論 文

CAG 法 (ゲル生成剤と CO₂ 飽和水の交互圧入法) を用いた
ポリマー架橋処理による浸透率プロファイルの改善

李 元圭*・増田 昌敬*

(Received August 31, 2001 : accepted November 5, 2001)

Modification of permeability profile by a polymer gelation method
using CAG (CO₂-water alternating gelant injection process)

Wonkyu Lee and Yoshihiro Masuda

Abstract: The most important success key in waterflooding and other EOR processes is to properly inject fluids into a reservoir without channeling. The selective plugging technique by forming gel is one good approach where polymer with a crosslinker is injected into the reservoir. In this paper, CAG (CO₂-Water Alternating Gelant Injection Process) is proposed as a new polymer gelation scheme for permeability profile modification. This method is comprised of alternate injection of the two solutions : carbon dioxide-saturated water and gelant (aqueous solution of polyacrylamide, sodium aluminate and sodium hydroxide). Theoretically, the two different slugs injected into the reservoir are mixed by viscous fingering and dispersion, and pH of the gelant can be lowered. It leads to generation of aluminum ions which crosslink the partially hydrolyzed polyacrylamide, and forming high viscous gel to plug the high permeable streak.

To verify the efficacy of the CAG laboratory experiments were performed. The optimum concentrations of polyacrylamide, sodium aluminate and sodium hydroxide in gelant were selected to be 250mg/l from beaker tests. The experiments using glass-bead packed cores have revealed that the CAG could reduce the core permeability by about 1/60 to 1/360 of its original permeability. The slug size of gelant and CO₂ water, gelant concentration, and core permeability were found to influence the behavior of gel formation.

This method has only been verified by laboratory experiments, but is thought to be promising for future field application because of simplicity in theory and operation.

Key words: polymer, gel, profile modification, oil production, rheology.

1. 序 論

油生産井における水の産出抑制やガス攻法におけるガスのチャネリング抑制の目的で、ポリマー水溶液を油層内で架橋処理する技術が、実際の油・ガス井においてしばしば適用されている。これは、坑井から圧入したポリ

マー水溶液を地層内で架橋し、生成するゲルにより高浸透率層の孔隙を閉塞し、圧入流体の流れを人工的に制御する技術である。

ポリマー架橋処理法は圧入井と生産井において行われており、圧入井では高浸透率層の閉塞による浸透率プロファイルの改善で油掃攻率の向上を、生産井では高浸透率の水層の遮水を目的とする (Seright, 1988 ; Liang *et al.*, 1993)。この方法は坑井近傍に適用されるため、処理期間が短く費用回収が短期間でできることが特徴である。実際の米国の適用例では、原油 1 bbl の増油に必要な費用は約 1 US ドル以下であると報告されている

*東京大学大学院工学系研究科地球システム工学専攻
Department of Geosystem Engineering, School of
Engineering, University of Tokyo

(Sydansk and Moore, 1992)。

ポリマー架橋処理法は1972年に米国の Routson により開発された(Routson, 1972)。それ以降, ポリマーの架橋剤としてクロムを使用する方法が実油・ガス田で適用されてきたが, クロムは毒性が強いため, 人体への影響が懸念されている(Tweidt et al., 1997; Avery et al., 1986; Hild and Wackowski, 1999)。Dovan はクロムに替わってアルミニウムに着目し, pH の低下により生じるアルミニウムイオンでポリマーを架橋する方法を提案した(Dovan and Hutchins, 1987)。これはアルミン酸水溶液の pH 特性に基づいた方法であり, アルミン酸水溶液の pH を低下させるために油層岩との陽イオン交換, 油層での水酸基の消失などを利用する(Bunge and Radke, 1985)。しかし, 油層環境はさまざまであり, pH 低下によるゲルの生成を制御することは難しいため, この方法の適用は制限的であった。

本論文では, Dovan の方法を発展させた新しいポリマー架橋処理法を提唱し, その原理と室内実験による有効性の検証結果を報告する。

2. 新しいポリマー架橋処理法の提唱

本論文で提唱するポリマー架橋処理法は, ポリアクリルアミド, アルミン酸ナトリウム(NaAlO₂), 水酸化ナトリウム(NaOH)の混合水溶液をゲル生成剤と考えると, ゲル生成剤と CO₂ 飽和水の交互圧入により多孔質媒体内でゲルを生成させる方法であり, これを CAG 法(CO₂-Water Alternating Gelant Injection Process)と名付ける。CAG 法の手順と原理は次のとおりである。

- (1) ゲル生成剤と CO₂ 飽和水を所定量ずつ多孔質媒体内へ交互圧入する。この圧入時点では, ゲル生成剤の pH は約12と高いために, 溶液中のアルミニウム種は主として Al(OH)₄⁻ として存在する。
- (2) 圧入された両溶液は溶液間で生じるフィンガリングや拡散により混合され, 多孔質媒体内におけるゲル生成剤の pH が低下する。
- (3) ゲル生成剤 pH の低下に伴いアルミニウム種の電離平衡がシフトする際に生じる Al³⁺ が加水分解されたポリマー分子を架橋する。交互圧入の繰り返しによりポリマー分子の架橋率が高まるので孔隙内のゲル生成が促進され, 多孔質媒体内の流動抵抗が高まる。

ゲル生成剤中のアルミニウム種の存在比は pH により決まる。温度25℃におけるアルミニウム種の溶解平衡は次のように表現される(Sturm and Morgan, 1981)。

ここで, K₁~K₄ は平衡定数である。NaAlO₂ 水溶液中の各アルミニウム種の濃度は(1)~(4)式を用いて pH の関数として与えられる。Fig. 1 は NaAlO₂ 濃度 250 mg/l 水溶液の場合の計算結果である。図から分かるように, 高い pH 領域でのアルミニウムは Al(OH)₄⁻ の形態で溶解しているが, pH が低下すると(4)式の平衡が左辺にシフトして Al³⁺ 濃度が高くなるので, 引き続いて(3)式の平衡が右辺にシフトして Al(OH)₃ 濃度が高くなる。つまり, pH が低下して Al(OH)₃ 濃度が高まる過程で Al³⁺ が生じるので, 溶液に加水分解したポリアクリルアミドが存在すると, -COO⁻ 基を Al³⁺ が架橋してゲルが生成する。

多孔質媒体内への交互圧入によりゲルが生成する機構

Fig. 1 Aluminum species for 250 mg/l NaAlO₂ in water.

Fig. 2 Gel formation by alternate injection of gelant and CO₂ water in porous media.

の概念を Fig. 2 に表す。pH と粘度の高いゲル生成剤を pH と粘度の低い CO_2 飽和水と交互に圧入すると、両溶液はフィンガリングや拡散により混合され、ゲル生成剤の pH は低下する。pH の低下により生成する Al^{3+} がポリアクリルアミドを架橋すると、ゲルの生成により多孔質媒体内における溶液の粘度は上昇する。さらに、交互圧入を継続することにより、多孔質媒体内で大きな流動抵抗を与えることができると予想される。

CAG法は圧入流体の混合を利用してポリマー分子を架橋する手法であり、従来の方法とは違い、油層環境に依存せずにゲルを生成できる点が優れている。

3. ゲル生成剤濃度の選定

3.1 実験装置と方法

Fig. 3 は実験装置の概要を示す。160 cm^3 のゲル生成剤を入れた 500 cm^3 ビーカーに CO_2 ガスを吹き込み、ゲル生成剤の pH 低下によるゲル生成特性を把握した。ゲル生成剤であるポリアクリルアミドの濃度と NaAlO_2 濃度がゲル生成に及ぼす影響を調べるとともに、CAG法で使用する適切なゲル生成剤濃度を検討した。

ゲル生成剤の作成のため、ポリアクリルアミド、 NaAlO_2 、 NaOH は個別に精製水に溶かして各濃度 2,000 mg/l の水溶液を準備した。実験で用いたポリマーは三菱レイヨン(株)製の加水分解率18%、平均分子量約1,300 万のポリアクリルアミドを使用した。ポリマー水溶液は3日間ゆっくりと攪拌した後、8 μm^2 のメンブレンフィルタでろ過した。各実験においては、ゲル生成剤が所定の濃度になるように3種類の水溶液を混合して使用した。

ポリマー濃度 125 mg/l 、250 mg/l 、500 mg/l の3種類、 NaAlO_2 濃度 50 mg/l 、150 mg/l 、250 mg/l の3種類を組み合わせた合計 9 種類の濃度の異なるゲル生成剤につい

Fig. 3 Experimental apparatus for beaker test.

て、次の手順にしたがって室温で実験した。 NaOH 濃度は 250 mg/l に固定した。

- (1) ビーカーにゲル生成剤を入れ、初期の pH と粘度を測定する。
- (2) マグネティックスターラーでビーカー内のゲル生成剤を攪拌しながら、 CO_2 ガスを一定レート 6.5 cm^3/min で吹き込む。
- (3) 適時サンプリングし、溶液の pH と粘度変化を測定する。

pH の測定にはガラス電極の pH メーターを使用した。粘度測定には円錐平板型粘度計を使用して、回転数 2.5 rpm (ずり速度 9.58 s^{-1}) における粘度を測定した。

3.2 実験結果および考察

ポリマー濃度を 250 mg/l 、 NaOH 濃度を 250 mg/l に固定して、 NaAlO_2 濃度を 50 mg/l 、150 mg/l 、250 mg/l と変えた実験で得られた pH の低下と溶液粘度上昇の関係を Fig. 4 に示す。また、Fig. 5 はポリマー濃度 500 mg/l のゲル生成剤に対する同様の実験結果である。これらの図から分かるように、pH がある程度まで低下すると溶液粘度が急激に上昇した。一方、ポリマー濃度 125 mg/l のゲル生成剤の場合は、pH が 8~10 で溶液粘度が若干上昇したが、その後の pH 低下に伴う粘度の急上昇は観察されなかった。溶液粘度が上昇したのは pH の低下により生成した Al^{3+} がポリマー分子を架橋することにより、高粘度のゲルが生成したためである。実験時には明かにビーカー内でゲルが生成していく様子を観察できたが、ゲルの生成開始点を目視で決定するのは難しかった。そこで、 NaAlO_2 濃度の異なる実験ごとに pH の低下に伴う粘度の上昇データに回帰直線を当てはめ、その直線がゲル生成剤自体の粘度と一致する点をゲル生成点とした。Fig. 4 と Fig. 5 中の実線、点線、およ

Fig. 4 Increase in viscosity with decreasing pH by injection of CO_2 (HPAM : 250 mg/l , NaOH : 250 mg/l).

Fig. 5 Increase in viscosity with decreasing pH by injection of CO_2 (HPAM: 500 mg/l, NaOH: 250 mg/l).

び破線は、それぞれ NaAlO_2 濃度が 250 mg/l, 150 mg/l, 50 mg/l のゲル生成剤の粘度上昇曲線を表す。また、直線の折れ曲がり点がゲル生成開始点である。実験結果から次のことが言える。

- (1) ゲル生成剤のポリマー濃度が同じであるならば、 NaAlO_2 濃度が高いほどゲル生成開始点の pH は高い領域にシフトする。
- (2) ゲル生成剤の NaAlO_2 濃度が同じであるならば、ポリマー濃度が高いほどゲル生成開始点の pH は高い領域にシフトする。

ポリアクリルアミドが存在しない場合の NaAlO_2 水溶液において、(1)～(4)式の電離平衡式を用いて、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 濃度の pH による変化を計算した結果を Fig. 6 に示す。pH の低下に伴い溶液中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 濃度は片対数グラフ上で一定の勾配で増加する。ここで、ポリアクリルアミドが溶液中に存在するゲル生成剤の場合は、pH 低下に伴う(4)式の電離平衡のシフトで生成する Al^{3+} は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 濃度の上昇に寄与せずに、ポリアクリルアミドの架橋剤として利用されるので、Fig. 6 の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 濃度の上昇は架橋剤となる Al^{3+} 濃度の上昇に対応する。 NaAlO_2 濃度が高いほど、より高い pH 領域で $\text{Al}(\text{OH})_3$ が同じ濃度まで上昇することから、ゲル生成剤の NaAlO_2 濃度を高くすると、より高い pH 領域で架橋に必要な Al^{3+} 濃度が得られて、ゲル生成開始点は pH の高い領域にシフトすると考えられる。

Fig. 6 には、ポリマー濃度 250 mg/l と 500 mg/l のゲル生成剤の実験で測定されたゲル生成開始点をプロットしてある。図から分かるように、ゲル生成開始点の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 濃度は、ポリマー濃度 250 mg/l の場合は $5.3 \times 10^{-6} \sim 3.3 \times 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ であり、ポリマー濃度 500 mg/l の場合は $7.1 \times 10^{-7} \sim 1.9 \times 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ である。

Fig. 6 Change of $\text{Al}(\text{OH})_3$ concentration with solution pH. Gel starts to form at a certain range of $\text{Al}(\text{OH})_3$ concentration.

一方、ポリマー濃度 250 mg/l のゲル生成剤では、ポリマー分子を 100% 架橋するのに要する Al^{3+} 濃度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ であることが、ポリアクリルアミドの分子量と加水分解率からの化学量論的な計算で求まる。ポリアクリルアミドが存在しない場合の電離平衡式から求めた $\text{Al}(\text{OH})_3$ 濃度が架橋剤として利用される Al^{3+} の最大濃度と仮定すれば、ゲル生成開始点におけるポリマー架橋率は 0.5～3% であったことが推定される。ポリマー濃度 500 mg/l のゲル生成剤の場合について同様の計算をすると、ゲル生成開始点におけるポリマー架橋率は 0.03～0.09% と非常に低い。ゲル生成剤のポリマー濃度が高い場合は、わずかな架橋でポリマー分子間の抵抗が大きくなるため、小さな架橋率で溶液の粘度の急上昇が生じたと考えられる。

3.3 CAG 法に使用するゲル生成剤濃度の選定

CAG 法においては、コア内へ圧入するゲル生成剤と CO_2 飽和水の混合により pH が低下してゲルが生成する。生成したゲルが多孔質媒体の高浸透率部分の孔隙を閉塞して浸透率プロファイルを改善するので、両溶液が十分に混合する条件下であるならば、ゲル生成剤のポリマー濃度は高いほど強固なゲルが生成するので効果的である。しかし、ゲル生成剤のポリマー濃度を高めると、高い pH 領域でゲルの生成が始まり、ポリマー分子の架橋率が低い状態で溶液粘度が上昇する。多孔質媒体内での pH 低下は流体移動による混合でのみ生じるために、溶液粘度が上昇した孔隙部分では混合が妨げられて、ゲル生成開始後の pH 低下は進みにくい。したがって、ゲル生成開始点におけるポリマー架橋率が高いほど孔隙内では安定なゲルが生成すると考えられる。

ゲル生成剤の NaAlO_2 濃度に関しても、同様の議論で適切な濃度が存在するはずである。アルミン酸ナトリ

ウム濃度を高くしすぎると pH の若干の低下により強固なゲルが部分的に生成してしまい、広範囲にわたる安定なゲルの生成が妨げられるからである。

以上のように、CAG 法に適用するゲル生成剤には、適切な濃度の組み合わせが存在すると考えられる。今回の実験範囲内では、ポリマー濃度 250mg/l、 NaAlO_2 濃度 250mg/l、NaOH 濃度 250mg/l をゲル生成剤の適切な濃度の組み合わせとして選択した。

4. CAG 法によるゲル生成実験

4.1 実験装置と方法

本論文で提唱した CAG 法の有効性を確認するための室内実験を行った。実験装置の概要を Fig. 7 に示す。ガラスビーズを充填したアクリル製の円筒コアにゲル生成剤と CO_2 飽和水を一定の圧入レートで圧入し、その時の圧力をコア入口、中間タップ、コア出口の 3 箇所測定した。実験に使用した圧力変換器の最大容量は 0.1 MPa であり、圧力データは A/D 変換した後コンピュータ処理した。コア出口の流出液からは粘度と pH を測定した。流出液の粘度測定には円錐平板型粘度計を使用して、ずり速度 9.58s^{-1} における粘度を測定した。

実験に使用したコアの性質を Table 1 に示す。平均粒径 0.181mm と 0.390mm のガラスビーズを詰めたコア

の孔隙率は約 35%，孔隙体積は約 104cm^3 である。粒径 0.181mm のガラスビーズを詰めた浸透率 $26\mu\text{m}^2$ のコアを基準にして、実験 RUN 1D-10 を除くすべての実験で基準のコアを使用した。実験 RUN 1D-10 では粒径 0.390mm のガラスビーズを詰めた浸透率 $98\mu\text{m}^2$ のコアを使用した。均質な充填状態が得られるようにパイプレーターをかけながら水飽和した円筒に少しずつガラスビーズを充填してコアを作成した。水は水道水を煮沸して $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルタでろ過したものを使用した。水の pH は約 8.6 である。

ゲル生成剤と CO_2 飽和水の性質およびコアへの圧入条件を Table 2 に示す。前項で述べたように、ゲル生成剤の基準濃度としてはポリアクリルアミド濃度、 NaAlO_2 濃度、NaOH 濃度をそれぞれ 250 mg/l とし、実験 RUN 1D-5 と RUN 1D-7 を除くすべての実験で基準濃度のゲル生成剤を使用した。実験 RUN 1D-5 と RUN 1D-7 ではポリアクリルアミド濃度と NaAlO_2 濃度を 500mg/l にして、ゲル生成剤濃度の影響を検討した。各溶液の圧入レートはすべての実験で $1.0\text{cm}^3/\text{min}$ に固定した。

実験 RUN 1D-3 と RUN 1D-5 は、次の手順で行った。

- (1) CO_2 飽和水とゲル生成剤を約 4 PV (Pore Volume) ずつ交互に圧入する。
- (2) 流出液の粘度と pH が安定するまで CO_2 飽和水を圧入する。
- (3) ゲル生成剤と CO_2 飽和水を 0.2PV ずつ交互に圧入する。
- (4) ゲルの生成に伴いコア内圧力が上昇するので、コア入口圧力が 0.1 MPa に達するまで交互圧入を繰り返す。

実験 RUN 1D-6 から RUN 1D-10 までの 4 回の実験は、交互圧入における影響因子を把握する目的で行ったため、上述した手順の(1)と(2)は省略して、コア内の初期水を CO_2 飽和水で置換後、ゲル生成剤と CO_2 飽和水の交互圧入を実施した。

Fig. 7 Experimental apparatus for core test.

Table 1 Core properties

Test No.	Length (cm)	Cross Sectional Area (cm^2)	Porosity (%)	Pore Volume (cm^3)	Water Permeability (μm^2)
RUN 1D-3	46.9	6.24	35.3	104	24.1
RUN 1D-5	46.9	6.24	35.0	103	25.1
RUN 1D-6	47.0	6.24	35.3	104	26.4
RUN 1D-7	47.0	6.24	35.2	104	25.7
RUN 1D-8	47.0	6.24	34.7	102	26.5
RUN 1D-10	47.0	6.24	35.4	104	98.2

Table 2 Fluid properties and injection scheme

Test No.	Flow Rate (cm ³ /min)	Gelant ¹⁾			pH of CO ₂ - water	Continuous Injection before CAG ²⁾ (PV)			Slug Size in Alternate Injection (PV)	
		Polymer (mg/l)	Aluminate (mg/l)	pH		CO ₂ - water	Gelant	CO ₂ - water	Gelant	CO ₂ - water
RUN 1D-3	1.0	250	250	11.7	4.3	4.0	4.0	4.5	0.2	0.2
RUN 1D-5	1.0	500	500	11.8	4.1	4.0	4.0	4.5	0.2	0.2
RUN 1D-6	1.0	250	250	11.7	4.2	—	—	4.0	0.2	0.2
RUN 1D-7	1.0	500	500	11.6	4.2	—	—	4.0	0.2	0.2
RUN 1D-8	1.0	250	250	11.7	4.3	—	—	4.0	0.4	0.2
RUN 1D-10	1.0	250	250	11.6	4.2	—	—	4.0	0.2	0.2

1) Sodium Hydroxide=250 mg/l

2) CAG : CO₂-Water Alternating Gelant Injection Process

4.2 実験結果および考察

4.2.1 ゲル生成剤の連続圧入

Fig. 8 は実験 RUN 1D-3 におけるコア入口と中間タップ圧力の時間変化を表す。図中に斜線が施してある部分はゲル生成剤の圧入期間を、施してない部分は CO₂ 飽和水の圧入期間を表す。流出液の粘度と pH の時間変化を Fig. 9 と Fig. 10 に示す。

ゲル生成剤を連続に 4PV 圧入した場合には大きな圧力上昇はみられなかった。流出液粘度の時間変化からは、ゲル生成剤を約 1PV 圧入した時点でゲル生成剤より高い粘度の流体がコア出口から流出したことが分かる。その後は流出液の pH と粘度が次第にゲル生成剤自体の性質に近づいた。コア内のゲル生成剤と CO₂ 飽和水が境界面で接触することにより pH が低下して局部的にはゲルが生成したが強固ではないため、ゲルは続いて圧入されるゲル生成剤の粘性力により押し出され、その後はゲル生成剤自体がコア内を流動したと推測される。

ゲル生成剤のポリマー濃度と NaAlO₂ 濃度を 500 mg/l にして行った実験 RUN 1D-5 のコア入口と中間タップにおける圧力の時間変化を Fig. 11 に示す。実験 RUN 1D-3 と同様、ゲル生成剤を連続に圧入した期間中には孔隙の閉塞は生じなかった。

以上の実験結果から、ゲル生成剤を連続圧入する場合には、ポリマー濃度とアルミン酸ナトリウム濃度を高くしてもコア内で安定したゲルを生成することはできないと考えられる。

4.2.2 ゲル生成剤と CO₂ 飽和水の交互圧入

Fig. 8 から分かるように、ゲル生成剤と CO₂ 飽和水を 0.2PV ずつ交互に圧入した期間ではコア入口圧力は徐々に上昇し、10回目の交互圧入時に急激に上昇した。圧力が上昇したのは、コア内におけるゲルの生成で孔隙流路が閉塞したためである。Fig. 9 と Fig. 10 の流出液の測定結果から、交互圧入開始後約 1PV 時点から pH

Fig. 8 Pressure history during continuous and alternate injection of gelant and CO₂ water in RUN 1D-3.

と粘度は上昇を始めて、最終的に pH は約 6.5、粘度は約 3.5 mPa・s に安定した。このことから、交互圧入により両溶液はコア内で混合したと判断される。

Fig. 12 は実験 RUN 1D-3 における交互圧入時のコア入口区間と出口区間の易動度の時間変化を示す。約 0.6 PV 圧入時点以降コア入口区間の易動度は次第に低下して、実験終了時は約 1/450 まで低下した。実験終了時に流出液と同じ粘度の流体がコア内を流れていたと考えて易動度の低下から浸透率を計算すると、コア入口区間の浸透率は約 1/100 に低下したと言える。一方、コア出口区間の易動度変化から同様に計算すると、交互圧入期間中に出口区間の浸透率変化はなかったことが分かる。

実験 RUN 1D-5 の交互圧入時のコア入口区間と出口区間の易動度の時間変化を Fig. 13 に示す。コア入口区間の易動度は交互圧入初期段階から低下し始め、実験終了時には実験初期の易動度の約 1/530 まで低下した。実験終了時に流出液と同じ粘度の流体がコア内を流れてい

Fig. 9 Change in viscosity of effluent during continuous and alternate injection of gelant and CO₂ water in RUN 1D-3.

Fig. 10 Change in pH of effluent during continuous and alternate injection of gelant and CO₂ water in RUN 1D-3.

たとえて易動度の低下から浸透率を計算すると、コア入口区間の浸透率は約 1/170 に低下したと言える。コア出口区間の易動度変化から同様に計算すると、出口区間の浸透率変化はなかったと判断された。

コア入口区間と出口区間の易動度の変化から分かるように、ゲルによる孔隙の閉塞はコア入口区間で生じた。ゲル生成剤より粘度の高い流体がコア出口から産出しなかったことから、スラグ状に交互圧入したゲル生成剤と CO₂ 飽和水がコア入口区間で混合されることによりゲル生成剤の pH が低下し、交互圧入の繰り返しにより孔隙の閉塞が進んだと考えられる。

4.2.3 CAG 法によるゲル生成に影響を及ぼす因子
実験 RUN 1D-6～RUN 1D-10 では、ゲル生成剤濃

Fig. 11 Pressure history during continuous and alternate injection of gelant and CO₂ water in RUN 1D-5.

Fig. 12 Change in average fluid mobilities in inlet and outlet sections during alternate injection in RUN 1D-3.

度、スラグサイズ、コア浸透率の実験条件を変えて、CAG 法によるゲル生成に及ぼす影響因子を調べた。これらの実験では、水飽和したコアに直接 CAG 法を適用した。

Fig. 14 は基準実験 RUN 1D-6 におけるコア内圧力の時間変化を表す。交互圧入によりコア入口圧力が徐々に上がり、9 回目の交互圧入時に急激に上昇した。コア入口圧力のみが上昇したことから、ゲルはコア入口区間で生成したと考えられる。

ゲル生成剤のポリマー濃度とアルミン酸ナトリウム濃度を 2 倍にした実験 RUN 1D-7 における圧力の時間変化を Fig. 15 に示す。コア入口圧力は交互圧入開始とともに上昇し、6 回目の交互圧入時に急激に上昇した。ゲ

Fig. 13 Change in average fluid mobilities in inlet and outlet sections during alternate injection in RUN 1D-5.

Fig. 14 Pressure history measured during CAG in RUN 1D-6.

Fig. 15 Pressure history measured during CAG in RUN 1D-7.

ル生成剤の濃度が高かったため、pH 低下によるポリマー分子の架橋が促進され、基準実験に比べて少ない交

互圧入量でコアは閉塞した。

ゲル生成剤のスラグを2倍にした実験 RUN 1D-8 における圧力の時間変化を Fig. 16 に示す。コア入口圧力は交互圧入開始から次第に上昇し、8 回目の交互圧入時に急激に上昇した。基準実験に比べてコアの閉塞には多くの交互圧入量を要したが、コア中間タップの圧力上昇から分かるように、コアの出口区間にもゲルが生成した。この実験では、流出液の pH が比較的高く、その粘度が交互圧入に対応して変動することが観察された。CO₂ 飽和水の量がゲル生成剤の量に比べて少なかったため、コア入口区間での pH の低下が低くゲルの生成が遅れ、コア出口区間にもスラグ状のゲル生成剤と CO₂ 飽和水が流入してゲルが生成したと考えられる。

コアの水浸透率を約4倍にした実験 RUN 1D-10 における圧力の時間変化を Fig. 17 に示す。コア入口圧力

Fig. 16 Pressure history measured during CAG in RUN 1D-8.

Fig. 17 Pressure history measured during CAG in RUN 1D-10.

は、約7回目の交互圧入時から上昇し始め、10回目の交互圧入時に急上昇した。コア閉塞までに要した交互圧入量は基準実験と比べて大差はないが、コア中間タップ圧力の上昇の傾向は他の実験と全く異なる。同実験におけるコア入口区間と出口区間の易動度の時間変化を Fig. 18 に示すように、約2PV 圧入時点以降は両区間で同程度の易動度の低下がみられる。実験終了時に流出液と同じ粘度の流体がコア内を流れていたと考えて易動度の低下から浸透率を計算すると、コア入口区間の浸透率は約1/360に、コア出口区間の浸透率は1/100に低下したことがわかる。コアの浸透率が大きい場合には、交互圧入の初期段階でゲルは生成するが、孔隙流路が大きいためにゲルは流れを閉塞するだけの力をもたないため、ゲル生成後に圧入したゲル生成剤とCO₂飽和水はゲル生成区間の前方に進行して、さらにゲルを生成する。この過程を繰り返して、閉塞するための必要量のゲルが生成すると考えられる。

以上の検討から、次のことが推測された。

- (1) ゲル生成剤濃度を増加させると、圧入口近傍区間のゲルの生成によりコアの閉塞時間は早まる。
- (2) ゲル生成剤のスラグ量を増加させると、より広い範囲にわたるゲルの生成が可能になる。
- (3) コアの浸透率が小さいと圧入口近傍区間にゲルが生成する可能性が高い。一方、浸透率が高い場合は、コア全体にかけてゲルが生成する。

本手法を実油ガス田に適用するためには、油層の浸透率と孔隙の閉塞処理をする区間長さに応じた適切なCAG法の設計が必要である。

4.2.4 ゲル生成による孔隙閉塞の機構と効果

CAG法によるゲル生成過程においては、コア入口圧力は周期的な変動を示しており、その振幅と絶対値は徐々に上昇し、孔隙流路の閉塞が生じると圧力が急激に上昇するのが特徴である。この現象は次のように説明される。

Fig. 19は、多孔質媒体内流路の2液が接触した孔隙で部分的にゲルが生成している状態を表す。このように、交互圧入の初期段階では部分的な孔隙の閉塞が生じると考えられ、ゲル生成の弱い孔隙をCO₂飽和水がブレイクスルーするため圧力の上昇は小さい。しかし、交互圧入を繰り返していくとゲルの生成は次第に進み、孔隙の閉塞割合の増加に伴い圧力が上昇し始める。この状態に至ると、ゲル生成剤スラグの圧入時にはゲルの生成および高粘度流体の流動により圧力は上昇するが、CO₂飽和水スラグの圧入時には水が孔隙閉塞の弱い流路をブレイクスルーするために圧力は再び下がる。この過程が繰り返されるので、コア入口圧力は周期的に変動するよ

Fig. 18 Change in average fluid mobilities in inlet and outlet sections during CAG in RUN 1D-10.

Fig. 19 Growth of gel in pores by alternate injection.

うになる。また、ゲルの強度が強くなるにつれてCO₂飽和水がブレイクスルーするのに必要な圧力が増大するため、コア入口圧力は次第に上昇して、その振幅も次第に大きくなると考えられる。

CAG法を適用した実験におけるコア浸透率の変化をTable 3に要約する。ここで、浸透率は実験終了時に流出液と同じ粘度の流体がコア内を流れていたと仮定して、易動度のデータから算出したものである。CAG法によるポリマー架橋処理では、5回から10回のCO₂飽和水とゲル生成剤の交互圧入によりコア内の孔隙流路を閉塞するだけの強度をもつゲルを生成することができ、浸透率を初期の1/60から1/360まで低下させることができた。

5. 結 論

本研究では、ゲル生成剤（ポリアクリルアミド、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの混合水溶液）とCO₂飽和水を交互圧入する新しいポリマー架橋処理法

Table 3 Effect of CAG on permeability modification

Test No.	Cycles of Alternate Injection Required for Plugging	Initial Permeability		Final Permeability		Permeability Reduction Factor	
		Inlet (μm^2)	Outlet (μm^2)	Inlet (μm^2)	Outlet (μm^2)	Inlet	Outlet
RUN 1D-3	10	24.1	24.1	0.241	24.1	100	1
RUN 1D-5	5	25.1	25.1	0.148	25.1	170	1
RUN 1D-6	9	26.4	26.4	0.176	26.4	150	1
RUN 1D-7	6	25.7	25.7	0.428	25.7	60	1
RUN 1D-8	7	26.5	26.5	0.331	3.31	80	8
RUN 1D-10	9	98.2	98.2	0.273	0.982	360	100

(CAG 法) を提唱して、室内実験により、その有効性を確認した。

- (1) ビーカー内のゲル生成剤に CO₂ ガスを吹き込み pH を低下させた実験では、ゲル生成剤の pH 低下に伴うゲルの生成を確認した。ゲル生成剤のポリアクリルアミドとアルミン酸ナトリウム濃度を変化して行った一連の実験結果の検討から、CAG 法に適用するゲル生成剤には、適切な濃度の組み合わせが存在すると考えられた。
- (2) ポリマー濃度 250 mg/l、アルミン酸ナトリウム濃度 250 mg/l、水酸化ナトリウム濃度 250 mg/l をゲル生成剤の基準濃度として選択して、ガラスビーズを詰めたコアに CAG 法を適用した。その結果、5 回から 10 回の CO₂ 飽和水とゲル生成剤の交互圧入によりコア内の孔隙流路を閉塞するだけの強度をもつゲルを生成することができ、コアの浸透率を初期の 1/60 から 1/360 まで低下させることができた。
- (3) ゲル生成剤濃度、スラグサイズ、コア浸透率は、CAG 法におけるゲル生成に及ぼす重要な影響因子であることが分かった。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金と石油資源開発株式会社からの工学助成金による援助を受けて行われた。実験に使用したポリアクリルアミドは、三菱レイヨン㈱から提供していただいた。東京大学大学院工学系研究科地球システム工学専攻の荒川英一氏には実験装置の製作、実験の測定作業において全面的に協力していただいた。実験の一部は遠藤健司氏 (平成 10 年修士課程修了、現石油資源開発㈱) と近田行人氏 (平成 11 年修士課程修了、現インドネシア石油㈱) が担当された。ここに、深く謝意を表す。

引用文献

- Avery, M. R., Burkholder, L. A. and Gruenenfelder, M. A., 1986 : Use of crosslinked xanthan gels in actual profile modification field projects. *Proc. SPE 1986 International Meeting on Petroleum Engineering*, Beijing, China, March, 559-568.
- Bunge, A. L. and Radke, C. J., 1985 : The origin of reversible hydroxide uptake on reservoir rock. *Soc. Pet. Eng. J.*, Oct., 711-718.
- Dovan, H. T. and Hutchins, R. D., 1987 : Development of new aluminum polymer/gel system for permeability adjustment. *SPE Res. Eng.*, May, 177-183.
- Hild, G. P. and Wackowski, R. K., 1999 : Reservoir polymer gel treatments to improve miscible CO₂ flood. *SPE Res. Eval. & Eng.*, April, 196-204.
- Liang, J., Lee, R. L. and Seright, R. S., 1993 : Gel placement in production wells. *SPE Prod. & Facil.*, Nov., 276-284.
- Routson, W. C., Neale, M. and Penton, J. R., 1972 : A new blocking agent for waterflood channeling. *Proc. 47th Annual Fall Meeting of the SPE*, San Antonio, Oct., 1-6.
- Seright, R. S., 1988 : Placement of gels to modify injection profiles. *Proc. SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium*, Tulsa, Oklahoma, April, 137-148.
- Sturm, W. and Morgan, J. J., 1981 : *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons.
- Sydansk, R. D. and Moore, P. E., 1992 : Gel conformance treatments increase oil production in Wyoming. *Oil & Gas Journal*, Jan., 40-45.
- Twidelt, L. I., Chase, W. D., Holowatuk, C. R., Lane, R. H. and Mitchell, C. M., 1997 : Improving sweep efficiency in the norman wells naturally fractured reservoir through the use of polymer gels : A field case history. *Proc. 1997 SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, San Antonio, Texas, Oct., 605-615.