コア掃攻テストによるマイセラー・ポリマー攻法の評価

——サリニティ・グラデーションの効果——

小 林 幸 哉*

(昭和61年3月10日受付, 5月30日受理)

Evaluation Micellar Polymer Flood Process by Core Flood Test

——Effect of Salinity Gradient——

Yukiya KOBAYASHI

Abstract: Laboratory model experiment of micellar polymer flooding was carried out by core flood. In this experiment, berea sandstone and *n*-dodecane were used. Results were evaluated by means of

- 1) analysis of viscous behavior of injecting fluids
- 2) chemical analysis of effluent, and
- 3) measurement of surfactant retention.

The displacement mechanism of micellar polymer flooding was also discussed.

By the analysis of viscous behavior of injected fluid, the movements of the mixing zone of microemulsion and the oil bank were explained. It was found that the existence of microemulsion in the middle phase would cause an increase of the oil recovery, and that the salinity gradient would play an important role for keeping microemulsion in the middle phase.

As discussed here, both mobility control of injected fluid and control of phase behavior are very important to increase the displacement efficiency in micellar polymer flooding.

1. 諸 言

マイセラー・ポリマー攻法(M/P攻法)は、界面活性剤の化学的能力により、原油を易動化し、ポリマーの流動特性を利用し、油を掃攻してゆく回収法である。界面活性剤とポリマーの組み合わせで、油を回収する手法は、他の EOR 技術と比較し、最も回収率が良いと考えられている。これまで、特にアメリカにおいて、実験室並びにフィールドで数多くの実験が繰り返され、多くの成果が上げられてきた。しかしながら、最近の研究は、そのプロセスが複雑であることから、同じ M/P 攻法に関するものであってもますます細分化しつつある。

石油公団石油開発技術センター(TRC)では、これまで、M/P 攻法に関する種々の研究を行ってきた。研究

開始当初は、M/P 攻法のフィールドのターゲットを、新潟県新津油田とし、パイロットテストを行う方針で、現場での実験、並びに、実験室での研究やシミュレーションモデルの開発を行い、多くの知見を得た。その内容は、圧入流体、特に マイクロエマルジョンとポリマーの物性研究や、コア掃攻実験などであるが、これまでに、石油技術協会講演会にて報告してきた。また、TRC において研究報告として所有しているので、参考文献として、巻末に掲げておく^{1)~4)}。

現在は、フィールドパイロットテストについては、原油二、三次回収技術研究組合とともに、新津、申川(秋田県)の両研究プロジェクトを共同で行っており、また圧入薬剤については、エネルギー開発用界面活性剤技術研究組合とともに研究を進めている。一方、TRC 内部では、圧入テストを、数値的に表し、結果を予測するための、シミュレーションモデルの開発、および実用化の

* 石油公団 石油開発技術センター
(現)三洋化成工業㈱

ための研究を行っている。本研究は、その一環として行われたものである。

本研究の目的は、M/P 攻法を、実験室レベルで再現することにより、M/P 攻法による油回収の機構を明らかにすることにある。

実験では、コア実験を通じて、マイクロエマルジョンの相挙動および流体の流動特性を調べ、油回収と関連づけて、掃攻システムを評価した。特に、マイクロエマルジョンの相挙動を制御する、サリニティ・グラディエントの効果も実験的に確めた。

2. 実験手法

2.1 試 料

(1) 界面活性剤

・石油スルフォネート

ペトロ・ステップ (PS)-420*1

PS-465

それぞれ、当量平均分子量は、422および450である。

なお、石油スルフォネートは、アニオン性の界面活性剤である。

・ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩

ネオドール25-3S (N253S)*2

$R-O-(CH_2CH_2O)_n-SO_3Na$, $R=C_{12}\sim C_{15}$

N253Sは、アニオン/ノニオン両性の界面活性剤であり、精製度の低い石油スルフォネートと比べて、分子構造が明確である。アニオン性の界面活性剤の持つ性質に加え、ノニオン性のものの長所（特に、耐塩性など）をも合せ持っている。

(2) アルコール

n -アミルアルコール (NAA); $C_5H_{11}OH$

市販品を使用した。

(3) ポリマー

部分加水分解ポリアクリルアミド

プッシャー700*3

平均分子量約700万、加水分解率約25mole%

(4) 油

n -ドデカン; $C_{12}H_{26}$

市販品を使用した。

(5) 塩水 (brine)

表1の組成を持つ、合成塩水を調整し、使用した。

蒸留水および塩類は、市販品を使用した。

(6) コア

ベレア砂岩

Table 1 Brine

	Brine-1	Brine-2
Ca^{2+}	24	227
Mg^{2+}	29	274
Na^+	2,579	24,400
Cl^-	4,103	38,800

unit: ppm

長さ61cm, 直径3.8cmの円筒形コア

なお、ここでは、石油スルフォネートを surfactant, N253Sを co-surfactant, NAA を co-solvent と呼ぶことにする。

2.2 Volume fraction diagram (VFD)

25mlの共栓付試験管に、PS-420, PS-465, N253S、および NAA を所定の配合比になるように一定量とり、油および塩水を、それぞれ、10mlずつ加える。薬剤が溶解するまで激しく攪拌し、所定温度 (26.5°C) で約一週間静置する。このとき、使用する塩水の塩分濃度を逐次変化させる (0.1%~10%で10水準程度)。すると、生成するマイクロエマルジョン (ME) は、塩分濃度が大きくなるとともに下相(lower phase), 中間相(middle phase), および上相 (upper phase) と変化する。ここで、塩分濃度に対して、相容積分率を、プロットしたものが VFD である。

ここでは、塩水中のナトリウムイオンと、2価の金属イオン (Mg^{2+} および Ca^{2+}) の比 (Na^+/M^{2+}) を brine-1 のそれと同じに設定し、全イオン濃度を種々変化させ、VFDを作成した。なお、巻末の付録には、試験管テストの結果と VFD の一例を示した。

2.3 Salinity requirement diagram (SRD)*3

VFD を調整する際に、PS, N253S, NAA の配合比一定で、これらの全量を逐次変化させる。すると、全ケミカル濃度 (C_s) が段階的に変化した、数種の VFD が作成できる。この時横軸に C_s を、縦軸に塩分濃度を取り、ME の相変化をプロットしてゆくと、 C_s と塩分濃度の変化により、ME の相がどのように変化するかがわかる図が、作成できる。これを SRD と呼ぶ。

2.4 圧入実験装置

ステンレス製で、61cm のコアを装着できるタイプのコアホルダー*4を使用した。コアを圧力タップのついたゴムスリーブに入れ、ホルダーにセットした後、ゴムスリーブの外側から、コアに周圧をかけることができる。各圧力タップからは、その区間の圧入中のコア内部の差圧を測定できる。圧入流体は、アクリル製の圧力容器に入れ、定流量ポンプから圧送される灯油を押すことによ

*1 ステンパン・ケミカル社製品

*2 シェル・ケミカル社製品

*3 ダウ・ケミカル社製品

*4 テムコ社製品

Fig. 1 Core flooding apparatus

り、コアに圧入した。なお、ME および油は、灯油に溶けるため、水銀を介して圧入した。コア出口から流出してくる液体は、フラクションコレクターにて、一定間隔でサンプリングした。なお、圧入装置の模式図と、圧力タップの位置を図1に示した。

2.5 圧入実験

① 初期状態 (S_{oi}) 設定

コアを、 110°C で一昼夜乾燥する。ステンレス製の高圧サチュレーターを用いて、塩水をまず減圧で飽和し、次に圧力約2,000psi で加圧飽和する。この操作を、塩水飽和したコア重量が一定になるまで行い、乾燥コアとの重量差より、孔隙容積 (pore volume, PV) と孔隙率 (porosity, ϕ) を求めた。

コアをホルダーにセットし、周圧を約600psi かけ

る。塩水を約10PV 圧入し、その間圧力を測定して水浸透率 (K_w) を求めた。次に油を、塩水が出なくなるまで圧入し、不動水飽和 (S_{wt}) の状態になるまで続けた。この時流出してきた水の量を、置換した油の量 (オリジナル・オイル・イン・プレース, OOIP) とし、この状態を初期油飽和率 (S_{oi}) とした。得られたコアのデータを表2に示した。

② 流体の圧入

まず、塩水を約2 ft/day (0.1ml/min) の先端速度で圧入し、水攻 (二次回収) を行った。次にME スラグ、ポリマー溶液、塩水の順に約1 ft/day (0.05ml/min) で順次圧入し、三次回収を行った。各圧力タップ P_1 , P_2 および P_3 では、圧入中の差圧を測定し、また、流出液は約0.015PV (2.3ml) ごとに採取した。なお、圧入装置全

Table 2 Core data

Core No.	2F-2	2F-3
Length (cm)	60.8	61.0
Diameter (cm)	3.8	3.8
Total pore volume (ml)	143.5	161.6
Porosity (fraction)	0.206	0.225
OOIP (ml)	89	100
S_{oi} (fraction)	0.620	0.620
K_w at $S_w=100\%$ (md)	295	898

体(定流量ポンプとフラクショコレクターは除く)は恒温槽内に設置し、26.5°Cの一定温度で実験を行った。それぞれの圧入流体と、サリニティ・グラディエントを用いた圧入システムについては後述する。

2.6 流出液分析

圧入実験中、コアからは、水、ME、油が、単独あるいは混合した状態で流出してくる。試験管に採取したサンプルは、水、ME、油の界面が分かれるまで放置し、その後、各相(上相、中間相および下相)のケミカル分析を、次に示す分析法により、それぞれ定量分析した。

- ① Cl^- : イオンクロマトグラフィー
- ② Ca^{2+} および Mg^{2+} : 原子吸光分析法
- ③ 油およびアルコール: ガスクロマトグラフィー
- ④ 界面活性剤: エプトン滴定法

なお、エプトン滴定法は、 $-\text{SO}_3^-$ あるいは $-\text{OSO}_3^-$ の官能基を定量する手法であり、PSとN253Sを区別して定量することはできない。

- ⑤ ポリマー: 改良濁度法⁹⁾

改良濁度法とは、サンプル中に混合する界面活性剤を、酸性ブタノールで抽出した後、濁度法にて、ポリマー濃度を定量する手法である。この手法により、スルフォネートの影響による誤差を取り除くことができる。

2.7 油の回収率の測定

流体の圧入終了後、コアをホルダーから取り出し、10等分、あるいは12等分にカットする。カットしたコアを、ディーン・スターク抽出器を用い、トルエンで約8時間抽出する。抽出された水の量を測定し、圧入終了時のコアの S_w を計算し、残りを油として回収率を算出した。

2.8 界面活性剤のリテンションの定量

界面活性剤が、コア内に、物理的あるいは、化学的な要因でとに残されること、あるいはその量(リテンション)は、M/P 攻法にとって、最も重要な問題の一つである。ここでは、リテンションを、その中でも重要と思

われる、フェーズ・トラッピングと、吸着⁷⁾(化学損失)の2種について定量した。

まず、ディーン・スターク抽出したトルエン中に、油とともに溶け出して、回収された分を、フェーズ・トラッピングによる損失として定量した。次に、コアを粉碎し、ソックスレー抽出器を用いて、クロロホルム/メタノール=3.75/1の混合溶媒で、約32時間抽出し、この時回収された界面活性剤を、吸着による損失として定量した。

3. 結果と考察

3.1 VFD および SRD

油層条件を、塩分濃度が brine-1 に示す濃度、油はドデカンで、温度26.5°Cと決め、この条件で、安定で良い性能を示すME系を探索した。その結果PS-420/PS-465=35/65の配合比で(当量平均分子量441)、PS/NAA=5/1の割合で調整したMEにおいてbrine-1の塩分濃度が、最適塩分濃度(optimal salinity)となることがわかった。そこで、この系で、VFDならびにSRDの作成を試みた。

しかしながら、この系では、界面活性剤の水および油への分配が大きく、また、Csの小さい領域でMEの水と油の可溶性能力が著しく低下し、MEの安定性が低下することがわかった。そこで、さらに、ノニオン系の親水基を持つ、N253Sを加えて、その配合比を調節した。

Fig. 2 Salinity requirement diagram (2F-2, 2F-3)

Table 3 Miscellar slug system

Composition	
Oil	<i>n</i> -dodecane
Brine	Brine-1
Surfactant	PS-420/PS-465=35/65
Co-surf	N253 S
Co-sol	NAA
WOR	1.2
Cs	16%
Viscosity (7.2 sec ⁻¹)	8.8cp

この結果、PS/NAA/N253 S=1/1/0.55の時、界面活性剤の油および水への分配は小さくなり、また低いCsにおいても安定なMEを生成した。図2には、改良した系のSRDを示した。Csおよび塩分濃度を変化することにより、図のようにMEの相は変化した。また、single phaseの領域は、Csが16%のところで生成した。このsingle phaseのMEを圧入するスラグとして使用することにした。圧入するMEの組成および粘度を表3に示した。

3.2 圧入システムの設計

圧入実験として、まず最も単純な系、すなわち、塩分濃度一定の圧入システムを計画した。水攻、MEスラグ、ポリマー、後押し水のいずれもbrine-1の塩分濃度の液体を圧入することにした。しかし、図2のSRDを見るとMEは希釈が進むと(Csが小さくなると)、掃攻は、lower phaseのMEによって進むことが予想され、油を十分に易動化するかどうかは疑問である。

HIRASAKI⁹⁾らは、圧入するMEの前後の流体一すなわち、水攻水、およびポリマーの塩分濃度に変化をつけることにより、掃攻中のMEの相挙動を制御できることを報告している。そこで、次に、もう一つの掃攻実験として、塩分濃度のこう配(サリニティ・グラディエント, salinity gradient)をつけた圧入システムを設計し行なった。

上記2回の圧入実験を、それぞれ、2F-2と2F-3と呼ぶことにする。2F-2では、一定の塩分濃度で掃攻を行うため、SRD上では、一点鎖線上でMEの希釈がおこることが予想される。一方、2F-3では、水攻を、brine-2に示す塩分濃度、すなわち、38,800ppm Cl⁻の塩水で行い、次に、ME、ポリマー、塩水を4,103ppm Cl⁻の塩分濃度で圧入した。したがって、MEの希釈は、図中の点線と、縦軸とでできる三角形内で起こると考えられる。MEのフロント(MEと油/水バンクが接触する部分)は斜辺部分にそってCsの大きくなる方向へ、また、MEのリア(MEとポリマーが接触する部分)は、底辺

Table 4 Injection rates and volumes

	2F-2		2F-3	
	Vol. (PV)	Rate (ft/day)	Vol. (PV)	Rate (ft/day)
Brine-1st	1.63	1.7	1.64	1.7
ME Slug	0.08	0.7	0.10	0.8
Polymer	0.77	0.7	0.76	0.8
Brine-2nd	0.07	0.7	1.07	0.8

部分にそってCsの小さくなる方向に、挙動すると予想される。したがって、掃攻は、middle phaseのMEで支配的に進むと考えられ、油の回収にとり、より好ましい条件で掃攻が進むことを期待した。

なお、ポリマー溶液は、粘度が、MEの粘度の1.5~2.0倍になるように設定した。表4には、各圧入流体のサイズと、圧入速度を示した。

3.3 圧入中の粘性挙動

① 圧力変化とみかけの粘度変化

流体の圧入中、コアの上流部(P1)、中流部(P2)、下流部(P3)と、全体(P4)の差圧変化を観察した。その圧力から、ダルシーの式を用いて、流体のみかけ粘度を算出した。図3にその一例を示した。3つの曲線(P1, P2, P3)が、順番に並んだようなグラフになっており、各圧力タップを流体が順次通過したことを示している。この図は、2F-3の結果だが、第1のピークの出始め(P1a, P2a, P3a)が、MEスラグのフロントを、第2のピークの出始め(P1b, P2b, P3b)がポリマーゾーンのフロントを、その間は、MEスラグとポリマーのミキシングのゾーンを表している。また、第2のピークの終わり(P1c, P2c, P3c)は、ポリマーと後押し水のゾーンの境を示している。そこでこの図から、それぞれの圧力タップの位置について、MEスラグ、ポリマー、水が通過した時点をプロットすると、コア内を流れる流体のみかけ粘度と流出特性を示す図ができる。(図4および図5、図3からは図5が作成できる。)

(2F-2)

図4には、2F-2の掃攻における、流体の流動特性を表す図を示した。各直線は、各流体の領域(水;水/油、ME、ポリマー)の境界を示している。この直線の傾きは、流体の速さを示していて、もし流体がコアや前後の流体と相互作用しないで移動すれば、この傾きは1になる。また、MEのフロントと、ポリマーのフロントを示す直線が平行になれば、MEはミキシングをおこさず、ピストンライクに掃攻が進むことを示すことになる。

この図では、MEのゾーンが入口から出口に向かうにつれ広がっており、ピストンライクに移動していないこ

Fig. 3 Apparent viscosity of each pressure tap.

Fluid	Breakthrough(PV)
Oil	0.21
Surfactant	0.44
Alcohol	0.55
Polymer	0.85

by Effluent analysis.

Fig. 4 Correlation of apparent viscosities with effluent characteristics (2F-2)

Fluid	Breakthrough(PV)
Oil	0.18
Surfactant	0.76
Alcohol	0.77
Polymer	0.78

by Effluent analysis.

Fig. 5 Correlation of apparent viscosities with effluent characteristics (2F-3)

とがわかる。しかも、オイルバンクの形成が非常に小さく油があまり回収されていない様子がわかる。また、直線を外挿して予想した、各流体のブレイクスルーを、グラフ右側に、流出液の分析から求めた実際のブレイクスルーを図上に示した。両者が必ずしも良い一致を示しておらず、この測定手法の限界を示している。

(2F-3)

2F-2の場合と異なり、MEのゾーンは、ほぼピストンライクに移動したことがわかる。しかしながら、グラフから外挿したポリマーのブレイクスルーは、流出液分析から得た値と、かなり差があり、MEとポリマーが、ミキシングをおこしていることが判明した。そこで、流出液分析から求めた値から、MEとポリマーのミキシングゾーンを、図中に破線で示した。破線下部は、MEだけのゾーンで、破線上部は、MEとポリマーのミキシングゾーンである。

なお、この場合は、水のゾーンと水/油のゾーンの境

界が、圧力変化からは明確に感知されなかったため、流出液分析から得た油のブレイクスルーより推定した直線を、点線で図中に示した。油が、MEのゾーンの前方に蓄積されてゆく様子が図に示されていて、油がうまく回収されていることがわかる。

3.4 流出液分析と相挙動

(2F-2)

図6および図7に、各成分の流出プロフィールを示した。塩素イオンは、図には示していないが、掃攻を通じて、ほぼ一定の値を示した。油は、スルフォネートの流出以前に多く回収されていて、インミシブルな置換で、油が回収されたことを示している。

3.3で、モビリティコントロールが悪く、MEの希釈が指摘されたが、流出液の分析からも、同じ結果を得た。MEを構成する、スルフォネートとアルコールの流出分布は、ほぼ同じで、クロマト分離は行っていないが、0.5PV付近から、1.3PV付近にまで広がっており、

Fig. 6 Effluent analysis (2F-2)

Fig. 7 Effluent analysis (2F-2)

ピークの高さも低く、ME の希釈の度合いが大きいことを裏づけている。

2価イオンは、一定の濃度で圧入しているにもかかわらず、スルフォネートと同じ位置にピークを持っており、スルフォネートとの強い相互作用を示している。図8には、水相の2価イオンの濃度変化を示した。また流出液のMEのタイプは、upper?→middle→lowerと変化した(図8上部)。流出初期のupper phaseは、スルフォネート濃度が、非常に低い領域であり、油および水相に若干スルフォネートが分配している程度であった。したがって、掃攻は、middle phaseとlower phaseで、特にlower phaseのMEが支配的な掃攻が進行したと考えられる。SRDから予想したように、lower phaseのMEが支配的な掃攻が行われたが、実際は、SRDを調整した条件—WOR=1, $\text{Na}^+/\text{M}^{2+}=48.8$ —で掃攻が進んでいるわけではない。特に、2価イオンは、スルフォネ

ート流出の位置でピークを持っており、MEのphaseに影響を及ぼすことが考えられる。(2価イオンの増加により、界面活性剤の親油性が増し、MEのphaseは、upperへと移る)。ここでは、ノニオン性の親水基を持つN253Sの添加により、2価イオンの影響が抑制されたものと考えられる。ノニオン性の親水基は、水溶性が強く、また塩による影響を受けにくいことが知られており、界面活性剤が2価イオンと反応しても、親油性になるのを抑制し、相の変化をおこさせなかったものと思われる。

(2F-3)

図9, 10, 11に流出液分析の結果を示した。3.3で述べたように、MEとポリマーのミキシングは大きい。MEのピークは、幅がせまく、また高さも高い形となっていて、比較的良好な状態で、掃攻が進んだことがわかる。

Fig. 8 M^{2+} and sulfonate conc. in the aqueous phase (2F-2)

Fig. 9 Effluent analysis (2F-3)

Fig. 10 Effluent analysis (2F-3)

Fig. 11 Conc. of M^{2+} in the aqueous phase (2F-3)

この掃攻実験では、MEが middle phase で移動するに、サリニティ・グラディエントをつけていた。図を見ると2価イオン、塩素イオンとも0.7PVから、1.1PV付近に、こう配がついていることがよくわかる。

流出液の相変化は、大部分が middle phase であり(図11上部)、サリニティのこう配がついている部分で、ちょうど、middle phase MEとして流出してきた。したがって、SRD 上で計画したとおりに、サリニティ・グラディエントが効果的に機能していることがわかる。油はMEが流出する以前に、ほとんどが回収されていて、このサリニティグラディエントが適当だったことが裏づけられている。

ポリマーが先走りしている0.7PV～1.0PVの部分に注目すると、サリニティが、塩素イオンで40,000～20,000 ppmに低下しつつある領域になっている。ポリマーの粘度は、塩分濃度に対し敏感で、このような高塩分では急激に低下する。したがって、グラディエントがつけら

れているコア内で、高塩分の塩水と接触したポリマー溶液の粘性は、低下し、易動度が大きくなって、ポリマーがMEより部分的に早く移動したものと考えられる。この点は、サリニティ・グラディエントを用いる時の掃攻システムの設計、特にポリマーバッファにポリアクリルアミドを用いる場合の設計において、注意を要する点である。

3.5 油の回収率とスルフォネートのリテンション

油の回収率は表5と図12に示した。表3では、2F-2の場合、三次回収率が特に低いことがわかる。また図12には、コア各部分の回収率が示されているが、いずれの場合も、コア入口付近で回収率がよく、出口に近づくほど、悪くなっていることがわかる。特に2F-2の場合にその低下の様子は著しい。これらの原因は、MEのコア内での相挙動と、圧入システムのモビリティコントロールの良否によるものである。

2F-2では、MEの相は、lower phase が中心で 油

Table 5 Oil recovery

	2F-2	2F-3
A) Water flood recovery (%oip)	46.4	43.1
B) Total oil recovery (%oip)	61.9	76.7
C) Tertiary oil recovery (%)	28.9	59.1

A) = $W/I \times 100$ I: Original oil in place (ml)

B) = $(W+M)/I \times 100$ W: Recovered oil by water flood (ml)

C) = $M/(I-W) \times 100$ M: Recovered oil by micellar flood (ml)

Fig. 12 Distribution of oil recovery for core positions

を十分に易動化できなかった一全体の回収率が低い—のに加えて、MEの希釈が下流に向かうほど進み、MEの能力を維持できなかった一下流に進むほど回収率が低下した。一方、2F-3では、middle phaseのMEで掃攻が進んだ一全体の回収率はよい—が、ポリマーとのミキシングがおり、MEの性能が若干低下した一回収率が下流で低下した。

スルフォネートのリテンションにおいては、2F-2、2F-3とも、フェーズ・トラッピングは、ほとんどなく吸着量は、コアの各部分で $0.6 \sim 1.2 \mu\text{eq/g-rock}$ という結果を得た。フェーズ・トラッピングがなかったのは、掃攻がいずれも、upper phaseでは進まなかったためと考えられる。一方、石油スルフォネートのペレア砂岩に対する静的吸着量は、一般に、 $3 \sim 5 \mu\text{eq/g-rock}$ と言われているが、ここでは、その一桁以上小さい値を結果に得た。これは、ノニオン性の親水基を持つ、N253Sの添加効果が大きく影響していると考えられる。

この助剤の効果は、ここでは二つ考えられる。一つは、界面活性剤のCMC (critical micelle concentration) を下げる性質である。CMCとは、界面活性剤がミセルを形成する最低活性剤濃度である。固体に吸着される界面活性剤は、ミセルを作っていない単独の分子であり、CMCが下がれば、この吸着されやすい単独の界面活性

剤分子が存在しにくくなり、結果として、吸着量が低下するということになる。

もう一つは、カルシウムイオンと界面活性剤の反応物の沈殿生成の抑制が考えられる。すなわち、ここで扱っている“吸着”が、沈殿をも含んでいると仮定した場合である。なぜなら、界面活性剤分子が岩石に吸着されると、カルシウムと反応し、水に難溶性の塩を作り、岩石表面で析出（沈着、沈殿）するものととの区別は、つけがたいからである。ノニオン性の親水基を持つ、界面活性剤は、先に述べたように、2価イオンの影響を受けにくい。つまり、2価イオンと反応しても、親水性を依然有しているため、沈殿が生成しにくい性質を持っていると言える。したがってここで扱っている吸着量（ソックスレー抽出物）に沈殿による損失も含んでいるならば、N253Sの添加は、吸着量が低下する方向に作用するであろう。

以上、二つの理由が考えられるが、詳細については、さらに検討が必要である。

4. まとめ

・2F-2

掃攻中のMEの相挙動は、lower phaseで主に進行した。相がlowerのため、界面張力が大きく、油を十分に易動化できなかった。さらに、MEの粘度が高い位置に保持されなかったため、MEと水/油およびポリマーとのミキシングが大きく、掃攻が進むとともに、MEの希釈が進み、油を回収する能力が低下した。したがって、油の回収率は全体的に低く、しかもその割合は、下流に向かうほど低下した。

・2F-3

MEの相は、サリニティ・グラディエントにより、主としてmiddle phaseで掃攻は進んだ。そのため、油とME間の界面張力が低下し、油を易動化できた。しかも、掃攻がmiddle phaseで進んだため、MEの粘度は高い位置に保持され、モビリティコントロールも比較的良好な状態であったので、油の回収率は大きく改善された。しかしながら、サリニティ・グラディエントによる高塩分のため、ポリマーの粘性低下が著しく、ポリマーが先走りしてMEを希釈したため、回収率は下流に進むほど徐々に低下した。

・ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩の添加効果

1. MEの安定性を増し、低い活性剤濃度でも安定なMEを生成した。
2. 界面活性剤のCMCを低下させ、吸着によるリテンションを低下させた。

3. 沈殿の生成を抑制し、沈殿によるリテンションを減少させた。

以上3種が考えられるが、2と3については、どちらか一方か、或は両方の作用があるものと思われる。

文 献

- 1) 青山栄享, 1981: ポリマー溶液のコア内挙動. 石油開発技術センター研究報告, 第13号, 45.
- 2) 四方正美, 1982: ケミカル攻法流出液分析によるスルフォネート吸着と油回収率の研究. 石油開発技術センター研究報告, 第15号, 33.
- 3) 四方正美, 1982: ケミカル攻法用ポリアクリルアミド溶液の物性, 石油開発技術センター研究報告, 第15号, 53.
- 4) 沼尻利喜男, 1983: 新津油田を対象としたマイクロエマルジョンのコアフラッシングによる評価. 石油開発技術センター研究報告, 第18号, 17.
- 5) RICHARD C. Nelson, 1982: The Salinity Requirement Diagram—A Useful Tool in Chemical Flooding Research and Development. *Soc. Pet. Eng. J.*, 259.
- 6) P.L. KUEHNE and D.W. SHAW, 1983: Manual and Automated Turbidimetric Methods for the Determination of Polyacrylides in the Presence of Sulfonates. *SPE* 11784, 137.
- 7) J. NOVOSAD, 1981: Experimental Study and Interpretation of Surfactant Retention in Porous Media. *European Symposium on EOR*, 101.
- 8) GEORGE J. HIRASAKI, 1980: Evaluation of the Salinity Gradient Concept in Surfactant Flooding. *SPE* 8825, 143.

SI 単位換算表

psi $\times 6.894$ = kPa

cp = mPa $\cdot$ s

ft $\times 3.048 \times 10^{-1}$ = m

付 録

・ Volume Fraction Diagram

図13上は、全ケミカル濃度が8.3%で、塩分濃度を

Fig. 13 Tube test and VFD

NaCl の重量濃度 (実際は、さらに、 $MgCl_2$ と $CaCl_2$ が塩として加わっている。) で、0.37%~2.32%まで変化させて、種々の ME を試験管で調整した時の結果である。ME は、塩分濃度が増加するに従い、lower phase から、middle phase、さらに、upper phase へと変化している様子がわかる。

そこで、この状態の各相の相容積 (volume fraction) を計算し、プロットしてまとめると、図13下の VFD ができる。この図中で、ME 中に存在する、油および水の容積 (それぞれ、 V_o および V_w) が等しくなる塩水濃度を、最適塩分濃度 (optimal salinity) と呼ぶ。図では、仕込んだ油と水の量が同じであるので、ME に溶け込まない油および水の量が等しくなる塩分濃度を、最適塩分濃度として示してある。

なお、最適塩分濃度では、界面活性剤の油および水の可溶化力が等しく、また、油/ME 間、および、ME/水間の界面張力が等しくかつ低い状態になり、油を易動化するのに最適な状態であることは周知のことである。また、最適塩分濃度付近では、ME の粘度が最も大きくなることも知られていることを、補足しておく。