

流通式装置を用いた CH₄-CO₂ 置換実験に関する研究 —シミュレータの検証と吸着時定数の考察—

2010 年 3 月修了予定

指導教員 島田 荘平 准教授

学籍番号 086652 東義猛

Keywords : 石炭、コールベッドメタン、置換吸着、浸透率、吸着時定数

1. 緒言

数ある環境問題の中でも、地球温暖化およびエネルギー資源の枯渇はとりわけ早急に解決を必要とするものである。近年、地球温暖化対策として、CO₂ を地中に存在する石炭層に圧入・固定し、なおかつ炭層中の天然ガスであるコールベッドメタン（以下 CBM）を回収するというコールベッドメタン増進回収法（ECBMR : Enhanced Coalbed Methane Recovery）が注目を集めている。ECBMR は CO₂ を炭層へ注入することで、CBM と CO₂ を置換固定し、さらに多くの天然ガスを効率的に回収することを目的とした技術である。世界の採炭不可能な炭層における貯留容量は 20Gt-CO₂ 程度と見積もられている¹。この技術はまだ新しく、実用化に向けて研究が各国で盛んに進められている。

既往研究として、吸着挙動の解明といった基礎研究から、経済性、安全性についてシミュレーションプログラムなどを用いて検討する応用研究が存在する。基礎的な研究としては、大型の実験装置で、より炭層に近い状態での実験が必要とされている。また、当研究室では、独自の ECBMR シミュレータが開発されている。計算方法等に改良が加えられている²が、検証実験は行われていない。

既往研究をふまえ、本研究では以下のことを行う。

- ①流通式装置を用いた CH₄-CO₂ 置換実験
- ②シミュレータの検証

2. シミュレーション

流通式実験に先立ち、結果に影響を及ぼすパラメータを知るため、圧力や温度を一定とした条件下、浸透率や吸着時定数を変化させて計算を行った。吸着時定数とは、石炭へのガスの吸脱着速度を左右する因子の一つである。従来のシミュレータでは全ガスで 0.001(day) という一定の値が用いられていたが、本研究ではより深く考察する。

シミュレーションの際、炭層モデルにはマ

トリックスとフラクチャーからなる二重孔隙モデルを適用し、マトリックスでの吸着はラングミュア吸着等温式、マトリックス-フラクチャー間の拡散はフィックの法則、フラクチャー中の移流はダルシー則に従うとした。支配方程式は、各ガス成分の連続の式である。解法は有限体積法、風上差分法、完全陰解法を用いた。

図 1、図 2 は、一次元の炭層モデルで浸透率(md)および CH₄ 吸着時定数(day)を変化させた時の、ガス生産量のうち CH₄ の占める濃度変化比較である。

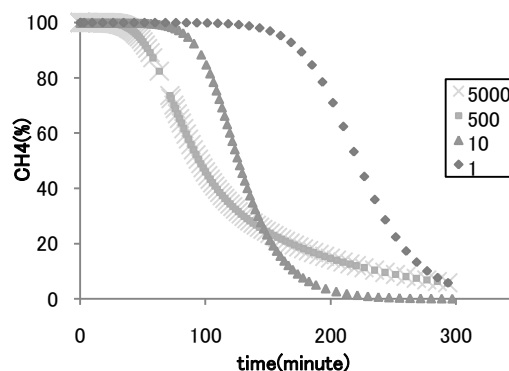


図 1: CH₄ 濃度計算結果の浸透率変化による比較

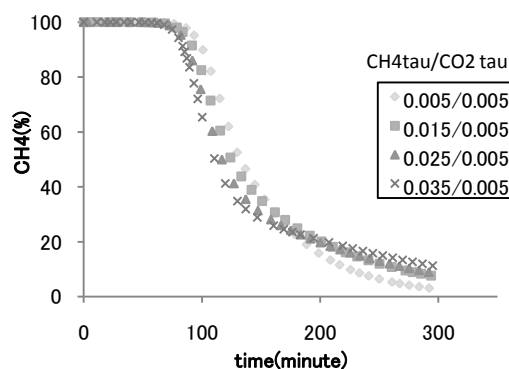


図 2: CH₄ 濃度計算結果の CH₄ 吸着時定数の変化による比較

図 1 より、浸透率が極めて小さい値を取れば、ガスの流れが妨げられ、流量が低下することによってガスの置換が遅くなっている。しかし、500(md)や 5000(md)といった値であれば、結果には影響を及ぼさないことが分かる。

また、図 2 より、CH₄ 吸着時定数を変化させると、CH₄ 脱着速度が変化するため、ガスの置換結果に影響を及ぼすことが分かる。これは、CO₂ 吸着時定数を変化させた場合も同様の結果が得られた。

3. 実験

3.1 実験概要

本実験では、

- ・ 高圧での測定が可能
- ・ ガスの流れがある
- ・ 混合ガスを用いた測定が可能

という特徴を持たせることを念頭に置き、装置を作製し、以下の点を目的とした実験を行った。

- ①シミュレータ検証のため、シミュレーションと同様の条件で測定を行う
- ②異なる粒径の石炭試料を用いて測定し、結果を比較する
- ③吸着時定数の変化が及ぼす影響を検証する

3.2 実験装置

作製した装置の概略図を図 3 に示す。

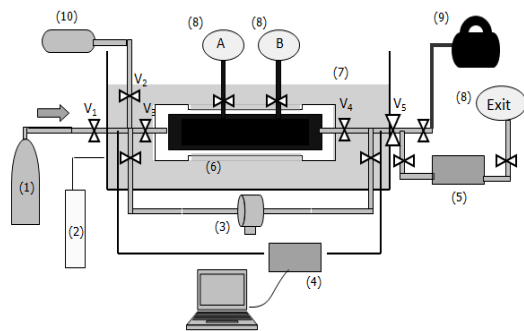


図 3：実験装置概略図

- (1)：ガスポンプ (CH₄, CO₂), (2)：ヒーター, (3)：差圧計, (4)：圧力計, (5)：流量計, (6)：カラム, (7)：恒温水槽, (8)：サンプリングバック, (9)：真空ポンプ, (10)：バッファタンク

なお、カラムは内径 1.5cm 全長 80cm の円筒形であり、A,B 点はカラムを三等分する点である。

3.3 実験方法

実験手順を以下に示す。なお、実験温度はヒーターで 25℃一定とした。

- ①カラム内に試料を詰め、真空に引く
- ②CH₄ ガスを流し、浸透率を計算する
- ③バッファタンクに CH₄ を溜める
- ④V3 を開き、数日をかけてカラム内の試料に CH₄ を吸着させる
- ⑤V3 を閉じ、現在の圧力でガスを流した際、流量が約 1.0(cc/s)となるようにニードルバルブ V6 を調整する
- ⑥ポンペを CO₂ に切り替え、圧力をカラム内と等しい大きさまで高めた後、V3 を開き CO₂ の注入を開始する
- ⑦カラムの途中点 A,B および出口からガスを随時採取する
- ⑧採取したガスを順次、ガスクロマトグラフで分析する

3.4 試料

本実験では、太平洋炭とガラスビーズを試料として用いた。太平洋炭は、0.25-0.50(mm), 0.50-1.0(mm), 2.0-4.0(mm) の 3 種の粒径を用意した。

太平洋炭であれば、カラム内に約 400g 程度を詰めることが可能である。

(密度：1.36g/cm³)

3.5 実験結果

3.5.1 浸透率測定結果

各試料で空隙率及び浸透率を測定した結果を表 1 に示す。

表 1：浸透率測定結果

contents	grain size (mm)	crack rate	Permeability (md)
Glass beads		0.380	6*10 ⁻³
Taiheiyō Coal	0.25-0.50	0.466	5*10 ⁻³
	0.50-1.0①	0.492	5*10 ⁻³
	0.50-1.0②	0.503	9*10 ⁻³
	2.0-4.0	0.505	1*10 ⁻⁴

なお、浸透率の計算には以下の式を用いた。

$$\text{浸透率 } k(\text{darcy}) = \frac{\mu L P_0 Q_0}{A \Delta P P_1}$$

μ ：ガス粘度(CH₄：11.23×10⁻³cp)

L：試料長さ(80cm), A：試料断面積(7.07cm²)

Q₀：大気圧下でのガス流量(cc/s)

ΔP ：試料両端における差圧(atm)

P₀：大気圧(1 atm)

P₁：試料内における平均圧力(atm)

3.5.2 流通実験ガス濃度測定結果

流通式装置による CH₄-CO₂ 置換実験の結果であるが、まずガラスビーズを試料として測定し、物質収支やガスの流れがシミュレーション結果と一致していることを確かめた。

以下に、太平洋炭を試料とした置換実験のガス濃度測定結果を示す。

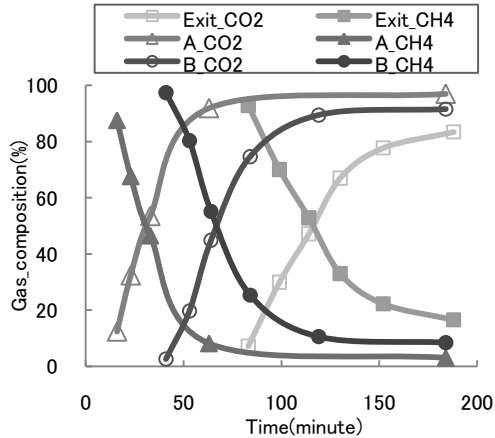


図 4: 濃度変化測定結果 (太平洋炭 0.50-1.0mm①)

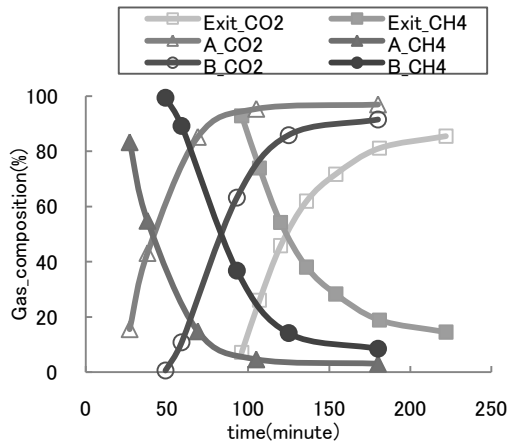


図 5: 濃度変化測定結果(太平洋炭 0.50-1.0mm②)

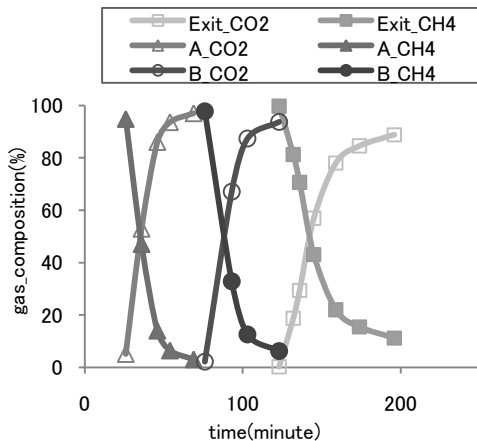


図 6: 濃度変化測定結果 (太平洋炭 0.25-0.50mm)

図 4,図 5 は同粒径だが浸透率の異なる太平洋炭を試料とした結果で、図 6 はそれより細かい粒径の太平洋炭を試料とした測定結果である。

各結果とも、カラム内で A,B,Exit の順にガスの主成分が CH₄から CO₂に変化していることが分かる。特に図 6 では、グラフの傾きが急になっており、ガスの置換が短時間で起きていることが分かる。

4. 考察

測定と同条件で計算したシミュレーション結果との比較によって、結果を考察する。

4.1 浸透率の影響

まずは浸透率についての影響を調べるため、同粒径の太平洋炭①②を用いた測定結果について考察する。

図 4, 図 5 のガス濃度変化の結果と、ガス濃度と流量から算出した累積 CH₄ 生産量変化をそれぞれシミュレーション結果と比較する。なお、2 種のガスしか扱っていないため、ガス濃度については、CH₄ のみの結果を示した。

この時、最も実験値と計算値とが一致する吸着時定数をフィッティングにより決定する。

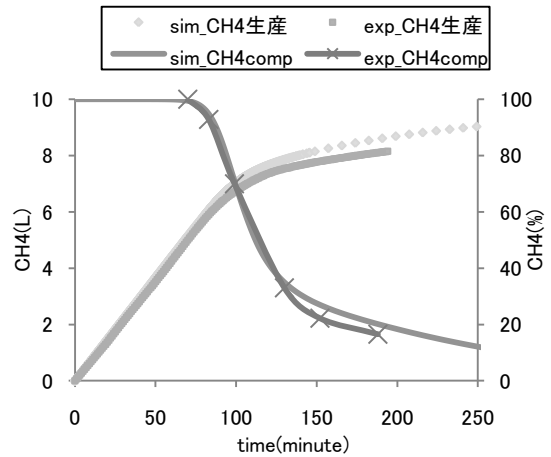


図 7: 計算値との比較 (太平洋炭 0.50-1.0mm①)

図 7 は、太平洋炭 0.50-1.0mm①を試料とした結果で、CH₄ 吸着時定数 0.025(day), CO₂ 吸着時定数 0.005(day)とした場合であり、これが最も一致精度が高かった。

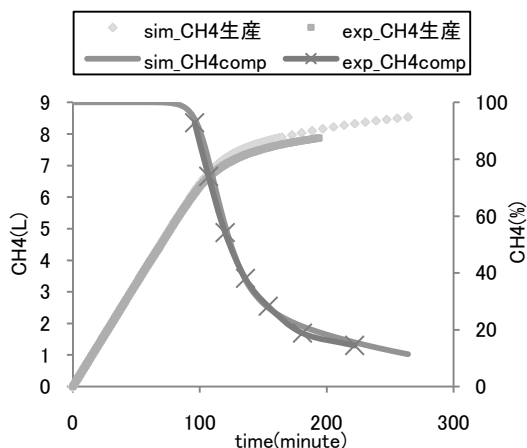


図 8: 計算値との比較 (太平洋炭 0.50-1.0mm②)

図 8 は、太平洋炭 0.50-1.0mm②を試料とした結果で、CH₄ 吸着時定数 0.025(day), CO₂ 吸着時定数 0.005(day)とした場合であり、これが最も一致精度が高かった。

以上から、太平洋炭①と②には結果に違いが見られなかった。つまり、浸透率の違いは結果に影響を及ぼさないというシミュレーションでの予測が正しいことが検証された。

4.2 粒径の影響

続いて、粒径の違いによる結果への影響を考察する。

0.50-1.0mmの結果については4.1.1に示した通りである。次に、0.25-0.50mmを試料とした結果を示す。

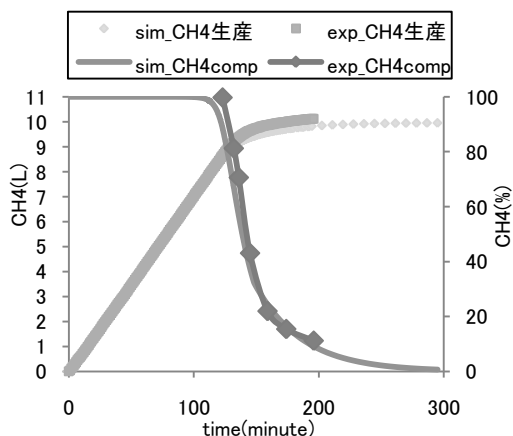


図 9: 計算値との比較 (太平洋炭 0.25-0.50mm)

図 9 は、太平洋炭 0.25-0.50mm を試料とした結果で、CH₄ 吸着時定数 0.0008(day), CO₂ 吸着時定数 0.0005(day)とした場合であり、0.50-1.0mm の時とは異なる値を示した。

既往研究から、粒径が細かいと吸着速度が速くなる³ということが知られており、このような小さい吸着時定数を示したと考えられる。

2.0-4.0mm の試料においては、グラフ全体を一致させる結果は得られなかった。

また全体を通して、CH₄ 吸着時定数の方が CO₂ 吸着時定数より大きいということが示唆された。これは、CO₂ の方が分子径が小さく、拡散しやすいためと思われる。

5. 結言

5.1 まとめ

シミュレータの検証についてであるが、カラム内のガスの流れや物質収支を再現できた点について、検証は成功したと言える。また、浸透率の影響についても予測結果と一致した。

ただし、吸着という現象を考えた時、粒径によって吸着挙動が異なる様子を予測することは不完全であった。今後の課題とされる部分である。

吸着時定数についての考察であるが、以前より考えられていた値と近い値が得られた一方で、CH₄ 吸着時定数の方が CO₂ 吸着時定数より大きいということが示唆された。これは、シミュレータの更なる改善につながる有意義な結果だと思われる。

5.2 今後の課題

流通式の装置の場合、装置内に濃度差が生まれる。濃度差自体は本実験でも確認出来たが、空隙中のガスと吸着ガスそれぞれの変化を測定できれば、より緻密な議論が出来るのではないと思われる。

さらに今後、窒素も用いて3種のガスを扱った測定を行ったり、水の飽和率を考慮に入れたりすると、より炭層に近い状態での測定が必要となってくるだろう。

また 5.1 でも述べたとおり、粒径によって吸着挙動は異なるため、その解明も急がれるところである。

1) Charles M. Boyer II, Bai Qingzhao, Methodology of coalbed methane resource assessment, International Journal of Coal Geology 35, 349-368, 1998

2) 舟橋悠紀, 環境プロジェクトとしてのコールベットメタン増進回収の実現可能性評価, 東京大学大学院環境学専攻修士論文, 2005

3) 曾根敏裕, 石炭のガス吸着現象に関する実験的研究, 東京大学大学院環境システム学専攻修士論文, 2008