

4.3 生成したメタンハイドレートのメタン包摂量

4.3.1 メタン包摂量の評価方法

生成したメタンハイドレートの包摂量を、酒井他(2006)の方法をもとにメタンハイドレート化率により評価した。メタンハイドレート化率の計算式を式(1)に示す。

$$\text{メタンハイドレート化率} = (\text{実際の包摂量}) / (\text{理論包摂量}) \times 100\% \quad (1)$$

ここで、理論包摂量は、すべてのケージにメタン分子が包摂された場合のメタンの物質量である。

この理論包摂量 x は、メタンハイドレートの理論分子式が $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ で、本研究で使った水の量が 10 g であることから、式(2)で示す計算式により求められる。

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol} : 5.75 \text{ mol} &= x : 10 \text{ g} \div 18 \text{ g/mol} \\ x &= 0.0966 \text{ mol} \end{aligned} \quad (2)$$

実際の包摂量は、式(3)により求めた。圧力容器内の空気及び水蒸気の量は、メタンガスの量に比べて少量であるため、考慮していない。

$$\text{実際の包摂量} = \frac{V}{R} \left(\frac{P}{T} - \frac{P'}{T'} \right) \quad \text{mol} \quad (3)$$

ここで、 V : (圧力容器の容積) - (水の体積) = 0.09 L, R : 気体定数 = $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, P : 生成前の圧力容器内の圧力, P' : 生成後の圧力容器内の圧力, T : 生成前の温度, T' : 生成後の温度である。生成前の圧力の測定は室温で行い、生成後の圧力の測定は 0°C の氷水に入れて行った。

4.3.2 生成したメタンハイドレートのメタンハイドレート化率

メタンハイドレート生成前後の圧力とその圧力を測定した時の温度、式(3)から求めた実際の包摂量、式(1)から求めたメタンハイドレート化率を表 1 に示す。

表 1 生成したメタンハイドレートの包摂量およびメタンハイドレート化率

	P /MPa	T /K	P' /MPa	T' /K	包摂量 /mol	メタンハイドレート化率 /%
1	4.15	293.15	2.85	273.15	0.0403	41.7
2	4.93	293.65	3.30	273.15	0.0509	52.8
3	4.90	293.65	3.29	273.15	0.0503	52.0
4	4.93	293.15	3.59	273.15	0.0398	41.2
5	4.90	295.15	3.38	273.15	0.0458	47.4
6	4.96	288.15	3.60	273.15	0.0437	45.2
7	4.90	296.15	4.30	273.15	0.0087	9.01
8	4.90	294.15	3.40	273.15	0.0456	47.2
9	4.90	290.15	3.38	273.15	0.0489	50.6
10	4.87	294.15	3.32	273.15	0.0477	49.3
平均					0.0459	47.5

7 回目の生成は、明らかに P' の値が大きいため、除外して平均値を出した。

表 1 の結果から、本研究におけるメタンハイドレート生成実験のガスハイドレート化率は、平均 47.5%、最大 52.8%であった。

4.3.3 考察

メタンハイドレート化率が 47.5%前後であることから、生成したメタンハイドレートの約半分は、メタン分子が水分子による籠状の構造に取り込まれていると考えられる。本実験では、ガスボンベと繋ぎ常にメタンガスが圧力容器内に封入されているわけではなく、圧力容器内の圧力は一定ではない。メタンガスが水分子に取り込まれるにしたがい、徐々に圧力容器内の圧力が低下していくため、メタンハイドレート化率が上がらなかったと考える。

また、本実験では 7 回目の生成後の圧力 P' の値が大きいため、メタンハイドレート化率が上がらなかった。本実験で使用したスターラはマグネット式であるため、圧力容器を置く位置で攪拌子の回転の仕方が異なる。確実にメタンハイドレートを生成するためには、生成前に効率よく回転する位置を探し、生成時には攪拌子が回転する音を確認しながら進める必要がある。7 回目の実験についても回転する音に注意し、事前に見つけた場所に圧力容器を置いて実験を行ったが、その他の実験と比べて生成後の圧力が下がらなかった。そのため、水とメタンガスの攪拌が効率よく行われていなかった以外に他の要因である可能性もあるがその要因については明らかではない。

4.4 まとめ

ここまでの実験結果及び考察から、生成時間 5～6 時間で、圧力制御や温度制御を行わない方法でのメタンハイドレート生成が確実に可能になったといえる。また、確実にメタン包摂量の大きいメタンハイドレートを生成させるためには、液体窒素で圧力容器を冷却してメタンガスを圧力容器内へ封入した後、一度常温で容器内の氷を溶かして攪拌を開始する方法が有効であると考えられる。圧力容器内の氷を溶かしてから攪拌を行うことで、水とメタンガスをより接触させることができ、メタンの包摂量を上げることができる。

圧力容器内の空気を抜く工程については、空気を抜いて生成したメタンハイドレートの方が激しく燃焼する様子が確認できた。また、全体が白く、フワフワとした形状をしていることから、メタンガスの包摂量も大きいといえる。しかし、激しく燃焼するため燃焼時間が短くなり、教材として提示するにあたっては、空気を抜かずに生成する方法が有効と考える。

本実験で得られた最大のメタンハイドレート化率は理論包摂量に対して 52.8%であった。生成したメタンハイドレートは燃焼時間が 1 分以上である。また生成したメタンハイドレートはシュワシュワと音を立てて気泡を出しながら分解する様子も確認できた。このことから、教材として使用するのに十分なメタンハイドレートの生成方法であると考えられる。

第 5 章 都市ガスでの代用

5.1 都市ガスを利用したガスハイドレート生成

5.1.1 都市ガスを利用したガスハイドレート生成

都市ガスは成分の約 90%がメタンガスである。都市ガスは一般の家庭や学校でも使われていることから、純粋なメタンガスと比べて入手しやすく、安価である。そのため、純粋なメタンガスの代わりに都市ガスを用いてメタンハイドレートを生成することができれば、メタンハイドレートを教材として活用しやすくなる。そこで、純粋なメタンガスの代わりに都市ガスを用いた場合にもメタンハイドレートの生成が可能かどうかを検証し、その生成物が教材として用いるのに十分な形状や燃焼時間といえるのかを調べた。

5.1.2 実験

実験はメタンガスを用いたメタンハイドレートの生成時と同様の手順で行った。4.2 での実験から、圧力容器内の空気をあらかじめ抜いておく必要はないことがわかったため、圧力容器に水 10 mL と攪拌子を入れて容器を密閉し、圧力容器内の空気は抜かずに都市ガスを封入した。都市ガスは、ゴム風船ではなくテドラーバッグを用いることで圧力容器へ封入する分を採集した。都市ガスの採集には、ガスバーナーの空気調節ネジより上部の部分を取り外したものをを用いた（図 38）。まず、空気調節ネジを取り外した後、ガス調節ネジ中央の凸部分にチューブを取り付けテドラーバッグと接続した。次に、テドラーバッグを付けたまま元栓を開け、ガス調節ネジをゆっくりと回すことでガスをテドラーバッグ内へ採集した（図 39）。採集した都市ガスは、高純度メタンガスと同様 0℃の氷水につけ、圧力の変化が見られなくなるまで攪拌した。そのときの圧力容器内の圧力の変化を図 40 に示す。



図 38 ガスバーナーのガス調節ネジ部分のみにした様子



図 39 都市ガスを取り出す様子

5.1.3 結果

高純度メタンガスの代わりに都市ガスを用いてガスハイドレートを生成した場合、3 時間で約 0.70 MPa 圧力容器内の圧力が低下した。高純度メタンガスの場合と同様最初の 5 分で 4.90 MPa から 4.55 MPa まで急激に圧力が下がり、その後ゆるやかに低下していったが、約 90 分後には圧力の低下は見られなくなった（図 40）。攪拌を開始して 30 分後には攪拌

子の回転する音が聞こえなくなった。圧力の低下の仕方をメタンガスの場合と比べると、圧力の低下の仕方に大きな違いはないことがわかる。しかし、90 分後に最低圧力 4.20 MPa に達した後は圧力の変化が見られなくなった。

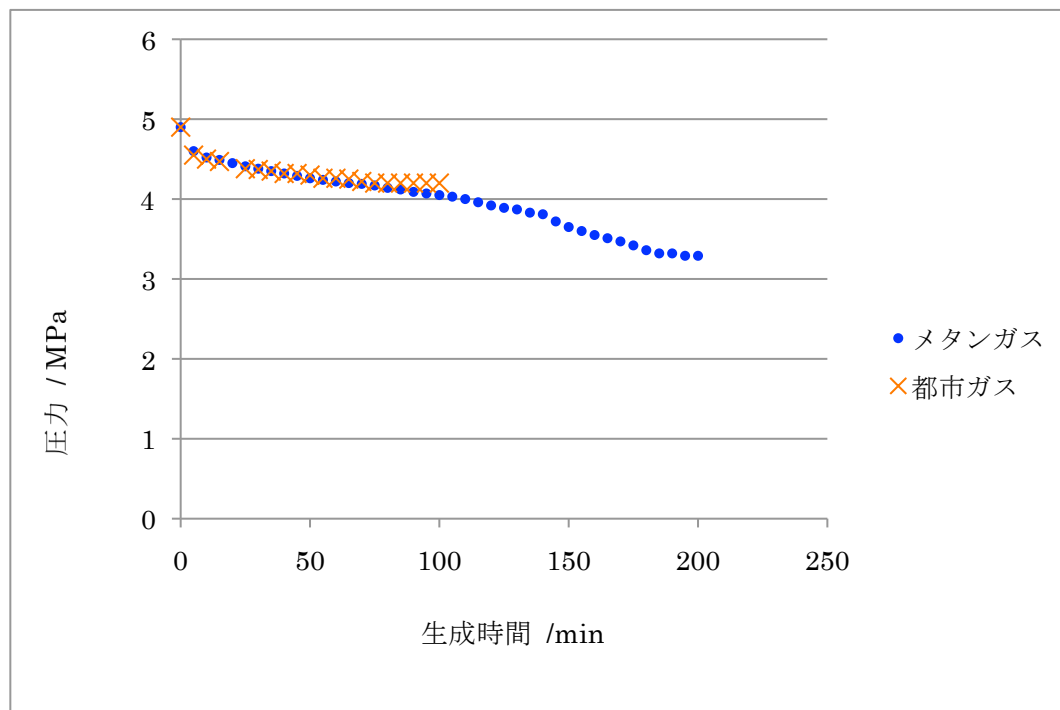


図 40 メタンガスを用いて生成した場合の圧力変化と都市ガスを用いて生成した場合の圧力変化
どちらも 0℃の氷水に入れて攪拌を開始した点を 0 分としている。最初の 5 分間急激に圧力が低下しているのは、直前まで室温(20℃)に置いていたためである。

メタンガスの代わりに都市ガスで生成したガスハイドレートが図 41 である。メタンガスを用いて生成した時と比べて周りのかけらが半透明になっている。周りの部分は白く、メタンガスで生成した場合と大きな違いはみられなかった。しかし、全体的に固く、メタンガスで生成した場合と比べて崩れにくかった。圧力容器から取り出した直後はパチパチと音がしており、時間が経過して表面の水が溶けてくると、シュワシュワという音がし始めた。



図 41 都市ガスで生成したガスハイドレート
中心部に埋まっている白い固体は、生成時に使用した攪拌子である。

都市ガスで生成したガスハイドレートの燃焼の様子を図 42 に示す。続けて燃焼した時間は最長で 35 秒間であった。炎の色はメタンガスで生成した時よりも青かった。炎の大きさはメタンガスで生成したときと同じくらいの大きさである。



図 42 都市ガスで生成したガスハイドレートの燃焼の様子

5.1.4 考察

高純度メタンガスの代わりに都市ガスを用いて生成した場合でも、メタンガスで生成した場合と同じようにシュワシュワと音を立て小刻みに動きながら分解していく様子を確認することができたため、分解する様子を見るには都市ガスでも十分であると考えられる。しかし、攪拌子が回転し、圧力が低下した時間は 90 分間だった。攪拌子の回転する音が途中で聞こえなくなったことから、途中で固体化し、攪拌できなくなった可能性が高い。そこで、攪拌子の回転が止まったときの圧力容器内の様子を調べることにした。

5.2 攪拌子の回転が止まった時の圧力容器内の様子

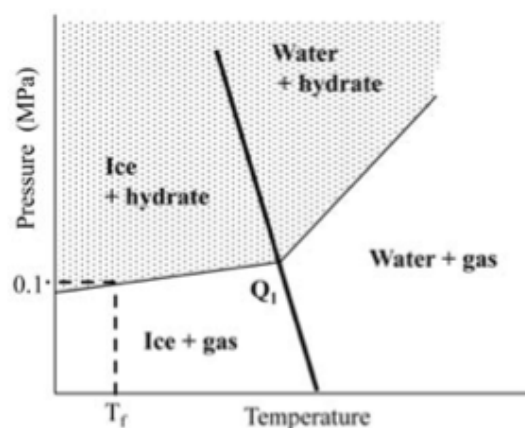
5.2.1 攪拌子の回転が止まった時の圧力容器内について

5.1の実験では、生成の途中で攪拌子が回転しなくなったため、攪拌できなくなった。生成の途中で攪拌子が回転しなくなった要因として、圧力容器内の物質が固化していると考えた。都市ガスはメタンガス以外にもメタンガスより融点の高いエタンガスやブタンガス、プロパンガスが含まれている(表 2)^{19) 20)}。そのため、0℃で 4.0 MPa 前後の条件下では液化している可能性がある。また、成分ごとにハイドレート化する条件をみると、メタンが-0.3℃で 2.5 MPa であるのに対してエタンは 0℃で 0.5 MPa、プロパンは 0.2 MPa、ブタンは 0℃で 0.1 MPa である(図 43)²¹⁾。メタンガス以外の液化により、メタンガスよりも水と接触しやすい状態になると、ハイドレート化し、固体になると考えられる。そこで、0℃で攪拌を行い、攪拌子の回転する音が止まったところで生成を終了し、圧力容器の中の様子を調べることにした。

表 2 13A 都市ガスの成分と大気圧下における融点・沸点

成分	組成 /%	融点・凝固点 /℃	沸点 /℃
メタン	89.60	-183	-161
エタン	5.62	-183	-89
プロパン	3.43	-190	-138
ブタン	1.35	-138	-0.5

東京ガス HP、都市ガス 13A 製品安全データシート (MSDS) を参考にして作製 ¹⁹⁾²⁰⁾。



Guest	Type	Q_1 ($T(^{\circ}\text{C})$, $P(\text{MPa})$)	$T_f(^{\circ}\text{C})$
H_2	II	-6.0, ~100	-120
Ar	II	-0.8, 8.6	-124
N_2	II	-1.3, 13.9	-126
O_2	II	-1.0, 10.7	-120
CH_4	I	-0.3, 2.5	-79
Xe	I	0.0, 0.1	-10
CO_2	I	0.0, 1.2	-55
C_2H_6	I	0.0, 0.5	-32
C_3H_8	II	0.0, 0.2	-12
iso- C_4H_{10}	II	0.0, 0.1	-3
THF	II	0.0, ---	+4

図 38 H_2O とガスハイドレートを形成する相平衡の模式図 ²¹⁾

(表中に示すのは、各ゲスト分子の結晶構造と温度)

5.2.2 実験

常温(17.0℃)で 4.90 MPa となるように都市ガスを入れた圧力容器を、0℃の氷水へ入れて攪拌を行った。攪拌を始めて 15 分後には攪拌子の回転する音が途切れるようになり、40 分後には攪拌する音が完全に聞こえなくなったため、攪拌を終了した。液体窒素で冷却することなしに 0℃のまま圧力容器内のガスを抜き、圧力容器の中の様子を調べた。

5.2.3 結果

攪拌子が回転しなくなったところで 0℃のまま圧力容器を開けたところ、図 44 のようなシャーベット状の固体が出てきた。シュワシュワと気泡を出しながら分解していた。火を近づけると着火はしたが、溶けやすいためすぐに分解して炎が消えた。

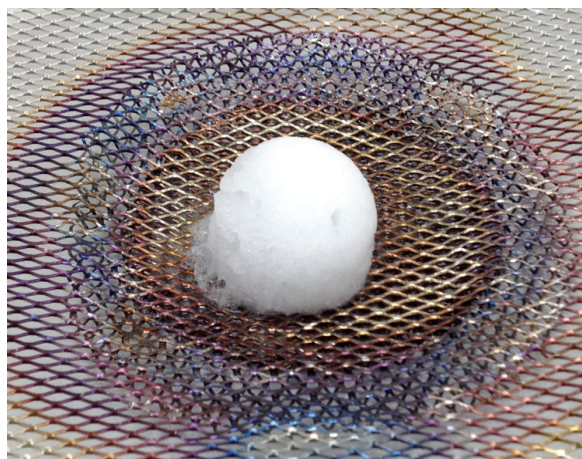


図 44 攪拌子が回転しなくなったところで圧力容器から取り出した様子
全体がシャーベット状になり、攪拌子が中に埋まっている。

5.2.4 考察

図 44 から、圧力容器内の水が凍っているため攪拌できなくなっていたことがわかる。攪拌子が真ん中に埋まっていたため、水とメタンガスの接触が十分にされなかった可能性が高い。そのため、約 60 分で圧力が低下しなくなり、図 41 のように透明な水だけの結晶の部分ができたと考えられる。都市ガスにはメタンガスだけでなくエタンガス、プロパンガス、付臭剤の成分も入っている。エタンやプロパンのハイドレート化する条件はメタンよりも低圧である(図 43)²¹⁾ため、メタン以外の成分をメタンより先に取り込んでハイドレート化した可能性がある。また、内田他(2002)は、メタンガス以外にプロパンガスが混合している場合、反応容器内の全圧の変化が 2 段階になるとしている(図 45)²²⁾。これは、第 1 段階ではプロパンの優先消費に伴うメタン-プロパン混合ガスハイドレート(Ⅱ型)が生成され、その後若干のエネルギー障壁を経た後、メタンを優先的に消費する混合ガスハイドレートが生成され始めたためである。この 2 段階目の反応が開始する時間は、より C_3H_8 濃度の高い実験 (C_3H_8 初期濃度が 8%) では約 20 分後に起こり、反対に低濃度の実験 (C_3H_8 初期濃度が 4%) では約 8 時間後に起きている。内田他(2002)は、この 2 段階反応が現れる条件は初期 C_3H_8 濃度に依存している可能性があるとしている。本実験で用いた 13A 都市ガスはメタンガスが 89.6%、エタンガスが 5.62%、プロパンガスが 3.43%、ブタンガスが 1.35% の成分組成をしているため、プロパンガスの濃度のみを考慮すると、本実験で 2 段階目の反応が現れる時間は約 8 時間後となる。教材として生成する場合、時間的制約が生じることを考慮すると、メタンガスの割合が高いメタンハイドレートを都市ガスから生成することは難しい。

また、今回の実験の手順で取り出したガスハイドレートは、シュワシュワと気泡を出しながら分解する様子は確認できたが、燃焼する様子は確認できなかった。これは、取り出す際 $0^{\circ}C$ で取り出したため、ガスハイドレートの周りの氷が溶けやすく、取り出した直後からハイドレート内のガスが分解してしまったためと考える。水と都市ガスを攪拌させて 40 分後にはハイドレート化していると考えますが、都市ガスで生成した場合も $0^{\circ}C$ のまま取り出すと燃焼実験はできない。

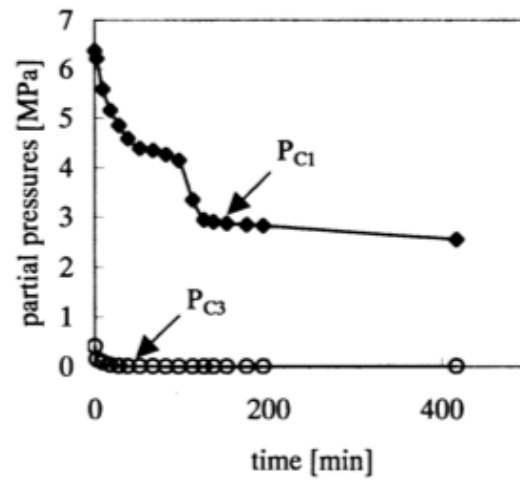


図 45 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 混合ガスのハイドレート生成に伴う圧力変化 ²²⁾

初期 C_3H_8 濃度 6%で, P_{C1} はメタンガスの相中分圧変化, P_{C3} はブタンガスの相中分圧変化を示している。

5.3 短時間で生成したガスハイドレートの燃焼実験

5.3.1 燃焼実験を行うための工夫

5.2の実験では、攪拌子が回転しなくなったときの圧力容器内の様子を調べるために0℃の状態ですべてのガスハイドレートを取出した。このガスハイドレートは火をつけると着火はしたが、続けて燃焼する様子は確認できなかった。これは、圧力容器から取り出した直後から分解してしまい、燃焼する様子を確認できなかったことが要因と考える。圧力容器から取り出す際、液体窒素で冷却し表面を凍らせることで、短い時間で生成したガスハイドレートも燃焼させることができるのではないかと考えた。そこで、攪拌子による回転が止まった時点（約30分後）で液体窒素により冷却して取り出した場合、ガスハイドレートが燃焼する様子を確認できるのか調べた。

5.3.2 実験

5.1及び5.2と同様の手順で都市ガスと水を攪拌させ、ガスハイドレートの生成を行った。攪拌を開始して20分後には攪拌子の回転音が途切れるようになり、25分後には回転音が聞こえなくなった。そこで、回転音が聞こえなくなった25分後に、圧力容器を液体窒素で冷却してガスハイドレートを取出した。このガスハイドレートに火を近づけ、燃焼するかを調べた。

5.3.3 結果

液体窒素で冷却した後に圧力容器から取り出したガスハイドレートの様子を図46に示す。0℃で取り出したときと比べ、表面が凍っている。しかし、5.1で生成したガスハイドレートと比べて白い部分が少なく、半透明の部分の割合が大きい。取り出した直後はパチパチと破裂する音と同時に、シュワシュワと分解する音が聞こえた。火を近づけると、最長で30秒間燃焼した（図47）。炎の大きさ・形は5.1の手順で生成した場合と同様で、安定して燃焼しつづけた。燃焼中及び燃焼後もシュワシュワと分解する音が聞こえており、5.1の手順で生成した場合と同様の様子が確認できた。



図 46 回転が止まった直後に液体窒素で冷却して取り出したガスハイドレート
透明な部分と白い部分があり、表面が凍っている。



図 47 回転が止まった直後に液体窒素で冷却して取り出したガスハイドレートの燃焼の様子
5.1 の手順で生成した場合と同様，安定した炎の大きさ・形で燃焼した。

5.3.4 考察

5.2 で生成したガスハイドレートと異なり，5.3 で生成したガスハイドレートは燃焼が確認できた。これは，液体窒素で冷却してから取り出したことでガスハイドレートの表面が凍り，ガスハイドレートの分解する速度が小さくなったためと考えられる。このことから，回転子による攪拌が止まった直後でも，表面を凍らせてから取り出すことで燃焼実験が可能になると考えられる。

しかし，5.1 のガスハイドレートと比べ，5.3 で生成したガスハイドレートは半透明の色をした部分が多かった。これは，攪拌を開始して 25 分で攪拌を終了したことが原因と考える。5.1 の生成では，攪拌子が回転しなくなってもその後 60 分間圧力の低下が見られた。この間にガスハイドレート表面ではメタン以外の物質がメタンガスに置き換わっていた可能性が高い。5.3 の生成では，攪拌子が回転しなくなった直後に生成を終了したことから，メタンガスに置き換わる時間が足りなかったと考える。

5.4 まとめ

ここまでの都市ガスを使用したガスハイドレートの生成に関する実験結果及び考察から、メタンガスの代わりに都市ガスを用いてガスハイドレートを生成した場合でも教材として提示することが可能であると考える。

実験方法については、都市ガスを使用する場合、ゴム風船でのガスの採集はできないため、テドラーバッグを用いてガスを採集することで生成が可能になった。

生成したガスハイドレートの形状については、都市ガスを使用した場合、メタンハイドレートの場合と同様の全体が白いガスハイドレートを生成することはできなかった。しかし、攪拌子の回転する音が止まった後も、圧力の低下が見られなくなるまでさらに約 60 分生成し続けることで、白い部分の割合の大きいガスハイドレートを生成できることがわかった。このガスハイドレートは、メタンガス以外の成分が含まれている可能性が高いが、気泡を出しながらシュワシュワと音を立てて分解する様子を観察することは可能である。気泡を出しながら分解する様子を観察することができれば、水分子の中にガスがとりこまれていることを見た目や音で実感できる。

生成したガスハイドレートの燃焼実験については、火を近づけると高純度メタンガスを用いた場合と同様の大きさの炎を上げて燃焼する。この燃焼実験から、水分子の中にメタンガス等の燃料となる成分が閉じ込められていることを実感できる。学校現場で高純度のメタンガスボンベを用意する手間やコストを考慮すると、都市ガス代用する生成方法は十分有効であると考える。

第 6 章 生成したメタンハイドレートの保存に関する実験

6.1 生成したメタンハイドレートの保存について

メタンハイドレートの自己保存効果により，氷中にメタンハイドレートが保存された状態では氷が圧力容器の役割を果たし，解離圧以下の大気圧下においてもハイドレートの分解が抑制されることが指摘されている。しかし，少量のメタンハイドレートをデュワー瓶等へ入れ，冷凍庫で保存した場合，どの程度分解せずに保存できるのかは明らかではない。また，保存した後のメタンハイドレートが，燃焼の様子や分解挙動の様子を観察する時間をどれだけとることができるものかについても明らかではない。教材としてメタンハイドレートを用いる場合には，生成後すぐに用いることができず，冷凍庫での保存が必要になる場面もある。そこで，デュワー瓶に入れて冷凍庫で保存したところ，何日間保存した生成物がどれだけの大きさまで分解し，最長で何秒間燃焼するのかを調べることにした。

6.2 実験

6.2.1 実験方法

第4章の実験から、メタンハイドレートを確実に生成するためには、液体窒素で冷却してメタンガスを圧力容器へ入れた後、圧力容器内の水を溶かしてか0℃で攪拌するのが適当な方法であることがわかった。また、圧力容器内の空気は少量であり、メタンハイドレートの生成に大きな影響はないと判断したため、学校で生成する際の簡便さを考慮し、アスピレータを用いて空気を抜く工程は省略した。これらの方法で生成したメタンハイドレートを250 mLデュワー瓶へ入れ、表3・表4に示す期間冷凍庫で保存した。なお、このデュワー瓶は24時間以上設定温度の冷凍庫で冷却しておいた。冷凍庫の温度は、家庭用の冷凍庫が-20℃前後、大型の冷凍庫で設定できる最低温度が最低-35℃であることから、-35℃と-20℃に設定した。

6.2.2 調べた条件

表3 メタンガスをを用いたメタンハイドレートの保存期間と日時

-35℃の冷凍庫での保存期間 (保存した日時)	-20℃の冷凍庫での保存期間 (保存した日時)
1 日 保存 (2014/12/27/22:00~2014/12/28/22:00)	1 日 保存 (2015/1/22/15:10~2015/1/23/15:10)
3 日 保存 (2014/12/16/22:30~2014/12/19/22:30)	3 日 保存 (2014/12/18/17:00~2014/12/21/17:00)
5 日 保存 (2014/12/22/15:00~2014/12/27/15:00)	5 日 保存 (2014/12/23/17:45~2013/12/28/17:45)
7 日 保存 (2014/12/21/0:10~2014/12/28/0:10)	7 日 保存 (2015/1/11/19:20~2015/1/11/19:20)

表4 都市ガスをを用いたガスハイドレートの保存期間と日時

-35℃の冷凍庫での保存期間 (保存した日時)	-20℃の冷凍庫での保存期間 (保存した日時)
1 日 保存 (2014/12/18/23:00~2014/12/19/23:00)	1 日 保存 (2014/12/20/14:30~2014/12/21/14:30)
3 日 保存 (2014/12/25/19:20~2014/12/28/19:20)	3 日 保存 (2014/12/24/23:00~2014/12/27/23:00)
5 日 保存 (2014/12/21/14:50~2014/12/28/14:50)	5 日 保存 (2014/12/23/23:50~2014/12/28/23:50)
7 日 保存 (2014/12/22/15:00~2014/12/27/15:00)	7 日 保存 (2014/12/22/21:15~2014/12/29/21:15)

6.3 結果

保存前と保存後の写真と保存後のメタンハイドレートの様子および燃焼実験の結果を表5に示す。

表5 メタンガスを用いたメタンハイドレートの様子と燃焼実験の結果

-35℃の冷凍庫での保存した場合	-20℃の冷凍庫での保存した場合
<p>1 日 保 存</p> <div></div> <p>2014/12/27/22:00 2014/12/28/22:00</p> <p>燃焼時間：1 分 02 秒</p> <p>激しく燃焼し続けた。小さな粒も炎をあげていた。燃え残り無くほぼ全て燃焼した。見た目や形状にちがいは無く、動かすとカラカラと音がする硬さだった。常温で、シュワシュワと分解する様子を確認できた。</p>	<p>1 日 保 存</p> <div></div> <p>2015/1/22/15:10 2015/1/23/15:10</p> <p>燃焼時間：8 秒</p> <p>一部しか燃焼しなかった。炎の大きさが小さい。見た目の大きさや形状にちがいはなく、常温に置くと、シュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。</p>
<p>3 日 保 存</p> <div></div> <p>2014/12/16/22:30 2014/12/19/22:30</p> <p>燃焼時間：1 分 30 秒</p> <p>激しく燃焼し続けた。着火後、全体に広がって燃焼した。最後の小さな粒まで燃焼した。見た目や形状にちがいは無く、動かすとカラカラと音がする硬さだった。</p>	<p>3 日 保 存</p> <div></div> <p>2014/12/18/17:00 2014/12/21/17:00</p> <p>燃焼時間：0 秒</p> <p>着火はしたが、燃焼しなかった。見た目の大きさや形状に違いはなく、常温に置くとシュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。</p>

5 日保存

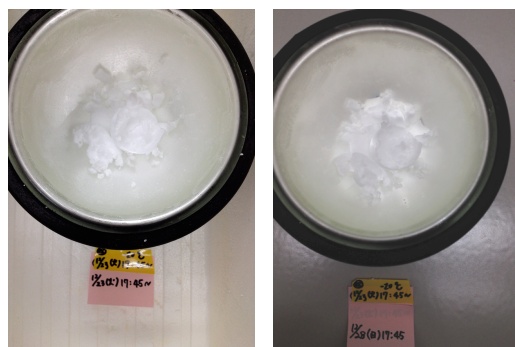


2014/12/22/15:00 2014/12/27/15:00

燃焼時間：9 秒

一部しか燃焼しなかった。見た目の大きさや形状に違いは無く，常温に置くとシュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。

5 日保存

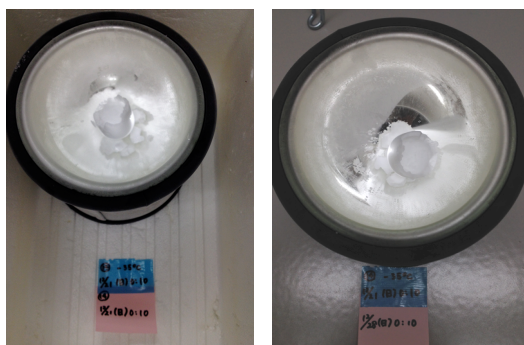


2014/12/23/17:45 2014/12/28/17:45

燃焼時間：1 分 5 秒

安定した炎の大きさと形で燃焼しつづけた。白い部分と透明な部分があったが，常温に置くとシュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。

7 日保存

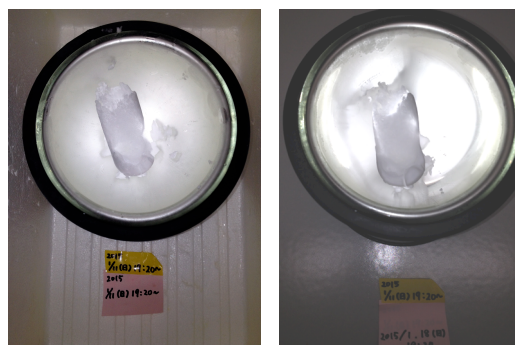


2014/12/21/0:10 2014/12/28/0:10

燃焼時間：29 秒

表面が溶けたところで始めて着火した。炎の大きさは小さく，静かに燃焼した。見た目の大きさや形状に違いは無く，常温に置くとシュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。

7 日保存



2015/1/11/19:20 2015/1/18/19:20

燃焼時間：0 秒

火を近づけても着火しなかった。白っぽく，見た目の大きさや形状に違いはなかった。常温に置いてしばらくしてもシュワシュワと分解する音が聞こえなかった。

保存前と保存後の写真と保存後のガスハイドレートの様子および燃焼実験の結果を表 6 に示す。

表 6 都市ガスを用いたガスハイドレートの様子と燃焼実験の結果

-35℃の冷凍庫での保存した場合	-20℃の冷凍庫での保存した場合
<p>1 日 保 存</p>   <p>2014/12/18/23:00 2014/12/19/23:00 燃焼時間：2 分 10 秒</p> <p>激しく燃焼しつづけた。最後の小さな粒まで燃焼した。見た目や形状にちがいはなく、常温に置くとシュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。</p>	<p>1 日 保 存</p>   <p>2012/12/20/14:30 2012/12/21/14:30 燃焼時間:35 秒</p> <p>燃焼させた後火を着けると 35 秒、3 秒、3 秒、1 秒ととぎれとぎれに燃焼した。燃焼後の残った部分からシュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。</p>
<p>3 日 保 存</p>   <p>2014/12/25/19:20 2014/12/28/19:20 燃焼時間：26 秒</p> <p>はじめは着火しても炎を上げなかったが、半分ほど溶けたところで燃焼しつづけた。真ん中部分は白く、燃焼後に残った部分はシュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。</p>	<p>3 日 保 存</p>   <p>2014/12/24/23:00 2014/12/27/23:00 燃焼時間：5 秒</p> <p>はじめは着火せず、半分以上溶けたところで火がついた。炎の大きさは小さく、不安定に揺らいでいた。常温に置くと、シュワシュワと気泡を出しながら分解する様子は確認できた。</p>

<p>5 日 保 存</p>  <p>2014/12/22/15:00 2014/12/27/15:00</p> <p>燃焼時間：32 秒</p> <p>半透明の部分が多かった。表面が全体的に溶けたところで着火した。一度火がつくと炎の大きさは安定していた。燃焼後に残った部分はシュワシュワと気泡を出しながら分解していた。</p>	<p>5 日 保 存</p>  <p>2014/12/23/23:50 2014/12/28/23:50</p> <p>燃焼時間：21 秒</p> <p>半分以上溶けるまで着火しなかった。炎の大きさは小さかった。燃焼後に残った部分がシュワシュワと音を立てながら小さな気泡を出して分解する様子を確認できた。</p>
<p>7 日 保 存</p>  <p>2014/12/21/14:50 2014/12/28/14:50</p> <p>燃焼時間：15 秒</p> <p>半分以上溶けてから着火した。燃え残りが多かった。炎の大きさは小さいが安定した形で燃焼しつづけた。常温に置くと、シュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。</p>	<p>7 日 保 存</p>  <p>2014/12/22/21:15 2014/12/29/21:15</p> <p>燃焼時間：0 秒</p> <p>火を近づけると着火したが、燃焼しなかった。中心部分は白く、周りは半透明だった。常温に置くとシュワシュワと音を立てて分解する様子を確認できた。</p>

これらの保存期間と燃焼時間の関係を図 48、図 49 に示す。-35℃の冷凍庫で保存した場合には、メタンハイドレート及び都市ガスを用いたガスハイドレートの両方で、1 日経過しても 1 分以上燃焼することが確認できた。

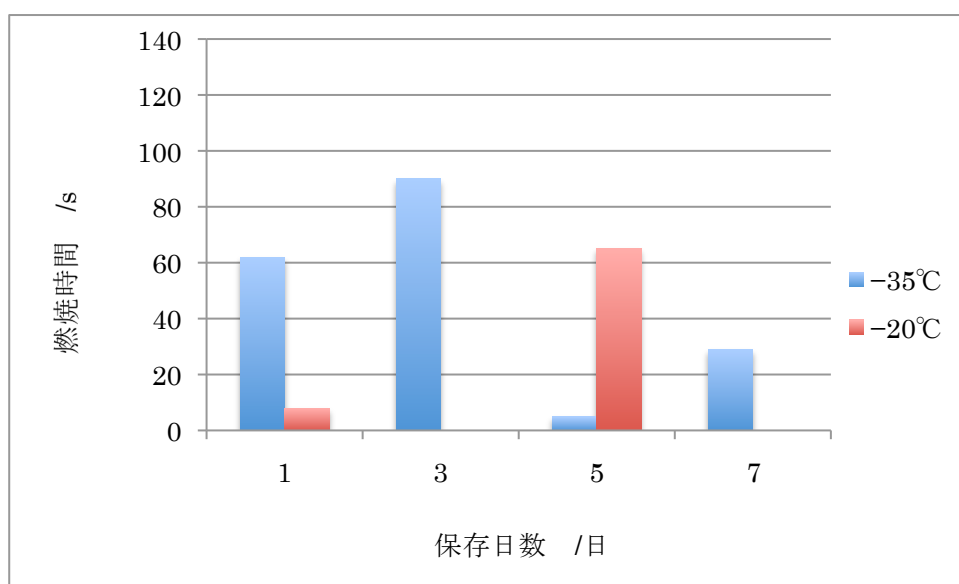


図 48 メタンハイドレートの保存期間と燃焼時間

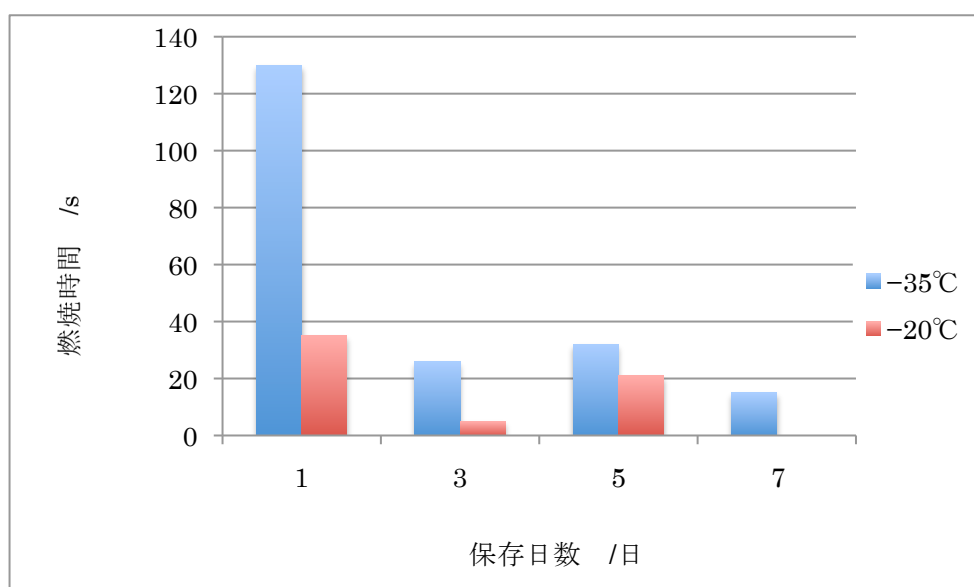


図 49 都市ガスを利用したガスハイドレートの保存期間と燃焼時間

5.4 考察

本実験のどの条件で保存した場合に置いても、見た目の大きさや形状に違いは見られなかった。また、保存したメタンハイドレート、ガスハイドレートの多くが気泡を出しながらシュワシュワと音を立てて分解した。しかし、 -20°C で7日間保存したメタンハイドレートについてはシュワシュワと音を立てて分解する様子は見られなかった。このことから、 -35°C 、 -20°C の冷凍庫で保存した場合には5日間以内であれば完全にメタンハイドレートが分解してしまうことはなく、大気圧下であってもメタンガスを包接しておくことができるといえる。

また、 -35°C で1日保存したメタンハイドレートと -35°C で3日保存したメタンハイドレート、 -20°C で5日保存したメタンハイドレート、 -35°C で1日保存した都市ガスのハイドレートについては1分以上の燃焼が確認できた。このことから、本実験の方法で生成したメタンハイドレート及び都市ガスのハイドレートは、 -35°C の冷凍庫で保存した場合には、1日経過しても燃焼実験を行うことができる可能性がある。しかし、3日以上保存した場合の燃焼時間については、メタンハイドレートも都市ガスのハイドレートもばらつきが大きい結果となった。これは、生成したメタンハイドレート及び都市ガスのハイドレートの形状がバラバラであることが要因の一つと考える。このことについて、岩崎他(2006)は、メタンハイドレートペレットの分解速度を低減するためには、ペレットサイズを最適化することが有効だと述べている¹³⁾。本実験では、生成したメタンハイドレートの大きさや形状を統一しなかったことから、容器から取り出したときの形状のままで保存となり、燃焼時間にもばらつきが出たと考える。

さらに、火をつける際のメタンハイドレート表面の温度が異なることも要因になっていると考える。本研究では、圧力容器から取り出す際、 -196°C の液体窒素で冷却して取り出した場合と -15°C で取り出した場合、 0°C で取り出した場合の火のつきやすさを比較した。すると、 -196°C の液体窒素で冷却して取り出した場合には火がつきにくく、 0°C で取り出した場合には火がつかなかったが、 -15°C の恒温槽で冷却した場合が最も火がつきやすい結果となった。この結果から、燃焼時間には火をつける際のメタンハイドレートの温度も関係していると考ええる。

今回の実験のように保存したメタンハイドレートが少量の場合、自己保存効果による分解のしにくさはみられるものの、保存期間が3日以上になると炎を上げて燃焼する分のメタンガスを包接しておくことは難しいと考える。

第6章 結論

これまで行われてきたメタンハイドレートの生成方法の多くは、圧力制御や温度制御を必要とし、教材化するための生成方法としては困難な方法であった。生成するための設備がない場合でも、大学や研究機関からの器具の貸し出し、購入して揃えることのできる器具を用いてメタンハイドレートを生成できるようになれば、教育現場でも生成できる教材としての利用につながると考え、簡便な生成方法の開発に取り組んできた。

本研究から、高純度メタンガスを用いたメタンハイドレートの生成については、簡便な生成方法の開発ができたと考える。本研究により、生成時間 5~6 時間及び厳密な圧力制御や温度制御を行わない方法での生成が可能になった。そのための改善点として有効といえるのが、液体窒素で圧力容器を冷却してメタンガスを封入した後、圧力容器内の氷を溶かしてから攪拌を始める工程である。これにより、圧力容器内の水とメタンガスが接触しやすくなり、確実にメタンハイドレートを生成することができるようになった。この方法で生成したメタンハイドレートの最大メタンハイドレート化率は、理論包接量に対して 52.8% である。その燃焼時間は 1 分以上であり、燃焼実験を行うには十分な時間燃焼するといえる。また、大気圧下の室温に置くと、シュワシュワと音を立てて気泡を出しながら分解する様子も観察できた。今後は、教材としての実用化へ向け、一度に生成する量を増加させていきたい。

本研究では、メタンガスよりも入手しやすい都市ガスでのガスハイドレート生成も行った。都市ガスは、89% 以上がメタンガスであり、エタンやプロパン、ブタン等の混合ガスである。この都市ガスでガスハイドレートを生成することができれば、見た目や形状、燃焼の様子がメタンハイドレートに近い物として、教材化できるのではないかとという点に着目し、生成実験を行った。都市ガスで代用した場合、メタンガスの場合よりも短い 3~4 時間でガスハイドレートを生成できた。このガスハイドレートはメタンガス以外の成分が優先的に包接されている可能性が高いが、30 秒以上燃焼することが確認できた。このガスハイドレートはメタンガスで生成した場合と比べると半透明な部分と白い部分が混在しており、半透明な部分についてはガス分子が包接されずに固体化したと考えられる。しかし、大気圧下の室温に置くと、メタンガスで生成した場合と同様、シュワシュワと音を立てて気泡を出しながら分解する様子を観察できた。気泡を出しながら分解する様子を確認することができれば、水分子でできた籠状の構造の中にメタンガス等の燃料となる成分が包接されていることを実感できる。今後は、都市ガスでガスハイドレートを生成した場合のメタンガスの包接量を上げ、燃焼時間を 1 分程度にすることが課題である。

生成したメタンハイドレート及び都市ガスで生成したガスハイドレートの保存に関しては、どちらも -35°C の冷凍庫で保存した場合には 1 日経過しても 1 分以上燃焼することが確認できた。このことから、 -35°C の冷凍庫で 1 日保存したメタンハイドレート及びガスハイドレートについても、保存する前と同様の観察実験・燃焼実験を行うことができる可能性がある。3 日以上保存した場合については、保存する際の形状が大きく影響すると考えられるため、教材としての活用は難しい。今後は、形状をそろえて保存した場合、保存期間と燃焼時間にどのような関係がみられるのかを明らかにするとともに、データを増やし再現性を高める必要がある。

また，本研究では，メタンハイドレート教材化に向けた生成方法の開発まで行っているが，教材化までは達していない。理科のどの分野でどのように扱っていくことができるか検討を行い，授業実践を行うことで，生成方法の改良を行っていくことが課題である。

引用文献

- 1) 資源エネルギー庁, エネルギー白書 2014 第3部 3節 pp.227-228
http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014pdf/whitepaper2014pdf_3_2.pdf
(2015年1月15日現在)
- 2) メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム
<http://www.mh21japan.gr.jp> (2015年1月20日現在)
- 3) A report accepted by working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change but not approved in detail p.33
http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4_wg1-chapter2.pdf (1月22日現在)
- 4) 菅原武, 大垣一成:「ガスハイドレートの科学と技術」化学と教育 60巻1号, pp.8-9(2012)
- 5) 海老沼孝郎: An Overview of Studies on Natural Gas Transport and Storage Using Gas Hydrates, Journal of the Japan Institute of Energy, 91, 479-484(2012)
- 6) 高沖達也: NGHによる天然ガス輸送技術, Journal of the Japanese Association for Petroleum Technology, Vol.73, No.2, pp.158-163(2008)
- 7) 文部科学省: 中学校学習指導要領解説 理科編, 大日本図書, pp.54-55(2008)
- 8) 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 60(2), pp.103-105(2011)
- 9) 川崎善照, 中野英之: 地球・資源工学理解のための簡易ガスハイドレート生成実験装置の開発(2013)
- 10) 福岡裕真: 実験室でのメタンハイドレートの合成研究, pp.33-37(2013)
- 11) 成田英夫: 技術情報 メタンハイドレート
www.jikkyo.co.jp/contents/download/93292922234 (2014年12月22日現在)
- 12) 井川直樹他: 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 研究報告書, pp.2-12(2004)
- 13) 岩崎徹他: 天然ガスハイドレートペレットの自己保存性に関する研究, 三井造船技報, No.187, pp.15-16, p.21(2006)

- 14) Vladimir Yakushev : A Review of Reserch on Self presentation of Gas Hydrate,
NEDO ガスハイドレート資源化技術先導研究開発フォーラム講演要旨集, p.113(2000)
- 15) Vladimir Yakushev, : Production of dense (low porous) natural gas hydrate sample,
Proceedings of Forth International Conference on Gas Hydrate, p.1026(2002)
- 16) 竹谷敏 : ガスハイドレートの自己保存性に関する最近の研究, Low temperature
science 64, pp.232-233(2005)
- 17) 前川滝男 : 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.425-431(1995)
- 18) 酒井有 : 雪氷を用いたガスハイドレートに関する基礎研究-平衡条件および融点近傍に
おける生成特性-, 日本機会学会北海道支部 第 45 回講演概要集, p.117(2006)
- 19) 東京ガス, ガスご利用ガイド 都市ガスの熱量・圧力・成分
<http://home.tokyo-gas.co.jp/userguid/netsuryou.html> (2015 年 1 月 22 日現在)
- 20) 都市ガス 13A 製品安全データシート(MSDS) p.8 (平成 23 年 10 月 27 日作成)
- 21) 竹谷敏 : Novel Applications of Clathrate Hydrates – From Natural Gas Hydrate to
Semi – Clathrate Hydrate, Journal of the Japan Institute of Energy: 92,
pp.549-550(2013)
- 22) 内田努他:混合ガスハイドレートの生成過程におけるガス分子の取り込み過程に関する
研究, The Japan institute of Energy, pp.80-81(2002)

謝辞

本研究を進めるにあたり，熱心かつ丁寧にご指導していただきました弘前大学教育学部理科教育講座 長南幸安教授に深く感謝致します。

また，本研究にあたり的確な助言をしていただいた弘前大学教育学部理科教育講座 島田透講師に心より感謝致します。

最後に，様々な形で支えていただきました長南研究室の皆様には感謝致します。

2015 年 1 月 和田 幸恵