

論文内容の要旨

論文題目 ガスハイドレートを利用した海底下二酸化炭素貯留の実現可能性に関する研究

(Feasibility Study on CO₂ Subseabed Storage in the Form of Gas Hydrate)

氏名 乾 正幸

1. はじめに

現在、地球温暖化による地球環境の大きな変動が世界的に懸念されている。2006年のLondon Protocol 1996 附属書 I の改正から2008年と2009年にはEUでのEmissions Trading System 指令の改正およびCarbon Dioxide Capture and Storage (以下、CCS) 指令の公布と続き、世界的に見ても地球温暖化対策の一つとしてCCSが大きく注目されている。我国では、CO₂ 帯水層貯留をCCSの主流と位置付けているものの、二酸化炭素(以下、CO₂)漏洩リスクを考慮した場合、貯留規模が大きく制限されること、また低水深海域を貯留対象としているため漁業保障といった社会受容性の問題を解決しなければならない。

そこで、本研究では、我国におけるCCSポテンシャルの拡大、また地中貯留における漏洩リスクの低減および社会受容性の向上を図ることを目的として、ガスハイドレートを利用した新たなCO₂地中貯留方法(以下、CO₂ハイドレート貯留)を提案し、提案した貯留法の実用化に向け、本貯留法の技術的問題点を解決し、貯留規模および経済性といった貯留ポテンシャルを明らかにすることで本貯留法の実現可能性を検討する。

2. CO₂ハイドレート貯留の閉塞予想モデルの開発

本研究では、本貯留法の技術的問題点であるハイドレート生成に起因する貯留層内での閉塞について、その回避方法にCO₂+N₂混合ガスを用いることを提案している。まず、閉塞メカニズムを解明するために、ハイドレート生成を伴った砂層における気液二相流動のモデル化を実施し、鉛直方向一次元のCO₂ハイドレート貯留シミュレータを構築した。

モデル化において、既往の研究では考えられていない(1)式に示す砂表面積を基にした砂層での水表面積を導入し、この水表面積において(2)式に示すハイドレート生成を考慮した。水表面積には一定の割合でハイドレート膜に覆われていない新規気液界面が出現しながら気液二相流動が生じるものとし、(2)式の右辺第1項は新規気液界面から生じるハイドレート生成を表し、また第2項は水表面積を覆ったハイドレート膜をCO₂が拡散することで生じるハイドレート生成を表している。ハイドレート生成による流動抵抗の変化は、砂層の絶対浸透率が変化するものとし、(3)式を用いて算出した。(3)式の N は既往の研究を参考にして24.5とした。

水飽和砂層へのCO₂圧入実験で確認した閉塞現象(差圧上昇)について、構築した貯留シミュレータを用いて感度解析を実施し、全水表面積に対する新規気液界面の割合 x を0.0015、反応管への熱伝達係数 h_f を313 W/m²/Kとすることで、Fig. 1に示す計算結果が得られた。Fig. 1は、内径0.05 m、長さ0.2 mの反応管内部に作成した水飽和砂層に上端よりCO₂を300 Nml/minで圧入した際のハイドレート生成による反応管の差圧変化および反応管下端からの排出水量変化の実験結果と計算結果を示している。また、Fig. 2には、同条件においてCO₂圧入から約19 min後の砂層での水・ハイドレート飽和率分布と差圧分布の計算結果を示す。ハイドレート生成による差圧上昇、排出水量および平均ハイドレート飽和率(0.17)の実験結果と計算結果はほぼ一致し、本モデルの妥当性が確認された。数値シミュレーションより、閉塞現象は、移動するガスフロントにおいて、新規気液界面から生じるハイドレート生成に起因し、流動する間隙水から大量のハイドレートが局所的に生成することで差圧が大きく上昇することが明らかとなった。

次に、N₂混入による閉塞回避方法について、CO₂+N₂圧入シミュレーションを実施し、その効果を確認した。Fig. 3に、CO₂+N₂圧入から約70 min後の砂層でのハイドレート飽和率分布、差圧分布および気相CO₂濃度分布の計算結果を示す。N₂混入により、反応管下端に向けてハイドレート飽和率が極端に減少し、差圧が大きく上昇しないことが確認できた。これは、CO₂溶解およびハイドレート生成に気相のCO₂が消費されることで気相CO₂濃度に分布ができ、ガスフロントに

向けて熱力学的生成阻害剤となる N_2 の高濃度領域が形成されたためである。 N_2 濃度が高くなることでハイドレートの平衡圧力がより高压側へシフトし、閉塞の原因となるガスフロントにおけるハイドレート生成が極端に抑制されることが分かった。よって、 N_2 混入による閉塞回避の妥当性を確認することができた。

$$A_t = A_s \left[1 + (\alpha S_l)^n \right]^m \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_{CO_2}^{hyd}}{\partial t} = k_f^i (xA_l) (f_{CO_2}^g - f_{CO_2}^{eq}) + (1-x) A_l \frac{(f_{CO_2}^g - f_{CO_2}^{eq})}{\left(\frac{L_h^i}{k_d^h} \right) + \left(\frac{1}{k_f^i} \right)} \quad (2)$$

$$k_s = k_{s,0} (1 - S_h)^N \quad (3)$$

A_l : Surface area of water per unit volume [m^2/m^3], A_s : Surface area of sand per unit volume [m^2/m^3],

$f_{CO_2}^{eq}$: CO_2 fugacity at hydrate equilibrium condition [Pa], $f_{CO_2}^g$: CO_2 fugacity in gas phase [Pa],

k_d^h : Diffusion coefficient of CO_2 in hydrate film [mol/m²/Pa/s],

k_f^i : Kinetic constant of hydrate formation at interface [mol/m²/Pa/s],

k_s : Absolute permeability of sand [m^2], $k_{s,0}$: Absolute permeability of sand without hydrate [m^2],

L_h^i : Hydrate thickness at interface [m], m : Multiplier of water surface area [-],

N : Reduction index of absolute permeability [-], n : Multiplier of water surface area [-],

$n_{CO_2}^{hyd}$: Mole of CO_2 consumed for hydrate formation per unit volume at interface [mol/m³],

S_h : Hydrate saturation [-], S_l : Water saturation [-], t : Time [sec], x : Ratio of fresh interface to total water surface [-],

α : Coefficient of water surface area [-]

3. CO_2 ハイドレート貯留システムの基本設計

600 MW 級石炭火力発電所 1 基から排出される 20 年間分の CO_2 排出量を水深 1000 m の海域にハイドレートとして貯留することを想定し、本貯留法に適した CO_2 回収、 CO_2 輸送および CO_2 圧入の三つのシステムについて基本設計を行った。基本設計を実施するにあたり、ハイドレート生成に起因する閉塞を回避するために CO_2+N_2 混合ガスを用いることを前提としている。

CO_2 回収システムでは、火力発電所からの排ガスの一部をアミン系吸収液による化学吸収法で回収した CO_2 にパイパスし、 CO_2+N_2 混合ガスを得ることを想定した。次に、 CO_2 輸送システムでは、水深 1000 m の海底まで 200 km の海底パイプラインで混合ガスを液化せずに輸送することを想定した。最後に、 CO_2 圧入システムでは、水深 1000 m 以上でも適用可能な SPAR を海上プラットフォームに用いて混合ガスを海底から深度 500 m 以内の海底堆積層に圧入することを想定した。

4. CO_2 ハイドレート貯留の貯留規模評価

容積法より、(4) 式に提案する貯留規模概算式を用いて、日本周辺海域に卓越したタービダイト砂泥互層の砂層部分にハイドレートとして貯留可能な CO_2 貯留量を概算した。貯留層面積は水深約 1000 m の海底の分布面積とし、また貯留層厚さは水深 1000 m 以上でも液化しないよう N_2 濃度 40-50 % の混合ガスを圧入することを想定した際のハイドレートの生成可能な深度から 0.25 km とした。南海トラフ海域で実施された基礎試錐より、砂層分布率を 5-20 %、砂層間隙率を 45-55 %、砂真密度を 2.65-2.75 g/cm³、含水比を 10-20 %、ハイドレート水和数を 7.3、 CO_2 ケージ占有率を 0.85、 CO_2 貯留率を 1 とし、日本周辺海域における本貯留法の貯留規模は 19.6-199 Gt- CO_2 と概算された。これは、2008 年度の我国における CO_2 排出量 (1.3 Gt- CO_2) の 15 年分以上を貯留できる規模である。

帯水層貯留の貯留規模は、低漏洩リスクの帯水層で 30.1 Gt- CO_2 、日本周辺海域における全帯水層で 146 Gt- CO_2 と評価されている。よって、本貯留法は、帯水層貯留と比較しても、同等以上の貯留規模を持つことが明らかとなり、十分な貯留規模を有することが示唆された。

$$Q_{CO_2} = A_R L_R \frac{D_s}{100} \left(1 - \frac{\phi_s}{100} \right) \rho_s \frac{W_s}{100} \frac{M_{CO_2}}{M_{H_2O}} \frac{1}{N_h} \varepsilon_{CO_2} F_{CO_2} \quad (4)$$

A_R : Area of CO₂ hydratereservoir [km²], D_s : Distribution of sand layer in CO₂ hydratereservoir [%], F_{CO_2} : Storage factor [-],
 L_R : Thickness of CO₂ hydratereservoir [km], M_{CO_2} / M_{H_2O} : Molar mass of CO₂/H₂O [g/mol], N_h : Hydration number [-],
 Q_{CO_2} : Amount of CO₂ sequestered in the form of gas hydrate[Gt - CO₂], W_s : Water content in sand layer [%],
 ε_{CO_2} : Cage occupancy of CO₂ in hydrate[-], ρ_s : True density of sand [g/cm³], ϕ_s : Porosity of sand [%]

5. CO₂ハイドレート貯留の経済性評価

貯留システムの基本設計を基に、各システムでの初期投資費用と年間運転費用を概算し、1 t-CO₂あたりのコストを算出して経済性評価を行った。

CO₂回収コストは5400-5800円/t-CO₂(N₂濃度40-50%)となり、帯水層貯留では6600円/t-CO₂となる概算結果が得られた。本貯留法の回収コストは帯水層貯留より12-18%安くなることが分かった。CO₂輸送コストは2900-3300円/t-CO₂(N₂濃度40-50%)となり、帯水層貯留ではCO₂液化輸送を想定し3300円/t-CO₂(CO₂液化コスト1000円/t-CO₂)となる概算結果が得られた。本貯留法の輸送コストは帯水層貯留より最大約12%安くなることが分かった。CO₂圧入コストは2200-2400円/t-CO₂(N₂濃度40-50%)となり、帯水層貯留では1600円/t-CO₂となる概算結果が得られた。帯水層貯留では、低水深に適した安価なFPSを用いることで固定費が削減され圧入コストが安くなる結果となった。本貯留法の圧入コストは帯水層貯留より37-48%高くなることが分かった。

以上の結果より、本貯留法のCO₂貯留コストは、N₂濃度増加によるCO₂回収コストの減少分とCO₂輸送コストの増加分がほぼ等しくなり、N₂濃度によらず、約11000円/t-CO₂となることが分かった。帯水層貯留では約11500円/t-CO₂となり、本貯留法は帯水層貯留とほぼ同等の貯留コストとなる結果が得られた。Fig. 4より、全体の貯留コストの内、CO₂回収システムでの蒸気供給費と全固定費がそれぞれ約30%を占めることが分かった。余剰蒸気を利用し、年経費率が低い条件では、貯留コストは6200-6600円/t-CO₂(N₂濃度40-50%)となる結果が得られた。よって、本貯留法は、帯水層貯留と比較して、同等の経済性を有することが分かり、経済的に実現可能性が十分高いことが示唆された。

6. 結論

本研究では、本貯留法の技術的問題点である閉塞について、数値シミュレーションより、そのメカニズムを明らかにし、またN₂混入による閉塞回避の妥当性を確認した。また、本貯留法の貯留規模および経済性について評価し、現在我国で計画中の帯水層貯留と同等以上の貯留ポテンシャルを有することが明らかとなった。よって、本研究で提案するCO₂ハイドレート貯留の実現可能性は、技術的にも経済的にも十分高いことが示唆された。

今後の課題としては、本研究で構築したCO₂ハイドレート貯留シミュレータを三次元に拡張し、実際の貯留海域を模擬した大規模貯留シミュレーションを実施して、貯留規模および経済性の評価を改めて行う必要がある。

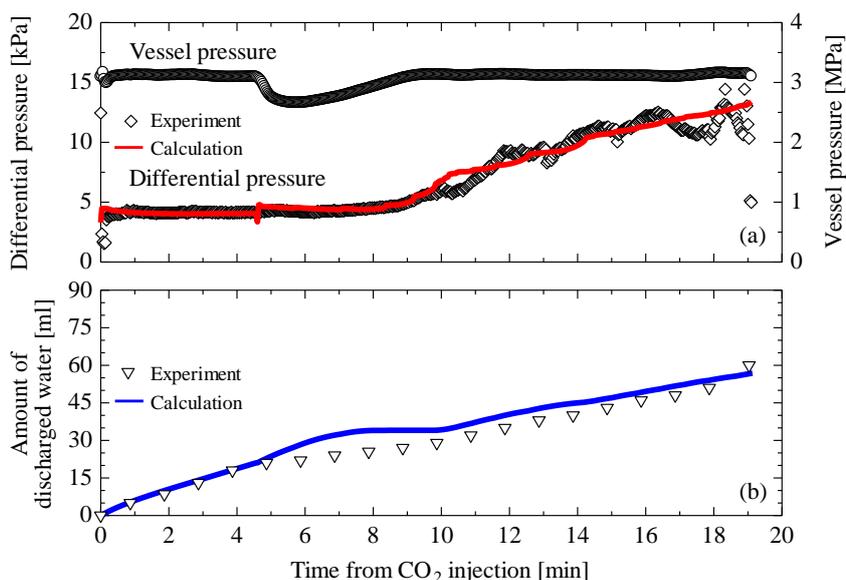


Fig. 1 水飽和砂層へのCO₂圧入における実験結果と計算結果

(a) 反応管の差圧

(b) 反応管下端からの排出水量

(初期温度 : 275.15 K、初期圧力 : 3.1 MPa、圧入流量 : 300 Nml/min)

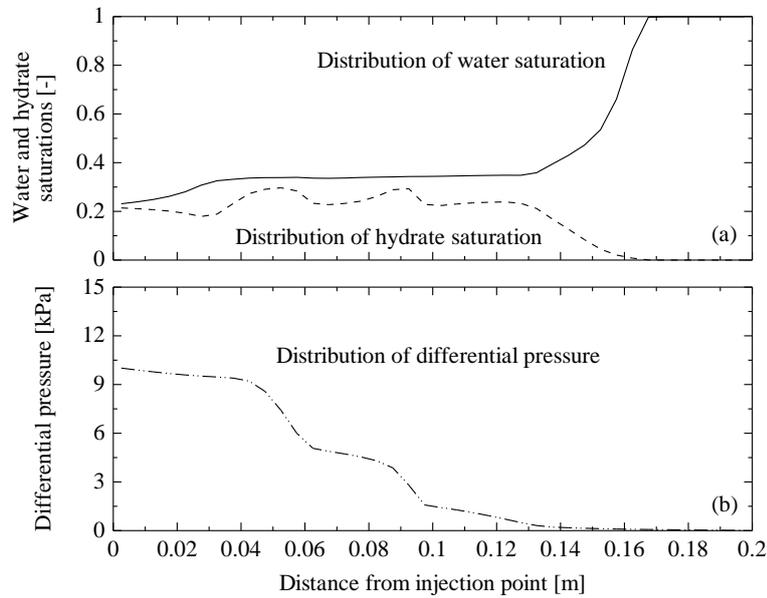


Fig. 2 水飽和砂層への CO₂ 圧入における計算結果 (圧入から約 19 min 後)
 (a) 水・ハイドレート飽和率分布
 (b) 差圧分布
 (初期温度 : 275.15 K、初期圧力 : 3.1 MPa、圧入流量 : 300 Nml/min)

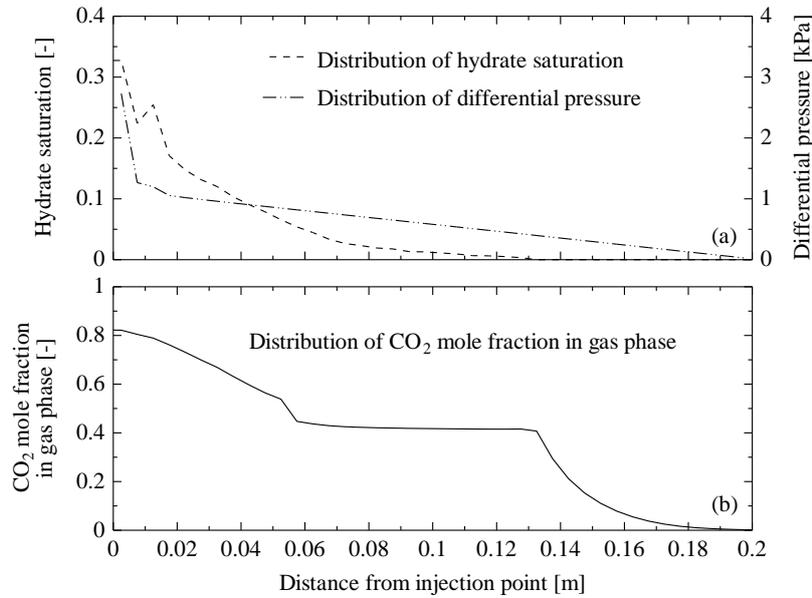


Fig. 3 水飽和砂層への CO₂+N₂ 圧入における計算結果 (圧入から約 70 min 後)
 (a) ハイドレート飽和率分布と差圧分布
 (b) 気相 CO₂ 濃度分布
 (初期温度 : 275.15 K、初期圧力 : 4 MPa、圧入流量 : 105 Nml/min)

CO₂ sequestration cost : 10890 yen/t-CO₂

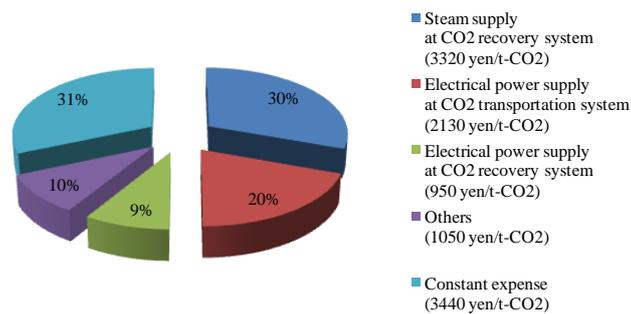


Fig. 4 N₂ 濃度 40% の CO₂+N₂ 混合ガスを用いた場合の本貯留法の CO₂ 貯留コストの内訳