

ガスハイドレート模擬堆積物試料の熱伝導率測定

日大生産工（院）

○中川文雄 日大生産工 辻智也，日秋俊彦
日本アクシス 塚田雄一 産総研 山本佳孝

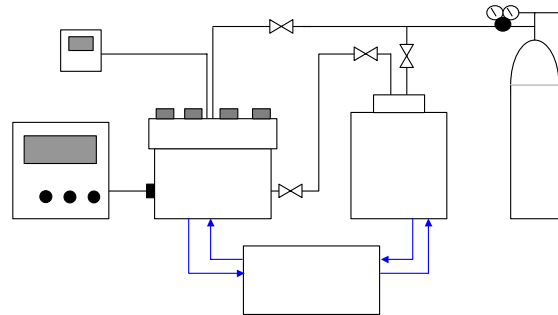
1. 序論

近年、日本近海を含む高压・低温環境の深海底に多量のガスハイドレート（以下 GH）が存在していることが知られており、次世代のエネルギー資源として非常に注目されている。GH の分解条件・分解速度は熱伝導率に大きく依存すると考えられるが、その解明は未だ成されていない。そこで我々は天然ガスの主成分であるメタンから、人工的にメタンハイドレート（以下 MH）を合成し、常圧および高压においてその熱伝導率を測定した。また天然に存在する GH は砂や泥などと混合した状態で存在すると考えられる。そこで、深海底の模擬条件の中で MH と砂を任意の体積比で混合し、GH 模擬堆積物試料とし、その熱伝導率を測定した。さらに、測定された熱伝導率は空隙を含んだ見掛けの熱伝導率であるため、既存の熱伝導混合モデルである直列モデル、並列モデル及び分散モデルの3つを用いて見掛けの熱伝導率から MH の熱伝導率を推算する方法を検討した。3つのモデルの適合性を計るために、物性の明らかなガラスビーズ（以下 GB）と砕氷の混合物の熱伝導率を測定し、それぞれのモデルに適合させた。またこれまでの測定装置ではガス雰囲気における測定に限られていたが、装置の改良により実環境に近い液体雰囲気での測定を可能にした。そこで、水飽和条件下における砂単体の熱伝導率測定を試みた。

2. 実験方法

Fig.1 には測定装置を記した。高压セル（ ）内のプローブおよび解析装置は（株）京都電子工業社製のホットディスク法熱物性測定装置 TPA-501 を用いた。測定試料の GB と砂はそれぞれ（株）アズワン社製 BZ-01（外径 0.1 mm）および（株）豊浦硅石社の豊浦硅砂を使用した。MH の合成には固・気界面接触法を用い、高純度 MH を合成した。測定は

GB - 砕氷および MH - 砂をそれぞれ任意の体積比で混合し、その粉体状の試料を専用の容器に入れ、その側面から非定常面加熱源法（以下 Hot Disk 法）を用いたディスクプローブを差し込み、それを高压セル内にセッティングした後、ガスボンベ（ ）から直接高压セル内にガスを圧入してから熱伝導率を測定した。水飽和における測定では、一旦ガス飽和水用高压セル（ ）に水を入れ、測定圧のメタンで十分飽和させた水により MH の水飽和における測定を行う。



解析装置 温度計 - 圧力計 高压セル（耐圧 20 MPa）
低温冷媒循環装置 ガス飽和水用高压セル ガスボンベ

Fig.1 測定装置

3. 熱伝導混合モデル

Fig.2 には用いた三つの熱伝導混合モデルである直列、並列及び分散モデルの概略図を示した。分散モデルは、MH と砂が混合分散した構造を元に構築されたモデルである。以下にはそれぞれのモデルの推算式を示す。

（直列モデル）

$$\lambda = \frac{1}{V_h(1-\phi)/\lambda_h + V_s(1-\phi)/\lambda_s + \phi/\lambda_f} \dots (1)$$

（並列モデル）

$$\lambda = V_h(1-\phi) \cdot \lambda_h + V_s(1-\phi) \cdot \lambda_s + \phi \cdot \lambda_f \dots (2)$$

（分散モデル）

$$\lambda = \lambda_h^{V_h(1-\phi)} \times \lambda_s^{V_s(1-\phi)} \times \lambda_f^\phi \dots (3)$$

Thermal conductivity measurement of gas hydrate imitation sediment sample

○ Fumio Nakagawa, Tomoya Tsuji, Toshihiko Hiaki, Yuichi Tsukada and Yoshitaka Yamamoto

式中の λ_h 及び λ_s 、 λ_f はそれぞれMH(またはGB)砂(または砕氷)空隙(雰囲気ガス)の熱伝導率を示し、 λ は測定された見掛けの熱伝導率を示している。これらの式と測定結果、文献値などを用いてGBの熱伝導率を推算した。

4．結果および考察

Table.1には263.15 K、5 MPaにおけるGBと砕氷の混合試料によるGBの熱伝導率推算結果を示した。ここで加圧は砕氷のハイドレート化防ぐためにヘリウムで加圧した。また、推算に用いた砕氷とヘリウムの熱伝導率はそれぞれ2.324 W/mK、0.1384 W/mKである。またGBの熱伝導率は材質がソーダガラスの約0.74~1.10 W/mKである。直列および並列のモデルではGBの推算結果のほとんどが負の値を示してしまったが、分散モデルに関しては文献値に近い値が得られた。このことより、MHの熱伝導率推算においても分散モデルが最も適していると考えられる。

Fig.3には278.15 K、10 MPaにおけるGH模擬堆積物試料の熱伝導率測定結果を示した。MH-砂の混合比とともに熱伝導率に大きく影響を及ぼすと考えられる空隙率(含有ガス量)は42%から51%の範囲である。グラフではMHの体積比が減少するごとに熱伝導率は上昇する傾向が得られた。

最後に水飽和における砂単体の見掛けの熱伝導率は約2.15 W/mKであった。望月と小岩崎(鳥取大)による豊浦硅砂の水飽和における測定では、2.07 W/mKと報告されており、水飽和においても本装置が有効に使用できることが確認できた。

5．今後の研究課題

現在のところ水飽和の測定に関しては、砂単体での測定を行ったところであるが、今後、混合圧密試料、ガス浸透法模擬堆積物試料、昨年度基礎試錐により回収された実際のMH堆積層試料などについて引き続き測定を行う。また、分散モデルによるMH層の熱伝導率推算、砂泥互層を想定した熱伝導率推算等を勧めていく。

6．参考文献

- (1) T. Kawamura et.al, *Journal of Crystal Growth* 2002, 234, 220-226
- (2) J.G. Cook and D.G. Leaist, *Geophysical Research*, 1983, 10(5), 397-399
- (3) M. W. C. Dharma-wardana, *Journal of Physical*

Chemistry, 1983, 87(21), 4185-4197

- (4) 化学便覧.基礎編.改訂4版, 日本化学会
- (5) Kasubuchi, T. (1982), "Heat Conduction of Soil", *Bul. Natl. Inst. Agric. Sci., Ser., B*, No33, pp1-54
- (6) Mochizuki, H et.al (1998), "The Effect of Salts on Thermal Conductivity of Toyoura Sand", *Trans of JSIDRE.*, Vol.198, pp41-46

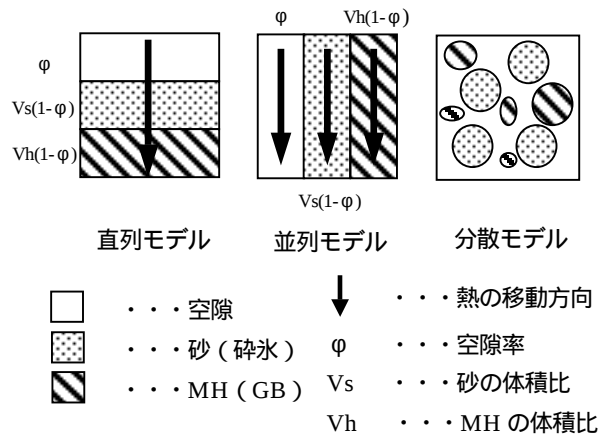


Fig.2 熱伝導混合モデルの概略

Table.1 263.15 [K]・5 [MPa]におけるGB-砕氷の混合試料によるGBの熱伝導率推算結果

GB 体積比	測定値 [W/mK]	空隙率	ガラスビーズの推算結果 [W/mK]		
			直列モデル	並列モデル	分散モデル
0.75	0.5862	0.5242	-0.053	-2.653	1.468
0.5	0.5340	0.4838	-0.149	-0.514	1.122
0.25	0.5554	0.4593	-0.257	0.438	1.160

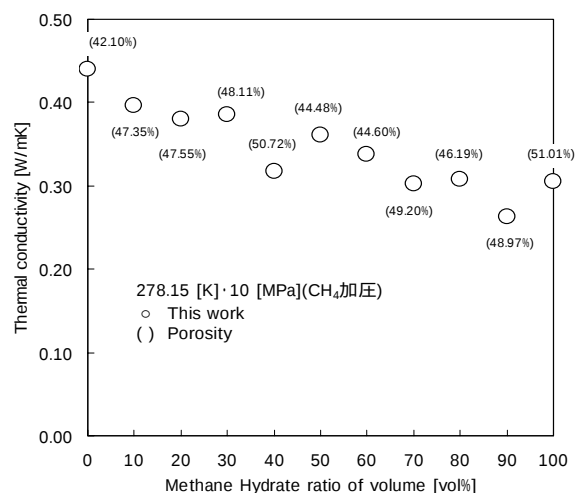


Fig.3 278.15 K、10 MPaにおけるGH模擬堆積物試料(MH-砂混合試料)の熱伝導率測定結果