

積雪および粉末氷から生成したメタンハイドレートの純度に 比表面積が及ぼす効果

Effect of specific surface area on the purity of methane hydrate formed from snow and ice powder

矢作 大輔¹, 内藤 大智¹, 八久保 晶弘¹, 竹谷 敏²
Daisuke Yahagi¹, Daichi Naito¹, Akihiro Hachikubo¹, Satoshi Takeya²
Corresponding author: hachi@kitami-it.ac.jp (A. Hachikubo)

ガスハイドレートは高いガス包蔵性を有することから、ガス貯蔵媒体としての活用が期待されている。その際、純度の高いガスハイドレートを簡便な方法で生成することが求められる。本研究では、積雪の利用を念頭に置き、氷とガスとの接触のみでメタンハイドレートを生成し、その純度を測定した。材料には自然積雪および粉末氷を使用した。材料となる氷の比表面積がメタンハイドレートの純度に及ぼす影響を調べた結果、氷の球相当粒径が約 260 ミクロン以下の新雪を用いることで、純度が約 8 割を超える高純度なメタンハイドレートが生成可能であることがわかった。

1. はじめに

天然ガスの利用に際しては、液化することで輸送しないし貯蔵が行われている。その際、天然ガスを大気圧下で約 -160°C まで冷却する必要がある。この方式の欠点として、冷却に必要なエネルギーが大きいことが挙げられる。また、現在稼働している大規模な液化プラントにおいては、液化にかかるエネルギーは天然ガスの保有するエネルギーの約 15%に上る¹⁾。また、液化天然ガスは貯蔵タンク周囲からの入熱による気化損失が起こるため、長期の貯蔵には不利がある。

ガスハイドレートは、ガス分子が籠状の構造を形成する水分子 (H_2O) に包接された水和物である。包接されるガスの種類によって安定な温度・圧力条件が異なるものの、一般に低温・高圧環境下で安定である。例えばメタンガスを包接した水和物であるメタンハイドレートは、 0°C で 26 気圧以上の圧力が必要である。また、ガスハイドレートは氷と同じく水素結合によって形成される固体結晶であるが、その特有の包接構造により、自身の体積をはるかに超える量のガス分子を有する。例えば、メタンハイドレートは標準状態において、自身の体積の約 160~170 倍のメタンを包接することが可能である。

したがって、メタンハイドレートはメタンの貯蔵・輸送媒体として注目されている²⁾。前述の通り、多くのメタンガスを包接できる点のみならず、大気

圧下・約 -20°C 付近でメタンハイドレートの分解速度が極端に遅くなる現象が報告されている³⁾。この現象は自己保存効果とよばれ、冬期の寒冷地においては外気温が保存条件に合うため、液化天然ガスのような形でメタンを貯蔵する方法と比較して、冷却に必要なエネルギーが大幅に抑えられる。

また、利雪という観点から積雪については様々な利用が行われている⁴⁾。しかしながら、自然積雪をガスハイドレートの原材料に用いた研究事例は少ない。例えば、積雪を用いてメタンハイドレートを生成し、積雪試料の 10~36%がメタンハイドレートに置き換わった、との報告例がある⁵⁾。ただし、この先行研究では積雪の粒径が一樣ではなく、また積雪の粒径そのものが評価されていないこと、生成温度範囲が狭いことなどが課題として挙げられる。そこで本研究では、これらの課題を考慮した上で、積雪を用いてメタンハイドレートを生成し、積雪がメタン貯蔵媒体の原材料として利用可能かどうかを調べた。

ガスハイドレートの生成方法は大きく分けて、攪拌装置を用いるか否か、の違いがある。メタン貯蔵媒体としてメタンハイドレートを生成する際、攪拌装置の導入には動力が必要となるため、エネルギー的なロスが多くなる。そこで本研究では、攪拌装置を用いずに、メタンと氷との接触のみでメタンハイドレートの生成を試みた。

¹ 北見工業大学

² 産業技術総合研究所

2. 本研究の実験内容

本研究では、自然積雪から生成するガスハイドレートが天然ガス貯蔵媒体として利用可能かどうかを調べることを主たる目的とした。このために、天然ガスの主成分であるメタンを用いてメタンハイドレートを生成し、重量測定により純度を調べた。なお、本研究で扱う純度は、最終的な試料中のメタンハイドレートの割合（重量濃度）で定義する。氷とガスを接触させて生成するガスハイドレートの純度は、生成温度⁶⁾、生成圧力⁷⁾、氷の粒径⁸⁾など、様々な要因に依存している。本研究では、上記の3つの要因に着目し、生成圧力は固定した上で、残る2つの要因のうちの1つを固定し、もう1つの要因を変動させることでメタンハイドレートの生成条件を変化させ、生成した試料の純度を調べた。

積雪の比表面積（単位質量あたりの表面積、SSA）は固気界面の反応面積そのものを表す重要な要素であり、降雪からの時間経過とともに減少していく。そこで、3種類の自然積雪および人工的に生成した氷球を用いることで氷粒子のSSAを変化させ、メタンハイドレートを生成し、その純度を調べた（実験A）。

また寒冷地においては、低温である自然環境を利用したメタンハイドレート生成が考えられる。その際、温度はメタンハイドレートの生成速度を決定する要素と考えられるため、SSAが一定である粉末氷を用いて、氷点下の異なる温度でメタンハイドレートを生成し、その純度を調べた（実験B）。

雪や粉末氷のSSAは、メタンハイドレート生成時の反応面積そのものである。そこで、ガス吸着式SSA測定装置⁹⁾を用いて、メタンハイドレート生成前の氷試料のSSAを測定した。

メタンハイドレートの純度[%]は、材料としての氷がどれだけメタンハイドレートに変換されたかを表し、前述のようにメタンハイドレートを構成する水重量を全体の水重量で除した重量比で定義される。純度を求めるためには、水和数（ゲスト分子1個に対して水分子が平均して何個必要かを表す数）を仮定する必要がある。ガスハイドレートの水和数は一定値ではなく、生成温度・圧力条件によって変化することが知られているが、メタンハイドレートの水和数はおおむね一定であることが報告されている¹⁰⁾。このことを利用して、水和数を仮定し、水重量および包接ガス重量を直接測定することによって、メタンハイドレート試料の純度を求めることができる¹⁰⁾。

3. 実験方法

3.1 積雪、氷球および粉末氷の準備

実験Aでは、自然積雪および氷球を用いてメタンハイドレートを生成した。自然積雪については、いずれも北見市で採取した、降雪して間もない2020年12月の新雪、約-50℃の低温室で保存されたこしまり雪、約-20℃の低温室で保存されたしまり雪の3種類を用いた（図1）。氷球については、液体窒素に蒸留水をスプレーで噴霧する方法で作成した。噴霧後の氷試料を低温室にて乾燥させた後、大中小それぞれのメッシュ毎に篩掛けして分取することで、粒径分布の異なる3種類の氷球を得た。実験Bでは、凍結させた氷を低温室にてマイクロトームで削り出し、SSAの大きな微粉末氷を得た。

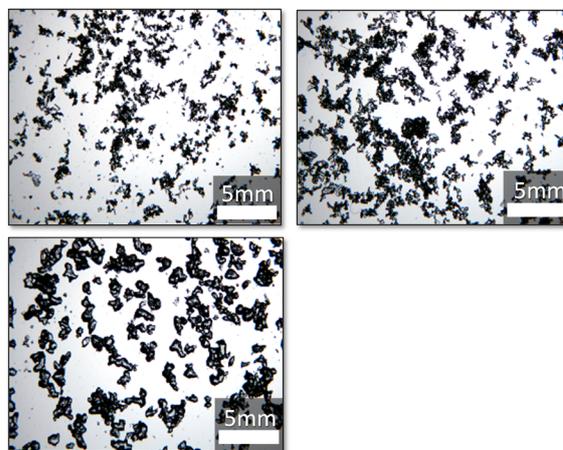


図1 本実験に用いた積雪の写真（左上：新雪，右上：こしまり雪，左下：しまり雪）

3.2 氷試料の封入およびSSAの測定

前述の氷試料を実容積約42 mLの耐圧容器に封入した。その後、耐圧容器を液体窒素温度下で真空引きし、ガス吸着式SSA測定装置（図2）⁹⁾を用いて氷試料のSSAを測定した。詳細な測定手順は先行研究⁹⁾と同様である。



図2 ガス吸着式SSA測定装置

3. 3 メタンハイドレートの生成

氷試料の SSA の測定完了後、液体窒素温度下で再度真空引きし、高純度メタン（純度 99.99%、高千穂化学工業）を耐圧容器内にトラップした。その際、実験 A では最終圧力が 6.5 ± 0.5 MPa、実験 B では最終圧力が 4.0 ± 0.5 MPa となるよう導入した。

ガス導入後、実験 A では試料を液体窒素温度から 0°C まで昇温させ、メタンハイドレートを生成した。生成による圧力降下が認められなくなった時点で、 $+1^\circ\text{C}$ に設定した恒温槽に移し、約半日間静置した。

一方、実験 B ではガス導入後、試料を低温室ないし恒温槽に移し、約 1 週間静置することでメタンハイドレートを生成した。各温度制御方式の温度条件については、低温室が 224.7 ± 1.5 K、 245.6 ± 2.1 K、 253.8 ± 1.4 K、恒温水槽が 248.2 K、 253.2 K、 258.2 K、 263.2 K、 268.2 K である。

3. 4 重量測定による純度の導出

メタンハイドレートの生成完了後、液体窒素温度にて試料の真空引きを行った。余剰なメタンだけを排出することで、耐圧容器内にメタンハイドレートと未反応の氷試料だけが残る状態を実現した。その後、耐圧容器のバルブを閉めたまま、常温にてメタンハイドレートを解離させ、試料の重量測定を行った。次に、空気が混入しないように耐圧容器のバルブをゆっくり開放し、大気圧下まで減圧させ、再度重量測定を行った。耐圧容器内に残存するメタンの重量については、理想気体の状態方程式を用いて求めた。メタンハイドレートの水和数は 6.04 ± 0.03 と報告されていることから¹⁾、本実験ではこれを 6 であると仮定し、一連の重量測定値から、メタンハイドレートを構成していた水の重量を求めた。最後に容器を開け、全体の水重量を求めることで、試料中に存在したメタンハイドレートの純度（メタンハイドレートに使用されていた水の重量比）を推定した。

4. 実験結果

4. 1 氷試料の SSA 測定結果

各氷試料の SSA を測定した結果、実験 A では新雪が $72.4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ 、こしまり雪が $26.4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ 、しまり雪が $10.0 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ だった。また、氷球の大・中・小サイズそれぞれの SSA は、 $14.9 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ 、 $29.8 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ 、 $74.3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ だった。実験 B で用いた微粉末氷の SSA は $254.1 \pm 5.2 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ であり、複数回測定してばらつきを評価した結果、ほぼ均一な SSA の氷試料であることを確認した。

4. 2 実験 A の純度測定結果

実験 A の測定結果を図 3 に示す。氷試料の SSA が大きいケースで、メタンハイドレートの純度が高くなることがわかった。降雪後の新雪の場合、純度は約 93% に達し、氷の大半の部分がメタンハイドレートに変換したことがわかる。これは同程度の SSA を有する氷球でもほぼ同じ結果だった。一方、しまり雪や氷球（大）などの SSA が小さい試料では、純度は半分以下に低下した。図 3 より、SSA が約 $20 \sim 25 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ を境界に純度が SSA とともに急増し、約 8 割を超えることがわかった。

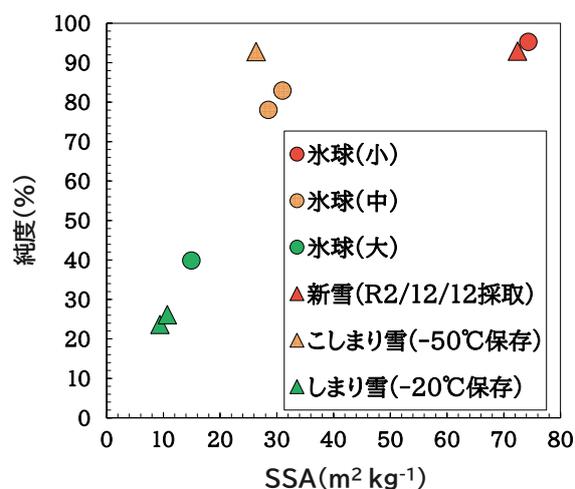


図 3 実験 A 測定結果

4. 3 実験 B の純度測定結果

実験 B の測定結果を図 4 に示す。図中の縦のエラーバーは、測定不確かさと試料数 4 つでのサンプル間のばらつきを合わせた、標準合成不確かさを示す。225 K では、純度は約 70% 程度に留まり、やや低いものの、246 K から 254 K で純度の最大値を迎え、

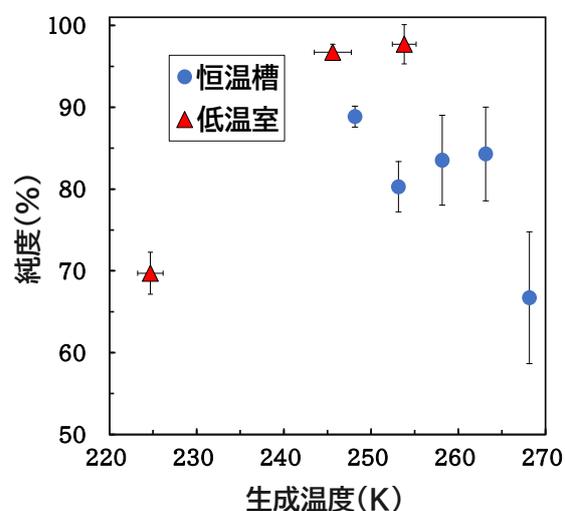


図 4 実験 B 測定結果

そこからさらに高温側では、純度はむしろ減少していくことがわかった。246 K から 254 K の温度範囲で比較すると、恒温槽で生成した試料よりも低温室で生成した試料の方が純度は高かった。

5. 考察

5. 1 実験 A

SSA が $25 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ を超える（平均球相当粒径は約 260 ミクロン以下）雪試料を用いた場合、高純度のメタンハイドレートを生じることがわかった。本実験の結果では、こしまり雪でも高純度を達成できているものの、雪質と SSA との関係には大きな幅がある。例えば、新雪の SSA は $23 \sim 61 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ と報告されており¹²⁾、少なくとも新雪はほぼ確実に、高純度なメタンハイドレートの材料になることを示唆している。

5. 2 実験 B

246 K から 254 K で純度が最大となる理由を検討する。本実験では生成圧力を固定したため、高温になるにつれ、メタンハイドレート平衡圧の上昇により相対的にドライビングフォースが低下した、と考えられる。このため、アレニウス式で示されるような、生成温度とともに生成速度が上昇するモデルは、本実験の結果に対して単純には適用できない。一方、同じ温度帯において恒温槽で生成した試料と低温室で生成した試料の純度が異なる原因については、詳細は不明である。相違点としては、恒温槽と低温室では環境温度に馴染むまでの時間が異なることや、環境温度の偏差の違い（低温室の温度変動が相対的に大きい）などが挙げられる。

6. まとめ

積雪等の氷粒子とガスを接触させて生成するメタンハイドレートが、メタン貯蔵媒体として活用可能な生成条件を調べた。実験 A では、生成温度・圧力を固定し、様々な SSA の氷試料からメタンハイドレートを生成して、SSA と純度の関係を調べた。SSA が約 $25 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ （平均球相当粒径は約 260 ミクロン）を超える新雪を用いることで、高純度なメタンハイドレートが生成可能であることがわかった。一方、実験 B では生成圧力および初期氷の SSA を固定し、氷点下の様々な生成温度が純度に及ぼす影響を調べた。その結果、246 K から 254 K で純度は最大値を迎え、それよりも低温側・高温側のいずれも純度は低下することがわかった。

【謝辞】

本研究は、北見市・オホーツク新エネルギー開発推進機構との共同研究の下に実施された。

【参考文献】

- 1) 海老沼孝郎, 内田努, 成田英夫 (1999): ガスハイドレートの低温物性と工学的利用技術. 北海道工業技術研究所報告, **73**, 1–6.
- 2) 菅原武, 大垣一成 (2012): ガスハイドレートの科学と応用. 化学と教育, **60**(1), 8–13.
- 3) Stern, L. A. Circone, S. and Kirby, S. H. (2001): Anomalous Preservation of Pure Methane Hydrate at 1 atm. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1756–1762.
- 4) 媚山政良 (1996): 北海道の利雪. 雪氷, **58**(6), 481–483.
- 5) 鳥畑尚希, 媚山政良, 山森英明, 高橋俊太 (2008): 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～. 寒地技術論文・報告集, **24**, 186–188.
- 6) Nagashima, H. D., Oshima, M. and Jin, Y. (2021): Film-growth rates of methane hydrate on ice surfaces. *J. Cryst. Growth*, **537**, 125595.
- 7) Liu, W., Wang, L., Yang, M., Song, Y., Zhang, L., Li, Q. and Chen, Y. (2014): Experimental Study on the Methane Hydrate Formation from Ice Powders. *Energy Procedia*, **61**, 619–623.
- 8) Liu, W., Li, Y. and Xu, X. (2019): Influence factors of methane hydrate formation from ice: Temperature, pressure and SDS surfactant. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **27**, 405–410.
- 9) Hachikubo, A., Yamaguchi, S., Arakawa, H., Tanikawa, T., Hori, M., Sugimura, K., Matoba, S., Niwano, M., Kuchiki, K., and Aoki, T. (2014): Effects of temperature and grain type on time variation of snow specific surface area. *Bull. Glaciol. Res*, **32**, 47–53.
- 10) Uchida, T., Hirano, T., Ebinuma, T., Narita, H., Gohara, K., Mae, S. and Matsumoto, R. (1999): Raman Spectroscopic Determination of Hydration Number of Methane Hydrates. *AIChE J.*, **45**(12), 2641–2645.
- 11) Sum, A. K., Burruss, R.C. and Sloan Jr, E. D. (1997): Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7371–7377.
- 12) 八久保晶弘, Martin Schneebeli, 山口悟, 堀雅裕, 谷川朋範, 杉浦幸之助, 的場澄人, 庭野匡思, 朽木勝幸, 青木輝夫 (2014): 積雪の比表面積と粒径の関係. 北海道の雪氷, **33**, 121–124.