CO_2エマルジョン注入時の海底地盤の化学-熱-力学変形解析

(現 三井造船株式会社)京都大学大学院 正会員 進藤 拓人
○京都大学大学院 正会員 木元 小百合

1. 研究の背景と目的

CO_2 地中貯留法の一つとしてガスハイドレートを利用する方法が提案されている [1),2)]．本研究ではその中でエマルジョン圧入法により CO_2 を地盤中に圧入し固定した場合に生じる地盤変形を予測することを目的とし，化学–熱–力学変形解析法を提案した．ここで CO_2 エマルジョンとは、液体二酸化炭素を微粒子化した液滴と水を混合したものである．これによりハイドレート化による閉塞を防ぎながら CO_2 ハイドレート安定領域となる地盤中に CO_2 を圧入することが可能であり，室内試験において検証されている [1),2)]。

2. 支配方程式の定式化

本手法では，エマルジョン中の液滴の移動は移流拡散現象としてモデル化し，CO_2 液滴から CO_2 ハイドレートへの化学変化に伴う各相の質量変化，生成熱を支配方程式中で考慮している．

(1) ハイドレート生成反応

CO_2 液滴から CO_2 ハイドレートへの化学反応式および反応速度式は以下の式で与えられるとする。

$$CO_2(\text{emulsion}) + 5.75\,H_2O \rightarrow CO_2\,n\,H_2O(\textit{hydrate}) \quad (1)$$

$$\dot{N}_{CO2} = K^* N_{CO2}\left(P^{eq} - P^w\right) \quad (2)$$

$\dot{N}_{CO2}$ はハイドレート生成速度(kmol/s)，K^* は反応速度定数(1/MPa･s)，N_{CO2} は CO_2 液体の総モル数，P^{eq} はハイドレート平衡圧力，P^W は反応時の液相の圧力である．

(1) 応力の定義と運動量保存則

MH 含有地盤の構成材料を土粒子(S 相)，ハイドレート(H 相)，液体(W 相)，ガス(G 相)とし，多孔質媒体理論に基づき，多相混合体として支配方程式を定式化する．
全応力テンソル σ_{ij} は各相の分応力テンソルの総和で表されるとする．

$$\sum_{\alpha} \sigma_{ij}^{\alpha} = \sigma_{ij} \quad (\alpha = S,W,G,H) \quad (3)$$

構成式中の応力変数として，全応力テンソル σ_{ij} から平均間隙圧 P^F を引いたものである骨格応力 σ'_{ij} テンソルを用いた．ここで応力テンソルは引張りを正としている．

$$\sigma_{ij} = -P^F \delta_{ij} + \sigma'_{ij} \quad (4)$$

ここで s は飽和度，P^W ，P^G は間隙水圧および間隙ガス圧である．全体の運動量保存則は以下のように得られる．

$$\dot{S}^t_{ji,j} = 0 \quad (5)$$

$\dot{S}^t_{ij}$ は公称応力速度テンソルである．

(2) 質量保存則

固相（S 相），液相（W 相），ガス相（G 相），ハイドレート相（H 相）の各相について質量保存則は以下のように表される．

$$\frac{D\left(n^{\alpha}\rho^{\alpha}\right)}{Dt} + n^{\alpha}\rho^{\alpha}v^{\alpha}_{i,i} - \dot{m}^{\alpha} = 0\,,\ (\alpha = S,W,G,H) \quad (6)$$

ここで ρ^{α} は α 相の密度，n^{α} は体積率，q^{α}_{Mi} は質量フラックスベクトル，$\dot{m}^{\alpha}$ は分解による質量変化速度である．液相については，水の質量変化 $\dot{m}^{water}$ と CO_2 液滴の質量変化 $\dot{m}^{emu}$ の和とする．

$$\dot{m}^{W} = \dot{m}^{water} + \dot{m}^{emu} \quad (7)$$

(3) エネルギ保存則

系全体のエネルギ保存則は以下のようになる．

$$\sum\left(n^{\alpha}\rho^{\alpha}c^{\alpha}\right)\dot{\theta} = D^{vp}_{ij}\sigma'_{ij} - \sum_{\alpha} q^{\beta}_{Hi,i} + \dot{Q}^{H} \quad (\alpha = S,W,G,H) \quad (8)$$

c^{α} は α 相の比熱容量(kJ/(tK))，θ は温度，q^{α}_{Hi} は熱フラックスベクトル，$\dot{Q}^{H}$ は単位時間・単位体積あたりのハイドレート生成熱(kJ/m^3)である．

(4) 移流拡散方程式

液相中の CO_2 液滴の移流拡散方程式は以下のようになる．

$$\frac{\partial\left(n^{w}C\right)}{\partial t} + J^{A}_{i,i} + J^{D}_{i,i} - \dot{N}_{CO2} = 0 \quad (9)$$

C はエマルジョン中の CO_2 液滴の濃度，J^A_i は移流による質量フラックス，J^D_i は拡散による質量フラックスであり、次式で表される．

$$J^{A}_{i} = CV^{W}_{i} \quad (10)$$

$$J^{D}_{i} = -n^{w}D_{d}\frac{\partial C}{\partial x_i} \quad (11)$$

ここで D_d は拡散係数である．

(5) 弾粘塑性構成式

本研究では弾粘塑性モデル [3)]を用いる．全ひずみ増分は弾性ひずみ増分と粘塑性ひずみ増分の和で表される．構成式中で過圧密境界面と静的降伏関数において MH による硬化を考慮した．

ハイドレート，化学–熱–力学連成，弾粘塑性構成式，移流拡散
〒651-8540 京都市西京区京都大学桂 京都大学大学院 工学研究科 社会基盤工学専攻 ＴＥＬ075-383-3193

3. 解析モデル

解析モデルを図-1 に示す．田中らの実験[4]を参考に，長さ 100 mm の 1 次元モデルを用い，左側面から CO_2 エマルジョンを 1.6 ml/min の一定流量で圧入する．初期条件は間隙水圧 7.1MPa，骨格応力 1.0 MPa，温度 7℃で全要素で一様であるとした．なおこの圧力温度条件はハイドレート安定条件を満たしている．濃度境界については，0.4 ml/min の濃度フラックス境界を左側面に与えた．右側面については，要素内の CO_2 エマルジョン濃度が境界の濃度フラックスとハイドレート生成による消費量の合計よりも大きい場合のみ 0.4 ml/min 濃度フラックス境界（流出）とした．材料定数を表-1 に示す．反応速度定数は $K^* = 1.0\times10^{-9}$(1/MPa·s)，拡散係数は $D_d = 1.0\times10^{-6}$(m^2/s)とした．またハイドレート生成に伴う透水係数低下定数[3]は N=10 とした．

4 解析結果

図-2 に要素 1，10，20（図-1 参照）のハイドレート飽和率，CO_2 液滴濃度，温度，体積ひずみ，平均骨格応力の時刻歴，および圧力-温度関係を示す．図-2(a)より左端の要素よりハイドレートが生成されている．要素 1 でハイドレート飽和率（間隙中のハイドレート体積率）は解析終了時（7200s = 2hour）で 5%近くまで増加している．図-2(c)より，生成時の発熱による温度上昇が確認できる．図-2(f)からは解析終了時においてもハイドレート安定領域にあることが分かる．ハイドレート生成中は水が消費されることにより間隙水圧が減少し、それに伴い図-2(e)の平均有効応力はやや増加している．これにより図-2(d)の全体積ひずみは全要素で時間とともに圧縮ひずみを生じていると考えられる．

5. 結論と今後の課題

本研究では1次元モデルを用いて CO_2 エマルジョン圧入時の定性的な挙動を再現した．反応速度定数，拡散係数，透水係数低下定数などパラメータについては，今後さらに検討が必要である．

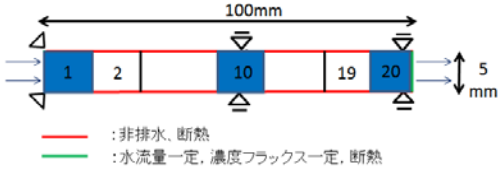


図-1 解析モデル

参考文献

1) McGrail, B.P., Schaef, H.T., White, M.D., Zhu, T., Kulkami, A.S., Hunter, R.B., Patil, S. L., Owen, A.T., Martin, P. F., Using Carbon Dioxide to Enhance Recovery of Methane from Gas Hydrate Reservoirs: Final Summary Report, September 2007, Prepared for the U.S. Department of Energy under Contract, DE-AC06-76RLO 1830, 2007.

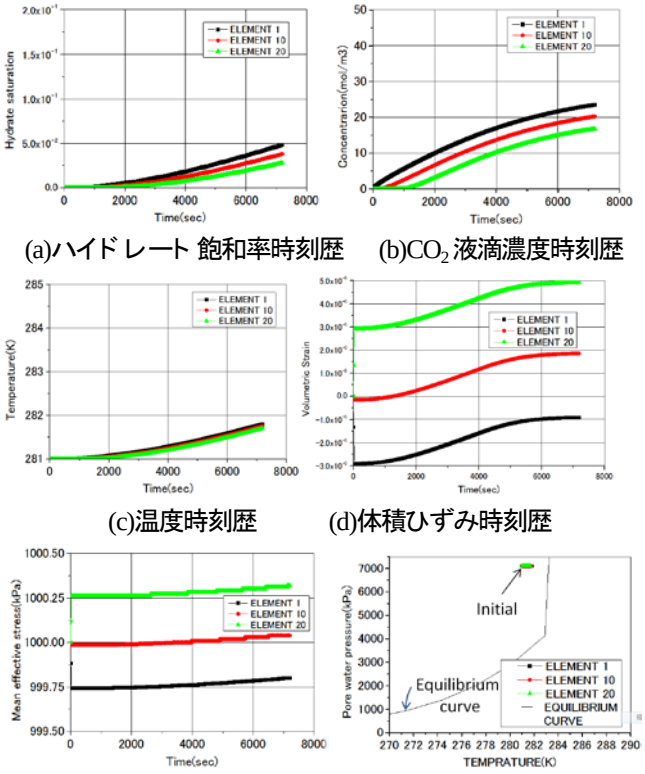
2) 池川洋二郎，CO2 ハイドレートの生成熱を用いた地層温度上昇によるメタンハイドレート分解可能性に関する室内実験と解析による評価，土木学会論文集 G，Vol.63，No.4，pp.206-215，2007.

3) Kimoto, S. Oka, F. & Fushita, T., A chemo-thermo mechanically coupled analysis of ground deformation induced by gas hydrate dissociation. International Journal of Mechanical Sciences, 52(2), pp.365–376, 2010.

4) 田中，佐々木，三宅，増田，長縄，メタンハイドレート増進回収を目的とした CO2-水エマルジョン圧入法に関する実験的研究，第 4 回メタンハイドレート総合シンポジウム，pp.1-4，2013.

表-1 解析に用いたパラメータ

土骨格の構成式に関するパラメータ		物性に関するパラメータ	
せん断弾性係数 G	59800(kPa)	土粒子の密度 ρ^s	2.7(t/m^3)
過圧密比 σ_{mal}/σ_{m0}	1.0	土粒子の比熱容量 c^s	800(kJ/t·K)
粘塑性パラメータ m'	23.0	土粒子の熱伝導率 λ^s	1.9×10^{-3}(kW/m·K)
粘塑性パラメータ C_0	1.0×10^{-12}(1/s)	水の密度 ρ^w	1.0(t/m3)
熱粘塑性パラメータ α	0.15	水の熱伝導率 λ^w	0.58×10^{-3}(kW/m·K)
熱線剛性法パラメータ θ	0.5	水分子の単位mol質量 M	18.0(kg/kmol)
圧縮指数 λ	0.169	気体定数 R	8.314(kJ/mol·K)
膨潤指数 κ	0.017	圧縮因子 Z	1.0
変相応力比 M*	1.08	透気・透水に関するパラメータ	
内部構造パラメータ β	0.0	透水係数 k_0^w	1.0×10^{-5}(m/s)
内部構造パラメータ $\sigma_{mal}/\sigma_{mii}$	1.0	透気係数 k_0^G	1.0×10^{-5}(m/s)
サクションパラメータ S_1	0.2	拡散係数 Dd	1.0×10^{-6}(m^2/s)
サクションパラメータ sd	0.25	CO_2ハイドレートに関するパラメータ	
サクションパラメータ P_1	100(kPa)	CO_2ハイドレートの密度ρ^H	1.12(t/m3)
初期構造に関するパラメータ		CO_2液滴の密度ρ^{co2}	0.89×10^{-3}(t/m^3)
初期間隙率 n_0	0.5	CO_2ハイドレート熱伝導率λ^H	0.68×10^{-3}(kW/m·K)
静止土圧係数 K_0	0.5	CO_2ハイドレート比熱容量c^H	2200(kJ/t·K)



(a)ハイドレート 飽和率時刻歴　(b)CO_2 液滴濃度時刻歴

(c)温度時刻歴　(d)体積ひずみ時刻歴

(e)平均骨格応力時刻歴　(f)温度-圧力関係

図-2 解析結果

ハイドレート，化学-熱-力学連成，弾粘塑性構成式，移流拡散
〒651-8540 京都市西京区京都大学桂 京都大学大学院 工学研究科 社会基盤工学専攻 ＴＥＬ075-383-3193