

C - H - O - N系流体におけるCO<sub>2</sub>の挙動Chemical behavior of CO<sub>2</sub> in the C-H-O-N system

# 金田 博彰[1]

# Hiroaki Kaneda[1]

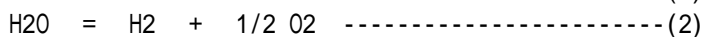
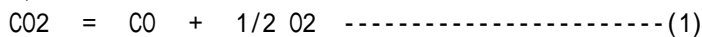
[1] 東大・工・地球

[1] Dept. of Geosystem Eng., School of Eng., Univ. of Tokyo

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は、地球表層部においては一般に気体や溶液中の溶存種として存在する。この存在形態はCO<sub>2</sub>の集中処分や隔離(処分)またはCO<sub>2</sub>そのものの固定という手法には適合しない。占める体積が大きいことや、分布領域が広範囲で把握・制御し得ないことが多いからである。このことより、二酸化炭素そのものの処分・処理や固定には、液相や固相のCO<sub>2</sub>が有効であることが示唆される。しかしCO<sub>2</sub>固定の概念の中には、1)他化学種とCO<sub>2</sub>との固相反応物合成、2)他物質との置換、3)特定地層への注入・処分などによる手法が含まれる。手法によっては、実際には気相でも液体CO<sub>2</sub>でも、あるいは固相CO<sub>2</sub>でも良い。1)の鉱物合成は、炭酸塩鉱物の人工合成ということになる。一般に、気相のCO<sub>2</sub>の方が他化学種との反応性は高い。2)の他物質との置換の1例として、石炭層に分布するCH<sub>4</sub>の回収を目的としたCO<sub>2</sub>による置換が検討されている。この場合には、C-H-O系におけるCO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O系相関係の究明およびCO<sub>2</sub>の物理・化学的性質の究明が要求される。3)の地層処分の場合には、CO<sub>2</sub>の溶液中での溶解度、C-H-O系化学種の安定関係の究明が必要になる。

自然界においては、流体包有物中にしばしば液体CO<sub>2</sub>が観察される。流体包有物中の液体CO<sub>2</sub>は、気相(気泡)を取り囲むようして分布する。液体CO<sub>2</sub>を含む流体包有物のCO<sub>2</sub>濃度は、6モル%以上である。つまり、数モル%以上のCO<sub>2</sub>含む流体は室温またはそれ以下の温度では液体CO<sub>2</sub>相を安定に含むことを示す。また、流体包有物のCO<sub>2</sub>含有量にも依存するが、数モル%以上のCO<sub>2</sub>を含む流体包有物は温度10℃以下でCO<sub>2</sub>ハイドレートを生成する。液体CO<sub>2</sub>や固体CO<sub>2</sub>の安定領域は温度に強く依存するが、溶液中のCO<sub>2</sub>含有量にも強く依存する。いずれにしても密閉した条件下では液体および固体CO<sub>2</sub>が自然界においても安定に存在することが示唆される。H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系相関係でみると、圧力100Mpa以上においては温度約400℃以上でH<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系は組成比にかかわらず均質な流体は形成する。また、圧力の低下に伴って均質なH<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系流体を形成する温度領域は上昇するが、室温の条件下ではいずれの圧力条件においてもH<sub>2</sub>O優勢な流体とCO<sub>2</sub>が優勢な流体に分解する。そのとき、当初のCO<sub>2</sub>濃度の含有量に応じて液体CO<sub>2</sub>かまたは気体CO<sub>2</sub>が生成する。なお、室温から10℃ぐらいの範囲では、液体CO<sub>2</sub>は50atm以上で生成する。

地球表層部に多量に分布する溶液中におけるCO<sub>2</sub>の物理・化学的性質を把握するためには、C-H-O-N系におけるCO<sub>2</sub>の安定条件究明する必要がある。ここで、C-H-O-N系に属する化学種として、CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>を考える。N<sub>2</sub>を除き、C-H-O系化学種の独立の化学反応式として次の3式、



を示すことができる。ここで、式(1) (2) (3)の平衡定数をK(1)、K(2)、K(3)とする。次に、C-H-O系流体中の、化学種(N)、H、O、Cは次のように示すことができ、一定値である。

$$N = N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{N}_2} + N_{\text{CH}_4} + N_{\text{O}_2} + N_{\text{N}_2}$$

$$H = 2N_{\text{NH}_2} + 2N_{\text{H}_2\text{O}} + 4N_{\text{CH}_4}$$

$$O = N_{\text{CO}} + 2N_{\text{CO}_2} + N_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$C = N_{\text{CO}} + N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CH}_4}$$

ここで、N、H、O、Cは、それぞれ化学種の全モル数、水素種の全モル数、酸素種の全モル数、炭素種の全モル数である。また、例えばN<sub>CO<sub>2</sub></sub>はCO<sub>2</sub>のモル数を示す。定量的に求める化学種は、CO<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>の7種である。これにK(1)、K(2)、K(3)、N、H、O、Cの7種の式が対応する。これより、7種の化学種は解析的にもとまる。一般に、地球表層部の流体の主要構成化学種は、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>である。これらの量比は酸素の分圧(fugacity)に強く依存する。