

修士論文

堆積層中メタンハイドレートの  
賦存表面積の推定

指導教官

佐藤 徹 教授

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  
環境モデリング統合学分野

56754 中山 貴文

2007 年 2 月 1 日

## 目次

### 1 緒言

1.1 天然ガスとメタンハイドレート	1
1.2 メタンハイドレートについて	2
1.2.1 ガスハイドレートについて	2
1.2.2 メタンハイドレートの結晶構造	3
1.2.3 メタンハイドレートの存在場所	3
1.2.4 メタンハイドレートの生産方法	4
1.3 メタンハイドレートに関する既往の研究	5
1.4 本研究の目的	6

### 2 数値計算

2.1 目的	7
2.2 メタンハイドレート分解シミュレーション	7
2.2.1 分解速度モデル式の再検討	11
2.2.2 熱伝導率モデル	15
2.2.3 表面積モデル	18
2.3 計算結果	23
2.4 パラメータスタディ	27
2.4.1 熱伝導率を変化させた場合	27
2.4.2 表面積係数を変化させた場合	29
2.4.3 境界を断熱条件にした場合	30
2.5 数値計算のまとめ	31

### 3 実験

3.1 実験の目的	32
3.2 予備実験 熱伝導率計測実験の目的	32
3.2.1 実験条件	32
3.2.2 実験装置	33
3.2.3 実験手順	33
3.2.4 実験結果	34
3.2.5 熱伝導率計測実験のまとめ	38
3.3 分解実験の目的	39
3.4 実験試料	39
3.5 実験装置、ならびに実験方法	40

3.6 実験手順	43
3.7 実験結果	44
3.7.1 飽和率を変化させた実験結果	44
3.7.2 孔隙率を変化させた実験結果	45
3.7.3 平均粒径を変化させた実験結果	46
3.7.4 堆積層内の温度変化	47
3.8 各パラメータと表面積係数の関係	48
3.8.1 表面積係数決定方法	48
3.8.2 飽和率 $S_h$ と表面積係数 $A_k$ の関係	50
3.8.3 孔隙率 $\phi$ と表面積係数 $A_k$ の関係	52
3.8.4 平均粒径 $D_s$ と表面積係数 $A_k$ の関係	54
3.9 表面積係数モデル式	56
3.10 実験のまとめ	56
<u>4 表面積係数モデル式の検証実験</u>	
4.1 実験試料	57
4.2 実験装置ならびに実験方法	57
4.3 実験結果	58
4.3.1 熱伝導率の計測	58
4.3.2 分解実験	59
4.4 考察	60
4.5 検証実験のまとめ	60
<u>5 結言</u>	
5.1 結論	61
5.2 今後の課題	62
付録	63
参考文献	65
謝辞	66

# 1 緒言

## 1.1 天然ガスとメタンハイドレート

現在、世界のエネルギー需要量は増加傾向にあり、こうした傾向は今後も続く見込みである。現在のペースで世界中が電気を使い続けると仮定すると、石油はおよそ 40 年分、天然ガスは 62 年分、ウランは 61 年分の埋蔵量しかないと見積もられている。表 1.1 に現時点での予想埋蔵量<sup>1)</sup>を示す。

表1.1 石油、石炭、天然ガス、ウランの確認可採埋蔵量

エネルギー源	確認可採埋蔵量	可採年数
石油	1 兆 500 億バレル	40.3 年
石炭	9845 億トン	216 年
天然ガス	155 兆m <sup>3</sup>	61.9 年
ウラン	439 万トン	61 年

このような将来の資源不足を補うものとして、メタンハイドレートが注目されている。メタンハイドレートは、回収技術、経済性評価手法が未確立であるため、「埋蔵量」という概念が当てはまらず、表 1 と比較できないが、一般的にメタンハイドレートの「原始資源量」は  $10^{14}\text{m}^3$  といわれている<sup>2)</sup>。この量は、天然ガスの「原始資源量」 $4.37 \times 10^{14} \text{m}^3$  に匹敵するほど大きい。したがってメタンハイドレートは、現在開発することは不可能であるが、将来利用可能なエネルギー資源として有望視されている。

埋蔵量 … 地下に存在することが確認された量で、既に発見されており、回収可能で、経済性を有し、残存するもの  
原始資源量… 発見・未発見を問わず、また経済的な理由による現行技術上での回収不能・不可能を問わず、地下に集積していると推定される資源の総量

日本では、日本近海において、日本の天然ガス消費量の 100 年分が埋蔵されているとの試算もあり、経済産業省を中心にメタンハイドレート資源開発研究コンソーシアムをつくり研究中である。メタンハイドレートの資源化には、1) 基盤技術の確立 2) エネルギー資源としての経済性評価 3) 環境影響の評価の 3 点が特に課題として挙げられる。このような課題達成のためには未だ多くの問題があり、現在、基礎研究や生産技術の確立を行っている段階である。

## 1.2 メタンハイドレートについて

### 1.2.1 ガスハイドレートについて

ガスハイドレートは、ガス分子と水分子により構成される固体状の包接化合物である。メタンハイドレートはガスハイドレートの一種であり、特にメタン分子が取り込まれているガスハイドレートのことを指す。

低温・高圧条件において、水素結合による水分子のカゴ状構造にガス分子が包接され、ガスハイドレートとなる。包接されるガス分子を‘ゲスト分子’と呼び、ガスハイドレートがとる構造は、ゲスト分子の大きさによって決定される。ガスハイドレートは、5種類の単位 cage を持ち、cage の組み合わせからなる3種類の安定した単位格子を持つ。図 1.2.1 にガスハイドレートの単位 cage、単位格子を示す。

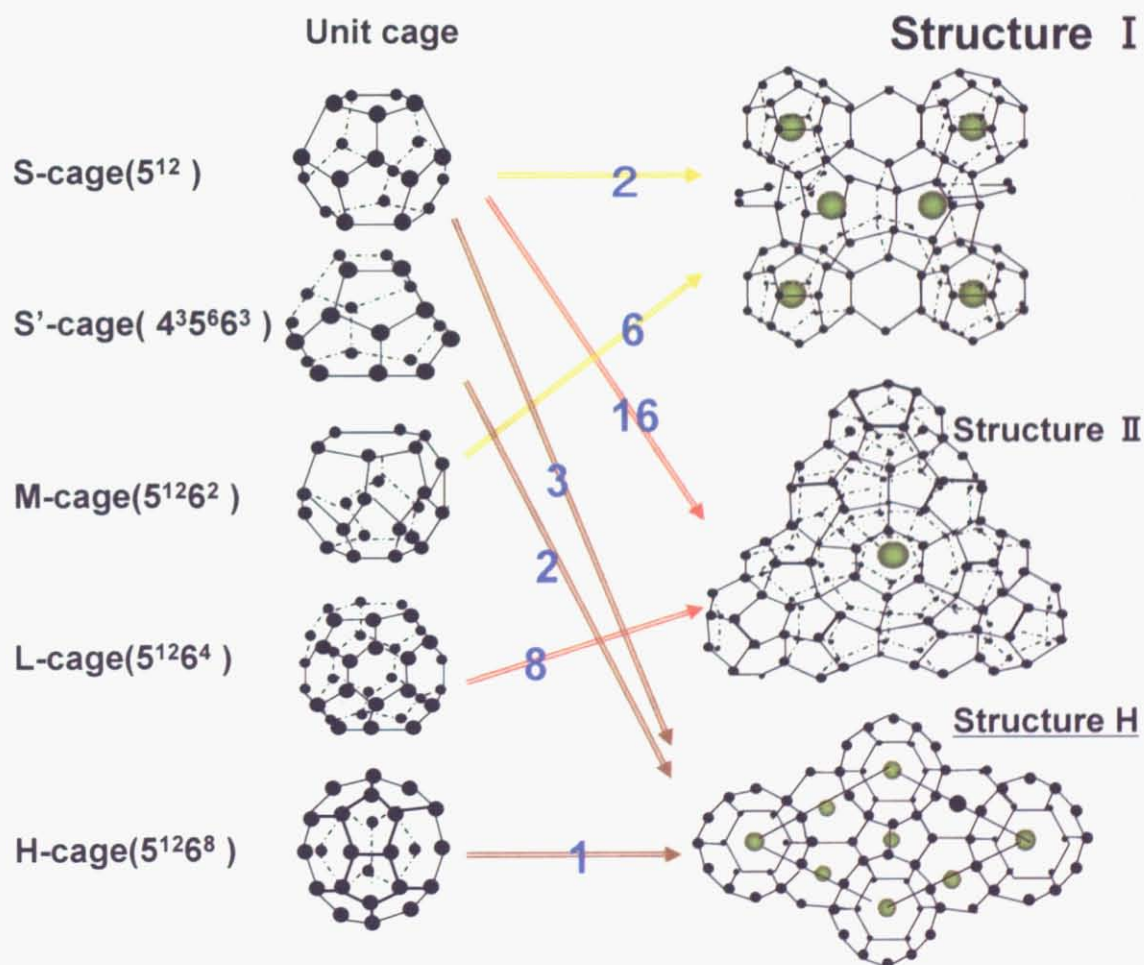


図 1.2.1 ガスハイドレートの単位 cage と単位格子の関係

### 1.2.2 メタンハイドレートの結晶構造

メタンハイドレートは構造 I 型をとる。構造 I 型ハイドレートは体心立方格子であり、格子定数は 1.2 nm である。単位格子は五角形の面 12 個からなる十二面体の S-cage ( $5^{12}$ ) 2 個と、五角形の面 12 個、六角形の面 2 個からなる十四面体の M-cage ( $5^{12}6^2$ ) 6 個で構成される。S-cage の内径は 0.51 nm、M-cage は 0.58 nm である。メタンハイドレートの単位格子を構成する 8 個の cage 全てにメタン分子が包接されると仮定すると、メタンハイドレートの分子式は  $\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$  で表される。

### 1.2.3 メタンハイドレートの存在場所

メタンハイドレートが存在する場所の条件として、低温、高圧、空間等の環境的な制約と、十分な水とメタンガスという物質的な制約の 2 つが挙げられる。地球上ではこの条件を満たす場所として、永久凍土地帯、海底下堆積層がある。一般的な堆積層では、温度が  $-10^\circ\text{C}$  から  $20^\circ\text{C}$  を満たす深度 200 m ~ 1500 m の範囲にメタンハイドレートが存在している。メタンハイドレートの存在する温度、圧力条件を図 1.2.3.1 に示す。

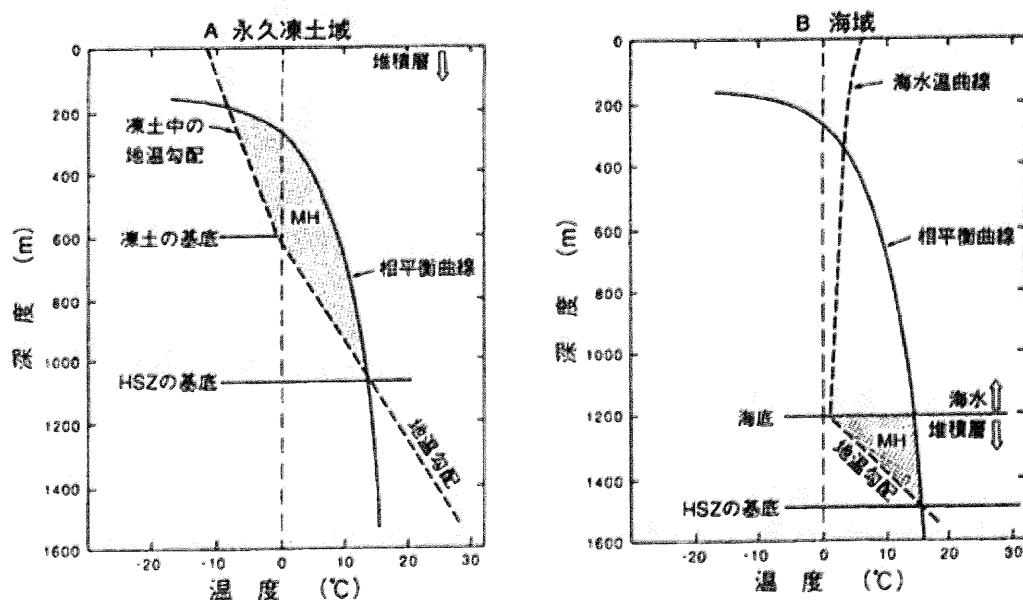


図 1.2.3.1 メタンハイドレートの存在する温度、圧力条件

具体的な賦存場所としてはメキシコ沖、グアテマラ沖及びコスタリカ沖の中米海溝、ペルー・チリ海溝、オレゴン沖のカスカディア海盆、フロリダ東方沖のブレークアウターリッジ、メキシコ湾、奥尻海嶺、南海トラフ、黒海、カスピ海、地中海東部、カナダのマッケンジーデルタが代表的である。

#### 1.2.4 メタンハイドレートの生産方法

現在提案されているメタンハイドレート回収方法は

- ・熱刺激法（温水圧入法）
- ・減圧法
- ・分解促進剤注入法

の 3 種類である。工業的には温度を変化させてハイドレートを分解するより、圧力を変化させて分解する方が経済的に有利である。しかし、減圧法はハイドレート層直下のフリーガス層の存在が必要である。フリーガス層がない場合、熱刺激法が適当であるといわれている。これらの回収法は、ハイドレート層の孔隙率、熱拡散、ハイドレートの賦存環境、周辺の環境影響等を考慮に入れ、選択しなければならない。

現在のハイドレート分解の研究は、いずれも上記の 3 種類の分解方法に当てはまる。参照した大半の研究は減圧法に関するものである。

### 1.3 メタンハイドレートに関する既往の研究

1810年にHumphrey Devy(1811)は、塩酸水溶液を9℃以下に冷却すると、水溶液中に固体が生成することを発見した。その後Davyの研究を基にFaraday(1823)がその固体成分を分析し、ClにH<sub>2</sub>Oが水和した結晶固体であることがわかった。現在、包接水和物として知られているこのような結晶固体は、Davidson(1973)によって‘ガスハイドレート’と名づけられた。

1930年代、石油や天然ガスの輸送パイプラインで起こった閉塞事故に関する研究から、閉塞事故の原因がガスハイドレートであることが明らかにされた。この後、ガスハイドレートに関する研究が盛んに行われることとなる。

1960年代に入ると、Makogon(1965)が、旧ソビエト連邦の永久凍土地域において、天然ガスハイドレートが多量に存在することを報告した。これをきっかけにして、Makogon(1988)やKvenvolden(1988)などによって、地球上の永久凍土層や海底堆積層に存在している天然ガスハイドレートの賦存量が推定され、天然ガスハイドレートが新たなエネルギー資源として認識されるようになった。

1974年、Evrenosらが多孔質体内でハイドレートを生成した。これが、天然ハイドレートの利用を視野に入れた模擬堆積層中におけるハイドレートの研究の始まりである。

ハイドレートの生成・分解過程の研究は、Makogon(1997)やSloan(1998)により報告されている。

Kamath(1983)は修正Clausius-Clapeyron式を用い、異なるガスから生成したハイドレートの分解エンタルピーを算出した。彼は温水を圧入することにより、ハイドレートの分解過程を研究した。伝熱とハイドレートの分解速度が、温度に大きく依存することを明らかにした。

Kim Bishnoi (1987)はkinetic processとしてハイドレート分解の過程を取り扱った。このモデルにおいて、分解速度はハイドレートの平衡条件からガス相のフガシティー差 $\Delta f=f_c-f$ の関数となる。

Sean(2007)AIChEJは、ハイドレート分解の過程を取り扱った。このモデルにおいて、分解の駆動力は、ハイドレート相中のメタンと液相中のメタンの化学ポテンシャル差に比例するとした。



## 1.4 本研究の目的

メタンハイドレートを資源として実際に生産するためには、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になる。生産シミュレーションには、特に分解速度が重要である。分解速度からは、一定期間に得られるメタンガス量や、地盤等の周辺環境への影響を見積もることができる。既往の研究として、kim(1987)<sup>3)</sup>、sean(2007)<sup>4)</sup>など、温度、圧力、表面積という3つの条件から分解速度を算定するモデル式が提案されている。これまで、温度、圧力に関する研究は数多く行われているが、表面積に着目した研究は行われていない。また、堆積層中メタンハイドレートの賦存形態を知ることはX線などの技術を用いても未だ困難であり、堆積層中メタンハイドレートの形態や表面積は未知である。

そこで本研究では、分解実験および数値シミュレーションを用いて、堆積層中に存在するメタンハイドレートの賦存表面積を推定するモデル式の構築を目的とする。モデル式を構築するにあたり、賦存形態はブラックボックスとして扱う。

ここで、各章における研究内容について簡単に述べる。

1章では、資源としてのメタンハイドレート、メタンハイドレートの物性、既往の研究について整理し、本研究の目的について述べた。

2章では、堆積層におけるメタンハイドレートの分解現象を数値計算する、分解シミュレーションを作成する。

3章では、予備実験として模擬堆積層の熱伝導率の計測を行い、熱伝導モデルの検証を行う。減圧法による分解実験から所定の条件に調整した堆積層の分解ガス量を計測し、2章で作成するメタンハイドレート分解シミュレーションとの比較から、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、メタンハイドレートの賦存表面積を推定するモデル式を構築する。

4章では、3章で求める賦存表面積を推定するモデル式の検証を、実際のメタンハイドレート層を再現した砂を用いて行う。

5章では、本研究についての結論を述べる。

## 2 分解シミュレーション

### 2.1 目的

入力値として表面積を与えるメタンハイドレート分解プログラムを作成する。設定した孔隙率、飽和率、平均粒径、及び様々な表面積の値を入力し計算を実施することで、メタンハイドレートの表面積と分解速度の関係を表現することを目的とする。

具体的には、熱拡散方程式を支配方程式とし、メタンハイドレートの分解速度モデル、熱伝導率モデルを組み込む。

また、現在のメタンハイドレートの分解速度モデルは計算で得られる三相平衡点の温度・圧力条件と、実験による三相平衡点の温度・圧力条件が一致しない。そのため、メタンハイドレート分解プログラムを作成するにあたり、メタンハイドレートの溶解度式を修正し、この問題を改善する。

作成したプログラムでパラメータスタディを行い、分解曲線に影響を与える要素を確認する。

### 2.2 メタンハイドレート分解シミュレーション

作成する分解シミュレーションでは、堆積層をメタンハイドレート、ガラスビーズ、水、メタンガスの混合物として扱う。内容的に大きく分けて、メタンハイドレートの分解量計算部分と、伝熱の計算部分の2つからなる。メタンハイドレートの分解量計算部分では、メタンハイドレート分解モデル式から、ある温度、圧力、賦存表面積条件におけるメタンガス発生量と吸熱量を計算する。伝熱の計算部分では、熱の拡散方程式より、メタンハイドレート分解に伴う温度低下と外側境界からの温度供給による堆積層内部の温度変化を計算する。

#### 分解速度モデル

分解速度式としては Sean(2007)によって提案された分解フラックス式を用いた。分解の駆動力はハイドレート相中のメタンと液相中のメタンの化学ポテンシャル差に比例するものと仮定すれば、式 2.2.1 が導かれる。

$$f_H = k_{bl} RT \ln \frac{C_{HSOL}(T, P)}{C_{GSOL}(T, P)} \quad (2.2.1)$$



を用いた。ここで、 $Q$  は、単位体積あたりの発熱率であり、kuuskraa の提案するハイドレートの潜熱式を用いれば

$$Q = F(56599 - 16.744T) \quad (2.2.4)$$

と表される。また、 $T$  は温度、 $P$  は圧力、 $R$  は気体定数  $[J/K \cdot mol]$ 、 $\rho$  は密度、 $c$  は比熱、 $\lambda$  は熱伝導率である。

本研究では、メタンハイドレートの表面積  $A$  は、メタンハイドレート体積の  $2/3$  乗に比例するとして扱う。

$$A = A_k (V)^{2/3} \quad (2.2.5)$$

このように表現した場合の表面積係数  $A_k$  を明らかにすることが本研究の目的である。

先に述べたように式 2.2.1 により、圧力、温度条件から、単位表面積あたりの分解量であるフラックス量が計算される。フラックスに表面積  $A$  をかけたものが式 2.2.4 中のメタンガス発生量  $F$  となる。メタンハイドレートの分解反応は吸熱反応であるため、メタンハイドレートの分解量にみあう潜熱が、式 2.2.4 から計算され、吸熱量  $Q$  が堆積層から奪われる。分解に伴う温度低下と、外側境界からの温度供給による堆積層内部の温度変化を、熱の拡散方程式 2.2.3 から解く。これにより温度、圧力条件が更新される。この計算を繰り返すことで、堆積層のメタンハイドレート分解現象を表現する。

### 計算格子

円筒座標系を用いて計算を行った。格子サイズは  $1mm \times 1mm$  である。堆積層部分は直径  $60mm$ 、高さ  $35mm$  である。その周囲は、上下を幅  $40mm$ 、側面を幅  $35mm$  のステンレスに覆われている。角度  $1^\circ$  の領域について計算するため、計算格子は横  $65$  個、縦  $115$  個となる。

### 境界条件

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、側面を一定温度として計算を行った。

### 使用した物理定数

ガラスビーズ、メタンハイドレート、水、メタンガス、反応セルのステンレス (sus316) の密度、比熱、熱伝導率には、以下の表 2.2.1 のものを用いた。

メタンハイドレートの熱伝導率に関しては、Handa(1987)らの論文より、その他の物性値については、理科年表 2002 より引用した。

表 2.2.1 計算に用いた物理定数

	Density $\lambda$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Specific heat C [J/kg/k]	Thermal conductivity $\lambda$ [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	$3.02 \times 10^{-2}$ (300K, 5MPa)
Sus316	7980	500	16.3

#### メタンガス生成量の計算方法

メタンハイドレートの全ての cage 内に 1 個のメタン分子が包接されると仮定すると、メタンハイドレートとメタンガスの体積比は 1 : 172 となる。しかし、ハイドレートは全ての cage にガス分子を包接するわけではなく、一般的にメタンガスの cage 占有率は 90%以上といわれている。内田ら(2001)はラマン分光法による測定の結果、水・ガス比に関わらず、メタンハイドレートの水和数は約 6.2(量論的には 5.75)で一定であるとした。それを基に計算すると、メタンガスの cage 占有率は 92%、メタンハイドレートとメタンガスの体積比は 1 : 158 となる。本研究においてもこの体積比を用いて、メタンガスの発生量を計算した。

### 2.2.1 分解速度モデル式の再検討

Sean(2007)のオリジナルの式では、メタンガスの溶解度曲線平衡曲線、 $C_{G\text{SOL}}(T,P)$ とメタンハイドレートの溶解度曲線、 $C_{H\text{SOL}}(T,P)$ から求めた三相平衡点と、sloan(1998)らの実験による三相平衡点が一致しないため、分解モデル式の再検討を行う。

メタンハイドレートの分解が進むと、堆積層内部は分解に伴う吸熱により熱を失い、分解圧力における平衡温度まで温度が低下する。それ以降は平衡条件付近で分解が起こるため、計算と実験の三相平衡点が一致していない場合、それ以降の温度現象、分解現象を正しく表現できない。そのため、三相平衡点の実験データと計算から決定される三相平衡点が一致することは、分解シミュレーションにおいて非常に重要である。

#### 平衡曲線の修正

図 2.2.1.1 に、オリジナル式から得られる平衡曲線と sloan(1998)の実験による平衡圧力・平衡温度を示す。

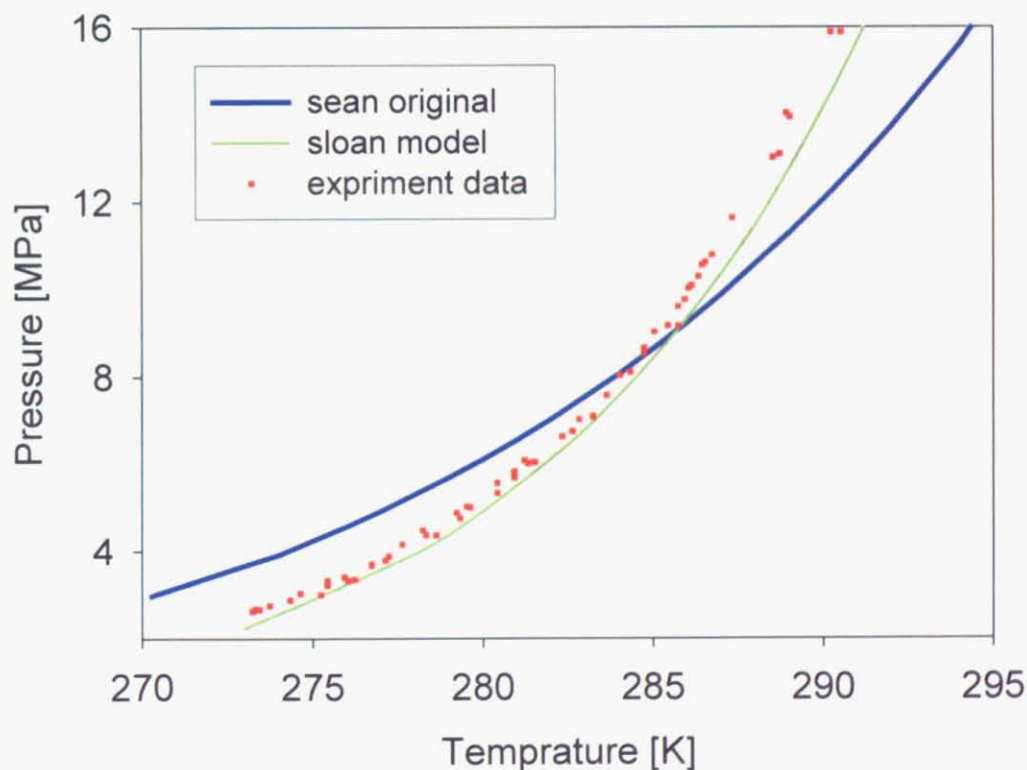


図 2.2.1.1 メタンハイドレートの三相平衡条件

図から明らかなように sean が使用した式と実験値には大きな差がある。Sloan らの平衡曲線式についても、温度によっては 0.5MPa ほどの差がある。そのため、sloan 式(2.2.1.1)の係数を、 $a=38.98$ 、 $b=-8533.8$  から  $a=32.81$ 、 $b=-8728$  とすることで、275℃～290℃の範囲で実験結果に合う三相平衡曲線に修正した。

$$P = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right) / 1000 \quad (2.2.1.1)$$

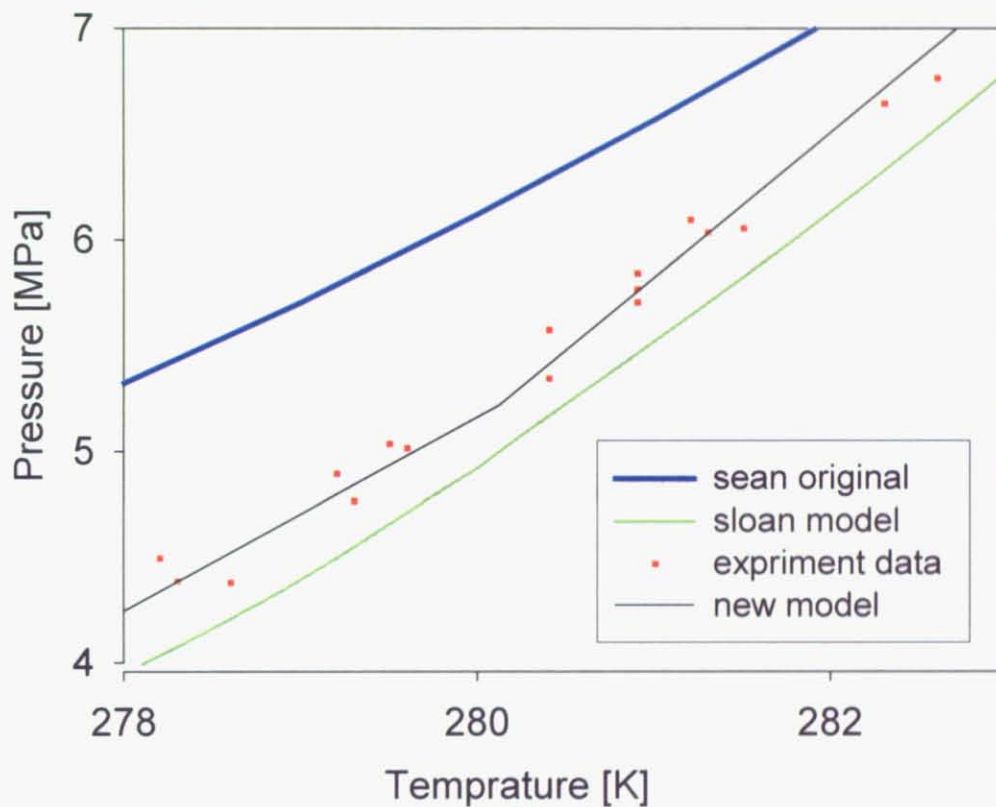


図 2.2.1.2 メタンハイドレートの 3 相平衡条件の予測式の精度

### メタンハイドレートの溶解度曲線の修正

メタンハイドレートの溶解度曲線式(2.3.1.2)を修正する。修正した平衡曲線から各温度条件における平衡圧力  $P_{eq}$  を求めることができる。三相平衡点は、平衡曲線、 $C_{GSOL}(T, P)$ 、 $C_{HSOL}(T, P)$  が 1 点で交わる点であるので、平衡圧力  $P_{eq}$  と c g の交点  $C_{GSOL}(P_{eq})$  と、 $P_{eq}$  と c h の交点  $C_{HSOL}(P_{eq})$  は一致するはずである。そこで、 $C_{HSOL}(P_{eq})$  と  $C_{GSOL}(P_{eq})$  との差を  $C_{HSOL}(T, P)$  に加えることで、 $C_{HSOL}(T, P)$  が  $C_{GSOL}(P_{eq})$  を常に通るように修正する。

具体的には、メタンハイドレートの溶解度式を式(2.2.1.2)から式(2.2.1.3)に修正した。

$$C_{HSOL-old}(T, P) = 1.0 \times 10^{-4} \{-0.01P + (2.23 \times 10^{-4}) \exp(0.0317T)\} \quad (2.2.1.2)$$

$$\begin{aligned} C_{HSOL}(T, P) &= C_{HSOL-old}(T, P) + C_{GSOL}(P_{eq}) - C_{HSOL-old}(P_{eq}) \\ &= 1.0 \times 10^{-4} \{-0.01P + (2.97 \times 10^{-11}) \exp(0.08795T)\} \\ &\quad + \exp\{-152.777 + 7478.8/T + 20.6794 \ln T \\ &\quad + 0.75316 \ln(10^{-5} \exp(32.81 + (-8728/T)))\} \\ &\quad - 1.0 \times 10^{-4} \{-0.01 \exp(32.81 + (-8728/T)) \\ &\quad + (2.97 \times 10^{-11}) \exp(0.08795T)\} \end{aligned} \quad (2.2.1.3)$$

また、メタンガスの溶解度曲線  $C_{GSOL}(T, P)$  は以下の式(2.2.1.4)である。

$$C_{GSOL}(T, P) = \exp\{-152.777 + 7478.8/T + 20.6794 \ln T + 0.75316 \ln(10^{-5} P)\} \quad (2.2.1.4)$$



図 2.2.1.3 に、seo らの実験による三相平衡点、メタンガスの溶解度曲線、修正前のメタンハイドレート溶解度曲線、修正後のメタンハイドレート溶解度曲線、それぞれ 273.1K、278.1K、282.15K の場合のものを示す。破線がオリジナルのメタンハイドレート溶解度曲線 (2.2.1.2) であり、実線が修正後のメタンハイドレート溶解度曲線 (2.2.1.3) である。

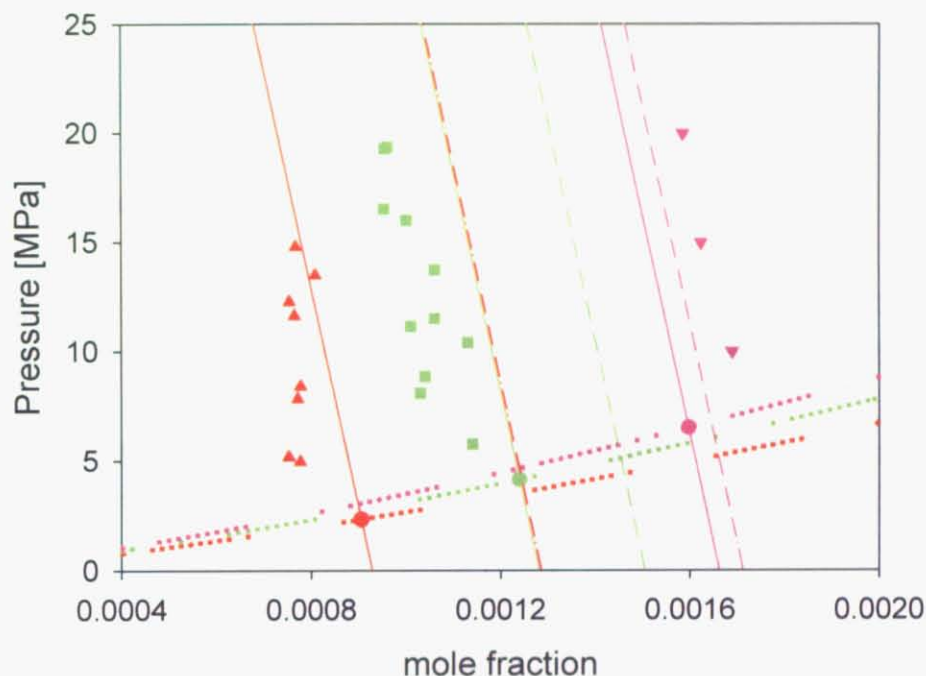


図 2.2.1.3 ハイドレート相 - 液相の相共存領域における液相線の近似

図 2.2.1.3 より、平衡曲線から求めた各温度における平衡圧力  $P_{eq}$  を、 $C_{HSOL}(P_{eq})$  が通っていることが確認できる。それにより、オリジナルのメタンハイドレート溶解度曲線よりも、実験結果によく一致することが確認できる。

分解シミュレーションには、修正したメタンハイドレート溶解度曲線、式 (2.2.1.3) を用いる。

## 2.2.2 熱伝導率モデル

堆積層の熱伝導率は、構成粒子の存在状態によって異なり、一概に決定することができない。そのため、分解シミュレーションの熱伝導率には、合成熱伝導率モデルを利用する。

堆積物の合成熱伝導率は、構成粒子の熱伝導率及び孔隙率に関係し、これらの変数の間には相関がある。この関数形として様々なものが提案されているが、直列分布モデル、並列分布モデル、複合分布モデル、ランダム分布モデルがよく用いられている。それぞれについて以下に示す。

### 直列分布モデル

直列分布モデルでは構成粒子・ハイドレート・ガス・水の各相が直列に分布した状態で熱伝導が起こっていると仮定する。フーリエの法則より、各相を流れる熱量は以下のように表される。

式中の $q$ は熱量、 $\lambda$ は熱伝導率、 $A$ は断面積、 $T$ は温度、 $V$ は体積、 $L$ は長さを表す。また、右下添え字 $R$ は砂粒子、 $H$ はハイドレート、 $W$ は水、 $G$ はガスを意味している。

$$q_R = \lambda_R A \frac{T_4 - T_3}{V_R L} \quad (2.2.2.1)$$

$$q_H = \lambda_H A \frac{T_3 - T_2}{V_H L} \quad (2.2.2.2)$$

$$q_W = \lambda_W A \frac{T_2 - T_1}{V_W L} \quad (2.2.2.3)$$

$$q_G = \lambda_G A \frac{T_1 - T_0}{V_G L} \quad (2.2.2.4)$$

求める合成熱伝導率をとすると、フーリエの法則より、

$$q = q_R = q_H = q_G = q_W = \lambda_1 A \frac{T_4 - T_0}{L} \quad (2.2.2.5)$$

となる。2.2.2.1式から2.2.2.5式を解いて、合成熱伝導率が次式で得られる。

$$\lambda_1 = 1 / \left( \frac{V_R}{\lambda_R} + \frac{V_H}{\lambda_H} + \frac{V_W}{\lambda_W} + \frac{V_G}{\lambda_G} \right) \quad (2.2.2.6)$$

このモデルは調和平均モデルとも呼ばれ、最も熱伝導率の小さい相の影響を受けるため、最小の合成熱伝導率を与える。

#### 並列分布モデル

並列分布モデルでは構成粒子・ハイドレート・ガス・水の各相が並列に分布した状態で熱伝導が起こっていると仮定する。フーリエの法則より、各相を流れる熱量は以下のように表される。

$$q_R = \lambda_R V_R A \frac{T_1 - T_0}{L} \quad (2.2.2.7)$$

$$q_H = \lambda_H V_H A \frac{T_1 - T_0}{L} \quad (2.2.2.8)$$

$$q_W = \lambda_W V_W A \frac{T_1 - T_0}{L} \quad (2.2.2.9)$$

$$q_G = \lambda_G V_G A \frac{T_1 - T_0}{L} \quad (2.2.2.10)$$

求める合成熱伝導率をとすると、フーリエの法則より、

$$q = q_R + q_H + q_W + q_G = \lambda_a A \frac{T_1 - T_0}{L} \quad (2.2.2.11)$$

となる。式 2.2.2.7 から 2.2.2.11 を解いて、合成熱伝導率が次式で得られる。

$$\lambda_2 = V_R \lambda_R + V_H \lambda_H + V_W \lambda_W + V_G \lambda_G \quad (2.2.2.12)$$

このモデルは算術平均モデルとも呼ばれ、最も熱伝導率の大きい相の影響を受けるため、最大の合成熱伝導率を与える。

#### 複合分布モデル

複合分布モデルでは構成粒子・ハイドレート・ガス・水の各相が直列モデルと並列モデルを組み合わせた状態で熱伝導が起こっていると仮定する。フーリエの法則より、各相を流れる熱量は以下のように表される。

$$q_R = \lambda_R A \frac{T_3 - T_2}{V_R L} \quad (2.2.2.13)$$

$$q_H = \lambda_H A \frac{T_2 - T_1}{V_H L} \quad (2.2.2.14)$$

$$q_W = \lambda_W A \frac{T_1 - T_0}{V_W L} \quad (2.2.2.15)$$

$$q_G = \lambda_G V_G A \frac{T_3 - T_0}{L} \quad (2.2.2.16)$$

求める合成熱伝導率を  $q$  とすると、フーリエの法則より、

$$q' = q_R = q_H = q_W = \lambda' A \frac{T_3 - T_0}{L} \quad (2.2.2.17)$$

$$q = q' + q_G = \lambda_3 A \frac{T_3 - T_0}{L} \quad (2.2.2.18)$$

となる。式 2.2.2.13 から 2.2.2.17 を解いて、合成熱伝導率が次式で得られる。

$$\lambda_3 = (V_R + V_H + V_W) \left/ \left( \frac{V_R}{\lambda_R} + \frac{V_H}{\lambda_H} + \frac{V_W}{\lambda_W} \right) \right. + V_G \lambda_G \quad (2.2.2.19)$$

このモデルは直列分布モデルと並列分布モデルを複合したモデルで、直列分布モデルと並列分布モデルの中間的な合成熱伝導率を与える。

#### ランダム分布モデル

ランダム分布モデルでは構成粒子・ハイドレート・ガス・水の各相がランダムに分布した状態で熱伝導が起こっていると仮定する。合成熱伝導率が次式で得られる。

$$\lambda_4 = \lambda_R^{V_R} \lambda_H^{V_H} \lambda_W^{V_W} \lambda_G^{V_G} \quad (2.2.2.20)$$

このモデルは重み付き幾何平均モデルとも呼ばれ、直列分布モデルと並列分布モデルの中間的な合成熱伝導率を与える。

### 2.2.3 表面積モデル

先に述べたように、フラックス式からメタン流量を計算するためにはメタンハイドレートの表面積を知る必要がある。本研究では、賦存形態に関してはブラックボックスとして扱うが、実験と計算の結果得られた表面積から賦存形態を推測するため、想定した表面積モデルにおける堆積層内メタンハイドレートの表面積を計算する。

メタンハイドレートの賦存形態として、間隙粒子型、コーティング型、ブリッジ型、という3種類の賦存形態を想定する。図2.2.3.1にそれぞれのモデル形態を示す。

また、表面積がメタンハイドレートの体積の3分の2に比例すると考えた場合の係数を表面積係数 $A_k$ とし、各賦存形態モデルについてその値を計算する。

#### 間隙粒子型

間隙粒子型のメタンハイドレートの賦存状態を図2.2.3.1に示す。

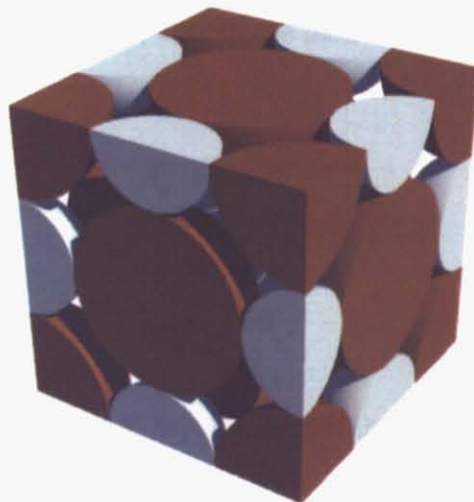


図 2.2.3.1 間隙粒子型メタンハイドレートの賦存状態

間隙粒子型においては、砂粒子4つに対して、間隙粒子型メタンハイドレートが4つ存在するので、単位格子数あたりメタンハイドレート個数 $N_{\text{MH}}$ は4である。

メタンハイドレートの表面積は次のようにして計算される。

$$N_s = \frac{(1 - \phi) \times V_{\text{SUS}}}{V_s} \quad (2.2.3.1)$$

$$V_s = \frac{4\pi}{3} (D_s/2)^3 \quad (2.2.3.2)$$

$$V_{MHALL} = V_{SUS} \times \phi \times S_H \quad (2.2.3.3)$$

$$V_{SUS} = 99.0 \times 10^{-6} \quad (2.2.3.4)$$

$$V_{MH} = \frac{4\pi}{3} r^3 \quad (2.2.3.5)$$

$$A_{MH} = 4\pi r^2 \quad (2.2.3.6)$$

ここで、 $N_s$  は堆積層全体のビーズ（砂）粒子個数、 $V_s$  は堆積層全体のビーズ（砂）体積、 $V_{MHALL}$  は堆積層全体のメタンハイドレート体積、 $V_{SUS}$  は堆積層全体の体積、 $V_{MH}$  はメタンハイドレート 1 個の体積、 $A_{MH}$  はメタンハイドレート 1 個の表面積である。

仮に、飽和率 30%、孔隙率 30%、平均粒径  $655 \mu\text{m}$  だとして表面積係数  $A_K$  を計算すると、以下のように計算される。

$$\begin{aligned} A_K &= \frac{A_{MH}}{(V_{MH})^{2/3}} \\ &= (36N_{MH}\pi)^{1/3} \\ &= 7.68 \end{aligned}$$

間隙粒子型の場合、飽和率、孔隙率、平均粒径によらず、表面積係数  $A_K$  は常に一定の値 7.68 をとる。

## コーティング型

コーティング型のメタンハイドレート賦存状態を図 2.2.3.2 に示す。

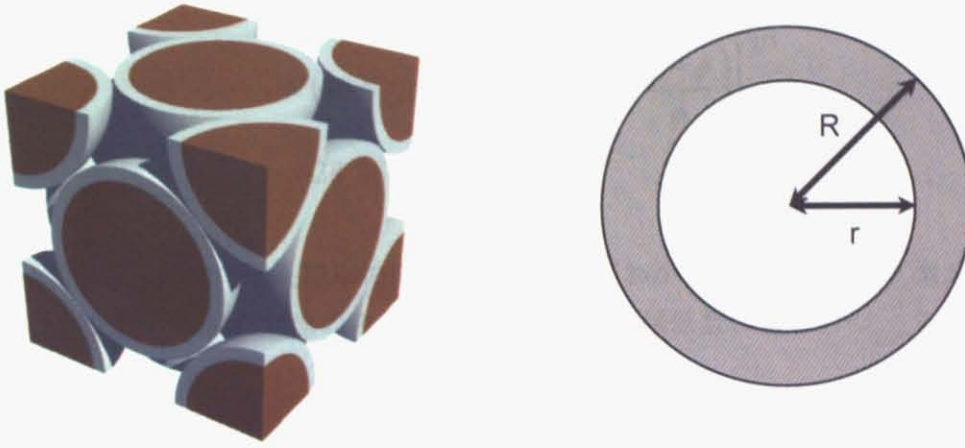


図 2.2.3.2 コーティング型メタンハイドレートの賦存状態

1 つの砂粒子に対して 1 つのコーティング型メタンハイドレートが存在する。堆積層全体では、砂粒子と同じ数のコーティング型メタンハイドレートが存在する。したがって、単位格子数あたりメタンハイドレート個数  $N_{MH}$  は 4 である。ビーズ粒子の半径を  $r$ 、メタンハイドレートとビーズ粒子を合わせた粒子の半径を  $R$  とすると、メタンハイドレート体積  $V_{MH}$ 、メタンハイドレート表面積  $A_{MH}$  は式のように表せる。

$$V_{MH} = \frac{4\pi}{3} (R^3 - r^3) \quad (2.2.3.7)$$

$$A_{MH} = 4\pi R^2 \quad (2.2.3.8)$$

また、堆積層全体のメタンハイドレート体積は、メタンハイドレート 1 粒子におけるメタンハイドレート体積  $V_{MH}$  と粒子数を掛けたものと、堆積層体積に孔隙率と飽和率を掛けたもので表せる。この関係から、メタンハイドレートを含んだ粒子半径  $R$  について解くと、式 2.2.3.10 のようになる。

$$V_{MH} \times N_S = V_{SUS} \times \phi \times S_H \quad (2.2.3.9)$$

$$R = \left\{ \frac{S_H \phi}{1 - \phi} + 1 \right\}^{1/3} r \quad (2.2.3.10)$$

仮に、飽和率 30%、孔隙率 30%、平均粒径  $655\text{ }\mu\text{m}$  だとして表面積係数  $A_k$  を計算すると、以下のようになる。

$$\begin{aligned} A_k &= \frac{A_{MH}}{(V_{MH})^{2/3}} \\ &= (36 N_{MH} \pi)^{1/3} \left\{ 1 + \left( \frac{1}{S_H} \times \frac{1-\phi}{\phi} \right) \right\}^{2/3} \\ &= 28.38 \end{aligned}$$

表面積係数  $A_k$  は、飽和率と孔隙率の関数であることがわかる。コーティング型メタンハイドレートは、想定した賦存形態の中で、最も大きな表面積係数の値をもつ。

### ブリッジ型

ブリッジ型のメタンハイドレートの賦存状態を図 2.2.3.3 に示す。

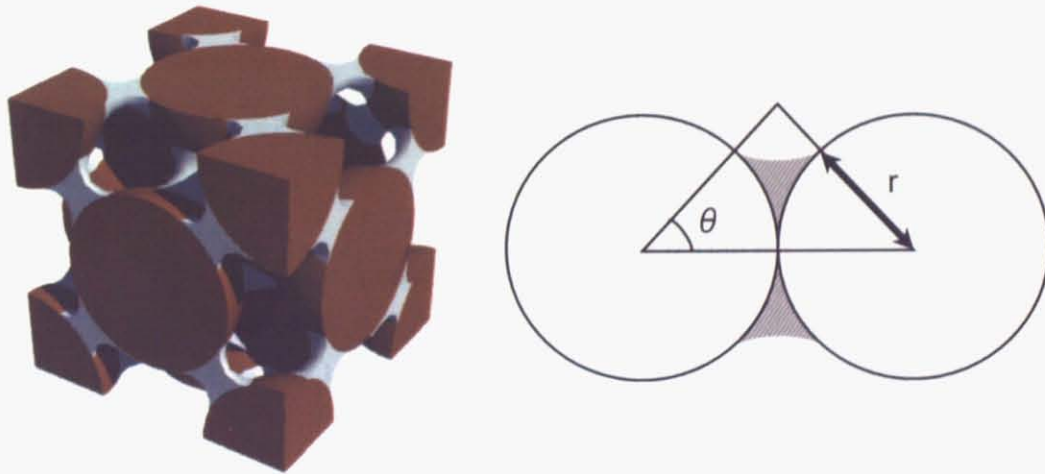


図 2.2.3.3 ブリッジ型のメタンハイドレートの賦存状態

砂粒子同士の接触点 1 つに対して、1 つのブリッジ型メタンハイドレートが存在する。堆積層全体としては、粒子の接触点の数だけブリッジ型のメタンハイドレートが存在する。粒子 1 個あたりの接触点数である配位数は、孔隙率と粒径で式 2.2.3.11 のように表される。



$$X = 2.812 \frac{(1 - \phi)^{-1/3}}{\left(\frac{b}{Ds}\right)^2 \left\{1 + \left(\frac{b}{Ds}\right)^2\right\}} \quad (2.2.3.11)$$

ここでbは不定定数であり、孔隙率と粒径から、近似式 2.2.3.12 で推定される。

$$b/Ds = 0.07318 + 2.193\phi - 3.357\phi^2 + 3.194\phi^3 \quad (2.2.3.12)$$

最密充填での接触点数は 12 であり、飽和率 30%、孔隙率 30%、平均粒径 655  $\mu\text{m}$  の場合、接触点数は 9.43 と推定される。

堆積層全体の接触点数は式 2.2.3.13 で表され、1 接触点あたりに保持されているハイドレート体積wは式 2.2.3.14 で与えられる。

$$N_{cont} = \frac{N_s \times X}{2} \quad (2.2.3.13)$$

$$w = \frac{N_{cont}}{V_{MH}} \quad (2.2.3.14)$$

ここで、1 接触点あたりに保持されているハイドレート体積wは式 2.2.3.15 で与えられる。

$$w = 2\pi r^3 \left( \frac{1}{\cos \theta} - 1 \right)^2 \left[ 1 - \left( \frac{\pi}{2} - \theta \right) \tan \theta \right] \quad (2.2.3.15)$$

また、1 接触点におけるハイドレート表面積 s は式 2.2.3.16 のように表現される。

$$s = 2\pi r^2 \left( \frac{1}{\cos \theta} - 1 \right) \left[ (\pi - 2\theta) \tan \theta + 2(1 - \cos \theta) \sin \theta \right] \quad (2.2.3.16)$$

仮に、飽和率 30%、孔隙率 30%、平均粒径 655  $\mu\text{m}$  だとして図 2.2.3.3 の角度  $\theta$ 、表面積係数  $A_K$  を計算すると、以下のようになる。

$$\theta = 5.77 \text{ (}^\circ\text{)}$$

$$A_K = \frac{A_{MH}}{(V_{MH})^{2/3}} \cong 3.56$$

## 2.3 計算結果

計算条件には、表面積係数 18.0、分解圧力 5.76MPa、初期温度 282.45K、熱伝導率 0.3、孔隙率 35.3%、飽和率 30%、平均粒径 655  $\mu\text{m}$ を入力値として与えた。詳しい実験条件については、3章の実験条件にて後述する。温度分布、メタンハイドレート残存量、メタンハイドレート発生領域の時間変化を図 2.3.1 から図 2.3.3 に示す。上から順に、実験開始後 600 秒、3000 秒、5400 秒経過した時点での値を図にしたものである。

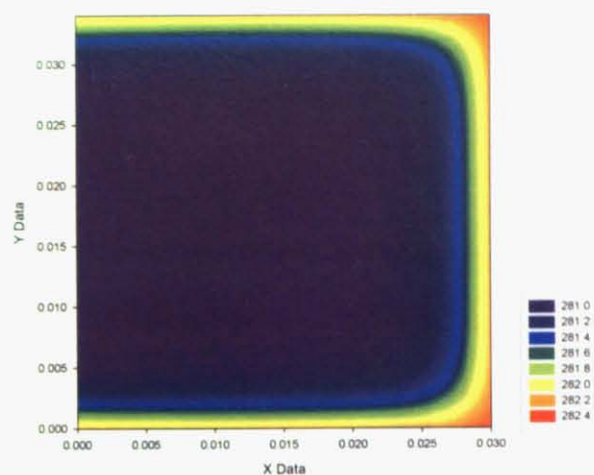
図 2.3.1 より、時間が経つにつれて、外側から中心に温度が上昇していく様子がわかる。堆積層中心は分解圧力における平衡温度まで温度が低下し、時間が十分経過した後の堆積層外側は、外側境界温度まで温度が上昇することがわかった。

図 2.3.2 より、反応セル側面に存在するメタンハイドレートから分解が進み、中心のメタンハイドレートが残存していることがわかる。

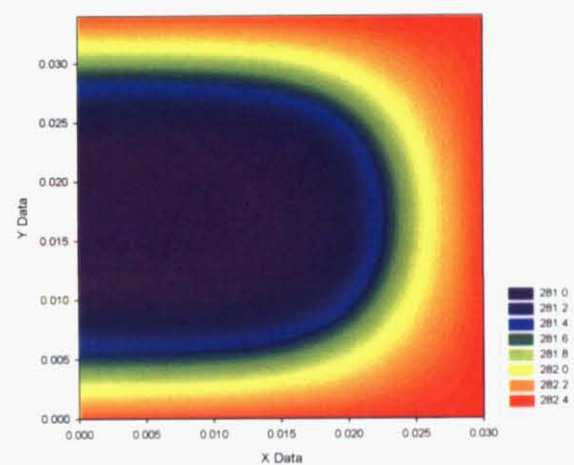
図 2.3.3 より、反応セル側面から、反応セルの形状に沿ってメタンハイドレートの分解領域が中心に向かって進んでいく様子がわかる。また、分解が反応セル全体では起こらず、分解領域が一部である様子もわかる。

これらと、メタンハイドレートの分解反応が吸熱反応であることから、堆積層内でのメタンハイドレートの分解を考察する。堆積層内でのメタンハイドレートの分解は、はじめは全体で起こり堆積層全体の温度が平衡温度まで低下する。それ以後時間が進むにつれて、外側境界からの伝熱により分解が起こり、分解領域は反応セル側面から中心に進んでいくと考えられる。

600sec



3000sec



5400sec

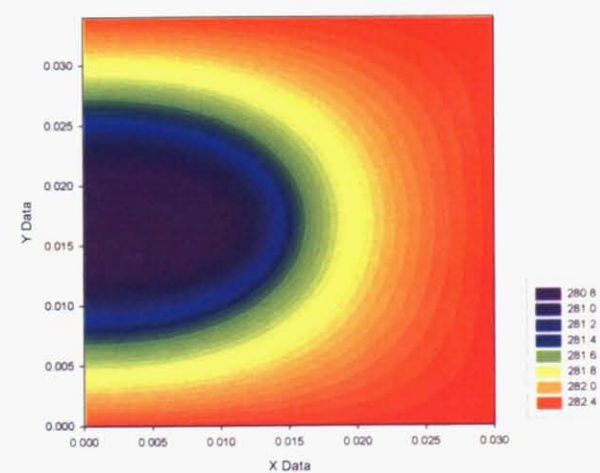
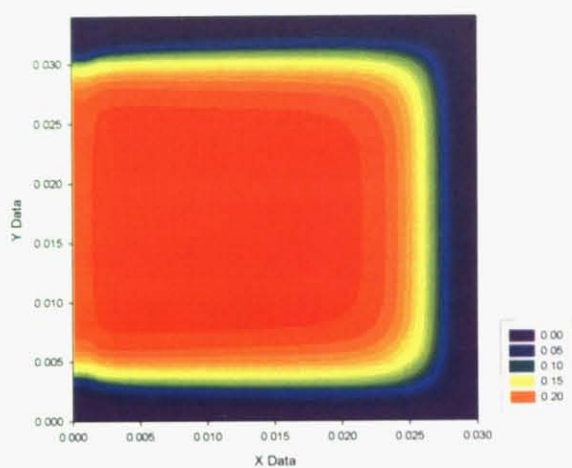
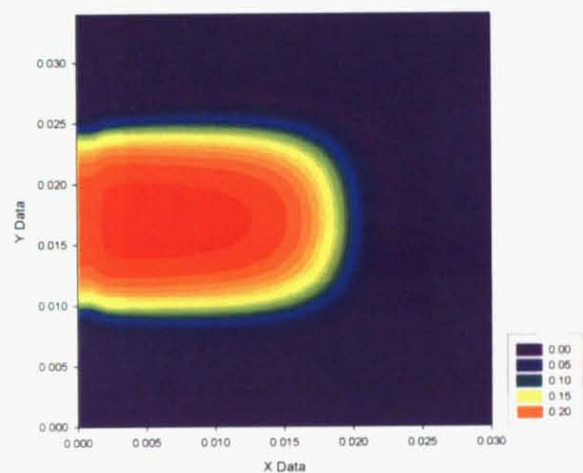


図 2.3.1 メタンハイドレート分解に伴う堆積層内の温度分布の時間変化

600 sec



3000 sec



5400 sec

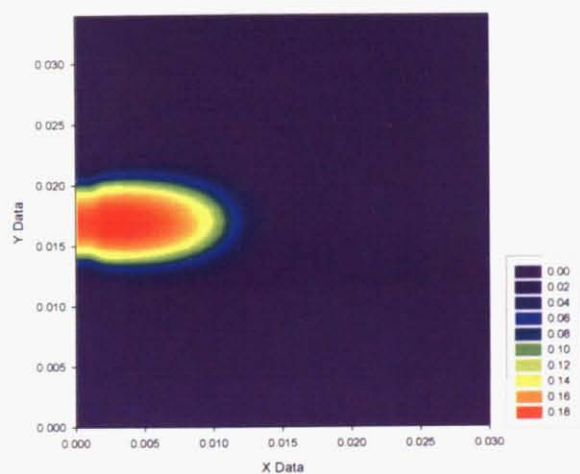
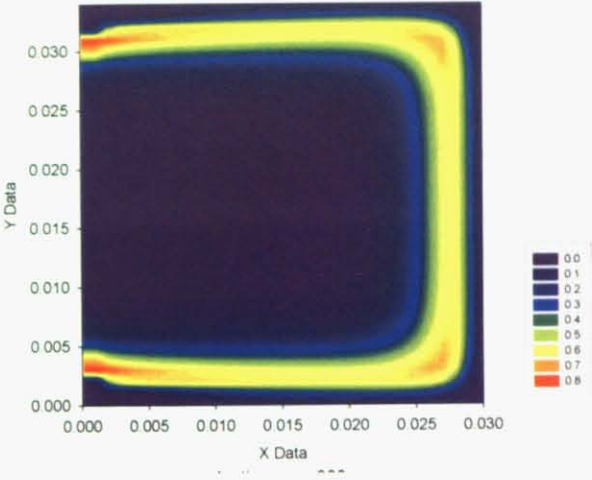
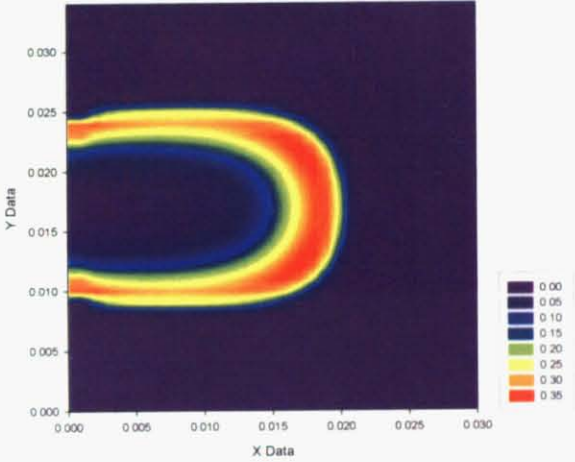


図 2.3.2 メタンハイドレート分解に伴う飽和率の時間変化

600 sec



3000 sec



5400 sec

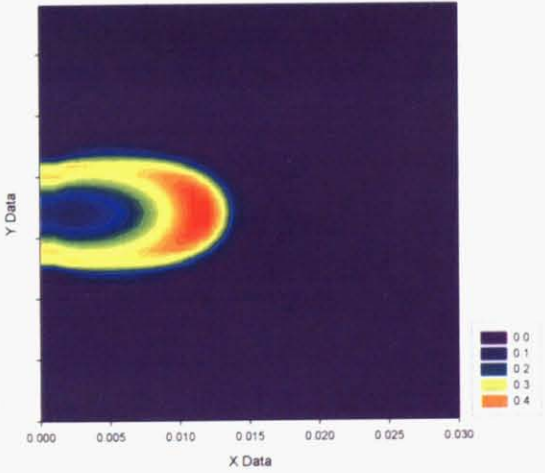


図 2.3.3 メタンハイドレート分解領域の時間変化

## 2.4 パラメータスタディ

作成したメタンハイドレート分解プログラムの熱伝導率、表面積係数の値を変化させ、それぞれの値の変化が生産メタンガス量に与える影響について検討する。飽和率 20%、孔隙率 35%、を入力し、計算を行った。

また、境界を断熱条件にした計算を行った。それより、初期の堆積層温度と減圧幅を決定した。

### 2.4.1 熱伝導率を変化させた場合

堆積層の熱伝導率 $\lambda$ を、0.1、0.3、0.5、0.7 で一定として分解シミュレーションを行った。積算した結果を図 2.5.1 に、ガス発生率を図 2.4.1.1 に示す。

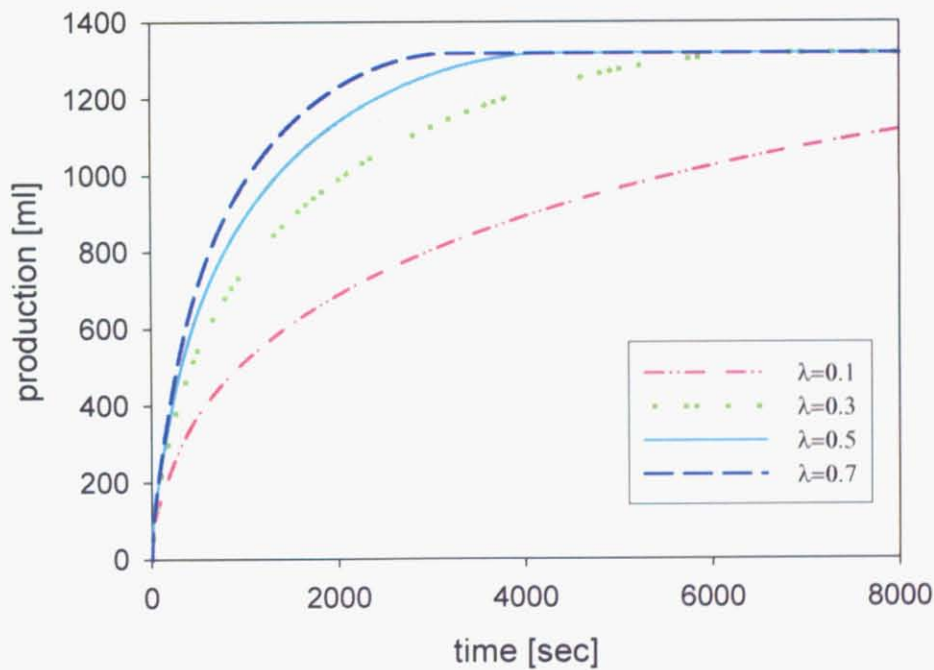


図 2.4.1.1 メタンの累積生産量曲線

図 2.4.1.1 より、熱伝導率はガス発生量に大きな影響を与えることがわかる。また、熱伝導率の値が大きくなると、ガス発生量が大きくなる傾向が確認された。

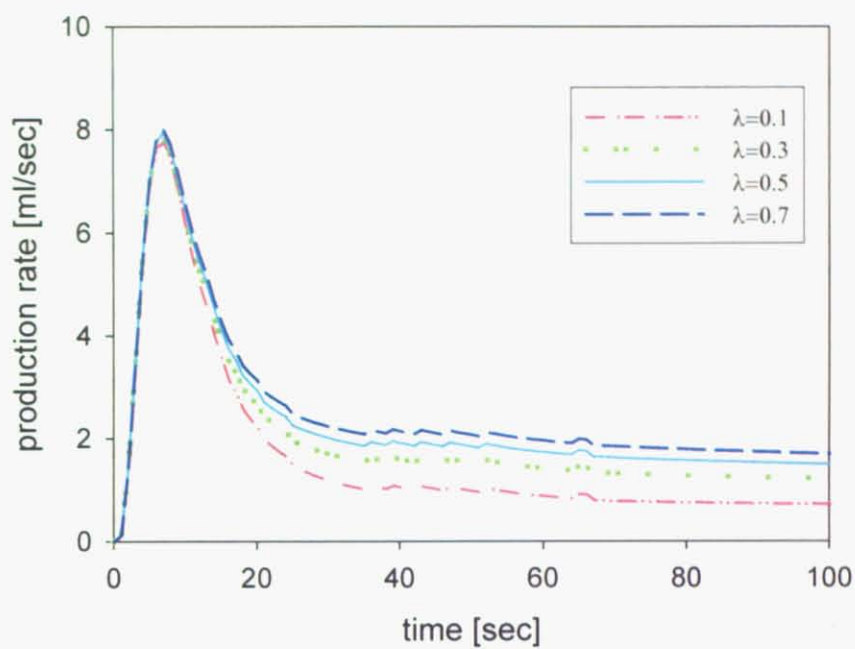


図 2.4.1.2 メタン生産量の経時曲線

図 2.4.1.2 より、分解初期において、熱伝導率はガス発生率に影響を与えないことがわかる。また、外側からの伝熱によって分解する段階になると、熱伝導率がガス発生率に影響を与えることが明らかである。

2.4.2 表面積係数を変化させた場合

堆積層の熱伝導率 $\lambda$ を、0.1、0.3、0.5、0.7 で一定として分解シミュレーションを行った。積算分解ガス量を図 2.4.2.1 に、ガス発生率を図 2.4.2.2 に示す。

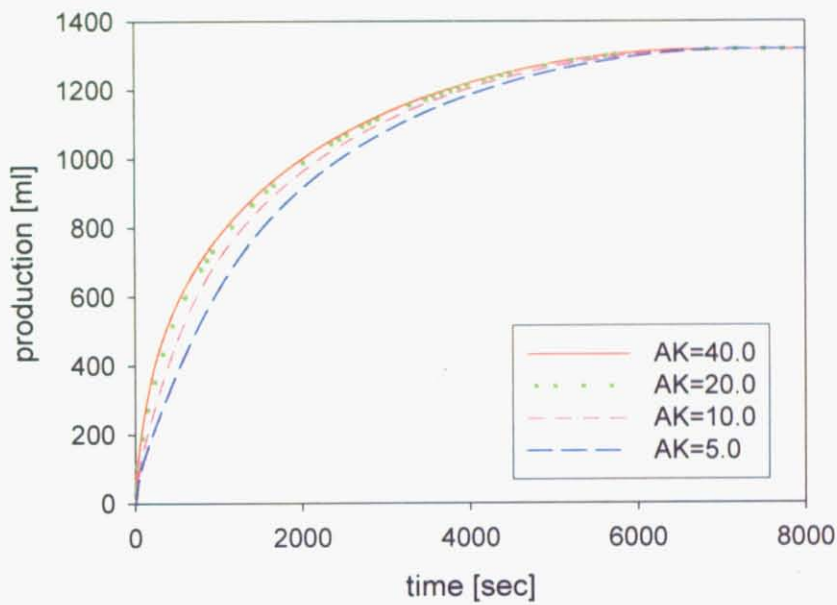


図 2.4.2.1 メタン累積生産曲線に対する表面積係数の影響

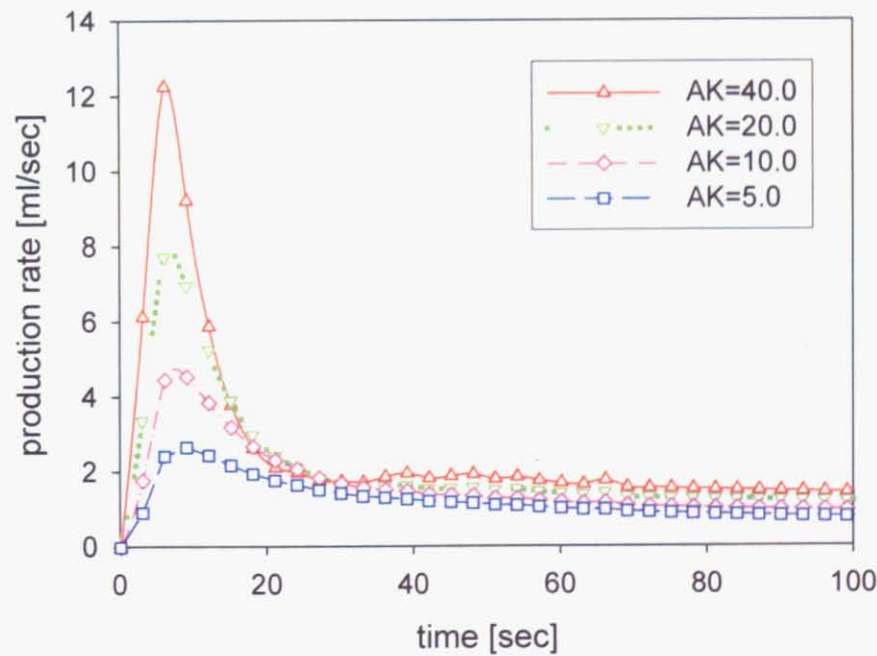


図 2.4.2.2 経時曲線に対する表面積係数の影響



図 2.4.2.1 より、表面積係数が大きくなるにつれ、メタンハイドレート分解量が大きくなる傾向が表面積係数 5～20 の範囲で確認された。表面積係数 20 と 40 にはそれほど大きな分解量の差は見られなかった。

図 2.4.2.2 より、分解初期において、表面積係数が大きくなるにつれメタンハイドレート分解量が大きくなる傾向が確認できた。積算曲線と異なり、表面積係数 20 と 40 でも、表面積係数が大きくなると分解ガス量が大きくなることが確認された。

### 2.4.3 境界を断熱条件にした場合

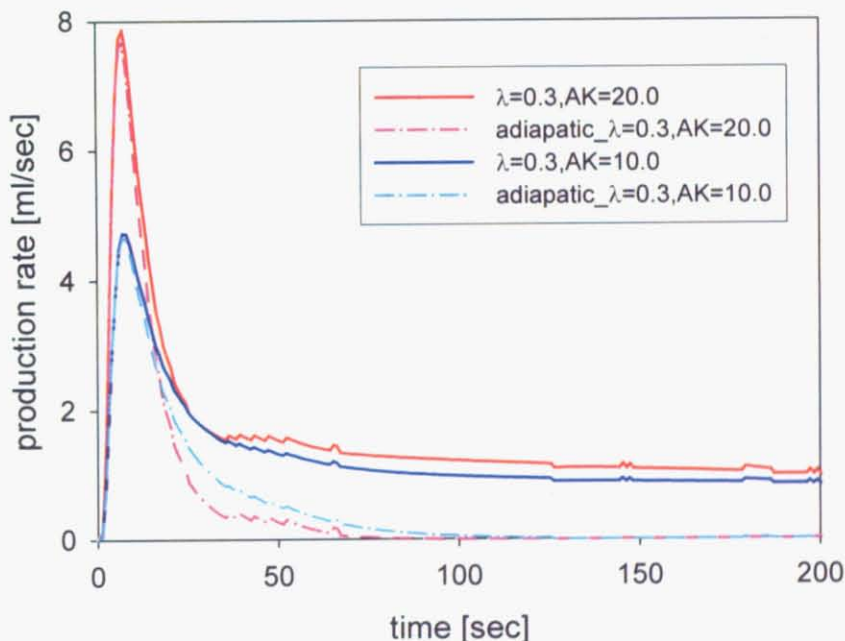


図 2.4.3.1 断熱条件下におけるメタン流量の経時変化

図 2.4.3.1 に側面境界条件を一定温度とした場合と、境界条件を断熱とした場合のシミュレーション結果を示す。図 2.5.5 から、減圧開始から 100 秒程度までは主に減圧を駆動力して分解が起こっていることがわかった。このグラフから、堆積層内のメタンハイドレートの分解は、減圧を駆動力とする分解と、境界からの伝熱を駆動力とする分解の重ね合わせであることが考えられる。

## 2.5 数値計算のまとめ

メタンハイドレート分解プログラムを作成するにあたり、三相平衡条件が一致しない sean によるオリジナルのメタンハイドレートの溶解度式を修正した。その結果、三相平衡条件を精度良く見積もることが可能になった。

作成した分解シミュレーションプログラムから、堆積層内部の温度変化、メタンハイドレート分解過程を観察した。分解初期は、堆積層内の熱と減圧により生じた駆動力で全体的に分解が起こる。堆積層内部の温度が平衡温度まで低下した後は、堆積層側面からの伝熱により分解が起こり、分解領域が中心に向かって進行することが確認された。

熱伝導率、表面積係数の値を変化させたパラメータスタディを行い、それぞれの値が堆積層の分解ガス量に与える影響を確認した。その結果、分解初期のメタンハイドレート分解量については、表面積係数が大きく影響し、積算曲線全体の大きさには熱伝導率が大きく影響することを確認した。表面積係数の変化だけでは上限があり、熱伝導率によって変化する部分が大きいことがわかった。これらの結果からメタンハイドレート分解シミュレーションによって堆積層の分解現象、伝熱現象を再現するためには、表面積係数  $A_k$  以外に、堆積層の熱伝導率を正確に見積もる必要があると考えられる。

## 3 実験

### 3.1 実験の目的

2章で作成したメタンハイドレート分解プログラムのパラメータスタディから、熱伝導率がメタンハイドレート分解量に大きな影響を与えることがわかった。そのため、堆積層の熱伝導率を測定する予備実験を行う。

予備実験で決定した熱伝導率の値、もしくは実験から決定した熱伝導率に非常に近い値を与える熱伝導モデルを用いて、堆積層中メタンハイドレートの分解実験を行う。その実験結果と2章で作成したメタンハイドレート分解シミュレーションの結果を比較し、堆積層の表面積係数を決定する。それらを整理することで、飽和率、孔隙率、平均粒径条件が与えられた場合に、堆積層の表面積係数を推定するモデル式を構築する。

### 3.2 予備実験 熱伝導率計測実験の目的

飽和率、孔隙率、平均粒径を調整した堆積層の熱伝導率を測定する。

具体的には、メタンハイドレートを生成させた堆積層を2.0℃に設定した恒温槽に浸し、全体を均一な温度にする。その後、7.0℃に設定した恒温槽に反応セルごと移し変え、反応セル内部にある白金抵抗測温体により温度変化を計測する。同時に、熱伝導を表現した数値シミュレーションに熱伝導率の値をさまざまに与えて計算を行う。実験から得られた温度変化と、計算から得られた温度変化を比較し、一致した計算結果の熱伝導率の値を、堆積層の熱伝導率の値と決定する。

また、決定した堆積層の熱伝導率から、現在提案されている堆積物の合成熱伝導率モデルについての検証を行う。

#### 3.2.1 実験条件

実験には、メタンガスとして、高千穂株式会社製の純度99.9999%のものを、ガラスビーズとして、アズワン株式会社のものを用いた。使用したガラスビーズの粒径範囲については、本章4節で詳しく述べる。

すべての実験において、模擬堆積層中のメタンハイドレートは、温度0.5℃、圧力7.5MPaで生成させた。また、熱伝導を測定する際、反応セルは設定温度2.0℃の恒温槽から設定温度7.0℃の恒温槽に移し変えた。実験は温度約20℃に空調した室内で行った。

堆積層のメタンハイドレート飽和率、孔隙率、平均粒径については分解実験と同条件のため、本章5節において述べる。

### 3.2.2 実験装置

実験装置は、主に、メタンガスボンベ・マスフローコントローラ・ステンレスセル（模擬堆積層部：直径 60mm、高さ 35mm、内容積 99ml）、恒温槽 A、恒温槽 B、からなる。

CH<sub>4</sub> 流量計：株式会社オーバル・熱式質量流量計（マスフローメータ）F-100

白金測温抵抗体：株式会社岡崎製作所 測温部  $\phi$  1.6-1 保護管補強部  $\phi$  3.2

恒温槽 A：東京理化学器械株式会社・低温恒温水循環装置 CTP-6000

恒温槽 B：トーマツ科学器械株式会社 低温恒温水槽（循環式）TRL-N135

### 3.2.3 実験手順

実験手順を以下に示す。実験手順は大きく分けて、メタンハイドレートの生成、温度変化の測定の2つからなる。

#### メタンハイドレート生成

所定の孔隙率・飽和率になるガラスビーズ・水を量り、それらをよく混合する。反応セル(内容積 99 ml 耐圧 15 MPa)に密に充填し、恒温槽に浸した後、反応セル全体を 7.5MPa に加圧する。その後、温度をメタンハイドレート平衡条件以下（7.5MPa における平衡温度は約 10℃）にし、40 時間以上放置することでメタンハイドレートを生成させた。メタンハイドレートの生成手順は本章6節と同様のため、詳しい説明は後述する。

#### 温度変化の測定

- ①恒温槽 A を 2.0℃ にセットし、恒温槽 B を 7.0℃ にセットする。
- ②反応セル全体を 2℃ にする。
- ③恒温槽 A から恒温槽 B に反応セルを移動する。
- ④反応セル内部の温度変化を計測する。
- ⑤実験結果と数値シミュレーションの結果を比較し、所定の孔隙率・飽和率・平均粒径の模擬堆積層における熱伝導率を推定する。

### 3.2.4 実験結果

図 3.2.4.1 に、例として、メタンハイドレート飽和率 23.3%、孔隙率 35.3%、平均粒径 213.5  $\mu\text{m}$  に調整した堆積層において測定した温度変化を示す。また、堆積層の熱伝導を表現した数値シミュレーションに、熱伝導率の値をさまざまに与えた計算結果を示す。実験から得られた温度変化と、計算から得られた温度変化を比較し、一致した計算結果に入力した熱伝導率の値を、堆積層の熱伝導率の値と決定する。

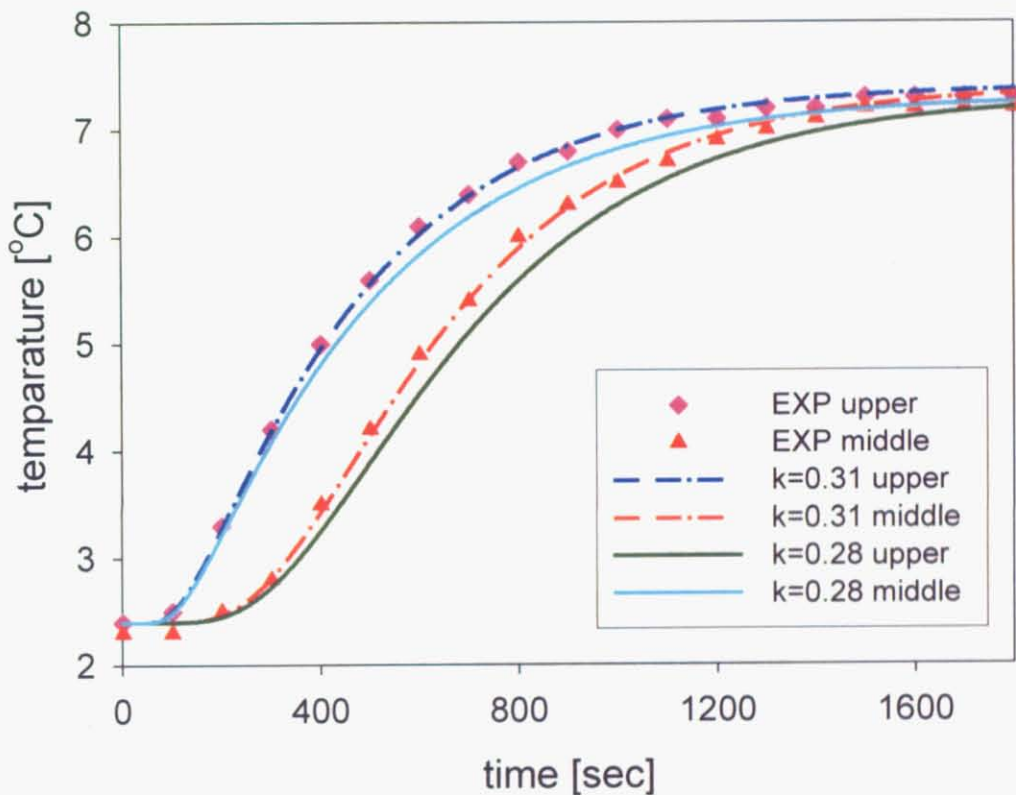


図 3.2.4.1 堆積層の熱伝導率の決定方法

図 3.2.4.1 より、熱伝導率  $\lambda = 0.31$  の場合に実験結果と計算結果がよく一致するため、この堆積層の熱伝導率を 0.31 と決定した。このようにして温度変化を比較し、堆積層の熱伝導率を決定した。

すべての実験について同様の手順で熱伝導率を決定し、パラメータごとに整理する。

### 飽和率と熱伝導率の関係

飽和率 12.7%、18.3%、24.9%において熱伝導率を計測する実験を行い、熱伝導を表現したシミュレーションの計算結果と比較することで熱伝導率を決定した。それぞれの堆積層において決定した熱伝導率の値を図 3. 2. 4. 2 に示す。

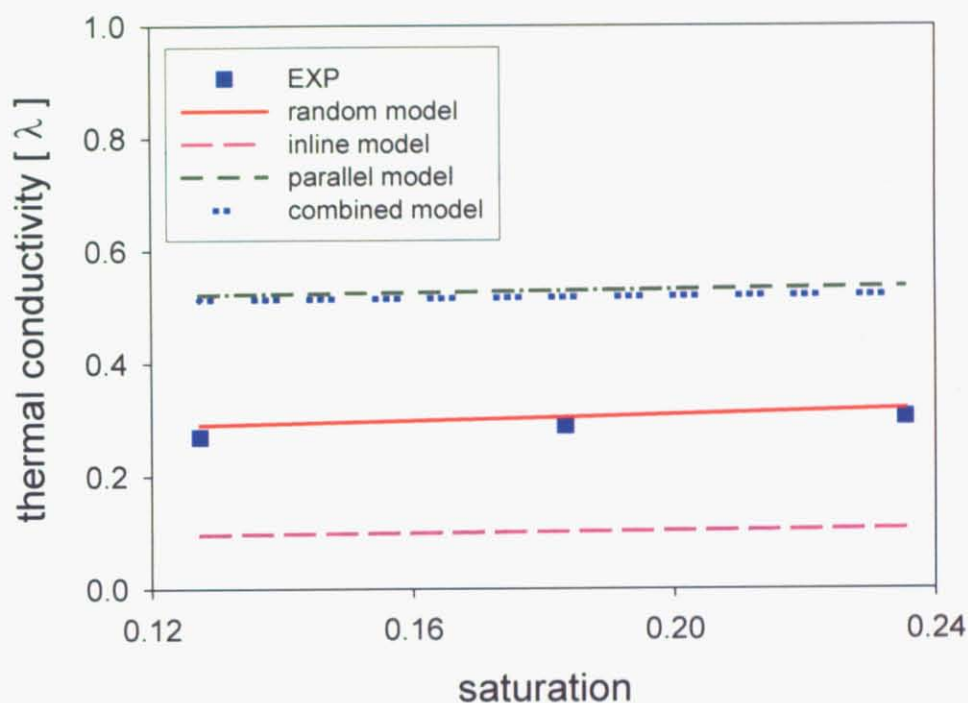


図 3. 2. 4. 2 飽和率と熱伝導率の関係

図 3. 2. 4. 2 から、飽和率が大きくなると、熱伝導率の値が大きくなることが確認された。熱伝導率の値は、ランダム分布モデルが最もよく一致する。

### 孔隙率と熱伝導率の関係

孔隙率 27.8%、30.5%、32.8%、35.3%において熱伝導率を計測する実験を行い、熱伝導を表現したシミュレーションの計算結果と比較することで熱伝導率を決定した。それぞれの堆積層において決定した熱伝導率の値を図 3.2.4.3 に示す。

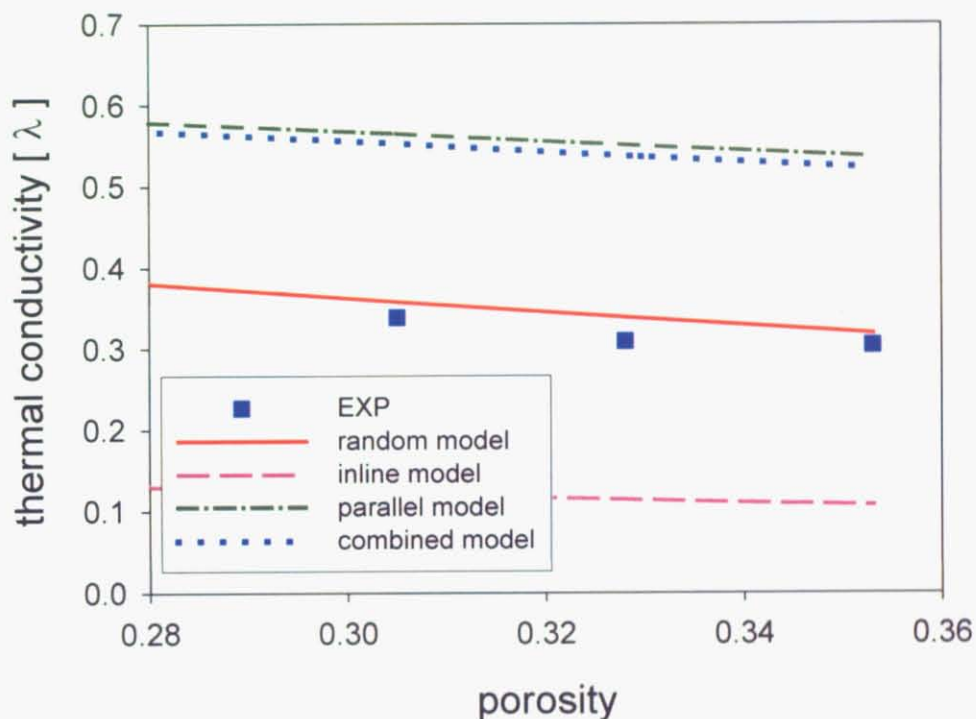


図 3.2.4.3 孔隙率と熱伝導率の関係

図 3.2.4.3 から、孔隙率が大きくなると、熱伝導率の値が小さくなることが確認された。熱伝導率の値は、ランダム分布モデルが最もよく一致する。



### 平均粒径と熱伝導率の関係

平均粒径  $213.5\ \mu\text{m}$ 、 $462.5\ \mu\text{m}$ 、 $655\ \mu\text{m}$ 、 $1288.5\ \mu\text{m}$ 、において熱伝導率を計測する実験を行い、熱伝導を表現したシミュレーションの計算結果と比較することで熱伝導率を決定した。それぞれの堆積層において決定した熱伝導率の値を図 3. 2. 4. 4 に示す。

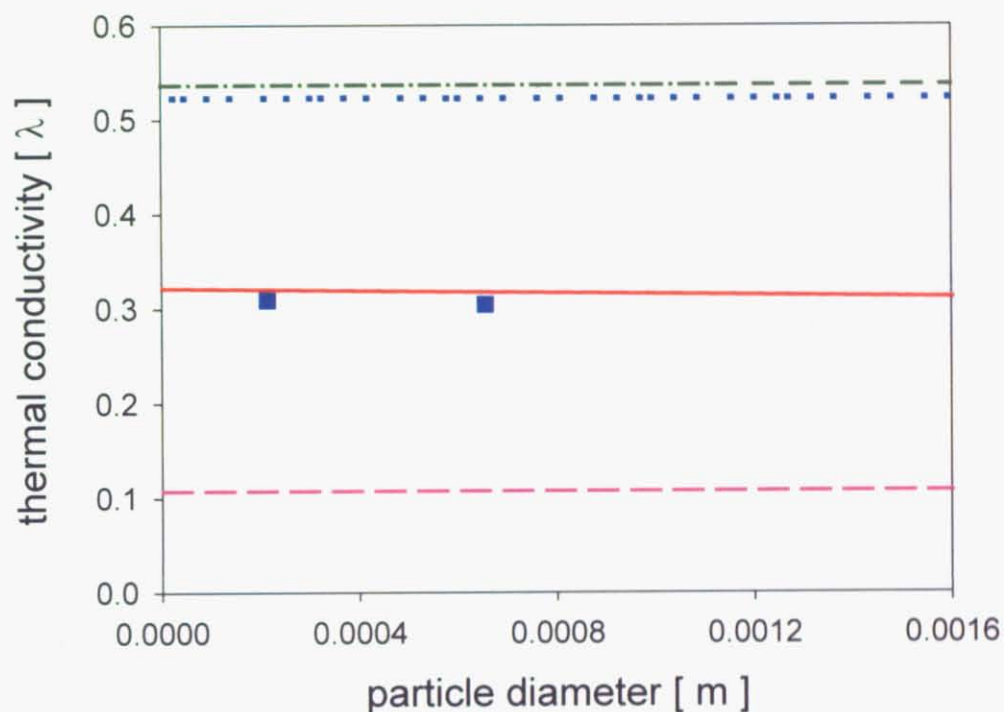


図 3. 2. 4. 4 平均粒径と熱伝導率の関係

図 3. 2. 4. 4 から、平均粒径と熱伝導率の間に相関はみられない。堆積層の熱伝導率は平均粒径に対して一定の値をとると考えられる。各熱伝導率モデルにおいても、砂粒子の平均粒径は堆積層の熱伝導率を表す変数としては扱われておらず、実験によってそのことが確認された。

熱伝導率の値は、ランダム分布モデルが最もよく一致する。



### 3.2.5 熱伝導率計測実験のまとめ

実験と計算の比較による、簡便なメタンハイドレート堆積層の熱伝導率測定方法を考案した。

実験と計算の比較から、堆積層の飽和率、孔隙率、平均粒径が変化した時の熱伝導率を決定し、堆積層の熱伝導率と各変化量の関係を整理した。その結果、飽和率が大きくなると熱伝導率が大きくなり、孔隙率が大きくなると熱伝導率が小さくなる傾向があることを確認した。また、熱伝導率が平均粒径に依存しないことを確認した。

提案されている熱伝導率モデルでは、ランダム分布モデルが実験結果と最もよく一致することを確認した。

分解シミュレーションでは、分解によるメタンハイドレートの減少に伴い熱伝導率が変わることを考慮する必要があるため、分解シミュレーションの熱伝導率にランダム分布モデルを用いて計算を行う。

### 3.3 分解実験の目的

堆積層中メタンハイドレートの分解実験を行い、その実験結果と 2 章で作成したメタンハイドレート分解シミュレーションの結果を比較し、堆積層の表面積係数を決定する。それらをもとに、飽和率、孔隙率、平均粒径条件から、堆積層のメタンハイドレート表面積係数を推定するモデル式を構築することを目的とする。

具体的には、所定の孔隙率・飽和率・平均粒径に調節した堆積層を減圧法で分解し、メタンガス発生量を計測する。得られたメタンガス発生量と、表面積の値を様々に変化させたメタンハイドレート分解シミュレーションの結果を比較することで、所定の飽和率・孔隙率・平均粒径に調節した堆積層の表面積係数  $A_k$  の大きさを決定する。条件を変化させた実験を行い、それらの結果を整理することで、飽和率、孔隙率、平均粒径から堆積層の表面積係数  $A_k$  を推定するモデル式を構築する。

### 3.4 実験試料

実験には、メタンガスとして、高千穂株式会社製の純度 99.9999%のものを、ガラスビーズとして、アズワン株式会社の粒径範囲 991  $\mu\text{m}$ ~1397  $\mu\text{m}$ 、710  $\mu\text{m}$ ~990  $\mu\text{m}$ 、500  $\mu\text{m}$ ~710  $\mu\text{m}$ 、350  $\mu\text{m}$ ~500  $\mu\text{m}$ 、177  $\mu\text{m}$ ~250  $\mu\text{m}$ のものを、1180  $\mu\text{m}$ 、850  $\mu\text{m}$ 、600  $\mu\text{m}$ のふるいによって、ふるい分けて用いた。ガラスビーズの密度は 2.5 であることを、比重瓶を用いて計測した。実験は温度約 20℃に空調した室内で行った。

### 3.5 実験装置、ならびに実験方法

実験装置は、主に、メタンガスボンベ・マスフローコントローラ・ステンレスセル（模擬堆積層部：直径 60mm、高さ 35mm、内容積 約 99ml）、圧力計、背圧弁、乾燥剤、200ml/min 流量計、500ml/min 流量計、積算流量計からなる。図 3.5.1 に、実験装置図を示す。

#### 実験装置

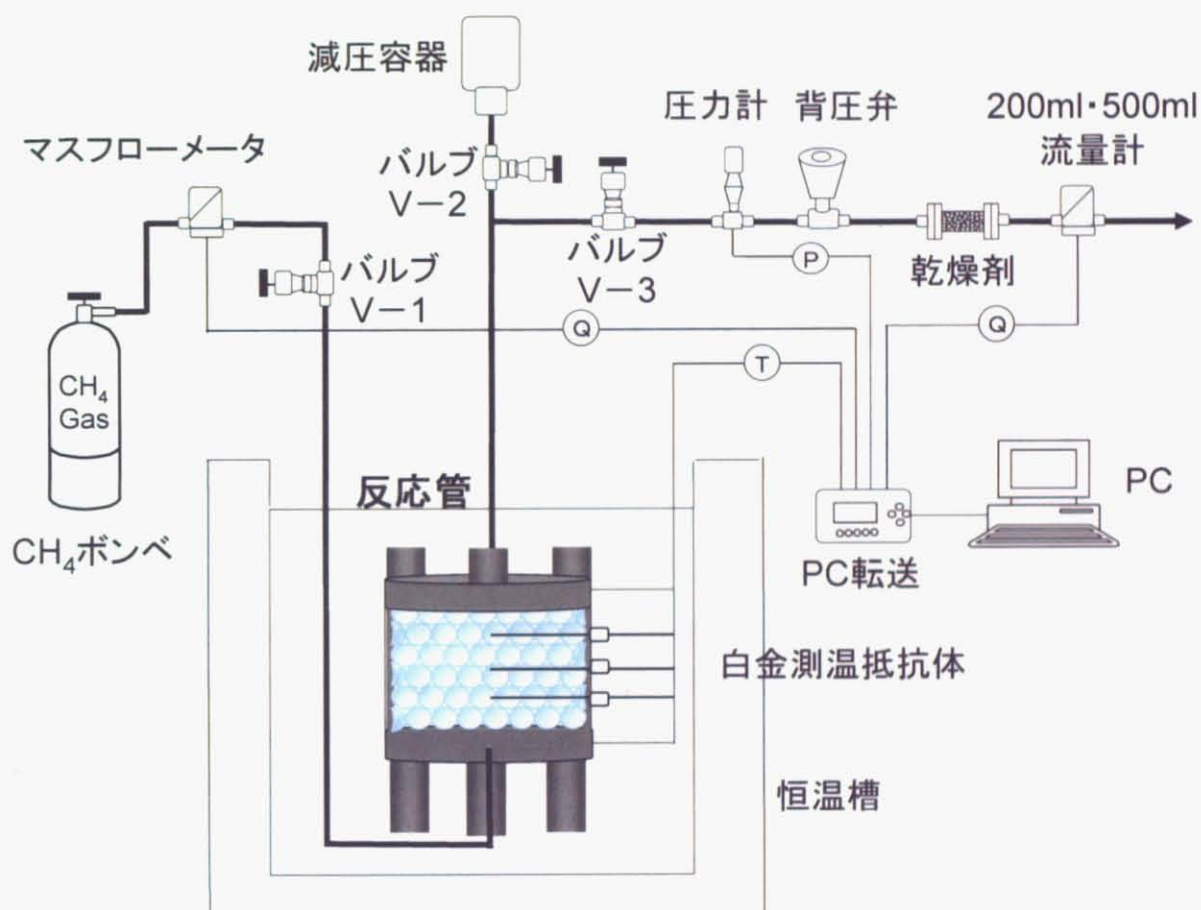


図 3.5.1. 実験装置

以下に使用した機器の仕様をまとめて示す。

CH<sub>4</sub> 流量計：株式会社オーバル 熱式質量流量計（マスフローメータ）F-100

白金測温抵抗体：株式会社岡崎製作所測温部 φ1.6-1 保護管補強部 φ3.2

恒温槽：東京理化器械株式会社 低温恒温水循環装置 CTP-6000

圧力計：NAGANO KEIKI Co., Ltd

背圧弁：TESCOM Co., Ltd

200ml/min 流量計：株式会社 HORIBASTEC SEF-E40

500ml/min 流量計：株式会社 HORIBASTEC SEF-E40

積算流量計：株式会社エステック 積算計 F1-1100

PC データ転送装置：株式会社キーエンス PC カード型データ収集システム NR-1000

## 実験方法

### 分解方法

減圧法によってメタンハイドレートの分解を行う。分解開始前に、減圧容器部分を大気圧にしておき、その状態でバルブを閉じる。分解開始時に減圧容器部分を開放することで、実験系全体を減圧する。

### 実験条件調整方法

堆積層の飽和率  $S_H$  は混合する水の量を調節することによって調整する。孔隙率  $\phi$ 、平均粒径  $D_s$  は、ガラスビーズの粒径分布を調節することによって調整する。

孔隙率の条件を決定する際、反応セルにガラスビーズが密になるように詰め、充填されたガラスビーズの重量から孔隙率を計算した。

### 実験条件

各実験条件の、飽和率、孔隙率、平均粒径、粒径範囲、ビーズ重量について示す。飽和率を変化させる実験については表 3.5.1 に、孔隙率を変化させる実験については表 3.5.2 に、平均粒径を変化させる実験については表 3.5.3 に示す。

表中の飽和率には、分解実験で最終的に発生したガス量から算出し直した値を示す。

表 3.5.1 飽和率を変化させる実験の実験条件

	条件 A	条件 B	条件 C
飽和率	12.7%	18.3%	24.9%
孔隙率	35.3%	35.3%	35.3%
平均粒径	655 $\mu\text{m}$	655 $\mu\text{m}$	655 $\mu\text{m}$
粒径範囲	600 $\mu\text{m}$ –710 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$ –710 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$ –710 $\mu\text{m}$
ビーズ重量	160.12g	160.12g	160.12g

表 3.5.2 孔隙率を変化させる実験の実験条件

	条件 D		条件 E		条件 F		条件 C
飽和率	22.1%		21.1%		24.1%		24.9%
孔隙率	27.8%		30.5%		32.8%		35.3%
平均粒径	655 $\mu\text{m}$		655 $\mu\text{m}$		655 $\mu\text{m}$		655 $\mu\text{m}$
粒径範囲	177 $\mu\text{m}$	991 $\mu\text{m}$	350 $\mu\text{m}$	850 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$	710 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$
	–	–	–	–	–	–	–
	250 $\mu\text{m}$	1397 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$	990 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$	850 $\mu\text{m}$	710 $\mu\text{m}$
ビーズ割合	55%	45%	53.5%	46.5%	54.3%	45.7%	100%
ビーズ総重量	178.55g		171.95g		166.26g		160.12g

表 3.5.3 平均粒径を変化させる実験の実験条件

	条件 G	条件 H	条件 C	条件 I
飽和率	23.3%	14.7%	24.9%	24.8%
孔隙率	35.3%	35.9%	35.3%	36.1%
平均粒径	213.5 $\mu\text{m}$	462.5 $\mu\text{m}$	655 $\mu\text{m}$	1288.5
粒径範囲	177 $\mu\text{m}$ –250 $\mu\text{m}$	425 $\mu\text{m}$ –500 $\mu\text{m}$	600 $\mu\text{m}$ –710 $\mu\text{m}$	1180 $\mu\text{m}$ –1397 $\mu\text{m}$
ビーズ重量	160.04g	158.42g	160.12g	157.93g

### 3.6 実験手順

模擬堆積層によるメタンハイドレート分解実験の実験手順を以下に示す。生成する際に少し漏れがあるバルブを接続するのは、ガスの流通を常に確保することで、メタンハイドレート生成による閉塞を防止するためである。

#### メタンハイドレート生成

- ①電子天秤にセットしたテフロン製の容器に、所定の孔隙率・飽和率になるよう計算したガラスビーズ・水を量り、均質になるようよく混合する。
- ②反応セルにガラスビーズと水の混合物を入れ、密に充填し、セルを閉める。11℃にセットした恒温槽に反応セルごと浸す。
- ③セル入口側とポンペを接続する。反応セル内に残っている空気を、メタンガスを流通させることで外に排出する。
- ④堆積層内の水に影響を与えないよう、ゆっくりとメタンガスを供給し、7.5MPa まで加圧する。
- ④セル出口側に少し漏れがあるバルブを接続し、恒温槽の温度を 0.5℃にセットする。
- ⑤メタンハイドレートの生成を、ガス流量の増加・セル内の温度上昇から確認し、その後 40 時間以上圧力 7.5MPa、温度 0.5℃の状態に保つ。

#### メタンハイドレート分解

- ①セル出口の少し漏れがあるバルブを外し、コネクタを接続する。
- ②セル出口側のバルブを閉じたまま、セル出口側のバルブから背圧弁までを 7.5MPa に昇圧する。
- ③セル出口側のバルブを開き、メタンガスポンベから背圧弁までを流通させる。
- ④メタンガスポンベ、セル入口側のバルブを閉じ、加圧を終了する。
- ⑤恒温槽を 9.0℃に設定し、反応セル内温度が一様になったことを確認した後、背圧弁を開き、全体を 6.8MPa に減圧する。
- ⑥反応セル内温度が一様であることを確認し、v-3 バルブを閉じる。
- ⑦背圧弁を開き、v-3 バルブ以降を 5.7MPa に 1.1MPa 減圧する。
- ⑧v-2 バルブを開き全体を減圧し分解を開始する。
- ⑨10 秒後に v-3 バルブを開く。
- ⑩約 2 時間 30 分、分解が終了するまで、メタンガス分解量、反応セル内温度を計測する。

## 3.7 実験結果

飽和率を変化させた実験、孔隙率を変化させた実験、平均粒径を変化させた実験について、それぞれ分解ガス量積算曲線、毎秒分解ガス量のグラフを示す。

### 3.7.1 飽和率を変化させた実験結果

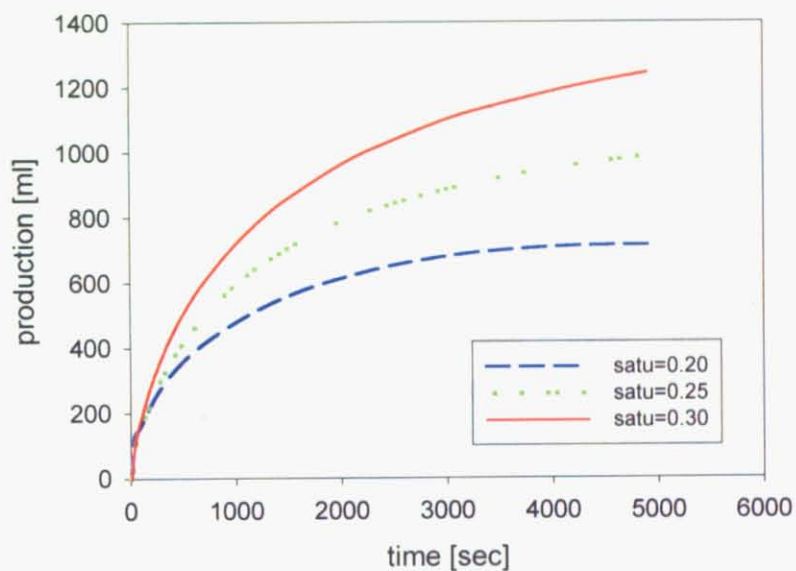


図 3.7.1.1 メタン分解量の累積曲線に対する飽和率の影響

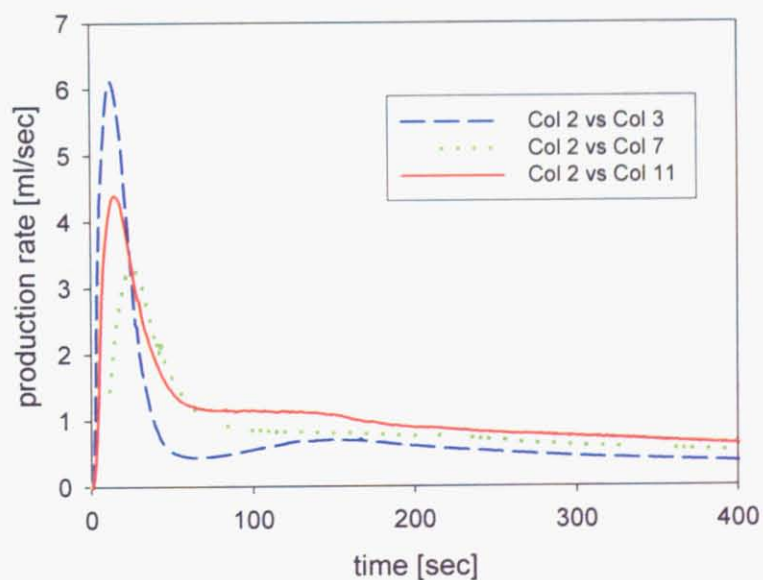


図 3.7.1.2 メタン流量の経時変化に対する飽和率の影響

### 3.7.2 孔隙率を変化させた実験結果

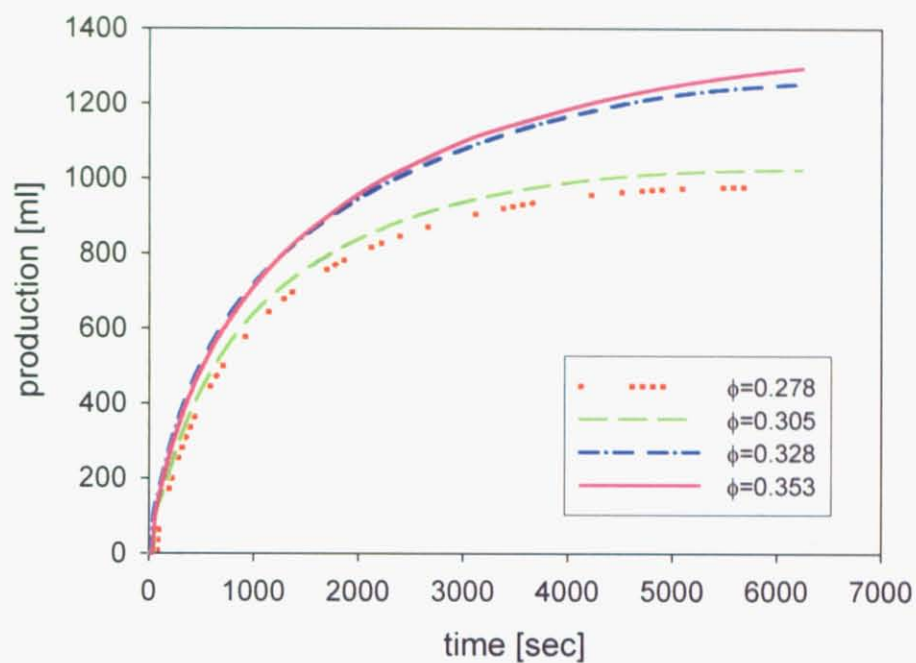


図 3.7.2.1 メタン分解量の累積曲線に対する孔隙率の影響

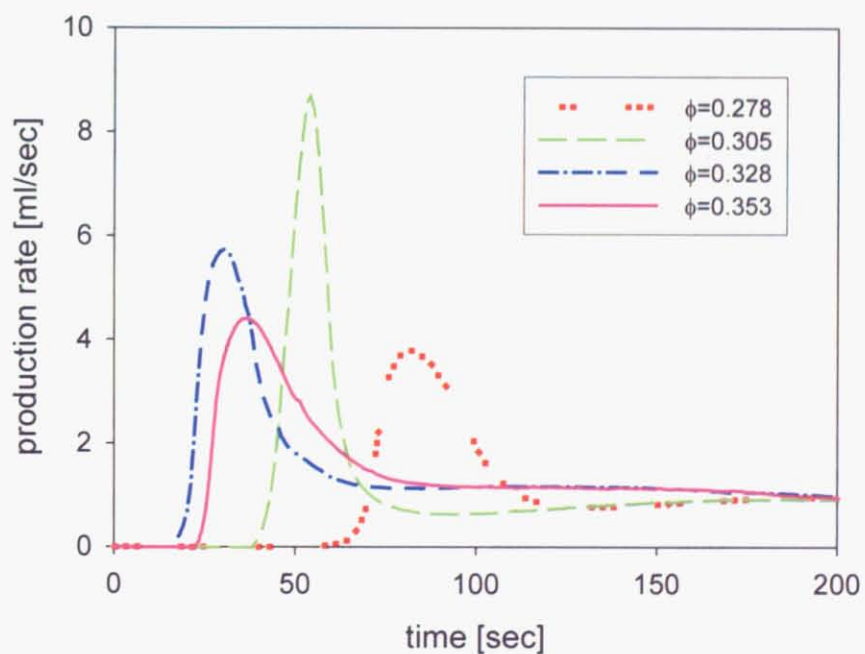


図 3.7.2.2 メタン流量の経時変化に対する孔隙率の影響



### 3.7.3 平均粒径を変化させた実験結果

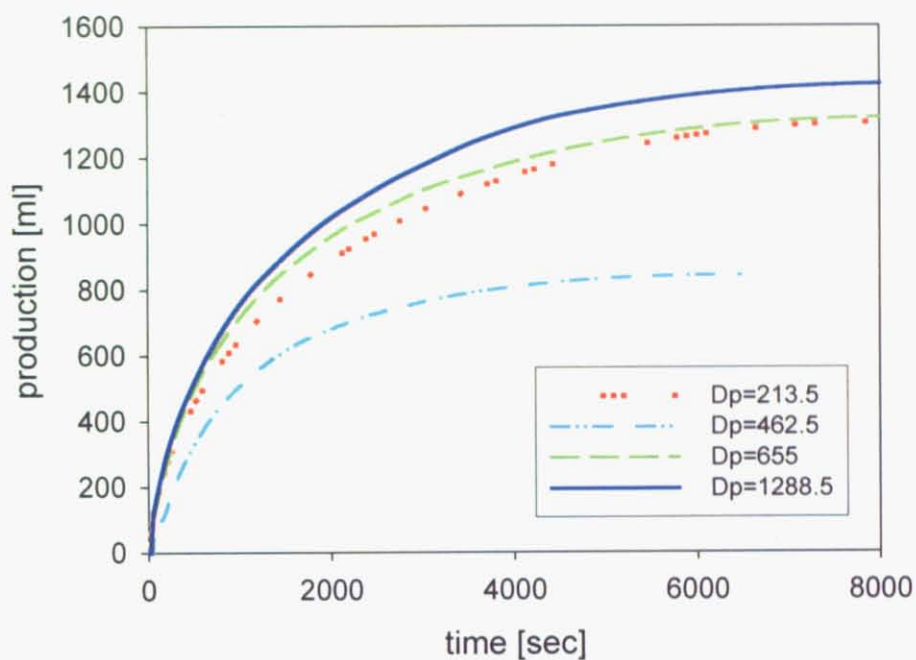


図 3.7.3.1 メタン分解量の累積曲線に対する粒子径の影響

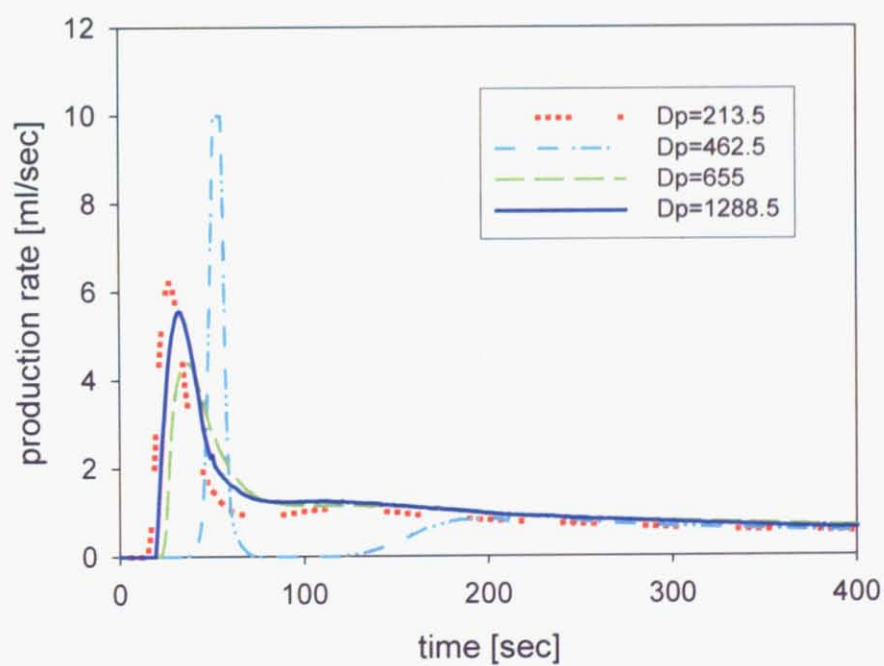


図 3.7.3.2 メタン流量の経時変化に対する粒子径の影響

### 3.7.4 堆積層内の温度変化

図 3.7.4.1 に、実験条件 C、飽和率 24.9%、孔隙率 35.3%、平均粒径  $655\ \mu\text{m}$  の堆積層において測定した堆積層内温度を示す。また、同量のガラスビーズと水を入れ、メタンハイドレートを生成せずに減圧を行った実験の温度変化を示す。

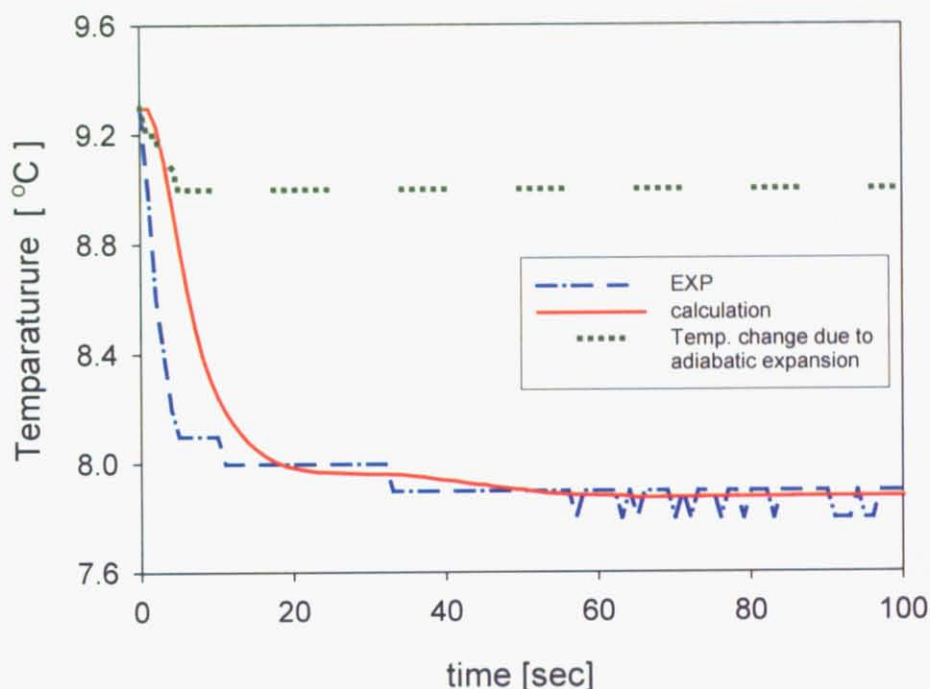


図 3.7.4.1 温度変化の実測値とシミュレーション結果との比較

メタンハイドレートがない状態で減圧した実験において堆積層温度が低下しているのは、断熱膨張による温度低下が原因である。分解実験においても、断熱膨張による温度低下が起こっていると考えられる。よって、この 2 つの温度差が、メタンハイドレートの分解に伴う温度低下である。

図 3.7.4.1 より、温度の減少からも、減圧直後からメタンハイドレートの分解が始まっていることが確認された。実験の温度変化と計算の温度変化はほぼ一致していることがわかる。ここから、分解シミュレーションが平衡条件を精度よく表現していることが確認できた。

### 3.8 各パラメータと表面積係数の関係

分解シミュレーションの計算条件には、実験と同じ温度、圧力、飽和率、孔隙率を用いた。熱伝導率にはランダム分布モデルを用いた。

特に、圧力においては実験で計測された経時変化を入力した。また、飽和率は分解実験で最終的に発生したガス量から算出し、分解シミュレーションにはその値を初期値として入力した。

#### 3.8.1 表面積係数決定方法

表面積係数  $A_k$  の決定方法を図 3.8.1.1 に示す。また、図 3.8.1.2 に圧力の計測結果を示す。2 つの図は、実験条件 F、飽和率 24.1%、孔隙率 32.8%、平均粒径  $655\ \mu\text{m}$  における実験結果である。

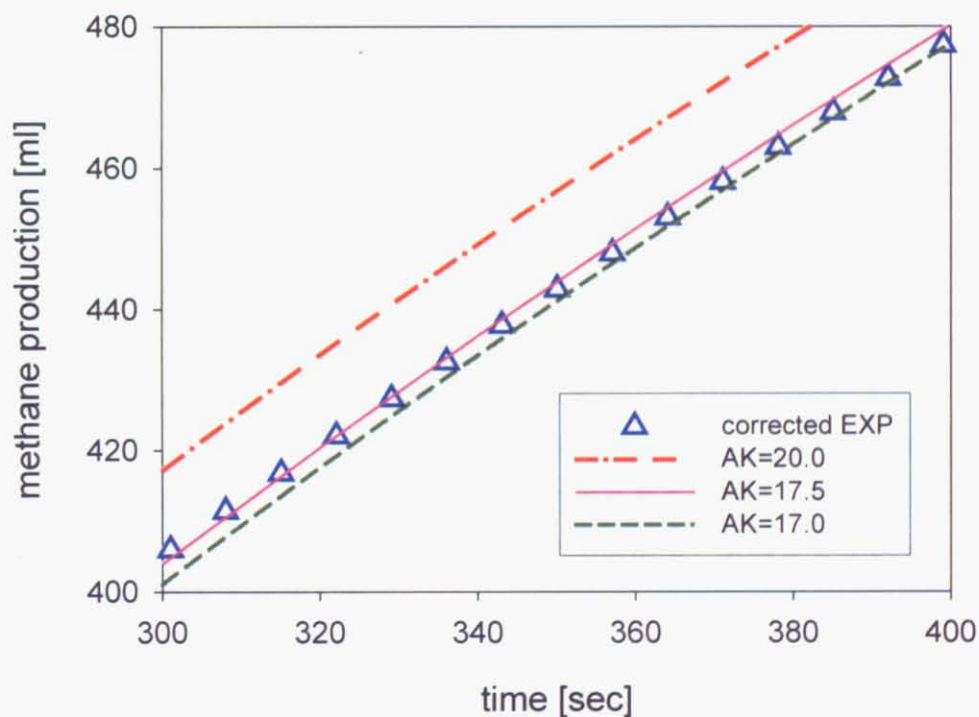


図 3.8.1.1 表面積係数の決定方法

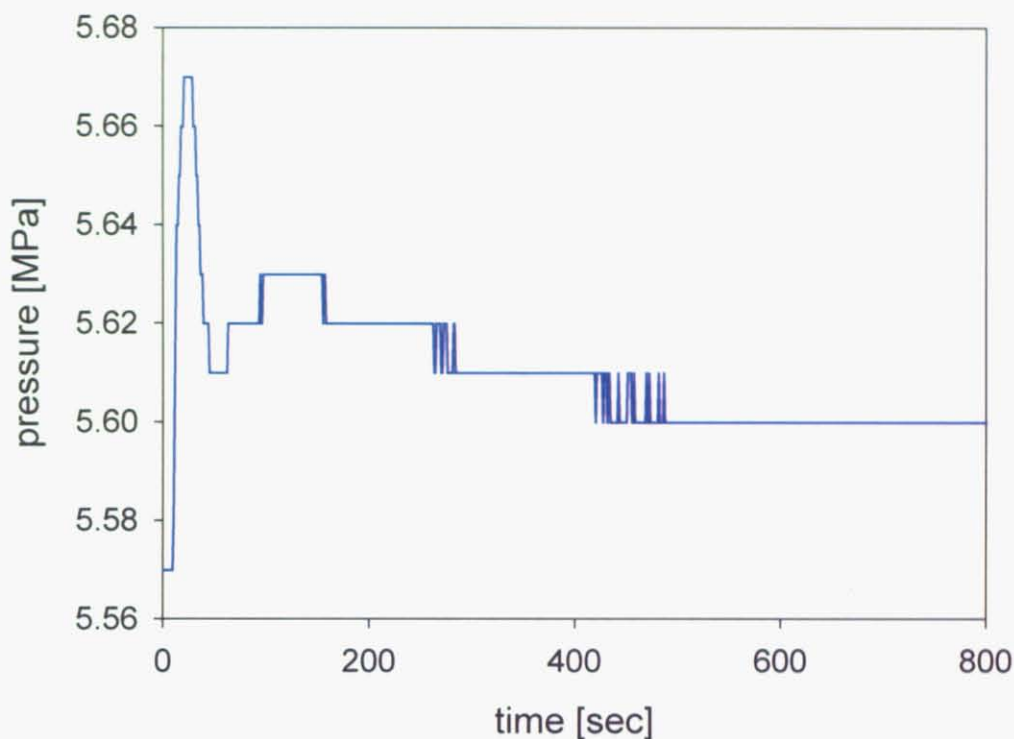


図 3.8.1.2 系内の圧力変化

図 3.8.1.2 のように、系内の圧力は分解開始後上昇し、その後、分解終了までゆるやかに下降していく。分解開始直後の圧力上昇は、発生ガスが背圧弁以前にとどまることで起こっていると考えられる。そして、たまっていたガスは圧力が下降する際に外に排出される。背圧弁の設定圧力に系内の圧力が低下するまでは、発生はしたが流量計に測定されていない分解ガスが、背圧弁以前に存在すると考えられる。したがって、分解ガス量が圧力計と流量計の 2 つの装置に計測されてしまっている。

そこで、図 3.8.1.1 のように、実験初期に圧力が安定した部分で、背圧弁設定圧力と反応セル内部圧力の圧力差から内部にたまっているガス量を計算し、流量計計測値にそのガス量を加えることで実験値を補正した。補正した実験結果と分解シミュレーション結果を比較し、表面積係数  $A_k$  を決定した。

図 3.8.1.1 の例では、表面積係数を  $A_k=17.5$  であると決定した。  
すべての実験結果について同様の手順で表面積係数  $A_k$  を決定し、それぞれのパラメータ毎に整理する。

### 3.8.2 飽和率 $S_H$ と表面積係数 $A_K$ の関係

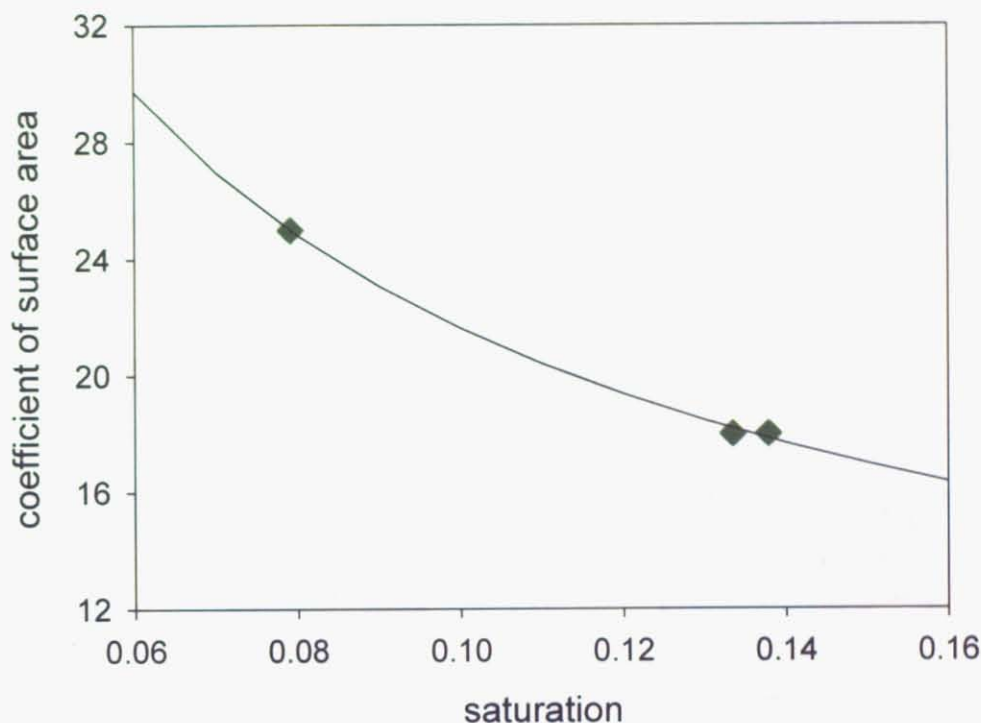


図 3.8.2.1 飽和率と表面積係数  $A_K$  の関係

飽和率と表面積係数  $A_K$  を整理する際の飽和率には、表面積係数を決定した時間での飽和率を用いた。表面積係数を決定した時間ですでに分解していたメタンハイドレート量を初期メタンハイドレート量から差し引くことで、表面積係数を決定した時間での飽和率を計算した。

図 3.8.2.1 から、堆積層の飽和率が大きくなると表面積係数  $A_K$  が小さくなることが確認できる。

実験結果から近似式を作成すると、飽和率と表面積係数  $A_K$  の関係は次式で表される。

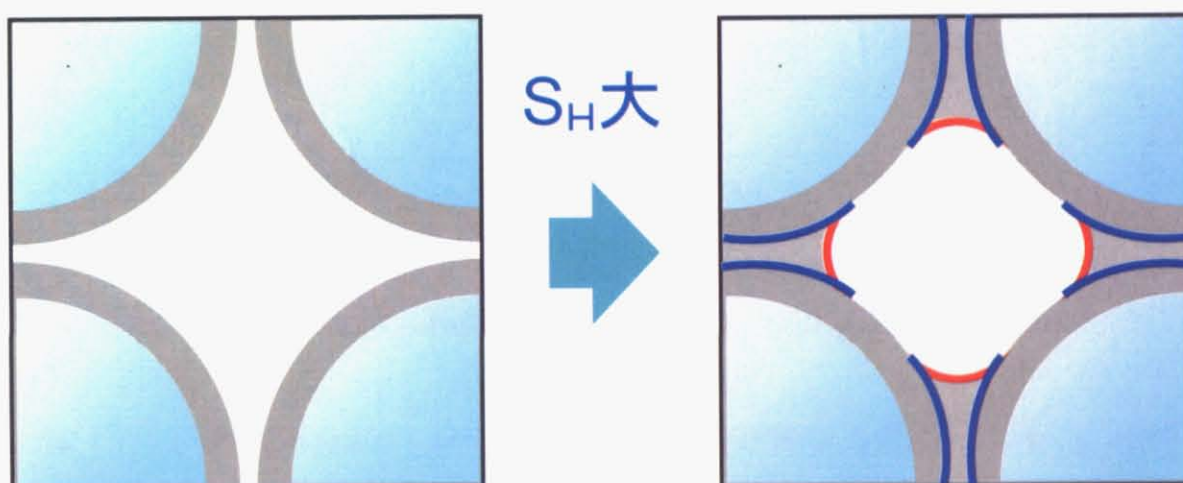
$$A_K = \left( \frac{9.22}{S_H} + 8.37 \right)^{2/3} \quad (3.8.2.1)$$

実験結果 2 点が近くなってしまい、非線形近似は困難であった。しかし、線形近似してしまうと飽和率が高い場合に負を持つ計算になってしまう。飽和率は理論上 100%までの値を持つことが可能なので、非線形近似を採用した。その際、2 章の表面積モデルで述べたコーティング型の表面積モデルの理論を参考に、2/3 乗となる近似式を作成した。



ここで、得られた飽和率と表面積係数の関係から、飽和率を変化させた場合の表面積係数の変化について考察する。考察する際、メタンハイドレートの貯存形態は、2章、表面積モデル(2.2.3)の項で述べた貯存形態の組み合わせであると仮定する。また、本研究のメタンハイドレート作成方法では間隙粒子型メタンハイドレートについては生成しにくいと考えられるため、特に、コーティング型メタンハイドレートとブリッジ型メタンハイドレートの2種類の形態の組み合わせであると仮定し考察する。

### 飽和率 $S_H$ を変化させた場合の表面積に関する考察



- ①堆積層の飽和率が大きくなると、ビーズ粒子の空間をメタンハイドレートが埋めると考えられる。
  - ②接触するメタンハイドレートが増加し、ブリッジ型メタンハイドレートが増加する。
  - ③表面積係数  $A_k$  は、コーティング型メタンハイドレート > ブリッジ型メタンハイドレートであるため、全体として表面積係数  $A_k$  が小さくなる。
- と考察される。

### 3.8.3 孔隙率 $\phi$ と表面積係数 $A_K$ の関係

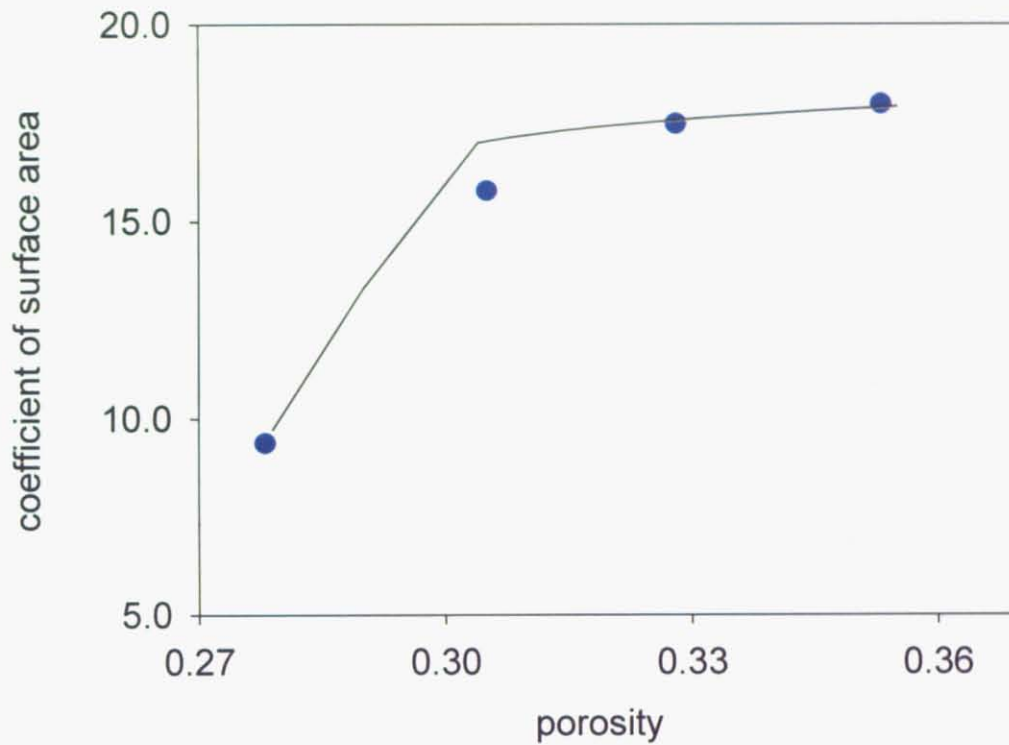


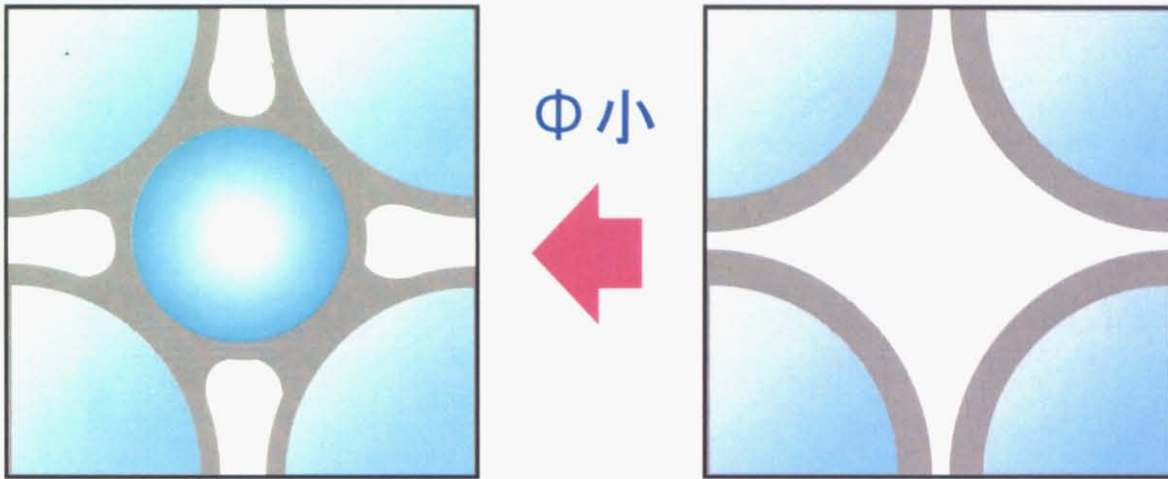
図 3.8.3.1 孔隙率と表面積係数  $A_K$  の関係

図 3.8.3.1 から、堆積層の孔隙率が大きくなると表面積係数  $A_K$  が大きくなることが確認できる。

実験結果から近似式を作成すると、飽和率と表面積係数  $A_K$  の関係は次式で表される。

$$A_K = \{6.8(\phi - 0.29)^{1/7} + 13.3\} \quad (3.8.3.1)$$

### 孔隙率 $\phi$ を変化させた場合の表面積に関する考察



- ①本研究では粒径差の大きなビーズ粒子を混合することで孔隙率を小さくしているため、堆積層の孔隙率が小さくなると、ビーズ粒子の空間を小さなビーズ粒子が埋めると考えられる。
  - ②ビーズ粒子が空間を埋めることで、接触点が増加する。
  - ③接触するメタンハイドレートが増加し、ブリッジ型メタンハイドレートが増加する。
  - ④表面積係数  $A_k$  は、コーティング型メタンハイドレート > ブリッジ型メタンハイドレートであるため、全体として表面積係数  $A_k$  が小さくなる。
- と考察される。



#### 3.8.4 平均粒径 $D_s$ と表面積係数 $A_k$ の関係

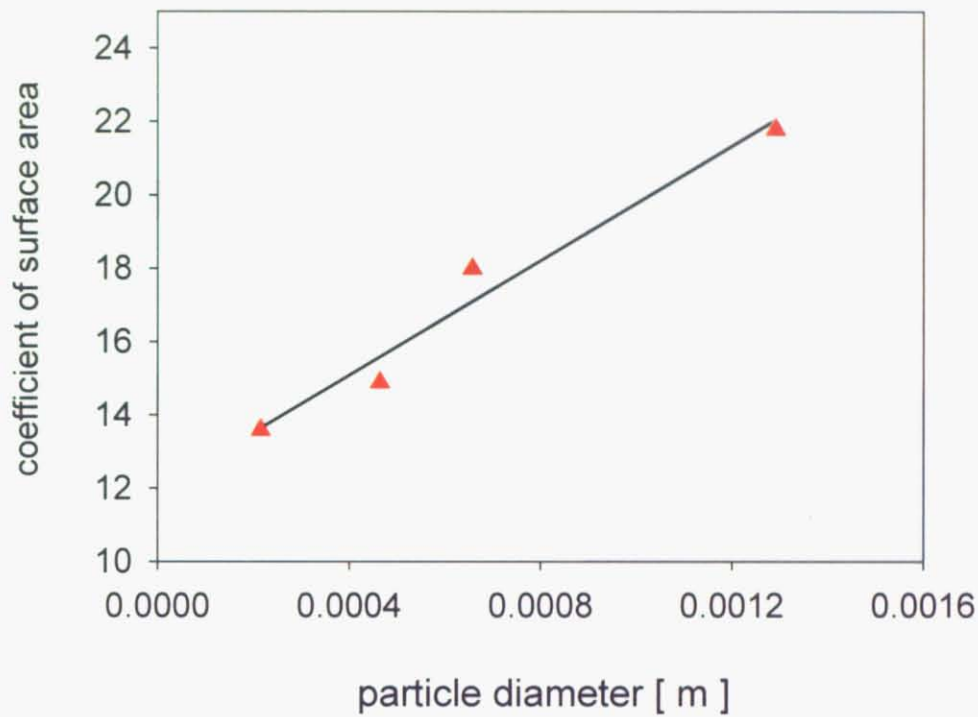


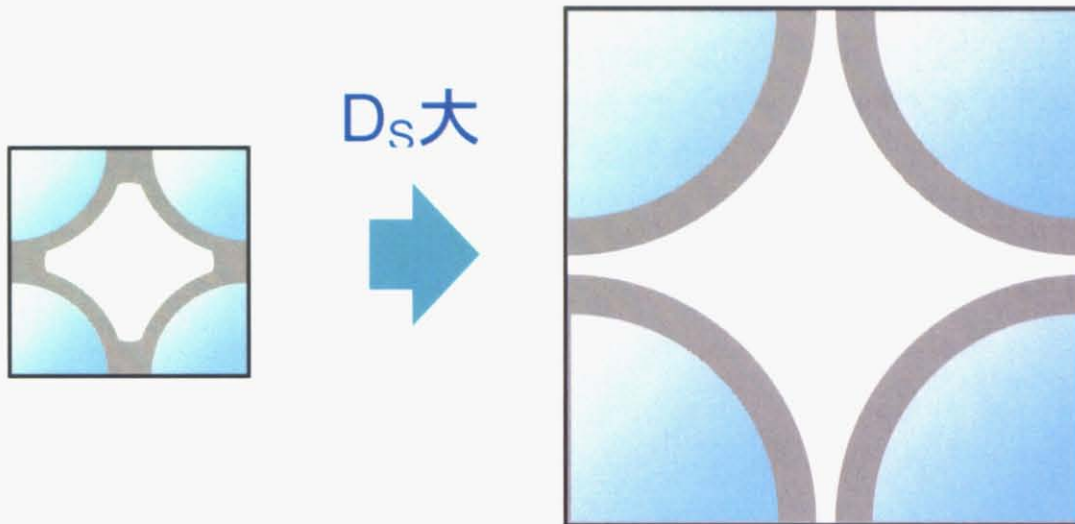
図 3.8.4.1 平均粒径と表面積係数  $A_k$  の関係

図 3.8.4.1 から、堆積層を構成する粒子の平均粒径が大きくなると、表面積係数  $A_k$  が大きくなることが確認できる。

実験結果から近似式を作成すると、飽和率と表面積係数  $A_k$  の関係は次式で表される。

$$A_k = (7810.2D_s + 11.96) \quad (3.8.4.1)$$

### 平均粒径 $D_s$ を変化した場合の表面積に関する考察



- ①ビーズ粒子の平均粒径が大きくなると、ビーズ粒子、空間は相似形で大きくなる。しかし、濡れの角度の関係で、ビーズ粒子間に保持できる水の量は相似で大きくはならず、保持できなくなると考えられる。
- ②ブリッジ型メタンハイドレートが離れてしまうことにより、コーティング型メタンハイドレートが増加する。
- ③表面積係数  $A_k$  は、ブリッジ型メタンハイドレート < コーティング型メタンハイドレートであるため、全体として表面積係数  $A_k$  が大きくなる。

と考察される。

### 3.9 表面積係数モデル式

実験と計算を比較することで得られた表面積係数  $A_k$  と、飽和率、孔隙率、平均粒径の関係から、堆積層の表面積係数を推定するモデル式を構築する。

それぞれのパラメータに対する近似式を掛け合わせることで、表面積係数  $A_k$  を、飽和率、孔隙率、平均粒径の関数としてモデル式(3.9.1)を構築した。

$$A_k = \left( \frac{9.22}{S_H} + 8.37 \right)^{2/3} \left\{ 0.378(\phi - 0.29)^{1/7} + 0.739 \right\} (433.9D_s + 0.66) \quad (3.9.1)$$

$S_H$  : 飽和率

$\phi$  : 孔隙率

$D_s$  : 平均粒径

### 3.10 実験のまとめ

堆積層の飽和率、孔隙率、平均粒径の条件を変えた分解実験を行った。実験結果と表面積の値を様々に変化させたメタンハイドレート分解シミュレーションの結果を比較することで、堆積層の表面積係数  $A_k$  を決定した。

表面積係数  $A_k$  の値から賦存形態を推測すると、想定したモデルの中ではコーティングモデルに近いと推測される。

決定した  $A_k$  を各パラメータについて整理し、近似式を作成した。それらを掛け合わせることで、飽和率、孔隙率、平均粒径が与えられた場合に堆積層の表面積係数  $A_k$  を推定するモデル式を構築した。

## 4 表面積係数モデル式の検証実験

3章で、飽和率、孔隙率、平均粒径が与えられた場合に堆積層の表面積係数  $A_k$  を推定するモデル式を構築した。本章では構築したモデル式について、実際の砂層で適用可能であるかを検証する。

具体的には、天然メタンハイドレート層を再現した砂を用いて堆積層を作成し、熱伝導率の計測と、堆積層中メタンハイドレートの分解実験を行う。分解実験から得られる分解ガス量と、表面積係数モデル式を導入した分解シミュレーションから計算される分解ガス量を比較し、表面積係数モデル式の有効性を検証する。

### 4.1 実験試料

実験に用いた砂は、天然メタンハイドレート層を再現するため、実際の砂層と同じ豊浦砂を用い、粒径分布を調節し、混ぜ合わせたものである。

孔隙率は 43.2%、平均粒径は 180  $\mu\text{m}$  である。平均粒径は、質量基準の積算 50% 粒径を用いた。用いた砂の詳細な粒径データは、付録として本論文の最後に示す。

砂を充填した堆積層の孔隙率は、ガラスビーズの場合よりも大きい。これは、粒子の不規則さが理由である。一般的に、球形粒子よりも不規則形状粒子の充填層の方が大きな孔隙率をもつ。(鈴木道隆 1985)<sup>10)</sup> 平均粒径は、3章で行った実験よりも小さい。これは、天然メタンハイドレート層が砂泥互層であり、粒径 100  $\mu\text{m}$  以下である泥を含んでいるためである。ただし、メタンハイドレートは砂層中に多く存在するといわれている。

### 4.2 実験装置ならびに実験方法

実験装置については、これまでの熱伝導率の計測実験、堆積層中メタンハイドレートの分解実験と同様のものを使用する。

実験方法についても、これまでの実験と同様の方法で行う。

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 熱伝導率の計測

砂を用いた堆積層の熱伝導率を計測する。堆積層の温度変化を計測した実験と、伝熱現象を表現した数値シミュレーションに熱伝導率の値をさまざまに入力した計算結果を比較することで、堆積層の熱伝導率を決定する。詳細な実験方法については3章の第1節で述べたので割愛する。

図 4.3.1.1 に、実験で得られた温度変化と、熱伝導率をさまざまに変化させた熱伝導のシミュレーション結果を示す。

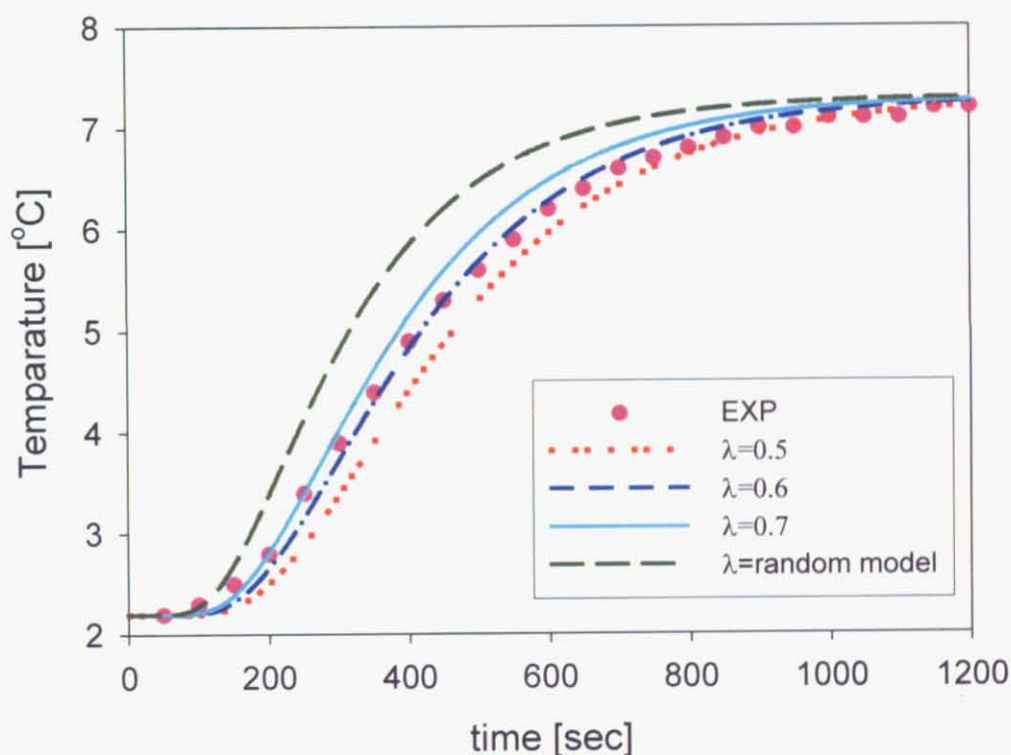


図 4.3.1.1 砂堆積層の熱伝導率計測実験

実験と計算の比較から、砂を用いた堆積層の熱伝導率は $\lambda=0.6$ であると決定した。この値は、ランダム分布モデルから計算される熱伝導率の値 $\lambda=1.08$ とは大きく異なる。そのため、続く堆積層中メタンハイドレート分解実験においては、実験から決定した熱伝導率の値、 $\lambda=0.6$ を用いて分解シミュレーションを行う。

#### 4.3.2. 分解実験

砂を用いた堆積層を使って、堆積層中メタンハイドレートの分解実験を行う。実験から得られる分解メタンガス量と、メタンハイドレート分解シミュレーションから計算される分解メタンガス量について比較する。詳細な実験方法については3章第4節で述べたので割愛する。

実験結果は、3章第7節と同様の方法で、実験結果をメタンガス量に補正している。

計算の表面積係数には、3章で構築した表面積係数モデル式を用いた。表面積係数モデルは、飽和率に応じて表面積係数の値が変化するため、計算される表面積係数の値は時間に応じて変化する。

実験結果と計算結果を図4.3.2.1に示す。

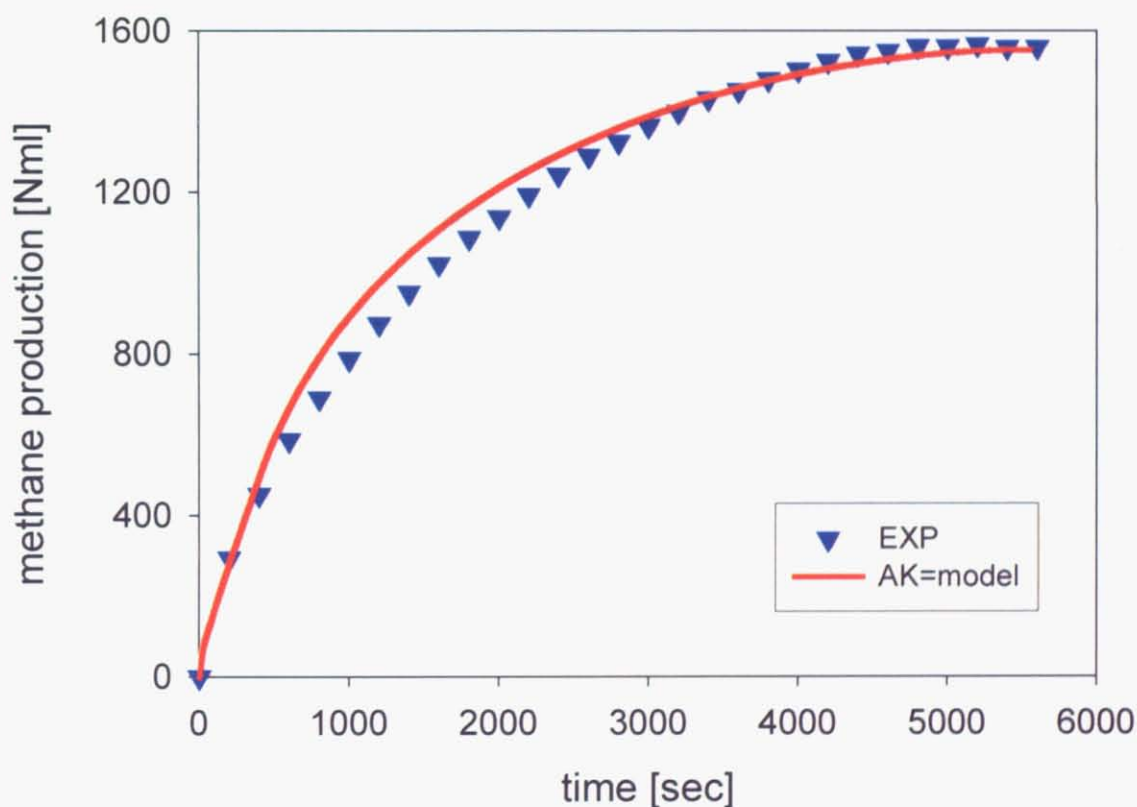


図 4.3.2.1 砂堆積層の堆積層中メタンハイドレートの分解実験

図4.3.2.1より、実験結果と、表面積係数に入力した計算結果は良好な一致を示す。計算の方が、実験よりもやや分解量を多く見積もることがわかった。

## 4.4 考察

実験と計算の比較から、ガラスビーズを用いて構築した表面積係数推定モデル式は、砂を用いた堆積層にも適用可能であることが確認できた。

モデル式から推測される表面積係数の値は、実験結果よりもやや大きく見積もられる。計算よりも実験がやや小さな値をとるのは、砂粒子の形状が不規則であることが原因と考えられる。砂を用いた堆積層は粒子が不規則であることにより、粒子が球である場合よりも接触点が鋭角になる。そのため、鋭角な部分に水を保持しやすくなり、計算よりもブリッジ型のような形態のメタンハイドレートの割合が増加することで、表面積係数が小さくなるのではないかと考えられる。

## 4.5 検証実験のまとめ

3章で構築した表面積係数モデル式について、天然メタンハイドレート層の砂を再現した砂を用いて検証を行った。その結果、実験結果と計算結果が良好な一致を示すことを確認した。これにより、提案した表面積係数モデル式が、天然メタンハイドレートが存在する砂層においても適用可能なことを確認した。

モデル式から推測される表面積係数の値は、実験結果よりもやや大きく見積もられる。その原因は、砂粒子の形状が不規則であることにより、ブリッジ型のような形態のメタンハイドレートが増加するためであると推測される。

## 5 結言

### 5.1 結論

(1)メタンハイドレート分解プログラムを作成するにあたり、三相平衡条件が一致しないモデルのメタンハイドレートの溶解度式を修正した。その結果、三相平衡条件を精度良く見積もることを可能にした。

(2)作成した分解シミュレーションを用いて、堆積層内部の温度変化、メタンハイドレート分解過程を観察した。その結果、分解初期は、堆積層内の熱と減圧により生じた駆動力で全体的に分解が起こること、堆積層内部の温度が平衡温度まで低下した後は、堆積層側面からの伝熱により分解が起こり、分解領域が中心に向かって進行することを確認した。

(3)熱伝導率、表面積係数の値を変化させたパラメータスタディを行い、それぞれの値が堆積層の分解ガス量に与える影響を確認した。その結果、①分解初期のメタンハイドレート分解量については、表面積係数が大きく影響し、積算曲線全体の大きさには熱伝導率が大きく影響すること、②表面積係数の変化だけでは上限があるため、堆積層の分解現象を考察するためには、表面積だけでなく熱伝導率が重要であることを明らかにした。

(4)堆積層の飽和率、孔隙率、平均粒径の条件を変えた分解実験を行い、実験結果と表面積の値を様々に変化させたメタンハイドレート分解シミュレーションの結果を比較することで、堆積層の表面積係数  $A_K$  を推定するモデル式として次式を提案した。

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

(5) 表面積係数モデル式を検証するため、天然メタンハイドレート層の砂を再現した砂を用いて堆積層を作成し、堆積層中メタンハイドレートの分解実験を行った。分解実験から得られた分解メタンガス量と、表面積係数モデル式を導入したメタンハイドレート分解シミュレーションから計算される分解メタンガス量について比較した結果、計算結果と実験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、天然メタンハイドレートが存在する砂においても適用可能なことを確認した。



## 5.2 今後の課題

メタンハイドレート分解によるメタンガスの発生量が、圧力の上昇と、流量の増加、の2つに分散された。それにより、実験と計算を比較する際、圧力差からガス量への補正が必要となった。この問題を改善するために、圧力計、流量計、どちらかの計測器に分解ガス量による変化が集約されるような実験装置を設計する必要がある。分解ガス量を流量計に集約するためには、背圧弁の精度を上げる必要があるが、背圧弁の構造上困難である。したがって、分解ガス量を圧力計に集約するため、閉鎖系で実験を行い、分解ガス量をすべて圧力変化として計測する実験方法がよいと考えられる。

本研究では平らな反応セルを使うことで、分解ガスの移流について考慮しなくてよいとした。しかし、大規模生産シミュレーション等の、計算領域が広い場合、また分解ガス量が大量な場合には、分解ガスの移流についても考慮する必要があると考えられる。

本研究では、モデル式を構築するにあたり、賦存形態に関してブラックボックスであるとして扱った。しかし、表面積係数と賦存形態に相関があることは明らかであり、本研究で得た表面積係数の知見から、賦存形態を推測することが可能であると考ええる。

具体的には、表面積係数  $A_k$  を、本論文2章2節3項で述べた各表面積モデルの存在割合の関数であると仮定する。賦存形態の存在割合をさまざまに与え、その関数から計算される表面積係数を分解シミュレーションに用いて計算を行う。計算から得られた分解量と分解実験から得られた分解量を、本研究と同様に比較することで、堆積層の賦存形態の存在割合が解として得られると考えられる。

## 付録

4章の検証実験で用いた、メタンハイドレート層を再現した砂についての詳細なデータを以下に示す。

粒径(um)	頻度(%)	累積(%)	頻度(%)	累積(%)	頻度(%)	累積(%)
1408	0	100	0	100	0	100
1291	0	100	0	100	0	100
1184	0	100	0	100	0	100
1086	0	100	0	100	0	100
995.6	0	100	0	100	0	100
913	0	100	0	100	0	100
837.2	0	100	0	100	0	100
767.7	0	100	0	100	0	100
704	0	100	0	100	0	100
645.6	0	100	0	100	0	100
592	0	100	0	100	0	100
542.9	0	100	0	100	0	100
497.8	0.12	100	0.12	100	0.12	100
456.5	0.24	99.88	0.23	99.88	0.25	99.88
418.6	0.41	99.64	0.4	99.65	0.43	99.63
383.9	0.8	99.23	0.76	99.25	0.84	99.2
352	1.48	98.43	1.41	98.49	1.55	98.36
322.8	2.63	96.95	2.51	97.08	2.72	96.81
296	4.39	94.32	4.2	94.57	4.49	94.09
271.4	6.29	89.93	6.05	90.37	6.34	89.6
248.9	8.38	83.64	8.11	84.32	8.32	83.26
228.2	9.6	75.26	9.36	76.21	9.44	74.94
209.3	9.89	65.66	9.73	66.85	9.64	65.5
191.9	9.37	55.77	9.33	57.12	9.13	55.86
176	8.06	46.4	8.11	47.79	7.88	46.73
161.4	6.74	38.34	6.85	39.68	6.64	38.85
148	5.41	31.6	5.56	32.83	5.41	32.21
135.7	4.34	26.19	4.5	27.27	4.39	26.8
124.5	3.53	21.85	3.67	22.77	3.61	22.41

114.1	2.91	18.32	3.03	19.1	3	18.8
104.7	2.46	15.41	2.56	16.07	2.54	15.8
95.96	2.11	12.95	2.19	13.51	2.18	13.26
88	1.83	10.84	1.9	11.32	1.89	11.08
80.7	1.59	9.01	1.64	9.42	1.63	9.19
74	1.37	7.42	1.42	7.78	1.4	7.56
67.86	1.17	6.05	1.21	6.36	1.19	6.16
62.23	0.97	4.88	1.01	5.15	0.98	4.97
57.06	0.79	3.91	0.83	4.14	0.8	3.99
52.33	0.64	3.12	0.67	3.31	0.65	3.19
47.98	0.51	2.48	0.54	2.64	0.52	2.54
44	0.41	1.97	0.44	2.1	0.42	2.02
40.35	0.33	1.56	0.35	1.66	0.34	1.6
37	0.28	1.23	0.3	1.31	0.28	1.26
33.93	0.24	0.95	0.25	1.01	0.24	0.98
31.11	0.2	0.71	0.22	0.76	0.21	0.74
28.53	0.19	0.51	0.2	0.54	0.19	0.53
26.16	0.19	0.32	0.2	0.34	0.2	0.34
23.99	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14
22	0	0	0	0	0	0
20.17	0	0	0	0	0	0
18.5	0	0	0	0	0	0

## 参考文献

- (1) 電気事業連合会, 図表で語るエネルギーの基礎
- (2) 佐藤幹夫, ガスハイドレート(IV), 日本エネルギー学会誌, 80, 1064-1074(2001)
- (3) Kim HC, Bishnoi PR, Heidemann RA, Rizvi SSH (1987) "Kinetics of Methane Hydrate Decomposition", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 42, pp. 1645-1653.
- (4) Sean, W-Y, Sato, T, Yamasaki, A, Kiyono, F (2007) "CFD and experimental study on methane hydrate dissociation Part I. Dissociation under water flow", *AIChE J.*, Vol. 53, pp. 262-274.
- (5) Kuusstra, VA, Hammershaimb, EC, Holder, GD and Sloan, ED, "Handbook of gas hydrate properties and occurrence", DOE/MC/19239 -1546:94, 1983
- (6) Handa, V, P, Tes, J. S. J. Phys. Chem. 1986, 90, 5917
- (7) Uchida, T. *et al.*, 'in Gas hydrate: Challenges for the future, Holder, G. D. and Bishnoi, P. R. eds', *Ann. N.Y. Academy of Sci.*, 912, 597(2000)
- (8) Sloan ED (1988) "Clathrate Hydrates of Natural Gases (2nd edition)", Marcel Dekker, New York.
- (9) Seo, Y, Lee, H, Ryu, BJ (2002) "Hydration Number and Two-phase Equilibria of CH<sub>4</sub> Hydrate in the Deep Ocean Sediments", *Geophys. Res. Letters*, Vol. 29, pp. 85-1-85-4.
- (10) 鈴木道隆他, " 粒度分布のある多成分粒子ランダム充填層の空間率" (1985)

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始丁寧な御指導、御助力いただいた佐藤徹教授に心から感謝致します。また、細部にわたって御指導下さいました、産業技術総合研究所の清野文雄グループ長、山崎章弘氏、小笠原啓一氏、多島秀男氏に深く感謝致します。

研究室OBの施武陽氏、博士2年の乾正幸氏、修士1年の杉田年男氏におきましては、メタンハイドレートの基本から数値シミュレーション全般、さらには適切な謝辞の書き方に関して御指導、御助力を頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。

また、多方面にわたり様々な御助力をいただいた研究室、産総研の皆様に深く感謝致します。研究室において2年間共に過ごした丁世眠、平林紳一郎、大宮俊孝、水向健太郎各氏、産総研において同室であった竹田智、永田徹、吉田弘毅各氏には大変お世話になりました。修士1年の加野友紀、林君儒、学部4年の野尻智洋、古川誠、山田大樹各氏にも随分助けられました。

この2年間、多くのことを学び、経験を積んだことは、今後の人生において糧となることと思います。様々なときがありましたが、大変充実した時間を学生生活の最後に過ごすことができたと考えております。

最後に、学生生活を支え、不自由なく育てて下さった両親に感謝いたします。

皆様、本当にありがとうございました。