多孔質内における CO₂ の 毛管トラップの数値シミュレーション*

末 包 哲 也¹ 竹 鼻 健 祐²

Numerical Simulation of Capillary Trapping of CO₂ in Porous Media

by Tetsuya SUEKANE^a and Kensuke TAKEHANA^b

- a. Professor, Department of Energy Sciences, Tokyo Institute of Technology, 4259-G3-31,
Nagatsuta Midori-ku, Yokohama 226-8502 Japan
(Corresponding author, E-mail: tsuekane@es.titech.ac.jp)
b. Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, the University of Tokushima

Capillary trapping is one of the major mechanisms to hold CO₂ in reservoirs against buoyancy force. In present paper, the effect of porous structures on the residual gas saturation was investigated numerically by means of lattice Boltzmann method (LBM). Numerical simulations were carried out for twelve artificially-generated porous media. Water was injected into the porous media filled with supercritical CO₂ at constant pressure difference until the residual gas trapping condition. The residual gas saturation increases with a decrease in the porosity and the average pore throat radius. At the relatively high capillary number of 10⁻⁴, lower pore throat radii with higher capillary pressure tend to hold CO₂ bubbles against the pressure gradient. Under the hydrophilic conditions, the residual gas saturation decreases monotonically with an increase in the contact angle. However, the positions and sizes of trapped gas bubbles change absolutely with the contact angle.

KEY WORDS: Capillary Trapping, Residual Gas Trapping, CCS, Lattice Boltzmann Method

1. 緒 言

二酸化炭素 (CO₂) 排出抑制技術として帯水層を対象とした地下貯留が有力視されている¹⁾。CO₂ 地下貯留では火力発電所、製鉄所、セメント製造などの大規模排出源から CO₂ を分離回収した後、地下に圧入する。大気中への CO₂ 排出の削減に即効性があることや世界的な規模で考えると莫大な CO₂ 貯留ポテンシャルが存在するため、CO₂ 排出抑制の有効な手段であると考えられている²⁾。CO₂ 地下貯留において対象としている深度 1000-5000 m の帯水層の典型的な温度・圧力条件において、CO₂ は超臨界状態にある。これらの条件下で CO₂ の密度、粘性はともに水のそれらよりも小さい。よって、CO₂ に浮力が作用するために、漏洩のリスクが懸念されている。一方、帯水層に注入された CO₂ にはキャップロックによる物理的なトラップの他に、毛管力トラップ³⁻¹⁰⁾、溶解トラップ¹¹⁻¹⁸⁾、鉱物固定¹⁹⁻²²⁾などの様々なトラップメカニズムが作用する。本研究では、毛管力トラップに注目する。

帯水層を構成する岩石多孔質の空隙を CO₂ と水が満たしている。今、水の方が CO₂ に比べて岩石を濡らしやすいとし、濡らしやすい相を WP、濡らしにくい相を NWP と呼ぶ。また、空隙の広い空間をボアと呼び、ボアとボアをつなぐびれ部分をスロー

トと呼ぶ。あるボアから NWP である CO₂ が流出すると、WP である水が流入する。WP の侵入のしやすさはボアとボアをつなぐスロートの断面積によって決まり、粘性せん断力に比べ毛管力が大きい場合、毛管力の強い小さい断面積のスロートほど WP は素早く浸透する。この結果、空隙構造のネットワークのスケールでは WP の浸透に不均質性が発生して、NWP の切り離しが発生する。このようなメカニズムによる NWP の切り離しはピストンライクディスプレイスメント (PLD) と呼ばれている²³⁻²⁸⁾。多孔質内部を連続的に繋がっている NWP は流動することができるが、切り離された NWP は毛管圧により保持され、トラップされる。この現象を毛管圧トラップと呼び、CO₂ 地下貯留において重要なトラップメカニズムになると考えられている。多孔質内部にトラップされる NWP の量は WP および NWP の流入速度、初期飽和率、粘性比、浮力、せん断力、多孔質構造、多孔質不均質性など様々な因子の影響を受ける²⁹⁾。これらの影響を調べるには、多孔質の空隙スケールでの数値シミュレーションが有効である。

多孔質内部に WP が浸透し、NWP がトラップされる現象を扱った数値モデルとして侵入浸透理論がある³⁰⁻³⁷⁾。最初、通常の浸透理論の拡張として提案され、毛管力に比べて粘性せん断力や浮力が無視できる極限状態での NWP のトラップ現象のスケールリング則など様々な知見が与えられた。その後、浮力や粘性せん断力などを考慮したモデルの拡張がなされ、また、実験との比較も精力的に行われるようになった。一方、浸透理論では、ボアネットワークにスロート断面積に相当するパラメータが乱数で割り当てられているだけであり、流体力学的な現象の取り扱いが行われて

*2013 年 6 月 11 日受付 2013 年 7 月 26 日受理 平成 24 年度資源・素材学会春季大会にて一部発表

1. 正会員 東京工業大学大学院 総合理工学研究科 創造エネルギー専攻 教授
2. 徳島大学大学院生

[著者連絡先] E-mail: tsuekane@es.titech.ac.jp

キーワード: 毛管圧トラップ, 残留ガストラップ, CCS, 格子ボルツマン法

いない。近年、高強度放射光源やマイクロフォーカス X 線 CT 装置の発展に伴い、岩石多孔質の空隙構造を非破壊で観察し、データ取得することが可能になってきている³⁸⁻⁴⁶⁾。併せて、取得したデータに基づいて多孔質構造を統計的および包括的に分析するソフトウェアが開発されている⁴⁷⁻⁴⁹⁾。これらのソフトウェアでは空隙構造をボアとそれを連結するスロートに分割することができる。ひとつのボアとスロートにより接続されている隣接ボアの数を配位数と呼ぶ。すべてのボアの体積や配位数、すべてのスロートの断面積を取得することができる。さらに、取得した多孔質構造に基づいた浸透理論解析⁵⁰⁾や多孔質流動の解析に適した格子ボルツマン法 (LBM) による流動解析⁵¹⁻⁵⁷⁾が行われている。マイクロフォーカス X 線 CT 装置および数値解析に用いるコンピューターの急速な発展から、将来的には取得した多孔質構造から数値解析により透過率や毛管圧曲線の推定を行い、長時間計測が必要となる実験的手法を置き換える、いわゆる「デジタル・コア・ラボラトリー」の概念が提唱されている。最近では、単相の LBM により主に多孔質の絶対透過率の推定が可能になってきている^{51, 53, 54, 56-59)}。また、多相流の LBM 解析⁵⁷⁻⁶⁴⁾が行われ、相対浸透係数や毛管圧曲線の推定が試みられている。

本研究では、LBM による多孔質内二相流を対象とした数値シミュレーションコードを開発するとともに、毛管圧トラップ量に与える空隙率、配位数、平均スロート径の影響について調べる。解析の対象となる多孔質媒体は数値的に発生させ、開発したソフトウェアによる流動解析を行うとともに、多孔質解析ソフトウェアによる分析を行い、多孔質構造の統計的性質と毛管圧トラップ量との関係について議論する。最後に、毛管圧トラップ現象に与える接触角の影響についても議論する。

2. 解析手法

2・1 格子ボルツマン法

多孔質内流動の解析には Pan ら^{65, 66)}による格子ボルツマンモデルを用いた。以下に、解析モデルの概略を述べるが、詳細は文献^{65, 66)}を参照されたい。用いた LB モデルは 3 次元 15 速度モデルであり、以下のように表される。

$$f^k(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i, t+1) - f^k(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\tau} \left[f_i^{k(eq)}(\mathbf{x}, t) - f_i^k(\mathbf{x}, t) \right] \quad (i = 0, \dots, 14) \quad (1)$$

ここで f_i^k は流体種 k の分布関数、 $f_i^{k(eq)}$ は流体種 k の平衡分布関数、 $\mathbf{x}$ は位置、 t は時間、 τ は緩和時間、 $\mathbf{c}_i$ は i 種粒子の速度ベクトルである。また、流体種 $k = n, w$ であり、便宜上、CO₂ と水をそれぞれ表しているとする。分布関数と流体の巨視的な物理量との間には次の関係が成立する。

$$\rho^k(\mathbf{x}, t) = \sum_i f_i^k(\mathbf{x}, t) \quad (2)$$

$$\mathbf{v}^k(\mathbf{x}, t) = \sum_i f_i^k(\mathbf{x}, t) \mathbf{c}_i / \rho^k(\mathbf{x}, t) \quad (3)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \sum_k (\rho^k \mathbf{v}^k / \tau^k) / \sum_k (\rho^k / \tau^k) \quad (4)$$

ここで、 ρ は密度、 $\mathbf{v}$ は速度を表している。平衡分布関数を

$$f_1^{k(eq)} = \frac{\rho^k \lambda^k}{7 + \lambda^k} - \frac{1}{3} \rho^k \mathbf{v}^{k(eq)} \cdot \mathbf{v}^{k(eq)} \quad i = 0 \quad (5a)$$

$$f_i^{k(eq)} = w_i \left[\frac{\rho^k}{7 + \lambda^k} + \frac{1}{3} \rho^k (\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{v}^{k(eq)}) + \frac{1}{2} \rho^k (\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{v}^{k(eq)})^2 - \frac{1}{6} \rho^k \mathbf{v}^{k(eq)} \cdot \mathbf{v}^{k(eq)} \right] \quad i = 1, \dots, 14 \quad (5b)$$

と置くことにより、各流体種に対してある近似の範囲内で式 1 は

Navier-Stokes 方程式と等価になる。ここで、 w_i は重み関数、 λ は調整パラメータ、 $\mathbf{v}^{k(eq)}$ は平衡速度である。流体種 k の圧力 P^k は次のように表される。

$$P^k = \frac{3}{7 + \lambda^k} \rho^k \quad (6)$$

平衡分布関数に現れる調整パラメータを、本研究では $\lambda^n = \lambda^w = 2$ とした。平衡速度は

$$\rho^k \mathbf{v}^{k(eq)} = \rho^k \mathbf{v} + \tau^k (\mathbf{F}_{f-f}^k + \mathbf{F}_{f-s}^k) \quad (7)$$

で表され、ここで、 $\mathbf{F}_{f-f}^k$ は二相の流体間の相互作用、 $\mathbf{F}_{f-s}^k$ は流体と固体表面との相互作用の結果生ずる力を表している。これらの関数についての詳細は文献^{65, 66)}を参照されたいが、粒子間および粒子固体表面間の相互作用を界面形状などを含まない局所的な情報によって表現できるために、多孔質内二相流を比較的簡単にモデル化できるという LBM の特徴に繋がっている。壁面と粒子の衝突にはバウンスバックモデルを用いた。

LBM では無次元で解析を行っているが、本モデルでは有次元量と以下の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} v^* &= v_0 v, & \nu^* &= \nu_0 l_0 \nu = (2\tau - 1)/6, & x^* &= l_0 x, \\ P^* &= \rho_0 \nu_0^2 P, & \gamma^* &= \gamma_0 \gamma = l_0 \rho_0 \nu_0^2 \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、スーパーSCRIPT * は有次元量を表し、サブSCRIPT 0 は代表量を表す。また、 ν は動粘性係数、 l_0 は代表長さ、 γ は界面張力を表す。代表的な CO₂ 地下貯留の温度圧力条件において密度比 $\rho^n/\rho^w = 0.2-0.7$ 、粘性比 $M = \mu^n/\mu^w \sim 0.1$ となるが、すべてのパラメータをこの条件に一致させることは数値的な安定性および計算時間の関係から困難であった。そこで、本研究では重力の影響を無視し、 $\rho^n = \rho^w$ とした。また、緩和時間を調整して、 $M = 0.4$ とした。本研究では粘性が高い水で粘性が低い CO₂ を置換するため、ビスカスフィンガリングは発生しない。後述する検証計算から無次元界面張力は $\gamma = 35.4$ であったので、有次元の界面張力が $\gamma^* = 37.8 \text{ mN/m}$ となるように代表長さ $l_0 = 12.66 \mu\text{m}$ および代表時間 $t_0 = l_0/\nu_0 = 0.136 \text{ ms}$ を決定した。代表速度は $v_0 = 9.3 \text{ cm/s}$ となる。これらのパラメータを用いると無次元で得られる解析結果を有次元に変換することができる。流体に作用する粘性によるせん断力と毛管力の比を表すキャピラリー数

$$Ca = \frac{\mu^* w^* u^*}{\gamma^*} \quad (9)$$

は計算終了時の定常状態において 10^{-4} のオーダーであった。ここで、 u^* は注入する水のダルシー速度を表す。以上のように、ガストラップに影響を及ぼす毛管力、粘性せん断力およびその比であるキャピラリー数、さらに、粘性比についてはおおむね妥当な値で計算することが可能であった。一方、本手法の問題点として、密度は実際の値より 2 桁大きくなっている。ただし、レイノルズ数は 1 より小さく、慣性力は粘性力、毛管力に比べて十分に小さい範囲に収まっている。

2・2 計算手法の検証

はじめに、界面張力の検証を行った。二相の流体間の相互作用を表す $\mathbf{F}_{f-f}^k$ を決定するパラメータを調整するとともに、Laplace の法則から無次元界面張力の決定を行った。計算格子を $64 \times 64 \times 128$ として全方向に周期境界条件を用いた。初期条件として計算領域全体を CO₂ で満たし、中心に体積の異なる水を配置した。計算開始後、水は界面張力により自発的に球形になり、定常に達する。定常状態における水の液泡の半径 r と液泡内外の圧力差 P^e の関係を Fig. 1 に示す。計算結果は直線上に分布しており、

Fig.1 Estimation of the dimensionless interfacial tension based on the Laplace law.

Laplace の法則をよく再現している。傾きから無次元界面張力は 35.4 となった。

次に、流体と固体表面との相互作用 F_{fs}^k を決定するパラメータを調整し、静的な状態での接触角を求めた。解析に用いた格子サイズは $64 \times 64 \times 64$ であり、解析空間に固体平板を設置した。壁面上に水滴を置き、残りの空間を CO_2 で満たした状態を初期条件として、数値解析を行い、定常状態における接触角を求めた。その結果、パラメータの調整で接触角 0° の完全に親水状態から 180° の完全に疎水状態にまで変化できることを確認した。以降の解析では、接触角が 45° の親水状態であるとした。

また、Pan ら⁶⁶⁾と同条件で理想的な毛細管を対象とした毛管圧曲線の再現を行い、NWP が WP で満たされている多孔質に侵入を開始する閾値を良好に再現することができた⁶⁷⁾。

2・3 多孔質生成とコードの妥当性

CO_2 の貯留プロセスでは、NWP である CO_2 が WP である水で飽和されている多孔質中に注入される。その後、この多孔質内部に WP である水が再び侵入するとき、NWP である CO_2 は毛管力トラップされる。この状態を模擬するために、多孔質媒体は初期状態において完全に CO_2 で飽和されており、長辺方向に水が圧入されるとした。流動方向には流入流出境界条件を設定し、その他の境界は固体壁とした。入口と出口の間に一定の圧力差を与え

て水の圧入を模擬した。解析に使用した格子サイズは $64 \times 64 \times 128$ であり、有次元では $810 \times 810 \times 1260 \mu\text{m}^3$ に相当する。なお、実際の CO_2 地下貯留では CO_2 プリュームの周辺部では CO_2 に飽和していない水が供給され溶解が進むが、プリューム内部では、水が CO_2 で飽和されているために溶解は進まない^{11, 12)}。溶解が進むには数百年から数千年の時間を要し^{11, 12)}、毛管力トラップが発生する CO_2 プリューム内部での 10 年程度のタイムスケールの過程では CO_2 の水への溶解は無視することができる。よって、解析でも水と CO_2 の間の物質輸送は無視している。

解析対象として数値的に生成した多孔質を Table 1 にまとめる。解析対象となる格子内部に、一定半径の球をランダムに配置することにより多孔質を生成した。この時の条件として、流入流出境界に固体が存在しない、球と球の重なりを許すとした。Table 1 の A1 は半径 6 の球を 720 個配置している。A2 は A1 に対してさらに 30 個多く、合計 750 個配置しているので、多孔質構造はよく似ているが、空隙率は低下している。多孔質 A1-4 は同様な手順で生成され、構造は似ているが、空隙率は順に低下している。多孔質 C1-4 は多孔質 A1-4 と同様な手順で生成したが、A1-4 とは異なる乱数列を用いて球を配置したので、A, C シリーズは互いに異なる多孔質構造を有している。一方、多孔質 B1-4 は同じ位置に同じ個数の球を配置しているが、球の半径を変えることで空隙率を変化させた。

生成した多孔質構造の統計的な性質を解析するため、多孔質解析ソフトウェア 3DMA-Rock⁴⁷⁻⁴⁹⁾ をベースにして開発された ExFact を用いた。このソフトウェアでは、与えられた格子データから多孔質の空隙部分をポアとスロートに分割し、それぞれのポアの体積、配位数、スロート径などを求めることができる。Table 1 に得られた平均スロート径および平均配位数を示している。各シリーズの多孔質ともに、空隙率の減少とともに、平均スロート径が単調に減少している。しかしながらその低下率はわずかである。平均配位数は空隙率とともに全体的には低下傾向にあるが、必ずしも単調には減少していない。

次に、A, B シリーズの多孔質 8 種類に対して、水の単相流れ

Table 1 Generated porous media and their properties.

	sphere radius [-]	sphere number	porosity [%]	average throat radius [μm]	average coordination number	Residual gas saturation [%]	Permeability [$\times 10^{-10} \text{ cm}^2$]
A1	6.0	720	27.0	31.2	4.27	1.3	2.18
A2	6.0	750	25.6	29.5	4.16	8.5	1.81
A3	6.0	800	23.9	29.8	4.13	9.2	1.46
A4	6.0	900	20.6	28.3	3.44	8.7	0.89
B1	5.7	950	23.0	30.7	4.13	2.6	1.64
B2	5.8	950	21.5	29.1	2.95	7.2	1.36
B3	5.9	950	20.0	28.8	3.26	4.9	1.08
B4	6.0	950	19.0	28.1	2.83	9.4	0.84
C1	6.0	750	25.4	31.0	3.49	13.9	-
C2	6.0	800	23.6	30.9	3.42	15.9	-
C3	6.0	850	21.5	28.9	3.43	21.8	-
C4	6.0	900	20.0	25.8	3.59	34.5	-

Fig.2 Relation between absolute permeability estimated by single phase simulations and the porosity of porous media.

のLBM解析を行った。流入流出境界に一定の圧力差を与え、流れが定常になるまで解析を行い、ダルシー流速と圧力差の関係から、絶対透過率を求めた。得られた結果をFig. 2に示す。各シリーズともに空隙率の減少により絶対透過率は単調に減少している。本来、粘性係数を変化させても得られる透過率は一定の値を示さなければならないが、今回使用した単一の緩和時間を用いるLBモデルでは、粘性に対して透過率が変化する問題が指摘されている⁶⁸⁾。これを解消する方法として多重緩和時間^{69, 70)}を用いる

ことが提案されている。今回の解析の場合、すべての解析で同じ粘性係数を用いているため、多孔質の間の透過率の定性的な傾向はつかめていると考えられる。なお、Cシリーズについては、単相流れの解析を行っていないので、絶対透過率は求めている。

3. 結果と考察

3・1 トラップメカニズムと残留ガス飽和率

典型的な解析結果の例として、多孔質A-4に対する多孔質内部CO₂分布の時間変化をFig. 3に示す。また、いくつかの多孔質に対して、定常状態におけるトラップされたCO₂気泡の分布をFig. 4に示す。

Fig. 3において結果は10,000 step (1.36 s) 毎に示している。ただし、Fig. 3fは定常状態に達した53,000 step (7.21 s) のものである。Fig. 3aにおいて、水は左奥の面から侵入する。スロート径の大きさの違いにより、ポア毎に水の侵入速度に差が生じる。CO₂は初期状態において、出口界面まで連続状態になっているが、水の侵入により切断され、不連続状態になる。Figs. 4a, 4cに見られるようなポアと同等なサイズのCO₂は局所的に安定に存在できる空隙中心にわずかに移動してトラップされる。Fig. 4eに見られるようなより大きなスケールのCO₂は切断後、界面の位置が変化し

Fig.3 Injection of water into the porous medium A4 saturated with CO₂. (a) Water was injected from the left back surface. (f) Residual gas trapping. Surface of CO₂ is denoted with green and the quarter of porous structure is shown with white. (a) 0 step (0 [s]), (b) 10,000 step, (c) 20,000 step, (d) 30,000 step, (e) 40,000 step, (f) 53,000 step (7.21 [s]).

Fig.4 Distribution of trapped CO₂ bubbles at steady state for various porous media. (a) A1, (b) A3, (c) B1, (d) B4, (e) C1, (f) C4.

Fig.5 Relation between residual gas saturation and (a) porosity, (b) average throat diameter, and (c) average coordination number.

てトラップされる。残留ガス飽和率が低い場合は、ポアスケール程度の CO_2 気泡が多く、一方で、残留ガス飽和率が高い場合は、ネットワークスケールでトラップされる大きなスケールの CO_2 気泡が、残留ガス飽和率に寄与している。

毛管圧トラップが発生するためには、 CO_2 が侵入する水により切断され、連続性を失う必要がある。NWP である CO_2 が WP である水の侵入により連続性を失うメカニズムは、i) スナップオフ、ii) PLD、iii) デッドエンドモデルの3つである。スナップオフはポアスケールで発生する。ある2つのポアとそれらを接続するスロートは CO_2 で満たされている。これらのポアおよびスロートの表面に、多孔質表面の粗さを通じて WP である水が侵入する。スロートのくびれ部分において多孔質表面の曲率の関係からここで水の膜厚が大きくなり、やがて CO_2 をスナップオフする。本研究ではポアスケールでの水の自発的な浸透を解析できる程、格子の解像度が高くないためにこの現象は観察されなかった。実際の毛管圧トラップにおいても、この現象の発生は次の PLD に比べて希であると考えられている⁷¹⁾。PLD は前述のように、ポアのネットワークスケールにおけるスロート径の分布により発生する現象である。粘性せん断力に比べて毛管力が大きくなる極限 ($\text{Ca} \rightarrow 0$) では、水の浸透は CO_2 と水の界面が存在するスロート径により決定される。本研究においても、ポアのネットワークスケールでの浸透の早さの違いにより、PLD が発生した。 CO_2 の連続体から切り離しはほぼこのメカニズムで発生した。しかし、本研究では $\text{Ca} \sim 10^{-4}$ であり、必ずしも局所的なスロート径の大小によってのみ浸透が決定しているのではなく、毛管力と粘性せん断力による圧力勾配のバランスにより、浸透が進んでいる。最後の、デッドエンドモデルは、ポアの行き止まり構造でトラップされる現象であり、原則的に配位数が1のポアで発生する。今回の解析結果でもわずかに観察されたが、これによりトラップされる CO_2 の残留ガス飽和率への寄与は低い。

3・2 残留ガス飽和率と多孔質性状

残留ガス飽和率は、二相の流体に作用する粘性せん断力、浮力、界面張力に影響する粘性、密度、注入速度、重力に対する注入方向などの影響を受ける。また、水が流入を開始する時点でのガス飽和率も重要なパラメータである。さらに、流体の物理的な因子以外に、空隙率、スロート径分布などの多孔質構造の影響を受ける。通常、これらの要因は複雑に関連しており、理想的な条件にて要因の分析を行えることは、数値解析の利点の一つである。

多孔質構造の分析ソフトウェアを用いて求めた多孔質の空隙率、平均スロート径、および、配位数と LBM 解析により得られた残留ガス飽和率の関係を Fig. 5 に示す。様々な岩石に対する残留ガス飽和率の実験データの分析から、空隙率の減少とともに、残留ガス飽和率は上昇することが示唆されている²⁹⁾。LBM 解析の結果からも、A, B, C のそれぞれの多孔質シリーズに対し

て、空隙率の減少とともに、残留ガス飽和率は増加傾向にあることが見て取れる。一方で、同じ空隙率であっても多孔質シリーズ間の残留ガス飽和率に差が見られる。平均スロート径との関係でもほぼ同様な傾向が観察できる。Fig. 2 に示したように、絶対透過率と空隙率に比例の関係がある。すなわち、今回生成した多孔質には、空隙率、平均スロート径、および、絶対透過率の間にそれぞれ正の相関がある。

上述のように、毛管力支配の極限 ($\text{Ca} \rightarrow 0$) では、スロート径の分散が残留ガス飽和率に寄与すると考えられるが、今回の LBM 解析ではスロート径の分散と残留ガス飽和率には明瞭な相関は見いだせなかった。キャピラリー数が $\text{Ca} < 10^{-4}$ において浸透が毛管力支配となる⁷¹⁾。今回の解析条件では、 $\text{Ca} \sim 10^{-4}$ であり、流動方向に圧力勾配を生じている。スロート径が小さく、毛管圧力が強い方が、この圧力勾配に対向してガス気泡をトラップしやすいために、スロート径と残留ガス飽和率に相関が生じたと考えられる。スロート径が残留ガス飽和率に直接的に影響し、空隙率や絶対透過率との相関は副次的に生じていると考えられる。実験においてもスロート径の減少とともに残留ガス飽和率の増加が観察されている^{72, 73)}。実験では、 CO_2 と水の密度差に伴う浮力が作用しているため、同じキャピラリー数でもスロート径が小さい方が、毛管力が浮力に比べて強くなり残留ガス飽和率が増加している⁷²⁾。

一方、配位数と残留ガス飽和率にはあまり明瞭な関連は見いだせなかった。今回の多孔質生成法では、配位数はあまり大きく変化していないことが原因であると思われる。実験においても同様に、配位数と残留ガス飽和率には明確な相関はない⁷³⁾。

3・3 残留ガストラッピングと接触角

石英などの岩石鉱物における水と超臨界 CO_2 の接触角が数ヶ月程度の超臨界 CO_2 への暴露により、親水性から疎水性へと変化することが報告されている⁷⁴⁻⁷⁶⁾。また、Fujii ら^{77, 78)} は超臨界 CO_2 が岩石鉱物に収着することを報告しており、接触角変化の要因の一つとして考えることができる。ここでは、LBM 解析を用いて、接触角変化が毛管圧トラップ現象に与える影響を調べた。

解析には同じ多孔質媒体を用いて、水の接触角のみを親水性の範囲で 20° から 80° に変化させた。定常状態における多孔質内部にトラップされた CO_2 気泡の分布を各接触角に対して、Fig. 6 に示す。表示は CO_2 の表面のみ行っており、多孔質媒体は表示していない。また、残留ガス飽和率と接触角の関係は Fig. 7 のようになる。残留ガス飽和率は接触角の増加とともに単調に減少している。さらに、接触角を増加させ、疎水性の状態では、水が多孔質内部に侵入するために毛管圧の閾値を超えなければならないため、流れ方向の圧力勾配が大きくなり、流動様式が変化するため、ここでは議論の対象としない。親水性の領域で、残留ガス飽和率は接触角とともに単調に減少しているが、Fig. 6 に示した、 CO_2

Fig.6 Effect of contact angle on the residual gas trapping. Contact angle is (a) 20°, (b) 30°, (c) 60°, (d) 80°.

Fig.7 Effect of contact angle on the residual gas saturation.

気泡がトラップされている位置は接触角毎にかなり大きく変化している。接触角が 20° の場合、上流部および下流部に 2 つ比較的大きなサイズの CO₂ 気泡がトラップされており、これが残留ガス飽和率に大きく寄与している。接触角が 30° では、上流側の大きな気泡が存在せず、下流側の気泡もトラップされる位置および形状が変化している。さらに、接触角 60° では下流の大きな気泡の位置が再び変化し、大きな気泡の大きさや、気泡の数の低下により、残留ガス飽和率が低下している。比較的大きなキャピラリー数の条件では、流れ方向の圧力勾配と毛管圧の相互作用により、水の浸透速度の違いが生じていると考えられる。接触角、すなわち、毛管圧が変わることにより、圧力勾配とのバランスが変化し、浸透の様子が変わり、最終的に、PLD で切り離される CO₂ の位置が変化しているものと推察される。

4. 結 言

本研究では、CO₂ 地下貯留において重要なトラップメカニズムとなる毛管圧トラップ現象に注目して、残留ガス飽和率に与える多孔質構造の影響を LBM による多孔質内二相流を対象とした数値シミュレーションにより調べた。人工的に生成した 12 種類の多孔質媒体を対象とした。初期状態として、多孔質媒体は超臨界 CO₂ で飽和されており、水を一定圧力差で注入させることで、毛管圧トラップ状態を再現した。解析条件は粘性比 0.4、キャピラリー数が 10^4 のオーダーである。多孔質のスロート径の分布に

より、ポア毎の浸透速度の違いが生じ、結果として PLD により、毛管圧トラップ現象が発生する。残留ガス飽和率は空隙率の低下および平均スロート径の低下とともに増加する。トラップされた CO₂ 気泡は、ネットワークスケールの大きさを有しており、残留ガス飽和率に大きく寄与している。キャピラリー数が比較的高いために、流動方向に圧力勾配を生じ、スロート径が小さい方が、毛管力により CO₂ を多孔質内部に保持しやすいため、スロート径の低下とともに残留ガス飽和率は増加する。今回生成した多孔質には空隙率と平均スロート径に正の相関があるため、副次的に空隙率と残留ガス飽和率の相関が発生したと考えられる。また、配位数と残留ガス飽和率には明確な相関がない。親水域では接触角の増加とともに、残留ガス飽和率は単調に低下した。しかしながら、多孔質空隙内部で CO₂ 気泡がトラップされている位置やトラップ気泡の大きさは接触角の 10° 程度の変化で大きく変化する。

References

- 1) IPCC, 2007: Summary for Policymakers. *Climate Change 2007: Mitigation*, B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, and L.A. Meyer (Eds.), (Cambridge University Press, New York, 2007), pp. 1-23.
- 2) IPCC, 2005: Underground Geological Storage. *Carbon Dioxide Capture and Storage*, B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, and L. Meyer (Eds.), (Cambridge University Press, New York, 2005), pp. 195-276.
- 3) S.K. Al-Mansoori, E. Itsekiri, S. Iglauer, C.H. Pentland, B. Bijeljic, and M.J. Blunt: *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, **4** (2010), 283-288.
- 4) D. Wildenschild, R.T. Armstrong, A.L. Herring, I.M. Young, and J.W. Carey: *Energy Procedia*, **4** (2011), 4945-4952.
- 5) T. Suekane, T. Nobuso, S. Hirai, and M. Kiyota: *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, **2** (2008), 58-64.
- 6) T. Suekane, N. Zhou, T. Hosokawa, and T. Matsumoto: *Transp. Porous Media*, **82** (2010), 111-122.
- 7) J. Perrin, and S. Benson: *Transp. Porous Media*, **82** (2010), 93-109.
- 8) C.H. Pentland, R. El-Maghraby, S. Iglauer, and M.J. Blunt: *Geophys. Res. Lett.*, **38** (2011), L06401.
- 9) N. Zhou, T. Matsumoto, T. Hosokawa, and T. Suekane: *Flow Meas. Instrum.*, **21** (2010), 262-267.
- 10) E. Saadatpoor, S.L. Bryant, and K. Sepehrnoori: *Energy Procedia*, **4** (2011), 5066-5073.
- 11) J. Ennis-King, C.M. Gibson-Poole, S.C. Lang, and L. Paterson: *Proc. 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, (Kyoto Japan, 2003), pp. 507-511.
- 12) J. Ennis-King, J. Bradshaw, C. Gibson-Poole, A. Hennig, S. Lang, L. Paterson, R. Root, J. Sayers, L. Spencer, J. Streit, and J. Undershultz: *Proc. 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, (Vancouver, Canada, 2004), CD-ROM.
- 13) S.M.V. Gilfillan, B.S. Lollar, G. Holland, D. Blagburn, S. Stevens, M. Schoell, M. Cassidy, Z. Ding, Z. Zhou, G. Lacrampe-Couloume, and C.J. Ballentine: *Nature*, **458** (2009), 614-618.

- 14) M. Iding, M. and M.J. Blunt: Energy Procedia. **4** (2011), 4961-4968.
- 15) S. Iglauer: *Mass Transfer - Advanced Aspects*, (Intech 2011), 233-262.
- 16) E. Lindeberg and D. Wessel-Berg: Energy Convers. Manage., **38** (1997), 229-234.
- 17) C.W. MacMinn, M.L. Szulczewski, and R. Juanes: J. Fluid Mech., **688** (2011), 321-351.
- 18) B.J.O.L. McPherson and B.S. Cole: J. Geochem. Explor., **69-70** (2010), 65-69.
- 19) W. D. Gunter, E. H. Perkins, and T. J. McCann: Energy Convers. Manage., **34** (1993), 941-948.
- 20) B. P. McGrail, H. T. Schaeff, A. M. Ho, Y.-J. Chien, J. J. Dooley, and C. L. Davidson, J. Geophys. Res., **111** (2006), B12201.
- 21) S. J. Baines, and R. H. Worden: Geological storage of carbon dioxide, (Geological Soc. London, Special Publications, **233**, 2004), 59-85.
- 22) J. Ennis-King and L. Paterson: Intern. J. Greenhouse Gas Control, **1** (2007), 86-93.
- 23) P.-E. Øren and W.V. Pinczewski: Transp. Porous Media, **20** (1995), 105-133.
- 24) G.G. Pereira, W.V. Pinczewski, D.Y.C. Chan, L. Paterson, and P.E. Øren: Transp. Porous Media, **24** (1996), 167-201.
- 25) M.J. Blunt, M.D. Jackson, M. Piri, and P.H. Valvatne: Adv. Water Resour., **25** (2002), 1069-1089.
- 26) M. Piri and M.J. Blunt: Phys. Rev. E, **71** (2005), 026301-1-30.
- 27) M. J. Blunt and M. J. King: Phys. Rev. A, **46** (1992), 7680-7699.
- 28) S.L. Bryant, D.W. Mellor and C.A. Cade: AIChE J., **39** (1993), 387- 396.
- 29) M.H. Holtz: SPE Paper, (2002), 75502-MS.
- 30) D. Wilkinson and J. F. Willemsen: J. Phys. A: Math. Gen., **16** (1983), 3365-3376.
- 31) D. Wilkinson: Phys. Rev. A, **30** (1984), 520-531.
- 32) R. Lenormand and C. Zarcone: Phys. Rev. Lett., **54** (1985), 2226-2229.
- 33) D. Wilkinson: Phys. Rev. A, **34** (1986), 1380-1391.
- 34) M. M. Dias and D. Wilkinson: J. Phys. A: Math. Gen., **19** (1986), 3131-3146.
- 35) L. Furuberg, J. Feder, A. Aharony, and T. Jossang: Phys. Rev. Lett., **61** (1988), 2117-2120.
- 36) M. Blunt, M. J. King, and H. Scher: Phys. Rev. A, **46** (1992), 7680-7699.
- 37) B. Xu, Y. C. Yortos, and D. Salin: Phys. Rev. E, **57** (1998), 739-751.
- 38) G. Lovoll, Y. Méheust, K. J. Måløy, E. Aker, and J. Schmittbuhl: Energy, **30** (2005), 861-872.
- 39) R.I. Al-Raoush and C.S. Willson: J. Hydrology, **300** (2005), 44-64.
- 40) L. Tomutsa, D. Silin, and V. Radmilovich: Lawrence Berkeley National Laboratory, Paper LBNL 59822, (2005).
- 41) P.-E. Øren, and S. Bakke: Transp. Porous Med., **46** (2002), 311-343.
- 42) D. Wildenschild, J.W. Hopmans, C.M.P. Vaz, M.L. Rivers, D. Rikard, and B.S.B. Christensen, J. Hydrology, **267** (2002), 285-297.
- 43) J.T. Crist, J.F. McCarthy, Y. Zevi, P. Baveye, J.A. Throop, and T.S. Steenhuis: Vadose Zone J., **3** (2004), 444-450.
- 44) A. Sakellariou, T.J. Sawkins, T.J. Senden and A. Limaye: Physica A **339** (2004), 152-158.
- 45) S.P. Bertels and D.A. DiCarlo: Water Resour. Res. **37** (2001) 649-662.
- 46) D. Silin, L. Tomutsa, S.M. Benson, and T.W. Patzek: Transp. Porous Med., **86** (2011), 495-515.
- 47) W.B. Lindquist 3DMA-Rock A software Package for Automated Analysis of Rock Pore Structure in 3-D Computed Microtomography Images, http://www.ams.sunysb.edu/~lindquis/3dma/3dma_rock/3dma_rock.html.
- 48) W.B. Lindquist and A. Venkatarangan: Phys. Chem. Earth (A), **25** (1999), 593-599.
- 49) W.B. Lindquist, A. Venkatarangan, J. Dunsmuir and T.-f. Wong: J. Geophys. Res. **105B** (2000), 21508-28.
- 50) M.A. Knackstedt, A.P. Sheppard, and M. Sahimi: Adv. Water Resour., **24** (2001), 457-277.
- 51) M. Prodanović, W.B. Lindquist, R.S. Seright: Adv. Water Resour., **30** (2007), 214-224.
- 52) Y. Gao, X. Zhang, P. Pama, Y. Liu, R. Chen, H. Ostadi, K. Jiang: Transp. Porous Med., **92** (2012), 457-472.
- 53) L.T. Akanji and S.K. Matthai: Transp. Porous Med., **81** (2012), 241-259.
- 54) H. Okabe and M.J. Blunt: Phys. Rev. E **70** (2004), 066135-1-9.
- 55) M.L. Turner, L. Nüfing, C.H. Arns, A. Sakellariou, T.J. Senden, A.P. Sheppard, R.M. Sok, A. Limaye, W.V. Pinczewski, and M.A. Knackstedt: Physica A, **339** (2004), 166-172.
- 56) M.J. Blunt, B. Bijeljic, H. Dong, O. Gharbi, S. Iglauer, P. Mostaghimi, A. Paluszny, and C. Pentland: Adv. Water Resour. **51** (2013), 197-216.
- 57) T. Suekane, Y. Tsukamoto, and S. Hirai: Theor. App. Mech., **54** (2005), 235-241.
- 58) T. Ramstad, N. Idowu, C. Idowu, C. Nardi, and P.-E. Øren: Transp. Porous Med., **94** (2012), 487-504.
- 59) M.C. Sukop, H. Huang, C.L. Lin, M.D. Deo, K. Oh, and J.D. Miller: Phys. Rev. E, **77** (2008), 024610-1-7.
- 60) H. Huang, D.T. Thorne Jr., M.G. Schaap, and M.C. Sukop: Phys. Rev. E, **76** (2007), 066701-1-6.
- 61) N. Martys and H. Chen: Phys. Rev. E, **53** (1996), 743-750.
- 62) M. Prodanović, S.L. Bryant, J.S. Davis: Transp. Porous Med., **96** (2013), 39-62.
- 63) A. Genty and V. Pot: Transp. Porous Med., **96** (2013), 271-294.
- 64) M.G. Schaap, M.L. Porter, B.S.B. Christensen and D. Wildenschild: Water Resour. Res., **43** (2007), W12S06.
- 65) C. Pan, L.-S. Luo, and C.T. Miller: Computer & Fluids, **35** (2006), 898-909.
- 66) C. Pan, M. Hilpert, and C.T. Miller: Water Resour. Res., **40** (2004), W01501.
- 67) K. Takehana: Master thesis of University of Tokushima, (2012) .
- 68) H. Li, C. Pan, and C.T. Miller: Phys. Rev. E, **72** (2005), 026705-1-14.
- 69) P. Lallemand and L.-S. Luo: Phys. Rev. E, **61** (2000), 6546-6562.
- 70) D. D'Humieres, I. Ginzburg, M. Krafczyk, P. Lallemand, and L.-S. Luo: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **360** (2002), 437-451.
- 71) R. Lenormand, E. Touboul, and C. Zarcone: J. Fluid Mech., **189**, (1988), 165-187.
- 72) T. Suekane, T. Izumi, and K. Okada : *Computational Methods in Multiphase Flow VI*, (2011 WIT-Press), pp. 311-320.
- 73) C. Pentland, K. Okada, T. Suekane, and S. Iglauer: 2012 SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, (Perth, Australia, 2012), SPE-158516-MS.
- 74) S. Iglauer, A. Paluszny, C.H. Pentland, and M.J. Blunt: Res. Lett., **38** (2011) L21403.
- 75) Y. Kim, J. Wan, T.J. Kneafsey, and T.K. Tokunaga, T.K: Environ. Sci. Technol., **46** (2012), 4228-4235.
- 76) J.-W. Jung and J. Wan: Energy Fuels, **26** (2012), 6053-5059.
- 77) H. Lin, T. Fujii, R. Takisawa, T. Takahashi, and T. Hashida: J. Mater Sci, **43** (2008), 2307-2315.
- 78) T. Fujii, S. Nakagawa, Y. Sato, H. Inomata, and T. Hashida: Natural Resour., **1** (2010) 1-10.