坑井の自噴促進への泡沫現象の応用

第1報 水を伴なうガス井に関する基礎的実験

荻 野 典 夫* 村 上 政 美*

(昭和35年5月30日受理)

Application of Foams to Remove Water Column in Wellbores

Part-1 Fundamental Experiments of Model Gas-Well

By

Norio OGINO & Masami MURAKAMI

Abstract: The accumulation of water in wellbores has become difficult to produce natural gas and liquid hydrocarbons. In that place, the application of foams to remove water column and foaming ability of non-ionic surface active agents is described in this paper.

1. 緒 言

水を伴なってくるガス井において、そのウォーターカラムが序々に累積し、障害となつてしまい、その応急処置として、従来ベイラーを使用したりスワビングを行つて排除することによつて、ガスの産出量の減退や自噴停止状態をまたもと通りに復元させてきた。しかしながら、ベイラーを使つたりスワビング作業を行う費用はなかなか高価であり、所要時間も大きい。

そこで、泡沫現象の呈する性状に着目して、かような水を多量に伴なってくるガス井に対して、起泡性に豊み安定性も適度なフォーミングエイジェントを添加することによつて、障害となつておるウォーターカラムを回収し去る実験室的な基礎実験を行つた次第である。このフォーミングエイジェントを添加する方法では、操作・使用法が簡便であるばかりでなく、経費**も低廉ですむことが特色とされている。しかしながら、ガスに伴なわれて産出してくる水量がきわめて微量である坑井や、最早採算上の収支が取れないまでに減退し切つてしまつた坑井に対しては、起泡力において充分な機能を発揮しないので、適用することはできない。

2. 泡沫現象*の概要

気体・液体または固体中に浮遊したものが気泡であり、このものが浮上して数多く集合し、お互いに薄膜で距てられた状態を呈しておるものが泡沫というものである。そして泡沫現象、すなわち泡立ちとは

(a) 起泡力(泡立ち易さ) Foaming ability

(b) 安定度(泡の寿命) Foaming stability

の2因子によつて、はじめて定義づけられるものである。静的泡沫の場合における泡沫の平均寿命 τ は、送気法で泡沫を作りこれを放置する際の残存泡沫液量、または泡沫気体量を V とすると、

$$V = V_0 f(t) \quad V_0: \text{時間 } t=0 \text{ における泡沫液量}$$

$$\tau = \int_0^{\infty} t f'(t) dt = -\frac{1}{V_0} \int_0^0 V_0 t dV$$

一般に、 $f(t) = e^{-kt}$

$$\text{したがつて、} \tau = \frac{1}{V_0} \int_0^{\infty} V dt = \frac{1}{k}$$

そして、泡沫崩壊の初期における k は幾分大きく、末期に近づくに従つて小さくなる。

動的泡沫の場合における起泡力についても、送気によつて泡立ちつゝある泡沫の高さを H 、泡沫容積を V 、送

* 帝國石油 K.K. 中央研究所

** 概略5ドル/坑、程度(U.S.A.)

* ref., Sasaki: Bull. Chem. Soc. Japan 13, 669(1938)

気の線速度および容積速度をそれぞれ μ , v とすると

$$S = \frac{H}{\mu} = \frac{V}{v}$$

実際には、 $S = \frac{H-a}{\mu}$ a : 常数

すなわち、泡沫の高さ H から一定値 a を引いた値の方が S は一定となる場合が多く、不安定泡沫の寿命を表わすのに都合がよい。

無機電解質水溶液は一般に不安定な泡沫を生成する。そして電解質は普通、負吸着を行うから、強固な吸着膜は作らないが、濃い苛性曹達溶液のように粘性の大きいものや、塩化アルミニウムのように加水分解によって不溶性の物質を生ずる傾向のあるものは、やゝ強い泡立ちを示すことになる。無機物質に較べて有機物質の水溶液は一般的にいつて泡立ちのよいものが多い。そして低分子物質と高分子物質に分類して考えて見ると、低分子物質としてはアルコール類・脂肪酸類はある最適濃度においてよく泡立ち、合成界面活性剤や色素は起泡沫力の極大部が平坦であり、濃度が高くなる程、安定な泡沫を生成する。

典型的な泡沫生成物質の分子構造は OH , CO , COOH , COO^- , CONH_2 , COCl , NH_2 , C-C , OSO_3 , $\text{SO}_3 \cdots$ の親水基と $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2 \cdots$ の疎水基とより成立っており、その極性と無極性とがバランスした所で起泡沫力が最大となる。例えば R-X なる分子構造において、

R-OH (すなわち X=OH)

ならば $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_9 \sim \text{C}_5\text{H}_{11}$

R-COOH (すなわち X=COOH)

ならば $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13} \sim \text{C}_7\text{H}_{15}$

R-COO^- (すなわち X=COO^-)

ならば $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25} \sim \text{C}_{14}\text{H}_{29}$

R-SO_3^- (すなわち X=SO_3^-)

ならば $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25} \sim \text{C}_{14}\text{H}_{29}$

の炭素数を持つたものが起泡沫力が優れておる。

温度の上昇に伴う極性の増大については、

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{SO}_3\text{Na}$ は無極基とのバランスを破つて起泡沫性が減少する。

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{SO}_3\text{Na}$ は無極基とのバランスに近づくために起泡沫性が増加する。

$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_9 \sim \text{C}_7\text{H}_{15}$ の吸着層では分子の横の結合力*が弱く泡沫は不安定。

$\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25} \sim \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ においては充分な安定性を示し起泡沫性に豊む。

結局、溶質が泡立ちの良好な溶液を作るためには有

極—無極のバランスが適度で、強い吸着性を示すとともに、疎水基が十分に細長くてよく垂直に配向しており、横の結合力の大きな強固な膜を形成することが必要である。例えバランスは良くても、疎水基の炭素数が少なかつたり、分枝をもつていたり、炭素鎖の中央に親水基が存在して吸着膜が緩かな分子構造をもつておるものは、泥立ちにくくなる。また有極—無極のバランスにおいて R が $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdots$ の脂肪酸ナトリウムについて起泡性の最適 pH を調べて見ると、低級脂肪酸ナトリウムほど pH の低い所で高い起泡性を示す。このことは低級のもののほど、疎水基に対して親水基の強度が大き過ぎるので、pH を下げることによつて $\text{COO}^- \rightarrow \text{COOH}$ へと親水性を弱めることによつて適度のバランスが得られる結果、よく泡立つようになる。理論的にも温度を上昇すると親水性が増大する結果、この最大泡沫の pH が下ることと一致する。

一般に有機溶媒中における泡沫は水溶液の場合に比して遙かに不安定で、せいぜい数 10 秒程度である。そして、有機溶媒中における泡沫の特徴は溶媒による影響が大きいことで、溶質の化学構造以外に溶媒の特性が大きな影響を及ぼす。例えば、アルコールのように透電恒数の大きな溶媒中では、小さな溶媒中よりも起泡性に豊む性状を呈する。

3. 実験装置および実験方法

当初の実験目的は多量の水を伴うガス井の流動促進効果が、唯一の対象と考えられて来たが、実験の進展につれて、適用可能坑井も泡沫現象の応用範囲も次第に変貌して行つた。すなわち

(a) 水を伴う以外に油相が浮遊していたり、エマルジョン状態で懸垂しておるガス井

(b) 10% 以上の水を伴う、ある種の油井

このような坑井に対してはもちろん、起泡沫力が極度に低下してしまうので、特殊な乳化機能をもつたフォーミングエージェントを適用しなければならない。

第 1 図に示した如く所定濃度の試料 500 cc を、側方の流入口より直径 4 cm、長さ 180 cm のガラス製カラム内へ導入させ、下方より空気を一定流速*で厚さ 1.5 cm のサンドストーンディスクを流通させる。かようにして、累積したウォーターカラムが障害となつておるガス井を模擬した基礎実験の資料として、次の諸実験値を測定する。

- A …… 産出するガスの流速 (cc/min.)
- B …… ガスの産出圧力 (cm-Hg)
- C …… 坑外にリフトされた液量 (cc)
- D …… ウォーターカラムの液面 (cm)

* Lateral force

* 300 cc/min. 前後の流速

第1図 実験装置および測定附属装置

A: 産出ガスの流速(cc/min) B: ガスの産出圧力(cmHg) C: 坑外へリフトされた回収液量(cc) D: 液面(レベル)の変化(cm) E: 泡沫の坑口への到達時間(min)

E……泡沫が坑口へ達するまでの時間 (min.)

4. 基礎実験結果

(a) 実験試料 次表に示すような種々の非イオン系界面活性剤について起泡力と障害となつておるウォーターカラムの回収効果に関する実験室的な基礎実験を行った。

第 1 表

番号	試料	化 学 成 分	有効成分 (%)	備 考
No. 1	A	ポリオキシ エチレン ラウリル エーテル	40	非イオン系界面活性剤
No. 2	B	ポリオキシ エチレン オクチル フェノール エーテル	25	トライトンX-106 に該当
No. 3	C	ポリオキシ ニチレン オレイル エーテル	40	トライトンX-102 に該当
No. 4	D	ポリオキシ エチレン オクチル フェノール エーテル	25	トライトンX-106 に該当
No. 5	E	ポリオキシ エチレン ノニルフェノール エーテル	25	発泡性顕著
No. 6	a	ポリオキシ エチレン アルキル アリル エーテル	100	トライトン対抗品
No. 7	b	ポリオキシ エチレン アルキル アリル エーテル	100	泡立ち持続剤添加
No. 8	c	ポリオキシ エチレン アルキル アリル エーテル	100	非イオン系界面活性剤
No. 9	d	非イオン性活性剤+陰イオン系活性剤	100	塩水用特殊活性剤
No. 10	e	アルキルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン	100	非イオン系界面活性剤

No. 5 の試料は第1表で示したようにポリオキシエチレンアルキルフェノール型の非イオン性活性剤であり、一般式としては次のようなものである。

淡黄色の液状を呈し、水溶液の pH は 6~7 で、物理的

性状の概略は次の如きものである。

No. 5, 試料: E	温度 20°C	温度 60°C
表面張力	31.7 dyne/cm	32.4 dyne/cm
界面張力	20.0	24.5

曇点も 4% 水溶液において 35~4°C で酸に対しては conc. H₂SO₄ 以外は安定であり、アルカリに対しても 5% 以上の NaOH 以外は安定性を示す。

(註) 全試料の化学構造の詳細については紙数の関係で省略する。なお、非イオン系界面活性剤の一般通性として水に対しても溶解度が低く難溶性であるので、特に有効成分 100% の試料 a, b, c, d, e はメタノールや水で希釈して易溶状態にして添加、使用すること。

(b) 実験結果 基礎実験は真水に対する定性的実験を経て、坑井水と同じ塩水についての実験を終えて、応用実験へと進めて行つた。要約して見ると第2表の通りである。

(註1) 水に対して難溶性な非イオン系活性剤の起泡力に及ぼす塩分濃度の影響を究明する実験: II-2 の試料調整に当つては活性剤濃度に誤差を生ぜしめないように創意、工夫した。例えば、Brine: 15000 p.p.m. を用いて活性剤の 1% 水溶液を原液として準備して夫々 5000, 10000, 15000, 20000 p.p.m. の試料を調製した。

5000 p.p.m. ……原液 100 cc に 15000 p.p.m. の、

Brine 233 cc, 真水 667 cc を加えて 5000 p.p.m. の試料 1 l を得る。

(註2) 実験試料 No. 9, d の表面張力の概略は次の如し。

塩分濃度	添加量	at 15°C	at 40°C
p.p.m.	%	dyne/cm	dyne/cm
15000	0.50	34.52	31.65
15000	0.25	34.68	33.55

15000	0.10	34.95	34.03
20000	0.10	33.82	33.01
15000	0.10	34.95	34.03
10000	0.10	34.60	33.63
5000	0.10	34.35	33.32
20000	0.05	35.67	34.81
10000	0.05	35.79	35.26
5000	0.05	36.74	36.00

上表における表面張力の局所的な異常変化は、
デシルサルフェートにも見られる現象である。

(註3) 産出ガス量が少ない間は油相部分とウォーター
カラム間には明瞭に2層をなしケロシンの上部でか
すかに泡沫を形成する程度であるが、次第にガス量
が増すに連れて2層の界面で乳化し始めに300 cc/
min. になるとカラム全体が乳化するに至る。

第 2 第

ウォーター カラム	実験室的基礎実験	試料	添加量	備考
真水	各種界面活性剤の比較実験	No. 1, A	% 0.5% 1.0%	ガス流量 300 cc/min.
		No. 2, B	0.1 0.5 1.0	ガス流量 300 cc/min.
		No. 3, C	0.1 0.5 1.0	ガス流量 300 cc/min.
		No. 4, D	0.1 0.5 1.0	ガス流量 300 cc/min.
		No. 5, E	0.1 0.5 1.0	ガス流量 300 cc/min.
		No. 6, a	0.1 0.5 1.0	ガス流量 300 cc/min.
		No. 7, b	0.1	ガス流量 300 cc/min.
		No. 8, c	0.1 0.5 1.0	ガス流量 300 cc/min.
		No. 9, d	0.1 0.5 1.0	ガス流量 300 cc/min.
		No. 10, e	0.1 0.5 1.0	ガス流量 300 cc/min.
	界面活性剤の濃度による影響	No. 2, B	0.01	ガス流量 300 cc/min.
		No. 2, B	0.03	ガス流量 300 cc/min.
		No. 2, B	0.05	ガス流量 300 cc/min.
		No. 2, B	0.10	ガス流量 300 cc/min.
		No. 2, B	0.30	ガス流量 300 cc/min.
		No. 2, B	0.50	ガス流量 300 cc/min.
	産出するガス流量による影響	No. 2, B	1.00	ガス流量 300 cc/min.
		No. 2, B	0.5	流速 200 cc/min.
		No. 2, B	0.5	流速 300
		No. 2, B	0.5	流速 400
		No. 2, B	0.5	流速 500
		No. 2, B	0.5	流速 1000
塩水	塩水に対する比較実験	No. 1, A	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 2, B	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 3, C	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 4, D	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 5, E	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 6, a	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 8, c	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 9, d	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 10, e	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
	塩分濃度による影響	No. 9, d	0.1	塩分濃度 5000 p.p.m.
		No. 9, d	0.1	塩分濃度 10000 p.p.m.
		No. 9, d	0.1	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 9, d	0.1	塩分濃度 20000 p.p.m.
	界面活性剤の濃度による影響	No. 9, d	0.01	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 9, d	0.03	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 9, d	0.05	塩分濃度 15000 p.p.m.
		No. 9, d	0.10	塩分濃度 15000 p.p.m.
	油相が浮游状態で存在する場合	No. 9, d	0.10	ケロシン2%, 塩分 15000 p.p.m.
		No. 9, d	0.10	ケロシン10%, 塩分 15000 p.p.m.
		No. 9, d	0.10	ケロシン20%, 塩分 15000 p.p.m.

5. 考察および今後の問題

実験室における起泡力に關する基礎的実験を行つた結果、大要次に述べるような項目が明らかとなつた。

(a) 真水に対する基礎的な実験：I-1を行つた結果、試料BおよびD（ポリ オキシ エチレン オクチル フェノール エーテル）が起泡性において優れ、障害となつておるウォーターカラムの回収率も良好である。また発泡剤としての非イオン系界面活性剤の添加量も、0.1%と0.5%の間では起泡力の強弱が明瞭に現われているが、0.5%より添加量を増して見ても、起泡力とウォーターカラム回収機能上に最早影響を及ぼすことがない（第2図a, 参照）。

有効成分が100%に調製してある試料a, b, c, d, e に対しては、発泡剤の添加量は0.1%で既に充分な起泡力を發揮してくれる（第2図b, 参照）。

(b) 試料B（ポリ オキシ エチレン オクチル フェノール）について添加量による起泡力の受ける影響を調

第2図(a)' ガス水比 (G/W) の変化

第2図(a) 各種非イオン系活性剤の真水に対する起泡力比較実験

第2図(b) 各種活性剤の真水に対する起泡力比較実験

第2図(b)' ガス水比 (G/W) の変化

べて見ると、添加量が0.5%以上になると起泡力とウォーターカラムの回収の上には影響を及ぼさない。なお、試料の有効成分は25%のものである（第3図参照）。

第3図 真水に対する添加量による影響

(c) 産出するガスの流量は起泡力の促進機能上に著しい影響を及ぼし、したがってウォーターカラムの回収率はガスの流速に比例して増大して行く(第4図参照)。

第4図 真水に対する産出ガス量による影響

(d) 塩水に対する基礎的実験を各種の発泡剤について行つた所、塩水用に特別に調製した試料: d* が起泡性、および回収率において優れておる。ただし、試料 B, D, E の有効成分は 25%, 試料 A, C の有効成分は 40% であるのに対し、試料 d を初め試料 a, b, c, e は有効成分 100% ** のものを実験用に供した(第5図参照)。

第5図 塩水に対する起泡力比較実験

* 非イオン性と陰イオン系のものと混つた特別に調製した界面活性剤

** 厳密な意味での各種活性剤の起泡力の比較は実際に濃度補正を必要とする

(e) 塩水用に特別調製の試料: d においては、塩分濃度によつて著しい影響は受けず、塩分濃度の増加によつて起泡性が幾分低下して行く傾向を示す程度である。したがって、塩水用の発泡剤であるならば、塩分濃度をほとんど考慮する必要がない(第6図参照)。

第6図 塩分濃度の起泡力に及ぼす影響

(f) 塩水用の特殊試料: d の添加量による起泡力の影響を調べた所、0.1% 程度の添加量までは濃度が増大するにつれて起泡力も上昇して行く(第7図参照)。

第7図 塩水に対する活性剤の添加量による影響

(g) 油相部分がウォーターカラムの上部に浮遊状態で存在している場合に、乳化機能も帯びておる特殊調製試料: d を用いての実験によると、油相部分がウォーターカラムに対し 20% 程度* ならば起泡力および回収率の減退を招

* 本実験の詳細については爾後の数多くの実験に俟つことにする

第8図 塩水に油相が浮游状態で存在しておる状態のもとでの実験

来しない(第8図参照)。

今後の問題：油相がウォーターカラムの上部に浮游状態で存在しておる基礎的実験を一段と飛躍させて、ある程度の坑井水を伴う油井に対する泡沫現象の応用は、一般的概念から考えれば不可能に近く、誰からも振向かれないだけになかなか興味ある問題である。しかしながら、前述した通り一般有機溶媒中においても起泡力は極度に低下するもので、普通の非イオン系界面活性剤ではフォーミングエージェントとしての用をなさない。

次に、実際の坑井に应用する場合、実験室における基礎的実験も加圧状態のもとで起泡力やウォーターカラムの回収実験を行つて、このことについても究明して見なければならない。なお物理的な問題となるが、添加方法、操作の諸点についても慎重に考究する必要がある。

謝辞 種々御教示賜つた東大淵田教授、技研斎藤主任および柏鉦生産課の方々に対し衷心より謝意を表する次第である。

参考文献

- 1) H. N. Dunning, J. L. Eakin etc. : Foaming Agents, cure for water-logged gas wells, *The Petroleum Engineer*, Nov., 1959.
- 2) H. N. Dunning & J. L. Eakin : Foaming Agents are Low-cost Treatment for Tired Gassers, *Oil & Gas Jour.*, 57, No. 6, 108 (Feb. 2, 1958).
- 3) B. V. Randall, J. L. Lummus & R. P. Vincent : Combatting Intermediate Quantities of Water in Air/Gas Drilling, *The Petroleum Engineer*, Vol. 30, No. 12, B26-29, Nov. 1958.
- 4) M. N. Fineman, G. L. Brown & R. J. Myers : Foaming of Non-ionic Surface Active Agents, *J. Phys. Chem.*, 56, 963, 1952.
- 5) Bikerman : Foams, Waverly Press, Inc., 164, 1953.
- 6) Bikerman : Foams, Waverly Press, Inc. 55-69, 1953.
- 7) Matalon : Surface Chemistry, Faraday Soc. and Société de Chimie Physique, 195, 1949.
- 8) Sasaki : Bull. chem. Soc. Japan, 13, 517, 1938.
- 9) Sasaki : Bull. chem. Soc. Japan, 13, 669, 1938. 泡沫現象, 化学実験学, 物理化学, 第4巻(河出書房).
- 10) Sasaki (佐々木恒孝) : Bull. Chem. Soc. Japan, 15, 449, 1940.

(註) 非イオン系界面活性剤の一般的通性として水に対しても難溶性であるので、この性状を補足する方法、手段としてメチルアルコールや水で予め稀釈して添加するように工夫しないと、優れた起泡力もその充分な機能を発揮することができない虞れがある。