

令和元年6月18日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06821

研究課題名（和文）メタンブルームの新規回収法開発のための疑似ブルーム挙動解析

研究課題名（英文）Analysis of simulant plume behaviors for development of methane plume recovery method

研究代表者

多島 秀男 (Tajima, Hideo)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：90456351

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではまず既存装置を改良することにより、模擬ハイドレート堆積層を効率よく形成することができた。この堆積層を回分操作にて種々の温度、圧力条件にて分解することにより、気泡発生挙動や気泡上昇挙動について観察および解析した。連続操作実施のためにハイドレートスラリー形成・スラリー伝熱挙動についても検討し、ハイドレート堆積層形成・分解プロセスの連続化に資する基礎データや解析式を得られた。ハイドレート堆積層より発生直後の気泡の多くは直径1mm以下であり、飽和水溶液中では単一気泡として剛体に近い挙動をしている可能性を示した。しかし、パラメータのさらなる検証は必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既往のハイドレート研究において、形成・分解プロセスを工学的視点から検討した例は少ない。また、ハイドレート堆積層を形成する装置を製作することにより水相-ハイドレート固相（ハイドレートスラリー）の二相共存下をスタートとする分解過程の解析はほとんど見られず、本研究の成果の学術的意義もここにある。

本研究では水中でのガスハイドレート堆積層分解に伴うブルームの発生挙動と水中での移動挙動について、模擬的な観察と基礎的な解析を行うことができた。さらに検討が進むことにより、表層型メタンハイドレートを念頭にした高効率ブルーム回収手法の開発や種々のハイドレート利用技術の開発に寄与することができるだろう。

研究成果の概要（英文）：In this study, we first improved previous hydrate formation equipment to form gas hydrate particle sediment efficiently with using a model gas. By decomposing the hydrate sediment under various pressure and temperature conditions in a batch operation, behaviors of immediate bubbles generated from the sediment and bubbles rising in saturated water were observed. Mass and heat transfer characteristics in hydrate slurry were investigated for a continuous operation of hydrate formation-dissociation process. Most of immediate bubbles generated from hydrate sediment were smaller than 1mm diameter. Experimental and analytical results suggested that these bubbles behave as a rigid body in water.

研究分野：分離工学，化学工学

キーワード：ハイドレート 気泡発生 気泡上昇

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年我が国においては、メタンハイドレートのエネルギー利用技術の開発が活発化しており、2014年のエネルギー基本計画にも国産資源開発の一つとして記述されている。特に太平洋側の東部南海トラフ（静岡県～和歌山県）が有名である。すでに2013年に世界初の海洋産出試験が実施され、さらなる産出試験が予定されている。

日本近海に存在するいわゆるメタンハイドレートは大きく2つのタイプがある。上述のような太平洋側に豊富に存在するメタンハイドレートは「砂層型」または「深層型」と呼ばれ、海底数百メートルで砂の層の間隙にある水がメタンなどの天然ガスと反応してハイドレート化しているものである。このためメタンは砂の中に点在することとなり、メタンガス回収には同時に起こる出砂が大きな課題となっている。基本的にはメタンハイドレートを適当な方法で分解することによりメタンガスを回収するが、むしろ砂層の取り扱いが主になり、地質学での研究も多い。もう一つは「表層型」と呼ばれ、日本海に多く存在するメタンハイドレートであり海底表面に氷状の塊として存在する。本来メタンハイドレートが存在できる温度圧力条件ではないが、ハイドレート化しやすいエタンを含むハイドレート形成が起こり、一方で分解したガスがブルーム（気泡群）を形成しているともいわれている。メタン発酵由来のガスでメタン濃度が高い上比較的浅瀬にあるため、太平洋側に比べて回収しやすいエネルギーではないかと期待されている。また温室効果ガス発生源であるという考え方もあるため、これらの回収はエネルギー政策だけでなく、環境政策にも重要になりうる。しかし、現在その資源量把握調査が行われ始めた段階で、太平洋側に比べて物理特性などの学術的な基礎研究そのものがほとんど行われていない現状にある。

申請者はこれまでに、主に温暖化ガス分離回収を目的として、ガスハイドレート形成・分解過程の解明と制御を目指した基礎研究を実施している。ガス吸収媒体としてのハイドレート連続形成のためのフローリアクターを考案し、モデルガス（フロン・窒素混合ガス）での検討からハイドレート形成とともに温暖化ガスがハイドレート中に濃縮できることを示した。また、申請者は形成したハイドレートスラリーを用いた再ガス化試験を回分操作により実施し、ガス組成や熱力学的条件によりハイドレート分解速度（気泡発生速度）が異なることを見いだした。さらに調査を進め、ハイドレート分解過程における回収槽内温度変化の影響を調査していたところ、偶然にも温度圧力条件によってハイドレート回収堆積層から微細気泡が発生する様子が観察された。以上の検討はガス分離媒体としてのガスハイドレート構造利用を目的としていたが、これらの知見に基づけば、実験装置および条件を適切に設定することによって、ハイドレート形成と分解による海中でのブルーム形成を模擬することが可能となるのではないかと考えられる。

ガスハイドレート分解に関する研究は意外にも少なく、天然ガスに関しては擬似的な砂層型メタンハイドレートによる回分装置での温度上昇（加熱法）や減圧（減圧法）によるハイドレート分解・再ガス化に関するラボスケール研究が多数を占める。表層型メタンハイドレートを念頭にしたハイドレート形成・分解に関する基礎研究はほとんど見られない。気液固三相が共存する状態の研究は、ガスハイドレートでなくとも学術的検討課題が多いのは事実である。表層型メタンハイドレートは、連続的にハイドレートを形成すると同時に分解による気泡群（ブルーム）を形成している。表層型メタンハイドレート回収方法はいくつか考えられているが、分解時の気泡の再ハイドレート化などにより回収パイプ内がハイドレート固体により閉塞する可能性などを考慮する必要がある。そのため、この気泡群の発生挙動や上昇移動挙動を工学的に解析することで、ガス回収の効率化や効果的な回収方法提案の一助になると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、表層型メタンハイドレートを念頭に、水中でのハイドレート堆積層分解を低圧条件で模擬する実験装置の製作と模擬ガスでのラボスケールによる水中での微細気泡群発生および上昇挙動を工学的に解析することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) まず模擬ブルームを形成・観察するために、微細気泡が観察できた静止攪拌器を装備した既設の流通式ハイドレートガス分離装置に改良を加え、必要な耐圧・冷却性能を有するガラス製模擬ブルーム観察部を増設し、ハイドレート分解水が循環利用できるように接続した。

(2) 装置製作の後には、疑似ガスによる低圧模擬ブルーム形成試験を行うために、ハイドレート堆積層形成試験を行った。実験にはメタンの低圧モデルガスとしてメタン置換体であるクロロフルオロメタンやエタン置換体であるハイドロフルオロクロロカーボン（R134a）または窒素との混合ガスを使用した。低温恒温器で冷却し、加圧下で水とガスを並流または向流接触させることでハイドレートスラリーを生成し、水の循環により回収器内にハイドレートスラリーが堆積して堆積層を形成するのを確認できた。

(3) ガスハイドレート堆積層形成と分解によるブルーム形成の連続操作を行うために、回分操作にてガス吸収量及び温度変化量を測定した。気液固三相共存下における物質移動挙動及び加熱挙動を種々の仮定のもとに解析を試みた。

(4) 形成したハイドレート堆積層を加熱法及び減圧法にてハイドレートを分解することによって模擬ブルーム形成を行い、伝熱速度、気泡発生速度、気泡上昇速度への影響を評価した。ハイドレート堆積層の分解挙動と発生した直後の堆積層直上の気泡群をデジタルカメラで連続撮影し、撮影した画像をImageJで解析した。気泡上昇速度は、連続撮影した画像を合成して特定の気泡の2次元垂直移動距離を追跡測定して求めた。

4. 研究成果

(1) 製作装置の健全性

運転テストとして278K、0.2MPaの条件で疑似単一ガスによるハイドレート生成回収試験を行った。回収器内にハイドレートスラリーが輸送され、粒子が沈降することにより堆積層を形成させることが可能であることが確認できた。このハイドレート堆積層を313K、圧力一定下(大気圧下)で分解し、気泡群が形成されることを確認できた。観察例を図1に示す。

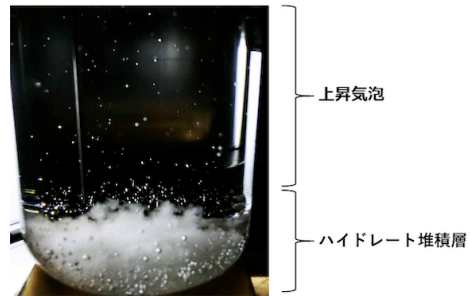


図1. 観察結果の例

分解直後の気泡径分布および気泡上昇速度の解析テストを行った。気泡径は主に0.3-1.5mm程度ではほぼ球形と見なせた。気泡の2次元上昇経路は直線的であった。気泡上昇速度は、連続撮影した画像を合成して2次元の移動距離を測定することで求めることができた。

ハイドレート堆積層の形成、分解、気泡観察を行える装置であることが確認できた。

(2) ハイドレート形成に伴うガス吸収挙動

連続操作を達成するため特にハイドレート生成回収試験について継続して行い、溶解度や界面活性剤添加によるハイドレートスラリー形成挙動と物質移動特性について基礎的データを収集した。装置内でのハイドレート生成速度が一定になった期間は定常運転できているとし、生成中の水溶液を回収、溶解ガスを放散させることにより、ハイドレート生成中の溶解度変化を調べた。ハイドレート生成中のガス溶解度は気液系に比べて1割ほど低下するものの、ハイドレート生成中は一定となることを明らかにした。このような結果はメタンガスでの既往の研究結果とも一致した。この結果に基づき物質移動特性をガス-ハイドレートスラリー溶液の二相でスラリー中のガス分子濃度差を推進力として物質移動容量係数 K_La を算出した。気液系と比較した結果を図2にまとめた。気泡の大きさは異なるものの、ハイドレート形成による物質移動容量係数は気液ガス吸収(気泡塔)に比べて10倍以上になり、ハイドレート形成によりガス吸収特性が高くなることがわかった。また界面活性剤(ドデシル硫酸ナトリウム, SDS)により水中に固体粒子が分散しやすくなることによりハイドレートスラリーを形成しやすく物質移動特性が向上することを明らかとした。また、既往の装置の場合と比べて本研究で改良した装置の方が K_La は低下する傾向が見られた。回収容器に堆積・回収されなかったハイドレート微小粒子が循環している影響が推測されるが、この点についてはさらに検討が必要である。

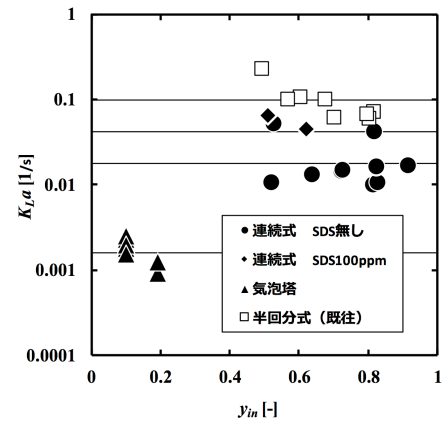


図2. 物質移動特性

以上のように、ハイドレート堆積層形成のためのハイドレート化によるガス吸収挙動を明らかにすることができた。本結果の一部は学会発表④および⑥にて成果報告が行われている。

(3) ハイドレート形成に伴う伝熱挙動

上記物質移動特性と同様に、ハイドレート生成回収実験における定常状態でのスラリーを伴う気液混合流体の伝熱挙動解析を試みた。このようなハイドレートスラリーを伴う気液混合流体の伝熱は、ハイドレート生成時だけでなく、分解時においても同様な解析が必要になる。本実験で流通式反応器として使用した静止攪拌器により半径方向の温度分布は無視できると仮定した。ガスホールドアップおよび粒子ホールドアップ(ハイドレート生成速度)考慮してハイドレート生成を伴う伝熱モデルを作成した。理論温度と実験値の比較によりこのモデルの妥当性を評価した。

プラグフローを想定すると、実験値よりも理論温度のほうが低くなった。そこで軸混合拡散による逆混合を考慮することにより、実験値と理論温度がより一致するモデルを構築できる可能性を示した。

以上のように、ハイドレート堆積層形成および分解のためのハイドレート粒子を伴う伝熱挙

動を明らかにすることができたが、今後もさらに検討を進める必要がある。本結果の一部は学会発表②にて成果報告が行われている。

(4) ハイドレート堆積層分解に伴う伝熱挙動

上記装置の製作までは、既設装置によるハイドレート回収分解実験により、ハイドレートスラリー形成のための物質移動特性、ハイドレートスラリーからの気泡発生挙動や伝熱挙動について基礎的データを収集した。界面活性剤によりガス-スラリー間の物質移動特性が向上することがわかった。ハイドレート堆積層を加熱減圧することにより激しく分解させると、大量の気泡が発生し回収器内を激しく攪拌する効果によって伝熱を促進すること、低温・加圧条件ほど気泡発生速度（ガス回収速度）が低下することを明らかとした。

以上のように、模擬ハイドレート堆積層分解による伝熱挙動や気泡発生挙動について検討を進めることができたが、温度・圧力条件についてはより実環境へ近づけた検討が必要だろう。本結果の一部は雑誌論文①や学会発表③および⑤にて成果報告が行われている。

(5) 模擬ブルーム形成による気泡挙動

モデルガスにはメタン置換体である CHClF_2 を引き続き利用した。278K, 0.2~0.3MPa の条件で疑似単一ガスによるハイドレート堆積層を形成させた。生成圧力を保持したまま 286~313K でこのハイドレート堆積層を分解し、分解時に発生する気泡群を観察・解析した。このため、本実験ではまず、飽和水溶液中での気泡挙動を観察したことになり、水中へのガス溶解は無視できる。

目視観察では堆積層とガラス製回収器の表面張力の違いにより気泡径と気泡形状の異なる気泡が発生することが分かった。ガラス製回収機表面に付着した気泡は比較的大きく成長してから離れていくように見られた。気泡平均径と気泡径分布はより低温、高圧条件で小さくなることが確かめられた。

ハイドレート堆積層から発生する個々の気泡の形状は、気泡径 1mm 以下は球形であり、1mm 以上は楕円形であった。気泡形状を考慮し、また気泡表面にハイドレート膜が形成されることを考慮して上昇速度理論式を算出した。圧力 0.2MPa, 恒温器設定温度 15°C (回収器内水温 14.5°C) における結果の例を図 3 に示す。小さい球形気泡は一般的な単一球形気泡の解析に用いられる Navier-Stokes 式による理論式で簡単に近似できることを確認した。したがって、それぞれの気泡がお互い干渉せずに単一上昇していると考えられる。幅広い気泡径や気泡形状に対応する気泡上昇速度の実験値は、エトベス数 EO によるハイドレート被覆気泡を仮定した理論式 (引用文献①) にむしろ近くなった。実験温度圧力条件はハイドレート安定条件ではないが、これらの結果からハイドレート堆積層から発生直後の気泡はハイドレート被覆など剛体に近い挙動をしている可能性が示唆された。しかしパラメータの適合性についてはさらなる検証が必要である。

ハイドレート堆積層形成後に水溶液の 1 割程度を純水に交換することにより、不飽和水溶液中での気泡挙動についても観察したが、この条件下では気泡発生直後の挙動に大きな違いは見られなかった。

以上、模擬ブルーム形成により気泡挙動について特に発生直後の気泡についての挙動を明らかにした。より実環境やハイドレート平衡条件に近づけた場合には発生気泡が微小化するため、観察方法を含めてさらなる検討は必要である。本結果の一部は学会発表①にて成果報告が行われている。

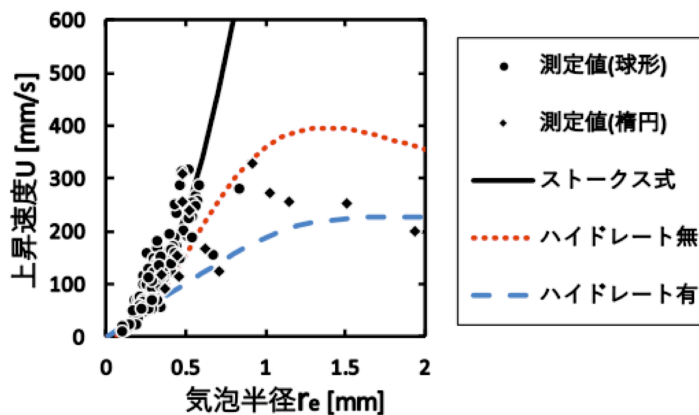


図 3. 堆積層直上の気泡上昇速度

本研究を総括すると、次のように要約できる。既存装置を改良することにより、模擬ハイドレート堆積層を効率よく形成し、この堆積層を種々の温度、圧力条件にて分解することにより、気泡発生挙動や気泡上昇挙動について観察および解析することができた。連続操作による検討までには至らなかったものの、対応策として回分操作による検討を行うことができた。連続操作実施のためにハイドレートスラリー形成・ハイドレートスラリー伝熱挙動について継続して検討し、連続化に資する基礎データを得られた。ハイドレート堆積層より発生直後の気泡は、剛体に近い挙動をしている可能性を示した。なお、これらの成果やさらなる検討については、第 18 回アジア太平洋化学工学学会議 (APCChE2019) にて発表予定である。

<引用文献>

- ① N.K.Bigalke et al., Oceanographic Research Papers, 57, 1102-1110 (2010)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- ① Hideo Tajima, Miki Hattori, Hikaru Akagami, Hiroyuki Komatsu, Kazuaki Yamagiwa, Effects of hydrate-slurry decomposition conditions on gas generation and recovery performance, Chemical Engineering Research & Design, 134 巻, 2018 年, 497–506, DOI: 10.1016/j.cherd.2018.04.030, 査読有

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① 高橋雄佑, 小松博幸, 山際和明, 多島秀男, ハイドレート堆積層の分解による疑似ブルーム挙動の観察, 公益社団法人化学工学会室蘭大会, 2018 年
- ② 江連涼友, 小松博幸, 山際和明, 多島秀男, ハイドレート化ガス分離装置連続操作のための見かけ上の総括伝熱係数の検討, 第 27 回日本エネルギー学会大会, 2018 年
- ③ Hideo Tajima, Hikaru Akagami, Hiroyuki Komatsu, Kazuaki Yamagiwa, Heat transfer behavior and separation factor profiles during hydrate slurry decomposition for improving a hydrate-based gas separation, 9th International Conference on Gas Hydrate, 2017 年
- ④ 松本優斗, 小松博幸, 山際和明, 多島秀男, ハイドレート生成中の物質移動特性に対する流動様相と溶解度の影響, 公益社団法人化学工学会第 49 回秋季大会, 2017 年
- ⑤ 赤上晃, 小松博幸, 山際和明, 多島秀男, ハイドレート化ガス分離でのガスハイドレートスラリー分解時の伝熱挙動, 公益社団法人化学工学会福島大会 2016, 2016 年
- ⑥ 松本優斗, 赤上晃, 小松博幸, 山際和明, 多島秀男, ハイドレート生成における物質移動特性と流動様相への界面活性剤の影響, 公益社団法人化学工学会福島大会 2016, 2016 年

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。