ガスハイドレート自己保存性モデルの提案

 大阪支所 客員研究員 *綾 威雄 ぎ装研究 が ルーフ[°] 山根 健次、小島 隆志
 海上安全研究領域 危険物輸送・防災研究 が ルーフ[°] 城田 英之、中島 康晴 環境・エネルギー研究領域 波江 貞弘

1.まえがき

世界に広く分布し、総量が石油資源をしのぐ天然 ガスハイドレートが新エネルギー源として注目され るに伴い、その工学的性質についての研究も盛んに なっている。そのような中、中小のガス田からの天 然ガスをハイドレート化して消費地近くまで船舶輸 送するアイディア⁽¹⁾が、LNG 船輸送よりコスト的 に有利となる場合のあることから、注目されるよう になった。当所では、この技術開発に関し、民間企 業と共同で運輸施設整備事業団からの受託研究⁽²⁾を 行っている。

メタンハイドレートをハイドレート生成条件下で 輸送すると、輸送中の分解を抑制できるが、大気圧 下では-80 程度まで冷却しなければならず、コス ト的メリットが損なわれる。そこで、上記の受託研 究において、許容分解率を設定し、それを達成でき る輸送条件について実験的研究⁽³⁾を行っている。

一方、1992年に、氷層に包まれたハイドレート は生成温度より高温においても分解が抑制されると いう、自己保存性が発見され^[4]、ハイドレート輸送 への応用が期待されるようになった。その後、Stern らは、図1に示されるように、氷点下数の限られ た温度範囲において、自己保存性が顕著に現れるこ とを報告している^[5]。しかし、人工生成のメタンハ イドレート塊を使った当所の実験では、図2に示す ように、低温ほど分解速度が低下しており、氷点下 数での自己保存性が確認されていない^[6]。

そこで、筆者らは、相矛盾するように見えるこれ らの実験結果を合理的に説明できる、ハイドレート 自己保存性モデルを提案することとした。

2. ガスハイドレート自己保存モデル



 図 1 Stern らの計測したメタンハイドレートの自 己保存性^[5]。267K と 250K 付近に顕著な保存性が見 られる。本報告では、保存性がより大きく、発現温 度が常温に近い、267K 付近の保存性に注目。



図 2 当所のメタンハイドレート分解実験データ例.^[6] 低温ほど分解速度が遅くなるという、常識的結果。

自己保存状況下にあるハイドレートは、素朴に、 ハイドレート平衡条件下にあると仮定し、それを閉 じこめることができる氷層の生成条件を、以下のよ うに考察した。 2.1 クリープを伴う氷層による閉じこめ

図 3 に天然ガスハイドレートの主成分であるメタ ンハイドレートの相平衡図^[7]を示す。0 付近にお ける 3 相平衡圧力は 2.65MPa で、温度の低下とと もに平衡圧力 *p*1 が減少することが分かる。図 3 か ら、260 ~ 273.2K の範囲の *p*1 と *T* の関係を求める と、おおよそ、次式で表される。

$$p_1 = \exp(0.00357T) \quad (T: 260 \sim 273.2K) \quad (1)$$

このような圧力に耐える氷球殻の厚み *t* は、内面に 働く引っ張り応力⁽⁸⁾から、

$$t = \left[\left(\frac{\bullet + p_1}{\bullet - 0.5p_1 + 1.5p_2} \right)^{1/3} - 1 \right] \frac{d}{2}$$
(2)

(*p*1:内圧, *p*2:外圧, *d*:球殻内径, σ:氷強度)

と表される。式(2)から、 $p_1 > p_2$ の場合、tが正数 となる条件として、

$$\sigma > 0.5p_1 - 1.5p_2$$
 (3)

が得られる。つまり、大気中のハイドレート粒を包 む氷層の強度は 1.2MPa 以上が必要となる。また、 式(2)は、氷層厚みはハイドレート径に比例して大 きくなることを示しており、ハイドレート粒径の増 大とともに氷層による閉じこめは難しくなることを 示唆している。

一方、氷の機械的強度は、図 4^[9]に示すように、 歪み速度に大きく依存することが知られている。図 4から、歪みがほとんど生じない氷層強度は、0.7MPa (< 1.2MPa)程度であることから、純粋な氷層によ リハイドレート塊を歪みを伴わずに保持することは 容易ではないことが分かる。

しかし、ある程度歪みを容認すると、ある期間、 氷層は内部のハイドレートの分解を遅らせることが 可能となる。例えば、ストレスが 2MPa 以上を維持 する、歪み速度 1.34 × 10⁻⁵/s でハイドレート粒を 保持する氷層厚みは、式(2)から、*t* = 0.31*d* となる。 この場合、歪みが 4 %に達する時間は、3000 秒(1 時間弱)程度であり、初期粒径 250 μm のハイドレ ートの 50 %が 1 ヶ月間保持できたという Stern ら の実験結果を通常の氷の物性値のみから説明するの は難しい。

そこで、ハイドレートを包む氷層は、内部からハ イドレート分解に伴う水分子が供給され続けるとい



図 3 メタンハイドレートの相平衡データ.^[7]



図 4 氷の強度(ストレス)と歪み速度との関係.^[9]



図 5 ハイドレート - 氷混合物の強度増加.^[10]

う、特殊な環境下にあることに注目したい。Stern らは、自己保存性が現れる温度領域前後においては、 メタンハイドレートと氷の混合物は一定の変形後、 図5に示されるように、氷の15倍以上の強度とな ることを見い出している^[10]。このような、特殊な条 件下における氷の強度を考慮に入れると、彼らの実 験結果を定性的ではあるが理解することができる。 また、混合氷の強度増加は、2.3節に述べる水素結 合の解離に伴う欠陥修復効果が影響している可能性 がある。

2.2 直径依存性の考え方

図 6 に、歪み速度が非常に遅い場合(10⁻⁷/s:歪 みが 4%に達する時間は 4.6 日)における氷粒の強 度^[9]を示している。Anderson^[11]によると、ストレス に直交する半径 *a* のディスク状クラックが成長す る理論ストレスは、破壊靱性を *Kc* として、

$$\sigma = (\pi^{1/2}/2) K_c a^{-1/2} \tag{4}$$

で表せる。図6の直線は、Kc = 0.089MPa・m^{1/2}の ときの式(4)を示しているが、実験データとの一致 が非常によい。このことから、破壊強度は粒径の-1/2 乗に比例する、つまり、粒径が小さいほど氷層の強 度が増すことが分かる。前項で述べた、強度が同一 の場合の必要氷層厚みが粒径に比例することと併せ て考えると、ハイドレートの自己保存性は小粒径ほ ど期待できることになる。

2.3 温度依存性モデル

次に、従来説明が試みられていない、極めて顕著 な温度依存性について、著者らの考えを述べる。

氷の結晶を構成する水分子間の水素結合は、融点 (0)直下では、解離確率が有意となり物性に様々 な影響を及ぼす。ハイドレートに自己保存性が表れ る氷点下数度の温度領域では、水素結合の解離と再 結合が頻繁に起こり、氷の再結晶化が進み、クラッ クなどの欠陥が修復された連続氷層ができやすい。 これに対し、更に低温では、サブクール度が大き過 ぎ、分解により生じた水分子がほとんど移動せず再 結合するため、微細なポーラス構造が残るとともに、 欠陥修復が進まず、強度的に弱い氷となりやすい。

以上の説明をもう少し定量的に評価するために、



図 6 低歪み速度時の氷層破壊強度と粒径との関係.^[9] 氷層破壊強度(ストレス)が粒径の-1/2 乗に比例して、 即ち、粒径が小さくなる程、強くなることが分かる。



図 7 氷点近傍における、水素結合の解離確率と生成
 確率の Fermi-Dirac 型分布。B が小さくなるほど、
 シャープな分布となる。再結合確率は、P_A - P_D.

水素結合の解離確率 P_p を式(5)で示される Fermi-Dirac 型分布で表現できると仮定する。

 $P_D = 1 / \{ \exp[(T_F - T)/(B \cdot T)] + 1 \}$ (5) ここで、 T_F : 氷点温度[K]、B: 分布係数。 図 7 に、 $B = 0.015 \ge 0.0076$ の時の P_D 及び B = 0.015の時の生成確率 $P_A \ge P_A$ を再結合確率 $P_A - P_D$ を示している。

ここで、水素結合の解離と生成を通して欠陥が修 復される氷層の厚み t は、水分子の拡散効果と再結 合確率 P_A- P_D の積に比例すると考えると、

$$t = C\lambda_D P_D^n (P_A - P_D) \tag{6}$$

のように表現できる。ここで、 $\lambda_D P_{D^n}$:解離に伴う 水分子拡散効果、C:氷層厚み換算係数。

図 8 に、氷層厚み t と温度との関係を示す。氷点下 数度で t に際だったピークが現れる。これに、式(1) と(2)から求められる必要氷層厚みを重ねると、ハ イドレート粒子径がある限界値以下のときに、特定 の温度範囲で、修復された氷層厚みが必要厚みを超 える、即ち、顕著な自己保存性が表れることが分か る。図 8 には、式(4)で示される、粒子径が小さい ほど氷の強度が増す効果が含まれていないので、実 際には、図 8 よりも粒子径の依存性は大きくなる。

3.考察

3.1 ハイドレート膜強度異常との類似性

当所では、以前に、CO2 ハイドレート膜の強度(膜 厚が不明なため、界面張力と同じ、σ[N/m]で評価) が、図9に示されるように、ハイドレートの解離(分 解)温度近傍で低温時の10倍程度に達するという強 度異常を発見した^[12]。この現象を説明するため、解 離温度直近では水素結合の解離確率が有意な値とな り、ハイドレート膜の成長に寄与するモデルを提案 し、図9の実線で示されるように、実験データを説 明できることを明らかにした^[13]。

本報告で対象とするハイドレートの自己保存性も 氷点近くで顕著に現れることから、基本メカニズム に類似性があると考え、式(6)のようなモデルの提 案に至ったものであるが、強い温度依存性を定性的 ながらうまく説明できる。

3.2 自己保存性発現要件

提案モデルに基づくと、ハイドレートの自己保存 性の発現要件は次のようになる。

- ・サイズ:ハイドレート粒径は小さいほどよい (Stern らのサイズ 250µm なら十分)。限 界粒径以上の粒径が混在していると、自 己保存効果が減少する。
- ・温 度:Stern らの発見した温度範囲(-7 ~-3) に保つこと。温度分布が大きいと、発現 がぼやける。



図 8 氷点近傍における、式(6)から計算される氷層 厚みと式(2)から求められる 3 相平衡圧力に耐え る氷層厚みとの比較。前者が後者より大きい温度 範囲で自己保存性が顕著となると解釈できる。式 (6)による計算値は、CADに依存することに注意。



図 9 CO² ハイドレート膜の引っ張り強度が解離温度 近くで低温時の 10 倍に達する実験データと解離 温度近傍における水素結合の解離確率を Fermi-Dirac 分布で表現した場合の解析値との比較.^[13]

3.3 自己保存状態

提案モデルによると、自己保存状態は次のように 進行する。3 相平衡圧力より低圧中に置かれたハイ ドレート粒子は解離を始めるが、解離により生じた 水分子から生じる氷層に取り囲まれ、内部圧力が増 加する。その際、粒径に比して氷層が薄すぎて破壊 されるか、氷層がポーラス状でない限り、その温度 に対応する平衡圧力に達する。内外圧差と氷層の強 度に応じて、氷層のクリープ変形が進行する。この とき、水素結合の解離確率と氷点からのサブクール が有意な温度範囲(図 8 の修復氷層がピークとなる 前後)では、結晶中の欠陥が修復され、強い氷層と なり、クリープ速度が抑制され、顕著な自己保存性 が発現する。この温度範囲から遠ざかるほど、氷層 中の欠陥修復が進行せず、内外圧差に耐えるため、

クリープ速度が増大し、自己保存性は小さくなる。 また、ハイドレート粒子が氷層で覆われている間

は、内部圧力は3相平衡圧力に保たれる。

4.結言

天然ガスをハイドレート化して輸送する際のコス ト低下に有用と考えられる、ハイドレートの顕著な 自己保存性について、氷の機械的性質と氷点近傍に おける水素結合の解離確率を導入したモデルを提案 し、このモデルに基づく自己保存性の発現要件と自 己保存状態を考察した。

その結果、以下のことが明らかとなった。

- ・純粋な氷層のみでは、長期間ハイドレートを生成 条件に保持することは難しい。
- ・氷層は歪み速度の増加とともに強度が増すため、
 ・ 歪みながらハイドレートを生成圧力に保つことは
 可能である。
- ・この歪み効果だけでは、Stern らの得た際だった 自己保存性の説明には不十分であるが、ハイドレ ートとの共存状態では氷の強度が 15 倍以上にも なるとの知見を考慮すると、解決できる。
- ・ハイドレート生成圧力に保持するために要する氷 層厚みは、強度が一定であれば、粒径に比例して 増加する。さらに、粒径の増加とともに破壊強度 が減少するため、大粒径ほど自己保存性の発現は 難しくなる。
- ・氷点近傍では、水素結合の解離確率が生成確率との比較において有意な大きさとなることに着目し、氷層中のクラックなどの欠陥が修復される効果を取り入れたモデルを考案した。
- ・このモデルにより、自己保存性の温度依存性を定 性的に説明できる。
- ・これらの結果を総合することにより、顕著な自己 保存性が現れた Stern らの実験結果と明確な自己 保存性が確認できなかった当所の実験結果を矛盾 なく説明できる。
- ・自己保存性の発現のためには、ハイドレート粒径

が一定寸法より小さいこと、温度が・7 ~ - 3 の範囲にあること、温度分布が小さいこと、など が挙げられる。

謝 辞

著者らの発見した CO₂ ハイドレート膜の強度異 常と Stern らの計測したメタンハイドレート混合氷 の強度増加との間に類似点があるとのヒントを得 た、コロラド鉱山大学の E.D. Sloan, Jr. 教授に対し、 深い感謝の意を表したい。

文 献

- Gudmundsson, J. S. and Borrehaug, A., Frozen Hydrate for Transport of Natural Gas, 2nd Int. Conf. on Natural Gas Hydrate, 1996, pp. 415-422.
- [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回海技研研究発表会講 演集、2002-6, p.121-126.
- [3] Shirota, H., Aya, I., Namie, S., Bollavaram, P., Turner, D. and Sloan, E.D., Jr, Measurement of Methane Hydrate Dissociation for Application to Natural Gas Storage and Transportation, Proceedings of 4th Int. Conf. on Gas Hydrate, Yokohama, 2002-5, p.972-977.
- [4] Yakushev, V. and Istomin, V., Gas-Hydrate Self-Preservation Effect, Physics and Chemistry of Ice, Hokkaido University Pressm, Sapporo, 1992, pp.136-139.
- [5] Stern, L.A., Circone, S., Kirby, S. and Durham, W, Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm, Journal of Physical Chemistry B, 105, 2001, pp. 1756-1762.
- [6] 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、城田英之、 川越陽一、綾威雄、波江貞弘、岩崎徹、Sloan, E.D, Jr.,ガスハイドレートによる天然ガス海上輸送 に関する研究-2 メタンハイドレートの自己 保存性に関する研究 、第2回海技研研究発表 会講演集、2002-6, p.333-338.

- [7] Sloan, E.D., Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1998.
- [8] 例えば、機械工学便覧 第 4 編材料力学、p.73.
- [9] Petrenko, V.F. and Whitworth, R.W., Physics of Ice, Oxford University Press, p.184-213.
- [10]Stern, L.A., Kirby, S., Durham, W, Circone, S. and Waite, W, Chapter 25: Laboratory Synthesis of Pure Methane Hydrate Suitable for Measurement of Physical Properties and Decomposition Behavior, Natural Gas Hydrate in Oceanic and Permafrost Environments, Kluwer Academic Publishers, 2000, pp. 323-348.
- [11] Anderson, T.L. (1995). Fracture mechanisms.Fundamentals and applications (2nd edn), p.629.CRC Press, Boca Raton.
- [12]Yamane, K., Aya, I., Namie, S. and Nariai, H., Strength of CO₂ Hydrate Membrane in Sea Water at 40 MPa, Annals of the New York Academy of Sciences, **912**, 2000, p.254-260.
- [13] Yamane, K., Aya, I., Kojima, R. and Nariai, H., Two Types of Strength Abnormality of CO₂ Hydrate Membrane, Proceedings of the 5th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies, CSIRO Publishing, Australia, 2000, p.492-498.