

温度制御型高圧三軸試験機を用いた CO<sub>2</sub> ハイドレートの生成及び分解実験

京都大学大学院 学生会員 岩井 裕正  
 京都大学大学院 正会員 木元 小百合  
 京都大学大学院 フェロー 岡 二三生  
 京都大学大学院 正会員 肥後 陽介  
 京都大学大学院 学生会員 白石 将大

**1. はじめに** 近年, 新たなエネルギー資源としてメタンハイドレート(以下, MH と記す) が注目を浴びている. 日本近海においてもその存在が確認されており, 平成 25 年 3 月 12 日~18 日にかけて, 渥美半島沖, 東部南海トラフ海域において世界初となる海洋上での MH 産出試験が実施され, 海底地盤内の MH を分解してメタンガスを取り出すことに成功した<sup>1)</sup>. MH 生産時には, MH の消失と同時に, メタンガスと水が発生するために地盤内での圧力状態が変化し海底地盤が変形する可能性が考えられる. そこで本研究では, ハイドレート含有模擬試料を作製し, 生成時及び分解時の圧力変化及び変形挙動について調べた. 試料には豊浦硅砂を用い, メタンガスに比べ取扱いが容易である CO<sub>2</sub> ガスを用いた.

**2. 温度制御型高圧三軸試験機概要** 本研究で用いた三軸試験装置の概略図を図 1 に示す. 従来の高圧三軸試験装置に低温循環給水槽, CO<sub>2</sub> ハイドレートが生成される低温高圧条件下での試験を可能にした. 冷却水には -30 ~ +50°C の範囲で温度調節が可能なオーロララインを使用する. 試験中はセル内及び冷却水循環室にオーロララインを満たし, 三軸室全体を冷却することにより供試体の温度を調節する. 圧力の制御は, セル圧増圧器(耐圧 20MPa), 間隙圧増圧器(供試体上, 耐圧 20MPa)及び間隙圧増圧器(供試体下, 耐圧 8MPa)の 3 つで行う. ハイドレート生成時には CO<sub>2</sub> ガスボンベから供試体内に CO<sub>2</sub> ガスを圧入する. 同時に, CO<sub>2</sub> 飽和容器内にも圧入し, CO<sub>2</sub> 飽和水を作製する. 本実験では間隙水に CO<sub>2</sub> 飽和水を用いるが, これは間隙内に生成された CO<sub>2</sub> ハイドレートが水に溶解するのを防ぐためである. また, CO<sub>2</sub> ハイドレート分解時は気体が発生し, 供試体が不飽和状態になるため, 体積変化の計測には二重セルを用いる. 実験後は図 1-(14)の気体流量計により供試体内に発生したガスの体積を計測することが可能である.

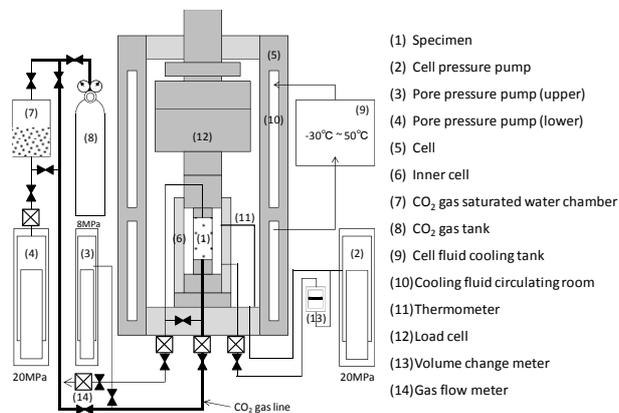


図 1 温度制御型高圧三軸試験装置概略図

**3. CO<sub>2</sub> ハイドレート生成** 供試体には豊浦硅砂を用い, 負圧法により作製する. 予め算定された含水比となるように蒸留水と豊浦硅砂を混合した後, ペDESTAL に設置された真空モールド内に充填し, 直径 35mm, 高さ 70mm, 間隙率 0.40 となるように突き固める. 表 1 に各実験ケースの供試体諸量を, 図 2 に CO<sub>2</sub> ハイドレート生成過程の温度圧力径路を示す. 表 1 の含水比は試験後の値である. 供試体を三軸室に設置した後, CO<sub>2</sub> ガスボンベより供給される CO<sub>2</sub> ガスを, 供試体下端の経路から浸透させ, 間隙内の空気を CO<sub>2</sub> ガスで置換した. この時三軸装置全体の温度は 10°C に保つ. 次に図 2-(a) に示すように, 温度を一定に保ちながら, CO<sub>2</sub> ガスを圧入し間隙圧を Case1 では 2.0MPa に, Case2 及び Case3 では 2.3MPa に上昇させる. 同時に有効拘束圧が常に 0.1MPa となるように制御しながらセル圧を 2.1MPa 及び 2.4MPa まで上昇させる. その後, 図 2-(b) の径路のように, 間隙圧力を 2.3MPa に保ちつつ, セル内部の温度を 10°C から 1°C に冷却することで CO<sub>2</sub> ハイドレートが生成される低温高圧条件にする. この状態で 24 時間置き CO<sub>2</sub> ハイドレートを生成させる. CO<sub>2</sub> ハイドレートが生成されると, 間隙内の CO<sub>2</sub> ガスが消費され間隙圧力が著しく低下するため, 生成中は図 1-(3) の間隙圧増圧器を用いて供試体の圧力が一定に保たれるように制御した. ハイドレート生成に要した CO<sub>2</sub> ガスの体積は, 間隙圧増圧器のピストン貫入量より求める. 図 3 に Case1 と Case2 の CO<sub>2</sub> ハイドレート生成時における間隙圧力と増圧器のピストン変化量の時刻歴を示す. まず Case1 においては, 冷却開始から計測終了時までピス

表 1 供試体諸量

Case No.	porosity <i>n</i>	water content <i>w</i> (%)	Pore pressure during formation (MPa)	Temperature (°C)		Hydrate saturation <i>S<sub>H</sub></i> (%)
				formation	dissociation	
Case1	0.41	4.40	2.0	1	20	0
Case2	0.41	5.43	2.3	1	20	26.3
Case3	0.41	4.70	2.3	1	20	22.8

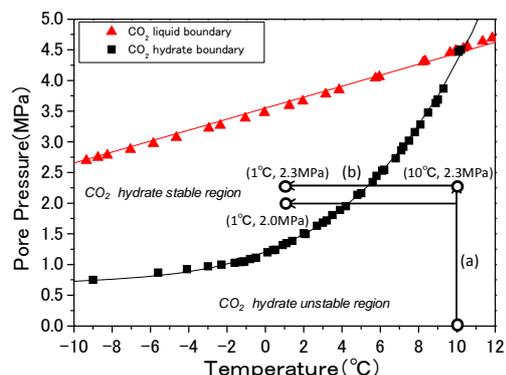


図 2 CO<sub>2</sub> ハイドレート生成中の温度圧力径路

Key Words : CO<sub>2</sub> ハイドレート, 不飽和土, 三軸試験

連絡先 : 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 4 C1-587 地盤力学講座 075-383-3193

トンの貫入量は緩やかに増加しているが、急激な変化は見られない。一方、Case2 を見ると、冷却開始から 5 時間後までのピストンの貫入量は Case1 と類似した増加傾向にあるが、5 時間後以降はピストンの貫入量が急激に増加している。最終的に圧入された CO<sub>2</sub> ガスの体積は 50cm<sup>3</sup> 以上となった。温度低下による CO<sub>2</sub> ガスの体積収縮や水への溶解に起因する CO<sub>2</sub> ガスの消費量の理論値は Case2 において 7.6cm<sup>3</sup><sup>2)</sup>であり、今回の結果はそれを大きく上回っているため、この急激なピストン貫入量の増加はハイドレートの生成に起因したものであると考えられる。

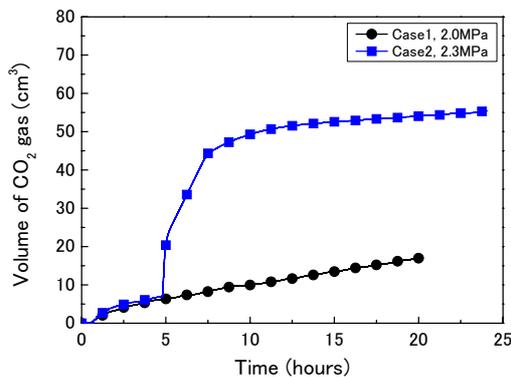


図3 間隙圧力及びピストン貫入量変化

**4. CO<sub>2</sub> ハイドレート分解実験** ハイドレートの分解には加熱法を用い、いずれのケースともセルの温度を 1℃から 20℃に上昇させた。分解中は供試体を非排気非排水条件として、分解中の間隙圧力を計測した。Case1 及び Case2 においては、分解中の有効拘束圧が常に 0.1MPa となるようにセル圧増圧器を手動で制御した。Case3 については、ハイドレート生成後に有効拘束圧が 1MPa となるようにセル圧を 3.3MPa まで上昇させ、分解中セル圧を一定に保つことで有効拘束圧の変化を観察した。なお、本実験では実験後含水比よりハイドレート飽和率の算出を行うため、いずれのケースにおいてもハイドレート生成後の飽和過程は行っていない。つまり、加熱時の供試体は土粒子、CO<sub>2</sub> ハイドレート、CO<sub>2</sub> ガスの三相からなる。まず、図 4 に各ケースの間隙圧力変化の時刻歴を示す。図 4 より、Case1 は加熱による気体の体積膨張や溶解度の低下による間隙圧力の上昇が見られるが、非常にわずかであり、ほぼ加熱開始前の 2.0MPa に保たれている。生成時のピストン貫入が小さかったことから、Case1 において CO<sub>2</sub> ハイドレートは生成されていなかったと推察される。一方、Case2, Case3 では、いずれにおいても加熱開始より約 1 時間後に急激に間隙圧が上昇している。Case2 では約 2 時間後に間隙圧力の上昇が止まり、以降ほぼ一定の値を保っていることから、ハイドレートの分解反応が収束していると考えられる。最大で 4.3MPa まで上昇し、分解前の初期間隙圧である 2.3MPa より 2.0MPa 増加した。Case3 では、1.5 時間までは Case2 と非常に類似した間隙圧力の増加傾向を示しているが、その最大値は 1.5 時間後に 3.8MPa であり、Case2 の 4.3MPa と比較すると小さい値となった。実験後の含水比から求めたハイドレート飽和率は Case2 で 26.3%、Case3 で 22.8%であり、Case2 の方が間隙内の CO<sub>2</sub> ハイドレートが多かったことから差が生じたものと考えられる。

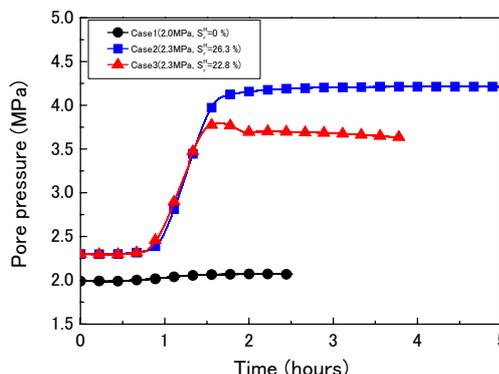


図4 分解中の間隙圧力変化

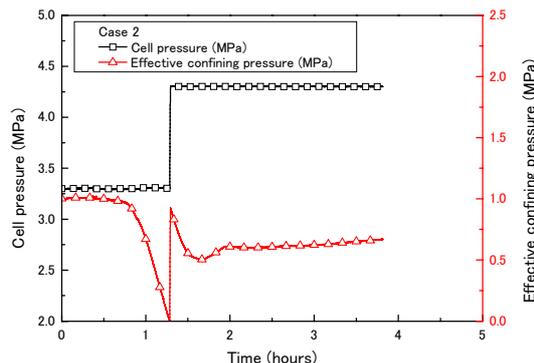


図5 セル圧及び有効拘束圧変化(Case3, 分解時)

次に Case3 のハイドレート分解時のセル圧と有効拘束圧変化の時刻歴を図 5 に示す。有効拘束圧は図 4 の間隙圧力の上昇に対応するように、加熱開始から 1 時間後より急激に減少し、1.5 時間に達する前にゼロになっている。その直後に急激に増加しているのは、間隙圧力がセル圧より大きくなり、有効拘束圧が負になるのを避けるために、セル圧を 3.3MPa から 4.3MPa まで上昇させたためである。セル圧の上昇に伴って間隙圧力も増加しているが、その後も約 2 時間後まで再び減少傾向を示しており、ハイドレートの分解が収束しておらず間隙内のガス圧が増加していることが考えられる。2 時間以降になるとほぼ一定の値となっている。図 5 の結果より、実際の MH 含有地盤においても、局所的に透気透水性が低い領域内で MH が分解した場合、内部で間隙圧力が高まり、土粒子骨格の応力がゼロに至る可能性が考えられる。

**5. 結論と今後の課題** 本研究では温度制御型高压三軸試験装置を用いて砂供試体内に CO<sub>2</sub> ハイドレートを生成し、加熱法による分解実験を行った。その結果、ハイドレート生成時には CO<sub>2</sub> ガスが消費され、間隙圧力が急激に減少することを確認した。また非排気非排水条件下では分解時の間隙圧力の増加により、有効拘束圧が著しく低下することを示した。今後は、異なるハイドレート飽和率での実験データを蓄積することや、分解中に不飽和状態となる供試体の体積変化の計測手法を確立し、分解と変形の関連について調べていく。

**謝辞** 本研究は JSPS 科研費基盤研究(C)24560604, 特別研究員 24・1274 の助成を受けたものである。

**参考文献** 1) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 HP: <http://www.jogmec.go.jp/news/release/>

2) 白石将大, 木元小百合, 岡二三生, 岩井裕正: 平成 25 年度土木学会関西支部年次学術講演会講演概要集, 2013.