

特別寄稿 2

# CO<sub>2</sub>地中貯留のための岩石／地層水／CO<sub>2</sub>相互作用に関連した収着，膨潤，ならびに浸透特性に関する基礎的研究

東北大学大学院環境科学研究科  
助教 博士 (工学)

すとう ゆうこ  
須藤 祐子



東北大学大学院環境科学研究科  
博士前期課程学生

えんどう かおり  
遠藤 香



東北大学大学院環境科学研究科  
博士前期課程学生

りゅう こうよう  
劉 弘揚



産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門  
CO<sub>2</sub> 地中貯留研究グループ  
研究員 博士 (学術)

ふじい たかし  
藤井 孝志



九州大学大学院工学研究院  
地球システム工学部門 教授 工学博士

ささき きゅうろう  
佐々木 久郎



東北大学大学院工学研究院  
附属エネルギー安全科学国際研究センター  
教授 工学博士

はしだ としゆき  
橋田 俊之



## 1. はじめに

近年、大気中のCO<sub>2</sub>濃度の上昇が報告されており、このCO<sub>2</sub>濃度の上昇が世界各地で報告されている異常気象と関連し、地球温暖化問題をもたらしている。こうした中で、CO<sub>2</sub>地中貯留(図1)は大規模排出源から大気中へのCO<sub>2</sub>放出を低減させる即効かつ有効な手段の一つであり、2005年に気候変動に関する政府間パネルIPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)がCO<sub>2</sub>地中貯留に関する特別報告書を発行して以来、注目を集めている。表1には主要な貯留サイトにおける世界のCO<sub>2</sub>貯留可能量の見積り値<sup>1)</sup>を示す。枯渇油・ガス田および未採掘炭田は貯留可能量の限界が示唆されており、また地域偏在性が認められるのに対して、深部帯水層は世界中に普遍的に広がっているために、大規模かつ大量なCO<sub>2</sub>地中貯留を実現するサイトとして期待されている。CO<sub>2</sub>地中貯留の対象とされる深部帯水層は上部に水やガスを通さない不透水層(キャップロック)が存在しており、貯留層に注入したCO<sub>2</sub>が地表へ浮上することを妨げる役割を持つ。一方、深部帯水層下部は孔隙が多い貯留層(主に砂岩)によって構成され、孔隙内には地層水が満たされている。

深部帯水層を対象とするCO<sub>2</sub>圧入技術は、地中に圧入されたCO<sub>2</sub>挙動予測およびそのCO<sub>2</sub>貯留可能量の評価、ならびにCO<sub>2</sub>貯留に対する長期安全性の評価などの課題点を抱えている。CO<sub>2</sub>圧入初期段階では、深部帯水層に

対するCO<sub>2</sub>貯留可能量の見積りには、貯留層の全孔隙量に対して満たされるCO<sub>2</sub>の総量として算出する孔隙充填モデルPM(Pore-filling model, PMと略記)や、貯留層内に存在する孔隙水へのCO<sub>2</sub>溶解量を算出する溶解モデルSM(Solubility model, SMと略記)を採用している。しかしながら、孔隙充填モデルおよび溶解モデルによる評価方法では、CO<sub>2</sub>圧入に伴い生じる岩石／地層水／CO<sub>2</sub>間の複雑な現象が考慮されておらず、その見積り精度が低いために正確な貯留ポテンシャルを見積もることは困難であると報告されている<sup>1)</sup>。帯水層にCO<sub>2</sub>を注入する際には、貯留層の温度・圧力条件によってCO<sub>2</sub>は超臨界状態となり、岩石中の孔隙水を掃攻しながら移動することが予想される<sup>2)</sup>。また、石炭を対象とした既往の研究では、CO<sub>2</sub>吸着に伴い石炭の膨潤現象<sup>3)</sup>およびマトリックスの膨張による孔隙径の減少が発生し、浸透率の低下および注入量の低下<sup>4)</sup>が引き起こされると報告されている。したがって、帯水層内における適切な貯留ポテンシャル評価を行うためには、岩盤内でCO<sub>2</sub>貯留現象が引き起こす流動および力学特性の変化を十分に考慮した上で慎重に検討すべきである。

以上を踏まえて、本研究ではCO<sub>2</sub>注入に伴う帯水層の物理的応答に着目し、岩石／水／CO<sub>2</sub>間の相互作用の理解に基づく貯留ポテンシャル評価方法および注入条件の設定方法の確立を目的とした展開を行った。研究内容としては、想定される貯留層温度・圧力および地層水環境条件を対象に、CO<sub>2</sub>環境における岩石の収着(岩石表面ま

たは孔隙内壁に CO<sub>2</sub> が液体状態で固定化する現象)、膨潤、ならびに浸透などの帯水層内の流動および力学特性に対して影響を及ぼす物性を明らかにするとともに、それらの物性に基づき CO<sub>2</sub> 注入に伴う帯水層および周辺岩盤に対する応力解析を行い、貯留ポテンシャル評価を行った。

塩水 (0.5, 3.5, 10 wt.%) で実験を行った。一般的に、孔隙水の塩分濃度が大きくなるにつれて、孔隙水への CO<sub>2</sub> 溶解量は小さくなる傾向を示す<sup>5)</sup>。なお、本研究で用いた塩分濃度は、商業または実証規模の CO<sub>2</sub> 貯留サイトにおける値 (長岡, スレイブナー, フリオ) を参考にしている。

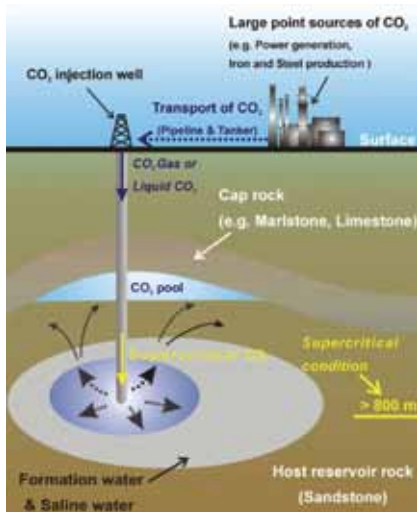


図1 CO<sub>2</sub> 地中貯留概略図

表1 主要な貯留サイトにおける世界の CO<sub>2</sub> 貯留可能量の見積り値<sup>1)</sup>

貯留サイト	下限見積り [Gt-CO <sub>2</sub> ]	上限見積り [Gt-CO <sub>2</sub> ]
枯渇油・ガス田	675	900
未採掘炭田	3-15	200
深部帯水層	1,000	はっきりしないがおそらく 10,000

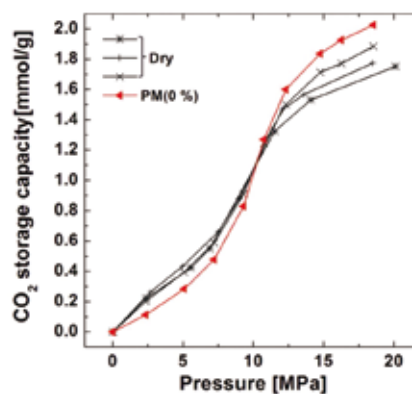
## 2. 岩石の CO<sub>2</sub> 収着特性

岩石の CO<sub>2</sub> 収着性評価には、定容法に基づく超臨界 CO<sub>2</sub> 収着量測定装置を用いた<sup>2)</sup>。定容法とは収着に伴う圧力の減少から収着量を見積もる方法である。実験条件は温度 50℃、圧力は 0~20MPa である。実験試料には帯水層の貯留層を想定した来待砂岩およびベレア砂岩、ならびにキャップロックを想定した那智黒泥岩である。また比較岩石として地下に多く存在する深成岩の中から飯館花崗岩を用いた。実験試料としては円柱状に加工を行ったものを用いた。従来、多くの研究で用いられてきた粉碎試料ではなく、岩石そのものの孔隙を有した試料を活用することで、より実フィールドに近い条件での検討を行っている。表2に実験試料の物性値を示す。各砂岩は、那智黒泥岩や飯館花崗岩に比べて大きな孔隙率を有しているのが特徴である。試料は、乾燥炉で 105℃、24時間以上の乾燥を行った乾燥試料と脱気状態で乾燥試料を水中に浸漬し岩石の孔隙内を水飽和させた湿潤試料とした。なお、湿潤試料の場合には、塩分濃度の CO<sub>2</sub> 収着性に与える影響を評価するために、精製水と塩分濃度を変化させた食

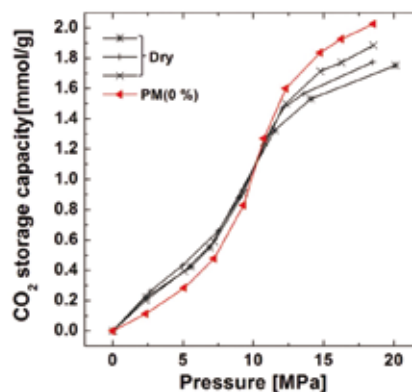
表2 本研究で使用した試料の物性値

	来待砂岩	ベレア砂岩	那智黒泥岩	飯館花崗石
密度 [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.98	2.08	2.70	2.62
孔隙率 [vol. %]	23.0	20.4	1.5	1.1

図2に乾燥砂岩試料で得られた CO<sub>2</sub> 収着等温線および PM で求められた理論値を示す。得られた CO<sub>2</sub> 収着等温線は、CO<sub>2</sub> 臨界圧力 (7.38 MPa) 付近を超えると、わずかな圧力変化に伴い急激な増大傾向を示し、高圧域になるに従い、その増加傾向は小さくなった。この原因としては臨界温度付近における CO<sub>2</sub> 圧力の密度依存性によるものであると考えられる。また、PM で求めた理論値と比較すると、その傾向はきわめて類似していた。このことから、乾燥砂岩における CO<sub>2</sub> 収着量は、全孔隙量に対して CO<sub>2</sub> が満たされた孔隙充填モデルで説明できることが示唆された。なお、定容法に基づく評価の妥当性としては、CO<sub>2</sub> 充填前後の圧力容器の重量変化を測定する直接的な評価で確認している。



(a) 来待砂岩



(b) ベレア砂岩

図2 乾燥試料における CO<sub>2</sub> 収着量測定結果

次に、湿潤砂岩試料で得られた CO<sub>2</sub> 収着等温線および SM で求められる理論値を図 3 に示す。孔隙内に精製水を満たした試料は、食塩水を満たした試料に比べて収着量が上回る傾向を示した。また、食塩水を満たした試料では、その収着量は塩分濃度に依らず、溶解現象の傾向と異なることがわかった。さらに、湿潤試料で得られた収着等温線は溶解モデルと比較して大きく上回ることが分かり、溶解現象だけでは説明付けられない収着現象があることが示唆された。Nielsen et al.<sup>6)</sup> は、超臨界 CO<sub>2</sub> / 水界面付近における CO<sub>2</sub> 密度の有意な増加を分子動力学法に基づいて報告している。また、Tripp and Combes<sup>7)</sup> は濡れた石英表面上への超臨界 CO<sub>2</sub> の収着挙動を見出し、湿潤試料においては、こうした湿潤状態特有の現象が起きる可能性が考えられる。本研究では、こうした特有の現象を実験的に観察・検証するには至っておらず、今後の検討課題とする。また、本研究で使用した試料において、CO<sub>2</sub> 貯留量を簡易的に見積った結果、従来に見積方法である孔隙充填モデルや溶解モデルのみを考慮した場合に比べ、収着現象を加味した見積りは大きくなることが示唆され、湿潤状態における収着現象は帯水層における CO<sub>2</sub> 地中貯留量評価において重要な役割を果たすと考えられる。

一方、キャップロックを想定した那智黒泥岩と比較岩石である飯館花崗岩は、充填および収着現象は認められず、岩石孔隙に対して CO<sub>2</sub> がほとんど充填されないことがわかった。このことから、那智黒泥岩は CO<sub>2</sub> 圧入後においてもキャップロックとしての物理的なシール性を保持していると考えられる。

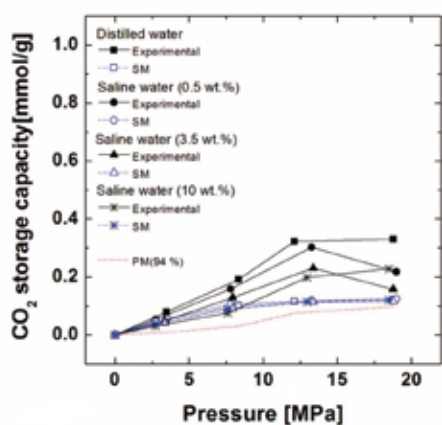
### 3. CO<sub>2</sub> 圧入に伴う岩石の膨潤特性

岩石の膨潤特性評価には、収着量測定装置に備え付けている差動トランス式変位センサ (Linear Variable Differential Transformer) を用いて試料の長さ方向の変位を測定した。実験温度・圧力条件および試料寸法は収着量測定実験と同様である。全ての試料において CO<sub>2</sub> 注入のみの影響を検討するため、不活性ガスである He によって加圧した場合の収縮量を求め、CO<sub>2</sub> で得られた実験値より He での収縮量を差分することで静水圧による影響を取り除いている。

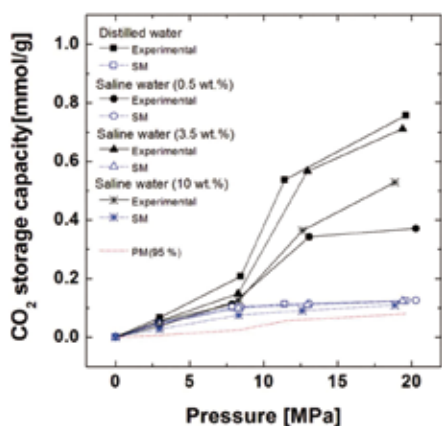
本研究では、岩石試料における定量的な寸法変化の測定に初めて成功した。図 4 に本研究で最も変位量の大きかった来待砂岩における寸法変化結果を示す。来待砂岩では、乾燥および湿潤といった試料状態で寸法変化の傾向が異なることがわかった。乾燥試料では、CO<sub>2</sub> 圧入に伴い膨潤した試料は CO<sub>2</sub> 臨界圧力以上ではその膨潤量が定常となり、減圧時では加圧時に膨潤した傾向に対して可逆的に収縮していくことが認められた。一方、湿潤試料は CO<sub>2</sub> 圧入時の膨潤量が減圧時で元に戻ることはなく、減圧に従って膨潤量が大きくなる傾向を示し、寸法変化が可逆的ではないことが認められた。水銀ポロシメーターによる細孔径分布の結果から来待砂岩は数十 nm ~ 数百 nm といった比較的小さな直径を有する孔隙が支配的である。このことから、減圧時に孔隙水から脱離した CO<sub>2</sub> が試料外へと解放される際に孔隙水を含んだ複雑な孔隙構造が CO<sub>2</sub> の移動を抑制し、細い孔隙内に CO<sub>2</sub> ガスが滞留することで、試料内外での圧力差が生じ、寸法変化が発現することが示唆された。一方、乾燥および湿潤状態どちらの寸法変化においても可逆的な傾向を示したベレア砂岩では、支配的な孔隙径が数十 μm であり、減圧時に脱離した CO<sub>2</sub> とともに孔隙水が試料から排出されていく様子を可視窓が設けられた高压セル内で観察している。したがって、ベレア砂岩では湿潤試料において試料内外の圧力差が生じることなく、乾燥および湿潤といった試料状態に依存せず寸法変化の可逆性を示したものと考えられる。

以上より、試料に対して周方向に加圧する条件では、岩石の寸法変化は孔隙内の流体 (孔隙水および CO<sub>2</sub>) 移動に依存し、孔隙内の流体移動は孔隙径の大小が大きく影響することが示唆された。

これらの寸法変化量に基づき、CO<sub>2</sub> 圧入に伴う岩石の寸法変化が帯水層に与える影響を見積ったところ、想定される貯留深度である約 1km での地圧 (約 20MPa) に比



(a) 来待砂岩



(b) ベレア砂岩

図 3 湿潤試料における CO<sub>2</sub> 収着量測定結果

べ、寸法変化により生じる応力はさきわめて小さい(最大で約 1MPa)ことがわかった。このことから、本研究で得られた岩石の寸法変化は実際の帯水層では無視できるほど小さい値となることが分かり、CO<sub>2</sub> 注入の際に貯留層領域の力学的安定性に大きな影響を及ぼすことはないものと考えられる。

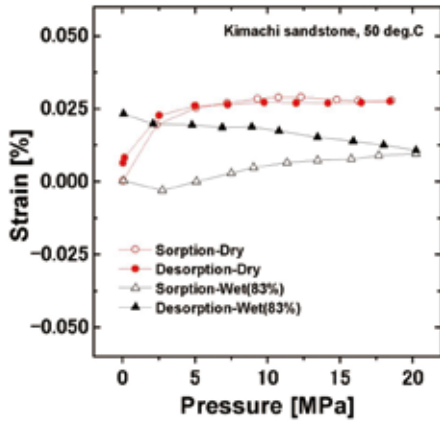


図 4 来待砂岩における CO<sub>2</sub> 注入に伴う寸法変化結果

#### 4. 岩石の浸透特性

本研究では、ダルシー則に基づきガスを岩石に注入させた際の浸透率を測定した<sup>6)</sup>。実験試料は来待砂岩であり、実験温度は 45℃である。使用した測定システムは、岩石試料を設置する高压容器、高压容器内の圧力や試料内流体の圧力を制御するポンプ、試料から流出した流体の流量を計測する流量計から構成される(図 5)。試料の周方向から封圧(10MPa)をかけ、試料上端および下端

に負荷する圧力を変化(0~8MPa)させることで、各圧力条件における浸透率を測定し、適切な注入条件の設定方法を検討した。なお、実験流体には二酸化炭素と比較として窒素を用いた。

得られた来待砂岩の浸透率は Klinkenberg 効果<sup>8)</sup>を考慮することで整理できることがわかった。Klinkenberg 効果とは、気体と壁の相互作用で気体の流速が増加することによりガスの固有浸透率が大きくなることを指し、この効果を考慮することで流れの形態(層流かどうか)を推測することが可能である。また、縦軸にガスの浸透率、横軸に試料上下部の平均圧力の逆数をとって整理すると、Klinkenberg 効果が表れている部分は直線的に右肩上がりの増加を示し、グラフにおける y 軸上の切片は岩石固有値である絶対浸透率となる。

図 6 に Klinkenberg 効果を考慮し整理を行った来待砂岩における二酸化炭素および窒素で測定した浸透率の結果を示す。岩石固有値である絶対浸透率は 0.03~0.06 mD (mD = 1 × 10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>) となり、ほぼ同値となることがわかった。なお、高压力域下における浸透率は Klinkenberg 効果から外れていたため除外した。Klinkenberg 効果から外れた点は、高压域で測定したために封圧との圧力差(有効封圧)が小さくなり、間隙圧により孔隙径が拡大したためと考えられる。したがって、実フィールドに実験的に求めた浸透率を適応させる際には、CO<sub>2</sub> 圧入に伴う孔隙の拡大が無視できる場合を仮定すると、Klinkenberg 効果が発現している点を線形近似し、平均圧力が実フィールドに近い値、すなわち絶対浸透率を適用させることが望ましいことがわかった。本研究により、各圧力における浸透率を測定し、Klinkenberg 効果を考慮することで圧力依存性を評価し、実フィールドにおける妥当な浸透率を求める方法を検討した。

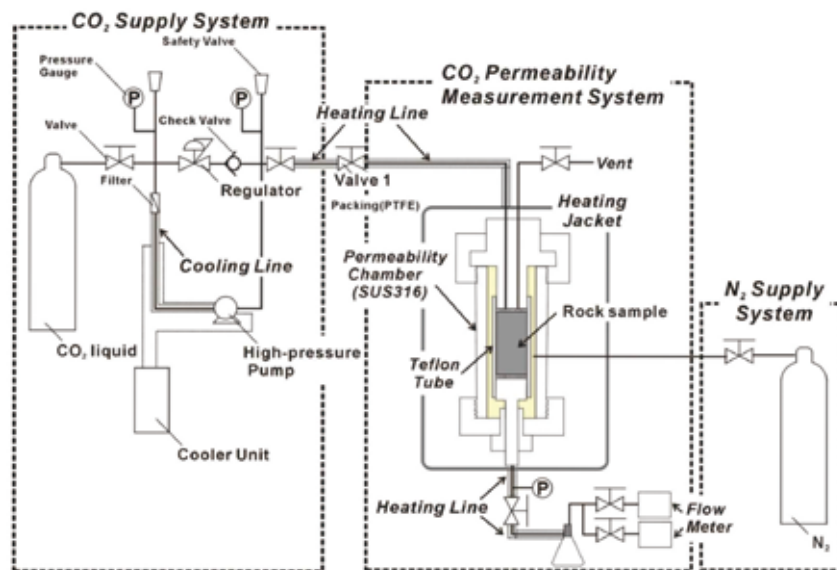


図 5 浸透率測定装置概略図

— 引用文献 —

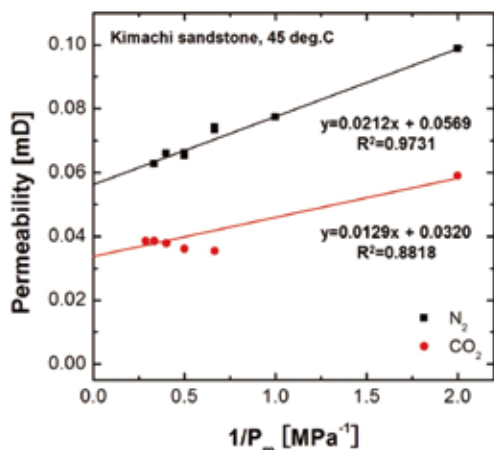


図6 来待砂岩における Klinkenberg 効果で整理した浸透率測定結果

5. まとめ

岩石/水/CO<sub>2</sub> 間の相互作用の理解に基づく貯留ポテンシャル評価方法および適切な注入条件の設定方法の確立のために、CO<sub>2</sub> 貯留環境における帯水層内の流動および力学特性に対して影響を及ぼす物性を明らかにするとともに、それらの物性に基づき CO<sub>2</sub> 注入に伴う帯水層および周辺岩盤に対する応力解析を行い、貯留ポテンシャル評価に関する検討を行った。貯留層を想定した乾燥砂岩試料において CO<sub>2</sub> 収着量は孔隙充填モデルと同様の傾向であることがわかった。一方、湿潤試料の CO<sub>2</sub> 収着量は、溶解モデルと比べてきわめて大きな傾向を示し、収着現象が示唆された。従来の見積方法に対して、CO<sub>2</sub> 収着現象を加味することで、CO<sub>2</sub> 貯留可能量は大きくなり、湿潤状態における収着現象は帯水層における CO<sub>2</sub> 地中貯留量評価において重要な役割を果たすと考えられる。また、本研究では岩石の寸法変化の定量的な測定に初めて成功した。寸法変化は岩石の流体移動にも依存することが示唆され、孔隙内の流体移動は孔隙径の大きさが大きく影響することがわかった。しかしながら、本研究で得られた寸法変化により生じる応力は、帯水層における地圧に比べきわめて小さく、CO<sub>2</sub> 注入の際に貯留層領域の力学的安定性は保たれていることが示唆された。さらに、来待砂岩の浸透率について Klinkenberg 効果を考慮して整理した結果、絶対浸透率は 0.03 ~ 0.06mD と求められた。浸透挙動の圧力依存性を評価することにより、実フィールドにおける妥当な浸透率を決定する方法について提案した。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2011 年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

- 1) S. Benson et al.; IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage (Chapter 5 Underground Geological Storage), IPCC, 2005 年, p221
- 2) T. Fujii et al.; Natural Resources (Water Saturation Dependence on CO<sub>2</sub> Sorption Potential of Sandstones), 3, 2, 48-55 (2012)
- 3) S. Day et al.; International Journal of Coal Geology (Swelling of Australian coals in Supercritical CO<sub>2</sub>), 74, 50 (2008)
- 4) 住明正, 島田荘平; 温室効果ガス貯留・固定と社会システム (4.4.2 石炭層のガス貯蔵・流動特性 (3) 浸透率), コロナ社, 2009, 115
- 5) 三戸彩絵子ら; 地学雑誌 (二酸化炭素地中貯留における地球化学反応特性について -長岡実証試験サイトの地層水分析例-), 117, 4, 762 (2008)
- 6) L. C. Nielsen et al.; Geochimica et Cosmochimica (Predicting CO<sub>2</sub>-water interfacial tension under pressure and temperature conditions of geologic CO<sub>2</sub> storage), 81, 33 (2012)
- 7) C. P. Tripp and J. R. Combes; Langmuir (Chemical Modification of Metal Oxide Surfaces in Supercritical CO<sub>2</sub>: The Interaction of Supercritical CO<sub>2</sub> with the adsorbed Water Layer and the Surface Hydroxyl Groups of a Silica Surface), 14, 26, 7352 (1998)
- 8) 谷川亘, 嶋本利彦; 応用地質 (第三紀堆積岩を用いたガスと水の浸透係数の比較と Klinkenberg 効果), 47, 3, 132 (2006)