

教材化を目指したメタンハイドレートの短時間生成の検討

杉 江 瞬^{*}・和田 幸 恵^{**}・福岡 裕 真^{***}
長 南 幸 安^{****}

要約：

メタンハイドレートは、天然ガスと同様なメタン成分を含み、日本周辺に大量に存在する資源である。これは純国産の固有資源になりえると同時に、硫黄酸化物や窒素酸化物を排出しないエネルギーとなる。持続可能な社会の形成において、エネルギー供給の維持と環境保護の両立は日本にとって大きな課題であり、この資源活用は現状を打開するための要の1つである。日本を担う学生が資源開発について知り、資源に関する選択肢を増やすためにも、理解を深める機会を設けるべきである。中学校理科学習指導要領には資源に関する観察・実験を通して、理解を深めることが明記されており、メタンハイドレートの理解のために、広く扱うことができる教材を開発したいと考える。そこで、本研究ではメタンハイドレートの教材化という点から、簡易的な装置を用いた短時間生成を確立することを目的とした。従来の方法で人工的なメタンハイドレートを生成するには、専門的で高額な装置を用いて、多大な時間が必要ということもあり、授業に用いるには課題があった。そこで、メタンハイドレートの平衡領域から温度や圧力を調節し、物資の状態や攪拌方法などの実験手順などの条件を細かく検討した。その結果、実験の簡易化、実験器具の低廉化、攪拌時間を約1時間30分まで短縮し、短時間での生成を可能とした。

キーワード：理科教材、メタンハイドレート、メタン、合成実験

Investigation of Short-time Production of Methane Hydrate for Making into a Teaching Material

Shun SUGIE^{*}・Yukie WADA^{**}・Yuma FUKUOKA^{***}
Yukiyasu CHOUNAN^{****}

abstract：

Methane hydrate contains components similar to natural gas and is a resource that exists in large quantities around Japan. This is not only a purely domestic indigenous resource, but also an energy source that does not emit sulfur oxides and nitrogen oxides. Maintaining energy supply and preserving the environment are major challenges for Japan to achieve a sustainable society, and the utilization of this resource is one of the key elements to overcome the current situation.

^{*} すぎえ しゅん (Shun SUGIE) 弘前大学大学院地域社会研究科 大学院生 shun.0513@outlook.jp

^{**} わだ ゆきえ (Yukie WADA) 弘前大学大学院教育学研究科 修了生

^{***} ふくおか ゆうま (Yuma FUKUOKA) 弘前大学教育学部 卒業生

^{****} ちょうなん ゆきやす (Yukiyasu CHOUNAN) 弘前大学大学院地域社会研究科 (教育学部) 教授

Students who the future leaders of Japan should be given the opportunity to deepen their understanding of resource development and their options. The Guidelines for the Course of Study for Science at junior high schools clearly state that “students should deepen their understanding through observation and experiments related to resources,” and we would like to develop teaching materials that can be widely used for understanding methane hydrate. Therefore, from the point of view of creating educational materials, the objective was to establish a short-time generation with a simple device. Synthesis of artificial methane hydrate by conventional methods has been difficult to use in educational facilities, partly because it requires specialized and expensive equipment and a great deal of time. Therefore, I adjusted conditions such as temperature and pressure from the equilibrium region of methane hydrate and studied experimental procedures such as feeding conditions and stirring methods in detail. The result, the experimental setup was simplified and the stirring time was reduced to approximately 1 hour and 30 minutes.

keyword: Science Materials, Methane Hydrates, Methane, Synthesis Experiment

I. 緒論

1.1 日本の現状とエネルギー教育

日本では社会を維持するために莫大なエネルギーを消費しており、その供給構成（図1）は化石燃料を筆頭に、他のエネルギー資源が続く構成となっている。国内の一次エネルギー供給構成における化石燃料の依存度は、第一次石油ショック時に94.4%あったが、そこから減少傾向となり1990年度には83.2%、2010年度には81.2%になった。しかし、東日本大震災後から増大しており、2021年度には全体の83.2%を占めている¹⁾。化石燃料の99.1%は輸入であり、他国にエネルギー資源を依存している状態となっている²⁾。この現状を改善するため、2030年までの二酸化炭素排出削減の目標とともに、石油や石炭の脱却が計画されており、火力発電では天然ガスを含め新たな資源活用が模索されている。このように、資源の安定的な確保から、国産クリーンエネルギー開発が重要視されるようになった³⁾。

日本の一次エネルギー供給構成の推移(1973年～2021年)

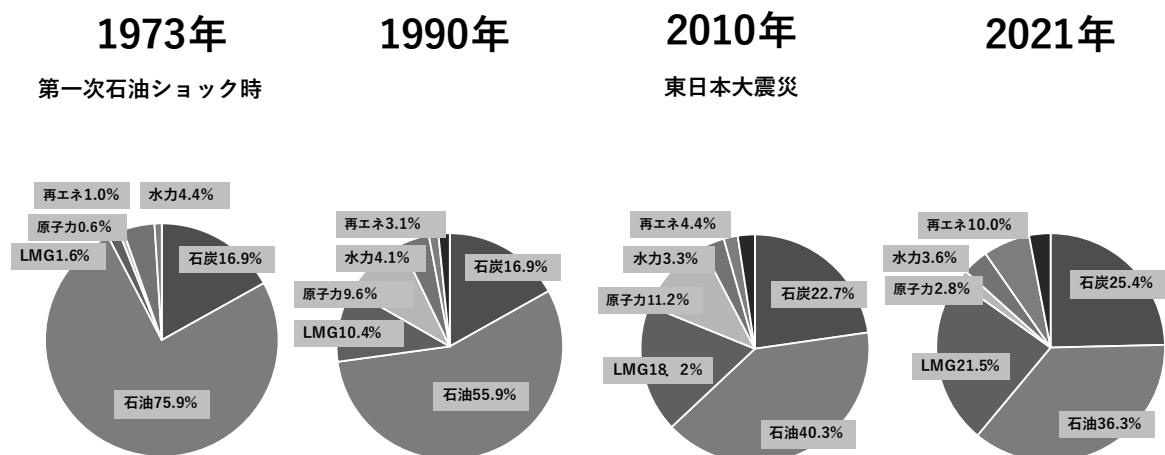


図1 日本の一次エネルギー供給構成の推移²⁾

(出所) 資源エネルギー庁「総合エネルギー統計」の2021年度速報値

中学校の理科教育において、「エネルギー」の内容は大きな枠組みの1つとなっている。「中学校学習指導要領（平成29年度告示）解説理科編」において、理科教育における環境やエネルギーは主に「科学技術と人間」の内容で取り扱われる⁴⁾。エネルギー資源や物質を有効に利用することが重要であると認識させることが主なねらいとして、エネルギーや物質に関する観察・実験などを行い、その結果を日常生活や社会と関連付けながら、理解を深めることが明記されている。また、学習指導要領には、「今後、環境への負荷がなるべく小さいエネルギー資源の開発と利用が課題であることを認識させるとともに、風力、地熱、バイオマスなどのエネルギー資源の利用、燃料電池や新たなエネルギーの開発の現状や課題についても触れる」と記載され、自然環境との調和を図りながら、持続可能な社会を築いていくことが言及されている⁵⁾。しかし、2022年に発行された中学校理科の教科書⁶⁻¹⁰⁾に載っている内容には、従来の資源や水力・太陽光等の自然エネルギーのみであり、新たなエネルギーの開発等に触れておらず、資源に対する観察・実験の仕方等も明記されていない。日本の特徴や所有している有限な資源を活かした開発が求められる現状において、日本独自の資源やその資源の特徴について、観察・実験から体験的に学ぶ機会を設けるべきである。

日本の資源開発の状況や、学習指導要領の「エネルギー資源の有効利用⁴⁾」「新たなエネルギーの開発の現状や課題についても触れる⁵⁾」という点から、メタンハイドレートに着目した。メタンハイドレートは、メタン分子と水分子から成る化石燃料であるが、石炭や石油に比べて、同じ熱量に対して二酸化炭素の排出量が約30%も少なく、窒素酸化物・硫黄酸化物を排出しないといった特徴がある^{11, 12)}。また、標準状態で結晶体積から約160倍のメタン分子が得られ、日本周辺の海底に大量に存在している¹³⁾。天然ガスと同様な成分であることから、代替の資源となることができ、資源を輸入に依存している日本にとって、固有資源の確保となりえる。このように、石炭・石油より環境への影響が少なく、国産エネルギーとなりえる可能性があることから、開発の将来性、学習指導要領のねらい⁵⁾を満たしており、教材として適する資源であると考えた。そこで、本教材を広く扱うために生成実験・生成時間の開発に焦点を当てた。

1.2 メタンハイドレートに関する実験

メタンハイドレート生成方法に関して、井川ら¹⁴⁾は高品質なメタンハイドレート生成とその評価を行った。この生成では圧力容器、配管、ガス供給用ポンプ、バルブ類及び圧力計等からなる合成装置を使用した。この装置は大型のものであり、圧力容器が冷凍庫に設置され、温度や圧力を制御できるように設計されている。実験手順として、メタンガス圧を6～8 MPaにし、冷凍庫の温度を-10℃から氷の融点直上まで上昇させ、130時間の生成を行っている。この研究では、生成したメタンハイドレートに関して、圧力の時間変化や消費されたガス量から包接量を計算し、合成の有無を燃焼によって判断している。

他の生成方法では、前川ら¹⁵⁾が分解条件の測定のためにメタンハイドレートの生成を行った。この生成では圧力容器・温度制御装置、圧力制御装置、攪拌装置、メタンハイドレート検出装置から構成された専門的な合成装置が使用された。この研究では、光学的検出装置を用いて、メタンハイドレートの生成と分解を明確に検出し、分解温度・圧力条件を相図でまとめた。研究結果や相図からメタンハイドレートは圧力が高くなると、その分解温度も高くなることが明らかにされた。

井川¹⁴⁾や前川ら¹⁵⁾によって、メタンハイドレートを人工的に生成するには、専門的な装置を要すること。また、前川¹⁵⁾や駒井ら¹⁶⁾によって、圧力と分解温度に関係があり、常圧になった時点でメタンハイドレート表面に分解が起こることなどが報告されている。

1.3 メタンハイドレートを教材とした実践

メタンハイドレートを利用した実践に関して、濁川¹⁷⁾は上越教育大学附属中学校の生徒に対し、エネルギー資源の教材としてメタンハイドレートを活用した。この実践では持続可能な開発のための

教育（ESD）の視点に立ち、日本のエネルギー問題やメタンハイドレートの特徴の説明、持続可能な社会に向けて話し合いが行われた。メタンハイドレートは燃焼させたり、水をかけて気化させたりするなど様々な実験に用いられた。濁川が行った生成方法では、ガスボンベから金属容器にメタンガスを直接供給し、8MPaの圧力をかけながら冷蔵庫で2日間かけたことが明記されている。

他の実践例で、川崎¹⁸⁾は学習指導要領の「新たなエネルギーの開発の現状と課題について触れる⁵⁾」という視点から、ガスハイドレートに関する内容を授業に取り入れることを検討した。京都教育大学教育学部の学生に対し、構造や存在場所の説明、新しいエネルギーとしての可能性や課題について解説し、演示実験でガスハイドレートの燃焼を行った。ガスハイドレートを燃焼させることで、「氷が燃える」といった神秘的な事象を提示し、科学に対する関心を深めることが期待された。しかし、川崎のガスハイドレート生成において、メタンガスでは生成条件を達成することが困難であると考えたため、プロパンガスが使用された。プロパンガスの生成では、氷粒子を用いてガスボンベと直結した冷凍庫内で、 -10°C ～ -12°C 、0.3 MPaの条件下で50時間をかけて生成したことが明記されている。

濁川¹⁷⁾や川崎¹⁸⁾の実践例より、「燃える氷」を体験することで、科学的な現象に興味・関心を促せることが示されている。また、試料の観察や燃焼の様子を通して、化学的性質やその利点・欠点を見出し、エネルギー資源としての活用方法を考える探究的な学習が展開されていた。このように、メタンハイドレートは日本のエネルギー問題を考える上で、実感を伴った教材として十分な役割を果たせることが推察できる。

しかし、生成に関して、メタンハイドレートの平衡領域を満たすことが容易ではないため、ガスボンベと容器を直結させた状態で冷蔵保存といった大掛かりな装置を用いる必要があった。また、生成に2日以上要していたため、生成工程のほとんどが事前準備となる。そして、教材としてだが、授業実践におけるメタンハイドレートの活用が、燃焼や分解の様子を観察するだけの試料となっている。

II. 研究目的

メタンハイドレートを教材として使用する場合、自然物を用意することができないため生成する必要がある。しかし、生成方法や実践¹⁴⁻¹⁸⁾より、「生成時間が長い」「専門的な装置やガスボンベと直結した大掛かりな装置が必要」「体験的な部分が生成物や燃焼の観察のみであり、生成工程が組込み難しい」といった課題があった。これに対し、簡易的であり短時間の生成を実現することで、授業に生成工程を導入でき、圧力・温度の生成条件や、メタン包接量等の資源としての特徴を実感の伴った教材として提示することが期待できると考えた。

そのため、本研究では広く実践し、生成工程を授業内に取り入れることを考慮し、メタンハイドレートの簡便な生成方法、生成の短時間化を検討した。本稿では、メタンハイドレートの生成手順について述べるとともに、生成物の状態や燃焼の様子、メタン包接量についても評価した。

III. 材料及び実験方法

3.1 本実験の先行研究

本実験の先行研究において、和田ら¹⁹⁾は簡易的で安定的な燃焼を目的とした生成を行った。圧力容器内にメタンガスを取り入れ、そのガス量を調節して平衡領域となる圧力条件を満たすことで、安価な実験器具で生成が可能であることが確かめられた。また、圧力変化からメタンハイドレート化率を求め、生成物の52.8%がメタンハイドレートになっていたことが示唆された。この方法では装置の簡易化が行われたが、生成時間に5～6時間かかっており、全体の半分程度しかメタンハイドレート

にならなかった。

本研究では、この生成方法を参考に、メタンハイドレートの短時間生成を検討した。

3.2 メタンハイドレートの生成条件

メタンハイドレートはクラスレートハイドレート（包接化合物）の一種である。水分子が水素結合によってつくる多面体のケージがメタン分子を包接し、その多面体同士が互いに面を共有して結晶構造を形成している。真水と気体を固有の温度・圧力条件を満たすことでハイドレートを生成することができる。メタンハイドレートが安定的な状態となる条件として、 -80°C で約 0.1MPa 、 0°C で約 2.6MPa 以上の圧力が必要²⁰⁻²²⁾とされている。宮田²¹⁾や山崎²²⁾の論文から、平衡領域を表した相図(図2)を作成し、生成実験の参考にした。

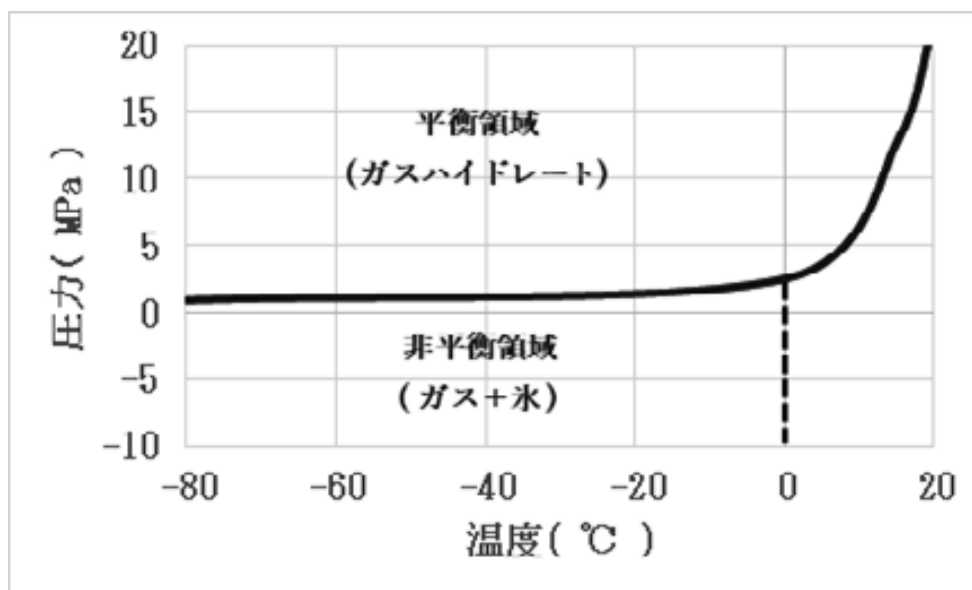


図2 メタンハイドレート平衡領域条件

和田の先行研究¹⁹⁾や相図(図2)より、平衡領域となる温度と圧力の条件を満たすことで、安価な実験器具で生成が可能であることが確かめられた。 0°C で約 2.6MPa 以上の圧力を維持することにより平衡領域となることから、氷水を用いて 0°C の状態にし、圧力容器を用いて 2.6MPa 以上の環境を形成した。また、生成が進むにつれて、ハイドレート化の影響により、水分子による籠状構造内にメタン分子が包接されるため、容器内の圧力が徐々に低下する。その点を考慮し、攪拌前に容器内の圧力を 5.0MPa 近くまで調整し、攪拌後の圧力が 2.6MPa を下回らないようにした。

生成時間に関して、攪拌の仕方や、生成開始時における水とメタンガスの状態を工夫し、短時間化を図った。ハイドレート化を進めるために、水とメタンガスの接地面積を広くする必要があり、本研究ではマグネティックスターラーを用いて攪拌を行うこととした。攪拌についてであるが、接地面積をより広くするため、平面的ではなく立体的な攪拌となるようにした。水とメタンガスの状態において、和田の先行研究¹⁹⁾ではメタンハイドレートを生成する際、水を固体の状態から始めていた。しかし、本研究ではメタンガスが効率的に吸収できるように、液体の状態から始めた。また、温度を 0°C 状態から始めるため、液体と固体が少し残っている二相平衡状態にした。

3.3 使用した原料と器具

【使用した原料】

- ・メタン
- ・イオン交換水 10mL

【圧力容器の組立てに必要とした物】

- ・耐圧硝子 TVS-N2-100mL ポータブルリアクター
- ・耐圧硝子 接続ユニット本体用
- ・耐圧硝子 圧力計 連成 5 MPa ϕ 75 mm
- ・耐圧硝子 バルブ 1/4 “Swagelok 継手 (1/8変換継手付)”
- ・耐圧硝子 プラスチックパッキン本体用 D-36S
- ・コンパクトバイス 75mm TKB-75
- ・モンキーレンチ

【生成に必要とした物】

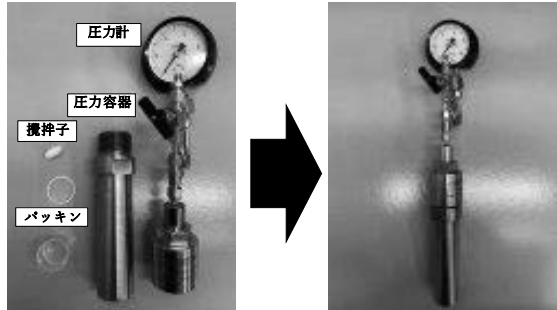
- ・真空断熱容器 (デュワー瓶) BTC-451
- ・マグネティックスターラー (SW-RS007D)
- ・強力攪拌子オーバル型 25mm
- ・液体窒素
- ・20mL メスシリンダー
- ・ビニールチューブ 内径 5 mm 外径 10mm
- ・10L テドラーバッグ
- ・鉄製スタンド
- ・発泡スチロール容器

3.4 生成方法の手順

- ①圧力容器にイオン交換水10mLと強力攪拌子を入れた後、10MPaまで計測可能な圧力計を取り付ける (図3A)。圧力計はコンパクトバイスとモンキーレンチを用いて取り付け、容器を組み立てる。
- ②テドラーバッグにゴムチューブを付けた後、ガスボンベに取り付けてメタンガスをバッグ内に注入する (図3B)。後で圧力を調整するため、バッグが10cm程度膨らむくらいメタンガスを入れる。
- ③圧力計の容器にメタンガスを封入したテドラーバッグを取り付けた後、容器の栓 (コック) を開ける。圧力容器をデュワー瓶に入れ、鉄製スタンドで固定する。
- ④液体窒素 (-196°C) をデュワー瓶に注ぎ、圧力容器の温度を下げる。温度の低下とともに、メタンガスが圧力容器に封入される (図3C)。テドラーバッグが完全に萎んだ後、容器の栓を閉める。
- ⑤圧力容器をデュワー瓶から取り出し、 50°C 前後に調節した水で1分間程の湯煎を行い、容器内の氷を融かす。氷の融解を確認する場合、マグネティックスターラーを用いて、攪拌子が回転するかどうかで判断する。回転の確認後、圧力計を確認し、容器内の圧力が4.5~5.0MPaになるように調節するため、栓を開けてメタンガスをテドラーバッグに戻す。
- ⑥発泡スチロール容器に氷水 (0°C) をつくり、圧力容器を入れる。圧力容器を発泡スチロール容器ごとマグネティックスターラーの上に載せ、1030回転/分に設定して、1時間30分かけて攪拌を行う (図3D)。
- ⑦1時間30分後に攪拌を止めて、圧力容器を氷水から取り出す。容器の栓を開けて圧力を下げてから、メタンハイドレートを取り出し、火を近づけて燃焼の確認をする。
- ⑧再現性の確認のため、①~⑦までの実験手順で、合計10回の生成を行い、燃焼の有無を確認した。

メタンハイドレート生成の実験工程

(A) 圧力容器の組み立て



(B) メタンガスの供給



(C) 液体窒素を利用した
メタンガスの封入



(D) 高圧・低温下での攪拌

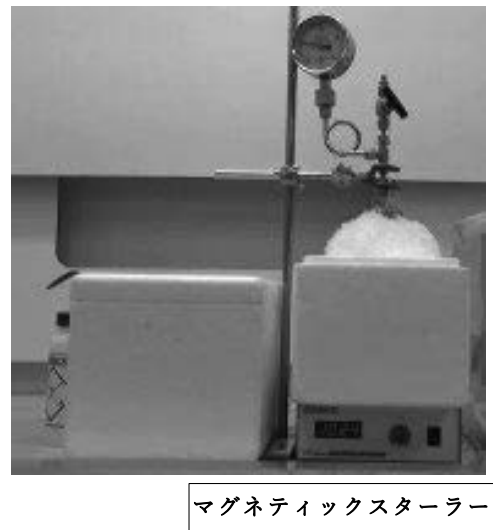


図3 メタンハイドレートの実験工程

この生成では、水とメタンガスの接地面積を大きくするため、攪拌が重要である。メタンハイドレートの結晶密度は 0.91 g/cm^3 で水より軽いため、水面を膜で覆うように結晶が成長することが報告されている¹⁵⁾。そのため、攪拌がない場合、容器内の水面にできた氷の膜でメタンの包接が阻害されてしまい、ハイドレート化が止まってしまう。これを防ぐため、生成工程で攪拌子の回転に本研究独自の工夫を設け、平面的な回転ではなく、圧力容器の内壁に攪拌子が接触するようにし、不規則的で三次元的な回転をつけるようにした。(図4)。

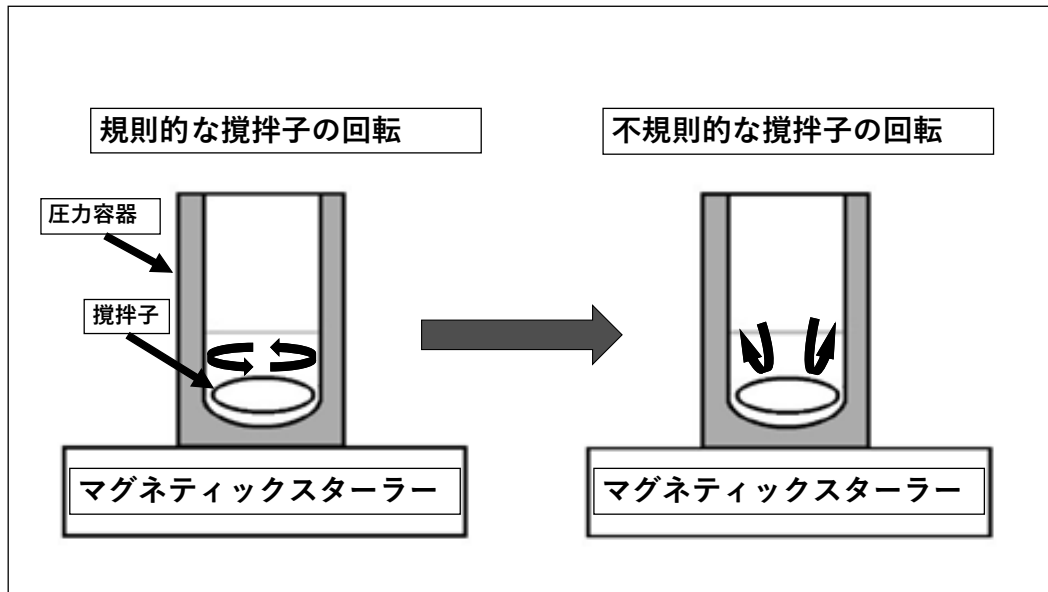


図4 撹拌子の回転の変化

実験の過程を端的に表すと、圧力容器にメタンガスを封入させ、0℃で約5.0MPaの条件の下で1時間30分の撹拌となっている（図5）。

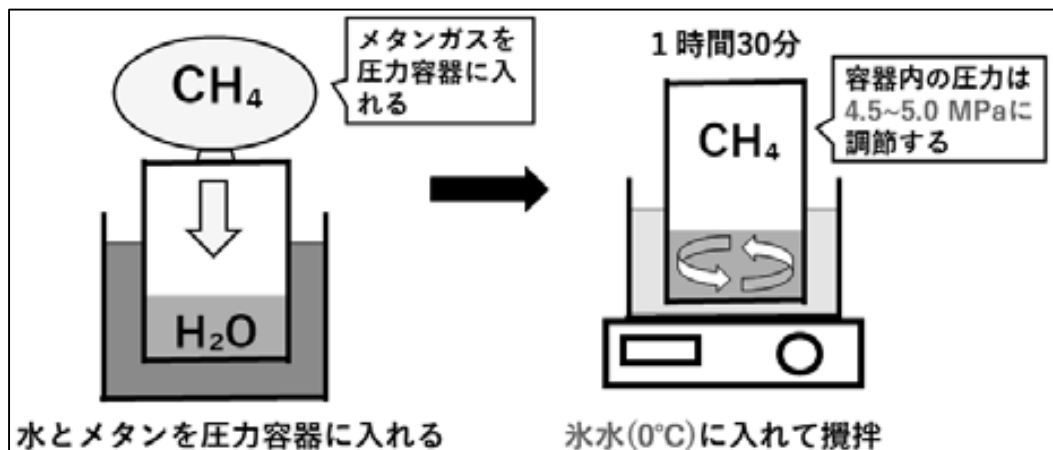


図5 メタンハイドレートの生成手順

IV. 結果

4.1 圧力容器内の圧力の変化

容器内の圧力変化（図6）において、撹拌を始めた時点では最高圧力4.90MPaになっていた。撹拌が始まると撹拌子はカラカラと音をたてて回り、圧力がすぐに下がり始めた。生成を始めてから1時間30分経過したところで圧力は3.02MPaまで低下し、それ以上の低下は見られなかった。また、撹拌子も止まることなく回り続けていた。この結果から、圧力容器内では1.88MPaの圧力変化が起こったことが分かった。また、始めの40分間で圧力の低下が急激に起こった後、緩やかな変化になっている。

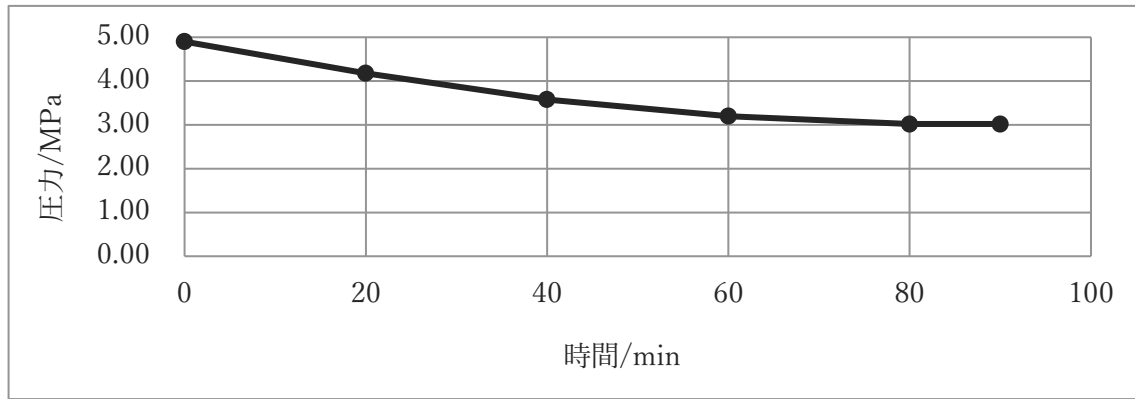


図6 圧力容器内の圧力変化

井川ら¹⁴⁾ や和田¹⁹⁾ の方法を参考に、本研究におけるメタンハイドレート化率を圧力変化から求めた。山本²³⁾ によると 1.00 m^3 のメタンハイドレートでは、標準状態で 0.80 m^3 の水に 164 m^3 のメタンガスが包接される。そのため、 1.00 m^3 の水になら、 205 m^3 のメタンガスが包接されると考える。本研究では、 $1.00 \times 10^{-2}\text{ L}$ (10 mL) の水を使用したので、理想的な値としてメタンガスが 2.05 L 包接される。本研究における圧力容器の容量は $1.00 \times 10^{-1}\text{ L}$ であり、水の体積は $1.00 \times 10^{-2}\text{ L}$ 、攪拌子の体積は $2.00 \times 10^{-3}\text{ L}$ であった。

分子量を n とし、圧力の変化 (P) は $1.88 \times 10^6\text{ Pa}$ 、容器体積 (V) は $8.80 \times 10^{-2}\text{ L}$ 、温度 (T) は 273 K 、気体定数 (R) は $8.31 \times 10^3\text{ Pa} \cdot \text{L/K} \cdot \text{mol}$ であり、以下の状態方程式を使用する。

$$PV = nRT$$

$$n = PV/RT \\ \doteq 7.29 \times 10^{-2}$$

分子量より、包接されたメタンガスの体積は $22.4\text{ L/mol} \times 7.09 \times 10^{-2}\text{ mol} = 1.63\text{ L}$ となり、メタンハイドレート化率は79.7%となった。

4.2 生成したメタンハイドレートの様子

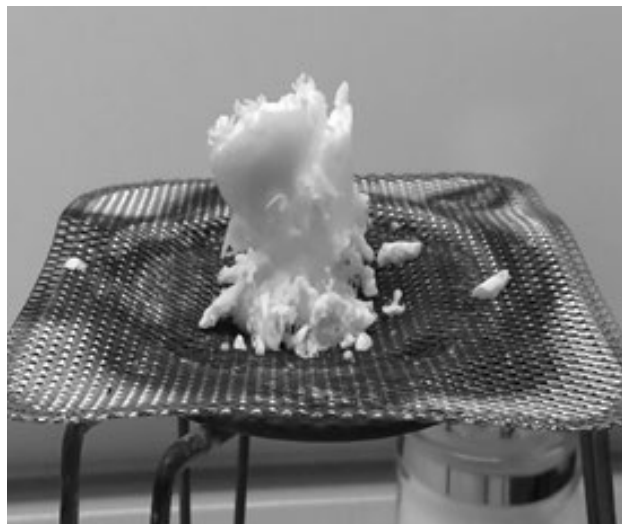


写真1 本研究で生成したメタンハイドレート

MH21-S研究開発コンソーシアムのメタンハイドレートの基礎情報²⁴⁾で提示している特徴として、メタンハイドレートはメタン分子と水分子が結びついているため、白い氷のような状態であることと、火を近づける火柱を上げて燃えることが明記されている。本研究で生成したのも全体的に白いフレーク状になっており、小さな結晶固体が積み重なったような崩れやすい形状といった特徴が見られた。压力容器内の底の部分には、半球体状の大きな塊が形成されていた（写真1）。また、常温・常圧に置かれたメタンハイドレートは、シュワシュワと音を立てており、分解してメタンが抜け出ている様子が確認できた。火を近づけると、メタンハイドレート全体に炎が広がっていき、火柱を上げながら十数秒間燃え続けた。

4.3 メタンハイドレートの燃焼の様子

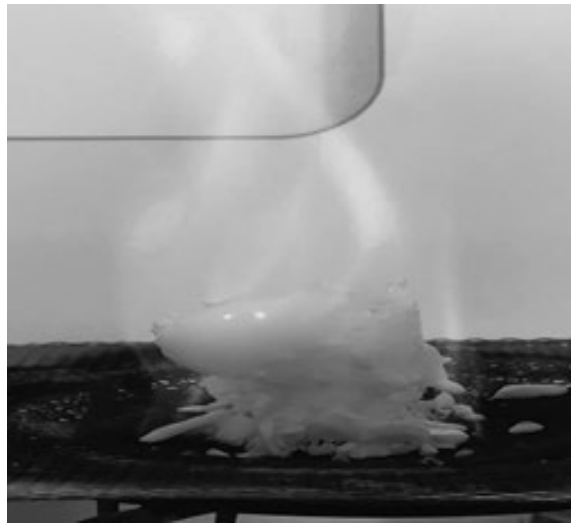


写真2 燃焼しているメタンハイドレート

燃焼の様子として、火を近づけると全体に広がり大きな火柱を上げた（写真2）。途中で火が消えてしまうことはなく、安定的な燃焼を続けた。また、压力容器内の底の部分にあった半球体状のメタンハイドレートが、他の部分に比べ長く燃焼した。燃焼終了後に、再度火を近づけても燃焼が再開することはなかった。研究で生成したメタンハイドレートの中で、燃焼時間が最も長かったもので1分10秒間の継続が確認された。

4.4 燃焼終了後のメタンハイドレートの様子



写真3 燃焼終了後のメタンハイドレート

燃焼終了後の様子として、完全に燃焼が終了すると、少量の白い固体が残っている状態であった(写真3)。メタンハイドレートの大部分が燃焼に反応したか、その熱で溶解したことが考えられる。シュワシュワといった音はしなかったが、残った部分を触ったところ、その部分から細かな気泡が発生しているような感触があった。

4.5 再現性の確認

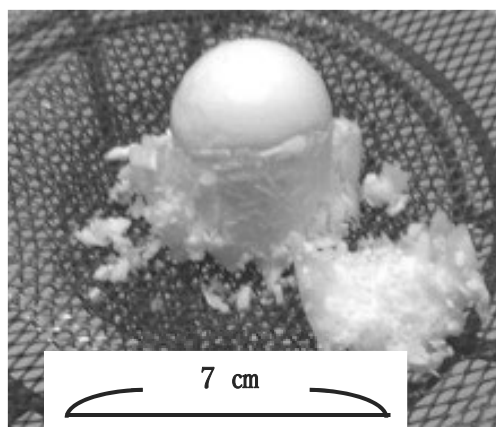
同じ条件下で生成したメタンハイドレートの圧力変化と燃焼時間を比較した(表1)。攪拌前後で1.80 MPaの圧力変化が起こっており、全てのメタンハイドレートで燃焼が確認された。しかし、燃焼時間は異なり、最も長いもので1分10秒、最も短いもので15秒であった。全体の燃焼時間の平均値±標準偏差として、 35.9 ± 21.0 秒程度であり、大きな分散があった。

表1 メタンハイドレートの圧力変化と燃焼時間

回数	攪拌前の圧力 /MPa	攪拌後の圧力 /MPa	メタンガスの包接量 (L)	ハイドレート化率 (%)	燃焼時間 /s
1	4.90	3.02	1.63 L	79.7%	43.07
2	4.95	3.20	1.52 L	74.2%	31.08
3	4.92	3.05	1.63 L	79.3%	70.56
4	4.92	3.05	1.63 L	79.3%	21.47
5	4.90	2.96	1.69 L	82.2%	18.82
6	4.80	2.92	1.63 L	79.7%	38.91
7	4.85	3.10	1.52 L	74.2%	15.00
8	4.90	3.20	1.48 L	72.1%	72.02
9	4.90	3.45	1.34 L	65.7%	32.58
10	4.90	3.10	1.56 L	76.3%	15.53
平均値±標準偏差			1.56 ± 0.12 L	$76.3 \pm 4.9\%$	35.9 ± 21.0

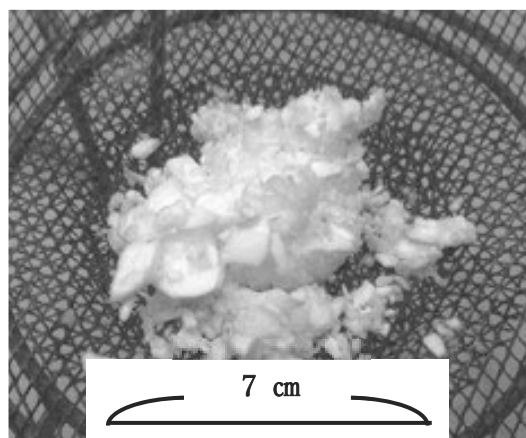
圧力変化が異なる4回目と8回目の試料を比較すると、4回目の圧力変化が大きいのが、燃焼時間は短かった。また、圧力の変化は同じで、表面積が異なる3回目と4回目の試料(図7)を比較すると、表面積が小さい3回目の燃焼時間が長かった。

3回目の試料



圧力変化(MPa) 4.90 MPa → 3.05 MPa
燃焼時間(s) 70.05 s

4回目の試料



圧力変化(MPa) 4.90 MPa → 3.05 MPa
燃焼時間(s) 21.47 s

図7 生成物の表面積と燃焼時間の比較

V. 考察・結論

5.1 考察

本研究により、これまで数時間から数日間かけて行っていたメタンハイドレートの生成を、準備(10分)と攪拌(1時間30分)を合わせて1時間40分までに短縮することが可能となった。また、本研究で用いた生成方法により、圧力・温度を調整する装置やガスボンベとの直結が必要なくなり、簡易的な生成が可能であることが分かった。この生成過程を確立したことにより、学校教育でも1コマ50分の授業を2コマ用いれば実験が可能となった。これまで事前準備となっていた生成工程^{17, 18)}の部分を授業内に組込むことができるようになり、生成実験や圧力・温度条件、メタンガスの包接量の確認など、体験的な活動の幅を広げられるようになった。

本研究の時間短縮の要因として、水へのメタンガス供給効率が上がったことによるものだと考える。攪拌前に圧力容器内の水を融かしたことや、攪拌に強力なマグネティックスターラーを用いたことから、メタンガスと水の接地面積が大きくなり効率的に供給を行うことができたと考える。また、攪拌の方法では、攪拌子が圧力容器の壁にぶつかるようにし、不規則的な3次元的な回転をかけたことも要因1つである、水面に氷やメタンハイドレートの膜の生成を阻害したことや、水滴を増やして水とメタンガスの接触を広くしたため、ハイドレート化の促進に繋がったと考える。

生成した試料がメタンハイドレートかどうかについてだが、独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構²⁵⁾より -82°C 以上だと加圧しても液化しないため容器内でメタンガスが液化や固体化していないこと、攪拌前後の圧力変化からメタンが水分子に包接されたことを示すことなどから推察することができる。また、井川¹⁴⁾や濁川¹⁷⁾は燃焼をもって判断していることから、本研究で生成したものはメタンハイドレートであると考えられる。

再現性を確認することができたが、生成した試料ごとに燃焼時間が異なり、標準偏差に大きな分散が見られた。この要因として2つのことが考えられ、1つ目は生成したメタンハイドレートの表面積の違いである。本研究で生成したメタンハイドレートは、フレーク状になっており、取り出した時に1つ1つの表面積が異なっていた。そのため、火の回りに差が生まれ、燃焼時間が異なっていたと考える。2つ目はメタンハイドレートが分解しやすい物質であり、構造を保持するための圧力・温度の変化が要因であると考え。本研究ではメタンハイドレートを取り出す際に、圧力容器の栓を開けて圧力を逃がした。そのため、容器内で急激な圧力の変化が起こり、それに伴ってメタンハイドレート構造が壊れ、メタンが解離したと考える。また、駒井¹⁶⁾の研究から、圧力が平衡領域より下がった時点で融解が起こっていることが示唆されており、容器内における環境の変化が燃焼時間の差に繋がったと考える。

5.2 先行研究との比較

実験手順や攪拌の仕方、水とメタンガスの状態といった条件の検討により、先行研究と比べて大幅な時間短縮となった。実験器具についてだが、井川¹⁴⁾や前川¹⁵⁾と異なり専門的な装置を使用しないことや、濁川¹⁷⁾や川崎¹⁸⁾と異なりガスボンベとの直結や冷凍庫での生成が不要となった。また、先行研究の実践では、メタンハイドレートの活用が燃焼や分解の様子を観察するだけのものとなっていた。しかし、本研究の短時間化によってメタンハイドレートだけでなく、生成実験全体を授業に導入することができるようになり、生成条件を実験から確認できるようになった。

濁川¹⁷⁾が行った実践では、時間の関係から生成が事前準備になっていたことや、ガスボンベと直結させてメタンガスを供給させていたため、少量の水に大量のメタンガスが取り込まれている²⁴⁾といった化学的な特徴を確認することができなかった。しかし、本研究では短時間生成であるため、授業内で圧力の変化から包接過程を確認することができるようになった。また、テドラーバッグを使用することにより、包接されるガス量を確認でき、圧力容器にどの程度が封入されたかを視覚的に捉え

ることが可能となった（図3B）。

メタンハイドレート化率についてだが、和田¹⁹⁾が生成したものでは全体の52.8%のみがメタンハイドレートになっていた。しかし、本研究では平均で1.56Lのメタンガスの包接が確認され、79.7%がメタンハイドレートになっており、品質として高い値を示した。これは、効率的なメタンガスの供給が行われたことが大きな要因であったことが考えられる。

5.3 結論

本研究では生成時間の短縮化を行うことができた。本研究の結果と和田の先行研究¹⁹⁾から、専門的な装置を必要とせず、圧力容器やマグネティックスターラーなど実験器具のみで、1時間40分でメタンハイドレートを生成できるようになり、簡便な生成方法、安定した燃焼、生成の短時化を確立した（図8）。

従来の生成方法との比較

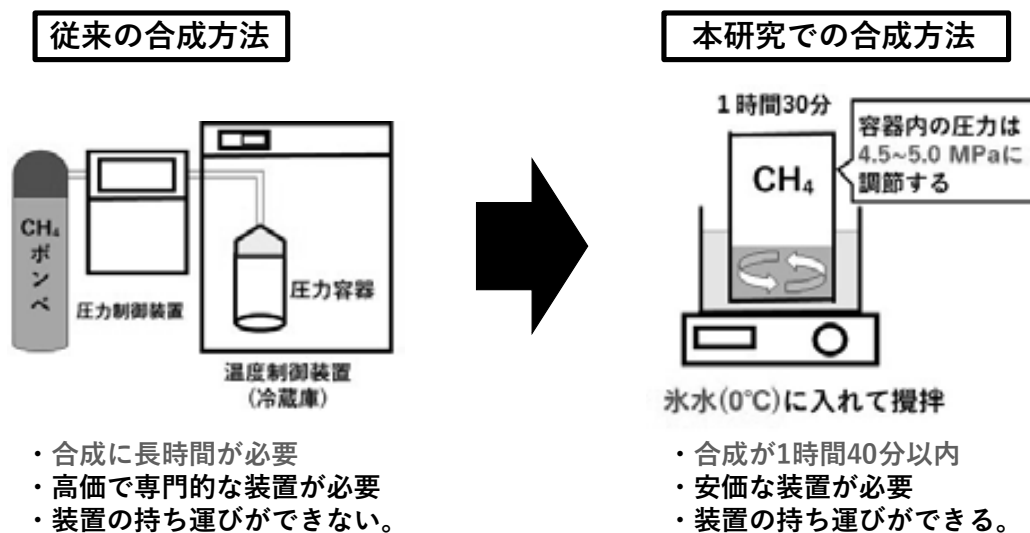


図8 研究のまとめ

本研究の安全面について、使用したメタンは可燃性・引火性が極めて高いガスであり、使用には細心の注意を払う必要があり、燃焼実験では気を付ける必要がある。また、実験面について、井川¹⁴⁾や前川¹⁵⁾の生成方法と比べ、安価な実験器具で生成できるようになったが、圧力容器やマグネティックスターラーといった部分でコストがかかった。今後、さらに研究を進め、実験の安全性を担保することはもちろんであるが、実験のコスト削減や実験時間の短縮、教育現場での実践などを検討する。

引用文献

- (1) 資源エネルギー庁 総務課戦略企画室「令和3年度（2021年度）におけるエネルギー需給実績（確報）」p.35、2023。
最終閲覧日 2023年10月19日
https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/pdf/honbun2021fykaku.pdf
- (2) 経済産業省 資源エネルギー庁「日本のエネルギー 2022年度版「エネルギーの今を知る10の質問」、2022。
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2022/001/#section1>
最終閲覧日 2023年10月19日
- (3) 経済産業省エネルギー省「エネルギー基本計画 令和3年10月」pp.76-78、2021。
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20211022_01.pdf
最終閲覧日 2023年10月19日
- (4) 文部科学省「中学校学習指導要領解説（平成29年告示）理科編」『学校図書』p.63、2018。

- (5) 同上書(資料)、p.66。
- (6) 梶田隆章、真行寺千佳子、永原裕子、西原寛「新しい科学3」『東京書籍』pp.286-291、pp.304-305、2022。
- (7) 有馬朗人「理科の世界3」『大日本図』pp.302-305、2022。
- (8) 霜田光一、森本信也「中学校科学3」『学校図書』pp.247-250、2022。
- (9) 室伏きみ子、養老孟司「自然の探究 中学理科3」『教育出版』pp.299-305、2022。
- (10) 矢禎一、鎌田正裕「未来へひろがるサイエンス3」『啓林館』pp.230-233、p.306、2022。
- (11) 経済産業省 資源エネルギー庁「知っておきたいエネルギーの基礎用語～メタンハイドレートとは」、2017。
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/methanehydrate.html>
最終閲覧日 2023年10月19日
- (12) 長久保定雄「国産エネルギー資源としてのメタンハイドレート-我が国におけるメタンハイドレート開発計画-」『地学雑誌』第118巻(第5号) pp.759-760、2009。
- (13) 松本良「総説 メタンハイドレート-海底下に氷状巨大炭素リザーバ発見のインパクト-」『地学雑誌』第118巻(第1号) pp.13-14、2009。
- (14) 井川直樹、石井慶信、星川晃範、山内宏樹、山下智隆(2004)、「高品質メタンハイドレートの合成と評価」『日本原子力研究所』、pp.2-7。
- (15) 前川竜男、猪狩俊一郎、坂田将、伊藤司郎、今井登「メタンハイドレートの合成と分解条件の測定」『地質調査所月報』第46巻(第8号) pp.425-426、1995。
- (16) 駒井武、山本佳孝「メタンハイドレートの生成・分解機構」『日本海水学会誌』第56巻(第4号) pp.288-239、2002。
- (17) 濁川朋也「『実感』を伴うエネルギー教育-エネルギー資源としてのメタンハイドレートの教材化」『理科の教育 Science education monthly』第60巻(第2号) pp.103-105、2011。
- (18) 川崎善照、中野英之「地球・資源工学教育のための簡易ガスハイドレート生成実験装置の開発」『工学教育』第62巻(第2号) pp.59-60、2014。
- (19) 和田幸恵「メタンハイドレートの教材化に向けた簡便な生成方法の検討」pp.19-21、2014。
https://hirosaki.repo.nii.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=3348&item_no=1&page_id=13&block_id=33
最終閲覧日 2023年10月19日
- (20) 辻智也、山本佳孝、S.P.KANG「海に眠る新エネルギー メタンハイドレート」『日本海水学会誌』第62巻(第6号) pp.271-273、2008。
- (21) 宮田和明、奥井智治、平山裕章「LNGに代わる新技術!? 天然ガスハイドレート輸送システム」、2001。
https://oilgas-info.jogmec.go.jp/_res/projects/default_project/_project_/pdf/0/420/200111_001a.pdf
最終閲覧日 2023年10月19日
- (22) 山崎章弘「海とガスハイドレート」『日本海水学会紙』第65巻(第1号) pp.15-16、2011。
- (23) 山本晃司「メタンハイドレート資源開発の現状と安全性」『安全工学』第53巻(第6号)、p.468、2014。
- (24) MH21-S研究開発コンソーシアム「メタンハイドレートの基礎情報」
https://www.mh21japan.gr.jp/basic_info.html
最終閲覧日 2023年10月19日
- (25) 独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構 石油・天然ガス資源情報「天然ガス液化プロセス」、2010。
<https://oilgas-info.jogmec.go.jp/term/1001289/1001314.html>
最終閲覧日 2023年10月19日