

512 雪氷を用いたガスハイドレートに関する基礎研究 ～平衡条件および融点近傍における生成特性～

Basic Study of Gas Hydrate with Snow and Ice

— Generation condition on the near-equilibrium condition or melting point —

○学 酒井 有(室工大)

正 媚山 政良(室工大)

石山 博之(室工大)

SAKAI Tamotsu, Muroran Institute of Technology, Mizumotocho27-1, Hokkaido

KOBAYAMA Masayoshi, do.

ISHIYAMA Hiroyuki, do.

Key word: Methane hydrate, Snow and Ice, Equilibrium condition, Melting point

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。高いガス包蔵性と比較的高温での保存が可能である性質を持つことから、現在、この性質を用いた天然ガスの貯蔵・輸送等の工業的利用が注目されている。

本研究では、雪氷を用いることによって装置の簡易化を図るとともに、安価で効率の良いメタンハイドレート生成を目指し、ハイドレートの工業的利用に役立てることを目的とした。氷とガスを接触させてハイドレートを生成する場合は、氷の状態がハイドレートの生成に影響している可能性がある。温度・圧力条件を変化させてハイドレートを生成し、結晶化現象の観点に基づいて考察し、ハイドレートの性質についての理解を深めることを目的とした。

2. 実験装置

Fig.1に本実験で使用した実験装置を示す。

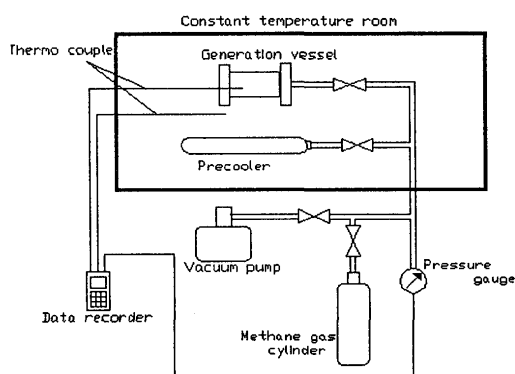


Fig.1 Experimental apparatus

3. 実験方法

実験に用いる試料は、氷をスライサーで削り、篩にかけ、円柱型に圧縮成型したものを用いた(質量: 15 g, 密度: 0.7g/cm³, 粒径: 0.6mm 未満)。試料を設置した後、容器内の空気を抜くために真空ポンプを稼働させ、その後予冷器内のガスを注入し実験を開始した。このとき実験に使用するガスは予冷器に充填した分だけとし、実験中のガスの供給は行わない定容変化とした。生成時間は72時間とし、記録計を用いて圧力変化を測定した。

4. 実験条件

実験1: 初期条件と生成との関連性の調査

初期条件がハイドレートの生成に与える影響を調査するために、温度・圧力条件を変化させてハイドレートを生成した。温度-4℃において圧力を3点取り、平衡条件から近い順にP1, P2, P3, として設定し、この圧力を基準として-2℃, -6℃, -8℃において、-4℃の平衡条件からの圧力幅が等しくなるようにしてP1, P2, P3を設定した。Table1に実験条件を示す。

Table1 Experimental condition of Experimental- I

	-2℃	-4℃	-6℃	-8℃
P1 [MPa]	2.62	2.50	2.38	2.25
P2 [MPa]	3.12	3.00	2.88	2.74
P3 [MPa]	3.62	3.50	3.37	3.24

実験2: 圧力変化が生成に与える影響の調査

圧力変化が生成に及ぼす影響について着目し、調査を行った。温度を-4℃で一定とし、圧力を2.50MPaから3.50MPaまで0.10MPaずつ区切り設定した。

5. 関係式

本研究では、メタンガスの包摂量を示す値として理論値に対する実験値の体積割合を吸収効率として定義した。式(1)に計算式を示す。

$$\eta = (P_0 - P_f) V \cdot 100 / RT \cdot W_{th} \quad (\%) \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 P_0 : 初期ガス圧力[MPa], P_f : 最終ガス圧力[MPa], V : 装置全容積= $506.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, R : メタンガス定数= $8.10 \text{ [J/mol} \cdot \text{K]}$, T : 設定温度[K], W_{th} : 氷15gにおける理論吸収ガス量= $2.319 \times 10^{-3} \text{ [g]}$

6. 実験結果及び考察

Table2に実験1における吸収効率を示す。

Table2 Gas absorption efficiency of experimental- I [%]

	-2℃	-4℃	-6℃	-8℃
P1	18.63	23.72	21.86	19.71
P2	17.98	12.42	12.29	12.20
P3	21.65	22.60	15.27	14.23

6-1 圧力による影響

一般的に結晶成長には過飽和度、つまり平衡条件からの圧力差が関係しているとされており、これは初期圧力が高い程吸収効率が高くなることを意味している。しかし、この基礎物性に反し、低圧側のP1において吸収効率が高くなる結果が得られた。この現象について以下のような考察を行った。

Fig.6-1に-4℃のP1とP3における圧力履歴を示す。Fig.6-1より、過飽和度の大きいP3の圧力履歴に対して、過飽和度の小さいP1では、実験開始直後は圧力が降下していないことから、結晶化が行われていないことが分かる。その後、反応と同時に急速な圧力降下を示し、しばらくすると圧力の減少は緩やかになった。Fig.6-2はハイドレートの生成モデル図であり、この現象について結晶化現象に基づき考察した。

固体反応モデルより、一般的にハイドレートは表面から内部に向かって反応層が成長すると考えられ、このとき、P3がこれに当たる。ハイドレート層がある程度成長すると、浸透性が低くなることにより、試料内部へのガス分子の供給量が減少し、成長速度が低下する(Fig.6-2(a))。これに対し、P1は過飽和度が小さいため結晶化するための駆動力が

十分に大きくなく、実験開始直後は反応が行われない。この間にガス分子が試料内部に拡散することにより、ある部分が反応したのをきっかけに急速に結晶化が行われたものと考えられる。ある程度結晶化が進むと、試料がハイドレート相に覆われるため、成長速度が減少するが、その後の反応も比較的活発に行われている。ここで、過飽和度の小さいP1は、形成・分解を繰り返すような不安定な状態であると考えられ、試料内部でハイドレートの分解が起こると、離脱したガス分子は試料内部を拡散することにより、試料内部での再形成を繰り返す。そのため、P1では試料表面のみならず内部においても結晶成長が進み、その結果として吸収効率が上がったものと考えられる(Fig6-2(b))。

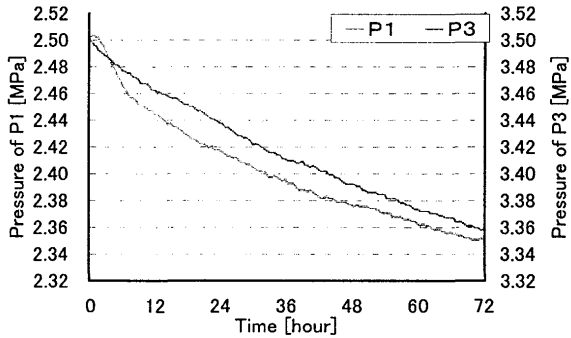
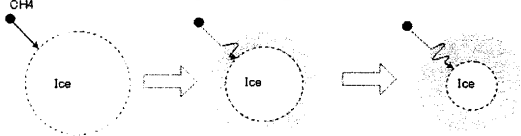
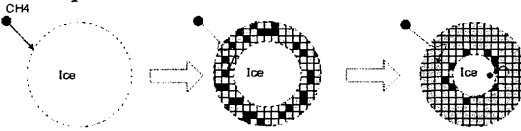


Fig.6-1 Pressure record of -4°C

(a) Model of basic hydrate generation



(b) Model of hydrate generation on the near-equilibrium condition



(■ : hydrate, ■ : ice and gas molecule)

Fig.6-2 Model of hydrate generation²⁾

6-2 温度による影響

-6°C以上の温度になると氷の表面には擬似液体層と呼ばれる液体の膜が発生することが報告されており³⁾、融点に近づくに連れてその厚さも増す。Table2の実験結果から、各圧力において融点に近づくに連れて吸収効率が向上したことにより、擬似液体層の影響を受けているものと考えられる。擬似液体層が発生したことにより、結晶の表面は液体の膜で覆われるため、ガス分子が粒子内部に取り込まれやすい環境になり、粒子内部へのガス分子の供給量が増加し、ハイドレートの生成が促進したものと考えられる。

しかし、今回の実験で擬似液体層の発生が必ずしも吸収効率を向上させるものではないということも判明した。Fig.6-3はP1における吸収効率をグラフに示したものである。この図を見ても明らかなように、P1においては-2°Cにおいて吸収効率が低下している。この現象を説明するための理由を特定することはできないが、氷の擬似液体層の厚さには界面において温度による異方性が生じることが報告されており、-2°Cを境にラフニング転位を起こし急激に厚みが増加するとある⁴⁾。これより、-2°C以上の温度においては結晶としてはかなり不安定な状態であると考えられる。そのため、試料内部へのガス分子の供給量が増えたとしても、結晶化するための駆動力が小さいため、吸収効率が低下したものと考えられる。これより、固相におけるハイド

レート生成には、試料内部へのガス分子の供給量と結晶化するための過飽和度が相互に作用するものと考えられる。

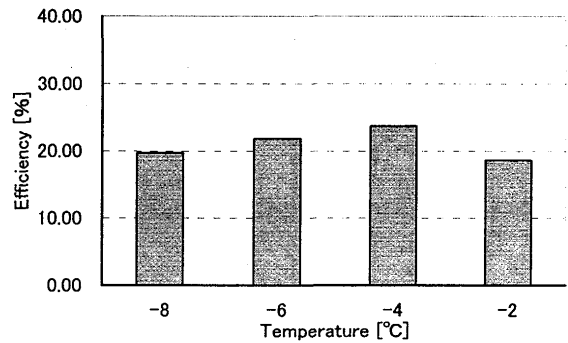


Fig.6-3 Gas absorption efficiency of P1

6-3 圧力と生成特性の関連性

実験1から初期圧力がハイドレート生成への影響が強いことが示唆されたことから、圧力とハイドレート生成の関連性をより詳しく調査するために、圧力条件を細かく設定し、実験を行った。Fig.6-4に実験結果を示す。

Fig.6-4より圧力が変化することにより、吸収効率が推移しており、3.00MPa付近を境に高压側でも低压側でも吸収効率が向上していることが分かる。これは、6-1で考察したとおり、高压側では過飽和度が大きいことにより効率が向上し、低压側では試料内部へのガス分子の供給量の増加により効率が向上したものと考えられる。この結果から、低压側でも効率の高いハイドレートの生成が可能であることが実証された。これより、低压でのハイドレート生成は、本実験の目的でもある新たな低コストなハイドレート生成方法の一つとして、貢献できるものと思われる。今後は更に広範囲な実験を行うことにより、更なる吸収効率の向上が期待される。

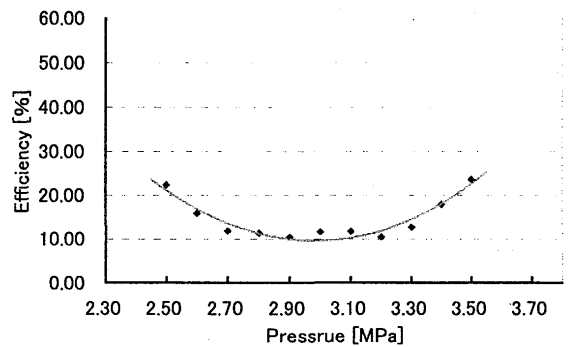


Fig.6-4 Gas absorption efficiency of Experimental-II

7. 結言

本実験より以下のことが分かった。

- 1)生成平衡条件付近及び融点付近において吸収効率が高くなる可能性があり、この性質は低コストなハイドレート生成方法として期待できるものである。
- 2)氷からハイドレートを生成する場合には結晶の駆動力と試料内部へのガス分子の供給量が相互に作用する可能性がある。

8. 参考文献

- 1)富永 博夫：反応速度論，昭晃堂，1994，p.155
- 2)Taro kawamura et al: Growth kinetics of CO₂ hydrate just below melting point of ice, Journal of Crystal Growth, 2001, p.220-226
- 3)前野 紀一：氷の科学，北海道大学図書刊行会，1981，p.121-133
- 4)古川 義純：氷の表面および界面微細構造と結晶成長，応用物理 第61巻 第8号，1992，p.776-787