



Title	バイオメタン鉱床造成における北海道天北炭田褐炭からの低分子有機酸生成に関する検討
Author(s)	荒牧, 憲隆; 玉村, 修司; Alam, A. K. M. Badrul; 山本, 慎一; 重吉, 八郎; 藤井, 義明; 金子, 勝比古
Citation	資源・素材2015 (松山) 企画発表・一般発表講演集, 2015, 1702
Issue Date	2015-09-08
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/62720
Type	proceedings
Note	資源・素材2015 (松山) 平成27年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 , 2015年9月8日 ~ 10日, 愛媛大学, 松山市
File Information	MMIJ2015Matsuyama1702.pdf



[Instructions for use](#)

一般講演

資源開発技術

2015年9月8日(火) 09:00 ~ 12:00 第7会場 (EL33)

[1702] バイオメタン鉱床造成における北海道天北炭田褐炭からの低分子有機酸生成に関する検討

Production of Suitable Substrates for Methanogens from Lignite in Tenpoku Coal-field Using Hydrogen Peroxide

○荒牧憲隆¹, 玉村修司¹, A.K.M. Badrul Alam¹, 山本慎一², 重吉八郎², 藤井義明³, 金子勝比古¹ (1.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, 2.三菱マテリアル株式会社, 3.北海道大学大学院)

キーワード：バイオメタン, バイオメタン鉱床造成/生産法, 褐炭, 低分子有機酸, 過酸化水素

地下環境圏でのメタンの生成起源には、微生物生成起源、熱分解起源、無機物起源によるものがある。この中で微生物起源のメタンガス（以下、バイオメタンと呼称）は、地層中において、メタン生成微生物が代謝の過程でメタンを生成する。その微生物が活動する地層中の根源岩には、その基質となる根源物質、すなわち難分解性ではあるが有機物を含有している。地下環境圏では、これを化学的な作用や微生物によりメタン生成微生物に必要な基質となる低分子の有機酸に分解され、この有機酸をもとにメタンが生成されていると考えることができる。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天北炭田を活用して比較的早い段階からこれらの研究テーマに着手してきた。具体的には、天北炭田の褐炭層や珪藻岩層等に含まれる未利用有機物を化学的および微生物代謝作用によりバイオメタンに変換する方法の開発を念頭に置いている。そこで、本論文では、北海道北部に分布する珪藻質泥岩や石炭層を対象に、将来に向けたバイオメタン鉱床造成/生産法技術（SCG法）に関する現状と展望について示す。

1. はじめに

幌延地圏環境研究所では、地層中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を重点課題として研究を進めている。地下環境圏では、これを化学的作用や微生物によりメタン生成微生物に必要な基質となる低分子量有機酸に分解され、この有機酸等をもとにメタンが生成されていると考えられている。微生物が活動する地層中の根源岩には、難分解性ではあるが基質となる有機物を含有している。このバイオメタン生成プロセスを基本とし、バイオメタン鉱床造成/生産法(SCG法)を提案している¹⁾。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。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。このボトルネックを解消するため、鉱床造成時に地層改良を行うことによる低分子量有機酸生成プロセスを検討している。その一つの手段として、本研究では、過酸化水素を利用し根源岩中の難分解性有機物の酸化分解を考えている²⁾。そこで、本研究では、北海道天北猿払炭鉱より採取された3つの褐炭サンプルを用い、過酸化水素による褐炭からの低分子量有機酸生成について実験的に検討を行った。まず、それぞれの褐炭の物性について XRF, XRD 分析を行い、その後、過酸化水素を液相としたバッチ試験を実施し、酸化分解による低分子量有機酸生成に及ぼす影響について検討した。

2. バイオメタン鉱床造成/生産法—SCG method (Subsurface Cultivation and Gasification)—

2.1 バイオメタン鉱床造成/生産法の概要¹⁾

北海道北部に広がる珪藻質泥岩(声問層)や天北炭田に広がる褐炭(宗谷夾炭層)でメタンガスの賦存が確認されており、その起源は微生物由来であると考えられている。そのため、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(酢酸やギ酸など)が含まれていると考えることができる。同地区に位置する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)を提案し、研究を進めている。これ以後、この手法をSCG法と称す。SCG法の大きな特徴として、炭鉱開発を行わず、地下で微生物の代謝によりメタンを生成し、地下から直接ガスを資源採取する技術である。本報告では、図中、Reclamation Stageの地層改良による石炭層の有機物分解過程を対象としている。

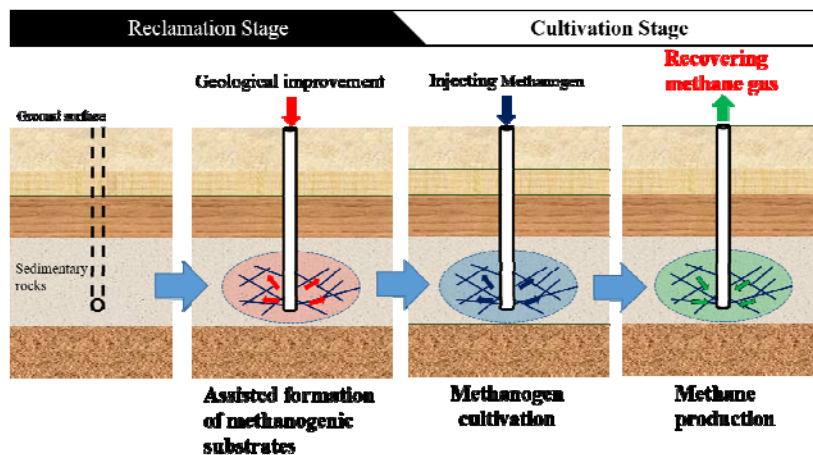


図1 地下環境圏でのバイオメタン鉱床造成/生産法(Subsurface Cultivation and Gasification)の概念

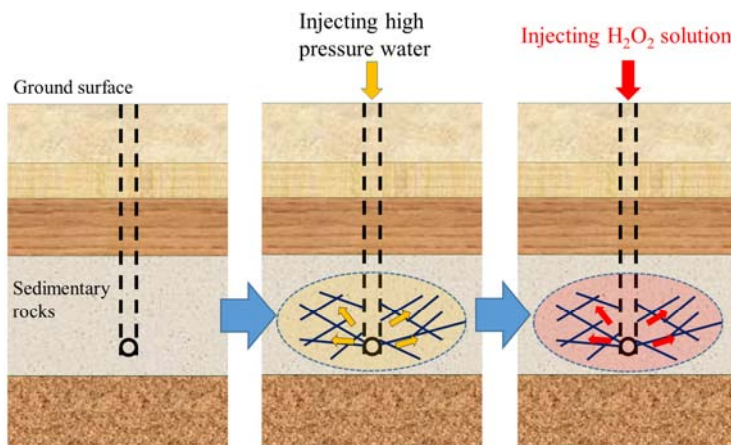


図2 過酸化水素を用いたバイオメタン鉱床造成の概念

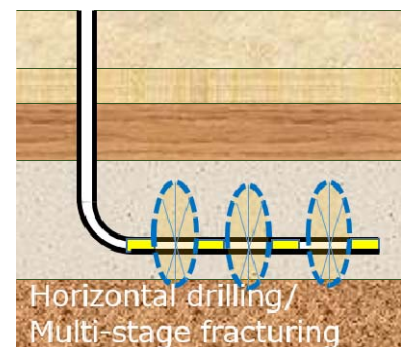


図3 水圧破碎の適用

2・2 Reclamation stageにおける根源岩の有機物分解促進方法¹⁾

前節にて、SCG法を概説した。その中で、低分子量有機酸生成のためにReclamation Stageでの根源岩の地層改良を考えている。その概念を図2に模式的に示した。まず、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(図3参照)。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。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物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。本報告では、宗谷夾炭層を対象とした有機物分解促進過程を想定している。

3. 試料および実験方法

3・1 試料

3・1・1 北海道天北炭田の概要

本研究に使用した試料は、北海道の北端、天北炭田内の天北猿払炭鉱から採取された褐炭である(図3参照)。天北炭田は、北海道北部で南北60km、東西25kmに広がる広域な炭田である。特に、宗谷夾炭層と呼称される地層が、本炭田の主要な炭層賦存層準となっている。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²⁾。本研究では、天北猿払炭鉱において表層よりコアボーリングを行い、褐炭は宗谷夾炭層4番層(157.0～162.7mおよび168～175.3m)および5番層(約198～200.7m)において確認された。なお、参考までに、試錐孔で現れた4番層は、周辺域の過去のボーリング調査の結果および前後のコア観察結果を踏まえると、逆断層により重複しているものと考えられる。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。

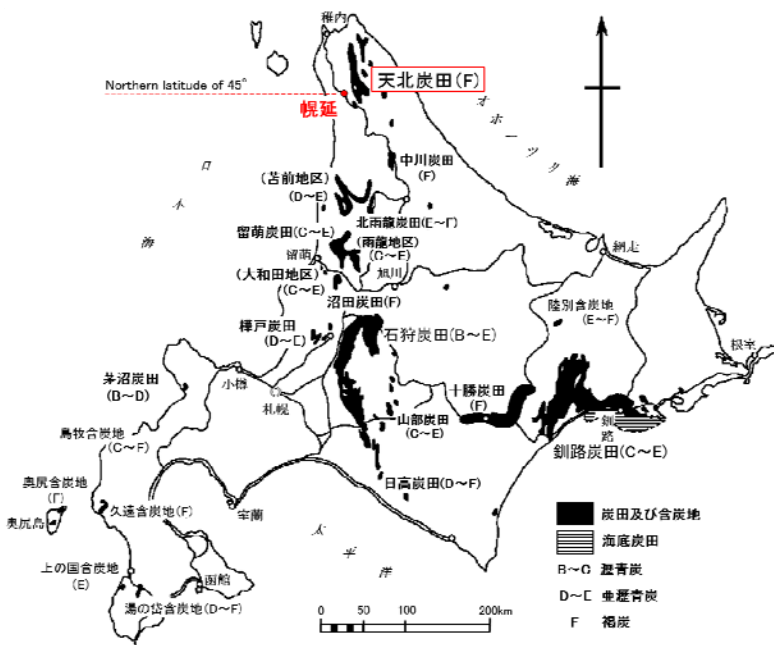


図3 北海道の炭田分布(文献4)に加筆

3・1・2 実験に用いた試料

本研究で用いた試料の概観を図4(a)～(c)に示す。何れの試料も質量約10g程度の褐炭を採取している。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L5、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)とL5g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。L5については、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適用し、L5gは、コア観察から判断した試料を用いている。表1には、X線蛍光分析による結果を、石炭中の灰分に含まれる主な元素についてまとめた。L5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。これは、パイライト(FeS₂)や粘土鉱物に含まれる鉄だと推察される。L5g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。L4のS, K, Ca, Tiは、L5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。そのため、粘土鉱物の含有量は少なく、パイライトの含有が考えられる。次に、粉末法によるX線回折を行った。X線回折チャートをもとに有意な鉱物の相対量を推定した結果を表2に示す。L4では、石英や粘土鉱物(Montmorillonite, Sepiolite, Muscoviteなど)が同定され、黄鉄鉱(Pyrite)は同定されなかった。L5では、粘土鉱物の存

在が主に同定され、加えて、石英や黄鉄鉱も同定された。L5g において、石英や黄鉄鉱は同定されたが、粘土鉱物の確認はできなかった。この結果は、X線蛍光分析の結果と合わせ、調和的であると考えられる。

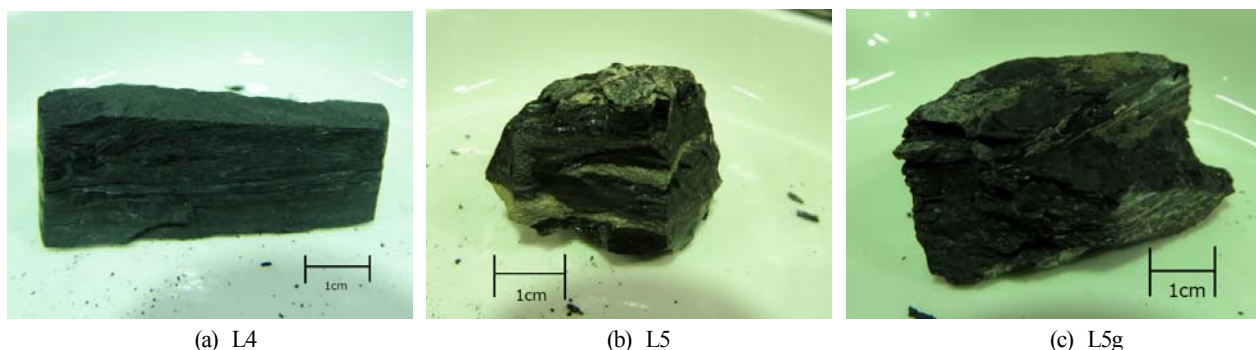


図4 実験に用いた試料の外観

表1 XRF 結果

		Sarufutsu		
		L4	L5	L5g
		(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

表2 XRD 結果

	L4	L5	L5g
	(157m)	(197m)	(200m)
Quartz	○	△	◎
Clay minerals	○	◎	—
Pyrite	—	△	◎

◎ : Rich, ○ : Medium, △ : Poor, — : Not detected

3・2 褐炭の有機物分解促進実験

褐炭の有機物分解促進実験は、過酸化水素を酸化促進剤として用い、これを液相としたバッチ試験を行っている。バッチ試験は、室温25°C一定に空調管理された実験室において、1%過酸化水素水溶液を褐炭乾燥質量との固液比 L/S を 100 になるように調整し、ビーカーに供試体を入れ、静置した状態で行われた。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)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、酢酸、ギ酸、マロン酸、コハク酸、シュウ酸および硫酸をイオンクロマトグラフ法によって行っている。同計測は、酸化還元電位 E_h より液相が酸化的な環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であろうと推定できる時間まで行った。

4. 実験結果および考察

4・1 溶媒の化学分析

溶媒の化学分析について、それぞれの分析項目の経時変化について、図5にまとめた。同図(a)には、pHの経時変化を示している。L4では、浸漬初期よりpHは緩やかに低下する。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。L5において、浸漬21日、pHは3.6程度の最小値を示し、その後pHは増加する傾向が認められた。L5g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、最も速かった。同図(b)には、酸化還元電位 E_h の経時変化について示した。L4において、 E_h は上昇し、浸漬100日目まで酸化力は増す傾向にある。その後、 E_h は減少し、200日以降に、還元力が強い傾向を示している。逆に、L5g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。L5では、浸漬50日以降に急激に低下する。酸化的な雰囲気から還元力が増す浸漬時間は、L5gが最短であり、L4が最も遅くなっている。また、還元力が増加する時点において、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と浸漬日数の関係を掲

げた。L4では、浸漬100日目までECは浸漬日数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。L5において、ECの増加傾向は、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。L5gでは、浸漬初期より変化率は高く、L5同様、ピーク時のECは、L4の1/3以下であった。また、同図(d)には、溶媒中の硫酸濃度についてまとめた。L5g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、L5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。これらの結果から、L5gにおいて、過酸化水素の消費速度が最も速かったと考えられる。L5gの試料は、パイライトがリッチであったことから、パイライト中の鉄と過酸化水素によるフェントン反応が選択的に起こったと推察される。このことは、発生した硫酸濃度の変化率も最も大きかったことから窺える。逆に、過酸化水素の消費速度が最も遅かったと考えられるL4では、パイライトが定量されなかったことから、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、還元力が増す傾向が認められ、 E_h やECが実際の施工時に一つの指標となる可能性を示唆するものである。

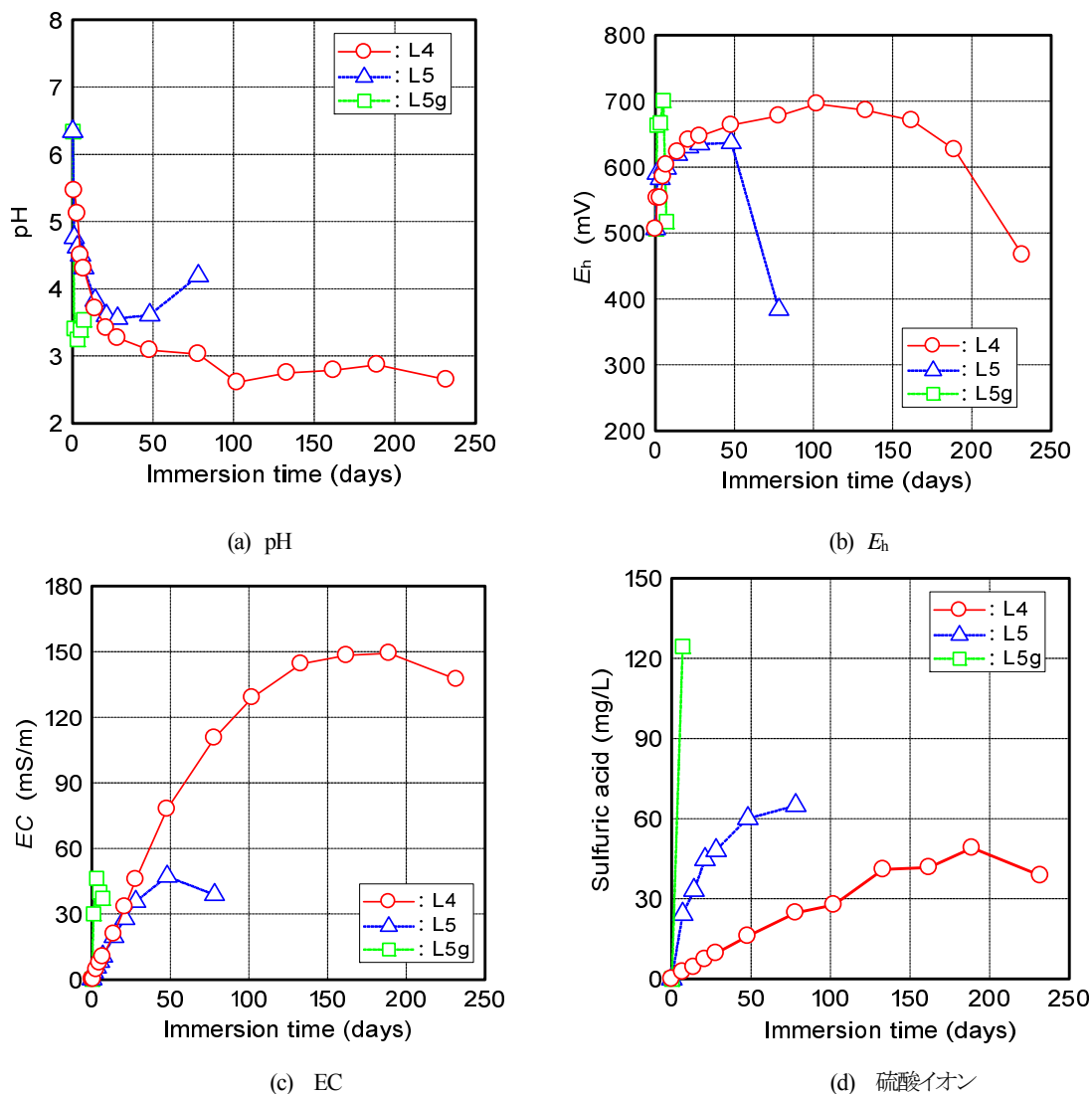


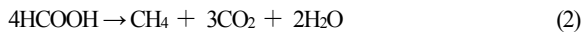
図5 液相の化学分析結果

4・2 低分子量有機酸生成

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図6に描いた。なお、L5g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(図5(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、褐炭より多く分解されていることが分かる。一方、L5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、L5、L5g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ことが分かる。

地下から採取した褐炭での有機物分解促進試験の結果、試料によって、溶媒の化学特性、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。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パイライトが同定できなかったことから、低分子量有機酸の生成は過酸化水素と褐炭中の鉄(II)化合物によるフェントン反応の寄与は小さかったと推察される。すなわち過酸化水素による酸化分解が、固体である褐炭を構成する高分子(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考えられる。一方で、最も速く過酸化水素が消費されたと考えられるL5gの褐炭では、pH、 E_h の結果から浸漬直後より酸化力は増すものの、低分子量有機酸生成量は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パイライトと反応し、酸化雰囲気下でフェントン反応が行われたと考えられる。すなわち、フェントン反応によって生じるヒドロキシルラジカル($\cdot OH$)は酸化力を有するものの、褐炭中の難分解性有機物を酸化分解し、低分子量有機酸を十分な量を生成するまでには至らなかったと推察される。相対的には、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。

次に、メタン生成微生物の基質となる酢酸およびギ酸からの理論上のメタン生成量は次式から導いた。



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ている。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図7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 $14m^3/t$ であることが分かる。すなわち、L4(4番層)では、コールベッドメタン開発で商業用ガス回収を行っている炭鉱のガス包蔵量に匹敵する十分なポテンシャルを有している⁹⁾。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、L5やL5gからなる5番層では、L4ほどのバイオメタンポテンシャルを有していない。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と考えられる。

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それぞれの物性の違いにより、過酸化水素による低分子量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。SCG法での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。中でも、挟みやパイライト含有量の評価により、低分子量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。また、これらを踏まえた地層のモデル化が、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思われる。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。コストにかかわる過酸化水素の濃度や投入量の決定が重要になってくることに加え、根源岩が構成する地層からの実験対象試料の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。今後の課題として、地層のモデル化や、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などが挙げられる。

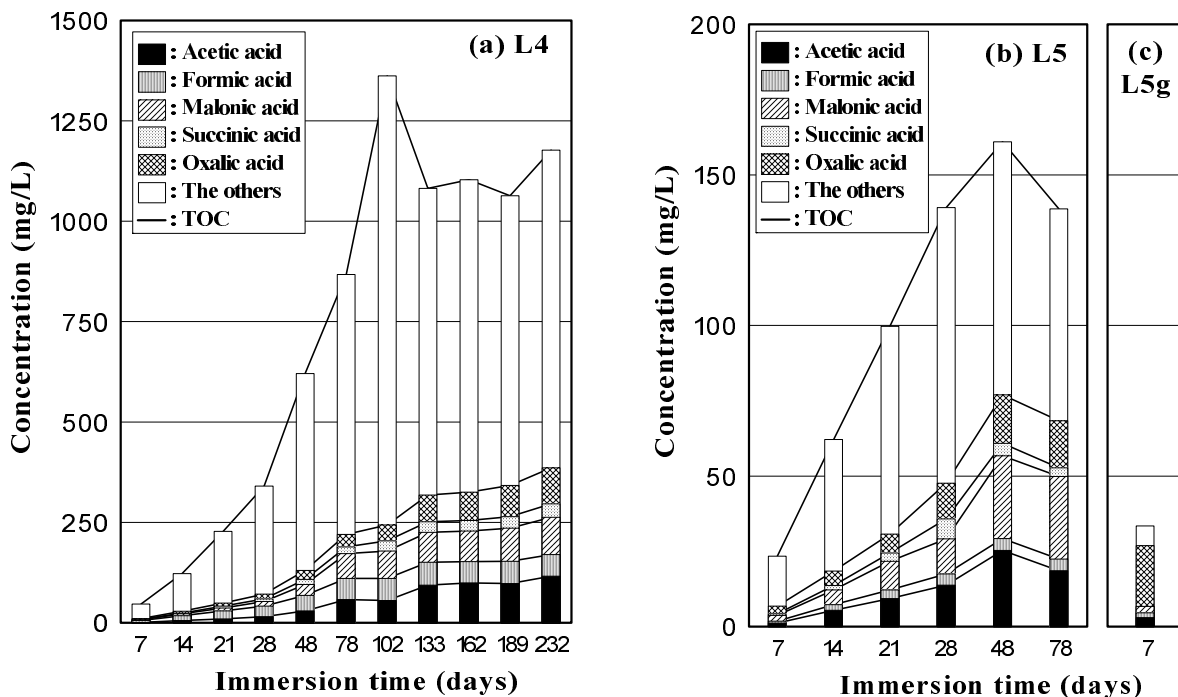


図6 TOCおよび低分子量有機酸濃度の経時変化

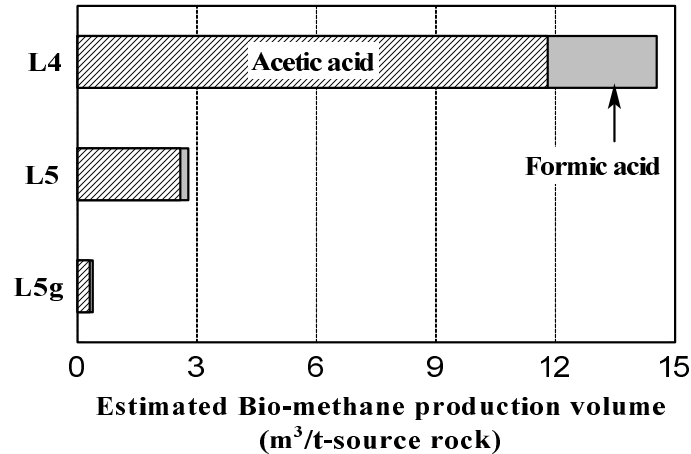


図7 バイオメタンポテンシャル

5. まとめ

本研究では、北海道天北猿払炭鉱より採取された3つの褐炭サンプルを用い、バイオメタン鉱床造成における過酸化水素による褐炭からの低分子量有機酸生成について実験的に検討を行った。以下に、得られた知見について示す。

- (1) 過酸化水素を用いたバイオメタン鉱床造成法について提案した。
- (2) 褐炭の有機物分解促進において、パイライトを含有する褐炭で、酸化的雰囲気から還元的な雰囲気へと移行する浸漬日数が短く、過酸化水素の消費速度が最も早かったと推察された。加えて、同試料において、硫酸濃度の増加率が最も高かった。
- (3) 低分子量有機酸の生成量は、パイライトが確認されなかったL4(4番層)褐炭が最も多いものであった。
- (4) 生成された低分子量有機酸量から評価したバイオメタンポテンシャルにおいて、L4褐炭がCBM鉱床並みのポテンシャルを有することが認められた。

今後の課題として、バイオメタンポテンシャル評価試験の確立のための地層のモデル化や、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などが挙げられる。

参考文献

- 1) 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.
- 2) Miura K., Mae K., Okutsu H. and Minzuyani N.: New Oxidative Degradation Method for Producing Fatty Acids in High Yields and High Selectivity from Low Rank Coals, Energy & Fuels, Vol.10, pp.1196-1201, 1996.
- 3) 北海道 経済部 産業振興局: 緊急雇用創出推進事業による「北海道エネルギー問題懇談会」関連調査事業報告書, pp.1-18, 2010.
- 4) 北海道通商産業局, 北海道の石炭, 429p., 1993.
- 5) C.D. Jenkins and, C.M. Boyer II: J. Petro. Tech., **60**, pp.92-99, 2008.