

堆積層中メタンハイドレートの賦存表面積の推定

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻
56754 中山貴文 (指導教官 佐藤徹教授)

1 背景と目的

現在、将来の資源不足を補うものとして、メタンハイドレート（以下 MH）が期待されている。MH は、低温・高圧の条件下で生成する、水素結合による水分子のカゴ状構造にメタン分子が包接された氷状物質であり、日本近海に大量に存在していると推測されている。MH の生産量を予測するためには、石油や天然ガスと同じく、大規模な生産シミュレーションが必要であり、MH の分解速度の正確な評価が重要な課題となっている。

従来、メタンの分解フラックス式に関する研究は数多く行われているが、堆積層内における MH の賦存状態ならびにその表面積に着目した研究は見られない。堆積層からのメタン生産量を予測するためにはフラックス式とともに MH の表面積の値が必要である。

本研究は、MH の表面積を MH の賦存状態を表すパラメータである飽和率、孔隙率、平均粒径の関数として表すモデル式を構築することを目的とする。

このため、まず、Sean(2007)の分解速度式と表面積モデルを組み合わせて MH の分解シミュレーションを構築した。次いで MH の分解実験を行い実験結果と計算結果を比較することにより表面積係数と飽和率、孔隙率、平均粒径との間の関係を明らかにするとともに、MH の賦存表面積を推定するモデル式を提案した。最後に、天然 MH 層の砂を再現した砂を用いてモデル式の検証実験を行った。

2 分解シミュレーション

分解フラックス式

MH の分解速度式としては Sean(2007)の式を用いた。Sean は MH の分解駆動力が、MH 相中のメタンと液相中のメタンのギブス自由エネルギーの差（化学ポテンシャル差）に比例すると仮定して次式を導いた。

$$F = k_{bl} RT \ln \frac{C_{HSOL}(T, P)}{C_{GSOL}(T, P)} \quad (1)$$

ここで、Fは分解フラックスであり、 k_{bl} は分解速度定数、Tは温度、Rはボルツマン定数、 $C_{HSOL}(T, P)$ はMHの溶解度、 $C_{GSOL}(T, P)$ はメタンガスの溶解度である。本研究では、既往の実験結果を再検討して、 $C_{HSOL}(T, P)$ ならびに $C_{GSOL}(T, P)$ の表式を新たに導き、Sean式の予測精度向上を図った。本研究で導いた式を以下に示す。

$$\begin{aligned} C_{HSOL}(T, P) = & 1.0 \times 10^{-4} \left\{ -0.01 P + \left(2.97 \times 10^{-11} \right) \exp(0.08795 T) \right\} \\ & + \exp \{ -152.777 + 7478.8/T + 20.6794 \ln T + 0.7828 \ln(10 \exp(32.81 + (-8728/T))) \} \\ & - 1.0 \times 10^{-4} \{ -0.01 \exp(32.81 + (-8728/T)) + \left(2.97 \times 10^{-11} \right) \exp(0.08795 T) \} \end{aligned} \quad (2)$$

$$C_{G_{SOL}}(T, P) = \exp\{-152.777 + 7478.8/T + 20.6794 \ln T + 0.7828 \ln(10P)\} \quad (3)$$

表面積モデル

メタン流量は、分解フラックスと MH 表面積の積として与えられる。本研究では、表面積 A は、MH 体積の $2/3$ 乗に比例すると仮定した。

$$A = A_K (V)^{2/3} \quad (4)$$

表面積係数 A_K の値は堆積層内における MH の賦存状態に依存するものと考えられ、したがって、飽和率、孔隙率、平均粒径の関数として表される。本研究では実験的にこの関数形を定める。

支配方程式

支配方程式は円筒座標系の熱拡散方程式である。

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q \quad (5)$$

ここで Q は、MH の分解による単位堆積あたりの吸熱量であり、kuuskraa の提案する MH の潜熱式(6)を用いるとのように表される。

$$Q = F(56599 - 16.744T) \quad (6)$$

熱伝導率 については、ランダム分布モデル(7)を用いる。ランダム分布モデルが堆積層の熱伝導率とよく一致することを実験により確認した。密度、比熱 c については、体積平均値を用いた。

$$\lambda = \lambda_R^{V_R} \lambda_H^{V_H} \lambda_W^{V_W} \lambda_G^{V_G} \quad (7)$$

ここで V は堆積層構成要素の体積であり、添え字 R は砂(ガラスビーズ)、 H は MH、 W は水、 G はメタンガスを表す。

分解シミュレーションに用いた物理定数を表 1 に示す。

表 1. 計算に用いた物理定数

	Density [kg/m ³]	Specific heat C [J/kg/k]	Thermal conductivity [W/m/k]
Grass beads	2590.0	750.0	0.74
Methane Hydrate	915.0	2100.0	0.45 (216K)
Water (300K)	1000.0	4200.0	0.561
Methane	0.717	0.572	3.02×10^{-2} (300K, 5MPa)
Sus316	7980	500	16.3

堆積層の周囲は、上下は幅 40mm、側面は幅 35mm のステンレス (sus316) に覆われている。また、堆積層上下部には、ガスを流通させるための円錐形の空間がある。そのため、境界条件として、上下を断熱、側面はステンレス外側温度で一定として計算を行った。

作成した分解シミュレーションのパラメータスタディの結果、熱伝導率が MH 分解量に大きな影響を与えることがわかった。

3 分解実験

所定の条件に調整した堆積層の分解ガス量を計測し、2 章で構築した MH 分解シミュレーションによる予測結果との比較から、堆積層の表面積の大きさを推定する。同様の実験を飽和率、孔隙率、平均粒径を変化させて行い、MH の賦存表面積を推定するモデル式を構築した。実験装置の概要を図 1 に示す。図 2 に示すように分解実験から得られたメタンガス発生量と、表面積係数の値を様々に変化させた分解シミュレーションの結果を比較することで、表面積係数 A_K の大きさを決定することができる。

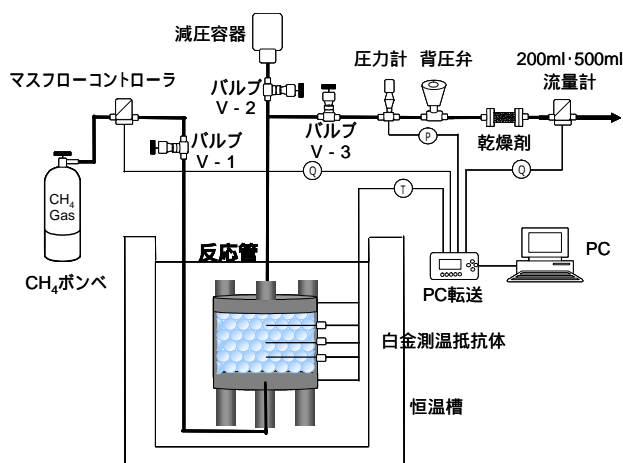


図 1. 実験装置図

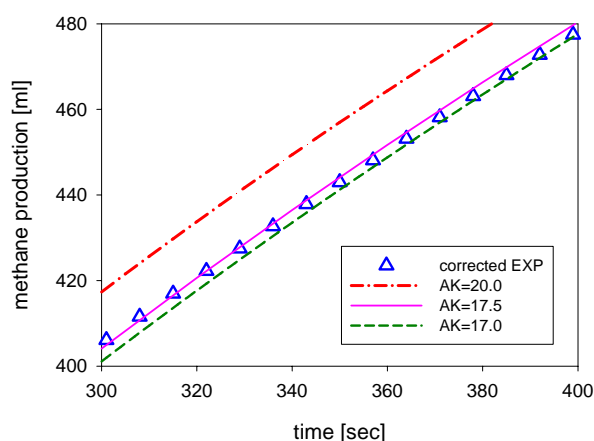


図 2. 表面積係数の決定方法

このようにして求められた表面積係数と飽和率、孔隙率、平均粒径との間の関係を図 3 から図 5 に示す。

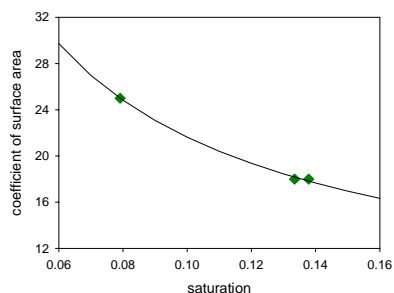


図 3. 飽和率と A_K の関係

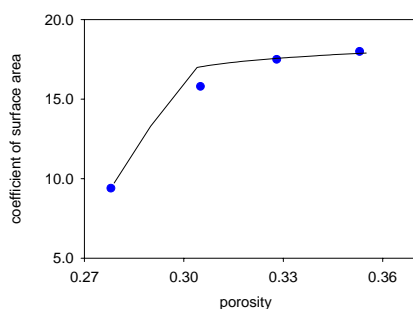


図 4. 孔隙率と A_K の関係

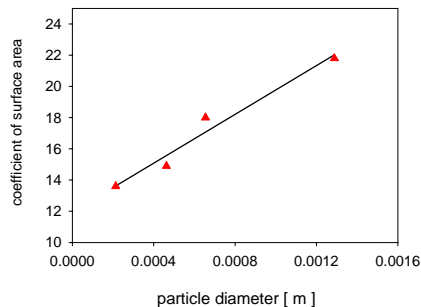


図 5. 平均粒径と A_K の関係

さらに、得られた結果を整理して、表面積係数 A_K を、飽和率、孔隙率、平均粒径の関数として表わし、表面積係数モデル式を導いた。

$$A_K = \left(\frac{9.22}{S_H} + 8.37 \right)^{2/3} \left\{ 0.378(\phi - 0.29)^{1/7} + 0.739 \right\} (433.9D_s + 0.66) \quad (8)$$

4 検証実験

構築した表面積係数モデル式を検証するため、天然 MH 層の砂を再現した砂を用いて堆積層を作成し、分解実験を行った。用いた砂の孔隙率は 43.2%、平均粒径は 180 μm である。飽和率は、実験結果の分解ガス量から計算した 22.6%を入力した。分解実験の結果と、分解シミュレーションの計算結果を図 6 に示す。

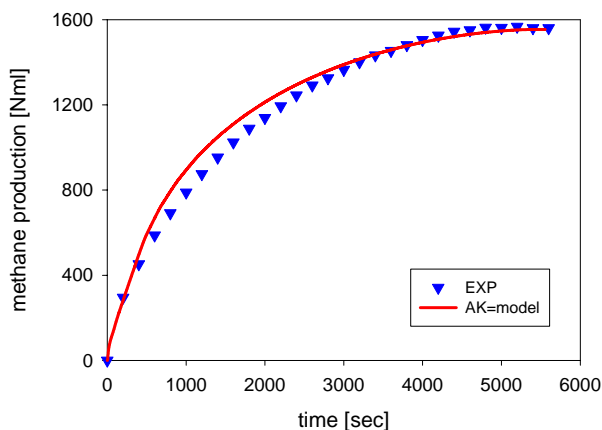


図 6. 砂堆積層を用いた表面積係数モデル式の検証

実験結果と、表面積係数モデル式を導入した分解シミュレーションの計算結果は、良好な一致を示した。これにより、提案した表面積係数モデル式が、天然 MH が存在する砂層においても適用可能なことを確認した。

5 結論

堆積層内における MH の表面積を飽和率、孔隙率、平均粒径の関数として表すモデル式を提案した。本モデル式を、修正を加えた Sean の分解フラックス式と組み合わせ分解シミュレーションを行ったところ、計算結果は実験結果と良好な一致を示した。