

塩化ナトリウムを含むメタンハイドレート塊の位相 X 線 CT 観察

Observation of the methane hydrate moldings with NaCl by means of phase contrast X ray CT

三町博子^{1*}, 兵藤一行², 米山明男³, 竹谷敏⁴, 武田徹⁵

¹三井造船株式会社, 〒706-0014 岡山県玉野市玉原 3-16-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³株式会社日立製作所, 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280

⁴産業技術総合研究所, 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

⁵北里大学医療衛生学部, 〒252-0373 神奈川県相模原市南区北里 1-15-1

Hiroko Mimachi^{1*}, Kazuyuki Hyodo², Akio Yonneyama³, Satoshi Takeya⁴ and Tohoru Takeda⁵,
¹Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd., 3-16-1 Tamahara, Tamano, Okayama, 706-0014,
Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³Hitachi Ltd., Research & Development Group, 1-280 Higashi-koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo,
185-8601, Japan

⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Central 5, 1-1-1, Higashi,
Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

⁵Allied Health Sciences, Kitasato University, 1-15-1 Kitasato, Minami-ku, Sagamihara, Kanagawa
252-0373, Japan

1 はじめに

メタンハイドレートとは、水分子で形成された籠状構造の中にメタンが通常は 1 分子ずつ入った包接水和物（クラスレートハイドレート）である。メタンハイドレートは、低温・高圧条件下（例えば温度 273 K ではメタンガス圧力 2.6 MPa 程度以上）で熱力学的に安定となるため、地球上では永久凍土層や深海底面及び深海底面下に存在し、日本周辺海域でもその存在が確認されている^{1,3}。また、メタンハイドレートは標準状態で自身の体積の約 170 倍ものガスを包接するため、近年は非在来型の天然ガス資源としても注目を集めている⁴。

メタンハイドレートの特徴の一つとして、熱力学的安定領域から外れた条件であっても、氷点近傍の温度域まで、その温度から想定されるよりも著しく分解が抑制される自己保存（self-preservation effect）と呼ばれる現象が知られている^{5,6}。メタンハイドレートの表面で分解が起こると、メタンは放出され、水は氷としてメタンハイドレートの表面に付着する。この氷がメタンハイドレートの表面全体に及び、自身を覆う氷膜となることで、メタンガスの拡散が抑制される自己保存メカニズムが説明されている^{7,9}。すなわち、メタンハイドレートの分解の過程や自己保存現象を理解する上で氷の分布状態は重要な指標になる。

従来の吸収型の X 線 CT ではメタンハイドレート（ $0.934 \text{ g/cm}^3 @ 193 \text{ K}$ ）と氷（ $0.927 \text{ g/cm}^3 @ 193 \text{ K}$ ）は互いに密度が近いために識別困難であるが、位相

X 線 CT ではこれらの識別が可能である。この手法を用いることで、メタンハイドレートを覆う氷膜の可視化に初めて成功し¹⁰、その後は工業的に製造した天然ガスハイドレート（メタンの他に、エタンやプロパンなど天然ガス組成のガスが包接されたガスハイドレート）ペレットの測定にも成功している¹¹。

本稿では、海水中の電解質の主成分である塩化ナトリウム（以下、NaCl）を添加したメタンハイドレート塊を製造し、NaCl がメタンハイドレートの分解に与える影響を評価する手法の一つとして、メタンハイドレート塊の位相 X 線 CT 観察を行ったので結果を報告する。

2 実験

図 1 に示す高圧反応器に 3 mass% または 10 mass% の NaCl 水溶液を入れ、メタンガスで 5.5 MPa に加圧し、温度 273~277 K で攪拌をした。高圧反応器内で生成したメタンハイドレート結晶と NaCl 水溶液の混合物を、ピストン型成形器に導入し、 $\phi 33 \text{ mm} \times$ 約 100 mm のメタンハイドレート塊に成形した。その後、253 K に冷却し、圧力を大気圧に減圧してメタンハイドレート塊を装置から取り出した。

メタンハイドレート塊は 253 K、大気圧の下で 10-20 mm の大きさに加工した後、同条件で 7 日間貯蔵した。貯蔵後の試料のいくつかは、それ以降の不要な分解を防ぐために 123 K 以下で保管し、後述する位相 X 線 CT の試料とした。それ以外は貯蔵前後に質量を計量した後、室温で完全に分解させた。分解

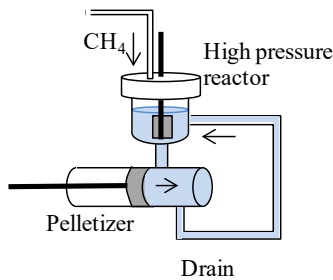


図 1 : メタンハイドレート塊の製造装置

後に残った水溶液の質量を計量し、式(1)より、試料中のメタンハイドレート質量の割合（以下、ハイドレート率）を求めた。

$$H = ((w_x - w_w) + (w_x - w_w) \div M_g \times n \times M_w) \div w_x \quad (1)$$

なお、 w_x : 任意の時間における試料の質量、 w_w : 分解後に残った水溶液の質量、 M_g : メタンの分子量 16、 n : メタンハイドレートの水和数 6.05¹²、 M_w : 水の分子量 18 とした。また、分解後に残った水溶液の導電率計測（ES-51、株式会社堀場製作所製）から、メタンハイドレート試料の NaCl 濃度を取得した。

メタンハイドレート塊の観察には、図 2 に示す屈折法（Diffraction Enhanced Imaging : DEI）による位相 X 線 CT システム^{13, 14}を利用した。メタンハイドレート試料は、保管温度と同じく 123 K 以下の温度で、試料の最表面を取り除いて 5-10 mm に加工した。188 K に温度を調整した酢酸メチル液に試料を浸し、試料を水平方向に回転させながら、35keV の単色 X 線にて、露光時間 1 s、プロジェクション数 500 で測定を行った。

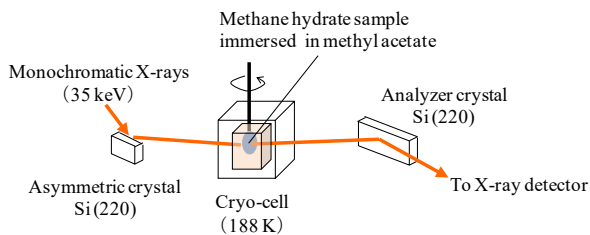


図 2 : DEI システム

3 結果および考察

表 1 にメタンハイドレート試料の NaCl 濃度とハイドレート率を示す。メタンハイドレートは生成する際に、不純物である NaCl を排出しながら結晶化するため、メタンハイドレート化していない水溶液の NaCl 濃度は徐々に上昇する。一方、図 1 に示すメタンハイドレート塊の製造装置では、水溶液はピストンで圧搾されて成形物から排出されるため、メタンハイドレート塊に含まれる NaCl の濃度は共存する水溶液に比べて低下する。実際に、3 mass%の

NaCl 水溶液から製造したメタンハイドレート試料の NaCl 濃度は 0.5 mass%に、10 mass%のものは 2.7 mass%になった。また、貯蔵前のハイドレート率は順に 0.84、0.82 と互いに同程度であったが、253 K で貯蔵した後は 0.80、0.098 となり、後者のみ著しく分解が進行した。なお、これ以降はメタンハイドレート試料の NaCl 濃度である 0.5 mass%と 2.7 mass%で試料を識別する。

表 1 : メタンハイドレート試料の組成

Feed water (mass%)	NaCl concentration (mass%)	Hydrate ratio	
		Initial	After 7 days @253 K
3	0.5	0.84	0.80
10	2.7	0.82	0.098

NaCl 0.5 mass%のメタンハイドレート試料と NaCl 2.7 mass%のメタンハイドレート試料を 253 K に貯蔵したときの断層像を図 3、図 4 に示す。ここでは、密度の違いが色調で表されている。各々の画像ごとに最も暗い色調が酢酸メチル液（背景）であり、色調が明るいほど密度が小さい物質となる。メタンハイドレート試料においては、氷（または気泡）は白色で示されるため背景色と白色の中間色がメタンハイドレートを示す¹⁰。

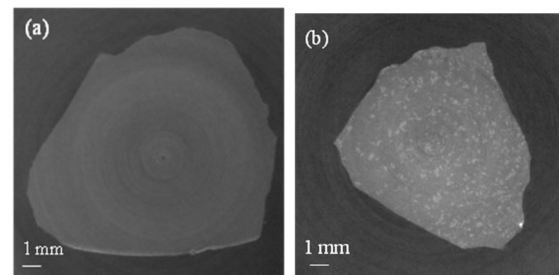


図 3 : NaCl 0.5 mass%のメタンハイドレート試料の DEI 断層像
(a) 貯蔵前、(b) 253 K に 7 日間貯蔵した後

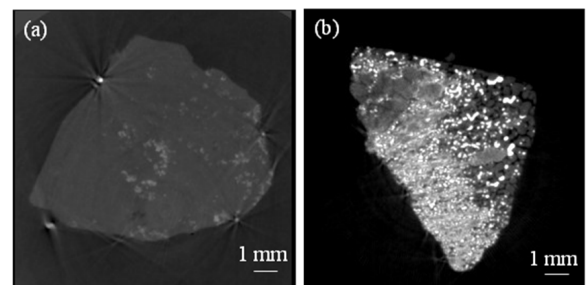


図 4 : NaCl 2.7 mass%のメタンハイドレート試料の DEI 断層像
(a) 貯蔵前、(b) 253 K に 7 日間貯蔵した後

NaCl 0.5 mass%のメタンハイドレート試料を 253 K で 7 日間貯蔵すると、貯蔵前には見られなかった点状の低密度部位が複数出現し、メタンハイドレートの内部が局所的に分解して氷に変化していること

が示された (図 3)。なお、図 3a では試料表面の一部を覆うような氷が見られるが、これは試料加工の過程で偶然形成されたものと考えられる。NaCl 2.7 mass% のメタンハイドレート試料では、貯蔵前でも内部に氷が見られるが、貯蔵によって顕著にその数と容積量が増加した (図 4)。すなわち、NaCl を少なくとも 0.5 mass% 以上含むメタンハイドレート塊は、試料内部から点状に分解が進行することが明らかになった¹⁵。253 K における貯蔵では、NaCl を含まないメタンハイドレートの場合は主に試料の外表面のみから分解するのに対し、試料内部から分解が進行する現象は NaCl を含むメタンハイドレートの特有の現象である。NaCl を含むメタンハイドレート塊は試料内部から分解が進行することでハイドレート率が低下することが示唆された。なお、NaCl 0.5 mass% のメタンハイドレート試料については、ハイドレート率と断層像の印象が必ずしも一致しておらず、この点については今後の課題と考える。

4 まとめ

NaCl を 0.5 mass%、2.7 mass% 含むメタンハイドレート塊を製造し、253 K、大気圧で 7 日間貯蔵し、質量計測によるハイドレート率の変化量の把握と位相 X 線 CT (DEI) による断層像の取得を行った。貯蔵中のハイドレート率の低下は、NaCl を 2.7 mass% 含むメタンハイドレートにおいて著しく、貯蔵開始時には 0.8 以上あったハイドレート率は、貯蔵 7 日後には 0.1 未満にまで低下した。試料の断層像からは、253 K の貯蔵によって内部に点状の分解部位が複数出現することが初めて明らかになった。NaCl 含有濃度の高いメタンハイドレートのほうが断層像で示された分解部位は広範囲に亘っており、これはハイドレート率の著しい低下と対応していた。これらの結果から、NaCl を含むメタンハイドレート塊は試料内部から分解が進行することでハイドレート率が低下することが示唆された。

参考文献

- [1] 松本ほか、*地学雑誌* **118**、1、43 (2009)。
- [2] K. Yamamoto, *Marin and Petroleum Geology* **66**, 2, 296 (2015)。
- [3] S. R. Dallimore, et al., *Canada, Bull. Geol. Surv. Can.* **585**, 1 (2005)。
- [4] 日本エネルギー学会編、*非在来型天然ガスのすべて*(2014)。
- [5] V. S. Yakushev and V. A. Istomin, *Gas-Hydrates Self-Preservation Effect. In Physics and Chemistry of Ice*, 136 (1992)。
- [6] L. A. Stern, et al., *J. Phys. Chem. B* **105**, 1756 (2001)。
- [7] Y. P. Handa, *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 891 (1986)。
- [8] S. Takeya et al., *J. Phys. Chem. A* **105**, 9756 (2001)。
- [9] S. Takeya and J. A. Ripmeester, *Chem. Phys. Chem.* **11**, 70 (2010)。
- [10] S. Takeya, et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 16193 (2011)。

- [11] H. Mimachi et al., *Energy Fuels* **29**, 4827 (2015)。
- [12] J. A. Ripmeester, et al., *J. Phys. Chem.* **92**, 337 (1988)。
- [13] A. Yoneyama, et al., *Med. Phys.* **35**, 4724 (2008)。
- [14] S. Takeya et al., *J. Synchrotron Rad.* **19**, 1038, (2012)。
- [15] H. Mimachi, et al., *Fluid Phase Equilibria* **413**, 22 (2016)。

成果

1. H. Mimachi, et al., *Fluid Phase Equilibria* **413**, 22 (2016)。

* h-mimachi@mes.co.jp