多孔質砂岩中の定常流動状態における 水-超臨界 CO₂ 系の相対浸透率

小 暮 哲 也* 北 村 圭 吾* 山 田 達 也**
西 澤 修* 薛 自 求*

Relative Permeability of Water and Supercritical CO₂ System under Steady-state Flow Conditions in Porous Sandstones

Tetsuya KOGURE*, Keigo KITAMURA*, Tatsuya YAMADA**,
Osamu NISHIZAWA* and Ziqiu XUE*

Abstract

Relative permeability curves of water and supercritical CO₂ (scCO₂) were obtained for two porous sandstones under steady-state flow conditions. The present measurements provide accurate relative permeability values for water and scCO₂, which is important to better understand the behavior of CO₂ injected into the deep saline aquifer when carrying out carbon dioxide capture and storage (CCS).

We have developed a new method for measuring the volume of scCO₂ and water under the same pressure and temperature conditions as in the porous rock employing a high-pressure water-CO₂ separator. Water saturation in the sandstone was determined with a mass balance analysis measuring changes of the surface boundary between water and scCO₂. We measured Berea sandstone and Tako sandstone, which were cored and shaped into a cylinder form. The mixed fluid of water and scCO₂ was injected into a rock sample that was previously saturated with CO₂-saturated water. The flow volumes of the water and scCO₂ were measured for different saturation conditions by changing the mixing ratio of the fluids at the sample inlet. All measurements were made at 40°C and 10 MPa, including those for the water-CO₂ separator. The injection flow rate was 0.5 ml/min. By plotting the ratios of water and scCO₂ of the inflow and outflow with respect to elapsed time, we can determine whether the flow is steady or unsteady.

The relative permeability curve is obtained by plotting the relative permeability values with respect to the degree of water saturation. The results for Berea sandstone suggest that the relationship between relative permeability and the relative saturation of water and scCO₂ correspond well to those of the previous study. However, the results for Tako sandstone deviate from the predicted curve of the previous study. This is likely to be due to the heterogeneity of Tako sandstone.

Key words : relative permeability measurement, steady-state methods, supercritical CO₂, laboratory experiment, Carbon Capture and Storage

キーワード : 相対浸透率測定, 定常法, 超臨界 CO₂, 室内試験, 二酸化炭素回収貯留

* (財) 地球環境産業技術研究機構 CO₂ 貯留研究グループ

** 京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻

* CO₂ Storage Research Group, Research Institute of Innovative Technology for the Earth, Kizugawa, 619-0292, Japan

** Department of Civil and Earth Resources Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto, 615-8540, Japan

I. はじめに

二酸化炭素回収貯留 (Carbon Capture and Storage: CCS) 事業においては、圧入された二酸化炭素 (CO₂) の地中での広がりを予測することが重要である。圧入された CO₂ は、もともと地中に存在した水 (古海水) を置換、あるいは水に溶解しながら移動する。このように実際の地下では CO₂ と水の割合はさまざまに変化しながら移動するので、貯留層を構成する多孔質岩石中の CO₂ と水の挙動をシミュレーションによって把握するためには、岩石中での混合流体の移動を記述するパラメータが必要となる。岩石中での流体移動特性 (岩石の輸送特性) を示すパラメータは浸透率であるが、二つ以上の流体が混じり合ったものに対しては、各流体の浸透率と岩石の浸透率との比率を示した相対浸透率が使われる。相対浸透率は岩石中の流体の混合比 (相対飽和度) に応じて変化し、相対飽和度と相対浸透率の関係を表す相対浸透率曲線は、石油や天然ガス貯留層の生産予測あるいは二次回収量の予測のため、これまで多くの岩石について計測が行われている (例えば, Rose, 1987; Honarpour and Mahmood, 1988)。

CO₂ の貯留対象層は地下 1000 m 程度であり、およそ 40℃・10 MPa (100 気圧) の環境である。この環境下で CO₂ は超臨界状態として存在する。そこで、貯留層の温度・圧力条件を模した室内実験を行い、水-超臨界 CO₂ 系の相対浸透率曲線が得られれば、貯留層内の超臨界 CO₂ の挙動に関する正確なシミュレーションが可能となる。しかし、石油・天然ガス開発分野における水-油 (-ガス) 系に比べ、水-超臨界 CO₂ 系の相対浸透率曲線では、信頼できる結果はこれまで得られていない。後述するように、相対浸透率曲線の計測法には定常法と非定常法があるが、どちらの方法も岩石から流出した各流体の体積を、岩石が置かれた場所と同じ条件下で正確に計測する必要がある。通常、岩石試料から流出した水と CO₂ の混合流体は、気液分離装置のなかで水と CO₂ に分離されてそれぞれの体積が測定される。超臨界 CO₂ を用いる場合は、温度と圧力が臨界点 (31.1℃,

7.4 MPa) を超える必要がある。しかし、多くの研究では耐圧化されていない気液分離装置が用いられていたため、岩石を通過した CO₂ は気液分離装置内での圧力の減少によって気体となり体積が変化し、同時に脱気作用によって水に溶けていた CO₂ の一部が気液分離装置内に放出される。このため、岩石を透過した超臨界 CO₂ と CO₂ 飽和水の体積は補正によって求めることになるが、気-液二相が平衡状態になっているかなど依然不確定な要因が残り、正確に測定できない。両者の正確な体積を得るためには、流動試験系内全体で温度・圧力条件を一定にすればよい。参考のため、圧力 10 MPa・温度 40℃ の試験条件と、室温 (18℃ および 25℃) での水と CO₂ の体積比を表 1 に例示する。圧力を保持した場合でも常温に戻すと、温度低下による CO₂ 溶解度の上昇と体積の減少により、岩石を通過したときの状態に対して、水の体積はほぼ変化しないものの、CO₂ の体積は最大約 40% 減少する。その結果、岩石通過時に比べて水の割合が大きくなる。表 1 から、CO₂ の体積の減少率は水と CO₂ の混合比の大きさによって異なり、CO₂ が少ないほど CO₂ の体積の減少率が大きいことがわかる。実際に貯留候補地の岩石を用いて相対浸透率を測定する際には、現場の地下水の成分に似せた模擬地下水を用いる。模擬地下水にはナトリウムなどの物質が溶解しているため、補正を行うためには個別の塩水に対応した溶解度が必要となり、水および CO₂ の体積を補正することはますます難しくなる。

今後 CCS の分野でますます重要となる水-超臨界 CO₂ 系の相対浸透率をより正確に測定するためには、耐圧化され温度制御された気液分離装

表 1 圧力 10 MPa のときの、温度 18, 25, 40℃ における水と CO₂ の体積の割合。

Table 1 Ratio of volume of water and CO₂ at 10 MPa for temperatures of 18, 25, and 40℃.

Temperature, °C	Ratio between Water and CO ₂ (ml: ml)		
18	93.6 : 6.4	58.3 : 41.7	13.3 : 86.7
25	92.8 : 7.2	56.7 : 43.3	12.6 : 87.4
40	90 : 10	50 : 50	10 : 90

置のほうが、簡便さと正確さの点で優れている。ここでは、この装置による水-超臨界 CO_2 系の相対浸透率曲線の測定方法を紹介する。同時に、測定結果を従来の結果と比較し、多くのシミュレーションで相対浸透率の予測に使われていた Brooks-Corey 式の適合性とパラメータの意味について議論する。

II. 相対浸透率測定の概要と諸問題

1) CCS における相対浸透率測定の意義

岩石の輸送特性を示す浸透率はその岩石に固有の値であり、空隙径の分布、空隙の結合で形成される流路の形状や流体-鉱物間の化学反応など岩石に関わるさまざまな要因に依存する。岩石が一種類の流体で飽和したときに測定された浸透率は絶対浸透率と呼ばれ、流体の種類に依存しない。しかし、空隙が二種類あるいはそれ以上の流体によって飽和しているとき、空隙中の各流体の飽和度によりそれぞれの流体に対する浸透率が変化する。例えば、空隙中に水と CO_2 が存在する岩石のなかを、水と CO_2 が流れる場合を考える (図 1a)。岩石のなかには水や CO_2 の流路が形成されているが、同時に周囲を別の流体で囲まれ動けなくなった (トラップされた) 水や CO_2 も存在する。このとき、 CO_2 の流路のなかに動きの遅い水の塊があると CO_2 の流れを妨げるので、 CO_2 は本来の速度で空隙中を移動できなくなり、実効的な流路は狭くなる。逆に、水の流れのなかにトラップされた CO_2 が存在すれば、水は CO_2 を避けて流れるため、水の実効的な流路も狭くなる。このように、流体が混在すると双方の浸透率は絶対浸透率より小さくなる。それぞれの流体の浸透率は有効浸透率と呼ばれ、両者が空隙中で占める体積の割合に応じて変化する。

絶対浸透率に対する有効浸透率の割合が相対浸透率である。岩石中の水飽和度に対する相対浸透率の変化を表したものを相対浸透率曲線と呼ぶ。典型的な相対浸透率曲線の例を図 2 に示す。図 2 中の実線および破線は、水および気体あるいは油の相対浸透率曲線を表す。図 2a は水-気体系、図 2b は水-油系の相対浸透率曲線である。水の

図 1 岩石の粒子間を移動する二相流の概念図。(a) 水と CO_2 が同時に圧入されたときの流れ。(b) CO_2 の圧入による水の置換。二相流下では、お互いの流動を邪魔しあうためにそれぞれの流体の浸透率が低下する。

Fig. 1 Conceptual diagrams of two immiscible fluids flow in inter-particle spaces of a rock. (a) Flow generated by the simultaneous injection of water and CO_2 . (b) Displacement of water due to injection of CO_2 . The trapped area decreases fluid-flow cross-sections in both flow paths, causing decreases of both permeabilities.

相対浸透率は水飽和度 (Water saturation: S_w) の増加とともに大きくなり、気体 (油) の相対浸透率は気体 (油) の飽和度 ($1 - S_w$) の増加に伴い大きくなる。すなわち、ある流体の飽和度が大きいほど相対浸透率が大きくなり、その流体は岩石中を移動しやすくなる。逆に、飽和度が小さいとき、相対浸透率も小さい。岩石中に流体が混在することによりお互いの流動を邪魔するため、各流体の相対浸透率を足し合わせても 1 にはならず 1/10 程度に小さくなることもある (例えば, Berg *et al.*, in press)。

相対浸透率曲線は流体の種類によって形状が異なる。例えば、水-気体系の場合、水で飽和した状態から気体が圧入されると、図 1b のように水と気体の置換が進行するが、濡れ性の影響で液体のすべては置換されない。すなわち、気体の圧入が進むと、岩石中に水が存在するにもかかわらず

図 2 相対浸透率曲線の模式図 (Glover, 2001 を改変). (a) 水-気体系. (b) 水-油系. 実線は水, 破線は気体または油の相対浸透率曲線を表す.

Fig. 2 Schematic of relative permeability curves (modified after Glover, 2001). (a) Water-gas system. (b) Water-oil system. A solid line and a dotted line show the relative permeability curve for water and gas/oil, respectively.

ず, 出口からは気体しか出てこない状態になる。このとき, 水の相対浸透率は 0 であり, そのときの飽和度は不動水飽和度 (Irreducible water saturation: S_{wir}) と呼ばれる (図 2a)。同様に, 気体が岩石中にトラップされはじめる際の飽和度は残留ガス飽和度という (Residual gas saturation: S_{gr} , このときの $S_w = 1 - S_{gr}$, 図 2a)。残留ガス飽和度はきわめて小さいため, 水-気体系の相対浸透率曲線はグラフの一方の側に偏って描かれることが多い (図 2a: 横軸が水飽和度のとき右側の部分)。水-油系の場合, 岩石中にトラップされる油量が気体より多いため, 曲線はグラフ中央に描かれることが多い (図 2b)。油が岩石中にトラップされはじめる際の飽和度を残留油飽和度という (Residual oil saturation: S_{or} , このときの $S_w = 1 - S_{or}$, 図 2b)。

ある地層に圧入された CO_2 の飽和度が残留ガス飽和度以下のとき, CO_2 は地層中でトラップされ移動しない。圧入量が増え飽和度が残留ガス飽和度以上になったとき, CO_2 が移動しはじめる。地層中の CO_2 移動の範囲, 濃度, 時間などをシミュレーションにより予測するとき, 不動水飽和

度および残留ガス飽和度をはじめとする相対浸透率曲線の情報は計算結果に大きく影響する。また, 相対浸透率曲線は岩石内部の不均質性の影響を受け, 岩石ごとに異なった値を示す。そのため, シミュレーションの高精度化には, 岩石ごとの正確な相対浸透率が必要となる。

2) 定常法と非定常法

室内試験による相対浸透率の測定方法には, 定常法と非定常法がある。定常法では, 二種類 (あるいはそれ以上) の流体を一定の割合で同時に岩石試料に圧入し, 試料上下端の差圧と試料から流出する流体の割合とがともに一定となる定常状態をつくり, 流量と差圧を測定する。このとき定常状態とは, 岩石内の流体の飽和度が時間に対し一定になることである。そのあと流体の割合を変えて圧入し, 再び定常状態になるまで待ち測定する。この作業を繰り返して, 定常時の飽和度と相対浸透率との関係を得る。定常時の飽和度, 流量, 試料上下端の差圧からそれぞれの流体の浸透率を計算するため, 飽和度と浸透率の双方の信頼できる値が得られる。定常法では, 岩石試料から流出する混合流体の構成比率が一定になるまで長

い時間を要する。ある割合で流体を圧入したとき、定常状態に達するまでの時間は圧入流体の割合に依存するが、通常数時間から数日を要するといわれる（例えば、Honarpour and Mahmood, 1988; Dulien, 1992）。

一方、非定常法は相対浸透率を最も速く取得できる実験手法である。この手法では、岩石試料内の飽和度が定常状態になるまで待たない。そのため、相対浸透率が数時間で得られる。典型的な測定では、岩石試料内に存在する流体を、別の流体で一定流量または一定圧力で圧入し置換する。このとき、相対浸透率は、岩石試料からの流出流体の体積、圧入流体の流量および試料上下端の差圧の連続測定により計算される。しかし、非定常法には、試料の出口付近に濡れ性の高い流体が残る、試料内で均一な飽和度にならない Capillary end effect、岩石の不均質性に起因する流れの Channeling 現象など、岩石試料内で流体が置換される際の過渡的狀況に伴う、多くの問題が指摘されている（例えば、Honarpour and Mahmood, 1988）。これらはデータの信頼性に影響を及ぼす。

定常法・非定常法による測定方法の違いによって結果がどのような差異を示すかについては（例えば、非定常法では定常法での測定結果に比べて水の飽和度を小さく見積もってしまう、など）、定量的に議論されていない。また、そのような議論を行えるだけのデータもそろっていない。たとえば、ベレア砂岩を用いた相対浸透率の測定例は定常法・非定常法ともに報告されているが、それらの研究で用いられたベレア砂岩が同一の内部構造や岩石物性を示すとは限らず、また、測定条件（封圧、間隙圧、流量）も異なる。そのため、そのような測定下での結果を比較しても、定常法・非定常法が相対浸透率に与える影響を論じることはいできない。こうした理由から、現時点で定常法・非定常法で得られた結果の特徴については不明な点が多い。

データの解析方法については、定常法では差圧や流量データを後述するダルシーの式に代入することで相対浸透率を容易に計算できるのに対し、非定常法では数値解析が必要となる。油層工学で

一般的に用いられるものに JBN 法があるが、この手法は毛管圧や流体の圧縮性などを無視しており、これらの影響が大きな条件下では適用できず、適用範囲が限られる（例えば、亀谷ほか, 2011）。このように、非定常法ではいくつかの仮定に基づく数値解析を行わないと相対浸透率を得られないため、近年では解析方法が明快な定常法による計測が増えている。したがって、解析方法に関わる問題点を考慮すると、定常法による測定結果の方がより正確であると考えられる。

3) 既存研究とその課題

水-CO₂ 系の相対浸透率は、Bennion and Bachu (2005, 2008) によって系統的に測定された。彼らは、カナダのアルバータ州中部の Wabamun および Zama 地域における砂岩と炭酸塩岩の水-超臨界 CO₂ 系の相対浸透率を非定常法により求めた。試験では相互に飽和した流体が用いられ、排水過程 (Drainage) と吸水過程 (Imbibition) で浸透率が測定された。相対浸透率曲線は、流動試験中の水および CO₂ の合計の流量と試料上下端の差圧から作成された。残留流体の飽和度は、減圧後に Dean-Stark 装置によって残留流体中の水の体積を計量して測定された。Egermann *et al.* (2006) もまた、モデルアプローチのためのデータ収集を目的として、非定常法により、均質な石灰岩の相対浸透率を測定した。

Perrin *et al.* (2009), Perrin and Benson (2010), Kuo *et al.* (2010) は、ベレア砂岩やオーストラリア南西部の貯留サイトから採取した岩石の水-CO₂ 系の相対浸透率を定常法により測定した。採取されたサンプルは不均質であり、彼らはその不均質性が試料内の流体の流れや CO₂ 分布に与える影響について調べた。圧入流量を変化させて測定した結果、相対浸透率が流量に依存することがわかった。彼らは、X 線 CT 装置により岩石試料内の飽和度を測定した。

上述の研究は、現在公表されているなかで水-超臨界 CO₂ 系の相対浸透率やその測定手法について最も詳しく述べたものである。そのなかでも、Perrin *et al.* (2009), Perrin and Benson (2010), Kuo *et al.* (2010) が水-超臨界 CO₂ 系の相対浸透

率測定に最も適している。しかし、気液分離装置内部の温度をコントロールしていないため、岩石試料から流出した超臨界 CO_2 は気液分離装置内で室温まで冷えて液体となる。圧入された CO_2 は岩石試料内部では超臨界状態であり、そこでは X 線 CT 装置によって飽和度が正確に測定されたものの、流量の計測は常温で行われたため CO_2 は液体となり CO_2 の水への溶解や脱気による体積変化が補正されず、流量の計測に対し状態変化に伴う不確実性が存在する。したがって、水-超臨界 CO_2 系の相対浸透率の正確な測定には、水と CO_2 の試料への流入量と透過量を岩石試料と同一の条件で計測するための耐圧化され温度コントロールされた気液分離装置が必要である。

上述したとおり、定常法と非定常法にはそれぞれに長所と短所がある。ここでは、時間はかかるものの、水-超臨界 CO_2 系の信頼性の高い相対浸透率を得るために定常法を採用した。

III. 相対浸透率の測定

1) 測定システム

一般に、相対浸透率の測定システムは、岩石試料を設置する高圧容器、高圧容器内の圧力や試料内流体の圧力・流速を制御するポンプ、そして試料から流出した流体を集め、密度の違いを利用して重力によりそれぞれの流体に分離させる分離装置から構成される（図 3）。試料から流出した流体の量や割合は、分離装置内の一方の流体の体積変化をもとに計算される。2.2 で指摘した技術的な課題を克服するため、耐圧 25 MPa の観察窓付き気液分離装置を開発し、温度調節が可能なヒーターによって計測システム全体の温度を一定に保った。そして、 CO_2 を溶解させた水（以下、飽和 water と表記）および超臨界 CO_2 の液面変化を写真撮影し記録した（図 4）。撮影された液面変化を解析（後述）すれば、飽和 water と超臨界 CO_2 の体積を正確に計測できる。なお、分離装置内部の空間は直方体であり、容積は 150 ml である。

測定システムの概略を図 5 に示す。流量、流体圧力の制御にはシリンジポンプ (Teledyne ISCO, Lincoln NE, USA, 図 5 中 SP1 ~ 4) を使用した。

図 3 相対浸透率測定装置。

Fig. 3 Photo of apparatus used for relative permeability measurements.

封圧媒体である油の圧力制御には SP1 を用いた。飽和 water と CO_2 は SP2, 3 によりそれぞれ圧入され、試料内を通過した流体のうち、気液分離装置内で分離された CO_2 が SP4 に流入する。流体の流量・圧力・体積の時系列データはコンピューターに記録された。また、各流体の圧力や岩石試料上下の差圧を正確に測定するため、系内に圧力トランスデューサーを配置した（図 5 中 PT1 ~ 5）。

SP2, 3 から系内に圧入された飽和 water および CO_2 は、ミキサーにより混合されて岩石試料内に圧入される。そして試料に入る際、流体は岩石試料の両端面に設置された金属製の分水盤によって分配されるため、試料端面から均等に流れ込む。したがって、試料内の局所的な流れは岩石の不均質性に起因するものである。

試料を通過した流体は気液分離装置に流入する。ここで、密度の違いにより、 CO_2 と飽和 water はそれぞれ上下二相に分離される。気液分離装置内の飽和水量が増加すると、飽和 water と CO_2 との境界面が上昇する。このとき、 CO_2 は飽和 water に押されて SP4 に流入する。 CO_2 が増加すると、飽和 water の増加とは無関係に、 CO_2 の増加分は SP4 に流入する。気液分離装置内で CO_2 のみが増加した場合には、見かけ上境界面は変化せずに SP4 のピストンが押し下げられる。飽和 water と CO_2 の

図 4 観察窓付き気液分離装置. (a) 全景. (b) 分離室. 岩石試料内部の圧力と温度を保持するために、耐圧化とヒーターによる温度コントロールがされている.

Fig. 4 Separator with observation window. (a) Full view. (b) Separation room. The separator is pressure-proof and temperature-controlled by heaters to retain the condition of a rock sample.

図 5 相対浸透率測定システムの概略図. SP と PT はそれぞれシリンジポンプと圧力トランスデューサーを表す. 図中央の灰色部が岩石試料の位置. A と B の点線は、SP4 が CO_2 で満たされたとき、飽和水和 CO_2 を SP2 および SP3 に戻すためのバイパスを示す.

Fig. 5 Schematic of system for measuring relative permeability. "SP" and "PT" stand for syringe pump and pressure transducer, respectively. A rock sample is set at the gray part of the figure. Dotted lines referred to as "A" and "B" show the fluid discharge bypasses through which CO_2 -saturated water and scCO_2 were recharged to SP2 and SP3 when the available volume of the cylinder in SP4 was filled with CO_2 .

両方が増加した場合、飽和水の体積は分離装置内の液面変化から計算されるため、その値と SP4 のピストンの動きから計測される体積の増加分との差分が、増加した CO_2 の体積である。

実験室内はヒーターにより 40°C に保たれ、ま

た、各シリンジポンプの温度も温水式サーキュレーターによって 40°C に保たれた。そのため、測定系内の CO_2 は実験中はつねに超臨界状態である。

飽和度が定常状態に達したか否かの判断は、分

離管の液面変化と SP4 に流れ込む CO₂ の量をもとに判断する。もし、岩石内部の飽和度が定常に達する前に出口側の分離管 (150 ml) とシリンジポンプ SP4 (500 ml) の容量を超える飽和水あるいは CO₂ が観測されそうな場合は、いずれかの容量を超える前に飽和水と CO₂ の圧入を一時停止する。そして計測系内のバルブを閉じて圧力を維持したまま、図 5 中の破線で示された、試料を避けて迂回するルート (破線 A および B) によって飽和水と CO₂ をそれぞれの圧入用 SP に戻す。流体を戻した後、SP2, 3, 4 の流量がすべてゼロであることを確認し、迂回ルートを再び遮断して実験時の状態に戻し圧入を継続する。定常に達するまでの流量は通常 500 ml を超え、多い場合は 1000 ml を超えるため上記操作が数回必要となる。迂回路路使用時に差圧データにパルス状の異常値が現れるが、これらは解析時に除外する。

2) 岩石試料

試験に用いた岩石試料は、直径 50 mm、高さ 105 mm の円柱に整形されたベレア砂岩と多胡砂岩である (図 6)。絶対浸透率 k_{abs} は試験開始前に測定され、ともに $1.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ (10 mD) で、空隙率は、ベレア砂岩で 21%、多胡砂岩で 32% であった。したがって、空隙体積であるポアボリューム (PV) はベレア砂岩で 39.9 ml、多胡砂岩で 60.3 ml である。ベレア・多胡砂岩ともに層理面をもつが、本測定では、円柱の長軸方向に層理面が発達した岩石を用いた。これは、貯留層に圧入された CO₂ が層理面に沿って移動する現象を模擬するためである。

3) 測定方法

3-1) 測定手順

測定開始前に飽和水で岩石を飽和させた。岩石が飽和したあと、さらに飽和水を 2 PV 圧入し続け、浸透率を測定した。このとき、圧入する飽和水の流量を徐々に増加させながら測定したところ、試料上下に明らかな差圧 (図 5 内の PT3 と PT 4 の圧力差: 0.03 MPa) が生じるときの流量は 0.5 ml/min であった。この値を参考に、圧入流体の流量は飽和水と CO₂ の合計で最大 0.5 ml/

図 6 相対浸透率を測定したベレア砂岩と多胡砂岩。測定時には試料の上下にエンドピースが装着され、封圧媒体である油の浸潤を防ぐためにシリコンでコーティングされる。

Fig. 6 Photos of Berea sandstone and Tako sandstone used in this study. A rock sample equipped with end pieces is coated with silicone rubber to prevent the pressure medium (machine oil) intruding into the rock sample.

min とした。そして、そのときの浸透率を絶対浸透率 k_{abs} とした。

Perrin *et al.* (2009) によると、相対浸透率の値は圧入する流体の流量に依存する。彼らの試験では、流量が 0.5 ml/min のときには差圧が生じなかったとされるが、本測定では 0.03 MPa の有意な差圧が生じた。また、オーストラリアの Otway プロジェクトでは、圧入された CO₂ の地下での流量は圧入井近傍において 2 ml/min である (Perrin *et al.*, 2009)。そのため、そのような大きい流量値の設定も検討されたが、透水性が低い岩石では測定が長期間に及ぶ可能性を考慮し、長時間の計測でも本手法が有効であることを検証するため、小さい流量を設定した。

絶対浸透率の測定後、40℃の飽和水と超臨界 CO₂ を試料内に同時に圧入し、相対浸透率測定のための流動試験を開始した。このとき、封圧は 12 MPa、圧入圧は 10 MPa、背圧は 9.85 MPa である。圧入は、試料上下端の圧力および流出する流体の割合が一定になるまで継続された。試料内の流れが定常に達したのち、飽和水と超臨界 CO₂ の割合を次のように段階的に変化させて、引き続き相対浸透率を計測した。ベレア砂岩では、圧入する飽和水と CO₂ を 0.5/0 の比率 (単位

表 2 相対浸透率測定における圧入時間、定常状態の達成時間および水飽和度。

Table 2 Duration of injection, time for attaining steady-state flow condition, and water saturation for the measurements of relative permeability at different ratios of flow rate.

No.	Maximum flow rate of injected fluid			Duration of injection	Time for steady-state flow	S_w
	Saturated water	CO ₂	Total			
	ml/min	ml/min	ml/min	hour : min	hour : min	%
<i>Berea sandstone</i>						
B-1	0.250	0.250	0.500	41 : 00	8 : 30	96.0
B-2	0.200	0.300	0.500	42 : 00	11 : 00	92.1
B-3	0.150	0.350	0.500	46 : 00	26 : 30	87.7
B-4	0.100	0.400	0.500	43 : 30	36 : 30	82.9
B-5	0.050	0.450	0.500	43 : 40	41 : 20	79.4
<i>Tako sandstone</i>						
T-1	0.450	0.050	0.500	31 : 10	10 : 10	77.5
T-2	0.400	0.100	0.500	36 : 30	15 : 30	71.4
T-3	0.300	0.200	0.500	38 : 30	7 : 00	67.8
T-4	0.200	0.300	0.500	30 : 00	8 : 00	66.5
T-5	0.100	0.400	0.500	29 : 30	9 : 00	62.7
T-6	0.050	0.450	0.500	42 : 10	9 : 00	59.3
T-7	0.035	0.465	0.500	38 : 30	9 : 00	52.5
T-8	0.020	0.480	0.500	32 : 25	10 : 30	52.3
T-9	0.010	0.490	0.500	44 : 30	43 : 00	50.7

測定時の間隙圧は 10 MPa、温度は 40℃。

Pore pressure and temperature were maintained at 10 MPa and 40 degrees Celsius, respectively, throughout the measurements.

は ml/min、以下同じ）から、0.25/0.25, 0.2/0.3, 0.15/0.35, 0.1/0.4, 0.05/0.45 と変化させ、多胡砂岩では、0.5/0 から、0.45/0.05, 0.4/0.1, 0.3/0.2, 0.2/0.3, 0.1/0.4, 0.05/0.45, 0.035/0.465, 0.02/0.48, 0.01/0.49, 0/0.5 とした（表 2）。

3-2) 相対浸透率の計算方法

相対浸透率は、以下のダルシーの式により計算された：

$$Q_i = k_{ri} k_{abs} \frac{A}{\mu_i} \left(\frac{\Delta P}{L} - \rho_i g \right) \quad (i = w \text{ and } co2) \quad (1)$$

ここに、 Q_i はそれぞれの流体の単位時間当たりの流量（m³/s）、 k_{ri} はそれぞれの流体の相対浸透率、 k_{abs} は岩石の絶対浸透率（m²）、 A は試料の断面積（m²）、 L は試料の長さ（m）、 ΔP は試料

上下の差圧（Pa）、 μ_i はそれぞれの流体の粘性（Pa・s）、 ρ_i はそれぞれの流体の密度（kg/m³）、 g は重力加速度（m/s²）である。また、添え字 i は w で飽和水、 $co2$ で CO₂ を表す。このなかで Q_i および ΔP はそれぞれシリンジポンプと圧力トランスデューサーおよび分離装置の液面により圧入期間中連続して計測され、残りは岩石試料の大きさあるいは流体の性質などに関わるパラメータである。40℃・10 MPa における μ_w および ρ_w の値は Wagner and Kruse (1998) および Marshall and Frank (1981) の方程式により計算され、それぞれ 6.53×10^{-4} Pa・s, 996.51 kg/m³ を用いた。同様に μ_{co2} および ρ_{co2} には、Span and Wagner (1996) および Fenghour *et al.* (1998) の式により計算された値 4.78×10^{-5} Pa・s, 628.61 kg/m³ を用いた。浸透率を厳密に測定するためには CO₂

図 7 多胡砂岩への圧入飽和水流量 Q_w と CO_2 流量 Q_{co2} (左縦軸) およびコア上下端差圧 (右縦軸) の経時変化。圧入量は水 0.01 ml/min, CO_2 0.49 ml/min。コア差圧データ中の急激な上昇 (矢印) は、分離管内の飽和水または CO_2 を SP2 および SP3 に戻す際に発生したものであり、解析には含めない。

Fig. 7 Temporal changes of Q_w , Q_{co2} (left-hand longitudinal axis) and differential pressure (right-hand longitudinal axis) for Tako sandstone. The injecting rates are 0.01 ml/min for CO_2 -saturated water and 0.49 ml/min for sc CO_2 . Spikes in the data for differential pressure were recorded during discharge and recharge of CO_2 -saturated water or sc CO_2 from the separator to SP2 or SP3. They were eliminated in the present analysis.

を飽和させた水の μ_w と ρ_w の値を用いるべきだが、 $40^\circ C \cdot 10 MPa$ 下での飽和水と純水の μ_w および ρ_w の差は無視できるほど小さいと考えられるため、ここでは純水の値を用いた。

IV. 結果および考察

1) 流量の経時変化および定常状態の確認

表 2 に、試験の継続時間、定常流に達するまでの時間および定常流達成時の水飽和度 S_w を示した。試験の継続時間、すなわち、流体の圧入時間はベレア砂岩で 40 時間 50 分～46 時間、多胡砂岩で 29 時間 30 分～44 時間 30 分である。このとき、定常流に達するまでの時間はベレア砂岩で 8 時間 30 分～41 時間 20 分、多胡砂岩で 7 時間～43 時間であった。これらの時間は、Dullien (1992) が示した時間 (2 時間～40 時間あるいはそれ以上) と一致する。また、一回の測定で圧入された流体の合計体積は、ベレア砂岩で 1055～1260 ml、多胡砂岩で 648～1329 ml であった。

相対浸透率の計算に必要な ΔP は、飽和水および CO_2 の流量 (Q_w , Q_{co2}) の圧入試験中の経時変化を、多胡砂岩の場合を例 (表 2 中 T-9, 飽和水: 0.01 ml/min, CO_2 : 0.49 ml/min) として図 7

図 8 多胡砂岩の相対浸透率の経時変化。圧入量は水 0.01 ml/min, CO_2 0.49 ml/min。相対浸透率は図 7 のデータを用いてダルシーの式から計算。

Fig. 8 Temporal changes of k_{rw} and k_{rco2} for Tako sandstone. The injection rates are 0.01 ml/min for CO_2 -saturated water and 0.49 ml/min for sc CO_2 . Relative permeability was calculated by substituting the data shown in Fig. 7 into Darcy's equation.

図 9 多胡砂岩の $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ および $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ の経時変化。圧入量は水 0.01 ml/min, CO_2 0.49 ml/min。圧入開始後 40 時間で $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ と $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ が一致し、試料内部の水飽和度が一定になった。

Fig. 9 Temporal changes of $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ and $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ for Tako sandstone. The injection rates are 0.01 ml/min for CO_2 -saturated water and 0.49 ml/min for sc CO_2 . Water saturation in the rock sample became constant after 40 hours of injection because the values of $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ and $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ corresponded to each other.

図 10 多胡砂岩の $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ および $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ の経時変化。圧入量は水 0.4 ml/min, CO_2 0.1 ml/min。圧入開始後 16 時間で $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ と $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ が一致し、図 9 に比べてはやい。

Fig. 10 Temporal changes of $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ and $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ for Tako sandstone. The injection rates are 0.4 ml/min for CO_2 -saturated water and 0.1 ml/min for sc CO_2 . The values of $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ and $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ corresponded to each other after 16 hours of injection. This is earlier than the case shown in Fig. 9.

に示す。図 7 中の Q_w および Q_{co2} のプロットは 30 分間の平均値の変化を表すが、圧入開始から 2 時間程度経過すると、どの値もほぼ一定となりその後も変化がない。したがって、これらの値から (1) 式によって計算される相対浸透率の経時変化も、圧入開始直後からほぼ一定となる (図 8)。 ΔP , Q_w および Q_{co2} が 2 時間程度で一定となる傾向は T-9 に限らず、飽和水のみで飽和した状態から、最初に飽和水と CO_2 が同時に圧入されたとき (表 2 中 B-1 と T-1) を除きすべてのケースでみられた。

定常法による相対浸透率測定試験では、岩石試料内の飽和度によらず、試料から流出する流体の組成は定常状態では圧入側の流体の組成と一致する (例えば, Rose, 1987)。したがって、圧入する飽和水と CO_2 の流量比 $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ と、試料から

流出する飽和水と CO_2 の流量比 $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ を比較すれば、試料内の飽和度が定常状態に達したかを判断できる。図 9 は、図 7 および図 8 と同一の T-9 における Q_{co2}/Q_w の経時変化を示すが、 $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ と $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ は、圧入開始後およそ 40 時間でほぼ一致した。これは、 ΔP が圧入開始後 2 時間ほどで一定となることと大きく異なる。したがって、試料上下端の差圧が一定であっても試料内の流体の混合比は変化しており、定常状態になっていない。すなわち、試料上下端の差圧だけでなく、SP4 と気液分離装置の液面上昇量を解析し、 $(Q_{co2}/Q_w)^{in}$ および $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ の値によって試料内の飽和度の変化を判断する必要がある。この作業を流動試験中定期的に行うことで、試験の継続・停止を効率的に判断できる。なお、試験開始直後 2 時間では $(Q_{co2}/Q_w)^{out}$ の値が変化しな

図 11 ベレア砂岩の相対浸透率. 白丸と黒丸はそれぞれ飽和水と CO_2 のプロットを表す. 実線と破線は, Brooks and Corey (1966) の式を用いてそれぞれ飽和水と CO_2 の実測値にフィッティングさせて得られた相対浸透率曲線である.

Fig. 11 Relative permeability curve with respect to water saturation measured in Berea sandstone. Open and filled circles show the measured results for CO_2 -saturated water or scCO_2 . The solid and dotted lines are the best-fit relative permeability curves calculated from the equation of Brooks and Corey (1966).

い理由は, 岩石試料と気液分離装置の間の配管に存在する飽和水がまとまって排出されるためと考えられる。

図 10 に, 図 9 とは別の混合比での圧入時 (表 2 中 T-2, 飽和水 : $\text{CO}_2 = 0.4 : 0.1$, 単位は ml/min) の Q_{co2}/Q_w の経時変化を示す。T-2 では, 圧入開始後およそ 15 時間 30 分で $(Q_{\text{co2}}/Q_w)^{\text{in}}$ と $(Q_{\text{co2}}/Q_w)^{\text{out}}$ の値が一致した。これは, T-9 で要した時間の半分以下である。このような差が生じた原因は, 圧入流体の混合比が異なるためである。二つのケースとも, 全体の流量が 0.5 ml/min と等しいものの, 圧入されるそれぞれの流体の流量は T-9 では飽和水 0.01 ml/min , CO_2 0.49 ml/min であり, T-2 では飽和水 0.4 ml/min , CO_2 0.1 ml/min と異なる。試料内で両方の流体の流れが定常状態になるためには試料内に残される流体の比率が変化しないことが必要であり, 定常状態までの所要時間は, 一方の流体の流量が少ないほど長く

図 12 多胡砂岩の相対浸透率. Brooks and Corey (1966) の式から得られた CO_2 の相対浸透率曲線は, 実測値にあわない。

Fig. 12 Relative permeability curve with respect to water saturation measured in Tako sandstone. The calculated relative permeability curve for scCO_2 shown by the dotted line deviates significantly from the measured values.

なる。二つの流体の流量比が 1 に近いほど定常状態になるまでの所要時間が短くなる。この傾向はベレア砂岩と多胡砂岩の両方で確認されており (表 2), 定常法により相対浸透率を測定する際の所要時間を見積もる目安となるだろう。

2) 相対浸透率測定結果

測定されたベレア砂岩および多胡砂岩の相対浸透率を図 11 および図 12 にそれぞれ示す。飽和水の相対浸透率 k_{rw} は試料内部の水飽和度 S_w が減少するにつれて減少し, 逆に CO_2 の相対浸透率 k_{rco2} は S_w が減少するにつれて増加した。図 11 および図 12 からは, 多胡砂岩では CO_2 の飽和度が増加しても k_{rco2} の上昇が鈍いことがわかる。これは多胡砂岩中で CO_2 が流動しにくいことを示す。このことは, ベレア砂岩に比べ多胡砂岩では, CO_2 の相対浸透率曲線が S_w の小さい領域 (CO_2 の飽和度が大きい) にプロットされる Shi *et al.* (2011a, b) のシミュレーション結果と一致する。

CO_2 の挙動をシミュレーションする際には, 水

および CO_2 の相対浸透率は飽和度の関数として与えられる。そこで、実測値を近似する相対浸透率曲線の表現式を得る必要があり、いくつかの式が提案されている（例えば、Corey, 1954; Brooks and Corey, 1964, 1966; van Genuchten, 1980）。そのなかで Brooks and Corey (1966) では、濡れ・非濡れ流体両方の相対浸透率を表す式が示されている。本測定では、濡れ流体は水、非濡れ流体は CO_2 である。そこで、今回の実測値にあう曲線を得るため、Brooks and Corey (1966) の式中のパラメータを変化させてフィッティングを試みた。Brooks and Corey (1966) によれば、濡れ流体の相対浸透率 k_{rw} および非濡れ流体の相対浸透率 k_{rco2} はそれぞれ次のように表される：

$$k_{rw}(S_e) = (S_e)^{(2+3\lambda)/\lambda} \quad (2)$$

$$k_{rco2}(S_e) = (1-S_e)^2 (1-S_e^{(2+3\lambda)/\lambda}) \quad (3)$$

ここに、 λ は多孔質媒体中の空隙径分布を表す指数である。また S_e は有効飽和度と呼ばれ、以下の式で表される：

$$S_e = \frac{S_w - S_{wir}}{1 - S_{wir}} \quad (4)$$

(4) 式を (2) 式および (3) 式に代入し、飽和水と CO_2 の両方の実測値にあうように S_{wir} および λ の値を変化させた。その結果、ベレア砂岩の実験結果に最もよくフィットするのは $S_{wir} = 0.05$, $\lambda = 0.2$ の場合である（図 11）。しかし、多胡砂岩では、 k_{rw} の実測値にあう曲線は得られるが ($S_{wir} = 0.05$, $\lambda = 0.4$, 図 12 実線), S_{wir} および λ の値をどのように変化させても k_{rco2} の実測値にあう曲線は得られなかった。図 12 に示した破線は、 k_{rw} の実測値にあう曲線を得たときの S_{wir} および λ の値で得た曲線であるが、 k_{rco2} の実測値からは大きく離れている。同様の事例が Dana and Skoczylas (2002) によって報告されている。Dana and Skoczylas (2002) は非定常法により三種類の砂岩の相対浸透率を測定し、6 種類の既存の方程式で近似したが、これらの式は濡れ相（水）の

相対浸透率を小さく見積もり、非濡れ相の流体の相対浸透率を大きく見積もる傾向があると報告した。今回測定された多胡砂岩の k_{rco2} に対する Brooks and Corey (1966) の式による近似でも非濡れ相の相対浸透率 (k_{rco2}) が大きく見積もられたため、実測値から著しく外れている。したがって、既存式は近似できる岩石の種類や飽和度の領域が限られている。

比較的粒径が淘汰されたベレア砂岩に対し、多胡砂岩は粒径分布に二つのピークをもち空隙率の不均質性がみられる（図 6）。岩石内部の飽和度分布に関するシミュレーションを行った北村ほか（投稿中）によると、多胡砂岩では空隙率の低い領域の周囲に CO_2 がトラップされ、こうした不均質性の影響により試料中の CO_2 量は大きくなるものの浸透率が低くなるという。Brooks and Corey (1966) をはじめとする相対浸透率の近似式が非濡れ相流体の浸透率の実測値を近似できず大きく見積もってしまう理由は、モデルがこうした岩石の不均質性によって CO_2 がトラップされる効果を十分に反映できないためであろう。このように、岩石の種類によっては、相対浸透率の実測値を既存式で近似できない場合があり、その原因は岩石の内部構造の不均質性であると考えられる。そのため、空隙の分布や結合が空間的に一様でない、岩石の不均質性を考慮した式が提案される必要があるだろう。また、そのような式が、現場から採取された岩石の相対浸透率実測値に近似されれば、精度の高いシミュレーションが可能になると考えられる。

3) λ の値と物理的意味の再検討

S_{wir} と同様に実測値に対して Brooks and Corey (1966) の式を近似させた際の λ の値は、ベレア砂岩では 0.2、多胡砂岩では 0.4 であった。 λ は空隙径分布の指標であり、通常 0.2 から 3.0 の間の値をとる（ヘルミック, 2004）。 λ が大きい場合は単一粒径媒体のように空隙径分布が狭い範囲に集中したもの、小さい場合は空隙径が広い範囲に分布していることを示す。

本研究のように、相対浸透率-水飽和度の実測値を最適に近似させて求めた λ の値についての

詳しい議論は存在しない。 λ の値はほぼすべての既存研究で水銀ポロシメータや遠心分離法などにより毛管圧 P_c (Capillary pressure)-飽和度が測定され、(4) 式とはパラメータが異なる以下の有効飽和度を表す式により求められている:

$$S_e = \frac{S_w - S_{wir}}{1 - S_{wir}} = \left(\frac{P_b}{P_c} \right)^\lambda \quad (P_c \geq P_b) \quad (5)$$

ここに P_b は侵入圧 (Entry pressure) である。こうして得られた砂岩試料の λ の値は、例えば、ベレア砂岩で 0.55 ~ 0.95 (Li, 2010), 0.6 ~ 0.8 (Cropper *et al.*, 2011), 3.7 (Brooks and Corey, 1966) と幅がある。また、国内 4 地域の砂岩で 2.4 ~ 4.4 (末永, 2008) となっている。測定手法は異なるものの、本研究で得られた λ の値はこれらの値と比較して小さいが、最近報告された Li (2010) や Cropper *et al.* (2011) の値に近い。

ところで、相対浸透率は流量の増加に伴い大きくなる (Perrin *et al.*, 2009)。そのため、本研究と同一の岩石を用いて流量を増加させた場合、相対浸透率曲線は図 11 や図 12 の曲線よりグラフの中央寄りにプロットされる。そのデータに対して λ の値を変化させて近似すると、値は 0.2 および 0.4 より大きくなる。定義に則れば、 λ の値の増大は内部構造の均一化を表すため、水銀ポロシメータなどで得られる空隙径分布では分布幅が狭くなることを表す。しかし、同一媒体内での現象であれば、空隙径分布は変化しないため、この場合、 λ の増大は流量の増加によるものである。流量の増加に伴い、それまでの条件では流路とならなかった間隙を通して流体が移動し、新たな流路のネットワークが形成されると考えられる。したがって、 λ は空隙径分布というより、ある条件の流れで形成される流路の形状を反映した値と考えられる。

4) 相対浸透率実測値の既存研究との比較および CCS における意味

図 13 に、本測定と同様に定常法により Perrin *et al.* (2009) が測定したベレア砂岩の相対浸透率を、本測定の実測値とともに示す。Perrin *et al.* (2009) の相対浸透率は、圧入流量合計 1.2 ml/

図 13 本研究および Perrin *et al.* (2009) によるベレア砂岩の相対浸透率測定結果の比較. 飽和水と CO_2 の合計圧入量は、本研究では 0.5 ml/min, Perrin *et al.* (2009) では 1.2 ml/min である.

Fig. 13 Relative permeability curve with respect to water saturation of Berea sandstone measured in this study and Perrin *et al.* (2009). Total injection rate of CO_2 -saturated water and sc CO_2 is 0.5 ml/min for present study and 1.2 ml/min for Perrin *et al.* (2009).

min で測定された。図 13 からは、本測定および Perrin *et al.* (2009) の相対浸透率はほぼ等しいが、詳しくみると本測定結果の方がやや小さい。このような差異の原因として、測定したベレア砂岩の内部構造の違い、Perrin *et al.* (2009) の実験における試料から流出した CO_2 の超臨界から液体への状態変化、あるいは Perrin *et al.* (2009) が指摘するように、圧入速度が大きいほど相対浸透率が増加すること、すなわち、双方の実験における圧入速度の違い、などが考えられる。

図 13 に示された本研究および Perrin *et al.* (2009) のベレア砂岩の相対浸透率曲線では、 $S_w = 90\%$ 付近での K_{rw} の傾きが既存研究の結果に比べ大きい。これは、水飽和の状態から CO_2 が圧入されて $S_{co2} = 10\%$ 程度になったとき、水の流動性が著しく減少することを示す。 CO_2 の圧入が続き $S_w = S_{wir}$ に達すると、水は移動できなくなる。今回測定したベレア砂岩および多胡砂岩における飽和水の相対浸透率曲線では、それぞれ

$S_w = 60\%$ 、45%以下で k_{rw} がほぼ0である (1.0×10^{-3} 以下)。したがって、もし測定したベレア砂岩 (多胡砂岩) の地層に CO_2 を圧入して圧入地点の CO_2 量が増加し $S_w = 60\%$ (45%) 以下になれば、 CO_2 は地下水の流れの影響を受けない。すなわち、水に押されて CO_2 が移動することはない。このとき、 CO_2 の圧力が周囲より大きい場合に CO_2 は拡散するが、拡散や周囲の水への溶解に伴う圧力減少によって周囲との圧力差がなくなると、 CO_2 の移動は止まる。圧力による CO_2 の拡散は S_{wir} の大きさに関わらず生じることを考慮すると、水飽和度が大きい領域において K_{rw} の傾きが大きい岩石の方が、圧入井からの CO_2 の移動範囲が小さいと考えられる。これは CCS 事業にとっては望ましい。実際には、相対浸透率曲線は岩石の内部構造を反映して岩石ごとに変わるため、貯留候補地から採取した岩石を用いて水-超臨界 CO_2 系の相対浸透率測定を行い、貯留層の流動特性を評価することが必要である。

V. まとめと今後の課題

本研究では、 CO_2 挙動シミュレーションの高精度化に向けて相対浸透率をより正確に測定するために、観察窓付き気液分離装置を用いた相対浸透率測定方法を開発した。耐圧化され温度調節が可能な気液分離装置を用いたため、試料から流出する混合流体の体積を、圧力・温度を保持して測定できた。ベレア砂岩と多胡砂岩を用いた測定により、これまで測定例がきわめて少なかった定常法による水-超臨界 CO_2 系の相対浸透率を得た。相対浸透率曲線作成に必要な飽和度は、シリンジポンプと気液分離装置による CO_2 と CO_2 飽和水の体積マスバランスにより算出した。今後は X 線 CT 装置を用いる予定であり、これにより岩石中の正確な飽和度の算出が可能となり、岩石試料内の飽和度分布を把握しながら相対浸透率を計測する。

観察窓付き気液分離装置により圧力を保持して流体の体積を測定できるだけでなく、岩石試料内部の流れの状態 (定常あるいは非定常) を容易に確認できた。異なる浸透率や内部構造をもつさま

ざまな種類の岩石に対して定常法により相対浸透率を測定すると、測定の所要時間は岩石ごとに変わるのが予想される。したがって、観察窓付き気液分離装置により定期的に定常・非定常状態を判断すれば、無駄な時間を省いて効率的に測定できる。

ベレア砂岩と多胡砂岩の測定結果から、岩石の種類によって相対浸透率曲線が異なることが示された。ベレア砂岩の実測値は既存式によって近似されたが、より不均質な多胡砂岩の超臨界 CO_2 の相対浸透率実測値にあう近似はできなかった。したがって、相対浸透率を表す既存式には適用限界が存在することが示唆された。そのため、岩石の不均質性を考慮した近似式が提案される必要があるだろう。同時に、個々の岩石の不均質性の同定および岩石内の流体分布、とくにトラップされた流体の把握とこれらが飽和度や相対浸透率に及ぼす影響を調べる必要がある。

謝 辞

本研究を行うにあたり、地球環境産業技術研究機構 (RITE) CO_2 貯留研究グループの研究員諸氏には有益なご指摘・議論をしていただいた。また、(独) 産業技術総合研究所の楠瀬謹一郎氏と匿名査読者には本稿改良の上で貴重なご指摘・ご意見をいただいた。ここに、記して謝意を表します。なお、本研究は平成 23 年度経済産業省の委託事業「二酸化炭素回収・貯蔵安全性評価技術研究開発」の成果の一部である。

文 献

- Bennion, B. and Bachu, S. (2005): Relative permeability characteristics for supercritical CO_2 displacing water in a variety of potential sequestration zones in the Western Canada Sedimentary Basin. *Society of Petroleum Engineers*, 95547.
- Bennion, D.B. and Bachu, S. (2008): Drainage and imbibition relative permeability relationships for supercritical CO_2 /brine and H_2S /brine systems in intergranular sandstone, carbonate, shale and anhydrite rocks. *Society of Petroleum Engineers*, 99326.
- Berg, S., Oedai, S. and Ott, H. (in press): Displacement and mass transfer between saturated and unsaturated CO_2 -brine systems in sandstone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, doi:10.1016/j.ijggc.2011.04.005.
- Brooks, R.H. and Corey, A.T. (1964): Hydraulic properties of porous media. *Hydrological Paper*, 3, Colo-

- rado State University, Fort Collins.
- Brooks, R.H. and Corey, A.T. (1966): Properties of porous media affecting fluid flow. *Journal of Irrigation and Drainage Division of the American Society of Civil Engineers*, **92**, 61-88.
- Corey, A.T. (1954): The interrelation between gas and oil relative permeabilities. *Producers Monthly*, **19**, 38-41.
- Cropper, S.C., Perfect, E., van den Berg, E.H. and Mayes, M.A. (2011): Comparison of average and point capillary pressure-saturation functions determined by steady-state centrifugation. *Soil Science Society of America Journal*, **75**, 17-25.
- Dana, E. and Skoczylas, F. (2002): Experimental study of two-phase flow in three sandstones. II. Capillary pressure curve measurement and relative permeability pore space capillary models. *International Journal of Multiphase Flow*, **28**, 1965-1981.
- Dullien, F.A.L. (1992): *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure; 2nd Edition*. Academic Press Inc., Burlington.
- Egermann, P., Chalbaud, C., Duqueroix, J.P. and Le Gallo, Y. (2006): An integrated approach to parameterize reservoir models for CO₂ injection in aquifers. *Society of Petroleum Engineers*, 102308.
- Fenghour, A., Wakeham, W.A. and Vesovic, V. (1998): The viscosity of carbon dioxide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **27**, 31-44.
- Glover, P. (2001): Formation evaluation MSc course notes: Chapter 10—Relative permeability—. <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/paglover/CD%20Contents/Formation%20Evaluation%20English/Chapter%2010.PDF> [Cited 2011/09/28].
- ヘルミック, R. 著, 平田健正・榎山和男監訳, 小林健一郎訳 (2004): 地下環境での多相流と輸送現象—現象理解の基礎から数値解析まで—. シュプリンガー・フェアラーク東京. Helmig, R. (1997): *Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface—A Contribution to the Modeling of Hydrosystems—*. Springer-Verlag.
- Honarpour, M. and Mahmood, S.M. (1988): Relative-permeability measurements: An overview. *Journal of Petroleum Technology*, **40**, 963-969.
- 亀谷裕志・細田光一・小野正樹・上堂園四男・竹島淳也・東 宏幸・平松晋一 (2011): CO₂ 挙動予測のための相対浸透率の測定. 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, HRE031-19.
- Kuo, C.H., Perrin, J.C. and Benson, S.M. (2010): Effect of gravity, flow rate and small scale heterogeneity on multiphase flow of CO₂ and brine. *Society of Petroleum Engineers*, 132607.
- Li, K. (2010): Analytical derivation of Brooks-Corey type capillary pressure models using fractal geometry and evaluation of rock heterogeneity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **73**, 20-26.
- Marshall, W.L. and Frank, E.U. (1981): Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10,000 bars New International Formulation and its background. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **10**, 295-304.
- Perrin, J.C. and Benson, S. (2010): An experimental study on the influence of sub-core scale heterogeneities on CO₂ distribution in reservoir rocks. *Transport in Porous Media*, **82**, 93-109.
- Perrin, J.C., Krause, M., Kuo, C.W., Miljkovic, L., Charoba, E. and Benson, S.M. (2009): Core-scale experimental study of relative permeability properties of CO₂ and brine in reservoir rocks. *Energy Procedia*, **1**, 3515-3522.
- Rose, W. (1987): Relative permeability. in *Handbook of Petroleum Engineering (2nd ed.)* edited by Bradley, H., Society of Petroleum Engineering, Chapter 28.
- Shi, J.-Q., Xue, Z. and Durucan, S. (2011a): Supercritical CO₂ core flooding and imbibition in Tako sandstone-Influence of sub-core scale heterogeneity. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **5**, 75-87.
- Shi, J.-Q., Xue, Z. and Durucan, S. (2011b): Supercritical CO₂ core flooding and imbibition in Berea sandstone-CT imaging and numerical simulation. *Energy Procedia*, **4**, 5001-5008.
- Span, R. and Wagner, W. (1996): A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **25**, 1509-1596.
- 末永 弘 (2008): CO₂ 地中貯留のための室内水・CO₂ 二相流特性評価. 電力中央研究所研究報告, N07044.
- van Genuchten, M.Th. (1980): A closed-form equation for the hydraulic conductivity of unsaturated soil. *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 892-898.
- Wagner, W. and Kruse, A. (1998): *Properties of Water and Steam: The Industrial Standard IAPWS-IF97 for the Thermodynamic Properties and Supplementary Equations for Other Properties: Tables Based on These Equations*. Springer-Verlag, Berlin.

(2011 年 6 月 30 日受付, 2011 年 10 月 24 日受理)