

修士論文

メタンハイドレートの研究及び、
合成実験を取り入れた授業実践

弘前大学大学院

教育学研究科 学校教育専攻 教科実践コース 理科領域

19GP306 杉江 瞬

指導教員 山本 逸郎

目次

第1章 緒論	
1.1 背景.....	3
1.2 教科書におけるメタンハイドレートの記載.....	5
第2章 先行研究調査	
2.1 メタンハイドレートの基礎物性.....	7
2.2 メタンハイドレート教材について.....	10
第3章 メタンハイドレート生成のための簡易装置	
3.1 使用した原料及び器具.....	14
3.2 メタンハイドレート生成装置.....	16
第4章 メタンハイドレートの生成方法の検討	
4.1 メタンガスを入れた後に湯浴を行った生成方法と福岡(2013)・和田(2015)が行った生成方法の結果の比較.....	18
4.2 生成したメタンハイドレートのメタン包接量.....	31
4.3 考察.....	32
第5章 都市ガスを用いたメタンハイドレートの短時間生成の検討	
5.1 都市ガスを用いた生成.....	34
5.2 考察.....	38
第6章 低温湯煎及び1時間での生成方法の検討	
6.1 授業実践を目指した短時間化の検討.....	42
6.2 考察.....	48
第7章 教育現場での実践	
7.1 教育現場での実践.....	49
7.2 実践内容.....	53
7.3 アンケート.....	55
7.4 考察.....	65
第5章 まとめ.....	67

参考文献

謝辞

第1章 緒論

1.1 背景

現在、日本では一次エネルギーの80%以上を海外からの輸入に依存しており、その大部分は、原油・天然ガス・石炭などの化石燃料が占めている。また、原油は中東地域、天然ガスはアジア・太平洋地域への依存度が高く、エネルギー安定供給の観点において、資源の自主開発比率の向上と供給源の多様化が課題となっている。こういった背景から、供給源の多角化や安定したエネルギーの供給に向けた取り組みの一つとして、メタンハイドレート開発促進事業が行われている¹⁾。メタンハイドレートとは天然ガスと同じ成分であり、水分子からなる籠状の構造の中に、メタン分子が包接された構造を持つガスハイドレートの結晶である。結晶体積から160倍のメタンガスが得られるため、有用性のあるエネルギー資源として見なされている²⁾。日本周辺の海底、特に東部南海トラフの付近には相当量の賦存が見込まれており、メタンハイドレートの生産技術が確立され、商業化が実現すれば、日本のエネルギー安定供給に極めて貢献する新たな資源になるものとして期待されている。太平洋側で確認されている砂層型メタンハイドレートについては、2013年3月に、海域において世界初となるガス生産実験（第1回海洋産出試験）を実施し、6日間の連続生産に成功した。2017年4月から6月にかけて第2回海洋産出試験を実施した。この結果、2本の生産坑井のうち、1本目は出砂トラブルによりガス生産試験を中断したが、2本目では出砂トラブルは発生せず、24日間のガスの連続生産を達成するなど、一定の成果が得られた。一方で、いずれの生産坑井においても、生産レートの増加を明確には確認することができず、今後の技術的な課題を残す結果となった³⁾。第2回海洋産出試験等の研究成果を踏まえた総合的な検証に基づき、太平洋側の砂層型メタンハイドレートについては技術解決策の検討を行なった。検討結果を踏まえ、日米国際共同研究の一環として計画している米国アラスカ州における長期陸上産出試験に係る生産システムの設計や構築等を進めていく予定となっている。また、日本海側の表層型メタンハイドレートについては、回収技術に関する調査研究の成果を取りまとめ、有望技術の特定を行った。その結果を踏まえ、調査研究段階から技術開発段階へ研究開発ステージを移行させ、要素技術に係る陸上での実験や海洋調査等を進めていく予定となっている⁴⁾。日米国際共同研究の一環として計画しているメタンハイドレートの産出試験を、2021年度に米アラスカ北部の永久凍土で実施する方針としており、政府は27年度までに日本近海で商用化に向けた事業を始める目標を掲げている⁵⁾。

上記の内容は経済産業省により、2001年に資源開発研究計画（MH21研究コンソーシアム）の産学連携で立ち上げた3つのフェーズに含まれたものである。2001～2008年度のフェーズ1では、東部南海トラフをモデル海域としてさまざまな調査を進め、砂層型のメタンハイドレート濃集帯を発見し、東部南海トラフのメタンハイドレート原始資源量を算出した。特に、2001年度と2007年度には、カナダで2回の陸上産出試験を実施し、1回目の

試験では、世界で初となるメタンハイドレート層からメタンガスを 5 日間連続の生産を行った。さらに 2 回目の試験では、世界で初となる「減圧法」を用いた 6 日間連続の生産を確認できた。2009～2015 年度のフェーズ 2 では、2013 年に愛知県～三重県沖合（第二渥美海丘）で減圧法を用いた世界初の海洋産出試験を実施し、6 日間のメタンガスの生産を確認した。しかし、この試験ではメタンガスと水の分離が十分に行えず、生産井内の圧力を制御することが難しかったり、6 日目に出砂対策が正常に機能しなかったりと課題が残ることとなった。2018 年 12 月の時点ではフェーズ 3 の段階に入っており、海洋試験のデータ分析などを行い、より長期に渡って効率的・安定的にメタンガスを生産する方法を検討する予定となっている^{6,7)}。

メタンハイドレートは燃焼時に水と二酸化炭素だけを排出し、原油や石炭に比べて燃焼時の二酸化炭素の排出量が少なく、硫黄酸化物などの有害物資を排出量しないクリーンなエネルギー資源と見なされている³⁾。しかし、メタンハイドレートに含まれるメタンガスは温室効果ガス的一种であり、二酸化炭素の約 25 倍の温室効果を持つ⁷⁾。地球温暖化の影響で海底の温度が上昇しメタンガスが放出された場合や、採掘の過程でメタンガスの一部が大気中に放出された場合、地球環境へ影響を及ぼす危険性がある。そのため、無理にメタンハイドレートを採掘するべきではないという考えや、使用して二酸化炭素に変えて環境に対する影響を小さくするべきだという考えがある。

日本はエネルギー資源に乏しく、安定した資源の確保が大きな課題となっており、代替エネルギーとしてのメタンハイドレートが重要視されている。そのため、メタンハイドレートを教材として利用することで、生徒にエネルギー資源や現状の課題への興味・関心を持たせる機会にできると考える。中学校学習指導要領(平成 29 年度告示)解説理科編⁹⁾では、「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」や「エネルギー資源など、私たちの生活を支えるための利用可能な資源は有限であることに気付かせる。さらに、限られた資源の中で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課題であることを認識させる。」と記載されており、将来のエネルギーとして位置づけられたメタンハイドレートについて教育を行うべきだと思う。

これまでに中高生を対象とした講演会や実験教室が行われており、濁川(2011)の持続発展教育(ESD)の視点による授業実践^{10,11)}や、鳥取県でのメタンハイドレート教室¹²⁾、青山(2017)の燃焼実験を用いたエネルギー教育の講演会¹⁴⁾等でメタンハイドレートが教材として用いられている。これらの講演会や実験教室では、人口のメタンハイドレートを観察したり、触ったり、燃焼の様子を確認したりと実感を伴った教育を通して、中高生にエネルギーについて学ぶことの意義や有用性を感じさせた。また、実際の教育現場において、国立和歌山工業高等専門学校でも、2015 年にエネルギー教育モデル実践校として、エネルギーに関わる人材育成教育を目的としたエネルギー教育が行われた¹³⁾。私も教育現場でメタンハイ

ドレートを活用できるようにしたいと考えており、特に理科教育のエネルギー分野においてメタンハイドレートを使った学習を取り入れたいと思っている。中学校理科の「科学技術と人間 エネルギーと物質」の分野で、日本におけるエネルギー供給や資源に関する内容を取り扱う⁹⁾。そこでメタンハイドレートを教材として用いて持続可能な社会を形成するためのエネルギー資源について考えるような、実感を伴った教育を行いたい。

教育現場でも広くメタンハイドレートを生成できるようにするため、簡便な生成方法、安定した燃焼、生成の短時化の確立が目的となっている。これまでの研究で、福岡(2013)によりガスボンベと切り離れた小規模な装置で簡便な生成方法¹⁵⁾、和田(2015)により安定した燃焼を行える生成方法が確立された¹⁶⁾。しかし、福岡(2013)と和田(2015)の研究では、メタンハイドレート生成に多大な時間がかかっており、学校の授業や実験教室などの限られた時間で生成することは難しいと考えられた。そこで、本研究では、これまでの研究結果から、実験手順を改善することで時間短縮が可能だと考え、圧力や過程の部分的な変更などを行い、短時間生成の可能性を調べた。また、広く実践することから、メタンガスの代替として都市ガスを用いた方法も検討し、実際の教育現場での実践を計画した。

本論文では、第2章で先行研究について紹介し、第3章ではメタンハイドレート生成のために用いた装置、第4章ではメタンハイドレートの生成方法の検討、第5章では都市ガスを用いた生成方法の検討、第6章では短時間生成方の追及、第7章では教育現場での実践を記載している。

1.2 教科書におけるメタンハイドレートの記載

今後、メタンハイドレートは日本重要な海洋資源となる可能性がある。そこで、理科の教科書や化学基礎・化学の教科書を用いて、メタンハイドレートに関する記述内容を調査し、各教科書でどのように扱われているかを明らかにした。この調査では、平成28年度以降に発行された教科書に注目をした¹⁷⁾。結果として、中学校では、主に「科学技術と人間」の「エネルギー資源」または「科学・技術の発達」内容で扱われていた。しかし、全ての出版社で取り扱っているわけではなかった。一方、化学基礎では、「物質の種類」といった巻末部分で取り扱っており、メタン CH_4 に関係するものとして簡単に紹介されている。化学では「コラム」や「発展的な内容」で取り扱っており、中学校理科や化学基礎に比べて、分子モデルを用いた構造や生成条件など詳しい説明があった。しかし、各教科書での扱いにおいて、「新たなエネルギー資源としての利点や欠点」や「使用における現時点での課題」といった踏み込んだ内容のものはなく、単純な紹介がほとんどであった。メタンハイドレートを扱うことは、学習指導要領の「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」といった内容に該当するが、教科書に載っている説明だけでは学習指導要領の目標を満たすことができないと思われる。生徒は、エネルギーの自給率が日本の問題点の1つであることを様々な分野で学習し、二酸化炭素の排出量の削減や環境保護の重要性を認識している。しかし、その問題を解決するための手段や選択肢について学ぶ場面が少ないため、自分で考えて

決定することが困難であると思われる。様々な学習指導要領において、「持続可能な社会の形成」が謳われており、持続可能な社会を形成していくために、日本の特徴や所有している有限な資源をどう活用するかが課題である。その課題を解決のため、日本の特徴を活かし、新エネルギーをどのように開発するかを、生徒が自分自身で考える機会を設けることが必要である。図1は、中学校の理科教科書「理科の世界3」に載っていたメタンハイドレートの写真である。多くの教科書が、メタンハイドレートの燃焼の様子を写した写真を用いていた¹⁸⁾。



図1：メタンハイドレートの燃焼の様子¹⁸⁾

理科の世界3 大日本図書 理科928 p.295 平成28年

第2章 先行研究調査

2.1 メタンハイドレートの基礎物性

2.1.1 メタンハイドレートの構造及び生成条件

メタンハイドレートは、メタンと水からなる氷状の固体物質である。ガスハイドレート（包接化合物）の一種で、水分子が水素結合により多面体のケージを構築し、そのケージの中にメタンガスを包接した構造をとる。複数の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。ガスハイドレートの結晶構造にはI型とII型、H型があり、それらは水分子で構成する3種類のケージ（5角12面体（ 5^{12} ）、5角12面6角2面体（ $5^{12}6^2$ ）、及び5角12面6角4面体（ $5^{12}6^4$ ））のうち2種類の多面体の組み合わせで結晶構造を構成している（図2）¹⁹⁾。

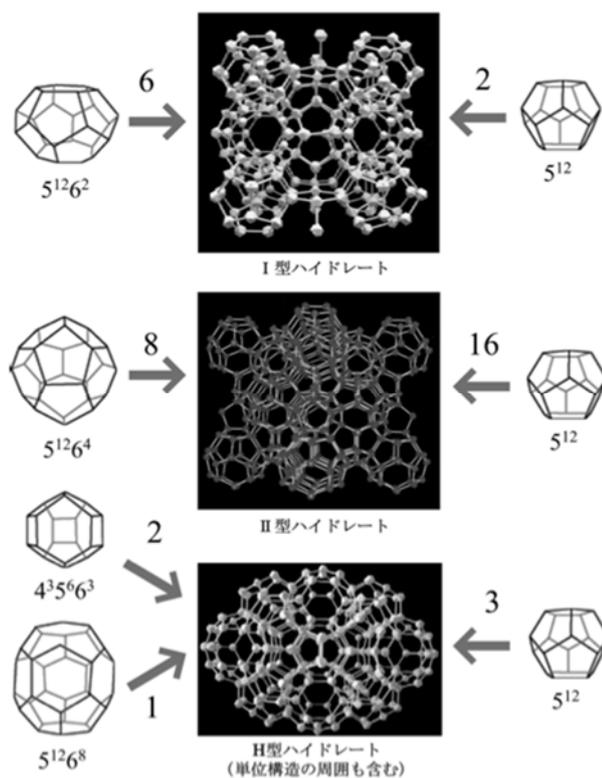


図2.ガスハイドレートの結晶構造¹⁹⁾

引用：独立行政法人 産業技術総合研究所 成田英夫 技術情報 メタンハイドレート p.1

ガスハイドレートは、図 2 に示したケージの内部にガス分子が 1 個充鎮されることによって安定になる。通常、このガス分子とケージをつくる水分子との間に明確な化学結合は存在せず、ファンデルワールス的相互作用によって構造が安定化されている。これらのうち構造 I 型、II 型を生成するガス分子は、それぞれに固有の温度・圧力条件を満たすことでハイドレートを生成する²⁰⁾。メタンハイドレートは I 型の構造をとり、その単位格子は 46 個の水分子と 8 個のメタン分子から構成されるため、化学式は $\text{CH}_4 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ と表される。このような構造をしたメタンハイドレートを生成するためには、低温・高圧な条件で生成する必要がある。生成における安定条件として -80°C で約 0.1 MPa， 0°C で約 2.6 MPa 以上の圧力^{21,22)}が必要とされ、本研究では図 3 のグラフや和田(2015)の研究¹⁶⁾を参考にした。

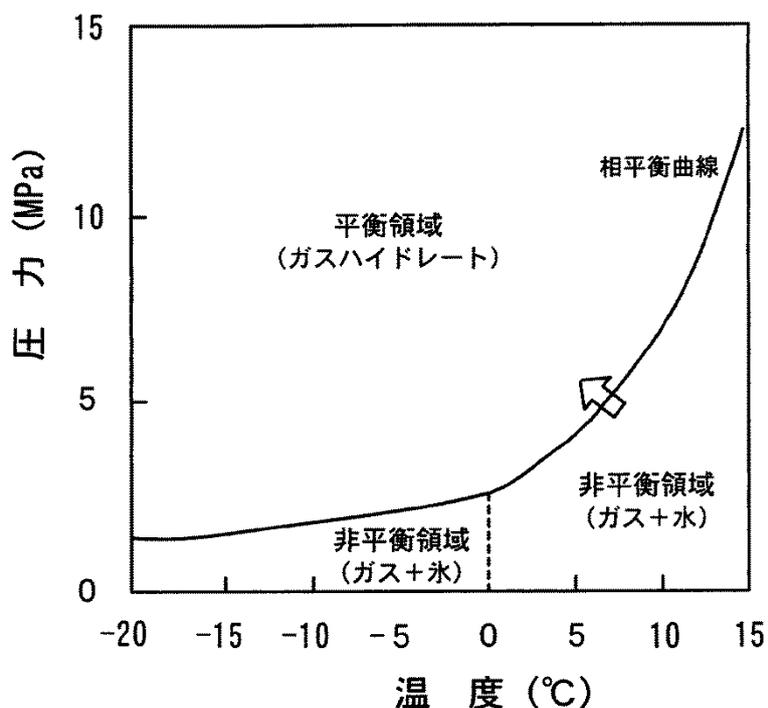


図 3.メタンハイドレートの相図²²⁾

引用：astamuse, 技術情報, ガスハイドレート生成方法及び生成装置
(平衡領域においてメタンハイドレーが生成すると考えられている)

和田(2015)は図4に示してあるように、井川他(2004)が明らかにしているメタンハイドレートの相図²³⁾やアメリカ地質調査所(USGS)が行った研究を、和田(2015)の実験におけるメタンハイドレート生成における安定条件の参考にした。井川他(2004)によると、産業総合技術研究所ではメタンガス圧 5.0 MPa の下、 -5°C で約 72 時間かけて粉碎処理をしながら生成を行っている。アメリカ地質調査所(USGS)では、メタンガス圧 30 MPa の高圧下で -25°C から 10°C の温度範囲で生成を行っている。また、日本原子力研究所では、メタンガス圧を6~8 MPaにし、冷凍庫の温度を -10°C から氷の融点直上まで上昇させ、メタンハイドレートの生成を行っている²³⁾。これらのことから、メタンハイドレートの生成には低温・高圧の条件が必要であり、純粋な水とメタンから生成するには 0°C で約 2.6 MPa、 10°C で約 7.0 MPa 以上の圧力が必要である。

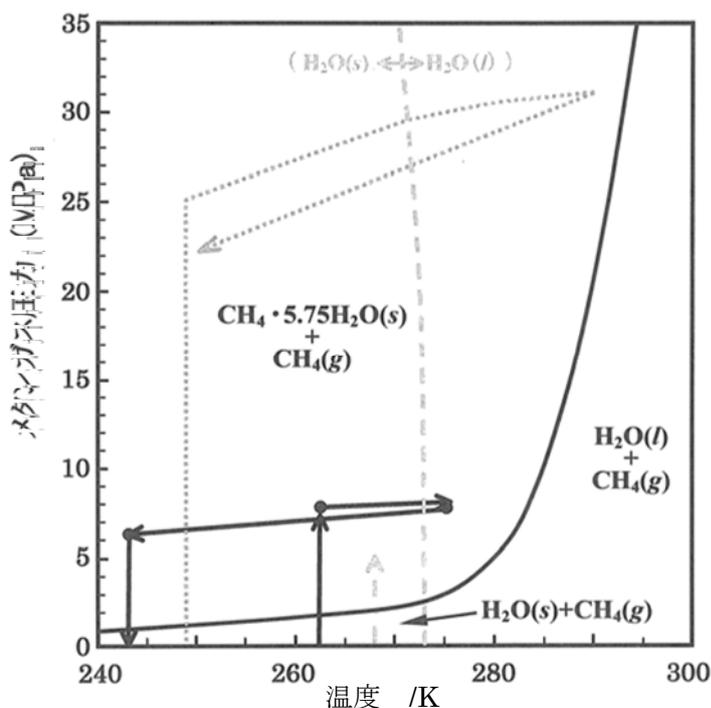


図4.和田(2015)から引用したメタンハイドレートの相図²³⁾

引用：井川他(2004) (破線は水と氷の境界線を示す。太い実線は日本原子力研究所の合成実験の合成経路、点線はUSGS、一線は産業総合技術研究所における合成経路を示している。)

2.2 メタンハイドレート教材について

2.2.1 メタンハイドレートを教材とした授業実践

実感を伴うエネルギー教育の実施として、これまでにメタンハイドレートをを用いた授業実践も行われている。

濁川(2011)は、持続発展教育(ESD)の視点に立ち、理科を学ぶ意義や有用性を実感できる教材が必要であると考え、メタンハイドレートの教材開発に着手し、上越教育大学附属中学校を対象に授業実践を行った^{10,11)}。濁川(2011)は全12時間の授業実践の中で、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、メタンハイドレートを生成する活動等を通して、持続可能な社会に向けて話し合いが行われた。生徒がメタンハイドレートを生成する場面や、サンプルに触れて分解する音を確認する場面、炎を上げることを確認する場面等を設けて実感を伴った授業に配慮した。この授業で行った生成方法では、金属容器に霜状氷とメタンガスを入れ、圧力を8MPaまで高め、約2日間かけて生成している。生成したメタンハイドレートは、エネルギー利用の構想を練るために燃焼させたり、水をかけて気化させたりするなど様々な実験に用いた。授業後の生徒の感想の中には、「今まで目にしたことのない物質を作製したり、燃やしたりすることで、身近なもの身近なこととして実感が湧いた」「持続可能な未来を築くためには、メタンハイドレートは石油の代替エネルギーとして考えていくというよりも、太陽光や風力、地熱といった自然エネルギーに移行していくまでの繋ぎと考えた方が、人類にとって明るいものとなるのではないか」等が述べられている。この授業実践から、実物を見せることで、エネルギー資源の問題を生徒が身近なものとして捉え、考えようとする態度に繋がっていると考えられる。今後、ESDの視点からもメタンハイドレートを利用したエネルギー教育が重要となるといえる。

また、鳥取県は2014年8月に、天然ガス資源のメタンハイドレートについて知ってもらおうと、中学・高校生が対象の実験教室を初開催した¹²⁾。大阪大助教である谷篤史が人工メタンハイドレートをを用いて構造や性質を明らかにする実験と講義を実施した。また、実験教室では、メタンハイドレート採掘技術のアイデア募集で選ばれた中高生のプレゼンテーションも行い、未来のエネルギー資源として期待されているメタンハイドレートについて、構造や性質だけでなく、開発への機運を幅広い世代で高めようとした。

2.2.2 教材化を目的としたメタンハイドレートの生成方法の現状

メタンハイドレートを教材として授業等で用いるためには、簡便な生成方法、安定した燃焼、短時間での生成が条件となる。

生成方法において、メタンハイドレートは低温・高圧な条件で生成されることから、生成には高い圧力に耐えられる圧力容器、高い圧力を維持するための圧力制御装置、温度を保つための恒温槽、攪拌装置を必要としている。これまで用いられていた装置は前川他(1995)が使用した図5のような、メタンガスのボンベと圧力容器をつなぎ、恒温槽で冷却しながら

攪拌を行うもの²⁴⁾や、岩崎他(2006)が使用した図 6 のような、冷媒恒温槽による温度制御とレギュレータを用いて圧力制御を行う、圧力容器設置部分が小型化したハイドレート装置である²⁵⁾。どちらも教材化に向けた生成方法としては大掛かりなものであり、限られた研究機関以外の実験室では簡単に準備できない装置である。

この課題に対し、福岡(2013)は厳密な圧力制御や温度制御を必要としない簡易的な装置での生成が可能であるとし、図 7 に示す生成装置でメタンハイドレートを生成した¹⁵⁾。ガスボンベからの直接的なメタンガス充鎮は行わず、ガスを充鎮したゴム風船を圧力容器へ繋ぎ、圧力容器を液体窒素で冷却することで風船内のメタンガスを容器へ移している。メタンガス充鎮後、圧力容器を液体窒素から取り出すことで、容器内のメタンが気化し高圧にすることができる。さらに、0°Cで約 2.6 MPa 以上という安定条件を考慮し、0°Cで約 4~5 MPa の圧力をかけて攪拌しながら生成している。温度制御装置の代わりとして、細かく砕いた氷で圧力容器の外側を冷却することで、生成中の温度を 0°Cに保っている。この生成方法においては、メタンガス封入時の圧力を 4 MPa 以上にしておくことでメタンハイドレートが生成でき、圧力制御の必要がないことが確認された。福岡(2013)によると、液体窒素を用いてメタンガスを容器内へ移した後、すぐに 0°Cの氷水へ入れ、圧力容器内が 4.0 MPa の状態で攪拌を始めると、攪拌を初めて 5 時間で容器内の圧力が 3.4 MPa まで低下することが確認された。この圧力低下はメタンガスが水分子に包接されたことを示し、メタンハイドレートが生成されたと考えられる。福岡(2013)が用いた方法では実際にメタンハイドレートを生成することはできたが、燃焼しないものもあり、安定的な燃焼が見られなかった。

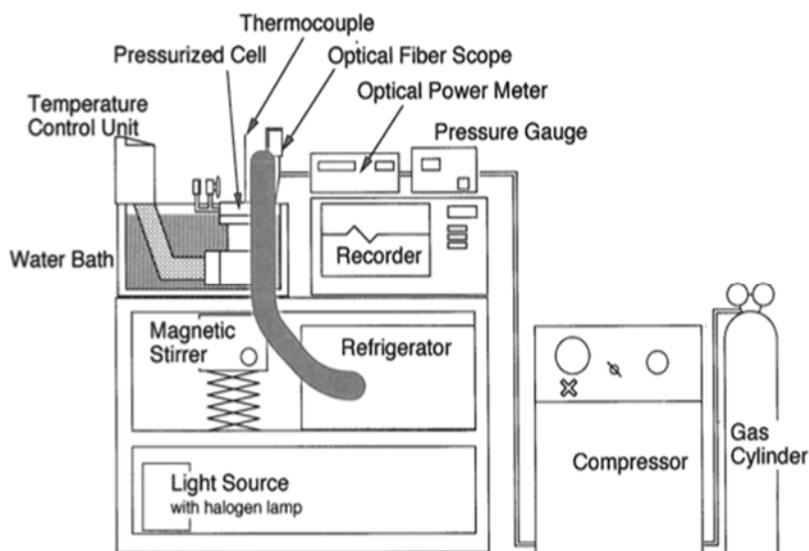


図 5.前川(1995)の用いた実験装置の概念図²⁴⁾

圧力 0 ~ 30 MPa, 温度 -10 ~ 25°C の範囲で実験を行うことができる。圧力容器は温度制御可能な水槽に浸されており、ガスボンベとは圧力制御装置を介してつながっている

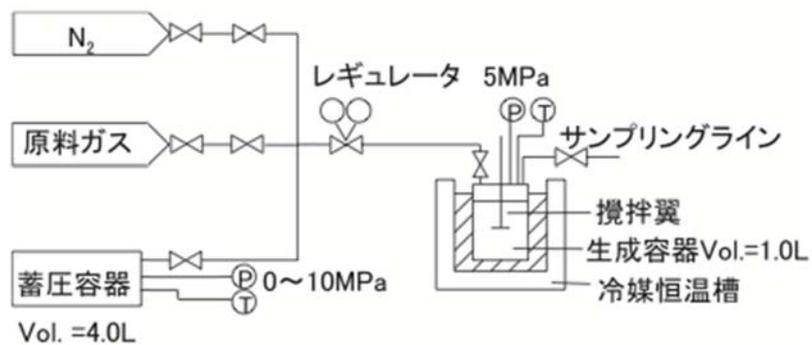


図 6. 岩崎(2006)の用いた小型ハイドレート生成装置²⁵⁾
 生成容器内の温度は冷媒恒温槽で 275 K となるように制御され、圧力はレギュレータで 5 MPa に保持されている。

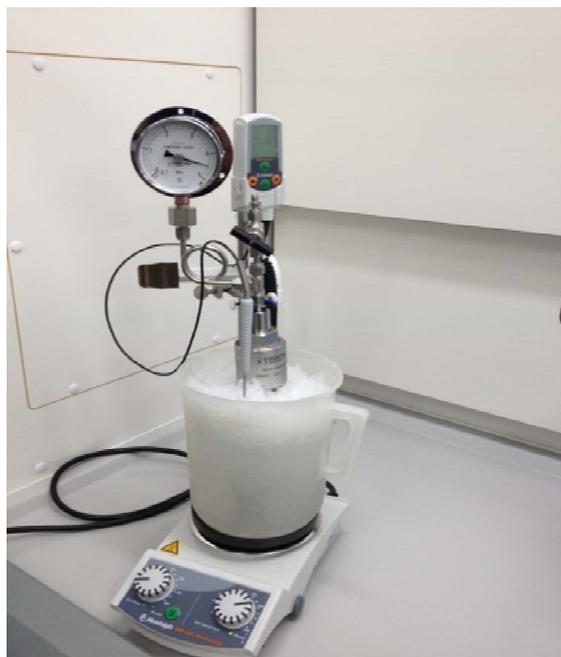


図 7. 福岡(2013)の用いた生成装置¹⁵⁾
 メタンガス充鎮後、0°Cの氷水に浸して攪拌している様子。攪拌開始時の圧力を 4.0 MPa にした後は圧力制御を行っていない。

福岡(2013)が考案した簡易的な装置では、大掛かりなものを必要しない生成方法を確立することができた。しかし、生成されたメタンハイドレートには燃焼しないものも見られ、安定的な燃焼が課題となった。この課題に対して、攪拌時に水分子に対し、メタンガスの効率的な供給を行えるようにすることで、安定的な燃焼が可能であると考えた¹⁶⁾。和田(2015)は圧力容器を液体窒素から取り出した後、すぐに攪拌を行うのではなく、常温で約1時間放置し、容器内の氷を水にもどしてから攪拌を行った。容器内を水にもどすことで、メタンガスの供給が阻害されず、バランスのよい攪拌を行えるとした。メタンガス封入時の圧力も約4~5 MPaと福岡(2013)の研究の時よりも高く、攪拌を始めてから約4時間で4.90 MPa~3.39 MPaまで圧力が低下した¹⁶⁾。和田(2015)の研究で生成されたメタンハイドレートでは、安定的な燃焼が確認された。しかし、この生成方法では、氷を水に戻すのに約1時間、攪拌に約4時間と合計5時間程度の時間がかかってしまう。そこで本研究では、この課題を解決し、メタンハイドレートの短時間生成の確立を目的とした。

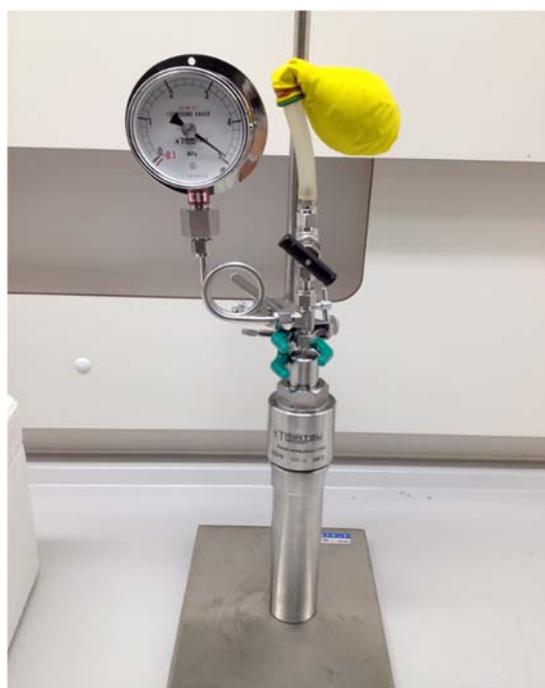


図 8.和田(2015)が用いた生成方法¹⁶⁾

メタンガス充填後、常温(22℃)で放置している様子
圧力容器内の氷を溶かして、水に戻そうとしている

第3章 メタンハイドレート生成のための簡易装置

3.1 使用した原料及び器具

メタンハイドレートの生成には以下の原料及び器具を使用した。

3.1.1 原料

メタンガスを用いたメタンハイドレートの生成で使用した原料

- ・メタンガス (純度 99.9%以上) (太陽日酸株式会社)
- ・精製水 10 mL (大和薬品株式会社)

3.1.2 使用した器具

圧力容器の組立てに必要とした物

- ・耐圧硝子 TVS-N2-100 mL ポータブルリアクター (耐圧硝子工業株式会社)
- ・耐圧硝子 接続ユニット本体用 (耐圧硝子工業株式会社)
- ・耐圧硝子 圧力計 連成 5 MPa φ75 mm (耐圧硝子工業株式会社)
- ・耐圧硝子 バルブ 1/4 “Swagelok 継手(1/8 変換継手付)” (耐圧硝子工業株式会社)
- ・耐圧硝子 プラスチックパッキン本体用 D - 36S (耐圧硝子工業株式会社)
- ・コンパクトバイス 75 mm TKB-75 (トラスコ中山株式会社)
- ・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 (アズワン株式会社)
- ・マグネティックスターラ SW-RS007D (株式会社日伸理科)
- ・強力攪拌子オーバル型 25 mm (株式会社フロンケミカル)
- ・鉄製スタンド
- ・20 mL メスシリンダー
- ・ビニールチューブ
- ・ゴム風船
- ・輪ゴム
- ・発泡スチロール容器
- ・軍手
- ・液体窒素



図 9. メタンガスを圧力容器に移すために用いたゴム風船.
二重にしたゴム風船にゴムチューブを付けて、圧力容器に接続した.



図 10. 攪拌時に用いたオーバル型の強力攪拌子.
横の長さが 25mm, 縦の長さ 12mm.



図 11. 液体窒素冷却時に使うデュワー瓶



図 12. 攪拌に使用したマグネティックスターラ.

3.2 メタンハイドレート生成装置

福岡(2013)や和田(2015)らが確立した生成装置をもとに、以下に示す圧力容器と冷却装置、攪拌装置を用いてメタンハイドレートの生成を行った。専門的な装置を使わずに生成するため、以下の実験器具と方法を用いた。

3.2.1 圧力容器

メタンハイドレートの生成に用いた容器を図 13 に示す。圧力容器の本体部分は、ステンレス製でできており、内側の底部分が半球状になっている。内容積は 100 mL であり、側面の厚さが 5 mm, 最高使用圧力 20 MPa, 最高使用温度 260°C まで実験を行うことができる。圧力容器には、容器内の圧力を調べるため、20 MPa まで測ることができる圧力計が取り付けられている。圧力容器上部にメタンガスを封入したゴム風船を取り付けことができ、バルブを調節することで密閉することができる。液体窒素を用いて圧力容器を冷却することで風船内のガスを容器内へ移すことができる。



図 13.組み立てる前の圧力容器

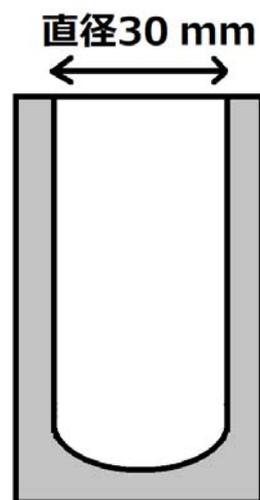


図 14.圧力容器の断面図

3.2.2 冷却装置

圧力容器の温度を一定に保つためには、温度制御装置が必要となる。今回、発砲スチロール容器へ氷水を入れ、0°C に保つことで圧力容器を冷却した。冷却のための氷は、圧力容器の壁面を接触させるため、細かく砕いた氷を用いた。図 15 のように、圧力容器上部まで氷で覆い、容器の上下で温度差がでないようにする。この氷は、室温 20°C の部屋でもおよそ 4 時間溶けきることなく保持できるため、生成に必要な時間 0°C を保つことができる。



図 15.圧力容器を氷水に入れて、温度を 0℃に保っている様子

3.2.3 攪拌装置

メタンハイドレートの結晶が生成するには、水と大量のメタンガスが必要となる。しかし、液相の水に溶解するメタンガスは少量であるため、液相中ではメタンハイドレートは生成せず、液相の水とメタンガスの界面である水面付近でメタンハイドレートの結晶が生成し始める。メタンハイドレートの結晶は密度が 0.91 g/m^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とされている。水面がメタンハイドレートの結晶膜で完全に覆われると、液相である水へのメタンガスの供給はこの結晶膜を通して行われるようになる。しかし、メタンハイドレート結晶中のガスの浸透率が低いため、結晶膜を通しての水への供給は行われにくくなり、メタンハイドレート結晶の成長に時間がかかる。このため、メタンハイドレートの生成には、液相の水とメタンガスが十分に接触する必要がある¹⁶⁾。攪拌方法には様々な方法があるが、今回はマグネティックスターラを用いて攪拌を行った(図 16,17)。この方法では、外部の磁場発生装置で容器内のスターラを磁氣的に攪拌させるため、容器を密閉した状態で攪拌することができるという利点がある。今回は、すべて 1030 回転/分で、攪拌子はオーバル型 25 mm を用いた。攪拌を行う時は、攪拌子が圧力容器の側面にぶつかるとして、攪拌子が図 16 のように水平に回転するのではなく、図 17 のように不規則に回転するようにした。図 16 のような水平の回転では、攪拌子が氷で覆われ回転が止まることがあった。そのため、攪拌子が氷に覆われことを阻止し、水とメタンの接地面積を大きくするため、図 17 のような不規則な回転を意識した。

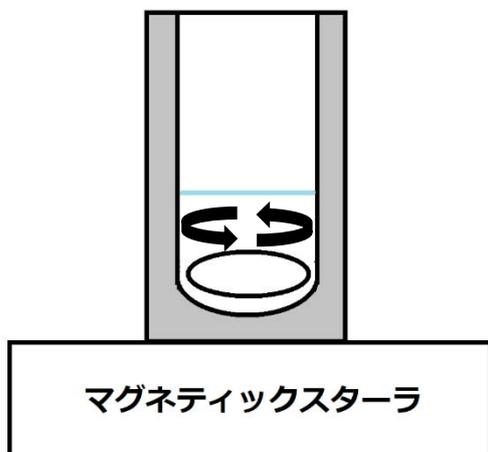


図 16.マグネティックスターラを用いた攪拌時での断面図 攪拌子が規則的な回転

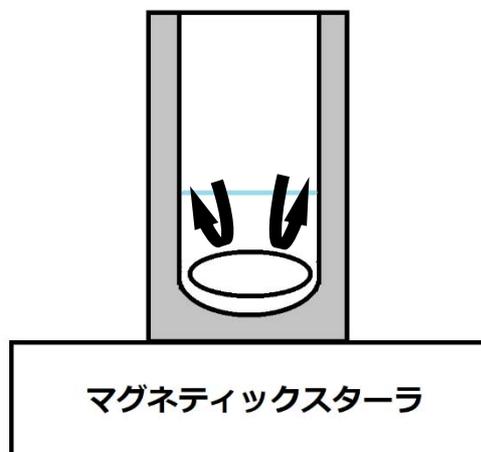


図 17.マグネティックスターラを用いた攪拌時での断面図 攪拌子が不規則的な回転

第 4 章 メタンハイドレートの生成方法の検討

4.1 メタンガスを入れた後に湯浴を行った生成方法と福岡(2013)・和田(2015)が行った生成方法の結果の比較

4.1.1 液体窒素を用いてメタンガスを圧力容器内に入れてから、湯浴で氷を溶かした意図
メタンハイドレートの生成には、メタンガスと水の接触が必要である。そのためには、容器内の水とメタンガスを十分に攪拌させることが重要となる。

福岡(2013)の実験によると、圧力容器を液体窒素で冷却してすぐに 0℃の氷水につけて攪拌する生成方法を行った(図 18)¹⁵⁾。この生成方法の場合、専門的な装置を使わずにメタンハイドレートの生成を確立することができた。しかし、氷が溶けるまで約 2 時間かかり、生成に 6 時間かかったことや、生成したメタンハイドレートが燃焼しないケースがあった。要因として、内部で水が結晶化したまま攪拌が行われたため、水とメタンガスが十分接触できず、メタンガスが水分子の間に入りこまなかったからだと考えられた。

福岡裕真(2013)が行った研究

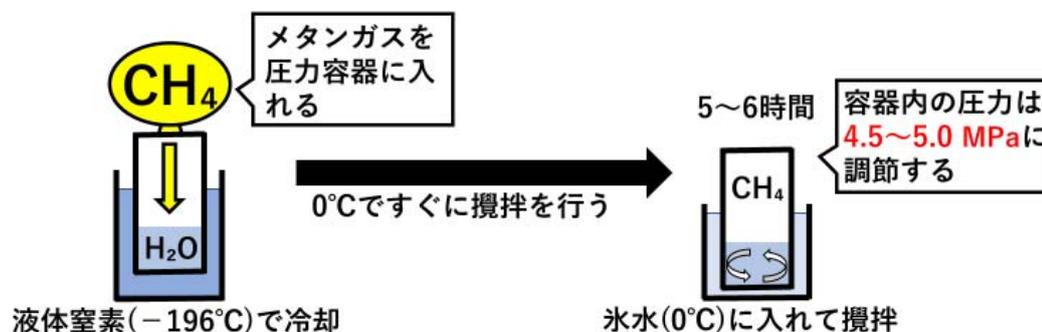


図 18.福岡(2013)によるメタンハイドレート生成方法

和田(2015)の実験によると、圧力容器を液体窒素で冷却した後、1時間ほど室温(20°C前後)で放置した。圧力容器内を室温と同じ温度にし、容器内の氷を水に戻してから攪拌する生成方法を行った(図 19)¹⁶⁾。この生成方法の場合、福岡(2013)で問題とされていた安定したメタンハイドレートの燃焼が改善された。しかし、室温で氷が溶けるまでに1時間かり、生成まで5時間かかっていた。要因として、圧力容器内や攪拌子の周りに水の結晶が残っているためか、結晶膜がメタンの供給を邪魔して時間がかかったと考えられた。

和田幸恵(2015)が行った研究

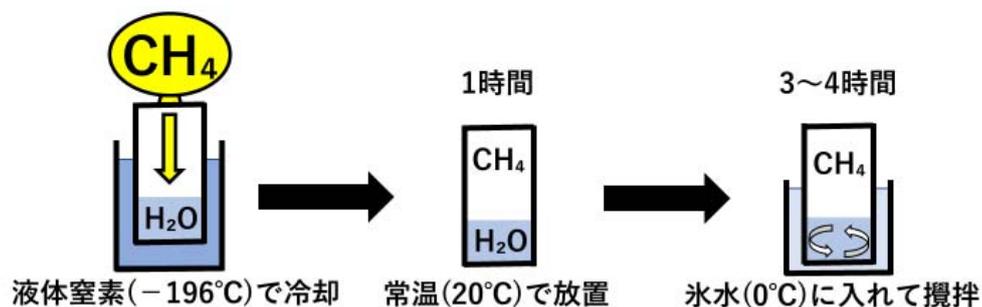


図 19.和田(2015)によるメタンハイドレート生成方法

本研究ではバランスよく攪拌するために、水とメタンガス接地面積を大きくすることや時間の短縮を行うことを目的とした。そのため、圧力容器を液体窒素で冷却した後、54℃の水で4分間湯浴を行い、容器内の氷を水に戻してから攪拌する生成方法を行った(図20)。また、短時間での生成を意識して1時間30分で攪拌を止めて、容器内の確認をおこなった。

本研究で行った実験

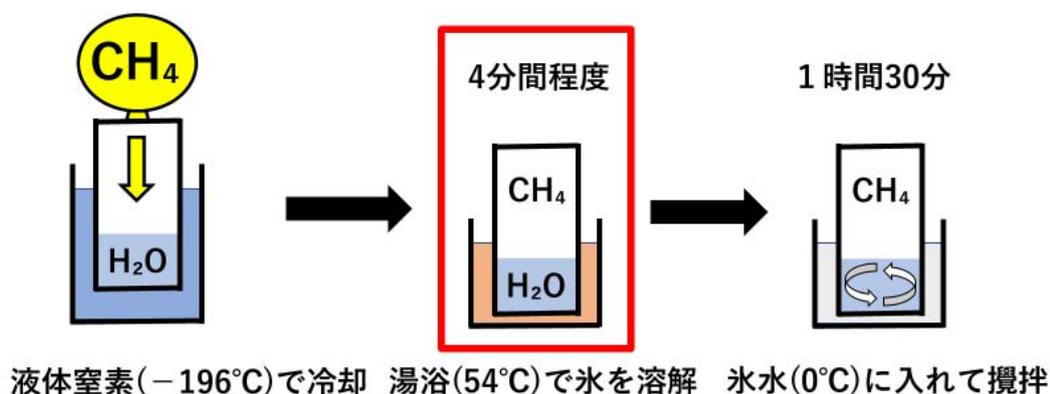


図 20.本研究で行ったメタンハイドレート生成方法

4.1.2 実験手順

今回の実験では、高純度メタンガスと生成水を圧力容器に密閉し、温度を0℃に保ちながら、4.5~5.0 MPaの圧力でメタンガスと水を攪拌することでメタンハイドレートの生成を行った。容器内の水を攪拌するマグネティックスターラの回転数は1030回転/分とした。

まず、圧力容器に精製水10 mLと攪拌子を入れて組み立て、メタンガスを入れたゴム風船を取り付けた。ゴム風船を取り付けた圧力容器を液体窒素(-196℃)で冷却し、風船内のメタンガスを圧力容器へ入れた(図21)。攪拌開始時の圧力容器内のメタンガス圧は、風船内にガスを逃がすことで調節した。その後、54℃の水で4分間湯浴を行い、容器内の氷を水に戻してから(図23)攪拌を始めた。1時間30分かけて攪拌し(図24)、圧力の低下が見られなくなり攪拌を終了した。和田(2015)は圧力容器内を開封する前に液体窒素を用いて容器内を冷却していたが、本研究では特に冷却せずに開封した。容器内の生成したメタンハイドレートは容器の壁面に付着して取り出しにくい場合がある。そのため、生成したメタンハイドレートを取り出す際は圧力容器の外側の面を流水であたため、メタンハイドレート表面の氷を溶かしてからメタンハイドレートを取り出した。



図 21. ゴム風船にガスボンベからメタンガスを入れている様子



(i) 液体窒素での冷却直後



(ii) 液体窒素での冷却から数分後

図 22. ゴム風船内のメタンガスを圧力容器へ移している様子



図 23.湯浴(約 54℃)を行っている様子



図 24.氷水を用いて 0℃に保って攪拌を行っている様子

生成したメタンハイドレートは、燃焼実験によりメタンガスを取りこんでいるかを確認した。福岡(2013)や和田(2015)は、生成したメタンハイドレートの実験について、燃焼により溶けた氷が器にたまらないよう配慮し金網を用いている。そこで、本研究においても金網を用いて燃焼実験を行うこととした(図 25)。金網の下には蒸発皿又は濡れた雑巾を置いた。



図 25.燃焼実験に用いた金網

4.1.3 圧力を 4.5~5.0 MPa に調節した意図

メタンハイドレートを生成するためには、2.6 MPa 以上の圧力を維持しなくてはならないため、本研究では 4.5~5.0 MPa に調整して実験を行った。2.6 MPa 付近で生成を行った場合、メタンガスが水分子の間に入り込み圧力が低下する時に、2.6 MPa 以上の圧力を維持できなくなり、生成の条件を満たせなくなる。

3.5~4.0 MPa に調整してメタンハイドレートの生成を行った場合、メタンハイドレートを生成することはできるが、図 26 のような中心部が空洞で全体的に光沢のある結晶が多く見られた。これらの結晶に火を近づけても燃焼しないものや、燃焼しても火の勢いが弱いもの、燃焼時間が短いものなど、生成したメタンハイドレートに安定した燃焼が確認できなかった。



図 26.3.5~4.0 MPa に調整して生成したメタンハイドレート

5.5~6.0 MPa に調整してメタンハイドレートの生成を行った場合、容器内で圧力の低下が見られず、メタンハイドレートが生成されないことがあり、安定した生成が行われなかった。この要因として、圧力が高いほど、水の飽和蒸気圧曲線において水の状態が液相側に寄ってしまうため、結晶体になりにくくなるためだと考えられる(図 27)。また、深海の水温が 4°C で水深 500 m~600 m といった場所(図 28)でメタンハイドレートが存在していると考えられており、圧力では 5.0 MPa 付近が当てはまる。また、日本では水深 400 m 付近の場所でメタンハイドレートが確認されている¹⁾ことから、圧力が高いと生成されにくいと考えられた。この背景から、5.5~6.0 MPa では生成されにくいと考えた。

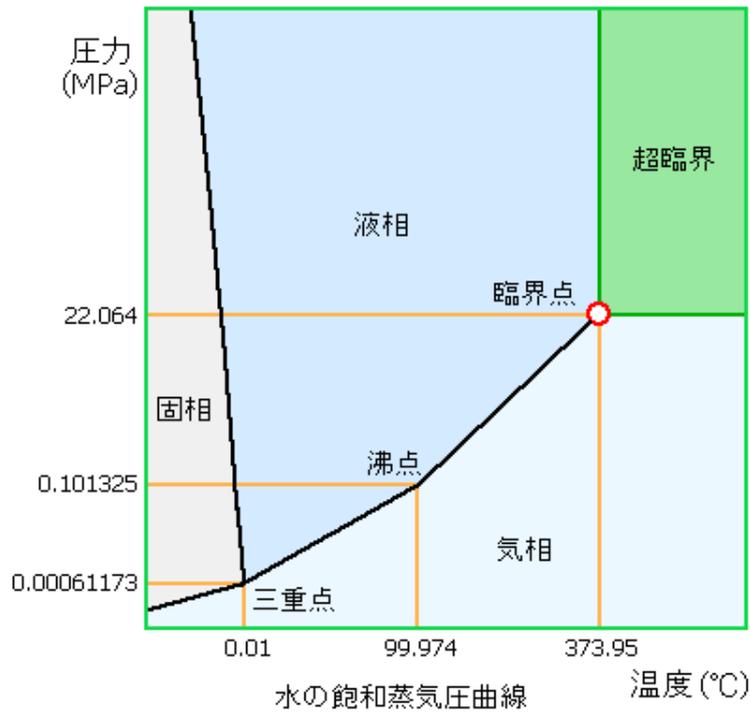


図 27.水の飽和蒸気圧曲線

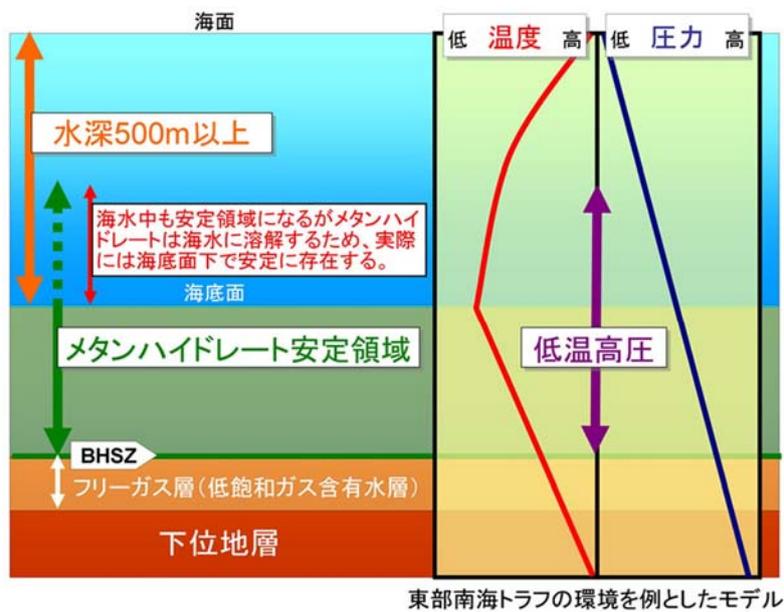


図 28.海洋のメタンハイドレート¹⁾

引用メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム

4.1.4 結果

本研究では1時間30分を経過後、攪拌を止めてメタンハイドレートを確認することとなっている。圧力容器を液体窒素で冷却してメタンガスを封入した後、54℃の水で4分間湯浴を行い容器内の氷を水に戻してから攪拌を行った場合、圧力容器内の圧力は図29のように変化した。湯浴によって容器内の氷は溶けていたため、0℃の氷水に入れた時に最高圧力4.92 MPaになっていた。攪拌を行うと攪拌子がカラカラと音をたてて回り、圧力はすぐに下がり始めた。1時間30分経過したところで圧力は3.05 MPaまで低下し、それ以上の低下は見られなかった。また、攪拌子も止まることなく回り続けていた。

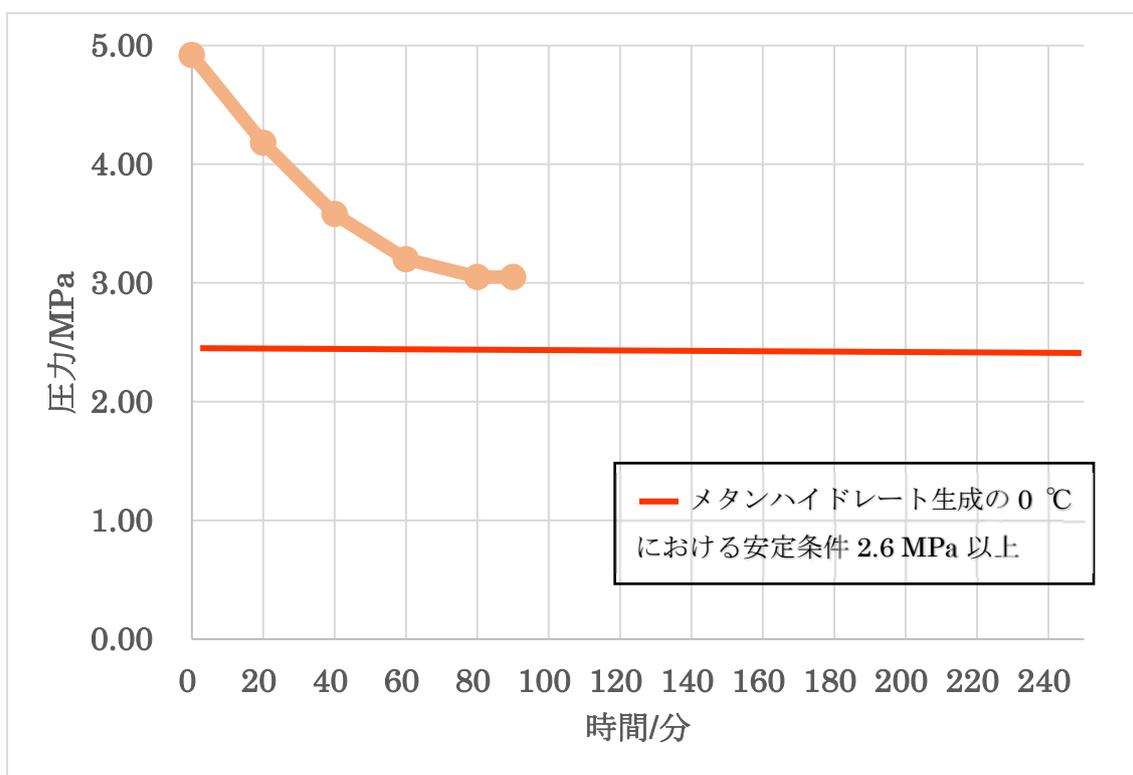


図 29.本研究での圧力低下の様子.

メタンガスの封入後、54℃の水で4分間湯浴を行い容器内の氷を水に戻してから攪拌を行った場合.

4.1.5 福岡(2013)と和田(2015), 本研究との圧力変化の比較

図 30 は、本研究の「湯浴を行ってから攪拌を始めた場合の圧力の低下の仕方」と福岡(2013)の「氷を溶かさずに攪拌を始めた場合の圧力の低下の仕方」、和田(2015)「水を溶かしてから攪拌を始めた場合の圧力の低下の仕方」を比較したグラフである。3つの圧力変化を比べるために、福岡(2013)のものは最高圧力 4.9 MPa に達した点を 0 分とし、和田(2015)のものは攪拌を始めた点を生成が始まった点とし 0 分とした。3つの圧力の低下の仕方を比べてみると、福岡(2013)のものが 4.59 MPa~3.99 MPa まで圧力が低下し¹⁵⁾、和田(2015)のものが 4.90 MPa~3.39 MPa まで低下したが、本研究のものが 4.92 MPa~3.05 MPa まで低下した¹⁶⁾。これより、本研究での湯浴を行ってから攪拌を始めた場合のもの圧力の低下が最も大きかった。しかし、攪拌前において各圧力容器内の温度のばらつきがあり、福岡(2013)では 0℃、和田(2015)では 22℃、本研究では 54℃としていた。そのため、和田(2015)や本研究では 0 分~40 分下での圧力の低下が大きくなったと考えられる。

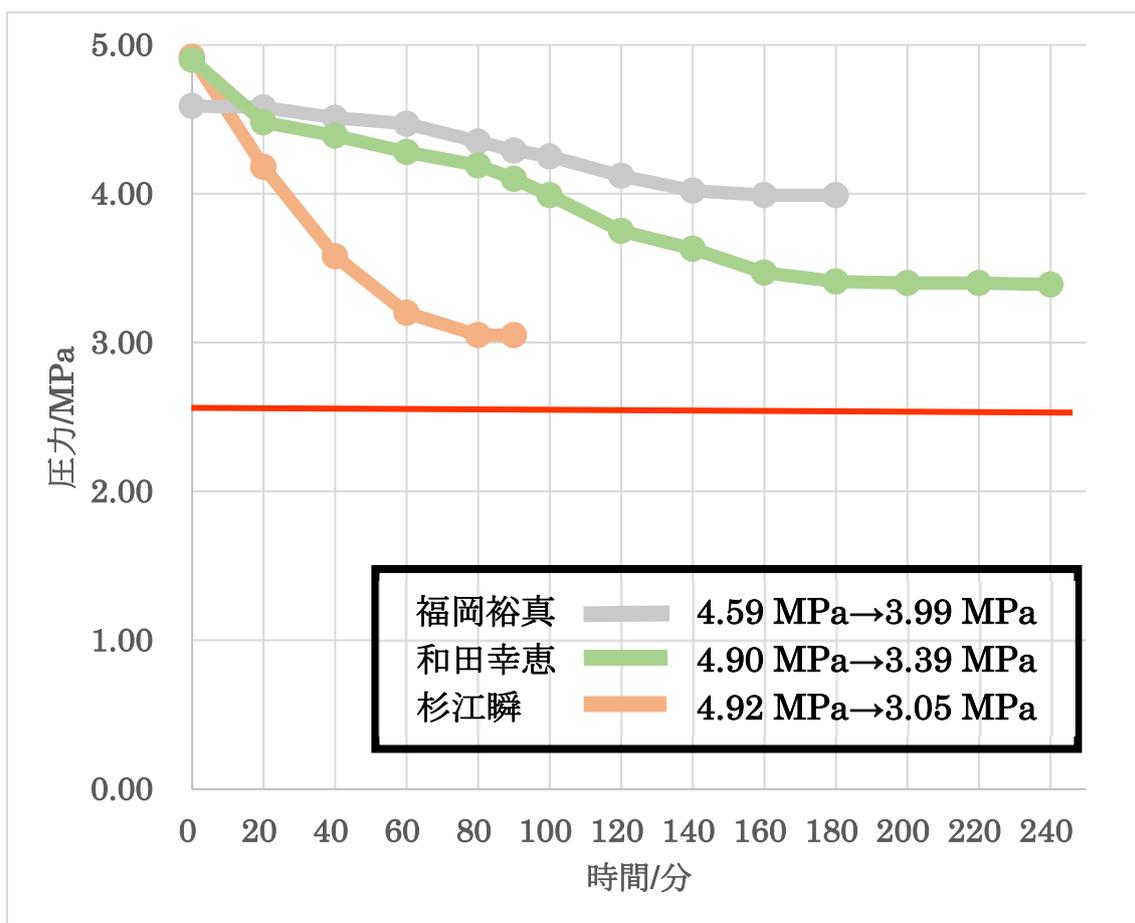


図 30.福岡(2013)と和田(2015), 本研究の圧力変化の比較

4.1.6 福岡(2013)と和田(2015), 本研究のメタンハイドレートの燃焼前後の比較

生成したメタンハイドレートの様子を比較したものを図 31 に示す。福岡(2013)が生成したメタンハイドレートの形状は、中心部分が白く周りは半透明で固まりになっていた¹⁵⁾。和田(2015)が生成したメタンハイドレートは全体的に白く崩れ易かった。本研究で生成したメタンハイドレートは和田(2015)のものと似て全体的に白く崩れ易いが、和田(2015)のものよりフレーク状になっており、1つ1つの結晶が小さかった¹⁶⁾。また、圧力容器内の底の部分には、半球体状のメタンハイドレートの大きな塊が形成されていた。各メタンハイドレートは見た目や形状は異なるが、どちらもシュワシュワ音を立てて分解する様子を確認できた。



(i) 福岡(2013)が生成したメタンハイドレート



(ii) 和田(2015)が生成したメタンハイドレート



(iii) 本研究で生成したメタンハイドレート

図 31.各メタンハイドレートの比較

生成したメタンハイドレートの燃焼の様子を比較したものを図 32 に示す。福岡(2013)が生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 39 秒間であり、燃焼中は炎が大きく揺らぎ、燃焼の仕方が不安定であった。その後再び火をつけると 3~5 秒ほどの燃焼を 3 回ほど繰り返したが、1 分以上燃焼しなかった¹⁵⁾。和田(2015)が生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 1 分 11 秒間であり、炎は安定した形で最後まで燃焼した¹⁶⁾。本研究で生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 1 分 10 秒間であり、炎はかなり大きく安定した形で最後まで燃焼した。また、圧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ていた。



(i) 福岡(2013)が生成したメタンハイドレートの燃焼の様子



(ii) 和田(2015)が生成したメタンハイドレートの燃焼の様子



(iii) 本研究で生成したメタンハイドレートの燃焼の様子

図 32.各メタンハイドレートの燃焼の比較

燃焼した後のメタンハイドレートの様子を比較したものを図 33 に示す。福岡(2013)が生成したメタンハイドレートは燃え残った部分が大きく、しばらくシュワシュワと音を立てていた後、途中で音がしなくなりゆっくりと溶けていった¹⁵⁾。和田(2015)が生成したメタンハイドレートは燃え残った量が少なく、炎が消えた後、完全に無くなるまでシュワシュワと気泡を出しながら分解していた¹⁶⁾。本研究で生成したメタンハイドレートは燃え残った量が少なかった。しかし、福岡(2013)や和田(2015)のものと異なり、炎が消えた後、特に気泡が出るわけではなくゆっくりと溶けていった。



(i) 福岡(2013)が生成したメタンハイドレートの燃焼後の様子



(ii) 和田(2015)が生成したメタンハイドレートの燃焼後の様子



(iii) 本研究で生成したメタンハイドレートの燃焼後の様子

図 33.各メタンハイドレートの燃焼後の比較写真

4.2 生成したメタンハイドレートのメタン包接量

4.2.1 メタン包接量の評価方法

和田(2015)は生成したメタンハイドレートの包接量を, 酒井他(2006)の方法を用いてメタンハイドレート化率²⁶⁾により評価した. 本研究でも和田(2015)が行ったものと同様な方法を用いて, 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を求め, 燃焼時間とメタンハイドレート化率の関係性を考えた.

メタンハイドレート化率の計算式を式(1)に示す.

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

ここで, 理論包接量は, すべてのケージにメタン分子が包接された場合のメタンの物質量である.

この理論包接量 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.

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

実際の包接量は, 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.

$$\text{実際の包接量} = V/R (P/T - P'/T') \text{ mol} \quad (3)$$

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.

4.2.2 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接量, 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接量およびメタンハイドレート化率

	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	包接量/mol	メタンハイドレート化率/%	燃焼時間/s
1 回目	4.90	323.15	3.02	273.15	0.0449	46.5	43.07
2 回目	4.95	323.15	3.20	273.15	0.0390	40.4	31.08
3 回目	4.92	323.15	3.05	273.15	0.0440	45.5	70.56
4 回目	4.92	323.15	3.05	273.15	0.0440	45.5	21.47
5 回目	4.90	323.15	2.96	273.15	0.0469	48.6	18.82
6 回目	4.80	323.15	2.92	273.15	0.0451	46.7	38.91
平均						45.5	37.32

表 1 の結果から、本研究における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は、平均 45.5%、最大 48.8%であった。しかし、攪拌時の温度である生成前の温度 T を実際に容器内の温度を測定して導き出しているわけではないので、メタンハイドレート化率は変化すると考えられる。

4.3 考察

メタンハイドレートの短時間生成という点において、攪拌を始めて 1 時間 30 分で燃焼可能なメタンハイドレートが確認されたことから、短時間での生成を確立できたと考えられる。これは、湯浴で压力容器内の氷を完全に水に戻して、攪拌時に水とメタンガス接地面積を大きくし、バランスよく攪拌できるようにしたためだと考えた。本研究では同じ条件で複数回実験を行っており、そこで生成された全てのメタンハイドレートで燃焼が見られた。このことから、再現性も確認できたと考えられる。しかし、実験ごとに燃焼時間のばらつきがあり、最長が 1 分 10 秒間で最短が 19 秒間であった。圧力の低下の仕方が同じものでも燃焼時間の違いが見られた。これは、攪拌時における器内の攪拌子の回転の仕方が要因となっていると考えられる。本研究では、図 15 のように水平に回転するのではなく、容器内の側面に攪拌子を当て図 17 のように不規則に回転するようにしたため、容器内の水が多方向に拡散した。そのため、生成したメタンハイドレートの結晶体がフレーク状になっていたと思われる。このフレーク状の結晶体 1 つ 1 つにおいて、水分子の間にメタンガスが入り込んだ安定的なガスハイドレートになったものと、ガスが上手く入り込めず不安定なガスハイドレートになったものが形成され、両方の差異が燃焼時間の影響を及ぼしたと考えた。本研究において燃焼時間が短いものは、攪拌を止めて容器からメタンガスを抜いて圧力を下げる時、不安定なガスハイドレートが多かったため、結晶体から大量のメタンが抜け出ていったと考えた。

先行研究との圧力変化の比較より、本研究での湯浴を行ってから攪拌を始めて生成した

ものが、4.92 MPa~3.05 MPa と低下の仕方が最も大きいことが分かった(図 30)。また、攪拌を始めて約 80 分後には圧力の変化が見られなくなり、福岡(2013)や和田(2015)のものに比べても効率的に水分子がメタンガスを取り込んでいるように思える。常温で 1 時間放置した和田(2015)のものでは、容器内の氷が完全に水に戻っていなかったため、結晶膜がメタンの供給が上手く行われなかったと思われる。本研究では攪拌の前に湯浴を行っているため、攪拌前と攪拌時の温度が異なる。高い温度から低い温度へと変化すると、ボイル・シャルルの法則により圧力も低くなるため、始めの 40 分において圧力が急激に低下したと考えられる。福岡(2013)や和田(2015)のものよりも圧力の低下の仕方が大きかったのは、これが要因ではないかと思われた。しかし、実際に圧力容器内の温度を測定していないため、どのくらいの温度変化があったのか確認できていない。

生成したメタンハイドレートの比較より、本研究で生成したメタンハイドレートは和田(2015)のものと同様に全体が白く中心部が空洞となっていた(図 31)。これはメタンガスが多く取り込まれていることと、圧力が変化しなくなるまで攪拌子が回転し、攪拌が継続されていたからだと考えられる。しかし、和田(2015)のものとは異なる点として、本研究で生成したものはフレーク状の結晶体となっていた。これは攪拌子が不規則に回転したことと、攪拌時間が短かったため結晶同士が結合しなかったからだと考えられる。

メタンハイドレートの燃焼の比較より、本研究で生成したメタンハイドレートは和田(2015)のものと同様に小さな揺らぎのある炎を上げて燃焼する様子が確認できた(図 32)。また、炎が 1 部分からではなく、メタンハイドレート全体を包むように上がったことや、炎が大きく上がり激しい燃焼が確認できたことから全体的にメタンガスが取り込まれていたと考えられる。これはメタンガスが多く取り込まれていることと、メタンハイドレートがフレーク状に形成されたため表面積が大きくなったからだと考えられる。

燃焼後のメタンハイドレートの様子の比較より、本研究で生成したメタンハイドレートは和田(2015)のものと同様に燃え残った部分がほとんどなかった(図 33)。福岡(2013)や和田(2015)と異なる点として、燃焼後のメタンハイドレートにシュワシュワという音や、気泡が出でずにゆっくりと溶けていった。これは、メタンガスが十分に取り込まれた表面積の大きいメタンハイドレートだったため、燃焼時に全体のメタンガス使われ、燃焼後の結晶体にはメタンガスが残っていなかったからだと考えられる。

メタンハイドレート化率の平均が 45.5%であったことから、本研究で生成したメタンハイドレートの約半分は、水分子による籠状の構造にメタン分子が取り込まれていると考えられる(表 1)。水分子にメタンガスが取り込まれるため、メタンハイドレートが生成されると圧力容器内の圧力が徐々に低下していく。本研究では 3.0 MPa 前後まで圧力が下がったが、これは 0°Cでのメタンハイドレート生成には 2.6 MPa 以上の圧力が必要であるため、これ以上の圧力の低下がなかったと仮定し、表 1 の値以上のメタンガスが取り込まれず、メタンハイドレート化率が上がらなかったと考えられる。

メタンハイドレート化率と燃焼時間について、本研究では 3 回目の生成したメタンハイ

ドレート化率 45.5%のもの燃焼時間が最も長く 1 分 10 秒間であった。一方で 5 回目のメタンハイドレート化率 48.6%のもの燃焼時間が最も短く 19 秒であった。このことから、メタンハイドレート化率と燃焼時間が比例しているのではなく、上記で言及したように、燃焼時間には攪拌の仕方が最も関係しているのではないかと考えた。

第 5 章 都市ガスを用いたメタンハイドレートの短時間生成の検討

5.1 都市ガスを用いた生成

5.1.1 使用した器具及び都市ガスの内容

メタンハイドレートの生成実験において、原料及び器具が容易に入手可能であれば、広く実践を行うことができる。高圧状態を維持する関係から、安価な器具を模索することは難しい。そのため、原料の観点から都市ガスを代替とした方法を考えた。都市ガスは純粋なメタンガスに比べ安価で入手しやすいため、教材として活用しやすい。本実験では、弘前ガス株式会社が供給している「13A」の都市ガスを使用した。表 2 より「13A」の内容成分は、約 90%がメタンガスと、他にエタン、プロパン、ブタンからできている²⁷⁾。大部分がメタンガスからできていることから、都市ガスを用いた場合でも、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。

表 2.弘前で用いられている都市ガス²⁷⁾

引用：ガスの豆知識 天然ガスの一般的特徴 NICIGAS 東日本ガス株式会社

都市ガス	割合
メタン	89.60%
エタン	5.62%
プロパン	3.43%
ブタン	1.35%

5.1.2 実験手順

実験は、4.1.2 のメタンハイドレート生成方法と同様の手順で行った。都市ガスはゴム風船だと封入することが難しいため、代わりにテドラーバッグを用いて圧力容器への封入を行った。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 34）。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し、ガスをテドラーバッグ内へ採集した。採集したガスは、圧力容器に封入後、メタンガスと同様 0℃の氷水につけ、圧力を 4.5~5.0 MPa に調節して攪拌した。



図 34.ガスバーナーを用いた都市ガスの採集

5.1.3 結果

本研究では1時間30分を経過後、攪拌を止めてメタンハイドレートを確認することとした。圧力容器を液体窒素で冷却して都市ガスを封入した後、54℃の水で4分間湯浴を行い容器内の氷を水に戻してから攪拌を行った場合、容器内の圧力は図35のように変化した。0℃の氷水に入れて、攪拌を始めた時に最高圧力4.85 MPaになっており、1時間30分経過したところで圧力は3.10 MPaまで低下した。しかし、メタンガスを用いた場合と異なり、3.90 MPaまで圧力が下がった時に攪拌が止まる場合があった。攪拌の停止状態が続くと、圧力が低下せず、都市ガスがハイドレート化しない。そのため、攪拌子の回転が確認できないようであったら、圧力容器を揺らしたり位置を変えたりして、攪拌が再開させる必要がある。

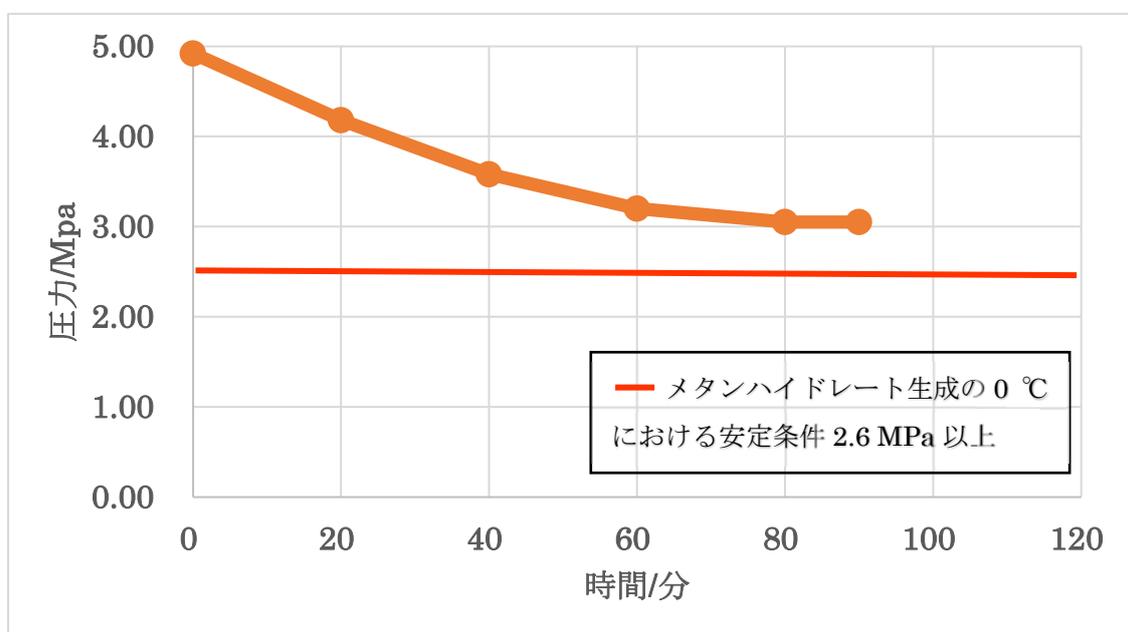


図35.都市ガスを用いた方法での圧力低下の様子。

都市ガスを封入した後、メタンガスを用いた時と同様な手順で攪拌を行った場合

5.1.4 都市ガスとメタンガスの圧力の低下の比較

図36は、「都市ガスでの圧力の低下の仕方」と「メタンガスでの圧力の低下の仕方」を比較したグラフである。都市ガスでは4.85 MPa~3.10 MPaまで低下し、メタンガスでは4.92 MPa~3.05 MPaまでの低下が見られた。両方とも圧力の低下の割合に違いはなかった。低下の仕方において、メタンガスの方では3.20 MPaまで大きく低下し、3.05 MPaまで小さな低下するような滑らかに変化が見られた。しかし、メタンガスの方では3.90 MPaまで大きく低下し、その時点で攪拌子が停止した。そして、3.05 MPaまで小さな低下が見られた。

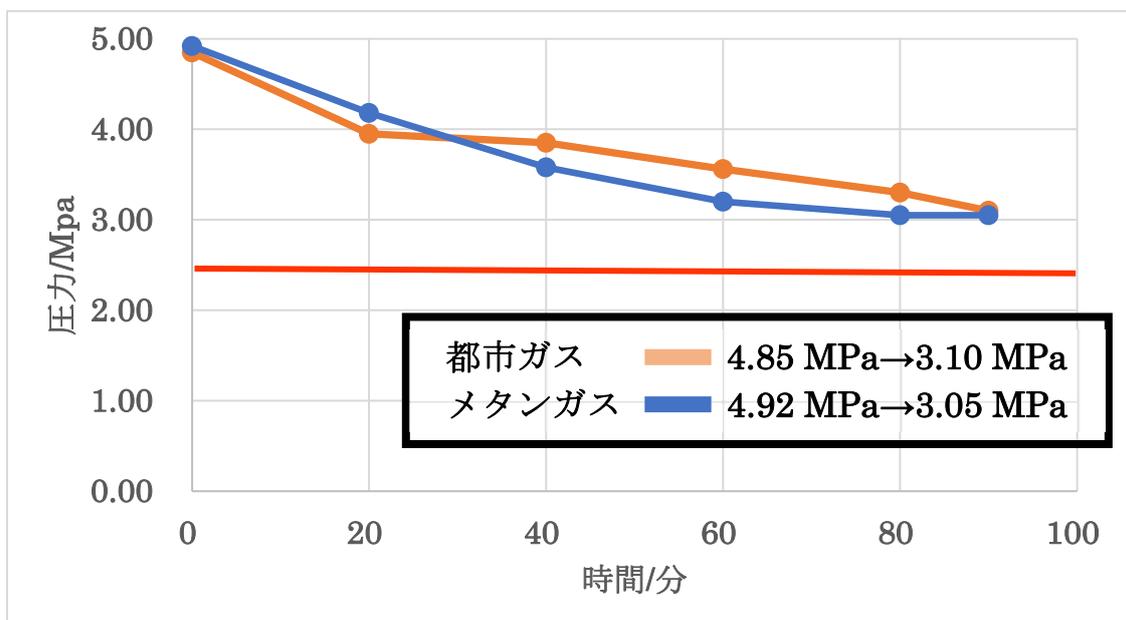


図 36.都市ガスとメタンガス圧力変化の比較.

5.1.5 都市ガスとメタンガスのメタンハイドレートの燃焼前後の比較

生成したメタンハイドレートの様子を比較したものを図 37 に示す. 都市ガスを用いて生成したメタンハイドレートは, 全体的に半透明でメタンが十分に取り込めていないようであり, 氷のような結晶固体となっていた. 一方で, メタンガスを用いて生成したメタンハイドレートは, 全体的に白く崩れ易いフレーク状になっており, 1 つ 1 つの結晶が小さかった. 両方とも見た目や形状は異なるが, どちらも圧力容器内の底の部分には, 半球体状のメタンハイドレートの大きな塊が形成されており, シュワシュワ音を立てて分解する様子を確認できた.



(i) 都市ガスを用いたメタンハイドレート

(ii) メタンガスを用いたメタンハイドレート

図 37.各メタンハイドレートの比較

生成したメタンハイドレートの燃焼の様子を比較したものを図 38 に示す。都市ガスを用いて生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 12 秒間であり、炎はかなり小さく不安定な形で燃焼した。一方、メタンガスを用いて生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 1 分 10 秒間であり、炎はかなり大きく安定した形で最後まで燃焼した。都市ガスは、メタンガスと異なり最後まで燃えず、大部分を残して燃焼が止まった。両方とも圧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ていた。



(i) 都市ガスを用いたメタンハイドレート (ii) メタンガスを用いたメタンハイドレート

図 38.各メタンハイドレートの燃焼の比較

5.2 考察

都市ガスを代替としたメタンハイドレートの短時間生成という点において、攪拌を始めて 1 時間 30 分で燃焼可能なメタンハイドレートが確認されたことから、生成方法を確立できたと考えられる。しかし、都市ガスで生成したものは、半透明でガスを十分に取り込めていなかったり、燃焼時の炎がかなり小さかったり、燃焼時間が短かったりなど、不完全な燃焼であったりと、メタンガスに比べて質が劣っていた。また、メタンガスで生成したものの全てで燃焼反応があったのに対し、都市ガスでは燃焼反応しないものもあった。これは、攪拌時における攪拌子の停止が関係していると考えられる。メタンによるガスハイドレートが生成される前に、他の結晶固体ができ、攪拌子の回転が阻害されたことに起因すると考え、以下の要因を挙げる。

1 つ目は融点の違いである。表 3 は都市ガスに含まれる各分子における融点・沸点を示している。メタン・エタン・プロパンの融点は -180°C 付近にあり、ほぼ同じ値を示している。

一方で、ブタンの融点は -138°C であり、他のアルカンに比べて高い値を示している。本実験では、 $4.50\text{ MPa}\sim 5.00\text{ MPa}$ といった高圧状態を維持しているため、各分子で状態変化が起こる可能性がある。特に、ブタンは他のアルカンより融点が高いことから、攪拌中に固体へと変化が起こったと考えた。これより、メタンハイドレートが形成される前に、他の結晶固体が形成され、攪拌が阻害されたと予想した。しかし、各プロパンにおける平衡状態図がなく、圧力・温度と状態変化の関係が明らかになっていないため、決定づけることができない。

表 3.各アルカンの融点・沸点の比較

分子の種類	融点	沸点
メタン	-182°C	-164°C
エタン	-183°C	-89°C
プロパン	-188°C	-42°C
ブタン	-138°C	-0.5°C

2つ目は、他のガスハイドレートの早期構築についてである。図 39 はメタンとプロパンのガスハイドレート生成条件を示している相図である²⁸⁾。この相図は、辻智也氏のものを引用しており、「水とメタン」「水とプロパン」の平衡領域について比較したものである。図より、各領域における共存相の組み合わせとして、気相(V)、水相(Lw)、液体プロパン相(Lp)、水の固相(Sw)、ハイドレート相(H)のうちの3相が考えられる。図の見方として、「水とメタン」では、V-Lw-H 共存線の下方では V-Lw、上方では Lw-H となるから、V-Lw から低い圧力でメタンハイドレートを生成する場合、温度を 273 K で圧力が 2.60 MPa を必要とすることを示している。これより、プロパンがハイドレート化する場合、温度を 273 K で圧力が 0.56 MPa でも可能性であることがわかる。また、図 40 は各アルカンとガスハイドレート生成条件を示しており、分子量が大きくなるほど、低圧力でも平衡領域になることがわかる²⁹⁾。これより、他のガスハイドレートの方が生成条件も低く、メタンハイドレートの前に他のガスハイドレートが形成されて攪拌が阻害されたと予想した。しかし、圧力・温度と各ガスハイドレートの生成速度と関係が明らかになっていないため、決定づけることができない。

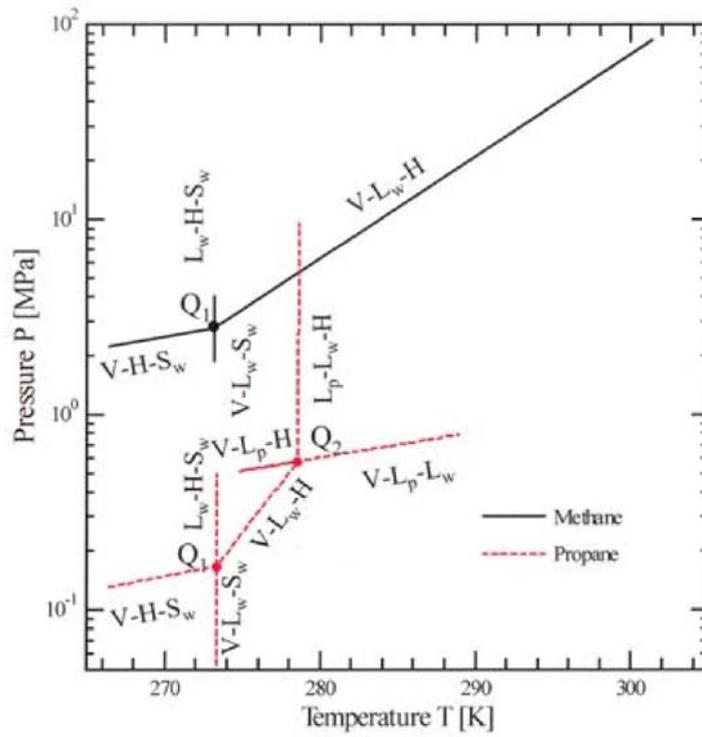


図 39.メタンとプロパンのガスハイドレート生成条件の相図²⁸⁾.
直線がメタンを示しており、点線がプロパンを示している。

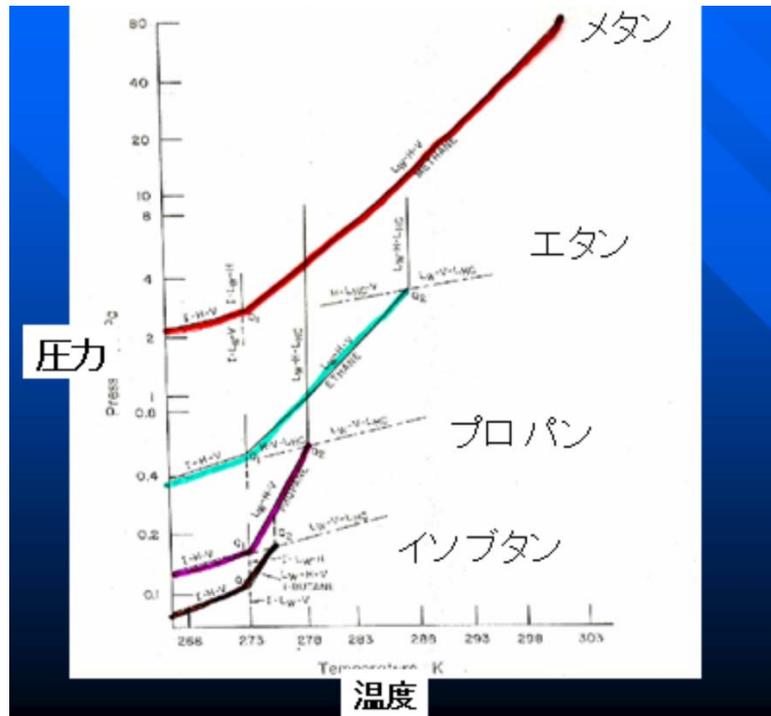


図 40.各アルカンのガスハイドレート生成条件の相図²⁹⁾.

3 つ目は異なる型のハイドレートができ、結晶構造の組み合わせが変化したからである。図 41 はメタンとプロパンのガスハイドレート生成条件を示している相図である³⁰⁾。ガスハイドレートを形成するとき、メタン・エタン・プロパンでは I 型の結晶構造、ブタンでは II 型の結晶構造となる。また、各分子の大きさから、水和数もエタン・プロパン以外で全て異なる。同じ空間に、異なる構造をもつガスハイドレートが混在する状態になり、他の結晶どうしで組み合わせたのではないかと考えた。そのため、生成した結晶固体がフレーク状のものではなく、氷のような状態になり攪拌が阻害されたと予想した。しかし、実際に生成したものが、混合物になっていたのか調べることができないため、決定づけることができない。

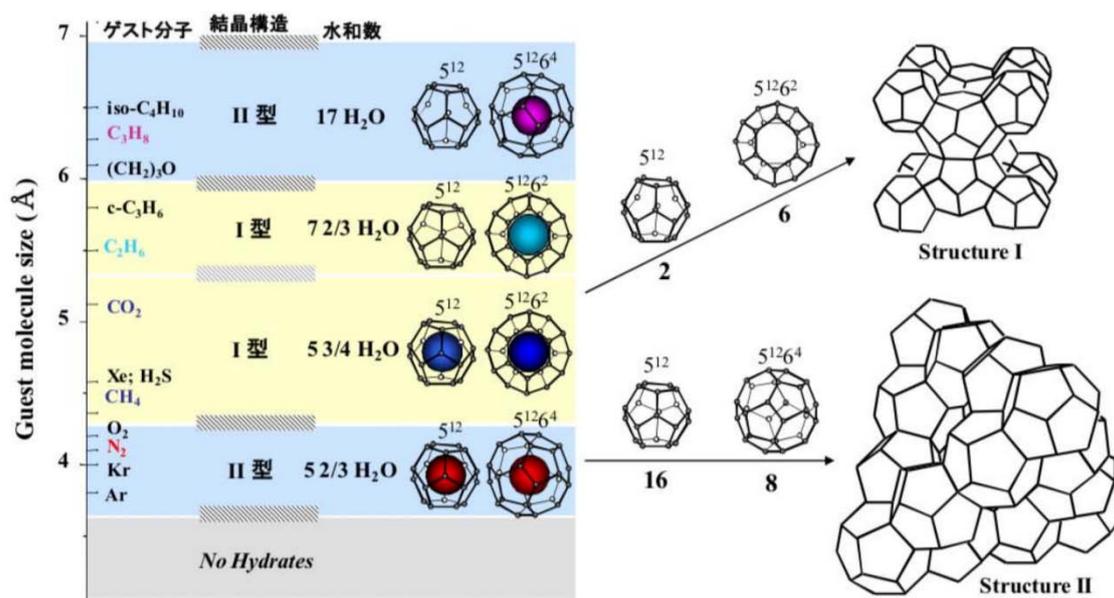


図 41. ゲスト分子とハイドレートの構造の関係³⁰⁾

第 6 章 低温湯煎及び 1 時間での生成方法の検討

6.1 授業実践を目指した短時間化の検討

6.1.1 授業実践を目指した短時間化への言及

先行研究により、1 時間 30 分でメタンハイドレートを生成することが可能となった。しかし、実際に授業実践をする場合、生徒が主体的に行うことや器具の組み立てること、意図せず攪拌が停止してしまうことなど、計画通りに実験が進行しない状況も考えられる。そのため、授業時間に対して、余裕をもって生成実験ができるように、更なる生成時間の短縮を考えた。時間短縮の方法として、実験手順の変更を考えた。変更において、必要以上に実験工程が複雑にならないこと、コストがかからないもの、教育現場でも実用可能であることといった部分を重要とした。

6.1.2 実験手順

実験は、4.1.2 のメタンハイドレートの生成方法の手順を基に、湯煎の工程と攪拌の時間を変更した。これまでの実験手順では、液体窒素を用いてメタンガスを圧力容器に封入した後、氷を融解させるため 54℃で 4 分間程度の湯煎を行っていた。しかし、生成条件として、図 3 より容器内の温度が 0℃になってから平衡領域に達する。そのため、高い温度で容器内の氷を完全に融解させると、0℃までの温度の低下に時間がかかり、その分の時間を要することになっていた。そこで、容器内が氷と水が混在するような状態まで融かし、初めから 0℃にした状態で攪拌を始めれば、時間の短縮になると考えた。

本実験では図 42 のように、この湯煎の工程を常温(19~23℃)で 4 分間程度の湯煎に変更し、容器内の氷が完全に融解しないようにした。また、攪拌の工程において、氷塊により攪拌子の回転が阻害される可能性を取り除くため、図 43 のように、湯煎の途中で攪拌を行い、容器内の氷の塊を細かく砕くようにした。0℃の氷水につけて、圧力を 4.5~5.0 MPa で 1 時間 30 分行っていた攪拌も、1 時間の長さに変更した。

新しく加える工程

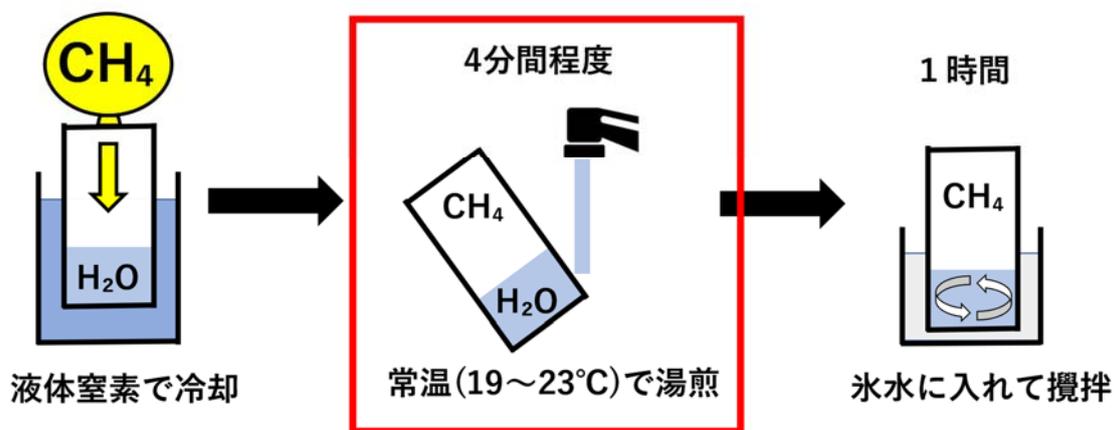


図 42.メタンハイドレートの生成実験で変更した工程①.

常温(19~23°C)で4分間程度の湯煎に変更した.

枠内の詳細

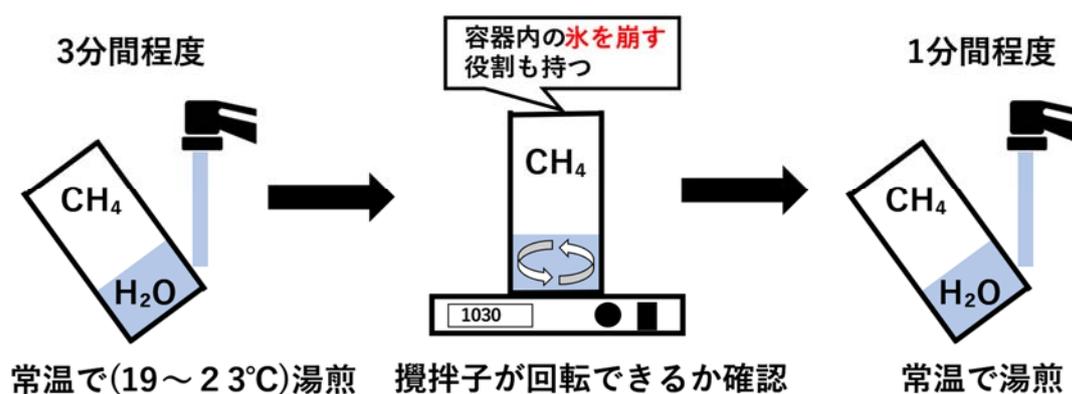


図 43.メタンハイドレートの生成実験で変更した工程②.

4分間の湯煎の途中で攪拌を行った.

6.1.3 結果

本研究では 1 時間を経過後，攪拌を止めてメタンハイドレートを確認することとなっている．1 時間の攪拌では，容器内の圧力は図 44 のように変化した．0℃の氷水に入れて，攪拌を始めた時に最高圧力 4.90 MPa になっており，1 時間経過したところで圧力は 3.15 MPa まで低下した．圧力の低下の仕方として，4.10 MPa まで大きく変化した後，3.15 MPa まで一定の間隔で変化していった．途中で，攪拌子の回転が停止することはなかった．

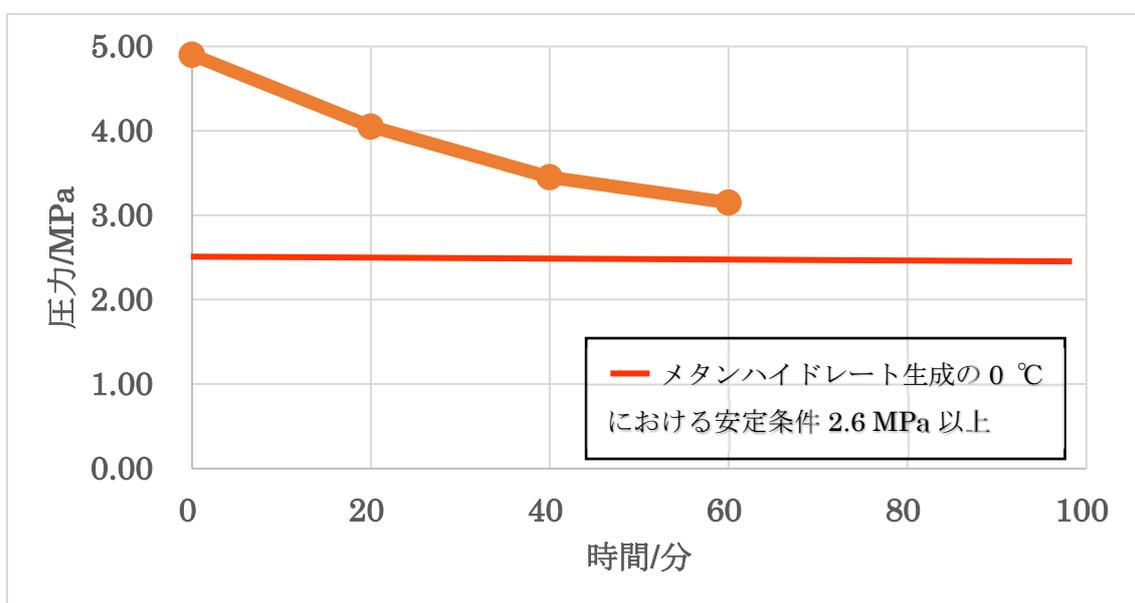


図 44.攪拌を 1 時間行った場合の圧力低下の様子.
湯煎を常温(19～23℃)にして，1 時間の攪拌を行った場合

6.1.4 「常温湯煎で1時間生成」と「54℃湯煎で1時間30分生成」の圧力の低下の比較

図45は、「常温湯煎で1時間生成での圧力の低下の仕方」と「54℃湯煎で1時間30分生成での圧力の低下の仕方」を比較したグラフである。以下、常温湯煎で1時間生成を「1時間生成」とし、54℃湯煎で1時間30分生成を「1時間30分生成」とする。1時間生成では4.90 MPa~3.15 MPaまで低下し、1時間30分生成では4.92 MPa~3.05 MPaまでの低下が見られた。1時間生成の方が若干大きく変化したが、両方とも圧力の低下の割合に違いはほとんどなかった。低下の仕方において、1時間生成の方では4.10 MPaまで大きく低下し、3.15 MPaまで一定の間隔で低下していった。一方、1時間30分生成の方では3.20 MPaまで大きく低下し、3.05 MPaまで小さな低下するような滑らかに変化が見られた。

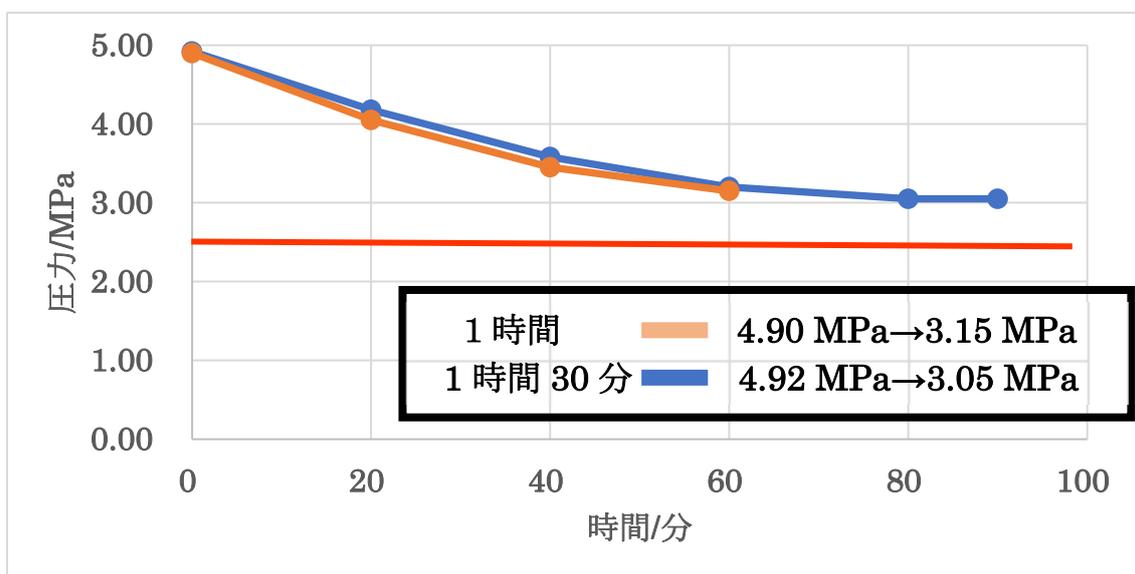


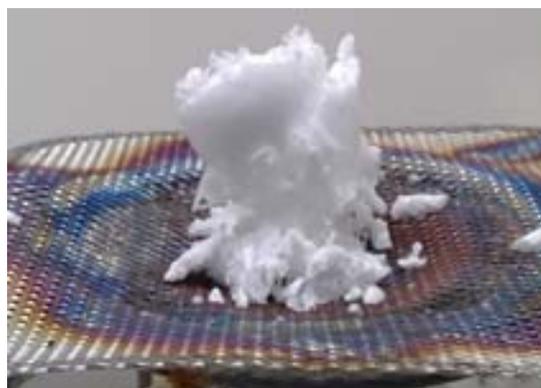
図45. 「常温湯煎で1時間生成」と「54℃の湯煎で1時間30分生成」の圧力変化の比較.

6.1.5 「1時間生成」と「1時間30分生成」の燃焼前後の比較

生成したメタンハイドレートの様子を比較したものを図46に示す。1時間で生成したメタンハイドレートは、1時間30分で生成したものと同様に、全体的に白く崩れ易いフレーク状になっており、1つ1つの結晶が小さかった。また、どちらも圧力容器内の底の部分には、半球体状のメタンハイドレートの大きな塊が形成されており、シュワシュワ音を立てて分解する様子を確認できた。



(i) 1時間生成のメタンハイドレート



(ii) 1時間30分生成のメタンハイドレート

図46.各メタンハイドレートの比較

生成したメタンハイドレートの燃焼の様子を比較したものを図 47 に示す。1 時間 30 分で生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 1 分 10 秒間であり、炎はかなり大きく安定した形で最後まで燃焼した。一方、1 時間で生成したメタンハイドレートの燃焼時間は最長で 45 秒間であり、炎もかなり大きく安定していたが、最後まで燃焼してはいなかった。また、両方とも圧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ことが同様に見られた。



(i) 1 時間生成のメタンハイドレート



(ii) 1 時間 30 分生成のメタンハイドレート

図 47. 各メタンハイドレートの燃焼の比較

6.2 考察

授業実践を目的としたメタンハイドレート生成という点において、攪拌を始めて 1 時間で燃焼可能なメタンハイドレートが確認されたことから、生成方法を確立できたと考える。また、先行研究の 1 時間 30 分で生成したものとは比べ、生成物の見た目や燃焼の様子、燃焼時間の違いがなく、教育現場でも十分に活用できると感じた。本研究では同じ条件で複数回実験を行っており、そこで生成された全てのメタンハイドレートで燃焼が見られた。このことから、再現性も確認できたと考えられる。しかし、湯煎の間に氷を砕く工程を加えたり、水温が気温に依存するため調節することが難しかったりと、少しだけ複雑な生成方法となった。

本研究の時間短縮に繋がった要因として、攪拌を始める時の温度に依るものであると考えた。これまで、攪拌時に水とメタンガス接地面積を大きくし、バランスよく攪拌することを重要視していた。そのため、高い温度で容器内の氷を完全に融解させてから、 0°C で攪拌を行い、容器内の温度が 0 度に下がるまで時間を要することになっていた。一方、本研究では、図 48 のように压力容器内を水と氷が混在させ、容器内を 0°C に近い状態にした。そのため、攪拌時の温度の変化を考慮せずに、メタンハイドレートの生成が始めることができ、時間短縮に繋がった。また、攪拌時に、压力容器を 0°C の氷水に入れるため、高い温度で湯煎すると、ボイル・シャルルの法則により、急激な圧力の低下が起こる。そのため、 0°C に近い温度で攪拌を始めた本研究の方が、圧力の変化において、より正確な変化の仕方を示している。

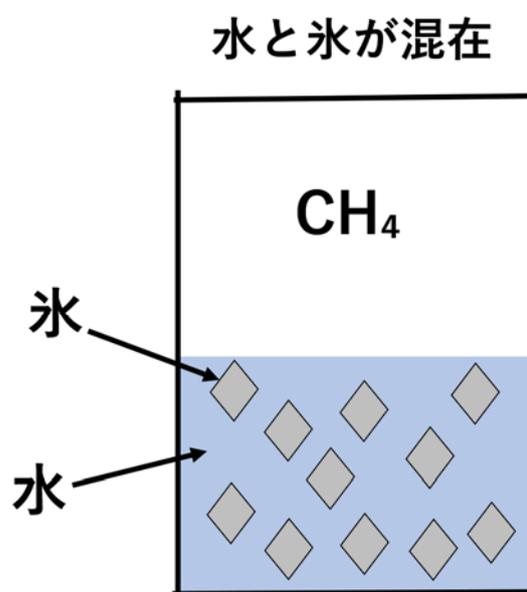


図 48.本研究の攪拌時における压力容器の内部
水と氷が混在するようになっている。

第7章 教育現場での実践

7.1 教育現場での実践

7.1.1 実践目的

先行研究により、メタンハイドレートの「簡便的な生成方法」と「1時間での生成方法」を確立することができた。「簡便的な生成方法」では小型の装置を用いた生成方法の簡易化、「1時間での生成方法」では生成時間の大幅な短縮が実現できた。これにより、教育現場においても、生徒が主体的に生成実験を行うことができるようになったと考える。

メタンハイドレートに関する現時点における扱いとして、中学校や高校生の教科書への記載¹⁷⁾や、学習指導要領の「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」といった明記⁴⁾などがあり、エネルギー分野における学習で重要な位置にある。また、日米の共同研究で、メタンハイドレートの開発が進められていることや、2027年度には日本海で採掘試験が予定される⁵⁾など、未来の資源として期待されている。

メタンハイドレートに関する教育実践に関して、第1章に記述されているように、様々な場所で授業や講義が行われている。しかし、その多くが生成実験を含まない非体験的な講義であったり、映像での紹介であったりとなっている。また、実際にメタンハイドレート生成を伴った実践でも、特定の設備が整っている施設で数日間かけて行われるなど、場所や時間が限定されていた。そのため、生成実験や観察など、生徒が主体的に関わるような実感を伴った教育できていない。そのため、本研究では実際の教育現場で、生徒による生成実験を含んだ授業実践を計画し、メタンハイドレートだけでなく、エネルギー資源や現状の課題への関心を持たせる機会にした。また、化石燃料や原子力、再生可能エネルギーなど様々な資源の中から、環境保全とエネルギー確保の両立を果たすことができる将来的な資源選択機会の創出を目的とした。

7.1.2 対象となった学校

今回の授業実践では、高校生以上を対象に実践を行うことを検討した。その理由として、講義に化学式や化学結合、状態図の読み取りなどの高校化学の範囲が含まれていることや、生成実験にメタンガスや高圧状態にするなど危険が伴う場面があり、ある程度の実験に慣れている生徒で様子を確認することが必要だと考えたためである。また、少しだけ専門的な内容となっているため、エネルギーや資源に関する基礎的な知識を習得しているかを考慮した。そういった点から、山形県の水産高校である加茂水産高校高等学校を対象に行った(図49)。加茂水産高等学校は、山形県鶴岡市日本海に面した漁港「加茂」にあり、海洋高等学校に属した「海・船・水産物」を中心とした学習を行う高校である。全校生徒109人で、航海系や工学系を学習する「海洋技術科(S)」、海洋環境や総合的な学習をする「海洋資源科(R)」に分かれている。技術や資源といった点から、本研究にいける実践対象に当てはまる

と考えた。今回は、1年生の「海洋技術科(S)」「海洋資源科(R)」を対象に「海洋環境」という授業時間2コマを用いて実践を行った。



図 49.山形県立加茂水産高等学校³¹⁾

加茂水産高等学校で実践を行った背景として、メタンハイドレートが海洋資源であることや、使用している教科書「水産海洋基礎(図 50)³²⁾」「海洋環境(図 51)³³⁾」にメタンハイドレートの記載があることが関係している。「水産海洋基礎」では、海底資源の開発といった内容に含まれており、海底の原油や天然ガスと同様に、日本の周辺海域に埋蔵の可能性がある重要な資源として紹介されている。結晶構造の成分内容やエネルギー区分、有力視されている埋蔵地点等が取り上げられている。燃烧している様子の写真や埋蔵分布図(2009)も載せていた。「海洋環境」では、海洋資源開発といった内容に含まれており、エネルギー利用における海底資源の割合に注目し、エネルギー施設の開発の重要性を説明している。結晶構造を詳細に記述しており、メタンと水分子の位置関係や結合状態についても取り上げている。埋蔵地点の温度・圧力やメタンガスの発生原因など、生成条件にも触れている。化石燃料と比較した環境への影響、日本周辺にある有望な採掘場所の説明もある。

また、高等学校学習指導要領解説(平成 30 年告示)水産編³⁴⁾に「海洋深層水や海底の化石燃料、メタンハイドレード等のエネルギー資源、マンガン団塊、レアアース泥、海底熱水鉱床などの鉱物資源について扱うとともに、波力、風力、潮力等を活用した再生可能エネルギー

一など、海洋をより活用したエネルギー供給の在り方についても考察できるよう指導する。」と学習の必要性が明記されている。



図 50.水産海洋基礎 32)

基礎知識や環境への影響， 燃焼の様子が載っている。

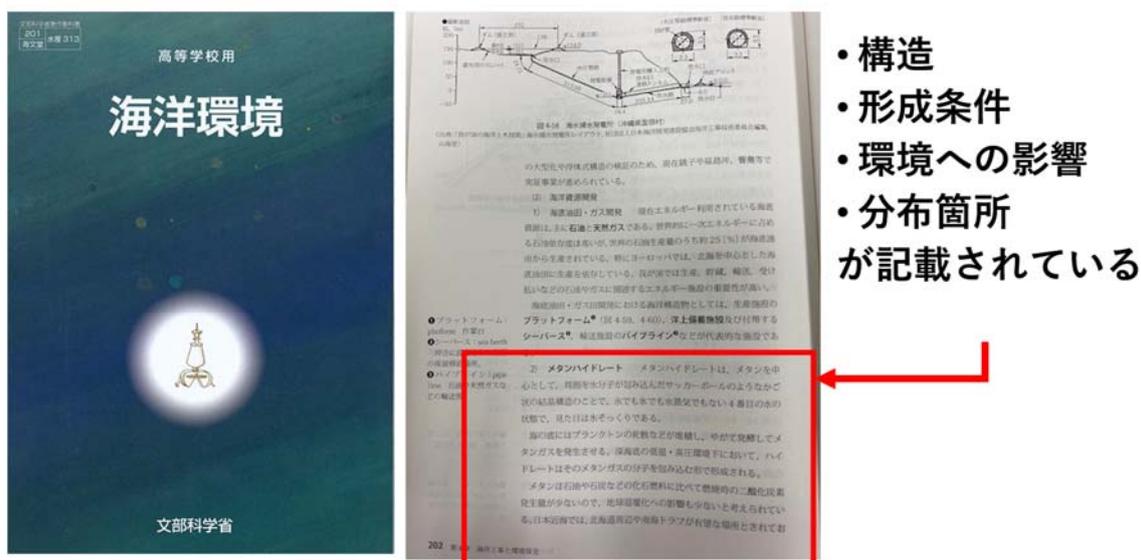


図 51.海洋環境 33)

構造や生成条件， 環境への影響， 分布箇所が載っている。

その他に、加茂水産高等学校では、過去にメタンハイドレートに関する課題研究を行っており、山形県付近の日本海にある表層型の採掘を行っていた³⁵⁾。図 52 は船に乗って採掘場所に向かう様子で、図 53 は採掘に用いた機材である。メタンハイドレートの生成条件や生成実験から、採掘方法の確立に繋がられると感じた。

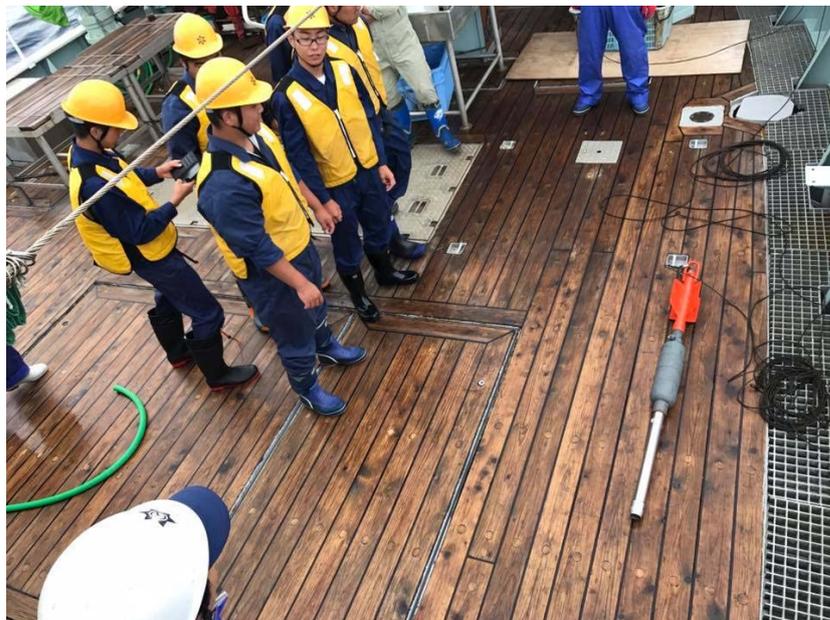


図 52.メタンハイドレートの採掘の様子①³⁵⁾
加茂水産高等学校で行われた課題研究



図 53.メタンハイドレートの採掘の様子②³⁵⁾
採掘に用いた機材

7.2 実践内容

7.2.1 実践内容

実践内容として、メタンハイドレートの生成実験から始め、4つのグループに分かれて、生徒が主体的に行うようにした。生成に1時間程度を要するため、攪拌の間にパワーポイントを用いた講義を行った。講義では、メタンハイドレートの特徴・構造・生成条件といった基礎知識、代替エネルギーや現在の資源と比較を含めた海底資源としての価値、開発・活用することで環境に対する利点・欠点、SDGsに関する持続可能な社会の形成に関連した日本の現状といった内容を扱った。エネルギー資源や現状の課題への関心を持たせる機会の創出といった点から、日本のエネルギー自給率との関係、環境問題に対する取り組みなど多方面から、メタンハイドレートの役割を考えた。図54は、講義で用いたスライドの一部である。

実験終了後、生成したメタンハイドレートを燃焼させ、燃焼の仕方や燃焼時間の様子を観察し、グループ間での比較をした。また、この生成実験では、低圧力下での生成も行っており、圧力の違いで生成可能かどうかを確認した。

実際に用いたスライドの一部

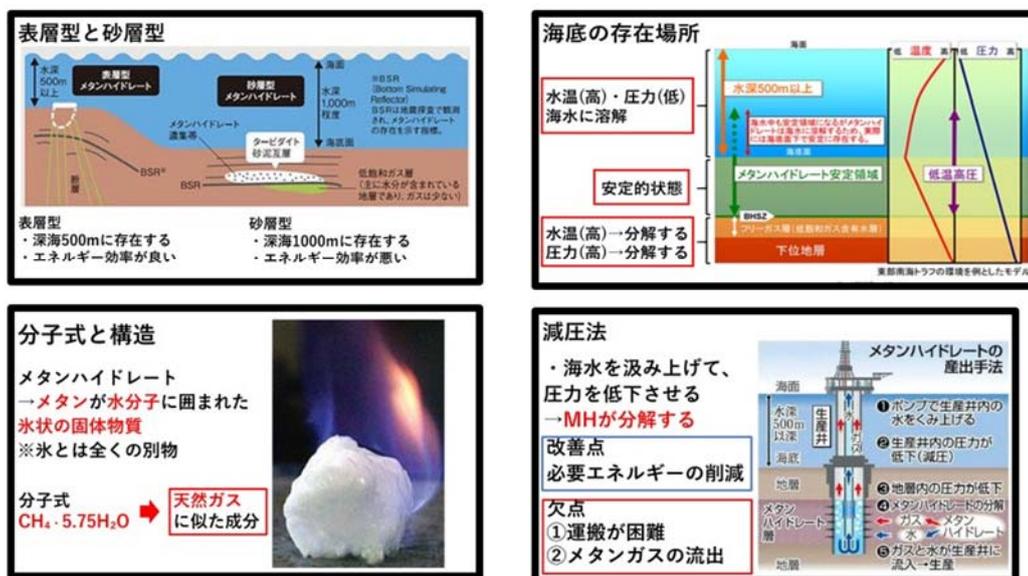


図 54.実際に使用したスライドの一部。
メタンハイドレートのに関する基礎知識

7.2.2 授業の様子

生成実験において、危険性がある工程は補助を付けたものの、全てのグループで安全に準備をすることができた。特に、メタンガスは発火の恐れがあることや、圧力容器は内部が高圧状態になることといった危険があるため、しっかりと確認しながら取り扱い、安全の確保に努めた。実験準備において、液体窒素を用いて容器内にメタンガスを封入する部分や、攪拌子が回る様子などで、生徒が興味を示していた。しかし、時間内に準備することを目的としていたため、実験器具の説明やその働きを説明することが出来なかった。

図 55 は、その生成準備中の様子である。実験器具もあまり場所を取らずに、理科室の作業台でも十分に実験を行うことが可能である。生成中の容器内では、圧力が 4.90 MPa から 3.20 MPa まで低下し、フレーク状のメタンハイドレートを生成することができた。燃焼反応も確認され、最短で 20 秒程度、最長で 1 分程度の継続的な燃焼が観測された。

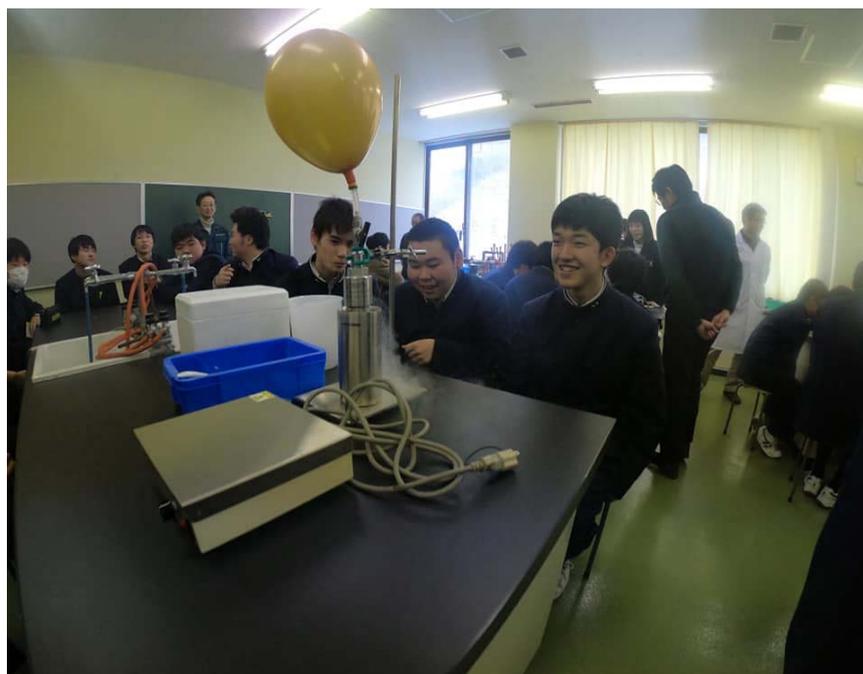


図 55.生成実験の様子.

液体窒素を用いてメタンガスを圧力容器に封入している。

図 56 は、その講義の様子である。講義において、生徒たちの興味・関心を促すために、メタンハイドレートだけでなく、海洋関係や既存の知識と関連付けて説明した。日本の資源やエネルギーに関する内容も取り入れ、自給率や発電関係の内容も学習した。特に、日本のエネルギー供給に関する部分で、東日本大震災の前後での発電割合の変化や、各資源に関する他国への依存問題、日本の立場の説明等について、生徒 1 人 1 人が自分事のように考えるようにした。また、発電方法に関して、海洋資源の利用や波力発電の開発など、水産高等学校特有の視点があり、学びの幅が広がった。

しかし、分子構造やメタンハイドレートの採掘方法といった専門的な用語が多用される部分では、授業内容を理解に繋げることが難しいように感じた。



図 56. 講義の様子。

日本周辺のメタンハイドレート分布とその種類の説明。

7.3 アンケート

7.3.1 目的

実践において、メタンハイドレートに関する知識の習得度や興味・関心の向上、意識の変化等を測る目安として、授業の前後にアンケートを行った。対象は加茂水産高等学校の 1 年生の海洋技術科(S)13 名、海洋資源科(R)12 名の合計 25 名とした。授業前のアンケートでは、「メタンハイドレートや資源に関する認知度」及び、「生徒が事前に把握している基礎知識」について尋ねた。授業後のアンケートでは、「授業の感想、資源の選択、今後の課題」及び、「授業を受けての基礎知識に対する習得度」について尋ねた。本研究では、この前後のアンケート結果を考察したり、比較したりすることで実践結果を確認した。

7.3.2 授業前のアンケート結果について

表 4.海洋技術科(S)のメタンハイドレートや資源に関する認知度

メタンハイドレート について聞いたことがある	学校	テレビ	インターネット	新聞	聞いたことがない
	5	4	2	1	7
メタンハイドレート の分布箇所	山形付近	竹島付近	八戸付近	南海トラフ	わからない
	1	2	0	4	6
メタンハイドレート の埋蔵量	約 10 年分	約 100 年分	約 1000 年分	約 10000 年分	わからない
	2	3	0	2	6
メタンハイドレート に類似している資源	石油	石炭	天然ガス	水素ガス	
	1	0	7	5	
日本の発電量 で最も大きいもの	火力	原子力	水力	太陽光	わからない
	5	4	1	0	3
日本のエネルギー 自給率の割合	10%以下	10~30%	30~50%	50%以上	わからない
	2	3	2	0	6

表 5.海洋資源科(R)のメタンハイドレートや資源に関する認知度

メタンハイドレート について聞いたことがある	学校	テレビ	インターネット	新聞	聞いたことがない
	3	5	2	0	3
メタンハイドレート の分布箇所	山形付近	竹島付近	八戸付近	南海トラフ	わからない
	1	3	2	4	5
メタンハイドレート の埋蔵量	約 10 年分	約 100 年分	約 1000 年分	約 10000 年分	わからない
	0	4	0	0	8
メタンハイドレート に類似している資源	石油	石炭	天然ガス	水素ガス	
	1	2	6	3	
日本の発電量 で最も大きいもの	火力	原子力	水力	太陽光	わからない
	4	5	0	0	3
日本のエネルギー 自給率の割合	10%以下	10~30%	30~50%	50%以上	わからない
	0	2	2	0	8

授業前のアンケートにおいて、表 4 と表 5 は「メタンハイドレートや資源に関する認知度」についての結果をまとめたものである。項目にある「メタンハイドレートの埋蔵量」では 100 年後、「メタンハイドレートに類似している資源」では天然ガス、「日本の発電量で最も多いもの」では火力発電、「日本のエネルギー自給率の割合」では 10%以下が正解となる。

表 4 から海洋技術科(S)における「メタンハイドレートについて聞いたことがある」や「分布箇所」、「埋蔵量」、「エネルギー自給率の割合」について、半分の生徒が「聞いたことがない」「わからない」と解答した。また、正答数において、「埋蔵量」では 3 名、「類似している資源」では 7 名、「発電量で最も大きいもの」では 5 名、「エネルギー自給率の割合」では 2 名が正解を選んだ。

表 5 から海洋資源科(R)における「メタンハイドレートについて聞いたことがある」では、半数以上の生徒が「聞いたことがある」と解答し、特に「テレビ」で知った人が多い。一方で、「埋蔵量」や「エネルギー自給率の割合」について、半分以上が「わからない」と解答した。また、正答数において、「埋蔵量」では 4 名、「類似している資源」では 6 名、「発電量で最も大きいもの」では 4 名が正解を選んだ。特に「埋蔵量」では、回答できた全員が正解を選んだ。

両学科を比べると、海洋資源科(R)の方がメタンハイドレートに対する認知度が若干高いように見られた。これは、海洋資源科(R)が海洋資源や海洋環境を専門に学習することが関係していると考えられる。しかし、どちらの学科も「聞いたことがない」「わからない」といった回答が多いことや、全体の正答率が低いことから、認知度はあまり高くないことが考えられた。

表 6.海洋技術科(S)の生徒が事前に把握している基礎知識の正答率

問題	正解数	不正解数	全体の解答数	正答率
メタンハイドレートの分子式	3	10	13	23.1%
メタンハイドレートの構造	3	10	13	23.1%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	2	11	13	15.4%
メタンハイドレートの安定条件	3	10	13	23.1%
メタンの温暖化係数	2	11	13	15.4%
メタンハイドレートの結合の種類	4	9	13	30.8%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	4	9	13	30.8%

表 7.海洋資源科(R)の生徒が事前に把握している基礎知識の正答率

問題	正解数	不正解数	全体の解答数	正答率
メタンハイドレートの分子式	3	9	12	25.0%
メタンハイドレートの構造	4	8	12	33.3%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	0	12	12	0.0%
メタンハイドレートの安定条件	6	6	12	50.0%
メタンの温暖化係数	3	9	12	25.0%
メタンハイドレートの結合の種類	2	10	12	16.7%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	3	9	12	25.0%

授業前のアンケートにおいて、表 6 と表 7 は「生徒が事前に把握している基礎知識」についての結果をまとめたものである。表 6 から海洋技術科(S)において、全体的に正答率が低いことが見て取れる。特に、「固体 1 m³から得られる気体の体積」と「メタンの温暖化係数」の正答率が最も低い。表 7 から海洋資源科(R)において、「メタンハイドレートの安定条件」の正答率が高いが、「固体 1 m³から得られる気体の体積」の正答率が低いことがわかる。

両学科を比べると、普段聞くことがない専門的な内容であるためか、状態に伴った体積変化や温暖化係数などの正答率が特に低い。また、学科によって事前に把握している基礎知識に違いが見られた。

7.3.3 授業後のアンケート結果について

表 8.海洋技術科(S)の授業の感想，資源の選択，今後の課題

授業の時間の長さ	長い		丁度いい		短い	
	5		8		0	
メタンハイドレートの 実用可能性	可能である		どちらともいえない		不可能である	
	3		7		1	
特に印象 に残っている点	燃焼の様子	講義	発電の エネルギー	状態変化実験	その他	
	9	1	0	3	0	
日本のエネルギーの課題	資源が少ない	海外に依存 している	安全対策	環境問題	経済面	
	6	7	3	2	2	
今後，化石燃料を使い続 けられるか	思う			思わない		
	4			9		
将来的にどんな資源が使 えるのか	化石燃料	原子力	水力	再生可能 エネルギー	メタンハイ ドレート	その他
	1	3	2	7	2	0
上記を選んだ理由	持続性	依存抑制	安全面	環境	経済面	エネルギー効率
化石燃料	1	0	0	0	0	0
原子力	2	1	0	0	0	1
水力	1	1	0	0	0	1
再生可能エネルギー	0	0	3	4	2	1
メタンハイドレート	0	0	1	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	0

表 9.海洋資源科(R)の授業の感想, 資源の選択, 今後の課題

授業の時間の長さ	長い		丁度いい		短い	
	4		8		0	
メタンハイドレートは 実用可能であるか	可能である		どちらともいえない		不可能である	
	6		5		1	
特に印象 に残っている点	燃焼の様子	講義	発電の エネルギー	状態変化実験	その他	
	5	2	1	4	0	
日本のエネルギーの課題	資源が少ない	海外に依存 している	安全対策	環境問題	経済面	
	4	5	2	2	3	
今後, 化石燃料を使い続 けられるか	思う			思わない		
	3			9		
将来的にどんな資源が使 えるのか	化石燃料	原子力	水力	再生可能 エネルギー	メタンハイ ドレート	その他
	1	2	4	7	1	0
上記を選んだ理由	持続性	依存抑制	安全面	環境	経済面	エネルギー効率
化石燃料	1	0	0	0	0	0
原子力	0	0	1	1	0	3
水力	1	2	1	3	0	0
再生可能エネルギー	0	4	2	5	0	1
メタンハイドレート	0	0	1	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	0

授業後のアンケートにおいて、表 8 と表 9 は「授業の感想, 資源の選択, 今後の課題」について結果をまとめたものである。

表 8 から海洋技術科(S)において、「メタンハイドレートの実用可能性」では、「どちらともいえない」が最も多く、現在の開発状況では可能・不可能を決定することが難しいと考える。「特に印象に残っている点」として、「燃焼の様子」が最も多く、次に「状態変化事件」が多い。一方で、「講義」や「発電のエネルギー」を選んでいる人が少ないことから、実感を伴った部分の方が印象に残りやすいと思われる。また、「日本のエネルギーの課題」で「資源が少ない」「海外に依存している」や、「化石燃料を使い続けられか」で「思わない」と解

答する生徒が多く、資源活用に関する持続可能性について危惧を抱いているようだ。「将来的にどんな資源が使えるのか」で「再生可能エネルギー」を選ぶ生徒が最も多かった。その理由として「安全面」や「環境」といった部分が大きく、福島原発事故や国際社会のニーズが影響を与えていると考えた。一方で、「メタンハイドレート」を活用できると考える生徒は少なく、「安全面」以外で期待できる点がないと考えられている。

表 9 から海洋資源科(R)において、「メタンハイドレートの実用可能性」では、「可能である」「どちらともいえない」とする意見が多かった。これは、課題が明確であることや開発技術の向上への期待などが関係していると考えられる。「特に印象に残っている点」では、「燃焼の様子」が最も多く、次に「状態変化事件」が多い。一方で、「講義」や「発電のエネルギー」を選んでいない人が少ない。また、「日本のエネルギーの課題」で「資源が少ない」「海外に依存している」が多いが、全体的に意見が分散しており、総合的な解決方法が望まれている。「将来的にどんな資源が使えるのか」で「再生可能エネルギー」を選ぶ生徒が最も多かった。その理由として「依存抑制」や「環境」といった部分が大きく、自給率の改善とクリーンなエネルギー利用に着目している。一方で、「メタンハイドレート」を活用できると考える生徒は少なかった。

両学科を比べると、「特に印象に残っている点」や「化石燃料を使い続けられるか」、「将来的にどんな資源が使えるのか」で同様な意見となった。一方で、「メタンハイドレートの実用可能」で、学科のよって、「可能である」と「どちらともいえない」に意見が分かれているが、両学科とも化石燃料の代替資源に、「メタンハイドレート」を選ぶ生徒が少なかった。また、資源の選択において、海洋技術科(S)では「安全面」、海洋資源科(R)では「依存抑制」と、学科によって重要視している部分が異なっている。その要因として、メタンハイドレートが開発途中であり活用までの見通しが立っていないため、結論付けることができない状況であることや、多くの生徒が「再生可能エネルギー」等の CO₂削減や地球温暖抑制に繋がる資源を求めていることが関係していると考えた。

表 10.海洋技術科(S)の印象に残ったメタンハイドレートの利点・欠点

●印象に残ったメタンハイドレートの利点	●印象に残ったメタンハイドレートの欠点
自国でエネルギーを補うことができる	活用するまでにお金がかかる
日本の経済を補える	採掘するのが難しい
日本に豊富にある	見つけて活用するコストが大きい
燃焼することができる	採掘するのが大変である
日本の近くに埋まっている	メタンハイドレートを作るのが難しい
日本で資源を供給できる	採るための費用がかかる
日本付近で採取できる可能性がある	地球温暖化が進む
天然ガスの代替エネルギーになる	採掘するのが大変である
海外からの輸入に頼らなくてもよくなるかもしれない	採取時に有害な気体(メタン)を発生させるため、採取が難しい
固体から 160 倍の気体を得ることができ、運搬効率が良い	南海トラフの地盤が不安定であり、地震に繋がるため、採取が難しい
莫大なエネルギーが得られる	
日本に豊富にある	
新しいエネルギーになる	
輸入分のお金がうく	
自国で利用でき、輸入が必要ない	

表 11.海洋資源科(R)の印象に残ったメタンハイドレートの利点・欠点

●印象に残ったメタンハイドレートの利点	●印象に残ったメタンハイドレートの欠点
日本にたくさんある	地球温暖化を促進させる
少量で大量にエネルギーを得ることができる	温室効果係数が大きい
液体が固体に変化して、0°C以下のメタンハイドレートが燃焼するのがすごいと思った	固体になるまで時間がかかってしまう
化石燃料がなくても燃える	温室効果係数が大きいガスを排出すること
日本海にたくさんある	二酸化炭素がでる
活用できることがすごい	2024 年から使えるとは思わない
天然ガスの代替資源になる	二酸化炭素を排出させる
天然ガスの代替資源になる	二酸化炭素を排出させる
少量の固体から大量のメタンガスを得ることができる	効率が良い採取方法が確立していない

表 10 と表 11 は「印象に残ったメタンハイドレートの利点・欠点」について結果をまとめたものである。

表 10 の海洋技術科(S)では、利点として、「日本に豊富にある」「自国で利用でき、輸入が必要ない」など、日本周辺に大量に存在していることやエネルギー自給率の改善に繋がる部分に着目している。特に、「日本の経済を補える」や「輸入分のお金がうく」など、日本財政における資源の輸入割合を考えて、経済的な面からも考えている生徒もいた。一方で、「見つけて活用するコストが大きい」「地球温暖化が進む」など、欠点として、経済面や採掘リスク、温暖化係数など様々な意見が出た。技術的な面だけでなく、多角的な視点で開発への課題を見出している。

表 11 の海洋資源科(R)では、利点として、「化石燃料がなくても燃える」「天然ガスの代替資源になる」など、化石燃料と同様に燃焼することや代替資源として可能性が注目されている。一方で、欠点として、「温暖化係数が高い」「二酸化炭素が出る」など、温暖化係数の高さや二酸化炭素の排出など、環境への悪影響が考えられている。また、開発状況から、「2024 年から使えるとは思わない」と分析して判断する意見もあった。「固体(ハイドレート状態)になるまでに時間がかかる」など、本実験での生成時間に対し、更なる短縮を求める意見もあった。

利点について、両学科とも多くの生徒がエネルギー自給率の向上や代替資源として期待をしている。これは、表 8 と表 9 の「日本のエネルギーの課題」で、資源不足や海外への依存といった部分を課題だとする生徒が多いことが関係していると考えられる。欠点について、海洋技術科(S)は、開発方法から環境まで、生徒毎に印象に残った部分が異なっていることに対し、海洋資源科(R)は、学科の専門性のためか環境への影響に焦点を当てる生徒が多い。

表 12.海洋技術科(S)の授業を受けての基礎知識に対する習得度

問題	正解数	不正解数	全体の解答数	正答率
メタンハイドレートの分子式	5	8	13	38.5%
メタンハイドレートの構造	7	6	13	53.8%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	5	8	13	38.5%
メタンハイドレートの安定条件	8	5	13	61.5%
メタンの温暖化係数	3	10	13	23.1%
メタンハイドレートの結合の種類	3	10	13	23.1%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	8	5	13	61.5%

表 13.海洋資源科(R)の授業を受けての基礎知識に対する習得度

問題	正解数	不正解数	全体の解答数	正答率
メタンハイドレートの分子式	3	9	12	25.0%
メタンハイドレートの構造	8	4	12	66.7%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	6	6	12	50.0%
メタンハイドレートの安定条件	7	5	12	58.3%
メタンの温暖化係数	7	5	12	58.3%
メタンハイドレートの結合の種類	2	10	12	16.7%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	8	4	12	66.7%

授業後のアンケートにおいて、表 12 と表 13 は「授業を受けての基礎知識に対する習得度」について結果をまとめたものである。表 12 から海洋技術科(S)において、全体的に正答率が上がったことが見て取れる。特に、「メタンハイドレートの構造」、「メタンハイドレートの安定条件」、「メタンハイドレートのエネルギー資源区分」は大きな向上が見られた。一方で、「メタンの温暖化係数」、「メタンハイドレートの結合の種類」での正答率のあまり変化はなかった。

表 13 から海洋資源科(R)において、「固体 1 m³から得られる気体の体積」、「メタンハイドレートのエネルギー資源区分」は正答率の大きな向上が見られた。一方で、「メタンハイドレートの結合の種類」の正答率が低いことが見て取れる。

両学科において、授業前に行ったアンケートに比べて、全体的に正答率が高くなった。特に、「固体 1 m³から得られる気体の体積」と「メタンハイドレートのエネルギーの資源区分」は、両学科とも大きく変化している。また、表 10 で印象に残った点として、「固体から 160 倍の気体を得ることができ、運搬効率が良い」を挙げている生徒もおり、印象的な部分が正答率に影響したと考える。一方で、「メタンハイドレートの結合の種類」に関して正答率が低く、海洋技術科(S)では授業前のアンケートより低く値を示した。この要因として、メタンハイドレートが形成には、水素結合とファンデルワールス的相互作用と様々な結合が関わっているため、1 つ 1 つの結合について十分に理解できていなかったためであると考えられる。

7.4 考察

授業実践において、全体を通して、生成から燃焼反応までを授業時間内に収めることや、高校生でも生成を成功させることができることがわかった。表 8 と表 9 より、授業後に行ったアンケートの感想でも、メタンハイドレートの燃焼が最も印象に残った部分となっていたことがわかり、燃焼反応の実感を伴った部分が、多くの生徒の関心を引くことができていた。一方で、高校 1 年生を対象にしていることや、時間の制限があったことから、生成過程を詳しく説明することができず、1 つ 1 つの過程について意識させることができなかった。

授業前アンケートの表 4 と表 5 の認知度において、メタンハイドレートについて知っている生徒が一定数いることがわかった。海洋技術科(S)に比べ、海洋資源科(R)の生徒の方が認知している割合も多く、詳しい内容まで理解している生徒が多くいた。これは、教科書にメタンハイドレートの記載がある^{32,33)}ことや、海洋資源科(R)が海洋資源や海洋環境を専門に学習することが関係していると考えられる。しかし、山形付近にメタンハイドレートがあることや、7.1.2 で過去に加茂水産高等学校でメタンハイドレートに関する課題研究を行っているにも関わらず、全体的な認知が低い。これは、メタンハイドレートが、開発の見通しが立っていない資源であることだけでなく、山形付近のメタンハイドレートより、南海トラフのものの方が重要視されていることが関係していると考えられる。また、山形県には火力発電所が 1 つしかないことや、水力や風力といった再生可能エネルギーの開発を計画³⁶⁾していることなど、化石燃料より山形の環境を活かした方法を重要としていることが見てとれる。また、日本の資源やエネルギー自給率、発電割合に関する知識について、十分に把握できている生徒は少なく、エネルギー教育の重要性が感じられた。

授業後アンケートの表 8 と表 9 において、「メタンハイドレート実用可能性」で、「不可能である」より「可能である」と回答した生徒が多かった。しかし、「将来的にどんな資源が使えるか」といった問いに対し、「メタンハイドレート」ではなく、「再生可能エネルギー」

を選択する生徒が多かった。将来的な資源の択といった面において、経済や採掘リスク、温暖化係数など様々な面から、開発の利点より欠点・課題を比較して決定することができていたと考える。また、上記で言及してのように、山形県が再生可能エネルギーの開発を強調していることや、現状でメタンハイドレートが開発途中であることが一因になっていると考えた。

表 14.全体における授業前後の基礎知識の正答率の変化

全体		
問題	正答率(授業前)	正答率(授業後)
メタンハイドレートの分子式	24.0%	32.0%
メタンハイドレートの構造	28.0%	60.0%
固体 1 m ³ から得られる気体の体積	8.0%	44.0%
メタンハイドレートの安定条件	36.0%	60.0%
メタンの温暖化係数	20.0%	40.0%
メタンハイドレートに関わる結合の種類	24.0%	20.0%
メタンハイドレートのエネルギー資源区分	28.0%	64.0%

表 14 は全体における授業前後の基礎知識の正答率の変化をまとめている。授業前後を比べると、全体的に正答率が上がっている。特に、「メタンハイドレートの安定条件」は、講義での説明だけではなく、生成実験の過程で低温高圧状態を確認していることが、正答率の向上に繋がったと考える。しかし、「メタンハイドレートの分子式」と「メタンハイドレートに関わる結合」は、正答率が低い状態であった。これは、専門的な内容であったことに加え、あまり詳しく取り扱わなかったことが原因であると考えた。

また、正答の変化の背景には、授業後に時間を空けずにアンケートを実施したことも関係していると考えられる。そのため、一時的なものであり、知識が身に付かない可能性もある。そこで、今後の実践として、授業実践した高校に再度アンケートをしたいと考える。そこで、今回の「授業後のアンケート」と比較し、長期的な知識の習得となっているのか確認し、実践内容の見直しに繋げる。

授業の様子やアンケートの結果より、メタンハイドレートに興味・関心を持たせるような、実感を持った授業を行うことができた。また、エネルギー資源や現状の課題への関心を持たせる機会にすることができたと感じた。

第8章 まとめ

結論

先行研究や本研究から、簡便な生成方法、安定した燃焼、生成の短時化を確立した。また、その生成方法の改善を重ね、教育現場でも実践できるようになり、メタンハイドレートの生成実験を広く行えるようになった。最終的に、1時間程度で生成できるようになり、教育現場でも2コマの授業時間を用いれば実験が可能となった。生徒が自分で生成して、観察したり、燃やしたりといった実感を伴うエネルギー関係を含む教育実践をすることができるようになったと考える。しかし、本研究で生成した全てメタンハイドレートで燃焼が確認できたが、1つ1つの燃焼時間が異なり、最長で1分10秒間、最短で20秒程度しか燃え続けなかった。メタンハイドレート化率も半分程度しか至っておらず、今後、メタンハイドレートの質の向上が課題となった。

本研究ではメタンガスの代替として、都市ガスを用いて生成実験も行った。1時間30分で生成したものでは、燃焼反応を確認することができた。しかし、メタンガスと比較すると、燃焼反応を示さないものがあったり、燃焼時間がかなり短かったりと不安定な面が見られた。現状として、メタンガスの代わりに授業実践等で用いることは難しい。

授業実践として、加茂水産高等学校を対象に行った。高校生で生成したメタンハイドレートで燃焼反応が確認された。また、特に実験中も進行が中断するようなこともなく、高校生が行う実験として十分であると思った。生成実験を取り込むことによって、メタンハイドレートに対し興味・関心を促すことができたと考える。実践最後のメタンハイドレートの燃焼反応において、氷状物質が火柱を上げる様子は、多くの生徒の関心を引くことができた。水産高校の生徒にとって、メタンハイドレートが海洋資源であることや、日本の資源やエネルギー、環境と組み合わせたことによって、生徒自身が自分事として考えることができていた。

参考文献

- 1) MH21 Research Consortium, 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/mh/02-2/> (2020年5月6日閲覧).
<http://www.mh21japan.gr.jp/mh21/02-2/> (2020年5月6日閲覧).
- 2)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?,
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/methanehydrate.html>,
(2020年12月29日閲覧).
- 3)資源エネルギー庁, 2018, 『エネルギー白書 2018』 第3部 第1章 第3節,
pp.254-255, (2019年12月29日閲覧).
- 4)資源エネルギー庁, 2020, 『エネルギー白書 2020』 第3部 第1章 第3節,
pp.223, (2020年12月20日閲覧).
- 5)一般社団法人共同通信社, 日米, アラスカ凍土で産出試験, メタンハイドレート検証,
<https://www.msn.com/ja-jp/money/other/日米-アラスカ凍土で産出試験-メタンハイドレート検証/ar-BB18Qnqg>, (2020年12月20日閲覧).
- 6)ダイヤモンドオンライン編集部, 期待の国産資源・メタンハイドレート開発研究はここまで進んだ, <http://diamond.jp/articles/-/151039?page=3>, (2020年12月20日閲覧).
- 7)MH21-S 研究開発コンソーシアム独立行政法人, MH21の18年の成果,
<https://www.mh21japan.gr.jp/results.html>, (2020年12月20日閲覧).
- 8)栃木県の地球科学, 地球科学の基礎知識, メタンハイドレート(温室効果)
https://finding-geo.info/basic/methane_hydrate.html, (2020年12月20日閲覧).
- 9)文部科学省, 2018, 『中学校学習指導要領解説(平成29年告示)理科編』,
学校図書, pp.66-69.
- 10)濁川朋也, 2011, 『「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.

- 11)濁川朋也, 東京大学海洋アライアンス海洋教育促進研究センター(RCME)・日本財団共催第4回シンポジウム, メタンハイドレートを教材とした授業実践~ESDの視点で~
<https://rcme.oa.u-tokyo.ac.jp/common/img/mt/events/pdf/20120630symp4thp.pdf>,
(2019年1月30日閲覧).
- 12)産経ニュース, 2014, 鳥取県が中高生にメタンハイドレート教室
<https://www.sankei.com/region/news/140729/rgn1407290065-n1.html>,
(2019年1月30日閲覧).
- 13)独立行政法人国立高等専門学校機構和歌山工業高等専門学校(平成27年度認定校),
平成27年度エネルギー教育モデル校実践報告書,
http://www.energy-modelschool.jp/cms/wp-content/uploads/2015/07/9_和歌山工業高等専門学校.pdf, (2020年12月30日閲覧).
- 14)青山千春氏, 2017, ネルギー教育モデル校 和歌山高専 特別講演会 「希望のエネルギー資源 メタンハイドレート」, <https://www.wakayama-nct.ac.jp/docs/2017091300016/>,
(2020年12月30日閲覧).
- 15)福岡裕真, 2013, 『実験室でのメタンハイドレートの合成研究』,
学位論文(学士), 弘前大学教育学部, pp.33-37.
- 16)和田幸恵, 2015, 『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開発』,
学位論文(修士), 弘前大学大学院教育学研究科.
- 17)杉江瞬 長南幸安, 2020, 『理科・化学教科書におけるメタンハイドレートの取り扱いについてー理科と化学教科書の調査ー』, 弘前大学教育学部紀要 第123号 pp.79-82.
- 18)有馬朗人, 2016, 『理科の世界3』, 大日本図書, p.295.
- 19)成田英夫, 技術情報, メタンハイドレート,
<https://www.jikkyo.co.jp/contents/download/9392922234>, (2020年12月30日閲覧).
- 20)astamuse, 技術情報, ガスハイドレート生成方法及び生成装置
<https://astamuse.com/ja/published/JP/No/2007262130>, (2020年12月30日閲覧).

- 21)メタンハイドレート資源開発研究コンソーシアム(MH21) 長尾二郎,
メタンハイドレートフォーラム 2015, メタンハイドレート生産回収増進法の開発,
http://www.mh21japan.gr.jp/mh21wp/wp-content/uploads/mh21form2015_doc02.pdf,
(2020年12月30日閲覧).
- 22)橋本秀紀, 東邦大学, 水のもう一つの形態: クラスハイドレート(1)
https://www.toho-u.ac.jp/sci/env/column/column_062.html, (2020年12月30日閲覧).
- 23)井川直樹他, 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 研究報告書, pp.2-12
- 24)前川滝男, 1995, 『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.
- 25)川崎善照, 中野英之, 2013, 『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』, 工学教育 第62巻 第2号 pp.57-60.
- 26)酒井有, 2006, 『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.
- 27)NICIGAS 東日本ガス株式会社, ガスの豆知識 天然ガスの一般的特徴,
<https://www.hngas.co.jp/know.html>, (2020年12月20日閲覧).
- 28)辻智也, 水の高度利用に関する研究 ハイドレートの生成条件と相平衡
www.cit.nihon-u.ac.jp/2015/pdf/research/p08_20/5-6.pdf, (2020年12月20日閲覧).
- 29)石油公団石油開発技術センター 落合浩志, 代替エネルギーを求めてーメタンハイドレートー,
www.sinra.jp/2003-03-03/ochiai/lecture-1/pub-web/ochiai-1.html,
(2020年12月20日閲覧).
- 30)メタンハイドレート資源開発コンソーシアム, フェーズ2・3 統括報告書,
https://www.mh21japan.gr.jp/mh21wp/wp-content/uploads/phase2_3_2_3.pdf,
(2020年12月20日閲覧).
- 31)山形県立加茂水産高等学校, 加茂水産高等専門ホームページ,
www.kamosuisan-h.ed.jp/index.html, (2020年1月10日閲覧).

- 32)全国高等学校水産教育研究会，2019，『水産海洋基礎』，海文堂出版株式会社 pp.105-106.
- 33)文部科学省，2019，『海洋環境』，海文堂出版株式会社，pp.202-203.
- 34)文部科学省，2018，『高等学校学習指導要領解説(平成30年告示)水産編』，海文堂出版株式会社，p.48.
- 35)加茂水産高等学校，Facebook，
<https://www.facebook.com/kamosuisan.yamagata/posts/1121169064686357> ，
(2020年12月10日閲覧).
- 36)山形県庁，山形県 再生可能エネルギー導入の取り組み，
<https://www.pref.yamagata.jp/500015/kurashi/kankyo/energy/saiseikanou/saiseidounyu.html>，(2020年12月30日閲覧).

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。

実験を実施するにおいて、研究を行うにあたり活発な議論や意見を頂いた、加茂水産高等
学校 蛸井朗校長や田代拓教諭に感謝致す。また、この研究の一部は NUMO からの支援
事業のサポートを受けたものである。

2021年1月 杉江 瞬