

メタンハイドレートの吸着力測定実験と
ハイドレート被覆気泡の管内上昇シミュレーション

Measurement of Cohesion Force of Methane Hydrate and
Simulation of Rising Bubbles Covered with Hydrate Membrane in Pipes

学籍番号 116643 佐藤 純一

指導教員 佐藤 徹 教授

(平成 25 年 2 月 4 日発表予定)

キーワード: メタンハイドレート, 吸着, 閉塞, 格子ボルツマン法, 気泡運動

Keywords: Methane hydrate, Cohesion, Stagnation, Lattice Boltzmann method, Bubble behavior

1. 序論

メタンハイドレート(以下 MH)は、水分子が水素結合によって作る結晶構造内に、メタン分子が包含された包接化合物であり、低温高压の条件下で安定となる物質である。MH は、低温・高压の生成条件を満たす極域の永久凍土層や世界各地の大陸縁辺部の海底で賦存が確認され、莫大な資源量があると推定されている。MH から生産される CH₄ ガスは、単位発熱量当たりの二酸化炭素排出量が石油・石炭と比較して少なく、環境への負荷が小さいことなどから、次世代のエネルギー資源として注目されている。

この MH の最も現実的とされる開発手法とされているのが減圧法である。しかし、この手法によって MH 開発を行う際、パイプ管内部で閉塞が起り、パイプ管が破損するといった懸念がある。これは、管内に流れ込んだメタン気泡の表面に MH が再生成し、それが凝集することで閉塞の原因となるためである。このため、MH 生産の際には管内の気泡の挙動を知り、閉塞の起こる条件を探ることが重要となってくる。そこで本研究では、当研究室において飯田[1]が開発した格子ボルツマン法を用いたシミュレータを元にして、MH が表面を被覆した気泡が管内を上昇していく際の気泡運動を再現するシミュレータを開発することを目的とする。

また、このシミュレータを開発するにあたり、水中において MH 同士が接触した際の吸着効果を考慮すべきか調べる必要がある。しかし、いくつかの種類のハイドレートの吸着力は測定されているものの、MH の吸着力を測定した研究は未だ行われていない。そこで、MH の単位面積当たりの吸着力を測定できる実験装置を開発し、MH の吸着力の測定実験を行う。

2. MH 同士の吸着力測定実験

2.1 実験手法

Fig. 1 のような実験装置を用いて MH 同士の吸着力を測定した。実験に使用した MH 試料は産業技術総合研究所所有の既存の装置を用いて生成させたものであり、治具を用いて試料ホルダーに装填・成型し、圧力容器内部にハンドリングにて取り付けた。実験中の圧力容器内部はメタンガスで満たされており、温度・圧力はそれぞれ恒温槽とシリンジポンプによって調節することで、MH の安定条件を保つことが可能である。吸着力は、上下に取り付けた試料を電動によって制御しながら設定した力で圧着をさせた後に、これを引き剥がす際に必要な力を装置内部に取り付けたロードセルを用いて測定した。

本研究では、メタンガス中での MH 同士の吸着力の測定に加え水中での測定も行うため、試料ホルダーに装具を取り付けることで MH 同士が水中で接触するよう工夫を行った。また、比較実験として空気中における氷同士の吸着力の測定も行った。実験条件は圧力を常に一定に保ち、その下で温度・接触力・接触時間を変化させてそれらに対する吸着力の依存性を調べた。

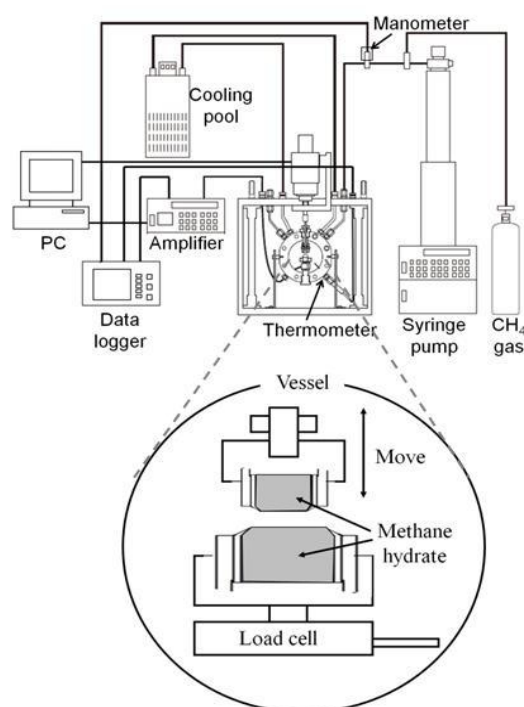


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Experimental condition and results

Exp.NO	Sample	Surroundings	Subcooling(°C)	Contact force(kPa)	Contact time(s)	Cohesion force(kPa)
1	Ice	Air	0.9	6.4	10	6.1
2	MH	Water	0.0 ~0.6	2.5 ~ 10.2	10 ~ 1200	~0.01
3	MH	CH ₄ Gas	0.5 ~	2.5 ~ 10.2	10 ~ 300	~0.01
4	MH	CH ₄ Gas	0.4	2.5	10	0.15~0.17
5	MH	CH ₄ Gas	0.2	2.5	10	0.24~0.26
6	MH	CH ₄ Gas	0.2	5.1	10	0.28~0.30
7	MH	CH ₄ Gas	0.2	7.6	10	0.29~0.31
8	MH	CH ₄ Gas	0.2	5.1	50	0.43~0.45
9	MH	CH ₄ Gas	0.2	5.1	120	0.42~0.45

2.2 実験結果

実験条件及び実験結果を Table. 1 に示す. 表中の Subcooling とは, 実験温度が 3 相平衡温度よりもどのくらい低いのかを表し, その値が大きい程低温であることを意味する. また, 吸着力の値は No.1 では 3 回の測定の平均値を, No.4-No.9 では 10 回以上の測定の平均値の 95 %信頼区間を示した. なお, No.2 と No.3 の吸着力は実験装置の測定限界である 0.01 kPa よりも小さく測定不能であった. 実験結果より MH 同士の吸着力について以下のことが分かった.

- ・ 氷同士のそれと比べると著しく小さい.
- ・ 水中ではあらゆる条件において微小である.
- ・ メタンガス中において, 平衡温度よりも十分低温であればあらゆる条件において微小である.
- ・ メタンガス中において, 平衡温度付近では, 平衡温度に近づくにつれて増加する.
- ・ メタンガス中において, 接触力が大きい程増加する.
- ・ メタンガス中において, 接触時間が長いと大きくなるが, ある時間を超えると接触時間依存見られない.

2.3 実験考察

ここでは, 水中での MH 同士の吸着力が計測不可能なほど微小であったことについて考察する.

高压容器には, MH 吸着力の測定時に内部を観察することが出来るように, サファイアガラス性の覗き窓を設けている. 吸着力が測定されたメタンガス中での吸着力測定時の MH 試料の様子を観察すると, 吸着力が発生した条件では MH 試料の表面に薄い水の層が形成されていることが分かった. このときの写真を Fig. 2 に示す. しかしながらこの層は, メタンガス中においても吸着力が微小であった No.3 では見られなかった. つまり, 測定された吸着力は主に MH 表面に存在した水の張力に起因し, 3 相界面にのみ働いているものだと考えられ, また, Fig. 2 から水が上下の MH に吸着している様子が分かる. これが MH の吸着の主なメカニズムだとすれば, 水中での測定実験では 3 相界面は存在しないので, 吸着力が微小という結果と合理性がある.

なお, この吸着のメカニズムは, シクロペンタンハイドレート同士の吸着力を測定した Aman et al. [2, 3] によっても提唱されており, 水中でのシクロペンタンハイドレートの吸着力はガス中よりも大幅に小さく微小であることが示され, 本実験の結果と類似している.

以上より, 水中での MH 同士の吸着力が微小であることは, 吸着力が主に MH 表面に存在した水の張力に起因するためであると考えられる.

3. MH 被覆気泡の上昇シミュレーション

3.1 数値計算手法

流体シミュレーションを行うためには様々な手法が開発されているが, MH 被覆気泡の挙動を再現する本研究では, 飯田[1]が開発した, 格子ボルツマン法を用いたシミュレータを改造する. このシミュレータでは, 本来ならば膜であるはずの MH 被膜を粘性の非常に大きな流体として扱っており, そのため気泡内部の流体と気泡外部の流体がせん断力により接線方向に連続性を持ってしまうという問題が存在する. そこで本研究では, MH 被膜を膜として扱う手法を開発する.

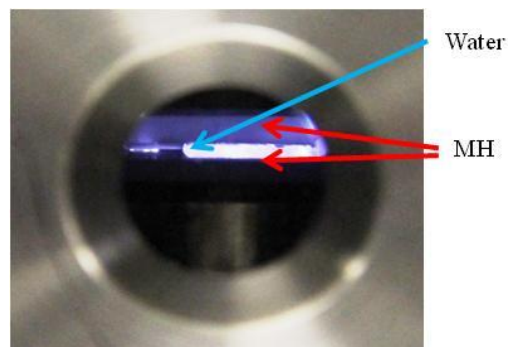


Fig. 2 Picture of MH in the pressure vessel

格子ボルツマン法は空間と時間と速度を離散化して扱う．本研究では，各格子点において 3 つの速度分布関数 f_a , g_a , h_a の時間発展方程式を計算する．また，離散化モデルには Q15D3 モデルを用いた．時刻 t において位置 \mathbf{x} で粒子速度 \mathbf{c}_a を持つ粒子の分布関数 $f_a(\mathbf{x}, t)$ と $g_a(\mathbf{x}, t)$ の時間発展方程式及び局所平衡分布関数はそれぞれ式(1)~(4)で，界面パラメータ φ と流速の予測値 \mathbf{u}^* は式(5), (6)で計算する．また， h_a の時間発展方程式及び圧力 p は式(7), (8)で計算する．

$$f_a(\mathbf{x}+\mathbf{c}_a\Delta t, t+\Delta t)-f_a(\mathbf{x}, t)=-\frac{1}{\tau_f}\{f_a(\mathbf{x}, t)-f_a^{eq}(\mathbf{x}, t)\} \quad (1)$$

$$g_a(\mathbf{x}+\mathbf{c}_a\Delta t, t+\Delta t)-g_a(\mathbf{x}, t)=-\frac{1}{\tau_g}\{g_a(\mathbf{x}, t)-g_a^{eq}(\mathbf{x}, t)\}+3\omega_a\frac{1}{\rho}\nabla\cdot\{\mu(\nabla\mathbf{u}+\mathbf{u}\nabla)\}\cdot\mathbf{c}_a-3\omega_a c_{az}g \quad (2)$$

$$f_a^{eq}(\mathbf{x}, t)=H_a\varphi+F_a\left\{p_0-k\varphi\nabla^2\varphi-\frac{k}{6}|\nabla\varphi|^2\right\}+3\omega_a\varphi\mathbf{c}_a\cdot\mathbf{u}+\omega_a kG_{ij}(\varphi)\mathbf{c}_a\cdot\mathbf{c}_\beta \quad (3)$$

$$g_a^{eq}(\mathbf{x}, t)=\omega_a\left\{1+3\mathbf{c}_a\cdot\mathbf{u}+\frac{9}{2}(\mathbf{c}_a\cdot\mathbf{u})^2-\frac{3}{2}\mathbf{u}^2+\frac{3}{4}\mathbf{c}_a\cdot(\nabla\mathbf{u}+\mathbf{u}\nabla)\cdot\mathbf{c}_\beta\right\} \quad (4)$$

$$\varphi=\sum_a f_a, \quad \mathbf{u}^*=\sum_a \mathbf{c}_a g_a \quad (5), (6)$$

$$h_a^{n+1}(\mathbf{x}+\mathbf{c}_a\Delta x)=h_a^n(\mathbf{x})-\frac{1}{\tau_h}[h_a^n(\mathbf{x})-E_a p^n(\mathbf{x})]-\frac{1}{3}E_a\frac{\delta u_i^*}{\delta x_i}, \quad p=\sum_a h_a \quad (7), (8)$$

3.2 MH 被膜における境界条件

本研究では，MH 被膜を膜として扱うため，速度と圧力に関わる速度分布関数 g_a と h_a の計算を MH 被膜の内側と外側で分離して行う．速度分布関数 g_a と h_a の並進過程における境界条件にはそれぞれ，Mei et al. [4]と Bouzidi et al. [5]の手法を適用した．Mei et al.の手法では，MH 被膜の速度が必要になるが，MH 被覆気泡に関する研究は少なく，MH 被膜の挙動は不明な点が多い．そこで本研究では MH 被膜について以下の 3 つの仮定を設けた．

- i. MH 被膜の厚みはなし．
- ii. MH 被膜を法線方向自由表面とする．
- iii. MH 被膜の速度は周囲の流体の速度によって決まる．

仮定 ii と iii により，MH 被膜自身の接線方向速度は MH 被覆気泡速度の同方向成分と等しく，法線方向速度は MH 被膜に接する流体の法線方向速度と等しいとして数値計算を行う．

3.3 開発したシミュレータの妥当性検証

開発したシミュレータを用いて MH 被覆気泡の上昇シミュレーションを行うにあたり，その妥当性を検証する必要がある．ここでは，1 つの MH 被覆気泡が水中を自由上昇する際の終端速度を，シミュレーション結果と佐藤ら[6]が行った実験結果を比較することによって検証を行う．

実験は圧力と温度がそれぞれ 6 MPa と 4 °C の水中でメタン気泡表面に MH を生成させ、それを上昇させるもので、球等価直径が 7.8 mm の場合の MH 被覆気泡の終端速度は約 0.21 m/s であった．そこで、同様の条件のもと、直径が 7.8 mm の MH 被覆気泡を上昇させるシミュレーションを行った．それによって計算された MH 被覆気泡の上昇速度の時間経過を Fig. 3 に示す．なお、波線は終端速度の実験値である．Fig. 3 よりシミュレーションによる MH 被覆気泡の終端速度は、実験値である 0.21 m/s 程度になると考えられ、本研究で用いる数値計算手法の妥当性が示された．

3.4 単一気泡によるパイプ管内閉塞シミュレーション

MH 同士の吸着力測定実験結果より，シミュレーションにおいて吸着力を考慮する必要がないことが分かった．この場合，何がパイプ管を閉塞させる原因になるの

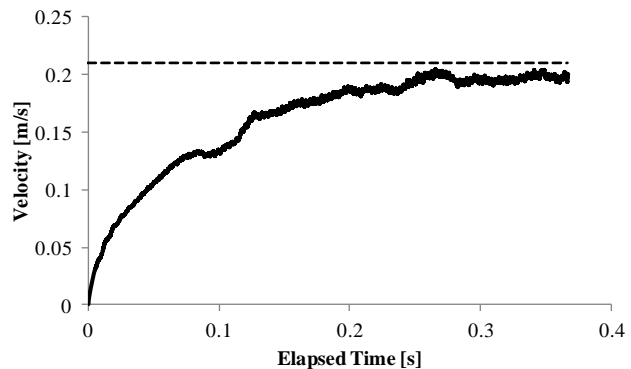


Fig. 3 Velocity of rising bubble from calculation and experiment

かについては、以下の2つが考えられる。

- i. 狭い流路に多量の MH 被覆気泡が流れ込む場合
- ii. MH 表面において MH が生成する場合

本研究では、前者が原因となる閉塞現象に着目し、Fig. 4 のような途中で直径が小さくなるパイプ管の内部で1つの MH 被覆気泡が上昇するシミュレーションを行い、狭まる部分のパイプ管の直径 x を変化させることで閉塞現象を再現する。また、MH で被覆されていない通常メタン気泡の場合と比較を行う。

計算条件は、3.3 節と同様の直径 7.8 mm の気泡を用い、MH 被覆気泡の場合には、パイプ壁との接触角が 89.9° と 0° の2パターン計算した。前者は MH 被膜が壁との接触時に破れる場合であり、後者は破れない場合である。

Table 2 に結果を示す。結果は、○(閉塞することなく狭部を通過)、×(閉塞)及び△(閉塞はしないがパイプ壁に張り付く)の三つで評価した。

Table 2 より、通常気泡よりも MH 被覆気泡の方が閉塞を起こしやすく、それに加え、同じ MH 被覆気泡であっても接触角が 89.9° の場合の方が 0° の場合よりも閉塞を起こしやすいことが分かった。

$x=6$ mm の時の閉塞時の気泡の様子を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。接触角が 0° の場合の方は狭部にほとんど入り込まずに閉塞を起こしていることが分かる。しかしながら接触角が 0° の場合、 x が 8 mm の時には閉塞を起こさないことから、狭部に入り込むことができれば閉塞を起こさずに通過できると考えられる。

また、閉塞しないケースの狭部通過時の気泡形状は MH 被覆気泡の場合は水平方向に伸びるが、通常気泡の場合はパイプの形状に合わせて鉛直方向に長くなることが分かった。

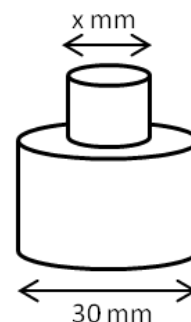


Fig. 4 Conceptual picture of calculating area

Table 2 Results of simulation

Bubble type \ x	6 mm	8 mm	10 mm	12 mm
Covered with MH ($\theta_w = 89.9^\circ$)	×	×	○	△
Covered with MH ($\theta_w = 0^\circ$)	×	○	○	○
Normal bubble	—	○	○	○

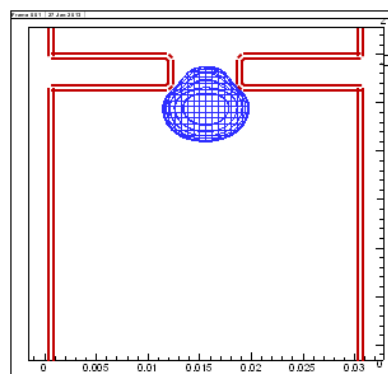


Fig. 5 State of stoppage ($\theta_w = 0^\circ$)

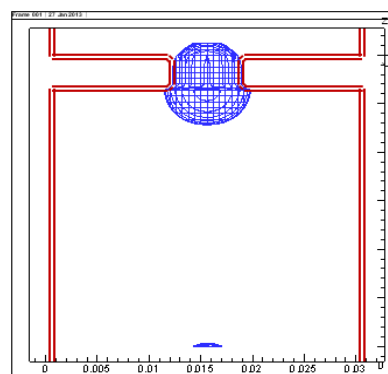


Fig. 6 State of stoppage ($\theta_w = 89.9^\circ$)

4. 結論

本研究では、製作した吸着力測定装置を用いて、MH 同士の単位面積当たりの吸着力を測定することに成功した。MH 同士の吸着力は、主に MH 表面に存在する水の張力に起因し、この張力が働かない水中では微弱な分子間力程度であり、本実験装置における測定限界の 0.01 kPa 以下であることが分かった。

また、MH が表面を被覆した気泡が管内を上昇していく際の気泡運動を再現するシミュレータを開発するに際し、MH 被膜を膜として扱い、気泡内外で流体計算を別々に解くことに成功した。開発したシミュレータを用いて、単一気泡によるパイプ管内閉塞シミュレーションを行った。

参考文献

- [1] 飯田泰樹：修士学位論文，東京大学（2011 年）。
- [2] Z.M.Aman, E.P.Brown, E.D.Sloan *et.al.*, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 13, No. 44(2011)19796-19806.
- [3] Z.M.Aman, S.E.Joshi, E.D.Sloan *et.al.*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 376(2012)283-288.
- [4] R.Mei, W.Shyy and L.S.Luo, Journal of Computational Physics, Vol. 161(2000) 680-699.
- [5] M.Bouzidi, M.Firdaouss, P.Lallemand, Physics of Fluids, Vol. 13, No. 11(2001)3452-3459.
- [6] 佐藤康晴，清野文雄，小笠原啓一他：私信。