

CO<sub>2</sub>地中中和に関する研究

鈴木 健一郎 奥澤 康一

Study on a System for CO<sub>2</sub> Microbubble Storage  
Considering Neutralization Processing

Kenichiro Suzuki Koichi Okuzawa

## Abstract

CO<sub>2</sub> dissolved in water is weakly acidic and reacts with the minerals in the surrounding rocks. It is well known that acidic solution is neutralized by rocks as it soaks into the ground; however, the ability of neutralization is not completely estimated. In this study, in order to show the storage ability of rocks in neutralizing CO<sub>2</sub> microbubble dissolved water, the distribution of rocks that has ability of neutralization was investigated, and a column and a tank of crushed rocks were subjected to a flow-through type dissolution experiment and CO<sub>2</sub> micro-bubble injection experiments, respectively. The results show that injected CO<sub>2</sub> dissolved water sunk and neutralized.

## 概 要

弱酸性のCO<sub>2</sub>溶解水の地中貯留は環境負荷が懸念されている。炭酸塩鉱物を含む岩盤に溶存CO<sub>2</sub>に起因する酸性水を注入すれば、岩石成分の溶出と溶存CO<sub>2</sub>との反応によりその岩盤は、天然の中和槽となる。この原理を利用すれば、大規模な地上設備を必要とせずCO<sub>2</sub>溶解水を中和処理できる。この研究の目的は、地下水利用の及ばない深部の炭酸塩鉱物を有する岩層内に、CO<sub>2</sub>ガスをマイクロバブルによって溶解させた溶解水を注入することにより、地中でCO<sub>2</sub>を中和処理することが可能であることを示すものである。そのため、我が国における中和化対象岩盤の分布状況調査から国内貯留域を示し、岩石のカラムおよび土槽での通液試験により、溶解水は中和され地中に安定貯留されることを示した。

## 1. 緒言

アメリカ海洋大気局(NOAA)が、2016年5月23日に南極の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)濃度が400ppmを越えたと発表した<sup>1)</sup>。地上の観測点ではすでに各地で400ppm越えを記録しており、日本では月平均で2012年12月<sup>2)</sup>に、洋上のハワイマウナロア観測所で2013年5月<sup>3)</sup>に400ppm越えを記録し、南極での400ppm越えはNOAAの観測史上初のことで、400万年ぶりのことだとみられている。

温暖化の要因はCO<sub>2</sub>の濃度、太陽照度、エアロゾル濃度など様々考えられているが、大気中に排出されたCO<sub>2</sub>の影響が最も大きく<sup>4)</sup>、産業革命以来の気温上昇は、CO<sub>2</sub>の総累積量と相関があることが示されている<sup>4)</sup>。

削減努力を惜しみ、気温上昇を許すとどのようなリスクがあるのだろうか。北極の融氷、海面上昇など世界的な影響の他、国内では、渇水リスク増加、河川/湖沼の水質変化、高波・高潮リスクの増加、大雨災害の深刻化、動植物の生息域の変化の他、感染症、熱中症などの増加も懸念されている<sup>5)</sup>。

これらのリスク低減のために、CO<sub>2</sub>を削減しようとすると再生可能エネルギー、原子力、CCSの合計による低排出エネルギー供給は、2010年時点の3倍から4倍に達する。これを実現するためには、世界が一致協力し、温暖

化対策技術の進歩、普及が条件となる<sup>6)</sup>。

2015年末にCOP21が開催され、世界196カ国が参加し、京都議定書約束期間の2020年以降の長期的な温暖化対策についてパリ協定が結ばれた。189カ国からINDC(各国が自主的に定めた目標とその根拠を示した約束草案; Intended Nationally Determined Contributions)が提出された。日本の目標値は2030年に2013年基準の26%削減となっている<sup>7)</sup>。2016年9月末時点で批准国の温室効果ガスの排出量が世界の総排出量の55%以上に達する見込みとなっており、2016年11月には発効する可能性が高い<sup>8)</sup>。

CO<sub>2</sub>の処分技術として考えられているのが、二酸化炭素地中貯留(Carbon dioxide Capture and Storage; CCS)である。世界的なCCSの動向として、CO<sub>2</sub>の圧入は、原油の増産を目的とした油田へのCO<sub>2</sub>圧入(EOR)が主流で、2015年時点では世界で15件の大規模CCSプロジェクトが操業中である。国・地域別では北米が世界のCCSをリードしているが、計画中のプロジェクトでは、欧州、中国に移行する<sup>9)</sup>。

一方、石油資源の乏しい我が国では、EORを行う余地は小さく、帯水層へのCO<sub>2</sub>圧入が主になり、北海道苫小牧地域においてCO<sub>2</sub>分離回収から圧入までを行う実証事業が開始されたところである。

苫小牧で進められている大規模集中型CO<sub>2</sub>地中貯留に

よるCO<sub>2</sub>の削減に加えて、マイクロバブルを用いてCO<sub>2</sub>を地下水に急速溶解させて貯留する分散型貯留法が提案されており、筆者らはその成立性を検討してきた (Fig.1)<sup>10</sup>。構造的にCO<sub>2</sub>が貯留(トラップ)される段階から、超臨界のCO<sub>2</sub>が溶解して岩石鉱物との反応により鉱物化することで貯留の安全性が高まっていく、というのがIPCCの考え方<sup>11</sup>)である。Fig.2は、マイクロバブルにより地下水中に瞬時にCO<sub>2</sub>を溶解させた場合の貯留安全性について示したものである。溶存CO<sub>2</sub>に起因する酸性水が炭酸塩類を含む岩盤に浸透すると、岩石成分の溶出とそれとの反応によりその岩盤は、天然の中和槽となる。この原理を利用すれば、大規模な地上設備を必要とせずCO<sub>2</sub>溶解水を中和処理でき、中小規模排出源近傍において実施すれば、CO<sub>2</sub>の輸送コストの削減にもつながる。

しかし、深部帯水層や堆積盆における枯渇油ガス田などの通常の貯留層では、炭酸塩鉱物を形成するために必要なカルシウム、マグネシウムおよびイオンに富むシリカ鉱物が不足するため鉱物化には限定的である。そこでIcelandの研究グループは、深度400mから800mの玄武岩層にCO<sub>2</sub>を溶解させる原位置実験を行い、注入した95%以上のCO<sub>2</sub>が2年弱の間に炭酸塩鉱物となって沈殿し、安定的に貯留されたと報告している<sup>12</sup>)。

筆者らは、これまでマイクロバブルを用いて急速溶解させてCO<sub>2</sub>を貯留する可能性について、FS, 実験, 解析を行ってきた。地下水の器である岩盤中に炭酸塩鉱物が存在すると、溶けたCO<sub>2</sub>は岩石成分と反応して、溶解水は中和し、時間経過とともに鉱物化し、安定的に地下に存在する。ここでは、我が国における中和化対象岩盤の分布状況調査結果を示すとともに、これらの仮定を実証するために、要素試験および模擬地盤での注入試験を行った結果について述べる。

## 2. 我が国の炭酸塩岩類の分布

石灰岩および石灰質岩の分布域を、(国研)産業技術総合研究所20万分の1シームレス地質図<sup>14</sup>)を参照し、おおよそ1×1km程度以上のまとまった分布面積を持つものを抽出した (Fig.3)。

石灰岩岩体の多くは中生代以前の付加体中の石灰岩であり、岩体の多くは中生代以前の付加体中の石灰岩であり、古生代の大陸縁辺部に堆積した石灰岩も東北地方の一部で採掘がなされている。一方、新生代の石灰岩および石灰質岩は、付加体中のものも1地点あるものの、その他は現地性の石灰岩および石灰質岩である。現地性の石灰岩および石灰質岩のうち南西諸島に分布するものは琉球石灰岩と呼ばれ、更新世に堆積した主にサンゴ礁起源の石灰岩である。琉球石灰岩には空隙が多く、透水性が高いという特徴がある。

地中中和処理を実施するには、規模の大きい石灰岩・石灰質砂岩が分布するだけでなく、近傍に比較的大きなCO<sub>2</sub>排出源がある地点が望ましい。上記の46の石灰

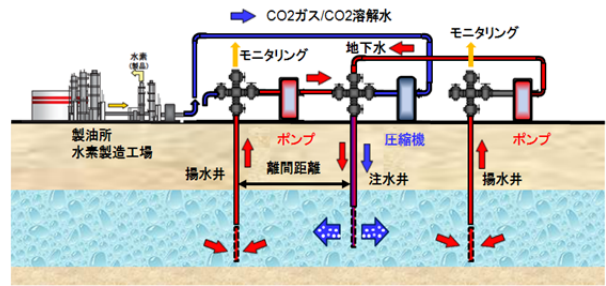


Fig.1 分散型CCSのイメージ  
Schematic View of distributed CCS<sup>16</sup>)

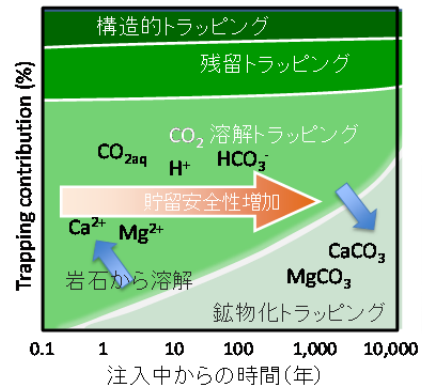


Fig.2 マイクロバブルによる溶解分散型CCSの貯留安全性の概念<sup>12</sup>)を加筆修正

Concept of Storage Security Micro-Bubble CO<sub>2</sub><sup>12</sup>) corrected

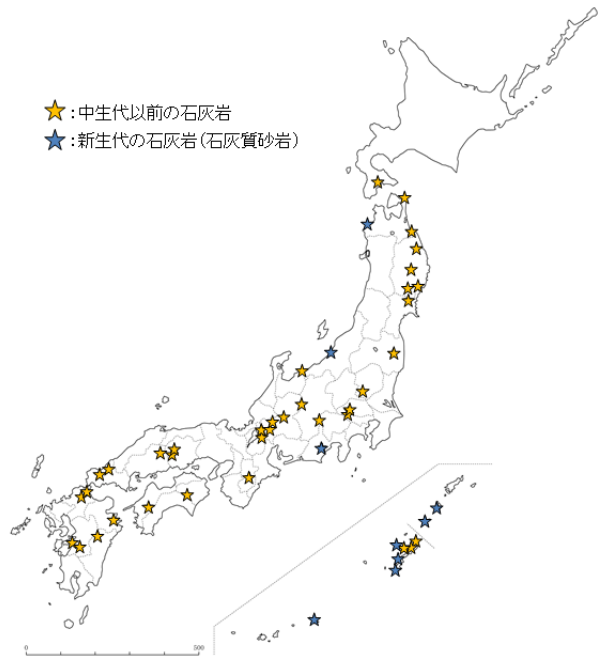


Fig.3 国内の主要な石灰岩および石灰質岩の分布  
The Distribution of Limestone and Calcareous Rock

岩・石灰質砂岩地域のうち、CO<sub>2</sub>排出源としての比較的大きな工場等がある地域として11地域(北斗, 八戸, 大船渡, 長岡-柏崎, 青海, 秩父, 静岡, 大垣, 美祢, 平尾台, 津久見)を抽出した。

また、堆積盆については、Caを多く含み、中和能力が高いと考えられる上総層群に着目した。上総層群は、鮮新世末期から更新世中期に主に深海～浅海(上部の一部は陸成層)で堆積した地層である。地上では房総半島中央部から神奈川県東部にかけてまとまって分布し、地下では関東平野の広い範囲にわたって分布する<sup>15)</sup>(Fig.4)。主に砂岩、泥岩から構成され、多くの火山灰層を挟在する。地層厚は房総半島中央部から東京湾北部にかけて厚くなっており、最も厚いところでは2,000m以上に達する。岩石薄片の観察およびX線回折(XRD)分析から、炭酸塩または石灰質の化石については、砂岩よりも泥岩に多く含まれる傾向が認められた。主要13元素の蛍光X線(XRF)分析を行った結果、CaO量は、CaOとして泥岩が2.6～5.1%、砂岩が2.8～2.9%と泥岩の方が高い傾向があった<sup>16)</sup>。

### 3. 中和処理能力算定のための室内実験

炭酸塩岩の代表である石灰岩(琉球石灰岩)および堆積岩の代表である砂岩(上総層群砂岩)試料を用いて、マイクロバブルによるCO<sub>2</sub>溶解水に浸漬経過時間とともにpHおよび電気伝導度の変化、溶解水の成分分析を実施した。

琉球石灰岩の通液試験の状況をFig.5に示す。通液試験におけるpHと電気伝導度(EC)の変化をFig.6に示す。通液した初期CO<sub>2</sub>溶解水のpHは4.2であり、通液後の透過溶液は、2L通過後にはpH6.0を超えてほぼ一定で推移している。ポンプ流量は、0.21g/minである。24分間で60mmの石灰岩カラムを透過することになる。電気伝導度の急激な上昇が10,600g透過以降で現れるが、このような現象の前後で注入側水圧が増加し、その後低下することを追試で確かめた。Fig.7にはCaイオンとMgイオンの変化を示す。その他の陽イオンは検出されなかった。Caイオンの濃度が電気伝導度変化と同様な変化をしており、必ずしも定常な流れでなく、析出に伴う目詰まりが予想される。平均の溶解速度は、 $3.87 \times 10^{-15} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ と推定された。

Fig.6およびFig.7にX線CTと示した時点で、試料にX線CTにかけ間隙分布を調べた。結果をFig.8に示した。図にはX線CTで得られた間隙分布を初期、10,000g通過後、20,000g通過後と比較して示した。横軸は、空隙体積の対数を取っており、縦軸はその体積を持つ空隙の頻度である。空隙体積が小さい領域 $10^{-2} \text{ mm}^3$ 以下の空隙体積は、初期>10,000g通液>20,000g通液の順に少なくなっているが、間隙径が大きくなると通液後の方が頻度が高い。すなわち、より大きな間隙が増えていることを意味している。CT観察範囲での全体空隙容積では、初期空隙容積 $825 \text{ mm}^3$ が10,000g通液後には、 $1,015 \text{ mm}^3$ と増加し、20,000g通液後は $829 \text{ mm}^3$ と戻った。目詰まりの傾向は示

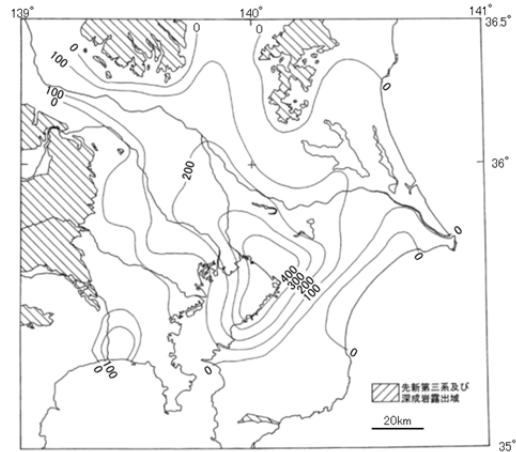


Fig.4 上総層群上面深度分布<sup>15)</sup>  
Altitude Distribution of Upper Surface of the Kazusa Group

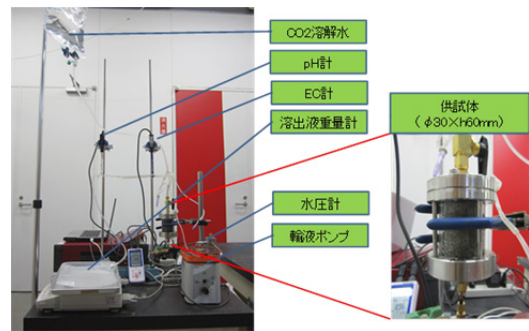


Fig.5 カラムの通液試験  
Flow-through tests of Ryukyu Limestone

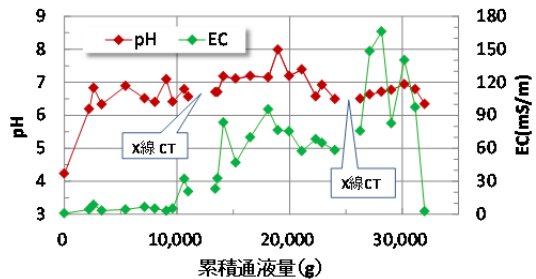


Fig.6 pHおよびECの変化(琉球石灰岩)  
Change of PH and EC for Cumulative Flow (Ryukyu Limestone)

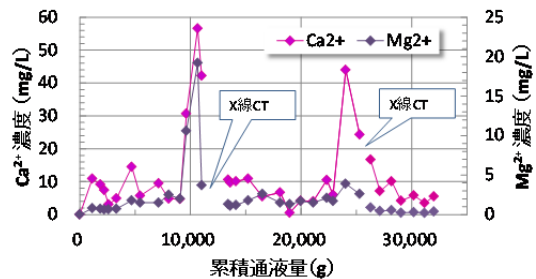


Fig.7 CaおよびMgイオン濃度変化(琉球石灰岩)  
Change of Concentration of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> Ion for Cumulative Flow (Ryukyu Limestone)

している。

#### 4. 大型模擬土層の通液試験

通液試験は、孔内で発生させたマイクロバブルが瞬時に溶解して、水に比べて重いCO<sub>2</sub>溶解水は土槽の中でどのような挙動をするかを確認し、さらに、注入停止後のCO<sub>2</sub>溶解水の挙動を実験的に明らかにする目的で実施した。土槽でのマイクロバブルの発生状況を示すために、同一径の透明アクリル管内で同様な条件で発生状況を再現したものがFig.9である。この状態でpHは5.7となり、管から土槽内に供給される。土槽は、砂利を自然落下で詰め、水酸化カルシウム溶液で飽和させた後、二酸化炭素をガスで通すことにより炭酸カルシウムを析出させ全36点の採水により中和したことを確認した。その後、排水して再度水道水を満たし、全体の水のpHを測定した。Fig.10に大型土槽を用いた通液試験の模式図を示す。中央の塩ビ管がボーリング孔を模擬した注入孔で、マイクロバブル発生ノズルを用いて、Table.1に示す3ケースの通液を行った。Fig.11に通液中に計測された側面中央でのpH計測結果の一例(ケース2)を示す。凡例はFig.10を参照されたい。マイクロバブルにより瞬時に溶解してpH5.7となったCO<sub>2</sub>溶解水は中央の注水区間から土槽に通液され、側面の中央排水孔から10分間隔で採取した溶液のpHをプロットしたものである。上部LU2およびLM2排水孔では注入による反応が見られず、下部の排水孔LL2では沈降した溶解水が反応しpHが低下した。注入停止後100時間までの側方排水のpHの変化をFig.12に示す。凡例はFig.11と同様にFig.10に従う。下部排水孔のみでのpH低下が進み、CO<sub>2</sub>溶解水が沈降していること、上部への拡散は100時間程度では起きないことを定性的に確認できた。また、模擬ボーリング孔上部から上昇してくる未溶解のCO<sub>2</sub>の量を計測したが、孔内からの漏洩は注入量の1%以下であった。

#### 5. 上総層群砂岩における通液試験

この試験では、大型土槽でのCO<sub>2</sub>溶解水挙動の再確認と上総層群砂岩の中和化能力の確認を目的とした。土層の構成をFig.13に示す。計測項目は、入力側で、注入水の流量および注水圧、注入CO<sub>2</sub>の注入量と注入圧、CO<sub>2</sub>流量計により中央の管上部からのCO<sub>2</sub>排気量である。出力側では、注入開始から5分間隔で左右排水孔からの排水のpHを計測し、CO<sub>2</sub>溶解水の移動を把握することを試みた。実験結果をFig.14に示す。Fig.14は右側での計測結果であるが、反応が底部(4R)で起こり、注入を停止すると徐々に元のpHまで戻っている。これは、注入したCO<sub>2</sub>溶解水の酸を緩衝してさらに緩衝能力を保持していることを示している。

上総層群の砂岩にどのような変化が現れているか検討するため、通液後の土槽の一部から試料を採取して、X

線回折分析(XRD)によって試料中に含まれる主な鉱物組み合わせとその定性的な量比を、蛍光X線分析(XRF)によ

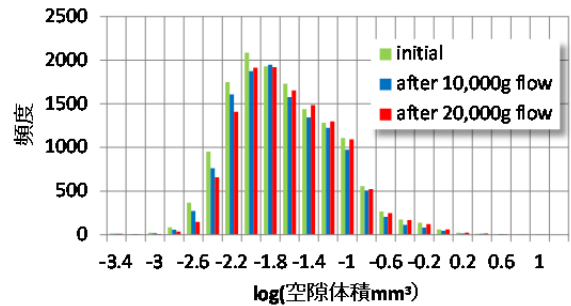


Fig.8 空隙体積分布の変化(琉球石灰岩)  
Change of the Distribution of Pore Volume (Ryukyu Limestone)

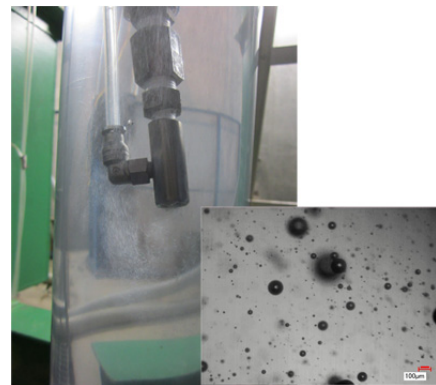


Fig.9 孔内でのマイクロバブル発生状況  
(顕微鏡映像)  
Appearance of Micro-Bubble in a Borehole

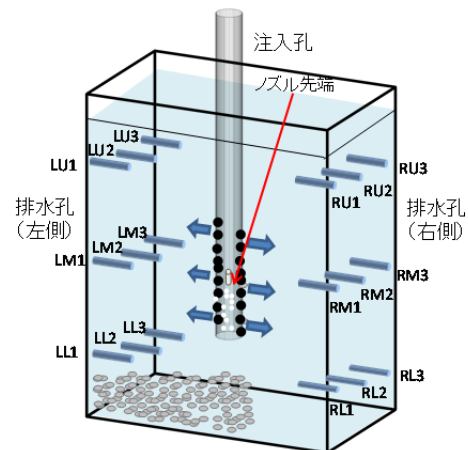


Fig.10 大型土槽の通液試験状況  
Whole View of Large Scale Flow-Through Test

Table.1 実験ケース  
Experiment Cases

	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	注入時間	全CO <sub>2</sub> 注入量	計測期間
ケース1	300ml/分	300ml/分	300分	90L	12日
ケース2	300ml/分	300ml/分	480分	144L	4日
ケース3	1000ml/分	700ml/分	110分	77L	9日



って主要元素の化学組成を求めた。試料採取位置は、上部排水孔位置から孔近傍、排水パイプ近傍(中央)および土槽端の3位置、深度は層の上部、中央、下部である。採取位置の状況をFig.15に示す。

XRF分析結果をFig.16, Fig.17およびTable.2に示す。Fig.16が試料の構成鉱物の初期値, Fig.17が通液後のK3の位置の組成である。Table 2では減少の大きかった成分について各位置での値を示した。通液試験前後の分析値を比べると、特にCaOとMgOが通液前よりも通液後の方が低くなっている傾向が認められた。CaOについては土槽に入れた砂岩内でのばらつきの可能性もあるものの、より炭酸塩鉱物を消費したと考えられるCO<sub>2</sub>溶解水を注入するストレーナ近傍と、通液実験の際のpHの低下が大きい土槽下部でよりCaO量が低下する傾向が見られることから、CO<sub>2</sub>溶解水の注入によって炭酸塩鉱物が溶解し、砂岩中のCaO量が低下した可能性が考えられる。

6. まとめと今後の課題

CO<sub>2</sub>ガスをマイクロバブル化して注入することにより、CO<sub>2</sub>は瞬時に地下水に溶解する。地下水の器である岩盤中に炭酸塩鉱物が存在すると、溶けたCO<sub>2</sub>は岩石成分と反応して、溶解水は中和し、時間経過とともに鉱物化し、安定的に地下に存在する。これらの仮定を実証するために、要素試験および模擬地盤での注入試験を行った。その結果、以下の点が確認された。

- 1)文献調査により、炭酸塩鉱物を含む岩盤は国内に多く分布しており、これらの岩盤を対象にCO<sub>2</sub>を注入し、安定貯留を実施できる可能性があることが確認された。
- 2)要素試験から岩石の溶解速度を推定した。原位置での反応速度は様々な要因が影響するため、今後原位置での試験を実施していく必要がある。
- 3)模型地盤の注入試験により、模擬ボーリング孔でCO<sub>2</sub>をマイクロバブルにより効率的に溶解させ、注入することが可能であることを確認した。孔内からのCO<sub>2</sub>の漏洩は注入量の1%以下であった。
- 4)注入されたCO<sub>2</sub>溶解水は、土槽底部に沈降し、安定的に下部に貯留されることが確かめられた。下部に沈降したCO<sub>2</sub>溶解水は、炭酸塩を含む地盤では中和されることが示された。

溶解状態でのCO<sub>2</sub>の貯留は、超臨界状態でのCO<sub>2</sub>の貯留に比べて貯留量を確保するのが難しい点が指摘されている。この貯留量を確保する方策として、

- 1)分散型の利点である多くの排出源近傍での貯留すること。
- 2)一か所で、貯留される空隙の容量、岩盤との反応面積を確保すること。これには、人工的に岩盤を割る、水圧破砕などの技術が有用である。

これらの技術的課題を解決し、温室効果ガス削減に貢献していくことは、将来において、社会的にも収益としても期待される。

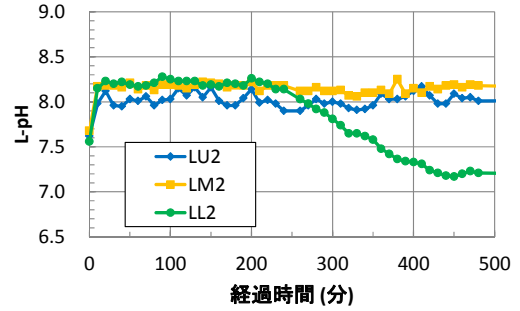


Fig.11 通液試験結果(通液480分)  
Results of Flow-Through Tests (480Minutes)

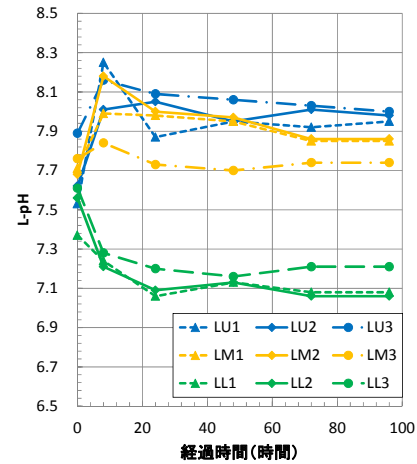


Fig.12 通液試験結果(通液後100時間まで)  
Results of Flow-Through Tests (100Hours)

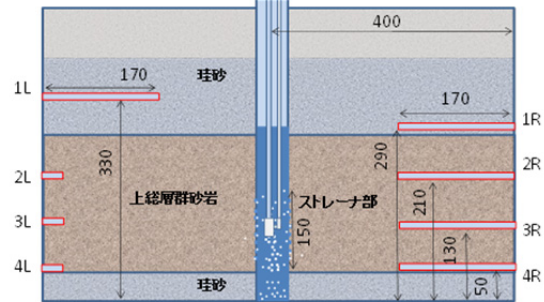


Fig.13 大型土槽の通液試験状況(砂岩)  
Set-Up of Measurements(Sandstone)

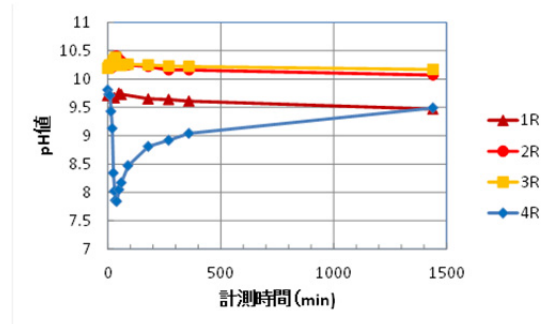


Fig.14 通液試験結果(通液37分)  
Change of PH with ime (Injecting for 37 Minutes)

謝辞

この研究の一部は、(公財)JKAによる競輪の補助金を受けて一般財団法人エンジニアリング協会で実施した。

参考文献

- 1) <http://www.noaa.gov/south-pole-last-place-on-earth-to-pass-global-warming-milestone>, 2016.6
- 2) 気象庁, 各種データ・資料, 二酸化炭素濃度の経時変化, [http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2\\_trend.html](http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/co2_trend.html), 2016.6
- 3) <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/U.S. Department of Commerce /National Oceanic & Atmospheric Administration /NOAA Research/Earth System Research Laboratory/Global Monitoring Division>, Data公開, 2016.6
- 5) 気象庁, 他: IPCC第5次評価報告書 気候変動2014 政策決定者向け要約, 日本語版, 148p, (2014)
- 6) 杉山大志: IPCC第5次評価第3部会報告書の解説, 電力中央研究所経済研究所ディスカッションペーパー, SERC14001, 2014
- 7) Japan's Intended Nationally Determined Contribution (INDC), UNFCCC: Submitted INDC, 2015
- 8) 日本経済新聞2016年9月26日
- 9) GCCSI: The global status of CCS:2015:summary report, 2014
- 10) (一財)エンジニアリング協会: 平成23年度 CO<sub>2</sub>マイクロバブル地中貯留の成立性に関する調査研究報告書, 2011
- 11) IPCC: Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, 199p, 2005
- 12) J. Matter et.al.: Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions, Science 352(6291), pp.1312-1314, 2016
- 13) (一財)エンジニアリング協会: 平成26年度 CO<sub>2</sub>地中中和処理の研究補助事業報告書, 2015
- 14) 独立行政法人産業技術総合研究所: 20万分の1 シームレス地質図, <https://gbank.gsj.jp/seamless/>, 2015,1
- 15) 鈴木宏芳: 関東平野の地下地質構造, 防災科学技術研究所研究報告, 63, pp.1-19, 2002
- 16) 奥沢康一, 鈴木健一郎, 三井田英明, 結城則行: CO<sub>2</sub>地中中和処理実証実験地選定のための炭酸塩鉱物分布調査, 土木学会第69回年次学術講演会, CS4-0.13, pp.25-26, 2014



Fig.15 試料採取位置  
Sampling Location

Table 2 XRF分析結果(左列単位%, 右列変化率)  
Results of XRF Analysis  
(Left Column; Chemical Composition, Right Column; Rate of Variability)

	CaO		MgO		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
K0	5.24	1.00	1.99	1.00	4.02	1.00
K1	3.80	0.73	1.80	0.90	3.88	0.97
K2	3.78	0.72	1.83	0.92	3.95	0.98
K3	3.76	0.72	1.82	0.91	3.80	0.95
K4	3.81	0.73	1.84	0.92	3.85	0.96
K5	4.58	0.87	1.80	0.90	4.00	1.00
K6	4.57	0.87	1.77	0.89	4.04	1.00
K7	3.76	0.72	1.82	0.91	3.89	0.97
K8	3.84	0.73	1.82	0.91	4.08	1.01
K9	4.84	0.92	1.78	0.89	4.00	1.00

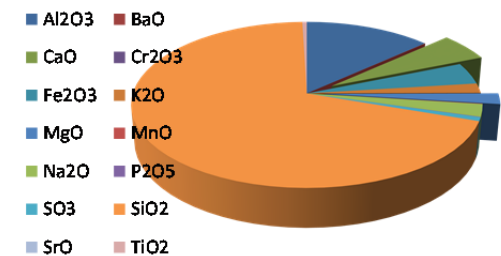


Fig.16 XRF分析による通液前の試料の組成  
Mineral Composition of Sample K0 Analyzed Using XRF before Flowing

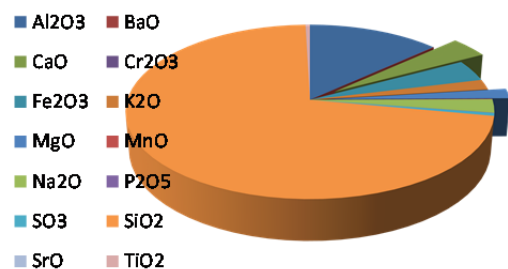


Fig.17 XRFによる通液後の試料の組成  
Mineral Composition of Sample K3 Analyzed