

ガラス粉体中における THF クラスレートハイドレートの凍上現象

渡辺晋生*・横川公亮*・武藤由子*

Frost Heave of Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate on Porous Glass Powder

Kunio WATANABE*, Kousuke YOKOGAWA* and Yoshiko MUTO*

* Faculty of Bioresources, Mie University, 1515 Kamihama, Tsu 514-8507, Japan

Abstract

The formation process of clathrate-hydrate in porous glass powder saturated with THF-water mixture was observed using directional cooling apparatus. When the cooling rate became lower, THF hydrate grew with excluding glass particles and formed lens-like layer of hydrate in the same manner as in the phenomenon of ice lens formation in the freezing of soil. The growth rate of hydrate lens was proportional to the supercooling degree of the growth surface and about one-twentieth the growth rate of hydrate layer in THF-water mixture without glass particles. When NaCl was added into the system, the growth of hydrate lens was inhibited depending on the NaCl concentration.

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

1. はじめに

凍土中には間隙氷、粒状の水、層状の水など様々な形の氷が観察される。中でも層状の水は、土が凍結する際に土粒子を押し出しながら析出した水であり、深刻な地盤の隆起（凍上現象）を引き起こすことがある。また、こうした多孔質体中における層状結晶の析出は、水に限らず、ヘリウム（広井・水崎, 1991）やアルゴン（Zhe *et al.*, 2000）など様々な物質で観察される。そこで、多孔質体中の層状結晶の形成機構を解明すべくこれまでも多くの研究がなされてきた（渡辺, 2000）。ところで、永久凍土や海底堆積物から掘り出したコアの中には、土粒子間隙その場で生成した、あるいは粒子を含まず粒状や層状に析出した天然ガスのクラスレートハイドレートが観察されることがある（Dallimore and Collett, 1997）。しかしながら、土粒子を含むテトラヒドロフラン（THF）ハイドレートの熱的性質や（Rueff and Sloan, 1985）、砂や粘土中のメタンハイドレートの諸性質（Chuvilin *et*

al., 2000 ; 2002）は調べられているものの、土中のハイドレートの生成過程そのものを直接観察した例はない。

クラスレートハイドレートとは、水分子が籠状の格子を作り、その中に気体分子（メタンや二酸化炭素など）や揮発性溶液の分子（ある種のアルコールや THF など）を取り込んで結晶化したものである（内田・本堂, 1996 ; 内田, 2001）。例えば、メタンハイドレートは海底堆積物や永久凍土中に 10^{12} ~ 10^{18} m³ 程度存在すると見積もられており（Sloan, 1990 ; Matsumoto, 2002）、未利用天然ガス資源として期待されている。また、大気への地球温暖化ガスの放出を減らすため、二酸化炭素をハイドレート化し地中へ埋設する計画が提案されている（Uchida, 1997 ; Uchida *et al.*, 1999）。さらに、CFCs (Chlorofluorocarbons) の使用規制以降、THF 等のハイドレートは無害な代替冷媒の候補としても注目されている（Iida *et al.*, 2000）。こうした環境や産業分野におけるハイドレートへの関心の高まりとともに、様々なハイドレートの構造（Mak and McMullan, 1965 ; Gough and Davidson,

* 三重大学生物資源学部 〒514-8507 津市上浜町 1515

キーワード: THF クラスレートハイドレート, 凍上現象, ガラス粉体, 一方向冷却法, その場観察

1971; Sloan, 1990) や平衡状態における熱的性質 (Ross *et al.*, 1981; Leaist *et al.*, 1982; Handa *et al.*, 1984) が明らかにされてきた。しかしながら、気体ハイドレートは一般に高圧低温下で生成するため、その生成過程を直接観察した例は、Uchida *et al.* (1999) による液滴表面の二酸化炭素ハイドレートの観察を除きほとんど報告されていない。

ところで、THF は常圧下で比較的容易にハイドレートを生成するため、非平衡過程のその場観察にしばしば利用される (長島ら, 1999; Nagashima *et al.*, 2000; Iida *et al.*, 2001)。たとえば長島らは、THF 水溶液の一方方向冷却実験を行い、THF ハイドレートの成長過程の観察から、ハイドレート成長面近傍の THF の拡散や NaCl 濃度の分布を明らかにしている。そこで本研究では土のような多孔質体中におけるハイドレートの生成過程や凍上現象の基礎機構を明らかにするため、THF 水溶液で飽和したガラス粉体の一方方向冷却実験を行った。

2. 試料と方法

2.1 試料

本実験では、THF (Aldrich, 99.9%), NaCl, 純水, ガラス粉体 (触媒化成工業, P600) を試料に用いた。THF は大気圧常温下において II 型のハイドレートを生成する (Gough and Davidson, 1971)。気体ハイドレートについては、気液界面における物質輸送過程がハイドレートの成長や核生成を律則するが、THF は水溶性でありこうした輸送過程が無視できるため、ハイドレートのモデル系としてしばしば利用される (Devarakonda *et al.*, 1999)。本実験で用いたガラス粉体の粒子は、粒径が 2.2 μm に揃っており、表面に 3.3 nm の微細な孔を有する。また、このガラス粉体は、実際の土同様に凍上性を有することが確認されている (渡辺, 2000)。表 1 に THF ハ

イドレートとガラス粉体の諸物性を示す。なお、氷や THF ハイドレートの熱的性質はガラス粒子の影響をうけないこと (Rueff and Sloan, 1985)、相平衡温度は粒子の影響により低温高圧側へシフトすること (Chuvilin *et al.*, 2000; 2002) が知られている。

2.2 一方方向冷却実験

THF ハイドレートの解離温度 (融点) は、THF と水の混合比によって 0~4.4°C と変化する (Hanley *et al.*, 1989)。本実験では、THF を脱気した純水とモル比 1:17 で混合した (融点=4.4°C)。また、いくつかの実験では、THF 水溶液に NaCl を添加した。THF 水溶液を密閉容器にいれ、10°C になるようにした後、ガラス粉体と任意の含水比 (本論では、ガラス粉体の乾燥重量に対する THF 水溶液の重量比を含水比と呼ぶこととする) で混合した。用いたガラス粉体は、加える溶液の THF 濃度、NaCl 濃度に応じて、塑性-液性状態が著しく変化する。そこで含水比は試料の液性限界の 1.1 倍の含水比を目安とした。表 2 に各試料の溶液の初期 NaCl 濃度 C_{int} 、液性限界 LL と液性限界の 1.1 倍の含水比 $LL \times 1.1$ 、用いた含水比 w を示す。

試料を内径 7.55 mm、長さ 150 mm の円筒形ガラスセルに詰めた。蒸発を防ぐため、セルをパラフィンフィルムで密閉した。同様にエチレングリコールとガラス粉体を詰めた温度セルを用意した。温度セルには熱電対を 5 本添え付けた。セル下端を液体窒素に数秒浸し種付けを行った後、セルを一方方向冷却装置で下端より冷却した (図 1)。セル上端の温度は 10°C、下端の温度は -4°C であり、セル内の温度勾配は冷却を初めてより 2 時間後にはおよそ直線状になった。本実験における最終的な温度勾配は $0.14 \pm 0.015 \text{ } ^\circ\text{Cmm}^{-1}$ だった。試料の冷却過程の様子をデジタルビデオカメラを用いて連続的に観察した。THF ハイドレートの成長過程の様子をコンピュータを

表-1 試料の諸物性

Table 1 Physical properties of sample

	1 : 17 sol. Hydrate	Water	Ice	Glass powder		
Thermal cond.	$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$	0.562 ^a	0.525 ^a	0.561	2.14	Mean diameter μm 2.2
Specific heat	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	4.21 ^b	2.123 ^c	4.217	2.11	Mean pore size nm 3.3
Density	kg m^{-3}	997 ^d	997 ^d	1000	917	Specific pore volume $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ 0.3×10^{-3}
Melting point	$^\circ\text{C}$	4.4 ^e		0		Specific surface area $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ 129×10^3
Latent heat	kJ kg^{-1}	260 ^c		333		Density kg m^{-3} 2120
Diffusion coef.	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	—	—	$1.0 \times 10^{-9\text{f}}$	—	Hydraulic cond. m s^{-1} 1.9×10^{-8}

モル比 1:17 の THF 水溶液 (1:17sol.) 及び同モル比の THF hydrate (Hydrate) は 4.4°C の、水 (Water) 及び氷 (Ice) は 0°C の値。^aRoss and Anderson (1982), ^bIida *et al.* (2001), ^cLeaist *et al.* (1982), ^dGough and Davidson (1971), ^eHanley *et al.* (1989), ^fGillen *et al.* (1972)。

表-2 試料の NaCl 濃度と含水比

Table 2 NaCl concentration in solution and the ratio of solution to glass powder

Name	C_{int} (%)	LL (%)	LL×1.1	w (%)
S0	0	115	126.5	126.2
S003	0.03	125	137.5	136.2
S003w	0.03	125	137.5	155.5
S03	0.3	143	157.3	155.5
S3	3	185	203.5	203.7

用いて解析した。

3. 結果

3.1 試料の冷却過程の様子

試料上下端に温度差を与えると、試料は一方より凍結した。このとき、試料内にはガラス粒子をほとんど含まない結晶の層が繰り返し析出した。図2に、試料上下端に温度差を与えてより24時間経過後の試料(S0, NaCl濃度0%)の結晶成長面近傍の様子を示す。図中、スケールは1mmを示す。白っぽい所がガラス粉体、半透明のところが析出した結晶であり、試料は下から上へ冷却されている。

冷却初期には、こうした結晶の析出は見られなかった。冷却が進み試料内を等温面が進行する速度(冷却速度)が遅くなると、最初の結晶が析出しガラス粉体を高温側へ押し出しながら数100 μ mまで成長した(図2下端)。この結晶の成長が止まると、それより高温側に次の結晶が析出・成長した。こうした析出・成長が繰り返され、試料内に析出結晶とガラス粉体の不連続な層状構造が形成された。析出結晶の厚さは、後に形成したもののほど厚くなった。

最も高温側に(最後に)析出した結晶は48時間で3.16mmまで成長した。また、このときの成長面の温度は4.04 $^{\circ}$ Cだった。試料の冷却終了後、最後に析出した結晶をセルより取りだし火を近づけたところ、結晶は炎をあげて燃焼した(図3)。以上のことから、析出した結晶はTHFハイドレートであることがわかる。また、こうした粉体中の析出ハイドレートを、その形状から以下ハイドレートレンズと呼ぶこととする。

3.2 ハイドレートレンズの成長

図4に最も高温側に析出したハイドレートレンズの成長量(凍上量)の時間変化を、図5にその時のハイドレートレンズの成長面温度の変化をそれぞれ示す。図4, 5の横軸は、最も高温側のハイドレートレンズが析出してからの経過時間である。いずれの試料においても、ハイドレートレンズの成長速度は初期に速く、次第に遅く

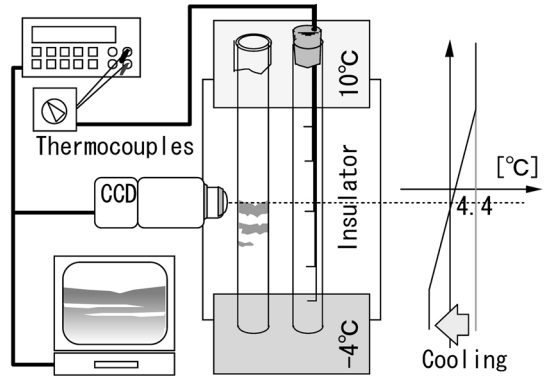


図-1 一方向冷却実験の概要

Fig. 1 Schematic illustration of directional cooling experiment.

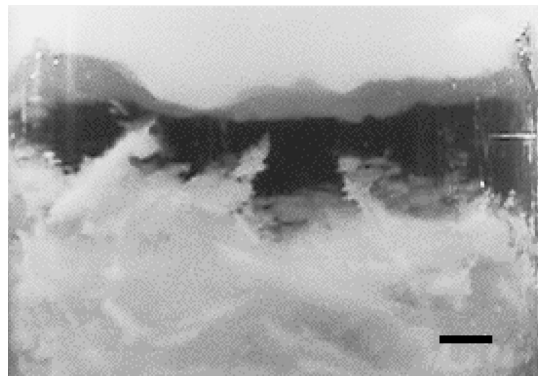


図-2 試料の結晶成長面近傍の様子

Fig. 2 Crystallization in glass powder saturated with 1 : 17 THF solution.

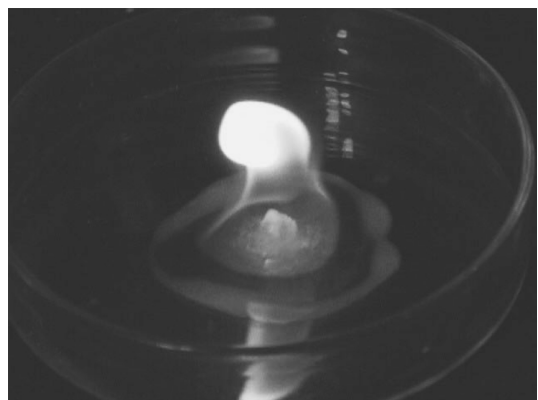


図-3 析出結晶に火をつけた様子

Fig. 3 The crystal burns readily in air.

なり、48時間後にはほとんど0となった。また、ハイドレートレンズの析出温度はバルクのTHFハイドレートの解離温度(4.4°C)より数°C低く、レンズの成長面の温度はその成長に伴い徐々に高くなった。NaClを含まない試料(S0)では、ハイドレートレンズの最終的な成長面温度は4.13°Cであり、バルクのハイドレート解離温度より0.27°C低かった。これは、ガラス粉体の影響によりハイドレートの解離温度が低下したためと考えられる。

析出してより48時間経過後のハイドレートレンズの厚さは、初期NaCl濃度0.03%の試料(S003)では2.51mm、0.3%の試料(S03)では2.03mmと加えた溶液の初期NaCl濃度が高いほど薄くなった(図4)。また、今回の冷却条件では、初期NaCl濃度3%の試料(S3)中には樹枝状のハイドレートが成長し、ハイドレートレンズの析出は見られなかった。48時間経過後のハイドレートレンズの成長面温度は、S0で4.04°C、S003で2.73°C、S03で1.68°C、S3の樹枝状ハイドレートの成長面温度は-0.35°Cと、加えた溶液の初期濃度が高いほど低くなった(図5)。

S003wは、加えた溶液の初期NaCl濃度がS003と等しく(0.03%)、含水比が高い試料である。同様の初期NaCl濃度であっても、含水比が高くなるとハイドレートレンズは厚くなり、成長面の温度は高くなった(図4, 5)。

3.3 成長速度と成長面の過冷却度

ここで、図4からハイドレートレンズの成長速度を、図5から成長面の過冷却度($\Delta T=4.4-T$)を求めた。図6aに成長速度と過冷却度の関係を示す。図6bには、純水中で成長する水、本実験と同様のガラス粉体中で成長するアイスレンズ(Watanabe, 2002)、1:17THF水溶液中で成長するTHFハイドレートの成長速度も示した。ハイドレートレンズの成長速度は成長面の過冷却度

に比例して速くなった。また、このときの比例定数は、S0, S003, S003w, S03で $0.033\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$, $0.020\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$, $0.024\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$, $0.032\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$ と、試料の初期NaCl濃度や含水比によらず、ほぼ一定の値となった。次に、図6のX切片は、S0, S003, S003w, S03で0.27, 1.47, 0.91, 2.75となった。これらの値から、各試料中のハイドレートレンズの最終的な成長面の温度(4.4-X切片)は、4.13°C, 2.93°C, 3.49°C, 1.65°Cと見積もれる。

過冷却度1Kあたりの水溶液中のハイドレートの成長速度($0.5\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$)は純水中の水の成長速度($12.3\mu\text{m s}^{-1}\text{K}^{-1}$)の1/25程度となった。これはハイドレートと水の熱的性質の違い(表1)によると思われる。ところで、粉体中のアイスレンズの成長速度は、成長面近傍の不凍水(構造化した水)の性質により、純水中の水の成長速度の1/20~1/30程度となる(Watanabe, 2002)。本実験で観察されたハイドレートレンズの成長速度も水溶液中のハイドレートの成長速度の1/20程度であり、氷の場合同様、ハイドレートレンズ成長面近傍で水の構造化が生じていると考えられる。

4. 考 察

バルクの溶液の融点降下量 ΔT_{ms} は $\Delta T_{ms}=iKC$ で表される。ここで、 i は解離定数、 K は溶媒のモル融点降下量、 C は溶質のモル濃度である。また、ガラス粉体による溶液の融点降下量を ΔT_{mp} とすれば、平衡に達した際のTHFハイドレートの成長面温度 T_{gs} は $T_{gs}=4.4-\Delta T_{ms}-\Delta T_{mp}$ で近似できると考えられる。いま、図6のX切片を T_{gs} 、S0の結果から ΔT_{mp} を0.27°C、NaClのTHF水溶液中での解離定数 i を2、THF水溶液のモル融点降下量を水と同様に $1.86^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ とすると、S003, S03, S3におけるハイドレート成長面近傍のNaCl

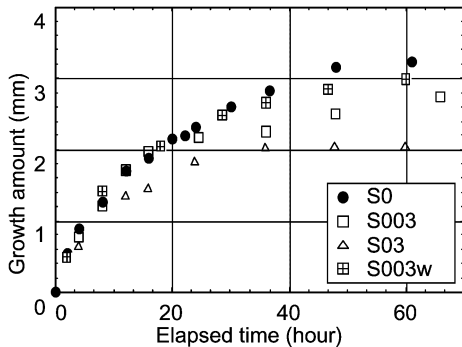


図-4 最も高温側に析出したハイドレートレンズの成長量
Fig. 4 Growth amount of the warmest hydrate lens.

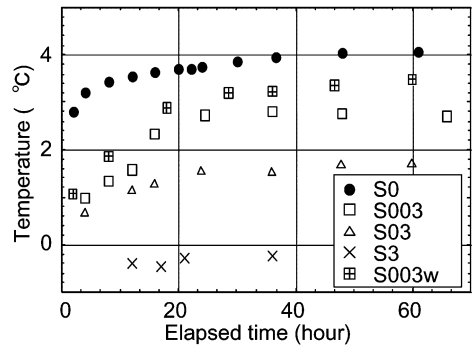


図-5 最も高温側に析出したハイドレートの成長面温度
Fig. 5 Temperature at growth surface of the warmest hydrate.

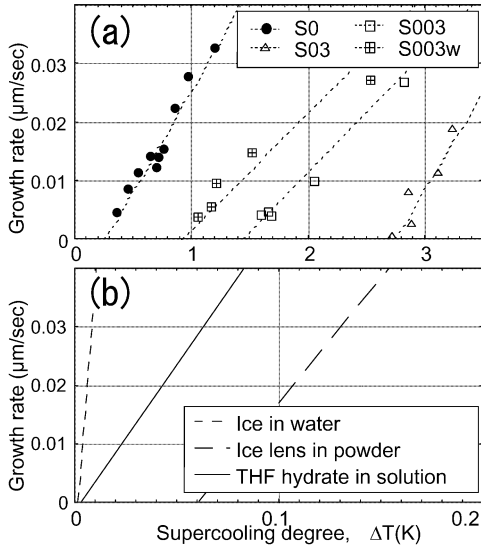


図-6 成長速度と成長面の過冷却度
(a) ハイドレートガラス粉体中のハイドレートレンズ。(b) 純水中の水、ガラス粉体中のアイスレンズ、水溶液中のTHFハイドレート。

Fig. 6 Growth rate and degree of supercooling at the growth surface.
(a) THF hydrate in glass powder. (b) ice in water, ice lens in glass powder, and THF hydrate in solution.

濃度は1.9%, 3.9%, 7.0%と見積もれる。これらの値は、加えた溶液の初期のNaCl濃度より2.3倍から63倍高い。これはハイドレートの成長時にNaClがハイドレート成長面より吐きだされ、成長面近傍のNaCl濃度が高くなったためと考えられる。

長島ら(1999)は3%のNaClを含む1:17THF水溶液中で一定速度(5μm s⁻¹)で成長するTHFハイドレート成長面近傍のNaCl濃度を光干渉法で測定した結果、ハイドレート成長面近傍ではNaCl濃度が4.5%~5.6%まで増大することを示した。本実験では、長島らの実験よりハイドレートの成長速度が遅いもの(図6;0.05μm s⁻¹以下)、成長面近傍のNaCl濃度の増大率は高くなった。また、ガラス粒子の数密度が低いS003wでは、S003より成長面の温度が高くなったことから(図5)、ハイドレートレンズ成長面近傍ではガラス粒子によりNa⁺及びCl⁻イオンの拡散が抑制されていると考えられる。

成長面近傍でのNaCl濃度の上昇は、初期濃度が低いほど顕著に顕れた。こうした傾向は、ガラス粉体中のアイスレンズ成長面近傍のNaCl濃度の上昇(Watanabe

et al., 2001)と類似の傾向を示している。

5. おわりに

土のような多孔質体中のクラスレートハイドレートの生成過程および凍上現象の基礎機構の解明を目的に一方冷却実験を行った。この結果、THF水溶液で飽和したガラス粉体中にレンズ状のハイドレートが観察された。また、THF水溶液のNaCl濃度が高くなると、ハイドレートレンズは形成されず樹枝状のハイドレートが成長することが示された。THFハイドレートレンズの成長速度はレンズ成長面の過冷却度に比例した。また、NaCl濃度が高くなると、ハイドレートレンズの成長面の温度は高くなり、成長速度は遅くなることが明らかになった。以上の結果は、土壌やガラス粉体中のアイスレンズの成長(凍上現象)と同様の傾向を示している。熱的性質の違い等を考慮すれば、レンズ状結晶の形成モデルや凍上圧の発生機構など土壌の凍上に関する知見が土のような多孔質体中のハイドレートの生成過程を理解するのに応用できると思われる。今後は、ハイドレートレンズ成長面近傍の水の構造化や物質拡散場の観察、実際の土壌を用いた実験を行う必要があるだろう。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、明治大学の長島和茂氏に貴重な助言をいただいた。ここに記して感謝の意を表す。なお、本研究の研究費の一部は科学研究費(14760156)による。

参 考 文 献

Chuvilin, E.M., Perlova, E.V., Makhonina N.A. and Yakushev, V.S. (2000): Research of hydrate and ice formation in soils during cyclic fluctuations of temperature. *Ground Freezing*. pp. 9-14, Balkema, Rotterdam.

Chuvilin, E.M., Makhonina, N.A., Titenskaya, O.A. and Boldina, O.M. (2002): Petrophysical investigations on frozen sediments artificially saturated by hydrate. *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*: 734-739.

Dallimore, S.R. and Collett, T.S. (1997): Gas hydrates associated with deep permafrost in the Mackenzie delta, N.W.T., Canada: Regional overview. *Proceedings of the Seventh International Conference on Permafrost*: 201-206.

Devarakonda, S., Groysman, A. and Myerson, A.S. (1999): THF-water hydrate crystallization: an

- experimental investigation. *Journal of Crystal Growth*, **204** : 525-538.
- Gillen, K.T., Douglass, D.C. and Houch, M.J.R. (1972) : Self-diffusion in liquid water to -31°C . *The Journal of Chemical Physics*, **57** : 5117-5119.
- Gough, S.R. and Davidson, D.W. (1971) : Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on the decomposition. *Canadian Journal of Chemistry*, **49** : 2691-2699.
- Handa, Y.P., Hawkins, R.E. and Murray, J.J. (1984) : Calibration and testing of a Tian-Calvet heat-flow calorimeter : Enthalpies of fusion and heat capacities for ice and tetrahydrofuran hydrate in the range 85 to 270K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **16** : 623-632.
- Hanley, H.J.M., Meyers, G.J., White, J.W. and Sloan, E.D. (1989) : The melting curve of THF hydrate in D₂O. *International Journal of Thermophysics*, **10** : 903-909.
- 広井政彦・水崎隆雄 (1991) : ^4He の凍上現象, *日本結晶成長学会誌*, **18** : 217-223.
- Iida, T., Mori, H., Mochizuki, T. and Mori, Y.H. (2001) : Formation and dissociation of clathrate hydrate in stoichiometric tetrahydrofuran-water mixture subjected to one-directional cooling or heating. *Chemical Engineering Science*, **56** : 4747-4758.
- Leaist, D.G., Murray, J.J., Post, M.L. and Davidson, D.W. (1982) : Enthalpies of decomposition and heat capacities of ethylene oxide and tetrahydrofuran hydrates. *Journal of Physical Chemistry*, **86** : 4175-4178.
- Mak, T.C.W. and McMullan, R.K. (1965) : Polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide. *The Journal of Chemical Physics*, **42** : 2732-2737.
- Matsumoto, R. (2002) : Comparison of marine and permafrost gas hydrates : Examples from Nankai Trough and Mackenzie Delta. *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates* : 1-6.
- 長島和茂・山本佳孝・古川義純 (1999) : 一方向凝固中の THF ハイドレート近傍における液相塩分濃度分布の光干渉測定. *雪氷*, **61** : 149-154.
- Nagashima, K., Yamamoto, Y., Takahashi, M. and Komai, T. (2000) : Non-equilibrium salt concentration distribution near growing and melting interface of tetrahydrofuran clathrate hydrate. *Science and Technology of High Pressure*, **1** : 573-576.
- Ross, R.G. and Andersson, P. (1982) : Clathrate and other solid phases in the tetrahydrofuran gas hydrate. *Canadian Journal of Physics and Chemistry*, **60** : 881-892.
- Ross, R.G., Andersson, P. and Bäckström, G. (1981) : Unusual PT dependence of thermal conductivity for a clathrate hydrate. *Nature*, **290** : 322-323.
- Rueff, R.M. and Sloan E.D. (1985) : Effect of granular sediment on some thermal properties of tetrahydrofuran hydrate. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design Development*, **24** : 883-885.
- Sloan, E.D. (1990) : Clathrate hydrates of natural gases. p. 641, Marcel Dekker Inc, New York.
- Uchida, T. (1997) : Physical property measurements on CO₂ clathrate hydrates. *Review of crystallography, hydration number, and mechanical properties. Waste Management*, **17** : 343-352.
- 内田 努 (2001) : 環境問題とガスハイドレート結晶成長研究. *日本結晶成長学会誌*, **28** : 70-76.
- Uchida, T., Ebinuma, T., Kawabata, J. and Narita, H. (1999) : Microscopic observation of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide. *Journal of Crystal Growth*, **204** : 348-356.
- 内田 努, 本堂武夫 (1996) : ハイドレート中のガス含有量測定の現状, *地球*, **18** : 679-684.
- 渡辺晋生 (2000) : アイスレンズの成長面近傍の微視的観察とその生成モデル, *土壌の物理性*, **84** : 49-56.
- Watanabe, K., Muto, Y. and Mizoguchi, M. (2001) : Water and solute distributions near an ice lens in a glass-powder medium saturated with sodium chloride solution under unidirectional freezing. *Crystal Growth & Design*, **1** : 207-211.
- Watanabe, K. (2002) : Relationship between growth rate and supercooling in the formation of ice lenses in a glass powder. *Journal of Crystal Growth*, **237-239** : 2194-2198.
- Zhu, D.M., Vilches, O.E., Dash, J.G. and Wettlaufer, J.S. (2000) : Frost heave in argon. *Physical Review Letters*, **85** : 4908-4911.

受稿年月日 : 2003年11月13日

受理年月日 : 2004年1月26日