

# 濡れ性変化による炭酸塩岩貯留層の残油回収メカニズムの研究

小林和弥\*

## 1. 研究の目的

炭酸塩岩貯留層に対する水攻法は、フラクチャの存在や岩石表面が中間濡れから油濡れ性であることから効率が悪いとされている。濡れ性を油濡れ性から水濡れ性に変化させることで、フラクチャからマトリクスへの水の浸透を促進することが、増進回収法の一つのメカニズムとして検討されている。濡れ性変化を狙って圧入される薬剤が持つ、油への溶解性、油水界面張力の変化や濡れ性変化のメカニズムは様々である。加えて、残油形態に応じて、薬剤の岩石表面に対するアクセスの仕方が異なることが見込まれる。このことは、濡れ性変化による増進回収量が、接触角の変化やゼータ電位といった測定値の変化だけではとらえきれない一つの要因である。言い換えると、増進回収を議論する際には、残油形態と各種薬剤の孔隙スケールでの効果を統合して回収率増分を解釈すべきである。そこで本研究では、残油の形態を考慮した分子シミュレーション系を設定し、各薬剤の鉱物表面へのアクセスや機能の仕方を可視化し、効率的な油回収を決定づける要因を明らかにすることを目的として研究を行った。

## 2. 研究の方法

分子動力学シミュレーションにより、原子間力をモデル化しニュートンの運動方程式を数値的に解くことで、原子の軌道を再現する。圧力は他の実験との比較がしやすいことから、1 bar とし、温度は 318 K と 358 K の 2 ケース検討した。本研究では、油濡れ貯留層に対する水攻法後の残油形態として、図 1 に示すような Pore-Fill 型と Oil-Film 型の形態に対する濡れ性変化剤の効果を検討した。油濡れ貯留層の鉱物表面はカルサイト (104) 面にステアリン酸塩を吸着させて再現した。ステアリン酸塩は鉱物表面上の水膜を介してカルサイト表面に吸着し、水膜には  $\text{Na}^+$  または  $\text{Ca}^{2+}$  が含まれる。油相は n-デカンとした。濡れ性変化剤にはカチオン性界面活性剤 (Hexadecyltrimethylammonium Chloride ; CTAC)、低濃度塩水 (0.1 mol/kg NaCl aq.)、3-ペンタノン水溶液 (4.04 wt%)、基準として高濃度塩水 (1.0 mol/kg NaCl aq. ; 海水相当) を用いた。

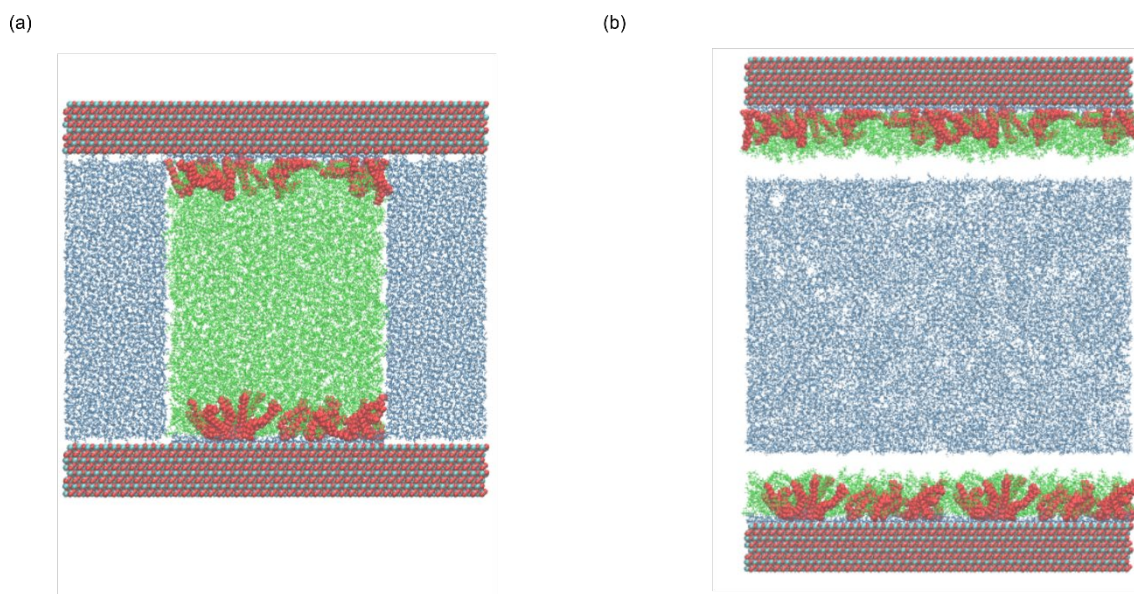


図 1 初期配置スナップショット : (a) Pore-Fill 型システム、(b) Film 型システム : それぞれのシステムはステアリン酸塩 (赤色)、n-デカン (緑)、水 (青)、上部と下部にカルサイト基盤を有する。

### 3. 得られた成果

水膜中のイオンによって、カルサイト表面に対するステアリン酸塩の吸着形態が変化することが明らかとなった。水膜中に  $\text{Ca}^{2+}$  が存在する場合は、 $\text{Ca}^{2+}$  を介してステアリン酸塩が吸着するカチオン架橋構造が見られた。水膜中に  $\text{Na}^+$  が存在する場合はカルサイト表面に直接吸着する構造となった。

Pore-Fill 型の系は油-水-鉱物の 3 相接触線を有し接触角を計算することができる。図 2 は水膜中の  $\text{Na}^+$  存在下で形成したカルボン酸塩吸着構造に対する接触角の計算結果である。 $\text{Na}^+$  存在下で形成した吸着構造に対しては高温時かつカチオン性界面活性剤導入時のみ接触角が小さくなった（水濡れ性に変化した）。この条件では、カルサイト表面に吸着したステアリン酸塩が脱着している様子が確認できた。脱着メカニズムはステアリン酸塩と CTAC のイオンペアの形成であり、Tetteh et al. (2023) によって提案されているカチオン系界面活性剤による脱着メカニズムと調和的であった。水膜中の  $\text{Ca}^{2+}$  存在下で形成したカルボン酸塩吸着構造に対しては、もともとの接触角が小さいことから、濡れ性変化剤による接触角の変化は限定的であった。

Oil-Film 型については本研究で行った条件では、濡れ性変化剤による違いは見出せず、油膜の立ち上がり（不安定化）は膜厚のみに依存した。臨界膜厚を見出すことはできたものの、圧入流体による増進回収効果という点では、違いはなかった。油と水の両方に溶解する（相溶性を持つ）3-ペンタノンも油膜の不安定化しなかった。一方で 3-ペンタノンは油膜を通過し鉱物-油界面に到達することを確認した。この結果から相溶性を持つ物質は通常濡れ性変化剤がアクセスできない界面に効果を及ぼし得ることが示唆された。今後は、ステアリン酸塩以外の酸性油成分に対する各種濡れ性変化剤の効果や、2 つの濡れ性変化剤の複合効果に着目して研究を展開していく。

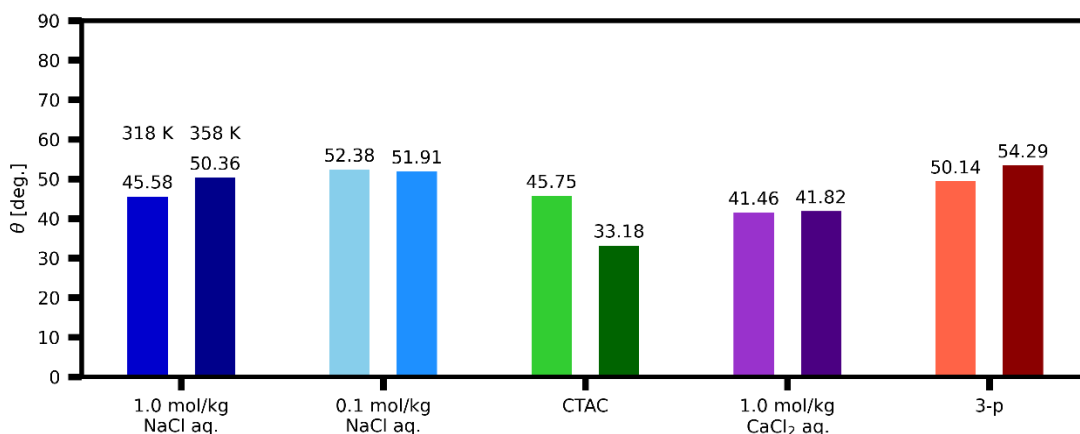


図 2  $\text{Na}^+$  存在下で形成したカルボン酸塩吸着構造に対する各種流体導入後の接触角の最終状態

### 4. 謝 辞

本研究は、株式会社 INPEX より委託されたものであり、関係各位に謝意を表する

#### 発 表 論 文

瀧川雄亮；小林和弥；村田澄彦．分子動力学法を用いた 3-ペンタノンが原油の吸着構造に与える影響の研究．石油技術協会春季講演会，新潟，June 2025.

Takikawa, Y.; Kobayashi, K.; Murata, S. Molecular Simulations Elucidating Effects of Residual Oil Types on Enhanced Oil Recovery in Carbonate Reservoirs. 6th International Symposium on "Application of Nanogeosciences in Petroleum Engineering and Energy Transitions" (Nanogeoscience2024), Tokyo, November 2024.

#### 参 考 文 献

J. Tetteh, J. Kubelka, M. Piri, Effect of oil carboxylate hydrophobicity on calcite wettability and its reversal by cationic surfactants: An experimental and molecular dynamics simulation investigation. J. Mol. Liquids 380 (2023), 121663.