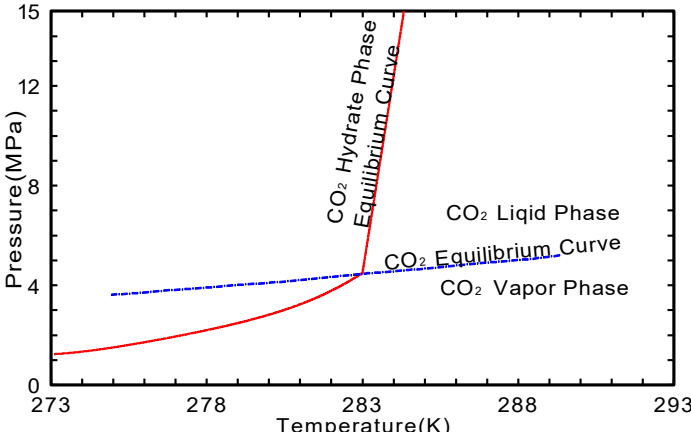


研究成果報告書

研究 題 目		二酸化炭素ハイドレートの深海底地盤中での 生成技術に関する研究		実 施 年 度
				2024年度
代 表 研 究 者	所 属	山口大学 大学院創成科学研究科 工学系学域 社会建設工学分野		
	氏 名	吉本 憲正 印		

1. 研究の目的・背景

カーボンニュートラルを達成する一環として、二酸化炭素（以後、CO₂ と称す）の地中貯留が提案され、実証試験などが実施されている。実証試験では、超臨界 CO₂（304.25 K、7.4 MPa 以上）状態で深い地層に貯留することが試みられている。一方で、CO₂ を超臨界状態よりも低い温度及び圧力条件で生成可能な二酸化炭素ハイドレート（以後、CDH と称す）の状態



で深海底地盤中に貯留する貯留方法が検討されている。CO₂ の相図を図-1 に示す。図中には、CDH 相平衡曲線（図中の赤実線）や CDH 安定領域（図中の赤実線の左上の領域）も併せて示す。これより、深海底地盤の温度を 278 ～ 283 K 程度と想定すると超臨界 CO₂ より低い圧力で CDH が生成できることがわかる。CDH は固体のため、貯留中の CDH の移動を心配する必要がない。また、メタンハイドレート（以後、MH と称す）含有砂の実験で確認されたハイドレートによるせん断強度の発現効果を、CDH でも期待できれば、地盤の強度改善、そして、CO₂ による新たな地盤改良工法の開発へと展開できる可能性があるなどの利点がある。地盤中に CDH として CO₂ を貯留するためには、CO₂ を地盤中に注入し、地盤中の水との反応で CDH を生成させる必要がある。地盤改良へ展開するには、任意の場所で CDH を生成させられる技術の開発が必要となる。

本研究の最終目的は、CO₂ を CDH として地中に貯留、さらには、CDH による新たな地盤改良工法の開発へと展開することである。その最終目標を達成するためには、地盤の間隙内に CDH を生成する技術の確立が必要である。したがって、CO₂ を流体として種々の条件で地盤に注入することによる CDH の生成状況について把握することが本研究の目的である。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

上述した研究目的を達成するために、温度条件を変化させ、CDH の生成に関する一連の実験を実施した。表-1 に実験条件、図-2 に CO₂ 及び CDH の相図を示す。なお、図中には、実験時の温度圧力変化も併せて示す。本研究では、豊浦砂 ($\rho_s = 2.655 \text{ g/cm}^3$, $D_{50} = 0.26 \text{ mm}$) を用いた。供試体は、間隙率 40% を目標に作製し、ハイドレート飽和率 S_{CDH} も 40% を目標に初期含水比を管理した。深海底の表層地盤中に CDH を生成させることを想定し、間隙圧 4.0 MPa、有効拘束圧 0.5 MPa とした。

実験装置の供試体部分（セル部分）及びせん断試験の載荷機構は、冷蔵庫に設置し、一連の実験中の温度を一定に保持している。供試体に流入させる流体は、冷蔵庫外に設置したガスボンベやシリンジポンプから流入させている。実験手順について以下に示す。文中の○数字は、図中の○数字と対応しており、各々の時点の温度及び圧力条件である。深海底地盤を想定した温度に冷蔵庫の温度①を設定し、上述した圧力及び有効拘束圧で供試体を圧密②する。供試体間隙内を CO₂ ガスで充填し、4.0 MPa まで増圧する。増圧に伴い 3 K 程度の温度上昇③が生じる。その後、自然に冷蔵庫温度まで低下④し、温度及び圧力条件が CDH の安定領域を満足すると、CDH が生成され、生成熱とみられる温度上昇⑤が生じる。生成反応の終了により、冷蔵庫温度まで温度低下⑥する。温度及び圧力が定常であることが確認できた後、せん断試験⑦を実施し、終了後 1.0 MPa まで減圧⑧し、CDH を分解し、分解されたガス量より飽和率を計算する。一連の実験は平面ひずみ試験装置を用いて実施し、せん断は軸ひずみ速度 0.1 %/min の下、圧密排水条件で実施した。なお、供試体内部にはトップキャップ及びペDESTAL から長さの異なる熱電対をそれぞれ 2 本配置しており、合計 4 ヲ所で実験中の温度を計測している。以降、熱電対は名称を設置場所と長さを用いて表す（例えば、トップキャップから長さの長い熱電対については、Upper Long Temperature、上部長熱電対と示している）。

冷蔵庫温度が異なる 4 ケースの一連の実験から、せん断試験部分についてせん断挙動から CDH の生成の有無について検討する。図-3 に軸ひずみと軸差応力の関係を示す。冷蔵庫温度が異なる 4 ケースの結果を示している。併せて CDH の飽和率も凡例中に示している。0% は、CDH が生成されていないことを示しており、数値が大きい程、供試体内の CDH が多いことを示している。図より、冷蔵庫温度が低くなるほど、CDH 飽和率が高くなり、CDH 最大軸差応力の挙動が上側へと移動していることが確認される。この挙動は、既往研究と

表-1 実験条件

Gas Hydrate	Temperature T(K)	Saturation of hydrate $S_{CDH}(\%)$
Carbon dioxide hydrate (Gas saturation)	280	33.7
	281	23.2
	282	Not Generated.
	283	

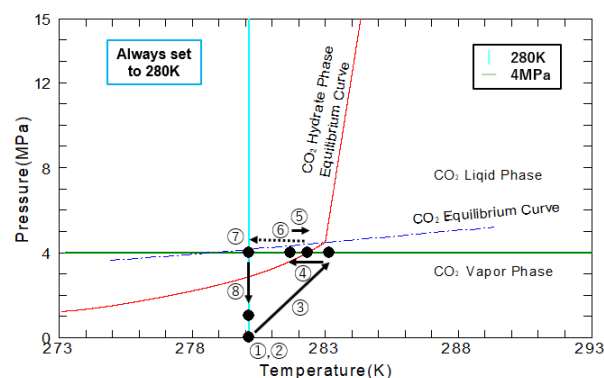


図-2 実験手順(例: 冷蔵庫温度 280K)

一致しており，CDH を含むことでせん断強度が高くなる．また，せん断挙動の観点から，冷蔵室温度 280K，281K において CDH が生成されたと判断できる．

生成された CDH を減圧により分解し，分解中の温度及び圧力挙動から CDH の生成の有無について検討する．図-4 に減圧時の温度，圧力，ガス回収量の経時変化を示す．ここでは，図-3 の結果を踏まえ，CDH が生成されたとと思われる 280K と生成がされていない 283K の結果を例として示す．減圧は，上部のシリンジポンプを用いて実施しており，図中の水色とピンクが減圧によるガス回収量及びシリンジポンプのピストン移動量を示している．図中の青と赤は，減圧による上部の間隙圧を示している．いずれの条件においてもシリンジポンプの動きは 100 分程度まで同じであるが，温度及び圧力挙動が異なる．280K では著しい温度低下や，シリンジポンプを稼働させていないガス回収量が一定の間に間隙圧の増加がみられる．280K の温度低下は CDH の分解による吸熱反応，間隙圧の増加は CDH の分解による体積膨張によるものと考えられる．一方，283K の結果は，280K のような温度及び圧力の変化は見られなかった．以上から，280K において CDH が生成されたと推察される．

暖かい CO₂ ガスを供試体へ流入し，その後室温へ低下する過程での CDH の生成の有無について検討する．図-5 に CO₂ ガス流入時の 280K，283K の下部短熱電対の温度変化と時間の関係を示す．黒線（282.33 K）は，CDH 相平衡曲線において圧力が 4.0 MPa の時の温度を示している．280K では増圧による CO₂ ガスの収縮による温度上昇後に，室温への温度低下過程で黒線より下の CDH の安定領域に入り，その後，CDH 生成による温度上昇により，黒線を超える部分が見受けられる．室温が 280K であるにもかかわらず，温度

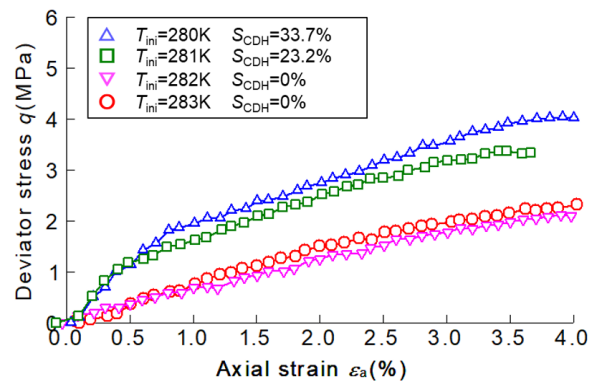


図-3 軸ひずみと軸差応力の関係

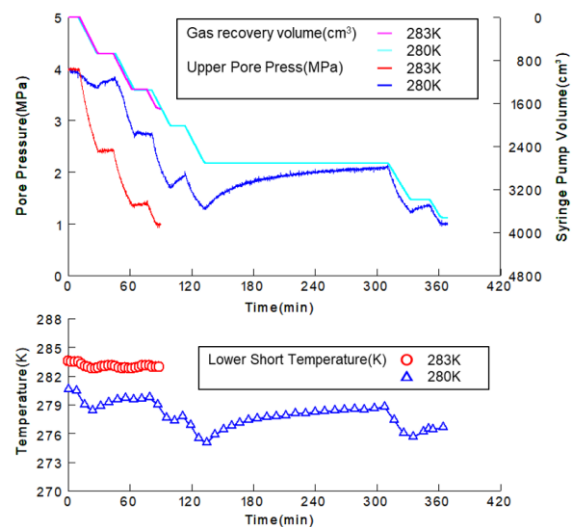


図-4 減圧時の温度，圧力，ガス回収量の経時変化

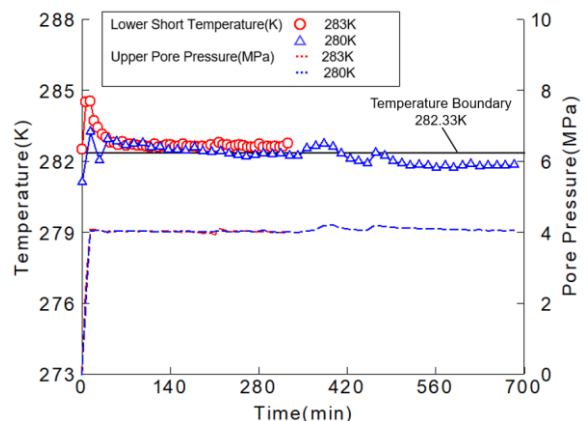


図-5 流入時の温度，圧力の経時変化

境界（黒線）付近の温度で停滞している状況が長時間続くのは、CDH の分解と生成の繰り返しによる吸熱・発熱が原因と考えられる。280K では室温に戻るまでに 500 分近く要しているが、283K では 50 分付近で室温まで低下している。このことより、280K では CDH 生成による発熱が温度低下を妨げていたと考えられる。図-6 に、1 度目の温度上昇のピーク時以降の熱電対

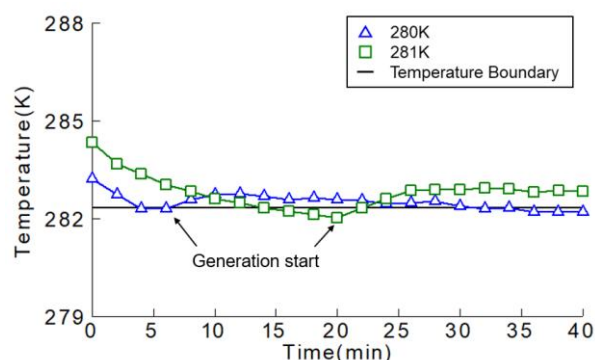


図-6 温度の経時変化

の温度の経時変化を示す。図より、CDH の生成による温度上昇が発生したタイミングは、室温 281K より 280K の方が早く、室温が高いと CDH 生成に時間を要することが確認できる。

本研究では、CO₂ ガスによる CDH の生成について、生成熱、分解熱、せん断挙動により検討した。せん断挙動、分解熱による温度変化より CDH が存在していたことが確認できた。CDH が生成されたと判断した 280K と 281K においては、安定領域外にあった CO₂ ガスが冷やされて安定領域の条件を満たすことで、生成熱と思われる温度上昇が確認された。以上より、流入する際の CO₂ ガスの温度を調整することで CDH の生成時間を調整できることが示唆された。以上より、申請時の計画に対してほぼ達成することができたといえる。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時の支出計画 200 万円（設備備品費 82 万円、消耗品費 45 万円、旅費 51 万円、謝礼金 20 万円、その他 2 万円）に対し、採択時研究経費の総額は、130 万円であり、支出内訳は、設備備品費 435,050 円、消耗品費 348,148 円、資料費 86,974 円、旅費 351,998 円、その他 77,830 円である。各費目において、実験方法の変更などにより、金額に若干差が生じているが研究は問題なく遂行し、申請時の計画をほぼ達成できている。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究により、CO₂ ガスを流入させて砂の間隙に CDH を生成可能であることが明らかになった。流入時の CO₂ ガスの温度及び供試体温度を調整することで CDH の生成時間を制御することも示唆された。

CO₂ を CDH として貯留する深海底地盤環境の条件は多岐にわたる。そのため、貯留領域の拡大や、CDH 生成後の地盤の安定性の向上などを目的として、引き続き、様々な条件下での実験的検討を行うことで、より最適な流入条件が明らかになると考えられる。それを踏まえて、実地盤において CO₂ の CDH としての貯留へと展開できると考えられる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

シンポジウムあるいは論文集に投稿するための原稿を作成中です。