

メタンハイドレートの増進回収法における CO₂と海水の利用の実用性向上に関する検討

池川洋二郎^{*1}

^{*1}正会員 電力中央研究所 地球工学研究所 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

メタンハイドレートの技術開発は、主に減圧による生産法が進められているが、経済性の向上のために増進回収法の研究も進められている。当研究所は、増進回収オプションとして、二酸化炭素 (CO₂) を用いる方法を室内実験で検討し、小規模な実証試験を想定した実験結果に基づく CO₂ の注入装置を示している。この注入装置は、対象層の孔隙に CO₂ ハイドレートを均質に生成するため、CO₂ と水を微細混合してエマルジョンを注入する機能を持つ。このエマルジョンの生成に、黒潮域の水深数 100m の 15 以上の海水を利用すると、坑井閉塞回避のためのヒーターによる加温が不要となり、増進回収の経済性向上の可能性が示されたので報告する。

keywords : *methane hydrate, enhanced recovery, carbon dioxide, emulsion, the Kuroshio current*

1. はじめに

メタンハイドレートは、東部南海トラフでの減圧法による海洋産出試験が行われ、結果の評価が行われている。一方、並行して経済性の向上を目指す、増進回収法の研究も進められている。

増進回収オプションの 1 つとして、当研究所は、CO₂ を利用する方法を 2009 年度～2015 年度に室内実験で検討¹⁾²⁾³⁾⁴⁾してきている。この増進回収は、CO₂ ハイドレートの生成熱で対象地層を加温する方法で、対象層を均質に加温させるため、液体 CO₂ と水/海水を微細混合したエマルジョンを注入する。また、孔隙の 30 %程に CO₂ ハイドレートが生成すると、初期温度 7 の地層の場合、相平衡温度 (10) となり、エマルジョンは相平衡状態の地層孔隙を浸透する (2. 参照)。

この室内実験の結果に基づき、小規模な実証実験を想定した CO₂ エマルジョンの注入装置の検討を 2017 年に報告⁵⁾している。利用する水としては、目詰まり原因物質される浮遊物が少ない、水深が数 100m 以上の海洋深層水を利用することを想定した。

海洋深層水に関する研究情報⁶⁾から、海洋深層水は数 と低温である。この低温の海洋深層水と CO₂ と混合することで、CO₂ ハイドレートが生成する温度・圧力条件になると、低温の海水として冷熱供給が続くた

め、注入井が閉塞する課題が生じる。この閉塞を回避するため、注入坑井内でエマルジョンを相平衡温度以上に、ヒーター等で加温する必要があると考えていた。

一方、上記の海洋深層水の温度は、沿岸の情報だった。3. に示すように、沖合の南海トラフの海水温度を文献調査した結果、暖流の黒潮の影響で、水深数 100m において 15 以上の海水が存在していることが分かったことから、注入井の閉塞対策として、ヒーターによる加温が不要になることで、より経済的な増進回収の可能性が示されたので報告する。

2. CO₂ を利用する増進回収法

図-1 は、メタンハイドレートと CO₂ ハイドレートが個体として安定に存在する温度 - 圧力領域 (相図) を重ね合わせて示す。この相図を用いて CO₂ を利用する増進回収を説明すると、メタンハイドレートの生産対象層の初期の温度・圧力が (a) 点の場合、減圧法は矢印 (a)(b) で示される。(b) 点が減圧でメタンハイドレートの安定領域から出ると、メタンハイドレートは個体として存在できず、水とガスに分解するので生産可能になる。

一方、メタンハイドレートの分解は吸熱反応のため、地温が矢印 (b)(c) のように低下し、メタンハイドレー

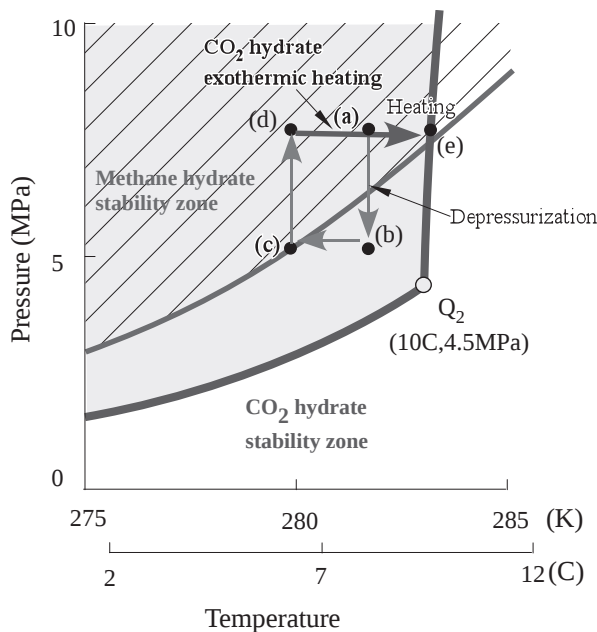


図-1 温度 - 圧力の相平衡図における CO₂ ハイドレートの生成熱を利用する増進回収法の模式図。
斜線の領域はメタンハイドレートの安定領域。灰色の領域は CO₂ ハイドレートの安定領域。安定領域はガスと水に分解することなく、水素結合で水分子が形成する正 12 面体などの格子にガス分子がトラップされた状態が維持される温度・圧力領域。

トの相平衡の温度 (c) に漸近すると分解が抑制され、経済的な生産ができなくなる。減圧を停止すると、孔隙圧は矢印 (c)(d) のように初期値に戻る。矢印 (d)(e) は、加熱法に相当し、地温を数 加温することを示している。(e) 点から、再度、減圧法を行うことで増進回収が可能になると考えている。

上記の加熱に CO₂ ハイドレートの生成熱を用いると、CO₂ ハイドレートの相平衡温度の (e) 点まで地層の温度を上げることができる。また、CO₂ ハイドレートを対象層内で生成させると、生成熱の損失は少なく、地層の効率的な加温が可能である。ここに CO₂ ハイドレートの代表的な相平衡は Q₂ (四重点) の 10℃, 4.5MPa である。

これまで実施してきた室内実験は、海底下地層の温度・圧力を長さ 1.5m の圧力セル内に模擬し、条件を変えてエマルジョンを注入することで生じる模擬砂層の温度変化から評価をしている。生産対象層は未固結の砂泥互層 (ターピダイト) なので、砂層の指標として豊浦砂や 7 号珪砂を利用している。このエマルジョンの生成に利用する水は、精製水、NaCl 溶液、海水を利用し、いずれでも発熱を確認している。エマルジョンの CO₂ の容積比率は、基本的に 50 % である。

代表的な実験条件としては、初期温度 7℃ で孔隙率 40 % 程の豊浦砂に土被り相当圧の拘束圧を作用させた模擬層に CO₂ エマルジョンを注入する。生じる現象は、浸透先端で CO₂ ハイドレートが生成し、相平衡の 10℃

に漸近するように温度が上昇する。5cm ピッチに配した温度計の変化は、浸透先端が達した上流側の温度計から順次、温度上昇が開始する。閉塞が回避されたことは、1.5m 下流の圧力セルの端部からエマルジョンが排出されることなどで確認している。CO₂ ハイドレートの生成量は、物質収支などから孔隙の 20 % ~ 30 % である。また、浸透経路が確保される理由は、注入側の圧力セル内の砂層が CO₂ ハイドレートの相平衡温度になるためである。

3. 海水の利用の実用性に関する検討

(1) 塩化ナトリウム水溶液を用いた場合の CO₂ ハイドレートの相図

CO₂ を用いた増進回収に海水を利用するには、海水と CO₂ から生成する CO₂ ハイドレートの相図データが不可欠である。しかし、文献調査でデータが発見できなかったため、海水の指標として塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を用い、濃度を変えた場合の相図データを示差走熱量計 (DSC) で計測している⁷⁾。この結果を図-2 に示す。

NaCl 溶液の濃度が高くなると、相平衡温度が 10℃ ほどから低温側にシフトする。原因は、凝固点降下と考えている。ここで海水の平均的な濃度は 34 % なので、図-2 から、海水を利用した場合、淡水の場合の相図が、2 程、低温側にシフトすることを考慮する必要がある。

(2) 海水の温度

図-3 は、本州南岸を流れる黒潮の典型的な流路⁹⁾ が 1, 2, 3 で示されている。1 は非大蛇行接岸流路、2 は非大蛇行離岸流路、3 は大蛇行流路と呼ばれている。黒潮は、東シナ海を北上して九州と奄美大島の間のトカラ海峡から太平洋に入り、日本の南岸に沿って流れ、房総半島沖を東に流れる海流である。速いところの流速は 2m/sec. (7.2km/hr.) 以上で、流れの幅は 100km にも及び、海水の輸送量は 5,000 万 ton/sec. に達するとされている。

図-4 の上の図は北日本の太平洋側の海面温度のコンタ、下の図は、東経 144° の鉛直温度分布を示す⁹⁾。親潮の南端や黒潮の北端には水温が急激に変化する場所があり、それぞれ親潮前線、黒潮前線と呼ばれている。黒潮前線の南側では、水深 400m で 15℃、水深 600m で 10℃、水深 800m で 5℃ 程度である。

図-5 は、全世界の海洋の温度や塩分濃度をリアルタイムで計測する国際科学プロジェクトであるアルゴ (Argo) 計画¹⁰⁾ における 3,000 点以上の観測ポイントを示す。定期的に海面から水深 2000m、あるいは海底

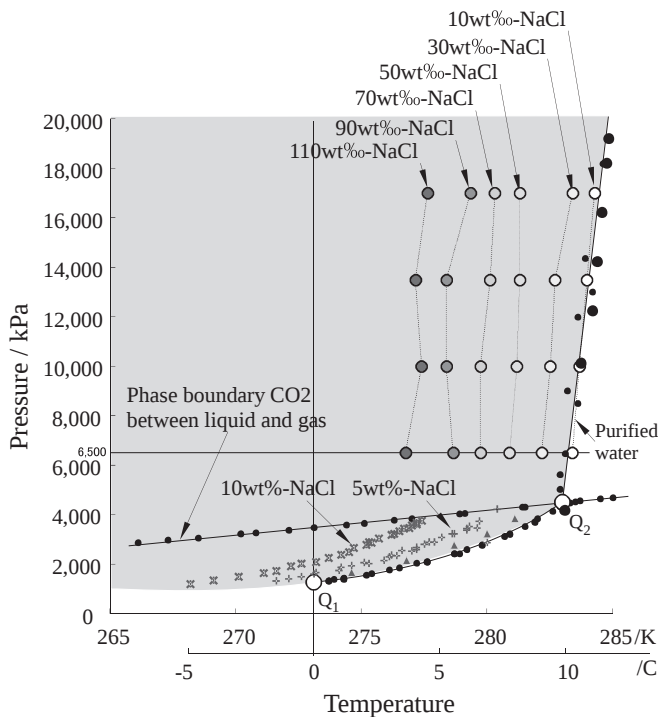


図-2 海水/CO₂ ハイドレートの相図．

Q:四重点 (Quadruple point) CO₂ が液相の温度圧力において、海水や NaCl 溶液を使った場合の CO₂ ハイドレートの相平衡の温度・圧力データが既存文献で発見できなかったため、本委託研究で示差走査型熱量計 (DSC) を用いて新たに計測した結果を追記．新たに追加したデータは、図中で引き出し線で示す NaCl 溶液の濃度が 1wt%, 3wt%, 5wt%, 7wt%, 9wt%, 11wt% の計 24 点．SEA, 3wt%-Ca, 3wt%-K : Dholabhai (1993)⁸⁾．

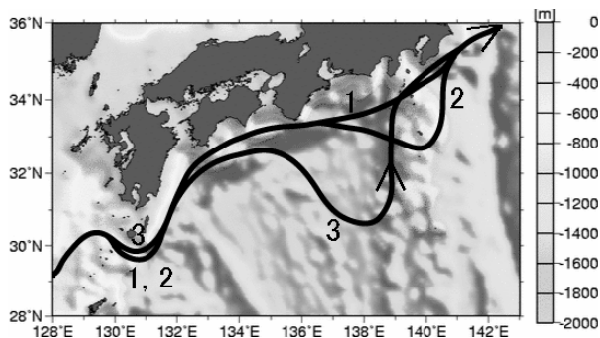


図-3 本州南岸を流れる黒潮の典型的な流路
出典：気象庁⁹⁾

の間を浮沈する機能を持つゾンデ (Argo float と呼ばれる) で計測され、衛星を利用してデータが収集される．ここに 3,000 点以上とするのは、喪失するものや、バッテリー切れによる回収と修復などが逐次行われ、数は一定ではないためである．

図-6 は、黒潮の流れ (図-3 参照) に乗って、移動したと思われる ID:2903187 の Argo float が移動した軌跡を示す．期間は、2018 年 1 月 10 日～3 月 1 日の約 2 ケ

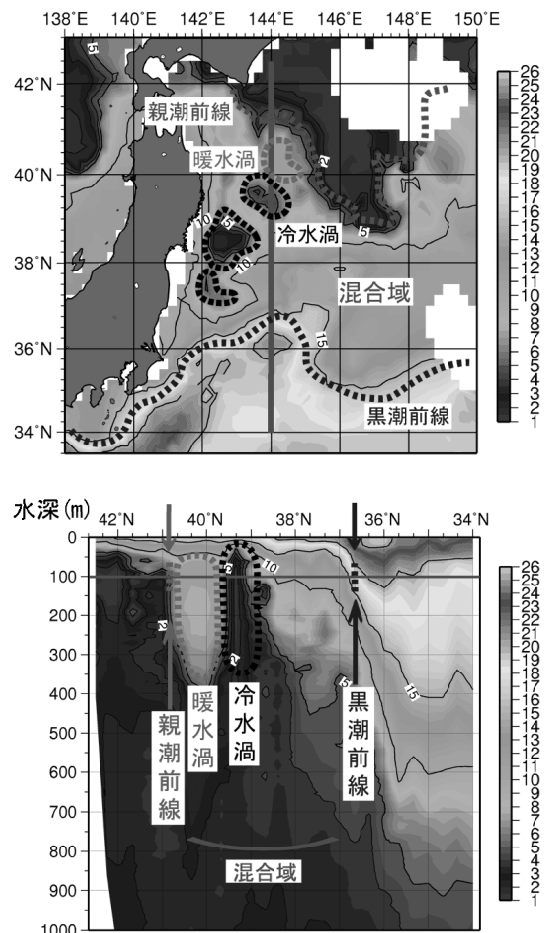


図-4 黒潮前線・親潮前線と東経 144° の鉛直温度の分布
出典：気象庁⁹⁾

月で、海水温度が、最も低下していると考えられる冬季である．図-7 は、Argo float (ID:2903187) の 2018 年 1 月のデータを重ねて示す．また、図-8 は 2018 年 2 月のデータを重ねて示す．

図-7 を見ると、鉛直温度の分布の変化は小さく、水深 400m で約 15℃、水深 600m で約 10℃、水深 800m で 5℃ である．この鉛直温度分布は、図-4 の下の図に示される黒潮域の鉛直温度の分布と一致している．図-8 を見ると、鉛直温度の分布の変化が大きいが、2018 年 2 月 4 日、9 日、14 日は図-4 の黒潮域の鉛直温度の分布と一致している．一方、2018 年 2 月 19 日、2 月 24 日、3 月 1 日のデータは、水深 1,200m 以浅で温度が最大で 10℃ 程、低温側にシフトしている．

海水温が低温側にシフトしている理由は、図-3 に示されている黒潮の蛇行や、図-4 に示される渦、また冬季で親潮の勢いが強いことなどが想像される．

黒潮域の鉛直温度分布は、一定ではなく変化していると考えられるが、図-7 と図-8 の冬季のデータにおいても、水深 100m 程には 15℃、海面には 18℃～22℃の海水が存在している．CO₂ ハイドレートの代表的な

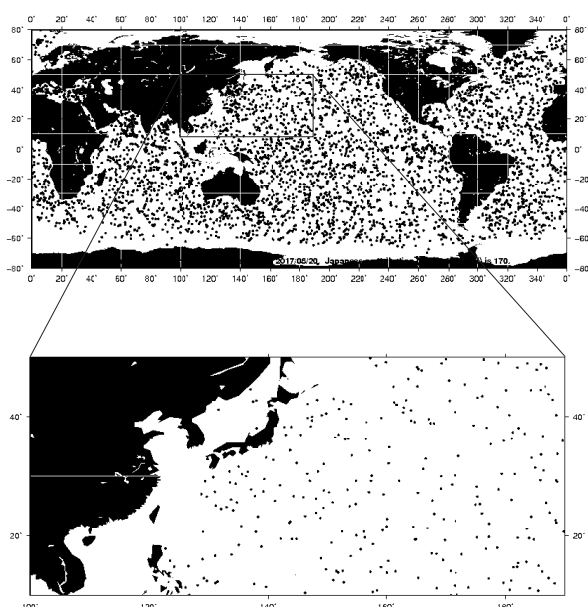


図-5 地球全体と日本周辺の海水温度を計測する Argo float の位置 出典：気象庁の Argo 計画サイト¹⁰⁾

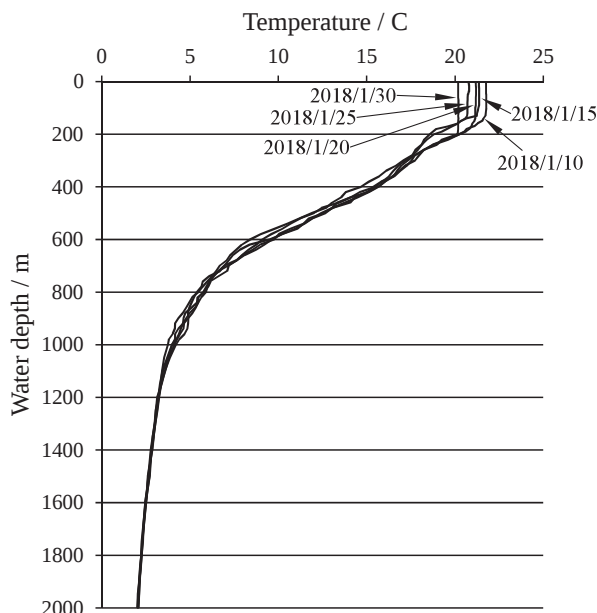


図-7 温度-水深の関係 (ID : 2903187 の 1 月) Argo 計画¹⁰⁾ のデータを用いて作成． Argo float ID:2902991 の位置は，図-6 参照．

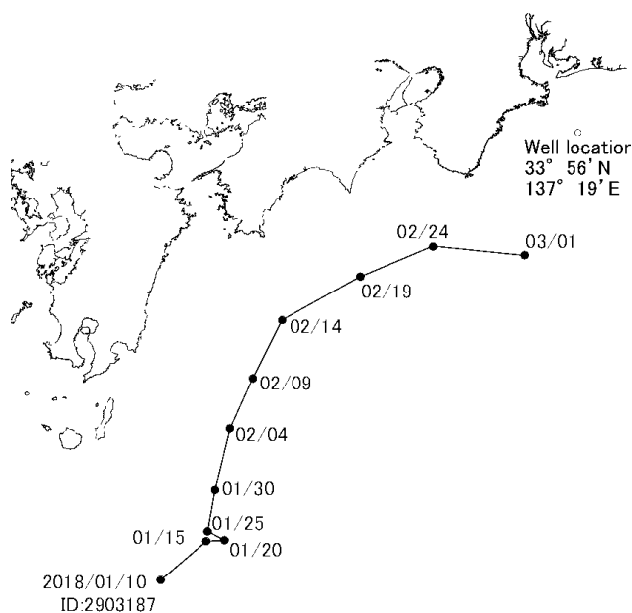


図-6 Argo float の位置変化 (ID:2903187)¹⁰⁾ 日付を見ると float は，北東方向に移動している． Well location : 第 2 回海洋産出試験の位置¹¹⁾

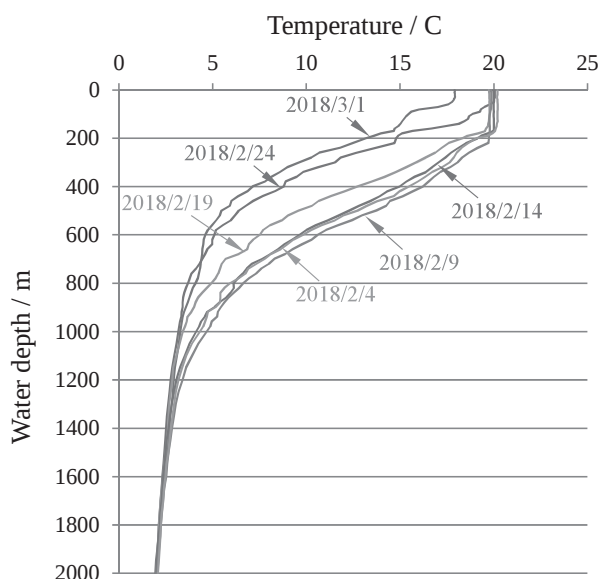


図-8 温度-水深の関係 (ID : 2903187 の 2 月) Argo 計画¹⁰⁾ のデータを用いて作成． Argo float ID:2903187 の位置は，図-6 参照．

相平衡温度 10 と比較して温かく，エマルションの加温に利用可能である．

(3) 海底下地層の温度分布

図-9 は，水深 1,000m の海水温度の分布を示し，1955 年～2012 年の平均値である．地中海，地中海の西部に位置する大西洋の海域，アラビア半島の周辺海域などに，他の海域と比較して高い，10 の海水が存在している．太平洋には，4 程の海水が存在する海域が大き

く広がっている．日本周辺では，3.5 のコンタ線が南海トラフを縦断するように示され，水深 1,000m の南海トラフには 3 ～4 の海水が存在すると思われる．

また，図-9 に示される南海トラフの水深 1,000m の水温は，図-7 と図-8 の鉛直温度分布と，ほぼ一致している．さらに，図-7 と図-8 に示されるように水深約 1,000m 以深の鉛直温度分布は，季節等による変化はなく，ほぼ一定と考えられる．

図-10 は，図-9 から水深 1,000m の海底面温度は 3.5

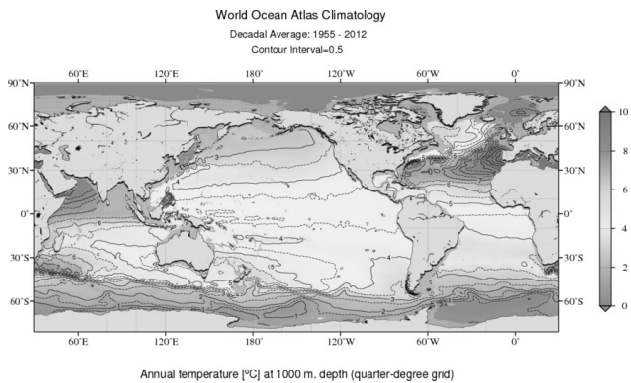


図-9 海水温度（水深 1,000m）
出典：アメリカ海洋大気庁（NAO）. Period of 1955-2012, Contour interval 0.5, Annual temperature at 1,000m. depth(quarter degree grid).

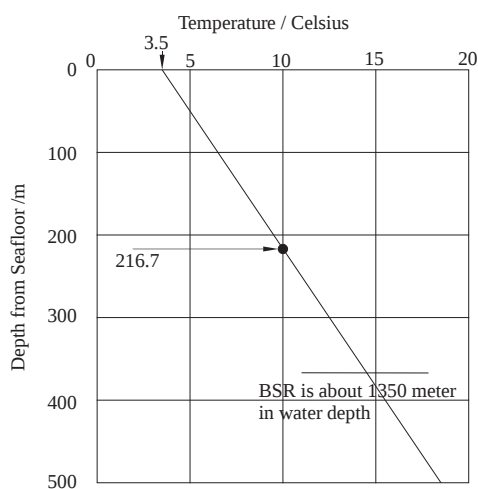


図-10 海底地層の温度分布の想定
The depth of the seafloor is supposed 1,000 meter.

、平均的な地温勾配を 30 /km と仮定した場合の海底地層の温度分布を示す。図-1 の相図からメタンハイドレートは、海底面からの深度が 350m（BSR と記載）以浅で安定して存在する。また、CO₂ ハイドレートは、海底面からの深度が約 216.7m 以浅で安定して存在する。

メタンハイドレートの生産対象層で利用された CO₂ ハイドレートが、地層が初期温度に変化することなどで、水と液体 CO₂ に分解した場合、メタンハイドレート存在と同じメカニズムが働き、CO₂ は上部地層で CO₂ ハイドレートに相変化すると思われる。

(4) 海水を用いた CO₂ エマルションの温度調整

図-11 は、第 1 回海洋産出試験と第 2 回海洋産出試験の生産井の模式図を示す。生産対象層に位置するケーシング径は、第 1 回海洋産出試験時の 9 $\frac{5}{8}$ inch（約 244mm）から、第 2 回海洋産出試験の 13 $\frac{3}{8}$ inch（約 340mm）に 139%拡大している。

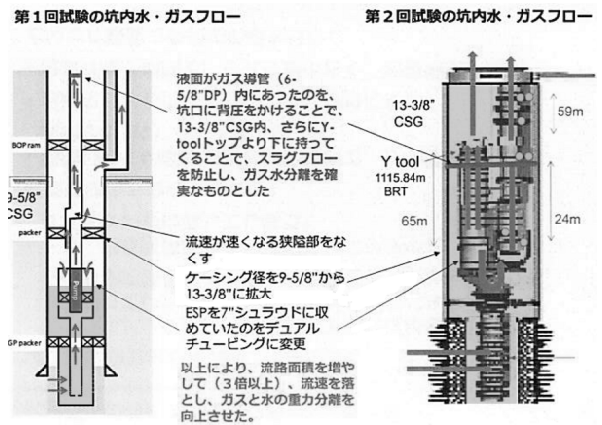


図-11 海洋産出試験の生産井
出典：メタンハイドレート・フォーラム 2017¹²⁾

2017 年の報告⁵⁾では、第 1 回海洋産出試験のケーシング径を想定したエマルションの注入装置を検討している。この検討に対して、ケーシング径が拡大した場合の検討ができる。また、(2) に示した 15 ～ 22 の海水を利用すると、必要と考えていたヒーター用のスペースが活用できる。エマルションの注入装置は注入井内に設置するが、利用できるスペースが広がり、流量などの性能向上のための検討が可能になると考える。

4. 考察

海洋深層水の取水分水施設は、国内に 15 箇所あるが、いずれも汀線から数 km 内の沿岸の海水を取水していて、黒潮による温度の影響が小さい。一方、海洋産出試験の位置は、図-6 に示したように大王崎から約 50km の沖合に位置することから、黒潮の影響を大きく受けると考えられる。

気象庁が示す東経 144 °の鉛直の温度分布コンタ（図-4 参照）や、Argo float で計測された鉛直温度データ（図-7, 図-8 参照）でも水深数 100m 以浅には冬季においても 15 ～ 22 の海水が存在すると考えられ、黒潮の影響で、比較的、水温の高い海水が年間を通して存在する可能性が高い。

さて、CO₂ エマルションの注入装置は、注入井内でエマルション生成して注入する機能を持つ。最初の CO₂ エマルションの注入装置を検討した 2017 年には、沖合に黒潮の温度の影響を受けた 15 程度の海水に関する知識がなかったため、海洋深層水は数 と低温であることを前提に坑井内のヒーターでエマルションの温度を調整する方法を考えていた。また、海洋深層水を利用する理由は、地層等の目詰まり原因物質と考えられる浮遊物が少ないことである。沖合の水深 100m 程度の海水も海洋深層水と同様に浮遊物質が少ないことを

期待する。

さらに、CO₂ エマルションの注入装置にヒーターを用いる必要がなくなれば、余った坑井内のスペースをCO₂ エマルションの注入装置の注入量に関する性能向上に利用できると考える。

5. 最後に

CO₂ を利用するメタンハイドレートの増進回収法に関して、文献調査による黒潮域（南海トラフ）の海水温度に関して報告した。黒潮の流域では、冬季でも水深100m 以浅に存在する 15 ～ 22 の海水を利用できると考えられ、この自然に存在する熱を利用すると、増進回収の経済性の向上オプションとすることができると考える。

謝辞：本報告は、経済産業省「国内石油天然ガスに係る地質調査・メタンハイドレートの研究開発等事業（メタンハイドレートの研究開発）・生産手法開発に関する研究開発」の一部として実施された。記して謝意を表する次第である。

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.
- 2) 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, No.4, pp.213-222, 2011.
- 3) 鈴木 浩一 田中 姿郎 窪田 健二池川 洋二郎. CO₂ ハイドレートの生成熱を用いるメタンハイドレートの産出 - 過冷却地層への CO₂ 注入による発熱・浸透挙動の室内検証 -, 土木学会論文集, Vol.68, No.3, 2012.
- 4) 池川洋二郎, 宮川公雄, 鈴木浩一, 田中姿郎, 窪田健二. CO₂ ハイドレートの生成熱を利用するメタンハイドレート増産法, 岩の力学国内シンポジウム, 2013.
- 5) 池川洋二郎, 末永弘, 木村治夫. 二酸化炭素 (CO₂) を用いるメタンハイドレートの生産増進法のフィールド試験を想定した地層注入法の検討, 岩の力学国内シンポジウム, 2017.1.
- 6) 海洋深層水利用学会. Deep Ocean Water Applications Society.
- 7) 池川洋二郎, 木村治夫. CO₂ を用いるメタンハイドレートの 2 次回収法における高濃度海水の利用に関する基礎的検討, 日本エネルギー学会大会, pp.30-31, 2007.
- 8) E. Dendy Sloan, jr. Clathrate hydrates of natural gases, Second Edition, Marcel Dekker Inc., 1998.
- 9) 気象庁. 海水温・海流の知識 (2017 年 12 月閲覧).
- 10) アルゴ計画リアルタイムデータベース.
- 11) 経済産業省. メタンハイドレート開発実施検討会 (第 33 回) - 配布資料, 2018.03.26.
- 12) メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム. メタンハイドレート・フォーラム 2017, 2017.11.29.

PRACTICAL CONSIDERATION FOR IMPROVING THE USE OF CO₂ AND THE SEAWATER IN ENHANCED RECOVERY OF METHANE HYDRATE

Yojiro IKEGAWA

Technical development of methane hydrate is mainly carried out by depressuring production method, but research on enhanced recovery method is also doing research for economic improvement. Our research institute has done research on the method using carbon dioxide as an enhanced recovery option by laboratory experiment. And shows an injection apparatus of CO₂ for a small-scale demonstration test based on the experiment results. This injection device has the function of injecting an emulsion by finely mixing CO₂ and water in order to homogeneously generate CO₂ hydrate in the pores of the target layer. This will reports a result of literature survey about the seawater temperature of the Nankai Trough. It is possible to use seawater at the temperature about 15 degrees Celsius with a depth of one hundred meters. Then heating devices are not necessary. This shows a possibility of economical enhanced recovery methane hydrate.