

石油増進回収技術への応用を目的とした
塩添加による油-鉱物二相界面の吸着構造変化の解明
**Elucidation of Absorption Structure Change on Oil-mineral Interface
by Adding Salt for Enhanced Oil Recovery**

村田 澄彦^a, 立山 優^a, 杉山 俊平^a, 岡本 直樹^a, 久保田 歩^a,
三野 泰之^b, 鐵 剛志^b, 谷口 大樹^b, 中野 正則^c, 梁 云峰^d, 松岡 俊文^e, 廣沢 一郎^f

Sumihiko Murata^a, Yu Tateyama^a, Shumpei Sugiyama^a,
Naoki Okamoto^a, Ayumi Kubota^a, Yasuyuki Mino^b, Takeshi Tetsu^b, Hiroki Taniguchi
Masanori Nakano^c, Yunfeng Liang^d, Toshifumi Matsuoka^e, Ichiro Hirosawa^f

^a京都大学, ^b(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構, ^c石油資源開発(株)

^d東京大学, ^e(公財)深田地質研究所, ^f(公財)高輝度光科学研究センター

^aKyoto University, ^bJOGMEC, ^cJAPEX, ^dThe University of Tokyo, ^eFGI, ^fJASRI

石油増進回収技術の一つである低濃度塩水攻法の油回収機構の解明を目的として、白雲母とオレイン酸の油-鉱物二相界面に対して、液相(100 mM NaCl 水溶液, 100 mM CaCl₂ 水溶液, 精製水)を注入後 20keV の入射 X 線エネルギーで X 線 CTR 散乱法の測定を行い、油-鉱物界面における各液相の注入に伴う吸着構造の変化を調べた。その結果、CaCl₂ 水溶液と精製水の場合には低角領域で CTR 信号の振動が観測され、オレイン酸の吸着層の存在が示唆された。他方、NaCl 水溶液の場合にはその振動が不明瞭になり、NaCl 水溶液の注入によってオレイン酸の吸着が緩和されたことが示唆された。これにより、塩の種類、塩の有無によって白雲母とオレイン酸の油-鉱物二相界面の吸着構造が変化することがわかった。今後、これらのデータを元に界面近傍の電子密度分布の解析を行い、油、水そして陽イオンを含む液相分子の界面近傍への集積と吸着について詳細な検討を行う。

キーワード： 油-鉱物界面, 石油増進回収, X 線 CTR 散乱法, 白雲母, オレイン酸

背景と研究目的：

発展途上国の急速な経済成長に伴う石油・天然ガスの需要増加に対応して持続的にエネルギー資源を供給するには、メタンハイドレートやシェールガスなど新規資源の開発に加えて、効率的な石油増進回収(EOR)技術の開発が必要不可欠である。そのためには、石油・天然ガスが賦存している μm スケール以下の微小な岩石孔隙内における水-鉱物および油-鉱物の二相界面現象、さらには、油-水-鉱物の三相界面現象の解明が必要である。本研究では、経済的な EOR 技術として近年適用が盛んになっている低濃度塩水攻法に着目し、油-鉱物二相界面に対して塩水(100 mM NaCl 水溶液, 100 mM CaCl₂ 水溶液)と精製水の注入後に X 線 CTR 散乱法による測定を行い、塩水または精製水の注入にともなう界面の吸着構造の変化を調べることを目的とする。

実験：

鉱物には劈開により新鮮で平滑な結晶面を作製することができる白雲母を、油には炭素数 18 のアルキル基の中央に cis 型二重結合をもつオレイン酸をそれぞれ選定した。油にオレイン酸を用いたのは、実験を行う室温で液体であり扱いやすく、先端のカルボキシル基によって極性を持ち白雲母表面に吸着しやすいと考えられるためである。雲母基板は、アライアンスバイオシステムズ製の V-1 Grade の白雲母であり、オレイン酸は(株)和光純薬工業製の和光一級試薬である。雲母基盤表面で水蒸気による水吸着を防ぐために、雲母基板(15 mm × 15 mm × 0.15 mm)をオレイン酸中で劈開させ、5 日間オレイン酸液中で静置することで、エージング効果により雲母基盤表面にオレイン酸吸着層を形成した。その後、劈開による割れや傷が少ないことを確認した上で、ガラスセル内にオレイン酸と共に雲母基盤を移し、各液相(100 mM NaCl 水溶液, 100 mM CaCl₂ 水溶液, 精製水)を注入することで雲母基盤

表面を各液相によって掃攻した。そして、劈開によって新たにできた(001)面を上にして測定セルに固定し、密封した。測定セルは、X線CTR散乱法による鉱物-水界面の測定で用いられている thin film cell[1]を改良したもので、セル内部に埋め込んだネオジム磁石とニッケル箔(2 mm×1 mm×0.01 mm)とで雲母基板の4隅を押えるとともに、基板表面とそれを覆うカプトンフィルムとの間に厚さ0.01 mmの様なオレイン酸膜ができるようにしている。さらに、カプトンフィルムの上から4隅にネオジム磁石を置くことで基板を上下から挟み込み、接着剤を使わずに基板を強固に固定している[2]。なお、カプトンフィルムは、厚さ12.5 μmのものを用いた。

測定はBL19B2で行い、入射X線のエネルギーは20 keVとした。コリメーションは、入射側スリットを幅0.2 mm×高さ0.2 mm、受光側スリットを幅4.0 mm×高さ2.0 mmとして行った。測定は、まず $L=1.9$ から $L=0.2$ まで、その後 $L=2.1$ から $L=10.9$ まで、それぞれブラッグピークが立つ整数の L を除いて0.1ごとに測定した。測定はrocking scanを行い、ピーク幅に対し $\theta = \theta_0 \pm 0.1 \sim 0.8$ 度の範囲で行った。さらに、rocking scanのピークを測定の中心に捉えるためにoffsetで測定範囲を調節した。ここで、 $L = dQ/2\pi$ 、 Q は散乱ベクトルの波数、 d は白雲母の(001)面の結晶面間隔である。また、 $L=3.9$ から $L=0.2$ までの測定では $L=1.9$ を、 $L=4.1$ から $L=7.9$ までの測定では $L=4.1$ を、 $L=8.1$ から $L=10.9$ までの測定では $L=8.1$ をそれぞれ照射損傷の影響を評価するための参照点として定期的に測定を行った。

結果および考察：

まず、低角領域で測定されたrocking scanのうち塩水(100 mM CaCl_2 水溶液)注入後の $L=1.9$ と $L=0.9$ の結果を図1に示す。低角領域では照射面積が大きくなるため、rocking scanデータには複数のピークが確認された。そこで、解析にあたって対象となるピークをGaussian形状と仮定することでピークの分離、抽出を試みた。

次に、測定されたrocking scanデータから散乱強度を得るため、ピーク形状をGaussianでフィッティングし、フィッティングされたピークの面積を積算時間で除した。このとき、①照射範囲に関する受光面積補正、②逆格子空間におけるデータ補正、③液相(オレイン酸)に関する吸収補正、を行った。全てのCTR信号に対して上記の処理を行って求めた反射率を Q の関数としてプロットしたものを図2に示す。今回得られた結果において CaCl_2 水溶液と精製水の場合は、低角領域においてオレイン酸の吸着を示唆する振動が確認できる。このことから、 CaCl_2 水溶液と精製水によって雲母表面は完全に掃攻されず、白雲母の(001)面上にオレイン酸が吸着されていることが推察される。他方で、 NaCl 水溶液の場合は低角領域においてこの振動が確認できないことから、 NaCl 水溶液の注入によってオレイン酸の吸着が緩和されたことが示唆される。

今後の課題：

今後、電子密度分布の詳細な解析を行い前回(2015B1894)の実験結果と比較することで、塩水注入前後における吸着現象の変化を考察するとともに、分子動力学シミュレーションを実施して界面における吸着現象の詳細な検討を実施する。

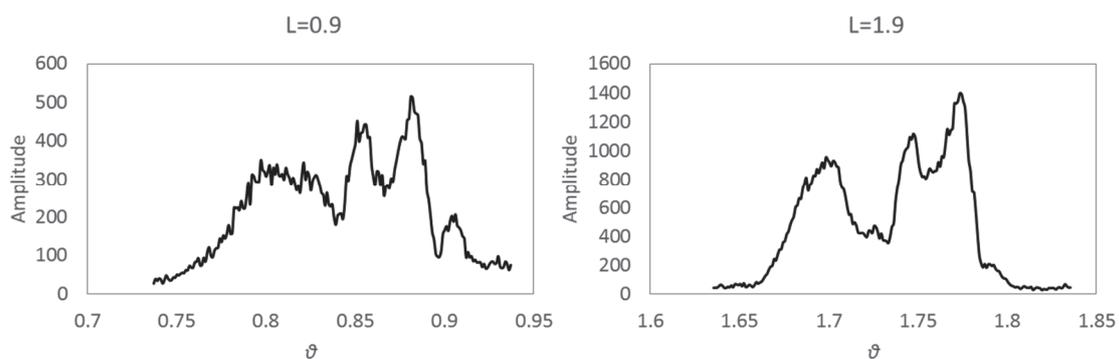


図1. $L=1.9$ と $L=0.9$ におけるrocking scanデータ。低角側に移るほど、ピークが増えていることが確認できる。

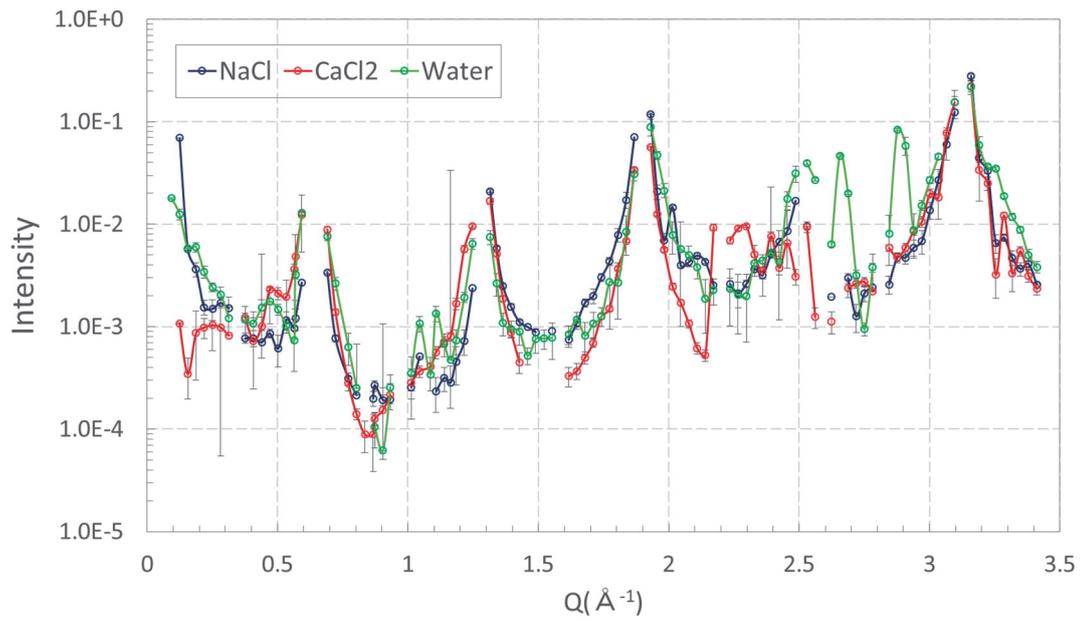


図2. 今回の実験で得られた 100 mM NaCl 水溶液, 100 mM CaCl₂ 水溶液, 精製水注入後の CTR データ

参考文献：

- [1] Fenter, P. A., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49, 149 (2002).
- [2] 松岡俊文他, *SPring-8/SACLA 利用研究成果集*, 4, 145 (2016).