

セミクラスレートハイドレートをを用いた CO₂ 吸収型地盤改良材の開発とその性能評価藤本 健史¹⁾, 畠 俊郎²⁾, 宮本 泰行³⁾, 室町 実大⁴⁾

1) 修士課程, 広島大学大学院先進理工系科学研究科, m255156@hiroshima-u.ac.jp

2) 教授, 広島大学大学院先進理工系科学研究科, thata@hiroshima-u.ac.jp

3) 教授, 富山県立大学工学部, miyamoto@pu-toyama.ac.jp

4) 准教授, 横浜国立大学大学院工学研究院, muromachi-sanehiro-sf@ynu.ac.jp

環境負荷低減と強度増進効果に優れた新たな地盤改良技術としての開発を目的とし, TBAB セミクラスレートハイドレート改良土(以下 TBAB 改良土と称す)に着目した. TBAB は大気圧・0~12 °Cの温度域でハイドレートを生成する特徴を有し, CO₂や N₂などの比較的小さなガス分子を取り込むことができる. この TBAB 改良土を対象とし, 強度増進および CCS システムとしてのポテンシャルを評価するために, TBAB 改良土の一軸圧縮試験, CO₂吸収試験を行った. 試験の結果, TBAB 改良土は強度を有するとともに, 改良土中に CO₂を包蔵できることが明らかになった.

キーワード: セミクラスレートハイドレート, TBAB, 地盤改良, CCS (IGC : D-6, D-10)

1. はじめに

カーボンニュートラル社会を実現するためにあらゆる分野で低炭素化が進められている. 地盤工学分野では地盤改良材としてセメントが広く用いられている. このセメント改良土は土の工学的特性を向上させるという利点を有する一方で, 多くの CO₂を排出する. そのため, 土の強度を向上させ, 環境問題を軽減させるような地盤改良技術の開発が進められている¹⁾. このような背景から, 建設部門において CO₂実質排出量削減を実現できる新たな地盤改良材としてクラスレートハイドレートに着目した.

クラスレートハイドレートとは, ホストである水分子の水素結合により形成されたかご状構造内に CH₄や CO₂などのゲスト分子が内包されたホスト・ゲスト化合物の一種である. 一般にクラスレートハイドレートは主に低温高圧下において生成される. テトラヒドロフラン(THF)など一部のゲストは大気圧下で生成するものの, 可燃性や有毒のゲスト物質がほとんどであり, 地盤改良材として好ましくない. そこで, 穏和な温度・圧力条件下でハイドレートを生成するセミクラスレートハイドレート(以下 SCH)に着目し, その中でも毒性がほとんどなく, 入手性が良く広く用いられている TBAB-SCH を選定した.

TBAB-SCH とは, 水分子で形成されたケージにテトラブチルアンモニウムイオンが取り込まれ, 臭素イオンがホストのかご状構造の一部となっているハイドレートであり, その最も重要な特徴は大気圧, 0~12 °Cの温度域でハイドレート結晶を形成し, その相平衡温度は TBAB 水溶液の濃度を変えることで調節可能であるという点であ

る²⁾. 一般的に, 凍土は不凍土に比べて強度が大きく向上するが³⁾, TBAB を高速道路盛土等の社会基盤インフラに用いることで常温下でも凍土と同じ強度が得られると考えられる. 加えて, TBAB は空のケージの中に CO₂や N₂などの比較的小さなガス分子を取り込むことが可能である⁴⁾. したがって, TBAB-SCH は地盤改良材および CCS システムとして利用できる可能性がある. しかし, TBAB を土に適用した事例はほとんどなく, TBAB-SCH の地盤中での挙動や諸特性については不明な点が多い.

TBAB-SCH はハイドレートの核生成のためには大きな過冷却が必要であるという課題があるが, 多孔質媒体を用いることでこれを克服できる⁵⁾. しかし, 多孔質媒体の粒径と TBAB-SCH の生成挙動の関係については明らかにされていない. Zhang ら⁶⁾は, メタンハイドレートをを用いて粒径とガスハイドレートの核形成時間の関係を調べた結果, 粒子サイズの大きい媒体は核形成時間を短縮させることを明らかにした. TBAB-SCH においても同様の傾向が見られるか, またはハイドレートが生成しやすい粒径について明らかにすることが求められる.

また, ガスハイドレート含有土の力学特性に関する既往研究は多く行われている. Yun ら⁷⁾は, ハイドレート飽和度, 有効拘束圧, 粒径などを変化させて THF ハイドレート含有土の三軸圧縮試験を行い, ハイドレート含有土のせん断強度のハイドレート飽和度依存性について明らかにしている. TBAB-SCH 含有土についても同様の力学特性が見られるかについて検討する必要がある.

本研究の目的は, TBAB 改良土の多孔質媒体におけるハイドレート形成特性と力学特性, CO₂吸収特性を明らかにすることであり, TBAB の地盤改良材および CCS システムとしてのポテンシャルを評価することである.

2. 多孔質媒体における TBAB セミクラスレートハイドレートの形成特性

TBAB を地盤改良材として用いるためには土のような多孔質媒体内でのハイドレート形成特性を明らかにする必要がある。TBAB-SCH の形成において多孔質媒体の有用性は示されている⁵⁾が、粒径が与える影響は明らかにされていない。そこで、粒径の異なる多孔質媒体でのハイドレート形成特性を明らかにすることを目的とした室内試験を行った。

2.1 試験方法

粒径の異なる多孔質媒体（以下、メディア）として東北珪砂 8 号、豊浦砂、4 種類のアズワン社製ガラスビーズを用いた。供試体体積は 30 cm^3 とし、メディアを質量濃度 30 % の TBAB 水溶液で飽和させた。これらの供試体を一度に 4°C （過冷却度約 7°C ）の恒温室内に入れ、12 時間静置してハイドレート形成の有無について調べ、ハイドレート生成率を算出した。12 時間という養生時間は事前に行った予備実験の結果から、ハイドレート生成に十分な時間であると判断したため採用している。なお、ハイドレート生成率とは、形成観察実験の回数（12 回）のうちハイドレート生成が確認できた回数の割合である。また、比較のために TBAB 水溶液のみの供試体を用意した。実験ケースを表-1 に、試験中の供試体の様子を図-1 に示す。実験中は、ハイドレートの生成形態を観察するために、高倍率カメラ（STC-MBS500U3V、オムロン株式会社）を用いて 4°C の恒温室内で供試体の画像を 1 分おきに撮影した。

表-1 実験ケースの詳細

	メディア	平均粒径 [mm]	間隙率 [%]	粒子密度 [g/cm ³]
①	なし	—	—	—
②	東北珪砂 8 号	0.12	52.8	2.641
③	豊浦砂	0.20	44.7	2.688
④	bz-06	0.60	52.4	2.5
⑤	bz-2	2.00	44.2	2.5
⑥	bz-4	4.00	44.3	2.5
⑦	bz-10	10.00	61.6	2.5

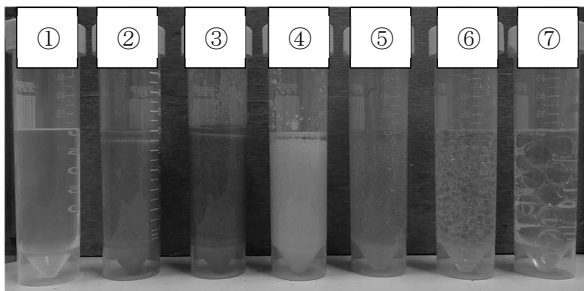


図-1 実験に用いた供試体

2.2 試験結果

過冷却度約 7°C で 12 時間静置したときのハイドレート生成率を図-2 に示す。東北珪砂 8 号のハイドレート生成率が 75 % になったのに対し、それ以外のメディアは 100 % になり、今回の実験条件では平均粒径 0.20mm 以上のメディアを使用すると生成率が 100 % であった。また、多孔質媒体を添加しないケース①はハイドレートを生成しなかった。小さい過冷却度を与えた場合の TBAB-SCH 生成における多孔質媒体の有用性が示された。そして、間隙率が 44.2~61.6 % の範囲では影響は確認できなかった。また、ハイドレートがガラスビーズの間隙中に存在する様子を図-3 に、砂の間隙中でハイドレートが存在する様子を図-4 に、結晶成長の模式図を図-5 にそれぞれ示す。粒径の大きいガラスビーズでは粒子の周りに柱状のハイドレートが存在することが確認できた。図-4、図-5 に示されるように、ケース③では砂の間隙をつらぬくように柱状のハイドレートが成長する様子が確認された。

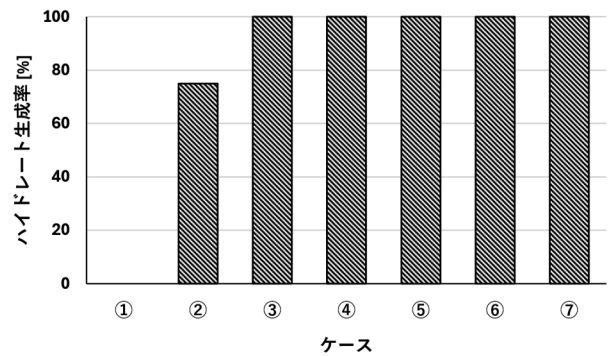
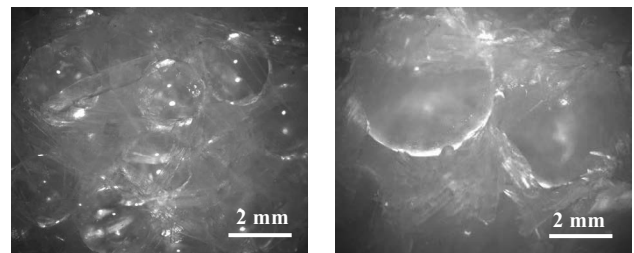


図-2 12 時間後におけるハイドレート生成率



(a) bz-2 (ケース⑤)

(b) bz-4 (ケース⑥)

図-3 ガラスビーズ中に存在するハイドレート

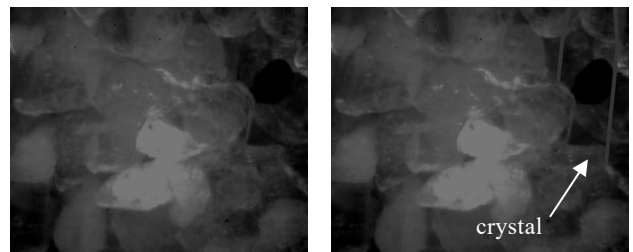


図-4 砂の間隙中に存在するハイドレート
(右図は左図の結晶部分を赤線で囲っている)

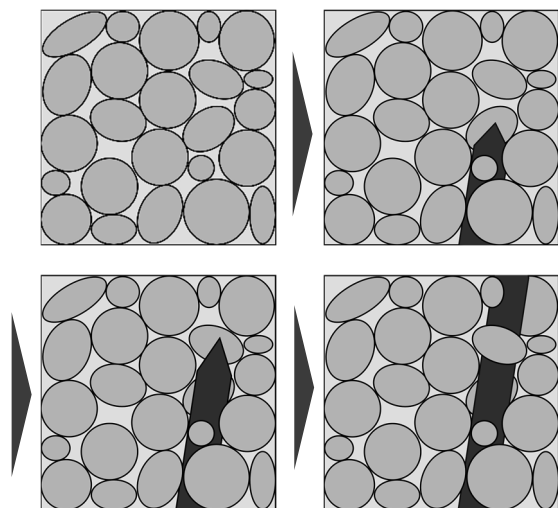


図-5 砂の間隙中で成長するハイドレートの模式図

2.3 考察

室内試験の結果から、ハイドレートが生成し、成長する過程において間隙サイズが重要であるとの知見が得られた。粒径の大きいガラスビーズではハイドレートが生成するために十分な間隙サイズが確保される一方で、東北珪砂 8 号は間隙サイズが十分な大きさではなかったためハイドレートの成長が遅かったと考えられる。また、豊浦砂以上の粒径であれば 4 °C の環境で 12 時間以内にハイドレートが生成することが明らかになった。したがって、土粒子の粒径区分において豊浦砂以上の粒径 (0.20 mm 以上) の細砂および中砂以上の粒径の土粒子ではハイドレートが生成しやすいと考えられる。

3. TBAB 改良土の力学特性の解明

2 章の実験結果を踏まえ、ハイドレート生成が期待できる豊浦砂で供試体を作製し、TBAB 濃度と強度の関係を調べ、TBAB 改良土の力学特性を明らかにする。

3.1 試験方法

供試体の作製では、豊浦砂 ($\rho_s = 2.668 \text{ g}/(\text{cm}^3)$, $\rho_{\text{dmax}} = 1.645 \text{ g}/(\text{cm}^3)$, $\rho_{\text{dmin}} = 1.339 \text{ g}/(\text{cm}^3)$) を 300 g, 蒸留水を 40 g 使用した。蒸留水の質量は豊浦砂の最適含水比である 13.4 % に合わせたものである。実験条件の詳細 (TBAB 濃度他) を表-2 に示す。なお、TBAB 濃度は (TBAB 粉末の質量) / (TBAB 粉末の質量 + 蒸留水の質量) として計算している。試験では、①豊浦砂と TBAB 粉末をボウル内で混合し、均質にした後に蒸留水を加える。②混合した試料を直径 5 cm, 高さ 10 cm のモールドに 3 層に分けて入れ、各層を 25 回ずつ突き固める。③成形した供試体を -20 °C の冷凍庫に置き冷凍させる。④供試体を 4 °C の冷蔵庫に移し、48 時間以上養生する、といった方法で供試体を作製した。この養生条件は、今回の実験

ケースにおける最小 TBAB 水溶液濃度 (0 wt% を除く) の 15 wt% での相平衡温度が 7 °C 強であるのに対し、水は 0 °C で相変化することによる。4 °C で養生することによって間隙中に存在する氷 (H₂O) のみを融解させた。作製後、養生を終えた供試体に対し、強度試験として一軸圧縮試験を実施した。この時、ひずみ速度は毎分 1 % とした。

3.2 試験結果

TBAB 濃度と一軸圧縮強度の関係を図-6 に示す。1 ケースにつき 4 回実験を行っており、点はその平均値である。TBAB を含有していない砂のみの供試体 (0 wt%) に比べて TBAB 改良土は一軸圧縮強度が大きくなった。この効果は、間隙水中に含まれる TBAB がハイドレート化したことが要因と考えられる。また、一軸圧縮強度は TBAB 濃度が 30 wt% を超えると急激に向上し、一軸圧縮強度の最大値は 38 wt% で確認された。TBAB の最大融点に対応する濃度は 40 wt% であり²⁾、その濃度において強度が最大値を取ると予想していたため、これは予想に反する結果であった。

3.3 考察

TBAB 改良土の強度が 30 wt% を超えると急激に向上したのは、既往研究⁶⁾で報告されていたのと同様に、間隙

表-2 実験条件と用いた TBAB の質量

TBAB 濃度 [wt%]	TBAB 質量 [g]
0	0.00
15	7.06
30	17.14
32	18.82
34	20.61
36	22.50
38	24.52
40	26.67

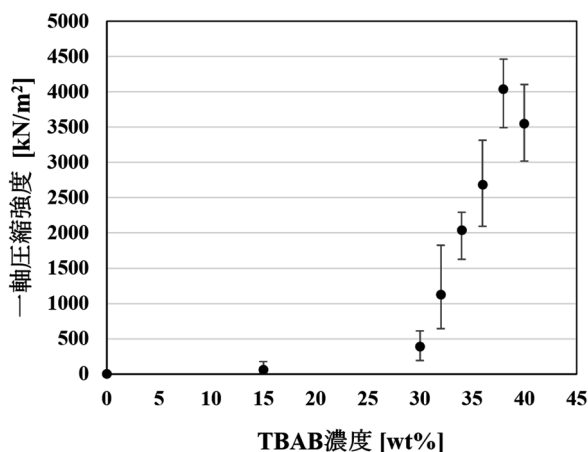


図-6 TBAB 濃度と一軸圧縮強度の関係

中のハイドレート飽和度が上昇し、せん断メカニズムが変化するためであると考えられる。ハイドレート飽和度とは、間隙においてハイドレートが占める体積の割合である。ハイドレート飽和度の違いによるハイドレート含有砂のせん断メカニズムの変化のイメージ図を図-7に示す。低ハイドレート飽和度(0~30 wt%)では、ハイドレート結晶のせん断や砂粒子表面からの剥離が起こったり、砂粒子の回転を妨げたりすることによって砂のせん断抵抗力が向上すると考えられる。このとき、砂供試体の強度はハイドレートと砂粒子の結合強度、ハイドレート自体の強度、ハイドレート飽和度に依存すると考えられる。一方、高ハイドレート飽和度(30~40 wt%)では、ハイドレートが砂粒子同士を固結させ、間隙を充填することによってハイドレートが強度と剛性の両方を支配することによりせん断抵抗力が低ハイドレート飽和度のときよりも高くなると考えられる。したがって、TBAB 改良土には今回得られた 30 wt%の結果のように、強度が急激に向上する TBAB 濃度の閾値が存在すると考えられる。また、図-8 に供試体の乾燥密度を示す。30~40 wt%では、濃度が上昇するとともに乾燥密度が上昇しており、強度上昇の一因となったと考えられる。

他方で、TBAB 改良土の強度が 38 wt%の TBAB 濃度のときに最大値を取った理由として、TBAB 結晶の多形性が考えられる。TBAB ハイドレートの結晶には最大融点

が 12℃の Type A と 9.9℃の Type B がある。それぞれの融点に対応する濃度は Type A が 40 wt%、Type B が 32 wt%であるが、その 2 タイプの結晶が混ざり合っているために 38 wt%において最大値を取ったと考えられる。したがって、TBAB 改良土には強度が最大値となる最適 TBAB 濃度が存在すると考えられる。

TBAB を含有することによる強度増加が明らかになった一方で、TBAB 改良土として適用を想定している高速道路盛土等の社会基盤インフラを対象に用いられている気泡混合軽量土の設計一軸圧縮強度は 300 kN/m²であり⁸⁾、TBAB 改良土の 4000 kN/m²の最大強度は過剰であるといえる。実験結果より、TBAB 濃度を 25~30 wt%まで下げれば設計一軸圧縮強度に近い値が得られると考えられる。したがって、TBAB は強度の面では地盤改良材としてのポテンシャルが期待できる。

4. TBAB+CO₂ 改良土の力学特性および CO₂ 吸収特性の解明

TBAB 改良土に CO₂ を加圧し吸収させた供試体を作製して一軸圧縮試験を実施し、CO₂ を吸収させていない供試体と強度を比較することで CO₂ を包蔵することによる強度変化について基礎的知見を得る室内試験を実施した。あわせて、供試体の CO₂ 包蔵量から TBAB 改良土の単位体積あたりの CO₂ 包蔵量を算出することで、TBAB 改良土の CCS システムとしてのポテンシャルを評価した。

4.1 試験方法

供試体の作製条件を表-3 に示す。TBAB 濃度は 3. の検討を参考に 25 wt%と 34 wt%とし、CO₂ ガスの加圧の有無によってガス包蔵なしの供試体と CO₂ を包蔵した供試体を作製した。供試体はそれぞれ 3 本ずつ作製した。なお、供試体の相対密度は 60 %で統一するとともに、圧力容器の形状をもとに直径は約 2.7 cm、高さは 5.4~6.7 cm とした。

CO₂ を包蔵した供試体の作製手順を示す。図-9 は作製

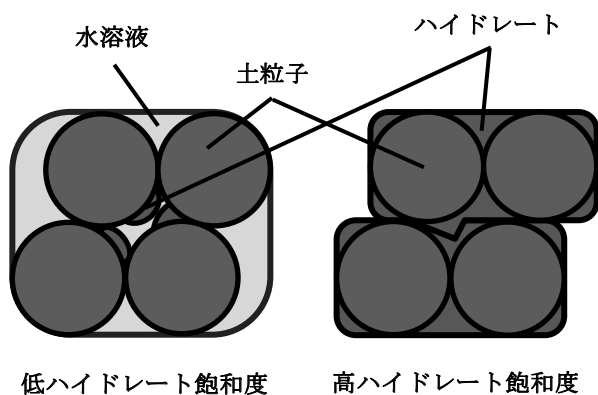


図-7 ハイドレート含有砂のせん断メカニズム

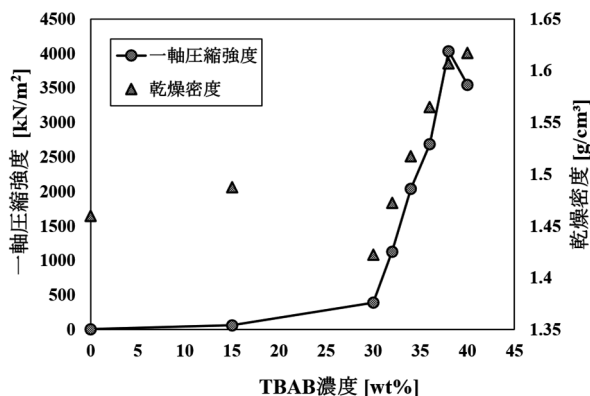


図-8 供試体の一軸圧縮強度と乾燥密度

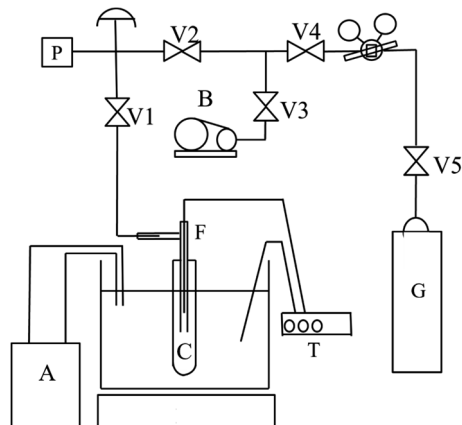


図-9 TBAB+CO₂ 改良土供試体の生成装置図

に用いた装置であり、A はチラー（東京理化工機株式会社製 CTP-1000）、B は真空ポンプ（株式会社 ULVAC 製）、C は耐圧ガラス容器（耐圧硝子工業株式会社製 HPG-96-3）、T は温度計（株式会社シマデン製）、G は CO₂ ポンペ（北酸株式会社製）、P は圧力計（共和電業株式会社製 PAB-A-2MP-P）、F は封管である。まず、耐圧ガラス容器に試料（豊浦砂、TBAB 水溶液）を入れ、相対密度を 60 %にするためにガラス容器底面から 83 mm の部分まで試料を突固める。次にガラス容器を装置に接続し、ガスを加圧した際の圧力減少を抑えるためにガラス容器を 12.5 °C まで冷却する。冷却の後に V3 から系全体を真空排気する。その後、温度を 12.5 °C（相平衡 +1 °C）、圧力が 1 MPa になるまで CO₂ ガスで加圧し、V2 を閉めて圧力・温度の安定を待つ。安定したら温度を 10.5 °C（相平衡 -1 °C）に設定して過冷却させて再び温度・圧力を安定させる。このときの圧力を記録し、これを生成前圧力とする。次に液体窒素で冷やした金属棒を封管内に出し入れし、ハイドレートの形成を促進させる。温度・圧力が安定するまで待ち、安定したときの圧力を記録し、これを生成後圧力とする。圧力記録後、ガラス容器を氷水に入れて冷却しながら圧力を開放し、供試体を取り出した。

次に、CO₂ 包蔵量の算出方法について述べる。冷媒や熱流体の物性値・熱物性・実験式データベースである REFPROP⁹⁾を用いて生成前後の圧力から生成前および生成後のガス密度 ρ_1 、 ρ_2 (g/L)を算出する。この密度差にガス容積 V (L)を掛けることで CO₂ 包蔵量 m (g)を算出できる。以下に算出式を示す。

$$m_{(CO_2)} = (\rho_1 - \rho_2) \times V$$

そして、この CO₂ 包蔵量を供試体体積で割ることで供試体の単位体積あたりの CO₂ 包蔵量 (kg/m³)を算出する。最後に、作製した供試体に対して一軸圧縮試験を行った。この試験は室温が 4°C に保たれた低温室内において行われ、ひずみ速度は毎分 1 %とした。

4.2 試験結果

表-4 に形成圧力 1 MPa における単位体積あたりの CO₂ 包蔵量を示す。TBAB 濃度 34 wt% のときに比べて 25 wt% のときの方がより多くの CO₂ を包蔵した。また、TBAB 改良土の単位体積あたりの CO₂ 包蔵量は最も多いもので約 8.4 kg/m³ となった。

TBAB+CO₂ 改良土供試体の一軸圧縮試験の結果を図-10 に示す。どちらの濃度においても CO₂ を包蔵した方が一軸圧縮強度の平均値が向上した。しかし、同ケース内で強度にばらつきが見られた。

4.3 考察

形成圧力 1 MPa における CO₂ 包蔵量が 34 wt% よりも 25 wt% の方が高かった原因として、TBAB の多形性が考

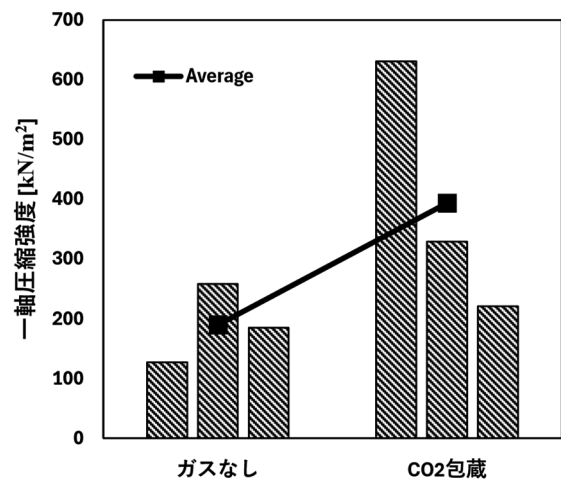
えられる。Hashimoto ら¹⁰⁾は、形成圧力 1 MPa において TBAB の CO₂ 包蔵量は不規則に高くなり、TBAB 濃度の低い方において CO₂ 包蔵量が多くなったことを報告している。これは TBAB のガスを吸収しない構造の結晶が 1

表-3 実験ケースと供試体材料

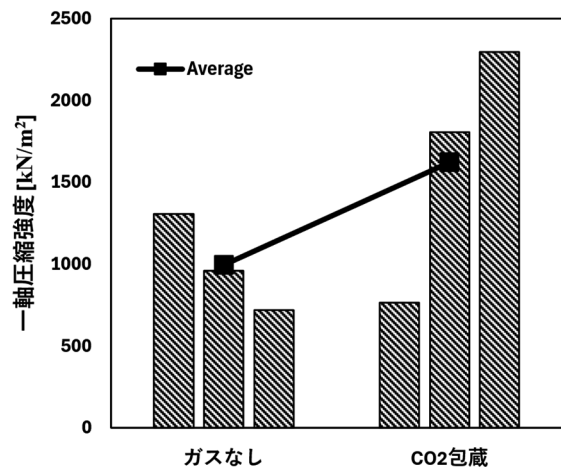
Case	TBAB 濃度 [wt%]	豊浦砂質量 [g]	水溶液質量 [g]	CO ₂ 包蔵
1	25	60.10	10.73	×
2				○
3				×
4	34		12.20	○

表-4 TBAB 改良土の単位体積あたりの CO₂ 包蔵量

TBAB 濃度 [wt%]	CO ₂ 包蔵量 [g]	単位体積あたりの CO ₂ 包蔵量 [kg/m ³]
25	0.334	8.369
	0.321	8.057
	0.274	6.873
34	0.195	4.900
	0.213	5.337
	0.273	5.944



(1) 25 wt%



(2) 34 wt%

図-10 TBAB+CO₂ 改良土供試体の一軸圧縮強度

MPa の比較的低い試験温度でより安定であるためであると考察している。

CO₂を包蔵した供試体の方がCO₂を包蔵していない供試体に比べて一軸圧縮強度が高くなったのは、TBAB-SCHのケージ内にCO₂が取り込まれることでより安定化したためであると考えられる。CO₂を包蔵したTBAB-SCHの相平衡温度は純粋なTBAB-SCHの相平衡温度よりも高い¹¹⁾。相平衡温度が上昇することによって過冷却度が大きくなり、より多くのTBABがハイドレート化し、ハイドレート飽和度が上昇したことで強度増加に寄与したと考えられる。強度にばらつきが見られた理由として、供試体の不均質さや成型精度などが考えられる。そのため、今後は実験ケース数を増やし、より正確な検討を行っていく必要がある。

実験結果から、TBAB改良土はCCSプラントに匹敵するCO₂包蔵性能を有する可能性が示唆された。さらに、CO₂包蔵量はTBAB水溶液量を増やす、形成圧力を大きくすることでさらに増やすことが可能である。他方で、TBABにCO₂を包蔵させても地盤強度に影響しないことから、TBAB改良土はCCSシステムとしてのポテンシャルが期待できる。

5. 結論

本研究では、TBABの地盤改良材およびCCSシステムとしての適用可能性を検証するために、多孔質媒体内でのハイドレート形成実験、一軸圧縮試験およびTBAB改良土供試体にCO₂を吸収させる実験を行った。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

- (1) 4℃に過冷却した環境で形成した供試体では、多孔質媒体の粒径が大きい方がTBABハイドレート生成率が高い。
- (2) 土粒子の粒径区分において豊浦砂の粒径以上の細砂および中砂以上の粒径の土粒子ではハイドレートが生成しやすい。
- (3) TBABを砂供試体に導入すると強度は向上し、TBAB濃度が38 wt%のときに強度は最大となる。加えて、TBAB濃度が30 wt%を超えるとせん断メカニズムの変化により強度は急激に向上する。
- (4) TBAB-SCH改良土にCO₂を包蔵させることによって、一軸圧縮強度が上昇する。
- (5) TBAB改良土のCO₂包蔵量は形成圧力1 MPaにおいて不規則に多くなり、TBAB改良土の単位体積当たりのCO₂包蔵量は最も高いもので約8.4 kg/m³となる。

以上より、TBAB-SCHには地盤改良材およびCCSシステムとしてのポテンシャルが期待できる。一方で、本研究ではTBAB改良土の安定性などの検討が行われておらず、地盤改良材としてのポテンシャルを評価するには不十分である。そのため、TBAB改良土を長期間養生し、

強度に変化があるかを調べる必要がある。長期安定性を上げる方法として、一度TBAB-SCHに包蔵したCO₂を炭酸カルシウムに固定化する技術を併用する方法が考えられ、この方法の有効性の検証を行う必要がある。他方で、4章で述べた実験においてデータのばらつきがあり、強度の正確な検証が行えていない。今後は実験ケース数を増やし、より正確な検証を行っていく必要がある。これらの検証を行い、TBAB-SCHを地盤改良材およびCCSシステムとして適用するために、TBAB改良土の諸特性の解明と技術改良を進めていく所存である。

謝辞

富山県立大学工学部の小碓弘斗さんには実験の準備および供試体の作製において多大なるご協力をいただきました。また、本研究はJSPS科研費JP24K00980の助成を受けたものです。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) Park, S., Woo, S. W., Jeong, S. W. and Lee, D. E.: Durability and Strength Characteristics of Casein-Cemented Sand with Slag, Materials, Vol.13, No.14, 2020.
- 2) Oyama, H., Shimada, W., Ebinuma, T., Kamata, Y., Takeya, S., Uchida, T., Nagao, J., and Narita, H.: Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semicathrate hydrate crystals, Fluid Phase Equilibria, Vol.234, No.1, pp.131-135, 2005.
- 3) 高志 勤, 生頼孝博, 山本英夫, 岡本 純: 砂凍土の一軸圧縮強さに関する実験的研究, 土木学会論文報告集, Vol.1980, No.302, pp.79-88, 1980.
- 4) Hashimoto, H., Yamaguchi, T., Kinoshita, T. and Muromachi, S.: Gas Separation of Flue Gas by Tetra-n-Butylammonium Bromide Hydrates under Moderate Pressure Conditions, Energy, Vol.129, pp.292-298, 2017.
- 5) Li, X., Liu, M., Li, Q., Pang, W., Chen, G. and Sun, C.: TBAB hydrate formation and growth in a microdevice under static and dynamic conditions, Petroleum Science, Vol.21, No.2, pp.1396-1404, 2024.
- 6) Zhang, B., Zhou, L., Liu, C., Zhang, Q., Wu, Q., Wu, Q., and Liu, C.: Natural Gas Industry B, Influence of sediment media with different particle sizes on the nucleation of gas hydrate, Vol.5, No.6, pp.652-659, 2018.
- 7) Yun, T. S., Santamaria, J. C., and Ruppel, C.: Mechanical properties of sand, silt, and clay containing tetrahydrofuran hydrate, Journal of Geophysical Research, Vol.112, No.B4, 2007.
- 8) 東日本高速道路株式会社, 中日本高速道路株式会社, 西日本高速道路株式会社:FCB工法設計・施工要領, p.18, 2024.

- 9) E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. L. Huber and M. O. McLinden: National Institute of Standards and Technology, 2018.
- 10) Hashimoto, H., Yamaguchi, T., Ozeki, H. and Muromachi, S.: Structure-Driven CO₂ Selectivity and Gas Capacity of Ionic Clathrate Hydrates, Scientific Reports, Vol.7, No.1, 2017.
- 11) Kobori, T., Muromachi, S. and Ohmura, R.: Phase Equilibrium for Ionic Semiclathrate Hydrates Formed in the System of Water + Tetra-n-butylammonium Bromide Pressurized with Carbon Dioxide, Journal of Chemical & Engineering Data, Vol.60, No.2, pp.299-303, 2015.

(2025 年 6 月 17 日 受付)

Development and Evaluation of CO₂-absorbing Ground Improvement Material Using Semiclathrate Hydrate

Takeshi FUJIMOTO¹, Toshiro HATA², Hiroyuki MIYAMOTO³ and Sanehiro MUROMACHI⁴

1 Master's Student, Hiroshima University, Graduate School of Advanced Science and Engineering

2 Professor, Hiroshima University, Graduate School of Advanced Science and Engineering

3 Professor, Toyama Prefectural University, Graduate Faculty of Engineering

4 Associate Professor, Yokohama National University, Faculty of Engineering

Abstract

The development of a new ground improvement technology with excellent environmental burden reduction and strength enhancement effects was aimed at, focusing on TBAB semiclathrate hydrate improved soil. TBAB has the characteristic of generating hydrates at atmospheric pressure and temperatures ranging from 0 to 12°C, and can absorb relatively small gas molecules such as CO₂ and N₂. To evaluate the strength enhancement and potential as a CCS system of TBAB semiclathrate hydrate improved soil, unconfined compression tests and CO₂ absorption tests were conducted. The test results revealed that TBAB improved soil possesses strength and can store CO₂ within the improved soil.

Key words: semiclathrate hydrate, TBAB, ground improvement, CCS