

炭酸カルシウムを用いた新しい二酸化炭素固定化技術とその岩盤修復・エネルギー資源開発への適用

Novel technique of carbon capture and storage using calcium carbonate and its application to fracture sealing and energy resource development

京都大学 准教授 奈良 禎太

(研究計画ないし研究手法の概略)

地球温暖化抑制のために、二酸化炭素 (CO₂) を大規模排出源で分離・回収して地中に貯留することが考えられている。CO₂地中貯留を行う場合、従来は流体の状態地下へ注入する方法が考えられてきた。地下の温度・圧力下ではCO₂は超臨界状態となり、岩盤中の微細な空隙やき裂にまで浸透可能であるが、地下岩盤の破壊を促進し、地震を誘発する可能性がある。その欠点を補うため、CO₂を固体状態で地下に貯留し、それをエネルギー資源開発の促進に生かす方法を考えた。つまり本研究では、カルシウムイオン (Ca²⁺) とCO₂を利用して炭酸カルシウム (CaCO₃) を生成し、その粉末を地中に注入することによるCO₂固定化技術を提案する。

特に本研究では、岩石内部に炭酸カルシウムの析出が起こる場合の岩石の物性変化について調査した。試験方法として、濃度の異なる水酸化カルシウム水溶液520ml中に岩石試験片を4週間または8週間保存し、保存前後でP波速度、重量、水中のカルシウムイオン濃度を測定し、走査型電子顕微鏡を用いて表面観察を行った。

岩石試料として、スコットランド産のClashach砂岩を用いた。この岩石は、95%の石英と、少量の長石類で構成されており、空隙率は18%である。図1にこの岩石のブロックの写真を、図2に走査型電子顕微鏡で撮影した画像を示す。

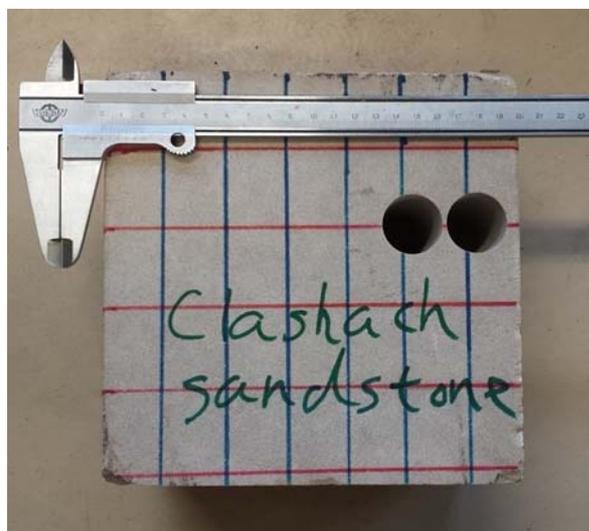


図1 Clashach砂岩のブロックの画像

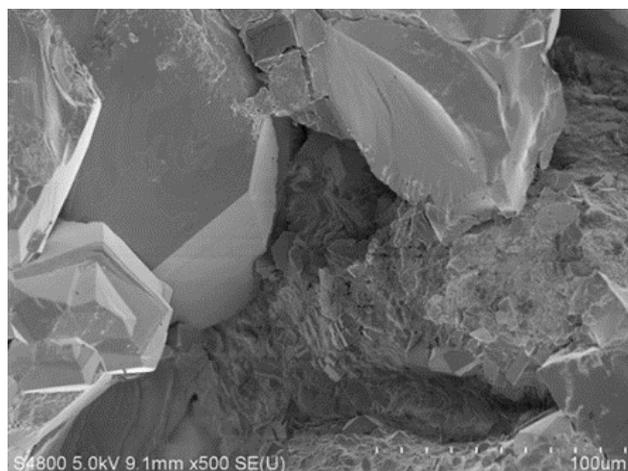


図2 Clashach砂岩の電子顕微鏡画像

続いて、岩石試験片の作成手順を述べる。まず、岩石ブロックからボーリングマシンを用いて直径3cmの円柱形コアを採取する。次に、回転式切断機または精密切断機によって厚さ2.5cm幅で岩石試料から採取した円柱形コアを切断する。続いて、岩石研磨機を用いて端面を研磨することにより、直径3cm、厚さ2cmの試験片を複数作成する。その後、試験片を2週間自然乾燥させた。このようにして作成した円柱形の試験片は、2つずつ重ねることによって、不連続面を含む岩石試験片とした。この試験片の写真を図3に示す。



図3 岩石試験片（直径3cm）

（実験調査によって得られた新しい知見）

表1に水中保存前後のP波速度を，図4に水中保存前後のP波速度の変化を示す。これらより，水酸化カルシウム水溶液のカルシウムイオン濃度が高いほどP波速度が上昇する傾向を示すことがわかる。

表1 P波速度測定結果

試験片	保存期間 (週)	初期カルシウムイオン濃度(mg/L)	保存前 (km/s)	保存後 (km/s)	増加量 (km/s)
Clashach砂岩	4	300	3.377	3.465	0.088
		600	3.389	3.605	0.216
		1000	3.377	3.874	0.497
	8	300	3.483	3.427	-0.056
		600	3.289	3.435	0.146
		1000	3.419	3.708	0.289

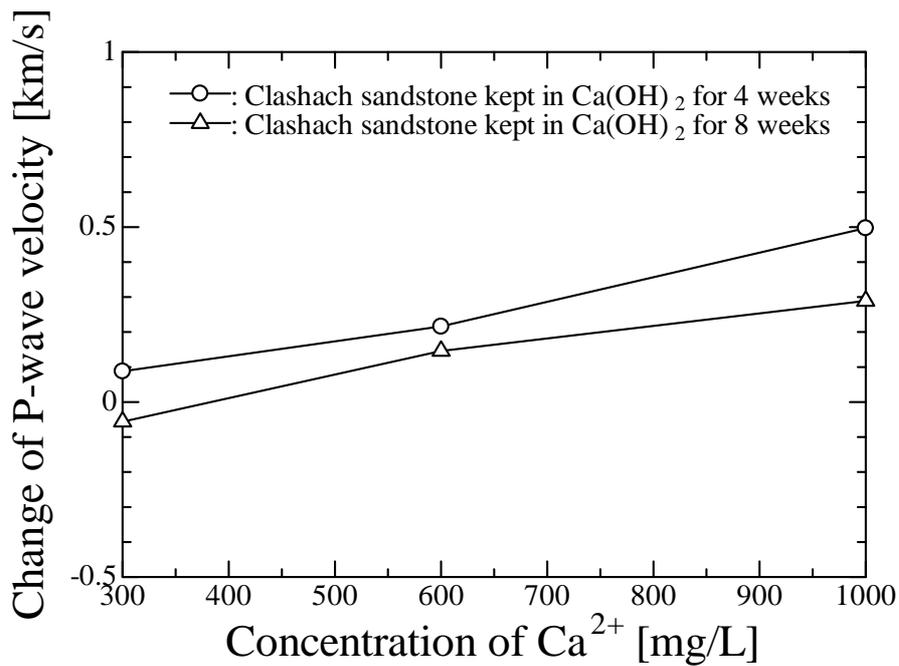


図4 水中保存前後でのP波速度の変化

表2と保存前後の重量測定結果を、図5に重量変化を示す。Clashach砂岩では、1000mg/Lの水酸化カルシウム水溶液に保存した場合、明確な重量の増加が認められた。

表2 重量測定結果

試験片	保存期間 (週)	初期カルシウムイオン濃度(mg/L)	保存前(g)	保存後(g)	増加量(g)
Clashach砂岩	4	300	59.793	59.792	-0.001
		600	59.449	59.449	0.000
		1000	59.302	59.323	0.021
	8	300	59.531	59.526	-0.005
		600	59.158	59.167	0.009
		1000	59.036	59.062	0.026

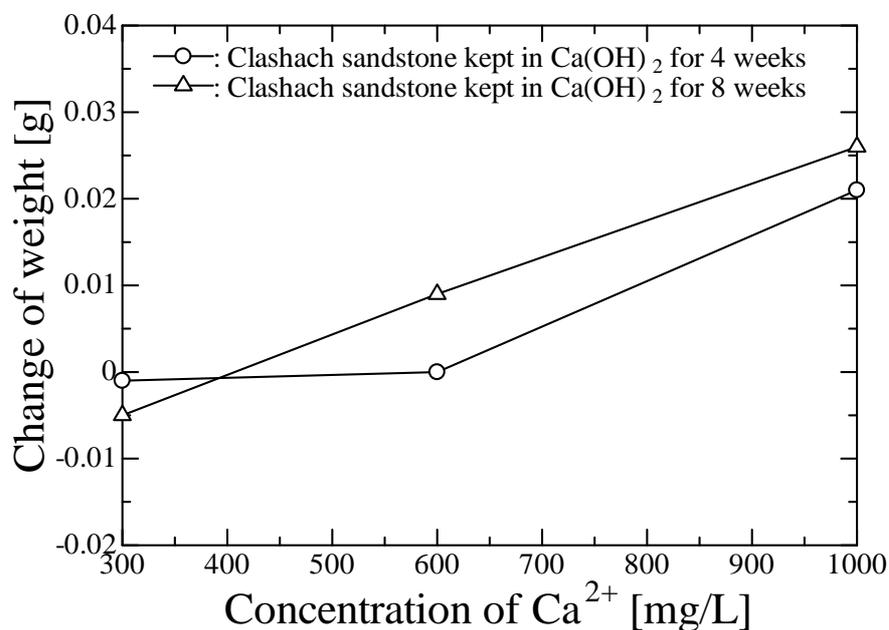
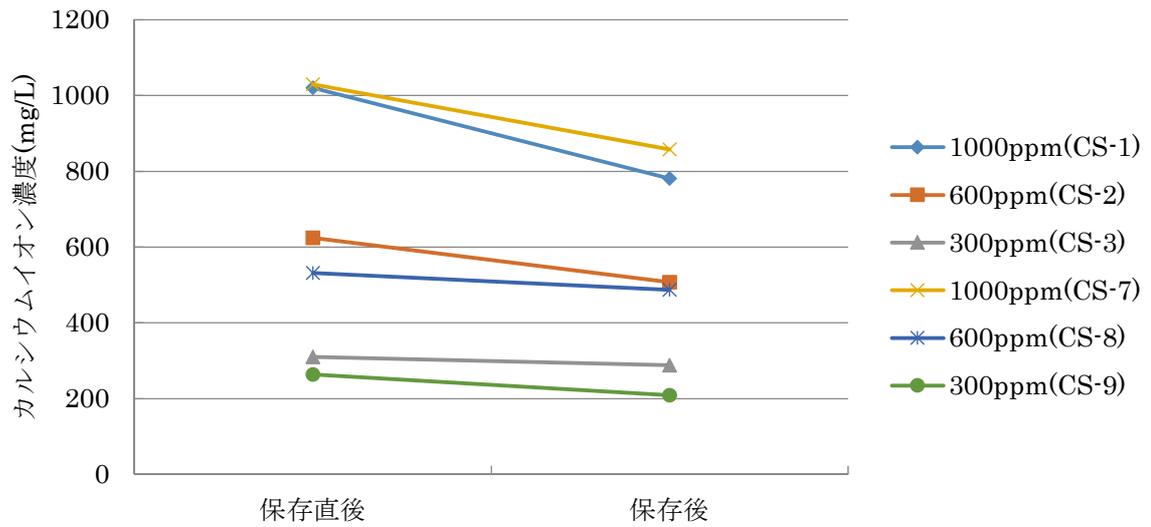


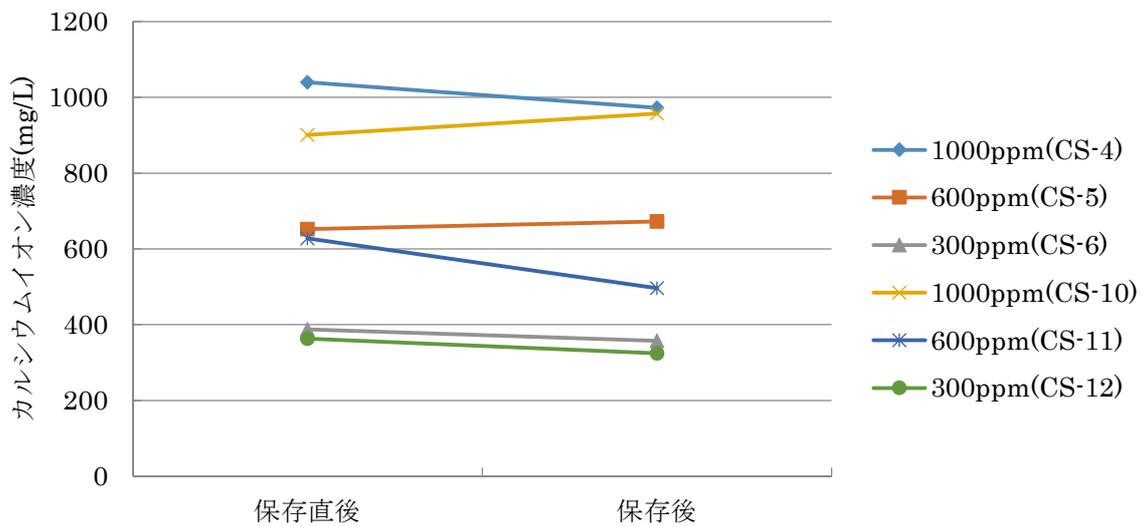
図5 水中保存前後での重量の変化

図6に岩石試験片保存直後と保存後の水中のカルシウムイオン濃度を示す。試験片を4週間保存した全ての水酸化カルシウム水溶液でカルシウムイオン濃度は減少し、カルシウムイオン濃度が高いほど保存前後の減少量が大きい傾向を示した。8週間保存した水酸化カルシウム水溶液では、変化が認められないものもあった。

なお、すべての水溶液で岩石試験片保存前後でpHを測定したが、12.0～13.6の範囲となり、また試験片保存前後での変化量は1未満であった。



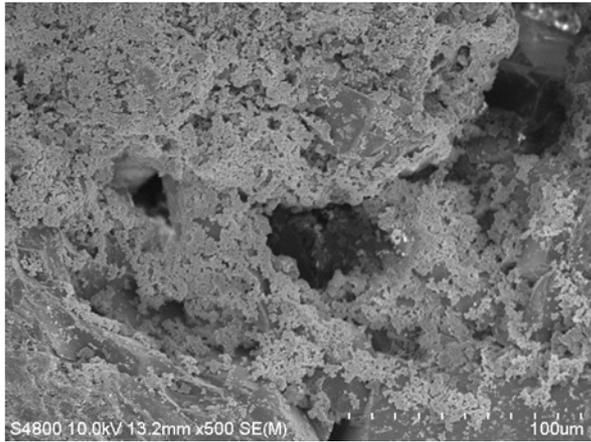
(a): Clashach砂岩を4週間保存した場合



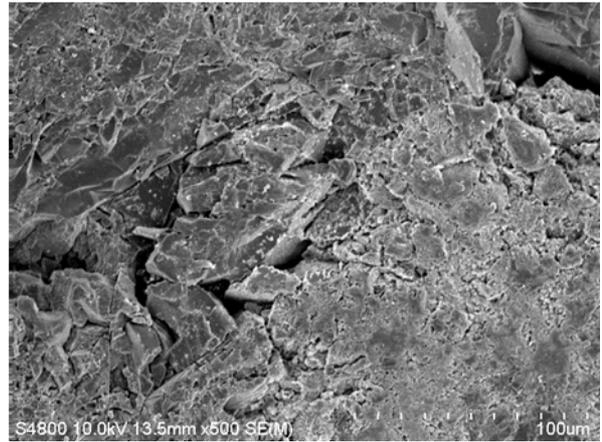
(b): Clashach砂岩を8週間保存した場合

図6 カルシウムイオン濃度測定結果

図7に、1000 mg/Lの水酸化カルシウム水溶液に4週間保存した試験片を走査型電子顕微鏡によって撮影した画像を示す。粒状に見える部分がカルシウム化合物である。試験片の上端面では多くのカルシウム化合物の析出が確認できたが、不連続面に析出したカルシウム化合物はやや少量であった。



(a): Clashach砂岩試験片上端面



(b): Clashach砂岩試験片不連続面

図7 1000 mg/Lの水酸化カルシウム水溶液に4週間保存した試験片の走査型電子顕微鏡写真

本研究での試験の結果、Clashach砂岩では、水酸化カルシウム水溶液のカルシウムイオン濃度が高いほどP波速度が上昇する傾向であったことが示された。P波速度の上昇は、き裂や空隙の閉塞を示唆するものであり、特に本研究では、カルシウム化合物（炭酸カルシウム）の析出によってき裂・空隙が閉塞したと考えられる。また、1000mg/Lの水酸化カルシウム水溶液に保存した場合に明確な重量の増加が認められたことから、カルシウムイオン濃度が高いほど多くの析出物が生じ、岩石試験片のき裂が閉塞しやすいといえる。

（発表論文）

Y. Nara and Y. Hamada (2017): Precipitation of calcium compounds on rock kept in calcium hydroxide solution, Proc. Near Surface Geosciences 2017, Malmö, Sweden, Sep. 3-7, 2017 (submitted).