

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

令和二年度 修士論文

二酸化炭素地中貯留技術への利用に向けた  
塩濃度が超臨界二酸化炭素の  
流動特性に及ぼす影響の解明

提出日 : 2021年1月21日

学籍番号 : 47-196668

氏名 : 外野圭太

指導教員 : 秋月 信 講師

## 目次

1.	背景	5
1.1.	二酸化炭素地中貯留技術	5
1.1.1.	二酸化炭素地中貯留技術の概要	5
1.1.2.	二酸化炭素地中貯留の例	6
1.2.	二酸化炭素の圧入段階	8
1.2.1.	圧入に適するとされる貯留層	8
1.2.2.	既往研究と課題	9
1.3.	塩濃度が二酸化炭素の流動特性に与える影響	11
1.4.	浸透率と相対浸透率曲線 [12, 20]	13
2.	研究目的と方針	15
3.	実験	16
3.1.	実験装置	16
3.2.	実験方法	21
3.3.	実験条件	22
3.4.	Sandstone analogs	23
3.4.1.	Sandstone analogs の作成	23
3.4.2.	Sandstone analogs の物性	27
4.	結果と考察	32
4.1.	結果	32
4.1.1.	累積二酸化炭素流量、塩水流量、差圧	32
4.1.2.	飽和水塩濃度と出口側塩濃度	35
4.1.3.	流通後の Sandstone analogs 断面	35
4.2.	実験結果の解釈	39
4.2.1.	二酸化炭素の圧縮性について	39
4.2.2.	二酸化炭素中の水蒸気量について	39
4.2.3.	実験結果の解釈	40
4.2.4.	解釈後の算出結果	43
4.3.	相対浸透率曲線の作成	45
4.4.	考察	46
5.	まとめと今後の展望	47
	参考文献	48
	謝辞	50
6.	Appendix	52

6.1.	実験方法の補足.....	52
6.2.	Excelによる実験データの解釈.....	55

## 図表目次

図 1-1 二酸化炭素地中貯留技術の概要図（経済産業省資源エネルギー庁、2020 を 改変） .....	5
図 1-2 カテゴリーA の貯留概念図 .....	6
図 1-3 カテゴリーB の貯留概念図 .....	7
図 1-4 二酸化炭素の密度、粘度の圧力依存性[6] .....	8
図 1-5 孔隙を二酸化炭素が通る際に重要な接触角と孔隙直径 .....	12
図 1-6 水-気体系の相対浸透率曲線の模式図（小暮ら，2011 を改変） .....	14
図 3-1 実験装置の概要図 .....	17
図 3-2 本体部分の詳細図 .....	18
図 3-3 本体部分の実際の写真（本体部分を構成する 3 つの部品） .....	19
図 3-4 本体部分の実際の写真（シール後の岩石まわり） .....	20
図 3-5 本体部分の実際の写真（部品交換後） .....	20
図 3-6 炉内温度の時間変化（ピーク温度 660°C） .....	23
図 3-7 成型前の Sandstone analogs .....	24
図 3-8 ボーリングマシンによる Sandstone analogs の成型過程（くり抜き前） .....	24
図 3-9 ボーリングマシンによる Sandstone analogs の成型過程（くり抜き後） .....	25
図 3-10 精密岩石カッターによる Sandstone analogs の成型過程 .....	25
図 3-11 成形後の Sandstone analogs .....	26
図 3-12 A（SA1 上面）の断面の様子（上から断面上部、左部、上部、右部、中央部） .....	29
図 3-13 B（SA3 下面）の断面の様子（上から断面上部、左部、上部、右部、中央部） .....	31
図 4-1 SA4、純水、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件下の実験結果 .....	33
図 4-2 SA1、NaCl 水溶液 0.2 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件 下の実験結果 .....	33
図 4-3 SA4、NaCl 水溶液 0.4 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件 下の実験結果 .....	34
図 4-4 SA2、NaCl 水溶液 0.6 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件 下の実験結果 .....	34
図 4-5 飽和水塩濃度 0.2 mol/L 条件下の断面観察結果（二酸化炭素流通方向に対 して平行な面） .....	36
図 4-6 飽和水塩濃度 0.2 mol/L 条件下の断面観察結果（二酸化炭素流通方向に対 して垂直な面） .....	36
図 4-7 飽和水塩濃度 0.4 mol/L 条件下の断面観察結果（二酸化炭素流通方向に対	

して平行な面)	37
図 4-8 飽和水塩濃度 0.4 mol/L 条件下の断面観察結果 (二酸化炭素流通方向に対して平行な面)	37
図 4-9 飽和水塩濃度 0.4 mol/L 条件下の 二酸化炭素流通方向に対して垂直な断面観察結果	38
図 4-10 10 MPa 近傍における二酸化炭素の密度[6]	39
図 4-11 岩石周辺の流体の時間変化	41
図 4-12 SA4、純水、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件下の 岩石出口部分の累積塩水流量と累積二酸化炭素流量	43
図 4-13 SA1、NaCl 水溶液 0.2 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件下の岩石出口部分の累積塩水流量と累積二酸化炭素流量	44
図 4-14 SA4、NaCl 水溶液 0.4 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件下の岩石出口部分の累積塩水流量と累積二酸化炭素流量	44
図 4-15 相対浸透率曲線の比較	45
図 6-1 実験装置の写真 (上 : 側部、左下 : 上部、右下 : 下部)	53
図 6-2 Excel シート画面	55

# 1. 背景

## 1.1. 二酸化炭素地中貯留技術

### 1.1.1. 二酸化炭素地中貯留技術の概要

二酸化炭素地中貯留技術は、近年問題となっている地球温暖化の原因のひとつである二酸化炭素の削減技術として注目されており、現行技術で実現可能な削減技術のなかで即効性が高い技術であるとされている[1]。二酸化炭素地中貯留技術は図 1-1 に示すように、発電所や製鉄所、工場から排出された二酸化炭素を分離して、パイプラインや船舶を用いて輸送し、地下の帯水層に圧入するという 3 つの工程に分けられる。国際エネルギー機関の報告書では、パリ協定において長期目標として掲げられた気温上昇を 2°C より低く保つ「2°C 目標」を達成するためには、2060 年までの二酸化炭素削減量のうち 14% を二酸化炭素地中貯留技術が担う必要があるとしている[2]。

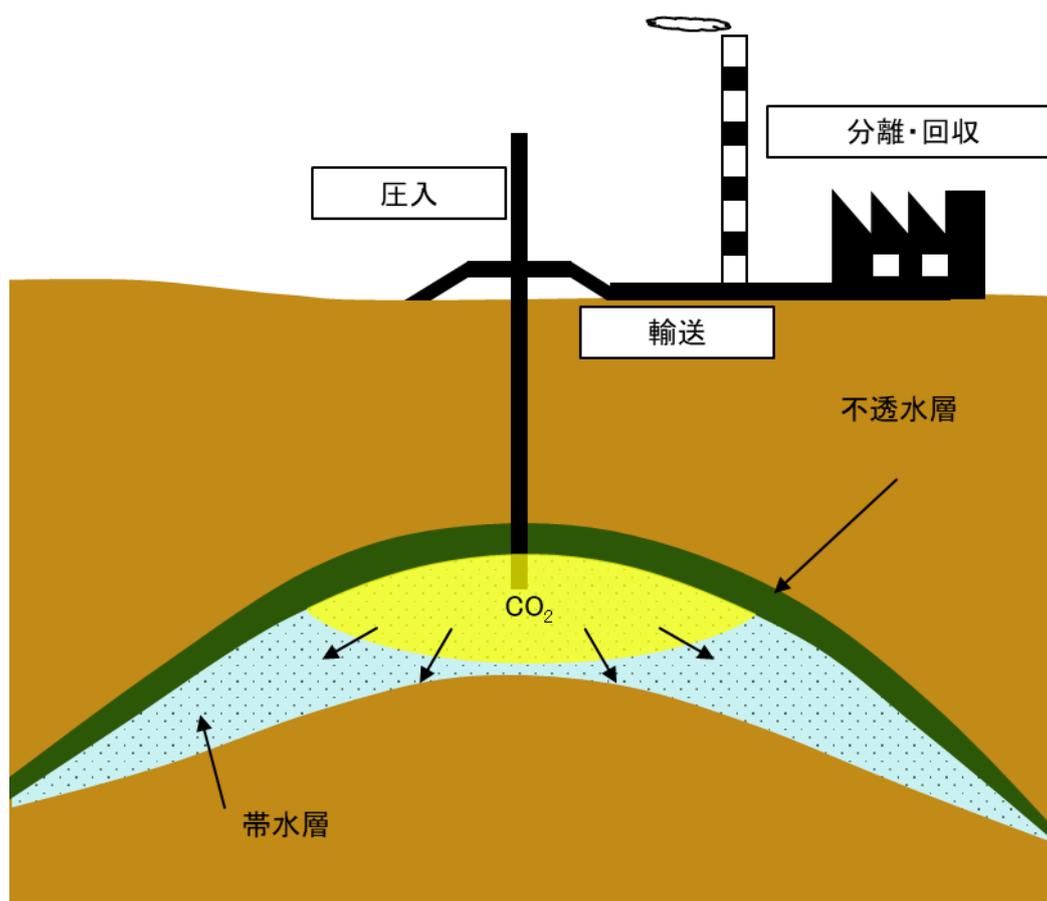


図 1-1 二酸化炭素地中貯留技術の概要図  
(経済産業省資源エネルギー庁、2020 を改変)

### 1.1.2. 二酸化炭素地中貯留の例

わが国で実施された二酸化炭素地中貯留プロジェクトとして、RITEが経済産業省からの補助金を受けて2000年度から2010年度に実施した二酸化炭素地中貯留プロジェクトがある[3]。このプロジェクトは目標として3つの段階を掲げている。第一段階（2000年度から2004年度）は二酸化炭素挙動の科学的理解を得るために、カテゴリ-Aの帯水層である新潟県長岡市の岩野原サイトにおいて、二酸化炭素圧入実証試験を実施したことである。第二段階（2005年度～2007年度）は、岩野原実証試験の取りまとめと、貯留層の選択肢をカテゴリ-Bに広げること为目标に、同カテゴリでのトラップメカニズムの理解とこれを実証するための研究計画の策定、および、貯留可能量や安全評価手法の確立などの課題整理としている。第三段階（2008年以降）では、カテゴリ-Bでの基礎実証試験を経て、2015年に実用規模での二酸化炭素地中貯留の実施を可能とする技術的知見を集積するとしている。貯留層のカテゴリ分類であるカテゴリ-Aとカテゴリ-Bの貯留概念図を図1-2と図1-3に示す。カテゴリ-Aは背斜構造への貯留で、カテゴリ-Bは層位トラップなどを有する地質構造への貯留である。

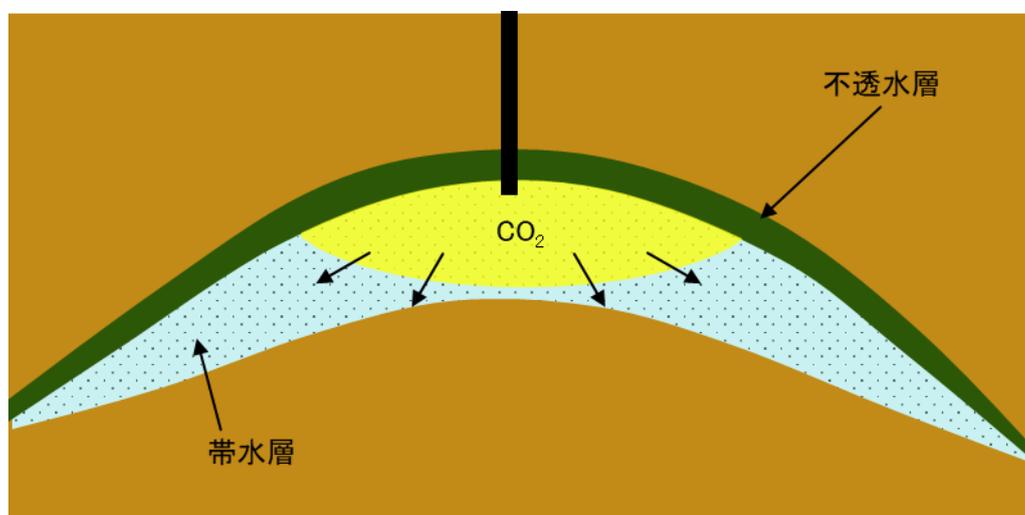


図1-2 カテゴリ-Aの貯留概念図

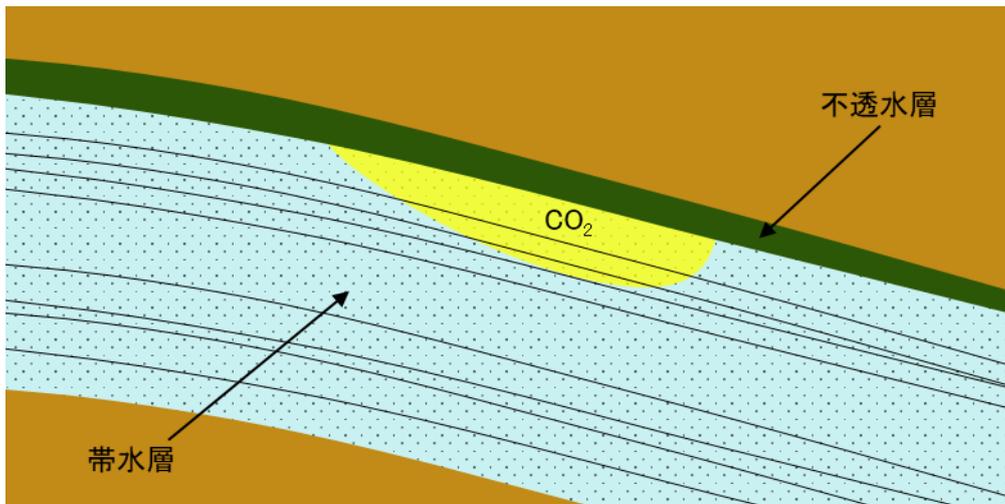


図 1-3 カテゴリーB の貯留概念図

前述した RITE による二酸化炭素地中貯留プロジェクトは、大規模発生源から分離・回収した二酸化炭素を日本特有の複雑な帯水層へ長期間安全に貯留する技術の確立が目的だが、今後の二酸化炭素地中貯留技術の展望としては、得られた知見を活かしての貯留地の選定や貯留技術の研究開発といえよう。

## 1.2. 二酸化炭素の圧入段階

### 1.2.1. 圧入に適するとされる貯留層

二酸化炭素は常温常圧下では気体であるため、密度が低く地下への圧入に適していない。二酸化炭素は臨界点 31.1°C、7.38 MPa を超えると超臨界状態となり、**図 1-4** に示すように密度が高く、粘性も低く保たれることで圧入に適したものとなる。よって、二酸化炭素を圧入した後に超臨界状態を保持できる深度の 800 m 以深が貯留地のターゲットとなる。800 m 以深の地層の中でも、世界各地に存在し農業・工業的に価値が低い高濃度塩水を含む、多孔質岩石からできている深部帯水層は貯留層としてのポテンシャルが高いとされている[4,5]。

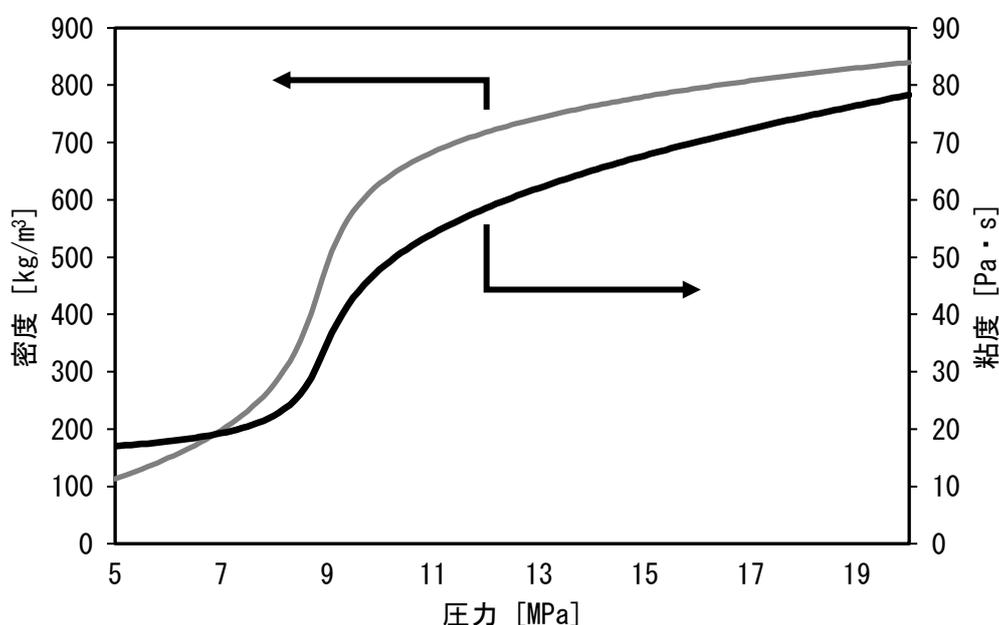


図 1-4 二酸化炭素の密度、粘度の圧力依存性[6]

奥山らは国内主要地域の深部帯水層が持つ地下水の組成をデータベース化しており[7]、 $\text{Cl}^-$ 濃度についてもまとめている。10 個の地域を海成層地域（海成層に胚胎した地下水をもつ地域）と淡水成層地域（浅海成層をはさむ淡水成層に胚胎した地下水をもつ地域）に分類しており、これらの地域の 800 m 以深の深部地下水  $\text{Cl}^-$ 濃度を表 1-1 にまとめた。平均海水のデータは北野のデータを用いた[8]。個別のデータで  $\text{Cl}^-$ 濃度が海水を有意に上回る例として庄内地域があるが、量的に 30,000 mg/l を超えるものはごく少数であり、大陸地域に存在する超高濃度塩水が存在する可能性は低い。

表 1-1 国内主要地域の 800 m 以深の深部地下水 Cl<sup>-</sup>濃度（奥山ら，2008 を基に作成）

分類	場所	Cl <sup>-</sup> 濃度 [mg/L]
	平均海水[8]	19000
海成層地域	北海道中央部	0-19400
	秋田地域	0-20300
	庄内地域	0-29200
	新潟地域	0-21300
	南関東地域	0-20000
淡水成層地域	釧路炭田地域	0-16800
	常盤地域	0-5700
	名古屋地域	(800 m 以深のデータなし)
	京阪神地域	0-18800
	北部九州地域	0

### 1.2.2. 既往研究と課題

深部帯水層に二酸化炭素を貯留するときは、帯水層に存在していた高濃度塩水を押し出しながら圧入する。二酸化炭素の圧入のみであれば、海外や日本で実証実験がなされているように現行技術で実現可能であるが、深部帯水層における二酸化炭素の挙動を把握しなければ二酸化炭素の地上への漏洩や貯留地点の移動などの安全面や貯留の確実性の問題が発生する。地中の挙動を把握するための研究は大きく分けて2つに分類される。一つは、二酸化炭素地中貯留時に地中の状況を把握するモニタリング技術の研究である。具体的には、二酸化炭素を圧入したときのモニタリング技術として弾性波探査が有効であることを実験的に示した研究[9]や、長岡実証試験サイトにおいて圧力井を挟む2本の観測井を使用して、坑井間の二酸化炭素の挙動をモニタリングする手法として計画された弾性波トモグラフィに関する研究[10]が挙げられる。貯留時の状況把握ではないが、貯留時の圧力上昇を抑えるために数値検討している研究[11]も存在する。

もう一つは、シミュレータによる二酸化炭素の長期安定性評価のための研究である。シミュレーションで二酸化炭素の長期安定性を評価するためには、岩石物性の把握が必要であり、岩石物性のひとつである二酸化炭素の相対浸透率曲線の測定方法について整理した研究[12] や、相対浸透率を測定する際に岩石試料から

排出される水と二酸化炭素の量比を測定されるために開発したセパレータの試験性能を概説したもの[13]が挙げられる。二酸化炭素の流動挙動を解明しようと試みる研究も存在し、高解像度 X 線 CT 装置を用いて砂岩中の二酸化炭素と塩水の置換メカニズムを議論する研究[14]がある。得られた岩石物性を用いてシミュレーションをした例としては、二酸化炭素の流動特性を考慮できる地球シミュレータを用いて二酸化炭素地中貯留のシミュレーションをしたもの[15]がある。

岩石物性を把握する既往研究では、特定の岩石について相対浸透率曲線などの流動特性をいかに正確に測定するかに注力しているものが多いが、一方で塩濃度が二酸化炭素の流動特性に影響を与えうるという指摘（塩の析出[16]や接触角変化[17]）がある。既往研究[16]では塩の析出のみの影響を考察するために海水に比べて高い濃度の塩水で二酸化炭素の流動特性を測定していたが、日本の深部帯水層のほとんどは海水以下の塩濃度であるため[7]、海水以下の塩濃度について二酸化炭素の流動特性を測定することが求められている。また、貯留地によって深層貯留層の塩濃度が異なるので、貯留地選定の段階で塩濃度による影響の知見があれば貯留地選定の最適化に寄与することが考えられる。

よって本研究では、塩濃度が二酸化炭素の流動特性に与える影響の解明を目的とする。

### 1.3. 塩濃度が二酸化炭素の流動特性に与える影響

既往研究にて、塩濃度が二酸化炭素の流動特性に影響を与えうるという指摘(塩の析出[18]や接触角変化[19])があることを述べたが、これらを概説する。

塩の析出に関する研究は、二酸化炭素地中貯留技術において二酸化炭素を圧入する領域において塩沈殿のメカニズムを解明するものである。実験方法は、Bentheimer 砂岩と Berea 砂岩を 75-150 g/L の NaCl 水溶液で飽和させて、乾燥前後の二酸化炭素の透過性を測定している。結論として、圧入への障害は、静的である固形塩飽和と動的である細孔空間における沈殿塩の分布の両方に依存しているため、塩が沈殿した後に二酸化炭素を連続で圧入することが固形塩の分布を変化させ、二酸化炭素の圧入への影響が変わる可能性を示唆した。改善案は二酸化炭素と低塩濃度の塩水を交互に圧入することとしているが、改善される飽和水塩濃度の範囲は限定的である。

接触角変化に関する研究は、圧力 (0.1 MPa、5 MPa、7 MPa、10 MPa、15 MPa、20 MPa)、温度 (308 K、323 K、and 343 K)、塩濃度 (0 wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt% NaCl) の 3 条件を変えて、ケイ酸塩鉱物のひとつである雲母に対しての塩水と超臨界二酸化炭素の接触角を測定した研究である。圧力、塩濃度が高くなると、接触角は  $0^\circ$  から大きくなり、温度が高くなると接触角は  $0^\circ$  に向かって小さくなる傾向がみられた。

二酸化炭素の流動を岩石の孔隙に着目してしてみると、孔隙には塩水が存在しており、圧入した二酸化炭素は塩水との間に働くキャピラリー圧を超えなければ塩水を置換して移動することができない。キャピラリー圧  $P_C$  は式(1)に示すように、流体が接触する岩石内の鉱物粒子への濡れ性の差によってできる流体間の接触角  $\theta$ 、超臨界二酸化炭素と塩水の界面での張力  $\gamma$ 、および孔隙を毛管モデルで表現したときの半径  $r$  で表現される。

$$P_C = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (1)$$

孔隙にて二酸化炭素が塩水を置換する際の、キャピラリー圧の算出に用いる接触角と孔隙直径を示した模式図を図 1-5 に示す。

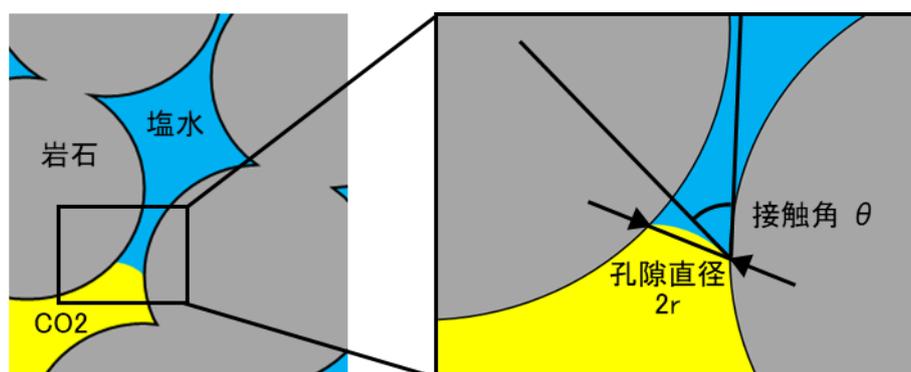


図 1-5 孔隙を二酸化炭素が通る際に重要な接触角と孔隙直径

キャピラリー圧は、塩濃度が高くなると接触角は  $90^\circ$  に近づく（ $50^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ MPa}$ 、 $0\text{ wt\% NaCl}$  において  $\theta \cong 46^\circ$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ MPa}$ 、 $5\text{ wt\% NaCl}$  において  $\theta \cong 50^\circ$ ）ため、 $\cos\theta$  は小さくなりキャピラリー圧も小さくなる。対して岩石の孔隙に塩が析出した場合、 $r$  が小さくなりキャピラリー圧は大きくなる。

つまり塩濃度が高くなると、接触角変化の影響で二酸化炭素が通りやすくなるが、塩の析出によって二酸化炭素が通りにくくなるというトレードオフが発生する。よって本研究では、塩濃度を変化させたときに接触角変化と塩の析出の影響のどちらが大きいかを室内実験により明らかにする。

#### 1.4. 浸透率と相対浸透率曲線 [12, 20]

浸透率は多孔質内を流体が移動する際の通りやすさを表し、その多孔質固有の物性である。浸透率は、絶対浸透率、有効浸透率および相対浸透率に分類される。絶対浸透率は、一種類の流体が多孔質内の全空隙を通過して流動する際の浸透率で、流体の粘性による流動性を加味しているため、流体の種類に依存しない。有効浸透率は、二種類以上の流体が多孔質内の空隙を流動するときの各流体の浸透率を表し、一種類の流体の実効的な流路が他の流体によって阻害されるため、絶対浸透率よりも小さい値を示すのが一般的である。相対浸透率は有効浸透率を絶対浸透率で除したものである。

相対浸透率曲線は、岩石内における二酸化炭素の流れやすさを表す相対浸透率が岩石内の水飽和度によってどのように変化するかを表す曲線である。図 1-6 に水-気体系の相対浸透率曲線の模式図を示す。水-気体系の場合、水で飽和した岩石に気体が圧入されると、水が気体で置換されていくが、置換が進行していくと岩石出口から気体のみが出てくる状態になる。このとき水は移動していないので、水の相対浸透率は 0 であり、その時の飽和度は不動水飽和度  $S_{wir}$  と呼ばれる。同様に、気体が岩石にトラップされはじめるときの飽和度を残留ガス飽和度  $S_{gr}$  と呼ばれる。地層中の二酸化炭素濃度をシミュレーションで予測するときは、不動水飽和度や残留ガス飽和度などの相対浸透率曲線の情報が予測結果に大きな影響を与えるため、条件によって相対浸透率がどのような違いを示すかを明示することは、二酸化炭素地中貯留技術の確実性や安全性を検討する上で重要であるといえる。

本研究では流動特性の変化を把握するための方法の一つとして、相対浸透率曲線を比較する。相対浸透率曲線の算出のために実験で得たい値は、式(2)に示すダルシーの式より、水飽和度・岩石上下の差圧・二酸化炭素流量・岩石の絶対浸透率の 4 つである。

$$Q_{CO_2} = k_{CO_2} k_{abs} \frac{A}{\mu_{CO_2}} \left( \frac{\Delta P}{L} - \rho_{CO_2} g \right) \quad (2)$$

$Q_{CO_2}$  は流量( $m^3/s$ )、 $k_{CO_2}$  は相対浸透率(-)、 $k_{abs}$  は絶対浸透率( $m^2$ )、 $A$  は岩石の断面積( $m^2$ )、 $\mu_{CO_2}$  は粘性( $Pa \cdot s$ )、 $\Delta P$  は岩石上下の差圧( $Pa$ )、 $L$  は岩石の長さ( $m$ )、 $\rho_{CO_2}$  は流体の密度( $kg/m^3$ )である。

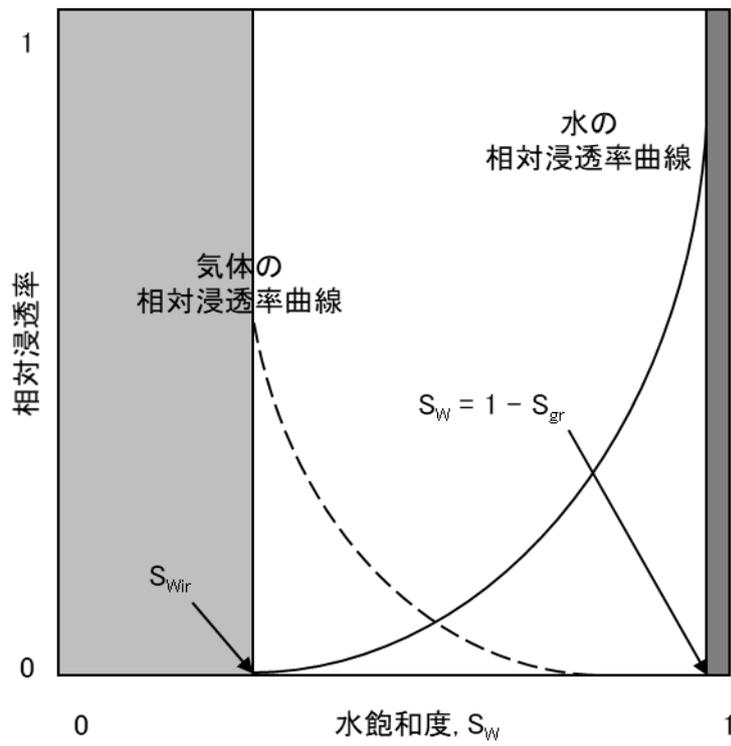


図 1-6 水-気体系の相対浸透率曲線の模式図（小暮ら，2011 を改変）

## 2. 研究目的と方針

本研究の目的は、超臨界二酸化炭素の流動特性に与える塩濃度の影響を特定することである。研究方針としては、まず塩水で飽和した岩石に超臨界二酸化炭素を圧入したときに、岩石から押し出された塩水の量・濃度や岩石内部の構造を把握するための実験装置を作成した。次に、作成した実験装置に超臨界二酸化炭素を圧入して流動特性を測定しつつ、流出した塩水や二酸化炭素圧入後の岩石を観察することで塩濃度が流動特性に与える影響を検討した。

### 3. 実験

#### 3.1. 実験装置

実験装置の全体図を図 3-1 に示す。図 3-1 実線部のラインは二酸化炭素が流通するラインで、点線部のラインは水が流通するラインである。二つの安全弁は 25 MPa に達すると弁が開くように設定した。バルブ C 手前の加熱部分は、恒温槽に浸かっており、岩石に二酸化炭素が圧入されるまでに温度が 40°C に加熱できるようにした。岩石の下部にあるバルブ A を通るラインは、実験準備段階でシリンジポンプから背圧弁までのラインを 10 MPa の超臨界二酸化炭素で満たすために用意した。バルブ A は実験の準備段階では開き、実験開始時に閉じる。シリンジポンプは二塔使用しており連続圧入が可能である。出口部分の水流量は 20 ml メスシリンダーで、二酸化炭素流量は流量計で測定した。出口部分は室温かつ大気圧なので、液体の塩水と気体の二酸化炭素は互いに溶存しているものを除いて分離されている。メスシリンダーと流量計は PC のウェブカメラにて経過を撮影し、実験終了後に撮影した動画を累積流量としてデータ化した。測定頻度は 10 秒に 1 回である。圧力計はデータロガーと接続しており、測定頻度は 5 秒に 1 回である。

上部の水が流通するラインは、岩石のまわりに圧力をかけるためのものである。実験準備時に岩石をシールし、圧力をかけるための水が岩石内部に混入しないようにするが、三回に二回はシールに失敗し、岩石内部に圧力をかけるための水が混入してしまうため、水道水ではなく岩石を飽和した純水または塩水と同じものを使用した。

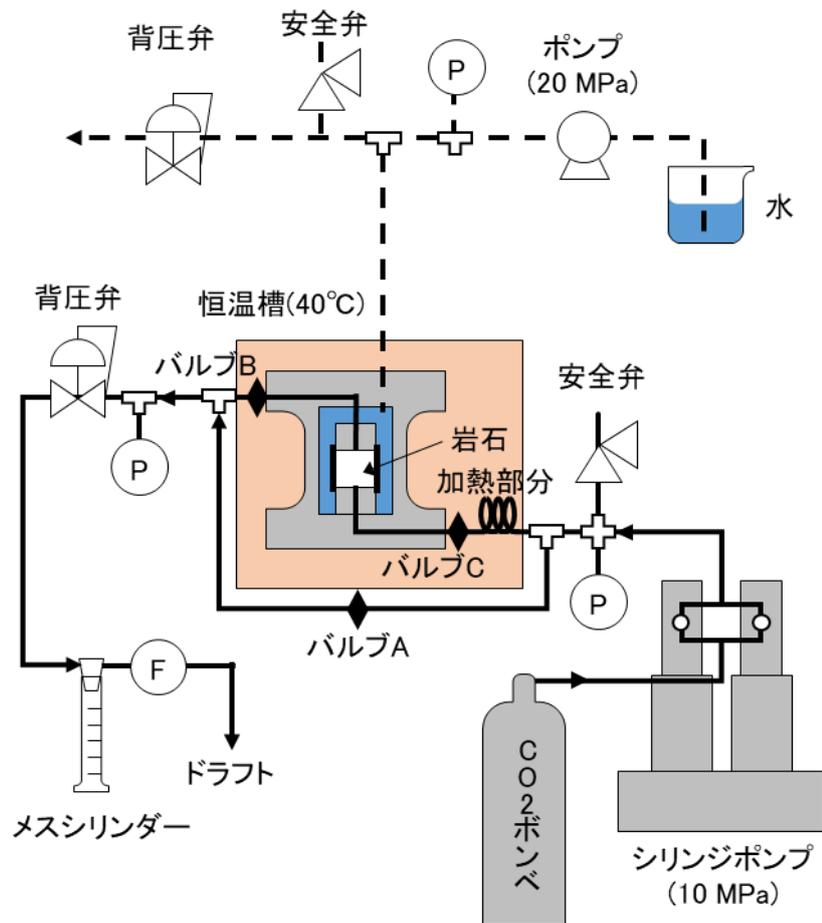


図 3-1 実験装置の概要図

図 3-1 中央部の岩石が入っている本体部分の詳細図を図 3-2 に示す。ポーラスプレートは多孔質の板で、岩石下部へ様に二酸化炭素が流入するためのものである。シール材として、ルミラーフィルム（東レ、ルミラーフィルム T60-A4、厚さ  $50 \mu\text{m}$ ）と一液型 RTV ゴム（信越シリコーン一液縮合型 RTV ゴム KE-45、ホワイト）と PTFE シールテープを用いた。シール方法としては、まず岩石に幅  $20 \text{ mm}$  に切断したルミラーフィルムを二まわり巻き付けてテープで固定し、実験装置に岩石ごと設置した後、PTFE シールテープを岩石と装置を覆うように巻き付ける。その後、一液型 RTV ゴムを岩石と装置を覆うように塗布し、一日静置することでシールする。岩石前後のラインにバルブが設置されている理由は、実験の準備段階でシリンジポンプから背圧弁までのラインを  $10 \text{ MPa}$  の二酸化炭素で満たし、背圧弁が  $10 \text{ MPa}$  で流体を通すように調整するが、その際に岩石内を二酸化炭素が通って岩石内の水を押しだしてしまう状態を防ぐためである。具体的な方法

としては、二酸化炭素ポンベ側のバルブを閉じ背圧弁側のバルブを開けて二酸化炭素を流すことで、背圧弁側に二酸化炭素と塩水が逃げずに圧力を高くすることができる。

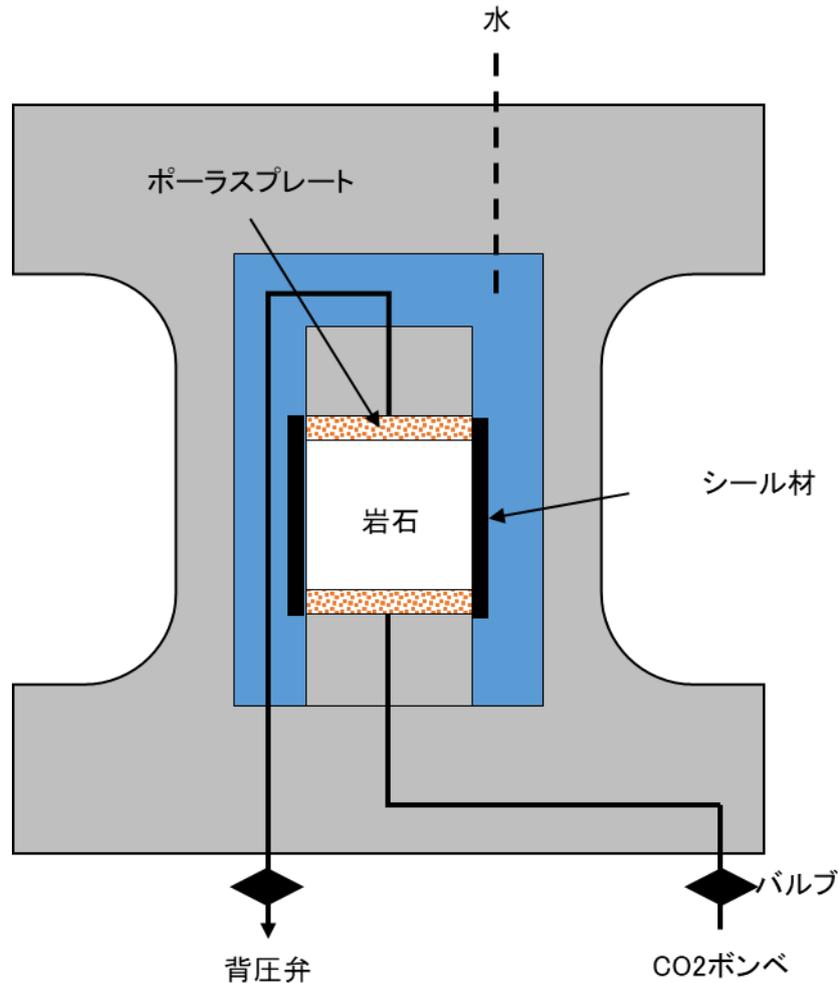


図 3-2 本体部分の詳細図

岩石が入っている本体部分の実際の写真を図 3-3、図 3-4 に示す。図 3-3 に示した 3 つの部品はそれぞれ岩石を置ける底の部分、底の部分の上に置き拘束圧として水を入れる側面の部分、そして側面部分の上に置き拘束圧として水を機能させるために水を密封する蓋の部分である。実験装置に存在し使用する流入・流出口は 5 つあり、底の部分にある拘束圧用水流入・流出口、二酸化炭素流入口、

二酸化炭素流出口の3つと、蓋の部分にある熱電対差し込み口、拘束圧用水部分の空気抜きのための流出口の2つからなる。本研究を実施している途中で岩石を置く底の部分にある赤銅色のラインが繰り返し折り曲げたことによって断線してしまったため、**図 3-5**に示すようにステンレス製のラインに換えた。

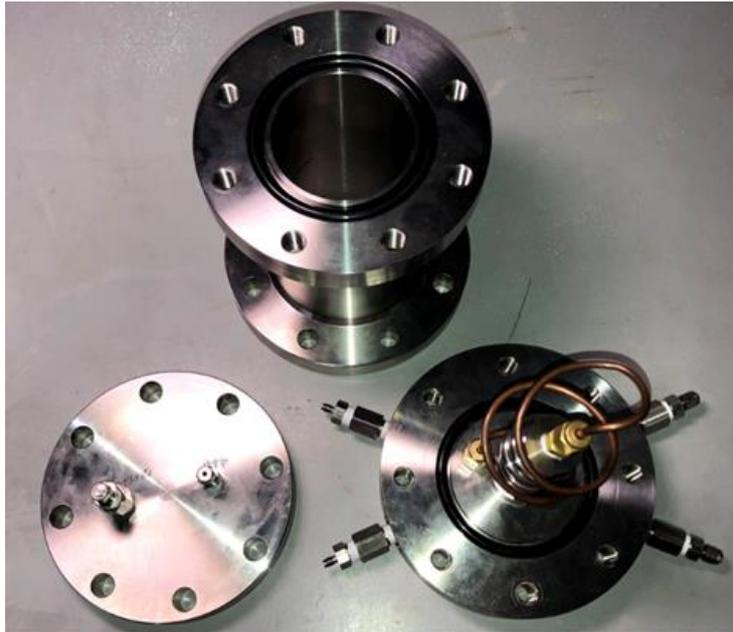


図 3-3 本体部分の実際の写真(本体部分を構成する3つの部品)

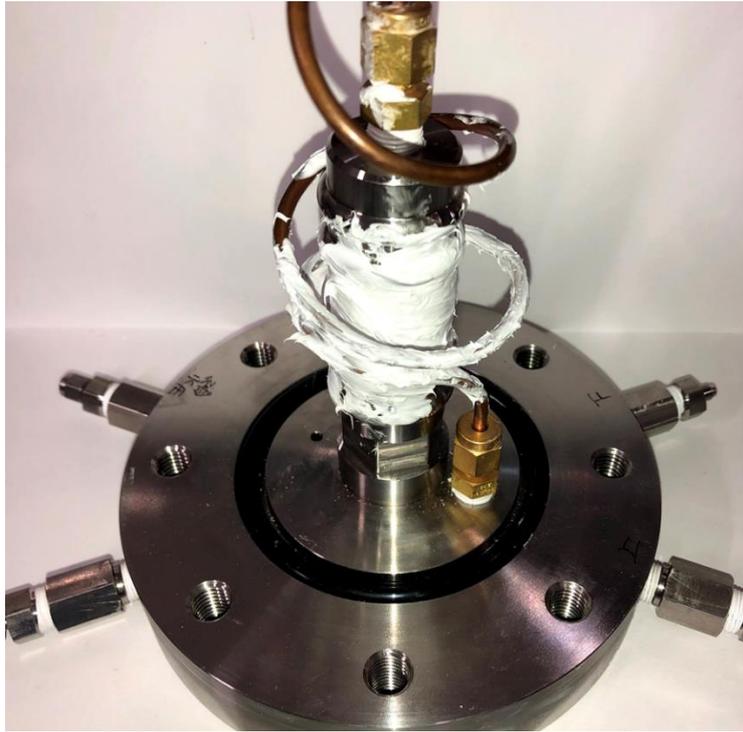


図 3-4 本体部分の実際の写真(シール後の岩石まわり)

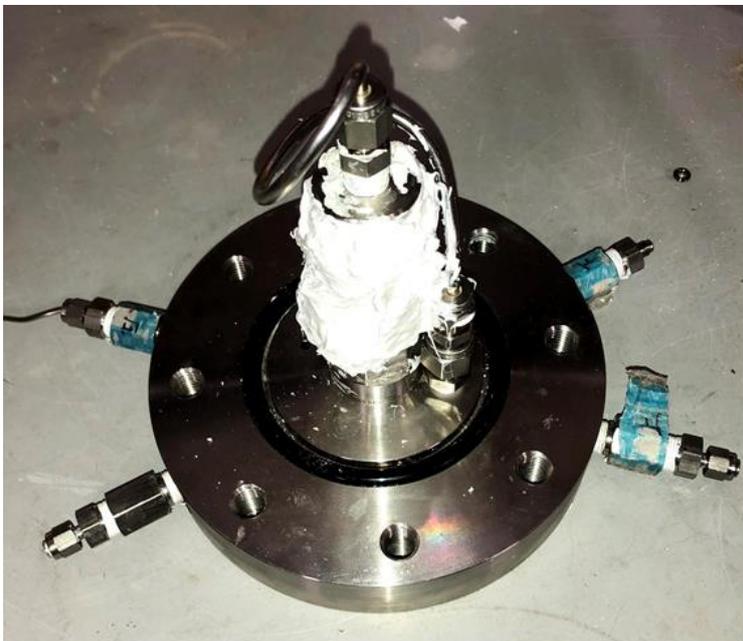


図 3-5 本体部分の実際の写真 (部品交換後)

### 3.2. 実験方法

実験方法は以下の 8 工程からなる。

1. 塩水で満たしたビーカーに岩石を入れ、飽和させる。
2. 塩水で飽和した岩石を実験装置に置き、シールして一日静置する。
3. 岩石内部に圧力をかけるための水を流入し、岩石前後から水が流出しないことを確認する。流出した場合シール出来ていないので 1.からやり直す。
4. 二酸化炭素流入口から塩水を 5 ml/min で 1 時間程度流す。
5. 実験装置本体部分を図 3-1 に示すように水圧と二酸化炭素のラインに接続する。
6. バルブ A、B を開け、バルブ C を閉じてシリンジポンプから二酸化炭素を定圧モードで流入し、背圧弁までのラインを 10 MPa の超臨界二酸化炭素で満たす。
7. シリンジポンプから二酸化炭素を定流量モードで流し、背圧弁を 10 MPa で流体が通るように調整する。
8. バルブ A を閉じたすぐ後にバルブ C を開けて、岩石へ二酸化炭素を流す。

工程 1 では、岩石をビーカーに入れ、岩石上部表面が浸からない程度の塩水を注いだ後、真空乾燥機にビーカーを入れて岩石内の空気を抜くことで岩石を塩水で飽和させる。工程 1 で岩石を塩水で飽和させた後に工程 2 と 3 で 1 日程度経過してしまい重力の影響で岩石内の塩水が流出することが確認されたため、二酸化炭素を岩石に流通させる前に工程 4 を実施している。

### 3.3. 実験条件

二酸化炭素を流通させる岩石として Sandstone analogs[21]または多胡砂岩、岩石の空隙に掛かる圧を 10 MPa、岩石を拘束する圧を 20 MPa、岩石を飽和させる水の塩濃度を 0–6 mol/L(0 mol/L、0.2 mol/L、0.4 mol/L、0.6 mol/L)とした。

塩濃度によって流動特性が変化する要因の仮説として、A:岩石または塩水が含む塩の析出[14]、B:塩濃度による接触角変化[15]の2つを挙げ、仮説を検討するために表 3-1 に示す実験条件を設定した。圧力と温度は地下 1 km 程度で二酸化炭素を貯留する場合を想定した。飽和水の塩濃度を純水から海水の塩濃度まで変化させることで A の塩の析出を検討する。飽和水の塩濃度をパラメータとして流動特性が変化し、塩の析出が確認されなかった場合、B の接触角変化によるものとする。A と B の他の仮説として岩石が含む粘土質の膨張・収縮[22]も考えられるが、今回の実験では粘土質を含まない Sandstone analogs を用いるので考慮しない。

表 3-1 実験条件の設定

岩石の種類	Sandstone analogs
飽和水の塩濃度	0-0.6 mol/L
岩石の間隙圧	10 MPa
岩石の拘束圧	20 MPa
温度	40°C

### 3.4. Sandstone analogs

#### 3.4.1. Sandstone analogs の作成

地下から採取した岩石は構成される物質や空隙率などの物性にばらつきがあり、それらを用いて実験をすると、塩濃度の影響のみを観測することは難しいと考えられる。そこで本研究では、ガラスビーズを所定時間加熱して焼結させた Sandstone analogs (Berge, 1995) を用いて実験した。Sandstone analogs の作成に必要なものは、300 ml pyrex ビーカーとガラスビーズ (粒径 150–180  $\mu\text{m}$ ) である。まず、300 ml ビーカーにガラスビーズを 500 g 程度入れ、マッフル炉内において図 3-6 に示す炉内温度にて加熱・冷却した。その後ガラスビーズ焼結体をビーカーから取り出し、焼結体を実験装置に収まるサイズである直径 25 mm、高さ 20 mm の円柱型に成型した。成型は、ボーリングマシンで直径 25 mm の円柱型にくり抜き、精密岩石カッターで高さ 20 mm の円柱型とした。sandstone analogs の様子を図 3-7～図 3-11 に示す。

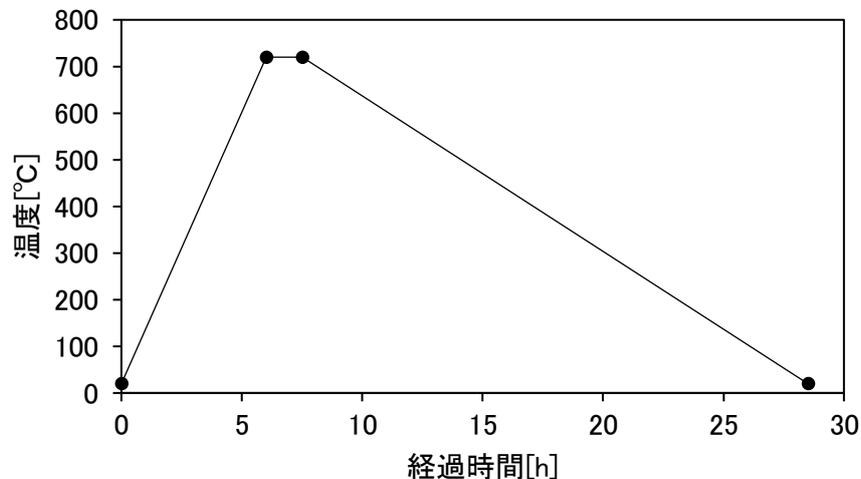


図 3-6 炉内温度の時間変化 (ピーク温度 660°C)

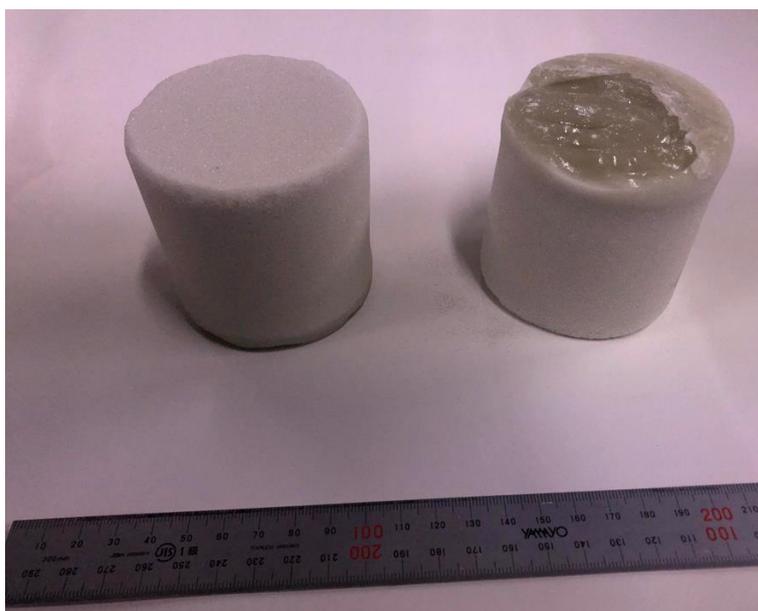


図 3-7 成型前の Sandstone analogs



図 3-8 ボーリングマシンによる Sandstone analogs の成型過程（くり抜き前）



図 3-9 ボーリングマシンによる Sandstone analogs の成型過程（くり抜き後）

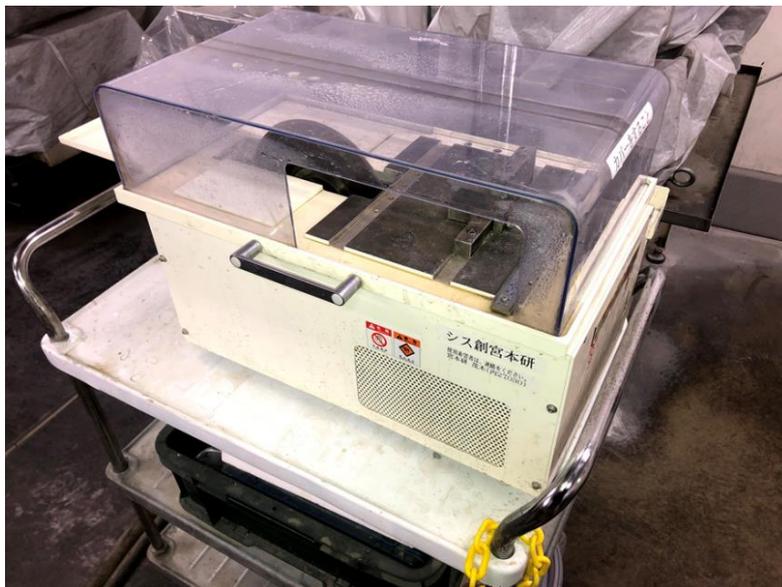


図 3-10 精密岩石カッターによる Sandstone analogs の成型過程

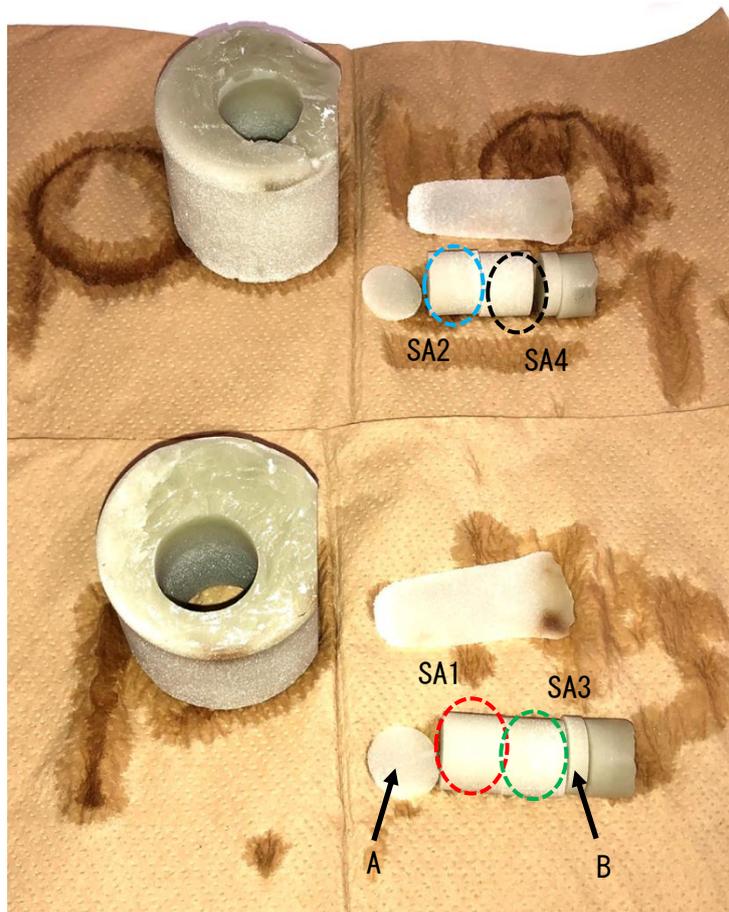


図 3-11 成形後の Sandstone analogs

図 3-11 の赤○と青○と緑○と黒○の Sandstone analogs を実験で用いたが、以後赤○で示した Sandstone analogs を SA1、青○を SA2、緑○を SA3、黒○を SA4 と表記する。

### 3.4.2. Sandstone analogs の物性

本研究の実験で重要となる Sandstone analogs の物性は、空隙率と二酸化炭素の絶対浸透率、そして空隙の均一性である。空隙率  $\phi$  は、乾燥時 Sandstone analogs 重量  $w_d$ [g]、純水飽和時 Sandstone analogs 重量  $w_s$ [g]、Sandstone analogs 体積  $V$ [ml]を用いて式(1)で表される。

$$\phi = \frac{w_s - w_d}{V} \quad (1)$$

$V = 1.25 \times 1.25 \times \pi \times 2.00 \approx 9.82$ なので、 $w_d$ と $w_s$ を量り空隙率を算出した。

二酸化炭素の絶対浸透率は、実験開始直後のデータは岩石内の塩水を塩水で押し出している单相流であることを利用して、実験開始から二酸化炭素が岩石内に流入するまでのデータを用いて算出した。空隙率と絶対浸透率の算出結果を表 3-2 に示す。SA3 を用いた実験データをとっていないため、SA3 の絶対浸透率は不明である。

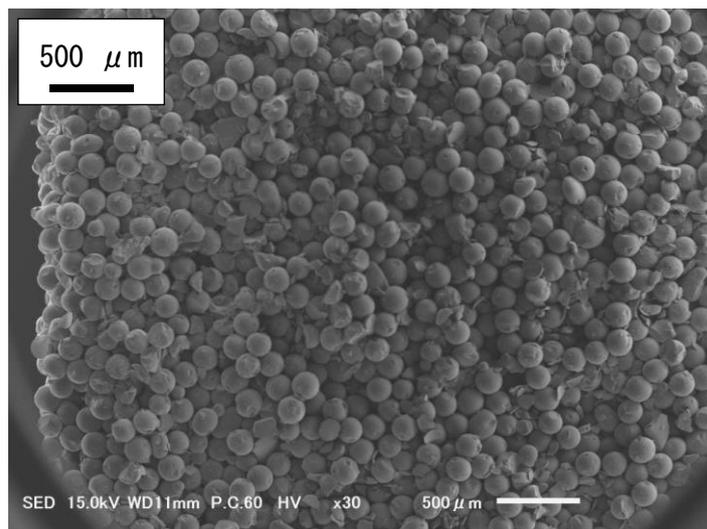
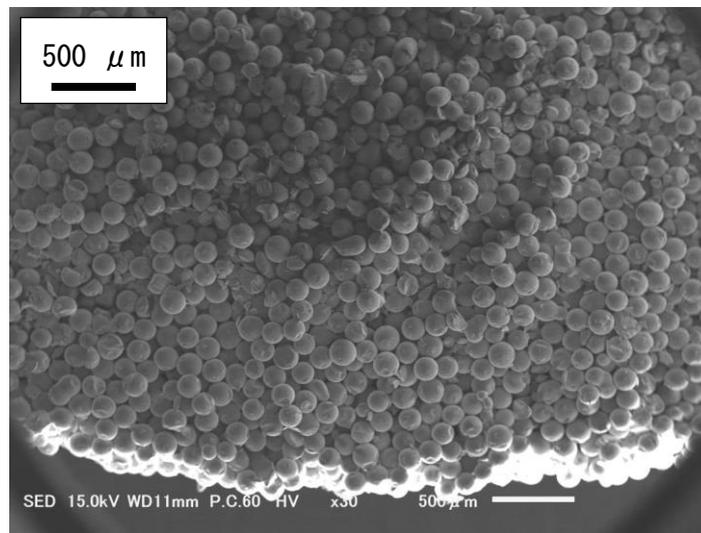
既往研究によるとベレア砂岩と多胡砂岩の空隙率と絶対浸透率は、それぞれ 21%、 $1.0 \times 10^{-14}$ 、32%、 $1.0 \times 10^{-14}$ であり[12]、Sandstone analogs と砂岩の絶対浸透率はオーダー単位では一致している。Sandstone analogs の孔隙分布は測定していないが、ガラスビーズの直径の範囲が 150-180  $\mu\text{m}$  と狭いので、孔隙分布も狭いと考えられる。ベレア砂岩は粒径範囲が狭く孔隙分布も狭いが、多胡砂岩は粒径分布が二つのピークを持っているため不均質である。よって、Sandstone analogs は、空隙率は多胡砂岩に近く、孔隙分布とそれに起因する均一性はベレア砂岩に近いといえる。

表 3-2 SA1、SA2、SA3、SA4 の空隙率、絶対浸透率

Sandstone analogs の種類	$w_d$ [g]	$w_s$ [g]	$\phi$	$k_{abs}$ [ $\text{m}^2$ ]
SA1	15.13	18.11	0.303	$2.22 \times 10^{-13}$
SA2	15.12	18.24	0.318	$6.85 \times 10^{-14}$
SA3	14.56	17.30	0.279	-
SA4	14.20	17.97	0.384	$3.64 \times 10^{-14}$

空隙の均一性は、図 3-11 の A と B の SA1 と SA3 に接していた面を電子顕微鏡で観察することで確認した。A は焼結時に SA1 の上部に存在し、B は焼結時に

SA3 の下部に存在した。結果を図 3-12 と図 3-13 に示す。A、B ともに断面に平行な部分を比較すると、構造に大きな差は見られなかった。しかし、断面に垂直な部分である A と B を比較すると、A はガラスビーズの粒があまり他の粒と接合していないが、B はガラスビーズの粒が他の粒と接合している部分が多く、空隙の形状が異なっている。これは、マッフル炉内の温度分布が一様ではなく A の部分より B の部分の温度が高くなっていることが原因だと考えられる。本研究では A と B の差が絶対浸透率として表現されると仮定して、4 つの Sandstone analogs を用いた。



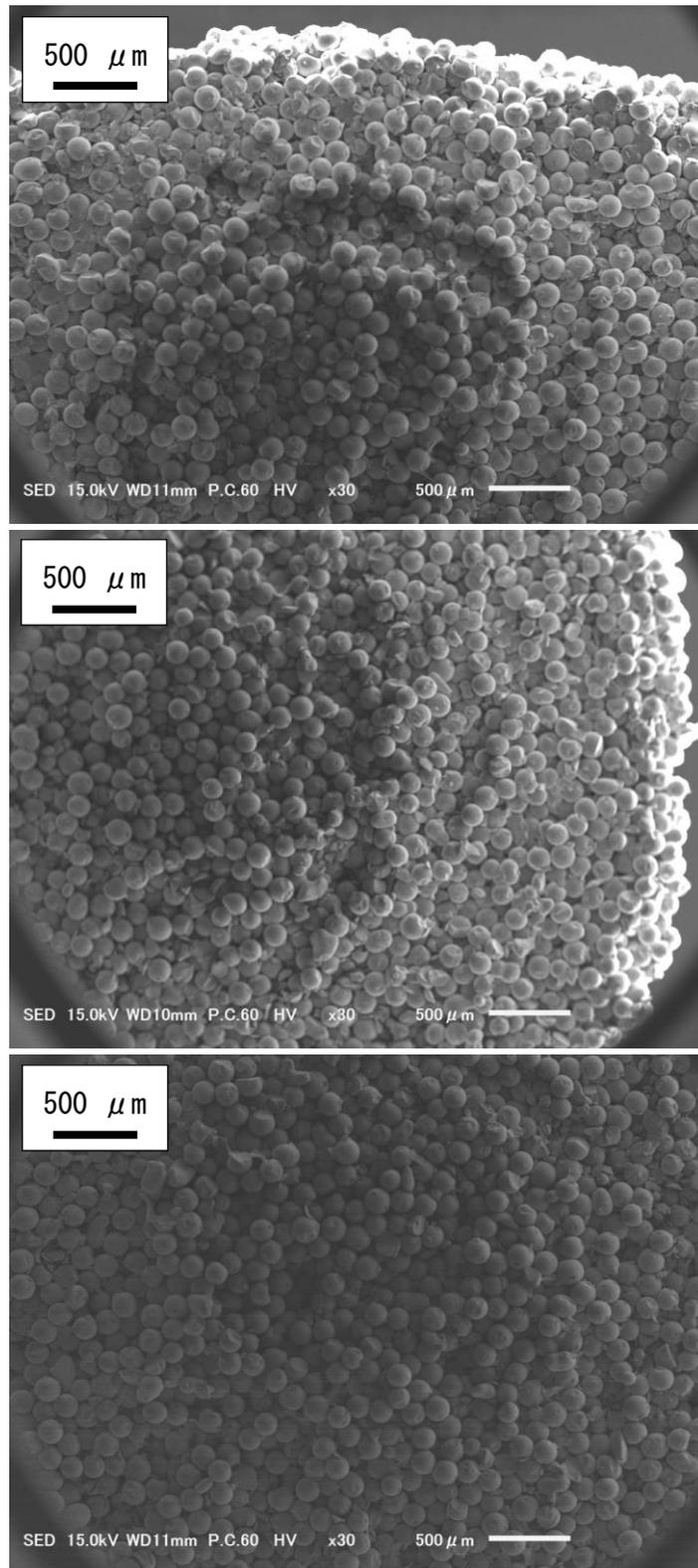
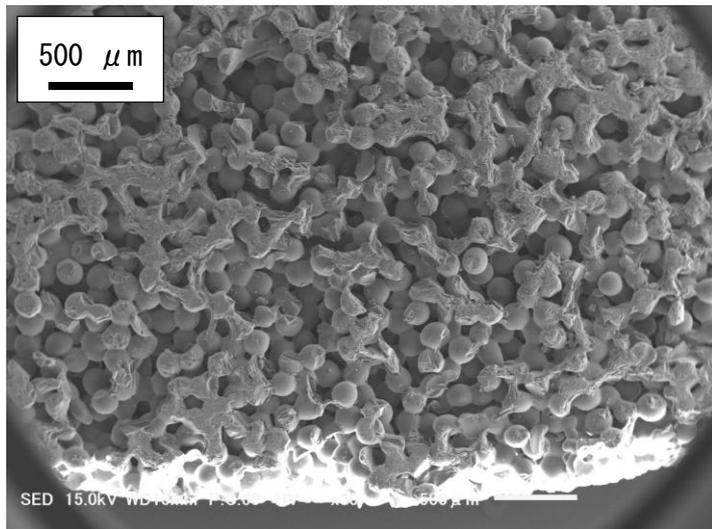
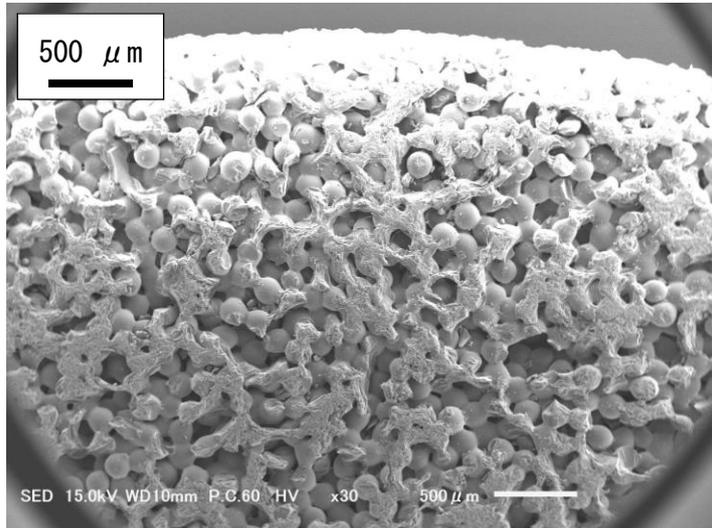
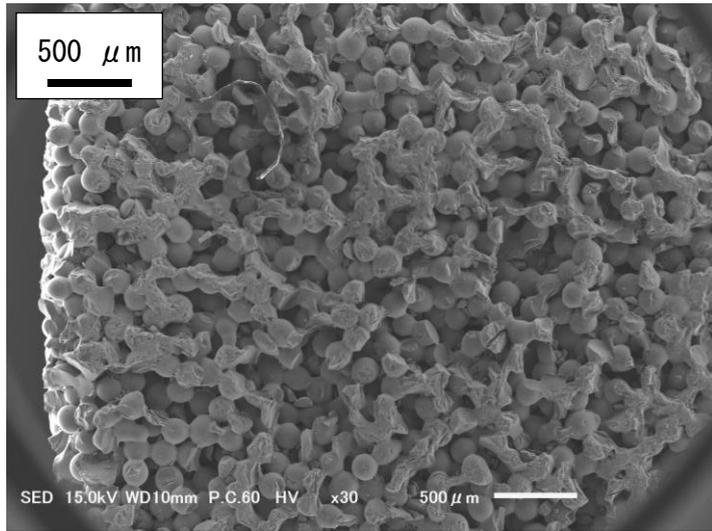


図 3-12 A (SA1 上面) の断面の様子 (上から断面上部、左部、上部、右部、中央部)



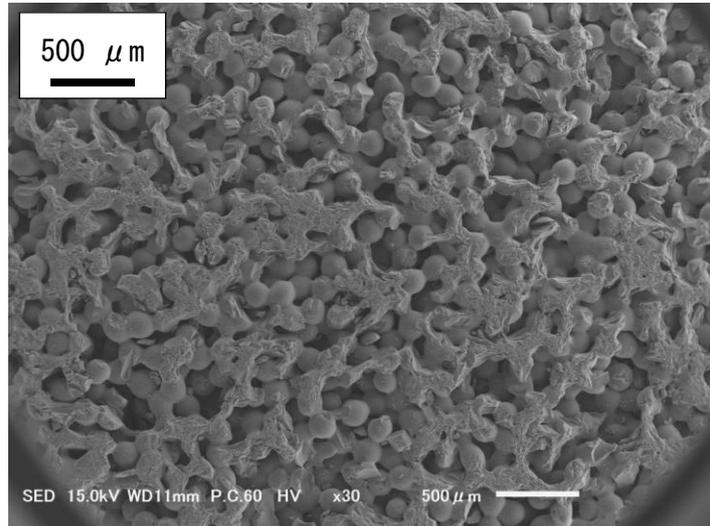
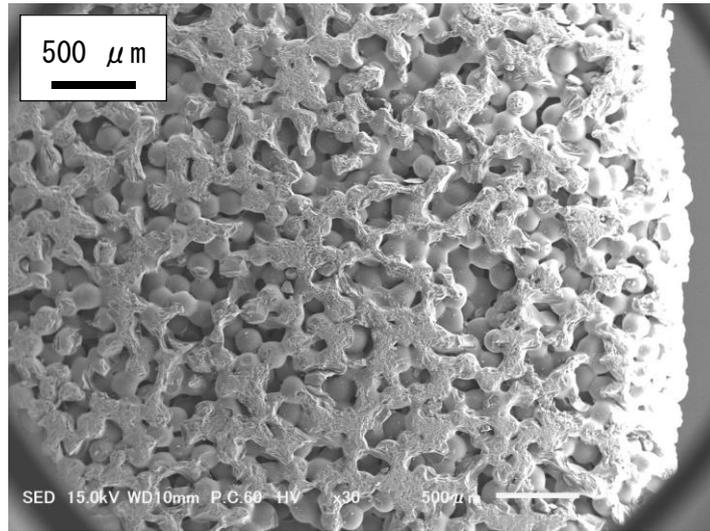


図 3-13 B (SA3 下面) の断面の様子 (上から断面上部、左部、上部、右部、中央部)

## 4. 結果と考察

### 4.1. 結果

#### 4.1.1. 累積二酸化炭素流量、塩水流量、差圧

岩石に Sandstone analogs、飽和させる塩水として NaCl 0–0.6 mol/L、ポンプ側二酸化炭素流量 1.30 ml/min(=岩石流入流量 2 ml/min)という条件下で測定した結果を図 4-1 から図 4-4 に示す。経過時間 0 秒はバルブ C を開けた時 (3.2 実験方法を参照) である。差圧について、累積流量は測定頻度の関係上(n-10)秒から n 秒までの 10 秒間の流体挙動を表しているが、差圧は n 秒時の瞬間的な流体挙動を表している。差圧に 10 秒間の流体挙動を表現させるために、n 秒時の差圧は、(n-5)秒時の圧力を代表値として用い、差圧を算出した。(ただし n は自然数かつ 10 の倍数)

結果を見てみると、二酸化炭素が測定されてから塩水が測定されているが、これは実験準備段階で背圧弁までのラインを二酸化炭素で満たしているためである。累積二酸化炭素流量の 200 秒までの傾きに注目すると NaCl 水溶液 0.6 mol/L 以外のデータでは岩石流入二酸化炭素量と同じ約 2 ml/min であり、二酸化炭素がリークしていないことがわかる。NaCl 水溶液 0.6 mol/L のデータは、塩水が測定されるまでの累積二酸化炭素流量の傾きは約 0.8 ml/min であり、流入した 60%の流体がリークしていると予想される。塩水がはじめて測定されるまでの経過時間も他の塩濃度の約 2.5 倍であり、結果の解釈が難しいと判断したため、相対浸透率曲線の算出に使うデータの対象外とした。NaCl 水溶液 0.4 mol/L のデータでは経過時間 80 秒時の差圧が他の点と比べて大きく、岩石内に二酸化炭素が圧入され始めた時間と予想されるが、他の塩濃度では確認できなかった。

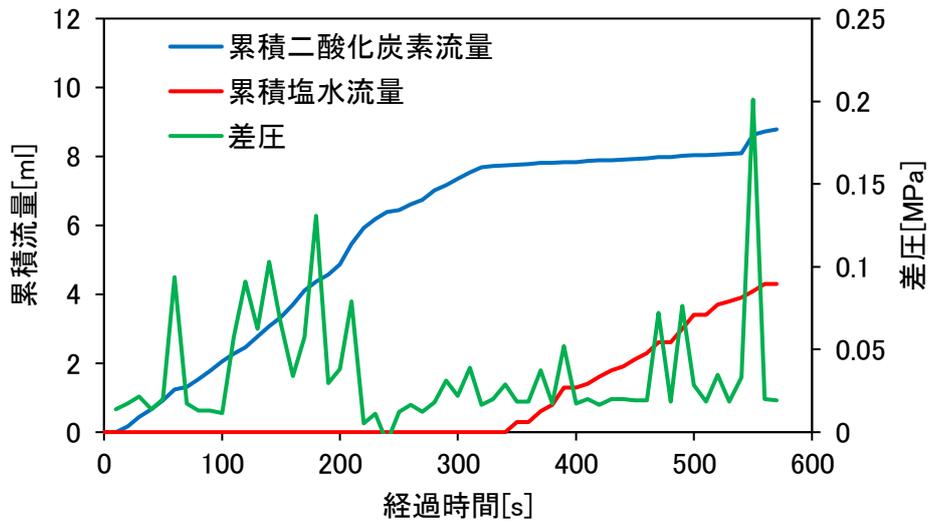


図 4-1 SA4、純水、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件下の実験結果

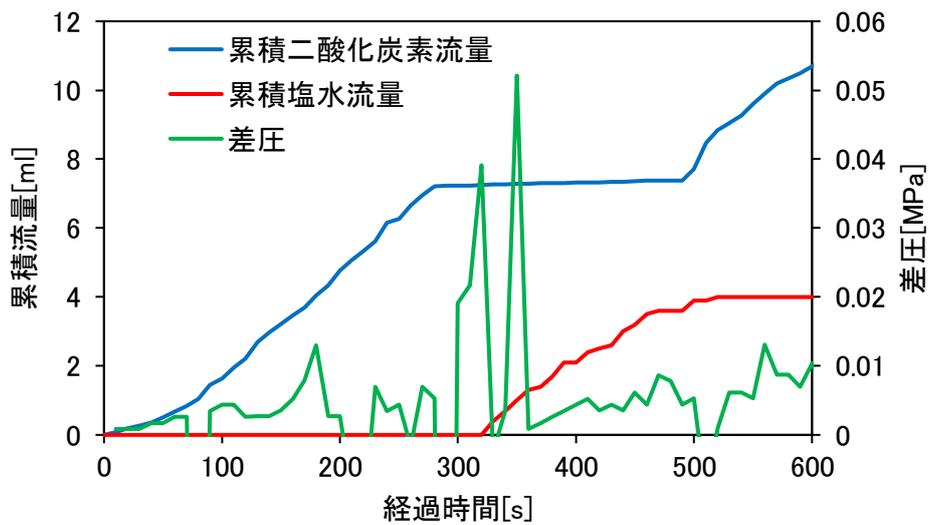


図 4-2 SA1、NaCl 水溶液 0.2 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件下の実験結果

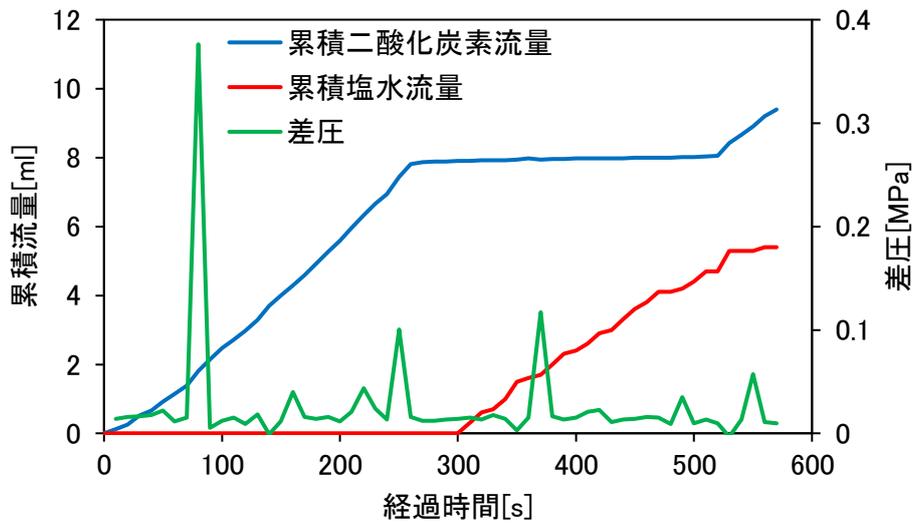


図 4-3 SA4、NaCl 水溶液 0.4 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40℃、  
10 MPa 条件下の実験結果

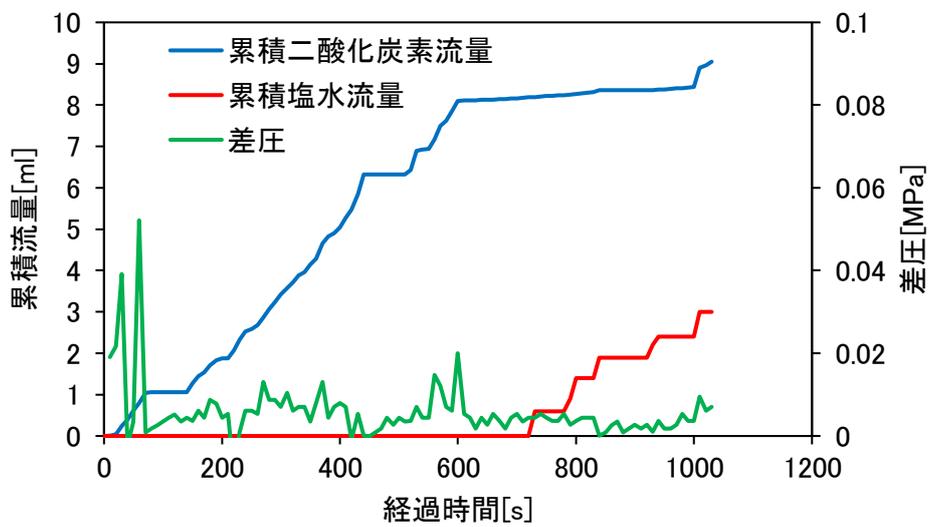


図 4-4 SA2、NaCl 水溶液 0.6 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40℃、  
10 MPa 条件下の実験結果

#### 4.1.2. 飽和水塩濃度と出口側塩濃度

二酸化炭素を圧入した後、岩石を飽和した塩水と出口側のメスシリンダーに溜まった塩水をサンプリングし、一定量をシャーレに注ぎ水を蒸発させることで塩濃度を測定した。結果を表 4-1 に示す。飽和水塩濃度は、設定した条件と概ね一致しているが、出口側塩濃度は飽和水塩濃度に比べて低くなっている。塩濃度の差から岩石に残っていると推測される NaCl 重量は、SA4、NaCl 水溶液 0.4 mol/L 条件下では 0.051 g、SA1、NaCl 水溶液 0.2 mol/L 条件下では 0.007 g となり、塩の析出量は飽和水濃度が上がると非常に大きくなることがわかった。

表 4-1 飽和水塩濃度と出口側塩濃度の比較

条件	飽和水塩濃度 [mol/L]	出口側塩濃度 [mol/L]
SA4, NaCl 水溶液 0.4 mol/L	0.380	0.217
SA1, NaCl 水溶液 0.2 mol/L	0.168	0.139

#### 4.1.3. 流通後の Sandstone analogs 断面

電子顕微鏡で二酸化炭素流通後の Sandstone analogs 断面を観察した。観察のために、Sandstone analogs をハンマーで砕いて二酸化炭素が流れる方向に対して平行な面と垂直な面を持つ破片をそれぞれ一つ選び、鉄やすりで観察面を平らにした後金コロイドをマーカーとして付着させた。結果を図 4-5 から図 4-8 に示す。球状の物体はガラスビーズで、ガラスビーズ表面に注目すると 0.4 mol/L の断面には細長い形状の物質が多数存在するが、0.2 mol/L の断面にはほとんど存在しない。0.2 mol/L、0.4 mol/L それぞれ平行な面と垂直な面の間に大きな差は見られなかった。図 4-9 を見てみると 0.4 mol/L の断面には立方体の物質が存在しているが、16 mm<sup>2</sup> の範囲内で一つのみ確認できた。

以上の結果から、塩濃度が高くなるとほとんどの NaCl は細長い形状で析出し、立方体の形で析出して二酸化炭素流路をふさぐことができるものはほとんど見られないとわかった。この結果は、塩の析出によって二酸化炭素の流動特性に影響をほとんど与えないことを示唆している。

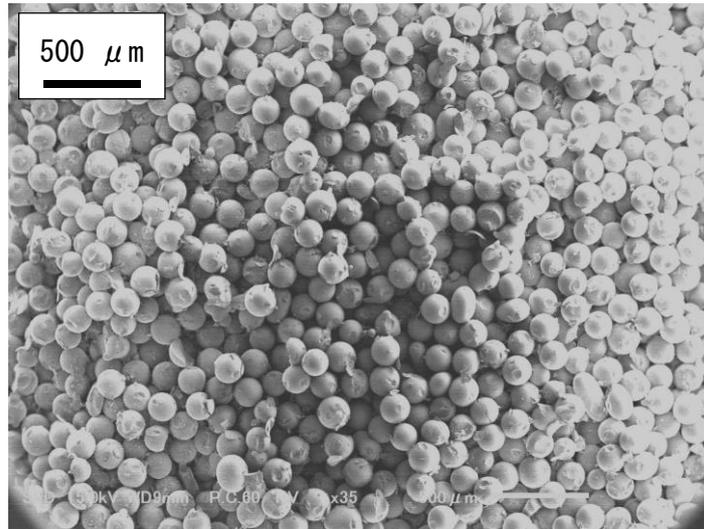


図 4-5 飽和水塩濃度 0.2 mol/L 条件下の断面観察結果  
(二酸化炭素流通方向に対して平行な面)

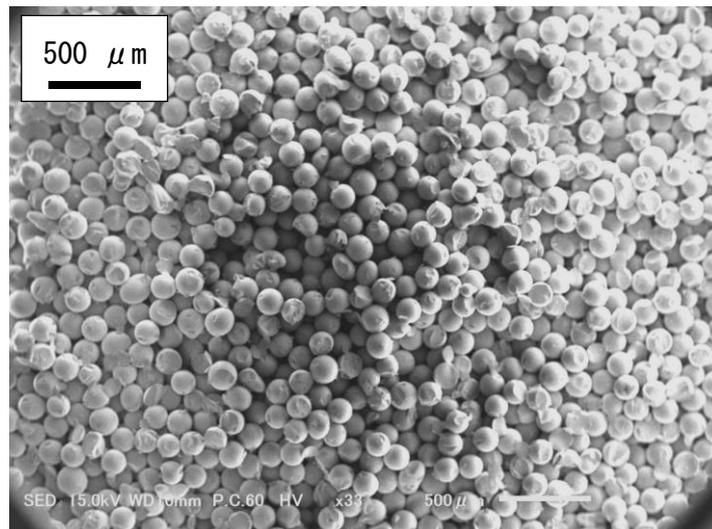


図 4-6 飽和水塩濃度 0.2 mol/L 条件下の断面観察結果  
(二酸化炭素流通方向に対して垂直な面)

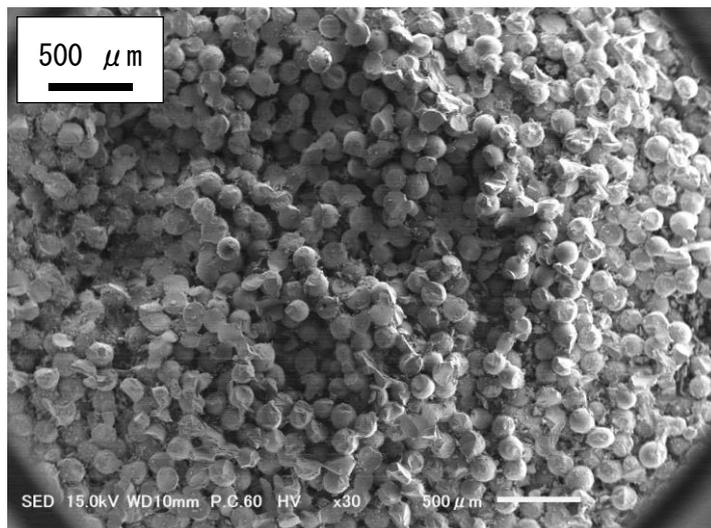


図 4-7 飽和水塩濃度 0.4 mol/L 条件下の断面観察結果  
(二酸化炭素流通方向に対して平行な面)

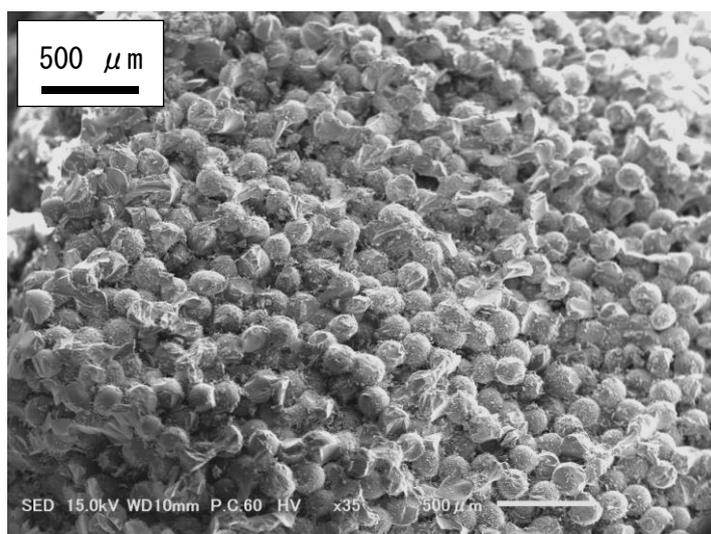


図 4-8 飽和水塩濃度 0.4 mol/L 条件下の断面観察結果  
(二酸化炭素流通方向に対して平行な面)

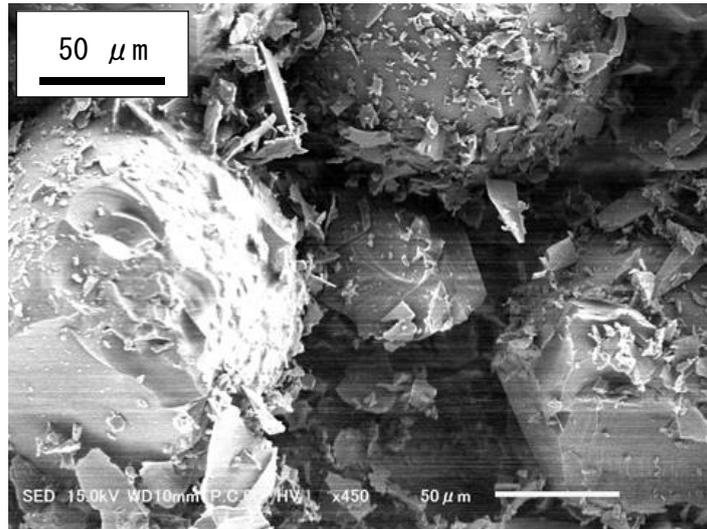


図 4-9 飽和水塩濃度 0.4 mol/L 条件下の  
二酸化炭素流通方向に対して垂直な断面観察結果

## 4.2. 実験結果の解釈

### 4.2.1. 二酸化炭素の圧縮性について

差圧として得られた値のほとんどは、0.1 MPa 以下である。10 MPa 近傍における二酸化炭素の密度を図 4-10 に示す。9.9 MPa で密度が 620.73 kg/m<sup>3</sup>、10.0 MPa で密度が 628.61 kg/m<sup>3</sup>、10.1 MPa で密度が 635.86 kg/m<sup>3</sup>、と、0.1 MPa 圧力が増す毎に密度が 1-2% 増加している。ところで、本実験で得られるデータとして最も誤差が大きいと考えられるデータは塩水流量のデータである。塩水流量は 20 ml に溜まった塩水量を目視で測定しており、分解能は 0.1 ml である。一回の実験での累積流量は 5 ml 以下なので、誤差は少なくとも 5% はあると考えられる。10 MPa 近傍における密度変化率は、測定誤差に比べて小さいので、超臨界二酸化炭素の密度変化は非常に小さいとみなす。密度変化が無視できて、かつ圧力勾配が一定という仮定があればダルシーの法則が適用できる。

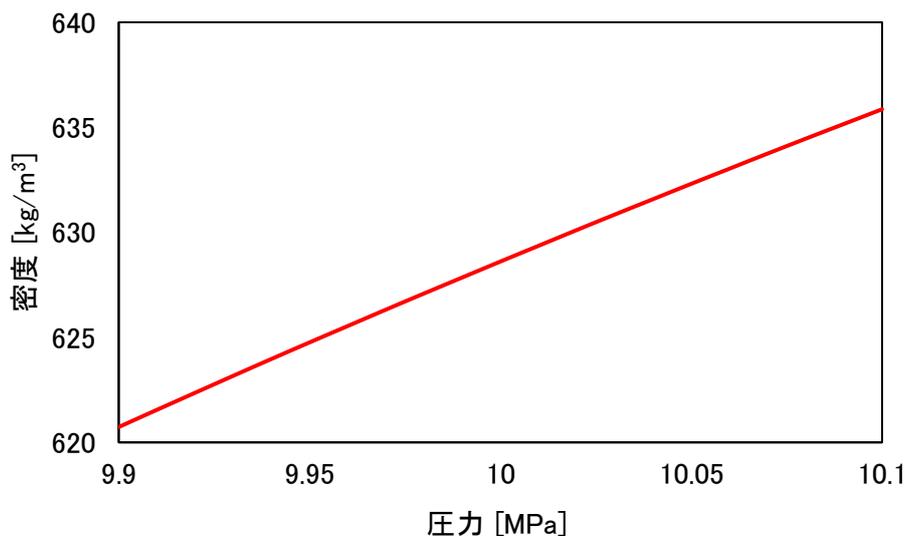


図 4-10 10 MPa 近傍における二酸化炭素の密度 [6]

### 4.2.2. 二酸化炭素中の水蒸気量について

20°C、大気圧下の飽和水蒸気圧は 0.023 気圧であり、経過時間 0 秒から 600 秒までに流量計を通った大気圧下の流体（二酸化炭素と水蒸気）量は 2.5 L である。よって、流量計を水蒸気を通る量は最大 0.046 g である。この値は塩水流量の分解能を下回っているため、本研究では二酸化炭素が含む水蒸気量を無視する。

### 4.2.3. 実験結果の解釈

実験データの結果を岩石に SA4、NaCl 水溶液 0.4 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa という条件下で測定した、**図 4-3** に示した結果を用いて解説する。

実験開始前に Sandstone analogs の空隙と前後のパイプは塩水で満たされており、超臨界二酸化炭素が Sandstone analogs に向けて流入し始めると、出口側からまず塩水のみが流出する。**図 4-11** に示した模式図を見てみると、二酸化炭素を流入してすぐは、岩石は塩水で満たされており岩石まわりも塩水で満たされている。しばらく時間が経つと、二酸化炭素が塩水を押し出し岩石に流入する直前のポラスプレートが二酸化炭素で満たされる。さらに時間が経つと岩石から二酸化炭素が塩水とともに出てくる。**図 4-3** を見てみると、経過時間 300 秒時にはじめて塩水が観測されているが、これは岩石から水が出てから測定されるまでに時間差があるため、**図 4-11** の第一段階で背圧弁側にある塩水が観測されていると考えられる。岩石出口から背圧弁までの領域において、二酸化炭素の水への溶解による体積変化の影響が無視できると仮定すると、ある単位経過時間で測定した塩水流量と二酸化炭素流量の合計（以後流体流量と表記する。）は、ある単位経過時間で岩石から出てきた流体流量と等しく、ある単位経過時間で異なっているのは、流体流量に占める塩水流量の割合である。岩石から背圧弁までのラインにおいて、岩石から出てきた流体流量に占める塩水流量の割合が背圧弁を通り移動し、 $k$  秒後に測定された段階でも変わらないと仮定すると、測定された流体流量が一定ならば、経過時間  $n$  秒後に岩石から出てきた二酸化炭素流量と塩水流量は、経過時間  $n$  秒後に測定された流体流量と、経過時間  $n + k$  秒後に測定された流体流量に占める塩水の割合を用いることで計算できる。だが本研究の実験装置にある背圧弁は、圧力を一定に保持できずに 9.6 MPa~9.9 MPa の間で変動してしまうため、岩石から一定流量で入っても背圧弁からは一定流量では出てこない。つまり経過時間  $n$  秒後に岩石から出てきた流体流量は、経過時間  $n$  秒後に測定された流体流量と等しいが、経過時間  $n + k$  秒後に測定された流体流量に占める塩水の割合を用いることはできない。実験前に塩水で飽和させた岩石重量と実験後の岩石重量の差から、岩石から流出した塩水量が 1.5 g と分かっているので、背圧弁までに残っている塩水量が 1.5 g となる経過時間 90 秒後からの累積流体流量に占める累積塩水流量の割合で計算する。**表 4-2** に累積流体流量に占める累積塩水流量

の割合を示した。

ところで本研究で測定したいデータの範囲は、岩石の水飽和度が1から減少し始める段階（図4-11では第二段階）から、岩石から水が出なくなる段階まで（では第四段階）である。第一段階から第二段階までで二酸化炭素がバルブから岩石手前へ移動しているが、この部分の体積を純水で置換して重量変化を量る方法にて測定したところ、1.9 mlであった。よって、相対浸透率曲線の算出に使うデータは図4-3の累積流量1.9 mlからのデータを用いた。

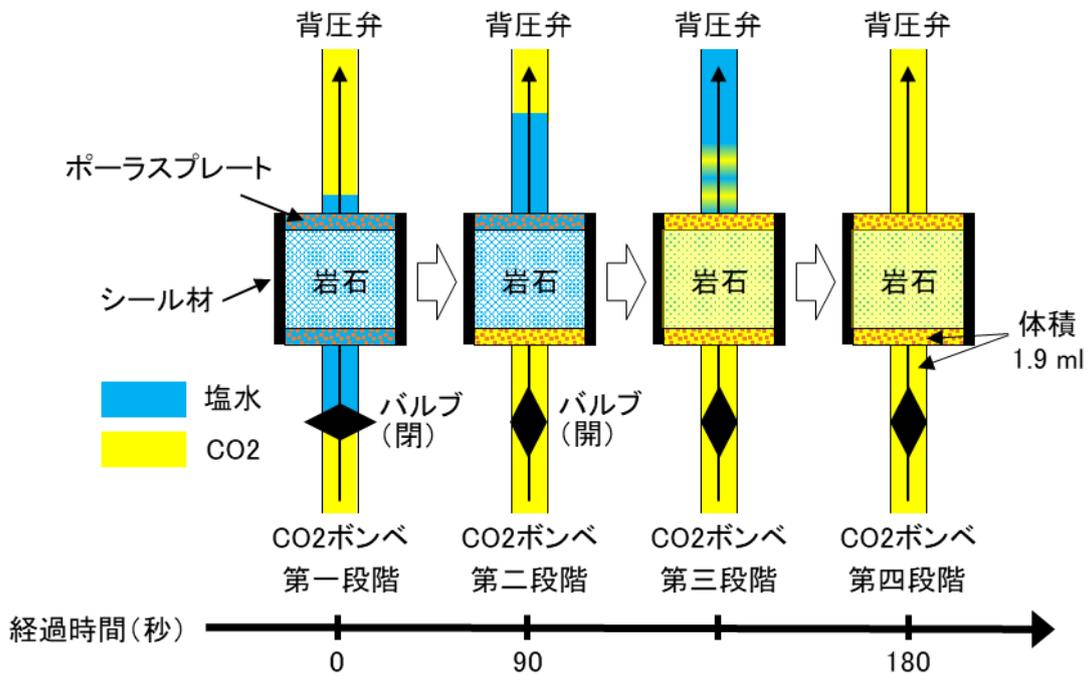


図 4-11 岩石周辺の流体の時間変化

表 4-2 累積流体流量に占める累積塩水流量の割合

累積流体流量	累積水流量	単位累積流量中の水割合
1.90	1.90	0.98
2.21	2.20	0.00
2.32	2.30	0.97
2.53	2.50	0.95
2.84	2.80	0.00
2.86	2.80	0.61
4.07	3.40	0.00
4.32	3.40	0.26
4.71	3.50	0.00

#### 4.2.4. 解釈後の算出結果

実験データの解釈によって算出された、岩石出口部分の累積塩水流量と累積二酸化炭素流量の結果を図 4-12 から図 4-14 に示す。経過時間 0 秒は岩石内に二酸化炭素が圧入されはじめたときである。純水を用いたときだけ差圧のオーダーが 0.1 MPa と大きい。

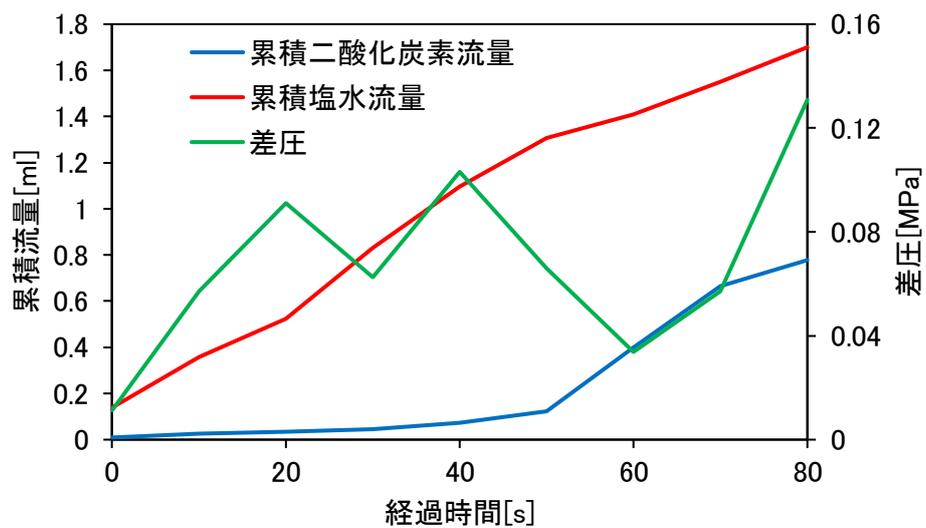


図 4-12 SA4、純水、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件下の岩石出口部分の累積塩水流量と累積二酸化炭素流量

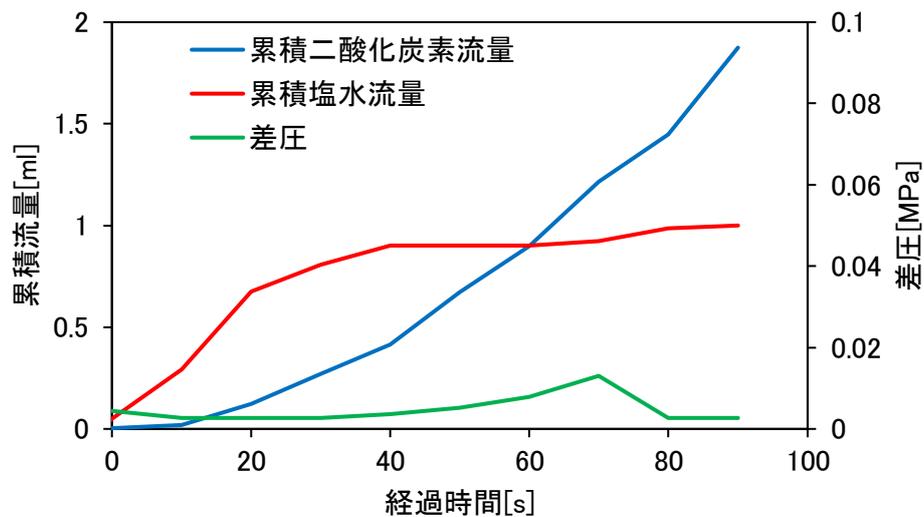


図 4-13 SA1、NaCl 水溶液 0.2 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件下の岩石出口部分の累積塩水流量と累積二酸化炭素流量

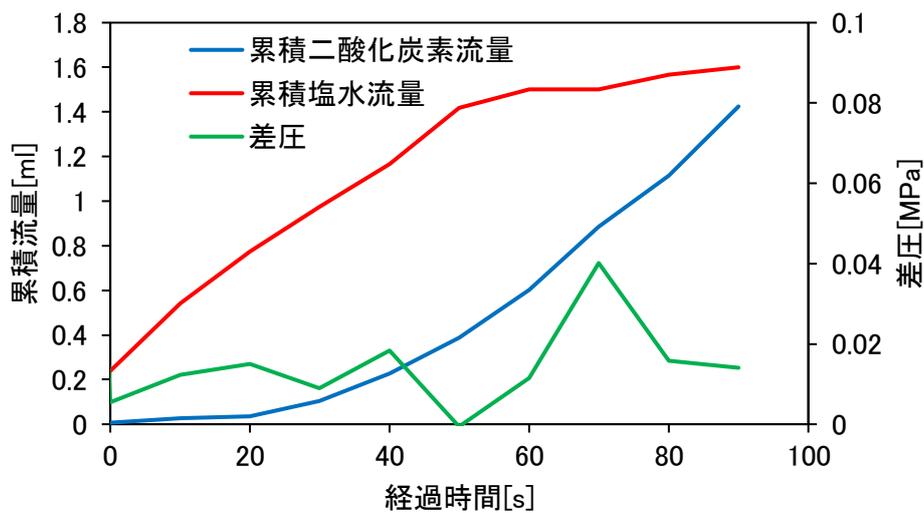


図 4-14 SA4、NaCl 水溶液 0.4 mol/L、ポンプ流量 1.30 ml/min、40°C、10 MPa 条件下の岩石出口部分の累積塩水流量と累積二酸化炭素流量

### 4.3. 相対浸透率曲線の作成

圧力勾配が一定であると仮定し、ダルシーの法則を用いて相対浸透率曲線を算出した結果を図4-15に示す。水飽和度が低くなると相対浸透率が高くなるという傾向があり、相対浸透率を算出した既往研究[12]と一致している。塩濃度が高くなると相対浸透率は高い値を示す傾向がみられ、塩濃度が高くなると二酸化炭素が通りやすくなると読み取れる。

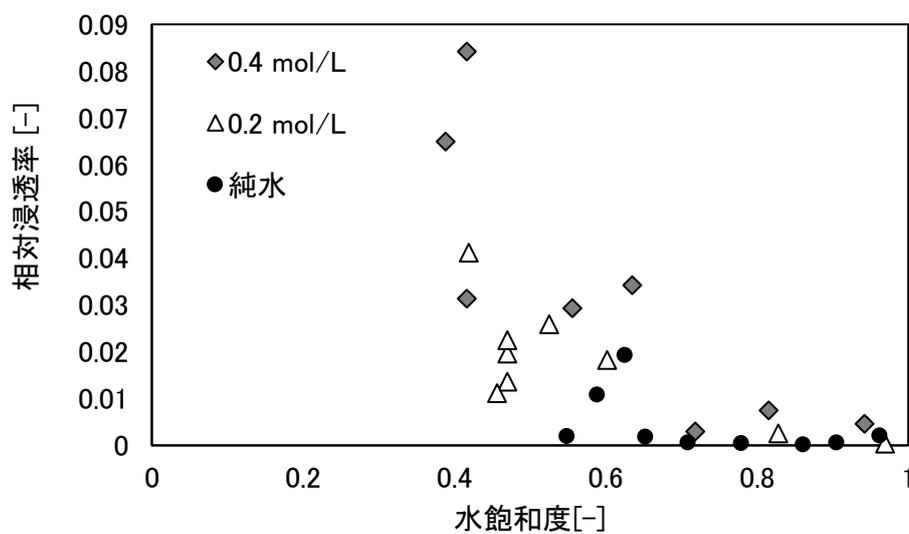


図4-15 相対浸透率曲線の比較

#### 4.4. 考察

相対浸透率曲線の比較から、塩濃度が高くなると二酸化炭素が通りやすくなることがわかった。また、流通後の Sandstone analogs の断面観察結果からは、塩濃度が高くなっても、NaCl は孔隙と比較すると小さい、細長い形状となって析出することがわかった。これらの結果から、飽和水塩濃度が 0-0.4 mol/L の範囲内では、塩濃度が高くなると接触角変化による影響が塩の析出による影響より大きくなり、二酸化炭素が流れやすくなると言える。1.2.1 圧入に適するとされる貯留層において触れたように、日本の深部帯水層においては海水を超える塩濃度の地下水はほとんどないため、海水の NaCl 濃度である 0.6 mol/L を飽和水塩濃度として同様の結果が得られれば、圧入に際して塩の析出の効果は考慮する必要がないと言える。

## 5. まとめと今後の展望

本研究では均質材料として扱える Sandstone analogs を用いて、塩濃度が二酸化炭素の流動特性に与える影響を考察した。本研究の成果として、飽和水塩濃度が 0-0.4 mol/L の範囲内では、塩濃度が高くなると接触角変化による影響が塩の析出による影響より大きくなり、二酸化炭素が流れやすくなることがわかった。

今後の展望としては、日本の深部帯水層の塩濃度のほぼ最大値である海水の塩濃度 0.6 mol/L を飽和水塩濃度として実験をすることで、日本の深部帯水層のほぼ全域で知見を活かすことが期待される。また、粘土質を含む多胡砂岩と含まない Sandstone analogs の 2 種類の岩石を比較することで、粘土質の膨張・収縮による影響の検討が期待される。

## 参考文献

- [1] Bert Metz, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos and Leo Meyer, “Carbon Dioxide Capture and Storage”, Cambridge University Press, UK. pp431.
- [2] 経 済 産 業 省 資 源 エ ネ ル ギ ー 庁 ,  
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/ccus.html>, 2020年  
12月24日閲覧
- [3] RITE, 「CO<sub>2</sub> 地中貯留プロジェクト<平成 12~22 年度>二酸化炭素地中貯留技術  
研究開発」, <http://www.rite.or.jp/Japanese/project/tityu/gaiyou.html>,  
2020年1月10日閲覧
- [4] Sam Holloway and David Savage, Energy Convers. Mgmt, Vol.34, No.9-11,  
pp.925-932, 1993
- [5] Alan Baklid, Ragnhild Korbol and Geir Owren, “Sleipner Vest CO<sub>2</sub> Disposal,  
CO<sub>2</sub> Injection Into A Shallow Underground Aquifer”, Society of Petroleum  
Engineers, pp269-277, 1996
- [6] NIST Standard Reference Database 23, Version 9.1, 2013
- [7] 奥山 康子, 佐々木 宗建, 村岡 洋文, 金子 信行, 徂徠 正夫, “CO<sub>2</sub> 帯水層貯  
留での「地層水」の役割とわが国での CO<sub>2</sub> 地化学トラッピングへの適用性”, 地  
学雑誌, 117 (4), pp768-781, 2008
- [8] 北野 康, 「水の科学」, NHK ブックス, 1995
- [9] 薛 自求, XUE Ziqiu, 「大隅 多加志二酸化炭素注入に伴う多孔質砂岩の透気係数  
と弾性波速度の測定に関する実験的研究」, 資源と素材, 120(2), pp91-98, 2004
- [10] 斎藤 秀樹, 信岡 大, 東 宏幸, 棚瀬 大爾, 薛 自求, 「長岡実証試験サイトに  
おける二酸化炭素圧入実験の坑井間弾性波トモグラフィによるモニタリング」,  
Journal of MMIJ, 124 巻 1 号, pp78-86, 2008
- [11] 藤田 クラウディア, 平塚 裕介, 山本 肇, 中島 崇裕, 薛 自求, 「二酸化炭素  
地中貯留時の貯留層内圧力上昇の抑制に関する数値解析検討」, 地下水学会誌,  
59 巻, 3 号, 2017
- [12] 小暮 哲也, 北村 圭吾, 山田 達也, 西澤 修, 薛 自求, 「多孔質砂岩中の定常  
流動状態における水-超臨界 CO<sub>2</sub> 系の相対浸透率」, 地学雑誌, 120 巻 6 号, pp944-  
959, 2011
- [13] 小川 豊和, 青木 智幸, 横山 正利, 「超臨界二酸化炭素と水の相対浸透率測定」,  
大成建設技術センター報, 第 43 号, 61, pp1-6, 2010
- [14] 西澤 修, 張 毅, 伊藤 拓馬, 薛 自求, 小暮 哲也, 木山 保, 「岩石物性研究と  
CO<sub>2</sub> 地中貯留 I: キャピラリー圧支配領域での CO<sub>2</sub> 流動特性と各種スケールの不

- 均質がトラッピングに及ぼす影響」, 物理探査, 69 巻 2 号 p.127-147, 2016
- [15] 山本 肇, 七井慎一, Keni Zhang, 丸井敦尚, 上原 均, 西川憲明, 「地球シミュレータを用いた CO2 地下貯留シミュレーション」, 大成建設技術センター報, 第 41 号, 03, pp1-6, 2008
- [16] Yen Adams Sokama-Neuyam, Jann Rune Ursin, Patrick Boakye, “Experimental Investigation of the Mechanisms of Salt Precipitation during CO2 Injection in Sandstone” , Journal of Carbon Research, 5(1):4, pp1-12, 2019
- [17] Muhammed Arif, Ahmed Z. Al-Yaseri, Ahmed Barifcani, Maxim Lebedev, Stefan Iglauer, “Impact of pressure and temperature on CO2-brine-mica contact angles and CO2-brine interfacial tension: Implications for carbon geo-sequestration” , Vol.462, pp208-215, 2016
- [18] 内田 陸, 「岩石の孔隙率と浸透率について」, 資源地質(Mining Geology), 42(3), pp175~190, 1992
- [19] Patricia A. Berge, Brian P. Bonner, James G. Berryman, “Ultrasonic velocity-porosity relationships for sandstone analogs made from fused glass beads” , Geophysics, 60 (1), pp108-119, 1995
- [20] Malin Torsæter, Pierre Cerasi, “Geological and geomechanical factors impacting loss of near-well permeability during CO2 injection” , International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol.76, pp193-199, 2018

## 謝辞

本修士論文は東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻秋月研究室において、2018年4月から2021年3月までの2年間の研究成果をまとめたものです。本研究の実施に当たり、多くの方々にお世話になりましたのでこの場をお借りして感謝いたします。

指導教員の秋月信講師には、日頃からゼミやディスカッションにおいて的確な助言をいただきました。実験の細かい不明点等も対応していただき、2年間の研究生活を過ごす中で大変お世話になりました。学士4年の研究生活で、学生から立場が遠くなるほど気軽に相談できなくなるという印象を持っていたのですが、秋月先生にはそれを良い意味で覆していただきました。

本専攻の大島義人教授には、ゼミにおいて私の研究で分かりにくい点を的確に指摘していただきました。痛くもありがたいご指摘のおかげで、研究のストーリーについて何度も考え直す機会をいただきました。

副査の徳永朋祥教授には、地圏環境システム学分野の専門として、本研究を実施する上での問題点と解決策を提示していただきました。

本専攻徳永研究室の技術専門職員である茂木勝郎様には、多胡砂岩と Sandstone analogs の成型をしていただき、実験装置を発注する際に相談に乗っていただきました。本専攻の愛知正温講師には、実験装置を発注する際に相談に乗っていただいたり、多胡砂岩を提供していただいたり、相対浸透率の計算方法をご教授いただきました。本研究で用いた SEM については、東京大学物性研究所所有の設備を、共同利用システムを通じて利用いたしました。電子顕微鏡に関する技術は、物性研究所電子顕微鏡室の浜根大輔先生にご指導していただきました。本研究で使用した実験装置は、株式会社丸東製作所に作成していただきました。コロナ禍という大変な状況下で作成していただいたことに大変感謝しております。丸東製作所の小野様には、実験装置に仕様についてのやりとりにて大変お世話になりました。

以上で挙げました通り、本研究を実施する上で専攻内外の様々な方に大変お世話になりました。誠にありがとうございました。

また、同じ居家で2年間学生生活を共にしました、大島研究室、秋月研究室、大友研究室の学生の皆さんには、時には研究上の相談に乗っていただいたり、時

には私がいろいろなスポーツや遊びに夢中になった時の相手になっていただいたりと大変お世話になりました。3 研究室の同期だけで自分含め 12 人もおり、量・質共に大変充実した研究室生活を送ることができました。

最後になりますが、今日まで最大限のサポートと応援をくださった両親をはじめ、お世話になった方々に感謝の意を述べ、謝辞とさせていただきます。誠にありがとうございました。

## 6. Appendix

### 6.1. 実験方法の補足

1. 塩水で満たしたビーカーに岩石を入れ、飽和させる。

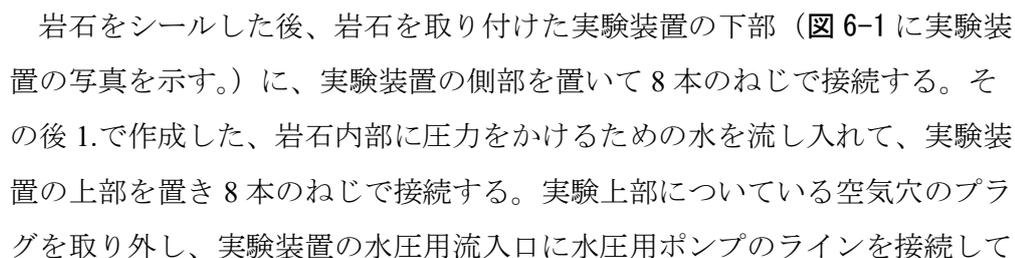
0.4 mol/L の塩化ナトリウム水溶液を使用する場合、純水 1 L に対して薬包紙に塩化ナトリウム 23.376 g を加えて 0.4 mol/L の塩化ナトリウム水溶液を作成する。作成した水溶液は、岩石を飽和させたり（実験方法 1.）、拘束圧をかけたり（実験方法 3.）、拘束圧を掛けた後に改めて岩石を飽和させたり（実験方法 4.）と用途が多岐にわたるため、1 L 程度作成しておくといよい。

岩石を塩水で飽和させる方法を以下に示す。1. 200 mL ビーカーに岩石を入れる。2. 飽和させたい塩水を岩石上面に浸かる程度ビーカーに注ぐ。3. 真空乾燥機にビーカーを入れ、一日静置する。4. ビーカーから岩石を取り出し、重量が変化しなくなるまで 2. 3. を繰り返す。

2. 塩水で飽和した岩石を実験装置に置き、シールして一日静置する。

岩石を置く前に、実験装置の岩石を置く上下の部分をも 1.5 cm 程度まで近づけておくと、岩石を置いた後にシールしやすい。シール材は最低限一液型 RTV ゴムが必要であるが、岩石に一液型 RTV ゴムが付着してしまうと空隙率が増えたり、岩石内部の不均一性が増える可能性があるため、それを防ぐためにルミラーフィルムを岩石に巻き付けて、PTFE シールテープを岩石と装置を覆うように巻き付ける。本研究では一液型 RTV ゴムと PTFE シールテープの色はどちらも白であったが、異なる色を用いた方が均一にシールできているかを視認できるためよいと思われる。

3. 岩石内部に圧力をかけるための水を流入し、岩石前後から水が流出しないことを確認する。流出した場合シール出来ていないので 1. からやり直す。

岩石をシールした後、岩石を取り付けた実験装置の下部（ 6-1 に実験装置の写真を示す。）に、実験装置の側部を置いて 8 本のねじで接続する。その後 1. で作成した、岩石内部に圧力をかけるための水を流し入れて、実験装置の上部を置き 8 本のねじで接続する。実験上部についている空気穴のプラグを取り外し、実験装置の水圧用流入口に水圧用ポンプのラインを接続して

水を流入し、空気穴から水が出てきたところで空気穴にプラグを取り付ける。その後さらに水を流入して、装置内部の圧力を 20 MPa まであげる。

2.の段階で岩石のシールが失敗している場合、装置内部の圧力が 20 MPa まで上がらず、岩石上下とつながっている二酸化炭素流入、流出口から水が出てくる。もし岩石のシールが失敗しているならば、岩石下部につながっている二酸化炭素流入口から水が出てくるが、岩石上部につながっている二酸化炭素流出口から水が出てくる場合、そのほかの原因（配管に穴が開いているなど）が考えられる。



図 6-1 実験装置の写真（上：側部、左下：上部、右下：下部）

4. 二酸化炭素流入口から塩水を 5 ml/min で 1 時間程度流す。

実験装置の水圧用流入口についているバルブを閉じて、実験装置内部の圧量を 20 MPa に保ちつつ、水圧用ポンプのラインを二酸化炭素流入口に接続して水を岩石内部に流し入れる。二酸化炭素流出口にパイプを接続して水圧用ポンプで送る水を採取している容器に戻るようにするとよい。

5. 実験装置本体部分の水圧と二酸化炭素のラインに接続する。

水圧用ポンプのラインを実験装置の水圧用流入口につなぎなおし、二酸化

炭素流入、流出口を二酸化炭素用のラインに接続する。接続部分は流体が漏れやすいため、せっけん水などで漏れ確認をするのがよい。漏れ確認をした後に、予め 40°C に加熱しておいた恒温槽に実験装置を入れ、実験装置が 40°C になるまで静置する。二酸化炭素流入口に接続しているラインも恒温槽につけておくとよい。

- バルブ A、B を開け、バルブ C を閉じてシリンジポンプから二酸化炭素を定圧モードで流入し、背圧弁までのラインを 10 MPa の超臨界二酸化炭素で満たす。

二酸化炭素の流入を一度止め、ラインから二酸化炭素が漏れていないかを確認するとよい。

- シリンジポンプから二酸化炭素を定流量モードで流し、背圧弁を 10 MPa で流体が通るように調整する。

背圧弁のニードルの種類によっては、背圧弁を流体が通った時に 9.6 MPa 程度まで圧力が落ちる場合がある。

- バルブ A を閉じたすぐ後にバルブ C を開けて、岩石へ二酸化炭素を流す。

圧力計とつながっているデータロガーの測定と、流量計が写っているカメラの録画をあらかじめはじめておいて、きりのよい経過時間（たとえば経過時間 1 分後）にバルブ C を開けるとよい。

## 6.2. Excelによる実験データの解釈

実験で得た測定部分（流量計とメスシリンダー）の二酸化炭素・塩水流量データから、相対浸透率曲線の作成に必要な岩石出口部分の流量データを得るために、本研究ではExcelシートを用いた。

図6-2にExcelの画面を示す。灰色の部分（実験室温度、開始時刻、相対水流出時刻、岩石内水流出量、飽和時水量、岩石の長さ）を入力すると岩石出口部分の流量データが得られる。開始時刻は測定機器の測定開始を基準としてバルブCを開けて実験を開始した時刻であり、相対水流出時刻は、バルブCを開けた時刻を基準として、メスシリンダーに塩水が溜まり始めた時刻である。岩石内水流出量は実験前後の岩石の重量差から算出する。

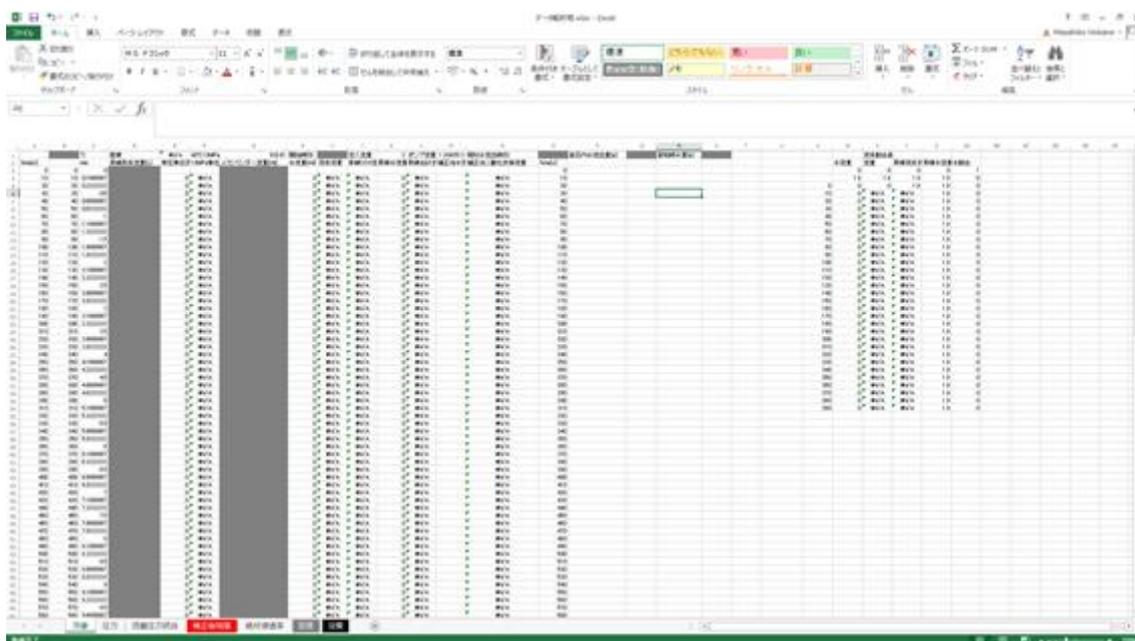


図 6-2 Excel シート画面