

臺灣二氧化碳封存全氟甲基環己烷示蹤監測技術開發

黃國璋^{1*} 蔣立為² 廖啟雯³ 歐陽湘⁴

摘要

近年來全氟化物已有用於二氧化碳封存之示蹤劑監測之成功案例，本研究之目的在於發展全氟化物示蹤劑技術之施放、採樣及檢測技術，並驗證本技術於本土環境之可行性。本研究之技術驗證平台位於臺灣北部之枯竭氣場(Depleted gas field)，主要由三口淺地層地下水試驗井所組成。經評估後，本研究採用全氟甲基環己烷(perfluoromethylcyclopentane, PMCP)作為示蹤劑，並同步監測土壤二氧化碳濃度、地下水質作為比對依據。為了驗證於淺地層環境中偵測潛在二氧化碳洩漏之可能性，本研究將二氧化碳氣體與示蹤劑混合後，於封塞(Pack-off)狀態下置入試驗井，並於地面佈置金屬管進行土壤氣體與示蹤劑採樣，瞭解示蹤劑隨二氧化碳遷移行為之時空變化。為了進一步掌握示蹤劑之遷移特性，本研究亦於實驗室內進行管柱試驗，模擬二氧化碳與示蹤劑於淺地層環境的移棲動態，與實驗數據進行比對。在示蹤劑監測技術驗證部分，本研究採用吸附管採樣法，建立自動進樣系統及連續分析程序，提高監測及分析效率。本研究顯示，在置入二氧化碳一週內，可於距離置入井10 m處，檢測到PMCP之明顯訊號變化，土壤二氧化碳濃度亦可提供佐證，與實驗室模擬管柱實驗結果亦相符，實證PMCP示蹤劑應用於臺灣之可行性，並可為進行二氧化碳封存監測提供快速且可靠之選項。

關鍵詞：二氧化碳、吸附管、全氟化物示蹤劑、地質封存

1. 前言

二氧化碳捕獲與封存技術是目前被認為最能有效降低大量二氧化碳排放的方法之一(IPCC, 2007)，二氧化碳捕獲後以地質封存為最可行之選項，但二氧化碳在地層中保持穩定狀態對於地質封存之可行性具有關鍵性(Heppele and Benson, 2005; Kharaka and Hanor, 2007)，因此，地質封存技術須整合長期數值模擬與風險評估，並挑選密閉性佳的蓋層搭配高孔隙率儲集層，並配合注入後長期監測、驗證和計

量技術(Monitoring Verification and Accounting, MVA)，確保大規模二氧化碳封存長期穩定與安全性。考量二氧化碳封存之長期監測成本，國外監測技術之發展重點之一即為發展結果可靠且成本低效率高之監測技術。

在各種二氧化碳封存長期監測技術中，於注入二氧化碳氣體中添加人工示蹤劑為常用方法之一(Myers, *et al.*, 2013)，透過偵測添加示蹤劑的遷移與濃度變化，可更精準了解二氧化碳在地層中的行為以及對週遭環境的影響。示蹤劑的選擇須考量監測效果與對環境

¹工業技術研究院綠能與環境研究所 副研究員

²工研院綠能所 資深工程師

³工研院綠能所 資深研究員兼經理

⁴工研院綠能所 正研究員兼組長

*通訊作者, 電話: 03-5915287, E-mail: spencerhuang@itri.org.tw

收到日期: 2016年10月03日

修正日期: 2016年10月28日

接受日期: 2016年11月15日

的影響，因此應選用物性與化性穩定、不易被岩石吸收、不具生物累積性與環境背景值低的物質，且不易與週遭環境或地質特性產生交互影響。除穩定同位素、放射性元素等傳統常用示蹤劑外，國外近年開始嘗試利用全氟化物(Perfluorocarbons, PFCs)示蹤劑做為二氧化碳封存監測之示蹤劑，除了符合上述示蹤劑應具備之性質之外，PFCs具有與二氧化碳互溶性佳、現地偵測極限低於10 ppt (Lagomarsino, 1996)、可混合使用與易於定量等特點，適合做為二氧化碳注儲使用之示蹤劑。

PFCs於1980年代始被用於監測大氣中特定氣體遷移行為，近年美國國家能源實驗室則開始以PFCs監測二氧化碳地質封存場址現地試驗(Wells, 2007; Keating, 2013)，證明PFCs於乾燥地區地層或枯竭油氣田場址中，可追蹤千噸等級二氧化碳於地層中的遷移行為。在淺地層環境中，Heiser於2005年初步證實PFCs可做為地下水體遷移示蹤劑(Heiser, 2005)，近年各國陸續發表各種PFCs用於追蹤含水層遷移測試，其中Florian Rauh針對PFCs於地下水中的各種特性(如：溶解常數、分配係數等)加以研究，並開發水中PFCs直接偵測用的中紅外線衰減全反射(Mid-infrared Attenuated Total Reflection, MIR-ATR)感測器(Rauh, 2014)，增加PFCs於含水層中示蹤的應用性。

臺灣地處亞熱帶多雨海島氣候，與美國封存場址環境與地質組成不同，本研究之主要目的，在於建立本土PMCP的採樣與檢測流程，並嘗試建立快速自動化分析程序，提升監測成效與降低監測成本。本實驗之假設情境為倘若二氧化碳沿注儲井發生向上遷移情形時，PMCP是否能作為淺地表環境快速偵漏之示蹤

劑。本研究首先以實驗室模擬管柱研究PFCs於現地環境可能行為模式，再於現地地下水試驗井場進行技術驗證，將二氧化碳與PFCs於地表混合後同時釋放至淺層地下水體中，搭配地下流體取樣與近地表氣體採樣技術，持續監測地下水質、地表氣體與示蹤劑濃度變化，驗證於地表偵測地底潛在洩漏訊號之可行性。

2. 材料與方法

2.1 示蹤劑

為與自然界小分子氟氯碳化合物做區隔，並考慮與二氧化碳互溶性，本研究選擇高碳數、結構對稱非極性PMCP 94% (Alfa Aesar)做為現地試驗示蹤劑，基本物理化學特性如表1所示，試驗注入氣體係將PMCP混入100%二氧化碳氣體中，配製100 ppm PMCP氣體鋼瓶，並長期保存於陰涼處。

本研究以自動熱脫附儀(Automatic Thermal Desorbers, ATD 650)分析PMCP濃度，在定壓300°C下以N₂為承載氣體將樣品送入低溫濃縮腔中，低溫濃縮腔設定5°C預濃縮，再加熱至300°C控制40 mL/min流速將樣品帶入PLOT/Na₂SO₄ (30 m × 0.25 mm × 4 μm)管柱，進行連續自動進樣與分析，本系統可連續分析25支樣品，每十個樣品並隨機採樣以GC-MS作重複確認。

2.2 模擬管柱實驗

現地試驗容易受生物活動、大氣環境、人為因素等不確定因素干擾，本研究為初步了解PMCP與二氧化碳於含水層內的遷移模式，從

表1 PMCP基本化學性質

Unit	分子量 (g mol ⁻¹)	密度 (g mL ⁻¹)	沸點 (°C)	溶點 (°C)	蒸氣壓 (kpa)
PMCP	300	1.707	48	-50	45

資料來源: 本研究整理

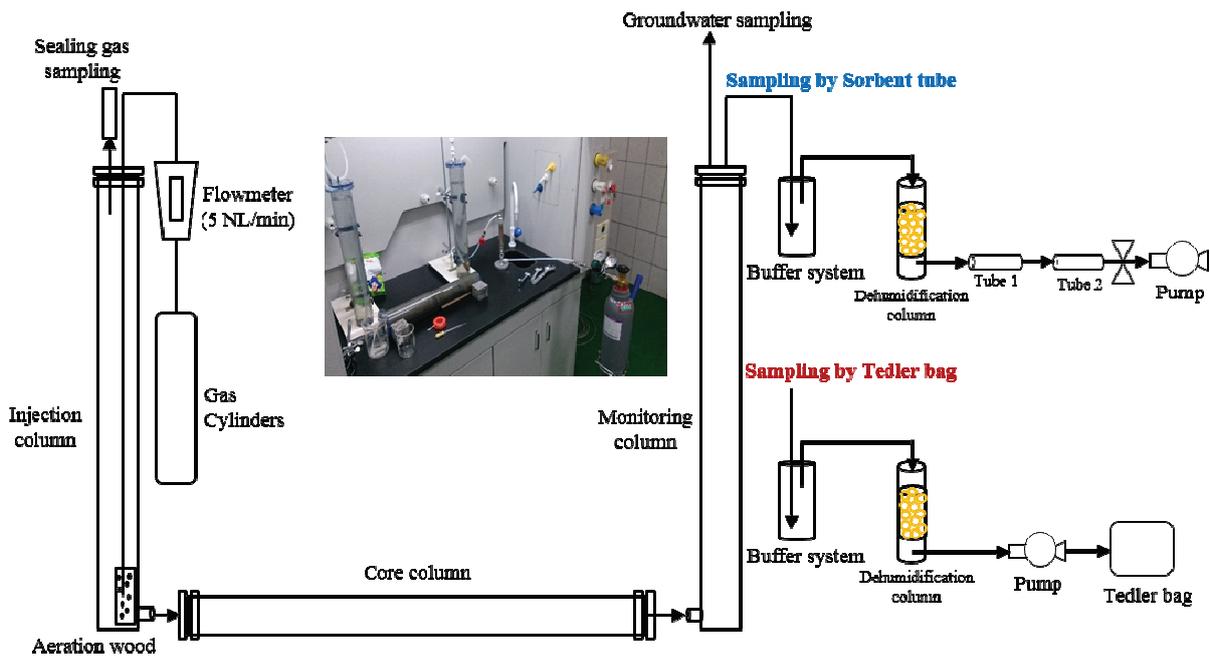


圖1 現地環境模擬管柱設計圖
資料來源：本研究繪製

現地井場地下水井取出岩心(地表下31 m卓蘭層)及地下水體(地表下6 m)，放入三管柱實驗系統如圖1所示，分別為模擬釋放井(釋放管柱)、橫向遷移地層路徑(砂岩層管柱)及監測井(監測管柱)環境。實驗中先後將二氧化碳與示蹤劑放入釋放管柱內，在監測管柱中偵測水體pH值、導電度等基本水質，模擬井口偵測二氧化碳與示蹤劑濃度變化。

2.3 技術驗證平台

本研究於臺灣北部枯竭油氣田內，進行淺層(<50 m)地下水試驗井現地技術驗證。地質上屬於卓蘭層(何信昌，1994)，其岩體特性為砂岩夾泥岩、層狀之甚弱岩(經濟部中央地質調查所，2008)，岩心的形狀呈現完整且無節理發育。從地質組成、層序與水文地質特性，自上而下可分為三層：(1)第一層：自地表至13.25 m間，主要為泥岩層，偶夾一中厚層之細砂岩；可構成一較不透水層(Aquitard)；(2)第二層：自13.25~41 m間，本層主要由砂岩所組成，在其中段部分(28.5~35.5 m)砂岩間夾有薄至中厚層的泥岩而成互層狀，構成一淺層受壓

含水層(Shallow Confined Aquifer)，其水力傳導係數(Hydraulic conductivity, K)平均值約為 2.73×10^{-6} m/sec；(3)第三層：自41~50.2 m間，由泥岩層所組成，構成另一較不透水層(Aquitard)。

在試驗前之基線資料建立部分，先以SKC Tedler Sampler Bag搭配Rocker/Chemker 300集氣幫浦進行主動式氣體採樣，建立二氧化碳環境背景值，並以NaCl示蹤劑進行跨孔試驗，可知區域地下水梯度方向為東南向西北延伸，詳細計算參數與遷移示意如圖2所示，現地試驗井場配置則如圖3，選定地下水梯度高點GW04為二氧化碳釋放井，並以GW04為同心圓向外佈置土壤氣體鋼管陣列一共16個(如圖3紅色數字標記處)，監測地表土壤中二氧化碳、PMCP濃度變化，並選取重要監測點，以GW01/GW05為監測井，長期監測地下水體性質，如pH、導電度等變化。

為瞭解地下流體遷移行為，本研究將100%二氧化碳與100 ppm PMCP氣體100 L混合後，於封塞段(地表下26 m卓蘭層含水層)控制氣體流速5 L/min釋放氣體，以試驗前一小時氣體採樣結果為現場作業基線值，釋放後一小時開始

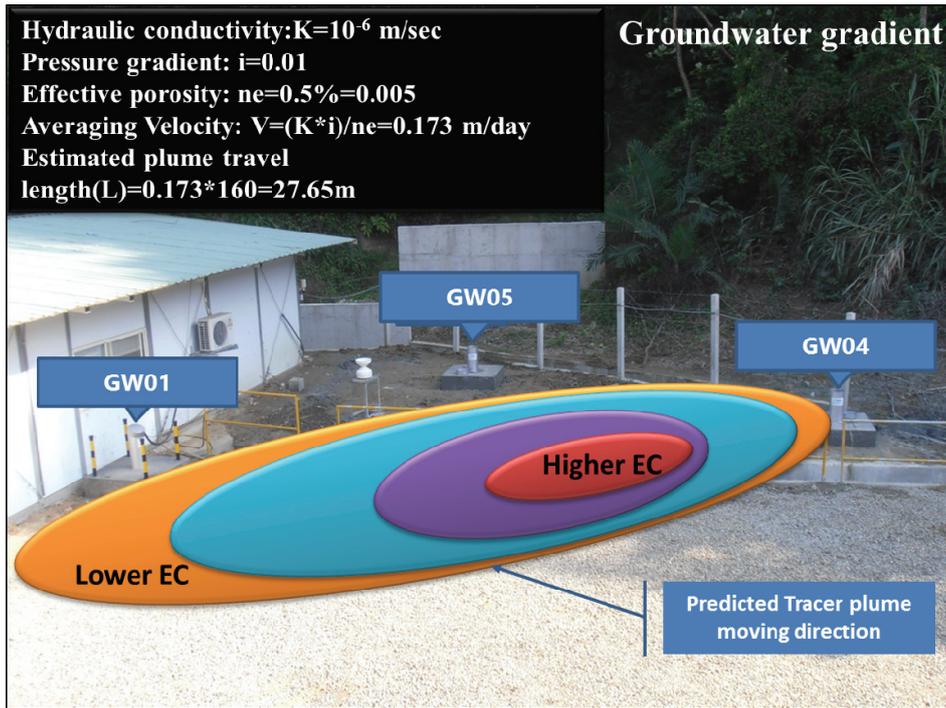


圖2 地下水示蹤劑濃度擴散預測示意圖
資料來源：本研究繪製

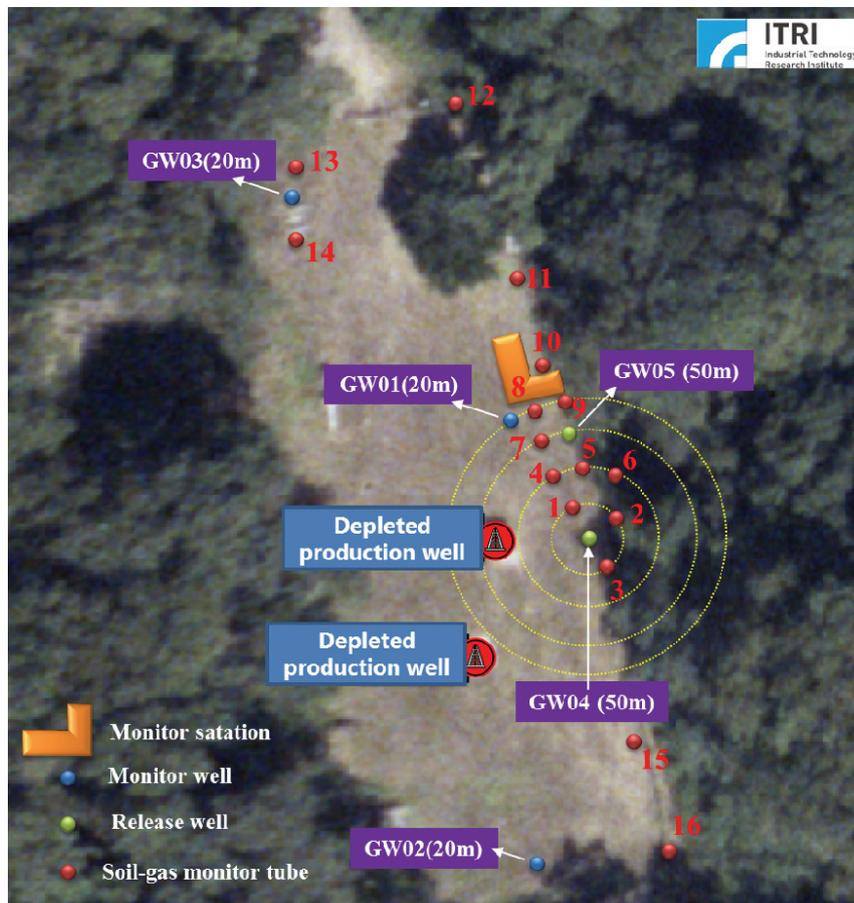


圖3 地下水井井場配置圖
資料來源：本研究繪製

為期一個月監測採樣作業。

2.4 現地監測採樣

氣體採樣分為主動式與被動式採樣，主動式採樣以碳材吸附管為主、採氣袋為輔。採樣週期一週內1天/次，第二週3天/次，第三週之後7天/次，被動式採樣以碳材吸附管為主，採樣週期1週/次，土壤氣體二氧化碳。碳材吸附管選擇Carboxen 563 (20-45 mesh)做為吸附管填充吸附材料，並建立自動連續進樣系統，開發PMCP示蹤劑自動化分析程序。在地下水質部分，分別於監測井中以日本HORIBA system與美國DIVER system連續監測地下水體水質變化(pH、導電度、溫度)。

3. 結果與討論

3.1 模擬管柱實驗

針對室內模擬管柱試驗，二氧化碳氣體流量控制為50 mL/min，在釋放管柱分別釋放0.5、1 L 100%二氧化碳，結果如圖4所示，釋放0.5 L二氧化碳時，二氧化碳溶於地下水體轉成碳酸使地下水pH值降低，若釋放體積增加一倍時pH值下降增加0.3，釋放後第4天，因碳酸與二氧化碳為可逆動態平衡反應，碳酸遷移到

監測管柱後與大氣接觸轉成二氧化碳氣體，緩慢逸散至大氣，pH值逐漸回升，釋放二氧化碳體積增加會造成pH值回升至背景穩定值時間增加，從8天增加至16天。

導電度方面，釋放二氧化碳體積增加會明顯增加地下水導電度上升速度，但總變化量無明顯變化，推測金屬離子在常溫常壓下析出至地下水體，反應速率受pH值與水體中鹽類離子濃度限制，因此在此封閉型模擬系統中，二氧化碳釋放會使地下水pH值與導電度明顯上升。

本研究控制氣體流量20 mL/min，分別於管柱中以曝氣石打入50 mL與100 mL 100 ppm PMCP氣體，結果如圖5所示，當PMCP體積增加一倍，管柱內氣壓增加，氣體溶解比例下降，釋放管柱第一週偵測到最高濃度值增加約一倍左右，達到0.13 ppm，PMCP與二氧化碳互溶後於水中遷移至監測管柱，監測管柱PMCP濃度因打入氣體體積略微增加0.03 ppm，釋放100 mL第四天釋放與監測管柱中即可發現PMCP訊號，釋放50 mL須等待5-8天。另外，本研究並同時比較採氣袋與吸附管採樣法採樣分析結果，發現採樣管平均分析結果較採氣袋低，數據誤差皆小於10%，推測因採樣流速太大導致少部分樣品流失，將於現地採樣時降低氣體採樣流速，並串聯採樣管防止漏樣。

由實驗結果得知，本研究建立採樣與分析

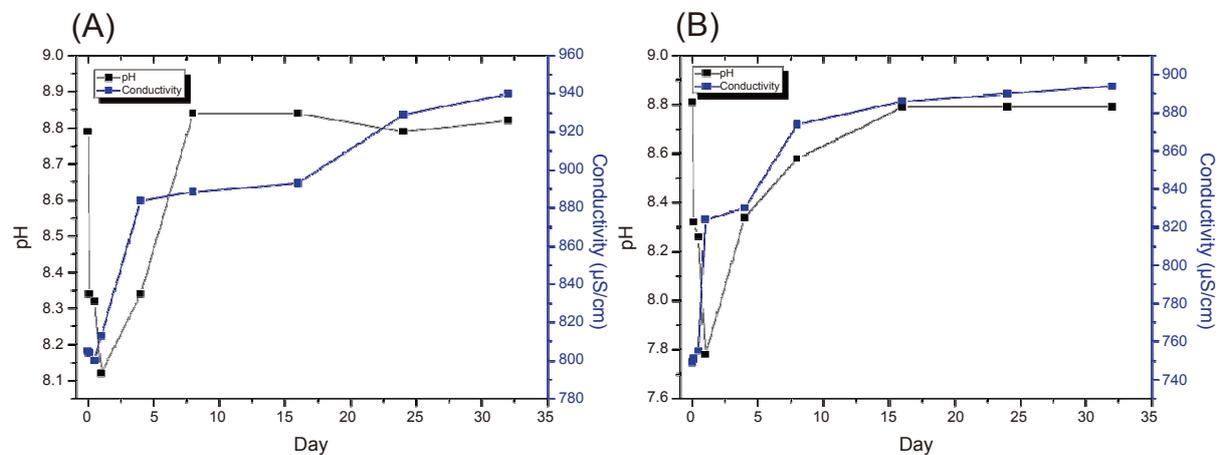


圖4 不同二氧化碳釋放體積下pH值與導電度對時間變化圖
釋放體積分別為 (A) 0.5 L (B) 1 L
資料來源：本研究繪製

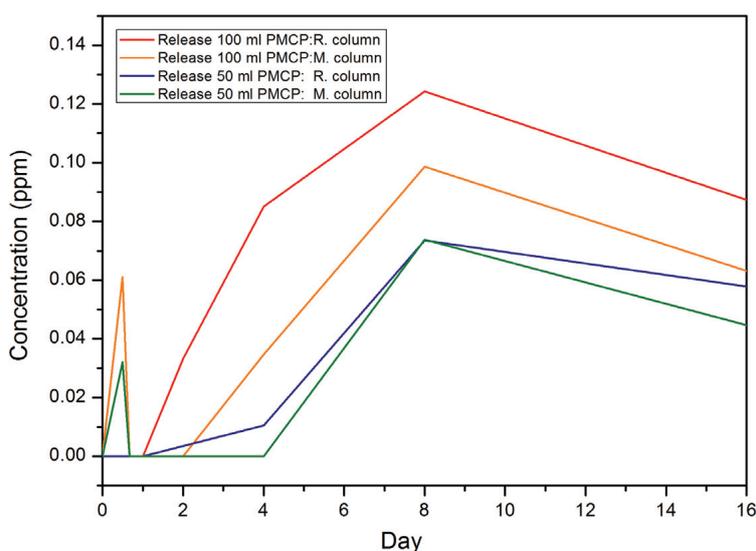


圖5 PMCP釋放體積對時間變化圖
資料來源：本研究繪製

法在此模擬系統中可有效採樣與偵測PMCP，釋放氣體體積則會影響遷移速率與最大可偵測濃度。

另外，釋放PMCP一小時後於釋放管柱中發現微量PMCP訊號，推測係釋放管線洩漏，汙染採樣吸附管導致，在後續實驗與現地試驗時各個階段皆增加一組空白採樣管做對照組，並設定標準操作流程並確實執行，確保樣品採樣、保存與運送流程的可靠性。

3.2 PMCP現地追蹤地下流體試驗

本研究於試驗平台GW04井地表下26 m卓蘭層含水層封塞段，控制氣體釋放速率5 L/min，壓力4 Kgf/cm²，釋放100%二氧化碳與100 ppm PMCP混合氣體共100 L，釋放前後一小時採集地表鋼管土壤氣體，並持續一個月氣體監測與地下水性質監測。

氣體釋放一週內地表PMCP濃度高低以顏色區分，分別為暗紅色：>100 ppm、深紅色：90-100 ppm、咖啡色：60-90 ppm、橘色：30-60 ppm、黃色：10-30 ppm、淡黃色：<10 ppm，以空照圖為底繪製PMCP濃度變化趨勢圖，如圖6所示。

結果顯示PMCP濃度分布以釋放井口最

高，隨著離GW04距離增加朝西北方向逐漸降低。GW05位置第二天即出現PMCP訊號，GW01距離較遠，於第五天發現訊號，七天後GW05濃度開始下降但GW01則略為上升，但GW04週圍地表土壤氣體中已無發現PMCP，推測PMCP已隨著地下水體往西北方遷移，過程中部分氣體經砂岩層遷移至地表而逸散至大氣中，但大部分仍隨著地下水體延著地下水梯度移動，當遷移至監測井時因上層給予的壓力降低，大部分氣體經井口逸散至大氣中。釋放一週後，距離釋放井10 m西北方10號及13號地表土壤氣體監測點始發現PMCP訊號，推測PMCP與二氧化碳會隨著地下水體由東南向西北遷移。另外，地表土壤氣體鋼管偵測二氧化碳濃度變化如圖7所示，結果發現氣體以釋放井為中心朝西北方逐漸遷移，與圖6比較發現PFCs與二氧化碳於一週內變化趨勢雷同，但PMCP不受大氣氣體影響且偵測極限較低，變化趨勢較二氧化碳更加顯著。

試驗中二氧化碳氣體溶於地下水體時部分轉成碳酸導致地下水體pH值降低，導致地層中金屬鹽類少量析出，GW01與GW05井內地下水體皆發現一週內導電度明顯上升(如圖8、圖9所示)。結果顯示以PMCP在亞熱帶環境中進行近

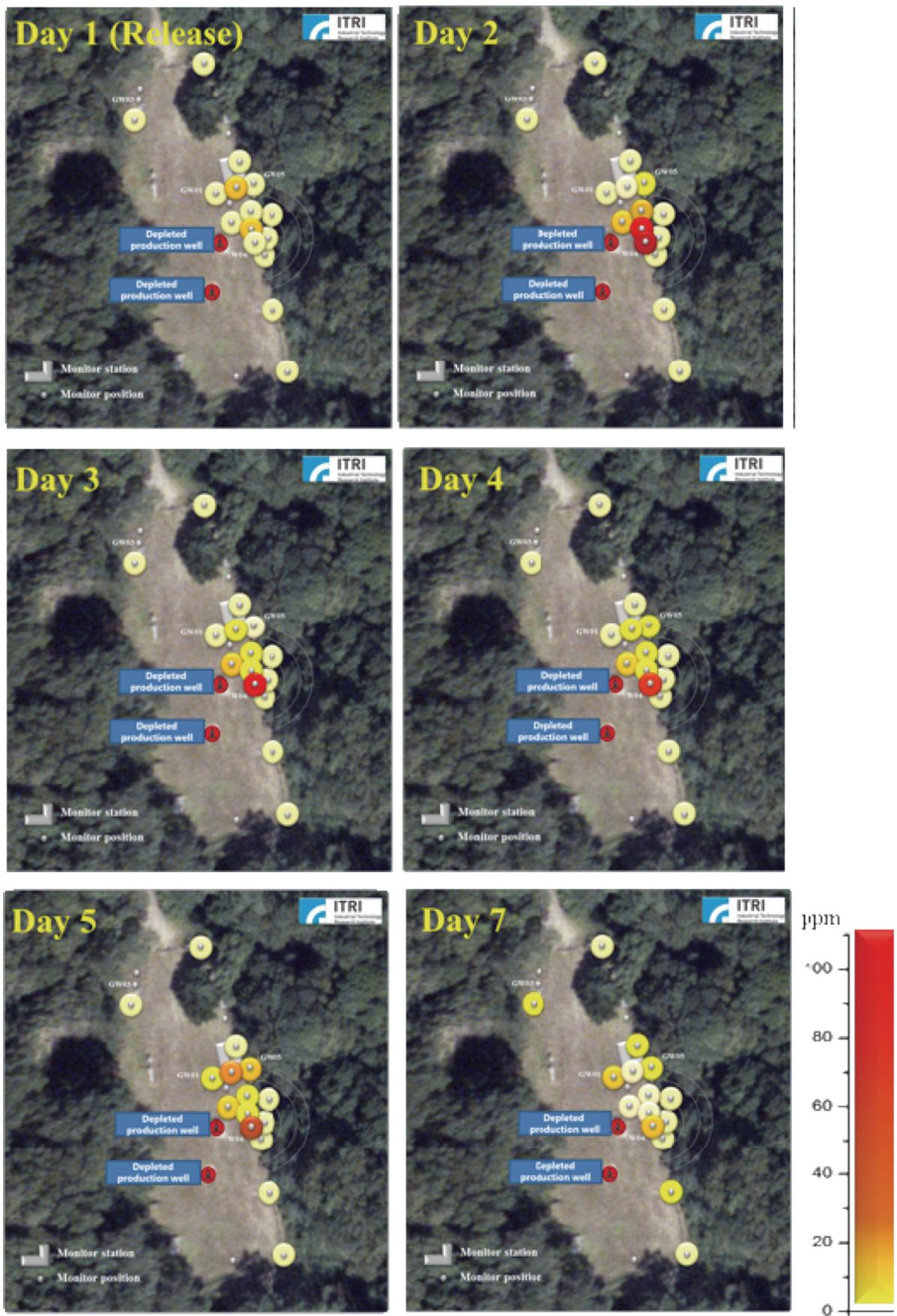


圖6 PMCP濃度變化空間分布圖
資料來源：本研究繪製

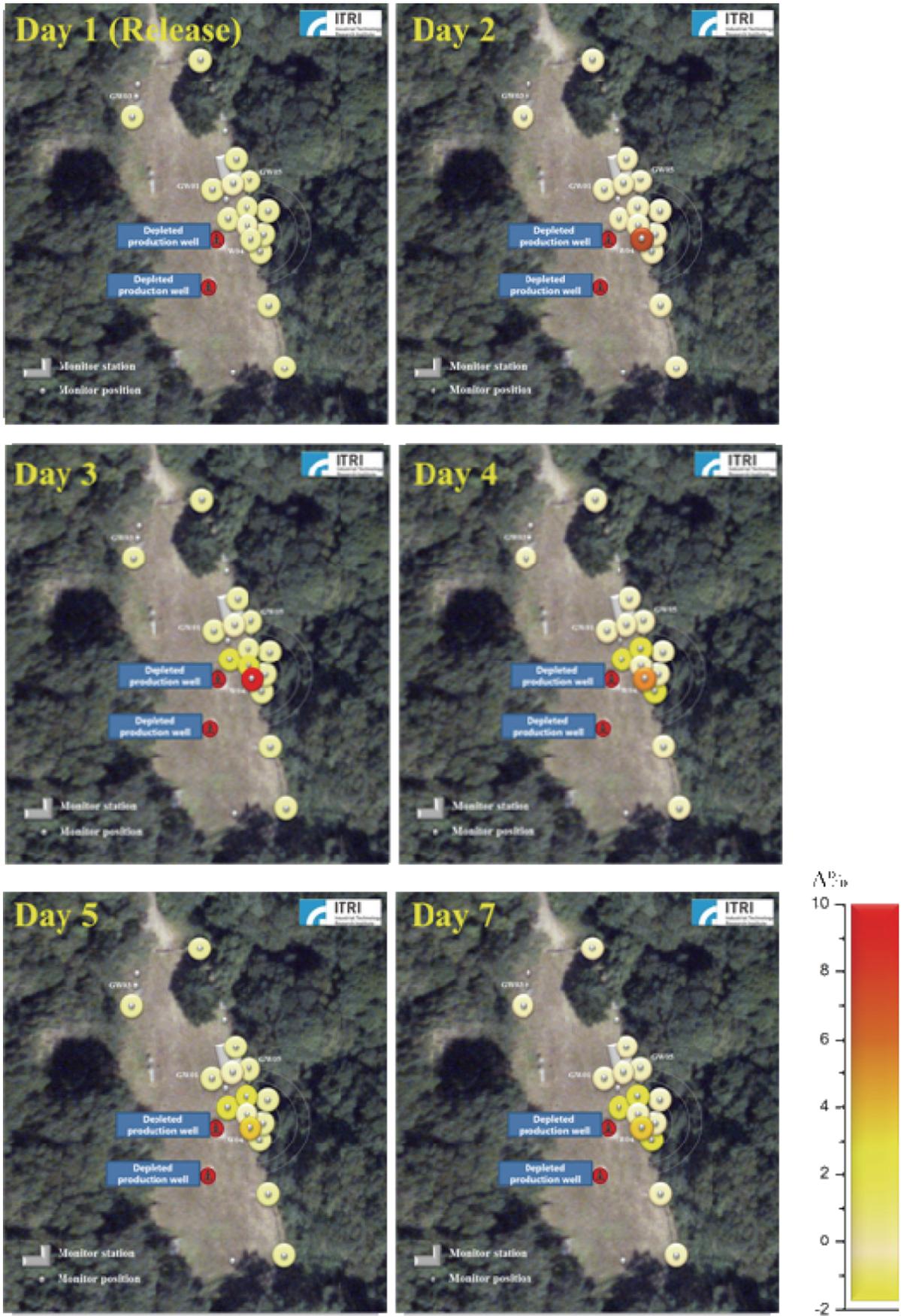


圖7 二氧化碳濃度變化空間分布圖
資料來源：本研究繪製

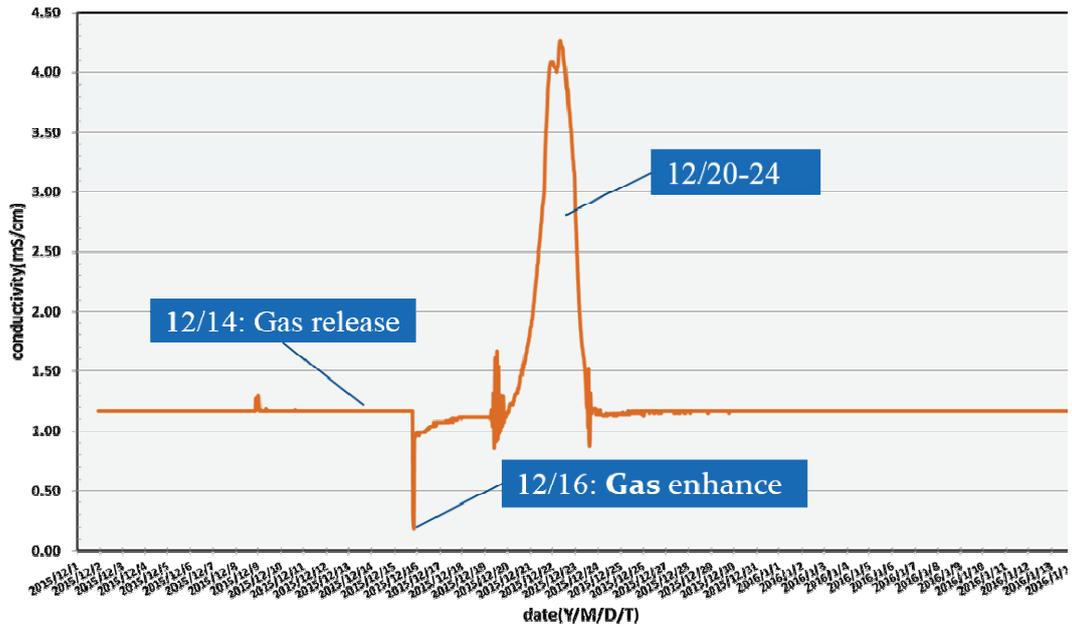


圖8 GW01地下水導電度變化圖
圖中Gas release: 開始注氣；Gas enhance: 增加注氣量
資料來源：本研究繪製

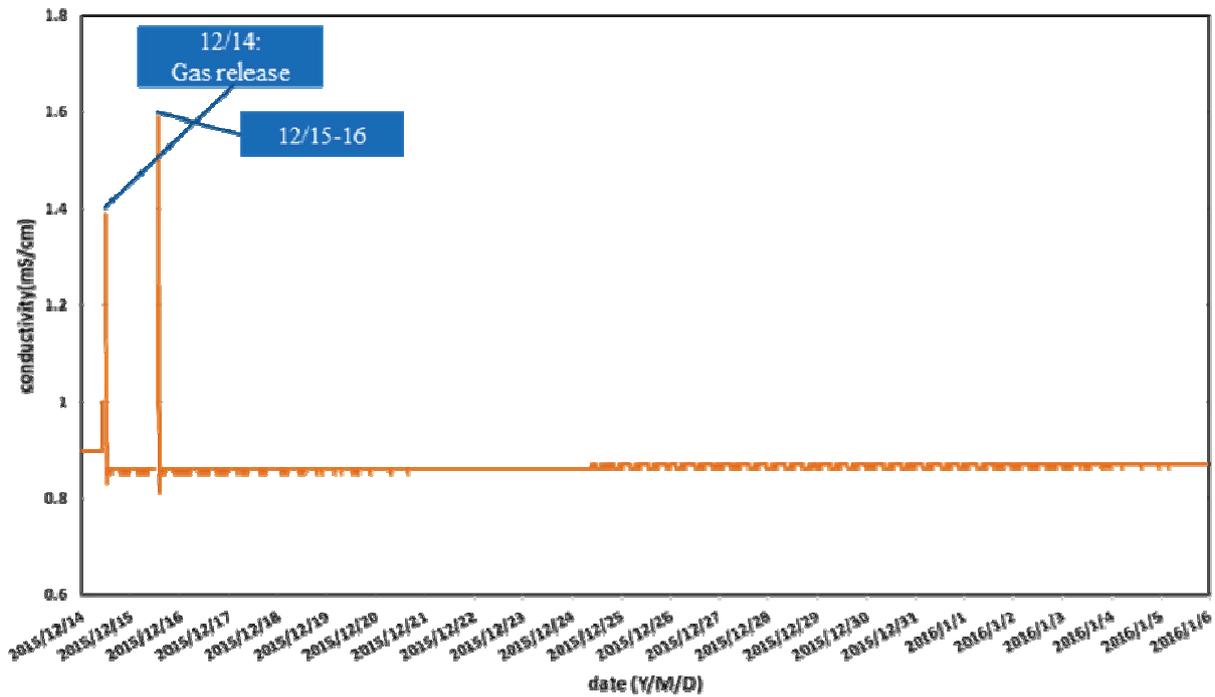


圖9 GW05地下水導電度變化圖
資料來源：本研究繪製

地表地質封存表監測是可行的，一週內PMCP空間濃度分布與場址內地下水梯度方向一致，試驗通過土壤氣體監測相互參照，可得到更完整CO₂逸散行為。

4. 結 論

由以上試驗結果，可獲得以下幾點結論與建議如下：

1. 證實PMCP可有效追蹤地下含水層之流體擴

散行為，並初步利用二氧化碳進行驗證，顯示PMCP可成功追蹤二氧化碳在地下含水層流體中的擴散行為，並與模擬管柱實驗結果可相互印證。

2. 建立PMCP分析流程，可於10小時內連續自動化分析25支樣品，PMCP偵測極限可達ppm以下，有潛力擴充為大範圍快速採樣、自動連續分析之定量高選擇性低成本監測技術。

致 謝

本研究由經濟部能源局能源科技專案計畫贊助，特此致謝。

參考文獻

- 何信昌(1994)，臺灣地質圖說明書，第12號苗栗圖幅。經濟部中央地質調查所。
- 經濟部中央地質調查所(2008)，都會區及周緣坡地環境地質資料庫圖集說明書。
- Heiser, John (2005), Long-Term Verification of Cover Systems Using Perfluorocarbon Tracers. *Journal of Environmental Engineering* (6) 952-960.
- Hepple, R. P., S. M. Benson (2005), Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy; performance requirements and the implications of surface seepage. *Environ Geol* 47: 576-585.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change (2007), Working Group assessment report. [http://www.ipcc.ch/\(working groups I, II, III and Synthesis Reports\)](http://www.ipcc.ch/(working_groups_I,_II,_III_and_Synthesis_Reports)).
- Keating, E. H. (2013), CO₂ leakage impacts on shallow groundwater: Field-scale reactive-transport simulations informed by observations at a natural analog site. *Geochemistry* (30) 136-147.
- Kharaka, Y. K., J. S. Hanor (2007), Deep fluids in the continents: sedimentary basins. In: Drever JI (ed) *Surface and ground water, weathering and soils*, vol 5. *Treatise on Geochemistry* (Holland HD and Turekian KK (eds)), Elsevier, Oxford, pp 1-48.
- Lagomarsino, R. J. (1996), An Improved Gas Chromatographic Method for the Determination of Perfluorocarbon Tracers in the Atmosphere. *J Chromatogr Sci* 34, 405-412.
- Myers, M., L. Stalker, B. Pejicic, A. Ross (2013), *Appl. Geochem.* 30 125-135.
- Rauh, F. (2014), A mid-infrared sensor for the determination of perfluorocarbon-based compounds in aquatic systems for geosequestration purposes. *Talanta* (130) 527-535.
- Wells, A. W. (2007), The use of tracers to assess leakage from the sequestration of CO₂ in a depleted oil reservoir, New Mexico, USA. *Geochemistry* (22) 996-1016.

Development of PMCP Tracer Technique for Monitoring Carbon Storage in Taiwan

Kuo-Wei Huang^{1*} Li-Wei Chiang² Chi-Wen Liao³ Shoung Ouyang⁴

ABSTRACT

PFCs tracers (Perfluorocarbon tracers) have been successfully applied for the monitoring of carbon storage in recent years. The purpose of this study is to develop and validate the deployment, sampling, and measurement techniques for PFCs tracer monitoring technology in domestic environment. Our technology validation platform which consists of three shallow groundwater test wells located at a depleted gas field in northern Taiwan. Perfluoromethylcyclopentane (PMCP) was chosen as our primary tracer based on evaluation results. Soil gas CO₂ concentration, groundwater chemistry data were also collected for reference of Carbon dioxide and PMCP tracer were mixed and released in a pack-off groundwater well to validate the feasibility to detect possible leakage in shallow environment. Metal tubes were deployed in surface to sample soil gas and PMCP tracer for understanding temporal and spatial variation of tracer with carbon dioxide. To further grasp the trend of tracer migration and validate the experimental data, this study also conducted column test in the laboratory that mimic shallow environment. The PMCP monitoring technique is then validated by utilizing sorbent tube sampling and construction of automatic sample feeding and continuous analysis system. Results of this study shown that significant PMCP signals were detected within the distance of 10 meter of release well in one week. The observation was also confirmed by soil CO₂ concentration and stable isotope measurement and comparable to column test result. Our study has validated the feasibility of utilizing PFCs tracer in Taiwan and provide a fast and precise monitoring option for geological storage.

Keywords: CO₂ monitoring, Sorbent tube, Perfluorocarbon tracers, Geological Storage

¹ Associate Researcher, Green Energy and Environment Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute.

² Senior Engineer, GEL, ITRI.

³ Senior Researcher and Manager, GEL, ITRI.

⁴ Principal Researcher and Division Director, GEL, ITRI.

*Corresponding Author, Phone: +886-3-5915287, E-mail: spencerhuang@itri.org.tw

Received Date: October 3, 2016

Revised Date: October 28, 2016

Accepted Date: November 15, 2016