

CO₂-H₂O 接触界面における CO₂ ハイドレート生成速度モデリング

東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻

環境モデリング統合学研究室 (指導教員 佐藤徹教授)

076768 野尻智洋 (2009年3月修了)

キーワード: CO₂ ハイドレート, 生成速度係数, 拡散係数

1. 背景

地球温暖化への対策技術として, CO₂ の分離・回収・貯留 (CCS) が注目されている. 乾ら[1] は帯水層貯留のポテンシャルの限界及び漏洩による環境影響を指摘した上で, ガスハイドレートを利用した CO₂ 貯留システムを提案した.

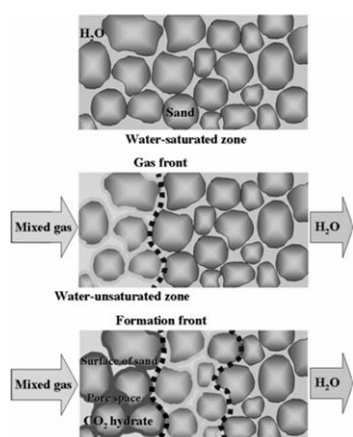
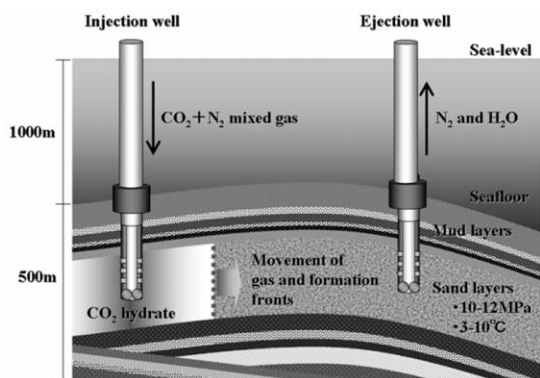


Fig.1 Concept of CO₂ sequestration in the form of gas hydrate

海底下では高圧・低温条件となるため, 海底下の堆積層に CO₂ を圧入した場合, 層

内の間隙水と反応し, CO₂ ハイドレートが生成する. ハイドレートは固体であるため, 流動性が低く, 漏洩リスクの低減を図ることが可能である.

また, メタンハイドレート開発時の海洋堆積層の加温材として, 池川[2] は CO₂ ハイドレートの生成熱の利用を考案している. メタン-CO₂ 置換によるメタンハイドレート開発[3]や, 開発済み地盤の補強材としても CO₂ ハイドレートは注目されている.

2. 目的

地層への CO₂ 圧入の際の課題は CO₂ フロントでのハイドレート生成による閉塞である. これをコンピュータ上で再現する場合, ミクロスケールでのシミュレーションが必要となる.

CO₂ ハイドレートの生成速度に関しては, Clarke et al. [4] をはじめとする大容量容器による実験, 計測が行われている. しかしながら生成した無数のハイドレート球の平均球径をもとに生成速度算出に重要なパラメータである反応表面積を決定しており, 前述したようなミクロスケールでの使用には耐えない.

本研究では接触面積の固定化・気液界面での物質移動について再考した CO₂ ハイドレートの生成速度モデルの構築を目的とする.

3. 生成速度モデル

本研究における CO₂ ハイドレートの生成速度モデルでは, 反応表面における Fig.2 のような

物質収支に着目した。

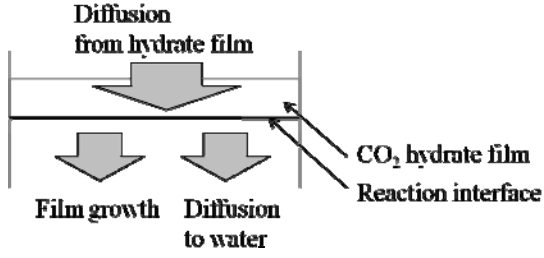


Fig.2 Mass balance at reaction interface

反応表面への CO₂ の供給はハイドレート膜からの拡散による。ハイドレート内の拡散速度は駆動力を 2 点のケミカルポテンシャル差とした式で表わされるため [5], (1)(2) 式で表わされる。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{k_{Dh}}{h(t)} A (f_g - f_l) \quad (1)$$

$$f_l = HC_l \quad (2)$$

k_{Dh} (m²/Pa s) は拡散係数, A (m²) は反応表面積, f_l (Pa) は反応表面でのフガシテイ, f_g (Pa) は CO₂ ガス中の圧力を, $h(t)$ (m) はハイドレートの膜厚, H (Pa) はヘンリー定数である。

反応表面での CO₂ の消費はハイドレートの生成, 及び H₂O 中への拡散による。

ハイドレートの生成は駆動力を Mullin et al.[6] 同様に過飽和度として(3) 式で示される。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_f A (C_l - C_{eq}) \quad (3)$$

k_f (mol/m² s) は生成速度係数, C_l は反応表面での CO₂ モル分率, C_{eq} はモル分率である。

水中への拡散フラックスは拡散係数 D_w (m²/s), 直下セルでの CO₂ モル分率 C_k を

用いて(4)式で表わされる。

$$\frac{\partial F}{\partial t} = D_w A \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_l = D_w A \frac{C_l - C_k}{\Delta z} \quad (4)$$

以上の物質収支を C_l について解き, (3)式に代入すると(5) 式となる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_f A \left(\frac{k_{Dh} f_g + k_f C_{eq} h(t) + D_w \frac{C_k}{\Delta z} h(t)}{k_{Dh} H + k_f h(t) + \frac{D_w}{\Delta z} h(t)} - C_{eq} \right) \quad (5)$$

これを(3)式に代入したものが生成速度式となる。なお, k_f , k_{Dh} は未知パラメータであり, 計算と実験のフィッティングにより求める。

4. 実験

CO₂ と H₂O の気液界面に CO₂ ハイドレートが生成し, その後 CO₂ ガス層からハイドレート膜内を拡散して反応表面に CO₂ が供給, ハイドレートが結晶成長する過程を想定し, 実験を行った。生成速度は Micro DSC を用いて反応容器壁面に伝わったハイドレートの生成熱量によって計測した。装置の概要を Fig.3 に示す。

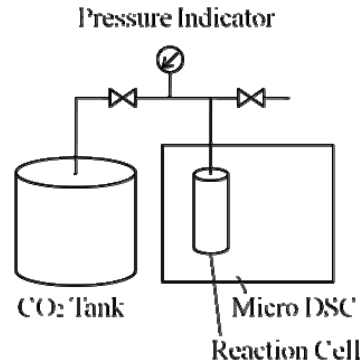


Fig.3 Experimental apparatus

なお本研究では内径 3.5mm, 高さ 14mm

の微小反応容器を用いた。攪拌によって過飽和度を上昇させることができず、核形成が困難であったため、石英柱を入れることで核形成の促進を目論んだ。

3.16MPa, 274.15K での実験結果を Fig.4, 5 に示す。

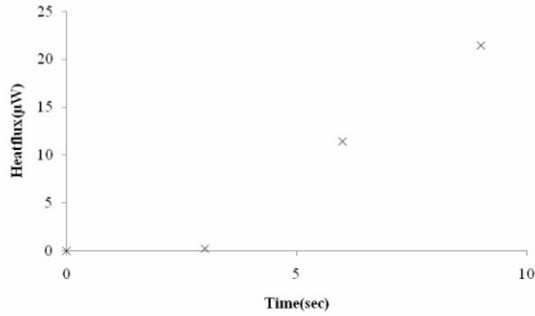


Fig.4 Heat flux from reaction cell
(0-10sec after nucleation)

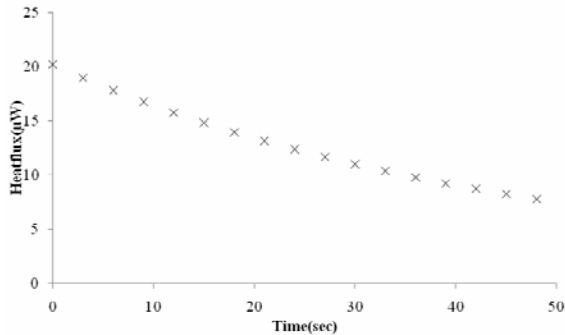


Fig.5 Heat flux from reaction cell
(75-125sec after nucleation)

5. シミュレーション

先に述べた CO₂ハイドレート生成モデルに基づいて生成過程を再現し、第3章で行った実験を説明するべく、コンピュータ上で数値計算を行った。

具体的には軸対照円筒座標系において、熱の移流拡散方程式(6), Navier-Stokes 方程式(7)(8) を H₂O, CO₂, 壁面及び石英各層について解く。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho T) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x}(r \rho u T) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w T) \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{Du}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left(\nabla^2 u - \frac{u}{r^2} \right) \quad (7)$$

$$\frac{Dw}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \nu \nabla^2 w + g \quad (8)$$

計算結果(核生成より10秒後の温度・流速分布)を Fig.6, Fig.7 に示す。

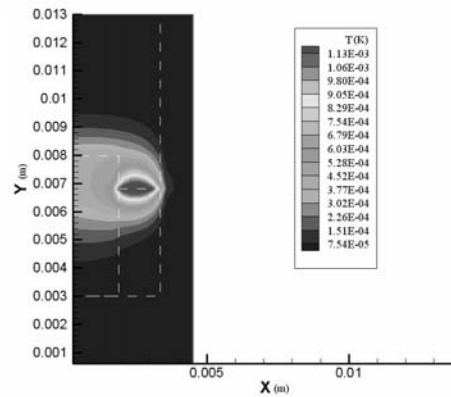


Fig.6 Temperature distribution in
reaction cell

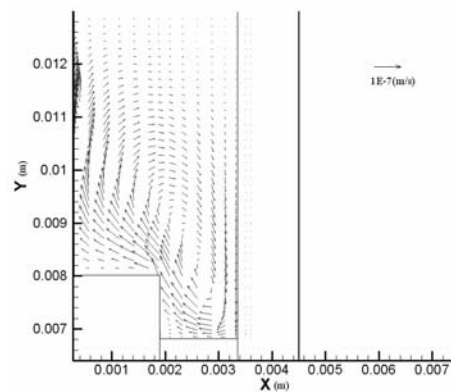


Fig.7 Current vector in reaction cell

6. 実験データによる計算結果の検証

数値計算において、実験データ同様に壁面からの熱検知量を算出し、 k_f , k_{Dh} のパラメータフィッティングを行った。結果を Fig.8, Fig.9 に示す。 k_f , k_{Dh} はそれぞれ 2.0×10^{-7} (m/s), 7.5×10^{-27} (m²/Pa s) である。

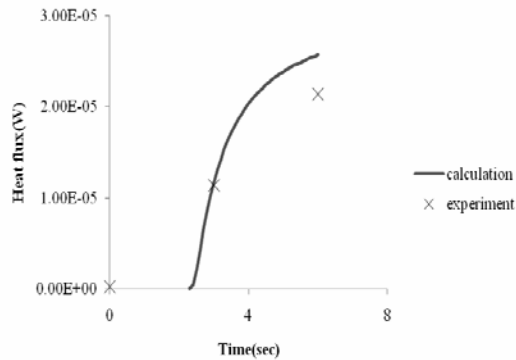


Fig.8 Heat flux from reaction cell
(0-8sec after nucleation)

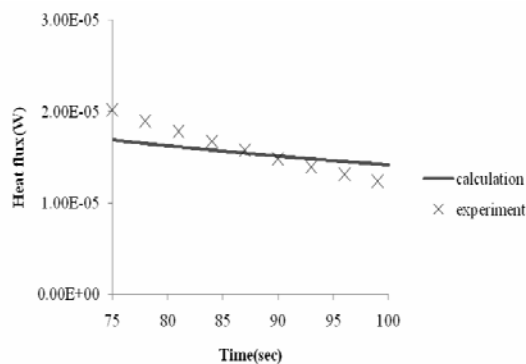


Fig.9 Heat flux from reaction cell
(75-100sec after nucleation)

7. 考察

本研究では、CO₂ ハイドレートの生成速度について反応表面での物質収支に着目、モデル化を行い、数値計算の結果を実験によって検証、生成速度係数と拡散係数を算出した。

実験は、273.15K, 3.16MPa 条件下での結果のみが得られたため、アレニウスプロットに従った生成速度係数 k_f 、拡散係数 k_{Dh} の温度依存性に関する議論ができなかった。核形成の促進に関する更なる考察が必要である。

フィッティングの考察として、生成速度モデルは実験データと比較して熱量の立ち上がりは早く、また下がり方は遅いことが挙げられる。

本モデルにおいては完全に対照なハイドレート生成を仮定したが、実際は H₂O と石英、ハステロイトとはケミカルポテンシャルに差があるため、非対照な生成過程が起こる。より精度の高いモデリングおよび実験は今後の課題である。

参考文献

- [1] 乾正幸, 佐藤徹; ガスハイドレートを利用した海底下二酸化炭素貯留の経済性評価, 日本船舶海洋工学会論文集, 3, (2006) : 35-46
- [2] 池川洋二郎, CO₂/水エマルジョンを用いた CO₂ ハイドレートの生成熱による海洋堆積層の加温に関する室内実験と解析による評価, 電力中央研究所報告, 2007
- [3] 羽田博憲, 川村太郎, 駒井武; 二酸化炭素ハイドレートを利用したメタンハイドレート開発システムの提案, 資源と素材, 116, 4, 321-328
- [4] Matthew A. Clarke, P.R. Bishnoi; Determination of intrinsic kinetics of CO₂ gas hydrate formation using in situ particle size analysis, Chemical Engineering Science, 60, (2005) : 695-709
- [5] A. Demurov, R. Radhakrishnan, B.L. Trout, Computations of diffusivities in ice and CO₂ clathrate hydrates via molecular dynamics and Monte Carlo simulations, Journal of Chemical Physics, 116, 2, (2002) : 702-709
- [6] Mullin, J.W., Crystallization, Third Edition, (1993), Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K.