CO_2ハイドレートの形成実験

八久保晶弘[1]・本池真生男[2]・小林正敏[2]・加地善則[2]・百武欣二[2]・阿部清[1]・庄子仁[1]
（1: 北見工業大学未利用エネルギー研究センター　2: 北見工業大学土木開発工学科）

1.はじめに

ガスハイドレートは、水分子が作る篭状のフレームの内部にゲスト分子を包有した物質である。これは低温・高圧環境下にて安定に存在するため、自然界では永久凍土層深部や大陸棚斜面の海底堆積物内部・氷床コア中などにみられる。

近年、従来型の化石燃料の 2 倍の埋蔵量があると推定されているメタンハイドレートのエネルギー利用が注目されており、海底下のメタンハイドレート鉱床の探査・掘削が行なわれるようになった。工学的見地からすれば、天然メタンハイドレートからメタンガスを分離して利用できるようになれば、これがエネルギー枯渇問題に対する有力な解決策となる可能性がある。

一方、ガスハイドレートの相変化に付随する大きな潜熱を利用して、寒剤やエネルギー貯蔵・輸送媒体として用いる方法も検討されている。このためには、ガスハイドレートの生成・分解過程の解明が不可欠である。

北見工業大学土木開発工学科では近年、ゲストガスに主として CO_2 を用いたハイドレートの生成実験を行なってきた。長束(1998)は、小型の高圧容器に蒸留水とドライアイスを投入する方法で CO_2 ハイドレートを作成し、蒸留水が凍ってできた多結晶氷中に CO_2 ハイドレートが網目状に広がる構造を確認した。本池(1999)は、同様の実験装置で冷却・攪拌方法を工夫することによって CO_2 ハイドレートの高濃度試料の作成を試みた。さらに、CO_2 ハイドレートを含む氷試料の一軸圧縮試験を行ない、通常の氷と比較すると一軸圧縮強度が大きいと結論づけた。小林(2000)は、CO_2 ハイドレートに砂を混入させることによって不純物の影響を調べ、またメタンハイドレートについても同様の実験を行なっている。加地(2001)は、海水中でのハイドレート形成を想定して、NaCl が CO_2 ハイドレートの生成に及ぼす影響について実験を行ない、試料中の NaCl 濃度が増加するにつれてハイドレート生成量が減少するという傾向を得た。

本稿では、これらの一連の CO_2 ハイドレート研究に共通している「どのような作り方でどのようなハイドレートができるのか」についてレビューしたい。

2.実験装置および実験方法

2.1 実験装置

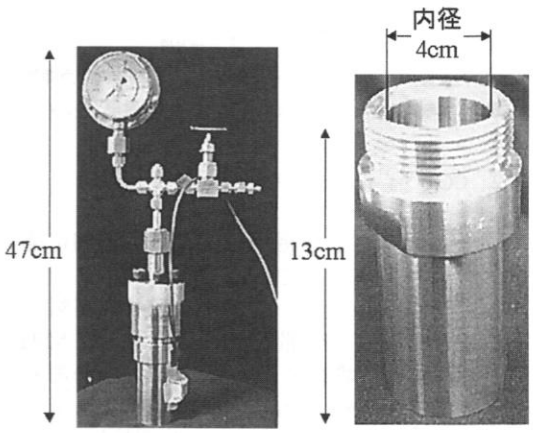

図 1　実験に使用された小型高圧容器。

CO_2 ハイドレート試料の作成には、ステンレス製の小型高圧容器（TAIATSUTECHNO-SUS316）を使用した（図 1）。容器の内径は 40mm で底部分が半球状になっており、容量 120ml、耐圧 20MPa である。また、容器上部には圧力計と圧力調整弁が取り付けられている。CO_2 ハイドレート生成時の温度制御には恒温槽を用いて、+1.0℃に保たれるよう設定した。

2.2 実験方法

実験方法の概要を図 2 に示した。図中上部は H_2O+ CO_2 系の相図であり、これをもとに CO_2 ハイドレートを以下の手順で作成した。

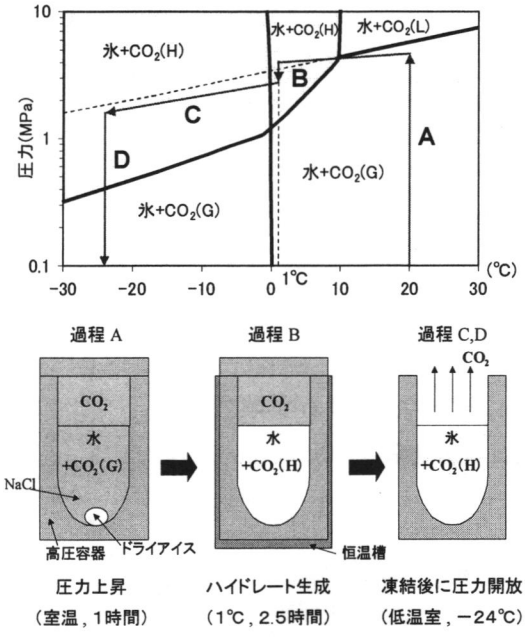

図 2　CO_2 ハイドレートの相図と実験手順。

過程 A：　まず、常温下にて高圧容器内に蒸留水を適当量入れ、さらにドライアイスを投入し密閉する。すると、ドライアイスが気化することによって内部圧力が上昇し、数 MPa 程度に達する。場合によっては CO_2 が一部液化している可能性もある。ドライアイスが完全に気化するまで、常温で約 1 時間静置する。

過程 B：　+1.0℃に設定された恒温槽に高圧容器を移し、CO_2 ハイドレートを生成させる。環境温度が+1.0℃であれば、水と CO_2 ハイドレートの安定な領域であることが相図から分かる。また、温度低下や CO_2 の水への溶解＋CO_2 ハイドレートの生成に伴って、容器内の圧力がわずかながら減少する。ここでは約 2.5 時間静置する。

過程 C：-24℃に設定された低温室に高圧容器を移し、ハイドレート生成に使用されなかった余剰水を凍結させる。その際、過程 B で既に生成された CO_2 ハイドレートは多結晶氷の中に閉じこめられた形となる。

過程 D：余剰水の凍結後に圧力調整弁から余剰ガスを追い出し、-24℃の常圧下で CO_2 ハイドレート試料を高圧容器から取り出す。

以上の手順で作られた CO_2 ハイドレートは氷に閉じこめられているために、常圧下でも解離が抑制されるので試料としての取り扱いが容易である。ただし、CO_2 ハイドレート結晶だけを取り出すことは困難であり、本実験では氷に閉じこめられたままの観察・解析しか行なわれていない。

3.実験結果

3.1 CO_2 ハイドレートの薄片観察

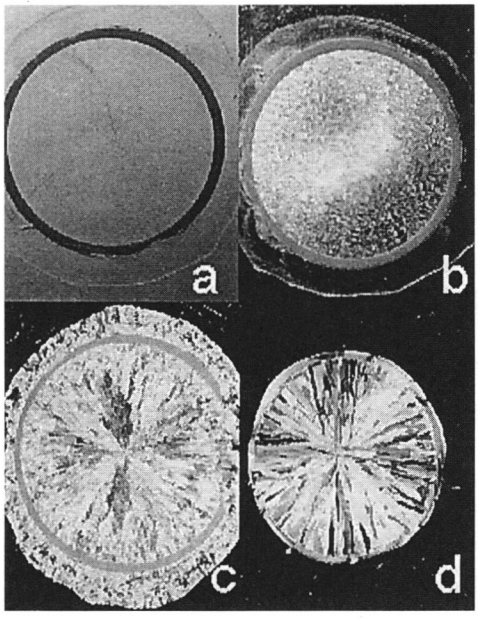

図 3　CO_2 ハイドレート試料(a-c)と通常氷の薄片(d)。
a: 平行透過照明法。b: 偏射照明法。
c: 偏光法。d: 偏光法（通常の氷）。

CO_2 ハイドレート試料を輪切りにして作成された薄片の写真を図 3 に示した。図 3-a は薄片に平行光線を透過させて観察したものであり、試料全体がほぼ透明に見える。そこで、屈折率が僅かに異なる氷とハイドレートのコントラストを強めるために、暗視野で斜め下

から小さく絞り込んだ光線をあてる偏射照明法を用いて撮影したのが図 3-b である。すると、CO_2 ハイドレート結晶の集合体である菱状の模様が無数に存在することが分かる。一方、同一の薄片を偏光板に挟んで観察すると、ハイドレートではなく氷の構造をみることができる（図 3-c）。粒径の小さな CO_2 ハイドレート結晶に照明光が散乱されて全体的に明るめになっているが、試料の周辺部から中央部に向かって複数の単結晶が成長していった様子が分かる。これは、同一の高圧容器に蒸留水だけを入れて凍結させた氷試料の薄片（図 3-d）の様子とほとんど同じである。

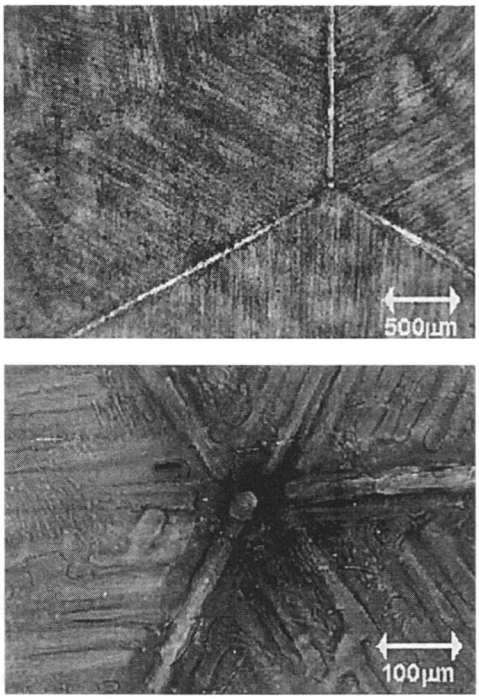

図 4　CO_2 ハイドレート試料の針束状構造と網目状構造（水平断面）。

次に、図 3-b でみられた菱状の模様をさらに拡大した写真を図 4、図 5 に示した。菱の模様を作っていたものは、太さ 8～50μm 程度、間隔 12～80μm 程度で規則正しく平行に配列した針束状の CO_2 ハイドレート結晶である。これらは 120°の角度をなしている。また、図 4 下の写真左側には、針束状構造の間を縫うように網目状構造がみられる。

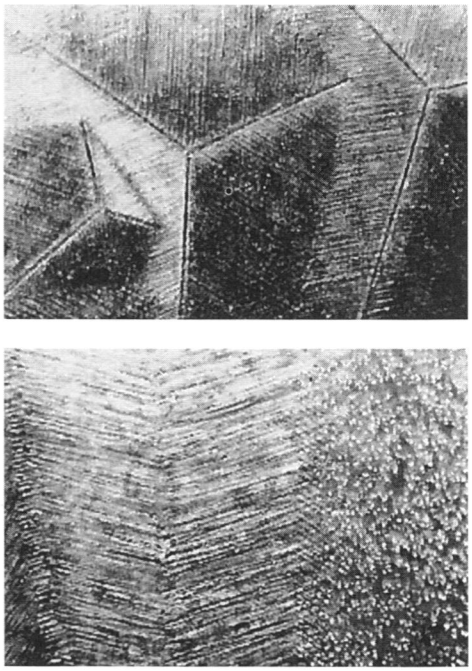

図 5　CO_2 ハイドレート試料の針束状構造。
上：水平断面。　下：鉛直断面。

図 5 上の写真では、CO_2 ハイドレート結晶の束が隣の束と接触して擬似的な結晶粒界を形成しており、このことは菱の中心から外側に向かって成長していったことを示している。また、図 5 下の写真では針束状構造の断面が読みとれる。これらの 1 本 1 本の断面を拡大すると、ほぼ正六角形であった。

3.2 CO_2 ハイドレート形成に対する NaCl の影響

図 2 にあるように、蒸留水に NaCl を溶かすことによって、CO_2 ハイドレート形成量に対する NaCl の影響を調べた。NaCl と H_2O との共晶点は-21.3℃であるため、-24℃の低温室内で試料作成などの作業を行なえば、ブラインなどの影響を避けることができる。なお、生成した試料の特徴としては、NaCl の重量濃度が 0.5%以下の場合、CO_2 ハイドレート試料の内部は半透明であるが、濃度が高い場合には白濁していた。

CO_2 ハイドレート重量濃度に対する NaCl 濃度の関係を図 6 に示した。海水塩分濃度であ

る 3～4%より低い NaCl 濃度では CO_2 ハイドレート重量濃度にばらつきがあり、傾向ははっきりしない。その理由は現段階では不明である。しかし、NaCl 濃度を最大 25%近くまで上げて試料作成を行なったところ、NaCl 濃度の増加に伴って CO_2 ハイドレート重量濃度が減少する傾向がみられた。

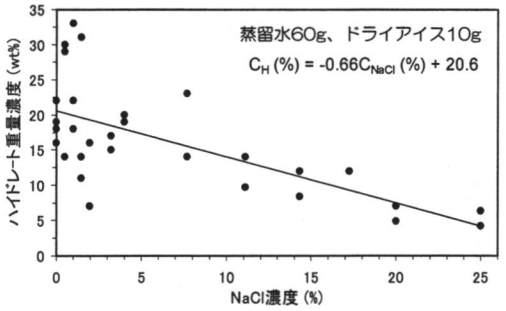

図 6 CO_2 ハイドレート重量濃度と NaCl 濃度との関係。

以上の結果はこのように説明される。Larson (1955)によれば、重量濃度 5.8%の NaCl 水溶液中では CO_2 ハイドレートの安定領域が低温側に数℃移動する。今回の実験では CO_2 ハイドレート生成温度を+1℃に固定したため、CO_2 ハイドレート結晶の核生成に必要な過冷却度が相対的に減少することになり、約 2.5 時間の静置では CO_2 ハイドレート結晶が十分に発達できなかったと考えられる。

4.まとめ

本稿では紙面が限られるため、実験結果については一部のみの紹介となったが、ハイドレート生成時に高圧容器を全体からではなく下面から冷却したり、容器内で攪拌を行なう（攪拌法）ことによってハイドレート生成率が飛躍的に上昇したこと（重量濃度で 70%以上）、またこうした傾向は最初に投入する蒸留水とドライアイスの重量比に依存すること、などの結果が得られている。その他、氷中で CO_2 ハイドレートがとる構造についても、針束状構造・網目状構造だけでなく、粒子状の構造が攪拌法によって観察されている。

冒頭に述べたように、ガスハイドレートは低温・高圧下で安定な物質であるため、これを人工的に作成する場合は、温度制御された耐圧容器に高圧ガスを注入するような大がかりな実験システムを構築する必要がある。しかし、本研究では試料作成の簡便化と装置の小型化を考慮して、ドライアイスを用いることによって高圧容器内の加圧と CO_2 の供給を同時に行なった。すなわち、この方法ではガス圧入装置が不要であり、高圧容器と恒温槽、低温室のみでガスハイドレート作成が可能である点が最大の特徴である。

また、ガスハイドレート試料を常圧下で取り扱うために、ハイドレート形成後の余剰水を凍結させてハイドレート結晶を氷結晶で閉じこめることによって、氷によるシールド効果を利用した。ハイドレート結晶だけを取り出すことができないという欠点はあるが、一方で、ハイドレートを含む氷試料を薄片にして観察し、生成方法の違いによる結晶構造の様子などを容易に知ることができた。

6.参考文献

加地　善則 (2001) CO_2 ハイドレート生成に対する NaCl の影響, 平成 12 年度北見工業大学土木開発工学科卒業論文, 70pp.

小林　正敏 (2000) 砂を混入した水溶液からの CO_2 ハイドレート生成に関する研究, 平成 11 年度北見工業大学土木開発工学科卒業論文, 99pp.

Larson, S. D. (1955) Phase studies of the two-component carbon dioxide-water system, involving the carbon dioxide hydrate, Univ. Illinois.

本池　真生男 (1999) 水溶液から成長した CO_2 ハイドレートの生成特性に関する研究, 平成 10 年度北見工業大学土木開発工学科修士論文, 52pp.

長束　亮平 (1998) 炭酸ガスハイドレートの生成に関する研究, 平成 9 年度北見工業大学土木開発工学科卒業論文, 63pp.