論 説
Original Article

周囲温度一定条件下での減圧過程におけるメタンハイドレートコア分解挙動

大山 裕之*・長尾 二郎*・成田 英夫**

(Received May 7, 2009 ; accepted October 1, 2009)

Methane Hydrate Core Dissociation Characteristics under Depressurization Process at Constant Ambient Temperature

Hiroyuki Oyama, Jiro Nagao and Hideo Narita

Abstract : Depressurization method seems to be a cost-effective solution to liberate natural gas from methane hydrate-bearing layers. Depressurization decreases the system pressure to below the pressure of hydrate formation at a specific temperature. However the potential of producing gas from hydrate reservoirs has not been fully investigated. Therefore, a method of acquiring data from numerous dissociation experiments performed in a laboratory is necessary to assess the efficiency of the process and the decomposition characteristics. This research presents dissociation characteristics during depressurization. In our experiments, we used an artificial sedimentary core and performed several depressurization experiments under various depressurization rate and production pressure conditions. The temperature, pressure, and production volumes of gas and water were measured in response to time. As the results, production pressure affects gas recovery rate and production rate. Core sensible heat is rapidly consumed by dissociation and this heat is not supplied to dissociate all bearing methane hydrate.

Keywords : Methane hydrate, dissociation, characteristic, depressurization, core experiment

1. はじめに

メタンハイドレート (以下, MH と記す) は, 水分子がメタン分子を包接した化合物であり, 世界の永久凍土地域や海底下に存在することが知られている。近年, 新たな天然ガス資源として注目を集めており, 資源化に向けた研究開発が進められている。しかしながら, MH 貯留層からのガス生産手法はいまだ確立されていない。主に検討されている手法は, MH 貯留層まで掘削した坑井から何らかの刺激を貯留層に対して与えることで MH を原位置で水とガスに分解し, 坑井をとおしてガスを地上に回収する手法である。その中でも特に有望視されているのは, 経済的・環境的観点で利点を持っている減圧法である。この減圧法は, 海底下の堆積層内で安定である MH を, 減圧により分解条件にシフトさせ, メタンガスを生産する方法である。実際, MH コアを用いた室内分解実験とフィールドを対象とした数値計算による研究で, その有効性が報告されてきている (Masuda *et al.*, 2005; Moridis *et al.*, 2007; Kurihara *et al.*,

2008 a))。加えて, 2008 年 3 月にカナダ北西準州・マッケンジーデルタ陸域において, 世界初の減圧法による産出試験が実施され, MH から約 6 日間の連続的なガス生産に成功した (メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム, 2008)。

一方, MH 貯留層内での分解挙動には, いまだに不明な部分も多いものの, 一定の坑底圧 (生産圧力) での分解挙動の検討は多く行われている (Kamata *et al.*, 2005; Oyama *et al.*, 2008; 今野 ほか, 2009; Oyama *et al.*, 2009)。そして, 生産圧力一定の条件下における分解挙動は伝熱律速であり, MH 分解のモデル化もなされている (今野 ほか, 2009; Oyama *et al.*, 2009)。しかしながら, その生産圧力一定の条件に至るまでの減圧過程での分解挙動は十分に検討されていない。この減圧過程では, MH の分解・生成という化学反応, MH の分解に伴うガス・水の発生, 減圧に伴うガス体積の変化, そしてそれらに起因した浸透率の変化などが複雑に関係した分解挙動が生じていると考えられる。また, これらの挙動が定常の生産挙動に影響を与えるかについても不明である。

本研究では, メタンガスを定常的に生産する圧力条件に至るまでの減圧過程における分解挙動と, 坑底圧に対応する生産圧力が分解挙動に与える影響に着目して, 実験的な検討を行った。海底の MH を模擬したコア試料を用い, 減

* (独)産業技術総合研究所 メタンハイドレート研究センター 生産技術開発チーム Production Technology Team, Methane Hydrate Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

** (独)産業技術総合研究所 メタンハイドレート研究センター Methane Hydrate Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

図1 コアホルダー MH 分解装置とコアホルダーの構造図

圧速度や生産圧力を変化させた場合の MH の分解に伴うコア内部の温度・圧力変化、水とガスの産出挙動について考察を行った。

2. 実験手法

2.1 実験装置

MH を含んだ模擬コア試料を作製し、マルチタップ型コアホルダー MH 分解装置を用いて分解実験を行った。マルチタップ型コアホルダー MH 分解装置のフロー図と概観を図1に示す。図に示されるセンサー類は、下側のエンドプラグから 2.5 cm, 7.5 cm, 12.5 cm の位置にコア試料表面温度を測定する熱電対を配置した。またコアの中央部分における温度を測定するために、上下のエンドプラグ端面 (15 cm と 0 cm) には熱電対を設置し、コアの中心部分には光ファイバーセンサーを下側のエンドプラグから 2.5 cm, 7.5 cm, 12.5 cm の位置に設置した。この光ファイバーセンサーは、温度と圧力を同時に測定することが可能であるため、コアの中央部分の温度と孔隙圧力の変化を同時に測定することが可能である。分解実験の間、MH コア表面・内部の温度、コア内部および両端面の圧力に加え、ガス・水の積算産出量を測定した。すなわち、本装置のコアホルダーは縦型に設置しており、分解時の水とガスは、上側エンドプラグ端面 (15 cm の位置) から流出する。背圧弁より先の大気圧条件下の位置に気液分離瓶を設けることにより、分解により生じた水とガスを分離する。分離された水とガスはそれぞれ、ガスメータと電子天秤を用いて、それらの積算量を計測した。

コア内部に残存しているガスを測定するため、分解実験終了後、背圧弁を大気圧開放した。後述するように、コアの初期条件として重要な、MH 飽和率、水飽和率およびガス飽和率は、この操作で得られるガス量と、初期の含水量、および孔隙を水飽和するために圧入した水量を用いて、それらのマスバランスにより算出している。

2.2 試料の作製

ハイドレートを含んだ模擬コア試料は、分解実験の前に図1のコアホルダー内部で作製した。作製方法としては、側圧を付加するためのゴムスリーブに、含水量を調整 (含

水比 14%) した豊浦標準砂を密に充填し、直径 5 cm 長さ 15 cm サイズの模擬堆積物コアを形成する。次に、このコアに純度 99.9 % の高純度メタンガスを圧入する。その際、シリンジポンプから水を送入し、ゴムスリーブの外側から MH コアに拘束圧を付加した。海底下に存在する MH 堆積層の上載荷重を考慮し、拘束圧とコア試料孔隙圧の差が 2 MPa を保つように、拘束圧、孔隙圧を段階的に増加させた。また、ゴムスリーブ側面へかかるのと同じ拘束圧が可動式のエンドプラグを介して軸方向からコア試料へ付加され、静水圧条件下となっている。

孔隙内をメタンガスで 10 MPa まで加圧した段階で、メタンガスの圧入を停止する。その後、コアホルダー周囲に冷却ラインを循環し、コア試料温度を 1℃ に低下して、砂層孔隙中に MH の核形成を行った。MH 飽和量は、孔隙圧が 6 MPa 以下になるまで、MH 試料温度を低温に保持することで調整した。この方法で、孔隙率 40% 程度、MH 飽和率 40 ~ 60% 程度の MH コア試料を得ることができる。

孔隙内残留ガス飽和率を低下させるため、二段階の孔隙圧調整により水置換を行った。すなわち、5 MPa の孔隙圧で水置換を行った後、孔隙圧を 6 MPa に昇圧して水の再圧入による再置換を実施している。この二段階の操作を行うことにより、孔隙内残留ガスの体積が減少して、孔隙内より流出しやすくなる。

2.3 分解実験条件

分解実験の温度・圧力の初期条件として、海底下 MH 層の原位置条件に近い、温度 12.5℃、コア試料孔隙圧 10.0 MPa となるよう調整した。分解実験は、MH コアの一方の端面を平衡圧力以下に減圧することで行った。実験のパラメータとしては、坑底圧に対応する生産圧力、および生産圧力に達するまでの減圧の速度である。実験に用いた模擬試料の諸元および実験条件を表1にまとめた。本報告では、生産圧力を 4 MPa に固定して減圧速度を変えた場合と、減圧速度を固定して生産圧力を変えた場合について検討を行った。

減圧に際して、孔隙圧のコントロールは背圧弁を用いて行っている。減圧速度の調整には、背圧弁を開放していく速度により変化を与えている。また、生産圧力に達した後

表1 試料の諸元と実験条件および分解実験結果

	Run No.	1	2	3	4	5	6	7
Sample conditions	Length [mm]	148.8	146.2	150	149.5	148.2	148.6	143.3
	Diameter [mm]	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0
	Weight [g]	551.9	521.4	538.9	527.3	549.7	533.1	513.4
	Volume [cm ³]	304	298.7	306.4	305.4	302.7	303.6	292.7
	Density [g/cm ³]	1.8	1.7	1.8	1.7	1.8	1.8	1.8
	Porosity	39.5%	41.8%	41.4%	42.7%	39.8%	41.5%	42.0%
	Pore volume [cm ³]	120.2	124.9	126.9	130.4	120.5	126	123
Initial conditions	Hydrate saturation	27.2%	47.7%	53.6%	53.5%	73.8%	66.2%	63.2%
	Water saturation	48.2%	38.8%	37.8%	30.0%	18.4%	25.8%	31.8%
	Gas saturation	24.6%	13.5%	8.7%	16.5%	7.8%	8.0%	5.0%
	Effective permeability [mDarcy]	165	110	87	12	21	49	14
	Absolute permeability [mDarcy]	1500	1913	2509	3687	2349	2553	2968
	Temperature [°C]	12.5	11.9	12.6	12.1	12.3	12.2	12.2
	Pressure [MPa]	10.3	10	10.7	10	10	10.1	10
Production conditions	Production pressure [MPa]	4.0	4.0	4.0	4.0	8.0	6.0	2.0
	Degree of depressurization [MPa]	6.3	6.0	6.7	6.0	2.0	4.1	8.0
	Equilibrium temperature [°C]	4.1	4.1	4.1	4.1	11.4	8.5	-1.7
	Sensible heat/Latent heat ratio [-]	0.49	0.25	0.25	0.22	0.02	0.09	0.35
	Depressurization rate [MPa/min]	4.14	1.00	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25
	Cumulative gas production [NL]	8.7	11.5	12.3	13.7	15.5	14.6	13.3
results	Cumulative water production [mL]	113.8	50.4	135.1	95.1	93.2	96.2	90.1
	Gas recovery factor	54.4%	65.5%	69.9%	69.1%	49.2%	58.3%	84.7%
	Water recovery factor	100.0%	27.6%	99.8%	68.4%	65.4%	66.3%	59.6%

では、コア内部の圧力は背圧弁により一定の値を保っている。各分解実験の間は、MH コア周囲の温度と拘束圧は一定に保っている。

3. 実験結果および考察

3.1 コアの持つ顕熱と分解潜熱

初めに減圧法における、MH 分解過程に対するコアの持つ顕熱の影響について検討した。コアの持つ顕熱 Q_{core} は、コアの初期条件と実験条件を用いて、次式で表される。

$$Q_{core} = (C_S M_S + C_W M_W + C_{MH} M_{MH})(T_{initial} - T_{eq}) \quad (1)$$

ここで、 C_x は比熱を表し、 M_x は質量を、 $T_{initial}$ はコアの初期温度、そして T_{eq} は生産圧力における平衡温度を表す。また、下付添字はそれぞれ、S は砂、W は水、および MH はメタンハイドレートを表している。ただし (1) 式では、比熱が非常に小さいガスの熱量は考慮していない。

MH の 1 mol あたりの平衡温度における分解潜熱 ΔH は、Holder の式 (Holder *et al.*, 1988) で求められ、次式で表現される。

$$\Delta H(T_{eq}) = 4.184 \times (13521.0 - 4.0 \times T_{eq}) \quad (2)$$

したがって、コアに含まれる MH の全分解潜熱 Q_L は、MH の分解により生じたガス量を V_{total} として、

$$Q_L = \frac{V_{total}}{22.4} \times \Delta H(T_{eq}) \quad (3)$$

で求めることができる。ここで V_{total} は、分解終了後に背圧弁を大気圧開放した際の積算ガス量を用いている。(1) 式と (3) 式より求められる熱量比 Q_{core}/Q_L の値を表1および

図2 実験に用いたコアの顕熱 / 潜熱比

び図2にまとめた。これらから明らかなように、生産圧力を低下させた場合、分解に寄与する顕熱は大きくなるが、コアの持つ顕熱とMHの分解に必要な潜熱の比は1よりも小さいため、減圧法においては顕熱のみでのガス生産は行えないことがわかる。したがって、MH 胚胎層周囲の地層からの伝熱がガス生産を持続させることになる。

3.2 減圧速度の影響

生産圧力を 4 MPa 一定に設定し、減圧速度を変化させた場合の、i) 圧力変化、ii) コア中心部温度変化、iii) コア側面温度変化、iv) 積算ガス・水産出量の時間変化を図3～6に示す。Run No. 1, 2, 3, 4 は、それぞれ減圧速度を 4.1 MPa/min, 1.0 MPa/min, 0.5 MPa/min, 0.25 MPa/min に設定した場合を示している。横軸の時刻 0 min の点は、減圧の開始時点である。

これらの図の i) から、コアの各点の圧力変化挙動がほぼ一致しているため、コア内部への圧力伝搬はほぼ瞬時に

図3 減圧速度 4.14 MPa の結果 (Run No. 1)
i) 圧力変化, ii) コア中心部温度変化, iii) コア側面温度変化, iv) 積算ガス・水産出量

図5 減圧速度 0.5 MPa の結果 (Run No. 3)
i) 圧力変化, ii) コア中心部温度変化, iii) コア側面温度変化, iv) 積算ガス・水産出量

図4 減圧速度 1.0 MPa の結果 (Run No. 2)
i) 圧力変化, ii) コア中心部温度変化, iii) コア側面温度変化, iv) 積算ガス・水産出量

図6 減圧速度 0.25 MPa の結果 (Run No. 4)
i) 圧力変化, ii) コア中心部温度変化, iii) コア側面温度変化, iv) 積算ガス・水産出量

生じていることがわかる。これは、本実験で用いたコア試料が、浸透率が高い豊浦標準砂により作製されているためと考えられる。また、この圧力の伝搬に伴って、温度の低下も生じている。したがって、減圧速度の変化はコア圧力の変化と温度変化に大きな影響を与えることがわかる。

しかし、図3のii) からわかるように、コアの中心部分の2.5 cm, 7.5 cmそして12.5 cmの位置では、MHの分解温度まで低下するが、コアの側面温度とコア端面である0 cmと15 cmでは、減圧過程が終了して一定の生産圧に達した段階でも、平衡温度まで温度が低下していない。その

図7 減圧法適用時の相図上の軌跡 (Run No. 1)

一例として、Run No. 1の減圧実験におけるコア圧力と温度の変化を相図上にプロットしたP-Tカーブを図7に示す。減圧とともにコアの中央部分の温度と圧力は、平衡曲線上を推移するが、コアの両端面では温度の低下は見られるものの、平衡温度に達していないことがはっきりとわかる。コア周辺部は、一定温度条件に保つために、ゴムスリーブを通した熱の流出が行われているため、減圧過程において入熱によるMHの分解が顕著となり、平衡温度まで温度が低下しなかったと考えられる。一方、コアの中心部では、流入する熱はコア周辺部で消費されてから伝わってくるため、入ってくる熱でのMHの分解が少なく、また顕熱のみですべてのMHを分解することができないことから、MHの平衡温度まで低下したと考えられる。すなわち、図3～6に示した、コア端面や壁面、そしてMHが減圧過程で分解した位置の温度の低下や上昇は、コア中心部分に残ったMHが分解することによって生じる吸熱と周囲からの熱流入のバランスによるものと考えられる。減圧過程においては、ガスの断熱膨張による温度低下も考えられるが、減圧過程で膨張するガスの質量が他の成分に比べ相対的に小さいこともあり、非常に小さい物となる。今回使用しているコア試料のガス飽和率程度であれば、断熱膨張による温度低下をそのコアにおける生産圧力で求めても、コアのガス以外の比熱と質量が十分大きいので、大きな影響は与えないといえる。

図3～6のiv)が示すように、水とガスの生産挙動は、減圧の開始と共に水の産出が始まり、ガスの産出開始との間には時間遅れが生じていることがわかる。この現象をより詳しくみるため、一例として、Run No. 3の減圧過程部分を拡大した図を図8に示す。この図では、圧力の時間変化と水とガスの積算産出量の時間変化を対数で示した。また図中の一点鎖線a, b, およびcは、それぞれ配管内部(デットスペース)部の水量、水飽和時に圧入した水量そしてMH飽和率を考慮したコア内部の全水量を表している。また破線AとBは、MH平衡条件到達時と、減圧過程の終了点を示している。この図から、水流出とガス流出の時間遅れは、MHが安定領域であっても、コア内に存在しているガスが、減圧により膨張して水を押し出し、その後分解

図8 減圧過程の拡大図 (Run No.3)

A: MH平衡条件到達点, B: 減圧過程終了点

a: 配管内部の水量, b: 水飽和時に圧入した水量, c: コア内部の全水量

で生じたガスも加わり、孔隙にある水を先に押し出してから、その後ガスが流出するためと考えられる。ガスが本格的に流出してくるのは、水飽和操作で圧入した水がある程度流出した後であり、また圧入操作でコアに注入した同量の水が減圧過程で全て流出している。コア実験のように外部から水が流入しない場合は、一定生産圧力になる前に孔隙水の大半がコア外に流出してしまい、一定圧での生産時の水の流出は分解で生じたわずかな量の水だけで、ガスの流出のみが観測される。

図8において、B点前後でガス産出量の傾きが異なっている。図3～6と図7において、減圧過程におけるコア内圧力変化と温度変化に時間遅れがないことから、減圧により平衡圧以下まで圧力が低下した領域では、コアの顕熱がMHの分解で瞬時に消費されたことが示される。孔隙内部でMHが接している砂と水から、主たる顕熱が供給されるため、瞬時の分解が可能であったと考えられる。つまり減圧の程度に対応して、顕熱により図2に示される割合分のMHが、ほぼ時間遅れなく分解しガスを生成することになる。これが図8のB点より以前の時刻におけるガス産出量の急速な立ち上がりをも説明していると考えられる。

一方この現象は、減圧過程における水の産出速度からも裏付けられる。図9に、減圧速度と水の産出流速の関係を示した。減圧速度の上昇とともに、コアから流れ出る水の産出速度も上昇していることがわかる。減圧速度が増加し、単位時間あたりに顕熱により分解するMH量が増加することで、その分解ガスにより押し出されるコア孔隙水の流速が上昇したものと考えられることができる。

さらに、この減圧過程での分解の駆動力を、見かけの分解速度定数 k により評価をおこなう。この k は次式で定義される。

図9 減圧速度と減圧過程での水産出速度

$$\frac{n_{MH}}{n_{MH}^0} = \exp(-k \cdot t) \quad (4)$$

ここで、 t は減圧開始からの時刻、 n_{MH} は時刻 t におけるMHのモル数そして n_{MH}^0 は初期のMHのモル数である。生産されるガスが全てMHの分解によると仮定するならば、(4)式は次式の形に書き換えることができる。

$$\frac{n_{MH}}{n_{MH}^0} = \frac{V_{total} - V(t)}{V_{total}} = \exp(-k \cdot t)$$

$$\ln\left(\frac{V_{total} - V(t)}{V_{total}}\right) = -k \cdot t \quad (5)$$

ここで $V(t)$ は時刻 t における生産ガス体積である。図10にRun No.1～4における、 n_{MH}/n_{MH}^0 の時間変化を示す。この図において、横軸は減圧開始時からの時間を、縦軸は(5)式を用いてガス生産量より求めた、コア内に残るMHの割合を対数軸で示している。したがって、このグラフの傾きが見かけの分解速度定数 k となる。また、図中の矢印は生産圧力に達した点を示している。

この図10より、減圧過程（時刻0 minから矢印まで）と生産圧力で一定の条件下（矢印以降）とでは、グラフの傾き、つまり見かけの分解速度定数 k が変化していることが見て取れる。生産圧力一定でガスを生産する条件下では、 k は伝熱を主とするモデルで分解を記述できることがわかっている（Oyama *et al.*, 2009）。したがって、より傾き

 図10 各実験における n_{MH}/n_{MH}^0 の時間変化
矢印は減圧過程の終了点を表す

が急峻である減圧過程では、これまでの議論でも述べてきたように、コアの持つ顕熱が急速に消費されて分解が進行していることが裏付けられる。また、Run No. 3と4に顕著に表れているが、減圧の進行に伴い傾きがより急になっている。(1)式より顕熱の寄与は減圧と線型的に対応すると考えられるため、傾きの時間変化は周囲の入熱の寄与が徐々に大きくなっていったためと考えることができる。

3.3 生産圧力の影響

減圧速度を0.25 MPa/min一定にし、生産圧力を変化させた場合の分解挙動測定結果を図11～13に示す。生産圧力を8 MPa、6 MPaそして2 MPaとした場合、それぞれRun No. 5～7を示した。これらの図は、上から順にi) 圧力変化、ii) コア中心部温度変化、iii) コア側面温度変化、iv) 積算ガス・水産出量の時間変化を表しており、時刻0 minは減圧の開始時点を示している。また、図6に示した結果についても、減圧速度を0.25 MPa/min、生産圧力4 MPaとした場合の結果として、以下に考察を加えた。

減圧速度を固定し生産圧力を変化させた場合についても、各i)図よりコア内部への圧力伝搬は速く、温度の低下も生じていることがわかる。ガスや水の定性的な産出挙動も先の3.2節で述べたものと同様に、水の産出とガスの産出に時間遅れが生じている。

生産圧力の影響は、分解が終了してガスの産出が終了し、コア温度が初期条件に戻る過程に顕著に表れている。コア温度が初期温度に戻るまでの時間は、生産圧力が低いほど短くなる。これは図2に示されるように、生産圧力が低下するにつれて、MHの分解に寄与するコア顕熱の割合が増加するとともに、分解の駆動力と考えられる外部からの熱

図11 減圧速度0.25 MPaの結果 (Run No. 5)

i) 圧力変化、ii) コア中心部温度変化、iii) コア側面温度変化、iv) 積算ガス・水産出量

図 12 減圧速度 0.25 MPa の結果 (Run No. 6)

i) 圧力変化, ii) コア中心部温度変化, iii) コア側面温度変化, iv) 積算ガス・水産出量

図 13 減圧速度 0.25 MPa の結果 (Run No. 7)

i) 圧力変化, ii) コア中心部温度変化, iii) コア側面温度変化, iv) 積算ガス・水産出量

入力が大きくなったためである。

高い生産圧力条件 (生産圧 8 MPa, 図 11, Run No. 5) では, MH の分解平衡温度と周囲温度の差が小さいために熱入力が小さくなっている。そのために, 減圧によって生じる顕熱で分解する MH 量も少なく, 入熱によりゆっくりと MH

図 14 生産圧力を変えた場合の減圧過程でのガスの産出速度変化

が分解することになるため, コア全体が平衡温度で長い時間保持される。逆に生産圧力が下がるほど MH が顕熱で分解する量が増え, MH の平衡温度と周囲温度との差が大きくなり, 周囲からの熱入力により MH の分解が促進される。特に, 図 13 (Run No. 7) に示されるように, 低い生産圧力 (2 MPa) の場合では, 減圧過程で, 顕熱と周囲からの入熱により, MH がすべて分解してしまうため, 平衡温度を示すことはない。

これらの結果から, ガスの産出速度は減圧度によっても変化することがわかる。減圧過程におけるガスの産出速度の変化を図 14 に示す。生産圧力の低下とともに, ガスの産出速度は 2 桁増加しており, またこの変化は図 2 の分解に寄与する顕熱の変化よりも 1 桁大きいことがわかる。

低い生産圧力 (2 MPa, Run No. 7) の場合, 減圧過程にある最中に, 顕熱と伝熱により MH 分解が終了してしまつてガスの産出が終了するため, 産出速度の上昇は押さえられている。このことから, 減圧過程でのガスの産出速度は圧力だけのパラメータではなく, 顕熱による分解と入熱による分解の複合要因となっている。

生産圧力の違いは, 最終的なガスの回収率にも影響を与える。生産圧力と分解終了後のガスの回収率の結果を, 図 15 に示す。この図から, ガスの回収率は生産圧力が下がると孔隙内の圧力も低下するため, 分解で生じたガスはより膨張することにより孔隙に留まるガス量が減り, より高くなることを示している。しかし, 水の産出については生

図 15 生産圧力とガスの回収率

図 16 生産圧力と水の回収率

産圧力の影響は見取れない。図 16 に生産圧力と水回収率を示す。先にも述べたように、減圧過程の間にコアの孔隙水のほとんどが産出してしまふ。そのため図 16 に示されるように、コアから回収される水の量は生産圧力に無関係にほぼ一定の値となる。最終的にコア内部に残っている水は全水量の 35% 程度であり、水飽和率に直すと 28% 程度となる。したがって、砂表面に吸着している水以外は、ほとんど減圧過程と生産圧でガスを生産している過程でコア外に流出したことがわかる。

3.4 減圧法適用時のコアからの水・ガス流出状態

これまで述べてきたように、減圧法では孔隙水のほとんどは減圧過程においてコア外へ流出する。加えて、この現象は減圧速度・生産圧力の影響をあまり受けていない。

測定された積算産出量より算出した、瞬時のガス流速と水流速の結果の一例を図 17 に示す。上図は時間に対する瞬時水流量を、下図は瞬時ガス流量の計算結果をそれぞれ示している。また、図中の破線 A と B は、図 8 と同様に

 図 17 瞬時の水流速およびガス流速
(Run No.4 の場合)

MH の平衡状態への到達点 (A) と減圧過程の終了点 (B) を表している。この図からも水が初期の段階で流出し、ガスは遅れて流出していることが見て取れる。この水とガスの瞬時流速間の関係を見るために、同時刻における水流速とガス流速との相関を検討した。その結果を図 18 に示す。この図では、Run No. 1 から 7 までの全ての実験結果から、時刻ごとのガス流速を横軸にとり、そのときの水の流速を縦軸にしてプロットした。この図から明らかなように、ガスの流速と水の流速の間には、明瞭な相関を見つけることは出来ない。このことより、減圧法によりコア内部の MH を分解して生産を行った場合、水とガスはきれいな混相流は形成せず、スラグ流に近い形で孔隙内部を流れている可能性が高いことが示される。

この減圧過程において、水が流出して孔隙がガスがちに

図 18 瞬時ガス流速と水流速の関係

なることは、コア孔隙内の物質濃度が変化することを意味する。そのため、分解の化学反応速度も時々刻々と変化する可能性を示している。したがって、分解挙動の定量的な評価のためには、コア内部の現象を適切にモデル化する必要がある。この減圧過程を表す分解モデルの構築は、今後の課題となる。

4. ま と め

MH 模擬堆積物を用いた減圧法のコア実験結果から、次の事柄が明らかになった。

減圧法による MH からのガス生産では、減圧過程ではコアの顕熱が瞬時に消費され MH が分解されることがわかった。加えて、外部からの入熱による分解も平行して進行し、時間依存があることも明らかになった。そして、ガスと水の挙動から、化学反応速度も変化する可能性が示された。したがって、減圧過程をシミュレートするためには、これらを全て含んだモデルを構築することが必要とされる。特に実際のフィールドのように、コア実験とは異なり、ポンプ能力に規定されて坑井の減圧に時間がかかる状況では、このリザーバ顕熱変化が生産量に大きく影響を与える可能性があることを実験結果は示唆している。しかし、生産圧が一定の生産条件に達した後は、コアの持つ顕熱はすでに消費されているため、分解挙動は外部からの入熱を主とした形で定式化できる (Oyama *et al.*, 2009)。

ガス生産の観点から見た場合、生産圧力が低下するとコアが持つ顕熱の有効利用が可能となり、外部からの入熱量も増加し分解速度もあがるばかりでなく、減圧による体積膨張もガスの有効生産に貢献するため、生産の効率が向上することが示されている。

生産圧力には関係なく、減圧過程でコアの顕熱により分解したガスが孔隙水を押し出し、生産圧で一定の状況では、コアの空隙がほぼガスで満たされている状況になることが、コア実験で得られた。

以下に実験による結果をまとめる。

- (1) コアの持つ顕熱は、胚胎している MH を減圧法によりすべて分解するだけの熱量を保持していない。
- (2) 高浸透率のコアでは、減圧により孔隙圧は遅滞なく追従し、コア温度も圧力の減少と共に低下する。
- (3) 減圧時のコア温度の低下は、MH の分解による吸熱によるものであり、この分解はコア顕熱を消費することで生じる。また圧力と温度の挙動から見て、コア顕熱の消費は短い時間で行われる。
- (4) 減圧開始とともに水の産出が始まるが、この主たる駆動力は減圧とともに生じるコア顕熱による MH 分解で生じたガスの体積膨張によるものである。
- (5) 減圧過程の間に MH の分解で生じるガスにより、孔隙水はほとんどすべて流出し、生産圧一定の生産条件では、コアの孔隙はガスで満たされる。
- (6) 顕熱で分解されなかった MH は、周囲からの入熱により、コアの周囲の部分から分解されていく。
- (7) 低い生産圧を設定するほど、顕熱が有効に消費され

るばかりでなく、MH の平衡温度と周囲温度の差が大きくなり、周囲からの入熱量も大きくなる。そのため、MH の分解に要する時間が短くなり、また、ガスの体積膨張も大きくなるため、分解ガスの回収効率も上昇する。

- (8) 水の回収率は、減圧過程でほぼすべての孔隙水が流出することから、生産圧の影響は受けない。最終的にコア内部に残存する水の量は、砂表面に吸着している量程度となる。
- (9) 水とガスの流れの間に相関は無く、両者が混ざり合った混相流ではない。水とガスの流れの間に相関は無く、スラグ流に近い形でコア内を流れているものと考えられる。

しかし実際のフィールドでは、MH 胚胎層は巨大であり、水も潤沢に流れ込んでくる可能性があるため、コア実験とは異なり、減圧過程の最中に孔隙がガスで満たされた状況とはならない可能性がある。一方、第2回陸上産出試験でも水の産出は減圧過程で顕著に表れ、圧力が一定に向かうと、水産出量が低下する傾向があらわれていた (メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム, 2008: Kurihara *et al.*, 2008 b))。これは実際のフィールドでも、コア実験と同様に顕熱で MH が分解して出たガスが、コアの孔隙にある水を押しだし、その部分に他の部分からの水流入に時間がかかる可能性を示している。この事に関しては、フィールドにおける分解挙動を理解するための実験条件を考慮した、さらなる検討が必要であるといえる。

謝 辞

本研究は、MH 資源開発研究コンソーシアム (MH21 Research Consortium, JAPAN) の生産手法開発グループの研究として行われた。ここに謝意を表す。

記号の説明

C_x	: 成分 x の比熱 [J/kg · K]
k	: 見かけの分解速度定数 [sec ⁻¹]
M_x	: 成分 x の質量 [kg]
n_{MH}	: 時刻 t における MH のモル数 [mol]
n_{MH}^0	: 初期の MH のモル数 [mol]
Q_{core}	: コアの持つ顕熱 [J]
Q_L	: コア内 MH の分解潜熱 [J]
$T_{initial}$	: コアの初期温度 [K]
T_{eq}	: 生産圧力における平衡温度 [K]
t	: 減圧開始からの時刻 [sec]
V_{total}	: MH の分解により発生したガス体積 [NL]
$V(t)$	: 時刻 t における生産ガス体積 [NL]
$\Delta H(T_{eq})$	: 温度 T_{eq} における MH 分解潜熱 [J/mol]

添 字

<i>initial</i>	: 初期状態
<i>eq</i>	: 平衡状態
<i>S</i>	: 砂
<i>MH</i>	: メタンハイドレート
<i>W</i>	: 水

引 用 文 献

- メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム, 2008 :
フェーズ I 総括成果報告書, 平成 20 年 8 月版.
- 今野義浩・増田昌敬・大山裕之・栗原正典・大内久尚,
2009 : メタンハイドレートコアの減圧法実験におけるガス
生産律速因子の解析, 石技誌, 74 (2), 165-174.
- Holder G.D., Zetts S.P. and Pradhan N., 1988 : Phase behavior
in systems containing clathrate hydrates : A Review, *Rev.
Chem. Eng.*, 5.
- Kamata, Y., Ebinuma, T., Omura, R., Minagawa, H. and Narita,
H., 2005 : Decomposition Behavior of Artificial Methane
Hydrate Sediment by Depressurization Method, *Proceedings
of ICGH5*, paper ref. 3016.
- Kurihara, M., Sato A., Ouchi, H., Narita, H., Masuda Y., Saeki
T. and Fujii T., 2008 a) : Prediction of Gas Productivity
from Eastern Nankai Trough Methane-Hydrate Reservoirs,
Proceedings of 2008 Offshore Technology Conference,
OTC19382, Texas, USA.
- Kurihara, M., Funatsu, K., Ouchi, H., Masuda Y., Yasuda, M.,
Yamamoto, K., Numasawa, M., Fujii T., Narita, H., Dallimore,
S. R. and Wright, F., 2008 b) : ANALYSIS OF THE JOGMEC/
NRCAN/AURORA MALLIK GAS HYDRATE PRODUCTION
TEST TEROUGH NUMERICAL SIMULATION, *Proceedings
of 6th International Conference on Gas Hydrate (ICGH 2008)*,
Vancouver BC, Canada.
- Masuda, Y., Konno, Y., Kurihara, M., Ouchi, H., Kamata, Y.,
Ebinuma, T. and Narita, H., 2005 : Validation Study of
Numerical Simulator Predicting Gas Production Performance
From Sediments Containing Methane Hydrates, *Proceedings
of the 5th International Conference on Gas Hydrates*, 1076-
1085, Trondheim, Norway.
- Moridis, G., Kowalsky, M. and Preuss, K., 2007 :
Depressurization-induced gas production from class 1
hydrate deposits, *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*,
10 (5), 458-481.
- Oyama, H., Ebinuma, T., Nagao, J., Suzuki, K., Narita, H.,
Konno, Y. and Masuda, Y., 2008 : Dissociation Rate
Analysis from Methane Hydrate-bearing Core Samples by
Using Depressurization or Depressurization with Well-wall
Heating Method, *Proceedings of 2008 Offshore Technology
Conference*, OTC19376, Texas, USA.
- Oyama, H., Konno, Y., Masuda, Y. and Narita, H., 2009 :
Dependence of Depressurization-Induced Dissociation
of Methane-Hydrate Bearing Laboratory Cores on Heat
Transfer, *Energy&Fuels*, in press