

## 夾炭層岩石のガス吸着特性

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 47106660 川本紘誉  
2012年3月修了 指導教官 島田荘平准教授

(キーワード：夾炭層・地中貯留・岩石・吸着等温線・吸着等温式)

### 1.序論

現在地球温暖化は深刻な問題である一方、今後世界におけるエネルギー消費量は増加する傾向にある。IPCC 第4次評価報告書では、地球温暖化の原因となる温室効果ガスの中でも二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の影響量が最も大きいと見積もられている。そして、CO<sub>2</sub> 排出量削減に有効な対策としての CO<sub>2</sub> 回収・貯留技術 (CCS) があり、その中でも特に CO<sub>2</sub> 地中貯留が注目されている。地下には帯水層と呼ばれる孔隙が多く内部に水を保持している地層構造が存在し、帯水層を対象とした貯留が CCS の中で一番ポテンシャルが高い。

日本で CCS を行うためには、断層が多いこと国土が狭いことなどの地質的性質上、分散型の地中貯留が望ましい。日本には、前述した帯水層を含む岩石層と石炭層が重なってできた夾炭層が多く、特に深部夾炭層は漏洩リスクが低く日本各地に存在するため貯留サイトとして有望であると考えられる。

これらの岩石のうち石炭に関しては数多くの研究が行われているが、頁岩・砂岩に関しては研究が始まったばかりであり、特に国内の岩石に関してはほぼ手つかずのままである。事実、CO<sub>2</sub> 貯留シミュレーションにおいて石炭層のみを貯留対象と考えており、頁岩層・砂岩層に対する CO<sub>2</sub> 貯留は考えられていない。そのため、頁岩層・砂岩層へのガス吸着特性を検証することは、夾炭層における CO<sub>2</sub> 貯留量を正確に評価していく上で重要性は高いと考えられる。

以上から、本研究では国内の夾炭層を構成する岩石である頁岩・泥岩・砂岩・石炭に対する CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ガスの吸着量測定を行い、吸着モデル式などの適合度や粒径の違いによる吸着量変化を調べることで各岩石の吸着特性を検証することを目的とした。

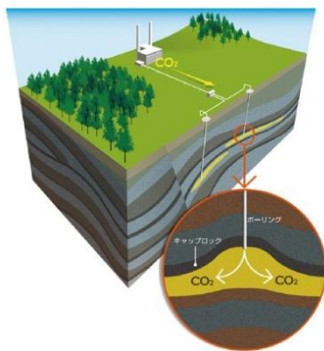


Fig.1: 夾炭層貯留の概要図

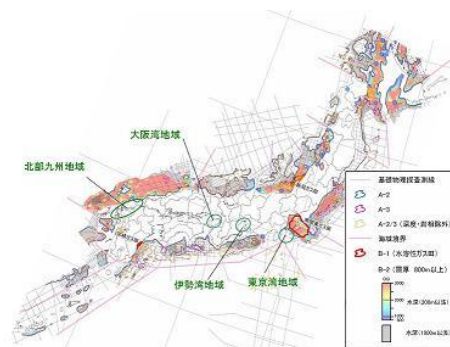


Fig.2: 国内の貯留可能な帯水層分布

## 2. 吸着量測定実験

### 2.1. 実験概要

本研究では定容量法により CO<sub>2</sub> 及び CH<sub>4</sub> の吸着量測定実験を行った。定容量法とは、ガスの圧力からモル数を算出し、吸着前後の気体モル数の差から吸着量を求める方法である。測定装置を以下の Fig. 3 に示す。測定条件は 35°C, 50°C で測定圧力は 0~7.5MPa である。

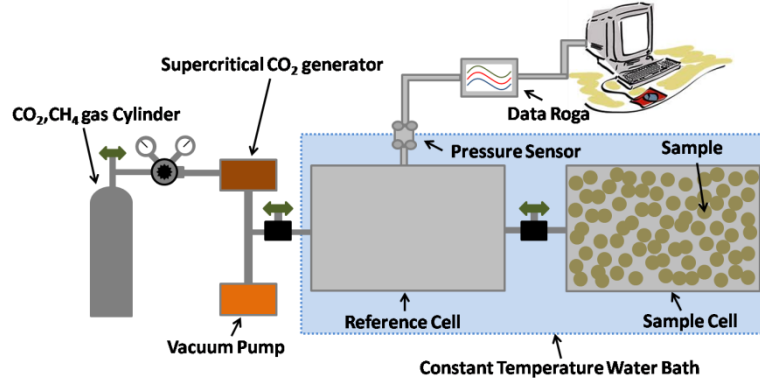


Fig.3: 実験装置概要図

実験から得られる吸着量は過剰吸着量と呼ばれ、以下の Eq. 1 に  $n$  回目の測定における微分過剰吸着量  $\Delta n_{exc}^{(n)}$  の算出式を示す。 $n$  回目における過剰吸着量は Eq. 2 で表される。

$$\Delta n_{exc}^{(n)} = \left( \frac{P_i^{(n)} V_R}{RTZ_i^{(n)}} + \frac{P_f^{(n-1)} V_V}{RTZ_f^{(n-1)}} \right) - \frac{P_f^{(n)} (V_R + V_V)}{RTZ_f^{(n)}} \cdots \text{Eq.1} \quad n_{exc}^{(n)} = \sum_{k=1}^n \Delta n_{exc}^{(k)} \cdots \text{Eq.2} \quad n_{exc} = n_{abs} \left( 1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ad}} \right) \cdots \text{Eq.3}$$

$i, f$ : 各ステップにおけるバルブ開放前と吸着平衡後  $V_R$ : 参照セル容積  $V_V$ : 試料セル死容積  $Z$ : 圧縮率因子  
 $n_{abs}$ : 絶対吸着量  $\rho_g$ : ガス密度  $\rho_{ad}$ : 吸着層密度

過剰吸着量を計算する際、高圧部で吸着量が増えると試料表面における吸着層の容積が大きくなり死容積の値が初期値とずれるが、計算では死容積を一定としている。そのため、吸着層の容積を考慮した真の絶対吸着量  $n_{abs}$  への換算に Eq. 3 で表される関係式を用いた。

### 2.2. 岩石試料

本研究で用いた岩石試料は Table.1 に記載した 9 種である。吸着時間を短縮するため試料を砕き粒径を 250~500 $\mu\text{m}$  に揃えた。夕張, 美唄頁岩は 500~1000 $\mu\text{m}$  の粒径でも実験を行った。前処理として 100°C のオーブンで 24h 熱し、その後 24h 真空脱気して水分を蒸発させた。

Table.1: 試料の採取場所と比重一覧

試料名	採取場所	比重(g/cm <sup>3</sup> )
夕張頁岩	夕張炭鉱	2.1
		2.1
美唄頁岩	三美炭鉱4番下盤	2.7
	三美炭鉱2番上盤	2.696
	三美炭鉱4番上盤	2.708
釧路砂岩	釧路炭鉱	2.703
三美砂岩	三美炭鉱4番上盤	2.675
天北褐炭	天北炭田	1.452
長野頁岩 (泥岩)	長野炭田	2.907
上総頁岩	上総層群	2.592
泥岩小	天北炭田地下約400m	2.487
泥岩B	天北炭田地下約200m	2.714

### 3.実験結果

#### 3.1.粒径による吸着量の変化

粒径を変化させた時の夕張, 美唄頁岩への 35°Cにおける CO<sub>2</sub> 吸着量を示す。

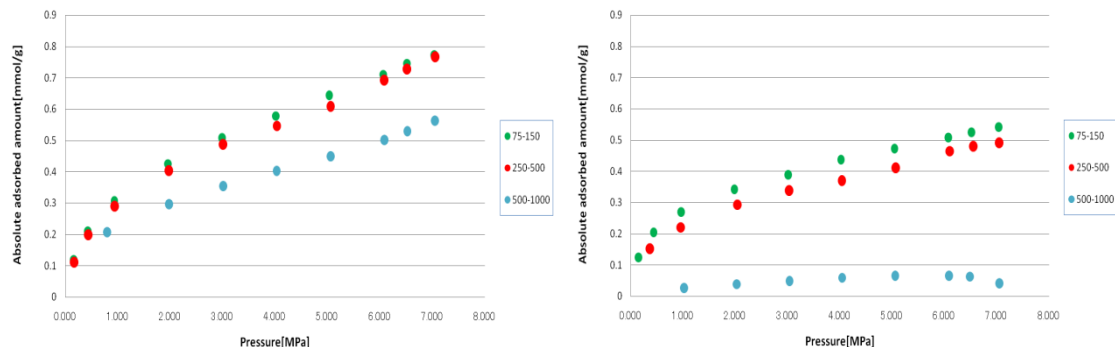


Fig.4: 35°Cにおける夕張, 美唄頁岩への CO<sub>2</sub> 吸着量

粒径は3種類変えて行ったが、両試料 75~150 $\mu\text{m}$  と 250~500 $\mu\text{m}$  では粒径が3倍以上違うにもかかわらず殆ど吸着量に差が出なかったことから、外部表面積の吸着量に与える影響と小さく、頁岩への吸着は内部の細孔に対してのものであると考えられる。

次に、35°Cにおけるそれぞれの岩石への CO<sub>2</sub> 吸着量を示す。

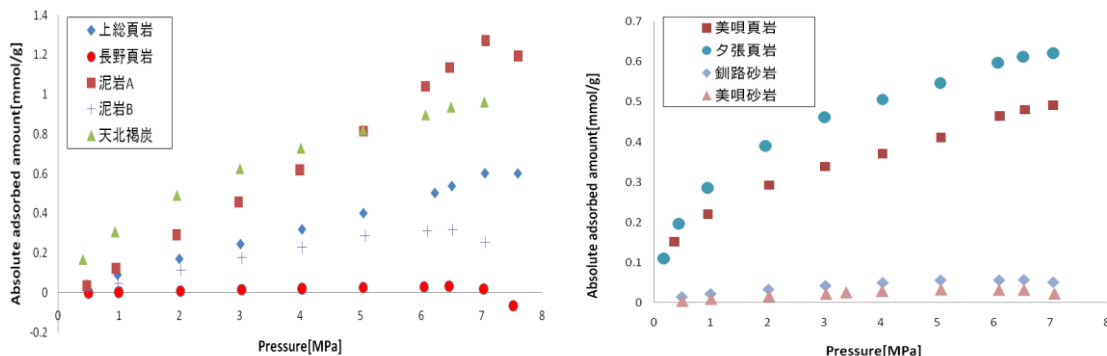


Fig.5: 35°Cにおける各種岩石への CO<sub>2</sub> 吸着量

砂岩については、ほぼ吸着量を得られなかった。頁岩は吸着量が多い順に、夕張頁岩・上総頁岩・美唄頁岩・長野頁岩の順である。それぞれの比重を比べると小さい方から夕張頁岩・上総頁岩・美唄頁岩・長野頁岩という順になり、吸着量の多い順番と合致する。比重が小さい試料ほど空隙が多いと考えられるので、内部細孔への吸着が主要である可能性が高い。

#### 3.2.吸着等温式の適用

実験で得られた吸着等温線に吸着等温式を適用し、どのモデル式が良く fitting 出来るか検討した。用いた吸着等温式は Langmuir 式、Freundlich 式、Frumkin-Temkin(FT)式、Frenkel-Halsey-Hill(FHH)式、Dubinin-Astakhov(DA)式、Dubinin-Radushkevich(DR)式、modified-Dubinin-Radushkevich(mDR)式の7つである。fitting 結果と実験値の差から標準偏差  $\sigma$  を求め、fitting の精度を評価した表を以下に示す。

Table2: CO<sub>2</sub>  $\sigma$  of each samples at 35°C

	Langmuir	Freundlich	FT	FHH	DR	mDR	DA	m
Yubari shale A	0.0395	0.0153	0.0418	0.0242	0.0114	0.0228	0.0114	2
Yubari shale B	0.0290	0.0115	0.0282	0.0186	0.0094	0.0156	0.0094	2
Bibai shale A	0.0286	0.0095	0.0244	0.0169	0.0066	0.0155	0.0066	2
Bibai shale B	0.0024	0.0034	0.0083	0.0038	0.0039	0.0031	0.0034	1
Kazusa shale	0.0149	0.0131	0.0668	0.0251	0.0099	0.0227	0.0099	2
Nagano shale	0.0047	0.0024	0.0035	0.0012	0.0036	0.0017	0.0024	1
mudstone A	0.1033	0.0335	0.1569	0.0295	0.0694	0.0153	0.0335	1
mudstone B	0.0161	0.0179	0.0164	0.0129	0.0233	0.0142	0.0179	1
Tenboku coal	0.0193	0.0222	0.0428	0.0308	0.0424	0.0073	0.0222	1
Kushiro sandstone	0.0021	0.0015	0.0036	0.0017	0.0025	0.0015	0.0015	1
Bibai sandstone	0.0015	0.0026	0.0023	0.0020	0.0036	0.0019	0.0026	1

FT 式の精度がどの試料においても低かったことより、各種岩石に対して化学吸着が起きている可能性が低い、もしくは微量であるということが推察できる。また DA 式の m 値より、砂岩への吸着は吸着量が少ないことより表面吸着ではなくメソ孔への吸着、頁岩に関しても内部細孔（マイクロ孔・メソ孔）への吸着であり、比重との比較より吸着量は空隙率に依存するものと考えられる。泥岩に関しては同じサイトで深度 200m 異なる地点から採取した試料であるが、A, B で吸着量を比較すると A は B の 2~3 倍程の吸着量があり、A に関しては石炭と同等の吸着量を測定できた。比重を比較すると A が 2.487g/cm<sup>3</sup> で B が 2.714g/cm<sup>3</sup> であり、空隙率は A が約 40% B が約 60% である。これらから、泥岩への吸着は空隙もしくは細孔に吸着したと考えるのが妥当であるが、A の方が吸着量が多い理由としては、泥岩は水分を保持しているとガスの沸出を抑えるという性質があるので、A の泥岩が十分に乾燥できておらず、水分を含んでいたために吸着量が抑えられたのではないかと考えられる。

#### 4. 結論

以上から、夾炭層岩石に対する吸着は物理吸着であり、特に内部細孔への吸着が大きく表面吸着の影響・化学吸着の影響は無視できる程度に小さいということが言える。吸着量が大きければ比重は小さくその逆もまた同様である。これより内部の空隙が吸着量に大きな影響を与えていると考えられる。泥岩で見られたように水分を含有していると空隙があったとしても著しく吸着量が減少する。したがって、吸着量を推定する上で空隙率と水分量を把握することが重要であると言える。実際の地盤を想定した吸着量を求めるのならば、空隙率・水分量・比重を測定した上で実験を行うことが望ましい。

#### 参考文献

- ・ 崎元尚士; “収着熱測定による石炭へのガス貯留メカニズムの解明”
- ・ 西入雄喜; “頁岩に対する CO<sub>2</sub> 及び CH<sub>4</sub> 吸着特性に関する基礎的研究”
- ・ Richard Sakurovs, Stuart Day, Steve Weir, and Greg Duffy, “Application of a Modified D-R Equation to Adsorption of Gases by Coals under Supercritical Conditions”