

研究課題名 超臨界二酸化炭素の地下水・地下物質に対する動的溶解特性に着目した  
CO<sub>2</sub> 地中隔離技術開発に関する研究

所属研究機関名 独立行政法人 産業技術総合研究所

研究者氏名 梁矢 聡

## ・研究計画の概要

### 研究の趣旨・目的

CO<sub>2</sub> 隔離技術は地球温暖化防止のための急務策として必要性が認められているものの、その研究開発は世界的にもあまり進んでいない。しかし世界的な必須事項である CO<sub>2</sub> 隔離を、環境影響を最低限に抑えつつ低コストで実現することには大きな意義がある。本研究はそのための技術開発における要素研究として、液体または超臨界 CO<sub>2</sub> の純水及び地下水(塩水)に対する動的溶解特性を明らかにし、CO<sub>2</sub> 地中隔離にともなう諸現象を把握することを目的としている。

安全性を考慮した隔離サイトの選定においては CO<sub>2</sub> が地下水にどのように溶解するかという、動的な挙動を把握することが必要である。CO<sub>2</sub> は液体または超臨界の状態において水より軽く、CO<sub>2</sub> 溶解水は水より重いという特徴をもつなど、その溶解時の流れは非常に複雑になると考えられる。また、地中の局所的な温度差などにより溶解特性が急変することも考えられる。例えば日本では特に地下温度が比較的高く、地中に圧入された CO<sub>2</sub> は超臨界状態となると考えられる。一方、帯水層の一部では比較的温度が低いため水との界面にクラスレートハイドレート膜を形成し得る。10～31 MPa の条件で界面は液-液系となり、約 31 MPa を越えると CO<sub>2</sub> が超臨界状態となるなど、温度条件によって水との境界条件が全く異なる。

これまで静的な場における CO<sub>2</sub> 溶解度・平衡定数の調査や地質調査などは例があるが、実際に CO<sub>2</sub> を圧入した場合に地下環境に与える影響については未解明である。本研究では特に溶解量・速度の見積りに大きな影響を与える界面近傍の流れ・物質移動を解明する。

### 研究計画の概要

本研究では超臨界及び液体 CO<sub>2</sub> を用いるため、0～40 MPa 程度の温度範囲において、少なくとも 7MPa 以上の圧力条件下で実験を行う。水(地下水)に対する溶解反応を対象とするため CO<sub>2</sub> のみを用いる場合ほどではないものの、十分な安全性を確保した上で温度及び圧力を制御できる系を構築しなくてはならない。そのため初年度である平成 13 年度は試験容器、CO<sub>2</sub> 注入器、圧力及び温度の制御システムなどの設計・試作を行うことから開始し、平成 14 年度までに設備・機能を補足して実験システムを構築することが先決である。同時に計測システムを構築する必要がある。本研究では CO<sub>2</sub> の溶解特性を解明することを目的としているが、これには溶解時の液滴周囲の流れや CO<sub>2</sub> 濃度分布、溶解度、溶解速度やいくつかの物性値の計測が重要である。ハイドレート膜が形成される比較的低温の液体 CO<sub>2</sub> の場合や液体の場合、超臨界 CO<sub>2</sub> の場合によって界面の状態が異なるため、非接触で CO<sub>2</sub> の状態によらず計測可能なシステムを構築しなくてはならない。また、例えば液滴周りの流れを計測する場合に、粒子画像計測法のような非接触手法は任意のスケールの粒子を高圧容器にいれながらシステムを安全にコントロールすることが困難なため、従来手法同様に採用することはできない。そのため本研究では予め水に微量の蛍光染料を溶かしておき、レーザーを用いて蛍光指示薬を励起し、その蛍光強度から情報を得るシステムを構築する。そのため設備導入も行う。

一方、これらの設備を拡充する間に、既存の計測システムを併用しながら蛍光計測手法を確立する。平成 13 年度から 14 年度にかけて各種の蛍光染料を調査・試験し、本研究に最適な染料を特定する。また、平成 14 年度には 1 種類の蛍光染料と 13 年度に導入した小型の高圧容器を用いて染料の妥当性と計測の可能性について確認しつつ、予備的な計測を行う。平成 15 年度はこれを 2 種類の蛍光染料を用いる 2 色レーザー誘起蛍光法に拡張・確立し、各温度・圧力条件下での CO<sub>2</sub> の水に対する溶解反応時における液滴周りの CO<sub>2</sub> 濃度や流れ場を計測する。平成 16 年度は模擬地下水である塩水を用いてこれを実施する予定である。

また、これらと並行して従来法を用いた物性計測を行う。まず、平成 14 年度は最も重要な物性値である溶解度の精密な測定を行う。これは先に挙げた蛍光計測を CO<sub>2</sub> 濃度と関係付ける上でも非常に重要である。

研究計画の詳細報告

(単位:百万円)

研究項目	所要経費				
	13年度	14年度	15年度	16年度	合計
1. CO <sub>2</sub> と純水との相互作用に関する研究	16.9	19.5	18.6		55
(1) 高圧実験システムの構築	← 7.4	→ 9.7			17.1
(2) 蛍光染料に関する事前検証	←	→			
(3) 単色の LIF による予備実験	← 9.5	→ 8.4			17.9
(4) 2色 LIF 法の構築		← 0.1	→ 0.9		1.0
(5) 蛍光による速度場計測法の構築及び検証				←	→
(5) マクロスケール実験			← 2.7	→	2.7
(6) ミクロスケール設備導入及び実験			← 13.5	→	13.5
(7) 溶解度計測実験		← 1.3	→ 1.5		2.8
2. CO <sub>2</sub> と塩水との相互作用に関する研究			0.9		0.9
(1) マクロスケール実験			← 0.5	→	0.5
(2) ミクロスケール実験				←	→
(3) 溶解度計測実験			← 0.4	→	0.4
所要経費(合計) (間接経費を含む)	16.9	19.5	19.5		55.9

## 研究成果の概要

### 研究成果の概要

平成13年度は本研究で使用する可視窓付き小型高圧セルなどの高圧実験装置類の設計・試作を行った。更に、いくつかの蛍光染料の特性調査・検証を開始し、試作した高圧容器内におけるpH指示蛍光薬の特性を確認した。また、CO<sub>2</sub>溶解時のpH分布について1種類のみ染料を用いた計測の試験を開始した。平成14年度はCO<sub>2</sub>の溶解に大きく影響する界面条件を考慮しつつ、光学的計測手法を用いて液体CO<sub>2</sub>が純水に溶解する際の界面近傍におけるpH分布をマクロスケールで計測した。また、実験結果からCO<sub>2</sub>濃度分布を推算した結果、溶解量やCO<sub>2</sub>の拡散状態などを定性的に知ることができた。しかし、光源出力の不安定性により計測精度に問題が残ることがわかった。各瞬間の照明状態などの不安定性を排除するためには、それぞれ異なる波長の参照光と物体光(ここではpH感応光)を同時に観測する2色蛍光法を採用する必要がある。そこでさまざまな蛍光染料の特性調査・検証を継続し、最適な染料の組み合わせを特定した。

一方、高圧条件下でのCO<sub>2</sub>溶解度の温度・圧力・塩分濃度依存性は定性的には知られているが、物性値として採用する上で十分な情報量・信頼性を持つものではない。そこで基礎物性値の収集及び光学実験の検証のため、古典的手法による計測システムを確立し、CO<sub>2</sub>溶解度を調べた。CO<sub>2</sub>濃度の高い(pHの小さい)条件ではpH変化からのCO<sub>2</sub>物質移動推定による溶解度計測精度が不十分である可能性を否定できないが、他手法による定常状態のCO<sub>2</sub>濃度計測法を確立したことにより、蛍光強度とCO<sub>2</sub>濃度を直接関連付け、光学的手法による動的挙動計測の精度をより高くすることができると考えられる。

### 波及効果、発展方向、改善点等

本研究開発はCO<sub>2</sub>の隔離すなわち処分を対象としたものであるため、その生産性は非常に薄いものであるといわざるを得ない。しかしながらこの世界的な必須事項であるCO<sub>2</sub>隔離を、環境影響を最低限に抑えつつ低コストで実現することは非常に重要である。急務策であり回避不能な炭酸ガス隔離において、コスト低減による経済的支援の効果は非常に大きい。本研究ではCO<sub>2</sub>の水に対する動的特性を見極めることによって、隔離サイトの最適な選定及びCO<sub>2</sub>圧入方法の最適化に反映することにより低コスト化を実現できる。更にやや低めの温度条件も考慮することにより、廃油田やガス田の少ない日本にとって重要な沿岸部の帯水層の利用可能性なども検討することが可能である。経済効果は非常に大きいものと考えられる。また、特に日本でこれを行うことによって発展途上国などに技術輸出を行い、CO<sub>2</sub>クレジットを得ることができる他、世界的な環境保全・温暖化防止に与える波及効果は非常に大きいものである。

また、CO<sub>2</sub>隔離技術開発全般で重要となる溶解度に関する重要なデータが提供される他、蛍光計測を用いるなどして他の物性値や流れ場を表す無次元数の関係などを解明することができれば、本研究以外のCO<sub>2</sub>隔離技術開発においても有用な情報が多く得られることが期待できる。

一方、本研究で取り込む蛍光を用いた流れ場の計測は、その可能性について非常に有用であるとの認識はもたれているが、適用性の見極めなどにおいてやや難点があり、一般的な手法として確立されているとは必ずしもいえない。特に流れ場への適用についてはあまり例が多くない。本研究で採用する蛍光を用いた流れ場のpH計測方法が確立されれば、化学反応場の動的解明などにとって重要な効果を期待できる。また、本研究ではマイクロスケールにおける流れ場のpH計測も予定しているが、当該技術が一般的なものとなればマイクロTASと呼ばれる反応促進システムなど、近年著しく発展している微細なシステムの開発にとって有用であるため、今後の発展が期待される。

## . 研究成果発表等の状況

### (1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	1件	0件	1件	2件
国際	0件	0件	0件	0件
合計	1件	0件	1件	2件

### (2) 特許等出願件数

合計 0件 (うち国内0件、国外0件)

### (3) 受賞等

0件 (うち国内0件、国外0件)

### (4) 主な原著論文による発表の内訳

国内誌(国内英文誌を含む)

1. 染矢 聡,西尾 匡弘,陳 白欣,宋 永臣,赤井 誠:「中層溶解法によるCO<sub>2</sub>海洋隔離のためのCO<sub>2</sub>液滴溶解挙動に関する研究」,日本化学工学会化学工学論文集, Vol.29,No.1,54-61,(2003)

国外誌

0件

### (5) 主要雑誌への研究成果発表

Journal	Impact Factor
日本化学工学会化学工学論文集	0

超臨界二酸化炭素の地下水・地下物質に対する動的溶解特性に着目した CO<sub>2</sub> 地中隔離技術開発に関する研究

