

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420916

研究課題名(和文)超音波照射およびピエゾ振動子を用いたメタンハイドレートの分解特性に関する研究

研究課題名(英文) A study for dissociation characteristics of methane hydrate using microwave irradiation and piezo vibrator

研究代表者

内田 隆 (Uchida, Takashi)

秋田大学・国際資源学部・教授

研究者番号：10564768

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：メタンハイドレートは次世代のエネルギー資源として期待されており、生産時の分解促進方法として超音波照射法が考えられる。本研究ではR-11を用いて塊状ハイドレートと砂層孔隙充填型ハイドレートを作製し、地下状態におけるハイドレートの生成分解特性および超音波照射による分解特性を明らかにした。ハイドレート生成時には発熱反応が、分解時には吸熱反応が確認され、塊状よりも砂層孔隙充填型ハイドレートのほうが生成および分解効率が高い、また超音波照射によるハイドレート分解は低周波数のほうが分解効率は高い、南海トラフのようなハイドレート充填率が60～80%の砂層孔隙充填型ハイドレートでは効果的であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Methane hydrate is expected as alternative energy resource, and the microwave irradiation is considered effective accelerating decomposition during production. This study has investigated the characteristics of methane hydrate formation and decomposition with experimentally forming massive and sand pore filling hydrates by using R-11, clarified decomposition characteristics of the massive hydrate and sand pore filling hydrate with microwave irradiation, and evaluated its contribution to enhance decomposition efficiency for sand pore filling hydrate in a subsurface natural condition. An exothermic reaction is observed at the time of decomposition, and the formation and decomposition efficiency for sand pore filling hydrate are higher than those of massive hydrate. Lower frequency of microwave is more effective than higher frequency in decomposition efficiency, and is effective for pore filling hydrate of sandy layers in such as Nankai Trough with 60-80% hydrate saturation in pore space.

研究分野：石油地質学、メタンハイドレート

キーワード：メタンハイドレート ガスハイドレート 超音波 ピエゾ振動子 生成分解 ハイドレート賦存層 生産試験

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) ハイドレート試料作製

メタンハイドレートとほぼ同じ物理特性を持ち、常圧で生成が可能な R-11 ハイドレートをを用いて生成分解実験を行うこととした。R-11 ハイドレート生成は、R-11 (液体) の水への溶解度がかなり小さく (難溶)、比重も 1.45 (25 ) と大きいため文献報告のように容易ではないが、このような R-11 の特性を考慮して水とできるだけ良くシャッフルして R-11 液滴サイズを極小化し、水分子がクラスレート (clathrate: 包接構造) を作りやすくすることが分かった。人為的なシャッフルは非常に有効であるが、加えて冷蔵庫中で 3 程度の冷温下でバイブレーターによって継続的に混合溶液に振動を与えることによって比較的容易に生成することから、生成実験の方法は概ね確立した。R-11 ハイドレートのみを試料だけではなく、天然 (本州太平洋側の南海トラフに分布するメタンハイドレート含有砂層) を模した砂堆積物 (中粒~細粒砂サイズの石英粒子を主体とする豊浦砂を用いた) の粒子間孔隙中に R-11 ハイドレートを約 60%、80% および 100% の飽和率 (孔隙空間中における体積%) で生成することができた (孔隙充填型ハイドレート)。

### (2) 超音波発振装置による分解実験

28KHz および 200KHz 2 種類の周波数の超音波を用いて R-11 ハイドレート (ハイドレートのみ塊状試料) に照射したところ、ハイドレートが分解することを目視で確認した。また、分解中のハイドレート表面の温度分布をサーモグラフィーによって予察的に把握した。さらに、この分解の際に圧力変移の 2 次元的な分布を把握するために、圧力画像解析システムを導入する予定であった。この圧力画像解析システムを用いて、超音波照射による微細な圧力分布の変化を観測するとともに、 piezo 振動子によって感知される振動が圧力変動へどのような影響を与えるかを定量的に評価することが可能になると考えられる。しかし、当該製品は水中での使用が考慮されておらず、そのままの状態では我々の水中でのハイドレート実験では利用できないことが判明し、まだ製品導入に至っ

ていない。そのため、現在水中でも使用可能にするべく、試行錯誤的に工夫を重ねているところである。

### (3) piezo 振動子によるメタンハイドレートの分解特性の把握

超音波照射によって R-11 ハイドレートを分解させる際に発生する微小振動 (水分子クラスターが形成するクラスレート構造 (かご構造) が壊れることによる振動音) を、圧電フィルム (PVDF piezo 振動子) を用いて検出して周波数 / 音圧レベル分布を解析することによって、ハイドレート分解挙動と超音波照射の効果が評価できる。圧電振動子 (心拍呼吸計測用圧電フィルムセンサおよび市販コンタクト型圧電マイク) によって、R-11 ハイドレートの分解時の音 (振動) の検出を試みた。しかし、感度不足のため圧電フィルムセンサによるハイドレート分解の振動音の検出は困難であった。そこで、計測用コンデンサーマイクロフォン + 電圧増幅器によって非接触状態で計測した結果、分解時の振動音を計測することができた。その振動音信号の周波数解析によって、ハイドレート分解速度の増加に伴って周波数ピークが増幅することがわかった。圧電センサでは R-11 ハイドレート分解による振動音の検出ができず、計測用マイクロフォンによって計測することができた原因を検討する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、近い将来日本近海において実施されるメタンハイドレート含有砂層からの天然ガス生産時にメタンハイドレート分解効率化に資することである。深海底下に胚胎するメタンハイドレートからの天然ガス生産はこれまでに例がなく、いかに自然環境に配慮しつつ分解効率を上げるかがキーポイントになる。このため、超音波照射によってメタンハイドレートを分解させ、piezo 振動子を用いてその分解特性を解明することによって分解効率向上に貢献すると

に、さらに超音波照射によって「オイルサンドやオイルシェールなど高粘性油を流動化させることによる重質原油回収率向上」などの新しい研究領域を開拓することも目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) メタンハイドレートの生成分解特性

R-11 ハイドレートの塊状、砂層孔隙充填率 100%、80%、60%の試料が生成する際と分解する際の産状および温度変化などを把握する。

#### (2) 超音波照射によるハイドレート分解実験

超音波周波数範囲(28KHz~1MHz)および供給電力範囲(20~200W)とハイドレートの分解効率との相関性について明らかにし、メタンハイドレート分解に最適な照射条件を求め。これらの実験結果から、超音波周波数、供給電力とハイドレート分解効率との相関性を求める。

#### (3) メタンハイドレートの分解特性

メタンハイドレートが分解する際に発生する水分子クラスレート構造圧壊による微小振動を、ピエゾ振動子を用いて観測する。近年医療分野における聴診器に应用されている密着性が良く高感度の圧電フィルム(PVDF ピエゾ振動子)によって検出した微小振動の周波数/音圧レベル分布を詳細に解析し、ハイドレート分解メカニズムを明らかにする。

### 4. 研究成果

メタンハイドレートは、従来の石油や天然ガスに変わる新しいエネルギー資源として注目されている。日本近海にも非常に多く分布しており、南海トラフなどに見られる砂層孔隙充填型と日本海に多く見られる塊状表層型の2タイプに分けられる。海底下地層中のメタンハイドレートの生産時における効率的な分解が必要であり、その促進方法の1つとして超音波照射法が考えられる。

塊状ハイドレート試料と砂層孔隙充填型

ハイドレート試料を調整し、天然の地下状態を模したハイドレートの生成および分解特性を観察した。その結果、1) ハイドレート生成時には発熱反応、分解時には吸熱反応が認められる、2) 砂層孔隙充填型ハイドレートでは、砂(石英)粒子があるために発熱および吸熱反応は顕著に表れない、3) 塊状ハイドレートよりも砂層孔隙充填型ハイドレートのほうが生成および分解効率が高いことが分かった。

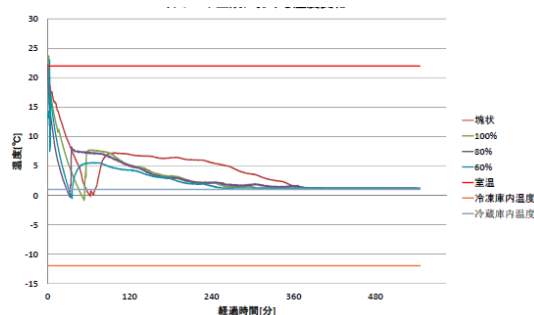


図1 ハイドレート生成時温度変化

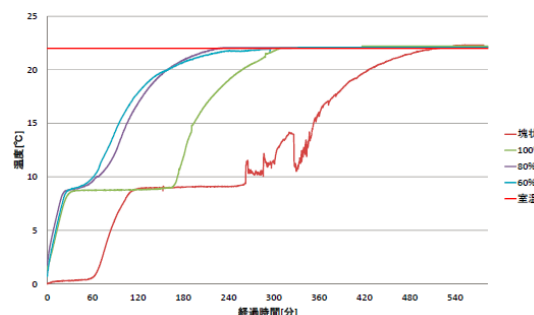


図2 ハイドレート分解時温度変化

超音波照射下におけるこれらの試料の分解特性について考察した結果、塊状および砂層孔隙充填型ハイドレートの生成・分解特性が明らかになり、塊状ハイドレート生成時には発熱反応、分解時には吸熱反応が認められた。塊状ハイドレートよりも砂層孔隙充填型ハイドレートのほうが分解効率が高い。また、超音波照射によるハイドレート分解は低周波数のほうが分解効率は高く、特に南海トラフのようなハイドレート充填率が60~80%の砂層孔隙充填型ハイドレートでは有効であると考えられる。

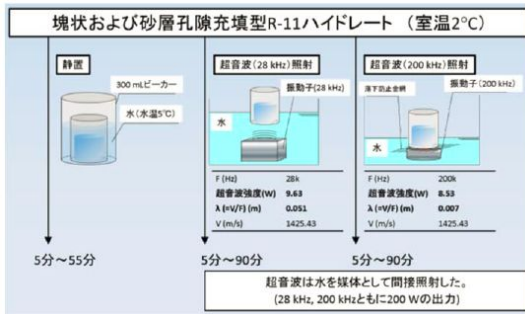


図3 ハイドレートへの超音波照射

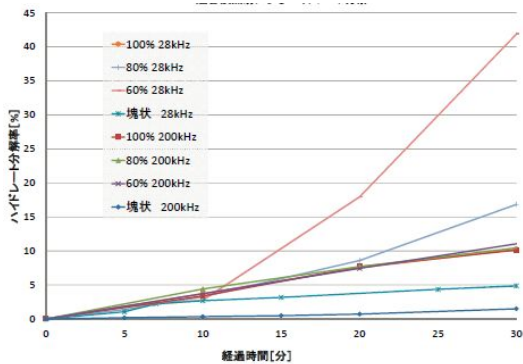


図4 超音波照射によるハイドレート分解  
超音波照射によるハイドレート分解率は、  
低周波の28kHz照射による分解が200kHz  
照射よりも高いことが分かる

メタンハイドレートが分解する際に、クラ  
スレート構造が壊れることによって発生  
する微小振動音をピエゾ振動子を用いて計  
測することにより、ハイドレート分解メカニ  
ズムの解明に繋がると考えられた。その後の  
検討によって、ピエゾ振動子ではこれらの微  
小振動を捉えることが困難であるため、AE  
センサ(小野測器製、MI-1235) 外径13.2mm、  
感度 $-29 \pm 3$ dB (re.1V/Pa)、周波数範囲10Hz  
~20kHz、使用温度範囲 $-10 \sim +50$  )を用い  
て計測を行った。その結果、1) AEセンサを  
用いてハイドレート試料とセンサを接触さ  
せて測定する際には、センサや室温による温  
度の影響を受けるが、その温度と発生数には  
相関関係がある、2) 表面温度約8℃付近(R11  
ハイドレートの分解温度)がAE発生  
の節目温度となるであろうと推定できる、3) 測定  
環境の温度の違いにより温度変化とAE発生  
数に違いは出るものの、ある温度で温度上昇

が一定になり、それに伴って発生数も一定に  
なることが確認できた。

	H25年度		H26年度	
	計測用マイクロフォン	コンタクトマイク (圧電フィルム)	コンタクトマイク (加速度センサ)	AEセンサ
周波数	10 Hz~20 kHz	8 Hz~2.2 kHz	1 Hz~40 kHz	50 kHz~2 MHz
原理	コンデンサ式 (音圧)	圧電素子 (変位)	圧電素子 (加速度)	圧電素子 (速度)
測定方法	非接触測定 計測器 マイクロフォン 試料 水 水なしでも計測	接触測定 シリコンゴムシート R11ハイドレート 計測器	AEセンサ計測は コンタクトマイク	
分解音	測定不可	測定不可	測定可能	測定可能
備考	水ありの場合、水泡破裂音 が計測される。水なしの 場合、分解音は環境ノイズ のため計測できない	センサの感度が 低いため、分解 音を測定できな い	接触式であるため、 熱伝導の影響が 出る	接触式であるた め、熱伝導の影 響が出る

図5 ハイドレート分解に伴う微小振動の  
計測

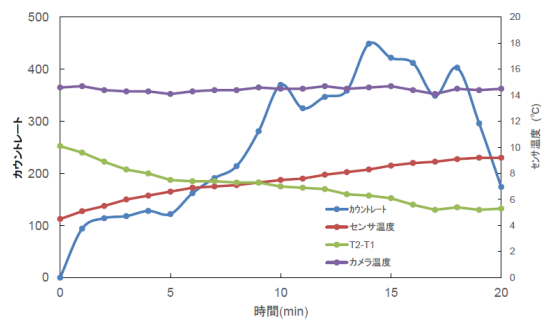


図6 AE カウントレートと温度変化

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計3件)

Uchida, T., Sasaki, S., Takashima, I., and Matsumoto, R., 2014, Age Determination and Sedimentary Paleoenvironment of Sandy Sediments Possibly Hosting Gas Hydrate in the Eastern Margin of Japan Sea: MD179. p.1-9, Proceedings of the International Conference of Gas Hydrate, Beijing. 査読有

Toku, Y., Muraoka, M., 2014, Electromagnetic Properties of Microcoils fabricated from Self-Bending Coated Nanowires via Viscous Flow of Core. Material. Nanoscience and Nanotechnology Letters v.7, p.561-564. 査読有

内田 隆・高島 勲・須永拓樹・佐々木

静・松本 良, 2013, 日本海東縁海底下に分布する砂層の孔隙特性と年代: MD179航海. 石油技術協会誌 78, 2, 270-277.

査読有

[学会発表](計14件)

千葉王義・松下侑未・藤原達央・内田 隆・大川浩一, 2016, メタンハイドレートの生成および分解特性 (Properties of Methane Hydrate Formation and Decomposition). 石油技術協会平成 28 年春季講演会. 秋田ビューホテル 平成 28 年 6 月 9 日

坂井啓貴・内田 隆・堀内瀬奈・松本 良, 2016, 日本海東縁に分布する海底下砂質堆積物薄層の堆積環境および初期続成作用 (Sedimentary Environment and Early Diagenesis of Thin Sandy Sediment Layers below Sea Floor in the Eastern Margin of Japan Sea). 地球惑星連合同大会平成 28 年一般講演. 幕張メッセ国際会議場 平成 28 年 5 月 23 日

Uchida, T., Sakai, H., Horiuchi, S. and Matsumoto, R., 2015, Early Diagenesis of Subseafloor Sandy Sediments Closely Related to Gas Hydrate Occurrences and Their Provenances in the Eastern Margin of Japan Sea. AGU Fall Meeting, San Francisco. サンフランシスココンベンションセンター 平成 27 年 12 月 14 日

堀内 瀬奈・内田 隆・松本 良, 2015, 日本海東縁に分布する海底下泥質堆積物の孔隙特性と初期続成作用: MD179・HR14 (Pore Characteristics and Early Diagenesis of Muddy Sediments below the Sea Floor in the Eastern Margin of Japan Sea), 地球惑星連合同大会. 平成 27 年一般講演. 幕張メッセ国際会議場 平成 27 年 5 月 23 日

Uchida, T., Horiuchi, S., Kato, Y. and Matsumoto, R., 2014, Early Diagenetic Changes of Sediment Pore Properties Beneath the Seafloor and Their Contributions to Gas

Hydrate Concentration in the Eastern Margin of Japan Sea. AGU Fall Meeting, San Francisco. サンフランシスココンベンションセンター 平成 26 年 12 月 14 日

Uchida, T., Sasaki, S., Takashima, I., and Matsumoto, R., 2014, AGE DETERMINATION AND SEDIMENTARY PALEOENVIRONMENT OF SANDY SEDIMENTS POSSIBLY HOSTING GAS HYDRATE IN THE EASTERN MARGIN OF JAPAN SEA: MD179. 8<sup>th</sup> International Conference of Gas Hydrate, Beijing. China National Convention Center 平成 26 年 7 月 30 日

内田 隆・堀内 瀬奈・加藤 有希・松本 良, 2014, 日本海東縁海底下堆積物の堆積環境と孔隙特性 (Sedimentary environments and pore properties of subseafloor sediments in the eastern margin of Japan Sea), 地球惑星連合同大会平成26年一般講演. 幕張メッセ国際会議場 平成26年5月23日

村岡幹夫, 2014, 金属ナノコイルの創製技術と周辺技術 (招待講演). 日本材料学会東北支部「材料フォーラム」講演会, カレッジプラザ (秋田市) 平成 26 年 3 月 17 日

田中 恒祐, 大川 浩一, 藤原 達央, 加藤 貴宏, 菅原 勝康, 2014, 超音波照射と塩化カルシウムを用いた低濃度モノエタノールアミン溶液からの CO<sub>2</sub> 脱離. 第 35 回超音波エレクトロニクス基礎と応用に関するシンポジウム. 明治大学駿河台アカデミーコモン 平成 26 年 12 月 5 日

徳 悠葵, 村岡幹夫, 2013, コア流動法により作製した金属被覆マイクロコイルの発生磁場評価. 日本機械学会 2013 年度年次大会. 岡山大学 (岡山市). 平成 25 年 9 月 10 日

趙 旭, 村岡幹夫, ファラノール, 2013, 固

相還元法を用いたナノ多孔質膜の作製.  
日本機械学会 2013 年度年次大会 . 岡山大学 (岡山市) . 平成 25 年 9 月 9 日

徳 悠葵 ,村岡幹夫, 2013, 金属被覆ナノワイヤの通電による形態変化の観察. 日本機械学会 M&P2013 . 首都大学東京 (八王子市) . 平成 25 年 11 月 9 日

茂木祐典 ,村岡幹夫, 2013, 摩擦力の不均衡を利用した自走式小型アクチュエータの提案. 精密工学会東北支部学術講演会. たざわこ芸術村 (仙北市) 平成 25 年 12 月 7 日

田中 恒祐 ,藤原 達央 ,大川 浩一 ,加藤 貴宏 ,菅原 勝康 , 2013 , MEA 溶媒の CO2 吸脱着における超音波利用の検討 . 第 34 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム . 同志社大学室町キャンパス 平成 25 年 11 月 22 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕  
ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

内田 隆 (UCHIDA, Takashi)  
秋田大学国際資源学部・教授  
研究者番号 : 1 0 5 6 4 7 6 8

### (2) 研究分担者

大川 浩一 (OKAWA, Hirokazu)  
秋田大学・大学院工学資源学研究科・講師  
研究者番号 : 0 0 3 7 5 2 2 1

### (3) 研究分担者

村岡 幹夫 (MURAOKA, Mikio)  
秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授  
研究者番号 : 5 0 1 9 0 8 7 2