

ガラス粉体中のTHF水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 (三重大学生物資源学部) ・ 横川公亮 (日本炭酸株式会社)

Kunio Watanabe (Mie University), Kousuke Yokogawa (Nippon Tansan Co.Ltd.)

Mie University

kunio@bio.mie-u.ac.jp

要旨

異なる濃度のNaCl溶液で飽和した、ガラス粉体中のテトラヒドロフラン(THF)クラスレート水ドレートの生成過程を観察した。粉体中の水ドレートは、NaCl濃度、含水比、冷却速度によって、レンズ状、樹枝状、間隙中の水ドレートと形を変えた。NaCl濃度が高くなると、水ドレートの成長面温度が下がり、成長速度が速くなるため、レンズ状の結晶成長は維持できなくなると考えられる。

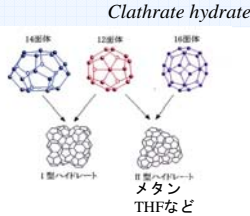
Formation process of clathrate-hydrate in porous glass powder saturated with THF-NaCl-water mixture was observed using directional freezing apparatus. THF hydrate changes the crystal shape with increasing NaCl concentration; that is lens-like hydrate, granular hydrate and pore hydrate. At higher NaCl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

はじめに

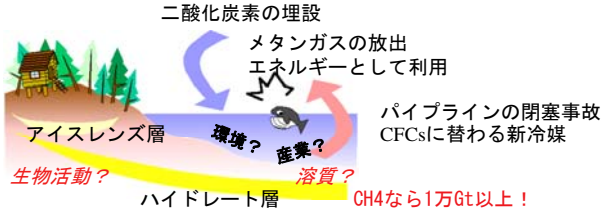
水ドレートってなに?

水分子が籠状の格子を作り、
その中に
気体分子：メタン・二酸化炭素など
揮発性溶質：アルコール、THFなどを
取り込んで結晶化したもの。

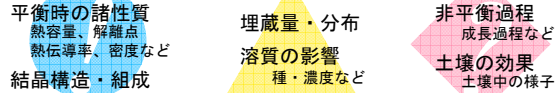


一般に高压低温下で生成
(例えば永久凍土内や海底堆積土中)

水ドレートって重要なもの?



なにがわかって、なにがわかってないの?



目的

粉体中の水ドレートの生成過程を直接観察
成長形と粒子・溶質の影響を明らかにする

試料と方法

試料

- 均一粒径の多孔質ガラス粉体
(触媒化成工業, P600, d = 2 μm)
- + テトラヒドロフラン
(THF; Aldrich, 99.9%, 環状エーテル)
- + 純水 (脱気)
- + NaCl

THF : 水のモル比 1 : 17

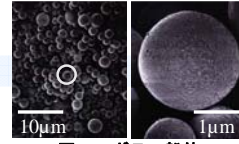


図1. ガラス粉体

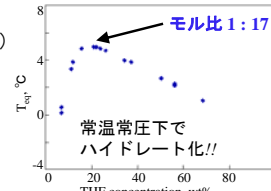
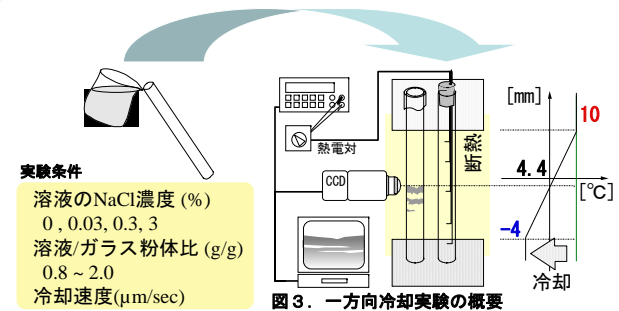


図2. THF:水比と融点

表1. 試料の諸物性

	1:17 solution	THF-Hydrate	Water	Ice	Glass powder
Thermal cond. Wm ⁻¹ K ⁻¹	0.562	0.525	0.561	2.14	Mean diameter μm 2.2
Specific heat kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	4.21	2.123	4.217	2.11	Mean pore size nm 3.3
Density kg m ⁻³	997	997	1000	917	Specific pore volume m ³ kg ⁻¹ 0.3 × 10 ⁻³
Melting point °C	4.4	0	0	0	Specific surface area m ² kg ⁻¹ 1.29 × 10 ³
Latent heat kJ kg ⁻¹	260	-	333	-	Density kg m ⁻³ 2120
Diffusion coef. m ² s ⁻¹	-	-	1.0 × 10 ⁻⁹	-	Hydraulic cond. m s ⁻¹ 1.9 × 10 ⁻⁸

一方向冷却実験



結果

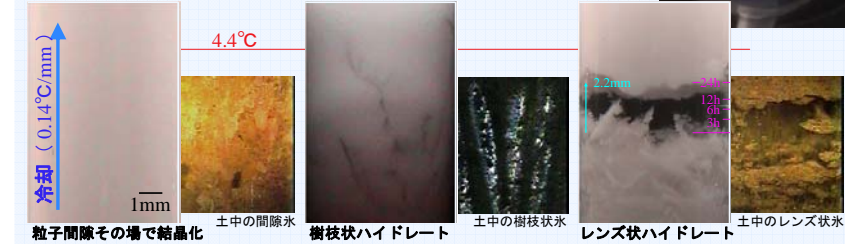
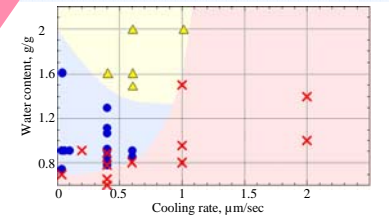
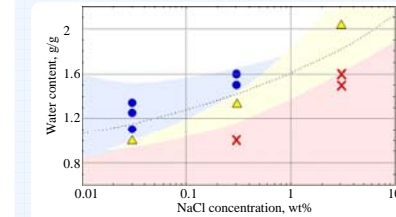


図4. ガラス粉体中に析出したTHF水ドレートの様子 (24時間冷却)

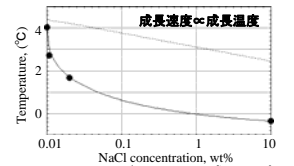


考察

$$V_c = \frac{\Delta\gamma}{6\eta d^3(n)}$$

V_c : 結晶が粒子を押し出す境界成長速度
 $\Delta\gamma$: 結晶と粒子間の表面張力
 η : 結晶成長面近傍の溶液の粘性
 d^3 : 見かけの粒径
 n : 粒子の数密度

- 粒子が過剰にある → 間隙で結晶化
- 粒子が十分に少ない → 自由成長 (樹枝状)
- 塩の吐出しに伴う成長速度の変化と界面不安定 → 樹枝状化



おわりに

ガラス粉体中のTHF水ドレートの形成過程を直接観察し、成長形と塩濃度依存性水との成長過程の違いなどが明らかになった。

- 水ドレートの形は
- 含水比 ↑ : 間隙状 → レンズ状 → 樹枝状
 - NaCl濃度 ↑ : レンズ状 → 樹枝状 → 間隙状
 - 冷却速度 ↑ : レンズ状 → 間隙状