掘鑿泥水の研究

—エマルジョン泥水の研究第1報—

沖 野 文 吉*
飯 田 一 雄*

(昭和28年9月10日受理)

Study on Drilling Fluids

— Study on oil emulsion drilling fluids, 1 —

By

Bunkichi OKINO and Kazuo IIDA

Abstract: For the purpose of obtaining an effective emulsifier for high pH lime-emulsion drilling fluid, the humic acid has been researched in our laboratory, and it has been found that it is superior to other various surface active agents. In this paper the effect of the humic acid upon drilling fluid is described.

I. 緒 言

高圧瓦斯出水層の抑圧、深掘井の完掘、セメント・塩水等の電解質による悪化防止、および低脱水性の必要に応じて種々の特長を有する泥水の待望から、そのうち優れた潤滑性、掘進率の増大、高温高压に対する優れた安定性、コンタミナントに対する優れた抵抗力、および高度の低脱水性等の特長を有する high pH lime emulsion mud が生れたが、それらは緊急を要する泥水であろう。さてここにいう emulsion mud とは粘土—水懸濁液の水相部を連続相として、そのなかに原油または重油の如き炭化水素油を、小滴として分散せしめた液—固—液界面を有するいわゆる水中油滴型 emulsion であり、これが特性および安定度を左右するものは、一つに乳化剤の良否いかんにかゝっている。乳化剤の種類は実に数多くのものが知られているが、筆者は特に high pH lime emulsion mud の乳化剤を対称としているので、これらのうち高濃度の電解質によつても分解されない活性剤を選択し、これらについて high pH lime emulsion mud の乳化剤として適するか否かの研究から、腐植土または泥炭亜炭の如き若年炭の主成分たるフミン酸が最も優秀であることを見出した。本報においてはフミン酸に到達するまでの研究経過と若干の実験例を述べ、次報より種

々の抽出法によつて得られるフミン酸の掘鑿泥水への応用に関する詳細なる研究について報告する予定である。

II. 各種界面活性剤による研究

従来の研究結果はわれわれに有利な泥水は、次の諸点に要約される如き性質を具備したものでなければならぬことを教える。すなわち①いかなる攪拌振盪によつても発泡は皆無か、あるいは極く少量であること、②濾水中に油や emulsion が含まれないこと、③脱水量が著しく減少すること、④電解質によつて破壊されないこと、である。

従つてわれわれの研究は、それらの必要条件をすべて完全に備えた活性剤の発見でなければならない。まず水と油のみの emulsion、すなわち液—液2相界面の乳化に関しては、極めて優秀な乳化力を示すものもかなり現在では知られている。それらのうち第1表の如き陰イオン・陽イオンおよび非イオンの諸活性剤について、これらが、emulsion mud の乳化剤としても同じように優秀な乳化力を示すか否かについて研究した。

陰イオン活性剤の場合 陰イオン活性剤としては第1表Aの如きものを選んだ。これらは水と油との界面張力を非常に降下する性質を持ったものである。トリエタノールアミンは、それ自身では乳化力はないが、高級脂肪酸との塩として使用すると優秀な乳化力を示す。すなわ

* 帝國石油技術研究所

第 1 表

種 類	名 称 また は 化 学 式
(A) 陰 イ オン 活 性 剤	① アルキル ナフタレン スルホン酸ソーダ
	② トリエタノール アミンと高級脂肪酸との塩
	③ ネオペレックス $R-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{SO}_3\text{M}$ R; dodecyl, M; Na
	④ ペレックス $R-\langle \text{C}_{10}\text{H}_6 \rangle \text{SO}_3\text{M}$ R; Butyl
(B) 非 イ オン 活 性 剤	エマルゲン 一般式 $R-O\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_n\cdot\text{H}$
	A $\text{C}_{12}\cdot\text{H}_{25}\cdot\text{O}\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$
	B $\text{C}_{12}\cdot\text{H}_{25}\cdot\text{O}\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_9\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$
	C $\text{C}_{16}\cdot\text{H}_{33}\cdot\text{O}\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_9\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$
	D $\text{C}_{18}\cdot\text{H}_{35}\cdot\text{O}\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_7\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$
	エマゾール
	E Sorbitan mono-taurate
	F Sorbitan mono-stearate
	G Sorbitan di-stearate
	H $R-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{O}\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_n\cdot\text{H}$
(C) 陽 活 性 剤	高級脂肪族アミン ($R\cdot\text{NH}_2$) と高級脂肪酸との縮合物 R; alkyl C; 12~18

第2表 表面張力 dyne/cm におよぼす影響
(パルミチン酸によるトリエタノール
アミン石鹼)

Exp. No.	濃度% 温度 C°	濃度%							
		0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	2.5	5.0	
1	20	43.0	33.7	31.6	23.8	29.4	35.2	36.0	
	60	28.4	27.4	27.4	27.1	26.5	27.6	27.7	
2	20	34.5	33.4	34.0	30.8	28.5	35.6	31.9	
	60	26.5	26.1	27.0	26.4	25.2	27.5	28.1	
3	20	34.1	34.0	33.1	33.2	31.6	30.1	32.6	
	60	25.9	25.6	26.8	27.4	26.7	27.7	28.0	

第3表 比界面張力 (20°C) におよぼす影響
(パルミチン酸によるトリエタノール アミン石鹼)

Exp. No.	濃度% 温 度	濃度%										
		0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.15	1.25	1.35	1.50	1.75	2.00
1	20°C	0.85	0.81	0.78	0.69	0.49	0.61	0.65	0.60	—	—	—
2	20°C	0.67	0.75	0.74	0.70	0.64	—	0.59	—	0.53	0.46	0.52
3	20°C	0.74	0.61	0.59	0.57	0.51	—	0.49	—	0.43	0.47	0.56

ち1例としてパルミチン酸によるトリエタノールアミン石鹼の水の表面張力、および水と燈油との界面張力におよぼす影響を、表面張力は De-Neuy の吊環式表面張力測定器、界面張力はドンナンビペット滴数計による方法での測定結果で示せば、第2表、第3表の如くである。

第2表はトリエタノールアミンとの分子量比が、それぞれ1:1, 1:1.3, 1:0.7の塩の20°C, および60°Cにおける水の表面張力におよぼす影響を、第3表はそれぞれの塩の水と燈油との20°Cにおける比界面張力を示すもので、それらからいずれの割合もともに表面張力および界面張力を降下せしむるが、濃度は1%前後がいずれも一番良

好であり、しかも1:1の割合の場合が一番優れていることが判る。第4表はトリエタノールアミンとオレイン酸との割合が1:1の場合の塩の20°Cにおける表面張力および界面張力を示す。すなわちパルミチン酸による塩よりも、オレイン酸の方が表面張力および界面張力ともにより降下し、油と水との乳化にもオレイン酸—トリエタノールアミン1:1の方が優れている。またスルホン酸塩類も同様に表面張力と界面張力が降下するが、これらを high pH lime emulsion mud の乳化剤として使用するときは emulsion は生成するが、いずれの場合も作泥時攪拌振盪による発泡が甚しく、また安定度も非常に劣る。ために条件の多少の変動によつても破壊され易く、濾水の減少も少ない。さらにまた濾水は clean

第4表 オレイン酸によるトリエタノール
アミン石鹼(1:1) (20°C)

濃度 %	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00
項目							
表面張力	31.5	31.0	31.0	31.0	31.5	31.0	31.5
界面張力	0.77	0.61	0.57	0.59	0.48	0.52	—

water でなく, emulsion を含んでいる等の欠点があり, emulsion mud の乳化剤としての必要条件に適さない。なお消泡の目的で, 例えば泥水以外でその目的に使用される珪素樹脂等の消泡剤を使用すれば消泡は可能なるも, 同時にその泡に含まれていた油が遊離してきて, emulsion には部分的破壊を伴わない先の必要条件を満たし得ない。

非イオン活性剤の場合 水と油のみの場合には極めて優秀な乳化力を示し, かつ陰イオン活性剤に較べて発泡力が小さく, 現在知られているもののうちでは最も優秀な乳化剤である非イオン活性剤を使用して, これらが high pH lime emulsion mud の乳化剤として, 適するか否かを研究した。使用した活性剤の1例を示すと, 第

に高野原油(比重 0.89, 粘度 17.0 C.P.) をそれぞれ 20%(容量%)加え, 攪拌器により激しく充分に攪拌した後, 第5表の示す如く陰イオン活性剤の場合と同様にいずれも発泡が甚しくて小気泡を多量に含有し, 瀧水も余り減少せず, さらに瀧水中に emulsion や油が含まれている等の欠点があり, 消泡剤を使用しても陰イオン活性剤の場合と同様であつた。またさらに助剤として starch を加えても瀧水は余り減少せず, 瀧水中に emulsion や油が含まれていて全然改良されていない。なおこの他有極性-非極性部分の balance を種々変えたものについても種々の研究を行なつたが, いずれの場合も発泡・瀧水 emulsion 等の欠点を有し, これらについても前項と同様その必要条件を満たし得ない。

陽イオン活性剤の場合 次に陽イオン活性剤として, 炭素数 12~18 の直鎖の高級脂肪族 アミンと, 高級脂肪酸または高級アルキルスルホン酸との塩*を使用した。

炭素数 12 の do-decyl-amine の場合の実験の1例を示せば, 第6表の如くである。原泥は第5表と同じものであるが, この場合には第6表で明らかな如く, 前2者とは全く異なり発泡はほとんどなく, まだ瀧水も

第5表 非イオン活性剤の使用例

No.	乳化剤の種類・添加量	粘 度	脱水量	註
A	エマルゲンAエマゾールE	C.P.	cc	水気泡多量 filtrate は emulsion 10.7%含む。 小気泡多量 filtrate は emulsion 8.5%含む。 発泡ほとんど無きも攪拌停止すれば少量の油が遊離する。 filtrate は emulsion
	0.2% 0.1%	18	8.35	
	0.4 0.1	—	8.2	
	1.0 0.2	—	5.6	
B	エマルゲン+エマゾールF	C.P.	cc	小気泡多量攪拌停止すれば少量の油が遊離。 filtrate は emulsion を含まないが油4%あり。 — 発泡甚しく filtrate は全部 emulsion である。
	0.2% 0.1%	9.4	10.2	
	0.4 0.1	—	—	
	1.0 0.1	9.4	8.3	
C	A+Starch 1%	C.P.	cc	発泡す。filtrate は emulsion を含まないが油8.5%あり。 発泡す。filtrate は emulsion 3%含む油多量あり。 発泡す。filtrate はほとんど emulsion である。
	0.2% 0.1%	12.4	4.3	
	0.4 0.1	15.4	4.6	
	1.0 0.1	19.0	3.8	
D	B+Starch 1%	C.P.	cc	発泡す。filtrate は emulsion を含まないが油0.9%あり。 発泡す。filtrate は emulsion 5%含む油若干あり。 発泡す。filtrate は emulsion 9%含む油若干あり。
	0.2% 0.1%	16.4	4.4	
	0.4 0.1	19.4	4.1	
	1.0 0.1	20.0	4.0	

1表Bの如きポリエチレングライコール系の誘導体である。その実験結果の1例は第5表の如くである。第5表は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.0%, ペントナイト 15%, NaOH 0.9%, ケーブラコ 0.5%を含む high pH lime mud を基礎泥水として, これに対して上記の活性剤を加え, さら

emulsion を含まない等の長所を有し, high pH lime emulsion mud の乳化剤として陰イオン・非イオン活性剤よりも非常に優れている。しかしこれだけでは, 瀧過試験の場合容器の底や瀧水中に極く少量の油が遊離す

* 特許出願中

第 6 表 陽 イ オン 活 性 剤 の 使 用 例

	乳化剤の種類・添加量		粘 度	脱水量	註
A	Dodecyl-amine + オレイン酸		C.P.	cc	発泡ほとんどなし。容器の底部に極く少量の油附着す。filtrate にも極く少量の油遊離するも emulsion は全然含まれない。
	0.1%	0.1%	7.5	7.3	
	0.1	0.2	7.3	6.5	
	0.1	0.4	9.6	4.9	
B			C.P.	cc	発泡ほとんどなし。容器の底部に極少量の油附着す。filtrate にも極く少量の油遊離するも emulsion は全然含まれない。
	0.2%	0.1%	9.0	6.2	
	0.2	0.2	8.5	5.8	
	0.2	0.4	8.7	4.1	
C	A+Starch 1%		C.P.	cc	発泡ほとんどなし。容器の底部にも filtrate 中にも油は全然遊離せず。emulsion 全然なし。filtrate 急激に減少す。
	0.1%	0.1%	11.8	0.9	
	0.1	0.2	13.3	0.8	
	0.1	0.4	14.8	0.8	
D	B+Starch 1%		C.P.	cc	同 上
	0.2%	0.1%	13.8	0.9	
	0.2	0.2	12.3	0.5	
	0.2	0.4	13.6	0.2	

る等の欠点を有する。しかし助剤として starch または炭酸カルシュームを加えると充分に防ぐことができ安定な emulsion となる。第 6 表 C, D の如く助剤として starch を加えると濾水は著しく減少し 1.0 cc 以下となり、油や emulsion を遊離することなく極めて安定な emulsion mud ができる。炭素数 16~18 の amines の場合、オレイン酸の代りに他のステアリン酸・パルミチン酸等を使用しても同様の結果を示すが、炭素数 16 の cetyl amines とオレイン酸の場合が一番良好である。また炭酸カルシュームを助剤として使用すると発泡も無くなり、油を遊離することもなく安定な emulsion を生成する。

天然物活性剤の場合 以上使用した活性剤はいずれも人工的に合成したものであつて、表面張力や界面張力を非常に低下し、水と油のみの界面すなわち液-液界面の如き 2 相の乳化には優れた乳化力を示すにかゝらず、泥水の如くそのなかに粘土の如き界面陰電荷を持つた colloid を含む液-固-液 3 相界面の emulsion の生成には、甚だ不安定で発泡が甚しかつたり、また濾水中には emulsion や油を含む等の欠点があつた。完全に乳化分散が行われておれば、濾水は純粋な水のみで決して emulsion や油は含まれないはずである。すなわちこれらの乳化剤では、泥水中の粘土粒子が完全に分散していないために、油の小滴によつて plug され得る大きさの capillaries が形成されていないためや、または contaminants によつて乳化剤の安定性が、ある程度破壊されているためと考えられる。泥水の如くそのなかに界

面陰電荷を持つた colloid 粘土粒子を有する液-固-液界面の乳化には、乳化と同時にこれら粘土粒子を分散せしめる力と、分散している油の小滴にも分散粘土粒子と同等の力を与える性質を持つたもの、すなわち粘土粒子と同様な陰電荷を有し、界面張力を低下するよりもむしろ界面電位を高める性質を持つた活性剤でなくてはならないとする観点に立つに至つた。その点から活性剤を自然界に求めた。まず水和度・吸着能・塩基交換能力および界面電位等の諸性質が、ペントナイトと同様でより強大である土壌 colloid のうち腐植土、すなわち有機土壌の主成分に着目し、これなれば前記欠点を補いつつ上記の必要条件を満すのではないかと考えたの下に、それらについて実験を行うと high pH において実に優秀な乳化力を示し、陰イオン・陽イオンおよび非イオン活性剤の欠点をすべて補うことができた。これらはフミンまたはフミン酸と称せられるもので、腐植土よりも草炭・泥炭・亜炭の如き若年炭中に比較的多量含まれている。従つてわれわれは一まず亜炭より苛性ソーダによるフミン酸の抽出を行い、それについて乳化力および解膠力に関する研究に着手した。

III. フミン酸による研究

本実験に用いたフミン酸の製法 山形亜炭を原料とし、これを 60 メッシュ以下に粉碎し、10~20 倍容の 1~2% 苛性ソーダ溶液にて空気の送入を行いながら、90~100°C において 6~8 時間抽出を行う。その抽出液と残渣とをバスケット型遠心器によつて分離し、その抽出

液を2~3%塩酸溶液にて中和すると、非常に嵩高な絮状の沈澱を生ずる。この際同時に CaCl_2 , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等を添加すると沈澱は急速に起り、かつ離水度も大きくなりホフマイスターの順位によく従うものである。この沈澱は多量の水分を含んでいるので、高速遠心器である程度水分を切つて、塩素の反応が無くなるまで水洗し乾燥したものである(15000 R.P.M. のシャープレス遠心器によつても、なおかつ90%前後の水分を含むほど和水度の大きなものである)。この乾燥粉末を T.L-53* と称する。これは酸性物質で(pH 4.5)水には不溶であるが、アルカリには可溶である。またあらかじめアルカリ処理を行い水に可溶にしたものを T.L-28* と称する。

フミン酸の機能 上記の如くフミン酸は水には不溶であるがアルカリには可溶であつて、泥水に対する機能もアルカリ側、特に pH 12.5 以上の high pH において優れた機能を発揮するものである。また前記陰イオン・陽イオンおよび非イオン各活性剤と異なり、界面張力の降下力は著しくなくかつ水と油のみでは emulsion は生成しない。そのなかにベントナイトの如き第3相成分が存在して、初めて安定な emulsion を生成する機能を持つたものである。本剤は前記必要条件を完全に満すと同

第1図 High p. H. Lime Emulsion Mud の脱水量の変化

* 乳化剤および解膠剤として特許出願中

第2図 各種乳化剤による脱水量の変化
 High p. H. Lim Base Mud
 —— High p. H. Lime Emulsion Mud

時に、ケーブラコの如きタンニン剤と同様な解膠力を有し、粘度・ゲルストレングスを降下する機能をも有する。この点においても前記活性剤とは比較にならぬほど優れている。emulsion mud の1大特性は脱水量を大いに減少することである。この点について本剤と大体同系統な活性剤と思われる米国製A剤とB剤との比較実験の結果を示せば、第1~2図の如くである。第1図は水に対して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.0%, ベントナイト 15%, 苛性ソーダ 1.5% を加えた懸濁液にそれぞれ T.L-93 と米国製A剤とを加え、さらに重油を20%容加え激しく攪拌して high pH lime emulsion mud を作泥した場合の添加量の増加による脱水量の減少を示したものである。T.L-53 もA剤とともに実に安定な emulsion mud を生成し発泡も全然無く、濾水は油や emulsion を含まず clean water であり、脱水量も添加量が3~4%になると非常に少なくなるが、T.L-53の方が脱水量が少なく優秀である。粘度やゲルストレングスもケーブラコを使用した時と同様に非常に降下し、双方とも最小粘性を示す。第2図の点線は水に対して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.0%, ベントナイト 15%, NaOH 1.25% を加えた懸濁液に解膠剤

としてそれぞれ T.L-53, 米国製 A 剤および B 剤を加えた場合の脱水量の減少を示しているが, そのうち T.L-53 が一番脱水量が少なく優秀である。粘度やゲルストレングスもまた同様に降下し最小粘性を示す。また図中実線は上記 lime mud に重油をそれぞれ 20% 容加えて emulsion mud とした場合の脱水量の変化を示す。この場合もまた前記必要条件を完全に満たし, かつ脱水量はいずれも非常に減少するが, そのうち T.L-53 が一番少く安定である。第 3 図は high pH lime mud の解膠

第 3 図 High p. H. Lime Mud の粘度に及ぼす影響
(原液 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.0%, ベントナイト 15%, NaOH 0.9%)

剤としてケーブラコと比較した結果を示す。すなわちケーブラコと同様粘度も非常に降下するが, fresh mud に対しては単独ではケーブラコよりも多少劣っている。しかし充分ケーブラコの代りに使用することができる。また温度に対してはケーブラコよりも安定であり, かつタンニン酸カルシュームの如き副生成物を生ずることもなく, かつまた温度の高い深掘井の high pH lime starch mud の解膠剤として, 特にゲルの降下にケーブラコの効力が悪く逆にシキソトロピーが大きくなるやうな場合, 本剤を使用すると有効にゲルを降下することができる(田家 R3 号井で確認)。また cement cut mud の調整剤として従来重炭酸ソーダを使用してきたが, これだけでは充分に粘度やゲルを, 特にゲルを降下することができなかつたが, 本剤を少量の苛性ソーダとともに使用すれば有効に調整することができる。外旭川 R68 号 cement cut mud に対する本剤と米国製 A 剤および重炭酸ソーダとの比較結果を示せば, 第 4 図の如くである。すなわち本剤が一番粘度を降下しかつゲルも一番降

第 4 図 セメントカット泥水に対する影響
(原泥外旭川 R68 号セメント泥水)

下する。なお普通低 pH 泥水の粘性降下剤としても, 多磷酸塩の代りに少量の苛性ソーダとともに使用することができる。

IV. 結 語

以上行なつた研究結果を纏めれば, 次の如くである。

1) 筆者の主眼とした乳化剤としての必要条件は, ① いかなる攪拌振盪によつても発泡は皆無かごく少量であること, ② 濾水中に油や emulsion が含まれないこと, ③ 脱水量が著しく減少すること, および④電解質によつて破壊されないことである。

2) 研究に使用した陰イオン・非イオン両活性剤は, いずれも high pH lime emulsion mud の乳化剤としての前記必要条件を満し得なかつた。

3) 陽イオン活性剤は陰イオン・非イオン両活性剤よりも相当に優れているが, しかし完全には必要条件を満し得なかつた。

4) 天然界活性剤たるフミン酸は上記必要条件を完全に満足し, かつ特に high pH において温度に対する抵抗力が非常に強く, 米国製のものよりも相当に優秀であつた。なお乳化力と同時に解膠力を有し, ケーブラコの代りに使用することができるし, また cement cut

mud や低 pH 普通泥水の調整剤としても使用することができる。

ここにおいて漸くにして安価にして安定なる乳化剤の発見に成功し、輸入の必要は全然無くなつたのであるが、本研究に使用したフミン酸は苛性ソーダにより抽出されるすべてのものを含む不純なフミン酸であるが、フミン酸の有する活性基すなわちフェノール基・カルボキシル基・カルボニル基およびメトキシル基のうち、いず

れの基が乳化剤としての主作用をしているか、また解膠力を有するのはいずれの基か、単独か総合力によるものかを、各種類の亜炭によりその抽出方法を変えたりまた各 fraction に別けたり、または各種溶剤により分別して、その機能と掘鑿泥水との関係について徹底的解明を試みる予定である。なお本研究において終始御指導を賜つた慶応大学藤井教授に謝意を表する次第である。

評 議 員 の 選 舉

— 投票をお忘れなく —

— 今すぐに御投票下さい —

投票締切日 昭和29年3月31日

石油技術協会会則第 14 條により評議員の改選を行います。

選挙は無記名連記投票で、在京 20 名、地方 10 名にわけて計 30 名を投票致します（郵便による）。

投票用紙は本誌本号の巻末に挿入されていますから、忘れずに御投票下さい。

石 油 技 術 協 会