

石灰岩層へのCO<sub>2</sub>貯留に関する定量的解析Quantitative analysis of CO<sub>2</sub> storage into limestone stratum

# 所立樹 [1]; 茅根創 [1]; 野崎健 [2]; 加藤健 [2]; 根岸明 [2]; 嘉藤徹 [2]; 渡邊敦 [3]

# Tatsuki Tokoro[1]; Hajime Kayanne[1]; Ken Nozaki[2]; Ken Kato[2]; Akira Negishi[2]; Tooru Kato[2]; Atsushi Watanabe[3]

[1] 東京大・理・地球惑星; [2] 産総研; [3] 名古屋大・地球水セ

[1] Earth & Planetary Sci., Univ. Tokyo; [2] AIST; [3] HyARC

地球温暖化抑止のために、化石燃料の燃焼によって発生する二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を地中や海中へ貯留する手法は近年研究されている。特に地中への貯留は、生態系への影響が比較的小さく、また既存の石油増産技術 (EOR) を容易に応用することができるため、現状で最も有望な手法の一つであると考えられている。

数ある地中貯留技術の中で、石灰岩層に CO<sub>2</sub> を注入する方法は CO<sub>2</sub> 隔離の上で利点がある。1m<sup>3</sup> の石灰岩の溶解は、約 0.9t の CO<sub>2</sub> をイオンとして液相に解離することができるため、石灰岩層以外の地層へ注入する場合と比べて、CO<sub>2</sub> の地上への漏洩や地下水の酸性化を抑えることができる。しかし、地中貯留のような高圧条件下における石灰岩と CO<sub>2</sub> との反応を定量的に評価した研究例は少ないため、石灰岩層へ CO<sub>2</sub> を注入した場合にどの程度の石灰岩が溶けてどの程度の CO<sub>2</sub> が貯留されるのか、定量的な解析を行うことが出来ない。

本研究では、高圧条件下における CO<sub>2</sub>-石灰岩反応の測定のため、液化 CO<sub>2</sub> と混合させた海水を高圧条件下で石灰岩試料とフローで反応させる装置の開発を行った。また、流速や海水の化学組成を調整することで、石灰岩溶解速度の規定要因の解析を行った。

実験に使用した装置は、金属製のフローラインと耐圧容器で構成されており、装置内部の圧力を 200 気圧まで上げることが出来る。海水と液化 CO<sub>2</sub> の流量はそれぞれ 0-25ml/min, 0-50ml/min の範囲で調整が可能である。海水と石灰岩試料を反応させる容器の内部の温度・圧力はモニタリングが可能である。なお、本研究では石灰岩試料として粒径 2~4mm の純粋な calcite を用いた。反応後の海水は回収し、電極 (Horiba F-54) と連続炭酸系測定装置 (Kimoto et al., 2001; Watanabe et al., 2004) を使用して pH とアルカリ度の測定をそれぞれ行った。石灰岩溶解速度と反応前後の海水の化学組成は、測定した pH とアルカリ度を用いて算出した。

解析の結果、石灰岩の溶解速度は、既存の常圧条件下での実験 (e.g., Keir, 1980) と比べて 10-1000 倍大きいオーダーであることが分かった。また、溶解速度は、反応が進むにつれ指数関数的に小さくなっていった。溶解前後の海水の化学組成を比較すると、溶解前の pH と CO<sub>2</sub> 分圧がそれぞれ 4~5, 1~2atm 程度であったのに対し、溶解後では 5~6, 0.8~1atm まで変化しており、石灰岩の溶解により海水が中和され、CO<sub>2</sub> がイオンとして解離していることが確認された。化学組成との比較では、溶解速度と水中の水素イオン濃度が正の相関を示しており、カルシウムイオンと炭酸イオンの濃度積と逆相関を示していた。この傾向は既存の常圧下の実験 (Chou et al., 1989) の結果と定性的に一致している。また、海水の流速が高くなるほど、溶解速度が大きくなる傾向も確認された。

本研究における高い石灰岩溶解速度は、高い水素イオン濃度による反応 (protonation:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ ) によるものと考えられる。溶解が進むにつれ、水素イオン濃度が減少し、またカルシウムイオンと炭酸イオンの増加による石灰岩の析出反応が促進されるため、溶解速度は時間とともに減少していくものと考えられる。流速と溶解速度の正の相関に関しては、流速が高いほど石灰岩表面の海水とバルクの海水の交換が活発になるためである。

本研究の結果は、将来の石灰岩層への CO<sub>2</sub> 貯留に関して重要な予察を与えるものである。学会当日には、上記傾向のより定量的な解析結果と、石灰岩層に CO<sub>2</sub> を注入した場合の石灰岩の溶解量と CO<sub>2</sub> 貯留量のシミュレーション結果を発表する予定である。