

二酸化炭素の浅層帯水層への注入に関する基礎的研究

Fundamental Study on the Injection of Carbon Dioxide to Shallow Aquifer

小松 満 Mitsuru KOMATSU (岡山大学大学院環境学研究科)

藤田知大 Chihiro FUJITA (岡山大学大学院環境学研究科)

二酸化炭素の排出削減問題に対する解決策として期待されている手法の一つに地中貯留技術がある。現在、主に技術開発が進められているのは、地下 800m 以深の地下帯水層に超臨界状態の液化二酸化炭素を圧入し、安定的に貯留する方法であるが、超臨界状態にするための新たなエネルギーの消費や貯留地点への輸送方法など抱える課題も多い。そこで本研究では、二酸化炭素排出事業者のごく近傍における浅層の帯水層に気体として圧入する手法を提案する。ここでは、その有効性を検証するための基礎的研究として、室内での一次元カラム圧入試験を実施した結果、溶解度を用いた理論的なアプローチにより二酸化炭素の貯留可能量を推定することが可能であることを確認した。

キーワード：二酸化炭素，帯水層，注入，溶解度，間隙率

(IGC : E04)

1. はじめに

近年、地球温暖化問題を解決するために国際的な取り組みや技術対策が考案されている。その中で、技術革新を進めるとともにエネルギーの効率化や省エネが実現されてきたが、温室効果ガスを減少させるには限界がある。特に国際的に削減目標が決められている二酸化炭素の排出削減においてはその処分技術の開発が急務となっている。この問題の解決策の一つとして期待されているのが、二酸化炭素の地中貯留技術 (Carbon dioxide capture and storage : CCS 技術) である^{1),2)}。現在、主に技術開発が進んでいるのは、高圧力をかけて超臨界状態にした液化二酸化炭素を地下 800m 以深の地下帯水層へ圧入して、安定的に貯留する方法である³⁾。

海外では、ノルウェーやアルジェリア、カナダで約 100 万 t/年の地中貯留の実証プロジェクトが実施されており⁴⁾、オーストラリアでも 1 億 2,500 万 t の貯留が計画中である⁵⁾。また、並行して様々な研究が行われており、例えば、天然ガス田や油田、深部塩水帯水層等に対して、地質データと二酸化炭素の排出源分布図を基に貯留の可能性と有用性の評価が行われている⁶⁾。また、高温、高圧、高塩分状態を考慮した二酸化炭素の溶解状況のモデル化に向けた実験的研究が行われている⁷⁾。

一方、日本国内においては、地球環境産業技術研究機構 (RITE) が 2003 年～2005 年に新潟県長岡市において地下 1100m に約 1 万 t の二酸化炭素の圧入試験をしており、圧入完了後における二酸化炭素の地中挙動を把握するために、弾性波トモグラフィによるモニタリングや二酸化炭素

の地下水・地盤に及ぼす化学的影響に関する調査等が実施されている⁸⁾。

現在研究が進められている地中貯留においては、回収した二酸化炭素は圧入時に超臨界状態にする必要があるとともに、貯留地点までの運搬が必要となるため、新たなエネルギーと多大なコストが費やされることとなる。そこで本研究では、二酸化炭素排出事業者のごく近傍において貯留することを念頭に置き、浅層の帯水層に気体として圧入する手法に着目した。具体的には、二酸化炭素排出事業者の多くは沿岸地域に立地していることから、上部粘土層が存在する 50m 程度の浅層海面下帯水層を対象とした。その基礎的な研究として、飽和状態の砂層に圧入可能な二酸化炭素の量とその溶解挙動を計測するとともに、溶解度を用いた理論的な方法との整合性について検討した^{9),10)}。

2. 二酸化炭素の溶解量測定試験

二酸化炭素の注入における初歩的な確認として、水に対する溶解量の測定値と溶解度による理論値との整合性を確認することを目的とし、地下水を対象とした溶存酸素量が異なる水と海面下を対象とした塩分濃度の異なる水に対して、それぞれ二酸化炭素を注入する試験を行った。

2.1 大気圧下での水に対する注入

図-1 に示す試験装置を用い、最初に水を入れた容器を密閉し、真空ポンプ (吸引圧：約 0.5 気圧) で数分間内部を脱気した。その容器に流量計で制御された二酸化炭素を

注入し、注入が終了した後に密閉し、よく攪拌する。次に、容器を開封し、二酸化炭素濃度計を用いて容器内の気液相両方の二酸化炭素濃度を計測する。これを溶存酸素量や水温の異なる水で繰り返す行い、溶解量の変化を観測する。なお、二酸化炭素のポンペの注入圧を約 0kPa に設定しているので、二酸化炭素は容器が大気圧に等しくなるまで注入される。これは、二酸化炭素濃度を計測するために容器を開封した際、容器内に空気が入ったり二酸化炭素が漏洩したりすることを防ぐためである。また二酸化炭素は空気より重いので、開封後も注入した二酸化炭素は容器内に全て残留しているものとして計測を行った。

試験結果として、溶解量と水温との関係を図-2 に、溶解量と溶存酸素量との関係を図-3 にそれぞれ示す。容器内の空隙と水中に存在する二酸化炭素量は、注入前後の二酸化炭素濃度を計測し、その差から溶解した二酸化炭素を算出した。

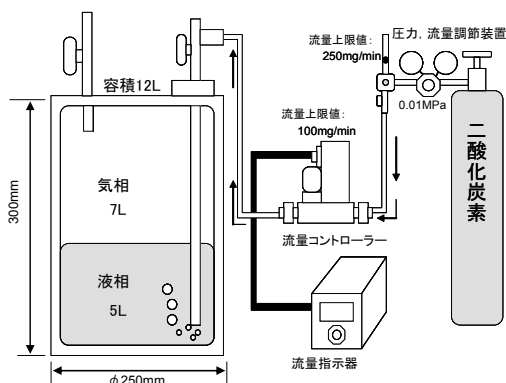


図-1 二酸化炭素の溶解量測定装置

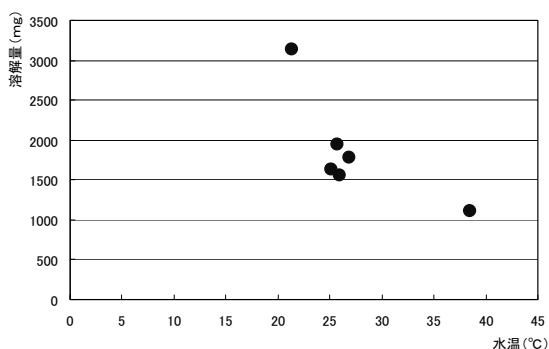


図-2 水温と二酸化炭素溶解量の関係

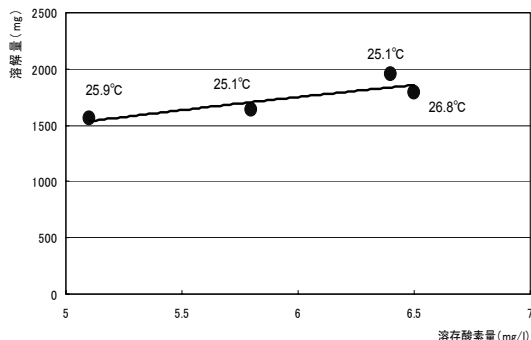


図-3 溶存酸素量と二酸化炭素溶解量の関係

これらの結果より、二酸化炭素は温度が低いほど水によく溶けるが、溶存酸素量の差による変化はほとんど見られなかった。また、二酸化炭素量の収支（流量計から算出した累積注入量と二酸化炭素濃度計から算出した容器内の二酸化炭素増加量）に関しては大きな誤差は見られなかったため、流量計と二酸化炭素濃度計の精度について信頼できるものと判断した。

2.2 理論値による溶解量の算出

二酸化炭素の水に対する溶解量はヘンリーの法則を用いた理論式から求めることができる。一定量の水に溶解することのできる気体の物質質量と圧力の関係は、

$$P = Ex \tag{1}$$

で表すことができる。ここで、 P ：水に対して平衡にある気相中の溶質ガスの分圧(atm)、 E ：ヘンリー定数(atm/モル分率)、 x ：水中の溶質ガスのモル分率である。なお、ヘンリー定数 E は気体の種類、温度によって決まる値である。次に、溶質である二酸化炭素の物質質量を M_{CO2} (mol)、溶媒である水の物質質量を M_{H2O} (mol)とすると溶解度 x は次のように表すことができる。

$$x = \frac{M_{CO2}}{M_{H2O} + M_{CO2}} \tag{2}$$

両式から M_{CO2} について解くと次式となる。

$$M_{CO2} = \frac{P \times M_{H2O}}{E - P} \tag{3}$$

上式(3)は水に溶ける二酸化炭素の物質質量を示しており、圧力や溶媒の水の物質質量によって決まる。

図-4 に 1atm における各温度の水 5000g に溶ける二酸化炭素の量を示す。結果として、理論式から求められる溶解量よりかなり小さい値を示した。この原因として二酸化炭素が限界まで溶解する前に注入が止まり、また注入後密閉状態で容器を振ることで容器内の二酸化炭素が溶解し、容器内の圧力が低下したのと考えられる。そこで、次の試験では一定の圧力を与えながら二酸化炭素を水に溶解させた。

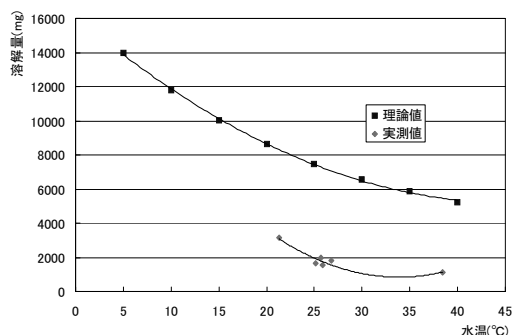


図-4 理論値と試験結果の比較

表-1 純水と塩水の溶解量の比較

	水温(°C)	二酸化炭素濃度(mg/L)			溶解量(mg)	
		注入前	注入直後	注入2時間後	直後	2時間後
純水	9.9	1.72	3200	2500	12793	9993
塩水	9.8	2.01	3300	2600	13192	10391

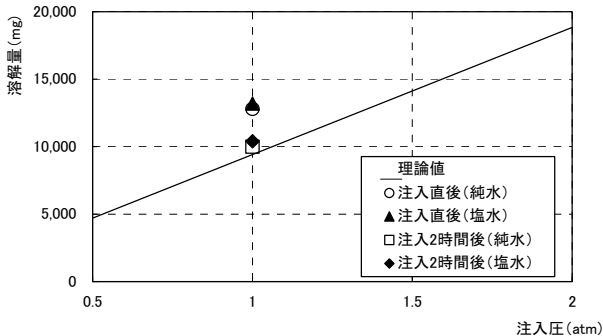


図-5 溶解量と注入圧の関係

2.3 一定圧力下での純水及び塩水に対する注入

次に、4Lの純水と人工海水(塩分濃度 3.5%)にそれぞれ二酸化炭素を圧入し、上記と同様の方法で溶解した二酸化炭素量を求めて結果を比較した。なお、注入圧力は100kPaであるため、装置内は2atmの圧力下となっている。

試験結果を表-1に示す。純水と塩水の二酸化炭素溶解量は、その差が約3%程度であることから、二酸化炭素の溶解に関して海水程度の塩分濃度の差ではほとんど差異は生じないと判断した。次に、二酸化炭素の溶解量と理論式から算出した溶解量とを比較した。図-5は10℃の水4Lに溶ける二酸化炭素の量と圧力の関係を示している。容器内の水に溶けていた二酸化炭素は外気圧、すなわち1atmのときに溶けるよりは多く溶解した。測定前、容器内には2atmの圧力がかかっており、その影響で測定した時に余分に溶けていた二酸化炭素が残っていたと考えられる。しかし、約2時間放置後の測定結果はほぼ理論値と一致した。これは、濃度測定のために大気圧状態にする必要があるため、圧力開放直後(図中は注入直後と表わしている)から圧力の減圧に伴い、徐々に二酸化炭素が放出された影響であり、その状況は約2時間後に安定し、それ以上の時間で濃度の変化は見られなかった。つまり、一定の圧力で長時間置かれる条件下では、二酸化炭素は水に限界まで溶解し、理論値に近い溶解量を示すことが判明した。したがって、濃度計を基に測定される実験値とヘンリーの法則を用いた理論式から算出した水に溶解する二酸化炭素量の整合性を確認することが出来た。

3. 飽和砂試料への二酸化炭素圧入試験

次に、飽和した砂試料に二酸化炭素を圧入し、圧入前後の収支を計測した。ここでは、まず、浅層に圧入した二酸化炭素の存在の状態を考えてみる。図-6のように①土の中の間隙空気に残る二酸化炭素、②吸着水に溶解する二酸化炭素、③地下水に溶解する二酸化炭素、の3つの形態に考えることができる。そして、貯留量の予測にはこの3つの形態の二酸化炭素を測定する必要がある。また、注入量算出のために必要な物性は、帯水層の間隙率、温度、圧力、吸着水の量である。そこで、それらをモデル化するために、図-7に示す一次元カラム圧入試験を実施した。なお、図中の矢印は二酸化炭素の移動を示している。実際の帯水層中に二酸化炭素が圧入されると、気体として残る二酸化炭素と吸着水に溶解する二酸化炭素は地中に留まり、すでに存在していた間隙水と、間隙水に溶解した二酸化炭素は気体に押しつけられる形で移動(モデルでは排水)すると考えられる。これと同様の条件にするために、本実験では供試体下部にあらかじめ水中脱気により飽和させたセラミックディスク(厚さ4mm, A.E.V=約250kPa)を用いることで、その上下面に圧力差を発生させて排水させることにした。

3.1 試験装置及び条件

図-8に試験装置の概略図を示す。仮想帯水層として飽和した砂試料を円筒形カラム1内に詰める。また、流出水貯留モデルとして、円筒形カラム2を設置する。二酸化炭素をカラム1に圧入すると間隙水はセラミックディスクを通じ徐々に排出される。圧入後、カラム1内の土質特性、カラム2内の二酸化炭素濃度を測定するとともに、流量計で測定した注入量から、カラム1内にどれだけの二酸化炭素が貯留されているかを調べた。なお、試験に用いた試料は、岡山県産の川砂、王子微細砂、霞ヶ浦砂の3種類であり、カラム1内へ間隙率を変えてパッキングした後に飽和させ、表-2に示す6ケースで試験を行った。

3.2 理論式による二酸化炭素量の算出

(1) カラム1内の空隙に貯留されている気体としての二酸化炭素量の算定方法

カラム1内はセラミックディスクの上下の圧力差により3atmに保たれている。二酸化炭素ポンプから濃度100%の二酸化炭素が圧入されていると仮定すると、空隙内の二酸化炭素量 $W_1(\text{mg})$ はボイル・シャルルの法則より次式によって求めることが出来る。

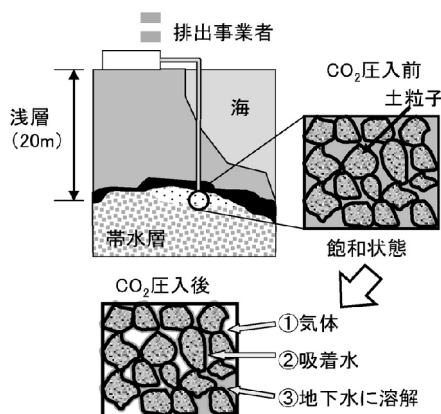


図-6 浅層における地中貯留概念図

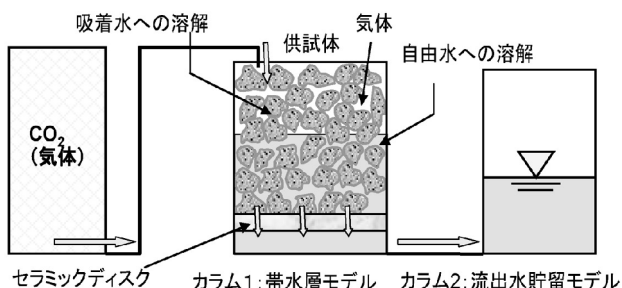


図-7 一次元カラム圧入試験概略図

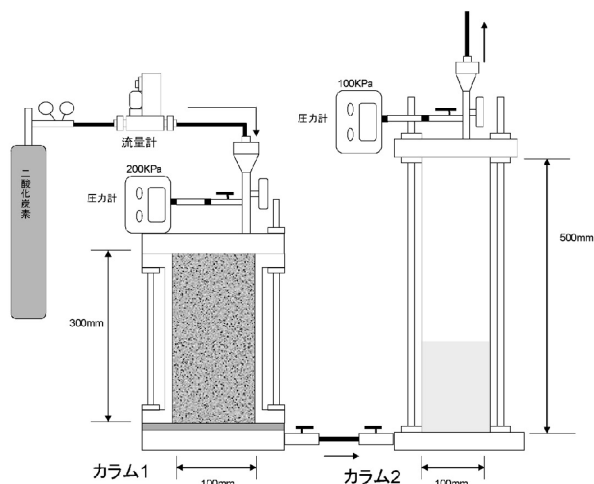


図-8 一次元カラム圧入試験装置

表-2 試料データ

	試料(状態)	間隙率n	密度(g/cm ³)	温度(°C)
case1	川砂(密詰)	0.36	2.69	20
case2	川砂(ゆる詰)	0.45	2.69	22
case3	王子微細砂(密詰)	0.43	2.65	19
case4	王子微細砂(ゆる詰)	0.50	2.65	16
case5	霞ヶ浦砂(密詰)	0.35	2.69	19
case6	霞ヶ浦砂(ゆる詰)	0.45	2.69	17

表-3 各ケースの試験結果

	①CO ₂ 圧入量(mg)	②排出水内のCO ₂ (mg)	③空隙内のCO ₂ (mg)	④吸着水内のCO ₂ (mg)①-②-③	理論式から算出したCO ₂ (mg)	全体の収支誤差(mg)	誤差の割合(%)
case1	6776	278	4533	1965	1635	330	4.0
case2	7658	390	5995	1273	1209	64	0.8
case3	6998	123	4368	2507	2342	162	2.0
case4	7210	149	5319	1742	1821	79	1.0
case5	6410	171	4440	1789	1357	432	6.7
case6	7210	226	6315	669	722	53	0.7

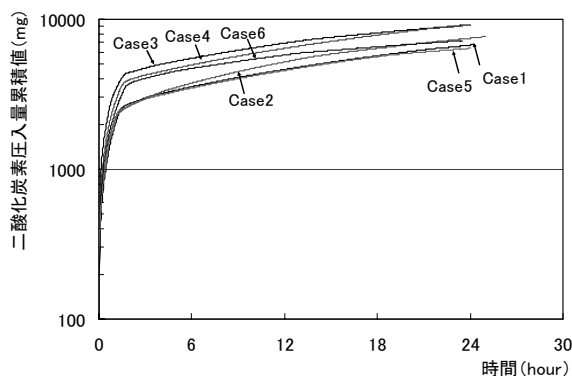


図-9 二酸化炭素圧入量累積値

$$W_1 = \frac{P_1 V_1}{0.082 \times (273 + T_1)} \times 44010 \quad (4)$$

ここで、 P_1 はカラム1内の空隙の圧力(atm)、 V_1 はカラム1内の空隙体積(L)、 T_1 はカラム1内の温度(°C)、0.082は気体定数(atm・L/K・mol)、44010は二酸化炭素の物質質量(mg/mol)である。

(2) 吸着水に溶けた二酸化炭素の算出

カラム1内の供試体の体積含水率は排水量、もしくは水分計で求めることができるので、吸着水として残っている水量を基にして、二酸化炭素の水への溶解量 W_2 (mg)はヘンリーの法則から次式で求めることができる。

$$W_2 = \frac{P \times M_{H_2O}}{E - P} \times 44010 \quad (5)$$

ここで、 E はヘンリー定数、 M_{H_2O} は吸着水の物質質量(mol)である。

3.3 試験結果及び考察

各ケースの二酸化炭素の圧入量累積値を図-9に示す。各ケースで約1.5時間後から圧入量が一定の増加量を示していることがわかる。これは二酸化炭素が間隙水を押し出して排出する状態から、わずかな排水を生じている一方で、徐々に吸着水に溶解している様子を示している。

各ケースについて、装置内の二酸化炭素量の結果を表-3に、圧入量全体に対してカラム1内に貯留された二酸化炭素の割合を比較したものを表-4に示す。なお、表-3中の③空隙内のCO₂(mg)は前述の(4)式、理論式から算出したCO₂(mg)は(5)式をそれぞれ用いて算出した結果である。

表-4 二酸化炭素収支の割合

	注入量(%)	カラム1空隙(%)	カラム1吸着水(%)	カラム1内(%)	間隙率	体積含水率
case1	100	67	24	91	0.36	0.11
case2	100	78	16	94	0.45	0.08
case3	100	62	33	95	0.43	0.19
case4	100	74	24	98	0.50	0.15
case5	100	69	28	97	0.35	0.11
case6	100	87	9	96	0.45	0.06

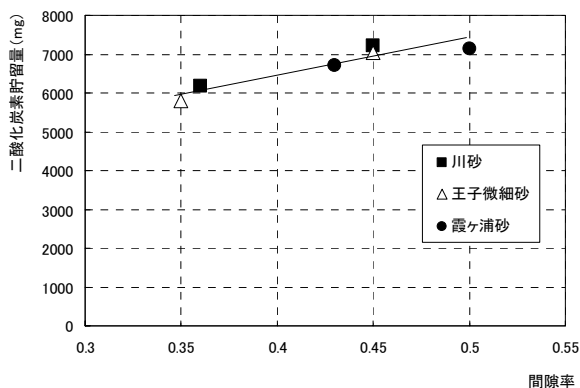


図-10 間隙率と二酸化炭素貯留量の関係

これらより、圧入した二酸化炭素の約9割以上がカラム1内に貯留できていることがわかる。つまり、カラム1の吸着水と空隙に二酸化炭素が存在していることになるが、砂試料や間隙率の違いからその割合が異なる。しかし、本試験の20℃、3atmの条件では空隙1000cm³に対して二酸化炭素は5500mg貯留でき、水1000cm³には5160mgの二酸化炭素が溶解する。この条件では単位体積当たりの貯留量が空隙と吸着水にあまり差がないので、間隙率が高ければより多くの二酸化炭素が貯留できることになる。試験結果から間隙率とカラム1内に貯留された二酸化炭素量を比較したものを図-10に示す。同図より、二酸化炭素の貯留量は間隙率が高いほうがより多く貯留が可能であるといえる。したがって、二酸化炭素の貯留可能量は圧入サイトの圧力、温度、間隙率によって変化することが明らかとなった。

4. 浅層帯水層内での二酸化炭素挙動評価試験

実際に浅層帯水層に気体の二酸化炭素を注入した場合、気体として存在する二酸化炭素が移動する可能性がある。そこで、図-11に示すように、内径φ100mm、H1000mmの円筒形の亚克力製カラムの中央部から二酸化炭素を圧入する構造とし、多深度にFDR水分計を設置して圧入した気体の二酸化炭素の挙動を確認できるようにした。なお、試料には川砂を用いた。

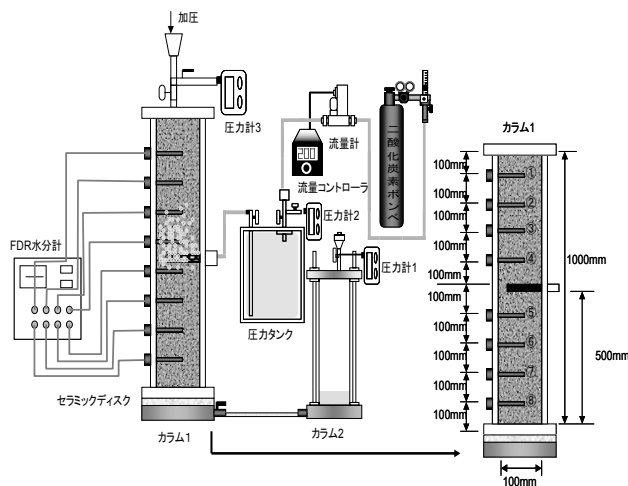


図-11 試験装置概要図

カラム1を密閉するまでの圧入の圧力の変化を図-12に示す。二酸化炭素の入った圧力タンクを100kPaから開け、流量計の値が下がり圧入ができなくなった時点で、圧力を段階的に上昇させた。なお、カラム2は常に100kPaの一定圧力としており、カラム1からの間隙水が排出される構造となっている。

二酸化炭素の気体の移動に注目するために圧入口より上部と下部に分けた水分量測定結果を図-13に示す。圧入口上部ではセンサーのNo.3、No.4が大きく変化していることから、間隙水が気体の二酸化炭素と置換されていると考えることができる。また、約20時間以降はセンサーのNo.1、No.2の値が下がり、No.3、No.4が上がっているのがカラム1内の気体の二酸化炭素が上方に移動している様子がわかる。逆に圧入口下部では、センサーNo.5の値が初期に下がっているものの、その後は上昇している。結果として、気体の二酸化炭素はセンサーNo.3の位置に多く存在しているが、これは密閉後気体の二酸化炭素が間隙水に溶けることでカラム1内の圧力が下がり、カラム2への間隙水の移動が止まったことで、カラム1上部の間隙水との置換ができなくなったためであると推察できる。カラム1内の間隙水は常に下方に流れるように圧力差を与えていたにも関わらず、圧入した二酸化炭素は圧入口より常に上方に移動した。

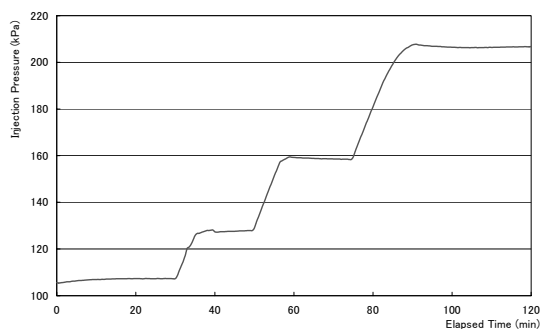
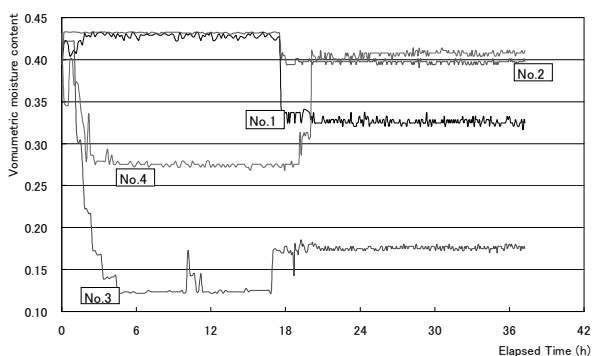
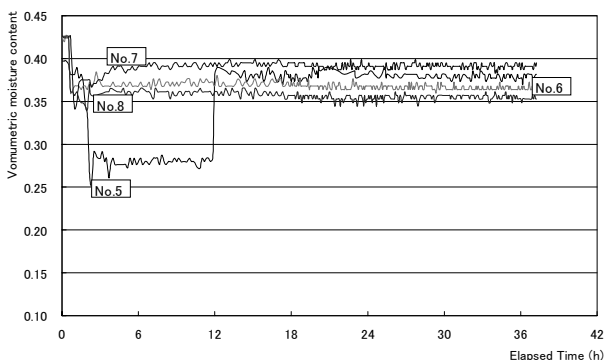


図-12 注入圧の変化



(a) 供試体上部



(b) 供試体下部

図-13 水分量の経時変化

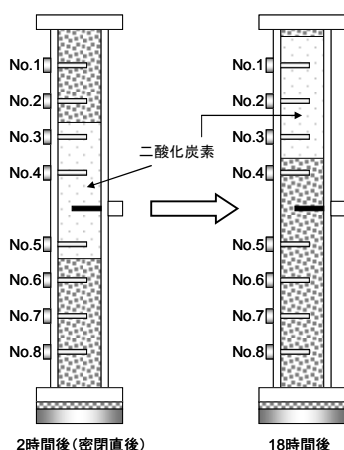


図-14 二酸化炭素(気体)の経時変化

図-13の体積含水率の経時変化を基に、密閉した直後(2時間後：溶解がほぼ終了する時間)と約16時間後の様子を図-14に示す。カラム1を密閉するまでは、間隙水は圧

力の低いカラム2に、すなわち下方に移動している。しかし二酸化炭素の気泡は圧入口よりも下方には存在していなかった。したがって、実際に気体の二酸化炭素を圧入すると、圧入口より上方に広がり、その後、帯水層内を上方に移動することが予想される。したがって、動水勾配の影響を受けない状況では、当然ではあるが浅層に気体の二酸化炭素を圧入した場合、圧入気体を安定的に貯留するためにはシール層がドーム型になっている必要がある。また、シール層の物性は貯留可能量や安全性の評価の上でも重要であり、今後調査が必要であることが判明した。

5. まとめ

本研究では、二酸化炭素を浅層の帯水層に気体として圧入する手法を提案し、主に室内での二次元カラム圧入試験を実施した。得られた知見を下記に列挙する。

- (1) 気体の二酸化炭素を飽和した地盤に圧入する際、間隙水に溶解する二酸化炭素量は塩分濃度や溶存酸素量に影響を受けないことを二酸化炭素の溶解量に関する基礎的実験から確認した。また、その溶解量はヘンリーの法則を用いた理論式から算出できることを証明した。
- (2) 仮想帯水層に実際に二酸化炭素を圧入する試験を行い、二酸化炭素の注入前後の収支量をわずかな誤差で測定できること、間隙率が大きい方がより多くの貯留量を期待できる傾向にあることを確認し、有効間隙率と温度と圧力から二酸化炭素の貯留量を推定できることを証明した。
- (3) 仮想帯水層内に気体の二酸化炭素を圧入し、FDR水分計により注入後の二酸化炭素の挙動をモニタリングした。ただし、地下水の動きが無い状態での注入であったため、より詳細な挙動を調査するためには、動水勾配との関係を明らかにする必要がある。

また、今後の課題については、安全性評価のため、実際に上部粘性土層を用いた圧入試験による検討が必要である。また、有効性評価のために各地の浅層地盤環境など必要なデータを収集し、総合的な考察を行うことが挙げられる。

謝辞

本研究の実施にあたり、岡山大学大学院環境学研究所の西垣誠教授には貴重な御助言を頂きました。また、財団法人中国電力技術研究財団からの助成を受けました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 萩原義孝:CO₂ 地中貯留の動向:土木学会誌, Vol.95, No.6, pp.22-23, 2010.
- 2) 林栄治, 松本弘:二酸化炭素の地中貯留, 地盤工学会誌, Vol.57, No.2, pp.18-21, 2009.
- 3) 奥山康子:温室効果ガスを大深度に閉じ込める二酸化炭素地中貯留, 地盤工学会誌, Vol.58, No.4, pp.20-23, 2010.
- 4) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構:NODO 海外レポート, No.1042, p.7, 2009.
- 5) 財団法人地球環境技術研究機構:CCS 技術導入に向けての産業別課題調査報告書, pp.57-58, 2008.
- 6) Perry D. Bergman, Edward M. Winter:Disposal of carbon dioxide in aquifers in the U.S., CO₂ sequestration potential and evaluation in aquifers, pp.523-526, 1995.
- 7) C. Kervevan, M. Azaroud, P. Durst : Improvement of the calculation accuracy of acid gas solubility in deep reservoirs: Application to the geological storage of CO₂, CO₂ geological disposal: Estimation and simulation of dissolution kinetics and mineral formation, pp.357-378, 2005.
- 8) 財団法人地球環境技術研究機構:二酸化炭素地中貯留技術研究開発成果報告, p.27, 2007.
- 9) 西垣誠, 小松満, 高橋真理奈:二酸化炭素の浅層における海面下帯水層貯蔵に関する基礎的研究, 第 42 回地盤工学研究発表会, pp.1077-1078, 2007.
- 10) 小松満, 藤田知大, 西垣誠:二酸化炭素の浅層帯水層への注入に関する基礎的研究, 土木学会第 64 回年次学術講演会講演概要集, III-278, pp.557-558, 2009.

(2010 年 6 月 28 日 受付)

