

CO₂ハイドレート貯留における 液体CO₂の圧入性能評価

鳥羽瀬 孝臣^{1*}・西山 治希²・重岡 優希²

¹ 電源開発株式会社 技術開発部 茅ヶ崎研究所 (〒253-0041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎1-9-88)

² (株)J-POWERビジネスサービス 社会環境部 (〒104-0045 東京都中央区築地4-6-4)

* E-mail: takaomi_tobase@jpower.co.jp

2050年カーボンニュートラルを実現するためにCCS (Carbon dioxide Capture and Storage) は不可欠な脱炭素技術と考えられている。国内でCO₂地中貯留を行うためには貯留ポテンシャルを確保する必要があり、帯水層貯留に加えてCO₂ハイドレート貯留を実用化することで貯留ポテンシャルを拡大し、CCSを早期に社会実装することが望まれる。

本検討では、CO₂ハイドレート貯留における貯留層への液体CO₂の圧入性能を評価することを目的とする。同一の地質条件を仮定し、液体CO₂を圧入した場合と超臨界CO₂を圧入した場合とで貯留層内での圧力応答やCO₂プルームの挙動などを解析的に検討して、液体CO₂を圧入することの妥当性を確認した。

Key Words : CCS, CO₂ storage, CO₂ hydrate, injectivity, liquid CO₂

1. はじめに

我が国は 2050 年カーボンニュートラルを実現するために、安定的で安価なエネルギーの供給を前提とした上で、あらゆる脱炭素技術を追求しなければならない。脱炭素技術は、再生可能エネルギー（以下、再エネ）、原子力、CCS (Carbon dioxide Capture and Storage: 二酸化炭素の回収・貯留) 技術を併用した火力発電、水素・アンモニアの活用などが考えられている。

二次エネルギーである電力と水素の作り方を図-1 に示す。化石資源を用いる火力発電は CCS を行うことにより脱炭素電源となる。水素は再エネ由来の余剰電力で水を電気分解することによって作るグリーン水素と、化石資源（メタン）をガス分離して作るブルー水素がある。ブルー水素は、ガス分離の際に生じる CO₂を回収して地中貯留することによってカーボンフリーとなる。

また、IPCC の第 6 次評価報告書¹⁾では、気温上昇を 1.5°C程度で安定させる排出シナリオ (SSP1-1.9) において 2050 年頃以降に排出量をゼロ以下にするネガティブエミッションを必要としている。ネガティブエミッションの方策として、BECCS (Bio-Energy+CCS) や DACCS (Direct Air Capture+CCS) が提案されており、CCS は必須の要素である。

以上のとおり、カーボンニュートラルを実現するため

には CCS が不可欠な技術と考えられる。CCS は、排出源で CO₂を回収・圧縮液化し貯留サイトまで輸送して地中に貯留する一連の工程で構成されるが、本稿では地中貯留の課題を中心に取り上げる。CO₂地中貯留を社会実装する上での技術的な課題は、① 貯留層評価の不確実性の低減、② CCS のコストダウン、③ 貯留ポテンシャルの確保の 3 点であると考えられる。

本稿では、貯留ポテンシャルの確保に焦点を当て、帯水層貯留を補う新たな貯留方法として CO₂ハイドレート貯留の概念を示し、その貯留層における液体 CO₂の圧入性能 (injectivity) に関して論じる。

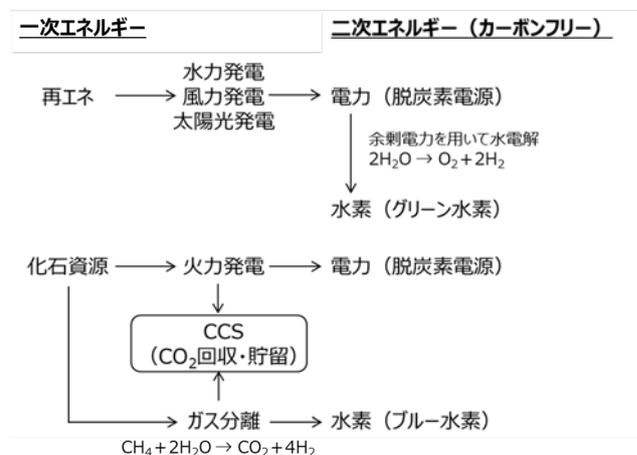


図-1 二次エネルギーの作り方

2. CO₂ハイドレート貯留の概念

CO₂ハイドレート貯留は、日本周辺海域の海底下に賦存する砂層型メタンハイドレートと同様の概念で、CO₂をハイドレートの形態にして海底下に貯留させようとするものである。ハイドレートは水分子がメタンやCO₂などの分子を取り囲む結晶構造を持つ固体で、低温かつ高圧条件下で生成される。図-2に示すとおり、CO₂は水が存在して、温度10°C以下で圧力4.5MPa以上（水深450m以上）の条件でハイドレート化する²⁾。

Argo 計画で得られたデータ³⁾に基づき、日本周辺海域における水深毎の温度分布を整理すると、太平洋側の水深1,000mの水温は5°C以下、水深2,000mの水温は2.5°C、日本海側の水深500mの水温は1°C以下であることが分かった²⁾。これら海域の海底の温度・圧力は図-3に示すとおり、CO₂ハイドレートを生成する条件を備えていることになる。

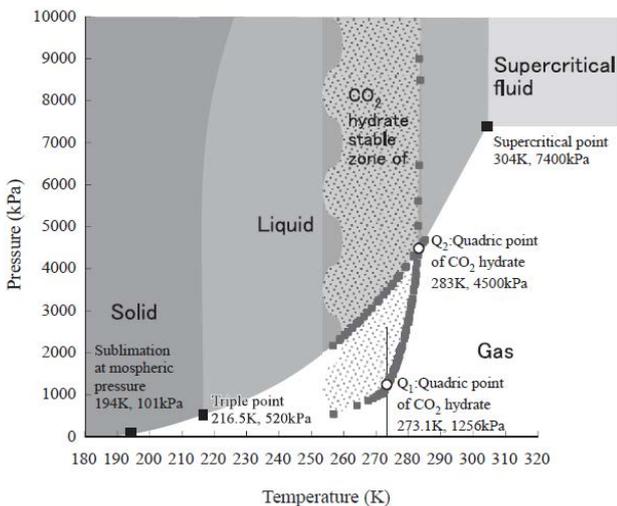


図-2 CO₂の温度-圧力相図（状態図）

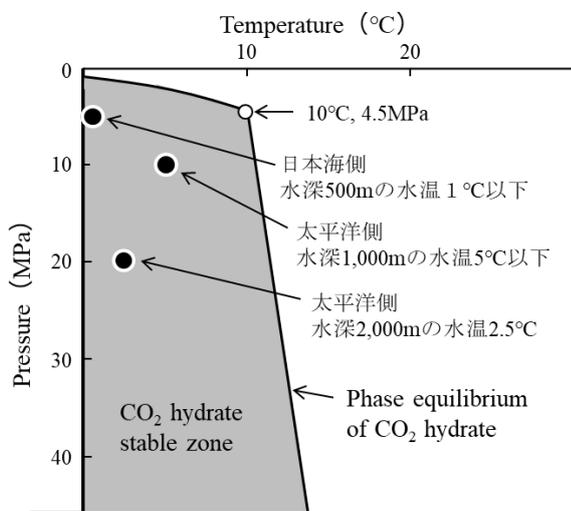


図-3 日本周辺海域の温度・圧力とCO₂ハイドレート生成領域との関係

帯水層貯留とCO₂ハイドレート貯留の違いを図-4に示す。帯水層貯留は在来型油ガス田と同様に、地質構造としての遮へい層（キャップロック）を必要とする。一方、CO₂ハイドレート貯留はCO₂がハイドレート化する温度・圧力条件を満たす海底地層をハイドレート生成領域とし、それより下位に圧入したCO₂（密度が海水より小さい）が浮力により上昇しハイドレート生成領域へ到達時にハイドレート化して地層の空隙を目詰まりさせる。つまり、ハイドレートシールにより自らが遮へい機能を有する貯留方式であり、地質構造としてのキャップロックが不要となる²⁾。

CO₂ハイドレート貯留は図-5に示すとおり、①CO₂を目詰まりさせないため液体で圧入し、②ハイドレート生成領域に到達したCO₂はハイドレート化して目詰まりによるシール層を形成し、③ハイドレートシール層の下位に液体CO₂を貯留するという考え方である。

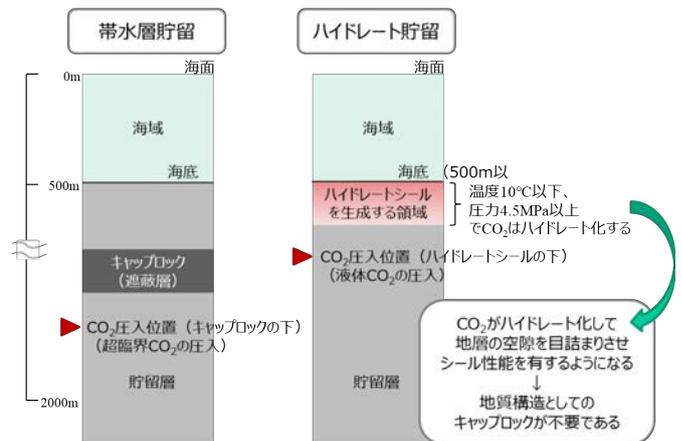


図-4 帯水層貯留とCO₂ハイドレート貯留の違い

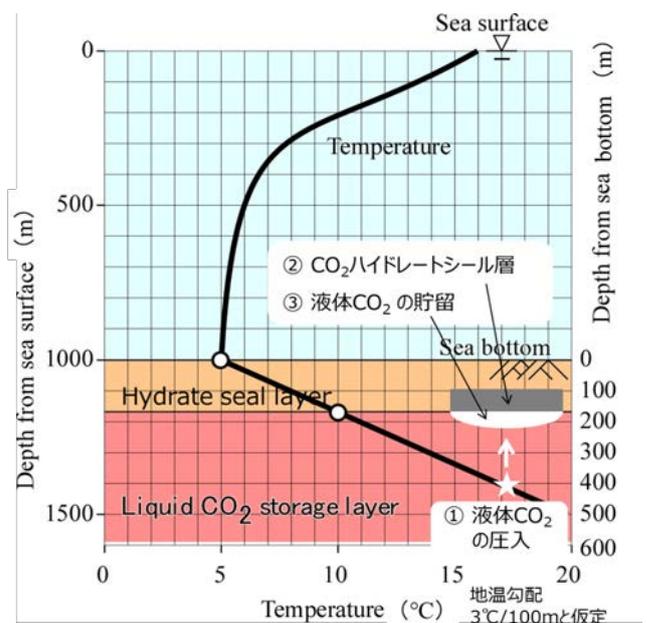


図-5 CO₂ハイドレート貯留の概念

CO₂地中貯留の課題の一つである、国内での貯留ポテンシャルの確保という観点から、帯水層貯留に加えてCO₂ハイドレート貯留が実用化されれば、貯留適地を拡大することができると考えられる。

3. 貯留層における液体CO₂の圧入性能

CO₂ハイドレート貯留を実用化するための主要な研究課題は、ハイドレートシール層の遮へい性能評価と、貯留層における液体CO₂の圧入性能評価の2点と考えられ、本稿では後者について論じる。

帯水層貯留を対象とした従前の研究では、圧入深度が1,000m以深を想定する 경우가多く、超臨界CO₂ (CO₂は温度31.1℃以上、圧力7.38MPa以上で超臨界となる)の圧入性能に関する知見は多いが、液体CO₂の圧入性能に関する知見は少ない。

CO₂ハイドレート貯留は、図-5に示すとおり、貯留層の深度は海底下200m～500m程度を想定し、当該地層の温度・圧力条件におけるCO₂は液体状態である。そこで、CO₂ハイドレート貯留の実用化に向けた検討では、液体CO₂の圧入性能に関する評価が必要である。

太平洋側の海底水深1,000m (海底部の温度5℃)の海底下地層を対象にCO₂ハイドレート貯留を行う場合に、地温勾配3℃/100mと仮定した上で、図-6と表-1に示すA点 (海底下深度500m, 温度20℃)でのCO₂は液体状態であり、B点 (海底下深度1,000m, 温度35℃)でのCO₂は超臨界状態となる。つまり、A点では液体CO₂の圧入となり、B点では超臨界CO₂の圧入となる。

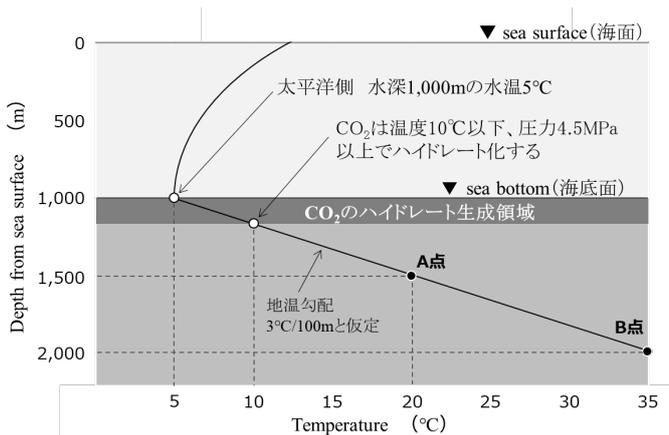


図-6 CO₂の圧入位置

表-1 圧入するCO₂の状態

CO ₂ 圧入点	海底下深度	静水圧	温度	CO ₂ の状態
A点	500m	15MPa	20℃	液体
B点	1,000m	20MPa	35℃	超臨界

(1) 検討の目的

本検討の目的は、図-6に示すA点における液体CO₂の圧入性能を評価することである。そこで、図-6に示すA点とB点の地質条件及び物性値を同一と仮定して、A点の温度・圧力で液体CO₂を圧入した場合と、B点の温度・圧力で超臨界CO₂を圧入した場合とで解析を行い、貯留層内の圧力応答及びCO₂飽和度分布の差異について検討を行った。

(2) 相対浸透特性

液体CO₂の相対浸透特性に関する既知のデータがないため、定常流法による室内試験 (X線CT装置を用いる方法)により、液体CO₂と超臨界CO₂を同一の砂岩試料に注入してそれぞれの相対浸透率を測定した。測定結果をBrooks and Coreyの理論曲線に近似させ、液体CO₂の相対浸透率曲線を図-7に、超臨界CO₂の相対浸透率曲線を図-8に示す。これらの相対浸透率曲線から得られる不動水飽和度 (Swir) 及び残留ガス飽和度 (Sgr) を表-2に示す。

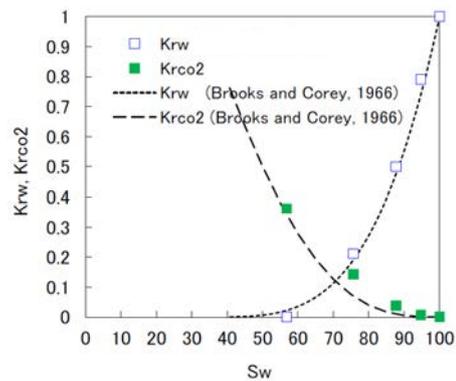


図-7 液体CO₂の相対浸透率曲線

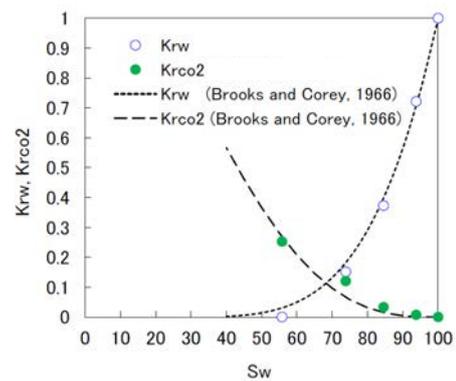


図-8 超臨界CO₂の相対浸透率曲線

表-2 液体CO₂と超臨界CO₂の不動水飽和度 (Swir) と残留ガス飽和度 (Sgr)

	液体CO ₂	超臨界CO ₂
Swir	0.33	0.22
Sgr	0.01	0.01

表-3 解析条件

	圧入位置			CO ₂ ⁴⁾			貯留層の物性値		
	海底下深度	温度	圧力	状態	密度	粘度	孔隙率	絶対浸透率	相対浸透率
Case-1 (A点)	500m	20℃	15 MPa	液体	900 kg/m ³	0.092 mPas	0.4	K _{x,y} =1.0D K _z =0.1D	図-7
Case-2 (B点)	1,000m	35℃	20 MPa	超臨界	850 kg/m ³	0.084 mPas	0.4	K _{x,y} =1.0D K _z =0.1D	図-8

1.0D (ダルシー) = 1.0×10⁻¹² m²

(3) 貯留層の解析形状モデル

貯留層の解析形状モデルは図-9に示すとおり、平面で10km×10km、断面で350mの厚さを有し、外周は不透水境界で、上端面はシール層があると仮定して不透水境界とした。CO₂の圧入位置は貯留層の平面では中心部で、鉛直方向では上端面（シール層）から下方300mの位置とした。解析シミュレータはTOUGH2-ECO2Nを用いた。

(4) 解析条件

CO₂ハイドレート貯留の貯留層は、図-5に示すとおり海底下200m～500m程度の深さに位置し、当該地層は砂層型メタンハイドレートと同様の未固結堆積層であると想定して、貯留層の孔隙率を0.4、絶対浸透率を水平方向K_{x,y}= 1.0D (1.0×10⁻¹² m²)、鉛直方向K_z= 0.1D (1.0×10⁻¹³ m²)と設定した。貯留層の物性値と圧入位置の温度・圧力条件をまとめて表-3に示す。CO₂の圧入条件は、圧入量50万t-CO₂/年、圧入期間20年間で設定した。

Case-1は図-6と表-1に示すA点の温度・圧力条件で液体CO₂を圧入したケースである。Case-2は図-6と表-1に示すB点の温度・圧力条件で超臨界CO₂を圧入したケースである。なお、今回の検討では、液体CO₂と超臨界CO₂の圧入性能を相対的に比較するため、Case-1とCase-2ともに解析形状モデルは図-9に示すとおり上端面から300m下部に圧入点を設定した。

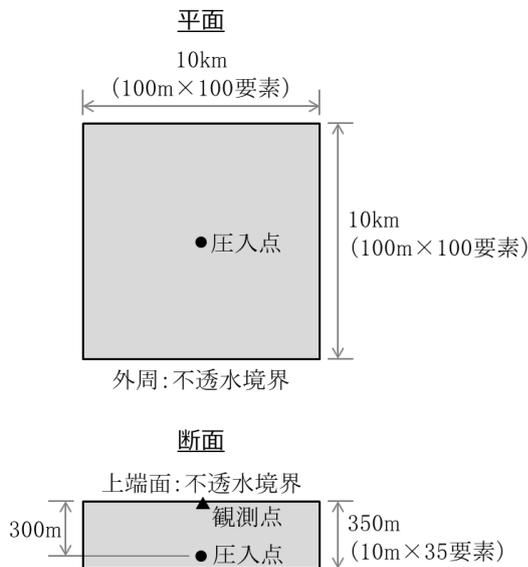


図-9 解析形状モデル

(5) 解析結果

図-9に示す解析形状モデルの上端部（圧入点から上方300m）の観測点における圧力の経時変化を図-10に、CO₂飽和度の経時変化を図-11に示す。

図-10に示す観測点の圧力は、初期圧力（静水圧）に対してCO₂圧入に伴う圧力増分を示したものである。Case-1（液体CO₂圧入）とCase-2（超臨界CO₂圧入）を比較すると、両者ともに圧入開始後20年（圧入終了）で約0.25MPaの増加があり、その後の圧力は漸減した。

図-11に示す観測点のCO₂飽和度は、Case-1とCase-2で相違が認められた。観測点にCO₂が到達するのはCase-2の方が早い。CO₂飽和度のピークはCase-2が0.40程度で、Case-1は0.35程度である。その後、CO₂飽和度は低減するが、低減傾向はCase-2の方が速やかである。

圧入開始10年を過ぎた時点で、観測点における圧力はCase-2の方が僅かに大きくなっている（図-10）のは、CO₂プルームが観測点に到達した（図-11）ため、圧力応答に加えてCO₂の浮力が作用したためと考えられる。

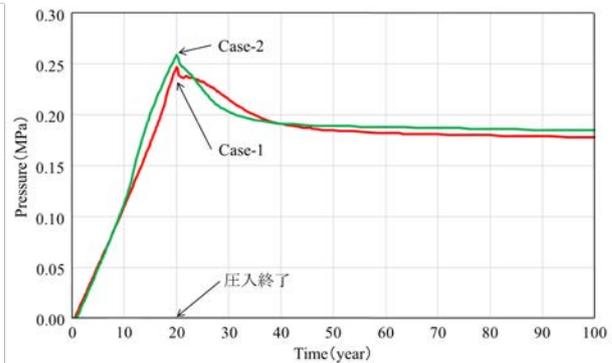


図-10 観測点における圧力の経時変化

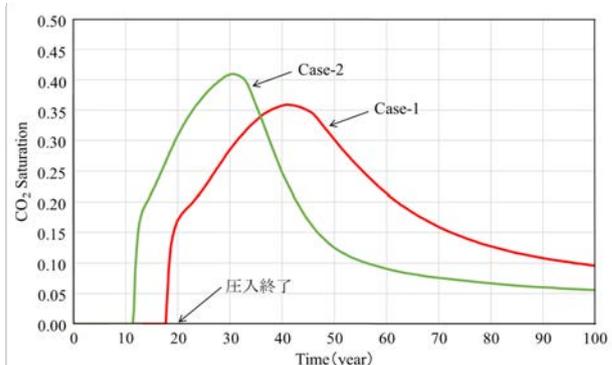


図-11 観測点におけるCO₂飽和度の経時変化

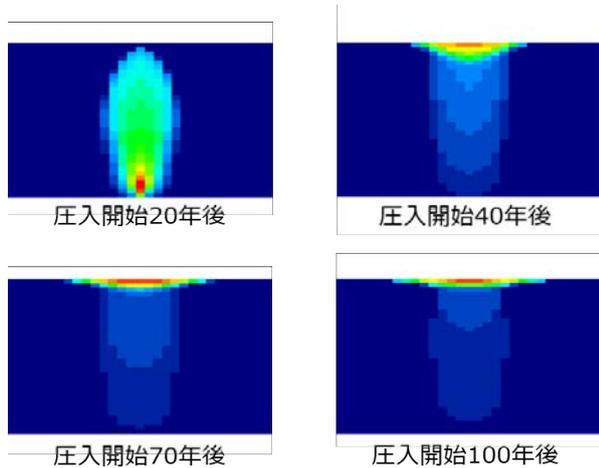


図-12 Case-1のCO₂飽和度分布

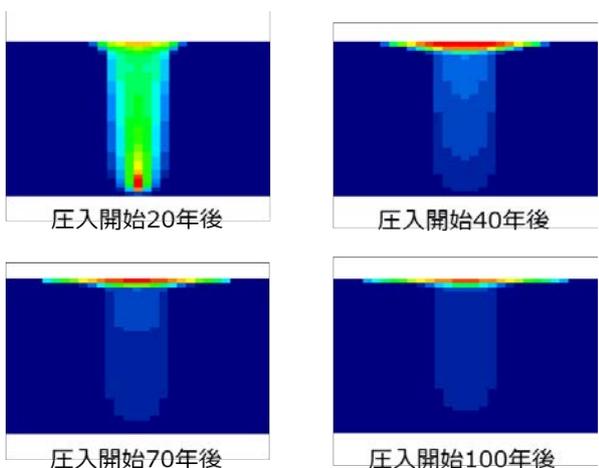


図-13 Case-2のCO₂飽和度分布

Case-1のCO₂飽和度分布(断面)を図-12に、Case-2のCO₂飽和度分布(断面)を図-13に示す。

CO₂プルームは圧入開始20年後(圧入停止)までは上方へ移動し、上端面(シール層)に到達した後に水平方向に広がり100年後にはシール層直下に広範囲で薄く分布する様子が分かる。CO₂プルームの挙動は、Case-1に比べてCase-2の方が速やかである。

(6) 考察

CO₂ハイドレート貯留が対象とする貯留層は未固結堆積層であることを前提に、液体CO₂の圧入と超臨界CO₂の圧入とで比較した結果は、①圧力応答は液体CO₂と超臨界CO₂とでほとんど差異がないこと、②貯留層内でのCO₂プルームの挙動は超臨界CO₂の方が速やかに移動すること、が分かった。

CO₂の圧入性能を論じる際に、シール層への負荷を過度に大きくしないために圧力応答がより重要な指標であ

ると考えられ、この論点から以下に考察する。

帯水層貯留では超臨界CO₂の圧入が一般的であるが、これは超臨界CO₂の圧入性能が優れると考えられているためである。一方、CO₂ハイドレート貯留の対象とする未固結堆積層で表-3に示す条件では、超臨界CO₂の圧入と液体CO₂の圧入とで圧力応答に大きな差異がないことから、液体CO₂の圧入であっても圧入性能は十分に確保されていると考えられる。

液体CO₂の圧入が可能であれば、図-6に示すA点での液体CO₂の圧入はB点での超臨界CO₂の圧入に比べて圧入坑井の長さが短くなるのでコスト縮減に寄与することが期待できる。

4. おわりに

カーボンニュートラルを実現するためにはCCSが不可欠であることを冒頭で述べたが、国内でCO₂地中貯留を行うためには、貯留ポテンシャルを確保する必要がある。帯水層貯留に加えて、CO₂ハイドレート貯留を実用化することで、貯留ポテンシャルの課題を解決し、CCSを早期に社会実装することが望まれる。

CO₂ハイドレート貯留に関する主要な研究課題は、ハイドレートシール層の遮へい性能評価と、貯留層における液体CO₂の圧入性能評価の2点であり、本稿では後者について論じたが、より重要なハイドレートシール層の遮へい性能評価についても研究を進めており、後日報告することとしたい。

謝辞

超臨界CO₂と液体CO₂の相対浸透特性のデータは、(公財)地球環境産業技術研究機構(RITE)の成果である。

参考文献

- 1) IPCC : AR6 Climate Change 2021:The Physical Science Basis, 2021.08.
- 2) 鳥羽瀬孝臣, 尾留川剛, 池川洋二郎, 木村治夫: ハイドレートを利用したCO₂地中貯留の提案, 第45回岩盤力学に関するシンポジウム講演集(土木学会), pp.238-243, 2018.01.
- 3) (国研)海洋研究開発機構, Argo計画紹介サイト(2017年8月閲覧)。
- 4) CO₂の密度と粘度に関して, 例えば神鋼エアテック(株)HPの超臨界CO₂等の物性値と相平衡を参照した

EVALUATION OF THE LIQUID CO₂ INJECTIVITY IN THE CO₂ HYDRATE STORAGE

Takaomi TOBASE, Haruki NISHIYAMA, Yuki SHIGEOKA

It is thought that CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) is essential for decarbonization society of 2050. It is necessary to secure storage potential to perform CO₂ underground storage in Japan. It is to put CO₂ hydrate storage to practical use in addition to saline aquifer storage and should solve a problem of the storage potential.

This study is intended to evaluate injectivity of the liquid CO₂ to the storage layer in the CO₂ hydrate storage. In this study, simulated a pressure response and behavior of the CO₂ plume and confirmed the validity of injection liquid CO₂.