

## 二酸化炭素ハイドレートの生成と存在状態の観察

山口大学大学院 学生会員 ○元生 優作  
 山口大学大学院 正会員 吉本 憲正  
 山口大学大学院 正会員 中田 幸男

## 1. 研究目的

深海底に存在しているメタンハイドレートは、砂の間隙に生成されていることが明らかになっている。二酸化炭素ハイドレートとして、二酸化炭素を地中に貯留する際には、メタンハイドレートのように砂の間隙に生成することを想定する。そこで、砂の間隙を模擬した小型モデルを用いて、二酸化炭素ハイドレートの生成状況を観察する。液体二酸化炭素の圧入によって生成された二酸化炭素ハイドレートを観察し、圧力変動が生じた場合においても二酸化炭素ハイドレートが安定して保持可能か、二酸化炭素ハイドレートの存在状態の変化の有無等について、観察から解明することを研究目的とした。

## 2. 実験方法

実験装置の概略図を図-1 に示す。図-1 に示すように、観察窓付き耐圧セル内の圧力を、二酸化炭素ハイドレートの生成環境に保つため、4本のシリンジポンプが接続されている。また、二酸化炭素ハイドレート生成環境の温度を保つため、実験装置を冷蔵室に設置するとともに、耐圧セルは冷媒循環装置による冷媒の循環によって独立した温度管理を可能としている。ここで、二酸化炭素ハイドレートの生成環境について、二酸化炭素ハイドレートの安定領域<sup>1),2)</sup>を図-2 に示す。二酸化炭素ハイドレートが安定して存在できる環境は図-2 の赤線より左側であり、青一点鎖線より上側が液体二酸化炭素で存在する領域であり、下側が二酸化炭素ガスで存在する領域である。耐圧セル内の二酸化炭素ハイドレートの観察には、デジタルマイクロスコープを用いる。耐圧セル内には、砂中の間隙を模擬した溝形の空間を設け、その空間に水を水滴の状態に配置し、液体二酸化炭素との接触で二酸化炭素ハイドレートを生成させる。本研究では、最初に、耐圧セル内に水を配置し、大気圧下で冷蔵室内や耐圧セル内の温度を所定の温度に保持した。その後、二酸化炭素ガスをシリンジポンプ内や耐圧セル内に充填し、液体二酸化炭素となる温度と圧力の条件に保持し、耐圧セル内で二酸化炭素ハイドレートを生成した後、徐々に減圧し、液体二酸化炭素が二酸化炭素ガスに変化するように制御した。さらに、二酸化炭素ハイドレートの安定領域の外に温度と圧力の条件を設定し、二酸化炭素ハイドレートの変化を観察した。

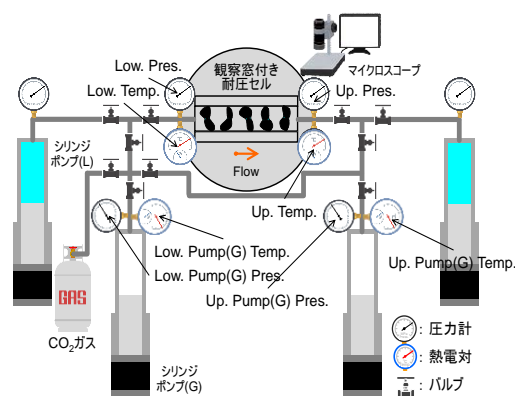
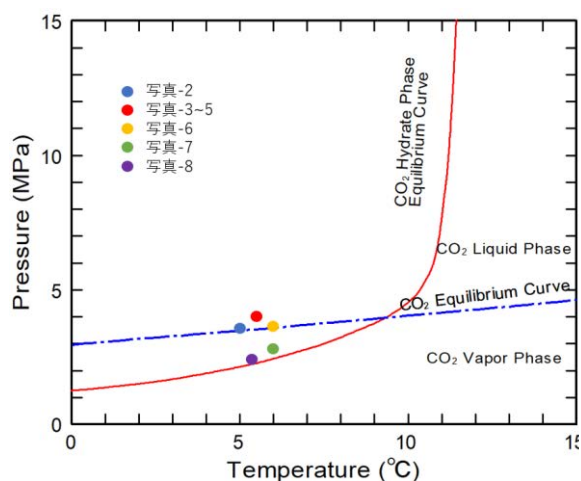


図-1 実験装置の概略図

図-2 二酸化炭素ハイドレートの安定領域と二酸化炭素の温度-圧力線図<sup>1),2)</sup>

キーワード 二酸化炭素 二酸化炭素ハイドレート 観察

連絡先 〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1 国立大学法人山口大学大学院創成科学研究科

TEL 0836-85-9344

### 3. 実験結果

上述したように、最初に耐圧セル内に水を配置し、大気圧下で冷蔵室および耐圧セル内の温度を約 $5^{\circ}\text{C}$ に保持した後、温度を保持したまま、二酸化炭素ガスを供給し、耐圧セル内の圧力を約 $3.9\text{MPa}$ に設定した。初期の水を配置した耐圧セル内の画像を写真-1に、実験開始後7分の圧力 $3.5\text{MPa}$ 、温度 $5^{\circ}\text{C}$ 時の画像を写真-2に示す。写真-1中の赤破線で囲まれた中央部分が水である。写真-2より、耐圧セル内を満たす液体が確認できる。これは、圧力 $3.5\text{MPa}$ 、温度 $5^{\circ}\text{C}$ の条件より、液体二酸化炭素であると考えられる。

観察範囲に液体二酸化炭素が流入し、初期に設置した水が移動した先でハイドレート化が進む様子について説明する。液体二酸化炭素で満たされた環境下で二酸化炭素ハイドレートの生成が行われていた間の観察画像を写真-3~5に示す。この間、圧力は約 $3.9\text{MPa}$ 、温度は $5\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 程度で制御しており、二酸化炭素ハイドレートの生成環境は満足している。写真-3~4では、ハイドレートが成長している様子が確認でき、それ以降では、写真-5に示すように、ハイドレートが若干形を変えているが保持されている様子が確認できた。

二酸化炭素ハイドレートの環境変化による存在状態の変化を観察するため、温度を約 $5^{\circ}\text{C}$ に保持しながら、圧力を少しずつ低下させた。その間の観察画像を写真-6~8に示す。写真-6は370min後のものであり、圧力は $3.7\text{MPa}$ 、温度は約 $6^{\circ}\text{C}$ で、液体二酸化炭素が相変化をはじめ、液体と気体の二酸化炭素が混在している様子が確認できる。写真-7は、1211min後のものであり、圧力は $2.6\text{MPa}$ 、温度は約 $6^{\circ}\text{C}$ で、二酸化炭素は気体の状態であり、二酸化炭素ハイドレートは、二酸化炭素ガスの環境下で存在していることとなる。写真-8は1410min後のものであり、圧力が $2.3\text{MPa}$ 、温度 $5.4^{\circ}\text{C}$ で、ハイドレートが分解される様子が確認できる。ここで、図-2を見ると、この時点で圧力及び温度は、二酸化炭素ハイドレートの安定領域内にあることがわかる。実験を行う環境について、圧力と温度は耐圧セルの出入り口で計測を行っている。圧力に関しては、出入り口の計測部分で大きな差はなく、二酸化炭素ハイドレート観察部分と圧力計測部分で差はないと考えられる。温度については、測定値にばらつきがあり、耐圧セルの出入口付近と二酸化炭素ハイドレートの観察を行っている部分とで異なる可能性がある。特に、マイクロスコープで観察する際には、強力な光を照射しているため、その熱によって二酸化炭素ハイドレート観察部分では温度が高くなっている可能性が考えられる。そのため、実際には二酸化炭素ハイドレート安定領域から外れ、ハイドレートが分解されているが、計測された温度と圧力の関係においては、二酸化炭素ハイドレートの安定領域に存在しているような結果になったと考えられる。

以上のことから、二酸化炭素ハイドレートは、圧力と温度の条件が整えば、ハイドレートを取り巻く二酸化炭素の状態が気体や液体であっても存在可能であることが明らかとなった。また、二酸化炭素ハイドレートが安定して存在できる温度と圧力の環境であれば、圧力や温度の変化が生じても安定して存在できることが確認された。

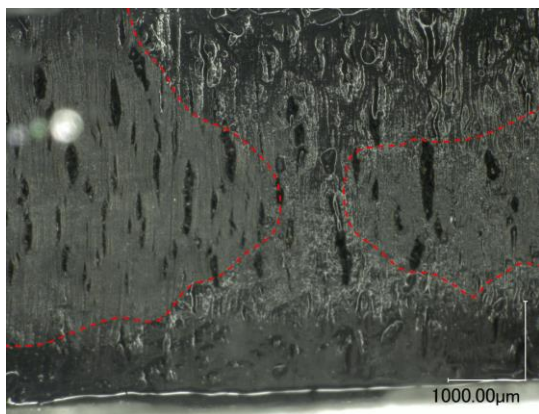


写真-1 初期状態

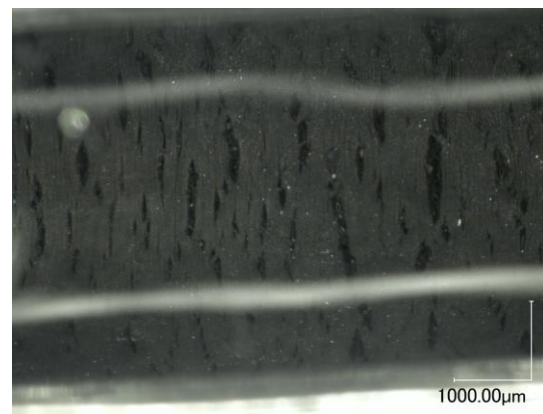


写真-2 7分後の画像

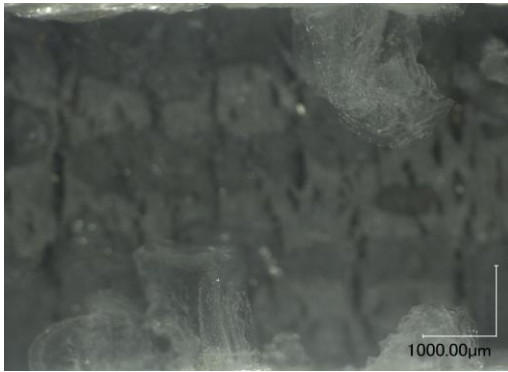


写真-3 32 分後の画像

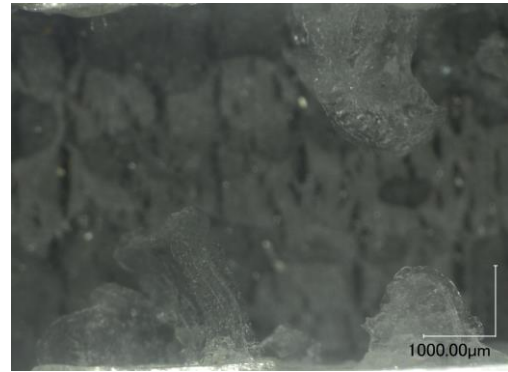


写真-4 119 分後の画像

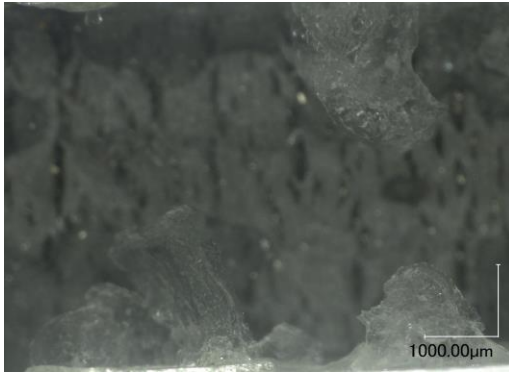


写真-5 219 分後の画像

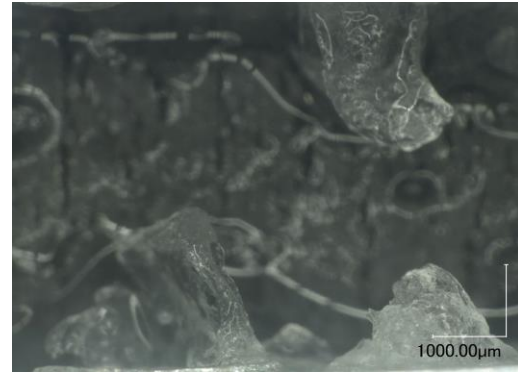


写真-6 370 分後の画像

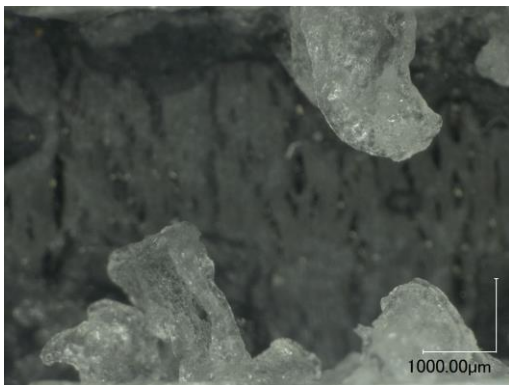


写真-7 1211 分後の画像

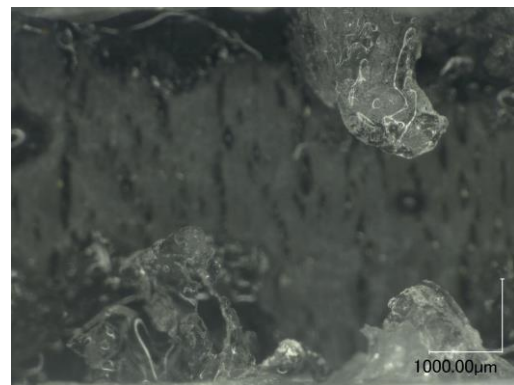


写真-8 1410 分後の画像

#### 4. まとめ

本研究では、液体二酸化炭素環境下で二酸化炭素ハイドレートの生成と成長を確認し、二酸化炭素ガスの環境下においてもハイドレートが安定して存在できることが確認された。また、二酸化炭素ハイドレートが安定して存在できる圧力と温度環境であれば、圧力や温度の変化が生じても安定して存在することが確認できた。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人高橋産業経済研究財団の助成を受けて実施したものです。記してここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 池川洋二郎, 宮川公雄, 鈴木浩一, 窪田健二: CO<sub>2</sub>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量における地層温度を考慮した CO<sub>2</sub>注入法に関する室内検証, 土木学会論文集 C(環境), Vol. 67, No. 4, 213-222, 2011
- 2) 神鋼エアテック株式会社 (2023.04.06)  
[https://shinko-airtech.com/gasliquid\\_CO2.html](https://shinko-airtech.com/gasliquid_CO2.html)