



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	原油増進回収法適用時における貯留層特性に関する研究
Author(s)	下河原, 麻衣
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13656号
Issue Date	2019-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13656
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74048
Type	doctoral thesis
File Information	Mai_SHIMOKAWARA.pdf



原油増進回収法適用時における 貯留層特性に関する研究

Study on the reservoir properties for Enhanced Oil
Recovery (EOR)

下河原 麻衣

北海道大学大学院工学院環境循環システム専攻|

要旨

現在の産業活動を維持するために必要不可欠な資源の一つである石油天然ガスは、新規油ガス田の探鉱とともに既開発の貯留層において油ガスの生産量を維持し更に増産することを目的とする増進回収法を適用することにより、安定的な石油天然ガスの供給を行っている。増進回収法では、本来は貯留層に存在しない流体やエネルギーを貯留層に加えるため、貯留層を構成する岩石や原油、地層水の物性が変化するとともに岩石-原油-地層水間における相互作用も変化することが指摘されている。しかしながら、これらの貯留層における物性変化に関しては様々なメカニズムが提唱されている一方で、実際に増油効果をもたらしたメカニズムについて総合的に検討している例は多くない。本研究では、増油効果をもたらすメカニズムの内、「濡れ性の変化」ならびに「岩石の溶解」に注目し、増進回収法である低塩分濃度水攻法における原油-塩水間における静電的相互作用に基づく岩石表面の濡れ性の変化について、また、炭酸水圧入法における岩石の溶解現象に伴う増油効果に関して実験ならびに数値計算から貯留層特性の変化を評価し、最終的に低塩分濃度水攻法適用時にこれら複数のメカニズムが増油をもたらす効果に関する検討を行った。

第1章は序論であり、石油天然ガスの生産を維持するためには増進回収法の適用が不可欠であること、それと同時に、最適な増進回収法を選定するためには貯留層特性を正確に把握し評価するための技術が求められている背景について説明し、本研究の目的を述べた。また本研究論文の章立てを記述した。

第2章では文献調査を実施し、本研究の位置づけを説明した。近年増加傾向にある増進回収法の適用性検討において貯留層の正確な評価技術が求められていることから、本研究では石油天然ガス開発における増進回収法適用時の成功確率向上ならびに最適な増進回収法の選定に係る作業効率およびそれに伴う経済面での向上をもたらす技術の改良を目的として貯留層特性の評価ならびに増油メカニズムの検討を行った。

第3章では、増油効果をもたらす要因の一つとして考えられている濡れ性の変化に注目し、低塩分濃度水攻法適用時における原油-塩水間における静電的相互作用に関して、実験ならびに数値計算モデルによる界面現象の変化に基づき貯留層特性の変化について検討を行った。また、同手法では、岩石表面に吸着する原油は原油中に含まれる極性成分が低塩分濃度水の圧入に伴い脱着することに起因して増油効果を生じると考えられているため、原油と塩水間における実験では、①塩分濃度、②原油の極性、について併せて検討を行った。数値計算モデルでは表面錯体モデルの適用を試み、原油-塩水間の界面近傍におけるイオンの吸着現象を従来の電気二重層モデルより実際に近い状況で表現可能な電気三重層モデルを用い、原油-塩水間における油の吸着・脱着現象に関する考察を行った。

第4章では、増油メカニズムとして岩石の溶解に注目し、炭酸水圧入法適用時における岩石の溶解現象と増油効果に関して、同手法を模擬した岩石コア流動試験を実施するとともに数値計算モデルの構築を行い、溶解に伴う増油効果に関する検討を行った。同手法では、炭酸水の圧入に伴う岩石の溶解の他、①炭酸水の圧入パターン、②エイジング実施の有無に伴う岩石の濡れ性、③炭酸水の成分、についても検討を行った。特にエイジングに伴う岩石表面における原油の吸着現象に関しては、岩石-炭酸水間における反応エリアの減少について残油飽和率を用いることにより岩石溶解現象を評価した。

第5章では、第3章ならびに第4章において検討した増油メカニズムを基に、低塩分濃度水攻法を模擬した岩石コア流動試験における増油、差圧の上昇、排出水のpH上昇に関する検討を行った。本章では新たに界面張力測定ならびに岩石の浸漬試験を実施し、低塩分濃度水の圧入に伴う原油-塩水間における界面張力の変化が岩石コア全体の差圧上昇を生じたことを明確にした。また浸漬試験ならびに第4章において構築した化学反応モデルを用いた数値計算から、本試験系では岩石の溶解が生じないことを明らかにした。さらに、第3章の原油-塩水間における静電的相互作用の検討を基に原油-岩石間における静電的相互作用へ拡張することにより岩石表面における原油の吸着・脱着現象に伴う濡れ性の変化を検討するとともに、イオン交換を考慮した数値計算モデルを用いた数値計算を合わせて考察し、本試験において生じる複数の増油メカニズムの効果について検討を行った。

第6章は結論であり、本研究の統括を行った。また本研究の成果による増進回収法における評価技術の適用性について技術するとともに、更なる改良に伴う評価技術の精緻化につながる今後の課題について述べた。

謝辞

本研究の遂行にあたり、御指導ならびに御助言を賜りました、北海道大学大学院工学院 エラクネス ヨガラジャ 准教授に心より御礼申し上げます。また、本論文の審査ならびに貴重な御教示を賜りました、北海道大学大学院工学院 五十嵐 敏文 教授、ならびに佐藤 努 教授に深く謝意を表します。北海道大学 名和 豊春 教授には、本論文の研究を始める機会を与えて頂き、北海道大学大学院工学院 胡桃澤 清文 准教授には本研究の検討において様々な御助言を頂き、深く感謝致します。

本研究の実験では、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構の秋田 康幸 様にコア流動試験においてご協力頂くとともに実験に関する多岐に亘るご指導を賜り深く感謝致します。また浸漬試験や界面張力測定、諸分析等においてご協力頂きました独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構の眞保 恵美子 様、大友 千秋 様、服部 達也 様、技術部実験・研究基盤課の方々に心から感謝致します。

本研究の界面評価では、北海道大学大学院工学院 竹谷 未来 様、工学部 アミル ウバイダ ビン モハマト ズキ 様の卒業研究ならびに修士研究の成果と貴重なデータを用いており、ここに厚くお礼申し上げます。

また、北海道大学大学院工学院 熊谷 治夫 助教、NPO 法人地下資源イノベーションネットワーク 大賀 光太郎 様には社会人として研究を行う上での研究への取り組む姿勢や研究者としての基礎をご教授頂きました。御二方に心より感謝申し上げます。

そして、博士後期課程での研究機会を与えてくださいました独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構には心より御礼申し上げます。また、大学院への入学に際し、ご尽力くださいました独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 市川 真 様、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 横井 研一 様には深く感謝申し上げます。本研究の遂行にあたり、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 三野 泰之 様、高橋 悟 様、日下 浩隆 様には貴重な御意見、御助言、そして数々の激励の言葉を頂戴したことは、研究を進める上で大いに励みとなりました。心から感謝申し上げます。

最後に、博士後期課程への進学、研究活動に対して理解を示し、応援してくださいました家族、友人、同僚全ての方々には本当に感謝しています。心より御礼を申し上げます。

目次

要旨	1
謝辞	3
目次	4
表リスト	6
図リスト	7
第1章 緒言	9
1. 1 はじめに	10
1. 2 本論文の構成	11
1. 3 参考文献	12
第2章 本研究の位置付け	13
2. 1 石油および天然ガスの賦存	14
2. 2 石油の回収	15
2. 3 貯留層中の石油の流動	16
2. 4 濡れ性	19
2. 5 濡れ性と流動特性の関係	22
2. 6 増進回収法	23
2. 7 増進回収の動向	30
2. 7. 1 米国の増進回収の適用動向	30
2. 7. 2 研究開発の動向	32
2. 8 本研究の目的および概要	34
2. 9 参考文献	35
第3章 静電的相互作用に基づく貯留層特性の評価	41
3. 1 はじめに	42
3. 2 実験試料および方法	43
3. 3 数値シミュレーションモデル	45
3. 3. 1 電気二重層モデル (Diffuse Double Layer Model)	45
3. 3. 2 電気三層モデル (Triple Layer Model)	45
3. 4 結果および考察	47
3. 4. 1 拡散電気二重層モデルの検討結果	47
3. 4. 2 パラメータの決定及び検証 (カルボキシル基のサイト密度、脱プロトン化)	48
3. 4. 3 Ca イオン及び Mg イオン吸着が原油表面に及ぼす相互作用	50
3. 4. 4 SW および FW に対するモデル予測結果	54
3. 4. 5 AN と表面反応の関係	55

3. 5	まとめ	59
3. 6	参考文献	60
第4章	岩石の溶解に伴う貯留層特性の評価	64
4. 1	はじめに	65
4. 2	実験試料および方法	67
4. 2. 1	実験試料	67
4. 2. 2	実験方法	67
4. 3	数値シミュレーションモデル	69
4. 4	結果および考察	72
4. 5	まとめ	80
4. 6	参考文献	82
第5章	LSWFにおける増油メカニズムの検討	84
5. 1	はじめに	85
5. 2	実験方法	85
5. 2. 1	コア掃攻実験（高橋, 2016）	85
5. 2. 2	界面張力測定	87
5. 2. 3	岩石への油吸着および岩石浸漬実験	88
5. 2. 4	数値計算により検証	90
5. 3	結果と考察	91
5. 3. 1	コア掃攻実験（高橋, 2016）	91
5. 3. 2	界面張力の測定結果	91
5. 3. 3	岩石への油吸着および岩石溶解実験	92
5. 3. 4	数値計算による検証結果	100
5. 4	まとめ	102
5. 5	参考文献	102
第6章	結論	103
6. 1	本研究の結論	104
6. 2	今後の課題	104

表リスト

表 2.1 典型的な天然ガスと原油の成分	14
表 2.2 微生物の代謝物の増進回収に対する効果	30
表 3.1 原油試料の物性	44
表 3.2 地層水と海水の組成	44
表 3.3 イオン種の Δz	47
表 3.4 Stern layer の厚さと推定した $\log_{-} K\text{-COOCa}^{+}$ の値	52
表 3.5 サイト密度及び平衡定数	56
表 4.1 岩石物性	67
表 4.2 海水のイオン濃度 (単位: mg/L)	67
表 4.3 実験手順のまとめ	69
表 4.4 シミュレーションに用いた熱力学物性値	71
表 4.5 コア掃攻実験前後の岩石特性の比 (実験後/実験前)	80
表 5.1 コア試料の物性	86
表 5.2 水の成分・物性	86
表 5.3 コア掃攻実験	87
表 5.4 岩石の成分 (単位: ppm)	89
表 5.5 岩石の鉱物組成 (単位: wt%)	89
表 5.6 使用した水の成分 (単位: ppm)	89
表 5.7 シミュレーションに用いた熱力学物性値	90

図リスト

図 2.1 典型的な油水の相対浸透率 (K _{rw} : 水の相対浸透率、K _{ro} : 油の相対浸透率)	18
図 2.2 典型的な排水過程 (drainage) と吸水過程 (imbibition) の毛管圧力	19
図 2.3 岩石/原油/水系の濡れ性 (Raza et al., 1968)	20
図 2.4 USBM 法における濡れ性の評価方法 (Donaldson, 1969)	22
図 2.5 水蒸気攻法 (上: 水蒸気刺激法、下: 水蒸気攻法) の概要図 (Lake, 1989)	25
図 2.6 SAGD の概要図 (Chen et al, 2008)	26
図 2.7 火攻法の概要図 (Prats, 1982; Lake, 1989)	26
図 2.8 二酸化炭素圧入による増進回収の概要 (出典:)	28
図 2.9 化学攻法 (アルカリ圧入) の概要図 (drawing by Joe Lindley, US Department of Energy)	29
図 2.10 米国の EOR 生産量の推移 (Oil & Gas Journal 2014 年 4 月号を元に作成)	31
図 2.11 米国の EOR プロジェクト数の推移 (Oil & Gas journal 2014 年 4 月号を元に作成)	32
図 2.12 本研究のフローチャート	35
図 3.1 電気三重層モデル	46
図 3.2 電気二重層モデルにより算出したゼータ電位値と実験結果の比較	48
図 3.3 ゼータ電位の数値計算結果と実験結果の比較 (イオン強度 700、100mM、20mM)	50
図 3.4 Ca ²⁺ 濃度に対する数値計算結果と実験結果の比較 ((A)pH=8、(B)pH=10、(C) イオン強度 20mmol/L)	51
図 3.5 Mg ²⁺ 濃度に対する数値計算結果と実験結果の比較 ((A)pH=8、(B)pH=7、(C)イオン強度 20mmol/L)	54
図 3.6 ゼータ電位の数値計算結果と実験結果の比較 ((A)SW、(B)FW)	55
図 3.7 ゼータ電位の数値計算結果と実験結果の比較 ((A)原油 4 種、(B)SW)	57
図 3.8 数値シミュレーション結果と実験結果の比較 ((A)AN 対サイト密度、(B) AN 対 K-COO ⁻)	58
図 3.9 AN 対カルボキシル基 ((A)pH 依存性、(B)Ca ²⁺ 濃度依存性)	59
図 4.1 実験装置図	69
図 4.2 シミュレーションのプロセス図	71

図 4.3 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値 と予測値の比較 (ケース 1)	73
図 4.4 実験前 (左) と実験後 (右) の SEM 写真図 (ケース 1)	74
図 4.5 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値 と予測値の比較 (ケース 2)	75
図 4.6 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値 と予測値の比較 (ケース 3)	77
図 4.7 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値 と予測値の比較 (ケース 4)	78
図 4.8 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値 と予測値の比較 (ケース 5)	80
図 5.1 コア掃攻実験の概略	87
図 5.2 界面張力測定装置 (KRUSS 社 DSH100HP)	88
図 5.3 原油吸着および浸漬試験のフローチャート	90
図 5.4 Run 1 の回収率曲線、差圧、排出水の pH および陽イオン濃度の推移.....	91
図 5.5 原油と塩水の界面張力測定結果.....	92
図 5.6 Sandstone の浸漬前後における岩石表面の成分.....	93
図 5.7 Carbonate の浸漬前後における岩石表面の成分.....	93
図 5.8 Kaolinite の浸漬前後における岩石表面の成分	94
図 5.9 Sandstone の岩石表面成分.....	94
図 5.10 Carbonate の岩石表面成分.....	95
図 5.11 Kaolinite の岩石表面成分.....	95
図 5.12 Sandstone における原油接触後の岩石表面成分.....	96
図 5.13 Carbonate における原油接触後の岩石表面成分.....	97
図 5.14 Kaolinite における原油接触後の岩石表面成分	98
図 5.15 SW の浸漬前後における成分.....	99
図 5.21 排出水の pH および主なイオン濃度の経時変化	100
図 5.22 岩石・原油・塩水間の静電的相互作用.....	101
図 5.23 岩石表面のゼータ電位、ポテンシャルおよび電気二重層の厚さと塩分濃度の関 係.....	102
図 6. 1 貯留層特性の変化を考慮した増進回収法の検討に関するフロー.....	105

第 1 章 緒言

第1章

1. 1 はじめに

現代的な社会生活を実施する上で石油や天然ガスといった炭化水素エネルギー源は欠くことができない必需品で、我が国はそのほとんどを海外から輸入している。我が国では新潟県、秋田県および北海道で原油が生産されているものの平成 27 年度の原油自給率は 0.3%と低く、99.7%は海外からの輸入に依存している。原油は中東、北米、ロシアといった地域に賦存しており、主に中東からの輸入が多い。二度の石油ショックの経験から原油輸入先の多角化を図り、昭和 62 年度には中東依存度が 67.9%まで減少したが再び上昇し、現在では 80%以上を占めるようになった。この数字は米国や欧米と比較して極めて高く中東に対する過度の依存は国のエネルギーセキュリティを考える上で重要な課題となっている [1]。このため、原油の安定的な供給を目指し、国の政策として産油国との資源外交、自主開発油田への資金支援、技術開発、石油・石油ガス (LP ガス) 等の備蓄等の事業を行っている [2]。

原油は貯留層といわれる岩石の隙間 (孔隙) に賦存しており、貯留層となっている岩石は砂岩、礫岩、シルト岩、頁岩などの珪碎屑岩、ドロマイトや石灰岩などの炭酸塩岩、凝灰岩などの火山碎屑岩、玄武岩や安山岩などの火山岩等がある。実際に貯留層となっているものは砂岩が約 60%、炭酸塩岩が約 30%、フラクチャータイプの頁岩が約 9%、火成岩が 1%弱とされている [3] [4]。日本国内に存在するガス田は火成岩が主力で珍しい例である。

岩石の孔隙に賦存する原油は、通常、水 (地層水) と共存しているのが一般的であり、時にはガスが貯留層の上部に存在している場合もある。井戸を掘削することによって、原油を地表に取り出し (生産し) 利用している。地下に賦存する原油に対し、地表に取り出せる量の割合を回収率と表現しており、貯留層や原油の性状に大きく依存する。一般的に、貯留層が本来有する排油機構によって生産される原油の回収率は 30%程度と言われている。すなわち、約 70%の原油が地表に生産されることなく地下に取り残されることになり、この取り残された原油を取り出す技術の総称を増進回収 (Enhanced Oil Recovery, EOR) と呼び、水蒸気、ガスや化学薬品等貯留層に通常存在しない物質を圧入することにより回収率を向上させる方法を指す [5]。

各貯留層において貯留層を構成する岩石、原油、地層水の性状は異なるため、増進回収法適用に伴う原油の増産メカニズムは多種多様となる。基本的に増進回収法では、圧入流体が貯留層-原油-地層水間における性状を物理的・化学的に変化させることに基づき増油効果を促すため、貯留層の特性によって適する増進回収法が異なる。最適な増進回収法を選択するためには、対象とする貯留層の特性に加え、対象とする貯留層で生じる増油メカニズムを十

分把握することが重要となる。しかしながら、ラボスケールやフィールドスケールにおいて増油効果が認められている増進回収法においても、詳細な増油のメカニズムについては十分に理解されていない場合があり、常に最適な増進回収法を選択できるわけではない。本論文では、最適な増進回収法を選択するための技術確立を目的とし、増進回収適用時に貯留層内で生じる増油効果をもたらすメカニズムを理解するために基礎実験ならびに数値モデルの構築を行い貯留層特性の変化について検討を行った。

1. 2 本論文の構成

本論文は、増進回収時の増油メカニズムの内、「濡れ性の変化」及び「岩石の溶解」に注目し、物理的・化学的相互作用を考慮した岩石-原油-塩水間における特性変化を実験ならびに数値シミュレーションを通じて増油メカニズムについて検討を行った。

第2章では、原油の賦存状態や1次、2次、増進回収技術について文献調査を行った。特に増進回収技術に関しては、これまでに提案されてきた各手法における増油メカニズムとして貯留層圧力の維持及び油ガスの置換効率の向上、原油の粘性低下や界面張力の低下、岩石の溶解や濡れ性の変化に関して調査を行い記述した。これらの文献調査から本研究の背景を記述するとともに本研究の位置づけについて述べている。

第3章では、濡れ性の変化に伴う増油メカニズムの検討として低塩分濃度水法に注目し、原油-海水間における静電的相互作用を実験的に評価するため、水中油滴型エマルジョンのゼータ電位測定を行い、表面錯体モデルの構築を行った。また海水のpHやイオン強度、海水を構成するイオン濃度の依存性や原油の酸価・塩基価とゼータ電位の相関について実験および数値計算から検討を行い、原油-塩水間界面における表面電荷分布の変化に基づく濡れ性への影響について議論した。

第4章では、岩石の溶解に伴う増油メカニズムについて検討を行い、増進回収法の一つである炭酸水圧入法を用いたコア流動試験を実施し、岩石-炭酸水間における溶解現象に関して数値計算モデルの構築を行った。また同モデルについて原油が存在する系へ拡張するため、岩石中に存在する原油に関して原油の岩石表面への吸着性をエイジングにより変化させることにより適用可能性を検討した。

第5章では第3・4章において検討した増油効果をもたらす濡れ性の変化ならびに岩石の溶解に関するミクロスケールでの実験ならびに数値計算を基に、低塩分濃度水攻法における増油メカニズムの検討を行った。対象としたコア流動試験では、圧入水を高塩分濃度水から低塩分濃度水へ切り替えたことにより7.5パーセントの増油ならびにpHの上昇が確認されている。本コア流動試験において考えられる増油メカニズムである濡れ性の変化として、IFT測定とゼータ電位測定に基づく静電的相互作用、岩石の溶解として浸漬試験を実施し、本実験系における増油をもたらす要因に関する検討を行った。

第6章では各章において増進回収法の排油メカニズムとして注目した濡れ性の変化、岩

石の溶解に関して実験ならびに数値計算モデルの構築を行い、貯留層特性の変化ならびに増油メカニズムについて検討した結果をまとめるとともに、今後、本研究の成果が活用されるための課題について記述した。

1.

3 参考文献

[1] Agency for Natural Resources and Energy, “Japan's Energy White Paper 2018,” 2018.

[2] JOGMEC, 2018. [オンライン]. Available: <http://www.jogmec.go.jp/>.

[3] 田口一雄, 地球の歴史をさぐる⑩石油はどうしてできたのか 36, 青木書店, 1993.

[4] 石油技術協会, 石油鉦業便覧, 2013.

[5] L. Lake, Enhanced Oil Recovery, New Jersey: Prentice Hall, 1989.

第 2 章 本研究の位置付け

第2章

本章は本研究の背景となる石油の回収技術、増進回収法、そのメカニズムについて既往の研究について述べる。その背景をもとに本研究の位置づけおよび目的について述べる。

2. 1 石油および天然ガスの賦存

石油とは様々な分子構造、分子量を持った炭化水素を主成分とする混合物で、通常常温・常圧下でガスのものを天然ガス、液体のものを原油、半固体・固体のものを天然ビチューメンと呼び、これらの総称を石油系炭化水素と呼んでいる[1][2]。天然ガスはメタン、エタン、プロパンといった小さな分子量の炭化水素で構成され、原油は分子量が大きい炭化水素で構成され、脂肪族系炭化水素と芳香族系炭化水素が混合している。原油の性状により含有する炭化水素の分子量、分子構造が異なり、そのため、常温・常圧下での粘度や密度が変化する。表 2-1 に典型的な天然ガスと原油の成分を示す[3]。

表 2. 1 典型的な天然ガスと原油の成分

天然ガス成分	
メタン	70-98%
エタン	1-10%
プロパン	Trace-5%
ブタン	Trace-2%
ペンタン	Trace-1%
ヘキサン	Trace-0.5%
ヘプタン+	Trace-0.5%
窒素	Trace-15%
二酸化炭素	Trace-5%
硫化水素	Trace-3%
ヘリウム	Trace または 0%
原油の成分	
メタン	45-92%
エタン	4-21%
プロパン	1-15%
ブタン	0.5-7%
ペンタン	Trace-3%
ヘキサン	Trace-2%

ヘプタン+	Trace-1.5%
窒素	Trace-10%
二酸化炭素	Trace-4%
硫化水素	0-6%
ヘリウム	0%

石油系炭化水素は鉱床と言われる油田および天然ガス田から産出される。原油や天然ガス田のほとんどは堆積物が集積し長期にわたる沈降する地殻形態である堆積盆と言われる地域に存在する。原油や天然ガス田の形成に必要な地質要素と鉱床形成の過程を統合して石油システムと表現する。地質要素は一般的に根源岩、貯留岩、帽岩等の原油・天然ガスの生成・移動・集積・貯蔵に必要な地質的な構成を言う。一方の鉱床形成の過程は、埋没し熟成した根源岩から石油および天然ガスが生成・排出され移動して浸透性がなく密封性がある帽岩で覆われた貯留岩に集積する。その後の構造運動に対して、そのトラップが維持され、石油および天然ガスが再移動や逸散がなく保持されることが必要である[1]。したがって、貯留層中の原油および天然ガスは、一般的に高温・高圧条件下に存在するので、原油は地表に生産されると原油からガスが遊離（随伴ガス）し、天然ガスも同様に地表に生産されると天然ガスから液分（コンデンセート）が生成する。

2. 2 石油の回収

貯留層に賦存する原油および天然ガスの流動および地表への排出過程を排油機構という。排油機構には次のようにいくつか分類される[1]。

- (1) 溶解ガス押し型 (solution gas drive)：原油の生産に伴い貯留層圧が減少し、原油の飽和圧力以下に低下したとき、原油に溶解していたガスが遊離し、この膨張エネルギーによって排出される。
- (2) 油膨張押し型 (depletion drive)：貯留層圧が原油の飽和圧力に達するまで原油の膨張エネルギーによって排出される。
- (3) ガス・キャップ押し型 (gas-cap drive)：貯留層上部にガスが原油と接してガス・キャップが存在する場合、ガスの膨張エネルギーにより排油が行われる。
- (4) 水押し型 (water drive)：貯留層の圧力が低下するに伴い、貯留層下部または周辺部に存在する水層から油層内に侵入して排出が行われる。
- (5) 重力押し型 (gravity drive)：溶解ガス押し型の特殊なもので、油層圧の低下に伴い油から分離したガスが垂直方向の浸透率が大きい、油層の傾斜角度が大きい等の条件によって、ガス・油の比重差によってガスは油層の上部、原油は油層の下部に下降し、二次的に生成したガスキャップの膨張エネルギーにより原油を効果的に排出

される。

上記のように通常の油ガス田は排油機構を明確に分類できるものでなく、ガス・キャップ押し型と水押し型が混合した排油機構もある。また、排油機構により究極的な回収率が異なり、一般的に油膨張押し型は回収率が平均 3%程度と低く、重力押し型は平均 60%程度と大きくなり、排油機構を理解することは回収率を予測する上で重要なことである。

地下に賦存する石油および天然ガスを回収するためには坑井によって地表に取り出す必要があり、その回収方法には様々な方法が存在する。一般的には、開発・生産段階の過程において一次回収法、二次回収法、三次回収法（増進回収法）に分類される[1]。一次回収法は、油層の自然な排油機構を利用した回収法で、坑井を貯留層まで掘削し自噴により原油および天然ガスを生産することをいう。また、油層が減退し自噴ができなくなると、ポンプなどで人工的に汲み上げる方法も含まれる。二次回収法は水やガスを圧入することによって、油層の圧力を維持・増加させ、本来油層が持っている排油機構を維持・強化することによって回収する方法をいう。これは、水やガスを利用して物理的に石油・天然ガスを排出される効果を期待するものである。さらに、増進回収法は、水蒸気、ガス（炭化水素ガス、二酸化炭素、窒素等）や化学薬品等貯留層に通常存在しない物質を圧入し、原油、岩石等との化学的な相互作用や相平衡といった現象を積極的に活用し回収率を向上させる方法をいう[2]。一般的に天然ガスの 50%以上と回収率は高いため増進回収法で対象となるのは原油の場合はほとんどである。

2. 3 貯留層中の石油の流動

貯留層の特徴は多孔質媒体と表現されることが多く、多孔質媒体中の流体（原油や天然ガス）の流れはよく研究されている[2][4][5][6][7][8]。

多孔質媒体中の流体の移動の経験式として Darcy の法則がある [12]。Darcy の式は経験式として導出されたが、King Hubbert[10]によって流動を記述する Navier-Stokes の方程式から Darcy の法則が理論的に導出されることが示された。単相流の Darcy の法則は下記の式で与えられる。

$$Q = -\frac{k}{\mu} A \frac{d\Phi}{dL} \quad (\text{式 2.1})$$

$$\Phi = P - \rho gh \quad (\text{式 2.2})$$

ここで Q は流量 (m^3/s)、 k は浸透率 (d 又は 10^{-12}m^2)、 μ は流体の粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)、 Φ はポテンシャル (Pa)、 L は長さ (m)、 A は断面積 (m^2)、 P は圧力 (Pa)、 ρ は流体の密度 (kg/m^3)、

g は重力加速度 (m/s^2)、 h は高さ (m) である。

石油および天然ガスの貯留層は通常、油、水、ガスが存在し、これらが2相または3相の状態流動(多相流)する。多相で流動している場合も、単相流の Darcy の法則を拡張して使用される。多相流の Darcy の式は以下で与えられる。

$$Q_l = -\frac{k_l}{\mu_l} A \frac{d\Phi_l}{dL} \quad (\text{式 2.3})$$

ここで l は流体の相を表し、多相流の流動は対象とする相にのみ着目すれば Darcy の法則が成立する。 K_l は多相流動下での流体相 l の浸透率で有効浸透率といい以下のような式で与えられる。

$$k_l = k \cdot k_{rl} \quad (\text{式 2.4})$$

ここで k_{rl} は流動相 l の相対浸透率で、流動相の孔隙率に占める割合(飽和率)の関数である。

水油系の典型的な相対浸透率は図 2.1 の示すように、水の飽和率(S_w)によって油および水の相対浸透率が変化する。水の飽和率が低い場合、水の相対浸透率は大きく、油の相対浸透率は低い。水の飽和率が増加するに従い、水の相対浸透率は減少し、油の相対浸透率が増加する。これ以上水の飽和率が減少しない飽和率を不動水飽和率($S_{w_{irr}}$)といい、これ以上水の飽和率が増加しない、すなわち、油の飽和率が減少しないことを残留油飽和率(S_{or})という。

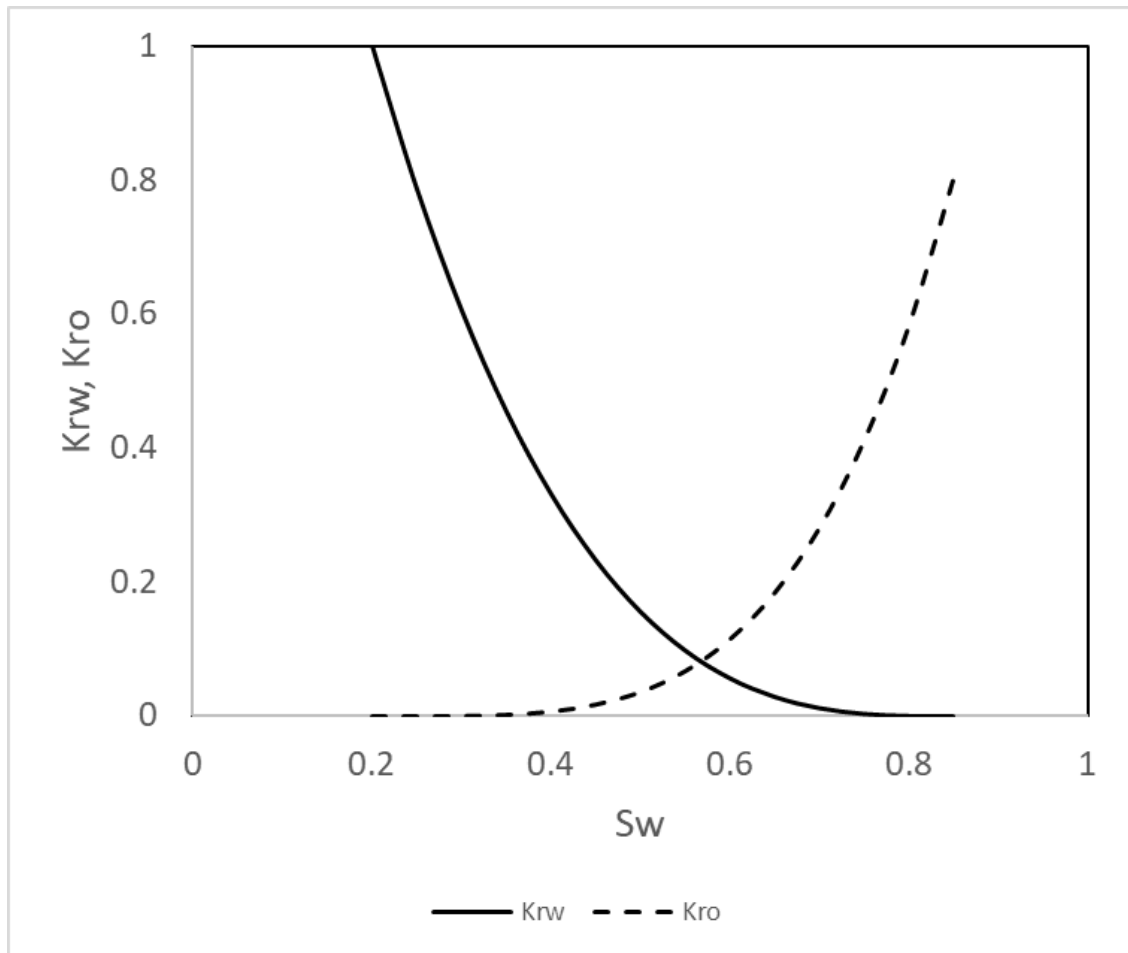


図 2.1 典型的な油水の相対浸透率 (Krw: 水の相対浸透率、Kro: 油の相対浸透率)

多孔質媒体中で多相流動が起こると、流体と個体が接触することにより毛管現象が起こる。毛管圧力は非濡れ相と濡れ相の圧力差で定義され、次の式で与えられる。

$$P_c = P_{nw} - P_w = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \quad (\text{式 2.5})$$

ここで、 P_c は毛管圧力(Pa)、 P_{nw} は非濡れ相の圧力、 P_w は濡れ相の圧力、 σ は表面張力(N/m)、 θ は接触角、 R は毛管半径(m)である。

油水系の典型的な毛管圧力曲線を図 2.2 に示す。毛管圧力は水の飽和率と関係付けて表現される。水飽和率が 100%から油の飽和率が増加（水の飽和率が減少）する過程を排水（drainage）過程という。排水過程において、非濡れ相が多孔質媒体に侵入する最小の圧力を置換圧力(entry pressure)といい、排水されるに従い毛管圧力が増加する。毛管圧力を増加させても、排水されない水飽和率を不動水飽和率という。この状態から、水の飽和率を増

加させる過程を吸水（imbibition）過程といい、水の飽和率が増加するに伴い、毛管圧力は減少する。ただし、排水過程と吸水過程では同じ水飽和率であっても、毛管圧力は同じにならない。これをヒステリシスという。水飽和率を増加させるとある水飽和率で毛管圧力がゼロとなり、さらに増加させると負の毛管圧力になる。

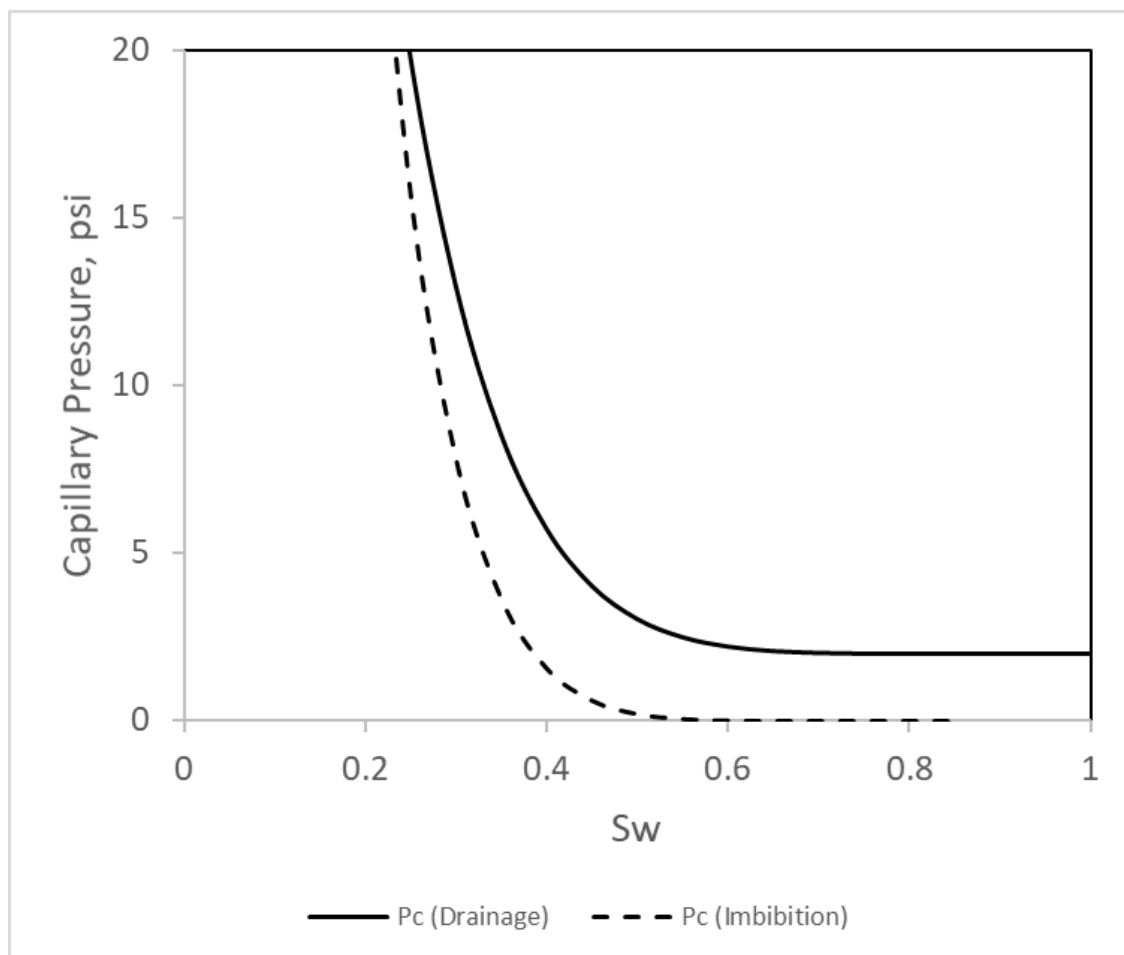


図 2.2 典型的な排水過程（drainage）と吸水過程(imbibition)の毛管圧力

2. 4 濡れ性

毛管圧力と飽和率の関係は多孔質媒体の濡れ性に依存し、相対浸透率と同様に多孔質媒体中の多相流動において生産効率等に重要な役割を示す。濡れ性とは、個体表面に濡れ相の液を落とすと、図 2.3 のような液体の形状になる。個体表面と濡れ相の液体が接触する角度を接触角といい、接触角が鋭角になると親水性、接触角が鈍角になると疎水性（親油性）という。一般的に親水性になると毛管圧力は正に、疎水性になると負になる性質がある。

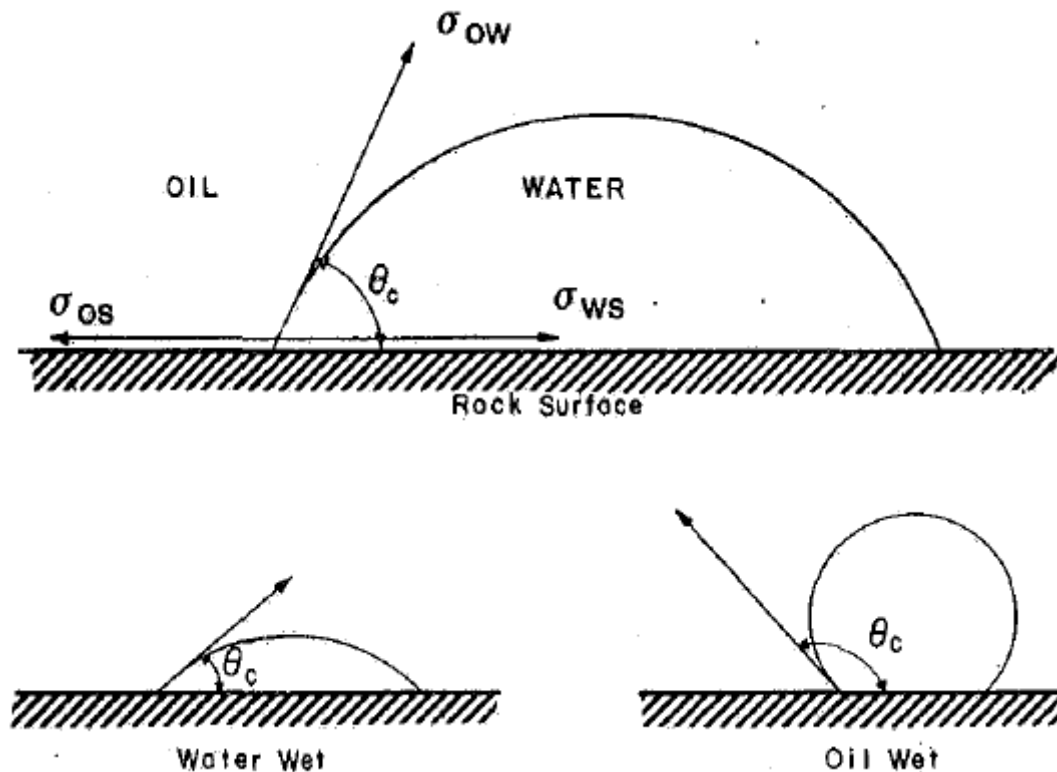


図 2.3 岩石/原油/水系の濡れ性 (Raza et al., 1968)

石油や天然ガスの貯留層の濡れ性を評価するときに、親水性、親油性、その中間といった分類をする。親水性は水と親和性が高く、比較的、砂岩貯留層が親水性を示し、親油性は油との親和性が高く、比較的、炭酸塩岩に親油性を示す岩石が多い。また、その中間には、全体的に親水性と親油性の中間を示したり、局所的に親油性や親水性を示し全体的に中間の性質を示したりする場合がある[4][11]。

濡れ性を定量的に評価する手法として、①接触角、②Amott インデックス、③USBM がある。接触角法は、固相に液滴を落として、界面と液滴の角度を測定して濡れ性を図る手法である。固相の周りに非濡れ相の流体が存在する状態で濡れ相の滴を落とした場合、その接触角が鋭角な場合は親水性、鈍角な場合は親油性と評価される。

Amott インデックス[12]は、岩石の吸水性と吸油性を測定し、岩石の平均の濡れ性を示す指標である。Amott 法には遠心分離機で岩石を残留油飽和率の状態にした後、次の 4 つのステップで行われる。

- ①油中に岩石を漬けて、自然に油によって置換される水の量を測定
- ②遠心分離機により油で強制置換し、排出される水を測定
- ③水中に岩石を漬けて、自然には排出される油の量を測定

② 遠心分離機により水で強制置換し、排出される油を測定

油によって置換される水の割合を次式で計算する。

$$\delta_o = \frac{V_{wsp}}{V_{wt}} \quad (\text{式 2.6})$$

ここで V_{wsp} は自然吸引による水の排出量、 V_{wt} は自然吸引と遠心分離機による水の総排出量を示す。同様に水によって置換される油の割合を次式で計算する。

$$\delta_w = \frac{V_{osp}}{V_{ot}} \quad (\text{式 2.7})$$

ここで V_{osp} は自然吸引による油の排出量、 V_{ot} は自然吸引と遠心分離機による油の総排出量を示す。親水性の岩石は δ_w は正を示し、親油性の岩石は δ_o は正を示す。

多くの研究者は、Amott 法を改良して、次式で表される Amott-Hervey インデックスを使用している。

$$I = \delta_w - \delta_o \quad (\text{式 2.8})$$

Cuiec[13]によると、 $0.3 \leq I \leq 1$ の時は親水性、 $-0.3 \leq I \leq 0.3$ は中間、 $-1 \leq I \leq -0.3$ は親油性を示す。

USBM 法は Amott 法と同様に岩石の平均の濡れ性を示す指標で、Donaldson ら[14]によって開発された。本手法は比較的迅速に測定が可能で、Amott と比較して有意な点は中性の濡れ性に関して感度が高いことである[15]。まずは岩石を不動水飽和率の状態にした後、遠心分離機の回転数を徐々に変化させながら水相で油相を置換し、岩石の平均水飽和率を算出する。回転数は毛管圧力に変換することが可能なので、岩石の平均水飽和率に対する毛管圧力を求めることができる。次のステップとして、同様に遠心分離機の回転数を徐々に変化させながら油相で水相を置換して、同様に岩石の平均水飽和率に対する毛管圧力の関係を得る。USBM 法に濡れ性の指標は次の式で与えられる。

$$W = \log \frac{A_1}{A_2} \quad (\text{式 2.9})$$

ここで A_1 および A_2 はそれぞれ油および水置換における面積を示す (図 2.4)。W が正の場合は親水性、負の場合は親油性を示し、ゼロに近い場合は中性の濡れ性を示す。

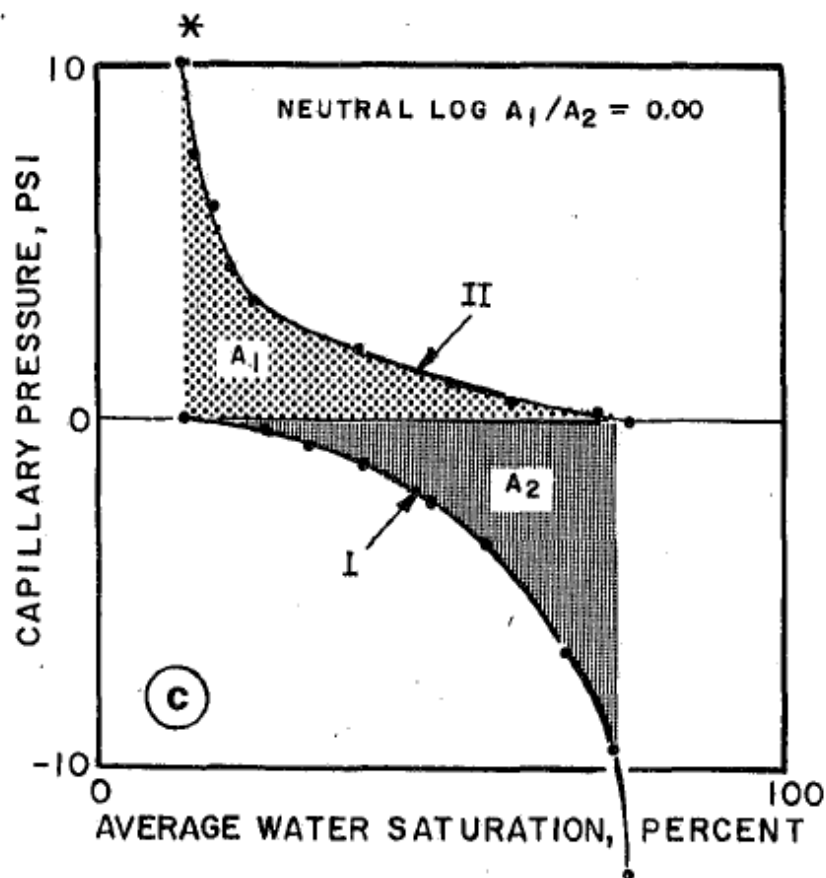


図 2.4 USBM 法における濡れ性の評価方法 [17]

その他に定性的な濡れ性として、自然吸水による評価、相対浸透率による評価等様々な方法が提案されている[4][16]。

2. 5 濡れ性と流動特性の関係

濡れ性と流動特性を支配する相対浸透率および毛管圧力には密接な関係がある。二次回収の一つである水攻法は親水性の岩石の方がより効率的である。Jennings[17]は人工的に親水性および親油性に加工したコアを用いてヘプタンと水による定常状態の相対浸透率を測定した。その結果、同じ水飽和率で比較すると親水性の方が親油性に比べて、水の相対浸透率は小さく、反対に油の相対浸透率は大い。加えて、残留油飽和率は親水性の方が親油性よりも小さかった。このことは、親油性の岩石と比較して、親水性の岩石に水を圧入した場合、水は多孔質媒体中をゆっくりと進行し、好ましくない早期の水の生産を抑えられるとともに、最終的により多くの油を生産することを示している。

Donaldson と Thomas[18]も同様に濡れ性と相対浸透率の関係を調べた。濡れ性が親水性から親油性に変化するにつれて、水の相対浸透率は徐々に低くなり、油の相対浸透率は徐々

に高くなる。

Owens と Archer[19]は、Torpedo 砂岩を用いて、ガス・油系（排出過程）および水・油系（吸水過程）の相対浸透率を測定した。相対浸透率を測定する前に、油相に様々な濃度の barium dinonyl naphthalene sulfonate(BDNS)を溶解させ、接触角を測定し、BDNS の濃度により接触角が変化し、濡れ性を調整できることを確認した。その結果、親油性になると油の相対浸透率は減少し、水の相対浸透率は増加する傾向が見られた。一方、残留油飽和率に濡れ性の変化による整合的な傾向が見られなかった。さらに、得られた濡れ性の違いによる相対浸透率を使用し、5 点法による水攻法の効果を数値予測した結果、親水性になるほど水攻法の効果が上がることが示された。

同様な報告[20][21][22]がいくつかあり、Anderson[23]が濡れ性と相対浸透率の関係をまとめている。一方、Jadhunandan と Morrow[24]は Berea 砂岩を用い、様々な濡れ性の状態で 50 個以上の水攻法によるコア試験を実施し、濡れ性と回収率の関係を調査した。その結果、中性的な濡れ性で最も回収率が増加し、親水性もしくは親油性に濡れ性が変化すると回収率は減少することを報告した。

ここで示したように濡れ性と流動特性は関係が示される様々な報告がなされている。濡れ性の変化は毛管圧力・相対浸透率に影響を与え、結果的に回収率に影響を与える。従って、岩石の濡れ性やその変化を把握することは流動特性を理解する上で極めて重要な事項と言える。

2. 6 増進回収法

ここでは石油の回収法の一つである増進回収法について述べる。増進回収法は前述の通り、油層に通常存在しない物質を圧入し、原油、岩石等との化学的な相互作用や相平衡といった現象を積極的に活用し回収率を向上させる方法をいう。換言すると、増進回収法は地下に取り残された原油を減少させることをいう。原油が地下に取り残される要因として、多孔質媒体中で働く毛管圧力による原油の保持および重質な原油で見られるような高粘度で流動性の乏しいことである。したがって、増進回収法は、①熱攻法、②ガス（ミシブル）攻法、③化学攻法、④その他に大別されるように様々な方法が実施または提案されているが、その回収メカニズムは毛管圧力の低減や原油の粘度の低下によるものである。

（1）熱攻法

熱攻法は油層に熱エネルギーを与え、原油の粘度が低下させることによって増油する方法を言う。さらに熱攻法は熱エネルギーの種類により、水蒸気攻法と火攻法に分類される。

水蒸気攻法は地表で水蒸気を生成し、地下に圧入し原油の粘度を低下させて増産する方法であり、主に浅い貯留層に存在する重質油を対象に行われる。水蒸気は潜熱が大きく効率的に熱エネルギーを運搬することができるが、地表で生成した水蒸気を坑井で地下の油層

に圧入する過程で熱エネルギーが逸散し水蒸気から水に変化すると効率が落ちる。そのため、1,000m以浅の貯留層で適用され成功してきた[2]。また、水蒸気の圧入の方法でも分類され、水蒸気の圧入井と生産井が同一のものを水蒸気刺激法（Cyclic Steam Stimulation）といい、水蒸気でもって油を圧入井から生産井に置換する方法を水蒸気攻法(Steam flooding)という(図 2.5)。水蒸気刺激法はある一定の水蒸気を油層に圧入した後、しばらく坑井を閉め水蒸気で運ばれた熱を十分に油層に伝えた後、坑井を開けて生産を開始する。しばらく生産すると、暖められた油層が初期の温度に戻るとともに原油の粘度も上昇し、生産量が落ちる。再び水蒸気を圧入して同様の方法で生産を十分な原油が生産できなくなるまで繰り返す。本手法を適切に運用するには坑井周辺の地質を十分に理解することが重要である。水蒸気攻法は、圧入井から水蒸気を圧入し続け、運搬された熱を生産井の方に移動させる。熱により粘度が低下した原油は生産井の方に移動し、生産井に近づくにつれて原油の量（油飽和率）が増加する。これをオイルバンクといい、オイルバンクが生産井に到達したときに生産量が最も増加し、徐々に生産量が減少する。本手法は圧入井と生産井を網の目のように配置したパターン（圧入井と生産井の比率が様々）といわれる方法で運用するためパターンの広さや地質に依存する。また、水蒸気は原油よりも軽いため油層の上部を移動しやすいため早期のブレイクスルー（生産井への水蒸気の到達）が起こりやすいことが問題となる。また、カナダのオイルサンドビチューメンの開発に見られるような水平坑井を上下に2本掘削し、上の水平坑井から水蒸気を圧入して、下の水平坑井からビチューメンを生産する方法をSAGD（Steam Assisted Gravity Drainage）法という（図 2.6）。SAGD 法は Butler[25]によって開発され、そのメカニズムは原油回収によく利用される圧力差による原油の移動ではなく、重力によって上部の暖められた原油が下に移動して生産する手段であり、他の方法と一線を画す。水蒸気を圧入し続けることで水蒸気の範囲（Steam Chamber）が広がり、水蒸気の広がり範囲の原油が回収される。このプロセスは水平坑井で行われるので水平長を伸ばすことで効率を向上させることが可能となる。SAGD 法から発展して、VAPEX（Vapor Extraction）と言われる水蒸気の代わりに溶剤を圧入する方法や溶剤と水蒸気を同時に圧入する SA-SAGD(Solvent-Assisted SAGD)または ES-SAGD(Expanding-Solvent SAGD)と言われる方法が提案されている[26][27][28]。それぞれ方法では、溶剤の溶解・移動が遅く十分な増油が得られない、溶剤の溶解・移動と熱の移動を考慮する必要がある複雑なプロセスで生産予測が難しいといった課題が存在する。

火攻法は貯留層中の原油の主に重質分を燃焼させ、その燃焼エネルギーでもって原油の粘度を低下させ生産する方法である（図 2.7）。水蒸気攻法のように水蒸気を維持して貯留層に圧入する必要がないため、深い油層に対しても適用可能であるが、燃焼を維持させるために、酸素または空気を圧入する必要があり、燃焼の制御に注意を要する。酸素または空気を圧入井側から圧入する方法を前進式火攻法、生産井側から圧入する方法を後進式火攻法と分類したり、熱エネルギーを効率的に油層全体に伝播させるため、水攻法と組み合わせる湿式火攻法が提案されたりしている。しかしながら、燃焼体の制御が難しく、安全面の配慮

から圧入酸素を完全燃焼させる必要があるため実用例が極めて少ない。

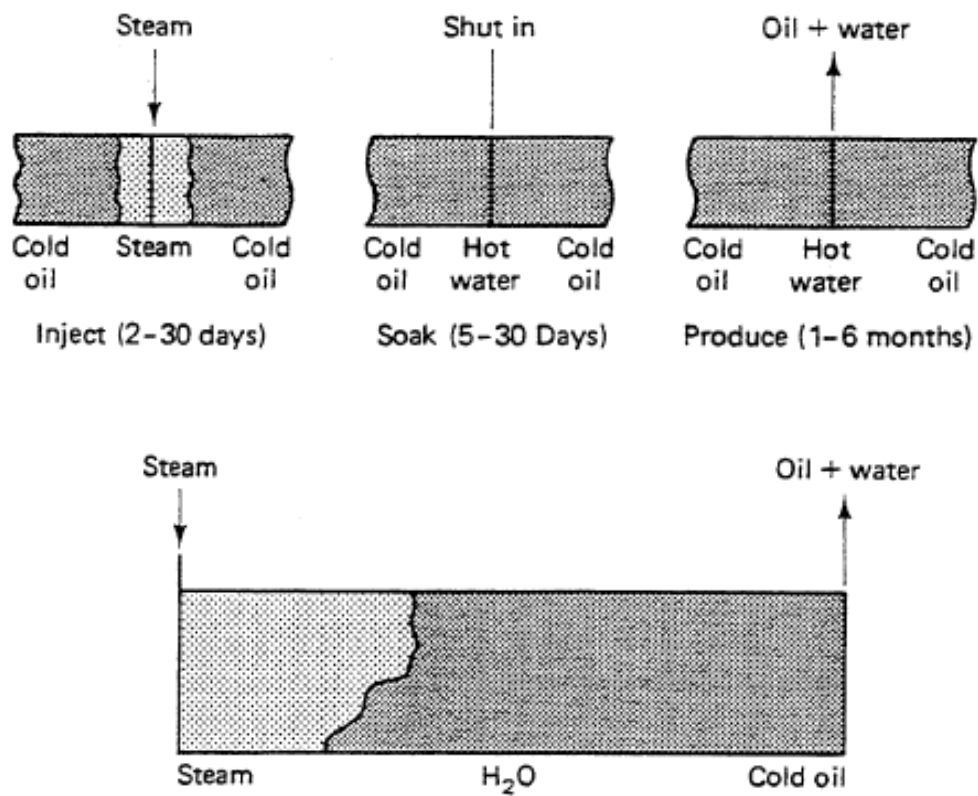


図 2.5 水蒸気攻法（上：水蒸気刺激法、下：水蒸気攻法）の概要図[2]

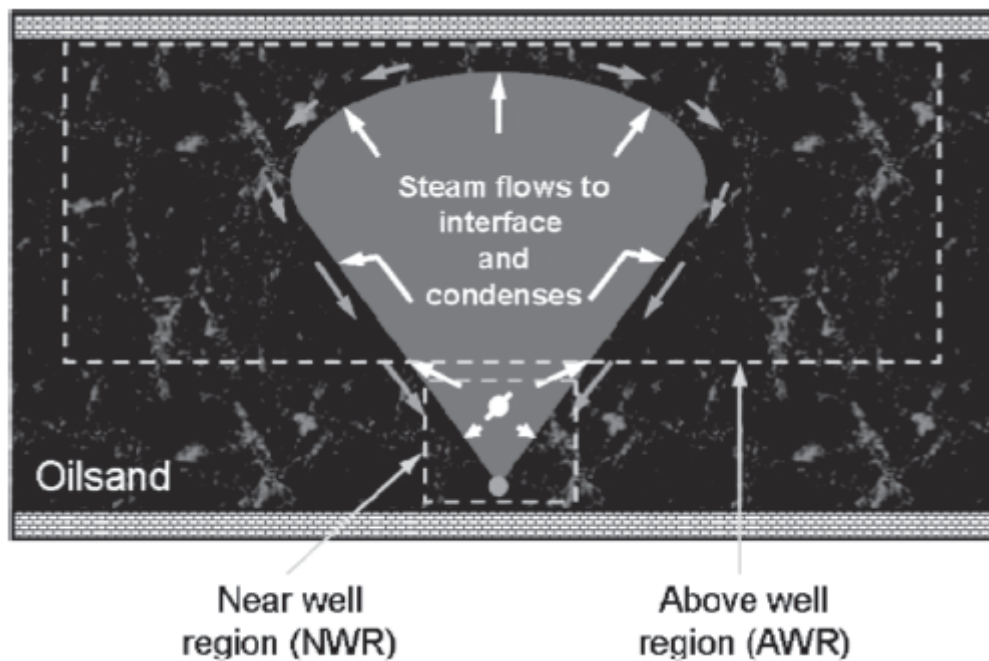


図 2.6 SAGD の概要図[29]

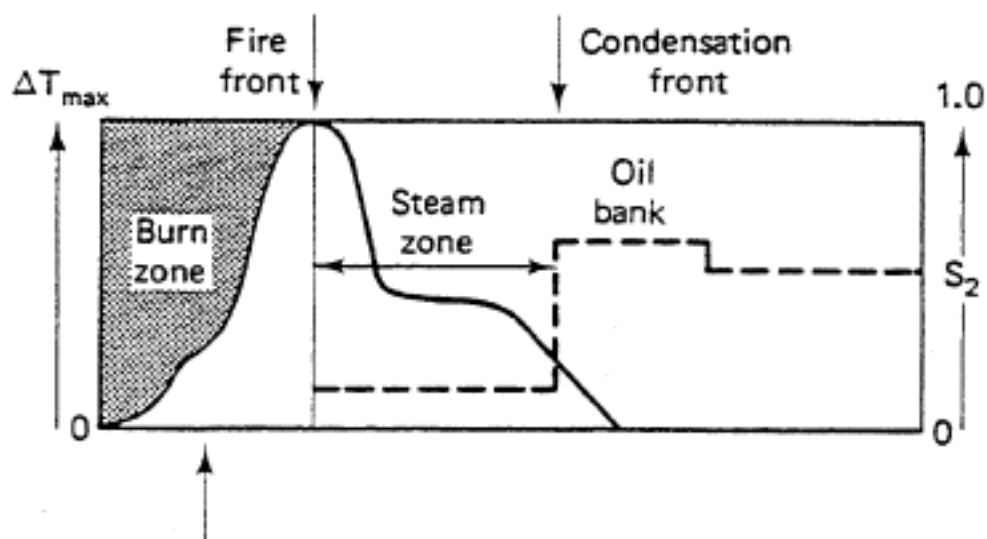


図 2.7 火攻法の概要図[2][30]

(2) ガス（ミシブル）攻法

ガス攻法は天然ガス、二酸化炭素、窒素等のガスを圧入して増産を図る方法で、その増産のメカニズムは圧入ガスと原油の混和（ミシブル； Miscible）、原油の粘度減少である。図 2.8 に概要図を示す。ガス攻法の主要なメカニズムはミシブル現象である。ミシブルに至る

プロセスには、First Contact Miscible(FCM)と Multiple Contact Miscible(MCM)の2つに分けられる。FCM は、ガスと原油が接触したときにミシブルになる現象をいい、比較的高圧状態でなければ発生しない現象である。それに対して、MCM は FCM よりも緩やかな条件で発生し、油層条件下で発生する状況を作りやすい。MCM は、原油にガスを圧入し多孔質媒体をガス・原油が移動する過程で、圧入したガスは原油の一部を気化させ、原油はガスの一部を溶解させ、このプロセス（接触）を多く起こさせながら移動することにより、結果的に原油とガスの密度は等しくなり、つまり1相になり、ミシブルになる。ミシブル状態になると、ガスと原油の界面が存在しなくなるため界面張力は存在しなくなり[5]、そのため、理論的には原油の取り残しがなくなり、残留油飽和率がゼロになる。

ミシブル条件は圧入ガスの種類、温度・圧力によって変化する。通常、油層条件下では温度が一定であるため、圧入ガスの種類と圧力で制御することになる。ミシブルになる最低圧力条件を最小ミシブル圧力（Minimum Miscibility Pressure, MMP）という。圧入ガスとして、調達が容易な窒素も使用されるが、MMP が高く、油層の圧力を十分に高くする必要があり、多くの場合は油層の初期圧を超え操業上の問題を引き起こす。そのため、窒素よりも MMP が低い随伴ガスや二酸化炭素がよく使用される。かつては調達が容易な随伴ガス圧入がよく行われてきたが、ガスの商品性が高まり販売されるようになったため、代わりに二酸化炭素を圧入することが多くなった。二酸化炭素は原油との相性がよく低い MMP を達成できる他、米国では二酸化炭素ガス田が油田地帯の近くに存在し、油田地帯であるためパイプラインのインフラが整備されていることからよく適用され、成功してきた。また、近年の地球温暖化ガスの低減への取り組みから人工的に排出される二酸化炭素を回収して増進回収を行う方法が注目を集めており、CCS 単独のプロジェクトでは経済性が保てないので増進回収と組み合わせることにより経済的に持続可能なプロジェクトとして可能になる等の期待が寄せられている。

ガス攻法の課題の一つとして、掃効率(Sweep Efficiency)が悪いという特徴がある。掃効率とは、圧入した流体（ここではガス）が地下に存在する原油と接触する容積比率を言う[5]。ガスは原油よりも比重が低く、圧入したガスは油層の上部を選択的に流動する傾向があるためである。そのため、望ましい状態、つまりは原油と圧入ガスが接触してミシブル状態になると原油の取り残しがほぼなくなるが、原油と接触しない容積があるため、最終的には回収率は低くなる。掃攻率を向上させるためにガスと水を交互に圧入する WAG（Water Alternating Gas）方法がしばしば採用される[31][32][33]（。その他に研究段階であるが、Foam（泡）を圧入した後にガスを圧入したりして、ガスの易動度を低下させ原油との接触機会を増加させる方法等も取られている[34][35][36]。

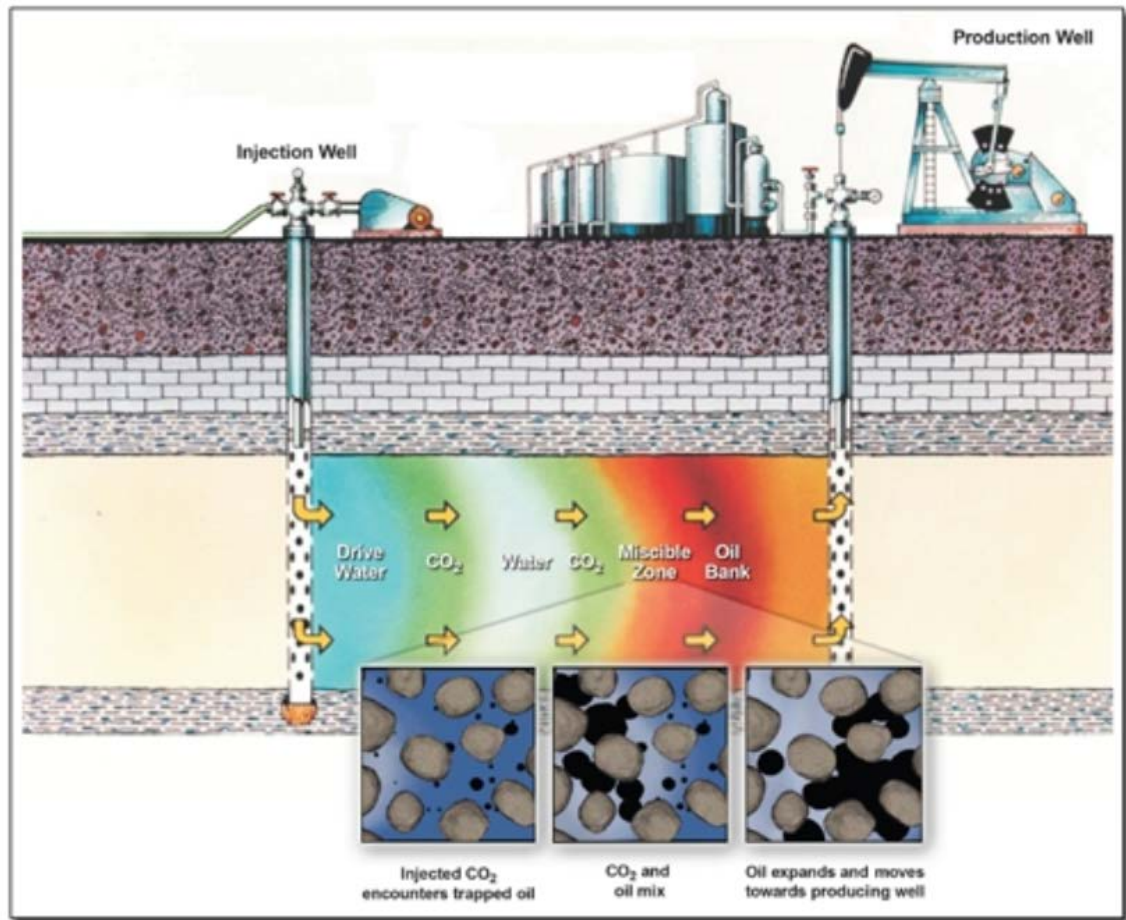


図 2.8 二酸化炭素圧入による増進回収の概要（出典：

<https://www.energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas-research/enhanced-oil-recovery>）

（３）化学攻法

化学攻法は、化学薬品を圧入して原油の回収率を向上させる方法を総称し、使用する薬剤により分類する方法もある(図 2.9)。界面活性剤を圧入する方法（界面活性剤攻法）は、界面活性剤（洗剤）を油層に圧入して、岩石に付着した原油を洗い流す効果により増産する方法であり、高分子ポリマー（ポリマー攻法）は水の粘度を上げることにより、油層中で油と水の流れやすさを近くすることにより増産する方法である。これ以外にアルカリ性物質を圧入（アルカリ攻法）し、油水の界面張力を低下させたり、界面活性剤、ポリマーを混合して圧入したりする方法が提案・実施されている。換言すると、化学攻法の原理は主に置換する流体の易動度をコントロールして（mobility control）、油水の界面張力を低下させる（lowering IFT）ことで油を回収することである [5]。使用する化学薬剤によりその効果が異なるので、易動度のコントロールと界面張力を低下させる効果を同時に狙うようなマイセラ・ポリマー攻法（界面活性剤とポリマーを同時圧入）等がある。しかしながら、本手法は古くから多くの研究[37][38][39][40]が行われているが、高価な化学薬品を使用すること、

高温・高圧状態下の油層内で化学薬品の効果を維持させることが困難である、その増油メカニズムが複雑で地下で管理された状態で適用することが困難である等の理由により一時期フィールドでの適用が試されたもののあまり普及していない[41]。

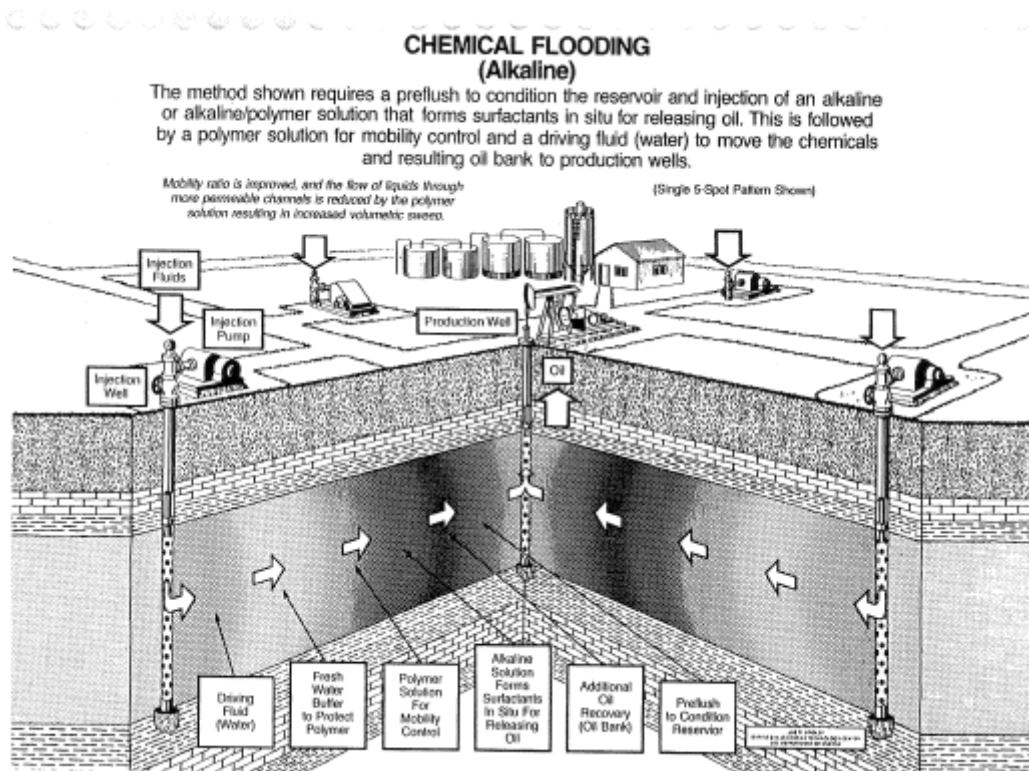


図 2.9 化学攻法（アルカリ圧入）の概要図（drawing by Joe Lindley, US Department of Energy）

（４）その他の増進回収法

微生物攻法は微生物とその栄養源を油層内に圧入し、微生物を増殖させて微生物自体や微生物の代謝物などによって石油の増進を図る方法である。本手法は1940年代にZobellらによって研究が開始され、商業実績はないものの400例を超えるフィールドテストが行われ、その8割で増産効果を確認している[42]。表2.2に示すように微生物の代謝による生成物は多岐にわたるので増進回収への影響も幅広い[43]。しかしながら、微生物の種類により、油層条件下の増殖の仕方が異なったり、同じ微生物でも条件によっては生成する化学物質が異なったり、生成量が異なったりとその管理が難しく、上述のように多くのフィールドテストが行われたが、商業実績はない。

表 2.2 微生物の代謝物の増進回収に対する効果

生成物	効果
酸	・ 孔隙率および浸透率の増加 ・ 炭酸鉱物との反応による CO₂ の生成
バイオマス	・ 高浸透層の閉塞 ・ エマルション ・ 濡れ性の変化 ・ 原油粘度の減少
ガス	・ 油層圧の増加 ・ 原油の膨潤 ・ 粘度低下 ・ 炭酸塩岩の溶解による浸透率の増加
溶媒	・ 原油の溶解
界面活性剤	・ 界面張力の低下 ・ エマルション
ポリマー	・ 易動度コントロール ・ 高浸透層の閉塞

その他、油層内に電気エネルギーを供給して熱に変換して原油の粘度を低下させる電気加熱法があり、加熱の仕方によって抵抗加熱法、誘導加熱法、マイクロ波加熱法に分類される[44]。1960 年代後半からフィールドテストを実施して技術開発が進められるものの大規模な商業生産として用いられるには課題が多く、実用化されていない。

2. 7 増進回収の動向

2. 7. 1 米国の増進回収の適用動向

増進回収技術の適用は現在では中東の産油国においても適用され始めているが、従来から米国で盛んに行われている。ここでは米国の状況について説明する。図2.10に米国のEOR生産量の推移を示す。米国では1992年から70万bbl/d前後の原油が増進回収法により生産されている。その内訳は、ほぼ熱攻法とガス攻法で占められ、化学攻法やその他の方法での原油の生産量は限られる。熱攻法による生産量は1992年に約45万bbl/dから2014年には約30万bbl/dと減少している。熱攻法による生産量の9割以上が水蒸気による回収方法となっており[45]、米国西海岸の重質油生産量が減少したものと思われる。一方、ガス生産量による生産は1992年に約30万bbl/dから2014年には約47万bbl/dと増加している。ガス攻法の内、随伴ガス（原油を生産するときに付随して生産されるメタンを主成分とした炭化水素ガス）と二酸化炭素を利用したものが大半を示し、1992年から現在まで随伴ガス

による生産量はほぼ横ばいの約 10 万 bbl/d であるのに対して、二酸化炭素を利用したものは年々増加傾向を示している。

二酸化炭素による増進回収法は主に西テキサスで盛んに行われている。油田が多く存在するだけでなく、近隣に天然の二酸化炭素ガス田が存在するとともに、それを輸送するパイプライン網が発達しているためである。米国で行われる二酸化炭素による増進回収の 8 割以上は天然の二酸化炭素ガス田から産出されるものを利用している[45]。したがって、安価で容易に二酸化炭素を調達できるかが二酸化炭素による増進回収を行う上で重要な要素となり、実際に、米国以外での商業的なプロジェクトは限定される。

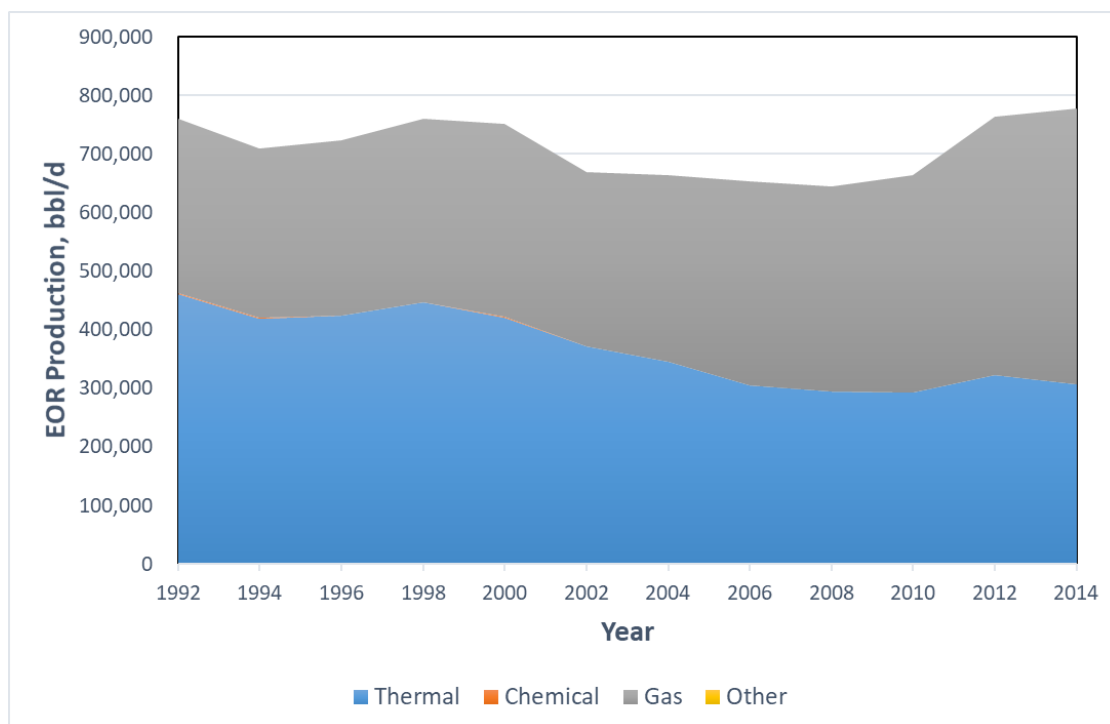


図 2.10 米国の EOR 生産量の推移 (Oil & Gas Journal 2014 年 4 月号を元に作成)

図 2.11 に米国での EOR プロジェクト数の推移を示す。1990 年代前半は化学攻法のプロジェクトは存在したが、図 2.10 のとおり生産量の増加に寄与していない。熱攻法は 1992 年に 130 程度のプロジェクト数があったものの 2014 年には 50 程度と減少しており、結果として前述の通り生産量も減少している。一方で、ガス攻法のプロジェクト数は近年増加傾向を示し、二酸化炭素による増進回収の増加がけん引している[45]。プロジェクト数が減少しているが、生産量がほぼ横ばいということは、非効率なプロジェクトが終了したものと推測

される。

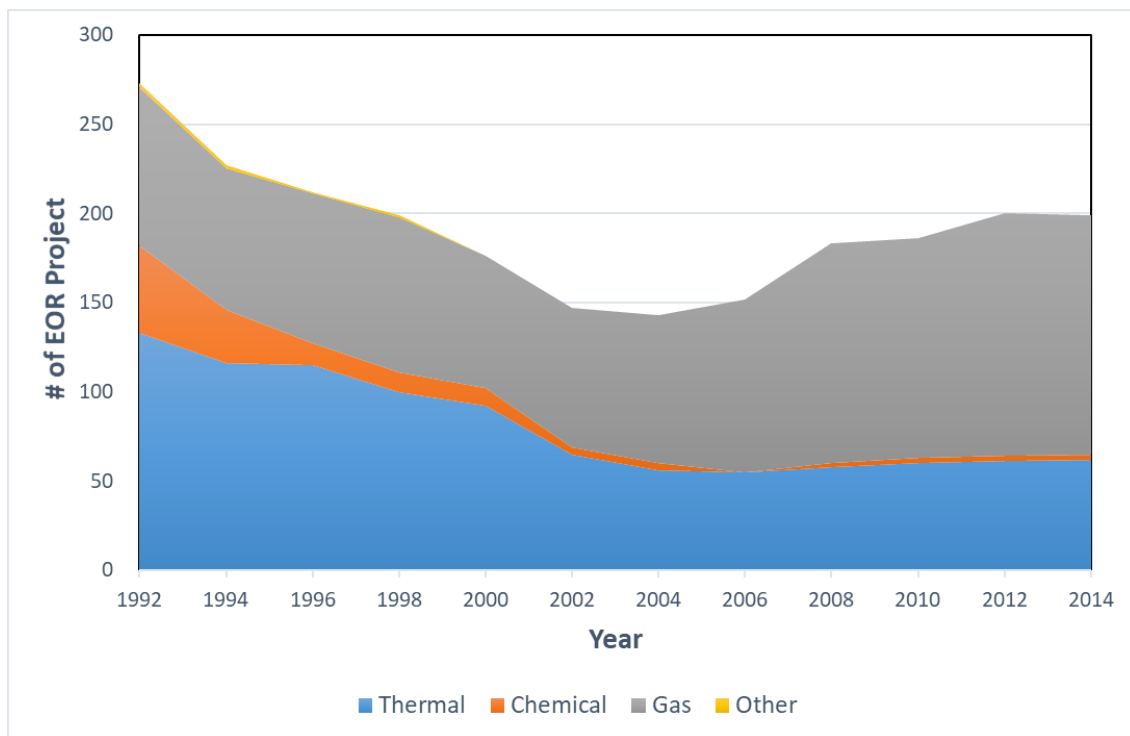


図 2.11 米国の EOR プロジェクト数の推移 (Oil & Gas journal 2014 年 4 月号を元に作成)

2. 7. 2 研究開発の動向

前述の通り二酸化炭素圧入は石油の増進回収を促進させるだけでなく、温室効果ガスの一つである二酸化炭素を減少させる手段として注目されている[46][47]。二酸化炭素圧入法の成功の鍵となるのは、ミシブル状態を生成する[48]こと、圧入二酸化炭素の密度が原油の密度よりも軽いために引き起こされる油層上部への選択的流動により掃攻率を改善することである[49][50]。ミシブル状態を生成するには、対象油田の原油と二酸化炭素との相性を調べたり、二酸化炭素の圧入圧力を上げる等で対処する。掃攻率の改善には、二酸化炭素と水を交互に圧入する方法 (Water Alternating Gas, WAG) が採用されるのが一般的である[33][51]。このような方法では水に二酸化炭素が溶解して炭酸水が生成する。

一方、炭酸水を圧入する方法も増進回収の方法として認識されている。本手法は 1940 年代から実験室レベルで研究されている。Lake ら[52]はサンドバック (砂粒を容器に充填し

て模擬的にコアを作成)を用いたコア掃攻実験を実施し、炭酸水を圧入した場合、残留油飽和率が 15%減少したと報告した。また、コア岩石を用いたコア掃攻実験を行い、炭酸水を圧入した場合、通常の水を圧入した場合と比較して残留油飽和率が 2-26%減少したと報告した。また、Johnson[53]は、サンドバックを用いて三次回収モードで炭酸水圧入の実験を行い、15-25%の増油を実現したと報告した。Martin[54]は、炭酸水を用いた実験を行い、12%の回収率の増加を確認したと報告した。また、原油の比重を表す API 度と炭酸水の濃度における回収率の影響について調査した。Holm[55]は、炭酸水と二酸化炭素ガスを圧入するコア掃攻実験を行い、水を圧入した場合と比較して、炭酸水の場合は 20%の回収率が增加することを確認した。Dong ら[56]は、蒸留水と蒸留水に二酸化炭素を溶解させた水(炭酸水)を使用して、サンドバックを用いた流動実験を行い、炭酸水の方が顕著に回収率が増加したことを確認した。その場合、二次回収では同じ圧入量の時、炭酸水の方が水圧入よりも回収率が高く、三次回収では炭酸水は油滴の再流動が起こり、回収率が增加することを示唆した。

炭酸水圧入の最初の商業的プロジェクトは K&S プロジェクトと呼ばれ 1958 年に行われた[54][57][58]。本プロジェクトはオクラホマ州 Bartlesville から北へ 10 マイル離れたところに位置し、35 本の圧入井と 24 本の生産井が 10 エーカーの 5 点法を形成している。対象層は 1250ft (約 380m) の深度にある石炭紀後期(ペンシルベニア年代)の Bartlesville 砂岩である。小規模な水攻法を 1953 年に開始し、水攻法の拡張および二酸化炭素圧入をそれぞれ 1985 年の 2 月および 4 月に行った。商業規模生産を行う前に水攻法と炭酸水攻法を行い、水攻法では残留油飽和率が 21.4%に対して、炭酸水攻法では 11.4%になり、炭酸水攻法の効果が認められた。炭酸水圧入のフィールドテストでは、圧入性の大幅な改善が確認され、ピーク時で月産 73,000bbl の生産を記録した。

また、Domes Unit で炭酸水圧入のフィールド適用が行われている。本フィールドでは当初全対象層に対して水攻法が行われ累計原油生産量が 1.2 百万 bbl を生産した後、1961 年にプロジェクトが開始された。水と液体二酸化炭素を別々のチュービングで圧入し坑底で両者を混合してから地層に圧入した。地下孔隙空間に対して約 1/3 の炭酸水を圧入したと見積もられ、その結果急激に原油生産量が増加し、圧入開始の 8 か月後に最大生産量に達し 4 か月間生産した[59]。

炭酸水における回収メカニズムの研究は活発に行われてきた。Nevers[60]は炭酸水圧入による回収率の解析的な予測方法を提案した。本手法は Buckley-Leverett の式に基づき、炭酸水中の二酸化炭素が原油中に溶解することによる粘度の低下および膨潤の効果を考慮したものである。また、Pope[61]も Buckley-Leverett の式に基づいて、炭酸水圧入により、油水の相対浸透率および水相および油相の二酸化炭素濃度比である分離定数(partition coefficient)による水飽和率プロファイルの作成方法について提案した。Sohrabi[62]は、実

験結果に基づき油相への CO₂ 溶解による粘度低下と膨潤、遊離ガスの生成および濡れ性の変化が主な増油メカニズムと結論付けている。Sayegh ら[63]は Cardium 層（砂岩）から取得したコアを用いてコア掃攻実験を行った結果、浸透率が減少した後、徐々に増加し当初の浸透率の 70-85%まで回復した。微視的な観察によると微粉粒子の移動が発生したため浸透率が減少したと報告した。Krause ら[64]は、石灰岩層である Beaverhill Lake コアを利用してコア掃攻実験を行い、浸透率は実験により増加したり減少したりした。微視的観察結果によると、掘削泥水による汚染により実験結果が影響を受けたかもしれないが岩石表面の溶解や微粉粒子の移動が発生したと報告した。Nunez ら[65]は、ドロマイトの岩石を用いた炭酸水圧入の効果について調査した。炭酸水と粘土鉱物が溶解している炭酸水を圧入した場合の比較を行い、炭酸水圧入では岩石の溶解が示唆され孔隙率は増加するが浸透率が徐々に減少するのに対して、粘土鉱物が溶解する岩石では粘土鉱物の析出によって浸透率が減少した。

また、水攻法の一つであるが油層水よりも低い塩分濃度の水を圧入する低塩分濃度水攻法（low salinity water flooding）が近年注目されている[66][67][68][69]。回収プロセスとしては、低塩分濃度の水を圧入する以外が通常の水攻法と同様で、過大な追加コストを必要とせず、薬品等も使用しないため環境への悪影響を考慮する必要がない。その増進メカニズムは様々提唱されている[66][70][71][72]が、岩石/原油界面のイオンバランスの変化により濡れ性等が変化して、結果として残留油飽和率が減少するといわれている。最近、商業的に適用しようとする試みが活発になっているところである。

上述のように、圧入流体中に含まれるイオン、原油流体および岩石の相互関係について、多くの研究者が研究しており、増進回収のメカニズムを理解する上で重要性が指摘されているが、いまだ十分に説明できているとは言えない。

2. 8 本研究の目的および概要

増進回収法による増油効果をもたらす要因として考えられている排油メカニズムのうち、濡れ性の変化ならびに岩石の溶解に注目し、実験および数値計算モデルの構築から貯留層特性の変化を解明し、増油メカニズムについて検討を行うことを目的とする。

これらの排油メカニズムは、増油効果をもたらすことが確認され増油メカニズムが提唱されているものの、岩石-原油-水間において生じる現象が複雑なため不明な点も残っている。濡れ性の変化に関して、低塩分濃度水攻法を対象とし、まず原油-塩水間における静電的相互作用から原油-塩水間における挙動予測を可能とする数値計算モデルを構築し、増油効果の検討を行う。また岩石の溶解に関しては、炭酸水圧入法を対象とし、岩石-炭酸水間における溶解現象の数値計算モデル構築を行い、原油を含む系への拡張を行うとともに増油メ

カニズムに関して検討を行う。また、これらの現象が同時に生じるコア流動試験を対象に濡れ性変化ならびに岩石溶解現象の増油効果への影響を評価し、増油効果をもたらしたメカニズムの検討を行う。

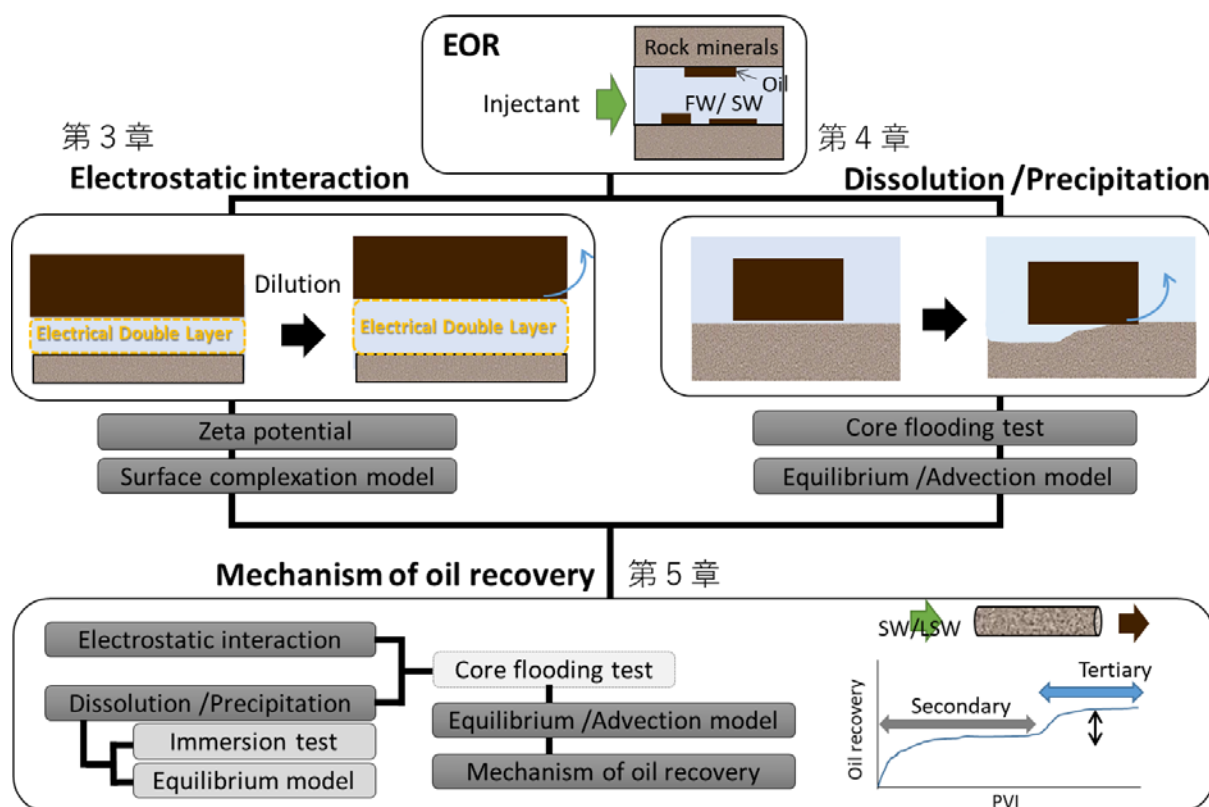


図 2.12 本研究のフローチャート

2. 9 参考文献

- [1] 石油技術協会, 石油鉱業便覧, 2013.
- [2] L. Lake, "Enhanced Oil Recovery, New Jersey: Prentice Hall", 1989.
- [3] W. MacCain, "The properties of petroleum fluid", PennWell Publishing Company, 1990.
- [4] F. Craig, "The Reservoir Engineering of Aspects of Waterflooding," Society of Petroleum Engineers of AIME, 1971.
- [5] J. Bear, "Dynamics of Fluids in Fluid Dynamics," Dover Publications, New York, 1972.
- [6] G.I. Barenblatt, V. M. Entov, V. M. Ryzhik, "Theory of Fluid Flows Through Natural Rocks," Kluwer Academic Publications, 1990.
- [7] D. W. Green, G. P. Willhite, "Enhanced Oil Recovery", SPE Textbook, 1998.

- [8] F. M. Orr, "Theory of Gas Injection Processes", Tie-Line Publications, 2007.
- [9] H. Darcy, "Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon," Victor Dalmont, Paris, 1856.
- [10] M. King Hubbert, "Darcy's law and the Field Equations of the Flow of Underground Fluids," Journal of Petroleum Technology, 1956.
- [11] R. Salathiel, "Oil Recovery by Surface Film Drainage in Mixed-Wettability Rocks," Journal of Petroleum Technology, 1973.
- [12] E. Amott, "Observations Relating to the Wettability of Porous Rock," Journal of Petroleum Technology, 1959.
- [13] L. Cuiec, "Rock/Crude Oil Interactions and Wettability: An Attempt to Understand Their Interrelation," SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 1984.
- [14] E.C. Donaldson, R. D. Thomas, P. B. Lorenz, "Wettability Determination and Its Effect on recovery Efficiency," SPEJ, 1969.
- [15] W. Anderson, "Wettability Literature Survey-Part 2: Wettability Measurement," Journal of Petroleum Technology, 1986.
- [16] J. E. Bobek, C. C. Mattax, M. O. Denekas, "Reservoir Rock Wettability- Its Significance and Evaluation," Journal of Petroleum Technology, 1958.
- [17] H. J. Jennings, "Surface Properties of Natural and Synthetic Porous Media," Producer Monthly, 1957.
- [18] E. C. Donaldson, R. D. Thomas, "Microscopic Observations of Oil Displacement in Water-Wet and Oil-Wet System," SPE Annual Meeting, 1971.
- [19] W. W. Owens, D. L. Archer, "The Effect of Rock Wettability on Oil-Water relative Permeability Relationship," Journal of Petroleum Technology, 1971.
- [20] Geffen, T.M. et al., "Experimental Investigation of Factors Affecting Laboratory Relative Permeability Measurements," Journal of Petroleum Technology, 1951.
- [21] I. S. K Kamath, S. S. Marsden, "A Wettability Scale for Porous Media," Preprint 14D presented at the 1966 AIChE Natl. Meeting, 1966.
- [22] S. H. Raza, L. E. Treiber, D. L. Archer, "Wettability of Reservoir Rocks and Its Evaluation," Production Monthly, 1968.
- [23] W. Anderson, "Wettability Literature Survey-Part 5: The Effects of Wettability on Relative Permeability," Journal of Petroleum Technology, 1987.
- [24] P. P. Jadhunandan, N. R. Morrow, "Effect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude-Oil/Brine/Rock Systems," SPE Reservoir Engineering, 1995.

- [25] R. M. Butler, "A New Approach to the Modeling of Steam-Assisted Gravity Drainage". Journal of Canadian Petroleum Technology, 42-50, 1985.
- [26] R. Leaute, "Liquid Addition to Steam for Enhancing Recovery (LASER) of Bitumen with CCS: Evolution of Technology from Research Concept to a Field Pilot at Cold Lake," Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [27] T. N. Nasr, G. Beaulieu, H. Golbeck, G. Heck, "Novel Expanding Solvent-SAGD Process " ES-SAGD", " Journal of Canadian Petroleum Technology, 2003.
- [28] S. Gupta, S. Gittins, P. Picherack, "Field Implementation of Solvent Aided Process," Journal of Canadian Petroleum Technology, 2005.
- [29] Q. Chen, M. G. Gerritsen, A. R. Kovscek, "Effects of Reservoir Heterogeneities on the Steam-Assisted Gravity-Drainage Process", SPE Reservoir Engineering & Evaluation, 2009.
- [30] M. Prats, "Thermal Recovery, Vol.7. Richardson, Texas: Monograph Series," Society of Petroleum Engineers, 1982.
- [31] W. A. Greenwalt, S. Vela, L. D. Christian, J. A. Shirer, "A Field Test of Nitrogen WAG Injectivity," Journal of Petroleum Technology, 1982.
- [32] G. A. Virnovsky, H. M. Helset, S. M. Skjaeveland, "Stability of Displacement Fronts in WAG Operations," SPE Journal, 1996.
- [33] J. R. Christensen, E. H. Stenby, A. Skauge, "Review of WAG Field Experience," SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 97-106, 2001.
- [34] J. Kim, Y. Dong, W. R. Rossen, "Steady-State Flow Behavior of CO₂ Foam," SPE Journal, 405-415, 2005.
- [35] M. Z. Namdar, W. R. Rossen, "Optimization of Foam Enhanced Oil Recovery: Balancing Sweep and Injectivity," Society of Petroleum Engineers Reservoir Evaluation and Engineering, 51-59, 2013.
- [36] Z. P. Alcorn, S. B. Frederiksen, M. Sharma, "An Integrated CO₂ Foam EOR Pilot Program With Combined CCUS in an Onshore Texas Heterogeneous Carbonated Field," The 2018 SPE Improved Oil Recovery Conference, 2018.
- [37] V. K. Bansal, D. O. Shah, "The Effect of Ethoxylated Sulfonates on Salt Tolerance and Optimal Salinity of Surfactant Formulations for Tertiary Oil Recovery," Society of Petroleum Engineers of AIME, 167-172, 1978.
- [38] M. R. Wheat, R. A. Dawa, "Transverse Dispersion in Slug-Mode Chemical EOR Processes in Stratified Porous Media," SPE Reservoir Engineering, 466-478, 1988.
- [39] M. Baviere, P. Glenat, V. Plazanet, J. Labrid, "Improved EOR by Use of Chemicals in

- Combination,” SPE Reservoir Engineering, 187-193, 1995.
- [40] K. Raney, S. Ayirala, R. Chin, P. Verbeek, “Surface and Subsurface Requirements for Successful Implementation of Offshore Chemical Enhanced Oil Recovery,” SPE Production & Operations, 294-305, 2012.
 - [41] G. Moritis, “EOR Increases 24% World Wide; Clams 10% of U.S. Production,” Oil & Gas Journal, 1992.
 - [42] S. Maudgalya, R. M. Knapp, M. J. McInerney, “Microbially Enhanced Oil Recovery Technologies; A Review of the Past,” SPE Production and Operations Symposium, 2007.
 - [43] D. Momeni, T. Yen, “Microbial Enhanced Oil Recovery: Principle and Practice”, CRC Press, 1990.
 - [44] M. M. Rehman, M. Meribout, “Conventional Versus Electrical Enhanced Oil Recovery: A Review,” Journal of Petroleum Exploration and Technology, 169-179, 2012.
 - [45] JOGMEC, “Oil & Gas Journal,” 2014.
 - [46] F. M. Jr. Orr, J. J. Taber, “Use of Carbon Dioxide in Enhanced Oil Recovery,” Science, 224, (4649), 563, 1984.
 - [47] R. S. Haszeldine, “Carbon Capture and Storage: How Green Can Black Be?,” Science, 325, (5948), 1647, 2009.
 - [48] F. I. Stalkup, “Status of Miscible Displacement,” Journal of Petroleum Technology, 815, 1983.
 - [49] L. W. Holm, “Miscibility and Miscible Displacement,” Journal of Petroleum Technology, 817, 1986.
 - [50] J. L. Mahaffey, V. M. Rutherford, C. S. Matthews, “Sweep Efficiency by Miscible Displacement in a Five-Spot,” Society of Petroleum Engineers, 1233, 1966.
 - [51] E. Lewis, E. K. Dao, K. K. Mohanty, K.K, “Sweep Efficiency of Miscible Floods in a High-Pressure Quarter-Five-Spot Model,” SPE Journal, 2008.
 - [52] L. W. Lake, G. A. Pope, G. F. Carey, “Isothermal, Multiphase, Multicomponent Fluid-Flow in Porous Media”, In situ, 1-40, 1984.
 - [53] W. E. Johnson, “Lab Experiments with Carbonated Water and Liquid Carbon Dioxide as Oil Recovery Agents,” Producer Monthly, 1952.
 - [54] J. W. Martin, “Additional Oil Production Through Flooding with Carbonated Water,” Producer Monthly, 18-22, 1951.
 - [55] L. W. Holm, “CO₂ Requirements in CO₂ Slug and Carbonated Water Recovery

Process,” *Producer Monthly*, 1963.

- [56] Y. Dong, B. Dindoruk, C. Ishizuka, E. Lewis, T. Kubicek, “An Experimental Investigation of Carbonated Water Flooding,” *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Denver, Colorado, 2011.
- [57] C. W. Hickok, R. J. Christensen, H. J. Ramsay, “Progress Review of the K&S Carbonated Waterflood Project,” *Journal of Petroleum Technology*, 1960.
- [58] C. W. Hickok, H. J. Ramsay, “Case Histories of Carbonated Waterfloods in Dewey-Barlesville Field,” *SPE Secondary Recovery Symposium*, 1962.
- [59] J. O. Scott, C. E. Forrester, “Performance of Domes Unit Carbonated Waterflood-First Stage,” *Journal of Petroleum Technology*, 1965.
- [60] N. Nevers, “A Calculation Method for Carbonated Water Flooding,” *SPE Journal*, 4, 9-20, 1964.
- [61] G. Pope, “The Application of Fractional Flow Theory to Enhanced Oil Recovery,” *SPE Journal*, 20, 191-205, 1980.
- [62] M. Sohrabi, A. Emadi, S. A. Farzaneh, S. Ireland, “A Thorough Investigation of Mechanisms of Enhanced Oil Recovery by Carbonated Water Injection,” *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2015.
- [63] S. G. Sayegh, F. F. Krause, M. Girard, C. Debree, “Rock-Carbonated Brine Interactions: Part I Cardium Formation Case,” *Annual Technical Meeting of Petroleum Society of CIM*, 1987.
- [64] F. F. Krause, S. G. Sayegh, M. Girard, C. Debree, “Rock-Carbonated Brine Interactions: Part I Beaverhill Lake Group Cores,” *Annual Technical Meeting of Petroleum Society of CIM*, 1987.
- [65] R. Nunez, R. G. Vaz, E. T. Koroishi, J. A. Vargas, O. V. Trevisan, “Investigation of Dissolution Effects on Dolomite Porous Media Under Carbonated Water Injection CWI,” *The Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*, 2017.
- [66] G. Q. Tang, N. R. Morrow, “Salinity, Temperature, Oil Composition, and Oil Recovery by Waterflooding,” *SPE Reservoir Engineering*, 12(4), 269-276, 1997.
- [67] G. Q. Tang, N. R. Morrow, “Influence of Brine Composition and Fines Migration on Crude Oil/Brine/ Rock Interactions and Oil Recovery,” *Journal of Petroleum Engineering and Science*, 24(2-4), 99-111, 1999.
- [68] K. J. Webb, C. J. J. Black, H. Al-Ajeel, “Low Salinity Oil Recovery – Log-Inject-Log,” *The SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa, 2004.
- [69] A. A. Yousef, J. Lin, G. Blanchard, S. Al-Saleh, T. Al-Zahrani, R. Al-Zahrani, H. Al-

- Tammar, Al-Mulhim,, “SmartWater Flooding: Industry’s First Field Test in Carbonate Reservoirs,” The SPE Annual Technical Conference and Exhibitio, 2012.
- [70] A. Lager, K. J. Webb, C. J. Black, M. Singleton, K. S. Sorbie, “Low Salinity Oil Recovery - An Experimental Investigation,” The International Symposium of the Society of Core Analysts, Trondheim, Norway, 2006.
- [71] P. Zhang, M. T. Tweheyo, T. Austad, “Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determination ions Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} . Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Eng,” 301 (1-3), 199-208, 2007.
- [72] D. J. Ligthelm, J. Gronsveld, J. P. Hofman, N. J. Brussee, F. Marcelis, H. A. van der Linde, H.A., “Novel Waterflooding Strategy by Manipulation of Injection Brine Composition,” The SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, 2009.
- [73] Z. P. Alcorn, S. B. Frederiksen, M. Sharma, “An Integrated CO₂ Foam EOR Pilot Program With Combined CCUS in an Onshore Texas Heterogeneous Carbonated Field,” the 2018 SPE Improved Oil Recovery Conference, Tulsa, 2018.
- [74] R. Butler, “A New Approach to the Modeling of Steam-Assisted Gravity Drainage,” Journal of Canadian Petroleum Technology, 1985.
- [75] R. Christensen, “Carbonated Waterflood Results—Texas and Oklahoma,” The 7th Annual Meeting of Rocky Mountain Petroleum Sections of AIME, 1961.
- [76] L. Dake, “Fundamentals of Reservoir Engineering,” Elsevier Science. B.V, 1978.
- [77] S. K. Das, R. M. Butler, “Extraction of Heavy Oil and Bitumen using Solvents at Reservoir Pressure,” Proceeding of the Sixth Petroleum Conference of the South Saskatchewan Section of the Petroleum Society of CIM, Regina, Saskatchewan, 1995.
- [78] R. P. Leaute, “Liquid Addition to Steam for Enhancing Recovery (LASER) of Bitumen with CCS: Evolution of Technology from Research Concept to a Field Pilot at Cold Lake,” Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [79] G. Pope, “The Application of Fractional Flow Theory to Enhanced Oil Recovery,” SPE Journal, 1980.

第 3 章 静電的相互作用に基づく貯留層特性の 評価

第3章

本章は増進回収における増油効果をもたらす排油メカニズムとして濡れ性に注目し、低塩分濃度水攻法における静電的相互作用の検討を行った。水中油滴型エマルションのゼータ電位測定を行い、モデル解析による表面錯体モデルの構築を行った。また、使用する塩水の pH 及びイオン強度依存性や塩水の成分、原油の種類を変えることにより表面錯体モデルの一般化を行った

3. 1 はじめに

近年、石油増進回収 (EOR) 技術として低塩分濃度水攻法 (LSWF) が着目され、多くの研究が行われている。この LSWF は 2 次・3 次回収において用いられ始めており、原油回収率の増加が報告されている ([1]–[3])。しかし、原油の極性 (AN・BN) や貯留層構成岩石によっては増加が促進されない実験結果も報告されている ([4], [5])。原油–海水–岩石界面は複雑であるため、明確に理解されておらず、幾つかのメカニズムが提唱されている ([6]–[11])。しかしながら、低塩分濃度水 (LSW) の効果を評価するためには原油–海水界面及び海水–岩石界面の表面反応を理解することが必要不可欠である。

近年、低塩分濃度水攻法において LSW の効果に最も起因するのは濡れ性の変化によるものであると考えられている ([12]–[15])。濡れ性の変化の要因として、電気二重層の拡大、イオン交換 (MIE)、原油–岩石間に作用する反発力の増加が挙げられる。原油に含まれる極性成分は岩石表面の近傍に存在する塩水中の 2 価カチオンを介した架橋効果のよって吸着する場合と直接吸着する場合がある。塩分濃度の低下により原油–岩石間の電気二重層が拡大し、岩石表面に吸着していたカチオンがイオン交換により放出され、原油分子も脱着する。さらに、塩分濃度の低下は原油–海水界面及び海水–岩石界面の負電荷を大きくさせることにも繋がる。これにより原油–岩石間に作用する静電反発力が増加し、電気二重層すなわち、水層が拡大する。このような LSW の効果は岩石表面の濡れ性を親油性 (oil-wet) から混合濡れ (mixed-wet) あるいは、親水性 (water-wet) に変化させる。この濡れ性の変化は、原油–海水界面及び海水–岩石界面の表面電荷に依存している。表面電荷は測定可能なゼータ電位と関わっており、ゼータ電位は電気二重層内のすべり面の電位である。ゼータ電位は溶液中のイオン強度やイオン種に影響され変化するため、原油-海水-岩石系において低塩分濃度水を圧入することにより岩石及び原油と接触する塩水のイオン強度やイオン種が変化することにより岩石の濡れ性に影響を及ぼす電気二重層の厚さや表面電荷に影響を及ぼす。岩石表面に対する原油の吸着及び脱着は、pH、イオン強度やカチオン種によって異なることから研究が進められている ([3], [16]–[18])。実際に吸着反応に関わっている電荷は、ゼータ電位ではなく表面電荷である。しかしながら、表面電荷はゼータ電位とは異なる

る値であり、直接測定することはできない値である。それにもかかわらず、表面電荷の値を適用した理論がいくつか存在している。例えば DLVO 理論 ([13], [19]–[21]) があり、これは原油–岩石界面の反応や相互作用を評価することが可能である。ゆえに、ゼータ電位と表面電位を別の値として考慮することにより原油–岩石界面に作用している相互作用力を理解することに繋がると考えられる。

表面錯体モデルは、原油–海水界面及び海水–岩石界面の表面錯体反応を理解することに用いられてきた。これまでの表面錯体モデルでは拡散電気二重層モデルを適用して塩分濃度及びカチオンが及ぼす原油の吸着・脱着の影響を予測してきた ([22]–[24])。しかしながら、拡散電気二重層モデルではゼータ電位と表面電位を直接的に比較できないことに加え、原油の極性成分や有機酸による錯体反応への影響を比較、評価している研究 ([10], [25]–[27]) は少ないのが現状である。直接比較するために電気三重層モデルの適用が必要不可欠であり、極性成分による影響を評価することで原油と貯留層との相互関係をより適切に検討可能となる。以上より本章の目的は、原油–海水界面の電気三重層表面錯体モデルの構築・提案及びモデル結果より原油極性成分が表面反応に及ぼす影響の検討である。モデルの構築におけるパラメータの決定は既往の研究 ([28]) を参考に行った。モデル構築後、決定した平衡定数やサイト密度と原油極性成分の指標である AN との関係性評価、検討を試みた。

3. 2 実験試料および方法

測定に用いた原油の性質及び成分分析の結果を表 3.1 に示す。原油 A は waxy 性質であるため、35°C 以上で流動性をもつという特徴を有する。原油 B~D は室温で流動性のある原油である。サンプル準備と測定は 50°C で行った。測定で使用した溶液は蒸留水に試薬を混合して作製した。NaOH、NaCl、CaCl₂、MgCl₂·6H₂O を用いて、pH=6-11、イオン強度 20、100、700mM となるように 2 価イオン濃度を変えた溶液を調製した。さらに、海水 (SW) 及び地層水 (FW) は NaCl、CaCl₂·2H₂O、MgCl₂·6H₂O、Na₂SO₄、NaHCO₃ を表 3.2 に示す成分量になるように秤量し、その試薬と蒸留水を攪拌して作製した。原油 A に対しては FW1、SW1 を、原油 B~D に対しては FW2、SW2 を使用した。

原油–海水界面のゼータ電位の測定には、大塚電子のゼータ電位及び粒子径測定装置 (ELSZ-1000) を使用した。すべての測定を 50°C で実施した。溶液 20mL に対する原油の添加量は 0.1mL (0.5%) として測定を行った。原油を添加後、ボルテックスミキサーで 1 分、超音波洗浄機で 2 分間分散させて、原油のエマルジョンを形成した。そのエマルジョン状態の原油を含む溶液をシリンジで採取し、標準セルに加え測定した。また、原油の添加前後で pH を測定し、pH 変化を確認した。

表 3.1 原油試料の物性

	Oil A	Oil B	Oil C	Oil D
Property				
Density (g/cm ³)	0.818 (50°C)	0.831 (15°C)	0.895 (15°C)	0.869 (15°C)
Acid number (mgKOH/g)	0.39	0.11	1.06	0.07
Base number (mgKOH/g)	1.86	0.78	1.42	0.13
Composition [wt. (%)]				
Saturates	46.4	37.3	27.5	33.7
Aromatics	16.9	42.3	41.1	54.5
Resins	12.5	8.1	27.3	9.6
Asphaltenes	24.2	12.3	4.2	2.2

表 3.2 地層水と海水の組成

Ion	Concentration (mg/L)			
	FW1	SW1	FW2	SW2
Na ⁺	12153	62151	11345	13900
Ca ²⁺	2133	23314	441	600
Mg ²⁺	320	1268	1075	1560
Ba ²⁺	3	0	0	0
K ⁺	137	0	439	0
Cl ⁻	22519	127881	18966	24300
HCO ₃ ⁻	141	0	119	0
SO ₄ ²⁻	72	250	2676	3420
CO ₃ ²⁻	0	0	1	0

3. 3 数値シミュレーションモデル

3. 3. 1 電気二重層モデル (Diffuse Double Layer Model)

原油－海水－岩石界面に作用する相互作用として静電的な反応を表面錯体モデルにより検討した。表面錯体モデルは、イオンの鉱物表面への吸着現象をイオンと表面反応基との錯体生成反応として化学平衡論的に計算するモデルであり、地球化学モデリング PHREEQC ([29]) を用いて計算した。このモデルは、一般的に電気二重層で考えられ、ゼータ電位を表面電荷 ψ_0 として計算する拡散電気二重層モデルが広く用いられている ([12], [14], [18], [30], [31])。拡散層におけるイオン分布を示す Gouy－Chapman 理論に基づき吸着層に吸着しているイオンと拡散層に存在するイオンを推定することが可能である。さらに、表面イオン種の活動度を推定できるこの表面錯体モデルは、常に反応が平衡に生じることを仮定している。表面電荷は、プロトン反応だけでなくカチオンとアニオンの表面錯体反応による表面サイトのイオン反応の影響を受ける。

拡散電気二重層と言われる構造では表面を 0-plane とし、滑り面(slip plane)を 1-plane としている。表面から滑り面までを Stern 層(adsorbed layer)、滑り面から電氣的にゼロに等しくなる距離までを拡散層(diffuse layer)と呼ぶ。このモデルでは特異吸着するイオン種は全て吸着層に、特異吸着しないイオン種は全て拡散層に存在し、拡散層においては Gouy－Chapman 理論に基づいた拡散二重層モデルを考えている。また、吸着層における電荷を表面電荷とし、吸着層内において一定としている。そのため、実測値として得られるゼータ電位を表面電位と仮定している。拡散電気二重層モデルは計算に必要なパラメータが最も少ない長所を有しているが、特異吸着するイオン種は全て吸着層に存在すると仮定しているため、厳密な吸着形態を再現できない短所を有している。

3. 3. 2 電気三重層モデル (Triple Layer Model)

本研究において、LSW の効果を予測するためのモデルの構築を目的としており、拡散電気二重層モデルにおいて適切に予測出来なかったため、Hiemstra らによって電気三重層モデルをさらに改良した CD-MUSIC (Charge Distribution Multi-Site Complexation) モデルが組み込まれている ([32], [33])。CD-MUSIC モデルは拡散電気二重層モデルよりも実際系に近いモデルであることから、これまで考慮されていなかった表面近傍のイオン吸着の様子を提案する新たなモデルとして考えられている (図 3.1:[28])。

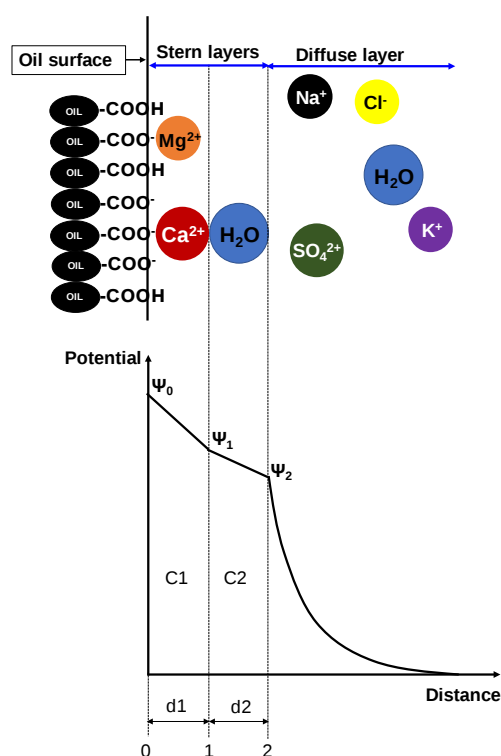


図 3.1 電気三重層モデル

このモデルでは Stern 層には 0-plane、1-plane 及び 2-plane として 3 つの界面を想定している。特異吸着するイオンは 1-plane 及び 2-plane に存在し、内圏錯体を形成するイオンは 1-plane、外圏錯体を形成するイオンは 2-plane に置かれ、イオンの大きさが考慮されている。特異吸着しないイオンは 2-plane より外側の拡散層に存在する。また、イオンの配置を考慮できるほか、複数の表面反応基の種類を考慮できることがこのモデルの利点である。CD-MUSIC モデルへのアプローチとして各 plane の電荷分布 Δz 、0-plane と 1-plane における内層電気容量 C_1 及び 1-plane と 2-plane における外層電気容量 C_2 が必要となる。本研究で用いたイオン種の Δz を表 3 に示す。各 layer 間の電気容量を与えることにより拡散層の電荷と 3 つの界面の電位及び電荷を計算することができる。電気容量 C は、距離 d に関する関数であり、比誘電率 ε を用いて式 (1) のように表せる。

$$C = (\varepsilon_0 \varepsilon_r) / d \quad (\text{式 3.1})$$

ここで、 C : 電気容量(F/m²)

ε_0 : 真空の誘電率(F/m)

ε_r : Adsorbed layer の比誘電率

d : 層間距離(m)

表 3.3 イオン種の Δz

Ions	Δz_0	Δz_1	Δz_2	Eq.
OH ⁻	-1	0	0	(2)
Ca ²⁺	-1	2	0	(3)
Mg ²⁺	-1	2	0	(4)

以上より、adsorbed layer の比誘電率と plane 間でどのイオン種が反応しているのかにより層間距離が決定するので電気容量 C が算出される。このように表面からの距離に応じた表面電荷を計算しているモデルである。今回は、1-plane、2-plane でどのイオン種が反応しているかを溶液条件別に考えモデルを利用している。層間距離は、分子やイオンの大きさを条件に応じて計算を行った。下記に示す反応を平衡定数の計算式（式(2)～(4)）を用いてモデル計算を行った。



ここで、 aH^+ ：プロトンの活動度

F ：ファラデー定数 (C/mol)

ϕ_i ：i-plane における電位 (V)

R ：気体定数 (J/mol/K)

T ：絶対温度 (K)

Δz ：電荷分布値

3. 4 結果および考察

3. 4. 1 拡散電気二重層モデルの検討結果

原油－海水界面の表面反応をゼータ電位から予測するために拡散電気二重層モデルを用いた結果やモデル計算は近年報告されている。しかし、拡散電気二重層モデルは実際系とは異なり表面電位とゼータ電位を同等の値として計算している点に問題がある。既往の研究（[22]）で適用されている拡散電気二重層モデル及びパラメータを用いて、測定したゼータ電位の予測を検討した結果が図 3.2 である。イオン強度 100、20mM 共に明らかに予測できないことが確認できる。この結果より、厳密な吸着形態を仮定できない拡散電気二

重層モデルを用いて、原油－海水界面の静電的相互作用を評価することはできないと示唆される。ゆえに、本研究では拡散電気二重層モデルを拡大した電気三重層モデル（CD-MUSIC モデル）を適用し、ゼータ電位の予測及び表面錯体モデルの構築を検討した。次節以降はすべて電気三重層モデルを用いて計算したモデル結果を示す。

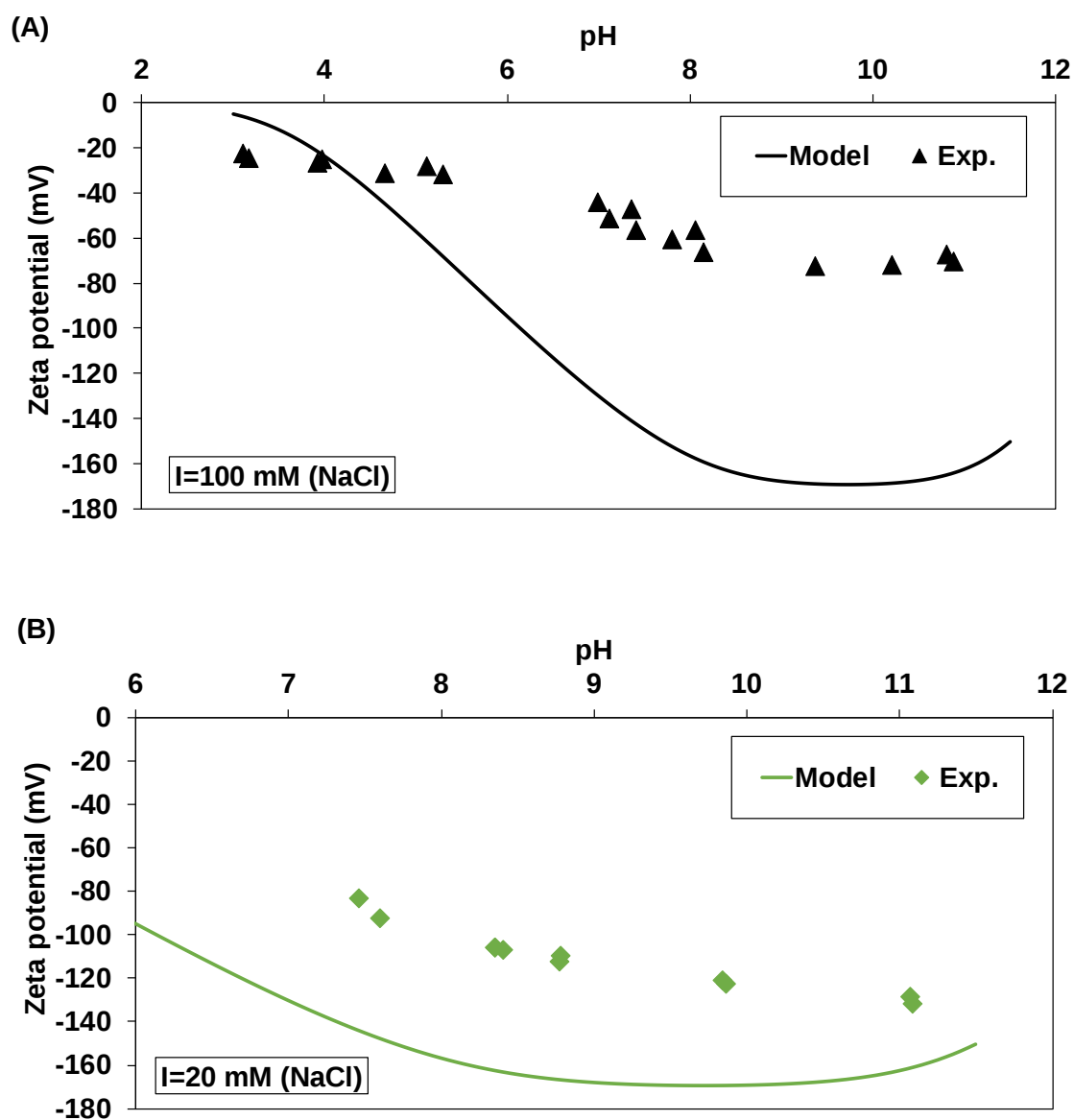


図 3.2 電気二重層モデルにより算出したゼータ電位値と実験結果の比較

3. 4. 2 パラメータの決定及び検証（カルボキシル基のサイト密度、脱プロトン化）

測定したゼータ電位と表面錯体モデルの結果を用いて、モデル構築に必要なパラメータである平衡定数及びサイト密度 (sites/nm²) の値を決定した。本研究では、等電点付近の測定を行っていないことから等電点を用いてサイト密度を算出する方法とは異なるものを用いた。イオンの大きさや電荷を帯びた表面との相互作用はそれぞれ異なるので、表面に対する吸着状態は様々である。多くの研究で原油－海水界面において原油成分の自己凝集の及ぼす影響を強調している ([34]–[36])。界面においてアスファルテンとレジン成分、あるいはそれぞれの単分子が凝集して活性界面を形成する。そのほかの成分は、凝集しても活性な界面の形成に起因しない。本研究では、ゼータ電位測定で形成したエマルジョンは不変の表面性状を有すると仮定し、原油成分が形成する活性界面の性状は自己凝集により変化しないものとした。したがって、多くの研究 ([24], [37]–[40]) と同様に原油成分による活性界面をサイト密度が一定な固体表面として取り扱った。原油の主な極性成分はアスファルテンとレジン成分に含まれるカルボキシル基 (–COOH) と第 4 級アンモニウム (–NH) である。極性基はイオンの電離や吸着を通して原油表面電荷を変化させる原因となる ([6], [10], [37])。ここで、レジン成分のみが LSWF における原油－海水界面の表面電荷及び電気三重層を支配するカルボキシル基を含んでいると仮定した。一方で、既往の研究 ([6], [37], [41]) において、第 4 級アンモニウムは LSWF 環境下で基本的に考慮されていないので、本研究でも考慮していない。また、表面錯体モデルを用いたゼータ電位の予測には、サイト密度、平衡定数、静電容量 (C_1 , C_2) 及び原油の質量、表面積等のパラメータを必要とする。エマルジョンの表面積は直接測定できないので、測定したエマルジョンの粒子径より算出した。静電容量は水分子が first Stern layer と second Stern layer に吸着していると考え、 C_1 , C_2 ともに 2.253 F/m² とした。

原油エマルジョンのゼータ電位に及ぼすイオン強度と pH の効果を図 3.3 に示す。測定溶液はイオン強度を NaCl、pH を NaOH で調整した。図 3.3 に示すように、pH の増加に伴いカルボキシル基の電離が進行することによりゼータ電位が減少した。しかし、pH>9 において pH は電離反応に影響を及ぼさない。これは、カルボキシル基が完全に電離していることを示唆している。この特徴を利用して、–COOH のサイト密度をイオン強度 100 mM の測定したゼータ電位結果を用いて決定した。最初に、pH>9 において $\log K\text{-COO}^- = 0$ として、–COOH のサイト密度のみを変化させて測定値と予測値のフィッティングを行い、サイト密度を決定した。その後、pH<9 において、決定したサイト密度を入力して、平衡定数 ($K\text{-COO}^-$) を決定したいパラメータとしてフィッティングを行い、カルボキシル基の平衡定数 ($K\text{-COO}^-$) を決定した。結果、サイト密度と $\log K\text{-COO}^-$ はそれぞれ、0.47 sites/nm², -5.6 となった。測定値と予測値を軸としてプロットし、相関係数が最も 1 に近くなる値を妥当なサイト密度及び平衡定数として検証を行った。決定したサイト密度及び平衡定数 ($K\text{-COO}^-$) を用いて、イオン強度 700、20mM の測定したゼータ電位の予測を行った (図 3.3)。モデル結果はおおむね測定値を予測できており、イオン強度に

関係なく表面錯体モデルを利用可能であると示唆される。

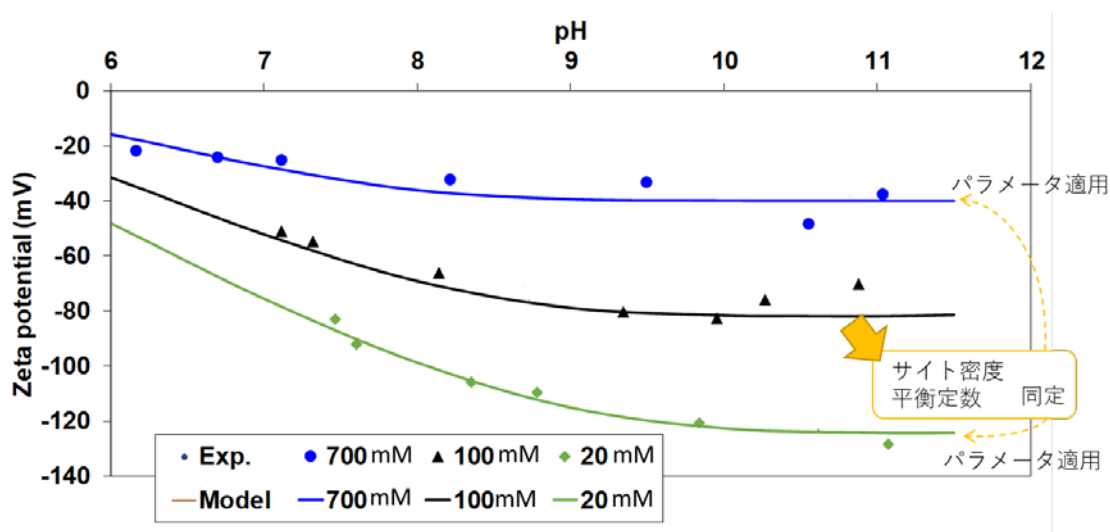


図 3.3 ゼータ電位の数値計算結果と実験結果の比較（イオン強度 700、100mM、20mM）

3. 4. 3 Ca イオン及び Mg イオン吸着が原油表面に及ぼす相互作用

2 価のカチオンで、海水及び地層水中に含まれるカルシウムイオン、マグネシウムイオンは-COOH 表面に吸着し、表面電位とゼータ電位ともに増加させる。カルシウム吸着の影響を測定するため、pH=8,10、イオン強度 100,20 mM の一定になるように CaCl_2 の添加量を変えて溶液を調製した。カルシウムイオンの吸着反応を促進するため、表面サイトの -COOH が電離しやすい高い pH を選択した。さらに、LSW における吸着状態を考慮するために低イオン強度の 20 mM の検討も行った。図 3.4 に示す通り、カルシウム濃度の増加により、ゼータ電位も急激に増加する。-COOH 表面に対するカルシウム吸着は、反応式 (1)、(2) に基づき表面錯体モデルで計算を行った。電荷分布値 Δz は表 3.4 に示した。前節で決定したサイト密度及び平衡定数を適用して、カルシウム吸着の影響を予測した。first Stern layer と second Stern layer にはそれぞれカルシウムイオンと水分子が吸着していると仮定して (図 3.1)、 C_1 を 3.098 F/m^2 、 C_2 を 2.253 F/m^2 として計算した。決定するパラメータは平衡定数 ($K\text{-COOCa}^+$) であり、pH=8 の測定結果に対してフィッティングを行った (図 3.3 (A))。推定した $\log K\text{-COOCa}^+$ は -4.7 となった。

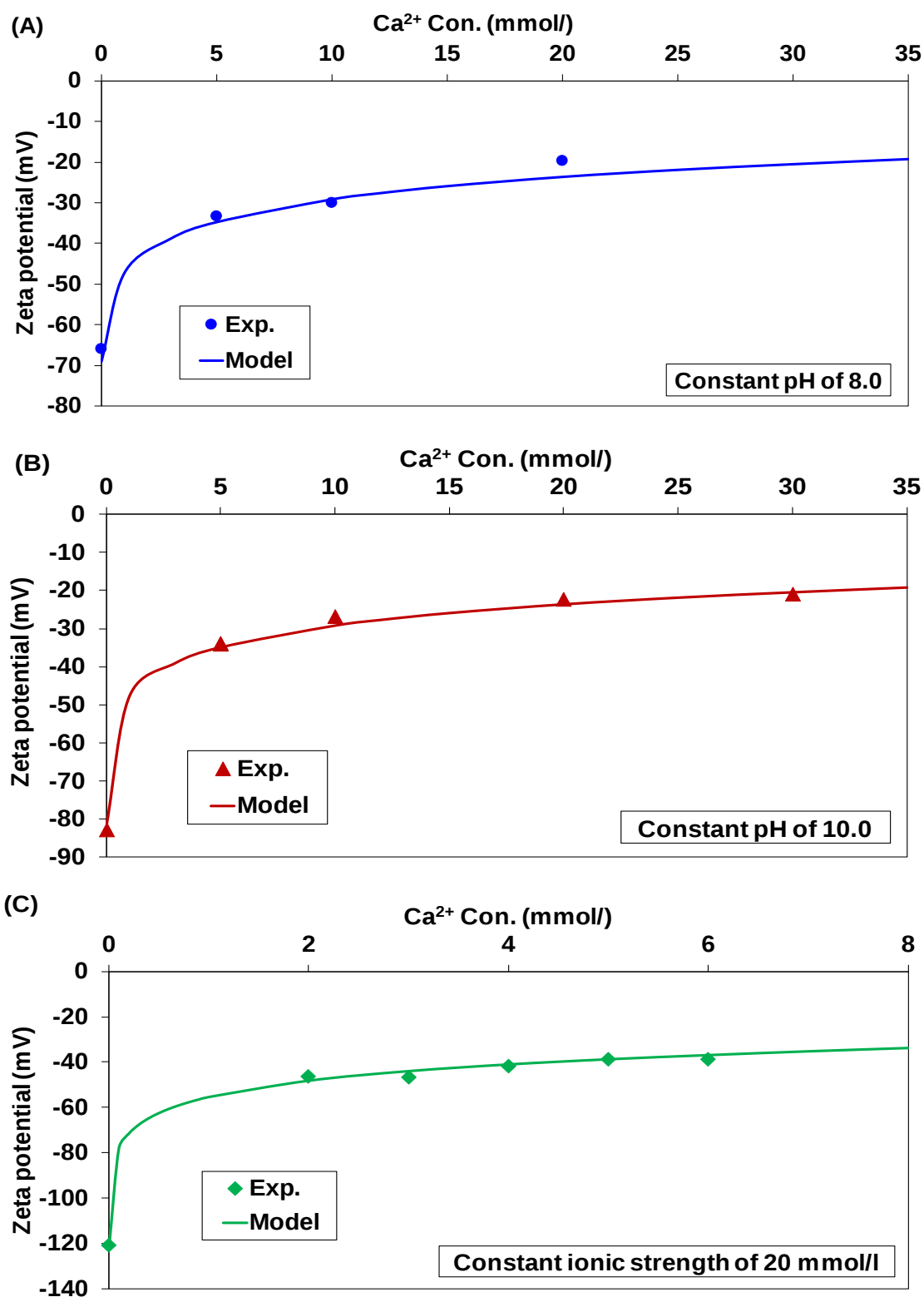


図 3.4 Ca^{2+} 濃度に対する数値計算結果と実験結果の比較 ((A)pH=8、(B)pH=10、(C)イオン強度 20mmol/L)

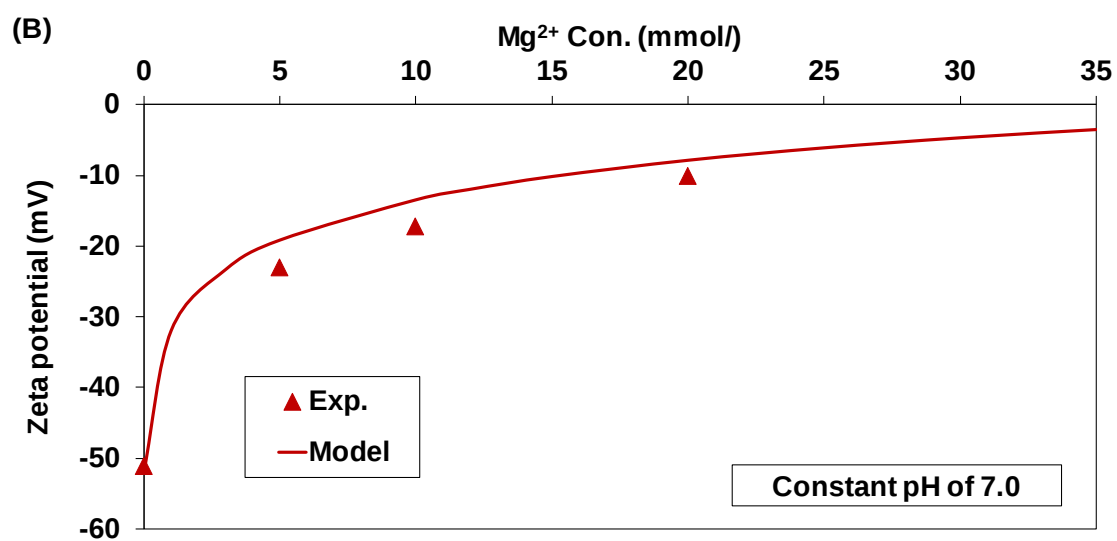
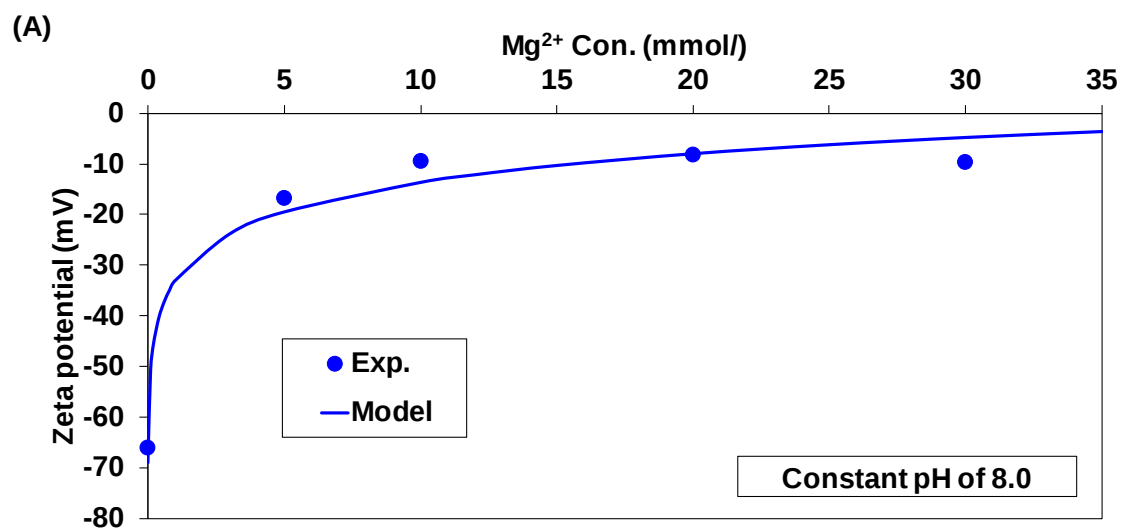
ここで、吸着層である first Stern layer と second Stern layer の厚さの影響を把握するために異なる 4 パターンの吸着層状態において平衡定数のフィッティングを行った。Stern layer の厚さと推定した $\log_K\text{-COOCa}^+$ の値を表 3.4 に示すが、Stern layer の厚さは明らかに $\log_K\text{-COOCa}^+$ に影響を及ぼさないことが確認できた。ゆえに、最も適する $\log_K\text{-COOCa}^+$ を -4.8 ± 0.1 と決定した。なお、溶液中の CaOH^+ は Ca 濃度が高い場合においても溶存濃度が 1% 以下であることから -COOH 表面と CaOH^+ の相互作用を考慮していない。決定したパラメータを適用して pH=10 及びイオン強度 20mM の測定結果を予測できるか検討した (図 3.4-(B), (C))。どちらの条件においても概ね予測できており、決定したカルシウム吸着の平衡定数 ($K\text{-COOCa}^+$) は妥当であると考えられる。

表 3.4 Stern layer の厚さと推定した $\log_K\text{-COOCa}^+$ の値

	d_1	d_2	$\log_K\text{COOCa}^+$
Case 1	Diameter of calcium	Diameter of water	-4.7
Case 2	Radius of calcium	Radius of calcium + diameter of water	-4.8
Case 3	Diameter of calcium + diameter of water	Diameter of water	-4.7
Case 4	Diameter of calcium + diameter of water	Diameter of water * 2	-4.9

カルシウムの場合と同様に表面反応に及ぼすマグネシウムイオンの影響を検討した。測定するために pH=7、8、イオン強度 20mM でマグネシウム濃度を変化させて溶液を調製し、ゼータ電位の測定を行った (図 3.5)。ただし、pH>8 においてマグネシウムイオンは Brucite を形成することから、pH は 7、8 を選択した。原油表面基に対するマグネシウム吸着は反応式 (3) を用いてモデル計算を行った。Stern layer のイオン吸着は先ほどのカルシウムに対してマグネシウムが first Stern layer に吸着するので C_1 は 4.302 F/m^2 とした。 C_2 はカルシウム吸着の場合と同様、 2.253 F/m^2 とした。測定値はマグネシウムの濃度が増加するとゼータ電位も増加した。これは、カルシウムと同様の傾向を示している。pH=8 のゼータ電位測定結果を用いて、平衡定数 ($K\text{-COOMg}^+$) のフィッティングを行い、 $\log_K\text{-COOMg}^+ = -3.85$ と推定した。カルシウム吸着でも検討したように、異なる 4 種類の吸着層パターンに対して平衡定数 ($K\text{-COOMg}^+$) の決定を行い、Stern layer の厚さとの関係性を調べた。最も適する $\log_K\text{-COOMg}^+$ は、 -3.9 ± 0.05 となった。なお、 MgOH^+ はカルシウムの場合に説明したように溶存濃度がかなり低いため、モデル計算で考慮していない。決定したマグネシウム吸着の平衡定数 ($K\text{-COOMg}^+$) の妥当性を検証するために pH=7 とイオン強度 20mM の測定値を予測できるモデル計算を行った (図 5-

(B), (C)). モデル結果と測定値は概ね一致しており、表面錯体モデルにおいて決定したパラメータは適用可能であると考えられる。さらに、ゼータ電位結果よりマグネシウムイオンはカルシウムイオンより原油表面に吸着する親和性が高いと示唆される。



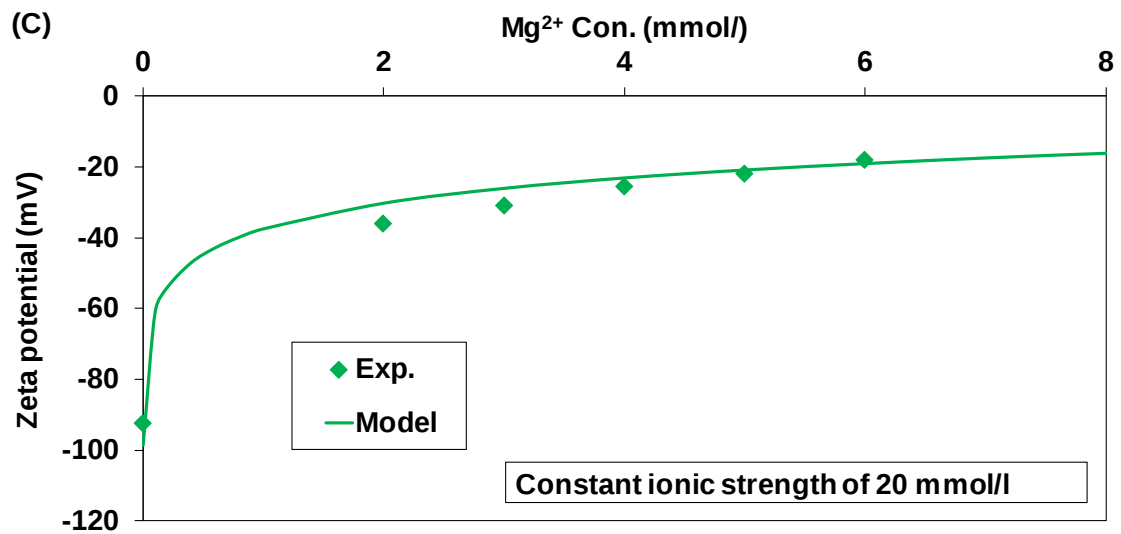


図 3.5 Mg^{2+} 濃度に対する数値計算結果と実験結果の比較 ((A)pH=8、(B)pH=7、(C)イオン強度 20mmol/L)

3. 4. 4 SW および FW に対するモデル予測結果

これまで決定したパラメータ、 $-\text{COOH}$ サイト密度、平衡定数を適用して海水及び地層水中の原油エマルジョンのゼータ電位の予測を行った。これらの溶液の構成成分は表 3.2 に示した。複数のイオンを含有する溶液であり、特に 2 価のカチオンは原油-海水界面の電気三重層に大きな影響を与えると報告されている。カルシウムイオンはマグネシウムイオンよりイオン半径が大きいことより first Stern layer の大きさをカルシウムイオン直径とし、second Stern layer に水分子が存在すると仮定して C_1 、 C_2 の値を算出した (表 3.4 の Case 1)。海水及び地層水のどちらの場合においても希釈倍数の増加、つまり塩分濃度の低下により、ゼータ電位は減少する傾向を示す (図 3.6)。この傾向は既往の研究 ([18], [30], [42]) と一致しており、モデル結果は再現できていることが確認できる。さらに、2 価のカチオン濃度の高い場合においてもゼータ電位は負の値を示すので、2 価のカチオン濃度よりも pH がゼータ電位に大きく影響を及ぼすことが示唆される。このことから構築した表面錯体モデルを用いて LSW の効果を評価検討することが可能であると考えられる。

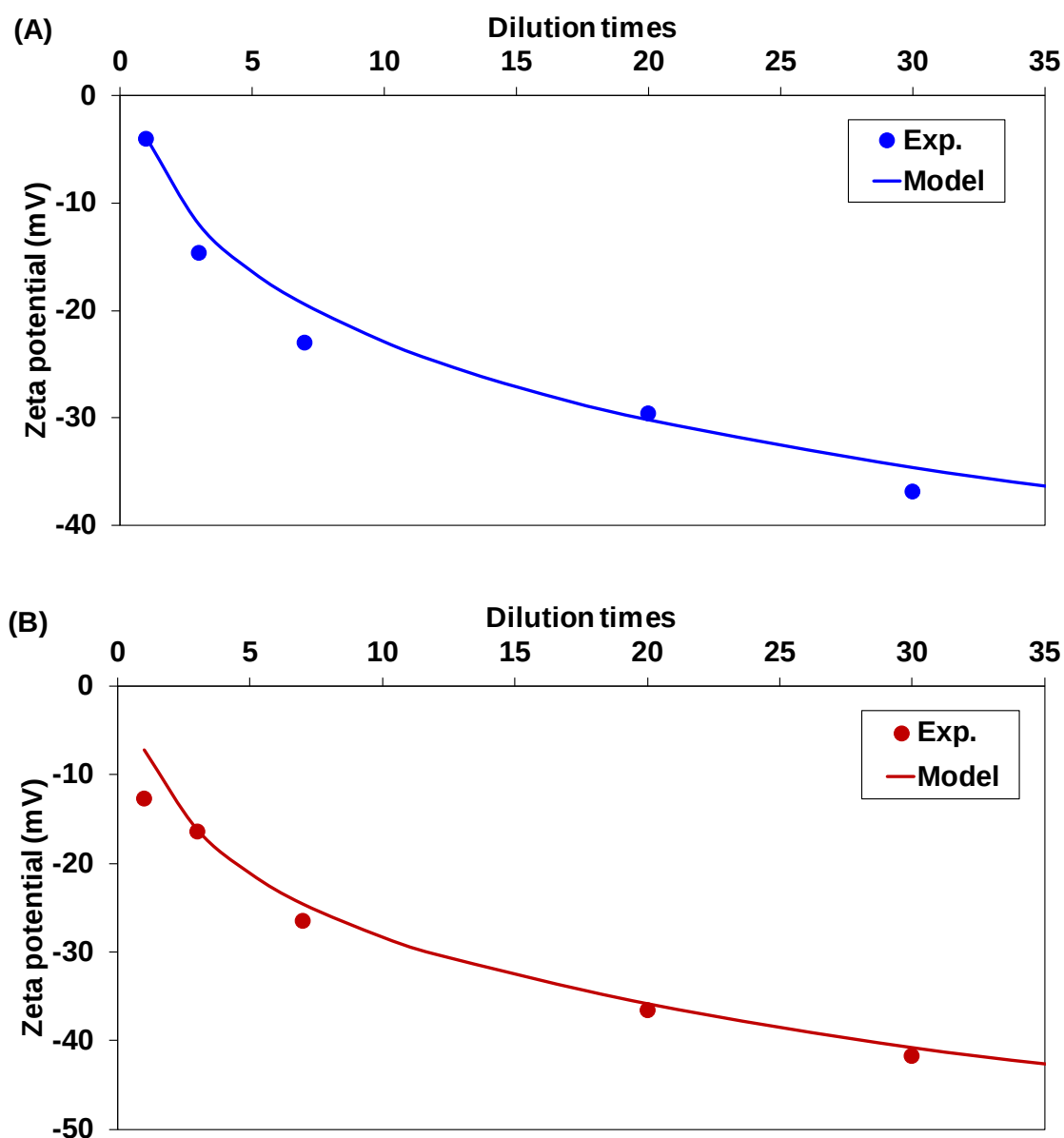


図 3.6 ゼータ電位の数値計算結果と実験結果の比較 ((A)SW、(B)FW)

3. 4. 5 AN と表面反応の関係

原油の極性基の存在量を表す指標として AN (酸価)、BN (アルカリ価) がある。極性基は、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) と第 4 級アンモニウム ($-\text{NH}$) の 2 種類がある。前述したように、本研究では pH の高いとき ($\text{pH} > 7$) を考慮しているのでカルボキシル基のみが反応して表面が変化する条件で計算している。高 pH 条件においてカルボキシル基は電離して、 $[-\text{COOH}]$ が $[-\text{COO}^-]$ になる反応が進むため負の電荷を帯びた表面となる。

電位の大きさはカルボキシル基のサイト密度によって変化する、すなわち AN と何らかの相関があると考えられる ([41])。また、AN の高い原油を用いたコア掃攻試験結果では回収率が AN の低い原油に比べて小さくなる。一方、BN の高い原油の場合、酸性成分の吸着量が増加しないので親水性が向上し、回収率が増加すると報告されている ([10], [27])。このように極性成分の含有量は回収率に影響を及ぼすことから AN と界面反応の相互関係に関してモデル計算結果を用いて考察を行った。

前節までに既述した方法を用いて表面錯体モデルの構築を原油 4 種類に対して行った。原油の特性及び成分は表 3.1、決定したパラメータである、サイト密度及び平衡定数は表 3.5 に示す。ただし、推定した平衡定数は 50°C における値であることに留意が必要である。

表 3.5 サイト密度及び平衡定数

	Value			
Oil surface	Oil A	Oil B	Oil C	Oil D
-COOH surface site density (sites/nm ²)	0.47	0.32	0.50	0.29
Specific surface area of oil in water (m ² /g of resins)	0.50	0.60	0.69	0.44
log _k -COO ⁻ (50°C)	-5.6	-5.65	-5.55	-5.65
Log _k -COOCa ⁺ (50°C)	-4.7	-4.9	-4.95	-4.7
Log _k -COOMg ⁺ (50°C)	-3.85	-4.6	-4.85	-4.6
C1 (F/m ²)	3.10			
C2 (F/m ²)	2.25			

サイト密度の決定には、ゼータ電位の測定結果を用いていると 3. 4. 2 章で前述したがここでサイト密度とゼータ電位の相互関係に考察を加える。原油 4 種類を比較した場合のイオン強度 100mM における pH に対するのゼータ電位測定結果及びモデル結果を図 3.7 に示す。pH が高い場合、サイト密度が大きい程、ゼータ電位は低くなる傾向を示す。これは、サイト密度が大きい程、カルボキシル基の反応量が増加するためカルボキシル基が電離する量が増えることに起因していると考えられる。そのため、pH=7 付近ではほとんど電離しないことからサイト密度によるゼータ電位間の差は小さくなる。サイト密度はカルボキシル基の反応量より決定している、つまり AN によってサイト密度は推定可能と考

えられる。ANが増加するとサイト密度も指数関数的に増加する傾向を示す（図 3.8(A)）。これは、測定したゼータ電位とサイト密度の関係と一致する。さらに、ANとK-COO⁻の関係を図 3.8(B)に示すが、サイト密度と同様の傾向を示す。Log₁₀ K-COO⁻は値が正に近い程、反応量が大きくなることからサイト密度が大きい程、電離して生じる [-COO⁻] は増加する。ANとサイト密度及びlog₁₀ K-COO⁻は同様の傾向をとることから、どちらもカルボキシル基の電離反応を定量していると示唆される。このような関係性からANの値によっておよそのサイト密度及び平衡定数（K-COO⁻）を指数近似曲線より推測することが可能である。

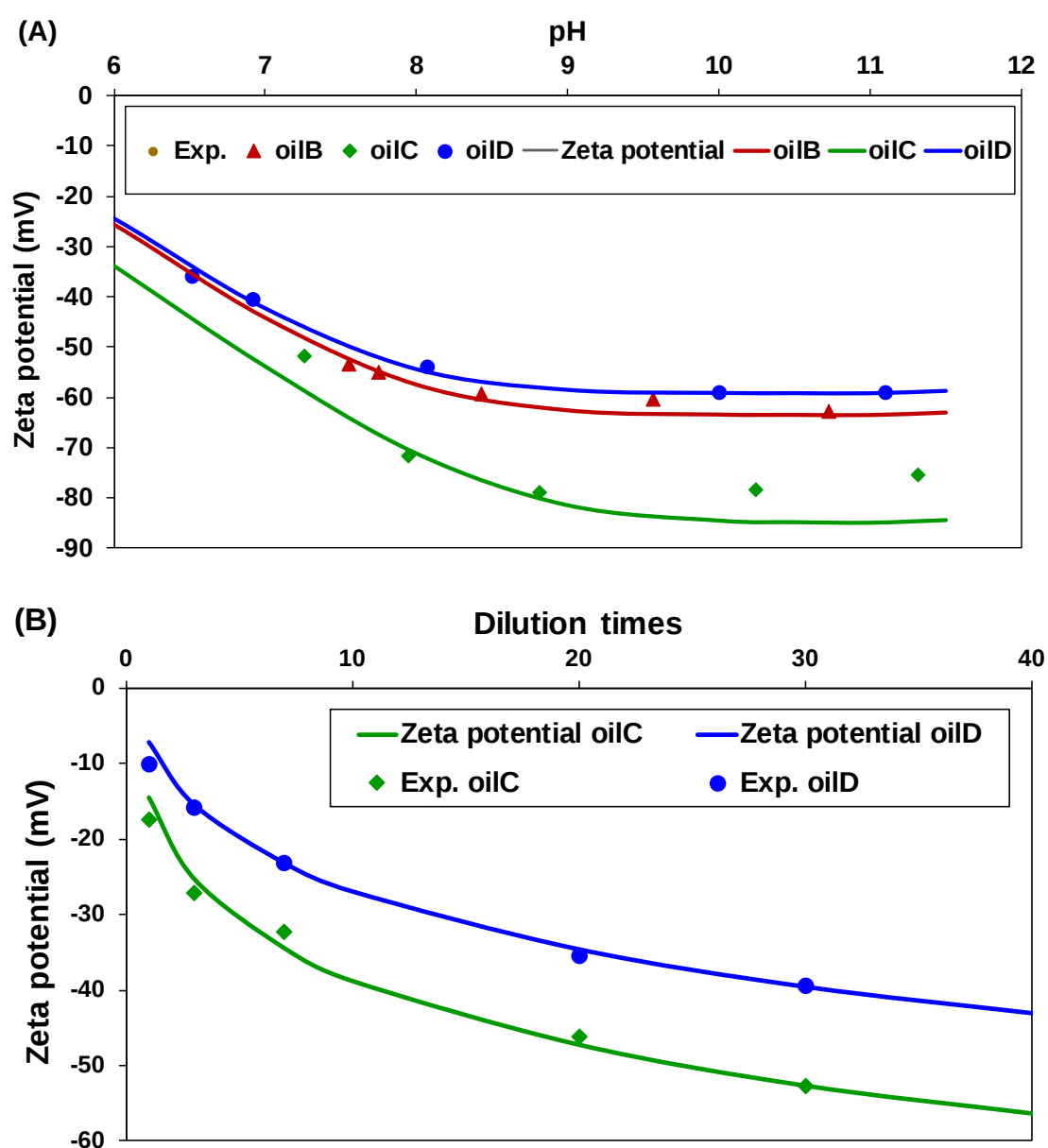


図 3.7 ゼータ電位の数値計算結果と実験結果の比較 ((A)原油 4 種、(B)SW)

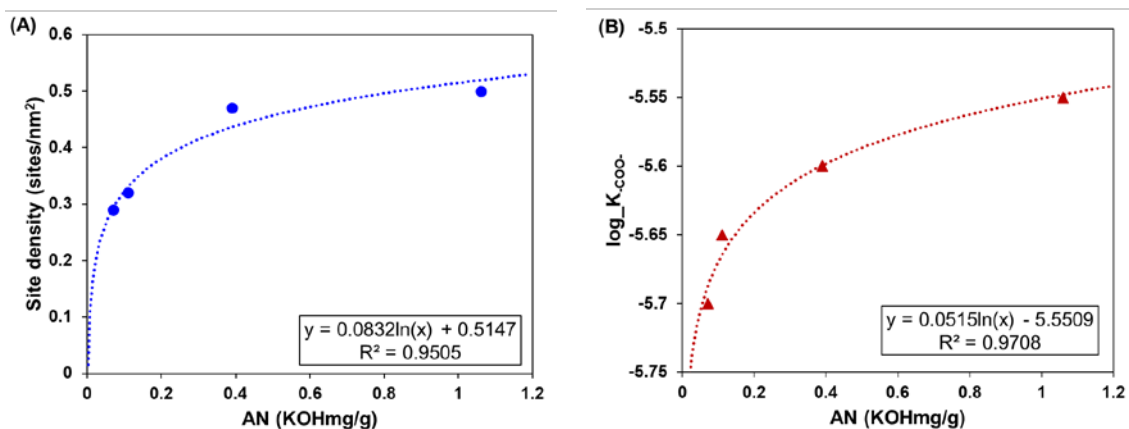


図 3.8 数値シミュレーション結果と実験結果の比較 ((A)AN 対サイト密度、(B) AN 対 K-COO^-)

AN と界面反応の相互関係による影響に関して表面錯体モデル結果を用いて原油－海水界面の表面種濃度変化から検討した。カルボキシル基の電離反応については先に述べたように pH が高くなるにつれて電離が進行し、 $[-\text{COO}^-]$ が増加することが確認できる (図 3.9(A))。AN が高い程、電離する濃度は増加する、すなわち脱プロトン化反応が進行することを表す。pH が高くなるにつれて増加幅は小さくなるため pH=10 付近ではほぼ完全電離していることを示唆しており、実際モデル計算結果は pH=10 において 98%程度電離している結果を示す。脱プロトン化反応により $-\text{COOH}$ 表面濃度は低下し、 $\text{pH}>10$ では表面種として存在しなくなる。同様にカルシウム、マグネシウム吸着と AN の相互関係をカルシウム及びマグネシウム添加量変化より検討した。AN が 0.4 $[\text{KOHmg/g}]$ 以下においてカルシウム吸着量はカルシウム溶存濃度によらずほとんど変わらないが、0.4

$[\text{KOHmg/g}]$ より大きくなるとカルシウム溶存濃度が高い程、吸着量は多くなる傾向を示す (図 3.9(B))。マグネシウム添加系においてもカルシウムと同様の傾向を示した。これより、2価カチオンの吸着は溶存濃度が高く、AN が高い程、増加する。ゆえに表面電荷及びゼータ電位は正の方向に大きくなると考えられる。

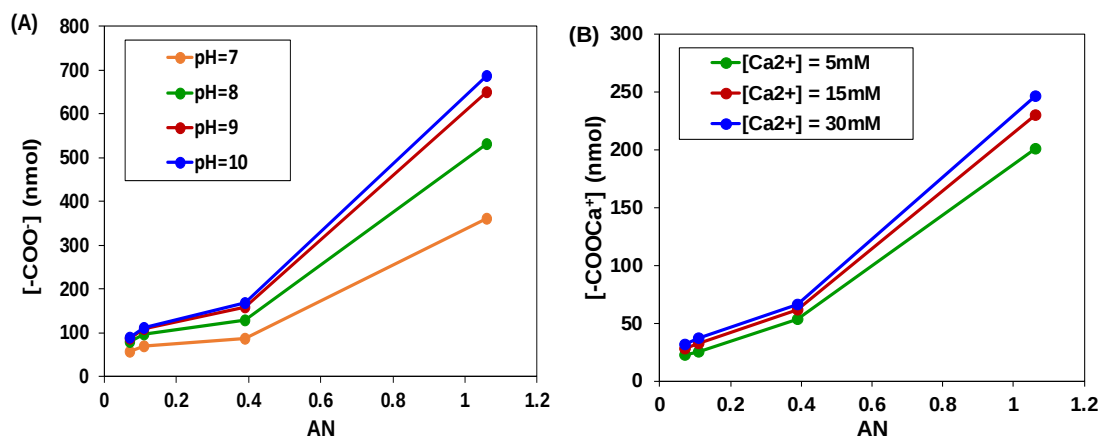


図 3.9 AN 対カルボキシル基 ((A)pH 依存性、(B) Ca^{2+} 濃度依存性)

3. 5 まとめ

提案されている表面錯体電気三重層モデルを用いて原油－海水界面におけるゼータ電位を予測可能なモデルを構築した。AN の異なる 4 種の原油に対してモデルの構築を行い、AN が原油の回収に及ぼす影響あるいは効果の評価を行った。表面錯体モデル結果より AN と原油－海水界面反応の相互関係が静電的特性やゼータ電位に影響を及ぼすことを確認できた。AN はサイト密度及び平衡定数 ($K\text{-COO}^-$) と正の相関がある。この 3 つの値は、全てカルボキシル基の反応量と関係していることより AN から原油のサイト密度及び $K\text{-COO}^-$ を推測することが可能である。また、AN が高い程、脱プロトン化による電離及び 2 価カチオンの吸着量が大きくなる。脱プロトン化による電離反応は pH が高い程促進されるが、反応量は AN に依存して増加する。2 価カチオンの溶存濃度が高い程、吸着量は大きくなるが、AN による変化の方が大きい。これよりカルシウム、マグネシウム吸着は 2 価カチオンの溶存濃度よりも AN に依存していると考えられる。ゆえに、AN に依存して反応量が変化するので AN の高い原油の方が塩分濃度によるゼータ電位の変化量が大きくなると示唆される。

3. 6 参考文献

- [1] N. Morrow and J. Buckley, "Improved Oil Recovery by Low-Salinity Waterflooding," *J. Pet. Technol.*, vol. 63, no. 05, pp. 106–112, 2011.
- [2] W. Alameri, T. W. Teklu, R. M. Graves, H. Kazemi, and A. M. AlSumaiti, "Wettability Alteration During Low-Salinity Waterflooding in Carbonate Reservoir Cores," in *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*, 2014.
- [3] M. D. McMillan, H. Rahnema, J. Romiluy, and F. J. Kitty, "Effect of exposure time and crude oil composition on low-salinity water flooding," *Fuel*, vol. 185, pp. 263–272, 2016.
- [4] T. Austad, S. F. Shariatpanahi, S. Strand, C. J. J. Black, and K. J. Webb, "Conditions for a low-salinity Enhanced Oil Recovery (EOR) effect in carbonate oil reservoirs," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 1, pp. 569–575, 2012.
- [5] M. Derkani, A. Fletcher, W. Abdallah, B. Sauerer, J. Anderson, and Z. Zhang, "Low Salinity Waterflooding in Carbonate Reservoirs: Review of Interfacial Mechanisms," *Colloids and Interfaces*, vol. 2, no. 2, p. 20, 2018.
- [6] D. A. Afekare and M. Radonjic, "From Mineral Surfaces and Coreflood Experiments to Reservoir Implementations: Comprehensive Review of Low-Salinity Water Flooding (LSWF)," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 12, pp. 13043–13062, 2017.
- [7] M. A. Sohal, G. Thyne, and E. G. Sogaard, "Review of Recovery Mechanisms of Ionically Modified Waterflood in Carbonate Reservoirs," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 3, pp. 1904–1914, 2016.
- [8] J. J. Sheng, "Critical review of low-salinity waterflooding," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 120, pp. 216–224, 2014.
- [9] E. W. Al-Shalabi and K. Sepehrnoori, "A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 139, pp. 137–161, 2016.
- [10] T. Austad, A. Rezaeidoust, and T. Puntervold, "Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs," *Soc. Pet. Eng.*, 2010.
- [11] M. D. Jackson, J. Vinogradov, G. Hamon, and M. Chamerois, "Evidence, mechanisms and improved understanding of controlled salinity waterflooding part 1: Sandstones," *Fuel*, vol. 185, pp. 772–793, 2016.
- [12] H. Tian and M. Wang, "Electrokinetic mechanism of wettability alternation at oil-water-rock interface," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 72, no. 6, pp. 369–391, 2018.
- [13] H. Mahani *et al.*, "Insights into the Impact of Temperature on the Wettability Alteration by Low Salinity in Carbonate Rocks," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 8, pp. 7839–7853, 2017.
- [14] P. C. Myint and A. Firoozabadi, "Thin liquid films in improved oil recovery from low-salinity

- brine,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2015.
- [15] P. Purswani, M. S. Tawfik, and Z. T. Karpyn, “Factors and Mechanisms Governing Wettability Alteration by Chemically Tuned Waterflooding: A Review,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 8, pp. 7734–7745, 2017.
 - [16] Z. Hua, M. Li, X. Ni, H. Wang, Z. Yang, and M. Lin, “Effect of injection brine composition on wettability and oil recovery in sandstone reservoirs,” *Fuel*, vol. 182, pp. 687–695, 2016.
 - [17] A. N. Awolayo, H. K. Sarma, and L. X. Nghiem, “Modeling the characteristic thermodynamic interplay between potential determining ions during brine-dependent recovery process in carbonate rocks,” *Fuel*, vol. 224, no. November 2017, pp. 701–717, 2018.
 - [18] M. D. Jackson, D. Al-Mahrouqi, and J. Vinogradov, “Zeta potential in oil-water-carbonate systems and its impact on oil recovery during controlled salinity water-flooding,” *Sci. Rep.*, 2016.
 - [19] Q. Xie, A. Saeedi, E. Pooryousefy, and Y. Liu, “Extended DLVO-based estimates of surface force in low salinity water flooding,” *J. Mol. Liq.*, vol. 221, pp. 658–665, 2016.
 - [20] H. Ding and S. Rahman, “Experimental and theoretical study of wettability alteration during low salinity water flooding-an state of the art review,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 520, pp. 622–639, May 2017.
 - [21] S. Takahashi and A. R. Kavscek, “Wettability estimation of low-permeability, siliceous shale using surface forces,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 75, no. 1–2, pp. 33–43, 2010.
 - [22] P. V. Brady and J. L. Krumhansl, “A surface complexation model of oil-brine-sandstone interfaces at 100°C: Low salinity waterflooding,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 81, pp. 171–176, 2012.
 - [23] Q. Xie, Y. Chen, L. You, M. M. Hossain, and A. Saeedi, “Drivers of wettability alteration for oil/brine/kaolinite system: Implications for hydraulic fracturing fluids uptake in shale rocks,” *Energies*, vol. 11, no. 7, pp. 1–13, 2018.
 - [24] Y. Chen, Q. Xie, A. Sari, P. V. Brady, and A. Saeedi, “Oil/water/rock wettability: Influencing factors and implications for low salinity water flooding in carbonate reservoirs,” *Fuel*, vol. 215, no. October 2017, pp. 171–177, 2018.
 - [25] P. Mwangi, P. V. Brady, M. Radonjic, and G. Thyne, “The effect of organic acids on wettability of sandstone and carbonate rocks,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 165, pp. 428–435, Jun. 2018.
 - [26] N. J. Hadia, T. Hansen, M. T. Tweheyo, and O. Torsæter, “Influence of crude oil components on recovery by high and low salinity waterflooding,” *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 4328–4335, 2012.
 - [27] G. Garcia-Olvera, T. M. Reilly, T. E. Lehmann, and V. Alvarado, “Effects of asphaltenes and organic acids on crude oil-brine interfacial visco-elasticity and oil recovery in low-salinity waterflooding,” *Fuel*, vol. 185, pp. 151–163, Dec. 2016.
 - [28] M. Takeya, M. Shimokawara, Y. Elakneswaran, T. Nawa, and S. Takahashi, “Predicting the electrokinetic properties of the crude oil/brine interface for enhanced oil recovery in low salinity

- water flooding,” *Fuel*, vol. 235, no. March 2018, pp. 822–831, 2019.
- [29] B. D. L. Parkhurst and C. a J. Appelo, “User’s Guide To PHREEQC (version 2) — a Computer Program for Speciation, and Inverse Geochemical Calculations,” *Exch. Organ. Behav. Teach. J.*, vol. D, no. Version 2, p. 326, 1999.
 - [30] J. S. Buckley, K. Takamura, and N. R. Morrow, “Influence of Electrical Surface Charges on the Wetting Properties of Crude Oils,” *SPE Reserv. Eng.*, vol. 4, no. 03, pp. 332–340, 1989.
 - [31] Q. Xie, Y. Liu, J. Wu, and Q. Liu, “Ions tuning water flooding experiments and interpretation by thermodynamics of wettability,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 124, pp. 350–358, 2014.
 - [32] T. Hiemstra and M. Wolthers, “A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 179, no. 179, pp. 488–508, 1996.
 - [33] R. Rahnemaie, T. Hiemstra, and W. H. Van Riemsdijk, “A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 293, no. 2, pp. 312–321, 2006.
 - [34] A. B. Andrews *et al.*, “Molecular orientation of asphaltenes and PAH model compounds in langmuir-blodgett films using sum frequency generation spectroscopy,” *Langmuir*, vol. 27, no. 10, pp. 6049–6058, May 2011.
 - [35] Y. Ruiz-Morales and O. C. Mullins, “Coarse-grained molecular simulations to investigate asphaltenes at the oil-water interface,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 3, pp. 1597–1609, 2015.
 - [36] M. Kunieda *et al.*, “Self-accumulation of aromatics at the oil-water interface through weak hydrogen bonding,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 51, pp. 18281–18286, Dec. 2010.
 - [37] C. Qiao, R. Johns, and L. Li, “Modeling Low-Salinity Waterflooding in Chalk and Limestone Reservoirs,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 2, pp. 884–895, 2016.
 - [38] P. V. Brady, N. R. Morrow, A. Fogden, V. Deniz, N. Loahardjo, and A. Winoto, “Electrostatics and the low salinity effect in sandstone reservoirs,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 2, pp. 666–677, 2015.
 - [39] A. A. Eftekhari, K. Thomsen, E. H. Stenby, and H. M. Nick, “Thermodynamic Analysis of Chalk-Brine-Oil Interactions,” *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 11, pp. 11773–11782, 2017.
 - [40] C. Qiao, L. Li, R. T. Johns, and J. Xu, “A Mechanistic Model for Wettability Alteration by Chemically Tuned Waterflooding in Carbonate Reservoirs,” *SPE J.*, no. August, p. 17, 2015.
 - [41] Y. Elakneswaran, M. Shimokawara, T. Nawa, and S. Takahashi, “Surface Complexation and Equilibrium Modelling for Low Salinity Waterflooding in Sandstone Reservoirs,” *SPE Abu Dhabi Int. Pet. Exhib. Conf.*, 2017.
 - [42] F. Yang, W. Wu, S. Chen, and W. Gan, “The ionic strength dependent zeta potential at the surface of hexadecane droplets in water and the corresponding interfacial adsorption of surfactants,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 3, pp. 638–646, 2017.

第4章 岩石の溶解に伴う貯留層特性の評価

第4章

本章では炭酸塩岩を対象に炭酸水圧入法を適用した際の岩石 - 炭酸水間における界面現象を模擬するための岩石コアを用いた流動試験を実施し、実験結果を再現するため岩石と流体間の熱力学的平衡モデルを考慮した化学反応 - 移動モデルを作成し実験結果との比較を行った。

4. 1 はじめに

二酸化炭素 (CO_2) の圧入は、温室効果ガスの一つである CO_2 の削減による石油回収の改善だけでなく、環境保護のため有用な EOR 技術である[1、2]。 CO_2 圧入において重要な点は CO_2 と油が混和状態を形成し油の局所的な置換を促進することである[3、4]。 また、圧入するガスは密度が低いため重力による分離が生じることにより掃攻効率が比較的低くなるため掃攻効率を改善する必要もある[5]。 掃攻効率を改善するための手法として貯留層に水と CO_2 を交互に圧入する方法 (WAG CO_2) がよく適用されている[6, 7]。 WAG において CO_2 は油に溶解して混和状態を形成するだけでなく水相へ溶解することにより二酸化炭素飽和水 (carbonated water) が生成されることになる。

炭酸水圧入もまた EOR 技術として認識されており、1940 年代からさまざまな実験室規模による研究が行われてきた[8-12]。 サンドバックを用いたコア流動試験を Menteclair Research が実施した結果、炭酸水が圧入された場合では残留油が 15%減少したことが実証された[8]。 また新たにサンプリングされた岩石コアを用いたコア流動試験を実施したところ、炭酸水圧入後の残留油飽和率は通常の水圧入を行った場合と比較して 2~26%減少した。 Johnson ら[9]がサンドバックを用いた三次回収モードを用いた炭酸水圧入を行ったところ油回収率は 15~25%増加することが確認された。 Martin は炭酸水を使用した実験を行った結果 12%の油回収率の増加を確認した[10]。 彼らはまた炭酸水の炭酸化レベルと原油の API 比重における油回収率の影響を調べた。 Holm は炭酸水と CO_2 を用いたコア流動実験を実施し、炭酸水を圧入することにより通常の水圧入法と比較した 20%の増油効果があることを確認した[11]。 Dong らは蒸留水と蒸留水に炭酸水を添加した炭酸化蒸留水を用いたサンドバックの流動試験を実施し、同じ量の圧入を行った場合蒸留水より炭酸化蒸留水の方が油の移動を促進することにより油の回収率が上がることを確認した[12]。

K&S プロジェクトと呼ばれる炭酸水圧入の最初の商業的なフィールド適用は 1958 年に実施された[13-16]。 K&A プロジェクトはオクラホマ州 Bartlesville の北側 10 マイルの場所において、35 個の圧入井と 24 個の生産井の 5 スポットパターンで実施された。 目標の貯留層は深度が 1250 フィートの Pennsylvanian 時代の Bartlesville 砂層だった。 1953 年に少量

の水圧入を開始し、水圧入と炭酸水圧入はそれぞれ 1958 年 2 月と 4 月に開始された。商業生産を開始する前に従来の水圧入法と炭酸水圧入法の試験が行われた。水圧入における残留油飽和率は 21.4%であったが、炭酸水圧入により 11.4%まで減少した。炭酸水を圧入したフィールド試験では圧入性が向上し生産のピークは 73,000bbl/月に達した。他の炭酸水圧入のフィールド適用は 1961 年に開始された Domes Unit がある[17]。水圧入段階において 1,225,000bbl の油生産量があったところへ水と液化炭酸ガスを別々に圧入し貯留層内に入る前の井戸元で混合させる方式をとった。圧入された炭酸水の量は細孔容積の 3 分の 1 と推定され、流体の生産速度は上昇し圧入から約 8 か月後に最大値に達した。また圧入の 4 か月後に油の生産量が最大となった。

多くの研究者が炭酸水圧入のメカニズムを研究し、増進回収に貢献している。Nebbers は Buckley-Leverett の流動モデルを用い油の粘性低下ならびに油のスウェリングの影響を考慮した油回収量の計算手法を提案した[18]。また Pope は炭酸水圧入における Buckley-Leverett の解を示し、油相および水相における CO_2 濃度の比から相対浸透率曲線を評価し水飽和率分布を得た[19]。また Sohrabi らは実験結果から油のスウェリングならびに粘性低下により CO_2 の溶解が起こり、また油相へ CO_2 が溶解することにより油相から溶解していたガスが遊離することにより岩石の濡れ性が変化することが主なメカニズムであるとした[20]。Sayegh らは Cardium 層から取得した砂岩を用いた炭酸水圧入試験を実施し、浸透率が初期から徐々に 70-85%まで増加することを確認した。さらに、顕微鏡観察から微細粒子の移動が生じることにより浸透性が低下することを示した[21]。また Klause らは Beaverhill Lake cores (Limestone) を用いた炭酸水圧入試験を実施し、浸透性の変化を評価したところ、浸透性が増加するケースと減少するケースの 2 種類があった[22]。顕微鏡観察を通して、浸透性を増加させる溶解は浸食により引き起こされ、浸透性の低下は浸漬中に微粒子が移動することにより生じることが分かった。しかしながら、これらの実験に使用した岩石試料は掘削泥酔の影響を受けている可能性がある。Nunez らはドロマイトに炭酸水を圧入する実験を行ったところ、岩石の溶解ならびに析出により浸透率は低下するものの孔隙率は増加する傾向が確認された。炭酸水の圧入において岩石と炭酸水の相互作用を考慮する必要があるものの、その相互作用については明確にされていない。

炭酸水は水溶液の pH を低下するため、主にカルサイトおよびドロマイトから構成される炭酸沿岸を溶解する可能性がある。また炭酸塩岩は炭酸水の存在下において溶解と沈殿を生じることにより、炭酸塩岩中の流動に影響を与える可能性がある。

本章では炭酸水圧入時の岩石-炭酸水間の相互作用を明確にすることを目的として、孔隙中の油の存在有無やエイジング、蒸留水の作製法等を考慮したコア流動試験を実施した。またコア内で生じる現象としてイオン交換に着目し、PHREEQC を用いた溶解モデルを作成

し数値シミュレーションを実施し実験結果との比較を行った。

4. 2 実験試料および方法

4. 2. 1 実験試料

実験には日本で採取された炭酸塩岩の露頭サンプルを使用した。使用したサンプルの成分はカルサイトで中東の炭酸塩岩油田と同様の続成作用を受けている。コアサンプルは約 1.5 インチ (38mm) 長さ約 60mm の大きさに成形した。表 4.1 に岩石の特性を示す。孔隙率は 12-18% で、浸透率は 12-100md である。

表 4.1 岩石物性

Sample ID	Diameter [cm]	Length [cm]	Dry weight [g]	Grain density [g/cm ³]	Pore volume [cm ³]	Porosity [%]	Air permeability [md]
No. 1	3.798	6.072	156.4	2.72	11.3	16.4	16.1
No. 2	3.801	6.079	161.8	2.69	8.83	12.8	21.6
No. 3	3.797	5.895	152.0	2.70	10.5	15.8	12.9
No. 4	3.797	5.869	146.6	2.70	12.2	18.4	99.8
No. 5	3.796	6.036	151.6	2.69	12.0	17.6	25.4

炭酸水は蒸留水より東南アジアの代表的な海水を模して人工の海水を作成し、二酸化炭素を 25°C、80psig で人工海水にバブリングして作成した。測定された pH は 4 ~ 6 を示す。表 4.2 に今回作成した海水の成分を示す。また使用した原油は 30API 比重である。

表 4.2 海水のイオン濃度 (単位: mg/L)

Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
11300	1100	440	540	19000	2700	120

4. 2. 2 実験方法

図 4.1 にコア掃攻実験装置を示す。実験装置は主にコアホルダー、実験系の圧力を保持す

る Back Pressure Regulator (BPR)、蒸留水、原油、炭酸水を充填する圧力容器、排出流体の計量装置で構成される。コアホルダーは Hustler タイプを使用し、コア岩石をコアホルダー内に設置するとともに封圧を 1,500psig にして、コアの有効圧力を 500psig に調整した。また、コアホルダーを 30°Cの温度で保持して実験を実施した。

初めに、蒸留水を圧入しコアの孔隙を水で満たした。原油の有無、岩石の濡れ性の違い、炭酸水の影響、人工海水の影響を調べるために下記の 5 つの条件で実験を行った。

- ① ケース 1：蒸留水で満たされたコアに炭酸水を圧入
- ② ケース 2：原油で初期水飽和率の状態にする。蒸留水で原油を回収した後、炭酸水を圧入。
- ③ ケース 3：原油で初期水飽和率の状態にしてから、コアを親油性にするため、圧力 500psig、温度 30°Cで 7 日間エイジング実施。エイジングした後、ケース 2 と同様に蒸留水を圧入、その後炭酸水を圧入。
- ④ ケース 4：ケース 3 と同様の手順でエイジングを実施した後、炭酸水を圧入しコア両端の差圧が安定してから 20 孔隙体積分をさらに圧入。
- ⑤ ケース 5：圧入手順はケース 2 と同様であるが、人工海水で作製した炭酸水を使用。

すべてのケースの排出液を回収して、溶液中の陽イオンを定量するため、排出流体を 10mL おきにサンプリングし ICP-MS による分析を行った。実験終了後のコアは溶剤で清浄した後、乾燥させた。乾燥したコアを用いて、孔隙率と空気浸透率を測定し、実験前と実験後の変化について調べた。実験手順を表 4.3 に示す。

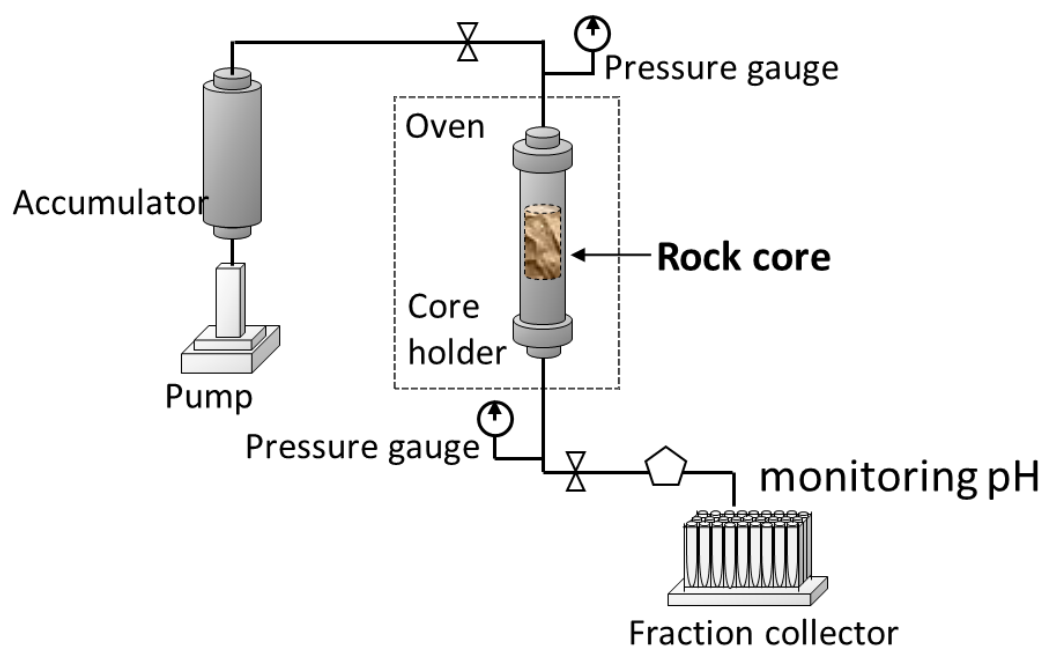


図 4.1 実験装置図

表 4.3 実験手順のまとめ

Case No.	Initial condition	Aging	First injectant	Second injectant	Recovery
Case 1 (without oil)	Sw = 100%	n/a	Carbonated water	n/a	n/a
Case 2	Swi	n/a	Distilled water	Carbonated water	68%
Case 3	Swi	Yes	Distilled water	Carbonated water	55%
Case 4	Swi	Yes	Carbonated water	n/a	41%
Case 5	Swi	n/a	Sea Water	Carbonated water /SW	63%

4. 3 数値シミュレーションモデル

岩石に炭酸水を圧入する過程において、移流条件下での炭酸水と岩石の相互作用である岩石の溶解および析出およびそのイオン種を推測するため地化学シミュレーションコードである PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) を使用した。シミュレーションコードの

詳細は Appelo and Postma(2009), Kari et al. (2013), Elakneswaran et al. (2010)にも述べられているが、本研究で重要な支配方程式について簡単に述べる。

(1) 相平衡

炭酸塩岩鉱物は熱力学平衡を満たすために溶液と反応する。反応式を以下に示す。

$$K_p = \prod_i (\gamma_i c_i)^{n_{i,p}} \quad (\text{式 4.1})$$

ここで K_p は p 相の熱力学的平衡定数、 γ_i はイオン種 i の活動量、 c_i はイオン種 i の濃度 (mol/L)、 $n_{i,p}$ は p 相のイオン種 i の化学量である。活動量 γ_i は下記の式で与えられる拡張 Debye-Hückel の式で計算する。

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + b_i I \quad (\text{式 4.2})$$

ここで A と B は温度依存の定数、 a_i と b_i はイオンに特化したフィッティングパラメータである。イオン強度 I は下記のように評価される。

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (\text{式 4.3})$$

ここで z_i は溶液中のイオン種 i の価数、n は溶液中のイオン種 i の総数である。鉱物は平衡定数、エンタルピーに基づく化学反応で表現され、ある温度 T(K) の熱力学的定数の K_p は以下の式で表現される。

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_r^0}{RT}\right) \quad (\text{式 4.4})$$

ここで $\Delta_r G_r^0$ は反応の標準ギブスエネルギー、T は温度 (K)、R はガス定数 (8.31451 J/(mol K)) である。反応の標準ギブスエネルギーは以下の式で与えられる。

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_{T, \text{products}}^0 - \sum \Delta_f G_{T, \text{reactants}}^0 \quad (\text{式 4.5})$$

ここで $\Delta_f G_T^0$ は温度 T (K) におけるギブス自由エネルギーである。表 4.4 に本研究に使用した相平衡を決定する鉱物の溶解反応のパラメータを示す。

表 4.4 シミュレーションに用いた熱力学物性値

Phase	Reactions	$\log K_p$ at 25 °C	$\Delta_r H^0$
Calcite	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-8.48	-2.297

PHREEQC の相平衡モジュール（キーワード：EQUILIBRIUM_PHASE）の入力パラメータは溶解反応、平衡定数、反応の標準熱によって定義される相の種類、飽和インデックスおよび鉱物の量に分けられる。

（２）移流項

炭酸塩岩層での溶液の流れは PHREEQC で移流反応方程式によってモデル化される。支配方程式を以下に示す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{式 4.6})$$

ここで C は水中のイオン濃度 (mol/kgw)、 t は時間 (s)、 v は孔隙中の流体速度 (m/s)、 x は距離 (m)、 q は固体相の濃度 (mol/kgw) である。右辺の第 1 項は移流による流れ、第 2 項は反応による固体相の濃度変化を示す。移流と化学反応は各タイムステップで計算する。移流による流れは、PHREEQC 中のモデル（キーワード：ADVECTION）を使用する。本シミュレーションコードではセル数およびシフト数が必要で、シフト数は総計算時間とタイムステップから計算される。炭酸塩岩は一次元で表現され、各セル長さは総長さからセル数で割って算出され、熱力学的平衡計算のために各セルに同じ溶液と鉱物が割り当てられる（図 4.2）。

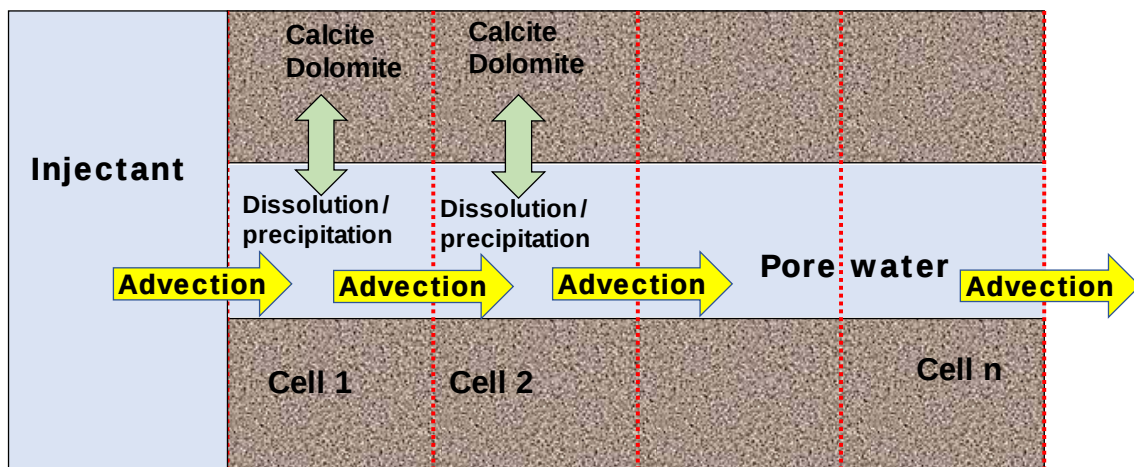


図 4.2 シミュレーションのプロセス図

4. 4 結果および考察

(1) ケース 1

pH4.0 の炭酸水を蒸留水で満たされた岩石コアに圧入した。測定された水の浸透率と圧入量の関係を図 4.3 (A)に示す。浸透率は 50PVI (Pore Volume Injected) まで徐々に 50md 程度に増加した後、70-80PVI までほぼ変化なく推移した。その後、80md まで増加した。排出液の pH はおおよそ 5.5 を示し、実験期間中は有意な変化は見られなかった。コア岩石中のカルサイトは圧入した低 pH の炭酸水により溶解したため、排出液の pH が増加しカルシウムイオンが検出された (図 4.3 (B))。実験開始後のカルシウム濃度は 350mg/L を示したが、150PVI 後の測定されたカルシウム濃度は 100-250mg/L となり、浸透率も安定した。カルサイトの溶出は孔隙率を増加させ、その結果浸透率も増加した。

相平衡と移流を考慮したシミュレーションモデルを用いて、PVI と排出液の各種濃度の関係を予測した。4.3 (B)に実験結果と予測結果の比較を示す。排出液の pH は実験値と予測値がほぼよく一致した。測定値のカルシウム濃度は実験中にばらつきがあるが、予測値では一定値であるが、実験値を合理的に再現できたと評価できる。

図 4.4 に実験前と実験後のコア岩石のある部分の SEM 画像を示す。実験前は大きな岩石粒子が岩石表面にはっきりと観察でき、大きな岩石粒子で構成される孔隙が確認できる。一方、実験後は大きな岩石粒子は確認できず、小さく不鮮明な孔隙となり、大きな岩石粒子の表面も滑らかな状態になった。これは炭酸水によってカルサイトが溶出したと推測され、排出液のカルシウムの濃度の上昇結果と整合している。

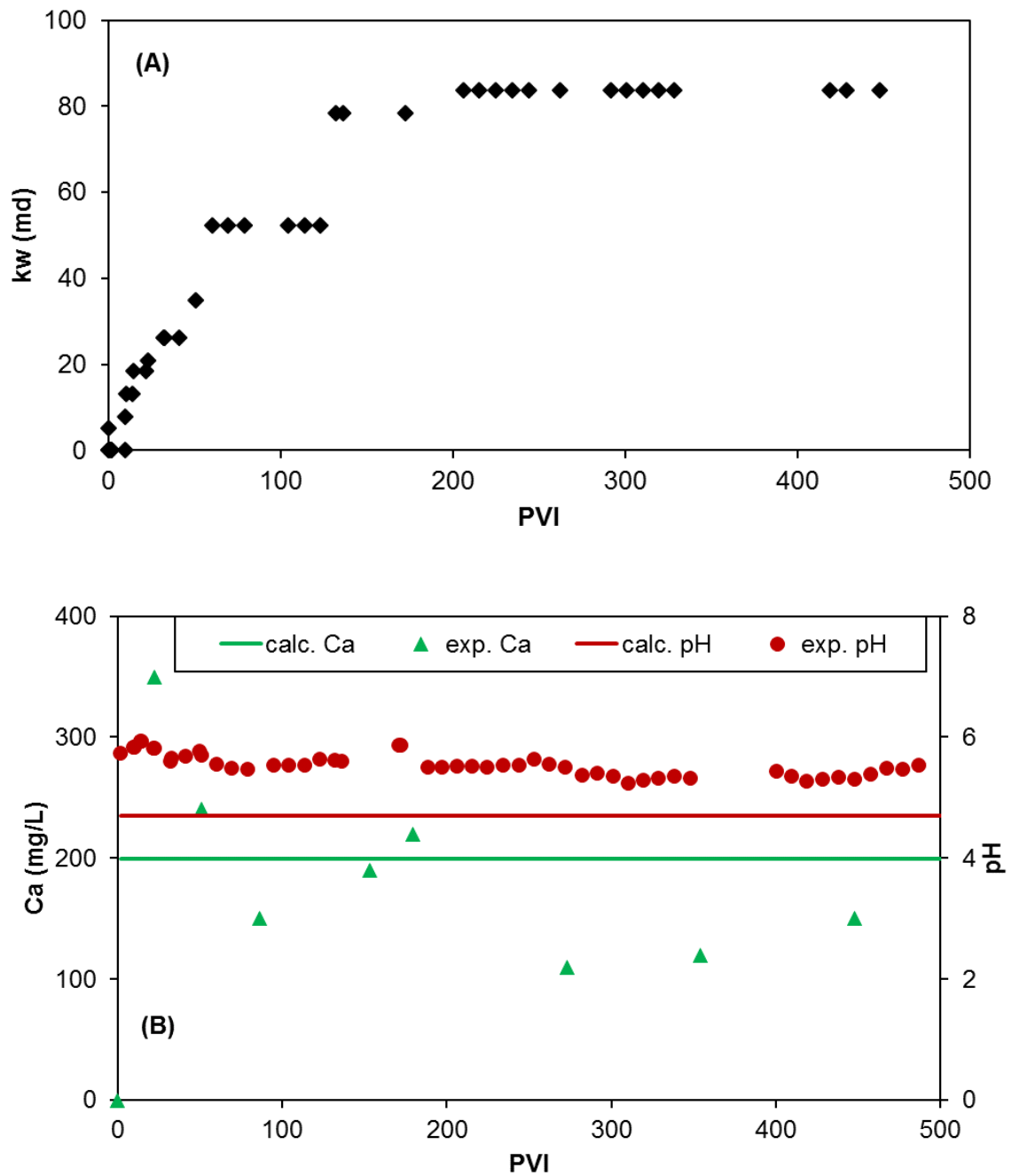


図 4.3 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値と予測値の比較 (ケース 1)

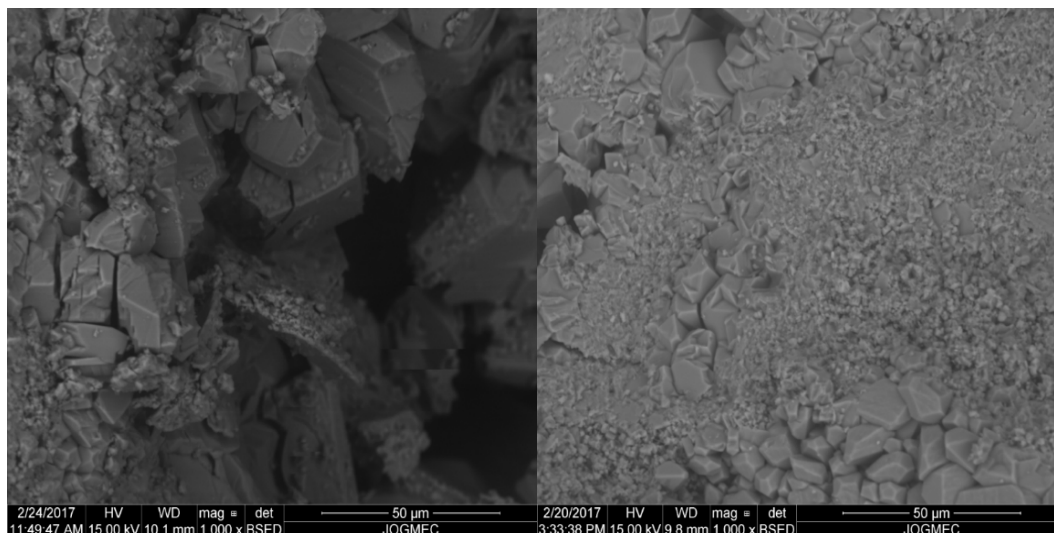


図 4.4 実験前（左）と実験後（右）の SEM 写真図（ケース 1）

（2）ケース 2

はじめに蒸留水でコア岩石の孔隙を満たした後、原油を圧入して、初期水飽和率の状態にした。その後、蒸留水を 130PVI 圧入した後、炭酸水を圧入した。図 4.5 に実験結果を示す。浸透率は実験中急激に変化した。蒸留水を圧入中の浸透率は 3md 程度と小さく、炭酸水を圧入すると 90md と徐々に増加した。ケース 2 はケース 1 よりも若干浸透率が高くなった。蒸留水圧入では、排出液中のカルサイトの濃度は炭酸水圧入と比較し、無視できるほど小さい（図 4.5(B)）。排出液の pH は 5.5 まで増加し、カルシウム濃度は 100-200mg/L に増加した。ケース 1 と同様シミュレーションにより、カルシウム濃度と pH を予測した。炭酸水圧入中の pH の予測は実験値と比較して、よく再現できていることを確認した。カルシウム濃度については、蒸留水を圧入しているときはよく再現できているが、炭酸水を圧入しているときは過少評価していることが分かった。本ケースにおける最終的回収率は 41% となった。

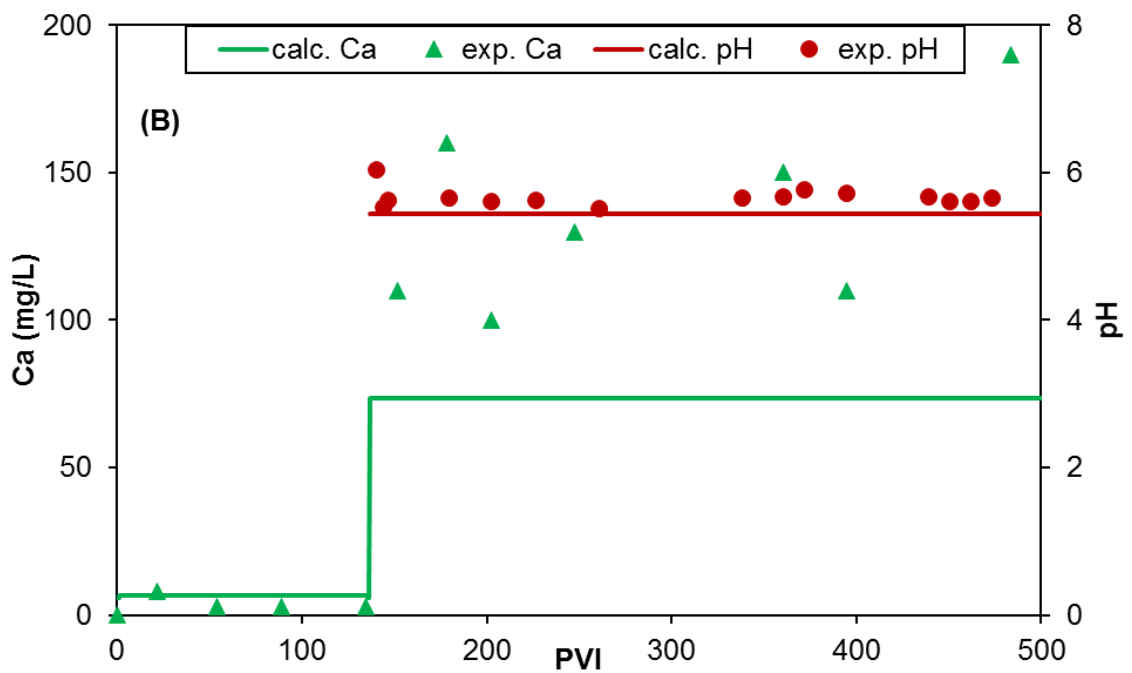
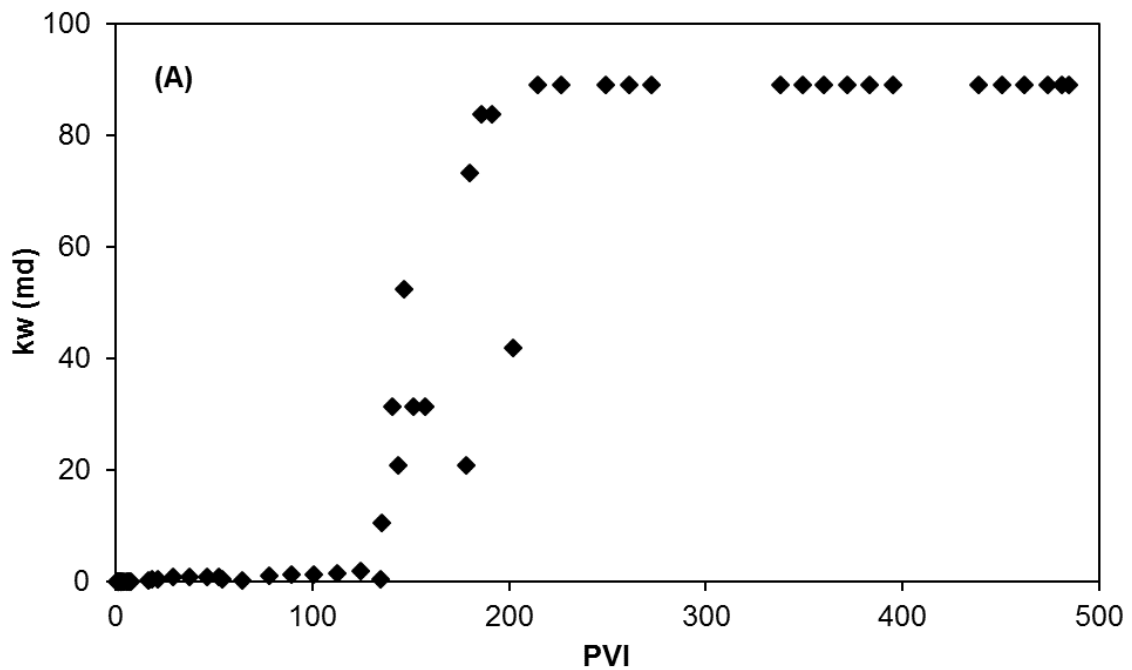
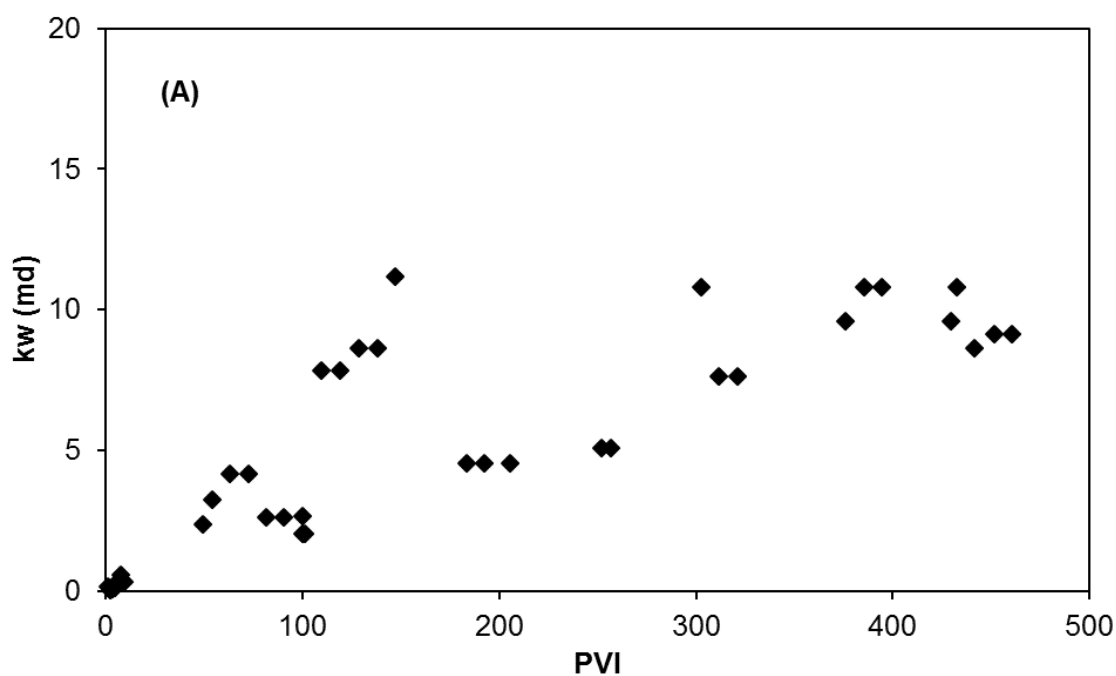


図 4.5 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値と予測値の比較 (ケース 2)

(3) ケース 3

ケース 2 に対して、エイジングの影響について調査した。実験条件はコア岩石を 7 日間

エイジングを施した以外はケース 2 と同様である。図 4.6 に蒸留水を 100PVI まで圧入した実験結果を示す。水浸透率は蒸留水を圧入している間およそ 3md を示す一方、炭酸水を圧入すると 10md に増加した。この浸透率はエイジングを実施しない場合の水浸透率と比較して極めて低い数値である。ケース 1、ケース 2 と比較して、大きな浸透率の変化は観察されなかった。カルシウム濃度と pH の変化をみると、エイジングを実施しないと親水性であるため圧入水は選択的に狭い経路を移動することによる岩石の溶解が起こり、結果的に水浸透率が増加した。一方、エイジングはカルサイトの溶解に顕著な影響を与えていない。ケース 3 の最終的な回収率は 55% であり、エイジングなしの条件よりも低い。排出液の pH およびカルシウム濃度は実験値と予測値は整合している。



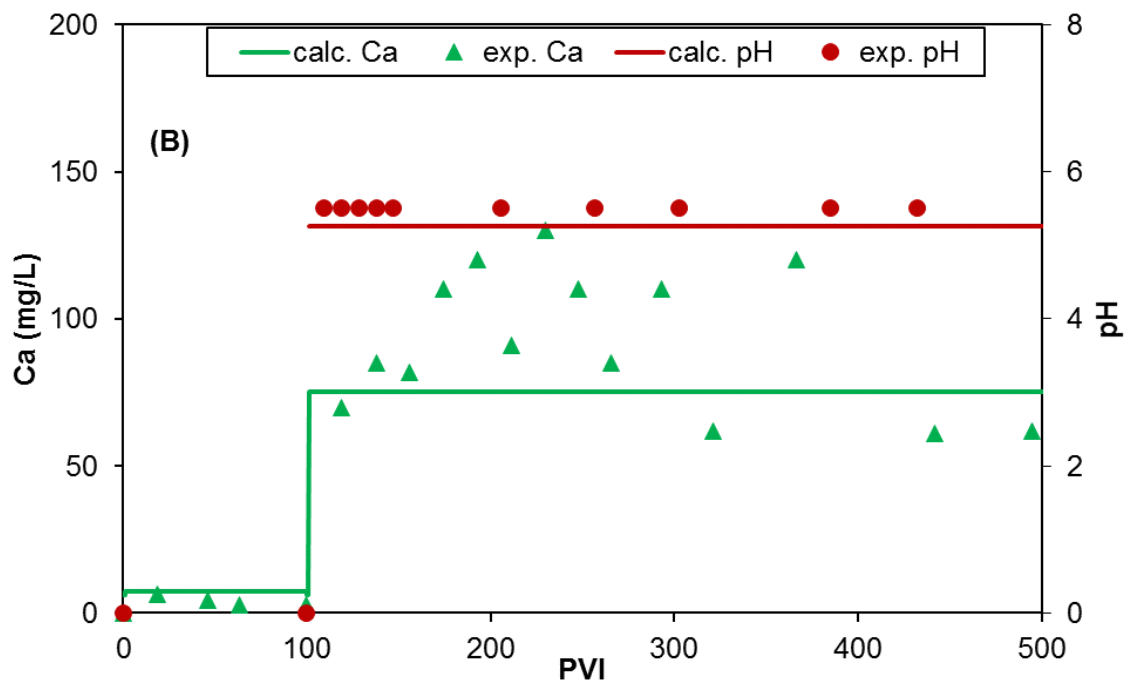


図 4.6 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値と予測値の比較 (ケース 3)

(4) ケース 4

岩石を初期水飽和率の状態にした後、エイジングを施して炭酸水を圧入した。図 4.7 に実験結果を示す。浸透率の実測値は 5-30md の間でばらついている。ケース 3 と同様にエイジングを行うことにより浸透率が減少することが確認された。排出液の pH 推移の実測値は一定値を示すが、カルシウムの濃度は徐々に増加し、80PVI で最大値を示す。その後、200PVI 以降カルシウム濃度は減少し、100mg/L の一定値を示す (図 4.7 (B))。カルシウム濃度と pH の予測値は実験値と一致しているものの、約 80PVI におけるカルシウム濃度の予測値は一部一致しなかった。炭酸水による回収率は 41% となった。これは一連の実験の中で最も低い値になった。

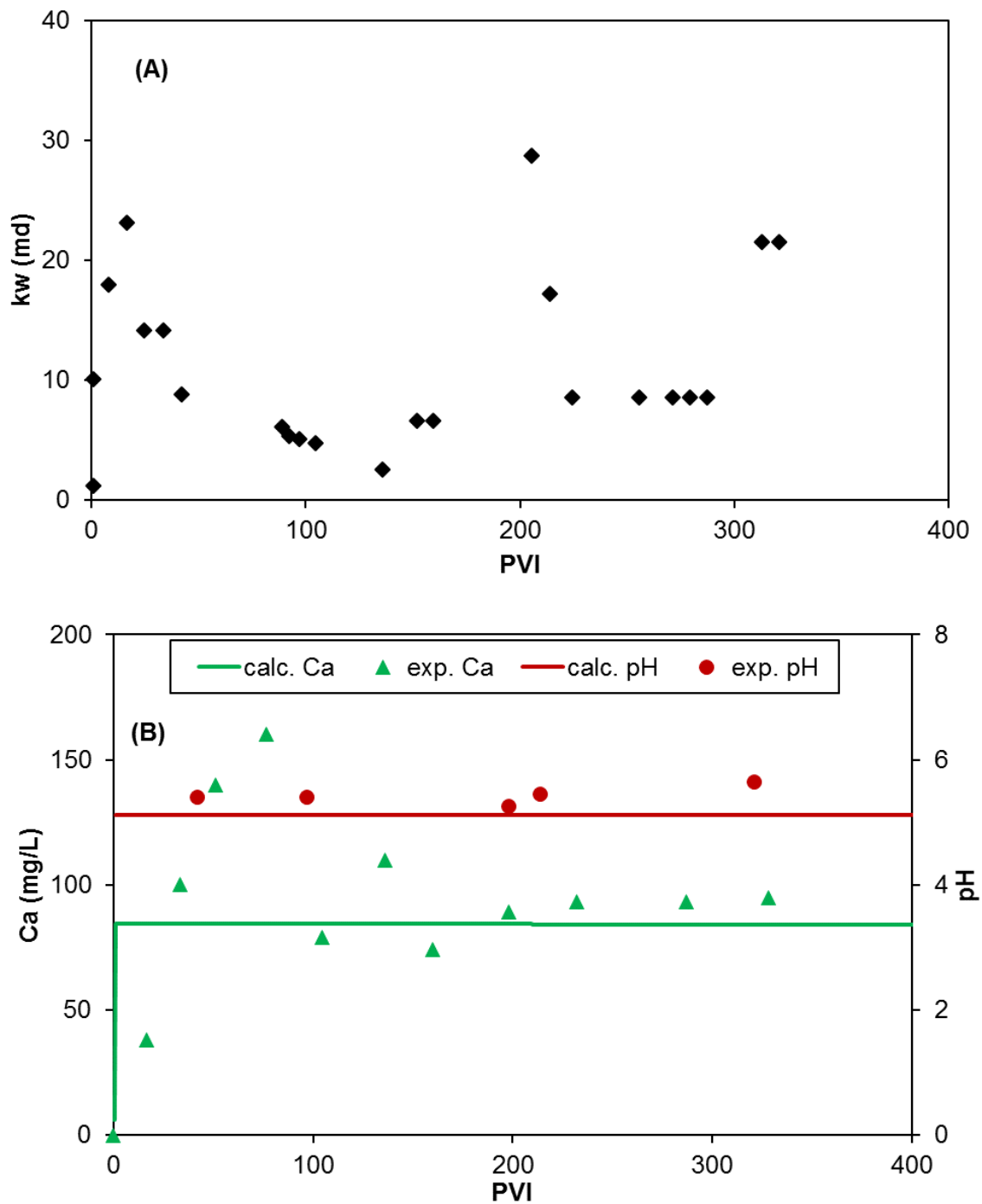


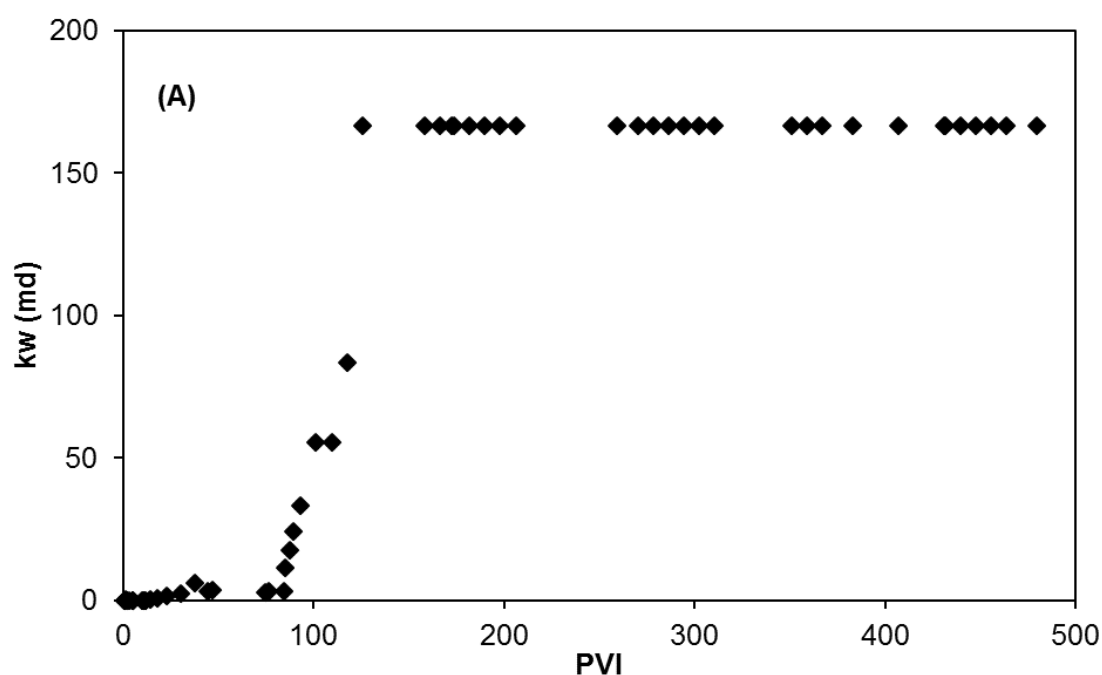
図 4.7 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値と予測値の比較 (ケース 4)

(5) ケース 5

海水を圧入した場合の影響について調べた。図 4.8 に実験結果を示す。海水を圧入した場

合、浸透率が極めて低く、海水の代わりに炭酸水で圧入した場合、浸透率は徐々に増加した。浸透率はケース 2 と同様の変化を示したが、他のケースと比較して、炭酸水によって顕著な浸透率の増加を示した。炭酸水の圧入はカルサイトに強い影響を与え、浸透率と排出液のイオンの濃度は急激に変化した。図 4.8 (B) に排出液の pH とカルシウムイオンの推移を示す。pH とカルシウムの濃度の予測値は実測値とよく一致した。高いカルシウム濃度は当初の海水の濃度とカルサイトから溶解したためである。カルシウムのばらつきはケース 2 と同様である。これはカルサイト溶解における初期の溶質の影響は無視できることを示す。海水で作製した炭酸水の場合、排出液の pH はおよそ 5 まで低下する。最終的な回収率はケース 2 と同程度の 63% となった。

様々な圧入流体によるコア掃攻実験は岩石の特性に影響を与える。表 4.5 にコア掃攻実験前後の岩石特性を示す。コア岩石の重量は減少し、孔隙率が増加する。明らかに、炭酸塩岩の溶解によることが分かる。ケース 1 と 2 でエイジングを行わない場合の孔隙率は 7-9% 増加した。一方、ケース 3 と 4 でエイジングを行った場合、孔隙率はおおよそ 2% 以下の増加である。エイジングを行わない場合、炭酸塩岩は孔隙中に原油の存在の有無によらず炭酸水により溶解することがわかった。エイジングにより岩石表面は原油で覆われ、そのため岩石表面との反応を抑制すると考えられる。コア掃攻実験後の空気浸透率はコア掃攻実験前よりも極めて高い。ケース 3 は実験前後の孔隙率の増加が一連の実験の中で一番少ないが、空気浸透率の増加が一番高い。



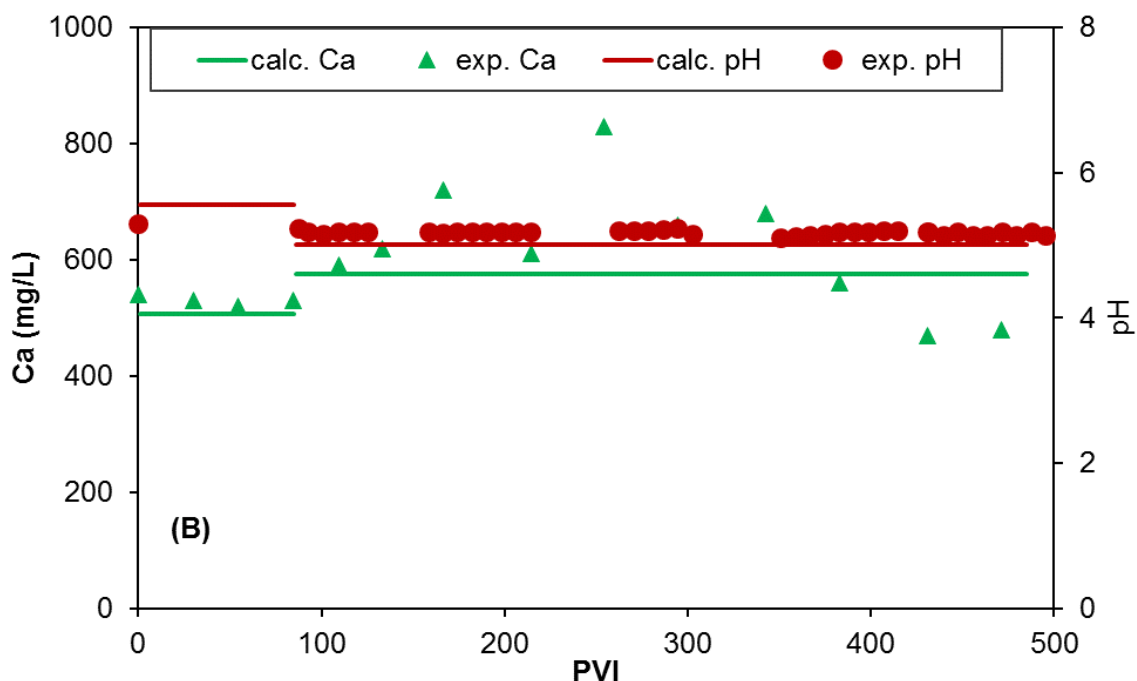


図 4.8 (A) 圧入体積に対する水浸透率の測定値、(B) カルシウム濃度と pH の実験値と予測値の比較 (ケース 5)

表 4.5 コア掃攻実験前後の岩石特性の比 (実験後/実験前)

Case No.	Weight	Density	Pore volume	Porosity	k_{air}
Case 1	0.986	1.000	1.072	1.073	312
Case 2	0.987	1.001	1.092	1.094	220
Case 3	0.994	0.995	1.008	1.008	314
Case 4	0.992	0.997	1.022	1.022	46
Case 5	0.992	0.992	1.005	1.003	158

4.5 まとめ

岩石の溶解が主たる排油メカニズムとして考えられている CWI を模擬したコア流動試験を実施し、流動試験前後の岩石物性 (孔隙率、浸透率、NMR)、排出流体のイオン濃度分析、SEM 画像から岩石の溶解現象を確認した。炭酸水はカルサイトの溶解を促進し、結果的に孔隙率が増加し、それに伴い浸透率も増加する。岩石-炭酸水系を対象とした平衡移流モデルを構築し、実験結果との比較から pH および Ca 濃度がおおむね一致していることから岩石の溶解現象を再現することができた。原油存在下における岩石の溶解評価を行うために

同モデルの拡張を行った。エイジングがない場合、岩石表面と原油の脱着が起こるため同モデルが適用可能であることを確認した。一方、エイジングを行った場合は、岩石表面に吸着した原油によって岩石と炭酸水が反応するサイトの減少に関して孔隙率を低下することで再現できることが示唆された。また、塩水ベースの炭酸水を圧入した場合も岩石の溶解が生じ、また同モデルにより再現できることを確認した。岩石の溶解に伴う孔隙径の増加や浸透性の改善によって回収率が向上することが示唆された。

4. 6 参考文献

- [1] Orr Jr F.M., Taber J.J., *Science*, 224, (4649), 563 (1984).
- [2] Haszeldine, R.S., *Science*, 325, (5948), 1647 (2009).
- [3] Stalkup, F.I., *Journal of Petroleum Technology*, 815 (1983).
- [4] Holm, L.M., *Journal of Petroleum Technology*, 817 (1986).
- [5] Mahaffey, J.L., Rutherford, W.M., Matthews, C.S., *Society of Petroleum Engineers*, 1233 (1966).
- [6] Lewis, E., Dao, E.K., Mohanty, K.K., *SPE Journal*, December (2008).
- [7] Christensen, J.R., Stenby, E.H., Skauge, A., *SPE reservoir Evaluation & Engineering*, April (2001).
- [8] Lake, L.W., Pope, G. A., Carey, G.F., Sepehrnoori, K., *In Situ*, 8, 1 (1984).
- [9] Johnson, W.E., *Producer Monthly*, November (1952).
- [10] Martin, J. W., *Producer Monthly*, July (1951).
- [11] Holm, L.W., *Producer Monthly*, September (1963).
- [12] Dong, Y., Dindoruk, B., Ishizuka, C., Lewis, E., Kubicek, T., *SPE Annual technical Conference and Exhibition* (2011) SPE-145380-MS.
- [13] Martin, J. W., *Producer Monthly*, May (1951).
- [14] Hickok, C.W., *Journal of Petroleum Technology* (1960) SPE-1474G.
- [15] Christensen, R.J., the 7th Annual Meeting of Rocky mountain Petroleum Sections of AIME, (1961).
- [16] Hickok, C.W., Ramsay, H.J., SPE Secondary recovery Symposium, Wichita Falls, (1962), SPE-333-MS.
- [17] Scott, J.O., Forrester, C.E., *Journal of Petroleum Recovery*, December (1965), p. 1379-1384.
- [18] Nevers, N. D., *Society of Petroleum Engineering Journal*, March 9 (1964).
- [19] Pope, G., *SPE Journal*, 20, 191-205 (1980).
- [20] Sohrabi, M., Emadi, A., Farzaneh, S.A., Ireland, S., SPE Annual Technical Conference and Exhibition (2015) SPE-175159-MS.
- [21] Sayagh, S.G., Krause, F.F., Girard, M., DeBree, C., Annual Technical Meeting of Petroleum Society of CIM (1987) PETSOC-87-38-78.
- [22] Krause, F.F., Sayegh, S.G., Girard, M., DeBree, C., Annual Technical Meeting of Petroleum Society of CIM (1987) PETSOC-87-38-79.
- [23] Nunez, R., Vaz, R.G., Koroishi, T., Vidal Vargas, J.A., Trevisa, O.V., the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference (2017).
- [24] Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., USGS Report (1999).

- [25] Appelo, C. A. J., Postma, D., "Geochemistry, Groundwater and Pollution, Second Edition", (2009).
- [26] Kari, O. P., Elakneswaran, Y., Nawa, T., *Journal of Materials Science*, 48, 4243 (2013).
- [27] Elakneswaran, Y., Iwasa, A., Nawa, T., Sato, T., Kurumisawa, K., *Cement and Concrete Research*, 40, 1756 (2010).

第5章 LSWF における増油メカニズムの検討

第5章

本章では低塩分濃度水攻法を用いたコア流動試験を対象に、静電的相互作用ならびに岩石の溶解に伴う貯留層特性の変化を考慮した増油メカニズムについて検討する。濡れ性の変化に関して IFT 測定ならびに表面錯体モデルに基づく岩石-原油-塩水間の静電的相互作用を用い、岩石の溶解に関しては浸漬試験ならびに平衡モデルを用いた数値計算を行う。またコア流動試験を模擬するため平衡移流モデルを用いた数値計算を行いモデル解析を通じて、岩石-原油-塩水間に生じた増油効果をもたらした現象について検討を行う。

5. 1 はじめに

1900 年代初頭に油田に水圧入する方法が取られ、回収率向上に効果があることを確認され、現在まで多くの油田で実施されるとともに一般的な方法として普及してきた。しかしながら、実施当初は地層水と異なると圧入水の用いることによって、油層に存在する粘土鉱物の膨潤を引き起こし、油層障害を起こす問題も認識されていた。一方、地層水よりも低塩分の水を用いた場合、回収率の向上に寄与する効果について、Bernard (1967) によって報告されていたが、あまり注目されていなかった。Jadhunandan (1990) がベレア砂岩を用い、圧入水成分が回収率に与える影響に関する研究を行い、LSWF による回収率が向上することが報告されて以来、多くの研究者により研究が実施された。本章では、高橋 (2016) によって報告されたコア試験結果に基づいて、低塩分濃度水攻法の増油メカニズムとして蓋然性の高い濡れ性の変化および岩石の溶解の観点から、追加的な実験およびシミュレーションにより回収率のメカニズムについて検討した。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 コア掃攻実験 (高橋, 2016)

市販のベレア砂岩を用いて、低塩分濃度による増油効果を確認するためコア実験を行った。岩石の特性は表 5.1 に示す。孔隙率は約 18%、水の浸透率は約 100md であり、低塩分濃度水の効果に影響があると思われるカオリナイトは約 1.5% 含む。成分が異なる原油 A と原油 B の 2 種類を使用した。原油 A および原油 B はそれぞれレジンを 9.2wt%、17.9wt%、アスファルテンを 5.8wt%、1.5wt% を含む。レジンおよびアスファルテンは原油の極性成分とみなすことができ、極性成分の割合が LSWF による回収率の影響を確認することを目的とした。圧入水として、250,000ppm の高塩分水 (HSW) と高塩分水を 100 倍希釈した 2,500ppm の低塩分水 (LSW) を使用した。さらに、既往の研究から Ca^{2+} が影響を与えるイオンとの報告があるので、 Ca^{2+} を除いた水 (ALSW) も比較のために用いた。表 5.2 に水の性質を示す。

表 5.1 コア試料の物性

試料名	G01	G03
孔隙率(%)	18.7	18.7
空気浸透率(md)	153	152
水浸透率(md)	97	126
カオリナイト含有量(%)	1.4	1.5

表 5.2 水の成分・物性

圧入水	塩分濃度 (ppm)	密度(g/cm3)*2	粘度(mPa・s)*2
高塩分濃度水 (HSW)	250,000	1.158	1.16
低塩分濃度水(LSW)	2,500	0.995	0.73
低塩分濃度水(ALSW)*1	1,900	0.986	0.61

*1 LSW から Ca^{2+} を除去

*2 40°C、147psig で測定

コア掃攻実験装置はシリンジポンプ、アキュムレーターコアホルダー、背圧弁 (BPR)、差圧計、および分集器 (フラクションコレクター) で構成される (図 5.1)。コアホルダーの下流にはチューブ内の流動を観察するため内径が既知であるサイトチューブを設け、実験期間中はカメラで撮影した。これにより、水圧入によるわずかな増油もより正確に定量可能とした。コアホルダーおよび原油と塩分水を充填したアキュムレーターは加熱テープおよび保温材で加熱保温し、それらをつなぐ配管も加熱保温し、温度を一定に保った。ベレア砂岩のコンポジットコア 3 本を連結させ表面をシールテープで固定させて、両端に接続するエンドプラグとともにゴムスリーブで周りを覆いコアホルダーに設置した。

コア掃攻実験の実験圧力および温度はそれぞれ 147psig および 40°C とした。HSW をコアに圧入し、数日間馴染ませた後、n-Decane で初期水飽和率に調整した。その後、原油でデカンを置換し 14 日間のエイジングを行い、その期間中は、岩石壁面に原油を接触させるために定期的に 1PV (Pore Volume) 程度の原油を流動させた。掃攻実験では、FW を 5PV 圧入した後、LSW を 5PV 圧入した。回収される原油および塩水を収集し、原油の回収量および排出される塩水の pH 測定、高周波誘導プラズマ (ICP) 発光分析による陽イオンを定量分析した。

コア掃攻実験を 4 回実施した (表 5.3)。Run 1 は LSW の増油効果を確認するため、HSW を圧入した後、LSW を圧入した。Run2 は HSW と LSW の粘度が異なるため、粘性力によ

る増油であるかどうか確認するため LSW を圧入した後 HSW を圧入した。Run3 は回収率に影響を与えると言われる Ca^{2+} イオンの効果を確認するため、HSW の後に ALSW を圧入した。Run1～Run3 は原油 A を使用したが、Run4 は原油の極性成分の影響を調べるために原油 B を使用し、Run1 と同様に HSW を圧入した後、LSW を圧入した。

表 5.3 コア掃攻実験

実験	圧入順序*	原油	コア	実験目的
Run1	HSW→LSW	A 原油	G01	LSW の影響
Run2	LSW→HSW	A 原油	G03	増油における粘性力の影響
Run3	HSW→ALSW	A 原油	G01	圧入水中の Ca^{2+} の影響
Run4	HSW→LSW	B 原油	G01	原油中の極性成分の影響

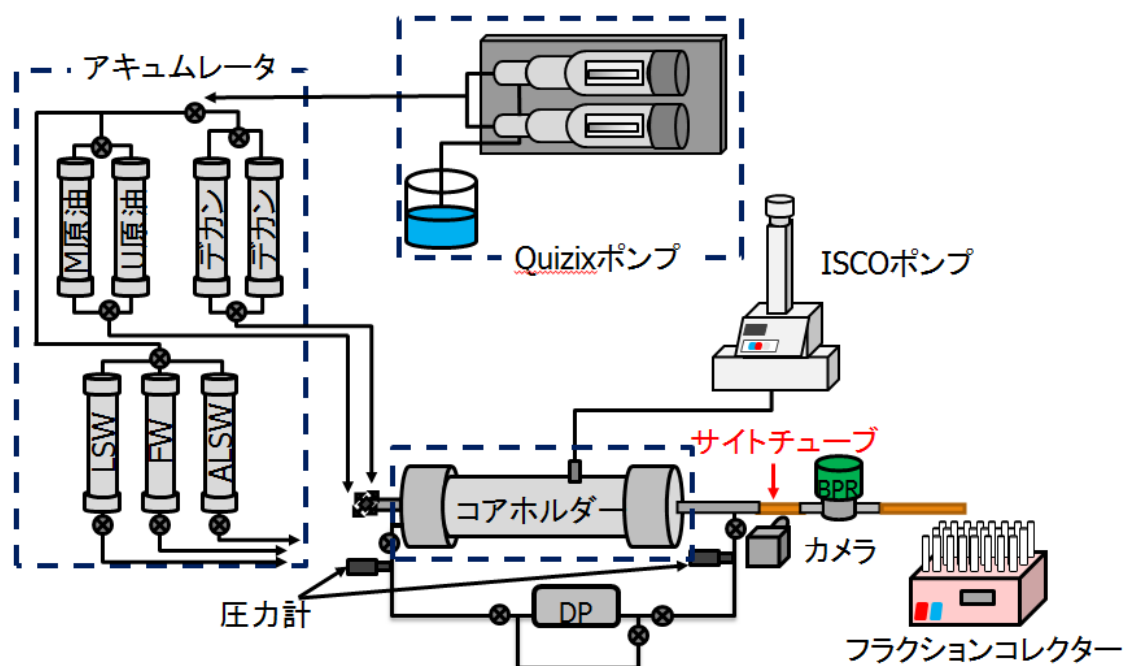


図 5.1 コア掃攻実験の概略

5. 2. 2 界面張力測定

岩石の濡れ性は界面張力と関係がある。ここでは原油と 3 種類の塩水との界面張力を異なる温度圧力条件下において測定した。測定方法はライジングドロップ法を用い、高温・高圧下で測定可能な装置を使用した (図 5.2)。塩水雰囲気の中に小径のノズルから原油を所

定の量を流出させ、原油の液滴の大きさとノズルの径から式 5.1 より界面張力を推定するものである。原油は 5.5.1 と同じ原油を用い、塩水として同じ油田から産出される貯留層水、海水（SW）および海水を 30 倍に希釈した低塩分濃度水（LSW）を使用した。測定条件は想定油田と同じ 93°C で圧力は 500-5000psig の範囲である。

$$\sigma = \frac{\frac{g}{D_e} \left(\int_0^{H_e} \pi \rho_i g x^2 dy + \int_0^{D/2e} 2 \rho_o g x y dx \right) - \frac{1}{4} D_e \rho_i g H_e}{1 - \frac{D_e}{2R_a}} \quad (\text{式 5.1})$$

ここで、 σ は界面張力、 g は重力加速度、 D_e は重力方向に垂直な液滴の最大径、 H_e は D_e に対する重力方向に水平な液滴の半径、 ρ_i は液滴の密度である。



図 5.2 界面張力測定装置（KRUSS 社 DSH100HP）

5. 2. 3 岩石への油吸着および岩石浸漬実験

岩石への油吸着および岩石溶解現象を把握するため、泥質性砂岩、石灰岩およびカオリナイトを使用し浸漬試験を実施した。泥質性砂岩（Sandstone）は海底より採取したもので主成分は石英である。石灰岩（Carbonate）は沖縄県の露頭より採取したもので、主成分はカルサイトである。泥質性砂岩および石灰岩を 200 μm 以下の粒径になるように粉碎した。カオリナイト（Kaolinite）は THE CLAY MINERALS SOCIETY から購入した。表 5.4 に使用した岩石の成分、表 5.5 に岩石の鉱物組成を示す。

水に含まれるイオンの影響を確認するために超純水（UPW）、東南アジアの海水を模擬した合成海水（SW）および合成海水を 30 倍に希釈した低塩分濃度水（LSW）の 3 種類を使用し

た。表 5.6 に使用した水の成分を示す。

原油は 31API° のものを使用した。AN および BN はそれぞれ 0.07 および 0.13 である。

実験手順は図 5.3 に示す。粉碎した岩石を次の 3 つの条件で浸漬実験を行い、実験後の水および岩石表面を XRF で成分分析した。

Case 1：岩石を水に浸漬

Case 2：岩石を原油に接触させた後、岩石を浸漬

Case 3：岩石を 40°C および 500psi 条件下の原油と 7 日間接触（エイジング）させた後、岩石を浸漬

表 5.4 岩石の成分（単位：ppm）

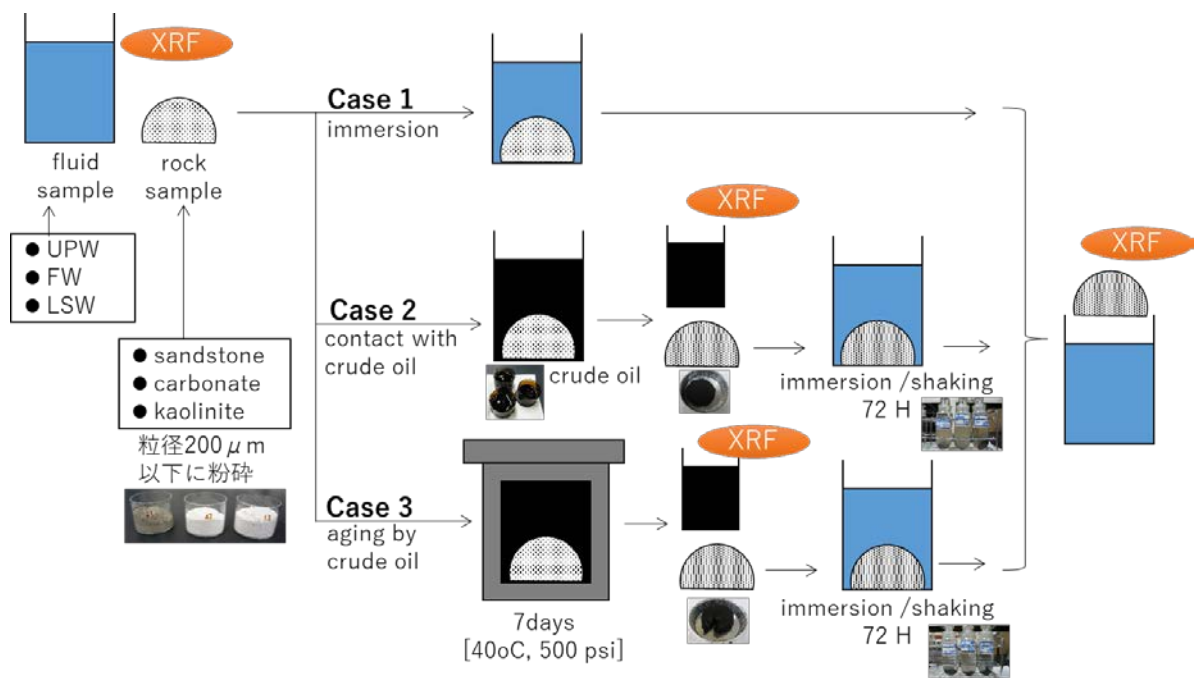
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
Sandstone	15360	22570	104410	311720	1397	5480	590	36690	32930	95590
Carbonate	146	2746	2180	2828	256	56	236	530	647700	1522
Kaolinite	151	0	186200	270550	325	86	167	161	306	2854

表 5.5 岩石の鉱物組成（単位：wt%）

	Quartz	K-feldspar	Albite	Illite	Smectite	Chlorite	Pyrite	Calcite	Kaolinite
Sandstone	27	3	23	11	3	8	1		
Carbonate								100	
Kaolinite									100

表 5.6 使用した水の成分（単位：ppm）

	Na	Mg	S	Cl	K	Ca
UPW	0	0	0	0	0	0
SW	11394	1090	952	19944	608	499
LSW	401	38.3	0	703	0	0



※イオン濃度が1000ppm以下の場合、ICP-MS分析も実施

図 5.3 原油吸着および浸漬試験のフローチャート

5. 2. 4 数値計算により検証

上記のコア流動実験の結果を検証するため、実験中に排出される水のイオン濃度と pH の再現に関して「第 4 章 4. 3 数値シミュレーションモデル」において記述した平衡/移流モデルを用い、表 5.7 の物性値を使用し計算を行った。

表 5.7 シミュレーションに用いた熱力学物性値

Phase	Reactions	$\log K_p$ at 25 °C	$\Delta_r H^0$
Quartz	$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	3.98	-5.99
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	18.002	-25.896
Illite	$\text{K}_{0.6}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 11.2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 0.6\text{K}^+ + 0.25\text{Mg}^{+2} + 2.3\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3.5\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.2\text{H}^+$	40.267	-54.684
Calcite	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	-8.48	-2.297
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{Al}^{+3}$	-7.435	-35.3

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 コア掃攻実験（高橋, 2016）

図 5.4 に Run 1 の回収率曲線、差圧、排出水の pH および陽イオン濃度の推移を示す。HSW を 5PV 圧入した場合、回収率は徐々に上昇し、LSW に切り替える時に約 52% となった。LSW を 1 PV 程度圧入したところで原油の回収率が上昇しはじめ、5 PV を圧入したところで約 60% の回収率になり、LSW を圧入することにより 7.5% の回収率の増加が確認された。差圧については、圧入開始から 0.3PV 付近で最大値に到達した。圧入流体を HSW から LSW に切り替えた後、再び差圧が上昇し LSW を 1 PV 圧入したところで最大値に到達した後、差圧が減少した。LSW を圧入した後、しばらくして各陽イオン濃度が減少しはじめ、pH は上昇しはじめた。約 7PV 以降、各陽イオンおよび pH とともにほぼ一定となった。LSW は FW と比較して、7.5% の原油回収率の上昇が認められ、既往の研究でも報告されているように LSW に切り替えた時のコア両端の差圧の上昇および pH の上昇が確認された。

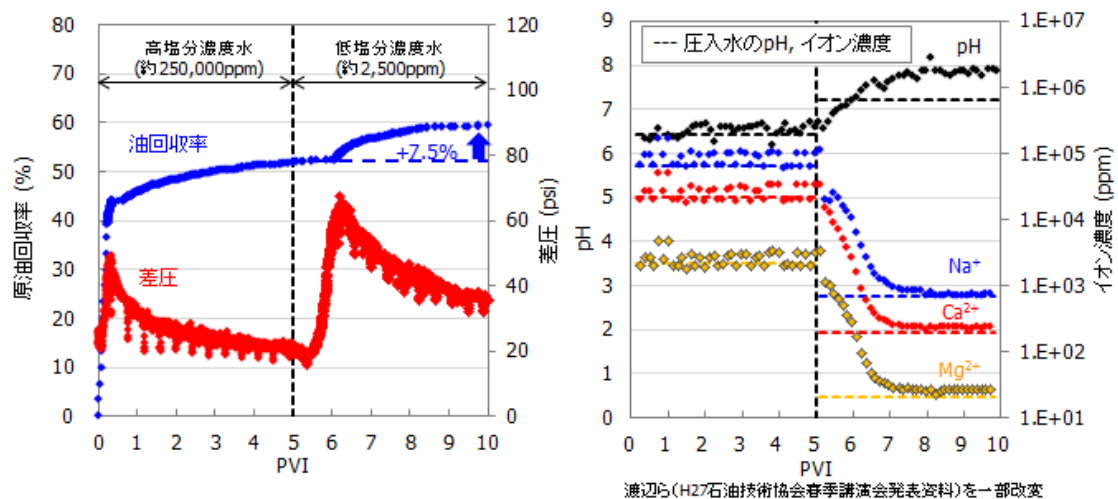


図 5.4 Run 1 の回収率曲線、差圧、排出水の pH および陽イオン濃度の推移

5. 3. 2 界面張力の測定結果

図 5.5 に高温・高圧下での原油と塩水の界面張力測定結果を示す。貯留層水、海水および低塩分濃度水ともに圧力による界面張力の影響は少なく、30–35mN/m の範囲で推移する。また、どの圧力においても低塩分濃度水の方が貯留層水および海水よりも界面張力が大きい結果となった。このことから（2）で海水から低塩分濃度水に切り替えたときに見られた差圧の上昇は、低塩分濃度水に切り替えることにより原油と塩水の界面張力が増加に起因する毛管圧力の増加が原因の一つと推測できる。

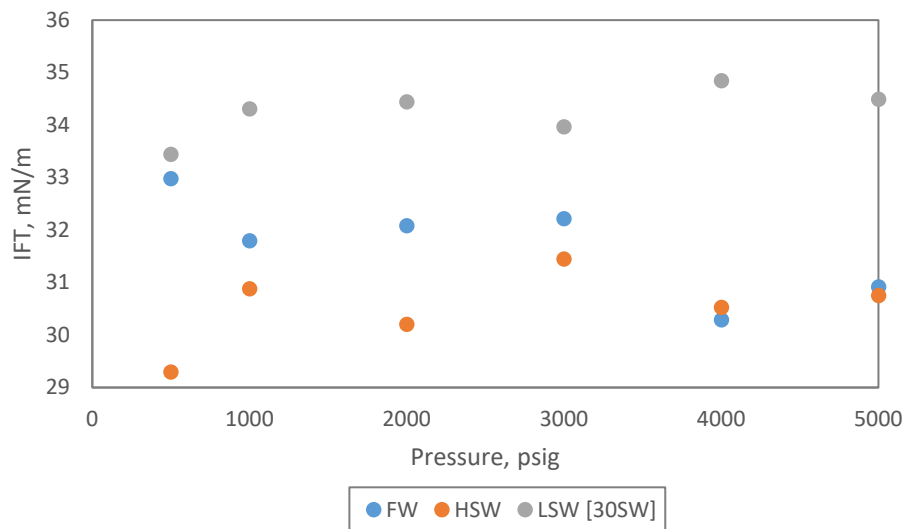


図 5.5 原油と塩水の界面張力測定結果

5. 3. 3 岩石への油吸着および岩石溶解実験

図 5.6～5.8 に Case 1 における Sandstone、Carbonate、Kaolinite の UPW、SW、LSW に浸漬した岩石表面の元素分析結果を示す。SW の浸漬後は Na 及び Cl があり、SW 中に含まれる成分が岩石表面に残留したものと考えられる。その他は変化がなく、浸漬における岩石の溶解は生じていない。

図 5.9～5.11 に Case 2 の原油との接触後、Case 3 のエイジング後における岩石表面の元素分析結果を示す。図 5.9 の Sandstone では、原油と接触することにより相対的に Si が低下し S、Fe が増加しており、岩石表面に原油由来の成分が付着している。図 5.10 の Carbonate では原油との接触前後における変化はなく、エイジングを行った場合においても原油が付着していない。図 5.11 の Kaolinite では、原油との接触後に Si が低下し S および Ca 成分が増加しており、原油由来の成分が付着している。Carbonate では原油の付着がないが、Sandstone および Kaolinite では原油が岩石表面に付着しており、また岩石表面の成分に応じて原油中の成分で付着する成分が影響を受けることが示唆される。

図 5.12～5.14 に原油と接触後した Case 2 および Case 3 における浸漬後の岩石表面成分を示す。図 5.12 の Sandstone では、UPW および LSW に浸漬した場合は岩石表面に原油成分由来の S が付着しており、浸漬中の振とうによって粉体粒子間が形成する孔隙中に残存していた原油が表面に移動し、岩石表面に残存していたものと考えられる。一方、SW では Na、Cl が多く付着している。図 5.13 の Carbonate では全ての試料水において微量の原油成分が付着している傾向が確認された。図 5.14 の Kaolinite では原油に接触した岩石では

LSW が最も原油の付着率が高く、エイジングした岩石では試料水による岩石の付着率は変わらなかった。

図 5.15 に原油と接触もしくはエイジングした後の岩石を浸漬した前後における SW の成分を示す。なお、UPW、LSW は測定下限値以下における変化のため変化はない、すなわち岩石の溶解はないと考えられる。図 5.15 では全ての岩石において浸漬前後における成分比率が変化しておらず、岩石の溶解が生じていないことが分かる。

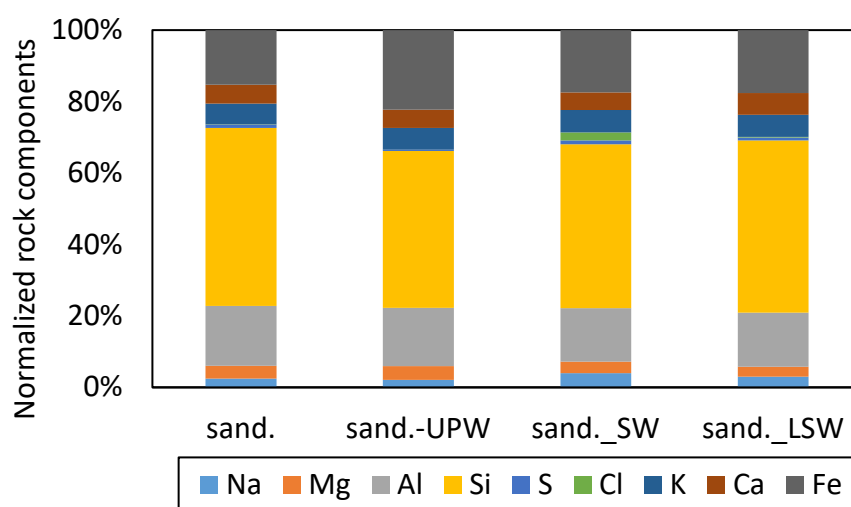


図 5.6 Sandstone の浸漬前後における岩石表面の成分

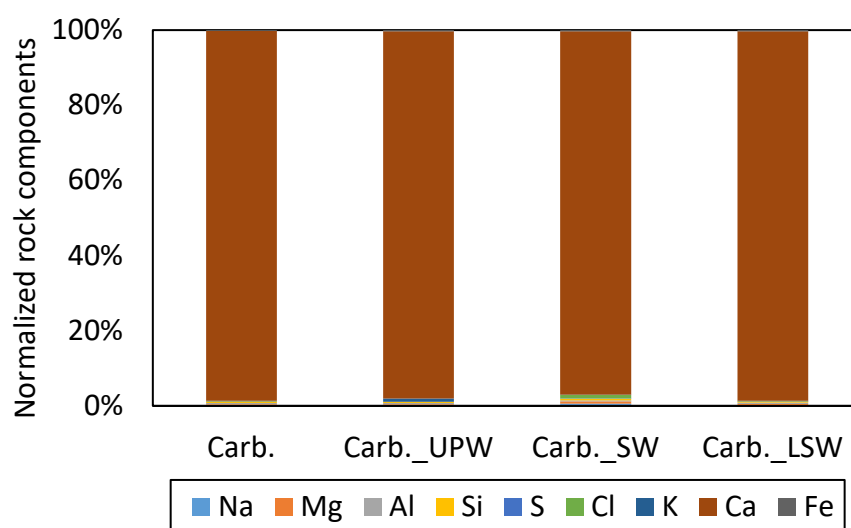


図 5.7 Carbonate の浸漬前後における岩石表面の成分

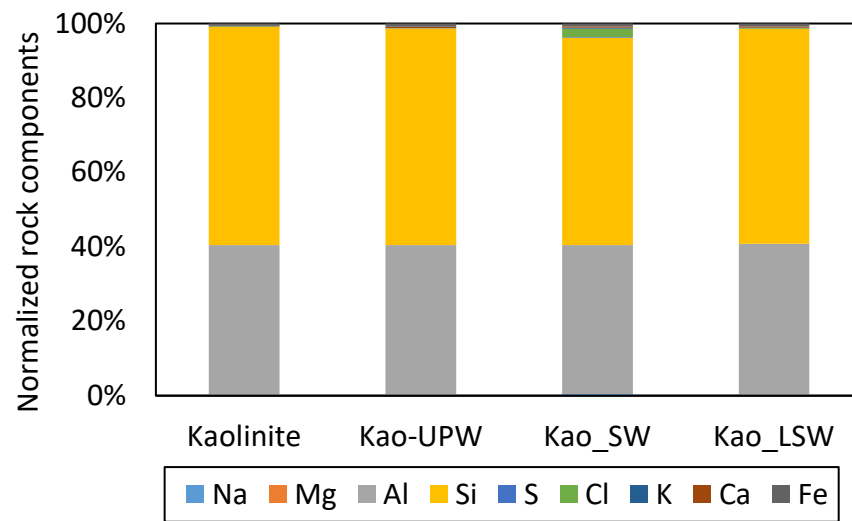


図 5.8 Kaolinite の浸漬前後における岩石表面の成分

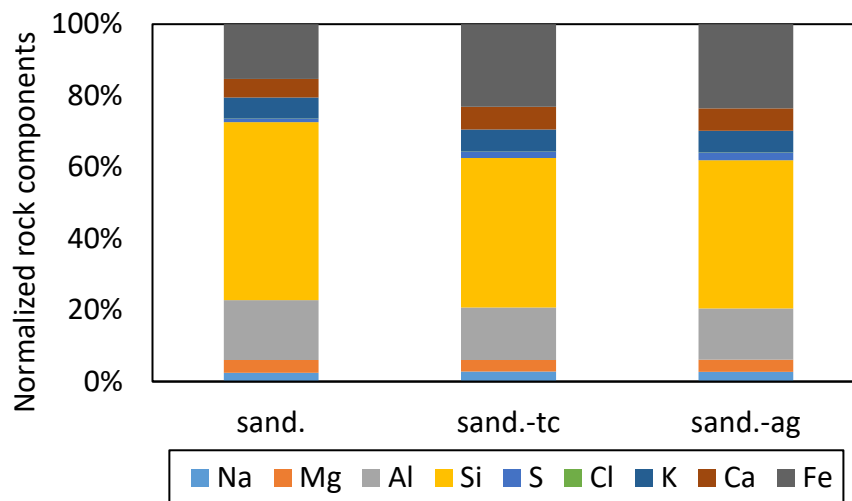


図 5.9 Sandstone の岩石表面成分
(左：浸漬前、中央：接触後、右：エイジング後)

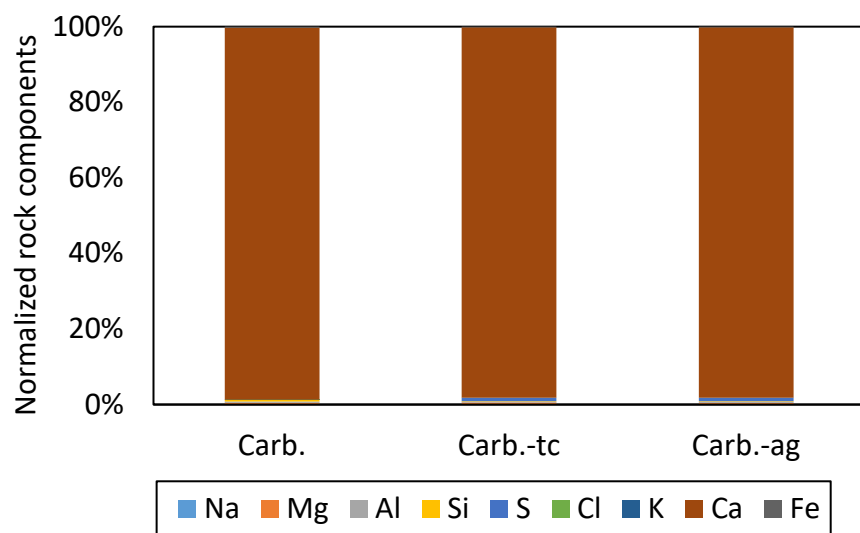


図 5.10 Carbonate の岩石表面成分
(左：浸漬前、中央：接触後、右：エイジング後)

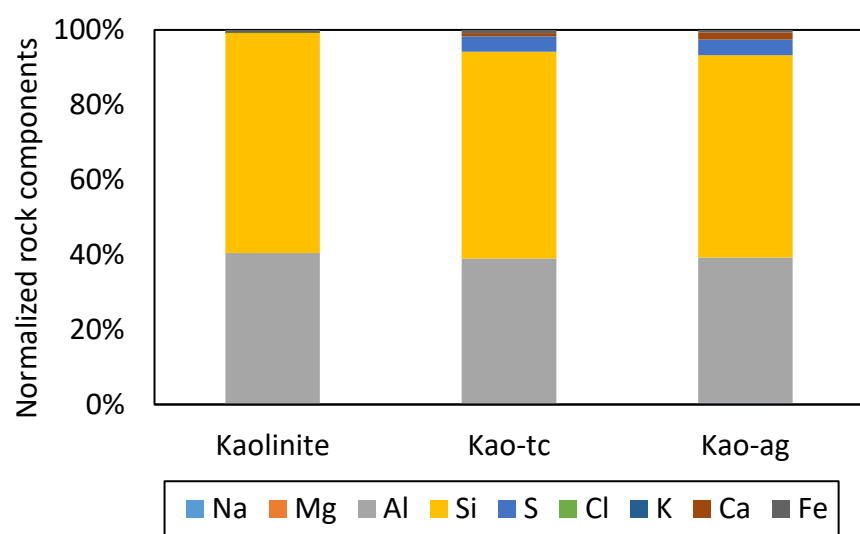


図 5.11 Kaolinite の岩石表面成分
(左：浸漬前、中央：接触後、右：エイジング後)

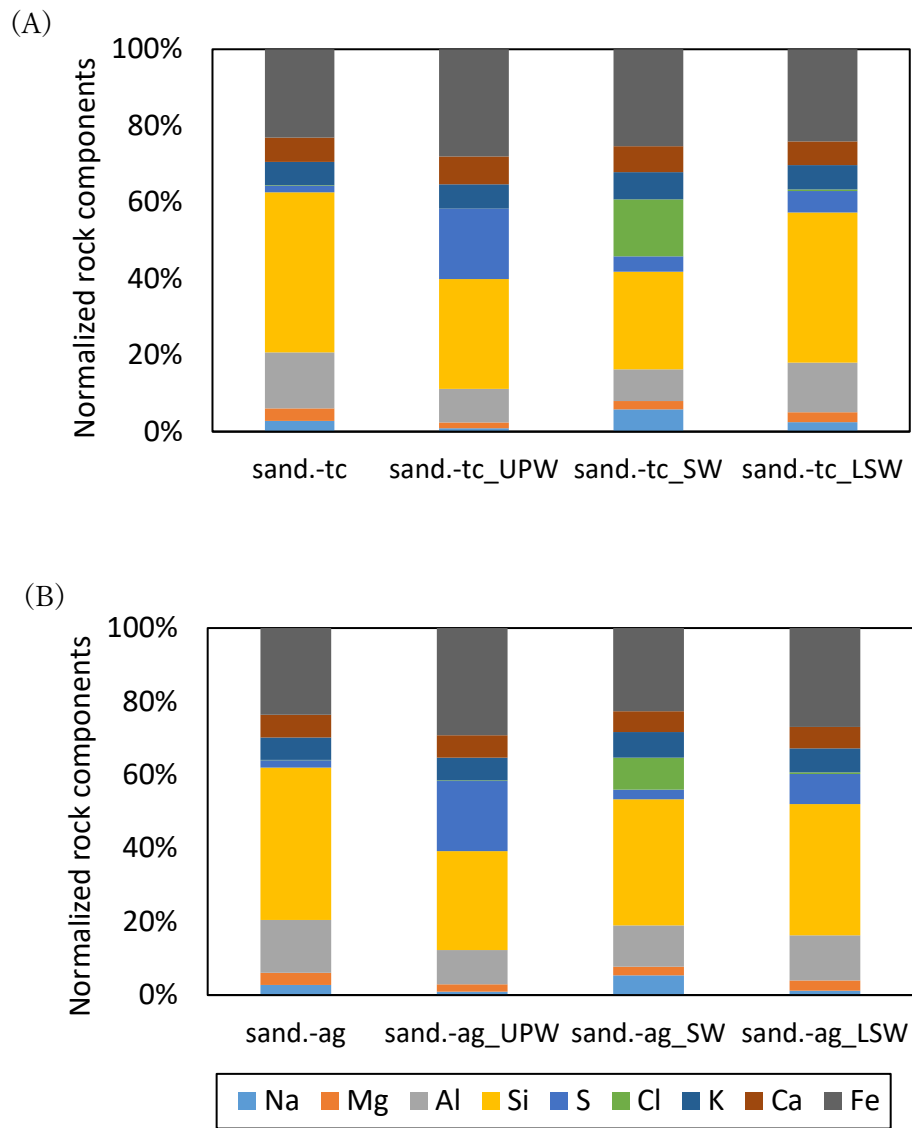


図 5.12 Sandstone における原油接触後の岩石表面成分
 ((A) 原油接触 (Case 2)、(B) エイジング (Case 3))

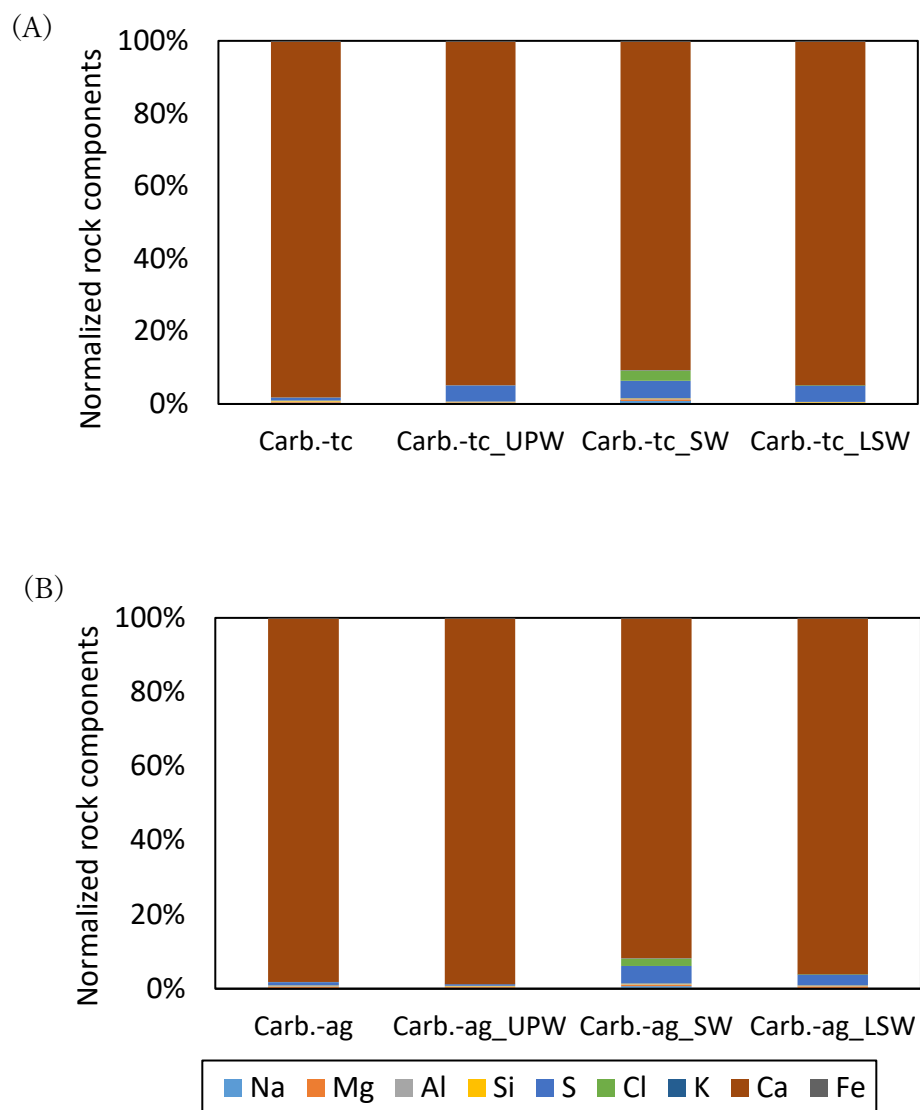


図 5.13 Carbonate における原油接触後の岩石表面成分
 ((A) 原油接触 (Case 2)、(B) エイジング (Case 3))

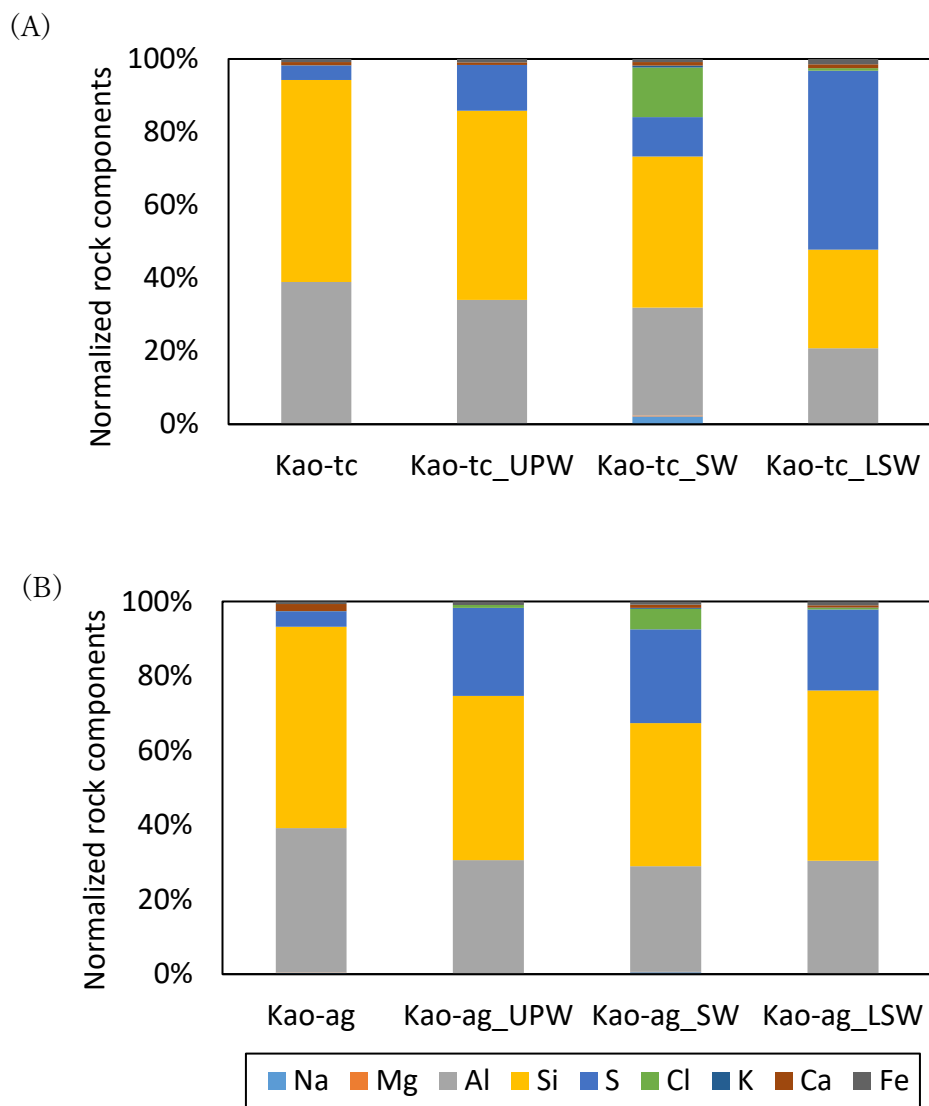


図 5. 14 Kaolinite における原油接触後の岩石表面成分
 ((A) 原油接触 (Case 2)、(B) エイジング (Case 3))

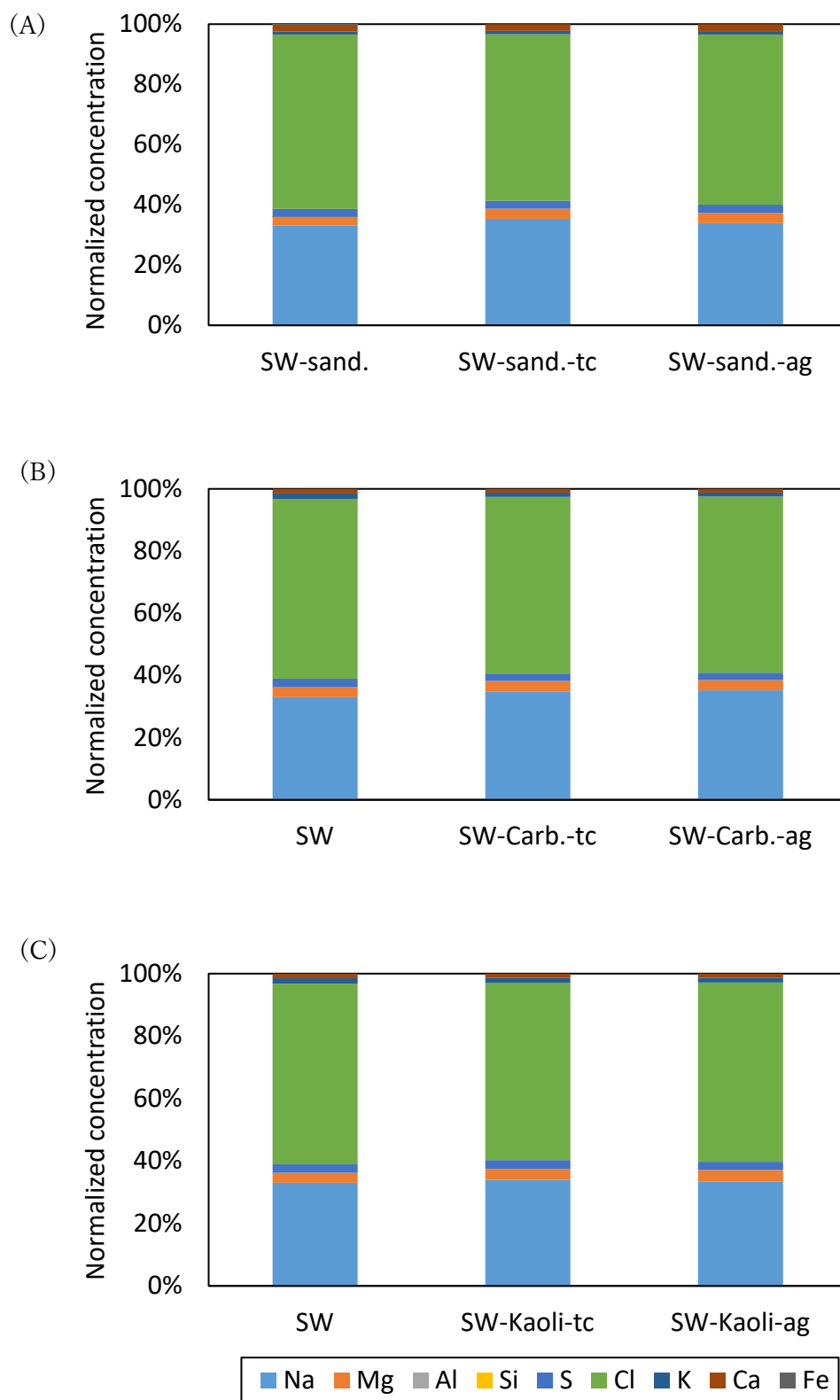


図 5.15 SW の浸漬前後における成分
((A)Sandstone、(B)Carbonate、(C)Kaolinite)

5. 3. 4 数値計算による検証結果

図 5.21 に排出水の pH および主なイオン濃度の経時変化を示す。Na イオンの排出水の経時変化の実験値と計算値はよく一致している一方、Ca、Mg イオンは実験値の方がわずかに高く、pH は実験値の方が高いことが分かる。これは、排出水の Na の 1 価のイオン濃度は平衡移流モデルでほぼ再現できるものの、pH および Ca、Mg の 2 価イオンについては平衡移流モデルだけでは不十分であることが分かる。

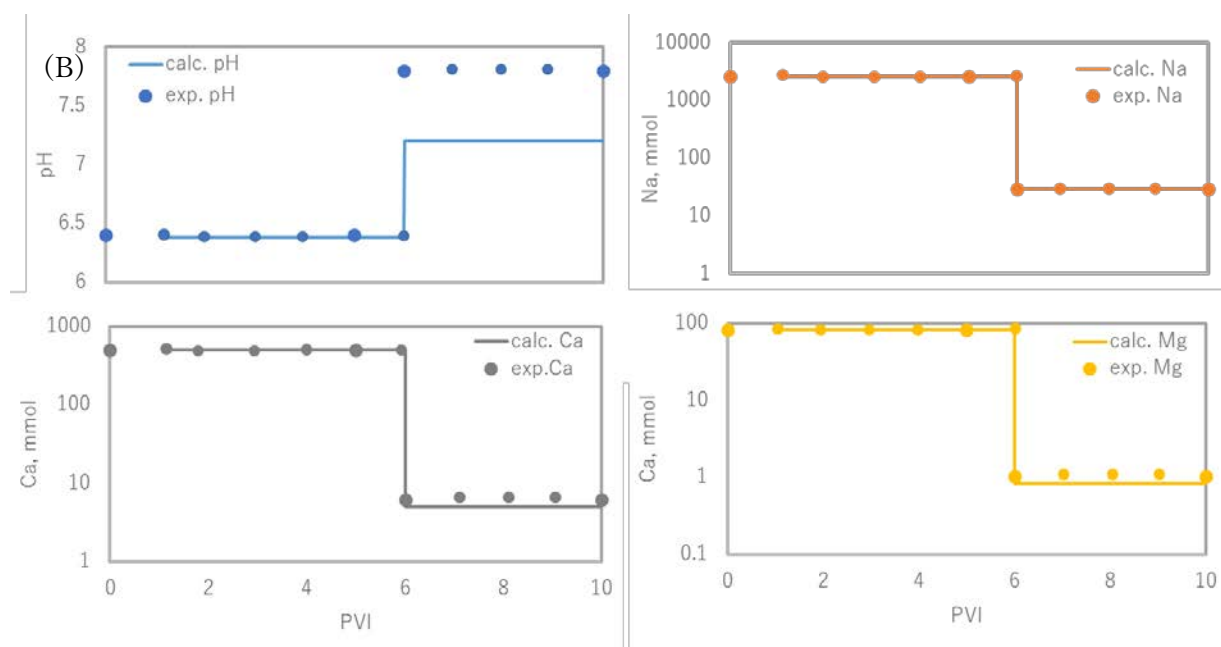


図 5.16 排出水の pH および主なイオン濃度の経時変化

平衡移流モデルで考慮されていない現象の一つとして岩石・原油・塩水間の静電的相互作用である。水濡れの岩石表面には水の薄層を介して原油が存在する。第 3 章で議論したとおり、原油と塩水間にはカルボキシル基と Ca および Mg の表面錯体モデルが形成される。一方、岩石と水の間においては、岩石の表面は負に帯電しており、正の電荷をもつイオン（例えば、プロトン、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等）が岩石表面上に吸着している（図 5.22）。このような状況において、 Ca^{2+} や Mg^{2+} イオンの濃度が低い低塩分濃度水を圧入すると非平衡となり岩石表面の表面電荷が低下し Ca^{2+} または Mg^{2+} が脱着し COO^- にプロトンが結合するため結果として、塩水中の pH が上昇すると推測される。

さらに、図 5.23 に示すとおり、塩分濃度が低下するとともに岩石表面のゼータ電位、ポテ

ンシヤルが小さくなる傾向を示す結果電気二重層の層厚が増加する傾向を示す。これは、原油および岩石間に存在する水の薄層が厚くなることを示し、岩石が水親和性にシフトすることが示唆され、この結果、原油の回収率が上昇したと考えられる。

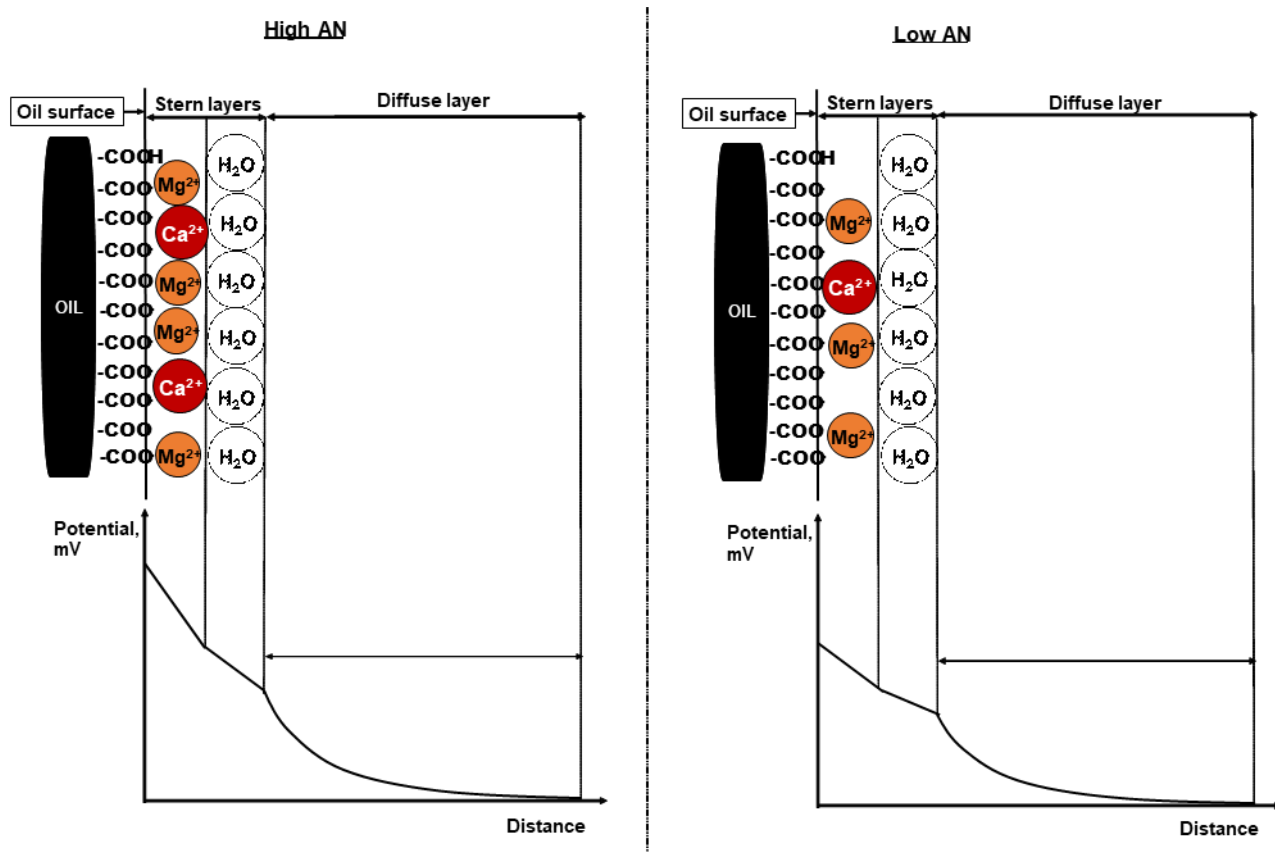
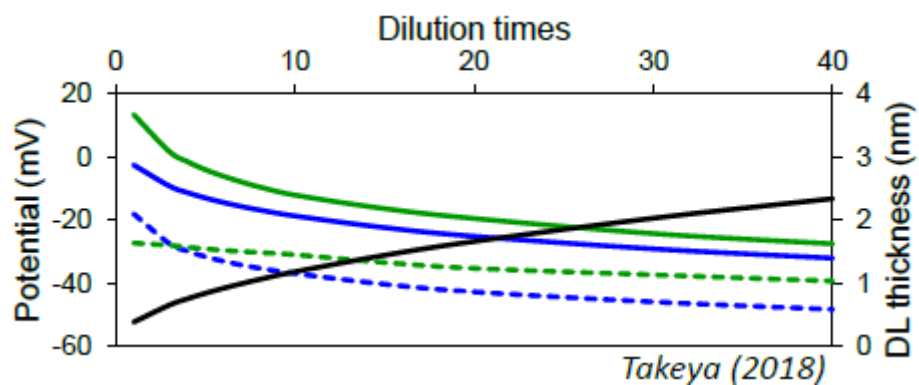


図 5.17 岩石・原油・塩水間の静電的相互作用



Takeya (2018)

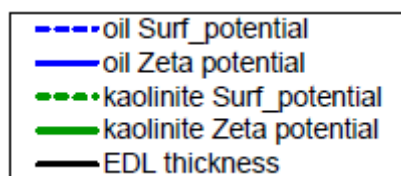


図 5.18 岩石表面のゼータ電位、ポテンシャルおよび電気二重層の厚さと塩分濃度の関係

5. 4 まとめ

低塩分濃度水攻法のコア流動試験における増油効果について濡れ性の変化および岩石の溶解の影響について評価した。その結果を以下に示す。

- (1) 砂岩を用いたコア流動試験において、海水と低塩分濃度水で回収率を比較した結果、後者の方が 7.5% の増油が確認された。低塩分濃度水を圧入しているときに、差圧の上昇およびイオン濃度の変化が見られた。
- (2) 岩石の溶解試験において、海水および低塩分濃度水に浸漬したときの岩石と水のイオン濃度の変化から溶解の有無を判断した。その結果、岩石の溶解現象は確認されず、本実験の条件下では溶解現象は生じないことがわかった。
- (3) 濡れ性の変化について、原油・塩水間の界面張力および静電的相互作用から推測した。海水から低塩分濃度水に切り替えたことにより、原油・塩水間の界面張力が増加するため毛管圧力が増加し差圧が上昇した可能性が示唆された。
- (4) コア流動試験と平衡移流モデルとの比較において、pH 実験値が計算値と異なった要因は原油・塩水間および岩石・塩水間のイオン交換によるものと考えられ、原油・岩石・塩水間の静電的相互作用により岩石の濡れ性が変化すると示唆された。

5. 5 参考文献

- [1] S. Takahashi, “Low Salinity 水攻法の現状の取り組み”, 石油技術協会誌, 第 81 巻, 第 2 号.
- [2] G. G. Bernard, “Effect of Floodwater Salinity on Recovery of Oil from Cores Cotaining Clays”, 38th Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, 1967.
- [3] P. P. Jadhunandan, “Effects of Brine Composition, Crude Oil and Aging Conditions on Wettability and Oil Recovery”, Ph.D. Thesis, Dept. of Petroleum Eng., New Mexico Institute of mining & Technology.

第 6 章 結論

第6章

6. 1 本研究の結論

増進回収時に生じる貯留層特性の変化を把握するために、排油メカニズムとして「濡れ性の変化」および「岩石の溶解」に注目し、増油メカニズムの検討を行った。

濡れ性の変化では、油-塩水間における静電的相互作用を定量評価するため、同系におけるゼータ電位測定を行うとともに表面錯体モデルの構築ならびにパラメータ導出を行い、実験結果との比較を通じ作製したモデルの妥当性を確認した。また、同モデルを用い異なる原油における表面電荷予測を行ったところ、ANを指標とした表面電荷予測の一般化の可能性が示唆された。

岩石の溶解では、岩石の溶解が顕著に生じるCWIのコア流動試験を実施し、岩石-炭酸水間をベースとした平衡/移流モデルを構築し、油を含む系への拡張を行ったところ、岩石表面に吸着した原油による反応サイトの減少は残留する油量を用い孔隙率を調整することで再現できることを確認した。これにより岩石の鉱物組成・圧入水の組成ならびに残留油飽和率から増油効果を検討することが可能となった。

濡れ性の変化ならびに岩石の溶解による増油効果が考えられるLSWFにおける増油メカニズムの検討を行った。静電的相互作用ならびに平衡/移流モデルによる数値計算結果から、同試験における増油効果をもたらす排油メカニズムはIFTの増加、静電気相互作用に基づく濡れ性の変化であることが示唆された。

6. 2 今後の課題

本研究を通して増進回収法における排油メカニズムの内、「濡れ性の変化」と「岩石の溶解」に関して基礎実験ならびに数値計算を通じた貯留層特性の評価ならびに増油メカニズムについて検討を行った。本研究における検討内容を実際の石油開発において活用するためには、現状で検討した各基礎反応を統合し総合的に評価する必要がある。そのためには、以下に挙げる項目に関して検討が求められる。

- ① 原油 - 岩石間における静電的相互作用の考慮
- ② 岩石表面に吸着する原油の吸着・脱着
- ③ 表面錯体モデル、平衡/移流モデル、流体モデルを統合した数値計算モデルの構築
- ④ コアスケールからフィールドスケールへのアップスケール

①に関しては、貯留層に存在する岩石 - 原油 - 塩水間の静電的相互作用を考慮するために不可欠な評価であり、電気二重層の拡大に伴う増油効果の検討に加え、濡れ性の変化を評価

することが可能となる。

②に関しては、貯留層の初期状態として岩石表面に吸着する原油の吸着及び増進回収等に伴う脱着を評価する際に定量的に取り扱うことが可能となることにより、原油の生産挙動や生産量の評価がより一層正確になることが期待される。

③では、現在、増進回収時に生じる基礎反応に関して数値計算モデルを構築しているが、これらを統合することにより実際の現象を模擬することが可能となる。その際は、各基礎反応の寄与率を pH や圧入流体の濃度などにおいて決定づける必要もある。

④に関しては、①から③までを考慮したラボスケールでのコア流動試験の評価を可能とした後、実際のフィールドスケールへの拡張が不可欠であり、コアスケールでは均質として取り扱う岩石コアすなわち貯留層特性に関して不均質性を考慮する必要がある。すなわちミクロスケールでの現象に加え、マクロレベルでの貯留層特性の変化を組み込むことにより、増進回収時における貯留層特性の変化を評価することが可能となる。

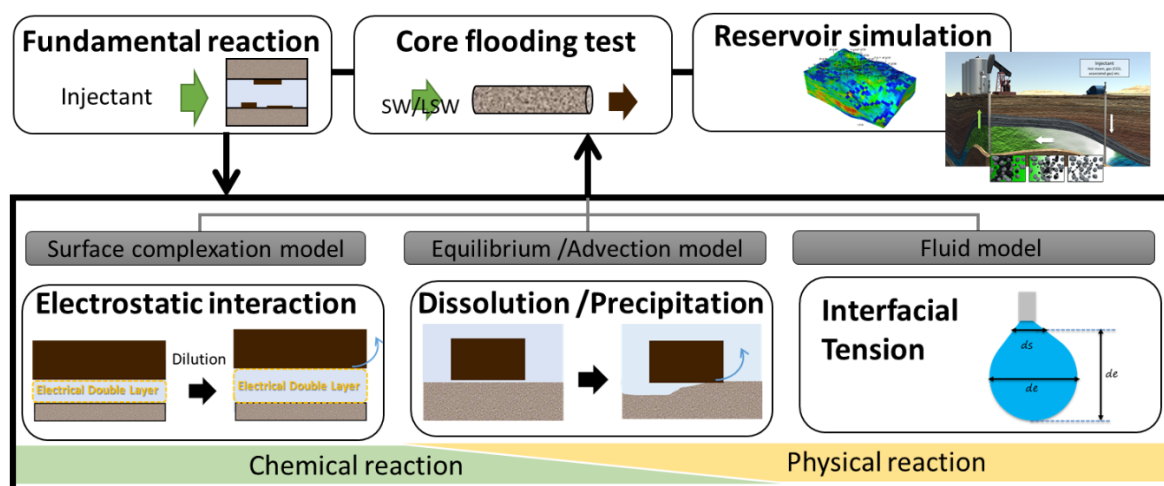


図 6. 1 貯留層特性の変化を考慮した増進回収法の検討に関するフロー