コアフラッシングテストにおける石油スルホネートの 固液相互作用について*

津 村 雅 洋**

(昭和60年9月12日受付, 60年9月26日受理)

On Rock-Fluid Interaction of Petroleum Sulfonates in Core Flooding Test

By

Masahiro TSUMURA

Abstract: Dynamic adsorption tests of petroleum sulfonates were conducted using Berea core to study the effects of average EW of micellar slugs, cosurfactants, oil volume contained in micellar slugs and salinity as main factors which affect adsorption of sulfonates on rocks. The influence of divalent cations removed from the rock surface by ion exchange on sulfonates or micellar slugs were examined, and the correlation between phase behavior investigating fluid-fluid interaction and that of effluent samples including rock-fluid interaction in cores was studied. The effect of preflush of sodium orthosilicate solution was also investigated.

1) More hydrophilic slugs with lower EW showed less adsorption of sulfonates than higher EW slugs. Cosurfactants had the effect to reduce adsorption of sulfonates. More hydrophilic cosurfactants with larger HLB value are more effective to decrease adsorption. Increase of oil volume contained in slugs led to reduction of sulfonate adsorption.

2) Salinity had a great influence on sulfonate adsorption. Especially, salinity of a slug itself and salinity of a polymer solution which interacts with a slug seriously affected adsorption of sulfonates.

3) Microemulsion phase in cores shifted from lower phase to middle or upper phase. These transitions of microemulsion phase are attributed to formation of bonds between divalent cations removed from cores by ion exchange and sulfonates or micelles.

4) Adsorption of sulfonates was reduced considerably by the preflush of sodium orthosilicate solution. The preflush of sodium orthosilicate solution is considered to have the effect to restrain the formation of bonds between divalent cations and sulfonates.

1. はじめに

マイセラーポリマー攻法においては、その主要なケミカルであるマイセラーラグ（以下単にラグと略す）の性能をいかに持続させるかということは、最も重要な問題の一つである。ラグの性能の劣化は、油層流体との混合希釈、油層岩へのスルホネートの吸着による損失、またイオン交換により油層岩より溶出した多価イオンとスルホネートとの結合による界面活性の変化等様々な要因が考えられる。

ここでは石油スルホネートを用いてベアコアに対する動的吸着実験を行い、ラグの平均 EW†、コサーファクタント、あるいは塩分濃度等の因子がスルホネートの吸着にどのような影響を与えるのかを調べ、吸着量を低減させる方向を探った。またコアより溶出する二価イオンに注目し、それらの二価イオンがスルホネートあるいはラグにどのような影響を与えるのか、従来の液-液相互作用を扱っている相挙動と固-液相互作用を含むコア内での流体挙動とがどのような関係にあるのかを検討した。アルカリを用いたプレフラッシュの効果を検討し、スルホネートの吸着を抑制するメカニズムについて

* 第50回石油技術協会総会、開発・生産部門シンポジウム「原油二・三次回収技術」にて講演（昭和60年6月4日）

** 鹿島石油㈱ EOR 開発部

† EW (Equivalent Weight) の定義: EW = 分子量 / 分子中のスルホン基数

考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

(1) ベレアコア

本実験に使用したベレアコアは、浸透率が200~400 md, 直径3.8cm (1.5in), 長さ約12cm のリニアタイプの生ベレアコアである。

(2) 塩 水

コアの水飽和, 水攻, ポリマー溶液, 後押し水およびスラグ調製に使用した塩水は、特に断らない限り NaCl 4,000ppm水溶液である。

スラグ調製に使用したオイルは白灯油, 軽油 (以下各々 WKO, GO と記す) であり, コアに圧入したオイルとしては WKO, 流動パラフィンを使用した。これらのオイルの主な性状を表1に示した。

(4) 石油スルホネート

石油スルホネートとしてはペトロステップ PS-420, PS-465を用いた。表2にそれらの性状を示した。なおペトロステップはあらかじめ塩水に溶解し, 20wt. %溶液として用いた。

(5) コサーファクタント

コサーファクタントとしてはエトキシレート系アルコールを使用した。

(6) ポリマー溶液

使用したポリマーはポリアクリルアミドで, これを塩

表1 使用したオイルの主な性状

	WKO	GO	Liquid paraffin ¹⁾
Sp. Gr. (15/4°C)	0.7954	0.8329	0.8521
Vis. (cst 30°C)	0.57	1.44	30.48

1) Kyodo Oil Co., No. 3 liquid paraffin

表2 ペトロステップの性状

	Active (wt. %)	Free Oil (wt. %)	Salt (wt. %)	EW
PS-420	56.1	13.0	2.1	417
PS-465	59.4	13.7	2.1	462

水に溶解し, 濃度 2,200ppm ポリマー溶液を調製し使用した。

(7) プレフラッシュ基材

プレフラッシュ基材としてはオルトケイ酸ナトリウム Na_4SiO_4 を使用した。

2.2 実験装置および操作

(1) 実験装置

本実験に使用したコアフラッキング装置のフローの概略を図1に示した。

(2) 実験操作

実験の操作手順の概略を図2に示した。

① コアの塩水飽和

コアは内径3.8cmのビットでブロックから切り抜き、

図1 フラッキング装置のフロー概略図

図2 実験の操作手順

両端をカッターで成形した。使用前に真空乾燥器にて温度約80°Cで2時間真空乾燥させた後、乾燥コアの重量と形状を測定した。塩水の入った500mlビーカーにコアを浸し、真空ポンプを用いて減圧し約4時間でコアの塩水飽和を完了させた。

② 浸透率測定

コアをホルダーにセットし、約700psi (4.83×10^6 Pa)のオーバーバードン圧をかけた。塩水を異なった流速でコアに圧入して浸透率測定を数回行い、ダルシーの法則より浸透率を求めた。

③ オイル置換

浸透率測定後、約10ft/dayの流速でWKOまたは流動パラフィンを約3.5PV圧入してオイル置換を行った。この時排出される塩水の量を測定し、初期油飽和率 S_{oi} を求めた。

④ 水攻

オイル置換終了後、約2ft/dayの流速で塩水を約2.5PV圧入し水攻法を行った。この時排出されるオイル量を測定し、水攻法回収率および水攻後の油飽和率 S_{or} を求めた。

⑤ マイセラー攻法

水攻終了後、約2ft/dayの流速でスラグを0.15PV、ポリマー溶液を1.0PV圧入し、続いて流出液中にスルホネートの着色がほとんど認められなくなるまで塩水を圧入した(1~2PV)。流出液は4~5本の25ml有栓試験管にとり、各フラクションの重量を測定した。マイセラー攻法回収率、残留油飽和率 S_{or} は次項で述べる抽出操作およびコアの重量差より求めた。

(3) コアの抽出操作および吸着量の測定

表3 S-1~S-4の各スラグの組成、形状

Slug No.	S-1	S-2	S-3	S-4
20(%)PS-420(g)	40	30	30	15
20(%)PS-465(g)	25	35	35	50
Oil (g)	WKO 10	WKO 10	GO 10	GO 10
Brine (g)	25	25	25	25
EW	434	442	442	452

図3 スラグのEWと吸着量

実験終了後のコアは、まずトルエンを用いてディーンスタルク抽出、続いてソックスレー抽出を行い、コア中の水分・油分を除くとともに、コア中にトラップされたスルホネートを抽出した。さらにその後クロロホルム・メタノールの混合溶媒を用いてソックスレー抽出を行い、コアに吸着されたスルホネートを抽出した。

クロロホルム・メタノール混合溶媒から改良エブトン法により抽出されたスルホネート量を求め、これをスルホネートのコアへの吸着量とした。

流出液中の二価イオン濃度は原子吸光法により求めた。

3. 結果と考察

3.1 スルホネートの吸着に及ぼすスラグ因子の影響

(1) スラグの平均EW

スラグの平均EWの相違によりスルホネートの吸着量がどのように変化するかを調べるために、EWの異なるスラグS-1~S-4の吸着量を測定した。スラグS-1~S-4の組成を表3に、これらのスラグの吸着量を図3に示した。

図3よりスラグS-1とS-2間、S-3とS-4間、すなわち同一オイルを同一量含んだスラグ間では、オイルの種類によらず親水性である低EWスラグの方が吸着量

は少なく、逆に高 EW スラグでは吸着量が増大している事が理解される。この結果は SANDVICK¹⁾によって報告されている結果と同様の傾向を示している。

EW の相違による吸着量の違いは、スラグ中のオイルとして WKO を用いたスラグの方が EW と吸着量の間の相関が大きく、およそ10EW 当たり、1,000lbs/acre-ft*, GO を用いたスラグでは10 EW 当たり200lbs/acre-ft であった。

一方同一 EW のスラグ S-2 と S-3 間では、相挙動テストではほとんど同じような挙動を示すが、吸着量は約 400 lbs/acre-ft の差がある。これは同一 EW でも分子量大の GO を含むスラグ S-3 の方が、分子量小の WKO を含むスラグ S-2 より、マイクロエマルジョンあるいはミセルとしてより親水性が強いことに起因すると考えられる。現在のところスラグそのものの親水性、親油性を定量的に測定するのは困難であるが、例えば水を張った試験管に2つのスラグを静かに伝わせて滴下した時、スラグ S-3 はすぐに水と均一に混合するが S-2 は油のような挙動をとり水と混合しにくいことから2つのスラグの親水性、親油性に差があることがわかる。したがって同一 EW のスラグでも、含有するオイルの分子量の違いにより親水性、親油性に差が生じ、前述したと同様により親水性のスラグの方が吸着量が減少するということが推察される。

(2) コサーフアクタント

図4はコサーフアクタントを含まないスラグをベースに、スラグ100g に対してエトキシシレートアルコール ET-127 (HLB 12) を1.0, 2.0, 3.0g 添加していった時の吸着量の変化、また、ET-147, ET-167 (各々 HLB14, 16) を1.0g 添加した時のコサーフアクタント種の相違による吸着量の変化を表したものである。

コサーフアクタントを添加したスラグは、コサーフアクタント無添加のスラグと比較して 300~900 lbs/acre-ft の吸着量の減少が見られ、コサーフアクタントがスルホネートの吸着を抑制していることがわかった。

一方コサーフアクタント種の相違による吸着量の差を見ると、同じ量のコサーフアクタントを添加しても、HLB のより大きな、すなわちより親水性の強いコサーフアクタントの方がスルホネートの吸着を抑制する効果は大きいということが言える。

これらの結果からコサーフアクタント添加の効果は、主にスルホネートあるいはミセルが水中でより安定に溶解あるいは分散するようになり、スラグがより親水性となり (実際コサーフアクタント添加により optimal salinity が増大した)、相対的にコアへの吸着量が減少した

図4 添加コサーフアクタント量と吸着量の関係

図5 スラグ中のオイル量と吸着量の関係

ものと思われる。

(3) スラグ中のオイル量

図5はスラグ中に含まれるオイル量を10, 20, 30g に変えた時の吸着量の変化を表したものである。

これらの結果からスラグ中のオイル量を増大させると吸着量が減少することが認められた。スラグ中のオイルとして WKO, GO を用いたスラグともにこの傾向が認められた。このスラグ中のオイル量の変化がスルホネートの吸着量に与える影響は大きく、10g のオイル量の変化で900~1,000lbs/acre-ft の吸着量の減少を示した。

このようなスラグのオイル量の増加によりスルホネート吸着量を減少させるメカニズムはまだよく解明されていないが、現象面で見ればスラグの EW, コサーフアクタントよりもその効果は大きく、スラグデザインを行う際には吸着を抑制するための因子として重要なものの1つであると考えられる。

(4) 塩分濃度の影響

フラッキングテストにおいて、水攻水、スラグ、ポリマー溶液および後押し水の塩分濃度に変化をつけ、それらの塩分濃度がスルホネートの吸着にどのような影響

* 1 lbs/acre-ft $\approx$ 0.368 g/m²

図6 スラッグの塩分濃度と吸着量

1) Formulation of this slug is different from that of the slug in Fig. 6.

図7 水攻水、ポリマー溶液、後押し水の塩分濃度の変化と吸着量

を与えるかについて調べた。

図6はスラッグの塩分濃度をNaCl 4,000ppmから15,000ppmに変えた時のスルホネートの吸着量の変化を表わしたものである。

図6からわかるように同一のベトロステップの配合でも塩分濃度を増加させたスラッグでは、吸着量が約500lbs/acre-ft 増大している。これは前述のコサファクタント添加効果とは逆に、塩分の増加によりスルホネートあるいはミセルの水中における溶解性・分散性が減少し、相対的にコアへの吸着が増加したものと考えられる。

図7はスラッグの塩分濃度は一定 (NaCl 4,000ppm) にし、i) は水攻水、スラッグ、ポリマー溶液・後押し水の塩分濃度をすべて同一 (4,000 ppm) にした時、ii) は水攻水の塩分濃度を20,000ppmに上げた時、iii) は水攻水とポリマー溶液・後押し水の塩分濃度を20,000ppmに上げた時のスルホネートの吸着量の変化を示したものである。

i) の系と水攻水の塩分濃度を上げたii) の系とはスルホネート吸着量にほとんど差が見られず、一方ポリマー溶液・後押し水の塩分濃度を上げたiii) の系では吸着量が約1,100 lbs/acre-ft 増大した。この結果は SHAH²⁾らによって報告されている結果と同様な傾向を示している。

これらの結果から塩分濃度の変化による吸着量の相違については、スラッグ前面の塩水の塩分濃度よりも、むしろスラッグ自体の塩分濃度、スラッグ後面のポリマー溶液との希釈、ミキシング等の相互作用時の塩分濃度がスルホネートの吸着に大きく影響している事が指摘できる。

3.2 コアとスルホネートの相互作用について

(1) コアより溶出した二価イオンとスルホネートとの結合について

スラッグ S-1 (EW 434), S-4 (EW 452) は、水攻水、スラッグ調製用の塩水、ポリマー溶液および後押し水の通常の塩分濃度である NaCl 4,000ppm の条件下では、その相挙動はともに lower phase を示す。これらのスラッグを用いた動的吸着実験の流出液の相は S-1 では middle phase, S-4 では upper phase になっていることが認められた。このような相挙動の変化は、他のスラッグにおいても同様に認められた。

このようなスラッグのコアへの圧入前後における相挙動の変化の原因を検討するために、スラッグ S-4 の流出液の油相および水相中の二価イオン濃度を調べた。油相中の二価イオンは ASTM D-3712 に準拠した手法で調べた。その結果を表4に示した。

表4から明らかなように上記のスラッグあるいはスルホネートの相挙動の変化は、主にコアより溶出した二価イオンとスルホネートあるいはミセルが結合し、スルホネートあるいはミセルの油溶性が増大したためと考えられる。

一方スルホネートの吸着に関しても、二価イオンとの結合は吸着量が増大する方向に作用すると推察される。一つには二価イオンとの結合によりスルホネートあるいはミセルの水中での溶解性・分散性が低下しコアへ吸着されやすくなることが考えられる。また一つには石英、長石、粘土鉱物等の岩石表面は pH 中性の水中では負に帯電していると言われており、ミセルが二価イオンと一部結合することにより、静電氣的にもコアへ吸着されやすくなると考えられる。

コア内の二価イオンを全てナトリウムイオンに置換する目的で水攻水として約100 PV に相当する量の NaCl 4,000ppm 水溶液を圧入したが、流出液中のカルシウムイオン濃度は約6 ppm前後ではば一定となった (図8参照)。

表4 流出液中の二価イオン濃度

	Oil Phase (ppm)	Water Phase (ppm)
Ca ²⁺	150	38
Mg ²⁺	190	27

図8 水攻水を大量に圧入した時の流出液中の Ca^{2+} イオンの濃度変化

図9 スルホネート存在下で考えられる溶液中の二価イオンの平衡

流出したカルシウムは合計19,000 μg であったが、この値は使用したベレアコアのCEC (Cation Exchange Capacity) の値 (0.6~0.8 meq/100 g-rock) から計算すると交換し得るカチオン量の約半分にすぎず、このことから実際上コア内の二価イオンを全てナトリウムイオンに置換することは不可能であると思われる。またこのように大量のNaCl水溶液を流してコア内に残存する二価イオンを低減しても、スラグを圧入すると新しい平衡 (図9参照) に移り、流出液中の二価イオン濃度およびスルホネート吸着量は通常の2~3 PVの水攻を行った実験と比べ、大きな変化はなかった。

スルホネートが存在することにより二価イオンの溶出が促進される過程には、図9のような平衡が考えられる。すなわち溶液中で Na^+ と Ca^{2+} とがある濃度で交換平衡になっているところへスルホネートが加えられる

1) Values in parentheses show the concentration (ppm) of divalent cations in effluent samples

図10 2% Na_4SiO_4 のプレフラッシュによる吸着量の変化

と、 Ca^{2+} とスルホネートあるいはミセルとの結合が生じて溶液中の平衡がずれ新たにコアより二価イオンが溶出され、流出液中のトータルの二価イオン濃度が増大すると考えられる。

(2) オルトケイ酸ナトリウムを用いたプレフラッシュについて

オルトケイ酸ナトリウム (Na_4SiO_4) を用いてそのプレフラッシュの効果について調べた。図10はプレフラッシュを行わなかった実験と、2% Na_4SiO_4 を0.2 PV、1.0 PV 圧入した後同じスラグを圧入した実験におけるスルホネート吸着量の変化、また流出液中の二価イオン濃度の変化を表したものである。

プレフラッシュを実施しなかった実験のスルホネート吸着量に比べ、プレフラッシュを実施した実験では吸着量がおよそ半分程度に減少した。この結果からオルトケイ酸ナトリウムのプレフラッシュがスルホネートの吸着を減少させるという効果は明白である。

このようにオルトケイ酸ナトリウムがスルホネートの吸着を抑制する効果としては主に二つのメカニズムが考えられる。一つはいわゆる吸着犠牲剤としての効果であり、もう一つは自らが二価イオンと結合しスルホネートと二価イオンとの結合を抑制して吸着を低減させる効果である。

流出液中のカルシウムイオン濃度の測定結果から、プレフラッシュを実施した実験では流出液中にほとんど二価イオンが存在しておらず、オルトケイ酸ナトリウムがスルホネートと二価イオンとの結合を抑制しているのは明らかである。

左：圧入前のスラグの相挙動

中：プレフラッシュを実施した実験の流出液の相挙動

右：プレフラッシュを実施しなかった実験の流出液の相挙動

写真1 プレフラッシュ有無の実験における流出液の相の比較

また1.0 PVの2% Na_2SiO_4 のプレフラッシュ実施後、塩水を圧入して流出液中の pH が強アルカリ (pH 12前後) からほとんど元の状態 (pH 7前後) になった後、スラグを圧入した時のスルホネート吸着量を考えると (図10参照)、この時の吸着量はプレフラッシュを実施しなかった実験に比べ約10%の低減にとどまった。コア中の吸着サイトに自らが強く吸着し、スルホネートの吸着を低減させるという吸着犠牲剤の働きから考えると、塩水で水洗してもその効果はほとんど変わらないと推察される。

これらの結果を考え合わせると、オルトケイ酸ナトリウムのプレフラッシュの効果は主にスルホネートと二価イオンとの結合を抑制してスルホネートの吸着を低減させるものであると考えられる。

オルトケイ酸ナトリウムのこのような効果を考えると、前に述べたスルホネートのコア内での相挙動の変化も低減されるはずであり、プレフラッシュを実施した実験の流出液の様子を調べた。

プレフラッシュを実施しなかった実験では圧入前後の相挙動の変化が著しいことは前述したが、プレフラッシュを実施した実験ではそれらの相変化がかなりの程度抑えられ、元の相挙動と同じくスルホネートの大部分は lower phase に存在していることが認められた (写真1参照)。同スラグは図7で用いたスラグに、ET-147をスラグ100 g 当たり1.0 g 添加したものである。

したがってオルトケイ酸ナトリウムのプレフラッシュはスルホネートと二価イオンとの結合を抑制しスルホ

ートのコアへの吸着を低減するとともに、コア内でのスラグあるいはスルホネートの相挙動における変化も抑えていることがわかった。

4. ま と め

ベレアコアを用いて動的吸着実験を行い、スルホネートの吸着に影響を与える主な因子としてスラグの EW, コサーファクタント, スラグ中に含有されるオイル量, 塩分濃度等の効果を検討した。コアより溶出する二価イオンに注目し、それらの二価イオンがスルホネートあるいはスラグにどのような影響を与えるのか、従来の液-液相互作用を調べている相挙動と固-液相互作用を含むコア内での流体挙動との関係について検討した。またオルトケイ酸ナトリウムのプレフラッシュの効果について調べた。

得られた知見としては

(1) コサーファクタントを添加しないスラグでは、その平均 EW が低く、より親水性のものほど吸着量は少ない。

コサーファクタントを添加するとスルホネートの吸着は低下した。HLB の大きな、より親水性の強いコサーファクタントほど吸着を抑制する効果は大きい。

スラグ中のオイル含有量を増加させるとスルホネートの吸着は減少し、その効果は EW, コサーファクタント添加よりも大きい。

(2) 塩分濃度はスルホネートの吸着に大きな影響を与え、特にスラグ自体の塩分濃度、スラグ後面のポリマー溶液との希釈、ミキシング等の相互作用時の塩分濃度がスルホネートの吸着に大きく影響している。

(3) コア内におけるマイクロエマルジョン相の挙動は、lower→middle→upper へと相変化する。この原因は主にコアより溶出する二価イオンとスルホネートあるいはミセルとが結合することに由来すると考えられる。

(4) オルトケイ酸ナトリウムのプレフラッシュを行うとスルホネートの吸着は低下した。このようなオルトケイ酸ナトリウムのプレフラッシュは、コアより溶出する二価イオンとスルホネートとの結合を抑制する効果があると考えられる。

参 考 文 献

- 1) GALE, W.W. and SANDVICK, E.I., 1972: Tertiary Surfactant Flooding: Petroleum Sulfonate Composition—Efficacy Studies. *SPE*, 3804.
- 2) CHOU, S.I. and SHAH, D.O., 1981: Optimal Salinity of Polymer Solution in Surfactant-Polymer Flooding Process. In SHAH, D.O., ed.: *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, 843-860, Plenum Press, New York.