生産手法開発分野
堆積層態様解明の研究

物性・動特性解析SG

平成13年度実施機関

- 産業技術総合研究所
- 大阪ガス株式会社
- Naval Research Laboratory

堆積層態様の解明
研究の概要

- メタンハイドレート堆積層の基礎物性、機械的特性について研究開発を行い、メタンハイドレート堆積層の態様を解明する。

(1) 基礎物性の解析

MH堆積層の砂質性状、骨格構造及びMH分布の解析。

多成分ガス系の相平衡、ガス密度、結晶構造の解析。

熱伝導率、相変化潜熱、比熱などの熱物性。

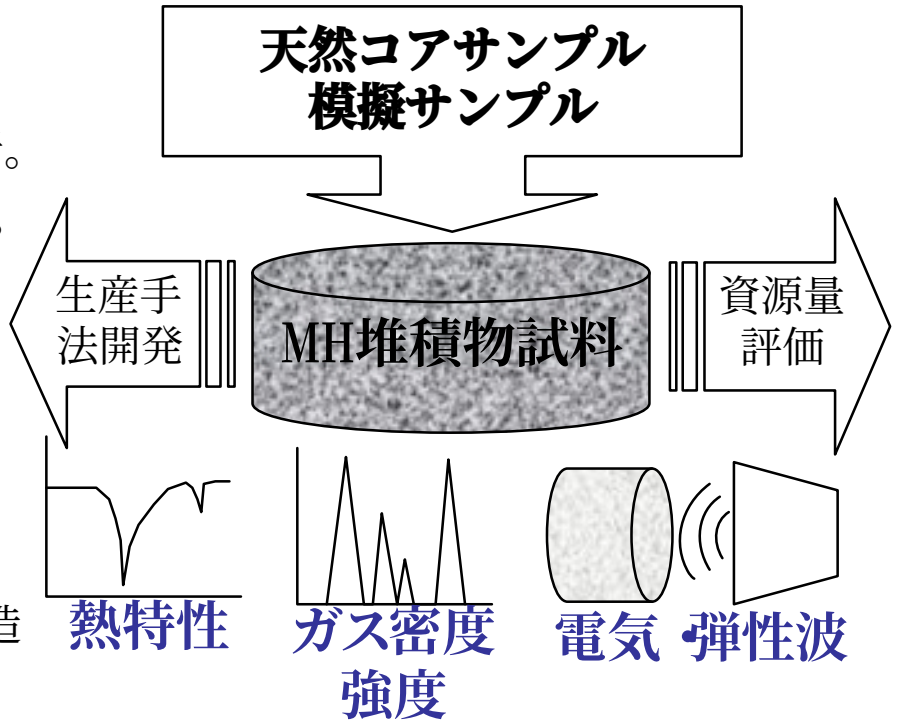
電気伝導率、誘電率などの電気物性。

浸透率、密度、弾性波速度など。

(2) 機械的特性の解析

模擬及び天然MH試料を用いた強度試験法の確立。

MH堆積層の機械的特性と、堆積物の種類、骨格構造及びハイドレート飽和率の関係を定量化。



堆積層態様の解明
平成13年度実施内容

1. 多成分系MHのガス密度測定

メタンを含む2成分系MHを対象に、ラマン分光、X線回折及びガスクロを併用する測定法を開発した。

2. MH生成平衡条件に対する堆積層の影響評価

制御された孔隙径を有するポーラス・グラス、シリカゲル等の多孔質材料を用いて、平衡条件の遷移と孔隙径の関係を定量化した。

3. 熱物性の測定

常圧仕様（既存）の示差走査熱量計（DSC）により純MH粉体試料の分解熱測定を実施して、H14年度導入予定の高圧・低温型DSCの仕様を決定した。また、迅速熱伝導率測定装置を用いて、MH及び各種堆積物の熱伝導率を測定した。

4. イメージング計測によるMH堆積層の構造解析手法の開発

各種イメージング装置を用いて模擬M試料の解析を実施して、マイクロフォーカスX線CTと共焦点走査型光学顕微鏡の適用可能性を確認して、平成14年度導入装置の仕様を決定した。

5. 模擬堆積物試料の作成法開発

ガス浸透法及び圧密法により、機械的特性の測定、MH分解実験などに供する模擬堆積物試料を試作した。

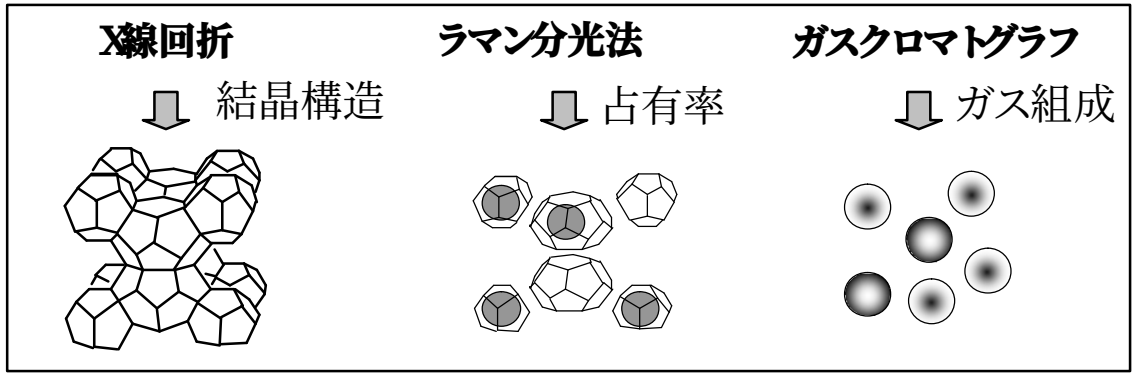
6. 天然MH試料の物性測定（現在継続中）

天然MH試料を対象として、電気特性、熱特性、弾性波特性及び強度特性の測定。
また、MH分布海域による堆積層構造、ガス組成等の相違に関する基礎データの取得。

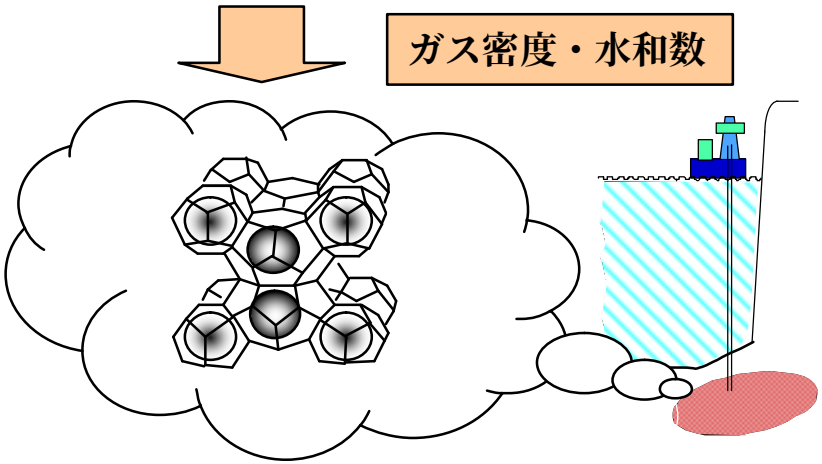
堆積層態様の解明
1. 多成分系MHのガス密度測定

産業技術総合研究所
エネルギー利用研究部門
ガスハイドレート研究グループ

概要



MH堆積層の基礎物性解明のためにラマン分光法、X線回折法、及びGC測定法などの手法を用いた、各ガス成分のハイドレート中密度及び水和数に関する結晶構造や組成等の基礎データを取得。



天然試料中のガスハイドレートの量、及びその中に含まれるガス密度（あるいは水和数）を正確に測定できる分光学的手法を確立する。

メタン-エタン系混合MH

- 試料 :氷粒子+混合ガス

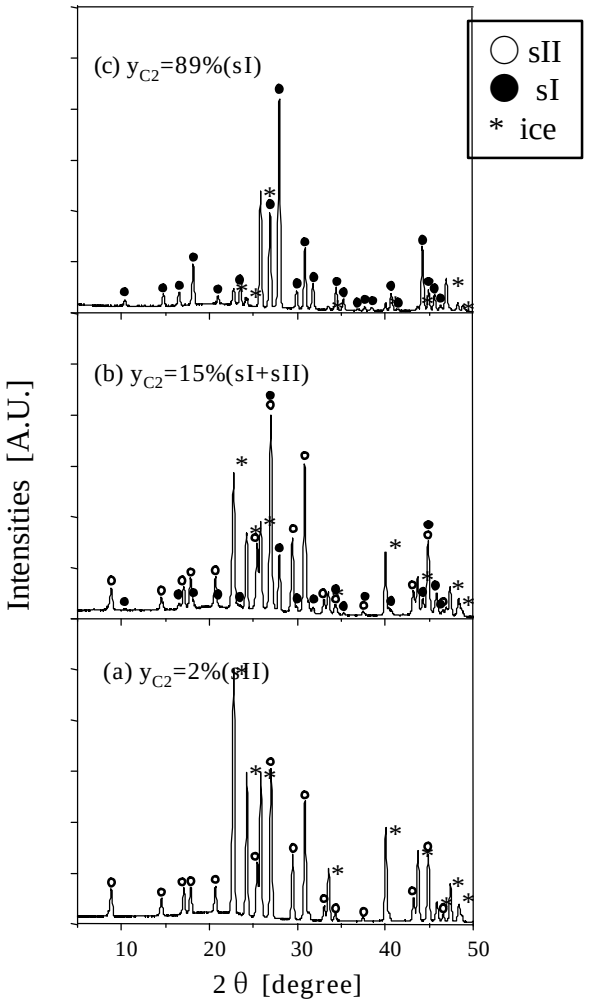
  →混合MH

  (263K、3MPa)

- X線回折

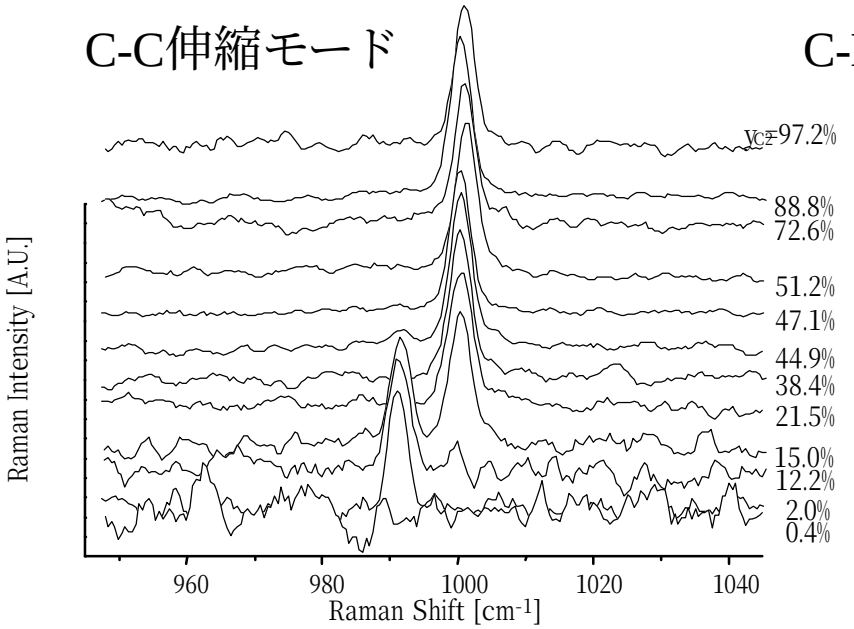
  → I型、II型、I+II型が

  存在することを確認

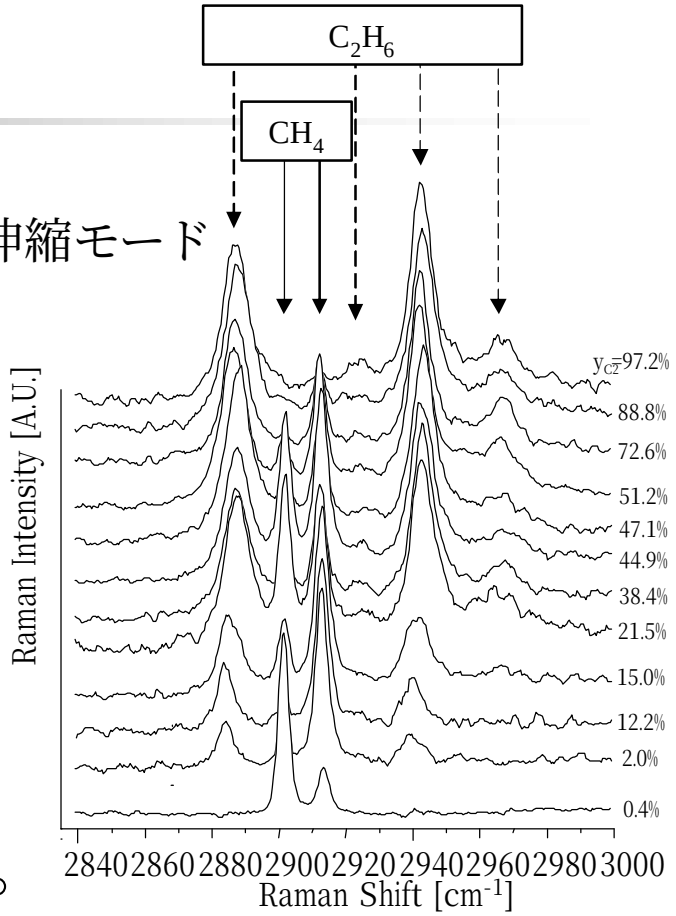


ラマン分光測定

C-C伸縮モード



C-H伸縮モード

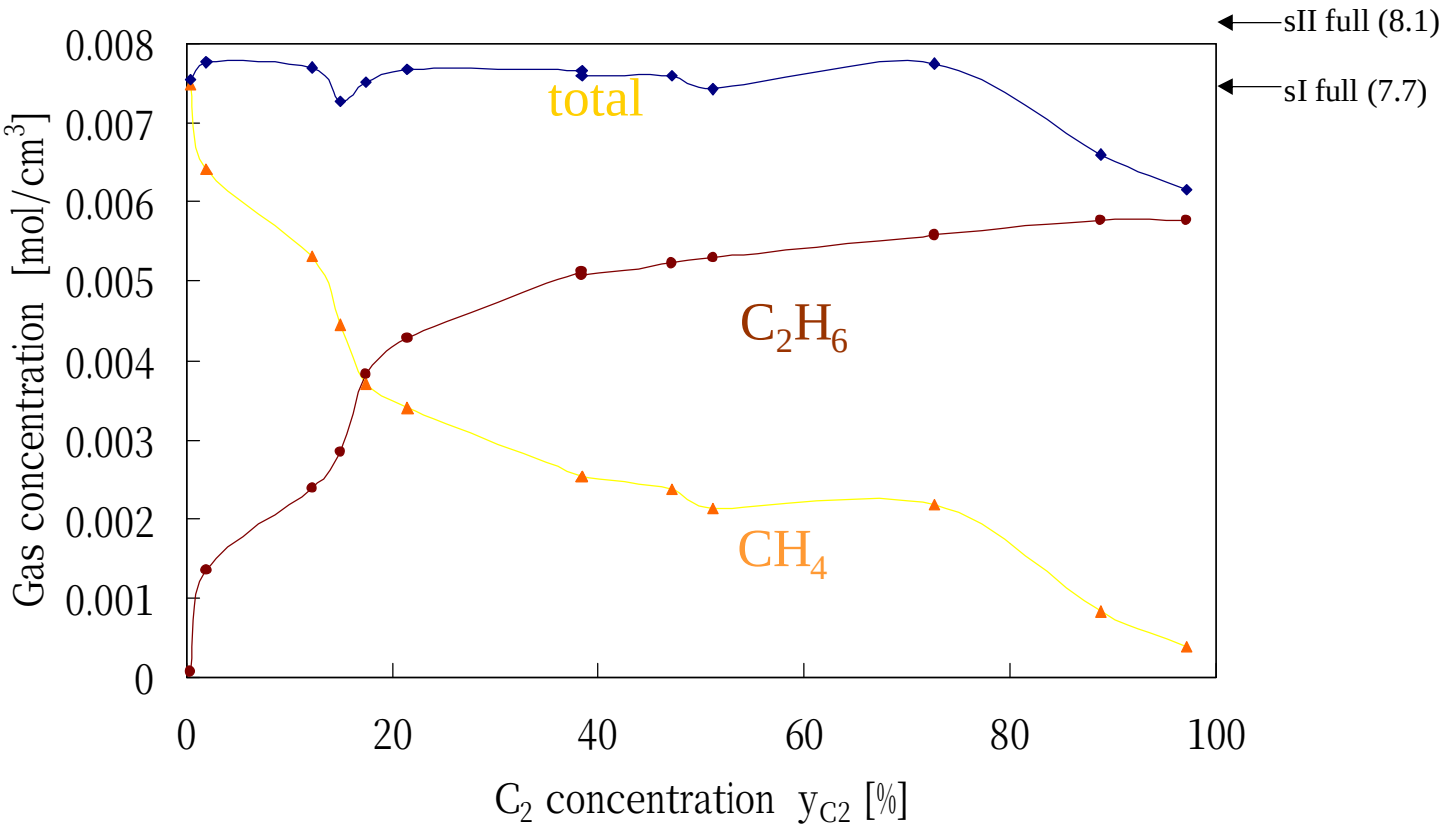


→II型結晶の存在比率を求めた。

→X線回折の結果と対応する結晶構造の違いを観測

→GC測定結果とあわせ、ハイドレート中ガス密度を求めた。

ハイドレート中ガス密度



→ハイドレート中のケージ占有率は、y_{C2}<70%でほぼ100%
→I+II型結晶が存在する領域で、数%程度ガス密度減少

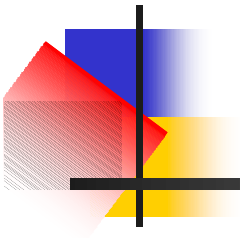
まとめ及び今後の課題
多成分系MHのガス密度測定

- **メタン-エタン混合MHでハイドレート中ガス密度を測定する分光学的手法を開発した。**

  I型、II型結晶の存在比率測定

  各ガス分子のハイドレート中存在状況を把握

- **本手法を、メタン-プロパン系、メタン-エタン-プロパン系に適応し、天然試料中のガス密度を分光学的に測定する基礎データを取得する。**



堆積層態様の解明
2. MH生成平衡条件に対する堆積層の影響評価

産業技術総合研究所
エネルギー利用研究部門
ガスハイドレート研究グループ

MHの平衡条件変化要因

(1)ガス組成　(混合ガス)

混合ガスの平衡条件

＝　F（各ガス種の平衡条件、組成比）

(2)水の組成　(塩類濃度など)

塩分濃度が高いと平衡条件は低温高圧側へシフト

→生成抑制効果の研究

(3)生成場　(多孔質物質中など)

細孔中では平衡条件は低温高圧側へシフト

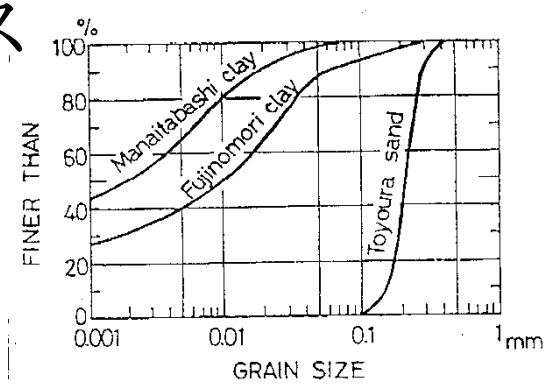
→研究例はまだ少ない

実験方法

- 試料：水+多孔質物質+メタンガス

porous glass、シリカゲル（孔径4～100nm)

ガラスビーズ（20, 200μm）、標準砂（豊浦砂）

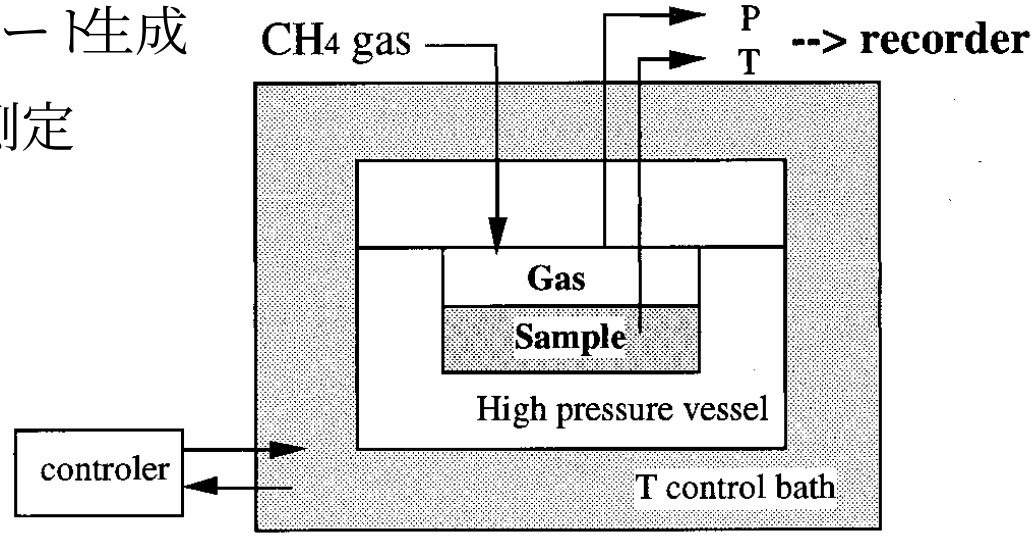


- 測定：

高圧セル内でハイドレート生成

昇温させて平衡条件測定

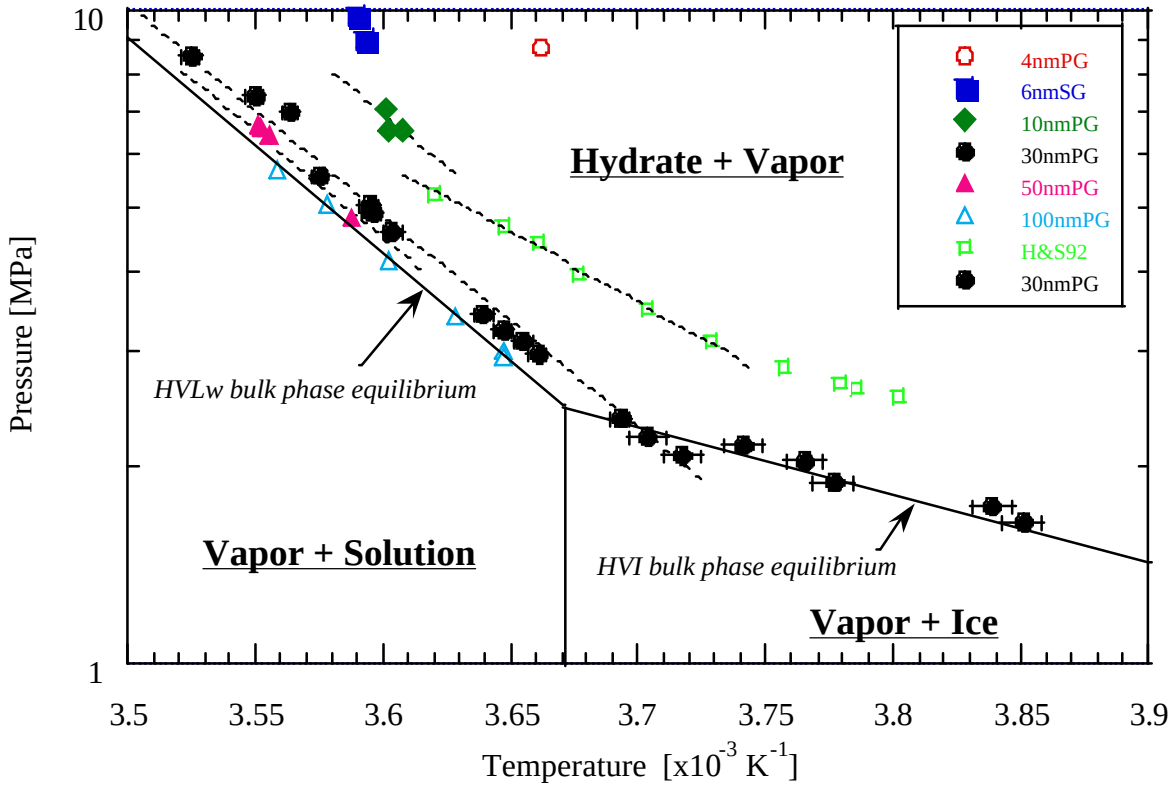
- 温度：273～283K
- 圧力：2～10MPa



実験結果 :平衡条件変化の孔隙径依存性

•平衡条件は、低温 •高圧側へシフト

•孔隙径の違いにより、シフト量が変化

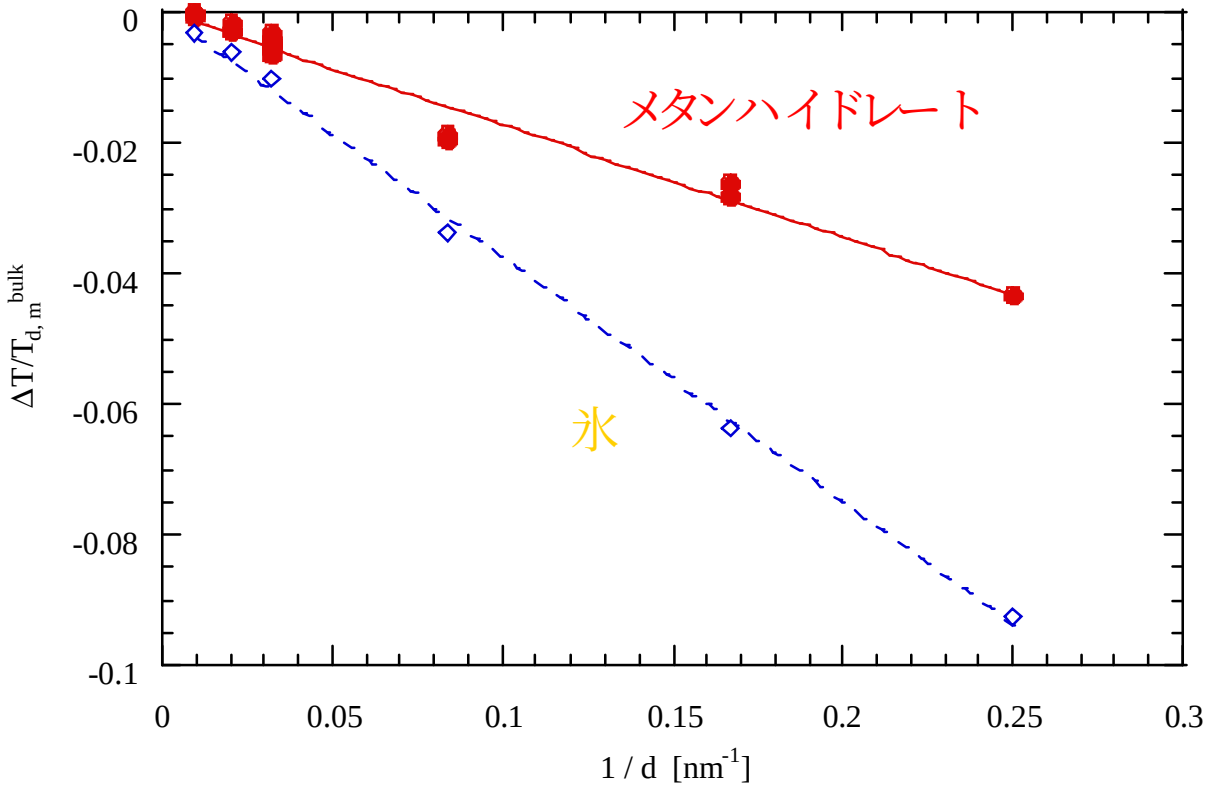


平衡条件変化の孔隙径依存性

メタンハイドレートの平衡条件シフトと氷の融点降下の比較

$$\rightarrow \quad \Delta T/T_d^{bulk} = -4\gamma_{HW}/\rho_H L_H d$$

γ :界面張力
ρ :密度
L :相変化熱
d :孔隙径



まとめ

MH生成平衡条件に対する堆積層の影響評価

- Porous glass、**シリカゲル等を用いて、平衡条件のシフト量と孔隙径の関係を定量化。**
- **グラスビーズ、砂中でのメタンハイドレート平衡条件変化量を測定**

  平衡条件は阻害方向へわずかにシフト

  →粒子間にある水がハイドレート化

  粒径、含水率等が平衡条件シフトの影響因子

  グラスビーズは砂の標準物質として使用可能

堆積層態様の解明
3. 熱物性の測定
3. 1 メタンハイドレートの分解熱
3. 2 メタンハイドレートの熱伝導率

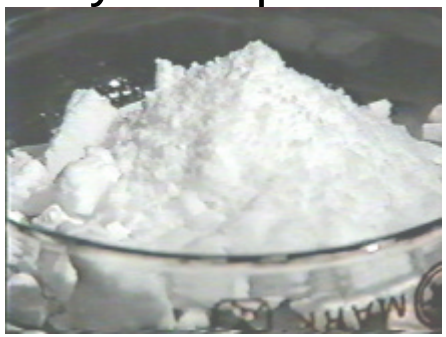
産業技術総合研究所
エネルギー利用研究部門
分子化学研究グループ

3．２ MHの熱伝導率
目　的

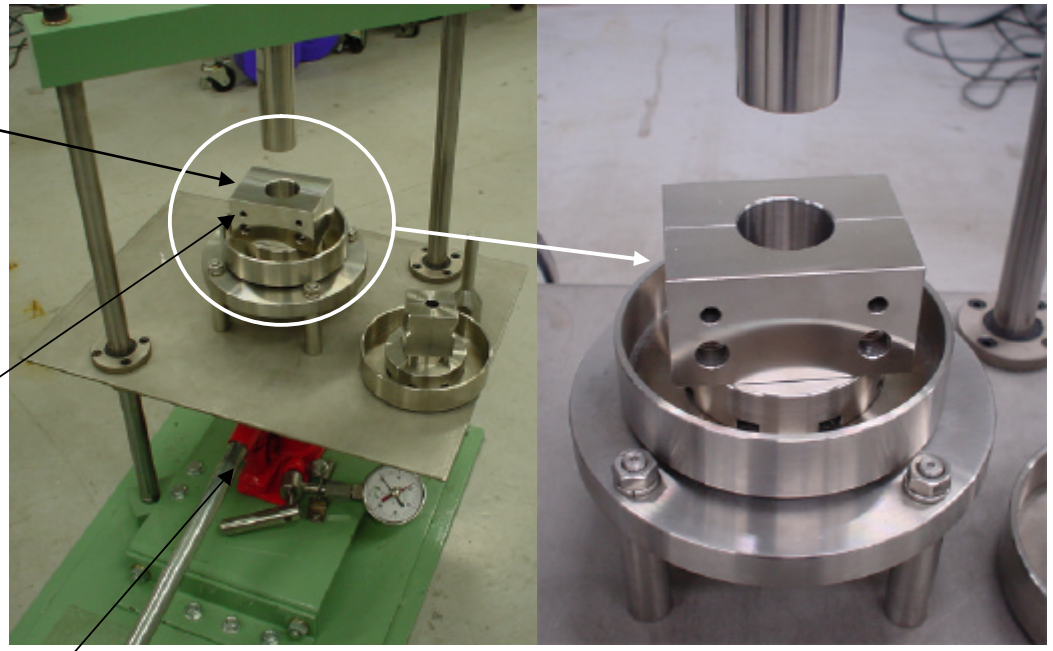
- ガスハイドレートの熱伝導率測定を行い、ハイドレート分解速度やガス回収量の予測に資する。
- 模擬ハイドレート試料の作成法を検討。
- 迅速熱伝導率測定装置を用いた氷、純メタンハイドレート等の熱伝導率測定手法の検討。

模擬堆積物作製

Hydrate powder



Toyoura sand



Press by 30MPa

模擬ハイドレート堆積物

Hydrate 50 wt%

Toyoura sand 50 wt%

Height: 7.0 ～20.0mm

Diameter: 30.0 mm

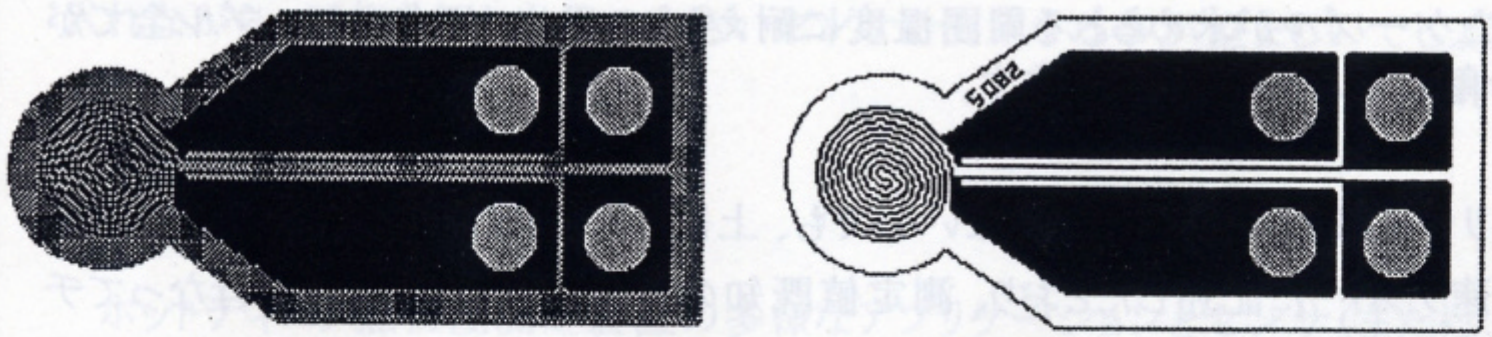


図 10. カプトン絶縁(左)及びマイカ絶縁(右)されたホットディスク・センサ

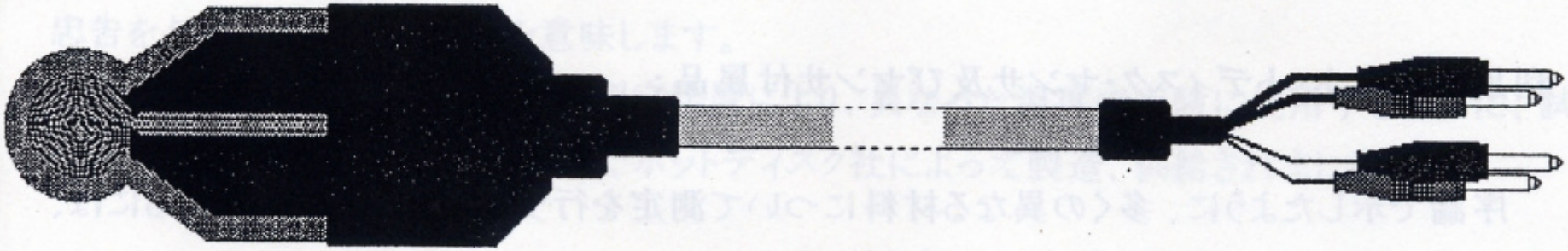


図 11. 室温用延長ケーブル付きカプトン絶縁ホットディスク・センサ

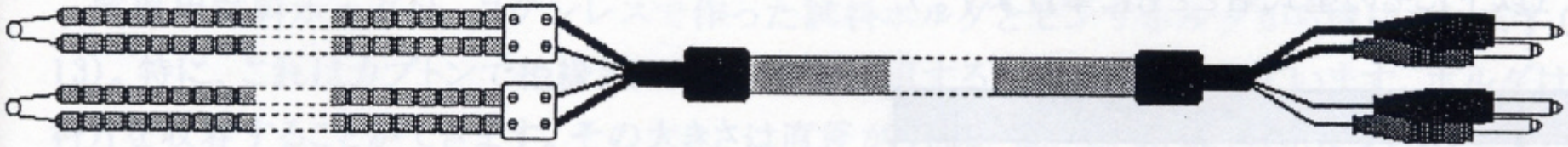


図 12. 高温測定用センサ延長ケーブル

ホットデイスク法による熱伝導率測定（砂、ハイドレート）

砂（豊浦標準砂）

メタンハイドレート

メタンハイドレート143K

Methane hydrate(143K)	λ(W/mK)	α(mm2/s)	ρ Cp(MJ/m3K)	t(s)	$\tau = \alpha \cdot t / r^2$
Run 1	0.4389	0.6687	0.6563	10	0.6575
Run 2	0.4175	0.6058	0.6891	10	0.5957
Run 3	0.3989	0.5907	0.6753	10	0.5808
Run 4	0.3862	0.547	0.7059	10	0.5379

まとめと今後の予定

- 熱伝導率測定用模擬堆積物試料の作成法を確立した。
- ホットデイスク法による氷 •純ハイドレートペレット試料の熱伝導率測定を行った。
- 今後、測定プローブの高圧化、模擬ハイドレート試料中のハイドレート•砂の組成比を変えた系統的測定を行う予定。

堆積層態様の解明
4. イメージング計測による構造解析手法の開発

産業技術総合研究所
エネルギー利用研究部門
ガスハイドレート研究グループ

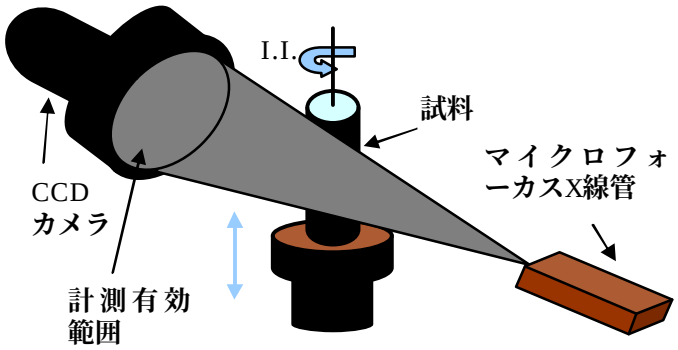
堆積層態様の解明
4. イメージング計測による構造解析手法の開発

平成13年度研究内容

装置借用または依頼分析により、マイクロフォーカスX線CTとレーザー顕微鏡（共焦点走査型光学顕微鏡)について、粒径10mm～数100mmのガラスビーズ等を用いた模擬堆積物のイメージング計測を実施。

MH態様解明のための適用可能性を明らかにし、H14年度導入予定のイメージング装置の仕様を決定。

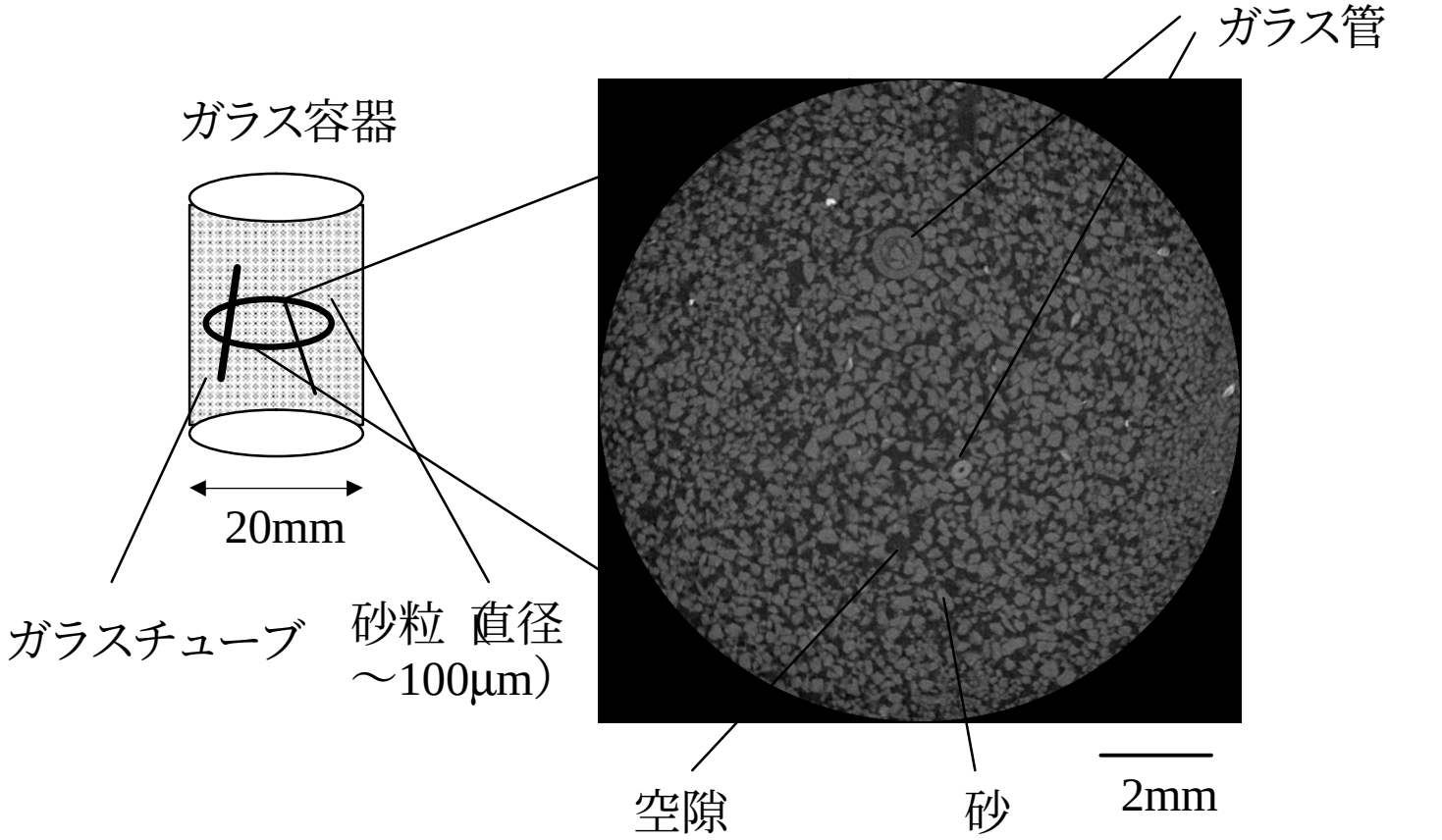
堆積層態様の解明
4. イメージング計測による構造解析手法の開発



マイクロフォーカスX線CTの原理図

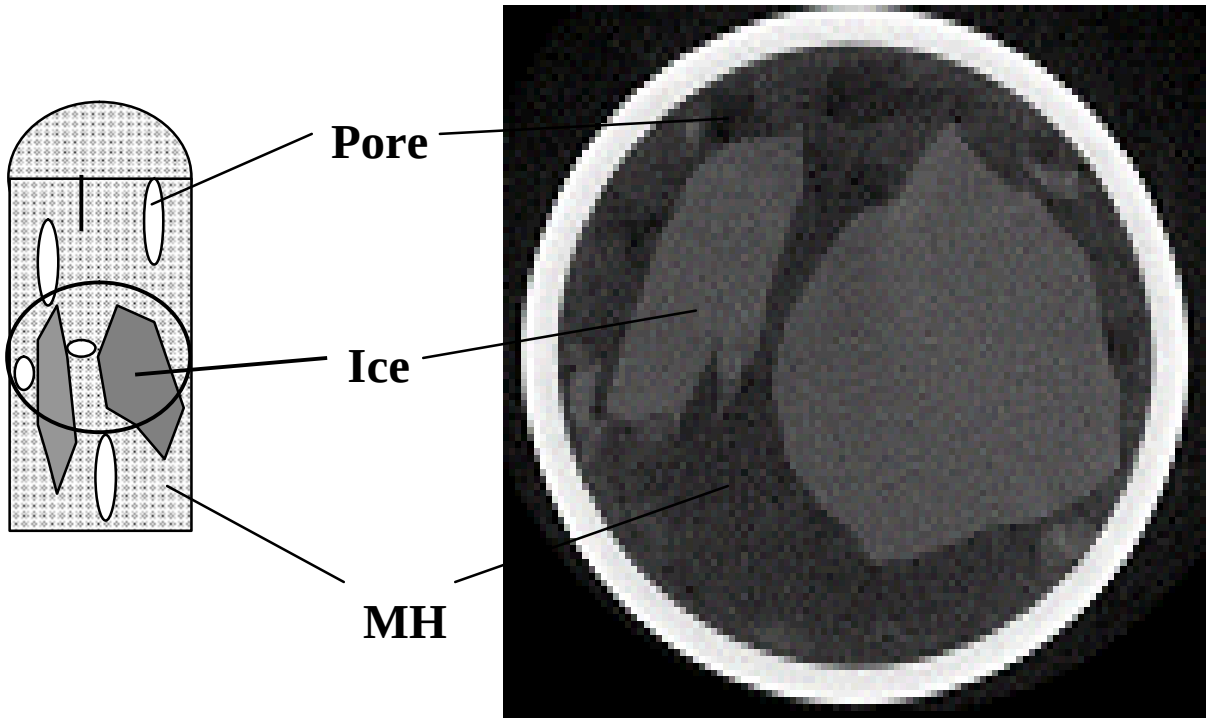
マイクロフォーカスX線管から出た円錐状の白色X線を試料に照射し、試料内部を透過したX線をイメージイテンシファイア検出器およびCCDカメラで検出し、X線輝度データを数値演算処理により2次元および3次元実空間に再構成することにより、試料内部の微細構造を測定する装置

堆積層態様の解明
4. イメージング計測による構造解析手法の開発



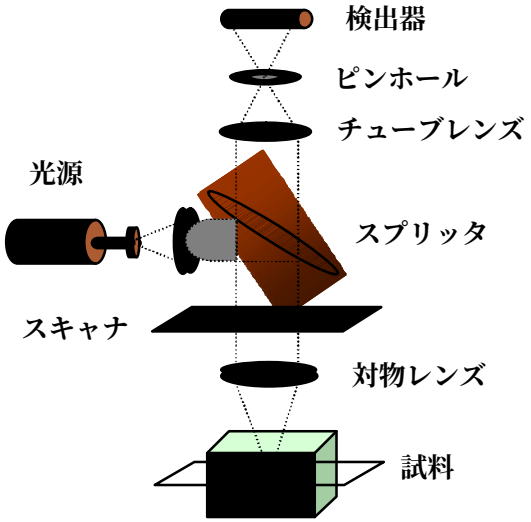
砂、空隙の分布。X線CTでの非破壊その場観察例。

堆積層態様の解明
4. イメージング計測による構造解析手法の開発



氷、MH、空隙の分布。X線CTでの非破壊その場観察例。

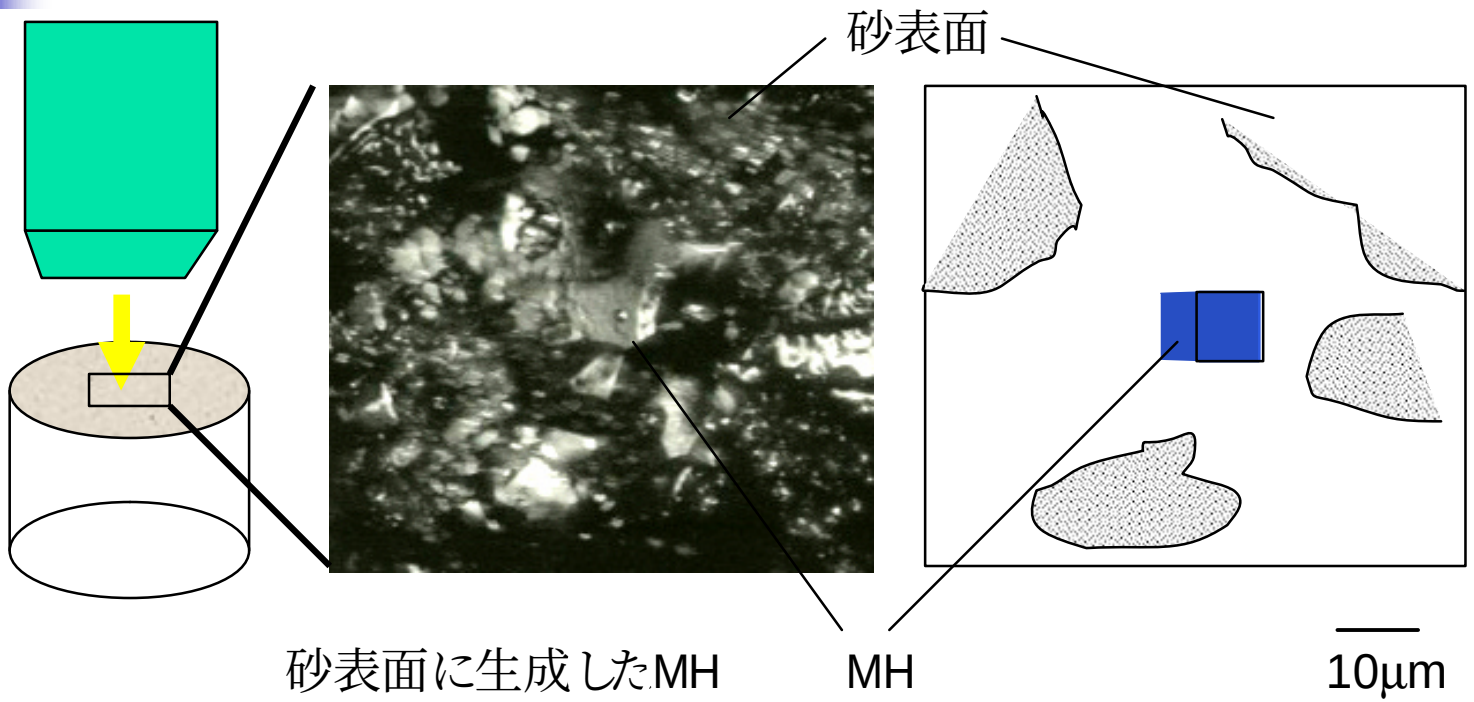
堆積層態様の解明
4. イメージング計測による構造解析手法の開発



共焦点走査型光学顕微鏡の原理図

光源からでた光を光学レンズで収束し、被写体表面を高速で走査した際の反射光をCCDで検出する。その際、チューブレンズおよびピンホールを用いて反射光の焦点位置を特定し、観察視野すべてで焦点の合った試料表面構造を観察できる光学顕微鏡

堆積層態様の解明
4. イメージング計測による構造解析手法の開発



模擬MH堆積物の骨格構造の測定例。MH面心構造（角柱）が観察。

堆積層態様の解明
4. イメージング計測による構造解析手法の開発

平成13年度研究成果

マイクロフォーカスX線CTとレーザー顕微鏡（共焦点走査型光学顕微鏡）装置借用により、粒径10mm～数100mmのガラスビーズ等を用いた模擬堆積物のイメージング計測を行った。

高空間分解能および氷、ハイドレートの識別の結果から、MH態様解明に適用できることを明らかにし、H14年度導入予定のイメージング装置の仕様を決定した。

堆積層態様の解明
5. 模擬堆積物試料の作成法開発

産業技術総合研究所
エネルギー利用研究部門
ガスハイドレート研究グループ

堆積層態様の解明
5. 模擬堆積物試料の作成法開発

目　的

(1) 堆積層態様解明に係わる物性測定に供する模擬堆積物の作成法開発。
(2) 堆積層分解挙動の解明に係わる分解実験法の開発。

平成13年度実施内容

(1) ハイドレートと模擬堆積物の圧密により、機械的強度等の物性計測に供する模擬堆積物試料を試作。
(2) 合わせて、ガス浸透法による模擬試料作成と分解実験を検討。

その他

環境影響評価Gの地盤強度に係わる研究と連携。

5. 模擬堆積物試料の作成法開発
試料作成方法の分類

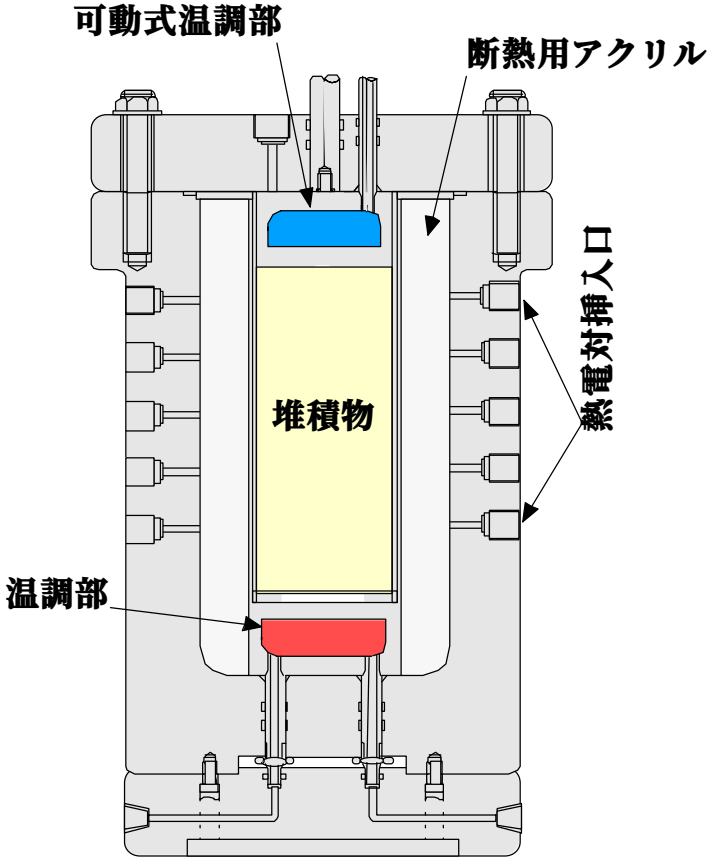
1. 対象とする模擬堆積物試料
 (1) 未固結試料　（砂、シルト等を用いた模擬試料作成）
 (2) 固結試料　　（砂岩を用いた模擬試料作成）

2. 試作方法（平成13年度検討分）
 (1) ガス浸透法
 　含水させた堆積物試料に試料ガスを浸透させる作成方法。
 (2) 圧密法
 　油圧によるゴム容器の静水圧圧縮する作成方法。

3. その他の方法
 ● 砂岩を用いた模擬試料作成　（平成14年度実施）
 ● 水蒸気拡散法　（平成14年度実施）
 ○ ガス溶存水循環法他

ガス浸透法による模擬堆積物の試作
試作方法

- 試料充填部
  φ80mm x259mm
- 設計圧力 :20MPa
- 試作実験
  珪砂
  粒径　1.0~0.5mm　:1.4%
  0.5~0.25mm　:74.1%
  0.25~0.01mm：24.3%
  0.01mm以下　:0.2%
  （ベントナイト7%添加）
  含水率 :17%以下（乾燥珪砂質量比）
  試料ガス :CO_2、CH_4



ガス浸透法実験装置

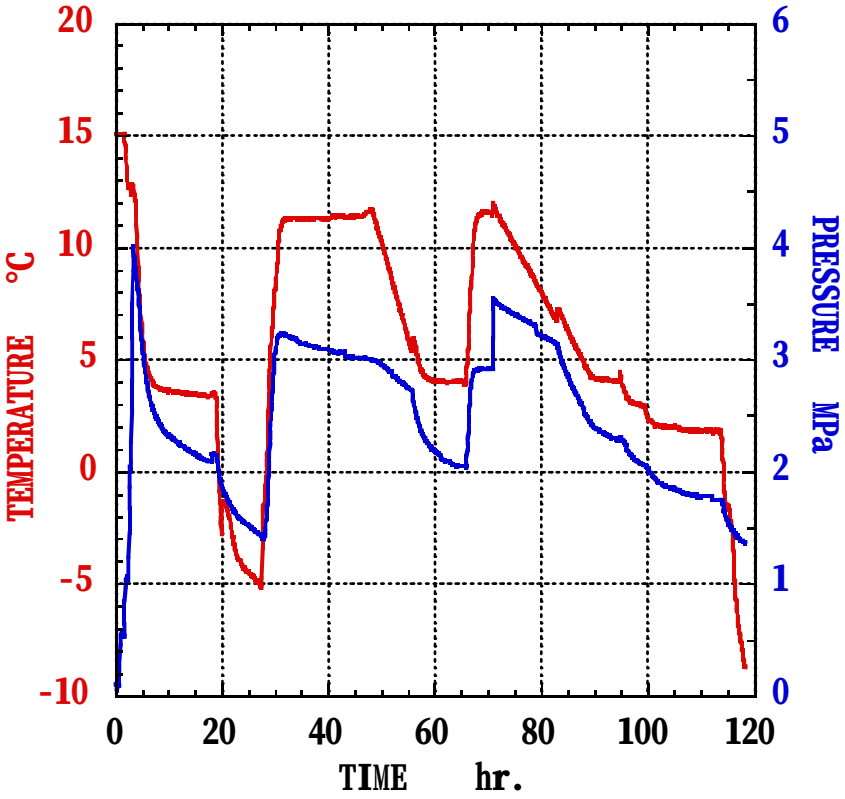
ガス浸透法による模擬堆積物の試作
試作方法

試作実験の方法

- 低温実験室にて砕氷と珪砂を混合。
- 昇温して砕氷を融解させた後に、試料ガスを充填。
- 冷却と昇温を繰り返す（図参照）。

  ガスハイドレートの生成と解離を繰り返すことにより、溶存ガス量を増加させる。
- 氷点下温度に冷却した後に、試料を取り出す。

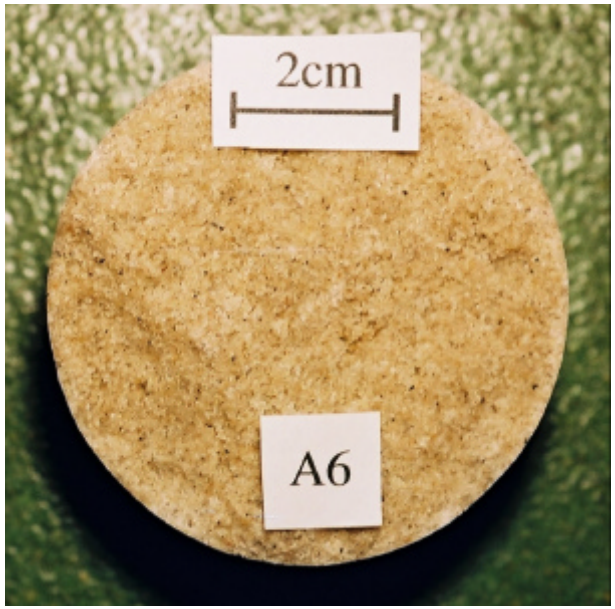
  試料各部に含まれるガス量と水量を測定して、ガスハイドレートの含有量と均一性を評価。



温度と圧力の時間変化（CO_2）

ガス浸透法による模擬堆積物の試作
模擬MH堆積物

MH体積率 :17.3vol%
氷体積率 :6.4vol%
孔隙率 :51%
MH飽和率 :34%



圧密法による模擬堆積物の試作
試作方法

- ゴム容器内寸
  φ86mm x135.5mm
- 設計圧力
  10MPa
- 試作実験

豊浦珪砂（標準砂）

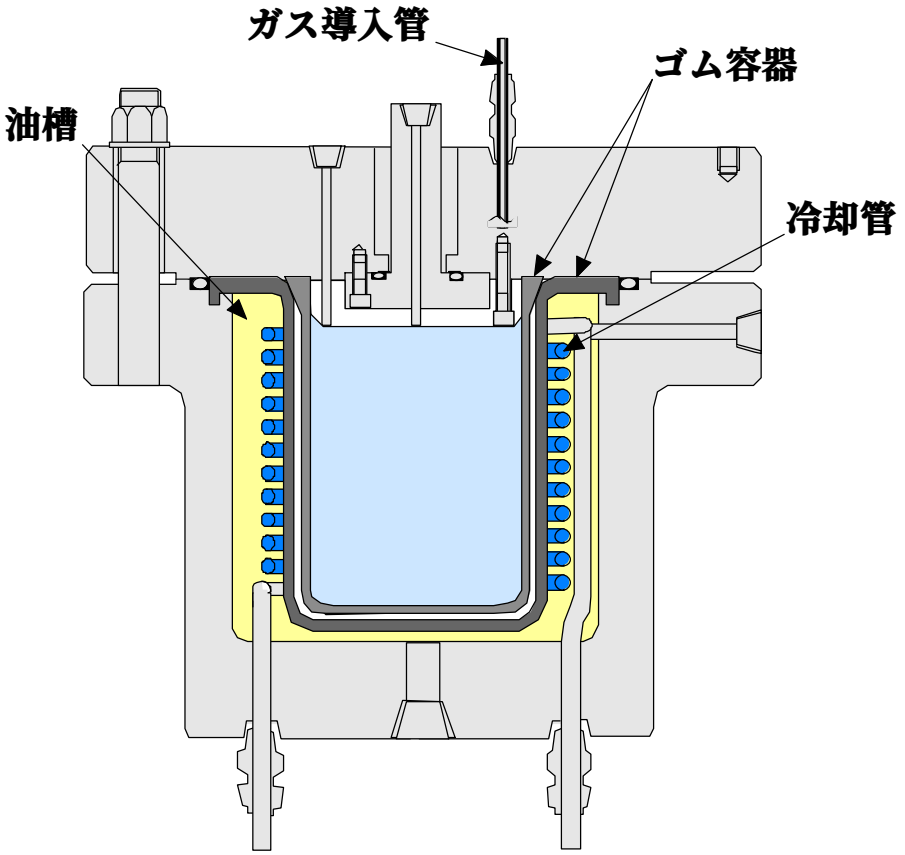
粒径：106μm～300μm

成分：SiO_2 92.6%、Al_2O_3 3.7%

比重：約2.63

氷

粒径：1～2mm



圧密法実験装置

圧密法による模擬堆積物の試作
珪砂と氷による試作

試作例
- 圧力8MPa
- 温度-10℃
- 加圧時間10分

珪砂含有率		密度	孔隙率
vol%	wt%	g/cm³	%
8	20	1.08	0
26	50	1.27	6.6
45	70	1.40	16.9

模擬堆積物の試作
左から珪砂8vol%、26vol%、45vol%

5. 模擬堆積物試料の作成法開発
平成13年度研究成果まとめ

未固結試料作成法の検討結果

●ガス浸透法

(1) 含水珪砂に試料ガスを浸透させることにより、**メタンハイドレート体積率17vol%（MH飽和率34%）**の均質な模擬試料を作成。

(2) 昇温と冷却を繰り返すことにより、メタンハイドレートの生成量を増加させることが可能。

●圧密法

(1) 豊浦珪砂（標準砂）と氷を圧密したところ、珪砂45vol%（70wt%）、圧力8MPa、温度-10℃、10分間加圧にて**孔隙率17%**の均質な模擬試料を作成。

(2) 今後、プロパンハイドレート、メタンハイドレートにて試作を実施。

堆積層態様の解明
6. 天然MH試料の物性測定

大阪ガス株式会社

H13年度実施内容

研究目的：

天然メタンハイドレート、模擬天然メタンハイドレートに関する物性評価を実施し、生産手法開発、資源量評価手法開発に必要な物性データの取得を行う。

実施項目：

(1) 天然ﾒﾀﾝﾊｲﾄﾞﾚｰﾄ（ｶﾅﾀﾞ・ﾏｯｹﾝｼﾞｰﾃﾞﾙﾀ産出）の物性評価

電気抵抗率、熱伝導率、音波速度、機械的強度

(2) 模擬天然ﾒﾀﾝﾊｲﾄﾞﾚｰﾄ（混合合成）の物性評価

電気抵抗率の測定

堆積層態様の解明
平成13年度まとめ

1. 多成分系MHのガス密度測定

メタン－エタン系混合MHのガス密度をラマン分光とXRDにより測定した。エタン濃度により結晶型は変化するが、ガス密度に極端な変化は認められなかった。

2. MH生成平衡条件に対する堆積層の影響評価

孔隙径が小さいほど、MHの生成平衡条件が高圧低温側へシフトすることを定量的に確認した。

3. 熱物性の測定

常圧仕様（既存）の示差走査熱量計（DSC）により純MH粉体試料の分解熱測定を実施して、H14年度導入予定の高圧・低温型DSCの仕様を決定した。また、ホットディスク法による熱伝導率の測定を行なった。

4. イメージング計測によるMH堆積層の構造解析手法の開発

マイクロフォーカスX線CTと共焦点走査型光学顕微鏡の構造解析に対する適用可能性を確認した。堆積層の砂と孔隙の観測、MHの識別などに見通しを得た。

5. 模擬堆積物試料の作成法開発

ガス浸透法及び圧密法により、模擬堆積物試料を試作した。ガス浸透法において、孔隙率50%、MH飽和率35%の模擬堆積物を作成して、そのマクロ構造の評価を行なった。

6. 天然MH試料の物性測定

現在継続中。