

(26-80)平成 26 年度
CO₂地中中和処理の研究補助事業
報告書

平成27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



RING!RING!
プロジェクト
競輪の補助事業

この報告書は、競輪の補助金により作成しました。

<http://ringring-keirin.jp>



序

本報告書は、公益財団法人 J K A から機械工業振興補助事業の補助金を受けて、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 26 年度 CO₂ 地中中和処理の研究補助事業」として検討を進め、その成果を取りまとめたものです。

地球温暖化に関する関心は、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。また、2000 年代からは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、平成 26 年 12 月の COP20 では更に「2050 年までに世界全体で 50% 減、先進国全体で 80% 減」という目標を改めて望月環境大臣が提言されました。このような状況の中、日本では原発再稼働問題が進展しない中で化石燃料への依存が高まったままであり、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。

これら地球温暖化への対策を進め、かつ CO₂ の削減を実現していくための一つの方法として、水に溶解した CO₂ が石灰岩と反応して中和する性質を利用し、マイクロバブルで速やかに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。

平成 26 年度は、我が国における対象地盤の分布とその CO₂ 中和処理能力量の検討をはじめ、土槽実験を実施して現場の条件に近い状態で CO₂ 溶解速度を予測したほか、CO₂ 溶解水の地盤中への移動現象についても土槽実験をモデル化して既存解析コードによるシミュレーションで再現を行い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並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、本報告書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 27 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に向けて、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。一方で、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「CO₂ 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。本研究の主な特徴は次の 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。もう 1 点は、CO₂ 地中中和処理の方法を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。特に 2 年目に当たる平成 26 年度には、これまで幅広く石灰質岩類について検討してきた手法を、比較的高い透水性を有する堆積岩の代表ともいえる上総層群に切り替えて検討し、本技術の適用性を示している。上総層群と類似の特徴を有する海成の堆積層は、関東地方以外においても大都市と呼ばれる主要な都市の直下に存在している。すなわち、上総層群の試料を用いて検討された本技術は、二酸化炭素の排出源をもつ中小規模の企業体のごく近傍に存在する地層に適用できる可能性があることを示しており、本技術を採用しうる地域が格段に広がったといえる。

本技術の適用性検討のためには、原位置における実証実験は不可欠である。2 年間という限られた期間では本格的な実証実験を実施することは困難であったが、その実現に向けて様々な検討を行っている。特に掘削孔井を模擬し、マイクロバブル化した二酸化炭素を効率よく地盤中に注入するための方法、孔井内における注入したマイクロバブルの挙動評価、酸性化した間隙水の流動特性とその pH 値の経時変化傾向の三次元的な把握などを実施している。一般にマイクロバブルを長期間利用しようとする場合界面活性剤などを加えることがあるが、本研究では一切使用しておらず、環境にも優しい技術である。本研究での検討内容は実証実験における結果の解釈やモニタリング計画へ多くの示唆を与えるものである。本報告書が本技術の実現に向けて、またその他の CCS 技術に関連した基礎研究及び実証実験において、多くの技術的な貢献となれば幸いである。

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及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。厚く御礼申し上げます。

平成 27 年 3 月

平成 26 年度「CO₂ 地中中和処理の研究」委員会
委員長 長田 昌彦

平成26年度
CO₂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

委員 二口 克人 株式会社ダイヤコンサルタント 地圏環境事業部 副技師長

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 26 年度 CO₂ 地中中和処理に関する研究報告書 目 次

第 1 章 調査研究の概要	1
1.1 背景と目的	1
1.2 調査研究の進め方	1
1.3 調査内容と成果概要	2
1.3.1 我が国における対象岩盤の分布	3
1.3.2 マイクロバブルの発生手法について	3
1.3.3 通液試験によるマイクロバブルの地下流動挙動について	4
1.3.4 実証試験計画とモニタリング手法の検討	5
第 2 章 CO ₂ 地中中和処理	7
2.1 はじめに	7
2.2 CO ₂ マイクロバブル地中中和システム	8
2.3 マイクロバブルによる CO ₂ の溶解	13
2.4 炭酸塩の溶解平衡	16
第 3 章 我が国における対象岩盤の分布	25
3.1 炭酸塩鉱物を含む堆積岩類の分布の調査	25
3.2 炭酸塩鉱物を含む地層の分布域における地下水水質	39
3.3 二酸化炭素ガス圧による炭酸塩鉱物の簡易定量法	41
第 4 章 岩石ブロックの通液試験	43
4.1 孔内 CO ₂ マイクロバブル発生方法に関する模型実験	43
4.2 岩石ブロック（大型土槽）の通液試験	53
4.2.1 ケース 1 通液試験	58
4.2.2 ケース 2 通液試験	62
4.2.3 ケース 3 通液試験	66
4.3 岩石カラムの通液試験	72
4.3.1 岩石試料の中和能力簡易測定	72
4.3.2 上総層群砂岩カラムの通液試験	74
4.3.3 上総層群砂岩カラムにおける気泡のトラッピング計測	81
4.4 岩石ブロック（小型土槽）の通液試験	83
4.4.1 孔内マイクロバブル作成試験	83
4.4.2 上総層群砂岩ブロック（小型土槽）の通液試験	87
4.5 通液試験における中和化特性の分析	92

4.5.1	上総層群砂岩ブロック（小型土槽）の通液後の試料採取	92
4.5.2	X線粉末回折結果	92
4.5.3	蛍光X線分析結果	95
4.6	既存コードによるシミュレーション	96
4.6.1	試解析の目的と TOUGHREACT の支配式	96
4.6.2	解析モデル	100
4.6.3	解析結果	106
第5章	実証実験にむけたモニタリングシステムの立案	121
5.1	事例調査による具体的課題の検討	121
5.1.1	豪州 Otway Project の例	121
5.1.2	モニタリング項目	134
5.2	フィールド試験計画等の立案	140
第6章	まとめ	143
6.1	我が国における中和処理対象岩盤の分布	143
6.2	マイクロバブルの発生手法について	143
6.3	通液試験によるマイクロバブルの地下流動挙動について	144
6.4	実証試験計画とモニタリング手法の検討	145

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、CO₂ 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 CO₂ 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、CO₂ 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、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り、課題となっている。

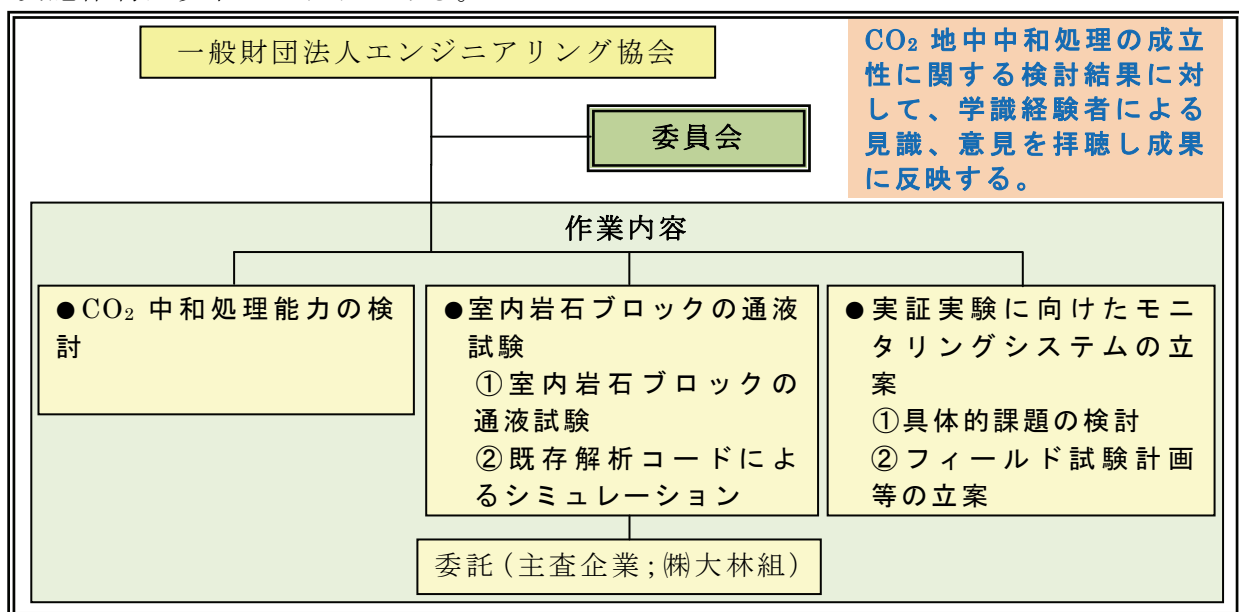
1.1.2 目的

CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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、CO₂ 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、①CO₂ 中和処理能力の検討、②室内岩石ブロックの通液試験結果の検討、③実証実験に向けたモニタリングシステムの立案について検討を進めた。

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。

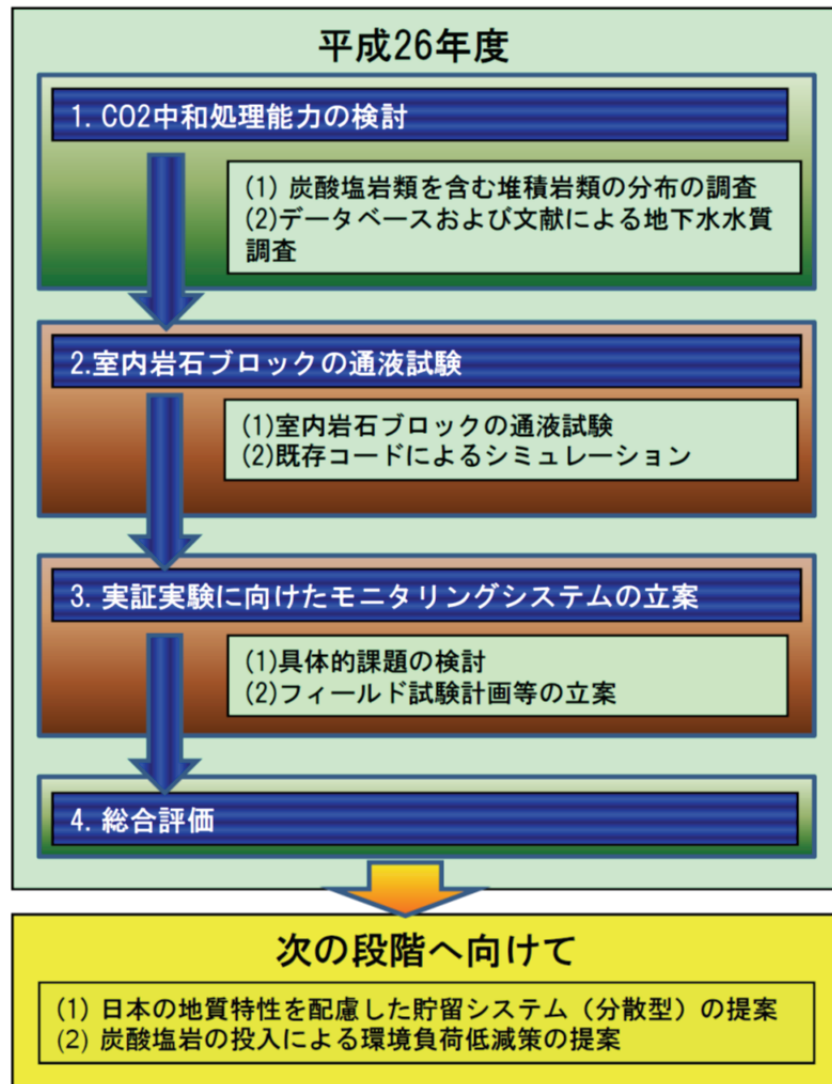


図 1.3-1 実施手順

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26年8月22日（金）	実施計画書
第2回委員会	平成26年11月20日（木）	中間成果報告
第3回委員会	平成27年3月2日（月）	成果報告

第1回委員会では、実施計画に関して審議され、8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27年の3月2日に行った。

表 1.3-2 実施工程表

	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
1.CO ₂ と中和化処理能力の検討								
①炭酸塩岩類を含む堆積岩類の分布と調査								
②データベースおよび文献による地下水水質調査								
2.溶解量算定のための岩石ブロック試験と分析								
①岩石ブロックの通液試験の実施								
②既存解析コードによるシミュレーション								
3.実証実験に向けたモニタリングシステムの立案								
①具体的課題の検討								
②フィールド試験計画などの立案								
報告書作成								
委員会開催	○			○				○

1.3.1 我が国における対象岩盤の分布

我が国における中和化可能サイトおよび実証サイト選定のための選択基準として、炭酸塩鉱物の含む岩盤が対象となとした。その中でも今年度は、Caを多く含み、中和能力が高いと考えられる上総層群に着目し、上総層群の分布や鉱物化学組成、地下水水質組成について、文献調査及び現地で採取した試料について分析、検討を行った。

主要イオン濃度が変わると地下水そのものの酸緩衝能力や CO₂ の鉱物化の速度が変化し、CO₂ の処理能力に影響が出るため、実証試験の際には周辺地域を含めて地下水の溶存成分を事前に把握しておく必要がある。

1.3.2 マイクロバブルの発生手法について

マイクロバブルの発生手法について、散気管、市販の発生装置について、注入孔を模擬した透明アクリルパイプ内で二酸化炭素と比較気体として窒素の発生観察および計測を行った。その結果以下のような点が明かとなった。

- ・CO₂は散気管口元ではマイクロ径でなくとも、分裂、溶解と収縮によりマイクロ径となる。
- ・この時、孔内での溶解と漏気の割合は、注入の1%程度であった。
- ・比較で実施した窒素バブルについては、分裂、溶解、収縮が全くなく注入したものはほぼ100%が孔内上部から排出される。
- ・この溶解度の違いにより、孔内において生ガスの注入により窒素と二酸化炭素は分離される可能性がある。
- ・ただし、ここでは発生したバブルは孔外に注入されることはなく上部だけが排出口であるため、改めて地下で排出のある条件での検証が必要となる。

課題としては次の点が抽出された。

- ・圧力下でのMB溶解特性を確立させること。
- ・窒素などとの混合ガスでの溶解特性を示すことで、排気ガスの地中分離が可能になる。

- ・ MB/NB（マイクロバブル／ナノバブル）溶解・分散水の基本的な物性の把握。特に貯留層圧力・温度下の物性として
 - 溶解度
 - 安定性／保持性
 - 分散バブルの粒子径分布等々
 を把握する必要がある。

1.3.3 通液試験によるマイクロバブルの地下流動挙動について

MB/NB を含む CO₂ 溶解水の地下流動挙動を把握するため、炭酸塩鉱物を含む材料で作成した地盤の物理モデルにおいて通液試験を行った。

炭酸塩鉱物を含む砂岩のカラム通液試験により

- ・ 炭酸塩鉱物を含む石灰岩および堆積岩の代表として採取した上総層群砂岩において、pH の緩衝能力があることが示された。
- ・ 今回の砂岩では、数 μm から数 10 分の $1\mu\text{m}$ の気泡がトラップされることが確認された。

炭酸塩鉱物を含む模擬地盤および砂岩を破碎して作成した地盤にマイクロバブル発生装置を用いて模擬注入孔を作成し、模擬注入を行った結果、以下の事象が確認された。

- ・ pH は緩衝される。
- ・ CO₂ 溶解水はわずかの重量差でも地盤底部へ移流する。
- ・ 孔内ではバブル発生装置は乱流によっている、さらにストレーナ近傍は実際には乱流となっているとの報告もある。注水量の制御により CO₂ 溶解水を安定的に沈降、溶解固定することの可能性が実験的に示された。
- ・ 通液後の試料の XRF 分析により CaO の含有量を通液前後で比較した結果、CO₂ 溶解水の注入によって炭酸塩鉱物が溶解し、砂岩中の CaO 量が低下した可能性が認められた。

流動および化学反応評価用数値シミュレータの一つである TOUGHREACT による解析を実施した。その結果、以下の事象が確認された。

- ・ 出力位置の下方ほど pH が低くなる傾向であり、実験結果の排水境界での pH の傾向は再現できる。
- ・ pH 分布パターンは実験結果と整合する。

解析の課題として、以下の事項が挙げられた。

- ・ 実験結果の定量的説明を試みるには、反応式の整備（＝熱力学データベースの整備）が必要である。
- ・ 間隙水組成、鉱物組成とその生成／溶解反応の時間依存性をより詳細に検討する必要がある。
- ・ MB/NB 圧入系のシミュレータではない。注入は、水と CO₂ を実験と同量同時に注入という条件でマイクロバブル化しての注入効果を表現するものではない。
- ・ カラム通液試験から得られた残留バブルの効果も考慮する必要がある。

以上の実験・解析から詳細な CO₂ 挙動の再現を継続して行う一方で、原位置での注入計測による挙動把握を実施していく必要があり、事例の検討と某地での計画を検討・立案検

討した。

1.3.4 実証試験計画とモニタリング手法の検討

最後に、

- ・地下での MB/NB による溶解若しくは分散した CO_2 のモニタリング技術（含む関連物性）の検討
- ・MB/NB プルームの把握、溶解水の層内流動及び貯留状況把握

が可能な実証試験の計画を行った。

また、 CO_2 の地中貯留におけるモニタリング項目を参考に現状でのモニタリング手法をまとめ、某サイトを対象に計画を行った。

第2章 CO₂地中中和処理

2.1 はじめに

温室効果ガス削減に関する20年以降の国際枠組みに関しては、2015年のCOP21で合意することを目指している。各国はCOP21に先だって目標案（Intended Nationally Determined Contributions:INDC）を提出することになっており、これまでにEU、米国、中国が2020年以降の目標を表明している。

EU：EU全体の排出量を2030年までに少なくとも1990年比40%削減。

米国：温室効果ガス排出量を2025年までに2005年比26～28%削減。

中国：CO₂排出量を2030年頃までにピークを迎えるように取り組む。総エネルギー消費量に占める非化石燃料エネルギーのシェアを2030年までに約20%とする。

日本政府は、2013年11月15日に「2005年度比3.8%減」という削減目標を発表した。この目標は、京都議定書の基準年（1990年）で換算すると「3.1%増」。つまり、排出量を減らすのではなく、むしろ増加を認めるものである。日本は、エネルギーミックスに係る国内の検討状況等を踏まえて再検討し、国際的な理解を得る削減目標をできるだけ早期に提出することを目指さなければならない。

昨年末、秋田、山形両県と上越の沖合計3カ所で実施した地質サンプル調査で、海底の地中からメタンハイドレートが採取されている。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CO₂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って、岩盤が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、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。

CO₂の削減を図るためにCO₂を分離・回収して超臨界状態で地中に貯留する方法（CO₂ 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：CO₂ 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CO₂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、中和処理できれば環境への負荷は無視出来る程小さい。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_2 溶解水を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_2 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_2 溶解水を地中で中和処理する方法の成立性を検討した。

しかしながら、解決すべき課題が残されており、 CO_2 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 CO_2 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課題である。

この研究では、炭酸塩鉱物を含む岩盤を対象に、小規模な注入孔を設け、マイクロバブルによる CO_2 溶解水を注入して観測孔で CO_2 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_2 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と、実験データに基づく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2段階として、炭酸塩鉱物を含む岩盤を碎屑性堆積岩に拡張し、その岩盤の pH 緩衝能力評価、実際の地盤に注入する場合のマイクロバブルによる CO_2 溶解水作成方法、実際の地盤に注入した場合の CO_2 溶解水の地中での挙動について物理モデルを作成し検討した。

2.2 CO_2 マイクロバブル地中中和処理システム

CO_2 マイクロバブル地中中和処理システムは、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_2 を溶解させた CO_2 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¹⁾。

図 2.2-1 では、高純度 CO_2 排出源と言われる水素製造過程で排出される CO_2 を対象として、地下の注入井中において、 CO_2 をマイクロバブル化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中和層（天然の中和層）となる炭酸塩岩盤の層であり、 CO_2 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。

CO_2 マイクロバブル溶解水では、 CO_2 が溶解した水溶液は、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。

CO_2 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、対象とする岩盤の鉱物組成や化学

成分および地下水の化学成分の把握が重要となる。

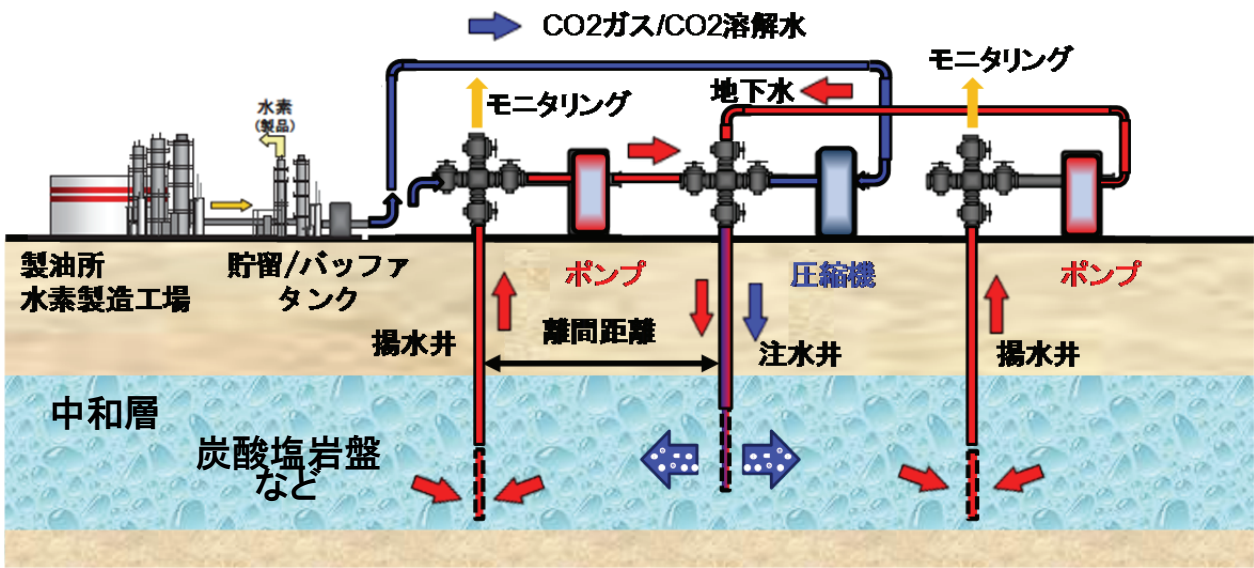


図 2. 2-1 CO2 地中中和処理システムのコンセプト¹⁾

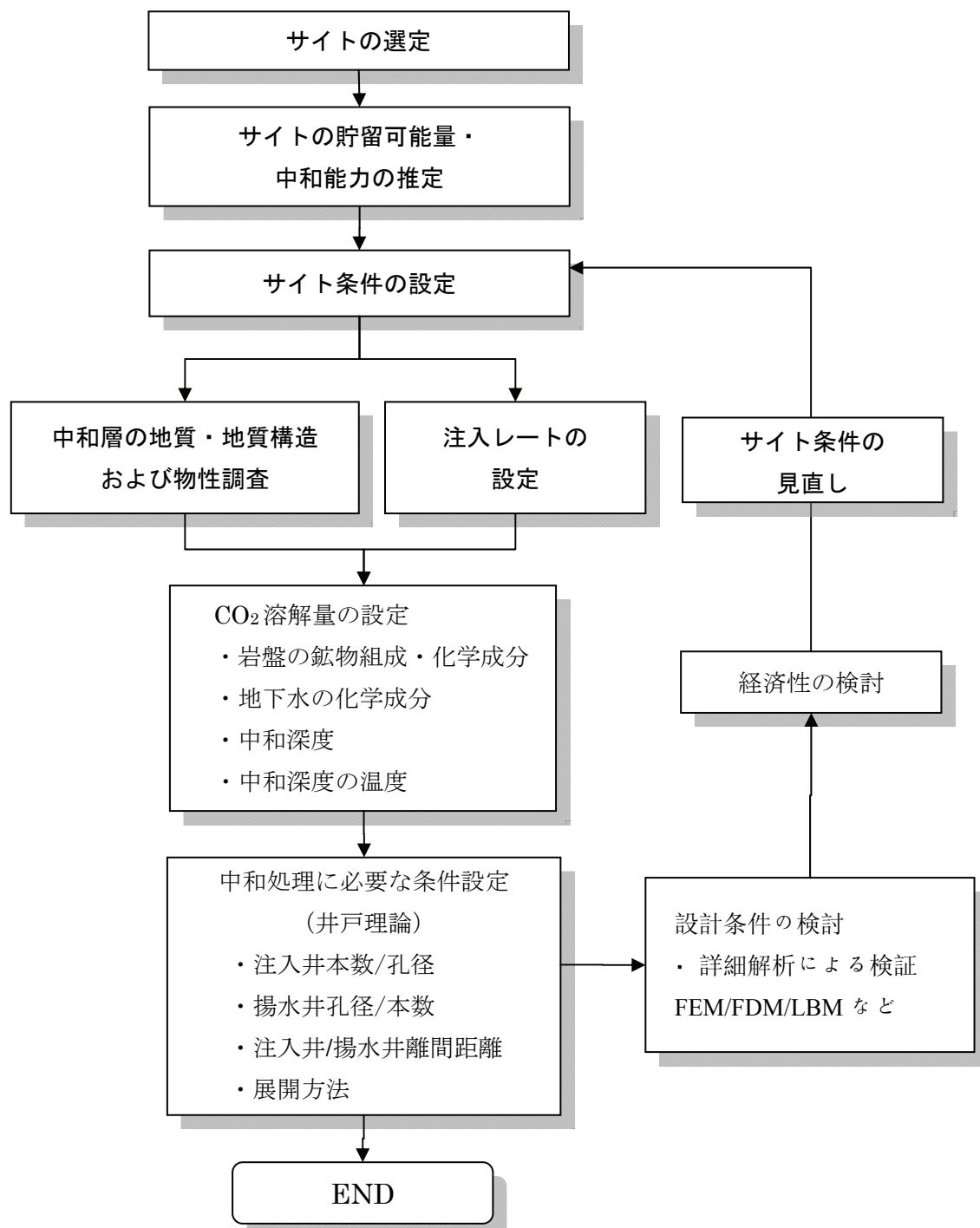


図 2. 2-2 CO₂ 地中中和処理システムの流れ

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¹⁾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にまとめている。

1) 法規制のありかた

集中型 CCS は、超臨界法による概ね 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るというメリットがある。しかし、現状の法規制は、超臨界 CO₂ 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。現状の法規制は、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の可能性が高いと思われる。したがって、地下水利用域への移行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、集中型 CCS の閉鎖後のモニタリングやサイトの維持に係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。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 の地中中和処理は、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集中型 CCS 同様の国内法規を整備することが望ましいと考える。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。

2) 環境影響評価の方向性

集中型 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課題がある。CMS においては、実証試験の結果を基に、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¹⁾。

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、集中型 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 漏洩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 漏洩による貯留場所付近の動植物やコミュニティ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

集中型 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 CO₂ 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 CO₂ の漏洩という懸念から、米国グリーンビルでは、米国エネルギー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ようになる。

ここで集中型 CCS による温暖化抑制効果についてみる。集中型 CCS 技術工程表 (IEA : 国際エネルギー機関) によれば、CO₂ 回収・貯留(集中型 CCS)により 2050 年時点で 40 億トンの CO₂ 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、逆に集中型 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集中型 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。集中型 CCS の内容に対しても、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、そもそも集中型 CCS への情報や集中型 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集中型 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、CO₂ 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 6.5~8.5²⁾、EU 指令では 6.5~9.5²⁾で、目標は厳しい側に置く。そこで、この研究では酸性を示す CO₂ 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 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
- 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

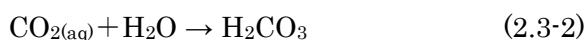
二酸化炭素 (CO₂) が水に溶けると、水中では溶存二酸化炭素 (CO_{2(aq)}) と炭酸イオン (CO₃²⁻)、炭酸水素イオン (HCO₃⁻) という異なる 3 つの化学種として存在する (厳密には炭酸—H₂CO₃ という形でも存在するが、実際には CO_{2(aq)} は 25℃ で H₂CO₃ の 600 倍存在する。議論を簡単にするため両者の合計を H₂CO₃ として扱う)。これらを炭酸化学種と呼び、以下の反応が起こる¹⁾。

CO₂ が水に解けると、CO₂ ガス CO_{2(g)} は溶解し CO_{2(aq)} となり、そのいくらかは水と反応して炭酸塩 H₂CO₃ を形成する。すなわち

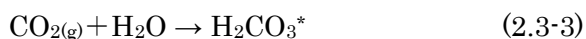
大気 of 二酸化炭素と溶存二酸化炭素の間の平衡：



続いて



式 2.2-1 と 2.2-2 の反応は次のようである。



ここで、H₂CO₃* = CO_{2(aq)} + H₂CO₃ である。

溶存二酸化炭素から炭酸水素イオンの生成：



炭酸水素イオンの電離平衡：



この分離過程で、炭酸は段階的に二つのプロトン (H⁺) を放出する。したがって、溶解 CO₂ の濃度は溶液の pH に依存する。溶液の組成の計算に必要な反応定数および化学平衡定数は表 2.2-1 による。

表 2.2-1 CO₂ 溶解における等式と 25℃ における化学平衡定数

H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻	K _w = [H ⁺][OH ⁻] = 10 ^{-14.0}	
CO _{2(g)} + H ₂ O ⇌ H ₂ CO ₃ *	K _H = [H ₂ CO ₃ *]/[P _{CO2}] = 10 ^{-1.5}	(2.3-3)
H ₂ CO ₃ * ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺	K ₁ = [H ⁺][HCO ₃ ⁻]/[H ₂ CO ₃ *] = 10 ^{-6.3}	(2.3-4)
HCO ₃ ⁻ ⇌ CO ₃ ²⁻ + H ⁺	K ₂ = [H ⁺][CO ₃ ²⁻]/[HCO ₃ ⁻] = 10 ^{-10.3}	(2.3-5)

水温 25℃ の時、K_H = 0.03405 (10^{-1.468})、K₁ = 4.448×10⁻⁷ (10^{-6.352})、K₂ = 4.690×10⁻¹¹ (10^{-10.329}) 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。

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_H P_{\text{CO}_2} \quad (2.3-6)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_H K_1 (P_{\text{CO}_2} / a\text{H}^+) \quad (2.3-7)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_H K_1 K_2 (P_{\text{CO}_2} / (a\text{H}^+)^2) \quad (2.3-8)$$

なお、水素イオン濃度と pH の関係は、

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (2.3-9)$$

である。従って、式 2.3-7 と 2.3-8 は、

$$[\text{HCO}_3^-] = K_H K_1 P_{\text{CO}_2} 10^{\text{pH}} \quad (2.3-10)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_H K_1 K_2 P_{\text{CO}_2} 10^{2\text{pH}} \quad (2.3-11)$$

とも書ける。つまり、 P_{CO_2} が一定であれば、 $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ も一定であるが、 $[\text{HCO}_3^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ は、 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 (ΣCO_2) と呼ばれる。

$$\Sigma\text{CO}_2 = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] (+[\text{H}_2\text{CO}_3]) \quad (2.3-12)$$

式(2.3.4)は次のように書きかえられる。

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{10^{-6.3}}{10^{-\text{pH}}}$$

pH が 6.3 の時、 HCO_3^- と H_2CO_3^* の活動度は等しい。 $\text{pH} > 6.3$ の場合、 HCO_3^- が卓越種であり、 $\text{pH} < 6.3$ の場合は H_2CO_3^* がより卓越する。

図 2.3-1 が pH に異存する炭酸化学種の存在状態をまとめたものである。

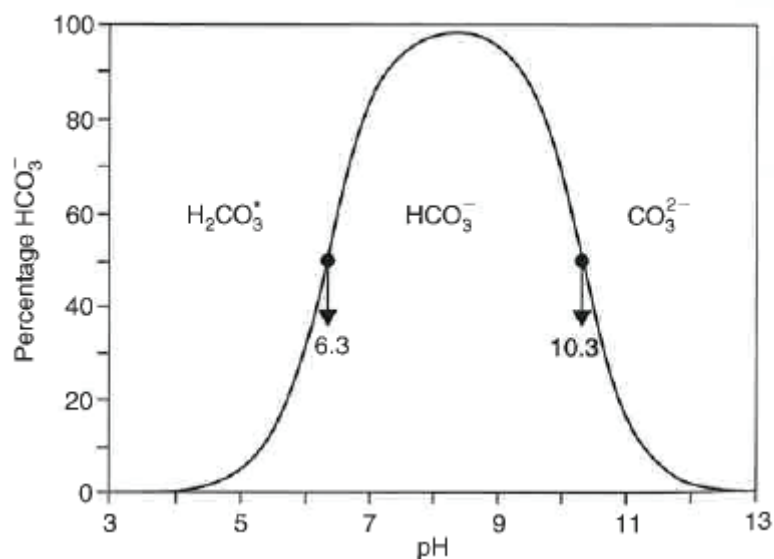


図 2.3-1 pH による異なる炭酸化学種の存在状態¹⁾

今後の溶解特性把握には、マイクロバブルの発生を加圧下で行い、マイクロバブルによる CO_2 飽和溶液作成までの時間の測定、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確認が必要である。

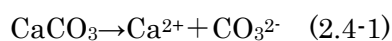
2.3 節の参考文献

- 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

2.4 炭酸塩の溶解平衡¹⁾

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。



すなわち

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$$

溶解度積の組合せにより

$$K_{cc} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]^2 = 10^{-8.5}$$

したがって、予想されるカルシウム濃度は

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

地下水中にはこの濃度より高い Ca²⁺濃度が、カルサイトと呼吸や有機物の酸化による CO₂ との反応の結果得られる。CO₂ は H₂O と反応して炭酸 (H₂CO₃) を形成する。酸は、炭酸イオン (CO₃²⁻) 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。CO₂ と CaCO₃ との反応は次のようである。



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反応である。水溶液中の CO₂ が増加すれば CaCO₃ の溶解が進行し、CO₂ の除去により CaCO₃ が析出する。

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 2.4-2 から予測できる。カルサイトの溶出反応と溶解炭酸の反応を結合すると表 2.4-1 に示すような関係となる。

表 2.4-1 炭酸システムにおける反応式と 25°C における化学平衡定数

$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{cc} = 10^{-8.5}$	(2.4-1)
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	$K_2^{-1} = 10^{10.3}$	(2.4-3) 前節(2.3-5)
$\text{H}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_1 = 10^{-6.3}$	(2.4-4) 前節(2.3-4)
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3^*$	$K_H = 10^{-1.5}$	(2.4-5) 前節(2.3-3)
_____ + _____	_____	II
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	$K = 10^{-6.0}$	(2.4-2)

式(2.4-2)に対応する質量作用式は

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{P}_{\text{CO}_2}]} = 10^{-6.0} \quad (2.4-6)$$

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次式となる。

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} + 2m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{OH}^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (2.4-7)$$

土壌水の pH は 8.3 より小さいと仮定すると、(2.4-7)式で $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ と m_{OH^-} は無視できる。さらに $m_{\text{Ca}^{2+}}$

と比較して m_{H^+} も無視できるとすると、電気的中性は次のように表わされる。

$$2m_{Ca^{2+}} = m_{HCO_3^-} \quad (2.4-8)$$

(2.4-6)式を用いて、活性度はモル濃度と等しいとすると

$$m_{Ca^{2+}} = \sqrt[3]{10^{-6.0}[P_{CO_2}]/4} \quad (2.4-9)$$

となる。

純水中のカルサイトの平衡に関して Ca^{2+} の濃度と CO_2 分圧との間に簡単な関係が得られる。 $m_{Ca^{2+}}$ ($\cong [Ca^{2+}]$) が既知であると、カルサイトの溶解度 ($10^{-8.48}$) から $[CO_3^{2-}]$ が計算される。 HCO_3^- 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_2 分圧 $10^{-1.5}$ と $10^{-3.5}$ 気圧 (大気圧での CO_2 分圧) について表 2.4-2 に示す。

表 2.4-2 CO_2 分圧とカルサイトの平衡時溶解種の濃度

$[PCO_2]$	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$ (大気圧)	
Ca^{2+}	2.0	0.44	mmol/L
CO_3^{2-}	1.64×10^{-3}	7.6×10^{-3}	mmol/L
HCO_3^-	4.0	0.87	mmol/L
H^+	1.24×10^{-4}	5.7×10^{-6}	mmol/L
pH	6.9	8.2	

式(2.4-9)は Ca^{2+} 濃度が CO_2 分圧の三乗根に比例することを示している (図 2.4-1)。

図 2.4-1 中、カルサイトが平衡であり、 CO_2 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^{2+} 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、カルサイトに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 *Mischungskorrosion* 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。

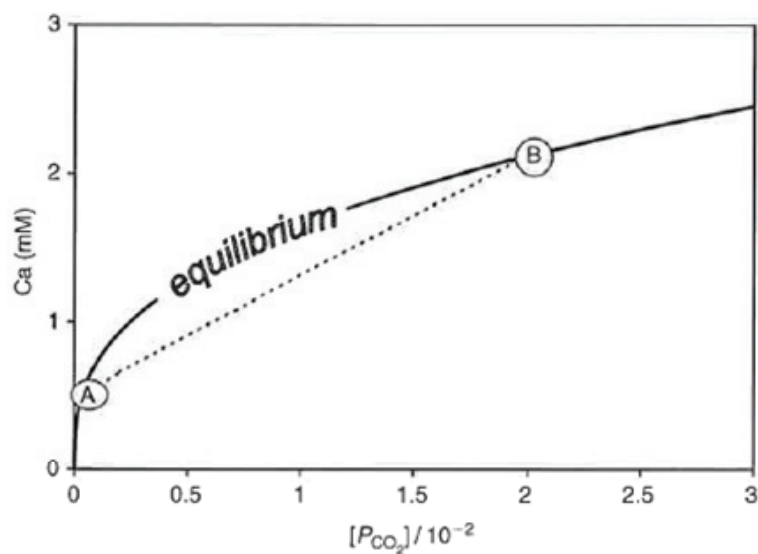


図 2.4-1 カルサイトの水への溶解度の CO_2 分圧の関数

注) : 曲線は、式(2.4-1)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。

炭酸カルシウムの溶解速度²⁾

平衡状態での pH の状況は以上記述してきたようであるが、平衡に達するまでの溶解速度について次に述べる。

カルサイトの溶解反応速度の一般的パターンは図 2.4-2 のようである (Plummer *et al.*, 1978)。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、今回の実験での pH の範囲である。

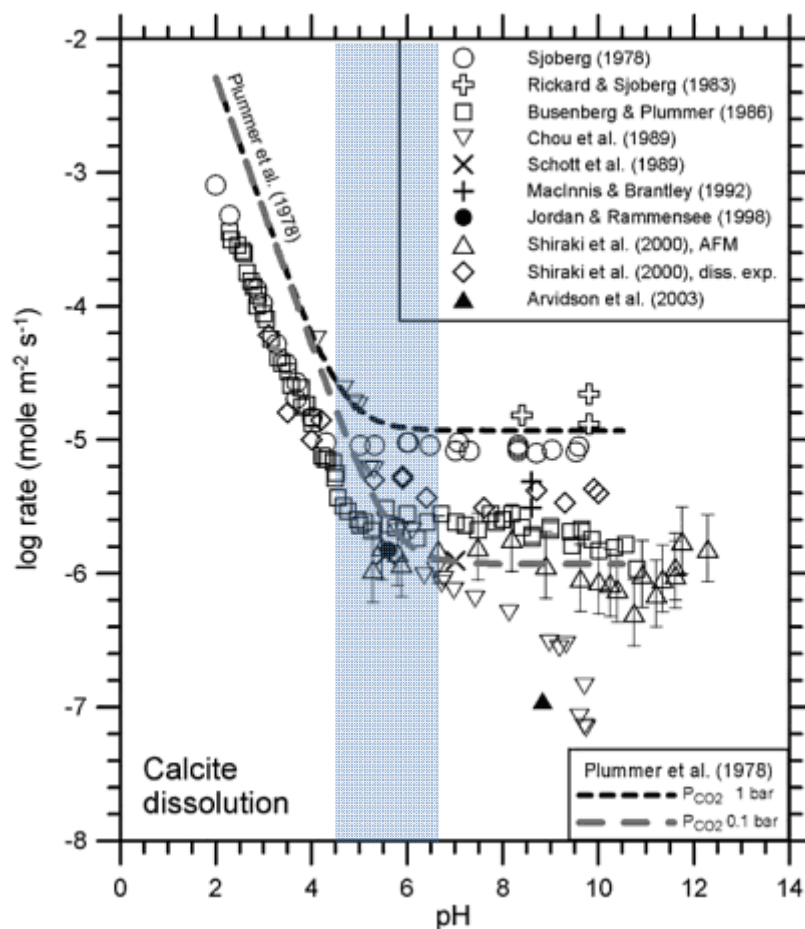


図 2.4-2 炭酸カルシウムの溶解速度と pH の関係³⁾

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 $[H^+]$ に比例する。この領域では、攪拌速度に依存し、これはカルサイト表面への H^+ 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 P_{CO_2} 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 Sjöberg, 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_2 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。

$$R_k = r_k \times \left(\frac{A}{V}\right) \times \left(\frac{m}{m_0}\right)^n \quad (2.4-13)$$

ここで、 r_k は特定種の反応速度 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)、 A は固体の初期表面積 (m^2)、 V は溶媒の量 (kgw)、 m_0 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、 $(m/m_0)^n$ は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A/Vを与えなくてはならない。

特定種の反応速度 r_k 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。

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

ここで、 k_k は経験的に決まる定数で、 IAP/K_k は飽和指数SIである。しばしば $\sigma=1$ 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：

$$r_{calcite} = k_1[H^+] + k_2[CO_2] + k_3[H_2O] - k_4[HCO_3^-] \quad (2.4-14)$$

ここで、 $[]$ の化学式は活性度を示しており、 k_1 、 k_2 および k_3 は温度の関数である。正方向の反応（溶解反応）の速度定数 r_f と逆方向の反応（沈殿） r_b が含まれている。逆方向速度は、定数 k_4 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：

$$r_b = k_4[Ca^{2+}][HCO_3^-] \approx k_4[Ca^{2+}]^2. \quad (2.4-15)$$

平衡時は、 $[Ca^{2+}]$ は飽和時の活性度 $[Ca^{2+}]_s$ となり、 $r_{calcite}=0$ である。従って、

$$2k_4 = \frac{r_f}{[Ca^{2+}]_s^2}. \quad (2.4-16)$$

式2.4-14、2.4-15、および2.4-16から：

$$r_{calcite} = r_f \left[1 - \left(\frac{[Ca^{2+}]}{[Ca^{2+}]_s}\right)^2\right] \quad (2.4-17)$$

である。純粋なCa-CO₂系では、CO₂分圧一定の下、活量(IAP)は

$$IAP_{calcite} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{P_{CO_2}} \text{ and } K_{calcite} = 4 \frac{[Ca^{2+}]_s^3}{P_{CO_2}} \quad (2.4-18)$$

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。

$$r_{calcite} \approx r_f \left[1 - \left(\frac{IAP}{K_{calcite}}\right)^{\frac{2}{3}}\right] \quad (2.4-19)$$

ここで、 r_f 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

$$r_{calcite} \approx r_f \left[1 - 10^{\frac{2SI}{3}}\right] \quad (2.4-20)$$

(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

$$R_{calcite} = \left(\frac{A}{V}\right) \times \left(\frac{m}{m_0}\right)^n \times r_f \left[1 - 10^{\frac{2SI}{3}}\right] \quad (2.4-21)$$

ただし、ここで r_f は(2.4-14)式の正方向反応のみの $r_f = k_1[H^+] + k_2[H_2CO_3] + k_3[H_2O]$ である。
2.4-21 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。

$$[Ca^{2+}] = \int R_{calcite} dt = \left(\frac{A}{V}\right) \times \left(\frac{m}{m_0}\right)^n \times r_f \left[1 - 10^{\frac{2SI}{3}}\right] \times t$$

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_0 になる。しかし、カルサイトの初期投入量 m_0 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 V_{sol} 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、すなわち、ここで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、初期モル数は十分な大きな炭酸塩岩の岩盤を想定すれば、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 CO_2 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例を図 2.4-3 に示した。

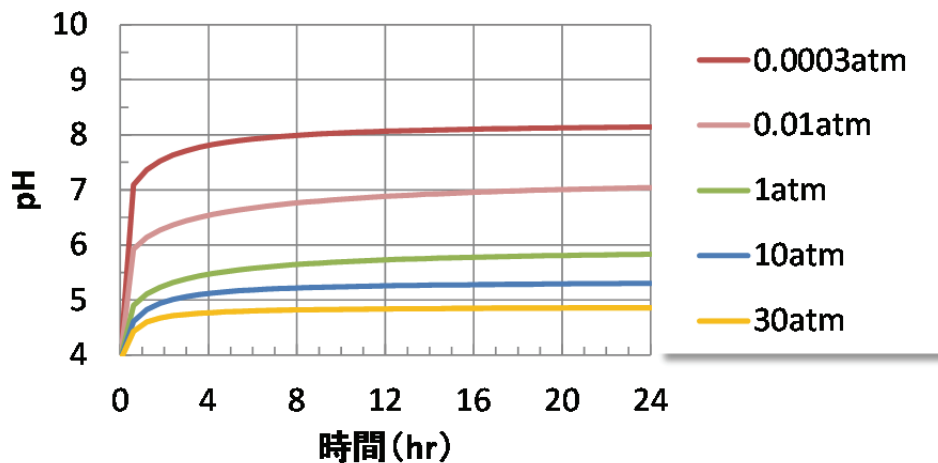


図 2.4-3 CO_2 溶解水の炭酸カルシウム溶解時の pH 時間変化

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。

・比表面積

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 ($mol/m^2/秒$ など) ので、比表面積を独立に決定しなければならない。溶解実験における比表面積は、通常は BET 法により測定する。これは N_2 または Kr ガスの低温下 ($-196^\circ C$) 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 $4\sim 5\text{\AA}$) 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 3 Å）に近い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 比表面積／幾何比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比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）と粉碎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の一次反応式で次のように表現される（Blum and Stillings, 1995）：

$$k+ = A \cdot \exp(-E_{app}/RT) \quad (2.4-22)$$

ここで、 $k+$ は反応速度定数、 A は頻度因子、 E_{app} は見かけの活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度（K）である。 E_{app} 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) 式の自然対数グラフを作成し、 E_{app} は $\ln(k+) - 1/T$ のプロットの傾きから計算される。

・ 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：

$$R = k_a \cdot [H^+]^n \quad (2.4-23)$$

$$R = k_b \cdot [OH^-]^m \quad (2.4-24)$$

ここで、 R は溶解速度、 k_a と k_b 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 $\Delta G_r = 0$ ）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, p.175, 2005
- 2) D. L. Parkhurst and C.A.J. Appelo : 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

第3章 我が国における対象岩盤の分布

二酸化炭素 CO_2 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 ($\text{pH} : 5.8 \sim 8.6$) 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_2 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。平成 25 年度には、平成 22 年度報告書¹⁾で報告された CO_2 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²⁾。その中でも特に Ca を多く含み、中和能力が高いと考えられる上総層群に着目し、上総層群の分布や鉱物化学組成、地下水水質組成について、文献調査及び現地で採取した試料について分析、検討を行った。

3.1 炭酸塩鉱物を含む堆積岩類の分布の調査

上述の通り、本研究では上総層群に着目し、その分布や鉱物化学組成の検討を行った。上総層群は、鮮新世末期から更新世中期に主に深海～浅海（上部の一部は陸成層）で堆積した地層である。地上では房総半島中央部から神奈川県東部にかけてまとまって分布し（図 3.1-1）、地下では関東平野の広い範囲にわたって分布する（図 3.1-2）。主に砂岩、泥岩から構成され、多くの火山灰層を挟在する。層厚は房総半島中央部から東京湾北部にかけて厚くなっており、最も厚いところでは 2,000m 以上に達する（図 3.1-3）。上総層群はその分布が広範囲にわたるため、分布する地域毎に異なる地層区分がなされており、堆積年代等から地域間の地層対比がなされている（図 3.1-4）。

構造物の基礎地盤とされることが多いため、表層部については数多くのボーリング調査がなされている³⁾ものの、その多くは上総層群の表層までの調査にとどまり、鉱物化学組成の検討も行われていないことがほとんどである。地表に露出する上総層群の鉱物・化学組成の検討例としては、堀川ほか⁴⁾、杉山・宮田⁵⁾の研究が挙げられる。堀川ほか⁴⁾は房総半島に分布する黄和田層、大田代層から連続的に試料を採取し、4～14%の CaO 値を報告している（図 3.1-5）。一方、船引ほか⁶⁾、Takemura ほか⁷⁾は、浅深度（60～80m）のボーリング調査を行い、上総層群の Ca 量について報告している（図 3.1-6～3.1-7）。船引ほか⁶⁾によれば上総層群の CaO は 0.5～7%程度、Takemura ほかによれば同じく 0～4%である。鈴木⁸⁾は、東京都江東区付近で行われた大深度ボーリングの一部の区間から得られたボーリングコアについて、鉱物・化学組成の検討を行っている。深度 400～1600m から得られたコアやカッティングスについて微化石分析結果やその性状から上総層群に相当するものと判断し、それらには 2.2～4.2%程度の CaO が含まれると報告している。

本研究では、後述の通り上総層群から試料を採取して土槽に詰め、 CO_2 溶解液を通液する実験を行った。この通液実験に供した試料を採取した地点と同じ地点から砂岩・泥岩試料を採取し、鉱物化学組成の検討を行った。分析を行ったのは砂岩、泥岩各 3 試料の合計 6 試料、検討項目は岩石薄片の鏡下観察、XRD 分析、XRF 分析である。

岩石薄片の観察結果を表 3.1-1 に示す。砂岩、泥岩はそれぞれほぼ同じ鉱物組成を持つため、岩種毎にまとめて記載する。砂岩は主に石英、斜長石、カリ長石、単斜輝石、斜方輝石、角閃石、火山ガラス（パミス）で構成され、黒雲母、チャート片、不透明鉱物を含む。炭酸塩鉱物としては、方解石の殻を持つ有孔虫化石が認められる（図 3.1-8）。なお、薄片観察では見つからなかったものの、砂岩の肉眼観察では貝殻片も認められた。泥岩は、斜長石、石英、斜方輝石、単斜輝石、火山ガラス粒子を含む。炭酸塩としては砂岩と同じく有孔虫化石やウニの棘が認められ（図 3.1-9）、その他珪質な殻を持つ珪藻、放散虫を大量に含む。

鉱物組成についてさらに検討を行うため、XRD 分析を行った。分析に供した試料は、薄片観察を行った試料と同じ、砂岩、泥岩各 3 試料の合計 6 試料である。分析に際しては、45℃の送風乾燥機内に一晩入れて乾燥させ、タングステンカーバイド乳鉢で粗砕し、ボールミルにて微粉碎を行った。微粉碎した試料をアルミニウム製の試料ホルダーに詰めて、リガク製 MiniFlex にて無定方位測定を行った。測定条件は表 3.1-2 の通りである。測定結果のチャートを図 3.1-10 に、測定結果のまとめを表 3.1-3 に示す。各試料には共通して石英、斜長石が多く含まれ、輝石、雲母、方解石も量は少ないながらも各試料に含まれる。炭酸塩または石灰質の化石については、砂岩よりも泥岩に多く含まれる傾向が認められた。カリ長石、角閃石、黄鉄鉱は一部の試料で検出されなかった。今回、粘土鉱物の同定は行っていないが、スメクタイト、緑泥石、バーミキュライトの可能性があるピーク、緑泥石、カオリナイトの可能性があるピークが各試料で検出され、前者については泥岩の方が高いピーク強度を持つ。

中和能力の指標となる Ca 量の測定を主な目的として、主要 13 元素の蛍光 X 線分析を行った。分析に供した試料は、薄片観察、XRD 分析を行った試料と同じ、砂岩、泥岩各 3 試料の合計 6 試料である。試料を乾燥、微粉碎した後、1000℃、1 時間で強熱減量（LOI）の測定を行い、強熱減量後の試料から四ホウ酸リチウムを用いてガラスビードを作成し、分析に供した。分析結果を表 3.1-4 に示す。CaO 量は、CaO として泥岩が 2.6～5.1%、砂岩が 2.8～2.9%と泥岩の方が高い傾向がある。これらの結果は、上述の文献による上総層群の CaO 量と調和的である。また、泥岩の方が SO₃ 量、LOI が高い傾向があり、SiO₂ 量が低い傾向が認められた。その他の項目には砂岩と泥岩の間に顕著な違いは認められなかった。

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 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、122p.、2011 年 3 月
- 2) 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 25 年度 CO₂ 地中中和処理の研究報告書、134p.、2014 年 3 月
- 3) 東京都土木技術支援・人材育成センター：東京の地盤（GIS 版）、<http://doboku.metro.tokyo.jp/start/03-jyohou/geo-web/00-index.html>、2015 年 3 月閲覧
- 4) 堀川恵司・高野壮太郎・伊藤慎・中野孝教：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
- 5) 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

6) 船引彩子・納谷友規・斎藤広隆・竹村貴人：東京都府中市で掘削されたボーリングコア CRE-TAT-1 および CRE-TAT-2 の堆積相と堆積環境、堆積学研究、73、pp.1-16、2014 年

7) T. Takemura, A. Funabiki, A. Kaneki, Y. Ito, S. Hamamoto, T. Saito, T. Komatsu : Effect of thermal change by ground source heat pumps on groundwater and geoenvironment in the Late Pleistocene terrace area of Tokyo, Japan、G. Lollino et al. (eds.), Engineering Geology for Society and Territory、vol. 5、pp.1201-1204、2015 年

8) 鈴木宏芳：江東深層地殻活動観測井の地質と首都圏地域の地質構造、防災科学技術研究所研究報告、56、pp.77-123、1996 年 2 月

9) 神奈川県：平成 14 年度神奈川県地下構造調査成果報告書、2003 年 3 月

10) 鈴木宏芳：関東平野の地下地質構造、防災科学技術研究所研究報告、63、pp.1-19、2002 年 6 月

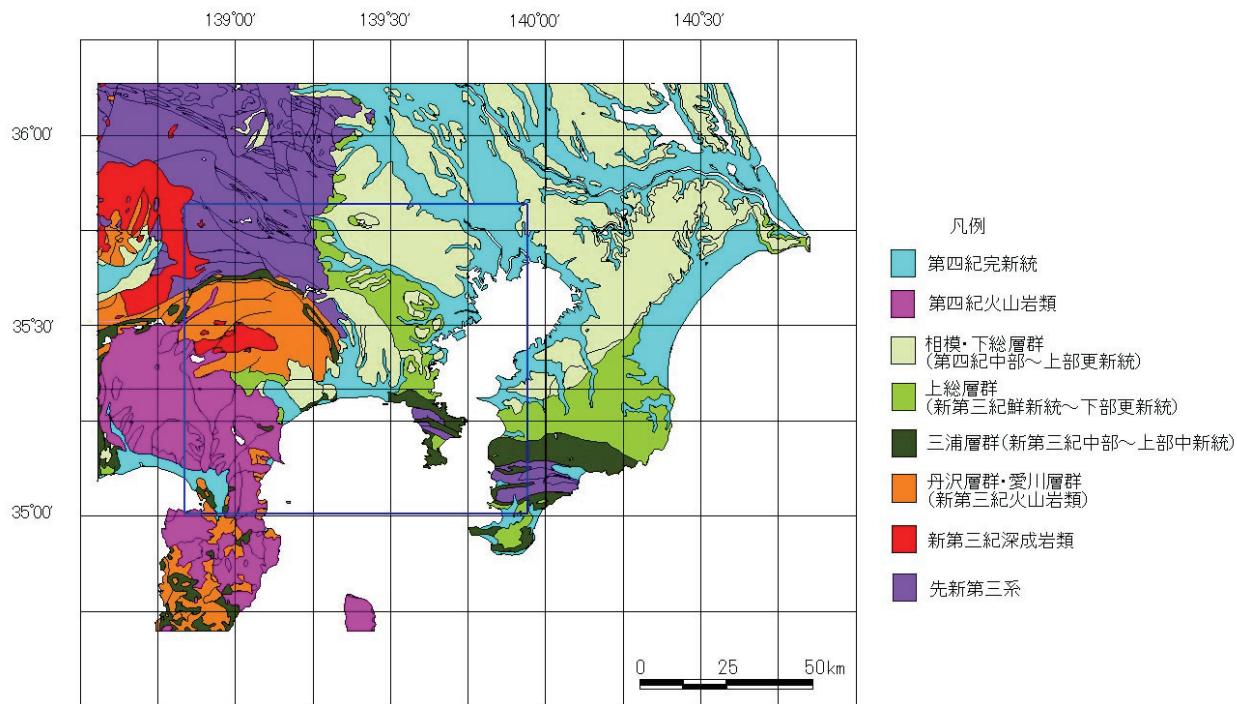


図 3.1-1 関東地方地質概略図⁹⁾

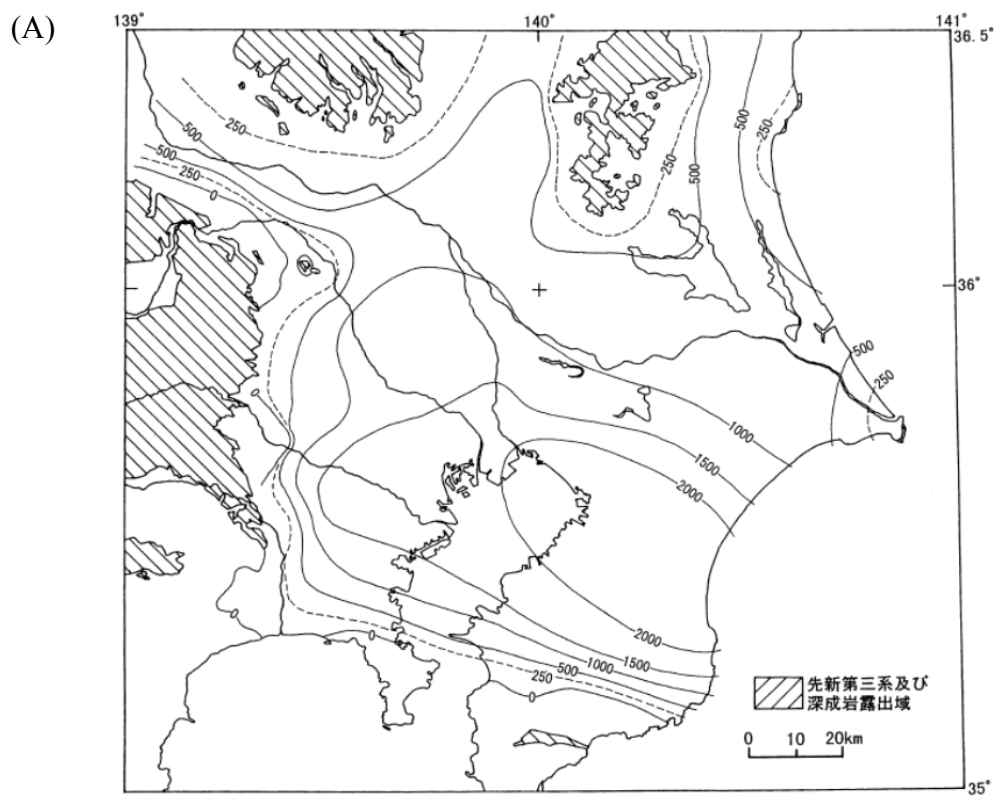


図 3.1-2(1) 上総層群の基底面深度(A)¹⁰⁾

(B)

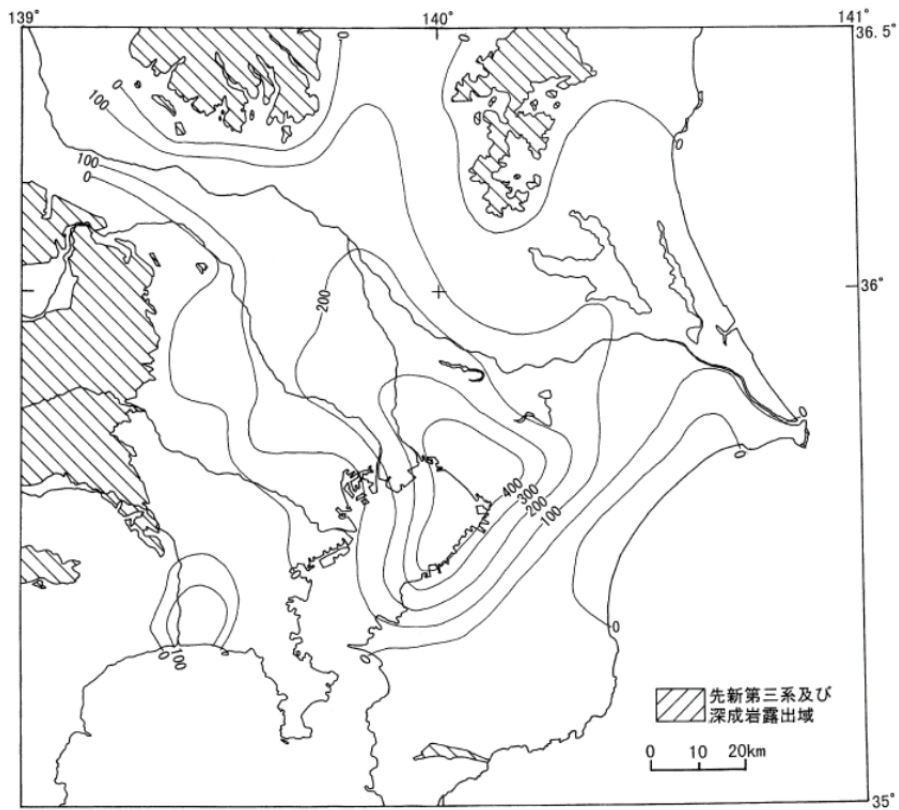


図 3.1-2(2) 下総層群基底面（上総層群上面）深度 (B) ¹⁰⁾

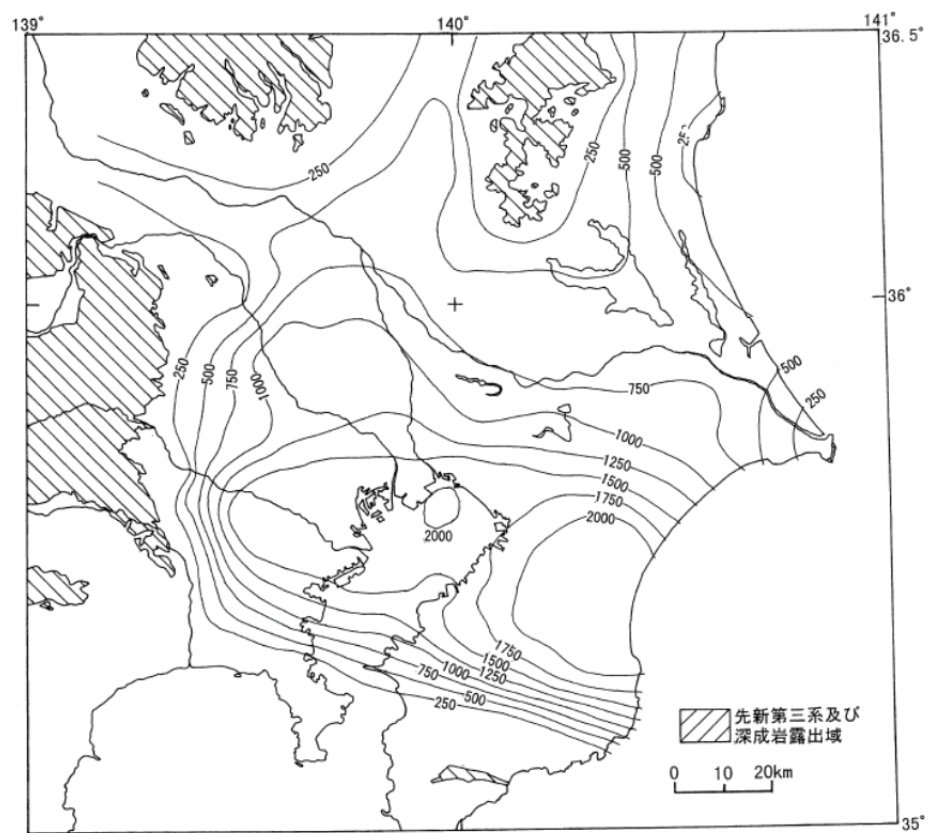


図 3.1-3 上総層群および相当層の層厚 ¹⁰⁾

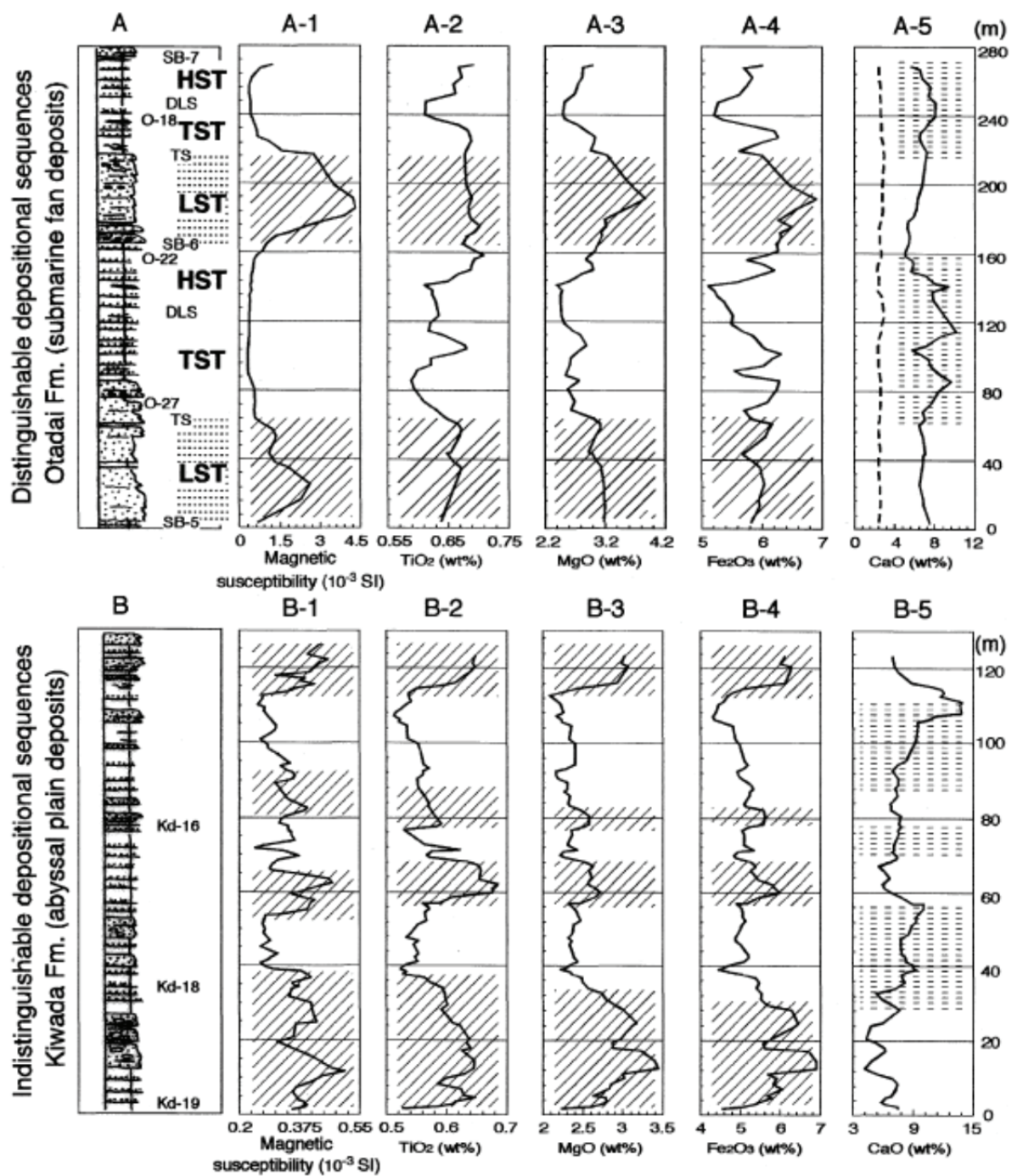
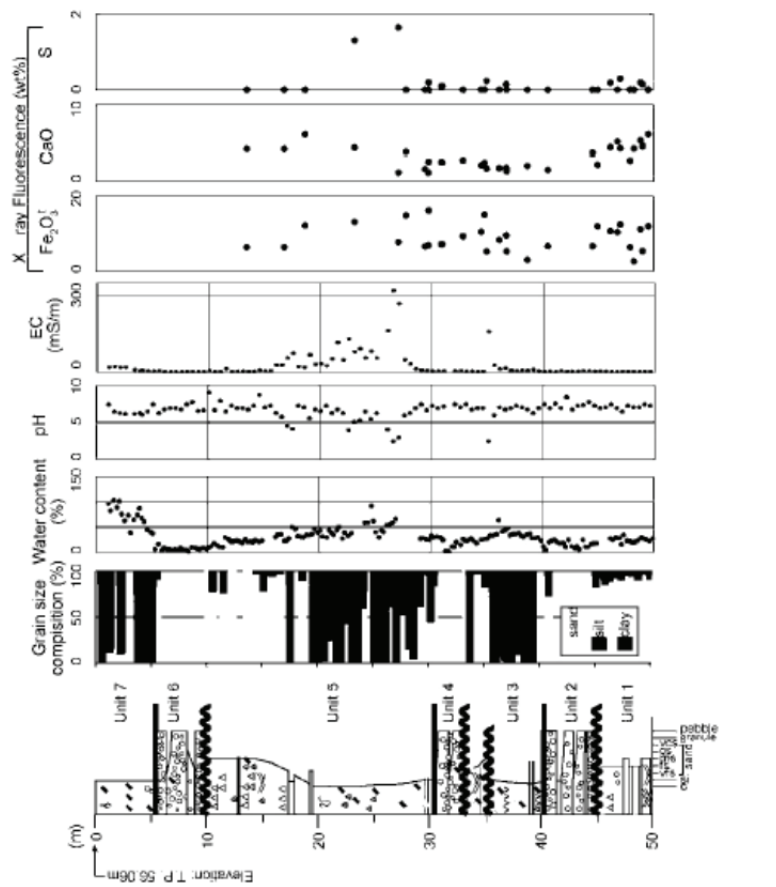


図 3.1-5 上総層群大田代層、黄和田層の化学組成⁴⁾

(1) CRE-TAT-1



(2) CRE-TAT-2

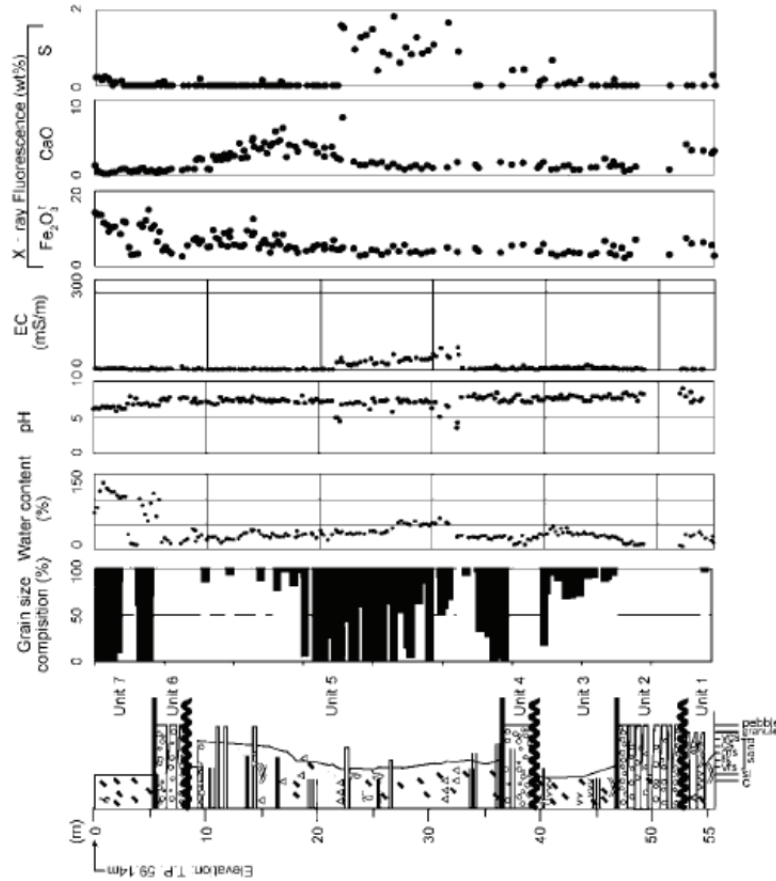


図 3.1-6 上総層群の XRF 分析及び水質分析結果 ⁶⁾

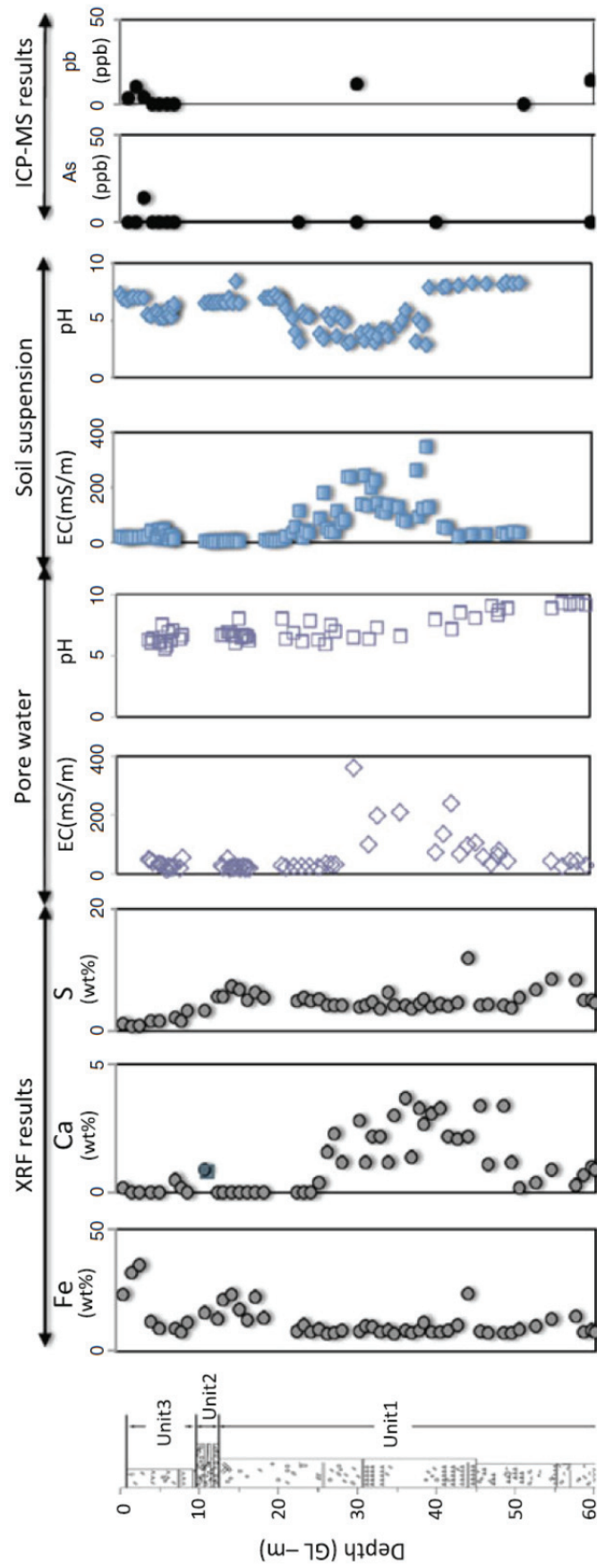


図 3.1-7 上総層群の XRF 分析及び水質分析結果 ⁷⁾

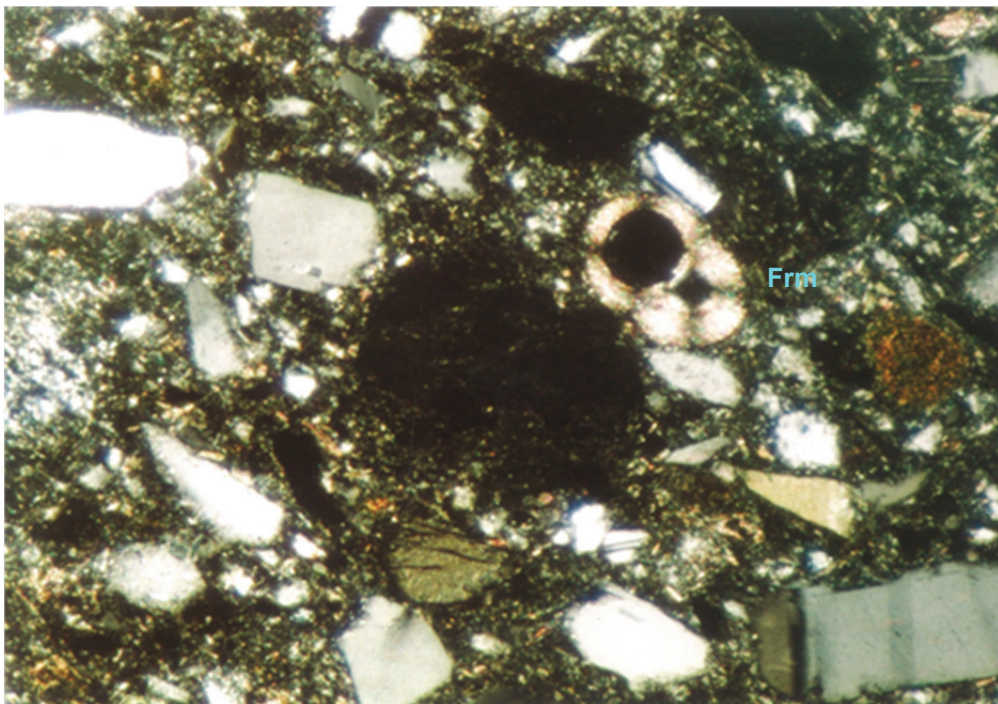
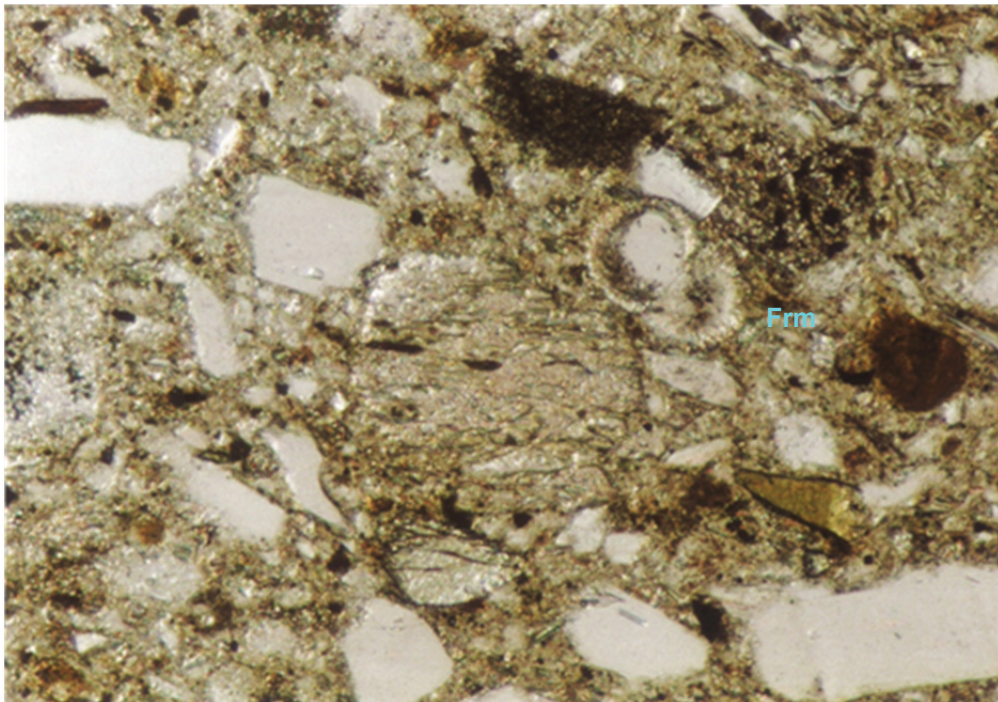


図 3.1-8 砂岩の岩石薄片顕微鏡写真
 (上段：オープンニコル、下段：クロスニコル、底辺の長さ：1.1mm、Frm:有孔虫化石)

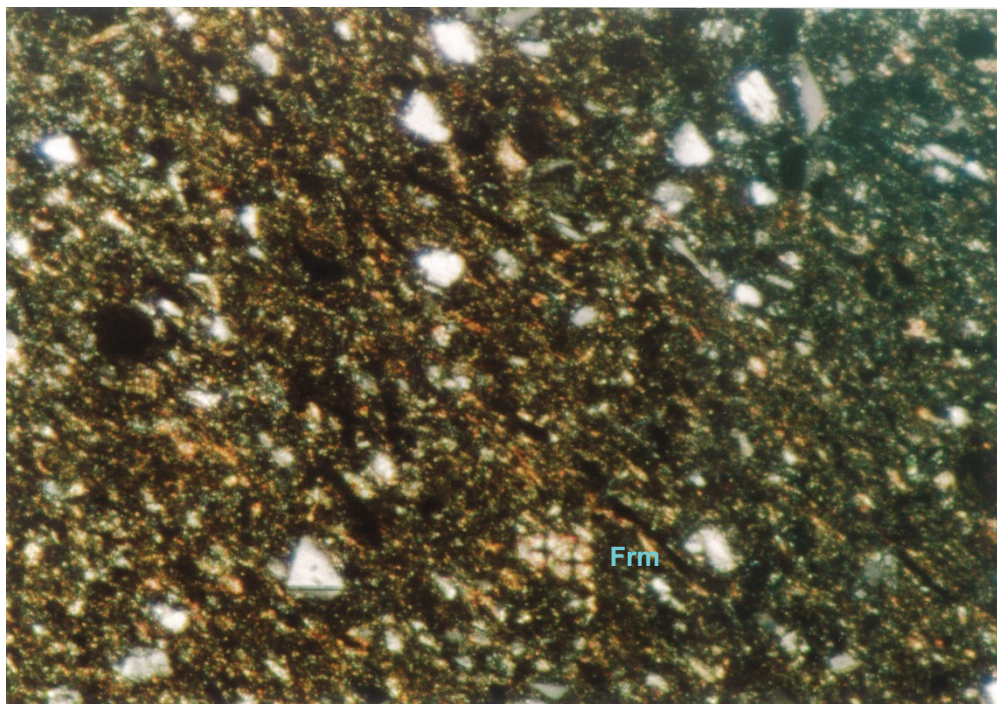
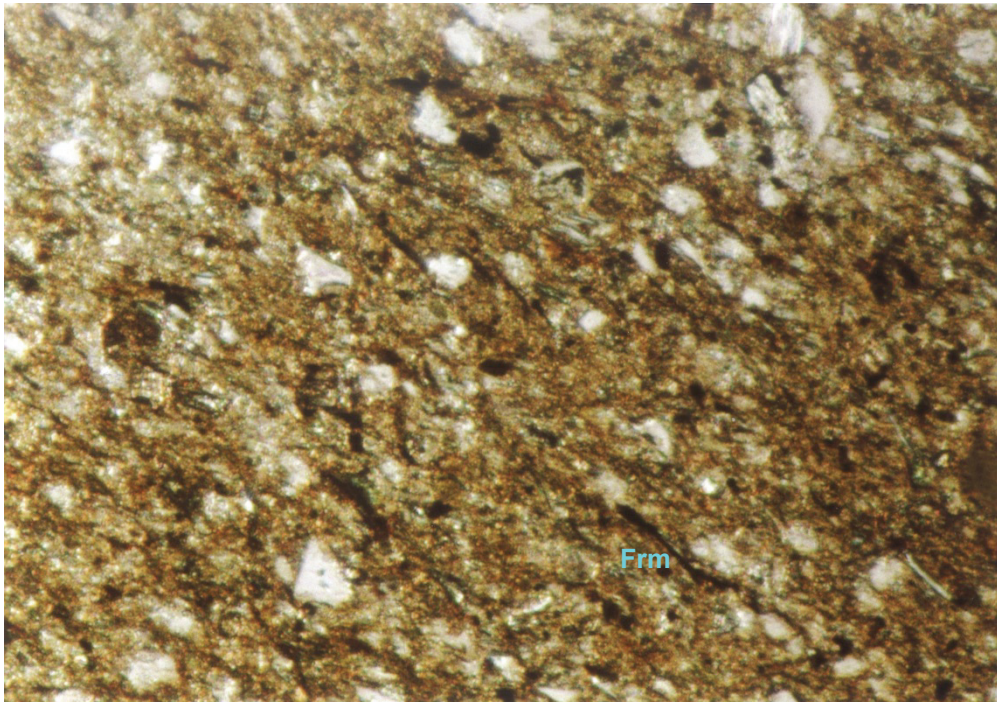


図 3.1-9 泥岩の岩石薄片顕微鏡写真
 (上段：オープンニ科尔、下段：クロスニ科尔、底辺の長さ：1.1mm、Frm:有孔虫化石)

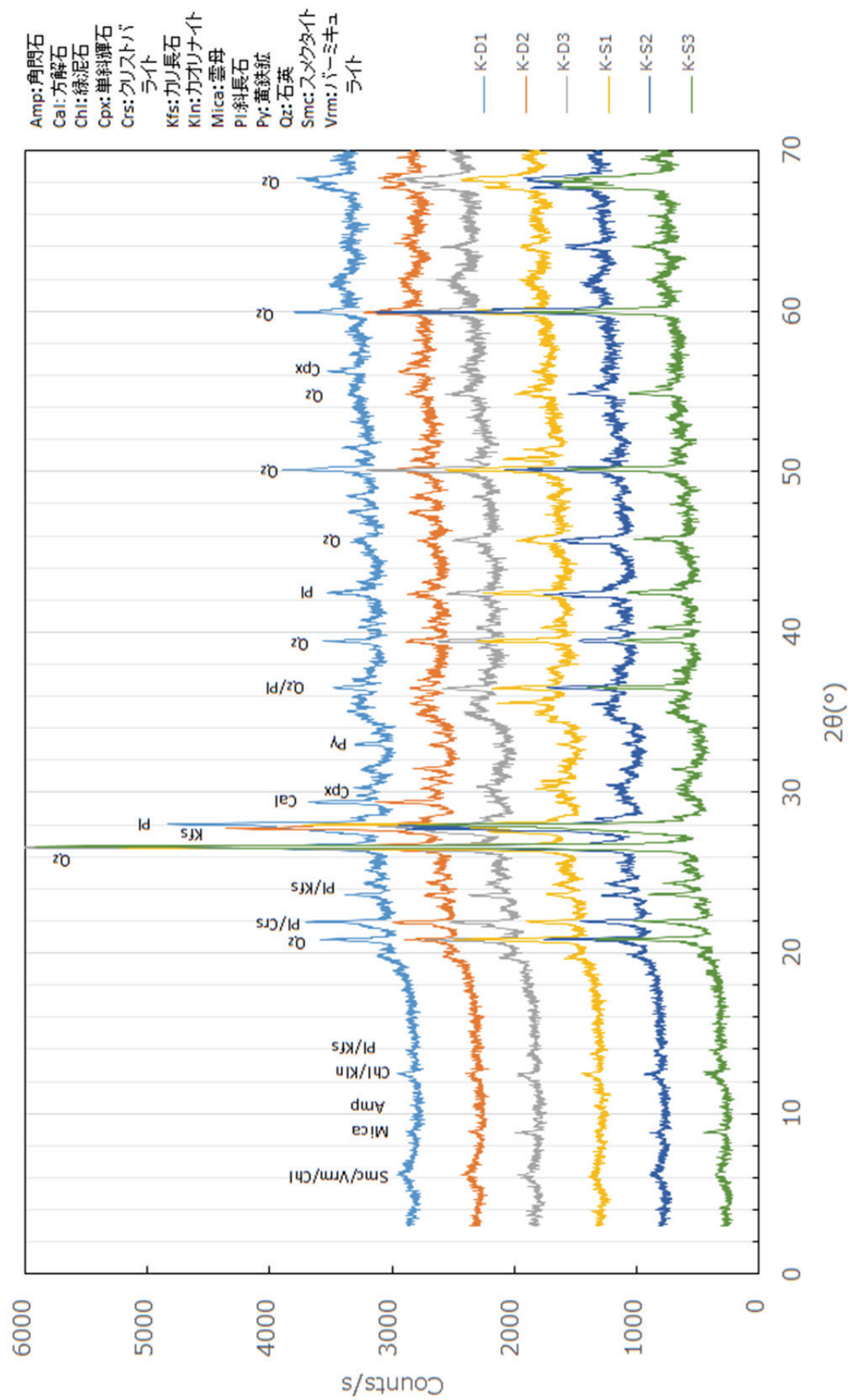


図 3. 1-10 XRD 分析結果

表 3.1-1 岩石薄片観察結果

試料名	岩石名	鉱物粒子	岩片	化石
K-D1	泥岩			
K-D2	泥岩	石英、斜長石、カリ長石、単斜輝石、斜方輝石、角閃石、黒雲母、緑泥石、ルチル、不透明鉱物	火山ガラス(パミス)、火山岩片、チャート、	有孔虫
K-D3	砂質泥岩			
K-S1	中粒砂岩	斜長石、斜方輝石、石英、単斜輝石、	火山ガラス(パミス)	珪藻、有孔虫、放散虫、ウニの棘
K-S2	中粒砂岩	緑泥石、不透明鉱物		
K-S3	中粒砂岩			

表 3.1-2 XRD 分析の測定条件

装置名	リガク製 MiniFlex
X 線管球	Cu
波長	CuK α 、1.54060 Å
出力設定	30kV、15mA
測定角度、速度	3~70°、2°/分
スリット条件	発散スリット：1.000°、受光スリット：0.1000mm

表 3.1-3 XRD 分析結果のまとめ

	スメクタイト/ 緑泥石/バーミ キュライト	雲母	緑泥石/ カオリナイト	石英	カリ長石	斜長石	輝石	角閃石	方解石	黄鉄鉱
K-D1	△	・	△	○	△	□	・	・	△	△
K-D2	△	・	・	○	□	□	・	・	△	△
K-D3	△	△	△	○	△	□	△		・	・
K-S1	・	・	△	○		○	△	・	・	・
K-S2	・	・	△	○		○	・		・	・
K-S3	・	△	△	◎	△	○	・		・	

◎：3000CPS以上、○：1000~3000CPS、□：500~1000CPS、△：100~500CPS、・：100CPS以下。CPS：count/sec.

表 3.1-4 XRF 分析結果

	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	SrO	TiO ₂	Total	LOI
K-D1	14.26	0.03	4.55	0.01	5.36	1.82	2.05	0.06	1.84	0.08	2.62	60.83	0.03	0.59	100.95	6.73
K-D2	14.69	0.03	5.06	0.01	5.28	1.78	2.10	0.06	1.96	0.09	2.50	60.48	0.03	0.59	101.20	6.49
K-D3	15.24	0.04	2.60	0.01	5.73	2.06	2.10	0.08	2.10	0.08	0.89	63.35	0.02	0.60	99.38	4.41
K-S1	14.53	0.04	2.92	0.01	5.14	1.92	2.09	0.08	2.32	0.06	1.04	65.38	0.02	0.55	99.76	3.57
K-S2	14.40	0.03	2.94	0.01	4.87	1.98	1.94	0.07	2.35	0.07	1.13	66.26	0.02	0.52	100.00	3.36
K-S3	14.16	0.04	2.84	<0.01	4.56	1.98	1.84	0.07	2.39	0.06	0.59	68.28	0.02	0.49	100.30	2.89

単位: %

3.2 炭酸塩鉱物を含む地層の分布域における地下水水質

前節では、上総層群の分布や酸性水を中和する能力の指標となる鉱物化学組成の検討を行ったが、実証試験候補地の選定の際には、あらかじめ地下水水質の検討も行う必要がある。そこで、上総層群中に胚胎する地下水の水質に関する文献調査を行った。

上総層群の上面の深度は東京湾北部周辺を除き比較的浅く（図 3.1-2B）、厚い砂岩層が帯水層となっているため、多くの地点で上総層群に胚胎する地下水が利用されている。一般に地下水を利用する際には水質検査が行われ、上総層群の地下水水質データは非常に多いものと予想されるため、それらのデータを網羅的に扱うのは困難である。従って、ここでは上総層群中の地下水水質データの代表例として、主に横浜市における水質測定結果について述べる。

角田ほか¹⁾は横浜市における井戸水の水質分析結果を報告している。これらの井戸では上総層群分布深度にストレーナーが設置されており、上総層群中の地下水をくみ上げている。その水質分析結果（表 3.2-1）を見ると、pH は 7.2～8.5 と中性から弱アルカリ性となっている。この結果は、船引ほか²⁾、Takemura ほか³⁾が報告したボーリングコア試料からの抽出水の測定結果と調和的である（図 3.1-6、3.1-7）。一方、主要溶存成分のヘキサダイアグラムを見ると、主要イオン濃度は場所によって大きく異なっていることが分かる（図 3.2-1）。この溶存成分の違いの原因について、角田ほか¹⁾は帯水層である上星川層の層相の側方変化が激しいため、側方流動よりも鉛直方向の浸透流が卓越している可能性を指摘している。主要イオン濃度が変わると地下水そのものの酸緩衝能力が変化し、CO₂ の処理能力に影響が出るため、実証試験の際には周辺地域を含めて地下水の溶存成分を事前に把握しておく必要がある。

3.2 節 参考文献

- 1) 角田定孝・井上友博：横浜市の地下水帯水層調査（第 1 報）—2003 年度調査結果—、横浜市環境科学研究所報、29、pp.58-64、2005 年
- 2) 船引彩子・納谷友規・斎藤広隆・竹村貴人：東京都府中市で掘削されたボーリングコア CRE-TAT-1 および CRE-TAT-2 の堆積相と堆積環境、堆積学研究、73、pp.1-16、2014 年
- 3) T. Takemura, A. Funabiki, A. Kaneki, Y. Ito, S. Hamamoto, T. Saito, T. Komatsu : Effect of thermal change by ground source heat pumps on groundwater and geoenvironment in the Late Pleistocene terrace area of Tokyo, Japan、G. Lollino et al. (eds.), Engineering Geology for Society and Territory、vol. 5、pp.1201-1204、2015 年

表 3. 2-1 横浜市内の上総層群中の地下水水質分析結果（2 以外が上総層群から得られた井戸水）¹⁾

No.	水温 ℃	pH	EC※4 μS/m	外観 臭気	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	ふん便 性大腸 菌群数	一般 細菌	NO ₃ ⁻ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	※5 KMnO ₄ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	BOD mg/L	Mn ²⁺ mg/L	Fe ²⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L	T-N mg/L	T-P mg/L	
1	18.5	7.5	267	微黄色 透明	微腐 敗臭	8.49	0.9	28	7.5	14	6.9	140	2	6	<0.1	<0.06	1.9	2.67	1.5	0.22	0.03	55	2.2	0.21
2	15.5	7.2	234	無色 透明	無臭	16.7	16.4	12	0.7	20	13	55	<1	42	36	<0.06	1	<0.04	1.9	<0.01	<0.02	39	8.3	0.01
3	16.2	8.4	355	淡黄色 透明	微腐 敗臭	4.83	1.3	92	8.2	6.3	3.6	220	2	95	<0.1	<0.06	2.4	2.11	3.1	<0.01	<0.02	50	1.8	0.51
4	18.1	8.5	583	微褐色 透明	微腐 敗臭	5.87	0.2	150	11	3.6	1.6	380	<1	3	0.4	<0.06	7.4	8.1	8.4	<0.01	0.03	46	7.5	1
5	17.1	8.3	848	茶褐色 微濁	無臭	5.4	<0.2	230	18	8.7	3.6	590	4	23	<0.1	<0.06	34	12	12	0.15	0.44	46	11.6	0.7
6	17.5	7.2	819	微黄白 色透明	無臭	113	<0.2	160	13	28	16	270	<1	1	<0.1	<0.06	3.5	3.92	1.1	0.44	0.14	44	5.1	0.61
7	16.5	7.9	1172	茶褐色 透明	無臭	35.7	<0.2	330	20	12	7.7	830	27	31	<0.1	<0.06	78	8.17	8.4	0.02	0.22	53	10	0.88
8	16.5	8.2	365	淡黄褐 色透明	微腐 敗臭	4.84	0.3	83	11	8.8	4.9	240	<1	62	<0.1	<0.06	6.4	5.31	0.5	<0.01	0.02	51	4.9	0.29
9	19.0	8.1	240	無色 透明	無臭	2.42	<0.2	19	7.1	24	7.9	140	1	32	<0.1	<0.06	0.5	2.18	1.5	0.03	<0.02	55	1.7	0.08
10	17.5	8.0	318	無色 透明	無臭	3.92	26.1	32	8.3	36	9.7	190	<1	1	<0.1	<0.06	0.5	2.5	1.3	0.02	<0.02	49	1.9	0.03
11	18.0	7.9	319	無色 透明	無臭	2.46	<0.2	34	9	29	7.6	190	78	20	<0.1	<0.06	0.8	2.61	3.5	0.05	0.03	53	2.1	0.09
12	18.5	8.1	319	無色 透明	無臭	4.51	0.8	28	6.9	38	8.9	200	<1	5	<0.1	<0.06	0.6	1.5	4	0.04	0.02	54	1.2	0.08
13	15.5	7.5	179	無色 透明	塩素 臭	13.2	7.1	11	3.5	21	7.4	84	<1	<1	8.8	<0.06	0.6	<0.04	<0.1	<0.01	<0.02	61	2.1	0.04
14	17.5	8.1	214	無色 透明	無臭	2.62	<0.2	15	10	21	6.5	130	<1	<1	<0.1	<0.06	0.6	4.69	0.7	0.02	<0.02	54	3.7	0.1
15	18.0	8.4	231	無色 透明	無臭	3.51	0.7	28	12	12	3.7	140	<1	4	0.5	<0.06	1.1	6.95	1.3	0.02	0.02	50	5.5	0.15
16	17.5	8.5	411	淡黄色 透明	微腐 敗臭	14.8	10	95	11	8.2	2.6	240	<1	1	<0.1	<0.06	3.7	5.93	1.9	<0.01	0.06	48	4.9	0.49
17	16.5	8.2	329	無色 透明	無臭	3.66	<0.2	44	11	16	5.2	170	<1	<1	<0.1	<0.06	1.6	4.87	1.7	0.04	0.03	56	4	0.2
18	15.0	7.6	246	微黄色 透明	無臭	6.78	0.7	29	7.2	19	6	130	<1	3	3.2	0.99	1.8	1.22	5	0.04	<0.02	53	2.1	0.36

※4：電気伝導度 ※5：過マンガン酸カリウム消費量

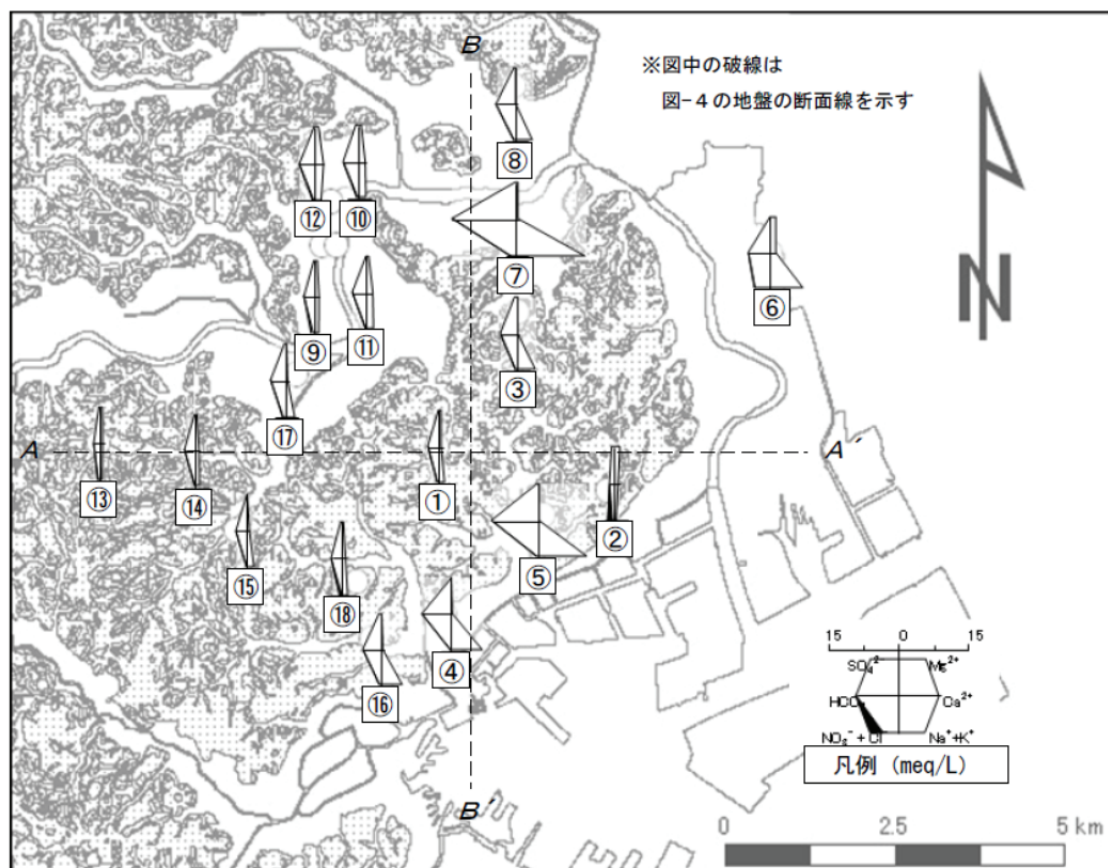


図 3. 2-1 横浜市内の上総層群中の地下水組成（②以外が上総層群から得られた井戸水）¹⁾

3.3 二酸化炭素ガス圧による炭酸塩鉱物の簡易定量法

岩石中の炭酸塩鉱物を簡易的に測定する方法として、ガス圧法が知られている¹⁾。ガス圧法とは、耐圧容器内に入れた炭酸塩鉱物と酸との反応で生じる二酸化炭素ガスの圧力を測定するものである（図 3.3-1）。炭酸塩鉱物の種類によって反応完了までの時間が異なるため、炭酸塩鉱物の種類の把握もある程度可能である。

CO₂ 地中中和処理には堆積岩中の炭酸塩鉱物量を把握しておくことが不可欠であるため、今後サイトの選定を行う際には、本手法を用いて炭酸塩鉱物量の把握を行う予定である。

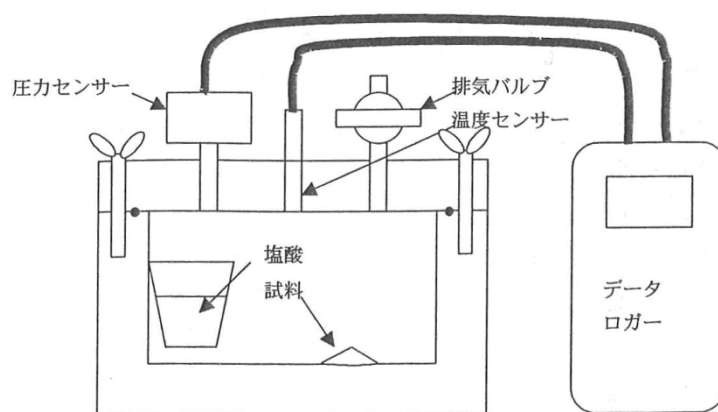


図 3.3-1 二酸化炭素ガス圧測定装置¹⁾

1) 大山隆弘ほか：堆積岩中炭酸塩の二酸化炭素ガス圧による簡易定量法の検討、日本応用地質学会平成 14 年度研究発表会講演論文集、p.285-288、2002 年

第4章 室内岩石ブロックの通液試験

本章では、CO₂溶解水を中和化可能な岩石を用いて CO₂溶解水の通液により溶液が中和化されることを実験的に示すことを目的として、カラムおよびブロックの1次元と3次元の通液試験について述べる。

炭酸塩を含む岩盤では、主に炭酸カルシウムと CO₂溶解水との反応により中和することから、地下水がアルカリである水槽での通液試験、中和化能力があると推定された岩石を用いた土槽での通液試験を実施した。試験に当たっては、マイクロバブル方式での注入を行うため、まずは、CO₂の注入の方法について井戸をモデル化した透明なアクリル円筒を用いた試験を行い、マイクロバブルの発生と孔内での CO₂の溶解挙動を観察した。次に、砕石で満たした水槽に水酸化カルシウム溶液を流し込んで、溶液をアルカリ性にして、CO₂溶解水を注入する3次元ブロックの通液実験を行った。この結果は、最終節において数値モデルにより再現することを試みた。また、大型のブロック通液試験のほか、中和化能力のある砂岩を対象としたブロックモデルの通液試験も実施し、原位置での通液試験計画における参考とした。

4.1 孔内 CO₂ マイクロバブル発生法に関する模型実験

孔内で発生させたバブルの状況を把握するために、予備的に透明アクリルパイプを用いて、散気管によるバブルの発生、および市販のマイクロバブル発生装置を用いた溶解特性について調べた。目的は以下の2点である。

- ◆土槽注入時は注入位置での挙動が不明であるため、別途透明管にてバブルを発生させて、その挙動を知る
- ◆上記挙動から、原位置実証時にバブル発生装置が備えるべき点を明らかにする

土槽の塩ビ管を用いた注入の前に、管内、原位置では孔内に相当する管内での CO₂注入状況を予備的に把握するため、透明アクリルパイプで孔内を模擬して気泡発生の様子を観察した。

写真 4.1-1 に示す透明塩ビ管での発生実験では、注入水量、CO₂量、水圧を変化させながら、バブルの発生状況を高速マイクロスコープにより観察した。観察位置は、写真で光の当たっている CO₂供給位置およびその 65cm 上部である。写真 4.1-2 には、透明アクリル管上部の密閉状況を、写真 4.1-3 にはガス流量計（供給側と排出側）を、写真 4.1-4 には計測装置全景を、写真 4.1-5 にはバブル供給位置での観察状況をそれぞれ示した。

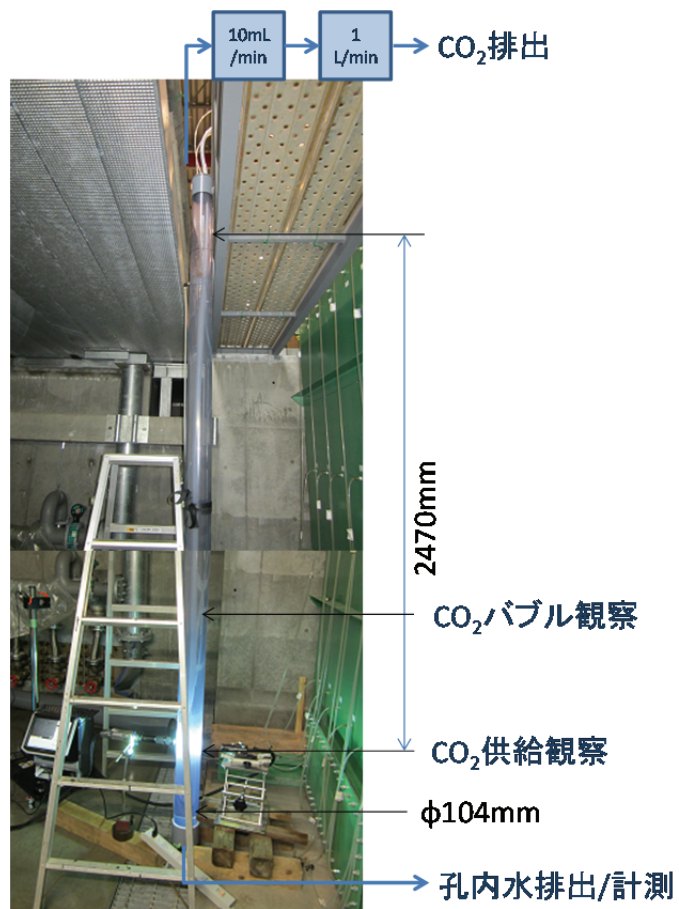


写真 4. 1-1 孔内バブルの観察全景

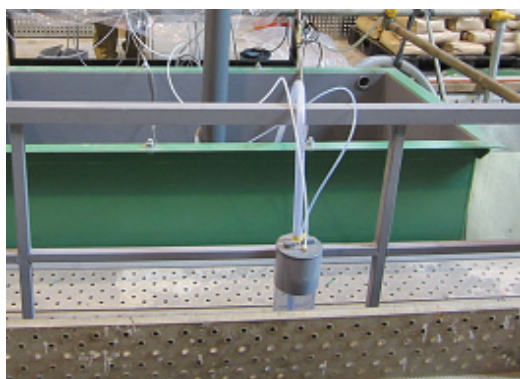


写真 4. 1-2 モデル孔内頂部状況



写真 4. 1-3 ガス流量計



写真 4. 1-4 計測装置全景

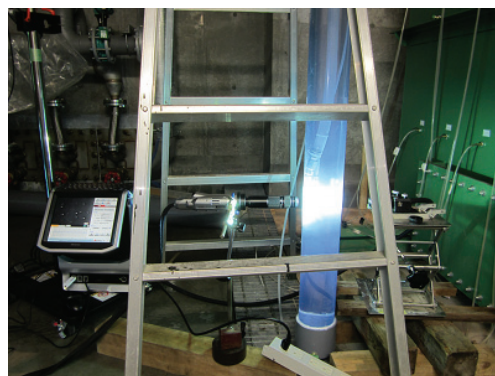


写真 4. 1-5 バブル供給位置での観察状況

発生方法は、パイプ直接（散気管なし）、ウレタン散気管、鋼球散気管（I 型と L 型）、市販の CO₂ マイクロバブル発生装置である（写真 4. 1-6 参照）。CO₂ マイクロバブル発生装置は、OK ノズルという多段階的乱流方式によるマイクロバブル発生装置を用いた。OK ノズルは、(有)OK エンジニアリング製のマイクロバブル発生装置で、実験室レベルの水量でのマイクロバブルの作成から実機までの水量でのマイクロバブル作成が可能であることで選定した。マイクロバブルの発生方法は、多段階乱流方式ということであるが、水を流すことで気体を吸引し、その気体のマイクロバブルを発生するものである。ここでは、CO₂ の注入量を増やすために吸引だけに頼らず CO₂ を加圧して注入した。従って、水量と CO₂ 量のバランスによりマイクロバブルの発生状況が異なるため、最適な、より効率的に溶解する、孔からの漏洩が少なくなるように調整した。鋼球散気管は I 型も L 型も 1 μm の鋼球を溶着させて作成したもので、L 型の写真 4. 1-7 のように振動を与え、表面張力を切るとマイクロ径のバブルを発生させることができる。



写真 4. 1-6 バブル発生装置

左からウレタン散気管、鋼球散気管（I 型）、鋼球散気管（L 型）、OK ノズル

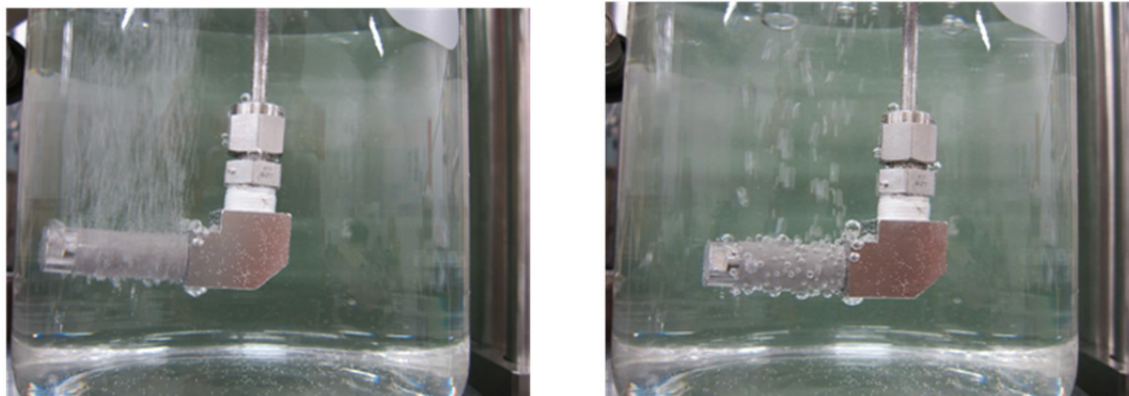


写真 4. 1-7 鋼球散気管 L 型によるバブル発生

左：振動＋通気、右：通気のみ

散気管なしとウレタン散気管での CO_2 注入の状況を写真 4. 1-8 と写真 4. 1-9 にそれぞれ示す。パイプ直接 CO_2 注入では、その状況と注入量と排出量および孔内でのガス漏洩率を排出量の注入量に対する割合で示した。また、比較のため窒素ガスを用いて同様にバブル発生と孔内からの漏洩率を計測した。両者の水への溶解度の比較を表 4. 1-1 に示す。水への溶解度の違いは容積にして 72 倍 CO_2 の方が窒素ガスより溶けやすい。

表 4. 1-1 二酸化炭素と窒素の水への溶解度

	温度	溶解度 (mL/mL H_2O)	溶解度 (mol/kg H_2O)
N_2	25℃	0.0147	0.000657
CO_2	25℃	1.0535	0.04714
CO_2/N_2		72	72



写真 4. 1-8 パイプ CO_2 注入状況

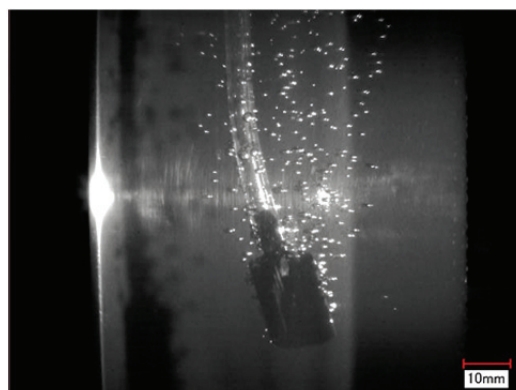


写真 4. 1-9 ウレタン散気管 CO_2 注入状況

表 4. 1-2 にパイプ直接のガス注入とウレタン散気管によるガス注入における注入量と排

出量の関係を示した。パイプ直接で CO₂ を注入した場合でも上昇する過程で管内水に溶解して上方からの排出は注入量の 7.8% であった。また、ウレタン散気管を用いて注入すると注入量に対する排出量の割合は減少して 1.1% となった。すなわち注入時に小さな気泡にした方が溶解性はよいことがわかる。一方、窒素ガスではほとんど溶解せず、注入量より若干多い量の排出計測結果であった。

表 4. 1-2 バブル安定発生時の注入量と排出量

パイプ直接注入の場合		ウレタン散気管注入の場合	
安定 CO ₂ 注入量	110mL	安定 CO ₂ 注入量	100mL
安定 CO ₂ 排出量	8.6mL	安定 CO ₂ 排出量	1.07mL
孔内漏ガス率	7.8%	孔内漏ガス率	1.1%
		安定 N ₂ 注入量	100mL
		安定 N ₂ 排出量	111mL
		孔内漏ガス率	111%

CO₂ の溶解特性を知るためにウレタン散気管により孔内に CO₂ を注入した様子を写真 4. 1-10 に示す。左が CO₂ 供給位置での泡の状況、右が 65cm 上部位置での泡の状況である。ウレタン散気管での注入はマイクロ径にはなっていない。水圧は水頭にして右の方が左の方より 65cmH₂O 小さいにも関わらず泡の径は小さくなっているのが確認される。一方、写真 4. 1-11 に示した窒素の注入では、65cm 上部でも気泡径は小さくなっていないことがわかる。この差は、65cm の移動における CO₂ の水中への溶解と解釈することができる。

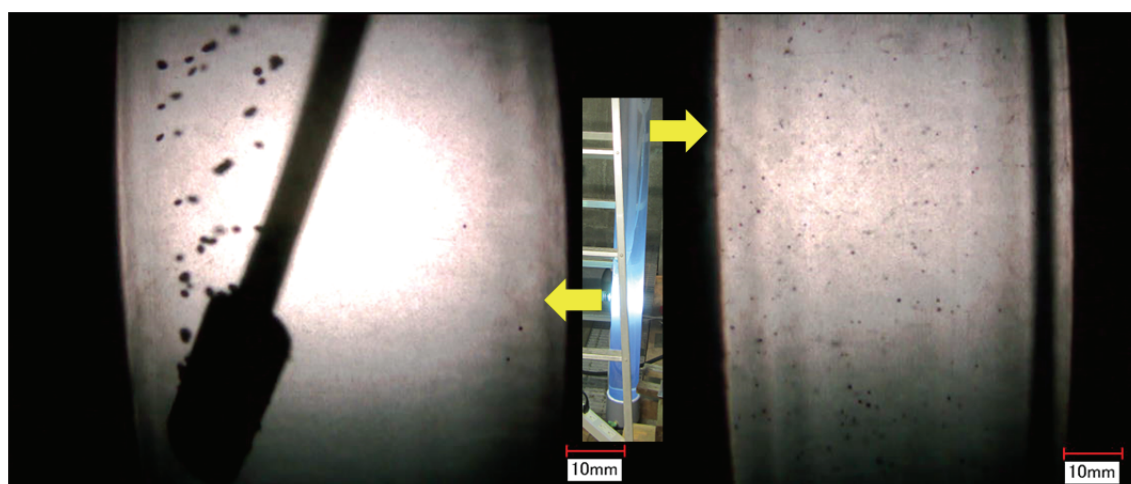


写真 4. 1-10 ウレタン散気管による CO₂ の注入

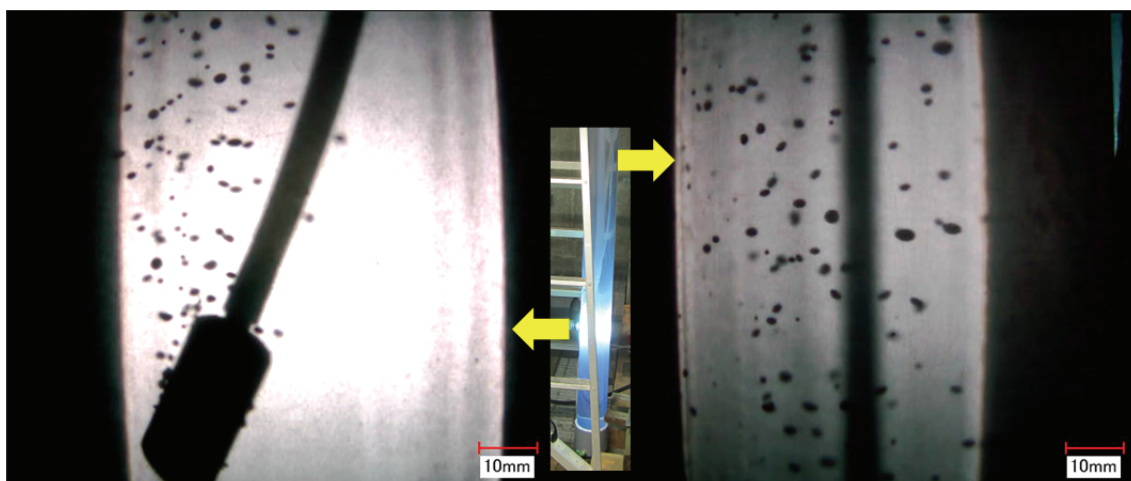


写真 4.1-11 ウレタン散気管による N_2 の注入

ウレタン散気管で上記のような観察ができたので、鋼球散気管を用いて同様な実験を行うと共に、ガス供給量と管からの漏気量を計測し、かつ画像を取り込み画像処理による気泡径分布の計測を行った。

写真 4.1-12 に鋼球散気管による CO_2 の注入状況を示す。ウレタン散気管と同様、注入時はミリ径の気泡が多い（左）が 65cm 上部ではマイクロ径の気泡となっている。

図 4.1-1 にそれぞれの位置で撮影した画像の処理により気泡の粒径を円近似した場合の分布で示した。左がガス噴出口での気泡径の分布、右が 65cm 上部におけるそれである。右の分布図では直径 0.64mm に偏っているが、画像処理の限界であり、本来は 0.64mm 周辺の径に分散していると解釈すべきである。しかし、サンプル数から見ると 271 から 851 と約 3 倍に増加している。すなわち、発生した気泡は、上昇に伴い分離し、かつ溶解により収縮して径が小さくなっていることがわかる。

図 4.1-2 に注入量と排出量の経時変化を示す。注入量は 110ml/分になるよう CO_2 ポンベの弁を開放調整し、その間に孔内を上昇した CO_2 がアクリル管上部から排出される量を計測した。注入初期の調整時には、大きな気泡が発生し、アクリル管から排出される量も多く不安定であるが、注入量が安定し、排出量も安定した段階では、注入量 110ml/分に対して、排出量は 1.7ml/分にまで落ちた。

一方、溶解度の小さい窒素を注入した場合の結果を写真 4.1-13、図 4.1-3 と図 4.1-4 に示した。写真 4.1-13 および図 4.1-3 から気泡の径分布から個数もおおよそ等しいまま窒素気泡は上昇していることがわかる。そして、図 4.1-4 から注入量の調整後、管内と上昇した窒素ガスはほぼ注入と同量排出されていることがわかる。

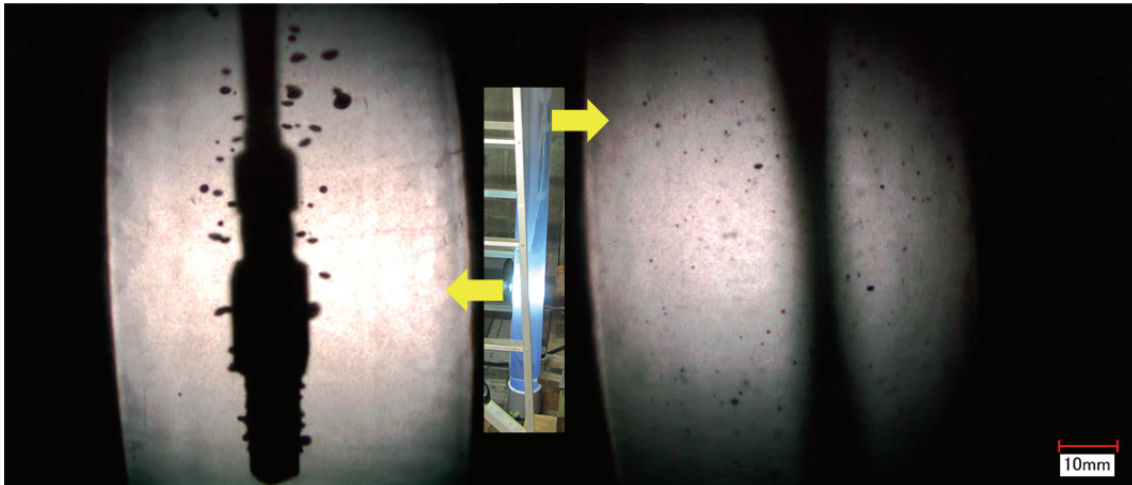


写真 4. 1-12 鋼球散気管による CO₂ の注入状況

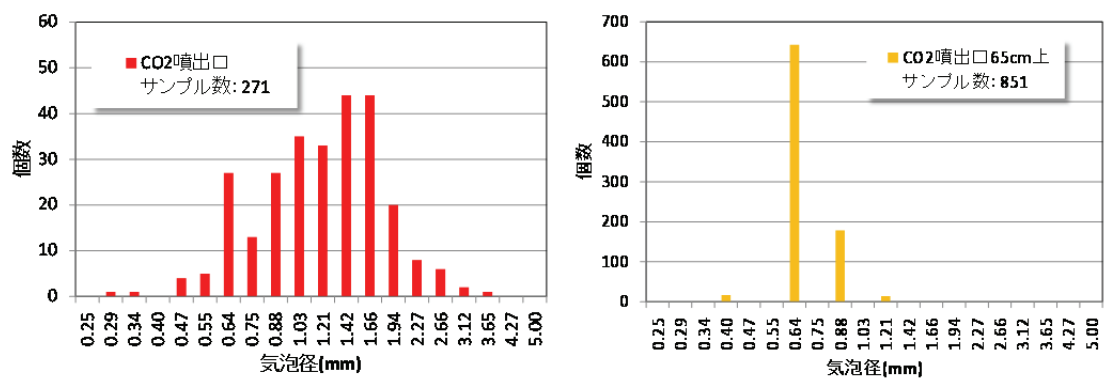


図 4. 1-1 CO₂ 噴出口と 65cm 上部での気泡径の分布

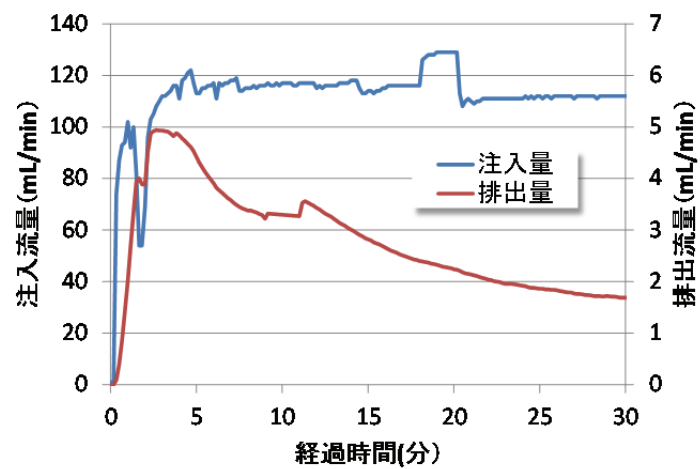


図 4. 1-2 鋼球散気管による CO₂ の注入量と排出量の経時変化

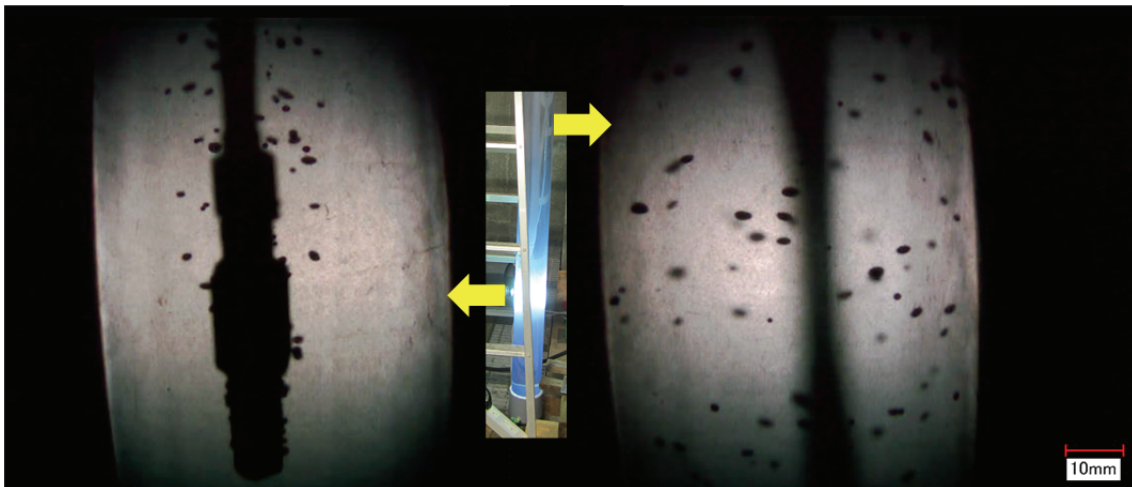


写真 4.1-13 鋼球散気管による N_2 の注入状況

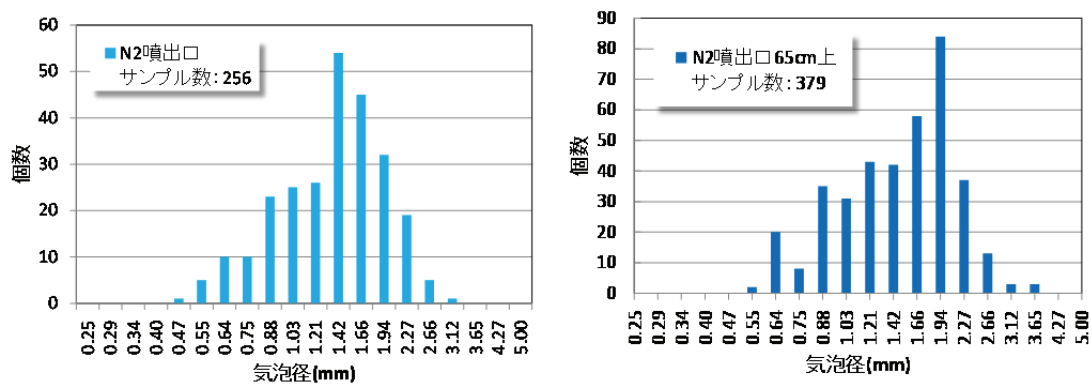


図 4.1-3 N_2 噴出口と 65cm 上部での気泡径の分布

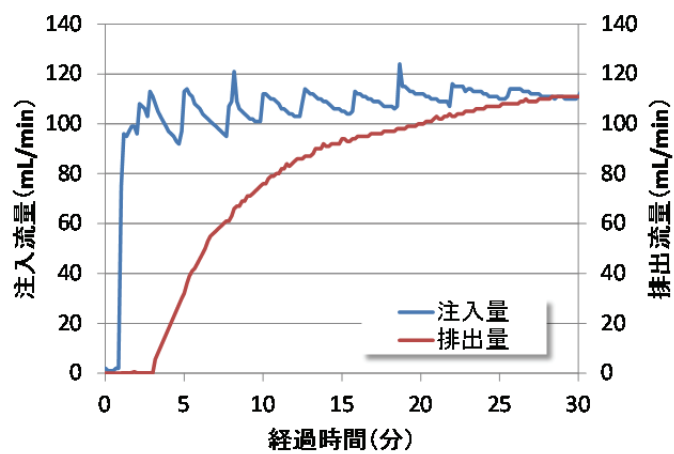


図 4.1-4 鋼球散気管による N_2 の注入量と排出量の経時変化

鋼球散気管において、前述のものはガス管から真っ直ぐに散気管を出していたが、L字型にすることで画像計測を実施しやすくして、噴出口、25cm 上部、65cm 上部の 3 か所のバブルの状況を観察した。画像上での計測精度に限界があったが、上昇に伴い溶解して径が小さくなるだけでなく、分裂して個数が増加することも示された。

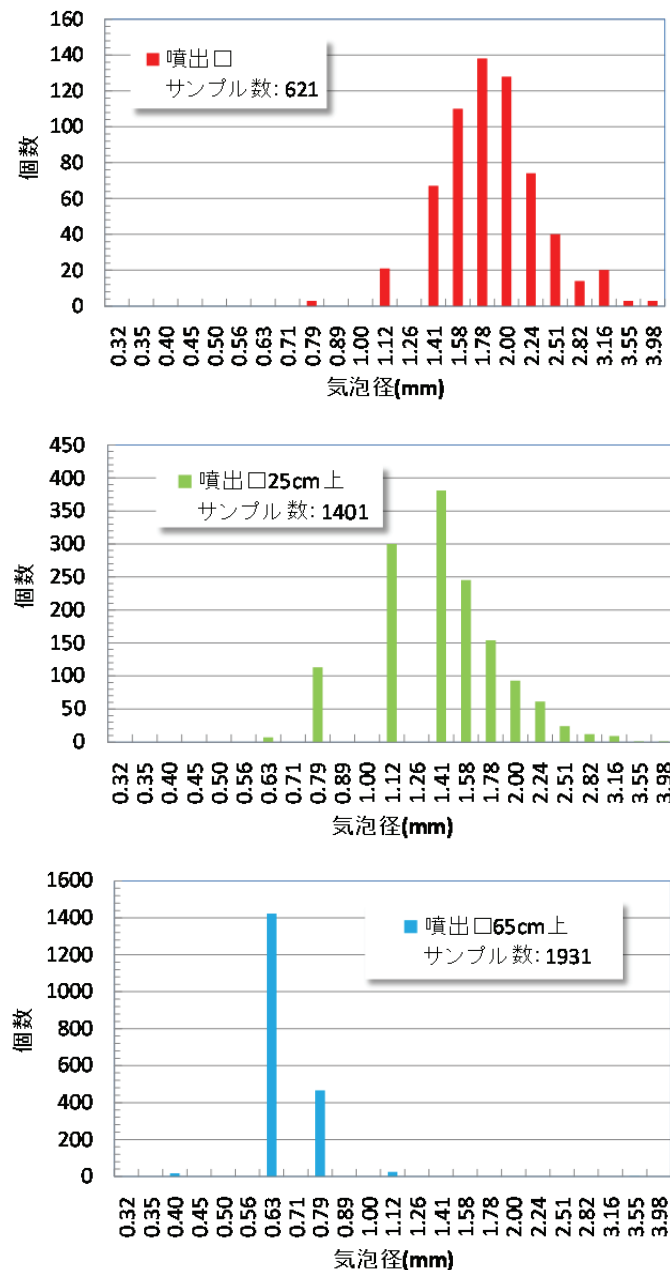


図 4.1-5 CO₂ 噴出口、25cm 上、65cm 上での気泡径の分布

以上のように、散気管方式でのバブルの発生状況の観察から以下の点が確かめられた。

- ・ CO₂は散気管口元ではマイクロ径でなくとも、分裂、溶解と収縮によりマイクロ径となる。
- ・ この時、孔内での溶解と漏気の割合は、注入の 1%程度であった。
- ・ 比較で実施した窒素バブルについては、分裂、溶解、収縮が全くなく注入した窒素のほぼ 100%が孔内上部から排出される。
- ・ この溶解度の大きな違いにより、孔内において生ガスの注入により窒素と二酸化炭素は分離される可能性がある。
- ・ ただし、ここでは発生したバブルは孔外に注入されることはなく上部だけが排出口であるため、改めて地下で排出のある条件での検証が必要となる。

次に、マイクロバブル発生装置（OK ノズル）による孔内のバブルの挙動を調べた。OK ノズルは、自吸式であるが、ここでは、CO₂の注入量を増やすために吸引だけに頼らず CO₂を加圧注入した。従って、水量と CO₂量のバランスによりマイクロバブルの発生状況が異なるため、より効率的に溶解し、孔からの漏洩が少なくなるような、最適な条件を得るように調整した。

マイクロバブルの発生状況を写真 4. 1-14 に示す。これは 300ml/分の水量に 300ml/分で CO₂を供給した時の状況である。

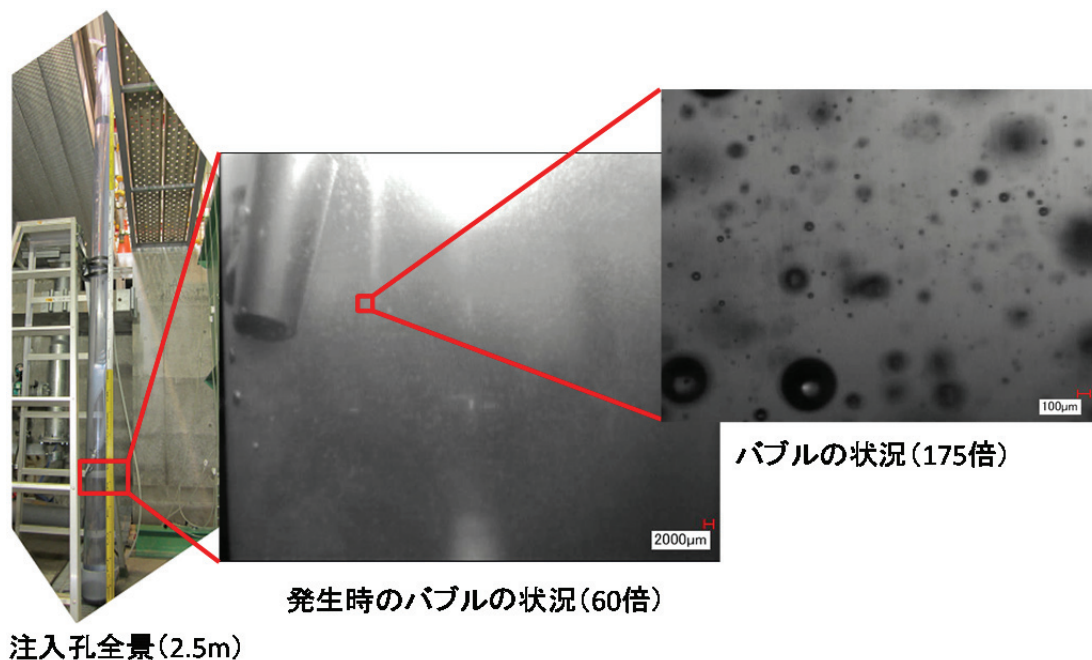


写真 4. 1-14 マイクロバブル発生状況

CO₂ マイクロバブル発生時の孔内の pH 変化を図 4. 1-6 に示す。

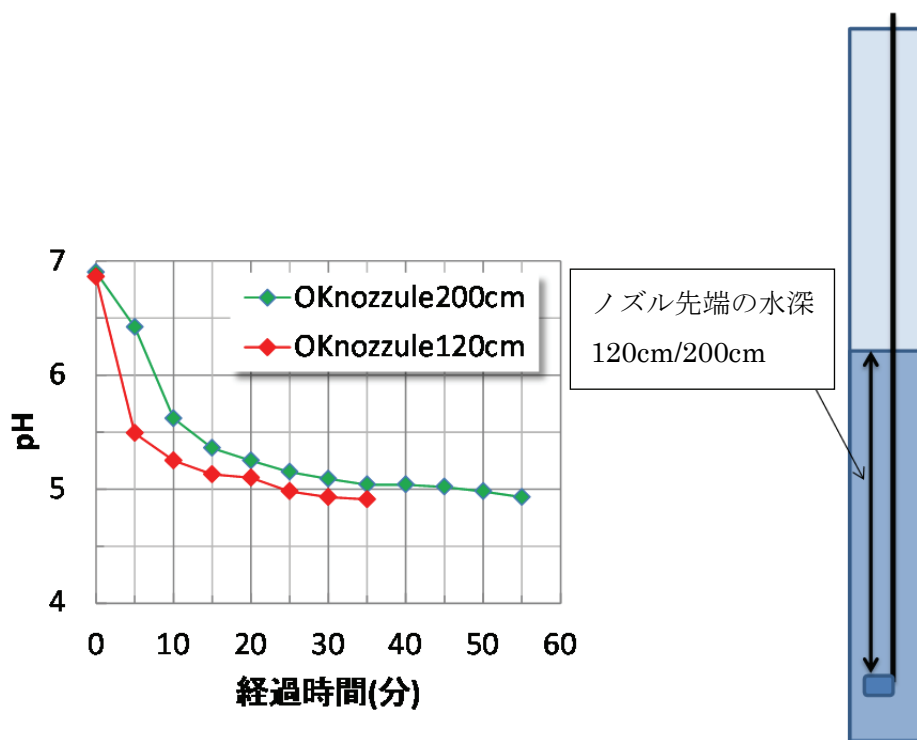


図 4.1-6 塩ビ管内で CO₂ マイクロバブルを発生させた場合の pH 変化

図 4.1-6 は、写真 4.1-14 の左の写真の透明アクリル管の最下部に設けた排水口において、5 分間隔で採取した水溶液の pH の値をプロットしたものである。凡例の 200cm と 120cm は発生装置先端の水深である。通水量 200mL/分で CO₂ は自給させた場合、水頭 120cmH₂O で細かいバブルが発生していたため、pH 低下も早く 4.8 程度で安定した。

ここでは、以下の 2 点計測すべき点が残されている。

- ・ pH が変化していることから溶解量が変化していることがわかるが、バブルの状況はどうなっているか、昨年の実験からの推測ではバブルは残留している。
- ・ このような CO₂ バブルが空隙に溶解水とともに浸入した場合の挙動は？ 遠方で溶解か？

4.2 岩石ブロック（大型土槽）の通液試験

孔内で発生させるバブルの状況を調べるために、予備的に透明アクリルパイプにより、散気管によるバブルの発生、および市販のマイクロバブル発生装置を用いた溶解特性について調べた。方法は以下のとおりである。

写真 4.2-1 に示すような土槽に中央の塩ビ管を通して CO₂ 溶解水を通水し、壁面に設置した排水パイプ（写真 4.2-2）から採取した水の pH の変化を調べた。

マイクロバブルの発生は前述の発生装置を用いた（写真 4.2-3）。

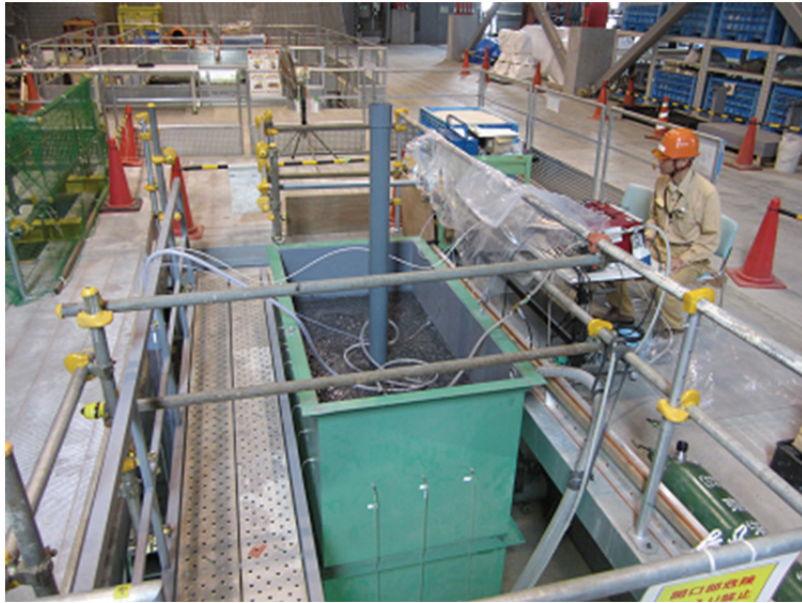


写真 4. 2-1 岩石ブロック（大型土槽）の通液試験全景



写真 4. 2-2 土槽内排水管設置状況



写真 4. 2-3 透明アクリル管内での CO₂ マイクロバブルの発生状況

ここでは、水量 300mL/分、CO₂ 量 300mL/分の条件でマイクロバブルを発生させ、中央断面の左右上部（H）、中央部（M）、下部（L）の排水口で採水した水の pH を 10 分毎に計測した。300 分の注入/排水を行った後、注入・排水を行わない状態で、8 日間（192 時間）まで時間間隔をおいて計測を行った。計測点の配置は図 4. 2-1 のとおりである。

排水は全て配管にて、土槽水位と同じ水位で排水させた、したがって流れの駆動力は 300mL/分の注水を行った時に生じた 200kPa の水圧にある。

土槽は、砂利を自然落下で詰め、水酸化カルシウム溶液で飽和させた後、二酸化炭素をガスで通すことにより 1 度中和させた。溶解固相としては、人工的に加えた炭酸およびカルシウムしか存在しないものである。その後、排水して再度水道水を満たし、全体の水の pH を測定した。

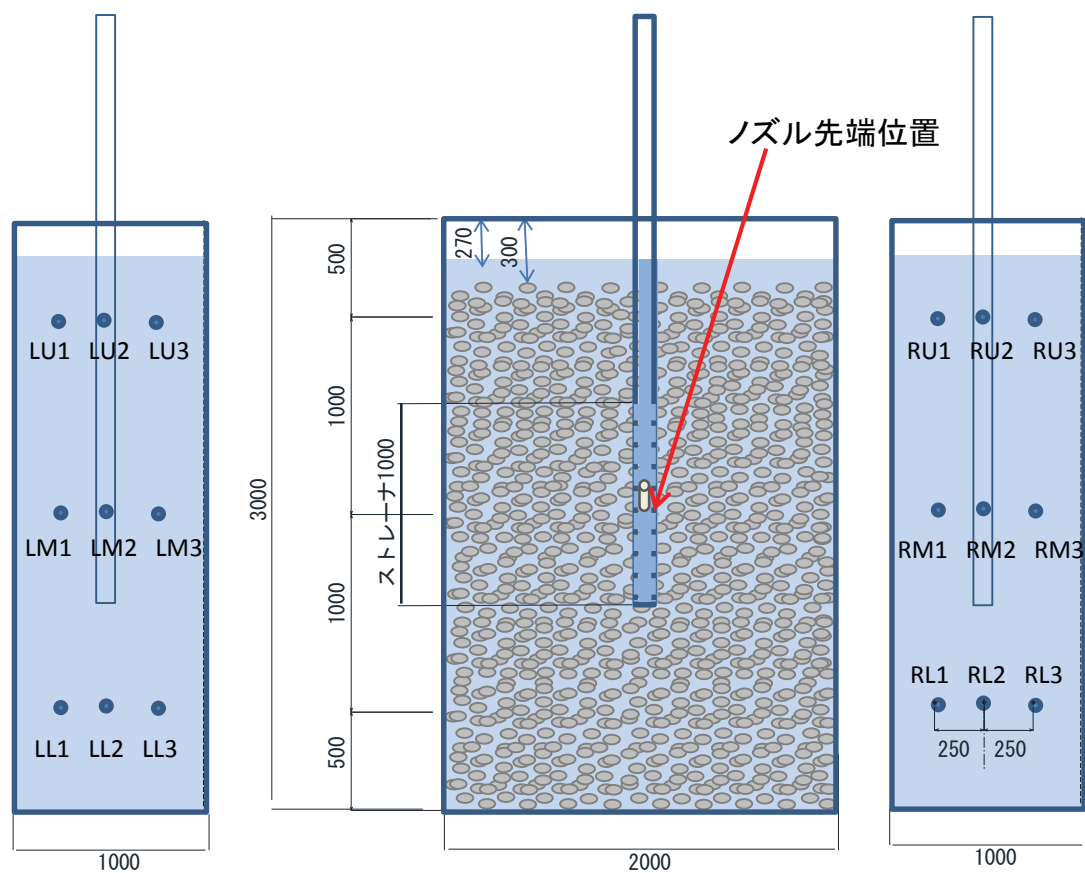


図 4. 2-1 土槽注入状況および排水水質計測点

表 4. 2-1 に各孔における排水量を示す。排水量は、排水孔のある高さにおいて、自由排水を 3 回行った平均を示してある。この結果からほぼ左右対称に砂利が詰まっているものと想定できるが、同一高さの他の孔と比べて RL3 孔の排水速度が小さいという状況である。

表 4. 2-1 各孔における排水量 (mL/sec)

上部孔No.	LU1	LU2	LU3	RU3	RU2	RU1
排水速度(ml/秒)	19.9	20.7	18.3	19.5	18.9	19.4
中央部孔No.	LM1	LM2	LM3	RM3	RM2	RM1
排水速度(ml/秒)	22.9	22.3	21.7	23.0	22.0	22.1
下部孔No.	LL1	LL2	LL3	RL3	RL2	RL1
排水速度(ml/秒)	27.6	28.3	28.4	18.0	27.8	25.0

塩ビ管のストレーナー部は、写真 4. 2-4 のように土槽長手方向にのみ注入されるように、1m 区間に直径 10mm の穴を 20mm ピッチで開けたものである。

従って、短期計測は、左右側面図の中央列の UML 計測口から採取した水の pH を、長期計測では、左右側面図の全計測口から採取した水の pH の経時変化を調べた。

土槽通過後の水に対して、日立製作所製の原子吸光分析計 Z-5310 を用いて行った陽イオンの分析結果を表 4.2-2 に示す。

表 4.2-2 排水の水質

試料 No.	カルシウム (mg/l)	マグネシウム (mg/l)	鉄 (mg/l)	マンガン (mg/l)	亜鉛 (mg/l)
試料 1	22	46	1 以下	1 以下	0.1 以下
試料 2	22	45	1 以下	1 以下	0.1 以下



写真 4.2-4 塩ビ管の注入端の状況 (φ10mm@20mm)

土槽への注入に用いたマイクロバブル発生装置は 300ml/分と 1000ml/分の 2 種類 (写真 4.2-5 参照) である。これらのマイクロバブル発生装置を用いて、表 4.2-3 に示す 3 ケースの実験を行った。

表 4.2-3 ブロック通液試験のケース

ケース 1	300ml/分 H ₂ O と 300ml/分 CO ₂ によるマイクロバブル注入試験
ケース 2	300ml/分 H ₂ O と 300ml/分 CO ₂ によるマイクロバブル注入再現試験
ケース 3	1000ml/分 H ₂ O と 700ml/分 CO ₂ によるマイクロバブル注入試験

以下にそれぞれについて説明する。



写真 4.2-5 マイクロバブル発生ノズル（左：300ml/分用、右：1000ml/分用）

4.2.1 ケース 1 通液試験

ケース 1 では、300ml/分の水道水に 300ml/分の CO_2 を OK ノズルにより注入した。写真 4.2-6 にノズルから出る溶液の pH 計測の状況を示す。ノズルから直接噴出される溶液の pH は 4.9 であった。

注入時間は、300 分で側方からの排水の pH が定常となったので注入を停止した。

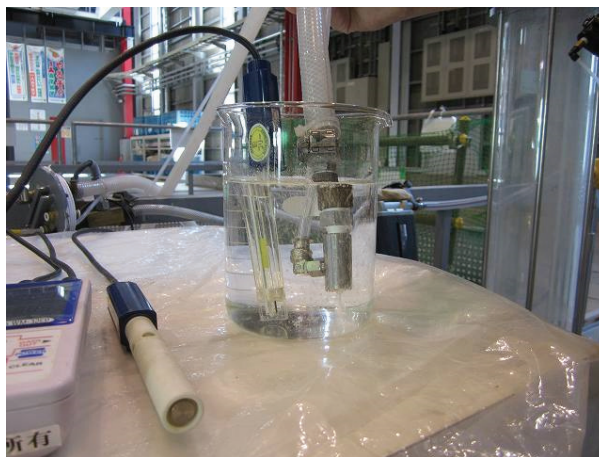


写真 4.2-6 300/300 での直接 pH 計測状況

図 4.2-2 と図 4.2-3 に注水量と注水圧の経時変化をそれぞれ示す。60 分から 70 分毎に水量と水圧が低下しているのは、水供給タンクの容量が 30L であるため、この時間でタンクに水を補給するために圧力を落としているためである。その他の時間では定流量 300ml/分は保たれている。

図 4.2-4 に CO_2 の注入量と塩ビ管からの排出量を示した。 CO_2 の注入量は 300ml/分に対して、排出量は、2.1ml/分であり、0.7%の注入損失となる。

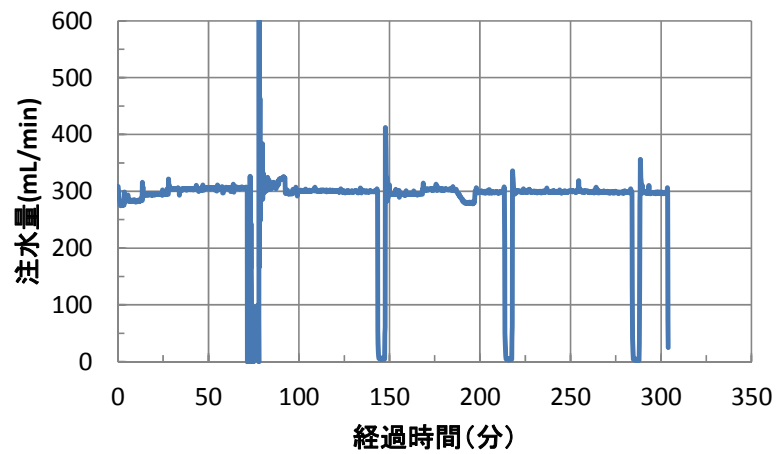


図 4. 2-2 注水量の経時変化

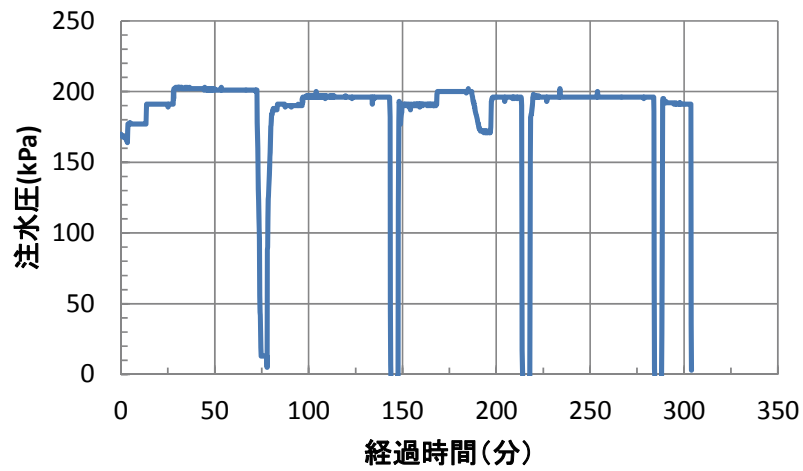


図 4. 2-3 注水圧の経時変化

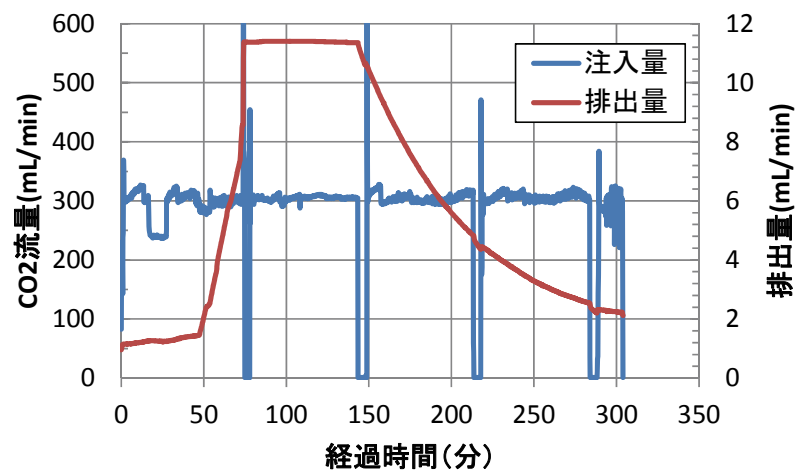


図 4. 2-4 CO₂ 注水量と漏気量の経時変化

短期計測における注入時計測結果を図 4.2-5 と図 4.2-6 に示す。図 4.2-5 は、右側面の中央列で計測された pH の経時変化、図 4.2-6 は、左側面の中央列で計測された pH の経時変化である。

図 4.2-5 では、下部（RL2）で採取された水が 70 分を経過したのちに徐々に pH の低下が観測された。中部と上部には変化は現れなかった。同様に、図 4.2-6 では、60 分経過後に下部で急激な pH の低下が観測された。その後、300 分の計測でほぼ定常状態となったので、注水を停止し、計測を継続した。

土槽内水量は、およそ $1 \times 2 \times 2.73 \times 1000 = 5460\text{L}$ である。注入した水量は、 $300\text{ml/min} \times 300\text{min} = 90000\text{ml} = 90\text{L}$ 、 CO_2 も同様に 90L （ 176.79g ）注入された。

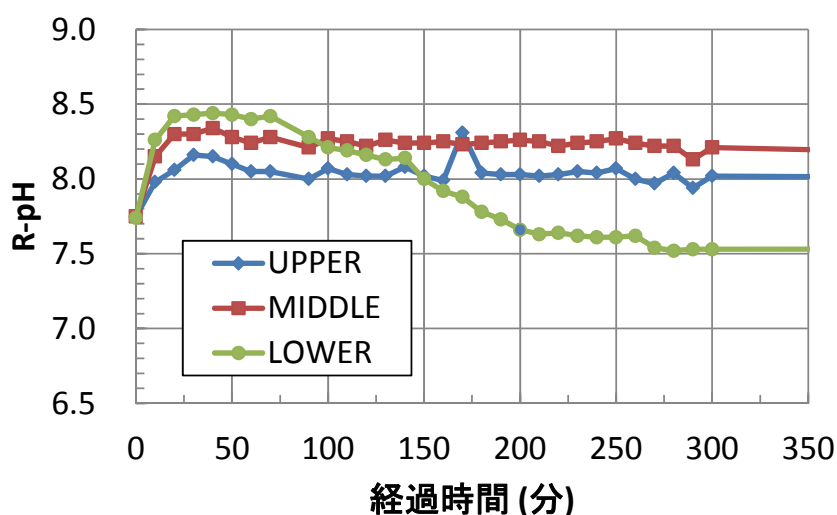


図 4.2-5 右側計測位置での pH の経時変化（ケース 1）

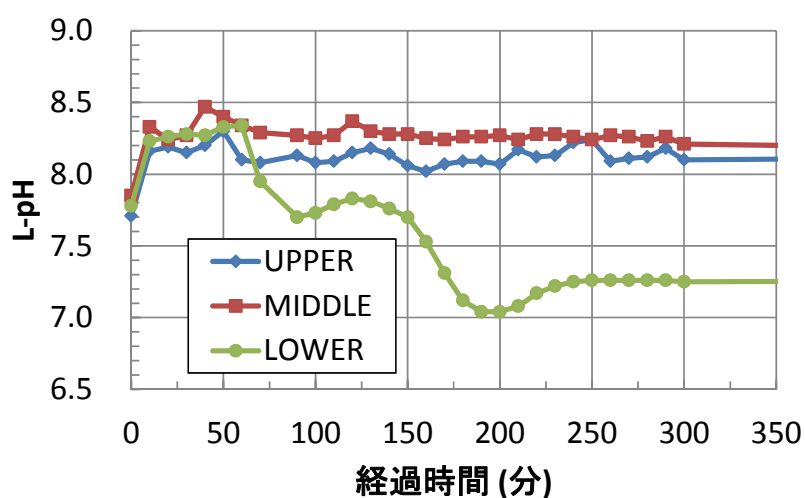


図 4.2-6 左側計測位置での pH 変化（ケース 1）

図 4.2-7 と図 4.2-8 に、注入停止後の流れがない状態まで長期計測した右側面の計測点の pH 経時変化と左側面の計測点の pH の経時変化をそれぞれ示した。

図 4.2-7 の右側面では、下部の 3 点が全て pH が低下し、その後若干上昇に転じた。他の計測点では明瞭な低下やその後の増加傾向はみられず、注入停止後も CO₂ 溶解水は到達していないとことがわかる。図 4.2-8 の左側面の計測点では、下段のすべての計測点 (LL1,LL2,LL3) に到達し、停止後は明瞭に上昇に転じている。なお、上段および中段の計測点では、CO₂ 溶解水の影響は見られない。

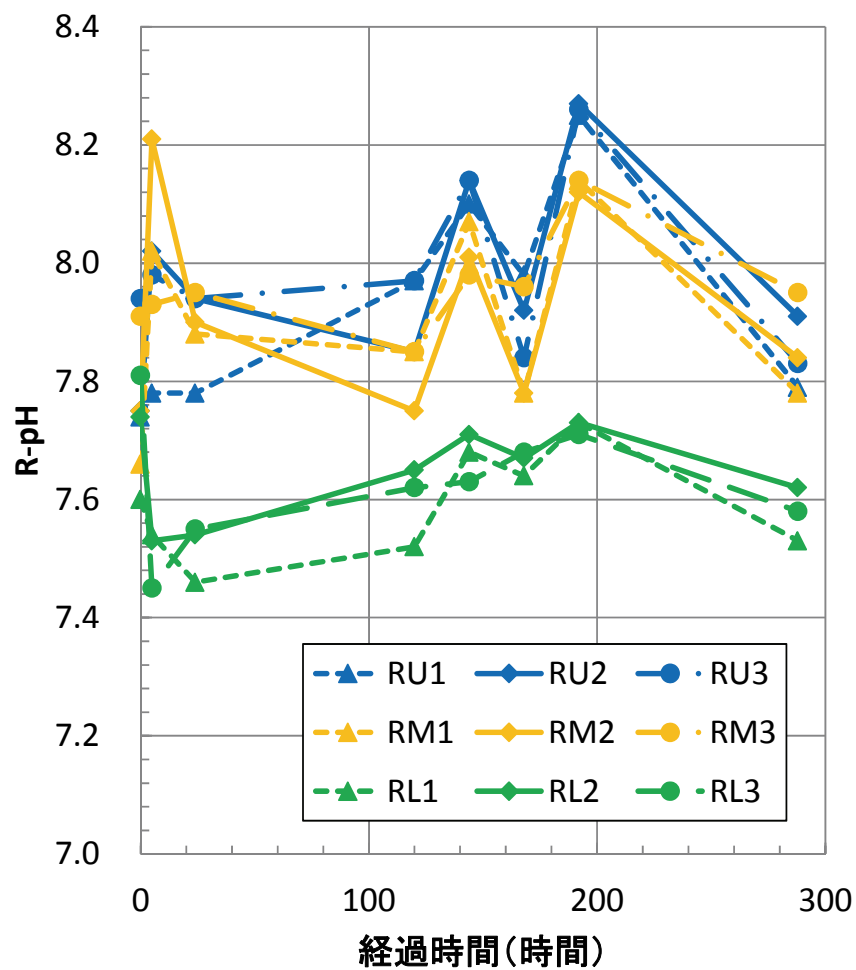


図 4.2-7 右側面における 12 日間の pH 変化 (ケース 1)

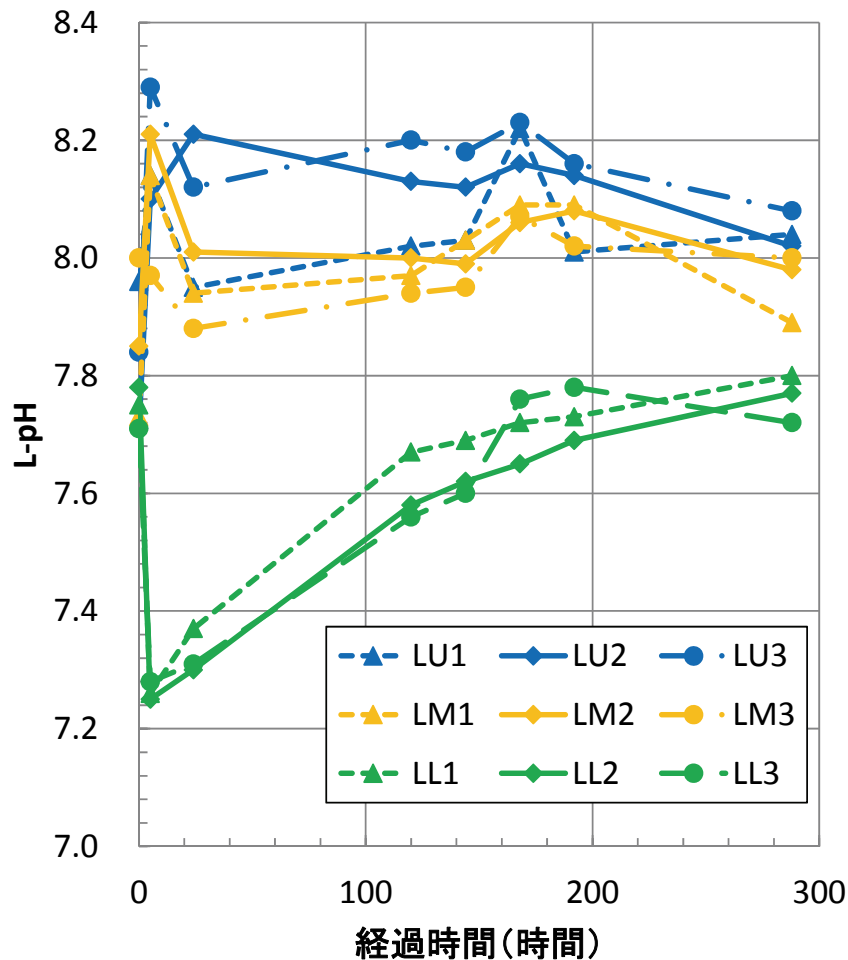


図 4.2-8 左側面における 12 日間の pH 変化（ケース 1）

4.2.2 ケース 2 通液試験

ケース 2 では、ケース 1 と同様、300mL/分の水道水に 300mL/分の CO₂ を OK ノズルにより注入して再現性を示したケースである。

注入時間は、480 分で側方からの排水の pH が定常となったことを確認して注入を停止した。したがって、144L の水と 144L の CO₂ を注入したことになる。

図 4.2-9 と図 4.2-10 に注水量と注水圧の経時変化をそれぞれ示す。定流量 300ml/分は保たれており、その時の圧力は 250kPa であった。ケース 1 より 50kPa 高い圧力となっており、ケース 1 の状態よりも注入に対する抵抗が増している。抵抗の増加は、間隙の目詰まりが考えられるが、短時間での炭酸カルシウムの析出によることは考え難いので、ケース 1 の実験によりできた水みちが注入停止により細粒分が再配置したことが考えられる。

図 4.2-11 に CO₂ の注入量と塩ビ管からの排出量を示した。CO₂ の注入量は 300ml/分に対して、排出量は、0.9ml/分であり、0.3%の注入損失となる。

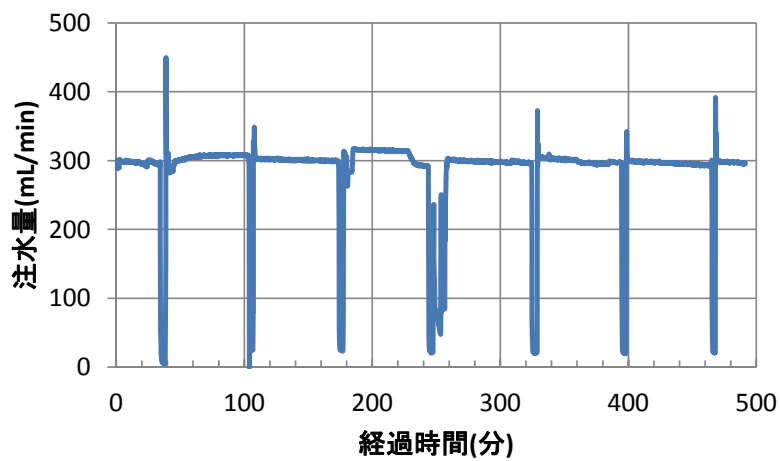


図-4. 2. 9 注水量の経時変化

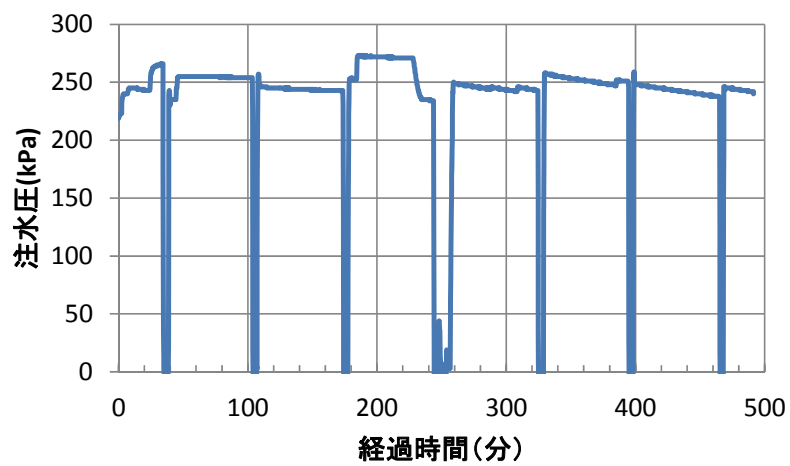


図 4. 2-10 注水圧の経時変化

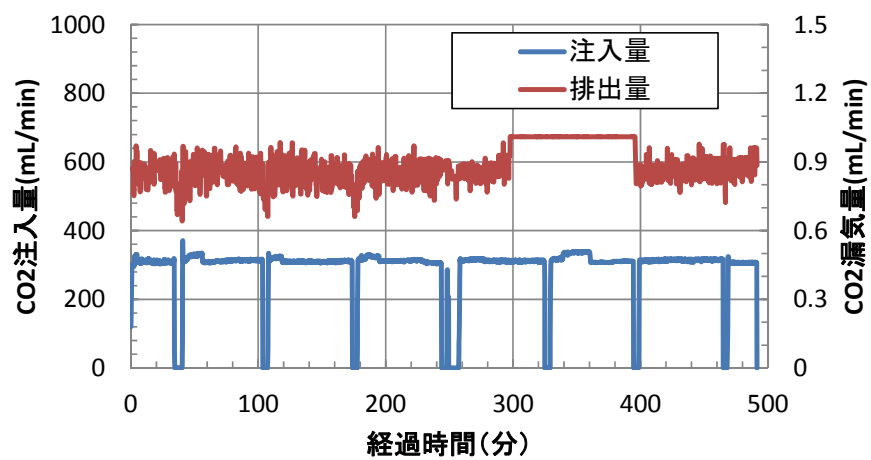


図 4. 2-11 注水圧の経時変化

短期計測における注入時の pH の計測結果を図 4. 2-12 と図 4. 2-13 に示す。図 4. 2-12 は、右側面の中央列で計測された pH の経時変化、図 4. 2-13 は、左側面の中央列で計測された pH の経時変化である。

図 4. 2-12 では、下部 (RL2) で採取された水が 200 分を経過したのちに徐々に pH の低下が観測された。中部と上部には変化は現れなかった。同様に、図 4. 2-13 でも、ほぼ同時間の 200 分経過後から pH の低下が観測された。その後、450 分以降ではほぼ定常状態となったので、480 分で注水を停止し、長期計測を継続した。

注入した水量は、 $300\text{mL}/\text{min} \times 480\text{min} = 144000\text{mL} = 144\text{L}$ 、 CO_2 も同様に $144\text{L} (282.9\text{g})$ 注入された。ケース 1、ケース 2 とともに最下部の計測点でのみ pH の低下がみられたことから CO_2 溶解水は底部に沈降しながら移行していると判断される。

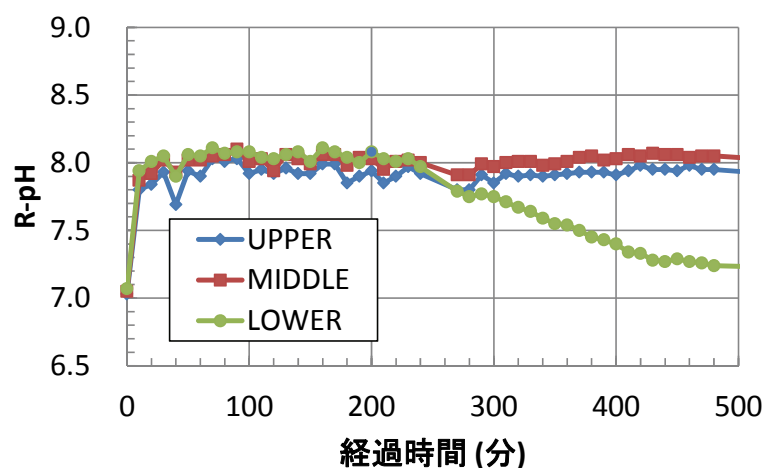


図 4. 2-12 右側計測位置での注入時 pH の経時変化 (ケース 2)

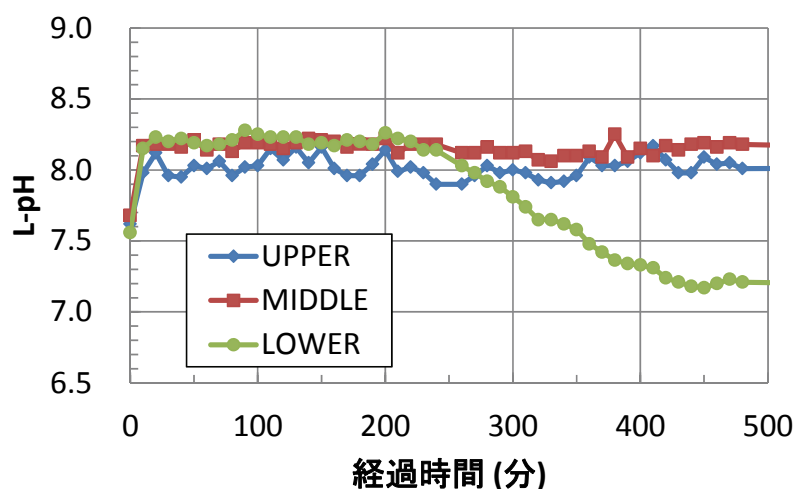


図 4. 2-13 左側計測位置での注入時 pH の経時変化 (ケース 2)

注入停止後の流れがない状態で4日間の長期計測した右側面の計測点の pH の経時変化と左側面の計測点の pH の経時変化を図 4.2-14 と図 4.2-15 にそれぞれ示した。

図 4.2-14 の右側面では、注入時下部の3点が8時間の注入により全て pH が低下し、その後上昇し、24時間後には再度低下し、その後上昇した。この傾向は、上段、中段の計測点でも同様であった。注入停止後の pH の上昇低下は CO₂ 溶解水の採水時の移流か拡散によるものと考えられる。図 4.2-15 の左側面の計測点では、下段の計測点 (LL1,LL2,LL3) すべてに CO₂ 溶解水が到達し、停止後もその値を保っている。上段および中段の計測点では、CO₂ 溶解水の影響は見られない。ケース1の計測期間と比べて短い、4日間静置された状態で下部に到達した CO₂ 溶解水は中和化されていると考えられる。ケース1 (CO₂ 注入量 90L) との違いは、注入量がケース2の方が多い (CO₂ 注入量 144L) 点である。

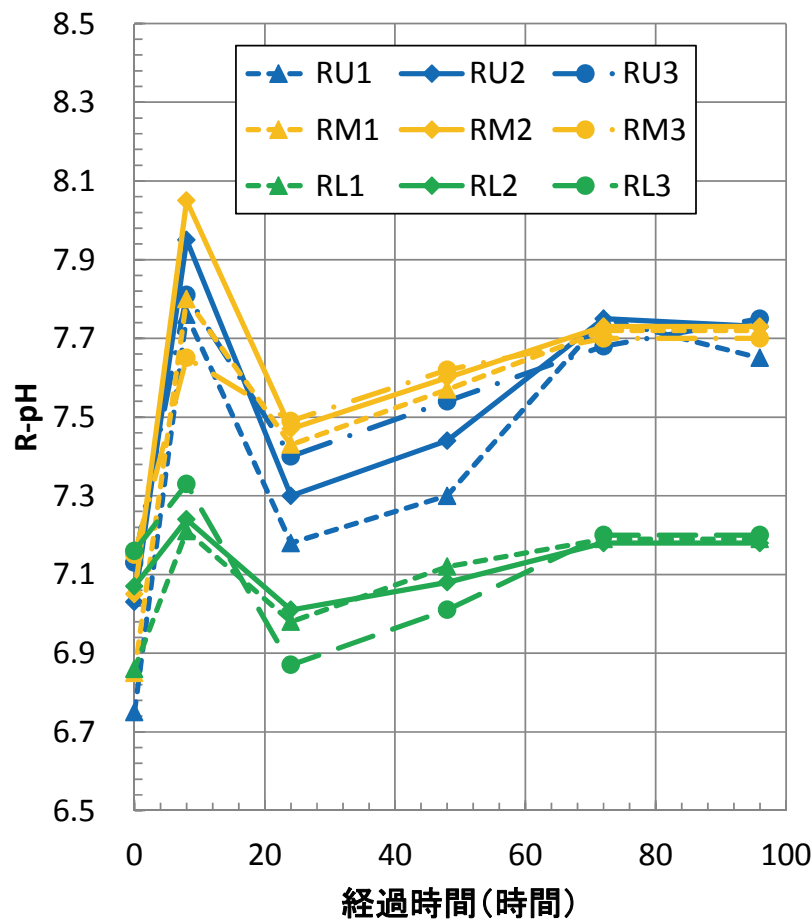


図 4.2-14 右側計測位置での pH の4日間経時変化 (ケース2)

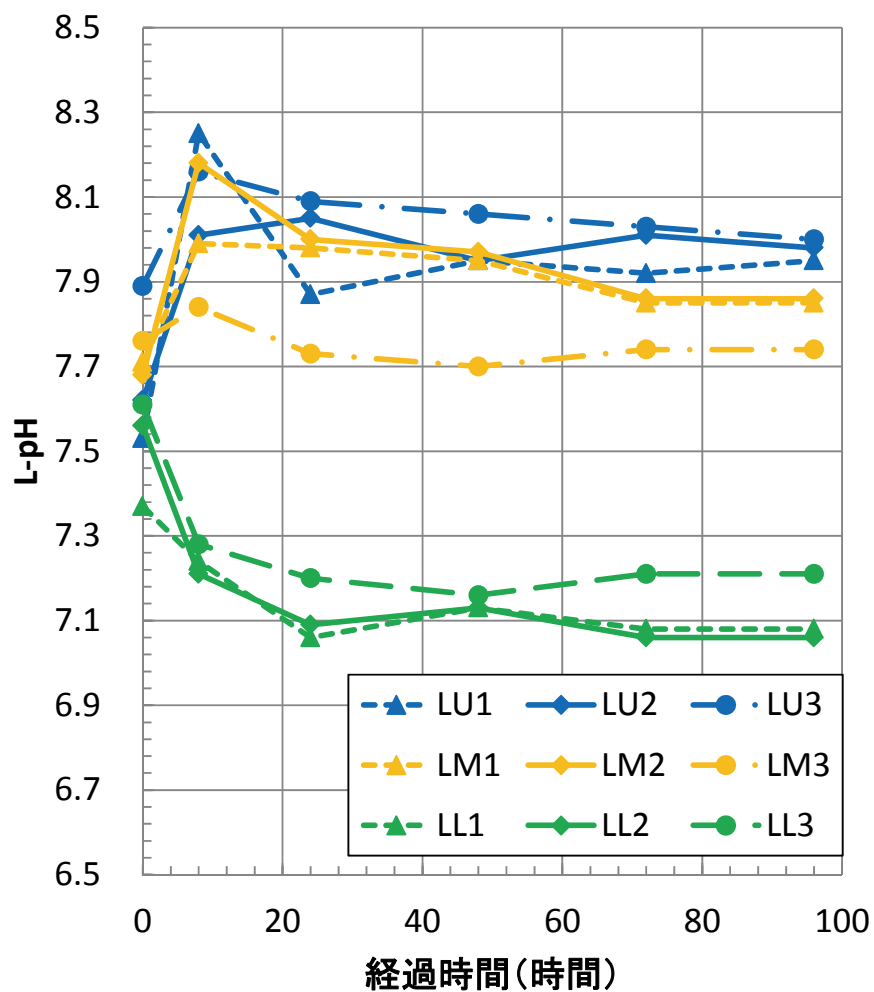


図 4.2-15 左側計測位置での pH の 4 日間経時変化（ケース 2）

4.2.3 ケース 3 通液試験

ケース 3 では、1000ml/分のマイクロバブル発生ノズル用いて注入を行った。注水量は 1000ml/分とし、CO₂ の注入量は写真 4.2-7 に示すようにバブルの発生状況を確認しながら調整を行い、700ml/分とした。注入時間は 110 分であり、注水量は 110L、CO₂ の注入量は 77L（151g）である。



写真 4. 2-7 1000mLOK ノズルのバブル発生状況

図 4. 2-16 と図 4. 2-17 に注水量と注水圧の経時変化をそれぞれ示す。定流量 1000ml/分は保たれており、その時の圧力は 0.1kPa であった。

図 4. 2-18 に CO₂ の注入量と塩ビ管からの排出量を示した。CO₂ の注入量は 700ml/分に対して、排出量は、2.5ml/分であり、0.34%の注入損失となる。

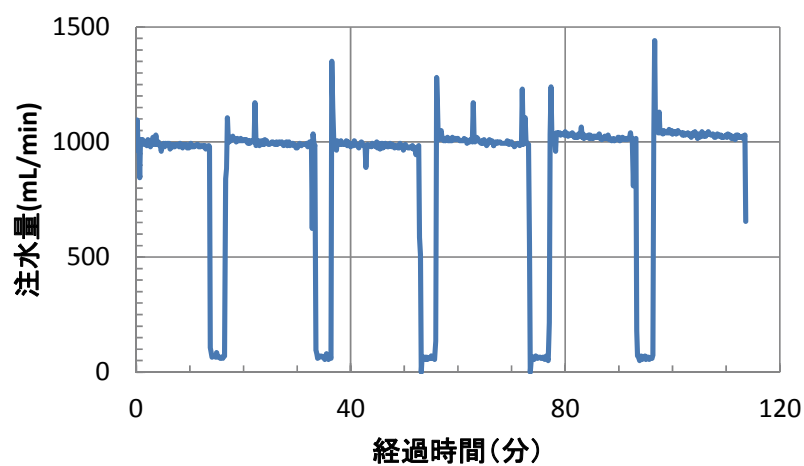


図 4. 2-16 注水圧の経時変化

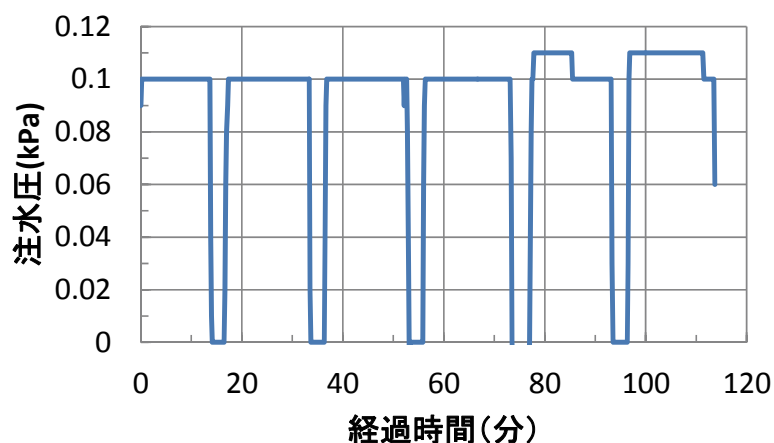


図 4. 2-17 注水圧の経時変化

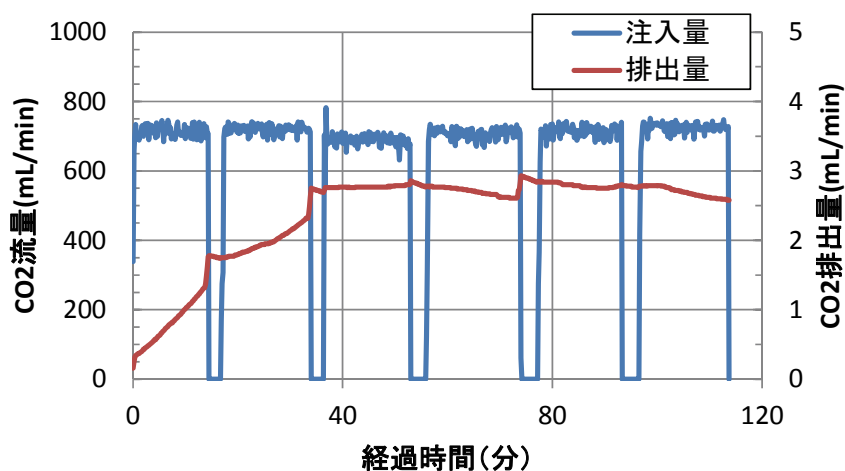


図 4. 2-18 注水圧の経時変化

短期計測における注入時計測結果を図 4. 2-19 と図 4. 2-20 に示す。図 4. 2-19 は、右側面の中央列で計測された pH の経時変化、図 4. 2-20 は、左側面の中央列で計測されたそれである。

図 4. 2-19 では、初期の上昇が無く、上中下ほぼ同様な傾向で pH の低下がみられた。90 分経過後から下部が上・中部より大きく低下し始めた。図 4. 2-20 では、70 分注入後から pH の明瞭な低下が観測され 110 分で注入を停止した。

注入した水量は、 $1000\text{mL/min} \times 110\text{min} = 110\text{L}$ 、 CO_2 は 77L (151g) 注入された。ケース 1、ケース 2 と同様、下部計測点でのみ pH の明瞭な低下がみられたことから CO_2 溶解水は底部に沈降して移行していると判断される。

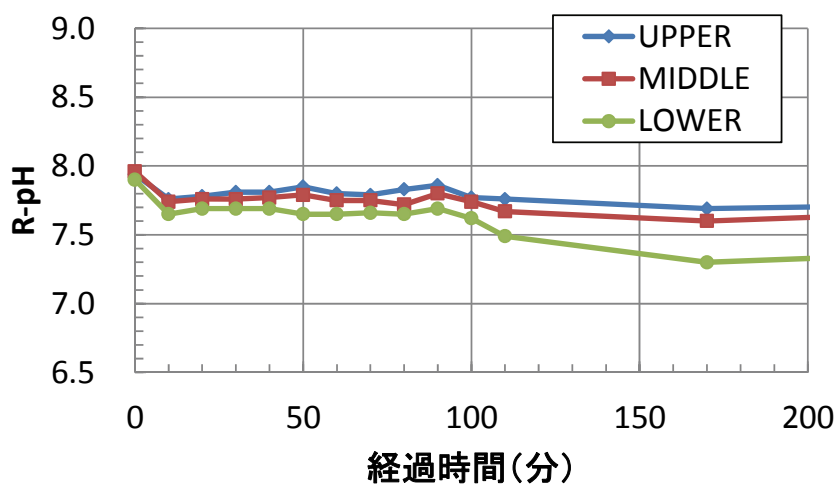


図 4.2-19 右側計測位置での注入時 pH の経時変化（ケース 3）

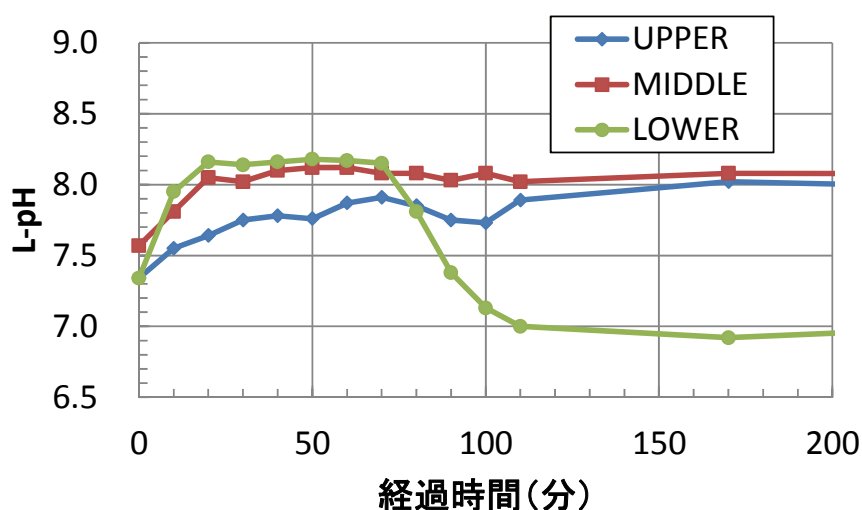


図 4.2-20 左側計測位置での注入時 pH の経時変化（ケース 3）

図 4.2-21 と図 4.2-22 に、注入停止後の流れがない状態で 9 日間の長期計測した右側面の計測点の pH 経時変化と左側面の計測点の pH 経時変化をそれぞれ示した。

図 4.2-21 の右側面では、注入時点で全計測点が pH の若干の低下がみられ、停止 48 時間時点でさらに全計測点が低下した。この傾向は pH の計測精度とともに検証の追試が必要と思われる。図 4.2-22 の左側面の計測点では、下段の計測点（LL1,LL2,LL3）すべてに到達し、停止後はケース 1 と同様増加した。注入停止後のリバウンドが見られたケース 1（CO₂ 注入量 90L）とリバウンドなしのケース 2（CO₂ 注入量 144L）と比べるとケース 3（CO₂ 注入量 77L）での CO₂ 注入量がケース 1 に近いことからこの挙動は注入量に依存した挙動である可能性が考えられる。

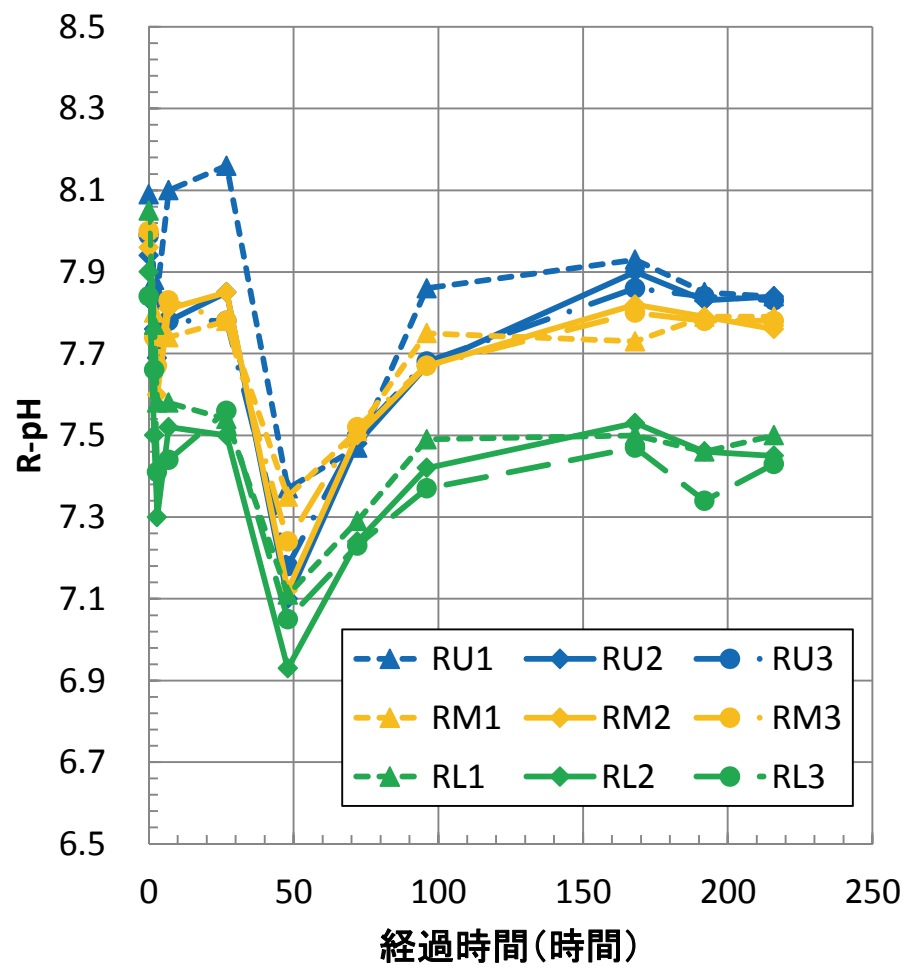


図 4. 2-21 右側計測位置での pH の 9 日間経時変化（ケース 3）

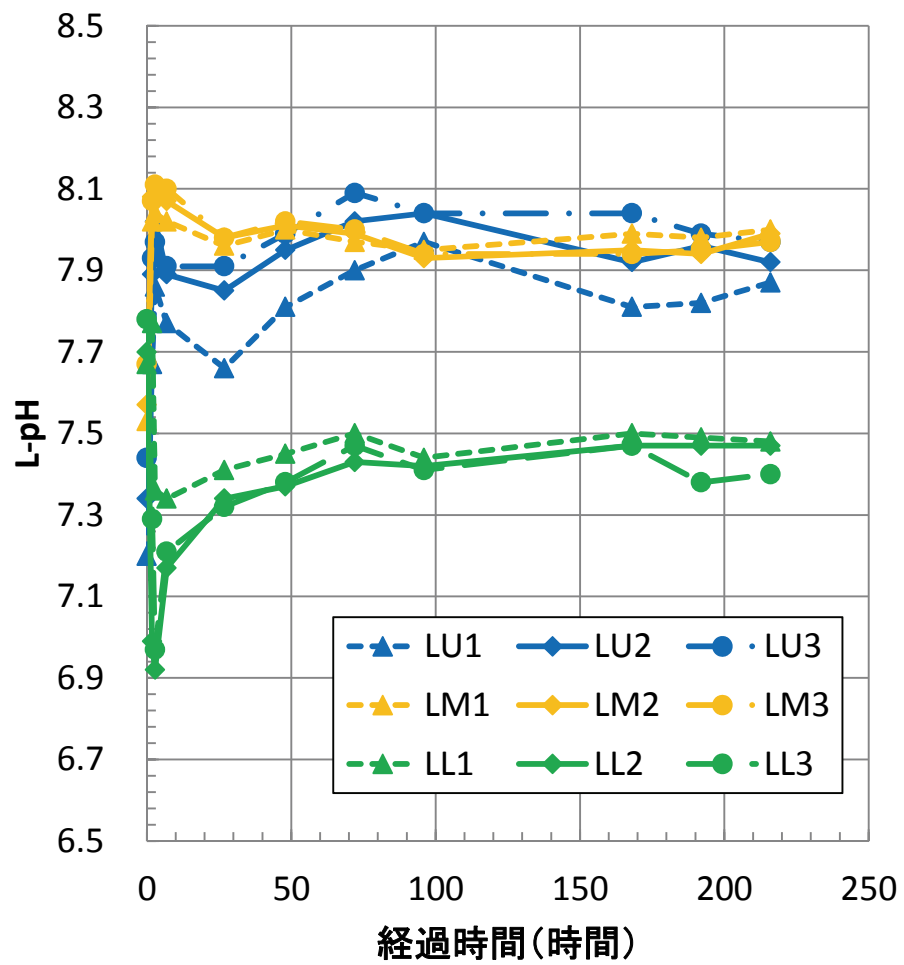


図 4. 2-22 左側計測位置での pH の 9 日間経時変化（ケース 3）

4.3 岩石カラムの通液試験

4.3.1 岩石試料の中和能力簡易測定

採取した上総層群砂岩および泥岩の密度、含水比、間隙率の測定結果を表 4.3-1 に示す。

表 4.3-1 上総層群砂岩および泥岩の密度、含水比、間隙率

岩石名	各状態における試験片の重量(g)				試験片の 体積(cm ³)	各状態における密度(g/cm ³)			含水比(%)	吸水比(飽 和吸水比)	間隙率(%)
	自然岩水 空中重量W	強制乾燥空 気中重量W _d	飽和含水空 気中重量W _s	飽和含水 水中重量W _w		自然 $\rho = w/v$	強制乾燥 $\rho d = wd/v$	飽和含水 $\rho z = ws/v$			
					$V = (ws - ww) / (\rho w)$				$w = (W - Wd) / Wd \times 100$	$ab = (Ws - Wd) / Wd \times 100$	$n = (Ws - Wd) / (\rho w \times V) \times 100$
砂岩1	184.96	151.430	184.96	95.38	89.58	2.065	1.690	2.065	22.14		37.4
砂岩2	72.95	60.000	72.95	37.43	35.52	2.054	1.689	2.054	21.58		36.5
砂岩3	53.85	44.21	53.85	27.73	26.12	2.062	1.693	2.062	21.81		36.9
泥岩1	222.91	183.11	222.91	114.75	108.16	2.061	1.693	2.061	21.74		36.8
泥岩2	205.83	168.51	205.83	106.07	99.76	2.063	1.689	2.063	22.15		37.4
泥岩3	290.86	240.03	290.86	151.55	139.31	2.088	1.723	2.088	21.18		36.5

上総層群泥岩の簡易溶出試験を行い、当該岩盤の酸性緩衝能力を調べた。



写真 4.3-1 上総層群泥岩試料

写真 4.3-1 の試料を乳鉢で粉体状にして試料ビンに 50g 投入し、精製水 200ml および CO₂200ml を加え、5 分間の手振とう攪拌後（写真 4.3-2）、一晩放置（写真 4.3-3）して pH 緩衝能力の有無を判断した。

結果を表 4.3-2 に示す。



写真 4. 3-2 振とう攪拌後の状況

右：精製水 200ml に対して粉体試料 50g

左：CO₂ 溶解水 200ml に対して粉体試料 50g

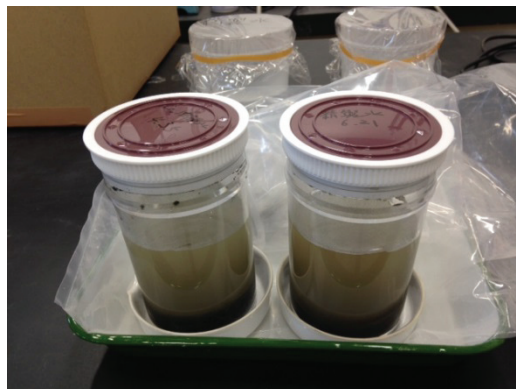


写真 4. 3-3 一晚静置後の状況

表 4. 3-2 pH 計測結果

17.6℃	炭酸水	精製水
11/26 17:00 (試料投入前)	4.35	6.23
11/27 9:00	6.23	8.51

写真 4. 3-3 の上澄液を分析し、陽イオンとしては、表 4. 3-3 のような成分が検出された。

表 4. 3-3 水質試験結果

試料	カルシウム (mg/l)	マグネシウム (mg/l)	鉄 (mg/l)	マンガン (mg/l)	亜鉛 (mg/l)
精製水	4	77	6	1 以下	0.1 以下
CO ₂ 溶解水	22	135	1 以下	1 以下	0.1 以下

土槽の作成に当たって、珪砂も使用するため、CO₂ バブル水、精製水、および水道水を用いてそれらへの溶解特性を調べた。結果を表 4. 3-4、図 4. 3-1、および図 4. 3-2 に示す。図中、青が上総層群試料、茶が珪砂で、凡例は、表 4. 3-4 に対応している。

図 4. 3-2 に見られるように 6 時間までの精製水、および水道水への試料の浸漬により、上総層群試料は大きく pH が上昇したが、珪砂ではほとんど変化がなかった。しかし、CO₂ バブル水に浸漬すると上総層群・珪砂とも若干の pH 緩衝能力が認められた。

表 4.3-4 pH 測定結果

試料			溶液	初期値	1時間後	3時間後	5時間後	72時間後	96時間後	120時間後
No.1	上総層	CO2バブル水	4.93	5.35	5.69	5.76	5.6	5.89	5.93	6.27
No.2		精製水	6.91	9.51	10.01	10.17	10.14	9.32	9.78	9.97
No.3		水道水	7.11	8.56	8.75	8.88	8.84	9.17	9.13	9.32
No.4	ケイ砂	CO2バブル水	4.93	5.15	5.28	5.32	5.33	5.47	5.59	5.81
No.5		精製水	6.91	6.54	6.63	6.61	6.5	6.56	6.6	6.79
No.6		水道水	7.11	6.88	7	7.02	7.05	7.26	7.34	7.36

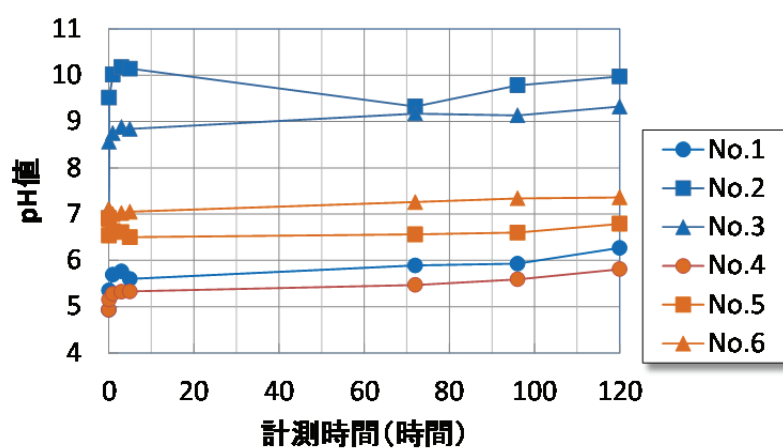


図 4.3-1 水浸静置による pH の変化

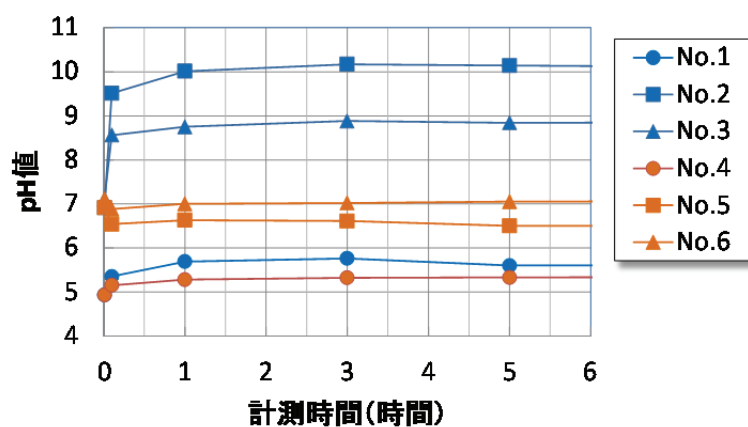


図 4.3-2 水浸静置による pH の変化（初期拡大）

4.3.2 上総層群砂岩カラムの通液試験

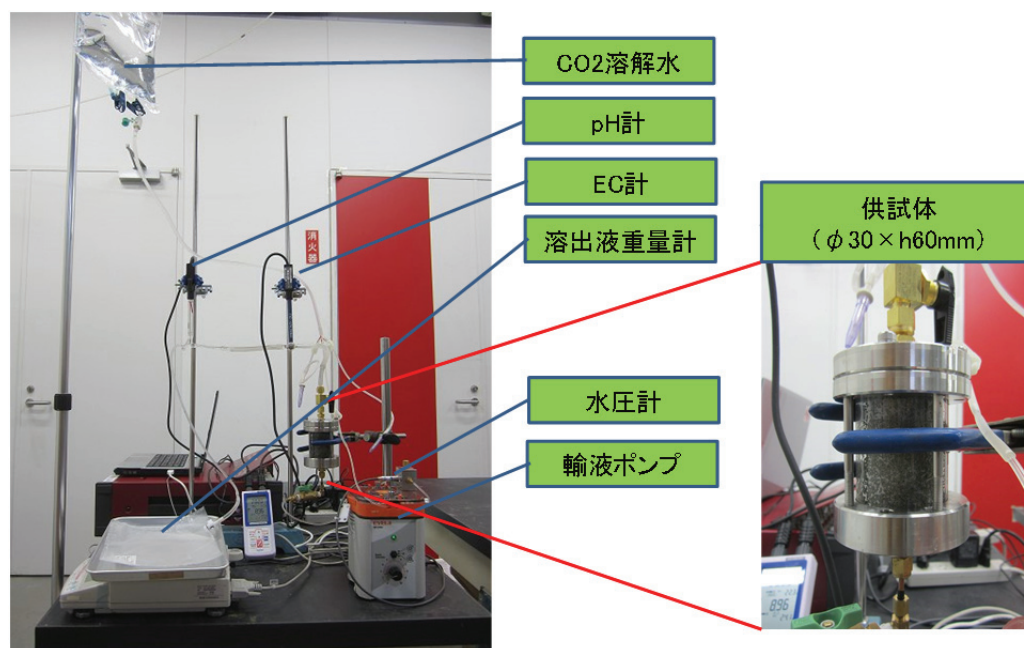
上総層群砂岩カラムの通液試験状況を図 4.3-3 に示す。

試験方法は次のようである。

①写真に示すように密度 1.5g/cm^3 で砂をモールドに 3 層の突固めにより詰める。

（試料重量：113.10g、円柱体積：75.40 cm^3 、間隙率：27.4%）

- ②精製水にて供試体を下部から通水させて飽和させるとともに、供試体から流量計測バッグまでの配管を精製水で満たす。
- ③マイクロバブルで作成した CO₂溶解水入りのバッグを定流量輸液ポンプの入力側に繋ぎ、出力側を計器配管に繋ぐ。
- ④pH、EC、流量、注水圧を 1 分間隔にて自動計測する。



通液実験全景

砂岩試料

図 4.3-3 カラム通液試験状況

時間－流量関係を図 4.3-4 に示す。定流量ポンプを用いており、流量はそれぞれの設定条件で一定である。

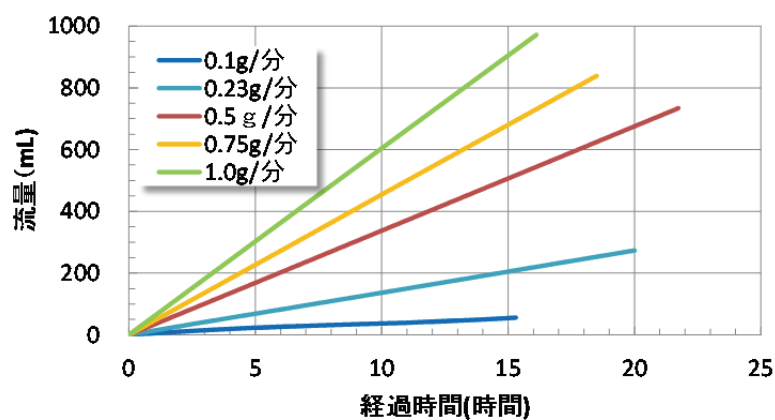


図 4.3-4 流量の経時変化（定流量）

各ケースにおける通水時の注入圧の経時変化を図 4.3-5 に示す。

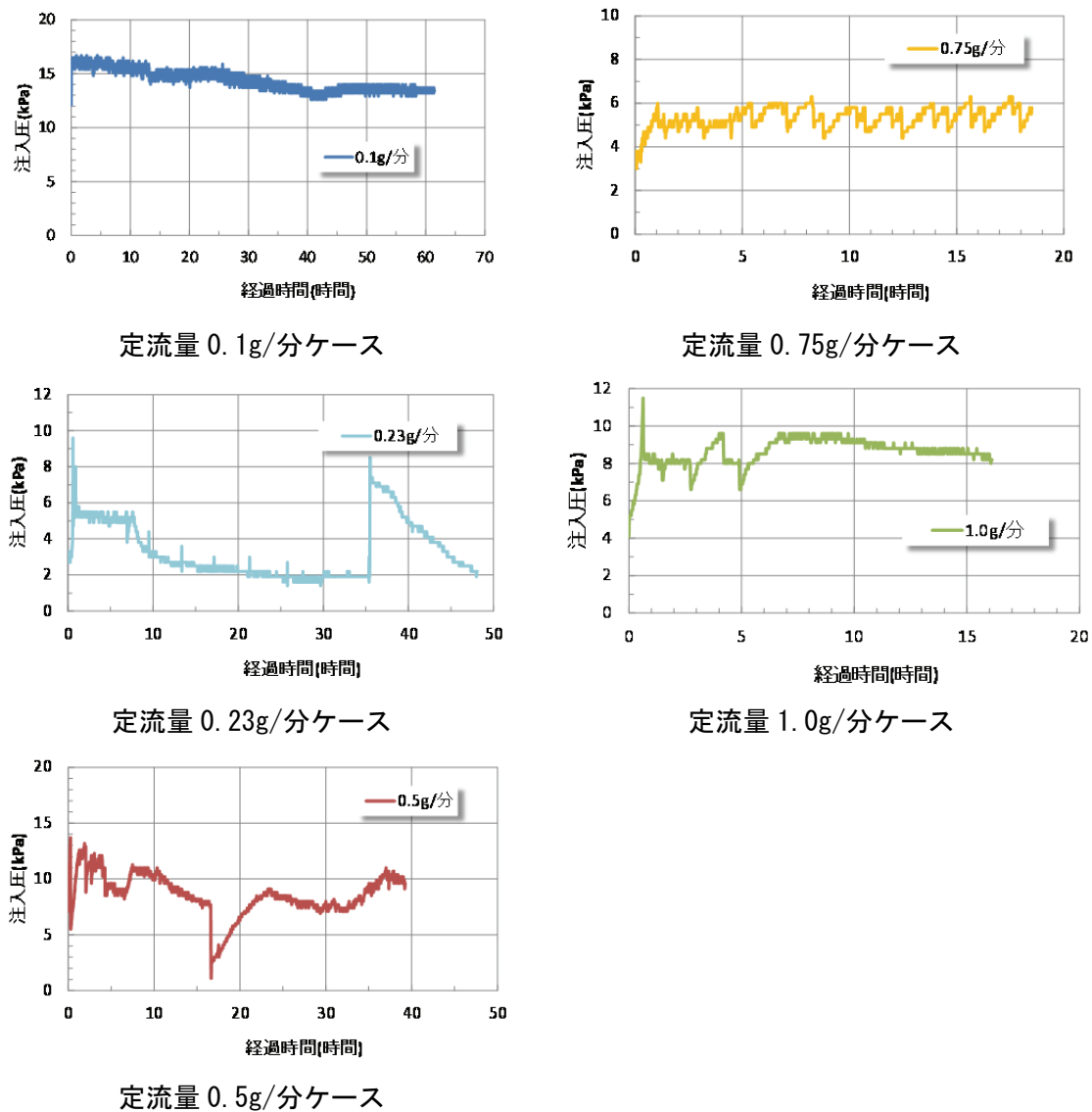


図 4.3-5 注入圧の経時変化

pH の経時変化を図 4.3-6 に示す。図 4.3-6 より、まず配管内の精製水が流出後、試料内にあった精製水に上総砂層の成分が溶解してアルカリ側となった溶液が排出される。これより毎分 1.0g 程度の緩速注入であれば、CO₂ 溶解水はピストンで精製水を押し出すような挙動をすることが推定される。その後、供試体内で中和化した CO₂ 溶解水が流出し、徐々に中和 (≒pH7) に近づく。

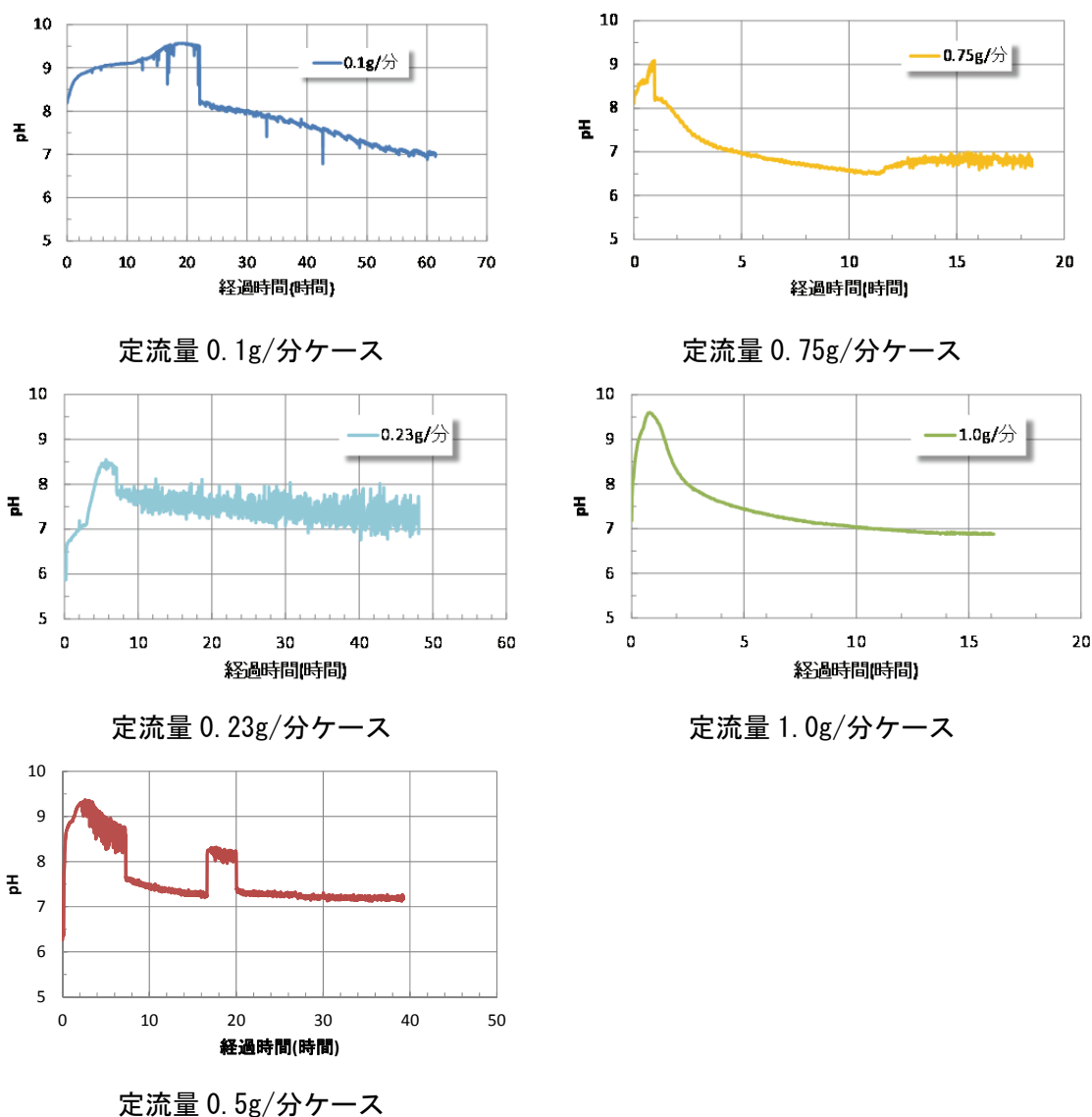


図 4.3-6 pH の経時変化

図 4.3-7 に全ての通液流量に対して pH の変化をプロットしたグラフを示した。また、図 4.3-8 には初期のピークを越えた範囲までを分かり易くするため拡大して示した。表 4.3-2 に各注入速度での諸量をまとめた。初期値は計測システム内を満たした純水の pH である。ピーク値は、試料内に飽和した純水と試料との反応により上昇したもので、ピーク流量はそれまでの通液量、収束値は定常となった pH の値、収束流量はそれまでの通液量である。ピークから収束までの低下速度を

$$(\text{ピーク値} - \text{収束値}) / (\text{収束通液量} - \text{ピーク通液量}) \times 1000$$

で計算したものを示した。流量に対する低下率は、0.1g/分を除いてほぼ同様に値となった。0.1g/分については追試が必要である。

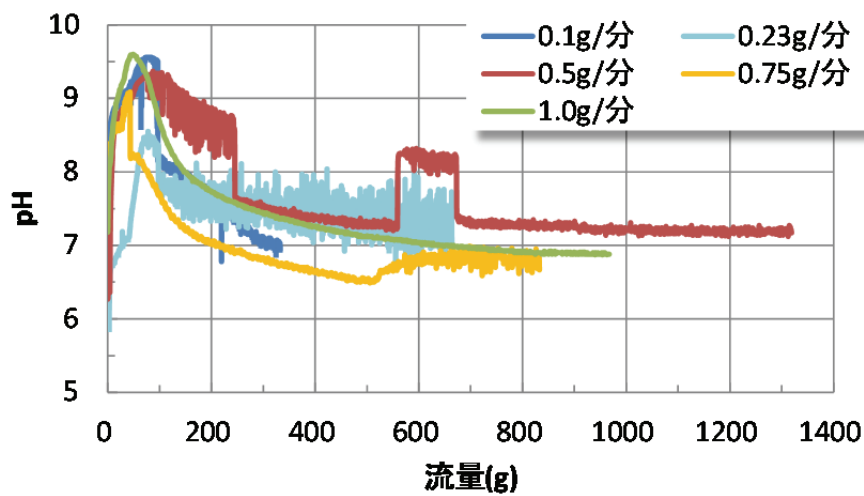


図 4.3-7 pH の流量に対する変化

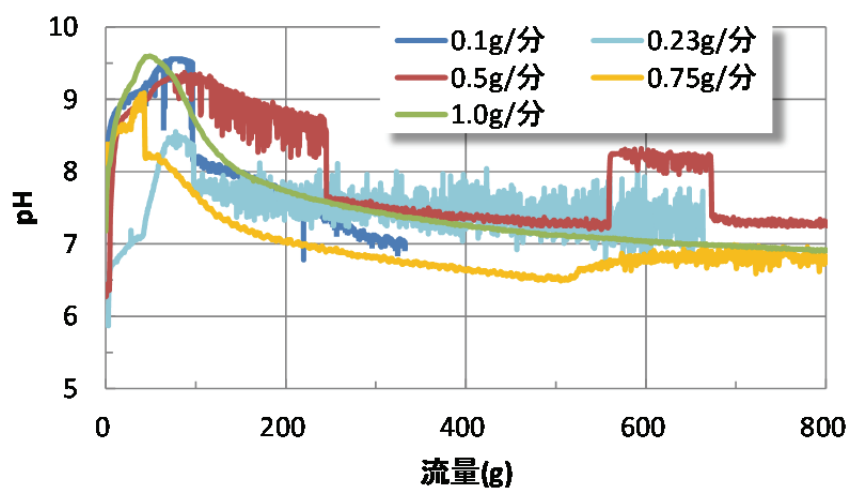


図 4.3-8 pH の流量に対する変化（拡大）

表 4.3-2 pH 計測結果の諸量

速度 (g/分)	初期値	ピーク値	ピーク流量	収束値	収束流量	低下速度 (pH/kg)
0.1	8.19	9.52	75.6	6.7	332	11.0
0.23	5.97	8.50	76.6	7.36	402	3.5
0.55	6.27	9.37	87.4	7.31	660	3.6
0.75	8.11	9.09	42.8	6.76	632	4.0
1.0	7.18	9.59	51.0	6.88	837	3.4

EC の経時変化を図 4.3-9 に示す。図 4.3-9 ではピーク値のバラつきにより縦軸スケールが異なるが、収束値は 0.1g/分のケースを除いてほぼ 50mS/m に収束している。

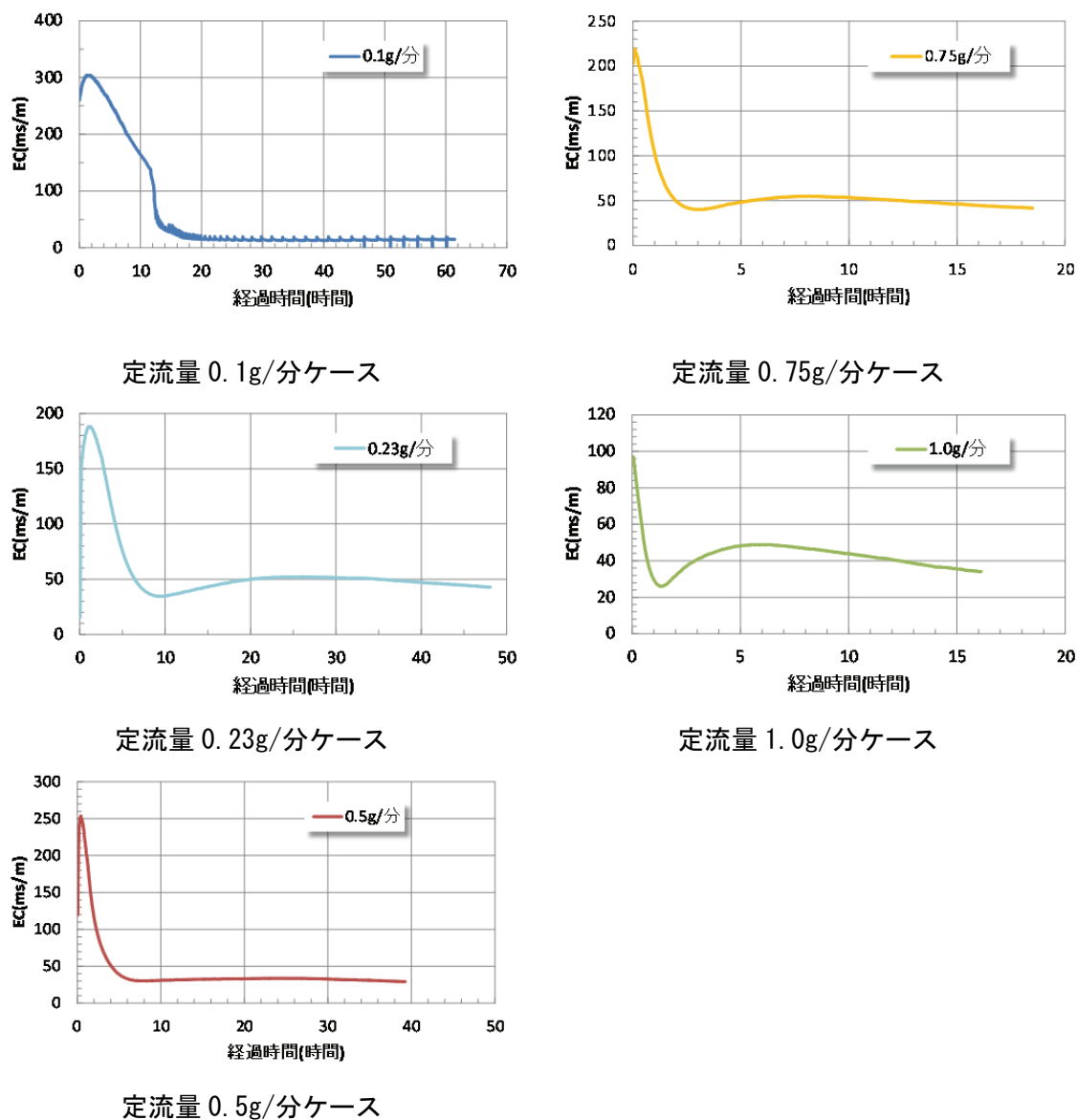


図 4.3-9 EC の経時変化

図 4.3-10 に通液流量に対して EC の変化をプロットしたグラフを示した。また、図 4.3-11 には初期のピークまでを分かりやすくするため拡大して示した。表 4.3-3 に各注入速度での諸量をまとめた。初期値は計測システム内を満たした純水の EC である。ピーク値は、試料内に飽和した純水と試料との反応により上昇したもので、ピーク流量はそれまでの通液量、収束値は定常となった EC の値、収束流量はそれまでの通液量である。ピークから収束までの低下速度を

(ピーク値－収束値) / (収束流量－ピーク流量)
 で計算したものを示した。EC の低下速度にはばらつきがあり流量との関係は認められない。

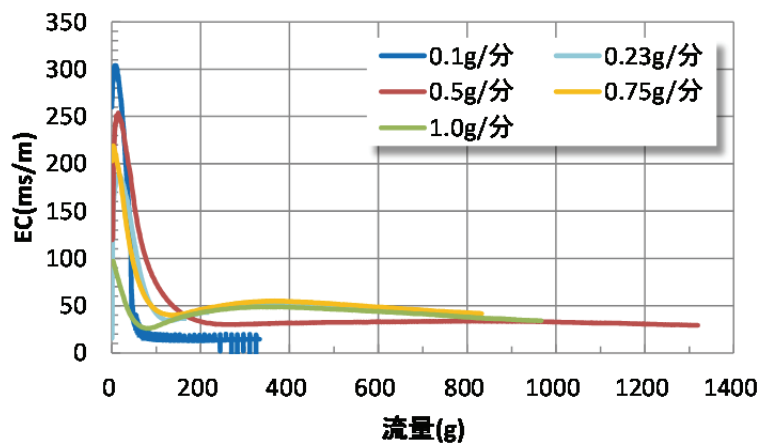


図 4.3-10 EC の流量に対する変化

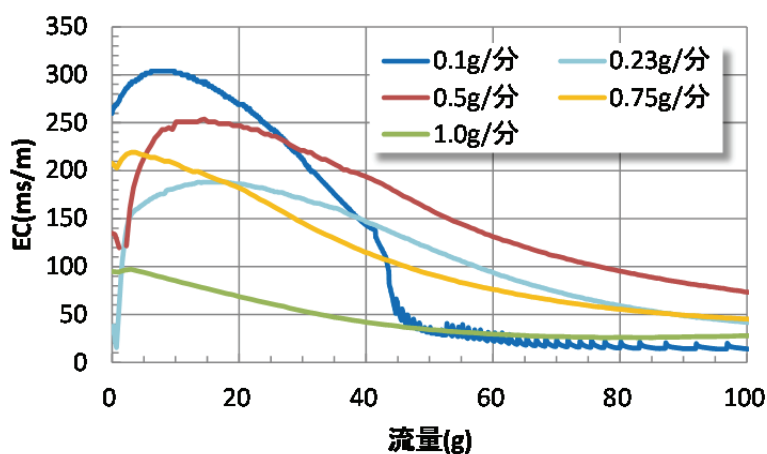


図 4.3-11 EC の流量に対する変化（拡大）

表 4.3-3 EC 変化の諸量

速度 (g/分)	初期値	ピーク値 (mS/m)	ピーク流量 (g)	収束値 (mS/m)	収束流量 (g)	低下速度 (EC/g)
0.1	260	304	7.52	16.3	163.7	1.84
0.23	31.1	188	16.6	49.3	267	0.55
0.55	134.7	254	12.9	43.0	205	1.10
0.75	208	219	3.8	48.7	232	0.75
1.0	94.9	97.1	5.0	48.8	345	0.14

通過した溶液の陽イオンの計測を行った結果を表 4.3-4 に示す。

表 4.3-4 水質試験結果

試料	カルシウム (mg/l)	マグネシウム (mg/l)	鉄 (mg/l)	マンガン (mg/l)	亜鉛 (mg/l)
0.1g/min 223.45g	59	37	0.2 以下	0.5 以下	0.1 以下
0.25g/min 656.99g	121	111	0.2 以下	0.5 以下	0.1 以下
0.5g/min 1325.04g	154	98	1 以下	1 以下	0.1 以下
0.75g/min 838.68g	52	55	1 以下	1 以下	0.1 以下
1.0g/min 971.55g	122	94	0.2 以下	0.5 以下	0.1 以下

試料列上段は、通液速度で下段は累積通液量である。

4.3.3 上総層群砂岩カラムにおける気泡のトラッピング計測

マイクロバブルで作成した CO₂ 溶解水中の気泡と通液により重量測定バッグに蓄積した溶液の気泡の量を計測した。計測装置は、島津製作所製 SALD7500（東大濱本研所有）により計測した。結果を図 4.3-12 と図 4.3-13 に示す。測定に用いた試料は、1.0g/分の速度で通液したケースで、供給側の溶液の計測結果を図 4.3-12 に、通過後の溶液の計測結果を図 4.3-13 にそれぞれ示した。両図ともそれぞれ 3 試料の計測結果を、横軸には気泡径を、縦軸には、mL 当りの個数として示してある。

マイクロ径の可視可能な気泡は存在しないが、供給側の溶液には、図 4.3-12 に示すような数 μm から $0.3\mu\text{m}$ 径の微細気泡が 80 万個/mL 程度存在することが確認された。通過後の溶液には、に示すように 20 万個/mL 程度存在した。これらの気泡を体積換算すると合計で $0.60\mu\text{L/L}$ がもともと存在し、 $0.17\mu\text{L/L}$ が通液後の溶液に存在するから、差 $0.43\mu\text{L/L}$ が 60mm 長さの試料にトラップされるか、また新たに溶解したものと考えられる。

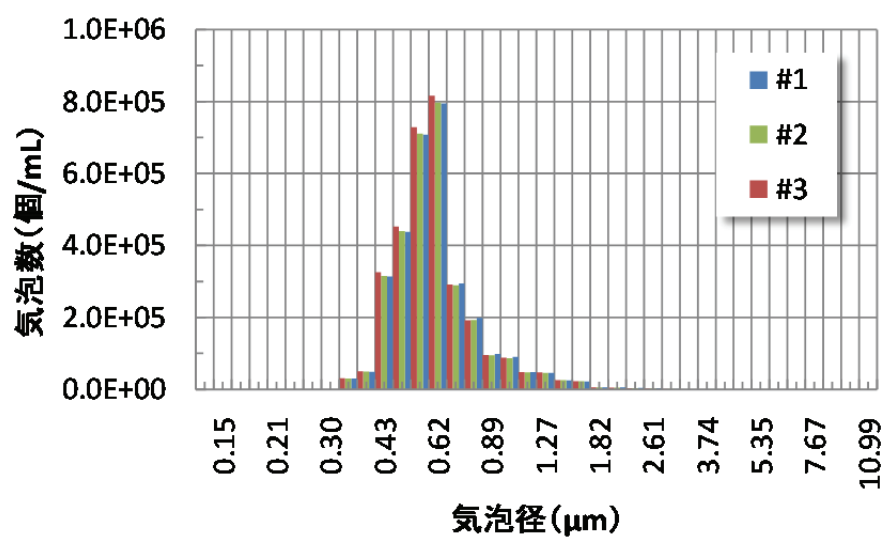


図 4.3-12 通液前の CO₂ 溶解水の気泡径分布

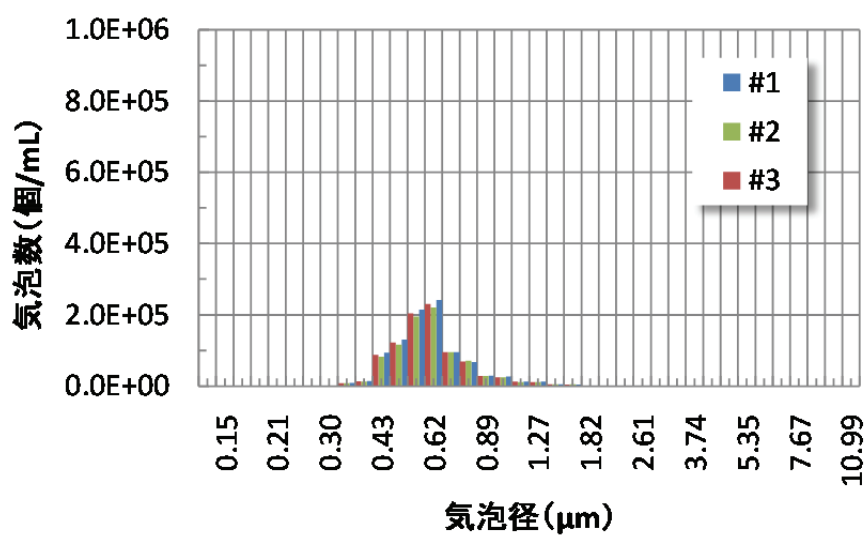


図 4.3-13 通液後のバッグ内溶液の気泡径分布

4.4 岩石ブロック（小型土槽）の通液試験

4.4.1 孔内マイクロバブル作成試験

主な目的は、

- ◆室内実験におけるマイクロバブルの注入状況の確認
(孔内でのバブル発生挙動とストレーナから出るバブルの挙動)
- ◆CO₂とN₂の溶解度の違うガスにおける挙動の違いを調べ、孔内分離の可能性調査
- ◆孔内でのマイクロバブルの挙動確認により、実機製作の参考資料とする

これらの目的で、図 4.4-1 に示すように、透明アクリル円筒を 2 本用いて孔内でのマイクロバブル発生状況と注入状況を観察した。注入孔を模擬した $\phi 60\text{mm}$ の透明アクリル円筒は、下から 50mm の位置から直径 5mm の穴が 15mm ピッチで 11 個空いており、それをストレーナとした。このストレーナ区間にマイクロバブル発生装置により水と CO₂ を注入した。作成された CO₂ 溶解水（図 4.4-1 における濃い水色）が外側の $\phi 200\text{mm}$ の透明アクリル円筒に注入される様子を図 4.4-2 に示す高速度マイクロスコープにて観察した。

観察全景を写真 4.4-1 に、マイクロバブル挙動観察状況を写真 4.4-2 に示す。観察部を拡大して写真 4.4-3 に示す。

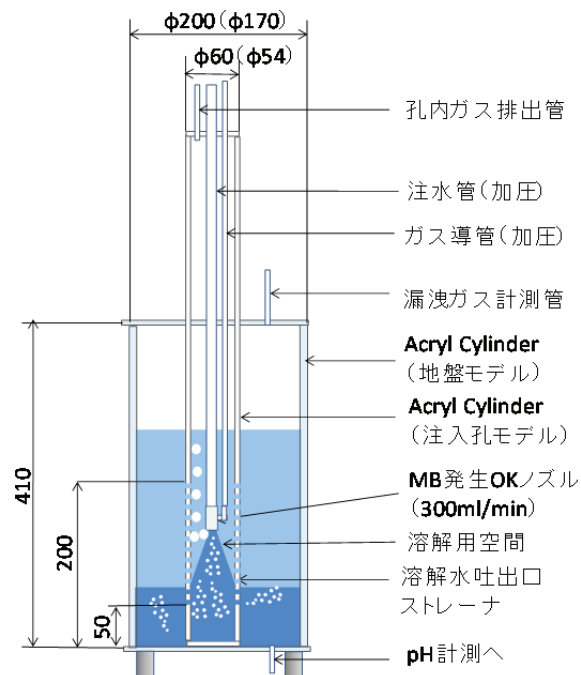


図 4.4-1 マイクロバブル挙動観察モデル孔井

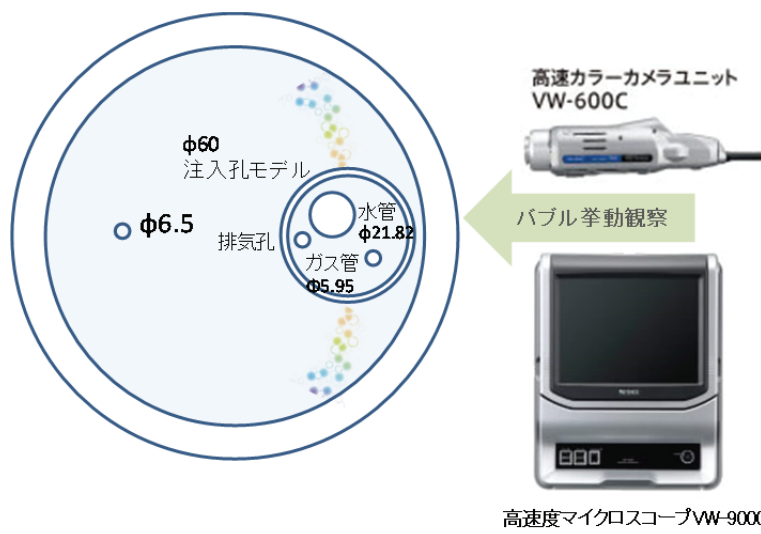


図 4. 4-2 マイクロバブル挙動観察モデル孔井断面と観察システム概要

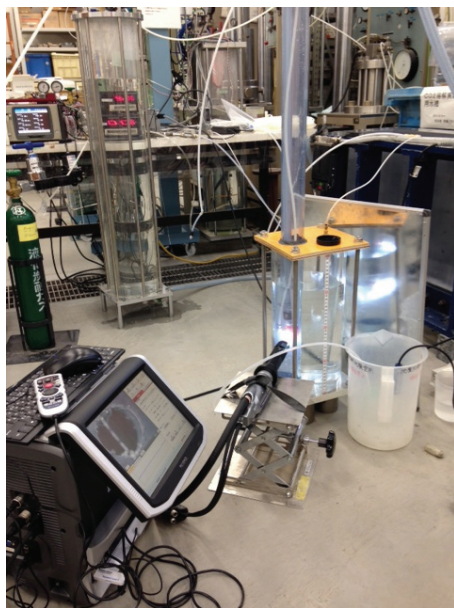


写真 4. 4-1 マイクロバブル挙動観察全景

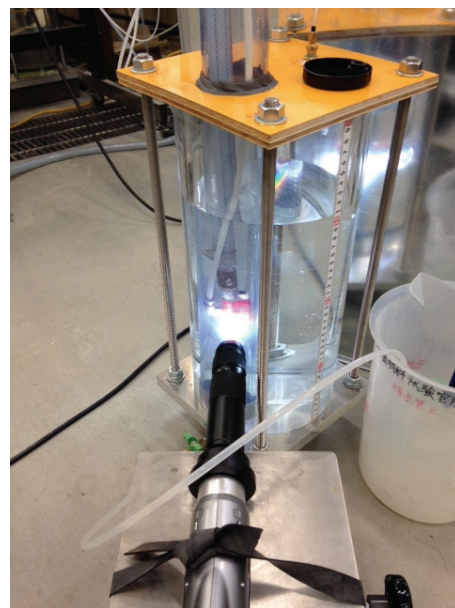


写真 4. 4-2 マイクロバブル挙動観察状況

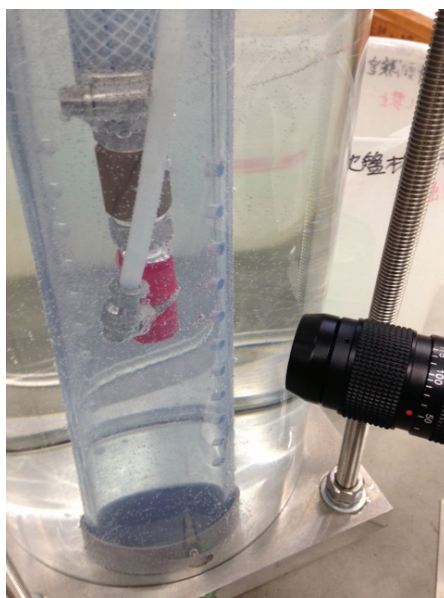


写真 4. 4-3 マイクロバブル挙動観察部拡大

1 回目の観察では、マイクロバブル発生ノズルが噴出の圧力で管内の端に寄り、寄った側の穴から未溶解のバブルとともに孔外に出て行く状況が観察された。マイクロバブル発生ノズルは、注水孔中心に設置しないと注水に偏りが生ずることが判明した。

そこで、2 回目以降は、スパーサをノズル先端に取り付け、ほぼ孔の中心でバブルが発生するようにした。

観察結果を写真 4. 4-4 および写真 4. 4-5 に示す。写真 4. 4-4 は窒素ガスを注入した場合で、ストレーナの 5mm の穴の様子である。発生した N_2 バブルは、孔内から外のセル内に移動した。また、写真 4. 4-5 は CO_2 バブル発生状況であるが、ストレーナ外にはほとんどバブルが出ることがなく、大部分が溶解水として移動した。ただし、溶解・収縮し非常に小さくなったバブルが穴から出ていく様子が観察された。

バブル発生までの水量増加および CO_2 増加は実際には、一瞬で調整できるものではなく 0 から次第に所定の値まで増加させねばならない。その間は、バブルの発生が不安定となり、ミリメートル径のバブルが発生する。それら大きな気泡は瞬時に孔内を上昇するため、上昇速度の方が側方への流動速度よりはるかに大きいため、孔外への流出は非常に少ない。

◆ CO_2 マイクロバブルは水への溶解のしやすさから、ミリバブル以上のバブルが発生しても、上昇過程で孔内で溶解が進行してマイクロ径になる可能性がある。

◆ 大きな気泡は上昇速度が大きく、孔内を速く上昇するため側方への流れに伴う外への移動はほとんどない。側方への流れによって注入されるバブルは、上昇速度の遅いマイクロ径以下の目に見える径以下の気泡となる。

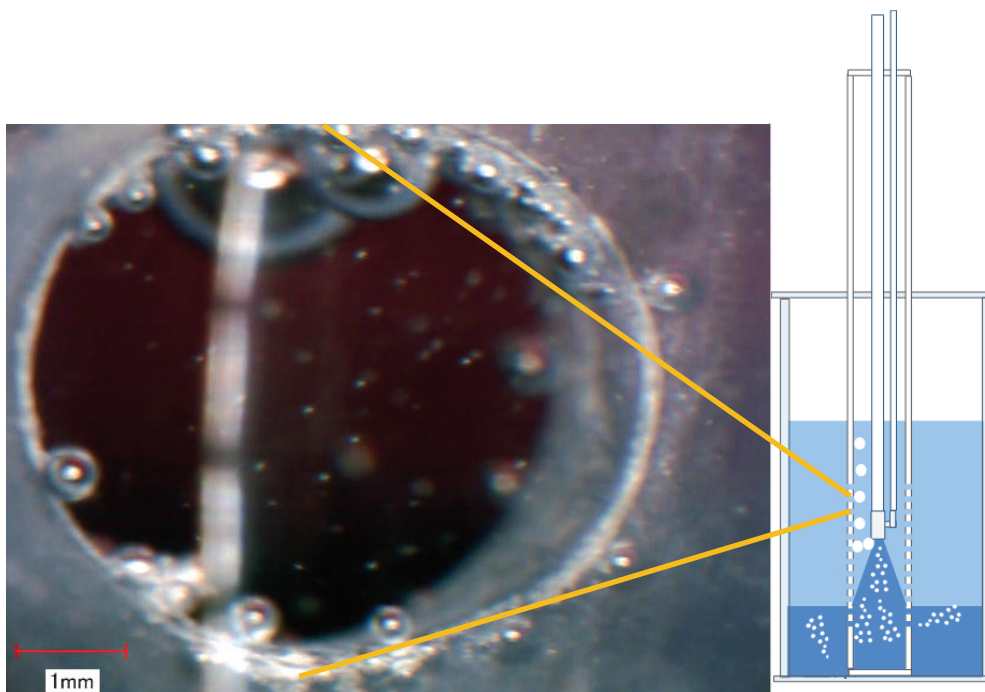


写真 4. 4-4 窒素マイクロバブルのストレーナ部の挙動

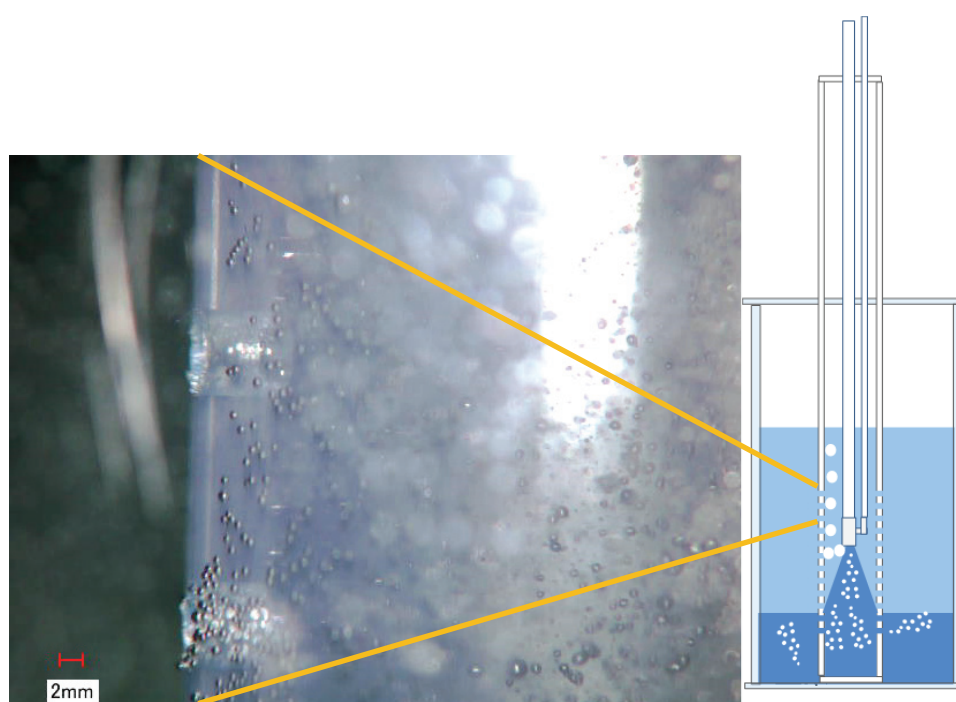


写真 4. 4-5 CO_2 マイクロバブルのストレーナ部の挙動

4.4.2 上総層群砂岩ブロック（小型土槽）の通液試験

(1) 目的

この試験の目的は以下のとおりである。

- ◆上総層群砂岩の中和化能力の確認
- ◆CO₂溶解水は水に比べて重いので沈むが、中和したものも底部に留まるのかの確認
- ◆注入停止後の CO₂溶解水の挙動、周辺での pH 変化、地盤内での生成

(2) 土槽の作成手順

土槽の作成手順を写真 4.4-6～写真 4.4-15 に示す。土槽寸法は、高さ 50cm、幅 80cm、奥行き 30cm である。写真 4.4-6 に示すダミー層は、珪砂と泥岩の混合として、層厚 5cm とした。写真 4.4-7 から写真 4.4-10 までは上総層群砂岩を砕いた砂を密度 1.5g/cm³ で締固めて作成した様子である。図 4.4-1 に示したマイクロバブル挙動観察モデルに示した φ 60mm 円筒をそのまま注入管として用いているため、第 1 層から第 4 層が注入される層となる。写真 4.4-11 は第 5 層のダミー層を 10cm、さらに写真 4.4-12 に示す第 6 層には珪砂 13cm の第 6 層を設け、サーチャージとした。写真 4.4-13 に正面を示した。写真 4.4-14 に実験状況を、また写真 4.4-15 には、排水の pH 計測状況を示した。

土槽構成は表 4.4-1 のようである。深度は底辺を 0cm として上方向を正として表示してある。

表 4.4-1 土槽の構成

	土相	層厚	深度	排水番号	排水計測深度
ダミー層	珪砂 8 号 + 泥岩	5 cm	0 cm		
			5 cm		
上総層群砂岩	第 1 層	5 cm	10 cm	4R、4L	5 cm
	第 2 層	6 cm	16 cm	3R、3L	13 cm
	第 3 層	6 cm	22 cm	2R、2L	21 cm
	第 4 層	5 cm	27 cm		
ダミー層	第 5 層	10 cm	37 cm	1R	29 cm
	珪砂 8 号 + 砂岩			1L	33 cm
サーチャージ	第 6 層 珪砂 8 号	13 cm	50 cm		



写真 4. 4-6 下部層（珪砂）



写真 4. 4-7 上総層群（第1層）



写真 4. 4-8 上総層群（第2層）

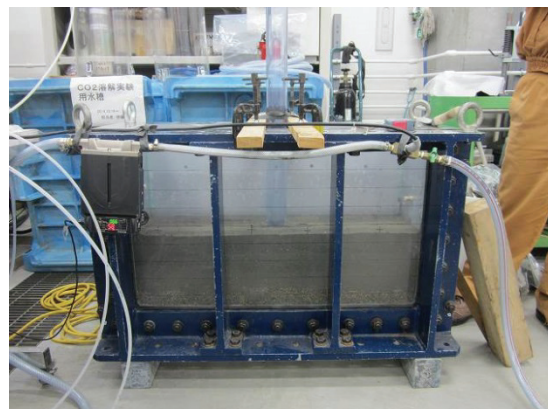


写真 4. 4-9 上総層群（第3層）

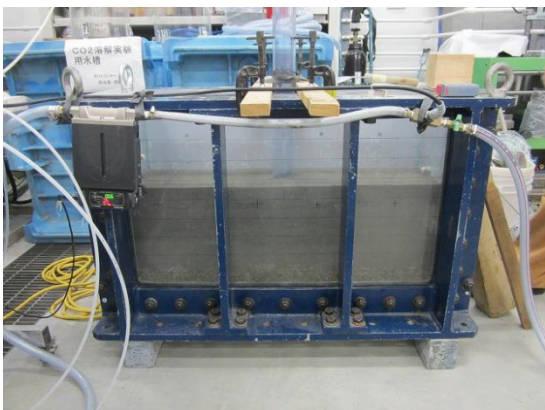


写真 4. 4-10 上総層群（第4層）



写真 4. 4-11 上部層（第5層）



写真 4. 4-12 上部サーチャージ層（第 6 層）



写真 4. 4-13 全層正面

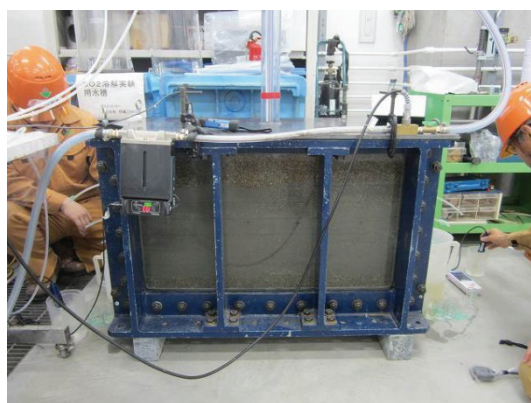


写真 4. 4-14 実験状況



写真 4. 4-15 排水計測状況

写真 4. 4-14 に示すように、土槽中央の $\phi 60\text{mm}$ の透明アクリル管にマイクロバブル発生装置を用いて水道水と CO_2 を注入した。水道水の供給量は 200mL/分 、 CO_2 の供給量は 200mL/分 とした。図 4. 4-3 に示すように、下から 50、130、210、290（左側は 330）mm の深度で、右側排水孔（1R～4R）は注入パイプまでの中間位置まで排水用パイプを設置し、左側排水孔（1L～3L）は排水パイプを設置せずに側方から直接排水させた。ただし、4R については上部への移動を検知することを目的に排水パイプを設置した。対象砂層内において、右側と左側とで砂層内移動距離を 1 : 2 に設定した。上総層群砂層内の上中下位置に排水孔を設けて CO_2 溶解水の沈降を把握するとともに、上部珪砂層においても排水孔を設置したのは、移動の早い珪砂層でも変化を検知できなければ上部への CO_2 溶解水の移動はないことを確かめるためである。

計測項目は、入力側で、流量計により注入水量、圧力計により注入水压、 CO_2 流量計により CO_2 注入量、圧力計により CO_2 注入圧、 CO_2 流量計により中央の管上部からの CO_2 排気量である。出力側では、注入開始から 5 分間隔で左右排水孔からの排水の pH を計測し、 CO_2 溶解水の移動を把握することを試みた。

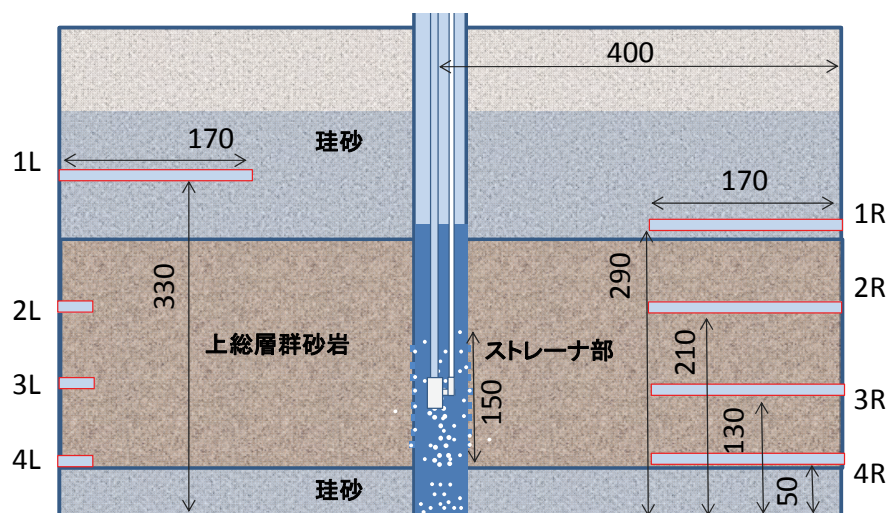


図 4. 4-3 土槽構成と計測位置

(3) 土槽実験結果

実験結果を図 4. 4-4 および図 4. 4-5 に示す。図 4. 4-4 は右側の計測結果、図 4. 4-5 は左側の計測結果である。注入時間は 37.3 分で CO_2 注入量は 7.5L である。その後注入を停止し、静置したまま、40、50、60、90、180、270、360、1440 分に排水の pH を計測した。

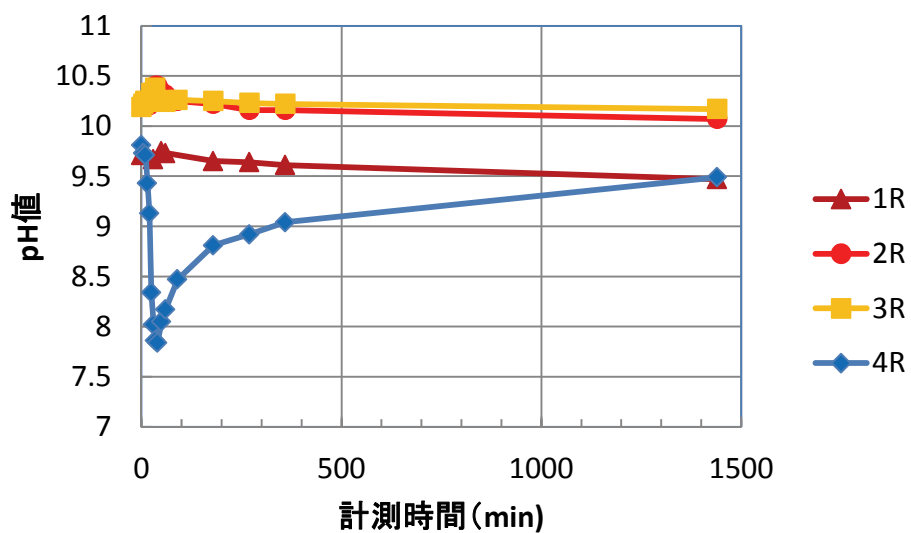


図 4. 4-4 排水の pH の経時変化（右側）

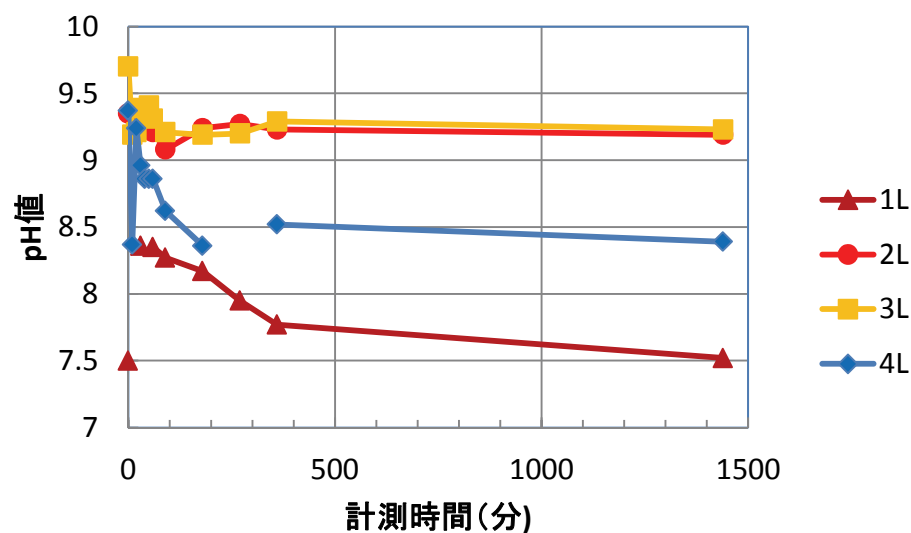


図 4.4-5 排水の pH の経時変化（左側）

左側への通水計測結果については、土槽の作成時に水みちが出来てしまったため、今回の検討としては取り上げない。

右側は、下部 4R に pH の低下が現れ、下部に CO₂ 溶解水が沈降して浸透したものと考えられる。

24 時間経過後の右側各排水の陽イオンの変化を調べた結果を表 4.4-2 に示す。CO₂ 注入前に採取した最下段 No.4R から採取した水の成分と比較すると、カルシウムが消費されていることがわかる。また、試験前は各段同じ成分であるとする、No.2R と No.3R ではマグネシウムも消費されている。

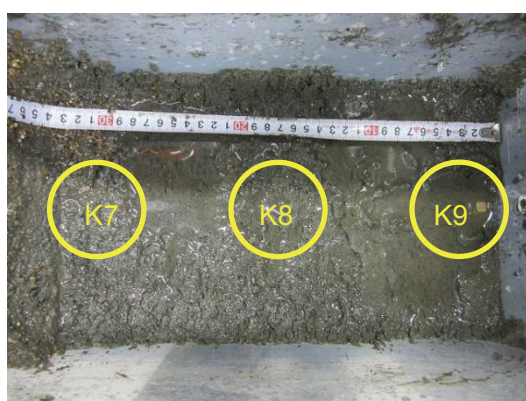
表 4.4-2 水質試験結果

試料	カルシウム (mg/l)	マグネシウム (mg/l)	鉄 (mg/l)	マンガン (mg/l)	亜鉛 (mg/l)
試験前 4R	226	85	1 以下	1 以下	0.1 以下
No 1R	231	85	1 以下	1 以下	0.1 以下
No 2R	76	11	1 以下	1 以下	0.1 以下
No 3R	85	12	1 以下	1 以下	0.1 以下
No 4R	96	72	1 以下	1 以下	0.1 以下

4.5 通液試験における中和化特性の分析

4.5.1 上総層群砂岩ブロック（小型土槽）の通液後の試料採取

土槽の右半分において上総層群の砂岩にどのような変化が現れているか検討するため、土槽の一部から試料を採取して、XRD によって試料中に含まれる主な鉱物組み合わせとその定性的な量比を、XRF によって主要元素の化学組成を求めた。試料採取位置は、上部排水孔位置から孔近傍、排水パイプ近傍（中央）および土槽端の 3 位置、深度は層の上部、中央、下部である。採取位置の状況を写真 4.5-1 に示す。



上部排水孔試料採取位置



中部排水孔試料採取位置



下部排水孔試料採取位置



分析試料採取位置

写真 4.5-1 試料採取位置

4.5.2 X線粉末回折結果

X線粉末回折（XRD）の測定方法は 3.1 に示したものと同様である。測定結果を図 4.5-1 に、鉱物の定性的な量比のまとめを表 4.5-1 に示す。なお、測定に用いた試料のうち K0 は通液試験前の試料、K1～K9 が通液試験後の試料である。この結果を見ると、主に中和の際に消費されると考えられる方解石の量比は、通液試験前後で明瞭な変化は認められない。

従って、通液試験後の土槽内の砂岩は、どの位置でも酸緩衝能力を残しているものと考えられる。

表 4. 5-1 通液試験前後の砂岩の XRD 結果

	スメクタイト/ 緑泥石/パーミ キュライト	雲母	緑泥石/ カオリナイト	石英	カリ長石	斜長石	輝石	角閃石	方解石	黄鉄鉱
K-0	・	・	・	◎	△	○	○		△	・
K-1	・	・	・	◎	□	○	△		△	
K-2	・	・	・	◎	○	○	△	△	△	
K-3	・	・	・	◎	○	□	△		△	
K-4	・	・	・	◎	□	◎	△	△	△	
K-5	・	・	・	◎	△	○	△		△	
K-6	・	・	・	◎	○	○	△		△	・
K-7	・	・	・	◎	△	○	・		△	
K-8	・	・	・	◎	□	○	△	・	△	
K-9	・	・	・	◎	□	○	△		△	・

◎ : 3000CPS以上、○ : 1000~3000CPS、□ : 500~1000CPS、△ : 100~500CPS、・ : 100CPS以下。CPS : count/sec.

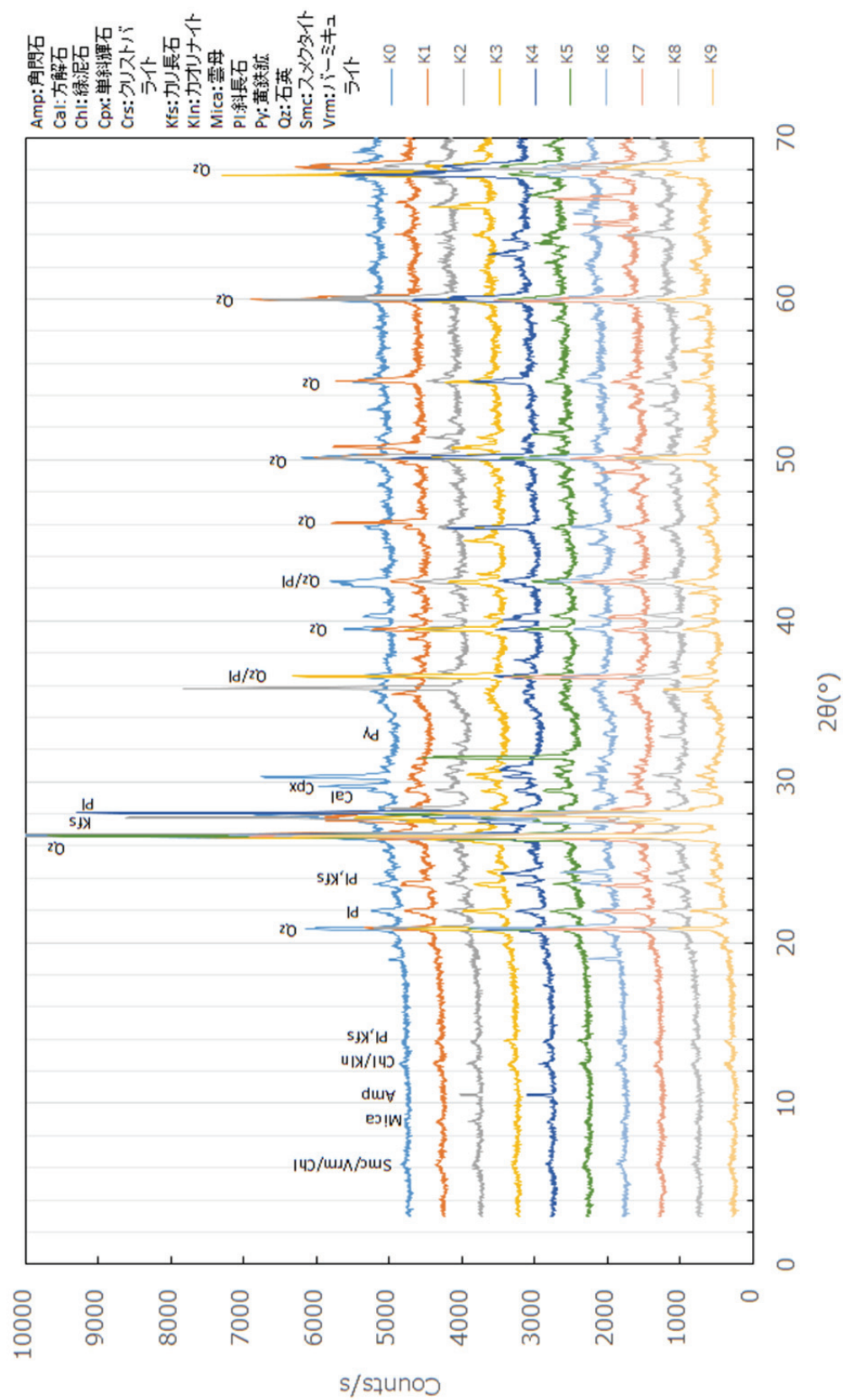


図 4.5-1 通液試験前後の砂岩試料の XRD 結果

4.5.3 蛍光 X 線分析結果

蛍光 X 線分析 (XRF) の測定方法は 3.1 に示したものと同様である。また、測定に用いた試料は X 線粉末回折に供したものと同様である。測定結果を表 4.5-2 及び表 4.5-3 に示す。通液試験前後の分析値を比べると、特に CaO と SO₃ が通液前よりも通液後の方が低くなっている傾向が認められた。SO₃ については、ガラスビード作成の際に硫黄の一部が揮発するため分析値の信頼性は低く、考察は差し控える。CaO については土槽に入れた砂岩内でのばらつきの可能性もあるものの、より炭酸塩鉱物を消費したと考えられる CO₂ 溶解水を注入するストレナ近傍と、通液実験の際の pH の低下が大きい土槽下部でより CaO 量が低下する傾向が見られることから、CO₂ 溶解水の注入によって炭酸塩鉱物が溶解し、砂岩中の CaO 量が低下した可能性が考えられる。

表 4.5-2 通液試験前後の砂岩試料の XRF 結果

	Al2O3	BaO	CaO	Cr2O3	Fe2O3	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SO3	SiO2	SrO	TiO2	Total	LOI
K0	12.72	0.04	5.24	<0.01	4.02	1.79	1.99	0.07	2.33	0.06	0.71	66.27	0.02	0.42	99.38	3.64
K1	12.94	0.04	3.80	<0.01	3.88	1.82	1.80	0.07	2.46	0.05	0.56	69.05	0.02	0.41	99.51	2.56
K2	13.06	0.04	3.78	<0.01	3.95	1.84	1.83	0.07	2.46	0.05	0.50	69.95	0.03	0.42	100.60	2.57
K3	12.80	0.04	3.76	<0.01	3.80	1.82	1.74	0.07	2.40	0.05	0.50	69.18	0.02	0.40	99.22	2.59
K4	12.89	0.04	3.81	<0.01	3.85	1.84	1.75	0.07	2.44	0.05	0.58	69.20	0.02	0.40	99.68	2.66
K5	12.74	0.04	4.58	<0.01	4.00	1.80	1.95	0.07	2.35	0.06	0.63	66.73	0.02	0.42	99.55	4.08
K6	12.81	0.04	4.57	0.01	4.04	1.77	2.03	0.07	2.32	0.06	0.59	67.22	0.03	0.42	99.60	3.56
K7	12.81	0.04	3.76	<0.01	3.89	1.82	1.77	0.07	2.44	0.05	0.60	69.05	0.02	0.41	99.33	2.57
K8	13.07	0.04	3.84	0.01	4.08	1.82	1.87	0.07	2.45	0.06	0.48	69.95	0.03	0.42	100.75	2.52
K9	12.72	0.04	4.84	<0.01	4.00	1.78	2.07	0.07	2.29	0.06	0.58	66.79	0.03	0.41	99.47	3.74

単位: %

表 4.5-3 通液試験前後の砂岩に含まれる主要元素の変化率 (Kx/K0)

	Al2O3	BaO	CaO	Cr2O3	Fe2O3	K2O	MgO	MnO	Na2O	P2O5	SO3	SiO2	SrO	TiO2	Total	LOI
K1	1.02	1.00	0.73	-	0.97	1.02	0.90	1.00	1.06	0.83	0.79	1.04	1.00	0.98	1.00	0.70
K2	1.03	1.00	0.72	-	0.98	1.03	0.92	1.00	1.06	0.83	0.70	1.06	1.50	1.00	1.01	0.71
K3	1.01	1.00	0.72	-	0.95	1.02	0.87	1.00	1.03	0.83	0.70	1.04	1.00	0.95	1.00	0.71
K4	1.01	1.00	0.73	-	0.96	1.03	0.88	1.00	1.05	0.83	0.82	1.04	1.00	0.95	1.00	0.73
K5	1.00	1.00	0.87	-	1.00	1.01	0.98	1.00	1.01	1.00	0.89	1.01	1.00	1.00	1.00	1.12
K6	1.01	1.00	0.87	-	1.00	0.99	1.02	1.00	1.00	1.00	0.83	1.01	1.50	1.00	1.00	0.98
K7	1.01	1.00	0.72	-	0.97	1.02	0.89	1.00	1.05	0.83	0.85	1.04	1.00	0.98	1.00	0.71
K8	1.03	1.00	0.73	-	1.01	1.02	0.94	1.00	1.05	1.00	0.68	1.06	1.50	1.00	1.01	0.69
K9	1.00	1.00	0.92	-	1.00	0.99	1.04	1.00	0.98	1.00	0.82	1.01	1.50	0.98	1.00	1.03

4.6 既存コードによるシミュレーション

4.6.1 試解析の目的と TOUGHREACT の支配式

(1) 検討背景

地中中和処理は、炭酸塩を含む岩盤中に二酸化炭素を注入し、岩盤の自然の酸矯正能力により弱酸性の CO_2 溶解水を中和して環境負荷低減を目指すものである。二酸化炭素のマイクロバブルを、地上あるいは地下において地下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急速に溶解する。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 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 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_3^-)、アルカリ性側では炭酸イオン (CO_3^{2-}) として主に存在することが知られている¹⁾。

これらの形態の炭酸根が、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、炭酸塩鉱物などだが、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²⁾。

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、そのような自然の中和緩衝作用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 4. 6-1 に示す。

表 4. 6-1 地下水流動・化学反応連成シミュレータの概要

	地下水流動	化学反応	インタフェースその他
TOUGHREACT	・3次元 ・多相流（様々な流体モデルを実装） ・二重間隙モデル	・平衡反応 ・動的反応 ・表面吸着反応 ・イオン交換反応 など	・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	・1次元 ・単相流	・平衡反応 ・動的反応 ・表面吸着反応 ・イオン交換反応 など	・GUI とともにダウンロードすることができる
PHAST	・3次元 ・単相流	・平衡反応 ・動的反応 ・表面吸着反応 ・イオン交換反応 など	・GUI とともにダウンロードすることができる ・米国地質調査所開発の無償の3次元可視化ツールを適用できる

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。

この試解析は、地下の岩盤貯留層内に注入される CO₂ 溶解挙動を解明するための実験装置を対象に、TOUGHREACT コードによる試解析を目的として実施した。

TOUGHREACT の支配方程式は次のようである。

$$\frac{\partial M_\kappa}{\partial t} = -\nabla F_\kappa + q_\kappa$$

$$\text{水} : M_w = \phi(S_l \rho_l X_{wl} + S_g \rho_g X_{wg}) F_w = X_{wl} \rho_l u_l + X_{wg} \rho_g u_g q_w = q_{wl} + q_{wg}$$

$$\text{空気} : M_c = \phi(S_l \rho_l X_{cl} + S_g \rho_g X_{cg}) F_c = X_{cl} \rho_l u_l + X_{cg} \rho_g u_g q_c = q_{cl} + q_{cg} + q_{cr}$$

$$\text{熱} : M_h = \phi(S_l \rho_l U_l + S_g \rho_g U_g) F_h = \sum_{\beta=1,g} h_\beta \rho_\beta u_\beta - \lambda \Delta T q_h$$

$$\text{ここで} \quad u_\beta = -k \frac{k_{r\beta}}{\mu_\beta} (\nabla P_\beta - \rho_\beta g) \beta = 1, g$$

液相における化学成分 (j=1,2,...,N_l) :

$$M_j = \phi S_l C_{jl} F_w = u_l C_{jl} - (\tau \phi S_l D_l) \nabla C_{jl} q_j = q_{jl} + q_{js} + q_{jg}$$

$$\tau_\beta = \phi^{1/3} S_\beta^{7/3}$$

C 濃度 (mol L ⁻¹)	ρ 密度 (kg m ⁻³)
D 拡散係数 (m ² s ⁻¹)	μ 粘性係数 (kg m ⁻¹ s ⁻¹)
F 質量フラックス (mol m ⁻² s ⁻¹)	λ 熱伝導率 (W m ⁻¹ K ⁻¹)
k 透水係数 (m ²)	
k _r 相対透水係数	添字
g 重力加速度 (m s ⁻²)	c 空気
M 質量密度 (kg m ⁻³)	g ガス相
N 化学成分の個数	h 熱
p 圧力 (Pa)	j 水溶化学成分
q ソース/シンク	l 液相
S 飽和度	r 反応
T 温度 (°C)	s 固相
U 内部エネルギー (J Kg ⁻¹)	w 水
u ダルシー流速 (m s ⁻¹)	κ κ 成分の支配式
X 質量フラクション	β β 相
ϕ 間隙率	τ 中程度の蛇行性

TOUREACT コードでは地下水中の化学反応（各種水溶性化学種、鉱物およびガス相と化学反応）を熱力学データベースと呼ばれる入力データファイルにより定義している。TOUGHREACT Ver1.2 の場合、ECO2N-EOS モジュール用例題解析に付属する熱力学データベースでは、一次水溶性化学種として、H₂O、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺、Fe²⁺、SiO₂(aq)、HCO₃⁻、SO₄²⁻、AlO₂⁻、Cl⁻、AlO₂(aq) の 13 個が設定されている。

注入された低 pH 値の溶解水は、時間の経過と共に放射状の水流に乗って移行し、離れた

位置にある相対的に高 pH 値の水との混合することにより、pH 値が再上昇する。このとき地下水中の炭酸イオン CO_3^{2-} の一部は、カルシウムイオンと反応を起こすことで、炭酸カルシウム CaCO_3 として再沈殿すると予想される。

この解析では、陽イオン交換 (exchangeable cations) と表面反応生成 (surface complexes) を含む吸着についての化学反応は本試解析の対象としない。

また、この解析では、解析対象を図 4.6-1 (4.6.2 項に示す) に示す 2 次元形状解析モデルを用いる。対称性から Y 座標がプラス側の充填物の右半分の部分を TOUGHREACT 用試解析モデルとして使用している。また X 方向の形状モデル化厚さは 0.1m とした

4.6.2 解析モデル

表 4.6-2 は図 4.6-1 (次ページ) に示す 2 次元形状解析モデル図の設定条件の詳細を示した表である。境界条件は中上面が大気圧固定境界、右の側方境界が排水／非排水 (切替) の境界である。この場合、中央部ノズルから水槽内への H_2O および CO_2 の注入が行われる時間帯 $t=0\sim 480[\text{min.}]$ では水頭差 $\Delta H=-0.1[\text{m}]$ による排水条件を有効として解析を行い、注水が停止する時間帯 $t\geq 480[\text{min.}]$ では水頭差 $\Delta H=0.0[\text{m}]$ に再設定しリスタート解析を実施する。また CO_2 注入の質量流量 $[\text{kg}/\text{sec}]$ へ変換では、理想気体方程式と注水圧 $250[\text{kPa}]$ を仮定し質量流量 $[\text{kg}/\text{sec}]$ に変換している。TOUGHREACT 解析における化学組成の設定は、炭酸カルシウム固相 CaCO_3 、炭酸ガス相 CO_2 、および一次水溶性化学種: $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{Ca}^{+2}]$ である。注入ノズル近傍では、表 4.6-3 の化学反応によって地下水の pH は低下し、表 4.6-4 の反応式によって炭酸カルシウムは溶解する。表 4.6-5 は、本試解析で使用した化学組成入力データと熱力学データベースによって考慮される、元素 Ca と C が関与する化学反応式 (全て平衡論モデル) である。

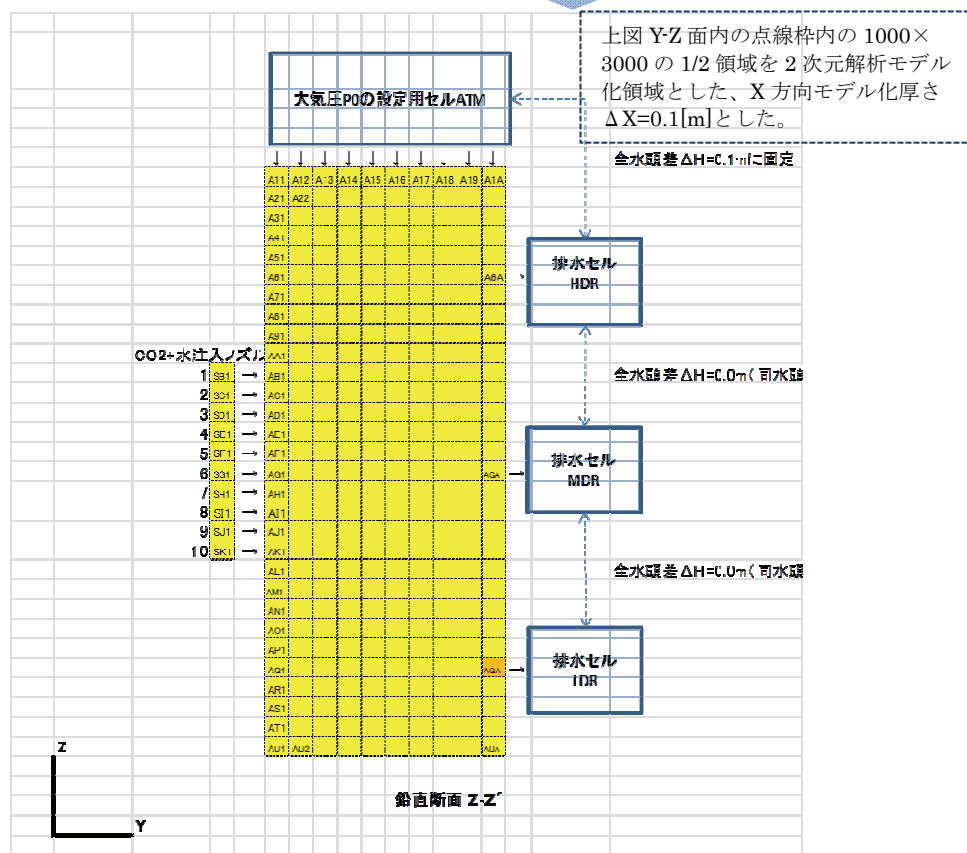
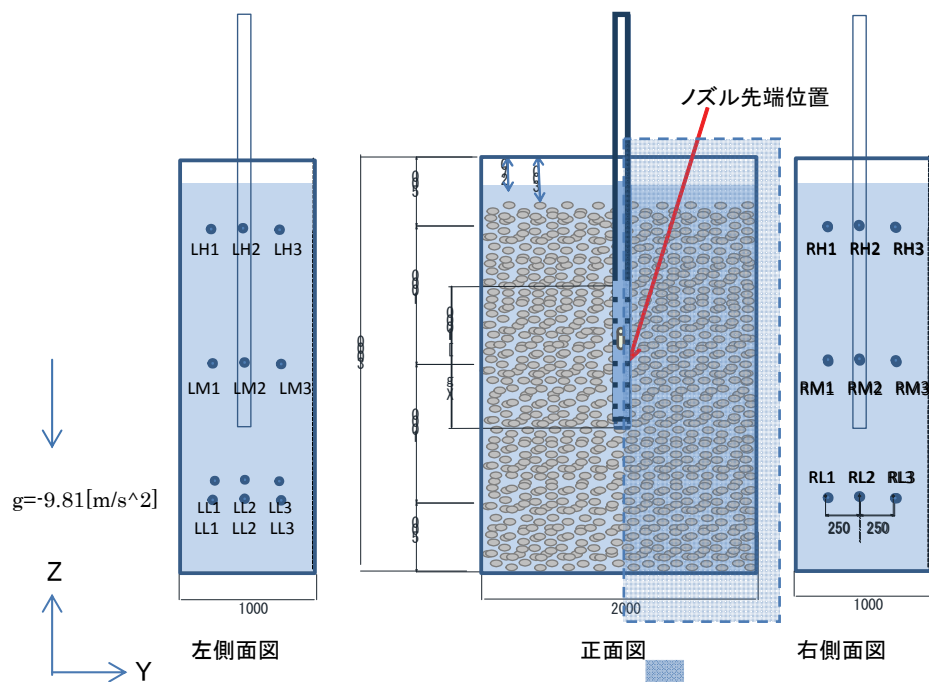


図 4.6-1 3次元実験装置形状・寸法および2次元1/2解析モデルの境界条件

表 4. 6-2 (1) TOUGHREACT 入力データ数値の設定表

番号	項目	内訳	実験での設定値	実験での単位	TOUGHREACT 解析入力データでの設定値	解析での単位	備考
1	排水境界	排水境界 上面境界 側面排水位置 (Z 方向 3 点)	大気圧固定 上面境界との位置水頭差を考慮した 2 段階の圧力固定条件とする： ① 中央部ノズルからの $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ 注入作業のとき ($0 < t < 480\text{min}$) で全水頭差 $\Delta H = -0.1\text{m}$ による排水条件、 ② 注入作業完了以後 ($480\text{min} \leq t$) は非排水である。	Pa	同左	Pa	-
				m	a. 圧力条件：Z 方向 3 点の位置水頭差が無く、かつ、上面境界との間に左記全水頭差 ΔH を生じるように調整された圧力固定条件とする。 b. 形状条件：三次元での側面排水孔の流出面積を X 方向に合計して、二次元解析での Z 方向 3 点における面積設定に変更する。 c. 排水境界条件：注入作業完了以後 ($480\text{min} \leq t$) は、 $\Delta H = 0.0\text{m}$ (水頭差なし) に再設定するため、	Pa	実験設備で使用している水頭差 ΔH と排水孔流路断面積 S を設定

表 4.6-2 (2) TOUGHREACT 入力データ数値の設定表

番 号	項 目	内 訳	実験での設定値	実 験 で の 単 位	TOUGHREACT 解析入 力データでの設定値	解 析 での 単 位	備 考
					リスタート機能を使用する。		
2	中央部ノズルからの水・CO ₂ の注入率	CO ₂	300 (体積流量)	mℓ /min.	1.10959×10 ⁻⁷ (質量流量)	kg/sec/0.1m X 厚さ/cell	① 実験での注水圧は250[kPa]くらいになっている。 ② t ≤ 480min. まで、t>480min.で注入停止。 ③ 体積流量から質量流量への変換：H ₂ O については、一定密度 ρ =1000[kg/m ³]を仮定し質量流量に変換、CO ₂ については、250[kPa]の理想気体を仮定し変換している。
		H ₂ O	300 (体積流量)	mℓ /min.	2.5×10 ⁻⁵ (質量流量)	kg/sec/0.1m X 厚さ/cell	
3	初期における水溶性化学組成	pH または [H ⁺]	8.2	pH	6.3096×10 ⁻⁹	[H] ⁺ mol/kg	TOUGHREACT では一次水溶性化学組成を入力し、熱力学データベースに登録されている表 4.6.2-3 の反応式を使って
		H ₂ O	1	kg	同左	kg	
		HCO ₃ ⁻	1.04×10 ⁻³	mol/kg	同左	mol/kg	

表 4. 6-2 (3) TOUGHREACT 入力データ数値の設定表

番号	項目	内訳	実験での設定値	実験 での 単位	TOUGHREACT 解析入 力データでの設定値	解析での単 位	備考
		Ca ²⁺	5.26×10^{-4}	mol/kg g	同左	mol/kg	二次化学種を計算する。
4	鉱物条件	Calcite の初期 t=0 での体積分 率 VolumeFractio n	0.01	m ³ /m ³	同左	m ³ /m ³	熱力学データベースでは 表 4. 6-4 の反応式による 扱いである。
5	温度条件	一定値	15	℃	15	℃	-
6	透水係数	-	1.00×10^{-1}	m/s	8.70×10^{-9}	m ²	TOUGHREACT は固有 透過度
7	CO ₂ 分子 拡散係数	-	1.92×10^{-9}	m ² /s	1.0×10^{-9}	m ² /s	TOUGHREACT では水 溶性化学種に関する拡散 係数が使用できる。
8	間隙率	-	0.3	-	同左	-	初期の間隙率

表 4.6-3 元素 C の関与する溶解反応式 (※)

名称	化学反応式	平衡定数(-logK)
二酸化炭素ガス	$CO_2(gas) + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	温度依存の回帰式 (代数式) としてデータベースに登録
炭酸水素イオン	$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$	〃
水	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$K_W = 14.0(-\log K)$

表 4.6-4 炭酸カルシウム (固体) 化学反応式 (※)

鉱物登録名称	化学反応式	平衡定数 K の設定
calcite	$CaCO_3(solid) + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	温度依存の回帰式 (代数式) としてデータベースに登録

表 4.6-5 熱力学データに登録されている元素 Ca と C の関与する二次水溶性化学種 (※)

二次水溶性化学種	水溶化学反応式	平衡定数 K の設定
$CaCO_3(aq)$	$CaCO_3(aq) + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	温度依存の回帰式 (代数式) としてデータベースに登録
$CaHCO_3^+$	$CaHCO_3^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	〃
$CaOH^+$	$CaOH^+ + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2O$	〃
CO_3^{2-}	$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$	表 4.6-3 の再掲
$CO_2(gas)$	$CO_2(gas) + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	表 4.6-3 の再掲
$CO_2(aq)$	$CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	表 4.6-3 の $CO_2(gas)$ と同じ反応式であるが、平衡定数が異なる。

(※) TOUGHREACT Ver1.2 の ECO2N-EOS モジュールサンプル例題付属の熱力学データベースの場合である。

4.6.3 解析結果

解析結果の項目の中から、pH、カルシウムイオン濃度 $[Ca^{2+}]$ 、および $CaCO_3$ 固相体積変化の各項目について、図 4.6-2 に示す出力位置における経時変化グラフを図 4.6-3 には pH の経時変化、図 4.6-4 に pH 変化の大きな時刻における拡大を、図 4.6-5 には、水溶性化学種 $[Ca^{2+}]$ の経時変化、図 4.6-6 に $CaCO_3$ 固相体積分率の経時変化を示す。ここに固相体積変化とは、初期固相体積分率 0.01（1%）に対する各時点での固相体積分率の変化量（一値が溶解）である。それぞれの図の横軸は 3000 分までの表示であるが、この場合の計算持続時間は 300 時間=18000 分までである。

またこれらの項目についての $t=137$ 、200、480、および 600 分における pH のコンター図を図 4.6-7 に、水溶性化学種 $[Ca^{2+}]$ の濃度コンターを図 4.6-8 に、 $CaCO_3$ 固相体積変化のコンターを図 4.6-9 に示した。また $t=200$ 分における圧力分布を図 4.6-10 に示した。

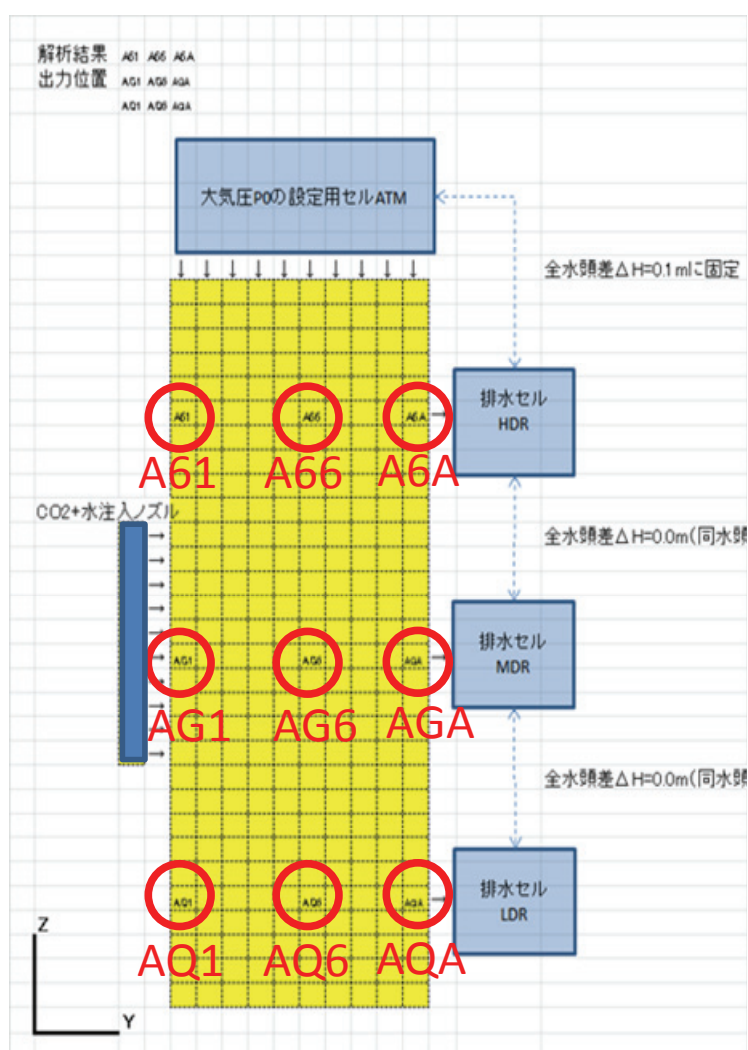


図 4.6-2 解析結果時間変化グラフの出力位置

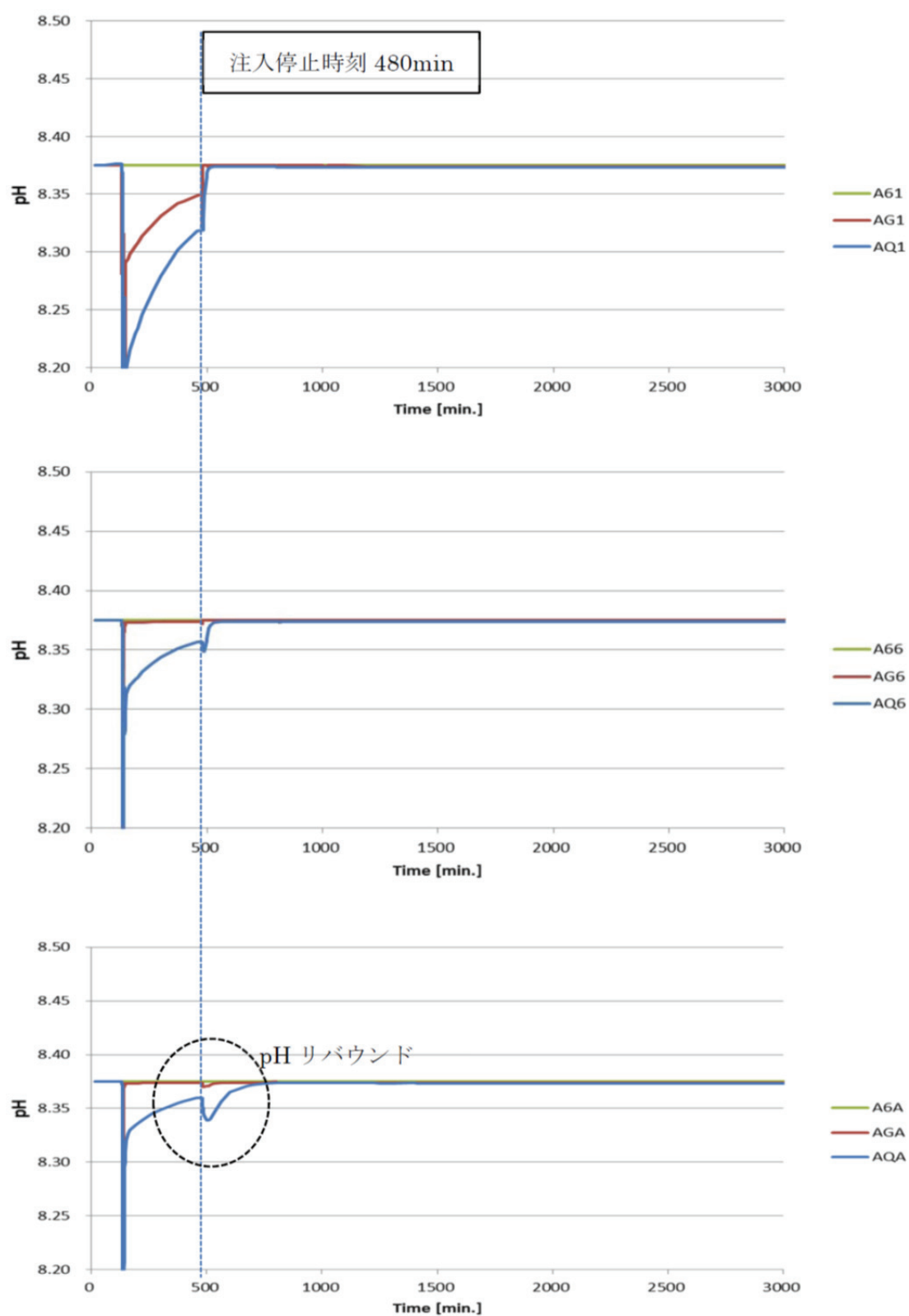


図 4. 6-3 pH の経時変化

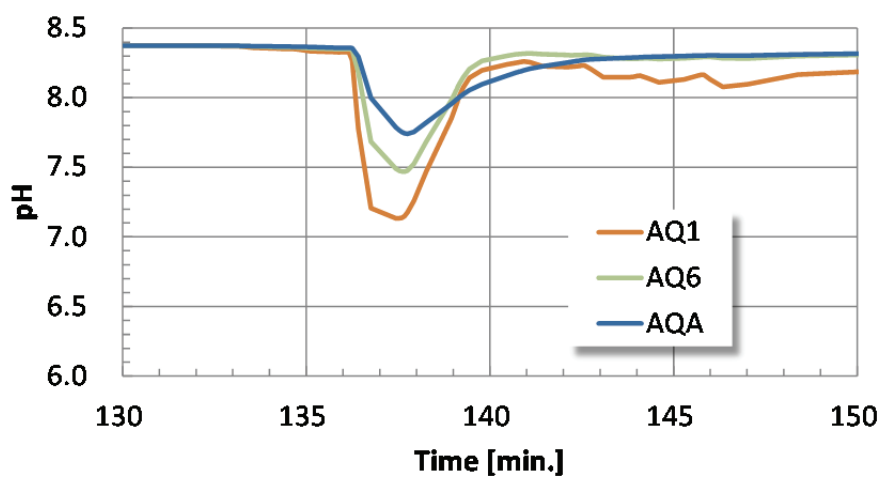
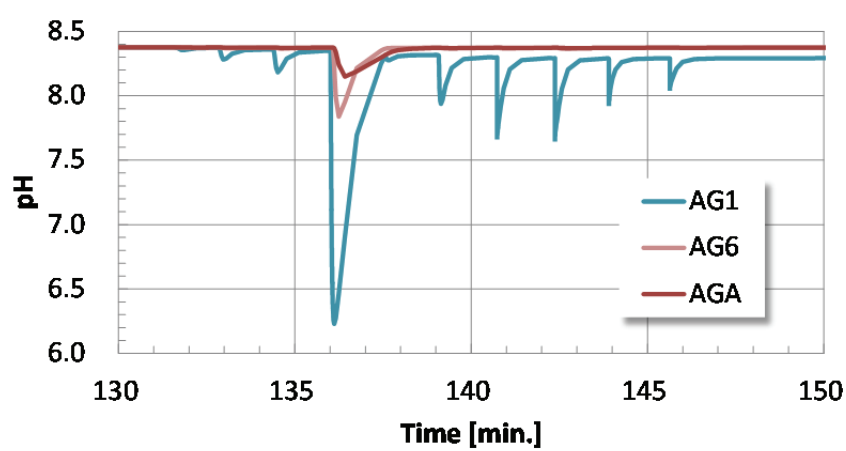
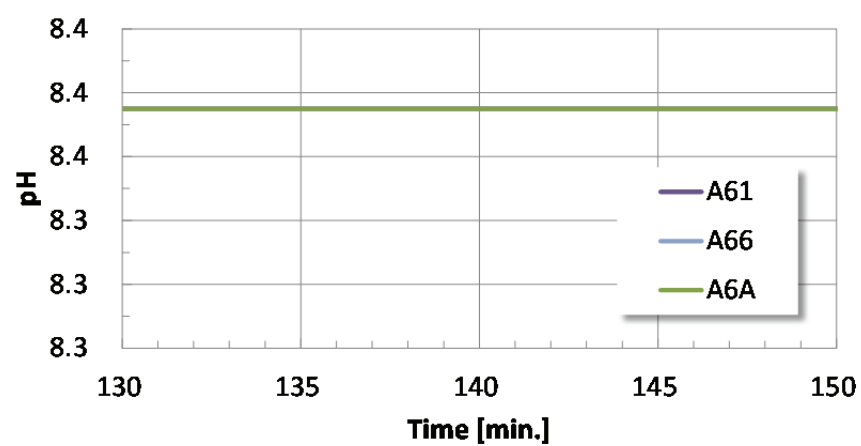


図 4.6-4 pH の経時変化（拡大）

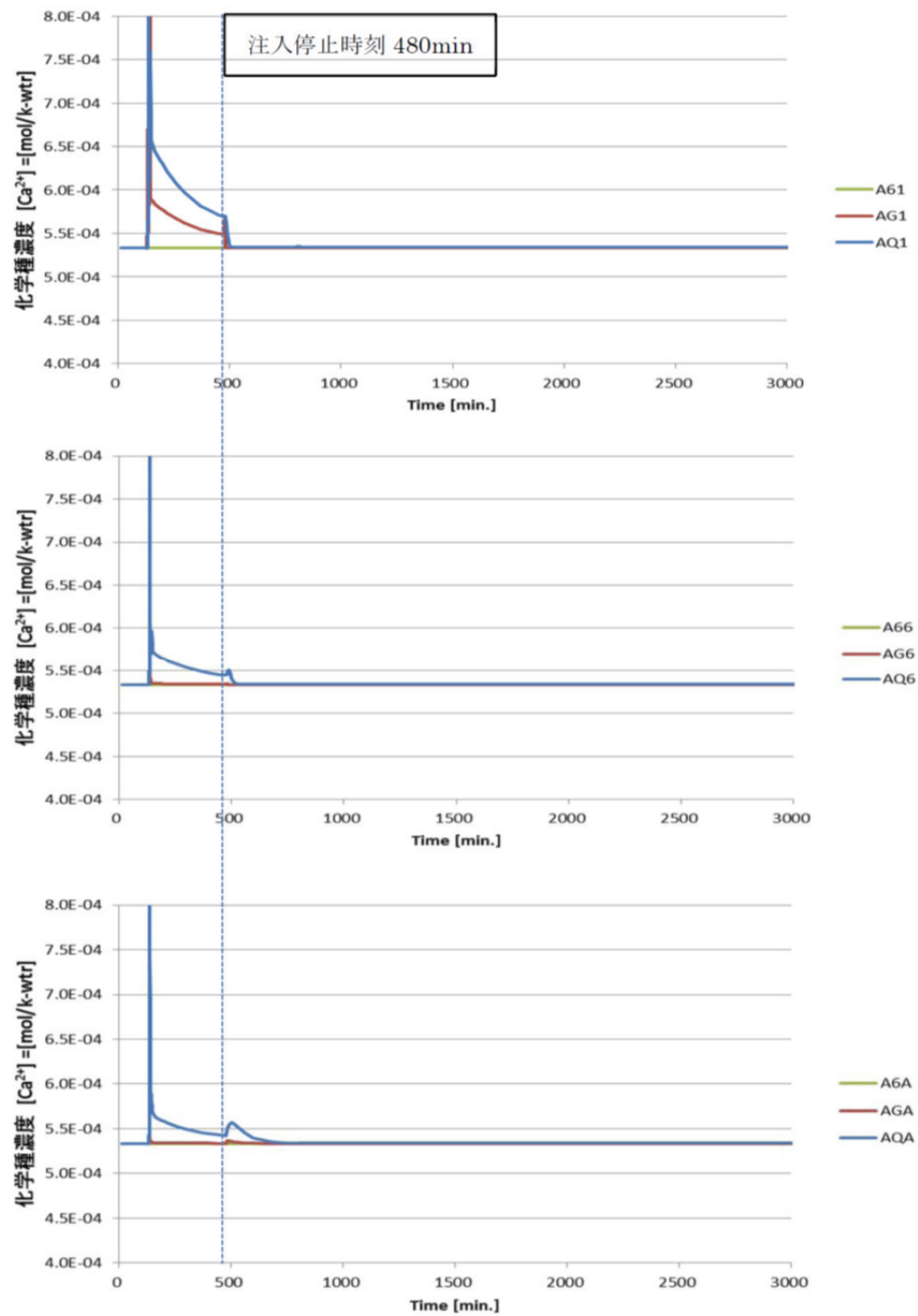


図 4.6-5 水溶性化学種 $[Ca^{2+}]$ の経時変化

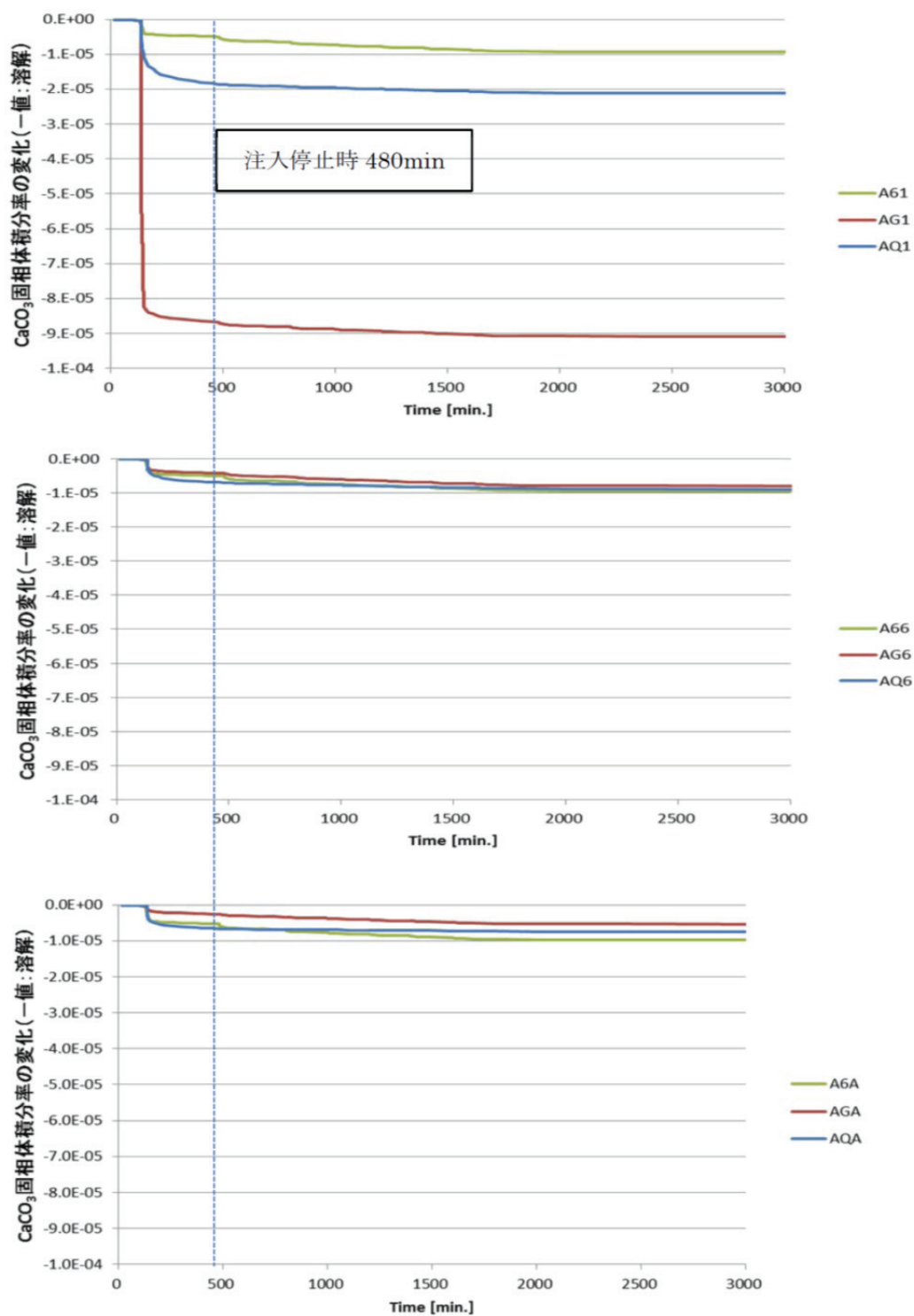
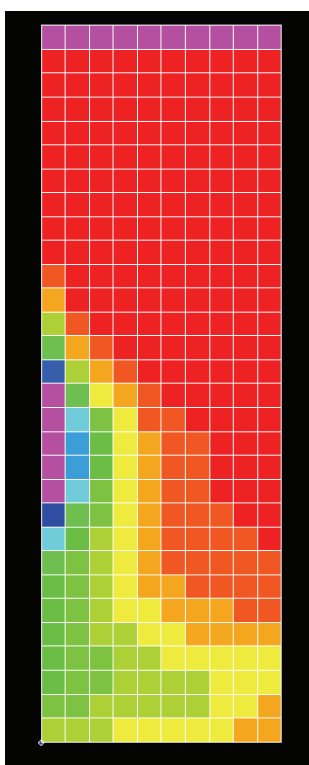
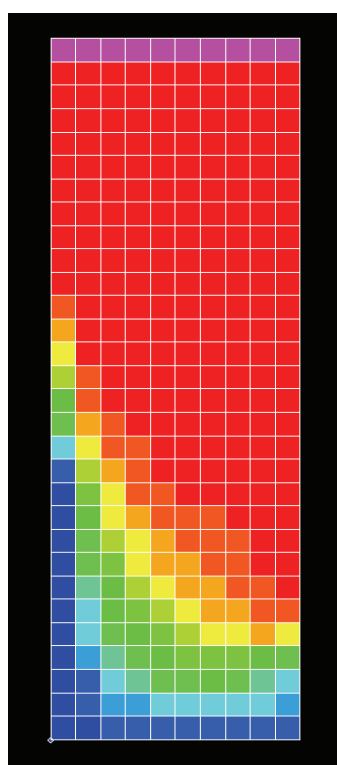


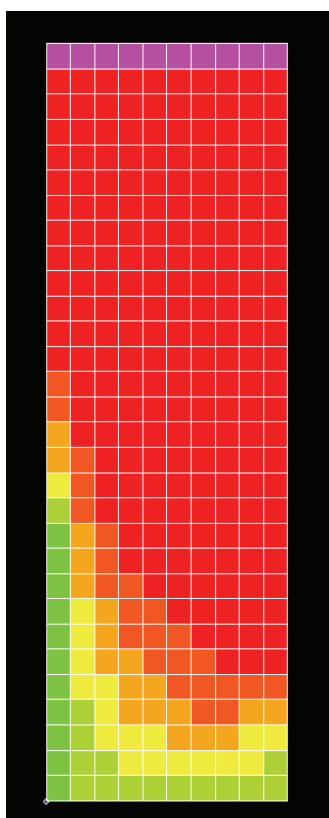
図 4. 6-6 CaCO_3 固相体積分率の経時変化



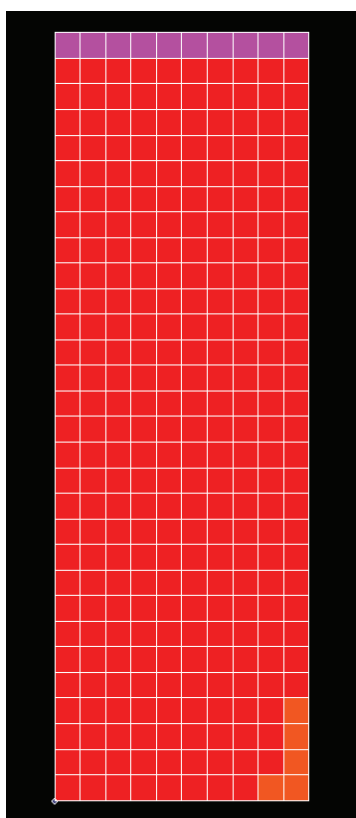
T=137min.



t=200min.



t=480min.



t=600min.

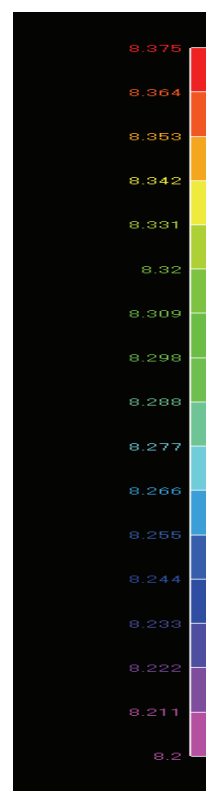
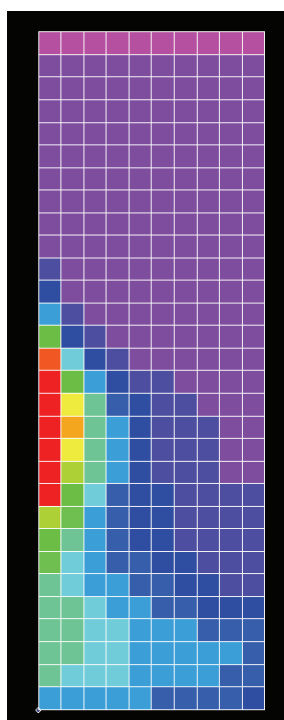
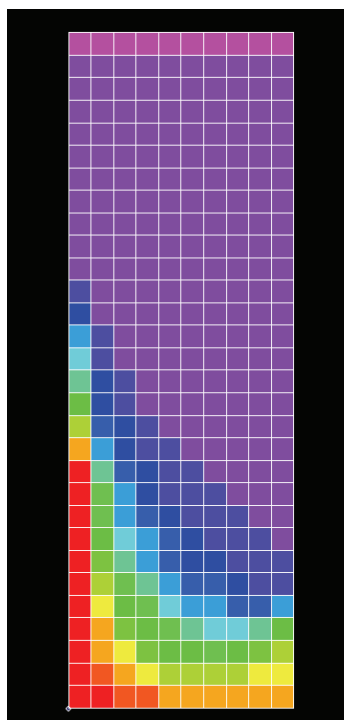


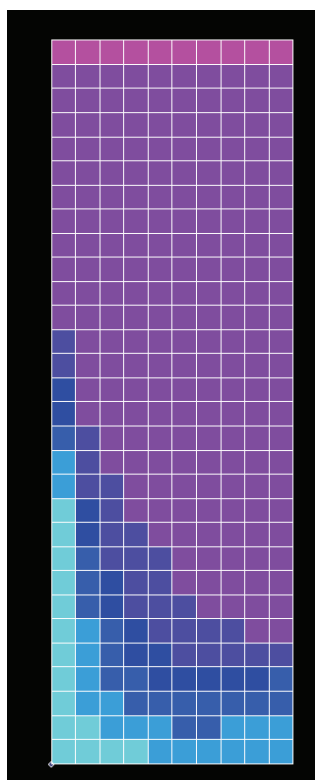
图 4. 6-7 pH 分布



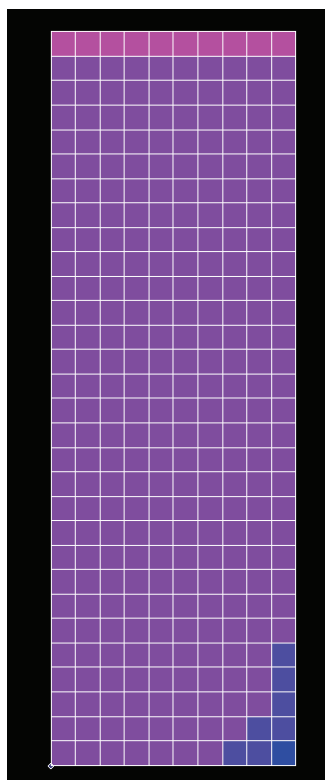
t=137min.



t=200min.



t=480min.



t=600min.

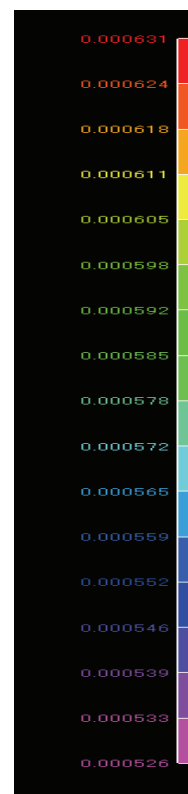
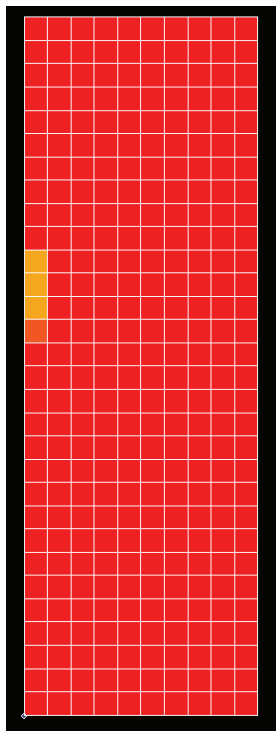
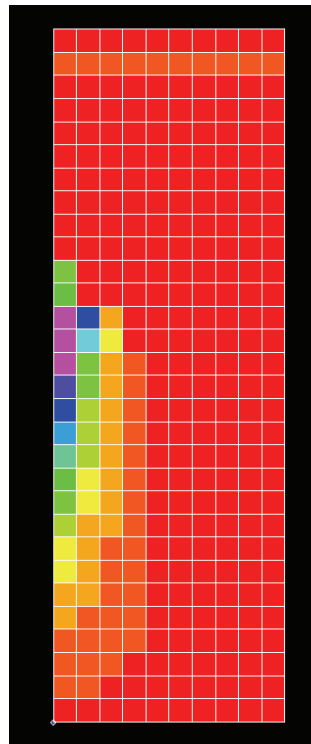


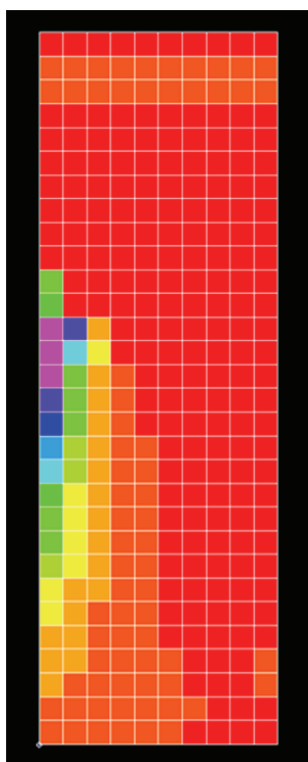
図 4. 6-8 水溶性化学種濃度 $[Ca^{2+}]$ の分布



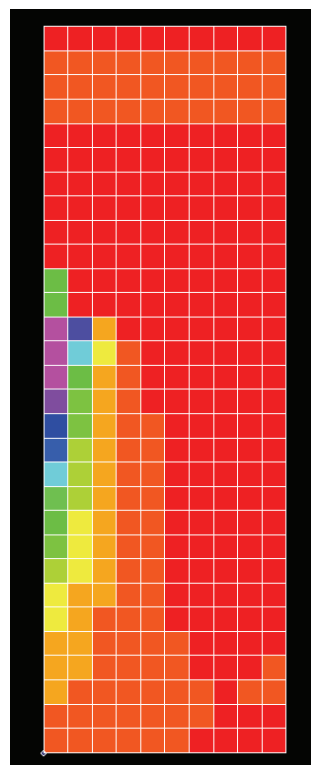
T=137min.



t=200min.



t=480min.



t=600min.

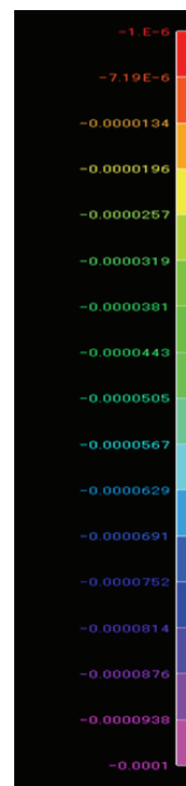


図 4. 6-9 CaCO_3 固相体積分率変化（負値は溶解）の分布

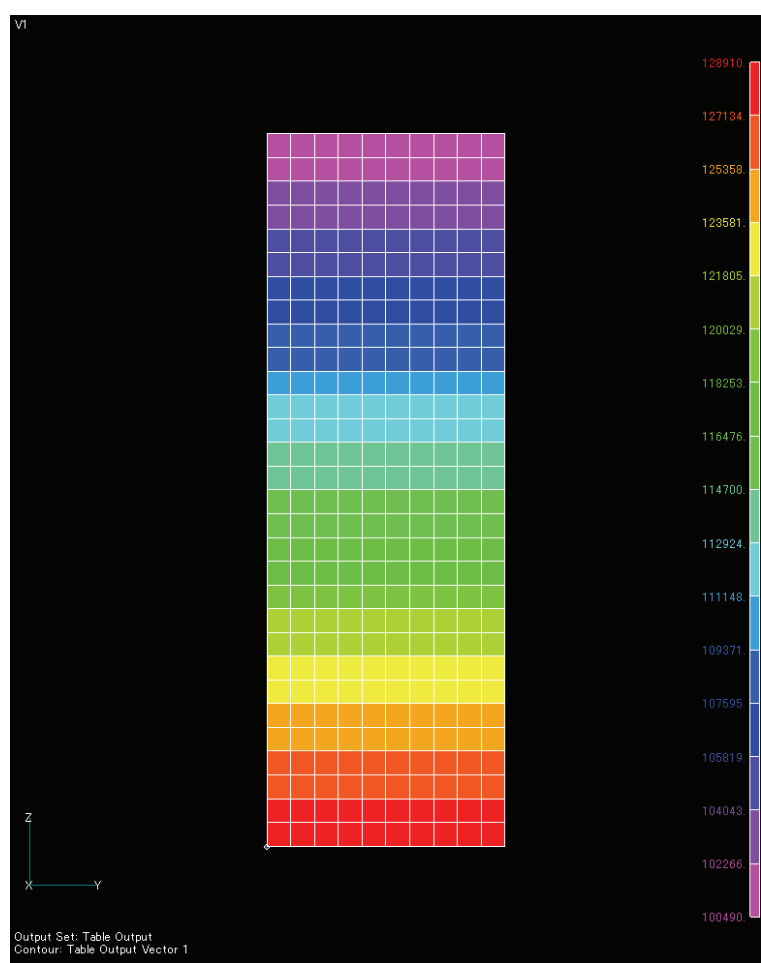


図 4. 6-10 圧力分布 (t=200min.、注入セルと排出セルは除く)

(1) 実験結果の挙動

図 4.6-11 は注入時の、側方の排水点：左右側方境界のそれぞれにおける、Z 方向 3 レベルの各位置で観測された pH の時間変化挙動を示すものである。また図 4.6-12 は注入停止後の pH 変化である。解析結果の pH の下降パターンおよび pH の絶対値は、解析と実験結果で大きく異なっているが、いくつかの挙動は共通点を有する。

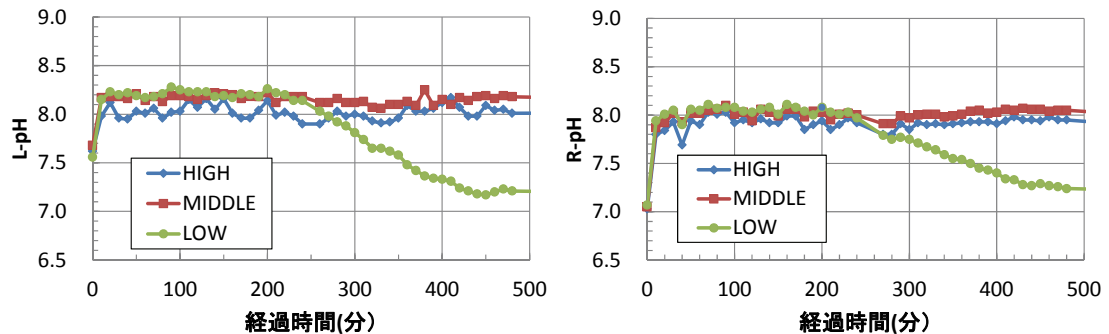


図 4.6-11 実験ケース 2 の注入時 pH の経時変化（再掲）

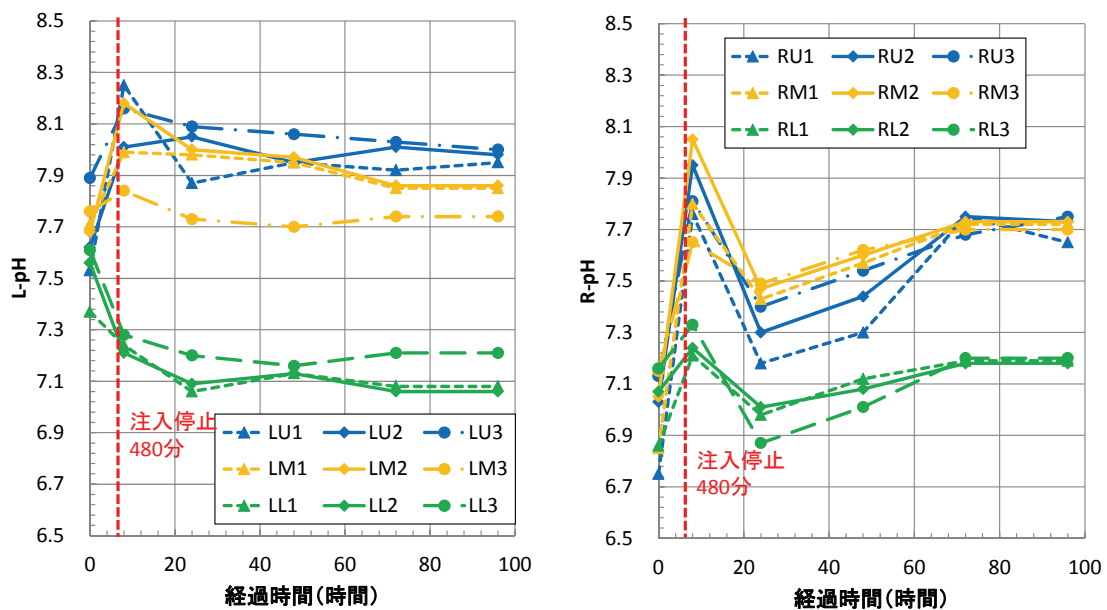


図 4.6-12 実験ケース 2 の注入後の pH の経時変化（再掲）

(2) pH の時間変化

解析結果の pH 時間変化は実験結果とは大きく異なっている。図 4.6-11 の実験結果と異なり、 $t=120\text{min}$ 付近で pH の急激な低下が発生している。しかし、Z 方向出力位置と pH 低下傾向の関係については、出力位置の組 (A61,AG1,AQ1)、(A66,AG6,AQ6)、(A6A,AGA,AQA) にそれぞれでは計算した時間帯全般において、下方の出力位置から pH が

低い順番になる傾向であり、実験結果の排水境界での傾向と同様であった。一方、注入停止後の排水境界での実験結果に着目すると、図 4.6-12 右図に明瞭に現れているように、Z 方向下方の排水点 (RL1,RL2,RL3) において、停止時刻を境に pH の急激な低下とリバウンドが続けて発生している様子が見られる。この傾向は解析結果の図 4.6-3 (下図の点線枠内) から確認できた。

(3)pH の分布

図 4.6-7 に示した解析結果の pH 分布パターンは、実験結果 pH 分布の左右非対称になる分布を除き、実験結果の傾向をほぼ踏襲するものである。また pH 低下に即応し、カルシウムイオン Ca^{2+} 濃度の分布傾向 (図 4.6-8) および炭酸カルシウム (CaCO_3 固相) 分布傾向 (図 4.6-9) から、初期固相体積分率 0.01 に設定した炭酸カルシウムの溶解も確認できる。

(4)圧力分布および流れ場

図 4.6-10 に示した圧力分布は全時間にわたり静水圧からあまり変化しない結果となった。注入された CO_2 溶解水は水平方向には余り移動せず、直ちに鉛直下方に移動している感じである。またこの移動状況から、本メッシュモデルは 2 次元であることと、TOUGREACT のメッシュモデルではノズルによる注入機構をうまく表すことができないことも影響していると考えられる。また、上面境界は水位一定の大気圧 ($10^5[\text{Pa}]$) 固定になっているので、注水部から側方境界 (水頭差 $\Delta H = -0.1[\text{m}]$) に向かう流れ以外に、上面から側方境界への斜めの流れも発生すると考えられる。下方部に pH の低下が偏る原因として、 CO_2 溶解による液相密度増、および上部表面境界からの下降流れによる影響が考えられる。

4.6.4 課題

(1) 化学反応式の再検討

本試解析で使用した化学反応式は表 4.6-3～表 4.6-5 に示した非常にシンプルな構成の平衡論モデルである。しかし実験結果の定量的説明を試みるには、反応式の整備（＝熱力学データベースの整備）、間隙水組成、鉱物組成とその生成／溶解反応の時間依存性をより詳細に検討すべきである。

(2) 流れ場

図 4.6-10 では圧力分布は静水圧からあまり変化しない結果になっていることを示したが、この状況で、側方の排水境界に接続するセルについての流れの収支について検証した結果を表 4.6-6 に示す。Z 方向に 3 レベルある排水位置の中で、下部の 2 個の位置 (AGA と AQA) については、物質収支はかなり厳密に満たされていた。しかし Z 方向最上位の A6A については、排水セル (HDR) との間に比較的大きな流量 [kg/sec] を発生しているのが見られた。この解析の場合、収束判定パラメータのデフォルト値 ($RE1=1.e-5$) の設定では収束しなかったため、 $RE1=1.0e-4$ と大きめに設定変更した影響とも考えられる。ただ、問題の流路 A6A→HDR 以外の流量 [kg/sec] は、他のセルと同程度の流量であり、全体の流れ場影響に与える影響はほとんどないと予想される。収束判定パラメータについての妥当性は、複数のパラメータ解析を厳密に検討しなければならないため、今後の課題である。

$t=0\sim 480\text{min.}$ では上面境界と側方境界の排水点 3 点の間に全水頭差 $\Delta H=-0.1\text{m}$ による流れ場が存在するが、その影響について考慮すべきかどうかは課題である。

次に、表 4.6-7 には注入セル SBG に接続するセル AG1 における質量収支である。この場合入力した流量 [kg/sec] は SG1→AG1 の流路において正しく設定されることが確認できる。また別に、 $t=200\text{min.}$ での下方向の流速がそれより大きいことも確認できる。これは上面との側方排水点の水頭差 ΔH による下降流れの一部であると考えられるが、質量収支は厳密であり問題ない。

表 4.6-6 側方排水位置での流量収支

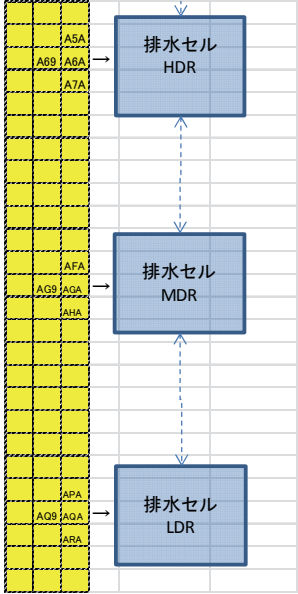
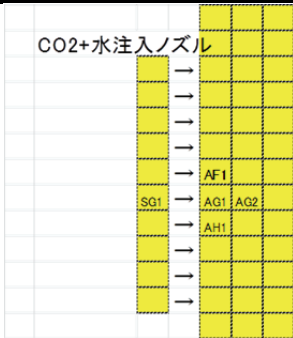
中心セル	時刻	流路	流量[kg/sec] (中心セル入る向きを正)	評価点位置
A6A	t=200min (排水境界水頭差 $\Delta H=-0.1\text{m}$)	A69→A6A	0.02648870	
		A6A→HDR	-2.64116000	
		A5A→A6A	0.41217600	
		A6A→A7A	-0.43866500	
		合計流量	-2.64116030	
	t=600min (排水境界水頭差 $\Delta H=0.0\text{m}$)	A69→A6A	0.02154210	
		A6A→HDR	-2.2014.6000	
		A5A→A6A	0.26902800	
		A6A→A7A	-0.29057000	
		合計流量	-2.20144990	
AGA	t=200min (排水境界水頭差 $\Delta H=-0.1\text{m}$)	AG9→AGA	0.18527400	
		AGA→MDR	-0.43802900	
		AFA→AGA	0.12513500	
		AGA→AHA	0.12762100	
		合計流量	0.00000100	
	t=600min (排水境界水頭差 $\Delta H=0.0\text{m}$)	AG9→AGA	0.02214920	
		AGA→MDR	0.00000000	
		AFA→AGA	-0.06861090	
		AGA→AHA	0.04646180	
		合計流量	0.00000010	
AQA	t=200min (排水境界水頭差 $\Delta H=-0.1\text{m}$)	AQ9→AQA	0.16036600	
		AQA→LDR	-0.43790200	
		APA→AQA	0.15926800	
		AQA→ARA	0.11826800	
		合計流量	0.00000000	
	t=600min (排水境界水頭差 $\Delta H=0.0\text{m}$)	AQ9→AQA	0.00066907	
		AQA→LDR	0.00000000	
		APA→AQA	-0.00223632	
		AQA→ARA	0.00156725	
		合計流量	0.00000000	

表 4. 6-7 注入セルでの流量収支

中心セル	時刻	流路	流量[kg/sec] (中心セル入る向きを 正)	評価点位置
AG1	t=200min (排水境界水頭差 $\Delta H=-0.1\text{m}$)	SG1→AG1	0.00002504	
		AG1→AG2	-0.01578540	
		AF1→AG1	0.11654000	
		AG1→AH1	-0.10078000	
		合計流量	-0.00000036	
	t=600min (排水境界水頭差 $\Delta H=0.0\text{m}$)	SG1→AG1	0.00000000	
		AG1→AG2	-0.00972004	
		AF1→AG1	0.04224780	
		AG1→AH1	-0.03252780	
		合計流量	-0.00000004	

第5章 実証実験にむけたモニタリングシステムの立案

5.1 事例調査による具体的課題の検討

5.1.1 豪州 Otway Project の例¹⁾

豪州 Otway Project では、Stage1 で枯渇ガス田に 6.5 万 t の CO₂ リッチなガスを注入した。Stage2 では、塩水帯水層を対象に CO₂ の残留飽和の調査と溶解試験を実施した。Stage2 での単孔での原位置溶解試験は世界初であり、マイクロバブル方式の CO₂ 溶解水の注入による地中中和処理の参考となると考えられる。そこで、事例調査として文献をまとめた。

Otway Project における井戸配置を図 5.1-1 に示す。

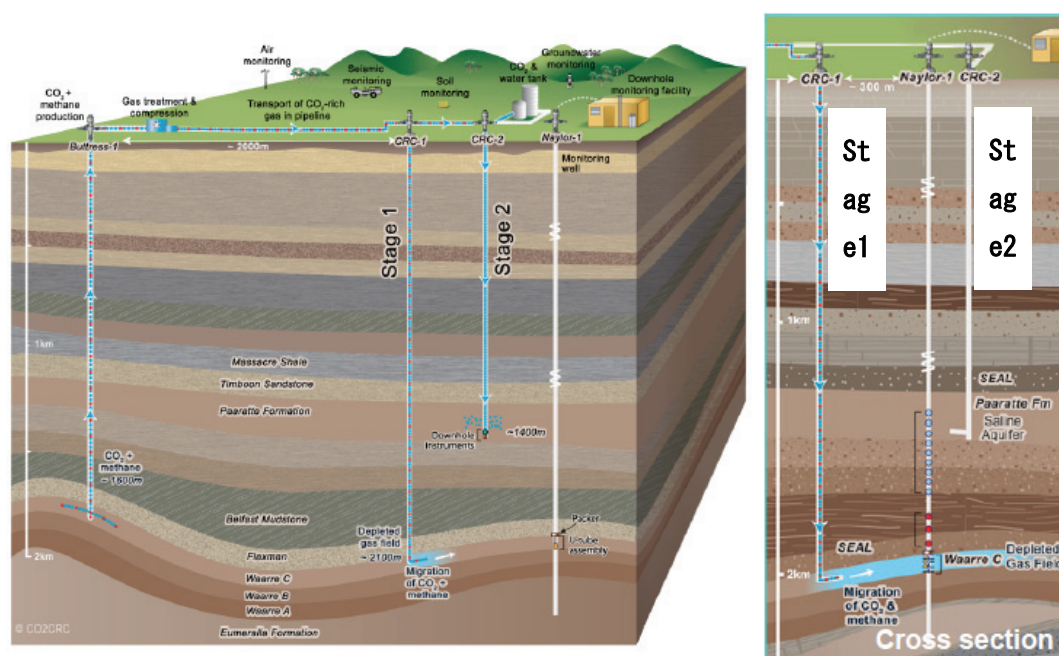


図 5.1-1 Otway Project における井戸配置

実証試験であるため、注入する CO₂ ガスは近くの Buttress の CO₂ ガス田のガスを用いた。ガスの構成割合は、CO₂ が 75mol%、メタンが 21mol%、残りの 4mol% がより重い炭酸である。炭素同位体 $\delta^{13}\text{C}$ は $-6.7 \pm 0.1\text{‰ VPDB}^*$ である。Naylor-1 で観測された注入される枯渇ガス田のガスのモル構成率は、メタン 86%、CO₂ が 1.4%、6% の窒素とより重い炭酸である。炭素同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ は $-11 \pm 1\text{‰ VPDB}^*$ である。

*VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) スケールであり、石灰岩試料 NBS-19 ($\delta^{18}\text{O} = -2.20\text{‰}$ 、 $\delta^{13}\text{C} = 1.95\text{‰}$) を用いて標準化されている。

Stage1 でのモニタリングとして地下水、土壌ガス、大気における CO₂ を監視した。

(1) 地下水モニタリング

地下水モニタリングでは、季節変動、流向・流速を決めるための地下水位と CO₂ 漏洩に

付随する化学変化の特定することを目的に、計測方法として、帯水層（Port Campbell 石灰岩と深部被圧 Dilwyn 帯水層）についてデータロギング、地下水化学組成のモニタリングを行った。

(2) 土壌ガス計測

- ・ CO₂CRC の借地を超えた拡大エリアでの CO₂ 変動の確立
- ・ ありそうな発生源の特定
- ・ 注入 CO₂ と既存 CO₂ を区別する

方法としては、地下水位上部の土壌の不飽和領域から空気を取り出すプログラムと現地での試料分析（携帯ガスクロマトグラフ）と実験室での CO₂、CH₄ および同位体の分析をベースライン調査では 4 回、注入期間中および注入後に 1 回/年の頻度で実施した。

(3) 大気モニタリング

CO₂ が地下に停留しているかを確認するため、地表への漏洩が起こりそうもないことを、地表への漏洩を検知し、計量できる能力を実証する。

これら 2006 年からの計測により、貯留 CO₂ が大気中に漏洩した証拠は得られなかった。

Otway ステージ 2B においては、残留飽和と溶解の試験が行われた。参考のため、Stage2 での地表施設を図 5.1-2 に示す。水も CO₂ も温められて地下で混合されるため、ヒーターが附属施設としてみられる。

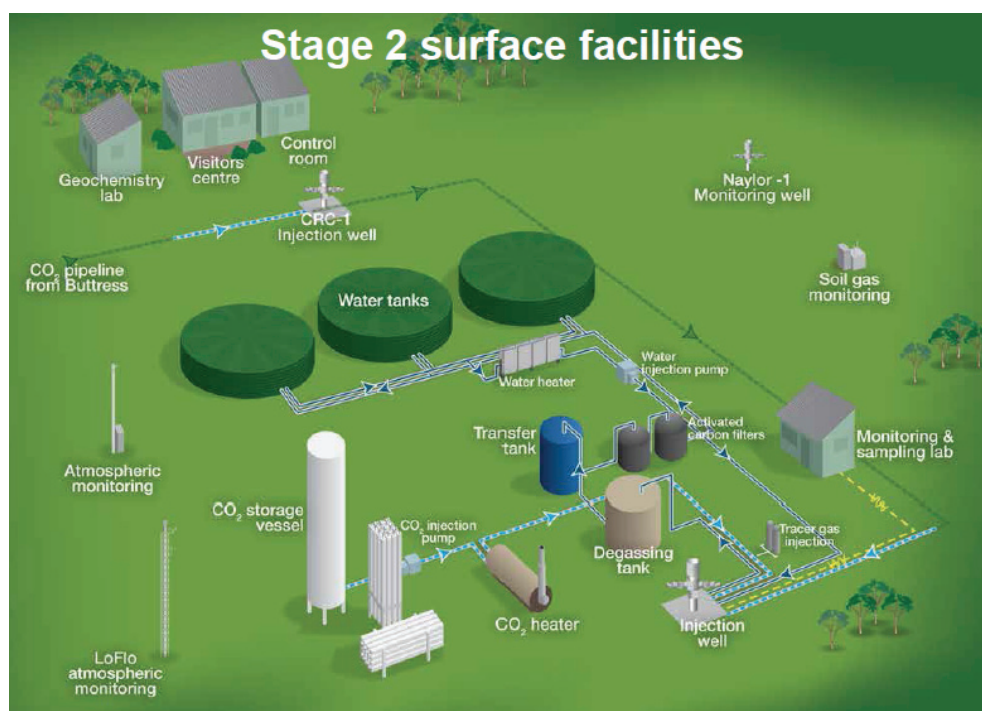


図 5.1-2 Stage2 での地表施設

残留トラップと溶解トラップは、IPCC の 2005 年レポートによるシール層への要求、すなわち CO₂ の浮力による漏洩を抑える安定貯留への要求、の必要性なしに安定貯留をもたらすもので、地中貯留における重要な貯留形態である。残留ガス飽和度とは、非ぬれ相がトラップされている間隙空間の割合であり、CO₂ 溶解水の相対透水係数を支配する。

貯留層が構造的なトラップ機構で確保されていたとしても、残留トラップによって大量の二酸化炭素が潜在的に貯留されている可能性がある。このため残留トラップの量を、貯留槽において検討することは非常に重要である。

残留トラップは地層中の隙間に CO₂ が取り込まれることでトラップされることを意味し、理論上その割合が長期にわたって貯留の多くの部分を占めることになる。これらを図 5.1-3 に示す。

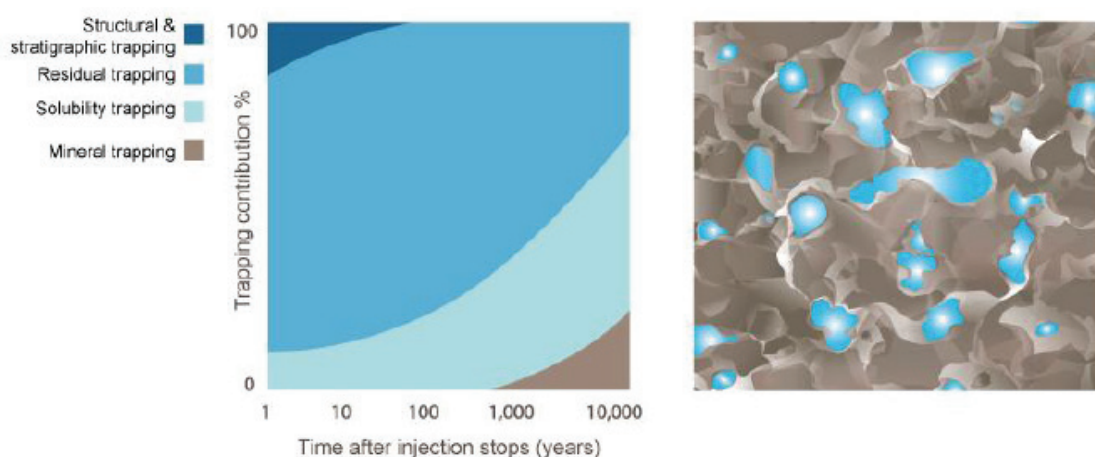


図 5.1-3 CO₂ のトラッピング機構（左）CO₂ の残留ガスまたは毛管トラップの概念（右）

Otway で実施された残留トラッピングを計測する 5 つの方法は以下のようなものである。

- 1) 圧力(水圧)試験：試験結果から地下水、ガスを含む多相井に関する数値解析モデルの向上
- 2) 飽和度検層 (Reservoir Saturation Tool)：パルス型中性子水分計 RST による水素指数の測定（市販の RST は適用範囲が限られており、CO₂ への適用を拡大する）
- 3) 孔内温度検層：光ファイバーによる分散型温度計による孔内温度測定
- 4) 有機トレーサ試験：エチルアセテートで測定できなかった CO₂ 残留トラップ量を別の 3 つの有機トレーサ（トリアセチン、トリプロピオニン、プロピレングリコールダイアセテート）で計測することの有効性
- 5) 溶解試験：Otway では井内の水の回収が容易である

特にこれらの計測法で得られた結果は以下のようなものである。

- 1) 圧力試験では、高精度の圧力データが得られた。高透水区間でも高 S/N 比を得るのに十分な圧力応答が得られた。

- 2) 温度検層でも高精度温度データが得られ、有用性が示された。
- 3) RST ログも意図通りであり、残留 CO₂ 飽和度は注入区間の下半では 0.18、上半では平均 0.23 であった。
- 4) U-tube による流体採取を行い、計画通りに実施できた。希ガス、有機トレーサは解析に十分な濃度で得られた。
- 5) 有機トレーサでは 3 つの予想された化合物が検出された。
- 6) メタノールを加えた溶解試験のサンプリングも意図通りに実施できた。
- 7) 本来の目的ではないが、地震観測および大気への CO₂ の放出計測も実施できた。

以下、詳細について述べる。

Stage2 で対象とした貯留層を図 5.1-4 に示す。貯留層は 5 層から構成されている。一番下の A 層は遮蔽層を持たない。その上の B 層は膠結層を含んでいる。E 層はキャッピング層を持たない。D 層は B 層に類似して膠結部分と岩層部分の混合である。C 層は一番均質な状態の層である。

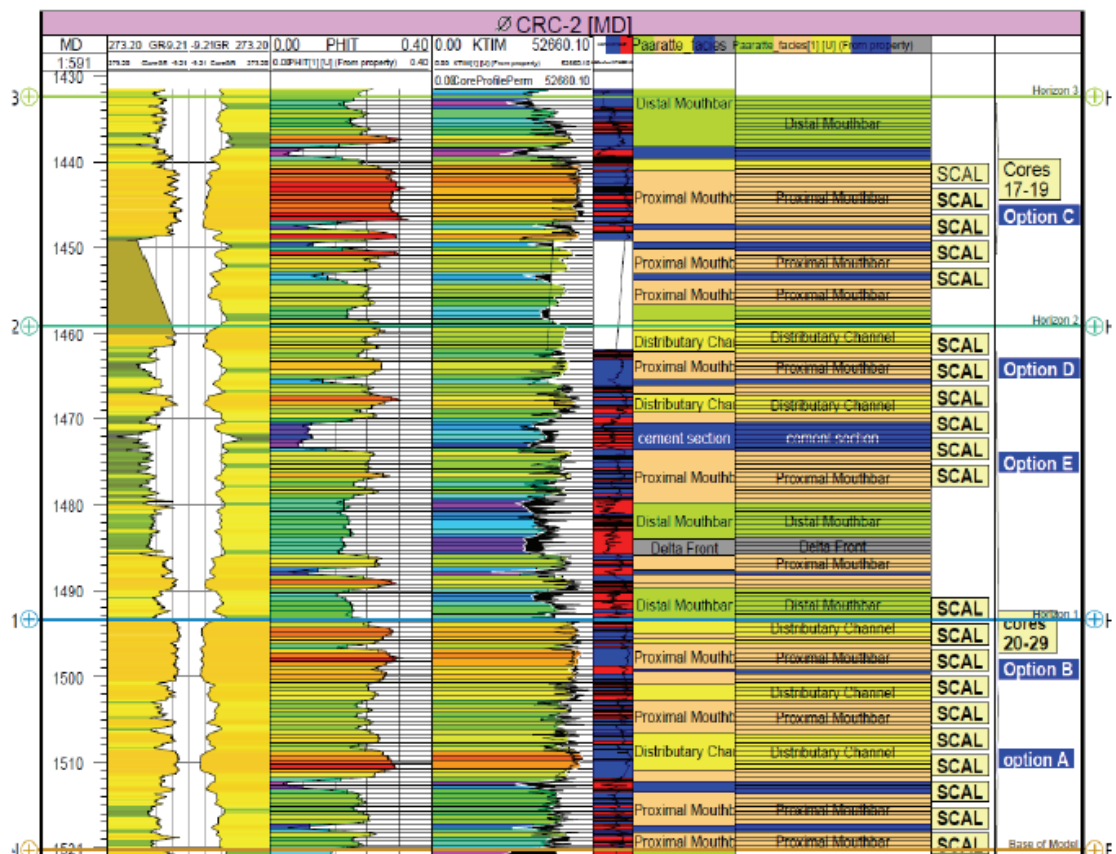


図 5.1-4 Paaratte 層下部のログ、A から E のラベルで示した 5 セクションに分割される

深さと溶解度の関係を図 5.1-5 に示す。地温勾配と実際の結果とは異なり、浅い領域で

は地温勾配と比べて溶解度が低い傾向にあり、800m 以深では溶解度が高くなる傾向を示した。847m でのガス注入口で純水と CO₂を管内に注入した。847m での CO₂溶解度は、異なる 3 つの温度において示された図 5.1-5 に従って与えられた。3 つの温度状態とは、第 1 に地温勾配と等価なケース、第 2 に、全注入区間の熱伝導率を 50 J/(sm²K)として 5 日間の定常注入をした（やや高い値）と仮定して得られた熱平衡長さ (1/L_R) が 1000m のケース、第 3 のケースは、熱伝導率が低めの 20J/(sm²K)のケースである。

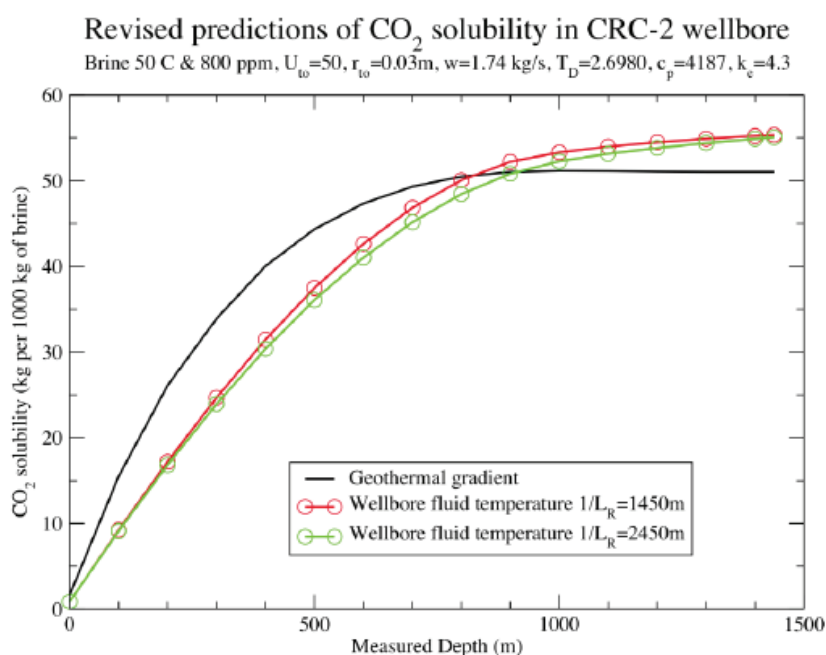


図 5.1-5 CO₂の CRC-2 孔での地下水への溶解度

注入井での残留ガス飽和・溶解試験の装置と注入の概念を図 5.1-6 に示す。水は内管から注入され、CO₂ は外管にある別系統の注入用細管を通じて注入され、目的深度で水と混合される。ただし、目的深度と CO₂ 溶解水の注入深度が一致していない。これは、浅部で溶解させ、それを深部注入区間までに溶解を確実にものにしようという意図と取れる。センサー類は二重管の外部(回収井部分)に設置されており、温度・圧力センサーでその条件における CO₂ の最適混合率を不飽和にも過飽和にもしないよう制御している。

地中中和処理においても、注入岩盤の炭酸塩含有量により、注入 CO₂ の量を制御する必要がある、注入部での温度・圧力から最適な注入量を決定することは参考になる。

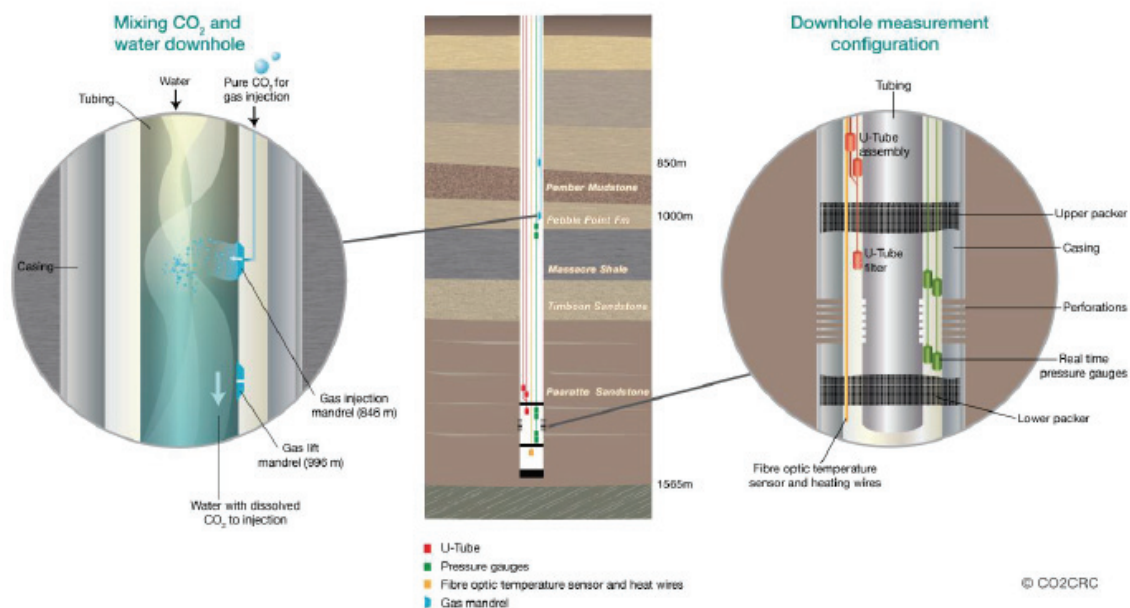


図 5.1-6 残留ガス飽和度・溶解試験装置と注入の概念

試験の実際の実施パターンを図 5.1-7 に示す。Phase は 5 までであり、それぞれ終了後に Cooling の期間を設けた。

測定項目を表 5.1-2 に示す。

地表部分では、注入量、排出量、水分比率、井戸上部の温度および圧力。孔内では、温度と圧力、小口径パイプ内の温度と圧力、U - チューブを用いた地層水、ガスおよびトレーサー濃度の分布、孔内の温度分布（センサーと加熱ワイヤー）、パルス型中性子水分計 RST による飽和度分布の測定が実施された。

表 5.1-1 実施パターン

項目	生産井	注入井
初期水供給と圧力低下試験	水 505 t	
不活性トレーサ注入と圧力増加試験		水 104 t と不活性トレーサ (Kr:600L と Xe:600L)
不活性トレーサ分析と水供給	水 190 t と不活性トレーサ	
CO ₂ 注入		150 t-CO ₂
残留飽和度上げる水と解析のための圧力応答		水 454 t と溶解を避けるための 26.2 t-CO ₂
不活性トレーサ注入		水 104 t と 5.4 t-CO ₂ と不活性トレーサ
不活性トレーサ分析	182 t 水と不活性トレーサ	
有機トレーサ注入		12kg の ト リ ア セ チ ン (C ₉ H ₁₄ O ₆)、10kg のプロピレ ングリコールダイアセテート (C ₁₂ H ₂₀ O ₆)、8kg のトリプロ ピオニン (C ₇ H ₁₂ O ₄) と 8 t 水 と 0.3 t-CO ₂
有機トレーサ分析	23.7t 水とエステル トレーサと加水分解 生成物	
溶解試験用水		75 t-CO ₂ なしの水 1091ppm 濃度でメタノール追 加
溶解試験分析	水 131 t と溶解 CO ₂	
最終水処理		水 251 t

表 5.1-2 測定項目

Surface	Measurement	Comments	Time
	Flow rate in	Rosemount 1700 series Coriolis flow meter for CO ₂ injection. Rosemount 8732 Magnetic Flowmeter for water.	From day 15 onwards, with start of Phase 2
	Flow rate out	Rosemount 8732 Magnetic Flowmeter for water.	From day 1 of Phase 1
	Water Cut	No separator was required	From day 1 of Phase 1
	Wellhead pressure and temp at CRC-2	This was connected to the DCS providing a continuous record	From day 1 of Phase 1
Downhole	Measurement	Comments	Time
	Pressure and temperature (P/T)	Four (4) real-time surface read out Panex gauges across perforated interval.	Baseline recording for 2 days before day 1 of Phase 1, recording continuously until end of test. Realtime gauges were critical during the entire test.
	P/T in tubing	Two (2) Metrolog memory gauges below top gas mandrel and above top packer.	Memory gauges were only deployed when injecting water with saturated CO ₂ .
	Formation gas & water & Tracer detection from test via U-tubes	At surface, sampling lab was installed at CRC-2 wellsite with LBNL mass spectrometer. GA Mobile field lab was equipped with 2 GC-MS wet chemistry equipment and DIC tester.	Baseline sampling for 2 days before day 1 of Phase 1 Sampling during back production in Phase 2, day 6 to 13, for tracers Sampling during CO ₂ injection in Phase 3, day 14 to 18 Sampling during water with diss. CO ₂ injection in Phase 3, day 24 to 27, to confirm mixing Sampling during back production in Phase 4, day 37 to 44, for tracers
	Distributed Thermal Perturbation Sensor (DTPS) and heating wires.	Standalone measurement	Heating formation and DTPS baseline recording for 2 days before day 1 of Phase 1 Continuous DTPS recording until the end of test Heating formation from day 18 to 20 in Phase 3 Heating formation from day 28 to 30 in Phase 4
	Pulsed neutron log	Logging tool, time lapse log	Evaluation of 100% water saturated conditions, day 12 Record near-borehole 100% CO ₂ saturation, day 23 S _{gr} measured day 27

CO2CRC Otway プロジェクトの 2B ステージの中で、中和処理に有用と考えられる結果を以下に示す。

1. 流体採取は、U チューブで実施された。地層水およびそれに溶けたガスを U チューブでサンプリングした。流体サンプルは貯槽圧（～140 気圧）、ガスサンプルは減圧された状態で離溶したガスから得た。U チューブサンプルは、ほぼ 1.5 時間毎に 62.5 時間、40 サンプルを連続的にサンプリングした。流体サンプルは、2 つの 150ml ステンレスボトルで貯槽圧のまま採取された。1 つは溶解無機炭素（DIC= ΣCO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ）濃度とその同位体組成 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{18}\text{O}$ を分析した。もう一方の容器では、通常の地下水の性質（温度、pH、塩度、アルカリ度）をオンサイトで、陽イオン、陰イオン、メタノールの分析を実験室で行った。DIC と同位体分析用の地層水で満たされた容器は、100ml、0.5M の NaOH で満たされたもう一つの容器と連結して、二つの流体を混合させる。これにより、サンプル流体をアルカリにして、全溶解 CO_2 を CO_3^{2-} に変換する。こうすることで圧力低下によっても CO_2 ガスが逃げない。2 つの流体は 15～20 分以上かけて採取する。赤外線ベースの CO_2 検知器を用いてオンサイトで分析する。炭酸塩は、SrCl を加えることで SrCO_3 の形で沈殿する。濾過して乾燥したものを同位体分析のために準備する。

DIC 濃度を図 5.1-8 に示す。27t の生産後、急激に濃度が上昇し、その後それを維持した。35mmol/L から 456mmol/L までの違いは、炭酸イオン CO_3^{2-} への変換を行ったにもかかわらず存在した。また予想では濃度 1000mmol/L であったが、これとも隔たりがあった。

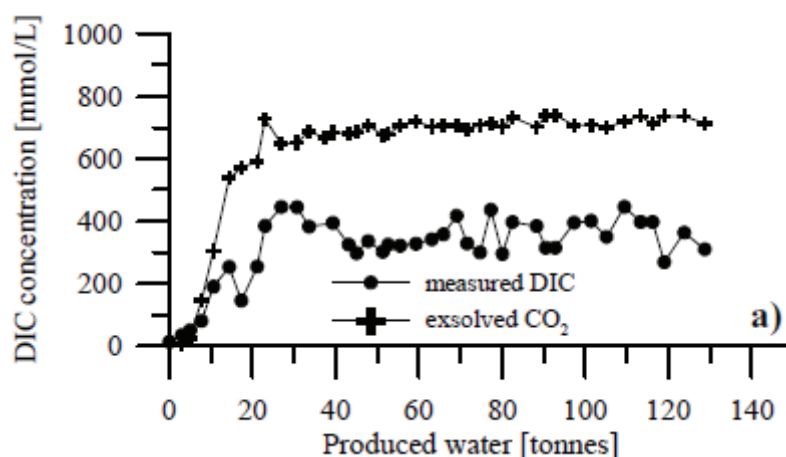


図 5.1-8 計測された無機炭素（DIC）濃度と離溶（exsolved） CO_2 濃度の変化

2. RST ログによる CO_2 飽和度計測では、3 つすべてが計画通りに実行された。ログのうち 2 ケースは通常の水の環境で、もう 1 ケースは CO_2 注入されていたため、 CO_2 の環境の中で実行された。後者のログは完全な解釈には追加の検討を要すると考え

られる。現在の解釈では、注入層の下半の CO_2 の飽和度は 0.18、上半では平均で 0.23 が得られた (図 5.1-9 参照)。

3. 反応性エステルのトレーサ試験はこれまで、原位置で実施されてこなかった。加えたエステルのトレーサ濃度は標準的なクロマトグラフの方法で補足するのに十分であった。これまでの結果では、3つの親トレーサ (トリアセチン、トリプロピオニン、プロピレングリコールダイアセテート) が部分的に低下していた。3つの親トレーサ (トリアセチン、トリプロピオニン、プロピレングリコールダイアセテート) を薄めることなしに投入した。これらは 10 日間の間に地下で加水分解する。これらを 621 か所でそれぞれ 50-80ml 程度サンプリングして瞬時に凍らせて分析した。結果を図 5.1-10 と図 5.1-11 に示す。

10 日間の浸漬期間では、理論的な消失の速度反応モデルと良い一致を示した。これからの課題としてさらなる試験点数の増加や解釈のための作業の開始が挙げられる。

4. 2B ステージにおける実験は、ケース内部での二相流の流れを考慮したもっと高度な井戸内部のモデルを将来的に必要であることを示した。市販のソフトウェア臨界点付近における CO_2 の特性について解析するにはいろいろと問題があり、井戸に流れに関する様々なソフトの比較検討が役に立つと思われる。
5. 大気中への制御された CO_2 の放出モニタリングも実施した。自主測定の配置を図 5.1-12 に、自主計測 CO_2 濃度計と CSIRO (オーストラリア連邦科学産業研究機構) の計測塔を写真 5.1-1 と写真 5.1-2 にそれぞれ示す。

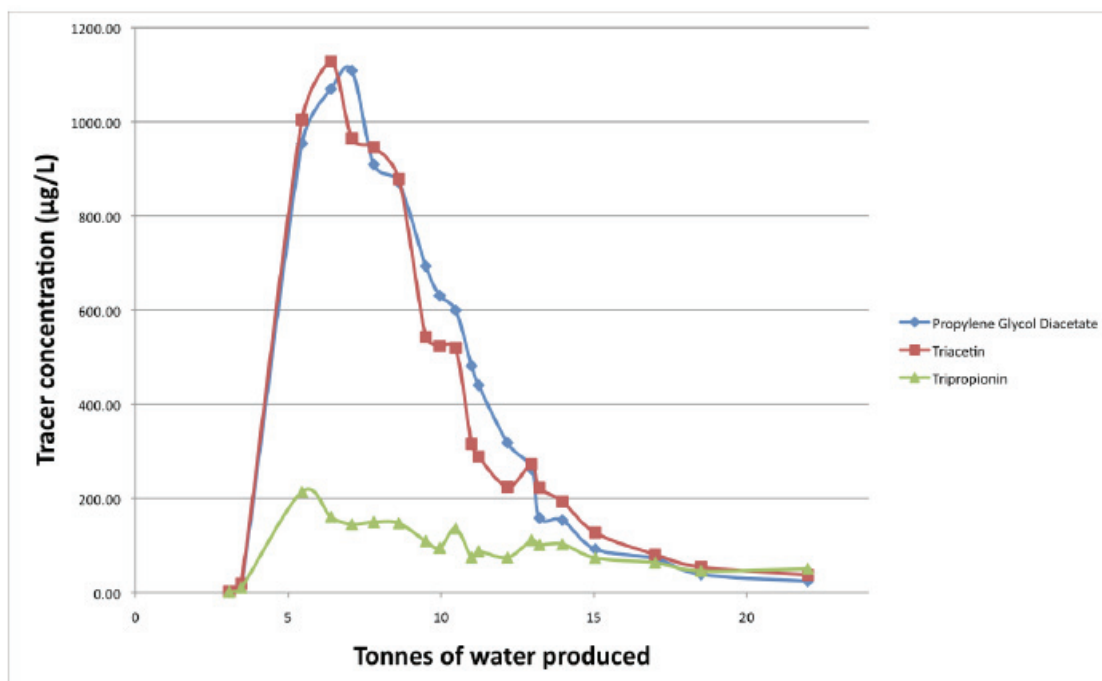


図 5.1-10 親トレーサの破過曲線

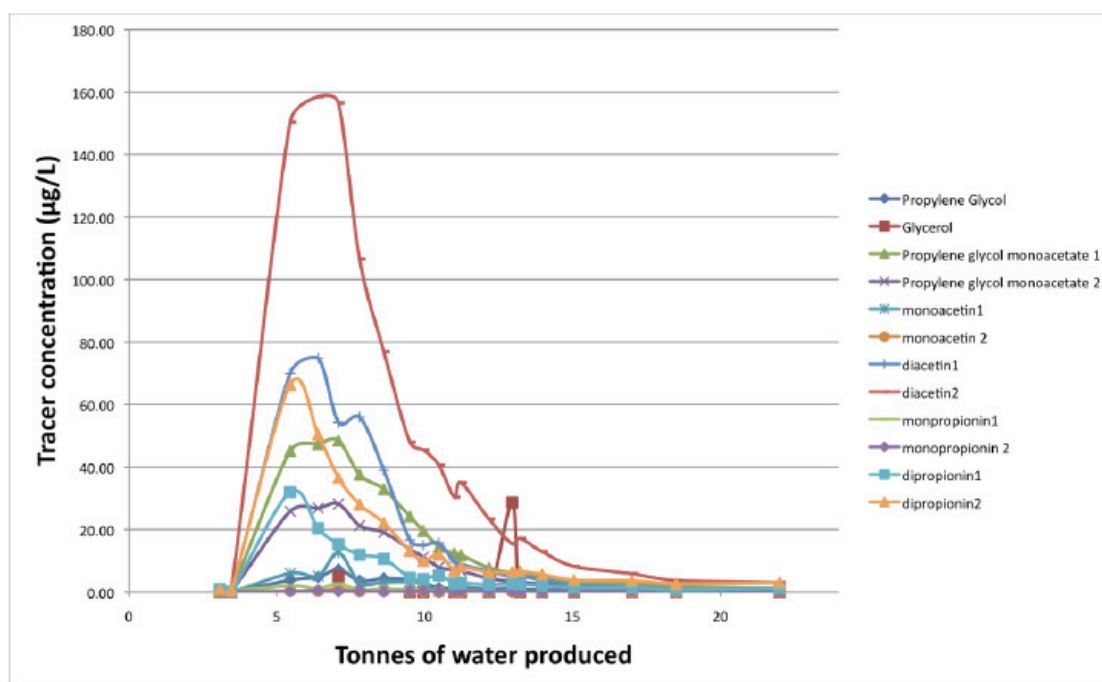


図 5.1-11 加水分解した親トレーサの破過曲線

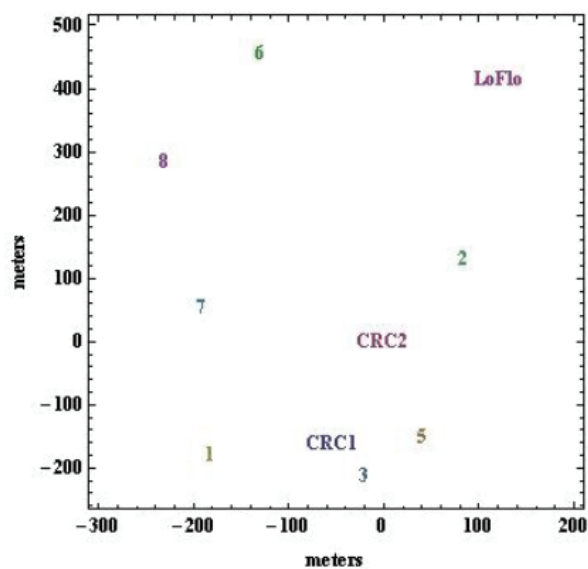


図 5.1-12 CO₂観測位置（数字が自主計測 CO₂濃度計位置、LoFlo は CSIRO センサー位置、数字 6 に CSIRO 計測塔位置）



写真 5.1-1 自主計測 CO₂濃度計



写真 5.1-2 CSIRO 計測塔

5.1.2 モニタリング項目

CMSに必要な探査および調査方法を IEA Monitoring Selection Tool²⁾より抽出して表 5.1-3 にまとめた。また表 5.1-4 はガイドライン 2006³⁾における漏洩検知技術を追加した。

表 5.1-3 事前調査における探査手法一覧

モニタリング手法	概要
2D 地表面反射法探査	通常の 2D 地表面反射法探査で、CO ₂ 注入による変化を捉えるため時間経過とともに実施する。海域と陸域での配置が可能。3D 反射法探査より安価であるが、貯留層全般をカバーできない。
3D 地表面反射法探査	3D 反射法探査は、多くの発信/受信子を用いることで、貯留層から地表までの地下構造の 3 次元イメージを作るための、深部反射法探査である。モニタリングの目的から反射法探査の主な適用は、CO ₂ の分布の変化を時間間隔を置いてマッピングすることができる 4D モード、すなわち、繰り返し調査が必要である。
ブーマー/スパーカープロファイリング	スパーカー調査は、地表か地表付近に設置した高周波の発信子と受信子を用いた沖合で実施される地表地震探査手法で、浅い地下の高解像の 2D イメージが得られる。CO ₂ の移行や漏洩を検知するためには時間経過に伴うデータが必要である。
気泡流検知	気泡流は高周波音響イメージにより捉えることができる。しかし、2D である。魚群探知用の船舶に取り付けたソナーで、泡の 3 次元的な流れを沖合貯留サイトで捉えることが可能である。この技術は淡水でも適用できるので、陸域貯留サイトのモニタリングでも適用できる。
気泡流化学調査	水中内の気泡は、海水であれ淡水であれ、逆漏斗を用いて比較的簡単に採取できる。気泡の漏洩している正確な位置標定は、高周波音響イメージなどの探査を用いる必要がある。
生態系モニタリング	生態系モニタリングは、陸域および海域の貯留サイトからの CO ₂ の漏洩が生態系に与えるインパクトを評価できる様々な手法を用いる。調査結果の比較となる初期データの取得が必要である。
ダウンホール流体化学調査	孔内の流体化学成分の変化で、CO₂ プリュームの移動に関する様々な知見、間隙水への CO₂ の溶解、流体と岩石の反応および孔井状態、が得られる。地下地層水に溶解した CO₂ の量の計測は最も重要なモニタリング項目である。モニタリングは貯留層を貫通した井戸、帯水層に届いた観測井、または水供給の井戸で行われる。計測は、PCO₂、pH、HCO₃⁻、アルカリ度、溶存ガス、石油類、陽イオンおよび安定同位体である。初期値計測は室内実験で、地化学的反応しやすさの予測も有用である。 試料の回収では、回収中に過剰にガスが抜けないように貯留圧を保持して回収することが重要である。このことを考慮して、Frio プロジェクト研究者は、U チューブサンプラーとして知られる流体サンプラーを開発した。これは、永久または半永久的に孔内に設置される SUS 製のチューブによって貯留層圧でサンプルを地表に戻せるものである。圧をかけた窒素によってサンプルを地表に時々または連続的に押し出すようにするものである。このシステムは Otway と Cranfield サイトでうまく運用されて

	いる。Ketzin では、ガス透過膜を通してガスをダウンホールサンプリングし、高圧アルゴンガスを用いた毛管を通して地表まで押し上げている。 様々なワイヤライン器具がオープン孔やケーシング孔でダウンホール流体サンプルを回収するのに役立っている。例えば、CHDT(ケーシング孔ダイナミックテスター)は長岡で用いられた。分光学を用いて流体を分析するワイヤライン検層装置もある。これは、流体タイプ、ガス成分および濃度 (CO₂ を含む) とガス・油比などがアウトプットとなる。同じ装置で、pH 感応染料を用いて 0.1pH の精度で pH を決めることができる。長期 pH 計測ワイヤライン装置は試験的に実施されているが、連続的なダウンホール pH モニタリングは現状では適用できていない。CO₂ 貯留サイト用のダウンホール CO₂ 検知の光ファイバー化学センサー (FOCS) も開発中であり、10bar までの CO₂ 分圧を計測ができる。最新版では、Ketzin で 800m までアップホール検知器を備えるダウンホールプローブで試験は成功している。
長期孔内 pH モニタリング	長期孔井モニタリングで地下水の pH 計測は重要な役割を果たす。地層水の pH は CO₂ 貯留の中で重要な地化学パラメータである。なぜなら pH は、地層水中に解ける CO₂ の量を示すし、鉱物化トラッピングを含む水・岩石相互作用の特性に知見を与えてくれる。さらに上部地層への CO₂ の移動の指標にもなるからである。 地層の間隙水の pH は CO₂ の溶解量に敏感で、CO₂ 溶解が多ければ、pH は小さくなり、CO₂ の豊富な水の移動の指標となる。pH は多くの地化学的な反応に影響し、貯留層挙動の高精度な地化学モデル作成を容易にするにも必要である。pH センサーはあるが、非常に高価で、非常に限られた時間しか配置できない。計器の開発では、長期間のキャリブレーションを維持し、半永久的に観測孔に設置しておくことが可能である、より安価な pH 決定方法が求められている。 模擬貯留層条件で pH センサーの室内試験を行う必要があり、機器開発の目的と同時にダウンホールモニタリング機器への展開も考える。特に興味深いのは、低価格の光ケーブルで地表と連結した低価格の光ファイバーセンサーの応用がある。代替方法としては、孔内から採取した試料を地表で pH を計測することが考えられる。試料採取して地表に持ってくる際にガスが抜けないように注意しなければならない。
トレーサ調査	超微細粒子、溶解ガスまたは液のトレーサは、プルームの移動をモニターするため、CO₂ の注入に加えることが可能である。トレーサは CO₂ の注入それだけに固有のものであり、CO₂ それ自身を簡単に検知し、計測できるという特性が必要である。 トレーサ試験では、注入 CO₂ に新規の成分として投入された量の追跡を含み、別期限のものと区別できることが必要である。二つの主な目的は、貯留層およびその上下の地層内への CO₂ の移動の評価と確認、上下の地層への流入量と速度を見積りと連結性の検知である。トレーサの目視観察には、プルーム内およびその周囲に多くの観測孔が必要である。 検知限界の低い多くのトレーサ、例えば完全フッ化炭化水素、がよく用いられる。

	他は開発中である。ラドンガスといったいくつかの自然由来のガスは、ガス移動の指示物となる（土壌ガス技術が参考）。相分割トレーサも不動相の量を決定するのに用いられる。Frio プロジェクトで、残留ガストラッピングの量を見積もるのに相分割トレーサの適用性を試験することが実施された。
CO ₂ 濃度連続計測	大気や水の溶存 CO₂ を計測装置は一般的に市販されているが、地下水圧の作用する位置での計測装置は研究段階である。レーザーラマン分光を利用した水溶存 CO₂ の遠隔計測に向けた研究がなされている。
pH 連続計測	pH 計測を高圧下で実施する場合には、ガラス電極では不適である。近年、セラミックスの電極を用いた pH 計が開発された。コストは未だ高い。
EC 連続計測	pH に比べ応答が悪い。
観測井	CO₂ 飽和度、流体圧力、温度計測を含む多機能。 セメントやまたはケーシングの劣化および破損。 検層。 トレーサ検知・移動の早いトレーサを用いることで、注入圧などの運転パラメータの改良によって漏出回避することが可能になる。 貯留層中の地下水の地球化学的变化の検知 岩石および地下水の採取 挿入式傾斜計による CO₂ 注入による地盤変動 貯留層上部堆積層のモニタリング これらの計測のうち、ケーシング前だけ実施できるものがあり、他のものは間隔においてケーシングに穴を開けて実施する。費用は限定的である。例えば、天然ガス貯留工場では採用されている。石油/ガス会社では、計器も高度に開発されており、ルーチンとして観測井が用いられている。

注：二重線以下は、IPCC ガイドライン 2006¹⁰⁾ から追加した。

表 5.1-4 大気および土壌の CO₂ レベルの上昇決定技術（漏洩検知）

技術	能力	検知限界	適用、コスト限界	現状
長尺オーブン経路赤外線ガス分析	レーザービームに沿って空気中の CO₂ 吸収量を計測。計測値からトモグラフィーマップを作成することが可能。	開発が必要。 推定能力は周辺濃度の ±3% かそれ以上	1 計器で km² 範囲をカバー。数 \$ 1,000/台。	実証、開発段階。
土壌ガス分析	地表からのバックグラウンド流量とその変化を既知とすることがクリティカルとなる。CO₂ レベルと流量を計	ポータブル赤外線ガス分析器は 1-2ppm で CO₂ 濃度を検知できる。土壌ガス中の CO₂ の絶対	Weyburn および Rangely サイトや火山/地熱地域で技術の適用が認められている。詳	研究段階で採用されている。

	測、地中に 50cm～100cm 打ちこんだプローブを用いた場合と井戸から採取する場合がある。プローブまたは井戸に挿入したチューブを貫入させ、土壌ガスを採取し、現地で携帯 IR ガス分析に掛けるか実験室で分析する。	値は0.2-4%で空気中よりも高い。バックグラウンドの流量変化は地上より地下の方が小さいので、地下からの少量でも検知できる。他のガスと同位体との比から CO ₂ の発生源の予測ができる。	細計測、特に低流量漏洩地点周辺での計測に有用である。 各測定には多くの時間がかかる。広域を精度よく計測するには比較的高コストで時間もかかる。	
携帯赤外線ガス分析器	空中の CO ₂ レベルの計測	典型的なもので 100ppm	陸上、海上でも使用可。 \$1,000 以下/台。ピンポイントの高濃度漏出での可。	広く商用
空中赤外線ガス分析器	ヘリコプターまたは飛行機搭載のオープン経路/クローズド経路のレーザー計測装置。～10m 毎に計測。	クローズドで $a \pm 1$ ppm。オープンは精度が落ち、±1%かそれ以下。	非常に大量の漏出個所でメタンおよび CO ₂ の検知。地下からの集中漏出、パイプライン、インフラからの CO ₂ 漏出に適用。	天然ガスパイプラインで商用。CO ₂ 検知ではない。

出典：IPCC 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Volume 2 Energy Chapter 5 Carbon Dioxide Transport, Injection and Geological Storage

◆残留バブルの検出および pH 変化、溶解水の移流に関する検討方法

残留バブルの検出法として CO₂ は赤外線吸収を用いる可能性の検討が考えられる。CO₂ の測定は、通常赤外線ガス分析計を用いる。

赤外線ガス分析計では、CO₂ などの気体が赤外線領域に固有の吸収帯を持っていることを利用して、赤外線の吸光率から CO₂ 密度を評価する。二酸化炭素は赤外線の 2.5～3 μ m、4～5 μ m の波長帯域に強い吸収帯を持つため、例えば、Li-Cor 社の赤外線ガス分析計では、150nm のバンドパスフィルタを用いて 4.26 μ m の波長域の赤外線の吸光率から CO₂ を評価している。

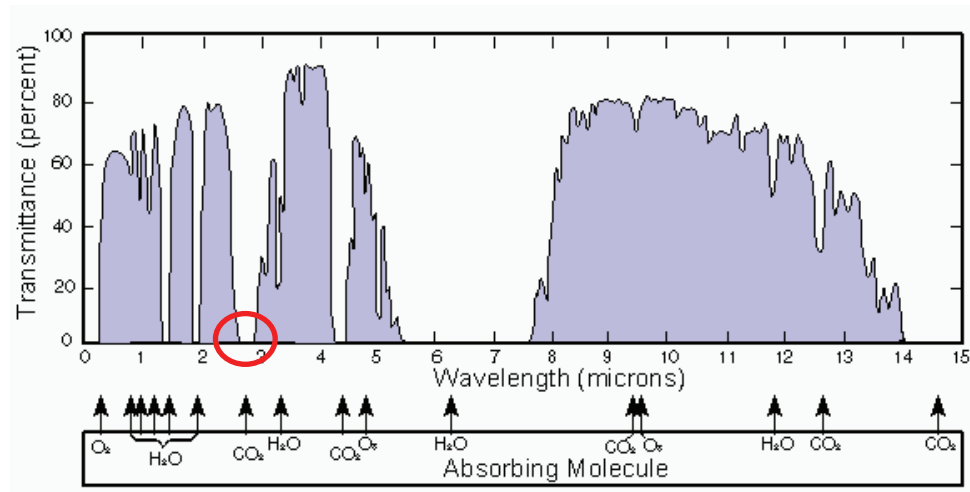


図 5.1-13 波長と透過率

図中赤丸部分が CO_2 透過 0 である、すなわち吸収されてしまう波長となる。

◇上記 CO_2 濃度計は、大気中の CO_2 ガス濃度である。水中での CO_2 気泡の赤外線を照射した場合、吸収が起こるかの確認

◇ CO_2 溶解水中にマイクロ～ナノバブルが残留しているのを捉えられるか

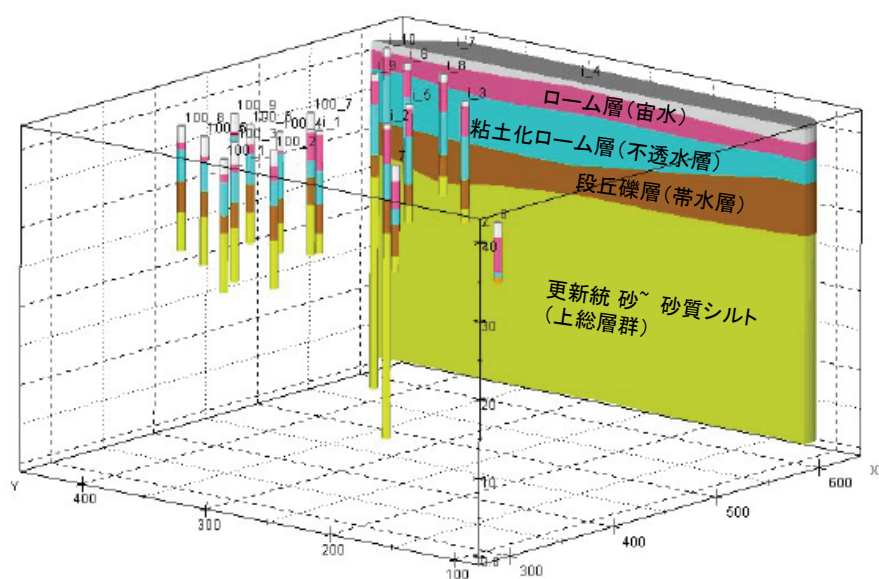
大気への漏洩ガス検知は、非常に広域を網羅する必要がある、UAV(Unmanned Aerial Vehicle)に観測装置を搭載して定期的な計測を行うなどの手法を今後検討する。

5.1 節 参考文献

- 1) L. Paterson, C. Boreham, M. Bunch, J. Ennis-King, B. Freifeld, R. Haese, C. Jenkins, M. Raab, R. Singh and L. Stalker :The CO2CRC Otway stage2B residual saturation and dissolution test: test concept, implementation and data collected, Milestone report to ANLEC 2011, CO2CRC Report No: RPT11-3158
- 2) IEAGHG Monitoring Selection Tool from <http://www.ieaghg.org/ccs-resources/monitoring-selection-tool1>
- 3) IPCC 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Volume 2 Energy Chapter 5 Carbon Dioxide Transport, Injection and Geological Storage

5.2 フィールド試験計画等の立案

フィールド試験計画として、実験でも示された上総層群を想定して立案する。対象地域は都内にある武蔵野面に位置する箇所とする。都内における上総層群は広く且つ厚く堆積しており、上部は東京礫層や武蔵野・立川礫層と不整合面を形成している。したがって、岩相でみると下位から砂・砂質シルト（上総層）、礫層、粘土層、ローム層、盛り土（表土）となる（図 5.2-1）。対象地域の上総層群には深度 GL-25m 以深に Ca 含有量の高い層順がみられ、また堆積物中の間隙水の pH も中性〜アルカリ側となっていることが報告されている¹⁾（Takmeura et al., 2015）（図 5.2-2）。本対象地域では、既存の観測井として、深度 GL-70m と GL-80m の 2 本が 2 m の間隔で配置されており、それぞれ、深度 GL-10m、45m、70m の深度に 2-4m のスクリーンが設置されており、スクリーンの上下端はナイスシールにて止水されている。深度 GL-45m 近傍（ストレーナ深度:GL-44.00〜46.00m(巻線スクリーン、開孔率 30%)) での揚水試験の結果から、透水係数は $5.43 \times 10^{-7} \text{m/s}$ である。



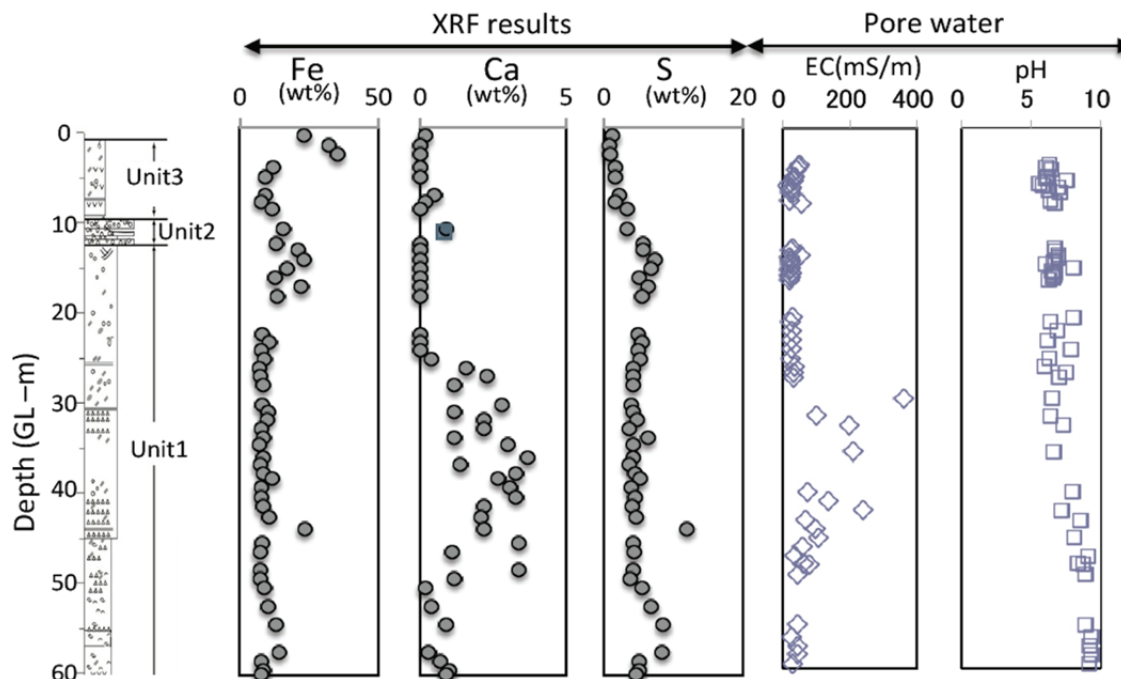


図 5.2-2 堆積物中の間隙水の pH

図 5.2-3 にフィールド試験概念図を示す。フィールド試験では、2本の観測井をそれぞれ注入井、観測井とし、注入井から CO_2 マイクロバブル水 (CO_2MB 水) をパッカーで区切った深度に注入する。一方で、観測井からはセンサーにより pH、DO、EC の連続測定を行い、一定時間ごとにイオン濃度測定用の採水を行い液体イオンクロマトグラフィーによりカルシウムイオン濃度等の測定を行う。また、光ファイバー計測により、連続的な温度測定を実施する。 CO_2 の注入に伴う温度変化は、宮越ほか(2011)により、つくば市の産総研敷地内で行った、深度 GL-50m の帯水層内への CO_2 の注入試験により 0.02°C 以上の変化が生じることが報告されている。また、宮越ほか(2011)では同様に pH、ORP の変化も確認していることを報告しており、 CO_2 の圧入に伴う温度の変化は CO_2 の溶解に伴い生じる化学反応によるものと考えられるとしている。

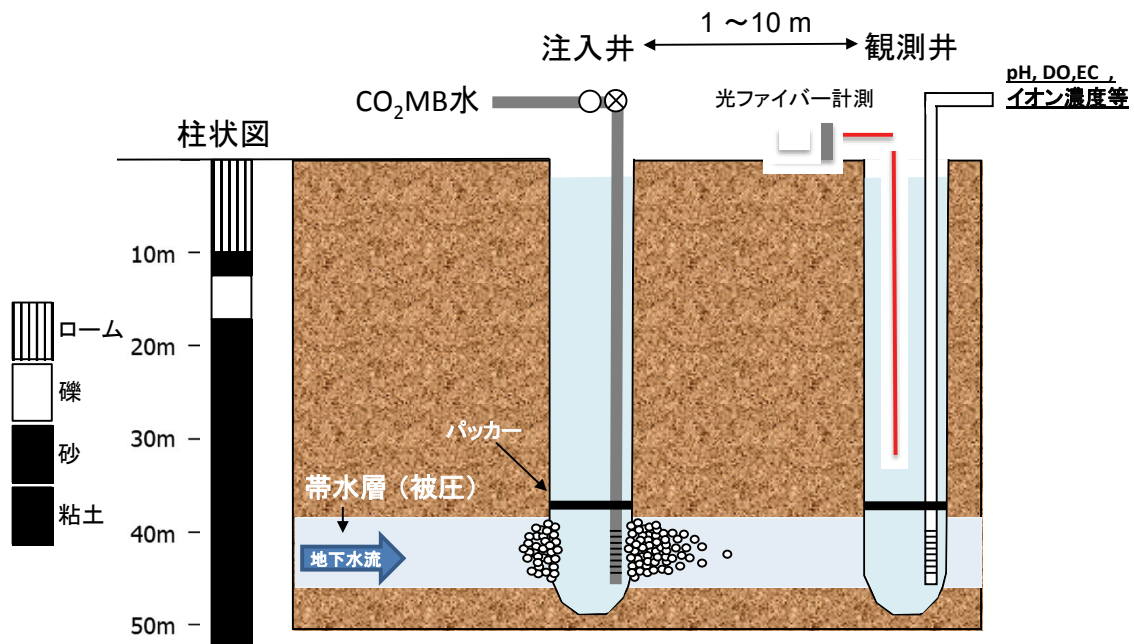


図 5.2-3 フィールド試験概念図

5.2 節 参考文献

- 1) T. Takemura, A. Funabiki, A. Kaneki, Y. Ito, S. Hamamoto, T. Saito, T. Komatsu : Effect of thermal change by ground source heat pumps on groundwater and geoenvironment in the Late Pleistocene terrace area of Tokyo, Japan, G. Lollino et al. (eds.), Engineering Geology for Society and Territory, vol. 5, pp.1201-1204, 2015 年
- 2) 宮越昭暢・當舎利行・高倉伸一：二酸化炭素地中貯留実験によって生じた地下温度の上昇、応用地質, 51, pp. 280-287, 2011

第6章 まとめ

地中中和処理のための CO_2 の注入にマイクロバブル/ナノバブル（以下、MB/NB）の特性を利用するには、 CO_2 を効率的に MB として作成することが必要である。さらに MB による CO_2 溶解水の地中挙動、物理的および化学的な挙動を把握する必要がある。そのため、この研究では、発生装置の検討とともにカラムによる通液試験およびブロック形状模型土槽での通液試験により pH 緩衝能力のある岩盤試料への注入を実施し、地中中和挙動を調べた。

6.1 我が国中和処理対象岩盤の分布

我が国における中和化可能サイトおよび実証サイト選定のための選択基準として、炭酸塩鉱物の含む岩盤が対象となとした。その中でも今年度は、Ca を多く含み、中和能力が高いと考えられる上総層群に着目し、上総層群の分布や鉱物化学組成、地下水水質組成について、文献調査及び現地で採取した試料について分析、検討を行った。

主要イオン濃度が変わると地下水そのものの酸緩衝能力が変化し、 CO_2 の処理能力に影響が出るため、実証試験の際には周辺地域を含めて地下水の溶存成分を事前に把握しておく必要がある。

6.2 マイクロバブルの発生手法について

マイクロバブルの発生手法について、散気管、市販の発生装置について、注入孔を模擬した透明アクリルパイプ内で二酸化炭素と比較気体として窒素の発生観察および計測を行った。その結果以下のような点が明らかとなった。

- ・ CO_2 は散気管口元ではマイクロ径でなくとも、分裂、溶解と収縮によりマイクロ径となる。
- ・ この時、孔内での溶解と漏気の割合は、注入の 1%程度であった。
- ・ 比較で実施した窒素バブルについては、分裂、溶解、収縮が全くなく注入したものはほぼ 100%が孔内上部から排出される。
- ・ この溶解度の違いにより、孔内において生ガスの注入により窒素と二酸化炭素は分離される可能性がある。
- ・ ただし、ここでは発生したバブルは孔外に注入されることはなく上部だけが排出口であるため、改めて地下で排出のある条件での検証が必要となる。

課題としては次の点が抽出された。

- ・ 圧力下での MB 溶解特性を確立させること。
- ・ 窒素などとの混合ガスでの溶解特性を示すことで、排気ガスの地中分離が可能になる。
- ・ MB/NB 溶解・分散水の基本的な物性の把握。特に貯留層圧力・温度下の物性として

- 溶解度
 - 安定性／保持性
 - 分散バブルの粒子径分布等々
- を把握する必要がある。

6.3 通液試験によるマイクロバブルの地下流動挙動について

MB/NB を含む CO₂ 溶解水の地下流動挙動を把握するため、炭酸塩鉱物を含む材料で作成した地盤の物理モデルにおいて通液試験を行った。

炭酸塩鉱物を含む砂岩のカラム通液試験により

- ・炭酸塩鉱物を含む石灰岩および堆積岩の代表として採取した上総層群砂岩において、pH の緩衝能力があることが示された。
- ・今回の砂岩では、数マイクロから数 10 分の 1 マイクロの気泡がトラップされることが確認された。

炭酸塩鉱物を含む模擬地盤および砂岩を破碎して作成した地盤にマイクロバブル発生装置を用いて模擬注入孔を作成し、模擬注入を行った結果、

- ・pH は緩衝されること
- ・CO₂ 溶解水はわずかの重量差でも地盤底部へ移流する
- ・孔内ではバブル発生装置は乱流によっている、さらにストレーナ近傍は実際には乱流となっているとの報告もある。注水量の制御により CO₂ 溶解水を安定的に沈降、溶解固定することの可能性は実験的に示された。
- ・通液後の試料の XRF 分析により CaO の量比を通液前後で比較した結果、CO₂ 溶解水の注入によって炭酸塩鉱物が溶解し、砂岩中の CaO 量が低下した可能性が認められた。

流動評価用数値シミュレータの一つである TOUGHREACT による解析を実施した。その結果

- ・下方の出力位置から pH が低い順番になる傾向であり、実験結果の排水境界での傾向は再現できる
- ・pH 分布パターンは実験結果と整合する

解析の課題として

- ・実験結果の定量的説明を試みるには、反応式の整備（＝熱力学データベースの整備）
- ・間隙水組成、鉱物組成とその生成／溶解反応の時間依存性をより詳細に検討する必要がある
- ・MB/NB 圧入系のシミュレータではない。注入は、水と CO₂ を実験と同量同時に注入という条件でマイクロバブル化しての注入効果を表現するものではない。
- ・カラム通液試験から得られた残留バブルの効果もこう考慮する必要もある

以上の実験・解析から詳細な CO₂ 挙動の再現を継続して行う一方で、原位置での注入計測による挙動把握を実施していく必要があり、事例の検討と某地での計画を立案検討した。

6.4 実証試験計画とモニタリング手法の検討

- ・地下での MB/NB による溶解若しくは分散した CO₂ のモニタリング技術（含む関連物性）
- ・MB/NB プルームの把握、溶解水の層内流動及び貯留状況把握

を行わなければならない。

また、CO₂ の地中貯留におけるモニタリング項目を参考に現状でのモニタリング手法をまとめ、某サイトを対象に計画を行った。

書名 平成 26 年度 CO₂ 地中中和処理の研究補助事業 報告書

発行 平成 27 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