

第Ⅲ部門

CO₂ハイドレート含有試料の分解実験及び化学-熱-力学連成解析

京都大学工学部	学生会員	○岩井 裕正
京都大学大学院	正会員	木元 小百合
京都大学大学院	フェロー会員	岡 二三生
京都大学大学院	正会員	肥後 陽介
京都大学大学院	学生会員	福田 知晃

1. はじめに

近年メタンハイドレートの開発が注目されているが、固体であるメタンハイドレートからメタンガスを生産する際の地盤変形挙動については未解明な部分が多い。本研究では、メタンガスに比べ取り扱いが容易であるCO₂ガスを用いて、CO₂ハイドレート含有砂試料を作製し、減圧法による分解実験を行った。また多相連成解析法¹⁾を用いて分解実験のシミュレーションを行い、実験結果との比較を行った。

に低下している。これはハイドレートの分解が吸熱反応であることによる温度低下だと考えられる。いずれのケースにおいても減圧開始より1.5時間後に最低温度に達しており、どちらの場合においても供試体上部、中部、下部の順に約0.9℃、1.0℃、0.9℃の温度低下が見られる。

2. CO₂ハイドレート含有砂試料の分解実験概要

含水比13%となるように豊浦砂と蒸留水を混合した供試体中にCO₂ガスを圧入しCO₂ハイドレートを生成させ、これを用いて減圧法によるハイドレート分解実験を行った。試料は南海トラフ地盤を想定し間隙比0.76、ハイドレート飽和率50%を目標として作製した。また間隙比0.90の試料も作製し、間隙比の違いによる影響について比較検討を行った。実験は軸方向のみの载荷による1次元側方拘束分解変形実験である。初期条件3Mpa、5℃から、1.5時間かけて1.5MPaまで減圧し、減圧時の変形挙動および温度変化について調べた。実験の詳細は参考文献2)を参照されたい。

3. 実験結果

図-1に垂直変位の結果を、図-2、図-3に間隙比0.76及び0.90での温度変化について示す。図-1より、間隙比0.76の場合最終的な沈下量は約0.32mmであり、間隙比0.90の場合は約0.59mmと、間隙比0.76のケースと比較すると2倍近い沈下量が発生している。間隙比0.90のケースではハイドレートの分解が始まったと考えられる約1時間後を境に、変形の勾配が微量に変化しており、ハイドレートの分解による影響だと考えられる。また、減圧が終了した1.5時間後も緩やかに沈下が進行しており、未分解ハイドレートの分解に伴うものだと考えられる。図-3及び図-4より、間隙圧が5℃におけるハイドレート平衡圧力である2.2MPaを下回る約0.8時間後あたりから温度が急激

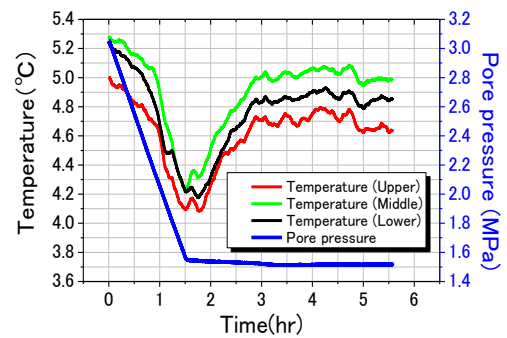


図-2 温度と間隙圧の変化(間隙比 0.76)

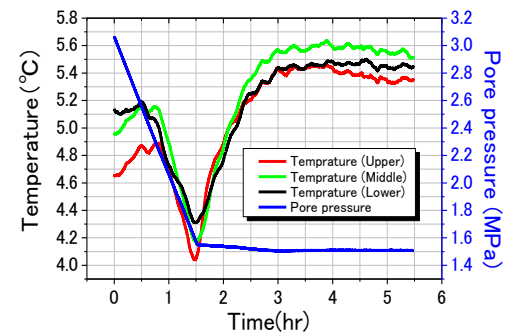


図-3 温度と間隙圧の変化(間隙比 0.90)

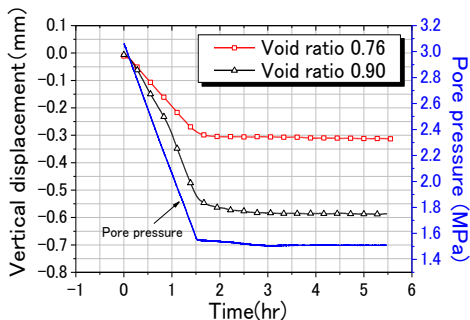


図-1 垂直変位

4. 化学-熱-力学連成解析法の定式化

多孔質媒体理論(TPM)に基づき、多相混合体として支配方程式を定式化する。土骨格の構成式として、サクシオン、ハイドレートによる強度増加及び移動硬化を考慮した弾粘塑性構成式を用い、サクシオンと飽和度関係式として van Genuchten 式を用いた。

応力の定義とつり合い式 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。なお以下の式では応力について引張りを正とする。

$$\sigma_{ij} = -P^F \delta_{ij} + \sigma'_{ij}, \quad P^F = sP^W + (1-s)P^G \quad (1)$$

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。各相の運動量保存則を足し合わせることで、公称応力テンソル S_{ij} を用いた増分型の運動量保存則が得られる。

$$\int_V \dot{S}_{ji,j} dV = 0 \quad (2)$$

質量保存則 固相, 液相, 気相, ハイドレート相のそれぞれに関して質量保存則は以下のように表わされる.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^\alpha n^\alpha) = -q_{Mi,i}^\alpha + \dot{m}^\alpha \quad (\alpha = S, W, G, H) \quad (3)$$

エネルギー保存則 系全体のエネルギー保存則は以下のようになる.

$$\sum_{\alpha} (n^\alpha \rho^\alpha c^\alpha) \dot{\theta} = D_{ij}^{vp} \sigma'_{ij} - \sum_{\alpha} q_{Hi,i}^\alpha + \dot{Q}^H \quad (\alpha = S, W, G, H) \quad (4)$$

ただし H はハイドレート相, c^α は α 相の比熱容量 (kJ/(tK)), θ は温度, $q_{Hi,i}^\alpha$ は α 相の熱フラックスベクトル, \dot{Q}^H は単位時間・単位体積あたりの分解熱 (kJ/m³) である.

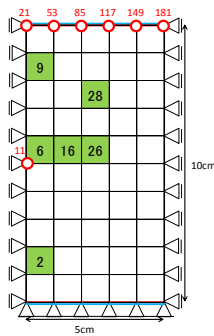
ハイドレート分解速度 CO₂ ハイドレートの分解速度式は得られていないため, 本研究ではメタンハイドレート分解速度式 (Kim・Bishnoi 式) に基づき次式で仮定した.

$$\dot{N}_H = -5.85 \times 10^9 \times \exp\left(-\frac{9400}{\theta}\right) (P_C - P) N_{H0}^{\frac{1}{3}} N_H^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

上式で N_H は領域 V 内に含まれる現在のハイドレート物質質量 (kmol), N_{H0} は初期のハイドレート物質質量 (kmol) である. また P は現在の圧力 (kPa), P_C は温度 θ における平衡圧力である.

5. 解析モデルと解析結果

図-4 に示す解析モデルを用いて分解実験のシミュレーションを行った. 実験において変形は1次元変形であるが, 解析は2次元平面ひずみ条件で行った. 実験条件を模擬して側面は非排気・非排水境界とし, 上下面の間隙圧を初期状態 (3MPa) から設定圧力 (1.5MPa) まで 1.5 時間で減圧する. モデル周囲は等温境界とし, 図-4 解析モデル 5°C 一定である. 地盤の材料パラメータは移動硬化を考慮した弾粘塑性構成式を用いた要素シミュレーションにより, 豊浦砂の材料パラメータを決定した.



6. 解析結果

図-5 より温度はハイドレートの分解に伴う吸熱反応により減圧開始から約 0.7 時間後から低下し始め, 1.5 時間後に最低温度に達している. 温度低下はモデル表面の要素に比べ, 内部の要素で大きく, 表面の要素で約 1.2°C 低下しているのに対して, 内部の要素では最大で約 3.4°C 温度が低下している. その後, 約 3 時間後に初期設定温度まで上昇した. 図-6, 図-7 にモデル上面節点の垂直変位を示す. 間隙比がいずれの場合においても分解が開始したと考えられる約 0.8 時間後から 1.5 時間後にかけて急激に沈下している. 実験においては間隙比が 0.90 のケースにおいて同様の挙動が見られている. 解析ではハイドレート飽和率の低下による強度低下を考慮した構成式を用いているためこのような挙動が再現できたと考えられる. 最終的な沈下量に関してはどちらの場合においても 0.1mm 程度, 解析結果の方が小さい結果となった. これに対

して, 豊浦砂の材料パラメータを改良した結果が図-7 の Simulation 2 である. 間隙比 0.90 のケースにおいて, Simulation 1 ではひずみ軟化を考慮していなかったが, Simulation 2 ではこれを考慮し, 材料パラメータを再設定した. その結果, 減圧開始から 1 時間後までの挙動には大きな変化はないが, それ以降については実験結果とほぼ同じ挙動を再現できたとと言える.

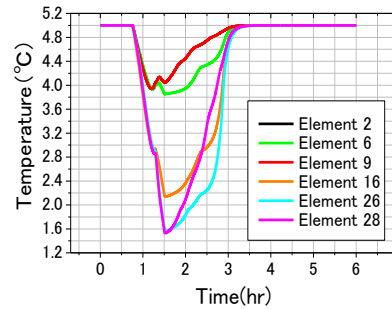


図-5 温度変化(間隙比 0.76)

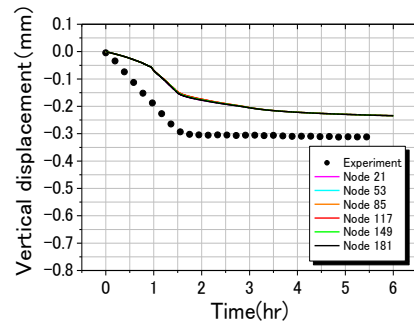


図-6 垂直変位(間隙比 0.76)

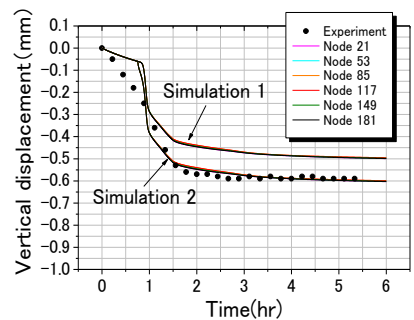


図-7 垂直変位(間隙比 0.90)

7. まとめ

分解実験と解析結果の比較より, 温度変化については概ね実験結果を再現できた. 垂直変位については, 最終的な沈下量は実験値とほぼ同じ値となったが, 減圧初期段階における変形量の発生勾配に関して再現性に課題を残した. 今後さらにパラメータ精査を進めていく必要がある.

8. 参考文献

- 1) 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*, Vol. 52, pp. 365-376, 2010.
- 2) 福田知晃, 木元小百合, 岡二三生, 佐藤朋弥: CO₂ ハイドレート含有地盤材料の分解実験, 平成21年度土木学会第64回全国大会年次学術講演会, 2009.