

研究報告書

「飛躍的な石油増進回収のための油水反応レオロジー界面の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 長津 雄一郎

1. 研究のねらい

エネルギー、石油化学製品の安定供給の観点から石油は依然として産業の根幹であり、油層からの石油回収技術の向上は重要な課題である。近年、回収が比較的容易である粘度の低い従来油の枯渇化から、回収が容易でない粘度の高い重質油(油層環境で 100 ~ 10000 mPa・s 油)の回収技術向上が強く要請されている。重質油では、その粘度の高さから一次回収がほぼ望めず(一般に数%と言われている)、また二次回収の水攻法でもその大きな粘度差から、マクロ掃攻効率が低く二次回収の回収率は著しく低い。さらに、重質油の場合、圧入水の粘度差が大きいことから、ミクロな掃攻効率(置換効率でなく)が小さいことが、回収率の低下の主たる要因と言われている。重質油増進回収としては熱攻法が一般的である。熱により重質油の粘度を下げる。しかしながら、油層の厚さが薄く(10 m 以下)また深い場合(1000 m 以上)の油層では、熱損失が大きく、熱攻法が適さないとされている。そこでケミカル攻法による重質油増進回収は近年(2007 年頃から)、注目されている。重質油は軽質油に比べ多くの酸成分を含んでおり、これを反応物として用いるアルカリ攻法が現在、盛んに研究されている。重質油でのアルカリ攻法の増進回収メカニズムは、重質油の酸成分とアルカリとの反応により生成される w/o エマルションが重質油より高粘度であり、そこで抵抗が大きくなり、水路がせき止められ、その結果、水路が広がり、それによりミクロな掃攻面積が増加する、とされている。本研究では、元来、液相反応系流体力学の基礎研究を専門とする研究者が、その世界的にも真に独創的な反応粘弾性界面による流動制御の基礎知見を、ミクロな掃攻効率の向上に適用することを狙い、それによる重質油増進回収の高効率な新規ケミカル攻法の創出を目指した。石油資源の乏しい日本から石油増進回収の新規プロセスを創出し、石油工学分野においても科学技術立国、日本の存在感を示すことを目指した。また、広い意味で石油増進回収の向上への貢献を指向した、種々の物理化学的因子による多孔質媒質内における流体置換の制御に関する基礎研究も合わせて行う。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究は、油水反応粘弾性界面を用いた重質油増進回収法の創出に関する研究と、広い意味で石油増進回収の向上への貢献を指向した、種々の物理化学的因子による多孔質媒質内における流体置換の制御に関する基礎研究からなる。後者では、研究テーマ(A)反応粘弾性界面キャラクタリゼーション法の確立(B)化学反応による界面張力減少の影響、(C)ミシブルな反応粘弾性界面の影響、(D)過渡的な界面張力の影響、からなる。(A)では、界面張力測定には、1mN/m よりも大きい値の界面張力測定に用いるペンダントドロップ界面張力計、1mN/m よりも小さい値の界面張力測定に用いるスピニングドロップ界面張力計を導入した。

また、界面せん断粘弾性に関しては、現有であった応力制御型レオメータと Double Wall Ring タイプセンサーを用いた測定法を確立した。この測定では、界面を破壊しない小さい歪を与えて測定する方法である。また本研究では、流動場での界面粘弾性を明らかにするために、界面を破壊する大きな歪を与えて界面粘弾性を測定する測定を可能とするために、歪制御型レオメータと Double Wall Ring タイプセンサーを用いた測定法を確立した。テーマ(B)～(D)は詳細の欄に譲る。

次に、油水反応粘弾性界面を用いた重質油増進回収法の創出に関する研究について述べる。重質油モデルとして、リノール酸 0.1M で含むパラフィンオイルを用いた(25°Cで粘度 500mPa·s)。あるケミカル水溶液を用いることにより、油水反応界面に粘弾性が発現することを見出した。また、この界面は低い界面張力を示した。プラスチックシリンジにガラスビーズを充填させたガラスビーズパック(以下、簡易装置)を用いた重質油モデル回収実験では、水攻法、アルカリ攻法、新規ケミカル攻法を比較し、本研究で提案する新規ケミカル攻法が有効であることを示した。また簡易装置を用いて、ケミカルの濃度が回収率に及ぼす影響と、油水粘弾性界面の性質の相関を試みた。アクリル容器にガラスビーズを充填した装置(以下、ガラスビーズパック試験)でも、水攻法、アルカリ攻法、新規ケミカル攻法を比較した。新規ケミカル攻法は短時間でより多くの重質油モデルを回収することができた。

(2) 詳細

研究テーマ A「反応粘弾性界面キャラクタリゼーション法の確立」

反応界面張力測定は、1mN/m 以下の低界面張力にはスピニングドロップ界面張力計により、1mN/m 以上にはペンダントドロップ界面張力計により、行うこととした。前者については、KRUSS 社(独)製の SITE100 という装置を導入した。後者については、界面膨脹粘弾性測定機能を合わせ持つ装置、Teclis 社(仏)製の Tracker という装置を導入した。界面粘弾性には、界面の変形のモードにより、界面せん断粘弾性と界面膨脹粘弾性がある。界面膨脹粘弾性測定は上述の Tracker を用いて行い、界面活性剤を生成する油水反応界面で界面張力は減少するが界面膨脹粘弾性は劇的に増加するという興味深い現象を見出した。界面せん断粘弾性測定については、微小変形に対する測定は、現有の応力制御型レオメータ(AR-G2、TA instruments 社製)と Double wall ring(DWR) ジオメトリセンサーを用いた SAOS(Small Amplitude Oscillatory Shear Flow)測定を行うこととした。大変形に対する測定は、歪制御型レオメータ ARES-G2 と DWR を用いた LAOS(Large Amplitude Oscillatory Shear Flow)測定が有望であることを見出し、これを導入した。

研究テーマ B「界面張力減少を伴う Viscous fingering の基本特性の解明」

高粘性液体にリノール酸を含むパラフィンオイル、低粘性液体に NaOH 水溶液を用いた系について行った。リノール酸、NaOH の濃度、低粘性液体の注入流量を広い範囲で変化させて行った。リノール酸の濃度が低い条件では、界面反応による界面張力減少が VF に及ぼす影響は、流量に依存することがわかった。反応は、低流量では Finger を細くし、中流量では、Finger を太くし、高流量では、反応の影響は、ほとんどなかった(図1)。化学反応の特性時間と流体力学の特性時間の比であるダムケラー数を導入し、それが小さい条件と大き

い条件では、VF のダイナミクスは、反応の有無に関わらず、界面張力と粘性力の比であるキャピラリー数でスケールリングできることが分かった。ダムケラー数が中程度では、VF のダイナミクスはそのスケールリングから外れることがわかった。これはダムケラー数が大きい条件では、反応界面で均一に界面張力が減少し、一方、ダムケラー数が中程度の条件では、反応界面で界面張力の不均一が生じるからであるというモデルを提案した。一方、リノール酸の濃度が高い条件では、流量に関わらず、Finger は細くなった。

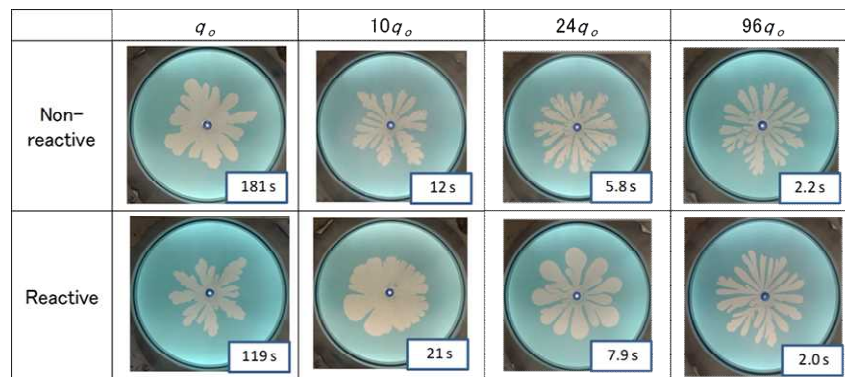


図 1 界面張力減少を伴う Viscous fingering

研究テーマ C「粘弾性界面を用いた Viscous fingering の抑制」

高粘性液体に塩酸を含むグリセリン水溶液、低粘性液体にポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、KCl を含む水溶液の系が、検討を行った。塩酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシドの濃度を変化させて行った。その際、最も VF を最小化能は、この反応界面にて、レオロジー測定(微小変形)で、弾性応答を示す G' と粘性応答を示す G'' の比で表される $\tan \delta$ と相関があり、 $\tan \delta$ が小さいほど VF 最小化能が大きいという結果が得られた。また流量が大きくなるほど VF 制御能が高かった(図 2(a))。この原因を調べるために LAOS 測定を行った。その結果、変形速度(ここでは strain)が大きくなると、弾性(ここでは stress)が強くなることがわかった(図 2(b))。これが、流量が大きくなると VF 制御能が大きくなる原因と考えられる。

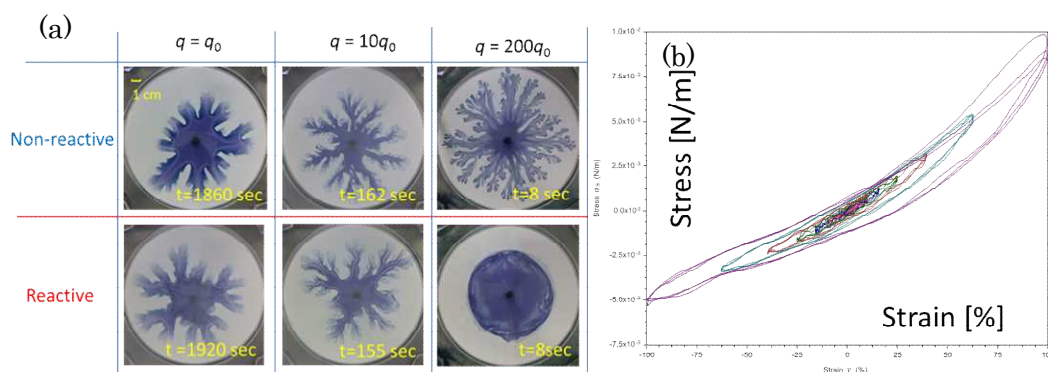


図 2 粘弾性界面を用いた Viscous fingering の抑制 (a) Viscous fingering 結果、(b) LAOS 結果

研究テーマ D「過渡的な界面張力が流体置換に及ぼす影響の解明」

本さがけ経費で購入したスピニングドロップ界面張力計を用いて、二流体が完全に混ざり合う場合と、二流体が部分的に混ざり合う場合の、過渡的な界面張力の測定に成功した。また両者の場合について、ヘレ・ショウセル内での流体置換実験を行い、それぞれの過渡的な界面張力の測定結果に基づいて、説明できる新奇な流体现象を発見した(図 3)。

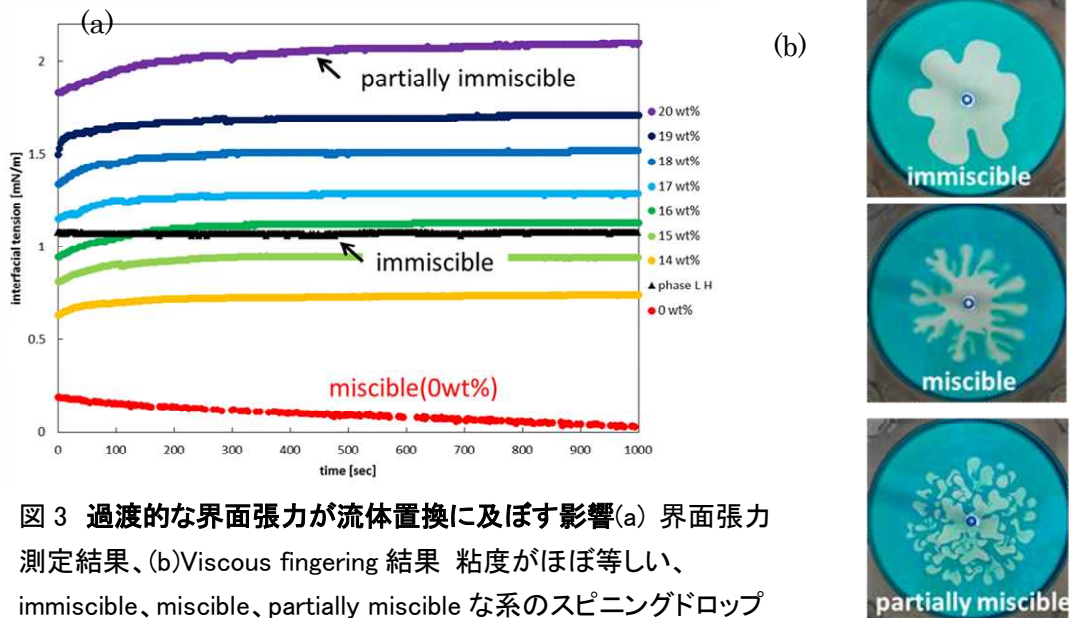


図 3 過渡的な界面張力が流体置換に及ぼす影響(a) 界面張力測定結果、(b)Viscous fingering 結果 粘度がほぼ等しい、immiscible、miscible、partially miscible な系のスピニングドロップ界面張力測定と Viscous fingering 実験を行った。界面力が增加する partially miscible な系では多数のドロップレットが形成する新奇な流体现象を見出した。

3. 今後の展開

それぞれ、主たる結果が出ているものの、論文投稿に至っていない。最終的にはすべて論文発表する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

石油回収に関する研究に関しては、重質油回収における、マイクロ掃攻を改善する方針に固まったのが 2015 年 9 月であった。それ以降、それまでの遅れを取り戻すべく、研究を行い、油水粘弾性界面を用いた回収方法は油を短時間で高効率に回収するのに有効であることを明らかにした。しかしながら、本研究では、長期的には水攻法に回収量が劣る結果となってしまった。ところで、本研究の水攻法の挙動が当該分野の他研究者の結果と異なっている。具体的には、重質油を用いた場合、水攻法では、水を 2PV 圧入すると回収率が飽和に達するのだが、本研究では水を 8PV 圧入しても、回収率が飽和しなかった。本研究で、長期的には水攻法に劣ってしまうのは、この特性に起因していると考えられる。既往の研究との差異は、モデル油か重質油の違いか、もしくはガラスビーズの特性(濡れ性)によると考えており、今後これ

らを明らかにする必要がある。しかしながら、本提案攻法は短期間に回収率を増加させることに有用なことに関しては、従来攻法より優位性があり、このことについて特許申請を検討している。今後、本研究で、水攻法が飽和しない原因を明らかにし、既往研究のように2PV程度の水圧入に対し、油回収率が飽和する条件を見出し、本提案攻法の優位性を検証する。

種々の界面の物理化学的因子が、多孔質媒質内のモデルであるヘレ・ショウセル内での流体置換に及ぼす影響に関する基礎的な研究(いずれの研究もエネルギー高効率利用を指向)に関して、(A)に関しては、(a)スピニングドロップ界面張力計、(b)界面膨脹粘弾性測定能を有するペンダントドロップ界面張力計、(c)LAOS 界面粘弾性を測定できる歪制御レオメータを導入した。現状、(a)(c)は私の知る限り日本の大学で唯一の装置である。また(c)に関しては世界で唯一である。(b)に関しても日本にたかが複数台である。現有であった SAOS 界面粘弾性測定システムも加え、界面流体物性計測装置に関して当研究室が日本で最も充実していると評してくれる研究者もいる。今後、この優位性を活かし、これらの測定システムを活かして、エネルギー高効率利用を指向した界面流体力学研究を推進してゆく。(B)に関しては(A)の一部の結果と合わせ、Physical Review Fluids へ論文執筆中である。(C)に関しては(A)の一部の結果合わせて、Physical Review Letters へ論文執筆中である。(D)に関しては、現在、Nature Physics へ一報、Physical Review Letters へ一報、論文執筆中である。1、2年以内にはこれらの論文採択のご報告したいと思っている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、油水2相の界面での反応により生じる界面の粘弾性を制御し、また、その特性を活用することで、石油の三次回収を高効率化する、というスケールが大きく、また挑戦的な課題である。当初より、地下の油層というマクロな場で起こる現象を実験室規模の装置による実験や解析で再現する方法論の創出に挑戦し、理論の構築を進めている。その過程で、ある種のケミカル水溶液を用いると、模擬原油との界面に粘弾性物質を生じることや表面張力が低くなること等の新たな知見を見出すことができた。さらに、2相粘弾性界面のキャラクタリゼーションにおいては、種々の測定に挑戦し、特に大きな歪条件における粘弾性の測定が可能となる界面 LAOS 測定を新たに導入したことで、新たな解析手法の可能性と研究展開への端緒が得られつつあることを評価する。今後、この界面 LAOS による新たな解析手法を用いて2相界面における粘弾性挙動に関する科学的な理解を深めることで、相界面科学に関する新たな展開につながることを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

なし

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1 Fuwei Quah, Yu Qi, Yuichiro Nagatsu, Experimental study on effects of effective interfacial tension on miscible viscous fingering, The 67th Annual Meeting of the American Physical Society's Division of Fluid Dynamics, (San Francisco, USA) (2014.11)

2 Ryuta Suzuki, Takahiko Ban, Manoranjan Mishra, Yuichiro Nagatsu, Experimental study of viscous fingering in an aqueous two phase system, 12th International Conference on Flow Dynamics, (Sendai, Japan) (2015.10)

3 Reiko Tsuzuki, Masanari Fujimura, Yuichiro Nagatsu, Influence of chemical reaction decreasing interfacial tension on immiscible viscous fingering, The 69th Annual Meeting of the American Physical Society's Division of Fluid Dynamics, (Portland, USA) (2016.11)

4 Ryuta Suzuki, Yuichiro Nagatsu, Manoranjan Mishra, Takahiko Ban, Experimental study on viscous fingering with partial miscible fluids, The 69th Annual Meeting of the American Physical Society's Division of Fluid Dynamics, (Portland, USA) (2016.11)

5 Yuichiro Nagatsu, Toshizo Kambara, Masafumi Taniguchi, Suppression of viscous fingering instability by a chemical reaction producing gel, The 69th Annual Meeting of the American Physical Society's Division of Fluid Dynamics, (Portland, USA) (2016.11)

6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:

相手先分類	相手先名称	形態	概要
他大学	匿名	情報交換	大学における石油回収実験に関する情報提供
他大学	匿名	情報交換	ガラスビーズパック実験装置図の提供
他機関	匿名	意見交換	重質油回収実験に関してディスカッション
同大学	匿名	技術提供	マイクロセル加工に関する、技術提供および装置提供

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

当初、最大1 kmスケールの流動場に対して、油水反応粘弾性界面を用いた流動制御を試みることを考えていた。そして、それを10 cmスケールのラボ実験で調べようとしていた。しかしながら、本提案では、油水界面で反応が生じ、そこで生成される粘弾性界面を利用するなど、スケール変換が困難であることが判明し、ラボスケールの実験を実際にフィールドに活かせる道筋を探るようご指摘いただいた。結果、重質油回収において、油水粘弾性界面を用いてマイクロな掃攻効率を増加させるという方針にたどり着いた。

(3) さきがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

これまでは、私の専門である液相反応流の学理の構築を目指して、誰もがやったことのないことを、選んでやってきた。この方法は確かに功を奏していた。しかし、直接的に役に立つ研究をやってみたいという、気持ちもあった。今回、さきがけで、出口を意識した研究テーマ設定を学んだ。そして、実際、現在、油水粘弾性界面を用いた重質油増進回収という実用化を目指した研究を行っているが、やはり、実用化に至るまでは、多くの越えなければいけない壁があることを感じた。