B 3 0 4

核磁気共鳴を用いた岩石内 CO₂ 流動・溶解現象の可視化末包 哲也[○], 古川 直人, 水本 飛鳥, 津島 将司, 平井 秀一郎(東京工業大学)Imaging of Migration and Dissolution of CO₂ in Rock by Nuclear Magnetic Resonance

Tetsuya SUEKANE, Naoto FURUKAWA, Asuka MIZUMOTO, Shoji TSUSHIMA, Shuichiro HIRAI

ABSTRACT

This paper describes experimental research on application of nuclear magnetic resonance (NMR) to the measurement of two-phase flow of supercritical carbon dioxide (CO₂) and water in Berea sandstone and to the detection of CO₂ concentration solved into water contained in porous media. We used a magnetic resonance imaging (MRI) technique to directly visualize the distribution of water injected into Berea sandstone containing supercritical CO₂. In-situ water saturation distributions in a Berea sandstone core were successfully visualized at conditions that simulate those at 700 – 1000-m depths in an aquifer. By applying a coreflood interpretation method to our saturation data, we could evaluate the effect of viscosity, capillary pressure, and buoyancy on two-phase flow in sandstone. Next, we developed a non-invasive measurement technique to quantify the amount of CO₂ solved in water in porous rock by means of NMR. This technique could be applicable to monitoring of CO₂ around boreholes as well as laboratory experiments such as the diffusion and convection of CO₂ in water in porous rock.

Keywords: Nuclear Magnetic Resonance, Two-phase flow, Solubility, MRI

1. はじめに

CO₂ の大気中濃度上昇を抑制する方法として CO₂ を発電所などの大規模排出源から回収し, 地下 700-3000m の帯水層と呼ばれる地層構造に圧入・隔離する方法が考えられ⁽¹⁾, 一部, 実用化が開始されている⁽²⁾. CO₂ の臨界温度, 圧力はそれぞれ 7.376MPa, 31.0℃であり, 深度約 700m を境に超臨界状態となる. 超臨界 CO₂ は水よりも密度, 粘性ともに低く, 帯水層中で浮力を受け, 上昇しようとするために, キャップロックと呼ばれる不透過層が帯水層の上部に存在しなければ, CO₂ は再び, 大気へと放出されてしまう.

隔離した CO₂ の長期挙動を予測するには, 岩石内二相流をダルシー則に基づきマクロにモデル化するが, 岩石コアサンプルから相対浸透係数 k_{ra} や毛管圧曲線 $p_{cw}(S_w)$ を正確に求める必要がある. Goodfired⁽³⁾ は X 線 CT や MRI などの岩石内可視化手法を用いることにより, 岩石内二相流動を支配する粘性, 毛管圧, 浮力の効果を独立して評価できることを示している. 特に, キャップロックを通しての CO₂ の漏洩は帯水層およびキャップロックを構成する岩石の毛管圧曲線に支配されるために⁽⁴⁾, CO₂ と水のような浮力の影響が

Fig. 1 Experimental setup. (a) systems and (b) pressure vessel.

含まれるコア解析から毛管圧の影響を独立して求める手法を確立することは極めて重要である.

本研究では, CO₂ 地下貯留の条件にて, 岩石内の CO₂ 水分布を MRI により可視化し, Goodfired のコア解析手法により, 岩石の流動特性を評価できることを実験的に証明する.

上述の可視化には MR 信号強度を用いたが、MR 信号にはプロトンの存在する環境により緩和速度の情報が含まれている。多孔質材料中のプロトンはプロトン間の衝突だけでなく多孔質材料表面と衝突を繰り返している。衝突の度に MR 現象の緩和が起こる。これらの現象は NMR ロギングに応用され^(5,6)、坑井の中から岩石に含まれる水から得られる MR 信号の緩和時間を求め、岩石の浸透率の推定に用いられている。MR 信号の緩和は多孔質表面だけでなく、水の中に溶解している分子によっても促進される。よって、もし、多孔質の同一部分の緩和時間を計測したならば、その緩和時間は水に溶解している分子の種類と濃度により依存すると考えられる。

本研究では、8.0 MPa、30°C の条件において、様々な CO₂ 溶解度に対する MR 信号の緩和時間 T_1 をバルク水、直径 50μm のガラスビーズ球充填層、および Berea 砂岩の中で計測し、緩和時間計測により、多孔質に含まれる水の中に溶解している CO₂ を非接触で計測する手法の可能性を示す。

2. 核磁気共鳴イメージングによる流動特性

2.1 コア解析方法

二相ダルシー則は

$$U_\alpha = -k\lambda_\alpha \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial z} + \rho_\alpha g \right) \quad (1)$$

で表され、 α は CO₂(g)、水(w)の各相を、 $\lambda_\alpha = k_{r\alpha}/\mu_\alpha$ は移動度を表している。また、毛管圧は

$$p_{cw}(S_w) = p_w(S_w) - p_g(S_w) \quad (2)$$

で表され、これらの式を変形することにより、全流量 U を用いて CO₂ の局所ダルシー速度を次のように表すことできる。

$$U_g = U \left(f_g(S_w) + \frac{k}{U} G_g(S_w) \right) + k d_{cpw}(S_w) \frac{\partial S_w}{\partial z} \quad (3)$$

ここで、

$$f_g(S_w) = \frac{\lambda_g}{\lambda_w + \lambda_g} \quad (4)$$

$$G_g(S_w) = g(\rho_w - \rho_g) \frac{\lambda_g \lambda_w}{\lambda_g + \lambda_w} \quad (5)$$

$$d_{cpw}(S_w) = - \frac{\lambda_g \lambda_w}{\lambda_g + \lambda_w} \frac{dp_{cw}}{dS_w} \quad (6)$$

で表される 3 項はそれぞれ粘性、浮力、毛管圧の影響を表している。Goodfiled ら⁽³⁾ は岩石内を可視化することにより、これらの項を独立して求めることが可能であり、新しいマクロなモデルになりうることを示している。また、付加的に差圧計測などを行うことなく、これらの項のみから、従来の相対浸透係数や毛管圧曲線を求めることも可能である。

2.2 実験方法

図 1 に実験装置の概要を示す。直径 15mm、長さ 50mm

Fig. 3 Distributions of water saturation along the core.

Fig. 2 Water injection into Berea sandstone saturated with CO₂ at 8.0 MPa, 40°C, at 0.2 ml/min.

の円筒形ベア砂岩コアを用いた。予備計測の結果、空隙率 0.164、絶対透過係数 29.5 mD であった。温度、圧力は地下 950m の条件に相当する 45°C、9.5 MPa と地下 800m の条件に相当する 40°C、8.0 MPa とした。コアは鉛直方向にセットし、CO₂ で満たされている岩石内に鉛直上向きに水を圧入した。可視化には MRI を用いた。予備実験により、岩石のある局所空間から得られる MR 信号強度はその位置での水飽和度に比例することを確認している。なお、実験装置の詳細は文献⁽⁷⁻⁹⁾ を参照されたい。

2.3 実験結果と考察

岩石内水分分布の変化の様子を図 2 に示す。可視化にはスピンエコー法を用いた。水の圧入に伴い、岩石の下部から徐々に水が進入していることが可視化されている。Berea 砂岩の層理面垂直方向と流れ方向が同じ方向となるように岩石を切り出しているために、流れ方向に層理に伴う水分濃度の変動が存在することを確認することができる。あらかじめ完全に水で満たされている状態での MR を取得しておくことにより、任意の時間のある位置での MR 信号との信号強度比をとることにより、その時

間における水の飽和度を求めることができる。まず、すべてのピクセルにて信号強度の比から飽和度を求め、図2での水平方向に平均化することにより、Berea コアの流れ方向の飽和度分布を求めた結果を図3に示す。時間と共に水の飽和度が上昇する様子が捉えられている。また、水が出口端面に達した後、水の飽和度の上昇が遅くなっている。これは、コアの入口から出口に達する水のパスが形成され、このパスを通じて選択的に水が流れるためにCO₂の排出が妨げられていると考えられる。

次に、MRIにより求めた局所飽和度から各相の局所ダルシー相速度を求める方法を示す。コア入口($\zeta=0$)から $\zeta(z)$ の位置までに含まれる単位断面積あたりのCO₂の体積 $V_g(z,t)$ は

$$V_g(z,t) = \int_0^z \phi(\zeta) S_g(\zeta,t) H \zeta \quad (4)$$

で表される。ここで ϕ は空隙率、 $S_g(\zeta,t)$ はCO₂飽和度であり、MRI計測により岩石内を可視化することによって初めて、局所的な値を求めることができる。質量保存から各位置、各時間における水、CO₂の局所ダルシー相速度は

$$U_a(z,t) = U(t) \alpha_a^{inj}(t) - \frac{\partial V_a(z,t)}{\partial t} \quad (5)$$

で表される。ここで、 $U(t) \alpha_a^{inj}(t)$ は α 相の圧入速度である。

このような方法にて、局所ダルシー相速度を求めた後、代数的な演算を施すことにより、式(4)-(6)に示されている粘性、浮力、毛管圧の影響を表す関数を飽和度の関数として求めることができる。得られた結果を図4に示す。毛管圧項は0.4-0.6程度の飽和度で最大の値を持つ山なり分布を示すと考えられるが、得られた結果はかなりばらついているものの定性的にこのような傾向が観察できる。粘性項は0.4-0.6程度の飽和度において1から0に減少すると考えられるが、9.5MPaの計測結果ではこのような傾向が見て取れるが、8.0MPaの結果ではばらつきが見られる。また、重力項も0.4-0.6の飽和度で最大を示す山なりの分布を示すと考えられるが、8.0MPaのときこのような傾向が得られている。

以上のように、MR画像のみから定量的に毛管圧、粘性、浮力の影響を求めるには至らなかった。この原因として、画像の撮像間隔が1minであったのに対して、水の進入が早すぎる事が挙げられる。これは、圧入速度を抑えることにより改善することが可能である。また、層理の存在により局所的な流動特性が異なっているために、結果にばらつきが生じている。内部を可視化しているために、コアの各局所におけるデータを算出することも原理的には可能であるが、計測精度をさらに向上する必要がある。逆に言えば、内部を可視化しない従来の計測手法では局所的な影響を全く考慮することなく解析を行って

いたために、結果の解釈に大きな誤差が含まれていたことがわかる。

3. 核磁気共鳴によるCO₂溶解量の非接触計測

3.1 CO₂溶解度の非接触計測

図5にBerea砂岩内部に様々なCO₂溶解度の炭酸水を圧入し、緩和時間の分布を計測した結果を示す。CO₂の溶解度とともに緩和時間が短くなっていることがわかる。

バルク水、ガラスビーズ充填層、Berea砂岩で得られたMR信号の緩和速度をCO₂溶解度の関数として図6に示す。この結果より多孔質内の水から得られるMR信号の緩和時間は3つの影響の和として

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1} \right)_B + \frac{S}{V} \sigma + \alpha x_{CO_2} \quad (6)$$

で表すことができる。ここで、 $(1/T_1)_B$ はバルク水の緩和速度であり、計測により0.338/sec.である。また、 S/V

Fig. 4 Dependence of (a) capillary dispersion rate, (b) viscous dominated fractional flow, (c) gravity flow function on saturation.

Fig. 5 Effect of dissolution of CO_2 into water on relaxation time (T_1) of NMR signals. Distributions of relaxation time are shown as a slice image.

は多孔質の比表面積であり、第2項は多孔質表面による緩和を表している。ガラスビーズ充填層の比表面積は空隙率を計測することにより、 $S/V = 7.5 \times 10^4 / \text{m}$ であることがわかっている。図6の CO_2 溶解度0における緩和速度の差から、表面緩和係数は $\sigma = 7.2 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ として求めることができる。Berea砂岩の90%以上は石英により構成され、表面緩和係数はガラスビーズとほぼ同じであると仮定することができ、Berea砂岩の緩和速度より、逆に、比表面積を $5.3 \times 10^5 / \text{m}$ と推定することができる。第3項は CO_2 の溶解の影響を示しており、 x_{sol} は CO_2 のモル濃度である。図6の傾きから係数 α を推定することができ、 0.43 kg/sec mol となる。

これらのことから岩石内の水から発生するMR信号の緩和時間を計測することにより、水の中に溶解している CO_2 の濃度を非接触で計測できることが示された。これを応用する方法として次の2つが考えられる。 CO_2 地下貯留において、貯留層に存在する井戸の周りからの CO_2 の漏洩が懸念されている。しかしながら、現在のところこれを計測する有力な方法が確立していない。井戸の中から緩和時間を計測することはNMRロギングとして既に実用化されており、貯留層上部の同一地点を継続的に計測すれば、 CO_2 の漏洩を緩和時間の変化として計測することができる。また、貯留した CO_2 の長期的な挙動として水の中への溶解と炭酸水の対流が想定されているが、多孔質内における密度差による対流現象は未解明な点が多く、実験室レベルでの計測に有効であると考えられる。

4. 結論

NMR現象を利用した岩石内二相流の可視化および溶解度の非接触計測手法について報告した。はじめに、岩石内の局所飽和度をMRIにより直接可視化・計測した。得られたデータに対して、Goodfieldらのコア解析手法を適用し、粘性、毛管圧、浮力の影響を明らかにできる

Fig. 6 Enhancement of relaxation of NMR signals with an increase in CO_2 concentration.

ことを示した。次に、MR信号の緩和時間が多孔質構造だけでなく、水に溶解している CO_2 の濃度に依存することを利用し、岩石に含まれている水分に溶解している CO_2 濃度を非接触で計測できることを示した。

謝辞

本研究の一部はNEDO平成17年度産業技術研究助成事業の助成を受けたことを付記する。

参考文献

- 1) IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report, "Putting Carbon Back into the Ground," (2001)
- 2) Torp, T. A., and Gale, J., Proc. GHGT6, (2003) pp. 311-316.
- 3) Goodfield M. et al., SPE Annual Technical Conf. and Exhibition, SPE 71490 (2001)
- 4) 末包他, CO_2 地中隔離における貯留・流動に与える毛管圧の影響, "2004年度熱工学コンファレンス講演論文集、日本機械学会、(2004) pp.193-194.
- 5) Kenyon, B., et al.: Nuclear Magnetic Resonance Imaging - Technology for the 21st Century: Oilfield Review, Autumn (1995) pp.19-33.
- 6) Carr, M.B., et al.: Correlation of Porosity Types Derived from NMR Data and Thin Section Image Analysis in a Carbonate Reservoir, J Petroleum Sci. Eng. Vol.14 (1996) pp.115-131.
- 7) Suekane, T. et al.: Migration of CO_2 in Porous Media Filled with Water, J. Thermal Sci. Tech., Vol.1, No.1, (2006) pp.1-11.
- 8) Suekane, T., et al.: Behavior of supercritical CO_2 injected into porous media containing water, Energy, Vol.30, No.11, (2005) pp.2370-2382.
- 9) Suekane, T., et al.: Inertial Flow Structures in a Simply-Packed Bed of Spheres, AIChE J. Vol. 49, No. 1, (2003) pp.10-17.