

生産手法開発分野

堆積層分解挙動解明の研究

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

東京ガス株式会社

堆積層分解挙動の解明 研究の概要

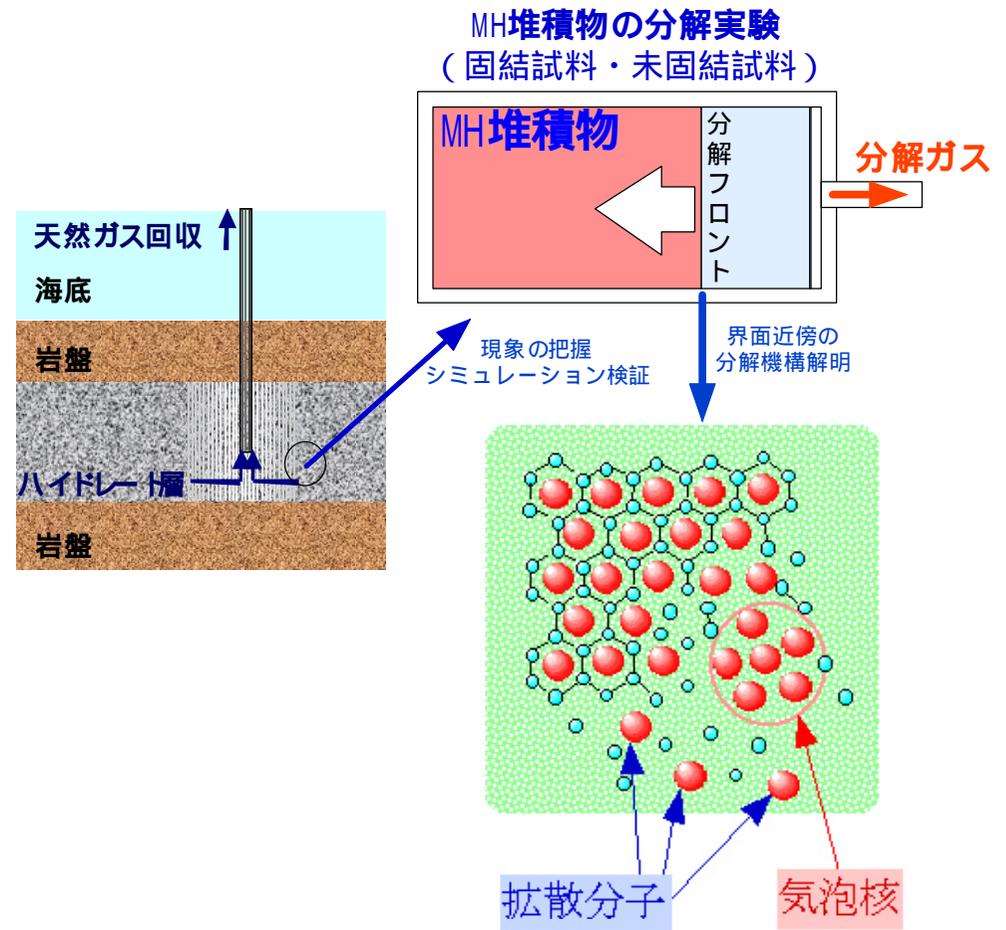
実験による分解動特性の定量化とモデリング。

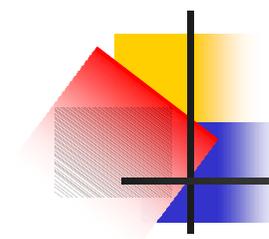
各種分解法の分解速度。

MH分解時の孔隙レベルから堆積層全体にわたる流動・伝熱過程。

分解過程におけるMH堆積層の機械的特性の変化。

- (1) 分解動特性の解析
- (2) 分解過程のイメージング計測
- (2) 機械的特性の変化
- (4) 分解過程のモデリング





堆積層分解挙動の解明 平成13年度実施内容

1. 模擬MH堆積層の作成方法と分解実験方法に関する調査と予備実験

固結及び未固結の模擬堆積物を用いた試料作成方法と分解実験方法を調査するとともに、ガス浸透法により作成した試料の予備実験を行なった。

2. 純MHの分解速度式の構築

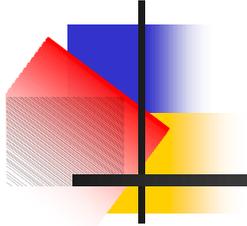
孔隙レベルにおけるMHの分解速度を把握するために、純水中におけるMHペレットの分解界面観察及び分解速度測定を実施した。

3. 天然MH試料の分解実験 (現在継続中)

天然試料及び模擬試料を用いて、分解条件と分解挙動の関係を検討。

4. MH分解挙動のイメージング手法の開発

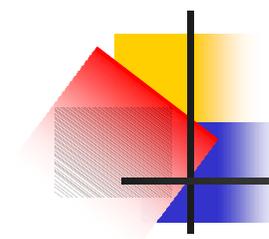
各種イメージング装置を用いて、模擬試料の分解過程のイメージング画像を試験的に取得した。



堆積層分解挙動の解明

1.1 模擬試料作成法と分解実験方法の調査

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



多孔質層内に水和物を生成（分解）させた実験研究

Evrenos et al., *J. Petrol. Tech.*, 1971.

Baker, In *Natural Gas in Marine Sediments*; Kaplan ed., 1974

1980's – 1991: Yousif & Sloanグループ

Yousif & Sloan, *SPE Reservoir Engineering*, 1991.

Dominic & Hilton, Technical Note, US DOE, 1987.

1992 – Yakushev, Chuvillinグループ

1998 – Wright (GSC)グループも参画

同一の装置を用いて, 多くのConference Paper

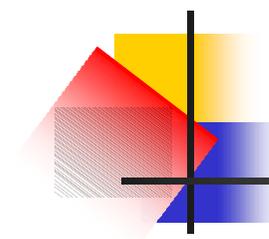
Wright, Chuvilin, Dallimore, Yakushev & Nixon,
Proc. 7th Permafrost Conf, 1999.

GHASTLI: USGS, Woods Hole, Massachusetts

Annls NY Acad. Sci., Vol. 715, 1994, pp. 490-491.

林, 石油学会誌, 1999.

Bonnefoy, Herri, *Proc. 4th Int Conf. Gas Hydrates*, 2002



Baker (In *Natural Gas in Marine Sediments*, 1974)の実験

温度 5 – 10 °C 圧力 3.5 – 4.5 Mpa

ゲストガス :メタン 90 %/エタン 10 % 混合ガス

多孔質 :未固結の砂 ,0.5 – 0.7 mmのメッシュでふるい分けたもの
直径4.4 cm 長さ45.7 cmの円筒状
孔隙率 38 % , 浸透率 20 darcy

方法 :試料流体の導入と水和物生成法

•水とガスを交互に導入 ,閉塞するまで続ける

↳ ハイドレート生成量多いが ,飽和率の調節が難しい

または

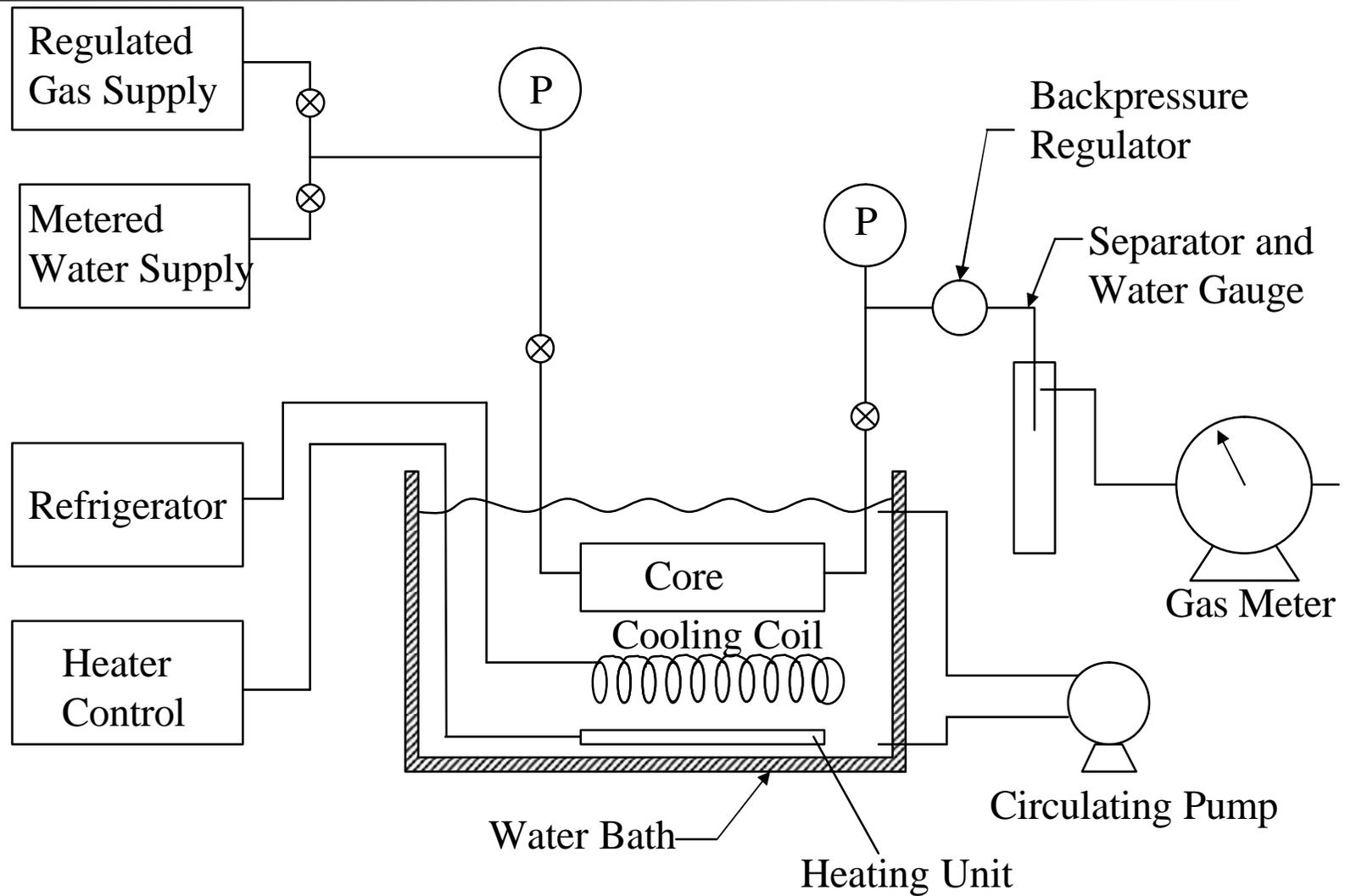
•一定量の水を注入後 ,加圧し ,一定時間放置

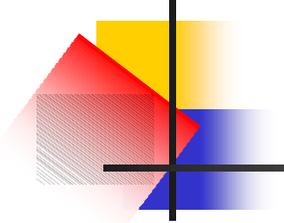
結果 :水の飽和率 ,23-68 %

水和物への変換率, 1.6-83 %

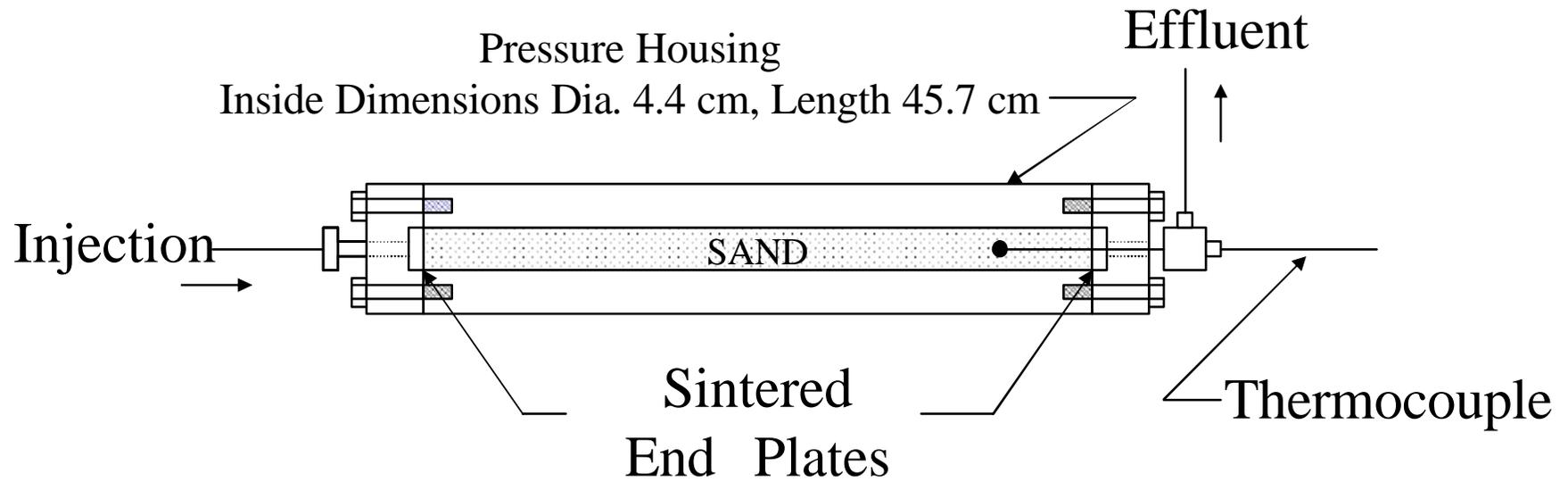
分解実験 :加熱による分解実験のみガス放出量 - 時間特性を報告

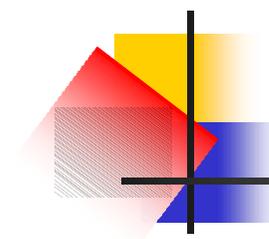
Baker (1974) 実験装置全体





Baker (1974) 試験容器





まとめ：模擬試料の作成法および分解実験方法の調査

圧力 < 10 MPa

内容積 (コアの大きさ) : 150 – 700 cm³

試料の生成は , 水/ゲストガスの注入による

水の注入は metering pump (syringe-infusion pump)

Baker (1974) ; Yousif & Sloan (1991) ; 林(1999)

水 - 水和物の変換率は , 系の熱力学的条件に加え

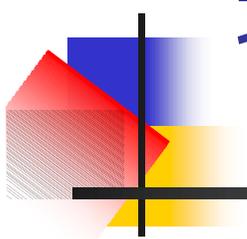
孔隙率 , 孔隙径 , 飽和率 (多孔質層内の多相dynamicsに影響)

に強く依存 報告データは 数% - 80% の範囲

十分に検討されていない事項

水/水和物飽和率 , 孔隙径など試料の性状が
分解挙動にどう影響するか ?

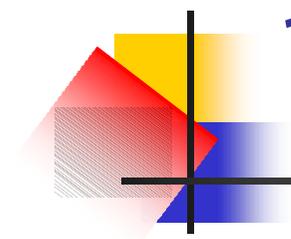
熱工学的な検討(熱エネルギー収支の検討など)



堆積層態様の解明

1.2 模擬試料の分解予備実験

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

1.2 模擬試料の分解予備実験

目的

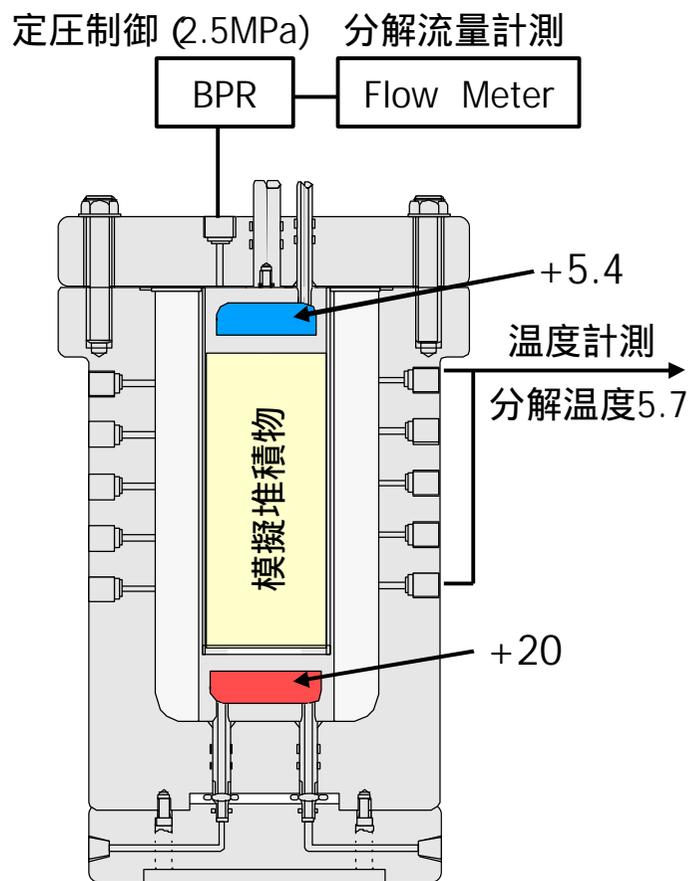
MHの相変化とともに、流動・伝熱過程のモデリングに資するMH堆積層分解実験方法の開発。

平成13年度実施内容

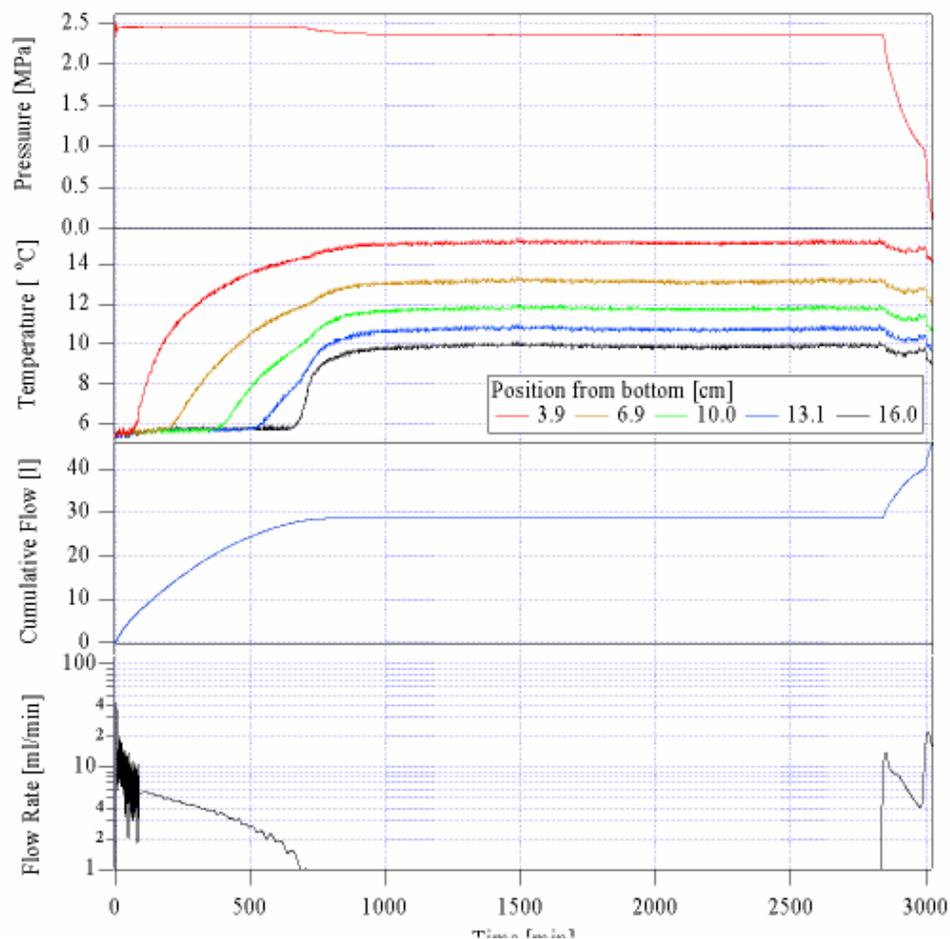
ガス浸透法による作成した模擬試料を用いて、分解領域の移動速度の測定を目的に、予備的な分解実験を行なった。

模擬堆積層の分解予備実験

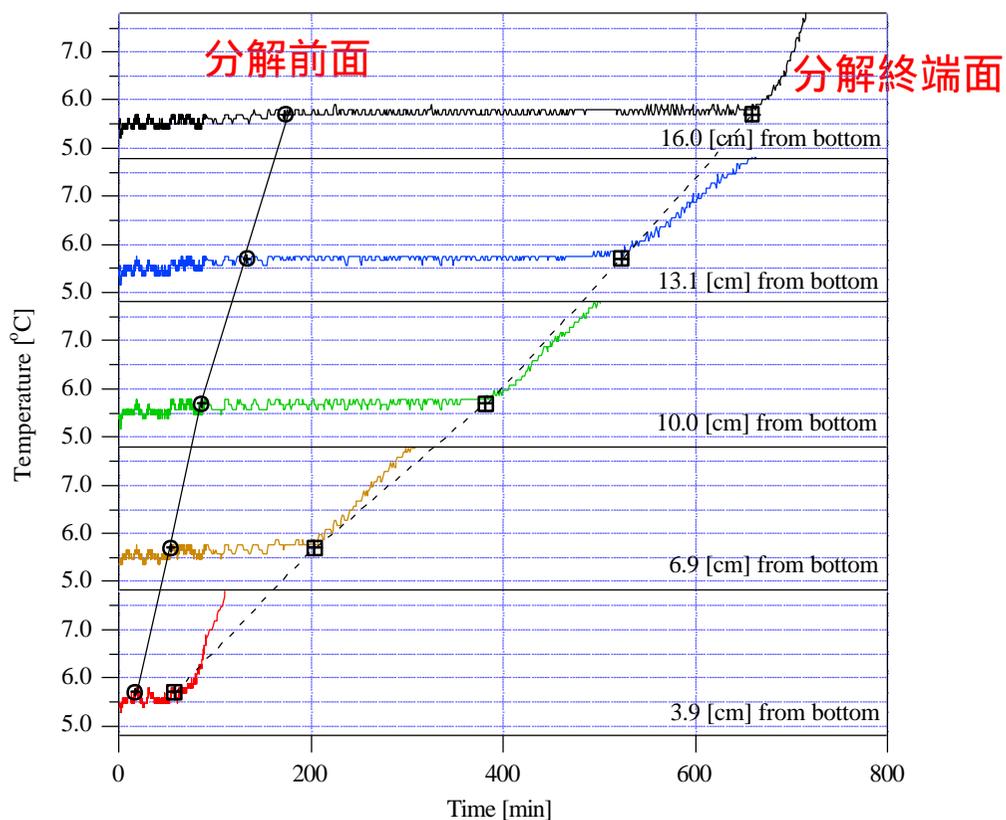
試料内部の温度と分解ガス流量の時間変化



CO₂ハイドレート 温度勾配条件



模擬堆積層の分解予備実験 分解領域の移動



分解領域の移動

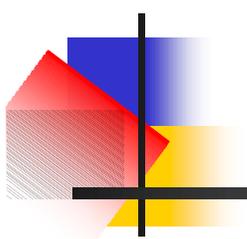
温度勾配による分解実験では、
分解領域の移動速度を求める
ことが可能。

今後、熱流量と移動速度の関
係を定量化する。

問題点

ガス浸透法で得られる均質な
模擬堆積物は飽和率35%以下。

高飽和率の模擬試料を得るため、
圧密法の併用を検討。



堆積層分解挙動の解明

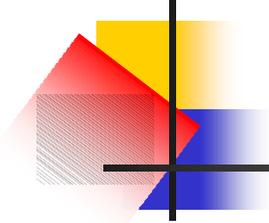
2. 純MHの分解速度式の構築

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

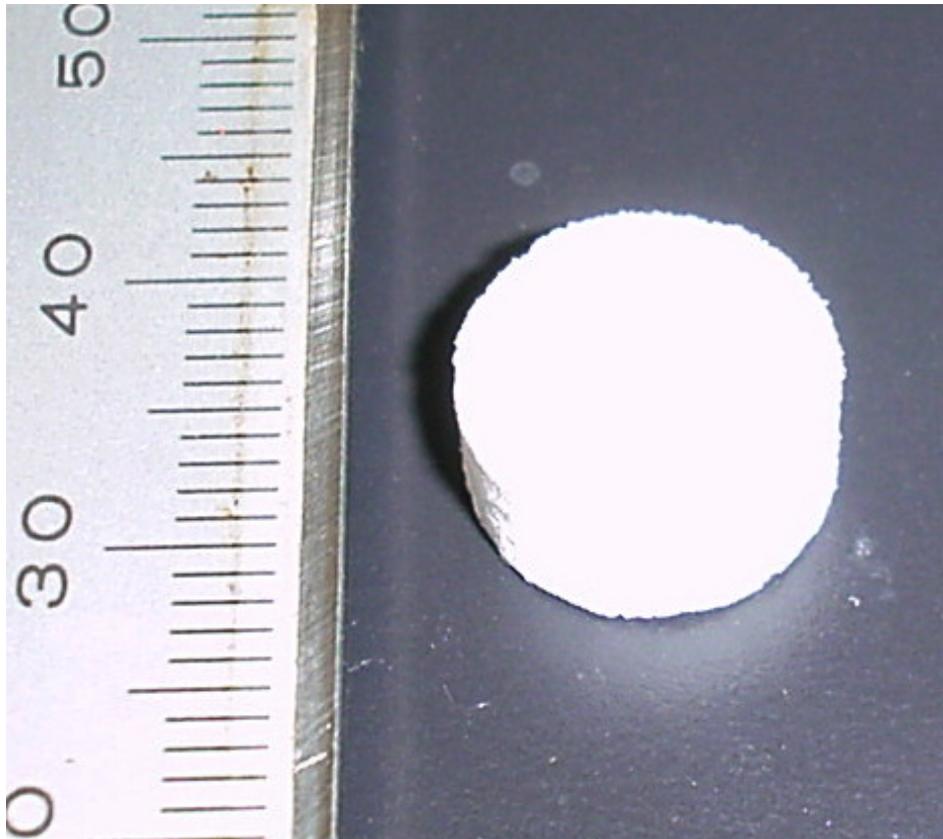
環境管理研究部門



目的

- ハイドレート生産における分解動特性把握の初期実験として、本年度は、純水中でのメタンハイドレートの分解界面観察と、分解速度の測定を行なう。
- 得られた結果と同装置による氷の分解実験を比較し、メタンハイドレートに特徴的な分解動特性を明らかにする。

ハイドレートペレット



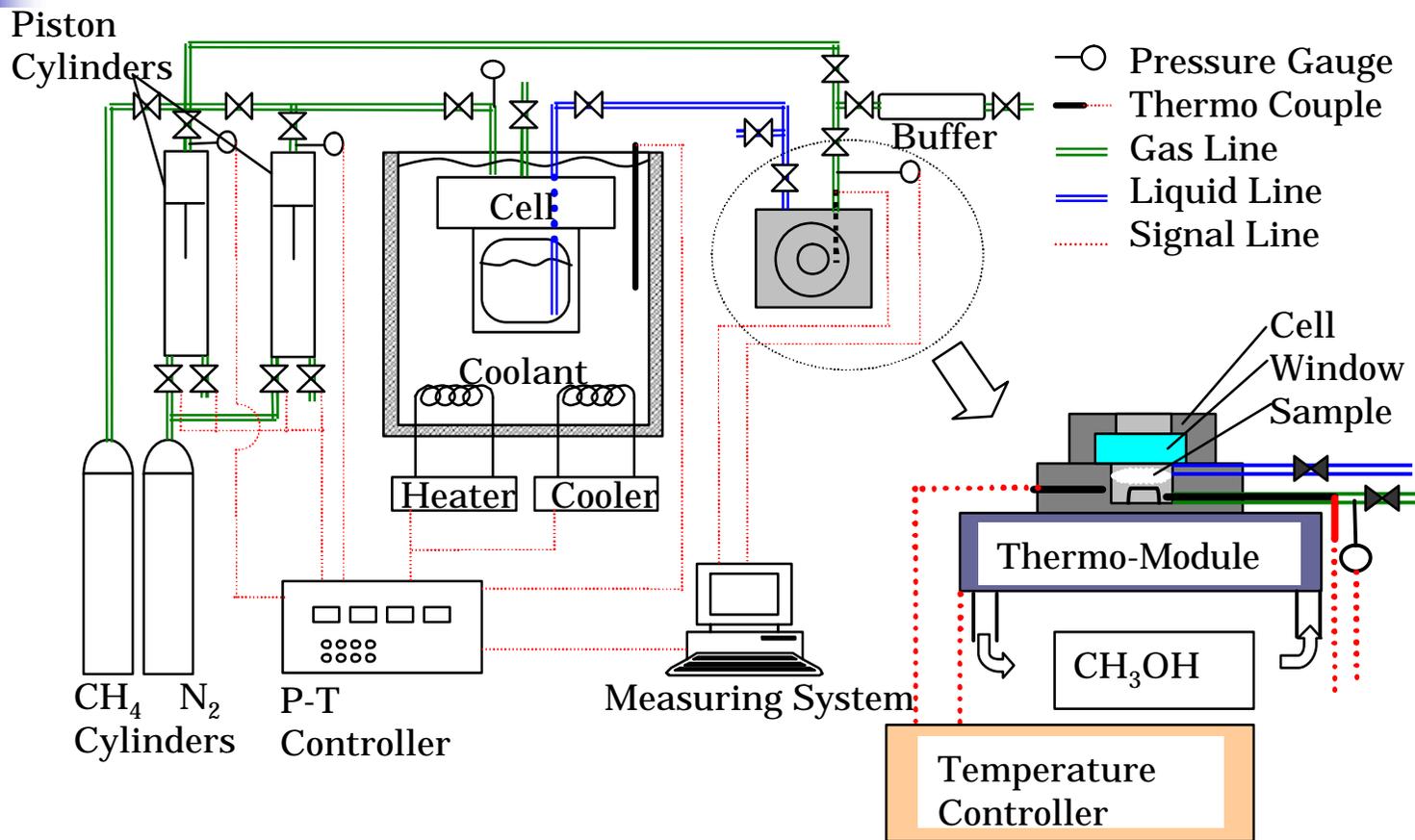
Height: 6mm

Diameter: 12mm

Weight: 0.48 ~ 0.52g

Porosity: 0.17 ~ 0.23

実験装置



解析モデル

$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = a_w \frac{\partial^2 T_W}{\partial x^2} \quad 0 < x < X, t > 0$$

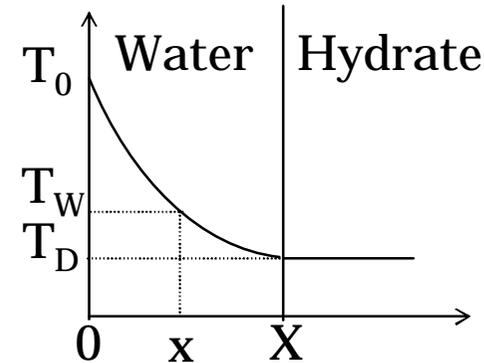
$$\text{at } x = 0, T_W = T_0 = 279.15 K$$

$$\text{at } x = X, T_W = T_D$$

$$\text{at } x = X, -k_w \frac{\partial T_W}{\partial x} = (1 - e) r_H l_H \frac{dX}{dt}$$

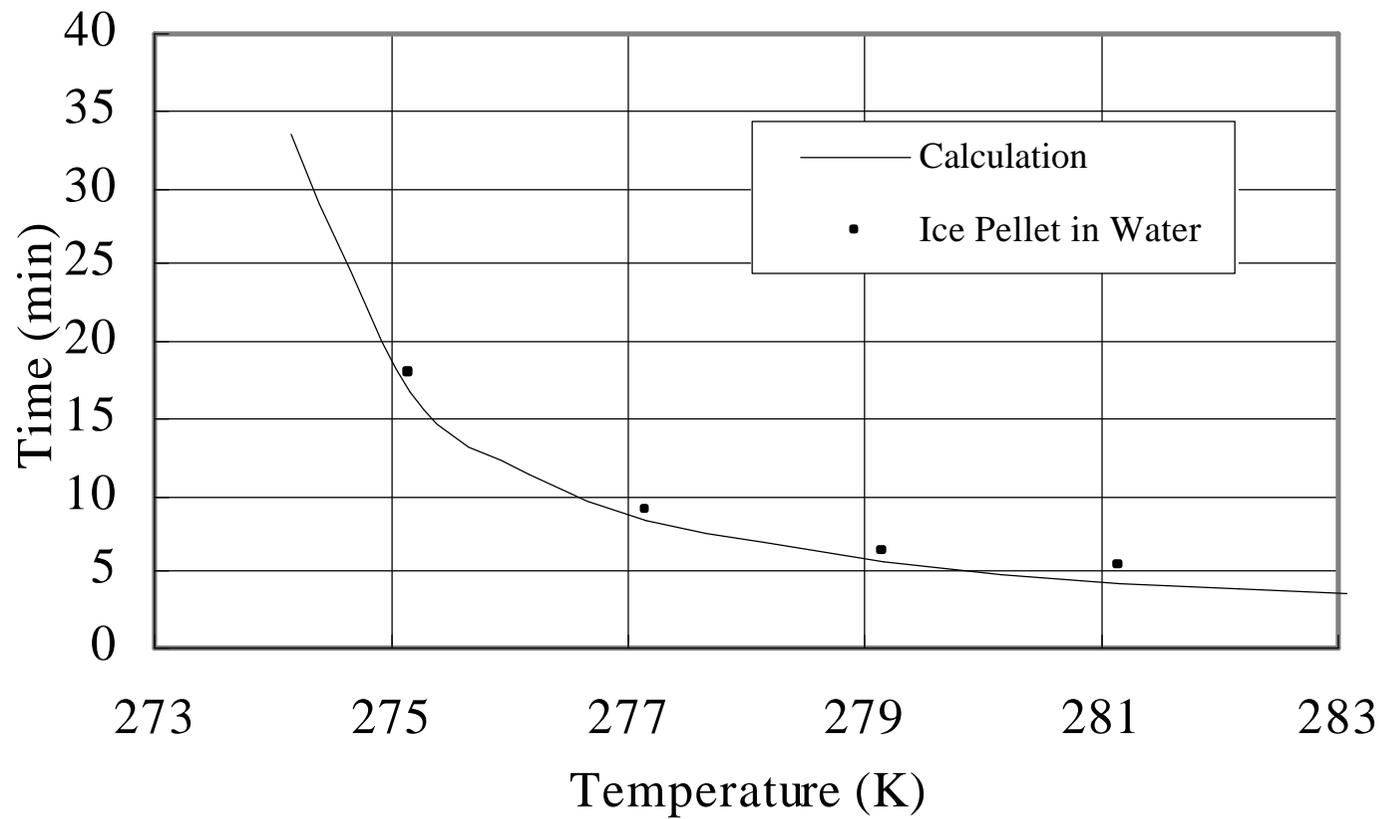
$$X = x \sqrt{4a_w t}$$

$$\text{where, } \frac{e^{-x^2}}{\text{erf}x} = (1 - e) \sqrt{p} \frac{r_H}{r_W} \frac{l_H}{C_{P_w} (T_0 - T_D)} x$$

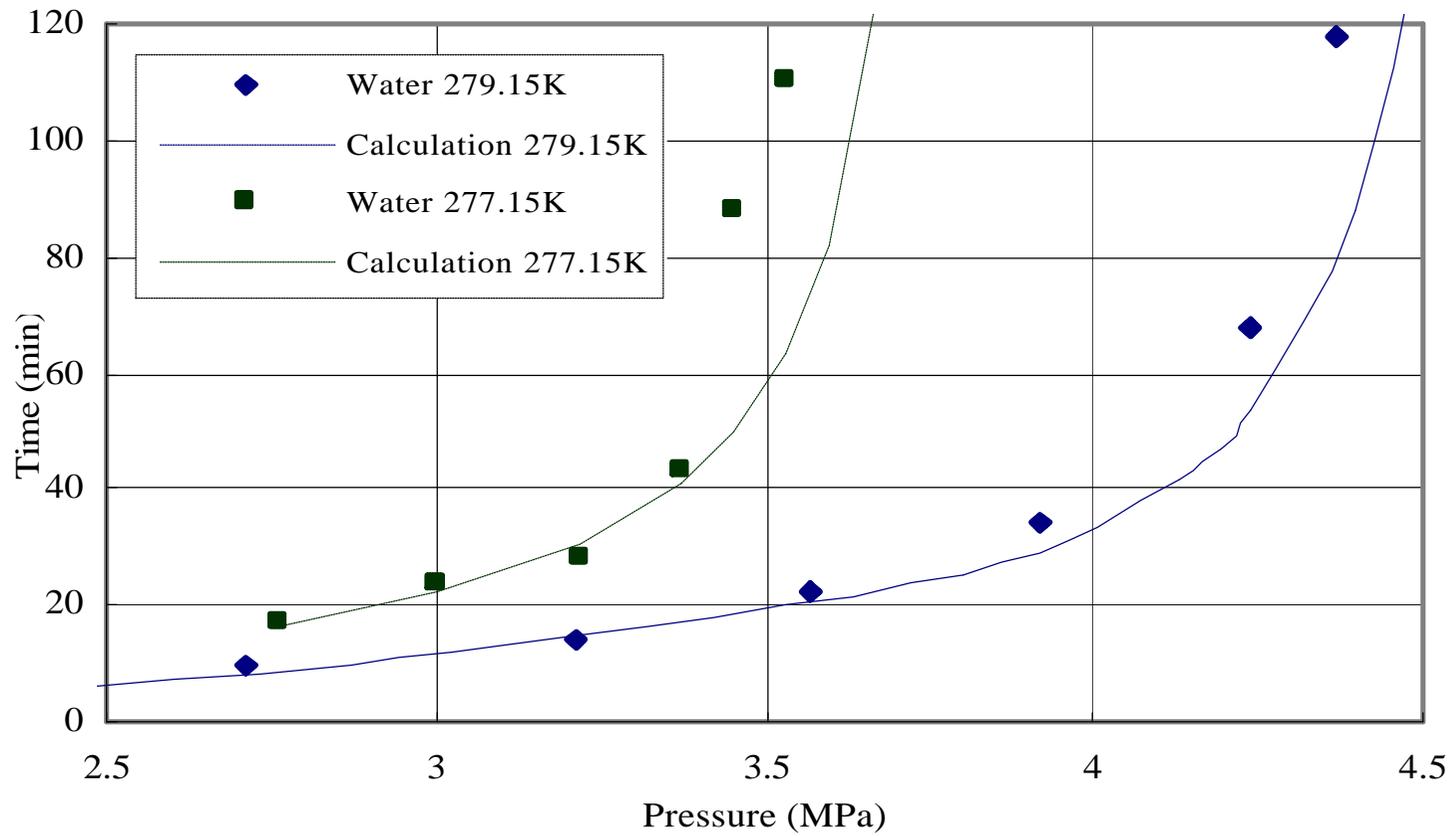


X	: Position of Hyd - water boundary (cm)
t	: Time (s)
a_w	: Thermal diffusivity of water (cm^2/s)
e	: Porosity of pellet (-)
r_H	: Density of hydrate (g/cm^3)
r_W	: Density of water (g/cm^3)
l_H	: Heat of dissociation of hydrate (cal/g)
C_{P_w}	: Heat capacity of water (cal/g)
T_0	: Experimental temperature ()
T_D	: Dissociation temperature ()
k_w	: Thermal conductivity (cal/cm s)

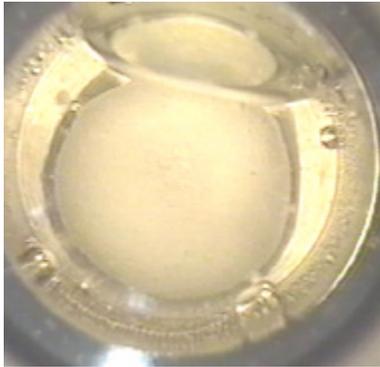
分解時間 (氷, 0.1MPa)



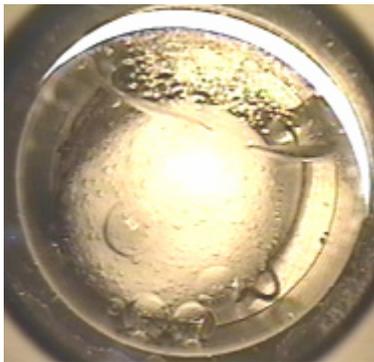
分解時間 (メタンハイドレート)



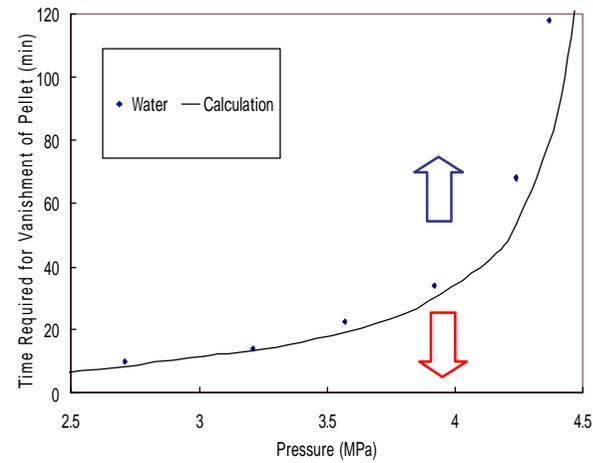
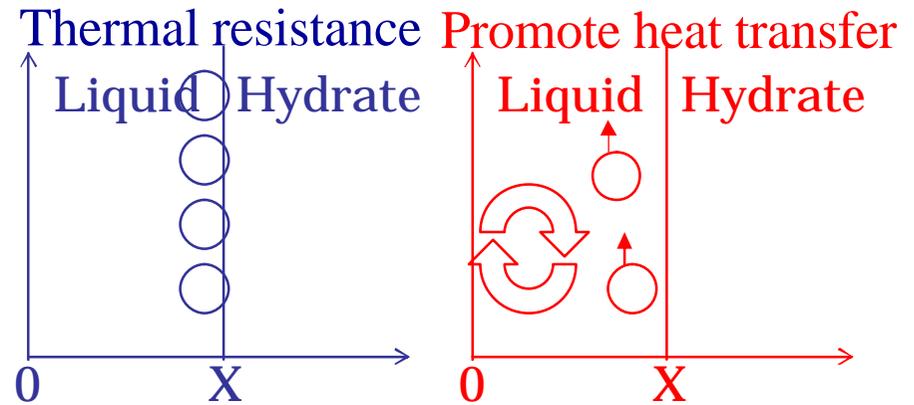
分解状態

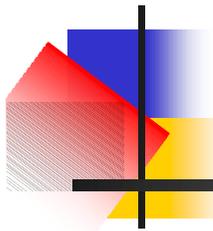


Ice - Water



Hyd - Water





堆積層分解挙動の解明

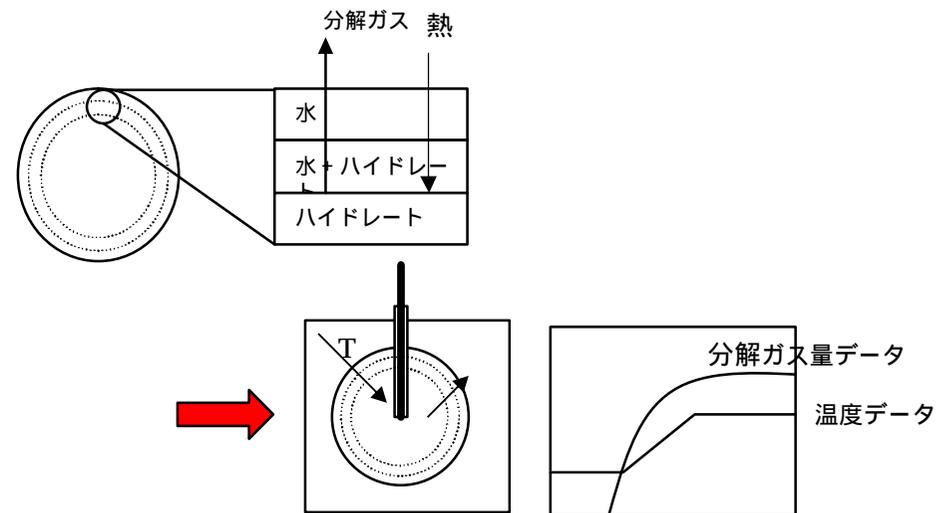
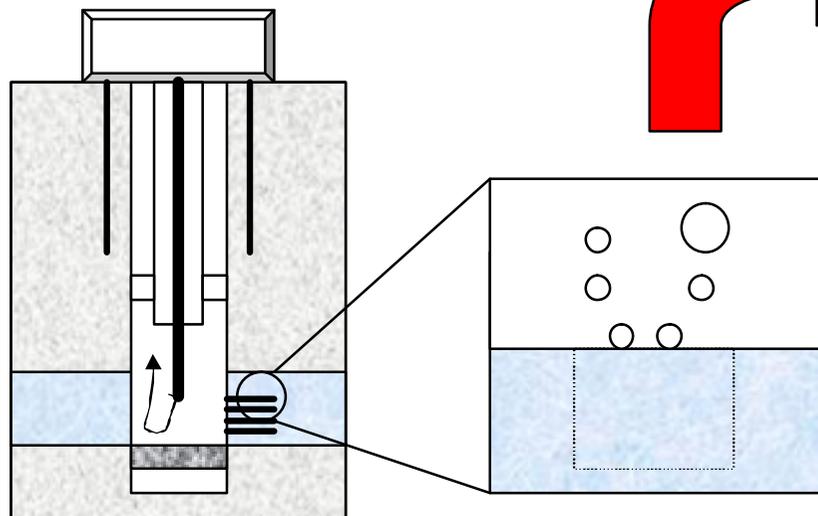
3. 天然メタンハイドレート試料の分解実験

東京ガス株式会社
R&D企画部
フロンティア研究所

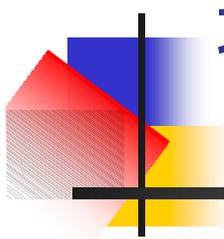
H13年度研究内容

カナダのマッケンジーデルタで採取された天然メタンハイドレートサンプルと模擬サンプルを使用して、伝熱測定と分解速度の測定を行う

産出試験



各種分解法 (熱水法) 分解条件
における
分解速度の測定
伝熱速度の測定



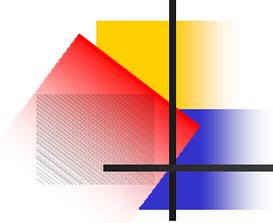
堆積層分解挙動の解明

4 .MH分解挙動のイメージング手法の開発

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



堆積層分解挙動の解明

4 .MH分解挙動のイメージング手法の開発

平成13年度研究内容

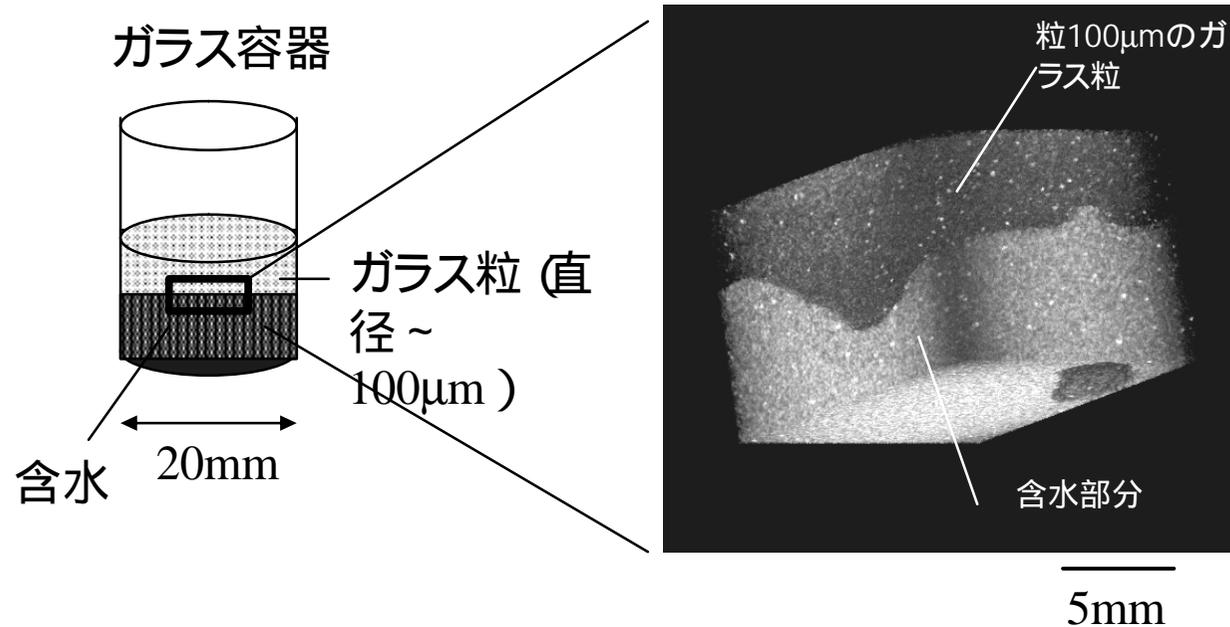
装置借用または依頼分析によりX線CT、MRI等の装置を用いて、模擬堆積物により、ハイドレートの分解に伴なうイメージング画像を試験的に取得。

試験装置 :マイクロフォーカスX線CT、レーザー顕微鏡、医療用X線CT、MRI

堆積層分解挙動の解明

4 .MH分解挙動のイメージング手法の開発

(マイクロフォーカスX線CT)

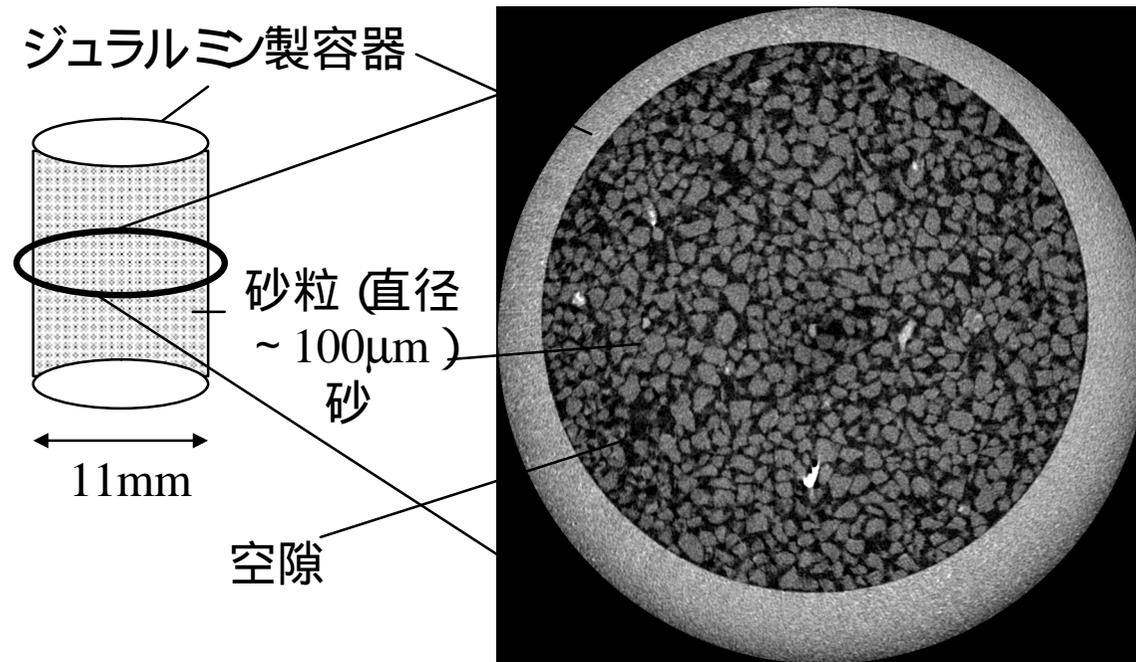


X線CTによる含水させたガラスビーズの可視化 (3Dイメージ)。気液界面の移動が可視化できる。

堆積層分解挙動の解明

4 .MH分解挙動のイメージング手法の開発

(マイクロフォーカスX線CT)

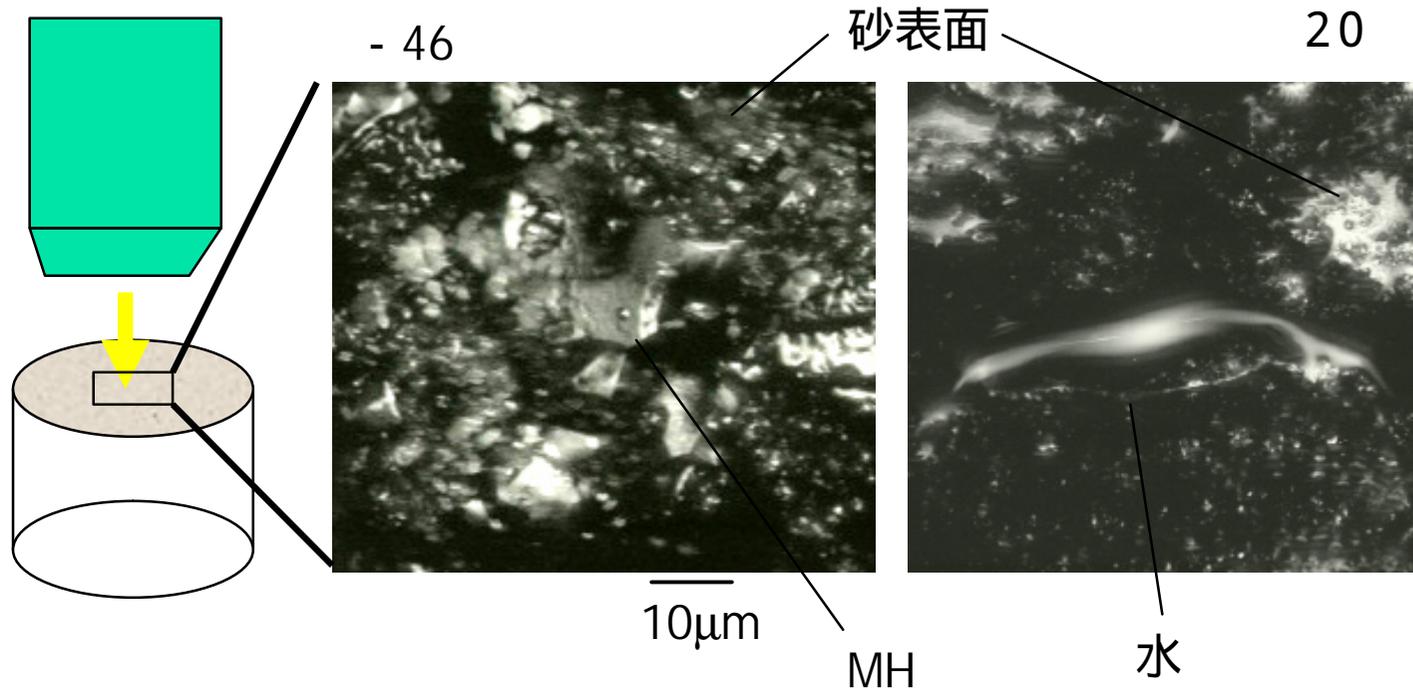


X線CTによる圧力容器内の砂粒子の可視化 (2Dイメージ)。高圧容器内での分解過程が可視化できる。

堆積層分解挙動の解明

4 .MH分解挙動のイメージング手法の開発

(共焦点走査型光学顕微鏡)

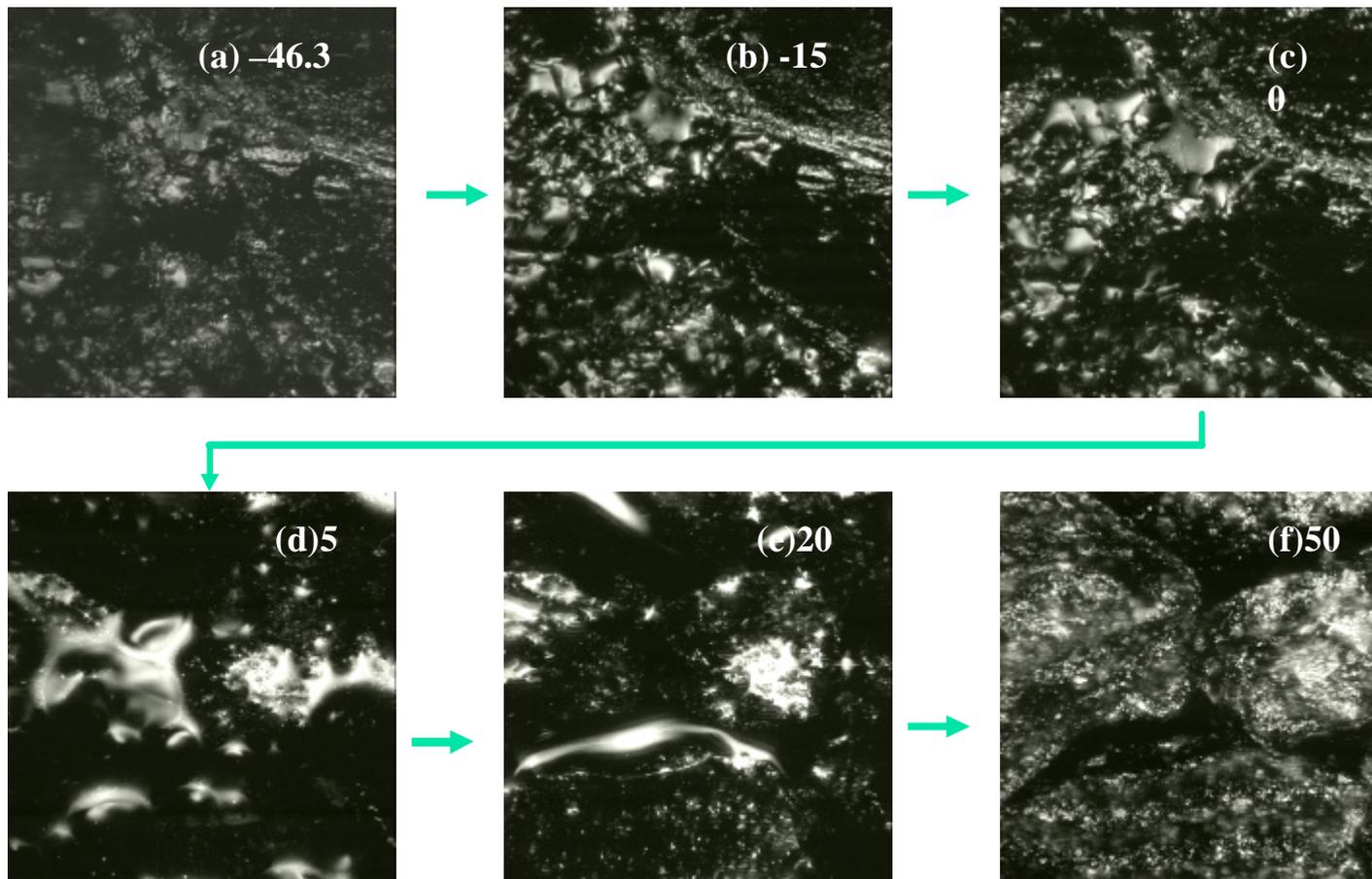


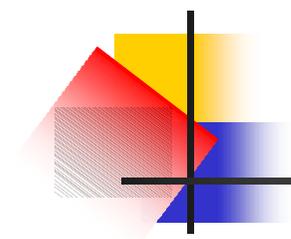
レーザー顕微鏡による砂表面のMHの分解過程の可視化。
MHが解離していく様子がイメージングできる。

堆積層分解挙動の解明

4 .MH分解挙動のイメージング手法の開発

(共焦点走査型光学顕微鏡)





堆積層分解挙動の解明

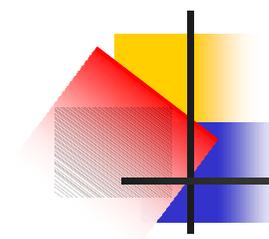
4 .MH分解挙動のイメージング手法の開発

平成13年度進捗結果

マイクロフォーカスX線CT、レーザー顕微鏡、医療用X線CT、MRIの装置借用により、模擬堆積物ハイドレートの分解に伴うイメージング画像を試験的に取得した。骨格構造評価用マイクロフォーカスX線CTおよび共焦点走査型光学顕微鏡でミクロスコピックな分解過程のイメージングが可能であることを明らかにした。

医療用X線CTはマクロな分解挙動の可視化に適用できる可能性がある。

MRIは空間分解能および測定時間の点で適用できない。



堆積層分解挙動の解明 平成13年度まとめ

1. 模擬MH堆積層の作成方法と分解実験方法に関する調査と予備実験

従来、ガス/水浸透法、ガス/氷浸透法、圧密法、メタン溶解水循環法などが実施されてきたが、技術的に確立された手法はない。また、温度勾配による分解予備実験により、分解領域の移動過程を観測できることを確認した。

2. 純MHの分解速度式の構築

MHペレットを用いて分解速度を求めた。分解速度は一次則で整理できるが、分解により発生する気泡の影響が大きいことが明らかになった。

3. 天然MH試料の分解実験

現在継続中。

4. MH分解挙動のイメージング手法の開発

マイクロフォーカスX線CT、共焦点走査型光学顕微鏡の有効性を確認した。ジュラルミン製高圧容器内の模擬堆積物の砂粒子、孔隙が明瞭に観測可能なこと、分解フロントの3Dイメージングが可能なこと、孔隙内のMH分解過程の観測が可能なことが明らかになった。