(25-60②) 平成 25 年度

地球温暖化対策等に貢献するエンジニアリング調査研究補助事業 CO2地中中和処理の研究

# 報告書

平成 26 年 3 月

一般財団法人エンジニアリング協会地下開発利用研究センター



本報告書は、公益財団法人JKAから機械工業振興資金の補助金を受けて、一般財団法 人エンジニアリング協会 地下開発利用研究センターが、「平成25年度 CO2地中中和処 理に関する研究」として検討を進め、その成果をとりまとめたものです。

環境汚染に関する関心は、1990年代に気候変動枠組条約、京都議定書の採択などを経て クローズアップされてきました。2000年代から土壌汚染防止法を始めとする様々な環境汚 染対策がなされるようになり、国内では、CO2地中貯留技術開発事業を経て北海道苫小牧 沖で CCS (Carbon Dioxide Capture and Storage)技術の実用化を 2020年度までに検 証することを目的に、実証試験が始まっています。一方で、先の COP19で日本の CO2の 削減目標が 2005年比で 2020年には 3.8%減とされ、原発問題で化石燃料への依存が高ま る日本においては、CO2を削減する新たな技術開発も喫緊の課題となっています。

これら環境汚染への対策を進め、かつ CO2の削減を実現していくためのひとつの方法として、CO2が石灰岩と反応して中和する性質を利用し、マイクロバブルで溶解させて地中の石灰岩盤内で中和処理する方法が考えられます。

本調査研究は、地下水利用の及ばない深部の石灰岩層内において、ボーリング孔を通じて、マイクロバブルによって直接 CO2 を溶解させた溶解水を圧入して石灰岩盤層を中和槽 化させるものです。

特に、中小規模排出源近傍の地中で CO2を中和処理することができれば、大規模な地上 設備を必要としないことに加え、圧入コスト、輸送コストの削減効果が期待できることか ら、この技術の成立性を検討したものです。

本年度は、我が国における対象岩盤の分布とその CO<sub>2</sub> 中和処理能力量の検討をはじめ、 中和処理速度の閉鎖系室内実験を実施して CO<sub>2</sub> 溶解速度を予測したほか、CO<sub>2</sub> 溶解水の地 盤中への移動現象についても既存解析コードによるシミュレーションなどで分析を進め本 調査研究の成立性を確認致しました。

本調査研究は、地下開発利用研究センターの研究企画委員会の下で、学識経験者、関係 コンサルタント有識者ならびに当協会会員企業の専門家からなる調査研究委員会(委員長 国立大学法人 埼玉大学 地圏科学研究センター 長田 昌彦准教授)を編成して、実施して まいりました。なお、本調査研究の取りまとめにあたっては、株式会社大林組が中心とな って行いました。

本調査研究にご協力いただいた関係各位に対して心から謝意を表するとともに、本報告の成果が各方面で有効かつ広範囲に活用されることを心より期待する次第です。

平成26年3月

一般財団法人 エンジニアリング協会

#### 理事長 高橋 誠

## はじめに

二酸化炭素の回収貯留(CCS)技術は、いま世界的に注目されている低炭素化技術の一つで ある。わが国でも低炭素社会実現のために、様々な機関で CCS 技術に関する基礎研究及び 実証実験が進められているが、これらは石油増進回収法(Enhanced Oil Recovery: EOR)によ る石油生産技術をベースに検討されており、大規模な地上設備を必要とするとともに、二 酸化炭素の大規模な排出源が近くにあることを前提としていることが多い。中小規模の排 出源を有する企業体にとってはコスト的にも採算が取れるような新しい技術開発、また今 後発展すると思われるアジア・アフリカ諸国への技術移転などの国際展開を視野に入れた とき、これを補間する新しい技術開発が是非とも必要である。

本委員会で対象とする CO<sub>2</sub>地中中和処理の方法は、正に上述のような必要性を鑑みて検 討された技術である。その主な特徴は次の 2 点である。まず、溶解させる二酸化炭素とし て、超臨界状態の二酸化炭素に代わり、マイクロバブル化した気体状の二酸化炭素を用い ることである。本研究では CO<sub>2</sub>マイクロバブルが飽和後の CO<sub>2</sub>溶解水においても残留して いることを確認しており、多孔質体内を地下水流れに沿ってある程度の距離を運搬しうる 能力を有していることを示した。また多孔質体の例として石灰岩を含むいくつかの岩石を 対象として、CO<sub>2</sub>溶解水の流量を制御した中和化実験を実施し、これらの岩石が中和化能 力を有していることを確認しており、本手法の実現可能性を示したと言える。また通液試 験により得られた溶解速度を用いて、中和処理能力を概算するとともに、既存の地下水流 動・化学反応シミュレーションコードを用いて、大まかな中和処理能力の算定が可能であ ることも示している。もう1点は、CO<sub>2</sub>地中中和処理方法が実際に適用しうる場が国内に 存在しうることを示すことである。本研究では国内における石灰岩の分布及びその化学組 成を調査し、そのような岩体の周辺に本手法を適用しうる企業体が位置していることを症 認している。さらに、石灰岩以外の岩種においてもその中和処理能力が示されたことによ り、適用しうる場は倍増することが期待される。

今後は、中和化に伴い溶出した成分の濃度が環境基準を満たすことは言うまでもなく、 自然の地下水状態をできる限り乱さないようにコントロールされた実用化に向けて、多く のデータを蓄積していくことが望まれる。また本システムが正常に機能していることを確 認するためのモニタリング手法を確立していく必要がある。

本調査研究の実施に際しては、一般財団法人エンジニアリング協会の地下開発利用研究 センターおよび大林組の皆様方から多大なご助力とご支援を頂きました。また委員会では、 委員の方々に多くの有用なご意見やご提言を頂きました。厚くお礼申し上げます。

平成26年3月

平成25年度「CO2地中中和処理の研究」委員会

委員長 長田 昌彦

#### 平成25年度

#### CO<sub>2</sub>地中中和処理の研究

### 委員名簿

- 委員長 長田昌彦 国立大学法人 埼玉大学 地圏科学研究センター 准教授
- 副委員長 竹村貴人 日本大学文理学部 地球システム科学科 地質工学研究室 准教授
- 委 員 大隅多加志 東海大学理学部化学科 客員研究員
- 委 員 平松晋一 応用地質株式会社 エンジニアリング本部 副本部長
- 委 員 松田 隆 株式会社大林組 技術研究所 副所長
- 委 員 志田原 巧 株式会社ニュージェック 国内事業本部 技師長
- 事務局 結城則行 一般財団法人 エンジニアリング協会 地下開発利用研究センター 技術開発部 研究主幹

# 平成 25 年度

# CO<sub>2</sub>地中中和処理に関する研究報告書

目

# 次

第	1 륰	章 1	調査	研3	究の	概勇	<b></b> 更	• • •			••	•••			•••		• •	•••	•••	•••	• •		•		•••	•••	 • •	•••		1
	1.1	背	景と	目自	的 …	• • • •	• • • • •			•••	•••		•••		• • • •	•••	•••	• • • •	• • •	•••	•••	• • • •	• • •	••••		•••	 •••	• • •	• • • • •	· ·1
	1.2	調	査研	究(	の進	めフ	方・・	• • • • •		•••	•••		•••			•••	•••			• • •	•••			••••		•••	 		• • • • •	•1
	1.3	調	查内	容	と成	果桃	既要			•••	• • •		•••			•••	•••		•••	•••	•••			•••		•••	 •••	•••	••••	$\cdot 2$
	1	.3.1	我	が	国の	炭	酸塩	岩	頃の	)分	'n布	iと	中	和	処理	里能	力	の	検	討	•••	• • • •		••••		•••	 •••	•••	• • • • •	··3
	1	.3.2	С	$O_2$	中和	1処3	里の	たる	めの	) 流	ī量	制	御	の	検言	<b>∮</b> ∙	•••	• • • •	•••	•••	•••	• • • •		••••		•••	 •••	•••	••••	··3
	1	.3.3	既	存	解析		ード	に。	よる	らシ	/ ミ	ユ	レ	<u> </u>	ショ	ョン	· •	• • • •	•••	•••	•••	• • • •		••••		•••	 •••	•••	••••	5
	1	.3.4	原	位	置小	規	莫実	験	計画	ΞĨ Ø)	)策	定	•••			•••	•••	••••	• • •	•••	•••	••••		••••		•••	 	•••	• • • • •	.5

第 2 章	E CO	2 地中中和処理 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
2.1	はじ	めに
2.2	$\mathrm{CO}_2$	マイクロバブル地中中和システム
2.3	マイ	クロバブルによる CO2の溶解13
2.4	炭酸	塩の溶解平衡
2.5	$\mathrm{CO}_2$	地中中和処理システムの周辺環境への影響の検討32
2	.5.1	CO <sub>2</sub> 漏洩による影響 ····································
2	.5.2	法規制

第 3 章	我が国における対象岩盤の分布と CO₂中和処理能力容量の検討 ·····	35
3.1	我が国の石灰質岩類の全国的分布および深度分布の調査	35
3.2	候補堆積盆における炭酸塩鉱物量	47

第	4	章	C0	中和処理のための流量制御の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・5	1
	4.	1	地中	中和の歴史	1
	4.	2	閉鎖	系室内実験による中和処理速度と溶出成分の分析	2
		4.2	.1	試料の物理特性	2
		4.2	.2	間隙構造の分析と幾何表面積	4
		4.2	.3	鉱物組成および化学組成	3
		4.2	.4	CO <sub>2</sub> 溶解水	9
		4.2	.5	バッチ試験(静置)の方法と結果6	1
		4.2	.6	バッチ試験(攪拌)の方法と結果6	5
		4.2	.7	人工物による溶解試験	2
		4.2	.8	CO2分圧 0.1 気圧バッチ試験の方法と結果	4
		4.2	.9	通液試験	3

	4.2	2.10 CO <sub>2</sub> 地中中和模型実験 ······95
	4.3	中和処理能力の予測
	4.4	中和処理の課題
	4.4	4.1 中和処理の課題の抽出
	4.4	4.2 中和処理の課題解決の一手法
第	5 章	既存解析コードによるシミュレーション・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・111
	5.1	二酸化炭素地中貯留への地下水流動・化学反応連成シミュレーションの適用 …111
	5.2	岩盤中のマイクロバブルの挙動解析
第	6 章	原位置小規模試験計画の策定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	6.1	炭酸塩岩類岩盤における注入実験計画の策定
	6.2	モニタリング手法の検討
第	7 章	まとめ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・133
	6.1	CO <sub>2</sub> 地中中和システムのまとめと課題 ······133
	6.2	CO <sub>2</sub> 地中中和システムにおける今後の課題

# 第1章 調査研究の概要

#### 1.1 背景および目的

#### 1.1.1 背景

地球温暖化対策の方法として、CO<sub>2</sub>分離回収・貯留技術(以下 CCS という。Carbon Dioxide Capture & Storage)に期待がかかっている。CCSは、現在、排ガスから回収した CO<sub>2</sub>を、GL-800m 以深の遮蔽層下位の貯留層(砂層など)に、超臨界状態で注入し貯留する概念が主流であるが、CO<sub>2</sub>の分離・回収および輸送に大きなコストがかかっている。一方、CO<sub>2</sub>をマイクロバブル化してアルカリ水中で噴射すると、急速に CO<sub>2</sub>の溶解が進行し、アルカリ溶液を中和することが可能であることが簡単な実験により確認されている。マイクロバブルは、水質浄化、土壌浄化から石油随伴水の処理にまで用いられている様々な特徴を持った微細気泡である。浄化や汚染処理システムは通常地上設備として、タンクとその他の機械設備とで構成され、大規模なものでは広い敷地も必要となるのが現状であり、課題となっている。

#### 1.1.2 目的

CO<sub>2</sub>地中中和処理は、石灰岩層内において、ボーリング孔を通じて、マイクロバブルに よって直接 CO<sub>2</sub>を溶解させた溶解水を注入し、石灰岩層を中和槽とするものである。大規 模な地上設備を必要とせず、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とと もに中小規模排出源近傍で実施することが可能になれば、圧入と輸送のコスト削減に繋が ることから、CO<sub>2</sub>を地中中和処理する成立性を検討するものである。

本年度は、特に、①わが国における対象岩盤の分布とその CO<sub>2</sub> 中和処理能力容量の検討、 ②CO<sub>2</sub> 中和処理のための流量制御の検討、③原位置小規模実験計画の策定について検討を 進める。

#### 1.2 調査研究の進め方

実施体制は以下のとおりである。



#### 1.3 調査内容と成果概要

調査研究は、図 1.3-1 の実施手順に従って進めた。また、委員会の活動実績は表 1.3-1 に示すとおりである。



図 1.3-1 実施手順

表 1.3-1 委員会活動実績

委員会	開催日時	審議内容
第1回委員会	平成 25 年 7 月 11 日 (木)	1.実施計画書
第2回委員会	平成 25 年 11 月 21 日 (木)	1.中間成果報告
第3回委員会	平成 26 年 2 月 24 日 (月)	1.成果報告

第1回委員会では、実施計画に関して審議され、7月より本格的な作業に着手し、表1.3-2 に示す実施工程表に沿って検討を進めた。途中、11月に中間成果報告を行って、最終成果 の報告は、平成26年の2月24日に行った。

	6月	7月	8月	9月	10 月	11 月	12月	1月	2月
1. 我が国の炭酸塩岩類の分布と中和化処理能力					-			-	
の検討					-			-	
①我が国の炭酸塩岩類の分布	-	-		-	-			-	
②CaC03 構成率の調査									
2. 中和化のための流量制御の検討									
①閉鎖系室内実験									
②002による中和化容量の算定									
③既存解析コードによるシミュレーション									
3. 原位置小規模実験計画の策定									
①試験サイトの選定									
②炭酸塩岩類岩盤における注入実験計画の策定									:
③モニタリング方法の検討									

表 1.3-2 実施工程表

#### 1.3.1 我が国の炭酸塩岩類の分布と中和処理能力の検討

地中中和処理の実証試験候補地としては、規模の大きい石灰岩・石灰質砂岩が分布する だけではなく、近傍に比較的大きな CO2排出源がある地点が望ましい。そこで、まず、46 の石灰岩・石灰質砂岩地域を抽出し、そのうち、CO2排出源として比較的大きな工場等が ある地域として 11 地域(1 北斗、2八戸、7 大船渡、11 長岡-柏崎、12 青海、14 秩父、 17 静岡、20~23 大垣、29 美祢、32 平尾台、34 津久見)を選択した。

選択した11地域において、文献により岩体規模および近傍の排出源の状況をまとめた。 また、22地点の堆積盆について、砂岩層の化学組成を文献により調査した。その結果、 CO2マイクロバブル地中中和の候補の堆積盆を構成する堆積岩の化学組成の検討例は非常 に少ないことが明らかとなった。これらの堆積盆において実証試験を行う場合には、同時 に対象となる地層の化学組成分析を実施する必要がある。

#### 1.3.2 CO2 中和処理のための流量制御の検討

閉鎖系室内実験としてバッチ試験により、対象岩盤の中和化能力を調べ、岩盤中での溶 解速度の予測を開放系の通液試験を実施することにより行った。また、小規模模型実験を 通して地盤中への移動を観察した結果を示し課題について考察した。

実験結果から以下の点が確認された。

- 1) CO<sub>2</sub>マイクロバブルは飽和後の CO<sub>2</sub> 溶解水においても残留していることが確認さ れた。そして、岩石溶解撹拌後にもマイクロバブルは残留していることも示された。
- 2) 中和処理は、飲料水基準を満たす pH5.8 を超えて pH の緩衝が可能かの視点で結果 を考察した。炭酸塩鉱物を多く含む石灰岩には、CO2溶解水を中和化する能力が認 められた。この場合溶出するイオンは、カルシウムイオンとマグネシウムイオンで あった。
- 3) 比較のために実施した来待砂岩についても中和化能力が認められた。来待砂岩にお

ける溶出イオンは、マグネシウムであった。

- 4) 室内溶解実験から電気伝導度 EC の変化は、CO2溶解水による岩石溶解の変化を敏感にとらえていたことから、地中挙動をモニタリングするためには、地下水の伝導率を計測し、その後も継続してモニタリングしていくことが望ましい。
- 5) 揚水井に高濃度の CO2 溶解水が到達し、それを揚水した場合には、急激な CO2 の 気化は当然起こる。これを防ぐには、揚水井で揚水された地下水の水質モニタリン グを連続的に実施し、それに基づいた注入・揚水の管理をする必要がある。
- 6) 万一、中和処理システムが成立しない場合、溶解水の酸性を調整するためには、 NH2ガスや窒素ガスとCO2ガスとを混合することが考えられる。地中で効率的に中 和を進行させるための混合比等を検討する必要がある。
- 7) 中和処理サイトの岩盤における溶出可能元素の特定とその溶出速度について事前 に検討、把握することが必要である。また地下水水質のモニタリング項目に有害金 属などの飲料水基準を設けておく必要がある。
- 8) 炭酸塩岩や砂岩が対象となると、十分な間隙率が期待できない可能性がある。そこで水圧破砕によって間隙を人工的に上げる方法について検討した。

今後の課題は以下のようである。

- 1) 岩石溶解のメカニズムは、溶解水中の反応の進行に伴い、炭酸カルシウム析出方向への反応を補完するように CO2バブルの溶解が進行し、随時中和化の反応が進行していくかを明らかにしていく。そのため、写真撮影の方法と画像処理による気泡の定量化と気泡存在下での溶解のメカニズムの検討は今後の課題となる。
- 2) 今回の実験は大気圧~0.1気圧という低圧力下での結果であった。今後、中和処理 を実行する地下水利用深度以深の水圧下での能力算定を行っていくことが課題と なる。
- 3) 長期的に溶解水に溶解した岩盤の鉱物から析出した元素は、どこで、どの程度析出していくかを予想し、固定化に伴う地下水流動の変化についても予測していかねばならない。
- 4) 原位置でのマイクロバブルによる CO<sub>2</sub>の溶解法では、注入するボーリング孔内で大きな気泡径のものは CO<sub>2</sub>ガスとして回収し、再注入する注入装置の開発が必要である。溶解水に含まれる過飽和の CO<sub>2</sub>マイクロバブルについては、地層への溶解水の浸透とともに岩盤に浸入して、間隙を透過していくか、構造的にトラップされるかである。
- 5) 石灰岩の溶解は年間1万t-CO2の中和処理において、8.6t~12.7万tと幅広い予測 となった。これは、室内実験と野外とのギャップを反映しており、今後さらなる検 討が必要である。また、溶解した Caの析出についても検討していかねばならない。
- 6) 実岩盤の中和化能力および溶解量を推定するためには
   ・現位置における地下水の化学組成に対する溶解特性を同様な試験から推定する
   ・室内試験と現位置岩盤との溶解量、特に反応表面積の評価
  - ・岩盤内での平均流速および実流速の評価

が課題となる。

- 7) 近年の水圧破砕技術の進歩により複数のフラクチャーを人工的に形成することが可能であるが、どこまで間隙率を上げ、CO2溶解水との接触向上を図れるかが課題である。
- 1.3.3 既存解析コードによるシミュレーション
  - 1) PHREEQC による CO<sub>2</sub>の注入による石灰岩の溶解反応を含む、地下水流動・化学 反応連成シミュレーションは原則的に可能である。
  - 2) 石灰岩の動的溶解の影響については未検討である。
  - 3) 注水圧が高いと、注水量が増加し、注水圧に依存にして CO<sub>2</sub>溶解量が増加すること より中和(pH5.8以上)のフロントは注入点より遠ざかる。
  - 4) シミュレーションの結果において石灰岩による pH 緩衝効果を確認できた。
  - 5) 比較的高濃度の Brine への二酸化炭素注入について、PHREEQC の適用の可否は未 検討である。
  - 6) 石灰岩と灰長石が等量含まれる地層への二酸化炭素注入のシミュレーションにおいて、平衡溶解を採用した石灰岩の影響が顕著であった。
  - マイクロバブルの挙動が重要であるため、流体中の気泡挙動を解析できるコードの 開発を一部実施した。

#### 1.3.4 原位置小規模実験計画の策定

- 1)1.3.1 で述べたように石灰岩地域のほか、堆積岩地域を選定したが、堆積岩地域では、 化学成分の構成率が調査されている地域が少なく、対象となる地層の化学組成分析 を実施する必要があることが指摘された。
- 2) 原位置小規模実験の形式は、注入井1本に対して、4本の揚水井を設け、それを観測 井とする。
- 3) モニタリングシステムに関しては、陸域でのモニタリングが主となるため、地上および土壌 CO2 ガスセンサーシステムの開発状況を調査した。陸域 CO2 ガスモニタリングはネットワークが組まれ、カナダでの実証も行われている。これらのモニタリングシステムを小規模実験の計画に取り込むことが可能である。

## 第2章 CO2地中中和処理

#### 2.1 はじめに

2013 年 5 月 10 日、ハワイ・マウナロア山の中腹、標高約 3400 メートルにあるマウナロア観測所 で、大気中の CO<sub>2</sub> 濃度が初めて 400ppm (0.04%)を超えたことを米海洋大気局 (NOAA) が報告し た (1958 年の観測開始時は約 315ppm)。

一方で、資源探査法の進歩により、わが国近海におけるメタンハイドレートを始めとする資源の存在も明らかにされてきた。海底からこれらの資源が大気中に放出されると大気中の CO2 濃度はたちまちのうちに3%を超えてしまうといわれている。

また、トンネル湧水では、岩盤構成岩石成分由来のアルカリ水の他、セメントの水和反応によって 生ずる水酸化カルシウムに起因するアルカリ水に対しても中和処理が課題となる場合が頻出してい る。

これら環境汚染への対策を進め、かつ安定的な資源開発を実施していくためのひとつのシナリオとして、CO2の地中中和処理が重要な対策の一つであると考えられる。

これとは逆に、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天然の中和槽となる。

CO2をマイクロバブル化してアルカリ水中で噴射すると、急速に CO2の溶解が進行し、アルカリ 溶液を中和することが可能であることが簡単な実験により確認されている。マイクロバブルは、水質 浄化、土壌浄化から石油随伴水の処理にまで用いられている様々な特徴を持った微細気泡である。浄 化や汚染処理システムは通常地上設備として、タンクとその他の機械設備とで構成され、大規模なも のでは広い敷地も必要となるのが現状である。

CO<sub>2</sub>の削減を図るために CO<sub>2</sub>を分離・回収して超臨界状態で地中に貯留する方法(CO<sub>2</sub> Capture and Storage (CCS))が海外では実証から実用化されている。平成 22 年度、23 年度ではより浅部に マイクロバブルによりガスとして注入に溶解状態で貯留する方法(これをマイクロバブル地中貯留: CO<sub>2</sub> Micro-Bubble Storage (CMS)、以下 CMS と略す)が検討された。

本調査研究は、マイクロバブルによって直接 CO<sub>2</sub>を溶解させた溶解水を炭酸塩を使用して中和するシステムであり、中和処理できれば垂れ流しでもよい。したがって、浅くても深くてもよい。通常、酸性水の処理には、大規模な地上設備が必要であるが、この方法ではそれらを必要とせず、地中で酸性水を中和処理することが可能である。特に酸性の CO<sub>2</sub>溶解水が注入した場合に地中での中和化が成されることを示すとともに CO<sub>2</sub>の中小規模排出源近傍で実施することが可能になれば、圧入と輸送のコスト削減につながることから、CO<sub>2</sub>を地中で中和処理する方法の成立性を検討するものである。

しかしながら、解決すべき課題が残されており、CO2溶解水と実岩盤との反応による実際の中和化 メカニズムの解明が急がれる。地下水や酸性雨水による岩石風化を対象とした研究は多く行われてい るものの、地中中和システムに対する技術的課題や周辺環境への影響などについて検討を進めるにあ たり、実際の地盤に注入した場合の CO2溶解水の地中での挙動について把握しておくことは、実用化 に向けた重要な検討事項である。

この研究では、石灰岩で構成される岩盤に 10m 程度のボーリング孔を設け、マイクロバブルによ

7

る CO<sub>2</sub>溶解水を注入し、観測孔にて CO<sub>2</sub>溶解水の挙動を調べるとともに既存解析コードによるシミ ュレーションを提案する。また、観測孔での計測によって、より明確な CO<sub>2</sub>の挙動を把握して地中中 和処理の実用化へ向けた合理的なコントロール手法を整備すること、実験データによるシミュレーシ ョン解析を実施して環境への安全性を検証するモニタリング手法を確立することが主な目的である。

本年度はこの研究の第1段階として、マイクロバブルによる CO<sub>2</sub>溶解水を用いて、岩石試料による室内実験により各種岩盤の中和化能力を予測し、現位置小規模実験の対象となる岩盤の分布、小規 模実験の計画を検討した。

2.2 節では、システムの概要を示し、地中中和化の流れを検討する。2.3 節では、マイクロバブル による CO<sub>2</sub>の溶解特性について、漏洩した場合の広く環境への影響について、2.4 節では、中和化の 前提となる炭酸塩の溶解についての基礎をまとめた。2.5 節では、環境影響評価について CMS シス テムで検討した内容から中和処理として考える点を示した。

#### 2.2 CO<sub>2</sub>マイクロバブル地中中和処理システム

CO<sub>2</sub>マイクロバブル地中中和システムは、炭酸塩岩から成る中和層にマイクロバブルで地下水に CO<sub>2</sub>を溶解させた CO<sub>2</sub>溶解水を注入し、自然の緩衝作用を利用して中和させるシステムである。そ の概念図の一例を図 2.2-1 に示す<sup>1)</sup>。

図 2.2-1 では、高純度 CO2 排出源と言われる水素製造過程で排出される CO2 を対象として、地下の注入井中において、CO2 をマイクロバブルとして揚水した地下水に溶解させて中和するシステムを示した。注入する水色の地層が自然の中和層となる炭酸塩岩盤の層であり、CO2 溶解水に限らず、自然由来、人工的な酸性水を注入することで地中で中和が進行する。通常、炭酸塩岩盤ほかの岩盤中に存在する地下水は、それらの岩盤を構成する岩石中の鉱物から溶出したイオンを含む水となる。

今年度は、対象岩盤中の地下水成分については考慮せず、純水に CO<sub>2</sub>を溶解した水を対象として 岩石の溶解特性を調べた。CO<sub>2</sub>マイクロバブル溶解水では、CO<sub>2</sub>が溶解した溶液は、後述するように マイクロバブルからナノバブルに縮小して微細気泡が残留している状態であることがわかった。これ をここでは残留マイクロバブルと呼ぶことにするが、今年度の岩石の溶解特性は、残留マイクロバブ ルを含んでの特性であることに留意されたい。

CO2マイクロバブル地中中和処理システムにおけるシステム設計の流れを図2.2-2に示す。地中中和処理においては中和能力を推定していく必要があり、そのため、対象とする岩盤の化学成分および地下水の化学成分の把握が重要となる。

8



図 2. 2-1 CO2 地中中和処理システムのコンセプト<sup>1)</sup>



図 2.2-2 CO2 地中中和システムの流れ

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<sup>1)</sup>では、法規制、環 境影響評価、社会的受容性(PA)対策に対して以下のようまとめている。 1) 法規制のありかた

CCS は、超臨界法による GL-800m 以深へ大規模貯留であり、1億 t 以上の貯留容量を持った集 中型の貯留となる。一方、CMS は年間 1 ~10 万 t -CO<sub>2</sub>程度の排出となる中小規模の排出源を対象と しており、事業所ごとにそれらの近傍に分散して貯留することで輸送コストをほとんど無くすという メリットがある。しかし、現状の法規制は、超臨界 CO<sub>2</sub>を GL-800m への貯留層に地下水と置換し て貯留することを前提としているため、遮蔽効果が得られない場合には、漏洩が大きな問題となって いる。そのための規制である。漏洩の一つのシナリオが利用地下水中に漏洩して、その地下水を酸性 化するというシナリオである。CMS では、貯留対象が GL-300m から GL-500m において、低圧 力で注入し、溶解によって貯留するため、気体としての漏洩の危険は比較的小さいが、浅部に貯留す るため、生活飲料に対する影響が大きいと思われる。したがって、地下水利用域への漏洩を抑えるよ うに貯留を制御し、監視は飲料水質基準を適用していく必要がある。

中和処理を行えば、長期的にも環境への負荷は少ない。しかし、一部でも中和処理システムが成 立しないことを考慮して、国際的には、CCS の閉鎖後のモニタリングやサイトの維持に関係する財 務的な保証について規定しているため、日本でも閉鎖後の財務的な保障を前提とした枠組みが必要で あると考える。しかし、中和処理システムでは財務保証もある程度抑えられる可能性がある。CO2の 地中中和は、中和層が国境をまたぎ、地下水が移動する可能性があるため、各国で異なる法規制であ るよりは、国際的に共通なスタンダードがあることが望ましく、各国はこの国際的な共通な基準に基 づいて CCS 同様の国内法規を整備することが望ましい。一方、我が国のように他国と直接隣接せず、 中和処理後の地下水が海洋に流出しても問題のないことのメリットを生かすことが可能であると考 える。

2) 環境影響評価の方向性

CCS の環境影響評価では、影響の有無が明確になりにくい点、影響が生じる時点が非常に遠い将 来になるという点、他の類似した事業の事例がなく実施方法も国際的にも明確でないなどと課題があ る。CMS においては、実証試験の結果を元に、法規制や環境影響評価のあり方について検討してい くことが必要である<sup>1)</sup>。

環境影響評価は、世界中のインフラ整備における標準的な手法であり、CCSプロジェクトにおける CO2発生源、回収、貯留場所への輸送、貯留、貯留場所からの漏出、注入サイトの設備プラント等に ついても適用される。

以下に環境影響評価の標準的な流れを示す。

①リスク評価

サイトの特性から、予測に基づき最悪のシナリオにおけるリスクを評価する。

②影響評価分析

CO2漏出のインパクトによる飲料水や農業用水用の井戸水などの水環境への影響、生態系への 影響、大気への影響を評価する。

③周辺環境影響評価

CO2漏出による貯留場所付近の動植物やコミュニティーの人的な潜在的影響を評価する。

④評価

個々の環境影響評価分析結果を総合的に評価する。

中和処理の場合も、中和化が不十分な場合を想定して、これらの評価法に基づく評価が必要であ る。

3) 中和処理への社会的受容性(PA)対策の重要性

CCS、CMSの推進には、PAが大変重要であると同様、中和処理でも注入した CO<sub>2</sub>が中和層中で 中和されることの PA を得ることは重要である。PA とは社会的受容性のことであり、人の要求には 安全性の要求が高い。貯留される CO<sub>2</sub>の漏洩という懸念から、米国グリーンビルでは、米国エネルギ 一省の補助金が付きながら住民反対により計画中止に追い込まれた例がある。このように住民の合意 や理解は重要であり、実証プロジェクトを行う際にも計画の見直しや断念につながることになる。

ここで CCS による温暖化抑制効果についてみてみる。CCS 技術行程表(国際エネルギー機関 IEA) によれば、CO<sub>2</sub> 回収・貯留(CCS)により 2050 年時点で 40 億トンの CO<sub>2</sub> 排出削減が可能であるとし ている。このことから CCS の温暖化抑制効果は大きいことがわかる。これは、逆に CCS がない場合、 太陽光発電や風力発電、バイオマス発電、地熱発電だけでは、温暖化抑制コストの上昇をもたらすこ とを意味している。このことから、温暖化対策技術として中和処理も CCS、CMS 同様、実証試験や 事業として推進するには PA が重要であることがわかる。

一方、日本では、CCS は認知されていない。CCS に対しても、地震による漏洩の不安、安全性への懸念などがあることに加えて、そもそも CCS への情報や CCS の目的など温暖化抑制技術としての理解や啓蒙が進んでいない。現状の日本の段階で CCS、CMS そして中和処理を温暖化抑制対策事業として進める上では、計画や実証試験の段階での国民への情報開示と理解が重要になる。そのためには、事業計画の段階からの住民への情報公開、事業への住民の意見反映や事業計画立案への住民参加などが必要である。このように、環境影響評価だけでなく、社会・経済的影響、リスク分析、住民理解が大変重要であるといえる。

そのためには、まずは実証試験において、上述したように市民参加型で中和処理の目的や安全性の理 解を進めること、実証試験による安全性の証明を進めるという長期的な対応を行うべきと考える。

以上のまとめから、CO<sub>2</sub>の地中中和においては、法規制および環境影響の観点から飲料水基準で ある pH5.8~8.6の基準が最低適用されるべきであろう。ただし、USEPA 基準では 6.5~8.5<sup>2</sup>、EU 指令では 6.5~9.5<sup>2</sup>で目標はそこに置く。そこで、この研究では酸性を示す CO<sub>2</sub> 溶解水について中和 処理の可能性について調査することにする。

**2.2 節の参考文献** 

- 1) 一般財団法人エンジニアリング協会 地下開発利用研究センター 平成23年度 CO2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 平成24年3月
- 2) 水質基準の国際比較(http://www.mhlw.go.jp/shingi/2002/11/s1108-5g.html)

#### 2.3 マイクロバブルによる CO2 の溶解

二酸化炭素 (CO2) が水に溶けると、水と反応し水中で溶存二酸化炭素 (CO<sub>2(aq)</sub>) と炭酸イオン (CO<sub>3</sub><sup>2</sup> <sup>-</sup>)、炭酸水素イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) という異なる 3 つの化学種として存在する (厳密には炭酸-H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> という形でも存在するが、実際、CO<sub>2(aq)</sub>は 25°Cで H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の 600 倍存在する。簡単のため両者の合計 を H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*として扱う。)。これらを炭酸化学種と呼び、以下の反応が起こる <sup>1)</sup>。

CO<sub>2</sub>が水に解けると、CO<sub>2</sub>ガス CO<sub>2(g)</sub>は溶解 CO<sub>2(aq)</sub>となり、そのいくらかは水と反応して炭酸塩 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を形成する。すなわち

大気の二酸化炭素と溶存二酸化炭素の間の平衡:

	$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(aq)}$	(2.3-1)
続いて		

$\rm CO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow H_2CO_3$	(2.3-2)
---	---------

式 2.2-1 と 2.2-2 の反応は次のようである。

$$\operatorname{CO}_{2(g)} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \to \operatorname{H}_2 \operatorname{CO}_3^* \tag{2.2-3}$$

ここで、 $H_2CO_3^* = CO_2(aq) + H_2CO_3$ である。

溶存二酸化炭素から炭酸水素イオンの生成:

$H_2CO_3^* \rightarrow HCO_3^- + H^+$	(2.3-4)
---------------------------------------	---------

炭酸水素イオンの電離平衡:

$$HCO_3^- \to CO_3^{2-} + H^+$$
 (2.3-5)

この分離過程で、炭酸は段階的に二つのプロトンを放出する。したがって、溶解 CO<sub>2</sub>の濃度は溶液の pH に依存する。溶液の組成を計算するのに必要な反応定数および化学平衡定数は表 2.2-1 にようで ある。

表 2. 2-1 CO<sub>2</sub>溶解における等式と 25℃における化学平衡定数

H2O $\Leftrightarrow$ H++OH-	Kw=[H+][OH-]=10 <sup>-14.0</sup>	
$CO_{2(g)}+H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3^*$	$KH = [H_2CO_3^*]/[PCO_2] = 10^{-1.5}$	(2.3-3)
${ m H_2CO_3}^* \Leftrightarrow { m HCO_3}^- + { m H^+}$	K1=[H <sup>+</sup> ][HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]/[H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> *]=10 <sup>-6.3</sup>	(2.3-4)
$\mathrm{HCO}_{3^{-}} \Leftrightarrow \mathrm{CO}_{3^{2^{-}}} + \mathrm{H}^{+}$	K2=[H <sup>+</sup> ][CO3 <sup>2</sup> ]/[HCO3 <sup>-</sup> ]=10 <sup>-10.3</sup>	(2.3-5)

水温 25℃の時、KH = 0.03405 (10<sup>-1.468</sup>)、K1 = 4.448×10<sup>-7</sup> (10<sup>-6.352</sup>)、K2 = 4.690×10<sup>-11</sup> (10<sup>-10.329</sup>) である。

これらを変形すると、溶存二酸化炭素、炭酸水素イオン、炭酸イオンの濃度は全て二酸化炭素 分圧と水素イオン濃度の関数として表わされる。

$[CO2 (aq)] = KH P_{CO2}$	(2.3-6)
$[\mathrm{HCO}_{3}^{-}] = \mathrm{KH} \mathrm{K1} (\mathrm{P}_{\mathrm{CO2}} \diagup \mathrm{aH^{+}})$	(2.3-7)
$[CO3^{2-}] = KH K1 K2 (P_{CO2} / (aH^+)^2)$	(2.3-8)

なお、水素イオン濃度と pH の関係は、

$pH = -\log[H^+]$	(2.3-9)
である。従って、式 2.3-7 と 2.3-8 は、	
$[HCO3^{-}] = KH K1 P_{CO2} 10^{pH}$	(2.3-10)
$[CO3^{2-}] = KH K1 K2 P_{CO2} 10^{2pH}$	(2.3-11)
とも書ける。つまり、Pco2 が一定であれば、[CO2(aq)]も一定で	あるが、[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] と[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]
pH とともに増加する。	
溶存二酸化炭素、炭酸水素イオン、炭酸イオンの濃度を合計	・したものは全炭酸(ΣCO2)と
れる。	

は、

呼ば

$$\Sigma CO_2 = [CO_2_{(aq)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^2^-] (+[H_2CO_3])$$
(2.3-12)

式(2.3.4)は次のように書きかえられる。

# $\frac{[\text{HCO}_g^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_g^*]} = \frac{10^{-6.8}}{10^{-\text{pH}}}$

pH が 6.3 の時、HCO<sub>3</sub>-と H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*の活動度は等しい。pH>6.3 の場合、HCO<sub>3</sub>-が卓越種であり、pH <6.3 の場合は H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*がより卓越する。

図 2.3-1 が pH による異なる炭酸塩をまとめたものである。



図 2.3-1 pH による異なる炭酸塩<sup>1)</sup>

溶存炭酸塩種の分布を2つの理想形で考える。

第1は CO2の圧力が既知で一定、この系は CO2に対して開放系である。第2は、全無機炭素 TIC が 既知で一定、閉鎖系である。

CO2ガスに対して開放の系は、



図 2.3-2 CO<sub>2</sub>分圧 0.01 気圧一定での水中の CO<sub>2</sub>種の活動度と pH の関係<sup>1)</sup>

(、太線は炭酸塩種の合計)



図 2.3-3 全無機炭素量一定(TIC=1mmol/L)における水中の炭酸塩種の活動度<sup>1)</sup>

二酸化炭素の溶解度は、溶解する地下水の成分、温度、圧力に依存し、これらは化学計算ソフト phreeqcを用いて任意の成分、温度、圧力について計算でき、地温勾配と水圧を考慮して純水 および海水について計算すると図2.3-4のようになることを平成23年度「CO2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」に示した<sup>2)</sup>。以下、報告書を引用する。

理論計算では、深度 2,000m (20MPa) まで濃度は増加傾向となるが、図 2.3-5 に示したように 小出らの実験結果 4)では、600m (6MPa) 程度で頭打ちとなる。しかし、理論計算は 600m まで はよく一致しており、CMS が対象とする深度 (-300m~-500m 程度) においては、サイトでの溶 解度の予測においてこの計算が適用可能であることが示された <sup>2)</sup>。



次に、溶解する速度を考える。気体を溶解する手段としてマイクロバブルが使われることが多い。溶解は、気体側から液体側に気液界面を気体が通過する現象である。これは二重境膜説で簡略にモデル化されることが多い。青木ら<sup>50</sup>によると気体の大気から水中へ二酸化炭素が溶解するとき、気相と液相の境界に薄い境膜が形成され、この境膜が物質移動の抵抗となる。水への溶解度の低い気体の場合、液境膜での拡散速度が律速となる。ここで、液境膜拡散による反応速度は、大気と平衡状態にある H2CO3 濃度を Cs とおき、水中の H2CO3 濃度である C との差の一次反応で表現できる。すなわち、

$$\frac{dC}{Dt} = \begin{pmatrix} D_{CO_2}/\delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A/\psi \end{pmatrix} (C_s - C)$$
(2.3-14)

ここで、K:速度係数。理論的には、Kは以下の式で表現される。

$$\mathbf{K} = \left(\frac{D_{CO_{\Sigma}}}{\delta}\right) \left(\frac{A}{V}\right)$$

(2.3-15)

ここで、

Dco2:液境膜拡散係数(1.97×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s)であり、Donaldson and Nguyen(1980)が提案した 値で一般的にデータベースとして用いられているものである。

δ:液境膜厚さ(攪伴等の影響のない静置状態では 40µm)

A: 気液接触面積

V:水の体積

式(2.3-14)をt=0のときC=C0、t=tのときC=Cとして解くと、

#### $C = C_{s} - (C_{s} - C_{0})\exp(-Kt)$

(2.3-16)

この式は、時間の経過にともなう H2CO3 濃度の変化を示している。

この関係から、マイクロバブルによる溶解速度を計算する。マイクロバブルの効果は、気液接

触面積に置き換えられ、マイクロバブルの径を 100µm で一様分布と仮定すると、結局、1 ml 当 たりの発生個数、すなわちバブル密度に依存する。これをパラメータとし、液境膜拡散係数、液 境膜厚は上記の値を採用して計算する。

1 ml 当たり 1,000 個と 100 個のマイクロバブルが発生する場合、A/V (表面積/1ml) はそれぞれ、0.03 と 0.003 となる。A/V=0.05 も含めて (2.3-16) 式をプロットすると図 2.3-6 のようになる。

宮澤らのデータから、溶解実験の結果は図2.2-4のようである。大気圧中でのCO2の溶解度 は約1.7g/Lであるから、図2.3-7の上のプロットであるマイクロバブル(50µm以下)注入では 100分で飽和し、その濃度は大気圧のCO2溶解度とほぼ一致する。しかし、バブリング法(数mm ~30mm)では、250分では定常にならない。マイクロバブルとミリバブルでは、溶解量および溶 解速度において顕著な差が生じ、マイクロバブルによる注入では非常に効率的な溶解が可能であ ることが示された。

CO2 溶解水の通水を止めた後の低下は、大気接触により、CO2 分圧が大気と同じ(約370ppm) になるまでの低下過程と思われる。



図 2.3-6 溶解速度式 2.3-16 の計算結果



図 2.3-7 宮澤ら<sup>6)</sup>の溶解実験結果

出典:宮澤大輔、井岡聖一郎、木山 保、高橋正好、石島洋三:CO<sub>2</sub>MB 注入法に関する基礎的研究—CO<sub>2</sub>MB 注入法による CO<sub>2</sub> 溶解の特徴—,Journal of MMIJ Vol.127, p.189-193(2011)

大気圧下における溶解速度については、マイクロバブル発生数は100~1,000個/ml程度の範囲 にあり、溶解時間は100分程度である。簡単な追試により溶解時間は同程度の時間であることを 確認した。

ここで、2つの問題が浮かび上がる。第1点は、飽和となるまで100分ではマイクロバブルが 岩盤内に入り、岩盤中の空隙にトラップされ流動阻害となる。すなわち透水性を低下させる可能 性がある。また、流動阻害は、岩盤の間隙率に依存する可能性がある。従って、できるだけ早く 飽和溶解に近づける必要がある。第2点は、圧力下において式2.3-16が成立するかどうかである。

以上より、今後の溶解特性把握には、マイクロバブルの発生を圧力下で行い、マイクロバブル による CO2 飽和溶液作成までの時間の検証、ミリバブルが圧力下でマイクロバブルとなった場合 にどこまで溶解させることができるかの検証が必要である。

**2.3**節の参考文献

- 1) C.A.J. Appelo and D. Postma: Geochemistry, groundwater and pollution by p.175, 2005
- 2) 一般財団法人エンジニアリング協会 地下開発利用研究センター 平成23年度 CO2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 平成24年3月
- 3) 財団法人エンジニアリング振興協会 地下開発利用研究センター 平成22年度 CO2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 平成23年3月
- 4) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、RITE、社団法人化学工業会、平成7年度 二酸化炭素の 隔離技術に関する調査研究、平成7年度調査報告書 NEDO-GET-9538
- 5) 青木卓也,五十嵐敏文,飯尾佳浩,西尾英明:大気中二酸化炭素の溶解によるアルカリ性トンネ ル排水の pH 低減,応用地質,第51巻,第5号,pp.220-228,2010
- 6) 宮澤大輔、井岡聖一郎、木山保、高橋正好、石島洋二: CO2MB 注入法に関する基礎的研究 CO2MB 注入法による CO2 溶解の特徴 、Journal of MMIJ Vol.127 p.189-193(2011)

#### 2.4 炭酸塩の溶解平衡<sup>1)</sup>

蒸留水を入れたビーカーにカルサイト結晶を入れて、空気中の CO2 と遮断して、次の日に溶液を 分析すると、次のような溶解反応が予想される。

 $CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ 

(2.4-1)

すなわち

 $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$ 

溶解度積の組合せにより

 $K_{cc} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = [Ca^{2+}]^2 = 10^{-8.5}$ 

したがって、予想されるカルシウム濃度は

 $[Ca^{2+}] = 10^{-4.25} = 0.06 \text{ mmol/L}$ 

地下水中にはこの濃度より高い Ca<sup>2+</sup>濃度が、カルサイトと呼吸や有機物の酸化による CO<sub>2</sub>との反応 の結果得られる。 $CO_2$ は  $H_2O$  と反応して炭酸( $H_2CO_3$ )を形成する。酸は、炭酸塩( $CO_3^2$ )に付随 するプロトン(H+)を供給する。これは、石膏の溶解度を増加させるカルシウムと硫酸イオンの錯 体形成と同様である。CO<sub>2</sub>と CaCO<sub>3</sub>との反応は次のようである。

 $CO_2(g)+H_2O+CaCO_3\rightarrow Ca^{2+}+2HCO_3$ -

(2.4-2)

この反応は、自然における CaCO3の溶解と析出の挙動を理解するための基本である。CO2の増加の 結果、CaCO3が溶解する。CO2の除去によりCaCO3が析出する。例として、CaCO3が石灰華を形成 して析出するような温泉や急流で炭酸水から CO2 がガス化する、ということがある。上式の反応は、 生物循環と炭酸鉱物反応との直接連動も示している。有機物の分解、または呼吸により CO2 が生成さ れ、土中における炭酸塩の溶解が増加する。一方、光合成により CO2 が消費され、結果として、例え ば池において CaCO3 析出が起こる。

カルサイトの溶解と CO2分圧

CO2分圧が大きく、溶解炭酸が増加すればより多くのカルサイトが溶解することが式 2.3-2より予 測できる。より形式的にカルサイトの溶出反応と溶解炭酸の反応を結合すると以下のようである。

表 2.4-1 炭酸システムにおける等式と 25℃における化学平衡定数

$CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_{3^{2-}}$	$K_{cc}=10^{-8.5}$	(2.4-1)
$\rm CO_{3^2^-} + H^+ \Leftrightarrow \rm HCO_3^-$	$K_2^{-1}=10^{10.3}$	(2.4-3)前節(2.3-5)
$\rm H_2CO_3^{\star} \Leftrightarrow \rm H^+ + \rm HCO_3^-$	K1=10-6.3	(2.4-4)前節(2.3-4)
$\rm CO_2 (g)+H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3*$	$K_{\rm H}$ =10 <sup>-1.5</sup>	(2.4-5)前節(2.3-3)
+	П	
$CO_2(g)+H_2O+CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+}+2HCO_3^{-}$	$K=10^{-6.0}$	(2.4-2)

 $CO_2(g)+H_2O+CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+}+2HCO_3^{-}$ 

 $K=10^{-6.0}$ 

式(2.4-2)に対応する質量作用式は

(2.4-6)

カルサイト、CO2とH2Oのみを含むシステムでは、溶液の電気的中性式は

$$2\mathbf{m}_{c_{0}^{2+}} + 2\mathbf{m}_{H^{+}} = \mathbf{m}_{H^{c_{0}}} + \mathbf{m}_{OH^{-}} + 2\mathbf{m}_{C_{0}^{2-}}$$
(2.4-7)

土壌水の pH は 8.3 より小さいと仮定すると、(2.4-7)式で**m**<sub>col</sub>-と**m**<sub>OH</sub>は無視できる。さらに**m**<sub>Ca</sub>-と 比較して**m**<sub>H</sub>も無視できるとすると、電気的中性は次のように減らせる。

$$2\mathbf{m}_{\mathbf{Cs}^{2+}} = \mathbf{m}_{\mathbf{HCO}_{\overline{\mathbf{S}}}} \tag{2.4-8}$$

(2.4-6)式を用いて、活性度はモル濃度と等しいとすると

$$\mathbf{m}_{Ca^{2+}} = \sqrt[2]{10^{-6.0} [P_{CO_2}]/4}$$
(2.4-9)

となる。

純水中のカルサイトの平衡に関して Ca<sup>2+</sup>の濃度と CO<sub>2</sub> 分圧との間に簡単な関係が得られる。 ■ (▲ [Ca<sup>2+</sup>]) が既知であると、カルサイトの溶解度(10<sup>-8.48</sup>) から[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]が計算される。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>の量 は、式(2.4-9)から計算される。そして他の種については、表-1 で与えられた式に従う。この計算の結 果を CO<sub>2</sub> 分圧 10-1.5 と 10-3.5 気圧(大気圧での CO<sub>2</sub> 分圧)について表 2.4-2 に示す。

表 2.4-2	CO2分圧とカルサイ	トの平衡時溶解種の濃度
---------	------------	-------------

	10 <sup>-3.5</sup> (大気圧)	$10^{-1.5}$	$[PCO_2]$
mmol/L	0.44	2.0	$Ca^{2+}$
mmol/L	$7.6 \times 10^{-3}$	$1.64 \times 10^{-3}$	$\mathrm{CO}_{3^{2^{-}}}$
mmol/L	0.87	4.0	$\mathrm{HCO}_{3}^{-}$
mmol/L	$5.7 \times 10^{-6}$	$1.24 \times 10^{-4}$	H+
	8.2	6.9	pН

式(2.4-9)は Ca<sup>2+</sup>濃度が CO<sub>2</sub>分圧の三乗根に比例することを示している(図 2.4-4)。

図 2.4-4 中、カルサイトが平衡であり、CO<sub>2</sub>分圧が異なる二つの水 A と B を混合すると、水の組成 は A と B を結ぶ直線上にある。この直線は、(2.4-9)式で表される平衡曲線より下側にあり、Ca<sup>2+</sup>濃 度は平衡によって得られるより小さい濃度となる。言い換えると、カルサイトが飽和した二つの水を 混合するとカルサイト不飽和となる。この効果は、炭酸水にカルサイト溶解を生じさせ、ドイツ語で Mischungskorrsion と呼ばれる。カルストにおける空洞形成における支配過程と考えられる。



図 2.4-4 カルサイトの水への溶解度の CO<sub>2</sub>分圧の関数

曲線は、式(2.4-9)によるカルサイトの等量曲線であり、A と B の水溶液の混合液は A と B を結んだ 直線上にある。

CO2 ガスの開放系と閉鎖系におけるカルサイトの溶解

図-2.4-5 は、フィールドにおけるカルサイトの溶解の二つのスケッチである。どちらも根の呼吸 が連続的な CO2の供給源となる。左のケースでは、CaCO3が水位の上方まであり、CO2が溶解した 水と接触して溶解する。消費された CO2は、根の呼吸によって再供給される、すなわち CO2に対し ては開放系である。この場合の計算は、[Pco2] 一定として模擬される。開放系では、ほとんどの不 飽和領域を通してガス状態でガス交換が行われる。



図-2.4-5 CO<sub>2</sub>に対する開放系(左)と閉鎖系(右)のカルサイト溶解 開放系ではカルサイト溶解が CO<sub>2</sub>生成源と接して進行する。閉鎖系での溶解中は、CO<sub>2</sub>の生成と カルサイトの溶解では空間的に分離される。

図-2.4-5 右のシステムでは、カルサイトが不飽和領域にはない。この場合、CO<sub>2</sub>の溶解した水は、地下水位よりも下で、まずカルサイト層に接触する。そこでカルサイトが溶解しても、消費された CO<sub>2</sub> は補填されることはない。なぜなら CO<sub>2</sub>の水の中での拡散は緩速だからである。このようなシステムは CO<sub>2</sub>に関して閉鎖系であり、(2.4-9)式は適用できない。しかし、水の組成が初期の全 CO<sub>2</sub>がカルサイトの溶解により使い尽くされたと仮定して計算できる。すなわち

 $CO_2+H_2O+CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+}+2HCO_3$ -放出される  $Ca^{2+}$ の量は初期の  $CO_2$ 全量に等しい。

## $\mathbf{m}_{Ca^{2+}} = (\Sigma CO_2)_{root}$

HCO<sub>3</sub>-の量は、その倍で

## $\mathbf{m}_{\mathrm{HCO}_{\Sigma}} = 2(\Sigma \mathrm{CO}_{2})_{\mathrm{root}}$

ここで、pH < 8.3を仮定すると、 $CO_{3^2}$ は微量となる。初期の与えられた [PCO<sub>2</sub>] に対して、 $H_2CO^{3*}$ の濃度は Henry の法則(式 5)により計算される。これは( $\Sigma CO_3$ )<sub>mot</sub>に等しい。

表 2. 4-3 に CO<sub>2</sub> 分圧の影響と土壌での CO<sub>2</sub> 分圧 10<sup>-1.5</sup> から砂漠でのそれ 10<sup>-3.5</sup> のそれぞれの分圧の水 へのカルサイトの溶解をまとめる。開放系でのカルサイト溶解では、pH は 7.0-8.3 となり、閉鎖系 では 7.6-10.1 となる。同じ初期[P<sub>CO</sub>]でも、CO<sub>2</sub>に対して系が閉鎖しているよりも開放系ではより高 い Ca<sup>2+</sup>と HCO<sub>3</sub> 濃度となる。

		開放系	‰,] <b>−≇</b>	閉鎖系	Pcoz]	
[Pcoz]	初期	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$	
	最終	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$	$10^{-2.5}$	$10^{-6.4}$	
pH		6.98	8.29	7.62	10.06	
$Ca^{2+}$		2.98	0.58	1.32	0.12	mmol/L
Alk		5.96	1.16	2.65	0.24	mmol/L
EC		60	12	26.5	2.5	mS/m

表 2.4-3 CO2 に対する開放系と閉鎖系におけるカルサイトの溶解(15℃)

同様の計算を PHREEQC を用いて、地下 300m までの深度について計算すると次の表のようである。表 1 行目 Pco2 は CO2 の分圧で、大気中の分圧 0.0003162 (10<sup>-3.5</sup>) から 30 気圧までである。

 $CO_2$  溶解液は、それぞれの圧力( $CO_2$  分圧)下で飽和状態をマイクロバブルにより瞬時に作成さ れるものと仮定する。その場合の溶解種の濃度と pH を表-1 にまとめた。第1列が大気中の $CO_2$ 分 圧(10-3.5)、第2列は土壤中の $CO_2$ 分圧(10-1.5)である。 $CO_2$ 分圧は、投入深度と考えれば 30気 圧の $CO_2$ 分圧では深度-300mでの濃度で、0.995molでは $CO_2$ の分子量 44 から 42.8g が 1L の純水 に溶解することになる。1t- $CO_2$ を溶解させる場合には、1000/42.8=23tの水が必要となる。その時、 水の pH は 3.2 であり、酸性となる。この溶液を炭酸塩岩盤に注入して、地中で中和が可能かの問題

PCO2	0.0003162	0.031623	0.1	1	10	30
CO2	1.26E-05	1.26E-03	3.97E-03	3.95E-02	3.74E-01	9.95E-01
Ca2+	0	0	0	0	0	0
CO32-	4.18E-11	4.30E-11	4.33E-11	4.43E-11	4.61E-11	4.72E-11
HCO3-	2.27E-06	2.29E-05	4.09E-05	1.30E-04	4.02E-04	6.55E-04
H+	2.30E-06	2.30E-05	4.09E-05	1.30E-04	4.02E-04	6.55E-04
pН	5.64	4.64	4.39	3.89	3.41	3.20

表 2.4-4 平衡時における CO,溶解液の化学種の濃度

ここでは、まずこれらの溶液が炭酸カルシウムが十分存在する領域に炭酸カルシウムの溶解速度に比べてゆっくり浸透すると、それぞれの炭酸カルシウムとの平衡状態は、表 2.4-5 と表 2.4-6 のようになる。

PCO2	0.0003162	0.031623	0.1	1	10	30
CO2	1.25E-05	1.25E-03	3.96E-03	3.92E-02	3.68E-01	9.73E-01
Ca2+	5.26E-04	2.62E-03	3.95E-03	9.09E-03	2.07E-02	2.94E-02
CO32-	9.48E-06	2.76E-06	2.10E-06	1.30E-06	8.85E-07	7.70E-07
HCO3-	1.04E-03	5.34E-03	8.14E-03	1.93E-02	4.63E-02	6.81E-02
H+	5.47E-09	1.16E-07	2.48E-07	1.12E-06	4.86E-06	9.09E-06
pН	8.28	6.97	6.65	6.01	5.39	5.12

表 2.4-6 閉鎖系平衡時における炭酸カルシウムと CO<sub>2</sub>溶解液の化学種の濃度

PCO2	0.0003162	0.031623	0.1	1	10	30
CO2	2.44E-08	1.19E-04	1.27E-03	3.04E-02	3.50E-01	9.53E-01
Ca2+	1.14E-04	1.14E-03	2.63E-03	8.28E-03	2.03E-02	2.92E-02
CO32-	3.69E-05	5.07E-06	2.75E-06	1.36E-06	8.92E-07	7.72E-07
HCO3-	9.20E-05	2.29E-03	5.37E-03	1.75E-02	4.53E-02	6.76E-02
H+	6.23E-05	2.43E-08	1.17E-07	9.50E-07	4.69E-06	8.97E-06
рH	9.50	7.64	6.97	6.08	5.40	5.13

溶液が完全に中和するには、表 2.4-5 および表 2.4-6 から開放系では 0.03 気圧、閉鎖系では 0.1 気圧以下での CO<sub>2</sub>溶解量となる。水質基準を満たすためには、例えば、pH=5.5 以上を考えると、閉 鎖系および開放系でそれぞれ 10 気圧弱での溶解が必要となる。単純に CO<sub>2</sub>溶解水を-300m 以深に注 入するという CMS の考え方では、CO<sub>2</sub>を溶解させる地下水が約 23t であるが、水質基準を満たすよ うにするためには、約 10 気圧の溶解量で注入する必要があることがわかる。その場合は、開放系と 閉鎖系でそれぞれ 62t と 65t で、およそ 3 倍の地下水が必要となる。

初期の CO2 溶解水と炭酸カルシウムとの接触により平衡状態にある溶液との差を開放系と閉鎖系

の場合について表 2.4-7 と表 2.4-8 にそれぞれ示す。マイナスは炭酸カルシウムの溶解により消費される種である。水質基準に関係する pH はプロトンの量であるからプロトンの消費が多ければ pH は CO<sub>2</sub>溶解水のそれから増加することになる。

PCO2	0.0003162	0.031623	0.1	1	10	30
CO2	-1.00E-08	-3.00E-06	-1.10E-05	-2.50E-04	-5.70E-03	-2.20E-02
Ca2+	5.26E-04	2.62E-03	3.95E-03	9.09E-03	2.07E-02	2.94E-02
CO32-	9.48E-06	2.76E-06	2.10E-06	1.30E-06	8.85E-07	7.70E-07
HCO3-	1.03E-03	5.32E-03	8.10E-03	1.92E-02	4.59E-02	6.75E-02
H+	-2.30E-06	-2.28E-05	-4.06E-05	-1.28E-04	-3.97E-04	-6.46E-04
pН	2.64	2.33	2.26	2.11	1.98	1.93

表 2.4-7 開放系平衡時における炭酸カルシウムと CO2 溶解液の化学種の濃度の差

表 2.4-8 閉鎖系平衡時における炭酸カルシウムと CO,溶解液の化学種の濃度の差

PCO2	0.0003162	0.031623	0.1	1	10	30
CO2	-1.25E-05	-1.14E-03	-2.70E-03	-9.09E-03	-2.45E-02	-4.26E-02
Ca2+	1.14E-04	1.14E-03	2.63E-03	8.28E-03	2.03E-02	2.92E-02
CO32-	3.68E-05	5.07E-06	2.75E-06	1.36E-06	8.92E-07	7.72E-07
HCO3-	8.97E-05	2.27E-03	5.32E-03	1.74E-02	4.49E-02	6.69E-02
H+	6.00E-05	-2.29E-05	-4.08E-05	-1.29E-04	-3.97E-04	-6.46E-04
pН	3.86	3.00	2.58	2.18	2.00	1.93



図 2.4-7 CO2 濃度と CO2 分圧の関係

以上の表を図示したのが図2.4-7である。飲料水基準pH5.8を破線で併記したが、基準を満たすため

には、CO2溶解水のCO2濃度を調整し、帯水層への注入を行う必要があることが示唆される。

これらの反応から、CO2、pH、Ca、アルカリ度のそれぞれの関係を考えてみる。

(1) 二酸化炭素 CO2 の増加

CO2が加えられると炭酸水素イオン HCO3- とプロトン H+が生成される。プロトンが生成される ことで、pH が低くなる。

 $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3^*$ 

 $H_2CO_3^* \rightarrow HCO_3^- + H^+$ 

このプロトンを相殺するために炭酸イオン CO32-が消費されると、炭酸カルシウム CaCO3から炭 酸イオン CO<sub>3</sub>2<sup>-</sup>の供給を行なう。炭酸カルシウムは炭酸イオンとカルシウムイオン Ca<sup>2+</sup>に分解する ので結果的にカルシウムの増加とアルカリ度が上昇する。

 $CO_3^{2-}$  + H<sup>+</sup>  $\rightarrow$  HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

 $CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ 

つまり、二酸化炭素が増加することにより低 pH が引き起こされるが、炭酸カルシウムから炭酸イ オンを低 pH を元に戻そうとする緩衝作用が働くため、炭酸カルシウムは炭酸イオンとカルシウムイ オン Ca<sup>2+</sup>に分解され用いられる。カルシウムリアクタはこの原理を適用したものである。

(2) カルシウム Ca<sup>2+</sup>の増加

今、水溶液中の炭酸系は平衡状態にあるとする。ここでカルシウム Ca2+が、系の外から入り Ca2+ の濃度が上昇すると、(2.4-1)式の平衡状態が崩れ反応が右へ進む。

 $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$ 

(2.4-1)'

(2.4-3)'

(2.4-3)''

(2.3-1)'

この反応により炭酸イオン CO<sub>3</sub>2<sup>-</sup>が消費されるため、炭酸水素イオン HCO<sub>3</sub>-から炭酸イオン CO<sub>3</sub>2 -を補充する((4)式)。この反応によりプロトン H+が増加し pH が低下する。

 $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$ 

ここで HCO3-を十分持っている状態(高アルカリ度:自然の海水中には H+の 10 万倍の HCO3-が存在する) であれば、(2.4-3)' によって増えてしまったプロトン H+を打ち消す為に炭酸 H2CO3が 生成され、最終的に炭酸ガスとして大気に放出される。結果としてアルカリ度は下がるが、プロトン は相殺されるので pH の値は見かけ上変化しない。(緩衝作用)

 $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$ 

$H_2CO_3 \rightarrow$	$CO_2 + H_2O$	$(2 \ 4 - 5)''$
$112003 \rightarrow$		(4.4.0)

 $CO_{2(aq)} \rightarrow CO_{2(gas)}$ 

しかし、閉鎖域では HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が不足した(低アルカリ度)の状態になる場合がある。この場合、不 足した HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>を補うために大気中の炭酸ガスを吸収し上とは反対の方向への反応を起こす。

 $H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$ (2.4-4)"

 $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ (2.4-5)" (2.3-1)"

 $CO_{2(gas)} \rightarrow CO_{2(aq)}$ 

この反応の場合は、プロトンは2H+と増加するため、pHが下がる結果となる。 (3) アルカリ度の増加

(2.4-5)" (2.4-4)"

(2.4-3)"

(2.4-1)"

ではアルカリ度が高くなった場合はどうか。HCO3-が増加したことになるわけであるから、HCO3 -を緩衝する働きが起こるはず。

**pH**が高い場合はプロトンを供給する方向に進むので、炭酸水素イオン HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が炭酸イオン CO<sub>3</sub><sup>2</sup> -とプロトンに分解され、炭酸イオン CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>がカルシウムイオン Ca2+と結合して炭酸カルシウム CaCO<sub>3</sub>になり沈殿する。この為、**pH**が下がり、カルシウム濃度も下がることになる。

 $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2^-} + H^+$ 

 $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$ 

逆に pH が低い場合は水酸化物イオン OH・が供給される方向に進むので、炭酸水素イオン HCO<sub>3</sub>・ は二酸化炭素 CO<sub>2</sub>と水酸化物イオン OH・へと変化する。二酸化炭素 CO<sub>2</sub>は大気に放出されるので、 反応の結果 pH が上がるのみとなる。

 $HCO_3^- \Leftrightarrow CO_{2(gas)} + OH^-$ 

水槽に水酸化カルシウム Ca(OH)<sub>2</sub>(Kalkwasser)を添加した場合、カルシウムイオンと水酸化物 に分解されるため、pH が上昇する事になる。(低 pH であれば、水酸化物イオンはプロトンと反応し て水になり、プロトンを消費する事で pH が上昇する)

 $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^{-}$ 

水酸化物イオン OH・が増える為、平衡化によりプロトンが消費される。消費されるプロトンは炭酸水素イオンから供給されるが炭酸イオンも生成されるため、炭酸イオン Ca<sup>2+</sup>がカルシウムイオン Ca<sup>2+</sup>と反応して炭酸カルシウム CaCO<sub>3</sub>となり沈殿してしまう。

 $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$  (2.4-11)

  $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2^-} + H^+$  (2.4-3)'

  $Ca^{2+} + CO_3^{2^-} \rightarrow CaCO_3$  (2.4-1)'

反応をまとめると以下のようになる。

 $Ca(OH)_2 + H^+ + HCO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$ 

炭酸水素イオン HCO<sub>3</sub>-が不足していると、二酸化炭素と水から炭酸水素イオンが供給されることとなる。

 $2OH^- + CO_2 \rightarrow CO_3{}^{2-} + H_2O$ 

 $CO_3{}^{2-}\text{+} 2H_2O \rightarrow HCO_3\text{-} \text{+} H^+$ 

 $CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3 - + H^+$ 

このことから、水溶液中の水酸化カルシウムは二酸化炭素と結合して直ぐに炭酸カルシウムを作 り沈殿させてしまう事が分かる。(水酸化カルシウムを溶かした水溶液を大気に触れさせておくと白 い沈殿物が発生するのはこの為である。

 $Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$ 

炭酸カルシウムの溶解速度 2)

平衡状態での pH の状況はこれまで述べてきたようであるが、平衡に達するまでの溶解速度を次に述べる。

カルサイトの溶解反応速度の一般的パターンは図 2.4-8 のようである (Plummer et al.,1978)。

(2.4-12)

(2.4-3)'

(2.4-1)'

(2.4-10)

(2.4-11)

Marini は図中の研究結果をプロットしており、低 pH の領域では、実験結果と若干の隔たりが見られる。色で示した領域は、今回の調査で用いた実験での pH の範囲である。



図 2.4-8 炭酸カルシウムの溶解速度と pH の関係 <sup>3)</sup>

出典:L. Marini : Geological Sequestration of Carbon Dioxide: Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling, Elsevier, p.453, 2007

溶解速度は、pHの関数として3つ領域に分けられる。すなわち

領域1 (~3.5):反応速度が[H<sup>+</sup>]に比例する。この領域では、攪伴速度に依存し、これはカルサイト表面へのH<sup>+</sup>の移動が反応速度を支配していることを示している。

領域 2 (3.5~5.5): pH には独立であり、それよりも Pco2に依存している。この領域では、反応 速度は移動と表面での反応の両者に依存している(Richard and Sjoberg, 1983)。

領域 3 (5.5~): 溶解速度は飽和時の pH に近づくと急激な低下を示し、これは CO<sub>2</sub>の分圧に依存 する。

一般的に鉱物や岩石の全体の反応速度を表す近似式として、次のように表される。
(2.4-13)

## $R_k = r_k \times \left(\frac{A}{\nu}\right) \times \left(\frac{m}{m_s}\right)^n$

ここで、rk は特定種の反応速度(mol/m<sup>2</sup>/s)、 A は固体の初期表面積(m<sup>2</sup>)、Vは溶媒の量 (kgw)、m0 は固体の初期モル数,mは固体のある時刻におけるモル数、(m/m<sub>0</sub>)<sup>n</sup> 固体の溶解および経過における A/V 変化を考慮する因子である。球体や立方体の固体が一様に溶解する場合には、n = 2/3である。 適切な拡張ができるようにPHREEQC では AVを与えなくてはならない。

特定種の反応速度rkは、実験結果から様々な形式が考えられるが、データが不足している場合には、 次のような簡単な形で与えられることがしばしばある。

$$r_k = k_k \times \left(1 - \left(\frac{IAF}{K_k}\right)^{\sigma}\right)$$

ここで、kkは経験的に決まる定数で、IAP/Kkは飽和指数SIである。しばしばo=1が用いられる。この 式の利点は、過飽和でも不飽和でも適用できることである。そして、平衡状態では速度は0である。 カルサイトの反応速度は、Plummer and others (1978) により次式のように表されている:

$$r_{ealette} = k_1[H^+] + k_2[CO_2] + k_2[H_2O] - k_1[HCO_2^-]$$
 (2.4-14)  
ここで、[]の化学式は活性度を示しており、 $k1$ 、 $k2$ および $k3$ は温度の関数である。正方向の反応  
(溶解反応)の速度定数 $rf$ と逆方向の反応(沈殿)  $rb$ が含まれている。逆方向速度は、定数 $k4$ を含  
み、その値は溶媒の組成に依存する。純水 - カルサイト系では、炭酸水素イオンの濃度がカルシウム  
イオン濃度のほぼ2倍であるので、沈殿速度は次のように近似できる:

 $r_b = k_4 [Ca^{\alpha_1}] [HCO_8] \approx k_4 [Ca^{\alpha_1}]^{\alpha_1}.$ (2.4-15)平衡時は、 [Ca<sup>2+</sup>] は飽和時の活性度 [Ca<sup>2+</sup>]sとなり、r<sub>calcite</sub>=0である。従って、

$$2k_4 = \frac{r_f}{[ca^{2+}]s^2}.$$
 (2.4-16)

式 2.4-14、2.4-15、および2.4-16 から:

$$r_{\text{calotte}} = \eta \left[ 1 - \left( \frac{\left[ Ca^{s+1} \right]}{\left[ Ca^{s+1} \right] s^2} \right)^2 \right]. \tag{2.4-17}$$

である。純粋なCa-CO2系では、CO2分圧一定の下、イオン活性度積 (IAP)は

$$IAP_{calcite} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_{2}]^{2}}{F_{CO_{2}}} \text{ and } K_{Calcite} = 4 \frac{[Ca^{2+}]s^{2}}{F_{CO_{2}}}$$
 (2.4-18)

である。したがって、カルサイト-水系においては、カルサイトの溶解速度は、次のように表される。

$$r_{\text{calette}} \approx r_f \left[ 1 - \left( \frac{IAB}{K_{\text{calette}}} \right)^{\frac{2}{5}} \right]$$
 (2.4-19)

ここで、rf は、式(2.4-14)の第1項から第3項を含む。飽和度指数 SI で表すと SI= log IAP- log Kであるから

$$r_{\text{calute}} \approx \eta \left[ 1 - 10^{\frac{221}{5}} \right] \tag{2.4-20}$$

(2.4-13)式に(2.4-20)式を代入すると、カルサイトの反応速度は

## $R_{ealette} = \left(\frac{A}{V}\right) \times \left(\frac{m}{m_{0}}\right)^{n} \times r_{f} \left[1 - 10^{\frac{2M}{2}}\right]$

(2.4-21)

ただし、ここで rf は(2.4-14)式の正方向反応のみのr<sub>f</sub> = k<sub>1</sub>[H<sup>+</sup>] + k<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>CO<sub>6</sub>] + k<sub>6</sub>[H<sub>2</sub>O]である。108 式を時間積分して任意時間でのカルシウムの濃度が得られる。

# $[Ca^{2+}] = \int R_{ealerte} dt = \left(\frac{A}{v}\right) \times \left(\frac{m}{m_{e}}\right)^{n} \times r_{f} \left[1 - 10^{\frac{2m}{2}}\right] \times t$

これをパラメータスタディすると、変化させるパラメータは、今 n=0.67 で固定すると A/V と m<sub>0</sub>に なる。しかし、カルサイトの初期投入量 m<sub>0</sub>はほとんどパラメータとして濃度変化に寄与しない。

一方で、カルサイトの初期モル数と溶媒体積 Vsol は、実験室においては、投入量とカルサイトの 表面積の関係で V が固定される関係であるが、岩盤、今考えている天然の中和槽においては、A が地 下水に接触する空隙面積であり、V は空隙を流れる地下水の体積であり、これは相互に関係するもの である。流れも考慮すると V は移動時間で積分する必要もある。また、初期モル数は炭酸塩岩の十分 な大きな岩盤を想定すれば、その炭酸塩含有量に関係する。

上式に基づき、純水に対して CO₂溶解水に対する炭酸カルシウムの溶解時の pH の時間変化の一例を計算した結果を図 2.4-9 に示した。



図 2.4-9 CO<sub>2</sub>溶解水の炭酸カルシウム溶解時の pH 時間変化

#### 溶解速度に影響する要因

試料自体では、表面積および均質性〔化学組成(固溶体組成変動)と結晶構造(点状欠陥や線状 欠陥)の均質性と、異種鉱物を含まないという意味での均質性(離溶および包有物や細脈などを含ま ない)〕が重要である。実験条件としては、温度および溶質(無機物と有機物)の種類と濃度が重要 であり、後者のうち水素イオン濃度については pH として特別扱いするのが一般的である。さらに、 これらの組合せによって異なる、溶液の飽和状態も溶解速度に大きく影響する。

・表面積

溶解速度は単位時間と単位面積当りの溶質濃度で表される(mol/m<sup>2</sup>/秒など)ので、表面積

を独立に決定しなければならない。溶解実験における表面積は、通常は BET 法により測定する。 これは N2 または Kr ガスの低温下(-196℃)におけるガス吸着量を測定するもので、これらのガ ス分子の直径(約 4~5Å)以上の孔隙や割目も含んだ表面の面積を見積ることが可能であり、水 分子の実効径(約 3Å)に近いため水に濡れる表面積として近似することができる。

BET 測定ができない場合には、試料の粒径分布と形状を仮定して計算により求めた幾何表面積 を用いる。この場合は表面の凹凸や粒子内部の孔隙や割目による表面積は含まない。BET 表面積 /幾何表面積の比は表面粗さ(surface roughness)因子と呼ばれ、新鮮な粒子や風化した粒子の 粒度との相関などについて検討されており、幾何表面積で見積られた風化速度の補正に使われる。

一般に実験前に測定した表面積が溶解速度の計算に用いられることが多いが、溶解実験後には 表面粗さが増加する可能性がある。とくに天然風化試料(表面粒子粗さ因子が大きい)と粉砕し た新しい表面をもつ試料(表面粗さ因子が小さい)とでは、溶解前と溶解後の表面積に大きな差 が生じるため注意が必要である。

・温度

温度は鉱物の溶解速度に大きく影響する。その効果はアレニウス式で次のように表現される (Blum and Stillings, 1995):

 $k+ = A \cdot exp (-E_{app}/RT)$ 

#### (2.4-22)

ここで、k+ は順速度定数、A は前指数頻度因子、Eapp は見かけの活性化エネルギー、R はガ ス定数、T は温度(K)である。Eapp については、一般に素反応ではなく全体の正味の反応に対し て計算されるため、「見かけの」活性化エネルギーという表現を使う。 室内の溶解実験において、 多数の異なる温度条件で(温度以外の条件を変えずに)実験を行うことにより、(2.4-22)式の自 然対数の形から Eapp は ln (k+)-1/T のプロットの傾きから計算できる。

• pH

温度を一定とした場合、水溶液中の鉱物表面で最も重要な働きをするのはプロトン(H+)と水酸基(OH-)であり、これらの濃度と溶解速度の関係は以下の式で表される:

 $R = ka \cdot [H^+]^n$ 

(2.4-23)

 $R = kb \cdot [OH-]^m$ 

(2.4-24)

ここで、R は溶解速度、ka と kb は酸と塩基の pH 領域での速度定数、[イオン]はそれぞれのイ オン濃度、n と m は反応次数である。pH を変えて溶解速度を測定することで、反応次数は log R -pH のプロットの傾きから計算できる。

·溶液組成

溶液中の特定溶質による触媒(促進)効果による溶解速度の増加、逆に抑制効果による減少が 重要である。上記のプロトンは触媒効果をもつ代表的なものである。長石の場合の抑制効果の例 は、希薄溶液中における Al 溶質の働きである。 他方、溶液飽和状態の影響も重要である。一般 に平衡点(反応のギブズ自由エネルギーΔGr=0)に近づくほど飽和状態が増し、溶解速度は減少 する。したがって、上記抑制効果との区別が困難になるが、長石の場合は、希薄溶液中での固有 な Al による抑制から、平衡に近づくにつれ飽和による効果が増すと考えられている。

#### 2.4 節の参考文献

- 1) C.A.J. Appelo and D. Postma : Geochemistry, groundwater and pollution by p.175, 2005
- 2) D. L. Parkhurst and C.A.J. Appelo1 : USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2)—A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION, BATCH-REACTION, ONE-DIMENSIONAL TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS, Water-Resources Investigations Report 99-4259, pp.43-44, 1999
- 3) L. Marini : Geological Sequestration of Carbon Dioxide: Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling, Elsevier, p.453, 2007

#### 2.5 CO<sub>2</sub>地中中和処理システムの周辺環境への影響の検討

#### 2.5.1 CO2 漏洩による影響

平成 23 年度 CO2 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 <sup>1)</sup>では、漏洩の影響を 以下のようにまとめている。これは中和処理が成立しない場合の問題に相当する。

図2.5.1-1 に示すような超臨界 CO<sub>2</sub>の地下貯留において、貯留した CO<sub>2</sub>の上方移行と地化学概念 モデルを設定している。これらのモデルにおいては、①超臨界状態 CO<sub>2</sub> が上昇してガス化し溶解水 が浅部で生じるモデル、②地下深部の CO<sub>2</sub>が溶解した地下水が断層などを経由して上昇し浅部に至る モデル、③深部の CO<sub>2</sub>溶解水が広域地下水流動により上昇するモデルが考えられている。地中中和に あてはめると、地中で注入した CO<sub>2</sub> ガスの一部がマイクロバブルにならず、CO<sub>2</sub> ガスとして上昇す る場合が①のモデルである。これは主に注入孔において発生する現象であり、そこで上昇した CO<sub>2</sub> ガスは回収され、再注入される。基本的には CO<sub>2</sub>溶解水として貯留するため溶解水は下方に移動する ことになるが、溶解水に残留して注入されるマイクロバブルは地下水流動と一緒に移動する。長期に わたってマイクロバブルはより小さなナノバブルになり浮遊するが、浮力はほとんど持たないことが メリットで、微小な空隙には取り込まれ滞留する可能性があり、水みちの変化が予想される。それが ②のモデルに相当する。



図 2.5.1-1 貯留した CO2 の上方移行と地化学概念モデル (田中ほか、(2009))<sup>2)</sup>に加筆)

また、地中に貯留した CO<sub>2</sub>溶解水が広域地下水流動などにより上昇、減圧して CO<sub>2</sub>ガスが生じ る場合が③のモデルに相当する。その他、地下水圧低下による減圧で溶解水中の CO<sub>2</sub>がガス化して 上昇、周辺環境に再度溶解することで浅部に酸性水が生じる場合も想定される。

CO2ガスの漏洩は、大気への漏洩と海洋への漏洩がある。ここでは陸域での漏洩を考える。陸域では、大気への漏洩と地下水への溶解の環境へのインパクトを考える。

CO<sub>2</sub>は大気における通常の構成(現在 370ppmv という低い濃度にある)では危険はなく、非引 火性である。CO<sub>2</sub>は常温常圧の空気より 1.5 倍の密度のため、管路または円管に集められる貯蔵や 危険な状況を作り出す他の薄いライニングから漏れる傾向がある。放出された CO<sub>2</sub>の危険性は、気 体で色も味も無く、一般に高濃度で存在しない限り無臭であることである。集中的な漏洩で、閉鎖 域でない限りすぐに拡散する。しかし、地中処理した CO<sub>2</sub>の漏洩に関しては広域地下水流動から陸 域漏洩地点を想定する、注入井および揚水・観測井が漏洩点リスクの高いものであるから、その周 辺の大気 CO<sub>2</sub> 濃度の測定を行うことなる。

地下水への CO<sub>2</sub>溶解は、地下水の酸性化を伴う。地中中和処理はその酸性水の中和化を自然の緩 衝作用に負うものであり、中和化の過程や中和化が成立しない場合、それによる影響を次に検討し、 地中中和による解決案の提示を行う。

CO2をマイクロバブルとして地下水に溶解して注入することから酸性化した地下水を生じ、周辺 地下水・地質環境への影響が課題となる。田中ほか(2009)<sup>2)</sup>は、漏洩した CO2の影響として、2 つの要因を考えている。1つは排ガス随伴物質の地下水への影響であり、2つ目は CO2の地下水へ の影響である。

田中ほか(2009)<sup>2)</sup>では、排ガス随伴物質として、NOx、SOx や微量元素を想定しているが、化 学吸収法により CO<sub>2</sub>を回収した場合、石炭火力発電所の例では影響しないと結論づけている。中和 処理の場合は小規模排出源を対象としており、火力発電所は対象ではないので、対象とする排ガス 成分により、新たに随伴物質の中和処理への影響を検討しなければならない。そもそも、排ガスは 大気を汚染しないレベルにまで低減され、ガス組成より構成されているものと考えられるので、大 きな影響はないものと想定される。

また、CO<sub>2</sub>の地下水への影響としては、地下水の化学組成への影響が考えられるとしている。溶存 CO<sub>2</sub>は炭酸を形成するために酸性化し、周辺岩石からの有害金属や硫酸塩、塩化物の溶出の可能 性を指摘しており、最悪の場合、地下水が飲料水・工業用水・農業用水として使用できなくなるこ とも考えられる。これらの元素の溶出による透水性の増大や、逆に鉱物生成による地層の変形など も指摘されている。中和処理層の深度は、地質構造により決まるが、比較的浅い層を対象としてい るため、飲料用・工業用の地下水へ十分な中和処理が成されないで漏洩した場合の影響は重要な検 討課題となる。

漏洩した CO<sub>2</sub>による地下水への影響については、田中ほか(2009))<sup>2</sup>は、地化学モデル計算の 既往例を挙げて影響が生じることを示唆しているが、モデル計算では元素の溶出速度が不確実なた め、この把握が必要としている。また、CO<sub>2</sub>が溶解した水が地下水水質に与える影響については、 検討例が少ないとしている。

このような観点から、田中ほか(2009))<sup>2)</sup>は、CO2溶解水による岩石からの重金属等有害物質の

溶出に関して、粉末試料を用いたバッチ試験を行い、検討している。バッチ試験は、3種類の岩石 (砂岩、頁岩、石灰岩)を対象に、80℃、1 MPa の温度・圧力条件下で、1 または2 週間の継続 試験を行っている。主要な試験結果は次のようにまとめられている。①CO2溶存により pH が減少 するが、砂岩を除くと溶出する元素の緩衝作用により pH は上昇する。②緩衝作用の少ない砂岩か らは、酸性領域で溶解しやすい遷移金属類が多く溶出した。③回収 CO2由来の微量元素<溶出実験 <地下水水質環境基準の順に濃度が大きくなったが、サイト固有の地質条件に合わせて溶出試験を 行うべきである。これらの成果をもとに、排ガス随伴物質の溶解量 < CO2溶解水による溶出量 < 地下水基準 と結論づけている。

#### 2.5.2 法規制

CCS は、超臨界法による GL-800m 以深へ大規模貯留であり、1億 t 以上の貯留容量を持った集 中型の貯留となる。一方、CMS は年間 1 ~10 万 t-CO2 程度の排出となる中小規模の排出源を対象 としており、事業所ごとにそれらの近傍に分散して貯留することで輸送コストをほとんど無くすこ とができるメリットがある。しかし、現状の法規制は、超臨界 CO2 を GL-800m 以深の貯留層に地 下水と置換して貯留することを前提としているため、遮蔽効果が得られない場合には、漏洩が大き な問題となることを踏まえた規制である。

CO<sub>2</sub>地中中和では、地下水利用のない GL-300m から GL-500m の中和層へ低圧力で注入し、CO<sub>2</sub> 溶解水を中和層の緩衝作用によって中和処理するため、気体としての漏洩の危険は比較的小さいが、 浅部に貯留する場合には、中和処理が十分でないと飲料水、農業用水に対する影響が大きいと思わ れる。従って、地下水利用域への漏洩時の水質を満足するような中和化の能力を有する地層を選定 し、監視は飲料水の水質基準を適用していく必要がある。

また、CCS における法規制では、貯留期間が長期におよぶため、法的枠組みは長期的かつ国際的 な共通基準が不可欠であり、また、地球温暖化の進行を見据えた国際的な動向を注視していく必要 がある。しかし、地中中和システムでは、溶解トラップをマイクロバブル方式によって実現するた め、鉱物固定も早く進行する可能性がある。炭酸塩鉱物の析出は比較的短期で起こるため、溶解し た CO2が炭酸塩岩を溶解し、中和化を経て、鉱物化が時間・空間的にどこで起こるか予測していく ことが必要となる。

2.5 節の参考文献:

- 1) 一般財団法人エンジニアリング協会 地下開発利用研究センター 平成23年度 CO2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 平成24年3月
- 2)田中姿朗他:大規模排出源近傍における CO2 地中貯留可能性評価法 -深部帯水層貯留に向けた研究 開発-総合報告 NO7、電力中央研究所、総合報告、2009 年 8 月

## 第3章 我が国における対象岩盤の分布 とその CO<sub>2</sub>中和処理能力容量の検討

二酸化炭素 CO<sub>2</sub> をマイクロバブル化して地下水に溶解させると地下水が弱酸性化し、水質基準 (pH:5.8~8.6)を逸脱するとともに、弱酸性化に伴い帯水層を構成する地層から重金属が溶脱する といった環境問題が発生することが懸念されている。この問題の解決策の一つとして、酸性水を中和 する能力が高い炭酸塩鉱物が多く含まれる地層の地下水に CO<sub>2</sub>マイクロバブルを溶解させ、地下水の pH 低下を防ぐ方法が研究対象の中和処理である。

そこで本章では、CO<sub>2</sub>溶解水を中和できる石灰岩・石灰質岩の国内の分布を把握し、CO<sub>2</sub>地中中和 処理実証実験候補地を選出した。また、平成 22 年度報告書 <sup>1)</sup>で報告された CO<sub>2</sub>マイクロバブル地中 貯留堆積盆整理表に掲載された各堆積盆について、対象となる地層にどの程度の炭酸塩鉱物が含まれ ているか、文献調査を行った。

#### 3.1 我が国の石灰質岩類の全国的分布および深度分布の調査

CO<sub>2</sub>地中中和処理の実証試験候補地の選定のため、我が国の石灰岩及び石灰質岩の分布域と分布深度について検討した。分布域については、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 <sup>2)</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石灰岩、石灰質岩を抽出した。抽出された石灰岩・石灰質岩の分布を図 3.1-1 に示す。

本邦の採掘対象となっている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、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。中生代以前の石灰岩の特徴と しては、主に海山起源で不純物が少ないこと、付加体中の異地性岩体であり、断層で囲まれたブロッ クまたはレンズとして分布すること、固結度が高いこと、空洞がしばしば発達することといった点が 挙げられる。断層で囲まれているために地表からは岩体の深さ方向の規模を知ることはできず、ボー リング調査等の結果から岩体の深度分布を求める必要がある。石灰岩自体の固結度は高く、透水性も 低いものの、地下水の水みちとして鍾乳洞等の連続した空洞が形成され、岩体規模で見れば透水性は 高いことが多いことから、石灰岩中の地下水に CO2マイクロバブルを溶解させることは可能であると 考えられる。

一方、新生代の石灰岩および石灰質岩は、付加体起源のものも1地点(静岡)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、主にサンゴ礁起源の更新世に堆積した石灰岩である。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。琉球石灰岩の厚さは最大で150m程度とされている。琉 球石灰岩は地表付近に分布していることが多く、厚さも小さいことから、深度300~500mの地下水 に CO<sub>2</sub>マイクロバブルを溶解させる今回の地中中和システムには適さない。その他の現地性のものは、 青森県深浦地域に分布する中新統田野沢層と新潟県長岡・柏崎地域更新統灰爪層である。これらは20 万分の1シームレス地質図では規模の大きい石灰質砂岩として示されているが、実際にはその多くが 通常の砂岩・泥岩であり、一部が石灰質砂岩である<sup>3,4</sup>。

35



図 3.1-1 国内の主要な石灰岩及び石灰質岩の分布

実証試験候補地としては、規模の大きい石灰岩・石灰質砂岩が分布するだけではなく、近傍に比較的大きな CO2 排出源がある地点が望ましいと考えた。そこで、抽出された 46 の石灰岩・石灰質砂岩のうち、CO2 排出源として比較的大きな工場等がある地域として 11 地域(1 北斗、2 八戸、7 大船渡、11 長岡-柏崎、12 青海、14 秩父、17 静岡、20~23 大垣、29 美祢、32 平尾台、34 津久見)を選択した。以下では、これらの地域における石灰岩の分布とその近傍の工業について述べる。

1) 北斗地域

北斗地域に分布する石灰岩(図 3.1-2)は上磯石灰岩と呼ばれ、北部北上帯ジュラ紀付加体中の異 地性岩体であり<sup>2)</sup>、三畳系であるとされている<sup>5)</sup>。本岩体では太平洋セメント(株)の峩朗鉱山が操 業中であり、年間約 950 万トンの石灰石が、主にセメント・骨材用に採掘されている。鉱区としての 岩体の規模は、延長 5km、幅 3km、見掛けの厚さが 500m であり、峩朗鉱山の石灰石埋蔵量は 23 億トンと推定されている<sup>5)</sup>。

北斗市周辺の大規模な工場として、峩朗鉱山から採掘された石灰石を原料とするセメント工場があり、やや離れた函館市には造船、水産加工といった工場がある。



図 3.1-2 北斗地域における石灰岩の分布 (産総研シームレス地質図<sup>2)</sup>より作成)

#### 2) 八戸地域

八戸地域に分布する石灰岩(図 3.1-3)は八戸石灰岩と呼ばれ、北部北上帯ジュラ紀付加体中の異 地性岩体であり<sup>2)</sup>、三畳系であるとされている<sup>6)</sup>。本岩体では住金鉱業(株)の八戸鉱山が操業中で あり、年間約 500 万トンの石灰石が、主にセメント・骨材用に採掘されている。鉱区としての岩体の 規模は、南北 2km、東西 800m、操業予定部の標高差が最大 400m であり、八戸鉱山の石灰石埋蔵量 は 10 億トンと推定されている。

八戸市周辺の大規模な工場としては、八戸臨海工業地帯に製紙、金属、造船の各工場がある他、八 戸鉱山から採掘された石灰石を原料とするセメント工場がある。また、重油、原油、軽油を燃料とし, 最大出力 52.4 万 kW の発電能力を持つ東北電力(株)の八戸火力発電所がある。



図 3.1-3 八戸地域における石灰岩の分布 (産総研シームレス地質図<sup>2)</sup>より作成)

3) 大船渡地域

大船渡地域に分布する石灰岩(図 3.1-4)は、他の多くの石灰岩体と異なり、付加体起源ではな く、砂岩・頁岩等に重なる通常の堆積岩である。本地域周辺にはシルル系-ペルム系の石灰岩が分布 しているが、採掘がなされているのは石炭系-ペルム系である<sup>2)</sup>。本岩体では龍振鉱業(株)の鉱山 が操業中であり、年間約 230 万トンの石灰石が、主にセメント・骨材用に採掘されている。採掘がな されているペルム系の坂本沢層上部層の厚さは 60m 程度とされている<sup>7)</sup>。

大船渡地域周辺の大規模な工場として、本岩体から採掘された石灰石を原料とするセメント工場が ある。



図 3.1-4 大船渡地域におけ る石灰岩の分布 (産総研シー ムレス地質図<sup>2)</sup>より作成) 4) 長岡一柏崎地域

長岡一柏崎地域に分布する石灰岩質岩(図3.1-5)は、下部更新統灰爪層に挟まれる石灰質砂岩であり、夏川石とも呼ばれている4。図3.1-5に示した地層は灰爪層全体の分布を示しており、その多くは石灰質ではない砂岩・泥岩である4。灰爪層の層厚は400~500mで、石灰質砂岩は4層準あり、 層厚は最も厚いもので30mである8。本地域の石灰質砂岩の採掘は行われていない。

本地域周辺の大規模な工場としては、長岡市に電子、機械、柏崎市に機械、三条市に金属の各工場がある。



図 3.1-5 長岡—柏崎地域に おける石灰質砂岩の分布(産 総研シームレス地質図<sup>2)</sup>より 作成)

#### 5) 青海地域

青海地域に分布する石灰岩(図 3.1-6)は青海石灰岩と呼ばれ、青海—蓮華帯ペルム紀付加体中の 異地性岩体であり<sup>2)</sup>、石炭系—ペルム系であるとされている<sup>9)</sup>。本岩体では2社(電気化学工業(株)、 明星セメント(株))の鉱山が操業中であり、年間約 500 万トンの石灰石が、主にセメント・鉄鉱・ 骨材用に採掘されている。岩体の規模は、延長 12.5km、幅約 3km、厚さが約 1,000m である。埋蔵 量は約 200~300 億トンと推定されている。

青海地域周辺の大規模な工場として、本岩体から採掘された石灰石を原料とするセメント工場がある。また、石炭を燃料とし、最大出力 13.4 万 kW の発電能力を持つ糸魚川発電(株)の糸魚川発電 所がある。

#### 6) 秩父地域

秩父地域に分布する石灰岩(図3.1-7の14)は武甲山石灰岩と呼ばれ、北部秩父帯ジュラ紀付加体中の異地性岩体であり<sup>20</sup>、三畳系であるとされている<sup>100</sup>。本岩体では3社(秩父太平洋セメント(株)、 武甲鉱業(株)、菱光石灰工業(株))の鉱山が操業中であり、年間約600万トンの石灰石が、主にセ



図 3.1-6 青海地域における 石灰質砂岩の分布 (産総研シ ームレス地質図<sup>2)</sup>より作成)

図 3.1-7 秩父地域(図中の 14)における石灰岩の分布(産 総研シームレス地質図<sup>2)</sup>より 作成)

メント・骨材用に採掘されている。岩体の規模は、延長 4km、幅 1.5km<sup>2)</sup>、厚さが 400~600m である。 埋蔵量は約 20 億トンと推定されている。本岩体からはすでに 4 億トン以上の石灰石が採掘され、 可採埋蔵量は 5 億トンと推定されている。

秩父市周辺の大規模な工場として、本岩体から採掘された石灰石を原料とするセメント工場がある。

7)静岡地域

静岡地域に分布する石灰岩(図 3.1-8)は瀬戸川帯前期中新世付加体中の異地性岩体であり<sup>2)</sup>、始 新統であるとされている<sup>11)</sup>。本地域の石灰岩は、他の地域と異なり、チャートと不規則に互層する層 状石灰岩であり、図 3.1-8 に示した地層は、層状石灰岩とチャートの互層の分布であり、そのすべて が石灰岩ではない。また、層状石灰岩自体も珪質である<sup>11)</sup>。炭酸カルシウム以外の不純物が多く、本 地域の石灰岩の採掘は行われていない。層状石灰岩-チャート層は細長い分布を示し(図 3.1-8)、そ の厚さは石灰岩とチャートを合わせて 100~250m 程度である<sup>11)</sup>。

静岡地域周辺の大規模な工場として、電気機器、製茶、缶詰等の工場がある。



図 3.1-8 静岡地域における 石灰岩の分布 (産総研シーム レス地質図<sup>2)</sup>より作成)

#### 8) 大垣地域

大垣地域周辺には、大規模な石灰岩体が複数分布している(図 3.1-7 の 20~23)<sup>2)</sup>。これらの石灰 岩体は美濃帯ジュラ紀付加体中の異地性岩体である。

図 3.1-9 の 20 の岩体は舟伏山石灰岩と呼ばれ、ペルム系であるとされている <sup>12)</sup>。岩体の規模は、 延長 12km、幅 3km ある <sup>2)</sup>。地層の厚さは 800m とされているが <sup>10)</sup>、岩体の鉛直方向の厚さは不明 である。本岩体は、石灰岩とドロマイト(苦灰岩)から構成される。本岩体では新鉱工業(株)が経 営する美山鉱山が操業中であり、ドロマイトが主に鉄鋼・板ガラス用に採掘されている。

図3.1-9の21の岩体は北側と南側の2つの岩体から構成される。南側の岩体は、図3.1-9では大きい岩体であるように示されているものの<sup>20</sup>、詳細な地質図によれば、チャート、緑色岩が主体であり、ペルム系である石灰岩は厚さ30~60m程度と小規模である<sup>13)</sup>。採掘も行われていない。北側の岩体は、赤坂石灰岩と呼ばれ、5社(清水工業(株)、河合石灰工業(株)、三星砿業(株)、マルアイ

石灰工業(株)、上田石灰製造(株))の鉱山が操業中であり、主にセメント・石灰用に採掘されている。岩体の規模は、南北2km、東西1km<sup>2)</sup>、厚さが200m以上である。埋蔵量は約4億トンと推定されている。

図 3.1-9 の 22 の岩体は伊吹山石灰岩層と呼ばれ、ペルム系であるとされている<sup>12)</sup>。本岩体では 3 社(清水工業(株)、滋賀鉱産(株)、近江鉱業(株))が経営する鉱山が操業中であり、滋賀鉱産の 伊吹鉱山からは、年間約 100 万トンの石灰石が、主に鉄鋼用、骨材用に採掘されている。岩体の規模 は、延長 7km、幅 2km<sup>2)</sup>、厚さが約 800m である<sup>14)</sup>。埋蔵量は約 36 億トンと推定されている<sup>15)</sup>。

図 3.1-9 の 23 の楕円内に点在する石灰岩は霊仙山石灰岩層と呼ばれ、ペルム系であるとされている <sup>16),17)</sup>。楕円内の北部にある最も規模の大きい岩体(南北 8 km、東西 4 km)からは採掘がなされておらず、やや小さめの 2 つの岩体を採掘対象として、2 社((株) イシザキ、滋賀鉱産(株))の鉱山が操業中である。イシザキの藤原鉱山からは、年間約 350 万トンの石灰石が採掘されている。

大垣地域周辺の大規模な工場として、電子部品、機械、セメント、繊維、やや離れた四日市市には 石油化学コンビナート等がある。また、四日市市にはLNG、LPGを燃料として最大出力 124.5 万 kW の発電能力を持つ中部電力(株)の四日市火力発電所等の火力発電所がある。



図 3.1-9 大垣地域周辺における石灰岩の分布(産総研シームレス地質図<sup>2)</sup>より作成)

9) 美祢地域

美祢地域に分布する石灰岩(図 3.1-10 は秋吉石灰岩と呼ばれ、秋吉帯ペルム紀付加体中の異地性 岩体であり<sup>20</sup>、石炭系 - ペルム系であるとされている<sup>18)</sup>。本岩体では 3 社(秋芳鉱業(株)、太平洋 セメント(株)、宇部興産(株))の鉱山が操業中であり、年間約 1600 万トンの石灰石(宇部興産・ 宇部伊佐鉱山、秋芳鉱業・秋芳鉱山の合計)が、主にセメント・骨材・鉄鋼用に採掘されている。岩 体の規模は、延長 16km、幅 6km、厚さは最も厚いところで 1000m 以上とされている。秋芳鉱山の 石灰石埋蔵量は 70 億トン、可採埋蔵量が 40 億トンと推定されている。岩体の東側は、特別天然記念 物(秋吉台)、国定公園に指定されている。

美祢地域周辺の大規模な工場としては、やや離れているが山陽小野田市に化学工場や本地域から採掘された石灰石を原料とするセメント工場がある。また、石炭、木質バイオマスを燃料として最大出力 100万kWの発電能力を持つ中国電力(株)の新小野田火力発電所がある。



図 3.1-10 美祢地域(図中の 29)における石灰岩の分布(産総研シームレス地質図<sup>2)</sup>より作成)

10) 平尾台地域

平尾台地域に分布する結晶質石灰岩(図 3.1-11 の 32))は平尾台石灰岩と呼ばれている。秋吉帯 ペルム紀付加体中の異地性岩体であり<sup>20</sup>、再結晶していることから本岩体から化石は得られていない が、ペルム系であると考えられている<sup>19)</sup>。本岩体では3社(三菱マテリアル(株)、小倉鉱業(株)、 (株)技建工務所)の鉱山が操業中であり、年間約1100万トンの石灰石が、主にセメント用に採掘 されている。本地域最大の岩体の規模は、延長6km、幅2kmである<sup>19)</sup>。石灰岩層の地層の厚さとし ては約400mと考えられているが19、岩体の厚さは不明である。

平尾台地域周辺の大規模な工場としては、セメント、金属工場がある。また、重油、原油、石炭を 燃料として最大出力 73.5 万 kW の発電能力を持つ九州電力(株)の苅田発電所がある。



図 3.1-11 平尾台地域(図中 の 32)における石灰岩の分布 (産総研シームレス地質図<sup>2)</sup> より作成)

#### 11) 津久見地域

津久見地域に分布する石灰岩(図 3.1-12)は津久見石灰岩と呼ばれ、秩父帯南帯ジュラ紀付加体中の異地性岩体であり<sup>2)</sup>、石炭系ーペルム系であるとされている<sup>20)</sup>。本岩体では4社(大分太平洋(株)、 日鉄鉱業(株)、大分鉱業(株)、(株)戸高鉱業社)の鉱山が操業中であり、年間約3,000万トンの 石灰石が、主にセメント・骨材・鉄鋼用に採掘されている。岩体の規模は、延長20km、幅2kmと されている。津久見石灰岩の石灰石埋蔵量は45億トンと推定されている。

津久見地域周辺の大規模な工場としては、本地域から採掘された石灰石を原料とするセメント工場 がある。

3.1 節 参考文献

1) 財団法人エンジニアリング振興協会地下開発利用研究センター 平成 22 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、pp.122、2011 年 3 月

2) 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/、 2014 年 2 月 14 日参照

3) 平山次郎、上村不二雄: 鰺ヶ沢地域の地質、地域地質研究報告(5万分の1地質図幅)、地質調査 所、pp.86、1985年

4) 小林巌雄他: 柏崎地域の地質、地域地質研究報告(5万分の1地質図幅)、地質調査所、pp.102、



図 3.1-12 津久見地域におけ る石灰岩の分布 (産総研シー ムレス地質図<sup>2)</sup>より作成)

#### 5 km

#### 1995年

5) 太平洋セメント(株)上磯工場業務部:循環型社会の未来を支えるセメント工場③ 太平洋セメント(株)上磯工場、セメント・コンクリート、no. 741、p.1-5、2008 年

6) 川村寿郎・上野佑太:北部北上帯八戸地域の石灰岩体:トリアス紀海山群炭酸塩の堆積、日本地 質学会学術大会講演要旨、113、p.63、2006 年

7) 生出慶司ほか:日本の地質2「東北地方」、共立出版、pp.338、1989年8月

8) 菊池かおるほか:新潟油田地域、灰爪層・西山層と魚沼層群の火山灰層による対比、地質学雑誌、

90、p.101-115、1984年

9) 植村武・山田哲雄:日本の地質4「中部地方I」、共立出版、pp.322、1988年6月

10) 松岡篤他:付加体地質の観点に立った秩父累帯のユニット区分と四国西部の地質、地質学雑誌、 104、p.634-653、1998 年

11) 杉山雄一・下川浩一:清水地域の地質、地域地質研究報告(5万分の1地質図幅)、地質調査所、 pp.103、1990年

12) 脇田浩二:谷汲地域の地質、地域地質研究報告(5万分の1地質図幅)、地質調査所、pp.53、1991 年

13) 高田康秀ほか:津島地域の地質、地域地質研究報告(5万分の1地質図幅)、地質調査所、pp.56、 1979年

14)山本博文:根尾南部地域および伊吹山地域の美濃帯中・古生層、地質学雑誌、91、p.353-369、1985年

15) 小西照夫:大阪セメント株式会社伊吹工場見学記、窯協、72、C659-661、1964年

16)原山智:御在所山地域の地質、地域地質研究報告(5万分の1地質図幅)、地質調査所、pp.145、1989年

17) 宮村学ほか: 彦根東部地域の地質、地域地質研究報告(5万分の1地質図幅)、地質調査所、pp.49、 1976年

18) 佐野弘好ほか:秋吉石灰岩から読み取る石炭・ペルム紀の古環境変動—美祢市(旧秋芳町)秋吉 台科学博物館創立 50 周年記念巡検—、地質学雑誌、115、補遺、p.71-88、2009 年

19) 唐木田芳文ほか:日本の地質9「九州地方」、共立出版、pp.371、1992年7月

20) Sano, H. and Tamada, E.: How were collisional collapse products of oceanic limestone mingled with trench-fill sediments? —Tsukumi Limestone in Chichibu terrane, southwest Japan—、地質学 雑誌、100、p.915-930、1994 年

#### 3.2 候補堆積盆における炭酸塩鉱物量

前節では,酸性水を中和する能力が高い炭酸塩鉱物が多く含まれる石灰岩、石灰質岩分布を検討したが、石灰質ではないとされている地層にも炭酸塩鉱物が含まれ、酸性水を中和できる可能性がある。 そこで、平成22年度報告書<sup>1)</sup>で報告された CO<sub>2</sub>マイクロバブル地中貯留堆積盆整理表に掲載された 各堆積盆のうち、陸域の22地域について、対象となる地層にどの程度の炭酸塩鉱物が含まれている か、文献調査を行った。文献調査にあたっては、炭酸塩鉱物の量比を直接検討した例は少ないことが 予想された。そこで、第三紀~第四紀層に含まれる炭酸塩鉱物を主に構成する元素である Ca に着目 し、堆積岩中の Ca 濃度の分析値を報告した文献について、主に検討を行った。

文献調査の結果、検討した 22 の地域のうち、6 つの地域で砂岩もしくは泥岩の Ca の分析値を報告 している文献が見つかったが、残りの 16 の地域では、砂岩、泥岩ともに分析値を報告している文献 を発見することができなかった(表 3.2.1)。また、文献が見つかった地域のうち、天北、下北半島、 房総半島、能登半島北部地域では、遮蔽層である泥質岩の分析値のみが見つかった。遮蔽層に炭酸塩 鉱物が入っていたとしても、貯留層中の酸性水を中和するのは難しいと考えられるため、以下では砂 岩の化学分析値を報告した文献が見つかった、新潟油田地帯、五島列島地域について詳述する。

#### 1) 新潟油田地帯

新潟油田地帯で CO<sub>2</sub>マイクロバブル地中貯留の候補とされているのは、魚沼層群の西山層と灰爪層 である。このうち、灰爪層の砂岩・泥岩について、千木良<sup>4)</sup>が化学分析値を報告している。しかしな がら、千木良<sup>4)</sup>の検討対象は泥岩が主体であり、砂岩については風化した1試料を分析するにとどま っている。風化砂岩の CaO は 0.83%、MgO は 1.13%とほとんど炭酸塩鉱物は含まれていないと考え られるが、炭酸塩鉱物は風化によって溶脱した可能性が高い。前節で示したように、灰爪層には夏川 石と呼ばれる石灰質砂岩層が挟まれており、本層の夏川石以外の砂岩も比較的炭酸塩鉱物を多く含ん でいる可能性がある。

#### 2) 五島列島

五島列島で CO<sub>2</sub>マイクロバブル地中貯留の候補とされているのは、津和崎層下部と有川層(以上遮蔽層)、五島層群(貯留層)である。このうち、五島列島の砂岩について、片田ら<sup>8</sup>が化学組成を報告している。それによると CaO は 0.00%、MgO についても 0.28%と非常に低く、本砂岩に酸性水を中和できるほどの炭酸塩鉱物が含まれている可能性は非常に低い。

以上のように、CO2マイクロバブル地中貯留の候補の堆積盆を構成する堆積岩の化学組成の検討例 は非常に少ないことが明らかとなった。これらの堆積盆において実証試験を行う場合には、同時に対 象となる地層の化学組成分析を実施する必要がある。

#### 3.2 節 参考文献

1) 財団法人エンジニアリング振興協会地下開発利用研究センター 平成 22 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、pp.122、2011 年 3 月

地域名	堆積盆 No.	地区名	対象地層名	CaO (wt%)	MgO (wt%)	岩石名	文献	備考
	1	天北地域	更別層	0.81	1.67	泥岩	2)	鉱物分析結果もあるが、炭酸塩鉱物未検出。
日に海道	2	樺戸山地北方	深川層群				なし	
16/毋/旦	3	十勝地域	十勝層群				なし	
	4	石狩湾	西野層、当別層など				なし	
	5	下北半島	蒲野沢層	0.17-2.86	0.25-1.13	硬質頁岩	3)	
	6	津軽半島	蟹田層、塩越層				なし	
- 木小	7	庄内平野	常禅寺層、観音寺層、 丸山層、楯山層				なし	
		新潟沖中地帯	反爪屠	1.60-3.04	1.98-2.54	泥岩	4)	
	0	和1%7/00-20170	次八層	0.83	1.13	砂岩(風化)	4)	
関果・   甲信越	10	房総半島	上総層群中部層	5-10	2.4-3.8	泥岩	5), 6)	大田代層のグラフ <sup>5</sup> から値を読み取った。 杉山ら <sup>61</sup> は炭酸塩鉱物量を測定している。
	11	掛川地域	掛川層群				なし	
			飯塚珪藻質泥岩	1前後	0.4-2.3	珪藻質泥岩	7)	
近畿·	9	能登半島北部	南志見泥岩層、飯田層、赤神泥岩 層、法住寺泥岩層、東印内互層				なし	
1 4 90	12	知多半島	常滑層群、師崎層群				なし	
	13	但馬地域	城之崎層群				なし	
中国・	14	鳥取中部地域	鳥取層群				なし	
四国	15	島根半島	古江層、牛切層				なし	
	16	佐世保−平戸	南田平層、深月層				なし	
	17	対馬	対州層群				なし	
	10	五百列百	五島層群	0	0.28	砂岩	8)	
九州	10		津和崎層下部、有川層				なし	
	19	宮崎地域	高鍋部層、綾部層、川原部層、 田野部層、双石部層				なし	
		北部九州-小倉	遠賀層泥岩層、出川層砂岩層				なし	
		北部九州-松浦	佐世保層群、相浦層群				なし	
沖縄	22	沖縄本島	島尻層群与那原層、豊見城層				なし	

### 表 3.2-1 CO2 マイクロバブル地中貯留候補の堆積盆における堆積岩の化学組成の文献調査結果

2) 高橋一晴、幌延深地層研究計画における地表踏査およびボーリング調査の各種測定・分析データ 集,核燃料サイクル開発機構幌延深地層研究センター研究報告、pp.72、2005 年 8 月

3) Fukuo, K. and Hikichi, Y.: Compositions and some properties of opal-CT rocks from the Gamanosawa Formation of Tertiary age, Aomori Prefecture, Japan, 岩石砿物砿床學會誌、78、12、 p.459-466、1983 年

4) 千木良雅弘、泥岩の化学的風化-新潟県更新統灰爪層の例-,地質学雑誌,94, p.419-431、1988 年

5) 堀川恵司ほか:上総層群の陸棚-深海堆積物に記録された氷河性海水準変動と古海洋変動、第四 紀研究、40、pp.283-290、2001 年

6) 杉山直也・宮田雄一郎:帯磁率からみた上総層群海底扇状地堆積物の物質供給と運搬様式、平成 23 年度日本応用地質学会研究発表会、P-30、2011 年 10 月

7) 絈野義夫: 能登の丘陵と珪藻泥岩、アーバンクボタ、23、p.36-39、1984 年

8) 片田正人・寺岡易司:日本の砂岩の化学組成、岩手大学教育学部研究年報、40、p.55-66、1981 年

### 第4章 CO2 中和処理のための流量制御の検討

#### 4.1 地中中和の歴史

地下、すなわち岩盤中を酸性水が浸透した場合に、岩盤中の岩石成分の溶解により酸性が矯正されることは古くから知られている。有名な例が、秋田県の玉川の上流部にある玉川温泉の大噴 (おおぶき)から流れ出す pH1.1の強酸性泉である。以下に、国土交通省東北整備局玉 川ダムのホームページからこの歴史を引用する<sup>1)</sup>。

この強酸性泉は、玉川の水を酸性に変え、中和処理施設の運転開始前には、玉川ダム地点での pH は土木構造物に影響を及ぼさない限界とされる pH 4.0 を下回り、農業用水の取水地点である神代ダムの下流地点でも農業用水基準の pH 6.0~7.5 が確保されない状況であった。このため、河川工作物や農業生産は大きな被害を受け、田沢湖も酸性化が進み魚の住めない死の湖となっていたということである <sup>1)</sup>。

昭和10年、除毒対策の権威の三浦彦次郎博士の勧告により、地下溶透法の検討に入った。

地下溶透法は、粘土が酸性水と化学的に作用し、その作用した分だけ除毒することが可能になる という理論である。

実験を繰り返した結果、pH1.1 の酸性水が 250 メートル地中を溶透すると pH2.8 に矯正される ことがわかった。粘土や岩石粉末が酸性に作用するわけで、県や農林省も経済的除毒法として注目し た。この方法は導水路の建設とその修繕にだけに費用をかければ済むという経済性が特徴で、県は昭 和 12 年、農林省の指導のもとに、4 年運続の県営事業として着工、翌 13 年 6 月から一部除毒を開始 し、この除毒法は大きな効果を上げた。

当時の非矯正時と矯正時の玉川の pH を比較した記録によると、玉川の灌漑用取水口のある若松 堰、上堰付近で非除毒時 pH3.9-4.22 だったのが、除毒時 5.6 まで上がり中和された。

現在は、より確実に地上中和処理施設を設けて、粒状の石灰石が大量に詰まった中和反応槽に酸 性水を流入させて中和する方法で行っている。このように地下浸透による中和はある程度成果を収め たが、より確実に中和処理を地中で行うためには、造岩鉱物など地質条件を考慮して場所を選定する 必要がある。

三浦<sup>2</sup>は、あとがきで、「この方法の効果を十分にあげるためには基礎的実際的両方面にわたる 系統的組織的研究結果にまたねばならぬ未解決の問題がはなはだ多い」と述べており、粘土鉱物に含 まれる Al、Na、Ca などの陽イオンとの反応について基礎研究の必要性を説いた。ここでは、炭酸カ ルシウムを主な構成鉱物とする石灰岩の溶解実験を行った。

4.1節の参考文献

1) http://www.thr.mlit.go.jp/tamagawa/01dam/04tyuwagaiyo/index.html

2)三浦彦次郎:玉川毒水地下溶透化学除毒法の研究(II)、農業土木研究 第24巻 第1号、 pp.45-51,1929

#### 4.2 閉鎖系室内実験による中和処理速度と溶出成分の分析

鉱物の溶解特性を実験室内で調べる手法として、現在では一般的に反応器として、バッチ式と フロースルー式の2つのタイプが用いられている。

バッチ(batch)式反応器による実験は、閉鎖系であり、目的成分を溶出しない材料で作られた 反応器に、特定粒度の試料と出発液を入れ、一定温度および圧下で一定時間後に溶液を採取して溶 存成分を決定する。ここでは、バッチ式反応器による試験をバッチ試験と称し、中和層の温度、間 隙水圧、時間スケールで CO<sub>2</sub>と間隙水とが接触した時の中和層やその上部層の反応能力に焦点を あてたものである。静的試験の一種と考えられているが、溶液の攪伴を伴う場合は、試料と溶液と の間に動的な移流・拡散を促進するエネルギーを加えていることとなり、基本的には溶液内の物質 移動を考えるものである。攪伴の効果は、拡散境膜抵抗の減少にある。

フロースルー(flow-through) 式反応器による実験は開放系であり、反応器に入れた試料に連続的にインプット溶液を加え、反応後の溶液を連続的にアウトプット溶液として採取し、両者の目的成分の化学組成から溶質濃度差を求めて溶解速度の計算を行う。通液試験は、岩盤が連続的に注入された CO<sub>2</sub> が溶解した間隙水が連続的に流れ出た時の開放系を再現することを目的としている。 通液試験は、特に注入時の、より実際の貯留層条件を再現している。これらは地化学と水理学の過程の間での相互関係を説明し、バッチ試験より地化学的なインパクトはより高いものと考えられる。

ここでは、閉鎖系室内実験としてバッチ試験により、対象岩盤の中和化能力を調べ、岩盤中で の溶解速度の予測を開放系の通液試験を実施することにより行った。また、小規模模型実験を通し て地盤中への移動を観察した結果も示す。これらの結果から課題について考察する。

#### 4.2.1 試料の物理特性

用いた岩石は、石灰岩(沖縄産、石灰岩.com より購入の市販石材)、砂岩(鳥取産の来待砂岩、 島根業者より購入)、凝灰岩(大谷石、石材店より購入)である。

ブロック状のこれらの岩石を小割にし、さらにハンマーで粉砕して篩にかけて試料調整を行った。 円柱試料については、岩石コアリングマシンにて円柱状で採取し、円柱両端を切断したものを供試 体とした。

(1) 試料の調整

試料を粉砕して、10mm 篩 5mm 篩 2mm の篩を用い、10mm 篩通過 5mm 篩残留を 10mm アン ダー試料、5mm 篩通過 2mm 篩残留を 5mm アンダー試料、粉砕前の円柱(直径 30mm、高さ 60mm) を intact 試料とした。

それぞれの諸元を表 4.2.1-1 に示す。

		•					
也了	自然	乾燥	飽和	含水比	飽和吸水比	間隙率	古い舌
石口	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/cm <sup>3</sup> )	(%)	(%)	(%)	具比里
琉球石灰岩	2.32	2.32	2.44	0.05	5.22	12.14	2.72
来待砂岩	2.06	1.98	2.19	3.96	1.08	25.91	2.68
大谷石	1.44	1.39	1.81	3.89	30.68	42.15	2.45

表 4.2.1-1 岩石物理諸量

粉体および円柱供試体の写真を写真 4.2.1-1~4.2.1.3 に示す。

**写真 4.2.1-1** が琉球石灰岩、**写真 4.2.1-2** が来待砂岩、**写真 4.2.1-3** が大谷石である。それぞれ、左より 5mm/under、10mm/under、intact である。ただし、大谷石については 5mm/under、10mm/under を用意した。





写真 4.2.1-1 琉球石灰岩の試料

写真4.2.1-2 来待砂岩の試料



写真 4.2.1-3 凝灰岩 (大谷石)の試料

(2) 粉体の諸元

粉体の諸元を表 4.2.1-2 に示す。粉体計測は、100 個を基準に計測を行い、1 個の粒子につい ては、それを 1/100 として 1 粒子の平均重量を求めた。自然状態の円柱供試体から求めた密度を 用い、1 粒子重量から平均粒子体積を求めた。この体積を持つ球とした場合の平均半径を求め、粒 子 1 個の平均表面積を球として算出した。

ただし、intact 試料は円柱供試体の計測値を示した。この場合の表面積は、円柱供試体の外表 面積を溶液と接触し、溶解反応はそこで起こるものとした。通液試験の場合は、内部間隙が溶液 と接触し、反応する面積に相当すると考えられ、それについては後述する。

出了	計約 友	粒子重量	自然密度	体積	半径	表面積	比表面積
石口	武作十五	(g)	(g/cm3)	(cm3)	(cm)	(cm2)	(cm2/g)
	intact	91.6	2.176	44.1		70.69	0.77
琉球石灰岩	10mm/under	0.389	2.319	0.163	0.342	1.47	3.71
	5mm/under	0.053	2.319	0.023	0.177	0.39	7.32
	intact	115.4	2.058	44.1		70.686	0.61
来待砂岩	10mm/under	0.188	2.058	0.167	0.279	0.98	5.22
	5mm/under	0.055	2.058	0.027	0.185	0.43	7.86
大谷石	10mm/under	0.211	1.36	0.145	0.326	1.332	

表 4.2.1-2 粒子および円柱供試体の物理諸量

粉砕試料として用いた場合の諸量を表に示す。試料重量/溶液重量は 1/10 一定として、A/Vsol を求めた。そのため、攪伴試験用に用いた 50g の場合もバッチ試験用の試料 200g も A/Vsol は 等しい値である。円柱供試体である intact の場合は、攪伴試験もバッチ試験も同じ直径 30mm の円柱を用いた A/Vsol の値は溶液体積に応じた値となっている。

出了	また 友	50g の表面積	A/Vsol	200gの表面積	A/Vsol
石口	武州石	(cm2)	(1/cm)	(cm2)	(1/cm)
	intact	71	0.141	71	0.0353
琉球石灰岩	10mm/under	191	0.382	764	0.382
	5mm/under	362	0.725	1451	0.725
	intact	71	0.141	71	0.0353
来待砂岩	10mm/under	213	0.427	854	0.427
	5mm/under	393	0.787	1573	0.787
大谷石	10mm/under	316	0.631	1262	0.631

表 4.2.1-2 粒子物理諸量

#### 4.2.2 間隙構造の分析と幾何表面積

琉球石灰岩については、多量の溶解による間隙構造の変化が予測されたので、X線 CT により 間隙構造を事前に把握し、通液試験後の観察と比較することを試みた。

通液前の初期状態の岩石供試体のX線CTの間隙解析結果を図4.2.2-1示す。

直径 30mm、高さ 60mm の円柱供試体の中心部、20.0mm×20.0mm×26.7mm を分析対象とし、CT 観察体積 V とした。



図 4.2.2-2 CT 画像解析による間隙直径の頻度分布(通液前)

X線 CT により分析可能な間隙構造として、0.034mm 以上の間隙として分析された間隙の平均 径から球状間隙を想定し、間隙率、溶液接触面積などを求めると以下のようである。

CT 観察体積 V 20 \* 20 \* 26.7=10680 mm<sup>3</sup> 間隙体積 Vv 825mm<sup>3</sup> 間隙率 Vv /V=825/10680=0.077=7.7% 間隙等価表面積A 7161mm<sup>2</sup>

である。通液試験では、溶解試験とは異なり溶液量が一定ではないため、間隙体積が溶液体積と 等しいとして、A/Vsolを算定すると

#### A/Vsol=7161/825=8.7

となり、溶解試験の intact に比べて 2 オーダー、粉砕試料に比べて 1 オーダー大きな値となる。 間隙率は、同一の円柱供試体においてノギス法で計測した体積から算出した間隙率(12%)と比 べて、小さな値となっている。これは、円柱側面にある間隙の影響であると考えられる。CT 撮影 では、直径 30mm の中央部 20mm の範囲を撮影対象としたためである。

#### 4.2.3 鉱物組成および化学組成

琉球石灰岩は、97%以上がカルサイトである。したがって、CO<sub>2</sub>溶解水の中和に関与する化学 成分は、Ca がほとんどであることが予想される。

地域	石灰岩種類	試料名	鉱物組成	化学組成(%)			アルカリ	dolomite	真比重		
(島)				CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Fe_2O_3$	分(%)	の割合(%)	
沖縄本島北部	古生代石灰岩	FM3.0	calcite	97.9	0.7	0.22	0.08	0.03	55.3	1	2.63
沖縄本島中南部	琉球石灰岩	40mm以下	calcite,quartz	87.9	1.0	6.69	2.19	0.67	49.9	2	2.63
南大東島	新大東石灰岩	8mm以下	calcite	97.5	1.0	0.21	0.08	0.05	55.8	2	2.61
久米島	琉球石灰岩	石粉	calcite,quartz	91.3	0.7	3.54	2.11	0.80	51.6	2	2.62
宮古島	琉球石灰岩	7mm以下	calcite	97.0	0.6	0.69	0.35	0.15	54.7	1	2.66
石垣島	古生代石灰岩	3mm以下	calcite,quartz	70.6	1.6	22.0	2.69	0.92	40.6	3	2.66
	琉球石灰岩	10mm以下	calcite,quartz	95.2	0.7	1.96	0.57	0.24	53.8	2	2.62
小浜島	琉球石灰岩	(原石)	calcite,quartz	96.7	0.8	0.84	0.26	0.12	54.7	2	2.61
西表島	琉球石灰岩	(原石)	calcite,quartz	92.2	1.1	3.89	0.89	0.47	52.4	2	2.64
与那国島	琉球石灰岩	2.8mm以下	calcite	97.5	0.9	0.23	0.07	0.04	55.2	2	2.65
石灰岩(カルサイト質)	平均値			94.8	0.8				53.7	2	2.63
北大東島	古大東石灰岩	2.5mm以下	dolomite,calcite	64.0	33.7	0.43	0.27	0.07	58.2	74	2.72
	新大東石灰岩	(原石)	dolomite,calcite	59.5	38.7	0.43	0.20	0.06	58.8	84	2.66
南大東島	古大東石灰岩	2.5mm以下	dolomite,calcite	60.9	37.3	0.20	0.10	0.04	58.9	82	2.61
石灰岩(ドロマイト質) 平均値					36.6				58.6	80	2.66

表 4.2.3-1 沖縄県石灰岩の鉱物組成および化学組成 1)

出典:中村英二郎、赤嶺公一、宮城雄二、花城可英、宮丸直子、大城浩照:地域資源による酸性矯正 技術開発—県産石灰岩の酸度矯正材料としての評価、沖縄県工業技術センター研究報告、第12号 平 成21年度 pp.43-51

来待砂岩は、斜長石とケイ酸塩鉱物がそれぞれ 1/4 程度で全体の 1/2 を占めている。化学組成 を見ると Si が 62wt%、Ca が 5.66wt%で、ケイ酸塩鉱物、炭酸塩鉱物から陽イオンの溶解により 中和が進行すると考えられる。

岩石試料 輝石 粘土鉱物 ケイ 炭 そ 合計 石 長石 英 スメクタイ 長質 酸 Ø 斜 カリ 単 斜 粘土 雲 緑 長 長 斜 方 トノイライ 鉱物 母 泥 鉱物 塩 他 石 石 輝 輝 ŀ 石 (沸 石 石 石等) 凝灰質砂岩 0.235.80 0.6 2.54.854.20 0 0.20 1.8100.1 アルコース砂岩 6.123.80.40.8 0 13.212.20.4 0 28.50.214.4100(来待砂岩)

表 4.2.3-2 凝灰岩および砂岩の鉱物組成 2)

(%)

		(wt%)
化学組成	凝灰質砂岩	アルコース砂岩
		(来待砂岩)
SiO <sub>2</sub>	51.1	61.7
TiO <sub>2</sub>	0.79	0.73
$Al_2O_3$	22.4	16.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.48	6.67
MnO	0.14	0.13
MgO	3.00	2.46
CaO	9.19	5.66
Na <sub>2</sub> O	0.97	3.18
K <sub>2</sub> O	0.22	1.53
$P_2O_5$	0.01	0.13
合計	97.25	98.14

表 4.2.3-3 凝灰岩および砂岩の化学組成 2)

大谷石に関しては、長石類は 5wt%以下で、マトリックス部のガラスおよびケイ酸塩鉱物を合わせて 50wt%となっており、炭酸塩鉱物として Ca の含有量は 1.92wt%とここで用いた他の岩石 に比べて低いものである。

出典:財団法人 地球環境産業技術研究機構 平成 16 年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対 策事業 プログラム方式に参加炭素固定化。有効利用技術開発(CO2 地中貯留におけるシール層の安 定性評価技術の開発)成果報告書 平成 17 年

#### 表 4.2.3-4 凝灰岩 (大谷石)の鉱物・化学組成 3)

### 大谷石の構成鉱物と定量費(単位%)

	(7	材協同組合資料による)	
鉱物	鉱物量比	5	鉱物群量比
	石英	7.3	
	長石類	4.9	
結晶片群	黒雲母	0.2	12.7
	普通 輝石	0.2	
	不透明鉱物	0.1	
	ガラス	25.9	
マトリックス (軽石部分)	微細 粘土	33.4	84.6(モンモリロナイト) (粘土鉱物)
	ゼオライト	25.3	
塊状 粘土		2.7	
有効空隙率		37.0	

**化学成分** (東大地震学研究室 近藤先生)

成 分	<b>割</b> 合
珪 酸	66.96%
第二酸化鉄	1.85%
酸化アルミニュウム	12.55%
酸 化 マンガン	0.06%
石 灰	1.92%
酸化マグネシュウム	<b>0.4</b> 7%
<b>カ</b> リ	2.35%
ソーダ	2.87%
加熱減量(水分)	11.02%

※大谷石の比重は、石質によるが約1.7です。

出典:http://www.ooyaishisangyo.com/ooyaishi.html

大谷石産業株式会社 HP より引用

										unit: %
	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>TOT</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	SiO <sub>2</sub>	Total
Ki	55.17	0.21	0.08	0.08	0.03	0.01	0.00	0.01	-	55.60
Ha	55.27	0.39	0.05	0.00	0.04	0.01	0.00	- 1	-	55.76
Ab	55.47	0.22	0.19	0.10	0.00	0.01	0.02	0.03	-	56.04
Ku	33.81	19.45	0.08	0.03	0.03	0.01	0.00	0.00	-	53.41
Ch	55.48	0.40	0.10	0.03	0.00	0.01	0.00	-	-	56.03
Ry	54.42	0.42	0.23	0.07	0.82	0.02	0.04	0.00	-	56.01
Ak	55.41	0.33	0.05	0.01	0.00	0.01	0.00	-	-	55.81
Hd	55.08	0.32	0.04	0.02	0.00	0.01	0.00	-	-	55.48
Hm	55.23	0.54	0.09	0.00	0.06	0.01	0.00	-	-	55.93
Ri	55.37	0.27	0.17	0.05	0.04	0.01	0.01	-	-	55.93
Rii	54.85	0.51	0.23	0.07	0.06	0.02	0.02	-	-	55.76
Riii	54.15	0.50	0.84	0.39	0.06	0.04	0.06	0.00	0.82	56.86
00	55.56	0.21	0.09	0.04	0.04	0.01	0.00	-	-	55.95
Mo	55.41	0.32	0.11	0.02	0.00	0.01	0.01	-	-	55.87
Yz	55.38	0.34	0.07	0.01	0.12	0.01	0.00	-	-	55.92
En	54.47	0.78	0.15	0.03	0.23	0.01	0.01	0.02	-	55.71

表 4.2.3-5	各種石灰岩の化学組成 4)
L 1. L. O O	

 $FeO_{TOT} = (FeO + Fe_2O_3)$ 

出典:鈴木麻沙美、高屋康彦、松倉公憲:石灰岩タブレットを用いた溶解実験、筑波大学陸域環境研 究センター報告、No.1, pp19-26, 2000

#### 4.2.4 CO2 溶解水

精製水 20L に粒径 1 μ m の鋼球を固めたフィルターで CO<sub>2</sub> ガスを通気し、pH4.2~4.5 を目安 に時間 20 分程度通気して CO<sub>2</sub> 溶解水を作製した。

粒径 1 μ m の鋼球を固めたフィルターで、CO2を圧入して間隙から出てくる気泡は数 100 μ m 程度のマイクロバブルとなっている。CO2溶解水の撮影状況を写真**写真 4.2.4-1** に示す。



写真 4.2.4-1 CO2 溶解水の撮影状況

赤丸で示したものが、石英ガラスのサンプルセルである。作製時のバブルの状態を写真に示す。 撮影は、写真 4.2.3-1 全体がクリーンブースに入ったもので、クラス 10000 のクリーン度であり、 粒子はほぼ気泡である。CO<sub>2</sub> は溶解しやすいがバブルとして**写真 4.2.4-2** の程度存在している。



写真 4.2.4-2 CO2溶解水のバブル存在状況

溶液中に存在するバブルは、直径数 100 µ m のサブミリバブルが多く含まれていることがわかる。粒径分布は調べていない。

また、バブルで作成した CO<sub>2</sub>溶解水を 66 時間大気開放で攪伴した後の状況を**写真 4.2.4-3** に示す。



写真 4.2.4-3 CO<sub>2</sub>溶解水の撮影状況

写真が十分ではないが、10μm程度の気泡が残留していることがわかる。

琉球石灰岩 10mm アンダー試料を大気開放状態で攪伴しながら時間経過とともに溶液の状況 を動画像で撮影し、そこから取り込んだ写真である。

これらによると、少なくとも試験中の CO<sub>2</sub>溶解水中にはマイクロバブルが残存している。pH の測定においては電極に気泡の接触による誤差が生じるが、ここでは、数 10 µ m 程度の気泡の計 測に与える影響は少ないものと考えた。一方、写真撮影の方法と画像処理による気泡の定量化と 気泡存在下での溶解のメカニズムの検討は今後の課題となる。



写真 4.2.4-3 琉球石灰岩攪伴溶解過程における CO2 溶解水の状況



写真 4.2.4-3 琉球石灰岩攪伴溶解過程における CO<sub>2</sub>溶解水の状況(つづき)

#### 4.2.5 バッチ試験(静置)の方法と結果

バッチ試験(静置)では、CO<sub>2</sub>水溶液 2L 中にそれぞれの岩石の円柱、10mm アンダー粉砕試料 を入れて表面からの溶解において拡散のみの影響評価となる。写真 4.2.5-1 に示すように試料のエ アパージのために真空引きを行い、CO<sub>2</sub>溶解水を写真 4.2.5-2 および写真 4.2.5-3 のように供給し た。

その後、写真 4.2.5-4 のように静置したまま経過時間毎に EC および pH を上部の計測穴より計器を挿入して素早く測定した(写真 4.2.5-5 参照)。



写真 4.2.5-1 注水前のエアパージ(ビニール袋の真空化)





写真 4.2.5-2 10mmunder 試料への注水 写真 4.2.5-3 intact 試料への注水



写真 4.2.5-4 空気除去ビニール袋法による MB 溶解水静置試験の状況



写真 4.2.5-5 静置試験の pH および EC の計測状況

琉球石灰岩のバッチ試験(静置)の結果を図 4.2.5-1 に示す。左が pH の経時変化、右が電気 伝導度 EC の経時変化である。図中、intact は円柱供試体、dummy は試料を入れていない CO<sub>2</sub> 溶解水だけの計測結果である。10mm アンダーの粒子 200g を入れて静置したものは CO<sub>2</sub>溶解水 の酸性矯正能力があることがわかる。



図 4.2.5-1 pH および EC の経時変化(琉球石灰岩の大気圧 MB 溶解水静置)

来待砂岩のバッチ試験(静置)の結果を図 4.2.5-2 と図 4.2.5-3 に示す。石灰岩に比べ、時間 経過に伴う pH および EC の変化は小さい。円柱のままの intact 試料はほとんど溶解しない。

図 4.2.5-4 と図 4.2.5-5 に大谷石破砕試料のバッチ試験(静置)の pH および EC の結果を示した。10mm アンダーの pH 変化を dummy との差で見ると、大谷石は来待砂岩より小さい中和能力が低いことがわかる。EC については 8 時間で 6mS/m の変化を示した。この増加は、大谷石の粒子についた破砕時の付着物の影響であることが予測された。

琉球石灰岩と来待砂岩については、破砕粒子についた粒子の影響を調べるために洗浄後に CO<sub>2</sub> 溶解水に浸漬させて静置した実験を行った。結果を図 4.2.5-6 と図 4.2.5-7 に示す。琉球石灰岩、 来待砂岩についても、電気伝導度 EC が洗浄により低下している。これは、洗浄により CO<sub>2</sub>溶解 水と反応する鉱物が流されたことが示唆される。



図 4.2.5-2 pHの経時変化(来待砂岩の大気圧 MB 溶解水静置)



図 4.2.5-3 EC の経時変化(来待砂岩の大気圧 MB 溶解水静置)



図 4.2.5-4 pHの経時変化(大谷石の大気圧 MB 溶解水静置)



図 4.2.5-5 EC の経時変化(大谷石の大気圧 MB 溶解水静置)


図 4.2.5-6 pHの経時変化(試料洗浄による MB 溶解水静置条件)



図 4.2.5-7 EC の経時変化(試料洗浄による MB 溶解水静置条件)

以上のように、静置条件の溶解試験では、岩石表面での溶解に対しては拡散だけの状態にお いても琉球石灰岩では pH で 1.4 程度増加はあったが、来待砂岩、凝灰岩では 1 以下の増加であ った。電気伝導度 EC については、琉球石灰岩も来待砂岩も粒子付着物の影響が認められた。

### 4.2.6 バッチ試験(攪伴)の方法と結果

バッチ試験(攪伴)では、マグネティックスターラーにより攪伴することにより、試料表面の 溶解層から常に溶解物を取り除き、CO2溶解水への拡散効果を高めたもので、地中注入による CO2 溶解水の移動をある程度模擬したものとなる。しかし、地中注入では、常に新鮮な溶解水が供給 されているが、バッチ試験(攪伴)では、溶解水は次第に溶解物で飽和に近づくものである。

攪伴により、破砕粒子同士の衝突が起こり、粒子の細粒化が進行するのを防止するため、粒子 は不織布で所定の量を包んで(図4.2.6-1参照)、水流に晒すことで実験を行った。

円柱供試体と破砕試料の攪伴状況を図 4.2.6-2 に示す。また、pH および EC の計測状況を図

4.2.6-3 に示す。また、来待砂岩と大谷石の試験状況をそれぞれ図4.2.6-4 と図4.2.6-5 に示す。



図 4.2.6-1 攪伴試験用試料パック状況





図 4.2.6-2 大気開放攪伴試験の状況(琉球石灰岩、10mm/under と intact)



図 4.2.6-3 攪伴試験の計測状況



図 4.2.6-4 攪伴試験の状況(来待砂岩)10mmunderとintact



図 4.2.6-5 攪伴試験の状況(大谷石)

琉球石灰岩、来待砂岩および大谷石それぞれについての攪伴試験を 10mm/under のものについて、投入重量を 12.5g、50g、100g として溶解特性を調べた。CO2 溶解水は 500mL であるので、液体/固体比で、それぞれ 40、10、5 に相当する。

琉球石灰岩における pH と EC の計測結果を図 4.2.6-1 と図 4.2.6-2 にそれぞれ示す。pH は 8 時間程度で収束し、7~8 の値を示した。しかし、後述するように大気開放で実施したため、これ らには大気の影響が含まれていることに留意されたい。一方、EC は、pH と比較して短時間で首 足している。

図 4.2.6-3 には、同じ石灰岩で産地の異なる八戸石灰岩(液体/固体=10) についての pH と EC の経時変化を示した。琉球石灰岩と同様の傾向を示している。

来待砂岩の液体/固体比の違いによる溶解特性を図4.2.6-4と図4.2.6-5に示す。試料の量が溶 媒である溶解水に比べて少ない場合、ECの収束性が早く、固体量が多いL/S=5のケースでは、 24時間以上反応が継続していることがわかる。pHについては後述するが、液量に対して十分で あれば酸性矯正能力を有していることがわかる。 砂岩について他産地の夕張砂岩の溶解特性を図 4.2.6-6 に示す。砂岩においても EC の変化は pH に比べて収束性が早いことがわかる。











図 4.2.6-3 八戸破砕石灰岩の pH および EC の経時変化



図 4.2.6-4 来待砂岩の pH の経時変化







図 4.2.6-6 夕張砂岩の溶解実験における pH および EC の経時変化

大谷石の溶解特性を図4.2.6-7 と図4.2.6-8 に示す。液体/固体比(L/S)が小さいほど高pH、 高ECとなる傾向および収束性は、石灰岩および砂岩と同傾向であった。



図 4.2.6-7 大谷石の pH の経時変化



図 4.2.6-8 大谷石の EC の経時変化

ここで、CO<sub>2</sub>溶解水自身の大気開放状態での攪伴時の pH と EC の変化を調べた結果を図 4.2.6-9 に示す。CO<sub>2</sub>溶解水自身が大気と接触して図 4.2.6-9 のような変化を示した。pH につい ては 8 時間で収束する傾向を示し、大気中での攪伴の影響が岩石溶解試験時にも現れていたこと がわかる。また、EC の経時変化は、初期に若干の低下を示したものの短時間で一定値となった。 これらの傾向を考慮して、攪伴溶解実験の収束値を pH については 6 からの増分が空気中の影響を 差し引いたものと考え、それを初期値に加えた値で、EC については収束値そのままを比較したの が、図 4.2.6-10 と図 4.2.6-11 である。中和処理という観点からは、琉球石灰岩および来待砂岩 は、十分な緩衝能力を持つものと考えられる。



図 4.2.6-9 pH および EC の経時変化(CO<sub>2</sub>溶解水のみ)



図 4.2.6-10 3 岩種と液/固比による pH の比較



図 4.2.6-11 3 岩種と液/固比による EC の比較

固体の溶解は固体表面で生じる平衡現象なので、固体を分割あるいは粉砕して表面積を増大さ せると溶解する速度が増大する。また溶液粘度が大きくなるにつれ溶解する速度は低減し、固体 表面付近とそれ以外の場所での濃度の不均衡が生じることが多い。その場合は攪拌により溶液系 の濃度を均衡化させることでも溶解する速度が増大する。これらの一般的傾向を考慮して、攪伴、 すなわち CO<sub>2</sub> 溶解水の注入により、常に流体の移動を伴う地下水場を考えると、石灰岩は予想の 通り中和処理能力を有するものと考えられる。また、今回用いた来待砂岩、夕張砂岩においても 中和処理能力が認められた。砂岩での溶出液の分析から、24 時間攪伴後 13 日静置経過後の溶出 成分は、次のようであった。

Ca	Mg	Fe	Mn	Zn
$(mg/\ell)$	$(mg/\ell)$	$(mg/\ell)$	$(mg/\ell)$	$(mg/\ell)$
0.5 以下	2.2	0.1 以下	0.25 以下	0.25 以下

### 4.2.7 人工物による溶解試験

天然材料の優劣の参考とするために、人工物による同様な大気開放攪伴溶解実験を実施し、CO2 溶解水の中和能力を調べた。pH の経時変化、EC の経時変化、それぞれの人工物について前述の CO2溶解水のpH の変化を考慮した収束値および EC の収束値を図4.2.7-1~図4.2.7-4に示した。 これら全て液体/固体比(L/S)で10のものであり、量を確保することで中和能力を発揮できることが予想される。pH については図4.2.6-10と同様、空気中和の影響をpH6 までと考え、6 から の増分値を初期値に加えて示してある。



図 4.2.7-1 各種人工物の pH の経時変化











図 4.2.7-4 EC の経時変化

73

### 4.2.8 CO2 分圧 0.1 気圧バッチ試験の方法と結果

大気開放は大気中の成分の影響を受けるため、CO2 溶解水作製から岩石試料の溶解まで系を閉塞し、0.1 気圧の下で溶解攪伴実験を行った(写真 4.2.8-1 および写真 4.2.8-2 参照)。

密閉容器(10L)でマイクロバブルにより CO<sub>2</sub>溶解液を作成する。作製した CO<sub>2</sub>溶解水を分析 した結果は表 4.2.8-1のようである。全無機炭素(TIC)の量は、試料液に HCl を十分添加して、 二酸化炭素は気体として放出させ、これを捕集し、赤外分光法によって定量したもので、C の量 (mg/L)で表してある。

試料	無機体炭素(TIC) mg/kg	無機体炭素(TIC) mol/L
#1	550	4.58E-02
#2	620	5.17E-02
#3	620	5.17E-02
#4	600	5.00E-02
#5	580	4.83E-02
平均	594	4.95E-02

表 4.2.8-1 溶解水全無機炭素の分析結果

4.2.4 項で示したように、溶解水には、マイクロバブルが残留している。このような方法にて 全無機炭素を抽出すると、溶解炭酸だけでなく残留していた気体も計測される。十分な分析は今 後の課題であるが、平均無機炭酸量から推定される pH は 3.83 で、大気中ですばやく計測した pH4.2 より若干酸性側であった。微細気泡である故、量的には多くはないが、溶液中には、より 多くの  $CO_2$ を含んでいることが予想される。

装置の系をすべて CO<sub>2</sub> で満たし、CO<sub>2</sub> 圧を若干(10kPa 程度)付加しながら、CO<sub>2</sub> ガス圧で溶 解槽中の CO<sub>2</sub>溶解水を反応器に満たした。その後、流量ポンプにより CO<sub>2</sub>溶解液を系に充填させ た。この充填の間に CO<sub>2</sub> 溶解水が石灰岩に接触するため、CO<sub>2</sub> 溶解水との反応が進行して、pH 計測開始時は、溶解水の pH より高い。

試料は CO2 溶解水 2000g に対して 50g とし、一端溶解水に浸して溶解水で飽和させたものを 用いた。この工程により、おおよそ CO2 溶解水で系全体が満たされたものと仮定し、系を閉鎖した。

74



写真 4.2.8-1 閉鎖系実験装置全体



写真 4.2.8-2 閉鎖系実験装置循環部(溶解容器/循環ポンプ/溶液採取/pH計測)

琉球石灰岩の試験結果を図4.2.8-1 に示す。図中の琉球石灰岩の投入重量と表面積の関係を 表4.2.8-2 に示す。投入量が多いほど時間に伴う pH の増加は大きく、少なくとも CO2 溶解水 2L に対して、50g の投入で pH は6以上となり、中和化能力があり、十分な量との接触により、 より短時間に6以上となる。



図 4.2.8-1 琉球石灰岩のバッチ溶解試験結果

琉球石灰岩	幾何比表面積 3.78cm <sup>2</sup> /g	BET比表面積 0.35 × 10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> /g
試料重量(g)	幾何表面積(cm <sup>2</sup> )	BET表面積(cm <sup>2</sup> )
50	1.89E+02	1.75E+05
100	3.78E+02	3.50E+05
200	7.57E+02	7.00E+05
400	1.51E+03	1.40E+06

表 4.2.8-2 琉球石灰岩の投入重量と表面積

来待砂岩の試験結果を図 4.2.8-2 に示す。図中の来待砂岩の投入重量と表面積の関係を表 4.2.8-3 に示す。投入量が多いほど時間に伴う pH の増加は大きく、少なくとも CO2 溶解水 2L に対して、400g の投入で pH は 6 以上となり、中和化能力があることがわかる。



図 4.2.8-2 来待砂岩のバッチ溶解試験結果

来待砂岩	幾何比表面積 5.22cm <sup>2</sup> /g	BET比表面積 3.34×10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> /g
試料重量(g)	幾何表面積(cm <sup>2</sup> )	BET表面積(cm <sup>2</sup> )
50	2.61E+02	1.67E+06
100	5.22E+02	6.68E+06
200	1.04E+03	1.34E+08
400	2.09E+03	1.34E+08

表 4.2.8-3 来待砂岩の投入重量と表面積

### 4.2.9 通液試験

通液試験は、直径 30mm×高さ 60mm の円柱状の琉球石灰岩試料をアクリル製円筒内に挿入し、 石灰岩円柱とアクリル円筒の間を樹脂で充填させて、通液供試体を作成した。ここで用いた琉球 石灰岩は、X線 CT 撮影を実施したものである。

樹脂充填後の供試体の上下の蓋をタイロッドで絞めて通液用のパイプ接続金具をつけ、定流量 ポンプにより一定流量を通液した。通液する CO<sub>2</sub>溶解水は、精製水にマイクロバブルにより CO<sub>2</sub> を大気圧下で溶解させたもので、テドラーバック(Tedlar Bag:ポリフッ化ビニル製)に入れた CO<sub>2</sub>溶解水を定流量ポンプに接続し、透過した溶解水は重量計で受けたテドラーバックに送られ、 透過流量を計測した。全体系は、大気と接触しない系となっている。テドラーバックに溜まった 透過溶液をテドラーバック毎に pH および EC を測定し、透過溶液中の陽イオン Ca<sup>2+</sup>および Mg<sup>2</sup> <sup>+</sup>他を測定した。試験システム全景と試験状況を写真 4.2.9-1 と写真 4.2.9-2 にそれぞれ示す。



図 4.2.9-1 定流量試験全景



図 4.2.9-2 intact 定流量試験状況

図 4.2.9-1 に累積通液量~計測時間関係を示す。図 4.2.9-1 のように一定流量(0.29mL/min) にて 40 日間の CO2 水溶液(pH4.6)の通液を実施した。通液総量は、12.2L である。



(線分の色の違いはそれぞれ計測したテドラーバックに対応する)

(1) 通液による溶解液の成分分析

テドラーバックに溜まった透過溶液をテドラーバック毎に pH および EC を測定し、透過溶液中の 陽イオン  $Ca^{2+}$ および  $Mg^{2^+}$ 他を測定した結果を表に示す。溜まった透過溶液は、一定量で回収し たものでないので、溜まった期間に溶出した Ca と Mg の量は溶液重量で換算した値である。

試料	溶液重量 <sup>(g)</sup>	累積重量 (g)	Ca (mg/l)	Mg (mg∕ℓ)	Ca (mg)	Mg (mg)	TIC	pН	EC
		0	0	0	0	0		4.23	0.844
11/1~11/5	1128.15	1128.15	10.9	0.8	12.3	0.9	3		
11/5~11/7	739.39	1867.54	9.2	0.7	6.8	0.5	6		
11/7~11/8	340.03	2207.57	7.4	0.6	2.5	0.2		6.19	4.21
11/11~11/12	389.83	2597.4	3.1	0.7	1.2	0.3		6.83	8.56
11/12~11/14	725.6	3323	4.9	0.7	3.6	0.5		6.33	3.23
11/14~11/18	1376.05	4699.05	14.5	1.8	20.0	2.5	10		
11/18~11/20	757.56	5456.61	5.7	1.5	4.3	1.1	7	6.89	4.34
11/20~11/25	1680.16	7136.77	9.5	1.5	16.0	2.5		6.51	6.6
11/25~11/27	910.02	8046.79	4.8	2.5	4.4	2.3		6.4	5.03
11/27~11/29	1013.5	9060.29	4.7	2.0	4.8	2.0		7.09	3.13
12/2~12/3	570.86	9631.15	30.7	10.6	17.5	6.1		6.41	5.18
12/3~12/6	1024.49	10655.64	56.6	19.2	58.0	19.7		6.79	32.1
12/6~12/9	362.7	11018.34	42.2	3.7	15.3	1.3		6.56	20.6
12/9~12/10	1190.76	12209.1							

表 4.2.9-1 通液成分の分析結果

(オレンジ色枠内は、前後の平均値、灰色は未計測)

累積通液量に対する pH、電気伝導度(EC:mS/m)、全無機炭素(TIC:mg/L)の変化を図 4.2.9-2に示す。

通液した初期 CO2 溶解水の pH は 4.23 であり、通液後の透過溶液は、5 日間後から pH6 を超 えてほぼ一定で推移している。ポンプ流量は、0.21cc/min であるので、平均して約 24 分で供試体 を通過することになる。24 分間で 6cm の石灰岩を透過することになるので、初めの 1128.15g ま でには、約 219 回新鮮な CO<sub>2</sub> 溶解水が透過したことになる。

ECの急激な上昇が10600g透過以降で現れるが、流量の時間変化からこの付近で流速の低下が 見られる。一定流量ポンプであるから圧力上昇が予想され、圧力に対して溶解量が増加したもの と考えられる。

少なくとも 24 分程度の透過時間では、pH6~7 の範囲で CO<sub>2</sub> 溶解水の酸性矯正がなされることになる。

2.4.8項で示した攪伴溶解試験と比較すると、24分(0.4時間)の攪伴時間では、L/S:5のケースと同程度の pH であり、通液の効果が大きいことがわかる。



図 4.2.9-2 累積通液量と pH, EC, TIC の関係

累積通液量に対する透過溶液の陽イオン濃度の変化を図 4.2.9-3 に示す。溶出液の分析から主 に Ca と Mg が得られた。石灰岩において CaCO3 の他、Mg を含む鉱物、例えばドロマイト (CaMg(CO3)2) などが含まれている可能性がある。Ca および Mg 両者とも電気伝導度の急激な 増加前の 9600g 透過から急激な増加が認められた。

ECおよび Ca イオン、Mg イオンの急激な増加については、追試により検証していくことが必要である。



図 4.2.9-3 累積通液量と Ca 濃度と Mg 濃度の関係

**写真 4.2.9-3** と**写真 4.2.9-3** に示す第 2 通液試験では、pH と EC を自動計測にし、通液上流 側での圧力測定を実施した。初期の 25 時間は、0.88g/min 一定で通液して、下流側の圧力は 0 (大気圧)として、透水係数を算出した。結果を**表 4.2.9-2** に示す。



写真 4.2.9-3 通水試験 2 回目全景



写真 4.2.9-4 通水試験 2 回目計測系

Q	1.48183E-08	m3/s	0.8891 g/min
dP	6	kPa	
dh	0.0588	m	]
dh/dL	0.98		]
Α	0.000706858	m2	
k	2.14E-05	m/s	
k/kint	16.2		
kint	1.32E-06	m/s	

表 4.2.9-2 透水係数の比較

25 時間の平均透水係数は、2.14×10<sup>-5</sup>m/s であった。別途実施した琉球石灰岩の透水係数と比較すると約 16 倍となっている。CO<sub>2</sub>溶解水により石灰岩は溶解し、通液経路となる間隙は拡大し、そのため透水係数も増加していると推測できる。

(2) 通液 40 日後の間隙構造

通液を40日間実施した後、通液前と同一撮影条件により、石灰岩の間隙構造をX線CTにより調べた。

CT 撮影した部分の下部より観測高さを 2mm 間隔で表 4.2.9-3 のように示した。また、これ らの間隙体積を解析により求め、間隙を球状と仮定した場合の直径によって凡例に従い着色して 示したものを表 4.2.9-4 にまとめた。

## 表 4.2.9-3 通液前後の CT 画像の比較

(CT 撮影直径 3mm×高さ 28.7mm)





# 表 4. 2. 9-3 通液前後の CT 画像の比較(つづき)



# 表 4. 2. 9-3 通液前後の CT 画像の比較(つづき)



## 表 4.2.9-3 通液前後の CT 画像の比較(つづき)



# 表 4.2.9-3 通液前後の CT 画像の比較(つづき)

## 表 4.2.9-4 通液前後の間隙分布の比較

(解析範囲は直径 20.0mm で、CT 撮影領域の一部となる)



0.0656 0.500 1.00 1.50 2.00 10.0 mm



## 表 4.2.9-4 通液前後の間隙分布の比較(つづき)





## 表 4.2.9-4 通液前後の間隙分布の比較(つづき)

0.0656 0.500 1.00 1.50 2.00 10.0 mm

Small



表 4.2.9-4 通液前後の間隙分布の比較(つづき)

1.00

1.50

2.00

Large

10.0 mm

Small

0.0656 0.500



### 表 4.2.9-4 通液前後の間隙分布の比較(つづき)





図 4.2.9-4 に 40 日通液後の琉球石灰岩の間隙構造解析結果を示す。解析結果より、3 次元の間隙構造 は以下のようである。間隙径の分布を図 4.2.9-4 に示す。

CT 観察体積 V 19.7\*19.7\*26.3=10267 mm<sup>3</sup> 間隙体積 Vv 1015mm<sup>3</sup> Vv /V=1015/10267=0.099=9.9% 間隙等価表面積 A 6443mm<sup>2</sup> A/Vv=6443/1015=6.3



図 4.2.9-4 40 日通液後の琉球石灰岩の間隙構造解析

前後で間隙量を比較すると表4.2.9-4のようである。

	間隙率%	空隙数	空隙容積 mm <sup>3</sup>	空隙表面積 mm <sup>2</sup>	A/V
初期	7.69	14,016	825.0	7161.2	8.68
40日通液後	9.97	12,677	1,015.0	6443.0	6.34
差	2.28	-1,339	190	-718	-2.3

表 4.2.9-4 40 日通液後の琉球石灰岩の間隙構造解析

間隙率は 2.28%増加、空隙数は 1,339 個減少し、容積は 190mm<sup>3</sup>増加という明らかに優位な 空隙増加の結果であった。空隙容積が増加することで、初期空隙の 9.6%が連結し、空隙数の減 少したものと考えられる。

空間的に間隙の変化がどのように起こっているか分析するために、観察領域を幅 5mm で分割 し、それぞれの空隙径の分布を示したものが図 4.2.9-5 である。上段左から通液上流側 20~25mm、 25~30mm、30~35mm、下段左から 35~40mm、40~45mm と次第に遠方になるものである。 通液上流側では、赤実線の通液前の間隙径分布に比べ、通液 40 日後のそれの方が空隙個数が低 下しており、次第にほとんど変化がなくなっていく傾向にある。これは、通液上流側で溶解が進 行し、溶解能力の低下した溶液が下流に流れていく、また、上流側は、常に新鮮な CO2 溶解水 が供給されるためであると推定される。この傾向を用いて、後述する溶解量を推定した。



図 4.2.9-5 5mm 毎の 40 日通液前後の琉球石灰岩の間隙体積分布の比較

炭酸カルシウムが 12.2L の通液により 190mm<sup>3</sup> (0.19cm<sup>3</sup>) 溶解したものであるから、琉球石 灰岩の真比重が 2.72 (炭酸カルシウムの比重: 2.6)、炭酸カルシウム分子量 100 として、0.52g (5.17×10<sup>-3</sup>mol)の溶解となる。 40 日間(960 時間)の通水試験前後での CT 撮影による間隙分析では、190mm<sup>3</sup>の間隙が増加した。分析範囲は、供試体全体の24%(分析領域19.7×19.7×26.3/供試体体積 φ 30×h60mm<sup>3</sup>)であるから、全体は平均的に190/0.24=789mm<sup>3</sup>(0.789cm<sup>3</sup>)の溶解による間隙増加と見積もれる。真比重2.72から橋本ら<sup>50</sup>の変化率を求めると、0.789×2.72/91.6×100=2.34%となり、933時間後の橋本らの結果とほぼ一致する。ただし、両者の実験は**表4.2.9-5**のような違いがある。

		通液試験	橋本ら	
重量変化率		2.34%/960 時間	2.51%/933 時間	
	CO2 分圧	0.0003 気圧	0.3 気圧	
条	溶液	CO2 溶解水攪伴放置	蒸留水 48 時間交換	
件	液体/固体	累積 1220mL に 91.6g	48 時間交換で 250mL×19	
			回交換=4750mL に約 80g	

表 4.2.9-5 橋本らの実験との比較 5)

出典:橋本亜希子、小口千明、松倉公憲:高濃度の二酸化炭素環境下における石灰岩の溶解実験、筑 波大学陸域環境研究センター報告、No.4, pp. 141~148, 2003

橋本ら<sup>5</sup>は、石灰岩中の Mg 含有量が、溶解に影響を与え、Mg 含有量が多いと溶解が進みにくい としている。

#### 4.2.10 CO2 地中中和模型実験

地中中和システムを簡単な土槽実験により模擬した。ガラスビーズを中和層とし、地下水の代わりに pH 指示液 (メチルレッド)を飽和させた土槽に、CO2溶解水を模擬ボーリング孔より注入した。メチルレッドは、通常の pH で黄色、pH4.4~6.2の範囲で赤色を示す。CO2溶解水は、写真 2.5.10-1 (写真下部の時間は注入経過時間を示す)に示す中央のケーシングと注入部を模擬した銅パイプの下部より側方で水位を一定の条件で注入した。まず、10secの写真に見られるように注入部分周辺が着色して CO2溶解液が注入されたことがわかる。注入地下水よりも若干比重が高い (この場合は、メチルレッドより高い)ので、次第に写真 2.5.10-1 のように釣鐘状に赤色に変色する。時間経過とともに酸性であるため指示液は赤く着色する。60secの写真以降は、注入も側方の排出パイプも閉じて系を閉鎖した。閉鎖以降は、浸透フロント内外への拡散が認められる。





10sec



20sec

60sec(CLOSE)





120min

1050min

写真 2.5.10-1 ガラスビーズ模擬地盤への注入模型実験

次に、ガラスビーズに変えて石灰岩を粉砕した 5mm アンダーの粒子を詰め、同じメチルレッド 指示液で飽和した地盤模型に同様の注入を行った。写真 2.5.10-2 に示すように時間経過とともに 指示液と混合しても浸透フロント部に酸性を示す着色が見られるが注入部は混合されているにも かかわらず着色は見られない。25min で注入を停止し、系を閉じて放置した後の拡散によっても 拡散フロントの着色は見られない。ただし、注入部分が白色になっているのは、メチルレッドと 注入した CO2 溶解水が置換しているものと思われる。



**Osec** 



4min



8min





20min



25min(CLOSE)







65min 68min 写真 2.5.10-2 琉球石灰岩 5mm アンダー模擬地盤への注入模型実験(つづき)

以上のように、ガラスビーズと琉球石灰岩を用いて模擬的に作製した地盤に pH 指示液を地下水 の代わりに飽和させた地盤に CO2 溶解水を注入した挙動を観察した。今後、これらの状況を解析 で模擬し、実地盤における中和処理の可能性を調べていく。

- 4.2節の参考文献
- 1) 中村英二郎、赤嶺公一、宮城雄二、花城可英、宮丸直子、大城浩照:地域資源による酸性矯正技術開発-県産石灰岩の酸度矯正材料としての評価、沖縄県工業技術センター研究報告、第12号 平成21年度 pp.43-51
- 2) 財団法人 地球環境産業技術研究機構 平成 16 年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業 プログラム方式に参加炭素固定化。有効利用技術開発(CO2 地中貯留におけるシール層の安定性評価技術の開発)成果報告書 平成 17 年
- 3) http://www.ooyaishisangyo.com/ooyaishi.html 大谷石産業株式会社 HP より引用
- 4) 鈴木麻沙美、高屋康彦、松倉公憲:石灰岩タブレットを用いた溶解実験、筑波大学陸域環境研 究センター報告、No.1, pp19-26, 2000
- 5) 橋本亜希子、小口千明、松倉公憲:高濃度の二酸化炭素環境下における石灰岩の溶解実験、筑 波大学陸域環境研究センター報告、No.4, pp. 141~148, 2003

### 4.3 中和処理能力の予測

中和処理能力は、岩石を溶解させる速度と置き換えられると仮定して、通液試験の結果から溶解 速度を推定した。

例えば、船山ら<sup>1)</sup>は、石灰岩の砕石材料での通水試験から、pH=5 の擬似酸性雨水に対する琉球 石灰岩砕石材料の溶解率は、材料の粒度、透水性に有意な変化は認められないものの、76 日間で 3.6 ~5.8%としている。(通水量 10cm<sup>3</sup>/分、鉛直方向の浸透速度 9.4×10<sup>-4</sup> cm/sec)における石灰岩礫質 土砕石材料の溶解率(単位体積あたりの土粒子の総質量の減少割合)。

また、「平成16年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業 プログラム方式二酸化炭素 固定化・有効利用技術開発(CO<sub>2</sub>地中貯留におけるシール層の安定性評価技術の開発)成果報告書 平 成17年3月 財団法人 地球環境産業技術研究機構、p.37」<sup>2)</sup>では、凝灰質砂岩の溶解速度を斜長石 の溶解と仮定して、斜長石の存在率をパラメータとして次のように溶解速度評価に用いている。

岩石の溶解速度=Caの溶出量/(岩石の比表面積×質量×斜長石の存在率)/通液時間

L							
試験系	Ca 溶出量	試料全体		灰長石		通液	灰長石の
	(mol)	重量(g)	比表面積	割合	表面積	時間	溶出速度*
			(cm <sup>2</sup> /g)		(cm <sup>2</sup> )	(日)	(mol/cm <sup>2</sup> /sec)
CO2溶解水	0.0123	85.5	1.78E5	0.238	3.62E6	55.2	7.1E-16
脱気水	0.0021	70.4	6.44E4		1.08E6	54.4	4.2E-16

Caの溶出量から評価した灰長石の溶解速度

注) \*: Caの溶出の溶出がすべて灰長石によるものと仮定した場合の値

出典:財団法人 地球環境産業技術研究機構 H15年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業 二酸化炭素地中貯留技術研究開発 成果報告書 pp.43-48 H16

上式は砂岩を対象にした溶解速度式であるが、斜長石の存在率を CaO の割合、MgO の割合というように考え、通液試験を行った琉球石灰岩の溶解速度を Ca と Mg について計算すると表 4.3-1 のようである。ここで、割合は、CaO が 97%、残りは MgO とて計算した。

表 4.3-1 溶解速度算定結果

		溶出mol	試料重量	比表面積cm2/g	割合	H	mol/cm2/sec
0.	CT表面積	0.004	91.600	3.121	0.97	40	4.34E-12
Ca	BET表面積	0.004	91.600	3500.000	0.97	40	3.87E-15
	CT表面積	0.001	91.600	3.121	0.03	40	2.67E-11
Mg	BET表面積	0.001	91.600	3500.000	0.03	40	2.38E-14

BET 法:液体窒素温度において窒素の吸着等温線を測定することにより、粉体の比表面積を計測する方法。

今、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 <sup>3)</sup>から年間1万t-CO<sub>2</sub>をマイク ロバブル方式で溶解させ、100mの有効注入区間で注入すると仮定する。CO<sub>2</sub>は地下水24万tに溶 解するので、間隙率30%の岩盤に対しては、注入される岩盤の体積は、24万m<sup>3</sup>/0.3=80万m<sup>3</sup>であ る。80万m<sup>3</sup>は、図4.3-1に示す高さ100mの円柱状に同心円状に注入されると理想化すると、半径 50mの円柱となる。間隙形状の分析の考察から、注入口付近から次第に溶解されていくことをその領 域の通過時間と考えると、右図のような短冊の左側は年間365日注水で365日通過し、その隣は、 365日から短冊幅の通過日数を差し引いた分だけ通過日数が少なくなることで模擬する。1mの短冊 (回転させてドーナッツ型)で積分すると、1m通過に365日/50mで7.3日/mとなる。



図 4.3-1 CO2 溶解水の注入溶解モデル

Ca と Mg に対して、表 4.3-1の溶解速度を用いて図の積分を行うと、80万m<sup>3</sup>の岩盤、石灰岩の乾燥密度 2.73t/m<sup>3</sup>を掛けると、218万tの岩盤に対して、室内実験の溶解速度からは 1.43万tの溶解 となる。

船山ら<sup>1)</sup>の結果と比較しても、218万tの岩盤の3.6%~5.8%で計算すると、7.9万t~12.7万t となる。

しかし、室内実験とフィールドとの差は大きく、Velbel<sup>4)</sup>は室内試験とフィールドの速度(風化速度) は表 4.3-2のように比較している。これによると長石類で 0.04、雲母で 0.006 程度と計算される。

表 4.3-2	室内実験での溶解速度と比較した、	Coweeta 流域のレゴリス中の鉱物の風化速度 4
---------	------------------	----------------------------

Mineral	Field rate	Laboratory rate <sup>1</sup>	Laboratory rate <sup>2</sup>
Oligoclase	8.9 × 10 <sup>-13</sup>	$3 \times 10^{-12}$ to 2 × 10^{-11}	1.8 × 10 <sup>-12</sup>
Garnet	$3.8\times10^{-12}$	$1 \times 10^{-11}$	
Biotite	$1.2 \times 10^{-13}$	$2 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-12}$
	室内速度/野外速度	溶解量	
-----------	-----------	---------	
補正なし	1	1.4 万 t	
長石類の補正による	0.04	570t	
黒雲母の補正による	0.0006	8.6t	

表 4.3-3 1万t-C02/yで溶解する石灰岩

と予想される。これらの値はさらなる検討が必要である。また、これら溶解した元素がいずれ析出す ることになり、これらを促進させることも考える必要がある。

4.3節の参考文献

- 1)船山淳、柴田悟:琉球石灰岩砕石材料の酸性雨に対する長期的な溶解耐性に関する実験的研究、第 50回地盤工学シンポジウム論文集、pp.57-62, 2005
- 2)財団法人 地球環境産業技術研究機構 H15 年度 二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業 二酸化炭素地中貯留技術研究開発 成果報告書 pp.43-48 H16
- 3) 財団法人エンジニアリング振興協会地下開発利用研究センター 平成 22 年度 CO2 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、pp.122、2011 年 3 月
- 4)Velbel,M.A.: Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of the southern Blue Ridge. Am.J.Sci., 285, 904-930. 1985

(home.hiroshima-u.ac.jp/er/A-Resources/text/Chap10.doc より引用)

#### 4.4 中和処理の課題

#### 4.4.1 中和処理の課題の抽出

マイクロバブルを用いて CO<sub>2</sub>を瞬時に溶解させ、炭酸塩岩層に注入することで環境影響負荷を低 減する方法を検討した。今後調べていかねば課題は以下のようである。

- ・明確にせねばならないことは、CO2マイクロバブルは飽和後のCO2溶解水においても残留している。岩石溶解のメカニズムは、溶解水中の反応の進行に伴い、炭酸カルシウム析出方向への反応を補完するようにバブルの溶解が進行し、随時中和化の反応が進行していくかなどの詳細なメカニズム。
- ・万一、中和処理システムが成立しない場合、溶解水の酸性を調整するためには、NH2ガスや窒素ガスとCO2ガスとを混合することが考えられる。地中で効率的に中和を進行させるための混合比等を検討する必要がある。
- ・実際の中和化能力および溶解量を推定するためには
  - ① 現実の地下水の化学組成に対する溶解特性を同様な試験から推定する
  - ② 室内試験と現位置岩盤との溶解量、特に反応表面積の評価、
  - ③ 岩盤内での平均流速および実流速の評価
- が課題となる。
- ・写真撮影の方法と画像処理による気泡の定量化と気泡存在下での溶解のメカニズムの検討は今後の課題となる。
- ・石灰岩の溶解は年間1万t-CO2の中和処理において、8.6t~12.7万tと幅広い予測となった。これは、室内実験と野外とのギャップを反映しており、今後さらなる検討が必要である。また、これらの析出についても検討していかねばならない。
- ・炭酸塩岩盤や砂岩が対象となると、十分な間隙率が期待できない可能性がある。

そこで以下では、人工的に間隙を作り出す方法、近年メタンハイドートやシェールオイル・ガス の開発において目覚ましく発展した水圧破砕法による間隙形成について検討する。

#### 4.4.2 中和処理の課題解決の一手法

水圧破砕によって岩盤に人工的に亀裂を造成する方法は、1940年からあり、その利用は、

- ・地殻応力の計測
- ・高温岩体から熱量を取り出すための破砕

が主であった。しかし、石炭層に閉じ込められているメタンガス、流体透過性の小さい砂岩中に分散 して存在するガス/オイルをタイトサンドガス/オイル、流体透過性の小さい頁岩中に分散して存在す るシェールガス/オイルなど非在来型のガスオイルやガスを抽出しようとする場合、一端形成した亀裂 を開口させたまま維持することが求められる。そのため、従来の水圧破砕技術が応用されている。

#### 【第121-4-1】シェールガスの生産イメージ



図 4.4.2-1 シェールガスの生産イメージ<sup>1)</sup>

出典:資源エネルギー庁:石油・天然ガスをめぐる最近の動向 資料 1-3、平成 23 年

人工的に亀裂を造成するためには、ボーリング孔をパッカーで仕切り、500~1000 気圧の水圧を かけて回りの岩盤を破砕して割れ目を入れることになる。その後、その割れ目が閉じないように 9% 程度のプロパント (proppant: フラクチャー支持材)を含んだ水を注入し割れ目が閉じないようにす る。

プロパントの例を図4.4.2-2 に示す。亀裂を開口させておくためには、地殻応力に抗した強度を 持つ必要があり、焼結ボーキサイト、セラミック製、樹脂コーティングされた砂粒などで作られてい る。後述するようにその粒径は、数 100μm であり、亀裂内に十分に充填されるように、形状は球形 に近いものである。



図 4.4.2-2 プロパントの例

(出典: 例えば Alibaba. com の購入サイト、因みに US\$1-1,000/t、最小ロット数: 100t である)

この時、プロパントと同時に注入にされる薬液には、スケール防止剤、腐食防止剤、殺菌剤、鉱物油、 アルデヒド類など。ヒトにとって有害物質が多い)が含まれるため問題となっている。非在来型資源 の開発でよく問題とされているのが以下の6点である。 (1)大量の水を消費することによる近隣社会での水不足

- (2)使用済みフラクチャリング流体を輸送するトラック事故などによる、近隣への化学物質漏出リスク
- (3)フラクチャリング流体に含まれる化学物質などの地下水源への漏出
- (4)回収後のフラクチャリング流体からのメタンガス漏出
- (5)フラクチャリング流体を使った水圧破砕よる地滑り、地震の発生
- (6)上記リスク低減対策による採掘コストの上昇(経済的メリットの低下)

これらの欠点を補うため、カナダの GASFRAC Energy Services 社が開発した LPG 破砕(Liquefied Petroleum Gas fracturing) に期待がかかっている。この LPG 破砕は、水を使わずにゲル状の LPG を使って前述の水圧破砕を行う方法であり、圧力と熱の調整だけで LPG ゲルをガス化させて回収でき、化学物質を地上に上げることがないということである。

シェールオイルやガス抽出の発展は、図4.4.2-1 に見られるように水平坑井掘削技術の進歩にも 依存するところが高い。



水圧破砕の手順およびそのイメージを図4.4.2-3に示す。

図 4.4.2-3 水圧破砕の概要<sup>3)</sup>

資源開発のための水圧破砕に関して国内では、JOGMEC が 2001.7~2001.8 に実施した南長岡ガ ス田での多段階水圧破砕の例がある。実施条件は以下のようである<sup>4</sup>。

30/60 メッシュのプロパント(上記メッシュは米国標準で、その篩目は表 4.2.2-1 の対応である。)

ステージ4:90,000 lbs(40ton) 全体 311,000 lbs(141ton) 最大注入レート:20bbl/min(3.18t/min) 最大プロパント濃度 4.0ppa(4.0ppg=480kg/m<sup>3</sup>) (ここで、ppa は pounds of proppant added) マルチプルフラクチャー数:4.8~26 平均 13.5 フラクチャー片翼長さ:20~39m 平均 29m 半円 フラクチャー高さ:36~68m 平均 57m 平均フラクチャー幅:0.002~0.060in(50~1500µm) 1 枚の亀裂の平均 Volume π×292/2×57×200×10-6=15m<sup>3</sup>

表 4. 2. 2-1	メッシュと篩目の対応
1X T. L. L I	

Mesh	#20	#30	#40	#50	#60	#70	#80	#100
	850µm	600µm	425µm	300µm	250µm	212µm	180µm	150µm

これまで、単一のフラクチャーが対象であった水圧破砕技術であるが、中和処理をより確実なもの とするためには、複数の、多くのフラクチャーの形成が必要で、佐藤教授はホームページで「水圧破 砕の最適化」<sup>5)</sup>として以下のように述べている。

水圧破砕で形成されるフラクチャー形状の概念は、古典的な平板型を想定することから脱却し、曲 がりくねったフラクチャーネットワークと同時伸長する複数フラクチャーへと転換しつつある。これ は、火山岩層や天然亀裂が発達した地層などの複雑な貯留層が水圧破砕の対象になってきているため である。



水圧破砕における複数フラクチャー形成の例

複数フラクチャーの幅は非常に狭く、プロパントは部分的モノレイヤーを形成するに過ぎない。プロ パント濃度が低い場合、個々のプロパントに掛かる応力は大きくなり、図4.4.2-5に示すように、貯 留層圧力の低下に伴ってプロパント粉砕とフラクチャーコンダクティビティーの劣化を招くことに なる。



図 4.4.2-5 プロパントの詰まり方(左)と亀裂透水係数と亀裂閉鎖圧力の関係 (亀裂透水係数:permeability, 亀裂透水量係数:conductivity)

複数フラクチャーの抑制法の一つに, 仕上げ長さを短く制限することがある。部分仕上げはその反面, 生産性を低下させかねない。そこで, 生産性低下の程度を個々のケースに応じて評価することが重要 になる。図4.4.2-6は, 圧力プロファイルを非ダルシー流の影響下で計算したものである。部分仕上 げのために, 大きな圧力低下が起こっていることがわかる。



図 4.4.2-6 圧力プロファイルを非ダルシー流の影響下で計算したもの

山本と伊藤<sup>60</sup>は、メタンハイドレート対応の水圧破砕実験を行って、孔井周辺の亀裂発生について図 4.2.2-7のようにまとめている。



#### 図4.2.2-7 海底浅部地層を模擬した試験片の水圧破砕結果(山本ら<sup>6)</sup>に加筆)

出典:山本晃司、伊藤高敏:海底浅部地層を模擬した試験片によるフラクチャリング室内実験、 JOGMEC 技術センター年報 2008

ここで、中和処理対象となる岩盤において、水圧破砕圧力を簡単に求めておく。求める方法は、流体の移動は伴わない簡単な方法を用いる。萩原ら<sup>7</sup>によると亀裂破砕圧Pbは、

#### Pb=3Sh-SH+T-Pp

(4.2.2-1)

ここで、Sh:水平最小主応力,SH:最大水平主応力、T:岩盤の引張強度,Pp:間隙水圧 である。今回の検討の場合は、地下 300mの深度であるからまだ水平応力は鉛直応力の 0.5 倍程度で あると仮定する。石灰岩および砂岩の物性を表 4.2.2-1 と 4.2.2-2 に基づき設定する。

#### 表 4.2.2-2 大東石灰岩の物性値

	一軸圧縮 強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	ポアソン 比	引張強度	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	超音波( (km P 波	s搬速度 a∕s) S 波	有効 間隙率 (%)
8)	25.2	24.81	0.11	3.94	2.22	4.52	2.35	2.53
	~181.4	~52.07	~0.22	~10.9	~2.63	~5.96	~3.07	~10.4

出典:渡嘉敷直彦:琉球石灰岩の工学的特性と琉球石灰岩盤および石積み構造物の安定性評価に関す る研究、博士論文、2011

	比重			and the second second	平均間隙径	圧裂引張強度	弾性波速度
	乾燥比重 p。	湿潤比重 p。	真比重 ρ	間瞭率 n (%)	<i>r</i> <sub>so</sub> (µm)	St (MPa)	Vp (km/sec)
Os	1.73~2.15	1.93~2.37	2.41~2.74	15.9~35.6	0.015~0.197	1.9~5.2	2.0~2.9
Us	2.27~2.43	2.40~2.52	2.60~2.68	7.6~14.1	0.010~0.023	4.6~9.8	2.7~4.0
Mi	2 28~2 60	2 38~2 62	2 53~2 65	2.0~10.3	0 014~0 246	4 8~14 0	28~42
Ka	2.35~2.41	2.45~2.49	2.62	8.0~10.2	0.083~0.238	1.9~5.2	2.0~2.6
Ho	2.22~2.51	2.34~2.56	2.53~2.64	4.8~12.4	0.010~0.211	1.2~4.2	1.8~2.8
Hy	2.52~2.60	2.57~2.62	2.65	1.8~4.6	0.005~0.083	12.9~13.4	3.4~4.5
Iz	2.23~2.60	2.37~2.60	2.57~2.62	0.8~13.9	0.007~0.055	1.8~20.6	2.1~5.0

表 4.2.2-2 各砂岩の物理的・力学的指標の測定結果 9)

出典:中原毅、横田修一郎:様々な砂岩における岩石組織・構成物と引張強度との関係、日本応用地 質学会中国四国支部研究発表会発表論文集 巻、pp. 19-22, 2008

300m 深度で、式 4.2.2-1 において水平応力は等方的であるとすると

Pb=2Sh+T-Pp

(4.2.2-2)

となる。水平応力は鉛直応力の 1/2、鉛直応力は土被り圧と等しい、間隙水圧は、-300m で 3MPa と 仮定すると、密度の範囲と引張強さの範囲を最小値(小)と最大値(小)で取り、表 4.2.2-3 のよう に亀裂発生圧の最小予測値(小)と最大予測値(小)が計算される。 石灰岩では、7.6~15.9MPa、砂岩では 4.7~25.5MPa である。

表 4.2.2-3 石灰岩と砂岩の-300m における亀裂発生圧の目安

	密度 t/m3	垂直応力 tf/m2	水平応力 tf/m2	引張強さ(小) MPa		引張強さ(大) Mpa	亀裂発生圧(小) Mpa		亀裂発生圧(大) Mpa
七匹出	2.22	666	333	3.94	~	10.9	7.6	~	14.56
石灰石	2.63	789	394.5	3.94	~	10.9	8.83	~	15.79
山山	1.93	579	289.5	1.9	~	20.6	4.69	~	23.39
砂岩	2.62	786	393	1.9	~	20.6	6.76	~	25.46

4.4節の参考文献

1) 資源エネルギー庁:石油・天然ガスをめぐる最近の動向 資料 1-3、平成 23 年 11 月

2) Alibaba.com

3) 伊原賢:シェールガスのインパクト、石油・天然ガスレビューNo.44, Vol.3, pp.15-38, 2010.5

- 4) 石油・天然ガスレビュー 水圧破砕技術を用いた可採埋蔵量の増加---南長岡ガス田における水圧破 砕実証試験の成功例-、2002・9
- 5) http://gpre.geosys.t.u-tokyo.ac.jp/sato/RESEARCH/FRAC/frac.html
- 6)山本晃司、伊藤高敏:海底浅部地層を模擬した試験片によるフラクチャリング室内実験、JOGMEC 技術センター年報 2008

- 7)萩原育夫、長秋雄、堀川滋雄、吉岡正光、佐々木勝司:水圧破砕試験(ステップ流量試験)による 初期応力測定
- 8)渡嘉敷直彦:琉球石灰岩の工学的特性と琉球石灰岩盤および石積み構造物の安定性評価に関する研究、博士論文、2011
- 9)中原毅、横田修一郎:様々な砂岩における岩石組織・構成物と引張強度との関係、日本応用地質学 会中国四国支部研究発表会発表論文集 巻、pp. 19-22, 2008

# 第5章 既存解析コードによるシミュレーション

# 5.1 二酸化炭素地中貯留への地下水流動・化学反応連成シミュレーションの適用 (1)検討背景

二酸化炭素地中貯留は、地層中に二酸化炭素を注入し、いくつかの自然のメカニズムで帯水層な どの地層中に固定するシステムである。ここで検討している中和処理の場合、溶存形態の二酸化炭 素として間隙水中に溶解固定化するメカニズムが主である。二酸化炭素の微細気泡を、地上あるい は地下において地下水などの水と混合することで、気液相間の平衡が生じて二酸化炭素が水に溶解 する。溶解した二酸化炭素は、水の化学雰囲気によっていくつかの形態を取る。液の pH が酸性側 の場合は CO<sub>2</sub>(aq)と表記される水和態の二酸化炭素、中性付近では重炭酸イオン(HCO<sub>3</sub>)、アルカ リ性側では炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2</sup>)として主に存在することが知られている<sup>1)</sup>。

これらの形態の二酸化炭素が、地下水中に存在するカルシウムイオン、マグネシウムイオン、鉄 イオンなどの多価陽イオンと化学反応し、炭酸塩として析出し固定化するメカニズムが考えられる。 このように鉱物化した炭素は地中で安定であり、酸性地下水の流入などがなければ、半永久的に地 層中に固定される可能性がある。地層中に注入された炭素は、まず間隙中に固定され、長い時間を かけて鉱物化してより安定に固定化されていくと考えられる。

地層の間隙水中の多価陽イオンは、通常、地下水と岩石の相互化学反応により供給されているが、 降水由来の中性付近の地下水中には通常はあまり高い濃度で存在することはない。供給源となる鉱 物は、通常、長石類、粘土鉱物、および、炭酸塩岩などだが、これらの鉱物は中性付近の地下水に 対して安定であり、顕著な風化溶解反応が生じることはないためである。その結果、鉱物化による 炭素の固定は、多価陽イオンの供給によって律速され、長時間をかけてゆっくり進む<sup>20</sup>。

地下数百m程度の高い間隙圧を利用して多くの二酸化炭素を溶解させる CMS では、注入水の pH は 3 ないし 4 程度まで低下する。しかし、注入された酸性水は、通常、鉱物との相互反応など によって緩衝され、流動や拡散によって移動しながら徐々に中性付近に戻ることが考えられる。 CMS において、pH の緩衝性が高い鉱物を多く含む地層を対象に溶解態の二酸化炭素を注入するこ とができれば帯水層中の間隙水の pH の低下を抑え、二酸化炭素固定の安全性、信頼性を向上でき る可能性がある。本研究では、そのような中和緩衝を積極的に活用した二酸化炭素地中貯留を可能 とするための技術的な裏付けについて検討を進めてきた。

上記のように、注入された二酸化炭素は、周辺の岩石などと化学反応しながら移動するが、二酸 化炭素地中中和の安全性と信頼性を高めるために、注入された二酸化炭素の固定メカニズム、ひい ては、地中での物理的かつ化学的な挙動をよく理解した上でシステムの設計を行うことが重要であ る。ここでは、地下水の流動と周辺の岩石との相互化学反応を連成した既存の数値解析コードを、 二酸化炭素の挙動の評価に用いる方法を検討するとともに、地中での中和緩衝への影響事項につい て予備的な検討を行った。 (2) 地下水流動・化学反応連成シミュレータ

これまでに、商用および非商用の様々な地下水流動・化学反応連成シミュレータが発表されてい るが、比較的入手しやすいものとして以下の解析コードを挙げる。括弧内は開発者である。

1. TOUGHREACT (米国エネルギー省ローレンスバークレイ国立研究所)

- 2. PHREEQC (米国内務省地質調査所)
- 3. PHAST (米国内務省地質調査所)

いずれも仕様やマニュアル類が公開されたコードである。1 は米国機関によって有償で頒布されているのに対し、2 と 3 はホームページから無償でダウンロードすることができる。それぞれのコードの概要を表 5.1-1 に示す。

	地下水流動	化学反応	インタフェースその他
TOUGHREACT	<ul> <li>・3次元</li> <li>・多相流(様々な 流体モデルを実 装)</li> <li>・二重間隙モデル</li> </ul>	<ul> <li>・平衡反応</li> <li>・動的反応</li> <li>・表面吸着反応</li> <li>・イオン交換反応</li> <li>など</li> </ul>	・グラフィカルインタフェース (GUI)なし、ただし、別途商 用プリ・ポストツールが数社か ら販売されている
PHREEQC	<ul> <li>・1 次元</li> <li>・単相流</li> </ul>	<ul> <li>・平衡反応</li> <li>・動的反応</li> <li>・表面吸着反応</li> <li>・イオン交換反応</li> <li>など</li> </ul>	・GUI とともにダウンロード することができる
PHAST	<ul> <li>・3次元</li> <li>・単相流</li> </ul>	<ul> <li>・平衡反応</li> <li>・動的反応</li> <li>・表面吸着反応</li> <li>・イオン交換反応</li> <li>など</li> </ul>	<ul> <li>・GUI とともにダウンロード することができる</li> <li>・米国地質調査所開発の無償の</li> <li>3 次元可視化ツールを適用で きる</li> </ul>

表 5.1-1 地下水流動・化学反応連成シミュレータの概要

TOUGHREACT はもともと地熱開発のための流体流動解析コードとして開発されたものをベースに化学反応解析コードを追加する形で開発されたため、地下流体流動解析のための機能が非常に豊富である。PHREEQC は地球化学解析の諸問題を研究するために開発されたコードであり、現在では標準ツールとして全世界で多数のユーザに利用されている。PHAST は、PHREEQC と同じ開発者が、3次元の地下水流動・化学反応連成問題に対応するために開発したコードである。 PHREEQC と PHAST は化学反応解析の安定性や入力の柔軟性が非常に高いことが特徴である。

この検討は予備的検討のため1次元モデルを用いて行うこと、化学反応解析の安定性の点などから、ここでは PHREEQC を用いることとした。

(3) 解析条件

注入された二酸化炭素溶解水が、媒体の地層に含まれる石灰岩と化学反応しながら進展していく 状況をシミュレーションした。 長さ100mの1次元の解析領域を考え、一端は深さ300mの間隙圧を想定して圧力3MPaで一 定の境界、他端は圧力3.1MPaで一定の境界として、100kPaの圧力差で流動する。透過係数は、 1.0×10<sup>-13</sup>m<sup>2</sup>(透水係数換算で1.0×10<sup>-5</sup>cm/sec程度)、間隙率0.2とする。化学的な条件は、初期 条件として、全領域に石灰岩が5%含まれ、これが、分圧100kPaの二酸化炭素を溶解した水(地 表での二酸化炭素溶解をイメージ)との間で化学平衡が成立しているとする。境界条件として、圧 力3.1MPaの端部の間隙水は、分圧3.1MPaにより二酸化炭素が飽和溶解した水と、5%の石灰岩 を含む岩石が化学平衡に達した水であるとした。これらの解析条件の概要を図5.1-1に示す。



図 5.1-1 解析モデルと初期および境界条件

上記の標準ケースのほか、注入圧力が高いケース、石灰岩の含有率が高いケース、対象層が石灰 岩を含まず一切中和緩衝しないケース、対象領域の地下水が海水程度(0.6mol/L)の塩化ナトリウ ムを含むケース、対象領域の地層に含有率 5%の灰長石を含むケース、の全 6 ケースをパラメータ スタディとしてシミュレーションを行った。各ケースの概要と狙いを表 5.1-2 に示す。

	注水圧	石灰岩含有	他条件	狙い
		率		
ケース1	100kPa	0.05	—	標準ケース
ケース2	100kPa	0.5	_	石灰岩含有率の影響
ケース3	500kPa	0.05	_	注入圧力の影響
ケース4	100kPa	0.0	_	pH 緩衝しない場合の pH
ケース5	100kPa	0.05	0.6M 𝒫 NaCl	塩濃度の影響
ケース6	100kPa	0.05	灰長石 5%含む	石灰岩以外の pH 緩衝性

表 5.1-2 解析ケースの概要

(4) 結果と考察

ケース1の結果を図 5.1-2~4、ケース2の結果を図 5.1-5~7、ケース3の結果を図 5.1-8~10、ケ ース4の結果を図 5.1-11、12、ケース5の結果を図 5.1-13~15、そして、ケース6の結果を図 5.1-16 ~19 にそれぞれ示す。

ケース1において、二酸化炭素を溶解した水を注入することによって、当初アルカリ側であった間 隙水の pH が 5.1 程度まで低下し、最初はほとんど間隙水に含まれなかった CO<sub>2</sub>の濃度が質量濃度

(CO<sub>2</sub> kg/water kg) で 4.8%程度まで増加していることがわかる。また、注入箇所近傍では、溶解に より石灰岩の含有率が低下しているが、それより遠い箇所ではほとんど変化していないことがわかる。

以下のケースでは、主に標準ケースとの差に着目して述べる。

ケース2の結果はケース1の結果とほとんど同じであった。これは、この解析での石灰岩の溶解反応において化学平衡が成立するように計算を行っており、石灰岩が残存している間は間隙水に溶出する物質の濃度が一定のためである。化学平衡論による溶解反応を適用したのは、石灰岩の溶解反応が地下水移動による物質移動フラックスに比べて十分に速くその影響を受けないという前提の下である。この前提が成立しない場合、溶解反応による物質の溶出量は反応表面積に比例する。石灰岩の含有率が異なる場合反応表面積も異なるので間隙への物質の溶解量が異なり、シミュレーションの結果にも影響が生じると考えられる。

ケース3では注水圧が5倍のため、溶解二酸化炭素プルームの移行速度も5倍になった(凡例に示 すように経過年数が同じ色で1/5となっていることに留意されたい)。また、間隙水のCO2濃度が標 準ケースよりやや大きくなった。これは、標準ケースに比べて注入圧がやや大きく、それに伴いCO2 溶解量も増加したためである。

ケース4では、石灰岩を含まず pH 緩衝しない地層の場合、CO2の注入により pH3.2 程度まで減少 することがわかった。また、間隙水の CO2 濃度がやや小さくなった。これはこのケースでは石灰岩由 来の CO2 が含まれないためである。

ケース5の結果では塩濃度の影響を受けていない。しかしながらこの結果には注意が必要である。 それは、比較的濃度の高い Brine への二酸化炭素溶解の際の熱化学定数が、ここで用いた PHREEQC の汎用熱化学データセット(Phreeqc.dat)に含まれているかどうか未検証のためである。この点を 検証し、PHREEQC での対応の可否について検討を行うことが必要である。

ケース6では、CO<sub>2</sub>未到達の箇所で pH が境界の pH9.91 よりやや低下していることがわかる(図 5.1-15 における 10 年後のカーブで見ると CO<sub>2</sub>濃度が 0 となる 30m 以上の地点では pH9.7 であり、 9.91 との差が灰長石の影響である)。これは、灰長石がアルカリ側でやや溶解速度が高く、その溶解 反応に水酸化物イオンが消費されたためと考えられる。CO<sub>2</sub>プルームが到達すると間隙水のケイ素濃 度が高くなることから、灰長石は酸性側でも溶解していることがわかり、カルシウムイオンを間隙中 に放出していることが考えられる。しかし、標準ケースの灰長石の無い場合と比べ、pH や CO<sub>2</sub>濃度 への影響は小さいこともわかる。







図 5.1-3 ケース 1 における CO<sub>2</sub> 濃度の進展



図 5.1-4 ケース1における間隙水あたりの石灰岩のモル量分布の変化



図 5.1-5 ケース 2 における pH 分布の進展





図 5.1-6 ケース 2 における CO<sub>2</sub> 濃度の進展

図 5.1-7 ケース2における間隙水あたりの石灰岩のモル量分布の変化











図 5.1-10 ケース3における間隙水あたりの石灰岩のモル量分布の変化



図 5.1-11 ケース4における pH 分布の進展















図 5.1-15 ケース5における間隙水あたりの石灰岩のモル量分布の変化





図 5.1-16 ケース6における pH 分布の進展

図 5.1-17 ケース6における CO2 濃度の進展



図 5.1-18 ケース6における間隙水あたりの石灰岩のモル量分布の変化



図 5.1-19 ケース6における間隙水のケイ素濃度分布の変化

- (5) まとめと今後の検討課題
  - 以上の検討により明らかになった点は下記のようである。
  - 1) PHREEQC による CO<sub>2</sub>の注入による石灰岩の溶解反応を含む、地下水流動・化学反応連成シ ミュレーションは原則的に可能である。
  - 2) 石灰岩の動的溶解の影響については未検討である。
  - 3) 注水圧が高いと、注水量が増加し、注水圧に依存にして CO<sub>2</sub>溶解量が増加することより中和 (pH5.8 以上)のフロントは注入点より遠ざかる。
  - 4) シミュレーションの結果において石灰岩による pH 緩衝効果を確認できた。
  - 5) 比較的高濃度の Brine への二酸化炭素注入について、PHREEQC の適用の可否は未検討である。
  - 6) 石灰岩と灰長石が等量含まれる地層への二酸化炭素注入のシミュレーションにおいて、平衡 溶解を採用した石灰岩の影響が顕著であった。
  - また、これらを踏まえ、今後の検討が必要な事項は下記のようであると考えられる。
  - 1) 二酸化炭素の注入量など定量性の点から、少なくとも軸対称2次元、あるいは、3次元モデル でのシミュレーションが必要である。TOUGHREACT もしくは PHAST を用いた対応につい て検討する。
  - 石灰岩の動的溶解モデルを適用して同様のシミュレーションを行い、平衡モデルでの結果との差異や、それぞれの適用性について検討する。
  - 3) PHREEQC において、TOUGHREACT のような高濃度 Brine への影響を考慮することがで きるかどうか確認の上、二酸化炭素貯留への Brine の影響を検討する。
  - 実際の砂岩などの組成と同様のモデルによりpH 緩衝性のシミュレーションを行う。また、その結果を室内実験結果などと照合する。
  - 5) 鉱物の酸性側での溶解について既存の情報を収集・整理する。溶解速度とともに、反応比表 面積に関する情報は重要である。
- 5.1 節の参考文献
- 1) C.A.J. Appelo and D. Postma, Geochemistry, groundwater and pollution 2nd eition, Balkema, 2005
- 2) Susan L. Brantley et al., Kinetics of Water-Rock Interaction, Springer, 2008

#### 5.2 岩盤中のマイクロバブルの挙動解析

割れ目を含む岩盤に注入したマイクロバブルがどのような挙動を示すかに関しては,気泡自体の結 合による粗大化や,気泡の割れ目への目詰まりによる注入範囲の低下や圧入圧力の想定以上の上昇な ど様々な工学的懸念事象に直結すると考れられる。

マイクロバブルの挙動を高速カメラなどで撮影する技術もあり,だんだんとその挙動に関する知見 が得られつつある。しかし,気泡や母岩中の割れ目を数値モデル化し,その挙動を数値解析で分析し ゅる手法も上記懸念事象への解を示す意味で重要と考えられる。

本節では、岩盤中の割れ目のモデルの作成方法および気液二相流解析方法を示し、現在の解析技術の開発状況についてまとめる。

(1) 岩盤中の割れ目のモデルの作成

岩盤中の割れ目の幅は,さまざまな場合が考えられるが,ここでは断層などの大規模割れ目でなく、 中小規模で1mm 程度の幅の割れ目を対象にする。これらのデータを取得するには,X線 CT が有効 と思われる。市販のX線 CT 装置では分解能は20µm 程度であるため,解析上割れ目を表現するのに 格子点もしくは要素を5点は必要となり,解析可能な割れ目の幅は0.1mm 程度となる。

(2) 気液二相流解析とソフトウエアの進捗

気液二相流解析では、実際の気泡をモデル化する必要がある。二相流の解析で、実際の気泡を扱う ことができ、岩盤割れ目のような複雑な境界を容易に導入できる解析法として、格子ボルツマン法 (Lattice Boltzmann Method:LBM)がある。LBM では、空間を格子点に分割し、それぞれの格子点 での各方向への流れ場成分の分解を表す密度関数を導入し、隣接する格子点間での分布関数のやり取 りで、流れ場を記述する。FEM のように、全要素に関する逆行列を求める必要がなく、精度による が協会の扱いが単純であることが大きな特徴である。若干の構成式の変更で拡散場も解くことができ、 流れ場と拡散場の連成を解くことができる。

気液二相流解析に関する LBM 法は近年急速な解析法の進展が見られ, Inamuro らによる流れ場を 記述する関数と液相と気相を区別する密度関数の組み合わせによる解析法<sup>1)</sup>が提案された。初期の二 相流では,密度差が 10 程度にとどまっており,液体と気体などの扱いは困難であった。Inamuro の 方法では,密度差が 1000 倍程度でも可能になっており,水と空気などを扱えるようになった。ただ し,空気の圧力場に関し,時間ステップごとに収束計算が必要になり,非常に計算負荷が大きい状態 にあった。これに対し,Kataoka らは,繰り返し計算部分を定数化することでこの計算負荷の軽減を 実現した<sup>2)</sup>。

本検討でも,Kataoka らのモデルを導入し,気液二層流の解析に取り組むことにした。Kataoka のモデルでは,解くべき密度関数は,密度,圧力および流速となる。解析領域は直方体の領域とし, 上端および下端に圧力差を設けている(圧力一定境界)。今後の改良で,圧入井や揚水井を模擬した協 会の設定も可能にする予定である。側面は,相対する面が接続し,無限に広がるような状況を模擬し た周期的境界条件を課している。上端および下端における密度関数は境界の外の密度関数を用いるこ とができないため,二次精度の片側差分により求めた。今後,岩盤割れ目モデルの導入には,岩石部 と割れ目部との境界部分との処理が必要になるが、この部分の処理に関しては吉野らの示す境界条件 設定法3)を導入予定である。

現在の進捗を示す。液中に気泡を模したガス層の導入までは完成しているが、コードが安定せず、 まだ長時間の解析ができる状況にない。図 5.2-1 に、計算開始時の密度を表す。密度の低い部分、す なわち、気相の部分のみを着色した。また、計算条件の設定により、上に向かって流れ場が発生して いる。

図 5.2-2 に 120 ステップ後の気泡の様子を示す。少し上側に移動し、気液の境界で若干の乱れが発生している。この計算では、各物性値を無次元化しているため、実際の時間と合致していない。図 5.2-3の 120 ステップ時の流れ場を示す。気泡の存在にかかわらず、流れ場は均質に発生しており、気泡はまだ変形を生じず、流れ場に沿って移動しているものと考えられる。



図 5.2-1 計算開始時の気泡



図 5.2-2 120 ステップ後の気泡



図 5.2-3 120 ステップ後の流れ場

## 5.2 節**の**参考文献

 Inamuro T. : Lattice Boltzmann methods for viscous fluid flows and for two-phase fluid flows, Fluid Dyn. Res., 38(2006), pp.641-659

- 2) Kataoka Y. and Inamuro T. : Numerical simulations of the behavior of a drop in a square pipe flow using the two-phase lattce Boltzmann method, Phil. Trans. R. Soc. A, 369 (2011), pp.2528-2536
- 3) 吉野正人,田中義人,細井祐介:Lattice Kinetic スキームにおける複雑流路形状に対応した空間 微分近似方法の提案,計算数理工学論文集,Vol.11(2011),No.23-111216

# 第6章 原位置小規模実験計画の策定

#### 6.1 炭酸塩岩類岩盤における注入実験計画の策定

原位置小規模実験計画の概念図を図 6.1-1 と図 6.1-2 に示す。炭酸塩岩を対象に、10m 程度の深さ に CO<sub>2</sub>をマイクロバブルで地下水と共に注入し、帯水層を通過する間に中和処理が行われるかを揚水 井兼観測井から揚水した地下水の水質調査により調べるものである。

モニタリング項目は、揚水の水質分析と、土壌および陸上の CO2 ガス濃度である。



図 6.1-1 原位置試験概略図(鉛直断面)<sup>1)</sup>



図 6.1-2 原位置試験概略図(水平断面)<sup>1)</sup>

## 6.2 モニタリング手法の検討

炭酸塩鉱物を含む岩盤に CO<sub>2</sub>を注入し、酸性溶解水が中和化するかのモニタリングにおいては、 揚水井での水質モニタリングにより、十分な中和化が成されているかである。ここでは、陸域で CO<sub>2</sub> が漏洩しないように監視を行う CO<sub>2</sub> ガスセンサーについてまとめた。

センサー名	原理・機構
赤外線センサー	CO2が吸収する光の波長の減衰を光センサーで捉えて、CO2濃度に
NDIR (Non Dispersive	変換するもの。原理は、CO2分子が、波長 4.26 ミクロンの赤外線
Infrared Gas	を選択的に吸収する性質を持っているため、CO2分子が高濃度で存
Analyzer)	在するとより強く吸収する事になる。この性質を利用したのが
	NDIR である。具体的には赤外光源と光センサー素子を両端に固定
	したセルの中に測定したい気体を流すという方法である。低濃度で
	は入射光の減衰が少なく、高濃度では減衰が大きいということにな
	る。
固体 CO2 電解センサー	炭酸ガスと反応する補助的な固体電解質、例えば炭酸ナトリウムを
	用いて、ガス濃度に対応したナトリウムイオンの量により起電圧を
	計測する方式。
光音響方式	光音響分光(photoacoustic spectroscopy)とは、光音響効果を用
PAS (PhotoAcoustic	いた分光法のことである。 光音響効果とは、光エネルギーを吸収
Spectroscopy )	した分子が熱を放出し、その熱による体積膨張により音響波(疎密
	波)を発生する現象で、特定波長の赤外線を照射すると CO2 の圧
	力が上昇する特性を利用した方式。

表 6. 2-1 CO2 ガスセンサーの種類と機構



図 6.2-1 NDIRの測定原理の図<sup>2)</sup> 出典:http://www.environment.co.jp/study/stdy2.htm

これらのセンサーで陸域の漏洩を検知するためには、多くのセンサーを設置する必要がある。そこで、総合環境分析会社 中外テクノスは、カナダの大手電力会社 サスカチュワン州立電力公社(サ

スクパワー社)、クリーンコール技術を扱う韓国企業 ケーコール社と共同で、省電力の図 6.2-2 中の左上に示すようなネットワークを組み監視を行っている<sup>3)</sup>。

三社は、得られた CO<sub>2</sub> 濃度データを検証し、将来的にはそのデータを一般に公開、貯留サイトの 地上 CO<sub>2</sub> 濃度の状態を住民が簡単に確認できる CCS 分野では世界初のモニタリングシステムを構築 する予定で、同システムは、CCS 技術の社会受容性の向上を目的とし、共同実証試験では測定精度、 安定性、有用性、経済性を検証し、2015 年までには実用化する計画である。

図5.3-2右図が九州大で行われた実証実験の様子である。



図 6.2-2 陸域 CO2 ガス濃度監視ネットワーク例<sup>4)</sup>

また、漏洩した CO<sub>2</sub>が土壌で計測できるように設置する方法も検討されている。これらの研究成果を、 次に計画する小規模原位置試験時には監視として用いる必要がある。

出典: T.Kawamura: CO2 Monitoring System at CCS Sites, Future Advanced Technology for Petroleum Industry JCCP, 2013 資料



図 6.2-3 土壌中 CO2 ガス濃度監視例<sup>5)</sup>

出典:三宮明、伊藤洋、多田康一郎: CCS における CO2 漏えいモニタリングに関する基礎的実験、
 土木学会第 68 回年次学術講演会、pp.83-84, 2013

第6章の参考文献

1) 一般財団法人エンジニアリング協会 地下開発利用研究センター 平成23年度 CO2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 平成24年3月

2) http://www.environment.co.jp/study/stdy2.htm

3) 中国新聞、2013年10月2日

4) T.Kawamura: CO2 Monitoring System at CCS Sites, Future Advanced Technology for Petroleum Industry JCCP, 2013 資料

5) 三宮明、伊藤洋、多田康一郎: CCS における CO2 漏えいモニタリングに関する基礎的実験、土木 学会第 68 回年次学術講演会、pp.83-84, 2013

# 第7章 まとめ

### 7.1 CO<sub>2</sub>地中中和システムのまとめと課題

- 1) CO<sub>2</sub>マイクロバブルは飽和後の CO<sub>2</sub>溶解水においても残留していることが確認された。そして、岩石溶解撹拌後にもマイクロバブルは残留していることも示された。
- 2) 中和処理は、飲料水基準を満たす pH5.8 を超えて pH の緩衝が可能かの視点で結果を考察した。炭酸塩鉱物を多く含む石灰岩には、CO2 溶解水を中和化する能力が認められた。この場合溶出するイオンは、カルシウムイオンとマグネシウムイオンであった。
- 3) 比較のために実施した来待砂岩についても中和化能力が認められた。来待砂岩における溶出イ オンは、マグネシウムであった。
- 4) 室内溶解実験から電気伝導度 EC の変化は、CO2溶解水による岩石溶解の変化を敏感にとらえていたことから、地中挙動をモニタリングするためには、地下水の伝導率を計測し、その後も継続してモニタリングしていくことが望ましい。
- 5) 万一、中和処理システムが成立しない場合、溶解水の酸性を調整するためには、NH2 ガスや 窒素ガスと CO2 ガスとを混合することが考えられる。地中で効率的に中和を進行させるため の混合比等を検討する必要がある。
- 6) 中和処理サイトの岩盤における溶出可能元素の特定とその溶出速度について事前に検討、把握 することが必要である。また地下水水質のモニタリング項目に有害金属などの飲料水基準を 設けておく必要がある。
- 7) PHREEQC による CO<sub>2</sub>の注入による石灰岩の溶解反応を含む、地下水流動・化学反応連成シ ミュレーションは原則的に可能である。
- 9) 石灰岩の動的溶解の影響については未検討である。
- 10) シミュレーションの結果において石灰岩による pH 緩衝効果を確認できた。
- 11) 比較的高濃度の Brine への二酸化炭素注入について、PHREEQC の適用の可否は未検討である。
- 12) 炭酸塩岩を対象に、10m 程度の深さに CO2をマイクロバブルで地下水と共に注入し、帯水層 を通過する間に中和処理が行われるかを揚水井兼観測井から揚水した地下水の水質調査によ り調べるものである。
- 13) 原位置小規模実験サイトについては、文献により炭酸塩鉱物の構成率を調査したが、石灰岩地 域以外の候補地域では把握できなかった。今後調査してサイトを選定していく必要がある。
- 14) モニタリングシステムに関しては、陸域でのモニタリングが主となるため、地上および土壌 CO2 ガスセンサーシステムの開発状況を調査した。陸域 CO2 ガスモニタリングはネットワー クが組まれ、カナダでの実証も行われている。これらのモニタリングシステムを小規模実験の 計画に取り込むことが可能である。

#### 7.2 CO,地中中和システムにおける今後の課題

- 岩石溶解のメカニズムは、溶解水中の反応の進行に伴い、炭酸カルシウム析出方向への反応を 補完するようにバブルの溶解が進行し、随時中和化の反応が進行していくかを明らかにして いく。そのため、写真撮影の方法と画像処理による気泡の定量化と気泡存在下での溶解のメ カニズムの検討は今後の課題となる。
- 2) 今回の実験は大気圧~0.1 気圧という低圧力下での結果であった。今後、中和処理を実行する地下水利用深度以深の水圧下での能力算定を行っていくことが課題となる。
- 3) 長期的に溶解水に溶解した岩盤の鉱物から析出した元素は、どのでどの程度析出していくかを 予想し、固定化に伴う地下水流動の変化についても予測していかねばならない。
- 4) 原位置でのマイクロバブルによる CO<sub>2</sub>の溶解法では、注入するボーリング孔内で大きな気泡 径のものは CO<sub>2</sub>ガスとして回収し、再注入する注入装置の開発が必要である。溶解水に含ま れる過飽和の CO<sub>2</sub>マイクロバブルについては、地層への溶解水の浸透とともに岩盤に浸入し て、間隙を透過していくか、構造的にトラップされるかである。
- 5) 石灰岩の溶解は年間1万t-CO2の中和処理において、8.6t~12.7万tと幅広い予測となった。 これは、室内実験と野外とのギャップを反映しており、今後さらなる検討が必要である。また、 これらの析出についても検討していかねばならない。
- 6) 実岩盤の中和化能力および溶解量を推定するためには
  - ・現位置における地下水の化学組成に対する溶解特性を同様な試験から推定する
  - ・室内試験と現位置岩盤との溶解量、特に反応表面積の評価
  - ・岩盤内での平均流速および実流速の評価
  - が課題となる。
- 7) 間隙の小さな石灰岩岩盤および砂岩においては、複数のフラクチャーを人工的に形成する水圧 破砕技術の適用が考えられるが、間隙率を上げ、CO2 溶解水との接触向上がどの程度可能か を検討していく必要がある。
- 解析的検討においては以下のような課題が抽出された。
- 1) 二酸化炭素の注入量など定量性の点から、少なくとも軸対称2次元、あるいは、3次元モデル でのシミュレーションが必要である。TOUGHREACTもしくはPHASTを用いた対応につい て検討する。
- 2) 石灰岩の動的溶解モデルを適用して同様のシミュレーションを行い、平衡モデルでの結果との 差異や、それぞれの適用性について検討する。
- 3) PHREEQC において、TOUGHREACT のような高濃度 Brine への影響を考慮することがで きるかどうか確認の上、二酸化炭素貯留への Brine の影響を検討する。
- 4) 実際の砂岩などの組成と同様のモデルにより pH 緩衝性のシミュレーションを行う。また、その結果を室内実験結果などと照合する。
- 5) 鉱物の酸性側での溶解について既存の情報を収集・整理する。溶解速度とともに、反応比表面 積に関する情報は重要である。

- 書名 平成 25 年度 地球温暖化対策等に貢献するエンジニアリング調査研究補助事業
   CO2 地中中和処理の研究 報告書
- 発行
  平成 26 年 3 月
  一般財団法人 エンジニアリング協会
  地下開発利用研究センター
  〒105-0001
  東京都港区虎ノ門三丁目 18 番 19 号
  TEL 03-5405-7203
  FAX 03-5405-8201

印刷 株式会社カントー