

ハイドレートを利用した CO₂ 地中貯留の提案

鳥羽瀬 孝臣^{1*}・尾留川 剛¹・池川 洋二郎²・木村 治夫²

¹ 正会員 電源開発 技術開発部 茅ヶ崎研究所 (〒 253-0041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 1-9-88)

² 電力中央研究所 地球工学研究所 (〒 277-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646)

*Email:takaomi.tobase@jpower.co.jp

我が国は、パリ協定等に基づき、地球温暖化対策計画を策定し、2050 年に温室効果ガスを 80%削減する目標を示している。この長期目標を達成するため、化石燃料を用いて発電しながら CO₂ 排出量を抑制できる革新的技術として CCS が注目されている。CCS の CO₂ 地中貯留に関しては、国主導で実証試験と貯留適地調査が進められている。一方、国産エネルギーとして期待されるメタンハイドレートは、メタンがハイドレート（固体）の状態でも天然に安定して存在する事実を示しており、温度と圧力によるハイドレート・メカニズムを利用して、CO₂ の地中貯留に応用することができないかということを構想した。我が国周辺海域の水温と水深を文献調査した結果、CO₂ ハイドレートによるシール機能を期待できる貯留適地の拡大可能性が考えられたので報告する。

Key Words : hydrate, carbon storage, natural analogue, temperature and pressure seal, under seabed

1. はじめに

2015 年 12 月の COP21 で採択されたパリ協定に基づき、我が国の地球温暖化に関する総合計画である「地球温暖化対策計画」¹⁾が 2016 年 05 月に閣議決定され、温室効果ガスを 2013 年度比で、2030 年に 26%、2050 年に 80%削減する目標が示された。

この対策計画では、二酸化炭素回収・貯留 (Carbon Capture and Storage : CCS) について、2030 年以降を見据え「関係局長級会合の取りまとめ」²⁾等を踏まえて取り組むとされ、この取りまとめの CCS に関する記載を抜粋して次に示す。

- (ア) 国は、当面は、火力発電設備の一層の高効率化、2020 年頃の CCS の商用化を目指した CCS 等の技術開発の加速化を図るとともに、CCS 導入の前提となる貯留適地調査等についても早期に結果が得られるよう取り組む。
- (イ) 商用化を前提に、2030 年までに石炭火力に CCS を導入することを検討する。また、貯留適地の調査や、商用化の目処も考慮しつつ CCS Ready において求める内容の整理を行った上で、出来るだけ早期に CCS Ready の導入を検討する。上記の検討状況については、随時、事業者に対し情報を提供する。
- (ウ) 2050 年までに温室効果ガス排出量 80%削減を目指すために、2050 年までの稼働が想定される発電設備については、事業者に対し、二酸化炭素分離回収設備の実用化に向けた技術開発を含め、今後の革新的な二酸化炭素排出削減対策についても継続的に検討を進めることを求める。

現在、CCS に関して、国は、苫小牧³⁾と大牟田⁴⁾での実証試験、及び貯留適地調査⁵⁾を 2020 年までの計画で進めている。

一方、我が国の周辺海域にも存在するメタンハイドレート^{†1}は、国産エネルギーとして期待されており、2000 年度

から国の事業で開発研究⁶⁾が進められている。メタン^{†2}がハイドレート（固体）の状態でも天然に安定して存在する事実から、そのハイドレート化するメカニズムを利用して、CO₂ の地中貯留にも応用することができないかということを構想した。もし、それが可能であれば、CO₂ 貯留適地のオプションが増える可能性がある。

以下、2 章は CO₂ の基本的性質、3 章は、ナチュラルアナログとの対比、4 章は我が国周辺海域の水深と水温、5 章はハイドレートによるシール機能を利用する CO₂ 貯留についての検討結果を示す。これらの検討結果から、メタンハイドレートと同様に、ハイドレートを利用した CO₂ 地中貯留の可能性があると考えられる。

2. CO₂ の基本的性質

図-1 は、CO₂ の温度-圧力相図 (状態図) と、CO₂ ハイドレートの相図を重ねて示したものである。図-1 の温度・圧力の範囲において、CO₂ は気 (Gas)・液 (Liquid)・固 (Solid)・超臨界 (Supercritical) の 4 相のいずれかでの状態で存在する。

CO₂ は、常圧で温度 194K (-79.15℃) 以下の条件で固体のドライアイスになるが、水と混じると異なる温度と圧力の条件でハイドレート（固体）化することが分かっている。図-1 の液体 CO₂ の領域と重なる CO₂ ハイドレートの安定領域 (CO₂ hydrate Stable zone) は、液体 CO₂ が水と混じってハイドレート化した状態で安定して存在する温度・圧力を示す。

^{†1} メタンハイドレートは、水分子が水素結合で構成する 12 面体などの立格子にメタン (CH₄) 分子がトラップされた構造をしている。分子が CO₂ の場合、CO₂ ハイドレートと呼ばれる。

^{†2} 天然ガスの主成分は CH₄ である。

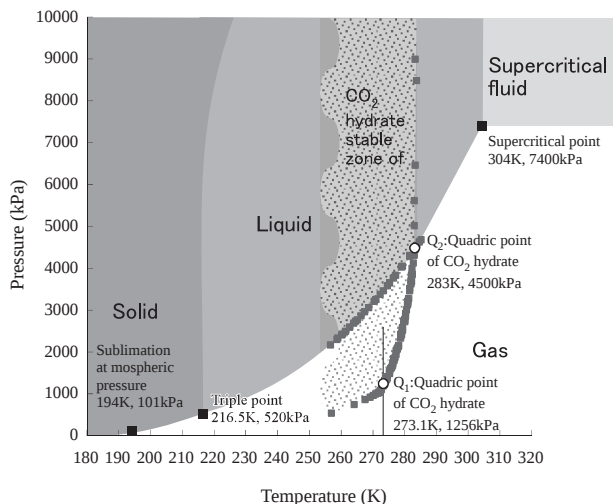


図-1 CO₂の温度-圧力相図（状態図）

CO₂の相図とCO₂ハイドレートの相図の重ね合わせ。図中の温度・圧力範囲において、CO₂は固体（ドライアイス）、液体、気体、超臨界のいずれかの状態である。Triple point（三重点）はCO₂の気液固の3相が同時に存在する温度・圧力。Sublimation（昇華）は常圧での昇華温度を示し、三重点より低温側の固相と気相の境界では昇華が生じる。Supercritical point（超臨界点）は、流体の密度において、気体の粘性を示す超臨界状態への遷移温度・圧力。

CO₂ hydrate stable zone（CO₂ハイドレートの安定領域）は、CO₂ハイドレートが固体として安定する温度・圧力。Quadruple point（四重点）：Q₁では水、CO₂ハイドレート、CO₂ガスの4相が同時に存在する。Q₂では水、CO₂ハイドレート、液体CO₂、CO₂ガスの4相が同時に存在する。

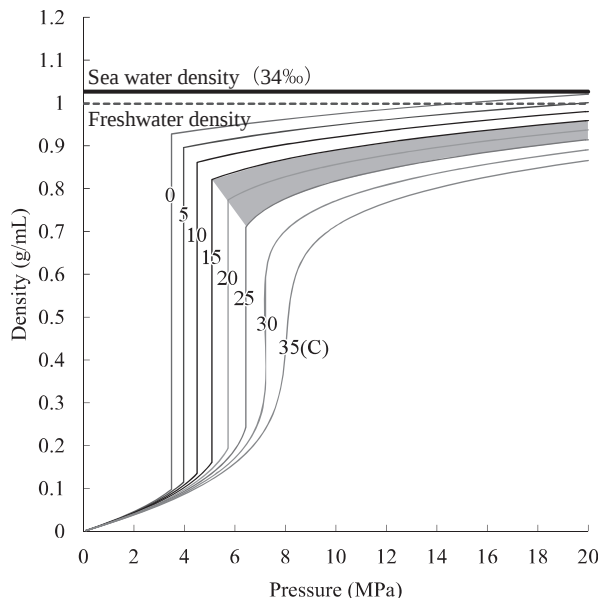


図-2 CO₂の圧力-密度関係

CO₂貯留に適すると考えられる液相で10℃～20℃の領域を灰色で示す。灰色の領域の密度はいずれも、1未満である。まず、液相から気相にCO₂が相変化すると、密度が小さくなり、漏洩の駆動力である地層の孔隙水に対する浮力が大きくなるため、CO₂は液相での貯留が適していると考えられる。対象地層の温度が10℃の場合、圧力4.5MPa以上で、CO₂は液相なので、貯留層として水深450m以深が適すと考えられる。また、水深が深く、圧力が高くなるほど、CO₂密度は水の密度1に近づき、CO₂に生じる浮力は小さくなる。浮力の点からは、水深が深い程、漏洩に対するリスクは低減すると考えられる。

図-2は、CO₂の圧力-密度の関係を示し、各曲線のy軸に並行な直線部分は、気液相変化で密度が変化することを示している。温度35℃、圧力7.5MPa以上でCO₂は超臨界状態となるため、密度変化は比較的緩慢である。また、図-2の圧力と温度の範囲では、CO₂の密度は、海水の密度より小さく、14MPa以上で0℃付近を除き、水の密度より小さい。CO₂は、液体若しくは超臨界の状態では、その密度は海水に比べて小さいため、海底下地層にCO₂を貯留する場合には密度差による浮力が生じ、それを封じ込めるためには何らかのシール機能が必要である。

3. ナチュラルアナログ（自然類似現象）との対比

天然ガスは、在来型天然ガス、シェール・ガス、メタンハイドレートなどの状態で地層中に存在している。在来型天然ガスは、気密性が高い泥岩などのキャップロックがシール層になって貯まっている。シェール・ガスは、DNAの分析から石油根源岩とされる頁岩（shale）から石油（shale oil）と同時に生産される。メタンハイドレートは、大陸縁辺の海底下地層や、永久凍土層で固体として存在することが発見されていて、キャップロックは存在しないが、ハイドレート化する温度と圧力の条件がいわゆるシール機能を果たしている。

このような自然状態で天然ガスが存在することをCO₂貯留のナチュラルアナログ（自然類似現象）として考え、表-1に対比を示す。対比1の在来型天然ガスと一般的

なCO₂地中貯留（帯水層貯留と呼ばれる）は、キャップロックがシール層として機能する。対比2のメタンハイドレートとCO₂ハイドレート（本報告のCO₂貯留）は、ハイドレート化する温度と圧力の条件がシール機能として利用可能と考えられる。対比2のシェールガスは頁岩、或いは石炭層にメタンが吸着して存在し、CO₂も吸着することが知られている。

自然に存在する天然ガスは、上記のように異なるシール機能で地層内に封じ込められている。これらのシール機能を理解し、自然の条件を利用することでCO₂貯留を検討することが可能である。

気体のメタンから固体のメタンハイドレートへの相変化が、温度・圧力が支配するシール機能になっていると考えると、図-1で示した液体CO₂が水と混じることで固体に相変化することが、CO₂貯留のシール機能として働くと考えられる。ここに気体のメタンの浮力は、液体のCO₂の浮力より大きく、海底下地層内での上昇力が大きい。この水が存在することで、温度・圧力が支配する固体への相変化は、液体CO₂のシール機能となる可能性は大きい。

以下では、ハイドレート化する地層の温度・圧力によるシール機能（以下、TPシール、Temperature and Pressure Sealと呼ぶ）について検討する。

図-3は、メタンハイドレートとCO₂ハイドレートの相図を重ねて示す。また、図中の黒丸●は、メタンハイ

表-1 地中貯留に関するナチュラアナログ（自然類似現象）

在来型天然ガスと帯水層貯留の類似点は、キャップロックがシール層であることで、相違点は天然ガスの存在履歴の有無である。メタンハイドレートと本報告の方法の類似点は、シール機能が温度・圧力であることで、相違点はメタンハイドレートと CO₂ ハイドレートのガス種の違い。CH₄：メタン。EOR（Enhanced oil recovery）：石油増進回収。CBM（Coalbed methane）：炭層メタンであるが、シール層に対して炭素含有率が、より高い地層として記載。吸着：ファンデルワールス力や共有結合による。炭層貯留：CO₂ 吸着が膨潤のため、実用化は困難。

対比 1	在来型天然ガス	CO ₂ 帯水層貯留
シール機能	キャップロック	同左
貯留物質	CH ₄	CO ₂
貯留物質の相状態	液相・気相 (貯留時) ↓ 液相・気相 (産出時)	超臨界 (CO ₂ 圧入時) ↓ 地下水に溶解し、最終的に鉱物化
備考	EOR：当該貯留層に CO ₂ を圧入し石油・天然ガスが商用増産	
対比 2	メタンハイドレート	CO ₂ ハイドレート貯留
シール機能	温度・圧力	同左
貯留物質	CH ₄	CO ₂
貯留物質の相状態	ガスハイドレート (貯留時) ↓ 気相 (産出時)	液相 (CO ₂ 圧入時) ↓ ガスハイドレート (貯留時)
対比 3	シェールガス/CBM	CO ₂ 炭層貯留
シール機能	吸着	同左
貯留物質	CH ₄	CO ₂
貯留物質の相状態	分子	分子

ドレートの発見地点の温度圧力の上下限値を結んで示す。メタンハイドレートの発見地点の温度・圧力は、メタンハイドレートの安定領域内にあり、地層中の温度・圧力がメタンをハイドレート化させ、シール機能を果たしている。同様に、CO₂ ハイドレートの安定領域となる温度・圧力を有する地層を対象に CO₂ を貯留する場合、CO₂ は自らハイドレート化してシール機能を満たすと考えられる。

4. 我が国周辺海域の水深と水温

自然のメタンハイドレートの存在は、地層中の温度・圧力の条件がシール（TP シール）機能の役割を果たしていることを示したが、ここでは、CO₂ ハイドレートの TP シールが機能する地層が日本周辺海域の海底下に存在するのかどうか、海域の水深と水温の分布から検討を行う。

図-4 は、気象庁⁸⁾が示す 1982 年から 2010 年までの平均温度で、黒潮域の水深 400m の温度コンタを示す。図-4 を見ると、日本海側の水温 1℃は概ね一様であるが、太平洋側の水温は一様ではなく、沿岸から沖合に向けて温度が高くなっていることが分かる。しかし、気象庁のデータでは、水深 400m 以深の水温の情報が得られなかった。

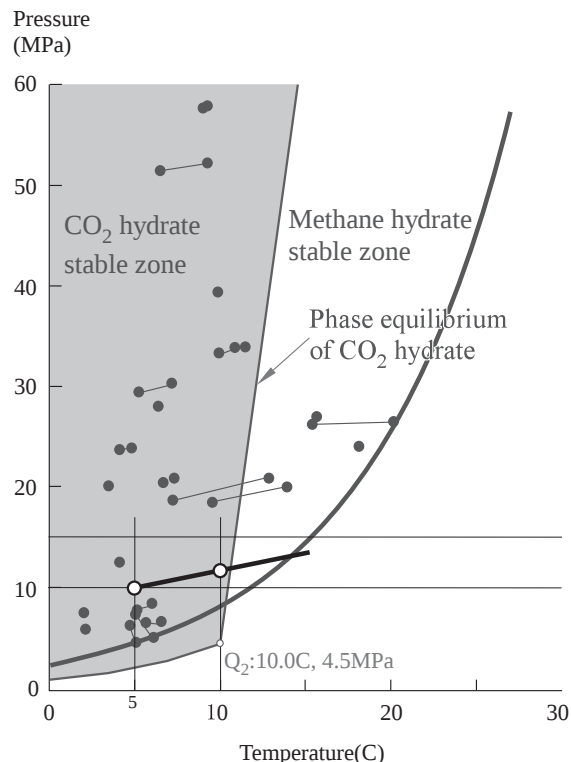


図-3 CO₂ ハイドレートの安定領域とメタンハイドレートの安定領域の重ね合せ

滑らかな曲線の低温・高圧側がメタンハイドレートの安定領域（Methane hydrate stable zone）で、CO₂ の気液相境界に生じる Q₂ 点を変曲点になっている曲線の低温・高圧側が CO₂ ハイドレートの安定領域（CO₂ hydrate stable zone）である。メタンハイドレートの発見地点の温度・圧力の上下限値を実線で結ぶ。Q₂ は、CO₂ の気液の相境界と、CO₂ ハイドレートの相境界の交点であり、液体 CO₂、気体 CO₂、CO₂ ハイドレート、水の 4 相が同時に存在する四重点。引用⁷⁾・加筆。

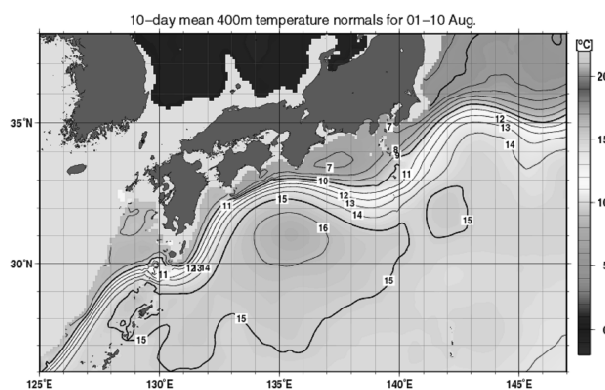


図-4 黒潮域の水深 400m の 1982 年から 2010 年の 8 月上旬の平均温度のコンタ（解析値）

対馬海峡周辺などの沿岸域に温度コンタが描かれていない海域は、水深が 400m より浅い。
海流（黒潮）は等温線に沿って流れ、温度コンタが密なトカラ列島、足摺岬や室戸岬の沖合、伊豆諸島の三宅島と八丈島の間を黒潮が流れ、各年の蛇行が、漁業や気象に影響を与えていると考えられている。

大水深の水温データに関して、アルゴ計画⁹⁾と呼ばれる国際科学プロジェクトで観測されているデータを参照する。アルゴ計画では、定期的に海面と水深 2,000m、もしくは海底の間を浮沈する機能を持つアルゴフロート（Argo floats）で海水温と塩分濃度を観測し、衛星通信でデータを収集している。図-5 は、アルゴ計画による全世界の

3,000 以上の観測点を示す。

図-5 の 1~7 の番号で示す海洋の鉛直の温度と塩分濃度のプロファイルを、それぞれ図-6、図-7、図-8、図-9、図-10、図-11、図-12 に示す。これらの各図中のデータは、同じフロートのものであるが、フロートは浮遊しているため、日時とともに緯度・経度が変わる。

図-5 の 1~4 の九州・四国の沖合の水深と水温（図-6～図-9）について、水深 1,000m 以浅では場所によって水温の鉛直分布が異なるが、いずれも水深 1,000m で 5℃で、水深 2,000m に達する箇所は、2.5℃に低下している。図-5 の 5 の日本海に位置する佐渡ヶ島周辺の水深と水温（図-10）は、水深 400m で 1℃程となり、図-4 に示す気象庁のデータ（水深 400m の平均値）と整合している。図-5 の 6 の東北の太平洋側の沖合の水深と水温（図-11）は、水深 1,000m は 3.5℃程度である。図-5 の 7 の北緯 10 度付近の水深と水温（図-12）は、水深 1,000m で 5℃で、水深 1,000m 以深では九州・四国沖と同じ分布である。

以上の水温データから、太平洋側の北緯 30 数度以南の沖合には、水深 1,000m で 5℃、水深 2,000m で 2.5℃の水温分布になっていると考えられる。また、図-4 の水深 400m では、沖合より沿岸に向かって温度が低くなるコンタとなっていることから、アルゴ計画で観測されていない、より沿岸に近い水深 1,000m は 5℃以下と考えられる。

図-3 の相図で、太平洋側の水深 1,000m (10MPa) で 5℃、及び日本海側の水深 400m (4MPa) で 1℃は、ともに CO₂ ハイドレートの安定領域内である。図-1 に示すとおり、この温度・圧力の条件では、CO₂ は液体であるが、海底下地層の孔隙に水が存在するため、海底下地層の中で液体 CO₂ は水と混じりハイドレートとして安定して存在することが可能と考えられる。

5. ハイドレートによるシール機能を利用する CO₂ 貯留

3 章では、メタンハイドレートの存在と CO₂ 地中貯留を対比し、ハイドレート化する温度・圧力条件を利用することで、地中に貯留された CO₂ が自己ハイドレート化し、シール機能を果たすことを示した。4 章では、日本周辺海域の水温分布と水深（圧力）の関係から、CO₂ ハイドレートが安定して形成できる海底下地層が存在する可能性を示した。本章では、水深 1,000m の海底で、海水温は 5℃、平均的な地温勾配が 30℃/km と想定した場合の海底下地層の温度分布のイメージを図-13 に示す。海底面の温度が 5℃とすると、海底面から深度約 166m の温度は 10℃である。温度が 5℃~10℃の海底下地層は、CO₂ がハイドレート化する TP シールとして機能す

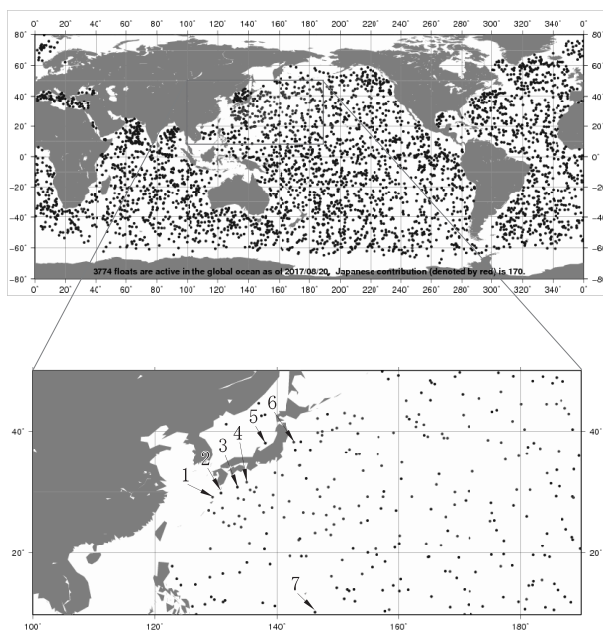


図-5 地球全体と日本周辺のアルゴフロート
全世界の海洋の状況をリアルタイムで監視・把握する国際科学プロジェクトであるアルゴ（Argo）計画での 3000 点以上の観測ポイント（上の図参照）。データ閲覧時（2017.8.）の 1~7 で示す Argo float の最新データをそれぞれ、図-6~図-12 に示す。

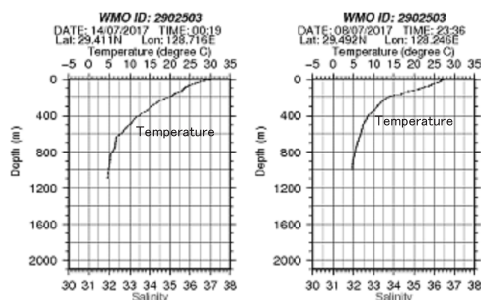


図-6 海洋の鉛直温度分布-1（九州・四国の太平洋沖合）
図-5 の 1 の Argo float で計測された 2017/7/8、7/14 の温度プロファイル。塩分濃度は欠測。

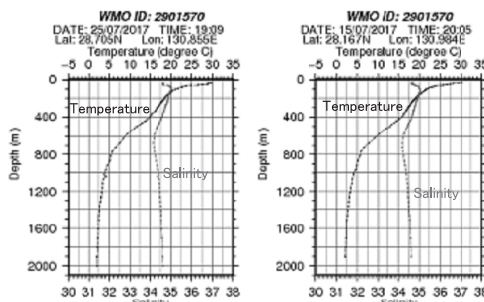


図-7 海洋の鉛直温度分布-2（九州・四国の太平洋沖合）
図-5 の 2 の Argo float で計測された 2017/7/15、7/25 の温度と塩分濃度のプロファイル。

る地層、すなわち”TP seal layer”となる。

一方、図-3 から分かるように、深度 1,000m (10MPa) 以上で、温度が 10℃を超えると、孔隙に水が存在していても CO₂ は液体状態になる。したがって、図-13 で示す

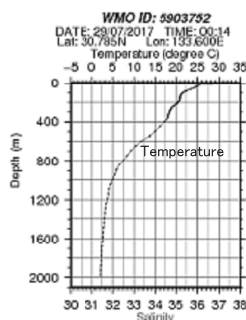


図-8 海洋の鉛直温度分布-3（九州・四国の太平洋沖合）
図-5 の 3 の Argo float で計測された 2017/7/29 の温度プロファイル。塩分濃度は欠測。

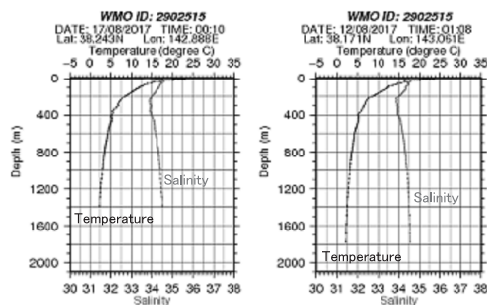


図-11 海洋の鉛直温度分布-6（東北の太平洋沖合）
図-5 の 6 の Argo float で計測された 2017/8/12, 8/17 の温度と塩分濃度のプロファイル。

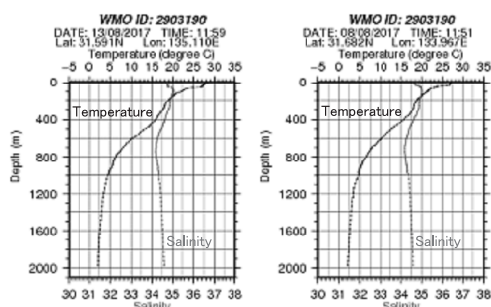


図-9 海洋の鉛直温度分布-4（九州・四国の太平洋沖合）
図-5 の 4 の Argo float で計測された 2017/8/8, 8/13 の温度と塩分濃度のプロファイル。

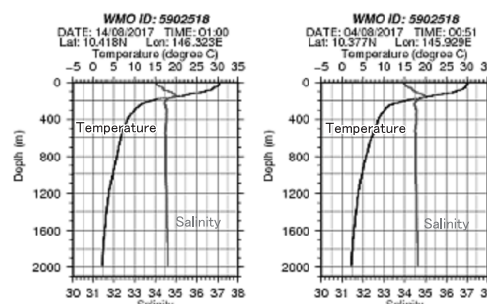


図-12 海洋の鉛直温度分布-7（北緯 10 度の太平洋）
図-5 の 7 の Argo float で計測された 2017/8/4, 8/14 の温度と塩分濃度のプロファイル。

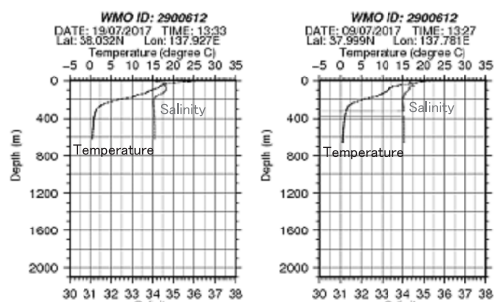


図-10 海洋の鉛直温度分布-5（日本海 佐渡ヶ島周辺）
図-5 の 5 の Argo float で計測された 2017/7/9, 7/19 の温度と塩分濃度のプロファイル。

TP seal layer より以深の地層では、CO₂ はハイドレート化しないため、CO₂ を液体で圧入することが可能となり、当該地層を”Liquid CO₂ injection/storage layer”として扱うことができる。つまり、CO₂ を液体で圧入できるということは、目詰まりを防止して大量の CO₂ を貯留できる可能性があるということである。そして、地層に圧入・貯留された液体 CO₂ は海水との密度差による浮力で上昇するが、TP seal layer に到達したところで、CO₂ は自己ハイドレート化して安定し、CO₂ の漏洩を防止することを期待するものである。

ここで、表-2 は、酸素吹き of 100 万 kw の高効率微粉炭火力発電で回収されると考えられる 500 万 ton-CO₂/年に基づく、CO₂ 貯留量の試算を示す。対象層は砂泥互層、

表-2 注入半径の試算結果

*1: 100 万 kW の発電所での年間の CO₂ 回収量を 500 万 ton と仮定。*2: 仮定の値。*3: 100 % の孔隙水が、注入する液体 CO₂ に置換されると仮定した場合の計算結果。*4: 50 % の孔隙水が、注入する液体 CO₂ に置換されると仮定した場合の計算結果。CO₂ の密度は、温度・圧力で変化するため、ここでは密度を 1ton/m³ として計算。

		単位
1 年間の貯留量 *1	500	万 ton
10 年間の貯留量 *1	5000	万 ton
貯留層厚 *2	100	m
砂層比率 *2	0.5	
砂層孔隙率 *2	0.5	
注入半径 (置換率 100 %) *3		
1 年目	252.3	m
10 年目	797.9	m
注入半径 (置換率 50 %) *4		
1 年目	356.8	m
10 年目	1128.4	m

貯留層厚 100m、砂層の比率を 0.5、砂層の孔隙率を 0.5 と仮定する。また、液体 CO₂ を注入した場合、100% の孔隙水が CO₂ と置換する場合と、50% の孔隙水が CO₂ に置換される場合において、1 年後と 10 年後の注入半径を示す。置換率 50% の場合、層厚 100m で半径 1,100m 程の領域が CO₂ 貯留の対象層と試算される。

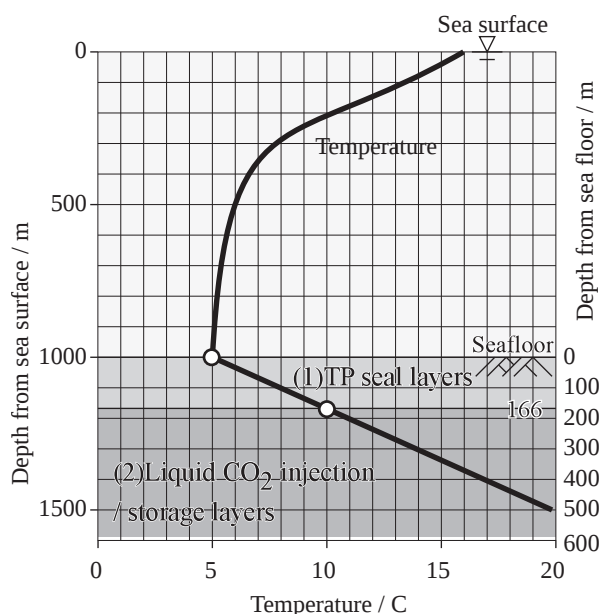


図-13 温度-深度関係における TP シール層と CO₂ 貯留層のイメージ図

深度 1,000m の海底面の温度が 5 °C の場合における地温勾配 (30 °C/km) を示す。

(1) CO₂ ハイドレートの安定領域の温度・圧力の地層で、TP シール層 (temperature and pressure layers) と呼ぶ、(2) 液体 CO₂ の注入と貯留が可能な地層 (Liquid CO₂ injection / storage layers)。

6. おわりに

CCS は、化石燃料を用いて発電しながら大気への CO₂ 排出を抑制できる革新的技術として期待されている。一方、特に CO₂ 地中貯留に関しては、我が国の周辺海域において貯留適地が量的に十分に確保できるかどうかについて、現時点で十分な情報が得られていない。そこで、自然の天然ガスの存在をナチュラルアナログとして、CO₂

の基本的性質、及び海洋の水深と温度分布を参考に CO₂ 貯留適地の拡大が可能であるか検討した。メタンハイドレートの事例から、ハイドレート化する温度・圧力条件を利用することで、地中に貯留された CO₂ が自己ハイドレート化し、キャップロックを必要とせずにシール機能を果たすことを示した。CO₂ 地中貯留は、一般的に CO₂ のトラップメカニズムとして、キャップロックを必要としているが、今回の検討で明らかになったように、ハイドレートを利用した CO₂ 地中貯留は、温度と圧力の条件を満足すれば、キャップロックが不要であり、CO₂ 貯留適地の拡大が可能になると考えている。

参考文献

- 1) 環境省：報道発表資料「地球温暖化対策計画」の閣議決定について、2016.05.13.
- 2) 環境省：報道発表資料、東京電力の火力電源入札に関する関係局長級会議取りまとめについて、2013.04.26.
- 3) 日本 CCS 調査：苫小牧地点における CCS 大規模実証試験（経済産業省委託事業）（2017.8. 閲覧）
- 4) 環境省：報道発表資料、平成 28 年度環境配慮型 CCS 実証事業の採択案件について、2016.07.25.
- 5) 日本 CCS 調査：貯留適地調査事業について（経済産業省及び環境省からの委託事業）（2017.8. 閲覧）
- 6) メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアムのホームページ。
- 7) 池川洋二郎、宮川公雄、鈴木浩一、窪田健二：CO₂ 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 CO₂ 注入法に関する室内検証、土木学会論文集, Vol.67(2011), No.4, pp.213-222.
- 8) 気象庁：各種データ・資料 海洋の健康診断表（2017 年 8 月閲覧）
- 9) 海洋研究開発機構：Argo 計画紹介サイト（2017 年 8 月閲覧）

A PROPOSAL OF CO₂ UNDERGROUND STORAGE USING HYDRATE

Takaomi TOBASE, Go ORUKAWA, Yojiro IKEGAWA and Haruo KIMURA

Based on the Paris Agreement, Japan will formulate a global warming countermeasure plan and show the goal of reducing greenhouse gas emissions by 80% in 2050. Meanwhile, methane hydrate expected as domestically produced energy shows the fact that methane exists naturally and stably in the form of hydrate (solid), and utilizing the hydrate mechanism based on temperature and pressure, this mechanism could also be applied to underground storage of CO₂. As a result of investigating the temperature in the surrounding sea area of Japan, we report the possibility of enlarging the storage suitable sites for expecting seal function by CO₂ hydrate.