

平成 31 年 1 月修士論文要旨

(東京大学大学院 新領域創成科学研究科 海洋技術環境学専攻)

数値計算を用いた CO₂ ハイドレート生成に伴う

孔隙内浸透率変化のモデル化

Numerical simulation and modeling of permeability change in porous media by CO₂ hydrate formation

学籍番号 47-176645 富士 達哉

指導教員 佐藤 徹 教授

(平成 31 年 1 月 30, 31 日発表予定)

Keywords: CO₂ 隔離, CO₂ ハイドレート, 浸透率, 数値計算, モデル化

Keywords: CO₂ sequestration, CO₂ hydrate, permeability, numerical simulation, modeling

1. 序論

大規模な CO₂ 排出源から排出された CO₂ を回収し、海底下へと貯留させる CCS 技術が地球温暖化への対策として注目を集めている。しかしこの手法では貯留した CO₂ がキャップロックに生じた亀裂などを通じて海中へと漏出してしまいうリスクが考えられる。この漏出を防ぐ手法として期待されるのが海底下貯留層付近における CO₂ ハイドレート生成である。生成したハイドレートが海底下砂層の孔隙を埋めることで、孔隙内の CO₂ ガスの流れを妨げるのがこの手法の主な特徴であるが、この手法の有効性を評価するためにハイドレートの生成によって、孔隙内の浸透率がどれくらい低下するのかを定量的に求めることが必要である。

先行研究として Masuda[1]や Minagawa[2]は孔隙内のハイドレート飽和率に対する浸透率変化を実験によって測定しモデル化を行っている

(Fig.1)。しかしそれぞれのモデルにおいて同じハイドレート飽和率に対する浸透率比は著しく異なっており、これはハイドレートの存在形態の違いが原因だと考えられる。よって本研究では、孔隙率、孔隙内の初期水飽和率、水の砂に対する接触角といった砂層の条件の違いがハイドレートの存在形態および浸透率変化におよぼす影響を明らかにすることを目的として、数値計算によって孔隙内の CO₂ ハイドレート生成を再現およびハイドレート胚胎孔隙内の浸透率計算を行った。

そうして得られた浸透率から、複数のパラメータによって浸透率変化をモデル化し、ハイドレート存在形態と浸透率の関係を考察した。

2. 数値計算手法

2.1 ハイドレート成長計算

2.1.1 Phase field model

ハイドレート成長計算では、初期状態として周期境界となる計算領域内に一定の孔隙率を満たすように砂相を設置し、その孔隙内に水相、気相、初期ハイドレート球を設置する。そこから時間とともに水相がハイドレート相へと変化することで、ハイドレートが大きくなっていく様子を表現する。孔隙内のハイドレート成長を表現するために Phase field model を使用した。このモデルでは、本来離散的に分けられている液相とハイドレート相の間に、それぞれの中間的な性質を持つ「界面」と呼ばれる領域を設け、各格子点におけるハイドレートの体積割合を ϕ_{PFM} という関数を用いている。 ϕ_{PFM} の時間発展方程式を式(1)に示す。

$$\frac{\partial \phi_{PFM}}{\partial t} = M_{PFM} \left[\varepsilon^2 \nabla^2 \phi_{PFM} - \frac{dp(\phi_{PFM})}{d\phi_{PFM}} \{f_S(x_S) - f_L(x_L)\} - w \frac{dq(\phi_{PFM})}{d\phi_{PFM}} \right] \quad (1)$$

ε は表面張力に関するパラメータ、 w は水とハイドレートの間の障壁エネルギー、 $\{f_S(x_S) - f_L(x_L)\}$ はハイドレート平衡状態の CO₂ 濃度 x_{eq} との CO₂ 濃度差によるハイドレート生成駆動力を表しており、

この生成駆動力の値が他と比較して大きく (1) の式において支配的である。駆動力の係数である $\frac{dp(\phi_{PFM})}{d\phi_{PFM}}$ は $\phi_{PFM}=0.5$ の面からの距離が近いほど大きくなる値である。従来のハイドレート成長で使用されていた Phase field model では、この $\phi_{PFM}=0.5$ の面からの距離を計算するにあたって軸方向と斜め方向という限られた方向のみをみていたため、いくつかの格子点で正確な距離を計算することができず、球形のハイドレートを均質な CO₂ 濃度の液相中で成長させたところ、ハイドレートが一定方向に

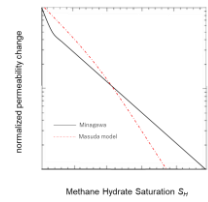


Fig.1 Permeability change
from previous research

偏った成長をする様子がみられた(Fig.2 上部)。

ハイドレートの存在形態が浸透率に影響を与えると考え、より正確なハイドレート形状へと成長させるために、距離の算出時に極座標変数(θ, ϕ)によって全方向を細かく離散化することでハイドレートの成長方向が偏らぬように成長モデルに変更を加えた(Fig.2 下部)

2.1.2 熱・濃度拡散方程式

ハイドレートの成長がもたらす生成熱と CO_2 消費によって、数値計算におけるハイドレート周辺の温度や CO_2 濃度が変化する。それに伴う孔隙内の熱および濃度拡散を式(2)、(3)によって解く。

κ は熱伝導率(W/m/K)、 C_{ap} は比熱(J/K/kg)、 ρ は密度(kg/m³)、 D は拡散係数[m²/s]、 C は CO_2 濃度を表す。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\kappa}{C_{ap}\rho} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\kappa}{C_{ap}\rho} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\kappa}{C_{ap}\rho} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{Q}{C_{ap}\rho} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (3)$$

1 タイムステップごとにそれぞれの格子点において(1)、(2)、(3)の式を解くことによって孔隙内でハイドレートが成長する。

2.2 浸透率計算

ハイドレートが生成した孔隙内で1方向に圧力勾配を与えることで流速を発生させ、定常状態での流速をダルシー流速 \bar{v} (m/s)としてダルシー則(4)より浸透率を求める。

$$k_d = \frac{\mu \bar{v} \Delta x}{\Delta P} \quad (4)$$

k_d は絶対浸透率(m²)、 Δx は代表長さ(m)、 ΔP は圧力勾配(Pa)、 μ は粘性係数(Pa・s)を表す。

3. 実験とのマッチングによるパラメータの決定

3.1 界面移動速度パラメータ M

(1)の式における M_{PFM} はハイドレートの界面モビリティであり界面移動速度パラメータ M に比例する。ハイドレート全体の生成速度は M の大きさによって決まり、ハイドレートの種類、Phase field modelにおける界面分割数などによってその値は変化するため、実際のハイドレート生成実験の結果とのマッチングによって値を求める必要がある。

3.2 Clarke&Bishnoi[3]とのマッチング

数値計算における M を求めるために Clarke&Bishnoi[3]の CO_2 ハイドレート生成実験とのマッチングを行った。Clarke&Bishnoi[3]はスターラーによって高速で攪拌された圧力セル内で CO_2 ガスを供給しながら CO_2 ハイドレートを成長させ、ハイドレート半径の時間変化を観測した。この実験の特徴は、攪拌と CO_2 ガス供給によって常にセル内の温度および CO_2 濃度が均等に保たれていることであり、マッチングのための数値計算においても同様の状況を再現した。その他の実験再現のための計算条件を Table.1 に示す。

M を変化させて計算を行った結果を Fig.3 に示す。マッチングの結果、 $M=1.57 \times 10^{-15}$ という値が得られた。

4. 浸透率計算の結果

4.1 計算条件

実験とのマッチングでえられた M の値を用いて孔隙内のハイドレート成長計算を行い、それに伴う浸透率変化を求める。本研究では、浸透率変化に影響を及ぼすと考えられる砂層内のパラメータとして、砂の孔隙率 ϕ 、孔隙内の初期水飽和率 S_{w0} 、水の砂に対する接触角 θ_{ws} を想定し、これらのパラメータの変化によってハイドレート形状や浸透率がどのように変化するかを確認した。

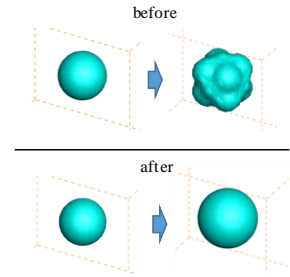


Fig.2 change of hydrate growth

Table 1 calculation condition for[]

Calculation area[m ³]	(2.6 × 10 ⁻³) ³
Initial hydrate radius[μm]	21.7
Initial temperature[K]	277.15
Pressure[MPa]	2.187
Calculation time[s]	500

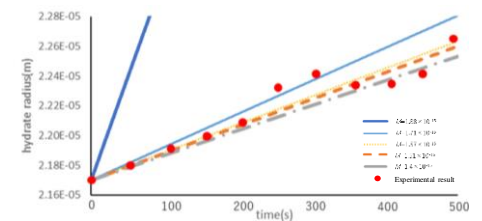


Fig.3 Result of calculation reproducing [3]

それぞれのパラメータについて Table.2 に示す値を数値計算の対象とした。

φ の値については数値計算で模擬した豊浦砂の一般的な孔隙率をもとに設定した。また、同じ S_{W0} および θ_{WS} のハイドレート生成計算においても砂粒子の配置や初期ハイドレート球の配置によって浸透率変化は著しく異なる。平均的な浸透率変化を求めるために、9 種類の孔隙率 0.36 の砂層を作成し、それら 1 つ 1 つにつき 5 種類の異なる初期ハイドレートの配置を設け、計 45 回の数値計算を各 S_{W0} 、 θ_{WS} の砂層で行いその平均値を算出した。その結果を Fig.4 に示す。

Table 2 the value of each parameter

φ	0.36
S_{W0}	0.2, 0.4, 0.8
$\theta_{WS} [^\circ]$	20, 90, 120

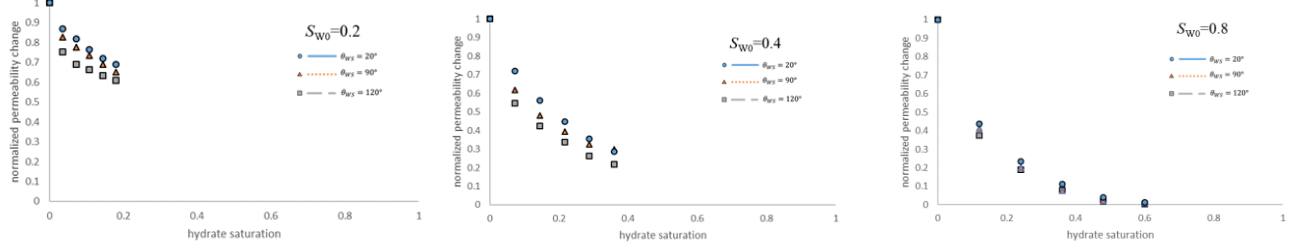


Fig. 4 Normalized permeability change of each calculation case

Fig.4 はそれぞれのグラフにおいて横軸がハイドレート飽和率 S_H 、縦軸に有効浸透率 k_H を表す。

有効浸透率は、ハイドレートが存在しない孔隙の浸透率を 1 としたときの、ハイドレート生成後の浸透率の大きさを表したものである。これらのグラフから、ハイドレート飽和率の増加によって有効浸透率が減少していること、 S_{W0} や θ_{WS} が異なる砂層においては有効浸透率が異なる変化の仕方をすることがみてとれる。Fig.5 に接触角によるハイドレート形状の違いの一例を示す。

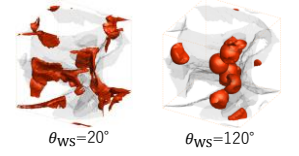


Fig.5 Difference of hydrate shape

5. 浸透率変化のモデル化

数値計算によってえられたそれぞれケースにおける有効浸透率 k_H をもとにして、 $\varphi = 0.36$ の砂層における浸透率変化のモデル化を行う。孔隙内の浸透率 k_d を算出するモデルとして Kozeny-Carman モデルが存在する。このモデルでは k_d を以下の式で表す。

$$k_d = \frac{\alpha \varphi^3}{M^2} \quad (5)$$

α は孔隙の屈曲度を表す Kozeny 係数、 M は比表面積である。

ハイドレート生成前の Kozeny 係数を α_0 、砂の比表面積を M_s として、ハイドレート生成後の Kozeny 係数比 α/α_0 を α_H 、生成したハイドレートの比表面積を M_H としたとき、 k_H は(6)で表される。

$$k_H = \frac{\alpha_H (1 - S_H)^3}{\left(1 + \beta \frac{M_H}{M_s}\right)^2} \quad (6)$$

β はハイドレートと砂の表面積の重なりを表現するパラメータである。(7)中の βM_H および α_H をハイドレート飽和率 S_H 、水の初期飽和率 S_{W0} 、砂に対する接触角 $\theta_{WS} [rad]$ を用いて表すことで、孔隙内の有効浸透率変化をモデル化した。 βM_H および α_H のモデル式を(7)、(8)に示す。

$$\beta M_H = X S_H^2 + Y S_H$$

$$X = 53000 S_{W0}^2 - 47600 S_{W0} - 4340 \quad (7)$$

$$Y = (-3400 \theta_{WS} + 12600) \ln(S_{W0}) + (-1440 \times \theta_{WS} + 3470)$$

$$\alpha_H = A S_H^2 + B S_H + 1$$

$$A = (5.16 \times \theta_{WS} + 5.0) \times (1 - S_{W0}) \quad (8)$$

$$B = -0.8 \times \theta_{WS} + 1.87$$

Fig.6 にこのモデル式から得られる k_H の値を、数値計算で得られた値とともに示す。グラフ上でモデル式による値は線、数値計算でえられた値は点で示している。

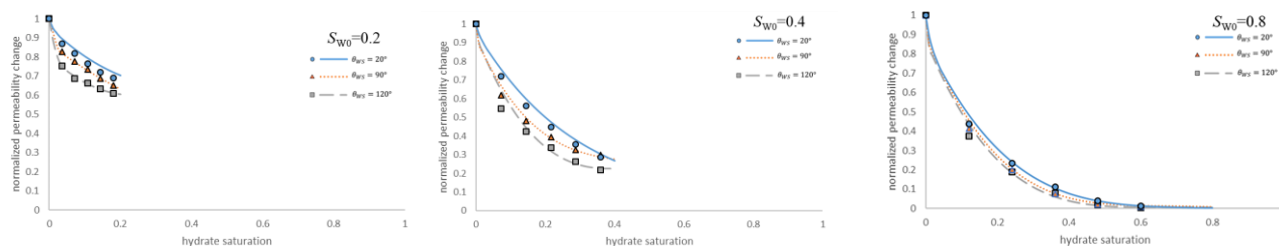


Fig.6 k_H value from model equation

6. メタンハイドレートとの比較

ハイドレートのゲスト分子の違いによる影響をみるために、数値計算におけるハイドレートの物性値を CO_2 ハイドレートからメタンハイドレートのものに変更して CO_2 ハイドレートと等しい条件で計算を行ったところ、浸透率変化に違いが見られた(Fig.7)。

これはメタンと CO_2 の水に対する溶解度の違いが原因だと考えられる。それぞれのハイドレートで生成したハイドレートの形状を確認したところ、Fig.8 のようにメタンハイドレートは CO_2 ハイドレートよりもガス相付近で成長しやすいという傾向が見られた。メタンは CO_2 よりも溶解度が小さいため、ハイドレートの生成によって液相中のガス量が不足しやすく、結果としてメタンの供給が行われるガス相の周囲でハイドレートが成長しやすくなる。こうしたハイドレート存在形態の違いが浸透率の違いを生んでいると推測される。

7. 考察

数値計算によってえられた孔隙率 0.36 の砂層における浸透率は水初期飽和率や接触角が大きくなるほど下がりやすいという結果となった。これをハイドレート存在形態という観点から考察すると、砂への接触角が小さいということは濡れ性が高いということを意味し、生成したハイドレートは Fig.9 の(C)のような砂の表面全体をコーティングするような形状をとる。一方で砂への濡れ性が低いと、ハイドレートは砂の表面の一部にのみ接することで、異なる砂同士をつなぎ合わせる Fig.9 の(D)のような形状をとりやすい。ハイドレートが(D)の形状をとると流路の形状は大きく変化し、(7)における α_H が減少しやすくなることで浸透率自体も減少しやすくなるのではないかと考えられる。

8. 結論

孔隙率 0.36 の砂層について、砂層の持つ特性やハイドレートのゲスト分子の違いによる、ハイドレート存在形態と浸透率への影響を明らかにした。さらに異なる複数の孔隙率を持つ砂層で数値計算を行うことでモデル式に孔隙率のパラメータを組み込むことを今後の課題としたい。

9. 参考文献

- [1] Y., Masuda, S., Naganawa, S., Ando, Proceedings of SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 1997
- [2] H., Minagawa, Y., Nishikawa, Y., Sakamoto, , Journal of the Petroleum Technology, Volume 74, 472-485, 2009
- [3] Clarke, M. A., Bishnoi, P. R., 2005: J. Chemical Engineering Science, 60, 695-709

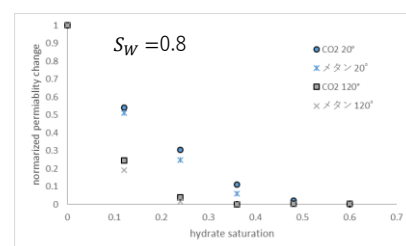


Fig.7 Permeability difference between methane and CO_2 hydrate

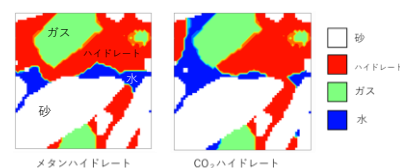


Fig.8 hydrate shape difference between methane and CO_2

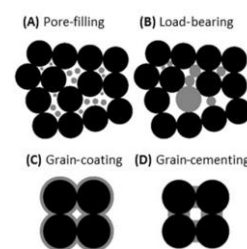


Fig.9 hydrate shape type