# 二酸化炭素吸着に伴う石炭試料の 破壊強度の変化

# 竹原 孝<sup>1</sup>\* · 及川 寧己<sup>1</sup> · 當舎 利行<sup>2</sup>

## <sup>1</sup>独立行政法人 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門(〒305-8569 茨城県つくば市小野川16-1) <sup>2</sup>独立行政法人 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門(〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-3) \*E-mail: t-takehara@aist.go.jp

石狩炭田(北海道夕張市)で実施された地表から炭層への坑井を用いたCO2圧入試験の報告 によると、圧入されたCO2が石炭層に吸着されると、石炭マトリックスの膨潤による炭層の浸 透率に影響を及ぼす可能性があることが指摘されている.炭層の浸透率低下については、石炭 マトリックスの空隙変形及びクリートの閉塞により浸透率の減少が生じている可能性が高い. 一方、CO2ガス圧入によって膨潤した石炭層へN2ガスを圧入することによる一時的な圧入レー トの回復も観測されている.N2ガスによって石炭に吸着したCO2が一部置換されたため膨潤が 緩和されたと考えられているが、これらの現象に関するメカニズム等は明らかにされていない. 本研究では主に、CO2吸着に伴う石炭マトリックスの膨潤現象およびN2ガス圧入による浸透 率回復に着目し、それらの現象が石炭の力学的構造に及ぼす影響を検討するために炭鉱から得 られた石炭を用いた三軸圧縮強度試験を実施した結果を報告する.

Key Words : coal, carbon dioxide(CO<sub>2</sub>), adsorption, swelling, triaxial strength test, compressive strength

# 1. はじめに

近年の地球環境問題への関心の高まりの中でも,京都 議定書を出発点とする CO<sub>2</sub>削減に対する現実的な取り組 みの一つとして,直接 CO<sub>2</sub>を地表環境から隔離する方法 が幾つか検討されている.その一つに地下の炭層中に CO<sub>2</sub>を圧入し,炭層の吸着能力を利用して CO<sub>2</sub>を隔離す る方法がある.国内のかつての炭鉱は全て閉山している が,経済的な理由によるものであり,石炭そのものは膨 大な量が埋蔵されている.この方法が有効であれば国内 において大量の CO<sub>2</sub>を安定して地下に隔離することが可 能となり,また副産物として CO<sub>2</sub>に押し出される形での 炭層からのメタンガスの生産による経済性の改善も期待 される.

北海道夕張市の石狩炭田で実施されていた地表から炭 層への坑井を用いた CO2 圧入予備試験に関する報告 <sup>1</sup>に よると、注入井への注入性の低さが問題になっており、 注入井内での温度低下による CO2の液化にともなう圧入 流体の粘性の増加や、石炭への CO2吸着にともなう石炭 マトリックスの膨潤による炭層の浸透率低下が原因とし て考えられている.後者の石炭マトリックスの膨潤によ る炭層の浸透率低下については、室内実験の報告<sup>2,3</sup>等 があり、石炭マトリックスの膨潤による空隙変形及びク リートの閉塞により浸透率の減少が生じている可能性が 高い.一方、CO<sub>2</sub>ガス圧入によって膨潤した石炭層へN<sub>2</sub> ガスを圧入することによる一時的な圧入レートの回復が 観測されている<sup>1)</sup>. N<sub>2</sub>ガスによって石炭に吸着した CO<sub>2</sub> が一部置換されたため膨潤が緩和されたと考えられてい るが、これらの現象に関するメカニズム等は明らかにさ れていない.

本研究では主に, CO2吸着に伴う石炭マトリックスの 膨潤現象および N2ガス圧入による浸透率回復に着目し, それらの現象が石炭の力学的構造に及ぼす影響を検討す るために炭鉱から得られた石炭を用いた三軸圧縮強度試 験を実施した.

# 2. 試料および実験方法

# (1) 試料

石炭試料は北海道釧路市釧路コールマイン SL-300mか ら採取されたものを使用した. 試料には層理面に対して 垂直に主き裂が入っており, ①層理面に直交し主き裂に 平行な向き, ②層理面に平行で主き裂に直交する向き, ③層理面に平行で主き裂に直交する向きの3方向(図-1 参照)から直径50mmのボーリングを行った後、ダイヤ モンドカッターを用いて試験片長がほぼ100mmになる ようにカットしてから, 三軸載荷試験に使用できるよう に端面を平滑に整形した.作成後,個々の試験片を市販 の樹脂フィルムで密封した上で蒸留水(pH5.0)を入れ た容器の中に保管して,乾燥および脱水による試験片強 度の低下を防いだ.今回の実験で用いた試験片のサイズ および重量などを表-1にまとめて示す.これらの試験 片のうち, 2-3及び2-4を用いて,含水飽和時の試験 片重量と強制乾燥時の試験片重量の差により見かけ空隙 率を求めた.それぞれ, 5.74%, 7.05%という値が得られ た.



表-1 試験片寸法および重量

	掘削方向	試料番号	試料重量	試料長	試料直径	見かけ 体積	見かけ 密度
			(g)	(mm)	(mm)	(cm <sup>3</sup> )	(cm <sup>3</sup> /g)
	1	Α	260.54	100.30	49.94	197.05	1.32
		В	259.12	100.16	50.02	196.61	1.32
		5C	261.15	99.95	49.86	195.12	1.34
	2	<u>(2</u> )–3	167.38	64.05	49.77	124.51	1.34
		<u>(2</u> )-4	156.93	60.78	49.83	118.58	1.32

#### (2) 実験装置及び実験条件

強度試験はなるべく原位置の状況を模擬するために温 度や空隙圧も制御した三軸状態で行うこととした. 想定 深度は 500m とし周圧は被り密度を 2.0 g/cm<sup>3</sup>と仮定した ときの被り圧に相当する 10MPa,空隙圧はおよそ当該深 度の静水圧に相当する 5MPa とした. 温度は地表を 15℃ とし地温勾配を 2~3℃/100m と仮定すると,500m 深度 での地温は 25~30℃と見積もられるが,将来的な研究 の展開を考慮して空隙圧が 7.5MPa 以上になれば CO<sub>2</sub>が 超臨界状態になりうる 35℃とした. よって今回の実験 では CO<sub>2</sub>はガスの状態である. 軸方向載荷には MTS 社 製の材料試験機(容量 500kN)を用いた. 周圧載荷はス テンレス製の定温高圧三軸セルで機械油を用いて液圧に より行った. 周圧の制御にはサーボ式の圧力制御装置を 用いた. 孔内圧負荷・孔内流体ハンドリングは試験片上 下端のエンドピース部に孔内流体送液用の圧力ラインを 設け,ギア式の温度調節ジャケット付き高圧ポンプ(容 量 500ml)を用いて三軸セル外部から行った. 三軸セル の温度制御は外側に巻いてあるリボンヒーターとコント ローラで行い,三軸セル外部の孔内流体送液ラインにも 保温のためケーブルヒーター(表面温度約 40℃)が巻 き付けてある. 図-2 に軸圧・周圧載荷および孔内流体 制御装置模式図を示す.



図-2 軸圧・周圧載荷および孔内流体制御装置模式図

## (3) 試験片

試験片はその上下端に孔内流体拡散用の穴あきプレートを挟んで、孔内流体送液用の圧力ラインを設けたエンドピース部が取り付けられている.試験片の側面は周圧 載荷用の油が浸潤しないように、シリコンゴム製の熱収 縮チューブ(厚さ1.7mm,実測)で被覆している.また、 孔内流体としてガスも用いるため、ガス拡散抑止のため にシリコンゴム熱収縮チューブと試験片の間にPETフ ィルム(厚さ0.07mm,実測)を巻いた.なお、試験片 表面に大きな窪みがあると周圧載荷時に被覆したシリコ ンゴムチューブが切れて油が浸潤するため、試験片側面 の大きな窪み(主き裂と考えられる)には二液混合式の エポキシ接着剤(後述のひずみげージを貼る際に用いた もの)を適宜充填している.試験片の乾燥を避けるため に被覆作業は短時間(20分以内)で行った.

強度試験は**表−1** に示す試験片 A, B 及び 5C について 行った. それぞれの空隙流体は水,水~CO<sub>2</sub>,水~CO<sub>2</sub> ~N<sub>2</sub>に対応する(詳細は後述).

## (4) 変形計測用センサとサイドフロー

試験片の変形は、試験片上下端のエンドピース部に貼

り付ける変位計(商品名 πゲージ,測定レンジ:5mm) と試験片表面に貼り付ける線ひずみゲージ (クロス型, ゲージ長:60mm)を用いて計測した. 両者共に2個 (枚)のセンサを対向するように試験片に取り付けて計 測を行う. 試験片 A では変位計のみを用いて, 試験片 B では変位計とひずみゲージを併用して計測を行った. 図-3 に変位計取り付け後の試験片 A の外観を示す.変 位計からは載荷軸方向の試験片全体の変形が、ひずみゲ ージからは載荷軸方向およびそれに直交する方向のひず みゲージ直下の変形が計測される. 試験片 A でひずみ ゲージを貼らなかったのは、ひずみゲージを貼ることに より試件片表面に生ずる凹凸により生ずる可能性がある フローパスの有無を, ひずみゲージを貼った試験片 B と比較することにより確認するためである. なお現時点 でそのようなフローパスによるサイドフロー現象(僅か の差圧で大量に流体が流れる)は確認されていない.



図-3 試験片Aの計測前準備作業終了後の概観

## (5) 試験片内の空隙閉塞と浸透率の測定

石炭試料は原位置における採取から試験片作成までの 過程での応力解放により,原位置よりも試料内部の空隙 やフラクチャが開口した状態にあると考えられる.原位 置においては長期間の地圧の載荷により石炭内部の空隙 が十分閉塞した状態になっていると考えられることから, 本研究においては所定の周圧下(静水圧)における試験 片内部の空隙が十分閉塞した後に強度試験を行うことと した.その判断のために浸透率計測を経時的に行い,そ の値がほぼ一定値に収束した時点(繰返し同じ値が得ら れた時点)で試験片内部の空隙が十分閉口したものと見 なした.浸透率計測は高純度  $N_2$ ガスを用い定差圧流量 法で行った.試験片上下の差圧を安定させ,ガスを試験 片の上端から下端へ流して出口側に設置した流量計によ る出口流量から浸透率を求めた.

#### (6) 試験片空隙内部流体

本実験では夕張で実施されたフィールド試験を参考に、 以下の3パターンの試験片空隙内部状態を設定した.強 度試験実施時の周圧 10MPa,空隙圧 5MPa,温度 35℃の 諸条件は共通である.

- **パターン**1;空隙流体は水(水飽和状態). 浸透率安定 後に水スイープを行う.フィールド試験の初期条件と 考えられる. [適用試験片; A]
- パターン2;空隙流体は水とCO<sub>2</sub>.含水状態の石炭に対し、N<sub>2</sub>ガスによる水のスイープを行い、フローパスが 安定した後にCO<sub>2</sub>でスイープ[100ml@0.1MPa]した状態. フィールド試験でCO<sub>2</sub>を圧入した状態に相当する. 「適田試験 + P]

[適用試験片;B]

パターン3;空隙流体は水と $N_2$ (と $CO_2$ ). パターン2 の状態から再び $N_2$ ガスによる $CO_2$ ガスのスイープ [250ml@5MPa]を行った状態.フィールド試験で $CO_2$ 圧 入後に $N_2$ ガスを圧入した状態に相当する. $CO_2$ がどの 程度 $N_2$ に置換されたかは評価していない.

[適用試験片;5C]

いずれのパターンにおいても、2章5節に記した浸透 率の値が安定した後に、スイープを行い、その後空隙圧 を 5MPa にホールドする.各スイープにおいては十分に 流体を置換するために体積で 40ml 以上の量のスイープ を行っている.

空隙圧ホールド後,変位計およびひずみゲージの出力 値の経時変化が安定するのを待って三軸強度試験を開始 した.ここでは変位計およびひずみゲージの出力でおよ そ15×10<sup>6</sup>/12h以内に変化が安定した段階で下記の三軸強 度試験を行っている.なお,空隙圧ホールド中にひずみ ゲージ出力値の経時変化を早期に安定させる目的で,一 時的に所定のホールド圧である 5MPa よりも高いホール ド圧に保持する操作を行っている.パターン1の場合は 7.6MPa,パターン2及び3の場合は 6MPa にホールドす る期間を設けた.

パターン 3 の  $N_2$ ガスによる  $CO_2$ ガスの追い出しの際 には平均空隙圧が変わらないように上流側を+0.1MPa (5.1MPa),下流側を-0.1MPa (4.9MPa) することによ って生じさせた差圧 (0.2MPa) により  $N_2$ ガスを試験片 に送り込んでいる.

### (7) 三軸強度試験

空隙内部流体の置換を終了後,周圧 10MPa,空隙圧 5MPa,温度 35℃の条件でひずみ出力の変化量が安定し た事を確認した後,三軸強度試験を実施した.試験片は 三軸セル内で長期間にわたって静水圧状態に保持されて おり,試験片のひずみおよび有効応力の擾乱を防ぐため, 載荷ピストン側(球座面凹)と試料端側(球座面凸)の 接触には注意を要した.荷重モニター値が周圧によるピ ストン荷重+0.1kN を示した時の試験機の載荷シリンダ 位置を軸載荷原点とした.試験は載荷シリンダの変位速 度が一定となるように制御を行う変位制御を採用した. 試験片のひずみ速度換算でおおよそ 7×10% のひずみ速 度に相当する.試験機のコントローラへ取り込んだ計測デ ータは、変位計出力、軸方向ひずみゲージ出力(試験片 A は除く)、ロードセルの荷重出力、試験機の載荷シリンダ付属 の変位計(LVDT)出力、周圧、ロードセルの温度である.サ ンプリングレートは SHz とし、シリンダ付属の LVDT 変位が載 荷原点値から最大 4mm 変位した時点で変位制御を終了と した.

## 3. 解析及び結果

# 石炭試験片への CO<sub>2</sub>圧入時のひずみ挙動とその後の N<sub>2</sub>圧入時のひずみ挙動

試験片 A (空隙流体操作パターン 1) において水の圧 入・飽和を実施した際のひずみ挙動を図-4 に示す.水 スイープ中は出口側の圧力が大気圧になっているので平 均空隙圧は上端側圧力の約半分になっていることに留意 する必要がある.水圧入・置換からひずみが安定した際 までの伸びは変位計の平均で約700×10<sup>6</sup>であった.

試験片 B (空隙流体操作パターン 2) の CO<sub>2</sub>圧入・置 換後のひずみ挙動を図-5 に示す. CO<sub>2</sub>圧入・置換からひ ずみが安定した際までの伸びが変位計の平均で約 1,970×10<sup>6</sup>と試験片 A と比較して大幅な伸び量の増加が 認められた.

試験片 5C (空隙流体操作パターン 3) の CO<sub>2</sub>圧入・ 置換後のひずみ挙動を図-6 に示す.この実験において は試験片 B と同様の CO<sub>2</sub>の圧入・置換及び孔内圧ホー ルド後に,さらに N<sub>2</sub>を用いて CO<sub>2</sub>を置換し孔内圧ホー ルドを行った.CO<sub>2</sub>圧入・置換からひずみが安定した際 までの伸びは変位計の平均で 1,170×10<sup>6</sup>であった.そこ からさらに N<sub>2</sub>による孔内流体置換を行ったがその際に 孔内流体が CO<sub>2</sub>のときとは明らかに異なる試験片の収縮 挙動が観察された.N<sub>2</sub>圧入・置換後にひずみが安定し た際における全体の伸びは変位計の平均で 1,000×10<sup>6</sup> で あり,N<sub>2</sub>圧入後に 170×10<sup>6</sup>の収縮が観察されたことにな る.

孔内圧が増加すると有効応力が低下するため試験片は 伸びる.空隙流体が水の試験片 A と CO<sub>2</sub> ガスを空隙中 に含む試験片 B, 5C とでは試験片の伸びの量が異なる. 程度の差はあるものの試験片 B, 5C では試験片 A より も大きい伸びが観察され,さらに試験片 5C では N<sub>2</sub> で CO<sub>2</sub>を追い出すことにより試験片の収縮が観察された. このことから石炭への CO<sub>2</sub>吸着・脱着による膨潤・収縮 が生じていることは明らかである.











試験片 5C の変形

#### (2) 三軸強度試験

空隙内部流体を置換後,三軸強度試験を行った.周圧 条件下での石炭試料の応力-ひずみ線図を図-7 に示す. 縦軸は軸応力から周圧を差し引いた差応力,横軸は変位 計による縦ひずみで,載荷直前のひずみを原点に表記し た.図中のプロットは,石炭試料 A, B, 5Cの順に,2章 6節のパターン 1,2,3に該当する.変位計によるひずみ 計測では,エンドピースと孔プレートの部分のひずみも 計測されているため,別途行った校正試験結果より石炭 試料以外のひずみを除く補正を行い,出力値を校正した 結果(圧縮を正)を示した.また,試験片の条件と試験 により得られた物性値を表-2に示す.ピーク強度は最 大荷重点での差応力で示した.

各試料とも弾性的な挙動を示しピーク強度を示した後, 破壊に伴う応力の減少が見られ,残留応力を呈する.空 隙流体が CO2の試験片 B に着目すると、試験片 A に比 べて応力-ひずみ線図の傾き、ピーク強度とも明らかに 小さくなっていることがわかる. すなわち, 強度の低下 とヤング率の減少が認められた.また、試験片 5C での CO,と N,の置換率は不明であるが、N,置換による CO, 脱着が起こり、強度の回復が生じていると考えられる. 試験終了後, 取り出した試験片の重量計測を行い, 1 ヵ 月後の重量(室乾状態)との比較を行った. 重量減少が 水分であるとすると、試験片Aと比べて試験片B,5Cの 重量はそれぞれ約1.6g, 2.0g少なく、これらの水分相当量 がガスに置換もしくは膨潤による石炭マトリックス及び クリートの閉塞分に相当すると考えられる. 空隙媒体の 違いが供試体のミクロ構造に及ぼす影響は明らかではな いが、その違いが力学試験の結果に表れた可能性も十分 に考えられる.また、供試体数が1本ずつということも あり試験本数を増やす必要性もある.



表-2 三軸強度試験結果

	試料番号	周圧	空隙圧	破壊強度	ヤング率	空隙流体	試験後 重量減少量
		(MPa)	(MPa)	(MPa)	(GPa)		(g)
	Α	10.0	5.0	61.3	4.10	H₂O	7.381
	В	10.0	5.0	51.1	3.83	$CO_2$ (gas)	5.789
	5C	10.0	5.0	56.5	4.03	N <sub>2</sub> (gas)	5.383
1							

#### 4. まとめ

炭鉱から得られた石炭試料を用いて、原位置の状態を 模擬した周圧 10MPa, 空隙圧 5MPa, 温度 35℃で空隙内 部流体を水、CO, N, にそれぞれ置換した条件での三軸 強度試験を実施した.紙面の都合上,N2ガスを用いた 浸透率の測定結果に関しては割愛したが、石炭試験片の 圧縮が十分になされたかどうかを検討するのに有効な方 法であると考えられた. 空隙流体の置換によるひずみ挙 動より、CO2置換時には試験片は伸びの挙動を呈し、N2 置換時には試験片の収縮が観察され、石炭試料への CO、 の吸着・脱着による膨潤・収縮現象が確認された. 強度 特性は、空隙流体が水の石炭試料片に比べて、CO2を圧 入・置換した試験片 B においてピーク強度, ヤング率 とも低下が認められ、N2で CO2を再置換した試験片 5C では強度、ヤング率の回復が観察された. 原位置におけ る石炭への CO<sub>2</sub>吸着によるマトリックスの膨潤は、石炭 内のクリートの閉塞をもたらすのみでなく、石炭強度の 低下とヤング率の減少をもたらす一因になる可能性があ る.

#### 参考文献

- 藤岡昌司,平澤博昭,名子雅夫:二酸化炭素の炭層固定化 とメタンガス回収,資源・素材学会秋季大会(資源・素材 2007(名古屋))予稿集, B5-7, 2007.
- Reucroft, P.J. and Sethuraman, A.R. : Effect of Pressure on Carbon Dioxide Induced Coal Swelling, *Energy & Fuels*, 1, pp.72-75,1987.
- 諸自求,大隈多加志:二酸化炭素吸着に伴う石炭の膨潤特 性及び浸透性の影響に関する実験的研究,資源と素材,Vol. 121, pp.231-239, 2005.

# EXPERIMENTAL STUDY ON COMPRESSIVE STRENGTH OF COAL BY ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE

Takashi TAKEHARA, Yasuki OIKAWA and Toshiyuki TOSHA

In this study, focused on the decrease of coal permeability by the swelling of  $CO_2$  adsorption and on the increase of coal permeability by the  $N_2$  gas injection accompanying  $CO_2$  adsorption. Ttriaxial strength tests using coal specimens obtained from the coal mine were conducted to clarify those gases effects on the structure and the mechanical behavior of coal matrix experimentally.