毎に設置した熱電対 T5，T7，T9，T11 における温度変化が生じた時間に着目すると，約 5 分で，CO_2 浸透先端での温度変化は，約 2cm/min と考えられる．**表-1** で示した実流速は 1.1cm/min であるが，CO_2 ハイドレートの生成により孔隙率が小さくなることで実流速は早くなる．**図-7** で評価される実流速は，**表-1** に示す初期の孔隙率から求めた実流速の 2 倍程度であるので，孔隙は初期約 40% から，半分の 20% 程度になっていると考えられる．

また，**図-7** では，温度上昇が開始した温度は，熱電対の位置で異なり，8 ℃～9 ℃ の間で序々に高くなっている．これは，CO_2 ハイドレートの生成が，CO_2 ハイドレートの安定領域内の温度圧力であれば，相平衡に近い条件でも生成することを示すデータである．

図-8 には，圧力セルの熱伝達と浸透による温度変化を評価するため，初期温度 6 ℃，浸透速度が 4mL/min で 10 ℃ の水を浸透させた場合に得られたデータを示す．浸透開始側に近い T1 などに浸透によると考えられる温度変化が現れているが，浸透が進んだ箇所の温度変化は顕著に認められない．

図-8 より，用いた圧力セルの温度変化は，熱伝達による温度変化が顕著であることが推測される．浸透による熱移動による温度変化が小さい理由として，**表-2** に示したように豊浦砂の孔隙の浸透により，豊浦砂やステンレスに熱が吸収熱量が大きいためである．

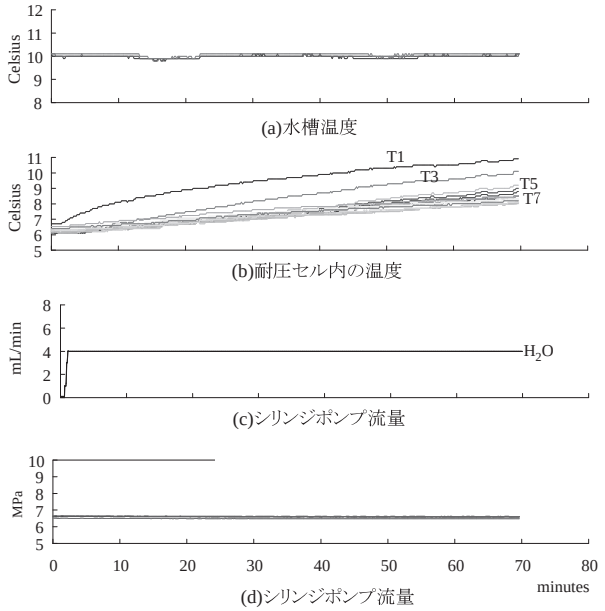


図-8 圧力セルに 10 ℃ の水のみを浸透させた場合の温度変化

表-2 は断面の熱量を示した．この断面の温度を 1 ℃ 上昇させるには，同断面の孔隙水の約 22 ℃ 変化に相当する熱量が必要である．

3. 結語

CO_2 ハイドレートの相平衡温度より，数℃低い地層（6.5MPa，7 ℃）に CO_2 を注入した場合，CO_2 ハイドレートの生成で発熱する．室内実験では，CO_2 の浸透とともに移行する昇温が確認された．この昇温の移動速度は，CO_2 の注入流量と孔隙容積から求まる流速の約 2 倍であることから，CO_2 ハイドレートの生成で，孔隙が減少したためと考えられる．

これまで，相平衡状態での CO_2 の浸透と，CO_2 ハイドレートの生成による発熱は，個別に検証されていた．本報告の結果は，CO_2 の浸透先端で発熱しながら，浸透させることが可能であることを検証したもので，浸透と発熱が同時に機能することを示したと考える．以上は，広範囲の地層を CO_2 で直接加温できる可能性を示しており，メタンハイドレートの減圧法の併用技術として，CO_2 が利用できる可能性が高いことを示した．

謝辞：本報告では，メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム (MH21) の生産手法開発グループの研究の一部として得られた成果を利用させていただきました．ここに関係の方々に深く謝意を表します．

参考文献
1) メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム：フェーズ 1 総括成果報告書, 2008.
2) 池川洋二郎：CO_2 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.
3) 池川洋二郎：CO2 ハイドレートの生成熱を利用したメタンハイドレート資源の増進回収の原理について，日本機械学会論文集 (B 編)，Vol.76, No.763, pp.144-145, 2010.
4) 池川洋二郎，宮川公雄，鈴木浩一，窪田健二：CO_2 ハイドレートの生成熱を用いたメタンハイドレート増産法における地層温度を考慮した CO_2 注入法に関する室内検証，土木学会論文集, 掲載待ち.

EXPERIMENTAL VALIDATION OF HEATING AND PERMEATION BY CO_2 INJECTION INTO SUPERCOOLING SEDIMENTALY LAYERS FOR ENHANCED METHANE HYDRATE RECOVERY USING EXOTHERMIC HEAT OF CO_2 HYDRATE FORMATION

Yojiro IKEGAWA, Kimio MIYAKAWA, Koichi SUZUKI, Shiro TANAKA and Kenji KUBOTA

Methane hydrate (MH) in Nankai-trough is expected as our future energy resource of natural gases. It is mainly trapped in the pores of sands of unconsolidated oceanic sedimentary layers. Functions of CO_2 hydrate could be used for enhanced recovery of methane hydrate. We had shown experimental validations that warming ability of the sedimentary layers by the exothermic heat and CO_2 injection method using the phase equilibrium. In this paper, we show experimental results about the exothermic heat and CO_2 permeation when CO_2 is injected into super cooling sediments. We think that this results show an adaptability of CO2 for the enhanced recovery.