帯水層へのCO₂処理に関する研究[†]

— CO₂溶解特性について —

飯島正樹・伊藤和逸

三菱重工業(株) 機械事業本部^{††}

堀添浩俊

三菱重工業(株) 広島研究所^{†††}

野口嘉一

電源開発(株) 技術開発部^{††††}

田崎義行

関東天然瓦斯開発(株) 茂原鉱業所^{†††††}

進藤勇治

物質工学工業技術研究所 化学システム部^{††††††}

小出 仁

地質調査所 環境地質部^{†††††††}

CO₂を帯水層へ固定化する場合の基礎データを得る目的で、各種パラメータ変化に伴うCO₂の水への溶解度を測定し、以下の結果を得た。

- (1) CO₂-H₂O系での測定を行い、文献値とよく一致し、測定値の信頼性を確認した。
- (2) 温度：30～70℃、圧力：25～200 ata.におけるCO₂の水への溶解度について、塩分(0～2.7 wt.%)および気相のメタン濃度(0～75 mol%)の影響を測定し、塩分によりCO₂の水への溶解度は減少し、気相CO₂分圧にほぼ比例して、CO₂の水への溶解度は変化することを定量的に把握した。

引き続き広範囲の試験を継続する予定。

緒 言

CO₂による地球温暖化問題は、多くの不確実性を有するものの、近年その対策実施が急務であるとの国際的コンセンサスが得られつつある。1992年6月のブラジル・リオデジャネイロにおいて行われた地球サミット(UNCED)において、包括的合意がなされ、その対策実施に向け一歩を踏みだしたところである。

CO₂の対策技術は「帯水層へのCO₂処理に関する研究」において論じられているように、CO₂の地中処理方法は環境へのインパクトが少なく、既存技術の延長線上であり、CO₂対策として最も有力と考えられる。

CO₂による地球温暖化は、化石燃料の大量消費に伴い引き起こされているため、エネルギー問題と表裏一体であり、その量が膨大であることがCO₂処理対策がむづかしいゆえんである。

ところでCO₂の排出は、化石燃料の燃焼によって排出されるだけでなく、化石燃料の生産過程で、例えば地中から取り出された天然ガス中に含まれているCO₂をLNGプラントにおいて固化防止のため、そのほとんどを除去し、大気に放出している例もある。

近年LNGの需要が高まり、さらにCO₂の排出の少ないエネルギーとして注目を集めているが、天然ガス中に

† 1992年11月24日受理；化学工学会第25回秋季大会（東京，1992年10月）にて一部発表

†† 〒162 新宿区富久町15-1

††† 〒733 広島市西区観音町4-6-22

†††† 〒104 中央区銀座6-15-1

††††† 〒297 茂原市茂原661

†††††† 〒305 つくば市東1-1

††††††† 〒305 つくば市東1-1

多量のCO₂を含む場合、前記のようにLNGプラントにおいて除去したCO₂を大気に放出するのでは、CO₂排出の少ないエネルギーと言えなくなる。

インドネシアにナツナ大ガス田があり、現在プルトミナとエクソンがその開発計画を進め、西暦2000年頃から日本を中心とする極東地域にLNGを供給する計画がある。このガス田はCO₂を71%含むため、天然ガス中のCO₂を除去した後、CO₂は近くの帯水層に圧入し、大気中にCO₂を放出しないよう計画が進められている¹⁾。

このようにCO₂の地下処理技術は、燃焼後のCO₂を回収し固定化する場合だけでなく、化石燃料の生産過程において排出されるCO₂の処理技術としても今後重要になってくると考えられる。さらにこのようなCO₂対策を実施しないと、天然ガスの供給ができなくなるケースも出てくることが予想される。

CO₂を地下投入する場合、地下の化石水（太古よりその場所に存在した水）にCO₂を溶解する方法が最も安全確実な方法と考えられる。CO₂を地下に投入する手法としてはCO₂が漏れない地層としてキャップロックを有する地層への投入法もあるが、CO₂処理可能対象層を大幅に広げ、かつCO₂の漏れない保証が得られる方法として、CO₂を水に溶解する手法に焦点を当て、その基礎特性であるCO₂の水への溶解度特性を各種パラメータを変化させて測定した。

1. CO₂の水への溶解度特性に影響するパラメータ

地中においてその深度が深くなるほど圧力は上昇し、一般に100mにて10kg/cm²ほど上昇し、また地下の温度は100mで約2~3℃上昇するとされている。

CO₂の帯水層への投入を検討するとき、深度1000mから3000mの帯水層を対象CO₂処理層として考えると、圧力は100~300kg/cm²、温度は40~90℃程度となる。

一方地下の化石水は塩分を含むのが通例であり、例えば千葉県の水溶性天然ガス層では海水と同じ約3wt.%の塩分を含み、中東の油田地帯の水層はソールドームが有ることから飽和に近い20~30wt.%もの塩分を含む例もある。また地下の化石水はメタン分を含ことがあり、千葉県ではこのような水に溶解したメタン分を採取するため水を汲み上げ、水溶性天然ガスを生産している。このように化石水はその状態が地層によりまちまちであるため、温度、圧力、塩分、メタン分をパラメータとして下記の範囲において試験を実施している。

温 度	30~100℃
圧 力	0~200kg/cm ² G
塩 分	0~20 wt. %

メタン分   0~100 mol. %
(気相中のモル比)

2. 試験装置と測定方法

2.1 試験装置

試験装置をFig. 1に示す。塩素イオンによる応力腐食割れ防止対策として、NaCl水溶性接液部はハステロイを用いた。なお測定セル内にはガラス製の内容器を設置して安全を高めた。またCO₂、CH₄供給ラインおよびガスラインにCl⁻イオンは相平衡上存在しないと考えられるのでステンレス製とした。

なお安全確認のため測定セルの上、下部に腐食モニター用のテストピースを置いた。

2.2 測定方法

i) CO₂溶解度測定

下記の方法によりCO₂溶解度の測定を行った。

- 所定塩分の水溶液を平衡セルに仕込む。
- CO₂ガスでセル内のAirをバージする。
- 攪拌器、マグネットポンプを作動させながら、所定温度に昇温する。
- CO₂とCH₄を所定比率で平衡セルに仕込みながら、所定圧力にCO₂ポンプで保持する。
- 平衡状態になるまで保持する。
- 気相および液相のサンプリング・分析を一定になるまで行う。
- 気相サンプルの分析
ガスクロ分析によりCO₂、CH₄の組成を分析した。
- 液相サンプルの分析

Fig. 2に示す方法によりサンプリングし、分析する。

ii) CH₄放散テスト

下記の方法により、測定を行った。

- 所定塩分の水溶液を平衡セルに仕込む。
- CH₄ガスでセル内のAirをバージする。
- 攪拌器、マグネットポンプを作動させながら、所定温度に昇温する。
- CH₄を平衡セルに仕込みながら、所定圧力に保持する。
- 平衡状態になるまで保持する。
- 一定圧力条件下でCO₂を液相中に連続的に吹き込み、CH₄を気相に放散させる。
- 気相出口ラインよりCO₂/CH₄混合ガスを連続的に抜き出し、その組成と量の経時変化を測定する。

Fig. 3に放散テストの方法概略図と、テスト結果を示す。

Fig. 1 Testing equipment of CO₂ solubility in water

Analyze CO₂ and CH₄ by Gas Chromatography
and measure sample gas volume. (Gas Phase)

Measure weight and analyze CO₂ and CH₄ (Trace) by Gas
Chromatography. (Liquid Phase)

Fig. 2 Sampling apparatus and analytical method

3. 試験結果

本研究の測定値の信頼性を確認するために、Fig. 4に温度30°Cおよび50°CにおけるCO₂のH₂Oへの溶解度文献値と本測定値の比較を示した^{2~5)}。いずれの場合も本測定値は文献値とよく一致しており、本測定値の信頼性を確認した。Fig. 5に30°Cでの塩分(NaCl) 0および2.7 wt.%の場合のCO₂の液相への溶解度を示す。2.7 wt.%と少量の塩分にかかわらず、CO₂の液相への溶解度は比

較的大幅に減少した。また気相中にメタンが50 mol.%含む場合は、メタン分を含まない場合に比べてCO₂溶解度に対する塩分の影響が大きい傾向がみられた。Fig. 6に50°Cでの気相中のメタン濃度とCO₂の液相への溶解度の関係を示す。気相中のCO₂分圧にほぼ比例して、CO₂液相への溶解度は減少した。

4. 今後の取り組み

現在得られている試験結果は文献値ともよく一致する

Fig. 3 CH₄ evaporation test

Fig. 4 CO₂-H₂O equilibrium data

ため、十分に信頼できるものと考えられ、引き続き次の試験を行っている。

(1) 温度、圧力、塩分、メタン濃度をさらに広い範囲でデータを得る試験。

(2) 水に溶解しているメタン分は、CO₂の水への溶解により追い出されると考えられ、水溶性天然ガス層にCO₂を注入することによりCO₂固定と同時にメタンを回収する技術の確立をめざした基礎試験の実施。

結 言

CO₂、天然ガスの地中投入はEOR(石油増進回収法)ガス圧入、天然ガス地下貯蔵により石油、天然ガスの生産、貯蔵技術の一部として既に実施されている技術では

Fig. 5 CO₂-CH₄-H₂O-NaCl equilibrium data

Fig. 6 CO₂-CH₄-H₂O equilibrium data

あるが、帯水層へのCO₂投入処理技術ははまだ十分に確立された技術とはなっていない。

このため我々の行っているような基礎データの積み重ねと、地層データの整理およびフィールド試験を通じてCO₂固定化技術として確立され、同時に地下資源の回収に寄与できれば幸いである。

Literature cited

- 1) Djabber, S., A. Sumarno, H.H. Fuller : Development of NATUNA Gas, Indonesia, International Conference on Liquefied Natural Gas
- 2) Dodds, W.S., L.F. Stutzman and B.J. Sollami : "CO₂ Solubility in Water" Chem. Eng. Data Ser. 1(1), 92 (1956)
- 3) Greenwood, H.J., H.L. Barnes : Handbook of Physical Constants, Revised Edition, The Geological Society of America Memoir 97, (1966)
- 4) Horizoe, H., T. Tanimoto, K. Nishimoto, M. Maki: *Kagaku Kogaku*, 52, 506 (1988)

Study Underground of Containment and Long-Term Storage of Carbon Dioxide in Unused Aquifers

— Characteristics of carbon dioxide solubility in water —

Masaki Iijima and Kazuitsu Ito

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Engineering & Construction Center, Tokyo 162

Hirotoishi Horizoe

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Chemical Plant Laboratory, Hiroshima 733

Yoshikazu Noguchi

Electric Power Development Co. Technical Development Section, Tokyo 104

Yoshiyuki Tazaki

Kanto Natural Gas Development Co., Ltd. Mobara Field Office, Mobara 297

Yuji Shindo

Natural Chemical Laboratory For Industry, Tsukuba 305

Hitoshi Koide

Ministry of Industries Geological Survey, Tsukuba 305

Key Words : Environment, Phase Equilibrium, Carbon Dioxide, Aquifers, Solubility in Water

For the purpose of stabilizing CO_2 in aquifers, CO_2 solubility tests in water were carried out by changing the conditions of various parameters. The test results are summarized as follows:

(1) The results of the CO_2 - H_2O equilibrium tests are in good conformity with other literature. Therefore, these test results are considered reliable.

(2) CO_2 - H_2O equilibrium tests were carried out under the following conditions:

- Temperature   30~70°C
- Pressure   25~200ata.
- Salt Content   0~2.7 wt. %
- Methane Concentration in Gas Phase
                                             0~75 mol. %

Test Results

- CO_2 solubility in water decreases as salt content increases.
- In the CO_2 - CH_4 - H_2O equilibrium tests, CO_2 solubility in water changes in proportion to the gas phase CO_2 partial pressure.

Detailed tests under a wide range of parameter conditions are currently continuing.