

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~

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 北海道開発技術センター
	公開日: 2012-09-05
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 鳥畑, 尚希, 媚山, 政良, 山森, 英明, 高橋, 俊太
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/1638



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¹, 媚山政良¹, 山森英明¹, 高橋俊太¹ Naoki TORIHATA¹, Masayoshi KOBIYAMA¹, Hideaki YAMAMORI¹, Syunta TAKAHASHI¹

> ¹室蘭工業大学 ¹MURORAN Institute of Technology

> > 3 実験方法

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 リ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

3.1 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/cm²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 Pe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

\backslash	-2	-4	-6	-8	-10	-12	-14
Pe	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バーク材 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 25g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·m⁶/mol²] b:ファンデルワールス定数=0.033×10³[m³/mol] M:モル質量=16[g/mol] w:装置内ガス量[kg] V:装置内全容積=506.8×10⁶[m³] 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] wth1:氷15gにおける理論吸収ガス量=2.319×10³[g] wth2:氷25gにおける理論吸収ガス量=3.865×10⁻³[g] w0:生成開始時の装置内ガス量[kg] wf: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 [9	%]
-------------------------------------------------------	----

\backslash	-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.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¹⁾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 2).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が得られたのではな 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 が得られたことから擬似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.

	-4		-14		
	氷	ЮШ	氷	Ē.	
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			20.6	25 10	
試料質量25g			29.0	20.19	

Table3 Gas absorption efficiency of experimental 2 [%]

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,融点付近では擬似液体層のため, 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 CO₂ hydrate just below melting point of ice , Journal of Crystal Growth , 2001 , pp.220-226.