泥水の化学的処理に関する基礎的研究 (II)

藤 井 清 光*

(昭和32年9月10日受理)

Study on the Chemical Treatment of Dilling Fluids, Part 2

By

Kiyomitsu FUJII

VIII. 泥水に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の作用

ベントナイト泥水に対する水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の作用は、第16表より知ることができる。すなわちごく僅かの水酸化カルシウムの混合により、泥水の性質は非常に悪くなる。このことは特に温度が高くなると著しい。温度に関する実験は泥水を 150°C で5時間保ち、冷えてからその性質を測定したものである。

次に第17表は、あらかじめ CMC** が混合されたベントナイト泥水に対する水酸化カルシウムの作用を示す。元のベントナイト泥水の比重は 1.025、粘性（分散状態）は 6.1 c.p. である。この表の上部には、比較のため、水酸化カルシウムの混合されない泥水の性質が示してある。おのおのの泥水には粘性降下剤が 1%、2% および 5% 加えられた（比較のため、同じ量の水を加えた泥

水の性質も測定してある）。5% 加えられた泥水は、そのまま静止状態に保たれ、24時間後に再び粘性（分散状態）が測定された。これは静止状態において反応が進むかどうか、確かめるためである。粘性降下剤としてはフミン酸*** の溶液（ NaOH の 1% 溶液 100cc にフミン酸 10g を溶かしたもの）、タンニンの 0.3% および 1% 溶液、四燐酸ソーダの 1% 溶液を用いた。これらを加える前の泥水の粘性には差があるので、粘性降下剤の作用を比較するには粘性降下率、すなわち降下剤を加える前の粘性に対する 5% 加えられた液の粘性の百分率を見る必要がある。濾過試験は24時間後の粘性が測定された後に行われる。

CMC が 0.3% 混合された泥水に対する水酸化カルシウムの影響は、その混合量が 0.2% の時には、それほど大きくない。この混合量では、濾過水が僅かが増加し、24時間後の水の分離は僅かである。これに対しては、フミン酸が弱い改善作用をするだけで、他の薬品は無効である。水酸化カルシウムの混合量が 1% になると、泥水は非常に悪くなる。すなわち濾過水が極端に増加する。すべての粘性降下剤は、この悪い性質を改善するのに全く無効である。

第18表は循環試験の結果を示す。この泥水は他の泥水に比べ、ごく僅かな水酸化カルシウムの混合であるにもかかわらず、その粘性が非常に不規則に変化することが特色である。すなわち泥水の性質が非常に不安定であることを示している。

IX. 泥水に対する NaOH の作用

ベントナイト泥水に対する苛性ソーダ NaOH の作用は第19表より知ることができる。この実験は第17表の実

第16表 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の作用*

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ %	粘性** c.p.	濾 過 試 験			測定 温度 $^\circ\text{C}$	泥水の状態
		1分 cc	30分 cc	泥壁 mm		
—	24	4.0	21.5	2	20	普通の状態
0.2	1100	8.5	51.0	3	25	
1.0	1400	23.5	112.0	20	20	
—	24	4.5	22.0	3	23	150°C にて 5時間保ち 冷えてから 測定す
0.2	27	16.0	83.0	7	"	
1.0	2000	31.0	199.0	19	"	

* 元の泥水はベントナイト 10g を水 100cc に加えたもの

** 分散状態

* 東大助教授

** 日本 CMC 会社の製品

*** 帝國テルナイト工業会社の製品

第17表 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の作用 (温度 25°C)

混合薬品		粘 性 降 下 剤 の 種 類	粘性降下剤の混合による粘性*					24時間 後の粘 性* c.p.	24時間 後の水 の分離 %	濾 過 試 験			アルカリ度	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ %	CMC %		0 % c.p.	1 % c.p.	2 % c.p.	5 % c.p.	降下率 %			1 分 cc	30 分 cc	泥壁 mm	P cc	M cc
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	3.5	20.0	0.5	—	—
—	0.3	水	500	380	340	300	60	270	0	3.5	13.5	0.5	—	—
—	〃	フミン酸溶液	380	310	290	280	74	73	0	3.0	13.5	0.5	—	—
—	〃	タンニン 0.3 %溶液	390	290	230	200	51	42	0	2.5	12.5	0.5	—	—
—	〃	タンニン 1 % 溶液	350	240	220	200	57	180	0	2.5	12.5	0.5	—	—
—	〃	四磷酸ソーダ 1 %溶液	510	310	240	180	35	170	0	1.0	11.5	0.5	—	—
0.2	0.3	水	110	69	61	68	62	18	2	3.0	15.5	0.5	0.6	1.4
〃	〃	フミン酸溶液	150	97	90	82	54	44	0	2.5	12.5	0.5	—	—
〃	〃	タンニン 0.3 %溶液	180	150	120	69	38	36	3	4.5	16.5	0.5	0.5	0.9
〃	〃	四磷酸ソーダ 1 %溶液	110	84	69	56	51	29	3	4.0	15.5	0.5	—	—
1.0	0.3	水	370	—	—	470	126	770	7	30.0	150.0	15.0	2.2	2.8
〃	〃	フミン酸溶液	370	—	—	380	102	240	7	16.5	84.0	15.0	—	—
〃	〃	タンニン 0.3 %溶液	370	—	—	300	81	610	7	20.5	132.0	14.0	2.3	2.8
〃	〃	四磷酸ソーダ 1 %溶液	370	—	—	390	105	570	7	25.0	120.0	11.0	2.4	3.0

* 分散状態

第18表 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合泥水の循環試験*

経 過 時 間	粘性 c. p.	温 度 °C
0	310	29
0.5	2730	29
1.5	910	30
4.0	950	31
17時間静置後	1320	26
0	(51)	11
0.5	520	34
2.0	490	38

* ベントナイト 10g/100cc 液に対し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.1%溶液と 5%加えたもの。粘性は結合状態、たゞし()は分散状態。

験と同じ泥水を使用したものであつて、したがつて NaOH が混合されない泥水の性質は、第17表の上部に示されている。 NaOH がベントナイト泥水に少量混合されると、粘性が上る。粘性降下剤は、この上つた粘性をかなり有効に下げている。同時に24時間後の水の分離を 0 にしている。 NaOH の混合量が多くなると、泥水の粘性が非常に上る。これに対する粘性降下剤の作用は弱くて、不十分である。このなかでは、フミン酸がやや良い

作用をしている程度である。温度が上ると、泥水に対する NaOH の悪い作用を大きくする（これに関する実験結果は、表に示されていない）。

NaOH が混合された泥水の循環試験は第 20 表に示してある。この表でわかるように、この泥水の粘性の変化はかなり不規則になっている。

X. 泥水に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および NaOH の作用

ベントナイト泥水に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および NaOH を混合した実験結果が第21表である。この実験では、大体の傾向を見るために、濾過水の求めたものである。泥水の比重（濃度）を変えて、その影響がわかるようにしてある。この実験結果は次のことを意味する。（1） 石灰が多いと泥水は悪くなる傾向にある。（2） 石灰に対し NaOH が足りないと泥水は悪くなる。（3） $\text{Ca}(\text{OH})_2$: NaOH が 1 : 1 の時に、 大体において、良い性質を示す。たゞし NaOH がこれ以上多くても余り影響がなく、 1 : 3 まではさしつかえない。（4） 温度が高いと、明らかに泥水の性質は悪くなる。（5） 泥

第 19 表 NaOH の作用 (温度 26°C)

混合薬品		粘性降下剤 の 種 類	粘性降下剤の混合による粘性*					24時間 後の粘 性 c.p.	24時間 後の水 の分離 %	濾 過 試 験			アルカリ度	
NaOH %	CMC %		0 % c.p.	1 % c.p.	2 % c.p.	5 % c.p.	降下率 %			1 分 cc	30分 cc	泥壁 mm	P cc	M cc
0.2	0.3	水	1300	1200	980	810	62	330	2	1.5	10.0	0.5	1.2	2.1
"	"	フミン酸溶液	1700	670	—	130	8	81	0	3.0	12.5	0.5	—	—
"	"	タンニン 0.3 %溶液	1500	850	480	190	13	150	0	2.5	12.0	0.5	1.1	2.0
"	"	四磷酸ソーダ 1 %溶液	1500	790	330	200	13	170	0	2.5	10.5	0.5	—	—
1.0	0.3	水	3400	—	—	2400	71	510	3	2.3	13.0	1.5	8.5	10.8
"	"	フミン酸溶液	3400	—	—	450	13	220	0	4.5	13.5	1.0	—	—
"	"	タンニン 0.3 %溶液	3400	—	—	1900	56	550	2	4.0	14.5	1.0	8.0	9.4
"	"	タンニン 1 % 溶液	3400	—	—	960	30	340	2	3.0	12.5	1.0	—	—
"	"	四磷酸ソーダ 1 %溶液	3400	—	—	1900	56	610	1	7.0	17.0	1.0	9.5	10.7

* 分散状態

第20表 NaOH 混合泥水の循環試験*

NaOH溶液濃度%	0.1		1.0	
経 過 時 間	粘性 c.p.	温度 °C	粘性 c.p.	温度 °C
0	130	29	26	28
0.5	78	29	47	28
2.0	84	31	49	29
4.5	110	32	53	25
16.5時間静置後	540	29	400	26
0	(140)	"	(28)	"
0.5	480	28	30	26
3.0	390	28	26	27

* ベントナイト 10g/100cc の液に対し NaOH 溶液を 5% 混合す。
粘性は結合状態, たゞし () は分散状態を示す。

水の比重が高くなると、濾過水は少なくなる（たゞし粘性は高くなる）。

ベントナイト泥水に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、NaOH および澱粉を混合した実験結果が第22表である（ベントナイトは第21表の実験と同じものである）。この実験結果は次のことを意見する。（1） 第21表の実験と較べ、澱粉が 0.5 %加わることにより、濾過水は少なくなる。澱粉が 1.5 %加わるとさらに少なくなる。（2）石灰に対し NaOH が少ないと泥水は悪くなる。（3） $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaOH の比率が 1 : 1 の時に、泥水はよい性質を示す。（4）泥水の比重が高くなると、濾過水は少なくなる。（5）30°C以下の泥水の性質と60°Cの性質とを比較すると、濾過水には余り変化がない（温度の影響に関する実験結果

第 21 表 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および NaOH の作用、
濾過水（1〜30分）の値

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ %	NaOH %	泥 水 の 比 重			温度 °C
		1.023 cc	1.040 cc	1.067 cc	
0.1	0.1	19.5	12.4	10.5	23~28
"	0.3	22.0	15.0	11.0	
"	0.5	28.0	18.5	12.5	
0.3	0.1	35.5	16.5	12.5	
"	0.3	29.0	18.0	13.5	
"	0.5	27.3	19.0	14.0	60
0.5	0.1	69.0	22.0	20.0	
"	0.3	36.0	22.5	16.0	
"	0.5	38.5	21.5	14.8	
"	1.0	26.5	20.5	14.6	
1.0	0.5	28.0	22.0	—	60
"	1.0	26.0	21.0	—	
0.1	0.3	—	28.0	—	
"	0.5	—	25.0	—	
0.3	0.3	33.5	—	—	
0.5	0.1	—	86.0	—	60
"	0.3	50.0	42.5	—	

は表より除いてある）。

以上で明らかなように、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および NaOH が混合された泥水に対し、澱粉を加えることは泥水の性質を改善する。

澱粉の代りに CMC を加えた実験の結果が第23表である。この実験では水 100cc にベントナイト 6 g の濃度の

第22表 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH および澱粉の作用,
濾過水 (1~30分) の値 (温度 23~28°C)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ %	NaOH %	澱 粉 %	泥 水 の 比 重		
			1.033 cc	1.045 cc	1.062 cc
0	0	0	—	15.0	8.0
0.1	0.1	0.5	14.0	12.0	—
"	0.5	0.5	11.0	10.4	7.6
"	"	1.5	5.5	4.0	5.0
0.5	0.1	0.5	59.0	54.5	39.0
"	"	1.5	70.0	44.5	32.4
"	0.3	0.5	32.0	22.0	19.0
"	"	1.5	22.0	16.0	13.0
"	0.5	0.5	11.0	12.0	11.4
"	"	1.5	5.6	5.6	5.6

液体を用い、粘性降下剤を同時に使用している。この表より次の結論を得る。(1) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaOH の増加により、粘性は減少するが、安定性の悪化および濾過水の増加となる。(2) CMC の混合は濾過水を減少させる。(3) 粘性降下剤の作用は余り著しくない。このなかでもフミン酸は比較的有効に作用する。

第24表は循環試験の結果を示す。これによれば、循環中に粘性が変化し、不安定な状態になっている。

バライトの混合は、一般に泥水の性質を非常に悪くする。これに関する実験結果は第25表および第26表である。実験方法としては、比重 1.011のベントナイト液に対し $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH および CMC を混合し粘性を測定する。次にこれに50% (重量百分率) のバライトを混合して粘性を測定する。さらにバライトを混合し、100%および150%の混合量において粘性を測定する。最後

第23表 水酸化カルシウムおよび苛性ソーダの作用 (温度24~27°C)

混 合 薬 品			粘 性 降 下 剤 の 種 類	粘性降下剤の混合による粘性*					24時間 後の粘 性* c.p.	24時間 後の水 の分離 %	濾 過 試 験			アルカ リ 度	
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ %	NaOH %	CMC %		0 % c.p.	1 % c.p.	3 % c.p.	5 % c.p.	降下率 %			1 分 cc	30 分 cc	泥 壁 mm	P cc	M cc
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	3.5	20.0	0.5	—	—
—	—	0.3	水	440	400	350	290	66	330	0	1.5	11.0	0.5	—	—
—	—	"	フミン酸溶液	440	390	350	340	77	300	0	2.5	12.0	0.5	—	—
—	—	"	タンニン 0.3 %溶液	440	350	290	240	55	120	0	2.0	12.5	0.5	—	—
0.2	0.2	—	水	1100	1000	970	930	84	1200	1	6.0	35.0	1.5	1.6	2.5
"	"	—	フミン酸溶液	1300	450	40	6	0.5	5	2	10.0	32.5	1.0	—	—
"	"	—	タンニン 0.3 %溶液	1100	960	810	660	60	1400	1	10.0	46.0	2.0	1.9	2.5
"	"	—	四磷酸ソーダ 1%溶液	1300	1100	890	710	55	1300	2	7.5	44.0	2.0	2.0	2.5
0.2	0.2	0.3	水	180	160	130	100	55	85	3	2.5	13.5	0.5	—	—
"	"	"	フミン酸溶液	180	77	88	57	32	21	3	4.0	15.5	0.5	—	—
"	"	"	タンニン 0.3 %溶液	180	150	120	88	49	32	0	2.5	12.5	0.5	—	—
"	"	"	四磷酸ソーダ 1%溶液	90	60	46	33	37	15	2	2.0	13.5	0.5	2.0	2.6
"	"	0.5	"	170	130	100	68	40	49	1	3.5	12.5	0.5	2.0	2.5
1.0	1.0	0.3	水	75	50	43	41	55	22	19	5.0	22.5	1.0	—	—
"	"	"	フミン酸溶液	75	38	21	16	21	11	3	4.5	20.0	1.0	—	—
"	"	"	タンニン 0.3 %溶液	75	60	43	36	48	17	21	7.0	26.5	1.5	—	—
"	"	"	タンニン 1 % 溶液	75	54	—	45	60	12	2	5.0	20.0	1.5	—	—
"	"	"	四磷酸ソーダ 1%溶液	90	63	49	40	44	12	3	4.5	23.0	1.0	9.4	—
1.0	1.0	0.5	水	77	68	67	45	58	21	2	4.5	17.0	1.5	—	—
"	"	"	フミン酸溶液	77	24	21	28	36	25	3	2.0	11.0	1.0	—	—
"	"	"	タンニン 0.3 %溶液	77	60	46	64	83	24	3	4.5	17.5	1.5	—	—
"	"	"	タンニン 1 % 溶液	77	100	150	150	195	39	2	2.5	11.5	1.5	—	—
"	"	"	四磷酸ソーダ 1%溶液	110	64	58	26	24	18	2	3.5	16.0	1.0	9.1	10.1

* 分散状態

の5%混合されたものを24時間放置し、再び粘性を測定する。その後、濾過試験を行う。泥水の比重は、パライトの50%の混合の場合は1.34、100%の混合の場合は1.63、150%の混合の場合は1.83とする。粘性降下剤として第25表はフミン酸を使用し、第26表はタンニンを使用した。第25表の実験結果は次のことを意味する。(1) パライトの混合は泥水の安定性を非常に悪くする(このことは第23表と比較することにより得られる)。(2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および NaOH の濃度の増加により 粘性は減少するが、濾過水は増加する。(3) CMC の混合により濾過水が減少し、特に安定性の増加が著しい。(4) NaOH に対し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が多い場合には、泥水の性質が非常に悪くなる。(5) フミン酸は僅かに効果がある。次に、第26表の実験結果では第25表と同じようなことがいえるが、タンニンの効果が小さいことが目立つ。

XI. 結 論

以上には泥水の化学的処理に関する種々の実験結果を示した。このような実験結果を、現場の泥水処理に対して応用することが、掘さくを目的通りに進めるために、必要となる。この研究の結論として、これに関して次に記す。

(1) 泥水の種々の物理的性質のうち、比重・粘性・

第 24 表 循環試験

ベントナイト	g/100cc	5	1.0	
Ca(OH) ₂	%	0.2	1.0	
NaOH	%	0.2	1.0	
CMC	%	0.3	0.3	
経 過 時 間	粘性* c.p.	温度 ℃	粘性* c.p.	温度 ℃
0	93	23	160	25〜30
0.5	23	24	53	
1	18	25	39	
2	15	26	41	
3	17	27	56	
5	15	28	93	
16時間経過後	40	22	380	
0	(440)	〃	(236)	
2	1000	24	140	
4	500	26	880	
濾 過 試 験	1 分	cc	0.5	3.0
	30分	cc	10.5	17.5
	泥壁	mm	0.5	1.0
アルカリ度	P	cc	1.6	11.2
	M	cc	2.5	14.2

* 結合状態、たゞし()は分散状態

第 25 表 パライト混合石灰泥水の性質—その 1 (温度 20~24°C)

混 合 薬 品			パライトの混合による粘性*				フミン酸の混合による粘性*			24時間後の粘性*	24時間後の水の分離%	濾 過 試 験		
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ %	NaOH %	CMC %	0 % c.p.	50 % c.p.	100 % c.p.	150 % c.p.	1 % c.p.	3 % c.p.	5 % c.p.	c.p.		1 分 cc	30分 cc	泥壁 mm
0.2	0.2	0.1	57	290	440	630	—	—	175	72	34	4.0	17.5	11.0
"	"	0.3	28	100	260	490	290	210	210	120	3	4.5	18.5	5.5
"	"	0.5	36	41	100	270	230	290	330	210	0	4.0	14.0	2.5
1.0	1.0	0.1	12	200	390	520	240	120	80	30	34	12.0	67.5	21.5
"	"	0.3	10	31	110	300	200	170	140	36	15	5.0	19.0	6.5
"	"	0.5	26	36	120	220	200	190	170	62	2	5.0	17.5	8.5
0.2	1.0	0.3	93	31	110	290	160	140	120	36	15	4.5	21.5	12.0
0.2	1.0	0.5	12	31	72	180	120	130	140	52	10	3.5	16.5	8.5
1.0	0.2	0.5	190	340	790	—	—	—	850	370	17	17.0	81.5	30.5

* 分散状態

濾過試験結果、安定性が最も重要なものである。掘盤中の井戸においては、常にこれに関して測定する。泥水は地下の状態の影響をうけるので、井戸より上つてきた泥水の性質より、地下の状態を判断する。次に地下の状態に適するように泥水を処理して井戸のなかに送りこむ。

(2) 泥水の性質は時間の経過によつて変化するので、この点に注意しながら、泥水に対する薬品の作用などを判断する必要がある。

(3) 薬品の溶液中では乾燥ベントナイトの膨潤は

妨げられる。溶液の濃度が高い場合には、ベントナイトは全く膨潤せず、砂のようになる。これは現場で乾燥ベントナイトを扱う際に忘れてはならないことである。

(4) 一般に多磷酸ソーダおよびタンニン(ケーブラコ)は泥水の粘性を下げるために有効である。しかし種類によつて作用が少し異なるので、泥水に適したものを選ぶ必要がある。

(5) 泥水が食塩水の影響を受けると、その性質が悪くなる。 NaCl の濃度が低い場合にも、この悪くな

第 26 表 バライト混合石灰泥水の性質—その 2 (温度 25~26°C)

混 合 薬 品			バライトの混合 による粘性*		タンニン 0.3% 溶液の 混合による粘性*			24時間 後の粘 性*	24時間 後の水 の分離 %	濾 過 試 験		
Ca(OH) ₂ %	NaOH %	CMC %	0 % c.p.	150 % c.p.	1 % c.p.	3 % c.p.	5 % c.p.	c.p.		1 分 cc	30分 cc	泥壁 mm
0.2	0.2	0.1	83	700	580	500	440	230	25	44.5	300.0	60.0
"	"	0.3	29	300	190	170	150	72	15	6.0	39.5	11.5
"	"	0.5	36	250	180	170	130	67	2	3.5	20.0	9.0
1.0	1.0	0.1	41	600	500	380	320	230	18	15.0	92.5	26.5
"	"	0.3	52	420	260	180	150	62	29	34.0	240.0	50.0
"	"	0.5	26	260	140	120	98	31	17	4.0	27.5	15.5
0.2	1.0	0.3	9	144	98	83	62	41	21	16.0	78.0	23.0
1.0	0.2	"	440	610	540	500	450	260	22	37.5	252.5	60.0

* 分散状態

つた性質は薬品によつて改善される。

(6) 界面活性剤は泥水の性質の改善に対しては、ごく弱い作用を示すのみである。

(7) 泥水に石灰が加えられると、ごく僅かの量であつても、泥水の性質は非常に悪くなる。このことは温度が高くなると、特に著しい。石灰の混合量が少ない場合には、この悪い作用はフミン酸溶液によつて改善される。

(8) 泥水に苛性ソーダが加えられると、泥水の粘性は増加する。苛性ソーダの混合量が少ない場合には、一般の粘性降下剤は有効に作用する。

(9) 石灰と苛性ソーダが同時に泥水に加えられた場合には、その混合比率が 1 : 1 の時によい性質を示す。高い温度では、この泥水の性質は悪くなる。

(10) 石灰と苛性ソーダが混合された泥水に、さらに澱粉または CMC が加えられると、泥水の性質は改善される。

(11) バライトの混合は、一般に泥水の性質を非常に悪くする。特に泥水の安定性が悪くなる。この悪い性質を改善するには、CMC が非常に有効である。

この研究は東京大学工学部採油研究室において行われたものである。実験の大部分は東京大学助手松本仙一氏により行われ、一部は藤原幸雄氏(石油資源開発株式会社)によつて行われた。こゝに厚く感謝の意を表す次第である。

文 献

- 1) 藤井清光：粘土泥水の粘性及びイールドバリュウーの基本的性質，石油技術協会誌，第14巻 2 号。
- 2) 藤井清光：逸水に関する研究，石油技術協会誌，第17巻 4 号。
- 3) 藤井清光：逸水に対する処理，石油技術協会誌，第22巻 1 号。
- 4) 藤井清光：泥水に対する CMC の作用，石油技術協会誌，第21巻 3 号。