

過酸化水素による有機物分解促進時の 褐炭の圧縮特性に関する基礎的検討

荒牧 憲隆^{1*}・ALAM A.K.M. Badrul¹・山口 眞司²・青山 秀夫²・金子 勝比古¹

¹北海道科学技術総合振興センター 幌延地圏環境研究所 (〒098-3221 北海道天塩郡幌延町栄町5-3)

²三菱マテリアル株式会社 (〒100-8117 東京都千代田区大手町1-3-2 経団連会館11F)

*E-mail: noritaka.aramaki@h-rise.jp

幌延地圏環境研究所では、堆積岩中の有機物を利用した微生物による地下圏バイオメタン生産技術開発を進めている。この中で、効率的なメタン生産のため、過酸化水素を利用し、堆積岩中の有機物を分解し低分子量有機酸を生成することを試みている。本研究では、地下圏バイオメタン生産における有機物分解促進時の褐炭の力学特性把握のための基礎的検討を行うことを目的とする。まず、天北炭田で採取した褐炭コアの一軸圧縮試験を行い、その強度にばらつきが大きいことを確認した。そのため、有機物分解時の褐炭の力学特性を定性的に把握するため、粉碎した褐炭の一次元圧縮試験を行った。その結果、過酸化水素濃度の増加に伴い、低分子量有機酸生成量は増加するが、褐炭の沈下量は大きくなることが認められた。

Key Words : Lignite, one-dimensional compression test, organic matter decomposition, hydrogen peroxide, uniaxial compression test

1. はじめに

近年、新興国の旺盛なエネルギー需要を背景とし、世界のエネルギー消費量は増加し続けており、石油や天然ガスなどの在来型資源の枯渇が問題にされつつある。そのため、未利用資源の回収技術開発が進められており、石炭を例に挙げると、石炭地下ガス化 (Underground Coal Gasification) や石炭に吸着したメタンガス回収技術 (Coalbed Methane) などがある¹⁾。これらの技術の共通項は、地下に存在する石炭を坑内採炭作業なしに、ガスとしてエネルギーを回収する点である。幌延地圏環境研究所では、堆積岩中の未利用有機物を利用したメタン生成微生物による地下圏バイオメタン生産技術の開発を行っている²⁾。この生産方法は、堆積岩から低分子量有機酸を人工的に生成し、それを微生物が代謝する副産物としてメタンを生成するというものである。有機酸生成には過酸化水素の適用が検討され、地層中に注入して堆積岩中の有機物分解を促進し低分子量有機酸を生成する。この有機酸生成は堆積岩固相部分からの生成であることから、堆積岩の力学特性に影響を及すと予想される。本研究では、北海道天北炭田でのメタン生産を念頭に置き、有機物分解促進時の褐炭の力学特性把握のための基礎資料を得ることを目的としている。まず、同炭田内で採取された褐炭コアを用いて、物性の把握および一軸圧縮試

験を実施した。さらに、一次元圧縮応力下での過酸化水素水に浸漬させた褐炭の圧縮特性について検討した。

2. 地層内バイオメタン生産技術²⁾

幌延地圏環境研究所では、図-1に示すように地下環境圏でのバイオメタン鉱床造成/生産法 (Subsurface Cultivation and Gasification : SCG) を提案し、研究を進めている。地層中の根源岩やその間隙水には、微生物によるメタン生成に必要な基質である低分子量の有機酸 (酢酸や

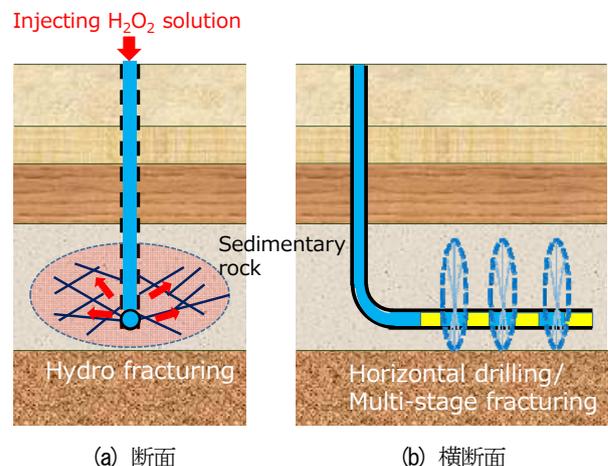


図-1 SCG法の概念図

ギ酸など)が含まれるが、これを過酸化水素によって化学的に堆積岩より生成し、その後有機酸を利用したメタン生成微生物の代謝過程で生成されるメタンを地下から直接資源採取する技術である。図中に示すように、近年、指向性ボーリング技術の発達により、広域的にメタン鉱床造成を行うことが可能である。本研究では過酸化水素による石炭層の有機物分解時における力学的安定性を対象としている。

3. 褐炭コアの物理・力学特性

(1) 宗谷夾炭層褐炭の物理特性

本研究に使用した褐炭は、北海道の北部、天北炭田の天北猿払炭鉱から採取された。表層よりコアボーリングを行い、褐炭は、鬼志別層の下、宗谷夾炭層において、4番層(157.0~162.7mおよび168~175.3m)および5番層(約198~200.7m)で確認された。この堆積層より、褐炭コアをサンプリングした。図-2(a)~(c)に、物理的性質を示す。同図(a)には、深度と湿潤密度 ρ_t の関係を示した。4番層では、 $\rho_t = 1.315 \sim 1.440 \text{ g/cm}^3$ 、5番層では $\rho_t = 1.340 \sim 1.431 \text{ g/cm}^3$ であった。本研究で採取された4番層、5番層での褐炭の湿潤密度に、大きな差は認められなかった。また、湿潤密度は他の岩石に比べ小さな値を示すことが分かる。同図(b)の含水比 w_n では、4番層、5番層ともに13~25%の範囲でばらつきが大きい。同図(c)に描いた有効間隙率 n_e でも、両層ともに、約20~30%の間でばらついている。

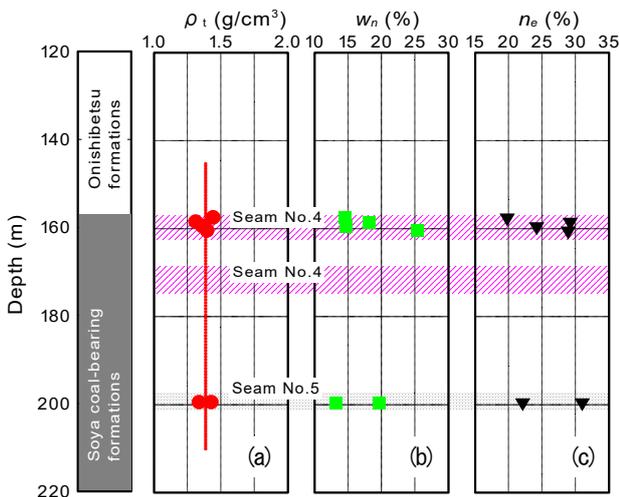


図-2 褐炭の物理的性質

(2) 褐炭の力学特性

a) 試料および一軸圧縮試験方法

写真-1に示すように、ボーリング中にコアの破損や粉化があったため、一軸圧縮試験用サンプルと、その周辺での物理試験用サンプルを採取している。一軸圧縮試験

用コアは、直径47.63mm、高さ100cmの円柱形に整形し用いている。一軸圧縮試験に用いた試験装置は、軟岩用岩石試験装置(MTS社製810型)を使用した。試験は、軸変位制御で、軸ひずみ速度 10^{-4} %/min として载荷した。

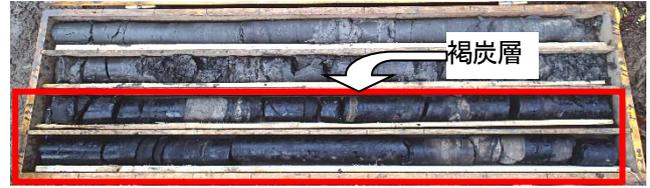


写真-1 褐炭コア

b) 実験結果および考察

4番層褐炭において、その代表的な応力・ひずみ関係を図-3に示した。同図には、圧縮応力と、軸ひずみ、横ひずみ、体積ひずみの関係を併せて描いている。深度157~158mでの褐炭供試体では、軸ひずみの増加に伴い、圧縮応力は増加するが、破壊までに、途中、急激な応力低下を繰り返しており、スティックスリップのような現象を呈している様子が認められる。横ひずみでは、1回目の急激な応力低下後、その傾きは減少し始める。同様に、体積ひずみから、1回目の応力低下でダイラタンシーを示す。なお、横ひずみは、破壊まで示されていないが、これは、3回目の応力低下時に周変位計が供試体より脱落したためである。一方、深度158~159mでの褐炭供試体では、破壊直前の1度のみ、応力低下が引き起こされている。また、破壊直前よりダイラタンシーを示すが、深度157~158mの褐炭供試体ほど、顕著ではない。一軸圧縮強さは、深度158-159mの褐炭供試体がやや高い。このように、深度がほとんど変わらない褐炭供試体において、この変形挙動の相違は、供試体内部のクラックや

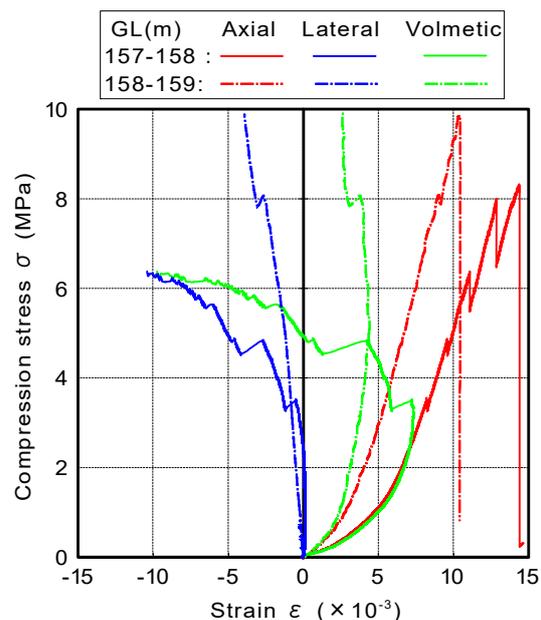


図-3 一軸圧縮試験結果

クリートの長さ，分布状況に違いがあったと考えられる。なお，5番層では，载荷開始より破壊に至るまで，このような応力低下は認められなかった。図-4(a)，(b)には，全ての一軸圧縮試験結果について，一軸圧縮強さ q_u ，割線弾性係数 $E_{s,50}$ と深度の関係をまとめた。4番層では，一軸圧縮強さ $q_u = 3 \sim 18 \text{MPa}$ と，大きくばらついている。5番層では，20MPa前後と，軟岩程度の強度を有することが分かる。また，深度が大きくなるに伴い，強度も増加する傾向が窺える。同図(b)に示した，割線弾性係数 $E_{s,50}$ の結果も同様であった。このことから，4番層では，強度，弾性係数も大きく異なり，褐炭の堆積状況もクラックの発生状況等により不均質であると推察される。5番層の褐炭では比較的堅固な強度を有し，4番層に比べると均質な堆積環境であると示唆される結果であった。

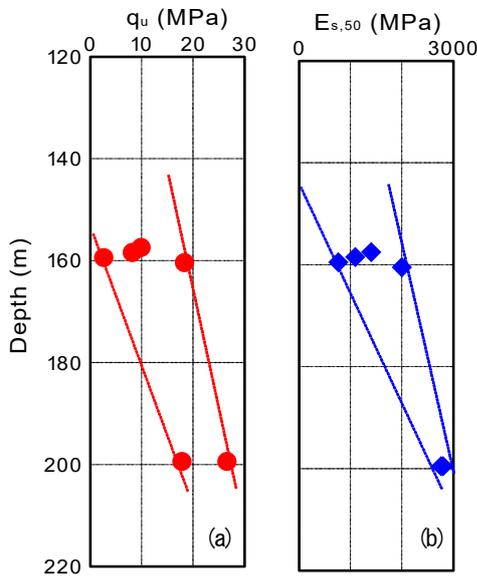


図-4 一軸圧縮強さと割線弾性係数

目標に水中落下締固め法により作製した。その後，シリンジポンプにより 1mL/min で30分間通水を行い，供試体の飽和化を図った。一次元圧縮試験では，図-6に示すように鉛直荷重を，0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0MPaと段階的に载荷した。圧密圧力5MPaで圧密が終了した後，シリンジポンプで水または1%過酸化水素水を 1mL/min で50mLを供試体に注入した。全浸透量は，間隙体積の約2倍となっている。水または過酸化水素水を注水後24時間，鉛直荷重と鉛直変位を計測している。過酸化水素濃度は，1, 2, 3, および5%とし，濃度の影響について検討した。また，計測終了後には間隙水の各種化学分析を行った。なお，何れの実験条件においても，圧密圧力5MPaでの圧密終了時点が供試体の初期状態となる。5MPaでの圧密後の褐炭の間隙率の平均値および標準偏差 ($n=5$) は， $n=41.7 \pm 0.3\%$ であり，再現性は高い。

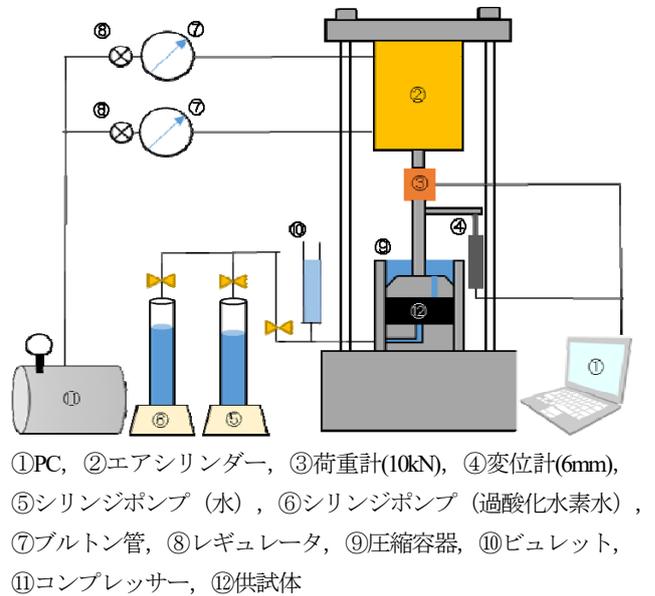


図-5 一次元圧縮試験装置システム系統図

4. 過酸化水素による有機物分解促進時の褐炭の一次元圧縮特性

(1) 試料

褐炭コアの一軸圧縮強さは，前節に示したように3~27MPaと非常にばらつきが多い。ここでは，過酸化水素による褐炭の力学特性に及ぼす有機物分解の影響を定性的に把握するため，まずは，粉炭で人工炭層の供試体を作製し，過酸化水素による褐炭の有機物分解時の力学特性の検討を行うこととした。5番層の褐炭を破碎し，粒径 $2.00 \sim 0.85 \text{mm}$ に粒度調整したものを実験用試料として用いている。一次元圧縮試験装置のシステム系統図を図-5に示す。この装置の機構は，基本的に土の圧密試験装置と同じである。供試体は，直径50mm高さ25mmのリング内に，事前に飽和した褐炭を用いて，相対密度50%を

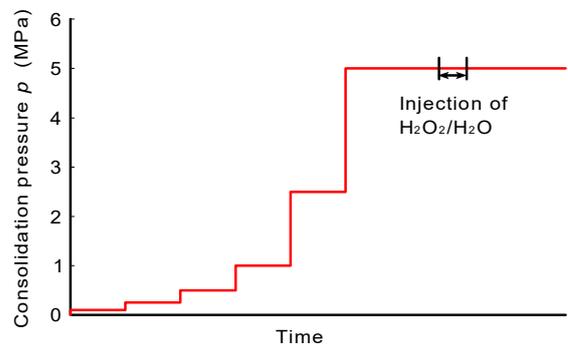


図-6 一次元圧縮試験の裁荷プロセス

(2) 実験結果および考察

図-7に，5MPaで圧密が終了後，水または過酸化水素水を注入時およびその後の体積ひずみ ϵ_v の経時変化を示した。供試体に水を注入した場合，注入後の体積ひずみ

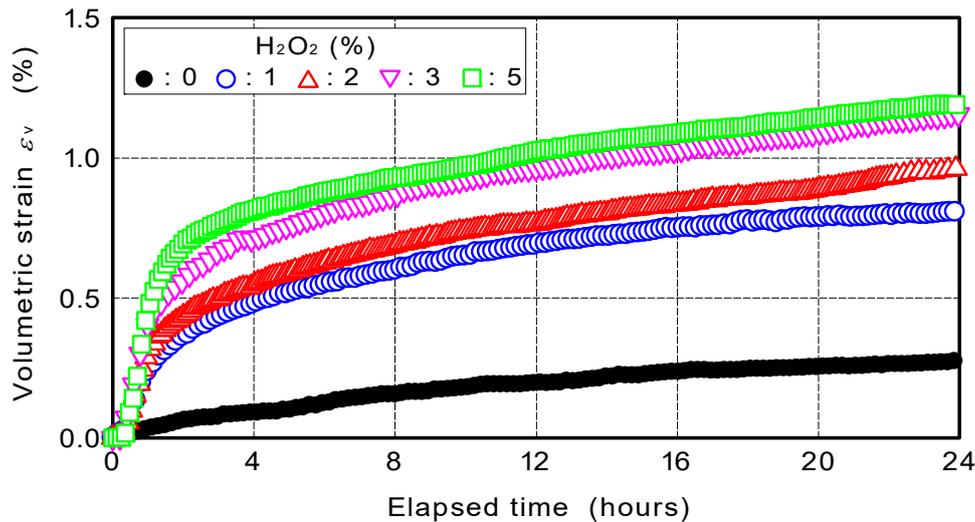


図-7 各濃度における褐炭の体積ひずみ経時変化

増分は小さい。クリープのように沈下が起こっている。最終的に0.25%の体積ひずみが発生した。一方、過酸化水素水を注入した場合、全体的に注入後2時間程度まで、体積ひずみは著しく増加している。体積ひずみ増分率は、過酸化水素濃度の増加に伴って、高くなっていることが分かる。その後、体積ひずみ増分は、時間経過とともに小さくなり、22時間以降、体積ひずみに大きな変化は認められない。浸透後、概ね24時間で、褐炭の有機物分解による圧密は終了したものと考えられる。また、この図から、褐炭と過酸化水素との反応は、ひずみ増分率の高かった浸透後2時間程度までに、有機酸の生成とともに過酸化水素はほぼ消費されたものと推定される³⁾。

次に、一次元圧縮終了後の供試体より間隙水を抽出し、pH、電気伝導率ECの化学分析、溶存有機炭素DOCおよびイオンクロマトグラフによる低分子量有機酸イオン（酢酸、ギ酸、マロン酸、コハク酸、シュウ酸）濃度の測定を行った。なお、過酸化水素濃度は何れの条件においても定量下限未満であり、過酸化水素は载荷中に消費していた。図-8には、間隙水のpH、ECと過酸化水素濃度との関係を描いた。過酸化水素濃度の増加に伴い、間隙水のpHは低下していることが分かる。間隙水は、注水した過酸化水素濃度の増加に伴い、酸性化が進んでいる。ECは、過酸化水素濃度の増加とともに、増加している。図-9では、DOCおよび各低分子量有機酸濃度と過酸化水素濃度の関係を示した。DOCは、過酸化水素濃度3%まで増加傾向にある。しかし、3%以降、DOCに変化は認められない。マロン酸イオンならびにコハク酸イオンでも、類似した傾向を示している。しかし、酢酸イオン、ギ酸イオンおよびシュウ酸イオンにおいて、過酸化水素濃度の増加に伴い、それぞれの濃度も増加してい

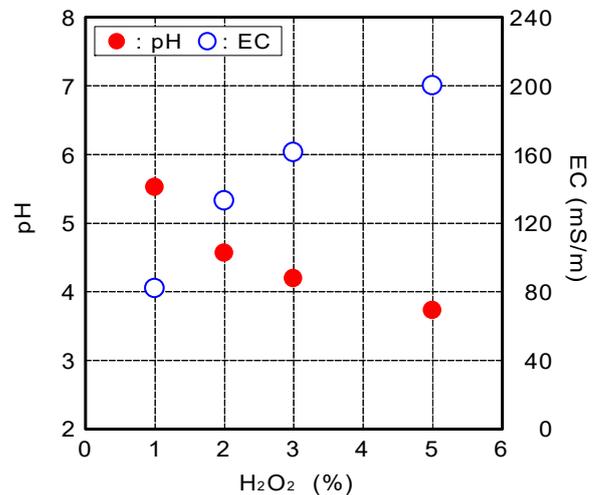


図-8 pH、ECと過酸化水素濃度の関係

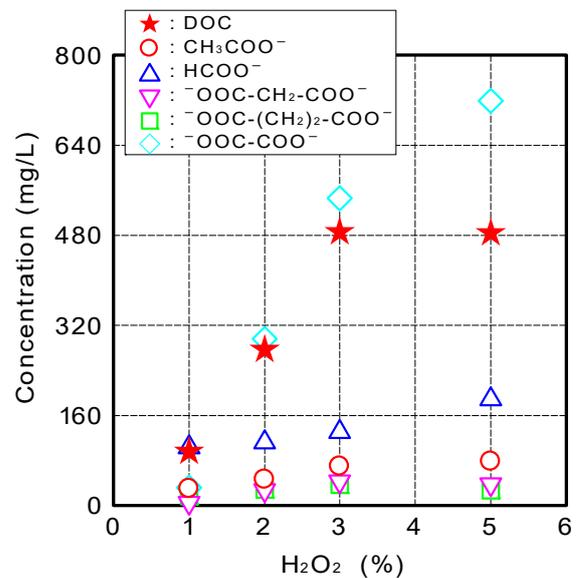


図-9 DOCおよび有機酸濃度と過酸化水素濃度の関係

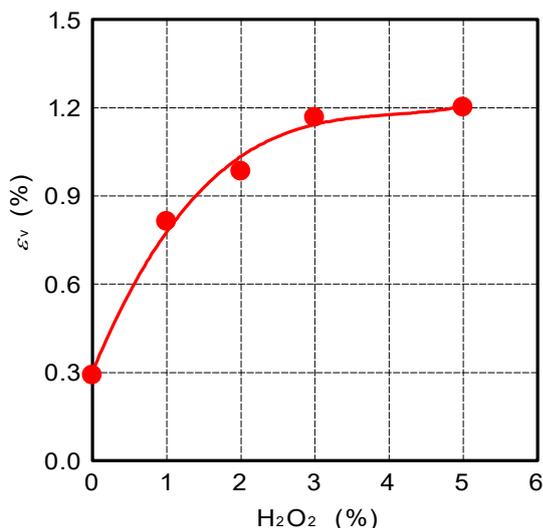


図-10 体積ひずみと過酸化水素濃度の関係

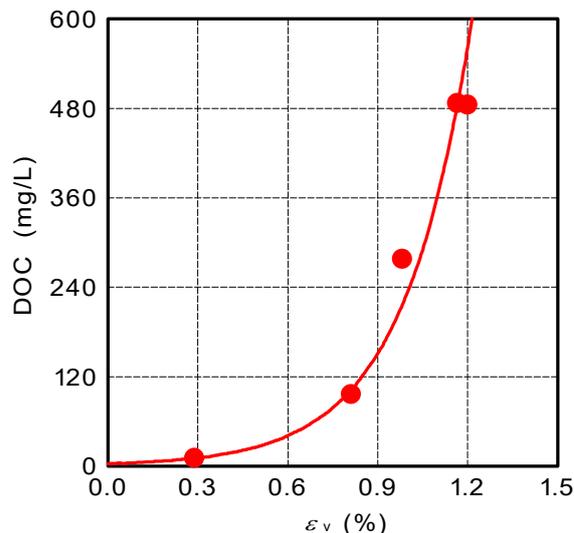


図-11 DOCと体積ひずみの関係

る。この中で、酢酸やギ酸は、メタン生成微生物の基質である。以上のことから、载荷応力下において、メタン生成微生物の基質を過酸化水素により化学的に生成することは可能であることが分かった。

図-10には、過酸化水素水注入24時間後の褐炭の体積ひずみと過酸化水素濃度の関係を示した。過酸化水素濃度3%まで、濃度の増加に伴い、発生する体積ひずみも増加している。しかし、過酸化水素濃度5%の場合、3%の場合の体積ひずみとほぼ同じである。過酸化水素濃度の増加に伴い、DOCや低分子量有機酸濃度も増加することが考えられ、褐炭中の有機物の分解量も多くなると思われる。そのため、体積ひずみも増加すると考えられるが、図-10からは、そのような結果とはなっていない。図-11には、DOCと褐炭の体積ひずみの関係を示した。この両者には、指数関数的な相関が認められるが、過酸化水素濃度3%、5%の場合のDOCはほぼ同じであった。これらの原因として、有機物分解中のガスの発生が考え

られた⁴。実験条件は、供試体の上下面から排水可能な状態であることから、図-12に示すように、褐炭と過酸化水素との反応時にガスが発生し、過酸化水素を含む間隙水の排出が供試体上下面で起こったと考えられる。どの濃度においても、このような現象が起こりうると考えられるが、最も高濃度であった5%において、ガスの発生量も多く、かつそれに伴い供試体から間隙水の排出量も多くなると考えられる。このことから、間隙水中の過酸化水素水の減少も顕著であったと推察される。そのため、DOC濃度や体積ひずみの発生において、過酸化水素濃度3%と5%に大きな違いがなかったと考えられる。しかしながら、褐炭の有機物分解において、分解生成物にはDOC以外にも、無機炭素やガス状CO₂態炭素も含まれることから⁴、過酸化水素による褐炭の有機物分解が一次元圧縮応力下の褐炭の体積変化に影響を及ぼしていると示唆される。

以上の結果を踏まえ、過酸化水素による有機物分解時

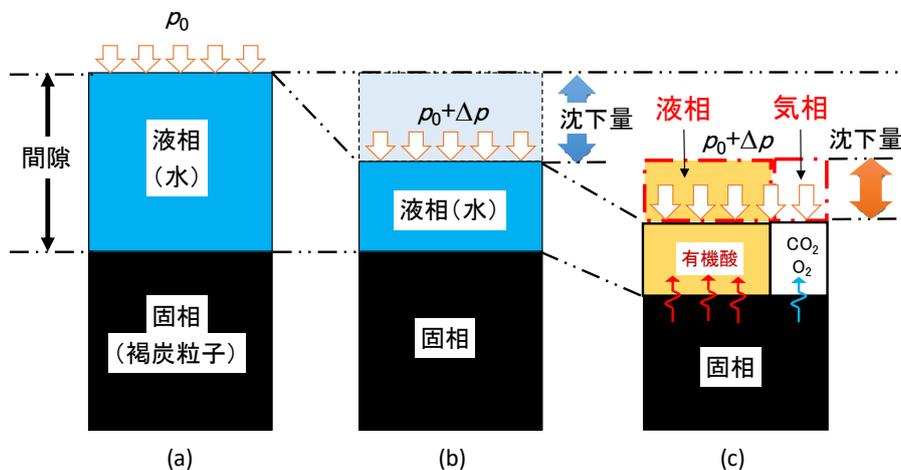


図-12 過酸化水素による褐炭沈下のメカニズムのイメージ

における褐炭の体積変化のメカニズムについて検討する。沈下を伴う供試体の体積変化は、図-12の概念図のように発生していると考えられる。(a)の飽和している供試体に、荷重が Δp だけ増加したとすると、供試体は体積収縮を生じるが、固相の体積変化はなく、間隙体積が変化した(b)に描いたような状態となる。いわゆる圧密である。しかし、同じ鉛直荷重下でも過酸化水素を注水することにより、褐炭粒子の有機物が分解され、粒子は体積変化を生じる。同時に、有機物分解時には分解生成物である有機酸の間隙水への溶解や CO_2 、 O_2 を主とするガスの発生を伴う⁴⁾。この場合、供試体は(c)に示したように固相部分の分解およびガス化によって沈下を生じ、全体の体積変化に影響を及ぼしていると考えられる。すなわち、褐炭の有機物分解による沈下のメカニズムは、過酸化水素の浸透後約2時間で褐炭粒子の有機物分解およびガス化に伴う供試体の体積変化が発生し、その後、供試体の構造変化による再圧密が起こったと推察される。有機物分解時の褐炭の変形特性は三相問題となり、原位置褐炭層においても、過酸化水素を注入した場合、類似した変形特性を示すことが予想される。

今回の検討において、過酸化水素による発生した褐炭の体積ひずみは、最大で約1.2%程度と小さい。しかしながら、実験結果から得られた酢酸ならびにギ酸濃度から、化学量論的にメタン生成量($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $4\text{HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)を推定すると、 $0.01 \sim 0.03 \text{ m}^3/\text{t}$ となる。この推定生成量では、商業的にメタンを生産することは困難であり、更なる過酸化水素の注入、褐炭中の有機物分解が必要である。そのため、褐炭の分解に伴う、体積変化も大きくなることが示唆される。今後の課題として、商業的なバイオメタン生産量に必要な過酸化水素注入量の検討、その時の地層の安定性について検討を行う必要がある。

5. まとめ

本研究では、北海道天北炭田でのメタン生産を念頭に置き、有機物分解促進時の褐炭の力学特性把握のための基礎資料を得ることを目的とし、以下の知見を得た。

- 1) 北海道天北炭田の褐炭を主とする宗谷挟炭層4番層、5番層において、空隙率や一軸圧縮強さにばらつきが認められ、構造的に不均一な層であることが認められた。
- 2) 褐炭を用いた人工炭層における一次元圧縮特性において、注入した過酸化水素濃度の増加に伴い、沈下量が増加した。また、間隙水中から、メタン生成微生物の基質となる低分子量有機酸が確認された。
- 3) 一次元圧縮応力下で、褐炭から低分子量有機酸の生成が確認されたが、商業的なメタン生産を行うためには、十分な量ではなかった。

参考文献

- 1) 日本エネルギー学会編：石炭の化学と技術，388p，コロナ社，2013。
- 2) 荒牧憲隆，玉村修司，A.K.M. Badrul Alam，金子勝比古：北海道北部における地層内バイオメタン生産技術に関する研究の現状と展望-バイオメタン鉱床造成/生産法の提案-，*Journal of MMIJ*, Vol.131, No.6, pp.285-292, 2015。
- 3) 荒牧憲隆，A.K.M. Badrul Alam，玉村修司，上野晃生，村上拓馬，金子勝比古：地下圏バイオメタン生産に資する褐炭の有機物分解促進に及ぼす種々の影響，*Journal of MMIJ*, Vol.132, No.12, pp.190-198, 2016。
- 4) Tamamura S, Murakami T, Aramaki N, Ueno A, Badrul A, Haq S, Igarashi T, Kaneko K.: Reaction of lignite with dilute hydrogen peroxide to produce substrates for methanogens at in situ subsurface temperatures. *Int J Coal Geol*, Vol.167, pp.230-237, 2016。

COMPRESSION CHARACTERISTIC OF LIGNITE DURING ACCELERATING DECOMPOSITION OF ORGANIC MATTER USING HYDROGEN PEROXIDE

Noritaka ARAMAKI, Badrul A.K.M. ALAM, Shinji YAMAGUCHI, Hideo AOYAMA and Katsuhiko KANEKO

A series of uniaxial tests and one-dimensional compression tests were performed for lignite sampled from Tempoke coalfield in the northern Hokkaido to investigate the stability of coal seam during an industrial production of biogenic methane in the subsurface environment. The uniaxial compressive strength greatly varied among lignite cores. Hydrogen peroxide was used in the one-dimensional compression tests to produce a lower-molecular-weight organic components as a substrate of methanogen. Settlement of lignite increased with increase of hydrogen peroxide concentration.