

# 論文の内容の要旨

論文題目 多孔質中のメタンハイドレート生成と浸透率変化  
に関する数値的研究

(A Numerical Study on Methane Hydrate Formation  
and the Consequential Permeability Change in  
Porous Media)

氏名 福元 文子

## 1. 背景と目的

日本近海に存在するメタンハイドレート（以下 MH）の資源量は 4.13～20.64 兆  $\text{m}^3$ [1]と推計されており、これをエネルギー資源として利用すれば、国産天然ガスの供給増加につながる。現在日本では、MH の商業的生産に向けて、生産シミュレータの開発が進められている。シミュレータによる経済性評価を行うためには、地層内の浸透率を精度よく評価することが重要となる。本研究では、MH の再生成による浸透率低下に着目している。MH の分解は吸熱反応であるため、減圧法で堆積層を分解領域条件にしても、温度が下がり再び MH が生成してしまう恐れがある。MH の再生成は堆積層内の閉塞因子となり、浸透率低下を引き起こすことが危惧される。坂本ら[2]や皆川ら[3]は MH を含む堆積層を作成し、MH 飽和率によって変化する浸透率を実験から計測した。坂本ら[2]、皆川ら[3]は MH の飽和率によって孔隙の形状が変わり、浸透率の低下の傾向は変わるとしているが、形状の遷移が起こる閾値や低下率に関して定量的に評価できるほどのデータを得られていない。皆川ら[3]は MH の生成が確率的な要素を含んでいるため、実験での定量化が難しいことを示唆している。また彼らは、浸透率の低下傾向は一義に MH の飽和率によって決定されるものではないと結論付けている。よって、実験によって MH 飽和率と浸透率変化を定量的に評価することは、堆積層内で複雑な物理現象を伴っていることもあり、困難であるといえる。

そこで、本研究では、計算領域内に数値的に表現した多孔質体内に MH を数値的に生成させることで、MH の存在形態を飽和率などの複数のパラメータで評価し、MH の生成による多孔質体の浸透率の変化をモデル化する。

## 2. 実験による MH 生成速度係数の抽出

本研究では、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、多孔質中での MH 生成熱による温度上昇を計測することを目的とした実験を行った。数値計算では、周期境界における MH の生成を再現するので、実験も数値計算と同じ条件で MH の生成による温度変化を計測する必要がある。そこで、本研究では、MH の生成が開始したとき、ペルチェ素子の設定温度をセル内部

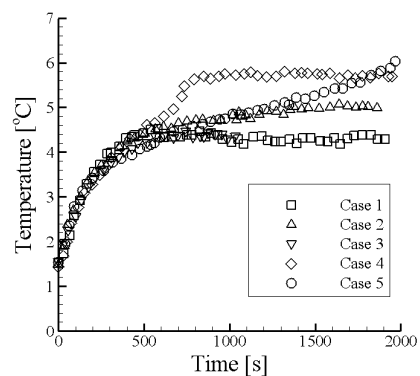


Fig. 1 セル内部の温度計測結果

で計測した温度に設定することで常にセル内部と外部の温度が等しくなるように制御することとした。実験は Case 1~5 の 5 条件で行った。いずれの実験条件も初期温度  $T$  は  $1.5^{\circ}\text{C}$ 、圧力  $P$  は  $5\text{MPa}$  に設定した。また、水の体積分率が  $0.43$  になるように調整した。本研究では、MH 生成熱による温度上昇を計測するため、高圧セル内部の温度変化がペルチェ素子からの熱伝導律速にならないよう、セル内部とペルチェの温度差を小さくすることが重要である。そのため、主にペルチェの制御装置に必要なパラメータを変化させた実験を行った。

Fig. 1 に温度計測結果を示す。この結果から、生成開始 200 秒までは再現性の高い計測に成功したといえる。400 秒以降においては、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が考えられる。つまり、ペルチェ素子の温度制御誤差により Fig. 1 のような違いが得られたと考える。そこで、ペルチェ素子からの熱伝導律速になる以前の生成速度が律速である 200 秒までのデータを使用して、Englezos et al. [4] が提案した式(1)の生成速度係数  $K_M$  を決定した。本研究で得られた  $K_M$  は式(2)のようになった。これは Malegaonkar et al. [5] が報告した  $K_M$  と同オーダーの値となり、妥当性を確認できた。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = K_M A (F - F_{eq}) \quad (1)$$

$$K_M = 6.33 \times 10^{40} \exp(238 \times 10^3 / RT) \quad (2)$$

### 3. 模擬砂層作成と気液界面の決定

#### (1) 数値的多孔質体の作成

三方向周期境界領域に低孔隙率でのガラスビーズ充填を行うため、Sugita et al. [6] が開発した成長法による充填プログラムを用いて砂粒の充填を行った。本研究では、一辺約  $200\mu\text{m}$  立方の領域内に 8 個のビーズを充填した。入力値として必要となるビーズの粒径は、南海トラフのハイドレート堆積層の粒径を分析したデータを基に、 $100\mu\text{m}$  均一とした。南海トラフのコアサンプルの孔隙率は  $0.44$  である。本研究の計算では、孔隙率  $0.36, 0.44, 0.52, 0.60$  の 4 ケースについて計算を行った。Fig. 2 に孔隙率  $0.36$  の計算結果を示す。

#### (2) 気液二相流系モデルを用いた界面位置の決定

(1) で作成したガラスビーズ層における気液界面位置を決定するため、気液二相流系格子ボルツマン法を用いてこれを計算した。Fig. 3 に孔隙率  $0.36$ 、水飽和率  $0.2$ 、接触角  $20^{\circ}$  の計算結果を示す。ここで、黒、灰色、白はそれぞれ水、砂、ガスを表す。

### 4. MH 生成シミュレーション

#### (1) 核生成

計算領域内で MH の生成開始点を決定するため、結晶核の出来やすさを古典核生成理論[7]を用いて計算した。核生成に必要な臨界の仕事量  $W^*$  は式(3)のように求まる。

$$W^* = \frac{16\pi\sigma^3\Psi}{3(\Delta\mu/v_n)^2} \quad (3)$$

ここで、 $v_n$  は MH  $1\text{mol}$  あたりの体積、 $\sigma$  は界面張力、 $\Delta\mu$  は自由エネルギー、 $\Psi$  は場所による表面積の違いを表す係数であり、壁面や気液界面付近の方が、水しかない場所よりも核が生成しやすいといった現象を表すパラメータである。これにより、場所、温度、圧力、濃度を考慮した結晶核の出来やすさを計算することが出来る。また、核形成確率  $P$  は以下のように求められる。

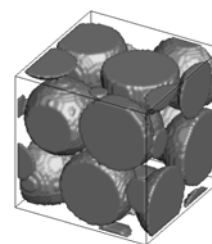


Fig. 2 数値的に作成した均一粒径の模擬

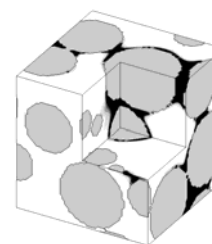


Fig. 3 数値的に再現した気液界面の位置  
(孔隙率  $0.36$ 、水飽和率  $0.2$ 、

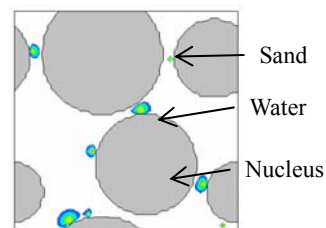


Fig. 4 多孔質体内に数値的に生成した核の配置

$$P = 1 - \exp[-JS(t - t_0)] \quad (4)$$

$$J = A \exp(\Delta\mu / kT) \exp(-W^* / kT) \quad (5)$$

ここで、 $S$ は計算領域内における界面面積、 $t$ は時間を表す。核生成速度 $J$ は単位面積・単位時間あたりに生成する核の数である。式(4)中の $t_0$ と式(5)中の $A$ は実験で計測した誘導時間を用いて決定した。その結果、 $A=1.80 \times 10^{-2} [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ 、 $t_0=3.86 \times 10^4 [\text{s}]$ が得られた。  $n$ 個の核が生成するのにかかる時間の期待値は $t_n = n/JS$ であるので、計算開始時刻は $t_n$ とした。本研究では計算時間短縮のため、ある程度の大きさをもつ核を計算領域に初期設置することとし、核を $n$ 個設置するとき、 $i$  ( $i=1,2,\dots,n$ )番目の核の直径は $2r_i = i\Delta x$ を与えた。Fig. 4に8個設置した時の結果を示す。

## (2) 結晶成長

核が設置された後、Phase field model (PFM) [7]を用いて結晶成長を計算する。PFMはPhase field変数 $\phi_{PFM}$ を用いて各相の状態を表し、界面においては液相と固相を滑らかにつなげる値を持つ。PFMにおける結晶成長は $\phi_{PFM}$ に関する時間発展を解くことで取り扱う。

$$F = \int_V (f_{grad} + f_{chem} + f_{doub}) dV \quad (6)$$

$$\frac{\partial \phi_{PFM}}{\partial t} = -M_{PFM} \frac{\delta F}{\delta \phi_{PFM}} \quad (7)$$

式(6)中の $f_{grad}$ は界面張力に関する係数 $\varepsilon$ を使って界面の曲率に依存するエネルギーを表わす。また、 $f_{chem}$ は液相と固相の自由エネルギー、そして $f_{doub}$ は相転位におけるエネルギー障壁 $w$ である。これらを体積で積分すると自由エネルギー汎関数 $F$ が得られる。結晶成長はエネルギー的に安定になる方向に進むため、 $\phi_{PFM}$ の時間発展は $F$ を用いて式(7)のようになる。ここで $M_{PFM}$ は $\phi_{PFM}$ のモビリティを表す。この係数に適切な値を入力することで、実際の界面移動速度との関連付けが可能となる。本研究では、実験から得られた生成速度係数 $K_M$ からこれを決定した。Fig. 5にMHの結晶成長の計算結果を示す。赤はMH相を表し、青はその界面を表す。

$$M_{PFM} = \frac{\sqrt{2w}}{6\varepsilon} M \quad (8)$$

$$M = 1.26 \times 10^{33} \exp\left(\frac{-248 \times 10^3}{RT}\right)$$

## 5. 浸透率のモデル化

### (1) 絶対浸透率算出シミュレーション

MHが存在する多孔質中で単相流格子ボルツマン法を用いて絶対浸透率を算出した。核の数と過冷却度による浸透率の依存性が見られなかったため、孔隙率、水飽和率、接触角を変化させて絶対浸透率を計算した。

### (2) モデル化

有効浸透率 $k_H$ はMHが存在しない時の絶対浸透率を1とした時の値である。本研究では、多孔質体の複雑な流路を毛管の集まりと仮定したKozeny – Carmanの式を基に $k_H$ を以下のような式でモデル化した、

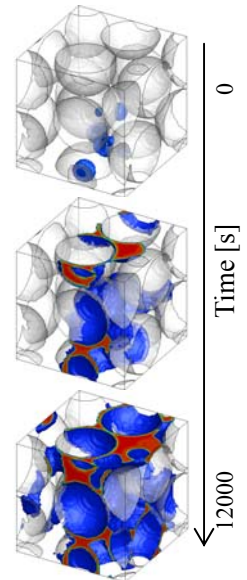


Fig. 5 多孔質体内に数値的に生成させたMHの様子

$$k_H = \frac{(1 - S_H)^\varepsilon}{\left(1 + \beta \frac{M_H}{M_S}\right)^\gamma} \quad (9)$$

ここで、 $S_H$ はMH飽和率、 $M_H$ はMHの比表面積、 $M_S$ は砂の比表面積、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\varepsilon$ は無次元の係数である。最小二乗法を用いて、各パラメータに対する依存性を数式化した結果、 $k_H$ の算出に必要な $M_H$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\varepsilon$ は以下のようになった。Figs. 6~8にモデル式から得られる値を線で示す。凡例の数字は左から孔隙率、初期水飽和率、接触角を示す。

$$M_H = [a(\theta_{ws}) + b] \frac{S_H}{S_w}$$

$$a = [4.12 \times 10^4 \ln(S_w) + 3.81 \times 10^4] \phi$$

$$+ [-1.39 \times 10^4 \ln(S_w) - 2.32 \times 10^4]$$

$$b = [-5.29 \times 10^4 \ln(S_w) - 3.89 \times 10^4] \phi$$

$$+ [3.48 \times 10^4 \ln(S_w) + 6.73 \times 10^4] \quad (10)$$

$$\beta = a \ln(S_H) + b$$

$$a = [(2.17\phi - 0.685)S_w - (1.26\phi - 0.297)]\theta_{ws}$$

$$- (1.13\phi + 0.318)S_w - (0.180\phi - 0.447)$$

$$b = [(1.11\phi + 0.524)S_w - (0.177\phi + 0.751)]\theta_{ws}$$

$$+ (1.04\phi - 1.74)S_w + (0.322\phi + 0.225) \quad (11)$$

$$\gamma = a\theta_{ws} + b$$

$$a = (5.01S_w - 3.79)\phi - 1.46S_w + 1.26$$

$$b = (-15.8\phi + 5.68)S_w + 11.7\phi + 4.59 \quad (12)$$

$$\varepsilon = aS_w + b$$

$$a = (-5.75\phi + 0.0482)\theta_{ws} - 6.74\phi + 7.09$$

$$b = (2.65\phi + 0.306)\theta_{ws} + 7.76\phi - 2.32 \quad (13)$$

## 6. 結論

本研究では、多孔質体内でのMHを生成させる数値シミュレーションを開発し、MH生成による有効浸透率変化を数値計算によりモデル化することに成功した。このモデル化により、孔隙率、初期水飽和率、砂と水の接触角がMHの存在形態を変え、それにより浸透率変化の傾向が変わることを表現することができた。

### 参考文献

1. 佐藤幹夫, 前川竜男, 奥田義久, 地質学雑誌, 102, 959-971, 1996.
2. 坂本靖英, 駒井 武, 川村 太郎, 天満 則夫, 山口勉, 資源と素材, 122, 396-405, 2006.
3. 皆川秀紀, 西川泰則, 坂本靖英, 駒井武, 宮崎晋行, 高原直也, 山口勉, 成田英夫, 水谷和敬, 大賀光太郎, 石油技術協会誌 74, 472-285, 2009.
4. Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P. D., and Bishnoi P. R., Chemical Engineering Science, 42, 2647-2658, 1987.
5. Malegaonkar, M. B., Dholabhai, P. D., Bishnoi, P. R.,
6. Sugita, T., Sato, T., Hirabayashi, S., Nagao, J., Jin, Y., Kiyono, F., Ebinuma, T., Narita, H., Transport in Porous Media, 94, 1-17, 2012
7. Kashchieva, D., Firoozabadi, A., Journal of Crystal Growth. 243, 476-489, 2002.
8. 高木知弘, 機械の研究, 61, 1180-1186, 2009.

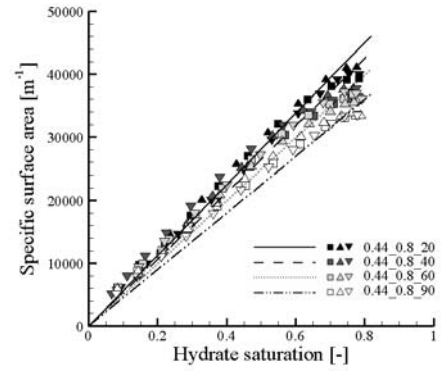


Fig. 6  $S_H$ に対する $M_H$ の変化  
(孔隙率 0.44, 水初期飽和率 0.8)

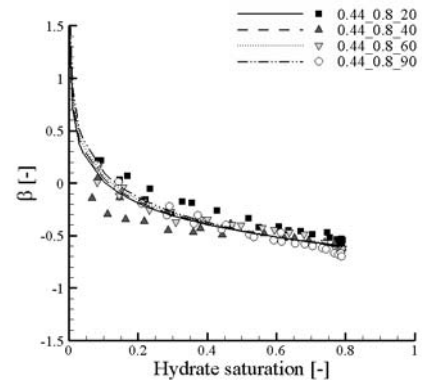


Fig. 7  $S_H$ に対する $\beta$ の変化  
(孔隙率 0.44, 水初期飽和率 0.8)

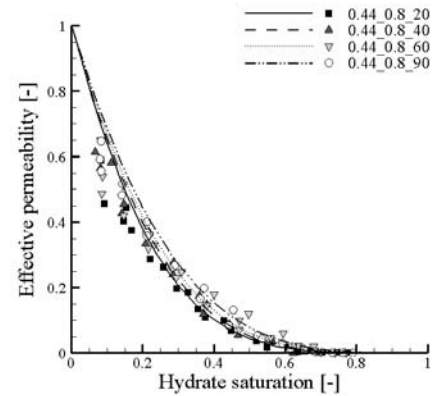


Fig. 8  $S_H$ に対する $k_H$ の変化  
(孔隙率 0.44, 水初期飽和率 0.8)