

液体CO₂の充填層内流動挙動に 及ぼすハイドレート生成の影響

高木 雄司

研究背景

温暖化対策

- ・CO₂の発生抑制(省エネルギー, 高効率化 etc.)
- ・発生したCO₂の隔離(地中隔離, 海洋隔離 etc.)

CO₂ハイドレート生成条件

温度: **10 °C**以下

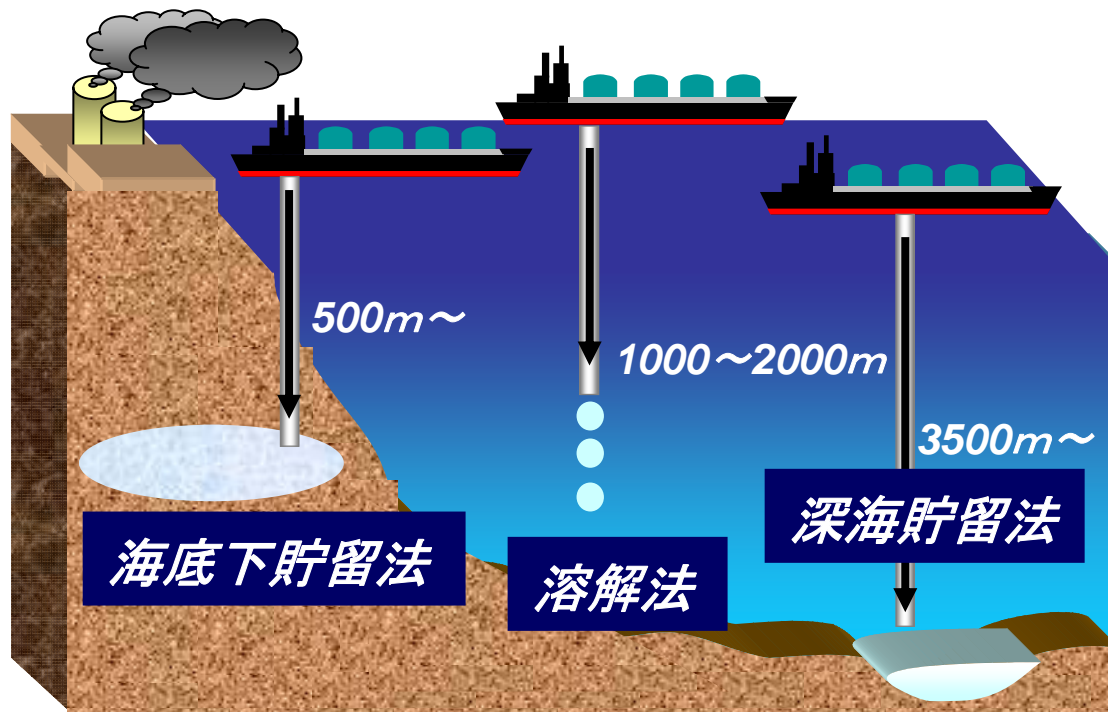
圧力: **4.5 MPa**以上

—CO₂の海洋隔離までの流れ—

CO₂排出源

液化・回収

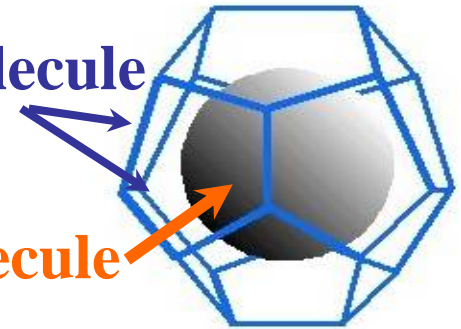
隔離



Hydrate cluster

H₂O Molecule

CO₂ Molecule



日本周辺海域は
ハイドレート生成領域



ハイドレートが海底下貯留
に及ぼす影響を明らかに
することが重要

従来の研究

海底下貯留に関する研究

Q. Li et al. (2009)

ハイドレート天盤シール層の形成

□圧入後, CO_2 が海底表面に到達するまでの時間を解析的に算出

ハイドレート生成に関する研究

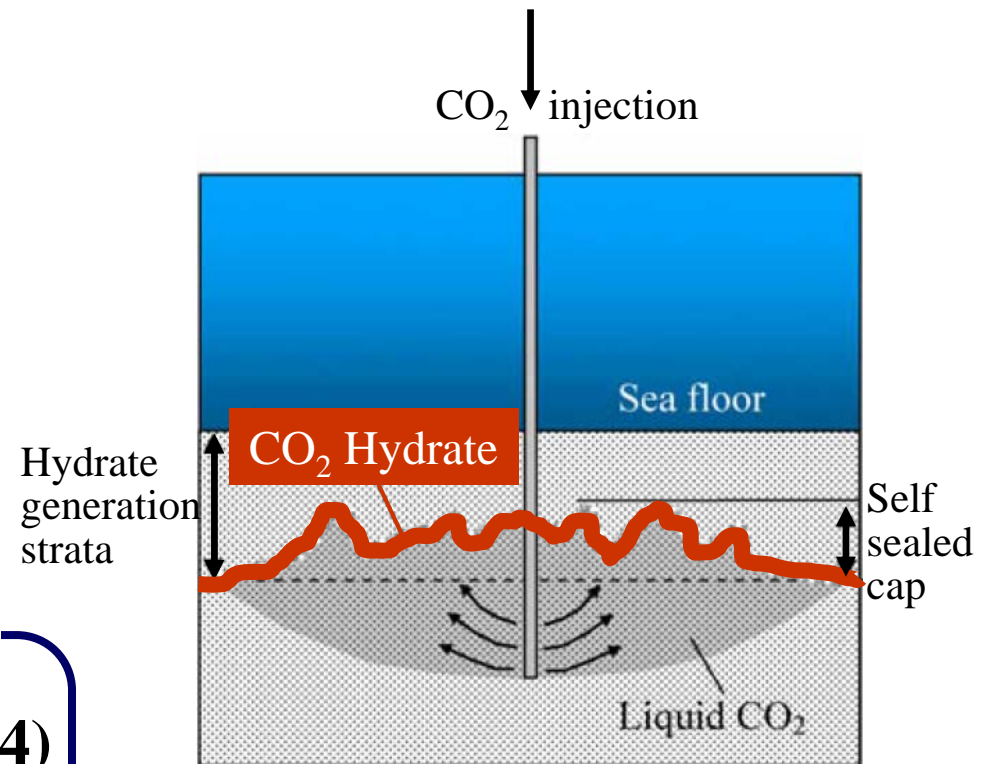
X. Li et al. (2004), Inui et al. (2004)

D. Katsuki et al. (2006)

M. Yang et al. (2010)

問題点

CO_2 を海底下地層中に圧入する際に、配管内などでハイドレートが生成することにより目詰まりが生じ、 CO_2 の注入が阻害される可能性



Ref.) Energy Conversion and Management 50 (2009) pp.503-509

研究目的

研究目的

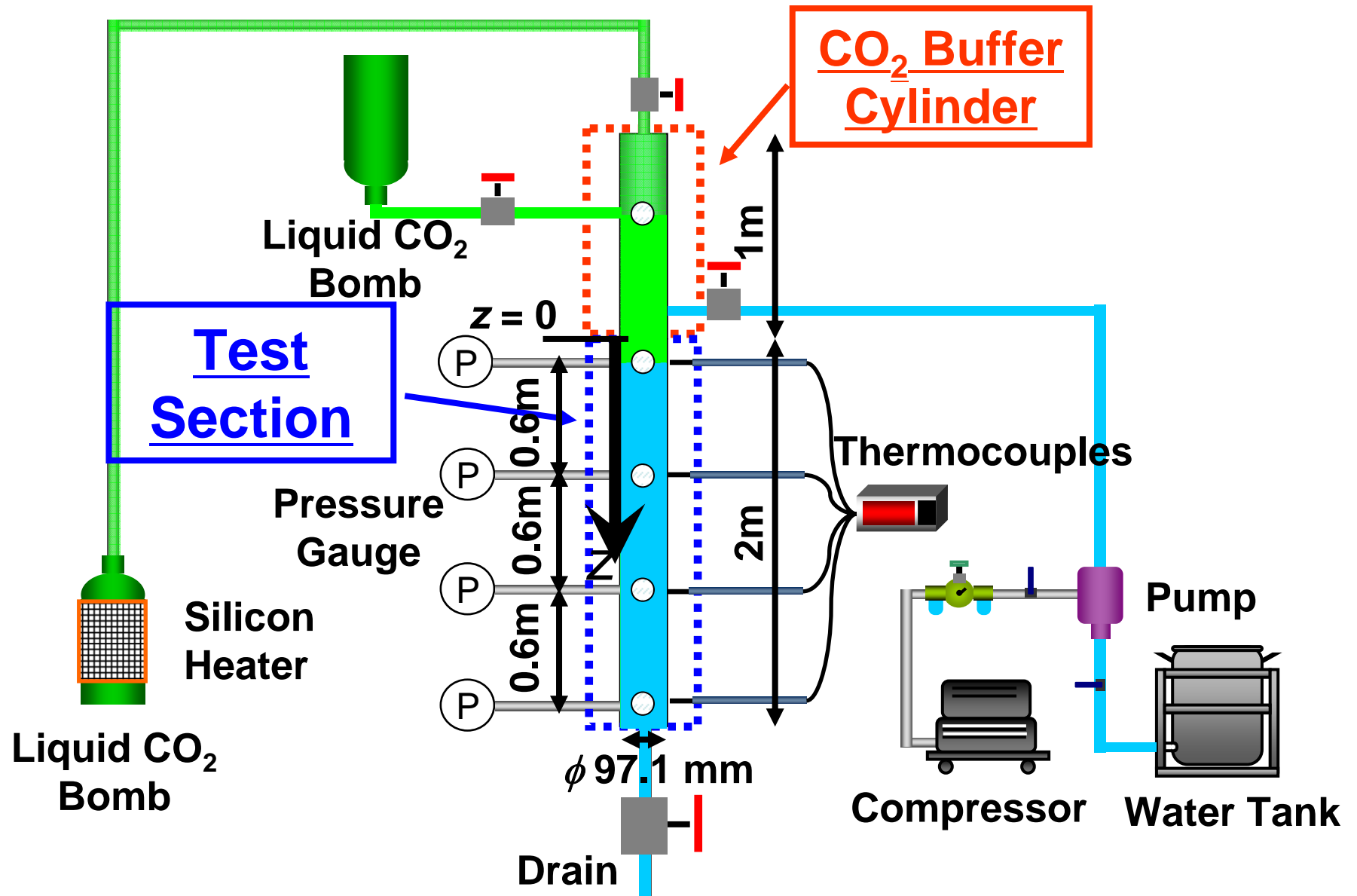
液体CO₂を海底下地層中に圧入する際に、ハイドレートの生成が液体CO₂の流動挙動に及ぼす影響を明らかにする。



海底下地層を模擬した実験装置を用いて、液体CO₂の圧入実験

- ハイドレート生成条件下, 非生成条件下において **差圧・温度計測**
- ハイドレート生成量の算出
- 充填層内の圧力損失に関して, 実験結果と **理論**との比較

実験装置



実験条件

ホスト水：イオン交換水

系統圧力：6 MPa

(解離温度：約10.2 °C)

ハイドレート生成条件下

初期温度 T_{ini} : 5.0 °C

非生成条件下

初期温度 T_{ini} : 14 °C

粒径 d_p [mm]	空隙率 ε [-]	流量 [kg/s]
0.177-0.25	0.40	0.03-0.18
0.50-0.71	0.40	0.04-0.32
0.85-1.0	0.39	0.04-0.46

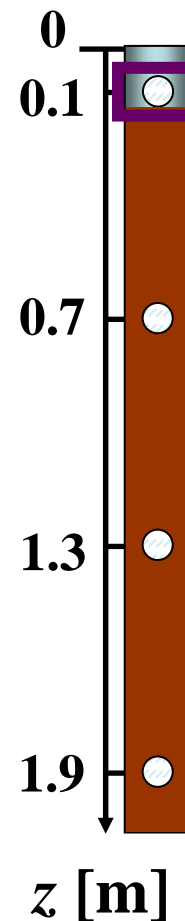
空隙率 ε

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_p}{\rho_p V_r}$$

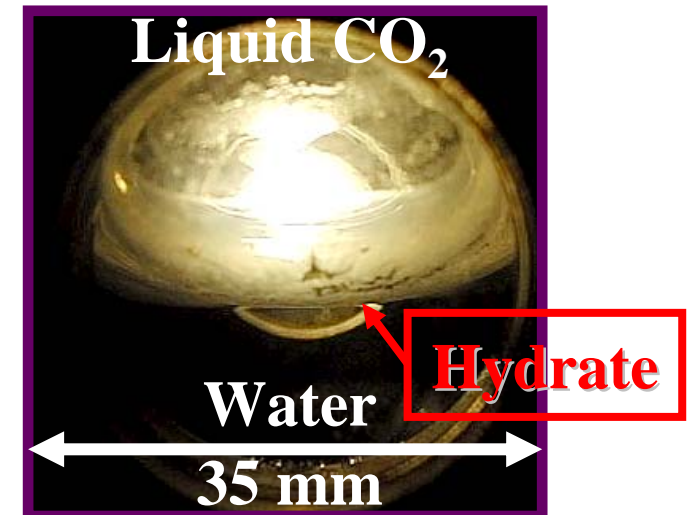
V_r : 全体積 [m³]

m_p : 粒子全質量 [kg]

ρ_p : 粒子密度 [kg/m³]



Hydrate ($T_{ini} = 5.0$ °C)



No hydrate ($T_{ini} = 14.4$ °C)



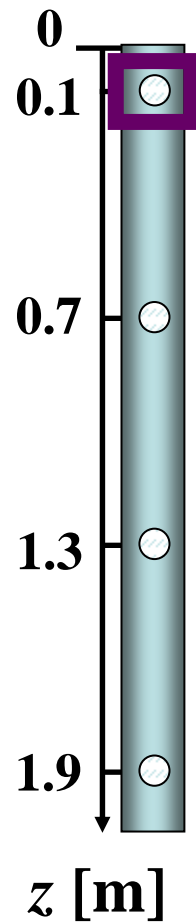
水と液体 CO_2 の界面挙動

撮影速度 : 210 fps

再生速度 : 60 fps

粒径 : 0.177-0.25 mm

流量 : 0.06 kg/s



Hydrate ($T_{ini} = 5.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)



35 mm

No hydrate ($T_{ini} = 14.4\text{ }^{\circ}\text{C}$)

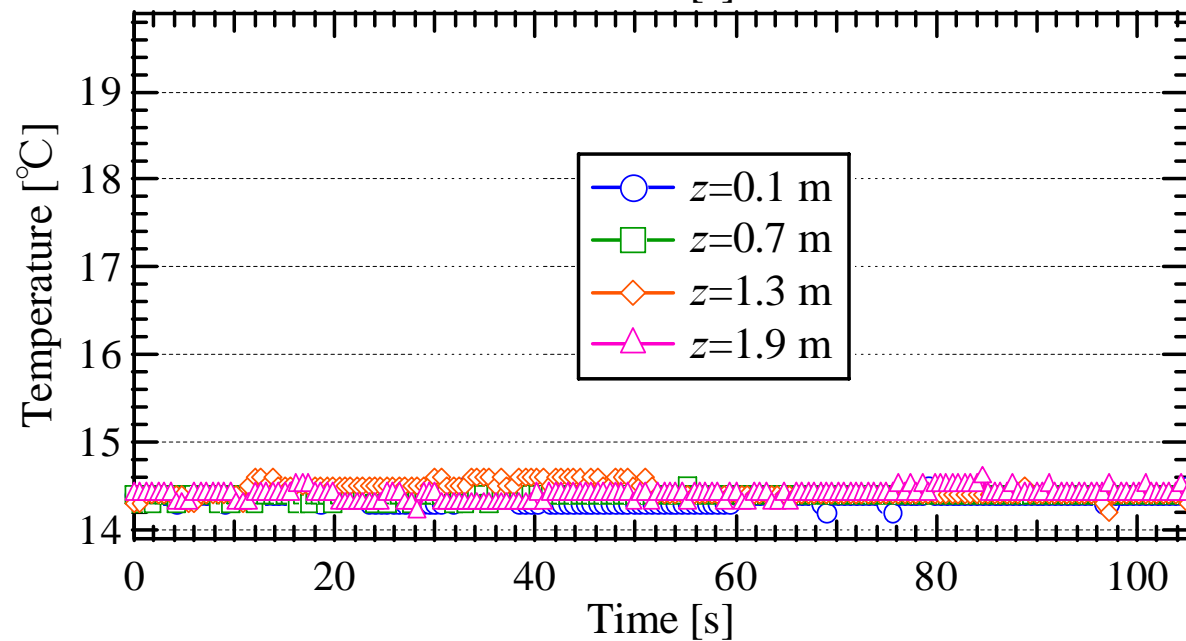
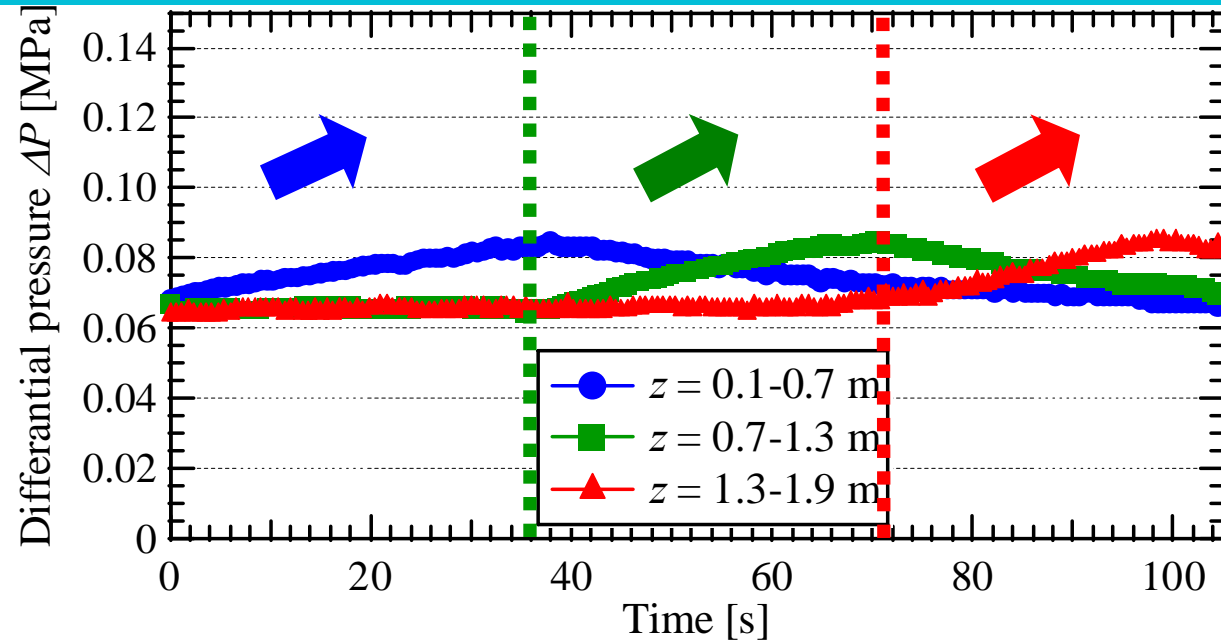
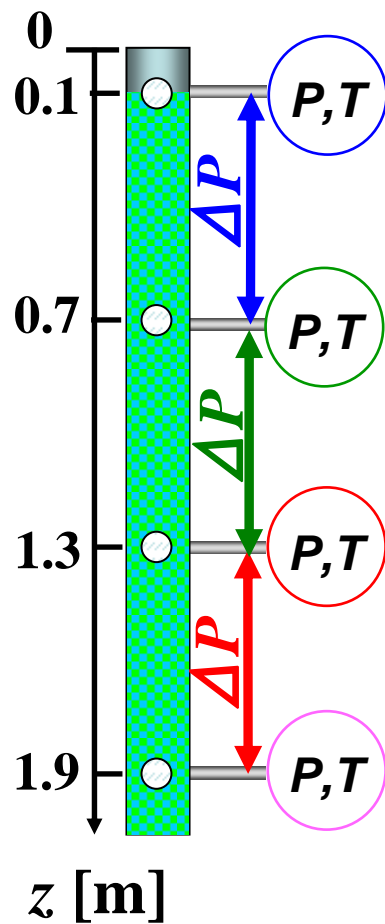


35 mm

圧入開始と共にハイドレート膜が破れ、破片が流下している

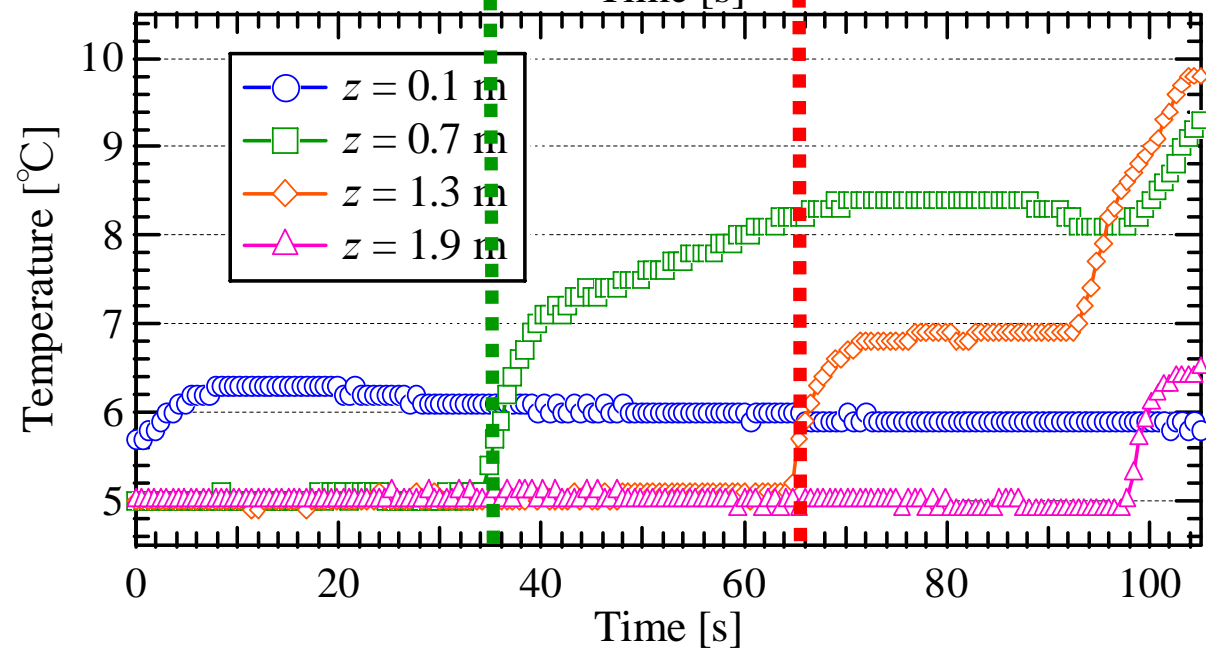
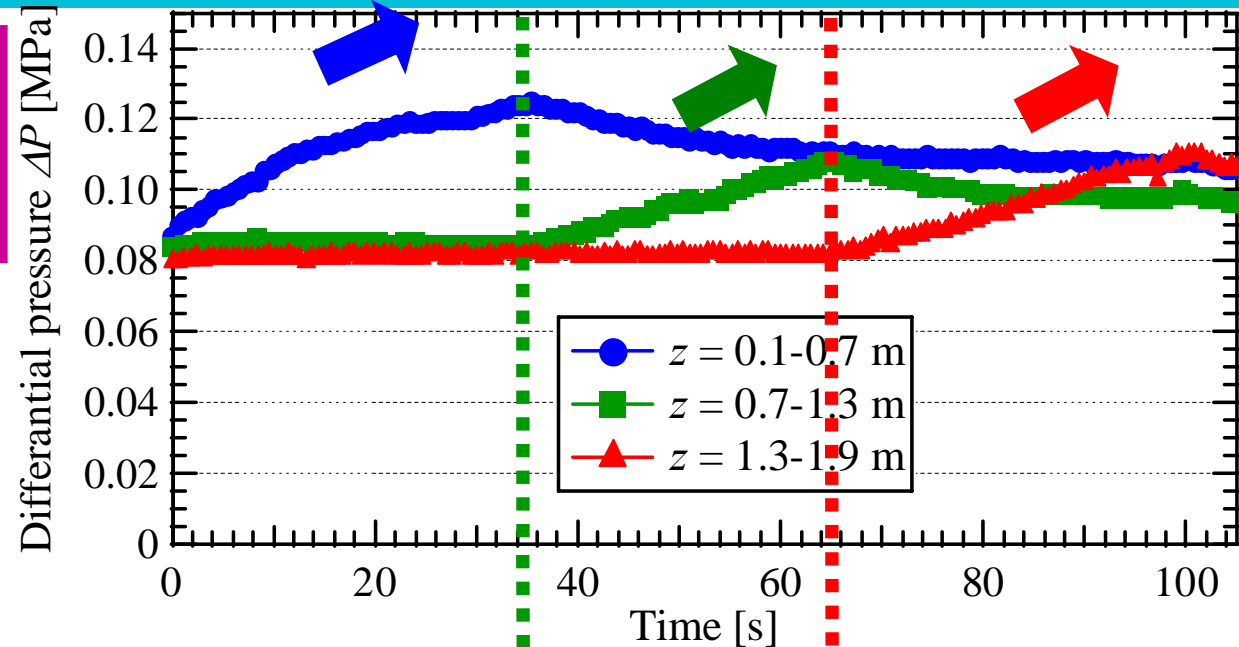
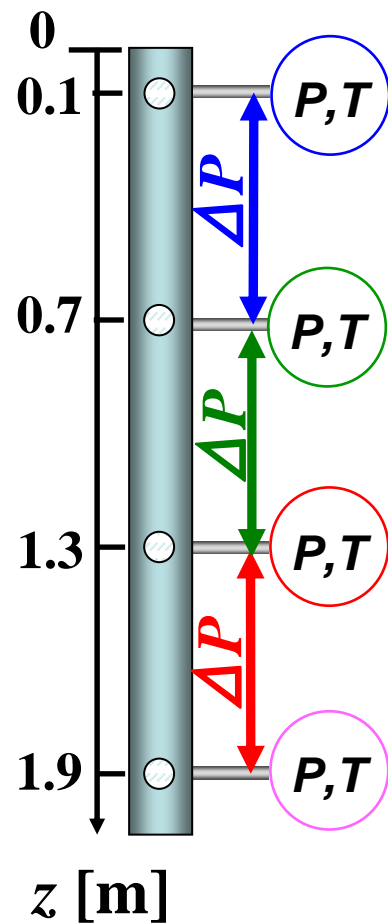
非生成条件下における差圧・温度計測

温度: 14.4 °C
流量: 0.03 kg/s
粒径: 0.177-0.25 mm



ハイドレート生成条件下における差圧・温度計測

温度: 5.0 °C
流量: 0.03 kg/s
粒径: 0.177-0.25 mm



水の飽和度と流量の関係

飽和度

$$\overline{S}_w = \frac{V_w}{V_p}$$

$$V_w = \frac{m_{w,set} - m_{w,out}}{\rho_w}$$

$$V_p = \varepsilon \times V$$

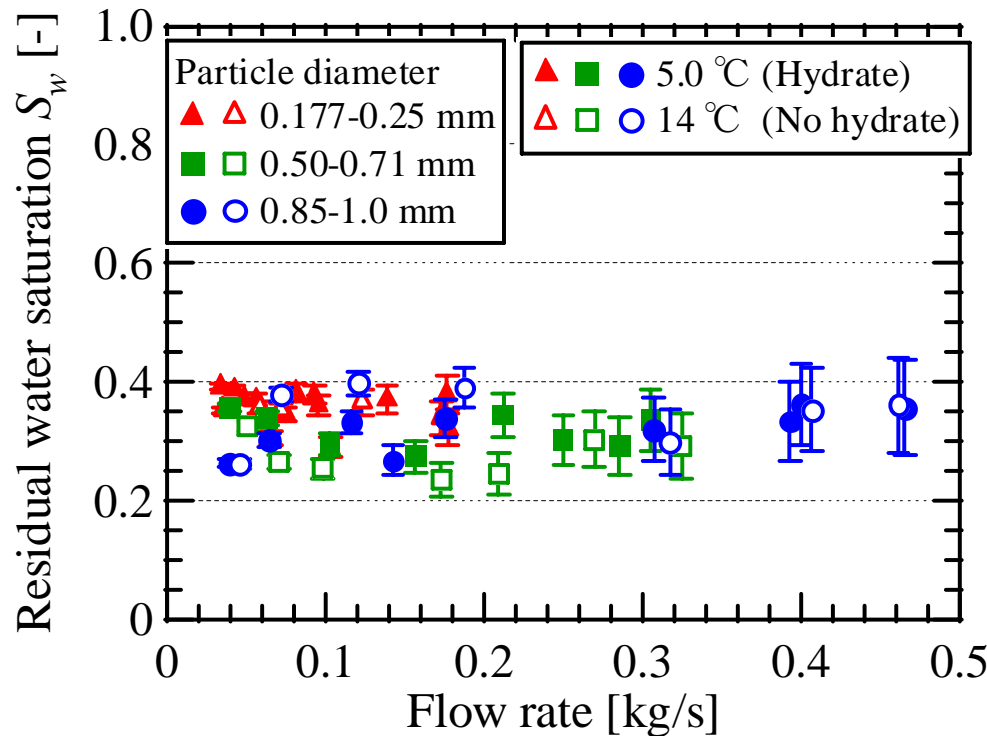
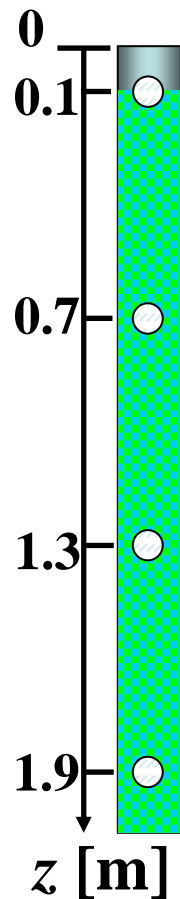
V_w : 液体CO₂の前面がテスト部下部に到達した際に
テスト部内に存在している水の体積

V_p : テスト部内の空隙部の体積

$m_{w,set}$: CO₂圧入前にテスト部に存在している水の質量

$m_{w,out}$: テスト部から流出した水の質量

ρ_w : 水の密度, ε : 空隙率, V : テスト部の全体積



飽和度: $\overline{S}_w = 0.2 \sim 0.4$

テスト部内の体積

水: $V \times \varepsilon \times \overline{S}_w$

CO₂: $V \times \varepsilon \times (1 - \overline{S}_w)$

ガラスビーズ: $V \times (1 - \varepsilon)$

ハイドレート生成量の見積もり

飽和度がテスト部の高さ位置によって大きく変化しないと仮定する

体積 V の空間における各質量

$$\text{水} : m_w = V \times \varepsilon \times \bar{S}_w \times \rho_w$$

$$\text{CO}_2 : m_{\text{CO}_2} = V \times \varepsilon \times (1 - \bar{S}_w) \times \rho_{\text{CO}_2}$$

$$\text{ガラスビーズ} : m_g = V \times (1 - \varepsilon) \times \rho_g$$

ΔT の温度上昇に必要な熱量 Q

$$Q = (m_w c_w + m_{\text{CO}_2} c_{\text{CO}_2} + m_g c_g) \Delta T$$

$$\Delta T = T_e - T_{ini}$$

ハイドレート生成反応式

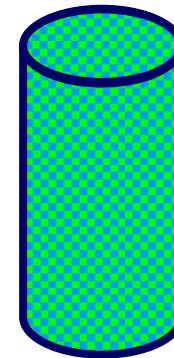


Reaction heat Δh

$$\Delta h = 275.8 \text{ kJ/kg [Bozzo et al. (1975)]}$$

$$\Delta h = 202.8 \text{ kJ/kg [Aya et al. (1997)]}$$

テスト部の全体積 V



Water
+
l- CO₂
+
ガラスビーズ

m : 質量, V : 体積, S_w : 水の飽和度
 ε : 空隙率, ρ : 密度, c : 比熱
 n : 水和数 (7.3), T_{ini} : 初期温度,
 T_e : CO₂の前面がテスト部下端に
到達した際の温度

ハイドレートの体積

$$V_{\text{Hydrate}} = \frac{Q}{\Delta h} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Hydrate}}}$$

テスト部全体積に対するハイドレートの体積割合

ハイドレートの体積

$$V_{Hydrate} = \frac{Q}{\Delta h} \cdot \frac{1}{\rho_{Hydrate}}$$

$$Q = (m_w c_w + m_{CO_2} c_{CO_2} + m_g c_g) \Delta T$$

$$\Delta T = T_e - T_{ini}$$

ρ : 密度, m : 質量
 c : 比熱, T_{ini} : 初期温度
 T_e : CO₂ 前面がテスト部
 下端に到達した際の
 $z = 0.7\text{m}$ の温度

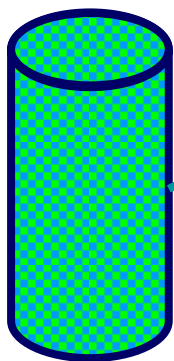
Reaction heat Δh

$\Delta h = 275.8 \text{ kJ/kg}$
 [Bozzo et al. (1975)]

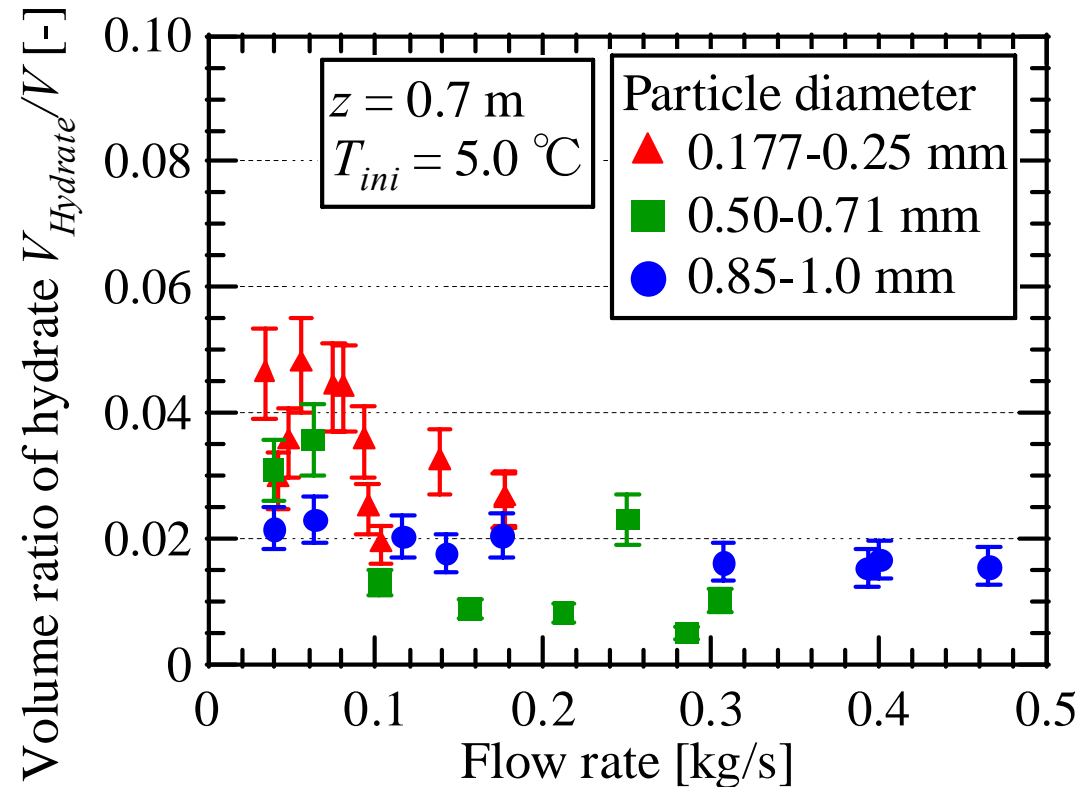
$\Delta h = 202.8 \text{ kJ/kg}$
 [Aya et al. (1997)]

生成したハイドレートの温度上昇に必要な熱量はハイドレート化する水・CO₂の熱量に含むことで考慮する

テスト部の全体積 V



Water
 +
 l- CO₂
 +
 ガラスビーズ



流量の増加に伴い、ハイドレート生成量が減少する

充填層内の圧力損失

単相流 *Ergun's equation*

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu u}{d_p^2} + 1.75 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho u^2}{d_p}$$

層流項

乱流項

Ref.) S. Ergun, Chemical Engineering Progress 48
pp.89-94 (1952)

二相流 *Relative permeability model*

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{k_\gamma} \left[A' \frac{Re_\gamma^*}{Ga_\gamma^*} + B' \frac{Re_\gamma^{*2}}{Ga_\gamma^*} \right] \rho_\gamma g$$

$$Re_\gamma^* = \frac{\rho_\gamma u_\gamma d_p}{\mu_\gamma (1-\varepsilon)} \quad Ga_\gamma^* = \left(\frac{\rho_\gamma}{\mu_\gamma} \right)^2 g \left(\frac{d_p \varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^3$$

Relative Permeability

$$k_\gamma = S_\gamma^{4.80}$$

Ref.) A. E. Saez, AIChE Journal, Vol. 48, No. 1,
pp.89-94 (1985)

ΔP : 差圧, L : 管路長

d_p : 粒径, ε : 空隙率 ρ : 密度

μ : 粘性係数, u : 見かけ流速

Q_w : 質量流量, A : 管断面積

A' : Blake-Kozeny Carman定数

B' : Burke-Primmer定数

Re_γ^* : 修正レイノルズ数

Ga_γ^* : 修正ガリレオ数

g : 重力加速度

S_γ : γ 相の飽和度

k_γ : Relative permeability

修正レイノルズ数

$$\overline{Re} = \frac{d_p \rho u}{\mu (1-\varepsilon)}, u = \frac{Q_w}{\rho A}$$

摩擦係数

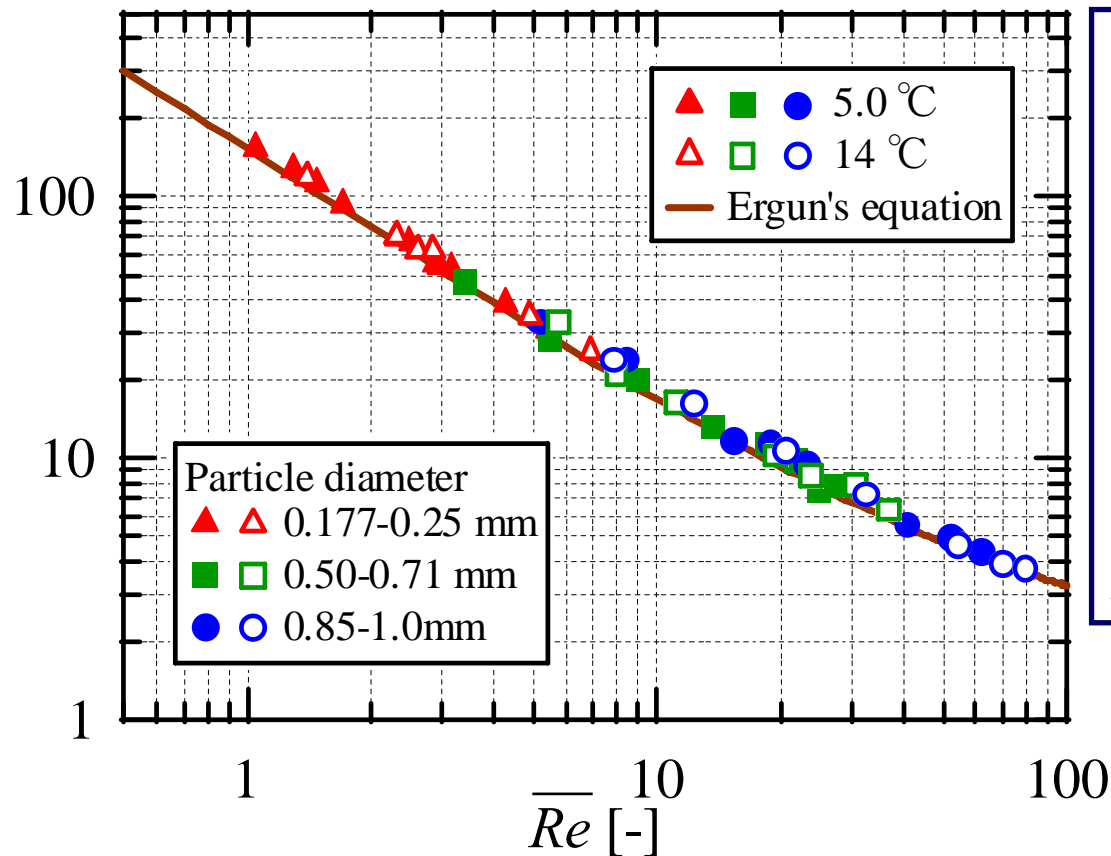
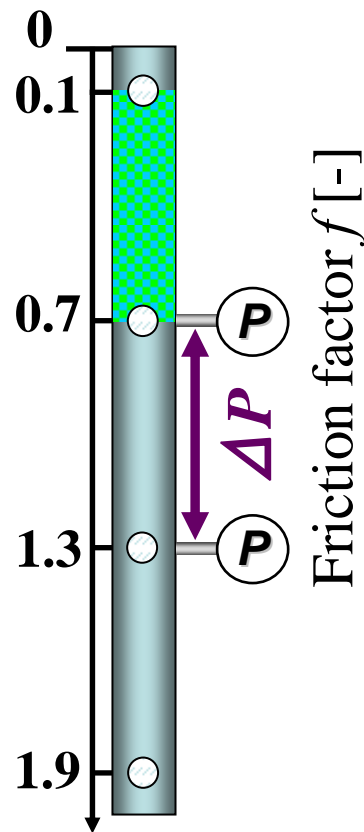
$$f = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d_p}{\rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon}$$

水単相条件における摩擦係数の比較

計測区間: $z=0.7-1.3$ m
 CO_2 front: $z=0.7$ m

Ergun's equation (1952)

$$f = \frac{150}{Re} + 1.75 \quad f = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d_p}{\rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \quad \overline{Re} = \frac{d_p \rho u}{\mu(1-\varepsilon)}, \quad u = \frac{Q_w}{\rho A}$$



ΔP : 差圧 [Pa]
 L : 管路長 [m]
 d_p : 粒径 [m]
 ε : 空隙率 [-]
 ρ : 密度 [kg/m^3]
 μ : 粘性係数 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 u : 見かけ流速 [m/s]
 Q_w : 質量流量 [kg/s]
 A : 管断面積 [m^2]

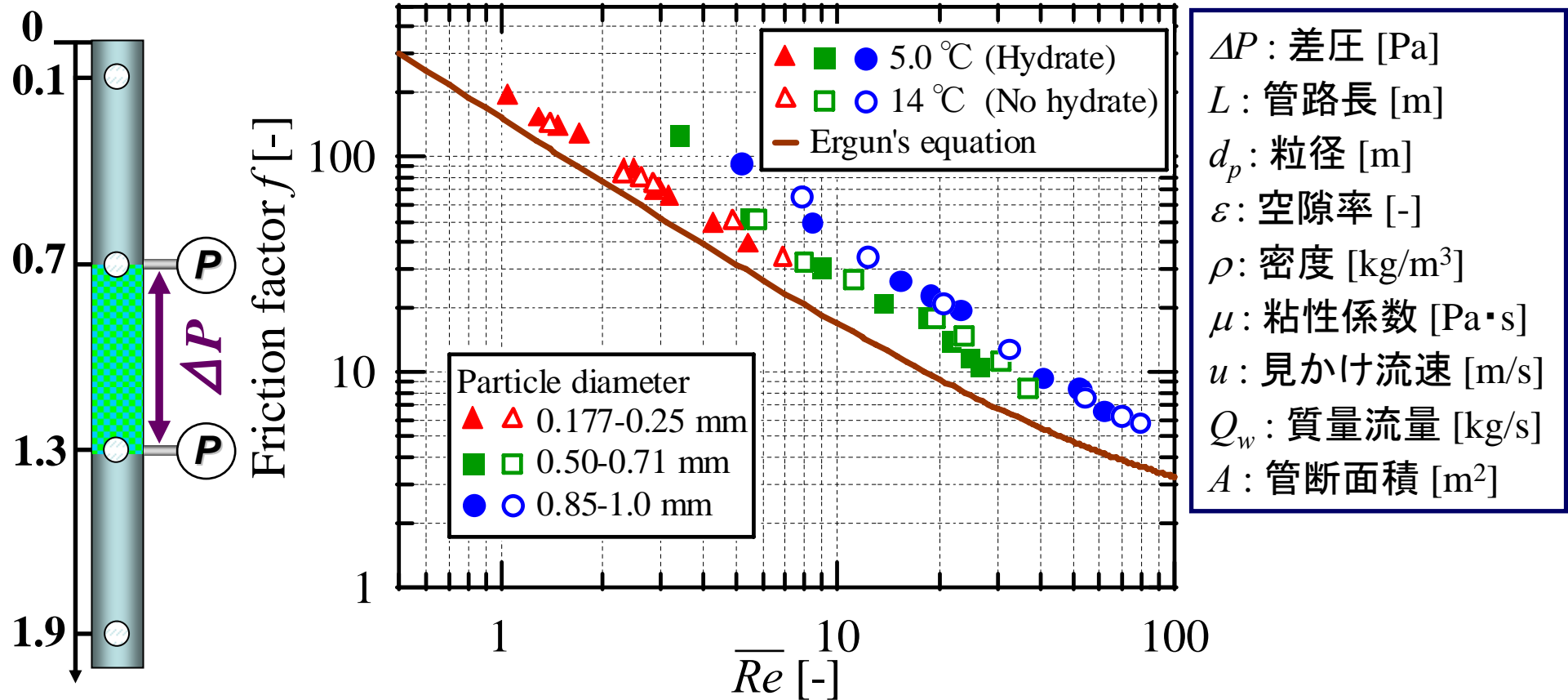
水単相条件ではErgunの式と良い一致を示している

ハイドレート生成条件と非生成条件の比較(中流部)

計測区間: $z=0.7-1.3$ m
CO₂ front: $z=1.3$ m

Ergun's equation (1952)

$$f = \frac{150}{Re} + 1.75 \quad f = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d_p}{\rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \quad \overline{Re} = \frac{d_p \rho u}{\mu(1-\varepsilon)}, \quad u = \frac{Q_w}{\rho A}$$



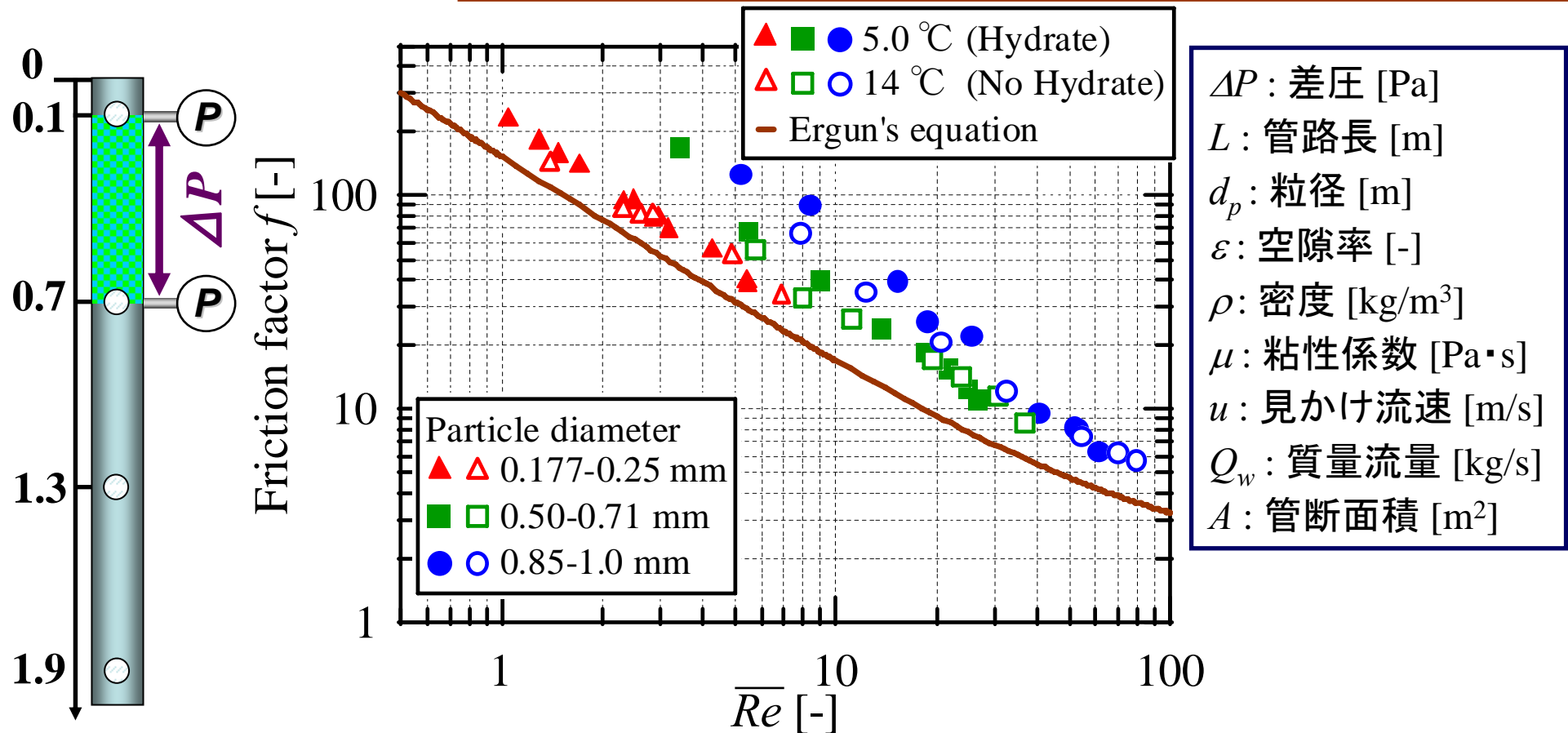
HydrateとNo hydrateの摩擦係数に差が無い

ハイドレート生成条件と非生成条件の比較(上流部)

計測区間: $z=0.1-0.7$ m
 CO_2 front: $z=0.7$ m

Ergun's equation (1952)

$$f = \frac{150}{Re} + 1.75 \quad f = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d_p}{\rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \quad \overline{Re} = \frac{d_p \rho u}{\mu(1-\varepsilon)}, \quad u = \frac{Q_w}{\rho A}$$



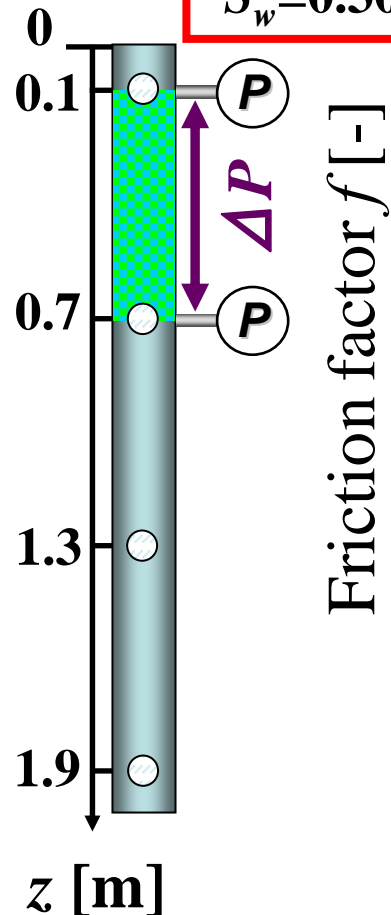
\overline{Re} の増加に伴い, HydrateとNo hydrateの差が小さくなる

Relative permeability modelと摩擦係数の比較(上流部)

計測区間: $z=0.1-0.7$ m

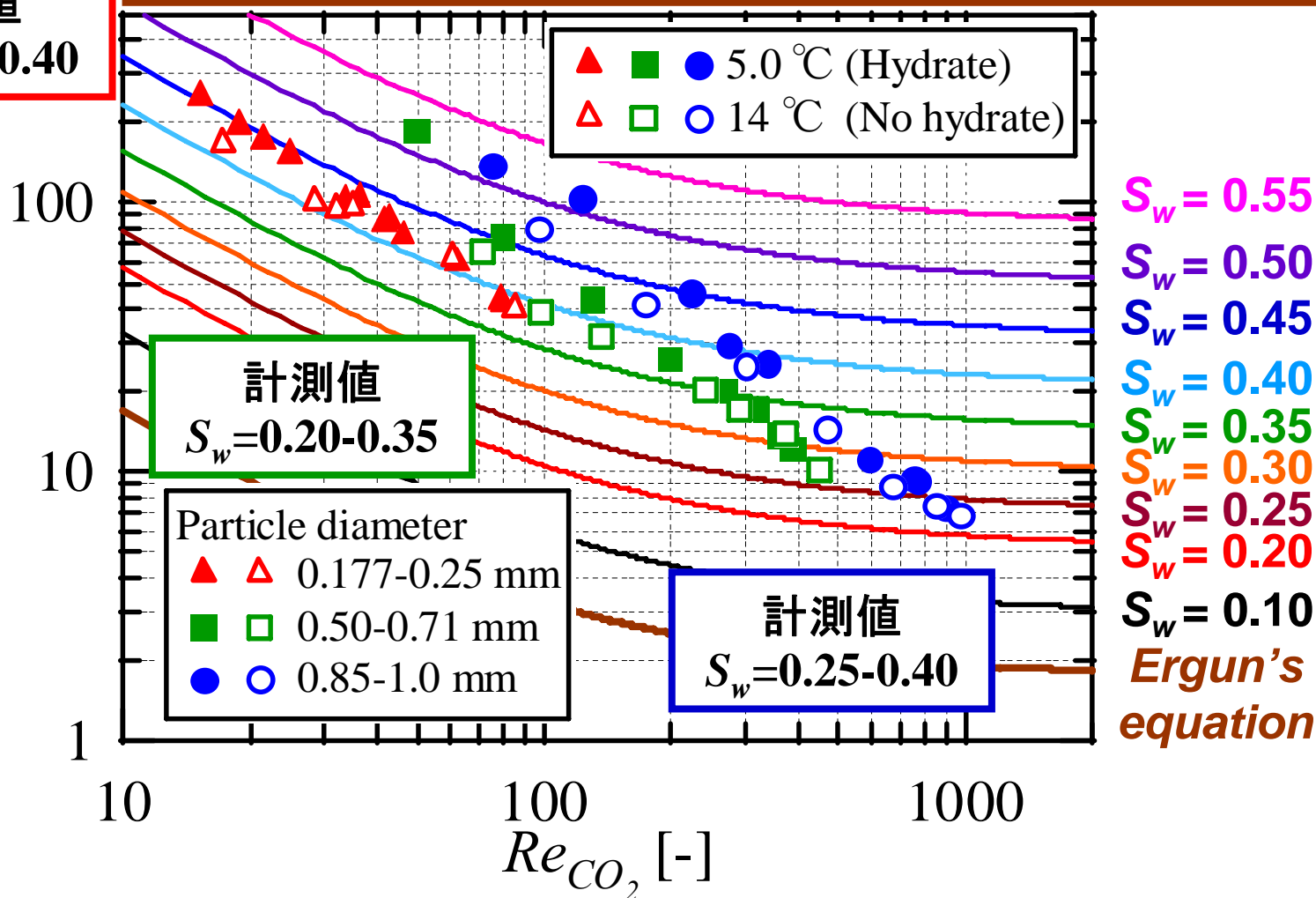
CO₂ front: $z=0.7$ m

計測値
 $S_w=0.30-0.40$



Relative permeability model (1985)

$$f = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d_p}{\rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = \frac{1}{k_\gamma} \left[A' \frac{Re_\gamma^*}{Ga_\gamma^*} + B' \frac{Re_\gamma^{*2}}{Ga_\gamma^*} \right] g \frac{d_p}{u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \quad k_\gamma = S_\gamma^{4.80}$$



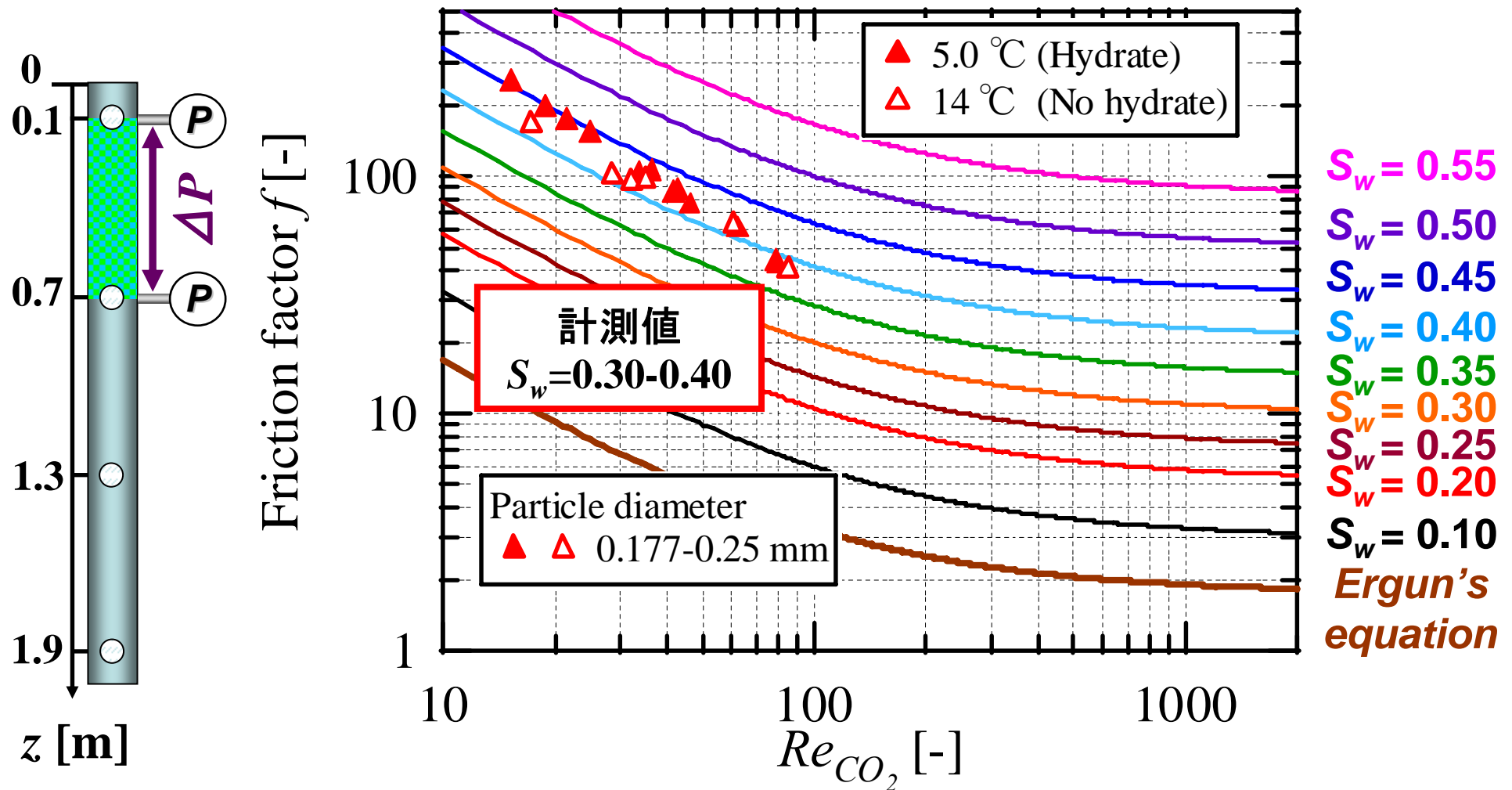
Relative permeability modelと摩擦係数の比較(上流部)

計測区間: $z=0.1-0.7$ m

CO₂ front: $z=0.7$ m

Relative permeability model (1985)

$$f = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d_p}{\rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = \frac{1}{k_\gamma} \left[A' \frac{Re_\gamma^*}{Ga_\gamma^*} + B' \frac{Re_\gamma^{*2}}{Ga_\gamma^*} \right] g \frac{d_p}{u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \quad k_\gamma = S_\gamma^{4.80}$$



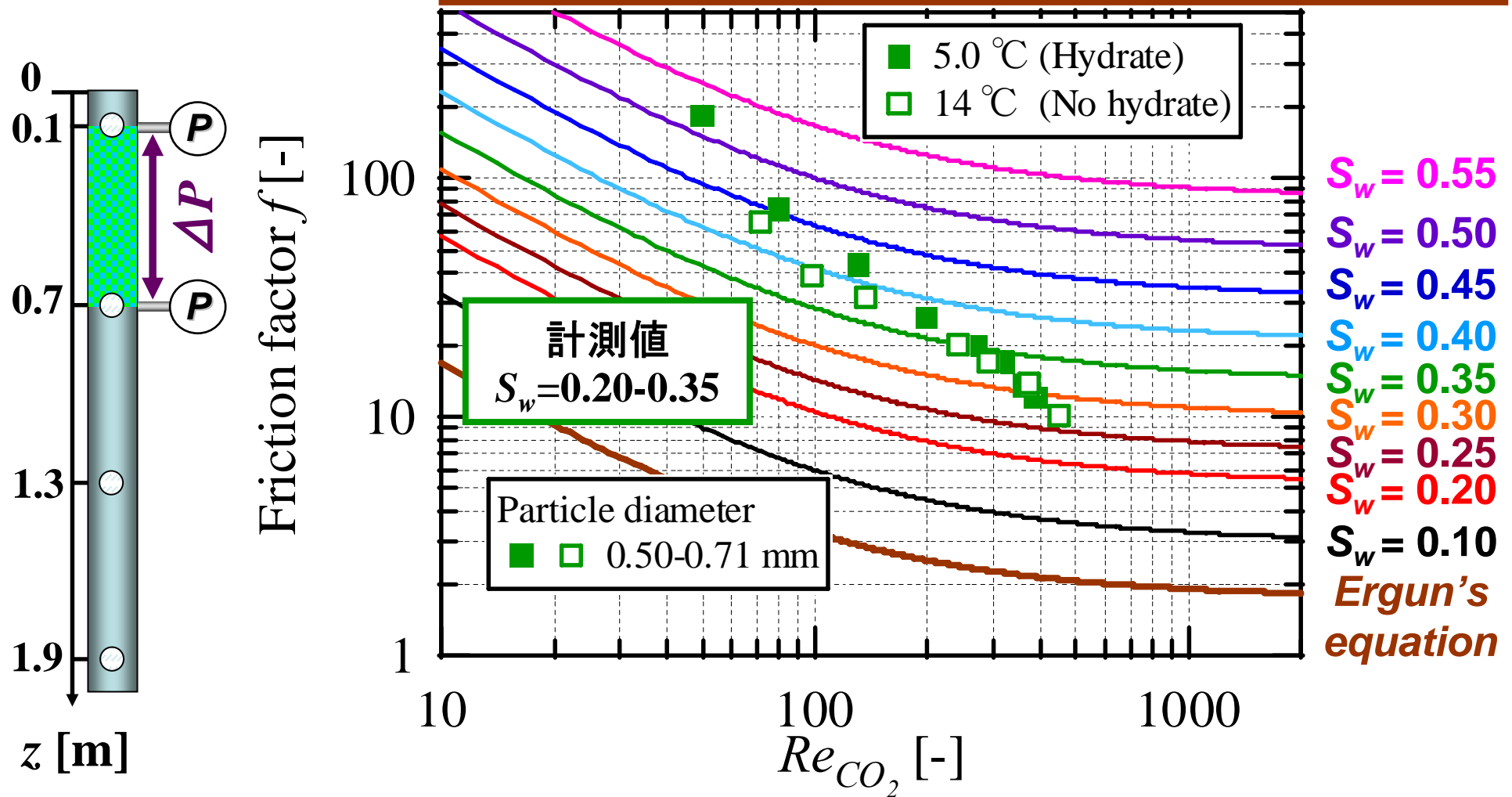
Relative permeability modelと摩擦係数の比較(上流部)

計測区間: $z=0.1-0.7$ m

CO₂ front: $z=0.7$ m

Relative permeability model (1985)

$$f = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d_p}{\rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = \frac{1}{k_\gamma} \left[A' \frac{Re_\gamma^*}{Ga_\gamma^*} + B' \frac{Re_\gamma^{*2}}{Ga_\gamma^*} \right] g \frac{d_p}{u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \quad k_\gamma = S_\gamma^{4.80}$$



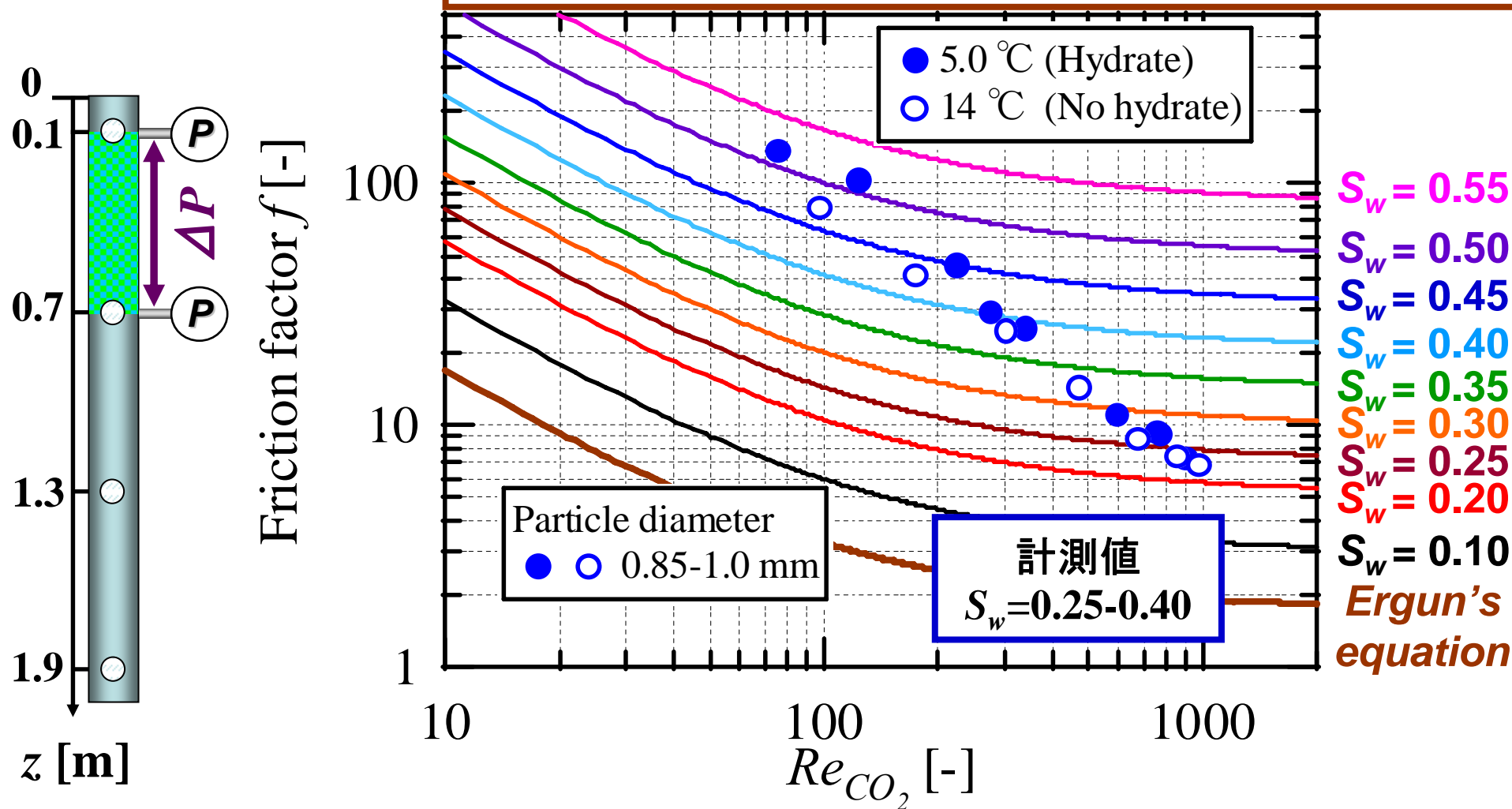
Relative permeability modelと摩擦係数の比較(上流部)

計測区間: $z=0.1-0.7$ m

CO₂ front: $z=0.7$ m

Relative permeability model (1985)

$$f = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d_p}{\rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = \frac{1}{k_\gamma} \left[A' \frac{Re_\gamma^*}{Ga_\gamma^*} + B' \frac{Re_\gamma^{*2}}{Ga_\gamma^*} \right] g \frac{d_p}{u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \quad k_\gamma = S_\gamma^{4.80}$$



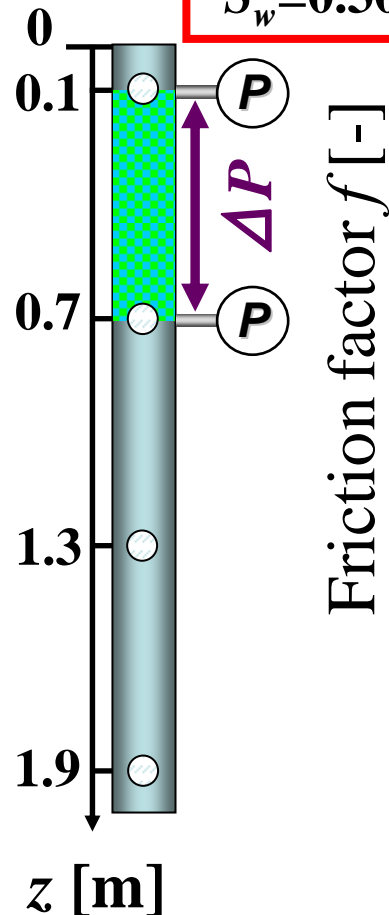
Relative permeability modelと摩擦係数の比較(上流部)

計測区間: $z=0.1-0.7$ m

CO₂ front: $z=0.7$ m

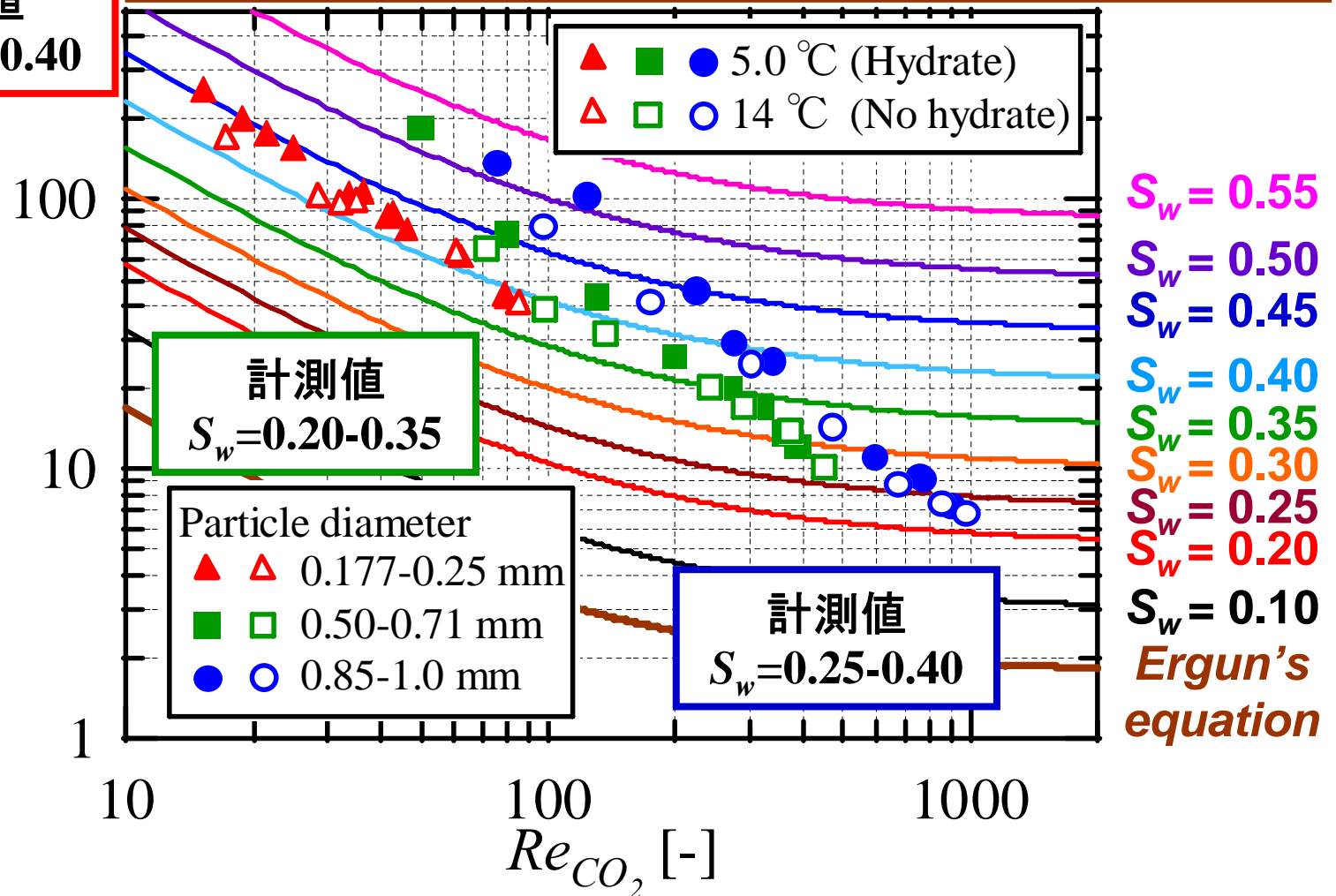
計測値

$S_w=0.30-0.40$



Relative permeability model (1985)

$$f = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d_p}{\rho u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} = \frac{1}{k_\gamma} \left[A' \frac{Re_\gamma^*}{Ga_\gamma^*} + B' \frac{Re_\gamma^{*2}}{Ga_\gamma^*} \right] g \frac{d_p}{u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \quad k_\gamma = S_\gamma^{4.80}$$



飽和度の比較(上流部)

飽和度

$$\overline{S_w} = \frac{V_w}{V_p}$$

$$V_w = \frac{m_{w,set} - m_{w,out}}{\rho_w}$$

$$V_p = \varepsilon \times V$$

V_w : 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の体積

V_p : テスト部内の空隙部の体積

$m_{w,set}$: CO₂圧入前にテスト部に存在している水の質量

$m_{w,out}$: テスト部から流出した水の質量

ρ_w : 水の密度, ε : 空隙率

V : テスト部の全体積

