

CO₂マイクロバブル溶解型貯留方式の小規模注入実験

鈴木 健一郎 奥澤 康一

Small-Scale Injection Experiment of CO₂ Microbubble Dissolution-Type Storage

Ken-ichirou Suzuki Koichi Okuzawa

Abstract

As an option of CO₂ capture and storage (CCS) technology, a technique called the CO₂ microbubble storage system (CMS) has been proposed. The CMS stores CO₂ dissolved water that is generated using a microbubble (hereinafter, MB) by replacing it with groundwater in shallow ground. The authors report that CO₂ MB dissolved water is neutralized through the Kazusa formation sedimentary rock by laboratory experiments. To demonstrate the developing MB injection system, a small-scale in-situ injection test was performed and the results are presented. The monitored movement of CO₂ dissolved water using electrical tomography is also described herein. Tracers such as uranin, pH, and electrical conductivity proved the arrival of the CO₂ dissolved water. The existence of micro-nano bubbles within the water pumped up from the observation well is confirmed using resonant mass measurement that can distinguish between fine particles and bubbles.

概要

CO₂分離回収貯留技術の選択肢の一つとして、CO₂マイクロバブル貯留システム(CMS)という技術が提案されている。CMSは、CO₂ガスのマイクロバブルで作製したCO₂溶解水を浅部岩盤の地下水と置換して貯留する方法である。筆者らは、CO₂がマイクロ・ナノバブル状態で含まれる溶解水では、化学反応が加速され上総層群の堆積岩中で中和が進むことを室内実験で確かめた。この報告では、開発した孔内バブル注入装置を用い小規模実験を行い、MB注入装置の実証をするとともに、CO₂溶解水の移動を比抵抗計測によるモニタリングを行った結果について報告する。ウラニンを用いたトレーサー試験、pHと電気伝導度計測により地下水の到達を確認した。共振式質量測定器により粒子とバブルを分離することで、CO₂マイクロ・ナノバブルの粒径分布を計測した。

1. はじめに

2018年7月の西日本を襲った豪雨災害や世界の一連の異常気象に対して、世界気象機関は温暖化ガスの増加に関係しているとの分析を行った¹⁾。このような災害の増加を抑制するため、2016年にパリ協定が発効され、各国が二酸化炭素(以下CO₂)の削減を約束した。今後100年の温度上昇を2℃以下に抑えるための削減を可能にするにはCO₂の地中への貯留が不可欠である。このCO₂分離回収貯留はCCS(Carbon-dioxide Capture and Storage)と呼ばれている。Fig. 1に概念図を示す。ここで実施したCO₂を岩盤中の地下水に溶解させて貯留する方法は、CCSの一つの選択肢である。

マイクロバブルによりCO₂を注入することで、瞬時に溶解させることができ、更にバブルの存在により溶解水には飽和以上のCO₂が含まれる可能性がある。溶解貯留は、年間100万tのCO₂を排出する火力発電所などの大規模な排出源を対象にしたものではなく、数万t-CO₂の小規模排出源を対象に、CO₂排出量の削減を図るものである。また、CO₂が溶解した地下水は、岩盤中のCa、Mg、Feなどの成分との反応によりCaCO₃などの鉱物化するという安定貯留モデルも考えられる³⁾。Carbfixプロジェクトでは、溶解させたCO₂は2年という短期で鉱物化したという報告もされた⁴⁾。

筆者らは、マイクロバブルによるCO₂ガスの瞬時溶解機構に注目し、室内実験において瞬時溶解、岩石注入によるCO₂マイクロバブル水の中和化などについて検証を行ってきた⁴⁾。小規模貯留の可能性を探る目的で、小規模の原位置注入に処する注入システムのプロトタイプを作製し、原位置での小規模注入実験を行い、計測を試みた。

この報告では、マイクロバブル注入システムの検証と計測による貯留管理の検討事例を報告する。共振式質量測定器により粒子とバブルを分離することで、CO₂マイ

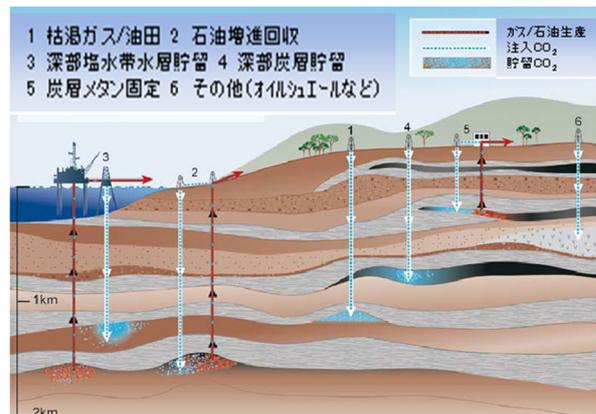


Fig. 1 CO₂地中貯留の概念
The Concept of CCS²⁾

クローナノバブルの残存状態を計測した結果についても報告する。

2. マイクロバブル注入装置

Photo 1にパッカー付き孔内マイクロバブル発生装置試作機を示す。ここでは、既存のボーリング孔に合わせて、直径50mm孔対応のパッカーとした。ボーリング孔径に対応したパッカー、CO₂注入量に合わせてカスタマイズすることが可能である。

Photo 1の右先端にあるマイクロバブル発生装置は、有限会社OKエンジニアリング製のループ流式OKノズル注水量200mL/minである。このノズルはガスについては自吸式であるが、バブルの密度が最大となるようにCO₂ガスの注入量を調整するようにしている。水道水300mL/minに対して、CO₂200mL/minとして60分間注入した場合、CO₂は200×60=12,000mL注入される。今回のシステムでは、注水圧、CO₂ガス圧とも1MPaまでの調整機構により注入量を制御した。

室内にて性能検証するために、photo 2に示す2重にした透明アクリル管で、地盤とボーリング孔を再現し、システムの稼働状況を確認した。マイクロバブルの挙動はラインレーザーにより可視化することを試みた。Photo 2右の拡大写真で緑色レーザーに反射しているのがバブルであり、その密度が濃い部分が孔内を模擬したアクリルパイプである。スクリーンを模擬した穴より外側に移動している様子がわかる。Photo 3には、高速マイクروسコープにより撮影したバブルの挙動を示した。赤矢印で示した位置にマイクロバブル発生ノズルの先端がある。中央に縦に並ぶ黄色矢印位置にボーリング孔のスクリーンを模擬したアクリルパイプの孔があり、その穴よりバブルが右に移動している様子が可視化された。

3. 原位置注入試験

3.1 注入サイトの概要

実験サイトは、室内実験でも中和化の確認された上総層群と接触する礫層を対象とした¹⁾。東京礫層や武蔵野・立川礫層と不整合面を形成している。岩相でみると下位から砂・砂質シルト(上総層)、礫層、粘土層、ローム層、盛り土(表土)となる(Fig. 1)。

対象地域の上総層群にはCa含有量の高い層順がみられ、また堆積物中の間隙水のpHも中性～アルカリ側となっていることが報告されている⁴⁾。そのため、CO₂注入により、中和されることが予想される。

対象地域では、既存の観測井として、深度GL-70mとGL-80mの2本が2mの間隔で配置されており、それぞれ、深度GL-10m、45m、70mの深度に2-4mのスクリーンが設置されており、スクリーンの上下端は止水されている。深度GL-45m近傍(ストレーナ深度:GL-44.00~46.00m(巻線スクリーン、開孔率30%))での揚水試験の結果から、透

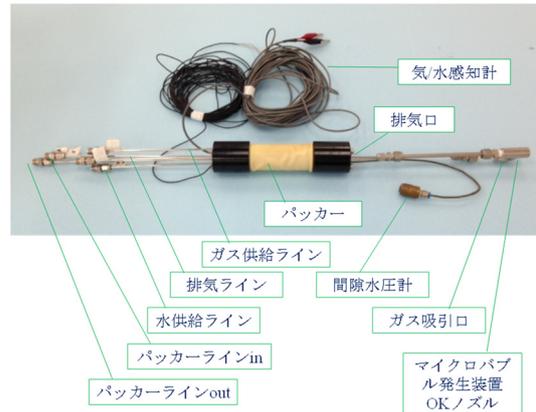
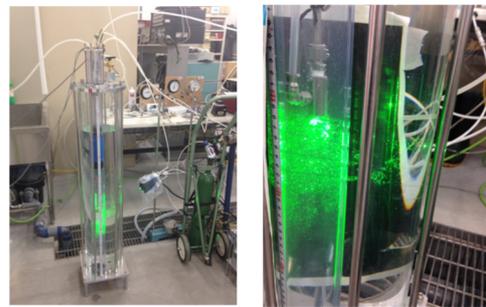


Photo 1 孔内バブル発生装置試作機
Prototype of Micro-Bubble Injection System



Phot 2 装置の室内検証状況
Verification of Micro-Bubble Injection System in Lab.

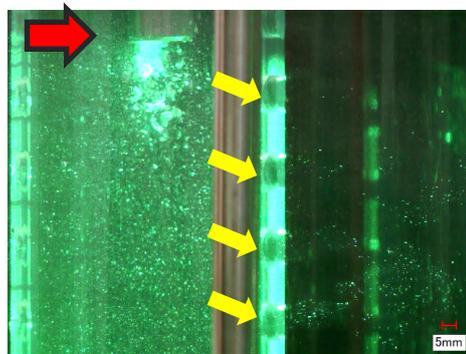


Photo 3 バブルの注入状況拡大
Magnified Behavior of Micro-Bubble in the model bore-hole

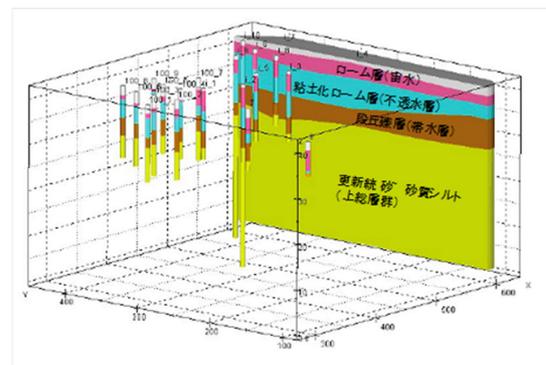


Fig. 1 サイトの地質概要
Geological Characterization of the Injection Site

水係数は $5.43 \times 10^{-7} \text{m/s}$ である。

3.2 注入方法

Fig. 1に示す地層構成のうち、深度-10mから-12mの礫層を対象としたCO₂注入実験を行った。対象断面をFig. 2に示す。深度-10mから-12mの2m区間にストレーナを設け、注入孔(#2)で、マイクロバブル発生装置を用いて、トレーサー入り水道水を300mL/分とCO₂ガスを200mL/分で孔内に定流量で40分間注入を行った。

注入全体の状況をPhoto 4に示す。写真の右から、トレーサー入り注入水(容量40リットルタンク、注入圧力1MPa対応)、注水圧負荷用窒素ポンペ、移動式CO₂ポンペである。注入水およびCO₂の圧力を計測し、データロガーに取り込んだ。

1m間隔で直線状に観測孔を2本(#1および#3)設置し、10分間隔で深度-12mから採水して地下水の温度、pH、電気伝導度(EC)を計測した。また、#3孔において200mL/minの揚水を行って確実に注入孔からの注入量を計測できるようにした。さらに、注入終了後、#3孔において20L/minの揚水を行い、直後と5分間揚水後、10分間揚水後に採取した地下水についてマイクロ・ナノバブルの粒径分布の計測を実施した。また、注入前後に地盤の比抵抗計測を行い、前後での比抵抗の違いも調べた。

3.3 計測結果

3.3.1 ガス注入計測 CO₂ガスの定流量注入状況とその時のガス圧の経時変化をFig. 3に示す。マイクロバブル発生が安定的に確保できるCO₂ガス量は、供給水量300mL/minに対してCO₂ガスを200mL/minであることを実験室で予備的に確かめた。今回の供給水量は、300mL/minであり、図よりガス注入量は原位置においても安定的に供給できていることが確かめられた。定流量で41分間注入を行いCO₂の累積注入量は8,200mLである。また、Fig. 4に示したように注入孔でのガス排出累積量は0.87mLと注入量の0.1%であり、この量を地上で回収できた。マイクロバブル注入システムにより地下水へのCO₂ガスの定流量注入ができたものとする。

3.3.2 水質計測結果 観測孔での水質調査結果をFig. 5とFig. 6に示す。Fig. 5はpHの経時変化である。供給水量300mL/minに対してCO₂ガス200mL/minでマイクロバブル水を作成するとそのpHは4.4、電気伝導度は40mS/m程度となることを別途計測した。Fig. 5より、注入孔#2の両側の#1観測孔および#3観測孔においてpHの低下が確認されバブル到達の影響と考えられるが、Fig. 6に示す電気伝導度の若干の低下傾向はバブル到達の影響とは考えにくい。

3.3.3 トレーサー計測結果 CO₂バブルおよびCO₂溶解水の移動を可視化する意味で、蛍光染料を同時に注入する。今回は、蛍光染料トレーサーとして黄色のウランを、濃度100ppmで用いた。

この他によく用いられる蛍光トレーサーとしては赤色

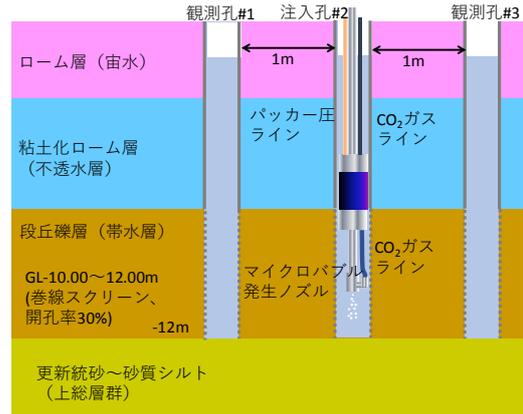


Fig. 2 注入-観測孔断面
Section of Injection-Observation Well Line

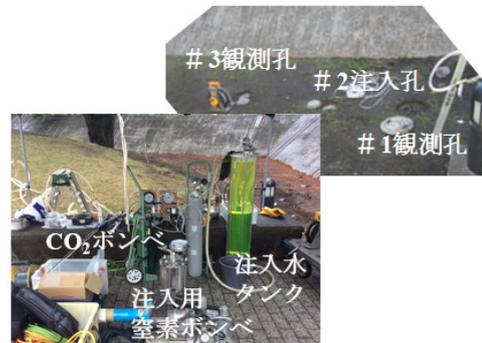


Photo 4 原位置注入のセットアップ状況
Set-Up of Micro-Bubble Injection System

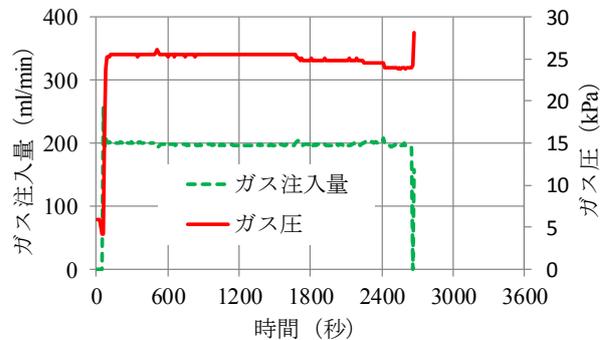


Fig. 3 ガス注入圧と注入量
Injection Pressure and Rate of CO₂ Gas

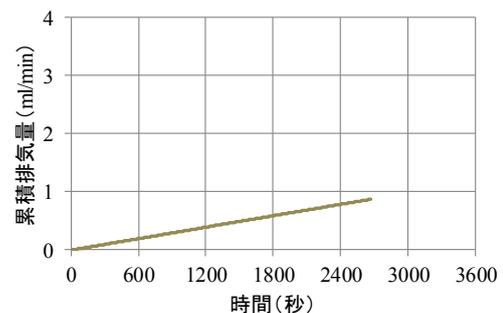


Fig. 4 累積排気量の経時変化
Cumulative Exhaust CO₂ Gas

のローダミンがある。ほとんどの一般的な蛍光トレーサーは、緑色を吸収し、赤い蛍光色を放つ化合物である。ここで黄色のウラニンを用いたのは、地下水に土粒子が混じって茶色を呈した場合に見分けやすいと考えたことによる。

また、相当な希釈が予想されたので、目視で観測する簡易な方法と、経過時間毎に試料を採取して蛍光分析により分析を行った。地下水の採取には、逆止弁のついた採取装置を所定の深度まで沈めて採取する場合と、揚水ポンプを孔底に設置し、継続的に揚水しながら地下水を採取する2種類の方法をとった。採取した地下水は、その場で蛍光光度計、島津分光蛍光光度計RF-5300を用いて分析を行った。蛍光強度は蛍光物質の濃度に比例するため、検量線を作溶液に対して検量線を作成してウラニンの濃度を検量した。結果をFig. 7に示す。注入したバブル水が8分で分析可能となる濃度で到達し、40分の注入後、さらに水道水のみを注入するとトレーサー濃度が減少する関係が得られた。

3.3.4 マイクロバブルの計測結果 マイクロバブル水の到達が、トレーサーの到達により確認されたので、そこに含まれるバブルの計測を行った。まず、レーザ回折・散乱法によるナノ粒子径分布測定装置SALD-7500nano(島津製作所)を用いて採水中のバブル径分布を計測した。粒子にレーザービーム(単色光)を照射すると、その粒子の大きさに応じて様々な方向へ回折光、散乱光が發せられる。これは、粒子は個体粒子でもバブルでも同じである。粒子径が大きい場合(mm~ μ m)の回折・散乱光は、粒子の後ろ側、即ちレーザービームの進行方向側に集中する。粒子径が小さくなるにつれ(μ m~nm), さらに後ろ側へも広がってくる。これらの光の回折・散乱強度分布を解析して粒子径を求める。

バブルの分析は注入水であることがウラニン濃度の確認された1日後の#3孔で採水した試料を対象に実施した。Fig. 8にレーザ回折・散乱法による計測結果を示す。マイクロからサブマイクロの粒子の存在が確認された。しかし、レーザ回折・散乱法では、粘土鉱物やバクテリアなどの固体粒子とマイクロ・ナノ気泡の区別ができない。

そこで、共振式質量分析計(Malvern社製)を用いて気泡と固体粒子の粒子径分布を個別に測定した。ただし、粒径の測定範囲がSALD-7500nanoとは異なることに注意されたい。

共振式質量分析計の原理は、マイクロ流体チャンネルが埋め込まれた共振用カンチレバーを持つMEMSセンサーで、50nm~5 μ mの粒子が流体チャンネルを通ると、カンチレバーの共振周波数が変化し、この変化から粒子の浮遊重量、乾燥重量、および粒子径を求めるものである。この時、カンチレバーの振れ方向により、個体粒子とバブル粒子が区別される。

共振式質量測定法による気泡径分布をFig. 9に、固体粒子径分布をFig. 10に示す。自然状態の地下水中には、固体粒子の存在が気泡に比べて1桁多いことがわかると

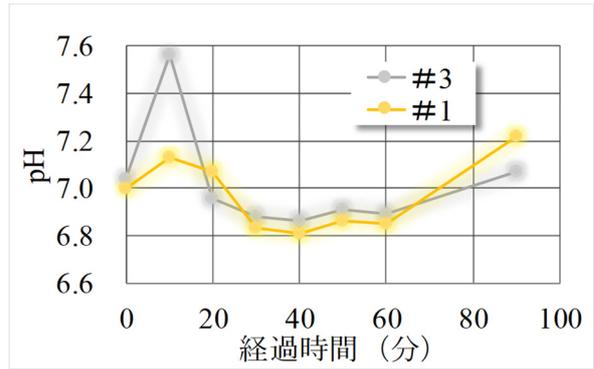


Fig. 5 pHの経時変化
pH versus Injection period

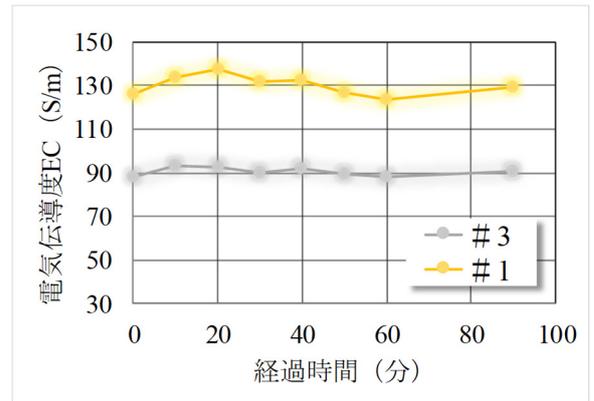


Fig. 6 EC(Electrical Conductivity)の経時変化
EC versus Injection period

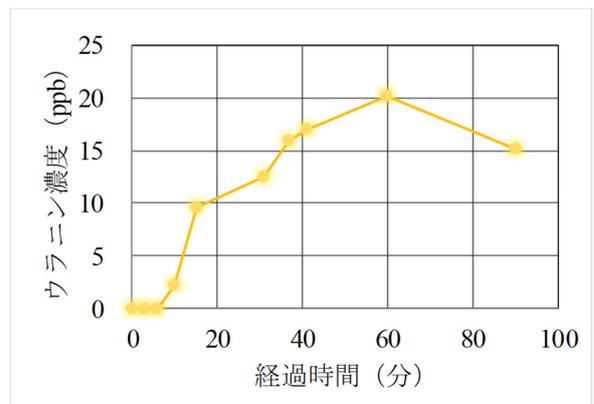


Fig. 7 ウラニン濃度の経時変化
Concentraion of Uranin versus Injection period

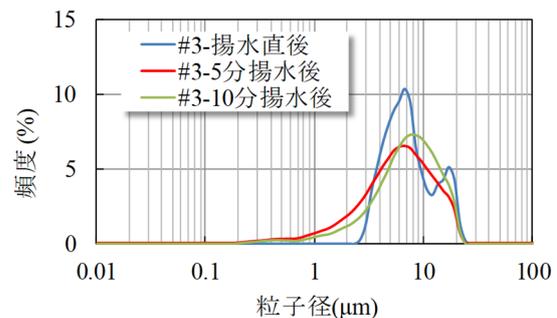


Fig. 8 マイクロ・ナノバブル粒径分布
Distribuion of Bubble diamentter using SALD

同時にナノサイズの気泡の存在も確認できた。気泡粒子の個数は10分間揚水後が最大となっており、広範囲に拡散していることが推定される。これより、注入1日後でもバブルが存在していることが明らかになった。

4. 比抵抗によるモニタリング

CO₂注入によるモニタリングが比抵抗計測で可能であることを検討するため、応用地質株式会社製のMcOHM-21 (MODEL-2116)を用いて比抵抗を測定した。

McOHM-21は、多点測定用の電気探査装置である。電極の切換えや電流値、アンプのゲイン、スタック回数などの測定条件の設定を自動化し、フィールドにおいて煩わしい操作なしに探査を行う事ができる。操作はキーボードとCRTディスプレイによる対話形式になっており、設定値を選択することにより容易に行える。測定データは内臓3.5inフロッピーディスクに記憶し、PCに読みだす。

- ・測線長：22.5m
- ・電極間隔：1.5m
- ・電極配置：ポール・ポール配置
- ・測定データ数：120

解析は、平滑化制約付き最小二乗最適化法を用いた逆解析手法を用いた。解析ソフトはGEOTOMO SOFTWARE 社製のRES2DINVx64 ver. 4.05.23 を使用した。

探査の測線および計測状況をPhoto 7に示す。測線は、南西から北東方向に設定し、測線に沿って電極を1.5m間隔で15本設置し、電極にセンサーを取り付け、ケーブルで連結し、McOHM-21本体に接続した。計測した深度の2倍以上の測線が必要である。

比抵抗測定の結果、注入前は水平方向に連続性が良く、表層や地下4m付近と18m付近で差が見られた。解析から得られた最終比抵抗分布に地質的解釈を加えた図をFig. 11に示す。CO₂注入前と注入後を比較したときに比抵抗の層構造は保たれており、比抵抗値の違いが地質的境界を表していると考えられる。

CO₂は電氣的に不良導体であるため、CO₂の注入により比抵抗値が増加することが予想されていた。CO₂注入後の比抵抗図(Fig. 12)では、注入した水平方向10m地点の砂礫層よりも北東側に高い比抵抗分布となった。CO₂注入終了1日後の測定結果(Fig. 13)では比抵抗値の高い領域(黄緑色)がより下方に拡散するように比抵抗が高い領域が広がり、上部は比抵抗の高い領域(暖色)が減少していることがわかる。注入後は、CO₂溶解水が注入区間以深に拡散する移流拡散場であると考えられる。これは、CO₂溶解水が地下水よりも僅かながら重いということも示しており、安全な地中貯留が可能ということを示唆するものと考えられる。

また、地下水中の電気伝導度EC(mS/m)の結果では南西側の井戸#1観測孔で130mS/m、北東側の#3観測孔で90 mS/m程度の値が観測された(Fig. 6参照)。比抵抗と電気伝導度の値は逆数の関係であるため、ECから比抵抗を推

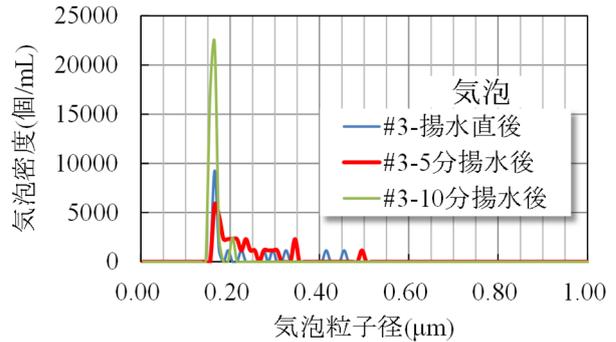


Fig. 9 マイクロ・ナノバブル粒径分布
Distributon of Bubble diamenter using Arkimedes

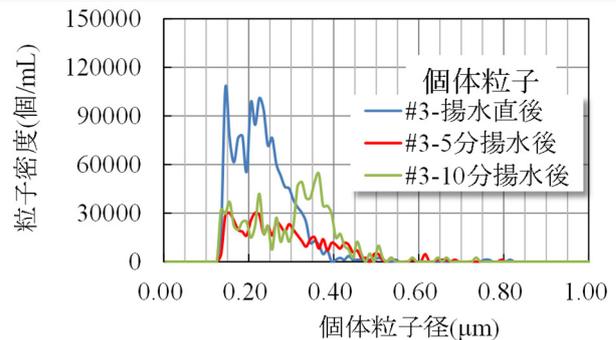


Fig. 10 マイクロ・ナノバブル粒径分布
Distributon of Bubble diamenter using Arkimedes

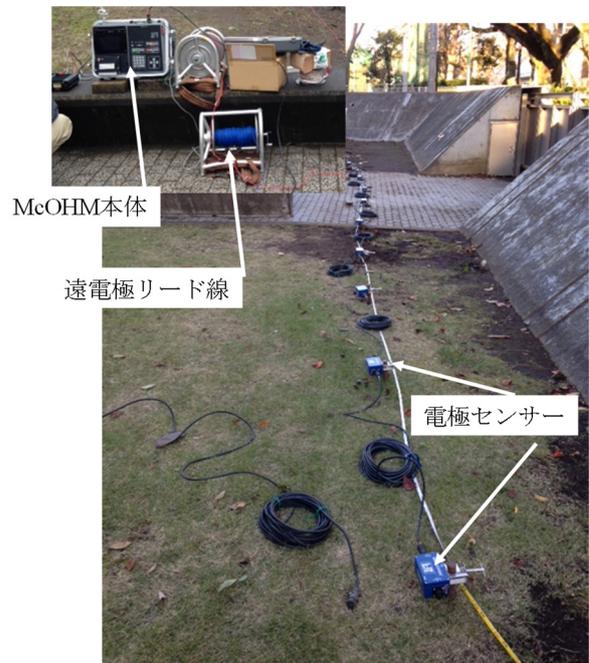


Photo 7 比抵抗計測状況(電極の設置とMcOHM)
Full view of resistivity measurement
(Electrodes and the body of McOHM)

定した場合、#1観測孔よりも#3観測孔のほうが比抵抗が大きくなる。したがってECの結果と比抵抗の結果は関連した結果であったといえる。

5. まとめ

開発した孔内バブル注入装置を実証するため、小規模ながら原位置地盤において注入を行い、マイクロバブル注入装置の実証をするとともに、CO₂溶解水の移動を比抵抗計測によるモニタリングを行った。実験結果は次のようである。

- 1) ウラニウムを用いたトレーサー試験、pHの計測によりCO₂溶解水の到達を確認できた。
- 2) 自然地盤中にはバブルの他に微細粒子が多く含まれるため、レーザ回折・散乱法ではバブルと固体粒子の区別ができない。共振式質量測定器により粒子とバブルを分離することで、CO₂マイクロ・ナノバブルの粒径分布を計測でき、存在も確認した。
- 3) 比抵抗計測により、注入範囲の推定の可能性も示された。

以上より、システムの適用性が示され、観測孔での水質、気泡の存在が確認された。

今後の検討課題として、CO₂が長期に渡り安定的に貯留されているかの確認が必要である。CMSでは、溶解水として、炭酸イオンや炭酸水素イオンの形で貯留されている。岩盤内の成分との反応による鉱物化がどの程度促進されるかという化学的な課題と広域の地下水流動に伴う溶解水の広がりを予測し、どのように貯留するか貯留設計、その監視・管理方法などの検討が必要となる。

これらの検討とともに来たるべき温室効果ガス削減に備えていきたい。

謝辞

CO₂の注入に際しては、日本大学竹村貴人教授に協力していただきました。また、比抵抗解析は産総研の佐藤稔氏に実行していただきました。

マイクロ・ナノバブルの粒径分布に測定に関しては、東京大学濱本昌一郎准教授のご協力をいただきました。記して深謝致します。

参考文献

- 1) <https://public.wmo.int/en/media/news/july-sees-extreme-weather-high-impacts>, 2018.8
- 2) IPCC : Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, p199,(2005)
- 3) 鈴木健一郎, 奥澤康一 : CO₂地中中和に関する研究, 大林組技術研究所報, No.80, 2016
- 4) J.Matter et.al. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions, Science 352(6291), 1312-1314, 2016
- 5) 竹村貴人, 濱本昌一郎, 鈴木健一郎, 奥澤康一 : CO₂マイクロバブルによる原位置小規模注入実験, 土木学会第72回年次学術講演会, 2018
- 6) Kenichiro Suzuki, Satoru Miyoshi, Takashi Hitomi, Kouichi Okuzawa, Hideaki Miida, Noriyuki Yuki : Dissolution Characteristics of Reservoir Rocks of CO₂ Micro-Bubble Storage (CMS) in Laboratory Experiments, 8th Asian Rock Mechanics Symposium, 2014

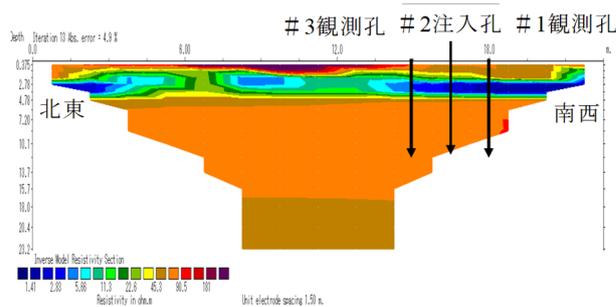


Fig.10 注入前の初期状態の比抵抗分布
Initial State of electrical resistivity

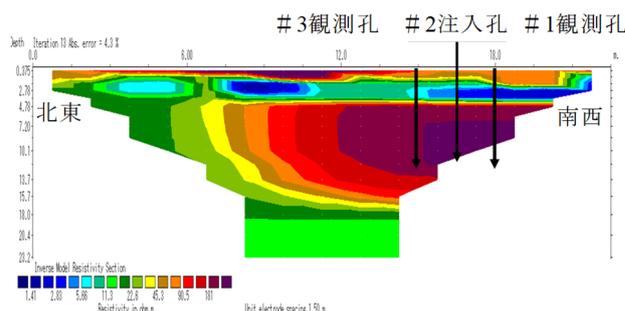


Fig.11 注入直後の比抵抗分布
Distribution of electrical resistivity
just after the injection

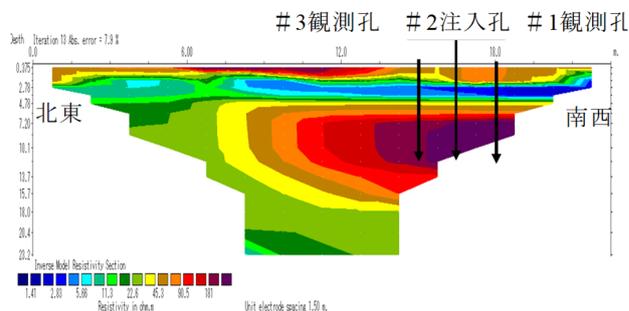


Fig.12 注入1日後の比抵抗分布
Distribution of electrical resistivity
one day after the injection