

機関番号：82627

研究種目：基礎研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560751

研究課題名(和文) ハイドレート乖離温度近傍の成膜メカニズム

研究課題名(英文) Film formation mechanism of CO₂ hydrate in dissociation temperature

研究代表者

山根 健次(YAMANE KENJI)

独立行政法人海上技術安全研究所・大阪支所・副支所長

研究者番号：10358393

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、CO₂を海底下地層中に圧入する際に生成するCO₂ハイドレート膜の生成メカニズムと膜厚に与える影響因子の解明、およびハイドレートの生成がCO₂の流動挙動に及ぼす影響を明らかにすることである。膜厚計測結果より、温度および流速の増加に伴い膜厚が減少することを確認した。また、CO₂流動実験結果より、修正レイノルズ数の増加に伴いハイドレートがCO₂の流動に及ぼす影響が小さくなる可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to reveal the film formation mechanism of CO₂ hydrate, the influential factor of the film thickness, and the influence of the hydrate on the flow of liquid CO₂ injected in a packed bed as simulating seabed. As the result, the measured CO₂ hydrate film thickness decrease with increase in temperature and flow velocity. As the result of comparing friction factor, it is suggested that the influence of the hydrate on the flow of liquid CO₂ as flow resistance becomes small as Reynolds number increases.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・船舶海洋工学

キーワード：CO₂、ハイドレート、温暖化抑制、海底下隔離、多孔質流動、膜厚測定

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化主因である人為起因のCO₂を回収・隔離する技術(CCS:CO₂ Capture and Storage)の開発・実用化が喫緊の課題とされている。CCSのうち、深度500m程度の海底下地中帯水層に隔離する方法は、①従前提案されている深度3500m超の海底貯留法に比べてコストが安いこと、②海底表面の環境に影響を及ぼさないこと、③地殻変動等による漏洩被爆リスクが小さく長期・安定的な貯留が可能なことから最も現実的な方策として注目されている。

一方、我が国の周辺海域である北緯30度

以北の有望なサイトについてみると、CO₂ハイドレートの乖離温度近傍の生成領域に該当し、CO₂の圧入貯留の際、ハイドレート膜の生成により円滑な流動拡散が阻害されることが懸念されている。加えて、当所のこれまでの研究の中で、この領域においてはハイドレート膜の強度異常(突出して強くなる)現象が生じることを発見しており、この現象が流動拡散のさらなる阻害要因となり、閉塞障害を惹起する可能性は十分あり得るものと危惧しているところである。

しかしながら、帯水層における圧入貯留技術については、非ハイドレート生成領域での

流動動拡散特性に関する実験的研究が緒に就いたばかりであり、ハイドレート生成領域における現象、特に、CO₂ハイドレート膜強度異常に関しては、この現象を律則する詳細な条件、およびハイドレート膜生成に至るメカニズムについてほとんど明らかにされていないのが現状である。

2. 研究の目的

CCS 技術実用化に際し、海底下帯水層との関わりが深いと考えられるゲストに液体 CO₂を用い、ホスト（水）側の条件を系統的（温度・圧力、水質[各種海水]、ハイドレート膜に対する流体乱流強度）に変化させ CO₂ハイドレート膜生成メカニズムと膜厚に与える影響因子の解明を行う。

また、上記実験結果を踏まえつつ、高耐圧ステンレス管内に海底下地層を構成する砂を模擬したガラスビーズを充填した実験装置を用いて、ホスト水の温度、液体 CO₂の流量を変化させて液体 CO₂の流動実験を行う。流動観察、ハイドレート生成に伴う温度変化および流動抵抗によって生じた圧力損失の計測を通して、ハイドレートが液体 CO₂の流動挙動に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 膜厚計測実験

CO₂ハイドレート膜厚の計測が可能な実験装置を用いて、ハイドレート膜周囲の水の温度、および流速を変化させて膜厚の計測実験を行う。

図1に膜厚計測実験装置全体の概略図を示す。実験装置は、ハイドレートを生成するテスト部、水およびCO₂をテスト部に送り込むポンプ系統、回流部、計測系から構成される。テスト部には液体CO₂貯留用ビーカー、熱電対、圧力計、観察用窓、膜厚計測用レーザーの入射光、反射光を透過させる窓が取り付けられている。また、回流部に流量計が設置されている。図2に光学系装置の概略図を示す。光学系はArgonレーザー（波長457nm）、誘多膜平面ミラー、ビームエキスパンダー、球面平凹レンズ、球面平凸レンズ、スクリーン、CCDカメラから構成される。

実験方法は以下のとおりである。タンク内の蒸留水をポンプ、コンプレッサーにより実験装置内に流し込む。水が実験装置内に満たされ、所定の圧力まで昇圧した後、直流電源に繋がったモーターを作動させプロペラを回転させる。これにより、回流部およびテスト部に水の循環を作り出す。モーターの回転数を調整し、所定の流量にする。この際、二重管構造となっている回流部の外側を流れる不凍液の温度をクーラーにより制御することでテスト部の温度を所定の条件にする。温度が所定の値となった後、液体CO₂をポン

プによりテスト部に設置されたビーカーに注入し、ハイドレート膜を生成させる。次に、レーザー光を膜に照射させる。光源より照射したレーザーを誘多膜平面ミラーで反射させ、ビームエキスパンダーにより拡大させる。次に、球面凹レンズにより拡大させた後、球面平凸レンズにより平行光にする。膜上にレーザーが集光するように、もう一枚の球面平凸レンズの位置やテスト部内のビーカーの位置を調節する。これにより、ハイドレート膜の上面、および下面で反射される光の位相差により干渉縞がスクリーンに形成される。このとき、CCDカメラを用いてスクリーンに映った干渉縞を撮影する。干渉縞の本数、および縞間隔はハイドレート膜厚により決定するため、これらを計測することによりハイドレート膜厚を算出する。干渉縞と膜厚の関係は以下の式で表される。

$$\delta = \frac{\lambda M}{[\phi(\theta_1) - \phi(\theta_2)]} \quad (1)$$

$$\phi(\theta) = 2\sqrt{n_h^2 - n_w^2 \sin^2 \theta} \quad (2)$$

$$\frac{\theta}{2} = \tan\left(\frac{\Delta y}{2L}\right), \quad \theta_1 = 45 - \frac{\theta}{2}, \quad \theta_2 = 45 + \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

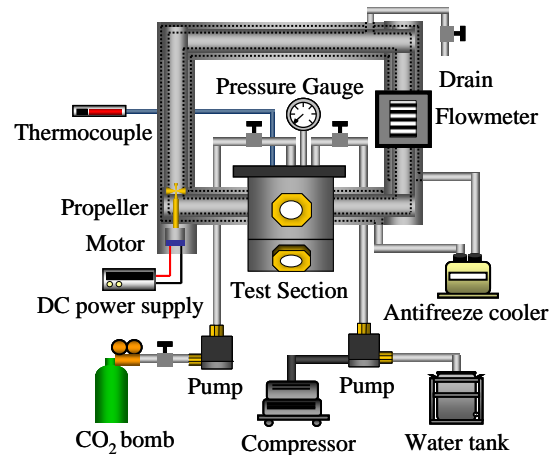


図1 膜厚計測実験装置

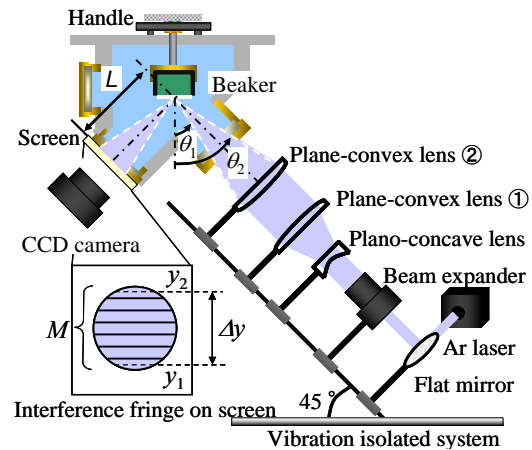


図2 光学系装置

ここで、 δ はハイドレート膜厚、 λ はレーザー光の波長、 M は干渉縞本数、 n_h はハイドレート屈折率、 n_w は水屈折率、 θ は干渉縞間の角度、 Δy は干渉縞の間隔、 L はハイドレート膜からスクリーンまでの距離を表す。

全ての実験は圧力 6 MPa で行い、ハイドレート膜生成後 20-30 分経過したときの膜厚を計測した。温度の影響を調べる実験においては、流速 0 mm/s、温度を 4.6 °C、6.0 °C、8.2 °C、9.2 °C とした。流速の影響を調べる実験においては、温度 6 °C、流速を 10 mm/s、20 mm/s、30 mm/s とした。なお、流速 u は回流部で計測された流量 Q より以下の式を用いて算出した。

$$u = \frac{Q}{A} \quad (4)$$

ここで、 A は回流部管内断面積である。

(2) 液体 CO₂ 流動実験

高耐圧ステンレス管内に海底下地層を構成する砂を模擬したガラスビーズを充填した実験装置を用いて、ホスト水の温度および液体 CO₂ の流量を変化させて液体 CO₂ の流動実験を行う。流動観察、ハイドレート生成に伴う温度変化および流動抵抗によって生じる圧力損失の測定を行う。また、温度計測結果から流動中に生成するハイドレートの量を見積もる。さらに、単相条件において、充填層内の圧力損失に関して提案されている Ergun の式と実験結果の比較を行い、ハイドレートが液体 CO₂ の流動挙動に及ぼす影響を明らかにする。

図 3 に実験装置の概略図を示す。実験装置は主にテスト部、液体 CO₂ バッファシリンダー、CO₂ ボンベ、タンク、ポンプ、コンプレッサー、シリコンヒーターおよび計測機器から構成されている。テスト部上端を原点とし、重力方向に z 軸をとる。テスト部は長さ 2.0 m、内径 97.1 mm のステンレス製円筒容器である。テスト部上部には長さ 1.0 m、内径 97.1 mm のステンレス製バッファシリンダーが設置されている。 $z = 0.1$ 、0.7、1.3、1.9 m の位置に、圧力センサー、熱電対および流動観察窓が取り付けられている。海底下地層を模擬するため、テスト部にはガラスビーズ(粒径 0.85-1.0 mm)がテスト部の $z = 0.12$ m の位置まで充填されている。

実験方法を以下に示す。タンクからポンプ、コンプレッサーを用いてテスト部にイオン交換水を注入する。CO₂ ボンベから液体 CO₂ をバッファシリンダーの観察窓の位置まで注入する。 $z = 0.1$ m の観察窓で水と液体 CO₂ の界面を確認する。その後、テスト部の温度を所定の値に設定する。温度が一定の値になった後、液体 CO₂ を押し込む際の圧力を一定にするため、シリコンヒーターを用いて加熱した CO₂ ボンベから加圧を行う。圧力が所定

の値になった後、下部のバルブを開くことによって液体 CO₂ を粒子充填部に流入させる。流動の様子を観察窓から観測すると共に、差圧と温度を同時計測する。

本実験では、ハイドレート生成条件下と非生成条件下においてそれぞれ実験を行い、ハイドレート有無の影響について調べた。テスト部の空隙率は約 0.39、液体 CO₂ を押し込む際の圧力は約 6 MPa としており、このときのハイドレート生成の上限温度である乖離温度は約 10.3 °C である。ハイドレート生成条件下の実験は初期温度を 5.0 °C、7.0 °C、9.0 °C、非生成条件下は初期温度を 14.4 °C としている。また、ハイドレート生成条件下の実験においては、 $z = 0.1$ m の観察窓から水と液体 CO₂ の界面でハイドレート膜が生成していることを確認してから実験を行う。

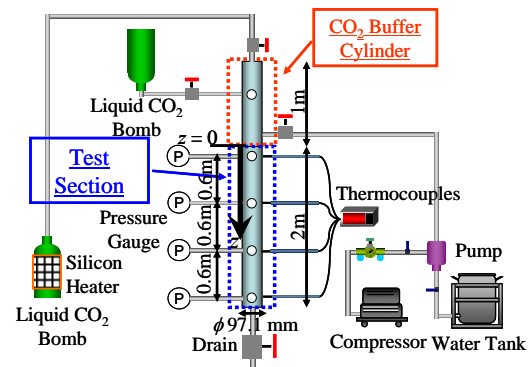


図 3 海底下地層模擬 CO₂ 流動実験装置

4. 研究成果

(1) ハイドレート膜厚計測

① 温度の影響

図 4 に温度を変化させて計測したハイドレート膜厚と CO₂ 溶解度の二元性に基づき、流れがない場合において算出したハイドレート膜厚を比較した結果を示す。横軸は温度、縦軸はハイドレート膜厚である。図 4 より、温度の増加に伴いハイドレート膜厚が減少することが確認できる。温度の増加に伴いハイドレートが生成していない場合における水中の CO₂ 飽和濃度は減少し、ハイドレートが生成している場合における水中の飽和 CO₂ 濃度は上昇する。そのため、両者の差である過飽和分の CO₂ が減少し、ハイドレート膜厚が減少したと考えられる。また、CO₂ 溶解度の二元性に基づき算出したハイドレート膜厚も同様に、温度の増加に伴い減少した。ハイドレートは乖離温度より高い場合には生成しない。本算出結果は、温度の増加に伴い膜厚がゼロに近づいているため、現象に対して整合性があるものと考えられる。

ここで、ハイドレート膜乖離温度近傍である 9.2 °C におけるハイドレート膜厚に着目する。従来、ハイドレート膜乖離温度近傍では

ハイドレート膜強度異常が確認されている。そのため、ハイドレート膜乖離温度近傍ではハイドレート膜厚が増加すると考えられている。しかし、本研究で計測されたハイドレート膜乖離温度近傍である9.2℃におけるハイドレート膜厚は、3.7μmであり、膜厚の増加は観測されなかった。これは、実験体系の違いが原因であると考えられる。本研究は圧力6MPaにおけるハイドレート膜厚を計測している。それに対して、Ayaらは圧力40MPaにおけるハイドレート膜の強度計測を行っている。圧力6MPaにおいては液体CO₂の密度より水の密度が大きいいため、水が液体CO₂の下方に位置する。このとき、CO₂が溶解した水の密度は周囲のCO₂が溶解していない水の密度よりも大きいいため、CO₂溶解水は液体CO₂と水との界面から離れる。しかし、圧力40MPaにおいては水の密度より液体CO₂の密度が大きいいため、液体CO₂が水の下方に位置する。そのため、CO₂溶解水が液体CO₂と水との界面に積もる形となる。これにより、膜生成に必要なCO₂濃度境界層の厚さが両者で異なると考えられる。圧力6MPaにおいてはCO₂濃度境界層が薄いため、生成されたハイドレートの膜厚も薄かったと考えられる。それに対して、圧力40MPaにおいてはCO₂濃度境界層が厚いため、生成されたハイドレートの膜厚も厚く、強度異常が確認されたと考えられる。

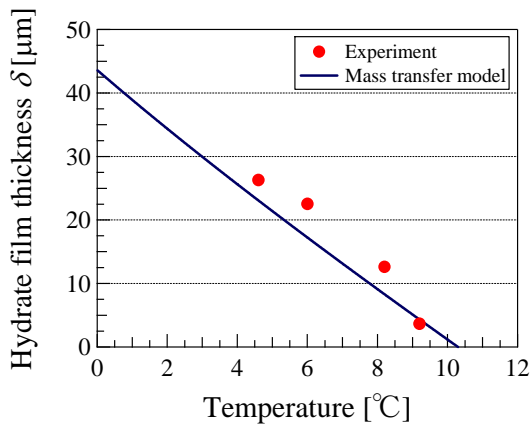


図4 膜厚計測結果(温度変化)

② 流速の影響

図5に膜周囲流速を変化させて計測したハイドレート膜厚とCO₂溶解度の二元性に基づき、流れがある場合において算出したハイドレート膜厚を比較した結果を示す。横軸は水の流速、縦軸はハイドレート膜厚である。図5より、流速の増加に伴いハイドレート膜厚が減少することが確認できる。流れにより液体CO₂と水との界面は常に更新されている。そのため、CO₂濃度境界層は薄くなり、析出するハイドレートの膜厚が減少したと考

えられる。この現象は流速の増加に伴い顕著となると考えられる。また、CO₂溶解度の二元性に基づき算出したハイドレート膜厚も同様に、流速の増加に伴い減少した。よって、ハイドレート生成時の膜厚は、ハイドレート生成前後における過飽和分のCO₂量により支配される可能性が示唆された。

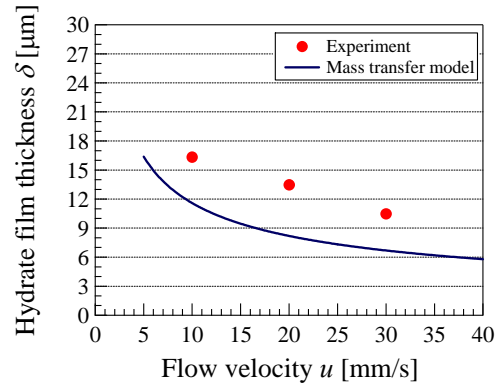


図5 膜厚計測結果(流速変化)

(2) 液体CO₂流動実験

① CO₂ハイドレート生成量と流量の関係

図6に粒径0.85-1.0mmの条件において、 $z = 0.7$ mの地点の温度計測結果と以下の式を用いて算出したハイドレートの体積割合と流量の関係を示す。

$$V_{Hydrate} = \frac{Q'}{\Delta h} \cdot \frac{1}{\rho_{Hydrate}} \quad (5)$$

$$Q' = (m_w c_w + m_{CO_2} c_{CO_2} + m_g c_g) \Delta T \quad (6)$$

$$\Delta T = T_e - T_{ini} \quad (7)$$

ここで、 Q' はテスト部内に存在している水、液体CO₂およびガラスビーズのすべてが ΔT 温度上昇するのに必要な熱量、 Δh はハイドレート生成の際の反応熱、 $\rho_{Hydrate}$ はハイドレートの密度、 m_w 、 m_{CO_2} 、 m_g はそれぞれ液体CO₂の前面がテスト部下部に到達した際にテスト部内に存在している水、CO₂、ガラスビーズの質量、 c_w 、 c_{CO_2} 、 c_g はそれぞれ水、CO₂、ガラスビーズの比熱、 T_e は液体CO₂の前面がテスト部下部に到達した際の温度、 T_{ini} は初期温度である。図の横軸が流量、縦軸がテスト部全体に対して流動中に生成したハイドレートの体積割合を示している。図より、各初期温度の条件において、流量の増加に伴い、生成したと予想されるハイドレートの体積割合が減少している様子が確認できる。これは流量が増加することで液体CO₂がテスト部を流動する時間が短くなり、ハイドレートの生成・成長が減少していることが原因として考えられる。また、各流量の条件において、初期温度の低下に伴いハイドレートの生成量が増加している様子が確認できる。これは、

Uchida らや Tabe らによって報告されているハイドレートの成長速度がサブクール度の増加に伴い増加することが原因として考えられる。また、生成したハイドレートの体積割合はテスト部の体積に対して最大で約 2.5 % という値となっていることが確認できる。

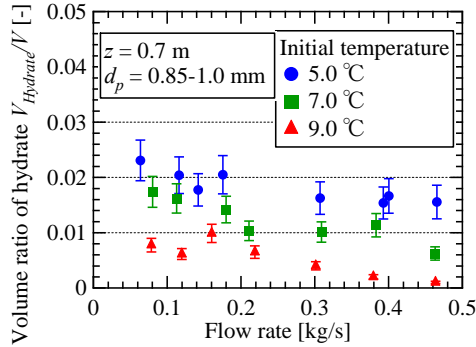


図 6 ハイドレートの体積割合と流量の関係

② 摩擦係数の比較

図 7 に粒径 0.85-1.0 mm の条件において液体 CO₂ の前面が $z = 1.3$ m に到達した際に、 $z = 0.7-1.3$ m の区間で計測した差圧から算出した摩擦係数と Ergun の式と比較した結果を示す。横軸は粒径に基づくレイノルズ数に空隙率を考慮した修正レイノルズ数、縦軸は摩擦係数 f を示しており、以下の式で定義される。

$$Re = \frac{d_p u' \rho}{\mu(1-\varepsilon)} \quad (8)$$

$$u' = \frac{Q_{H_2O}}{\rho A'} \quad (9)$$

$$f = \frac{\Delta P}{L'} \cdot \frac{d_p}{\rho u'^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \quad (10)$$

ここで、 d_p は粒径、 u' は充填層外の見かけ流速、 ρ は密度、 μ は粘性係数、 ε は空隙率、 Q_{H_2O} は水の流量、 A' は充填層外の管断面積、 ΔP は差圧、 L' は管路長を表しており、物性値には水の値を用いている。図より、いずれの初期温度においても、ハイドレート生成条件下および非生成条件下共に Ergun の式よりも高い値を示している。これは、Ergun の式が単相条件での式であり、本実験では水と液体 CO₂ の二相流となっていることが原因として考えられる。また、ハイドレート生成条件下と非生成条件下の摩擦係数を比較すると、両者に大きな差が生じていない。これはハイドレートの生成割合がテスト部の体積に対して非常に小さな値となっていることが原因として考えられる。また、ハイドレート生成条件下である初期温度 5.0 °C、7.0 °C および 9.0 °C の摩擦係数にも大きな差が生じていないことが確認できる。これは初期温度によ

ってハイドレートの生成量に大きな差が生じていないことが原因として考えられる。以上のことから、中流部において、ハイドレートが液体 CO₂ の流動に及ぼす影響は小さい可能性が示唆される。

図 8 に粒径 0.85-1.0 mm の条件において液体 CO₂ の前面が $z = 0.7$ m に到達した際に、 $z = 0.1-0.7$ m の区間で計測した差圧から算出した摩擦係数と修正レイノルズ数の関係を示す。図 7 と同様に、いずれの初期温度においても、ハイドレート生成条件下および非生成条件下共に Ergun の式よりも高い値を示している。また、ハイドレート生成条件下である初期温度 5.0 °C、7.0 °C および 9.0 °C の摩擦係数を比較すると、これらに大きな差が無いことが確認できる。ハイドレート生成条件下と非生成条件下の摩擦係数を比較すると、修正レイノルズ数が約 11 の場合、ハイドレート生成条件下のほうが約 1.5 倍高い値を示していることが確認できる。しかしながら、修正レイノルズ数の増加に伴い、ハイドレート生成条件下と非生成条件下の摩擦係数の差が小さくなっている。これらのことより、修正レイノルズ数を増加させることで、液体 CO₂ の流動に及ぼすハイドレートの影響が小さくなる可能性が示唆される。

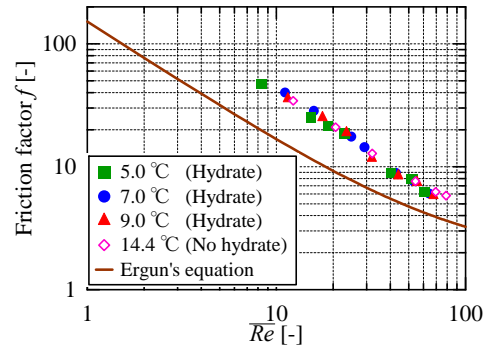


図 7 摩擦係数の比較
(計測区間: $z = 0.7-1.3$ m, CO₂ front at $z = 1.3$ m)

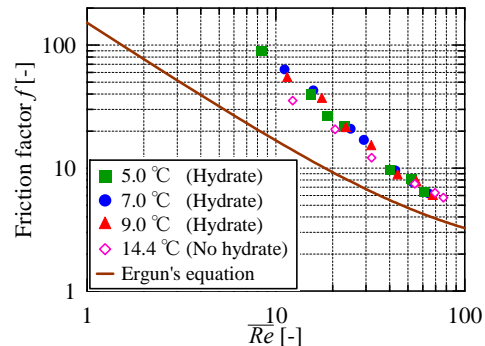


図 8 摩擦係数の比較
(計測区間: $z = 0.1-0.7$ m, CO₂ front at $z = 0.7$ m)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 高木雄司、金子暁子、阿部豊、山根健次、多孔質中における液体 CO₂ の流動挙動に及ぼすハイドレートの影響、日本機械学会論文集 B 編、査読有、Vol. 77、No. 776、2011、pp.1036-1039
- ② 阿部豊、海洋貯留と二酸化炭素ハイドレート、日本ガスタービン学会誌、査読有、Vol.38、No.5、pp.22-27

[学会発表] (計 15 件)

- ① 高木雄司、充填層内における液体 CO₂ の流動挙動に及ぼすハイドレートの影響、日本機械学会関東支部第 17 期総会講演会、2011.3.18,19、慶応大学
- ② 箭内健彦、CO₂ ハイドレート膜厚の時系列計測、日本機械学会関東支部第 17 期総会講演会、2011.3.18,19、慶応大学
- ③ Yuji Takagi, Influence of hydrate on geological CO₂ storage under the seabed, 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2010.9.18-23, Amsterdam RAI
- ④ Kenji Yamane, A Proposal of Zero-emission Ship Service Premising the GHG Storage into Aquifers under Ocean Floor, The Twentieth (2010) International Offshore and Polar Engineering Conference, 2010.6.24, China National Convention Center
- ⑤ 高木雄司、多孔質中での液体 CO₂ の流動挙動に及ぼすハイドレートの影響、第 15 回動力・エネルギー技術シンポジウム、2010.6.22、早稲田大学
- ⑥ 高木雄司、多孔質中における液体 CO₂ の流動挙動に及ぼすハイドレート生成の影響、日本機械学会関東学生会第 49 回学生員卒業研究発表講演会、2010.3.10、明治大学
- ⑦ Yuki Matsumoto, Transition of CO₂ hydrate film thickness with time progress, International Conference on Power Engineering 2009, 2009.11.18, 神戸国際会議場
- ⑧ 松元佑樹、CO₂ ハイドレート膜に及ぼす流れの影響、日本機械学会 2009 年度年次大会、2009.9.15、岩手大学
- ⑨ 松元佑樹、CO₂ ハイドレート膜の生成挙動に関する研究、第 14 回動力・エネルギー技術シンポジウム、2009.6.30、筑波大学
- ⑩ 松元佑樹、生成・分解モデルに基づく CO₂

ハイドレート膜厚変化挙動の予測、第 46 回日本伝熱シンポジウム、2009.6.2、国立京都国際会館

- ⑪ 松元佑樹、水深 4000m 相当条件下における CO₂ ハイドレートの核生成実験、新エネルギー技術シンポジウム、2009.3.11-13、産業技術総合研究所つくばセンター
- ⑫ 松元佑樹、物質移動メカニズムに基づく CO₂ ハイドレートの膜厚解析、日本機械学会関東支部第 15 期総会・講演会、2009.3.6、茨城大学
- ⑬ Yuki Matsumoto, Experiment on the hydrate nucleation of liquid CO₂ droplet, 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 2008.11.16-20, The Omni Shoreham Hotel; Washington DC
- ⑭ 松元佑樹、CO₂ ハイドレートの生成特性に関する研究、日本機械学会 2008 年度年次大会、2008.8.4、横浜国立大学
- ⑮ 松元佑樹、光干渉法による CO₂ ハイドレートの膜の厚さ計測、第 45 回日本伝熱シンポジウム、2008.5.21、つくば国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山根 健次 (YAMANE KENJI)

海上技術安全研究所大阪支所・副支所長
研究者番号：10358393

(2) 研究分担者

阿部 豊 (YUTAKA ABE)

筑波大学・大学院システム情報工学研究科・教授
研究者番号：10241720

(3) 連携研究者

金子 暁子 (AKIKO KANEKO)

筑波大学・大学院システム情報工学研究科・講師
研究者番号：40396940

松元 佑樹 (YUKI MATSUMOTO)

筑波大学・大学院システム情報工学研究科

高木 雄司 (YUJI TAKAGI)

筑波大学・大学院システム情報工学研究科

箭内 健彦 (TAKEHIKO YANAI)

筑波大学・大学院システム情報工学研究科