

頁岩に対する CO₂ 及び CH₄ 吸着特性に関する基礎的研究

096679 西入 雄喜 指導教官：島田 莊平 准教授

Key word: shale, adsorption, CO₂ storage potential, pore size distribution, FTIR

1. 序論

近年、有望な CO₂ 削減対策の一つとして CO₂ 地中貯留が注目されている。貯留サイトとして、帯水層や枯渇ガス・油田など様々であるが、実施する際に最も重要な一つとなるのが貯留層上部に位置するキャップロックによる遮蔽性の検証である。CO₂ は地層水中に注入されると、浮力により上昇し、大部分が濃縮した状態でキャップロック下部に溜まる。そのため、貯留岩やキャップロックである特に頁岩などと吸着反応を起こすことが考えられるが、これまでシミュレータなどで吸着トラップを貯留量推定項目に取り入れた例は見られない。しかし、もし吸着による CO₂ 固定が可能であれば、貯留ポテンシャル量の増加に貢献できるだけでなく、地表への CO₂ 漏洩速度低減などの効果も期待できる。

また、近年米国を中心としてシェールガス開発が急激に増加しており、これまであまり着目されてこなかった頁岩への CH₄ 吸着特性に関する研究の重要性が高まっている。シェールガスは頁岩内部で遊離ガスまたは吸着ガスとして存在しているが、特に吸着ガスに関する実験的データは非常に少なく、適用可能な吸着モデル式についてなど吸着メカニズムに関して不明確なことが多い。また、石炭層に対する CO₂ 注入による CBM 増進回収法と同様のメカニズムがシェールガス開発にも適用できる可能性が示唆されており、CO₂ 及び CH₄ の吸着特性を明らかにする意義は大きい。

そこで、本研究では頁岩に対する CO₂ 及び CH₄ の吸着実験を行い適用可能な吸着モデル式の検証、そして細孔分布、有機元素割合など吸着現象と関わりがあると考えられる要素と吸着量との関係性について考察した。そして、実験から得られた頁岩への吸着量を元に吸着トラップによる貯留量の推定値と吸着を

考慮しない場合の貯留量の比較検証を行った。

2. 実験手法

2.1 実験概要

本研究では、定容法で CO₂ 及び CH₄ の吸着量測定実験を行った。定容法とは、吸着前後の気体密度を測定し、そこから得られる気体モル数の差を吸着量とする方法である。測定装置を以下の Fig. 1 に示す。

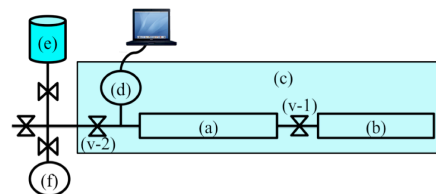


Fig. 1 実験装置概要図

(a)参照セル (b)試料セル (c)恒温水槽 (d)圧力センサ
(e)ガスボンベ (f)真空ポンプ (v-1), (v-2)バルブ

実験条件は、超臨界状態での吸着特性を検証するため温度は 35℃と 50℃の 2 水準、測定圧力は最大約 9MPa とした。

測定した気体の圧力から密度を計算する際には、状態方程式として CO₂ では Span and Wagner 式、CH₄ は Setzmann and Wagner 式を用いた。また、本測定装置を用いた実験から得られる吸着量を過剰吸着量と呼び、以下の Eq. 1 に n 回目における過剰吸着量 n_{exc} を示す。

$$n_{exc,i}^{(n)} = \frac{P_i^{(n)}V_R}{RTZ_i^{(n)}} + \frac{P_f^{(n-1)}V_V}{RTZ_f^{(n-1)}} - \frac{P_f^{(n)}(V_R + V_V)}{RTZ_f^{(n)}} \quad \text{Eq. 1}$$

i, f : 各ステップにおけるバルブ開放前と開放平衡後
 V_R : 参照セル容積 V_V : 試料セル死容積 Z : 圧縮率因子

Eq. 1 を計算する際に、高圧になり吸着量が多くなると吸着層の容積が大きくなり、死容積

の値が初期値とずれてくるため、吸着層の容積を考慮し、Eq. 2 で示した関係式から真の絶対吸着量 n_{abs} へ換算を行った。また、ここで必要となる吸着層密度 ρ_{ad} はガスの標準沸点 (CO_2 の場合には三重点の液体密度) に等しいとして換算を行った。その値は、 CO_2 及び CH_4 に関してそれぞれ 1.178g/ml、0.422g/ml である。

$$n_{exc} = n_{abs} \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ad}} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

2.2 頁岩試料

本研究で用いた頁岩試料は以下の 5 つである。

- PA-GS(米国ペンシルバニア州のシェールガス開発地域より採取)
- Illinois(米国イリノイ州の夾炭層より採取)
- Yubari(夕張の炭質頁岩)
- Bibai(美唄の泥岩)
- Kushiro(釧路沖海底下夾炭層より採取)

また、頁岩試料の前処理として平衡到達時間を短縮させるため粒径 75~150 μm まで粉碎し 24 時間 60°C で真空乾燥させたものを使用した。

2.3 吸着モデル式

本研究では以下に示す 4 つの吸着モデル式についてそれぞれ実測値との比較を行い適合度合いを検証した。

Langmuir 式(Eq. 3)および Freundlich 式(Eq. 4)

$$n = \frac{n_0 KP}{1 + KP} \quad \text{Eq. 3} \quad n = KP^{1/t} \quad \text{Eq. 4}$$

改良 DA 式(Eq. 5)

$$n = n_0 \exp \left[-D \left\{ \ln \left(\frac{\rho_{ad}}{\rho_g} \right) \right\}^m \right] \quad \text{Eq. 5}$$

n : 吸着量, n_0 : 最大吸着量, K, t, D : 定数

また、Eq. 5 において $m=2$ としたものが改良 DR 式である。

2.4 その他の分析項目

頁岩に対する吸着特性に関して考察するた

めに、吸着実験の他に以下に示す項目について測定を行った。

- BET 法及び t プロット法による比表面積及び細孔容積測定
- BJH 法による細孔分布測定
- 有機元素(C,H,N,S)定量分析
- XRF による含有酸化物定量分析

3. 結果

3.1 CO_2 及び CH_4 吸着量測定結果

Fig. 2 から Fig. 4 に 35°C お及び 50°C での CO_2 吸着量と、35°C での CH_4 吸着量についてそれぞれ示した。その結果、 CO_2 吸着量で 35°C と 50°C を比較すると、35°C の方が多くなっていることから、頁岩への吸着は物理吸着であることが分かる。また、35°C の CO_2 及び CH_4 吸着量を比較すると、特にシェールガス開発フィールドから採取した PA-GS で CO_2 が CH_4 の約 2 倍以上の吸着量を示していることから、置換吸着による CH_4 増進回収の可能性が考えられる。また、どの測定結果も直線的に吸着量が増加している傾向が見られ、石炭などに対する吸着でよく扱われる Langmuir 型吸着で見られる低圧部での急激な吸着量の上昇はほとんど見られなかった。よって、頁岩では石炭のようなマイクロ孔はそれ程発達していないことが結果より示唆される。また、 CO_2 、 CH_4 ともに Yubari が最も吸着量が多くなり、Illinois が最も少ない結果となった。

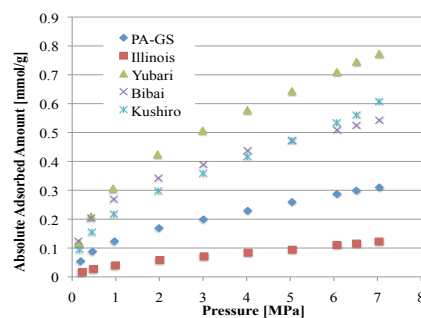


Fig. 2 CO_2 絶対吸着量(35°C)

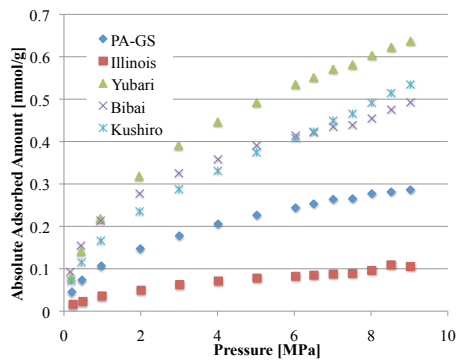


Fig. 3 CO₂ 絶対吸着量(50°C)

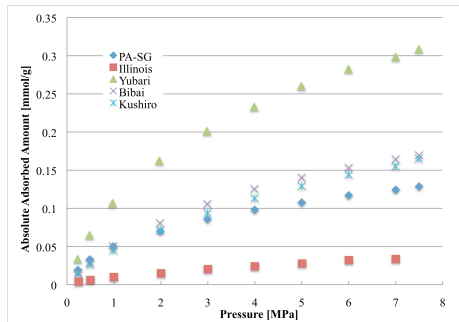


Fig. 4 CH₄ 絶対吸着量(35°C)

3.2 吸着モデル式の適合検証

2.3 で述べた 4 つの吸着モデル式について実測値との適合度合いを検証する指標として以下の Eq. 6 に示した誤差指標を用いて比較検討を行った。CO₂ 及び CH₄ 吸着に関して、その結果を測定温度、試料ごとにまとめたものを Fig. 5~6 に示す。

$$Error = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{n_{exp,i} - n_{cal,i}}{n_{exp,i}} \right)^2} \quad \text{Eq. 6}$$

N : データ数, n_{exp} : 実測値 n_{cal} : 計算値

Fig. 5~6 より CO₂ の場合には Langmuir 式の誤差が最も大きく、直線的な挙動を示す場合が多かったことから Freundlich 式に良く一致する場合が多かった。しかし、CH₄ の場合には逆に Freundlich 式のずれが大きく、CO₂ のような適合は見られなかった。また、どの試料に対してもおおむね改良 DR 式、または改良 DA 式によって精度よく吸着挙動を記述することが分かった。また、細孔径の大きさに関係する DA 式の m 値を各測定において求め

た所およそ $1.5 < m < 2$ と表せたことから、マイクロ孔の発達はその程度見られないものの比較的細孔の小さいメソ孔の発達した構造であるとの結果から推察される。

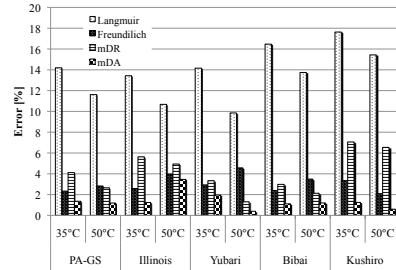


Fig. 5 各モデル式と実測値との誤差比較(CO₂)

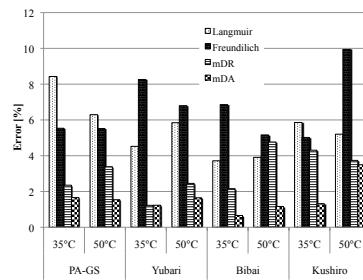


Fig. 6 各モデル式と実測値との誤差比較(CH₄)

3.2 細孔分布及び有機元素分析結果

実際に、各試料の細孔分布について測定した結果 Fig. 7 より 5 つの試料は共通して 30~40 Å の範囲で細孔容積のピークを持つことが分かった。この値は分類上はメソ孔に属するが、マイクロ孔(<20Å)に非常に近い所である。そのため、DA 式における m 値がマイクロ孔に近い $1.5 < m < 2$ という値で説明されたものと考えられる。

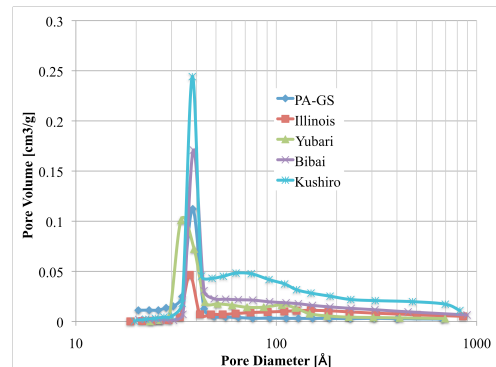


Fig. 7 log 微分細孔容積分布

また、Fig. 8 から細孔容積について比較すると、Kushiro、Bibai、Yubari という順で細孔容積が多いことが分かったが、この順序は実際

の吸着量の順序とは異なる結果となった。

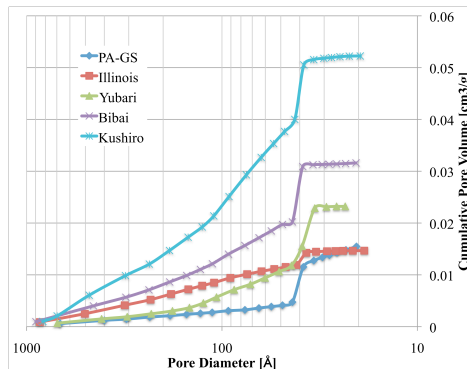


Fig. 8 累積細孔容積分布

ここで、各頁岩試料の有機元素分析結果について以下に示した。その結果、最も吸着量の多かった Yubari の有機元素割合はそれに応じて最大となっているが、次に多い Illinois は吸着量でみると最も少ない試料である。

Table 1 有機元素分析

	N	C	H	S	合計
PA-GS	0.059	2.869	0.518	3.232	6.677
Illinois	0.000	8.868	0.263	0.230	9.361
Yubari	0.882	28.559	2.355	1.221	33.017
Bibai	0.003	2.544	0.855	0.000	3.401
Kushiro	0.000	2.662	0.916	0.000	3.578

4. 考察

4.1 吸着量と各種分析結果との関連性

一般に吸着量は細孔が発達した吸着剤ほど吸着量も増加するとされているが、本実験から得られた結果を元にするに、必ずしも細孔容積や比表面積の大小が吸着量に比例している訳ではないことが明らかとなった。また、細孔という要素以外には、特に石炭の場合に含有する炭素割合が高い程吸着量も増えるとされている。その点で、有機元素分析の結果から Yubari が最も吸着量が多いことは説明できるが、有機割合が2番目の Illinois が最も吸着量が少ない結果となっており、単純に説明ができた結果となった。

4.2 吸着トラップによる CO₂ 貯留量推定

ここでは、貯留された CO₂ がキャプロックである頁岩層内で吸着した場合に貯留推定量にどの程度の影響を及ぼすかを検証した。今回の計算では、貯留層内部から CO₂ が水を

掃攻しながら上昇し、1m³ の頁岩層内の空隙を 100% 満たす状況を仮定する。そして、頁岩層の空隙部分に CO₂ が貯留されるとしてその量を計算する従来モデルと、吸着実験データから得られた吸着量を元に頁岩層への吸着量を算出したモデルとの比較を行った。この計算では、Kushiro の頁岩をキャプロックとして想定して 50℃、頁岩層圧力を約 9MP、つまり超臨界状態を想定する。また、この際頁岩への CO₂ 吸着量は実験データより $n_{shale}=0.5345[\text{mmol/g}]=23.518[\text{kg/ton}]$ である。また、水銀ポロシメータによる空隙率測定の結果から Kushiro の空隙率 ϕ_{shale} は 0.0922、頁岩の密度 ρ_{shale} は $2.5256[\text{ton/m}^3]$ であることが分かった。温度 50℃ 圧力 9MPa での CO₂ 密度 ρ_{CO_2} は $286.607[\text{kg/m}^3]$ である。これより、従来の推定で計算される空隙内に溜まる CO₂ 貯留量を Q_1 、岩層 1m³ における吸着量を Q_2 とすると、それぞれ $Q_1=26.412\text{kg/m}^3$ 、 $Q_2=53.931\text{kg/m}^3$ となる。よって、従来モデルのように単に空隙中に貯留されている CO₂ の約 2 倍もの CO₂ を吸着トラップという形で貯留できるということが言える。

5. 結論

頁岩に対する吸着実験の結果、頁岩への吸着モデル式については従来の Langmuir 式よりも改良 DR または DA 式の方がより正確に吸着挙動を記述できることを示した。また、一般に細孔容積や有機物割合などが吸着量に影響するとされるが、頁岩への吸着の場合その関連性について単純に関係づけて説明できないことが明らかとなった。また、CO₂ 地中貯留のシミュレーション評価などを行う際には、新たに吸着トラップという要素を導入する必要性は大きいと言える。

参考文献

1. Sakurovs, R *et al.*, Energy & Fuels 2007, 21, 992-997.
2. Busch, A., et al., International journal of greenhouse gas control 2, 2008, 297-308.
3. Busch, A., et al., Energy Procedia 1, 2009, 3723-3730.
4. Fujii, T., et al., Energy Procedia 1, 2009, 3723-3730.