

2013年8月31日(土)

15:00~16:20

富山県民会館 304号室

第1回 2時限

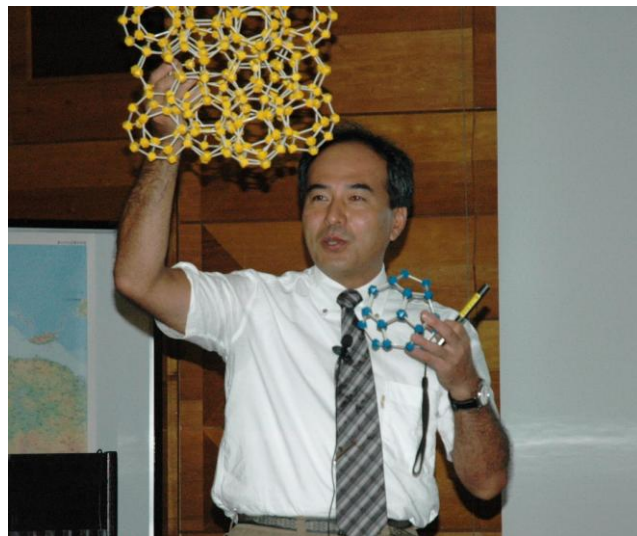
「日本海・富山湾の海洋エネルギー」

富山大学理学部地球科学科
地球圏物理学 准教授
島田 互氏

1. ハイドレートとは？

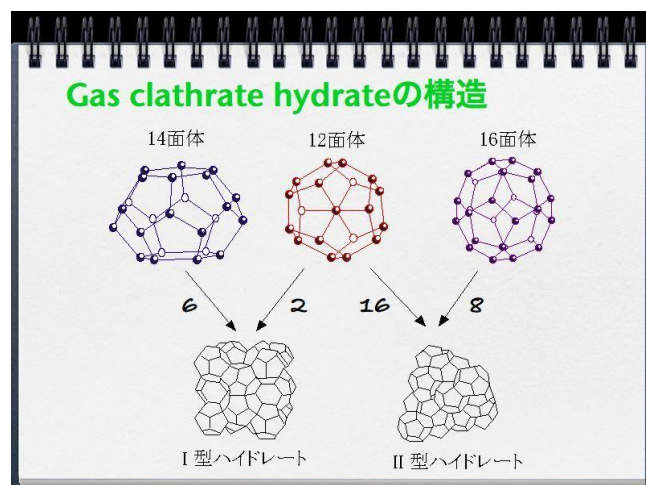
3月13日の朝日新聞1面トップで、「海底メタンガス採取成功」というニュースが報じられた。場所は以前から試掘していた熊野灘であるが、これでメタンハイドレート利用の実用化は次の段階に入ったと言える。しかし、コストが掛かること、継続的な生産方法等、問題はたくさんある。

ハイドレート (Gas clathrate hydrate) とは、水分子が籠状の構造を作り、その籠の中に別の物質を包接した結晶である。メタンハイドレートは、籠の中にメタンガス分子一つを含んでいるのだが、面白いことにこれは囲んでいるだけで水と結合はしていない。そのため、包接水和物と呼ばれている。



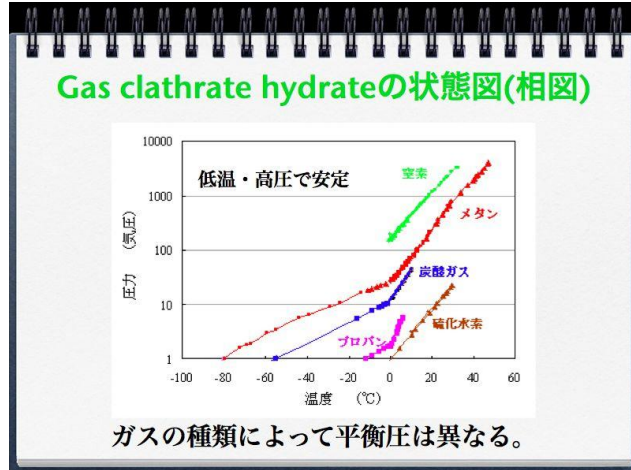
1-1. ハイドレートの特徴

Gas clathrate hydrate の構造だが、籠には12面体、14面体、16面体があり、12面体と14面体の組み合わせでI型、12面体と16面体の組み合わせでII型と呼ばれる構造ができる(スライド1)。ガスの種類と結晶構造を調べたところ、分子の大きさによって結晶構造が決まることが分かっている。つまり、籠には大きさの限界があるので、ガス分子の大きさ



によってI型・II型のどちらになるかが決まるという特徴がある。

では、どのような条件下で結晶ができるか。横軸に温度、縦軸に圧力を取ったグラフで、どの温度・どの圧力で存在できるかを見てみた(スライド2)。結果は、例えばメタンは0°C20気圧よりも低温・高圧側で存在できることが分かった。そして、逆に高温・低圧になると分解してしまっていて、メタンガスと水、あるいはメタンガスと氷になる。



面白いことに、結晶構造は同じであっても、中に入るガスによって安定に存在できる条件は随分違う。例えば硫化水素は0°C・1気圧でハイドレートができるが、メタンガスの場合は0°C・20気圧で加圧してやらないとハイドレートにならない。これは、簡単に言うと水を好いているか、嫌っているかという話で、硫化水素は水に非常によく溶けるが、メタンガスは全く水に溶けないこととも関連している。

Gas clathrate hydrateの1番の特徴は、非常にたくさんのガスが入ることである。メタンハイドレート1に対して、メタンハイドレートを融かすと170倍の体積のメタンガスと0.8の水が出てくる。簡単に言うと、1リットルの牛乳パックの大きさのメタンハイドレートがあったとして、それを分解すると170本分のガスと800ccの水になる。ガス分子は籠に一つだけなのであまり入らないように思うが、総量としては結構入る。

現在、天然ガスも非常に値段が上がっているが、天然ガスは基本的に石油と同時に出てくる。石油はそのままタンカーに積んで運んでいるが、天然ガスは非常に大きなプラントで大量のエネルギーを使って-200°Cぐらいに冷やして液化し、さらにその温度で輸送するので非常にコストが掛かっている。そこで液化するのではなく、メタンハイドレート状態にして運べないかということ三井造船が考えている。メタンハイドレート状態であれば、-200°Cまで下げなくても、うまくすると-20°Cぐらいで運ぶことができるので、かなり経費が削減できる。いずれ実用化されると期待している。

皆さまも、メタンハイドレートが燃えている映像をご覧になったことがあると思うが、まるで氷が燃えているように見えるため、「燃える氷」という別名で呼ばれている。正確に言うと、あれはメタンハイドレートが融けて、中からメタンガスが出てきて、空気中の酸素と混ざって燃えているのである。写真をよく見ると、分解した水が出てきているのが分かる。

1-2. Gas clathrate hydrateの歴史

Gas clathrate hydrateは、意外と古くから見つかっている。最初に見つかったのは1810年で、塩素ガスと水を混ぜて冷やしていくと、氷でもなく、塩素の固体でもないおかしな物ができたというのだ。1823年には、どのぐらいの割合でガスと水が結晶を作るのかを調べた人がいて、塩素ガス1分子に対して、水が10分子ぐらいであることが分かった。しかし、これは正確な数字ではない。

その後もさまざまな物性が判明したが、あまり研究されない期間が長く続いた。1930年代になると、石炭から石油にエネルギー源が替わり、石油と共に産出された天然ガスを運ぶためのパイプラインが各地で造られた。極地に近いアラスカでもパイプラインが使われていたのだが、ある時次第に流れるガスの量が減って、やがて全く止まってしまった。原因を調べたところ、パイプラインの真ん中に白くて大きな塊ができていた。「これは何なのか？」と調べたところ、clathrate hydrate ができていたのだ。

天然ガスは地中から採るので、100%ガスではなく、水蒸気が含まれているのだが、パイプラインで寒い所を通したために水蒸気とガスが反応して、少しずつハイドレートが成長してパイプラインを閉塞していたことが後になって分かった。それからは、一気にハイドレートの研究が進められた。

1940年代後半になると結晶構造がおぼろげながら分かってきたが、当時はまだコンピュータも無い状態でX線調べていた。コンピュータのない時代によく構造の解析ができたものだと感心する。

このようにハイドレート自体は古い歴史を持っているが、本格的に研究されるようになったのはごく最近である。

2. エネルギー資源としてのメタンハイドレート

現在、メタンハイドレートと呼ばれている物は、基本的には天然ガスのハイドレートである。天然ガスは産出される場所によって、エタンやプロパンが少量入っているので、純粋なメタンハイドレートではないが、天然ガスとしてそのまま利用できるため注目されている。

2-1. 埋蔵場所

メタンハイドレートは、次世代のエネルギー源として活用できるのではないかとということで注目されてるが、現在分かっている埋蔵場所のほとんどは海底である。しかも太平洋や大西洋のど真ん中ではなくて海岸線沿いが多い。地震のことを知っている方は、「地震が起こっている海溝に近い」と言われるかも知れない。確かに海溝や大陸棚からたくさん見つっている。北極海では意外と内陸部で見つっているが、これは凍土の中にあることが分かってきた。

現状では、存在が確認されている所は限られており、ほとんどは震探による推定でしかない。震探というのは、海底の場合は船からエアで小さな振動を送り、波が戻ってくるまでの所要時間からメタンハイドレートの有無や場所を推測する。波が戻ってくるまでの所要時間が長いほど地底深くにあるということである。

海底には水と土の境目があるので、振動は反射してくる。ところが、地層の奥に行くとなぜか再び反射が起こる。それが何であるかについてはいろいろ議論があり、「よく分からないけれど何かある」ということで、Bottom Simulating Reflector (海底擬似反射面、略称BSR)と呼ぶようになった。その後、それがどうもハイドレートがある場所ではないかということになったわけであるが、このようなBSRがたくさん見つっている所をハイドレートがある場所として推定している。

日本付近では、2004年のデータでも熊野灘で試掘が行われていた。北海道周辺も結構多

いと予想されており、ドリルで穴を開けて海底の土を持ち帰って調べた結果、ハイドレートの存在が確認された。

最新の調査結果が3月13日付けの新聞に出ていたが、可能性の高い場所として熊野灘が挙がっている。そして、まだ試掘はしていないが、同様の地層構造を持つ西南日本や富山湾にもある。富山湾から佐渡島にかけても、メタンハイドレートがたくさんあるらしいといわれている。事実、7年ほど前に富山大学の竹内先生が潜水できる調査船で実際に調べたところ、海底地層の間に白い透明な層があったそうである。それを持って上がろうとしたところ、ある深さまで来ると分解してしまった。実は、それはハイドレートの塊だったという報告が残っている。

また、西南日本の太平洋側では砂の層の間に細かいハイドレートが入っているそうだが、それに対して日本海側では数十センチのハイドレートだけの透明な結晶が見つかった所もある。少しのことで状態が全く異なっているが、いずれにしても存在していることには間違いのないので期待できる。

2-2. 生産手法

それでは、どのようにして掘るかということであるが、生産方法には幾つかある。

一つは、高圧で安定していることを逆手に取る減圧法である。減圧することでハイドレートを分解して、地中に打ち込んだパイプで吸い上げようというわけであるが、難点がある。分解すると熱を吸収するので低温となり、あまりにも急激に行うとハイドレートは分解しなくなる。

二つ目は、加熱法である。上から人工的にお湯あるいは水蒸気を送り、熱を加えることでガスが出てくるので、それを吸い取るわけである。この方法であれば、確実に分解することが予想できるが、問題は管の周辺はよいとして、離れた所まで水蒸気や熱が伝わるのかということである。

今のところ、両方の方法が進められている。世界で最初に試掘に成功したのは、カナダのマッケンジーデルタ地帯におけるお湯を入れる加熱法によるものであった。熊野灘のケースであるが、場所は新聞では渥美半島沖となっているが、志摩半島にも近い大陸棚である。手法は、①ポンプで周辺の水をくみ上げる②メタンハイドレート層の圧力が下がる③ clathrate hydrate から集まった水やガスを吸い取って生産するというものである。

メタンハイドレートからガスとしてメタンガスを生産する方法は、コスト面で難しいものがある。石油の場合は液体なのでパイプを打てばうまく具合に吸い上げることができるが、メタンハイドレートは固体で、しかも熊野灘の場合は砂層の中に入っているため、そこからうまく分解してガスだけを回収するというのは難しい。はたして吸い取り続けることができるのかどうか、素人が考えても難しいように思う。

一方、メタンハイドレートの良い点は、中に入っているのが天然ガスだということである。そのため、生産に成功すればそのままガス管に直結させて使うことができるというのが最大の利点である。うまくいけば100年分ぐらいのエネルギーを賄えるということだ。

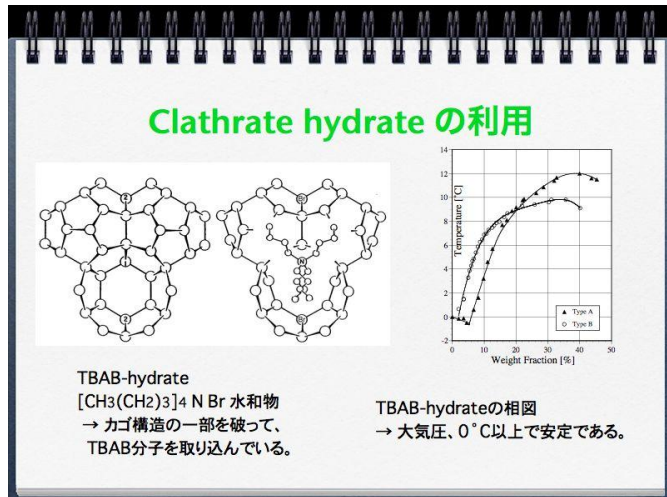
3. Clathrate hydrate の利用

メタンハイドレートはものすごく高圧で低温にしていなければならないし、扱うガスは

メタンガスなので爆発する可能性がある。以前に所属していた産業技術総合研究所には防爆施設というものがあって、万一実験室でメタンガスが感知されたら、10秒以内に空気を全部入れ替える設備があった。安全のためには大掛かりな設備が必要であるが、富山大学にはない。

そこで、ハイドレートに似たような物質で、極めて親水性の高い

TBAB という物質を使って実験している。TBAB はメタンハイドレートではないし、厳密に言うと Gas clathrate hydrate でもないが、ハイドレートに似た準包接水和物である。TBAB は、真ん中に窒素があって、炭素があって、周りに水素がある。これまでのガス分子に比較すると大きい (スライド3)。しかし、非常に親水性が高くて、食塩であれば溶解度は10%程度が限界だが、40グラムの TBAB の粉末に60グラムの水を入れるときれいに溶けてしまう。また、この水溶液から、1気圧12°Cでハイドレートの結晶ができるので、実験する側としては大変ありがたい。とても扱いやすいので、産業技術総合研究所やうちの大学では、これで代用してハイドレートのさまざまな実験を行っている。以下にその中から一つご紹介しようと思う。

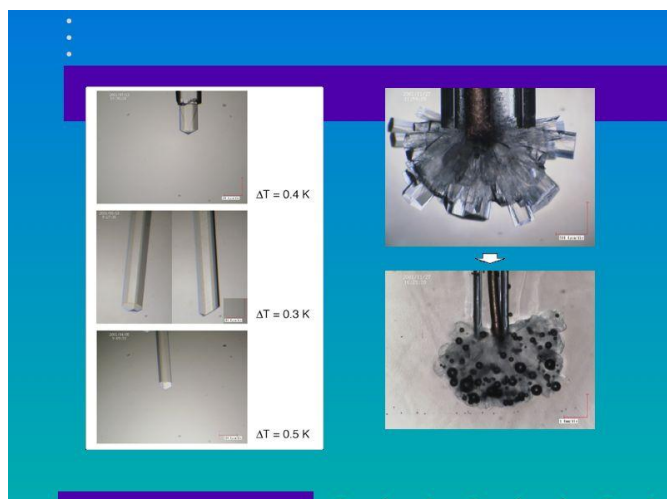


3-1. TBAB-hydrate の構造解析

細いガラス管の中で TBAB の結晶を成長させていくと、鉛筆の芯のように細い結晶ができる (スライド4)。TBAB は一昼夜ぐらいかけてゆっくり成長していくのだが、けがの功名ではないが、その過程で面白いことが起こっていることに気付いたのである。

ある実験をしていて、実験自体は単結晶が多結晶になって失敗に終わったが、六角柱の形が見えていたので、六回対称性がある結晶であることは分かっていた。実験は12°Cぐらいで行うが、次の実験の準備のため、冷却器のスイッチを切って分解し始めていた時のことであった。いつもは放っておくのだが、たまたま見ていたところ、泡が出てきていることに気付いた。TBAB と水を混ぜただけなのでガスは入れていない。それなのになぜガスが出てきたのか、これは何のガスなのかということで研究所でも話題になり、調べることになった。

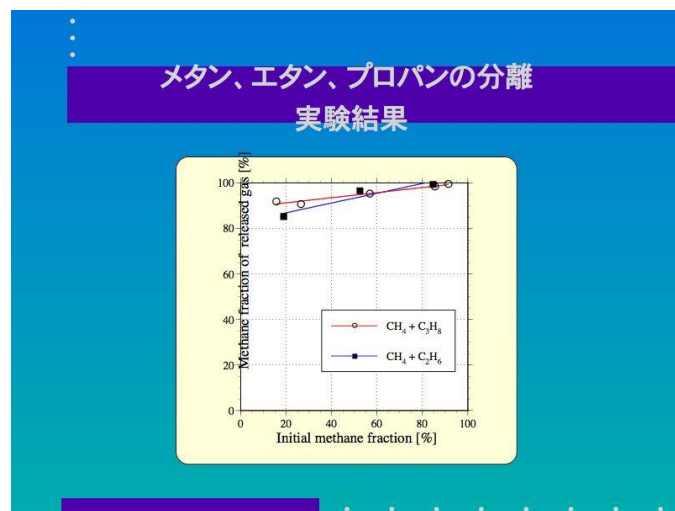
その後、TBAB の結晶を解明するため幾度も文献を探したが、きちんとした構造は見つからなかった。仕方なく結晶構造の専門家にも手伝ってもらってX線の構



造解析を行った。その結果、非常に複雑な構造で、大きさもモデルで作ると机の上に載らないほど大きくなった。分析すると、TBABの結晶構造にはタイプA(12面体、14面体、15面体の組み合わせ)とタイプB(12面体6個、14面体4個、15面体4個)があり、それぞれ多面体が組み合わさってできていた。

何より面白かったのは、タイプA・タイプB共に12面体の中にはTBABの分子が入っていないで空だったことである。空の部分があるということは、ガスがあつたら入ってもよいということだ。そのことに気付いた私どもは、最も小さい12面体の籠には中に何もないので、ここにメタン、エタン、プロパンの混合ガスを使って、どのガスが入るか確かめようと考えた。エタンとプロパンは12面体の籠には大きすぎて入らないので、混合ガスのうち、メタンだけが入るのではないかと期待して実験を行ったわけである。

すなわちメタン、プロパン、エタンの割合を変えた混合ガスでTBABハイドレートを作り、できた結晶を別の所に持って行って融かしてどのくらいのガスが出てくるかを見たのだが、結果はメタンの割合が20%や25%であっても、9割以上の籠はメタンガスしか入っていなかった(スライド5)。予想どおり、小さい籠には小さい分子しか入っておらず、われわれは分子の大きさによってふるいに掛けることに成功したのである。



3-2. メタンと硫化水素の分離

次に、これを何か他に利用することはできないかを考えたわけであるが、たまたま産業技術総合研究所が北海道にあったことから、牛の糞尿から発生するバイオガスの利用を思い付いた。バイオガスには、メタンが50~65%、炭酸ガスが35~50%入っている。そして最も厄介なのが約1%含まれている硫化水素である。バイオガスをそのままプロパンガス代わりに使おうとすると、硫化水素が邪魔をするのでこれまで利用できずにいた。硫化水素は鉄を腐食させるので1年ぐらい使っているとコンロがボロボロになってしまう。

硫化水素さえ除去できればということでわれわれは実験を行おうとしたが、困ったことに硫化水素とメタンは、分子径から考えると共に12面体の籠に入ることが予想された。しかし、何はともあれ硫化水素とメタンの混合ガスからTBABハイドレートを作り、できたTBABハイドレートを融かして硫化水素がどのくらい入っているかを見たところ、硫化水素の除去率は99%であることがわかった。冒頭でガスの種類によってハイドレートの平衡圧が異なると申し上げたが、水とメタンガスからメタンハイドレートを作るには相当高圧にしなければできないが、水と硫化水素から硫化水素ハイドレートを作るには数気圧程度でできることから、圧力差を利用して、硫化水素のハイドレートのみを成長させて硫化水素だけを取り出すこともできる。この方法でやってみたところ、8~9割の硫化水素を取り出すことができた。しかし、効率としてはTBABハイドレートを使った方がよいことが分

かった。しかも、TBABを使うと1メガパスカル(10気圧)という圧力で済み、硫化水素ハイドレートの場合の1/4の圧力でよい。すなわち、低圧で効率よく硫化水素を取り除くことができることが分かったのである。

また、バイオガスには炭酸ガスも入っているので、CO₂と硫化水素の分離についても調べてみた。結果は、TBABを使って1メガパスカル(10気圧)で作ると90%ぐらいになったのに対して、硫化水素ハイドレートを4メガパスカル(40気圧)で作ると80%程度となった。圧力が4分の1程度で済み、パーセンテージが1割上がるのであるから、やはりTBABハイドレートを使った方が効率が良いという結果になった。

3-3. ガスが取り込まれる条件

最後にTBABハイドレートの12面体にガスが入る条件を考えてみた。

まずは分子半径であるが、メタンガスは4.5Å、硫化水素は4.7Åぐらいで、CO₂は5Åを少し超えたぐらいであり、12面体には収容可能である。つまりどのガスが入ってもおかしくない。TBABハイドレートにガスが入ることに気づいた最初の実験ではCO₂が取り込まれていたのだが、ポイントは一昼夜ぐらいかけてゆっくり結晶を成長させたことにあった。成長が速いと供給が追いつかないが、ゆっくり成長させたために水溶液中のCO₂は、TBABハイドレートに吸収された分を空気中から吸い込んだようだ。

実験結果からは、TBABハイドレートには硫化水素が一番入る。その理由は、水に対する溶解度を調べると分かる。メタンは水にほとんど溶けないが、硫化水素は非常によく溶ける。CO₂も溶けるが、硫化水素ほどは入らない。TBABハイドレートが成長するとき、いくら泡立てても、しょせんは水の中に入ってくれないとTBABハイドレートの空っぽの12面体には入らないので、まずは水溶液に入ることが重要である。それがハイドレート化する時に取り込まれてTBABのハイドレートに入るので、結果的には水溶液に最も溶け込む硫化水素が空っぽの12面体に一番多く入ったのである。このように分子分別としては成功しているのだが、それだけではなくて、水溶液にいかに溶け込むかということも含めて、ガスを種類分けすることができるということである。

以上をまとめると、TBABハイドレートにガスが取り込まれる条件としては、まずサイズの12面体の籠に入ってくれること、さらに、水溶液の中にどれだけガスが溶解できるかということが重要である。また純粋な硫化水素ハイドレートを作るより、TBABハイドレートの空いた籠を使ったガス分類の方が、低圧でかつ効率よく分離できることが分かった。