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 - 3

- メタンハイドレートペレットの特性 -

天然ガスハイドレート輸送研究プロジェクトチーム

* 城田 英之,太田 進,中島 康晴,疋田 賢次郎,高島 逸男, 岡 秀行,川野 始,川越 陽一 元 天然ガスハイドレート輸送研究プロジェクトチーム 前田 利雄

三井造船株式会社 岩崎 徹

1.はじめに

メタンハイドレートは、メタン雰囲気、大気圧下 では約-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、いわゆる 自己保存効果(Self-preservation Effect)を有するた め、-20 程度の温度で貯蔵・輸送できると考えら れる⁽¹⁾⁽²⁾。主成分がメタンである天然ガスをガス ハイドレートにして輸送する方法はGudmundsson ら⁽³⁾によって提案され、日本でも研究が進められ ている⁽⁴⁾。天然ガスハイドレート(NGH)輸送に 係る技術課題としては、NGHの製造、海上輸送、 再ガス化等が挙げられるが、これらのうち海上輸送 については、運輸施設整備事業団の委託によって、 海上技術安全研究所が三井造船株式会社及び大阪大 学と共同で研究を実施している。

海上輸送中の NGH の荷姿としては、パウダー、 スラリー、ペレット、ブロック等が考えられるが、 輸送効率、荷役の効率化、貨物の品質保証等の観点 から総合すると、ペレット化して海上輸送する方法 が最も実現性が高いと考えられる。そのため本研究 では、天然ガスハイドレートペレット(NGHP)の 輸送中の自己保存性などを評価し、NGHP 輸送船の 概念設計を実施し、ガスハイドレートペレットによ る天然ガス海上輸送システムの基本技術を確立する ことを目的としている。

この研究において、当所は「固体ばら積み貨物」 としての NGHP(試験にはメタンハイドレートペレ ット(MHP)を用いる)の性状の評価等を担当し ている⁽²⁾。本報では、平成14年度までに実施した 研究結果について、MHPの特性に係る事項を中心 に紹介する。なお、本研究で用いた MHP は、三井 造船株式会社により、大量生産のための実験用プラントにより製造されたものであり、今後、製造技術の向上によって試料中のガス包蔵量等が変化する可能性があることを附記しておく。

2. 自己保存性と温度との関係

当所では、これまでに三井造船株式会社と共同で 簡易自己保存性試験を行い、-20 程度の温度であ れば、MHP は貯蔵及び航海に要すると考えられる 約3週間の期間において5%程度しか分解せず、自 己保存性の観点からは海上輸送が可能であることを 確認している⁽¹⁾⁽⁵⁾。

MHP の温度と自己保存性の関係に関するより詳細なデータを得るため、設定温度を高精度で制御することができる自己保存性試験装置を製作し、予備試験を実施した。MHP 自己保存性試験装置の全体イメージを図1 に、製作した MHP 封入容器及び恒温槽の写真を図2 にそれぞれ示す。





図 2 MHP 封入容器及び恒温槽

試験では、内容量約 400cc の MHP 封入容器に MHP を封入し、メタンガス雰囲気中、一定温度及 び大気圧の状態に保った MHP の分解によって発生 するガス量を直接計測する。

MHP 封入容器は、高精度で温度を制御すること が可能な恒温槽(温度範囲:-30 ~ 常温)に沈め、 容器の温度を一定に保つ。メタンガスボンベは、試 験前に封入容器内をメタンガス雰囲気条件とするた めに用いる。試料の分解によって発生するガスは、 配管を経てゴムホースの開口端より回収し、シリン ダを用いて発生量を直接計測する。

平成 14 年度は、設定温度を-5 として予備試験 を行った。予備試験では、試験開始から約3日間の うちに試料のほとんどが分解し、包蔵ガスの大部分 が放出されたため、72 時間で試験を終了した。そ の後、MHP 封入容器の温度を氷点以上に上げて容 器内の試料をすべて分解し、この際に発生したガス を回収することによって、試料に包蔵されている総 ガス量をチェックした⁽⁶⁾。予備試験における MHP の分解の経時変化(試験開始から 72 時間まで)を 図3に示す。



図3 予備試験における MHP の分解の経時変化

図3において、試料を封入した MHP 封入容器を 恒温槽に沈めた時刻を「基準時刻1」、MHP 封入 容器の内部温度が恒温槽の設定温度(予備試験で は-5)に達した時刻を「基準時刻2」とした。ま た、「包蔵ガス量(事前計測結果)」とは、別途実 施した浮力に基づくガス包蔵量計測⁽⁵⁾によって求 めたハイドレート化率から推定した試料包蔵ガス量 を、「包蔵ガス量(直接計測結果)」とは、今回の 予備試験において、ガス直接計測によって回収され た試料包蔵ガス量をそれぞれ意味している。

「基準時刻 1」から「基準時刻 2」までの時間 (MHP 封入容器内の温度が液体窒素温度(-100 以下)から恒温槽設定温度(予備試験では-5)ま で達する時間)にかけて、MHP 封入容器への入熱 によって急速に試料が分解し、「基準時刻 2」に達 した後には、試料の分解速度が急激に遅くなる現象 が観察された。

図3からも分かるように、事前計測により想定された試料包蔵ガス量と、直接ガス計測による試料包蔵ガス量は3%程度の誤差でほぼ一致していた。さらに、既報の簡易自己保存性試験⁽⁵⁾における設定 温度-5 の試験結果と比較しても、今回の試験結果 は定性的、定量的にほぼ一致しており、充分な計測 精度で試験が行われたと言える。

平成 15 年度の本試験では、-20 ~-5 の設定温 度範囲における MHP 分解を実験的に調べる予定で ある。

3.荷重条件下における自己保存性

ガスハイドレートの自己保存性のメカニズムは現 時点では明らかになっていないが、仮説の一つとし て「ガスハイドレートが分解するとその表面に薄い 氷の膜が形成され、この膜によってガス分子が遮断 されてハイドレートのさらなる分解が抑えられる」 というものがある⁽⁷⁾。自己保存性に対して氷の膜が 支配的にはたらくか否かの議論はここでは控えるが、 もし氷の膜が自己保存性に何らかの影響を及ぼして いると仮定すれば、この膜に亀裂が入ることによっ て自己保存性が変化すると考えられる。

貯蔵庫や船倉の中に積載された貨物には圧力が作 用し、特に航海中の船倉内においては繰り返し荷重 が作用する。すなわち、荷重が作用しない条件下に おける MHP の自己保存性試験結果は、船倉に積み 付けられた MHP の自己保存性には適用できないお それがある。このような観点から、本研究では、貨 物の自重に基づく圧力が作用しても自己保存性が維 持されるか否かを確認するための試験を実施してい る。この試験は、地盤工学(土質工学)における骨 材破壊試験に倣ったものである。骨材破壊試験では、 荷重が作用する前後における試料の粒径分布の違い を評価するのに対して、本研究では、荷重が作用す る前後において MHP に包蔵されるガス量を評価す る。静的荷重を作用させる試験は平成 14 年度まで に概ね終了し、繰り返し荷重を作用させる試験につ いては予備試験を実施した。

試験では、低温実験棟内、すなわち大気中におい て、内径 100 mm の円筒状のモールド内に、約1 リ ットルの MHP 試料を挿入し、その上にローディン グディスクを置く。試料への圧縮荷重は、重錘には たらく重力を荷重受け、ロッド及びローディングデ ィスクを介して作用させる。ここで圧縮荷重とは、 試料に作用する力をローディングディスクの面積で 除したものである。

実際の船倉でばら積み貨物に働く荷重については、 以下のように推定した。

まず、現時点で想定している 155,000 載荷重量トンの輸送船の主要目から、船倉深さを 20 m、貨物の見かけ比重を 0.7 とすると、船倉底での静的な圧力は清水で約 14.0 m (137kPa)相当となる。また、船 舶 の 動 揺 に 関 す る 加 速 度 に つ い て は、

International Gas Carrier Code (IGC コード)の簡易 加速度算式に、想定する輸送船の主要目を適用すれ ば、加速度最大となる鉛直下向き方向の加速度は 1.588 G(G:重力加速度)となる。すなわち、ばら 積み貨物に掛かる最大圧力は、清水で約 22.2 m (218kPa)相当となる。以上より、試験における設 定圧縮荷重を、重錘なし(3.0kPa)から、ばら積み 貨物に掛かる最大圧力を含む 230kPa までの範囲と する。

供試体に静的圧縮荷重を作用させた際の分解変化 についての試験結果を表1に示す。

試験番号		1-1	1-3	1-4	2-1	2-2
温度	[]	-21.3 to -22.5	-21.3 to -22.5	-21.3 to -22.5	-20.3 to -21.0	-20.3 to -21.0
圧縮荷重	[kPa]	3.00	37.31	230.95	3.00	37.84
重量变化率	[%]	-0.47	-0.48	-0.55	-0.52	-0.52
初期						
ガス包蔵率	[%]	8.63	8.52	8.45	8.42	8.51
最終						
ガス包蔵率	[%]	8.19	8.08	7.94	7.93	8.03
初期						
Hydrate 率	[%]	64.4	63.6	63.1	62.9	63.6
最終						
Hydrate 率	[%]	61.2	60.3	59.3	63.1	62.8
Hydrate 率						
減少量	[%]	3.3	3.3	3.8	3.7	3.6

表1 静的圧縮荷重-ガス包蔵率

約5日後のガス包蔵率の減少量は、荷重によって ばらつきがあるものの、この試験結果のみから判断 する限りでは、有意な差があるとは言いがたい。静 的荷重と自己保存性の関係について、現時点で明確 な結論を出すことはできないが、NGHP 輸送船の船 倉にかかる静的荷重によって、単位時間当たりの MHP の分解率が、海上運送の観点から有意な程度、 例えば数%程度も上昇することはないと予測するこ とができる。

既報の簡易自己保存性試験⁽⁵⁾では、約 120 時間 で MHP の Hydrate 化率が約 2.3 % 減少した。一方 で、今回の試験において静的圧縮荷重を作用させた 条件の下では、120 時間で MHP の Hydrate 化率が 3.3~3.8 % 減少している。現時点では、こうした分 解速度の違いが試料の性状の差異に起因する可能性 は否定できないが、これらの試験結果は、静的荷重 が MHP の分解に一定程度の影響を及ぼしている可 能性を示唆している。しかしながら、試料に作用す る静的荷重が分解速度に与える影響は、試料の絶対 温度が分解速度に与える影響と比較すると、相対的 に大きくないものと予想される。

繰り返し荷重を作用させる試験については、低温 条件下で試験を行うことを考慮し、重錘によって圧 縮荷重を作用させた状態で、試料に上下加速度を作 用させる試験装置を製作し、予備試験を実施した。 試験装置の写真を図4に示す。



図4 動的強度試験装置

4.熱的特性

実際の船倉に MHP を積載した際の航海中におけ るガスの放出量を、自己保存性に関する実験室規模 の試験結果から推定するためには、吸熱反応である MHP の分解を考慮した伝熱解析が重要である。伝 熱解析を行うためには、MHP の熱的特性を把握す る必要があるが、メタンハイドレートの熱的特性の 検討事例は極めて少ない⁽⁸⁾⁽⁹⁾。さらに、粉体を固 めて製造したペレットは、内部に空隙や氷粒、氷層 などを含むため、純粋なメタンハイドレートとは熱 的特性が異なる可能性がある。本研究では、伝熱解 析における入力データを決定する目的で、MHPの 熱伝導率及び比熱を計測した。

熱伝導率計測は、保護熱板法(JIS A1412-1:1999)により実施した。ペレットの熱伝導率は、 ペレットの粒径分布や充填率により異なることが予 想されたため、直径20mmのMHPのみを計測装置 に充填した場合と、実際の輸送条件を想定した、直 径20mmと5mmのMHPを混合して充填した場合 の2種類のケースについて計測を行った。計測では、 試料層の厚さを40mmまたは20mmとし、温度を 変えて計測を行った。計測結果を図5及び図6に示 す。



図 5 MHP の熱伝導率(試料層の厚さ 40mm) (括弧内は計測装置内における MHP の充填率)



図 6 MHP の熱伝導率(試料層の厚さ 20mm) (括弧内は計測装置内における MHP の充填率)

試験結果より、温度の上昇とともに熱伝導率も上 昇すること、単一粒径の場合と比較して、混合粒径 の場合には熱伝導率が約3倍程度になることを確認 した。今回の試験では、試料層の厚さによる影響は はっきりと見られなかった。これらの試験結果は、 前述の伝熱解析を行う際に、入力データとして用い られる。

比熱計測は、示差走査熱量測定法(Differential Scanning Calorimetry:DSC)により実施した。DSC とは、試料を一定の昇温速度で加熱し、試料への入 熱量を測定する方法である。DSC には入力補償型 と熱流束型の2種類があるが、本試験では熱流束型 DSC を使用した。本試験で用いた示差走査熱量計 を図7に示す。



図7 示差走查熱量計

比熱を高精度で測定するには熟練を要するため、 引き続き計測を実施中である。

5.おわりに

これまでの研究により、自己保存性の観点からは、 MHP は海上輸送できる可能性があることが明らか になりつつある。今後、NGHP 海上輸送の基礎技術 を確立するため、さらに研究を進める予定である。

謝辞

本研究は、運輸施設整備事業団「運輸分野におけ る基礎的研究推進制度」によって行われたものです。 この場を借りて厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- (1) 城田英之,疋田賢次郎,太田進,中島康晴,岡 秀行,高島逸男,川野始,前田利雄,川越陽一, 綾威雄,波江貞弘,岩崎徹,Sloan E. D.、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 - 2 -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講演集、pp.333-338、 2002.
- (2)太田進,中島康晴,岡秀行,疋田賢次郎,高島 逸男,川野始,前田利雄,城田英之,川越陽一、 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-、第2回海上技術 安全研究所研究発表会講演集、pp.121-126、 2002.
- (3) Gudmundsson J. and Borrehaug A., Frozen Hydrate for Transport of Natural Gas, 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates, pp.415-422, 1996.
- (4) Takaoki T., Iwasaki T., Katoh Y., Arai T. and Horiguchi K., Use of Hydrate Pellets for Transportation of Natural Gas - I, Advantage of Pellet From of Natural Gas Hydrate in Sea Transportation, Proceedings of the 4th International Conference on Gas Hydrates, pp.982-986, 2002.
- (5) 疋田賢次郎,岩崎徹,太田進、メタンハイドレ ートペレットの自己保存性試験、日本航海学会 論文集第107号 pp.13-19、2002.
- (6) Stern L. A., Circone S., Kirby S. H., and Durham W. B., Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1atm, Journal of Physical Chemistry, **105**, pp.1756-1762, **2001**.
- (7) Yakushev V. S. and Istomin V. A., Gas-Hydrates Self -Preservation Effect, Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Press, Sapporo, **1992**.

- (8) Handa Y. P., Compositions, Enthalpies of Dissociation and Heat Capacities in the Range 85 to 270K for Clathrate Hydrates of Methane, Ethane, and Propane, and Enthalpy of Dissociation of Isobutane Hydrate, as Determined by a Heat-flow Calorimeter, Journal of Chemical Thermodynamics, 18, pp.915-921, 1986.
- (9) Cook J. G. and Leaist D. G., An Exploratory Study of the Thermal Conductivity of Methane Hydrate, Geophysical Research Letters, 10, pp.397-399, 1983.