

京都大学	博士 (工 学)	氏名	柳 丞烈
論文題目	Geochemical Clogging in Carbonate Mineralization on Carbon Dioxide Sequestration (二酸化炭素地中貯留における炭酸塩鉱物の沈殿現象に関する地化学的研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、温暖化ガスである二酸化炭素の地中貯留において生じる炭酸塩鉱物の生成挙動を調べたものである。広範囲の温度、pH、反応物濃度条件下での注水実験を行い、炭酸塩鉱物の沈殿挙動を把握するとともに、流動-沈殿メカニズムに基づく地化学的クロギングモデルを新たに構築し、沈殿する場所や時間において沈殿量及び地層の透水性を予測・評価した結果を取りまとめたものであって、6章から成っている。</p> <p>第1章は序論であり、本論分を対象としたCO₂地中貯留における鉱物固定について概観し、研究手法である炭酸塩鉱物の流動-沈殿実験や、ろ過現象を再現したシミュレーションの背景と目的について述べている。</p> <p>第2章では、本研究の対象となるCO₂鉱物固定方法を再現したシミュレーションや、CO₂を大気に排出させないゼロエミッション型地熱発電方式について概説している。流動及び沈殿現象に関するモデルの先行研究として、化学平衡モデル（平衡論）と移流-反応モデル（速度論）を概説している。次に、本研究の動機となる地熱地帯におけるスケール問題を検討しており、解決手段の一つとして数値シミュレーションによるスケールの発生時点と生成地点の評価が有効であることを述べている。</p> <p>第3章では、原位置試験の目詰まり現象を模擬したカラム通水試験の試験方法と、通水試験後の試料分析方法について説明している。また、目詰まりを生じさせる充填物の物性や流体の温度、pH、反応物の濃度条件を述べた後、モニタリングされた圧力の増加や流量の減少から目詰まり現象の証拠を裏付けている。炭酸塩鉱物の結晶成長速度は、過飽和度(S.I.)が同条件でも、反応物(CaやCO₂)濃度が大きいほど、目詰まり所要時間が短縮する傾向が原位置試験とカラム試験の両結果から得られた。さらに、沈殿量分布の形を支配する主なパラメータは、流速でありその値によって多孔質体表面の炭酸塩鉱物は、異なる結晶成長機構（層成長、付着成長）を示した。沈殿量分布が流入口に集中する場合は、流路の目詰まりによって早い段階で流量の低下が観察された。その反面、均一な沈殿量分布の場合は、流量の低下が任意時間後に発生していることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、物理的・地化学的反応による透水性低下を再現した数値解析モデルを紹介した。物理的クロギングモデルを適用する際には、比較的遅い流速を示し、付着成長が卓越な場合にのみ、実験値の流量とフィッティング可能である。しかし、流速が比較的速く、層成長が卓越な場合には、流量のフィッティングが不可能である。そのため、層成長による反応表面積の増大効果を考慮することで、地化学的クロギングモデルは、実験結果を再現することができ、流体の注入時間に対してだけでなく、貯留層の空間分布に対しても沈殿量を評価できる。従来の物理的クロギングモデルの問題点を克服した地化学的クロギングモデルの結果から、ろ過能力を表すろ過係数(λ)と流速(u)との比が大きいほど、流入口付近で沈殿量が集中し、小さければより遠くまで沈殿することが確認された。言い換えるとλ/uは、目詰まりのパラメータとして、流入口での目詰まり現象を防ぎながら継続的な注入の設計につながることを意味している。比較的低温の環境においても、pHが高ければ、高温状態の中性流体に比べて透水性の減少が速くなる可能性を指摘している。</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	柳 丞烈
<p data-bbox="247 271 1369 607">第5章では、構築した数値計算モデルによって再現された炭酸塩鉱物の沈殿・流動現象における、地層の透水性や鉱物の沈殿量分布から感度分析を行っている。まず、流入濃度と動水勾配を変化させながら、目詰まりが起こらない範囲でより多くの鉱物固定を目指す最適な注入条件を提案している。高温環境下の雄勝、松代では、動水勾配より流入濃度を変化させる方法が、実験条件下より最大1.9倍、1.5倍も多い炭酸塩鉱物を固定することを確認している。その反面、波方のような低温・高pH環境では、流入濃度より動水勾配を変化させることが鉱物固定において有利であることが示された。試験条件に比べ動水勾配を10倍近く高くすることで、従来よりも3.5倍ほどの炭酸塩鉱物が固定されることが予測される。</p> <p data-bbox="247 656 1369 992">第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。第3章、第4章、第5章の内容を個別に要約した後、本論文の成果の炭酸塩鉱物の沈殿現象に関する地化学的研究への展開として、多数の注入実験により、沈殿量分布を支配する主なパラメータは流速であり、異なった結晶成長機構（層成長、付着成長）を示すことが明らかになりつつある。また、本論文における研究を、地化学的パラメータを考慮した数値シミュレーションによる炭酸塩鉱物の流動-現象の再現への拡張と位置付けている。最後に、数値シミュレーションによるモデリングと自然界における実現象とをつなぐ手法として、物理的クロギングモデルよりも地化学的クロギングモデルの方が適用可能性において優れていることを指摘している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、二酸化炭素の地中貯留において、広範囲の温度、pH、反応物濃度条件において、炭酸塩鉱物の沈殿挙動を把握するための実験と新たに構築した数値シミュレーションとをリンクさせ、CO₂の固定量を評価し、目詰まり挙動の予測についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

- ① 注入実験の結果、同じ過飽和度 (S.I.) 条件下においては反応物濃度 (CO₂) が大きいほど炭酸塩鉱物の成長速度が速くなる傾向を示した。また、流速 (u) は沈殿量分布の形を支配する主なパラメータでありこの値により異なった結晶機構が見られた。沈殿量の分布が流入口に集中した場合には、流路の目詰まりにより速い段階で流量が低下する。それに対して、沈殿量分布が距離に対して均一な場合においては、流量の低下が一定時間後に発生した。
- ② 広範囲の温度、pH、温度条件下で炭酸塩鉱物の目詰まり現象を再現するために、2つの数値計算モデル (物理・地化学的クロギングモデル) を構築した。付着成長においては、物理的クロギングモデルは適用可能であるが、層成長においてはモデルの適用が困難である。そこで地化学的クロギングモデルを用いて層成長による反応表面積の増加効果を考慮することで、目詰まり現象が再現できた。さらに炭酸塩鉱物の沈殿速度を推定することで、炭酸塩鉱物の固定量が評価できた。
- ③ CO₂ 地中貯留の運営上、目詰まりが起こらない範囲で最大に鉱物を固定するためには、最適な注入条件を提案することが最も重要である。地化学的クロギングモデルを用いて感度分析を行った結果、高温環境では動水勾配よりも流入濃度を、高 pH 環境では流入濃度よりも動水勾配を上げることが、鉱物固定量の増加につながる事が明らかになった。このように時間や空間分布に対する透水係数分布から、目詰まりが起こり得る時間や影響範囲を予測することが可能となった。

以上、本論文は、炭酸塩鉱物の流動-沈殿挙動に基づいた地化学的なクロギングモデルの構築とともに、そのモデルを活用することで、目詰まりを起こさずに遠くまで沈殿物を流動させ、かつ固定量を増大させる条件を見出した。本論文で言及されている実験技術やシミュレーション手法は、広範囲の温度、pH、流入濃度条件へ対応するなど、現場特性を生かした CO₂ 地中貯留への工学的応用が期待できることから、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また平成 24 年 8 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。