# 難透過性岩石中における超臨界$CO_2$の透過挙動解明のための実験的検討

今里 光紀[1*]・三谷 泰浩[2]・池見 洋明[2]・本田 博之[1]・北村 圭吾[3]

[1]九州大学大学院　工学府　建設システム工学専攻（〒819-0395 福岡市西区元岡 744）
[2]九州大学大学院　工学研究院　附属アジア防災研究センター（〒819-0395 福岡市西区元岡 744）
[3]九州大学　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所（〒819-0395 福岡市西区元岡 744）
*E-mail: imasato@doc.kyushu-u.ac.jp

CCS において地下深部の貯留層に圧入された $CO_2$ の流動特性を把握することは，貯留性能や安全性を議論する上で重要である．本研究では，透過性の低い相浦砂岩に対し，$CO_2$ 注入流量の異なる 2 つの超臨界 $CO_2$ 注入実験を実施した．具体的には，注入流量を段階的に上昇させる実験と注入流量を一定とし，注入と停止を繰り返し行う実験である．実験では試験体上下端に生じる差圧から，その透過性を評価し，P 波速度を計測することで，岩石中への $CO_2$ の透過挙動を評価する．その結果，注入流量を上昇させることで，新しい流路が形成されながら $CO_2$ が透過すること，また，一旦注入を停止すると $CO_2$ の分布が試験体全体へ広がり，透過しやすくなることを明らかにした．

***Key Words :*** *spercritical $CO_2$, P-wave velocity, differential pressure, CCS*

## 1. はじめに

近年，温室効果ガスの排出量増加により地球温暖化が懸念されており，その解決策の一つとしてCCS（$CO_2$回収・地中貯留技術）が世界的に注目，実施されている[1]。また，日本においてもCCS技術が本格的に実施されつつあり，地下貯留層に圧入される$CO_2$貯留量の定量的な評価や$CO_2$透過の長期挙動予測を行う上で，貯留層での$CO_2$透過・貯留メカニズムの解明が重要とされている[2]．

著者らのこれまでの研究から，透過性の高いベレア砂岩では超臨界$CO_2$の透過が著しく，試験体内で一様に透過するのに対し，透過性の低い相浦砂岩では超臨界$CO_2$が選択的な流路を形成して透過するfingering現象が生じることが明らかとなっている[3]．

そこで本研究では，注入流量を段階的に上昇させること，また，試験体上下端の差圧が定常になった岩石に再度同一条件で超臨界$CO_2$の注入を繰り返すと超臨界$CO_2$がどのような透過挙動を示すのかを明らかにするために，注入方法を変えた2種類の超臨界$CO_2$注入実験を実施する．

超臨界$CO_2$注入実験は，地下深部の温度・圧力状況を再現し，注入流量を段階的に上昇（0.01，0.05，0.1 mL/min）させながら超臨界$CO_2$を注入する実験A，注入流量0.01 mL/minで超臨界$CO_2$注入実験を行い，試験体上下端の差圧が定常に達したと判断できる時点で，超臨界 $CO_2$の注入を停止し，再度注入を行うという行程を3回繰り返す実験Bを行う．いずれの実験においても，超臨界$CO_2$の透過挙動における差圧，P波速度の変化から測定し，試験体内空隙の$CO_2$飽和度を算出する．

## 2. 実験概要

### (1) 試験体

試験体として長崎県佐世保市産の相浦砂岩を用いる．**図-1**に相浦砂岩の空隙径分布を示す．**図-1**より，相浦砂岩の空隙径は約2000 nmでピークを持つ．また，石英，斜長石及び岩砕物など粒径0.02～0.6 mmに及ぶ様々な鉱物粒から成り，空隙構造も複雑である．

本研究で用いる試験体の空隙率は11.9 %，単位体積重量は2.37 Mg/m$^3$である．透水係数は$10^{-8}$ cm/sec程度の難透過性の岩石である．試験体は，同岩石ブロックから円柱状コアを採取し，直径35 mm，高さ70 mmに成形したものを用いる．また，炉乾燥機を用いて110 ℃で24時間乾燥させた後，**図-2**に示すように対向する3対のP波速度測定用素子を等間隔となるように配置し，シーリングを行う．

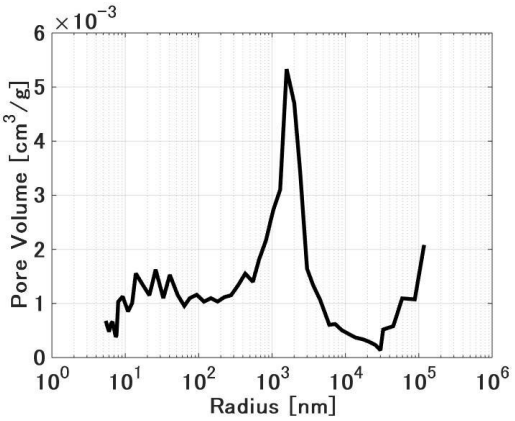


図-1　空隙分布特性

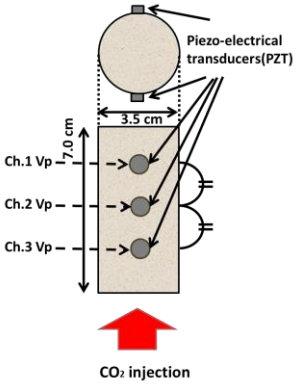


図-2　試験体セットアップ詳細

### (2) 実験システム

$CO_2$地中貯留の対象となる貯留層は，深度800～1,200 mであり，この深度での地圧および温度は$CO_2$の臨界点（圧力：7.38 MPa，温度：31.1°C）を超え，圧入された$CO_2$は超臨界状態となる．そのため，実験において地下深部約1,000 mを再現することが可能な実験システム（図-3）により実験を行う[4]．本研究では，背圧を10 MPaに設定し，試験体下部から超臨界$CO_2$の注入を行う．Syringe pump Aより定流量で注入し，Syringe pump Bは10 MPaで定圧モードに設定する．上流側，下流側に設置した圧力計（Pressure GaugeA，Pressure GaugeB）により，それぞれの圧力を計測し，試験体両端間に生じる差圧を求める．実験は，この差圧が定常状態となるまで実施する．弾性波（P波）は共振周波数1.0 MHzのリチウムニオベートのP波振動子に250 kHzの電気信号をバースト状で与え，弾性波を発生させる．岩石中を伝播したP波は対向するP波振動子で電気信号に再変換され，データロガーに収録される．この際ノイズを軽減するために信号を200回以上繰り返す．その際のサンプリングレートは50 MHzとする．

### (3) 実験手順

超臨界$CO_2$の注入実験は以下の手順で行う．

1) 試験体と実験システム内の配管を真空ポンプを用いて脱気した後，0.1 wt%-KCl溶液（実験A）と1.0 wt%-KCl溶液（実験B）の塩水飽和状態にする．実験Bで塩水濃度を1.0 wt%-KClとしたのは，長時間実験を行うため，流体の粘性の影響を小さくし，P波の計測を容易にするためである．
2) 塩水飽和状態の試験体を三軸容器内に設置し，実験システムを40 °C，拘束圧を20 MPaで制御する．
3) 実験システム内の配管，セパレータを塩水で満たし，初期間隙圧を10 MPaで制御する．
4) 圧力と温度が安定したことを確認後，上流側バルブと下流側バルブを開放し，Syringe pumpAを流量0.01 mL/min，Syringe pumpBを定圧10 MPaで制御し，超臨界$CO_2$の注入実験を始める．同時にP波速度の測定も行う．
5) 差圧が定常状態に達したことを確認後，実験Aでは注入を停止し，注入流量を0.05 mL/min，0.1 mL/minと段階的に上昇させる．実験Bでは注入を停止し，差圧が0 MPaになり次第，再度注入流量0.01 mL/minで注入を行う．

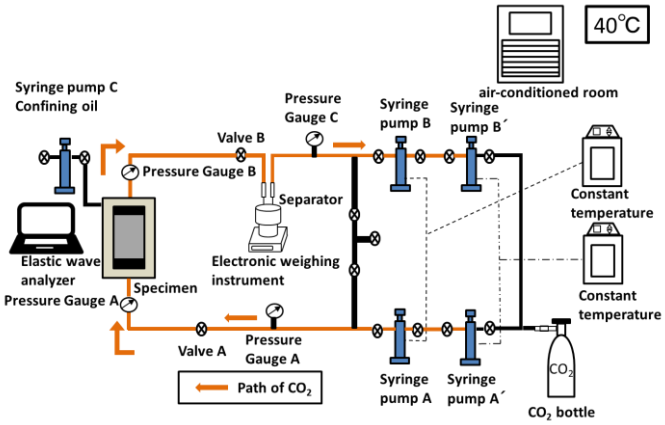


図-3　実験システム図

## 3. 実験結果および考察

### (1) 差圧の時間変化

#### (a) 実験A（$CO_2$注入流量を段階的に上昇させる実験）

注入流量0.01 mL/min，0.05 mL/min，0.1 mL/minでの超臨界$CO_2$注入実験における差圧の時間変化を図-4に示す．

注入流量0.01 mL/minでは，時間の経過に伴い差圧が増加し，ピークに達したあと減少し，一旦定常になりかけるが，さらに減少し定常状態に至る．実験開始直後，超臨界$CO_2$は試験体上流側の配管内の塩水を押し出し，超臨界$CO_2$が試験体内部に浸透する．その後，約70時間で差圧はピークに達するが，この時点で超臨界$CO_2$が試験体の内部を透過し，超臨界$CO_2$が試験体下流側に達したと考えられる．その後，約150時間で差圧がもう一段階減少しているが，これは試験体内で新たな超臨界$CO_2$の流路が形成されたためと考えられる．

注入流量0.05 mL/minでは，注入流量0.01 mL/minから0.05 mL/minに上げる際にvalve A，valve Bを閉じ，$CO_2$ボトルから

新しい$CO_2$をシリンジポンプに補充したことにより，差圧は0 MPaからの開始となった．実験開始から約28時間で差圧はピークに達し，その後下降し定常となる．注入流量0.01 mL/minに比べて定常時の差圧値は0.1 MPa大きくなる．これは，注入流量0.01 mL/minの時に形成された$CO_2$の流路に加え，新たな流路が形成されたためと考えられる．

注入流量0.1 mL/minでは，実験開始から約20時間で差圧はピークを示すことなく，そのまま定常状態に至る．

各注入流量での固有透過係数をダルシー則により算出すると，注入流量0.01 mL/minでは$2.3\times10^{-10}$ m$^2$，注入流量0.05 mL/minでは$1.8\times10^{-9}$ m$^2$，注入流量0.1 mL/minでは$2.3\times10^{-9}$ m$^2$となり，注入流量の上昇に伴い徐々に大きくなる．これは，注入流量の上昇に伴い，既存の流路の拡幅や新しい流路が形成されたためと考えられる．

**(b) 実験B（同じ流量で繰り返し行う実験）**

超臨界$CO_2$の注入を開始してから定常になるまでの3回の注入実験における差圧の時間変化を**図-5**に示す．

1回目の注入実験での差圧の挙動は，実験Aの注入流量0.01 mL/minと同様の挙動を示し，差圧は約84時間でピークに達し，超臨界$CO_2$が試験体下流側に到達したことを示している．それ以降，下降に転じ，約400時間でほぼ定常に至り，差圧は0.23 MPaを示す．2回目の注入では，緩やかに差圧は上昇し，定常時の差圧は0.14 MPaを示す．3回目の注入では開始直後ほぼ定常状態となり，その際の差圧は0.09 MPaとなる．2回目の注入以降，顕著なピークは現れず，定常部分での差圧の値は小さくなっている．これは，注入を繰り返す度に，超臨界$CO_2$の透過流路が新たに形成されたためと考えられる．

**(2) $CO_2$飽和度**

$CO_2$飽和度は，排出側にセパレータを設置し，試験体から排出される塩水の重量を計測することで評価する．

実験Aと実験Bにおける$CO_2$飽和度の変化を**図-6**に示す．実験Aでは，注入流量0.01 mL/minの差圧が定常と判断した際の$CO_2$飽和度は24 %となる．注入流量が0.05 mL/min, 0.1 mL/minと増加すると，$CO_2$飽和度は39 %，55 %に上昇する．一方，実験Bにおいて，注入流量0.01 mL/minでの1回目の注入では，$CO_2$飽和度は35 %となり，2回目の注入では43 %，3回目の注入では45 %となる．塩水飽和状態の試験体に$CO_2$を注入した際，実験Aでの$CO_2$飽和度は，24%，実験Bでの$CO_2$飽和度は35 %と差が生じたのは，試験体の空隙分布の違いが要因であると考えられる．

**(3) P波速度の変化**

**(a) 実験A （$CO_2$注入流量を段階的に上昇させる実験）**

注入流量0.01 mL/minでの超臨界$CO_2$注入実験により得られた実験AのP波速度の減少開始時間を**図-7**に示す．また，P波速度の減少率の時間変化を**図-9**，**表-1**に示す．これより，P波速度は超臨界$CO_2$注入側(上流側)から順番に減少し始め，超臨界$CO_2$注入開始からP波速度が減少するまでに要した時間は，注入側が最も短く，排出側が長くなる．また，各チャンネルのP波速度の減少率はCh.3：9.46 %，Ch.2：8.12 %，Ch.1：6.81 %となっており，注入側が最も大きく，超臨界$CO_2$がセンサー部に到達すると，明確な速度低下が生じることが確認できた．

**図-10**，**図-11**に注入流量0.05 mL/min，0.1 mL/minにおけるP波速度の減少率の時間変化を示す．**表-1**に示すように，注入流量0.05 mL/minでは，注入流量0.1 mL/minと比べ，P波速度の減少率は大幅に小さくなるが，試験体中央から注入側にかけて大きくなっている．また，注入流量0.1 mL/minにおいても同様のことがいえる．これは，超臨界$CO_2$が注入側から試験体中央にかけて多く存在しているためと考えられる．

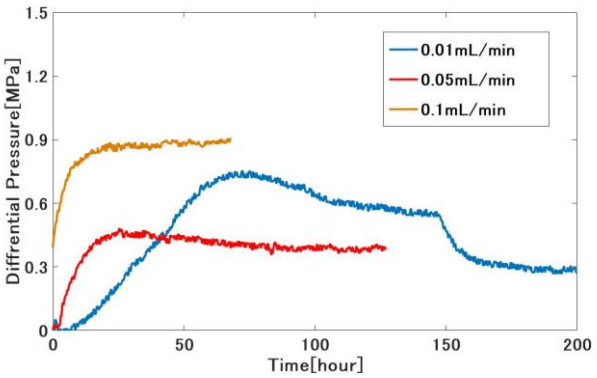


図-4　実験Aにおける差圧の時間変化

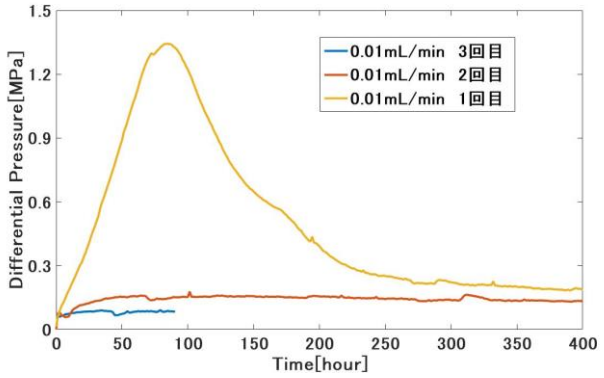


図-5　実験Bにおける差圧の時間変化

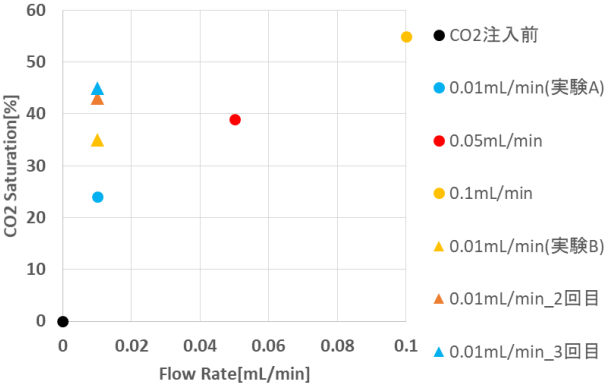


図-6　実験Aと実験Bにおける$CO_2$飽和度の変化

表-1　実験 A における P 波速度の減少率

| The reduction of Vp | Ch.3（注入側） | Ch.2（中央） | Ch.1（排出側） |
|---|---|---|---|
| Flow Rate : 0.01mL/min | 9.46% | 8.12% | 6.81% |
| Flow Rate : 0.05mL/min | 0.80% | 1.40% | 0.07% |
| Flow Rate : 0.1mL/min | 1.92% | 0.90% | 0.50% |

表-2　実験 B における P 波速度の減少率

| The reduction of Vp | Ch.3（注入側） | Ch.2（中央） | Ch.1（排出側） |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ 注入1回目(0.01mL/min) | 11.25% | 10.98% | 8.93% |
| $CO_2$ 注入2回目(0.01mL/min) | 1.99% | 4.30% | 3.42% |
| $CO_2$ 注入3回目(0.01mL/min) | 0.33% | 0.22% | 0.19% |

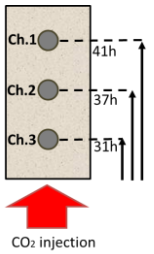


図-7　実験 A における
P 波速度の減少開始時間

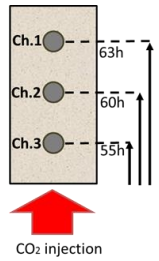


図-8　実験 B における
P 波速度の減少開始時間

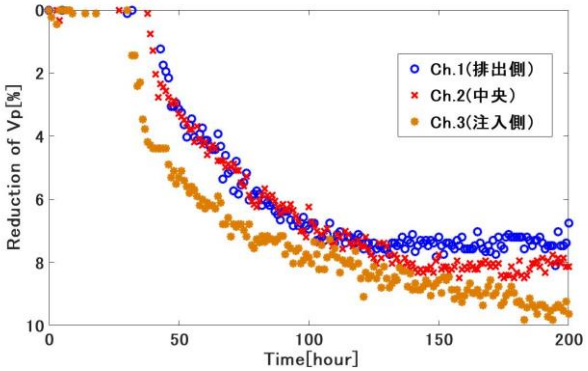


図-9　実験 A における P 波速度の減少率(0.01 mL/min)

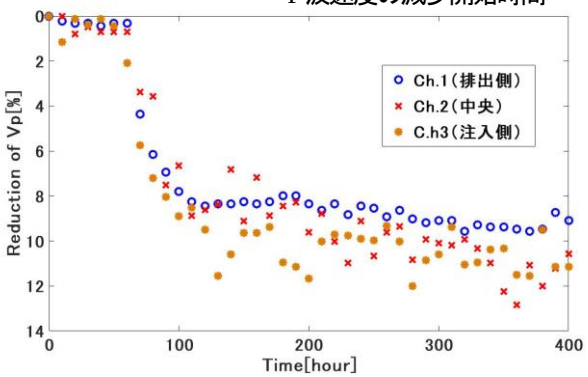


図-12　実験 B における P 波速度の減少率($CO_2$注入 1 回目)

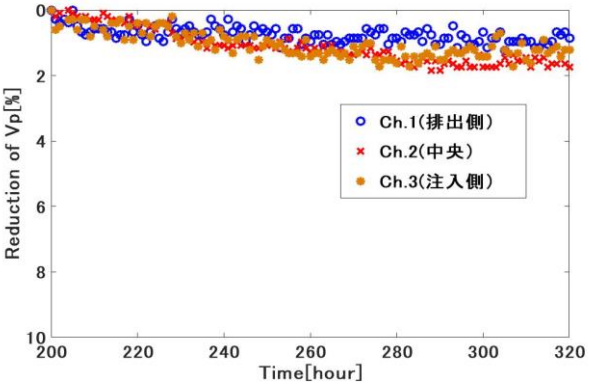


図-10　実験 A における P 波速度の減少率(0.05 mL/min)

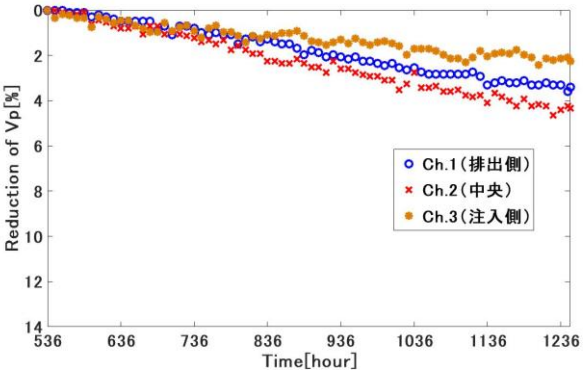


図-13　実験 B における P 波速度の減少率($CO_2$注入 2 回目)

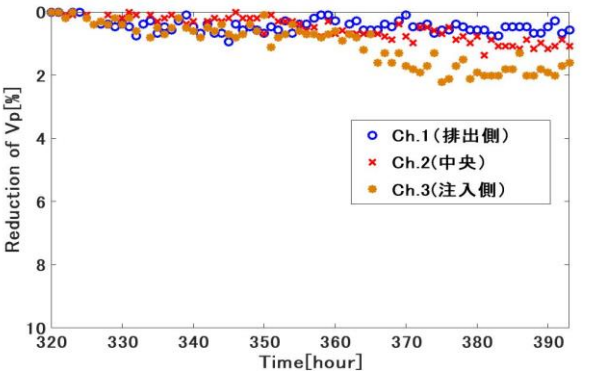


図-11　実験 A における P 波速度の減少率(0.1 mL/min)

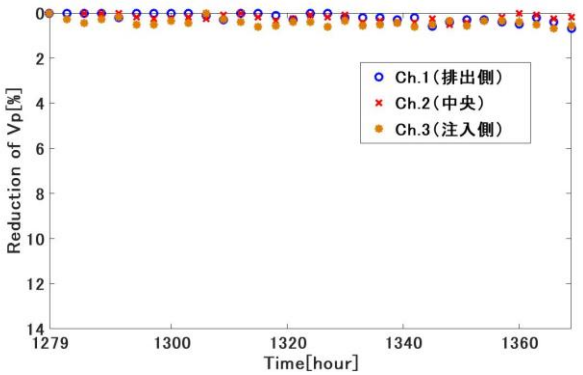


図-14　実験 B における P 波速度の減少率($CO_2$注入 3 回目)

### ⑹ 実験B （同じ流量で繰り返し行う実験）

**表-2** に各チャンネルの P 波速度の減少率を実験ケースごとに示す．また，実験 B における P 波速度の減少開始時間を**図-8**，各行程における P 波速度の減少率の時間変化を**図-12～図-14** に示す．**図-12** より，塩水飽和状態の相浦砂岩に超臨界 $CO_2$ を注入すると，P 波速度の減少開始時間は**図-8** より，注入側から順に 55 時間，60 時間，63 時間となっており，排出側（下流側）に近づくにつれ，超臨界 $CO_2$ が試験体下流側に到達する時間は長くなる．また，各チャンネルの P 波速度の減少率は Ch.3：11.25 %，Ch.2：10.98 %，Ch.1：8.93 %と注入側が最も大きい．超臨界 $CO_2$ の含有量が大きいほど P 波速度の減少率は大きくなると考えられるので，超臨界 $CO_2$ の含有量は，注入側で大きいことが推測される．

2 回目の超臨界 $CO_2$ 注入を行うと**図-13** に示すように，1 回目の注入に比べると P 波速度の減少率は小さくなっているが，P 波速度は徐々に減少しているため，超臨界 $CO_2$ の含有量は増加しているといえる．また，各チャンネルの減少率より，1 回目の注入では注入側に超臨界 $CO_2$ が分布していたが，2 回目では試験体中央から排出側にかけて多くの量の超臨界 $CO_2$ が分布していることが推測される．これは，既存の流路に加え，新たな流路が形成され，超臨界 $CO_2$ が透過したことが要因であると考えられる．

さらに3回目の注入では，**図-14** と**表-2** に示すように，P 波速度の減少率は超臨界 $CO_2$ 注入側で最大となっている．これらと定常時の差圧が減少したことも踏まえると，注入1回目と2回目で形成された流路を透過しつつ，新たな流路も透過し，多くの超臨界 $CO_2$ が注入側に存在することが示唆される．

### ⑷ 考察

実験Aと実験Bの差圧のピーク値は，実験Bの方が約2倍大きく，定常になるまでに要する時間も，実験Bの方が約2倍になっている．これは，試験体内での空隙分布の違いであると考えられる．超臨界 $CO_2$ 注入実験において，注入流量を段階的に上昇させる実験Aでは，差圧の値が 0.3 MPa，0.4 MPa，0.9 MPa と上昇した．一方，実験Bにおいては，超臨界 $CO_2$ 注入を繰り返すと 0.23 MPa，0.14 MPa，0.09 MPa と下降した．P波速度の減少開始時間は，実験Aの方が約20時間早いことが確認できた．実験Aではすべての注入流量において試験体中央から注入側にかけてP波速度の減少率が大きかったのに対し，実験Bでは超臨界 $CO_2$ 注入停止1回目や注入2回目において試験体中央から排出側にかけてP波速度の減少率は大きかった．以上より，$CO_2$ 飽和度も考慮すると，**図-15** に示すように段階的に超臨界 $CO_2$ 注入流量を上昇させることで，既存の流路の拡幅や新しい流路の形成が考えられ，定常状態後，超臨界 $CO_2$ 注入を停止することで，超臨界 $CO_2$ が既存の流路に加え，新たな流路を透過し，超臨界 $CO_2$ の分布が試験体全体へ拡大していくという挙動が考えられる．

## 4. 結論

本研究では，透過性の低い相浦砂岩に対し，注入流量段階的に上昇させる実験と注入流量を 0.01 mL/min と一定にし，差圧が定常状態になった時点で，注入を停止し，差圧が 0 MPa になるまで待ち，再度注入を繰り返す実験を行った．その結果，注入流量を段階的に上昇させることで，

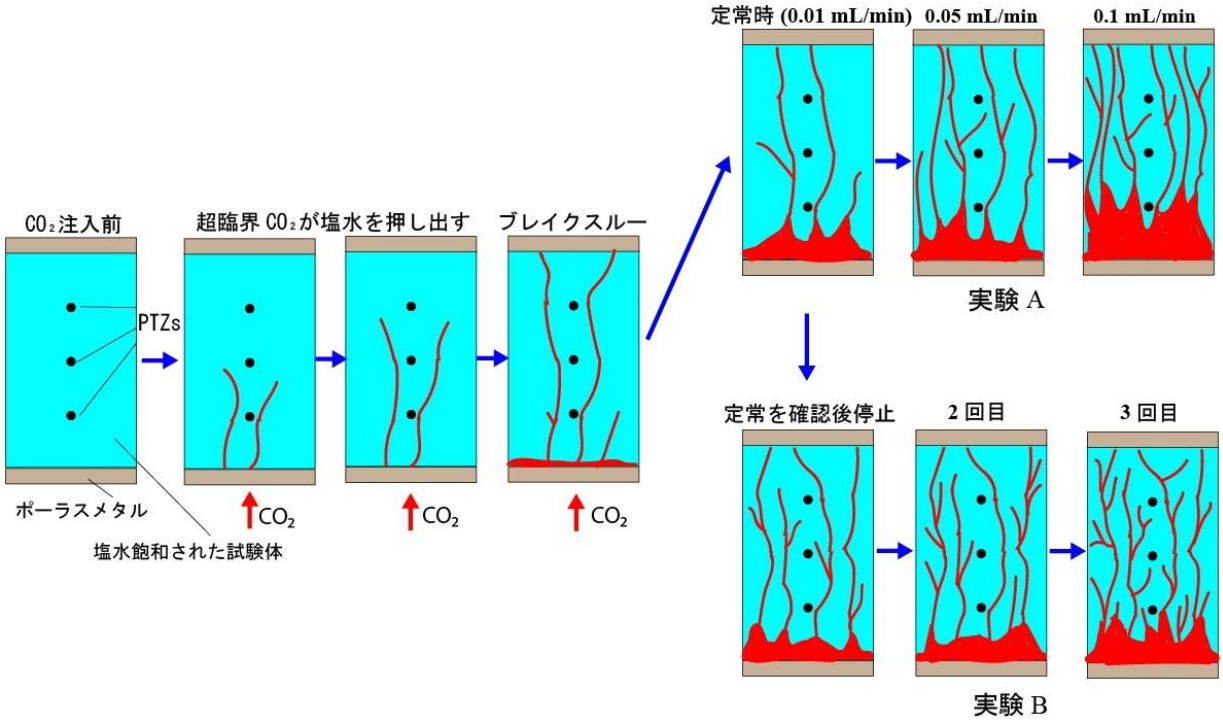


図-15　実験 A，実験 B における超臨界 $CO_2$ 透過メカニズムのイメージ図

既存の流路の拡幅や新しい流路の形成により超臨界$CO_2$が透過していくこと明らかとなった．また，注入流量を一定とし，定常状態後，超臨界$CO_2$の注入を一旦停止することで，既存の流路に加え，新たに流路が形成され，超臨界$CO_2$の分布が試験体全体へ広がり透過しやすくなることが確認された．このように，fingering 現象を生じるような難透過性岩石中における超臨界$CO_2$の透過挙動は注入流量（注入圧力）に大きく影響を受けることから，このような岩石中の超臨界$CO_2$の透過・貯留挙動を評価する際には，新たな評価手法の開発が求められる．

**謝辞**：本研究は JSPS 科研費，JP17H01291，JP16J05780 の助成を受けたものである．

**参考文献**

1) IPCC 第 5 次評価報告書 政策決定者向け要約 − 気象庁 http://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/ipcc/ar5/ipcc_ar5_wg1_spm_jpn.pdf, 2014.
2) 薛自求ほか：帯水層貯留における $CO_2$ 挙動モニタリング技術開発に関する実験的研究，*地下水学会誌　第 47 巻 第 1 号*, pp.29-44，2005.
3) 今里光紀ほか：超臨界 $CO_2$ 透過実験における透過特性の異なる岩石の $CO_2$ 透過メカニズムに関する実験的研究，*第 14 回岩の力学国内シンポジウム論文集*，vol.17，pp.225-229，2017.
4) Hiroyuki Honda : Measurement of electrical impedance and P-wave velocity of a low permeable sandstone core during the displacement of saturated by $CO_2$ injection, *Energy Procedia*,volume 114, pp.4879-4885, 2017.

## EXPERIMENT STUDY ON THE CLARIFICATION OF PERMEATION BEHAVIOR OF SUPERCRITICAL $CO_2$ IN A LOW PERMEABILITY ROCK

Mitsunori IMASATO,Yasuhiro MITANI, Hiroaki IKEMI, Hiroyuki HONDA and Keigo KITAMURA

Evaluation the $CO_2$ behavior into the deep reservoir is important. In this study, two types of $CO_2$ injection tests into a low permeability sandstone has been conducted. The first injection test is carried out at the three stages flow rate(0.01 mL/min, 0.05 mL/min, 0.1 mL/min). The second one is repeating the $CO_2$ injection at the same flow rate(0.01 mL/min). The $CO_2$ behavior has been valued by the differential pressure between both ends of the specimen and P-wave velocity. As a result, we clarified that $CO_2$ flow path expands increasing flow rate. In addition, $CO_2$ distribution spreads while stopping the $CO_2$ injection. Finally, the permeation behavior of supercritical $CO_2$ has been clarified.