

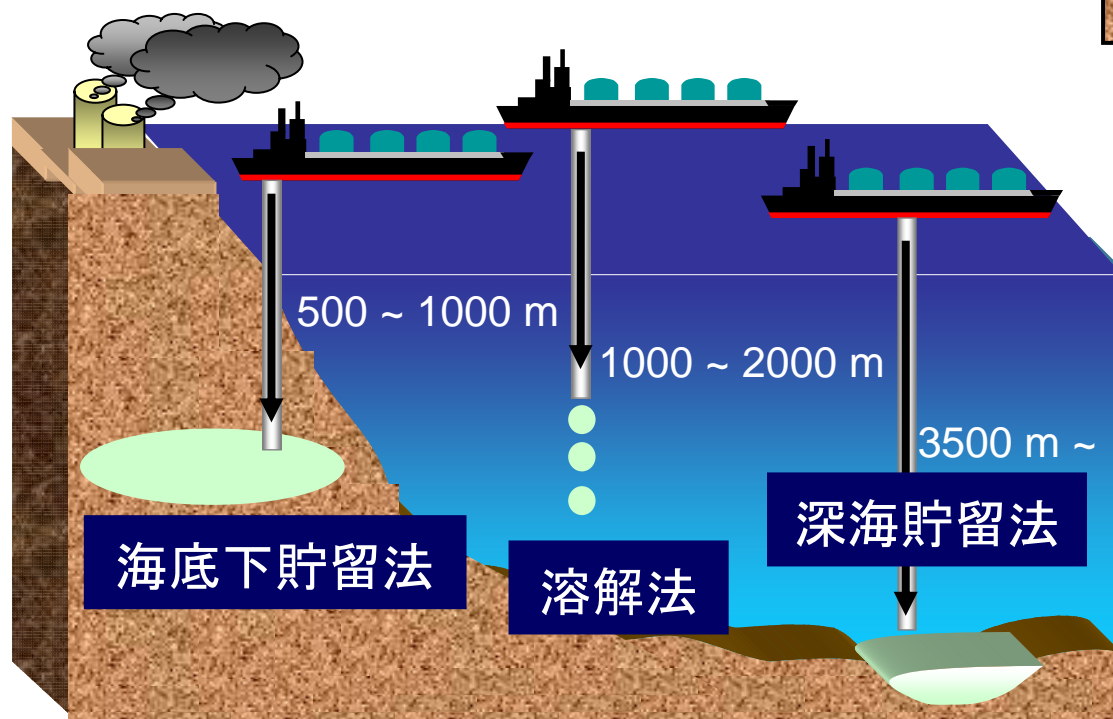
CO₂ハイドレート膜厚に及ぼす 周囲流速の影響

箭内 健彦

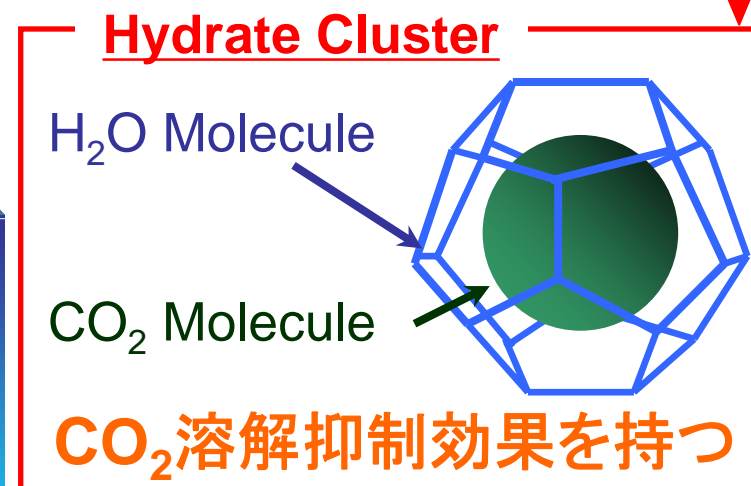
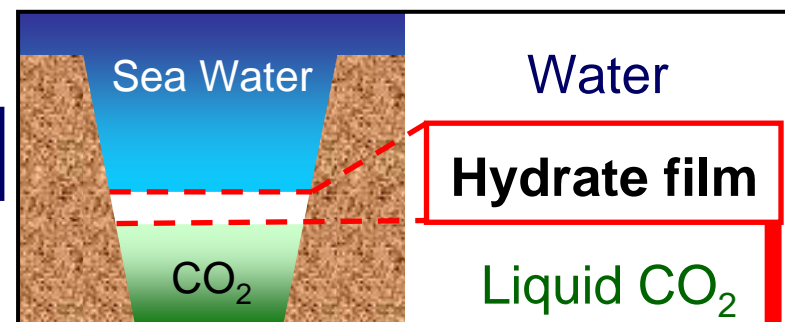
研究背景

地球温暖化対策

—CO₂海洋隔離の流れ—



生成条件 { 温度 10 [°C] 以下
圧力 4.5 [MPa] 以上



物質輸送現象の解明
にハイドレートの膜厚
は重要なパラメータ

従来の研究と目的

膜厚計測に関する研究

- S. Hirai, et al. (2000)
- R. Ohmura, et al. (2000)
- Y. Ito, et al. (2003)
- C. J. Taylor, et al. (2007)



膜厚に及ぼす影響因子

- ◆ ハイドレート生成からの経過時間
- ◆ ハイドレート膜周囲の流速
- ◆ ハイドレート周囲流体の温度

各影響因子が膜厚に影響を及ぼすメカニズムについて明らかとなっていない。

研究目的

ハイドレート生成からの経過時間が膜厚に及ぼす影響について明らかにする。

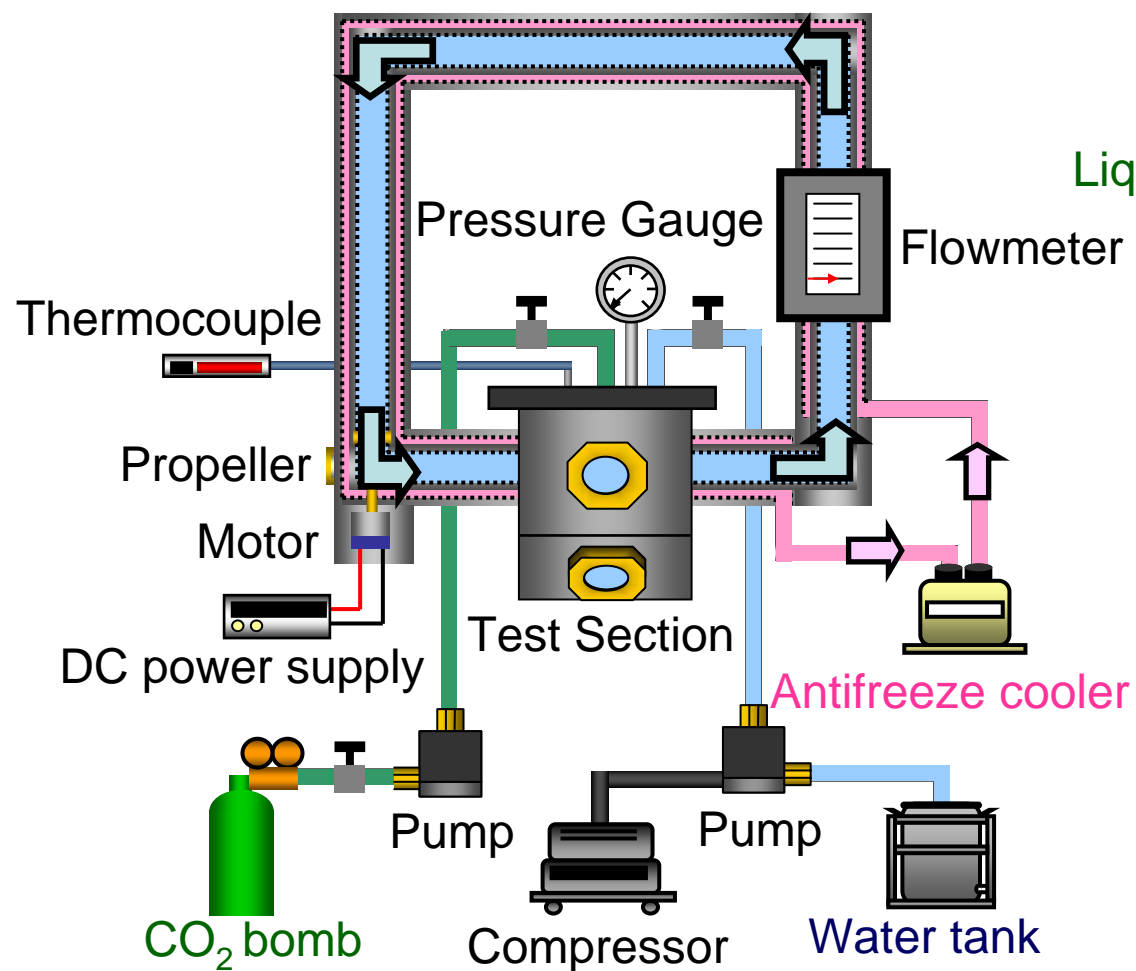


1. レーザー光干渉法によるハイドレート膜厚の計測
2. ハイドレート膜の生成・分解モデルに基づく膜厚との比較

実験装置

Experimental Apparatus

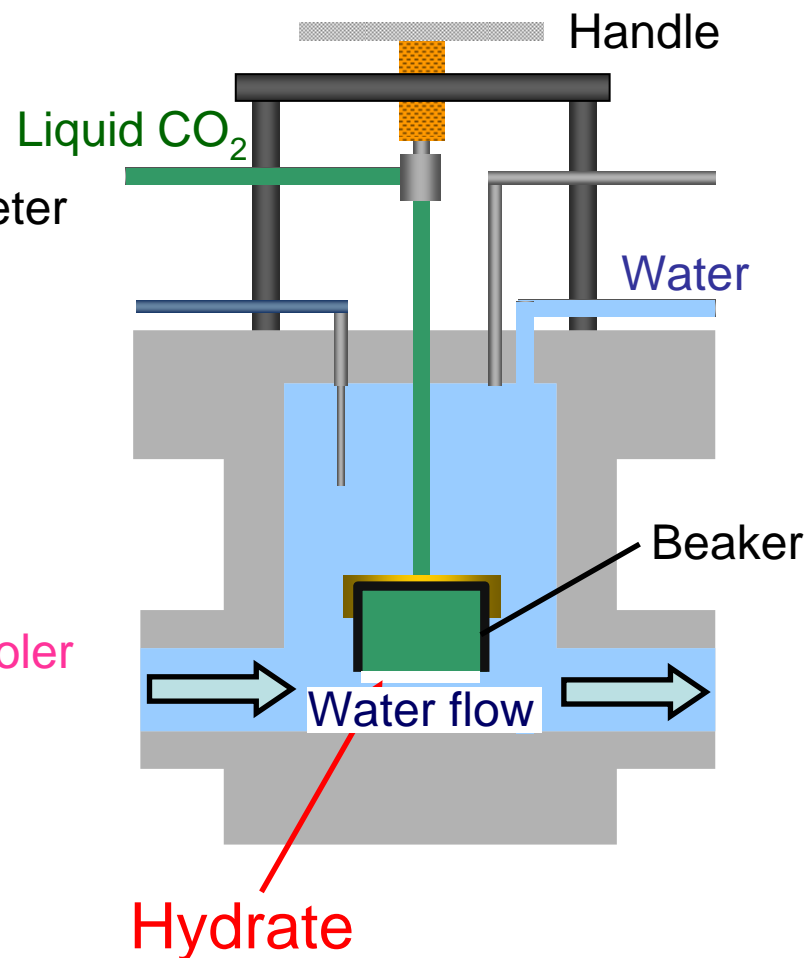
■ 内容積:0.0024 m³



Test Section

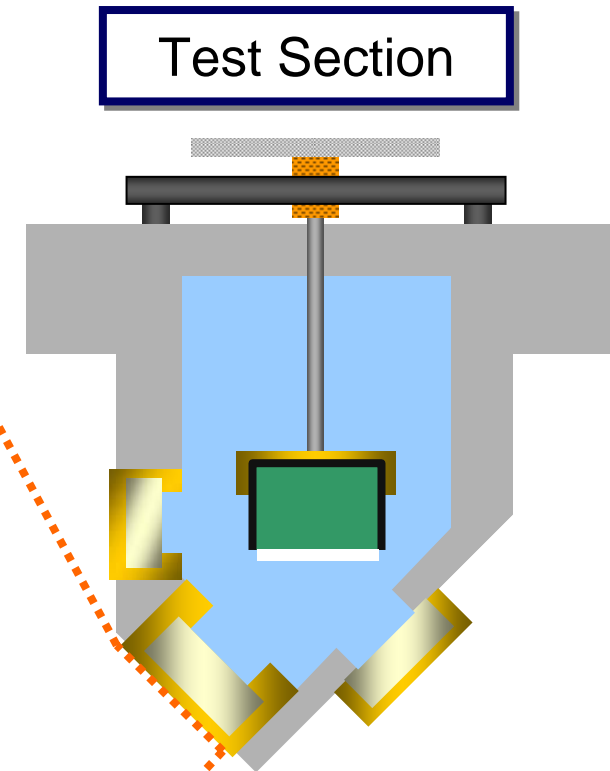
■ ビーカー直径:0.04 m

■ テスト部内容積:0.0009 m³



CO₂ハイドレート膜の生成挙動

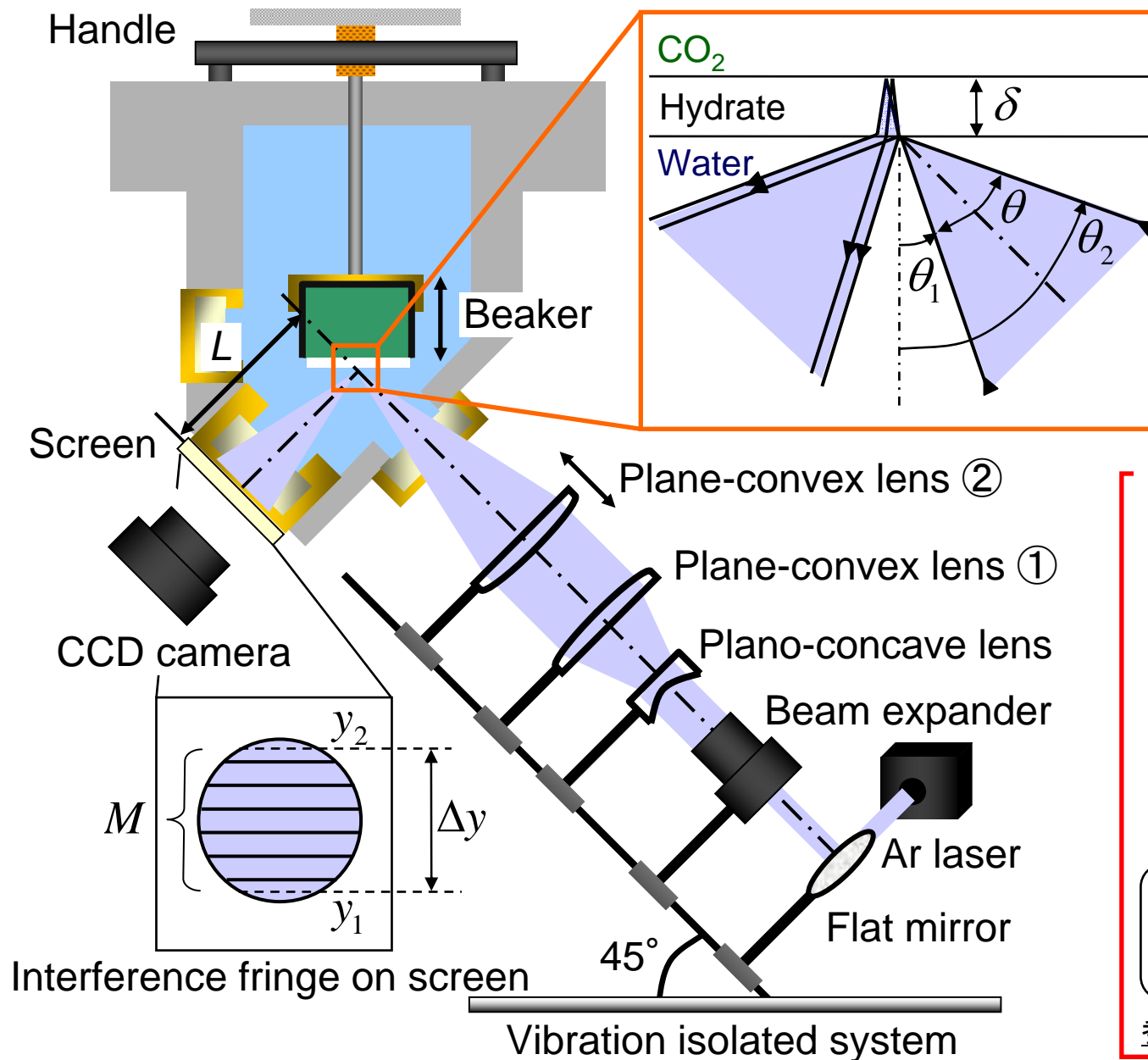
Liquid CO₂



実験条件

- ・温度6.0 [°C]
- ・圧力6 [MPa]

光学系装置と膜厚の計測方法



幾何学的関係

$$\frac{\theta}{2} = \tan^{-1} \left(\frac{\Delta y}{2L} \right),$$

$$\theta_1 = 45 - \frac{\theta}{2},$$

$$\theta_2 = 45 + \frac{\theta}{2}$$

干渉縞と膜厚の関係

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

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

$$\left[\begin{array}{l} n_h: \text{ハイドレート屈折率} \\ n_w: \text{水屈折率} \end{array} \right]$$

参考: R. Ohmura, et al. (2000)

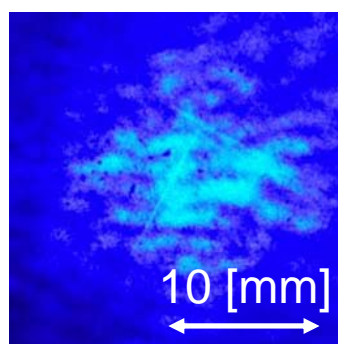
CO₂ハイドレート膜厚計測実験

実験条件

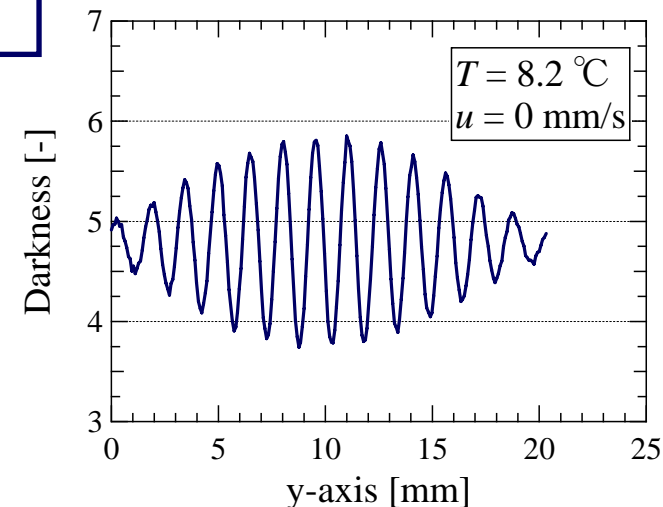
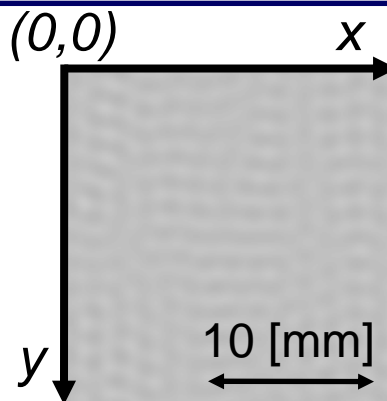
圧力6 [MPa], 流れなし, 温度 6.3 ± 0.3 [°C], 8.5 ± 0.4 [°C]



$T = 8.2$ [°C]



20 [min]

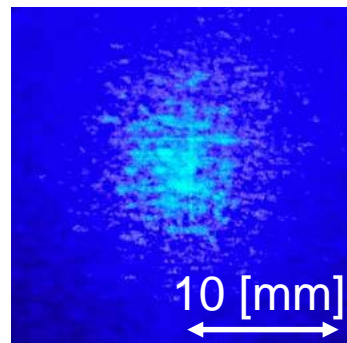


実験条件

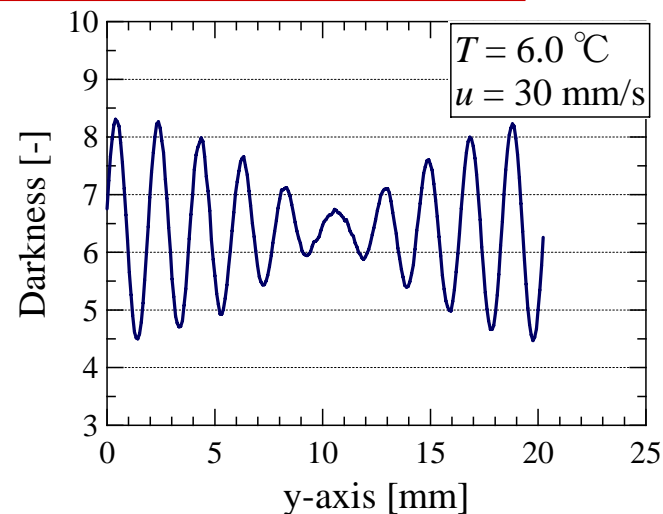
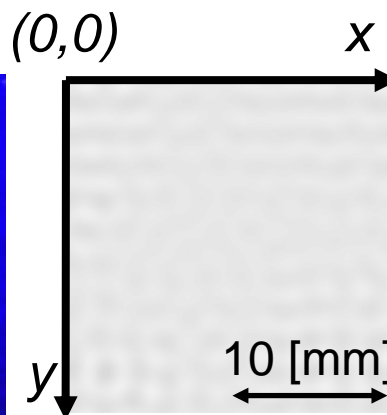
圧力6 [MPa], 流速0 [mm/s] 温度 6.3 ± 0.3 [°C], 流速10 [mm/s] 温度 6.0 ± 0.5 [°C]
流速20 [mm/s] 温度 6.4 ± 0.5 [°C], 流速30 [mm/s] 温度 6.0 ± 0.5 [°C]



$u = 30$ [mm/s]



21 [min]

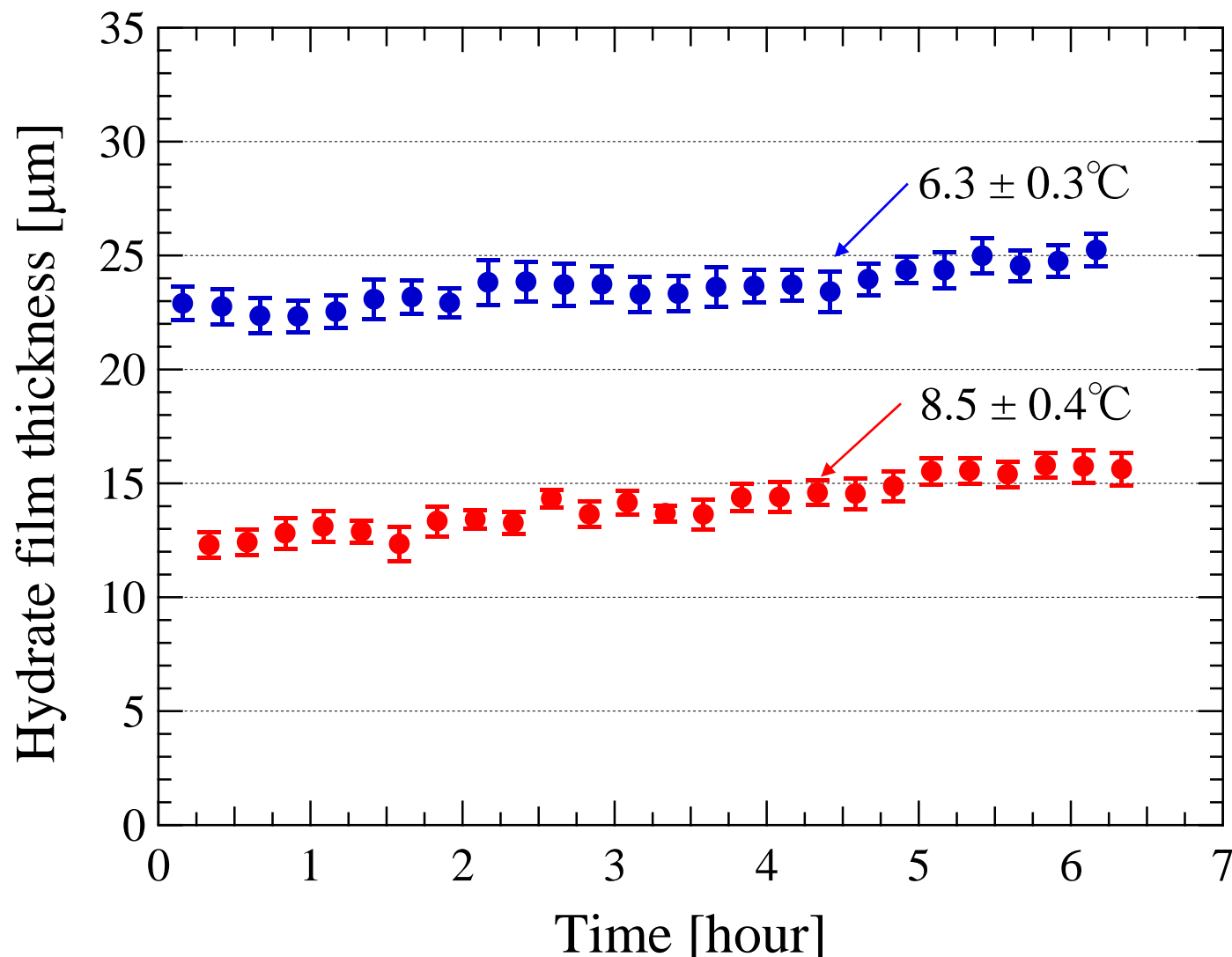


ハイドレート膜厚計測結果(温度変化)

実験条件

圧力6 [MPa], 流れなし, ハイドレート生成開始:Time=0, 計測間隔15 [min]

温度 6.3 ± 0.3 [°C], 8.5 ± 0.4 [°C]



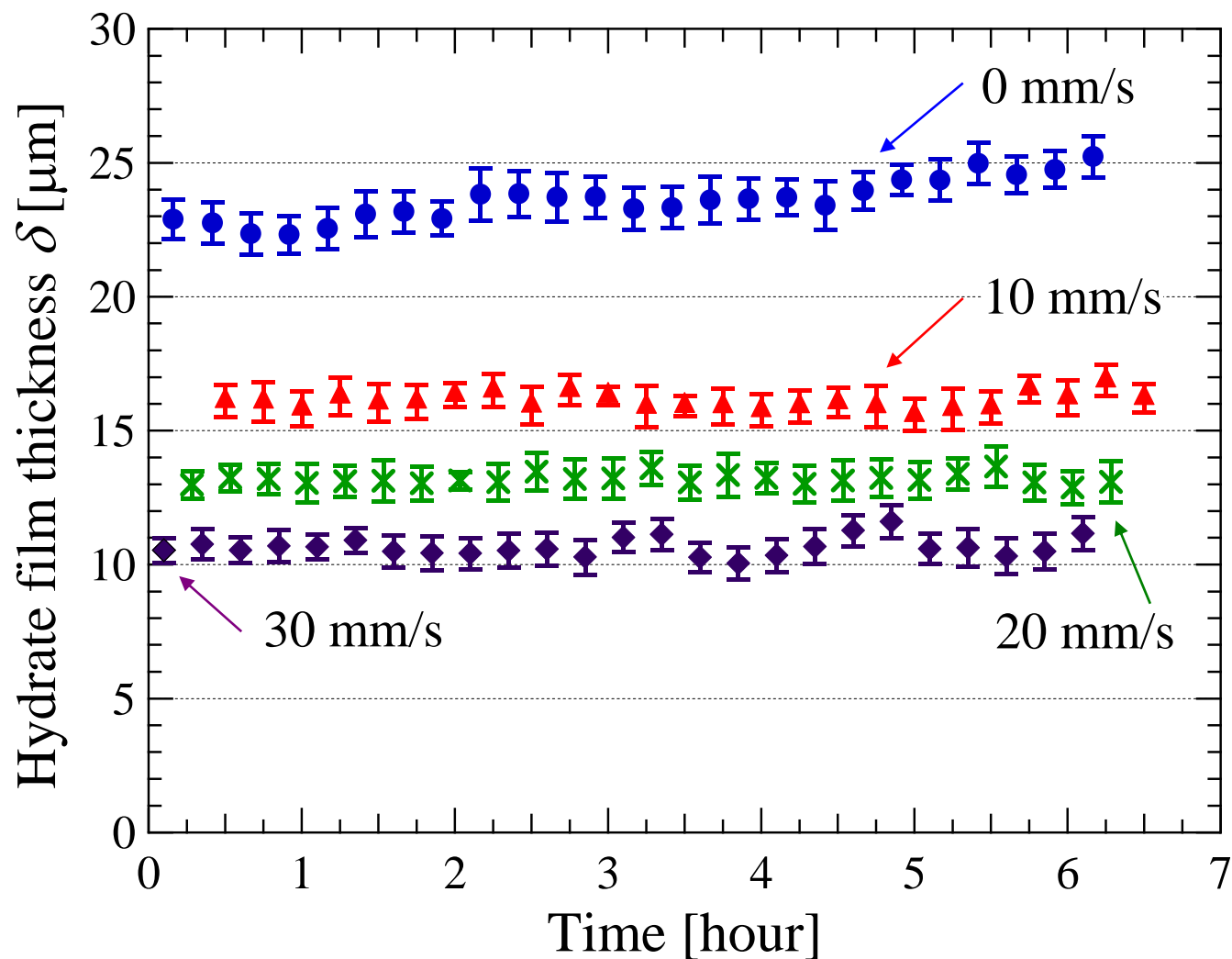
ハイドレート膜厚計測結果(流速変化)

実験条件

圧力6 [MPa], ハイドレート生成開始:Time=0, 計測間隔15 [min]

流速0 [mm/s] 温度 6.3 ± 0.3 [°C], 流速10 [mm/s] 温度 6.0 ± 0.5 [°C],

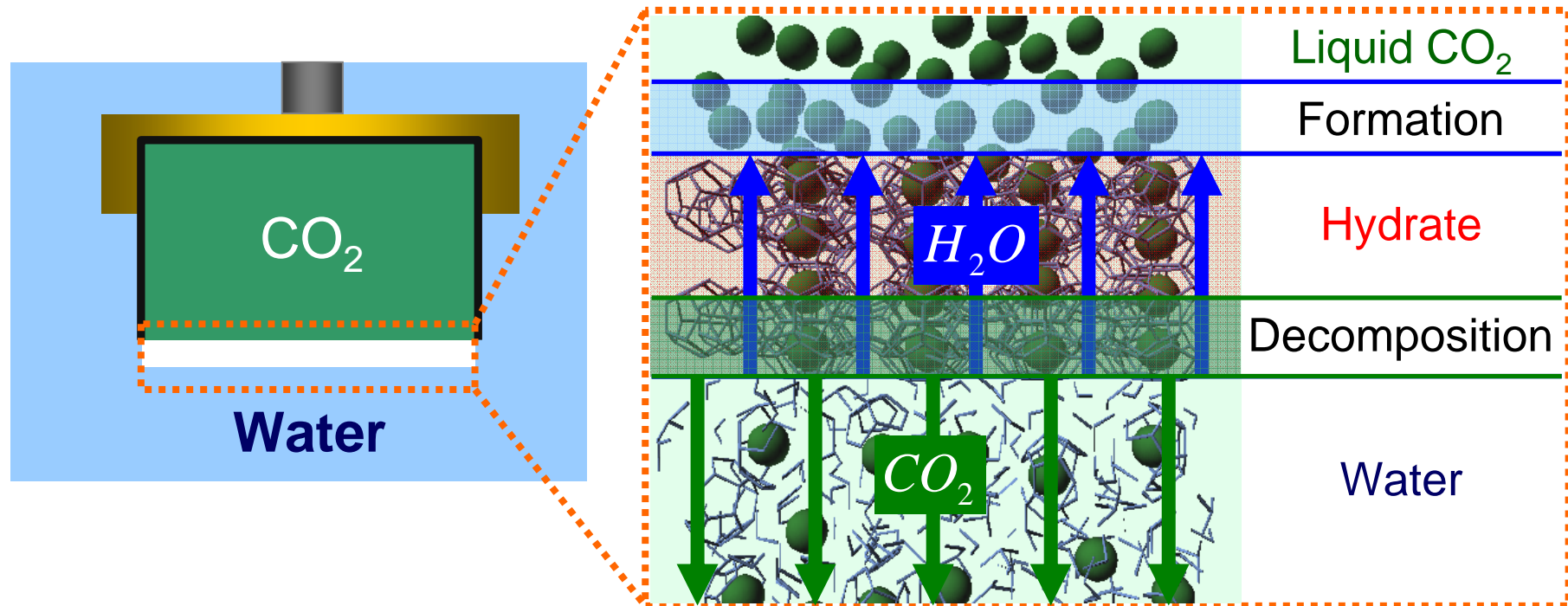
流速20 [mm/s] 温度 6.4 ± 0.5 [°C], 流速30 [mm/s] 温度 6.0 ± 0.5 [°C]



CO₂ハイドレート膜厚生成・分解モデルの概念

ハイドレート膜の生成・分解

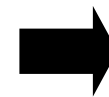
参考: M. Sugaya, et al. (1996)



CO₂側で
生成

+

水側で
分解



**バランスで
膜厚が決定**

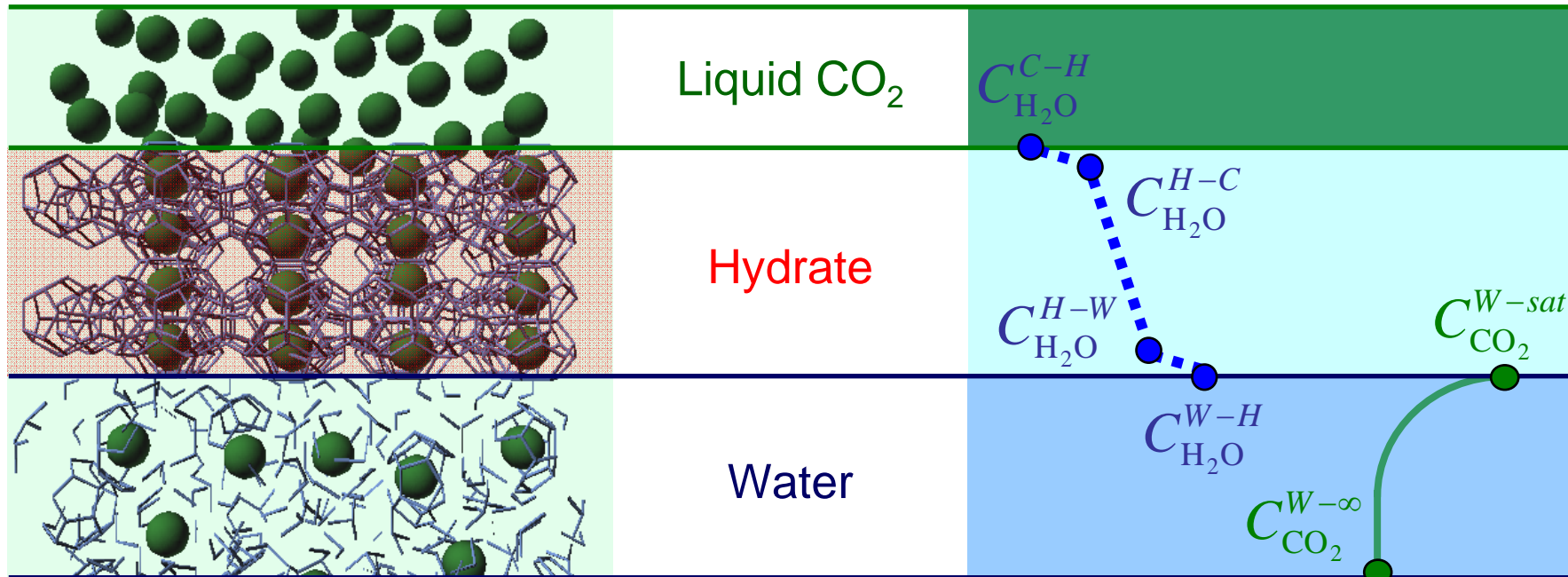
ハイドレートの生成と分解の定式化

ハイドレート膜の生成・分解

参考: M. Sugaya, et al. (1996)

モデルの定式化

参考: Y. Matsumoto, et al. (2009)



膜厚変化量

$$\delta(t + \Delta t) = \left\{ \underbrace{\frac{1}{\rho_{H_2O}^H} \alpha_{H_2O} \frac{C_{H_2O}^{W-H} - C_{H_2O}^{C-H}}{\delta(t)}}_{\text{生成}} - \underbrace{\frac{1}{\rho_{CO_2}^H} K_{CO_2} (C_{CO_2}^{W-sat} - C_{CO_2}^{W-\infty}(t))}_{\text{分解}} \right\} \Delta t + \delta(t)$$

生成

分解

$$\left[\begin{array}{ll} \alpha_{H_2O}: \text{H}_2\text{O透過係数} [\text{m}^2/\text{s}] & \rho_{H_2O}^H: \text{ハイドレート単位格子内H}_2\text{O密度} [\text{kg}/\text{m}^3] \\ K_{CO_2}: \text{CO}_2物質移動係数 [\text{m}/\text{s}] & \rho_{CO_2}^H: \text{ハイドレート単位格子内CO}_2\text{密度} [\text{kg}/\text{m}^3] \end{array} \right]$$

H₂O透過係数 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ の算出

膜厚が一定の場合

$$\underbrace{\left(\frac{1}{n}\right) \cdot \left(\frac{1}{M_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \cdot J_{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{生成量}} = \underbrace{\left(\frac{1}{M_{\text{CO}_2}}\right) \cdot J_{\text{CO}_2}}_{\text{分解量}}$$

H₂O透過係数

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = n K_{\text{CO}_2} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}_2}} \frac{C_{\text{CO}_2}^{W-\text{sat}} - C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}}{C_{\text{H}_2\text{O}}^{W-H} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{C-H}} \delta$$

$J_{\text{H}_2\text{O}}, J_{\text{CO}_2}$: H₂O, CO₂質量流束 [kg/(m²·s)]

$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$: H₂O透過係数 [m²/s], n : 水和数 [-]

K_{CO_2} : CO₂物質移動係数 [m/s]

$M_{\text{H}_2\text{O}}, M_{\text{CO}_2}$: H₂O, CO₂分子量 [kg/mol]

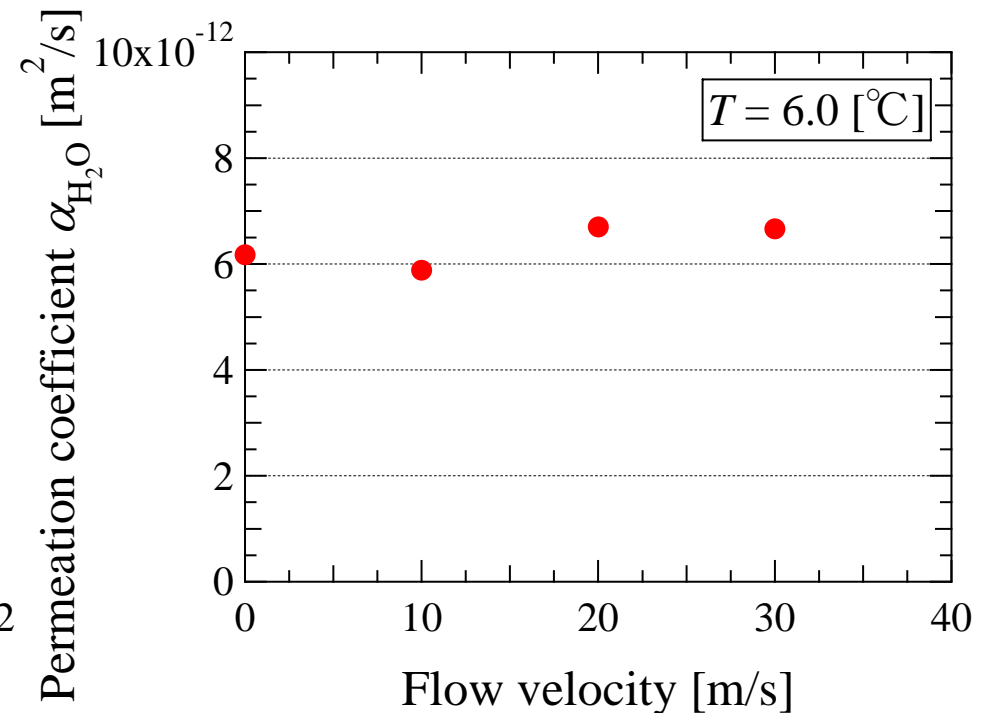
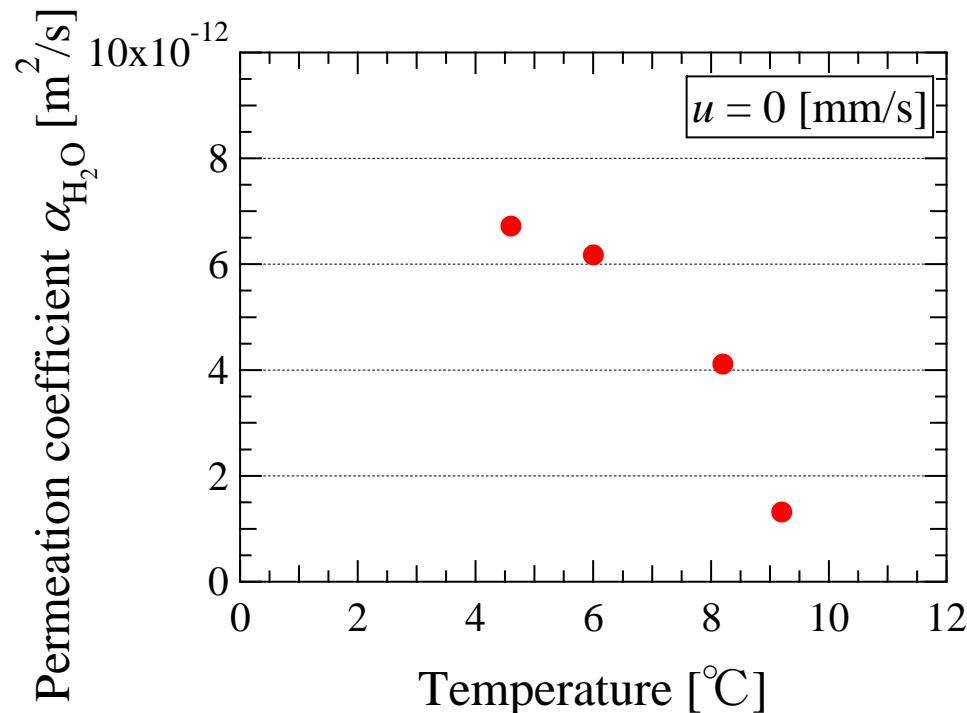
$C_{\text{CO}_2}^{W-\text{sat}}$: 水側界面飽和CO₂濃度 [kg/m³]

$C_{\text{CO}_2}^{W-\infty}$: 水中CO₂濃度 [kg/m³]

$C_{\text{H}_2\text{O}}^{W-H}$: 水側界面水液相中H₂O濃度 [kg/m³]

$C_{\text{H}_2\text{O}}^{C-H}$: CO₂側界面CO₂相中H₂O濃度 [kg/m³]

δ : ハイドレート膜厚 [m]



CO₂物質移動係数 K_{CO_2} の算出

流れがない場合

水平平板からの自然対流

$$Sh = 0.58(GrSc)^{1/5}$$

適用範囲

本実験条件

$$10^6 < GrSc < 10^{11} \quad GrSc = 10^{10}$$

参考: T. Fujii, et al. (1972)

流れがある場合

水平平板に沿う一様層流

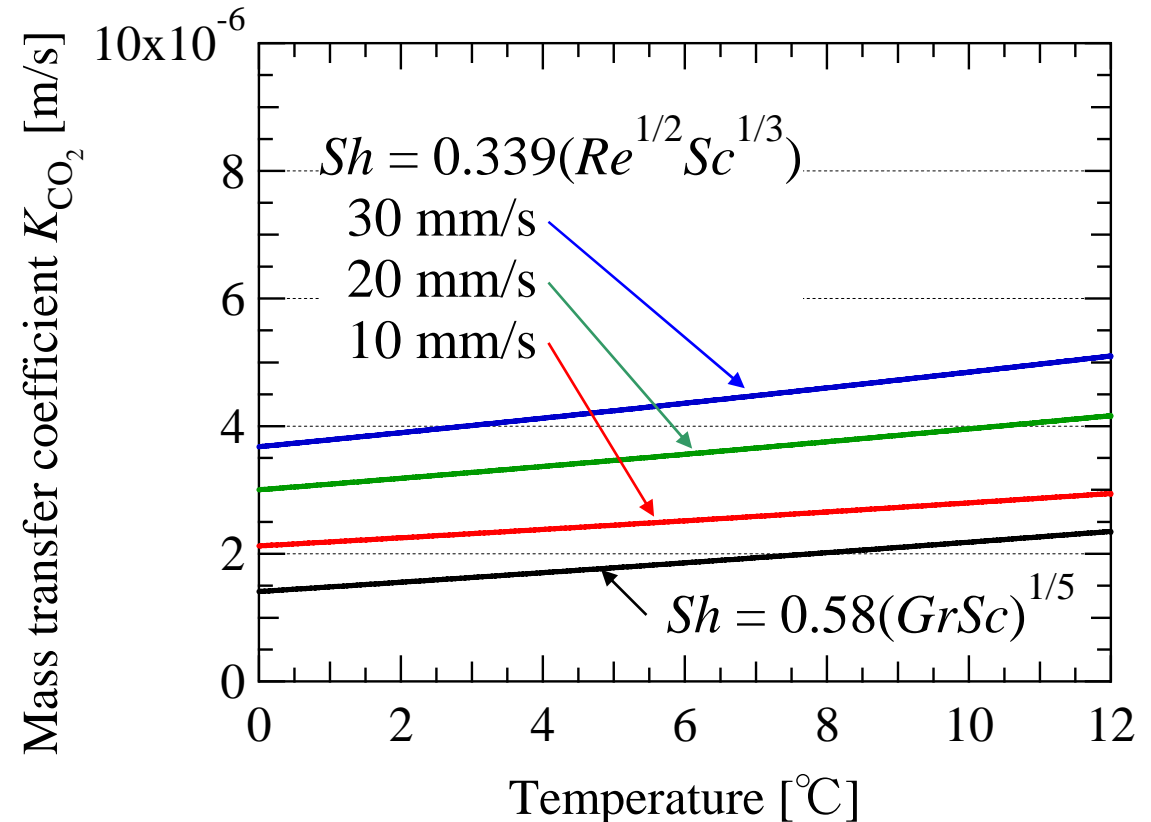
$$Sh = 0.339 Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

適用範囲

本実験条件

$$Sc > 0.5 \quad Sc = 10^3$$

参考: M. J. Lighthill (1955)



$$Sh = K_{CO_2} L / D_{CO_2}$$

$$Gr = g \beta \Delta C L^3 / \nu^2$$

$$Sc = \nu / D_{CO_2}$$

$$Re = uL / \nu$$

L : 代表長さ [m]

D_{CO_2} : CO₂拡散係数 [m²/s]

g : 重力加速度 [m/s²]

β : 体膨張係数 [m³/kg]

ΔC : 濃度差 [kg/m³]

ν : 動粘性係数 [m²/s]

u : 流速 [m/s]

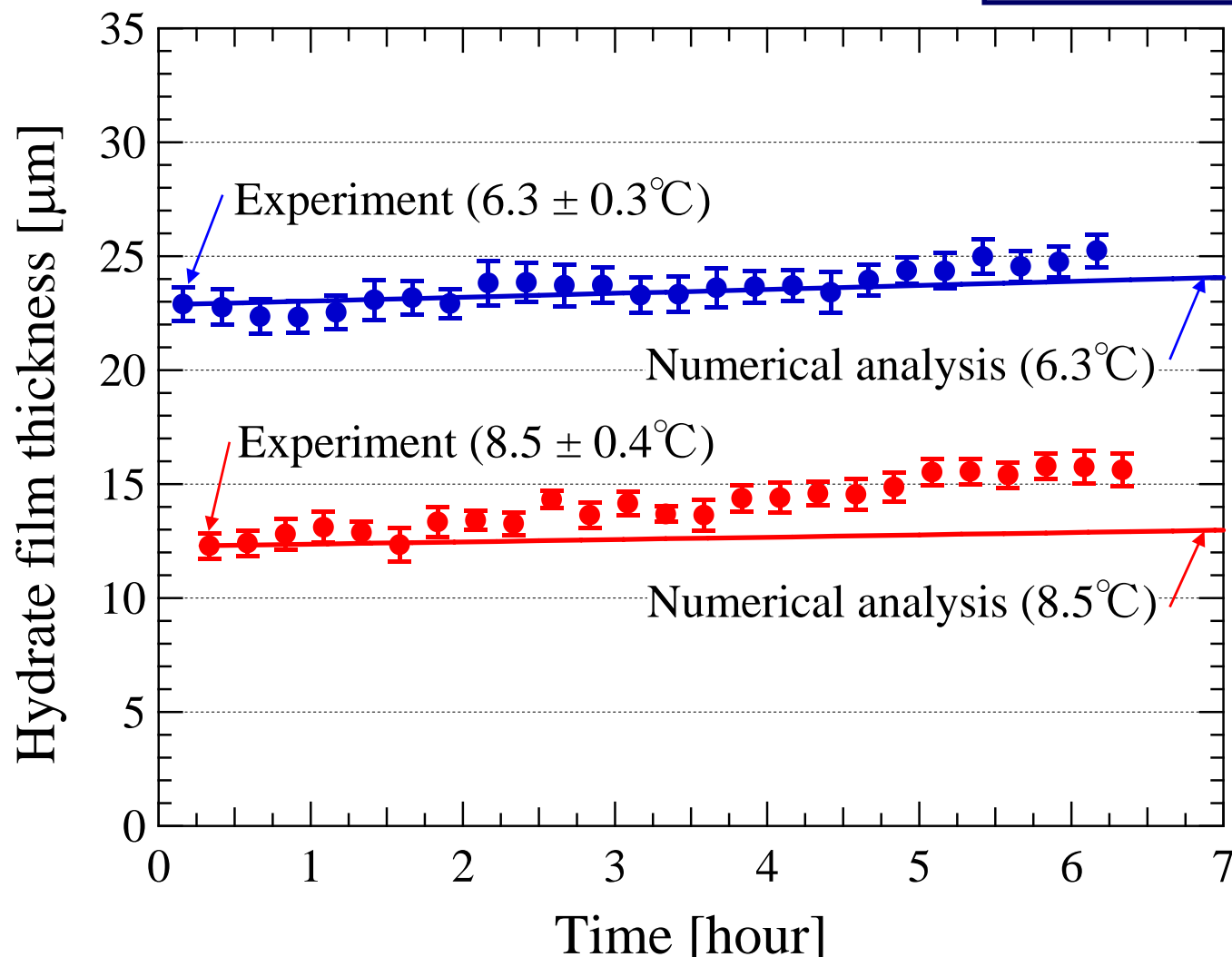
ハイドレート膜厚算出結果(流れなし)

実験条件

圧力6 [MPa], 流れなし, ハイドレート生成開始:Time=0,
計測間隔15 [min], 温度 6.3 ± 0.3 [°C], 8.5 ± 0.4 [°C]

計算条件

圧力6 [MPa], 流れなし,
初期膜厚値: 初期計測値
装置内容積: テスト部



ハイドレート膜厚算出結果 (流れあり)

実験条件

圧力6 [MPa], ハイドレート生成開始:Time=0,
計測間隔15 [min]

計算条件

装置内容積: テスト部(流れなし)

装置内容積: テスト部 + 回流部(流れあり)

