

Effect of Pore Structure on Adsorption Behavior of Rock

Daisuke FUKAHORI, Masanobu TOMII, Takeru Ogawa, Sumihiko Ogawa and Tsuyoshi ISHIDA

1 緒 言

CO₂ 地中貯留は、短期間に大幅な CO₂ 排出削減を実現できる可能性があることから注目を集めている。多くの研究者の精力的な取り組みにより、安全で安定した貯留が可能であることが次第に明らかになりつつある¹⁾。しかし、CO₂ 貯留後の新たな断層の発生や坑井の劣化等により、万が一 CO₂ が漏洩した場合の対策や安全性の評価を事前に行うことは極めて重要である。そこで、この問題に対し、漏洩した CO₂ を岩石の細孔表面に吸着することが可能であれば、漏洩速度の遅延効果さらには吸着トラップが期待でき、貯留の安全性が増すと考えられる。

そこで本研究では、岩石の CO₂ 吸着挙動がどのような細孔構造に影響するかを調べるために、異なる細孔分布を有する岩石に対して CO₂ 吸着試験を実施し、吸着試験前後での密度変化から岩石の CO₂ 吸着特性を調べた。また、窒素ガス吸着法²⁾⁻³⁾により比表面積、細孔分布の測定を行い、細孔構造と吸着特性との関連性について考察を行った。

2 岩石試料および試験方法

吸着試験に用いた岩石は、ベレア砂岩、来待砂岩、幌延珪藻質泥岩である。それぞれの有効間隙率は、21.8%、22.2%、40.6%である。試料は円柱形に成形し、乾燥状態で試験に供した。

Fig.1 に吸着試験装置の概略図を示す。装置は、ガスボンベ、シリンジポンプ、恒温器、圧力容器で構成されている。まず、試料を圧力容器内に設置し、圧力容器内および岩石間隙内の空気を真空ポンプにより脱気した。次に、所定の圧力・温度の CO₂ を圧力容器内に圧入し、一定期間試料を CO₂ に曝した。その後、圧力容器内の圧力を大気圧に減圧し、試料を取り出した後、速やかに密度変化を測定した。また、それぞれの試料に対して窒素ガス吸着法により細孔分布および比表面積の測定を行った。

3 試験結果と考察

ベレア砂岩と来待砂岩で得られた吸着試験の結果を Fig.2 に示す。この図は、密度変化量と温度の関係であり、ベレア砂岩では、どの温度条件でもほとんど変化しないのに対して、来待砂岩では密度が増加した。また、温度が低い条件ほど密度が増加しており、このことは物理吸着の特性と一致している。つぎに、幌延珪藻質泥岩で得られた吸着試験の結果を Fig.3 に示す。これは、試験終了後に圧力容器内から試料を取り出した直後の密度の経時変化を測定したものである。この図より、減圧時に CO₂ の脱着が急速に進行し、容器内から取り出した直後も脱着が続き、密度が減少したものと考えられる。

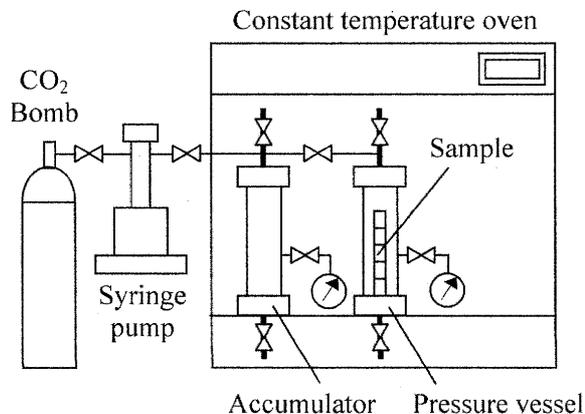
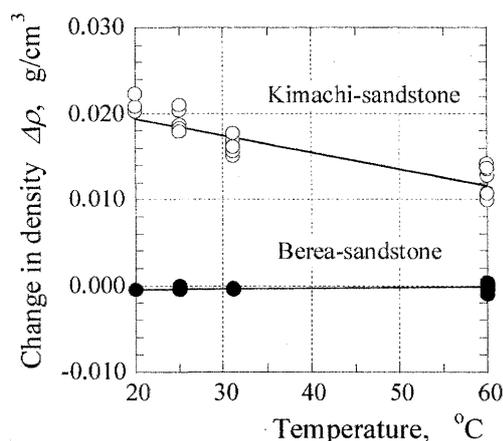
Fig.1 Schematic of CO₂ adsorbed test system.

Fig.2 Relationship between temperature and change in density of Berea Sandstone and Kimachi Sandstone.

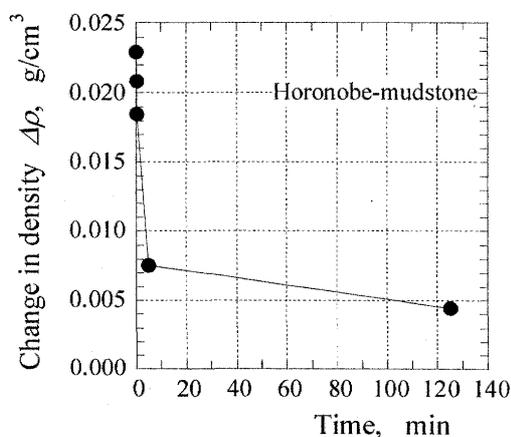


Fig.3 Density of Horonobe Mudstone changes with time elapse.

吸着に寄与する細孔(メソ孔)を評価するため、窒素ガス吸着法を用いて細孔分布及び比表面積の測定を行った。

ベレア砂岩と来待砂岩で得られた窒素ガス吸着法による細孔分布の測定結果を Fig.4 に、幌延珪藻質泥岩の結果を Fig.5 にそれぞれ示す。窒素ガス吸着法で測定できる範囲において、ベレア砂岩では細孔をほとんど有さない。来待砂岩では 30nm~40nm の間にピークを持ち、ベレア砂岩に比べてメソ孔を多く有している。幌延珪藻質泥岩では、非常に多くのメソ孔を有し、7nm~8nm の間にピークを持っている。また比表面積は、ベレア砂岩で 0.98m²/g、来待砂岩で 3.37m²/g、幌延珪藻質泥岩で 91.0m²/g であった。一般に比表面積が大きく、メソ孔を多く持つ岩石ほど吸着量は大きくなる。

来待砂岩および幌延珪藻質泥岩で得られた吸脱着等温線を Fig.6, Fig.7 にそれぞれ示す。相対圧 0.42 付近で、吸着等温線と脱着等温線が一致せず吸着ヒステリシスが現れている。吸着ヒステリシスの形状が、来待砂岩と幌延珪藻質泥岩とで異なっており、両者の細孔形状の違いがヒステリシスの機構に影響しているものと考えられる。

来待砂岩が大気圧に減圧後も CO₂ を保持したのに対して、幌延珪藻質泥岩では、減圧とともに脱着を起し、CO₂ を保持できなかったのは、この細孔形状が影響しているものと思われる。

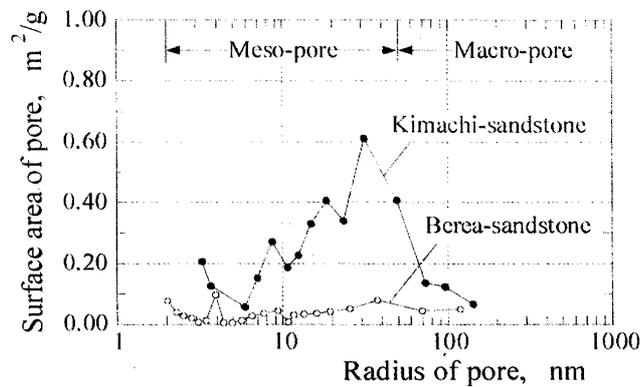


Fig.4 Pore size distribution of Berea Sandstone and Kimachi Sandstone.

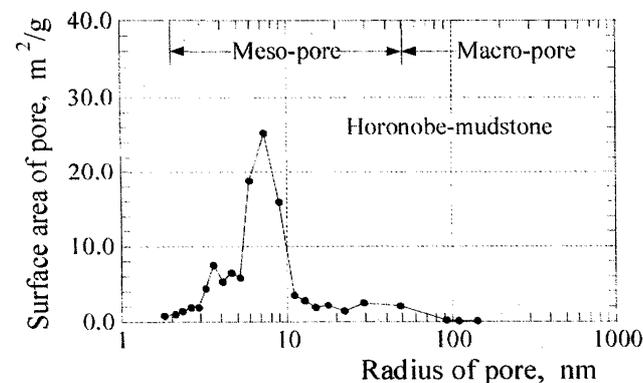


Fig.5 Pore size distribution of Horonobe Mudstone.

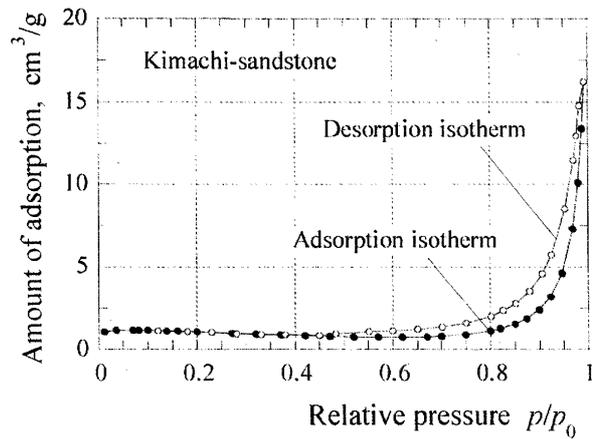


Fig.6 CO₂ absorption isotherms for Kimachi Sandstone.

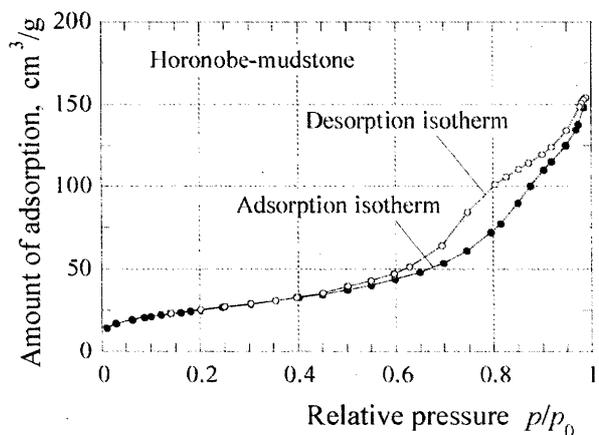


Fig.7 CO₂ absorption isotherms for Horonobe Mudstone.

5 結 言

岩石の CO₂ 吸着挙動が、比表面積、メソ孔の有無以外にも細孔形状に影響していることを示唆した。今後は、定容法、重量法といった正規の吸着試験を実施し、より詳細な吸着特性の分析を行うとともに、さらに岩種を増やし、岩石の CO₂ 吸着特性と細孔構造の関連性を検討していく予定である。

参考文献

- 1) (財)地球環境産業技術研究機構, 平成 18 年度二酸化炭素地中貯留技術研究開発成果報告書, (2007).
- 2) Paul A. Webb and Clyde Orr, 'Analytical Methods in Fine Particle Technology', Micromeritics, (1997).
- 3) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, '吸着の科学', 丸善(2001).