

ガラス粉体中の THF ハイドレートの成長形と塩濃度依存性

Crystal shape of THF hydrate in porous glass powder saturated with NaCl solution

渡辺晋生¹⁾・横川公亮²⁾

1) 三重大学生物資源学部資源循環学科

2) 日本炭酸株式会社

Abstract

Formation process of clathrate-hydrate in porous glass powder saturated with THF-NaCl-water mixture was observed using directional freezing apparatus. THF hydrate changes the crystal shape with increasing NaCl concentration; that is lens-like hydrate, granular hydrate and pore hydrate. At higher NaCl concentration, the hydrate formed at lower temperatures and higher growth rate, inhibiting lens-like formation of THF hydrate.

Key words: THF clathrate hydrate, glass powder, directional growth, in situ observation

1. はじめに

メタンや二酸化炭素などの分子を水分子が籠状に取り囲んだ包接水和化合物をクラスレートハイドレートと呼ぶ。海底堆積土や永久凍土中にはメタンハイドレートが $10^{12} \sim 10^{18} \text{ m}^3$ 存在すると見積もられており¹⁾、その有効利用や永久凍土の融解に伴う大気へのメタン放出が論じられている。また、地球温暖化ガスをハイドレート化し、地中深く埋設する計画が提案されている²⁾。ハイドレートへの関心は、近年、環境や産業分野でますます高くなっているが、土壌中のハイドレートの生成過程を直接観察した例はなく、そのメカニズムはよくわかっていない。そこで、本研究では土壌のような多孔質体中にハイドレートを生成し、塩濃度や水分量の影響を調べることを目的とする。

2. 方法

粒径が均一なガラス粉体 ($d=2.2\mu\text{m}$) とテトラヒドロフラン (THF) 水溶液 (THF : H₂O = 1 : 17(mol) ; 融点 4.4) NaCl を混合し試料とした。試料の初期含水比は 80, 100, 110, 125, 133, 150, 160, 200%、NaCl 濃度は 0, 0.03, 0.3, 3% である。試料をセルに詰め、セル上下端の温度を制御し、試料を一方向冷却した。試料内の最終的な温度勾配は 0.14 /mm だった。

3. 結果と考察

試料が冷やされると、試料冷却側より、THF ハイドレートの生成が観察された。このとき、ハイドレートの結晶形は、試料の含水比、NaCl 濃度、冷却速度によって異なった。図 1 に NaCl を含まない試料の冷却過程の様子を示す。図中、白っぽい所がガラス粉体、黒く半透明の所が THF ハイドレートであり、試料は左側から冷却されている。冷却初期には、ハイドレートが粒子間隙その場で生成した。冷却等温面の進行速度が遅くなると、ハイドレートの結晶が析出し、ガラス粉体を高温側へ押し出ししながら数 100 μm まで成長した (図 1 左端)。このハイドレートの成長がとまると、それより高温側で次のハイドレートが析出・成長した。こうした析出・成長が繰り返され、試料内にはハイドレートとガラス粉体の断続的な層構造が形成された。ここでは、こうしたハイドレートをハイドレートレンズと呼ぶこととする。ハイドレートレンズは、後に成長した (冷却速度が遅い) ものほど厚くなった。また含水比が増すと、ハイドレートレンズも厚くなる (成長量が増す) 傾向がみられた。

NaCl を含む試料では、初期 NaCl 濃度が高くなるにつれ、ハイドレートレンズ

が薄くなった。また、高 NaCl 濃度においては、ハイドレートの形はレンズ状ではなく、樹枝状となった(図2)。図3に異なる NaCl 濃度、含水比条件におけるハイドレートの結晶形を示す。NaCl 濃度が増加すると、あるいは含水比が低下するとハイドレートの成長面の温度が低下し(図4)成長速度が速くなった(成長速度 成長面の過冷却度)。成長速度が遅いと、ハイドレートは結晶成長面からガラス粒子を吐き出しながらレンズ状に成長する。一方、成長速度が速くなると粒子を吐出しきれなくなり、結晶粒界に粒子を取り込んだり(樹枝状ハイドレート)さらには結晶内に粒子を取り込む(間隙ハイドレート)ようになると考えられる。こうした結晶成長機構は、土壌中の氷の結晶成長機構と基本的に同様と思われる。しかしながら、ハイドレートレンズの成長速度はアイスレンズの成長速度³⁾より1オーダー遅く、樹枝状ハイドレートの成長方向は樹枝状氷に比べ指向性が弱い。これらは、結晶の熱的性質や界面カインेटクス過程の違い、結晶構造の異方性の違いによるものと考えられる。

4. おわりに

異なる濃度の NaCl 溶液で飽和したガラス粉体の冷却実験を行い、以下の知見を得た。土壌を模したガラス粉体と THF 水溶液を用いれば、ハイドレートの生成過程を直接観察できる。多孔質体中のハイドレートは、含水比、溶質濃度、冷却速度などにより、レンズ状、樹枝状、間隙状と形を変え生成する。また、ハイドレートの生成機構を理解するうえで、土壌の凍上機構の知見が応用できる可能性が示唆された。今後は土壌やメタンなどのガスの冷却過程について検討を進め、海底堆積土や永久凍土中に存在する実際のガスハイドレートの形成機構の解明に応用していく必要がある。



図1 ハイドレートレンズ (NaCl 濃度 0%)



図2 樹枝状のハイドレート (NaCl 濃度 3%)

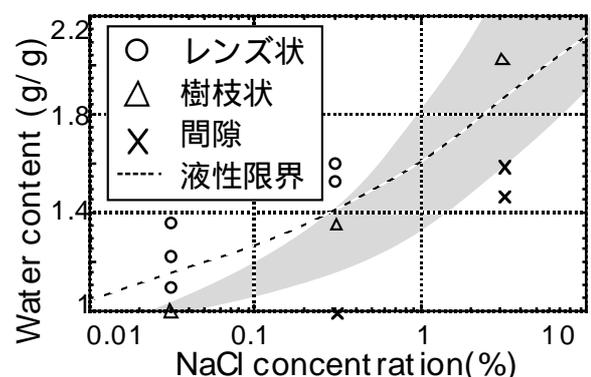


図3 ハイドレートの結晶形

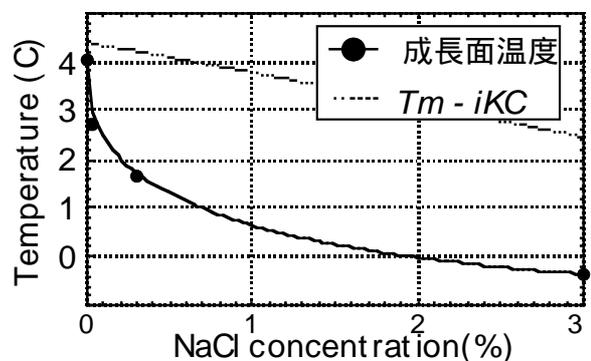


図4 ハイドレート成長面の温度

参考文献

- 1) Sloan, E. D. (1990): Clathrate hydrates of natural gases. Marcel Dekker Inc.
- 2) Uchida, T. (1997): Waste Management, 17, 343-352.
- 3) Watanabe, K. (2002): J. Crystal Growth, 237, 2194-2198.