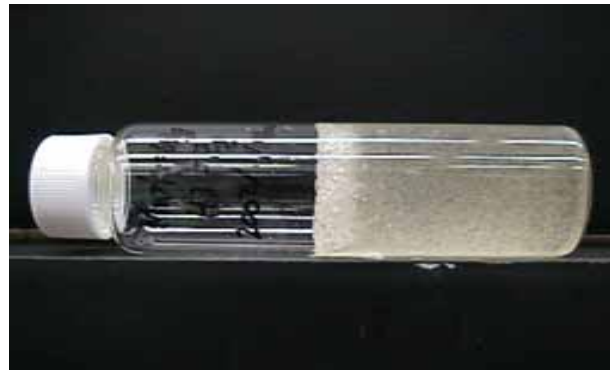


## ポリマーによる坑道充填技術開発

- 高吸水性ポリマーを利用した坑廃水流出抑制技術 -



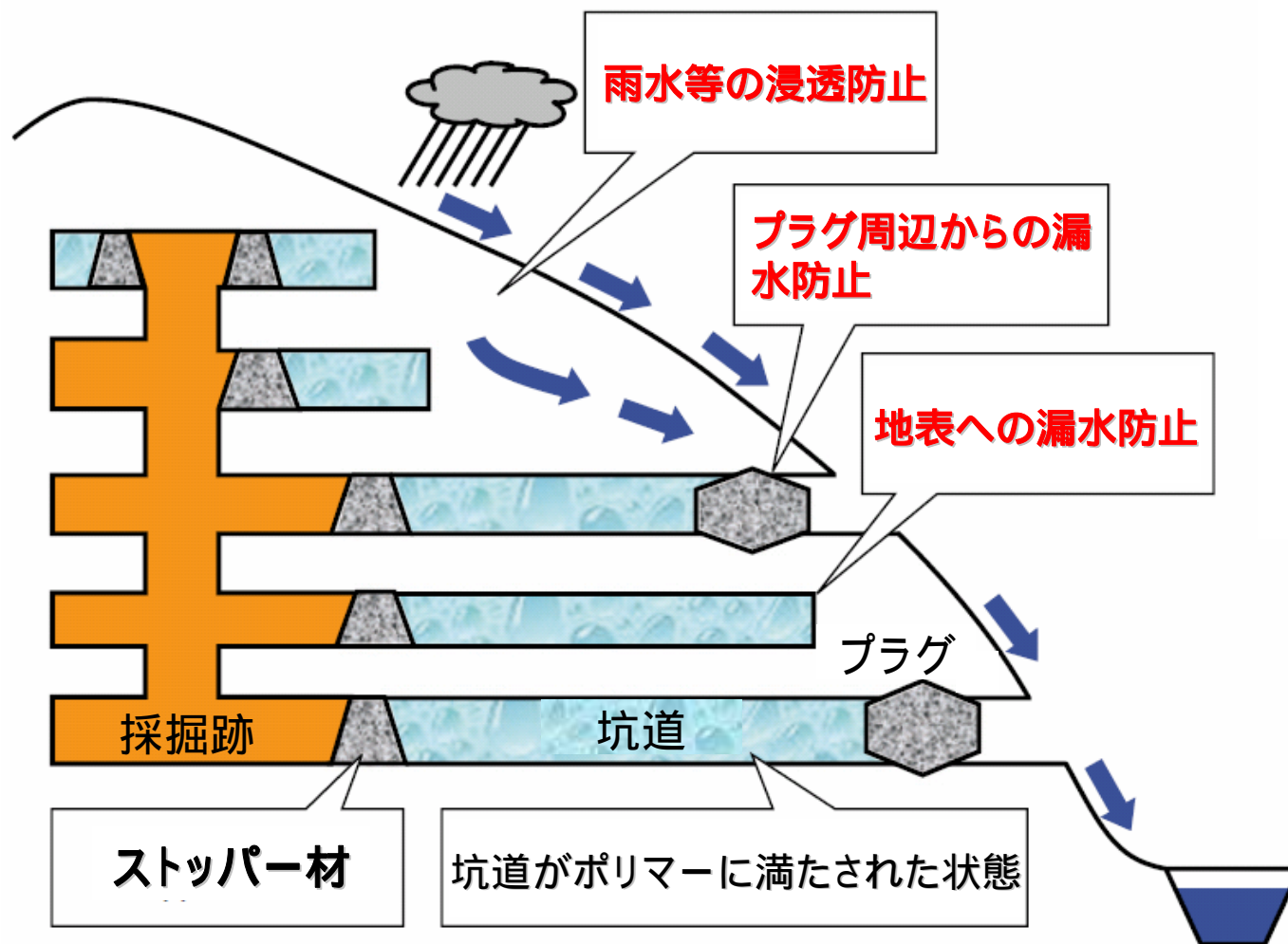
平成19年10月4日(木)

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構

# 概要

- 高吸水性ポリマーを坑道内に充填し、坑廃水の流出を抑制する。
  - 高吸水性ポリマーは、自重の数10倍～1000倍程度の水を吸水し、膨潤してゲルとなる(試験で使ったポリマーは数10倍～100倍程度吸水するもの)。
  - 充填材としての特徴は、  
単位容積あたりの価格が安価であること、  
膨潤することで密閉・目詰まり効果が期待できること、  
である。

# 技術の適用概念



# 研究開発の概要

## ■ 吸水性ポリマーは坑内充填に利用できる素材か？ (基礎研究)

- 坑廃水に適したポリマーの選定
- ポリマーの吸水・膨潤性への影響要因
- 吸水ゲルの耐久性
- ゲルの漏水に対する止水・減水効果の確認

## ■ 吸水性ポリマーを坑内に施工させるには？ (施工法の開発)

- 吸水性ポリマーの充填に必要な圧送工法と圧送設備
- ストッパー材(部分充填隔離材)としての材料開発と打設性能

## ■ 実施の現場への適用は？ (実証試験)

- 坑道充填実証試験(充填工法、漏水防止(止水・減水)効果等)
- 経済性・適用性の評価

# 実施スケジュール

年度	H14	H15	H16	H17	H18
(1)坑道への適用技術					
(1)-1 基礎研究	■				
(1)-2 施工法の開発	■				
(1)-3 実証試験				■	
(2)総合評価					■

■ :実績

# 基礎研究

## 坑廃水に適したポリマーの選定

メーカー	タイプ	試料名	備考
クラレ	吸水	KI ゲル 201K	耐塩性
住友精化	吸水	アクアキープ SA60	通常タイプ
積水化成品工業	吸水	アクアメイト AQ-500	通常タイプ
サンダイヤポリマー	吸水	アクアパール A3	通常タイプ
東亜合成	吸水	アロンザップ RS-8	通常タイプ
サンダイヤポリマー	吸水	サンフレッシュ ST-500D	通常タイプ
日本触媒	吸水	アクアリック CA- H3	高耐久性

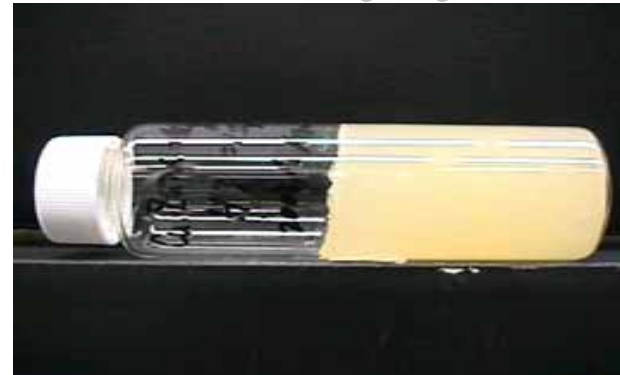
- ・高吸水性ポリマーの製品7種(メーカー6社)のうち、耐久性が顕著に優れていたのは**㈱日本触媒のアクアリックCA-H3**。
- ・坑廃水を高吸水性樹脂でゲル化させることは可能(H3使用決定)  
**吸水倍率は坑廃水によって異なるが、約40倍程度。**

(吸水後約2時間の状態)

松尾(S) = 40 g / g-SAP



豊羽(Zn) = 40 g / g-SAP



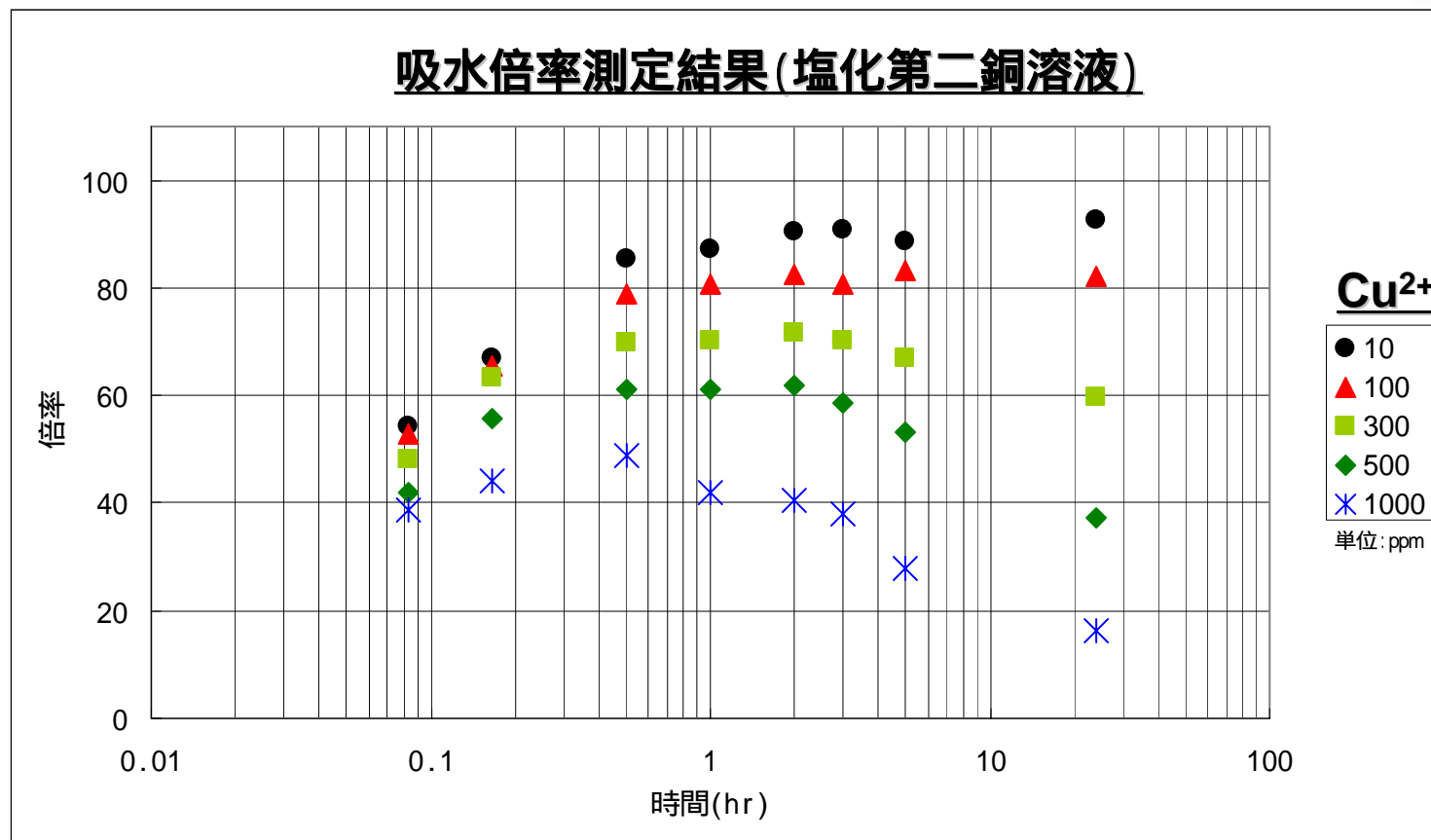
大江(Mn) = 30 g / g-SAP



SAP (Super Absorbent Polymer) = 高吸水性ポリマー

各種坑廃水40 g/gの吸水ゲル化は可能(一部は30 g/g)

# ポリマーの吸水倍率・膨潤性への影響要因

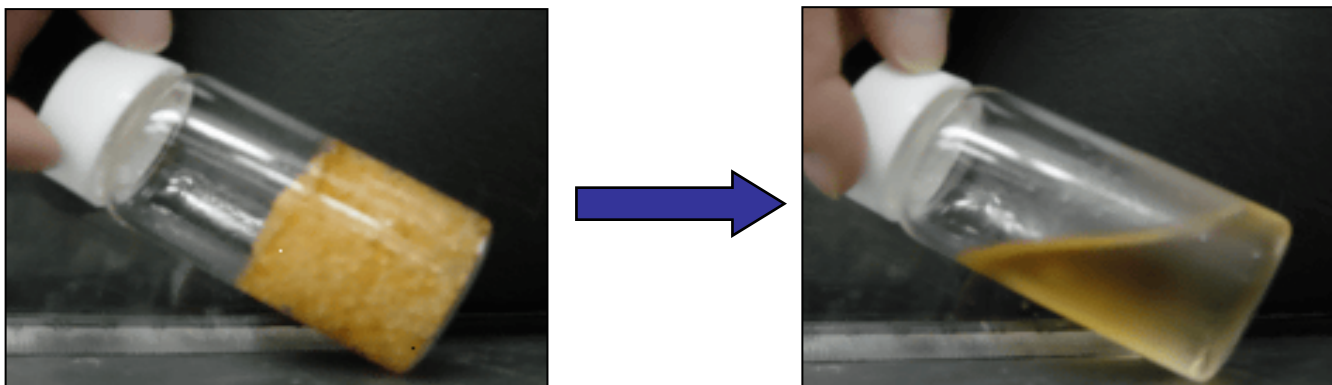


- ・吸水倍率は坑廃水中に含まれる金属イオンの種類や濃度に影響を受ける。
- ・ポリマーの最大吸水倍率は、多価金属イオン(Fe、Cu、Al、Ca)の濃度が約300ppm以上の試料はいずれも大きく収縮し、最大吸水倍率が低下するが、濃度100mg/以下の試料は収縮幅が小さく、最大吸水倍率に大きな影響を与えてない。



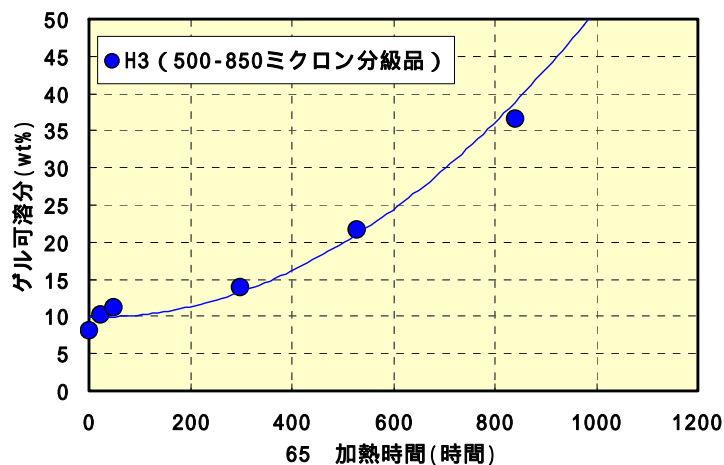
## ポリマーゲルの耐久性

### (a)ゲルの流動化とゲルの残存率



< 30 ° に傾けた状態の比較写真 >

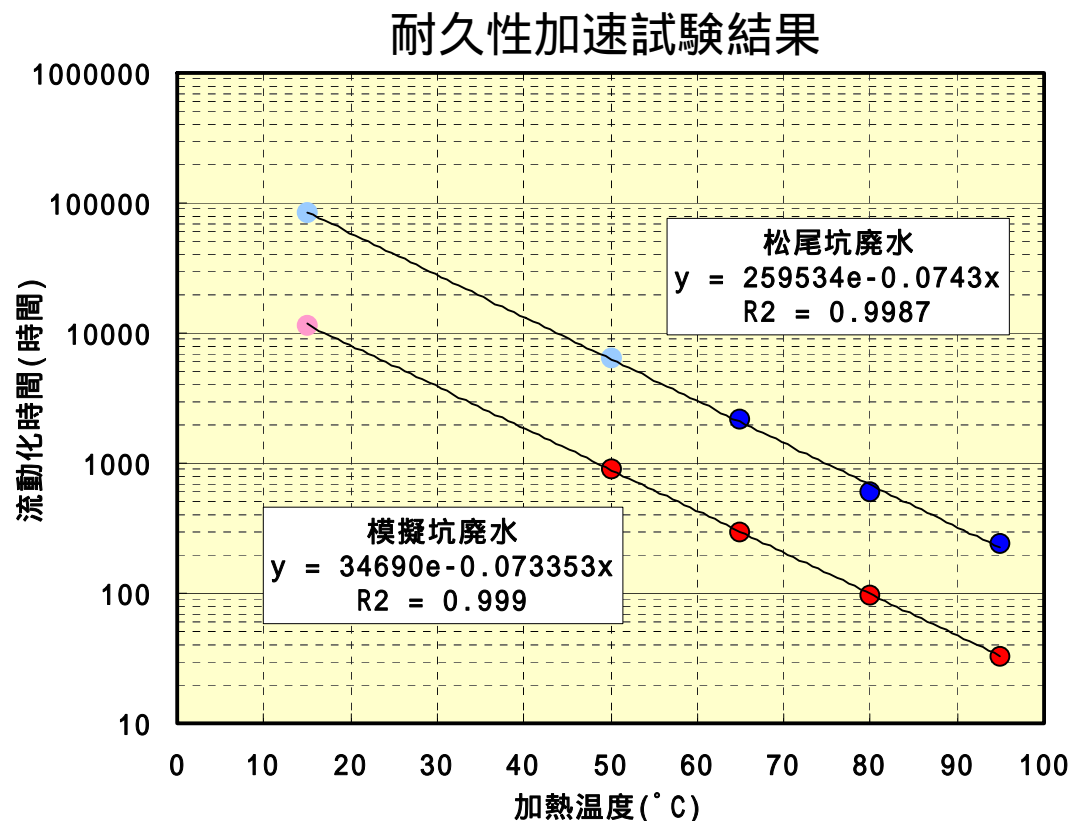
### ゲルの可溶分測定結果



- ・ゲルには**寿命が存在する(劣化する)**。
- ・ゲルは徐々に可溶化し、**ゲル残存率80～85wt%**程度になった時点で**ゲルが流動**。
- ・**ゲルの寿命をゲル残存率85wt%と定義**。

## (b) 耐久性加速試験(ゲル耐久性評価手法)

### 15 遮光下でのゲル安定寿命を推定する



- ・坑廃水吸収ゲルの寿命を評価する方法を確立した。
- ・模擬坑廃水50-95 で直線性が確認され、95 での耐久性評価の妥当性がほぼ確認できた。(95 ・25時間 = 15 ・1年)

# (c) 金属イオンの耐久性への影響

## 金属イオン吸水ゲルの寿命

			脱イオン水		酸性化脱イオン水	
			pH	寿命年数	pH	寿命年数
Blank	Blank	-	-	4.7年	2.58	5.4年
塩化第一鉄	Fe <sup>2+</sup>	10ppm	5.67	3.6年	2.59	3.4年
		100ppm	5.02	2.6年	2.55	2.4年
		1000ppm	4.33	1.4年	2.66	1.4年
塩化第二鉄	Fe <sup>3+</sup>	10ppm	4.84	4.7年	2.50	3.4年
		100ppm	3.47	3.7年	2.58	3.1年
		1000ppm	2.74	4.7年	2.56	3.6年
塩化カルシウム	Ca <sup>2+</sup>	10ppm	6.53	4.7年	2.61	5.7年
		100ppm	5.67	4.7年	2.50	5.7年
		1000ppm	5.37	4.7年	2.61	4.7年
塩化マンガン	Mn <sup>2+</sup>	10ppm	6.23	4.7年	2.55	5.7年
		100ppm	5.74	4.7年	2.59	5.7年
		1000ppm	5.12	4.7年	2.49	5.7年
塩化アルミニウム	Al <sup>3+</sup>	10ppm	4.91	4.7年	2.62	5.7年
		100ppm	4.44	4.7年	2.56	5.7年
		1000ppm	4.03	< 8.7年	2.64	< 8.3年
塩化マグネシウム	Mg <sup>2+</sup>	10ppm	6.54	4.7年	2.85	4.7年
		100ppm	5.77	4.7年	2.58	4.7年
		1000ppm	5.57	4.7年	2.55	4.7年
塩化銅	Cu <sup>+</sup>	10ppm	-	-	2.58	4.7年
		100ppm	-	-	2.52	2.7年
		1000ppm	-	-	2.58	1.7年
塩化第二銅	Cu <sup>2+</sup>	10ppm	5.92	3.7年	2.56	4.4年
		100ppm	5.04	2.7年	2.61	3.1年
		1000ppm	4.83	1.7年	2.50	1.4年
塩化亜鉛	Zn <sup>2+</sup>	10ppm	-	-	2.61	5.7年
		100ppm	-	-	2.55	5.7年
		1000ppm	-	-	2.59	5.7年

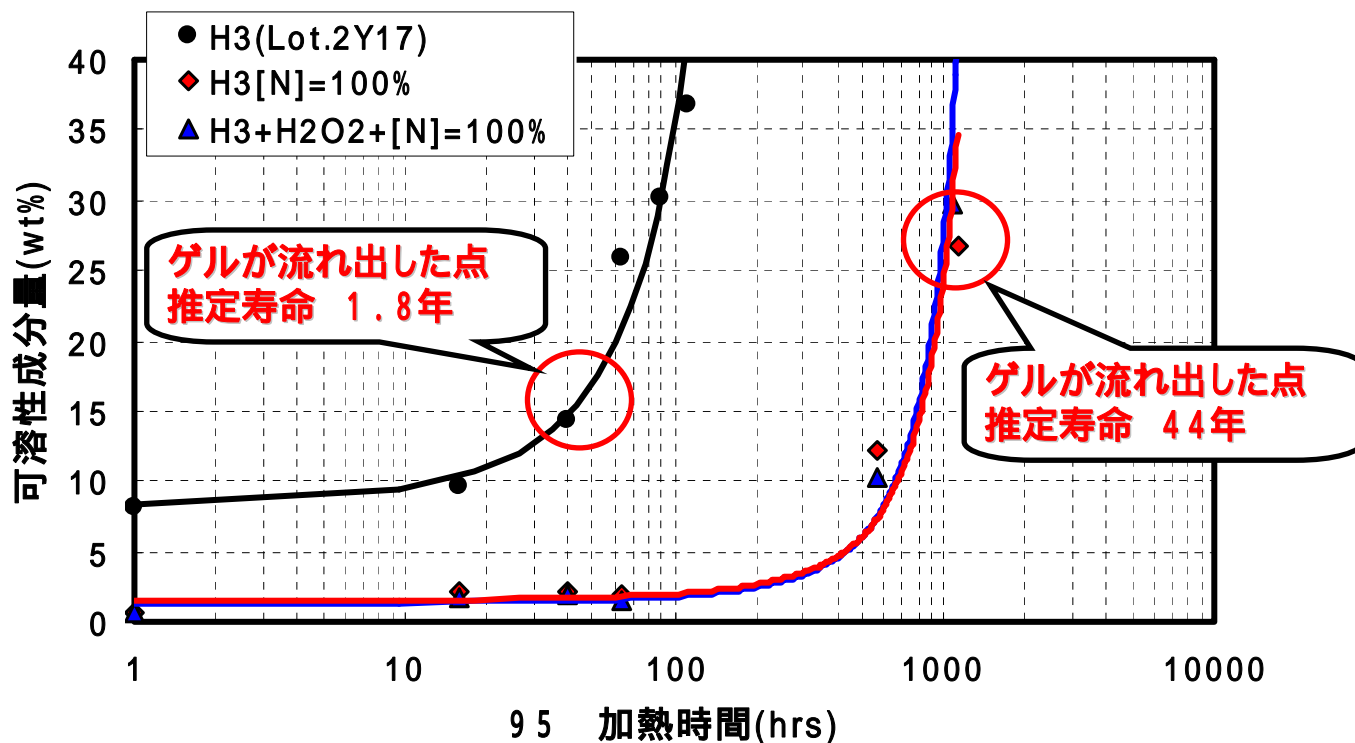
・寿命に影響を与える金属イオンはFe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>である。特に100ppm以上で顕著。

# (d) 耐久性向上への取り組み(中和率アップによるゲル耐久性評価結果)

中和率 = ポリマーのポリアクリル酸Naの比率(75% 100%)

模擬坑廃水: pH2.33、T-Fe246ppm、Al81ppm

ゲル耐久性比較試験



- ・ポリマーの中和率(ポリアクリル酸Naの比率)を**現有75%から100%に上げる**方法が、劣化抑制効果が最も大きく改良も容易である。
- ・模擬坑廃水を使った試験でゲル寿命が**1.8年から44年**まで延びる結果が得られた。

## 金属イオン吸水ゲルの寿命

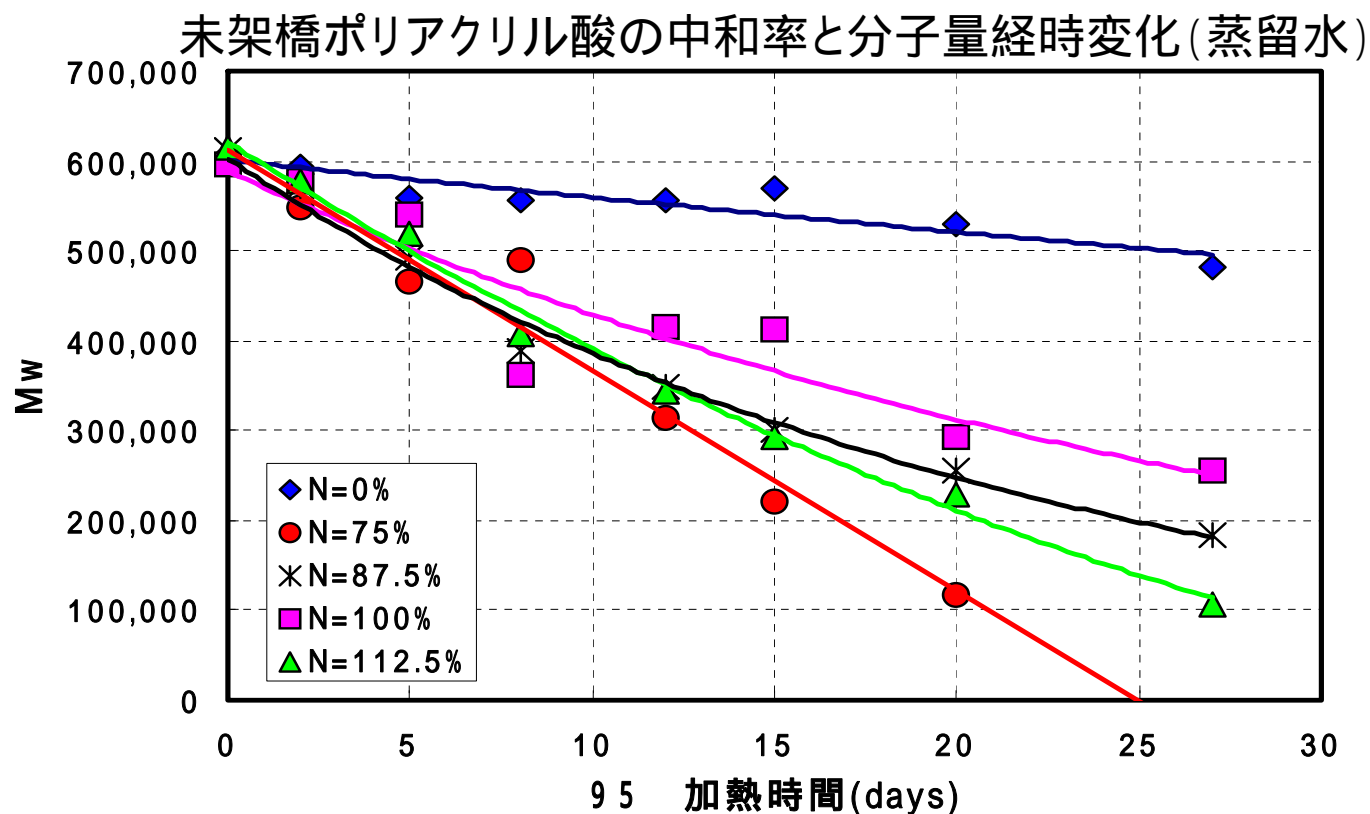
### 金属イオン吸水ゲルの寿命(中和後)

		ppm	pH10.8,[N]=100
			寿命年数
塩化銅	Cu <sup>+</sup>	1	-
		10	-
		100	33.7年
		1000	16.8年
塩化第二銅	Cu <sup>2+</sup>	1	35.1年
		10	29.5年
		100	29.5年
		1000	18.2年

・ゲル寿命がCuイオンを含む場合で**16年以上**となった。その他の金属イオンについては、**約50年以上**のゲル寿命を確認した。

## (e) 中和率を高めるとなぜ耐久性が向上するのか

未架橋ポリアクリル酸を用いて中和率と分子量の経時変化を検証

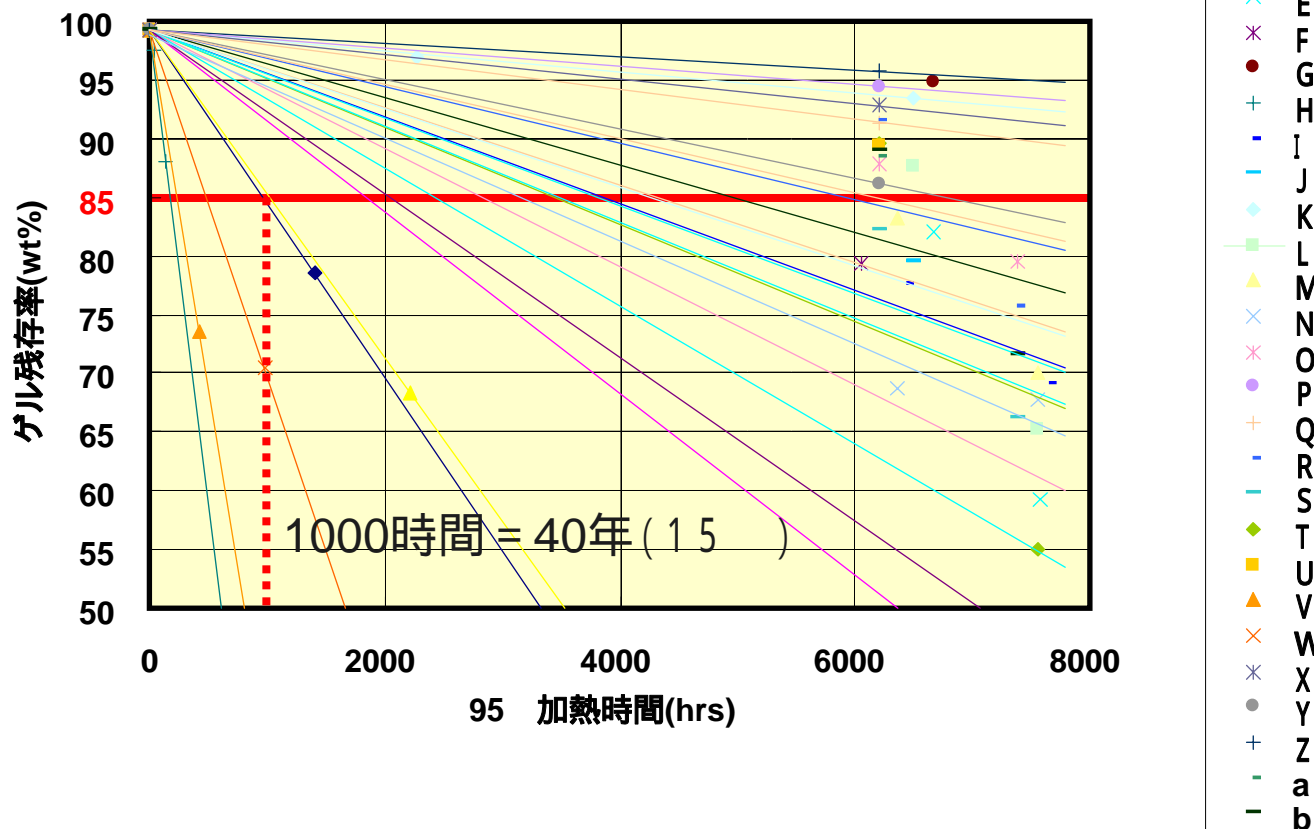


- ・中和率が75 87.5 100%に伴い**分子量低下抑制効果**がある。  
(ゲルの主鎖切断を防止)
- ・しかし、100 112.5%で分子量低下が大きくなった。

# (f) 実際の坑廃水でのゲル耐久性評価

## 27の坑廃水でゲル耐久性を評価

### 坑廃水吸水ゲル(中和率[N]=100%)の耐久性試験

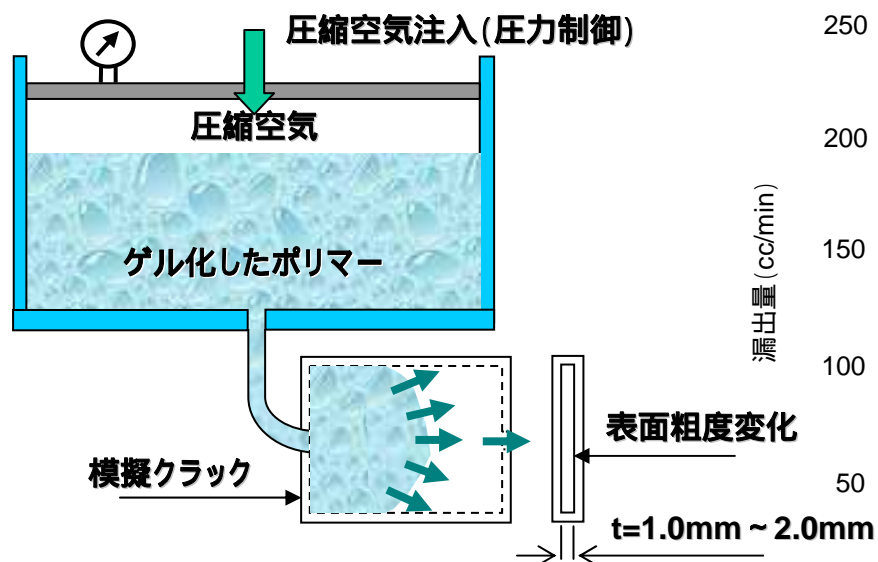


・中和率を100%にした実坑廃水吸収ゲルの耐久性は、全てが**15年以上**となり、**3鉱山を除き40年以上**を示した。(中和処理前は寿命は0.5～10年)

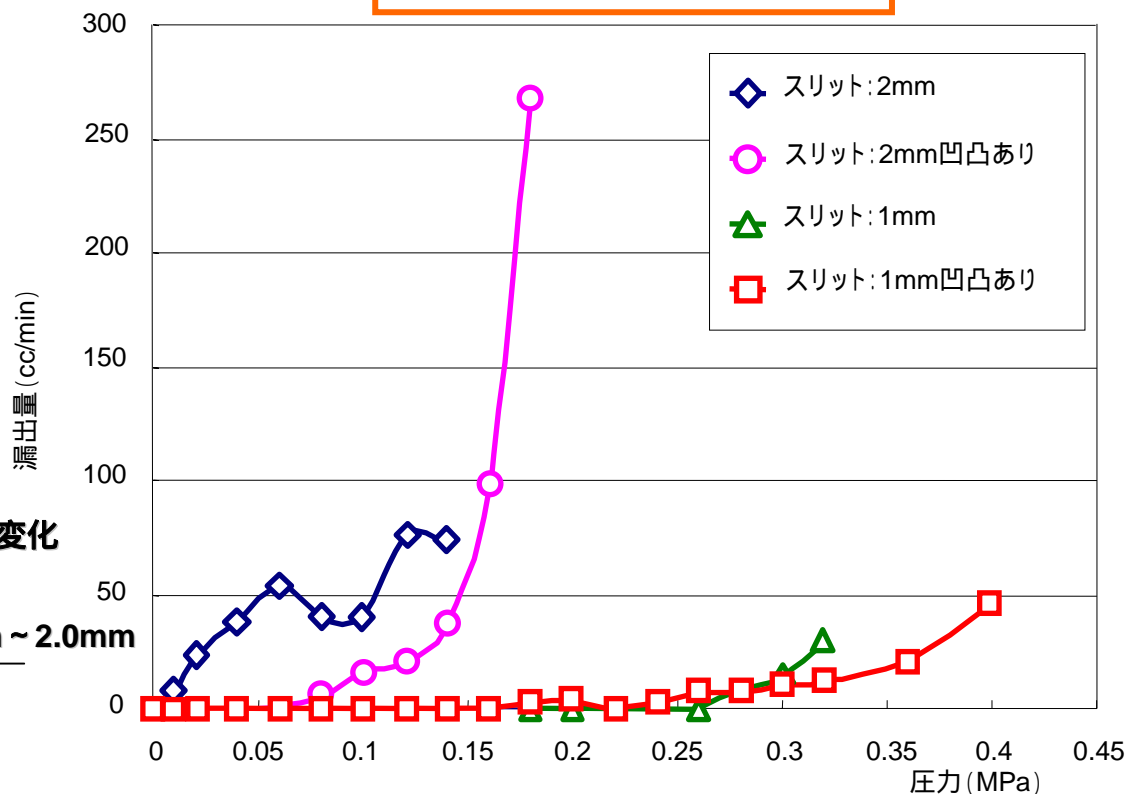
# ゲルの漏水に対する止水・減水効果

## (a) 模擬クラック(スリット)を利用した目詰まり効果の確認試験

試験の概要図



圧力と漏水量の関係

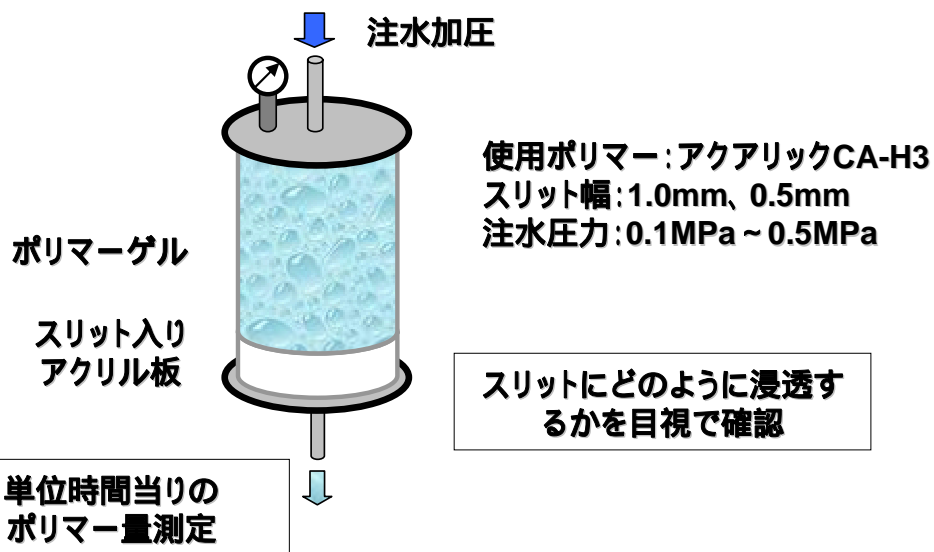


・ 模擬クラックによるゲルの目詰まり試験の結果、クラックの幅と粗度により異なるが、効果が期待出来る。

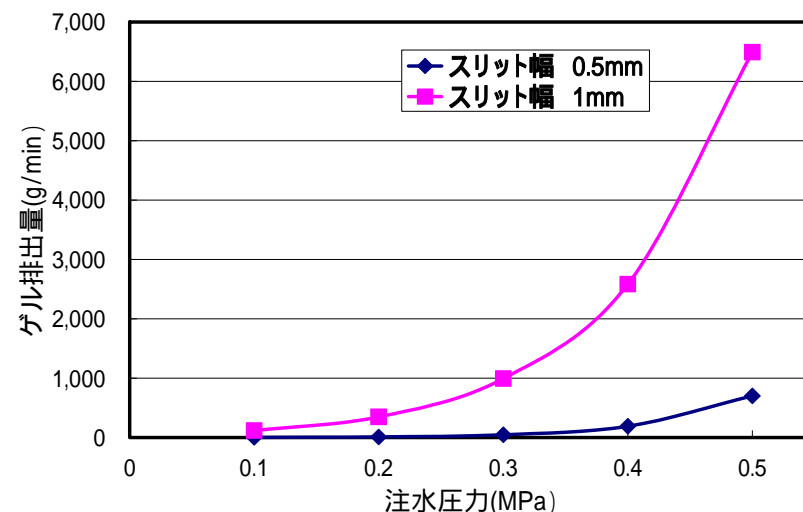


## (b)目詰まりメカニズムの確認試験

### 試験の概要図



### 圧力とゲル排出量の関係

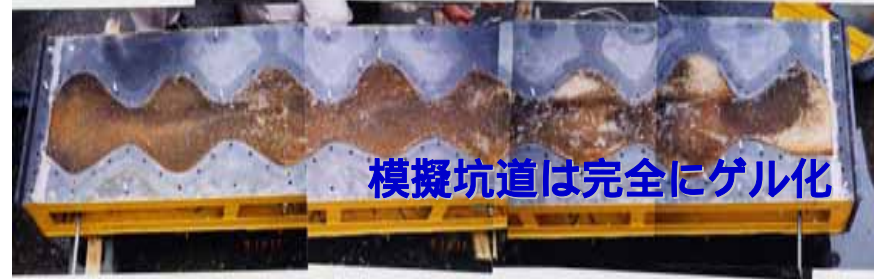


・目詰まりのメカニズムは、ゲルの排出状況の目視確認の結果、狭小クラックでは、ゲル化ポリマーが内部に侵入せずクラック表面に張り付く状態で湧水を抑制し、1mm程度以上のクラックでは内部に侵入して目詰まりを起こすと考えられる。

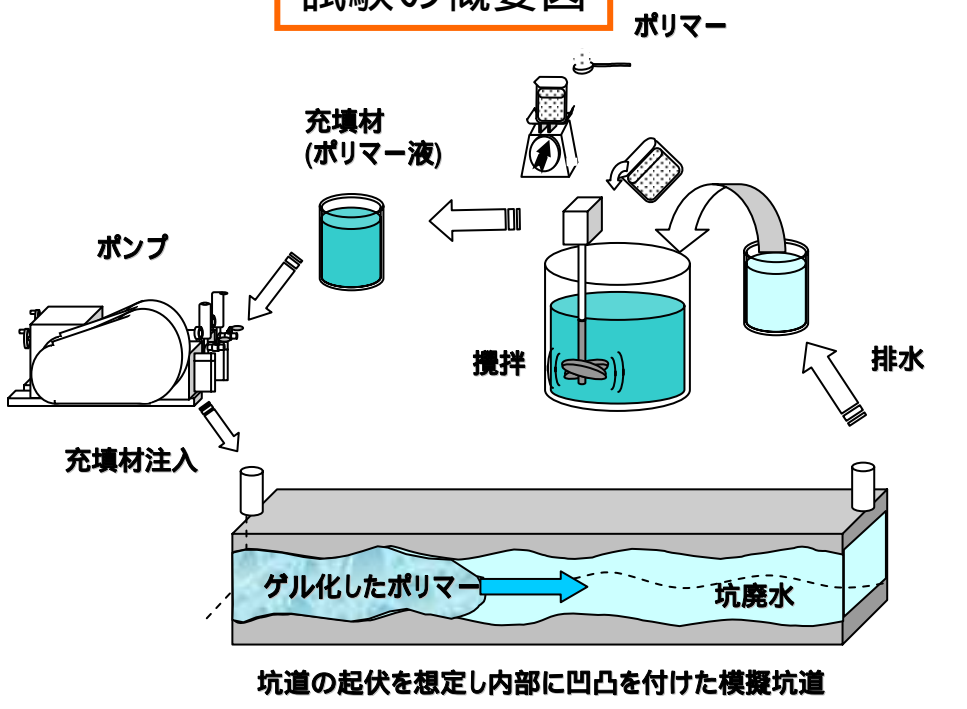
# 施工法の開発

## (a) ポリマーの充填工法の開発(バッチ試験)

実験終了後のゲル化状況



試験の概要図



試験条件と結果

Case	ポリマー種類	吸水倍率 / 膨潤時間	吐出力 (l/分)	ポリマー投入回数	1サイクル所要時間
1	H3	40倍 / 60分	3.5	12回	33分
2	K4	60倍 / 10分	3.5	11回	30分

Case1: 投入中、圧力は上がり、1サイクル終了で実験完了。

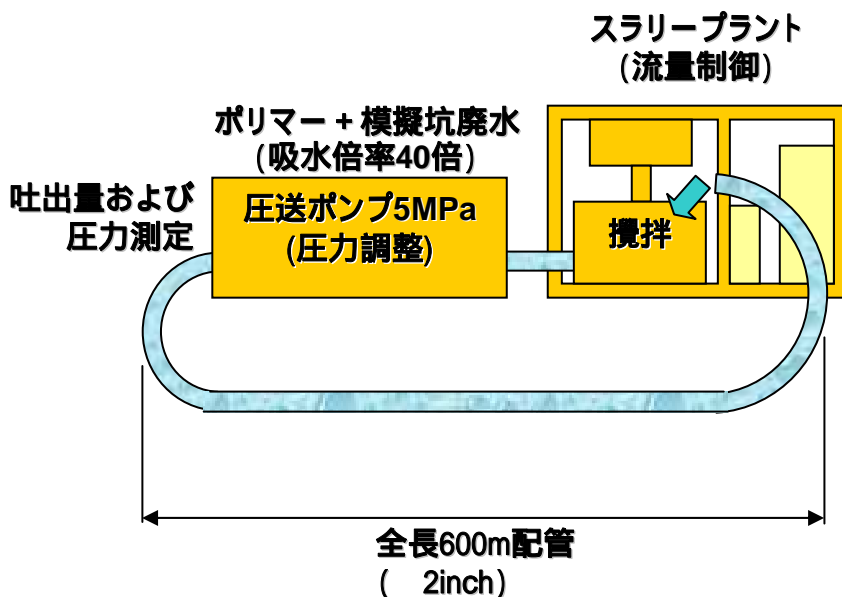
Case2: 投入初期で圧力が上昇。11回投入時で循環不可、実験中断。

- ・ 模擬坑道の凹凸部への完全な充填が確認された。
- ・ 膨潤速度の速いタイプのポリマーでは、初期の段階で圧力が上昇し、循環が不可能となった。膨潤時間と施工サイクルは、充填に際して影響を与えることが確認された。

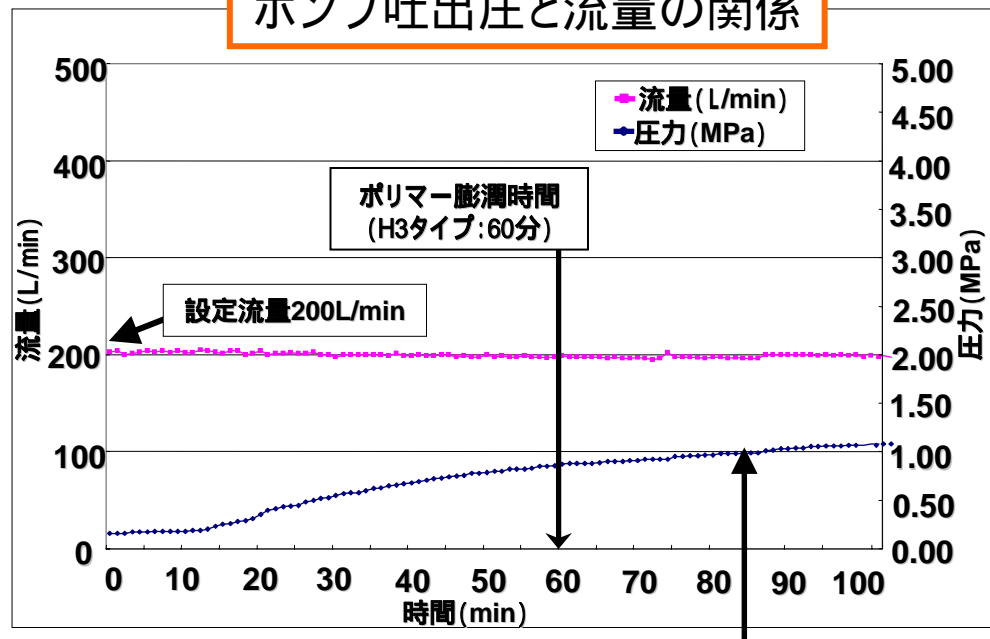
## (b) ポリマーの充填工法の開発(連続循環試験)

ポリマーゲルを充填する際の流量・圧力と経過時間の関係を把握  
 圧送ポンプの必要性能等の検討

試験の概要図



ポンプ吐出圧と流量の関係



吐出圧は85分後に1MPaを超えたが、循環は可能であった。

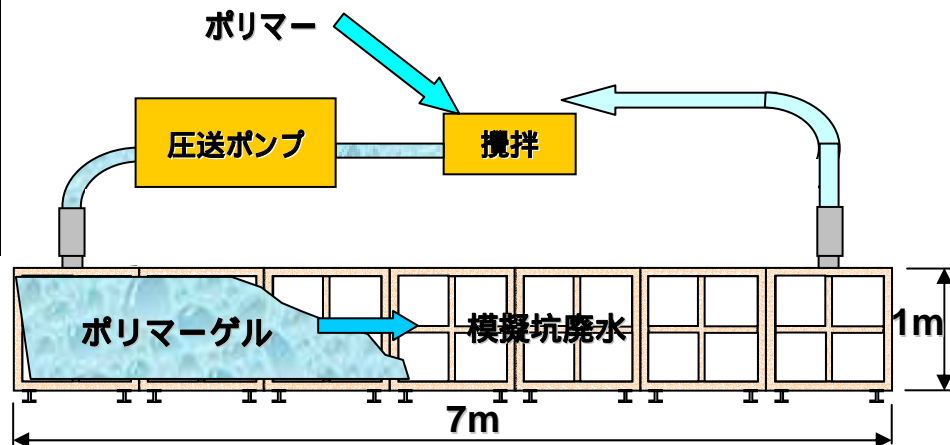
・連続循環試験の結果から、最大吐出圧力:5MPa, 吐出量:220 l/minの圧送ポンプを使用した場合、実坑道へのポリマー充填は可能と考えられる。

## (c) ポリマーの充填工法の開発(模擬坑道循環充填試験)

模擬坑道(水槽:1m×1m×7m)を使用したポリマーゲルの圧送・充填試験により、ポリマーの充填状況および吸水倍率を確認する。

ゲルの吸水倍率を測定することにより、膨潤の均一性を検証する。(吸水倍率40倍)

試験の概要図



### 試験条件

使用水	模擬坑廃水
充填方法	循環充填法
循環水量	233 (L/min)
ポリマー添加量	12.5、16.7、25.0、33.4(kg/m <sup>3</sup> ) 最終添加量175kg(吸水倍率40倍)

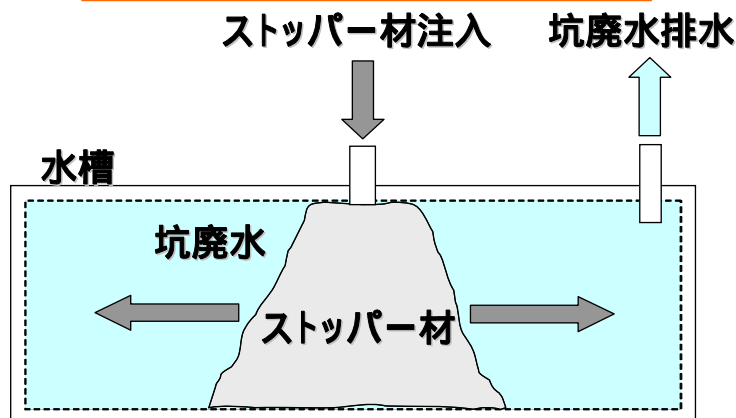
循環充填法とは、ポリマー充填前に、坑廃水のみを一定時間循環し、坑道内にある程度の水流を起こしておく。この水流に乗せてポリマーを充填し、坑道内での膨潤の均一化を図る

- ・ポリマー175kg(吸水倍率40倍相当量)を充填可能であった。
- ・各サンプリング位置でのゲルの吸水倍率を測定した結果、ポリマー添加量が多い場合(33.4kg/m<sup>3</sup>)には、吸水倍率にばらつきが見られる。ポリマー添加量が25kg/m<sup>3</sup>より少ない場合、吸水倍率40倍の均一な充填が可能であった。

## (d) ストッパー材の開発

複数の材料による水中不分離性・自立性・流動性・断面閉塞性及び圧送性能を確認する。

モデル打設試験の概要図



ポンプ圧送試験の概要図



管内圧力損失の計測 管内圧力損失は0.05 ~ 0.06 MPa/mと推定される。さらなる長距離圧送の場合でも圧送圧の算定は可能。

圧送後の性状確認 200m圧送後に多少の硬化現象は確認されたが、大きな影響を受けてはいないと判断される。

材料	自立性	流動性	断面閉塞	耐酸性
普通コンクリート			×	×
アクアグラウト <sup>(1)</sup>				×
アシッドガード <sup>(2)</sup>				

1: 水中でも施工可能な空洞充填材

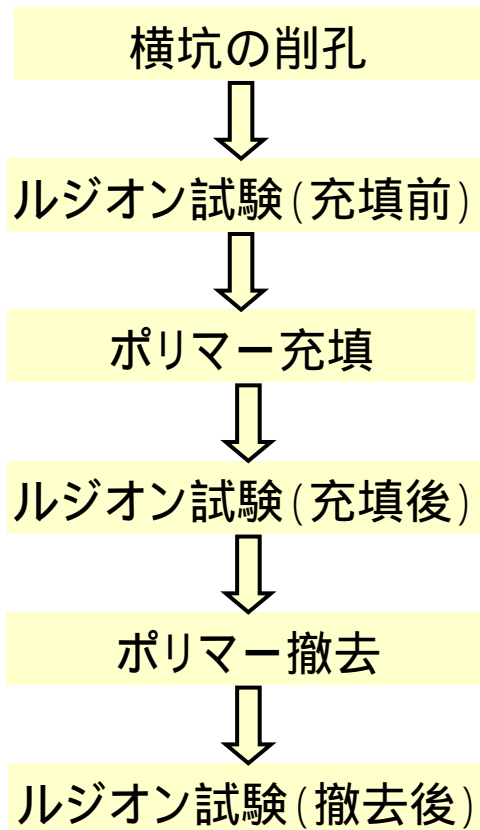
2: 耐酸性コンクリート

- ・ストッパー材として、アシッドガードを選定した。
- ・アシッドガードのポンプ圧送試験の結果、管内圧力損失、圧送後の性状から、実施工に向けて施工性が確認された。

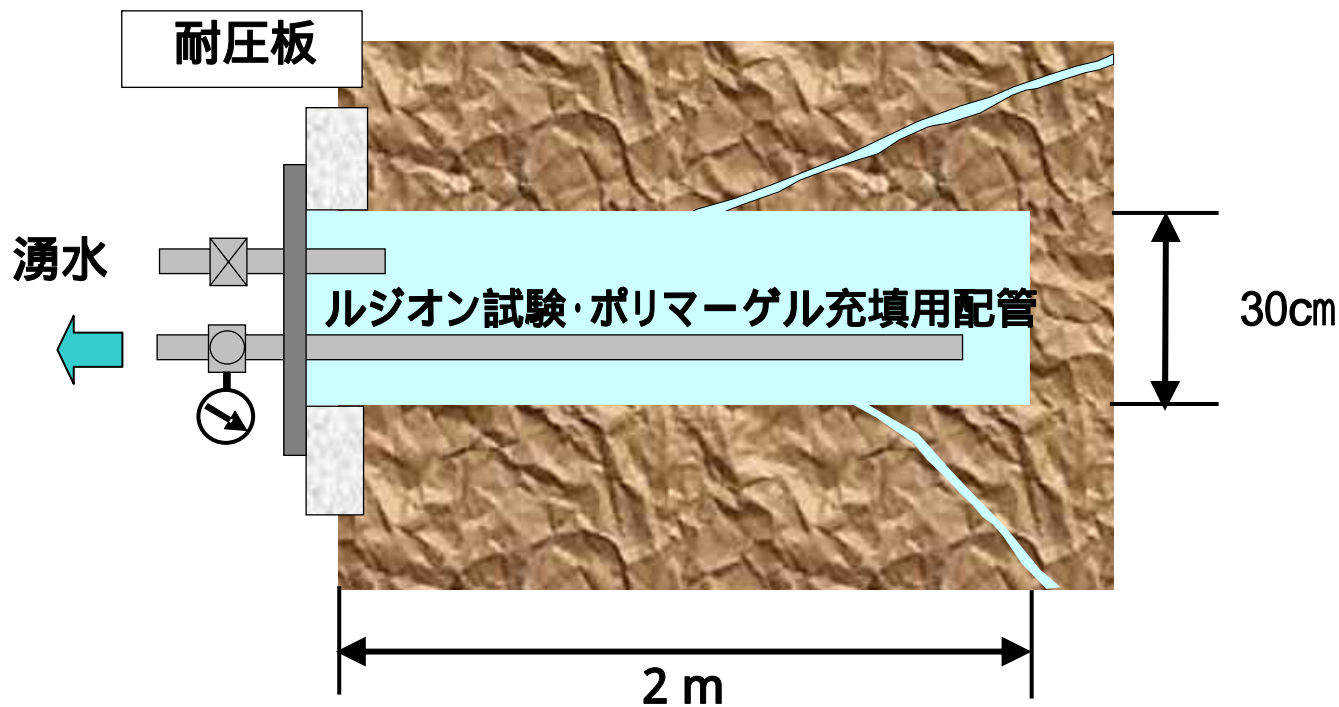
- 目詰まり効果確認試験
  - ◆ 土呂久鉦山坑内に横坑を削孔し、ポリマーゲルを横坑内へ充填する。充填前後での水量及び透水係数の変化を測定することによって、岩盤亀裂への目詰まり効果を確認する。
  
- ポリマー充填実証試験
  - ◆ 斜坑口の仮閉塞によって生じる被圧空間にポリマーゲルを充填し、充填の前後における仮閉塞プラグ周辺岩盤からの漏水状況の変化を捉えて、ポリマーゲルによる漏水量低減効果を確認する。

# (a) 目詰まり効果確認試験

## 試験の流れ



## 横坑の概念図 (断面図)





# 湧水量測定結果及びルジオン試験結果

図 横坑からの湧水量測定結果

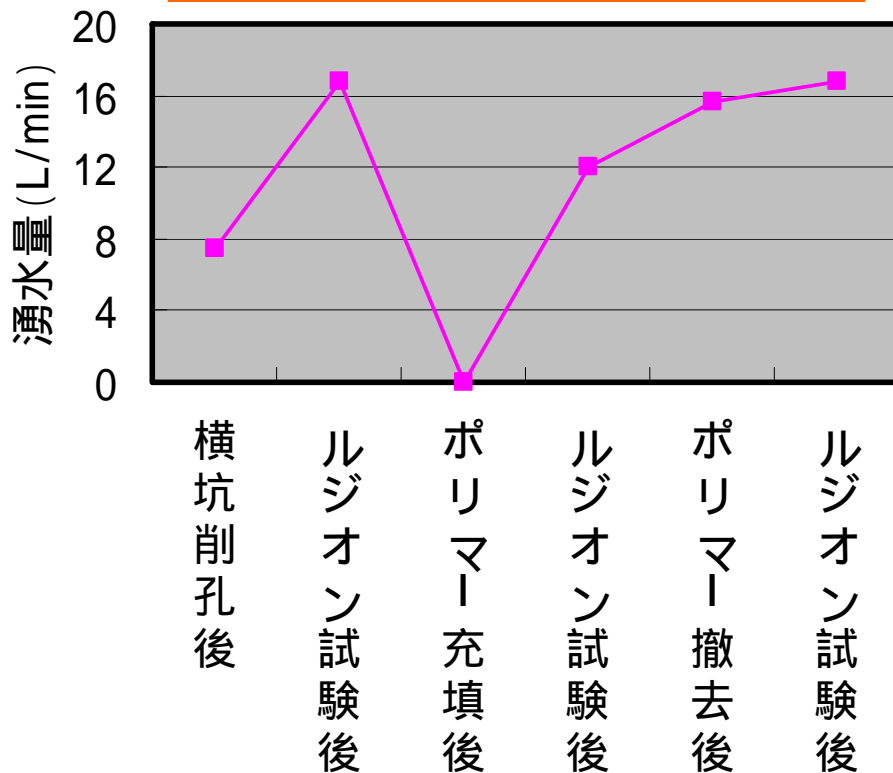
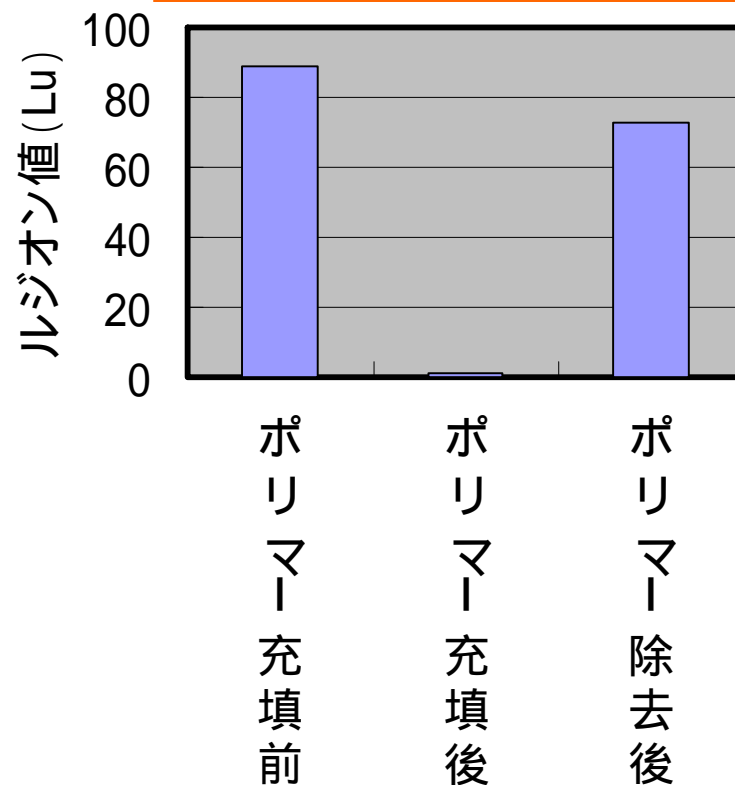


図 横坑のルジオン試験結果



- ◆ ポリマー充填後に湧水は止まり、透水係数は2桁低下した。
- ◆ ルジオン試験で0.5MPaの水圧を受けると湧水量は元に戻ったことから、高い水圧を受ける場合、ゲルの目詰まり効果は期待できないと考えられた。



## (b) ポリマー充填実証試験

### 試験手順

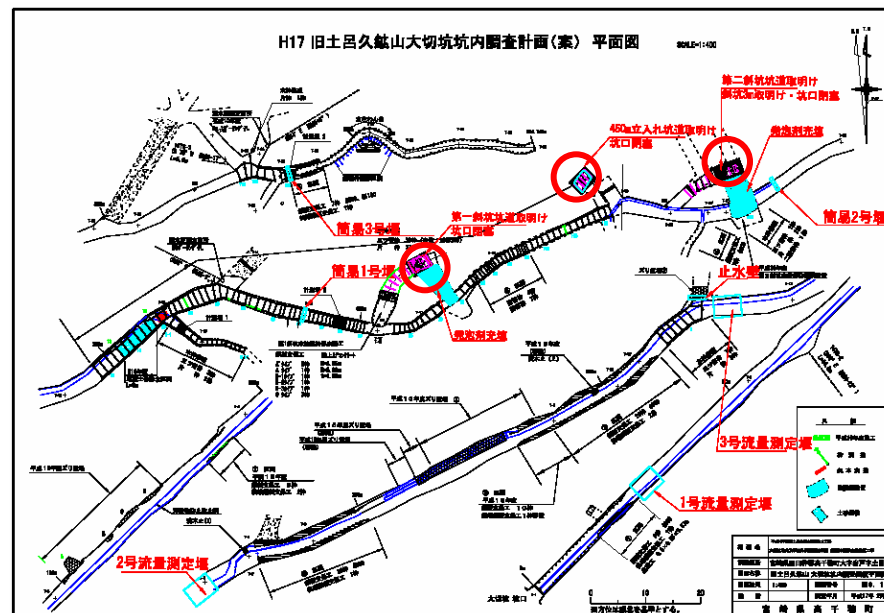
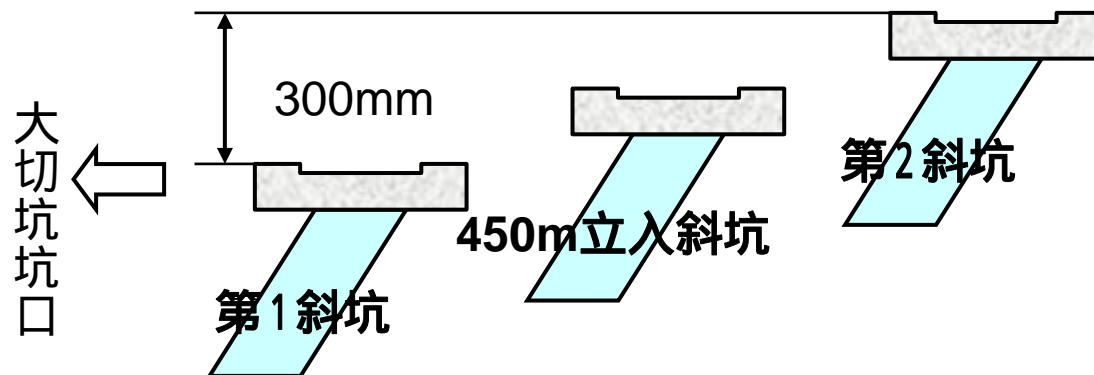
大切坑に繋がる3箇所の斜坑口(第1斜坑、450m斜坑、第2斜坑)に仮閉塞プラグを設置。

第2斜坑の上部にポリマーゲルを充填するため、ポリマーゲル保持板を所定の位置に設置。

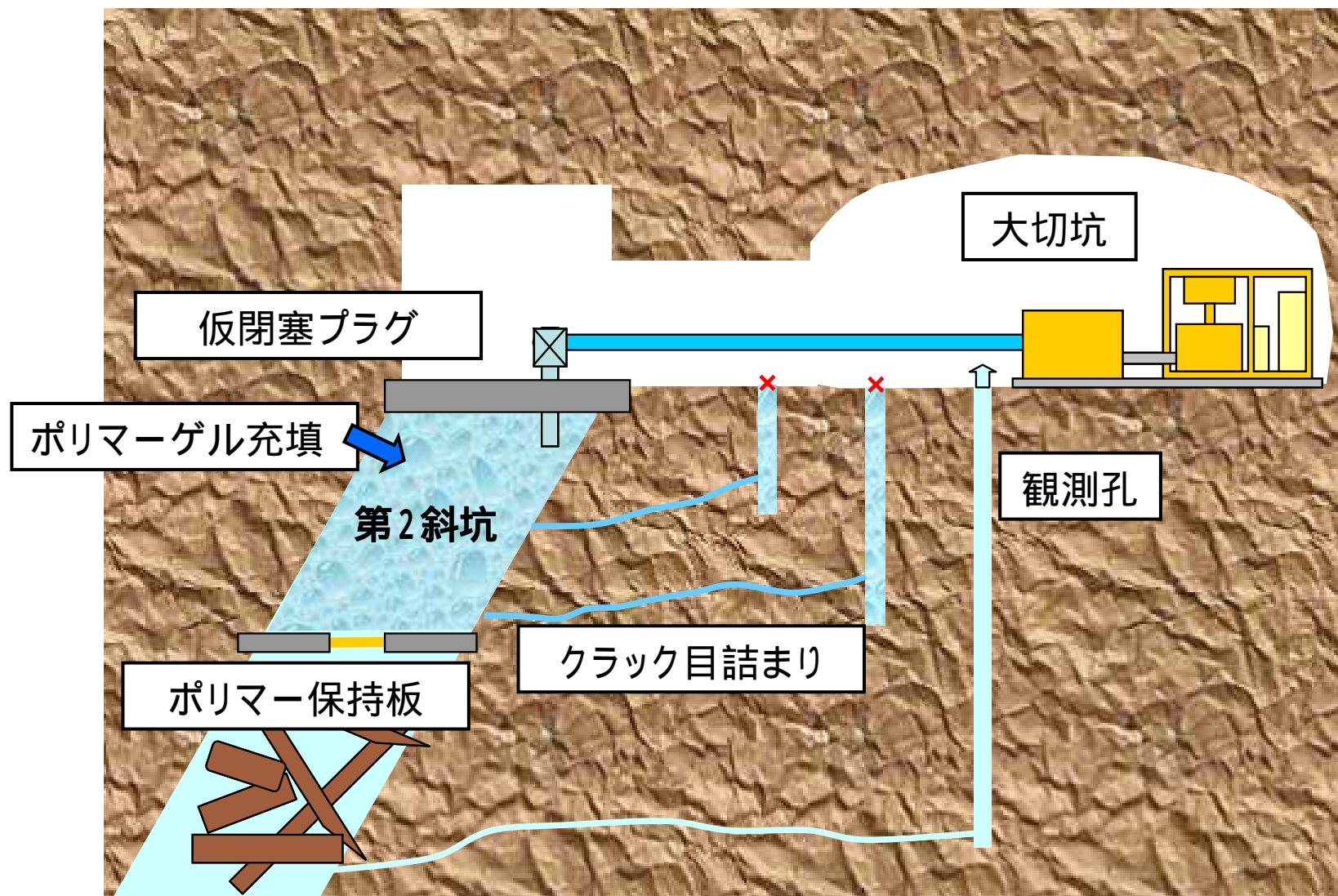
水中ポンプにより斜坑内部の水位を下げた状態で、斜坑上部3m部分に吸水倍率70倍で膨潤したポリマーゲルを充填。

充填後、プラグ周辺岩盤からの漏水状況を調査。

### 各斜坑の位置関係模式図



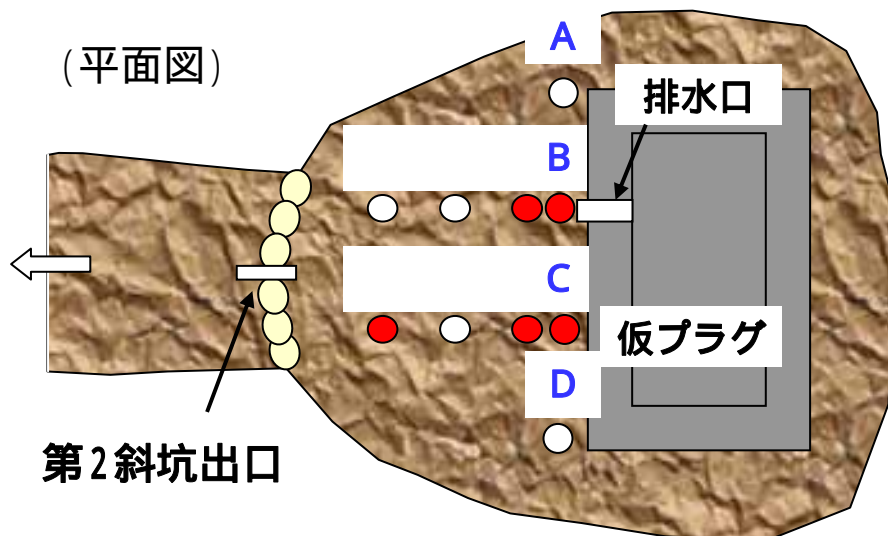
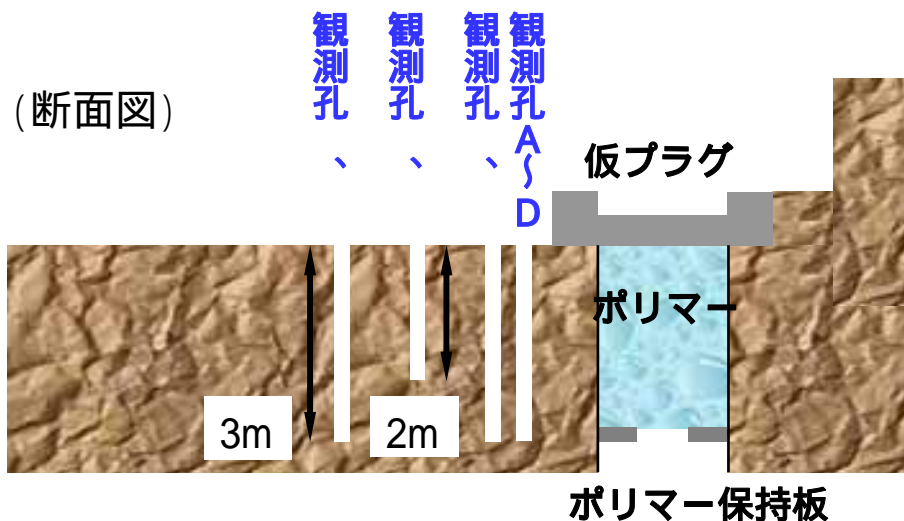
# ポリマー充填実証試験の概念図



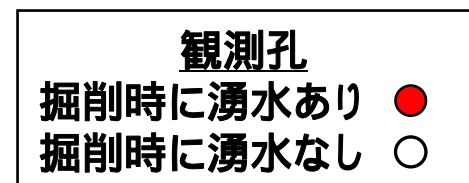
# ポリマー充填実証試験の写真



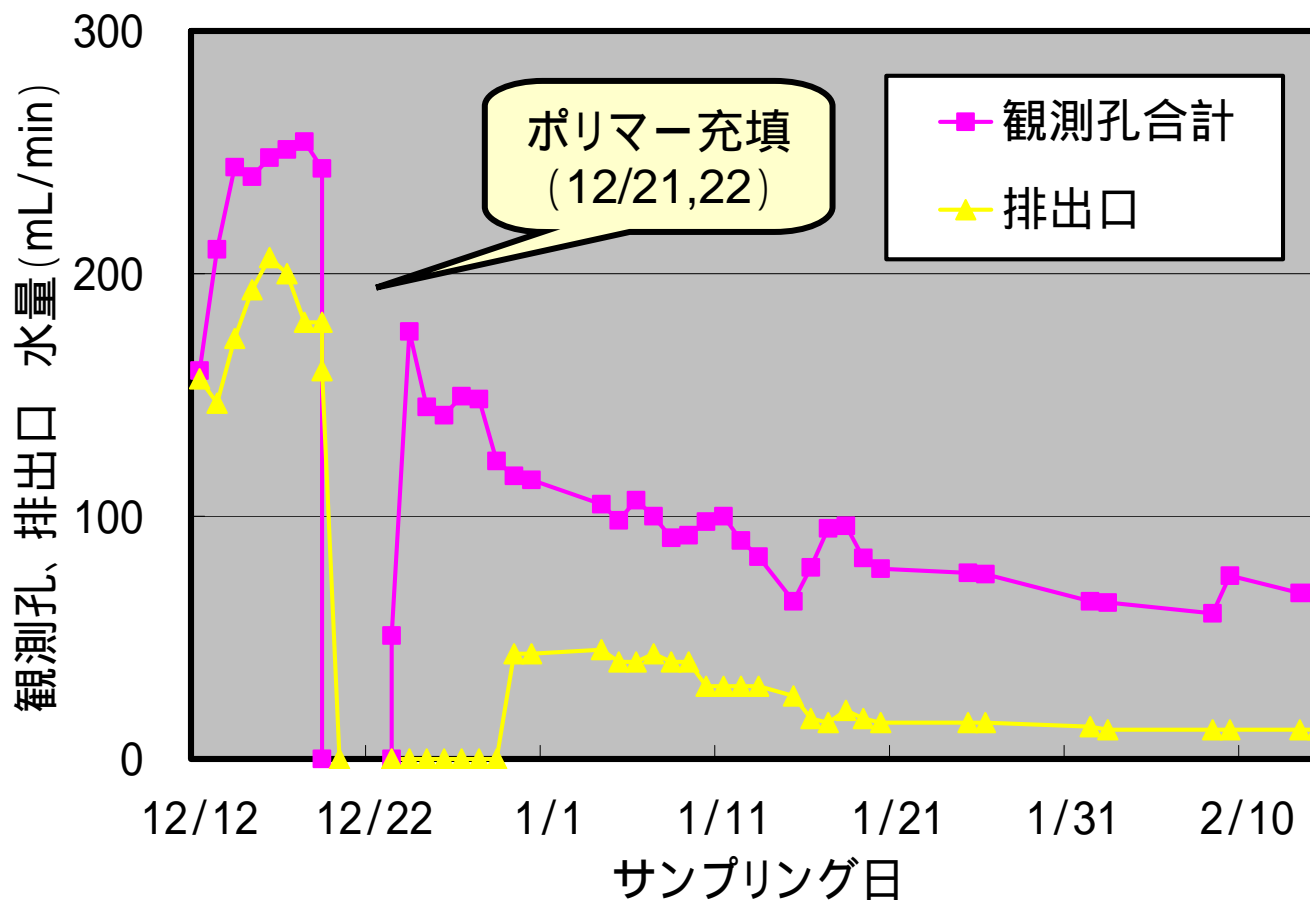
# ポリマー充填実証試験 水量測定概要



モニタリング項目	
現地測定項目	室内分析項目
・水量 (湧水量)	・As
・水温	・TOC
・pH	・Na
・電気伝導度	
・水圧 (第1,2斜坑口)	
・雨量 (アメダス)	
・電気伝導度 (第2斜坑内)	



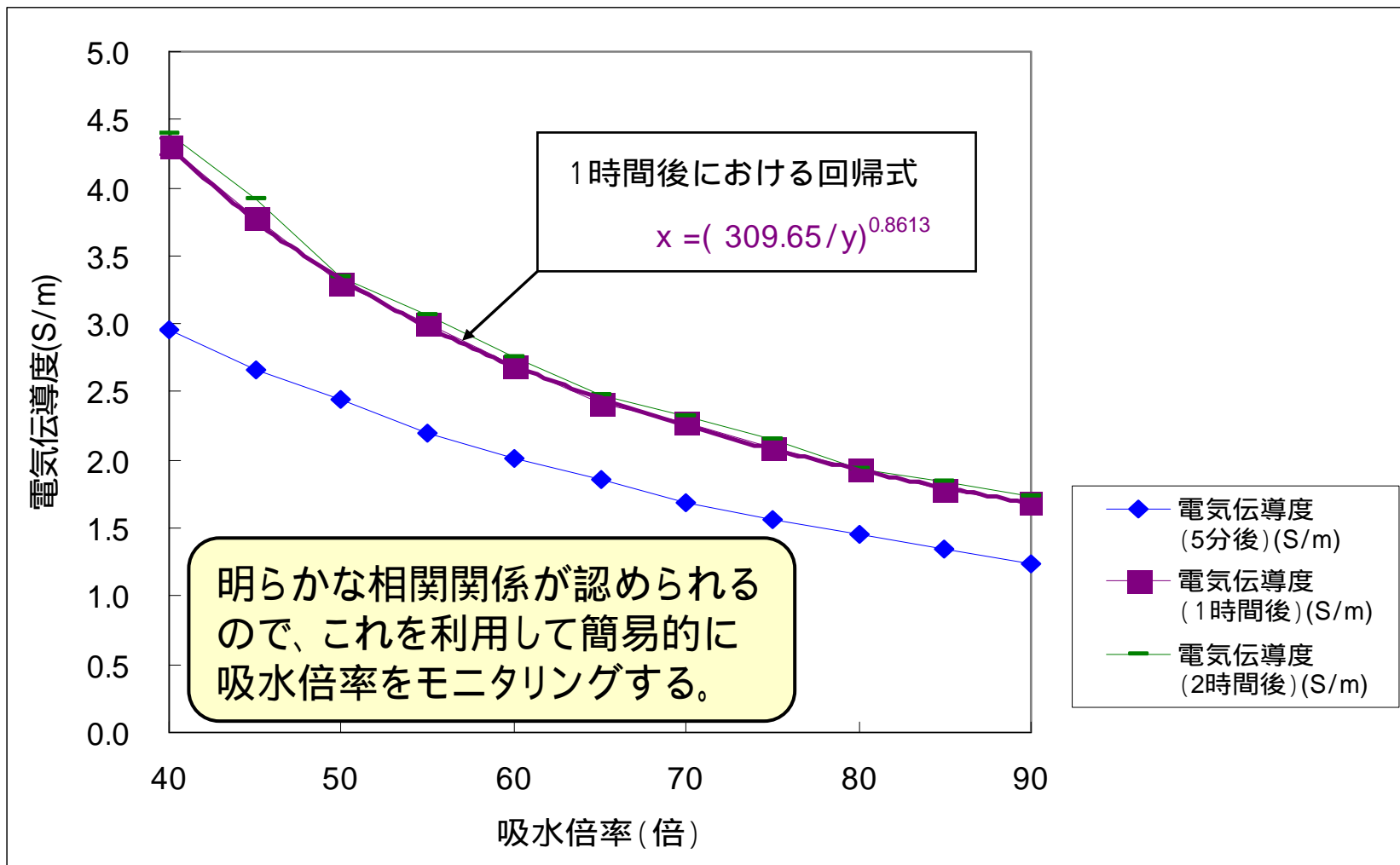
# ポリマー充填試験 水量測定結果



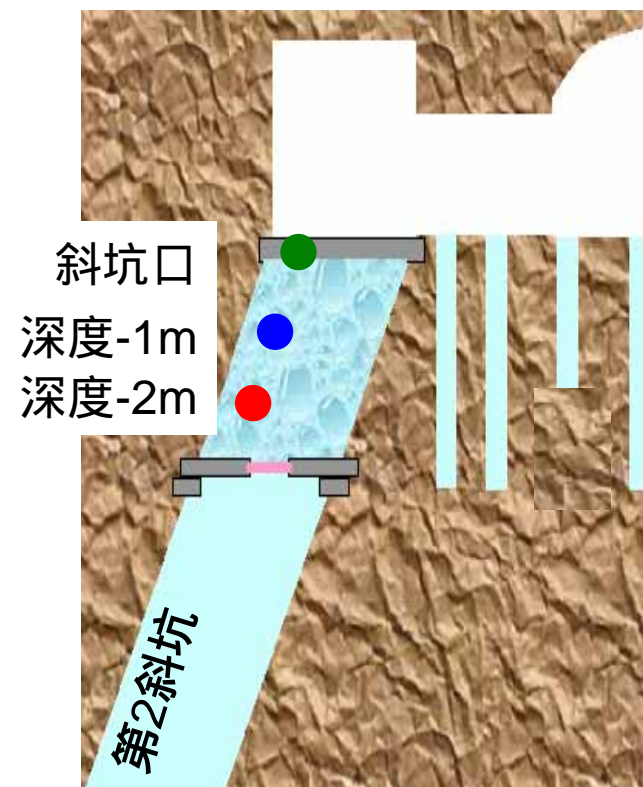
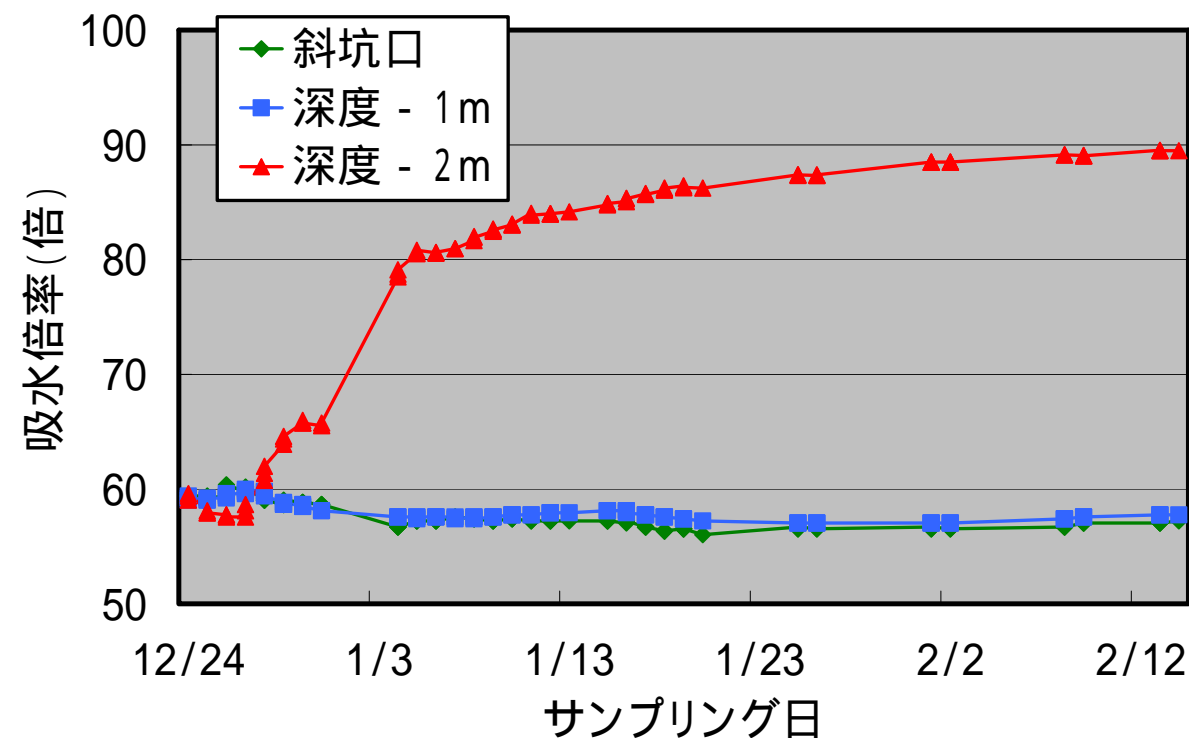
◆ 観測孔と排出口の合計水量は、ポリマー充填後にいったん回復したあと徐々に減少し、2ヶ月後には約80%の減となる。



# 電気伝導度と吸水倍率の関係



## ポリマーゲルの吸水倍率測定結果



導電率計の設置場所

- ◆ ポリマー充填直後の吸水倍率は60倍であったが、深度 - 2mのポリマーは2ヶ月後には約90倍になっている。深度 - 1m、斜坑口では、ほとんど変化はない。
- ◆ 深度 - 2mのポリマーゲルの体積は、吸水により約10%増加している(計算値)。

## 第2斜坑坑口開放時の充填ゲルの状況写真



坑口開放直後



開放10分後



# まとめ

## ■ 成果

- ポリマーの充填は、少なくとも一時的な漏水抑制対策として有効であることが実証された。
- 例えば、一時的な坑道閉塞による坑廃水の水質改善効果の検証等に有効と考えられる。

## ■ 課題

- 実用のためには、さらに長期間の漏水抑制効果について調査することが必要である。
- 土呂久鉦山坑廃水は中性に近い。酸性で重金属含有濃度が高い坑廃水に対して、実証規模による目詰まり効果、耐久性の検証が必要である。