

論文審査の結果の要旨

氏名 崎元 尚士

本論文は、ECBMR (Enhanced Coalbed Methane Recovery) における CO₂、CH₄、N₂の貯留メカニズムの検討を行うことを目的としている。石炭へのガス貯留メカニズムは、吸着媒の情報 (ATR-FTIR) と吸着量によるガスと石炭の相互作用の変化 (等量吸着熱)、ガスによる吸着媒の変化 (膨潤量、¹H-NMR) の3つの情報から検討している。

本論文は全9章で構成されており、各章の要約は以下の通りになっている。

第1章は、ECBMRの概要と目的、現在考えられている貯留メカニズムとその貯留メカニズムの矛盾点についてまとめている。

第2章では、石炭および吸着、吸着熱に関連する基礎事項を記載している。

第3章ではATR-FTIR法で石炭の官能基のスペクトル強度を測定し、スペクトル強度によって石炭の官能基量を比較している。石炭化度によってC=O基、COOH基、脂肪族のCH基、芳香族のCH基、OH基の官能基量がどのように変化するか調べた。石炭化度によってそれぞれの官能基量を比較した結果、石炭化度が高くなるにつれ全ての官能基の量が減少することを示している。

第4章では、等量吸着熱を算出する際に必要なガス吸着量を測定している。各石炭の吸着等温線やそれら吸着等温線を予測するのに一番適切な吸着等温式について検討している。各ガスの吸着等温線の形状は圧力の上昇に伴って飽和吸着量に漸近するLangmuir型となり、また、各ガスの吸着量はD-A (Dubinin-Astakhov) 式で良く説明できることを示している。

第5章では、等量吸着熱を算出する際に必要なガス吸着熱を測定し、吸着量と吸着ガスが吸着熱へ与える影響について示している。各ガスの吸着熱の等温線は吸着量と同様にLangmuir型となっている。各ガスの吸着熱と吸着量の相関から、吸着熱は吸着相とガス相の内部エネルギー差と吸着量の影響を受けることを示している。

第6章では、吸着量と吸着熱の測定結果から等量吸着熱を算出し、石炭-ガス間の相互作用について考察している。各ガスと石炭との相互作用の大きさや化学反応の有無について考察している。また、等量吸着熱の理論値との比較から、各ガスと石炭との相互作用について考察している。各ガスの等量吸着熱の大きさはCO₂で7.4~38.0kJ/mol、CH₄で4.0~27.0kJ/mol、N₂で6.5~26.0kJ/molとなり、化学反応がなく、CO₂、CH₄、N₂の順に石炭との相互作用が弱くなることを示した。理論値との比較からは、低吸着量域でCO₂は石炭と強い相互作用を示し、高吸着量域ではいずれのガスでも吸着以外の反応があることを示している。

第7章では、石炭がガスに曝されことで膨潤することから、ガス貯留メカニズムを検討するために、膨潤によって石炭にどのような変化が現れるか調べている。まず夕張炭のCO₂による膨潤量を測定し、¹H-NMRを用いて、膨潤することで石炭中のプロトン間距離にどのような変化が起きたかを調べた。また、膨潤量とプロトン間距離の比較から、これらの相関について示している。石炭の膨潤はHeガスではほとんど起きないが、CO₂では0.15~2.3%の膨潤量が得られた。また、走向に垂直、水平方向の膨潤量を比較したが、違いは得られなかった。この膨潤量と¹H-NMRで測

定されたプロトン間距離を比較し、相関があることを示している。

第8章では、ATR-FTIR と等量吸着熱と膨潤量、¹H-NMR の結果からガス貯留メカニズムを検討している。CO₂ の場合、低吸着量域で OH 基と強い相互作用を持つが、それ以外のガスは物理吸着する。吸着量が増加すると化学ポテンシャルの差によって石炭構造が緩み、濃度差によってガスが石炭に溶解したと説明している。CO₂ の場合、このとき OH 基と芳香環の弱い結合も切ると推察している。ATR-FTIR と等量吸着熱の結果から構造変化しやすい石炭ほど溶解量が多くなると推察している。

第9章では、本論文で明らかになった事項と、示唆された事項をまとめている。

本論文では、今まで測定されたことのなかった石炭への CO₂、CH₄、N₂ 吸着熱を初めて測定している。また、今まで石炭へのガス貯留メカニズムは物理吸着のみとされてきたが、CO₂ の場合、石炭と強い相互作用を持つことを見出している。また今回測定に用いられた CO₂、CH₄、N₂ ガスについて、ガス-石炭間に吸熱反応があることを示した。論文の最後では、既往の知見と ATR-FTIR、等量吸着熱測定、膨潤量測定、¹H-NMR の結果から、この吸熱反応が溶解現象であることを示唆している。以上の様に、石炭にガスが物理吸着するとされてきた従来のガス貯留メカニズムの概念に新しい見解を加えた点で、本論文の ECBMR 技術における寄与は大きいと判断する。

したがって、博士（環境学）の学位を授与できると認める。