

ガスハイドレートペレットによる 天然ガス海上輸送に関する研究 - 1

- 天然ガスハイドレート輸送の概念及び研究課題 -

天然ガスハイドレート輸送研究プロジェクトチーム

*太田 進、中島 康晴、岡 秀行、足田賢次郎、高島 逸男
川野 始、前田 利雄、城田 英之、川越 陽一

1. はじめに

天然ガスハイドレート（NGH）とは、天然ガスの主成分であるメタン分子が、水分子により籠状に取り囲まれた結晶構造を有する物質であり、天然ガスパイプラインの閉塞を引き起こす物質として、欧米では半世紀以上にわたって研究されている^{(1), (2)}。近年では、豊富な天然資源としての NGH に多くの人が興味を示している⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。

天然ガスの輸送におけるガスハイドレートの利用は Gudmundsson 等⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾により提案され、日本でも、研究が進められている。NGH は、製造プラント等に高額の初期投資を要する LNG 輸送が経済的に成り立たない比較的小規模のガス田から天然ガスを輸送する手段として利用できる可能性があり、また、こうしたガス田は既に多く発見されている⁽³⁾。

天然ガスの主成分はメタンであり、LNG の一般的特徴をみる際には LNG 物性をメタン物性で見ても差し支えない⁽⁹⁾ことから NGH の一般的特徴もメタンハイドレート（MH）の性質から類推できると考えられる。MH は、メタン雰囲気においては大気圧下で約-80 で平衡状態となるが、この温度よりも氷点に近い温度でも急速には分解しない。こうした性質は自己保存効果（Self-Preservation effect）と呼ばれ⁽¹⁰⁾、自己保存効果があるため、MH は-40 よりも高い温度で貯蔵・輸送できると考えられている。天然ガスの NGH による輸送が成り立つか否かの一つの鍵は、自己保存効果、即ち、航海中に NGH がどれだけ分解してしまうかであり、輸送・貯蔵の観点からは、自己保存効果が高いことが望ましい。自己保存効果のメカニズムには種々の説があり、定説と呼べるものはないが、MH の粒径が大きい方が自己保存効果

が高いとの報告がある^{(10), (11)}。よって、NGH をペレット化すれば自己保存効果が高まることが期待でき、また、粒径の異なる NGH ペレット（NGHP）を組み合わせれば、粉状の NGH の場合よりも、船倉の単位体積当たりの積載重量を増大させられ、輸送効率が高まると考えられることから、NGH は NGHP で輸送する方が有利であると考えられる⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。そのため当所は運輸施設整備事業団の委託により、三井造船（株）及び大阪大学と共同で、平成 13 年度から三年計画で「ガスハイドレートペレットによる天然ガス海上輸送に関する研究」を実施している。

ここでは、当所の担当部分を中心としてこの研究計画の概要を紹介するとともに、NGHP 輸送の概念を示す。

2. NGHP の輸送に係るプロセス

天然ガスを NGHP で輸送するプロセスには、天然ガスの採掘から、NGH の製造、ペレット化、貯蔵、船舶への積付、航海、荷揚げ、再ガス化までが挙げられる。イメージ⁽¹²⁾を図 1 に示す。

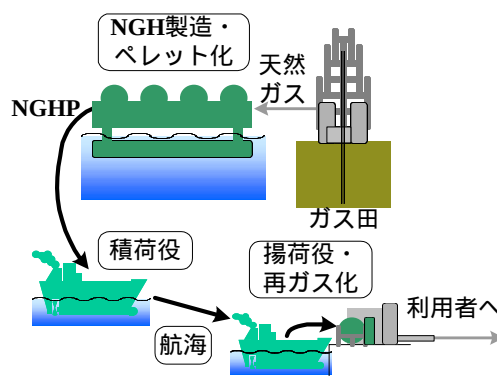


図 1 NGHP 輸送サイクルのイメージ

タンハイドレートペレットの写真を図2に示す。



図2 メタンハイドレートペレット

輸送された NGHP は、NGHP のまま流通させることも検討されているが、一般には、再びガスにする必要がある。その際の冷熱利用も今後の課題である。

3. NGHP 輸送船の研究

3.1 全体計画^{(12), (14)}

運輸施設整備事業団からの委託研究には、各種の課題がある。研究の流れを図 3 に示す。

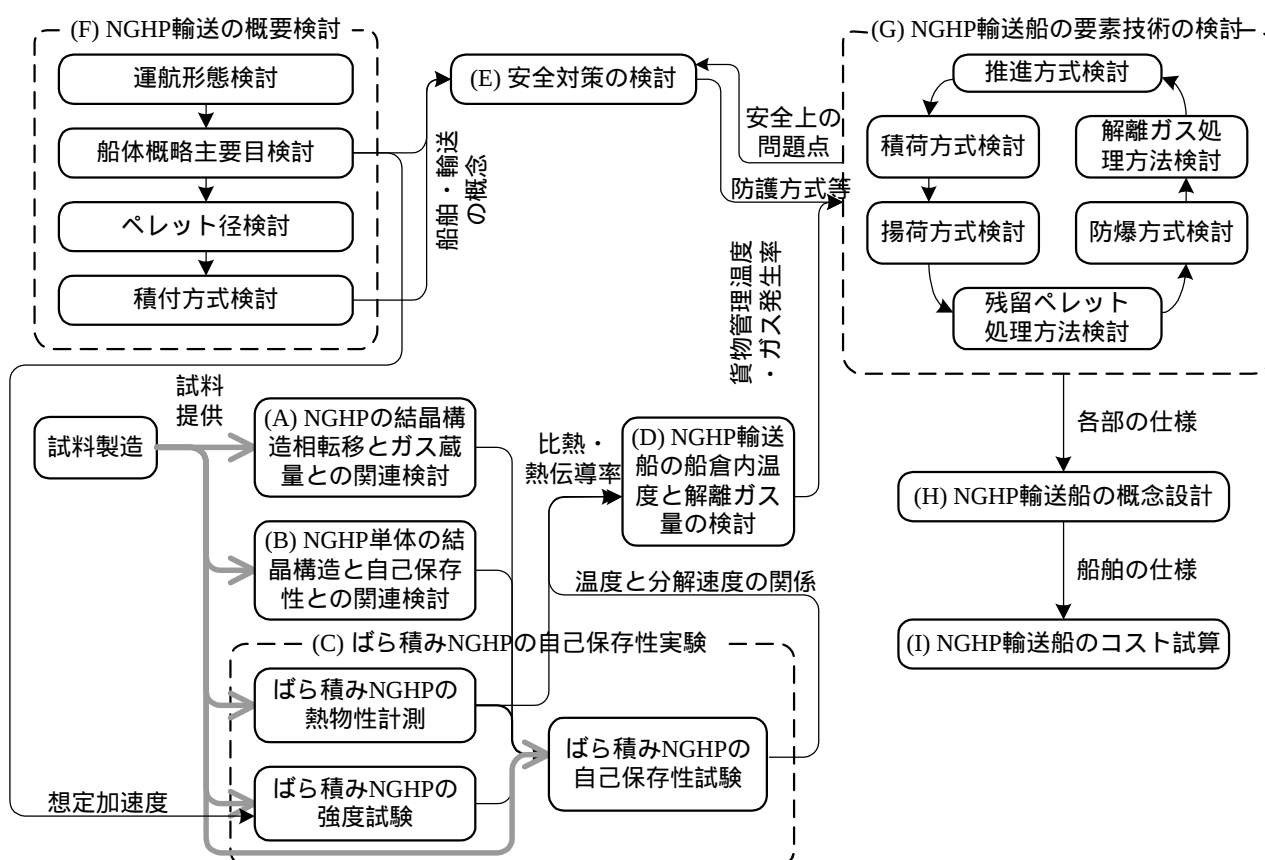


図 3 研究の流れ

実験用の試料は、三井造船（株）から提供されるもので、量産実験用の設備で製造されたものである。当面はNGHPに変えてメタンハイドレートペレット（MHP）を用いる予定である。図中の記号(A)及び(B)で示した結晶構造の観察等、NGHP 単体の特性に関する研究は、大阪大学により実施される。(F)～(I)で示した船舶の概念設計及びコスト試算は、三井造船（株）により実施される。当所は、(C)～(E)で示した研究を実施する。以下、当所の研究について述べる。

3.2 ばら積み NGHP の自己保存性の研究

前述の通り、NGHP の自己保存効果がどの程度であるかは、NGHP の輸送の成否に係る重要な問題である。また、NGHP を輸送する際の温度により船舶で実施すべき安全対策、ひいては船舶の設計は大きく異なるため、自己保存状態における分解速度と温度との関係も把握する必要がある。自己保存状態における分解速度と温度との関係については、約-25 近傍と約-5 近傍の狭い範囲で分解速度が大幅に低下する、即ち、この関係は単調ではない旨も報告されているが⁽¹⁶⁾、城田等の実験⁽¹¹⁾や我々の実験^{(14),(17)}では、こうした現象は観察されていない。自己保存状態における分解速度に関する研究については、別稿⁽¹⁷⁾を参照されたい。

船舶に積載された貨物には、船体運動等による加速度と貨物の質量による圧縮荷重が作用することを考慮して、当所は試料に圧縮荷重を作用させた際のガスの包蔵量の変化についても研究を開始したところである。さらに、実際の船倉内における温度分布等の熱的な条件も考慮して貨物（NGHP）の分解速度を推定するため、NGHP の分解（吸熱反応）や相変化を考慮した数値解析も実施する予定である。解析のための入力データを得ることを目的として、比熱・熱伝導率等の熱的特性^{(18),(19)}の計測も開始したところである。

3.3 NGHP 輸送船の安全対策の検討^{(20),(21)}

NGHP には自己保存効果があるとはいえ、航海中にも一定程度の分解は起こる。そして、船倉内に空気があれば、NGHP の僅かな分解で船倉内は爆発雰囲気になるため^{(20),(21)}、適切な安全対策を実施する必

要がある。NGHP 輸送船（NGHP 専用のばら積み船）を設計するには、安全対策の概要を明らかにする必要があるため、概念設計に先立って、各種安全対策について検討した。以下、NGHP 輸送船の安全対策及び概念設計について述べる。

4. NGHP 輸送船の安全対策と概念設計^{(20),(21)}

4.1 NGHP 輸送に起因する危険性

NGHP の危険性としてまず考慮する必要があるのは、爆発の危険性である。運送の観点からは、NGHP は「引火性ガス（flammable gas）」（クラス 2.1）に分類されると考えられる⁽²²⁾。これは、危険物は大気圧下 20 の状態で分類される⁽²³⁾ためである。

NGHP 輸送船の安全対策を考える上で、基礎となるのは LNG 船等の液化ガス運搬船である。そのため、IGC Code⁽²⁴⁾を主として各種安全基準について調査し、安全対策について検討した。

IGC コードでは、火災、毒性、腐食性、反応性、低温及び圧力の 6 種類の危険性が考慮されている。NGHP の毒性⁽²⁵⁾は有意ではなく、また、純水から生成した NGHP の腐食性は、一般に、有意ではない。反応性について言えば、NGHP は航海中の分解により温度が下がる恐れがある点に注意を要する。これについては 4.3 節で述べる。

4.2 火災と爆発

NGHP 輸送船では、通風により船倉内の雰囲気爆発下限界以下に保つことは、通風による入熱の問題もあり、現実的ではないと考えられる。よって、LNG 船の場合と同様に、船倉内は天然ガスで満たし、爆発上限界以上の濃度を維持して運送するのが適当と考える。また、電気設備は必要最小限とし、使用する場合であっても、船倉から漏洩した際に天然ガスが達する恐れのある区画では、適切な防爆型⁽²⁶⁾のものを用いる必要がある。

さらに、船倉から漏洩した際に天然ガスが達する恐れのある区画は、イナートガスで満たすか、人間が出入りする場合には適切な通風を行う必要がある。また、防火構造や消防設備も必要である⁽²⁷⁾。

4.3 船舶の配置と構造

NGHP 輸送船でも、衝突や座礁の際の危険性を考慮すれば、IGC Code の第 2 章で規定されるような残存性能の確保が必要である。貨物の引火性及び毒性と要求される残存性能に関する解析の結果からは、Type 1G 船は毒性ガスを運送する場合に、Type 3G 船は非毒性・非引火性ガスを輸送する場合に用いられると考えられる。よって、NGHP 輸送船は、IGC Code で言うところの Type 2G 船並にする必要があると考えられる。また、LNG 船と同様に、NGHP 輸送船では貨物倉は他の区画とは隔離すべきと考えられる。

NGHP 用の船倉は、脆性破壊等の低温による危険性を考慮して設計されなければならない。その際、NGHP の設計温度は、分解による温度低下の可能性を考慮して決定する必要がある。試算⁽²¹⁾によれば、メタンハイドレートが 1 % 分解した際の平均温度の低下は、断熱状態では約 0.7 K と推定される。NGHP の温度低下を評価するには、安全余裕を見込んだ適当な期間における分解の程度を評価するのが实际的であろう。よって、設計温度を決定するため、ひいては安全対策を明らかにするためにも、NGHP の分解速度の評価法を開発する必要がある。

液体貨物に対する要件である IGC コードの二次防壁の要件を直接適用した場合、NGH 輸送船は以下の条件で設計することになる。

- (1) 貨物の設計温度が-10 より低い場合、二次防壁が必要であり、設計温度が-55 以上の場合は、船殻を二次防壁として良い。
- (2) インターバリアスペース、即ち貨物倉と二次防壁の間の空間は、乾燥した不活性ガスで満たす必要がある。

一方、NGH は液体ではない。従って、二次防壁を考える際の基礎である「想定される漏洩」については、さらに検討を要する。

4.4 その他の安全対策

NGHP 輸送船においても、LNG 船の場合と同様に、荷役のための機械室は、原則として暴露甲板の上に設ける必要があると考えられる。また、こうした区画を暴露甲板の下に設ける必要がある場合は、その区画には、引火性ガスの探知に加えて、有効な通風が要求されると考えられる。

放出されたガスは天然ガスであるため、推進用の燃料として用いることが可能と考えられるが、LNG 船に倣って、適切な安全対策を講じる必要がある。

NGHP は固体ばら積み貨物であるため、荷繰り等の荷崩れ防止対策⁽²⁸⁾も、貨物の性状に応じて適宜実施する必要がある。NGHP の流動性が高い場合には、穀類の運送に倣って荷崩れ対策を講じる必要がある⁽²⁹⁾。乗組員の教育・訓練も、LNG 船の場合と同様に、船舶に応じた特別の訓練が必要と考えらる⁽³⁰⁾。

4.5 安全対策のまとめ

NGHP 輸送船の安全対策は、以下の通りまとめることができる。

- 電気設備は防爆型であること。
 - 貨物倉内の酸素濃度を制御すること。
 - 貨物倉に隣接する通常人が立ち入らない区画は、不活性ガスで満たすこと。
 - 様々な場所において天然ガスの濃度を監視すること。
 - IGC Code にあるタ Type 2G 船と同様に、残存性能を確保すること。
 - 貨物倉を他の種類の区画から隔離すること。
 - 貨物倉は設計温度に基づき設計すること。
- 船の貨物としての NGHP の設計温度が-10 より低い場合は、以下の安全対策を実施する必要がある。
- 貨物倉の構造は、一体型タンク以外のものにすること。
 - 二次防壁を設けること。

安全対策の観点からは、NGHP の設計温度（積付から荷揚げまでの最低温度）が-10 を超えるか否かは重要な課題である。この点については、自己保存効果に関する研究の一貫として、さらに検討する予定である。

4.6 NGHP 輸送船の概念

天然ガスの主成分であるメタンは、同量の二酸化炭素と比較して、地球温暖化に及ぼす影響が約 20 倍あると言われている。そのため、荷役時を含め、天然ガスを大気中に逃がさないことを前提として、荷役方式の検討を含む NGHP 輸送船の概念設計が行われている。例として、主要目を表 1 に、船の中央横断面のイメージを図 4 に示す。

表 1 主要目の例

Total capacity of cargo holds	155,000 m ³
Length	275.00 m
Breadth	46.00 m
Depth	24.50 m
Draft	13.50 m

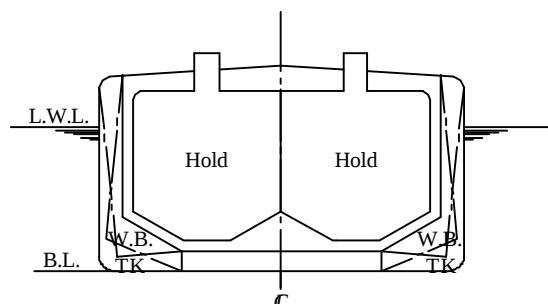


図 4 NGHP 輸送船の概念設計例

5. おわりに

LNG に変わる、または LNG を補完する天然ガスの輸送手段として、NGHP を用いる研究を開始した。研究はまだ緒に上ったばかりであるが、メタンハイドレートペレットに関する簡易自己保存性試験⁽¹⁷⁾を実施し、試料として用いたメタンハイドレートペレットでは、-20℃ であれば 3 週間で 5 %程度しか分解しないことが分かった。よって、NGHP の製造や再ガス化の問題を別にすれば、輸送時の分解速度の観点からは、NGHP の輸送は、基本的には可能と考えられる。

NGHP 輸送船を実現するには、NGHP の性状についてもさらに多くの研究を要するとともに、荷役方法や船舶の設計についても課題が山積している。加えて、安全基準の整備や関連する試験法の整備も必要である。試験法について言えば、NGH や NGHP の分類方法の確立、自己保存効果（分解速度）の試験法及び設計温度評価法の確立等が、今後当所に期待されることが予想される。また、安全基準について言えば、IGC Code に倣って、International Gas Hydrate Carrier Code とでも称すべき、船舶の総合的な安全基準の開発が必要と考えられ、こうした基準の策定において、技術的支援を行うことも当所の役割である。さらに個品輸送をも視野に入れば、危険物輸送に関する国連勧告⁽²²⁾へのガスハイドレートの取り入れ（現在はガスの運送方法として考慮されていない）、国連分類調和・危険物輸送専門委員会

会における貨物の認証、国際海上危険物規程⁽³¹⁾への NGH/NGHP の取り入れ等、多くの課題がある。当所の研究が、NGHP による天然ガス輸送の実現の一助となるべく、今後とも努力する所存である。

参考文献

[Gas Hydrate 関係等]

- (1) Sloan, E. Jr., Clathrate Hydrates of Natural Gases - 2nd ed., rev. and expanded, Marcel Dekker, New York, 1998
- (2) Makogon Y., Hydrates of Hydrocarbons, PennWell Books, 1997
- (3) 兼子 弘、メタンハイドレートと日本の研究開発体制、Techno Marine 第 827 号、1998
- (4) 兼子 弘、メタンハイドレートによる天然ガス輸送、Techno Marine 第 842 号、1999
- (5) 講座：ガスハイドレート、日本エネルギー学会誌連載記事、第 80 巻第 8 号（2001）より
- (6) Gudmundsson, et al., "Hydrate Technology for Capturing Stranded Gas", Gas Hydrates - Challenge for the Future, Annals of the New York Academy of Sciences, vol.912, 2000
- (7) Gudmundsson, et al., "Frozen hydrate for transport of natural gas", 2nd International Conference on Natural Gas Hydrate, 1996
- (8) Gudmundsson, et al., "Storing Natural Gas as Frozen Hydrate", SPE Production and Facilities, pp. 69-73., 1994
- (9) 糸山直之、LNG 船 - 英知の生んだ船 - 、成山堂、1991
- (10) Yakushev V., et al., "Gas-Hydrates Self-Preservation Effect", Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Press, Sapporo, 1992
- (11) Shirota H., et al., "Measurement of Methane Hydrate Dissociation for Application to Natural Gas Storage and Transportation", 4th International Conference on Natural Gas Hydrate, 2002
- (12) 中島康晴 他、「ペレット方式による天然ガスハイドレート輸送システムの検討」、日本機械学会第 10 回交通・物流部門大会、2001

- (13) Takaoki T. et al., "Use of Hydrate Pellets for Transportation of Natural Gas - I - Advantage of Pellet Form of Natural Gas Hydrate in Sea Transportation", 4th International Conference on Natural Gas Hydrate, 2002
- (14) Nakajima Y., et al., "Use of Hydrate Pellets for Transportation of Natural Gas - II - Proposition of Natural Gas Transportation in form of Hydrate Pellets", 4th International Conference on Natural Gas Hydrate, 2002
- (15) 内田努、「メタンハイドレートの基礎物性 - 結晶構造・組成・安定領域・物性測定に関する実験的研究」、日本エネルギー学会誌第 76 巻第 5 号、1997
- (16) Stern L., et al., "Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm.", J. Phys. Chem. B, 2001, 105, pp 1756-1762
- (17) 城田英之 他、「ガスハイドレートペレットによる天然ガス海上輸送に関する研究—II - メタンガスハイドレートの自己保存性に関する研究」、第 2 回海上技術安全研究所研究発表会、2002
- (18) Handa Y., "Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane by a heat-flow calorimeter", Journal of Chem. Thermodynamics, 1986
- (19) Cook J. et al., "An Exploratory Study of the Thermal Conductivity of Methane Hydrate", Geophys. Res. Lett. 10 p.397-399, 1983
- (20) Ota S. et al., "Use of Hydrate Pellets for Transportation of Natural Gas - III - Safety Measures and Conceptual Design of Natural Gas Hydrate Pellet Carrier", 4th International Conference on Natural Gas Hydrate, 2002
- (21) 太田 進 他、「天然ガスハイドレート輸送船の安全対策」、TECHNO MARINE 第 866 号、2002
- [規則関係]
- (22) 国際連合、危険物運送に関する勧告、第 11 版、1999 年
- (23) 国際連合、危険物運送に関する勧告 - 試験法及び判定基準、第 2 版、1995 年
- (24) 国際海事機関、液化ガスのばら積み運送のための船舶の構造及び設備に関する国際規則 (IGC Code)、1999 年版
- (25) 国際海事機関、危険物による事故の際の応急医療の手引き (MFAG)、1994 年版
- (26) 国際電気標準委員会、Publication 92 - 船舶の電気設備.
- (27) 国際海事機関、海上における人命の安全に関する条約 (SOLAS 条約)、2001 年版
- (28) 国際海事機関、固体ばら積み貨物に関する安全実施基準 (BC Code)、1998 年版
- (29) 国際海事機関、ばら積み穀類の安全な運送に関する国際規則、1991 年版
- (30) 国際海事機関、船員の訓練及び資格証明並びに当直の基準に関する国際条約 (STCW 条約)、1996 年版
- (31) 国際海事機関、国際海上危険物規程、2000 年版