超臨界 CO₂ 注入に伴う来待砂岩および 飯館花崗岩の浸透率の変化*

藤井孝志¹ 菅井裕一² 佐々木久郎³
橋田俊之⁴ 當舍利行⁵ 中尾信典⁶

Changes in Permeability of Kimachi Sandstone and Iidate Granite with Supercritical CO₂ Injection

by Takashi FUJII^{a*}, Yuichi SUGAI^b, Kyuro SASAKI^b, Toshiyuki HASHIDA^c,
Toshiyuki TOSHA^a and Shinsuke NAKAO^a

- a. Institute for Geo-Resources and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Central 7, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan (Corresponding author, E-mail: takashi.fujii@aist.go.jp)
- b. Department of Earth Resources Engineering, Kyushu University, 744, motooka, nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan
- c. Fracture and Reliability Research Institute, Tohoku University, 6-6-11 707, Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

Understanding of interfacial interactions among supercritical CO₂ (scCO₂), water, and mineral phase is necessary for a precisely prediction of CO₂ migration into aquifers. The purpose of this study is to assess the impact of scCO₂ on flow property of Kimachi sandstone and Iidate granite in a CO₂ rich dense phase i.e., the condition of which scCO₂ is expected to displace formation water in the course of CO₂ injection. In this experiment, the permeability test for CO₂ gas was conducted before and after a CO₂ saturation procedure that is filled with scCO₂ in pores of rocks. To investigate a mechanical property of rock specimen in the presence of scCO₂, the axial strain was also measured using a laser displacement sensor during scCO₂ saturation processes.

Our results showed that both Kimachi sandstone and Iidate granite samples tested have a more or less decreasing trend of gas permeability with increasing exposure time to scCO₂. It was further shown that the axial strain of Kimachi sandstone and Iidate granite increased as scCO₂-exposure time increased.

Additionally, increases in masses and dimensions of test samples before and after scCO₂ saturation processes were clearly observed under atmospheric pressure conditions. It can, therefore be said that Kimachi sandstone and Iidate granite could be capable of swelling and permeability change accompanied by CO₂ sorption into their internal structures in the presence of scCO₂. Furthermore, the observed significant reduction in permeability cannot fully be explained by two model predictions based on Kozeney-Carman equation and Hagen-Poiseuille law, considering CO₂ sorption onto mineral phases.

The present results pointed out that CO₂ sorption on rocks under geological CO₂ storage conditions could have a significantly impact on flow property of rocks during CO₂ injection and storage processes.

KEY WORDS: Supercritical CO₂, Permeability Decrease, Sorption, Swelling, Rock

1. は じ め に

現在, CCGS (CO₂ Capture and Geological Storage) 技術は, 温室効果ガスである CO₂ の削減対策へと直接的につながる有効かつ即効的な方策の一つとして関心を集めている。CCGS 技術とは,

火力発電所, 製鉄所などの大規模 CO₂ 排出源から分離・回収された CO₂ を地表からおよそ 1km 程度の貯留層に封じ込める技術¹⁾であり, 注入された CO₂ は, 超臨界状態となって存在²⁾する。対象となる貯留層は主に, 枯渇層も含む油・ガス田, 未探掘炭田, および地層水で飽和された砂岩層(以後, 帯水層と略記。)の 3 つである。また, 泥岩や砂岩等の天然の岩盤内には, 物理探査では捉えられない小さなスケールのき裂や断層の存在が予想され, 実際, 本研究が対象とする来待砂岩には, 緩斜面で底角のシーティング節理が多く見られることが報告³⁾されている。

帯水層への CO₂ 注入過程において, CO₂ 注入による地層水の掃攻後は, 孔隙内壁の表面に僅かな吸着水が存在し, CO₂ が豊富な環境(以後, CO₂ 掃攻環境と呼ぶ。)と, CO₂ が地層水に溶存した多量な水環境が共存するものと予測できる。実際, ノルウェー

*2013 年 6 月 4 日受付 2013 年 10 月 4 日受理

- 1. 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 研究員
  - 2. 正会員 九州大学 工学研究院 地球資源システム工学部門 助教
  - 3. 正会員 九州大学 工学研究院 地球資源システム工学部門 教授
  - 4. 正会員 東北大学 工学研究科付属 エネルギー安全科学国際研究センター 教授
  - 5. 正会員 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 副研究部門長 (現: 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) 地熱部 審議役)
  - 6. 正会員 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 研究部門長 [著者連絡先] E-mail: takashi.fujii@aist.go.jp
- キーワード: 超臨界 CO₂, 浸透率の減少, 収着, 膨潤, 岩石

のスレイプナーの Utsira 帯水層におけるモニタリング結果⁴⁾や、CO₂の輸送シミュレータによる解析結果⁵⁾では、数年から数十年の短期的な CO₂の注入期間での帯水層内は、CO₂掃攻環境が支配的であることが予測されている。

CCGS の実施にあたり様々な技術課題がある。とくに貯留層内での流体の流動挙動の正確な把握は、注入後における貯留層の安全性の確保のために、極めて重要な課題の一つである。そのため、地層内での正確な流動挙動の予測においては、岩石／水／超臨界 CO₂相互作用に対する正確な理解が、極めて重要であり、かつ基本となる。

現在までに報告された岩石／水／超臨界 CO₂相互作用に関連した研究では、石炭やポリマーと同様に、カオリナイトやスメクタイト等の粘土鉱物を含む頁岩に対して CO₂が吸着することが報告⁶⁾され、そのような粘土鉱物は、CO₂吸着に伴い不可逆性の膨潤作用を引き起こすことが明らかとなった⁷⁾。また、粘土鉱物をほとんど含まない砂岩、花崗岩、および炭酸塩岩に対しても同様に、CO₂を吸着することが報告^{8,9)}された。しかしながら、これらの岩石における吸着と膨潤の関係性や、それらの現象のメカニズムについては明らかにされていないのが現状である。

CO₂吸着に伴う膨潤効果に関しては、既往の研究である石炭を例に挙げると、CO₂が吸着することで石炭が膨潤するとともに、浸透率が急激に低下することが報告されている。

実際、2002 年から 2007 年までに北海道夕張炭層を対象に CO₂炭層固定化実証試験が実施され、CO₂注入期間内での炭層の浸透率の低下により、CO₂の注入レートが大幅に低下したことが報告^{10,11)}された。Kiyama ら¹²⁾は、上記の浸透率低下の原因を調べるために、実際の夕張炭層における注入オペレーションを想定し、夕張炭を対象に、液体 CO₂や超臨界 CO₂環境下における浸透率の測定を行うとともに、試料の歪み測定も併せて実施した。その結果、液体 CO₂、および超臨界 CO₂の両環境下で石炭が膨潤することが確認されるとともに、浸透率が実験前に比べて低下することが明らかとなった。

以上の知見を踏まえると、吸着を含める岩石／水／超臨界 CO₂相互作用は、炭層の場合と同様に、帯水層への CO₂注入および貯留プロセスに対しても影響を及ぼす可能性が予想される。

本研究では、CO₂掃攻環境を想定し、岩石／水／超臨界 CO₂相互作用が貯留層内での CO₂挙動に与える影響について評価するために、乾燥状態の砂岩および花崗岩を対象に、超臨界 CO₂浸漬後における浸透率の測定、および歪み測定を実施した。とくに、本実験では、き裂・断層を含む貯留層構造を模擬するために、同一種類の岩石を上下に重ねることで、層間の摩擦面をき裂・断層と仮定した上で実施した。

2. 実験方法

2・1 岩石試料

本研究は主に、2つの岩石試料を用いて実験を行った。一つは、模擬帯水層を想定した堆積岩の来待砂岩（島根県八束群穴戸町産）を使用し、もう一つは、砂岩とは異なる岩石として火成岩の

Table 1 Dimensions of test rock specimens at each runs.

Run Number	Sample Name	Types of exposure experiment	Dimensions of rock specimens (Upper part)	Dimensions of rock specimens (Lower part)
1	KS(1)	CO ₂ gas	φ38.3×36.2	φ38.3×35.2
2	KS(1)	scCO ₂	φ38.3×36.2	φ38.3×35.2
3	KS(2)	scCO ₂	φ38.3×34.6	φ38.3×34.1
4	KS(3)	scCO ₂	φ38.3×37.3	φ38.3×33.6
5	IG(1)	scCO ₂	φ38.3×37.4	φ38.3×33.5
6	IG(2)	scCO ₂	φ38.6×36.4	φ38.2×35.9

Fig.1 Schematic diagram of CO₂ permeability measurement apparatus equipped with a laser displacement sensor.

飯館花崗岩（福島県飯館村産）を比較対象の岩石として使用した。

岩石試料の空隙率、および密度をアルキメデス法に基づき測定した結果、来待砂岩の空隙率は 20vol.%, バルク密度は 2.51Mg/m³であり、飯館花崗岩の空隙率は 1.1vol.%, バルク密度は 2.61Mg/m³であった。なお、来待砂岩、および飯館花崗岩における詳細な全岩分析の結果については、Liu ら¹³⁾により詳細に説明されている。

岩石試料は、採取した岩石ブロックからダイヤモンドビット、およびダイヤモンドカッターを用いて、直径約 39 mm、試料長約 35 mm の円柱状に成形した。なお、供試体の端面は平行度が約 0.05mm 以内になるように研削を施した。成形後のすべての試料は、エタノール、および純水で超音波洗浄を行った後に、ロータリーポンプ付属の乾燥炉で 105°C、24 時間以上の真空・脱気および乾燥を行った。

Table 1 には、各々の実験ごとで使用した上部および下部の岩石試料の種類、および寸法をまとめて示す。

2・2 浸透率・歪み測定装置

本実験装置は、Fig. 1 に示すように、封圧の載荷を可能とする高圧対応の SUS316 製の測定セル（耐圧：30MPa）、および CO₂ガスと超臨界 CO₂に対応した CO₂供給ライン、ならびに 0~20 cm³/min レンジの微小流量計（電子式積算流量計、ACM-1A、小島製作所（株））、0~760cm³/min レンジの大流量計（マスフローコントローラー、KOFLOC 製）から構成されている。とくに、試料の歪み計測では 10μm の測定精度をもつレーザ変位計（LB シリーズ、KEYENCE（株））を用いて行った。

本研究では、CO₂ガス、または超臨界 CO₂による岩石の浸漬実験の合間に、CO₂ガスを用いたガス浸透率測定を行うことで、CO₂の両状態下での浸漬効果が岩石の浸透性に及ぼす影響を評価した。

Table 2 List of exposure and loading conditions at each runs.

Run Number	Sample Name	Types of exposure experiment	Exposure conditions	Loading conditions
1	KS(1)	CO ₂ gas	50°C, 3.5MPa	σ1: 4.0MPa, σ3: 4.0MPa
2	KS(1)	scCO ₂	50°C, 7.6MPa	σ1: 8.0MPa, σ3: 8.0MPa
3	KS(2)	scCO ₂	50°C, 7.6MPa	σ1: 8.0MPa, σ3: 8.0MPa
4	KS(3)	scCO ₂	50°C, 7.6MPa	σ1: 8.0MPa, σ3: 8.0MPa
5	IG(1)	scCO ₂	50°C, 7.6MPa	σ1: 8.0MPa, σ3: 8.0MPa
6	IG(2)	scCO ₂	50°C, 7.6MPa	σ1: 8.0MPa, σ3: 8.0MPa

実験手順について以下に述べる。まず、同一種類の岩石試料を上下に重ねた状態で、破損防止用のゴムスリーブに挿入してから測定セルに設置した。ゴムスリーブ内のコア試料には、N₂ ガスで周圧を、油圧ピストン (RIKEN SEIKI (株)) で軸圧をそれぞれ載荷した。なお、測定セルには、リボンヒータ、および断熱材が備えつけられており、ヒータ部分を加熱することでセル内を一定温度に保持することが可能となっている。次に、封圧を超えないように CO₂ ガスを一定圧で供給しながら、コア試料の上流側と下流側に設置した圧力計から差圧を読み取るとともに、ガス流量は下流側の出口に設置した 2 つのガス流量計で計測した。なお、浸透率の測定では、測定セルの温度を 50°C 一定で、上流側の CO₂ 圧を 0.5MPa から 3.0MPa までを 0.5MPa 間隔で昇圧しながら、常に下流側を大気圧に開放した状態で実施した。

一方で、CO₂ による浸漬実験の際には、下流側のバルブを閉め、浸透率測定の場合と同様に、試料に対して封圧および軸圧を載荷後に、封圧よりも小さい圧力で上流側から CO₂ ガスまたは超臨界 CO₂ で供給し、岩石試料内を CO₂ 流体で飽和した。この際、CO₂ ガスの供給では、レギュレータを介して CO₂ ボンベから直接注入した。一方、超臨界 CO₂ の供給では主に、Fig. 1 に示すような温水循環機構が付属されたバッファセル全体を断熱材で覆ったものを超臨界 CO₂ の供給源として用いた。まずは、バッファセルの流体注入口の手前にあるバルブを閉め、冷却二重管および高圧ポンプを通してボンベから CO₂ を供給することで、一旦、液体 CO₂ にする。次に、予め、バッファセル内を温水循環により一定温度にした状態で、バルブを開け、先程の液体 CO₂ を注入することで超臨界 CO₂ 状態にする。最後に、断熱材を施した配管ラインを通じて、バッファセルから測定セルに超臨界 CO₂ を供給した。なお、バッファセルの温度、圧力条件は、測定セルの温度と同様に、温度が約 50°C、圧力がおよそ 7.7MPa とした。また、Table 2 には、CO₂ ガス浸漬および超臨界 CO₂ 浸漬の実験条件をまとめて示す。

一定時間の CO₂ ガス、または超臨界 CO₂ による浸漬後には、一旦、測定セル内を大気圧に開放し、試料中の CO₂ 流体を排出後、再び、CO₂ ガスで浸透率の測定を行った。

ここで、本浸漬実験では同時に、試料の軸方向の歪み測定も併せて実施した。歪み測定では主に、レーザ変位計を用いており、Fig. 1 に示すように、油圧ピストンと載荷用ピストンで挟んだ反射板との距離を計測することで、CO₂ 環境下での試料の軸方向の歪み量を推定した。

2・3 浸透率の測定

浸透率の測定では、圧力制御が容易な CO₂ ガスを用いて測定を行った。一般的に浸透率は、実験により求めた試料の上流側および下流側における圧力差、および試料内を浸透した流体の流量に基づき、式 (1) で示されるダルシー則により算出される。とくにガス浸透率を求める際には、式 (2) で示されるようにガス流量

が平均圧に依存することから、本研究では主に式 (1) に式 (2) を代入して得られた式 (3) に基づき浸透率を求めた。

$$K = \frac{Q_a \cdot \mu \cdot L}{A \cdot (P_1 - P_2)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$Q_a = Q_2 \cdot \frac{2 \cdot P_2}{(P_1 + P_2)} \cdot \frac{Z_a}{Z_0} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$K = \frac{Q_2 \cdot \mu \cdot L}{A} \cdot \frac{2 \cdot P_2}{(P_1^2 - P_2^2)} \cdot \frac{Z_a}{Z_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 K は、絶対浸透率であり、 P_1 および P_2 は、試料の上流側と下流側での圧力値をそれぞれ示す。 Q_2 は、 P_2 の圧力下での下流側の流量を示す。 Q_a は、 P_1 と P_2 の平均圧下での流量を示す。なお、 P_2 は、大気圧である。 μ は流体の粘性であり、 A と L は、試料の断面積と長さをそれぞれ示す。 Z_a および Z_0 は、大気圧下および平均圧下でのガスの圧縮係数をそれぞれ示す。

さらに、孔隙内壁におけるガス分子のすべり効果を考慮するため、上記の式 (3) から得られた絶対浸透率の値は、Klinkenberg の式を簡易的に示した式 (4) に基づき整理した¹⁴⁾。

$$K = K_0 \left(1 + \frac{b}{P_m} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 K_0 は真の浸透率を示しており、これは、平均分子行程がゼロの液体状態での浸透率を示す。また、 P_m は P_1 と P_2 の平均圧を示し、 b は、Klinkenberg 定数を示す。なお、真の浸透率 K_0 は、式 (4) に基づき、 K と P_m の逆数をとりプロットした測定点に対して、ダルシー則が成り立つ直線で近似させた切片の値に相当する。すなわち、本研究におけるすべての実験結果は、ダルシー則が成り立つ範囲で説明している。

3. 実験結果

Fig. 2 から Fig. 4 は、Table 2 で示した実験条件に従い、来待砂岩 (以後、KS と略記。)、および飯館花崗岩 (以後、IG と略記。) を対象に、超臨界 CO₂ による浸漬後における浸透率測定の結果を示しており、縦軸に絶対浸透率を、横軸に平均圧 P_m の逆数をとりプロットした。

とくに、Fig. 2 では、超臨界 CO₂ が岩石の浸透率に及ぼす影響を明確にするために、CO₂ ガスによる浸漬実験との比較を併せて行うことで評価した。具体的には、KS (1) 試料を対象に、封圧 4.0MPa、軸圧 4.0MPa の応力載荷条件下における CO₂ ガス浸漬実験を行った後、封圧、および軸圧を除荷しないで、そのまま 8.0MPa まで昇圧し、同様の岩石試料における超臨界 CO₂ 浸漬実験を続けて行った。

Fig. 2 (a)、および Fig. 2 (b) には、KS (1) 試料を対象とした CO₂ ガス浸漬実験の結果、および超臨界 CO₂ 浸漬実験の結果をそれぞれ示す。

Fig. 2 (a) で示されるように、CO₂ ガスによる浸漬時間の増加

にもかかわらず、平均圧に対する浸透率の値の変化は、10%以内であることがわかり、浸漬前の値とほぼ変わらないことが観察された。

Fig. 2 (b) では、一回目に測定された浸透率の値と、その直後に測定した二回目の値は、上記の CO_2 ガスの浸漬結果で観察された浸透率の変化の範囲内であった。このことから、測定に対する再現性を確認した。また、超臨界 CO_2 による浸漬後の浸透率の値は、Fig. 2 (a) で観察された CO_2 ガスによる浸漬の結果、および超臨界 CO_2 による浸漬実験前の結果に比べ、浸漬時間の増加に伴い浸透率が大きく減少する傾向が観察された。

さらに、Fig. 2 (a) , および Fig. 2 (b) で示されるように、 CO_2 ガス浸漬実験から超臨界 CO_2 浸漬実験に移行する際には、間隙圧を 3.5MPa から 7.6MPa に増圧するため、封圧を 4MPa から 8MPa に载荷したにもかかわらず、超臨界 CO_2 浸漬前の浸透率の値が、 CO_2 ガス浸漬による最終段階での浸透率の値よりも、2 倍程度大きくなった。これは、本研究で用いた浸透率の測定手順に起因すると思われる。

具体的には、一定時間の CO_2 浸漬後に、一旦大気圧に解放してから、再び CO_2 で加圧しながら浸透率を測定することで、試料が载荷・除荷による応力履歴をもつこととなる。また、そのような試料状態において、封圧を 4MPa から 8MPa に昇圧させたために、岩石の内部組織が载荷前に比べて大きく変化した可能性も考えられる。

ゆえに、超臨界 CO_2 浸漬実験への移行に伴い、岩石内部の組織が大きく変形したために、浸透率が増大したものと推察される。

Fig. 3 および Fig. 4 には、同様の来待砂岩に加えて、飯館花崗岩も対象に、超臨界 CO_2 浸漬後における CO_2 ガス浸透率測定の結果についてそれぞれ示す。KS (2) および KS (3) ともに、KS (1) を対象とした結果と同様に、超臨界 CO_2 による浸漬時間の増加に伴い、浸透率が減少する傾向が観察された。さらに、来待砂岩とは異なる性状をもつ飯館花崗岩においても同様に、浸漬時間の増加に伴い浸透率の減少が観察された。

Fig. 5 には、用いたすべての岩石を対象に、各々の CO_2 浸漬時間後に取得された平均圧の逆数と浸透率の関係 (Fig. 2 ~ Fig. 4) から式 (4) に基づき、縦軸は真の浸透率 K_0 を、横軸は CO_2 ガス、または超臨界 CO_2 で浸漬した時間をとりプロットした結果を示す。

CO_2 ガス浸漬の結果では、真の浸透率の値が浸漬時間に依存せずほぼ一定であったものの、超臨界 CO_2 浸漬による結果では、来待砂岩、および飯館花崗岩ともに、浸漬時間の増加とともに浸透率が全体的に減少傾向にあることが明らかとなった。

以上の結果から、本実験で用いた 2 種類の岩石については、岩石種によらず類似した傾向が得られた。

Fig. 6 には、超臨界 CO_2 浸漬実験を対象とした静水圧条件下 ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = 8.0\text{MPa}$) での歪み測定の結果を示し、Fig. 6 (a) には浸漬時間が 200 時間までの来待砂岩 (KS (3)) の結果を、Fig. 6 (b) には浸漬時間が 100 時間までの飯館花崗岩 (IG (1) および IG (2)) の結果をそれぞれ示す。なお、本歪み測定は、超臨界 CO_2 による浸漬時のみに行われ、浸透率の測定時には行っていない。従って、Fig. 6 で示した浸漬時間に対する歪み曲線は、各浸漬時間ごとで計測された歪みを累積した形で整理した。

Fig.2 CO_2 permeability vs. inverse of mean pressure for KS (1) as a function of the exposure time to CO_2 in both gas and supercritical states.

Fig.3 CO_2 permeability vs. inverse of mean pressure for KS (2) and KS (3) as a function of the exposure time to scCO_2 .

Fig.4 CO_2 permeability vs. inverse of mean pressure for IG (1) and IG (2) as a function of the exposure time to scCO_2 .

Fig.5 Variations of corrected values of permeability calculated from Klinkenberg equation as a function of the exposure time to CO_2 in gas and supercritical states.

Fig. 6 で示すように、来待砂岩、および飯館花崗岩ともに、超臨界 CO₂ 環境下では、軸方向に歪みが生じることが明らかとなった。つまり、このことから CO₂ 環境下では岩石を膨潤させる可能性があることが示された。ただし、本実験により得られた歪み量には、軸載荷用ピストン (SUS316) の材質自体の熱膨張量も含まれることが予想されることから、以下のような計算を行った。長さ約 50cm の SUS316 製のロッド型のピストン (線膨張係数: $16.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) が、温度差 30°C (測定セル内部: 50°C, 変位測定部: 20°C) に伴う線形的変位量を求めた結果、最大で 8 μe の歪みが生じることがわかった。つまり、金属の線膨張係数から予測された膨張量は、本測定結果よりも極めて小さいことが明らかとなった。

従って、以上のことから、本実験により得られた値は、岩石自体の膨潤による歪み量がほぼ反映されていたものと推測できる。

加えて、Table 3、および Table 4 には、超臨界 CO₂ 浸漬実験の前後における試料の寸法、および重量の測定結果についてそれぞれ示す。実験後におけるすべての試料は、実験前に比較して寸法変化が生じるとともに、重量が増加する傾向にあることが観察された。すなわち、実験中の静水圧による圧密過程が含まれていたにもかかわらず、試料の軸または周方向の長さが大きくなった岩石試料が多かった。さらに、Table 4 で示された大気圧下で観察された実験後の試料の重量増加は、CO₂ が岩石の孔隙内壁に吸着したことによるものと考えられる。ゆえに、この実験結果は石炭や粘土鉱物が CO₂ を吸着し、膨潤するとして先行研究^{7,12)}の結果と同じ傾向を示している。

以上の結果より、本実験で用いた来待砂岩および飯館花崗岩は、石炭と同様に CO₂ の吸着性を持ち、その結果、膨潤を引き起こした可能性が考えられる。

従って、以上の知見を踏まえると、CO₂ 環境下では、本実験で用いた岩石も石炭と同様に、CO₂ 吸着に伴う膨潤により浸透率が低下したものと考えられる。しかしながら、岩石の膨潤については、本研究で用いた岩石試料には、上述したような粘土鉱物がほとんど含まれていないことから、粘土鉱物以外にも膨潤を引き起こす物質が存在するものと推察され、その機構解明については、今後の重要な検討課題である。

4. キャピラリーチューブモデルとの比較

上述したように、砂岩、および花崗岩ともに、超臨界 CO₂ による浸漬実験の結果、浸透率が減少し膨潤することが明らかとなった。ここで、Table 3 で観察された重量の増分が、岩石の孔隙内で CO₂ 吸着されたことのみによると仮定し、その CO₂ の吸着効果が、岩石の浸透性に及ぼす影響について評価した。本研究では主に、岩石を単純化した簡易的なキャピラリーチューブモデ

Fig.6 Variations of axial strain of test specimens for KS(3), IG(1), and IG(2) in the presence of scCO₂ under hydraulic stress conditions.

Table 3 Dimensional changes of test specimens pre- and post- this experiment.

Sample Name	Dimensions of sample (Pre-the exposure test to scCO ₂) (mm)	Dimensions of sample (Post-the exposure test to scCO ₂) (mm)
	(Upper part/Lower part)	(Upper part/Lower part)
KS(1)	$\phi 38.3 \times 36.2 / \phi 38.3 \times 35.2$	$\phi 38.4 \times 36.3 / \phi 38.3 \times 35.3$
KS(2)	$\phi 38.3 \times 34.6 / \phi 38.3 \times 34.1$	$\phi 38.3 \times 34.7 / \phi 38.3 \times 34.1$
IG(1)	$\phi 38.3 \times 35.4 / \phi 38.3 \times 33.5$	$\phi 38.8 \times 35.4 / \phi 38.2 \times 33.5$
IG(2)	$\phi 38.6 \times 35.9 / \phi 38.2 \times 36.4$	$\phi 38.3 \times 35.8 / \phi 38.6 \times 36.4$

Table 4 Variations of mass of test specimens pre- and post- this experiment.

Sample Name		Mass of Sample (Pre-the exposure test to scCO ₂) (g)	Mass of Sample (Post-the exposure test to scCO ₂) (g)	Variations of mass of sample (g)	Mass change ratio of sample pre-and post-this experiment (%)
KS(1)	Upper	80.332	80.457	0.125	0.156
	Lower	82.382	82.488	0.106	0.129
KS(2)	Upper	77.526	78.161	0.635	0.819
	Lower	76.157	76.692	0.535	0.702
KS(3)	Upper	83.653	84.445	0.792	0.947
	Lower	74.99	75.541	0.551	0.735
IG(1)	Upper	107.746	107.806	0.06	0.056
	Lower	100.884	100.92	0.036	0.036
IG(2)	Upper	108.593	108.648	0.055	0.051
	Lower	109.432	109.463	0.031	0.028

ルを用いて比較、および検討を行った。キャピラリーチューブモデルとは、均一粒径の球状粒子が最密充填している岩石を仮定したモデルであり、浸透率は、下記の Kozeny-Carman の式に基づき計算された¹⁶⁾。

$$k = (d^2 / 180) \{ \phi^3 / (1 - \phi)^2 \} \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 k は絶対浸透率を、 d は岩石粒子の粒径を、 ϕ は空隙率をそれぞれ示す。ここで便宜上、 d の値は、砂岩、および花崗岩ともに一定値と仮定する。また、Table 5 には、モデル上で用いたパラメータをまとめて示す。なお、本モデルでは最密充填の空隙に対して、CO₂ 吸着が孔隙の閉塞を行ったと仮定して計算を行った。

Table 5 List of parameters based on Kozeny-Carman equation and Cubic-Law.

	Bulk density (kg/m ³)	Porosity (vol.%)	Amount of adsorbed CO ₂ (g)	Density of adsorbed CO ₂ phase (kg/m ³)
KS	2.51	20.0	1	0.994
IG	2.62	1.1	0.1	0.994

その結果、計算により予測された砂岩および花崗岩の浸透率の値に対して、吸着による孔隙閉塞の効果を含めることで、砂岩の場合には約 30%、花崗岩の場合には約 50%の低下量が見込まれることがわかった。これらの量は、本研究の結果と同等であることが示されたものの、実際には、細孔内でのガス吸着は、孔隙内壁に単分子層で吸着すると思われ、吸着により孔隙が閉塞することはないと思われる。

さらに、単純な円管内での流体の流れを仮定した下記の式 (6) に基づくハーゲンポアズイユの流動モデル (Cubic-Law モデル) を用いて、例えば、径が 200 μ m の円管状の孔隙の内壁に直径が 0.33nm の CO₂ 分子が単分子層状態で吸着した際の浸透率 (k) の変化について検討を行った¹⁶⁾。

$$k = \pi a^4 / (8A) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 a および A は、チューブモデルの径、および断面積をそれぞれ示す。

単分子層の CO₂ 吸着を考慮したチューブモデルの断面積の値は、吸着の効果を含めない場合とほぼ同等であることがわかり、吸着効果を含めたことによる浸透率の変化量がきわめて小さいことがわかった。

以上のことから、本研究で得られた超臨界 CO₂ 浸漬による浸透率の変化は、上記の簡易的な 2 つのモデルでは十分な説明が出来ないことが示された。その理由は、想定した岩石の孔隙スロートの形状にあったものと考えている。例えば、Takahashi ら¹⁷⁾ による X 線 CT を用いて砂岩の孔隙構造について直接的な観察を行った結果では、モデルで用いられたような孔隙径が均一なチューブ状のものはほとんどなく、チューブの途中に孔隙同士を繋ぐ孔隙径よりも小さい連結部を含んだ複雑な構造のものが大半であることを指摘している。すなわち、岩石への CO₂ 吸着に伴う浸透率低下の原因は、そのような孔隙同士をつなぐ連結部にあると推測できる。しかしながら、その詳細な浸透率低下の機構については解明されておらず、今後において十分に検討する必要がある。

5. 結 論

本研究では、帯水層の CO₂ 掃気環境を想定し、超臨界 CO₂ が岩石の流動性に与える影響を評価するために、乾燥させた来待砂岩および飯館花崗岩を対象に、CO₂ ガス、または超臨界 CO₂ による浸漬後に CO₂ ガス浸透率測定を実施した。また、超臨界 CO₂ による浸漬実験と同時に、岩石試料の寸法変化の測定も併せて行った。

砂岩および花崗岩のいずれも、超臨界 CO₂ による浸漬時間の増加に伴いばらつきはあるものの、CO₂ ガスによる浸漬結果では観察されなかった浸透率の大幅な減少傾向が観察された。また、超臨界 CO₂ 環境下では、砂岩、および花崗岩ともに、試料の軸方向に歪みが生じ、膨潤することが明らかとなった。このことは、実験後の寸法変化の結果と調和的であることがわかった。さらに、実験後の試料重量は、実験前よりも増加し、本実験で用いた岩石

も石炭と同様に CO₂ が吸着することが明らかとなった。

浸透率低下の原因を調べるために、Kozeny-Carman モデル、および Cubic-Law モデルを用いて、CO₂ 吸着が孔隙の閉塞を行ったと仮定した場合、あるいは孔隙内壁に CO₂ が単分子層状態で吸着した場合を仮定し、得られた浸透率の減少量との比較を行った。

前者の場合には、実験値と同等の変化量が示された。また、後者の場合には、単分子層吸着が結果に対してほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。しかしながら、CO₂ の吸着は、孔隙の閉塞をもたらすほどの効果がないと考えられるものの、岩石のようなマイクロからナノスケールの孔隙同士が複雑に連結された多孔質媒体中では、CO₂ の吸着サイトにより流体の流動性に影響を与える可能性も推測できる。

従って、CO₂ 吸着に伴う浸透率の低下の原因は、そのような孔隙同士をつなぐ連結部にあると考えられる。

本研究の結果から、炭層の場合と同様に、帯水層においても、CO₂ 注入により吸着に伴い膨潤を引き起こし、岩石の浸透性を低下させる可能性が示された。

謝辞 本論文をまとめるにあたり、(独)産業技術総合研究所の石戸恒雄氏に貴重な助言等を頂きました。また、本実験の遂行にあたり、同研究所の及川寧己氏に、ご協力頂きました。ここに記して深謝致します。

References

- 1) IPCC.: Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Chapter 5: *Underground geological storage*, (Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA), (2005), pp. 198-199.
- 2) S. Bachu, W.D. Gunter and E.H. Perkins: *Aquifer Disposal of Carbon Dioxide*, Chapter 3: *Carbon dioxide disposal*, (Geoscience Publishing Ltd., Sherwood Park, Alberta, Canada), (1996), p. 13.
- 3) Y. Fujii, H. Park, T. Takemura, M. Takahashi and N. Takahashi: *J. Japan Soc. Eng. Geol.*, **53** (2012), 64-69.
- 4) R. Artz, O. Eiken, A. Chadwick, P. Zweigel, B. van der Meer and G. Kirby: *Geological Storage of Carbon Dioxide*, In: S.J. Brains and R.H. Worden, Ed., (Geological Society, Special Publication, London), Vol. 233 (2004), pp. 181-191.
- 5) J.W. Johnson, J. J. Nitao and K.G. Knauss: *Geological Storage of Carbon Dioxide*, In: S.J. Brains and R.H. Worden, Ed., (Geological Society, Special Publication, London), Vol. 233 (2004), pp. 107-128.
- 6) A. Busch, S. Alles, Y. Genterblum, D. Prinz, D.N. Dewhurst, M.D. Raven, H. Stanjek, B.M. Krooss: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2** (2008), 297-308.
- 7) V.N. Romanov: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **14** (2013), 220-226.
- 8) J. Wollenweber, S. Alles, A. Busch, B.M. Krooss, H. Stanjek, R. Littke: *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **4** (2010), 231-241.
- 9) T. Fujii, S. Nakagawa, Y. Sato, H. Inomata, T. Hashida: *Natural Resources*, **1** (2010), 1-10.
- 10) M. Fujioka, S. Yamaguchi, M. Nako: *Interantional Journal of Coal Geology*, **82** (2010), 287-298.
- 11) R. Sakurovs: *Int. J. Coal Geology*, **90-91** (2012), 156-161.
- 12) T. Kiyama, S. Nishimoto, M. Fujioka, Z. Xue, Y. Ishijima, Z. Pan, L.D. Connell: *Int. J. Coal Geology*, **85** (2011), 56-64.
- 13) L. Liu, Y. Suto, G. Bignall, N. Yamazaki, T. Hashida: *Energy Convers. & Manage.*, **4** (2003), 1399-1410.
- 14) K. Sasaki, T. Fujii, S. Yamaguchi, K. Ohga, K. Hattori and Y. Kishi: *Journal of MMIJ*, **120** (2004), 461-468.
- 15) F.L. Yaggee, E.R. Gilbert and W. Styles: *J. the less-common metals*, **19** (1969), 39-51.
- 16) T. Ishido: *J. Geography*, **114** (2005), 885-900.
- 17) M. Takahashi, Y. Fujii, A.H.N. Changwan, T. Takemura, N. Takahashi and H. Park: *J. Japan Soc. Eng. Geol.*, **52** (2011), 184-191.