

2017A1828

BL19B2

石油増進回収技術への応用を目的とした
油-鉱物二相界面の吸着構造に及ぼすカチオンの影響
Influence of Cation on Adsorption Structure of Oil-mineral Interface
for Enhanced Oil Recovery

村田 澄彦^a, 村松 玲奈^a, 小林 和弥^b, 俵谷 侑吾^a, 久保田 歩^a, 西本 尚矢^a,
日高 悠貴^a, 井上 陽太^a, 三野 泰之^c, 村上 幸弘^c, 梁 云峰^d, 増田 昌敬^d, 廣沢 一郎^e

Sumihiko Murata^a, Reina Muramatsu^a, Kazuya Kobayashi^b, Yugo Hyotani^a, Ayumi Kubota^a,
Naoya Nishimoto^a, Yuki Hidaka^a, Yota Inoue^a, Yasuyuki Mino^c, Yukihiro Murakami^c,
Yunfeng Liang^d, Yoshihiro Masuda^d, Ichiro Hirose^e

^a京都大学, ^b国際石油開発帝石(株), ^c(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構

^d東京大学, ^e(公財)高輝度光科学研究センター

^aKyoto University, ^bINPEX, ^cJOGMEC, ^dThe University of Tokyo, ^eJASRI

劈開面のカチオンを Mg^{2+} と K^+ にしてステアリン酸を吸着させた白雲母基板に対して 20 keV の入射 X 線エネルギーで X 線 CTR 散乱法の測定を行い、酸性油分子の吸着構造のカチオン依存性を実験的に確認することを試みた。その結果、 $L=12.1$ 以上の測定で CTR 信号にピークが現れず十分なデータが得られなかったが、データが得られた範囲で MD 計算結果に基づくモデルとのフィッティング計算を行ったところ、MD 計算結果のとおり、ステアリン酸は K^+ および Mg^{2+} それぞれで cation bridge 構造および water bridge 構造を取って吸着していることが示唆された。今後、 $L=12.1$ 以上でピークが見られなかった原因について検討するとともに、白雲母基板と酸性油界面近傍における電子密度分布を求め、白雲母表面の吸着構造のカチオン依存性を確認する。

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, ステアリン酸

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。塩分濃度が海水や地層水より低い塩水を圧入する低塩分濃度水攻法は、経済的で環境負荷の低い EOR 技術として注目されている。低塩分濃度水攻法に関して白雲母表面における酸性油分子の吸着構造について分子動力学(MD)計算を進めており[1]、白雲母表面のカチオンが Na^+ や Mg^{2+} の場合は酸性油分子が水分子を介して吸着する water bridge 構造になるのに対し、 K^+ や Ca^{2+} の場合は直接吸着する cation bridge 構造となることが分かってきた。本実験では、MD 計算で得られた酸性油分子の吸着構造のカチオン依存性を実験的に確認することを目的とした。

実験：

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鉱物とし、n-デカンに酸性油成分のステアリン酸を 100 μM 溶解させたものを酸性油とした。白雲母基板は、アライアンスバイオシステムズ社製の V-1 Grade の 25 mm \times 25 mm \times 0.15 mm のものである。また、n-デカン及びステアリン酸はナカライテスク社製の純度 99% 以上の特級試薬である。ひび割れや傷がないように白雲母基板を劈開した後、劈開面 ((001)面) を超純水で洗い流した。次に、pH=9 程度に調整した濃度 0.1 M の KCl 水溶液を満たしたガラスセル内に白雲母基板を縦置きで浸し、劈開面に K^+ を分布させた。最後に、図 1 に示すように、ガラスセルの底から KCl 水溶液を吸い出すと同時に同じ送液速度でガラスセルの上部から上記の酸性油を注入することで油水界面を低下させ、白雲母基板の劈開面にステアリン酸分子を吸着させた。なお、この時の油水界面の低下速度は約 1 cm/hr であった。また、KCl 水溶液の代わりに pH=9 程度に調整した濃度 0.1 M の $MgCl_2$ 水溶液を使用して同様の手順を経ることで、白雲母基板の劈開面にステアリン酸分子を吸着させた。このようにステアリン酸分子を吸着させた劈開面を上

にして、これまでの実験[2] [3]と同様に測定セル内部に埋め込んだネオジム磁石とニッケル箔 (5 mm × 5 mm × 0.01 mm) とで白雲母基板の4隅を押え、厚さ 12.5 μm のカプトンフィルムで覆って密封した。なお、この作業は測定セル内に空気が入らないように酸性油を満たした容器内で行った。また、ニッケル箔により、白雲母基板の劈開面とカプトンフィルムとの間に厚さ 0.01 mm の一様な酸性油の膜を確保している。さらに、測定中に白雲母基板が動かないようにカプトンフィルムの上から基板の4隅にネオジム磁石を置いて測定セル内部のネオジム磁石と基板を挟み込むことで強固に固定した。測定は BL19B2 で行い、入射 X 線のエネルギーは 20 keV とした。また、入射側スリットを幅 1 mm × 高さ 0.2 mm、受光側スリットを幅 0.2 mm × 高さ 0.2 mm としてコリメーションを行った。

測定は、まず $L=8.1$ から $L=13.9$ まで、次に $L=4.1$ から $L=7.9$ まで、最後に $L=3.9$ から $L=0.2$ 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 $\theta = \theta_0 \pm 0.1$ 度の範囲で rocking scan を行うことで行った。さらに、offset をつけることで測定する L が変わってもピーク信号が rocking scan 範囲の中心に来るようにした。ここで、 $L = cQ/2\pi$ 、 Q は散乱ベクトルの波数、 c 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 $L=3.9$ 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 $L=13.9$ 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それぞれの区間の最初と最後に測定を行った。

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、フィッティングしたピーク形状の面積を積算時間で除すことで X 線散乱強度を求めた。なお、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 (n-デカン、ステアリン酸) に関する吸収補正を行っている。全ての CTR 信号に対してこの処理を行って求めた X 線散乱強度を Q の関数としてプロットしたものを図 2 に示す。なお、図 2 では見やすくするため、MgCl₂ 処理した白雲母基板に対する結果にオフセット ($\times 10^{-3}$) をつけて示している。この図より、KCl 処理した白雲母基板では $Q \approx 3.8 \text{ \AA}^{-1}$ 以下の測定で、MgCl₂ 処理した白雲母基板では $Q \approx 3.3 \text{ \AA}^{-1}$ 以下の測定で、それぞれ白雲母基板を用いたこれまでの測定と同様のデータが取得できていることが確認できる。しかし、どちらの白雲母基板でも $L=12.1$ 以上に相当する $Q \approx 3.8 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の測定データについては殆ど得られていないことがわかる。

そこで、KCl 処理および MgCl₂ 処理した白雲母基板に対し、それぞれ上で述べたように MD 計算結果に基づいて cation bridge 構造および water bridge 構造を仮定した吸着構造モデルを考え、データが取得できた範囲に対して実験結果とのフィッティング計算を実施した。その結果、図 3 に示すように一部で一致しない Q の範囲が存在するものの、概ね両者を一致させることができた。このことから、MD 計算の結果どおり、KCl 処理および MgCl₂ 処理した白雲母基板において酸性油分子であるステアリン酸はそれぞれ cation bridge 構造および water bridge 構造を取って吸着していることが示唆される。

今回、 $L=12.1$ 以上のデータが得られなかった確かな原因は不明であるが、原因の一つとして、測定セルの洗浄不足による不純物の混入の影響が考えられる。実際、最初の測定では図 4(a)に示すように $L=8.6$ 付近の rocking scan で通常観測できる CTR 信号のピークが見られなかった。 $L=8.6$ 付近はアルミニウムの(111)面による回折が観測される範囲であり、測定セルがアルミニウム製であることから、測定セル加工時のアルミニウム粉末の混入が原因と考えられる。そこで、測定セルを洗浄し、基板も新たに準備し直して測定を行ったところ、図 4(b)に示すように $L=8.6$ 付近でもピークを観測できるようになった。しかし、酸性油を満たした容器に測定セルを沈めて基板をセットする方法は変えなかったため、他に不純物の混入が全く無いとは言い難い。次に考えられる原因は白雲母基板の劈開時に発生したひずみの影響である。今回、最適な CTR 信号が得られる測定箇所を選択肢を増やすため、白雲母基板を 15 mm 角のものから 25 mm 角のものに変更した。白雲母基板を劈開する際は慎重に剃刀の刃を入れて引きはがすように劈開するが、基板が大きくなったことにより基板に作用する曲げひずみが大きくなった可能性が考えられる。見た目にはこれまで以上にきれいな劈開面が得られたが、測定箇所を選択するための事前測定では CTR 信号のピークに割れが見られ、測定箇所をいくつか変更しても大きな改善がみられなかった。このことから、基板全体に及ぶ原因として劈開時の曲げひずみの影響が考えられる。

今後の課題：

今後、 $L=12.1$ 以上でピークが見られなかった原因についてさらに検討するとともに、KCl 処理し

た白雲母基板、MgCl₂ 処理した白雲母基板それぞれに対して得られた X 線散乱強度の結果を逆解析することで、白雲母基板と酸性油界面近傍における電子密度分布を求め、界面における吸着構造がそれぞれ cation bridge 構造と water bridge 構造になっていることを確認することで MD 計算結果の検証を行う。また、石油貯留層において主なイオンである Na⁺、Ca²⁺ についてもそれぞれ water bridge 構造、cation bridge 構造となるかどうかを確認する。

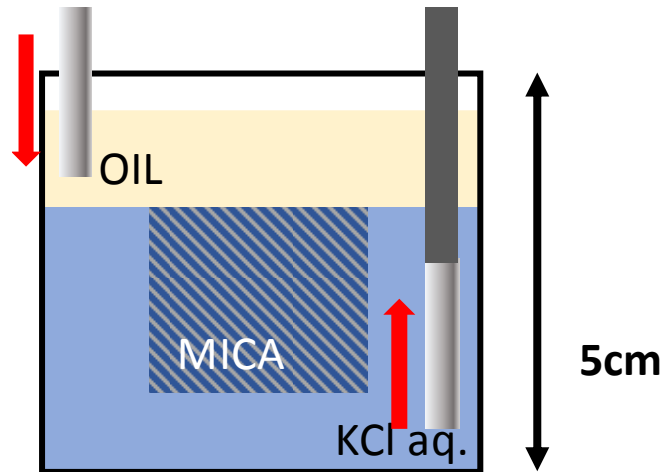


図 1. ガラスセル内での酸性油 (n-デカンにステアリン酸を 100 μM 溶解) による KCl 水溶液の置換実験。K⁺ を分布させた白雲母基板表面にステアリン酸分子を吸着させる。

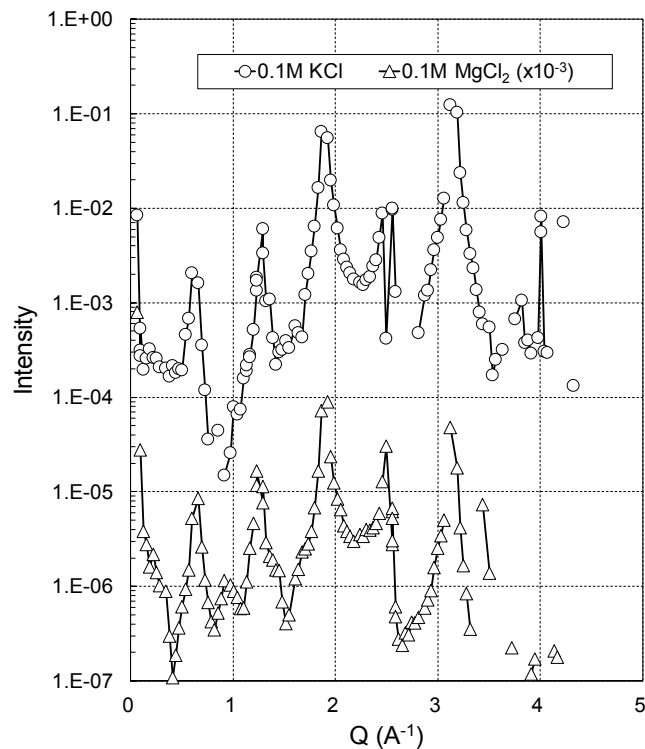


図 2. KCl 水溶液と MgCl₂ 水溶液で表面処理した後、ステアリン酸 (n-デカンに 100 μM で溶解) を吸着させた白雲母基板に対する X 線散乱強度。MgCl₂ 処理した基板に対する結果は ×10⁻³ のオフセットを付けて表示している。

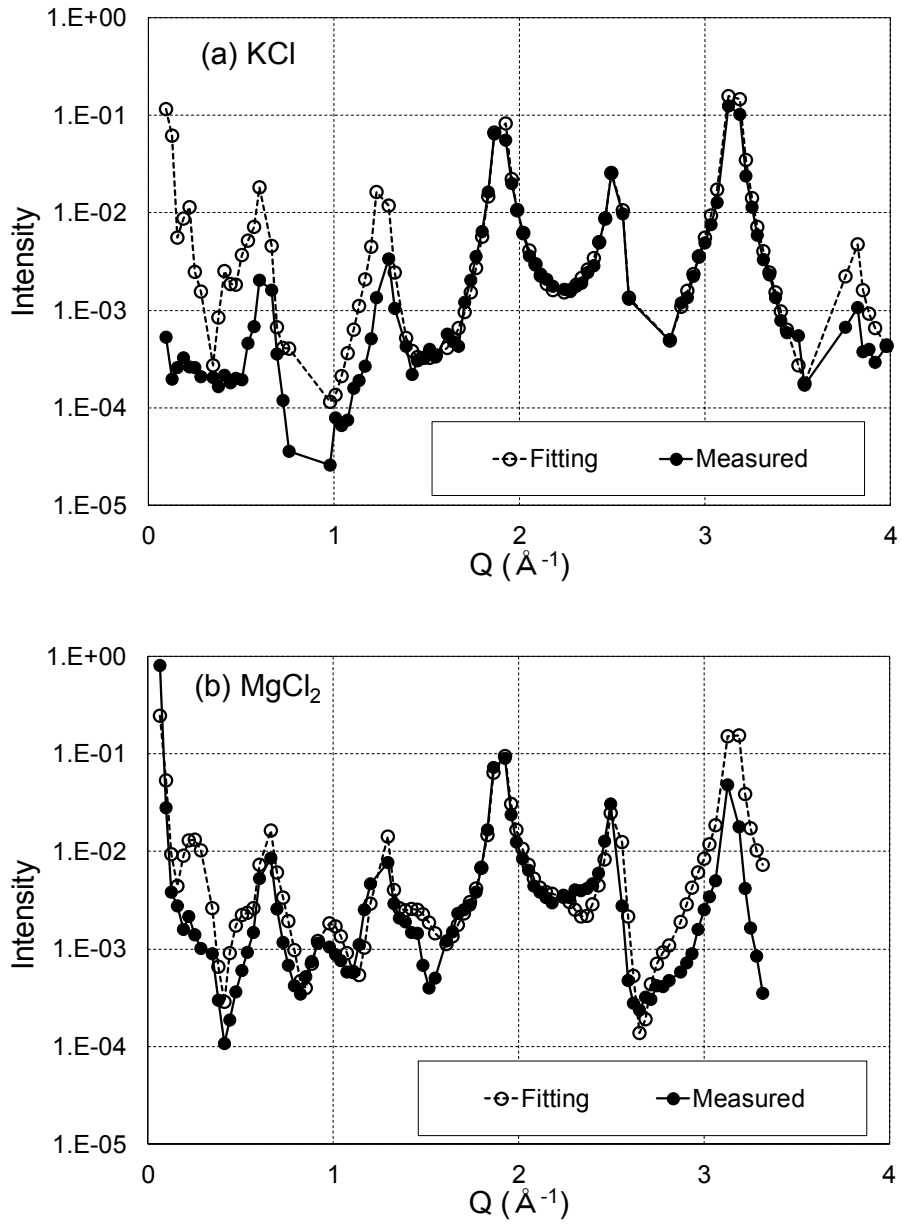


図3 (a) KCl 処理した白雲母基板、(b) MgCl₂ 処理した白雲母基板それぞれに対する MD 計算結果に基づくモデルとのフィッティング計算結果。

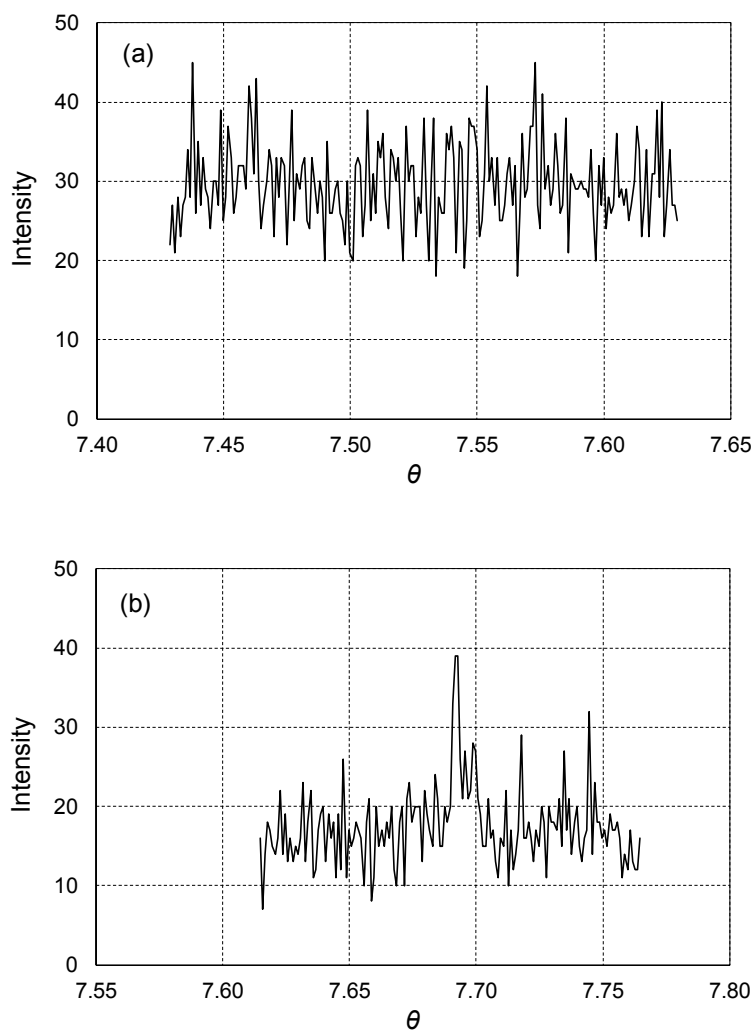


図 4. (a)測定セル洗浄前と(b)測定セル洗浄後における $L = 8.6$ の rocking scan 測定結果

参考文献：

- [1] K. Kobayashi et al, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9273 (2017).
- [2] 松岡俊文他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **4**, 145 (2016).
- [3] 村田澄彦他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **4**, 332 (2016).

©JASRI

(Received: November 30, 2018; Early edition: May 30, 2018;
Accepted: July 3, 2018; Published: August 16, 2018)