

砂中に生成した CO₂ ハイドレートの力学特性

山口大学大学院 学生会員○松居 梓 小倉勇志
 山口大学大学院 国際会員 兵動正幸
 山口大学工学部 国際会員 中田幸男 吉本憲正

1.はじめに メタンハイドレート（以下 MH）堆積層の掘削に際して、地盤変形やそれに伴うメタンガスの漏洩についての危険性が指摘されている．対策法の一つとして、MH 堆積層上部に人工天盤¹⁾を作製する技術が提案されている．これは MH 堆積層上部に二酸化炭素²⁾（以下 CO₂）を送り込み、所定の場所でハイドレート化させることで人工天盤を作製し、堆積層中の MH を分解させメタンガスとして採取する際の地盤変形、メタンガスの漏洩を防止するというものである．しかしながら、CO₂ をハイドレート化させた地盤にさほどの強度が期待できない場合、前述のような現象が起こりうると考えられる．そこで、CO₂ が砂中でハイドレート化する条件の把握とともに、砂中に CO₂ ハイドレートが存在する場合の堆積層の力学特性を明らかにすることが必要となる．本研究では、豊浦砂に CO₂ ハイドレートを生成させ、その力学特性を把握することを目的とした．

2.二酸化炭素ハイドレート生成方法 本研究における CO₂ ハイドレートの生成工程について述べる．工程のフローチャートを図 2.に、その際の温度と圧力の変化を図 3.に示している．図中には、CO₂ ハイドレートの安定境界を点線で表している．今回は CO₂ ハイドレート飽和率を変化させるため、水の飽和率を 25, 35, 50%と変化させた．所定の飽和量になるよう調整した精製水と豊浦砂を混合し、直径 30mm、高さ 60mm のアクリルモールドを用いて相対密度 90%になるようタンピング法で詰め(図 3.(a))、凍結させる(図 3.(b)).

端面を整形した豊浦砂供試体を試験機に設置して(図 3.(c)) CO₂ ガスを所定の圧力まで圧入し、三軸セル内の温度を -1℃でハイドレートとして安定に存在する安定領域に至るように決定する．(図 3.(d))．供試体中に CO₂ を一定流量で流入させ、温度を 5℃まで上昇させて供試体中にハイドレートを成長させる(図 3.(e))．ハイドレート化するために必要とした CO₂ 流入量はパーソナルコンピュータで記録している．供試体の上・下部に設けた圧入口より CO₂ を圧入した(図 3.(d))後に、

CO₂ ハイドレートが生成・成長する過程における供試体中への CO₂ ガスの圧入量の変化を図 4.に示す．表中の S_{CO_2} は CO₂ ハイドレート飽和率のことをいい、次式により算出する．

式中の、 V_{CO_2} は CO₂ ハイドレートの体積(cm³)、 V_V は供試体中に占める間隙の体積(cm³)、 V_{MG} は試験後に測定したガス量(cm³)、 V_{CG} は CO₂ ハイドレート

1(cc)から発生する CO₂ ガス体積(cm³)を表す． V_{MG} 、 V_{CG} は温度による体積変化を考慮し、理想状態における体積を算出したものを用いた．また、測定したガスが全てハイドレート化していたと考え、 S_{CO_2} を算出している．図より $S_{CO_2}=50\%$ においては $T=500\text{min}$ 付近、35%においては $T=250\text{min}$ 付近で CO₂ ガス流入量がほぼ一定になっていることがわかる．つまり、これらの点は供試体中の間隙水がすべてハイドレート化したことを意味する．今回の試験では、所定のガス飽和率の CO₂ ハイドレ

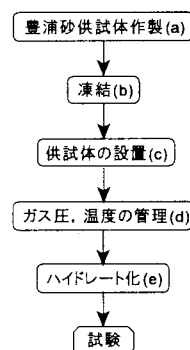


図2. CO₂ハイドレート生成工程のフロー

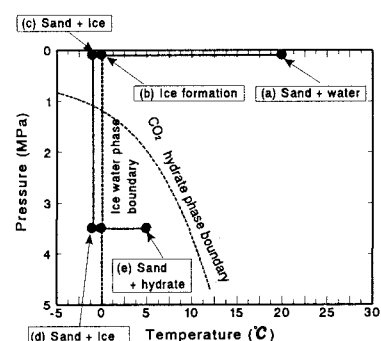


図3. CO₂ハイドレート生成工程の温度・圧力変化

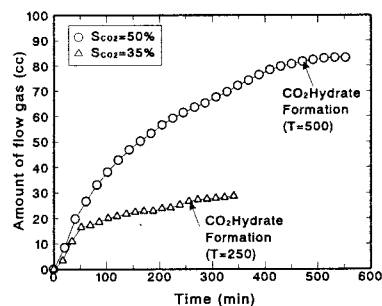


図4. 二酸化炭素ガス流入量の経時変化

ートに成長するまで（図 3. 点 e）に、35%付近では約 4 時間、50%付近では約 8 時間を要した。

3. 二酸化炭素ハイドレート混合砂の三軸圧縮特性

三軸セル内で CO₂ハイドレートを生成させた後、供試体に所定の圧力・背圧を加え、引き続き等方圧密試験・せん断試験を行った。

表 1. に各試料の S_{CO2} と試験条件を記す。CO₂ハイドレート混合砂の力学特性に温度が与える影響を調べるため、背圧

10MPa, 有効拘束圧 5MPa で温度を 1, 5,

10℃と変化させて試験を行った。せん断

は、軸ひずみ速度 0.1%/min で排水条件で

行った。実験より得られた軸差応力および体積ひずみと軸ひずみとの関係を示したのが図 5 である。CO₂ハイドレートが

供試体内に生成されることで、CO₂ハイドレート混合砂は豊浦砂単体と比較し強度が増加し、さらに温度の低下に従い強度が増加する傾向を示した。この結果から、CO₂ハイドレート混合砂において温度に対する依存性を有することが確認された。また、S_{CO2}を 3 種類に変化させ、試験を行った試験結果を図 6. に示す。間隙に占める CO₂ハイドレートの比率が大きくなるにつれその強度が増加する傾向が見られ、S_{CO2}に対する依存性が確認された。また、背圧 10MPa で有効拘束圧を 1, 2, 5MPa と変化させ試験を行った。図 7. にその試験結果を応力比-軸ひずみ-体積ひずみの関係として示す。この結果より、有効拘束圧の増加に伴う応力比の減少がみられる。また、それに伴い体積変化は正のダイレイタンスーから負のダイレイタンスーへと転ずる傾向を示している。ここで、CO₂ハイドレート混合砂において、図 7. に示すような有効拘束圧の依存性が CO₂ハイドレートの有無によってどのような影響を受けるのか検討する。図 8 は CO₂ハイドレート混合砂と、豊浦砂単体の最大応力比を、有効拘束圧との関係で示したものである。図より、CO₂ハイドレート混合砂と豊浦砂の最大応力比の差は 2MPa まではほぼ等しいといえるが、5MPa に至ると大きくなる傾向が認められる。すなわち、豊浦砂は圧力の増加に伴い強度低下をきたすが、CO₂ハイドレート混合砂においては、CO₂ハイドレートが存在するため、高圧下においても強度低下はさほどでもないことがわかる。

4. まとめ ①CO₂ガスを供試体に浸透させ、加圧することにより、供試体中に CO₂ハイドレートを生成することに成功した。また、初期の含水比を変化させることで飽和率を変化させることが可能である。②CO₂ハイドレート混合砂はガス飽和率、温度に対する依存性を有する。③CO₂ハイドレート混合砂は CO₂ハイドレートの存在により、高い有効拘束圧条件下においても強度低下を起こしにくい。

【参考文献】 1) 羽田博憲, 川村太郎, 駒井武ら：メタンハイドレート開発における二酸化炭素ガスを用いた人工天盤構築の基礎的研究, 資源と素材 Vol.120, pp.159-163. 2) 山崎章弘：新しい二酸化炭素処理法, ケミカルエンジニアリング, 2000 年 1 月号, pp.26-32.

表 1. 試験条件

試験番号	水飽和度 (%)	S _{CO2} (%)	拘束圧 (MPa)	背圧 (MPa)	温度 (°C)	e ₀ (%)	e _c (%)
Case1	50	44.9	15	10	5	0.653	0.574
Case2	35	39.9	15	10	5	0.681	0.640
Case3	25	32.7	15	10	5	0.643	0.576
Case4	25	43.08	12	10	5	0.665	0.623
Case5	50	47.8	11	10	5	0.654	0.607
Case6	35	31.1	15	10	10	0.703	0.634
Case7	35	31.9	15	10	1	0.65	0.571

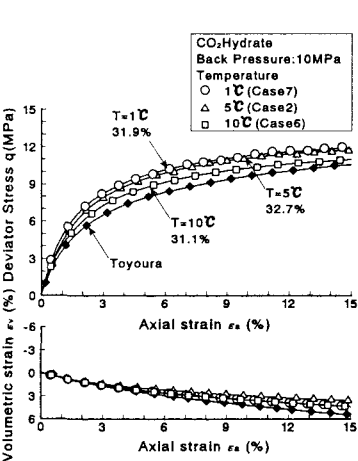


図 5. 軸差応力 - 軸ひずみ - 体積ひずみ関係 (温度の影響)

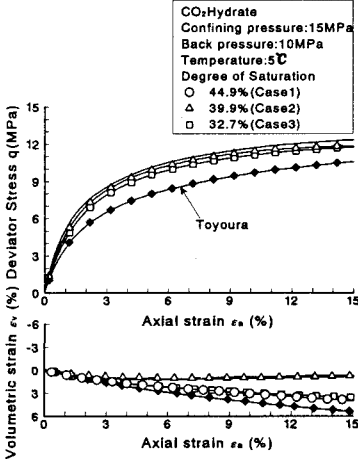


図 6. 軸差応力 - 軸ひずみ - 体積ひずみ関係 (S_{CO2}の影響)

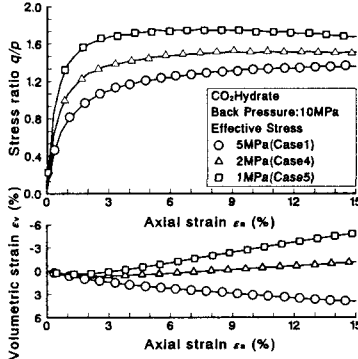


図 7. 応力比 - 軸ひずみ - 体積ひずみ関係 (有効拘束圧の影響)

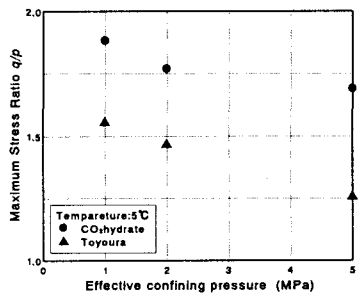


図 8. 最大応力比-有効拘束圧関係