

2016A1785

BL19B2

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 Adsorption 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^b
Masanori Nakano^c, Yunfeng Liang^d, Toshifumi Matsuoka^e, Ichiro Hirose^f

^a京都大学, ^b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深田地質研究所, ^f高輝度光科学研究センター

^aKyoto University, ^bJapan Oil, Gas and Metals National Corporation,

^cJapan Petroleum Exploration Co., Ltd., ^dThe University of Tokyo, ^eFukada Geological Institute,

^fJapan Synchrotron Radiation Research Institute

石油増進回収技術の一つである低塩分濃度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、NaCl 水溶液、CaCl₂ 水溶液、精製水それぞれで掃攻した試料を準備し、20 keV の入射 X 線エネルギーで X 線 CTR 散乱法の測定を行った。得られた CTR 信号から構造因子を求め、それに合う電子密度分布モデルを推定した結果、白雲母基板の表面に吸着したオレイン酸は、NaCl 水溶液あるいは精製水で掃攻した場合はあまり脱着しないのに対し、CaCl₂ 水溶液で掃攻した場合はよく脱着する可能性があることがわかった。これより、塩水の掃攻による白雲母とオレイン酸の油-鉱物二相界面における吸着構造の変化は塩水に含まれる塩の種類に依存するものと考えられる。

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。低塩分濃度水攻法は、界面活性剤や増粘剤などの薬剤を必要とせず、石油貯留層に賦存している塩水よりも低い塩分濃度の塩水を圧入することで残留している油を押し出し回収する方法であり、経済的であるだけでなく、環境にも優しい EOR 技術である。その主な油回収メカニズムとして、鉱物表面に吸着している油分子が低濃度の塩水によって脱着され、鉱物表面の濡れ性が変化することが考えられているが、その詳細は不明である。したがって、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、さらには、油-水-鉱物の三相界面において塩水による吸着構造変化の解明が必要である。そこで、本研究ではオレイン酸と白雲母の油-鉱物二相界面に対して塩水(100 mM CaCl₂ 水溶液、100 mM NaCl 水溶液)あるいは精製水で表面の油を置換する掃攻実験を行った後に X 線 CTR 散乱法による測定を行い、それぞれに対して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。白雲母は石油・天然ガス貯留層の空隙表面に付着して存在する層状粘土鉱物の一種であり、先行研究でも用いられている[1]。また、油にオレイン酸を用いた理由は、実験を行う室温で液体であり、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。白雲母基板には、アライアンスバイオシステムズ製の V-1 Grade のもの(15 mm × 15 mm × 0.15 mm)を、オレイン酸に

は(株)和光純薬工業製の和光一級試薬を用いた。

白雲母基板表面への水蒸気の吸着を防ぐために、白雲母基板をオレイン酸中で劈開し、新たにできた新鮮な(001)面上にオレイン酸の吸着層が形成されるよう、そのまま 5 日間静置した。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白雲母基板を移し、図 1 に示すように、水相をガラスセルの底部に注入することで油水界面を上昇させ、白雲母基板表面を水相で掃攻した。本実験では、水相を 100 mM CaCl_2 水溶液、100 mM NaCl 水溶液、精製水とし、それぞれに対して同様に掃攻実験を行うことで吸着したオレイン酸の脱着状態が異なると考えられる白雲母基板を準備する。このように準備した白雲母基板を、劈開によって新たにできた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[2]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)とで白雲母基板の 4 隅を押えとともに、白雲母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 の一様な水相の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[3]。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、ピーク幅に対し $\theta = \theta_0 \pm 0.1 \sim 0.8$ 度の範囲で rocking scan して行った。なお、得られる CTR 信号のピークを中心に捉えるため、offset を付けて rocking scan の範囲を調節した。ここで、 $L = dQ/2\pi$ であり、 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、 $L = 0.2$ から $L = 3.9$ 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。

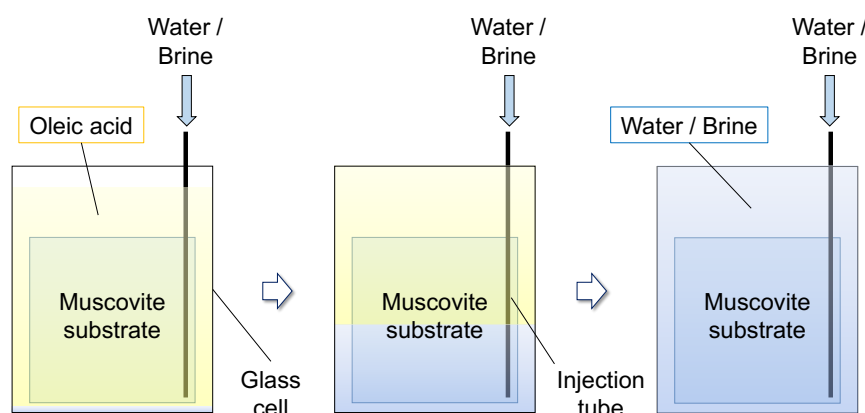


図 1. オレイン酸中の白雲母基板表面の水相による掃攻実験。水相を 100 mM CaCl_2 水溶液、100 mM NaCl 水溶液、精製水とし、それぞれに対して同様に掃攻実験を実施。

結果および考察：

測定された CTR 信号のピーク形状を Gaussian でフィッティングし、そのピーク形状の面積を積算時間で除して散乱強度を求めた。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い、得られた散乱強度の平方根を構造因子とした。なお、図 2(a)、(b)に示すように、 L が小さい低角度領域での測定では照射面積が大きくなり、rocking scan データにこのように複数のピークが見られた。この原因として、白雲母基板の劈開時に不均一な曲げひずみや損傷が生じており、照射面積が大きくなるとそれらの状態が異なる領域からの散乱光を同時に観測するようになったことが考えられる。そこで、図 2(c)、(d)に示すように L が大きい高角度領域の測定で観測された明確なピークを低角度領域の測定まで追うことで、複数のピークの中から高角度領域の測定と同じ領域からの散乱光によると考えられるピークを一つ定めて解析対象とした。

CaCl_2 水溶液、 NaCl 水溶液、精製水で掃攻した場合それぞれに対して求めた構造因子を L の

関数としてプロットしたものを図 3 に示す。なお、図 3 では縦軸の数字を見やすくするため求めた構造因子を 1000 倍して示している。また、原子配置構造モデルを仮定すればそのフーリエ変換として電子密度分布が得られ、その電子密度分布から構造因子を計算することができる。そこで、白雲母基板表面の吸着構造を推定するため、白雲母基板のバルク部分と表面部分、吸着層を含む水相部分それぞれの原子配置構造モデルを仮定し、ROD プログラム[4]を用いて計算で得られる構造因子と実験で得られた構造因子が最もよく一致するように白雲母基板の表面部分と水相部分の原子配置構造モデルを修正して白雲母基板表面近傍の電子密度分布を求めた。図 4 に、求めた電子密度分布をバルクの水層の電子密度で正規化して示している。なお、横軸は白雲母表面に対して垂直方向の距離を表し、白雲母最表面の酸素原子の位置を零としている。図 4 から、NaCl 水溶液と精製水で掃攻した場合、白雲母表面付近から 20 Å 付近にわたる領域で電子密度がバルクの水層に比べて高くなっている。これに対し、CaCl₂ 水溶液で掃攻した場合は、表面から 8 Å と 12 Å の位置に電子密度のピークが見られるものの、それ以外ではバルクの水層の電子密度にほぼ等しくなっている。今回の解析では、実験とモデルそれぞれから求まる構造因子の差異を表すパラメータである χ^2 の値が十分に小さくなるまでモデルを絞り込むことが困難であった。これは上で述べた低角度領域で見られた複数のピークの処理が十分でなかったことが影響していると考えられる。このため、確かなことは言えないが、NaCl 水溶液と精製水で掃攻した場合に見られた電子密度の高い領域の範囲がオレイン酸分子の長さ (22.4 Å) にほぼ一致することから、白雲母基板表面に吸着していたオレイン酸がそのまま掃攻されずに残留している可能性が考えられる。一方、CaCl₂ 水溶液で掃攻した場合は、吸着していたオレイン酸が脱着している可能性が考えられる。これより、塩水の掃攻による白雲母とオレイン酸の油-鉱物二相界面における吸着構造の変化は塩水に含まれる塩の種類に依存するものと考えられる。なお、CaCl₂ 水溶液で掃攻した場合に見られる 8 Å と 12 Å のピークについては、白雲母固有の K⁺イオンを介して表面に吸着していたオレイン酸分子が Ca²⁺イオンが来たことで K⁺イオンとともに脱着され、代わりに Ca²⁺イオンが負に帯電している白雲母表面に集まってきていることを示す可能性が考えられるが、NaCl 水溶液で掃攻した場合に見られる 3~4 Å と 7~8 Å のピークと精製水で掃攻した場合に見られる 2.5 Å と 5 Å の鋭い二つのピークについては明確な解釈ができなかった。したがって、以上の点についてより正確に議論するには、再実験および分子動力学シミュレーションによる再検討が必要であると考えられる。

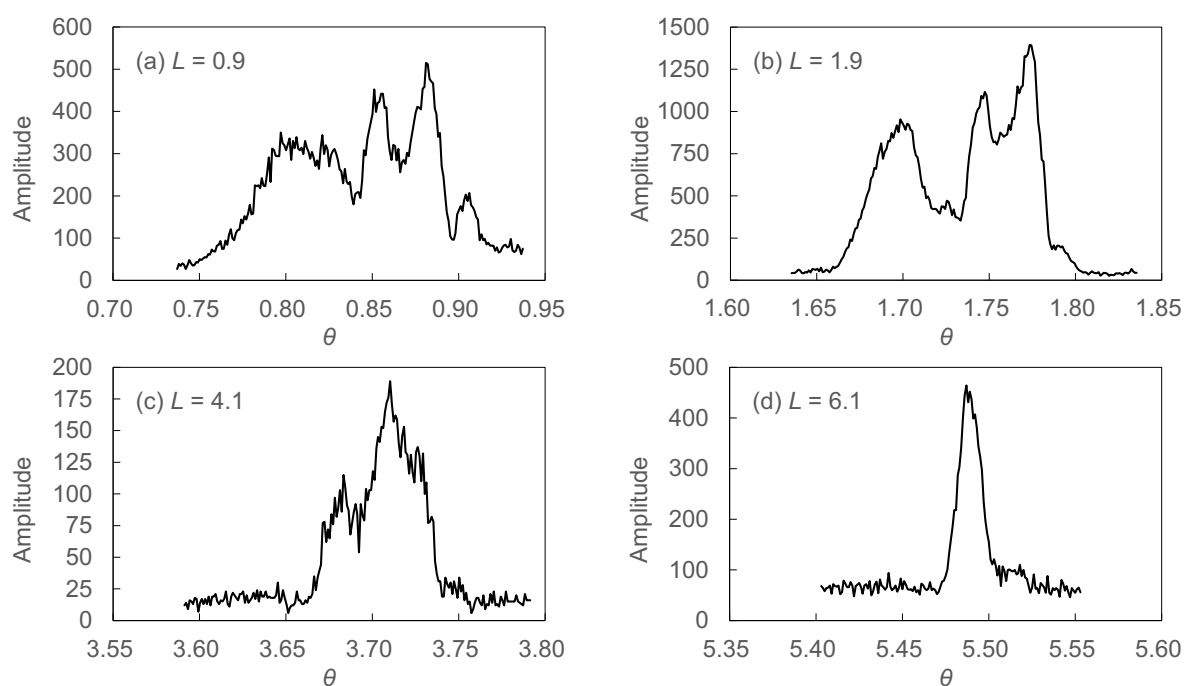


図 2. 塩水 (100 mM CaCl₂ 水溶液) 注入後の試料に対する rocking scan データ。L が小さい低角度側に移るほど、ピークの数が増えていることが確認できる。

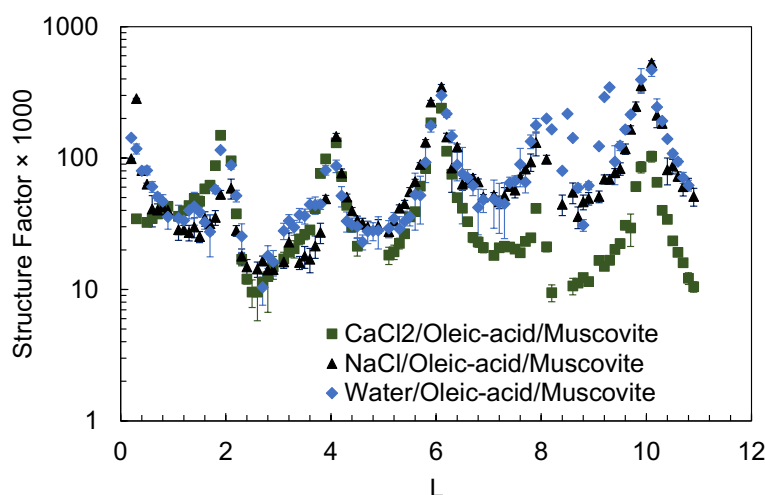


図 3. オレイン酸-白雲母界面に対する 100 mM CaCl_2 水溶液、100 mM NaCl 水溶液、精製水それぞれによる掃攻後の CTR データから求めた各 L に対する構造因子。

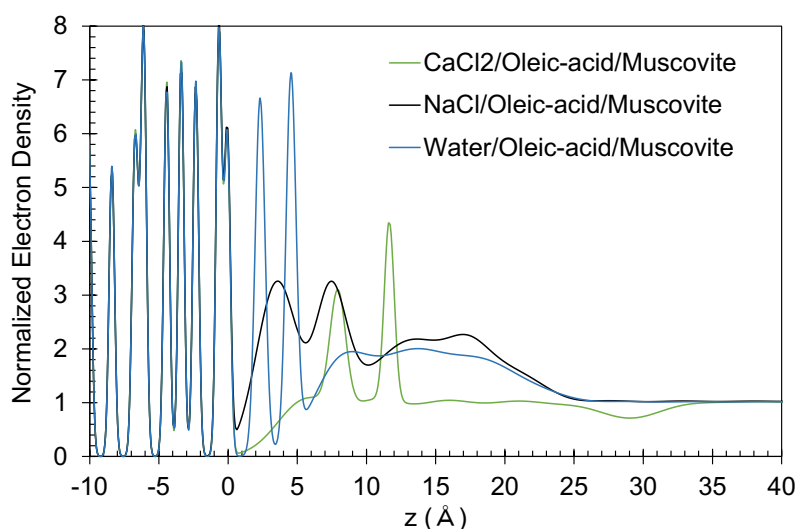


図 4. オレイン酸-白雲母界面に対する 100 mM CaCl_2 水溶液、100 mM NaCl 水溶液、精製水それぞれによる掃攻後の電子密度分布推定結果。

まとめ：

白雲母とオレイン酸の油-鉱物二相界面に対して、100 mM NaCl 水溶液、100 mM CaCl_2 水溶液、精製水それぞれによる掃攻を行い、その試料に対して 20 keV の入射 X 線エネルギーで X 線 CTR 散乱法の測定を行った。その結果、白雲母基板の表面に吸着したオレイン酸は、 NaCl 水溶液あるいは精製水で掃攻した場合はあまり脱着しないのに対し、 CaCl_2 水溶液で掃攻した場合はよく脱着する可能性があることがわかった。これより、塩水の掃攻による白雲母とオレイン酸の油-鉱物二相界面における吸着構造の変化は塩水に含まれる塩の種類に依存するものと考えられる。今後、実験データと電子密度分布モデルの再検討に加えて分子動力学シミュレーションによる詳細な検討が必要であると考えられる。

参考文献：

- [1] F. Mugele *et al.*, *Scientific Reports*, **5**, 10519 (2015).
- [2] P. A. Fenter, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **49**, 149 (2002).
- [3] 松岡俊文 他, *SPRING-8/SACLA 利用研究成果集*, **4**, 145 (2016).
- [4] E. Vlieg, *Journal of Applied Crystallography*, **33**, 401 (2000).