有孔質の蒸気圧と毛細管圧との関係とその応用

斎 藤 光*

(昭和35年10月31日受理)

Relation between Vapor Pressure and Capillary Pressure of the Core and its Application

By

Hikaru SAITO

Abstract: The study was theoretically and experimentally made on the relation between vapor pressure and capillary pressure of the core. Here the discussion is stated about the method of obtaining capillary pressure curves, which can be utilized for determination of irreducible water saturation of the reservoir and of displacement pressure of the cap-rock.

A. 緒 論

油層のコアについて、毛細管圧力を測定することにより臨界間隙水率 (irreducible water saturation) を決定して、埋蔵量計算の貴重な資料が得られていたが、さらに近年ガスの地下貯蔵の問題が検討され始めるにつれて、貯蔵層およびそのキャップロックの毛細管圧力の性質の研究が必要となつてきた。地層の毛細管圧力の新しい測定方法を考案したので、ここに発表する次第である。

従来油層工学で利用されている数種の毛細管圧力測定法がある。

(1) Leverett 法は非凝結砂の毛細管圧力と含水率との関係を測定するもので、1941年に発表された¹⁾。

(2) Diaphragm 法は1947年 W. A. Bruce と H. J. Welge により発表された方法である²⁾。Bruce と Welge とはコアの上流から加圧駆動して含水率を低下させたが、Hassler と Brunner とはコアの下流で減圧して含水率の低下を行なつた³⁾。

(3) 水銀圧入法は測定が迅速、簡便であるので、diaphragm 法とともに広く利用されている⁴⁾⁵⁾。

(4) 遠心力法は高速遠心分離器を利用して高加速度を出し、コアの毛細管圧力を測定する。実際には臨界

間隙水率決定のために簡便法として利用されている⁴⁾⁵⁾。

ここでは、コアの毛細管圧力と蒸気圧との関係を理論的かつ実験的にその関係を調べ、油層工学上利用できることを明らかにする。

油層の含水率と毛細管圧力との一般的関係は第1図に

第1図 コア中の含水率と毛細管圧力

示す。臨界間隙水率においては、毛細管圧力が非常に大きくなり、他相の流体の駆動に対し、すなわち含水率を減少しようとする作用に抵抗を示す。かかる含水率のコアを密閉容器中で真空減圧した場合、そのコア中の液は、蒸発気化作用に対しても普通の液とは異なつた抵

* 帝国石油株式会社中央技術研究所

抗を示すであろうと考えられる。すなわち、コアーの毛細管圧力の働いた状態では、蒸気圧は自由表面の水の蒸気圧とは異なつた値を示すであろうと推察したことが、この研究の発端である。

B. 液体の蒸気圧と水頭圧との関係

今第2図の通り、毛細管の上端の水液の曲面が密閉容

第2図 蒸気・液体の接触曲面における平衡

器Vの中で開き、水蒸気はA点において水と平衡状態にある場合を考えてみよう。A点の水の面側の圧力は、B点の大気圧より水頭hだけ負の水頭圧下にある。

液相の free energy f_L と蒸気の free energy f_v とは、変化しようとする性質を表わすものであるから、平衡状態では $f_L = f_v$ である。水頭圧Pが ΔP だけ変化すれば一旦平衡が破れるが、再び平衡に達した時蒸気圧pが Δp だけ変化していたとする。その際の free energy の変化 Δf_L , Δf_v については

$$\Delta f_L = \Delta f_v$$

等温変化の場合には Δf_L , Δf_v は次の通り表わされる。

$$\Delta f_L = v_L \cdot \Delta P$$

$$\Delta f_v = v_v \cdot \Delta p$$

v_v , v_L それぞれ蒸気・液の比容積である。

$$\text{よつて } v_v \cdot dp = v_L \cdot dP$$

$$\text{すなわち } \frac{dp}{dP} = \frac{v_L}{v_v} \dots \dots \dots (1)$$

等温変化で圧力だけが変化したのであるから正確には

$$\left(\frac{dp}{dP} \right)_T = \frac{v_L}{v_v} \dots \dots \dots (2)$$

液体の比容積 v_L は、大体圧力の変化に対して一定である。しかし蒸気の比容積 v_v は変化する。今理想気体の

法則に従うとすれば

$$p v_v = RT$$

ただし R は universal gas constant

T は絶対温度

よつて(1)式は次の通になる。

$$v_L \cdot dP = RT \frac{dp}{p} \dots \dots \dots (3)$$

今平衡状態Aから他の平衡状態Bへと変化して、水頭圧 P_A が P_B となり、蒸気圧が p_A から p_B となつた場合は、(3)式の積分により示される。

すなわち

$$v_L (P_B - P_A) = v_L \Delta P = \Delta f = RT \ln \frac{p_B}{p_A} \dots \dots (4)$$

C. 曲水面と蒸気圧との関係

密閉容器中に第3図に示す通り水平水面と曲水面とがあるとす。水平水面上には蒸気圧 p_0 が温度Tで平衡にあり、また曲水面上の蒸気圧pは曲水面下の水と温度Tにおいて平衡に達していると仮定する。同一密閉容器

第3図 密閉容器内の水平水面と曲水面

内の2つの system 間では、もちろん平衡にはならないが、説明のため図示した。

[1]の水平水面の蒸気と水とは平衡状態にあるので、それぞれの free energy は相等しく f_0 である。[2]の曲水面の蒸気と水とは平衡しているの、free energy は相等しく f である。それ故[1]と[2]との蒸気間の free energy の差は、[1]と[2]との液間の free energy の差に等しい。

(4)式は

$$\Delta f = RT \ln \frac{p_B}{p_A}$$

今蒸気 dm g が[1]から[2]へ移るときの free energy の変化は

$$(f - f_0) \cdot dm = RT \left(\frac{p}{p_0} \right) dm \dots \dots (5)$$

[2]の曲水面は完全な球面の一部を示すとすれば(第4図参照)

第4図 球面片の面積

$$A = 2\pi r \cdot h \dots\dots\dots (6)$$

$$\sin \theta = \frac{r-h}{r}$$

$$h = r(1 - \sin \theta) \dots\dots\dots (7)$$

しかし θ : 第3, 4図参照

h : 曲面を作っている部分の高さ

(6)(7)式より

$$A = 2\pi r^2(1 - \sin \theta) \dots\dots\dots (8)$$

もし水の dm g が面積 A の曲面に加えられて, dr 水の膜の厚が増したとすると

$$A \cdot dr = 2\pi r^2(1 - \sin \theta) \cdot dr$$

v_L は比容積であるから

$$dm = \frac{A \cdot dr}{v_L} = \frac{2\pi r^2(1 - \sin \theta)}{v_L} \cdot dr \dots\dots (9)$$

(9)式を(5)式の右边に代入すれば

$$(f - f_0) \cdot dm = \frac{2\pi r^2}{v_L} \frac{RT(1 - \sin \theta)}{p_0} \cdot \ln \frac{p}{p_0} \cdot dr \dots\dots (10)$$

[1]から[2]へ水液 dm g を移す場合の free energy の変化を考えてみよう。もちろんこれは $(f - f_0) \cdot dm$ に等しい。

[1]から[2]へ水液を移す場合の free energy の変化には2種ある。1つは表面が dA 増加するとき, 表面エネルギーは $\sigma \cdot dA$ は増加する。他の1つは水頭圧が P_0 から P へ変化するとき, 水1g 当り free energy の増加は $v_L(P - P_0)$ である。それぞれについて式で表わすと,

(8)式の微分より

$$dA = 4\pi(1 - \sin \theta) r \cdot dr$$

$$\therefore \sigma dA = 4\pi \sigma(1 - \sin \theta) r \cdot dr \dots\dots\dots (11)$$

水頭圧の変化による free energy の変化は $v_L(P - P_0) \cdot dm$ である。(9)式より

$$v_L(P - P_0) dm = v_L(P - P_0) \frac{2\pi r^2(1 - \sin \theta)}{v_L} dr \dots\dots (12)$$

[1]から[2]へ水液 dm g を移す場合の free energy の

変化は(1)と(12)の和で表わされる。

$$(f - f_0) dm = 4\pi r \sigma(1 - \sin \theta) dr + 2\pi r^2(P - P_0)(1 - \sin \theta) \cdot dr \dots\dots\dots (13)$$

方程式(10)と(13)から

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{2\sigma v_L}{rRT} + \frac{(P - P_0)v_L}{RT}$$

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{v_L}{RT} \left[\frac{2\sigma}{r} + (P - P_0) \right] \dots\dots\dots (14)$$

曲面は水に対して凹であり r は負となる。 $p_0 > p$ であるので $\ln \frac{p}{p_0}$ は負となり, 左右辺の符号は意味を持つ。

毛細管圧力を P_c とすれば

$$P_c = \frac{2\sigma}{r}$$

なお $P_0 = p_0$ であるから(14)式は

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{v_L}{RT} [P_c + (p - p_0)] \dots\dots\dots (15)$$

D. 測定装置および測定

毛細管圧と蒸気圧との間には, 前記の通りの関係があることを利用して, コアの毛細管圧力を測定する装置を用意した。

第5図においてMは水を入れる容器, M中には水面がほぼ中央部に位置するように水を入れる。Nは測定用コ

第5図 実験装置

アの容器である。MとNの間には水銀マンメーターがある。M, Nはそれぞれコックを通して真空ポンプへ連結されている。測定には水で飽和したコアをNに入れる。コック A, B, C を開き真空ポンプで減圧する。M

の水およびNのコアの水から気泡が出る。約5分間でBを締め、次にCを締める。水銀マンネーターに現われる差圧の変化を、時間の経過に従って記録をとり、差圧の変化が停まるまで続ける（普通20～60分）。差圧が変化する原因としては、コア内部から外部へ流液が移動して平衡するのに時間がかかることや、減圧気化により低下した温度の回復等が考えられる。MおよびN中に先在した空気は真空ポンプで既に排除され、M中の水蒸気は平衡後、外囲温度Tにおける蒸気圧 p_0 となっている。N中の蒸気圧 p は次の通り、

$$p = p_0 - \Delta p \quad \dots\dots\dots (16)$$

ただし Δp : 水銀マンネーターの差圧

p_0 : 自由表面を有する水の蒸気圧

温度Tの蒸気圧は便覧⁷⁾より得られる
(第6図参照)。

第6図 自由表面水の蒸気圧

コアの毛細管圧力 P_c は(15)式より算出可能となる。コアの含水率はNより取出し秤量により判る。かくして第1図に示すような含水率と毛細管圧力関係を示す1点が得られる。以上の操作を繰返せば、次々と含水率の低い状態の毛細管圧力値が得られ、毛細管圧力曲線を得る。

ガス地下貯蔵調査目的で採取されたコアについて上記試験を行なつた。

コア: Yo. R 9, No. 64

長方形に整形その仮体積 1.39 cc

測定結果を第1表に示す。経過時間に対する差圧 Δp

第7図 Yo. R 9, No. 64 コアについての測定、測定差圧と時間との関係

第8図 平衡差圧 $\Delta p_t = \infty$ の図解

の変化を第7図に示す。含水率 S_w が高いほど Δp が平衡に達するのに長時間を要し、かつ Δp は小さい値で平衡となる。逆に含水率 S_w が小さいほど短時間で高い平衡値の Δp となる。第1表において測定番号④～⑨は、それぞれ測定時間中に差圧 Δp が平衡に達したが、①～③は Δp が未だ平衡に達していない。第8図において片対数グラフで①～③の平衡差圧を求めた。測定差圧 $\log \Delta p$ を $\frac{t}{t+10}$ に対して①～③それぞれについて点示すると、ほぼ直線に配列する。 $t \rightarrow \infty$ のとき Δp は平衡状態

第1表 Yo. R 9, No. 64 コアーの測定

測定番号	測定差圧/経過時間, $\Delta p/t$	測定温度	含水率 S_w
①	9.0mmHg/0分, 5.0/6, 2.4/12, 1.2/19, 1.0/24, 0.7/29	21.5°C	82.6 %
②	11.1/0, 8.2/5, 3.0/12, 1.3/19, 1.0/25, 0.6/31	22.0	63.9
③	12.8/0, 5.2/6, 1.7/15, 1.4/20, 1.1/24, 1.0/28	22.5	48.9
④	12.7/0, 5.2/5, 1.4/14, 1.4/18, 1.4/23	24.0	34.2
⑤	11.0/0, 3.2/5, 1.3/12, 1.4/25	23.0	24.1
⑥	12.6/0, 5.5/7, 5.0/12, 5.0/18	22.0	10.6
⑦	13.0/0, 10.8/5, 9.2/10, 9.0/15, 9.1/22	22.0	6.0
⑧	12.9/0, 11.9/5, 11.6/10, 11.6/17	23.0	3.8
⑨	15.4/0, 15.1/16	23.0	2.1

に達すると考えられるから, 平衡差圧 $\Delta p_{t=\infty}$ は $\frac{t}{t+10}$
 $= 1$ で与えられる。①については $\Delta p_{t=\infty}=0.165$ mmHg
 ②では 0.23 mmHg, ③では 0.28 mmHg となる。

方程式 (15) を用いるとそれぞれの測定についての毛細管圧力が計算できるが, なおこれら測定の場合には $(p-p_0)$ は P_c に比して遙かに小さいので無視できる。
 すなわち

$$P_c = \frac{RT}{v_L} \ln \frac{p}{p_0} \dots \dots \dots (17)$$

ただし P_c : 毛細管圧力, atm,

R : 常数,

T : 測定温度, °K

v_L : 水の比容積, cc/(mol g)

p : 毛細管圧力の働いているコアー外側の

平衡状態の蒸気圧, mmHg

p_0 : 温度 T における自由表面を持つた水の
 上の蒸気圧 (便覧から得られる),
 mmHg

(17)式を用いて測定①から⑨までそれぞれについて毛細管圧力を計算すれば, 第2表の通りとなる。含水率と毛細管圧力との関係を図示すれば, 第9図の通りである。

第2表 Yo. R 9, No. 64 コアーの毛細管圧力計算

測定 番号	含水率	$\Delta p_{t=\infty}$	p_0	p	$\ln \frac{p}{p_0}$	P_c
	%	mmHg	mmHg	mmHg		atm
①	82.6	0.165	19.2	19.035	0.00622	8.33
②	63.9	0.23	19.8	19.6	0.010	13.42
③	48.9	0.28	20.4	20.1	0.0141	18.9
④	34.2	1.4	22.4	21.0	0.0617	83.2
⑤	24.1	1.4	21.1	19.7	0.067	90.3
⑥	10.6	5.0	19.8	14.8	0.29	389
⑦	6.01	9.1	19.8	10.7	0.615	825
⑧	3.8	11.6	21.1	9.5	0.797	1,070
⑨	2.1	15.1	21.1	6.0	1.26	1,700

第3表 新屋 R. 19, 1,411.5 m (Ⅷ層)

コアーについての測定

測定 番号	含水率	$\Delta p_{t=\infty}$	測定 温度	p_0	p	$\ln \frac{p}{p_0}$	P_c
	%	mmHg	°C	mmHg			atm
①	74.4	0.015	18	15.48	15.465	0.000575	1.36
②	57.2	0.03	18	15.48	15.45	0.0020	2.64
③	41.8	1.1	18	15.48	14.38	0.00501	6.6
④	32.2	3.6	18				

この測定法を八橋油田の油層のコアーについて試みて得た例を第3表に示す。含水率と毛細管圧力の関係を第10図の曲線Aで示す。第10図の曲線B,Cはそれぞれ高

第9図

毛細管圧力と含水率
 コアー: Yo. R 9, No. 64

第 10 図 八橋油田コアの毛細管圧力測定

曲線 A : 新屋 R. 19, 1411.5 m (Ⅶ層) コア
 B : 高野 R. 61, 1139.0 m (Ⅶ層) コア
 C : 外旭川 R. 21, 1467.8 m (Ⅸ層) コア

野 R. 61, 1139.0 m (Ⅶ層) コア、外旭川 R. 21, 1467.8 m (Ⅸ層) コアについて、米国ダラス市コアラボラトリ柱に依頼して水銀圧入法で得られた資料である。A, B, C とも同じ八橋油田深層のコアであつて、地区と油層を異にしているが岩質は同じで、類似の物理的性質を示すので、この測定法と他の方法との比較検討に良い資料である。曲線 A, B, C の比較で、大体実用上満足できる範囲の類似値を示していることが判る。

E. 蒸気圧より得られた毛細管圧力曲線

(1) 臨界間隙水率の決定

臨界間隙水率 (irreducible water saturation) とは、油層中の他相の流体流動によつて減少させられない油層の含水率と定義されている。文献⁷⁾によれば、普通の油層では 45~75 psi (3~5 atm) の毛細管圧力部は油だけを産出するが、dirty sand では若干高い毛細管圧力部から油だけを産出すると述べている。すなわち 3~5 atm あるいは若干高い毛細管圧力を示す含水率が、clean または dirty sand の臨界間隙水率である。

従来の方法で得られた毛細管圧力曲線は、臨界間隙水率において直立すると知られている。これは、油層内で起り得る毛細管圧力の範囲内 0~5 atm 程度においてい得ることである。ここで述べた蒸気圧から得られる毛細管圧力は、超高压数 100 atm の毛細管圧力までも測定可能である。しかしかかる超高压の毛細管圧力は、実際の油層では起り得ない。よつて蒸気圧測定からは、油層内では起らない低含水率における超高压の毛細管圧力が得られるが、油層工学上の臨界間隙水率値は 5~6 atm の毛細管圧力を示す含水率として得られる。

(2) 駆動圧の決定

駆動圧 (displacement pressure) とは、完全飽和されている水を押出して、孔隙内に他相流体が入りこむに必要な最小圧力をいう。第 1 図に示す通り、毛細管圧力曲線は含水率 100% を駆動圧の値を持つて出る。蒸気圧から毛細管圧力を測定するにはコア中の水の一部を蒸発させることが必要なので、駆動圧を直接測定できないが、毛細管圧力曲線の延長と含水率 100% との交点の値として得られる。

実際の測定例を他の方法による直接測定値と一緒に第 4 表に示す。実用目的には許容できる程度の値の一致をみた。

第 4 表 駆動圧の比較

コア番号	毛細管圧力曲線の延長より得た駆動圧	空気の直接駆動による駆動圧	水銀圧入法より得られた駆動圧
Yo. R9, No. 64	4.5 atm	3~4 atm	3~4 atm
" No. 68	1.9 atm	1~2 atm	1~2 atm

(3) 測定法の長所と短所

この方法では毛細管圧力が大きいほど平衡差圧 $\Delta p_t = \infty$ が大きく、かつ比較的短時間で測定ができるので、測定が容易で正確である。しかし逆に毛細管圧力が小さいと、平衡差圧 $\Delta p_t = \infty$ が小さく肉眼で判読できないので、第 8 図のように対数グラフで延長して値を得るから、精度も落ち、時間も長くなる。入念な測定で油層コアについても正しい値は得られるが手数がかかる。高毛細管圧力の性質を調べる必要がある場合、例えばキャプロック調査には便利である。

臨界間隙水率より低い含水率における毛細管圧力は、普通の油層状態では起らないが、火攻法の場合には起る。

F. 結 論

(1) 毛細管圧力と蒸気圧との間には定量的な関係がある。

(2) その関係を利用してコアの含水率と毛細管圧力との関係を測定することができる。実験の結果他の方法による値と比較して、許容できる程度の値の一致をみた。

(3) 低毛細管圧力測定よりむしろ高毛細管圧力測定に便利で精度がよい。

謝辞 本研究に対して御助言を賜った東京大学淵田教授と、測定実験を担当した帝国石油中央技研斎藤誠哉社員とに深謝します。

参考文献

- 1) Leverett, M. C. : Capillary Behavior in Porous Solid, AIME Pet. Dev. and Tech., 1941, p. 152~168.
- 2) Bruce, W. A. and Welge, H. J. : The Restored State Method for Determination of Oil in

Place and Connate Water, API Drill. and Prod. Practice, 1947, p. 166~173.

- 3) Hassler, G. L. and Brunner, E. : Measurement of Capillary Pressures in Small Core Samples, AIME Pet. Dev. and Tech., 1945, p. 114~123.
- 4) Pirson, S. J. : Elements of Oil Reservoir Engineering, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1950, p. 245~266.
- 5) Amyx, J. W., Bass, D. M. Jr. and Whiting, R. L. : Petroleum Reservoir Engineering, McGraw Hill, 1960.
- 6) Perry, John H. : Chemical Engineers' Handbook, 1950.
- 7) Guerrero, E. T. and Stewart, F. M. : How to Analyze Capillary Pressure Data, *Oil and Gas Journal*, July 4, 1960.
- 8) Thermodynamics of Soil Moisture, "*Hilgardia*" Vol. 15, No. 2, 1943.