

CO₂ の溶解度特性

飯島正樹¹⁾・伊藤和逸¹⁾・堀添浩俊²⁾・野口嘉一³⁾・田崎義行⁴⁾・進藤勇治⁵⁾・小出 仁⁶⁾

1. はじめに

CO₂を地下に圧入し固定化する場合、地下の化石水(難透水層等によって地下に閉じ込められている古い水で、塩分を多く含むので通常の水資源としては利用できない)にCO₂を溶解し、その水が地上に出ないように管理する手法が安全確実な方法と考えられる。CO₂を地下に投入する手法としては、CO₂が洩れないキャップロックに覆われた枯渇天然ガス田等への投入が最も確実な方法であるが、CO₂を高い圧力で地下深部水に溶解させれば容易には洩れないと考えられる。CO₂処理可能対象層を大幅に広げ、かつCO₂の洩れない保証が得られる方法として、CO₂を水に溶解する手法に焦点をあて、その基礎特性であるCO₂の水への溶解度特性を各種パラメーターを変化させ測定したので、その結果を報告する。

2. CO₂の水への溶解度特性に影響するパラメーター

地中において、その深度が深くなる程圧力は上昇し、一般に100 mで10 kg/cm²(約1 MPa)程上昇し、また地下の温度は100 mで約2~3°C上昇するとされている。CO₂の地下帯水層への投入を検討する時、地表に連絡する循環水から隔絶した深度1,000 mから3,000 mをCO₂処理可能対象層と考え、圧力は100~300 kg/cm²、温度は40~90°C程度となる。

一方、地下の化石水は塩分を含むのが通例であ

り、例えば千葉県の水溶性天然ガス層では、海水と同じ3 wt%の塩分を含み、中東の油田地帯の水層は、岩塩ドームがあるため飽和に近い20~30 wt%の塩分を含む例もある。また地下の化石水はメタンを含むことがあり、千葉県ではこのような水に溶解したメタンを採取するため、水を汲み上げ水溶性天然ガスを分離・生産している。このように化石水は、その状態が地層によりまちまちであるため、温度、圧力、塩分、メタン分をパラメーターとして下記の範囲において試験を実施している。

温度	30~100°C
圧力	0~200 kg/cm ² G
塩分	0~20 wt%
メタン分	0~100 mol%(気相中のモル比)

3. 試験装置と測定方法

(1) 試験装置

試験装置を第1図に示す。塩素イオンによる応力腐食割れ防止対策として、NaCl水溶液接液部は Hastelloy を用いた。なお、測定セル内にはガラス製内容を設置して安全性を高めた。また、CO₂、CH₄供給ラインおよびガスラインには、Cl⁻イオンは相平衡上存在しないと考えられるのでステンレス製とした。

なお、安全確認のために測定セルの上、下部に腐食モニター用のテストピースを置いた。

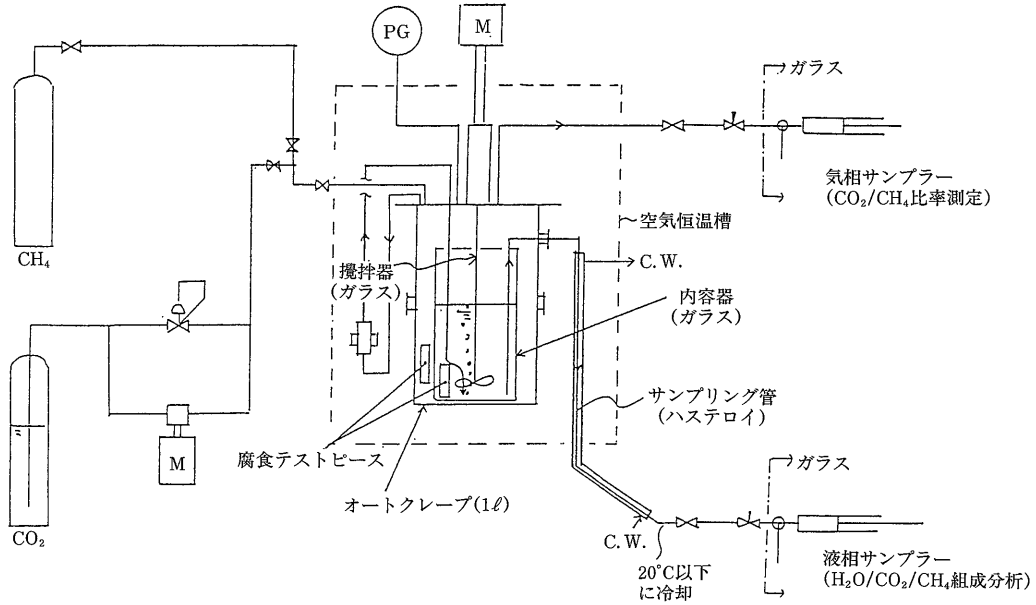
(2) 測定方法

i) CO₂溶解度測定

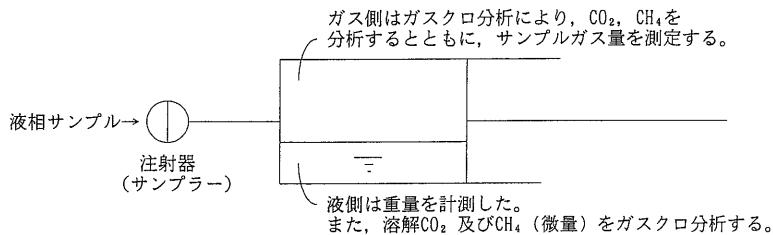
下記方法によりCO₂溶解度の測定を行った。

- a. 所定塩分の水溶液を平衡セルに仕込む。
- b. CO₂ガスでセル内の空気を排除する。
- c. 攪拌器、マグネットポンプを作動させながら所定温度に昇温する。

1) 三菱重工業株式会社 機械事業本部：
〒162 東京都新宿区富久町15-1
2) 三菱重工業株式会社 広島研究所
3) 電源開発株式会社 技術開発部
4) 関東天然瓦斯開発株式会社 茂原鉱業所
5) 物質工学工業技術研究所 化学システム部
6) 地質調査所 環境地質部

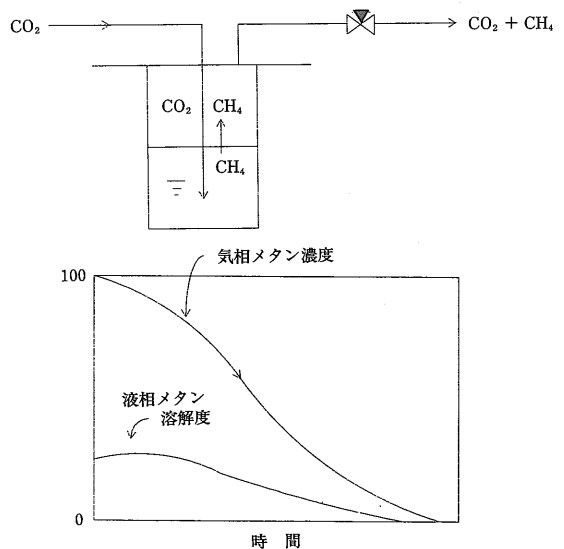


第1図 CO₂ 溶解度測定装置

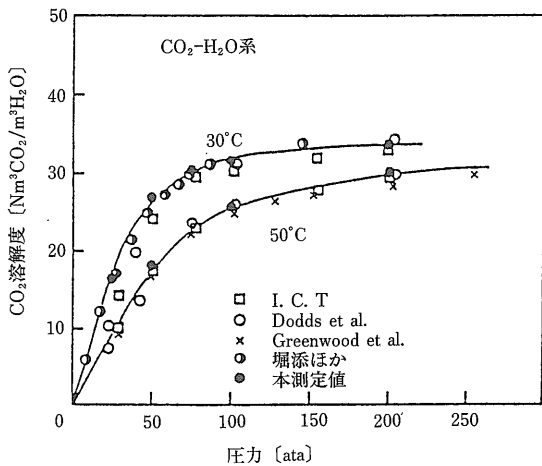


第2図 液相サンプリング方法

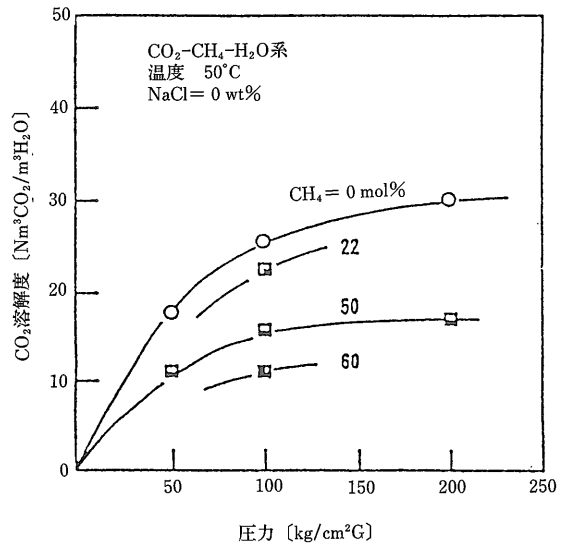
- d. CO₂ と CH₄ を所定比率で平衡セルに仕込みながら、所定圧力で CO₂ ポンプで保持する。
- e. 平衡状態になるまで保持する。
- f. 気相および液相のサンプリング・分析を一定になるまで行う。
- g. 気相サンプルの分析
ガスクロ分析により CO₂, CH₄ の組成を分析した。
- h. 液相サンプルの分析
第2図に示す方法によりサンプリングし、分析する。
- ii) CH₄ 放散テスト
下記方法により、測定を行った(第3図)。
- a. 所定塩分の水溶液を平衡セルに仕込む。
- b. CH₄ ガスでセル内の空気を排除する。
- c. 攪拌器、マグネットポンプを作動させながら所定温度に昇温する。



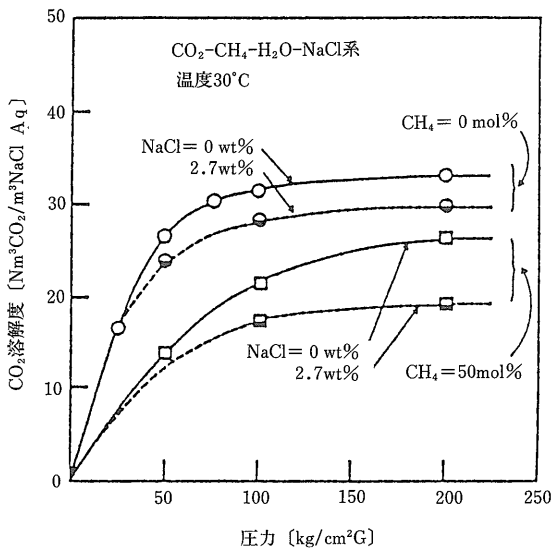
第3図 CH₄ の放散テスト方法(堀添ほか, 1992). グラフは相対スケールで傾向のみを表示。



第4図 CO₂の水への溶解度(堀添ほか, 1992)



第6図 気相中のメタン濃度とCO₂の液相への溶解度の関係



第5図 CO₂の水への溶解度における塩分およびメタン分の影響度(堀添ほか, 1992)

4図に温度30°Cおよび50°CにおけるCO₂のH₂Oへの溶解度に関する文献値と本測定値の比較を示した。いずれの場合も、本測定値は文献値とよく一致しており、本測定値の信頼性を確認した。第5図に、30°Cでの塩分(NaCl) 0および2.7 wt%の場合のCO₂の液相への溶解度を示す。2.7 wt%と少量の塩分にかかわらず、CO₂の液相への溶解度は比較的大幅に減少した。また、気相中にメタンを50 mol%含む場合は、メタンを含まない場合に比べてCO₂溶解度に対する塩分の影響が大きい傾向がみられた。第6図に50°Cでの気相中のメタン濃度とCO₂の液相への溶解度の関係を示す。気相中のCO₂分圧にほぼ比例して、CO₂液相への溶解度は減少した。

- d. CH₄を平衡セルに仕込みながら、所定圧力に保持する。
- e. 平衡状態になるまで保持する。
- f. 一定圧力条件下でCO₂を液相中に連続的に吹き込み、CH₄を気相に放散させる。
- g. 気相出口ラインよりCO₂/CH₄混合ガスを連続的に抜き出し、その組成と量の経時変化を測定する。

4. 試験結果

本研究の測定値の信頼性を確認するために、第

5. 今後の取り組み

現在得られている試験結果は、文献値ともよく一致するため、十分に信頼できるものと考えられ、引き続き次の試験を行っている。

- (1) 地下の帯水層の多様性に対応しうる広範囲の温度、圧力、塩分、メタン濃度条件下のCO₂溶解度データを得る試験。
- (2) 水に溶解しているメタン分は、CO₂の水への溶解により追い出されると考えられ、水溶性天然ガス層にCO₂を注入することによりCO₂固

定と同時にメタンを回収する技術の確立をめざした基礎試験の実施。

6. おわりに

CO₂、天然ガスの地中圧入は、EOR(石油増進回収法)、ガス圧入、天然ガス地下貯蔵等により石油、天然ガスの生産、貯蔵技術の一部として既に実施されている技術ではあるが、地下帯水層へのCO₂投入処理技術は、未だ十分確立された技術とはなっていない。地下に圧入したCO₂と地下水や岩石との反応を調べ、CO₂が地下でどのような挙動をするかを解明する必要がある。そのための第一歩として、温度・圧力・塩分・メタン分をパラメーターとしてCO₂の水への溶解実験を実施している。CO₂を水に溶解させ、その代わりに地下水中のメタンを採取する技術は、CO₂排出防止対策とエネルギー資源利用の両面から重要である。

我々の行っているような基礎データの積み重ねと、地層データの整理およびフィールド試験を通じてCO₂固定化技術として確立され、同時に地下資源の回収に寄与できれば幸いである。

本原稿の作成にあたり、堀添ほか(1992)および化学工学会誌化学工学に掲載予定の飯島らの論文を基に編集し、一部に加筆した。

文 献

- Dodds, W. S., Stutzman, L. F. and Sollami, B. J. (1956): CO₂ solubility in water. Chemi. Eng. Data Ser., 1, 92.
- Greenwood, H. J. and Barnes, H. L. (1966): Binary mixture of volatile components. Handbook of Physical Constants, R. Ed., The Geological Society of America Memoir 97, 374-400.
- 堀添浩俊・谷本徹哉・西本是彦・牧益 良(1988): 超臨界炭化水素によるアルコールの抽出. 化学工学, 52, 506-508.
- 堀添浩俊・飯島正樹・伊藤和逸・小出 仁・進藤勇治・田崎義行・野口嘉一・中山寿美枝(1992): CO₂ 地下帯水層処理に関する研究—CO₂ 溶解度特性について—. 化学工学会第25回秋季大会講演要旨集, E313.
- 飯島正樹・伊藤和逸・堀添浩俊・野口嘉一・田崎義行・進藤勇治・小出 仁(1993): 地下帯水層へのCO₂ 処理に関する研究—CO₂ 溶解度特性について—. 化学工学, 57(掲載予定).
- The National Research Council of the U.S.A. (1933): International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology. 3, McGraw Hill International Co., New York.

IJIMA Masaki, ITOH Kazuitsu, HORIZOE Hirotooshi, NOGUCHI Yoshikazu, TAZAKI Yoshiyuki, SHINDO Yuji and KOIDE Hitoshi (1993): Characteristics of carbon dioxide solubility in water.

地学と切手



ヴェトナム ホンガイ炭鉱

P. Q.

ヴェトナムは200億トン以上の埋蔵炭量を有し、インドシナ半島の埋蔵量の半ば以上を占めている。石炭鉱業はヴェトナムの重要鉱業部門の一つであり、かつてはヨーロッパ諸国への無煙炭の輸出国であった。とくにホンガイ炭鉱はその炭層の厚いこと、質の良いことで著名であった。

ヴェトナムの北部では褶曲した古生層を三畳系が不整合に覆っている。ホンガイ炭鉱の炭層は三畳系のホンガイ累層中に集中し、炭丈は1-3 m から10-

60 m の炭層が20層以上胚胎され、とくに厚い炭層は1-5 m ないしそれ以上の炭層が合体している。総炭丈はおよそ120 m 西部に行くに従って炭層の数も少なく、薄くなる。

産出する石炭は世界最高級の無煙炭で、灰分1.5-12%, 揮発成分5-10%, 硫黄分0.2-1.2%, 発熱量7,000-8,400 kcal/kg であるが、強く攪乱されているため、採炭の際に多量の粉炭が生じる。日本ではホンガイ炭(正確にはホンガイ炭)として知られていた。露天掘がされている。

切手は1970年に当時の北ヴェトナムで発行されたもの。