

## 雪氷を用いたガスハイドレートに関する基礎研究 ～雪山貯蔵の雪を用いた場合～

その他（別言語等） のタイトル	Basic Study on Gas Hydrate with Snow and Ice ～ In case of snow of the snowy mountains storage ~
著者	鳥畑 尚希, 媚山 政良, 山森 英明, 高橋 俊太
雑誌名	寒地技術論文・報告集
巻	24
ページ	186-188
発行年	2008
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/1638">http://hdl.handle.net/10258/1638</a>



# 雪氷を用いたガスハイドレートに関する基礎研究 ～雪山貯蔵の雪を用いた場合～

Basic Study on Gas Hydrate with Snow and Ice  
～ In case of snow of the snowy mountains storage ~

鳥畑尚希<sup>1</sup>, 媚山政良<sup>1</sup>, 山森英明<sup>1</sup>, 高橋俊太<sup>1</sup>

Naoki TORIHATA<sup>1</sup>, Masayoshi KOBIYAMA<sup>1</sup>, Hideaki YAMAMORI<sup>1</sup>, Syunta TAKAHASHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>室蘭工業大学

<sup>1</sup>MURORAN Institute of Technology

## 1 緒言

メタンハイドレートは水分子が水素結合することにより作られる籠の中に, メタンガスを閉じ込めることにより安定する氷状の物質である。ハイドレートは低温・高圧の環境下において水とガスを接触させることで, 人工的に生成することが可能である。高いガス包蔵性と比較的高温での保存が可能である特長を持つことから, 現在, この特長を利用した天然ガスの貯蔵・輸送等の工業的利用が注目されている。

本研究においては, 試料に雪氷を用いることで, ガスと水との接触面積を増やすと同時に, 簡易な装置を用いてより少ないエネルギーで, 安価にハイドレートの生成させることを目的としている。そこで, 氷を試料に用い, 生成温度・圧力を変化させハイドレート生成して, より効率的な生成条件を調査する。また, 氷の状態がハイドレート生成に影響を与えることが確認されているため, 試料に雪山貯蔵した雪を用いることで, 雪を冬季に限らず夏季においても利用できる可能性について調査した。

## 2 実験装置

Fig.1 に本実験で使用した実験装置を示す。

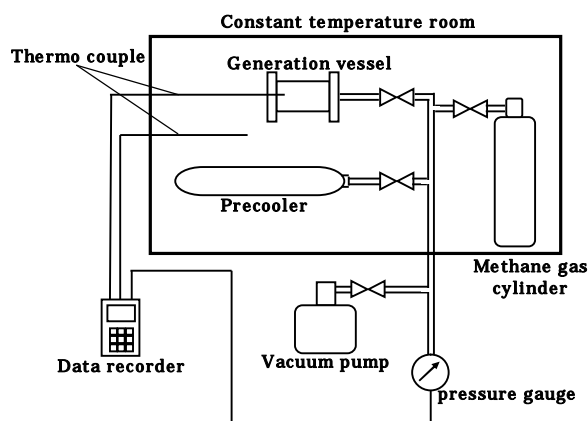


Fig.1 Experimental apparatus

## 3 実験方法

### 3.1 実験 1 生成温度・圧力の変化による影響

試料には-10 において作成した氷を用い, スライサーによって削り 篩にかけ粒径 0.6mm 以下の氷粒子を用いる。氷粒子質量 15g を 0.7g/cm<sup>2</sup> まで円筒型に圧縮成型し実験試料とする。試料を生成容器内に設置した後, 真空ポンプにより空気を抜き, 予冷器内のガスを生成容器へ注入し実験を開始する。実験時間は 72 時間とし, 実験時の圧力を計測した。ただし, 実験中ガスの再注入は行わない定容変化とする。

### 3.2 実験 2 雪山貯蔵した雪を用いた場合

氷試料の代わりに雪山貯蔵の雪を試料に用いて, 氷を試料を用いる場合と同様の手順にて試料を作成し, 実験を行った。試料質量は 15g と 25g の 2 種類を用いた。

## 4 実験条件

### 4.1 実験 1 生成温度・圧力の変化による影響

ハイドレート生成に温度・圧力が大きく影響を与えるため, 変化させて実験を行った。実験条件として温度は-2 から-14 の範囲において行い, 圧力は-4 の時の圧力を基準として, 圧力の低いほうから順に P1, P2, P3 とした。各温度において, ハイドレート生成のための平衡圧力  $P_e$  からの圧力幅が等しくなるよう各温度の P1, P2, P3 の圧力を設定し実験を行った。実験条件を Table1 に示す。

Table1 Experimental condition

	-2	-4	-6	-8	-10	-12	-14
$P_e$	2.28	2.16	2.04	1.91	1.81	1.70	1.59
P1	2.62	2.50	2.38	2.25	2.14	2.04	1.94
P2	3.12	3.00	2.88	2.74	2.63	2.55	2.44
P3	3.62	3.50	3.37	3.24	3.13	3.03	2.92

4.2 実験 2 雪山貯蔵した雪を用いた場合

冬季に降った雪を雪山にして表面に断熱材としてパーク材を被せ, 夏季まで保存した雪をハイドレート試料として用いる. 雪山貯蔵した雪を試料に用いた場合, 融点近傍との比較を行うため, 実験 1 の -4, -14 における P1, P2, P3 の圧力を用いて実験を行った. また, 実験中の圧力の変化への影響について調査するため, -14 の P1 の実験条件において試料質量を 25 g にて実験を行った.

5 評価方法

ファンデルワールスの式を用い実験装置内ガス量  $w[g]$  は

$$\frac{ab}{M^3} w^3 - \frac{aV}{M^2} w^2 + \frac{V^2}{M} (Pb + RT) w - PV^3 = 0$$

よって, 理論吸収ガス量に対する吸収効率 [%] は

$$\eta = \frac{w_0 - w_f}{w_{th}} \times 100$$

a: ファンデルワールス定数=0.136[Pa・m<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>]

b: ファンデルワールス定数=0.033×10<sup>-3</sup>[m<sup>3</sup>/mol]

M: モル質量=16[g/mol]    w: 装置内ガス量[kg]

V: 装置内全容積=506.8×10<sup>-6</sup>[m<sup>3</sup>]    P: 装置内圧力[MPa]

R: ファンデルワールスの式におけるメタンガス定数=6.41[J/kg・K]    T: ガス温度[K]

w<sub>th1</sub>: 氷 15g における理論吸収ガス量=2.319×10<sup>-3</sup>[g]

w<sub>th2</sub>: 氷 25g における理論吸収ガス量= 3.865×10<sup>-3</sup>[g]

w<sub>0</sub>: 生成開始時の装置内ガス量[kg]

w<sub>f</sub>: 生成終了時の装置内ガス量[kg]

6 実験結果および考察

6.1 実験 1 生成温度・圧力の変化による影響

実験 1 の結果を Table2 に示す.

Table2 Gas absorption efficiency of experimental 1 [%]

	-2	-4	-6	-8	-10	-12	-14
P1	27.94	35.36	32.69	29.06	34.84	36.01	35.06
P2	27.73	19.02	18.33	16.82	15.74	21.73	19.15
P3	34.15	36.01	23.93	22.30	16.90	16.90	16.17

ハイドレートは一般的に, 同一温度において高圧力のほうが生成しやすいが, 平衡条件付近では吸収効率が高い結果となることがわかっている. 今回の結果も -6 以下の温度では圧力の低い P1 が圧力の高い P2, P3 と比較し高い吸収効率を示した. また, 圧力の低い P1 では初期温度が低いほど高い吸収効率を示す傾向があり, 圧力の低い P3 では -14 から -4 までは温度が高いほど高い吸収効率を示す傾向が見られた. この結果について, 初期圧力が P1 と P3 のそれぞれ温度が -2, -4, -6, -10, -14 の実験中の圧力降下量を示すグラフが Fig.2, Fig.3 に示す. Fig.2 より P3 では実験開始直後から圧力降下量が大きく, 時間経過とともに圧力降下が緩やかになっている. これは,

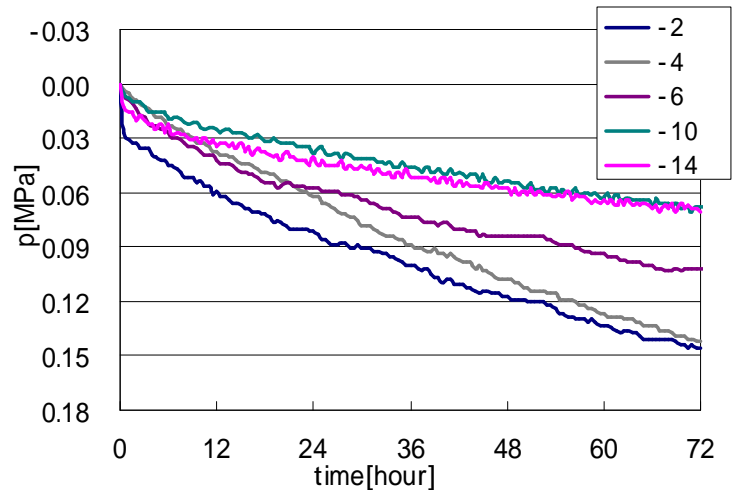


Fig.2 Pressure record of P3

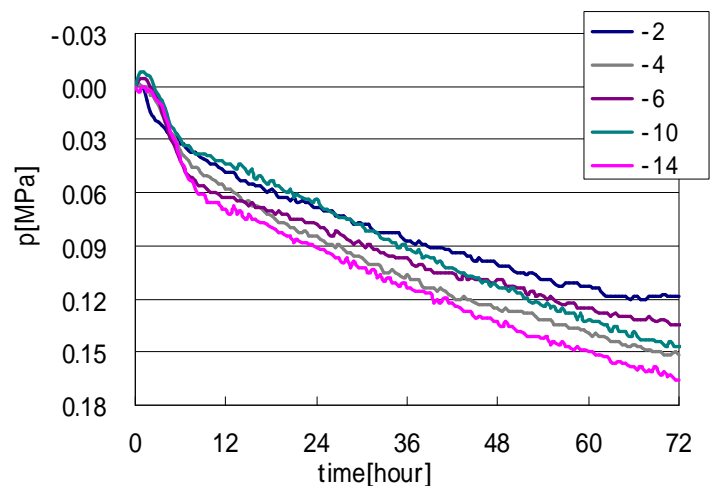


Fig.3 Pressure record of P1

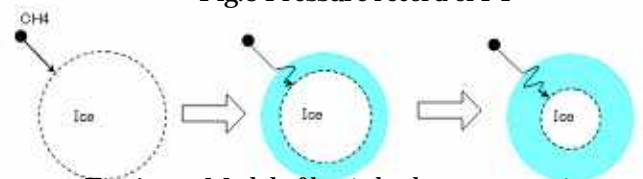


Fig.4-a Model of basic hydrate generation

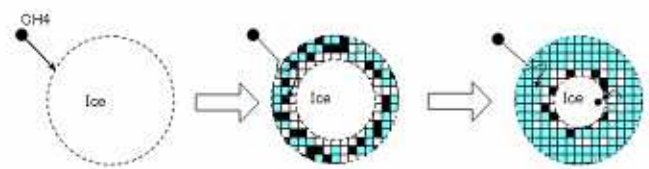


Fig.4-b Model of hydrate generation on the near-equilibrium condition

Fig.4-a のモデルのように氷粒子表面から徐々にハイドレートが生成されていきハイドレートの層が厚くなることで, 時間経過とともに氷とガスが接触しにくくなるためだと考えられている. また, 温度が -2, -6 と融点近傍では擬似液体層<sup>1)</sup>が発生し, 氷粒子表面の液体層がガスを含み, ガスが吸収しやすくなり高い吸収効率を得る結果となったが, -10, -14 はほぼ同程度の圧力降下量を示した. しかし, 圧力の低い P1 では P3 とは異なり, Fig.3 にあるように -4 以下の温度において実験開始直後には圧力

降下量に大きな変化が見られないが、3 時間経過付近において大きな圧力降下量が見られた。この急な圧力の低下は温度が低いほど大きな圧力降下量が見られ、実験終了時の吸収効率も高い結果となった。この大きな圧力降下が見られなかった -2 では他の温度と比較し低い吸収効率となった。この大きな圧力降下は Fig.4-b のモデルのように、平衡条件近傍の圧力であるためハイドレート生成のための駆動力が小さく、氷粒子表面から一様にハイドレート化せず生成と分解を繰り返しメタンガスが浸透した後に一気に生成したため大きな圧力降下が得られたと考えられる<sup>2)</sup>。この現象はハイドレート生成の平衡圧力から圧力幅が一定であっても、温度が低いときにより大きな圧力降下が起こったため、ガスが氷粒子内部に浸透していくためには圧力の影響が大きいために、この現象には平衡条件のみによって発生する現象により温度が低くよりハイドレート化しやすいため、温度が低いほど高い吸収効率を得られたのではないかと考えられる。また、-4、-6 において -8 と同程度の急な圧力降下が見られたことから、温度が低いほど高い吸収効率を示す傾向が見られた P1 においても、-4 ~ -8 の範囲において融点に近い温度ほどより高い吸収効率を得られたことから擬液体層の影響を受けると考えられるが、P1 と異なり -10 ~ -14 ではほぼ同様の高い吸収効率を示し、Fig.3 より温度が低い時に圧力降下量が大きくなっているため、平衡条件近傍で見られる現象のほうが、より影響が強いと考えられる。

6.2 実験 2 雪山貯蔵した雪を用いた場合  
実験 2 の結果を Table3 に示す。

Table3 Gas absorption efficiency of experimental 2 [%]

	-4		-14	
	氷	雪	氷	雪
P1	35.36	19.14	35.06	30.01
P2	19.02	10.30	19.15	15.48
P3	36.01	19.99	16.17	13.02
P1 試料質量25g			29.6	25.19

雪山貯蔵した雪試料での実験結果は、氷試料を用いた場合と比較すると、どの条件においても吸収効率が低い結果となった。しかし、減少幅は -4 と -14 では大きく異なり、-14 の条件では氷試料と比較し、雪山貯蔵の雪試料では吸収効率が約 80%に減少するが、-4 の条件では 50%減少した。-4、-14 の P1 の実験時の圧力降下量を比較したものが Fig.5、Fig.6 である。実験開始直後から -4、-14 共に氷試料を用いた場合と雪山貯蔵の雪試料を用いた場合では、圧力降下量に差が見られ、時間経過とともに差が大きくなっていく結果となった。これは、雪の貯蔵時に雪に土埃などの不純物が混じり、雪試料とのガスの接触面積が氷試料と比較し小さくなり、吸収効率が下がったと考えら

れる。

また、-4 では融点付近であるため、氷表面が溶け、不純物が表面に現れ、氷表面を覆ったため、-14 の条件と比較し保存した雪を試料にした場合に低い吸収効率になったと考えられる。

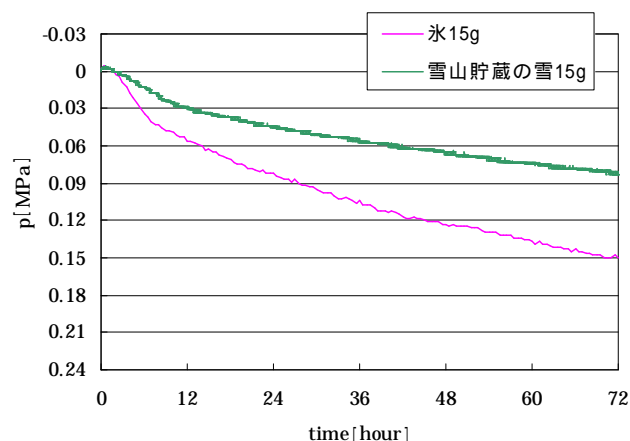


Fig.4 Pressure record of ice and stored snow of P1 -4

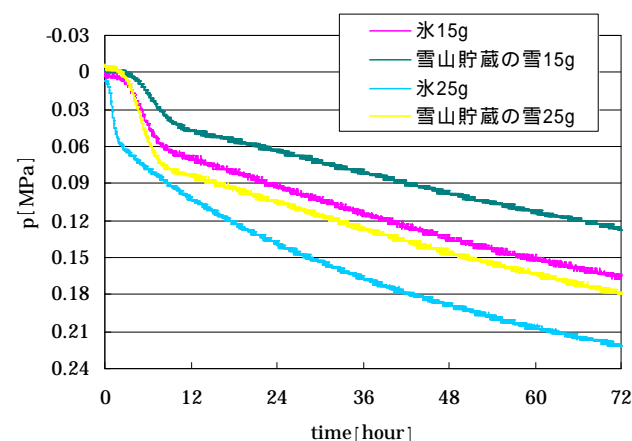


Fig.4 Pressure record of ice and stored snow of P1 -14

7 結言

- (1) 平衡条件付近では、融点付近では擬液体層のため、やや高い吸収効率となるが、温度が低いほど高い吸収効率となる。
- (2) 雪山貯蔵の雪を試料とした場合、氷試料と比較し低い吸収効率となる。
- (3) 雪山貯蔵の雪を試料とした場合、氷試料と比較し、温度が同じであるならば、ほぼ一定の減少率を示す。

8 参考文献

- 1)前野 紀一：氷の科学，北海道大学図書刊行会，1981，pp.121-133.
- 2)Taro kawamura et al：Growth kinetics of CO<sub>2</sub> hydrate just below melting point of ice，Journal of Crystal Growth，2001，pp.220-226.