ポリアクリルアミド水溶液のコア内流動性について

山崎 豊彦*・中村 真一**・山川洋一郎***

(昭和59年9月12日受付, 60年2月5日受理)

Flow Behaviors of Polyacrylamide Solution in Brine through Core

By

Toyohiko YAMASAKI, Shinichi NAKAMURA and Yoichiro YAMAKAWA

Abstract: In this paper, we studied the effects of the chemical structure and compositions of polymer and brine on the flow properties with the aim of mobility control. Five kinds of partially hydrolyzed polyacrylamides were used as polymer samples. We used brine which contained mono-valent (Na^+ , K^+) or divalent (Mg^{2+} , Ca^{2+}) ions.

We measured the flow properties of polymer solutions as apparent viscosity, screen factor, resistance factor and residual resistance factor and discussed the relation between each other. The results were as follows:

(1) The resistance factor, residual resistance factor and screen factor, respectively, increased with a polymer molecular weight increase. From these results, it was confirmed that the resistance factors had a positive correlation with the screen factors.

(2) The resistance factor and apparent viscosity decreased with a brine concentration increase. These behaviors become extremely remarkable in divalent ion solutions. However, the screen factors decreased relatively little and the residual resistance factors were almost constant in these brines.

(3) The resistance factor increased at a frontal velocity of over 5 ft/day, but there was a reverse tendency at a rate less than 5 ft/day.

1. 緒 言

この論文は、原油回収を目的として使用されるポリマー水溶液の化学的性質がコア内の流動特性に及ぼす影響を及ぼすかについて研究したものである。

一般に、原油回収用ポリマーとして使用されるケミカルはポリアクリルアミドとバイオポリマーである。このいずれも、原油の易動度に対して置換溶液の易動度を適切な値に保つことによって原油回収率を上げることを目的としている。

しかし、ポリアクリルアミドとバイオポリマーの間には、その流動特性やその利用に対する物質の性質はかなり異なっていて、その比較は重要な問題であると思われるが、ここではまず、ポリアクリルアミドの流動特性やコア内の流動抵抗とその化学組成や分子量等がいかなる

相互関係を示すか検討した。なお加えて、流動特性に対する塩水化学組成の影響をも検討した。

溶液の流動特性としては、粘度およびスクリーンファクター、コア内の流動実験では、抵抗係数と残留抵抗係数について検討した。

2. 試 料

2.1 Berea 砂岩

本実験に用いた試料は、粘土鉱物を除去するために 800°C、10時間焼成した Berea 砂岩を円筒形に整形したものである。

また、不純物を除去するためのフィルターコアも試料コアと同様な処理をして用いた。コアの外形は、直径 3.8cm (1.5in) と 2.5cm (1in)、長さ約 7.5cm (3in)、フィルターコアは直径 2.5cm (1in)、長さ 1.5cm (0.6in) に整形した。流動実験の際に十分圧力に耐えられるようにフィルターおよびコアの表面をエポキシ樹脂で固めコアをコーティングした。

* 早稲田大学理工学部

** 早稲田大学理工学研究科

*** 三菱化成工業株式会社総合研究所 (現在株式会社ダイヤリサーチ)

2.2 ポリアクリルアミド

使用したポリマーは、ポリアクリルアミドのモノマー重合体を一部 NaOH により加水分解したポリマーである。使用したポリマーの性状を表1に示す。

表1 使用したポリマーの特性

Polymer	η_{sp}/C	H.R.(mol%)	W.C.(%)
A	21.6	27.1	4.4
B	28.2	28.5	3.8
C	36.8	30.0	6.4
D	38.2	25.1	6.2
E	—	20.0	—

η_{sp} : Specific Viscosity*

C: Polymer Concentration (g/dl)

H.R.: Hydrolysis Rate

W.C.: Water Content

* $\eta_{sp} = (T_p - T_s)/T_s$

T_s : オストワルド粘度計を用いて測定した溶媒のみの落下秒数

T_p : オストワルド粘度計を用いて測定したポリマー溶液の落下秒数 (測定条件: 温度 25°C, 溶媒 1N NaCl 溶液)

2.3 塩 水

塩化ナトリウム, 塩化カリウム, 塩化マグネシウム, 塩化カルシウムを純水に溶解して使用濃度に調製して用いた。

3. 実験装置および方法

3.1 粘度測定

塩水およびポリマー溶液の粘度測定には, 東京計器製の回転粘度計を使用した。

これは, 回転速度を 0.5~100rpm まで変化でき, 粘度測定範囲は $0.5 \sim 1 \times 10^5 \text{cp}$ である。

また, 恒温槽からの水の循環により試料を 25°C に保ち粘度を測定した。

3.2 スクリーンファクターの測定

この実験で使用したスクリーンファクターの測定装置を図1に示す。

S部に100meshのステンレス製金網が5枚重ねてあり, 下から粘度計の上球部まで試料を入れ, 自然状態で流下させ, 2つの基準線間 ($I_1 \sim I_2$) まで流下する時間を測定する。また, スクリーンファクターの測定は常に 25°C で行った。

スクリーンファクターは, 塩水の流下時間とポリマー溶液の流下時間の比として求めた。

3.3 コア内流動試験

3.3.1 実験装置

流動実験装置は, 図2に示すように, ポンプ, 圧力測

図1 スクリーン粘度計

定装置, 真空装置の3つの部分から構成されている。

ポンプ(P)は, 日本精密科学の無脈流超微量ポンプで, 流量は $0 \sim 0.5 \text{cc/min}$ まで変化できる。ポンプ吐出口側には, 脈流を打ち消すためのダンパー(D)と指定圧力以上の圧力がかかるのを防止するためのリミッター圧力計(G)が取り付けられている。

圧力測定装置としては, コアの入口の圧力を電圧に変換する圧力トランスデューサー (Tr_1, Tr_2) と圧力トランスデューサーに励起電圧をかけるアンプ (Am) と圧力を記録するレコーダー (R) がある。圧力トランスデューサーはセトラシステムズ製で, 圧力測定範囲は 25psig ($1.67 \times 10^5 \text{Pa}$) と 250psig ($1.67 \times 10^6 \text{Pa}$) の2種類である。

真空装置は, 初めにフィルターおよびコア内に塩水を満たすために用いるもので, 真空ポンプ (VP), マノメーター (Ma), トラップ (T_1, T_2) からなる。

3.3.2 実験方法

最初にフィルターおよびコアを真空ポンプ (VP) で真空に引き, ビュレット (B) よりフィルターおよびコア内に塩水を満たす。コア内に入った塩水の量を孔隙容積として孔隙率を求めた。

定流量ポンプ (P) より, 塩水・ポリマー・塩水の順にコア内に流体を送入し, それぞれの場合の圧力と流量を測定した。この測定結果より, コアの水浸透率ならびにポリマー溶液の抵抗係数, 残留抵抗係数を求めた。

図2 コア内流動試験装置

4. 実験結果

4.1 ポリマー分子量が流動に及ぼす影響

分子量の異なる4種のポリマー（ポリマーA～D）を用いてコア内流動試験を行い、ポリマー分子量がその流動性に及ぼす影響について検討した。

ポリマー濃度は1,000 ppm, NaCl濃度は30,000 ppmとし、流速は常に約10ft/dayで一定とした。また、コアは浸透率が600md前後のものを用いた。

図3 ポリマー分子量が抵抗係数、残留抵抗係数およびスクリーンファクターに及ぼす影響

図4 スクリーンファクターと抵抗係数、残留抵抗係数の関係

図3は、ポリマー分子量と抵抗係数、残留抵抗係数、スクリーンファクターの関係を示したものである。これを見ると、分子量の目安である η_{sp}/C が増加するにつれて、抵抗係数、残留抵抗係数およびスクリーンファクターが上昇し、特に分子量の大きな領域ではスクリーンファクターの上昇は顕著となり、それに伴い抵抗係数も急激に増加するのがわかる。

図4は、スクリーンファクターと抵抗係数、残留抵抗係数の関係をみたものである。この図では、分子量を変化させた場合、スクリーンファクターと抵抗係数、残留抵抗係数は正の相関を示すことがわかる。

4.2 塩水濃度がポリマー溶液の流動に及ぼす影響

NaCl濃度を0.05～10%まで変化させたポリマー溶液を用いてコア内流動試験を行い、塩水濃度がポリマー溶液の流動に及ぼす影響について検討した。

使用したポリマーはAで、濃度は1,000ppmである。流速は約10ft/dayで一定とし、コアは浸透率が600md前後のものを用いた。

図5 NaCl濃度が抵抗係数、残留抵抗係数、スクリーンファクターおよび粘度に及ぼす影響

図6 粘度と抵抗係数の関係

この実験結果を図5に示す。これを見ると、スクリーンファクターおよび残留抵抗係数は、NaCl濃度が増加するにつれてわずかに減少するが、これらの減少量は粘度と比較して小さなものとなっている。一方、粘度はNaCl濃度が1.0%位までは大きく低下している。また、抵抗係数にも同様な傾向がみられる。しかしながら、NaCl濃度が約3%以上では粘度と抵抗係数はほとんど一定となることがわかる。

図6は、粘度と抵抗係数の関係をみたものである。これにより、塩分濃度が変化する場合には、粘度と抵抗係数は良い比例関係を示すことがわかる。

図7 スクリーンファクターと抵抗係数、残留抵抗係数の関係

スクリーンファクターと抵抗係数、残留抵抗係数の関係を示したものが図7である。これより、残留抵抗係数はスクリーンファクターの変化に対してほとんど変化しないが、抵抗係数はスクリーンファクターと正の相関をもつことがわかる。

4.3 各種イオンがポリマー溶液の流動に及ぼす影響

NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ をそれぞれ同じ条件で溶解した塩水を用いてコア内流動試験を行い、各種イオン存

図8 NaCl濃度が抵抗係数、残留抵抗係数、スクリーンファクターおよび粘度に及ぼす影響

図9 KCl濃度が抵抗係数、残留抵抗係数、スクリーンファクターおよび粘度に及ぼす影響

図10 $MgCl_2$ 濃度が抵抗係数、残留抵抗係数、スクリーンファクターおよび粘度に及ぼす影響

図11 $CaCl_2$ 濃度が抵抗係数、残留抵抗係数、スクリーンファクターおよび粘度に及ぼす影響

在下でのポリマー溶液の流動特性について調べた。

使用したポリマーはA、そのポリマー溶液の濃度は1,000 ppm、流速は約10 ft/dayで一定とした。塩水濃度は、それぞれ0~1.0%まで変化させた。また、コアは浸透率が200 md前後のものを用いた。これらの実験結果は、図8~11に示す。

図8は、塩水に NaCl を用いた時の流動特性を示している。ここで、NaCl 濃度が0の点は純水を用いた場合である。NaCl 濃度が約0.2%までは、スクリーンファクターは低下し、約0.2%以上ではほとんど変化はみられない。一方、粘度は全体にわたり減少している。このスクリーンファクターおよび粘度の低下に伴い、抵抗係数も減少し、NaCl 濃度が0.5%の時の抵抗係数は、純水を用いた場合の抵抗係数の約1/2まで低下していることがわかる。また、残留抵抗係数は全体にわたりほとんど変化しないことがわかる。

図9は塩水として KCl を用いた時の流動特性を示したものであるが、図8の NaCl を用いた場合と同じような傾向を示している。

図10は、塩水として $MgCl_2$ を用いた時の流動特性を示したものである。この場合では、スクリーンファクターは、 $MgCl_2$ 濃度が0.02%までのうちに一挙に降下し、0.02%以上ではほとんど変化しない。粘度も $MgCl_2$ 濃度が0.02%まで増加するうちに、1価の塩 (NaCl, KCl) の場合に比べて大きく低下し、さらに $MgCl_2$ 濃度が増加するにつれて減少している。この粘度低下の影響により、抵抗係数も1価の塩の場合に比べて大きく減少し、 $MgCl_2$ 濃度が0.5%の時の抵抗係数は純水の場合の1/6以下にまで低下している。

図11は、塩水に $CaCl_2$ を用いた場合の流動特性を示したもので、図10の $MgCl_2$ を用いた場合とほぼ同じような傾向がみられる。

図8～11の中で、特に粘度とスクリーンファクターの変化について調べたものが図12、13である。

図12において粘度は、イオン当量が増加するにつれて、1価の塩 (NaCl, KCl) の場合も2価の塩 ($CaCl_2$, $MgCl_2$) の場合も減少する。しかしながら、粘度低下の傾向は1価の塩と2価の塩では異なり、純水を用いた場合と比較して、粘度の低下量は2価の塩の方が大きく、しかも同一イオン当量においても2価の塩は1価の塩より

図12 単一イオンの塩水濃度が粘度に及ぼす影響

図13 単一イオンの塩水濃度がスクリーンファクターに及ぼす影響

りも低い粘度を示している。

図13に示されているスクリーンファクターについても、図12の粘度の場合と同じような傾向がみられる。

これらのことより、スクリーンファクターおよび粘度とそれに伴う抵抗係数の変化はイオン当量に依存するとともに、塩水に含まれるイオンの種類よりもイオン価数に強く影響されることがわかった。

4.4 2種類のイオンが混在する場合のポリマー溶液の流動特性

図14 複合イオンの塩水濃度が粘度に及ぼす影響

前の図5に示したように、ポリマーA、その濃度が1,000ppmのポリマー溶液については、約3%以上のNaCl濃度において粘度、スクリーンファクターおよび抵抗係数はほとんど一定となった。そこで、ポリマーA、その濃度が1,000ppm、NaCl濃度3%のポリマー溶液にさらに異種のイオンを混合させた場合の粘度およびスクリーンファクターの変化についても検討した。

図15 複合イオンの塩水濃度がスクリーンファクターに及ぼす影響

図16 Na⁺とCa²⁺が混在するポリマー溶液のコア内流動特性

図14は、粘度の変化を示したものであるが、NaCl濃度が3%のポリマー溶液にさらに1価のイオンであるNa⁺、K⁺を混入しても粘度はほとんど変化しない。しかしながら、2価のイオンであるMg²⁺、Ca²⁺を混入するとさらに粘度は低下する。下の図の同一イオン当量と比較しても、1価と2価のイオンとでは粘度に明らかに差がみられる。

図15のスクリーンファクターの変化についても、図14の粘度と同じような傾向がみられた。

図16は、2種類のイオン混合下でのポリマー溶液のコア内流動特性を示したものである。これは、ポリマーC、その濃度1,000 ppm、NaCl濃度3%のポリマー溶液にCaCl₂を0~1%加え、流速約10ft/dayでコア内に圧入した時の流動特性を示したものである。ここで、コアは浸透率が250md前後のものを用いた。

図16において、CaCl₂濃度が0%の点は塩がNaClのみで、NaCl濃度が3%のポリマー溶液を表している。これをみると、CaCl₂濃度によって、スクリーンファクターおよび残留抵抗係数はほとんど変化しないことがわかる。一方粘度*はCaCl₂濃度が増加するにつれて低下し、それに伴って抵抗係数もCaCl₂濃度が約0.5%までのうちに大きく低下するのがわかる。

図17 粘度と抵抗係数の関係

この時の粘度と抵抗係数の関係を示したものが図17であるが、NaCl濃度を変化させた場合の図6と同じように、粘度と抵抗係数は正の相関を示すことがわかる。

4.5 抵抗係数に対する流速、ポリマー濃度および浸透率の影響

* この粘度は低剪断速度の場合の粘度と異なるが、各々の対数値は比例関係を持つので、一応この粘度との関係を調べた。

図18 流速と抵抗係数の関係（コアの水浸透率242md）

図19 流速と抵抗係数の関係（コアの水浸透率781md）

この実験では、2%の塩水に対してポリマー500ppm, 1,000ppm, 2,000ppmをそれぞれ溶解させ、流速を約0.2~20ft/dayまで変化させ、抵抗係数の変化を調べた。コアの浸透率は、242md, 781mdの2種類について実験を行った。この実験結果は、図18, 19に示した。

浸透率242mdのコアについての結果は図18に示されている。これによれば、ポリマー濃度2,000ppmの場合は、約5ft/day以下の低流速では抵抗係数は急激に減少し、約5ft/day以上では増加するのがわかる。ポリマー濃度が1,000ppmの場合は、約5ft/day以下の流速での抵抗係数の減少は緩やかになり、約5ft/day以上では抵抗係数は2,000ppmの場合と同様に増加する。ポリマー濃度が500ppmの場合は、約5ft/day以下の低流速での抵抗係数の減少は緩やかで、約5ft/day以上ではほとんど一定となる。

図19は、浸透率が781mdのコアについての結果を示

したものである。

浸透率が242mdのコアの場合に比べて、ポリマー濃度が2,000ppmの場合は、抵抗係数が最小となる流速が大きくなり、約10ft/day付近となっている。また、低流速での抵抗係数の減少は、コアの浸透率が242mdの場合と同じような傾向を示すが、高流速での抵抗係数の増加は781mdの場合は顕著には現れないのがわかる。

4. 結 言

本実験は、ポリマー溶液のコア内流動特性に関して、特にポリアクリアミドの分子量の及ぼす影響、塩水化学組成の及ぼす影響、流速やポリマー濃度および浸透率の影響について検討したものである。

実験結果を要約すれば次のようである。

- (1) ポリマー分子量の増大により、抵抗係数、残留抵抗係数、スクリーンファクターは増加し、この変化において、スクリーンファクターは、抵抗係数および残留抵抗係数と良い相関をもつ。
- (2) NaCl濃度の増加により、抵抗係数と粘度は減少するが、スクリーンファクターと残留抵抗係数は大きな変化を示さない。また、この実験において、抵抗係数は粘度およびスクリーンファクターと相関性を示す。
- (3) 2価塩は1価塩に比べ、抵抗係数、スクリーンファクターおよび粘度に及ぼす影響が大きい。
- (4) 抵抗係数は、流速の上昇により一度低下し、ある流速以上では再び上昇するかまたは一定となる。この傾向は、コアの浸透率が低いほど、また、ポリマー濃度が高いほど顕著である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料の提供並びに研究協力を願った三菱化成工業株式会社総合研究所に対し深く感謝します。

文 献

- FOSHEE, W.C., JENNINGS, R.R. and WEST, T.J., 1976: Preparation and Testing of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions. *SPE* 6202.
- JENNINGS, R.R., ROGERS, J.H. and WEST, T.J., 1971: Factors Influencing Mobility Control By Polymer Solutions. *J. Pet. Tec.*, 391~401, Mar.
- MACWILLIAMS, D.C., ROGERS, J.H. and WEST, T.J., 1973: Water-Soluble Polymers in Petroleum Recovery. Plenum Publishing Corp., New York, 105~126.