

多孔質中におけるメタンハイドレート生成に関する数値的・実験的研究
 Numerical and Experimental Study on Methane Hydrate Formation in Porous Media

学籍番号 086815 福元 文子
 指導教員 佐藤 徹 教授

(平成 22 年 3 月 24 日修了予定)

Keywords: メタンハイドレート, 生成速度係数, 格子ボルツマン法, ギブス自由エネルギー, 熱・物質輸送

Keywords: Methane hydrate, Formation rate, Lattice Boltzmann method, Gibbs free energy, Heat and mass transfer

1. 背景

現在,日本のメタンハイドレート(以下 MH)の資源量は,日本の天然ガス消費量約 100 年分と推計されている. MH の商業的生産を実現するためには,生産性および回収率を向上させることが必須である.

MH は固体であるため,石油や天然ガスのように井戸を掘るだけで自噴することはない. よって,その生産は 地層内で MH を分解し,そこから出てくるメタンガスを回収することになる. MH 生産時に起こる MH の再生成は,堆積層内の閉塞因子となり,これは生産において障害となる. そこで,堆積層のような多孔質中における MH の生成現象を定量化し,これを MH 生産シミュレータに組み込むことで,MH 生産の経済性評価をより精度の良いものにすることができる.

2. 目的

本研究では多孔質体での MH の生成過程を数値計算で再現することを目的とする. また,数値計算で必要となる MH の生成速度係数を決定するため,ガラスビーズ層内での MH 生成実験を行った.

3. 実験

3.1 実験手法

Fig. 1 のような実験装置を用い, ガラスビーズ層内での MH 生成による温度上昇を計測した. 圧力はシリンジポンプによって一定に保ち,温度は高圧セル上下に配置されたペルチェ素子によって制御した.

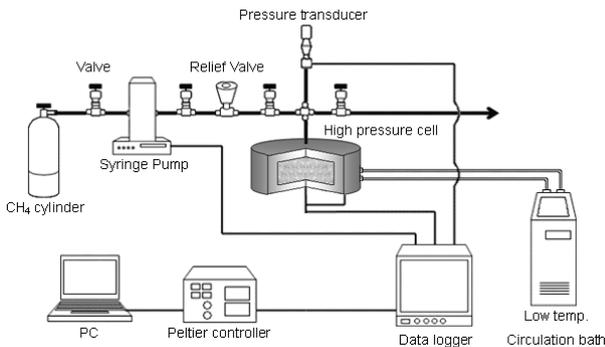


Fig. 1 Experimental apparatus

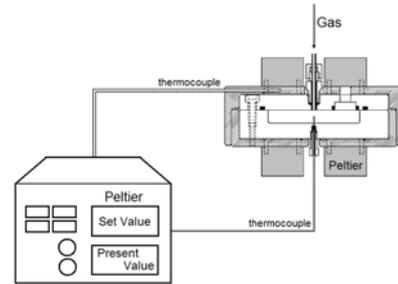


Fig. 2 Peltier controller

後述する数値計算と境界条件を合わせるため, 高圧セル内部と外部における温度勾配をなくすように,高圧セルの温度制御はその上下に配置したペルチェ素子の設定温度をセル中心にある熱電対で計測された値にすることで,外部温度を内部温度に追従させた(Fig. 2).

3.2 実験条件と結果

実験条件を Table 1, Table2 に示す. Adjustment value, $\Delta \text{Temp}_{\text{start}}$, Δtime , Feedback step, $\pm \Delta \text{Temp}_{\text{range}}$ はペルチェ素子制御に必要なパラメータである.

Table 1 Experimental condition (A~E)

	A	B	C	D	E
Beads (g)	48.51	48.44	48.62	48.62	48.55
Water (g)	3.15	2.70	3.10	3.10	3.13
T_0 (°C)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
P (MPa)	5	5	5	5	5
Adjustment value	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
$\Delta \text{Temp}_{\text{start}}$	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
Δtime	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0
Feedback step	30	30	30	30	100
$\pm \Delta \text{Temp}_{\text{range}}$	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1

Table 2 Experimental condition (F~J)

	F	G	H	I	J
Beads (g)	49.16	48.93	49.15	49.04	49.30
Water (g)	3.25	3.99	4.06	4.06	4.12
T_0 (°C)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
P (MPa)	5	5	5	5	5
Adjustment value	0.5	0.5	0.5	0.6	0.4
$\Delta \text{Temp}_{\text{start}}$	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
Δtime	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Feedback step	100	100	100	100	100
$\pm \Delta \text{Temp}_{\text{range}}$	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0

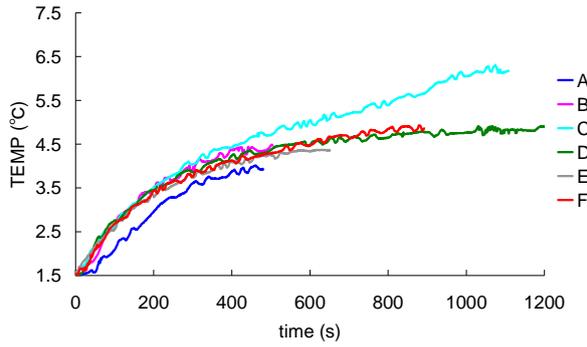


Fig. 3 Experimental result (A~F)

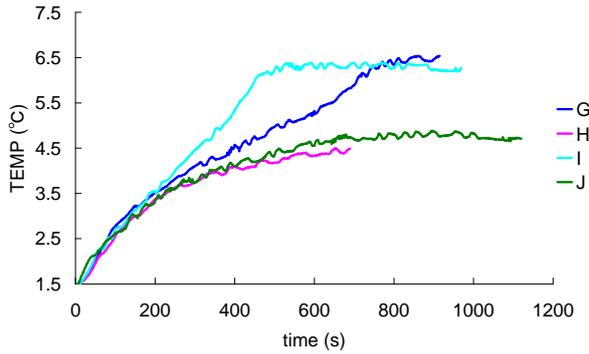


Fig. 4 Experimental result (G~J)

セル中心の温度計測結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。

3.3 考察

Fig. 3, Fig. 4 から,生成開始 200 秒までは再現性の高い計測結果を得ることができたといえる。400 秒以降については,条件 C, G, I においては,実験条件 5MPa における MH 平衡温度である 6.5°C 付近まで上昇したが,それ以外の条件に関しては,平衡温度より 2°C ほど低い 4.5°C あたりで温度上昇が終了した。これらの温度上昇の違いについては,ペルチェ素子の温度制御誤差により,400 秒以降において MH の生成量が少なくなり,それによって生じる熱よりもペルチェ素子から伝わってくる熱量の方が支配的になることで Fig. 3, Fig. 4 のような違いが得られたと考えられ,数値計算との整合は,ペルチェ素子からの熱伝導律速になる以前の生成速度段階律速である 200 秒までのデータを使用することにした。

4. 数値計算

まず,実験条件と同じ条件のガラスビーズ層を作成[1]し,それにおける気液分布を再現するため,気液二相流系格子ボルツマン法[1, 2],を用いこれを計算した。次に MH 生成モデルを用いて,熱・物質輸送を含めた MH 生成過程を計算した。

4.1 ガラスビーズの充填

ガラスビーズの充填は成長法を用いて行った。 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1$ の計算空間に球を n 個充

填するとき,球 i の重心座標を (x_i, y_i, z_i) , 直径を D_i とすると,成長法は, $i=1 \sim n, j=1 \sim n$ に対して式(1)を満たす最小の t を求めることと同じである。

$$\frac{D_i + D_j}{2\sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}} < t \quad (1)$$

4.2 充填条件と結果

充填計算は,実験条件 A~F (I) と G~J (II) のガラスビーズと水の重さの平均値を用いて行った。充填するビーズの数は 8 個とし,それぞれの直径は実験で用いた 150~250 μm の範囲になるように乱数で与えた(Table 3)。計算結果を Table 4 に示す。

Table 3 Beads packing condition

	I	II
Beads (g)	48.93	49.15
Water (g)	3.99	4.06
Beads diameter (μm)	150~250	

Table 4 Beads packing result

	I	II
Layout		
Porosity	0.512	0.507

4.3 気液分布の再現

気液二相流系格子ボルツマン法を用いてガラスビーズ層内にある気液の分布を計算した。Table 5 の白がガラスビーズ,青が気体,緑が水を表す。

Table 5 LBM result

	I	II
Layout		
Gas	0.467	0.440
Water	0.079	0.104

4.4 MH 生成

MH生成モデルはSeanのモデル式(式(2))を使用した。ここで、 K_V (mol²/J/s)はMH生成速度係数、 R (J/mol/K)は気体定数、 T (K)は温度、 C_G (mol/m³)は液相中のメタン濃度、そして C_{HSOL} (mol/m³)はMHの溶解度を表す。各セルの温度は、式(3)の熱拡散方程式を解いて計算した。ここで、熱伝導率 λ は、各相の体積分率によって各熱伝導率を重み付けしたランダム分布モデルを用いた(式(4))。式(4)中の θ は各相の体積分率を表す。また、液相中のメタンの濃度については、式(5)の拡散方程式を用いた。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = K_V RT \ln \frac{C_G}{C_{HSOL}} \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{c\rho} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\lambda}{c\rho} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\lambda}{c\rho} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{Q}{c\rho} \quad (3)$$

$$\lambda = \lambda_s^{\theta_s} \lambda_G^{\theta_G} \lambda_W^{\theta_W} \lambda_H^{\theta_H} \quad (4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (5)$$

濃度の拡散は Fig. 5 のように隣接するセル同士の液相面積を考慮する必要がある。そこで、隣接するセルの水体積分率の平均が拡散面積に比例すると考えることで、これを考慮した。そのため、式(5)中の二階微分は式(6)のように解く。ここで、cent はセル中心を int はセル界面を意味する。また、気液界面における濃度は、ガス界面が常に飽和濃度であるとするために、気液界面までの距離を計算し、その点における濃度をガスの溶解度にした。また、ガラスビーズと水、メタンハイドレートと水の界面においては、濃度勾配をゼロにすることで、濃度の拡散が起こらないものとした。

MH 生成によって変化する体積は式(9)、式(10)のように計算した。ガラスビーズとガスの体積については変化しないものとした。

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{\theta_{W_{cent}} \times V_{cell}} \int \theta_{W_{int}} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{int} dS_{int} \quad (6)$$

$$C_{i+1} = C_{GSOL}(T, P) \quad (\text{at Gas-liquid interface}) \quad (7)$$

$$C_{i+1} = C_i \quad (\text{at Solid-liquid interface}) \quad (8)$$

$$\Delta\theta_{Hydrate} = \frac{V_{Hydrate}}{V_{cell}} \quad (9)$$

$$\theta_{Water} = \theta_{Water} - \Delta\theta_{Hydrate} \quad (10)$$

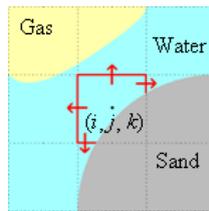


Fig. 5 Area of concentration diffusion

4.5 生成速度係数の決定

生成速度係数 K_V はアレニウスの式を用いると式(11)のようになる。よって、 $\ln K_{V0}$ と ΔE の2つの変数を割り振って、計算結果から得られる領域の平均温度とスムージング処理した実験データとを比較し、MHの生成速度係数 K_V を決定した。

$$\ln K_V = \ln K_{V0} - \frac{\Delta E}{RT} \quad (11)$$

Fig. 6 に $\ln K_{V0}$ と ΔE の値を変えて行った条件 I における数値計算結果を示す。 $\ln K_{V0}=-43.215$, $\Delta E=150$ (J/mol)と $\ln K_{V0}=0.77$, $\Delta E=100.7 \times 10^3$ (J/mol)の生成速度から得られた計算結果が実験データと近い温度上昇を示す結果となった。この2つの速度係数から得られる計算結果と実験データとの誤差を式(12)から計算した。この結果をFig. 7に示す。

$$Error = \frac{\sqrt{\sum (T_{exp}|_t - T_{cal}|_t)^2}}{t} \quad (12)$$

Fig. 7 から、時間が経つほど生成速度係数による温度上昇の違いが顕著となることがわかった。実験データとの誤差が少ない $\ln K_{V0}=-43.215$, $\Delta E=150$ (J/mol)を用いるとMHの生成速度係数は式(13)のようになった。

$$K_V = 1.706 \times 10^{-19} \exp\left(-\frac{150}{RT}\right) \quad (13)$$

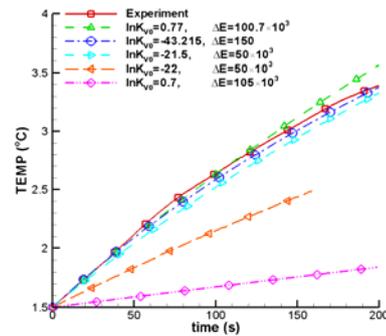


Fig. 6 Dependency of $\ln K_{V0}$ and ΔE on Calculation result

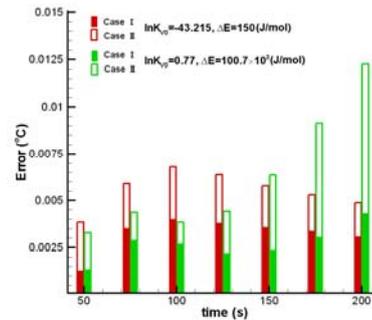


Fig. 7 Error of Calculation result and experimental data

4.6 MH 生成過程

4.5 で決定した MH 生成速度係数を用いて,多孔質中における MH の生成過程を数値計算で再現した.

数値計算条件を Table 6 に示す. また,計算結果を Fig. 8 と Fig. 9 に示す. ただし, Fig. 9 中の温度分布図については,色凡例は時間ごとに異なる.

Table 6 Calculation condition

Domain length (μm)		340.861
Grid number		60×60×60
Δt (s)		1.0
Pressure (MPa)		5.0
Initial condition	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	1.5
	Water (-)	7.895×10^{-2}
	Gas (-)	4.670×10^{-1}
	CH ₄ in water (mol/m^3)	C_{GSOL}

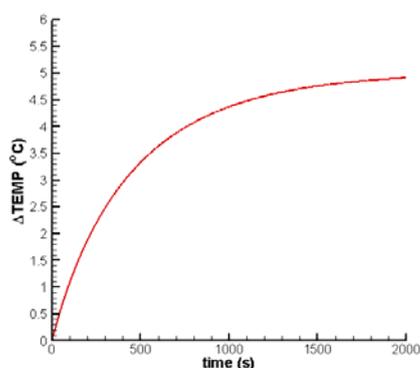


Fig. 8 Change in average temperature of calculating area

5. 考察

多孔質中における MH の生成律速段階における温度上昇を実験によって計測することができた. これをもとにして,ガラスビーズの充填から気液分布を数値計算で再現し,決定した生成速度係数を用いて MH の生成過程を計算した. この結果から,MH の生成は液中のメタン濃度が高い気液界面から進んでいくことが確認できた. また,液相におけるメタンの拡散よりもハイドレート生成速度が速いため,ハイドレートの生成過程は生成速度と駆動力によって支配されることがわかった.

しかし,今回 MH の生成速度係数を決定するために使用した実験結果は,温度上昇範囲が 2°C という狭い範囲だったので,より正確にこれを見積もるためには,MH 生成実験の開始から終了までの温度変化をもとにすることが重要であると考え. また,MH の生成数値計算において,より厳密にこれを再現するためには,MH の核生成から計算を行う必要がある. また,本研究で構築された MH 生成過程に流体計算をくみこむことで,MH 生成過程における閉塞現象を評価することが可能であると考え.

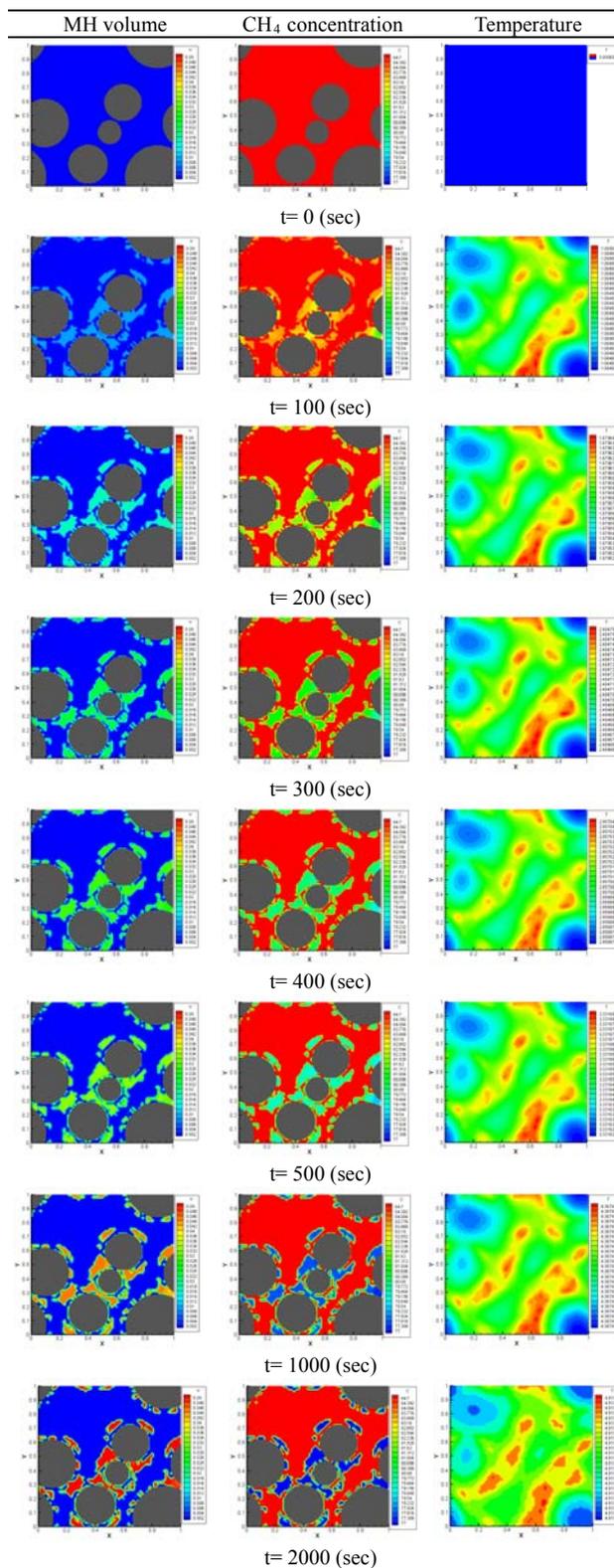


Fig. 9 Distribution of MH volume fraction, concentration and temperature ($z=48$)

6. 参考文献

- [1] 杉田年男 :修士学位論文, 東京大学 (2008 年)
- [2] T. Inamura, T. Ogata, S. Tajima, N. Konishi, J.Compt.Phys. 198, (2004) pp. 628-644.
- [3] Wu Yang Sean, Toru Sato, Akihiro Yamazaki, Fumio Kiyono, General Cases, AIChE Journal, 53, 8, (2007): pp. 2148-2160