

# ケミカル圧入攻法が適用された石油随伴水に対する効果的な凝集剤の検討

小島 啓輔 田崎 雅晴 岡村 和夫 Mark Sueyoshi  
(技術研究所) (技術研究所) (技術研究所) (国際支店ドバイ営業所)

## Examination of Effective Coagulant for Polymer Flood Produced Water Treatment in Oman

by Keisuke Kojima, Masaharu Tasaki, Kazuo Okamura and Mark Sueyoshi

### Abstract

Polymer flooding is being used as an enhanced oil recovery (EOR) method in Oman. In polymer flooding, injection water of increased viscosity reduces mobility difference between water and oil, thereby improving sweep and oil recovery. The quality of polymer flood produced water (PFPW) is different from produced water (PW) without polymer, and various techniques are being studied for the effective treatment of PFPW. In this paper, the effects of two different coagulants, aluminum sulfate (AS) and polyaluminum chloride (PAC), were examined for the treatment of PFPW. Laboratory tests indicated that the effects of coagulation by PAC were decreased when used for PFPW, compared to PW. This decrease was attributable to interaction of polymer and inorganic carbon, rather than to high pH or high alkalinity alone. On the other hand, laboratory tests indicated that AS would be an effective alternative coagulant for PFPW treatment.

### 概要

石油増進回収(EOR)技術の一つであるポリマー圧入攻法が適用された石油随伴水(PFPW)の水質は、従来の石油随伴水(PW)とは異なることが指摘されており、様々な処理方法が検討されている。本報では、PFPWに効果的な凝集処理技術を確認することを目的とし、PFPWに対する凝集剤の凝集効果を検討した。EOR用増粘剤を用いたビーカー試験の結果、増粘剤が随伴水に混入することにより、ポリ塩化アルミニウム(PAC)の効果が低減することが明らかになった。この効果低減は、単なるpHやアルカリ度の上昇によるものではなく、随伴水が含んでいる無機炭酸と増粘剤との相互作用により現れていた。PFPWに対しては、従来のPWにおいてPACよりも凝集効果が低い硫酸バンド(AS)が効果的に働くことが示された。

### 1.はじめに

石油増進回収(Enhanced Oil Recovery ; EOR)技術は1970年以降から技術開発が進められてきた。主なEOR技術には、蒸気などを注入する熱攻法(thermal recovery)<sup>1),2)</sup>、原油に付随して生産された天然ガスや二酸化炭素ガスを注入するガス圧入攻法(gas injection)<sup>3),4)</sup>、化学薬剤を注入するケミカル圧入攻法(chemical flood)<sup>5)-9)</sup>がある。ケミカル圧入攻法では原油の流動性を促進させるための界面活性剤を導入する方法<sup>5)-7)</sup>と、高分子ポリマーを溶解させて粘度を高めた水による掃攻効率の向上を期待する方法<sup>8),9)</sup>などがある。

OPEC非加盟国の中では最大の産油国であるオマーンでは、2000年以降産油量が低下していたが、EOR技術の適用によって2007年より増産傾向がみられている<sup>10)</sup>。当初オマーンで適用されたEOR技術は、蒸気や天然ガスを注入する法であった。しかし国内での天然ガス不足や地下水枯渇の懸念などからケミカル圧入法やCO<sub>2</sub>注入法などへのシフトが検討されてきている<sup>11)</sup>。

一方、原油とともに生産される石油随伴水(Produced Water: 以下PWと記す)は、産油国共通の最大量の廃棄物となっている。オマーンにおいては、原油1に対して随伴水が8~10と膨大な量となっており<sup>12),13)</sup>、現状ではPWの殆どを莫大なエネルギーをか

け地中へ返送している。それ故、返送過程での漏洩による地下水汚染や未処理随伴水の砂漠への廃棄など、環境破壊が問題視されている。我々は数年来オマーンにおける石油随伴水の処理技術について検討を行ってきた。EOR 技術が適用されていない PW の処理においては、オマーン側のニーズを背景に「簡易で汎用性のある高効率な処理システム」を開発し、その有効性を示してきた<sup>14),15)</sup>。しかし前記したように、オマーンにおいてはケミカル圧入攻法、特に増粘剤であるポリマーを溶解させた随伴水の再注入法が適用されはじめていることにより、生産される随伴水の水質に変化が出はじめている(2.1.1 で後述)。従って、この EOR 技術が適用されたポリマーを含有する石油随伴水(Polymer Flood Produced Water : 以下 PFPW と記す)の処理においては、従来の PW の処理条件では良好な処理が得られないことが考えられた。実際、ケミカル圧入攻法を適用した油田から産出した PFPW が従来の PW と異なる水質を示しており、随伴水中の油滴のエマルジョン安定性が進んでいることが報告されている<sup>16)</sup>。また、PFPW の粘度が高いことが処理の妨げとなっており、様々な処理方法<sup>17)-21)</sup>が検討されている。

本報では、PFPW の効果的な凝集処理技術を確立することを目的とし、PFPW に対する凝集剤の凝集効果の詳細な検討を実施した。検討に用いた凝集剤は、従来の PW 処理に適用している凝集性に優れ、かつ安価なポリ塩化アルミニウム(polyaluminum chloride : 以下 PAC と記す)と、同じく安価な硫酸バンド(aluminum sulfate : 以下 AS と記す)を用いた。

## 2. 試験方法

### 2.1 PFPW に対する効果的な凝集剤の検討

#### 2.1.1 PW および PFPW について

PW および PFPW は、オマーンの原油採掘サイト M で生産されている増粘剤を含有していない随伴水(PW)と、増粘剤を含有している随伴水(PFPW)を用いた。試験に供した PW および PFPW の水質を表 - 1 に示す。PFPW には増粘剤が含有しているために粘度が従来の PW より高い値となっている。また、増粘剤を含有しているため、PW より 7 倍程高い全有機炭素(Total Organic Carbon : TOC)を示している。PFPW に対する効果的な凝集剤を検討した試験に供した PW および PFPW については、輸送時に含有油分が容器に付着して油分濃度が低下していたため、原油採掘サイト M から産出される原油を約 100 mg/L になるよう

表 - 1 Water quality of tested produced water (PW) and polymer flood produced water (PFPW) from the same oilfield

		PW	PFPW
salinity	%	0.47	0.45
pH		8.33	7.49
conductivity	S/m	0.789	0.740
turbidity	FTU	55	37
viscosity	cP	0.69	1.88
M alkalinity	mg/L	975	1,175
SS	mg/L	8.8	-*
COD <sub>Mn</sub>	mg/L	31	-*
COD <sub>Cr</sub>	mg/L	86	-*
TOC	mg/L	24	169
IC	mg/L	221	245
Oil_TD500****	mg/L	79	11.1
Oil_nHex*****	mg/L	15	-*
anion			
Cl <sup>-</sup>	mg/L	2,470	2,135
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	nd**	nd**
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	nd**	nd**
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	76	120
cation			
Na <sup>+</sup>	mg/L	1,877	1,815
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	12	40
K <sup>+</sup>	mg/L	32	35
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	14	16
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	33	36
Total nitrogen	mg/L	9.4	-*
Total phosphate	mg/L	0.068	-*
phenols	mg/L	0.050	-*
B	mg/L	4.6	7.1
F	mg/L	2.0	4.0
Al	mg/L	nd**	-*

\* - : no data  
\*\* nd : not detected  
\*\*\* measured by PACKTEST COD High Range  
\*\*\*\* measured by TD-500 extracted in n-hexane  
\*\*\*\*\* weight of n-hexane extracts

表 - 2 Conditions of coagulation tests for PW and PFPW

	Solvent	oil* (mg/L)	polymer** (mg/L)
Test-1	PW***	+	-
Test-2	PW***	+	500
Test-3	PFPW****	+	-

\* crude oil of site M was added and shaken overnight.  
\*\* Flopaam 3630S  
\*\*\* does not contain polymer from EOR site  
\*\*\*\* contains polymer from EOR site

に添加し、一昼夜振とう攪拌し、静置後すぐに水面に浮上した油分を取り除いたものを用いた。

#### 2.1.2 PW および PFPW に対する AS および PAC の凝集効果の評価

PW および PFPW は、オマーンの原油採掘サイト M で生産されている増粘剤を含有していない随伴水 PW および PFPW を用いて AS および PAC それぞれで添加濃度を順次上げて行く凝集試験を行い、良好な凝集効果が見られた凝集剤濃度を比較した。凝集効果

は凝集処理後の濁度で評価した。表 - 2 に試験系 (Test-1~Test-3) を示す。本実験で比較した凝集剤 AS および PAC (どちらも大明化学工業社製) の濃度は粉末ベースの濃度である。さらに凝集効果を向上させるためにアニオン系高分子凝集剤(A-103T ; 多木化学社製) を全ての試験系に 2 mg/L となるように添加した。

### 2.1.3 模擬 PFPW に対する AS および PAC の凝集効果の評価

PFPW に対する AS および PAC の凝集効果を、水質の異なる模擬 PFPW を用いて検証した。無機凝集剤である AS および PAC を用いた凝集試験に関してはアルカリ度により凝集効果が低下することが知られている<sup>22)~24)</sup>。このことから、AS および PAC の凝集効果に影響を与えると考えられる要因を「増粘剤」「油分」「アルカリ度」と推定し、表 - 3 に示す試験 (Test-4~Test-10) を実施した。試験系の塩分濃度は、原油採掘サイト M を想定して塩化ナトリウムを用いて 0.40% に調整した。なお油分のみ添加の系 (Test-4) については、超純水では凝集効果が顕著に落ちるため水道水にて調整した。

増粘剤は実際に原油採掘サイト M で使用している EOR 用増粘剤 (Flopaam 3630S ; SNF s.a.s company) を用いて 500 mg/L とした。Flopaam 3630S は部分的に加水分解されたポリアクリルアミドで、中~高アニオン性ポリマーで分子量約 2,000 万 dalton である<sup>25),26)</sup>。

油分を含む系は、A 重油を約 100 mg/L になるように添加し、一昼夜振とう攪拌した後、静置後すぐに水面に浮上した油分を取り除いたものを用いた。

アルカリ度は、溶液中の炭酸および炭酸イオン、炭酸水素イオン、水酸化イオンなどの酸を消費する成分の濃度を炭酸カルシウムの濃度で表したものである。今回の試験では M アルカリ度で評価した。M アルカリ度を上げるために炭酸水素ナトリウムを 5 mM となるように添加した。また、水酸化ナトリウムにて pH=8.0 を目処に調整した。なお、pH=8.0 は試験で使用した含増粘剤溶液に炭酸水素ナトリウムを 1 mM 程度に調整した場合の pH と等しい。

各試験系において油分濃度の他に濁度、TOC、全無機炭素 (Inorganic Carbon : IC)、M アルカリ度、pH を測定した。PFPW の処理においては PW と異なり、油分の除去だけでなく、含まれる増粘剤の主成分であるポリアクリルアミドの除去も重要な工程となる。そのため凝集効果の評価は TOC 除去率を検討することにより、随伴水中の増粘剤成分の除去性能を比較した。

### 2.1.4 AS および PAC の凝集効果に及ぼす IC の影響評価

増粘剤を含む試料に対する凝集効果に及ぼす IC の

影響を検討するために、超純水に増粘剤を 500 mg/L となるように溶解させ、炭酸水素ナトリウムを 0.0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mM となるように添加した試験系 (表 - 4 ; Test-11~Test-17) を構築し凝集試験を実施した。また同様に各炭酸水素ナトリウム濃度の試験系に A 重油を約 500 mg/L となるように添加した試験系 (表 - 5 ; Test-18~Test-22) についても凝集試験を実施し、油分除去における IC の影響も検討した。各試験系の調整は 2.1.3 の試験系と同様に行った。

Test-11~Test-17 では、凝集効果の評価を TOC 除去率で検討した。一方、Test-18~Test-22 では油分除去という本来の随伴水処理の観点より、最適凝集剤濃度は油分除去率を第一とし、TOC 除去率および濁度で補足して検討を行った。

## 2.2 分析方法

濁度はデジタル濁度計 (HI 93703 ; ハンナ インスツルメンツ・ジャパン社製) を用いた。TOC および IC は全有機炭素計 (TOC-VCSH ; 島津製作所社製) を用いて測定した。M アルカリ度は簡易測定キット (WAD-AL-M ; 共立理化学研究所社製) を、pH はポータブル pH 計 (ロング ToupH 電極 9680-10D ; 堀場製作所社製) を用いた。なお本報告において事前に M アルカリ度簡易測定キットの測定値と公定法の測定値がほぼ一致していることを確認している。

ビーカー試験における油分濃度測定は、抽出溶媒 H-997 (堀場製作所社製) により抽出後、フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FTIR) (FTIR-8400 ; 島津製作所社製) により測定を行った。この FTIR による測定は赤外線分析法<sup>27)</sup>を参考に、A 重油にて検量線を作成し測定を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 PW および PFPW に対する AS および PAC の凝集効果

表 - 2 に示した PW および PFPW に対する AS および PAC の凝集試験の結果を図 - 1 に示す。処理前の濁度は、PW および PFPW でそれぞれ 55 FTU、37 FTU であった。AS も PAC も添加初期は微細なフロックの析出によって濁度が増加する傾向がみられたが、図 - 1 で明らかなように、効果的な濃度に達すると濁度の低下が見られる。従来の PW (図 - 1 a) では PAC が 300 mg/L で顕著な濁度低下が確認されたのに対して、AS は 500 mg/L 添加しなければ効果が現れなかった。しかし、PW に増粘剤を添加した場合 (図 - 1 b))

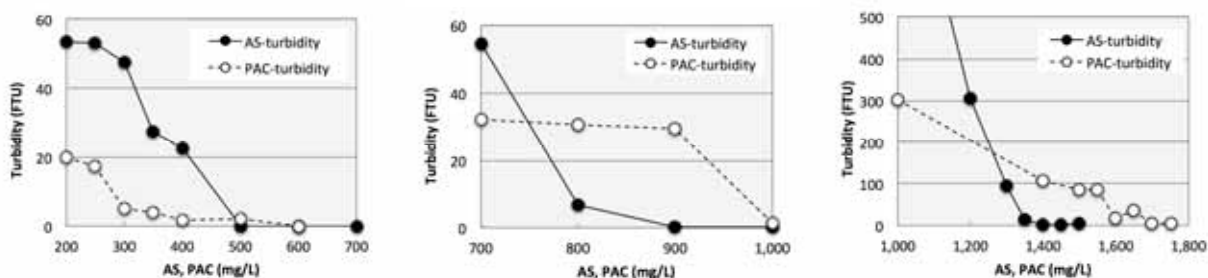
およびPFPW-1(図-1c)では、ASのほうがPACよりも低濃度で良好な濁度除去が現れている。このことより、従来のPWではPACがASよりも低濃度で効果的な濁度除去が出来るのに対して、随伴水に増粘剤が混入することによりPACの濁度除去効果が低下し、ASが効果的に働くことが示された。なお、その他に分析した結果(TOCや油分)からも、濁度での検討結果と同様の傾向が確認された。

### 3.2 模擬PFPWに対するASおよびPACの凝集効果に影響を及ぼす因子の評価

表-3は、各条件でPACおよびASでの凝集試験を行い、低濃度で最適な除去効果が見られた凝集剤を「effective coagulant」として記載し、その下にその濃度を記した。その濃度での各凝集剤効果(TOC除去率および濁度)をその右左に記すことにより、凝集剤による効果の差を示した。従って「effective coagulant」ではない凝集剤の最適添加濃度は、表-3に示した濃度以上となっている。

Test-4においては100 mg/Lで最適な凝集を示したが、その効果は比較的低いことが分かる。これは、凝集剤と反応するアルカリ度が著しく不足していたためと考えられる。一方、アルカリ度が存在していた時は、ASおよびPACが水酸化アルミニウムを形成し、これらの吸着除去により高い凝集効果が見られたと考えられる。ただし、Gao *et al.* (2011)<sup>19)</sup>によると、アルカリ度のうち炭酸イオンの存在が重要となっており、炭酸イオン濃度が増加すると凝集効果の低下が見られると報告している。また、カルシウムイオンやマグネシウムイオンが共存する場合には、炭酸イオンによる凝集効果の低下を抑制する働きを示すことも報告している。したがって、ある程度のアルカリ度は必要であるが、アルカリ度が大きくなりすぎると凝集効果が低下する可能性がある。

次に増粘剤の存在による凝集効果に対する影響を比較する(Test-4、Test-8)と、効果的な凝集剤は変わらずPACであったが、最適添加濃度は100 mg/Lから300 mg/Lへと増加した。これは、増粘剤により試料の粘



a) PW without EOR polymer addition    b) PW with EOR polymer addition    c) PFPW

図-1 Coagulation tests by for AS and PAC a)Test-1, b)Test-2, c)Test-3

表-3 Results of coagulation tests for oil, polymer and alkalinity

Solvent	oil* (mg/L)	polymer** (mg/L)	NaHCO <sub>3</sub> (mM)	effective coagulant concentration (mg/L)	TOC removal and turbidity***	
					AS	PAC
Test-4 Tap water	100	-	-	PAC	47.7	64.6
				(100)	23	2.4
Test-5 UPW****	-	500	-	PAC	79.1	96.9
				(300)	70	5.6
Test-6 UPW****	100	-	5	PAC	14.7	82.1
				(50)	147	5.0
Test-7 UPW****	-	500	5	AS	91.2	42.1
				(400)	ND	18
Test-8 UPW****	100	500	-	PAC	69.4	98.3
				(300)	250	0.5
Test-9 UPW****	100	500	5	AS	89.8	57.0
				(400)	4.0	64.0
Test-10 UPW****	-	500	(pH=8)*****	PAC	87.0	97.8
				(300)	33	0.9

\*bunker A was added and mixture was shaken overnight

\*\* Flopaam 3630S

\*\*\* at same concentration for both coagulants

\*\*\*\*ultrapure water

\*\*\*\*\*pH adjusted by NaOH

度が増加することで、粒子同士の衝突や凝集剤との反応を妨げられたり、凝集剤の拡散が妨げられることにより近接の物質のみで凝集が起きてしまう結果であると考えられる。さらに本系では、油分だけでなく増粘剤の成分であるポリアクリルアミドも凝集対象となることも、添加量が増加した一因と考えられる。

一方、アルカリ度(炭酸水素ナトリウム)と増粘剤の両者が存在していた場合は、油分の有無にかかわらず

PAC よりも AS の TOC 除去効果が高く、最適添加濃度は 400 mg/L であった。効果的な凝集剤が変化した詳細な理由は断定できないが、以下のことがその可能性として考えられる。アルカリ度と増粘剤が存在している場合に起こりうる凝集沈殿としては、「アルカリ成分と反応し、水酸化アルミニウムが生じることに起因する凝集沈殿」、「増粘剤に含まれるポリアクリルアミドの-COOH-とのイオン結合による凝集沈殿」が

表 - 4 Results of coagulation tests as for various concentrations of M-alkalinity

NaHCO <sub>3</sub> (mM*)	Coagulant	Coagulant conc. (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	TOC (mg/L)	TOC removal(%)	Turbidity (FTU)	pH	M-alkalinity (mg/L)**	
Test-11	0.0	before coagulation	195	0.3	195	-	0.6	6.42	50	
		AS	150	91.4	0.1	91.2	53.2	10.4	4.42	<5
			200	51.2	0.1	51.0	73.8	61.0	4.08	<5
			250	53.6	0.1	53.4	72.6	84.3	3.98	<5
			<b>300</b>	<b>41.1</b>	<b>0.1</b>	<b>40.9</b>	<b>79.0</b>	<b>70.0</b>	<b>3.93</b>	<b>&lt;5</b>
		PAC	150	144	0.1	144	25.8	20.8	4.96	<5
			200	35.1	0.1	35.0	82.1	18.7	4.39	<5
			250	30.7	0.1	30.6	84.3	41.9	4.21	<5
			<b>300</b>	<b>6.2</b>	<b>0.1</b>	<b>6.1</b>	<b>96.9</b>	<b>5.6</b>	<b>4.33</b>	<b>&lt;5</b>
			350	8.5	0.5	8.0	96.0	8.3	4.58	<5
Test-12	0.2	before coagulation	199	2.0	197	-	0.3	6.97	65	
		AS	150	127	0.6	127	35.8	9.9	4.90	10
			200	38.7	0.4	38.2	80.7	57.3	4.33	<5
			250	64.4	0.6	63.8	67.8	59.0	4.31	<5
			300	13.4	0.7	12.7	93.6	49.1	4.07	<5
		<b>350</b>	<b>9.5</b>	<b>0.8</b>	<b>8.8</b>	<b>95.6</b>	<b>82.3</b>	<b>4.06</b>	<b>&lt;5</b>	
		PAC	150	134	0.5	134	32.2	10.8	5.37	20
			200	63.7	0.3	63.3	68.0	7.9	4.89	10
			250	14.0	0.5	13.5	93.2	29.4	4.48	<5
			<b>300</b>	<b>5.8</b>	<b>0.5</b>	<b>5.3</b>	<b>97.3</b>	<b>4.1</b>	<b>4.54</b>	<b>&lt;5</b>
350	8.5		0.5	8.0	96.0	8.3	4.58	<5		
Test-13	0.5	before coagulation	202	5.2	197	-	0.7	7.57	85	
		AS	150	159	1.8	157	20.2	4.0	5.51	20
			200	47.4	0.7	46.7	76.3	21.6	4.78	5
			<b>250</b>	<b>7.5</b>	<b>1.0</b>	<b>6.5</b>	<b>96.7</b>	<b>5.0</b>	<b>4.42</b>	<b>&lt;5</b>
			300	6.6	1.0	5.6	97.2	7.0	4.27	<5
		<b>350</b>	<b>7.2</b>	<b>1.2</b>	<b>6.0</b>	<b>96.9</b>	<b>10.2</b>	<b>4.25</b>	<b>&lt;5</b>	
		PAC	150	151	2.0	150	23.9	6.6	6.11	20
			200	108	1.0	107	45.6	6.9	5.66	15
			250	30.1	0.8	29.3	85.1	2.6	5.14	5
			<b>300</b>	<b>5.5</b>	<b>0.8</b>	<b>4.7</b>	<b>97.6</b>	<b>6.6</b>	<b>4.67</b>	<b>&lt;5</b>
350	6.5		0.9	5.6	97.2	6.0	4.57	<5		
Test-14	1.0	before coagulation	208	8.8	199	-	0.4	7.59	110	
		AS	<b>200</b>	<b>73.7</b>	<b>3.4</b>	<b>70.3</b>	<b>64.8</b>	<b>12.0</b>	<b>5.63</b>	<b>15</b>
			250	8.5	1.6	6.8	96.6	2.4	4.81	<5
			300	7.9	2.4	5.5	97.3	2.7	4.53	<5
			<b>350</b>	<b>9.9</b>	<b>3.5</b>	<b>6.4</b>	<b>96.8</b>	<b>5.8</b>	<b>4.51</b>	<b>&lt;5</b>
		PAC	200	120	3.9	116	41.8	6.6	6.15	20
			250	58.4	2.5	55.9	72.1	5.0	5.75	15
			<b>300</b>	<b>16.9</b>	<b>2.1</b>	<b>14.8</b>	<b>92.6</b>	<b>5.9</b>	<b>5.29</b>	<b>&lt;5</b>
			350	8.8	3.0	5.8	97.1	3.4	4.88	<5
			350	6.5	0.9	5.6	97.2	6.0	4.57	<5
Test-15	2.0	before coagulation	222	21.9	200	-	ND	8.19	135	
		AS	<b>300</b>	<b>25.6</b>	<b>4.4</b>	<b>21.2</b>	<b>89.4</b>	<b>0.2</b>	<b>6.67</b>	<b>30</b>
		PAC	<b>400</b>	<b>8.9</b>	<b>4.4</b>	<b>4.5</b>	<b>97.8</b>	<b>ND</b>	<b>6.27</b>	<b>20</b>
Test-16	5.0	before coagulation	253	52.5	201	-	ND	8.36	315	
		AS	<b>400</b>	<b>43.7</b>	<b>26.0</b>	<b>17.7</b>	<b>91.2</b>	<b>ND</b>	<b>7.60</b>	<b>125</b>
		PAC	<b>600</b>	<b>21.3</b>	<b>15.8</b>	<b>5.5</b>	<b>97.3</b>	<b>ND</b>	<b>7.24</b>	<b>70</b>
Test-17	10.0	before coagulation	313	122	191	-	ND	8.69	615	
		AS	<b>700</b>	<b>73.5</b>	<b>60.8</b>	<b>12.7</b>	<b>93.4</b>	<b>0.6</b>	<b>7.88</b>	<b>255</b>
		PAC	<b>1000</b>	<b>46.7</b>	<b>40.1</b>	<b>6.6</b>	<b>96.5</b>	<b>ND</b>	<b>7.46</b>	<b>160</b>

All tests contain 500mg/L polymer (Flopaam 3630S), and solved in ultrapure water.

\*NaHCO<sub>3</sub>; final concentration (mM)

\*\*M-alkalinity; mg-CaCO<sub>3</sub>/L

The bold-faced rows show the results at effective coagulant concentrations for each NaHCO<sub>3</sub> concentration.

考えられる。水酸化アルミニウムによる凝集を生じさせるためには、AS は PAC よりも多くのアルカリ成分が必要である。すなわち、AS は少ない量で多くのアルカリ成分と反応することが可能である。同量の AS および PAC が存在し、一定量のアルカリ成分が存在した場合は、AS は PAC よりも少ない量でアルカリ成分と反応することが可能であり、反応しなかった余剰の AS は PAC よりも多くポリアクリルアミドと反応することができると考えられる。そのためポリアクリルアミドとのイオン結合による凝集効果が水酸化アルミニウムに起因する凝集効果の割合により、ある一定以上のアルカリ度になると効果的な凝集剤が PAC から AS に変化すると推考される。

アルカリ度を上げるために単に水酸化ナトリウム溶液により pH を調整した系(Test-10)では、PAC のほう

が AS より TOC 除去に効果的であった。これらのことより、増粘剤とアルカリ度の存在というよりも、増粘剤と炭酸水素ナトリウム、すなわち増粘剤と IC の両者が共存している PW に対しては、PAC よりも AS が効果的に作用することが推測された。なお、油分を添加した系(Test-4, -6, -8, -9)では油分濃度測定を行い、その除去率についても検討を行った結果、TOC 除去率および濁度の結果と同様の傾向が確認された。

### 3.3 AS および PAC の凝集効果に及ぼす IC の影響評価

表 - 4 に各濃度に炭酸水素ナトリウムを調整した系での AS および PAC の最適添加濃度における凝集試験結果を示した。炭酸水素ナトリウムの濃度 0.0~1.0 mM については、その前後の水質についても記し、各

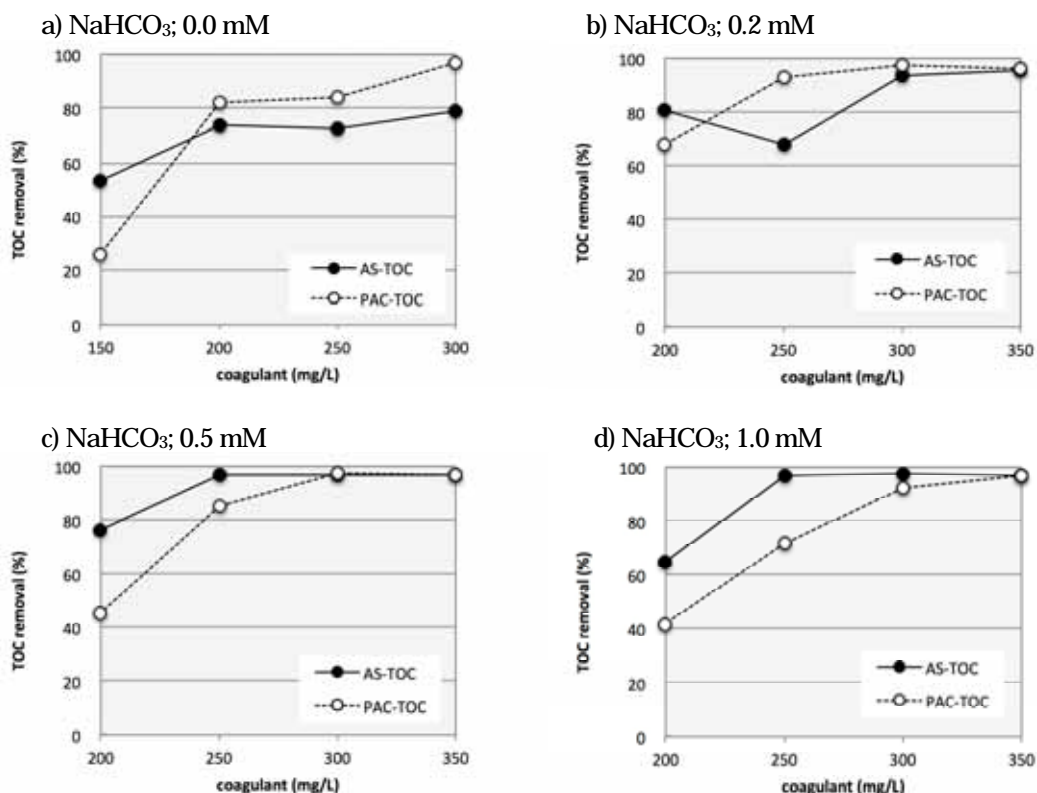


図 - 2 TOC removal at different coagulant concentrations

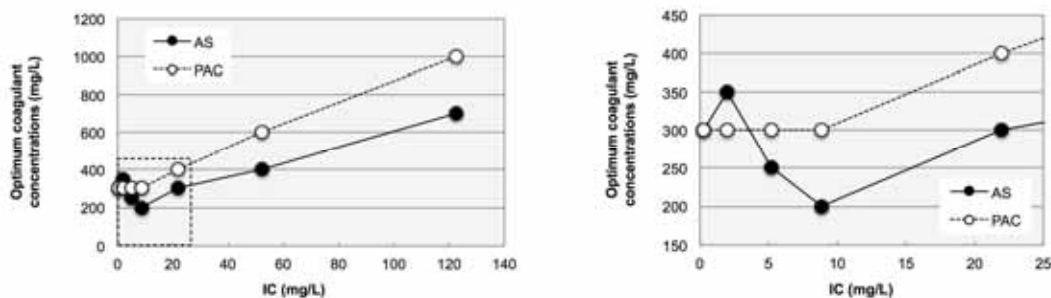
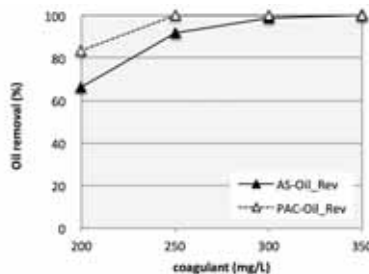
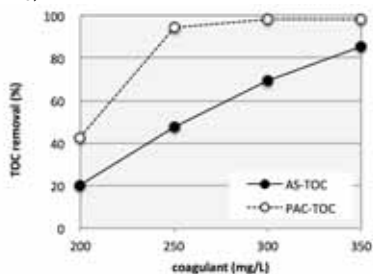


図 - 3 Change in IC at optimum concentrations of each coagulant.  
The right figure is an enlarged figure of the boxed area in left figure

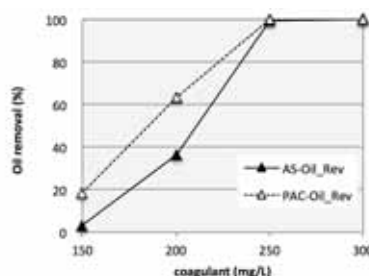
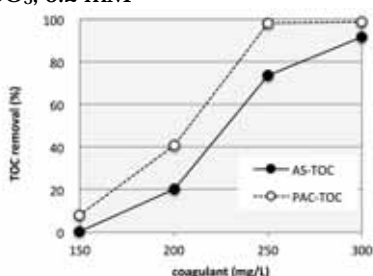
凝集剤の最適濃度条件での結果は太字で示した。図 - 2 に炭酸水素ナトリウム 0.0、0.2、0.5、1.0 mM における AS および PAC の添加濃度と TOC 除去率の推移を示した。なお、炭酸水素ナトリウム 0 mM において

は、両者の最適濃度が 300 mg/L と同値であるが、両者処理後の数値を見ると明らかなように、PAC での TOC 除去効果が優れていた。0.2 mM までは AS よりも PAC が低濃度で TOC 除去効果が現れているが、0.5

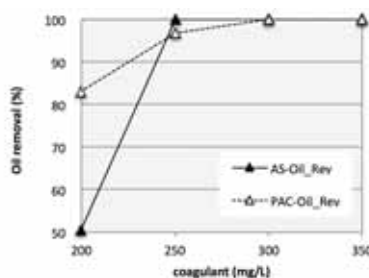
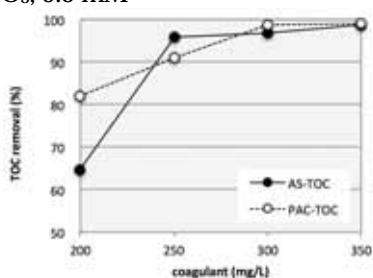
a) NaHCO<sub>3</sub>; 0.0 mM



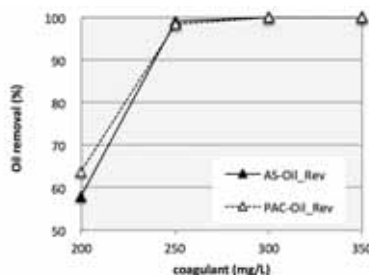
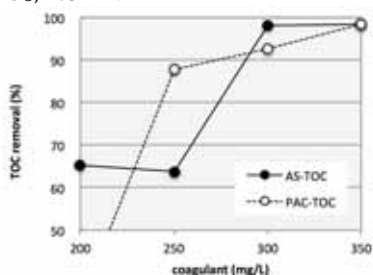
b) NaHCO<sub>3</sub>; 0.2 mM



c) NaHCO<sub>3</sub>; 0.5 mM



d) NaHCO<sub>3</sub>; 1.0 mM



e) NaHCO<sub>3</sub>; 2.0 mM

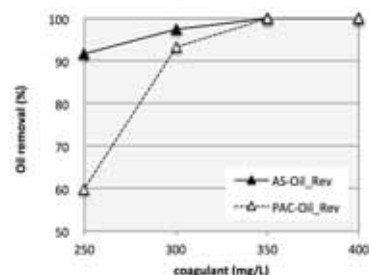
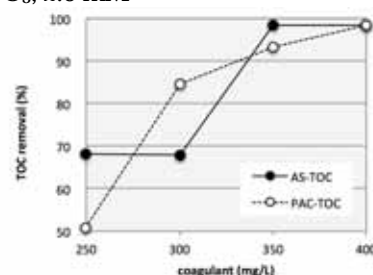


図 - 4 TOC removal (left) and oil removal (right) at different coagulant concentrations

mM を超えると逆に AS が低濃度で TOC 除去効果が現れていることが確認された。また表 - 4 のデータをもとに、各炭酸水素ナトリウム濃度における最適凝集剤濃度を、IC 濃度を横軸にして図 - 3 に示した。図 -

3 の右図は IC が 0~25 mg/L の部分を拡大した図である。この図から IC が 2~5 mg/L を境に、有効な凝集剤が PAC から AS に変わっていることが読み取れる。同様に炭酸水素ナトリウム 0.0、0.2、0.5、1.0、2.0

表 - 5 Results of coagulation tests for various concentrations of M-alkalinity with oil

	NaHCO <sub>3</sub> (mM*)	Coagulant conc. (mg/L)	Coagulant conc. (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)	TOC (mg/L)	TOC removal(%)	Turbidity (FTU)	pH	M-alkalinity (mg/L)**	Oil (mg/L)	Oil removal(%)
Test-18	0.0	before coagulation		435	0.4	435	-	>1,000	6.46	55	548	-
		AS	200	347	0.1	347	20.2	681	4.10	5	185	66.2
			250	229	0.1	229	47.4	346	3.95	<5	44.2	91.9
			300	133	0.2	133	69.4	249	3.86	<5	6.7	99.0
			<b>350</b>	<b>62.0</b>	<b>0.2</b>	<b>62</b>	<b>85.7</b>	<b>174</b>	<b>3.86</b>	<b>&lt;5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
		PAC	200	249	0.4	249	42.7	384	4.43	5	91.4	83.0
			250	24.0	0.1	23	94.6	31.0	4.31	<5	ND	100
			<b>300</b>	<b>8.0</b>	<b>0.1</b>	<b>7</b>	<b>98.3</b>	<b>0.5</b>	<b>4.27</b>	<b>&lt;5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
			350	8.0	0.1	7.0	98.3	ND	4.22	<5	ND	100
		Test-19	0.2	before coagulation		445	2.3	443	-	725	7.1	65
AS	150			452	0.3	452	-2.0	931	4.94	10	202	22.1
	200			355	0.2	354	20.0	716	4.31	<5	2.4	99.1
	250			116	0.2	115	73.9	172	4.12	<5	ND	100
	<b>300</b>			<b>38.0</b>	<b>0.3</b>	<b>38.0</b>	<b>91.5</b>	<b>90.0</b>	<b>4.05</b>	<b>&lt;5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
PAC	150			407	0.3	407	8.1	776	5.41	20	116	55.1
	200			262	0.2	261	41.0	414	5	10	ND	100
	<b>250</b>			<b>9.0</b>	<b>0.2</b>	<b>9.0</b>	<b>97.9</b>	<b>25.0</b>	<b>4.48</b>	<b>&lt;5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
	300			6.0	0.2	6.0	98.7	ND	4.42	<5	ND	100
Test-20	0.5			before coagulation		905	10.5	895	-	654	7.21	75
		AS	200	317	0.8	316	64.7	460	4.79	10	164	50.4
			<b>250</b>	<b>37.0</b>	<b>0.8</b>	<b>36.0</b>	<b>96.0</b>	<b>45.2</b>	<b>4.30</b>	<b>&lt;5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
			300	29.0	1.9	28.0	96.9	17.0	4.20	<5	ND	100
			<b>350</b>	<b>12.0</b>	<b>1.0</b>	<b>11.0</b>	<b>98.8</b>	<b>10.9</b>	<b>4.17</b>	<b>&lt;5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
		PAC	200	163	1.0	162	81.9	161	5.75	15	56.1	83.1
			250	81.0	0.6	80.0	91.1	82.0	5.12	5	10.7	96.8
			<b>300</b>	<b>13.0</b>	<b>1.3</b>	<b>12.0</b>	<b>98.7</b>	<b>0.0</b>	<b>4.62</b>	<b>&lt;5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
			350	8.0	0.7	7.0	99.2	1.6	4.55	<5	ND	100
		Test-21	1.0	before coagulation		484	10.7	473	-	855	7.62	105
AS	200			167	3.2	164	65.3	852	5.74	20	129	57.9
	250			174	2.9	171	63.8	180	5.06	10	2.9	99.1
	<b>300</b>			<b>12.0</b>	<b>2.8</b>	<b>9.0</b>	<b>98.1</b>	<b>2.4</b>	<b>4.58</b>	<b>5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
	<b>350</b>			<b>10.0</b>	<b>3.1</b>	<b>7.0</b>	<b>98.6</b>	<b>1.5</b>	<b>4.43</b>	<b>5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
PAC	200			321	3.6	318	32.9	798	6.30	25	111	63.8
	250			62.0	3.6	58.0	87.7	55.0	6.14	15	5.2	98.3
	300			38.0	3.1	35.0	92.6	41.0	5.88	10	ND	100
	<b>350</b>			<b>9.0</b>	<b>2.6</b>	<b>7.0</b>	<b>98.6</b>	<b>1.5</b>	<b>4.93</b>	<b>5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
Test-22	2.0			before coagulation		471	24.0	447	-	493	7.72	145
		AS	250	152	9.0	143	68.1	103	6.60	50	27.2	91.7
			300	153	10.0	143	67.9	83.3	6.28	25	8.6	97.4
			<b>350</b>	<b>11.0</b>	<b>4.0</b>	<b>7.0</b>	<b>98.5</b>	<b>ND</b>	<b>6.02</b>	<b>10</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
			<b>400</b>	<b>9.0</b>	<b>2.0</b>	<b>7.0</b>	<b>98.4</b>	<b>1.2</b>	<b>4.82</b>	<b>&lt;5</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>
		PAC	250	232	13.0	219	50.9	270	6.80	60	131	59.8
			300	80.0	11.0	70.0	84.4	69.0	6.72	40	21.5	93.4
			350	40.0	9.0	30.0	93.2	19.6	6.61	30	ND	100
			<b>400</b>	<b>12.0</b>	<b>6.0</b>	<b>6.0</b>	<b>98.6</b>	<b>0.0</b>	<b>6.79</b>	<b>15</b>	<b>ND</b>	<b>100</b>

All tests contain 500mg/L polymer (Flopaam 3630S), and solved in ultrapure water. The bold-faced rows show the results at effective coagulant concentrations for each NaHCO<sub>3</sub> concentration.



mM での油分が存在する場合の試験結果を表 - 5 に示した。この結果のうち各炭酸水素ナトリウム濃度での凝集剤濃度と油分除去率および TOC 除去率の推移を図 - 4 に示した。また、図 - 5 には各炭酸水素ナトリウム濃度における最適凝集剤濃度を、IC 濃度を横軸にして示した。図 - 4 から明らかなように、油分が混在する場合においても炭酸水素ナトリウム濃度が 0.2 mM までは顕著に PAC の油分除去効果が良いことが解る。0.5 mM 以上の場合も油分が存在しない先の試験結果と同様に PAC より AS の油分除去効果が高かった。図 - 5 から油分がない場合と同様に IC が 2 から 5 mg/L を境に、有効な凝集剤が PAC から AS になると推測された。

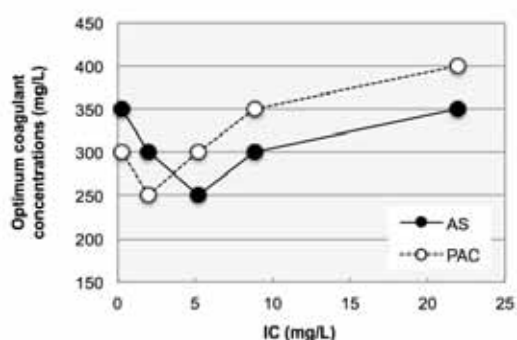


図 - 5 Change in IC at optimum concentrations of each coagulant

油分が存在する場合、TOC や油分濃度などの除去対象物質の数値的な差よりも、濁度などで表 - される処理水の外観に大きな差が現れた。図 - 6 に炭酸水素ナトリウム 1.0 mM での各凝集剤濃度における処理後の検水の様子を示した。図 - 4 の TOC 除去率の変化でも読み取れるが、AS は最適濃度近くになると急激にその効果を示す。その結果、図 - 6 で示されるように、処理水は非常に高い透明度が得られる。この現象は水処理の経験論として言われている「AS は適正濃度設定を正確に行うことにより PAC よりも処理効果が高い」ことに合致する結果であった。

<参考文献>

- 1) A.R. Kovscek : Emerging challenges and potential futures for thermally enhanced oil recovery, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol.98-99, pp.130-143, 2012.
- 2) Metsai Chaipornkaew, Kantapong Wongrattapitak, Wiwan Chantaraneewat, Thanapong Boontaeng, Svein Tore Opdal and Kreangkrai Maneeintr : Preliminary study of in-situ combustion in heavy oil field in the north of Thailand, Procedia Earth and Planetary Science, Vol.6, pp.326-334, 2013.
- 3) Abdullah Al-Abri, Hiwa Sidiq and Robert Amin : Mobility ratio, relative permeability and sweep efficiency of supercritical CO<sub>2</sub> and methane injection to enhance natural gas and condensate recovery, Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 9, pp.166-171, 2012.
- 4) Hadi Belhaj, Hadil Abukhalifeh and Khalid Javid : Miscible oil recovery utilizing N<sub>2</sub> and/or HC gases in CO<sub>2</sub> injection, Journal of

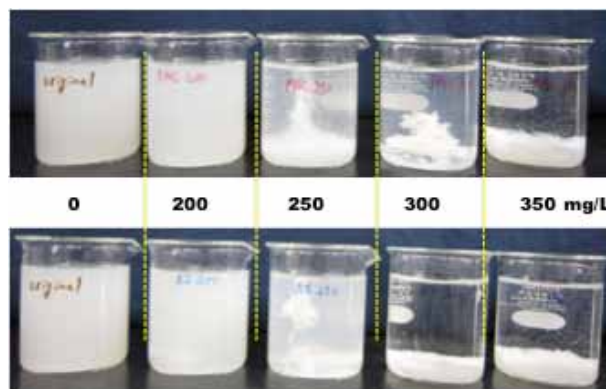


図 - 6 Coagulation test results under 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub> with oil

4.結論

オマーンにおいて EOR 技術であるケミカル圧入法が適用された石油随伴水の効率的な凝集処理を目的に、凝集剤の検討を実施し、下記の結果を得た。

- PFPW に対する効果的な凝集剤を検討した結果、従来の PW に対して効果的な凝集処理を示した PAC は、PFPW に対して凝集効果が極めて低下することが明らかとなった。一方、PAC の代わりに AS を用いることにより、効果的な凝集処理が可能なが示された。
- 模擬 PFPW に対する AS および PAC の凝集効果を検討した結果、随伴水に含まれる IC と EOR 用増粘剤の共存によってのみ、AS が PAC より効果的に作用することを明らかにした。また、増粘剤が存在しているが単に pH が高いだけでは AS より PAC の効果が高かった。このことから増粘剤の成分であるポリアクリルアミドは、炭酸成分の存在により PAC の凝集特性に影響を及ぼしているものと推測された。
- 増粘剤が 500 mg/L の場合、IC が 2~5 mg/L を境に有効な凝集剤が PAC から AS に変化することが推察された。

- Petroleum Science and Engineering, Vol.111, pp.144-152, 2013.
- 5) T. Babadagli, A. Al-Bemani, F. Boukadi and R. Al-Maamari : A laboratory feasibility study of dilute surfactant injection for the Yibal field, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol.48, pp.37-52, 2005.
  - 6) Jun Lu, Upali P. Weerasooriya and Gary A. Pope : Investigation of gravity-separation surfactant floods, *Fuel*, Vol.124, pp.76-84, 2014.
  - 7) Kwan Min Ko, Bo Hyun Chon, Sung Bum Jang, Hee Yeon Jang : surfactant flooding characteristics of dodecyl alkyl sulfate for enhanced oil recovery, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.20, pp.228-233, 2014.
  - 8) Zhihua Wang, Xinpeng Le, Yaoguo Feng and Chengxin Zhang : The role of matching relationship between polymer injection parameters and reservoirs in enhanced oil recovery, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol.111, pp.139-143, 2013.
  - 9) M. Algharaib, A. Alajmi and R. Gharbi : Improving polymer flood performance in high salinity reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol.115, pp.17-23, 2014.
  - 10) JPEC レポート, No.33, 1-16 (2013).
  - 11) 濱田秀明, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC)  
([http://oilgas-info.jogmec.go.jp/report\\_pdf.pl?pdf=1312\\_out\\_h\\_00\\_Oman\\_Resource\\_trend\\_2013HPUpload%2epdf&id=5043](http://oilgas-info.jogmec.go.jp/report_pdf.pl?pdf=1312_out_h_00_Oman_Resource_trend_2013HPUpload%2epdf&id=5043)), (2013).
  - 12) Al-Bemani, A., Al-Mazrui, S., Ahmed, M., Escechie, H., Al-Haddabi, M., Al-Khanjari, S., Hirayama, A., Maegaito, M., Kawaguchi, M. and Ishikawa, A. : "Omani Oil Fields Produced Water: Treatment and Utilization," *International Symposia on Elemental Sulfur for Agronomic Application and Desert Greening, ESAA & DG, Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2001.*
  - 13) Asada, M., Hirayama, A., Al-Maamari, R. S., Sueyoshi, M., Kawaguchi, M., Ishikawa, A., Maegaito, M., Okamura, K., Al-Bemani, A. S. and Al-Mazrui, S. A. : Feasibility Study on Treatment and Utilization of Oilfield Produced Water in Oman, *Proceedings of the 1st Joint QP-JCCP Environment Symposium on Sustainable Development and Climate Change, Doha, Qatar, February, 2007.*
  - 14) Masaharu Tasaki, Kazuo Okamura, Mark Sueyoshi and Rashid S. Al-Maamari : Pilot treatment trials for different oilfield produced waters in Oman, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, Vol.56 (6), pp.406-413, 2013.
  - 15) Rashid S. Al-Maamari, Mark Sueyoshi, Masaharu Tasaki, Kazuo Okamura, Yasmeen Al-Lawati, Randa Nabulsi and Mundhir Al-Battashi : Flotation, Filtration, and Adsorption Pilot Trials for Oilfield Produced-Water Treatment, *Society of Petroleum Engineers*, Vol.3, pp56-66, 2014.
  - 16) Baodong Ma, Baoyu Gao and Qinyan Yue : Study on emulsification stability of wastewater produced by polymer flooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol.110, pp.27-31, 2013.
  - 17) Xiaofei Zhao, Lixin Liu, Yuchan Wang, Hongxia Dai, Dong Wang and Hua Cai : Influences of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) residue on the flocculation behavior of oily wastewater produced from polymer flooding, *Separation and Purification Technology*, Vol.62, pp.199-204, 2008.
  - 18) Mutai Bao, Qingguo Chen, Yiming Li and Guancheng Jiang : Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.184, pp.105-110, 2010.
  - 19) Baoyu Gao, Yuyan Jia, Yongqiang Zhang, Qian Li and Qinyan Yue : Performance of dithiocarbamate-type flocculant in treating simulated polymer flooding produced water, *Journal of Environmental Sciences*, Vol.23, pp.37-43, 2011.
  - 20) Huiqin Zhang, Zhaoxiang Zhong and Weihong Xing : Application of ceramic membranes in the treatment of oilfield-produced water: Effects of polyacrylamide and inorganic salts, *Desalination*, Vol.309, pp.84-90, 2013.
  - 21) Ming Duan, Yongzhang Ma, Shenwen Fang, Peng Shi, Jian Zhang and Bo Jing : Treatment of Wastewater Produced from Polymer Flooding using Polyoxyalkylated Polyethyleneimine, *Separation and Purification Technology*, In Press, 2014.
  - 22) Changqing Ye, Dongsheng Wang, Baoyou Shi, Jianfeng Yu, Jiuhui Qu, Marc Edwards and Hongxiao Tang : Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: Role of electrostatic patch, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.294, pp.163-173, 2007.
  - 23) Mingquan Yan, Dongsheng Wang, Jianfeng Yu, Jinren Ni, Marc Edwards and Jiuhui Qu : Enhanced coagulation with polyaluminum chlorides: Role of pH/Alkalinity and speciation, *Chemosphere*, Vol.71, pp.1665-1673, 2008.
  - 24) Mingquan Yan, Dongsheng Wang, Jiuhui Qu, Jinren Ni and Christopher W.K. Chow : Enhanced coagulation for high alkalinity and micro-polluted water: The third way through coagulant optimization, *Water Research*, Vol.42, pp.2278-2286, 2008.
  - 25) SNF s.a.s company Homepage ([http://www.snf-group.com/images/pdf/Brochures\\_in\\_English/Oil-30%20Years%20of%20EOR.pdf](http://www.snf-group.com/images/pdf/Brochures_in_English/Oil-30%20Years%20of%20EOR.pdf))
  - 26) SNF (Australia) Pty Ltd. Homepage ([http://snf.com.au/downloads/Flopaam\\_EOR\\_E.pdf](http://snf.com.au/downloads/Flopaam_EOR_E.pdf))
  - 27) 廃棄物の処理および清掃に関する法律施行令第六条第一項第四号に規定する海洋投入処分を行うことができる産業廃棄物に含まれる油分の検定方法 (平四環庁告四五・平五環庁告一〇〇・平七環庁告八六・一部改正)