

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 岡本 征雄
2. 養成カリキュラム名： 二酸化炭素地中貯留技術とその環境影響評価
3. 養成カリキュラムの達成状況

二酸化炭素地中貯留技術の環境影響評価として、長期的シール性能の検討と発泡した二酸化炭素の挙動の解明を行った。長期的シール性能の検討では、シール層に含まれる有機物と貯留した二酸化炭素の相互作用を調べる実験を行い、その結果として二酸化炭素による有機物の溶脱は少量でありシール性能に大きな影響が無いことを示すことができた。発泡した二酸化炭素の挙動の解明では、岩石内部における気泡の生成を観測した。この結果、深部での発泡は起こりにくいことが明らかになっており、現在はこの結果を用いてより一般性のある評価を行っているところである。また、二酸化炭素地中貯留技術開発の一つとして、蛇紋岩体の地化学環境を利用したCO<sub>2</sub>地中鉱物固定の技術調査を行った。この技術を利用した場合の二酸化炭素の固定量の試算から、二酸化炭素削減に有効な技術であるとの見通しが立った。これに関しては実際の蛇紋岩体における試験を計画中である。

4. 成果 (A 4版 3枚程度)

### 二酸化炭素地中貯留における長期的シール性能の検討

#### (1) 目的

二酸化炭素地中貯留の長期的安全性において、キャップロックのシール性能は最も重要である。ところが、一般的にキャップロックとして期待される頁岩において1~10数%の有機物質が含まれているものがあり、これらの有機物が超臨界二酸化炭素に溶解し、キャップロックを劣化する可能性がある。本研究では超臨界二酸化炭素との反応試験を行い、シール層の安定性を評価した。用いた岩石試料は、岩野原CO<sub>2</sub>-1坑のボーリングコアで採取された試料のうち、キャップロックとされる層の深度1,080 mにおけるシルト岩である。

#### (2) 有機物溶脱量測定試験

本試験は、岩野原ボーリングコアのシルト岩を粉末にして、含まれている有機物量を測定した。また、高温・高圧下における超臨界二酸化炭素によって溶脱させた後の有機物量をCNアナライザで測定し、未反応の試料の有機物量との差から溶脱量を求めた。

圧力条件は深度1,000 mに相当する10 MPa、温度条件を50、100、150 とし、二酸化炭素による抽出処理期間を10日間とした。未処理試料の有機物量は、炭素・窒素合わせて0.25wt%であったが、酸素・水素・硫黄などを合計すると0.5wt%程度であると考えられる。一般的な油母頁岩などと比較すれば少ない値である。

炭素および窒素の含有量は、未処理試料と比較すると温度によって増加したものと減少したものと

があるが、これは試料の個体差によるものと考えられる。データの偏差が試料の個体差によるものであるならば、炭素および窒素の含有量に及ぼす抽出処理の影響はデータの偏差以内に収まっている。比表面積についても同様であり、二酸化炭素による処理と比表面積の間には顕著な関連は見られない。これらのことから、超臨界二酸化炭素がシール層内有機物に及ぼす効果は小さいものであると考えられる。

### (3) シール層安定性試験

本試験では、高温高圧下で  $1\text{ cm}^3$  程度のブロック型の岩野原キャップロック試料を超臨界二酸化炭素で有機物の抽出処理をした。処理後の試料の間隙率測定を行い、それに基づいて透水係数を計算した。

未処理および処理後のシルト岩試料に対し、水銀ポロシメータを用いて空隙率と空隙半径分布を計測した。得られた空隙半径分布と空隙率から、比表面積と透水係数を計算した。以上の水力学的特性に対して、同一の条件下で二酸化炭素処理をした3つの試料の平均値を求めた。

一つの未処理試料の空隙半径分布を取得した。全ての試料はバイモーダルな空隙半径分布を持つ。分布のピークはおよそ  $0.01\ \mu\text{m}$  と  $1\ \mu\text{m}$  である。50 で30日間および150 で30日間の処理を行った試料の空隙半径分布を比較すると、処理後の空隙半径分布は、50 では約1.6倍、150 では約1.26倍程度、半径が大きくなる方向にわずかにシフトした。これらが超臨界二酸化炭素の影響であるならば、 $\mu\text{m}$  オーダ以下の空隙に分散していた有機物が溶脱されたと考えることができる。また、それぞれの条件に対して平均値をとった空隙率の経時変化を調べた。50 での処理後の試料は、未処理のものと比較して1%程度の空隙率の増加が見られた。

計測された空隙率と空隙半径分布から、サンプルの比表面積および透水係数を計算した。これらは空隙形状を全て円柱と仮定したものである。計算した比表面積は二酸化炭素処理前後でほぼ同じ値を持つという結果が得られた。

計算して得られた透水係数の経時変化を調べた。50 で処理した試料の透水係数は、未処理のものと比較して10%程度増加した。透水係数は10日目以降には一定になっており、二酸化炭素による影響は速やかに進行すると考えられる。

### (4) 有機物溶脱によるシール性能変化

岩野原実証試験現場シール層試料内の全有機物量は非常に少ない一方、超臨界二酸化炭素によって透水係数は  $1.23 \times 10^{-5}$  ダルシーから  $1.37 \times 10^{-5}$  ダルシーまで増加することが示された。一般的にはシール層の透水係数は貯留層のものと比べて数桁小さいので、シール性能に大きな変化はないとした。

圧入した二酸化炭素が浮力によってシール層に浸入する圧力（スレッシュホールド圧）は、シール層岩石の空隙サイズに依存する。計算によると、貯留可能な二酸化炭素厚さは135mから118mに減少した。以上より、有機物溶脱の影響を十分に考慮して貯留量を求める必要があることが示された。

### (5) まとめ

以上の結果から、超臨界二酸化炭素による岩野原キャップロックへの影響は、サンプル内の全有機物量は非常に少ないものであるためマクロレベルでは認められないが、 $\mu\text{m}$  のオーダのマイクロレベルでは若干の影響がある可能性があることが明らかになった。

地中貯留一般のキャップロックに対しては、粒子を結合させている微量の有機物の溶脱が空隙構造を大きく変化させ透水性が増加する可能性もある。有機物の溶脱による空隙構造変化が岩盤の力学的強度の変化をもたらすなどの可能性も考えられるため、様々な試料を用いた包括的な研究が必要である。

## 地中における発泡した二酸化炭素の挙動の解明

### (1) 目的

岩石試料を用いた室内実験において、岩石の空隙内における発泡条件の決定と、気相の成長・上昇速度の計測が可能なシステムを開発し、気相分布を得る手法を確立する。

### (2) 計測システムの開発

岩石の間隙水中の発泡現象を観測するために、比抵抗計測による気相分布の可視化を採用した。これは、気相二酸化炭素は絶縁体であるのに対し、模擬地層水は電気比抵抗を低く調整可能であり、鋭敏に検出ができると期待されるからである。この圧力容器内部における電気比抵抗分布計測システムによって、従来困難であった高圧下での比抵抗計測が可能となった。

### (3) データ解析法の開発

予備実験の結果を考慮して電極配置等の実験条件を最適化し、この条件に基づいて電位差データから比抵抗分布を計算する解析法を開発した。

予備実験における信号の入出力法では、岩石試料内部の半径方向の比抵抗分布が得られない。このため、様々な電極の組み合わせで電流を流した場合の応答を計測する必要がある。始めに、比抵抗分布が設定された岩石内部の電位分布を、電流電極の組み合わせを変えて計算した。この計算で得られた電極間電位差と電流値を用いて、設定した比抵抗分布が再現できる解析法を求めた。

逆解析を行う計算法として、アルファセンター法を用いた。アルファセンターは比抵抗分布を表現するために想定する媒体である。具体的にはアルファセンターは比抵抗の逆数の平方根である。この方法は比抵抗分布を同心球の重ね合わせで表現するものであるが、気泡はスポット状に発生すると考えられるため、気泡生成観測に適すると判断した。また、比抵抗を簡単な級数の和で記述するため、計算時間が短いという長所がある。

アルファセンター法を用いるにあたって、適切な比抵抗分布を得るために、境界条件の設定やアルファセンターの位置などのいくつかの技術的な点について試行した。これらのうち最適と考えられる組み合わせを選び、解析法の完成とした。これによって、電極間隔程度の解像度において、気泡の分布がおおよそ適切に計算できることが示された。

### (4) 砂岩を用いた発泡試験

製作した計測システムを用いて予備実験を行った。岩石試料は Berea 砂岩を用いた。この試料は主として石英から構成されているため、電荷をためる鉱物が少なく絶縁体とみなすことができる。実験には直径 5cm、長さ 12cm にカットした試料を用いた。模擬地層水は、比抵抗を 1 m に調整した塩化カリウム溶液に 6MPa で CO<sub>2</sub> を飽和させたものを用いた。

試料を圧力容器内部にセットし、拘束圧を 10MPa まで加圧した。試料内部の真空ポンプで減圧した後、模擬地層水を注入した。模擬地層水を注入して十分に時間が経過して岩石内部の流体が安定した後、模擬地層水の圧力を徐々に低下させた。一定量減圧するごとに各電極間の電位差を計測した。

計測された発泡 CO<sub>2</sub> 体積は、平衡を仮定した場合の計算値に比べて大きく低下しており、高い過飽和度となっていた。これは、気泡の生成に必要な体積の間隙水を排除するためには大きなエネルギーが必要であるからと考えられる。試料内部の比抵抗分布を可視化すると、スポット状に高比抵抗部が現れていた。この結果から CO<sub>2</sub> は限られた部分でのみ発泡し、大部分では高い過飽和度を維持していることが明らかになった。

### (5) まとめ

地層水に溶解した CO<sub>2</sub> は地中ではほとんど発泡せず、貯留地点から離れた地域において CO<sub>2</sub> が

集積する可能性は小さいことが明らかになった。この結果から、現在はより一般的な CO<sub>2</sub> 地中貯留技術の長期的・広域的な安全性について評価している。

## 蛇紋岩体の地化学環境を利用した CO<sub>2</sub> 地中鉱物固定の技術調査

### (1) 目的

蛇紋岩体での原位置での CO<sub>2</sub> 圧入試験・モニタリングと室内試験によって、試験サイトでの CO<sub>2</sub> 貯留可能量の試算および効率的な固定化システムの提案を行うために必要な技術を整理する。

### (2) 技術概要

蛇紋岩体はその生成過程によって高アルカリ地下水を伴うことが多い。鉱物固定化システムには、高アルカリ地下水の中和作用を利用する。

蛇紋岩体にボーリング孔を掘削し、CO<sub>2</sub> が溶解した水を圧入する。圧入位置では低い pH であるが、圧入によって岩体内部を移行するうちに pH がもとの値に回復し、地下水中の Ca や Mg などのイオンと反応し炭酸塩鉱物となって沈殿する。CO<sub>2</sub> を連続的に圧入する際に岩体の透水性を計測しその変化を調べることで、岩体内部での炭酸塩沈殿状況と反応岩体サイズが得られる。

ボーリング孔掘削時および圧入試験終了時のコアを採取し試験をすることで、炭酸塩の沈殿状況と亀裂幅の影響についての情報が得られる。また CO<sub>2</sub> 圧入中の地下水を採取することで岩盤からのイオン溶脱量が得られる。これらのデータを現場での透水性変化の解釈に用いる。

以上で得られた CO<sub>2</sub> と地下水および岩盤の反応・移行プロセスによって、溶解（中和）量と沈殿量の把握が可能となる。さらに試験サイトでの CO<sub>2</sub> 貯留可能量の試算および効率的な固定化システムの提案が可能となる。

### (3) 二酸化炭素削減シナリオ

蛇紋岩体に存在する孔隙に貯留可能な CO<sub>2</sub> 量を、岩体体積、孔隙率、貯留率、CO<sub>2</sub> 密度から計算すると、日本全国の蛇紋岩体に約 7 億トン CO<sub>2</sub> の貯留が見込める。さらに蛇紋岩および地下水中に存在する Mg、Fe などによって、貯留した CO<sub>2</sub> の大部分が長期的には炭酸塩鉱物として固定され、より安全に貯留されることが期待できる。

2010 年までに、総量 10 万トン CO<sub>2</sub> 規模の実証試験を行う。さらに 2030 年までには、国内に偏在する蛇紋岩体に近い地域の CO<sub>2</sub> 排出源を対象に年間数十万トン CO<sub>2</sub> 規模で実用化を目指す。

### (4) まとめ

国内に広く存在する蛇紋岩体とそれに伴う高アルカリ地下水には CO<sub>2</sub> 鉱物固定化能力がある。蛇紋岩体を利用した鉱物固定化の実用化を目指し、システムを構築するための技術を整理した。蛇紋岩体にボーリングコアを掘削し CO<sub>2</sub> を圧入する際の透水性の変化を計測することで、固定に必要な蛇紋岩体体積と固定された CO<sub>2</sub> の量が得られることが明らかになった。今後はこれをもとに固定化システムの構築を行う。

5 . 成果の対外的発表等

( 1 ) 論文発表 ( 論文掲載済、または査読済を対象。 )

- Ikuo Okamoto, Xiaochun Li and Takashi Ohsumi, Effect of supercritical CO<sub>2</sub> as the organic solvent on cap rock sealing performance for underground storage, Energy (査読済)

( 2 ) 口頭発表 ( 発表済を対象。 )

- The 5th International Symposium on CO<sub>2</sub> Fixation and Efficient Utilization of Energy  
2002 年 3 月 4 ~ 6 日、 東京工業大学百年記念会館  
発表タイトル : Effect of Supercritical CO<sub>2</sub> as the Organic Solvent on Sealing Performance for Underground Storage
- 地球惑星科学関連学会 2002 年合同大会  
2002 年 5 月 27 ~ 31 日、 国立オリンピック記念青少年総合センター  
発表タイトル : 超臨界 CO<sub>2</sub> によるシルト岩中有機物の溶脱
- 第 6 回温室効果ガス制御技術国際会議 ( Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies:GHGT-6 )  
2002 年 10 月 1 ~ 4 日、 国立京都国際会館  
発表タイトル : Effects of Supercritical CO<sub>2</sub> on the Integrity of Cap Rock
- 地球惑星科学関連学会 2003 年合同大会  
2003 年 5 月 26 ~ 29 日、 幕張メッセ国際会議場  
発表タイトル : CO<sub>2</sub> で飽和した間隙水中の発泡現象

( 3 ) 特許等 ( 出願番号を記載 )

特許なし