

第Ⅲ部門

ガス溶解法による CO₂ ハイドレート含有砂試料の作製および加熱分解試験

京都大学大学院 学生会員 ○吉田 侑矢
 京都大学大学院 正会員 木元小百合
 京都大学大学院 学生会員 吉本 将基

1. はじめに

近年、エネルギー資源としてのメタンハイドレート (以下 MH と表記) や、CO₂ ハイドレート (以下 CDH と表記) を利用した二酸化炭素の地中貯留技術が注目されている。ハイドレート含有地盤の物性把握をすべく、主に実験室で人工的にハイドレート含有砂資料を作製し、それに対し各種試験が行われてきた。天然の MH 存在形態に近いとされる¹⁾ガス溶解法というガス水溶液からハイドレートを生成する手法があるが、実施例は非常に少ない。そこで本研究では、ガス溶解法により CDH 含有砂試料を作製し、CDH 分解時挙動の把握および CDH 含有の確認を目的として、得られた供試体に対し加熱分解試験を行った。

2. 実験概要

本研究では、低温高压の海底地盤環境の再現および試験装置内での CDH 生成が可能な温度制御型高压三軸試験装置を使用した。概略図を図 1 に示す。

以下に実験手順を示す。実験時の間隙圧力-温度経路を図 2 に示す。

- (1) 豊浦砂を用い、湿潤締固め法により直径 35 mm 高さ 70 mm の供試体を作製する。含水比 16 %, 相対密度 62.3 % を目標とした。
- (2) CO₂ ガス飽和容器において 2.8 MPa, 20 °C の条件で CO₂ 飽和水溶液を作製する。
- (3) 供試体飽和後、セル圧 3.0 MPa, 間隙圧力 2.8 MPa まで上昇させ、間隙を CO₂ 水溶液で置換する。
- (4) 温度を 1 °C に低下させ CDH 安定条件下にし、供試体の下部から上部へ CO₂ 水溶液を通水することで CDH を生成する。
- (5) セル圧 3.3 MPa, 間隙圧力 2.8 MPa で圧密を行う。
- (6) 非排気・非排水条件下で温度を 1 °C から約 20 °C まで上昇させ加熱分解試験を実施する。
- (7) 供試体内から CO₂ ガスを回収する。

飽和豊浦供試体 Case-W, 間隙を CO₂ 水溶液で置換し、CDH 生成を行わない Case-0, CDH 含有砂 Case-1, 2 の

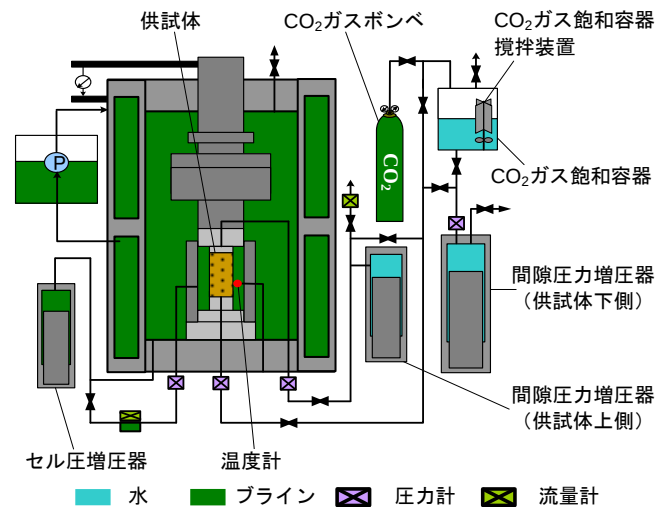


図1 温度制御型高压三軸試験装置概略図

4 ケースに対し試験を実施した。

ここで、ハイドレート含有量の指標としてハイドレート飽和率 S_r^H を定義する。間隙体積 V^V とハイドレート体積 V^H の比として以下の式で表される。

$$S_r^H = V^H / V^V$$

ハイドレート体積 V^H は試験後に装置から回収された CO₂ ガス体積から算出されるが、間隙水に溶解した CO₂ ガスを考慮し、Case-1, 2 の回収ガス体積と Case-0 の回収ガス体積との差を、CDH から発生したガス体積とみなした。

3 実験結果

3.1 CDH 生成過程

供試体作製条件および結果を表 1 に示す。Case-1 では約 5 cm³/hour, Case-2 では約 1 cm³/hour の流速で CO₂ 水溶液を通水し続け、それぞれハイドレート飽和率 4.83 %, 5.01 % の CDH 含有砂供試体を作製された。通水時の供試体の上下の間隙圧力差の経時変化を図 3 に示す。Case-1 では通水終了まで、Case-2 では約 80 時間まで圧力差の増加が見られた。これは CDH が生成されたことにより間隙が閉塞し透水性が低下したことによる影響の可能性が考えられ、間隙圧力の上下差が CDH 生成の進行度合いの目安となる可能性が示された。また Case-1 では圧力差は増加し続けており、通水を継続

した場合 CDH は更に生成されていたと考えられる。

3.2 加熱分解試験結果

間隙圧力、セル圧、温度の経時変化を図 4 に示す。各ケースにおいて、200~250 kPa 程度の間隙圧力増加が見られた。CDH を含まない Case-W, 0 においても間隙圧力が増加しているのは、間隙に存在する微量の気体や、間隙水の膨張によるものと考えられる。また、2.5 時間以降 Case-1, 2 で間隙圧力が減少しているのは、発生した CO₂ ガスの溶解によるものと考えられる。

間隙圧力-温度関係および CDH 平衡曲線を図 5 に示す。CDH 含有砂 Case-1, 2 では CDH 非含有砂 Case-W, 0 と比べて、CDH 平衡曲線を境に間隙圧力が大きく増加した。CDH 分解により CO₂ ガスが発生し、間隙圧力が増加したと考えられる。CDH 分解が始まる 7℃の直前、直後に注目し、5.8~6.8℃および 7.2~8.2℃における間隙圧力の傾きを表 2 にまとめる。CDH 分解開始直後における Case-1, 2 の間隙圧力の傾きは Case-W, 0 の 1.8 倍程度になっており、CDH 含有砂、非含有砂の間で明確な差が見られ、CDH 分解により間隙圧力が増加する傾向が確認された。

4. 結論

Case-1, 2 において、CDH 平行曲線を境に間隙圧力の傾きが増加し、回収ガス体積が Case-0 よりも大きいことから、ガス溶解法により微量ではあるが CDH が生成されたと考えられる。CDH 生成時には、供試体上下の間隙圧力差の増加が見られ、圧力差の変化が CDH 生成の進行の目安になる可能性が示された。加熱分解試験では、CDH 平衡曲線を境に CDH 含有砂は非含有砂と比べてより間隙圧力が増加する傾向が得られた。

しかしながら、実際の MH 含有地盤を想定するには、本研究のハイドレート飽和率では不十分である。したがって、CO₂ 飽和水溶液作製時および CDH 生成時の温度圧力条件、CO₂ 水溶液の通水条件を検討し、ハイドレート飽和率を高める必要がある。

参考文献

- 1) Waite, W. F., Santamarina, J. C., Cortes, D. D., Dugan, B., Epinoza, D. N., Germaine, J., Jang, J. W., Kneafsey, T. J., Shin, H., Soga, K., Winters, W. J. and Yun, T. S.: Physical properties of hydrate-bearing Sands, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol.134, No.4, pp.547-550, 2008.

表 1 供試体作製条件および結果

Case	生成時間 t [hour]	通水量 Q [cm ³]	流速 q [cm ³ /hour]	回収ガス体積 V_{gas} [cm ³]	ハイドレート 飽和率 S_r^H [%]
Case-W	0	0	-	-	0
Case-0	0	0	-	300.8	0
Case-1	69	336	5	544.5	4.83
Case-2	207	201	1	554.3	5.01

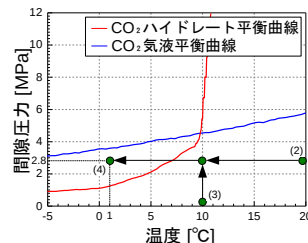


図2 供試体作製時
温度圧力経路

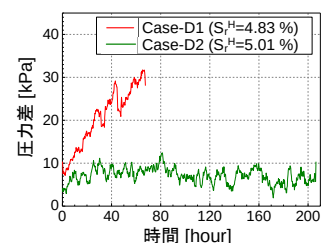


図3 間隙圧力の上下差

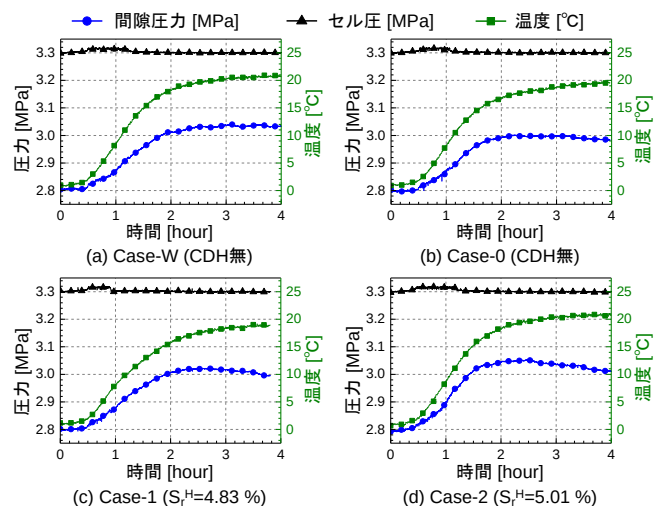


図4 間隙圧力、セル圧、温度の経時変化

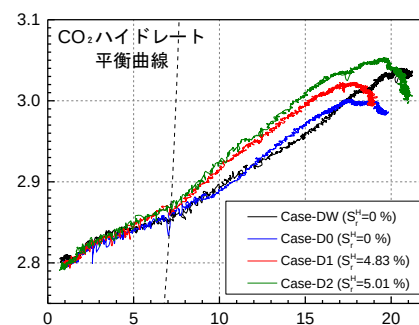


図5 間隙圧力-温度関係

表 2 間隙圧力の傾き

Case-No	間隙圧力の傾き (5.8~6.8℃)		間隙圧力の傾き (7.2~8.2℃)	
	S [kPa/°C]		S' [kPa/°C]	
Case-W	6.03		9.94	
Case-0	9.33		9.75	
Case-1	12.85		18.67	
Case-2	8.71		17.30	