論 説
 Original Article

超臨界 CO₂ に対する人工キャップロック試料のシール性能評価*

徂徠 正夫**・船津 貴弘**・中山 一夫***

(Received September 1, 2010 ; accepted January 12, 2011)

Seal performance assessment of artificial samples representing caprocks for supercritical CO₂

Masao Sorai, Takahiro Funatsu and Kazuo Nakayama

Abstract : Relating to the assessment of the cap rock integrity on CO₂ geological sequestration, we measured threshold pressure for supercritical CO₂ under pressure and temperature conditions of 1,000 m depth (i.e., 10 MPa and 40°C). The present study aims to quantify various factors which affect the variability of rock's threshold pressure and to model the threshold pressure range of a cap rock. We prepared sintered compacts composed of uniformly-sized silica glass beads (0.2-10 μ m), and examined a correlation between threshold pressure and permeability for each diameter. The result revealed that threshold pressure of sintered compacts increased drastically with a decrease of component particle size. Moreover, there existed a good linearity between the logarithm of threshold pressure and the logarithm of permeability. The fitted line is an important basis specifically from a viewpoint of safety assessment because it corresponds to the standard value of threshold pressure of homogeneous rocks. For threshold pressures of samples composed of smaller size particles, measured values were much lower than theoretical values. Although it is required to verify the discrepancy from an ideal particulate alignment of our samples and the validity of used contact angle value, the present result suggests that supercritical CO₂ may have a potential to permeate a cap rock easily more than expected.

Keywords : CO₂ geological sequestration, Cap rock integrity, Seal performance, Capillary pressure, Threshold pressure, Permeability, Supercritical CO₂

1. はじめに

近年、地球温暖化対策の1つのオプションとして、発電所等から排出される人為起源のCO₂を回収して地下に注入する、CO₂地中貯留技術が注目されている。このような地中貯留では、泥岩やシルト岩のような低浸透性のキャップロックによるCO₂の地表への漏洩の防止が想定されている(例えば IPCC, 2005)。これに関して、実際の岩相に応じた安全性やCO₂注入時の上限圧力、さらには貯留ポテンシャルまでを評価するためには、CO₂に対するキャップロックのシール性能を検討する必要がある。しかしながら、実験に長時間を要することとも関連して、これまでCO₂について岩石のシール性能を測定した事例は限定されており、理論的な解釈もほとんどなされていない。

一般的に、岩石のシール性能は、対象とする流体が試料内部で浸透を開始する際の毛管圧である、スレッショルド圧を計測することにより評価される。しかしながら、スレッショルド圧は岩石内部の局所的な構造に支配されるため、天然の岩石ではその値に大きなばらつきが生じることが予想される。したがって、対象とする岩石が取り得るスレッショルド圧の範囲を把握するためには、単一ではなく、多数の試料についての計測が不可欠となる。しかも、大規模なCO₂地中貯留の実施に際しては、広域的にシール性能を評価する必要がある。ところが、現実的には、貯留サイトにおいて採取できるコアの数は限られており、必ずしもサイト全域にわたってコア試料が入手できる訳ではない。

これに対して、理想的な系を想定したモデル試料を適用することにより、スレッショルド圧のばらつきに対して、理論的あるいは経験的な制約を与えられる可能性がある。すなわち、均一な球状粒子で構成される試料から開始して、次に粒径分布および粒子形状の効果を取り入れ、さらには化学組成の違いや亀裂などの不均質性の影響までを考慮に入れることにより、スレッショルド圧が何に起因して変動するのかを定量的に明らかにすることができる。

本研究では、上記の理論の確立に向け、粒径を制御した

* 平成 22 年 6 月 9 日、平成 22 年度石油技術協会春季講演会、地質・探鉱部門シンポジウム「地層流体の移動と炭化水素の集積－最新の予測・評価技術－」で講演 This paper was presented at the 2010 JAPT Geology & Exploration Symposium entitled "Migration of Formation Fluids and Accumulation of Hydrocarbon : Latest Technologies for Prediction and Evaluation" held in Fukuoka, Japan, on June 9, 2010.

** (独)産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 Institute for Geo-Resources and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

*** 石油資源開発株式会社 Japan Petroleum Exploration Co. Ltd.

人工試料についてシール性能の評価を行った。ここでは、第一段階として、均一粒径からなるシリカ粒子の焼結体試料を種々の粒径について作製し、一般的な帯水層への地中貯留を想定した圧力、温度条件下において、超臨界 CO_2 に対するスレッシュホールド圧の測定を行った。本研究の最終的な目的は、スレッシュホールド圧を浸透率など他の汎用性の高いパラメータと関係付け、キャップロックのシール性能を予測するモデルを構築することである。

2. シール性能の理論と測定法

濡れ相（主として水）で飽和した多孔質媒体（キャップロック）中に、非混合性の非濡れ相（主としてガスや非水溶性液体）が浸透する場合には、これら2つの流体の湾曲した界面（メニスカス）に作用する毛管圧（ P_c ）は、以下の式 (1) で定義される。

$$P_c = 2\sigma \cos \theta / r \quad (1)$$

ここで、 σ ：濡れ相－非濡れ相間の界面張力、 θ ：濡れ相の固体表面に対する接触角、 r ：固体のポアスロート半径である。非濡れ相の単位面積あたりに換算した浮力を P_b とした場合、 $P_c > P_b$ では非濡れ相はキャップロックによりシールされるが、 $P_c < P_b$ では非濡れ相のキャップロック中への浸透が起こる。この際、非濡れ相の多孔質媒体中への浸透に伴い毛管圧が変化するが、段階に応じて種々の毛管圧を特徴付ける用語の定義付けがなされている。これらの用語は必ずしも統一されておらず、対象としている現象の違いのみならず、研究者によってとらえ方が大きく異なっているように見受けられる。いずれにしても、本論文では、非濡れ相が試料を貫通する際の毛管圧をスレッシュホールド圧と定義する。シール性能を特徴付けるパラメータとして、このような定義を行った理由は、視覚に基づいた決定が可能となる実験上の利便性に加えて、端面における局所的な影響を排除した試料全体での代表値が得られる点にある。

一般的に岩石の毛管圧は、水銀ポロシメーターで求めた水銀に対する毛管圧から、対象とする系に換算することにより求められる。具体的には、 CO_2 に対する毛管圧は、 r が系に依存せずに変化であると仮定して、式 (1) を変形して得られる以下の式 (2) に基づいて算出される（例えば Dewhurst *et al.*, 2002）。

$$(P_c)_{\text{CO}_2} = (\sigma_{\text{CO}_2} \cdot \cos \theta_{\text{CO}_2}) / (\sigma_{\text{Hg}} \cdot \cos \theta_{\text{Hg}}) \cdot (P_c)_{\text{Hg}} \quad (2)$$

ここで、下付き文字の Hg および CO_2 は、それぞれ Hg －空気系および CO_2 －水系を表わす。式 (2) を適用する際には、 σ_{Hg} および $\cos \theta_{\text{Hg}}$ は既知であるため、 σ_{CO_2} および $\cos \theta_{\text{CO}_2}$ に関するデータが必要となる。このうち、 σ_{CO_2} については、圧力、温度、塩濃度等をパラメータとして、これまでに多数計測が行われている（Massoudi and King, Jr., 1974；Jho *et al.*, 1978；Chun and Wilkinson, 1995；da Rocha *et al.*, 1999；Ren *et al.*, 2000；Hebach *et al.*, 2002；Tewes and Boury, 2004；Yang *et al.*, 2005；Chiquet *et al.*, 2007；Nobakht *et al.*, 2007；Chalbaud *et al.*, 2009；Bachu and Bennion, 2009）。特に近年は、超臨界状態の CO_2 が、抽出、洗浄、

乳化などの各種工業プロセスにおいて有望な溶媒と考えられていることもあり、主として高圧下での界面張力の挙動に対して関心が高まっている。一方で、 θ_{CO_2} についてはデータが限られており（Siemons *et al.*, 2006；Dickson *et al.*, 2006；Li *et al.*, 2007；Yang *et al.*, 2008）、 CO_2 系においても、一般に炭化水素系と同様に 0° と仮定される場合が多い。

これに対して、地下の温度、圧力条件下で、直接 CO_2 の毛管圧を求める試みもいくつかなされている。1つの例として、Li *et al.* (2005) は、キャップロックの模擬試料としての硬石膏（ CaSO_4 ）に対して、ステップ状に圧力を印加していくことにより、超臨界 CO_2 のスレッシュホールド圧の測定を行っている。また、Plug and Bruining (2007) は、種々の温度、圧力条件において、未固結の砂試料に対して毛管圧－飽和度曲線の計測を行っている。ここでは、一定流量で CO_2 を注入させた後、今度は CO_2 圧を一定に保持して、一定流量での水の再吸引が行われた。その結果、 CO_2 圧の増加とともに界面張力が低下するため、注入および吸引いずれのプロセスにおいても毛管圧が減少することが示された。Hildenbrand *et al.* (2002) は、再吸引プロセスにおける差圧の変化から、泥質岩に対する CO_2 のスレッシュホールド圧の計測を行っている。ここでは、浸透率とスレッシュホールド圧の関係式の導出に加えて、毛管圧に基づいたポアサイズの解析までが行われた。この研究は短時間でのデータ取得の観点からは興味深い、吸引と注入プロセスの違いについては留意しておく必要がある。

このように、キャップロックのスレッシュホールド圧を求めるためには、特に濡れ性に関する不確実性を回避する観点から、対象とする温度、圧力条件下で直接 CO_2 を用いて計測することが望ましい。一方で、測定方法の選択に際しては、原理を踏まえた十分な検討が必要である。すなわち、スレッシュホールド圧は平衡状態におけるパラメータであるため、動的な効果を極力排除したきわめて遅い流速条件下で、長時間にわたって計測する必要がある。したがって、本来は、その計測法として従来から行われているステップ状の圧力印加が望ましい。いずれにしても、今後の効率的なデータの整備を想定すると、それぞれの測定法により、スレッシュホールド圧の値にどれだけの違いが生じるのかを定量的に明らかにしておくことも重要であると考えられる。

3. スレッシュホールド圧のモデル化

スレッシュホールド圧は、岩石の種別に留まらず、個々の岩石の有する水理特性に依存して変化する。このような水理特性を特徴付けるパラメータとしての浸透率と、水銀に対するスレッシュホールド圧との関係からは、一般的に、浸透率の増加に対してスレッシュホールド圧は急激に減少し、両者の対数の間には線形性が生じることが認められている（例えば Schowalter, 1979；Pittman, 1992；Schlömer and Krooss, 1997）。しかしながら、ここでは、同じ浸透率に対しても、スレッシュホールド圧に大きなばらつきがみられる点に留意する必要がある。このようなばらつきには、測定方法の違いのみならず、岩石内部の構造に起因したさまざまな因子が

図1 スレッシュホールド圧に影響を及ぼす因子の概念 (両対数グラフ)

関係していることが予想される。

図1には、スレッシュホールド圧のばらつきに対して想定される各種因子の寄与を、両対数グラフ上で概念的に示した。初めに、均一粒径の球状粒子が最密充填している単純化した岩石を想定すると、そのスレッシュホールド圧は浸透率に対してある理想的な直線上にプロットされる。これは、ポアスロート径が粒径に比例して増加するのに対して、浸透率は粒径の2乗に比例して増加することによる。ここで、前者の関係は、等価粒径において、ポアスロート径 ($2r$) と粒径 (d) の比 $COEF (=2r/d)$ をパッキングタイプに従った孔隙率 (ϕ) に関係付けた、Nakayama and Siclen (1981) の式から導かれる。

$$COEF = 1.92\phi^2 + 0.0882\phi \quad (3)$$

$$r = (1/2) \cdot (COEF) \cdot d \quad (4)$$

また、後者の浸透率 (k) と d の関係については、Kozeny-Carman の式が適用される (Bear, 1972)。

$$k = (d^2/180) \cdot [\phi^3/(1-\phi)^2] \quad (5)$$

次に、球状以外の粒子形状の効果を考慮に入れると、一

部の特殊な場合を除き、スレッシュホールド圧はより高い値に推移し、ある幅を持った領域に収まることが予想される。逆に、岩石内部に流路となり得る亀裂などの不均質な構造が存在する場合には、スレッシュホールド圧は低下することとなる。一方で、粒径分布を有する岩石を仮定すると、個々の粒径およびその混合比に依存して、スレッシュホールド圧は増加あるいは減少に転じる。同様に、濡れ性に影響を及ぼす粒子の化学組成の効果も、基準として想定するモデル岩石の化学組成に依存して、スレッシュホールド圧を増加も減少もさせ得る。いずれにしろ、このようなスレッシュホールド圧のばらつきの傾向は、浸透率の変化との兼ね合いで決まり、浸透率が低くなるにしたがってより顕著になると考えられる。

図1は、CO₂ 地中貯留のシール性能評価に対して重要な示唆を与える。すなわち、天然では、上述のようなさまざまな因子に依存してスレッシュホールド圧に大きなばらつきが生じるため、採取された単一のコア試料のみから貯留サイトにおけるシール性能評価を行うことは不十分である。むしろ、キャップロックが取り得るスレッシュホールド圧の範囲、特に安全性の観点からは、まず初めにその基準値を把握しておくことが不可欠となる。この場合、亀裂などが存在しない均質な構造の岩石を想定すると、図1からも明かなように、均一粒径の球状粒子についての直線が基準値に相当する。そこで、本研究では、このようなスレッシュホールド圧の基準値を求めることを目的として、粒径を制御した人工試料を用いて、超臨界 CO₂ に対するスレッシュホールド圧の計測を行った。なお、粒径分布や化学組成の違い、亀裂などの不均質な構造の効果については、将来の課題として、今回の研究では考慮に入れなかった。

4. 超臨界 CO₂ に対するスレッシュホールド圧計測実験

4.1 実験方法

本研究では、粒径分布が小さく球形に近い、平均粒径 0.2, 0.5, 1, 5 および 10 μm (粒径精度: 0.2 および 0.5 μm で

図2 超臨界 CO₂ シール圧測定システムの概要

15% 以下, 1, 5 および $10\mu\text{m}$ で 10% 以下) の 5 種類の粒径のシリカ粒子 (宇部日東化成株式会社製ハイプレシカ FQ) を用いて焼結体を作製した。スレッシュホールド圧の測定においては, 対象とする流体が試料内部を確実に通過することが重要となる。そこで, 焼結体試料側面にエポキシ樹脂系接着剤を塗布し, 試料と試料ホルダー壁面の隙間からの流体の漏洩の防止を図った。

作製した焼結体試料に対して, 図 2 の超臨界 CO_2 シール圧測定システムを用いて, CO_2 のスレッシュホールド圧測定を行った。本システムでは, 3 台のシリンジポンプ (水用 1 台: TELEDYNE ISCO 260D, CO_2 用 2 台: TELEDYNE ISCO 100DX) により, 厳密な圧力および流量制御の下で, 試料両端から超臨界 CO_2 および水が注入される構造となっている。特に, CO_2 側についてより精度の高いシリンジポンプ 2 台を連結して用いることにより, $0.01\mu\text{l}/\text{min}$ から的高精度流量での試料内への連続的な超臨界 CO_2 の注入が可能である。なお, CO_2 用のシリンジポンプでは, 低温恒温水槽 (EYELA NCB-1200) を用いてシリンダ部を冷却 (10°C) することにより, 高密度 (主として液体状態) での CO_2 の吸引が行われる。

これに対して, ステンレス (SUS316) 製の試料セルは, 焼結体試料をセットした試料ホルダーが内部に設置され, 上下の配管を通して流通が行われる構造となっている。また, 照明および観察用として水平および斜め上方位置に 2 枚の耐圧ガラス窓と, 温度計測用の熱電対が設置されている。試料セル全体はインキュベーター (SIW-450V) 内に設置され, $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で系内の温度制御が行われる。

本システムでは, 焼結体試料と水を充填した試料セルに超臨界 CO_2 を注入することにより, 系内の圧力および流量変化に基づいて超臨界 CO_2 に対するスレッシュホールド圧が決定される。このために, 試料セル両端での圧力および差圧と, シリンジポンプの吐出あるいは吸引速度に基づいた水および CO_2 の流量の同時計測が行われる。また, 試料上面を斜め上方から常時モニターし録画することにより, 試料からの超臨界 CO_2 のブレイクスルーの瞬間を厳密に定義することが可能となっている。環境条件は, 地下 1,000 m の帯水層条件を勘案して, 圧力を 10 MPa, 温度を 40°C に設定した。なお, この条件での CO_2 は超臨界状態に相当する。

本研究では, CO_2 の圧力を 10 MPa 以上にステップ状に増加させることにより, 試料両端で差圧を発生させることを試みた。すなわち, 試料上面の水の圧力を 10 MPa に維持したまま, 試料下面から CO_2 の圧力を約 10 kPa ずつ段階的に増加させた。このような差圧印加のステップを, 最終的に試料上面からの CO_2 のブレイクスルーが確認されるまで繰り返した。なお, シール性能に対する流動による動的な効果を排除するために, 圧力増加後は差圧が安定するまで, 次のステップに移らないように留意した。

4.2 実験結果

図 3a に, 平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の焼結体試料のスレッシュホールド圧測定実験について, 試料両端の差圧の計測例を示す。ここでは, バルブ V-7 (図 2) を開放して水と超臨界 CO_2

図 3 $0.5\mu\text{m}$ の焼結体試料に対する計測例: a) 試料両端の差圧プロファイル, b) 水および CO_2 の流量プロファイル

を初めて接触させたときから, ブレイクスルー後の完全に導通した状態までのプロファイルを示した。図 3a では, CO_2 側のシリンジポンプの圧力値を段階的に増加させているにもかかわらず, 23 時間後まで差圧にほとんど変化がみられない。これは, この領域が試料までの配管部分に満たされた水を超臨界 CO_2 が置換するプロセスに相当し, CO_2 がまだ試料に到達していないことによる。

超臨界 CO_2 が試料に到達すると (23 時間後), 毛管作用により非濡れ相である CO_2 の浸透がブロックされるため, 試料下端で圧力 (差圧) の増加が起こる。このとき, 前述のように CO_2 側のシリンジポンプの圧力を 10 kPa ずつ増加させたが, 実際の差圧変化は必ずしもそれに対応したものとはなっていない。特に, 24.6 時間後には, 100 kPa 以上の差圧の急激な上昇がみられた。このような不均質な差圧の増加の原因としては, シリンジポンプから試料までの長い配管距離に加えて, シリンジポンプ内と試料直近での温度の違い, およびそれに起因した CO_2 の相の状態の違いが関係していることが予想される。すなわち, 配管内では, 純粋な水から CO_2 溶解水, さらには水を含んだ CO_2 から純粋な CO_2 へと, 流体相が段階的に変化するため, それぞれの流体相の試料下面への到達に対応して, 複雑な差圧変化が生じた可能性がある。

図 3b には、同じスレッシュホールド圧測定実験について、水および CO₂ のシリンジポンプの流量プロファイルを示した。今回の実験では、それぞれのシリンジポンプは、主として水は吸引、CO₂ は吐出として機能するため、流量については、水をマイナス値、CO₂ をプラス値として表示した。図 3b では、8 時間後から 23 時間後に至るまで CO₂ の流量がわずかに増加しているが、これは CO₂ による水の置換プロセスに相当する。一方、図 3a の差圧の急増ポイントに対応して、水および CO₂ いずれの流量も急激に増加している点は注目される。ブレイクスルー後はいったん流量が減少するが、その後の差圧の増加に対応して再び流量も増加する様子が確認された。

超臨界 CO₂ のブレイクスルーは、カメラ映像に基づいて、25.1 時間後の 178.7 kPa であると特定された。これは、図 3a の差圧の急増ポイントにおける約 150 kPa よりも大きな値である。一般的には、差圧および流量が急激に増加する瞬間がスレッシュホールド圧であると考えられる傾向があるが、今回の結果は、差圧プロファイルのみからスレッシュホールド圧を決定することは誤った値を導出する可能性があることを示唆している。すなわち、前述のように、配管内で温度差や相変化が生じている場合には、毎回の昇圧ステップで不均質な差圧変化が生じ得る。したがって、より精度の高いスレッシュホールド圧決定のためには、対象とする流体が確実に試料を通過する瞬間を見極めることが重要であろう。

4.3 考 察

上述の方法で求めた焼結体試料の各粒径に対するスレッシュホールド圧の測定結果を、図 4 に示す。今回の実験では、各粒径について 1 点づつしか計測値が得られていないが、粒径に対するシール圧依存性について明瞭な傾向がみられた。すなわち、シリカ粒子の粒径が増加するに従い、超臨界 CO₂ に対するスレッシュホールド圧が系統的に減少した。一方、図 5 には、式 (5) に基づいて粒径を浸透率に変換した結果を示した。スレッシュホールド圧の対数と浸透率の対数の間には良好な直線関係が得られたが、これは図 1 の均質岩石におけるスレッシュホールド圧の基準値付近に相当すると考えられる。

これらのスレッシュホールド圧の計測値の妥当性を検証するためには、理論値との比較が不可欠となる。これに関して、今回の実験のように均一粒径からなる焼結体試料では、式 (1) に則ってスレッシュホールド圧の理論値が導出される。ここでは、個々の試料のかさ密度から算出した ϕ を用いて、前述の式 (3) および式 (4) に基づいて r を求めた。また、 σ および θ については、それぞれ 32.1 mN/m ($P=10$ MPa, $T=308.1$ K での値) (Chiquet *et al.*, 2007), および 0° と仮定した。

図 6 に、計測値と理論値の比較を示す。ここでは、粒径が相対的に大きな $5\mu\text{m}$ および $10\mu\text{m}$ の試料において、計測値と理論値の良好な一致がみられるのに対して、粒径が $0.2\sim 1\mu\text{m}$ の試料については、理論値と比較して計測値が大きく減少している。このような理論値からの乖離の原因

図 4 超臨界 CO₂ に対するスレッシュホールド圧の粒径依存性

図 5 スレッシュホールド圧と浸透率の関係

図 6 スレッシュホールド圧の計測値と理論値の比較

としては、試料内部での優先的な流路の形成を伴う複雑なポアスロット構造、すなわち、不均質性の効果に関係している可能性がある。これに関しては、今後、同じ粒径で孔隙率を種々に変動させた試料を作製し、SEM 観察に基づいて、孔隙率とポアスロット径の関係について、粒径ごと

の特性を検討する必要がある。一方で、理想的なパッキングに至っていないケースでは、理論値の算出にも誤差が生じ得る。すなわち、式 (3) は、いくつかのパッキングタイプに基づいて、 r と d の比を ϕ の関数として表わしたものであるが、今回の試料のように理想的なパッキングになっていないものについては、真値から外れることも考えられる。

これに対して、式 (1) における θ についても議論の余地がある。すなわち、今回の計算では化学組成の効果は考慮に入れず、従来炭化水素系において一般的な完全に水に濡れた状態 ($\theta = 0^\circ$) を仮定しているが、実際のカメラ映像からは、ブレークスルー後の焼結体試料表面上で、超臨界 CO_2 が比較的良好な濡れ性を示している様子が確認されている。これに関しては、超臨界 CO_2 と試料の界面に、薄い水層が存在している可能性も否めないため、一概には判定できない。しかしながら、 θ の値を大きくする（試料に対する超臨界 CO_2 の濡れ性を良くする）ことにより、スレッシュリッド圧の計算値が劇的に小さくなる点は重要である。これらの事実、少なくとも CO_2 系では、種々の鉱物表面および環境条件における正確な θ の値の整備に加えて、理論値自体にも検証が必要であり、実験値が正しい場合には、超臨界 CO_2 は予想以上にキャップロック内を浸透しやすいという結論に至ることを示唆している。いずれにしろ、今回の実験では、1 つの粒径について各 1 回しか実験を行っていないため、複数の焼結体試料を用いてスレッシュリッド圧のデータの蓄積を図ることが急務である。その結果、今回図 5 で初めて得られたデータに対して、改めて定量的な精度の向上が可能になるであろう。

5. ま と め

本研究では、 CO_2 地中貯留におけるキャップロックのシール性能評価に関連して、地中貯留の環境条件下 (10 MPa, 40°C) において、超臨界 CO_2 に対するスレッシュリッド圧の測定を行った。この際には、天然岩石のスレッシュリッド圧のばらつきに対して理論的な制約を与えるために、粒径を制御したシリカ粒子焼結体試料を作製し、種々の粒径についてスレッシュリッド圧と浸透率の関係を求めた。その結果、均一粒径 ($0.2 \sim 10 \mu\text{m}$) の焼結体のスレッシュリッド圧は粒径の減少とともに増加することが確認された。また、両対数プロット上でスレッシュリッド圧と浸透率の間に良好な直線関係が得られたが、これは均質岩石におけるスレッシュリッド圧の基準値付近に相当すると考えられる。これまで粒子構造とシール性能の関係を定量的に解析した研究はほとんどなく、 CO_2 地中貯留の評価のみならず、石油探鉱分野への応用の観点からも、本研究の意義は高いと考えられる。

本研究の最終的な目的は、焼結体試料と岩石のスレッシュリッド圧の比較に基づいて、スレッシュリッド圧の変動に及ぼす各種因子の効果を定量的に明らかにすることである。その結果、キャップロックが取り得るスレッシュリッド圧の範囲を推定することが可能となる。逆に、岩石内部の

ポアスロート構造を予測するために、開発した手法を適用することも有効である。したがって、天然へのより現実的な応用を考慮に入れると、今後は、異なる粒径の粒子の配合により、孔隙率を種々に変動させた試料の測定が必要となる。一方で、特に泥岩を初めとする岩石では、構成鉱物の形状は球形ではなく、大きな異方性を有することが知られている。球状近似からより複雑な形状への展開を図るために、形状効果の解析も今後の重要な課題である。

謝 辞

本研究は、日本 CCS 調査株式会社からの平成 20 年度委託研究「漏洩リスク評価のための基礎研究」、および財団法人地球環境産業技術研究機構が経済産業省から補助金の交付を受けた平成 21 年度「二酸化炭素固定化・有効利用技術等対策事業（二酸化炭素貯留隔離技術研究開発）」の一部として行った。本稿の執筆に当たり、シンポジウムでの発表機会を与えて下さった石油技術協会の関係者の方々に厚く御礼申し上げます。また、多数の有用なコメントをいただきました匿名の 2 名の査読者の方に、心より感謝申し上げます。焼結体試料の作製および評価においては、株式会社創知の本多克也氏および東京工業大学の川路 均准教授のご助力を得た。ここに記して謝意を表します。

引 用 文 献

- Bachu, S. and Bennion, D.B., 2009 : Interfacial tension between CO_2 , freshwater, and brine in the range of pressure from (2 to 27) MPa, temperature from (20 to 125°C), and water salinity from (0 to 334 000) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. *J.Chem. Eng. Data*, **54**, 765–775.
- Bear, J., 1972 : *Dynamics of fluids in porous media*, American Elsevier.
- Chalabaud, C., Robin, M., Lombard, J.-M., Martin, F., Egermann, P. and Bertin, H., 2009 : Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO_2 storage. *Adv. Water Resources*, **32**, 98–109.
- Chiquet, P., Daridon, J.-L., Broseta, D. and Thibeau, S., 2007 : CO_2 /water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO_2 geological storage. *Energy Conv. Manag.*, **48**, 736–744.
- Chun, B.-S. and Wilkinson, T., 1995 : Interfacial tension in high-pressure carbon dioxide mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4371–4377.
- da Rocha, S.R.P., Harrison, K.L. and Johnston, K.P., 1999 : Effect of surfactants on the interfacial tension and emulsion formation between water and carbon dioxide. *Langmuir*, **15**, 419–428.
- Dewhurst, D.N., Jones, R.M. and Raven, M.D., 2002 : Microstructural and petrophysical characterization of Muderong Shale : application to top seal risking. *Petrol. Geosci.*, **8**, 371–383.
- Dickson, J.L., Gupta, G., Horozov, T.S., Binks, B.P. and Johnston, K.P., 2006 : Wetting phenomena at the CO_2 /water/glass interface. *Langmuir*, **22**, 2161–2170.

- Hebach, A., Oberhof, A., Dahmen, N., Kögel, A., Ederer, H. and Dinjus, E., 2002 : Interfacial tension at elevated pressures – measurements and correlations in the water + carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 1540–1546.
- Hildenbrand, A., Schlömer, S. and Krooss, B.M., 2002 : Gas breakthrough experiments on fine-grained sedimentary rocks. *Geofluids*, **2**, 3–23.
- IPCC, 2005 : Benson, S. and Cook, P. (Coordinating lead authors), Underground geological storage. In Metz, B., Davidson, O., Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., eds. : *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, 195–276.
- Jho, C., Nealon, D., Shogbola, S. and King, Jr., A.D., 1978 : Effect of pressure on the surface tension of water : Adsorption of hydrocarbon gases and carbon dioxide on water at temperatures between 0 and 50°C. *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 141–154.
- Li, S., Dong, M., Li, Z., Huang, S., Qing, H. and Nickel, E., 2005 : Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks : implications for the security of long-term CO₂ storage in the Weyburn field. *Geofluids*, **5**, 326–334.
- Li, Y., Pham, J.Q., Johnston, K.P. and Green, P.F., 2007 : Contact angle of water on polystyrene thin films : effects of CO₂ environment and film thickness. *Langmuir*, **23**, 9785–9793.
- Massoudi, R. and King, Jr., A.D., 1974 : Effect of pressure on the surface tension of water. Adsorption of low molecular weight gases on water at 25°C. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2262–2266.
- Nakayama, K. and Van Siclen, D.C., 1981 : Simulation model for petroleum exploration. *AAPG Bull.*, **65**, 1230–1255.
- Nobakht, M., Moghadam, S. and Gu, Y., 2007 : Effects of viscous and capillary forces on CO₂ enhanced oil recovery under reservoir conditions. *Energy Fuels*, **21**, 3469–3476.
- Pittman, E.D., 1992 : Relationship of porosity and permeability to various parameters derived from mercury injection – Capillary pressure curves for sandstone. *AAPG Bull.*, **76**, 191–198.
- Plug, W.-J. and Bruining, J., 2007 : Capillary pressure for the sand-CO₂-water system under various pressure conditions. Application to CO₂ sequestration. *Adv. Water Res.*, **30**, 2339–2353.
- Ren, Q.-Y., Chen, G.-J., Yan, W. and Guo, T.-M., 2000 : Interfacial tension of (CO₂+CH₄) + water from 298 K to 373 K and pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 610–612.
- Schlömer, S. and Krooss, M., 1997 : Experimental characterisation of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks. *Mar. Petrol. Geol.*, **14**, 565–580.
- Schwalter, T.T., 1979 : Mechanics of secondary hydrocarbon migration and entrapment. *AAPG Bull.*, **63**, 723–760.
- Siemons, N., Bruining, H., Castelijns, H. and Wolf, K.-H., 2006 : Pressure dependence of the contact angle in a CO₂-H₂O-coal system. *J. Colloid Interface Sci.*, **297**, 755–761.
- Tewes, F. and Boury, F., 2004 : Thermodynamic and dynamic interfacial properties of binary carbon dioxide-water systems. *J. Phys. Chem., B*, **108**, 2405–2412.
- Yang, D., Tontiwachwuthikul, P. and Gu, Y., 2005 : Interfacial tensions of the crude oil + reservoir brine + CO₂ systems at pressures up to 31 MPa and temperatures of 27°C and 58°C. *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1242–1249.
- Yang, D., Gu, Y. and Tontiwachwuthikul, P., 2008 : Wettability determination of the reservoir brine-reservoir rock system with dissolution of CO₂ at high pressures and elevated temperatures. *Energy Fuels*, **22**, 504–509.