

CO₂ ハイドレートの生成熱による海洋堆積層の加温に関する室内実験と解析による評価

池川 洋二郎^{1*}, 小早川 博亮¹, 澤田 昌孝¹

¹ 正会員 電力中央研究所 地球工学研究所 (〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646)

*E-mail:ikegawa@criepi.denken.or.jp

新たな天然ガス資源として海洋堆積層や永久凍土のメタンハイドレート (CH₄^H) の開発が期待されている。CH₄^H は安定な固体で流動性がないため、堆積層の加温などにより CH₄^H を水と CH₄ ガスに分解することが必要である。本報告では CO₂ ハイドレート (CO₂^H) の生成が発熱反応であることに着目し、CO₂^H の生成熱で堆積層が加温できるか次の検討を行った。1) 耐圧容器を用いた CO₂^H の生成実験。2) CO₂^H の生成による温度上昇モデルの提案。3) 非定常熱拡散解析を用いた実験結果の再現による温度上昇モデルの評価。4) 評価した温度上昇モデルと海洋堆積層を想定した境界条件を考慮した解析。以上より、CO₂^H の生成熱で堆積層を約 9℃ 加温でき、CO₂ が海洋堆積層の加温剤として利用できる可能性を示した。

Key Words: methane, carbon dioxide, gas hydrate, exothermic heat, oceanic sedimentary layer

1. 緒言

メタンハイドレート (CH₄^H) などの天然ガスハイドレートは、海洋堆積層や凍土地帯などの低温高压環境では安定な固体で流動性がない。このため、堆積層で CH₄^H を CH₄ ガスと水に分解する方法として加熱法、減圧法、分解促進剤の注入法が提案され、実証的^{*1}なものを含む研究が行われている。

この加熱法における堆積層を加温するエネルギーに化石燃料を用いず、地球温暖化効果ガスの一つである二酸化炭素 (CO₂) が利用できれば、エネルギーの確保と地球環境問題を経済的に対応できる可能性がある。

一方、現在提案されている CO₂ を有効利用する CH₄^H の採掘法はゲスト分子置換法^{1), 2)}と呼ばれ、ハイドレート格子に CH₄ 分子より CO₂ 分子の方が包蔵されやすい反応選択性を用いる方法である。しかし、置換反応が遅い³⁾ことが課題である。

図-1 には CO₂ ハイドレート (CO₂^H) と CH₄^H の安定領域を示し、各曲線の低温高压側が安定領域である。縦の曲線は水の融点を示す。図-1 の網掛けの領域では、

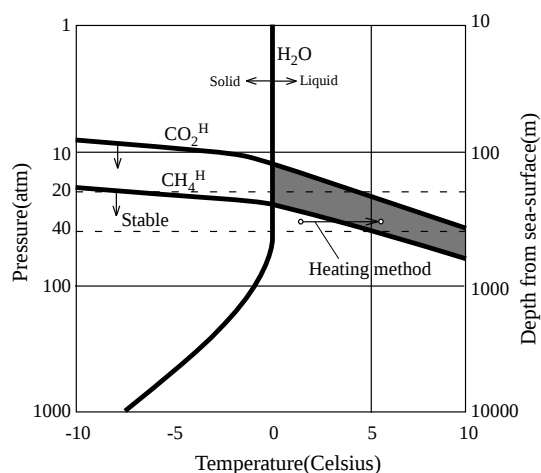


図-1 CO₂^H と CH₄^H の安定領域 (引用加筆⁴⁾)

CO₂^H は安定で生成可能で、CH₄^H は分解することを示す。例えば、図-1 中に示すように温度を約 5℃ 上げると CO₂ と CH₄ の置換が可能であることを示す。

本報告では図-2 に示すように CO₂^H の生成が発熱反応であることに着目し、CO₂ が海洋堆積層の加温剤としての性能を有するか評価する。これにより CH₄^H の採掘において CO₂ が有効利用できるか検討する。

以下、2章では耐圧容器を用いた CO₂^H の生成実験と

^{*1} メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム (MH21) のホームページ

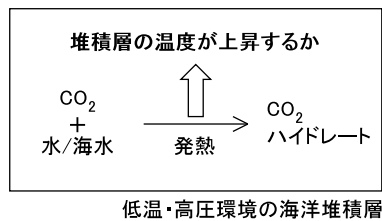


図-2 研究目的

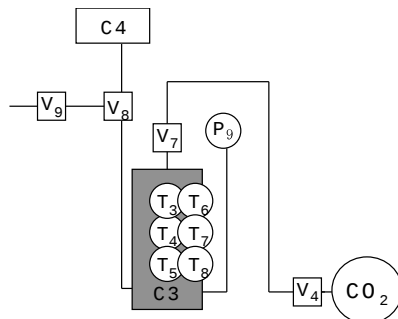


図-3 装置全体の模式図

提案する温度上昇モデルの概要，3章では非定常熱拡散解析を用いた実験結果の再現による温度上昇モデルの評価の概要を示す．

2．室内実験の概要

(1) 実験の概要

海洋堆積層の砂層の指標として用いる豊浦砂⁵⁾を入れた耐圧容器を水で飽和した後，液体 CO_2 (CO_2^{L}) を耐圧容器に注入し，冷却により CO_2^{H} を生成させ，耐圧容器内部の温度を計測したので概要を示す．

CO_2^{H} の生成に用いた実験装置の模式図を図-3 に示す．耐圧容器 (C3) 内の試料室は円筒形で，内径 50mm，高さ 100mm である．温度計は，円筒形の軸中心で 4 等分の高さに上から T_3, T_4, T_5 ，また，半径の 2 分の 1 の位置に上から T_6, T_7, T_8 の計 6 箇所に熱電対をつけて温度を計測した．

実験手順は次の通り．

- 1) 耐圧容器 (C3) 内に粒径が 0.1-0.6mm の豊浦砂を密詰め (間隙率約 40%) ．
- 2) C3 内を真空脱気により水で飽和 ．
- 3) 初期温度は室温 ．
- 4) CO_2^{L} を湯煎で加温し，約 1MPa 昇圧 ．
- 5) バルブ (V_9) を微量解放しながら CO_2^{L} を耐圧容器に注入 ．
- 6) 加圧ポンプ (C4) を用いて加圧 ．

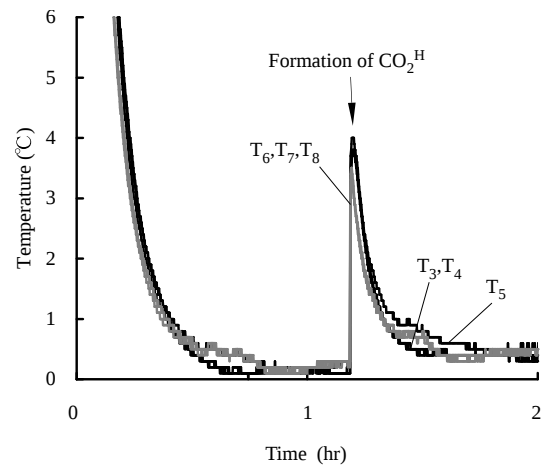


図-4 CO_2^{H} の生成実験の結果

- 7) C3 を氷水に浸して冷却し，C3 内の温度をモニタリング ．

(2) 結果と考察

図-4 に計測した時間 - 温度関係を示す．黒の実線は T_3, T_4, T_5 ，灰色の実線は T_6, T_7, T_8 の計測結果である．耐圧容器を氷水に浸すことで，耐圧容器の表面での熱伝達により氷水に熱が移動し，耐圧容器内の温度が約 0.1°C まで低下している．冷却から 1 時間 10 分ほど経過した時， CO_2^{H} の生成により熱電対を設置した 6 箇所で同時に約 4°C の温度上昇が生じ，その後，冷却が進み 0°C に漸近している．

また，図-4 で冷却から 1 時間 10 分ほど経過した時の約 4°C の温度上昇後の冷却カーブを見ると， T_3, T_4, T_5 の 3 点の温度は同じで重なっている．また， T_6, T_7, T_8 も同様である．以上から円筒形の軸に垂直で高さが T_3, T_4, T_5 の 3 つの断面を考えたとき，3 つの断面で同様に耐圧容器の内部から表面に向かう熱伝導が生じていると考えられ，耐圧容器の上下の蓋の位置の表面からの熱伝達は支配的ではない．つまり，耐圧容器内では半径方向の放射状の熱伝導が支配していると言える．よって，3 章の解析による評価では T_4 の高さ，つまり耐圧容器中間の高さの水平断面を代表する解析断面として扱う．

3．非定常熱拡散解析を用いた評価

本章では砂層の温度上昇モデルを提案し，非定常熱拡散解析を用いた室内実験の結果の再現により温度上昇モデルを評価する．また，評価した温度上昇モデルと海洋堆積層を想定した境界条件を考慮した解析により， CO_2

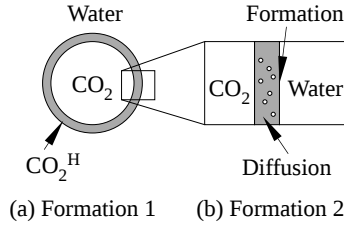


図-5 CO_2^{H} の生成モデル

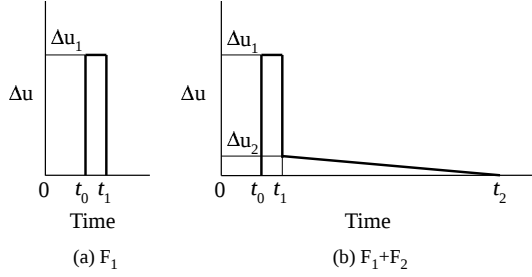


図-6 CO_2^{H} の生成による温度上昇モデル

による海洋堆積層の加温性能を評価する。

(1) 温度上昇モデルの提案

CO_2^{H} は水と CO_2^{L} の界面に生成すること⁶⁾が分かっている。この知見より図-5 に示すように CO_2^{H} の生成モデルを次のように仮定する。図-5(a) のように水と CO_2^{L} の界面で CO_2^{H} が生成し、 CO_2^{H} 膜を形成する。その後、図-5(b) のように CO_2^{H} 膜の内側に残った CO_2^{L} が、拡散により CO_2^{H} 膜を移動し、 CO_2^{H} の生成が進む。以後、図-5(a) に示す CO_2^{H} の生成を Formation 1(F_1)、図-5(b) に示す CO_2^{H} の生成を Formation 2(F_2) と呼ぶ。

提案する堆積層の温度上昇モデルを図-6 に示す。図-6(a) では、 F_1 での CO_2^{H} の生成熱による時間-温度上昇 (Δu) の関係を示めす。 F_1 では CO_2^{H} が生成する水と CO_2^{L} の界面の面積が大きく、 CO_2^{H} の生成が界面でほぼ同時に進み、発熱量が大きくなることを考慮している。図-6(b) には、 F_1 に F_2 を加えた CO_2^{H} の生成熱による時間-温度上昇 (Δu) の関係を示めす。 F_1 の後の F_2 では CO_2^{H} の生成とともに CO_2^{H} 膜が厚くなり、 CO_2 分子が拡散による移動距離が長くなることを線形で表す。このモデルは (3) 節で評価を行う。

(2) 問題の設定

2 章に示した耐圧容器を用いた CO_2^{H} の生成実験は半径方向の放射状の熱伝導が支配する挙動であった。この問題を図-7 に示すように 2 次元軸対称の非定常熱拡散問題として扱う。図-7 の実線の丸の内側は耐圧容器 (pressure cell)、丸の外側は氷水 (iced water) を示す。

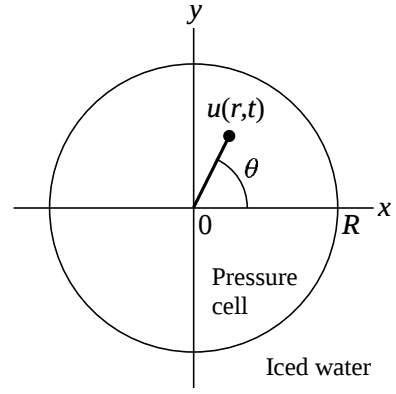


図-7 円柱の熱伝導

発熱 Q_g が生じる場合、直交座標表示において点 (x, y) の温度 u は、

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial Q_g}{\partial t} \quad (1)$$

となる。ここに χ は温度伝導率、 γ は比熱である。また、図-7 に示す極座標 (r, θ) 表示では、次式で表される。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} \right) + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial Q_g}{\partial t} \quad (2)$$

さらに軸対称性より温度分布は θ に依存せず、 r のみの関数となるから、 θ に関する偏微分項は 0 となり、次式が得られる。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial Q_g}{\partial t}; \quad 0 \leq r \leq R \quad (3)$$

初期条件は、初期温度 u_0 を用いて式 (4) で与えられる。

$$u(r, 0) = u_0 \quad (4)$$

$r = R$ における境界条件は、

$$q = \alpha(u_s - U) \quad (5)$$

ここに α は熱伝達率で、物体表面から流体へ伝わる単位時間単位面積当りの熱量 q が、物体表面温度 (u_s) と物体から十分離れた周囲流体の温度 U との差に比例するものと定義する。

一方、円柱内部を熱伝導で表面まで移動してくる熱量も q に等しく、これはフーリエの法則より、熱伝導率を λ として、

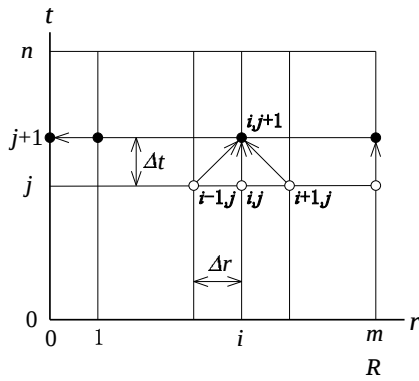


図-8 差分格子 (陽解法)

$$q = -\lambda \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (6)$$

と表され、式 (5) と式 (6) より、式 (7) が円柱表面における境界条件となる。

$$-\lambda \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=R} = \alpha [u(R, t) - U] \quad (7)$$

一方、 R が十分に大きく、 $r = R$ における熱伝達および熱伝導が生じない温度一定の境界の条件を式 (8) に示す。

$$u_{r=R} = u_0 \quad (8)$$

また、円柱中心で温度は極値をとるから、境界条件は、式 (9) で示される。

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (9)$$

式 (3) の基礎式と式 (7)、式 (8)、式 (9) の境界条件を図-8 の差分格子を用いた陽解法による差分方程式に変換した。

図-6 の温度上昇モデルは、実験結果で得られた発熱開始時刻にトリガーを設定し、図の温度上昇を差分として与えることで導入した。

(3) 温度上昇モデルの評価

表-1 に実験結果の再現に用いた解析条件を示す。熱伝達率は、氷水に耐圧容器を浸した後、耐圧容器内の温度が低下する曲線から評価した値である。間隙率はサンプルを用いて密詰にした豊浦砂を計量して求めた値。 Δr は図-8 に示す差分格子の間隔。周囲温度は氷水の温度。 ΔU_g は、図-6 に示す F_1 による温度上昇である。

F_1 による温度上昇モデルのみを考慮した解析結果と実験結果を図-9 に示す。図-9 では、解析結果より実験

表-1 解析条件 1(t : 豊浦砂, s : ステンレス)

	値	単位
比重量 m_t	1645	kg/m ³
比重量 m_s	7930	kg/m ³
比熱 γ_t	0.44	kcal/kg・°C
比熱 γ_s	6.03	kcal/kg・°C
温度拡散率 λ_t	6.0	kcal/m・h・°C
温度拡散率 λ_s	12.9	kcal/m・h・°C
熱伝達率 α	10000	kcal/m ² ・h・°C
間隙率 n	39.7	%
R	35	mm
Δr	5	mm
Δt	1	sec
初期温度 u_0	19.0	°C
周囲温度 U	0.1	°C
Δu_g	0.35	°C/sec

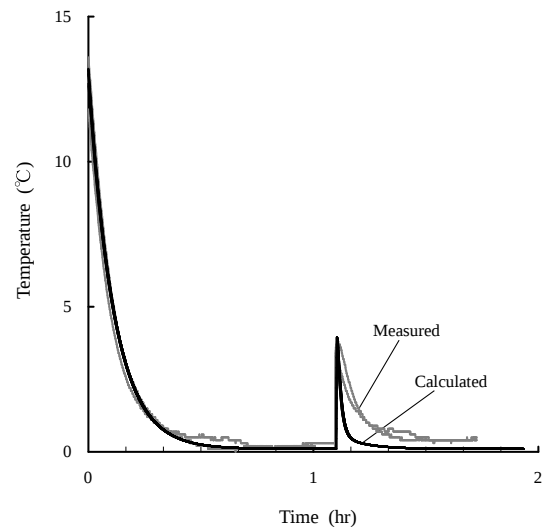


図-9 実験結果と解析結果 (F_1)

結果の方の温度が高いことから、 F_1 の後も発熱が継続して生じていることを示す。

図-10 には、 F_1 と F_2 による温度上昇モデルを考慮した解析結果と実験結果を示す。図-10 より解析結果による実験結果の再現性は良いと考える。

図-11 には、図-10 に示す実験結果の再現により評価した温度上昇モデルを示す。図-11 の F_1 では 0.35°C/sec で 10sec 間発熱した後、 F_2 では初期に 0.035°C/sec の発熱が 600sec で直線的に減少して 0°C/sec になるまでの温度上昇モデルを示す。

以上より、図-11 に示す評価した温度上昇モデルを用いた非定常熱拡散解析は、図-4 に示した実験結果を再現

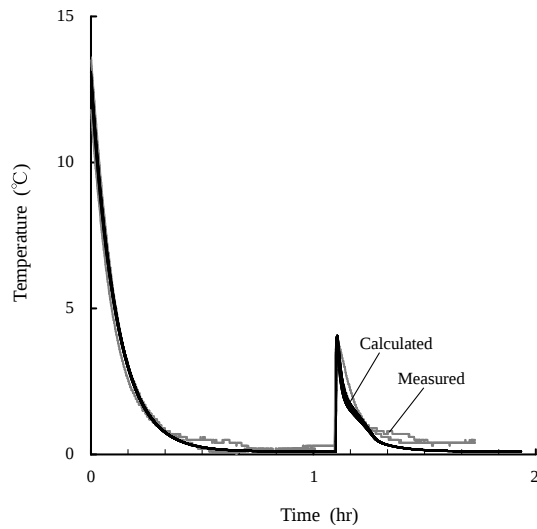


図-10 実験結果と解析結果 (F_1 と F_2)

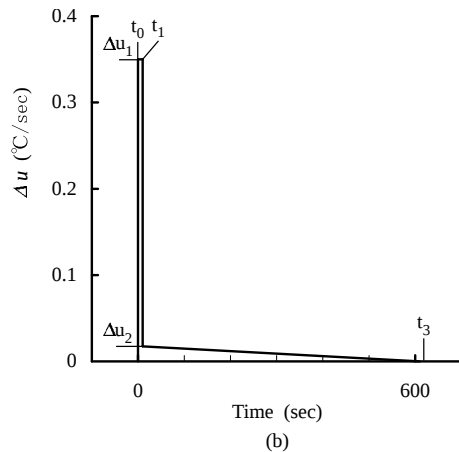


図-11 実験結果を用いて評価した温度上昇モデル

表-2 解析条件 2		
	値	単位
比重量 m	1645	kg/m ³
比熱 γ	0.44	kcal/kg · °C
温度拡散率 λ	6.0	kcal/m · h · °C
間隙率 n	39.7	%
R	20	m
Δr	1	m
Δt	1	sec
初期温度 u_0	0.0	°C
Δu_g	0.35	°C/sec

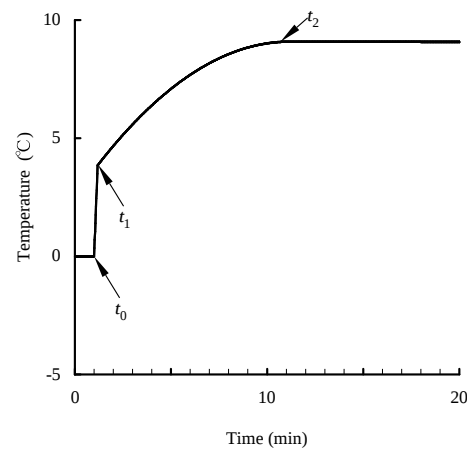


図-12 時間-温度関係の解析結果

していると考える。

(4) CO_2^{H} の生成による海洋堆積層の加温性能の評価

本節では海洋堆積層を想定し、熱伝導が生じない温度一定の境界を設定し、図-11 の評価した温度上昇モデルを用いた解析を行う。

表-2 には、解析条件を示す。境界までの半径は 100m。差分格子は 1m とし、境界における熱伝達は 0 で考慮しない。 CO_2^{H} の生成による発熱は、 $r=0-5\text{m}$ で生じるとした。

図-12 には、解析結果を時間 - 温度 ($r=0$) の関係で示す。 t_0 で温度上昇が開始し、約 4°C 上昇した後、 t_2 で約 9°C 上昇する。

図-13 には、図-12 に示す t_0, t_1, t_2 の時の半径方向の距離 (r) と温度の関係を示す。 t_0 まで温度は均一で、 $r=0-5\text{m}$ の区間で温度が上昇している。

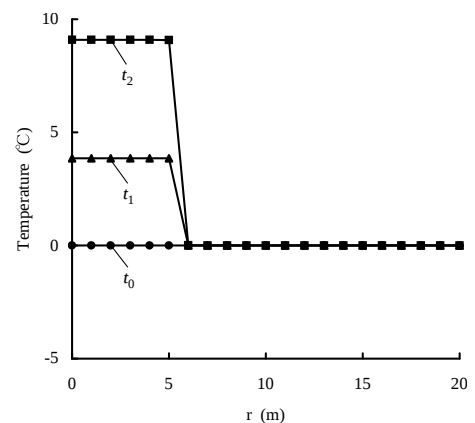


図-13 半径方向の距離-温度関係の解析結果

以上より、室内実験の結果の再現により評価した温度上昇モデルと、熱伝導が生じない温度一定の境界を考慮した非定常熱拡散解析の結果から、海洋堆積層の温度が CO_2^{H} の生成熱で約9℃上昇する可能性を示したと考える。

4．結語

本報告では、 CO_2^{H} の生成が発熱反応であることに着目し、 CO_2^{H} の生成熱による海洋堆積層の加温性能を評価するため次の検討を行った。1) 耐圧容器を用いた CO_2^{H} の生成実験における温度の計測。2) CO_2^{H} の生成による温度上昇モデルの提案。3) 非定常熱拡散解析を用いた実験結果の再現による温度上昇モデルの評価。4) 評価した温度上昇モデルを用いて海洋堆積層を想定した熱伝導が生じない境界を考慮した解析。

以上より、 CO_2^{H} の生成熱により海洋堆積層の温度を約9℃上昇できる可能性があり、 CO_2 が海洋堆積層の加温剤として利用できる可能性を示した。

参考文献

- 1) Ohgaki, K., M. Makihara., and B.E. Poling: *J. Chem. Eng. Japan*, 26, pp.558-556, 1993.
- 2) K. Ohgaki, K. Takano, H. Sangawa, T. Matsubara and S. Nakano : Methane Exploitation by Carbon Dioxide from Gas Hydrates - Phase Equilibria for CO_2 - CH_4 Mixed Hydrate System - , *J. Chem. Eng. Japan*, Vol.29, No.3, pp.478-483, 1996.
- 3) 乗京 逸夫, 川村 和茂, 村椿 良司: CO_2 によるメタンハイドレート中のメタンの置換速度, 高圧力の科学と技術 Vol.12, No.1, pp.56-62, 2002.
- 4) Hironori Haneda, Taro Kawamura, Takeshi Komai, Yoshitaka Yamamoto, The proposal of methane hydrate development system using carbon dioxide hydrate, *Shigen-to-sozai*, Vol. 116, No. 4 pp.321-328, 2000.
- 5) 西尾 伸也, 安部 透, 荻迫 栄治, 若林 成樹, 赤川 敏: 氷置換法によるメタンハイドレート試料の作成, 土木学会第59回年次学術講演会, 3-006, 2004.9.
- 6) Kvamme, B., Kuznetsova, T.: Hydrate dissociation in chemical potential gradients - theory and simulations, *Fluid Phase Equilibria*, 217, 2, pp.95-104, 2004.

ESTIMATION FOR THERMAL STIMULATION OF OCEANIC SEDIMENTARY LAYERS USING EXOTHERMIC HEAT OF CO_2 HYDRATE FORMATION BY LABORATORY EXPERIMENT AND ITS ANALYSIS

Yojiro IKEGAWA, Hiroaki KOBAYAKAWA and Masataka SAWADA

Exploitation of methane hydrate is expected as a new resource of natural gases. However CH_4^{H} is solid and it doesn't flow, thus dissociation methods of methane hydrate (CH_4^{H}) into water and CH_4 gas in oceanic sedimentary layers are proposed.

Here we focused on the exothermic reaction of CO_2 hydrate (CO_2^{H}) formation for thermal stimulation of layers. The possibility for raising temperature of sedimentary layers by the exothermic heat of CO_2^{H} is considered by following items. 1) A laboratory experiment to measure temperature through CO_2^{H} formation in a pressure cell. 2) Proposing a temperature raising model by CO_2^{H} formation. 3) An estimation of the temperature raising model using unsteady heat diffusion analysis by simulating the results of the laboratory experiment. 4) An analysis considering the boundary condition of sedimentary layers and the estimated model. As a result, the temperature of the layers can be raised by about 9 degree centigrade using CO_2^{H} formation. Then this shows a possibility to use CO_2 as a warming material for oceanic sedimentary layers.