多孔質体内の毛細管力による液体浸出挙動の基礎研究

—二次元ネットワークモデルによる解析—

千田 侑*・酒井 昇*・田中 正三*

(昭和58年12月5日受付, 59年5月17日受理)

A Fundamental Study of Capillary Penetration in a Porous Medium —A Two-Dimensional Network Model—

By

Tadashi CHIDA, Noboru SAKAI and Shozo TANAKA

Abstract: Capillary penetration in a porous medium is analyzed mathematically by using a two-dimensional network model. In the model, a porous material is assumed to be a network which is composed of many cylindrical pore segment of different diameters and equal lengths.

The theoretical liquid saturation in a granular bed is equal to 100% when the height of capillary rise is lower than almost the half of the equilibrium height. However, when the capillary rise is higher than almost the half, the saturation remains less than 100%, and decreases gradually with increasing of the height.

This fact is confirmed in the experiments using a glass granular bed with water, kerosene and ethyl-acetate.

1. 緒 言

石油貯留層内における流動挙動を解明するためには、なんらかの数学モデルにより層内の孔隙構造を表現する必要がある、従来から孔隙を毛細管の束と考えるいわゆる毛細管束モデルが多く使用されている (RITTER and DRAKE, 1945; PURCELL, 1949; BURDINE *et al.*, 1950; 山崎ら, 1983)。しかし、毛細管束モデルでは毛細管同士の間隙の効果が無視されており、複雑な孔隙構造を十分よく表現しているとは思われない。

このような複雑な孔隙構造を表現するモデルとして、FATT (1956), DULLIEN (1979), ANDROUTSOPOULOS *et al.* (1979), そして MANN *et al.* (1981) により網目状の孔隙からなるネットワークモデルが考えられ、石油貯留層への適用が試みられている。このネットワークモデルは構造が複雑となるため、解析はややめんどろとなるが、実際の孔隙構造をある程度表現しており、二・三次回収で問題となる回収率の推算などに使用可能と思われる。著者らも前報 (千田・田中, 1983) において、ネ

ットワークモデルを用いることにより多孔質体の細孔分布と浸透率の相関関係を明らかにし、さらに細孔分布と Purcell 係数との相関関係についても明らかにした。

このようにネットワークモデルは多孔質体の構造を表現するモデルとして十分使用可能と思われるが、さらに種々の問題への適用性を検討しなければならない。本論文ではその一環として多孔質体への毛細管力による液体の浸透挙動に対するネットワークモデルの適用について検討した。貯留岩にとって毛細管力・飽和率関係は重要な性質であって毛細管力による液体の浸透挙動は例えば FATT (1956), THOMEER (1960), DULLIEN *et al.* (1977) などにより検討されているが、かならずしも十分な解明はなされていない。本論文はネットワークモデルを用いて新たな観点から検討を行ったものである。

2. ネットワークモデル

いま固体粒子の充填体とみなすことのできる多孔質体を考える。この多孔質体中の孔隙内を液体が上昇するとき、液体に作用する圧力差 ΔP は毛管力および重力を考慮して次式となる。

* 東北大学工学部

$$\Delta P = 4\gamma \cos \theta / d_p - \rho g h \quad (1)$$

ここに、 γ は表面張力、 θ は接触角、 ρ は密度、 g は重力加速度、 h は高さである。また d_p は細孔の直径であって、個々の孔隙により異なった値をとる。 d_p の代表値として次式で定義される水力直径 $\bar{d}_p$

$$\bar{d}_p = 4\varepsilon / S(1-\varepsilon) \quad (2)$$

そして高さの代表値として次式で示される平衡高さ h_e

$$h_e = 4\gamma \cos \theta / \rho g \bar{d}_p \quad (3)$$

を用いて(1)式を無次元化すると次のようになる。

$$P = 1/D - H \quad (4)$$

ただし、 $P = \Delta P / \rho g h_e$ 、 $D = d_p / \bar{d}_p$ 、 $H = h/h_e$ 、 ε は孔隙率、 S は比表面積であり次式で表される。

$$S = 6/\phi_c D_p \quad (5)$$

ここに、 ϕ_c は形状係数、 D_p は多孔質体を粒子の充填体とみなしたときの粒子の平均直径である。

次に、前報(千田・田中, 1983)と同様、多孔質体を図1に示すような一定の長さの細孔セグメントよりなる二次元ネットワークにより表現する。このネットワークは水平方向 J_m 個、垂直方向 I_{mm} 個の細孔セグメントよりなっており全セグメント数 M は

$$M = 2J_m I_{mm} + I_{mm} - J_m \quad (6)$$

である。各セグメントの長さ Δh は平衡高さを I_m 等分したものに等しい、すなわち、

$$\Delta h = h_e / I_m \quad (7)$$

とする。常に $I_{mm} > I_m$ である。セグメント長さを無次元長さ ΔH で表現すれば次式となる。

$$\Delta H = \Delta h / h_e = 1/I_m \quad (8)$$

またセグメントの直径は前報と同様にして次のように定める。すなわち、図2のように最小直径 $D_{\min}$ 、最大直径 $D_{\max}$ を必要な大きさにとり、領域 $[D_{\min}, D_{\max}]$ を $D_1, D_2, \dots, D_{N-1}$ により N 個の小区間に分割する。各セグメントはかならずいづれかの小区間に属しているはず

図2 孔隙直径区間 $[D_{\min}, D_{\max}]$ の分割法

であり、本モデルでは各セグメントの所属区間を擬似乱数を用いて決定する。つまり擬似乱数を用いて平均 M/N 個のセグメントを各小区間に分配するものとする。このとき分割点 $D_1, D_2, \dots, D_{N-1}$ の決定法は次のようにする。つまり、もし孔隙径分布密度関数 $f(D)$ がわかれば、積分 $\int_{D_{n-1}}^{D_n} f(D) dD$ ($n=1, 2, \dots, N$ ただし $D_0 = D_{\min}$, $D_N = D_{\max}$) が、 n によらず一定値 $1/N$ となるように D_n ($n=1, 2, \dots, N-1$) を決定すればよい。もし孔隙径分布が未知であれば、 D_n ($n=1, 2, \dots, N-1$) の決定は後述する実験結果との比較から試誤法により求める必要がある。このことは実験結果との比較から逆に孔隙径分布を推定することを意味する。各小区間に分配されたセグメントがその小区間でどのような直径の値をとるかは等確率であると仮定し、各セグメントの直径はその小区間で擬似乱数を用いて定める。図1で各セグメントの所に示してある数字が上述のようにして求めた直径の値を一例として示したものであり、表現の都合上実際の値を10倍し小数点以下を切り捨てた値で記してある。つまり例えばセグメントの真の無次元直径が0.915であるとき図1のネットワーク上では単に9と表現されている。

3. 浸透量の計算法

上述のようにして作成したネットワークにおいて、次のようにして液体の浸透割合を計算する。まず垂直方向にみて最下端 ($i=1$) にあたる垂直セグメント (例えば図1において最下端にある直径 8, 12, 11……のものがこれにあたる) から計算を始める。すなわち $i=1$ において各セグメントの無次元直径 D および無次元高さ H が与えられているから(4)式より無次元圧力差 P の値を求めることができ、求めた P の値が正であれば液体はそのセグメントに完全に浸透すると考えることができる。もし負であればそのセグメントの高さ H まで液体は浸透できない。その場合(4)式から逆に $P=0$ となる H

$$H = 1/D \quad (9)$$

を求めれば、その高さ H がそのセグメントにおける浸透高さとなる。次に水平セグメント (例えば図1において直径 11, 10, ……のものがこれに相当する) については、 $P > 0$ の条件を満足し、しかも隣接するセグメントの少なくとも一つに液体が満されているとき、液体の浸透が起こるものとする。このようにして $i=1$ における全セグ

図1 ネットワークモデル

メントに浸透する液体量を算出できる。

次に $i=2$ にあるセグメントについて計算する。いま説明を簡単にするため、ネットワークを簡約化した図3を考える。各セグメントにかっこ付きで示したような番号付けをしたとき、 $i=2$ に属するセグメントは垂直セグメント(6),(7)および(8)である。いま $i=1$ における計算を終了した段階で仮にセグメント(3)のみに完全に液体が浸透し、(1),(2),(4)および(5)には完全な液体浸透はなかったものとする。このような仮定のもとに $i=2$ の垂直セグメントに関する計算を考えると、まずセグメント(6)では隣接するセグメント(1)および(4)に液体は完全に浸透しておらず、(6)への液体の浸透は起こりえない。セグメント(7)についても同様である。しかしセグメント(8)についてはそれに隣接するセグメント(3)に液体が浸透しており(8)への液体の浸透は可能である。そこで $i=1$ の場合と同様に P を計算し液体が浸透可能かどうか判定すればよい。いま(8)への完全な液体浸透が可能であるという仮定のもとに $i=2$ の水平方向セグメントに関する計算にうつる。図3における $i=2$ の水平方向セグメントは(9)および(10)である。セグメント(9)はこの段階で隣接するセグメントが液体で満たされていないので、(9)への液体の浸透はない。セグメント(10)に関しては隣接するセグメント(8)が液体で満たされているので浸透可能であり、(4)式を用いて液体浸透可能かどうかを判定することになる。もしセグメント(10)へ液体が浸透可能であれば改めてセグメント(9)への液体の浸透可能性を判定することになる。水平方向セグメント(9),(10)へ液体が浸透すれば垂直方向セグメント(6),(7)へも液体は浸透可能になると考えて(4)式を用いて浸透可能性を判定する。 $i=2$ の計算終了後、上方($i=2$)のセグメント(例えば図3におけるセグメント(6),(7))が液体で満たされていることにより下方($i=1$)のセグメント(例えば図3におけるセグメント(4))に液体の浸透が可能となることも考慮するため、 $i=1$ に戻って再計算を行う。 $i=1$ に関する計算が終了後さらに必要があれば $i=2$ に関する計算を行う。このような計算を繰り返し行い収束した段階で $i=3$ の計算に移る。 $i=3$ に関する計算結果によっては、 $i=2$ そして $i=1$ に関する再計算が必要となることは上述の $i=2$ の場合と同様である。以下同様の計算を垂直方向に $i=4, 5, \dots$ と浸透が不可能となる高さまで繰り返して行く。このようにして求めた各 i の値における浸透量計算値 Δw をそこにおける浸透しうる全量 ΔW (全てのセグメントに完全に液体が浸透したと考えたときの全浸透量)で割った局所浸透割合 ϕ_i

$$\phi_i = \Delta w / \Delta W \quad (10)$$

図3 ネットワークの一部分の図式表示、カッコ付きの数字はセグメントの通し番号、○印は液体が完全に浸透したセグメント、×印は浸透不完全なセグメントを示す。

図4 モデル計算結果

を計算し、その値を示したのが図4の実線および点線である。前述したように、本モデルは乱数を用いており、計算ごとに結果が異なるので、同じ計算を10回ずつ2度にわたって行い、その平均値を示したのが実線および点線である。計算条件は $I_m=10$, $I_{mm}=13$, $J_m=9$, $M=238$, $N=20$, $D_{min}=0.01$, $D_{max}=2.3$ (後述の実験における充填粒子の直径に相当)であり、小区間の分割点 D_n は計算結果が後述の実験結果と一致するよう試誤法により以下のように決定した。すなわち、 $D_1, D_2, \dots, D_{10}$ の値は、0.5, 0.9, 0.94, 0.96, 0.975, 0.985, 0.995, 1.0, 1.005, 1.015, 1.025, 1.04, 1.06, 1.085, 1.11, 1.135, 1.16, 1.19, そして1.25である。前述したように本モデルでは擬似乱数を用いた計算であるから、これらの値は確定的には定まらず、それぞれの値は多少の幅を持つことは避けられない。 H と ϕ_i の全体としての傾向が後述する実測値と一致するように $D_1, D_2, \dots, D_{10}$ の値は定められている。これらの値が決定されれば孔隙径分布を決定することができ、毛細管力による浸透量から孔隙径分布を推定できるのである。

図4からわかるように、 H が概略0.5以下ではセグメント中にはほぼ完全に液体が浸透しているが、それ以上になると液の浸透不可能なセグメントが存在するようになる。無次元高さ $H=1$ において局所浸透割合 ϕ_i は急激に減少するが $H>1$ であってもわずかながら液体浸透が

可能である。

4. 実験

実験に用いた多孔質体は、ガラス管の底部にステンレス網（100メッシュ）を接着し、その上に平均径0.3mmのガラスビーズを約10mm充填し、さらに平均径0.1mmのガラスビーズを電磁振動させながら必要な高さだけ充填することにより作成した。図5に示すようにこのガラス管を自記式自動天秤につり下げながらガラス管底部を液体に浸す。多孔質体内を液体が上昇し、外部液体の液面と等しい高さになったときを測定開始点とし、以後浸透液重量および液面からの浸透高さを測定する。液体の浸透高さはガラス管断面全体にわたって一様でないので目測による平均値として浸透高さを求めた。

図5 実験装置の概略図

表1 液体の物性

	密度 (g/cm^3)	動粘度 ($\text{cp}/\text{g}/\text{cm}^3$)	表面張力 (dyne/cm)
水	1.0	1.0	72
ケロシン	0.8	1.85	26
酢酸エチル	0.874	0.503	24

なお、ガラスは管内径4, 8, 10mmの3種類のものを用いたが、本実験範囲内で太さの影響はほとんどみられなかったので以後の実験は全て内径8mmのものについて行った。また、液体の物性を変化させるため実験液体としては水、ケロシン、酢酸エチルの3種を用いたが、その物性値を表1に示す。

5. 結果および考察

浸透重量 w および浸透高さから孔隙率を考慮して得られる理論浸透量 W を用いて平均浸透割合 $\phi = w/W$ を計算し図6に示した。無次元高さ H の計算に用いた平衡高さ h_e はDULLIEN *et al.* (1977), 岡田ら(1982)と同様にして浸透時間 t と浸透高さ h の実験結果から計算した dh/dt 対 $1/h$ のプロットから求めた。図6からわかるよ

図6 実験結果

うに $H=0.5$ 程度までは平均浸透割合はほぼ100%であるが $H>0.5$ では浸透が不完全となっている。つまり、 $H>0.5$ では、液体の浸透できなかった部分に空気が気泡として残ってしまうものと考えられる。また、同図から H 対 ϕ の関係は液体の種類つまり液の物性に依存しないことがわかり、この関係は多孔質体の構造により定まるものと思われる。

次に高さ対浸透割合の関係をより明確にするため、以下の計算を行なった。すなわち、多孔質体高さ Δh に浸透可能な理論量を ΔW 、実際に浸透した量を Δw として局所浸透割合 $\phi_l = \Delta w / \Delta W$ を実験データの数値微分から求めて示したのが図7中のプロットである。数値微分によっているのでややばらつきは大きい、局所浸透割合 ϕ_l が無次元高さ H により大きく変化していることが明確となっている。図7中の実線および点線は図4のものと同一モデル計算結果であるが、この計算結果は実験結果の傾向をよく表しており、ネットワークモデルにより多孔質構造を十分表現しえることがわかる。つまりネットワークモデルは前報(千田・田中, 1983)に示したような浸透率の評価に使用できるだけでなく、毛細管力による液体浸透挙動をも表しえることがわかる。

図7 実験結果とモデル計算結果の比較

6. 結 言

二次元ネットワークモデルにより多孔質構造を表現し、毛細管力による液体の浸透挙動を解析した。その結果、モデル計算値は実験結果を極めてよく表現しえることがわかり、二次元ネットワークモデルにより多孔質構

造を表現しうることが明らかとなった。

謝 辞

研究を進めるにあたり下飯坂潤三教授（東北大学工学部資源工学科）から有益な御助言をいただいた。また、実験を行うにあたり、佐野和仁（現小野田セメント）並びに細久浩志（現福島大学経済学部）両氏、さらに結果の整理にあたり、田中桂助手（東北大学工学部資源工学科）の助力をいただいた。記して謝意を表する次第である。

記号の説明

D : 無次元直径 ($=d_p/\bar{d}_p$)
 $D_{\min}$: 最小の無次元直径
 $D_{\max}$: 最大の無次元直径
 D_n : 領域 $[D_{\min}, D_{\max}]$ の分割点
 d_p : 充填粒子の平均直径
 $\bar{d}_p$: 孔隙直径
 $\bar{d}_p$: 平均孔隙直径
 $f(D)$: 孔隙径分布密度関数
 g : 重力加速度
 H : 無次元高さ ($=h/h_e$)
 ΔH : 無次元セグメント長さ
 h : 高さ
 h_e : 平衡高さ ($=4\gamma \cos \theta / \rho g \bar{d}_p$)
 Δh : セグメント長さ
 I_m : 平衡高さに相当するセグメントの数
 I_{mm} : ネットワーク垂直方向のセグメント数
 J_m : ネットワーク水平方向のセグメント数
 M : 全セグメント数
 N : 小区間の数
 P : 無次元圧力差 ($=\Delta P / \rho g h_e$)
 ΔP : 圧力差
 S : 比表面積 ($=6/\phi_c D_p$)
 t : 時間
 W : 理論浸透量
 w : 浸透量
 γ : 表面張力
 ε : 孔隙率
 θ : 接触角
 ρ : 密度

ϕ : 浸透割合

ϕ_i : 局所浸透割合

ϕ_c : 形状係数

参 考 文 献

- ANDROUTSOPOULOS, G.P. and MANN, R. (1979): Evaluation of Mercury Porosimeter Experiments Using a Network Pore Structure Model. *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 1203.
- BURDINE, N.T., GOURNAY, L.S. and REICHERTZ, P. (1950): Pore Size Distribution of Petroleum Reservoir Rocks. *Trans. AIME*, **189**, 195.
- 千田 信・田中正三(1983): ネットワークモデルによる孔隙構造と浸透率の相関関係の解析. 石技誌, **48**, 449.
- DULLIEN, F.A.L., EL-SAYED, M.S. and BATRA, V.K. (1977): Rate of Capillary Rise in Porous Media with Nonuniform Pores. *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 497.
- DULLIEN, F.A.L. (1979): "Porous Media—Fluid Transport and Pore Structure", Academic Press, N.Y.
- FATT, I. (1956): The Network Model of Porous Media I. Capillary Pressure Characteristics. *Trans. AIME*, **207**, 144.
- MANN, R., ANDROUTSOPOULOS, G.P. and GOLSHAM, H. (1981): Application of a Stochastic Network Pore Model to Oil-Bearing Rock with Observations Relevant to Oil Recovery. *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 337.
- 岡田 茂・八嶋三郎 (1982): 粉体層の構造因子と毛管力. 日本鉱業会誌, **98**, 1147.
- PURCELL, W.R. (1949): Capillary Pressures—Their Measurement Using Mercury and The Calculation of Permeability Therefrom. *Petr. Tech.*, **1**, 39.
- RITTER, H.L. and DRAKE, L.C. (1945): Pore Size Distribution in Porous Materials. *Ind. Eng. Chem., An. Ed.*, **17**, 782.
- 山崎豊彦・内藤 健一・中村新・山川洋一郎(1983): Berea 砂岩の孔隙径分布と浸透率の関係について, 石技誌, **48**, 129.