

昭和55年度サンシャイン計画委託研究開発成果報告書

地熱環境下で使用可能な泥水の開発

昭和56年3月

委 託 会 社

株式会社テルナイト
帝国石油株式会社

NEDO 図書・資料室



010018455-5

「地熱環境下で使用可能な泥水の開発」

株式会社テルナイト
帝国石油株式会社

昭和56年3月 内容頁数：107頁

研究目的

(1)泥水の開発

350℃における粘土懸濁液の熱変化、泥水特性試験を行うことによって
350℃の条件下で使用可能な泥水を開発することを目的とした。

又、それに付随する技術の下記項目について研究開発を行い、最終のとりまとめを行う。

(2)空気系掘削流体の研究

(3)逸泥防止方法に関する研究

(4)廃泥処理技術の開発

目 次

I 概 要

1. まえがき	1 - 1
2. 研究項目	1 - 1
2.1 先年度までの経過	1 - 1
2.2 今年度の概要	1 - 5
2.3 専用機械装置	1 - 9

II 研 究 内 容

1. 泥水の開発	1 - 1
1.1 はじめに	1 - 1
1.2 泥水材料の調査	1 - 2
1.3 粘土懸濁液の高温高压下における挙動	1 - 8
1.3.1 はじめに	1 - 8
1.3.2 S P Aの化学的性質について	1 - 8
(1) 試料および精製法	1 - 8
(2) 動粘度測定による分子量の決定	1 - 8
1.3.3 Sepiolite - S P A系の脱水特性とゼータ電位	1 - 9
(1) はじめに	1 - 9
(2) 実 験	1 - 9
(3) 実験結果と考察	1 - 9
1.3.4 有機系添加剤存在下におけるSepioliteの水熱変質とレオロジー	1 - 12
(1) はじめに	1 - 12
(2) 実 験	1 - 12
(3) 実験結果	1 - 14
(4) 考 察	1 - 17
1.3.5 今後の研究課題	1 - 22
1.3.6 51～55年度研究内容のまとめ	1 - 23
1.4 高温度下における泥水特性	1 - 37
1.4.1 はじめに	1 - 37
1.4.2 高温度用材料としての原料炭の選択	1 - 37
1.4.3 最適組成(標準組成)の検討	1 - 41
1.4.4 標準泥水の高温養生泥水試験	1 - 44
1.4.5 高温度養生標準泥水のコロイド滴定	1 - 44

1. 4. 6	標準組成の高温養生による発生ガスの分析	1-47
1. 4. 7	標準泥水の汚染およびCutting混入試験	1-49
1. 4. 8	調泥試験	1-51
1. 5	サーモゲルを用いた高比重泥水の低温域での検討	1-55
1. 5. 1	はじめに	1-55
1. 5. 2	試験方法	1-55
1. 5. 3	試験結果および考察	1-56
2.	空気系掘削流体の研究	2-1
2. 1	はじめに	2-1
2. 2	空気系掘削流体の潤滑性試験	2-5
2. 2. 1	試験装置	2-5
2. 2. 2	試験方法	2-5
2. 2. 3	試験に使用した材料	2-5
2. 2. 4	試験結果	2-6
2. 2. 5	試験結果の考察	2-7
3.	逸泥防止法の研究	3-1
3. 1	はじめに	3-1
3. 2	試験方法	3-1
3. 3	試験に用いた逸泥防止材の種類と組み合わせ	3-1
3. 4	試験結果	3-2
3. 5	考 察	3-11
3. 6	ま と め	3-12
4.	廃泥処理技術の開発	4-1
4. 1	はじめに	4-1
4. 2	実験用廃泥処理装置の地熱井廃泥水による実験	4-1
4. 2. 1	実験計画	4-1
4. 2. 2	廃泥水の採取および予備テスト	4-1
4. 2. 3	実験結果	4-4
4. 2. 4	考察およびまとめ	4-8
4. 3	実機製作時における指針	4-13

I. 概 要

I 概 要

1. まえがき

本書はサンシャイン計画委託契約に係る「地熱環境下で使用可能な泥水の開発」の55年度の研究成果報告書であり、委託研究実施計画にもとづき、委託会社2社により次の項目について、昭和55年4月5日より昭和56年3月31日まで調査、研究開発を実施した。

(1) 泥水の開発

a. 泥水材料の調査

b. 高温度下における泥水特性

(イ) 粘土懸濁液の高温度高圧影響

(ロ) 高温度下における泥水特性試験

(2) 空気系掘削流体の研究

(3) 逸泥防止法の研究

(4) 廃泥処理技術の開発

ここに2社で実施した研究成果について、とりまとめて報告する。

2. 研究項目

2.1 先年度までの経過

本研究は、昭和49年度より開始されたもので、昭和54年度までの研究経過は次の通りである。

(1) 泥水の開発

a. 泥水材料の調査

イ. 現在用いられている泥水材料の温度限界調査

ロ. カリウムベース泥水の調査及び米国における地熱井Imperial Valley地域Geysers地域、及びMexicali地域における泥水に関する文献の調査。

ハ. N-ビニル-N-アルキル-カルボン酸アミド重合体およびビニル-ピロリドン系重合体について耐熱性調整剤としての適正の検討。

ニ. 米国における地熱用泥水として、GEO-GEL系泥水について文献を調査し、この泥水の成分の一つであるSepiolite粘土について検討。

ホ。目標温度250℃～350℃に耐えると思われるセピオライト粘土，リグナイト，脱水調整剤等の泥水材料について文献，資料等の調査，検討を行い，高重合度のポリアクリレート系脱水減少剤については，250℃～300℃の高温に使用可能の見通しを得た。

へ。目標温度300℃～350℃に耐えると思われる高温用粘土，泥水材料，脱水調整剤等について文献，資料の調査検討を行った。

b. 粘土懸濁液の高温高圧下における挙動

掘削泥水の基本材料であるベントナイトが200℃以上の高温下におかれた場合，流動性質が悪化する傾向がある。粘土鉱物（ベントナイト等）の熱変化について，X線回折，C・E・Cの測定，Zp（界面電位），示差熱分析，走査型電子顕微鏡等により検討を行った。

ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトに着目し，単一イオン型（Na型，Ca型）のモンモリロナイトを調整し，Na-モンモリロナイトを用いて，235℃～350℃，処理時間25～100時間等の組合せによる加熱処理を行った。Ca-モンモリロナイトについては，温度250℃～350℃，処理時間50～100時間の組合せによる熱変性試験を行った。

その結果，Na-モンモリロナイトは250℃で大きく変質し，地熱井用泥水の粘土はNa-モンモリロナイトより，Ca-モンモリロナイト，セピオライト，或はアスベスト等が適当である見通しを得た。

5種類のセピオライトに関して，100℃～350℃の温度下で基本的物性，特に水懸濁液のレオロジーについて検討した。実験の結果，高温下では， β -セピオライトから，トリ-モンモリロナイトへの変質が認められた。

このトリ-モンモリロナイトがレオロジーに大きく影響していることが判明した。また，300℃まではdi型SmectiteのベントナイトV，或はベントナイトT（Tel-Gel）が地熱泥水用粘土として有効であることが判明した。しかし，300℃以上の高温の場合には， β -Sepioliteであるサーモゲルが地熱井掘削用泥水の粘土として適しているという結果を得た。

c. 高温下における泥水特性試験

高温下において使用可能な泥水を開発するにあたり，石油井等で主に用いられている，リグニン系，フミン酸系の分散解膠剤及び試作材料を低濃度粘土

懸濁液に溶解させ、温度150℃～250℃における泥水特性の変化及び泥水材料の構造変化の検討を行った。その結果、200℃～250℃で大きく構造変化を起し、高温度の地熱井掘削泥水材料としては、リグニン系は不適當であり、リグナイトを主体としたフミン酸アルカリ塩と天然化石樹脂の複合物が優れている性質を示した。

52年度は、泥水材料を試作し、250℃の条件下で試験した。その結果、天然フミン酸と低硝酸比のニトロフミン酸を混合したものか、或は天然フミン酸のみを用いたものが高温度下で比較的優れた性質を示した。また、脱水調整剤は、試作品について試験を行い、PA-20LLを選定した。

53年度は、粘土としてテルゲルとセピオライトを併用した新しい泥水について試験を行い、良好な結果を得た。専用機械装置として、オートクレーブを特註購入し、250℃の高温度下において、アルカリ処理法によるリグナイトの試作実験を行った。又、フィールドテストは、試作したGT-8を用い、秋田県湯沢市郊外の資源エネルギー庁環境調査井(KT-1号井及びKT-2号井)で行った。

54年度は、13種類の石炭材料を用い試作品を作り、300℃～320℃で泥水機能試験を実施し、4種類の比較的優れた性質を示す原料炭を選定した。また、粘土懸濁液の研究及び分散剤・脱水調整剤の改良を行い、脱水調整剤については、比較的良好的な性質を示すものを見い出すことができた。その結果、テルゲルを使用した泥水は320℃までは安定であることが判明した。しかしこれ以上の温度になった場合、粘土としてサーモゲルを用いた泥水が適當であることも判明した。

d. スポット流体の開発

350℃の高温度下で安定なスポット流体を作るため、比較的耐熱性の優れた粘土6種類を選び、分散剤、脱水調整剤等を組合せ泥水特性試験を行った。その結果、1種類の粘土を用いてスポット流体を作るよりも、2種類の粘土を併用することにより、より優れた流体を作ることができた。又、目的によって組成を変えることで、より効果的なスポット流体を作ることができた。

(2) 空気系掘削流体の研究

空気系掘削流体について、空気掘削の応用技術としてのミストドリリング工法に

用いられる各種発泡剤について、A P I 発泡剤試験器に準拠した試験装置を用い、
各々清水、NaCl、KCl 溶液の揚水試験を行った。

54年度は、5種類の発泡剤について、80℃～150℃の温度で16時間養生
を行い耐熱性を検討した。その結果、あるものは80℃程度から徐々に変化を始め、
100℃になると3種類は大きな変化を受けた。130℃になると5種類全てが大
きな熱変化を受け、発泡剤の溶液が分離状態になり、揚水機能が失われることが判
明した。

油系掘削流体については、従来使用されているオイルベースマッドについて主と
して米国のDRESSER MAGCOBAR のOILFAZE MUD System について文献
の調査、検討を行い、参考資料とした。

(3) 逸泥防止方法の研究

地熱井における逸泥防止方法を検討するため、現在用いられている逸泥防止材、
逸泥の大きさと対策、地熱井の逸泥防止のためのセメンチング、及び国内外の資料
等の調査を行い、A P I 逸泥防止材評価試験装置を購入し、逸泥防止材について、
逸泥防止機能の試験を行った。

54年度は、これらの材料をオートクレーブで高温で養生(150℃～350℃)
を行い、逸泥防止材の機能の変化を検討した。その結果、植物繊維質の材料は15
0℃付近から変質し始め、逸泥防止機能が徐々に低下し始めた。鉱物質の材料は
350℃でも安定であり、その機能は温度による影響を殆んど受けないことが判明
した。

(4) 廃泥処理技術の開発

1kl/hr の性能をもつ実験用廃泥処理装置について、昭和52年度完成を目途
に連続処理可能なフローシートを定め、その仕様を設定して51年度より製作に着
手した。

52年12月製作を終了し、(但し、薬品注入の自動化は53年度に行う。)石
油掘削現場において連続廃泥処理を主体にリグネート泥水の普通分離法(泥水濃度
5gr～18gr/100cc)、と濃縮分離法(泥水濃度3gr/100cc以下)による
廃泥処理実験を行い、低濃度廃泥処理用の高分子凝集剤について、地熱井用廃泥水
を用いて行ったが、結果は良好であった。

53年度において、実験用廃泥処理装置(1kl/hr)の薬品注入関係の自動

化を完成し、6月28日～7月6日の間、秋田県湯沢市の資源エネルギー庁環境調査井52E-KT-2号井の現場において、地熱用BH泥水の廃泥水による連続式廃泥処理実験を行った。

無機凝集剤MF-50によるpH制御は良好な結果を得たが、消石灰のpH制御については、7g/100cc以上の濃度になると、電極カバーにゲル化物が付着してpH制御効果が低減する傾向にあり、今後pH電極の洗浄法として、ブラシ洗浄のみでなく、薬品洗浄法等について検討を行った。

水質試験結果については、排水及びスラッジの分析結果よりSS、透過率等満足できるデータが得られた。CODについては、若干高かったので対策の検討を行った。なお、KT-2号井に使用したGT系泥水の廃泥処理試験の結果は処理水のCODについては基準値以下であった。

又、スラッジの連続固化装置(300kg/hr)について、昭和54年度製作を目途に、スラッジ及びカッティングの固化装置による予備処理実験を行い、連続混練機及びスラッジ、固化剤、凝集剤の定量供給に関する問題点を検討し、スラッジの連続固化装置の仕様を設定した。

54年度は、スラッジの連続固化処理装置の製作及び低濃度廃泥水処理装置の改良を行った。さらに、地熱井の廃泥水を用いて、一連の廃泥処理実験を行い、良好な結果を得た。なお、廃泥水処理後の排水及びスラッジ等の各試料についても試験を行い良好な結果を得た。

2.2 今年度の概要

(1) 泥水の開発

a. 泥水材料の調査

350℃に耐えると思われる高温度用粘土、分散解膠剤、脱水調整剤等に関し調査を行い、49年度より55年度までの調査研究結果のとりまとめを行った。

b. 高温度下における泥水特性

(イ) 粘土懸濁液の高温度高圧影響

今年度は、Sepiolite(Thermogel)を主体としたベースマッドに、脱水減少剤ポリアクリル酸ナトリウム(SPA)や分散剤GT-8(中国フミン酸を原料としたもの)を加え、泥水系として、これら有機系添加剤と粘土鉱物

の相互作用を中心に、高温高圧下における Thermogel について、X線回折・電子顕微鏡観察等を含め、水熱変質とレオロジー性を検討した。

対象とした泥水系の組成は、次の系(1)~(5)である。また、これに先だちSPAについては化学的性質を明らかにし、常温における Sepiolite-SPA系の脱水特性とゼーター電位との関連性について検討し、SPAの作用機構を考察した。

- (1) pure water 500ml + Thermogel 20g
- (2) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml
- (3) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + 40% NaOH 0.6ml
- (4) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g
- (5) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g + 40% NaOH 0.6ml

実験の結果、常温ではSPA/Sepiolite比により、脱水量とゼーター電位の間に相関性が認められ、SPA/Sepiolite比の大きい領域でSPAの保護コロイド的分散作用が見られた。また、泥水系に使用可能なSPAには、分子量の制約のあることが判明した。

次に、上記泥水系では、本質的には昭和53年度の研究成果同様、Sepiolite → Smectiteへの相変化が起っていることが判明した。

また、脱水曲線には相変化を反映した変曲点が見い出され、粘性・イールドバリューにもそれぞれ特徴ある変化が見られた。さらに、C. E. C測定結果より、フミン酸は粘土との複合体を形成し、系の安定化に寄与していることが示唆された。

総合的に判断して、Thermogelを主体に、SPA、GT-8、NaOH存在下の泥水に対して、地熱環境下で使用される泥水の作用機構がある程度明らかになったと思われる。

(四) 高温度下における泥水特性試験

i) 高温度用石炭系材料の検討

前年度比較的優れていた試作品4種及びGT-8を、サーモゲル5%、PA-22LL 1%の泥水に添加し、300℃、16時間養生前後の泥水性質、温度一粘性性質を測定し比較した結果、GT-8が比較的良好かつ安定な性質を示した。

ii) 標準組成の検討

サーモゲル 5 % をベースとして、P A - 2 2 L L , G T - 8 の添加量をいろいろ変えて、最適組成を検討した結果、P A - 2 2 L L 1 % , G T - 8 2 % の組成が比較的良好であったので、これを標準組成とした。

iii) 高温養生泥水試験

標準組成の泥水を 2 0 0 ℃ ~ 3 5 0 ℃ の範囲で養生し泥水性質を調べた。流動性質は、養生温度が高温になるにつれ、A V . P V . Y V 共に大きくなり、脱水量も徐々に増加するものの良好な性質を示した。

iv) 高温養生とコロイド滴定、ガス分析

高温度養生した標準組成の変化を、コロイド電荷や発生するガスの面から調べた。

標準泥水のコロイド値は、養生温度が上がるにつれ、低下して行き泥水機能の低下と相関がみられた。

又、各組成の分解がかなり進むこと、P A - 2 2 L L は G T - 8 に比べ耐熱性に乏しいことが解った。

養生泥水のガス分析結果でも高温になるにつれ、多量の C O₂ ガスが検出され、有機物の分解がかなり進行することを裏づけた。

v) 高温度養生汚染試験

標準泥水に、現場応用時問題となる、N a c l , セメント、カッティング等を添加し、2 5 0 ℃ , 3 0 0 ℃ , 3 5 0 ℃ にて静置並びに回転養生し、泥水性質を測定した。その結果、標準泥水の場合と同じく、高温になるにつれ、A V , Y V が大きくなる。しかし、回転養生においては、養生前に比べ、それ程大きな変化はなく、G e l もあまり変らないが、静置養生においては、変化が大きく、G e l もかなり大きな値を示した。

vi) 調泥試験

3 0 0 ℃ , 3 5 0 ℃ において調泥試験を行った。その結果、一度養生 (1 6 時間) した泥水を再度養生 (1 6 時間) すると流動性質の悪化は甚だしい。これをある程度良好に保つには、大量の水割り (5 0 %) と P A - 2 2 L L (1 %) , G T - 8 (1.5 % ~ 2.0 %) の十分な補給を必要とする。

vii) 高比重泥水試験

高温度用泥水材料であるサーモゲル系泥水について、坑口からの使用及び高比重泥水での適応について試験を行った。その結果、サーモゲル 6 % + 各種添加剤にお

いて、地熱井の高比重泥水として、温度180℃～250℃の範囲で実験室的には問題なかった。

以上の結果を総合的に判断した場合、サーモゲル等を用い、この研究で開発した泥水は、実験室的には所期の目標を達成した。今後はさらに高温条件の現場実験の結果より問題点を把握して、これを解決していくことが必要である。

(2) 空気系掘削流体の研究

空気系掘削流体について、空気掘削に用いられる各種発泡剤から、54年度までに選定した材料について、潤滑性を試験した。さらに、発泡剤の潤滑性を高められる潤滑剤についても試験した。

その結果、発泡剤の潤滑性を高める2種類の潤滑剤を選定した。

(3) 逸泥防止方法の研究

昨年度は、各種逸泥防止材の熱に対する安定性について検討した。その結果、植物繊維を主成分とした材料は、150℃～200℃でかなり影響を受けるが、鉱物質の材料は非常に安定であった。

今年度は、実際にフィールドで行われている方法に類似させるために、種々の材料を組み合わせた場合の逸泥防止効果について、スタチックスロットテスト法による試験を行った。

その結果、2種の材料を組み合わせた場合、単品で使用するよりかなり優れた効果を示した。この防止効果は、併用する防止材の種類が多くなればなるほど増大し、より有効であるとの結果を得た。

(4) 廃泥処理技術の開発

今年度は、実験用低濃度廃泥処理装置について、昨年度の実験結果より、高分子凝集剤混合槽の攪拌機能力の強化、塩化第二鉄濃度記録計新設、それに伴う配管関係等の改良を行った。

次に、実際の地熱井（秋田県、小安地区）の開坑から掘止までに発生する一連の廃泥水を採取し、改良を加えた低濃度廃泥水処理装置とスラッジの連続固化処理装置を用い、連続的に処理する時、装置がその機能を十分に発揮できるか、廃泥水性状の変化に対する応答性（追従性）及び排水、スラッジの固化に関する総合実験を行い、所期の目的を達した。

なお、実機を製作する場合の問題点について検討を行った。

2.3 専用機械装置

専用機械装置として、サンシャイン計画委託費により製造し、または取得した物件は次のとおりである。

昭和50年度

電磁攪拌式オートクレーブ

(最高温度300℃, 圧力300 kg/cm², 容量200ℓ)

昭和51年度

イ。高温老化試験装置

(最高温度350℃, 圧力350 kg/cm², 容量1ℓ×4連式)

ロ。高温高压フィルタープレス

(常用温度250℃, 圧力140 kg/cm², 容量600ℓ)

ハ。実験用廃泥処理装置

(処理能力1kl/hr, 薬品注入関係ユニット, ドラム反応機, チェーン駆動式戸布, コンベアー, ポンプ関係ユニット, 配電盤等)

昭和52年度

イ。高温度恒温槽

(最高温度400℃, 常用360℃, セル6ケ)

ロ。実験用廃泥処理装置

(処理能力1kl/hr, 5kl濃度調整タンク, 分離タンク, オートフィーダー, MF-50定量供給ポンプ, pH自動制御装置)

昭和53年度

イ。薬品注入関係の自動化装置(実験用廃泥処理装置)

塩化第2鉄, 消石灰, 2ペン式記録計, pH指示調節計,

PID調節計, pH自動コントロール装置, 計器盤

ロ。オートクレーブ

(最高温度350℃, 圧力300 kg/cm², 容量5ℓ)

ハ。逸泥防止材評価試験装置

(テスト圧力1,500 psi, 内容量3,500 ml)

昭和54年度

イ。CODメーター

(自動電量滴定法，目盛0—100 ppm，外径寸法220×160×90)

ロ. スラッシュ連続固化装置(実験用廃泥処理装置)

処理能力300 kg/H，ミキサ—L=2.5 m，PM—1型1.5 KW可変速，

スラッシュ供給機0.7 KW可変速

ハ. PH電極洗浄装置(実験用廃泥処理装置)

(53年製作分の一部改良)

昭和55年度

全有機炭素測定装置

(本体 GCT—12形)

Ⅱ 研 究 内 容

1. 泥水の開発

1.1 はじめに

350℃に耐えると思われる高温用粘土，分散解膠剤，脱水調整剤等に関し文献資料等の調査を行い，49年度より55年度までの泥水材料についての調査研究結果のとりまとめを行った。

又，温度350℃に耐える泥水を開発するため次のような研究を行った。

(1) 粘土懸濁液の高温高压影響

今年度はSepiolite (Thermogel) を主体としたベースマッドに，脱水減少剤ポリアクリル酸ナトリウムや分散剤GT-8（中国フミン酸を原料としたもの）を加え，泥水系として，これら有機系添加剤と粘土鉱物の相互作用を中心に，高温高压下におけるThermogel について，X線回折，電子顕微鏡観察等を含め，水熱変質とレオロジー性について実験検討した結果，総合的に判断してThermogel を主体に，ポリアクリル酸ナトリウム，GT-8，NaOH存在下の泥水に対して，地熱環境下で使用される泥水の作用機構がある程度明らかになった

(2) 高温下における泥水特性試験

a. 高温用材料としての原料炭の選択

前年度比較的優れていた試作品4種及びGT-8をサーモゲル5%，PA-22LL 1%の泥水に添加し，300℃，16時間養生前後の泥水性質，温度-粘性性質を測定し，比較した結果，GT-8が比較的良好かつ安定な性質を示した。

b. 標準組成の検討

サーモゲル5%をベースとして，PA-22LL，GT-8の添加量をいろいろ変えて最適組成を検討した結果，PA-22LL 1%，GT-8，2%の組成が比較的良好であったので，これを標準組成とした。

c. 高温養生泥水試験

標準組成の泥水を200℃～350℃の範囲で養生し泥水性質を調べた。流動性は養生温度が高温になるにつれ，AV，PV，YV共に大きくなり，脱水量も徐々に増加するものの大むね良好な性質を示した。

d. 高温養生とコロイド滴定，ガス分析

高温養生した標準組成の変化をコロイド電荷や発生するガスの面から調べた。

e. 高温度養生汚染試験

標準泥水に、現場応用時問題となるNaCl, セメント, カッティング等を添加し, 250℃, 300℃, 350℃にて静置並びに回転養生し, これらの汚染物や混入物の影響を調べた。

f. 調泥試験

300℃, 350℃において調泥試験を行った。その結果一度養生(16時間)した泥水を再度16時間養生すると流動性質の悪化は甚だしいが, 50%の水割りとPAA-22LL1%, GT-8 1.5~2%を補給することにより, ある程度良好な性質を保つことができる結果が得られた。

g. サーモゲルを用いた高比重泥水の低温域での検討

高温度用泥水材料であるサーモゲル系泥水について, 坑口からの使用及び高比重泥水での適応について試験を行った。

その結果, サーモゲル6%+各種添加剤において, 地熱井の高比重泥水として, 温度180℃~250℃の範囲で実験室的には問題はなかった。

以上高温度下における泥水特性試験結果を総合的に判断した場合, サーモゲル等を用い, この研究で開発した泥水は, 実験室的には所期の目標を達したと思われる。

今後はさらに高温条件の現場実験の結果より問題点を把握して, これを解決していくことが必要である。

1.2 泥水材料の調査

目標温度350℃の地熱環境下において使用可能な泥水材料を開発するため, 昭和49年度から泥水材料について文献, 資料等の調査を行ってきた。以下にその内容を要約する。

昭和49年度においては, 泥水及び泥水材料に関する基礎調査として米国, 日本における地熱井の泥水について文献, 資料の調査と, 当時用いられていた主要泥水材料に関する問題点について検討を行った。

その結果, 主要泥水材料の分散解膠剤については, リグニンスルホン酸塩は160℃~180℃程度で熱変化を起し, 250℃の地熱環境下で使用可能な泥水材料として, その温度限界を満足することはできないものと思われた。

また, フミン酸系物質については, 脱水減少力が優れており, 改良を加えることにより耐熱性を増す可能性が相当にあるものと思われた。

昭和50年度は、米国で使用されているカリウムベース泥水（Kellogナイト泥水）について文献の調査を行うとともに、49年度に引続き米国の地熱井Imperial Valley 地域、Mexicali 地域及びGeyser地域における掘削泥水に関する文献の調査を行い参考資料とした。いずれの地域でも当時低ソリッドリグナイト泥水が用いられていた。

昭和51年度は、250℃程度の温度に耐える清水、または塩水ベース掘削泥水の調泥剤としての可能性のあるN-ビニル-N-アルキル-カルボン酸アミド重合体およびビニル-ピロリドン系物質について、その諸性質、機能、製造法、経済性などを調べて、その耐熱性調泥剤の適正を検討した。

これらポリマー、N-ビニル-ピロリドンの重合体等は、当時用いられていた他のポリマーより2～3倍も高価であり、前記の単量体等と、安価なアクリルアミド、アクリル酸等を併用して、共重合物を製造でき、経済的コストまで低下できれば、製造上の問題があるが、250℃の温度に耐える泥水材料として実用の可能性がでてくると思われた。

昭和52年度は目標温度250℃に耐える泥水材料について文献、資料の調査を行った。

特に米国における地熱井用泥水としてGEO-GEL系泥水について調査し、この泥水の各成分（セピオライト粘土、脱水減少剤としてのResinex, Cypan）について、それぞれの耐熱性について検討を行った。

当時（1976年～1977年）米国での研究によれば、ベントナイトだけで作った泥水は500°Fの温度で凝固するが、セピオライト（繊維状構造をもつマグネシウムを含む硅酸塩で $\text{Si}_2\text{Mg}_3\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表わされる。）は、ベントナイトと構造が異なり、耐熱性があるので、セピオライトで作った泥水は凝固はなくなる。しかし、セピオライトのみでは脱水量が多いので少量のベントナイトが加えられ、さらに脱水調整剤が必要とされている。

昭和53、54年度は目標温度250℃～350℃に耐えると思われるセピオライト粘土、リグナイト、脱水調整剤等の泥水材料について調査、検討を行った。

最近米国においては、地熱井用泥水として耐熱性に優れているセピオライト使用泥水が用いられている。

セピオライトに脱水調整のため、少量のベントナイトとブラウンコール、石炭系

スルホン化物及びポリマーに脱水調整剤を組合わせる研究が行われている。

我国においては、昭和52年度より地熱井用掘削泥水としてGT系（天然フミン酸系）泥水の研究が進められた。

セピオライトについても最高温度350℃、50時間加熱前後のレオロジー、X線回折、C. E. C. 走査型電子顕微鏡による観察、化学分析等を行った。

高温度用脱水調整剤については、昭和52年度より引続き研究した結果、ポリアクリル酸系の高分子化合物が250℃～300℃の高温度に安定な脱水調整剤として有効であることが見出された。

又、高温度に安定な泥水の基材について、研究した結果、泥水の基本的な組成としてナトリウム-カルシウム系ベントナイトとセピオライトをベーススラリーとし、GT-8（試作リグナイト）を添加し、さらに分散剤と、高温度用脱水調整剤を組合せたGT系泥水が高温度地熱井用掘削泥水として使用し得る見通しが得られた。

なお、54年度には、New Zealand の地熱井用掘削泥水について調査し、入手した泥水材料について試験を行い参考資料とした。

昭和55年度は、先年度に引続き米国における地熱井用掘削泥水に関する文献の調査、及びセピオライトを主体としたベースマッドの泥水材料について調査結果のとりまとめを行った。

最近米国において、環境汚染の関係で有害重金属を含む泥水が使用できない場合に対処するため、クロムを含まない泥水IMCORD-2000が開発されている。

リグノスルホネートにクロムをつけたものは温度に安定であるが、クロムは有害金属のため、これに代るものとして鉄を利用している。しかし、IMCORD-2000はクロムリグノスルホネートの高温度限界には達しないが、クロムを含有するリグノスルホネート system のように環境に対する疑しい影響もなく妥当なコストの分散剤であるとされている。

次に地熱井における掘削泥水FORMATION DAMAGE について述べる。

matrix タイプのhot water 層では掘削泥水の脱水やparticle invasion によってwell bore近くの地層の浸透率がそこなわれる可能性が大きい。

掘削流体によって生ずるmatrixタイプのhot water 層のdamage に関するfactor は次のようなものがある。

1. 高い浸透率の地層

2. 多くの異った溶質を含んでいる地層水
3. 通常 300°F をこえる温度

matrix タイプの hot water の層における掘削作業においては formation damage を減ずるために、一般に次のような Step をふまなければならない。

1. 高温度の性質が安定している掘削流体材料を使う。
2. 地層の Solid と liquid に適合するような液相を作るため、それら 2 つの分析をする。
3. 坑内における差圧を減少するため泥水性質と掘削技術を調整する。
4. 浸入した particles や filtrate をのぞくため、掘削後できるだけ早く十分な Volume を坑井から flow させる。

又、地熱井の地熱井用掘削流体 System について述べると、地熱井の掘削に関連した問題は、掘削流体の適正な選択と control によって少くすることができる。逸泥は、Sepiolite mud や air drilling を使って減ずることができる。高い坑底温度における普通泥水の gellation は Sepiolite mud systems を使用して避けることができる。

新しい corrosion control Products を使用すれば、普通泥水及び air drilling の両方の corrosion rate を最小限に減少することができる。新しい泥水 System は地熱井掘削を一層経済的に掘れるようにする。

Geothermal Muds

(Used in Imperial Valley, Calif.)

<u>Sepiolite System</u>	<u>lb/bbl</u>
Water	
Sepiolite	15—20
Caustic soda	1
Modified lignite	1—5
Sodium polyacrylate	1—2

Conventional System

Water

Bentonite	15 - 20
Caustic soda	1
Lignite	4 - 8
Modified lignite	2 - 4
Surfactant	

Typical Fluid Properties

(Sepiolite mud for geothermal drilling)

Mud weight, lb/gal	9.0 - 9.4
Funnel viscosity, sec/qt	38 - 42
Plastic viscosity, cp	5 - 10
Yield point, lb/100ft ²	5 - 10
Gels, lb/100ft ²	5 - 10
API fluid loss, cc @ 100 psi	10 - 20
pH	9.5 - 10
Chlorides, ppm	1,000 - 1,500
Solids, %	6
Cost/ft, \$	1.80 - 4.00

以上が米国における地熱井用泥水に関する文献調査結果である。

昭和55年度のサンシャイン計画委託研究においては、セピオライト (Thermogel) を主体としたベースマッドに脱水減少剤ポリアクリル酸ナトリウムやリグナイト系有機分散剤を加え、泥水系としての粘土鉱物と、これらの添加剤の相互作用を中心に高温高圧下における挙動を追求した。

粘土懸濁液についてセピオライトを主体にポリアクリル酸ナトリウムやリグナイト系有機分散剤、NaOH存在下の泥水に対して地熱環境下で使用される泥水の作用機構が、ある程度明らかになった。

又、GT-8 (中国フミン酸を原料としたもの) より優れた性能の石炭系材料を見出すため、54年度に比較的優れていると思われた試作炭 (稚内炭, 常盤炭, 太平洋炭, 夕張炭) をGT-8と比較したが、GT-8が最も優れており、これを上

回る性能のものは見出せなかった。

以上の調査結果を総合的に判断した場合，最終的にセピオライト，リグナイト系有機分散剤，ポリアクリル酸ナトリウム等を用いた泥水は，実験室的にかなり良好な結果が得られた。

しかし，実際の地熱井で使用する場合には色々な要因が入ってくるので，地熱環境下で使用可能な掘削泥水としての最終的評価は苛酷な条件下における地熱井で用いた結果でなければ得られないと思われる。

1.3 粘土懸濁液の高温高压下における挙動

1.3.1 はじめに

53年度および54年度の研究成果に基づき、今年度はSepiolite(Thermogel)を主体にしたベースマッドに、脱水減少剤ポリアクリル酸ナトリウム(以下SPAと略記する)や、分散剤(リグナイト系有機分散剤)を加え、泥水系として、粘土鉱物とこれら添加剤の相互作用を中心に高温高压下における挙動を主に追求した。

また、これに先だち、SPAに関しては化学的性質を明らかにし、さらに常温におけるSepiolite-SPA系の脱水特性とゼータ電位との関連性について検討し、SPAの作用機構について考察した。

1.3.2 SPAの化学的性質について

(1) 試料および精製法

SPAとして①PA-1, ②PA-20LL, ③Aron-Visの3種を選定した。SPAの水溶液にNaOH添加の下に沈澱剤としてメタノールを用い、再溶解再沈澱を2回繰り返した後、メタノールで十分洗浄し真空乾燥に付し精製SPA試料とした。

(2) 動粘度測定による分子量の決定

精製したSPAはN-NaClを溶媒とし25℃において、キャノンフエンスケ粘度計を用い、 $[\eta]_{N-NaCl}$ を求めた。N-NaClに対する流下時間は1543秒であった。実験結果を第1.3.2-1図に示す。SPAの分子量(数平均)は次式¹⁾より計算した。

$$[\eta]_{N-NaCl}^{25^{\circ}C} = 9.25 \times 10^{-4} P^{0.9} \quad P; \text{重合度}$$

3種類SPAの極限粘度, 重合度, 分子量は第1.3.2-1表に示したとおりである。

第1.3.2-1表 SPAの化学的性質

SPA	極限粘度	重合度	分子量
PA-1	0.0725	127	12,000
PA-20LL	0.365	766	72,000
Aron-Vis	4.48	4,840	455,000

1.3.3 Sepiolite—SPA系の脱水特性とゼータ電位

(1) はじめに

昨年度の報告書 1.4.2 (P. 1—38—1—47) に詳述されているように, SPA は高温下 ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) においても優れた脱水減少作用が見られた。一般に, 泥水の脱水減少作用を左右する因子として次の3つが考えられる。

① 粒子の会合様式 (Mode of particle association)

② 保護コロイドの存在

③ 系のゼータ電位

①については Van der Watt と Bodman²⁾ が2種類のポリアニオン (ビニル酢酸と無水マレイン酸の共重合体およびメチルビニルエーテルと部分アミド化マレイン酸の共重合体) を供試して, これらポリマーが粘土のどの部位に吸着し, 粒子間に橋かけを作り, いかなる形状の会合様式を形成するかについて興味ある研究を行なっている。②については泥水に添加する有機分子が保護コロイド的分散作用を示すことにより, 粒子の最密充填化が起こり, そのため脱水減少に至ると考えられる。そこで, この保護コロイド的分散作用に着目して, 系のゼータ電位 (以下 ZP と略記する) を測定し, 脱水特性との関連性を検討した。

(2) 実験

4% Thermogel ベースマッド (pure water 500ml + Thermogel 20g) に SPA 添加量を変えて作泥し, 常法の泥水試験に従って脱水量を測定した。作泥時の攪拌時間は10分間とした。なお, PA—1 (濃度 30% wt/wt) はそのまま, PA—20LL (濃度 20% wt/wt) は5倍に希釈, Aron—Vis は粉末を 100°C で乾燥したものを 0.2—1.0% 水溶液として使用した。

ZP の測定に際しては, 精製した SPA (1.3.2(1) で使用したもの) および精製した Sepiolite (Thermogel を水懸し, さらに夾雑物の炭酸塩鉱物を 0.1N—HCl で分解, 純水で十分水洗し, 遠心分離した沈澱物を 105°C で乾燥後粉末化したもの) を用いた。なお, Sepiolite の濃度は 500 ppm と一定にし, SPA 添加後一夜放置して測定を行なった。

(3) 実験結果と考察

脱水特性と ZP の実験結果を第 1.3.3—1 図に示した。脱水特性を見ると, 図から明らかなように, Aron—Vis は SPA (g) / Thermogel (100g) 比 (以下, 単

に比と略記する) が約1より小さい範囲では, 比の増大に伴い脱水量が急速に増加していく。比が1近辺で最大に達し, 以後比が増大するにつれ次第に脱水量は減少するが, いずれの場合もベースマッドより多いのが特徴である。

第1.3.2-1表に見るようにAron-V isは高分子量であるため, 安定した泥水が得られなかった。PA-20LLは比が0.5で最大に達し, 以後比の増大に伴い脱水量は急速に減少し, 比が1付近を過ぎるとベースマッドより少なくなっていく。脱水量の多寡は泥水のレオロジー性と密接な関係があり, PA-20LLについて第1.3.3-1表に一括した。

第1.3.3-1表 4% ThemogelにPA-20LLを添加した泥水の
レオロジー

SPA(g)/Themogel(100g)	AV	PV	YV	Gel	pH	WL
0	12	2	20	14~18	9.5	49.5
0.05	17	2.5	29	20~11	9.7	57.0
0.1	20.5	3.5	34	21~12	9.7	59.0
0.2	21	9	24	15~8	9.8	61.0
0.4	21	10	22	7~9	9.9	—
0.5	22.5	8.5	28	7~9	9.9	63.0
1.0	20.5	9	23	8~13	10.0	51.4
2.0	7.5	5	5	1~5	10.1	29.9
4.0	5	4	2	0~0.5	10.2	21.5

(測定温度 25℃)

注) AV: 見かけ粘性, 単位 CP

PV: プラスチック粘性 単位 CP

YV: イールドバリュー 単位 ポンド/100呎²

Gel: ゲルストレングス 単位 ポンド/100呎²

WL: 脱水量 単位 mL

表から明らかなように, 比が1を過ぎるとレオロジー性は極めて良好となり, 分散系になっていると考えられる。PA-1は比が約4以上でしか実験を行っていないが, PA-20LLと近接した脱水曲線が得られた。また, いずれの場合も分散性の

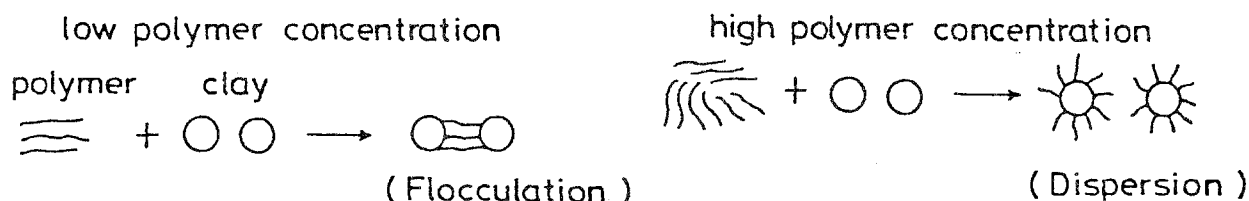
よい泥水になっていた。比が4以下では、PA-1とPA-20LLの分子量の差異が比較的小さいので、PA-20LLと同じような脱水特性を示すものと思われる。

以上の実験結果より、脱水減少作用を示すSPAには分子量の制約があり、高分子量のものは不適当で、数万以下のものを使用しなければならない。また、比が1以上で使用するべきであることを示している。

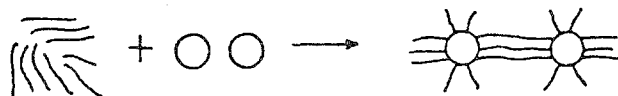
次にZPを見ると、比が1以上(pH 8.0~9.3)では分子量に応じたZPの変化が見られ、分子量の大きいもの程高いZPを示しており、いずれの場合もSPA無添加500 ppm Sepiolite SuspensionのZPより高い値となっている。

また、比が1以下(pH 7.3~7.4)ではSPA無添加500 ppm Sepiolite SuspensionのZPより低くなっているのが特徴的である。また、脱水特性で述べたように、比が1以上で急激に脱水量の減少が観察され、ZPの変化とよく一致している。

さて、ここでZPの上昇する原因について考察する。SPAはNa-montmorilloniteの場合には端面への吸着が実験的に確かめられている³⁾。SepioliteではC軸に垂直な破面およびa, b軸に平行な破面が存在する。いずれにせよSPAはカルボキシル基を介して、何らかの結合によりSepiolite表面に吸着可能であろう。このようにして形成されたポリマー粘土複合体は負荷電を帯びているので、互いに反発しあうものと推定される。また、複合体を形成する時、ポリマー/粘土比によりその発現は種々変化することが予想される²⁾。本質的にはポリマー粘土複合体の荷電の差異により、ZPが変化するものと思われる。すでに述べたように、分子量に応じたZPの変化は、SepioliteにSPAが吸着されSPA-Sepiolite複合体を形成し、その負荷電量が分子量の大きいもの程高く現れるためと考えられる。Michael⁴⁾はポリアクリルアミドによるカオリンの凝集実験の結果、第1.3.3-2図のようなモデルを提唱している。すなわち、



第1.3.3-2図 ポリマー濃度の影響



第 1.3.3-3 図 Aron-Vis の吸着モデル

ポリマー／粘土比が小さいと凝集，大きいと分散することになる。第 1.3.3-1 図の示す事実は，この比が 1 以下では凝集，1 以上では分散しているとする，濃厚系（泥水系）と希薄系での現象がうまく説明できる。ただ Aron-Vis では比が 1 以上でベースマッドより多い脱水量を示し，ZP が高くなっているのは，Sepiolite に SPA が吸着される時，おそらく長鎖状のため第 1.3.3-3 図のような分散状態になっているものと思われる。そのため粒子の最密充填化が起りにくく，脱水量が多くなっていると考えられる。

pH 約 7 以上では SPA は十分に伸びた鎖状ポリマーになっている⁵⁾。そして，Sepiolite に吸着され，保護コロイド的分散作用を示す。この作用こそ SPA-Sepiolite 系の安定化に大きく寄与しているものと考えられる。

1.3.4 有機系添加剤存在下における Sepiolite の水熱変質とレオロジー

(1) はじめに

52～54 年度にかけて一連の粘土鉱物に対して，水熱変質とレオロジー性について検討してきた。しかし，いずれの場合も泥水系にはなっておらず，現場適用にはほど遠い感があった。このような立場にかんがみ，本項では 1.4 に詳述されている標準泥水に類似した一連の泥水をもとにして，有機系添加剤存在下における Sepiolite (Thermogel) の水熱変質とレオロジー性に関して検討した。

(2) 実 験

有機系添加剤として次のものを適用した。

SPA は PA-20LL を 5 倍に蒸留水で希釈して用いた。リグナイト系分散剤は GT-8（中国フミン酸を原料としたフミン酸ナトリウム塩）を使用した。GT-8 の水分は 18.7% であった。一方，ベース粘土とした Thermogel の水分は 13.9% であった。後二者については含水状態のまま供試料とした。

対象にした泥水系の組成は、下記に示した系(1)~(5)である。

- (1) pure water 500ml + Thermogel 20g
- (2) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml
- (3) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + 40% NaOH 0.6ml
- (4) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g
- (5) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g +
40% NaOH 0.6ml

ただし、系(1)については54年度の実験データをそのまま適用した。また、PA-20LLは原液として4mlという意味で、実際には先に述べたように5倍希釈液を20ml添加したことになる。なお、作泥にはハミルトンビーチミキサーで攪拌時間を10分間とした。

実験方法については、52~54年と基本的には同一であるが、その概要を記す。

a. 水熱処理

ナックドライブ式オートクレーブに泥水500mlを取り、下記の条件で主に25時間の養生を行った。

温度：100，150，200，250，300，350 (°C)

圧力：各温度下における飽和水蒸気圧

b. レオロジー性の測定

所定の水熱処理を行ない、泥水を室温まで冷却し、5分間攪拌して常法の泥水試験法に従い諸性質を測定した。

c. 水熱処理物の性状に関する実験法

レオロジー性測定後の泥水を、粘性の低いものはそのまま、粘性の高いものは蒸留水で希釈して一夜放置した。次に懸濁部分を日立卓上小型遠心機05P-21を用い、3,000 r. p. mで10分間遠心分離した。

沈殿物に対して蒸留水で洗浄を行ない、全量を約300mlにして3,000 r. p. mで5分間再度遠心分離した。この操作を5回繰り返したが、谷原ら⁶⁾が高分子処理ベントナイトを調整しているように、系(2)(3)では未吸着SPAはほとんど除去できたものと思われる。しかし、系(4)(5)ではフミン酸塩が存在するので、フミン酸塩中の不純物やフミン酸塩分解物は除去されたとは言い難い。さて、このようにして得られた最終沈殿物を105℃で乾燥して、200メッシュに粉碎し供試料と

した。

イ. X線回折

理学電機(株)製“ガイガーフレックス”を使用し、ターゲット：Cu，フィルター：Ni，管球電圧および電流：30 KVP，15または20 mA，スリット系： $1^\circ - 0.3\text{ mm} - 1^\circ$ ，時定数1，フルスケール：2,000 cps，走査速度： $2^\circ/\text{min}$ ，チャート速度： $2\text{ cm}/\text{min}$ の条件で，定方位試料について測定した。また，エチレングリコール処理も行った。

ロ. C. E. C の測定

Schllenberg 氏法に従った。

ハ. 走査型電子顕微鏡観察

系(2)の水熱処理物についてのみ，日立一明石MSM4型を用い，加速電圧15 KV，蒸着Pt-Pdにより表面観察を行った。

(3) 実験結果

ア. レオロジー性

系(1)～(5)に対する測定結果を第1.3.4-1表に一括した。このうち，見掛け粘性（以後AVと略記する），イールドバリュウ（YVと略記する），脱水量（WLと略記する）について，これらの処理温度による変化を第1.3.4-1～2図に図示した。

AV；いずれの系も100～200℃にかけて減少し，2～6 cpを示す。以後温度上昇に伴い上昇し，250～300℃で7～8.5 cpと最大になり，再び減少していく傾向がある。しかし，系(4)の250℃，系(5)の250および300℃では18～20 cpと非常に大きい値を示すのが特徴的である。

YV；ほぼAVに準じた変化を示している。系(2)(3)はいずれもR. T. ～350℃でThermogel 単独の系(1)より低い値を示している。一方，GT-8含有の系(4)(5)では，R. T. ～200℃までは系(1)より低い値となっているが，250℃で10～13 lb/100 ft²と最大になり，以後温度上昇に伴い複雑な変化が見られる。

WL；系(2)～(5)はいずれも200℃までは漸次上昇していくが，200～250℃に脱水曲線の変曲点が見られ，これを過ぎると250℃までは減少し，250℃以上では再び上昇していく。この事実は系(1)の脱水特性を強く反映しているように思われる。また，第1.3.4-2図から明らかなように，SPAおよびSPAとフミ

ン酸塩の組み合わせにより、各温度下での著しい脱水減少作用が見られる。

この傾向は、300℃以上で弱まっていくようであり、350℃では系(1)の58 mlの値に接近していく。さらに、系(1)→(5)と実用泥水組成になるに従い、各温度下でのWLは漸次低下していくのが明らかである。

b. X線回折

ガラス板に各試料40mgを塗布し定方位試料を作成し、エチレングリコール処理を行なった。これに対してX線回折を行ない、第1.3.4—3図のX線回折図形(2θ; 2~10°)を得た。

まず、系(1)~(5)に共通した変化は、温度の上昇とともにSepiolite → tri型 Smectite (以後単にSmectiteと略記する)への相変化が明瞭に認められ、53年度の研究結果とよく一致している。すなわち、100~150℃でSmectiteが生成し始め、温度上昇に伴いその回折強度が強まる。逆にSepioliteは温度上昇に伴い漸次回折強度が低下し、250℃ではほとんどSmectiteに移行している。従って、系(2)~(5)の有機系添加剤存在下の泥水系においても、本質的にはSepiolite → Smectiteへの相変化が起っているということである。

次に各系を見ると、200℃までは系(2)(3)はSmectiteへの相変化が系(1)よりもやや遅く、250℃を過ぎると図から明白なように、極めて強い回折線を示すのが特徴である。53年度の結果では、系のpHが高い程この変換速度が早いことを示した。それにもかかわらず200℃までは系(2)(3)では、系(1)よりもSmectiteの回折強度が弱くなっている。それ故、SPAの存在がSepiolite → Smectiteへの相変化を阻害しているかもしれない。逆に250℃を越えると著しく回折強度が強まり、Smectiteの結晶度が良好になっていくので、SPAが結晶化作用に何らかの役割を果していることを示唆するものと思われる。

また、系(2)(3)とも300および350℃では、新たにカルシウムシリケート水和物であるTruscottite [$\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{O}_9(\text{OH})_2$] の回折線が認められる(定方位試料で18.8°, 9.5°, 6.3°, 4.74°, 3.78°, 3.14°, 2.62°に明瞭な底面反射が見られ、Truscottiteと同定した)。

Thermogel中の炭酸塩鉱物に由来するCaと、生成されたSmectite四面体層からのSiの溶出によりTruscottiteが生成されたのであろう。

一方、系(4)(5)は系(1)と比してR. T. ~300℃ではほぼ類似した回折図形を示し

ている。ただ350℃でややSmectiteの回折強度が弱くなっている。

従って、SPA、フミン酸塩共存下ではSmectiteの結晶作用がある程度阻害されていると解釈される。しかし、1.3.4(2)項で述べたとおり、系(4)(5)では試料中にフミン酸塩分解物等が混入している可能性が強いので、見掛け上Smectiteの回折強度が低下しているのかもしれない。

なお、図中Smectiteの回折線はすべて17Åに現われるので、Smectite層間域にはSPA、フミン酸塩が侵入していないと判断される。

c. C. E. C

実験結果を第1.3.4-4図に示す。C. E. C—温度曲線は系(1)~(3)のグループと系(4)(5)のグループに大別される。前者ではR. T. ~200℃にかけて次第に増大し、200℃を過ぎると急速に増大するが、250℃以上ではほぼ一定した値(50~65 meq)に近づいていく。系(2)(3)は系(1)に比してアルカリ条件下にあるので、53年度の研究結果に見られるようにC. E. Cは系(1)より高い値を示すことが予想される。系(3)では確かにそのようになっているが、系(2)では100~200℃で系(1)より約7 meq低い値を示している。これはSPAがSepioliteや生成されたSmectiteに吸着され、イオン交換席が減少したためと考えられる。系(3)では全体的に系(2)よりpHが高くSPAの吸着量も少ないと推定されるので、系(1)とほぼ近接した曲線になっている。250℃以上ではSmectiteが顕著に生成されるので、系(2)(3)はいずれも系(1)より高い値を示している。

一方、系(4)(5)では全体的に系(1)~(3)のグループより15~40 meq高い値を示し、R. T. ~250℃までは増加していくが、250~300℃で最大となり、以後急速に減少していく。そして系(4)は系(5)に比して、R. T. ~300℃で2~6 meq低くなっているが、350℃では約63 meqとほぼ一致した値を示している。系(4)(5)がこのようにR. T. ~300℃で異常に高い値を示すのは、相変化したSmectiteにその原因を求め難い。系(4)(5)ではフミン酸塩が存在し、Sepioliteや生成されたSmectiteに吸着されたもの、および1.3.4(2)c項で述べたように熱変質により不溶化したフミン酸塩等GT-8に由来する有機物が試料中に含有されていると推定される。そこでGT-8について、Schlittenberger氏法で塩基置換容量を測定したところ、241.3 meq/100gという値が得られた。また、精製した中国フミン酸の24時間水熱処理による活性基量(カルボキシル基およびフェ

ノール性水酸基)を全酸度として表わしたデータ⁷⁾を第 1. 3. 4-4 図中に記した。このようにフミン酸(塩)は *Sepiolite* や *Smectite* に比してかなり大きな塩基置換容量を示すこと、処理温度が上昇するに従い、約 250℃までは比較的ゆるやかに減少するが、以後急速に減少していくことが明らかである。

従って上述したとおり、系(4)(5)では試料中のフミン酸塩に由来する有機物により、C. E. C の値が高くなっているのはほぼ確実と思われる。

d. 走査型電子顕微鏡による観察

(2)について、100, 150, 300, 350℃で処理した試料の走査電顕写真を第 1. 3. 4-5 図に示した。いずれも 53 年度に行なった系(1)の形態観察と非常によく似ており、SPA の存在が粘土の形態に影響していないことが判明した。ただ 350℃では *Smectite* の他に、写真から明らかなように板状片が明瞭に観察された。これは X 線回折で確認された *Truscottite* と思われる。

(4) 考 察

1. 3. 3 では常温における *Sepiolite*-SPA 系の脱水特性と ZP の関連性を述べた。そしてポリマー/粘土比が十分に大きければ、SPA は保護コロイド的分散作用を示すことを明らかにした。*Saponite*-SPA 系について行なった実験においても同じような結果が得られた。従って、SPA は粘土の形態(繊維状または板状)には無関係に保護コロイド的分散作用を示すと言えよう。

さて、各温度下の水熱処理により、SPA は熱的変質を受け活性基量(カルボキシル基)が低下するのは 1. 4. 5 で述べられているコロイド滴定のとおりである。しかし、第 1. 3. 4-2 図の示すところによれば、SPA 単独の機能が低下しても、泥水系として見ると、SPA の保護コロイド的分散作用により、著しい脱水減少作用が見られるということである。この作用は温度上昇とともに弱まっていくが、脱水曲線には *Sepiolite*→*Smectite* への相変化を強く反映した変曲点が見られ、200~250℃では逆に強まっている。この温度領域では、*Smectite* への相変化がほぼ完了しており、脱水曲線と X 線回折図がよく対応している。さらに、注目すべき事実は、SPA 含有泥水では pH 条件の差異により、WL が 1.9~10.2 ml も違うことである。おそらく、添加した NaOH が分散剤的役割をして粒子間の反発力を増大させ、その結果脱水減少に至ると思われる(系の ZP を相対的に高めているのだろう)。

泥水系の pH は水熱処理により微妙に変化しており、今後さらに詳細を検討すべき

であろう。

さて、SPA、フミン酸塩共存下では、脱水減少作用はSPAのみの場合より、さらに強まっている。明らかに両者の相乗効果によるものだが、ここでフミン酸塩の泥水系における作用機構について言及する。

フミン酸塩は典型的な有機分散剤であり、モンモリロナイトの場合、その端面に吸着される^{8) 9)}。このようにして形成されたモンモリロナイト-フミン酸複合体は、より負荷電を帯び、希薄系では分散状態にある¹⁰⁾。Thermogelの場合も、Sepioliteや生成されたSmectiteにフミン酸塩が吸着し、複合体同志の反発力により系の安定化が起こると考えられる。しかし、SPA存在下では、すでに粘土の吸着席にSPAが吸着されていること、およびpH8以上ではフミン酸塩の吸着量が小さいこと^{8) 9)}等が考えられ、水熱処理後も粘土へのフミン酸塩の吸着量は、それほど大きくはないと思われる。

フミン酸の熱変質は第1.3.4-4図、中国フミン酸の処理温度による全酸度の変化に見られるように、250℃を越えると急激に減少し、300℃では約 $\frac{1}{2}$ に、また350℃では極めて低い値になることが予想される(1.4.4で述べられているコロイド滴定結果もこれを裏付けている)。事実、フミン酸塩が添加された泥水の沝水に注目すると、250℃では温度上昇に伴い、沝水の波長440m μ における吸光度は激減している。これは熱変質により、フミン酸塩が不溶化していき、“ソリッド”として泥水系に残存しているものと考えられる。

従って、フミン酸塩分解物がSmectiteに物理吸着している可能性もあろう。このように考えると、第1.3.4-2図の脱水特性において、実用泥水組成になるにつれ、250℃以上ではWLの低下していく現象が理解される。

第1.3.4-1図、AV、YVの処理温度による変化を見ると、まず、R.T.~200℃まではThermogel単独より低い値を示している。AVは粒子の形態(繊維状、板状etc)やその会合様式等に支配され、その発現は複雑である、一方、YVは分散性を定性的に表わす尺度と考えられ、同図では例外なくThermogel単独の場合より低くなっている。従って、この温度領域では、SPA、フミン酸塩の分散効果が十分に発揮されているものと思われるが、SPAの加熱の粘度に及ぼす影響¹¹⁾に見るように、SPA自体の粘性の低下が主因であろう。しかし、SPA、フミン酸塩共存下では最も分散作用が強まっている。

次に200℃を越えると同図から明らかなように、様相は一変する。この温度領域では、前述したとおりSepiolite→Smectiteへの相変化がほとんど完了しており、鉱物相はSmectiteと見なしてよい。

さて、SPA存在下では、YVはいずれもThermogel 単独より低くなっている。

高温領域のため、SPAは相当過酷な熱変質を受けていることが十分予想される。それにもかかわらず、YVが低くなっているのは、SPAの保護コロイド的分散作用が持続していると考えより、系のpH等に原因しているとするのが妥当であろう。

一方、SPA、フミン酸塩共存下では、特に250℃で異常に高いAV、YVを示すのが注目される。値こそ小さいが、系(1)~(3)でもこのような現象が見られる。これは生成されたSmectiteの性状、および有機系添加剤との相互作用にその主たる原因があるものと思われる。250℃では再三述べるように、Smectiteにほとんど移行しているが、その結晶度は低い(結晶度については後に詳述する)。

一方、SPAは熱変質により分散力が低下していく。また、フミン酸塩は全酸度が急激に低下し始めるものの、有効成分がまだ残存しているだろう。

昨年度のSaponiteの水熱変質とレオロジーの実験結果¹²⁾では、150~200℃で異常に高い粘性、ゲルストレングスが見られ、Saponite E-F、E-E、F-F等のカードハウス構造を示すためであろうと推測した。さて、250℃で見られた高いAV、YVもこのような現象に由来している可能性が強い。Saponiteの場合には、初めから鉱物相はSaponiteであり、温度上昇に伴い結晶度が次第に良好になっていき、150~200℃で上記のレオロジー性が見られた。また、分散剤無添加のため、ゲルストレングスも大きかった。

一方、Thermogel(Sepiolite)では次第にSmectiteに移行していくので、レオロジー性の発現が“retard”して250℃で見られると考ええると、うまく説明できる。

すなわち、250℃ではほぼ相変化が完了し、Smectiteは低結晶状態にある。

Smectite層格子はその枚数を著しく増加させ、カードハウス構造により高い粘性を示す。しかし、SPA、フミン酸塩は特に後者がまだ機能を発揮する温度領域にあるため、Smectiteに吸着され、分散解膠状態にあり、そのためゲルストレングスは低くなっていると考えられる。このようにフミン酸塩の分散効果とSmectite層格子の“Temperature Dispersion”¹³⁾により、250℃でのレオロジ

一性が説明された。さて、ここで Smectite の結晶度について触れたい。

54 年度の研究成果でも明らかなように、X 線回折の結果、Saponite は温度上昇に伴い、その結晶度が次第に良好になっていく¹²⁾。

一方、53 年度では Sepiolite が温度上昇に伴い、Smectite へ相変化していき、高温領域での X 線回折結果を、Smectite の生成量で解釈した。しかし、250℃以上では、C. E. C は緩慢な増加があるものの、ほぼ一定した値を示すので、むしろ、250℃で Smectite への移行が完了し、その後結晶度が良好になっていくと考えた方がよいようである。すなわち、250℃以上では Smectite は一定量存在し、その結晶度に差異が見られるということである。

従って、第 1. 3. 4-3 図で Smectite の回折強度が増大していくのは、200~250℃までは Smectite の生成量が増加していき、250℃以上では一定量の Smectite が存在し、温度上昇に伴い次第に結晶度が良好になっていくと解釈される。

もし、Smectite 結晶粒子の不整等による回折線の広がりが無視できるとすれば、回折線の広がり（半価巾で示すことが可能）から粒子径がわかる¹⁴⁾。温度上昇に伴う結晶度の増大（実際には半価巾が小さくなっていく）は、Smectite 結晶粒子が結晶成長して大きくなっていくことになる。第 1. 3. 4-5 図、走査電顕写真では確認できなかったが、Sepiolite や Saponite の水熱処理物の透過電顕写真を見ると、このような傾向があるようである。また、Sandia Laboratory のレポート¹⁵⁾では、水熱処理後の Saponite の大きな粒子に対して、“aggregate”という言葉で特に 350℃の透過電顕写真を説明している。これら電顕写真の示すことは、tri-Smectite は温度上昇に伴い、結晶度が良好になり、大きな粒子に結晶成長していくと見てよいだろう。

さて、250℃を越えると、上述のとおり Smectite の結晶度は次第に良好になり、粒子が結晶成長していくものと仮定すると、Smectite 層格子は分散されにくくなるだろう。同時にフミン酸塩の熱劣化により、分散効力が低下していくと考えらる。実際には、不溶化したフミン酸塩が“ソリッド”として作用したり、微妙な pH 条件により、AV, YV の発現は複雑になっている。

なお、最後に水熱処理時間の差異によるレオロジー性、X 線回折（エチレングリコール）、C. E. C. に及ぼす影響を、系(4) 250℃、系(1) 350℃について検討し、第 1. 3. 4-6 図にその結果を示した。図から明らかなように、Temperature Di-

suspension は15 hですでに起きていること(上図), C. E. C. は15 hでほぼ一定になること(下図), および Smectite の結晶度の増大が時間とともに明瞭になっていくことが理解されよう。

参 考 文 献

- (1) 高橋 彰, 林 順彦, 香川 毓美(1957), 浸透圧によるポリアクリル酸ソーダの分子量測定, 工化誌, Vol 60, No 8, 1059~1061。
- (2) H. v. H. van der Watt and G. B. Bodman(1962), Viscosimetric Constants of Suspensions of Clay-Polymer Complexes, 9th National Conf. on Clays and Clay Minerals, 568~584.
- (3) W. W. Emerson(1955), Complex Formation between Montmorillonite and High Polymers, Nature Sept. 3, 461.
- (4) A. S. Michaels (1954), Aggregation of Suspensions by Polyelectrolytes, Ind. Eng. Chem., Vol 46, No 7, 1485~1490.
- (5) 喜田大三(1964), 粘土をつなぐ高分子, 高分子, Vol 13, No 145, 306~311.
- (6) 谷原紘一・中川雅直(1975), モンモリロナイトとポリエチレンオキシドまたはポリアクリルアミドとの層間複合体, 日化誌, 1975 No 5, 782~789.
- (7) 岡田 豊(1979), フミン酸のアルカリ性条件下での熱変化, テルナイト技術研究所資料(未公表)。
- (8) 小山 実(1981), ナトリウムモンモリロナイトによる腐植酸の吸着, 土肥誌, Vol. 52, No 1, 67~72.
- (9) 古賀 慎(1971), 掘削流体の分散理論 第一報, 帝石テルナイト技研報告
- (10) " (1974), " 第二報, テルナイト技研報告
- (11) 中村亦夫監修, 水溶性高分子(1973), 化学工業社, 100~105.
- (12) 昭和54年度サンシャイン計画委託研究開発成果報告書, 1-28.
- (13) Max R. Annis (1967), High-Temperature Flow Properties of Water-Base Drilling Fluids, J. Pet. Tech., Aug. 1967, 1076.
- (14) 円山 弘(1977), X線分析の基礎(第2回), 計測技術 77. 11. 86.
- (15) N. Guven(1979), Basic Understanding of Chemical and Elevated Temperature Effects on Clay-Based Drilling Fluids, Geothermal Drilling and Completion Technology Development Program Quarterly Progress Report. 77~83.

1.3.5 今後の研究課題

本研究は、ほぼ目的を達したので、55年度委託研究は終了するが、55年度の研究結果より、下記の6項目の問題が今後の課題として残された。実際の地熱井での使用を通して発生するであろう問題点とともに、今後の研究開発を通して解決したい。

1. レオロジー性、脱水特性から明らかなように、微妙なpH条件の差異がこれらに及ぼす影響はかなり大きいものと推察された。それ故、NaOH, MgO etc. のアルカリ剤の検討が急務と思われる。泥水系のpHは、作泥時、水熱状態、水熱処理後とそれぞれ変化していくので、調泥技術と関連して検討すべきであろう。
2. 高温度領域ではフミン酸塩が不溶化して“ソリッド”として作用することが示唆された。フミン酸(塩)は化学的に見ると、芳香環を中心とした複雑な高分子化合物である。さらに芳香族縮合環の発達したアスファルト誘導体etc.の適用も十分考えられる。泥水組成と関連して考慮する必要がある。
3. Temperature Dispersion は単なる仮説に過ぎないが、泥水性質や調泥技術の観点からも非常に重要な現象と思われる。

実験的に確認する方法として、高分解能透過型電子顕微鏡によるSmectite層格子の直接観察が問題解決の糸口となろう。また、Darley(1957)が提起した粘土一体積テストも、泥水の分散度を知る上で有効と思われるので、検討してみたい。

4. 55年度の一連の実験では、Thermogel→SPA→GT-8→NaOHという添加順序で作泥した。当然、添加順序が異なれば諸現象の発現も異なるものと思われる。調泥技術と関連して検討する必要がある。
5. SPAとして分子量72,000のPA-20LLを供試料としたが、カルボキシル基や、スルホン基を同時に有し、高い荷電密度を持つSSMA(Sodium Salt of Sulfonated Styrene maleic anhydride copolymer)etc.の検討も必要であろう。SSMAは粘土鉱物との相互作用から、低分子量のものとなる。
6. Sepioliteについては、大量入手可能なNevada産 β -Sepioliteをこれまでに試料としてきた。しかし、品質のバラツキがあり、可採埋蔵量にも問題ありとの情報を得ている。53年度で報告したように、Spain産 β -SepioliteはNevada産のものと諸性質が酷似しており、長期安定供給も可能ということである。検討の余地がある。また、Sepioliteは繊維状であるため、アスベストのように単一繊維束にして使用するのが好ましい。泥水性質と関連して検討してみたい。

1.3.6 51～55年度研究内容のまとめ

51年度 Na-Mt, Ca-Mtの精製

掘削泥水の基本材料であるベントナイトより、単一イオン型モンモリロナイト (Na型, Ca型) を調整した。すなわち, Na型は特製カラムを用い, イオン交換樹脂法で, またCa型はバッチ法で精製した。

52年度 Na-Mt, Ca-Mt, 市販ベントナイトの水熱変質

Naモンモリロナイト (1.5%サスペンション) について, NaOHでpHを12にした系, NaClを0.05%添加した系, および何も添加しない系の3つを選び, 温度; 250, 300, 350(°C), 圧力; 各温度下における飽和水蒸気圧, 処理時間; 25, 50, 100 (hrs)の組み合わせにより, ナックドライブ式オートクレーブによる水熱処理を行なった。水熱処理後の粘土試料に対して, X線回折, C. E. C. の測定, ZP (界面電位) の測定, 化学分析を行なった。一方, Caモンモリロナイト (1.5%サスペンション) については, Ca(OH)₂ でpHを12にした系, CaCl₂ を0.1%添加した系, および何も添加しない系の3つを選び, 温度; 250, 300(°C), 圧力; 各温度下における飽和水蒸気圧, 処理時間; 50, 100(hrs)の組み合わせにより水熱処理を行なった。水熱処理後の粘土試料に対して, X線回折, C. E. C. の測定を行なった。また, 4種の市販ベントナイトを供試料として, 1.5%サスペンションについて, 温度; 300, 350(°C), 圧力各温度下における飽和水蒸気圧, 処理時間50 hrsの水熱処理を行なった。水熱処理後の粘土試料に対してはX線回折を行なった。これに先だち, 原試料およびその水懸物の交換性イオン組成, C. E. C., ZP等の物理化学的性質を試験した。さらに, 5～6%サスペンションについて, 250°C×24 hrsのホットローリングを行ない, 室温まで冷却してレオロジー性の測定を行なった。

実験の結果, Na-Mtは250°Cで変質が始まり, 温度上昇に伴いクロライト系の粘土鉱物に相変化し, スケールの生成が著しかった。これは非晶質や方沸石から成り, 後者は特にアルカリ条件下で顕著に見られた。水熱処理が苛酷になるにつれ, C. E. C. やZPが低下していくことからNa-Mtの化学的活性は小さくなるとみなした。一方Ca-Mtは250～350°Cで鉱物相は安定であり, アルカリ条件下でわずかに変質が起こり, 沸石や長石が生成されるに過ぎなかった。また, 市販ベントナイトでは主成分

のモンモリロナイトの type (Na, Ca 型) に応じた変質を示した。Ca-ベントナイト (Ca-Mt を主成分とする) はホットローリングにより, 著しく脱水量が増加し, 低い粘性しか示さなかった。従って, 耐熱性があるものの適用不可と判断された。

53年度 1) Sepiolite の物性試験

産地の異なる5種類のSepioliteに対して, 地熱ボーリング泥水への適用を試みるべく, 基本的物性として見掛け比重, C. B. C. の測定, X線回折, 走査型電子顕微鏡観察, および粘性について検討した。

その結果, α -Sepiolite が望ましいと判断されたが, 大量入手の容易な Nevada 産 β -Sepiolite を以後の研究対象とすることにした。

2) Nevada産Sepiolite の水熱変質とレオロジー

Nevada 産 β -Sepiolite (商品名 Thermogel) の 2.5 % サスペンションについて, NaOH で pH を 12 にした系, および何も添加しない系に対して, 高温高压 (温度: 100, 150, 200, 250, 300, 350 (°C), 各温度下における飽和水蒸気圧) 下における, 25, 50 hrs の水熱処理を行ない, 室温まで冷却してレオロジー性の測定を行なった。水熱処理後の粘土試料に対して, X線回折, C. E. C. の測定, 走査型および透過型電子顕微鏡観察を行なった。また, 比較検討のため α -Sepiolite の 0.8 % サスペンションについて, 前記温度圧力条件で 25 hrs の水熱処理を行ない, 水熱処理後の粘土試料に対して, X線回折, C. E. C. の測定を行なった。

実験の結果, β -Sepiolite は 150 °C, NaOH 存在下では 100 °C から tri-Smectite に属する Saponite が生成され始め, 温度上昇に伴いその量も増加した。

これに対して Sepiolite は 250 °C で消滅し, NaOH 存在下では 200 °C で消滅した。粘性は温度上昇に伴い増大し (300 °C で 15 cp), C. E. C. も高くなり (最高 65.9 meq/100 g), 生成した Saponite の量に対応した。

NaOH 存在下では, その分散作用により, 温度によらずほぼ一定した低い粘性を示した。350 °C, NaOH 存在下では良結晶質の針状鉱物 (Tobermorite?) が生成されていた。一方, α -Sepiolite は 200 °C で Saponite が生成され始め, 300 °C で Sepiolite が消滅し, Saponite と talk に相変化した。

また, C. E. C. は 250 °C までは増大するが, それ以降は一定の値を示した。

Nevada 産 β -Sepiolite (Thermogel) は高温高压下で tri-Smectite

(Saponite)に相変化し、この tri-Smectite がレオロジー性に大きく影響していることが判明した。

5 4 年度 1) ベース粘土の水熱変質とレオロジー

前年度までの研究では、レオロジー性の検討が不足していたので、ベントナイト4点(4~6%サスペンション)、アスベスト(1%サスペンション)、Sepiolite(4%サスペンション)に対して、高温高圧(温度:250, 300, 350(°C), 各温度下における飽和水蒸気圧)下における25 hrsの水熱処理を行ない、室温まで冷却してレオロジー性の測定を行なった。水熱処理後の粘土試料に対して、X線回折、C. E. C. の測定を行なった。

実験の結果、ベントナイトのクニゲル3V(di-SmectiteであるNa-モンモリロナイトを主成分とする)は52年度の研究結果と同じく、変質するものの、300°CまではSmectiteが鉱物相として残っていること、化学的活性度を示すと考えられるC. E. C. の値が高いこと、および粘性の高いことから、300°Cまでは使用可能と思われた。これに対して、tri-SmectiteであるSaponiteを主成分とするベントナイトは、250~350°CでSmectiteの構造変化がないこと、脱水量がdi-Smectiteより少ないこと、および粘性の高いことから、高温度領域ではSepioliteとともにベース粘土として最適であることが示唆された。

アスベストは物理化学的変質が最も少なく、熱安定性に富んでいることが判明したが、泥壁形成性が不良で、他の粘土類と併用して増粘剤として使用するのが望ましいと判断された。

2) Saponite の水熱変質とレオロジー

Saponite(商品名 Inverpol Gel)の4%サスペンションについて、NaOHでpHを12にした系、および何も添加しない系(pHを調整しない系)に対して、温度:100, 150, 200, 250, 300, 350(°C), 圧力:各温度下における飽和水蒸気圧, 処理時間:25 hrsの条件で水熱処理を行なった。冷却後サスペンションのレオロジー性の測定を、また、水熱処理物について、X線回折、C. E. C. の測定、ZPの測定を行なった。

実験の結果、両系に共通した現象として、150~200°Cに異常に高いゲルストレングス、粘性を示す温度領域があり、この前後では漸次減少していくこと、および脱水

量は温度上昇とともに次第に増加していくことが判明した。

異常に高いゲルストレングス，粘性を Temperature Dispersion によるものと推定した。また，温度上昇に伴い，C. E. C. の値は次第に増加し，同時に Saponite 粒子の結晶度が良好になっていくことを見い出した。

Saponite をベース粘土として使用する場合には，150℃～200℃にレオロジー性の障壁があるので，常温～350℃でレオロジー性が比較的安定している Sepiolite の方が適しているという見解を得た。

5.5 年度 1) ポリアクリル酸ナトリウム (SPA) の化学的性質

3 種の SPA を選定し，精製した試料を水溶液として動粘度測定を行ない，25℃，N-NaCl 溶液中での極限粘度を求めた。これより，重合度，分子量を決定した。

2) Sepiolite-SPA 系の脱水特性と ZP

4 % Thermogel ベースマッドに SPA 添加量を変えて作泥し，常温における API 脱水量を測定した。また，精製した SPA および Sepiolite を使用して，SPA / Sepiolite 比を変えて希薄サスペンション (500 ppm) を調整し，ZP 測定を行った。

実験の結果，脱水減少作用を示す SPA には分子量の制約があり，数万以下のものを使用すべきであること，および SPA / Sepiolite 比がある値以上で保護コロイド的分散作用を示す時，脱水減少作用が見られることが判明した。

また，SPA / sepiolite 比が小さい時には，Sepiolite 粒子は ZP が低く凝集状態にあり，ある値以上になると ZP は高まり分散状態にあると推察された。それぞれ独立した濃厚系 (泥水系) と希薄系での現象に，密接な相関性のあることが判明した。

3) 有機系添加剤存在下における Sepiolite の水熱変質とレオロジー

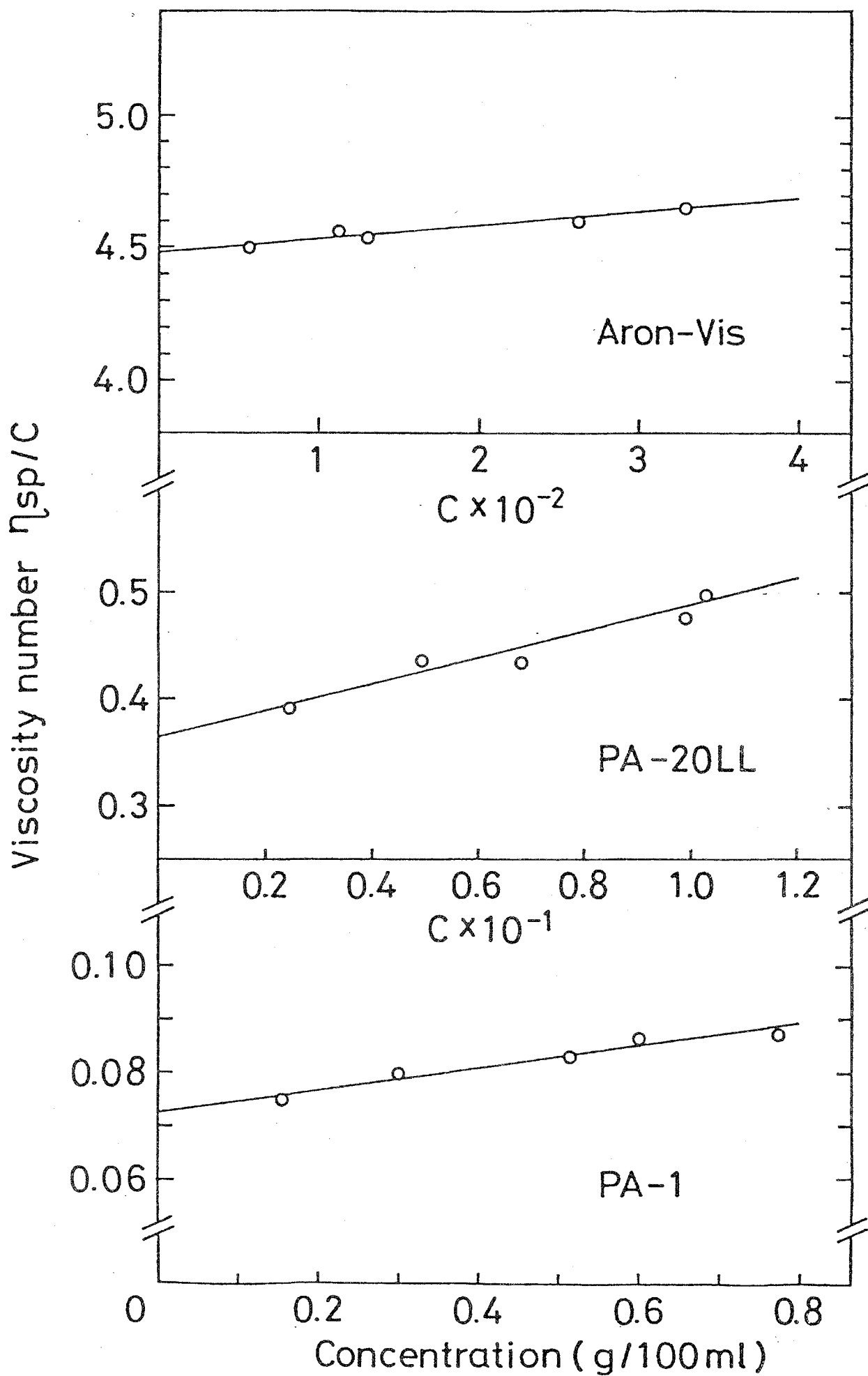
下記に示した組成を有する系(1)～(5)の泥水系について，温度：100℃，

- (1) pure water 500ml + Thermogel 20g
- (2) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml
- (3) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + 40 % NaOH 0.6ml
- (4) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g
- (5) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g + 40 % NaOH 0.6ml

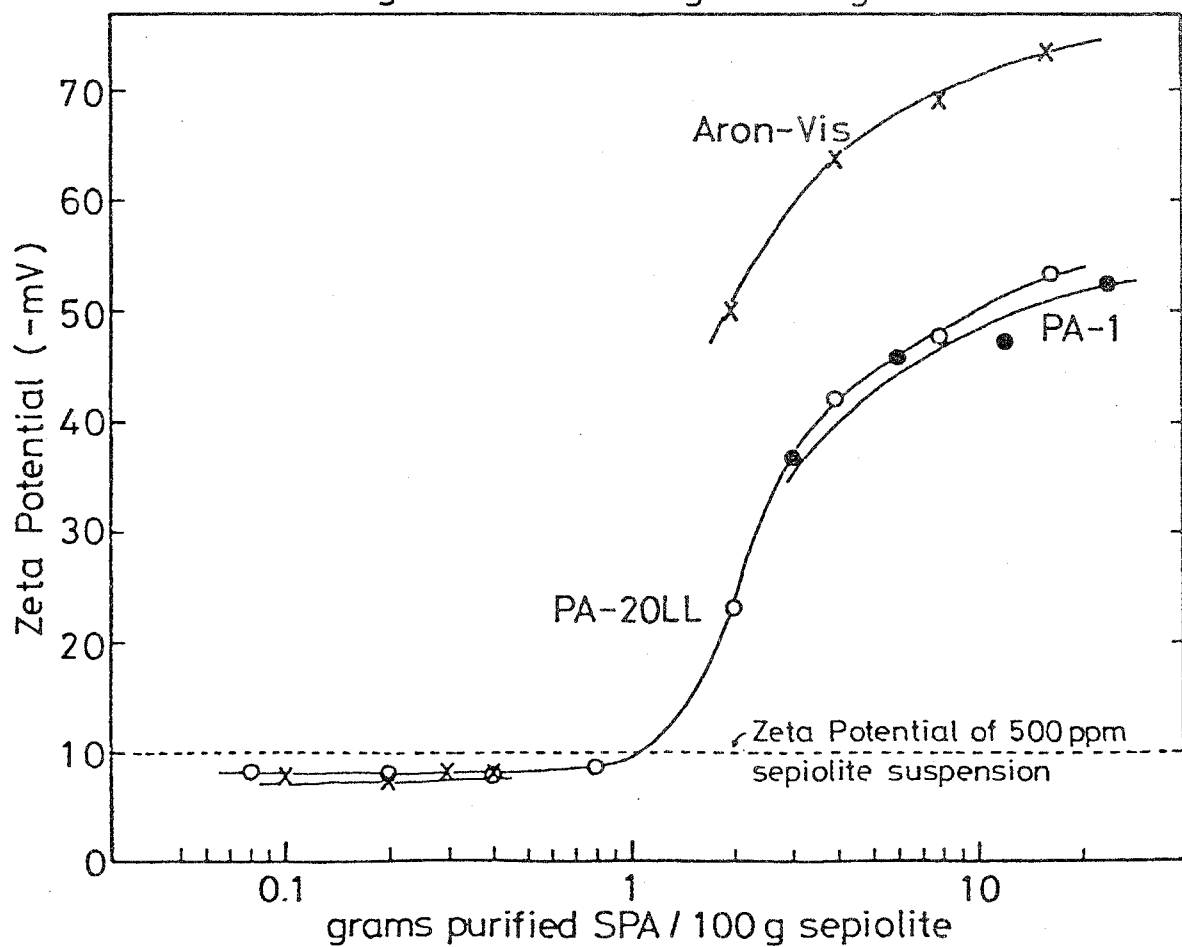
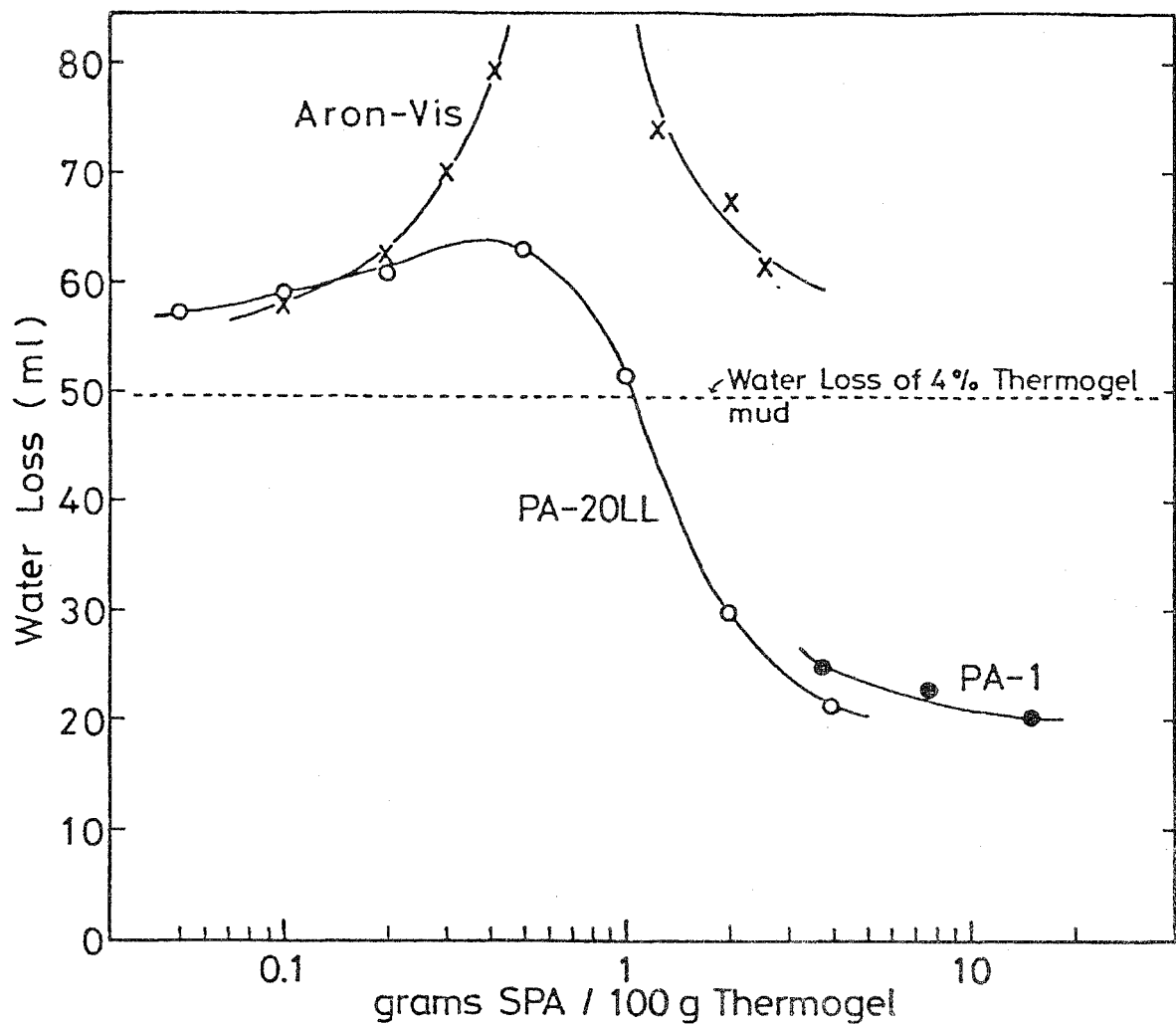
150, 200, 250, 300, 350(℃), 圧力: 各温度下における飽和水蒸気圧, 処理時間: 25 hrsの水熱処理を行ない, 室温まで冷却してレオロジー性の測定を行った。水熱処理後の粘土試料(十分水洗した)に対して, X線回折, C. E. C. の測定, 走査型電子顕微鏡観察(系(2)のみ)を行なった。

実験の結果, 有機系添加剤存在下でも, 本質的にはSepiolite→tri-Smectiteへの相変化が起こっており, これに対応したレオロジー性が見られた。すなわち, 200~250℃では各系に共通して, 脱水曲線に変曲点が見い出され, 粘性, イールドバリューは200~250℃を境に大きく変化していることが判明した。250℃ではSmectiteへの相変化がほぼ完了しており, SPA, フミン酸塩共存下の系では異常に高粘性, イールドバリューが観察され, 低結晶状態にあるSmectiteのTemperature Dispersionとフミン酸塩の分散効果によるものと解釈した。

有機系添加剤存在下では, 添加剤自身の熱変質による機能低下が著しいが, 泥水系として見ると, 相変化したSmectiteとこれらの相乗作用により, Smectite単独の場合より良好なレオロジー性が得られた。



第 1.3.2 - 1 図 S P A の 極 限 粘 度



第 1.3.3 - 1 図 sepiolite (Thermogel)-SPA 系の脱水特性と Zp

第 1. 3. 4 - 1 表 系 (1) ~ (5) の レ オ ロ ジ ー

(1)

Temp.	AV	PV	YV	Gel	WL	pH	AV	PV	YV	Gel	WL	pH
R.T.	6	2	8	6-12	56	9.2	5.5	4	3	0.5-2	19.6	10.21
100°C	6	2.5	7	6-9	75	8.5	4.5	3.5	2	0.5-0.5	20.7	9.72
150°C	4	3	2	2-5	93	8.4	4	3	2	0-0.5	21.7	9.39
200°C	4.5	3.5	2	0.5-5	97	8.3	5.75	5	1.5	0-0.5	30.0	9.12
250°C	7.5	5	5	2-5	92	8.1	7	5.5	3	0.5-2	29.8	9.03
300°C	8	6	4	1.5-4	73	8.3	6.75	6	1.5	0.5-2	34.6	-
350°C	6.5	5	3	1-3	58	8.3	6	5.5	1	0.5-1	42.3	8.52

(2)

(3)

Temp.	AV	PV	YV	Gel	WL	pH	AV	PV	YV	Gel	WL	pH
R.T.	4.5	3.5	2	0-0.5	17.7	11.73	5	4.5	1	0.5-0.5	12.1	10.23
100°C	4.5	3.5	2	0.5-0.5	15.8	11.25	3.25	3	0.5	0-0	11.7	9.16
150°C	3.5	3	1	0-0.5	17.1	10.13	2.25	2	0.5	0-0	12.6	8.54
200°C	2.5	2	1	0-0	24.1	9.22	4.5	4	1	0-0.5	20.1	8.60
250°C	8.5	7	3	0.5-1	19.6	9.10	19	14	10	1-2	16.0	8.59
300°C	7.5	6.5	2	0.5-1	29.5	9.36	7	6.5	1	0-0	21.6	9.04
350°C	7	6	2	0.5-1	38.4	9.62	9	4.5	9	4-9	44.8	8.72

(4)

(5)

Temp.	AV	PV	YV	Gel	WL	pH
R.T.	4.5	4	1	0.5-0.5	12.0	11.56
100°C	3.25	3	0.5	0-0	9.7	9.79
150°C	2.25	2	0.5	0-0	11.8	8.71
200°C	4.75	4	1.5	0-0.5	13.8	9.85
250°C	20	13.5	13	1.5-2	13.9	9.35
300°C	18	13.5	9	1.5-3	20.8	8.15
350°C	5.5	3.5	4	2-5	35.2	8.25

— Mud properties were measured at 25°C —

(1) pure water 500ml + Thermogel 20g

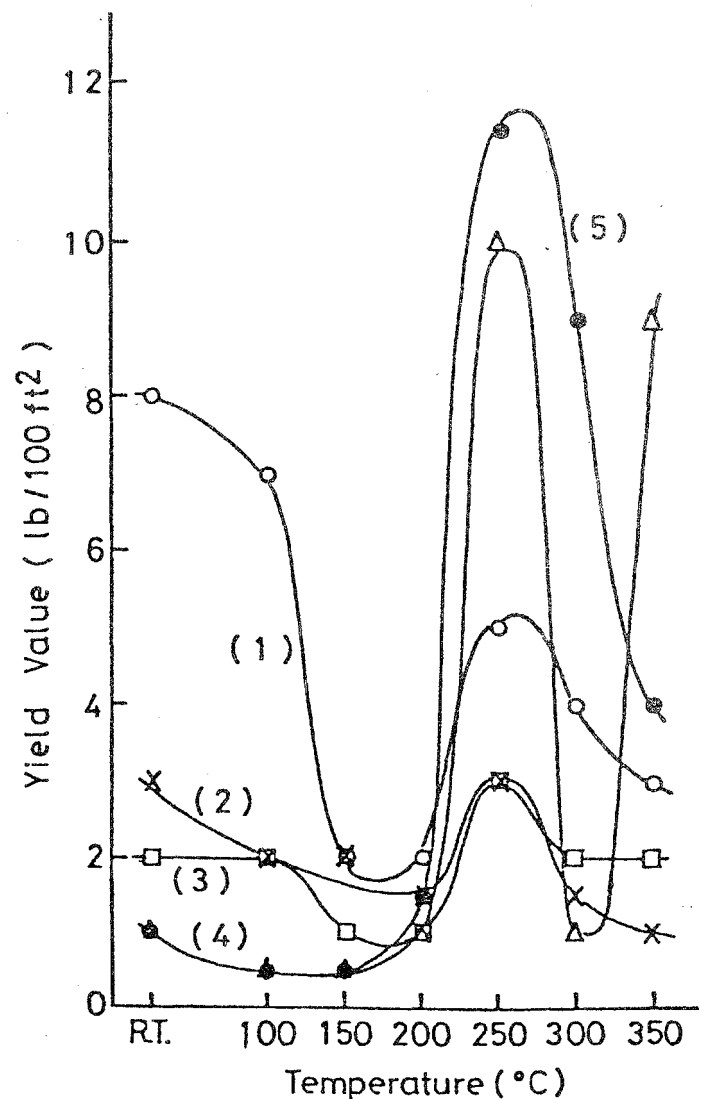
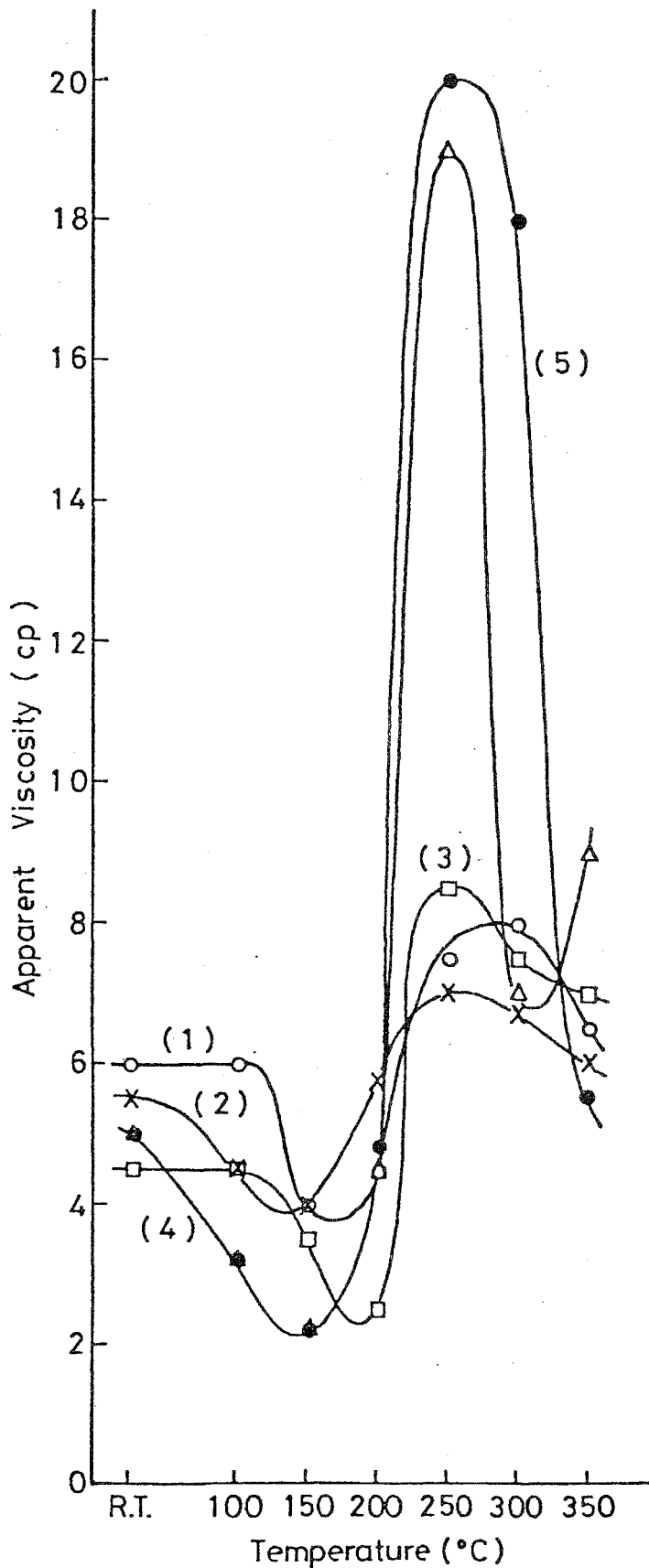
(2) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml

(3) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + 40% NaOH 0.6ml

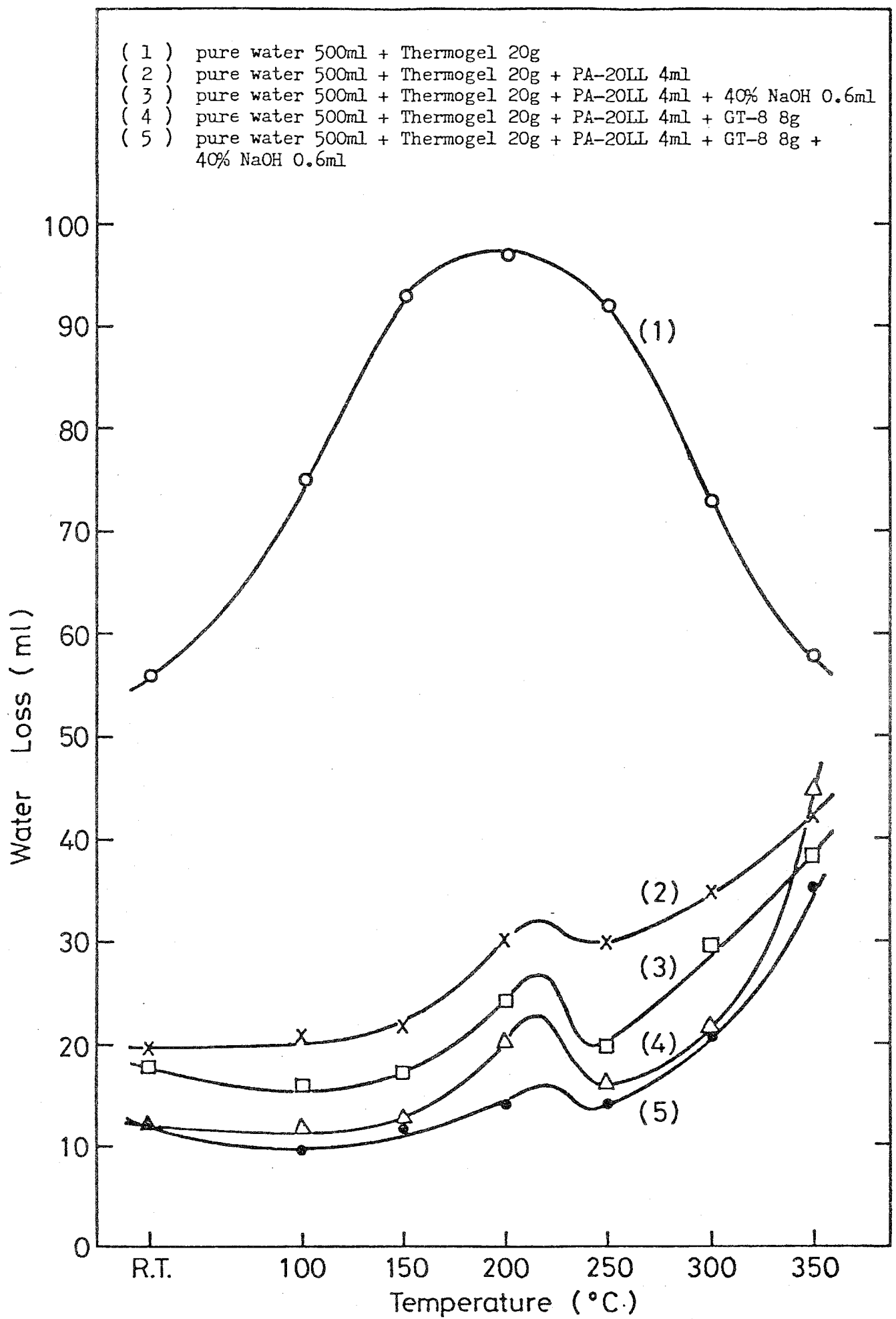
(4) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g

(5) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g + 40% NaOH 0.6ml

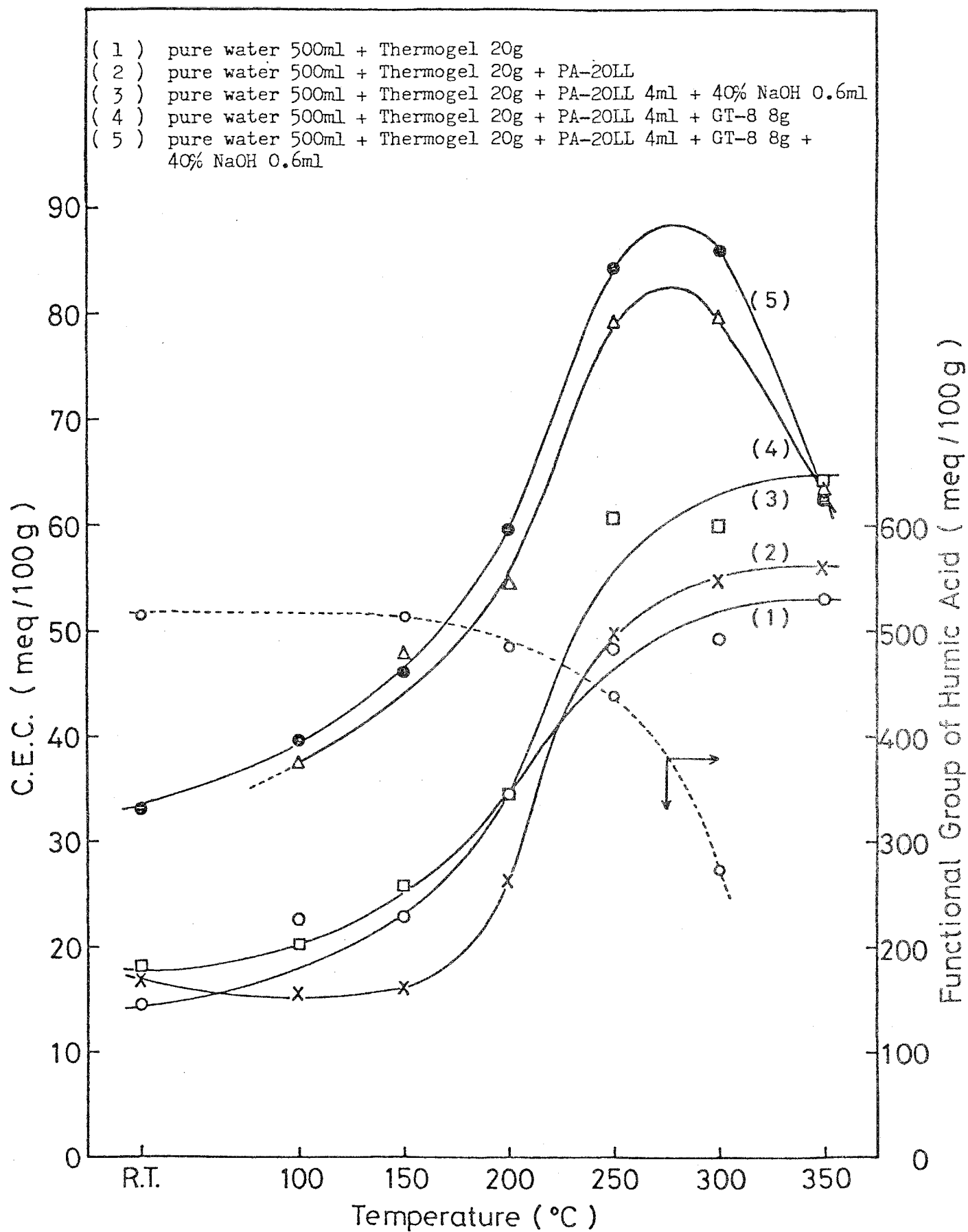
- (1) pure water 500ml + Thermogel 20g
- (2) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml
- (3) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + 40% NaOH 0.6ml
- (4) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g
- (5) pure water 500ml + Thermogel 20g + PA-20LL 4ml + GT-8 8g + 40% NaOH 0.6ml



第 1. 3. 4 - 1 図 処理温度による A V および Y V の変化

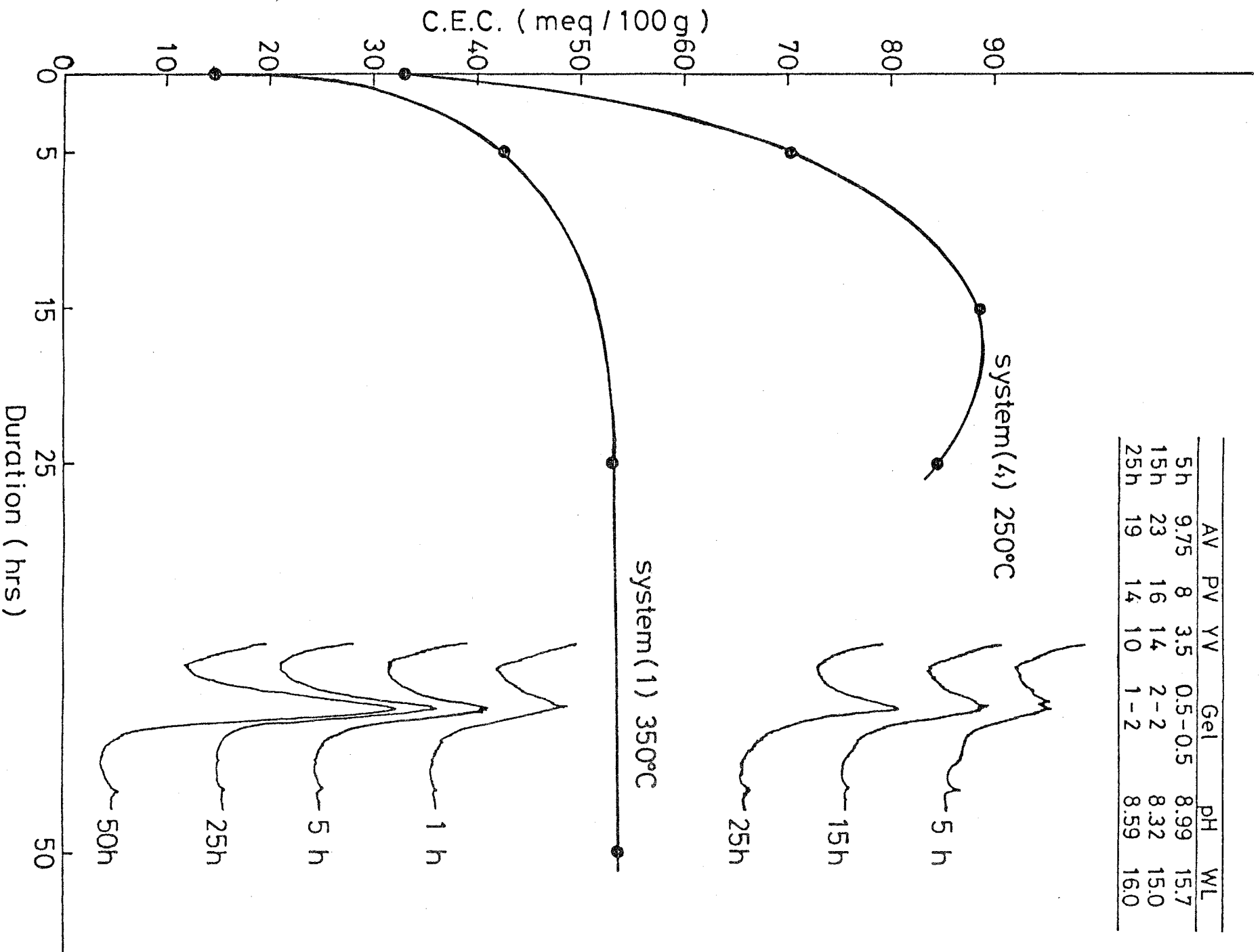


第 1. 3. 4 - 2 図 処理温度による W L の変化



第 1. 3. 4 - 4 図 水熱処理物の C. E. C.

	AV	PV	YV	Gel	pH	WL
5h	9.75	8	3.5	0.5-0.5	8.99	15.7
15h	23	16	14	2-2	8.32	15.0
25h	19	14	10	1-2	8.59	16.0



第1.3.4-6図 処理時間のレオロジー，X線回折，C. E. C. に及ぼす影響

1.4 高温度における泥水特性

1.4.1 はじめに

前年度、高温度下で良好な性質を示したサーモゲルをベーススラリーとし、PA-22LLやGT-8等の脱水、分散調整剤の最適添加量を調べ標準組成を決定した。

この標準泥水について前年度よりも更に高温度条件で養生後、泥水性質を測定し、コロイド滴定やガス分析により泥水性質との関連をみた。

又、汚染物、混入物の影響を調べ、養生泥水の調泥法についても検討を加えた。

1.4.2 高温度用材料としての原料炭の選択

54年度に引き続き、300℃以上に安定な泥水組成をさらに検討し、1.4.3項にのべる如く〔清水100部+サーモゲル5部+PA-22LL 1部+GT-8 2部〕の組成が優れていることが判明した。

そこで、前年度比較的良好な性質を示した試作炭4種（稚内炭，常盤炭，太平洋炭，夕張炭—高速ニーダーによるアルカリ中和反応物）をGT-8と比較しながら検討した。すなわち，GT-8を試作炭に置き換えた。上記組成の一般汚染試験，Fann Viscometer Model-50による温度—粘性曲線を300℃養生前後で比較した。

ただし，試作炭の添加量は溶解性や養生前の泥水性質を考慮して4%とした。

(1) 試験方法

ジュースミキサーに清水500cc，サーモゲル25gをとり，約20分間攪拌して充分分散させる。これをカップに移し，ハミルトンミキサーにて攪拌しながら，PA-22LL，試料炭を加えた泥水（blank），あるいは食塩等を加えるなどした泥水をpH10.0に調整しつつ約10分攪拌し，VGメーターおよびFann Viscometer Model-50にて流動性質を，脱水試験器にて脱水量を測定した。

次に，本泥水を養生セルに入れ高温恒温槽中で，300℃，16時間回転養生後，再びカップにとりハミルトンミキサーにてpH10に調整しつつ約10分攪拌し，同じく流動性質，脱水量を測定した。（以下泥水試験は全てこれに準ずるので略す。）

(2) 試験結果

試験組成および結果は第1.4.2-1表および第1.4.2-1図に示す。1.4.2-1表の流動性質をみていくと，blankでは養生前の稚内炭，常盤炭のGel値および養生後の常盤炭，太平洋炭のYV値が大きくなり好ましくない。また，汚染試験では，稚内炭，常盤炭，太平洋炭は養生前後ともYV，Gelが大きく汚染に弱い

のに対して、G T - 8 , 夕張炭が比較的低い。

一方、脱水量をみると、G T - 8 は養生前後とも低脱水で最も優れており、養生後も他の炭に比べ比較的低い。

第 1. 4. 2 - 1 図にある温度-粘性曲線から高温下での流動性の挙動をみると、G T - 8 は養生前後とも非常に安定な粘性曲線を描くのに対し、他の炭はいずれも 1 5 0 ℃あるいは 2 1 0 ℃付近で大きな粘性変化を示し、高温下で不安定であることが判明した。

以上のことから、高温用度の石炭系材料としては G T - 8 が最も優れていた。

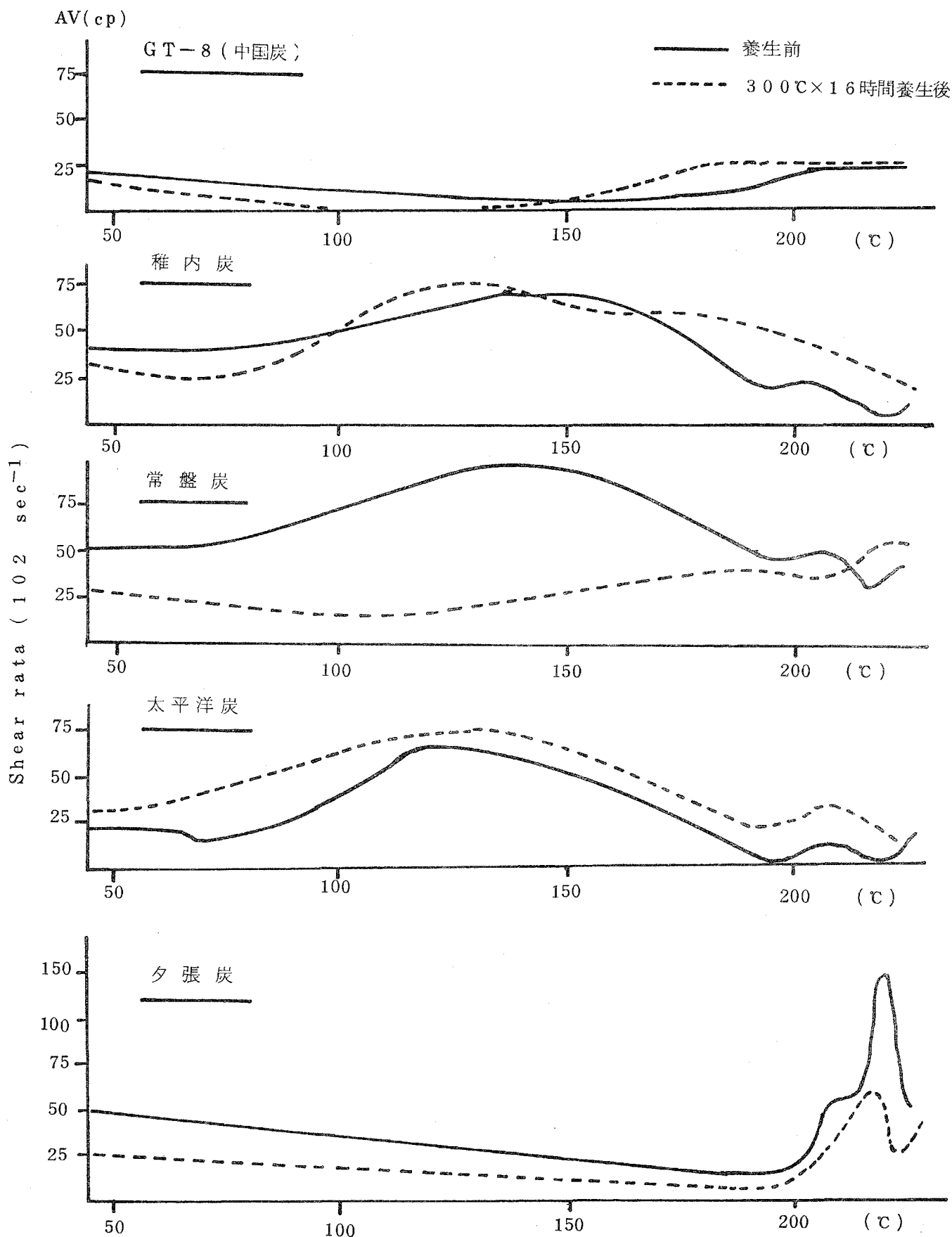
第 1.4.2-1 表 各種原料炭の泥水性質

炭種	汚染条件	養 生 前					300℃×16Hr 養生後				
		AV	PV	YV	Ge l	W. L	AV	PV	YV	Ge l	W. L
中国炭 (GT-8)	blank	12	9	6	1- 1	10.0	9.5	8	3	1- 1	16.2
	0.5% Nacl	12	6	11	1-23	11.8	15.5	10.5	10	1-30	25.5
	0.5% Cement	12	9	6	1-25	15.4	16	12	8	1-10	27.4
	30%Cutting	18.5	15.5	6	1- 4	6.7	20.5	16	5	1- 4	15.4
稚内炭	blank	22	11.5	21	3-20	12.0	23	17	12	2- 3	20.0
	0.5% Nacl	20.8	12.5	16.5	4-60	15.0	36	16	40	10-28	21.5
	0.5% Cement	15	10.5	9	2-16	14.0	35	20	32	2-15	27.0
	30%Cutting	22	16	12	2-30	11.0	40.5	26	29	4- 9	21.0
常盤炭	blank	15	10	10	1-30	14.0	24.5	17	19	1- 2	17.0
	0.5% Nacl	20.5	10	21	5-87	17.1	37	22	30	4- 6	21.0
	0.5% Cement	24	13	22	4-109	25.5	33	19	28	5-25	29.4
	30%Cutting	18.5	15	7	1-13	12.0	30.5	25	11	1- 2	18.8
太平洋炭	blank	14.5	10	9	1- 4	14.0	26.5	17	19	4- 4	24.0
	0.5% Nacl	17	10	14	4-58	15.8	28.5	17	23	4-11	25.0
	0.5% Cement	17	10	14	2-20	20.0	34.5	20	29	5-160	35.5
	30%Cutting	21.5	16	11	1- 3	13.0	34.5	26	17	2- 2	22.0
夕張炭	blank	14.8	10.5	8.5	4- 7	13.0	10.8	8.5	5.5	1- 2	17.0
	0.5% Nacl	18.3	9.5	17.5	6-64	17.9	12.5	10	5	1- 2	26.7
	0.5% Cement	13	10	6	1-16	16.8	17	13	8	1-18	26.0
	30%Cutting	18	14	8	1- 3	12.0	31.5	22	9	2- 2	18.5

＊1 blank …清水 100ml+サーモゲル5g+PA-22LL 1g+試作炭 2g
pH 10 に調整

＊2 Nacl, Cement, Cutting 0.5%, 30%とは, 作泥に用いた清水100ml
に対して, 0.5g, 30gを示す。

＊3 単 位 AV, PV…………cp
 YV, Ge l…………lb/100ft²
 W. L…………ml (API 100psi 30分テスト)



第1.4. 2-1図 各種原料炭の温度-粘性曲線

1.4.3 最適組成（標準組成）の検討

昭和54年度において、300℃以上に安定な泥水組成をおおまかに示したが、種々検討の結果、粘土成分としてTel-Gelの添加は、好ましくなくThermo-gel単品で5%程度で好ましい結果を得た。

そこで、さらにPA-22LLやGT-8の最適添加量を決定するため、サーモゲル5%をベーススラリーとして、PA-22LL、GT-8の添加量を変えて、300℃16時間養生し、養生前後の流動性質、脱水性を調べた。

泥水組成および結果は、第1.4.3-1表の如くなつた。

系(1)から、PA-22LL単品では、泥水の安定性に欠け、添加量を増すごとに、脱水量は減少していくものの、養生前後の粘性変化が大きくなり不安定になる。

系(2)から、GT-8の併用は脱水減少性がより良好になり、流動性の安定にも有効である。しかし、GT-8/PA-22LLの比率が上るにつれ、Gelがつきやすくなり適正比率は2/1と考えられる。

系(3)から、GT-8/PA-22LLを2/1として添加量を増していくと、脱水性は良好になるものの、YVやGelが増加してくる。

以上のことからPA-22LL 1~3%、GT-8 2~6%程度が適正添加量と考えられた。しかし、さらに上記添加範囲で温度-粘性曲線をとると結果は、第1.4.3-1図のごとくになつた。常温下で良好な性質を示したこれらの組成が、高温下でも全て良好という訳にはいかず、添加量を増すごとに200℃付近の粘性変化が大きくなり、Gel化しやすい不安定な面が現れてくる。

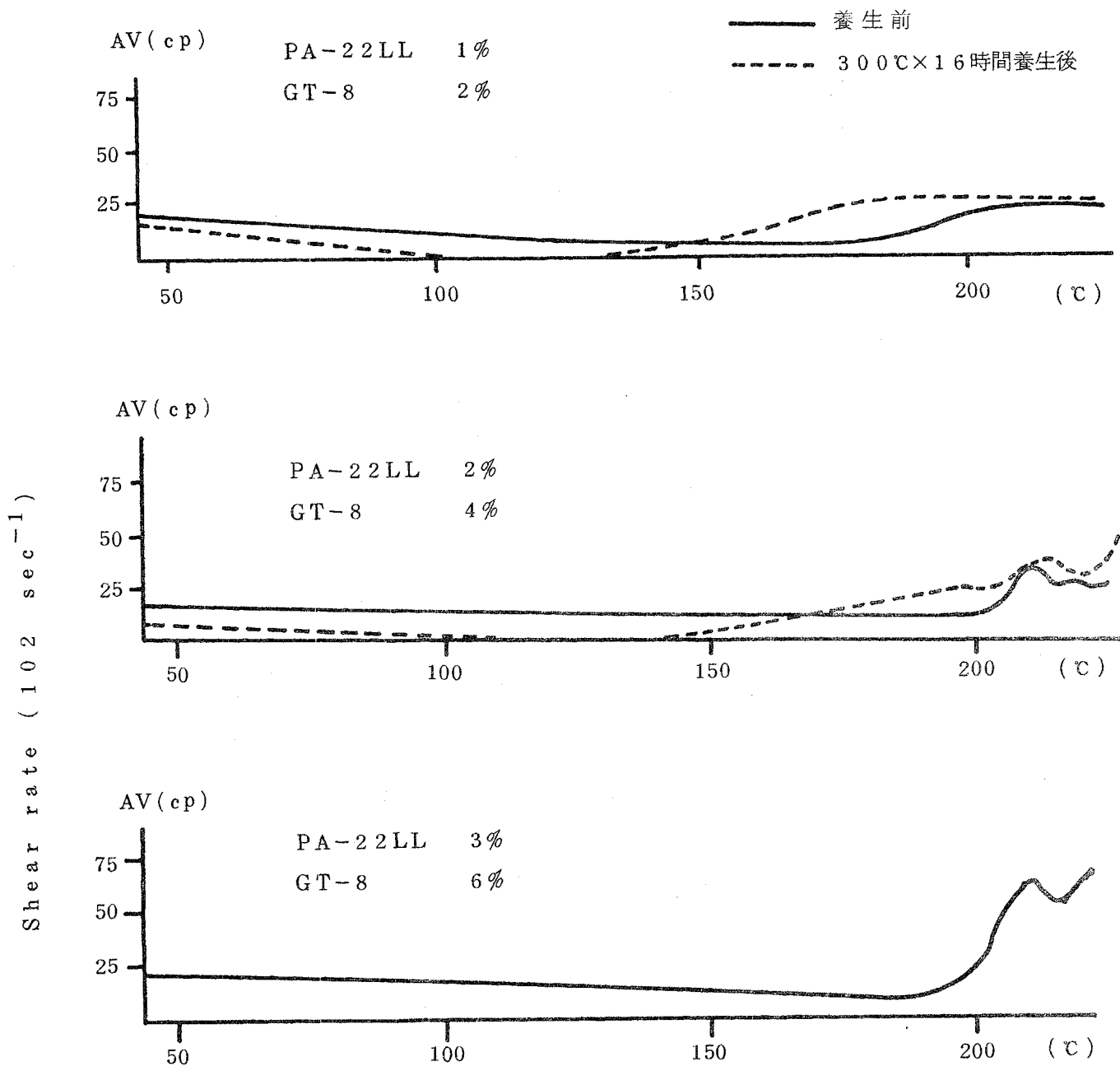
養生前後とも比較的安定な曲線を描くのは、サーモゲル5%、PA-22LL 1%、GT-8 2%の組成であり、前の結果と併せ、これを最適な標準組成とした。

第 1. 4. 3 - 1 表 PA-22LL, GT-8 の添加量と泥水性質

系	PA 22LL	GT-8	作 泥 直 後					300℃×16Hr 後				
			AV	PV	YV	Gel	W.L	AV	PV	YV	Gel	W.L
(1)	1 %	0 %	13	9	8	1-2	18.0	11.5	10	3	0.5-0.5	24.0
	2	0	15	12	6	1-2	14.0	7	6	2	0.5-0.5	18.0
	3	0	19.5	15	9	1-3	12.6	5	4	2	0.5-0.5	16.8
	4	0	23.5	18	11	1-5	11.6	4	3	2	0.5-0.5	15.8
	5	0	27	21	12	1-4	11.0	3.8	3	1.5	0.5-0.5	15.8
(2)	2	0	15	12	6	1-2	14.0	7	6	2	0.5-0.5	18.0
	"	2	16.5	13	7	1-1	11.0	10.5	8	6	0.5-1	13.2
	"	4	12.5	10	5	1-1	9.0	10	8	4	0.5-1	14.0
	"	6	14	11	6	1-1	7.4	13	9	8	1-4	13.0
	"	8	14.5	11	7	1-1	6.4	15.5	12	7	1-11	13.6
(3)	0.5	1	13.5	9	9	1-1	13.6	7.5	6.5	2	1-1	28.0
	1	2	12	9	6	1-1	10.0	9.5	8	3	1-1	20.6
	2	4	12.5	10	5	1-1	9.0	10	8	4	1-1	14.0
	3	6	16	13	6	1-1	7.2	13.5	10	7	1-6	10.2
	4	8	23	19	8	1-1	5.8	15	11	8	1-18	9.2
	5	10	24.5	20	9	1-1	5.6	15.5	11	9	1-3.9	10.8

(ベース ; 5 % サーマゲル懸濁液)

泥水組成 ; 清水 100ml + サーマゲル 5g + PA-22LL (1 ~ 5 g) +
GT-8 (0 ~ 10 g) PH 10 に調整



第 1.43-1 図 PA-22LL, GT-8 の添加量と温度-粘性曲線

1.4.4 標準泥水の高温養生泥水試験

前項で決定した標準泥水組成は，300℃の養生結果を中心に検討したが，広い温度範囲での泥水性質をみるため，200℃，250℃，300℃，320℃，340℃，350℃の各温度で，16時間加熱養生し流動性質，脱水量を測定した。

試験の結果は，第1.4.4-1表，第1.4.4-1図および第1.4.4-2図の如くなり，養生温度が高くなるにつれて，AV，YV，Gel等の漸増がみられ，流動性質は徐々に悪化するものの，おおむね良好と考えられる。又，脱水については，320℃を越える付近から急増しており脱水調整機能は低下していく。

養生後の泥水は養生温度の上昇とともに発泡が多くなり，異臭を伴うガスの発生がみられることや，GT-8の可溶物に起因する脱水液の着色が，黒褐色→茶褐色→淡黄色へと変化し，分散調整，脱水調整に用いられている有機物の分解はかなり進行していると考えられる。

第1.4.4-1表 標準組成の高温養生と泥水性質

＊ 1 ＊ 2

養生条件	AV	PV	YV	Gel	WL	H ₂ T ₂ HP WL	pH
養生前	12	9	6	1—1	10.0	36.0	10.0
200℃×16hr	5.8	5	1.5	0—0.5	10.0	51.0	7.6
250	7.3	6	2.5	0.5—1	15.2	55.0	7.0
300	9.5	8	3	1—1	16.2	54.4	6.8
320	12	10	4	1—3	18.2	55.0	6.9
340	12	9.5	4	1—2	25.0	62.4	6.9
350	14	11.5	5	1—4	28.7	70.4	7.0

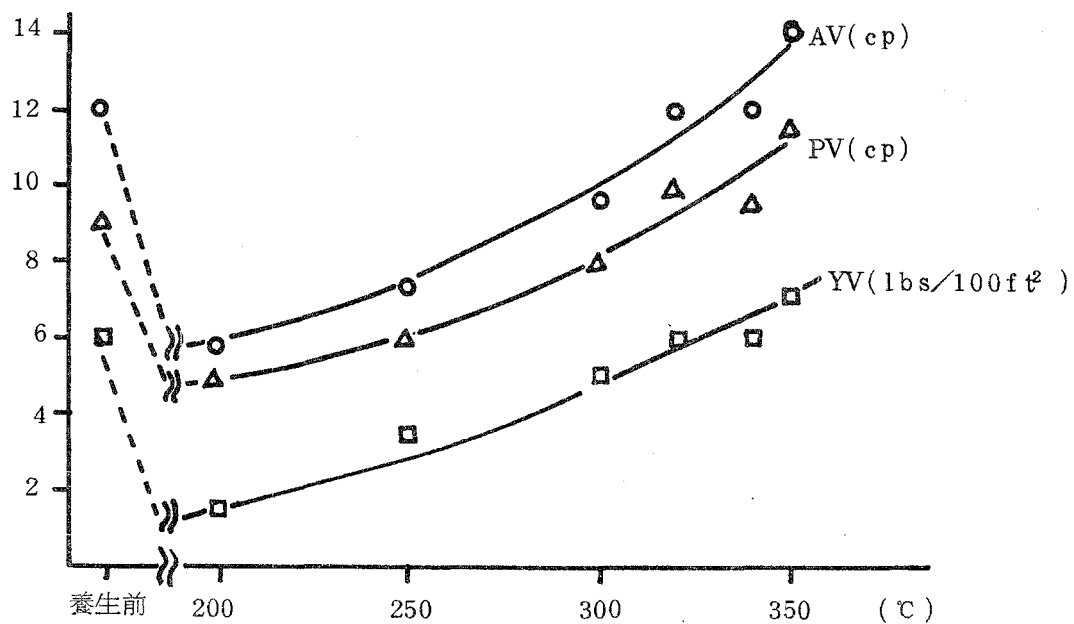
＊1 高温高圧脱水 350°F 500 lbs/in² 30分

＊2 養生直後のpH，泥水性質はpH10に再調整後の測定値

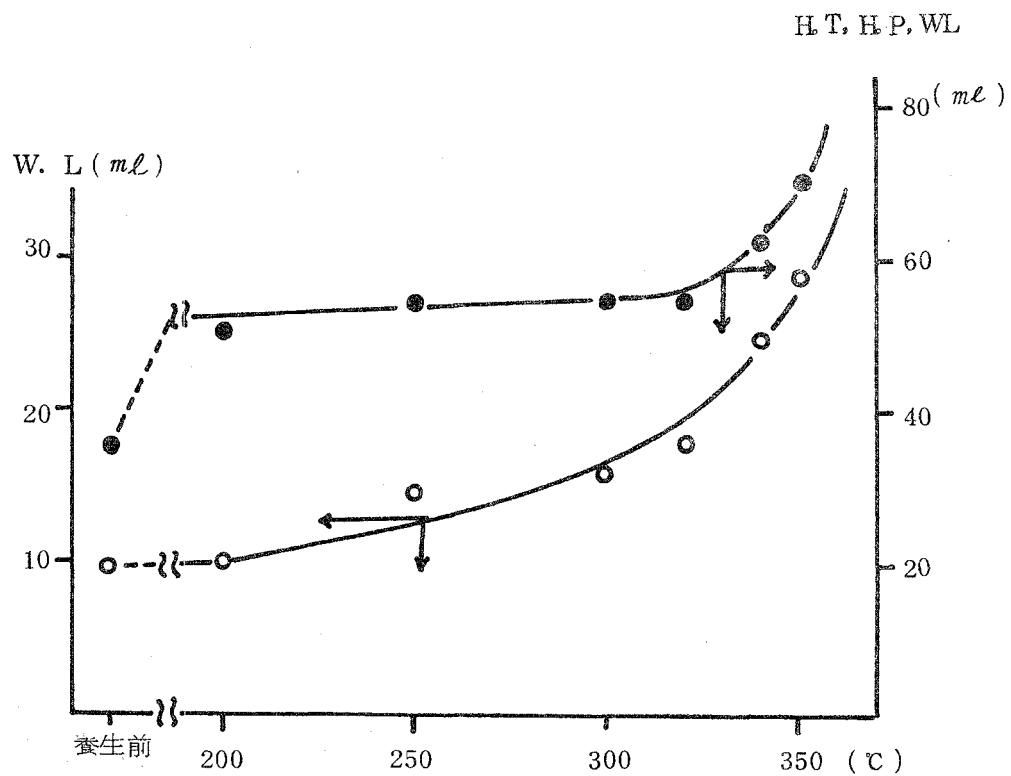
1.4.5 高温度養生標準泥水のコロイド滴定

前項でみられた流動特性や脱水性の変化は，粘土の変質，有機物の分解等が総合的な結果として現れたものである。

しかし，泥水性質の測定だけでは個々の組成が果してどれ程の変質をとげているか予



第 1. 4. 4 - 1 図 標準泥水の高温養生と AV, PV, YV



第 1. 4. 4 - 2 図 標準泥水の高温養生と脱水量

測することは困難である。そこでコロイド滴定の手法を用いて、コロイド電荷の面から各組成の熱変化の度合いを調べてみた。

(1) コロイド滴定法

希釈した試料の水溶液一定量を取り、正コロイドであるメチルグリコールキト酸 ($M/200$) を、一定過剰加えて、アンモニア水で $pH 10$ に調整後、負コロイドのポリビニル硫酸カリウム ($M/400$) で逆滴定する。残留正コロイド量から試料のコロイド負電荷を算出する。

※ 養生条件

- 1) 標準泥水を $200^{\circ}C$, $250^{\circ}C$, $300^{\circ}C$, $320^{\circ}C$, $340^{\circ}C$, $350^{\circ}C$ の各温度で 16 時間養生 (1.4.4 で泥水性質を測定したもの)
- 2) 標準組成と同じ割合で個々の組成をそれぞれ清水に分散あるいは溶解し、 $200^{\circ}C$, $250^{\circ}C$, $300^{\circ}C$, $350^{\circ}C$ の各温度で 16 時間養生。

(2) 実験結果および考察

試験結果は、第 1.4.5-1 表および第 1.4.5-1 図に示す。

まず、標準組成のコロイド値と、第 1.4.4-1 表の泥水性質を対比すると、コロイド値の減少とともに、 V_{is} の上昇や脱水減少能力の低下がみられある程度の相関がみられた。各成分のコロイド値をみていくと、サーモゲルは $200^{\circ}C$ 付近から急激に増加し $300^{\circ}C$ 以上でほぼ一定値を示した。

$PA-22LL$ は直線的に下降し、 $300^{\circ}C$ で 1 割以下に減少、 $350^{\circ}C$ では極めて僅かな値しか示さない。 $GT-8$ も直線的に下降するが $350^{\circ}C$ においても約 1 割の負コロイドが残存する。

本測定条件下では、 $PA-22LL$ や $GT-8$ の負コロイドはカルボキシル基に起因すると考えられ、カルボキシル基の分解がかなり進むこと、 $PA-22LL$ は $GT-8$ に比べ熱安定性に欠けることがわかった。たゞ、各成分のコロイド値の総和と標準組成のコロイド値を比較すると、 $250^{\circ}C$ まではほぼ一致するが、それを越えると徐々に差が開いていく。これは、おそらく泥水系にすると、粘土粒子に吸着した一部の有機コロイドが熱安定性を増しているのであろう。

従つて、泥水系にすると単独系でみられた程には、 $PA-22LL$ も、 $GT-8$ も分解していないものと考えられる。

第 1.4.5-1 表 高温度養生泥水とコロイド値

	標準組成	(1) サーモゲル 5%	(2) PA22-LL 1%	(3) GT-8 2%	(1)+(2)+(3) 合 計
養 生 前	0.0 5 6	0.0 1 6	0.0 1 0	0.0 3 1	0.0 5 7
2 0 0 ℃	0.0 5 1	0.0 1 7	0.0 0 7 1	0.0 2 5	0.0 4 9
2 5 0	0.0 5 0	0.0 2 7	0.0 0 5	0.0 1 9	0.0 5 1
3 0 0	0.0 4 8	0.0 2 9 4	0.0 0 7	0.0 1 2 5	0.0 4 3
3 2 0	0.0 4 8	—	—	—	—
3 4 0	0.0 4 4	—	—	—	—
3 5 0	0.0 4 1	0.0 2 9 4	0.0 0 0 0 0 4 5	0.0 3 1	0.0 3 2 5

(単位 meq/ml)

1.4.6 標準組成の高温度養生による発生ガスの分析

250℃以上の高温度で養生した標準泥水を養生セルから取り出し、攪拌すると刺激臭を伴い、多量のガス発生が観察される。これは、有機物の分解ガスと考えられるので、分解と最も相関のある炭酸ガスを分析し、定性的な変化をみた。また、有害性があると思われる刺激臭成分の同定と分析を行つた。

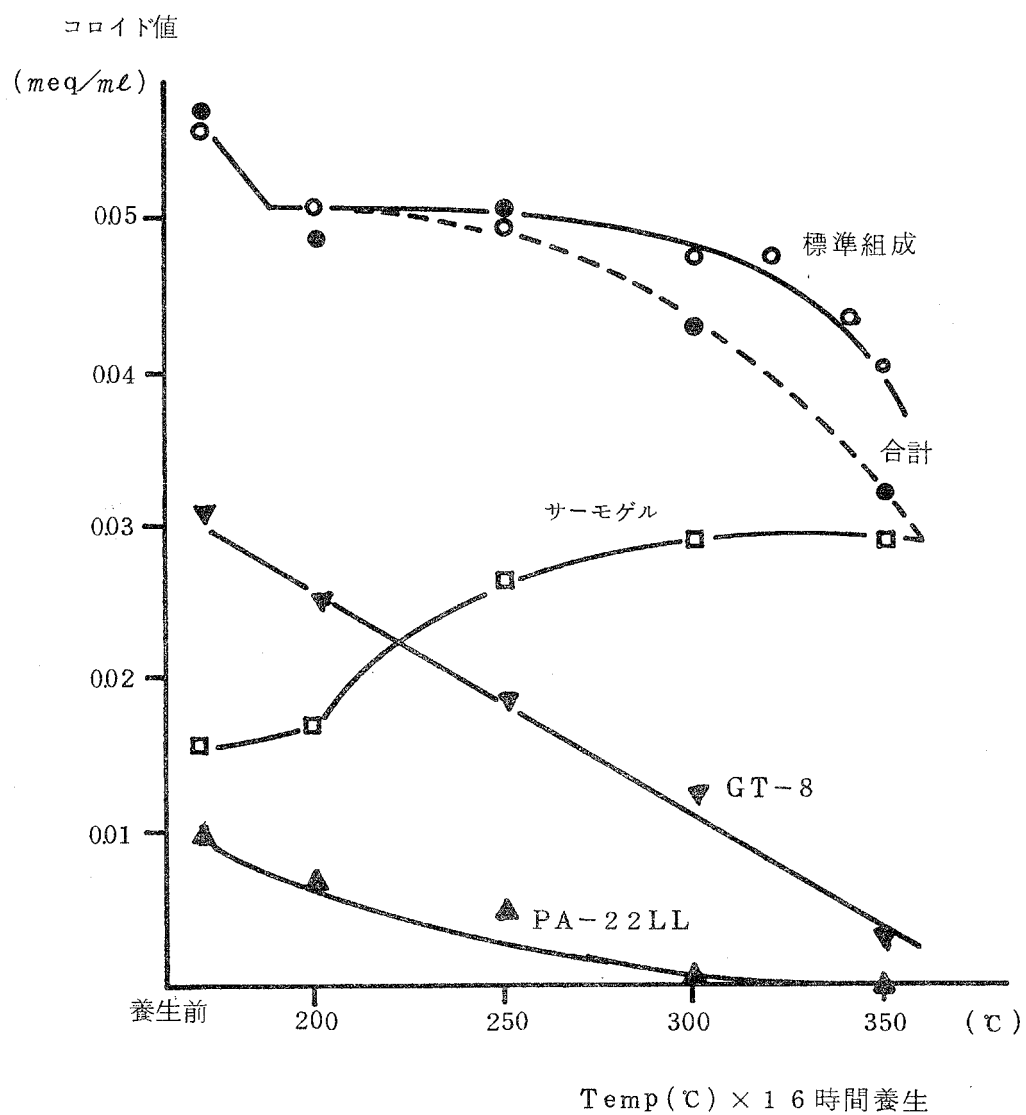
(1) 実験条件

標準泥水500ccを1ℓオートクレーブに入れ、250℃、300℃、350℃の各温度で16時間養生し、常温まで冷却後、液相側はそのまま、気相側は内圧を読みとり、吸収液あるいはサンプルバックに採取し分析に供した。

(2) 実験結果

測定法および結果は、第1.4.6-1表に示す。刺激臭成分については、他にメルカプタン類、シアン等についても調べたが検出されず、低レベルのホルムアルデヒド、微量の硫化水素と判明し、絶対量から有害性は問題にならなかった。

炭酸ガスは、養生温度の上昇に伴い、急激に増加しており、定量的にはともかく、ガス発生の方からも特に高温部での有機物の分解の激しさがうかがわれる。



第 1.4.5 - 1 図 高温度養生とコロイド値

第 1.4.6－1 表 高温養生と発生ガス

カッコ内は絶対量 (mg)

養生条件 ガス成分		養生前	250℃×16hr	300℃×16hr	350℃×16hr
気相側	ゲージ圧 [kg/cm ²]	—	0.25	0.48	0.75
	*1 CO ₂ [%]	—	21.6 (247)	49.3 (669)	45.0 (722)
	*2 H ₂ S [ppm]	—	2 以下	2 以下	2 以下
	*1 HCHO [ppm]	—	9.6 (0.0075)	16.2 (0.015)	34.2 (0.038)
液相側	*3 CO ₂ [ppm]	150	1,650 (825)	2,020 (1,010)	1,580 (1,285)
	*3 H ₂ S [ppm]	0	0.03 (0.015)	2.4 (1.2)	3.0 (1.5)
	*4 HCHO [ppm]	0	5.0 (2.5)	8.0 (4.0)	10.0 (5.0)

*1 北川式 検知管法

*2 アルカリ液に吸収後 garätte gas train→dräger 検知管法

*3 garätte gas train→dräger 検知管法

*4 蒸留→比色法 (MBTH)

1.4.7 標準泥水の汚染およびCutting 混入試験

標準泥水に、食塩、セメント、カッティング等を添加し、250℃、300℃、350℃の各温度で16時間、静置ならびに回転養生し、これら汚染物や混入物の影響を調べた。

試験条件および結果は、第1.4.7－1表に示す。汚染物や混入物を添加したものは、これまでの標準泥水でみられた様なはっきりした温度との相関がみられず、解釈も難しいが現象面だけをとらえるとおおむね次の様な傾向を示した。

- ① 回転養生では、どの条件でも養生温度が高くなるにつれて、AV, YV, Gelともに大きな値を示すが、標準泥水のそれと比べて特に大きくはない。
- ② 静置養生でも、同じく温度上昇とともにAV, YV, Gelが大きくなるが、回転養生と比較すると、一層大きくなり、特に300℃を越えると食塩汚染やカッティング混入によるYV, Gelの成長が激しく好ましくない流動性質を示した。

ただ、Shear Strength 値はそれ程高くない。

第 1.4.7 - 1 表 高温養生汚染と泥水性質

* 養 生 前

組 成	AV	PV	YV	Ge l	W. L
標 準 泥 水	12	9	6	1 - 1	10.0
0.5 % Nacl	12	6	11	2 - 23	11.8
0.5 % Cement	12	9	6	1 - 25	15.4
30%Cutting	18.5	15.5	6	1 - 4	6.7

* 養 生 後

養生温度	条 件	rolling × 16hr					static × 16hr					
		AV	PV	YV	Ge l	W. L	AV	PV	YV	Ge l	W. L	SS
250℃	標 準 泥 水	7.3	6	25	0.5 - 1	15.2	12	10	4	1 - 1	12.7	40
	0.5% Nacl	10	7	6	1 - 15	15.5	16	13	6	1 - 4	17.0	65
	0.5% Cement	12.5	9	7	1 - 10	21.0	18.8	13	11.5	3 - 30	27.5	92
	30% Cutting	14	12	4	1 - 13	11.5	19.5	17	5	1 - 4	11.6	207
300℃	標 準 泥 水	10	8	4	1 - 2	18.0	19	14.5	9	1 - 2	14.0	88
	0.5% Nacl	15.5	10.5	10	1 - 30	25.5	43.5	27	33	15 - 85	18.0	250
	0.5% Cement	16	12	8	1 - 10	27.4	18	14	8	1 - 24	20.0	120
	30%Cutting	20.5	16	5	1 - 4	15.4	42.5	30	25	10 - 85	13.0	267
350℃	標 準 泥 水	14	11.5	5	1 - 4	28.7	21	15.5	11	1 - 12	19.0	220
	0.5% Nacl	25	10	30	10 - 25	29.0	30	18	24	6 - 40	22.0	110
	0.5% Cement	11.5	8.5	6	1 - 7	29.0	11	10	2	1 - 2	25.0	80
	30% Cutting	22.8	18	9	1 - 18	25.3	37.5	26	23	8 - 71	20.0	650

1.4.8 調泥試験

泥水性状が悪化したものを、水割りや分散剤、脱水調整剤の補給等により、適正に手直ししていくのが調泥である。1.4.4項のコロイド滴定試験により各成分の変質度合いを検討した。これに基づき若干の調泥試験を試みた。

まず、サーモゲルの負電荷の増大はV i sやG e lの増大につながると考えられるので水割り、分散剤、脱水調整剤を分解に応じて補給する方向で調泥した。すなわち標準泥水およびこれにCutting 30%混入した泥水を、300℃、350℃にて16時間養生後、下記に示す養生条件で調泥後、再び同一条件で養生し泥水性質を調べた。

* 調泥条件

(イ) 300℃

- ① 調泥せず(泥水性質の測定のみ)
- ② アルカリによる調泥、pH 10に調整
- ③ 泥水100ccに清水25ccの比率で水割り(以下全てpH 10)
- ④ ③にPA-22LL 0.5%, GT-8 0.75%添加
- ⑤ ③にPA-22LL 1.0%, GT-8 1.5%添加
- ⑥ 泥水100ccに清水50ccの比率で水割り
- ⑦ ⑥にPA-22LL 0.5%, GT-8 0.75%を添加
- ⑧ ⑥にPA-22LL 1.0%, GT-8 1.5%を添加

(ロ) 350℃

- ②' アルカリによる調泥、pH 10に調整
- ⑥' 泥水100ccに清水50ccの比率で水割り
- ⑧' ⑥'にPA-22LL 1%, GT-8 2%添加

(注1) カutting混入試験では、水割りの際、水割り量に対し、30%のカuttingを補給。

(注2) 調泥後の泥水性質は全てpH 10に調整後測定したもの。

* 試験結果

試験結果は、第1.4.8-1表および第1.4.8-2表に示す。

300℃についてみると、調泥を全く行わない①については、AV, YV, Gelとも大きな値となり、カuttingを混入させたものは特に著しい。

これは②のpH調整によりかなり改善されるものの、再養生後著しく流動性が悪く

なり，アルカリだけではコントロールしきれない。

水割りは，③⑥の様に $V_i s$ を下げるのに効果的であるが逆に脱水性は悪くなる。

また，養生後の流動性質からは③の25%水割りでは十分でなく⑥の50%程度の水割りが必要と思われる。

脱水性，流動性をより良好にするには，水割りと同時にコロイド滴定から推定される程度のPA-22LLやGT-8の補給が必要であり⑧の調泥条件が比較的良好な結果を示した。

350℃についても一部同様な調泥を行っているが同様な結果が得られた。

第 1. 4. 8 - 1 表 300℃に於ける調泥と泥水性質

調泥 条件	調 泥 直 後					300℃×16hr 再養生後				
	AV	PV	YV	Ge l	W. L	AV	PV	YV	Ge l	W. L
①	28.5	19	19	3 — 68	20.6	35	25	20	2—30	19.0
②	15	11.5	7	1 — 8	17.4	95.5	56	79	9—29	18.4
③	12.8	10	5.5	0.5— 2	21.0	40.5	28	25	2—15	20.4
④	15	12	6	1 — 1	14.0	65	40	50	5—19	16.4
⑤	17.8	14.5	6.5	1 — 1	11.2	133.5	21.5	24	2—22	13.3
⑥	9	8	2	0 — 1	23.8	13.8	11.5	4.5	2— 9	24.0
⑦	11	9	4	1 — 1	13.8	35.8	23.5	24.5	2—10	19.0
⑧	12.5	10	4.5	1 — 1	10.4	15.3	11.5	7.5	1— 4	15.0

(標準泥水)

調泥 条件	調 泥 直 後					300℃×16hr 再養生後				
	AV	PV	YV	Ge l	W. L	AV	PV	YV	Ge l	W. L
①	31	19	24	20 — 160	18.0	46.5	33	27	4—95	14.6
②	28	18.5	19	3 — 30	16.8	60.	42	36	4—18	14.6
③	15.5	13.5	4	1 — 4	21.6	25.5	21	9	1— 6	23.2
④	17.5	16	3	2 — 2	10.0	29.5	23	13	1—13	15.0
⑤	20	17	6	1 — 2	7.2	55	37	36	5—26	17.0
⑥	12.5	12	1	1 — 5	13.0	18.5	16	5	0— 2	17.0
⑦	13	12	2	1 — 1	8.2	22.5	18.5	8	1— 4	10.6
⑧	16	15	2	1 — 1	7.0	31.5	23	17	2—10	12.6

(標準泥水 + Cutting 30%)

第 1.4.8 - 2 表 350℃に於ける調泥と泥水性質

	調 泥 後					350℃ 再 調 泥 後				
	AV	PV	YV	Gel	W. L	AV	PV	YV	Gel	W. L
②'	15.8	12	7.5	1 - 20	24	45	29	22	3 - 38	25.0
⑥'	7	5.5	3	1 - 2	31	15	9	13	1 - 16	32.0
⑧'	11.8	10.5	2.5	1 - 1	10	17	12.5	9	1 - 10	29.0

(標準泥水)

	調 泥 後					350℃ 再 調 泥 後				
	AV	PV	YV	Gel	W. L	AV	PV	YV	Gel	W. L
②'	25.5	19	13	2 - 42	23	55	38	34	5 - 30	21.5
⑥'	12	12	0	1 - 2	29	15	14	2	0.5 - 1	33.0
⑧'	14.5	14	1	0.5 - 2	6	23.5	20	7	1 - 2	26.5

(標準泥水 + Cutting 30%)

1.5 サーマゲルを用いた高比重泥水の低温域での検討

1.5.1 はじめに

今まで、当委託研究で行ってきた地熱井掘削泥水の開発は、地熱の温度が200℃以上、最終の目標温度が350℃にわたる地熱井の掘削を目的としてきた。

ある地熱温度を想定し、その温度条件下での泥水の流動性、泥壁形成性、その他掘削泥水として具備すべき性質について検討を行い、泥水組成に関する実験室的な考察を加えてきた。

粘土としてクニゲル（ナトリウムベントナイト）、テルゲル（Na-カルシウムベントナイト）、サーモゲル（セピオライト）、安定剤として各種フミン酸、褐炭、脱水調整剤としてアクリル酸ソーダ等について、各設定温度における挙動を調査、検討した。

それらの結果に基づき、各設定温度における標準組成泥水を想定した。（1.4項 高温度下における泥水特性 参照）

300℃以下の地熱温度の場合は、テルゲル+GT-8（フミン酸）+PA-1+PA-2 2 L Lを標準組成として、地熱井用泥水とした。300℃以上の温度になると、テルゲルは沸石等に変質し、泥水用の材料として不適当になる傾向があることが判明した。これらの結果から、300℃以上の場合には、サーモゲル（セピオライト）+GT-8+PA-2 2 L Lを標準組成として、350℃までの条件下で種々の検討を行った。セピオライトは、約300℃の高温度の水熱条件下ではTri型 Sme-ctiteを生成し、これが泥水の粘性やフィルトレートに良好な性質を与えることが判明した。（1.3項 粘土懸濁液の高温高圧下における挙動参照）しかし、サーモゲルを用いた標準組成の泥水は、比較的低温域（300℃以下）ではテルゲルを用いた泥水と比較して、粘性、イールドバリューが下がる傾向が見られる。

そこで、サーモゲルを用いた懸濁液に加重材やその他の添加剤を加えた場合の性質について90℃～200℃の低温域での挙動を調査した。

1.5.2 試験方法

作泥法、粘性の測定法、高温度養生法等は今まで行ってきた常法による。

（表中の単位）

各材料の混入量	サンプル	g / 100 ml	水道水
A V	c p		

P V	c p
Y V	1 b / 1 0 0 f t ²
G e l	1 b / 1 0 0 f t ²
F. L (API 100 psi 30分. フィルトレート)	ml

(使用した材料)

サーモゲル	セピオライト
G T - 8	試作品 (フミン酸)
S M Q	テルナイト S M Q (タンニン系物質, テルナイト社製品)

1. 5. 3 試験結果および考察

第 1. 5. 3 - 1 表は, サーモゲルと G T - 8 の混入量の検討を行った。

サーモゲル 5 ~ 1 0 g / 1 0 0 ml の懸濁液に対し, G T - 8 を 0. 2 , 1. 0 , 2. 0 g / 1 0 0 ml 混入した泥水を 9 0 ℃ にて 1 6 時間ローリング養生した。その結果養生後の粘性, A P I フィルトレート等から, サーモゲルは 6 g / 1 0 0 ml, G T - 8 は, 2 g / 1 0 0 ml 程度が良好な性質を示した。下段の表は, サーモゲルを 6 g, G T - 8 を 2 ~ 6 g の泥水を 2 0 0 ℃ で養生した結果を示す。

第 1. 5. 3 - 2 表 ~ 第 1. 5. 3 - 6 表は, バライトを用いて泥水比重を約 1. 3 7 (バライト, 5 0 g / 1 0 0 ml) および約 1. 6 4 (バライト, 1 0 0 g / 1 0 0 ml) にした場合の結果である。分散性をよくするために, テルナイト - S M Q (S M Q) と G T - 8 を併用した。どの泥水組成の場合も, 温度が 2 0 0 ℃ の高温度になると, 粘性の上昇, フィルトレートの増加等の変化量が大きくなって来る。

G T - 8 および S M Q を増加させた場合 (第 1. 5. 3 - 4 表, 第 1. 5. 3 - 5 表) には, 少ない時と比較して, Y V, G e l, フィルトレート等が示す通り, 泥水の安定性が増大した。

これらの結果に基づき, サーモゲル 6 g, G T - 8 2 g, S M Q 0 ~ 0. 5 g, バライト 0 g, 5 0 g (S G 1. 3 7), 1 0 0 g (S G 1. 6 4) からなる 6 種の泥水を作り, 9 0 ℃ ~ 2 5 0 ℃ の条件で試験を行った。(第 1. 5. 3 - 6 表)

養生温度と泥水の養生後の性質の関係についてみると, 9 0 ℃ ~ 1 5 0 ℃ の間はすべての性質が比較的ゆるやかな変化を示しているが, 2 0 0 ℃ を越え 2 5 0 ℃ になると, みかけ粘性, ゲルストレングス, フィルトレート等は非常に急激な熱による影響を受けている。

今回行った，1.5 項の試験は，低温度域での地熱井掘削用泥水の開発を直接目的としたものではなく 300℃以上の高温で効果的に使用できるサーモゲル（セビオライト）が，200℃以下の領域でどのような挙動を示すかを検討した。

その方法として，GT-8，テルナイトー SMQ を分散剤として使用し，また，バライトを混入した場合について試験を行った。

第 1. 5. 3 - 1 表

サーモゲル	GT-8	作 泥 時				90℃×16Hrs Rolling				
		AV	PV	YV	Gel	AV	PV	YV	Gel	F. L
g/100ml	g/100ml	cp	cp	lb/100ft ²	lb/100ft ²					ml
5	0.2	3.5	2	3	1~12	4	2	4	15~10	34.5
	1.0	3	2	2	1~8	3	2	2	1~1	27
	2.0	3	2	2	1~4	3	2	2	1~1	19
6	0.2	4	2	4	2~18	4.5	2	5	1~15	31
	1.0	4	2	4	1~13	3.5	2	3	1~5	23
	6	3	2	2	1~5	3.5	3	1	1~1	18
8	0.2	9.5	3	13	11~41	17.5	3	29	26~50	31.5
	1.0	5	2	6	1~22	5.5	3	5	1~13	21
	2.0	4	3	2	1~10	4	3	2	1~15	15
10	0.2	25	2	46	48~91	8	2	12	110~118	29
	1.0	8	3	10	7~36	9	4	10	2~30	18
	2.0	7	4	6	1~24	5	4	2	1~2	15

						200℃×16Hrs Rolling				
6	2	3	2	2	1~2	15.5	13	5	1~16	26.5
	4	3.5	3	1	1~2	26	21	10	2~12	16
	6	4	3	2	1~2	25	20	10	1~9	12

第 1. 5. 3 - 2 表

番号	サーモゲル	GT-8	SMQ	バライト	AV	PV	YV	Ge l	F. L
(作 泥 時)									
①	4	1	0.3	50	7	7	0	5~3	
②	6	1	0.3	50	8	7	2	3~23	
③	8	1	0.3	50	10.5	8	5	1~20	
④	10	1	0.3	50	13	9	8	2~33	

①	90℃×16Hrs Rolling				7.5	7	1	1~1	23
②					9.5	9	1	3~4	23
③					11	9	4	1~14	20
④					13.5	9	9	1~27	16.5

①	150℃×16Hrs Rolling				8	8	0	1~1	28
②					12	9	6	3~16	26
③					18	12	12	8~30	23
④					24.5	12	25	16~48	20

①	200℃×16Hrs Rolling				12.5	12	1	1~8	27
②					19.5	16	7	4~26	31
③					31	20	22	16~71	28
④					44	19	50	45~135	25.5

第 1.5.3-3 表

番号	サーモゲル	GT-8	SMQ	バライト	AV	PV	YV	Ge l	F. L
	(作 泥 時)								
①	4	1	0.3	100	8	8	0	5~3	
②	6	1	0.3	100	10	9	2	1~40	
③	8	1	0.3	100	13	11	4	1~23	
④	10	1	0.3	100	17.5	13	9	4~37	

①	90℃×16Hrs Rolling				9	9	0	5~2	25.5
②					11.5	11	2	6~6	18
③					15	13	4	1~18	20
④					18.5	13	11	4~37	17

①	150℃×16Hrs Rolling				10	10	0	2~1	27
②					15.5	12	7	3~20	24
③					21.5	15	13	9~37	21.5
④					31	14	34	25~65	20

①	200℃×16Hrs Rolling				13.5	13	1	1~15	27.5
②					19.5	16	7	4~31	26
③					33	19	28	21~104	25.5
④					48	16	64	57~174	23

第 1. 5. 3 - 4 表

番号	サーモゲル	GT-8	SMQ	バライト	AV	PV	YV	Ge l	F. L
	(作 泥 時)								
①	4	2	0.5	5 0	6.5	6	1	1~1	
②	6	2	0.5	5 0	8.5	8	1	1~4	
③	8	2	0.5	5 0	9.5	9	1	1~10	
④	10	2	0.5	5 0	11	10	2	4~15	

①	90℃×16Hrs Rolling	8	8	0	1~1	15
②		8.5	8	1	1~1	14
③		10	10	0	1~1	10
④		12.5	12	1	1~1	8

①	150℃×16Hrs Rolling	8.5	8	1	1~2	18
②		11.5	11	1	1~10	14
③		18	15	6	2~25	18
④		19.5	16	7	2~34	16

①	200℃×16Hrs Rolling	10.5	10	1	1~2	15
②		15	14	2	1~17	17
③		26	23	6	2~60	21
④		33.5	26	15	9~79	20

第 1.5.3 - 5 表

番号	サーモゲル	GT-8	SMQ	バライト	AV	PV	YV	Ge l	F. L
	(作	泥	時)						
①	4	2	0.5	100	8	8	0	1~1	
②	6	2	0.5	100	10.5	10	1	1~4	
③	8	2	0.5	100	11.5	11	1	1~7	
④	10	2	0.5	100	14	13	2	4~15	

①	90℃×16Hrs Rolling				10	10	0	1~1	12
②					11	11	0	1~1	12
③					13.5	13	1	1~1	12
④					16	15	2	1~3	9

①	150℃×16Hrs Rolling				10	10	0	4~2	11
②					13.5	13	1	2~10	12
③					20.5	17	7	2~35	16
④					24	19	10	5~45	15

①	200℃×16Hrs Rolling				16.5	16	1	1~14	12
②					18	18	0	1~33	17
③					26.5	23	7	3~62	19
④					35	23	24	13~107	17

第 1. 5. 3 - 6 表 (作 泥 時)

番号	サーモゲル	GT-8	SMQ	バライト	AV	PV	YV	Gel	F. L
①	6	2	0	0	3	2	2	1~5	
②	6	2	0	50	8.5	8	1	1~5	
③	6	2	0	100	10	10	0	1~7	
④	6	2	0.5	0	3.5	2	3	1~5	
⑤	6	2	0.5	50	8.5	8	1	1~4	
⑥	6	2	0.5	100	10.5	10	1	1~4	

①	90℃×16Hrs Rolling	3.5	3	1	1~1	18
②		9.5	9	1	1~4	16
③		12	11	2	1~8	15
④		3	2	2	1~1	21.5
⑤		8.5	8	1	1~1	14
⑥		11	11	0	1~1	12

①	150℃×16Hrs Rolling	4.5	4	1	1~2	22
②		11	10	2	1~7	16
③		14.5	13	3	2~17	15.5
④		6	4	4	1~11	23
⑤		11.5	11	1	1~10	14
⑥		13.5	13	1	2~10	12

①	200℃×16Hrs Rolling	13	11	4	1~2	24
②		14	13	2	1~10	15
③		17	16	2	1~16	13
④		15	13	4	1~5	24.5
⑤		15	14	2	1~17	17
⑥		18	18	0	1~33	17

①	250℃×16Hrs Rolling	28	21	14	5~38	27.5
②		ゲル化のため測定不能				
③		35.5	34	3	1~4	14
④		15	13	4	1~12	28.5
⑤		ゲル化のため測定不能				
⑥		34.5	33	3	1~24	16

2. 空気系掘削流体の研究

2.1 はじめに

本研究は，昭和53年度より新規テーマとして，とりあげられたものである。

空気系掘削方式による一般的特徴として，掘進率が早く，ビットの寿命が長く，逸泥による泥水掘削のような支障がなく，生産層への循環流体の浸入（インベージョン）が少い等の利点がある反面，圧縮空気のみ使用のストレートエアドリリングでは掘管のバイブレーションによるツールの破損の問題や，地層の崩壊や大量出水にはほとんど抵抗できないという弱点がある。

又，坑内で出水層に合うとカッティングが排出されずに，スラッジ状に固まり坑壁とドリルパイプに付着して空気の通過を遮り，掘削の続行が不可能になる等の欠点がある。

空気掘削流体の応用技術としては

(1) ミストドリリング

坑内に出水層がある場合に圧気中に界面活性剤を注入して坑底で発泡させ，カッティングを泡に付着させて坑井外に排出する工法

(2) フォームドリリング

軟弱な地層を掘削する場合，界面活性剤のほかに，ポリマー，塩類などを空気に混合して，坑壁を安定に保ちつつ，カッティングを泡に付着させて坑井外に排出する工法等がある。

以上のミストドリリング及びフォームドリリングを行えば，先に述べた空気系掘削における弱点や欠点の問題が解決されると思われる。

それには，その坑井条件に適応した発泡剤，潤滑剤，等の適切な添加剤を使用することが重要であり，又，流体としての機能は，掘削泥水に匹敵するものが要求されるので，掘削泥水を応用した空気系掘削流体の研究開発が必要とされた。

昭和53年度は，先ず発泡剤について調査を行い，APIに準拠して製作した発泡剤の試験装置を用いて，17種類のノニオン系，アニオン系及びノニオン，アニオン両性の発泡剤について，清水の場合，各発泡剤を0.15%，0.3%添加，10%NaCl溶液，5%KCl溶液については各発泡剤を0.75%添加した場合の揚水率，揚砂率等測定による発泡剤の選択試験を行った。

試験に用いた発泡剤の種類と主成分を下表に示す。

発 泡 剤	主 成 分	イオン性
SURFLO S8-375		
テルフォーマー1号	イミダゾリン型両性界面活性剤	両 性
	ポリオキシエチレンモノラウレート	イ オ ン
テルフォーマー2号	イミダゾリン型両性界面活性剤	両 性
	ポリオキシエチレン，ソルピタンモノラウレート	イ オ ン
花王エマール20C	ソジウムラウリルエーテルサルフェート	アニオン
東邦アルスコープTAP-30	ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート	アニオン
// LE-213	ラウリルアルコールエーテル硫酸塩	アニオン
ニューコール1703 SFD	ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート 30%水溶液	アニオン
ニューコール25:1305 SN (1 : 1)	ポリオキシエチレンモノラウレート	ノニオン
	ポリオキシエチレントリデシルエーテルサルフェートNa塩 30%水溶液	アニオン
ニューコール1305 SN	ポリオキシエチレントリデシルエーテルサルフェートNa塩 30%水溶液	アニオン
ニューコール 564H	ポリオキシエチレンノニールフェニールエーテル	ノニオン
ニューコール 65:271A (1 : 1)	ポリオキシエチレンモノステアレート	ノニオン
	アルキルジフェニールエーテルサルフェートNa塩 45%水溶液	アニオン
東邦アルスコープW-140	ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート	アニオン
// W-150	ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート	アニオン
テルフォーマー	イミダゾリン型両性界面活性剤	両 性
	ポリオキシエチレンソルピタンモノラウレート	イ オ ン
ペグノール ST-9	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	ノニオン
ニューコール 25	ポリオキシエチレンモノラウレート	ノニオン
F-10	アニオン非イオン配合品	両性イオン

清水に対する発泡剤の試験は，上記17種類の発泡剤について行った。

10% NaCl 溶液については清水に対し良好なもの、又はやや良好な結果を得た下記の11種類の発泡剤を用いた。

花王エマール 20C	アルスコープ LE-213
アルスコープ TAP-30	ニューコール 1305 SN
アルスコープ W-140	テル・フォーマー 1号
アルスコープ W-150	テル・フォーマー 2号
ニューコール 1703-SFD	ペグノール ST-9
テルフォーマー	

5% KCl 溶液については次の5種類の発泡剤について行った。

花王エマール 20C	ニューコール 564H
アルスコープ TAP-30	ニューコール 1305 SN
ニューコール 1703-SFD	

試験結果、清水に各発泡剤を0.15%、0.3%添加の場合、揚水量50%以上のものはアルスコープW-150、W-140、TAP-30及びエマール20Cの4種類に絞られた。

この4種類は揚水量及び揚砂量共に他の発泡剤に比較して抜群に優れている。

10% NaCl 溶液については、清水に対して良好であっても、必ずしもNaCl溶液の場合、良好とは言えない傾向を示し揚水率、揚砂率50%以上のものはアルスコープW-140、W-150、ニューコール1703-SFDの3種類であった。

5% KCl 溶液については発泡剤の選定がむずかしく、発泡剤がKCl溶液に溶解しにくく、清水、NaCl溶液に非常に良好であった(1.2位)発泡剤が白色沈澱が多いため測定できなかった。

5種類の発泡剤について試験したが揚水量50%以上のものはニューコール1703-SFD、564Hの2種類となり、揚水率、揚砂率共に減少している。

従って、清水及び食塩水は1種類の発泡剤の使用で可能であるが、KCl溶液については、他の発泡剤を考える必要があると思われた。

昭和54年度においては53年度行った試験結果及び新発泡剤の試験結果から次の数種類の発泡剤を選び出し、清水、10%NaCl溶液及び5%KCl溶液に溶解した試料について揚水試験を行った。

発 泡 剤	主 成 分	イオン性
アルスコープTW-200	ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート	アニオン
〃 TW-220	〃	〃
〃 W-150	〃	〃
TM-1166		
TM-1167		
TM-1168		
エマール 20C	ソシウムラウリルエーテルサルフェート	アニオン

さらに、泡の安定性を増加させるためにTel-polymer, XC-polymer 等種々のポリマー溶液を使用した場合についても試験を行った。

試験結果、清水及び10%NaCl溶液の場合は、アルスコープTW-200, アルスコープTW-220, アルスコープW-150は清水において80%(0.3%添加)以上、10%NaCl溶液においても80%(1.5%添加)以上の優れた揚水率を示した。

又、砂を混入した場合の揚水率の減少は、どの試料の場合にもみられなかった。

5%KCl溶液の場合は、5種類(アルスコープTW-200, アルスコープ220, TM-1166, TM-1168)について行った。(W-150は5%KCl溶液中に殆んど溶解しなかった。) 試験結果、TW-200, TW-220, TM-1167が比較的良好な結果を示した。

なお、ポリマー溶液を用いた場合、泡の安定性に関しては、非常に固い、安定した泡が得られ、揚砂率に関しても若干の向上がみられた。

この試験に用いた種々のポリマーのうちでは、Driscac, Tel-polymer, テルセローズが比較的良好な性質を示しているが、更にポリマーの適正な濃度等検討を加える必要があると思われた。

次に揚水試験の結果、比較的良好な5種類(アルスコープW-150, アルスコープTW-200, アルスコープTW-220, TM-1167, エマール20C)

について、恒温槽中で養生（ $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ）を行い、高温度下にさらされた場合、揚水効果にどのような変化を与えるかを検討した。

その結果、これらの試料についての高温度による耐熱限界は、養生後の状態、揚水試験結果等から判断すると、 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で熱による影響を受けることが判明した。

昭和55年度においては、比較的效果のある発泡剤5種と潤滑剤2種の潤滑性について検討を行った。

2.2 空気系掘削流体の潤滑性試験

昭和55年度は、先年度試験を行った発泡剤の中から、比較的效果のある発泡剤5種と、空気系掘削流体用潤滑剤2種を選定し、バロイド社製潤滑性測定装置を用いて、その潤滑性について試験を行った。

2.2.1 試験装置

バロイド社製 潤滑性測定装置

装置の原理

毎分60回転で回転している円筒形の金属リングに、接触面積が一定になるよう調整した金属ブロックを一定の力で押し当てる。そしてこの時に回転軸にかかる負荷を回転軸をドライブしているモーターの電流値として読みとり、潤滑係数とする。

2.2.2 試験方法

前記のテストブロックとテストリングの接触面を適当な粒度のコンパウンドで研磨する。次に、一試料カップに $300 \sim 350\text{ ml}$ の清水を採り 150 in-lb のトルクをかけ所定の方法で潤滑係数を測定する。

水の潤滑係数が $0.33 \sim 0.37$ になるように接触面を磨く。

試料の潤滑係数を測定する場合も所定の濃度の溶液を採り、同様な方法で測定する。

2.2.3 試験に使用した試料

(1) 発 泡 剤

アルスコープ TW-200 ポリオキシエチレン，アルキルエーテルサルフェート

アルスコープ TW-220 //

アルスコープ TW-150 //

TM-1167

エマール 20C

ソジウムラウリルエーテルサルフェート

上記の各発泡剤を清水に0.15%, 0.30%添加した場合の発泡剤の性質を第2.2-1表に示す。

第2.2-1表 発泡剤の性質

発 泡 剤	揚水率 (%)		揚砂率 (%)		表面張力 (dyne/cm)		pH	
	0.15%	0.30%	0.15%	0.30%	0.15%	0.30%	0.15%	0.30%
アルスコープ TW-200	73.1	80.4	50	74	30.2	28.2	7.5	7.5
アルスコープ TW-220	70.4	81.9	50	72	28.2	29.4	7.7	7.7
アルスコープ W-150	74.8	82.1	67	74	27.3	26.4	7.4	7.2
TM-1167	58.1	74.0	35	49	28.8	27.8	7.3	7.1
エマール 20C	70.6	76.7	53	68	32.0	33.9	6.8	7.0

(2) 潤 滑 剤

3-85 ポリオキシエチレンソルビタン

1533 ポリオキシエチレンキャスターオイル

2.2.4 試験結果

上記試料7種の0.15%水溶液と0.30%水溶液を作り、室温にて潤滑係数を測定した。

第2.2-2表 潤滑係数

試 料 \ 濃 度	0.15%	0.30%
アルスコープ TW-200	0.12	0.115
アルスコープ TW-220	0.11	0.11
アルスコープ W-150	0.095	0.095
TM-1167	0.095	0.095
エマール 20C	0.11	0.11
3-85	0.12	0.12
1533	0.11	0.11

2.2.5 試験結果の考察

空気系の掘削流体の坑内での流速は、一般の水等を使用した泥水と比較して速いのが通例である。

したがって掘管等の摩耗もかなりはげしいと思われる。この摩耗現象を少しでも防ぐためには、使用する流体に潤滑性を与えることが望ましい。

そこで、前年度までに選出した発泡剤5種類と潤滑剤2種類について潤滑係数を測定した。

その結果、発泡剤5種とも0.15%溶液で0.095～0.12と非常に優れた潤滑係数を示した。0.30%溶液の場合でも0.15%溶液と殆んど同程度の大きさの数値であった。

この結果からみる限りにおいては、この溶液にさらに潤滑性を与えるために、新たに潤滑剤を加える必要はないように思われる。

しかし今回は、清水溶液の場合について行ったのみであるので、他の塩類が混入した場合のフィルムの強さ等については、更にくわしい検討が必要と思われる。

3-85, 1533, 2種の潤滑剤の機能試験も同時に行ったが、両者とも0.12 0.11という非常に優れた値を示した。

上記の潤滑係数をみても、その数値が0.095～0.12という非常に小さい値であり、7種の試料の潤滑係数は非常に優れている。

しかし、実際の坑井の場合、潤滑剤のほかに地層から侵入してくる腐食性のガスに対する処理剤等他の目的をもった界面活性剤の検討が必要になってくると思われる。

3. 逸泥防止法の研究

3.1 はじめに

昨年度までは、各種逸泥防止材の単品の防止機能および防止材を、高温度養生した後の防止機能の変化について検討した。

単品の防止機能は、長い繊維状の材料あるいは、比較的かたく、ある程度の大きさをもった粒状のものが良好な結果を示した。

高温度養生を行った後の機能は、植物性の材料は、200℃程度から変質を起し始めたのに対し、鉱物質材料は350℃でも安定であった。

そこで、今年度は、数種の防止材の中から、2種又は4種を併用した場合の試料7種類を作り、併用することによる逸泥防止機能向上に関する試験を行った。

3.2 試験方法

(1) 「逸泥防止材評価試験装置」を用いた、スタチックスロット法。

(操作法については、昭和53年度成果報告書参照)。

(2) 逸泥防止材混入スラリーの調整および防止機能試験

25ccペントナイト懸濁液に試験を行う防止材を所定量混入し、よく懸濁させる。この懸濁液3,500mlを採り、上記の試験装置内に入れる。所定の方法で圧力をかけ、スロットから流れ出る懸濁液の量を測定した。又、シールが破れた場合の圧力も記録した。

3.3 試験に用いた逸泥防止材の種類と組み合わせ

第3-1表 逸泥防止材の種類

材 料	成 分	形 状	大 き さ (約)
テルストップ(G)	綿 の 実	粒状 若干の繊維	16～5 Mesh
テルプラグ (M)	くるみの殻	粒 状	10～100
テルファイバー	さとうきびの細片	繊 維 状	10～100
テルマイカ (C)	雲 母	鱗 片 状	10～100
テルシール	ひ る 石	粉 状	20～100

第 3 - 2 表 逸泥防止材の組み合わせ

混入量 (単位) No.					混 入 量 合 量 g / 100 ml			
	重 量 比							
1	テルストップ(G)		テルマイカ(C)		1.	2.	3.	4.
	1	1						
2	テルストップ(G)		テルプラグ(M)		1.	2.	3.	4.
	1	2						
3	テルファイバー		テルマイカ(C)		1.	2.	3.	4.
	1	1						
4	テルファイバー		テルシール		2.	4.		
	1	2						
5	テルファイバー		テルプラグ(M)		1.	2.	3.	4.
	1	2						
6	テルファイバー		テルストップ(G)		1.	2.	3.	4.
	1	1						
7	テル	テル	テル	テル	1.	2.	3.	4.
	ファイバー	ストップ(G)	プラグ(M)	マイカ(C)				
	1	1	2	1				

3.4 試験結果

スタチックスロット法による試験結果を別表に示す。(第3-3表~第3-9表)

表の各数値について説明すると、各材料の混入量については、25 c p ベントナイト懸濁液 100 ml に対する含量と単品の重量を示す。

SLOT-1, SLOT-2, SLOT-3, SLOT-4, は各スロットの開口部の幅を示し、各々 1 mm, 2 mm, 3 mm, 4 mm である。

例 1.

0 psi 50 ml
100 200
1,000 400
10 Min ok

例 2.

0 psi 100 ml
100 800
300 fail

例1の場合の「0 psi 50 ml」とは、試験しようとするスラリーを試験器内に入れ、圧力をかけない状態で、その時使用しているスロットを通して流れ出たスラリーが50 mlであったことを示す。

これに窒素ガスで100 psi の圧力を加えると150 mlが流出し、合計200 mlが流れ出た「100 psi 200 ml」。

さらに、1,000 psi まで上昇させ、10 分間そのままの圧力を保持したところ、流出した逸泥量の合計は400 mlであったことを示す。

すなわち、差圧が1,000 psi の状態で、このスロットでは十分な逸泥防止効果が得られたことを証明している。

例2については、圧力をかけない状態では100 ml、100 psi では800 mlの逸泥をおこし、徐々に圧力を増大させていったところ、300 psi になった時にスロットをふさいでいた逸泥防止材の壁が破れ、このスロットでは、300 psi までしか効果がなかったことを示す。

今回の試験では、通常よく使用される材料5 種を選び、2 種の組み合わせを6 試料、4 種の組み合わせを1 試料を作り、ベントナイトスラリーに対して、それぞれの試料を1 g ~ 4 g / 100 mlベントナイトスラリー混入し、スロットテストによる、逸泥防止機能についての試験を行った。

第 3 - 3 表 テルストップ (G) とテルマイカ (C) の組み合わせ

併用した 材 料	テルストップ(G)	テルマイカ(C)	テルストップ(G)	テルマイカ(C)	テルストップ(G)	テルマイカ (C)	テルストップ(G)	テルマイカ(C)
合計混入量 (g/100ml)	1		2		3		4	
(g/100ml)	0.5	0.5	1.0	1.0	1.5	1.5	2.0	2.0
SLOT-1	0psi 100 1,000 10Min	0ml 50 250 OK						
SLOT-2	0psi 100 1,000 10Min	0ml 100 150 OK	0psi 100 1,000 10Min	0ml 100 300 OK	0psi 100 1,000 10Min	0ml 150 250 OK	0psi 100 1,000 10Min	0ml 100 200 OK
SLOT-3	0psi 100 200	50ml 500 fail	0psi 100 150	0ml 100 fail	0psi 100 700	50ml 150 fail	0psi 100 600	50ml 150 fail
SLOT-4								

第 3 - 4 表 テルストッブ (G) とテルブラグ (M) の組み合せ

併用した材料	テルストッブ(G)	テルブラグ(M)	テルストッブ(G)	テルブラグ(M)	テルストッブ(G)	テルブラグ(M)	テルストッブ(G)	テルブラグ(M)
合計混入量 (g/100mℓ)	1		2		3		4	
単品混入量 (g/100mℓ)	0.33	0.67	0.67	1.33	1.0	2.0	1.33	2.67
SLOT-1	0 psi 100 1,000 10Min	0 mℓ 50 50 OK						
SLOT-2	0 psi 100 1,000 10 Min	50 mℓ 200 400 OK	0 psi 100 1,000 10 Min	0 mℓ 50 50 OK				
SLOT-3	0 psi 100 300	100 mℓ 800 fail	0 psi 100 1,000 10 Min	50 mℓ 100 100 OK	0 psi 100 1,000 10 Min	0 mℓ 50 200 OK	0 psi 1,000 10 Min	0 mℓ 100 OK
SLOT-4			0 psj 50	200 mℓ fail	0 psi 100 500	100 mℓ 200 fail	0 psi 100 600	0 mℓ 300 fail

第3-5表

テルファイバーとテルマイカ(C)の組み合わせ

併用した材料	テルファイバー	テルマイカ(C)	テルファイバー	テルマイカ(C)	テルファイバー	テルマイカ(C)	テルファイバー	テルマイカ(C)
合計混入量 (g/100ml)	1		2		3		4	
単品混入量 (g/100ml)	0.5	0.5	1.0	1.0	1.5	1.5	2.0	2.0
SLOT-1	0 psi	0 ml	0 psi	0 ml	0 psi	0 ml	0 psi	0 ml
	100	300	100	0	100	0	100	0
	300	fail	1,000	1,900	1,000	100	1,000	100
			10 Min	OK	10 Min	OK	10 Min	OK
SLOT-2			0 psi	0 ml	0 psi	0 ml	0 psi	0 ml
			100	1,900	100	600	100	200
			200	fail	400	fail	400	fail
SLOT-3								
SLOT-4								

第 3 - 6 表 テルファイバーとテルシールの組み合わせ

併用した材料	テルファイバー	テルシール	テルファイバー	テルシール				
合計混入量 (g/100ml)	2		4					
単品混入量 (g/100ml)	0.67	1.33	1.33	2.67				
S L O T - 1	0 psi	0 ml	0 psi	0 ml				
	100	400	100	400				
	1,000	1,500	1,000	1,100				
	10 Min	OK	10 Min	OK				
S L O T - 2	0 psi	0 ml	0 psi	0 ml				
	50	fail	100	900				
			200	fail				
S L O T - 3								
S L O T - 4								

第3-7表 テルファイバーとテルプラグ(M)の組み合わせ

併用した材料	テルファイバー	テルプラグ (M)	テルファイバー	テルプラグ (M)	テルファイバー	テルプラグ (M)	テルファイバー	テルプラグ (M)
合計混入量 (g/100ml)	1		2		3		4	
単品混入量 (g/100ml)	0.34	0.66	0.66	1.34	1.0	2.0	1.3	2.7
SLOT-1	0 psi 100 1,000 10 Min	0 ml 50 700 O K	1,000 psi 10 Min	500 ml O K				
SLOT-2	0 psi 100 1,000 10 Min	0 100 1,300 O K	0 psi 100 1,000 10 Min	0 ml 100 800 O K				
SLOT-3	0 psi 100 1,000 2 Min	50 ml 800 fail	0 psi 100 1,000 10 Min	50 ml 500 1,300 O K	0 psi 100 1,000 10 Min	50 ml 250 750 O K	0 psi 100 1,000 10 Min	0 ml 250 700 O K
SLOT-4					0 psi 100	100 ml fail	0 psi 100	0 ml fail

第3-8表 テルファイバーとテルストップ(G)の組み合わせ

併用した材料	テルファイバー	テルストップ (G)	テルファイバー	テルストップ (G)	テルファイバー	テルストップ (G)	テルファイバー	テルストップ (G)
合計混入量 (g/100ml)	1		2		3		4	
単品混入量 (g/100ml)	0.5	0.5	1.0	1.0	1.5	1.5	2.0	2.0
SLOT-1	0 psi 100 1,000 10Min	0 ml 1,500 1,800 O K	1,000 psi 10Min O K					
SLOT-2	0 psi 100 700	100 ml 700 fail	0 psi 100 700	100 ml 700 fail	0 psi 100 1,000 10 Min	100 ml 550 650 O K		
SLOT-3					0 psi 100 1,000 10 Min	200 ml 750 1,000 O K	0 psi 100 1,000 10 Min	100 ml 500 1,700 O K
SLOT-4					0 psi 100 550	200 ml 1,000 fail	0 psi 100 800	100 ml 800 fail

第3-9表 テルファイバー，テルストップ(G)，テルプラグ(M)とテルマイカ(C)の組み合わせ

併用した材料	テル ファイバー	テル ストップ (G)	テル プラグ (M)	テル マイカ (C)	テル ファイバー	テルスト ップ (G)	テル プラグ (M)	テル マイカ (C)	テル ファイバー	テル ストップ (G)	テル プラグ (M)	テル マイカ (C)	テル ファイバー	テルス トップ (G)	テル プラグ (M)	テル マイカ (C)
合計混入量 (g/100ml)	1				2				3				4			
単品混入量 (g/100ml)	0.2	0.2	0.4	0.2	0.4	0.4	0.8	0.4	0.6	0.6	1.2	0.6	0.8	0.8	1.6	0.8
SLOT-1	0 psi 0 ml 100 50 1,000 150 10 Min O K															
SLOT-2	0 psi 50 ml 100 200 1,000 700 10 Min O K				0 psi 0 ml 100 100 1,000 200 10 Min O K				0 psi 0 ml 100 0 1,000 300 10 Min O K							
SLOT-3	0 psi 50 ml 100 500 150 fail				0 psi 50 ml 100 150 1,000 1,400 10 Min O K				0 50 ml 100 100 1,000 500 10 Min O K				0 psi 50 ml 100 150 1,000 300 10 Min O K			
SLOT-4					0 psi 100 ml 50 fail				0 psi 50 100 500 350 fail				0 psi 50 ml 100 250 700 fail			

3.5. 考 察

テルストップ(G)とテルマイカ(C)の組み合わせの場合(第3-3表), テルストップは粒状と繊維状であるのに対して, テルマイカは鱗片状であり, かさは非常に大きい。外力に対してはテルストップ(G)にくらべてかなり弱い。その結果, 前年度までの単品の試験結果と比較検討すると, 今回のようなスロットテストの場合には, 併用したスラリーの逸泥防止効果はテルストップ(G)の性質が大きく現われ, テルマイカ(C)の効果は現象としては小さくしか現われなかった。

SLOT-2の場合には, 混入量が1g/100mlでも1,000psi, 10分間テストで十分な効果を示した。しかし, SLOT-3にスロットを大きくすると混入量を4g/100mlに増加させても600~700psiの力にしか耐えられなかった。

テルストップ(G)とテルプラグ(M)の併用(第3-4表)の場合は両者とも粒状でしかも比較的固い性質を持っているので, スロットテストの場合, 効果的であると考えられる。混入量1%の時はSLOT-2で, 1,000psi, 10分OKであり混入量を多くするにつれて, 防止効果も増大する。

併用した両者とも比較的外力に対して強い性質を持っているので, その相乗効果も期待でき, 4%混入スラリーの場合SLOT-3の場合でも全逸泥量が100mlであり, 非常にすぐれた防止効果を示した。

テルファイバーとテルマイカ(C)(第3-5表)は両者共かさが大きく, やわらかい繊維状あるいは鱗片状である。逸泥層に多量に入りこんでプラグする特長を持っている。例えば, SLOT-1の場合のように, 比較的外力の小さい100psiの圧力の時には完全にプラグする。SLOT-2の場合0psiの時にはシールが完全であるが, 100psiになるとかなりの逸泥量を示し圧力が200~400psiの比較的小さい力でも破れてしまった。

混入量が4%と増加しても100psiでの逸泥量は減少するが(SLOT-2), 強さは増大するということとはなかった。

テルファイバーと, テルマイカ(C)を用いたスロットテストの場合には, プラグをしている防止材の量に対して大きな外力がかかりすぎて, この試験に関する限りでは大きな成果は得られなかった。

テルファイバーとテルシール(第3-6表)の組み合わせの場合もテルファイバーとテルマイカの組み合わせとは類似した傾向を示し, スロットテストの場合には, 防止材の混

入量を増加しても結果の向上は得られなかった。

テルファイバーとテルプラグ(M) (第3-7表) の組み合わせの場合は重量比でテルファイバー1に対してテルプラグ2の割合で混入した。

この組み合わせのように固い材料 (テルプラグ) と、長い繊維質 (テルファイバー) を併用すると、スロットテストの場合、非常に効果的である。適当な大きさの固いテルプラグがスロットをふさぎ、その上を繊維質の材料で完全にシールする状態になるので、外力に対しても強く、又逸泥量も少なくなる。

このような組み合わせで試験を行なうことにより、それぞれの材料の短所を補ない、単品の場合より、より効果を上げることができる。

例えば、テルプラグのみではSLOT-2までしか完全なシールを行なうことはできないが、併用することによりSLOT-3でも完全に逸泥を止める (1,000 psi, 10 Min OK) ことができ、相乗的な効果が観察された。

テルファイバーとテルストップ(G) (第3-8表) の組み合わせについてはこの場合も比較的固い材料 (テルストップ(G)) と繊維質の材料を併用したので、かなりすぐれた成績を得ることができた。3g/100mlの混入量の場合、SLOT-4で550 psi, 4g/100mlの時SLOT-4で200 psiまでプラグすることができ、良好な結果を示した。

第3-9表に4種の材料の併用の結果を示した。

4種の材料の割合は表に示した通りで、テルプラグのみ他の材料の2倍とした。

これらの材料は、固いもの (テルストップ(G), テルプラグ(M), 鱗片状 (テルマイカ(C)) と繊維状 (テルファイバー) のものと3種の性質を持っており、このテストの中では非常にすぐれた逸泥防止効果を示した。

3g/100ml混入時SLOT-3で1,000 psi 10分 OK, SLOT-4でも350 psi までOK, さらに混入量を4g/100mlにするとSLOT-4で700 psi の圧力までプラグできる性質を持っていた。

3.6 まとめ

逸泥防止方法の研究は、APIに準拠した「逸泥防止材評価試験装置」を用いて下記の3通りの方法で試験を行った。

- ① 逸泥防止材単品の防止機能試験
- ② 逸泥防止材を高温度養生した後の防止機能試験

③ 逸泥防止材を2種又は4種組み合せた場合の防止機能試験

①では、種々の防止材を単品で使用した時の、各々の防止機能について試料1g～4g/100mlベントナイト懸濁液で検討した。

その結果、テルファイバー、テルストップおよびテルプラグ等の比較的長い繊維を持っているものや、ある程度の大きさを持ちかたい粒状の材料が優れた機能を示した。

テルシールやテルマイカが良好な成績を得られなかった理由としては、この試験装置のスロット、マーブルおよびB. Bショットテストの3通りの方法に共通していえることは、想定する逸泥層の厚さが非常にうすいことである。従って、スロット、マーブルおよびB. Bショットの上に形成される防止材のシール層が外力に対して弱いと思われる。これに対し、テルファイバー、テルストップおよびテルプラグがテルシール等より好結果を得られたのは、例えば、テルファイバーの場合、長い繊維で緻密な網目構造のしかも外力に対して強いシールを作ることができるためである。またテルプラグやテルストップのようなかたい粒状の材料は、逸泥層を効果的にプラグする能力を持っているためであると思われる。

②では逸泥防止材をオートクレーブで高温養生(150℃～350℃)した時の性状の変化および機能の変化について検討した。その結果、植物性の材料(テルストップ、テルプラグ、テルファイバー)は200℃(16時間養生)以上の温度になると、徐々に炭化が進む傾向がみられ、見掛けの体積が減少し、防止機能が劣化した。

特にテルファイバー(さとうきびの細片)は、この中では最も弱く、200℃で完全に炭化してしまった。また、テルストップは綿の実についている細い繊維の部分が先ず炭化し、「実」の部分だけになる。350℃の高温になると、テルストップの「実」も炭化し、粉々になった。

植物系のうち、最も熱に強いと思われるテルプラグもこの温度にさらされると、炭化をおこし、粒の大きさがやや小さくなってきた。このような高温による性状変化に伴い、逸泥防止効果の劣化も養生温度の上昇とともに進行した。養生温度200℃になると、これらの植物系のすべての材料は、どの試験法においても、1,000psiを維持できるものはなかった。

これに対して、テルマイカ(雲母)とテルシール(ひる石)の鉱物質の材料は、350℃、16時間養生した後も、見掛けの状態は殆んど変化をおこさなかった。

③の材料を組み合せた場合の効果については、3.5項を参照されたい。

上記 3 項目について試験を行ってきた。この一連の試験において、ある程度の逸泥防止効果はみられた。

今後現場で応用する場合には、逸泥層の性状、状態等をよく理解して、実状に対応した方法、材料を用いる必要がある。

4. 廃泥処理技術の開発

4.1 はじめに

今年度は、実験用低濃度廃泥処理装置について昨年度の実験結果より、高分子凝集剤混合槽の攪拌機能力の強化、塩化第二鉄濃度記録計新設、それに伴う配管関係等の改良を行った。

次に地熱井（小安地区）の開坑から掘止までに発生する一連の廃泥水を採取し、改良を加えた低濃度廃泥水処理装置とスラッジの連続固化処理装置を用いて、これを連続的に処理したとき、装置がその機能を十分に発揮できるか、廃泥水性状の変化に対する応答性（追従性）及び排水、スラッジの固化に関する総合実験を行い、所期の目的を達した。

なお、実機を製作する場合の問題点について検討を行った。

4.2 実験用廃泥処理装置の地熱井廃泥水による実験

4.2.1 実験計画

廃泥水の採取	10月15日，27日，29日，11月4日
実験場整地	10月14日～17日
装置搬入組立	10月20日～22日
計器類及び流量のチェック	11月10日～13日
試 運 転	11月14日
デハイドレーター 取付予備実験	11月17日
本 実 験	11月18日～20日
試料の分析，結果の検討	11月27日～12月13日

4.2.2 廃泥水の採取及び予備テスト

(1) 廃泥水の採取

a. 場 所

秋田県小安地区上の岱地熱井

b. 採取方法

ピットから逐次汲上げられた廃泥水が角タンクに採集されており，経時的に4回に渡り，次のような方法でこれを採取して運搬した。

水中ポンプを角タンクの内部（底部）にセットし，トラックに積んだ空ドラ

ム缶に1回につき20本ずつ充填した。

(2) 予備テスト

a. 廃泥水の性質

第4.2-1表に分析値を示す。

b. 処理剤添加量

第4.2-1表の分析結果からみて、これら4グループの廃泥水とも希釈せずにそのまま処理することにする。

a. でのサンプルを使用して凝集試験を行って第4.2-2表に示す最適な凝集剤の量を得た。

しかし、各グループの廃泥水とも20ドラムずつあり、採取時に角タンクを混合しないで充填しているので、同一グループであっても各ドラムとも性質が全く同じとは考えられず、性質中特に濃度が不均一であると推察される。従って第4.2-2表のデータは一応の目安と考えた。

第4.2-1表 廃泥水の性質

サンプルグループ		1	2	3	4	備考
採取月日		10.15	10.27	10.29	11.4	
採取深度		250m { 300m	580m { 640m	640m { 700m	800m { 1000m	
泥	P H	12.2	12.0	12.9	12.6	JISK0102 ガラス電極法
	固型分(W/V%)	4.5	1.3	5.6	4.6	// 蒸発残分
	比重	1.02	1.00	1.04	1.03	APIRP13B
	F V (500/500) (sec)	20	19	21	20	// ファンネル粘度
	M B C (ml/ml)	1.8	0.3	0.5	1.1	// メチレンブルー吸着量
	F c V (ml/100ml)	24	11	3	44	滴定法 泥水100mlを凝集させるに必要な1%FeCl ₃ 量
	コロイド電荷(meq/l)	28.9	4.7	9.7	27.0	コロイド滴定法 泥水中の負コロイド荷電量
	油水分(O/W)(V%)	微量/98	1/98	1/97	1/97	APIRP13B 油水分比
	P m (ml)	2.4	1.6	14.5	4.9	// 泥水のフェノールフタレイン変色時のN/50H ₂ SO ₄ 所要量
	C O D (ppm)	1510	430	1300	2080	JISK0102 化学的酸素要求量
汚水	P f (ml)	0.6	0.5	2.9	1.4	APIRP13B 汚水のフェノールフタレイン変色時のN/50H ₂ SO ₄ 所要量
	M f (ml)	2.2	1.2	3.4	2.5	// // メチルオレンジ //
	C O D (ppm)	310	133	24	325	JISK0102 化学的酸素要求量
	T O C (ppm)	690	180	27	480	全有機炭素
	N a C l (ppm)	162	65	52	56	APIRP13B 汚水中のNaCl
	C a ++ (ppm)	235	41	286	78	原子吸光法 // C a
	M g ++ (ppm)	0.2	0.2	0.0	0.2	// // M g
	着色(%)	9.0	35.3	74.0	0.2	分光光度計法 波長 350nmの透過率
固型分	強熱減量(W/W%)	18.4	17.8	14.5	18.0	JISK0067 800℃, 2時間加熱後の減量

第 4.2-2 表 処理剤最適添加量

サンプル グループ	MF-50		消石灰		※ MP-1
	添加量	P H	添加量	P H	添加量
1	0.6 V%	9.0	0.1 W/V%	11.4	25 V%
2	0.3	8.0	0.06	11.1	15
3	2.2	8.0	0.3	11.0	20
4	0.8	9.0	0.1	11.2	18

※ 0.2 W/V% 溶液

4.2.3 実験結果

(1) 実験要領

予備テストの結果をふまえ、第 4 槽の設定 P H を 11.5 に統一し、第 2 槽の設定 P H を次のように変えて、各グループの廃泥水を毎時 1 m³ の速度で深度順に連続的に処理した。

A シリーズ

昭和 54 年度の実験値と同様 (P H 6.0)

B シリーズ

予備テストの結果では P H 8.0 で処理可能であるが、安全率を考慮して P H 7.0 とした。

C シリーズ

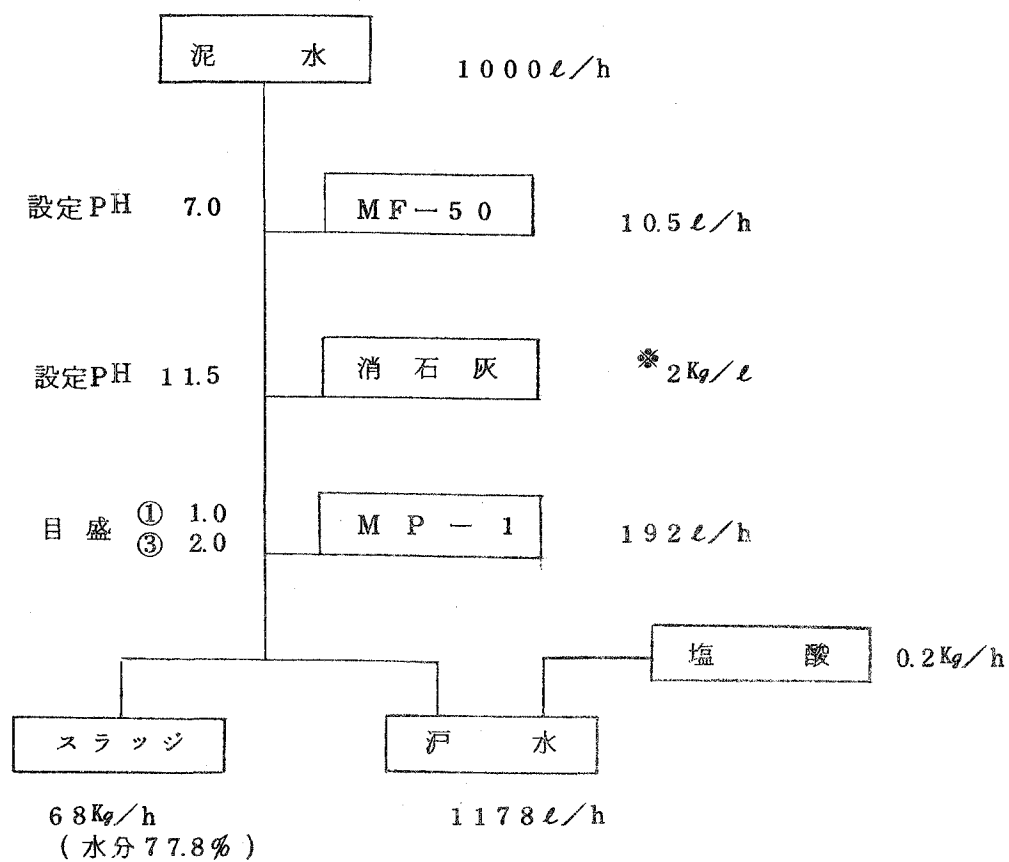
P H 設定をグループ毎に変えた。グループ 1 と 4 は B シリーズと同じ理由で P H 8.0 とし、グループ 2 は MF-50 の増量による効果がみられたため、P H 5.0 に設定した。

グループ 3 は「FeV₃」と小さく、前処理剤を殆んど必要としないことを示しているため MF-50 と消石灰を加えないで処理した。

(2) 実験結果

第 4.2-3 表, 第 4.2-4 表, 参照

実 験 例



※ 計算による推定値

物 質 収 支

	容 量 基 準		重 量 基 準	
原 泥	1000ℓ/h	ℓ/h	32.8Kg/h	Kg/h
MF-50	10.5		5.5	
消石灰	※ 0.7		※ 1.9	
MP-1	192		0.4	
戸 水		1178		
スラッジ		68		37.5
合 計	1203ℓ/h	1241ℓ/h	40.6Kg/h	37.5Kg/h

第4.2-3表 収 支

サンプルグループ		1		2		3		4	
		容 量	固 型 分	容 量	固 型 分	容 量	固 型 分	容 量	固 型 分
A シリ ーズ	原 泥	9 1 0 ℓ	4 6.6 Kg						
	M F - 5 0	1 2.4	6.5	9 1 0 ℓ	8.4 Kg	1 2 4 0 ℓ	4 9.4 Kg	1 0 0 0 ℓ	3 6.0 Kg
	消 石 灰	(0.7)	(2.0)	(0.4)	(1.3)	(1.4)	(4.0)	(0.8)	(2.2)
	M P - 1	2 3 3	0.5	1 1 9	0.2	2 3 7	0.5	2 1 3	0.4
	(A) 小 計	1 1 5 6.1	5 3.6	1 0 3 5.9	1 3.3	1 4 9 4.8	6 2.5	1 2 3 1.4	4 7.8
	戸 水	9 2 5	—	—	—	1 3 7 5	—	—	—
	ケ	7 2	5 9.8	2 0	1 1.9	5 5.6	4 8.8	7 5.6	4 6.4
	(B) 小 計	9 9 7	5 9.8	—	1 1.9	1 4 3 0.6	4 8.8	—	4 6.4
B シリ ーズ	(B) / (A)	0.8 6	1.1 2	—	0.8 9	0.9 6	0.7 8	—	0.9 7
	原 泥	1 0 0 0 ℓ	4 6.5 Kg	9 2 0 ℓ	1 0.1 Kg	1 0 0 0 ℓ	3 5.9 Kg	1 0 0 0 ℓ	3 2.8 Kg
	M F - 5 0	9.8	5.1	5.1	2.7	1 3.6	7.1	1 0.5	5.5
	消 石 灰	(0.6)	(1.8)	(0.3)	(0.9)	(1)	(2.8)	(0.7)	(1.9)
	M P - 1	2 5 4	0.5	1 9 0	0.4	2 1 0	0.4	1 9 2	0.4
	(A) 小 計	1 2 6 4.4	5 3.9	1 1 1 5.4	1 4.1	1 2 2 4.6	4 6.2	1 2 0 3.2	4 0.6
	戸 水	—	—	—	—	9 8.9	—	1 1 7 8	—
	ケ	6 6.4	5 3.8	2 0.4	1 1.5	6 9.6	6 9.6	6 7.6	3 7.5
C シリ ーズ	(B) 小 計	—	5 3.8	—	1 1.5	1 0 5 8.6	6 9.6	1 2 4 5.6	3 7.5
	(B) / (A)	—	1.0 0	—	0.8 2	0.8 6	1.5 1	1.0 4	0.9 2
	原 泥	1 0 0 0 ℓ	2 7.5 Kg	1 0 0 0 ℓ	1 0.0 Kg	1 0 0 0 ℓ	1 1 2.2 Kg	1 0 0 0 ℓ	1 0 3.2 Kg
	M F - 5 0	6.8	3.6	6.6	3.5	0	0	2 7.2	1 4.3
	消 石 灰	(0.5)	(1.5)	(0.6)	(1.6)	0	0	(0.6)	(1.6)
	M P - 1	2 0 2.4	0.4	1 5 7	0.3	2 0 1	0.4	1 7 9	0.4
	(A) 小 計	1 2 0 9.7	3 3.0	1 1 6 4.2	1 5.4	1 2 0 1	1 1 2.6	1 2 0 6.8	1 1 9.5
	戸 水	1 1 7 4	—	1 1 9 4	—	9 2 7	—	8 3 9	—
C シリ ーズ	ケ	5 8.4	4 1.8	2 3.6	1 1.5	7 8.4	8 8.7	1 1 7.8	1 2 2.5
	(B) 小 計	1 2 3 2.4	4 1.8	1.2 1 7.6	1 1.5	1 0 0 5.4	8 8.7	9 5 6.8	1 2 2.5
	(B) / (A)	1.0 2	1.2 7	1.0 5	0.7 5	0.8 4	0.7 9	0.7 9	1.0 3

〔注1〕()内の消石灰量は予備テストのデーターに基づき計算値を表わした。
 〔注2〕 戸水及びケークは毎分当りの計量値から計算した。

第4.2-4表 実 験 結 果

実験シリーズ			A				B				C			
サンプルグループ			1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
原 泥	水	濃 度	5.1	0.9	4.0	3.6	4.7	1.1	3.6	3.3	2.8	1.0	11.2	10.3
反 応	PH	W/V %	6.0	6.0	6.0	6.0	7.0	7.0	7.0	7.0	8.0	5.0	—	8.0
		第2槽	6.5	6.3	5.9	5.7	7.4	7.3	7.2	6.7	8.2	5.6	—	7.6
		定	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	—	11.5
		サンプル	11.0	11.2	11.8	12.0	12.1	11.1	11.2	10.9	11.2	11.5	—	11.0
コロイド電荷	原 泥	meq/L	28.7	7.7	11.8	28.8	22.8	9.4	12.6	18.1	21.6	5.7	13.3	23.6
	第2槽	"	23.6	8.5	11.0	23.6	20.0	10.7	9.8	19.1	19.6	8.1	—	18.8
	第4槽	"	20.0	7.6	9.4	18.6	19.6	9.8	13.4	16.0	19.2	7.5	—	19.4
戸 (中和物)	PH		6.7	6.6	6.7	6.5	6.8	6.5	7.6	6.9	6.9	6.5	7.0	6.8
	着色色	%	93.9	93.8	95.4	85.4	90.9	89.1	93.6	74.7	80.1	90.8	78.7	76.5
	SS	ppm	53	45	51	86	82	36	158	52	63	31	419	141
	COD	"	10	26	27	64	26	47	31	62	46	41	52	82
	TOC	"	22	28	61	54	60	44	17	30	31	36	37	18
	水分	%	66.8	76.3	64.9	75.5	67.6	77.4	60.0	77.8	71.4	80.6	54.8	58.4

固 化 : ケークに対し { テルクリートB 10W%
HP-1 1W/% (一時中断)

4.2.4 考察及びまとめ

(1) 考 察

- a. 予備テストの結果、 PH 設定値を固定して連続的に処理するとすれば、第2槽（塩化第二鉄安定槽）の PH を8.0以下に又4槽（消石灰安定槽）の PH を11.0以上にしなければならない。

そこでAシリーズでは昭和54年度と同様の PH 設定値（第2槽 PH 6.0，第4槽 PH 11.5）で実験し，Bシリーズでは予備テストで得た必要量に安全性を加味して，第2槽の設定 PH を7.0にした。Cシリーズではサンプルのグループ毎に設定値を変えることゝグループ3の泥水の場合はMF-50と消石灰を加えないでMP-1だけで処理した。

その結果凝集性は第2槽の PH が低い方が良い傾向を示した。前処理剤の入らないもの（C-3）は一見凝集したときのフロックが大きくて良さそうであったが，脱水機にかゝると脱水性が悪く，汙水の汚れもひどくなった。

希薄泥水の場合は第2槽の設定 PH を下げることによって濃縮分離法をとらずに処理することが可能であった。

汙水の性質は第2槽の設定 PH が低い程良好な傾向にあり，特に着色とCODに顕著に表れている。

- b. 今回はツインクロスフィルターTSTH-05型で脱水を行った結果，ケーキの性状及び含水分は従来のシングルタイプでの値に比較して極めて良好であった。

- c. ケーキ水分は設定 PH による差よりも，泥水濃度の差によって左右され，高濃度の差によって左右され，高濃度になるほどケーキ水分が少くなる傾向を示した。

- d. 55年度改良による結果の検討

昭和54年度の実験で第5槽（高分子凝集剤混合槽）の攪拌機的能力が小さくMP-1が均一に混合しないで，フロックの性状が悪かったり，移送しきれずに溢れることがあった。

これを改善するため能力の大きなものに変えたところ，威力を発揮しトラブルは解決された。

又，フレッシュマッドにおいて廃泥処理を行う際に必要とするMF-50

(塩化第二鉄)の量とMP-1(高分子凝集剤)の量に相間関係が成り立つことが実験の結果判明したので、この結果を応用するため塩化第二鉄のポンプの動きの記録計を導入し現場泥水の廃泥処理実験に使用した。

その結果、記録しようとするMF-50用のポンプの動きが非常に早く、この動きを検出して記録し、これをMP-1ポンプの動きに連動させても好結果は得られなかった。

従ってMF-50の混入量を正確に検出し、その量に応じてMP-1のポンプを連動させる方法が望ましい。

e. デハイドレーター通過後のケーキ水分が減少した場合スラッジ連続固化装置のケーキ貯槽にケーキを貯えて運転したら、棚をつくってケーキが出口に詰まり供給できなくなった。

一度詰まってしまうと入力によってケーキを出口より落してもデハイドレーターから繰出し量には勝てず、結局貯槽が空になるまでデハイドレーター迄の部分を止めなければならなかった。

貯槽を一旦空にしてから脱水槽と同時に運転を再開すると、ケーキは貯槽に詰まることなくスムーズに流れた。

f. 固化剤は当初テルクリートBを20W%とHP-1を1W%を加えたが、ケーキ水分が少いために、テルクリートBを10W%に減らした。

なお、MF-50は必要がないと認め添加しなかった。

ケーキ水分が少い時に固化機攪拌部での流れは順調であり一時HP-1の使用を中止したが、装置内部への張付は認められなかった。

従ってケーキ水分の少い時は、固化スラッジが直ちに雨水や水に触れる恐れがなければ、必ずしもHP-1の使用は必要でないことが判った。

3日後の固化処理物と未処理のものを水に浸漬してみたところ、未処理のものは濁りを生じたが、処理したものは濁りが生じなかった。

(3) ま と め

a. 地熱井の開坑から掘止までに発生する廃泥水を処理することを目的に、深度250mから1,000mまでの廃泥水4グループを深度順に連続的に処理した。

その結果、各グループともPHが設定値にほぼ近いところで追従し、装置もスムーズに働いて目的を達成することができた。

b. フィールドの廃泥水についてMP-1とMF-50との相関関係の有無をみたが、相関関係はみられなかった。

従ってMP-1のみは、凝集状況に応じて適当に調節する必要がある。

c. 第5槽の攪拌機的能力アップを図った結果、混合が十分に行われ、スムーズな運転ができた。

d. 処理後の排水は適正なPH設定のもとでは良好であり又ケーキの性状も良く含水分も少なかった。

e. 希薄泥水は濃縮分離法が基本であるが、PHの設定値を低くすることにより直接処理することが可能であった。

f. セメントを多量に含んだ泥水でも、MP-1だけで処理することは無理であり、前処理剤(MF-50, 消石灰)を必要とした。

g. 脱水機はツインクロスフィルターTSTH-05型を使用したことによって、ケーキ水分は従来のものに比較して低く剥離性も良好であった。

しかし、フロック状態が悪くなった場合には、汙布に目詰りを起し、付属の洗浄器だけでは困難であった。

脱水性の悪化やハミ出しにすぐにつながるので、洗浄能力の強化が望まれる。

h. 連続固化は従来よりケーキ水分が少ないために、貯槽にケーキを貯めて運転すると棚をつくってしまつて、ケーキを混合槽に送り出せなくなるので、固化装置は貯槽が空の状態脱水機と同時に運転を開始した方がよい。

i. 固化剤はケーキ水分が少いことと、それによるケーキの絶対量が減少したため、大巾に少なくすることができた。

従って泥水処理ケーキ水分の含水分を下げられる脱水機の選定は重要な課題であると思われる。

※ 1 kl/Hr 実験用廃泥処理装置の最終フローシートを第4.2-1図に示し
廃泥処理装置全体図を第4.2-2図に示す。

4.3 実機製作時における指針

廃泥処理技術の開発は所期の目的を達し、55年度で委託研究を終了するが、今後実機を製作する場合には、次のような指針が挙げられる。

- (1) 第5槽（高分子凝集剤混合槽）から凝集槽に反応液を送る場合、落差による自然流出方式をとっていたが、モノポンプを使用して行った方が二次凝集におけるフロックの生成も良好で装置もコンパクト化できる。
- (2) フロックの脱水機については、ベルト型自然脱水方式よりも、最近比較的優れた脱水機が開発されており、例えば、重力、真空、加圧方式でベルトが二重構造の「ツィンクロス型脱水機」等が適していると思われる。
- (3) 希薄泥水処理に必要な濃縮分離槽は、丸タンクを使用しているが、スラッジの濃縮率の向上と連続処理を考慮してシクナー方式が適している。
- (4) 種々の廃泥水に対して高分子凝集剤の添加は、自動化が困難であるため、定量ポンプで行っているが、混入量が常時正しく監視できるフローメーターの取り付けが望ましい。
- (5) 実験装置には中和槽、pH記録槽、放流槽の3槽があり、非常に大型であるので、実機には、小型のpH電極を用いて、中和槽を小容量にし、放流槽は不要である。
- (6) 配電盤、操作盤は安全上防爆型にする。
- (7) 連続固化処理装置のホーバー下スラッジ出口の改良
スラッジの含水率は、種々の条件によって変化する。特に脱水機的能力で大きく変る。
これまでの実験の結果、水分が多い場合は出口を小さく、水分が少ない場合は出口を大きくすることが望ましい。
- (8) 地熱井掘削現場の移動が多く、山岳地での作業が多いため、全装置を軽量コンパクトにすることが望ましい。

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ通商産業省工業技術院サンシャイン計画推進本部の許可を受けて下さい。

電 話 03-434-5644～7（直通）

JN0040410