論 説
Original Article

エタノールベントナイト混合液の多孔質媒体内への圧入と 孔隙の閉塞に関する実験

長縄 成実*・佐藤 光三*・荒川 英一*

(Received April 8, 2008 ; accepted July 11, 2008)

Experimental study on injection of ethanol-bentonite slurry into porous media and its pore plugging behavior

Shigemi Naganawa, Kozo Sato and Eiichi Arakawa

Abstract : Storage of carbon dioxide in deep geological formations is considered to be an effective measure for mitigation of global warming because it uses many of the same technologies that have been developed in upstream oil and gas industry. However, in the implementation of carbon dioxide geological storage, development of more reliable well plugging method is one of the critical issues for long-term reduction of potential risk of carbon dioxide leakage through the abandoned injection wells.

We carried out a preliminary study on prevention of carbon dioxide leakage by use of ethanol-bentonite slurry injected into the near-wellbore formation during well abandonment procedure to reduce its permeability. We conducted a set of horizontal one-dimensional flow experiments using a glass-bead packed bed in a transparent acrylic cylindrical holder for four types of ethanol-bentonite slurry, which respectively had a different kind of bentonite clay suspended. We confirmed by visual observation that ethanol-bentonite slurry might be injected with filtration depending on the type of bentonite clay. A certain degree of pore plugging by hydration swelling of bentonite clay with time elapsed after injection was estimated to occur from the result of pressure drop measurement.

Keywords : carbon dioxide geological storage, ethanol-bentonite slurry, well abandonment, gas leakage, flow experiment, permeability reduction, pore plugging

1. はじめに

地球温暖化対策の有効な手段の 1 つと期待される二酸化炭素の回収・貯留 (CCS, carbon dioxide capture and storage) の実現にあたっては、貯留システムの長期安定性を確保することが必要不可欠の条件である。CCS のなかでも地下に関する石油鉱業界の知識と経験を活かして取り組んでいる二酸化炭素の地中貯留においては、圧入に使用した坑井を通して二酸化炭素が漏洩する危険性が指摘されており、通常の石油・天然ガス坑井に対する以上に確実な方法で坑井を封鎖することが重要課題の 1 つとなっている。

このような背景から、これまで主に高レベル放射性廃棄物の地層処分を想定した止水あるいはグラウト材料としての利用が検討されてきた (浅田ら, 2001 ; 西垣ら, 2004) エタノールとベントナイトの混合液を用いて、坑井周辺の地層の孔隙を閉塞し浸透性を低下させることにより、二酸化炭素漏洩の防止を図る坑井封鎖技術の研究が進められて

いる (地球環境産業技術研究機構, 2007)。水とベントナイトの混合液については、最も基本的な掘削泥水としてこれまでに数多くの研究がなされている。しかしながら、掘削泥水では想定されていない地層深くにまでエタノールベントナイト混合液を圧入したときの孔隙内への侵入の挙動や、孔隙内でのベントナイトの膨潤による浸透性低下の可否についての知見はほとんど得られていない。

本研究では、(1) エタノールベントナイト混合液を地層内へ圧入する際にどのような挙動をとるかを視覚的に捉えること、(2) 地層内に圧入したベントナイトを水和膨潤させて地層の浸透性を低下させることが可能かどうかを流動圧力損失の測定をもとに評価することの 2 つを目的として、ガラスビーズ充填層を用いた常温・大気圧下でのエタノールベントナイト混合液の圧入に伴う多孔質媒体内の水平一次元流動実験を行った。

2. エタノールベントナイト混合液の廃坑への利用

二酸化炭素の地中貯留に用いた圧入井は、廃坑後も二酸化炭素による腐食環境に晒される危険があり、それに起因するいくつかの二酸化炭素の漏洩経路が想定されている

*東京大学大学院工学系研究科エネルギー・資源フロンティアセンター
Frontier Research Center for Energy and Resources, Graduate School of
Engineering, University of Tokyo

(Smith, 1993; Nordbotten *et al.*, 2005)。そこでは、セメントや鋼管の腐食、廃坑に用いたセメントプラグやメカニカルプラグの腐食・劣化などを原因として、ケーシング内側の坑井内からの漏洩のほかに、ケーシング外側のセメントとの間の隙間あるいはセメントと地層との間の隙間を通してガスが漏洩する、いわゆるアニュラーガスフローの危険も指摘されている。さらに、直接的な地表への漏洩のほかに、アンダーグラウンドブローアウトの発生により、地下水層などを汚染したり、ブローアウト先の地層を通じて予期せぬ遠隔地での地表への漏洩が発生する危険も考えられる。

これまでに二酸化炭素による腐食に対して耐性を持ったセメントや鋼管材料が開発されており、既存の石油・天然ガス坑井での腐食対策には一定の成果を挙げている。しかしながら、二酸化炭素の地中貯留のように非常に長期にわたる安全性を確保する必要がある場合には、さらに二重三重の対策を講じておくことが重要になる。このため、廃坑時に高濃度ベントナイト懸濁液を坑井近傍の地層に圧入し、地層水と接触したベントナイトが膨潤して孔隙や微小亀裂を閉塞し低浸透性化することによって、二酸化炭素漏洩の防止を図る坑井封鎖技術の研究が進められている（地球環境産業技術研究機構, 2007）。

ベントナイトは、掘削泥水の最も基本的な材料としてよく知られており、モンモリロナイトと呼ばれる粘土鉱物を主成分として、その他に石英や長石などの鉱物が夾雑物として含まれた粘土である（沖野, 1981）。モンモリロナイトは、3層の膨張性格子からなる結晶構造を持ち、清水中では隣接した結晶単位層の間に水が入ってその間隔が著しく広げられる膨潤特性を有する。掘削泥水に用いられる水ベントナイト混合液は、掘削中の坑井内の泥水柱圧が地層圧よりも高い場合、その圧力差により坑井から地層内へ侵入しようとするが、水和膨潤したベントナイト粒子が侵入の過程で地層の孔隙を閉塞あるいは目詰まりさせることによって坑壁表面に泥壁を形成する。水ベントナイト混合液ではベントナイト粒子が地層内へ多量に侵入することは通常は難しい。また、水ベントナイト混合液はベントナイト濃度が大きくなると流動性が著しく低下し、高濃度の懸濁液を作液することが難しい。ベントナイトの種類にも依存するが、掘削泥水に用いられるベントナイトは最大 10 wt% 程度までの濃度で使用する。

これに対して、ベントナイトをエタノールなどの有機溶媒に懸濁させた場合には、膨潤が抑制され、ある程度の流動性を保った状態で、例えば 50 wt% のような高濃度のベントナイト懸濁液（エタノールとベントナイトを 1:1 の質量比で混合）を作液することが可能である（鈴木・新野, 2000）。エタノールベントナイト混合液は、水ベントナイト混合液に比べて粘度が小さく、地層の孔隙や微小亀裂に侵入し易いことも示されている（西垣ら, 2004）。膨潤が抑制された状態で圧入されたベントナイトは、地層水との接触によってさらに膨潤し得ることから、孔隙を閉塞し地層の低浸透性化を図ることが期待できる。以上のようなエタノールベントナイト混合液の特徴と期待される機能は、

逸泥対策手法の 1 つであるガンクスクイズに用いられる軽油ベントナイト混合液に類似しているが、現場での取り扱いや環境への配慮の面ではエタノールのほうが優れている。

さて実際の廃坑作業においては、送液作業中にベントナイトを膨潤させないために、エタノールベントナイト混合液の前後にスパーサーとしてエタノールを送入する必要がある。このため、作業の主要な手順はおおよそ以下のように想定されている。

- (1) 坑井近傍の地層に清水を圧入する。
- (2) 先行液（スパーサー）としてエタノールを送入する。
- (3) エタノールベントナイト混合液を送入する。
- (4) 後行液（スパーサー）としてエタノールを送入する。
- (5) パッカーをセットあるいは BOP を閉めて、後押し（加圧圧入）してエタノールベントナイト混合液を地層内に圧入する。
- (6) 地層水によりエタノールが置換および希釈され、ベントナイトが膨潤して地層の浸透性が低下する。
- (7) 石油・天然ガス坑井の廃坑と同様に坑井内に高比重泥水を送入してセメントプラグを置く。

以上の手順において、圧入レートや圧入量の最適化などの詳細な廃坑作業の設計を行うためには、ベントナイト懸濁液を地層深くまで侵入させたときの挙動を事前に十分に把握しておく必要がある。しかしながら、これまでの掘削泥水を対象としたベントナイト懸濁液に関する多数の研究では、ベントナイト粒子を地層深くにまで侵入させることを想定しておらず、地層内に圧入されたエタノールベントナイト混合液の流動やその後の膨潤の挙動に関する知見はほとんど得られていない。

3. エタノールベントナイト混合液圧入実験

3.1 実験および装置の概要

上述の想定される廃坑手順に基づいて、多孔質媒体に先行液としてのエタノールおよびエタノールベントナイト混合液を順に圧入したときの流動挙動と静置後の水和膨潤による浸透性の低下を観察する実験を行った。実験装置の概要は図 1 に示すとおりで、地層を模擬した多孔質媒体には水飽和したガラスビーズ充填層を用いた。

ガラスビーズ充填層への流体の圧入には高精度シリンジポンプ（ISCO 社製 Model 500D）を用い、流量を一定に制御した。各溶液は灯油をピストン代わりに用いた溶液タンクを介して圧入し、ポンプからは溶液タンクへの灯油の送出のみを行う仕組みとした。これにより各溶液の圧入を 1 台のポンプで賄うことができる。

実験中は、充填層出口側バルブを常時開放して出口側圧力を大気圧に等しくし、充填層の入口および出口部に取付けたひずみゲージ式圧力変換器を用いて充填層両端間の圧力損失を測定した。圧力変換器の電圧信号は増幅器および A/D 変換器を通して 1 秒間隔の時系列圧力データとしてパーソナルコンピュータに取り込んだ。また、デジタルスチルカメラのインターバル撮影機能を用いて、原則と

図1 実験装置の概要

して流体を圧入中は5分間隔、静置中は10分間隔でガラスビーズ充填層の側面からの静止画像を連続記録した。なお、実験室内の温度は空調機によって常に約22℃に保った。

3.2 ガラスビーズ充填層

ガラスビーズ充填層は、内径2.83 cmの透明アクリル製の円筒容器に、直径0.2 mmの市販のガラスビーズを水中で加圧および加振しながら手作業で充填して作成した。円筒容器の両端にはエンドキャップが取り付けられ、エンドキャップの中央には流体の流出入のための流路配管が設けられている。この流路はエンドキャップ内で充填層内部に向かって上下左右の4方向に分岐し、その出口部のエンドキャップ内側表面に切られている溝の作用とともに、流体ができるだけ均一に分布しながら充填層に流入するように作られている。さらに、エンドキャップ内側の充填層の両端には、ガラスビーズ粒子の流出を防ぐためのスクリーンと約8 mmの厚さの0.8 mm径の粗いガラスビーズの層を設置してある。また、エンドキャップの中央より下側には、圧力計測用の配管が設けられている。

ガラスビーズの充填量によってエンドキャップの締め位置が異なる仕様のため、準備した充填層ごとにその長さを実測し、それをもとに孔隙率を計算によって求めた。また、各実験の前には水浸透率の計測を実施した。これらの充填層の多孔質媒体としての特性を表1に示す。著者らのグ

ループはガラスビーズ充填作業についてこれまでに多くの経験と実績を有しており、実施した4回の実験とも同等の特性をもったガラスビーズ充填層を準備できたと考える。

なお、表中の孔隙径は、ガラスビーズ充填層を複数の同一径の毛管の集合と考えた場合に計算できる等価水力直径である。同一径の球形粒子の充填層に対しては、等価水力直径の定義式において流路断面積を孔隙体積とおき、濡れ縁長さを粒子の全表面積とおいて次式のように表される。

$$D_e \equiv 4 \times \frac{\text{流路断面積}}{\text{濡れ縁長さ}} = \frac{2D_p \phi}{3(1-\phi)}$$

ただし、 D_e は等価水力直径、 D_p は粒子径、 ϕ は孔隙率である。この値が実際の充填層の孔隙径を正しく表現しているかどうかは議論の余地があるが、ここでは後述のベントナイト粒子径との比較に用いる。

3.3 圧入溶液試料

エタノールベントナイト混合液の作液に使用したベントナイト試料は表2に示す4種類で、それぞれの混合液について1回ずつ計4回の圧入実験を行った。市販品ベントナイトは各種坑井掘削に広く用いられている国内産Naベントナイトである。市販品モンモリロナイトは、精製してモンモリロナイト濃度を99%以上に高めたベントナイト加工品である。さらにそれぞれを粉砕加工して微粉末化したものを用意した。ベントナイトの真密度はいずれも2.6 g/cm³である。表中の粒子径は、レーザー回折法による累積粒度分布測定結果の各累積%値に対応する粒子径である。

エタノール水溶液にこれらのベントナイト粉末を混合し、十分に震とう攪拌してエタノールベントナイト混合液を作液した。関連研究の報告(地球環境産業技術研究機構、

表1 実験に使用したガラスビーズ充填層の特性

実験 No.	長さ (cm)	孔隙体積 (cm ³)	孔隙率 (%)	浸透率 (μm ²)	孔隙径 (μm)
1	46.6	109.8	36.7	28.3	77.3
2	46.7	111.0	36.9	28.7	78.1
3	47.0	112.9	37.4	30.5	79.6
4	46.7	111.3	37.1	28.5	78.7

表2 実験に使用したベントナイト試料

実験 No.	ベントナイト名	ベントナイトの種類	粒子径 (μm)		
			10%	50%	90%
1	市販品ベントナイト	国内産 Na ベントナイト (商品名: クニゲル V1)	5.5	21.1	53.5
2	微粉末ベントナイト	市販品ベントナイトを粉砕加工したもの	0.7	1.6	3.1
3	市販品モンモリロナイト	精製モンモリロナイト (商品名: クニピア F)	54.3	139.1	239.5
4	微粉末モンモリロナイト	市販品モンモリロナイトを粉砕加工したもの	0.8	1.9	3.7

2007)を参考にして、本実験では濃度 60 vol%のエタノール水溶液を用い、ベントナイト濃度は 10 wt%とした。ただし、掘削泥水の作液では、水とベントナイトを 100:10 の質量比で混合したものを 10%ベントナイト泥水と呼ぶことが多いが、本実験ではベントナイト懸濁液中のベントナイト含有量の質量百分率で濃度を表した。

エタノールベントナイト混合液と地層水との間のスペーサーとなる先行液には、濃度 99.5 vol%の市販品工業用エタノールをそのままの濃度で使用した。実際の現場では、消防法に定める危険物に該当しない 60 wt%未満の濃度で使用するなどの取り扱い上の配慮が必要であるが、本実験では圧入途中のベントナイトと充填層内の水との接触を極力少なくするために高濃度のエタノールを用いた。

圧入挙動の効果的な目視観察を図るために、先行液エタノールにチモールブルー粉末を溶解して着色した。チモールブルーは pH 指示薬で、pH が 1.2 ~ 2.8 で赤紫色から黄色に、pH が 8.0 ~ 9.6 で黄色から青色に 2 段階に変色する。エタノールには pH を決めるイオンが含まれないため濃度 99.5 vol% のときは pH は不安定であるものの赤紫色を呈し、水飽和した充填層中でエタノール濃度が低下するに従って水中のイオンの影響により黄色へと変化することを予備実験で事前に確認した。

なお、以上の充填層の飽和や作液に用いた水は市販の工業用精製水を 0.45 μm のメンブレンフィルタでろ過したもので、pH の実測値は 6.7 であった。また、各種物性表によれば、温度 22°C において、水の密度は 1.00 g/cm³、粘度は 0.96 mPa·s、100vol%エタノールの密度は 0.79 g/cm³、粘度は 1.16 mPa·s、60 vol%エタノールの密度は 0.91g/cm³ である。

3.4 実験の手順

事前に実施した予備実験による検討を踏まえ、図 2 に示したように以下の手順で実験を行った。

- (1) ガラスビーズ充填層の孔隙を水で飽和したものを初期状態とする。あらかじめ水浸透率を測定しておく。
- (2) 先行液エタノールを流量 1.0 cm³/min で圧入する。飽和水と、この後に圧入するエタノールベントナイト混合液とを確実に分離するために、充填層の全断面にわたってエタノール層の厚さが 10 mm 程度以上になったことを確認するまで圧入する。実際の圧入時間は実験ごとに異なり、25 ~ 40 分程度であった。
- (3) エタノールベントナイト混合液を流量 1.0 cm³/min で 40 分間圧入する。このときの総圧入量は約 0.36 PV に相当する。ただし、1 PV (pore volume) は充填層の孔隙体積に等しい量である。

② エタノールベントナイトの圧入

図 2 実験の手順

- (4) エタノールベントナイト混合液圧入終了後、充填層入口側を密閉、出口側を開放した状態で静置する。
- (5) ベントナイトの水和膨潤を待ちながら、約 1 時間おきに 4 回と静置開始約 24 時間後の計 5 回のエタノールベントナイト混合液による後押し加圧を行い、浸透性低下の有無を観察する。大きな圧力上昇が予測されたので流量は 0.5 cm³/min とし、後押し時間は 5 分間とした。ただし実際には、実験 No.3 および 4 では圧入圧力が実験装置の使用圧力を超えたために、いずれの回も 1.5 ~ 4 分程度で後押しを終了した。

この実験は水平方向の一次元の流動のみを仮定しているが、実際には先行液エタノールが水との密度差により上方へ偏り、圧入フロントが鉛直方向に対して傾斜して圧入されることが予備実験において確認された。本実験では、充填層の下部にも十分にエタノールを圧入できるように、本来は圧力計測用のタップである充填層入口下方の配管を通して先行液エタノールを下側から圧入した。また、ベントナイトの膨潤による充填層入口側配管内での閉塞を防止するために、圧入溶液を切り替える際に入口側配管内をエタノールで洗浄および置換する操作を行った。

4. 実験の結果と考察

4.1 エタノールベントナイト混合液の性状

作液したエタノールベントナイト混合液は、ベントナイトの場合には、市販品および微粉末ともに静置してしばらくすると砂のような粒子の沈殿が見られた。市販品モンモリロナイトの場合は、数分のうちに、ほぼ全量の粒子が雲状に沈殿した沈殿層と透明の上澄層とに分離した。微粉末モンモリロナイトではこのような沈殿は見られず、良好な懸濁性が認められた。エタノールベントナイト混合液は、水ベントナイト混合液に比べて均一で安定した懸濁液を作液することが難しい傾向にあった。

各混合液の粘度を VG メーター (Fann Model 35) によって測定した結果を図 3 に示す。グラフには参考データとして 10 wt% 濃度の水ベントナイト混合液の測定結果も記

図 3 VG メーターによるエタノールベントナイト混合液の粘度測定結果 (Com = Commercial, 市販品; Fine = Fine Power, 微粉末)

した。エタノールベントナイト混合液のレオロジー特性は、一般的な水ベントナイト混合液と同様に、せん断速度の増加に伴って粘度が低下する非ニュートン性を示した。全体的に、ベントナイトよりモンモリロナイトのほうが粘度が高く、市販品よりも微粉末のほうが粘度が高い傾向にあった。ただし、微粉末モンモリロナイトを用いたエタノールベントナイト混合液（以下、「微粉末モンモリロナイトの混合液」などと表記する）は、他の3種類のベントナイトに比べて突出して粘度が高かった。

微粉末モンモリロナイトを除く3種類は、せん断速度が 1022 s^{-1} のときには各混合液間に粘度の相違がはっきり見られるが、せん断速度が小さくなるとその差異は小さくなり、せん断速度 10 s^{-1} 以下ではほとんど同じ値になった。せん断速度 100 s^{-1} 以上の領域のみに注目すると、微粉末モンモリロナイトに比べてこれら3種類は、せん断速度の変化に伴う粘度の変化すなわち非ニュートン性が小さかった。微粉末モンモリロナイト以外の混合液が比較的粘度が低く非ニュートン性が小さかったことは、ベントナイト粒子が沈殿しやすい傾向にあったことに関係していると考えられる。

4.2 圧入挙動の目視観察

透明アクリル円筒容器を使用したガラスビーズ充填層と着色したエタノールを用いたことによって、圧入流体の挙動を良好に目視観察することができた。一例として、市販品ベントナイトを用いた実験No. 1における充填層の連続写真を図4に示す。これらの目視観察の結果から、つぎのような知見が得られた。

まず、先行液として圧入したエタノールの挙動については、エタノールと水との間の密度差による重力の影響が予想以上に大きく現れることが分かった。予備実験でも確認されたように、エタノールは水よりも密度が小さいために上方へ偏り、写真の(2)や(3)に見られるように圧入フロントが鉛直方向に対して大きく傾斜して圧入された。より低濃度のエタノールを用いれば、水との密度差は今回よりも小さくなり、重力の影響は若干緩和されるであろうが、スパーサーの役割を果たすために要求されるエタノール濃度や圧入レート、適切な圧入方法などとの兼ね合いを慎重に検討する必要があると考えられる。

つぎに、エタノールベントナイト混合液の圧入の挙動では、ベントナイトの種類によって2つの異なる挙動をとることが分かった。市販品および微粉末ベントナイトの混合液は、図5に示すように均一な状態できれいなフロントを形成しながら圧入された。これに対して微粉末モンモリロナイトの場合は、図6に示すように、混合液の前方にはほぼ透明のろ過液が先行しながら圧入される様子が観察された。このろ過液と混合液との境界は目視によってはっきりと確認できた。市販品モンモリロナイトの場合には、予定の約1/4量の混合液を圧入したところで圧入圧力が実験装置の使用圧力を超えてしまったためにフロントの観察が十分にできず、同じようにろ過液が先行する挙動をとるかど

うか確認できなかった。充填層内の先行液エタノールは、図4に見られるように、エタノールベントナイト混合液圧入中から既にその前方部分で赤紫色の領域が小さくなると同時に黄色に変色した領域が大きくなっており、拡散によるエタノールの濃度低下が起こっていたことが分かる。さらに混合液圧入終了後も、静置時間の経過とともにエタノールの拡散が進んでいく様子が色の变化から読み取れる。別途調べたエタノール濃度とチモールブルーの色変化との関係から、24時間静置後の写真(8)においてベントナイトが圧入されていた領域にまで広がって見える黄色は、エタノール濃度10 vol%に相当する。ただし、水との接触によってベントナイトが実際に膨潤したかどうかについては、静置中に常に開放していた充填層出口からの流出液も無く、目視観察からは明確な情報は得られなかった。

4.3 圧力損失挙動

全4回の実験について、エタノールベントナイト混合液圧入開始から約24時間後の後押し加圧終了後までの充填層両端間の圧力損失の挙動を図7に示す。実験ごとに充填層長さが異なるので、グラフの縦軸は充填層全体の圧力損失を単位長さあたりに換算して表示した。

エタノールベントナイト混合液圧入時は充填層内は非定常流動状態にあり、圧入量の増加に従って充填層全体での圧力損失が増加する挙動を示した。市販品および微粉末ベントナイトの場合には、微粉末のほうが圧力損失の増加は大きく、これは両混合液の粘度の大小関係に一致している。市販品および微粉末モンモリロナイトの場合の圧力損失は、グラフの縦軸のスケールの違いからも分かるように、市販品および微粉末ベントナイトに比べて非常に大きな増加を示した。ダルシーの法則よれば、このガラスビーズ充填層内を粘度 $1.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ のニュートン流体が流量 $1.0\text{ cm}^3/\text{min}$ で定常に流動しているときの圧力損失は 0.91 kPa/m である。モンモリロナイトの場合に観察された大きな圧力損失は、混合液の粘度に対して推定できる値に比べてもはるかに大きい。さらに、市販品よりも微粉末のモンモリロナイトのほうが混合液の粘度が大きいかかわらず、圧力損失は市販品のほうが大きかったことから、モンモリロナイトの場合に観察された圧力損失は、粘性流動抵抗のみによるものとは考え難い。前述の目視観察における過現象を伴う圧入挙動を併せて考えれば、市販品および微粉末ともに、ベントナイトの混合液は流体として孔隙内を流動することが十分可能であったのに対して、モンモリロナイトの混合液は粒子による孔隙の閉塞や目詰まりが起こっていたと推測できる。

一方、静置後の後押し加圧時の圧力損失については、次のような挙動が観察された。市販品および微粉末ベントナイトの混合液の場合の圧力損失は、後押し開始とともに急速に立ち上がった後に圧入量の増加に従って緩やかに増加し、後押し終了とともに直ちにゼロに戻った。後押し加圧を繰り返すごとの圧力損失の大きさの変化は、市販品ベントナイトの場合は非常にわずかな増加が、微粉末ベントナイトでは明確に増加したことが確認できた。これらは時間

(1) エタノール圧入開始

(5) 静置開始

(2) エタノール圧入開始 20 分後

(6) 静置 3 時間後

(3) エタノールベントナイト混合液圧入開始

(7) 静置 6 時間後

(4) エタノールベントナイト混合液圧入開始 20 分後

(8) 静置 24 時間後

図 4 実験 No.1 市販品ベントナイトを用いたエタノールベントナイト混合液の圧入挙動

図5 実験 No.2 微粉末ベントナイトを用いたエタノールベントナイト混合液の圧入挙動（上：混合液圧入開始 30 分後の様子，下：説明図）

図6 実験 No.4 微粉末モンモリロナイトを用いたエタノールベントナイト混合液の圧入挙動（上：混合液圧入開始 30 分後の様子，下：説明図）

の経過とともに浸透性が低下したことを示している。

これに対して、モンモリロナイトの場合は、市販品および微粉末ともに、ベントナイトの場合に観察されたような後押し中の緩やかな圧力損失の増加は見られなかった。これは、前述のように実験装置の使用圧力の制約により十分な量の後押しができず、ベントナイトの場合の圧力損失の最初の立ち上がりに対応する部分しか捉えられなかったためである。このためモンモリロナイトについては静置時間

の経過に伴う圧力損失の増大の有無を直接読み取ることができず、以下のように各回の後押し終了後の圧力損失の低下の挙動に着目した。実験中は充填層の出口側は常に大気圧に解放していたので、通常はベントナイトの場合のように、流動を停止すると直ちに圧力損失はゼロに戻るはずである。ところがモンモリロナイトの場合には、後押し終了後の圧力損失は、時間をかけて緩やかに低下した。後押し加圧時に蓄積された圧力が直ちに開放されないこのような挙動は、圧入時の挙動においても推測されたように、ベントナイト粒子によって孔隙が閉塞や目詰まりを起こしていたことを示していると解釈できる。さらに、圧力損失がゼロに戻るまでの時間が後押しを繰り返すごとに長くなったことから、時間の経過とともにベントナイトの膨潤が進んで浸透性が低下したことが推測できる。

4.4 ベントナイト粒子の侵入状態の観察

各実験の終了後にガラスビーズ充填層を円筒容器から抜き出し、実際に孔隙内にどの程度ベントナイトが侵入したかを調べた。圧入量が実験予定に満たなかった市販品モンモリロナイト以外では、エタノールベントナイト混合液が圧入されて灰白色になっていた部分は、容器から抜き出しても円筒形状を保持し、指で押すと容易に変形する程度の硬さであった。これらを自然乾燥させると、いずれも孔隙を充填していたベントナイトが脱水して固化し、ガラスビーズが固結した状態になった。とくにベントナイトおよびモンモリロナイトともに微粉末のものは硬く固結し、ベントナイトは比較的高い濃度で孔隙内に充填されているようであった。これらに比べて、市販品ベントナイトを圧入して固化したガラスビーズは、十分に固結しているものの幾分崩れやすく、孔隙内に侵入したベントナイト濃度は微粉末のものよりも小さいようであった。表1に示したガラスビーズ充填層の孔隙径と表2に示した各ベントナイトの粒子径とを単純に比較すれば、市販品モンモリロナイトは孔隙内に侵入することができた粒子の量は50%に満たないが、それ以外の3種類のベントナイトは90%以上の粒子が侵入し得たといえる。ただし、この3種類のうちでも市販品ベントナイトは、比較的粒子径が大きく粒子径の分布範囲も広いため、微粉末のベントナイトおよびモンモリロナイトに比べると侵入し難かったと考えられる。

地中貯留で想定している一般的な地層の平均孔隙径は実験に用いたガラスビーズ充填層の孔隙径の1/10程度であると考えられ、また孔隙径に分布もある。今回の実験で観察されたような圧入挙動や孔隙の閉塞が、実際の地層においても同様に起こるかどうか議論するには、ベントナイト粒子径と孔隙径との関係をそれぞれの分布も考慮して慎重に評価する必要がある。また一方で、微粉末のベントナイトおよびモンモリロナイトは、粒子径が同等であることから同じ程度に孔隙内に侵入しやすいと考えられ、乾燥後の充填層の観察結果でも同じように孔隙内にベントナイトが密に充填されているように見えたにも係わらず、前述のように圧入挙動が異なることが実験によって確認された。エタノールベントナイト混合液の地層内への圧入挙動に影響

(a) 実験 No.1 市販品ベントナイト

(b) 実験 No.2 微粉末ベントナイト

(c) 実験 No.3 市販品モンモリロナイト

(d) 実験 No.4 微粉末モンモリロナイト

図7 エタノールベントナイト混合液の圧入および後押し加圧時の圧力損失挙動

を及ぼす最重要因子のひとつはベントナイトの粒子径であると考えられるが、その他にもベントナイトの種類や混合液中のベントナイト濃度などのさまざまな因子の影響を同時に考慮することが実際の廃坑作業の設計において必要である。

5. ま と め

本研究では、ガラスビーズ充填層を用いた常温・大気圧下でのエタノールベントナイト混合液の圧入に伴う多

孔質媒体内の水平一次元流動実験を行った。目視観察および圧力損失挙動の解析から、一般的な坑井掘削用ベントナイトを用いたエタノールベントナイト混合液は流体としてスムーズに孔隙内に圧入され、精製してモンモリロナイト濃度を高めたベントナイト加工品を用いた混合液では孔隙の閉塞や目詰まりおよび過現象を伴いながら圧入される様子が観察された。どちらも市販品より微粉末化したもののほうがベントナイト粒子は高濃度で孔隙内に充填されるようであった。また、静置後は時間の経過とともに先行液

エタノールが徐々に水に置換され、ベントナイトの種類によって程度の差はあるものの、充填層内でベントナイトの水和膨潤が進んで浸透性が低下したことが圧力損失挙動から推測できた。

以上のように、エタノールベントナイト混合液を地層に圧入し、その後の水和膨潤によって低浸透性化できる可能性を室内実験によって示すことができた。今回は混合液のベントナイト濃度が10 wt%のみであるなど、限られた条件下での挙動について言及するに止まった。さらに多くの条件下での詳細かつ定量的なデータの取得と解析を行うことが今後の課題である。

謝 辞

本研究は、財団法人地球環境産業技術研究機構および財団法人エンジニアリング振興協会の援助のもとに実施した。ベントナイト試料は帝石削井工業株式会社より提供して頂いた。ここに謝意を表する。

引 用 文 献

浅田素之・小川恵道・上村一義・石川 明・堀内澄夫,
2001：エタノールを利用した高密度ベントナイトスラ

リー（その1）－止水壁および止水充填モデル試験－,
清水建設研究報告, 74, 21-31.

地球環境産業技術研究機構, 2007：平成18年度二酸化炭素地中貯留技術研究開発成果報告書, 第2編1.6節および1.7節, 241-411.

西垣 誠・小松 満・見掛信一郎・田岡 洋・中島朋宏, 2004：エタノールを用いたベントナイトスラリーの亀裂性岩盤へのグラウト効果. 土木学会論文集, No. 764/III-67, 221-233.

Nordbotten, J. M., Celia, M. A., Bachu, S. and Dahle, H. K., 2005：Semianalytical solution for CO₂ leakage through an abandoned well. *Environmental Science & Technology*, 39 (2), 602-611.

沖野文吉, 1981：ボーリング用泥水, 新版, 122-130, 技報堂出版.

Smith, D. K., 1993： *Handbook on Well Plugging and Abandonment*, 1-4, PennWell Publishing.

鈴木啓三・新野正明, 2000：エタノール／ベントナイト・スラリーの流動特性. 第44回粘土科学討論会講演要旨集, 64-65.