

平成 25 年 3 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)

ガスハイドレートを用いた海域 CO₂ 貯留に関する三次元数値シミュレータの開発

Development of the three-dimensional numerical simulator for sub-seabed CO₂ storage in the form of gas hydrate

学籍番号 116650 中島 拓也
指導教員 佐藤 徹 教授

(平成 25 年 2 月 5 日発表予定)

Keywords: CO₂ ハイドレート, CO₂ 分離・回収と貯留, 砂層内気液二相流, ハイドレート生成速度

Keywords: CO₂ Hydrate, CO₂ Capture and Storage, Gas-Water Two-Phase Flow in Sand Sediment, Hydrate formation rate

1. 序論

地球温暖化は依然として最も深刻な世界的問題の一つであり、その対策として二酸化炭素削減は不可欠である。世界的に見ても対策は後手に回っている情勢だが、地球温暖化は着実に進行し取り返しのつかない事態に突入する可能性がある。

このような状況を踏まえると、大規模に CO₂ を削減できる CO₂ Capture and Storage (CCS) の重要性が高まっていると言える。現在最も一般的に行われている CO₂ 貯留法は帯水層貯留であるが、不透水層に亀裂が生じた場合の漏洩のリスクがあるなど、特に社会受容性の面で課題を抱える技術である。

そこで、乾ら [1] によって提唱された、ガスハイドレートを用いた CO₂ 貯留技術に着目した。ハイドレート存在条件を満たす低温高圧の砂泥互層の砂層に CO₂ ガスを圧入し、砂層中の水と反応させることでハイドレートを生成させ貯留する技術である。固体として貯留するため漏洩のリスクが小さいことに加え、日本近海において帯水層貯留と比較し同程度の貯留規模ならびに貯留コストになるという試算が出されている [2]。

このハイドレートを用いた CO₂ 貯留法の課題として、砂層内閉塞の危険性が挙げられる。砂層内でハイドレートが急激に生成すると、その付近での気液の流動抵抗が増大し、ガスの進行が妨げられてしまう現象である。その対策として、圧入 CO₂ に N₂ ガスを加えることで閉塞が回避されることが提唱されており、実験においてその効果が再現されている [3]。

砂層中のハイドレート生成プロセスについて言及した例は少なく、また前述の閉塞挙動のメカニズムについても明らかにされていない。そのため、ハイドレート貯留法のポテンシャルを把握するためには、砂層内での複雑な化学的・物理的現象を再現した貯留シミュレータを構築する必要がある。

そこで、本研究では、砂層中への CO₂ 圧入および CO₂ ハイドレート生成を模擬した三次元数値シミュレータを開発することを目的とした。メタンハイドレート回収用プログラム TOUGH+ HYDRATE v1.0 [4] を改良することで作成する。各モデルおよびモデル内で用いられているパラメータに関しては乾 [3] が行った実験とのフィッティングによって求めることとする。シミュレーションを通じて、生成モデル内で使われているハイドレート膜における亀裂の割合について、既存のモデルの検証を行うとともに、新規モデルを提案する。

2. 手法

2.1 シミュレータの構築

本研究で構築するシミュレータの基礎となる TOUGH+ HYDRATE v1.0 は、砂層中の気液二相流動を有限差分法で計算するプログラムであり、ニュートン法を用いて陰的に次の時間ステップでの変数を計算する。

従来の TOUGH+ HYDRATE の支配方程式は (i) H₂O, (ii) ハイドレートのゲスト分子となる物質 (本研究では CO₂), (iii) ハイドレートの 3 物質の質量収支式および (iv) 熱の収支式の 4 つである。

ここで、液相中の CO₂ 濃度は陰的に解かれる変数に含まれず、液相の CO₂ 飽和濃度をもとに自動的に設定される。この制限を加えることで、解く変数および支配方程式の数を 4 つまで減らし、計算の簡略化を図っている。本研究の場合、CO₂ が溶解していない水に CO₂ ガスを圧入する実験を再現するため、ガスが徐々に溶解する過渡的な状態を表現できるよう、プログラムを改良する必要がある。

また、前述のとおり砂層内での閉塞現象を回避するためには CO₂+N₂ ガスの圧入が有効であると考えられているが、それを再現するにあたっては新たに気相中 N₂ の質量分率を変数として解く必要がある。そのため、(v) 液相中 CO₂ 物質収支式と (vi) 気相中 N₂ 物質収支式を陰解法マトリックスの中に組み

込み, 6次元のニュートン法を解くプログラムに変更した.

2.2 本研究で用いた気液二相流動モデル

砂層中の気液の流れは Darcy 則に従うとした. 流束を計算する上での相対浸透率モデル, 毛管圧力モデルとしては以下の Brooks and Corey モデルを用いた. 式中の S_e は有効液相飽和率である.

$$k_{rG} = (1 - S_e)^{n_{kG}} (1 - S_e^2) \quad (1)$$

$$k_{rA} = (S_e)^{n_{kA}} \quad (2)$$

$$P_c = -P_d (S_e)^{n_{pc}} \quad (3)$$

ここで, 式(2)の液相相対浸透率の次数 n_{kA} に関しては Corey モデルと等しく 4 とし, 式(1)中の気相相対浸透率の次数 n_{kG} および式(3)中の毛管圧力モデルの次数 n_{pc} に関しては実験結果とのフィッティングにより求めることとした.

CO₂ の液相への溶解速度は以下の式(4)で表される. 式中の物質移動係数 k_f の値についてもフィッティングパラメータとした. 液相 CO₂ 濃度 $C_{CO_2}^l$ と平衡 CO₂ 濃度 $C_{CO_2}^{eq}$ の差を駆動力としている.

$$Q_{CO_2, sol} = -k_f A_l (C_{CO_2}^l - C_{CO_2}^{eq}) \quad (4)$$

2.3 本研究で用いた CO₂ ハイドレート生成モデル

ハイドレート生成速度モデルには, 以下の Inui et al. [2] によって提唱された式を用いた.

$$Q_H = k_f^i (x A_l) (f_{CO_2}^g - f_{CO_2}^{eq}) + (1-x) A_l \left(\frac{f_{CO_2}^g - f_{CO_2}^{eq}}{\left(\frac{h}{k_d^h} \right) + \left(\frac{1}{k_f^i} \right)} \right) + k_f^s A_s (f_{CO_2}^l - f_{CO_2}^{eq}) \quad (5)$$

式(5)の右辺第一項は新規気液界面でのハイドレート生成速度, 第二項は生成したハイドレート膜の膜成長速度, 第三項は液相中に溶解した CO₂ と水との反応によるハイドレート生成速度を表す. 本研究で用いたハイドレート生成モデルの概念図を Fig. 1 に示す.

ここでは気液界面で生成されたハイドレート膜にある割合 x で亀裂が生じると考え, 気液界面の面積にかけ合わせることで新規気液界面の面積を表現している. 本研究では, 亀裂の割合モデルとしてハイドレート膜厚 h に依存する Takahashi et al. [5] のモデルを用いた.

$$x = \exp(-ah^2) \quad (6)$$

また, ハイドレートが形成されたセル内では流動抵抗の増加により見かけの絶対浸透率 k が変化すると考えた. その低減率の計算には以下の Masuda et al. [6] のモデルを用いた.

$$k = k_0 (1 - S_H)^N \quad (7)$$

なお, 式(6)中の a , 式(7)中の N についても実験結果とのフィッティングにより求めることとした.

3. パラメータフィッティング

本研究でフィッティングを行うパラメータのうち, n_{kG} , n_{pc} , k_f の 3 つについては, 気液二相流動に関わるパラメータであり, 残す a , N については, ハイドレート生成にかかわるパラメータであると分類することができる. これらの 2 種のパラメータを別々に評価することにした.

3.1 フィッティングに用いた実験データ

フィッティングの際には, 乾 [3] によって行われた海底下堆積層を模擬した砂層に CO₂ および CO₂+N₂ を圧入した実験を参照した. Table 1 に, 本研究で参照した各実験の初期条件を示す.

3.1 気液二相流動関連パラメータの感度解析

まず, Exp No. 1 および No. 2 の実験データのうち, ハイドレート生成が開始する以前 (インダクションタイム) での差圧, 温度上昇および排出水量のデータを用いて, 相対浸透率, 毛管圧力の各種モデルの曲線の最適化を図るとともに, CO₂ 溶解速度

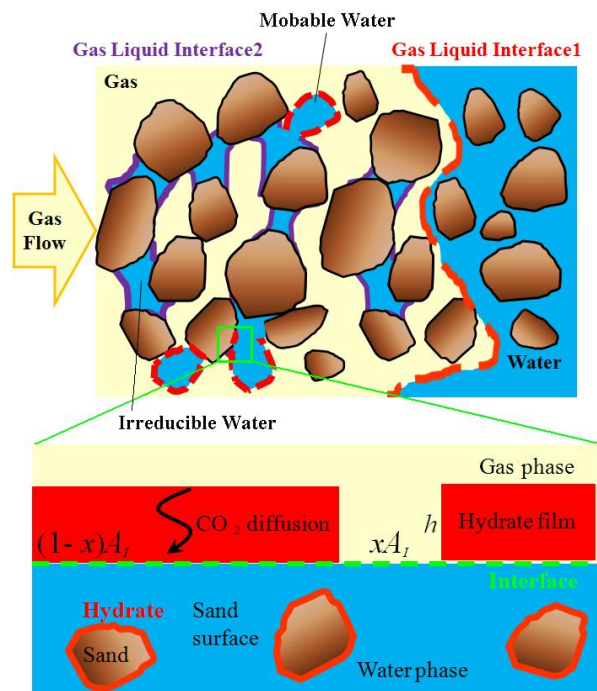


Fig. 1 Schematic image of hydrate formation

係数 k_i をフィッティングさせて求めた。その結果、気相相対浸透率モデルの次数 n_{kG} として 7, 毛管圧力モデルの次数 n_{pc} として 0.1, そして溶解速度係数 k_i として 2.0×10^{-6} m/s を得た。

3.2 ハイドレート生成関連パラメータの感度解析

3.1 にて求めたパラメータの値を用いて、Exp No.1 および No. 2 でのハイドレート生成後のシミュレーションを行った。差圧、温度上昇、排出水量の実験データを用いて、残すパラメータであるハイドレート膜の亀裂の割合モデル内の係数 a , および絶対浸透率変化モデル内の係数 N をフィッティングした。加えて、砂層に残存する水は不動水飽和率以上でもハイドレート膜に覆われて流動性を失うと考え、膜の亀裂が 0 となる水飽和率 S_A^{im} が存在すると仮定し、この値についてもフィッティング計算を行った。

その結果、新規気液界面の発生割合を求める際に用いる係数 a として 2.0×10^9 , 絶対浸透率変化モデルの次数 N として 18, 膜の亀裂が 0 となる水飽和率 S_A^{im} として 0.5 を得た。

このパラメータを用いて Exp No. 3 の $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ 圧入実験のシミュレーションをすることで、 N_2 の圧入による閉塞の回避挙動が再現されるか確認したところ、排出水量およびガスフロントの位置に関してはおおそ実験結果を再現できたものの、各熱電対の温度上昇が実験より大きく、また管上下部の差圧についても実験より上昇するという結果となった。Fig. 2 に Exp No. 1 および Exp No. 3 における実験結果と計算結果の比較を示す。グラフは上から (a) 管内に設置した 7 本の熱電対の温度変化の実験結果, (b) 同計算結果, (c) 管上下部の差圧の実験結果 (青) および計算結果 (赤) を示す。この結果から、 x のモデルとしてハイドレートの膜厚の関数を用いるのは、気液流動下の本研究においては適切でない可能性があることが示された。

Table 1 Initial conditions of the experiments [3]

	Exp No. 1	Exp No. 2	Exp No. 3
Initial temperature [K]	275.15	278.15	275.15
Initial pressure [MPa]	3.1	3.1	4.0
Gas injection rate [Nml/min]	300	300	105
Injected gas	CO_2	CO_2	$\text{CO}_2 + \text{N}_2$

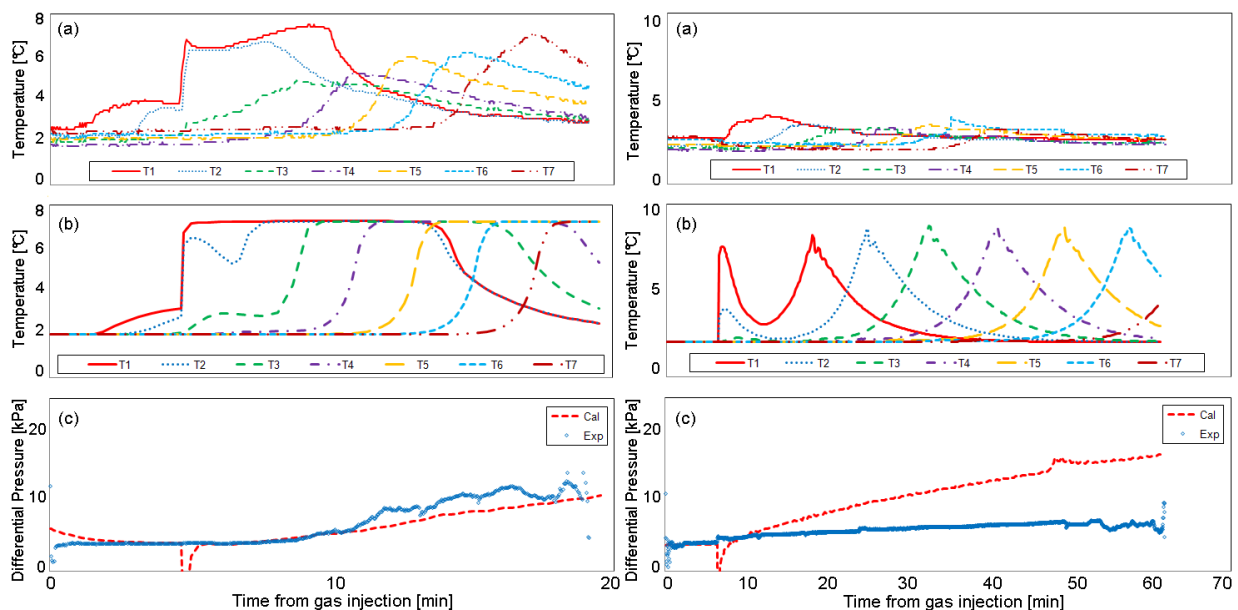


Fig. 2 Comparison between computational results and experimental data by using the rupture model of Takahashi et al. [5]

(left: Exp No. 1, right: Exp No. 3)

4. ハイドレート膜における新規気液界面の割合モデルの提案

4.1 本研究で用いるハイドレート膜における新規気液界面の割合モデルの概要

ハイドレート膜における新規気液界面の割合は、ハイドレート膜の厚さではなく、ハイドレートに囲まれる水の易動性 (mobility) と、それを置換しようとするガスの速度に依存する関数であると考えた。すなわち、液相浸透率が高く、周りのガスの速度が大きい環境ほど、ハイドレート膜の亀裂の割合は大きくなるようなモデルとして、新たに以下の(8)式を提唱した。

$$x = x_0(1 - S_H)^N (S_e)^4 \quad (8)$$

ここで、 x_0 は水飽和率が 1 の時の仮想的な亀裂割合であり、ガス流速の 2 乗に比例する定数とした。簡略化のため、ガス流速は圧入速度に依存するものとし、管内で一定と仮定した。

4.2 新規モデルを用いた場合の計算結果

x_0 の値に Stage 1, 2 の場合で 0.5, Stage 3 の場合で 6.125×10^{-2} を代入し、 $N=20$ [7] として計算したところ、Exp No. 1 および No. 2 では実験結果とおおよそ合致する結果が得られた。また Exp. No. 3 の条件でシミュレーションを行ったところ、Takahashi et al. [5] のモデルでは再現できていなかった温度変化や差圧を実験データに近づけることができた。Fig. 4 に、新規モデルを用いた場合の Exp No. 1 および No. 3 の実験結果を示す。ハイドレート生成による流動抵抗の増加および液相の易動性によって、亀裂発生の抑制を評価することの妥当性が示された。

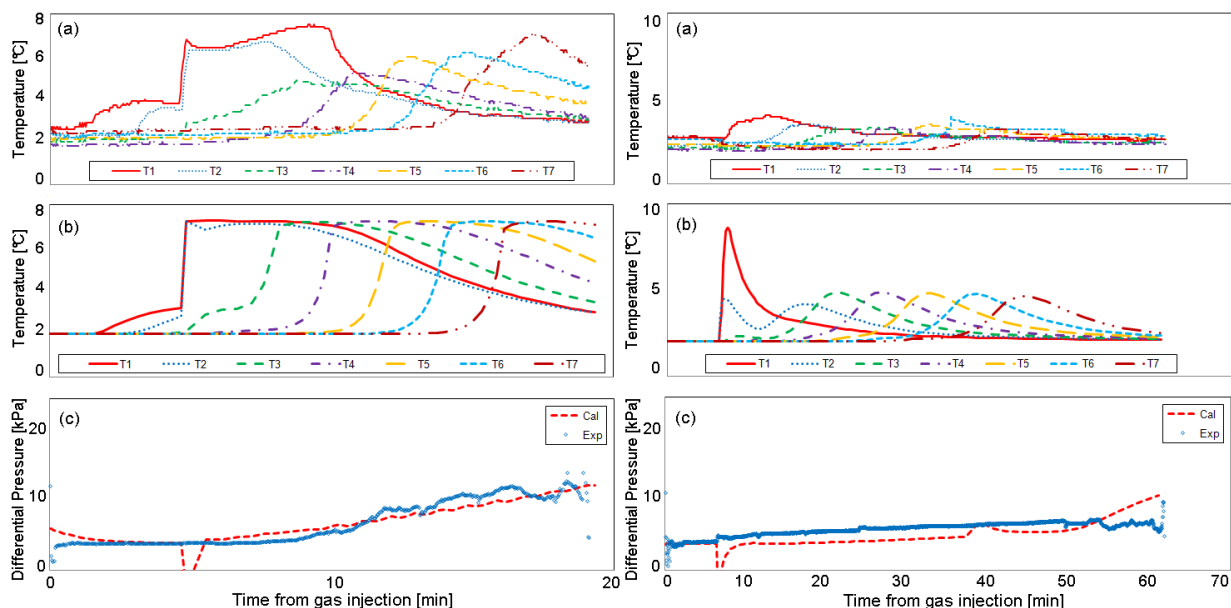


Fig. 3 Comparison between computational results and experimental data by using the new rupture model

(left: Exp No. 1, right: Exp No. 3)

5. 結論

本研究では、砂層中気液二相流シミュレータである TOUGH+ HYDRATE に CO_2 ハイドレート生成モデルを組み込むと同時に、 CO_2 ガスの液相への溶解を再現し、また CO_2+N_2 混合ガスの圧入を考慮できるような三次元貯留シミュレータを開発した。

シミュレータに用いる気液二相流関連モデルパラメータおよび既存のハイドレート生成モデルに関するパラメータについて、実験データとのフィッティングを行い適切な値を検討した。新規気液界面の面積モデルとして、ハイドレートの膜厚に依存するモデルを用いた場合、おおよそ実験結果を再現できるパラメータ値が得られたものの、特に混合ガス圧入時におけるハイドレート生成時の温度変化や差圧の挙動など、再現性に乏しい部分もあった。このモデルは非流動状態を想定したものであるため、液相の易動性減少に伴う亀裂発生の抑制を適切に評価できなかったと考えられる。

ハイドレート膜に生じる新規気液界面の発生割合モデルに関して、砂層から置換される液相の易動性と置換する気相の流速に依存するモデルを提案し、その有効性が示された。

参考文献

- [1] 乾正幸, 佐藤徹: 日本船舶海洋工学会論文集, 3, 35-46, 2006
- [2] M. Inui and T. Sato, Journal of MMIJ, 127, 194-201, 2011
- [3] 乾正幸: 修士学位論文, 東京大学 (2005 年)
- [4] G.J. Moridis, M.B. Kowalsky, K. Pruess, TOUGH+HYDRATE v1.0 User's Manual: A Code for the Simulation of System Behavior in Hydrate-Bearing Geologic Media, (LBNL-0149E, 2008) 1-261
- [5] T. Takahashi, T. Sato, M. Inui et al., Chem. Eng. Technol., 35, 10, 1751-1758, 2012.
- [6] Y. Masuda, M. Kurihara, H. Ohuchi et al., proc. 4th International Conference on Gas Hydrate, (Yokohama, Japan, 2002) 40-46
- [7] 増田昌敬: 平成 11 年度科学研究費補助金研究成果報告書 (07455409, 1999)