熱水と窒素の同時圧入による 浸透性改善とガス産出挙動に関する実験的研究 —メタンハイドレート貯留層の浸透率評価に関する研究(第3報)—

坂本 靖英¹ 駒井 武² 羽田 博憲³
川村 太郎¹ 天満 則夫⁴ 山口 勉⁵

Experimental Study on Improvement of Permeability and Gas Production Behavior by the Simultaneous Injection of Hot Water and Nitrogen — Estimation of Permeability in Methane Hydrate Reservoir, Part3 —

by Yasuhide SAKAMOTO^a, Takeshi KOMAI^b, Hironori HANEDA^c,
Taro KAWAMURA^c, Norio TENMA^d, Tsutomu YAMAGUCHI^c

- a. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Methane Hydrate Research Laboratory, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan (Corresponding author: E-mail sakamoto-yasuhide@aist.go.jp)
- b. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Institute for Geo-Resources and Environment, Geo-Environment Analysis and Evaluation Group
- c. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Methane Hydrate Research Laboratory
- d. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Institute for Geo-Resources and Environment, Geo-Energy and Environment Research Group

Methane hydrate is one of the potential resources of natural gas in the near future, because it exists in marine sediments or in permafrost regions worldwide. Some extraction methods of methane hydrates from the reservoir has been proposed, such as depressurization, thermal stimulation and inhibitor injection. These are all based on the in-situ dissociation process of methane hydrates that is transformed into methane and water. Therefore, it is very important to clarify the physical phenomena of gas-water multiphase flow in porous media and the properties of formation and dissociation of methane hydrates.

We have carried out the experimental study on hot water injection as one of the thermal stimulation methods. From the results, it was found that (1) when temperature in downstream zone of sand column was lower than equilibrium condition, additional hydrate growth was promoted at downstream zone due to migration of cooled water and dissociated gas, (2) as a result, differential pressure increased exponentially, and water permeability of sand column decreased drastically.

For inhibition of hydrate growth and improvement of permeability in hydrate reservoir, we conducted further experimental work on the simultaneous injection process of nitrogen and hot water. Nitrogen has the effect as an inhibitor as well as methanol and salts. In this experiment, firstly, nitrogen was injected into sand column to displace free methane gas, and then hot water injection was started. In the progress of dissociation, temperatures in the sand column and differential pressures, production rate of dissociated gas were measured. Additionally, based on measuring data, water permeability in dissociation process was estimated. Due to the inhibitor effect of nitrogen, it was possible to continue water injection without permeability reduction. Thus dissociated gas production was completed earlier in comparison with normal hot water injection process.

KEY WORDS: Methane Hydrate, Hot Water Injection, Nitrogen Injection, Simultaneous Injection, Inhibitor Effect, Dissociation, Improvement of Permeability

*2005年8月19日受付 12月28日受理

- 1. 普通会员 工博 (独)産業技術総合研究所 メタンハイドレート研究ラボ 研究員
 - 2. 普通会员 工博 (独)産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 地圏環境評価研究グループ長(メタンハイドレート研究ラボ併任)
 - 3. 普通会员 工博 (独)産業技術総合研究所 メタンハイドレート研究ラボ 主任研究員
 - 4. 普通会员 工博 (独)産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 主任研究員(メタンハイドレート研究ラボ併任)
 - 5. 普通会员 工博 (独)産業技術総合研究所 メタンハイドレート研究ラボ 副研究ラボ長
- [著者連絡先] FAX: 029-861-8701
E-mail: sakamoto-yasuhide@aist.go.jp

キーワード: メタンハイドレート, 熱水圧入法, 窒素圧入法, 同時圧入, インヒビター効果, 分解, 浸透性改善

1. 緒 言

メタンハイドレート(以下, MH)は, 水分子により形成されたカゴ状構造(ケージ)内にメタンガス分子を包蔵した, 低温・高圧条件下で安定な氷状の固体結晶である。近年, 大水深の海洋堆積層中や, 永久凍土層中に多量のMHが賦存していることが確認され, 石油や石炭に変わる非在来型炭化水素資源としての注目が集まっている。日本近海の海洋堆積層にも, わが国の年間天然ガス消費量の約100年分にも相当する資源量が試算されており, 将来の国産エネルギーとしての開発が期待されている^{1,2)}。著者ら

は、MH を含む堆積層から高い生産性と経済性を有したガス生産技術確立することを目的とした研究開発を進めている。

現在考案されている MH 貯留層からのメタンガスの回収法には熱刺激法、減圧法、インヒビター圧入法等が挙げられるが、いずれも原位置で MH をガスと水とに分解させてガスを生産する方法である。ゆえに、貯留層においては以下のような複雑な物理現象を伴うことが想定される。1)MH の分解に伴う固体部分の消失に起因して、貯留層の孔隙率や浸透率が非定常的に変化する。2) 分解に伴う吸熱反応、流体の流動に伴うエンタルピーの移動、熱伝導等により貯留層温度が変化する。MH 貯留層からのメタンガスの生産性を評価するためには、上記の物理現象を加味した生産シミュレータを開発し、パラメータスタディを実施することが必要不可欠である。シミュレータ開発に先立ち、MH を含む堆積層におけるガス-水の混相流動挙動や、MH の生成・分解時の浸透率特性に関わる物理現象を明らかにした上で、そのモデル化・定式化を進めることが重要である。

前報³⁾では、MH 分解に伴う浸透率変化、ガス-水混相流動挙動、温度分布、ガス産出挙動等の一連のパラメータ取得を目的とし、熱刺激法の一つとして熱水圧入法を対象とした実験的検討について報告した。その中で、貯留層の温度の低い圧入の初期段階では、分解生成ガスと水の流動に伴い、下流域において MH の成長・再生成が促進され、結果として著しく浸透性が低下するという特徴的な結果を得ている。Fig.1 に、圧入水温度 41℃、水圧入レート 1.00E-05m³/min とした熱水圧入実験の初期段階における、模擬 MH 貯留層として用いたサンドパックの温度、圧力分布の変化を示し、この現象について改めて述べることにする。圧入開始から 40min 経過後、上流域の温度は既に平衡条件に達して分解が開始されているのに対し、下流域の温度は低い状態にある。それ以降圧力は、上流端から 362mm の位置において徐々に上昇し始め、50min の時点では 362～473mm の区域において、水の流動のために 3MPa 程度の差圧が生じている。これは、下流域において MH の成長・再生成が起り、孔隙が閉塞したことに起因した結果である。下流の温度が平衡温度に達した時点 (55～60min の間) で、この区域においても分解が開始され、圧力は

Fig.1 Temperature and pressure distribution in sand column at the initial stage of hot water injection process.

急激に低下する。ゆえに、浸透性を低下させることなく水の圧入を継続させるためには、いかに早く貯留層の温度を平衡温度に達せさせられるかが重要であることが示唆された。

一方羽田ら⁴⁾は、MH を含む堆積層からの新たなガス回収法として、室素圧入法を提案している。Fig.2 に、Sloan⁵⁾の計算プログラムより得られるメタン-室素-水 3 成分系における平衡条件を示す。気相中のメタンのモル分率が低くなるにつれて、平衡曲線が圧力の高い方向へとシフトしている。ゆえに、室素にはメタノールや塩と同様に MH の分解を促進するインヒビターとしての効果があり、彼らの模擬 MH 貯留層における室素圧入による分解実験では、従来の手法と比較して 77% と高いガスの回収率を得ている。

Fig.2 Equilibrium conditions of hydrate in methane-nitrogen-water three-components system.

本研究では、先に述べた室素による MH の分解促進効果を利用し、MH 貯留層の浸透性改善と更なる分解の促進を目指した新たな生産手法の開発を目的としており、本報では、熱水と室素の同時圧入プロセスに関する室内実験の結果について報告する。水および室素の圧入レート、圧入水温度、充填砂をパラメータとして変化させた実験を行い、本プロセスにおける温度や浸透率変化、またガス産出挙動、プロセスの有効性を検討した。

2. 実験装置および実験方法

2・1 流動様式可視化装置 (電子冷熱式 MH 生成分解装置)

前報³⁾と同様に、実験装置は水冷式サーモモジュールにより、MH 生成・分解時の温度制御を行う流動様式可視化装置 (電子冷熱式 MH 生成・分解装置) を用いた。装置の詳細は前報にて既に示したので、ここでは簡略に述べることにする。

実験ではステンレス製管型容器 (内径 65mm、長さ 539mm、耐圧 15MPa) に砂および水、メタンガスを充填し、孔隙内に MH を生成・成長させたものを模擬 MH 貯留層 (以下、サンドパック) とした。容器は軸方向に沿って、計 12 個のブロックに分割され、それぞれに水冷式サーモモジュールが設置されている。MH 生成プロセスにおいては、外壁面上に設置した熱電対を用い、所定の生成温度 (約 3℃) に制御した。一方、分解プロセスでは、伝熱に関して理想的な 1 次元モデルとして取り扱うために、径方向の熱伝導の影響を最小限に留める制御を施した。すなわち、容器の中心軸上に挿入した熱電対と外部熱電対の検出温度の差が ±0.1℃になるように、サーモモジュールの出力制御を 12 ブロックについて個々に行った。

水およびガスの圧入には、プランジャーポンプ、マスフローコントローラをそれぞれ用いた。また実験圧力 (貯留層圧力) は、

Table 1 Experimental conditions for each run.

Run No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pore Volume, m ³	6.82E-04	6.81E-04	6.82E-04	7.02E-04	7.51E-04	6.91E-04	6.86E-04	6.87E-04	6.83E-04	6.87E-04
Porosity	0.382	0.381	0.382	0.393	0.420	0.387	0.384	0.384	0.382	0.384
Absolute permeability, μm ²	22.4	21.0	20.7	9.57	3.05	24.0	22.3	21.3	22.1	21.3
Irreducible water saturation	0.293	0.313	0.320	0.541	0.726	0.342	0.334	0.327	0.300	0.302
Pressure drop during hydrate growth, MPa	7.12	6.40	8.53	13.60	24.38	7.43	7.62	7.51	8.07	7.14
Hydrate saturation	0.335	0.293	0.386	0.416	0.446	0.326	0.338	0.337	0.376	0.332
Water injection rate for MH dissociation, m ³ /min	1.00E-05	1.00E-05	-	1.00E-05	1.00E-05	1.00E-05	1.00E-05	1.00E-05	1.00E-05	5.00E-06
Temperature of injected hot water, deg.C	41.0	41.0	-	41.0	41.0	41.0	41.0	41.0	21.0	41.0
Nitrogen injection rate for MH dissociation, Sm ³ /min	1.00E-03	-	1.00E-03	1.00E-03	1.00E-03	5.00E-04	2.50E-04	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-04
Pressure at dissociation, MPa	10.0	10.7	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Injected nitrogen/water ratio, Sm ³ /m ³	100	-	-	100	100	50.0	25.0	10.0	10.0	20.0

* Sm³: standard cubic meter

背圧弁を用いて制御した。

2・2 実験方法

実験方法は、前報で報告した手順におおむね従う。

- (1) 砂充填によるサンドバックの作成
- (2) 絶対浸透率の測定
- (3) メタンガス圧入による不動水飽和状態の作成
- (4) 装置の冷却と MH の生成・成長
- (5) メタンガス圧入による所定圧力（約 10MPa）への再加圧
- (6) 窒素および熱水の同時圧入による MH の分解実験

分解実験においては、まず窒素を $1.00 \times 10^{-3} \text{Sm}^3/\text{min}$ のレートで圧入し、窒素の圧入フロントが流出端に到達した 30min 以降、熱水の圧入を開始し、同時圧入方式へと切り替えた。このプロセスは、初期の水飽和率の高い実フィールドを想定した場合に、1) ガス・水の相対浸透性に依存して流動可能な、MH の成長・再生の要因となる遊離水を窒素で置換する、2) 圧入水フロントに対して、窒素のフロントを下流域に先行させることで、窒素のインヒビター効果を高めることを考慮したものである。さらに、水の産出が開始され、孔隙内の水の流動がほぼ定常状態に達した段階で、水および窒素の圧入レートを所定の値に切り替え、分解や浸透率変化に及ぼす圧入レートの影響に関して検討した。

実験データとして、サンドバック内の温度分布、両端の差圧、ガス産出速度を測定した。産出ガスの組成分析はガスクロマトグラフを用いた。さらに測定データを基に、水浸透率を算出し、分解時の浸透性の変化を評価した。

2・3 実験条件

本研究では、MH の分解挙動や浸透率変化に及ぼす孔隙径や MH 飽和率の影響を検討するために、豊浦標準砂、7 号珪砂、8 号珪砂の 3 種類の砂を用いてサンドバックを作成した。その組成、粒度分布については別報⁶⁾にて示した。

実験条件を Table1 に示す。各実験には便宜上、No.1 ~ 10 の通し番号を付した。水の圧入レート $1.00 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{min}$ 、窒素の圧入レート $1.00 \times 10^{-3} \text{Sm}^3/\text{min}$ 、圧入水温度を 41℃ に設定した Run.1 を基準条件として取り扱い、各条件との比較を通じて以降の考察を行うこととした。

3. 実験結果と考察

3・1 熱水と窒素の同時圧入による浸透性変化とガス産出挙動

本節では、Run.1 と同様の水および窒素の単独圧入条件で実施した Run.2（熱水のみ圧入）、Run.3（窒素のみ圧入）の比較を行い、同時圧入プロセスにおける浸透率変化ならびにガス産出挙動について検討する。

Fig.3 に Run.1 および Run.2 における差圧および水浸透率の経時変化を示す。初期段階では、水圧入によるフリーガスの置換が

Fig.3 Change of differential pressure and water permeability in sand column with time in the case of Run.1 and Run.2.

進行するに伴い、水の流動が圧力挙動に対して支配的となり、結果として差圧は徐々に上昇していく。Run.1 では、圧入水フロントが流出端に到達し、水の産出が開始された時点で差圧が約 50kPa のピーク値を示しているのに対し、Run.2 では、先に述べた下流域での MH の成長・再生現象により、著しい差圧の上昇と、水浸透率の急激な減少が生じている。その後はどちらの条件とも、分解の進行に伴い、ガスと水の流動を妨げる MH が消失した結果として、差圧は低下し浸透率は回復していく。しかし、

窒素を同時に圧入した場合には、孔隙の閉塞による極端な差圧の上昇が見られず、浸透性を低下させることなく水の圧入の継続が可能であることが明らかとなった。

Fig.4 に累計メタン産出量の経時変化を示す。窒素圧入時のメタンガスの産出過程は、1) 窒素の移流および拡散によるフリーメタンガスの置換、2) 水の流動に伴うフリーメタンガスの置換、3) 分解により生成したメタンの産出、以上の3段階から成る。分解時の累計産出量を線形近似して求まる平均産出速度は、それぞれ $2.56 \times 10^{-4} \text{Sm}^3/\text{min}$ (Run.1), $1.84 \times 10^{-4} \text{Sm}^3/\text{min}$ (Run.2) であり、窒素のインヒビター効果により、MH の分解ならびに分解生成メタンの産出が早期に終了することがわかった。さらに、従

Fig.4 Comparison of gas production behavior with time in Run.1 to 3.

来の熱水圧入による MH 分解プロセスでは、ガスと水との相対浸透性に依存して、分解生成メタンの一部は残留ガスとして回収されずに孔隙内に留まることになる。熱水のみを圧入した Run.2 における累計メタン産出量は 0.0574Sm^3 であるのに対し、同時圧入の Run.1 では 0.0909Sm^3 であった。この2つの実験における初期飽和条件は概ね等しいため、この累計産出量の差が、本来残留ガスとして回収不能なメタン量を示すと同時に、熱水だけでなく窒素を同時に圧入したことによって回収されたメタン量としても見なすことができる。Run.1 において、実験終了後に孔隙内に残留したガスの組成分析を行ったところ、メタン濃度が 1.48% であったことから、残留ガスの大部分が窒素に置換されていることがわかった。ゆえにこの結果は、窒素の移流・拡散によるメタンの増進回収効果を示唆するものである。

また窒素のみを圧入した Run.3 における平均産出速度は $0.66 \times 10^{-4} \text{Sm}^3/\text{min}$ であり、この値は Run.1 の約 4 分の 1 と小さく、6 時間経過した後も、未だにメタンの産出が継続している結果となった。このことから、MH の分解に対して、熱水圧入による貯留層への熱の供給とインヒビターとしての窒素による相乗効果が示唆された。

3・2 窒素圧入時の貯留層内 MH 分解挙動

本節では、Run.1 と Run.2 における分解時の温度変化を比較することで、同時圧入プロセスにおける MH の分解挙動について考察する。Fig.5 は、圧入端から最も下流の 459mm における温度の経時変化の比較を示している。熱水のみを圧入した Run.2 では、圧入開始から 60min で、温度はメタン-水 2 成分系における平衡温度 (約 15℃) に達し、120min の間保持され、分解の終了と

ともに圧入水温に近づいていく挙動が見られる。一方、同時に窒素を圧入した Run.1 では、平衡温度が 4℃から最終的に 15℃まで時間とともに変化していき、Run.2 との差違が確認された。初

Fig.5 Temperature change with time at 459mm from injection end in Run.1 and Run.2.

期段階での 4℃という温度は、気相中のメタンと窒素とのモル分率に依存して決まる値であるのに対し、分解終了時点の値は、熱水のみを圧入時に測定された平衡温度とほぼ一致したものであった。ゆえに MH の分解が、気相中に窒素が存在しているにもかかわらず、時間とともにメタン-水 2 成分系における平衡条件に依存したものにシフトしていくことがわかった。このことは、孔隙内に存在する MH とガスとの界面状態が分解の進行に伴い変化していることを示唆する結果である。

混合ガスハイドレートの分解挙動についてペレットを用いて検討した川村らの研究⁷⁾では、分解に伴いペレット表面に分解生成水の膜が形成することで、ハイドレートの分解条件が気相のガス組成ではなく、分解界面での組成すなわちハイドレート化したガス分子の組成に依存して決まることを明らかにしている。本研究において観察された現象は、彼らの結果と良く一致している。以下、Fig.6 の模式図を用いて、本プロセスにおける MH の分解挙動に及ぼす界面の影響について述べることにする。

本研究では、孔隙内に保持された不動水に対して高压のメタン

Fig.6 Schematic of interfacial condition of MH.

ガスを反応させることにより MH を生成させている。珪砂は親水性の傾向を示すため、MH は砂粒子の表面を覆うように生成する。著者らの MH 存在下でのガス-水の流動挙動に関する研究⁸⁾では、MH 飽和率の減少とともに、不動水飽和率は増加する結果が得られている。ゆえに、分解により生成した水は、流動することなく、不動水として未分解の MH の表面に留まり、水の膜を形成すると考えて差し支えない。(a) は分解初期の界面状態を示している。MH の分解界面は気相と接している状態にあり、平衡条件は気相の窒素とメタンの組成に直接に依存する。この時点では、MH 表面におけるメタンのモル分率は低く、窒素のインヒビター効果により分解は容易に進行する。分解の進行に伴い、(b) のように分解面は砂粒子表面の方向へと移動し、また分解生成水は不動水としてその位置に留まるため、結果として MH の表面に水の膜が形成するようになる。MH と水との境界には、分解により生成したメタンが過剰に供給されるため、界面でのメタンのモル分率が上昇し、平衡条件が気相のガス組成ではなく、メタンの局所的な濃度分布によって支配される傾向が強まるものと推察した。ゆえに、多孔質体における MH の平衡条件を議論するに当たり、流動現象によって定まる各位置でのガス組成のみならず、MH と水、気相の間の界面条件を考慮に入れることが重要である。

3・3 高 MH 飽和率、低浸透率条件への適用性

本プロセスの高 MH 飽和率ならびに低浸透率条件への適用性を検討するために、模擬 MH 貯留層として 7 号珪砂 (Run.4)、8 号珪砂 (Run.5) を用いた実験を行った。絶対浸透率はそれぞれ $9.57\mu\text{m}^2$ (7 号) $3.05\mu\text{m}^2$ (8 号) であり、MH 飽和率は 40% から 45% の範囲である。豊浦標準砂を用いた場合と比較して、1) 粒度が細かく、孔隙径が小さいことから、ガスと水との接触面積が増加する、2) 孔隙内に保持される不動水量が多いことにより、MH の生成速度が大きくなるという結果が既に得られている⁶⁾。さらに、熱水のみを圧入する場合には、圧入開始直後に MH の成長・再生成による孔隙の閉塞が起こってしまい、水の圧入の継続は不可能な条件でもあった。

Fig.7 は、低浸透率条件として 7 号、8 号珪砂を用いた分解実験における水浸透率の経時変化を示している。圧入水フロントが流出端に到達した直後には、まだ分解がほとんど進行していないため、水浸透率は最小値を示すことになるが、測定値はそれぞれ $0.32\mu\text{m}^2$ (Run.4)、 $0.10\mu\text{m}^2$ (Run.5) であった。これらの値は、MH が存在した場合の浸透性の低さを反映したものであるが、著者らの先の研究における MH 飽和率が同様の条件で得られた値と比較して大きいものであった。この結果は、初期の窒素の流動により、浸透率に著しく影響を及ぼす流路近傍に存在する MH が選

Fig.7 Change of water permeability with time in Run. 4 and Run.5.

択的に分解したことを裏付けており、窒素圧入による浸透性改善の可能性も示唆された。以降は豊浦標準砂の場合 (Run.1) と同様に、分解の進行に伴い、水浸透率は徐々に回復していく挙動が見られている。

3・4 浸透率変化およびガス産出挙動に及ぼす圧入窒素／水比の影響

窒素の圧入レートを $1.00 \times 10^{-3} \text{Sm}^3/\text{min}$ とした Run.1 では、MH の成長・再生成に起因にした浸透性の低下が起こることなく、水の圧入を継続することが可能であった。しかし、産出ガス中のメタンのモル分率は 0.21 と低く、このことはプロセスの経済性の観点から好ましくない結果である。産出ガス中のメタンのモル分率を高め、天然ガスとしての質の向上を図ることが重要であり、そのためには窒素のインヒビターとしての効果を保持しながら、その圧入レートは可能な限り下げることが必要不可欠となる。この観点から、水圧入レートを $1.00 \times 10^{-5} \text{Sm}^3/\text{min}$ で一定とし、圧入窒素／水比を 50 (Run.6)、25 (Run.7)、 $10 \text{Sm}^3/\text{m}^3$ (Run.8) の 3 段階に変化させた実験を新たに実施し、基準条件である Run.1 の結果と比較した。なお、先に述べたように、窒素の圧入レートは初期段階では $1.00 \times 10^{-3} \text{Sm}^3/\text{min}$ に設定し、水の産出が開始され、孔隙内の水の流動がほぼ定常状態に達した段階で、所定の値に切り替えた。

Fig.8 に、圧入窒素／水比が異なる場合の産出ガス中のメタンのモル分率ならびに水浸透率の経時変化の比較を示す。圧入水フロントが流出端に到達した 60min 以降、メタンのモル分率は徐々

Fig.8 Change of mole fraction of methane in produced gas and water permeability with time in the case of different injected gas/water ratio.

に増加していき、MHの分解が継続している間は、それぞれ0.29 (Run.6), 0.45 (Run.7), 0.67 (Run.8)で保持され、その値は圧入室素/水比が小さいほど、大きくなる傾向を示した。室素の圧入レートの低下により、産出ガス中のメタンのモル分率が高まることは明らかなことであるが、水浸透率の変化においても、圧入室素/水比に依存した大きな違いが示された。その値が最も小さいRun.8では、Fig.6に示した熱水のみでの圧入時の挙動と同様に、孔隙の閉塞に伴う浸透性の低下の挙動が顕著である。これは、下流域を流動する生成メタンと室素の組成が、実験時の温度・圧力条件におけるMHの生成条件を満たしてしまったためと考えられる。ゆえに、浸透性の低下を抑制するためには、室素の圧入レートと分解速度の相対的な関係が重要な因子となっていることが示唆された。また、模擬MH貯留層として豊浦標準砂と用いた場合には、圧入室素/水比を $25\text{Sm}^3/\text{m}^3$ とした条件が、浸透性を低下させることなく、産出ガス中のメタンのモル分率を上昇させるのに、実験を行った4種類の条件の中では最も良好な結果を示した。

3・5 浸透率変化およびガス産出挙動に及ぼす圧入水温度、水圧入レートの影響

圧入室素/水比を $10\text{Sm}^3/\text{m}^3$ としたRun.8では、産出ガス中のメタンのモル分率を0.67程度まで上昇させること可能であったが、その一方で著しい浸透性の低下も観察された。MHの分解挙動や成長・再生成メカニズムに及ぼすガスと水との流動の影響を検討するために、室素の圧入レートを $1.00 \times 10^{-4}\text{Sm}^3/\text{min}$ で一定とし、圧入水温度(21℃, Run.9)と水圧入レート($5.00 \times 10^{-6}\text{m}^3/\text{min}$,

min, Run.10)をパラメータとして変化させた実験を実施した。Fig.9に水の圧入条件が異なる場合の産出ガス中のガス組成ならびに水浸透率の時間変化を示す。圧入水が流出端に到達した50min以降、3・4で述べたのと同様に、メタンのモル分率は徐々に上昇していき、その後分解が完全に終了するまで、0.70程度の高い値で保持されている。しかし水浸透率の変化に関しては、圧入条件に依存した大きな違いが確認された。Run.9およびRun.10では、60minから240minにかけて、浸透率の値は小さいながらも、Run.8のような著しい浸透性低下の挙動は観察されなかった。

Fig.10に累計メタン産出量ならびに圧入端から459mmの位置の温度変化を示す。図より、分解時の平均メタン産出速度はそれぞれ、 $2.01 \times 10^{-4}\text{Sm}^3/\text{min}$ (Run.8), $1.73 \times 10^{-4}\text{Sm}^3/\text{min}$ (Run.9), $1.54 \times 10^{-4}\text{Sm}^3/\text{min}$ (Run.10)であった。水圧入レートが小さい、また圧入水温度が低い場合には、貯留層に供給される熱量は小さくなるため、分解速度は低下し、その結果として下流域へのメタン流入量も減少することになる。ゆえに、Run.9および10では、下流域でのMHの成長・再生成に起因した浸透率の減少がそれ程起こらなかったものと推察した。しかし、分解生成ガスの産出速度は、貯留層への供給熱量に依存した線形の関係にはなっておらず、供給された熱量の一部は、上流域の温度を高温(圧入水温度)に保持するために消費されていることが示唆された。さらに我々は、メタンの産出速度の違いが、孔隙内におけるガスと水の流動挙動にも依存したものであると推察した。3.2で述べたのと同様に、Fig.10(b)においても、MHの表面状態に依存して、平衡条件が時間とともに、分解しにくい高温側へとシフトしていく挙動が見られる。Run.8では圧入開始から130minの早い段階において、12℃の平衡温度に達し、分解終了までほぼその値で保持された。

Fig.9 Change of gas composition in produced gas and water permeability with time in the different water injection conditions.

Fig.10 Gas production behavior and temperature change at 459mm from injection end with time in the different water injection conditions.

これに対し、Run.9 と 10 では分解の終了時点まで徐々に温度は上昇し、最終的にメタン-水の 2 成分系における平衡条件（約 15℃）に到達するという違いが確認された。分解終了後に孔隙内に残留するガス組成を分析したところ、メタンのモル分率はそれぞれ 0.75 (Run.8), 0.54 (Run.9), 0.40 (Run.10) であった。これは、Run.8 において、分解により生成したメタンの気相中への拡散が抑制され、水と MH との界面におけるメタンのモル分率が増加し、相対的に分解速度が遅くなったことを示唆している。ゆえに Run.8 では、圧入水温度が高く、水圧入レートが大きいかかわらず、それほどメタンの産出速度が上昇しなかったものと言える。以上の結果から、熱水と窒素の同時圧入プロセスにおいては、ガスと水の流動に伴う気相へのメタンの拡散条件が、分解速度および分解ガスの産出速度を決定する上で重要な因子となっていることがわかった。

4. 結 言

本報では、MH 貯留層における浸透性改善と更なる分解の促進を目的として、窒素と熱水との同時圧入プロセスに関する実験的検討を実施した。結果とまとめると以下のようである。

- (1) 窒素と熱水との同時圧入プロセスにおいては、通常の熱水圧入と比較した場合、MH の成長・再生成に起因した浸透性低下が起こることなく、水の圧入を継続することが可能であった。さらに、窒素のインヒビター効果に起因して、MH の分解および分解ガスの産出が早期に終了する利点を明らかにした。
- (2) MH 表面近傍のガス組成に依存して、MH の平衡温度が時間とともに、分解しにくい高温側へとシフトしていく挙動を確認した。
- (3) 7 号および 8 号珪砂を用いた実験より、低浸透率ならびに高 MH 飽和率の条件に対しても、浸透性を低下させず、分解促進するという点において、窒素-熱水同時圧入プロセスが有効であることが示唆された。
- (4) 産出ガスの質の向上、すなわちメタン濃度の増加を目的として、圧入窒素/水比をパラメータとして変化させた実験を実施した。豊浦標準砂を模擬 MH 貯留層として用いた場合には、浸透性を低下させることなく産出ガス中のメタン濃度を増加させることが可能な圧入窒素/水比は、 $25\text{Sm}^3/\text{m}^3$ であった。
- (5) 圧入水温度、水圧入レートをパラメータとして変化させ、浸透率変化ならびにガスの産出挙動に及ぼす影響について

検討した。その結果、ガスと水の流動に伴う気相中へのメタンの拡散が、MH の分解に対して重要な因子となっていることが示唆された。

なお本研究は、熱水圧入法における分解生成ガスと水の混相流動に起因した MH の成長・再生成現象に伴う浸透性低下を抑制すること、さらに MH の分解を促進することに主眼を置き、既存技術（熱水圧入、窒素のインヒビター効果）をベースとした新たな分解手法開発という観点からの基礎研究として位置付けられる。ゆえに、多孔質体内における MH の分解や混相流動といった物理現象を解明することが主目的であり、実フィールドにおけるオペレーションを想定した検討は次のステップとなる。今日の天然ガス生産システムにおけるガスと液体とを混合状態で圧入することの設備上の問題を踏まえると、窒素圧入量は少ないほど好ましく、現実的なオペレーションとしては、熱水と窒素の交互圧入が考えられる。これは、熱水圧入法を主体として、熱水圧入により MH を分解させ、分解生成ガスの再ハイドレート化による貯留層の浸透性の低下が生じた場合には、窒素を圧入して浸透性を改善するという着想であり、石油開発とりわけ EOR の分野において、貯留層へのガスおよび水の圧入に関する基盤技術・設備が存在している。室内実験の結果を元に、明らかとなった物理現象を生産シミュレータ開発に反映させ、ガスの生産性や経済性に関する検討を引き続き進める必要がある。

謝辞 本研究は、経済産業省委託研究「メタンハイドレート資源開発・生産手法開発」によるものである⁹⁻¹¹⁾。ここに付記して謝意を表する。

本研究の実施に当たり、独立行政法人産業技術総合研究所メタンハイドレート研究ラボ 山本佳孝博士には貴重なご助言をいただいた。また、同テクニカルスタッフ 大野孝雄氏、小川桂子氏、根本照子氏には多大なる協力をいただいた。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

References

- 1) M. Sato and Y. Aoki: J. Jpn. Inst. Energy, **80**(2001), 973-995.
- 2) M. Sato: J. Jpn. Inst. Energy, **80**(2001), 1064-1074.
- 3) Y. Sakamoto et al.: Shigen-to-Sozai (Journal of MMIJ), **121**(2005), 44-50.
- 4) H. Haneda et al.: Proc. MMIJ Annual Meeting (2004), Vol.1, pp.33-34.
- 5) E. D. Sloan: *Clathrate Hydrates of Natural Gases. Second Edition, Revised and Expanded*, (Marcel Dekker, New York・Basel・Hong Kong, 1998), pp.314-319.
- 6) Y. Sakamoto et al.: Shigen-to-Sozai (Journal of MMIJ), **120**(2004), 85-90.
- 7) T. Kawamura et al.: Energy&Fuels, **17**(2003), 614-618.
- 8) Y. Sakamoto et al.: Proc of 15th ISOPE (Seoul, 2005), Vol.1, pp.386-391.
- 9) AIST: Annual Report of MH21 (2002), pp.517-551.
- 10) AIST: Annual Report of MH21 (2003), Chap.3, pp.123-156.
- 11) AIST: Annual Report of MH21 (2004), Chap.4, pp.162-187.