シンポジウム

原著論文

マイセラースラグの設計に関する室内実験*

牧 直 夫**

(昭和55年9月30日受理)

The Laboratory Experiment for Micellar Slug Design

By

Tadao MAKI

Abstract: One of major problems in applying micellar-polymer flooding to oil reservoir is to determine the most appropriate micellar slug composition for reservoir condition. Generally speaking, micellar slug is composed of oil, brine, surfactant and cosurfactant.

The properties of the system are largely dependent on such problems as constituents' types and their proportion of mixture. The major variables we have to consider here are EACN (Equivalent Alkane Carbon Number) of oil, brine salinity, salt type, average molecular weight of surfactant and cosurfactant types together with their combination. Taking into account those variables, phase behavior tests were carried out and also interfacial tensions were measured, of which results are described hereunder.

As to phase behavior tests, either of single phase titration or ternary phase diagram tests could be applied. However, in any case, the most favorable result is considered to be the one which has a wide single phase region. In performing the single phase titration, effects of ACN, cosurfactant types and their proportion and divalent cation as well as surfactant blend on optimal salinity were observed. As a result of those courses, a clear prospective could be gained in applying micellar slug to the most optimal salinity.

Then the phase diagram tests were conducted and various combinations of some kinds of surfactant and cosurfactant as well as those proportions were observed and thus the ternary phase diagrams were prepared.

According to the result of the ternary phase diagram, the most proper mixture condition was obtained by observing height of the binodal curve. (the lower the height of the curve is, the better the system is.) This can be exemplified by the following case. Regarding the interfacial tension, in the case that micellar slug loses its miscibility gradually solubilizing oil and water existing in the reservoir due to miscible displacement and that it consequently results in immiscible displacement, the displacement efficiency becomes higher as the interfacial tension between micellar slug and oil or water becomes lower.

Generally, in order to attain the effective displacement, it necessitates lower interfacial tension less than 10^{-3} dyne/cm.

The measurement results of interfacial tensions between separated water or oil and microemulsion within the multi-phase region in the above mentioned ternary phase diagram are given herewith.

In conclusion, as a summary of the basic properties in reference to the micellar slug, those results collected from various tests conducted so far are presented regarding correlations between solubility and interfacial tension as well as salinity and N_{min} .

* 昭和55年5月30日, 石油技術協会定時総会シンポジウム「石油・天然ガス採取技術の進歩とその問題点」における講演

** 帝国石油株式会社

1. はじめに

マイセラーポリマー攻法では、場合によってはプレフラッシュを行なうこともあるが、通常はマイセラーラグ、モビリティバッファーおよび水がこの順序で圧入される。

マイセラーラグは原則として界面活性剤、コーサーファクタント(主として低級アルコール)、炭化水素および水から成る。界面活性剤はほとんどの場合石油スルフォネートである。モビリティバッファーには、ポリアクリルアミドもしくはポリサッカライドなどの粘度調節が比較的容易なポリマー水溶液が用いられる。

室内実験では、マイセラーラグおよびポリマー溶液の最適組成と圧入レートの設計ならびに油層内流体とマイセラーラグおよびマイセラーラグとポリマー溶液との間のモビリティコントロールなどを通じて、最終的に油の回収率を最大にする最適圧入流体システムを決定することが目標となるが、ここではその中の重要な問題であるマイセラーラグの設計に関するデータを得るための室内実験について、その一部を報告する。

2. 変 数

マイセラーポリマー攻法におけるマイセラーラグの役割は油層中の残油を効果的に置換することにある。マイセラー溶液は油層内の水および油とミッシブルである。したがって圧入初期においては、油層中の油と水はマイセラー溶液と混和することによりその界面張力はゼロとなり、高い置換効率を得られる。しかしミッシブル置換により水と油を取り込んだマイセラー溶液は次第にその可溶化力を失い、遂には非ミッシブル置換となる。このため最初の設計の段階において、三角相図テストの多相領域においてもマイクロエマルジョンと水もしくは油との界面張力が 10^{-3} dyne/cm のオーダー以下になることを条件としている。

以上述べたように、マイセラー溶液としては三角相図テストにおいて单相領域が広く(可溶化力が大きく)、しかも多相領域における界面張力が小さいほど良好とされる。このような条件に、より適合するマイセラー溶液の組成を求めるために、各成分を代表する変数として、油については EACN (Equivalent Alkane Carbon Number)、かん水については塩の種類と濃度、界面活性剤については平均分子量およびコーサーファクタントについてはその種類と添加量を取り上げ、相挙動試験と界面張力測定によりマイセラー溶液の基本物性との関係について検討を行なった。

3. 相挙動試験

相挙動試験としては单相滴定と三角相図テストを行なった。

3.1 单相滴定 (Single phase titration)

单相滴定では、油と塩水を一定の割合で混合したものを攪拌しながら、界面活性剤とコーサーファクタントの混合物を滴下して单相に移移するまでに要した量を求める。ある油に対して、塩水の塩分濃度を変える滴定を行ない、ある塩分濃度において極小値が得られる場合にはこれがその系の最適塩分濃度 (Optimal salinity) と称する。図 1 では界面活性剤として TRS 10、コーサーファクタントとして NBA (ノルマルブチルアルコール) を用い、両者の配合を純分比で 8/2 とした系について、ヘキサンからヘキサデカンまでのノルマルアルカンに対する最適塩分濃度を求めたものである。縦軸には单相に移移するまでに要した界面活性剤とコーサーファクタントの合計量を重量パーセントで示し、横軸に NaCl 濃度をとった。図で明らかなように炭素数が大きくなると最適塩分濃度も高くなる。個々のアルカンについては单相領域が広く(谷の幅が大きく)、極小点が低いほど望ましい系と考えられる。

図 1 Single phase titration (1)

図 2 では、炭化水素としてオクタン、界面活性剤として TRS 10 を用い、コーサーファクタントの種類を変えた場合の最適塩分濃度の変化を求めた。なお界面活性剤とコーサーファクタントの配合比はいずれも 8/2 とし

図 2 Single phase titration (2)

図 3 Single phase titration (3)

た。結果として、アルコールを含まない場合を基準として NBA, NAA (ノルマルミルアルコール) のように疎水性の強いアルコールほど最適塩分濃度を下げる傾向が強く, IPA (イソプロピルアルコール) のように親水性が強くなると最適塩分濃度を高める作用を示す。したがって, コーサーファクタントの選択によりある程度ま

図 4 Effect of divalent cation

で最適塩分濃度を調節することが可能である。

図 3 では, 炭化水素としてオクタン, 界面活性剤として TRS 10 を用い, コーサーファクタントとしての NBA の添加量を変えた場合の結果を示す。添加量の増加に伴って最適塩分濃度は低下している。このようにコーサーファクタントの配合比を変えることによっても僅かに最適塩分濃度を調節することもできるが, 図で見られるようにコーサーファクタントの量が増えると谷の幅が狭くなり, 塩分濃度の影響を強く受けるようになるので好ましくない。

図 4 では, 2 価陽イオンの影響をテストした結果を示す。炭化水素としてオクタン, 界面活性剤として NBA と $\text{BuO(EO)}_2\text{H}$ (ジエチレングリコールモノブチルエーテル), 界面活性剤とコーサーファクタントの配合比を 8/2 とした系について, 2 価陽イオンとして CaCl_2 を NaCl の 1/10 加えた場合と加えない場合の比較を行なった。結果は CaCl_2 を含む系の方が最適塩分濃度は小さくなる傾向を示すが, その差は僅少であり, NaCl の 10 分の 1 程度の 2 価陽イオンでは著しく系の状態を損ねるとはならないと考えられる。

界面活性剤を含む系に対しては, 一般的に界面活性剤の混合による相乗効果が期待できることが知られている。すなわち, ある一種類の界面活性剤単独では油層条件に最適のマイセラースラグを調整できない場合には, 平均分子量の異なる界面活性剤を混合することによって最適化をはかることが行なわれている。ここでは, ある種の石油スルファネートに対し, これより平均分子量が

表 1 活性剤の混合による Optimal Salinity の変化

組 成 \ 比 率	10/1	9/1	7/3	5/5	3/7
TRS10/LAS	1.50%	2.00%	3.50%	4.50%	5.00%
TRS16/LAS	< 0	< 0	2.00	3.00	4.50
TRS18/LAS	< 0	< 0	0.75	2.75	3.50
以上 Kerosene					
TRS10/TRS16	1.00	0.75	0.50	0.25—0.75	0.25
TRS10/TRS18	1.00	0.75	0.50	0	< 0
以上 Octane					

小さく(約 350), 親水性の強いスルフォネートである LAS (リニアアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ) を混合した場合の最適塩分濃度の変化について検討した結果, および平均分子量の異なる石油スルフォネートの混合の結果を表 1 に示す。油としてケロシンを用い, 界面活性剤として TRS 10, 16, 18 に対し LAS の混合比率を変えた場合には, 最高で約 5 % の最適塩分濃度のマイセラー溶液を調合することが可能である。次に平均分子

量の異なる界面活性剤の混合では, TRS 10 に対しこれより親油性の強い TRS 16 および TRS 18 を混合した場合には, TRS 10 単独の最適塩分濃度を低下させる働きをする。このように界面活性剤の混合によりかなり大幅な最適塩分濃度の調整が可能であり, 特に高塩分濃度の油層水を含む油層に対して有効な手段と考えられる。

3.2 三角相図テスト

マイセラーポリマー攻法を実際に適用する場合には,

図 5 Ternary phase diagram

表 2 活性剤および Cosurfactant の配合による最適条件の決定

組 成	比 率	Binodal Curve の 高さ S : %	Emulsion Type
TRS10, NBA, IPA	8/1/1	>30	Lower
TRS10, NBA, IPA	7/2/1	18	Lower
TRS10, NBA, IPA	8/1.5/0.5	10	Lower◎
TRS10, NBA, IPA	8/1/1	>30	Upper
TRS10, NBA, IPA	7/2/1	23	Lower
TRS10, NBA, IPA	8/1.5/0.5	>30	Upper
以上 Brine 0.5%			
TRS10, LAS	9/1	15	Lower
TRS10, LAS	8.5/1.5	20	Lower
TRS10, LAS, NBA	8.55/0.95/0.5	10	Upper◎
TRS10, LAS, NBA	8.1/0.9/1	18	Upper
TRS10, LAS, NBA	7.65/1.35/1	8	Upper◎
TRS10, LAS, NBA	7.225/1.275/1.5	18	Upper
以上 Brine 2%			

対象油層が決まるとこれに伴って原油と油層水が固定される。油層流体系を固定して、これに適合するマイセラーズラグの組成を選定する方法としては三角相図テストが最も一般的である。これは油、水、界面活性剤＋コーサーファクタントの3つの系のうち、油の組成と水の塩分濃度を一定にして界面活性剤とコーサーファクタントの種類や配合比を変えたものに対し、油や水の混合比を変えて三角ダイアグラムを作り、この中で binodal curve の高さが低い、すなわち多相領域の狭いものを選ぶ。図5が三角ダイアグラムの1例であり、このようにして得られた結果の一部をまとめたのが表2である。図5の丸印の中の黒く塗りつぶした部分がマイクロエマルジョンで、その横に記した分数は上・下相の容積比を示す。また矢印で示した数字は界面張力の測定値である。表2の上半分は水の塩分濃度0.5%、下半分は2.0%の場合で、丸印は良好と判断されるスラグである。なおこの表で Emulsion Type というのは多相領域におけるマイクロエマルジョンの型を示す。

4. 界面張力

次に、最初に述べたように最適のマイセラーズラグの条件の1つとして、三角相図テストの多相領域におけるマイクロエマルジョンと水もしくは油との界面張力が 10^{-3} dyne/cm オーダー以下であることが要求されるので、三角相図テストにおいて多相領域におけるこのような界面張力の測定を行なう。使用した測定器はすべてスピニングドロップ型である。図5に示した例は、油がヘキサン、塩水の NaCl 濃度が 0.75% に対し、界面活性剤 TRS 10 にコーサーファクタントとして sec BA を

純分比 8/2 の割合で添加したものである。図から明らかに単相領域が広く、界面張力も十分低い値が得られており、良好なスラグといえる。

マイセラー溶液の可溶化力を示すものに Solubility Number がある。これは単位量の界面活性剤によって可溶化された水の量で示されるのが通常であるが、ここでは界面活性剤とコーサーファクタントの合計量を分母にとった。油としてオクタン、界面活性剤として TRS 10 を用い、7種類のコーサーファクタントとの組み合わせによる系について前述した方法による界面張力の測定を行

図 6 IFT-Solubility number

図 7 IFT-ACN

図 8 N_{min} の salinity 依存性

ない、その場合の Solubility Number を求めた。なお塩分濃度および水油比は各点で異なっている。この両者の関係を図 6 に示す。図で明らかなように両者の間にはかなり良好な相関が認められる。したがって、この関係からマイセラー溶液の Solubility Number を知ることによ

り大体の界面張力の値が推定できる。

次に N_{min} (界面活性剤水溶液とノルマルアルカンとの間の界面張力が極小となる点のアルカンカーボンナンバー) と水溶液の塩分濃度との関係を求めた。界面活性剤として TRS 10 を用いた場合の結果を図 7 に示す。図に示されるように N_{min} の値は水の塩分濃度により変動する。 N_{min} の値を塩分濃度に対してプロットすると図 8 に示すようにかなり良い直線的関係が得られた。したがって EACN が未知の原油に対し界面張力と塩分濃度の関係を求め、界面張力の極小値を与える塩分濃度が得られれば図 8 の直線から原油の EACN を推定することも可能である。

5. 結 び

以上マイセラーラグの設計に関する基礎実験の一部について述べた。結果をまとめてみると

(1) マイセラーラグは塩分濃度の影響を強く受けるので、油層水の塩分濃度に合わせた最適塩分濃度の設計が重要である。最適塩分濃度を変動させる要素としては、油の EACN、界面活性剤の平均分子量、コーサーファクタントの種類と添加量、2価陽イオンの存在などがあるが、平均分子量の異なる界面活性剤のブレンドが最適塩分濃度の調整に最も効果的であった。ただし最終的にはその他の要素の影響も含め、総合的な調整が行なわれるが、この場合に個々の要素の影響に関する基礎データが有効である。

(2) 油層水中に 2 価陽イオンが多量に存在する場合には、その影響を詳しく調べる必要がある。

(3) 油層水の塩分濃度を最適とするラグの組成が幾種類か求められたら、原油とかん水の塩分濃度を固定し、これに最適ラグにおける界面活性剤とコーサーファクタントの組み合わせ(種類と配合比)を添加した場合の相挙動を三角ダイアグラムで表示し、多相領域の狭いものを選ぶ。なお(1)と(3)を組み合わせ同時に行なうこともできる。

(4) 三角相図テストで良好と判断されたマイセラー溶液については、その多相領域における界面張力の測定を行ない、 10^{-3} dyne/cm オーダー以下のものを選別する。なお直接界面張力を測定できない場合には Solubility Number を計算し、図 6 から大よその値を推定することは可能である。

このほかに最適マイセラーラグの組成を決定するに界面活性剤の油層への吸着、温度に対するラグの安定性、粘度調整(モビリティコントロール)、コア掃攻試験など必要であるが、これらについては別の機会にゆ

ずる。

謝 辞

この報告の内容は筆者が石油公団に出向中、石油開発技術センターの実験室において行なわれたものである

が、たまたま筆者が帝国石油㈱に復帰したにもかかわらず、今回の発表に当りこれを快くお許し下された石和田技術センター所長に対し、心から感謝申し上げる次第である。