

地熱ガス中のRガス採取時に使用する試料採取用チューブから発生する炭化水素

猪狩俊一郎¹・前川竜男¹

Shun-ichiro Igari and Tatsuo Maekawa (2005) Emitted hydrocarbons from sampling-tube used in geothermal gases (R gas) collection. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 56 (1/2), p.25 - 29, 4 figs., 2 tables.

Abstract: Simulation experiments of R gas sampling were done to know light hydrocarbon concentrations emitted from tubes used to collect R gases in geothermal gases. The investigated tubes were normal gum, Viton and silicone tubes. The emitted light hydrocarbon concentration was the lowest in the case silicone tube heated at 120 °C for 7 days before the simulation experiments was used. Furthermore, it is presumed that normal gum tube should not be used as sampling tube, because it emits high concentration of ethylene.

Keywords: Geothermal gas, hydrocarbon, sampling tube

要 旨

地熱ガス中の R ガス採取の際に用いられる種々のチューブから発生する軽質炭化水素濃度を明らかにする目的で、R ガス採取の室内模擬実験を行った。使用したチューブはバイトンゴムチューブ、シリコンゴムチューブ、あめ色ゴムチューブの三種とした。その結果 120 °C で加熱処理したシリコンゴムチューブを用いると軽質炭化水素発生量がもっとも少なかった。また、あめ色ゴムチューブは高濃度のエチレンを発生するため試料採取チューブとしては適当でないことが推定された。

1. はじめに

地熱ガス・温泉ガス・天然ガス・空気等天然試料の採取・保存にゴム栓やチューブが使用されることが多い。これらのゴム栓やチューブからは微量の炭化水素が発生し炭化水素濃度測定値に影響を及ぼすものと考えられている。これらのうち天然ガス・空気の保存に用いられているゴム栓から発生する炭化水素については報告例があり、120 °C で加熱処理をしたバイトンゴム栓の使用が望ましいことが明らかになっている(猪狩, 1997)。

しかしながら地熱ガス等高温の水蒸気を主成分とする気体の採取の際に使用されるゴムチューブから発生する炭化水素についてはほとんど報告例が無い。現在ではステンレス管の使用等より良い方法も開発されているが、簡便さから未だゴムチューブを用いている例もある。地熱ガス中の炭化水素の成因については近年興味をもたれており(例えば Nehring and Truesdell, 1978; Des Marais *et al*, 1981; Kiyosu *et al*, 1992; Kiyosu and Asada, 1995; Higashihara *et al*, 1997, 猪狩

ら, 2000), 試料採取の際ゴムチューブから発生する炭化水素について研究の必要がある。

地熱ガス中の炭化水素の測定は全成分から水蒸気と二酸化炭素や硫化水素等の酸性成分を除いた R ガスについて行われる場合が多い。今回、地熱ガス中の R ガスを採取する際のシステムを模擬したシステムを使用して、大気圧、100 °C の水蒸気が各種のゴムチューブを通過する際にゴムチューブから放出される炭化水素濃度の測定を行ったので結果を報告する。

2. 実験

2.1 実験対象

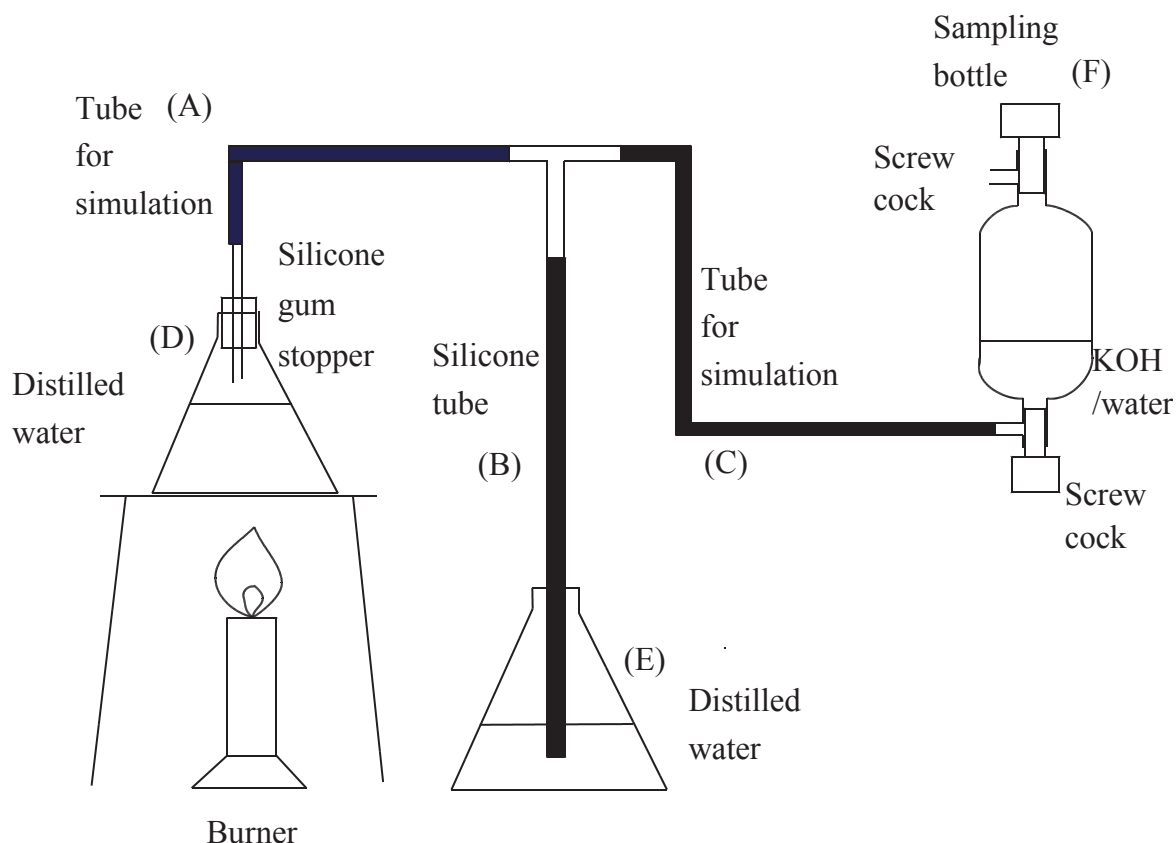
実験対象は実験室においても野外調査においてもよく使用されている三種のチューブを選んだ。未使用で、非加熱処理か 120 °C で 7 日間加熱した、バイトンゴムチューブ、シリコンゴムチューブと、非加熱処理のあめ色ゴムチューブである(いずれも井内盛栄堂社製)。バイトンチューブの主成分はフッ素ゴムとカーボンブラック、シリコンゴムチューブの主成分はポリアルキルアルケニルシロキサン・ポリアルケルシロキサン・シリカ、あめ色ゴムチューブの主成分は天然ゴムである。

2.2 実験方法

実験システムを第 1 図に示す。上下両端にテフロン製スクリュウコックのついた内容積 140 ml のガス試料瓶 F (Giggenbach, 1975) に 20 ml の 12 M 水酸化カリウム水溶液を注入した。これを湯につけることにより 60 ~ 70 °C に加熱しながらアスピレーターを用いて約 15 mmHg まで減圧にした。この操作の後 4 ~ 17 日間同試料瓶を放置した。

その後 300 ml の蒸留水をいれた三角フラスコ D にパ

¹地圏資源環境研究部門 (Institute for Geo-Resources and Environment, GSJ)



第 1 図 地熱ガス採取の模擬実験装置 (A) : 模擬実験対象のチューブ (B) : シリコンチューブ (C) : 模擬実験対象のチューブ (D) : 蒸留水 (E) : 蒸留水 (F) : 試料採取瓶

Fig. 1 Apparatus for simulation experiments for collecting geothermal gas (A) : Tube for simulation (B) : Silicone gum tube (C) : Tube for simulation (D) : Distilled water (E) : Distilled water (F) : Sampling bottle

第 1 表 R ガス中の炭化水素濃度

Table 1 Analytical results for hydrocarbons in R gases

tube or sample		concentrations (ppm)										
		methane	ethane	ethylene	propane	acetylene	isobutane	<i>n</i> -butane	propylene	neopentane	isopentane	<i>n</i> -pentane
Viton	not heated	6	0.26	2.56	3.13	2.91	0.04	0.35	0.45	0.34	0.14	2.46
Viton*	heated		0.42	1.86	1.60	1.28	nd	0.16	0.58	0.12	0.10	0.76
Silicone	not heated	6	0.09	0.67	0.08	0.16	0.08	0.08	0.64	nd	0.08	0.20
Silicone*	heated		nd	0.63	0.08	nd	nd	0.07	0.34	nd	0.12	0.06
Normal gum	not heated	64	3.60	62.52	1.65	0.36	0.51	1.03	2.31	nd	0.19	3.76

nd: not detected

*heated at 120 °C for 7days before simulation experiments

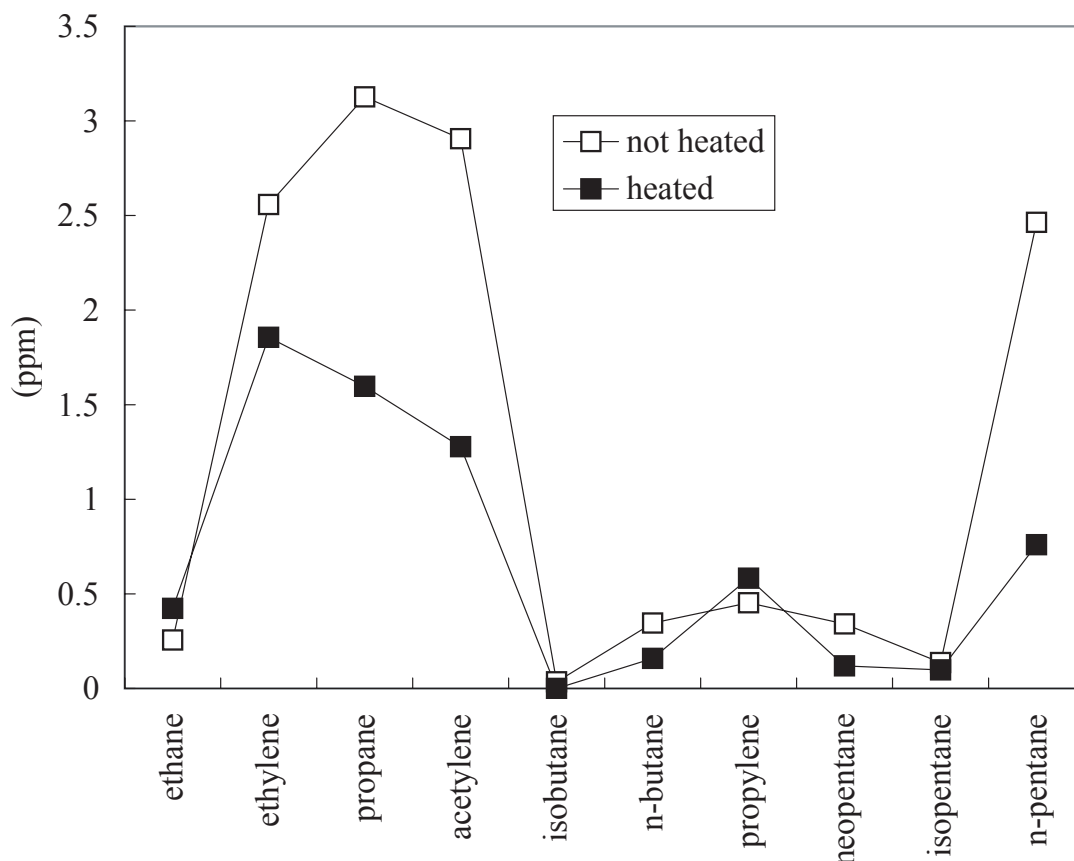
第 2 表 R ガスの主成分

Table 2 Analytical results for main components in R gases

tube or sample		concentrations (%)		
		nitrogen	Oxygen	hydrogen
Viton	not heated	73.3	24.2	0.16
Viton*	heated	68.2	26.7	0.11
Silicone	not heated	66.2	29.2	0.05
Silicone*	heated	67.4	29.6	0.06
Normal gum	not heated	76.5	19.8	1.88

*heated at 120 °C for 7days before simulation experiments

イレックスガラス管を介して調査対象のチューブ A (長さ 60 cm, 内径 6 mm) を接続し, チューブの右端はパイレックスガラス製 T 字管に接続した. 三角フラスコ D の栓は加熱処理したシリコンゴム製である. T 字管の下端はシリコンゴムチューブ B に接続し, このシリコンゴムチューブの下端は約 150 ml の蒸留水をいれた三角フラスコ E に浸した. これは三角フラスコ D を加熱した場合, 発生する水蒸気を B の下端から逃し, 爆発事故を防ぐためである. これにより, 系内はほぼ大気圧に保たれる. T 字管の右端は上述の調査対象の各種のチューブ C (長さ 20 cm, 内径 6 mm) を介して試料瓶 F の下部のテフロン製スクリューコックに接続した.



第2図 バイトンゴムチューブから発生した炭化水素(Rガス中の濃度) □:非加熱のバイトンゴムチューブを用いた, ■:7日間120℃で加熱したバイトンゴムチューブを用いた.

Fig. 2 Emitted hydrocarbons in R gas from Viton gum tubes □: The tube was not heated before experiment. ■: The tube was heated for 7 days at 120 °C before experiment.

その後三角フラスコDをガスバーナーで加熱し沸騰させるとシリコンゴムチューブBの下端から水蒸気が発生した。この段階で調査対象のチューブAとC内に残る空気を除去するため試料瓶Fの下部スクリュウcockとチューブCの右端を分離するとCの右端からも水蒸気が発生した。約30秒この状態で放置した後、チューブCと試料瓶Fの下部スクリュウcockを接続した。その後、下部スクリュウcockを開くとシリコンゴムチューブBと試料瓶Fの両方に水蒸気が発生した。また、チューブの冷却操作は行っておらず、チューブA, B, C内はほぼ100℃であった。このようにして調査対象のチューブAとC(合計長さ80cm)を通して30分間試料瓶F内に水蒸気を導入した後、試料瓶Fの下部スクリュウcockを閉めチューブCと試料瓶Fを分離した。炭化水素の光分解を防ぐため遮光保存後、翌日試料瓶F内の炭化水素・窒素・酸素・水素を測定した。

2.3 ガス測定法

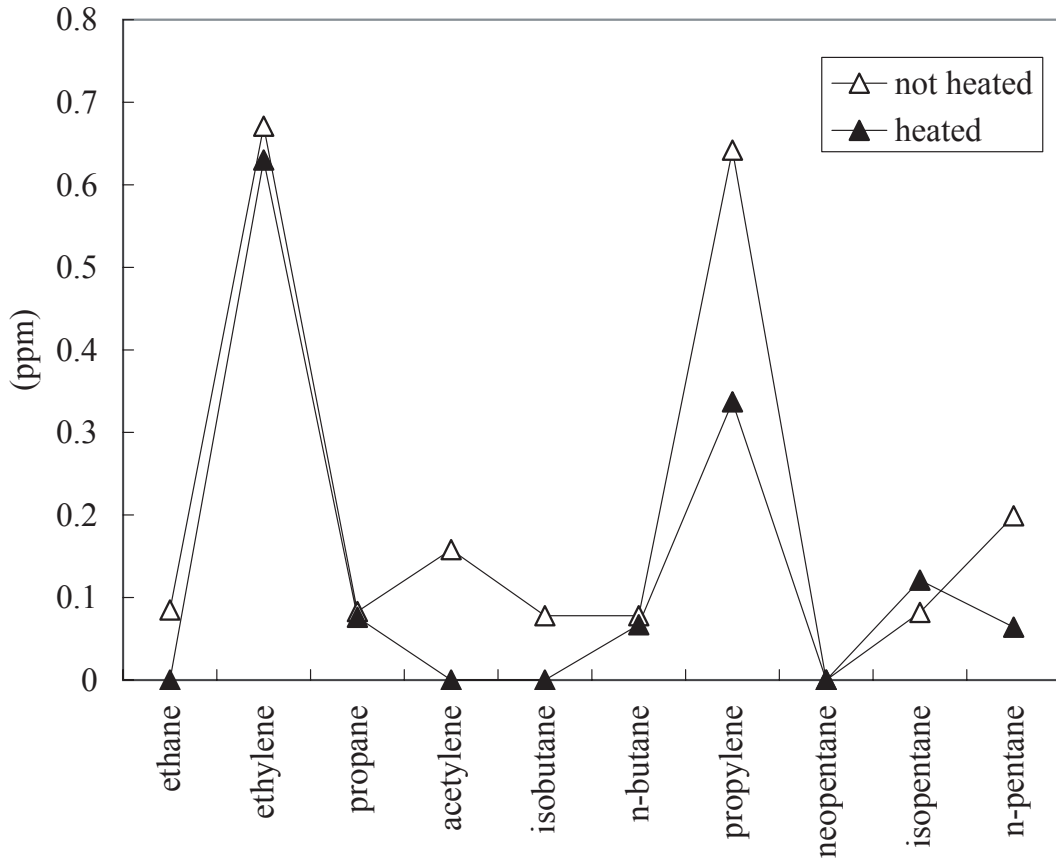
試料瓶Fの下部スクリュウcock部を蒸留水で満たした後、このスクリュウcockを蒸留水中で開放した。内部は減圧になっているため蒸留水が試料瓶内に吸い

上げられ上部に1~4ml程度の気体(Rガス)が残った。これをガスクロマトグラフにより分析した。非メタン炭化水素の測定法の詳細は猪狩(1995)に従った。メタンはヒューレットパッカード社製HP5890型ガスクロマトグラフ(キャリアーガス:ヘリウム, カラム:モレキュラーシーブ5Aパックドカラム, カラム長2m, 検出器FID)により測定を行った。窒素・酸素・水素については島津製作所製GC8A型ガスクロマトグラフ(キャリアーガス:アルゴン, カラム:モレキュラーシーブ5Aパックドカラム, カラム長6m, 検出器TCD)により測定を行った。

3. 結果

Rガス中の炭化水素濃度の測定結果を第1表に、主成分の測定結果を第2表に示す。

第2図にバイトンゴムチューブを使用した場合の各成分の濃度を示す。1週間120℃で加熱処理したものと非加熱処理のものを用いて実験を行い、それぞれについて測定を行った。いずれの場合も同様のパターンを示し、特にエチレン、プロパン、アセチレンの発生量



第3図 シリコンゴムチューブから発生した炭化水素 (Rガス中の濃度) △:非加熱のシリコンゴムチューブを用いた, ▲:7日間 120℃で加熱したシリコンゴムチューブを用いた。

Fig. 3 Emitted hydrocarbons in R gas from silicone gum tubes △: The tube was not heated before experiment. ▲: The tube was heated for 7 days at 120 °C before experiment.

が多かった。加熱処理したものは非加熱処理のものに比べほとんどの成分で炭化水素濃度がより低く、加熱処理は有効であることが明らかになった。なお、実験中バイトンゴムチューブに外観の変化はなかった。

第3図にシリコンゴムチューブを使用した場合の結果を示す。バイトンゴムチューブと同様の条件で実験を行った。エチレンとプロピレンに極大を持つ同様のパターンが観察された。シリコンチューブの場合も加熱処理したものは非加熱処理のものに比べほとんどの成分で炭化水素濃度が低く、加熱処理は有効であることが明らかになった。実験中シリコンゴムチューブの外観に変化はなかった。

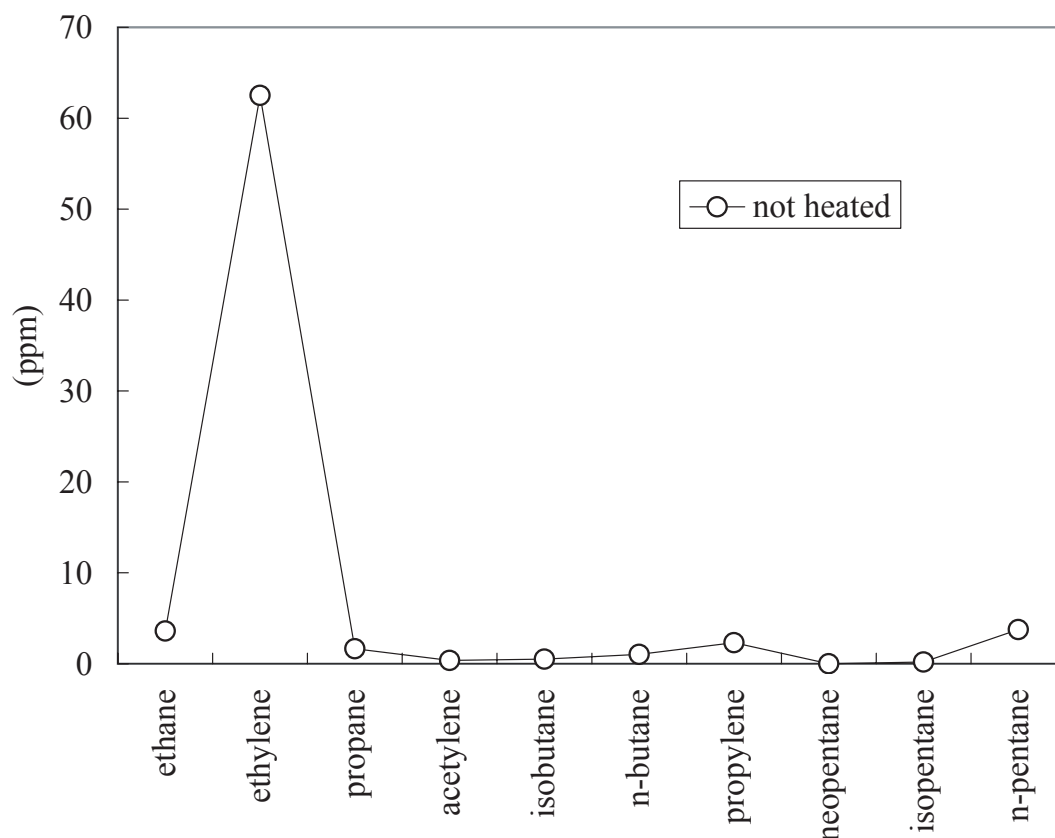
第4図にあめ色ゴムチューブを使用した場合の結果を示す。あめ色ゴムチューブは120℃で加熱処理すると変質、劣化したため非加熱処理のものを使用した結果のみを示す。発生する炭化水素濃度は全般的に高く、エチレン濃度が特に高いパターンを示した。実験中あめ色ゴムチューブの外観に変化はみられなかった。

エチレンは特に炭化水素の起源（無機起源あるいは有機物の熱分解）を知るための重要な成分であり

(Kiyosu *et al.*, 1992)、あめ色ゴムチューブは炭化水素の測定を目的とした地熱ガス採取には適当でないものと考えられる。シリコンゴムチューブを用いた場合どの成分も低い値を示した。

4. まとめ

現段階ではチューブ製造後の日数や保存状態と発生する炭化水素濃度の関係等不明な点がある。猪狩(1997)は室温においてゴム栓を使用した場合、バイトンゴム栓からの炭化水素発生量はシリコンゴム栓よりも少ないことを報告している。したがって同時期に製造されたバイトンゴムチューブとシリコンゴムチューブからの炭化水素発生量は逆転する可能性はあるものの、現段階では加熱処理したシリコンゴムチューブからの炭化水素発生量が三種のゴムチューブの中で最小であることが明らかになった。また、あめ色ゴムチューブはエチレン発生量が大きく、有機物を目的とした地熱ガス採取には適当でないことが推定された。このように、ゴムチューブからの炭化水素の発生が明



第4図 あめ色ゴムチューブから発生した炭化水素(Rガス中の濃度) ○:非加熱のあめ色ゴムチューブを用いた。

Fig. 4 Emitted hydrocarbons in R gas from normal gum tubes ○: The tube was not heated before experiment.

らかとなり，ゴムチューブを用いて有機物を目的とした地熱ガス採取を行う場合は，試料採取と同じ条件でブランクテストを行っておく必要があることが明らかになった。

文 献

- Des Marais, D. J., Donchin, J. H., Nehring, N. L. and Truesdell, A. H. (1981) Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons. *Nature*, **292**, 826-828.
- Giggenbach, W. F. (1975) A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bull. Volcanol.* **39**, special issue, 132-145.
- Higashihara, M., Igari, S., Maekawa, T., Noda, T., Sakata, S., Asada, N. and Miyatake, A. (1997) C₅+ hydrocarbons in fumarolic gases from the Kakkonda (Takinoue) geothermal area, Japan. *Geochem. J.* **31**, 63-74.
- 猪狩俊一郎 (1995) メタンを主成分とするガス中の微量軽質炭化水素の測定法. 地球化学, **29**, 17-23.
- 猪狩俊一郎 (1997) ゴム栓から発生する炭化水素:天然試料中の微量軽質炭化水素測定値への影響と最適な前処理方法. 地調月報, **48**, 493-496.
- 猪狩俊一郎・前川竜男・坂田 将 (2000) 自然噴気中の軽質炭化水素組成:葛根田地熱地域における事例研究. 地球化学, **34**, 103-109.
- Kiyosu, Y. and Asada, N. (1995) Light hydrocarbons in volcanic gases from the Japanese island arc. *Geochem. J.* **29**, 231-242.
- Kiyosu, Y., Asada, N. and Yoshida, Y. (1992) Origin of light hydrocarbon gases from the Matsukawa geothermal area Japan. *Chem. Geol.* **94**, 321-329.
- Nehring, N. L. and Truesdell, A. H. (1978) Hydrocarbon gases in some volcanic and geothermal systems. *Geothermal Resour. Council. Trans.* **2**, 483-486.

(受付:2004年5月21日;受理:2004年12月16日)