

CO₂地中中和処理システムに関する研究

鈴木 健一郎¹・奥澤康一¹・結城則行²・奥村忠彦³

¹株式会社大林組 技術研究所 地盤技術研究部（〒204-8558 東京都清瀬市下清戸4-640）

²川崎地質株式会社（〒108-8337 東京都港区三田2-11-15）

³一般財団法人エンジニアリング協会（〒105-0001 東京都港区虎ノ門3-18-19）

*E-mail: Suzuki.kenichiro@obayashi.co.jp

溶存CO₂に起因する酸性水を炭酸塩鉱物を含む岩盤に注入すれば、岩石成分の溶出とそれとの反応によりその岩盤は、天然の中和槽となる。この原理を利用すれば、大規模な地上設備を必要とせずCO₂溶解水を中和処理できる。この研究の目的は、地下水利用の及ばない深部の炭酸塩鉱物を有する岩層内に、CO₂ガスをマイクロバブルによって溶解させた溶解水を注入することにより、地中でCO₂を中和処理することが可能であることを示すものである。そのため、我が国における中和化対象岩盤の分布状況調査から国内貯留域を示し、岩石のカラムおよび土槽での通液試験により、溶解水は中和され安定貯留されることを示した。

Key Words : GHG reduction, carbonate, neutrization, micro-bubble, dissolution storage

1. はじめに

2015年11月末にCOP21が開催され、世界規模での温暖化対策を確実に進めるための法的文書の採択が期待されている。これまでに世界の排出量の約9割を占める147か国からINDC（各国が自主的に定めた目標とその根拠を示した約束草案；Intended Nationally Determined Contributions）が提出された。日本の目標値は2030年に2013年基準の26%削減となっている¹⁾。これらの実現、2050年にむけて排出量削減と並行したCO₂の処分が必要となろう。

その実証として苫小牧で進められている大規模集中型とCO₂地中貯留と並行して、マイクロバブルを用いてCO₂を地下水に急速溶解させて貯留する分散型貯留法が提案されており、筆者らはその成立性を検討してきた¹⁾。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りその岩盤は、天然の中和槽となる。この原理を利用すれば、大規模な地上設備を必要とせずCO₂溶解水を中和処理でき、中小規模排出源近傍において実施すれば、CO₂の輸送コストの削減にもつながる。

この研究の目的は、地下水利用の及ばない深部の炭酸塩鉱物を有する岩層内において、CO₂ガスをマイクロバブルによって溶解させた溶解水を注入することにより、地中でCO₂溶解水が中和化無害化され、安定的に処理されることを示すものである。そのため、我が国における

中和化対象岩盤の分布状況調査と、岩石のカラムおよび土槽における通液試験について述べる。

2. 我が国の炭酸塩岩類の分布



図-1 国内の主要な石灰岩及び石灰質岩の分布⁴⁾

石灰岩及び石灰質岩の分布域の検討にあたっては、(独)産業技術総合研究所20万分の1シートレス地質図²⁾を参照し、おおよそ1×1km程度以上のまとまった分布面積を持つ石灰岩、石灰質岩を抽出した。抽出された46地域の石灰岩・石灰質岩の位置を図-1に示す。

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

地中中和処理を実施するには、規模の大きい石灰岩・石灰質砂岩が分布するだけではなく、近傍に比較的大きなCO₂排出源がある地点が望ましい。上記の46の石灰岩・石灰質砂岩地域のうち、CO₂排出源として比較的大きな工場等がある地域として11地域（北斗、八戸、大船渡、長岡—柏崎、青海、秩父、静岡、大垣、美祢、平尾台、津久見）と考えられる。

また、堆積盆については、Caを多く含み、中和能力が高いと考えられる上総層群に着目した。上総層群は、鮮新世末期から更新世中期に主に深海～浅海（上部の一部は陸成層）で堆積した地層である。地上では房総半島中央部から神奈川県東部にかけてまとまって分布し（図-2黄緑）、地下では関東平野の広い範囲にわたって分布する（図-3）。主に砂岩、泥岩から構成され、多くの火山灰層を挟在する。地層厚は房総半島中央部から東京湾北部にかけて厚くなっており、最も厚いところでは2,000m以上に達する。岩石薄片の観察およびXRD分析から、炭酸塩または石灰質の化石については、砂岩よりも泥岩に多く含まれる傾向が認められた。主要13元素の蛍光X線分析を行った結果、CaO量は、CaOとして泥岩が2.6～5.1%、砂岩が2.8～2.9%と泥岩の方が高い傾向があった。

3. 中和処理能力算定のための室内実験

炭酸塩岩の代表である石灰岩（琉球石灰岩）および堆積岩の代表である砂岩（上総層群砂岩）試料を用いて、CO₂溶解水に浸漬経過時間とともにpHおよび電気伝導度の変化、溶解水の成分分析を実施した。

琉球石灰岩を10mm篩通過まで粉碎し、5mm篩に残ったものを対象にバッチ式溶解試験を、CO₂溶解水作製から岩石試料の溶解まで系を閉塞し、0.1気圧の下で溶解攪拌実験を行った。

中和処理は、飲料水基準を満たすpH5.8を超えてpHの

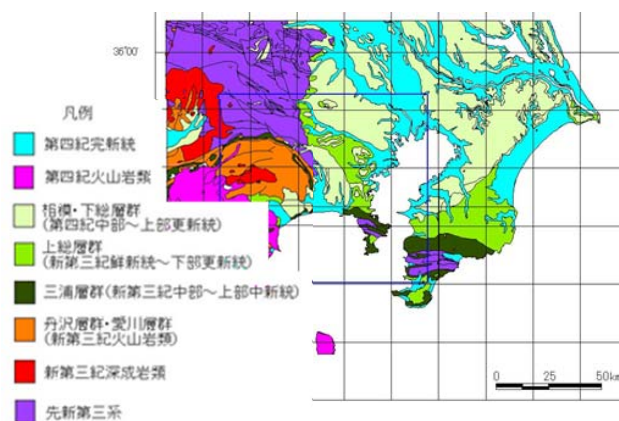


図-2 関東地方地質概略図⁵⁾

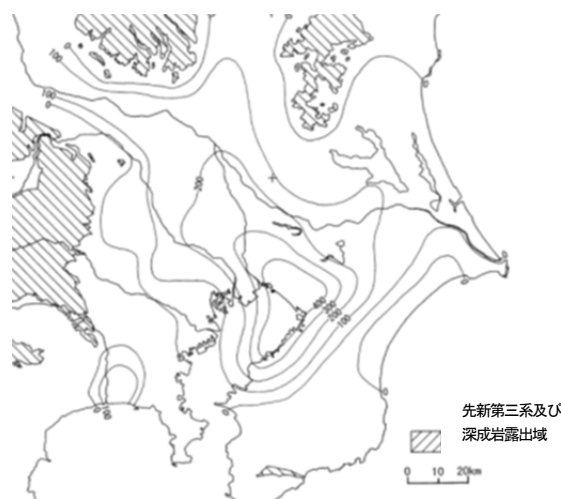


図-3 上総層群上面分布（下総層群基底面）⁶⁾

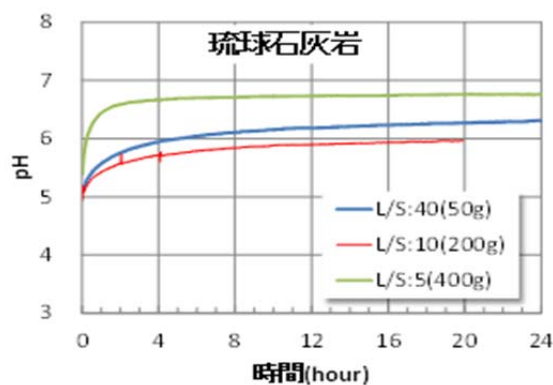


図-4 pHの経時変化(琉球石灰岩)

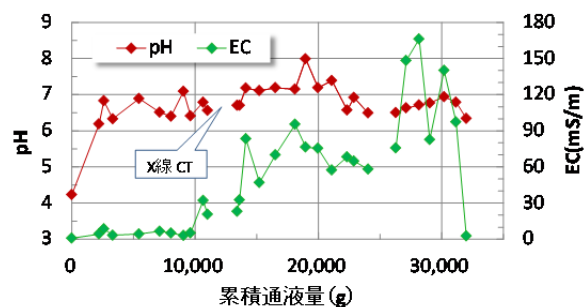


図-5 pHおよびECの変化

緩衝が可能かの視点で結果を見ると、炭酸塩鉱物を多く含む石灰岩は、CO₂溶解水を中和化する能力が認められた(図-4)。溶出するイオンは、カルシウムイオンとマグネシウムイオンであった。

通液試験におけるpHと電気伝導度(EC)の変化を図-5に示す。通液した初期CO₂溶解水のpHは4.2であり、通液後の透過溶液は、2L通過後にはpH6.0を超えてほぼ一定で推移している。ポンプ流量は、0.2l/gminである。24分間で60mmの石灰岩カラムを透過することになる。ECの急激な上昇が10600g透過以降で現れるが、このような現象の前後で注入側水圧が増加し、その後低下することを追試で確かめた。図-6には水質分析結果を示す。その他の陽イオンは検出されなかった。Caイオンの濃度がEC変化と同様な変化をしており、必ずしも定常な流れでないことが予想されるが、通液させた岩石の試料の分析を待ちたい。平均の溶解速度は、 $3.87 \times 10^{-15} \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ と推定された。

通液前後の試料のX線CTから間隙分布を調べた結果、CT観察範囲では、初期空隙容積825mm³が40日に通液後には、1015mm³と増加していた。この差は石灰岩の溶解量と考えられる。

図-7に上総層群砂岩カラムの通液試験装置を示す。CO₂溶解水を定流量ポンプにより3種類の流量で注入した。図-8に通液流量に対するpHの変化を示した。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、その後、CO₂溶解水の通過に伴い溶出イオンとの炭酸イオンとの反応により中和が進んだものと考えられる。

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-9と図-10に示す。測定に用いた試料は、1.0 g/min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-9に、通液後の溶液の計測結果を図-10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-9に示すような数μmから0.3 μm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、図-10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 μL/Lがもともと存在し、0.17 μL/Lが通液後の溶液に存在するから、差0.43 μL/Lが60 mm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。

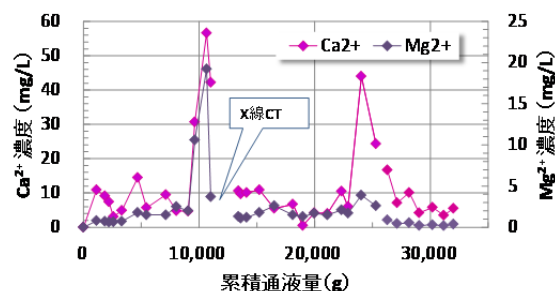


図-6 CaおよびMgイオン濃度変化

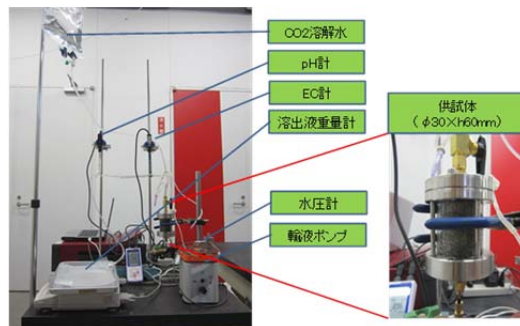


図-7 カラムの通液試験

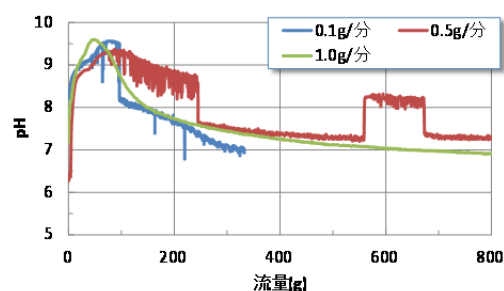


図-8 通過流量とpHの関係

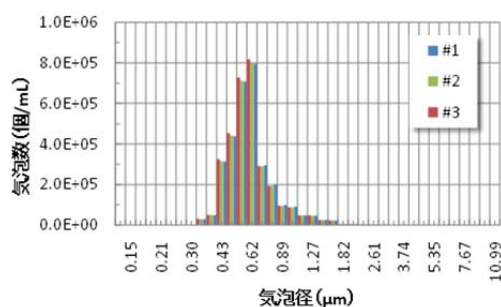


図-9 供給液気泡径分布

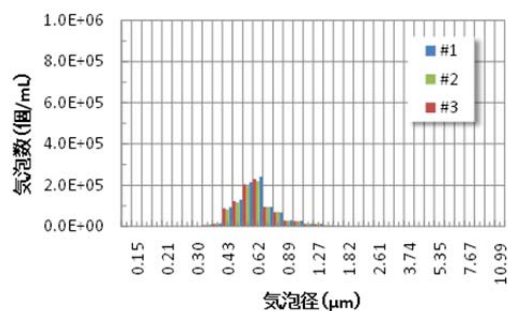


図-10 通液後気泡径分布

4. 大型模擬土層の通液試験

(1) 通液試験

この試験は、孔内で発生させたマイクロバブルが瞬時に溶解して、水に比べて重い CO_2 溶解水は土槽の中でどのように挙動するかを確認、注入停止後の CO_2 溶解水の挙動を実験的に明らかにする目的で実施した。土槽は、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-11に大型土槽を用いた通液試験の様子を示す。中央の塩ビ管がボーリング孔を模擬したもので、マイクロバブル発生装置を用いて、表-1に示す3ケースの通液を行った。図-12に通液中に計測された側面でのpH計測結果の一例（ケース2）を示す。 CO_2 溶解水注入により側部での排水は全体的に押し出され、下部の排水孔では沈降した溶解水が反応し、上部では反応が見られなかった。溶解水は下部に沈降し、中和することがわかる。注入停止後100時間までの側方排水のpHの変化を図-13に示す。図中、凡例の第1文字は土槽排水側がL（左側）であることを示し、第2文字は上部（U）、中部（M）、下部（L）を示し、第3文字は、水平位置の左（1）、中央（2）、右（3）を示している。下部での反応が進み、土槽の中和能力が維持されていることがわかる。土層への通液実験からは、 CO_2 溶解水が土槽底部に移動し、注入停止後も底部に留まっていることを確認した。また、模擬ボーリング孔上部から上昇してくる CO_2 の量を計測したが、孔内からの漏洩は注入量の1%以下であった。

(2) 通液試験のシミュレーション

CO_2 地中中和処理を実地盤で実施する場合、安全性と信頼性を高めるために、注入された CO_2 の固定メカニズム、地中での物理的かつ化学的な挙動を予測し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（TOUGHREACT）を、 CO_2 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。TOUGHREACTは、地下流体流動解析に化学反応解析コードを追加する形で開発されたものである。詳細は参考文献7を参照されたい。

この解析では、図-14に示す2次元形状解析モデルを用いた。紙面奥行にX軸、右方向にY軸、上方向にZ軸を取っている。対称性からY座標がプラス側の充填物の

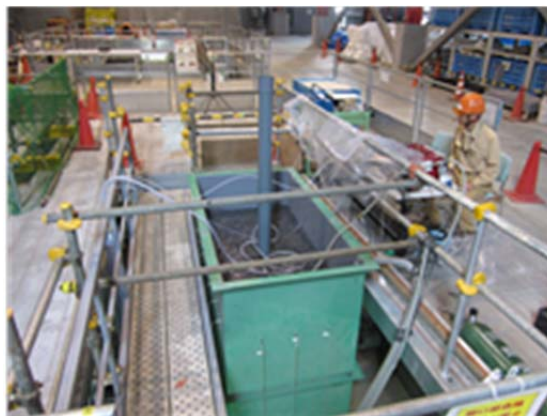


図-11 大型土槽の通液試験状況

表-1 実験ケース

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

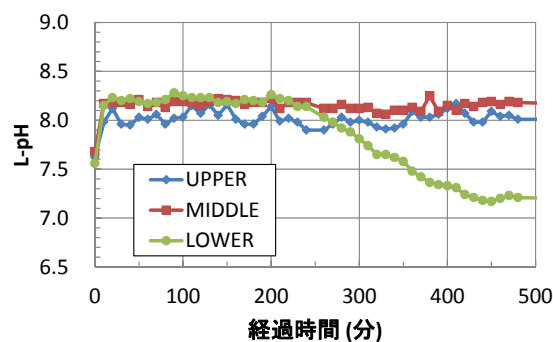


図-12 通液試験結果（通液 480 分）

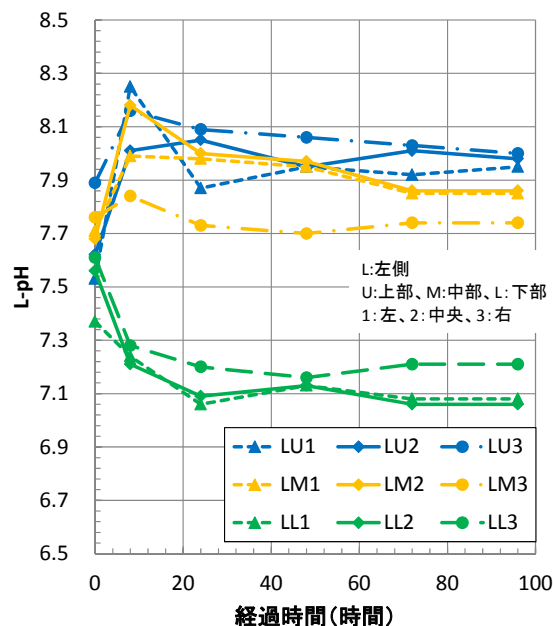


図-13 通液試験結果

右半分の部分を試解析モデルとした。またX方向の形状モデル化厚さは0.1mとした。透水係数 $8.70 \times 10^{-9} \text{ m}^2$, CO_2 分子拡散係数 $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 温度 15°C , 初期水溶性化学種組成を $\text{H}^+ 6.3 \times 10^{-9} \text{ mol/kg}$, $\text{H}_2\text{O} 1 \text{ kg}$, $\text{HCO}_3^- 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$, $\text{Ca}^{2+} 5.26 \times 10^{-4}$ で、モデル化領域左側水封トレーナ部から CO_2 および H_2O を 300 ml/min で注入し、右側3点で排水した。イオン交換と吸着についての化学反応は考慮していない。

$t=137$ 、 200 、および 480 分におけるpHのコンター図を図-15に示す。pHの絶対値は実験結果を反映していないが、左辺ほぼ中央から注入された低pHの CO_2 溶解水が土槽下部に高pHの周辺水に緩衝され沈降していく傾向が示された。定量的な整合性については、今後検討していかなければならない。

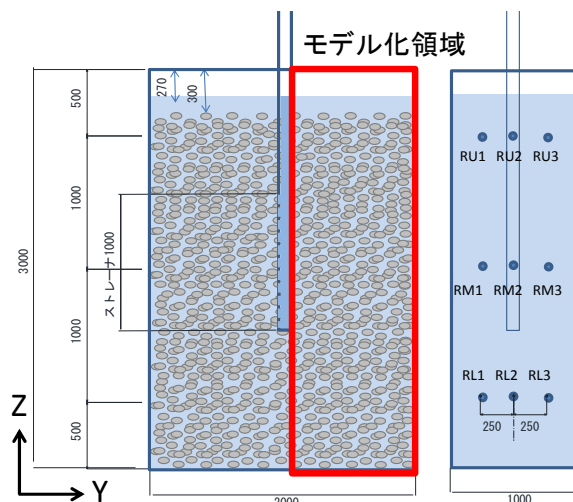


図-14 解析モデル化領域

5. 上総層群砂岩における通液試験

この試験では、大型土槽での CO_2 溶解水挙動の再確認と上総層群砂岩の中和化能力の確認を目的とした。土層の構成を図-16に示す。計測項目は、入力側で、流量計により注水量、圧力計により注水圧、 CO_2 流量計により CO_2 注水量、圧力計により CO_2 注水圧、 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。実験結果を図-17に示す。図-17は右側での計測結果であるが、反応が底部（4R）で起こり、注入を停止すると徐々に元のpHまで戻っている。これは、注入した CO_2 溶解水の酸を緩衝してさらに緩衝能力を保持していることを示している。

上総層群の砂岩にどのような変化が現れているか検討するため、通液後の土槽の一部から試料を採取して、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量的な量を、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。採取位置の状況を図-18に示す。

蛍光X線分析結果を表-2に示す。通液試験前後の分析値を比べると、特にCaOとMgOが通液前よりも通液後の方が低くなっている傾向が認められた。CaOについては土槽に入れた砂岩内でのばらつきの可能性もあるものの、より炭酸塩鉱物を消費したと考えられる CO_2 溶解水を注入するストレーナ近傍と、通液実験の際のpHの低下が大きい土槽下部でよりCaO量が低下する傾向が見られることから、 CO_2 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。

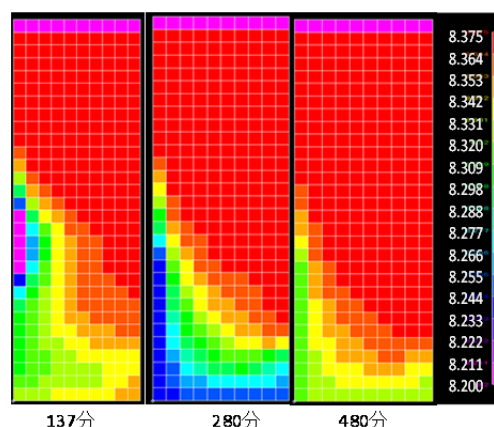


図-15 解析結果(pHのコンター)

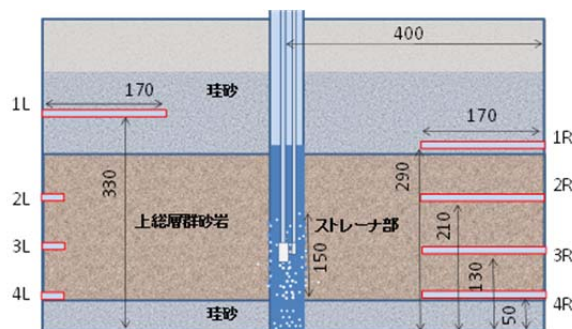


図-16 大型土槽の通液試験状況

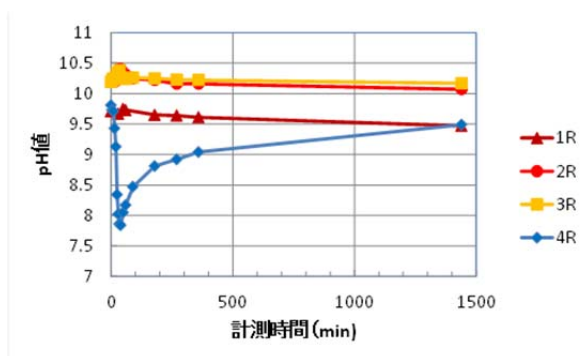


図-17 通液試験結果（通液 37 分）

6. まとめ

CO₂ガスをマイクロバブル化して注入することにより、地中でCO₂を中和処理が可能であることを示すために、要素試験および模擬地盤での注入試験を行った。その結果以下の点が確認された。

- ・要素試験から岩石の溶解速度を推定した。原位置での反応速度は様々な要因が影響するため、今後原位置での試験を実施していく必要がある。
- ・模擬ボーリング孔でCO₂をマイクロバブルにより効率的に溶解させ、注入することが可能である。孔内からの漏洩は注入量の1%以下であった。
- ・注入されたCO₂溶解水は、土槽底部に沈降し、安定的に下部に貯留されることが確かめられた。下部に沈降したCO₂溶解水は、炭酸塩を含む地盤では酸が矯正され中和することが示された。
- ・模擬地盤への注入の解析では、定性的にCO₂溶解水の沈降が占めされたが、定量評価をによる注入設計を行うことが必要である。

今後、溶解は安定的に貯留され、地中中和処理される。注入量と地盤の中和能力（炭酸塩含有量）を監視する方法を検討していく所存である。

謝辞：本研究は、(公財)JKAによる競争的補助金を受けて一般財団法人エンジニアリング協会で実施した。

参考文献

- 1) Japan's Intended Nationally Determined Contribution (INDC), UNFCCC: Submitted INDC
- 2) (一財)エンジニアリング協会：平成 26 年度 CO₂ 地中中和処理の研究補助事業、2015
- 3) 独立行政法人産業技術総合研究所：20 万分の 1 シームレス地質図、<https://gbank.gsj.jp/seamless/>
- 4) 奥澤康一、鈴木健一郎、三井田英明、結城則行、CO₂ 地中中和処理実証実験地選定のための炭酸塩鉱物分布調査、土



図-18 試料採取位置

	CaO		MgO		Fe2O3	
K0	5.24	1.00	1.99	1.00	4.02	1.00
K1	3.80	0.73	1.80	0.90	3.88	0.97
K2	3.78	0.72	1.83	0.92	3.95	0.98
K3	3.76	0.72	1.82	0.91	3.80	0.95
K4	3.81	0.73	1.84	0.92	3.85	0.96
K5	4.58	0.87	1.80	0.90	4.00	1.00
K6	4.57	0.87	1.77	0.89	4.04	1.00
K7	3.76	0.72	1.82	0.91	3.89	0.97
K8	3.84	0.73	1.82	0.91	4.08	1.01
K9	4.84	0.92	1.78	0.89	4.00	1.00

表-2 XRF 測定結果（左列単位%、右列変化率）

- 木学会第 69 回年次学術講演会、CS4-0.13、25-26、2014
- 5) 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
 - 6) 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
 - 7) Xu, T., E. Sonnenthal, N. Spycher, K. Pruess, TOUGHREACT User's Guide: A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media, Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-55460, Berkeley, California., 2004.

STUDY ON SYSTEM FOR CO₂ MICROBUBBLE STORAGE CONSIDERING NEUTRALIZATION PROCESSING

Kenichiro SUZUKI, Kouichi OKUZAWA, Noriyuki YUKI, Tadahiko OKUMURA

CO₂ dissolved in water is weakly acidic and can react with the minerals in the surrounding rocks. It is well-known that acidic solution is neutralized by rocks as it soaks into the ground, however the ability of neutralization is not completely estimated. In this paper, in order to show the storage ability of rocks to neutralize CO₂ micro-bubble dissolved water, the distribution of rocks that has ability of neutralization was investigated and a column and a tank of crushed rocks were subjected to a flow-through type dissolution experiment and CO₂ micro-bubble injection experiments, respectively. Results show that injected CO₂ dissolved water sunk and was neutralized.