地層内バイオメタン生成に関する宗谷夾炭層での 有機物分解促進に関する検討*

荒牧 憲隆¹ 玉村 修司¹ A.K.M. Badrul Alam²
山本 慎一³ 重吉 八郎³ 金子 勝比古⁴

Organic Matter Decomposition of Lignite and Coaly Shale in Soya Coal-Bearing Formations using Hydrogen Peroxide for Subsurface Cultivation and Gasification

by Noritaka ARAMAKI^{a,*}, Shuji TAMAMURA^a, A.K.M. Badrul Alam^a, Shinichi YAMAMOTO^b,
Hachiro SHIGEYOSHI^b, and Katsuhiko KANEKO^a

- a. Horonobe Research Institute for the Subsurface Environment, Northern Advancement Center for Science and Technology, 5-3, Sakae-machi, Horonobe-cho, Teshio-gun, Hokkaido, 098-3221, Japan (*Corresponding author, E-mail: noritaka.aramaki@h-rise.jp)
b. Mineral Resources and Recycling Business Unit, Mitsubishi Materials Corporation

We propose a new gasification method that converts unused organic matter in sedimentary rocks to bio methane gas through the use of microorganisms, known as Subsurface Cultivation and Gasification (SCG). SCG was devised based on the product ion of biogenic methane gas in subsurface environments completely without a mining process of coal. With the goal of developing a method to produce biogenic methane gas in subsurface environments, this approach employed hydrogen peroxide to decompose organic matter rapidly. Conversion of organic matter from source rocks into bio-methane with the help of microorganisms is expected to be of high profitability.

In northern Hokkaido, several coal seams called Soya coal-bearing formations form the Tenpoku coalfield. These seams consist of lignite, coaly shale, and tuff. This coalfield has not been mined since 1972. SCG will enable gas production from this source, thereby allowing the utilization of an unused resource in this area.

In this study, immersion tests using a hydrogen peroxide solution were performed on lignite and coaly shale to estimate the quantity of low-molecular-weight organic acids and the producing potential for biogenic methane gas. Laboratory tests of both physical and mechanical properties were also performed on the lignite. Before the immersion tests, a pyrite in the coal was analysed by both the X-ray Fluorescence Analysis and the X-ray diffraction. Decomposition of organic matter using hydrogen peroxide depended on the amount of pyrite in the coal. The oxidative decomposition of lignite, which contains minimal pyrite, produced a high yield of low-molecular-weight organic acids as substrates for methanogenic microorganisms, whereas there was no correlation between the yield of them and material characteristics of lignite. If SCG is used in the coal seams of Soya coal-bearing formations, the methanogenic potential of minimal-pyrite-containing lignite should be greater than that of coaly shale, which contains much more pyrite.

KEY WORDS: Bio-Methane, Soya Coal-Bearing Formations, Lignite, Organic Matter Decomposition, Hydrogen Peroxide, Subsurface Cultivation and Gasification

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: UCG)¹⁾ や石炭に吸着したメタンガス回収技術 (Coalbed Methane: CBM)²⁾ などがある。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。UCG は地上ガス化炉による石炭ガス化と同じ原理であり、このガス化炉として天然の地層を利用するため、同等の規模の地上ガス化施設に比べ、UCG において必要とする基本地上設備ははるかに小さいものとなっている。また、CBM は、石炭中に包蔵されるメタンを回収しようとする技術であり、石炭層にメタン以外の不活性ガスを注入して炭層内のメタンを回収する、いわゆる CBM 増進回収法 ECBMR (Enhanced Coalbed Methane Recovery) も進められている。この石炭に吸着するメタンガスの起源は、熱分解起源、微生物起源、無機物起源がある。この中で、微生物起源のメタンに着目すると、国内での代表的な事例として Shimizu ら³⁾ は、北海道・石狩炭田のタ張炭層中の微生物組成を明らかにしている。その組成のうち 90% がメタン生成微生物であることから、同地層内でのメタンガスの生成にはこの微生物の関与があることを報告している。また、Strapoć ら⁴⁾ によれば、アメリカでの CBM 生産量のうち約 30% が微生物起源であると推定している。さらに、微

*2015 年 9 月 28 日受付 2016 年 3 月 18 日受理

1. 正会員 公益財団法人北海道科学技術総合振興センター 幌延地圏環境研究所 主任研究員
2. 正会員 公益財団法人北海道科学技術総合振興センター 幌延地圏環境研究所 研究員
3. 三菱マテリアル株式会社 資源・リサイクル事業本部
4. 正会員 公益財団法人北海道科学技術総合振興センター 幌延地圏環境研究所 所長

[著者連絡先] FAX: 01632-9-4113

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

キーワード: バイオメタン, 宗谷夾炭層, 褐炭, 有機物分解, 過酸化水素, バイオメタン鉱床造成 / 生産法

Fig.1 Image of extended Subsurface Cultivation and Gasification utilized both hydro fracturing method and hydrogen peroxide injection. (a) Drilling, (b) Hydrofracturing, (c) Assisted formation of methanogenic substrates, (d) Methanogen cultivation, (e) Methane production.

生物を活用した CBM の増進回収法 (Microbially Enhanced Coalbed Methane:MECoM) の研究⁵⁾も進められている。

筆者らの所属する幌延地圏環境研究所では、北海道の幌延に建設中の日本原子力研究開発機構幌延深地層センターや北海道北部に広がる天北炭田を活用して、天北炭田の褐炭層や珪藻岩層の堆積岩に含まれる未利用有機物を微生物の作用によりバイオメタンに変換する方法の開発に取り組んでいる。この地層内で生産されたバイオメタンを小規模な火力発電に利用することで、道北地域の新たな安定電源として期待される他、周辺の風力発電やメガソーラーなどの自然エネルギーのバックアップ電源としても期待される。また、同地域に分布する堆積岩層はバイオメタン生成ポテンシャルがあることを科学的に明らかにし⁶⁾、バイオメタン生産技術としてバイオメタン鉱床造成/生産法 (Subsurface Cultivation and Gasification, 以後、SCG 法と呼称する) を提案した⁷⁾。この SCG 法の特徴として、1) 地下に存在する天然の地層をバイオメタン鉱床とする、2) 坑内採掘作業を伴わずバイオメタンの生産と回収を行う、3) バイオメタン生成にかかわる地下微生物の利活用が挙げられる。しかしながら、安定的なガス生産、回収、供給を考慮すると、根源物質からメタン生成微生物が利用可能な物質までの分解プロセスが速度論的にボトルネックとなることが懸念された。これまで、この解決手段の一つとして、根源岩からの低分子量有機酸への分解促進に、褐炭を対象に過酸化水素の適用を試みた^{7,8)}。過酸化水素による有機物の酸化反応に関する研究⁹⁾は比較的古くから行われており、過酸化水素は有機合成化学の中でも代表的な試薬の一つである。また、Miura ら¹⁰⁾の低品位炭から有用化学物質の高収率・高選択率回収技術の検討において、低品位炭と過酸化水素水を反応させると、高濃度のギ酸、酢酸、メタノール、マロン酸およびグリコール酸が生成されることが報告されている。これらは、メタン生成微生物にとって基質として有用な低分子量有機酸である。しかし、原位置で過酸化水素を利用した SCG の適用を考えた場合、バイオメタン鉱床層となる炭層、特に夾炭層では均質な物性の炭層であることは考えづらく、鉱床の安定性やバイオメタン生産量の推定等を行う場合、物性の影響も考慮することが必要となってくる。

そこで、本研究では、上記を鑑み、北海道北部における天北炭田・宗谷夾炭層への SCG 法の適用を想定し、天北炭田採掘された 3 つの褐炭コアサンプルを用いて、バイオメタン鉱床造成での過酸化水素による低分子量有機酸生成について基礎的な検討を行うことを目的としている。まず、それぞれの褐炭について各種分析を行い、物性を明らかにした。その後、過酸化水素を

Fig.2 Image of hydrofracturing method.

液相としたバッチ試験を実施し、褐炭の酸化分解によって生成される低分子量有機酸について実験的に検討した。

2. バイオメタン鉱床造成/生産法の概念

— SCG method (Subsurface Cultivation and Gasification) —

SCG 法とは、地層内での未利用有機物を活用したメタン生成微生物によるバイオメタン生産技術である。地層中の微生物によるメタン生成プロセスは、二酸化炭素や水素および酢酸やギ酸といった低分子量有機酸を基質として、メタン生成微生物が代謝副産物としてメタンを生成すると考えられている。このバイオメタンを安定供給可能な資源とするため、幌延地圏環境研究所では、Fig. 1、Fig. 2 に示すような SCG 法を提案している。この中で、根源岩からの低分子量有機酸への分解促進の手段の一つとして、過酸化水素を利用した化学反応による地層改良を試みている。過酸化水素を用いたのは、根源岩中の難分解性有機物を酸化分解させ、メタン生成微生物の基質を得ようとするためである。また、過酸化水素は、塩類を伴わず、反応後には水となって地下圏に留まるため、環境負荷が小さい。以下に、SCG 法について概観する。SCG 法に関する詳細は文献 7) を参照されたい。

まず、Reclamation Stage として、対象地層までの鉛直ボーリング後、地層傾斜に沿ってガス坑井を掘削する (Fig. 1 (a), Fig. 2)。その後、多段階の水圧破碎により坑井から周辺にクラックを走らせる (Fig. 1 (b), Fig. 2)。枝分かれしたクラックに過酸化水素を注入し、根源岩中の難分解性有機物が低分子量有機酸へと酸化分解される。この低分子量有機酸がメタン生成微生物の基質となる (Fig. 1 (c))。次に、Cultivation Stage では、メタン生成微生物の生息可能な還元的環境下へと地層改良し、地層内もしくはガス坑井周辺のメタン生成微生物が、根源岩から分解された低分子量有機酸 (酢酸、ギ酸など) や水素や二酸化炭素を基質とし、メタンを

Fig.3 Distribution map of both coal fields and coal-bearing areas in Hokkaido¹¹⁾.

Fig.4 Coal seam columnar section in Coal seams No.4 and No.5.

Fig.5 Physical and mechanical properties of Soya coal-bearing formations.

(a) Wet density, (b) Dry density, (c) Moisture content, (d) Porosity (e) Degree of saturation, (f) Uniaxial compression strength.

生成すると期待される。また、前ステージの地層改良による地下環境の変化がメタン生成微生物の代謝に影響を及ぼす場合やバイオメタンの増産が必要な場合には、メタン生成微生物を注入する (Fig. 1 (d))。SCG 法では、微生物の代謝によって生成されたメタンを地下から直接採取する (Fig. 1 (e)) ことが可能となる。本報告では、宗谷夾炭層を対象とし、Fig. 1 (c) における有機物分解促進過程を対象としている。

3. 北海道天北炭田の概要

本研究に使用した試料は、Fig. 3¹¹⁾ に示した北海道の炭田の北端、天北炭田内の天北猿払炭鉱の探査試錐から採取された褐炭である。天北炭田は、北海道北部で南北 60km、東西 25km に広がり、宗谷夾炭層と呼ばれる地層が本炭田の主要な炭層となっている。宗谷夾炭層は南北性の褶曲構造によってくりかえし出現し、帯状に分布している。主として泥岩および中～細粒砂岩からなりたっており、礫岩・凝灰岩および石炭をはさんでいる。炭層は、地域により異なるが 2 層～10 層を有する。炭層の厚さは、厚いもの

で数 m におよぶものもあるが、普通 1m 内外のものが多い。

本研究では、天北猿払炭鉱において、地表よりコアボーリングを行い、鬼志別層下に宗谷夾炭層 4 番層 (157.00～162.65m および 168.00～175.30m) および 5 番層 (198.00m～200.7m) において褐炭が確認された。なお、参考までに、試錐孔で現れた 4 番層は、コア観察の結果、逆断層により重複しているものと考えられる。Fig. 4 に、研究対象とした炭層柱状図を示した。この試錐孔から各層準のコアをサンプリングし実験に用いた。図には、褐炭の有機物分解促進試験に用いた対象試料のサンプリング深度も示している。サンプリング対象とした上位の 4 番層は、炭層傾斜約 20 度、見掛け厚 (炭層厚/炭層厚+挟み厚) 4.07m/5.65m、真厚 3.83m/5.31m である。5 番層は炭層傾斜約 20 度、見掛け厚 2.25m/2.7m、真厚 2.12m/2.54m となっている。

Fig. 5 (a)～(f) に 4 番層、5 番層の物理的、力学的性質を示す。なお、褐炭の真密度は 4 番層、5 番層について、それぞれまとめて測定した。4 番層の褐炭の真密度は、1.570g/cm³、5 番層では 1.623 g/cm³ であった。この値は、一般的な褐炭の真密

Fig.6 Views of specimen.

度 ($\rho_s=1.4 \text{ g/cm}^3$) と比較すると、やや大きな値となっている。褐炭内に挟まれている凝灰岩等の影響を受けていると推察される。

同図 (a) には、深度と採取したコアの湿潤密度 ρ_t の関係を、同図 (b) には深度と乾燥密度 ρ_d の関係を示した。4 番層では、 $\rho_t=1.315 \sim 1.440 \text{ g/cm}^3$, $\rho_d=1.112 \sim 1.260 \text{ g/cm}^3$, 5 番層では $\rho_t=1.340 \sim 1.431 \text{ g/cm}^3$, $\rho_d=1.119 \sim 1.264 \text{ g/cm}^3$ 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, 乾燥密度に、大きな差は認められなかった。同図 (c) の自然含水比 w_n では、4 番層, 5 番層ともに 13 ~ 25% の範囲でばらついている。同図 (d) に描いた有効間隙率 n_e では、約 20 ~ 30% の間でプロットされており、サンプリング深度による違いはほとんどない。同図 (e) の飽和度 S_r において、4 番層では、70 ~ 95% とばらつきが認められる。しかし、5 番層では約 70% 強と大きな違いは認められなかった。褐炭の力学特性を検討するに当たり、一軸圧縮試験を実施した。同図 (e) には、全ての一軸圧縮試験結果について、一軸圧縮強度 q_u と深度の関係をまとめた。4 番層では、一軸圧縮強度 $q_u=3 \sim 18 \text{ MPa}$ 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。このことから、4 番層では、断層の影響もありクラックやクリートの発達が複雑であったと推察される。5 番層の褐炭が比較的堅固な強度を有しており、供試体 (高さ 10cm) として採取できたのは、炭質頁岩を含んでいるためと考えられる。

4. 褐炭の有機物分解促進実験

4・1 実験に用いた試料

本研究で用いた試料の外観を Fig. 6 (a) ~ (c) に示す。何れの試料も、3 章での検討結果を踏まえ、質量約 25g 程度の褐炭を選択している。図中、実験に用いた試料で、4 番層 (GL-157m) を L4, 5 番層 (GL-197m) について CS5, 5 番層のコア観察により良質な石炭と判断された褐炭 (GL-200m) を HCL5 と表し、これ以後、それぞれの表記を用いる。L4 は、挟みが目視により存在しない褐炭を採用した。CS5 について、コアの観察から挟みを含む炭質頁岩と考えられる試料を採用し、HCL5 はコア観察から良質と判断した試料を用いている。選択された褐炭試料は粗砕し、約 15g を X 線蛍光分析 (XRF), 粉末法による X 線回折 (XRD) および工業分析 (JIS M 8812) に使い、約 10g を有機物促進分解実験に用いた。そのため、後述する褐炭の分析結果は、対象層の代表値ではなく、実験用試料の物性値である。

Table 1 には、XRF 分析による結果を示した。表中、石炭灰分中の鉱物質に含まれる主な元素についてまとめた。CS5 について、Na, Mg, Al, Si が他の試料に比べて含有率が高く、挟みに粘土鉱物や石英などのケイ酸塩鉱物の存在が考えられる。また、Fe も他の試料に比べて含有率が高くなっている。HCL5 では、逆に、Na, Mg, Al, Si, K, Ti の含有率が低い。ただし、S の含有率は、最も高くなっている。そのため、粘土鉱物の含有量は少

Table 1 Results of XRF analysis.

		Sarufutsu		
		L4	CS5	HCL5
		(157m)	(197m)	(200m)
Na	(%)	0.33	1.02	0.11
Mg	(%)	0.28	0.70	0.02
Al	(%)	2.34	4.74	0.63
Si	(%)	6.43	18.25	2.76
S	(%)	0.26	0.25	0.53
K	(%)	0.54	0.49	0.05
Ca	(%)	0.60	0.75	0.54
Ti	(%)	0.19	0.19	0.05
Fe	(%)	0.86	2.17	0.82

なく、黄鉄鉱の含有が考えられる。L4 の S, K, Ca, Ti は、CS5 のそれぞれの含有率とほぼ同じであるが、それ以外は低いものとなっている。次に、粉末法による X 線回折 (XRD) を行い、試料の鉱物組成を明らかにした。装置は Rint2000 (Rigaku 製) を用い、測定条件は管電圧 40kV, 管電流 20mA, X 線 $\text{CuK}\alpha$, 検出器シンチレーションカウンター, カウンターモノクロメータ使用, 走査範囲 $3 \sim 65^\circ$, サンプリング幅 0.02° , スキャンスピード $0.15^\circ/\text{min}$, 発散スリット 1° , 散乱スリット 1° , 受光スリット 0.3mm とした。XRD の結果を Fig. 7 に示す。何れの試料でも、石英や粘土鉱物が確認されている。また、試料の分析結果を比較すると、黄鉄鉱の同定において違いが観察された。HCL5 では黄鉄鉱の回折ピークが明瞭に確認できた。CS5 の黄鉄鉱の回折ピークはやや不明瞭である。L4 では、 33° 付近に明瞭なピークは存在せず、黄鉄鉱は本分析条件で同定できなかった。

Table 2 に、各試料の工業分析結果を示している。分析は、石炭類およびコークス類の工業分析 (JIS M 8812) に準拠して行われた。炭質頁岩である CS5 は、灰分が高く、固定炭素, 燃料比が低くなっている。対照的に、HCL5 では、灰分が最も低い値を示し、燃料比は最も高くなっている。L4 の灰分は両者の中間的な値を示す。

以上のように、特徴的な物性を有する宗谷炭層 4 番層, 5 番を用いて、以後の有機物分解促進実験を行っていく。

4・2 実験方法

褐炭の有機物分解促進実験は、過酸化水素を酸化剤として用い、これを液相としたバッチ試験を行っている。褐炭を含めた石炭の酸化分解プロセスや低分子量有機酸生成プロセス等につ

Fig.7 Results of XRD analysis.

Table 2 Results of proximate analysis.

		L4	CS5	HCL5
Air-dried moisture	(%)	7.7	5.9	8.5
Ash*	(%)	30.3	61.8	10.6
Volatile matter*	(%)	32.0	22.0	37.9
Fixed carbon*	(%)	30.0	10.3	43.0
Fuel ratio		0.92	0.47	1.13

*: Air dried basis

いて、工業化学分野の場合、実験用試料は通常粉碎された試料が用いられ、材料特性の均一化を行う。しかし、宗谷炭層へのSCGの適用を想定するに当たって、地層中に過酸化水素を注入する (Fig. 1, 2 参照) ことから、対象の褐炭全層に渡る前処理などは行えず現位置でコントロールできる低分子量有機酸生成プロセスの因子は限られると予想される。特に、地下の炭層物性をコントロールすることは技術的、コスト的に困難である。そこで、本研究は前節で示したようにコア観察から特徴的なサンプルを塊状で利用し、宗谷炭層での低分子量有機酸生成プロセスに及ぼす影響要因の検討も含めて実験を行う。パッチ試験は、室温 25°C 一定に空調管理された実験室において、1% 過酸化水素水溶液に供試体を浸漬させ、静置した状態で行われた。1% 過酸化水素水溶液は、褐炭乾燥質量との固液比 L/S を 100 になるように調整している。実験では、褐炭に含有する難分解性有機物の酸化分解過程において、経時的に液相の化学分析を行っている。分析項目として、pH、酸化還元電位 (E_h)、電気伝導率 (EC)、溶存酸素量 (DO) を液相から直接計測した。また、液相に溶存する全有機炭素 (TOC) 濃度を燃焼法により、酢酸、ギ酸、マロン酸、コハク酸、シュウ酸をイオンクロマトグラフ法によって測定した。同時に、計測実施日には、デジタルカメラにより実験状況を撮影し観察している。計測は、酸化還元電位 E_h より液相が酸化的な環

Fig.8 Aging behaviours of solution colour.

境から還元的に移行した時点、すなわち過酸化水素が全て消費されたと推定できる時間まで行った。

4・3 実験結果および考察

4・3・1 褐炭有機物分解時の溶媒の色相変化 Fig. 8 には、デジタルカメラにより観察した溶媒の色相の経時変化である。なお、表中、HCL5 のみ、実験が浸漬 7 日で終了したため、そこまでの結果を示している。L4 において、実験開始時には無色である溶媒が、浸漬 3 日目には淡い琥珀色へと変化している。その後、琥珀色を呈した後、浸漬 78 日には、赤褐色へと変化している様子が分かる。L4 溶媒の色相は、この後、実験終了となる浸漬 252 日まで、この赤褐色のままであった。CS5, HCL5 でも同様に色相変化は確認できるが、淡い琥珀色のままで、L4 のように、実験終了時に赤褐色へと変化することは認められなかった。このような水溶液の色相変化は、腐植物質 (フミン酸など) や低分子量有機酸が、酸化分解により褐炭から生成、溶脱した結果により起こったと考えられる。また、経過時間による溶媒色相変化の違いは、褐炭からの生成物溶存濃度に依存していると推察される。

4・3・2 褐炭有機物分解時の溶媒の化学分析 溶媒の化学分析結果について、それぞれの分析項目の経時変化を Fig. 9 にまとめた。同図 (a) は、pH の経時変化を示している。L4 では、浸漬初期より pH が緩やかに低下する。浸漬 100 日以降、pH の変化は小さく、pH=2.8 付近で安定的となる。最小の pH に至る時間は、L4 の溶媒が最も多くの時間を費やしている。また、他の試料と比較して、pH は最も低くなっている。CS5 において、浸漬 21 日の pH は 3.6 程度で最小値を示し、その後 pH は増加する傾向が認められた。HCL5 の場合、初期より急激に pH が低下し、pH=3.2 で最小値を示した。その後、pH は安定せず、増加傾向を示している。また、pH が最小値を示したのは、浸漬 3 日と、実験対象の中で最も早かった。同図 (b) には、酸化還元電位 E_h の

Fig.9 Results of chemical analysis in each solution, (a) pH, (b) Oxidation-reduction potential, E_h , (c) Electrical conductivity, EC, (d) Dissolved oxygen, DO, (e) Concentration of Sulfuric acid.

経時変化について示した。L4において、 E_h は浸漬初期より100日目まで増加する傾向にある。その後、 E_h は200日以降減少する傾向を示している。逆に、HCL5では、 E_h がピークを示すまでの浸漬時間が短く、浸漬7日で急激に減少する。CS5では、浸漬50日以降に急激に低下する。このように、酸化的な雰囲気から還元的な雰囲気へと推移する浸漬時間は、HCL5が最短であり、L4が最も遅くなっている。 E_h が減少する時点において、溶媒中の過酸化水素は消費されたものと考えられる。同図(c)には、電気伝導率ECと浸漬時間の関係を掲げた。L4では、浸漬100日目までECは浸漬時間に対し比例的に増加していることが分かる。その後200日まで緩やかな増加率へと推移する。CS5において、ECの増加率は、浸漬初期にL4とほぼ変わらないが、ピーク値は、L4の1/3以下である。HCL5では、浸漬初期より変化率は高く、CS5同様、ピーク時のECはL4の1/3以下であった。同図(d)の溶存酸素において、HCL5、CS5は、浸漬初期に急激に溶存酸素量が増える。これは、文献(8)でも確認されているように過酸化水素と褐炭の反応時に気泡が発生するが、気泡は酸素や二酸化炭素と考えられ、その影響があったと考えられる。その後、25°Cにおける飽和状態付近の溶存酸素量で安定的となる。L4では、溶媒中の溶存酸素は顕著な過飽和状態とはならず、ピークを示した後に、緩やかに、飽和状態へと推移した。また、同図(e)には、溶液中の硫酸濃度についてまとめた。HCL5では、浸漬7日の短時間で硫酸濃度が最も高く、濃度変化率も大きい。次いで、CS5において硫酸濃度の変化率が大きくなっている。L4において、硫酸濃度の増加率が最も緩やかであり、ピーク濃度も最も低い。これらが示すように、HCL5において、過酸化水素の消費速度が最も速かった。HCL5の試料は、黄鉄鉱がリッチであり、発生した硫酸濃度の変化率が最も大きかったことから、黄鉄鉱と過酸化水素との反応が選択的に起こったと推察される。過酸化水素の消費速度が最も遅かったL4では、黄鉄鉱が同定されず、過酸化水素による褐炭中有機物の酸化分解が主たる

反応であったと推察される。また、何れの試料においても、過酸化水素が消費されたと考えられる浸漬日数後、 E_h が減少する傾向が認められ、ECとともに実際の施工時の指標の一つとなる可能性を示唆するものである。

4・3・3 褐炭の酸化分解による低分子量有機酸の生成 全有機炭素TOCおよびTOC中の今回定量した低分子量有機酸濃度分布の経時変化をFig. 10に描いた。なお、HCL5に関しては、浸漬7日で過酸化水素が消費されたと考えられるため(Fig. 8(b)参照)、1回の定量しか行っていない。L4に関して、浸漬日数の増加に伴い、TOCは増加傾向を示し、ピーク値も他の試料に比べ著しく高い濃度を示す。各低分子量有機酸も、同様に増加していることが分かる。また、今回、定量した有機酸以外の物質も、褐炭から多く分解されていることが分かる。一方、CS5では、TOCのピークは、L4の1/2以下の浸漬時間でピークを迎えている。また、CS5、HCL5とも、L4と比較して、TOCおよび各低分子量有機酸濃度は極端に低いものであった。加えて、L4の浸漬14日目、CS5の浸漬78日目のTOCはほぼ同程度の濃度であり、前述したFig. 7の液相も同じ琥珀色である。L4のTOCはその後増加し、液相は赤褐色へと変化することから、有機酸溶存濃度と液相の色相変化には定性的な関連があると考えられる。TOCや低分子量有機酸の増加に伴う液相の変化は、Miuraら¹⁰⁾によって同様な傾向があることが確認されている。

地下から採取した塊状褐炭での有機物分解促進試験の結果、試料によって、溶液の化学特性、低分子量有機酸生成傾向が大きく異なることが認められた。Miuraら¹⁰⁾は、産地の異なる数種類の粉碎した褐炭を用いて、常圧、40～80°Cで30%過酸化水素による24時間の酸化により、高収率で低分子量有機酸(酢酸、ギ酸、マロン酸等)の製造を報告した。この中で、酸化分解に伴う褐炭構造の変化、低分子量有機酸(分子量104未満)生成メカニズムについて検討している。これによれば、褐炭は酸化分解初期に炭酸ガスの生成を伴いながら、急激に分解して水溶性高分子有機物

Fig.10 Aging behaviours of total organic carbon, TOC and low molecular weight organic acids, (a) L4, (b) CS5, (c) HCL5.

(分子量 104 以上) を生成する。この高分子成分は酸性水溶液中で一部芳香環の開環を伴いながら、主としてその側鎖部分が酸化分解されて多量の低分子有機酸を生成することを明らかにしている。このとき、低分子量有機酸生成量は、酸化時間に伴い増加している。このことを踏まえると、Fig. 10 (a) に示した L4 の TOC 中の定量できなかった有機物は多く、低分子量有機酸の前駆体である高分子成分を評価したものと推察される。また、本研究では粉炭ではなく塊炭上の試料を用いている。このため、供試体表面から内部へと過酸化水素が緩やかに浸透した後に酸化反応が起るために、他の試料と比較して長期間に渡って低分子量有機酸生成が行われたと考えられる。この傾向は、本研究と同条件で幌延周辺の河床露頭より採取された褐炭の場合においても、荒牧ら⁸⁾によって低分子量有機酸生成プロセスや X 線 CT による供試体内部の画像解析からも確認されている。一方、最も速く過酸化水素が消費されたと考えられる HCL5 の褐炭では、pH, E_h の結果から浸漬直後より酸化的な雰囲気を示すものの、低分子量有機酸生成量は L4 と比較すると少ないものとなっている。これは、前述の通り過酸化水素が選択的に褐炭中の黄鉄鉱と反応し消費されたためと考えられる。瀝青炭や亜瀝青炭に過酸化水素 (3 ~ 30%wt) を適用したコールクリーニングの研究事例 (向井ら¹²⁾, Nalwalk *et al.*¹³⁾, Boron *et al.*¹⁴⁾, Vasilakos and Clinton¹⁵⁾) の中で、過酸化水素は選択的に無機硫黄である黄鉄鉱と反応し、無機硫黄がほぼ完全に石炭から脱硫可能であると報告されている。Boron *et al.*¹⁴⁾ は脱硫の経時変化を調べており、元素分析から石炭中の C, H, O, N の酸化時間の経過に伴う著しい増減は認められていない。形態別硫黄の定量から、有機硫黄が 2.4wt% から 2.2wt% の減少に対し、黄鉄鉱硫黄は 3.2 wt% から 0.1wt% 未満になることを示し、過酸化水素が選択的に黄鉄鉱硫黄と反応することを明らかにした。この反応により硫酸が生成されていると考えられる。このことを踏まえると、Fig. 9 (e) における浸漬初期の HCL5 の硫酸濃度増加率は高いことから、供試体表面付近に黄鉄鉱が存在し、褐炭内部への浸透前に過酸化水素と黄鉄鉱の酸化反応があったと推察される。CS5 のケースでも、浸漬初期に硫酸濃度増加率は高く、供試体表面での黄鉄鉱の存在が考えられるが、浸漬時間の増加に伴い、増加率は漸次低くなる。XRD の結果からも供試体表面での黄鉄鉱含有率は HCL5 に比べると低いと考えられ、Fig. 9 (e) に示すように過酸化水素の主たる反応が黄鉄鉱の酸化から炭質の酸化分解へと移行したと推察される。また、今回適用した過酸化水素濃

度は 1% の低濃度であったため、褐炭中の難分解性有機物を酸化分解し、十分な量の低分子有機酸を生成するには至らず、CS5, HCL5 の供試体表面での反応が Boron *et al.* の結果と同様な反応が起こったことが示唆される。対象試料において、相対的には、浸漬初期に硫酸濃度の増加率が高く、過酸化水素消費後に硫酸濃度が高い場合、TOC や各低分子量有機酸濃度が低い傾向にある (Fig. 9 (e), Fig. 10)。この現象は、バイオメタン生産のための堆積岩層中の低分子有機酸生成 (Fig. 1 (c) 参照) において、阻害要因になると考えられる。L4 の褐炭において、蛍光 X 線分析や X 線回折の結果を踏まえると、Fe を含有するものの同試料中から黄鉄鉱が同定できなかったことから、過酸化水素の消費に関して黄鉄鉱との選択的な反応の影響は小さいと考えられる。そのため、過酸化水素による褐炭の酸化分解が、褐炭を構成する難分解性有機物の低分子量化にとって支配的であったと推察される。このことは、 E_h の経時変化から、他の試料に比べ、長期的に初期値よりも高い E_h の値を維持していることから示唆される。

4・3・4 宗谷炭層でのバイオメタンポテンシャルの検討

ここでは、本研究で用いたそれぞれの試料が地層を構成していると仮定した場合、メタン生成微生物の基質となる酢酸およびギ酸から理論上のメタン生成量について検討した。

3 章で示した物性値 (乾燥密度 ρ_d , 間隙率 n_e および飽和度 S_r) をもとに、宗谷炭層 4 番層, 5 番層の各褐炭 1t 当たりの全有機炭素 TOC, メタン生成微生物の代表的な基質である酢酸とギ酸について生成量の概算を試みた。間隙が全て 1% 過酸化水素水で飽和した条件で、過酸化水素により生成される TOC 量を概算すると、L4 で 172.6 ~ 298.4g, CS5 で 42.5 ~ 73.5g, HCL で 32.0 ~ 55.4g となり、4 番層 (L4) での TOC は、5 番層と比較して 5 倍以上の生成量と見積もられた。また、酢酸およびギ酸の推定量も同様な傾向であり、5 番層と比較してそれぞれ 3 倍, 10 倍以上と見積もられた。また、全ての試料の間隙率に顕著な差がないことから、実験で得られた低分子量有機酸生成量の相違は間隙等の物理的な構造ではなく、褐炭の組成、特に過酸化水素との反応面の組成に相違があると推察される。また、本研究で得られた間隙率は、一般的な褐炭の間隙率 (25 ~ 30%) と調和的な結果となっている¹⁶⁾。亜瀝青炭 (約 20%)、瀝青炭 (数 %) の間隙¹⁶⁾ よりも大きいことから、宗谷炭層では他の炭種に比べ透水性が良く、褐炭から分解された低分子量有機酸を含む水が時間的に短く炭層内に拡散すると考えられる。

Fig.11 Bio-methane gas producing potential for each sample.

次に、褐炭の有機物分解促進実験の結果から、酢酸およびギ酸からの理論上のメタン生成量を次式から導いた。

この有機酸を全て基質として利用すると仮定し、メタン生成微生物の代謝によるメタン生成量を計算した。なお、メタン生成量の評価において、メタンを理想気体とし、その状態方程式より求めた。実験により得られた褐炭 1t 当たりのメタン生成量を Fig. 11 に示した。酢酸、ギ酸の総量は、L4 が最も多く生成されている。これをメタン換算値で見ると、約 14m³/t であることが分かる。すなわち、4 番層の炭質が L4 の物性値で均質であると仮定するならば、4 番層では CBM 開発で商業用ガス回収を行っている炭鉱のガス包蔵量（例えば、アメリカの Powder River 炭鉱：ガス包蔵量 0.8～1.9m³/t, San Juan 炭鉱：ガス包蔵量 8.5～17.0m³/t¹⁶⁾）に匹敵する十分なポテンシャルを有している。また、低濃度の過酸化水素の注入により、十分な低分子量の有機酸を生成することが可能であることを示唆する結果である。一方で、CS5 や HCL5 からなる 5 番層、すなわち炭質頁岩を含む炭層であるとすると、L4 ほどのバイオメタンポテンシャルを期待できない。しかし、褐炭そのものが持つバイオメタンポテンシャルではなく、今回の実験条件における結果のため、根源岩のバイオメタンポテンシャルの評価には過酸化水素の濃度の影響やシリアルバッチ試験による評価が必要となる。

以上のことから、今回の実験結果から、同じ褐炭においても、物性の違い、特に黄鉄鉱含有の有無により、過酸化水素による低分子有機酸生成プロセスに大きく影響することが認められた。本研究で対象とした褐炭の物性、力学特性や石炭分析と低分子有機酸生成量との関係について検討を行ったところ、XRD 分析の黄鉄鉱の有無以外の一義的な関係は認められなかった。地層中での低分子有機酸生成量計画を立てる場合に、石炭類の形態別硫黄の定量、特に黄鉄鉱硫黄含有量がプロセスに及ぼす重要な因子となると考えられる。加えて、過酸化水素による石炭の酸化分解に及ぼす黄鉄鉱含有量の影響も検討する必要がある。そのため、宗谷炭層での SCG 法による鉱床造成を考慮すると有機酸生成プロセスにおいて、まず、原位置の炭質や物性、地層の評価が重要となってくる。Fig. 4 の柱状図に示したように炭層の構成は不均質で、挟みやその鉱物組成により、低分子有機酸の生成速度や生成量の異なってくるものと考えられる。これらを踏まえた地層のモデル化を行い、室内試験でのバイオメタンポテンシャル評価試験の確立も必要となってくる。これらの結果は、実際の SCG 法の施行時に過酸化水素の投入量や濃度の決定に影響を及ぼすものと考えられる。これらに加え、根源岩が構成する地層からの実験対象試料の前処理を含む選択方法や実験条件も考慮する必要があると考えられる。

5. ま と め

本研究では、北海道天北炭鉱より採取された 3 つの褐炭サンプルを用い、宗谷炭層への SCG 法の適用を想定した過酸化水素による褐炭からの低分子有機酸生成について検討を行った。得られた知見を以下に示す。

- 1) 宗谷炭層 4 番層、5 番層には、物理的性質に大きな違いは認められなかった。力学的性質について、4 番層の一軸強度は低く、断層の影響もあり供試体内のクラックやクリークの発達が複雑であったと推察された。5 番層の褐炭では、炭質頁岩を含んでいたため比較的堅固な強度であった。
- 2) 褐炭の有機物分解促進実験において、黄鉄鉱の同定ができた HCL5 試料が最も早く過酸化水素を消費したと考えられ、硫酸濃度も最も高かった。しかし、低分子有機酸の生成濃度は、実験試料中最も低かった。
- 3) 過酸化水素による褐炭の有機物分解において、液相中の全有機炭素 TOC や低分子有機酸濃度の増加に伴い、液相は無色から琥珀色、赤褐色へと変化した。また、試料に拘わらず、同濃度でほぼ同じ色相へと変化するから、有機酸溶存濃度と液相の色相変化には定性的な関連があることが示唆された。
- 4) 褐炭の物性、力学特性や石炭分析と低分子有機酸生成量との関係について、XRD 分析の黄鉄鉱の有無以外、一義的な関係は認められなかった。
- 5) 黄鉄鉱の同定ができなかった L4 の試料において、過酸化水素の消費速度は遅かったが、低分子有機酸の生成濃度は最も高かった。また、褐炭層のバイオメタンポテンシャルは CBM 開発を行っている炭鉱のガス包蔵量に匹敵するものであった。
- 6) 過酸化水素が消費されたと考えられる浸漬日数で、 E_h や EC の減少傾向が認められ、実際の施工時に過酸化水素消費の指標となる可能性を示唆するものであった。

宗谷炭層での SCG 法による鉱床造成を考慮すると有機酸生成プロセスにおいて、同じ褐炭においても黄鉄鉱の含有の有無により過酸化水素による低分子有機酸生成プロセスに大きく影響することが認められた。原位置の炭質や物性（特に形態別硫黄分の評価）、地層の評価が必要であり、これらを踏まえた地層のモデル化が重要となる。このことは、過酸化水素の投入量や濃度の決定に影響を及ぼす。一方で、室内試験でのバイオメタンポテンシャル評価試験の確立も必要となってくる。今後の課題として、バイオメタン鉱床層の地質学的側面から地層のモデル化や室内試験の要素技術の開発、および有機酸生成プロセスにおける地温、反応表面積、過酸化水素濃度の影響の検討に取り組む予定である。

謝辞

幌延地圏環境研究所の皆様には、本研究の取りまとめに当たり、有形、無形のご協力を頂いた。三菱マテリアル株式会社・小澤敦良氏、権田哲夫氏、三菱マテリアルテクノ株式会社・宮池周作氏、竹田一平氏には、現地調査、サンプルの採取等に際し、様々な便宜を図っていただいた他、貴重なご意見を頂いた。付記して、深甚の謝意を表します。

References

- 1) 日本エネルギー学会編：非在来型天然ガスのすべて（日本工業出版、東京、2014）、pp. 57-114.
- 2) 石炭エネルギーセンター：石炭利用の最新技術と展望、（シーエムシー出版、東京、2009）、pp. 203-217.
- 3) S. Shimizu, M. Akiyama, T. Naganuma, M. Fujioka, M. Nako, and Y. Ishijima: *Geobiology*, **5** (2007), 423-433.
- 4) D. Strapoć, M. Mastalerz, K. Dawson, J. Macalady, A.V. Callaghan, B. Wawrik, C. Turich and M. Ashby: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **39** (2011), 617-656.

- 5) D. Ritter, D. Vinson, E. Barnhart, D. M. Akob, M. W. Fields, Al B. Cunningham, W. Orem and J. C. McIntosh: *Int. J. Coal Geol.*, **146** (2015), 28-41.
- 6) 玉村修司, 赤塚真依子, 井川怜欧, 越谷賢, 清水了, 上野晃生, 大味泰, 金子勝比古, 五十嵐敏文, 丸井敦尚: *地球化学*, **48** (2014), 39-50.
- 7) 荒牧憲隆, 玉村修司, A.K.M. Badrul Alam, 金子勝比古: *Journal of MMIJ*, **131** (2015), 285-292.
- 8) 荒牧憲隆, 玉村修司, 田中翔, 川崎了, 藤井義明, 金子勝比古: *地盤工学ジャーナル*, **10** (2015), 391-401.
- 9) 例えば, 小方芳郎, 田伏岩夫: *有機合成化学協会誌*, **18** (1960), 368-387.
- 10) K. Miura, K. Mae, H. Okutsu and N. Minzuyani: *Energy & Fuels*, **10** (1996), 1196-1201.
- 11) 北海道通商産業局: *北海道の石炭* (1993), 429p.
- 12) 向井滋, 荒木百合子, 小西正治, 音村圭一郎: *燃料協会誌*, **48** (1969), 905-912.
- 13) A. J. Nalwalk, R. A. Friedel and J. A. Queiser: *Energy Sources*, **1** (1974), 179-187.
- 14) D. J. Boron, A. G. Dietz Jr. and S. R. Taylor: *Fuel*, **60** (1981), 991-992.
- 15) N. P. Vasilakos and C. S. Clinton: *Fuel*, **63** (1984), 1561-1563.
- 16) 木村英雄, 藤井修治: *石炭化学と工業* (三共出版, 東京, 1977), p.62.
- 17) C.D. Jenkins and, C.M. Boyer II: *J. Petro. Tech.*, **60** (2008), 92-99.