

# 二酸化炭素地中貯留技術への利用に向けた 塩濃度が超臨界二酸化炭素の流動特性に及ぼす影響の解明

2021年3月修了 環境システム学専攻 47-196668 外野 圭太

指導教員：秋月 信 講師

キーワード：二酸化炭素地中貯留、超臨界二酸化炭素、塩濃度、相対浸透率

## 1. 緒言

近年、地球温暖化対策として、二酸化炭素地中貯留技術が注目されている。二酸化炭素は常温常圧下では気体であるため、密度が低く地下への圧入に適していない。二酸化炭素は臨界点 31.1°C、7.38 MPa を超えると超臨界状態となり、図 1 に示すように密度が高く、粘性も低く保たれることで圧入に適したものとなる。よって、二酸化炭素を圧入した後に超臨界状態を保持できる深度の 800 m 以深が貯留地のターゲットとなる。800 m 以深の地層の中でも、世界各地に存在し農業・工業的に価値が低い高濃度塩水を含む、多孔質岩石からできている深部帯水層は貯留層としてのポテンシャルが高いとされている。

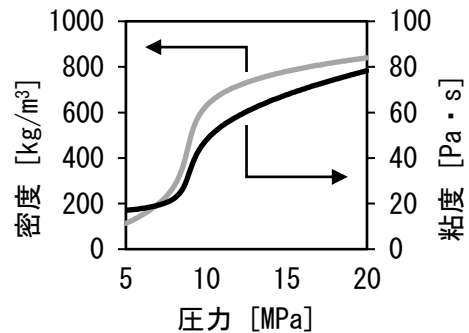


図 1 二酸化炭素の密度・粘度の  
圧力依存性 (40°C) [1]

二酸化炭素の圧入のみであれば、海外や日本で実証実験がなされているように現行技術で実現可能であるが、深部帯水層における二酸化炭素の挙動を把握しなければ二酸化炭素の地上への漏洩や貯留地点の移動などの安全面や貯留の確実性の問題が発生する。地中の挙動を把握するための研究は大きく分けて 2 つに分類される。一つは、二酸化炭素地中貯留時に地中の状況を把握する技術の研究である。もう一つは、シミュレーターによる二酸化炭素の長期安定性評価のための研究であり、岩石物性の把握や貯留メカニズムの解明がなされている。一方で、塩濃度が二酸化炭素の流動特性に影響を与えうるという指摘<sup>[2,3]</sup>が存在する。既往研究<sup>[2]</sup>では塩の析出のみの影響を考察するため、海水に比べて高い濃度の塩水における二酸化炭素の流動特性が報告されている。一方、日本の深部帯水層のほとんどは海水以下の塩濃度であるため<sup>[4]</sup>、海水以下の塩濃度について二酸化炭素の流動特性を測定することが求められている。また、貯留地によって深層貯留層の塩濃度が異なるので、貯留地選定の段階で塩濃度による影響の知見があれば貯留地選定の最適化に寄与することが考えられる。よって本研究では、塩濃度が二酸化炭素の流動特性に与える影響の解明を目的とする。

## 2. 研究目的と方針

本研究の目的は、超臨界二酸化炭素の流動特性に与える塩濃度の影響を特定することである。研究方針としては、まず塩水で飽和した岩石に超臨界二酸化炭素を圧入したときに、岩石から流出した塩水の量・濃度や岩石内部の構造を把握するための実験装置を設計した。次に、作成した実験装置に超臨界二酸化炭素を圧入して流動特性を測定しつつ、流出した塩水や二酸化炭素圧入後の岩石を観察することで塩濃度が流動特性に与える影響を検討した。

## 3. 実験の概要

### 3.1. 実験装置と実験の手順

流動特性を観察するために作成した実験装置の概要図を図 2 に示す。図 2 実線部のラインは二酸化炭素が流通するラインで、点線部のラインは圧力をかけるための水が流通するラインである。二つの安全弁は 25 MPa に達すると弁が開くように設定した。出口部分の水流量は 20 ml メスシリンダーで、二酸化炭素流量は流量計で測定した。測定頻度は 10 秒に

1 回である。圧力計はデータロガーと接続しており、測定頻度は 5 秒に 1 回である。

実験方法は以下の 5 工程からなる。

1. 塩水で飽和させた岩石を実験装置に置き、シールして一日静置する。
2. 岩石内部に圧力かけるための水を流入した後、二酸化炭素流入口から塩水を 5 ml/min で 1 時間程度流す。
3. 実験装置本体部分を水圧と二酸化炭素のラインに接続し、バルブ A、B を開け、バルブ C を閉じて背圧弁までのラインを 10 MPa の超臨界二酸化炭素で満たす。
4. 背圧弁を 10 MPa で流体が通るように調整する。
5. バルブ A を閉じたすぐ後にバルブ C を開けて、岩石へ二酸化炭素を流す。

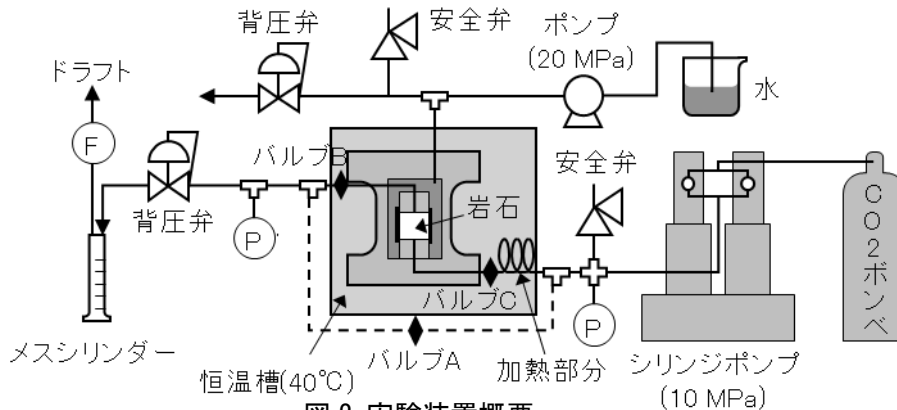


図 2 実験装置概要

### 3.2. 仮説に基づく実験条件の設定

塩濃度によって流動特性が変化する要因の仮説として、A: 岩石または塩水が含む塩の析出<sup>[2]</sup>、B: 塩濃度による接触角変化<sup>[3]</sup>の 2 つを挙げ、仮説を検討するために表 1 に示す実験条件を設定した。圧力と温度は地下 1 km 程度で二酸化炭素を貯留する場合を想定した。塩の種類は NaCl とし、飽和水の塩濃度を純水から 0.4 mol/L まで変化させることで A と B を検討する。流動特性が変化する要因の他の仮説として岩石が含む粘土質の膨張・収縮<sup>[5]</sup>も考えられるが、今回の実験では粘土質を含まない Sandstone analogs を用いるので考慮しなくてよい。

表 1 実験条件の設定

岩石の種類	Sandstone analogs
飽和水の塩濃度	0-0.4 mol/L
岩石の間隙圧	10 MPa
岩石の拘束圧	20 MPa
温度	40°C

### 3.3. Sandstone analogs の作成

地下から採取した岩石は構成される物質や空隙率などの物性にばらつきがあり、塩濃度の影響のみを観測することは困難である。そこで本研究では、ガラスビーズを所定時間加熱して焼結させた Sandstone analogs<sup>[6]</sup>を用いて実験した。作成方法は、300 ml ビーカーにガラスビーズを 500 g 程度入れマッフル炉で 660°C まで加熱し、一定時間保温して冷却した。その後ガラスビーズ焼結体をビーカーから取り出し、焼結体を実験装置に収まるサイズである直径 25 mm、高さ 20 mm の円柱型に成型した。

### 3.4. 相対浸透率曲線

流動特性の変化を把握するための方法として、相対浸透率曲線を比較した。相対浸透率曲線は岩石内における二酸化炭素の流れやすさを表す相対浸透率が岩石内の水飽和度によってどのように変化するかを表す曲線である。相対浸透率曲線の算出のために実験で得たい値は、以下に示すダルシーの式より、水飽和度・岩石上下の差圧・二酸化炭素流量・岩石の絶対浸透率の 4 つである。

$$Q_{CO_2} = k_{CO_2} k_{abs} \frac{A}{\mu_{CO_2}} \left( \frac{\Delta P}{L} - \rho_{CO_2} g \right)$$

なお、 $Q_{CO_2}$  は流量 ( $m^3/s$ )、 $k_{CO_2}$  は相対浸透率 (-)、 $k_{abs}$  は絶対浸透率 ( $m^2$ )、 $A$  は岩石の断面積 ( $m^2$ )、 $\mu_{CO_2}$  は粘性 ( $Pa \cdot s$ )、 $\Delta P$  は岩石上下の差圧 ( $Pa$ )、 $L$  は岩石の長さ ( $m$ )、 $\rho_{CO_2}$  は流体の密度 ( $kg/m^3$ ) である。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1. 結果

岩石に Sandstone analogs、飽和させる塩水として NaCl 水溶液 0.4 mol/L、岩石に流入する二酸化炭素流量 2 ml/min とした条件下で測定した結果を図 3 に示す。流量は 40°C、10 MPa の値に補正しており、経過時間 0 秒は図 2 のバルブ C を開けた時である。実験結果を見てみると、まず二酸化炭素が測定されて次に塩水が測定されており、これは実験準備段階で背圧弁までのラインを二酸化炭素で満たしているためである。累積二酸化炭素流量の 200 秒までの傾きに注目すると岩石流入二酸化炭素量と同じ約 2 ml/min であり、二酸化炭素が漏洩していないことがわかる。また、経過時間 80 秒時の差圧が他の点と比べて大きく、岩石内に二酸化炭素が圧入され始めた時間と予想される。

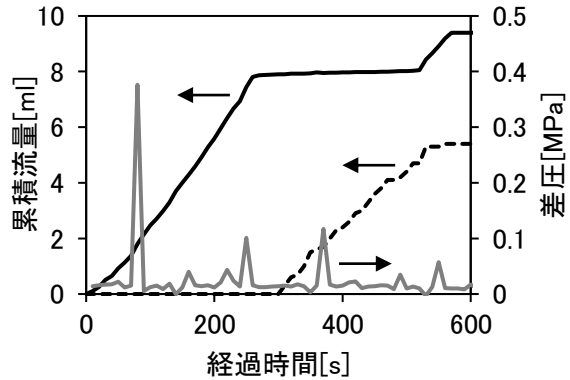


図 3 NaCl 0.4 mol/L 条件下の実験結果  
(— 累積二酸化炭素流量、  
--- 累積塩水流量、— 差圧)

##### 4.2. 結果の解釈

###### 4.2.1. 二酸化炭素の圧縮性と二酸化炭素中の水蒸気量

差圧として得られた値のほとんどは、0.1 MPa 以下であり、10 MPa 近傍における二酸化炭素の密度は 0.1 MPa 圧力が増す毎に密度が 1-2% 増加する。本実験で得られるデータとして最も誤差が大きいと考えられるデータは塩水流量のデータであり、分解能は 0.1 ml、誤差は少なくとも 5% である。10 MPa 近傍における密度変化率は、測定誤差に比べて小さいので、超臨界二酸化炭素の密度変化は非常に小さいとみなせる。密度変化が無視できて、かつ圧力勾配が一定という仮定があればダルシーの式が適用できる。

ところで、20°C、大気圧下の飽和水蒸気圧は 0.023 気圧なので、経過時間 0 秒から 600 秒までに流量計を水蒸気として通る量は、最大 0.046 g である。この値は塩水流量の分解能と比較して十分小さいので、二酸化炭素が含む水蒸気量は累積塩水流量として考慮しない。

###### 4.2.2. 結果の解釈

相対浸透率曲線を得るためには、岩石出口の二酸化炭素流量と塩水流量が必要だが、実験の結果として得られた二酸化炭素流量と塩水流量は岩石出口から離れた部分の流量である。よって、図 3 のデータを補正して岩石出口の二酸化炭素流量と塩水流量を算出した。算出結果を図 4 に示す。経過時間 0 秒は岩石内に二酸化炭素が圧入されはじめたときである。累積塩水流量が多くなるほど（岩石の水飽和度が低くなるほど）、累積二酸化炭素流量の傾き（二酸化炭素の流速）が大きくなっている。

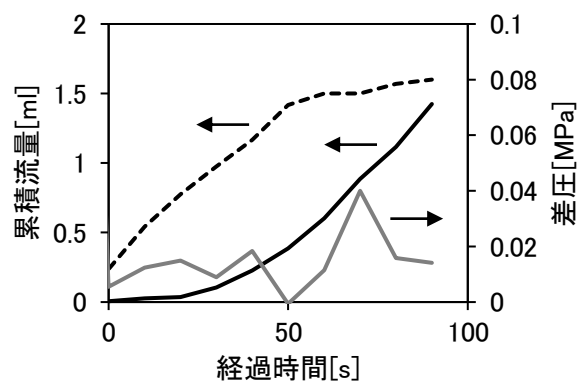


図 4 解釈後の岩石出口部分における  
各流体の流量と差圧  
(— 累積二酸化炭素流量、  
--- 累積塩水流量、— 差圧)

### 4.3. 相対浸透率曲線の比較

飽和水塩濃度 0、0.2、0.4 mol/L での実験結果について、ダルシーの式を用いて相対浸透率曲線を計算した結果を図 5 に示す。水飽和度が低くなると相対浸透率が高くなるという傾向があり、既往研究<sup>[7]</sup>と一致している。また、塩濃度が高くなると相対浸透率は高い値を示す傾向がみられ、塩濃度が高くなると二酸化炭素が通りやすくなることがわかった。

塩濃度が高くなると超臨界二酸化炭素、塩水、岩石間の接触角が大きくなり、キャピラリー

一圧が小さくなる。キャピラリー一圧が小さくなると二酸化炭素が通りやすくなるため、相対浸透率が大きくなる。対して塩が析出すると二酸化炭素の流動経路をふさぐことで相対浸透率が小さくなると予想される。よって塩濃度が高くなると、接触角変化の影響が塩の析出による影響より大きくなるため、二酸化炭素が通りやすくなることが示唆された。

次に、出口側塩水濃度・塩水量と二酸化炭素圧入後の岩石からわかったことを整理する。実験開始前に岩石に飽和させた水の塩濃度と出口側塩水の塩濃度の差から岩石内に残った NaCl 重量を計算すると、0.4 mol/L のとき 0.050 g、0.2 mol/L のとき 0.007 g であった。電子顕微鏡で二酸化炭素流通後の Sandstone analogs 断面を観察した結果

を図 6 に示す。球状の物体はガラスビーズで、ガラスビーズ表面に注目すると 0.4 mol/L の断面には細長い形状の物質が多数存在するが、0.2 mol/L の断面にはほぼ存在しない。0.4 mol/L の断面には立方体の物質が存在しているが、16 mm<sup>2</sup> の範囲内で一つのみ確認できた。

以上の結果から、塩濃度が高い条件においてほとんどの NaCl は細長い形状で析出し、立方体の形で析出して二酸化炭素流路をふさぐものは極めて少ないことがわかった。この結果は、今回の検討条件においては塩の析出は二酸化炭素の流動特性に影響を与えないことを示唆している。

### 5. まとめと今後の展望

本研究では均質材料として扱える Sandstone analogs を用いて、塩濃度が二酸化炭素の流動特性に与える影響を考察し、飽和水塩濃度 0-0.4 mol/L の範囲においては接触角変化の影響が塩の析出による影響より大きいことがわかった。

今後の展望として、飽和水塩濃度の範囲を広げることで、塩の析出と接触角変化の寄与度が変わりうるかの検討が期待される。また、粘土質を含む砂岩と含まない Sandstone analogs の 2 種類の岩石を比較することで、粘土質の膨張・収縮による影響を検討することが期待される。

#### 参考文献

- [1] NIST Standard Reference Database 23, Version 9.1 (2013). [2] Yen Adams Sokama-Neuyam, *et al.*, *C-J. of carbon research*, **5(1)**, 4 (2019). [3] Muhammad Arif, *et al.*, *J. of Colloid and Interface Science*, **462**, 208-215 (2016). [4] 奥山 康子ほか, *地学雑誌*, **117(4)**, pp768-781, (2008). [5] Malin Torsæter, Pierre Cerasi, *Int. J. of Greenhouse Gas Control*, **76**, 193-199 (2018). [6] Patric A. Berge, *et al.*, *Geophysics*, **60(1)**, 108-119 (1995). [7] 小暮 哲也ほか, *地学雑誌*, **120(6)**, 944-959 (2011).

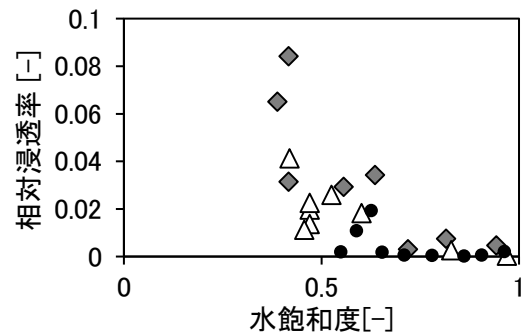


図 5 相対浸透率曲線

(● 純水、△ 0.2 mol/L、◆ 0.4 mol/L)

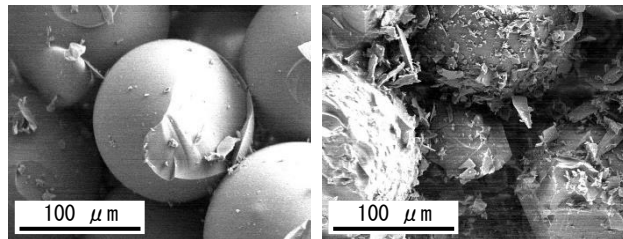


図 6 二酸化炭素流通後の Sandstone analogs 断面 (左:0.2 mol/L、右: 0.4 mol/L)