

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月14日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2011～2012

課題番号：23686063

研究課題名（和文）大深度地下重要構造物におけるセメント系材料の長期安定性
リスク管理システムの開発研究課題名（英文）Development of risk management system for long-term stability of
cementitious materials in important structures at deep underground

研究代表者

浅本 晋吾（ASAMOTO SHINGO）

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：50436333

研究成果の概要（和文）：本研究では、二酸化炭素地下貯留の坑井を通じた CO₂ 漏洩のリスク分析、放射性廃棄物の地層処分施設におけるセメント系人工バリアの長期耐久性を損なわせる要因分析を、実験的、解析的に行った。坑井のセメントペーストの CO₂ 注入圧によるひび割れ、および大深度における高温、高圧、高濃度 CO₂ 環境での化学劣化がもたらす漏洩リスクを分析した。また、放射性核種の漏洩リスクを高めるセメント硬化体の Ca 溶脱現象に着目し、既往の数値解析モデルを用いて溶脱に支配的なパラメータの検討を行った。

研究成果の概要（英文）：In this study, the risk of CO₂ leakage through the well for Carbon Captured and Storage and the long-term performance of artificial cement barrier in the facility of nuclear waste disposal are numerically and experimentally analyzed. The leakage risk is examined focusing on the cracking of cement paste in the well due to CO₂ injection pressure and the chemical deterioration of the cement paste exposed to high temperature, high pressure and high concentration of CO₂ at deep underground. The calcium leaching to increase the risk of radioactive nuclide leakage is investigated using previous numerical models to deliberate dominant parameters for the leaching.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	14,800,000	4,440,000	19,240,000
2012年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
総計	21,600,000	6,480,000	28,080,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学，土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：大深度地下，放射性廃棄物，二酸化炭素地下貯留，セメントバリア，リスクマネジメント

1. 研究開始当初の背景

大気中二酸化炭素（以下、CO₂）、放射性廃棄物のいずれも地下への埋設処分が検討されており、処分施設の人工バリア材の1つとして、セメント系材料の適用が期待され、その超長期バリア性能の評価が求められている。CO₂は地下数1000mといった大深度、比較的放射能レベルが高い低レベル放射性廃棄物は、50-100mの余裕深度に埋設することが検討されている。各地下埋設処分施設の深

度は異なるものの、環境作用、劣化現象、安全評価期間など共通事項が多く、こうした特殊条件でのセメント系材料の安定性の検討が、両処分施設に応用できると考えた。

放射性廃棄物の半減期、CO₂の化学反応による炭酸塩鉱物としての安定化を考えると、ともに数千年という超長期の進行を評価する必要があるため、実験室での促進試験によって現象把握を試み、その結果を元に劣化モデルを構築し、PC上で長期の予測を行う研

究報告が多い。その一方で、促進試験で得られた予測が坑井建設数十年後のコア分析結果と異なることが指摘されており、さらに、数千年の長期においては、隆起・沈降、地震、地下水位変化など予期が難しい自然環境の変動があるため、単一解での予測は困難と言える。従って、不確かな情報が多い超長期の予測においては、変動の大きい境界条件には確率論を適用し、影響要因の多い複雑な劣化現象は、化学、力学作用の両面から起こり得る様々なシナリオを求め、包括的なリスク分析をするリスクマネジメントシステムの適用が有効であると考えられる。これにより、CO₂、もしくは放射性核種の地上への漏洩といった高いリスクを回避する設計案、管理体制を提案が可能になると考えた。以上の背景のもと、大深度地下重要構造物におけるセメント系材料の長期安定性リスク管理システムの開発という本研究の立案に至った。

2. 研究の目的

本研究では、リスクマネジメントの観点から、CO₂ 地下貯留の坑井、放射性廃棄物の地層処分施設におけるセメント系材料の長期安定性の評価を行うことを目的とする。地下空間の様々な境界条件のもと、化学、力学作用の両面からセメント硬化体の長期的な各種劣化についてシナリオ分析する。こうしたケーススタディのもと、各処分のリスクマップを作成することで、危険度の高いリスクの抽出、さらには、それらのリスクを低減させるために効果的な設計、管理手法を提案するリスクマネジメントシステムの開発することを本研究の最終目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、CO₂ 地下貯留の坑井におけるガス漏洩リスク分析、低レベル放射性廃棄物の地層処分施設におけるセメント系人工バリアの長期耐久性を損なわせる要因分析を、実験的、解析的に行うこととした。共同で研究をしているフランスのコンサルタント会社 Oxand 社の実務的なスキームに倣い、起こり得るリスクをあらゆる面から考慮し、複雑な条件には、リスクの高い極端な境界条件を組み込んだ検討を行い、不確定要素については、変動係数を用いた簡易モデルで予測をすることとした。

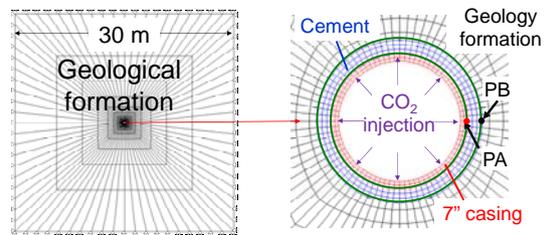
4. 研究成果

(1) CO₂ 地下貯留坑井におけるガス漏洩リスクに関する検討

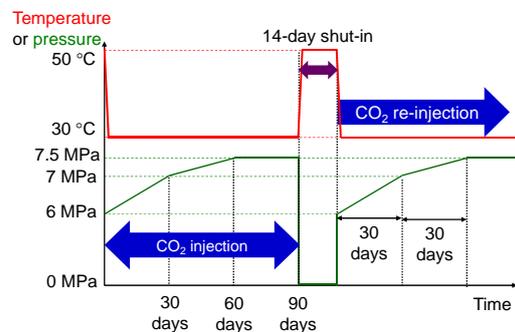
CO₂ を地下深くに貯留する貯留層は、キャップロックと呼ばれる低浸透層を有するものが選択され、長期に渡って CO₂ の地上漏洩を阻害することを期待しているが、キャップロックにつながる CO₂ 注入坑井が劣化し安定

性を損ねた場合、CO₂ ガスの漏洩経路となることが懸念される。

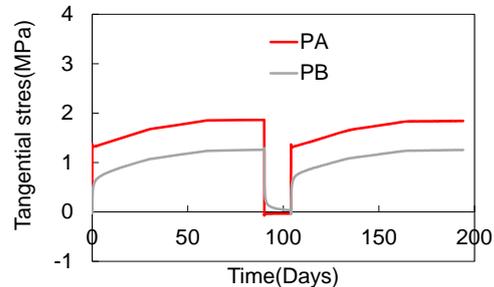
まず、CO₂ 注入およびメンテナンス時における地下 600m、2000m の坑井の力学的な安定性を熱構造連成 FEM で検討を行った (図-1 a), b)。その結果、坑井の鋼管の偏心が 40% 以下であれば、図-1 c) に示すように、セメントペーストの接線方向の引張応力は 2MPa 以下であり、一般的な引張強度より小さいため、CO₂ 注入によるセメントペーストのひび割れの可能性は小さいが、70% 以上の鋼管の偏心があると、ひび割れ発生リスクがかなり高まることが分かった (図-2 参照)。また、地熱の高い地下 2000m に温度の低い CO₂ を注入すると、セメントペーストと周辺土壌との間に隙間ができることが解析によって示唆されたが、その大きさは 10 μ m 以下と十分小さく、それを通じた CO₂ ガス漏洩のリスクは低いことが分かった。



a) 坑井と周辺地盤FEMメッシュ



b) 坑井に作用する温度、CO₂ 圧力



c) 坑井のセメントペーストの接線方向の引張応力の経時変化

図-1 地下2000mの坑井に作用する温度、圧力およびセメントペーストの引張応力の経時変化

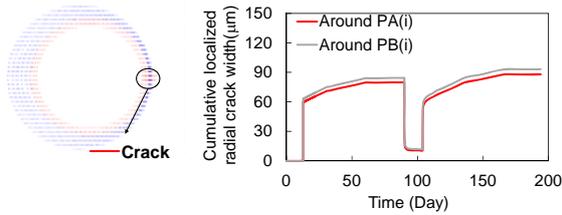


図-2 坑井の鋼管を80%偏心させたときのひび割れ箇所およびひび割れ幅の積算

また、油井セメント以外のポルトランドセメント (OPC)、フライアッシュ混入セメント (FA) の CO₂ 注入坑井への適用性について、実験的に検討した。地下 2000m 付近の坑井を想定した温度 50°C、湿度 90% に曝露し、熱特性、強度といった材料特性を計測し、それらの実験データを上記の熱構造連成 FEM に入力し、検討を行ったところ、OPC および FA では、鋼管の偏心がなくともセメントペーストにひび割れが生じる可能性が高いことが示唆され、高温環境では油井セメントを利用した方が安定性は高いことが分かった。

次に、地下の高温環境で坑井の鋼管がセメントペーストの収縮を拘束することによる収縮ひび割れの発生リスクについて検討した。ここでは、坑井掘削に伴うセメンチングののち、高温環境に曝されることで促進されるセメントペーストの自己収縮に着目した。水セメント比 55% の油井セメントを用いたセメントペーストを鋼管周辺に打設し、60°C 封緘環境に曝したところ、セメントペーストの自己収縮は初期に大きく増大するものの、高温における強度発現により収縮ひび割れは生じなかった。実際の環境では、地下水も存在するために、収縮は低減され、収縮ひび割れによる CO₂ 漏洩リスクは低いと考えられたが、自己収縮がより卓越する低水セメント比や鋼管の偏心を考慮したより厳しい条件下での検証が今後必要と言える。

また、地下の超臨界 CO₂ 下におけるセメントペーストの炭酸化による化学劣化について複数のセメントを用いて検討した。油井セメントを用いた場合、C₃A が少ないため、高温、高圧環境でも組織構造が破壊されない一方で、普通ポルトランドセメントを用いた場合、微細なひび割れが発生することが確認された。図-3 に示されるように、油井セメントを用いると、超臨界 CO₂ への曝露日数が長くなるにつれて、C-S-H の炭酸化による炭酸カルシウムが大きく増加する一方で、普通ポルトランドセメント、フライアッシュを混入したセメントでは C-S-H が炭酸化しても炭酸カルシウムの増加は小さかった。これは、油井セメントの水和生成物が一般的な水和生成物と異なるキャラクター持っている可能性もあり、今後の検討課題としたい。

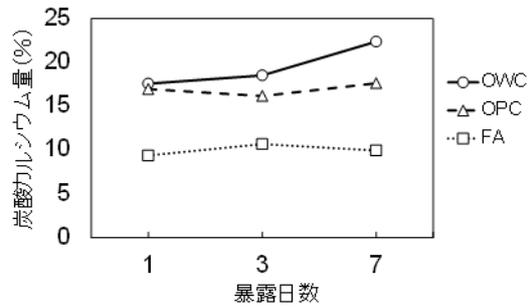


図-3 表層 0~5mm における炭酸カルシウム量の経時変化 (OWC: 油井セメント, OPC: 普通ポルトランドセメント, FA: フライアッシュ混入セメント)

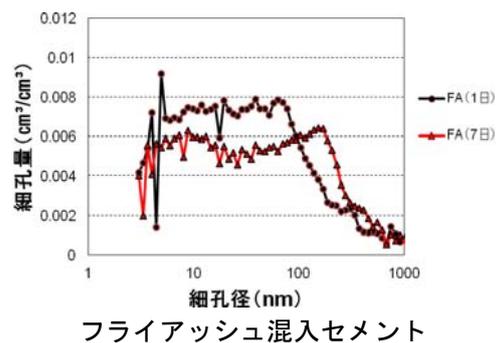
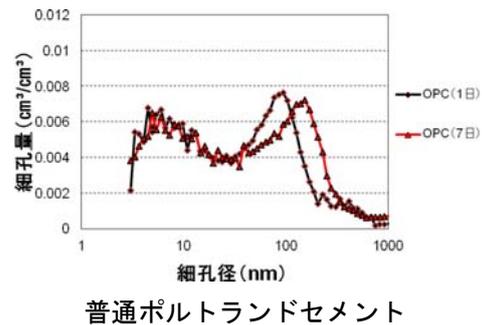
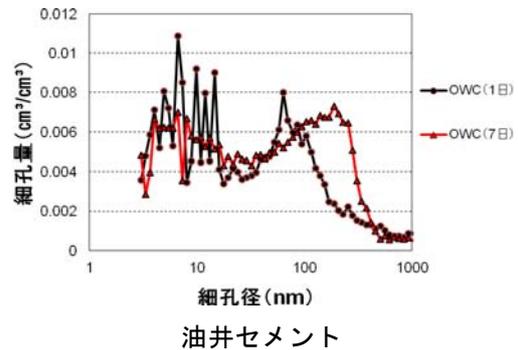


図-4 表層 0~5mm 部分の空隙分布

超臨界 CO₂ という過酷な条件に曝された場合、炭酸化の進行は、水酸化カルシウムのみならず主要な水和生成物である C-S-H ゲルも炭酸化させた。この C-S-H の炭酸化によって、図-4 に示すように、すべてのセメントで 100nm 以上の空隙が増加し、空隙が粗大化した。これはゲル空隙や C-S-H 層の拡大が原因

因でなく、鎖状の C-S-H が断続的に切れることが原因と推察された。この空隙の粗大化によって、CO₂漏洩リスクが高まると考えられ、100nm 以上の空隙増加に着目した透気係数の検討が今後重要と言える。

(2) 放射性廃棄物の地層処分施設におけるセメント系人工バリアの長期耐久性に関する検討

地層処分施設については、セメント系材料の Ca 溶脱に着目し、複数の既存の数値解析モデルを市販 FEM ソフト COMSOL で再現し、各モデルの比較、溶脱に支配的なパラメータに関する感度解析を行った。質量保存則に基づいた Ca イオンに関する拡散方程式による溶脱モデルで、地下水に曝されたと仮定して、1000 年経過後までの Ca 溶脱による細孔溶液中の Ca イオン濃度を求めた (図-5)。さらに、実現象でばらつきが生じ得る要因に着目し、それに関連するパラメータの値を変えて感度解析を行ったところ、Ca イオンの溶脱は、いずれのモデルでも境界の Ca イオン濃度、拡散係数を増大させる周辺温度、セメント硬化体の初期空隙率の影響が大きいことが分かった。

また、複数のイオンの移動を考慮した Nernst-Planck 式を用いて、細孔中に存在する Ca 以外の他のイオンの存在をセメントペースト中に存在する複数のイオンの Ca 溶脱への影響を検討した。細孔内に Ca, Na, K, OH, Cl, SO₄ の 6 種類のイオン (i=6) が存在する場合と、Ca と OH の 2 種類のイオン (i=2) のみが存在する場合での Ca 溶脱の進行を図-6 に示す。複数イオンを考慮すると各イオンの存在によって静電ポテンシャル勾配が変化し、考慮するイオンの数が多いほど Ca 溶脱の進行が遅くなった。実現象を考えると、複数イオンを考慮した解析がより現実的であるとは考えられるが、図-5 と図-6 で 1000 年後の Ca 溶脱の開始点を比較すると、複数イオンを考慮した場合と Ca イオン単一解析でさほどの相違はない。また、複数イオンを考慮すると、各イオンの拡散係数や境界濃度など不確定な要因も多くなるため、まずは、計算負荷が小さい Ca イオン単一解析で、確率変数を用いた感度解析を行った。

始めの Ca イオン単一の感度解析で、影響が大きいとされたセメント硬化体の初期空隙率、構成材料の品質、施工の品質、養生期間中の環境変化などで変動し得る。また、境界の Ca 濃度においても余裕深度処分施設のセメント系人工バリアの外周において、ベントナイト層での地下水の浸透程度で水分接触面の有無等で変わり得る。以上のことから、初期空隙率と境界 Ca 濃度をランダムに入力し、1000 年後の溶脱解析を 1000 回繰り返すモンテカルロ・シミュレーションを行った。初期空隙率 0.41 の±10%をばらつきの範囲と

し、境界濃度は既往の研究を参考に、現実的な変動幅(0.22mmol/L~5.0mmol/L)でばらつきを与えた。

図-7 に、地下水に曝されるセメント系人工バリアの表面からの距離と、1000 年後に溶脱が始まる確率の関係を示す。本条件では、表面から 70mm の深さで、Ca 溶脱が開始する確率が高い結果となった。また、表面からの距離が 60mm 以下では、Ca 溶脱は確実に進行していると考えられる。一方で、1000 年の経過で 100mm までの溶脱の進行可能性はほぼゼロと評価できる。つまり、本解析条件では、人工バリアの厚さを 10cm 以上にしておけば、1000 年後、核種の位置まで溶脱が進行することはないことを示している。ただし、これは限られた条件のもとでの結果であるため、実験などに基づいたばらつき条件、他の変動パラメータを含めた検討が今後必要と言える。

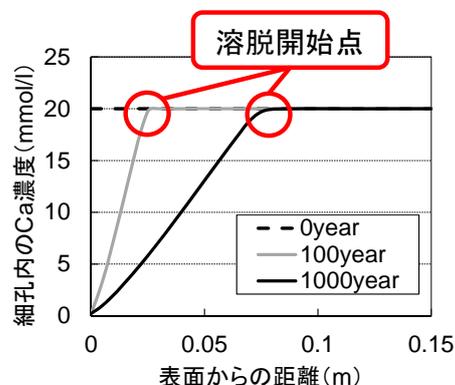


図-5 既往のモデル¹⁾による細孔内の Ca 濃度の経時変化

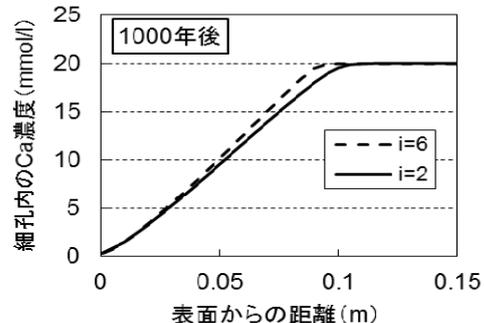


図-6 複数のイオンを考慮したときの細孔内の Ca 濃度の経時変化

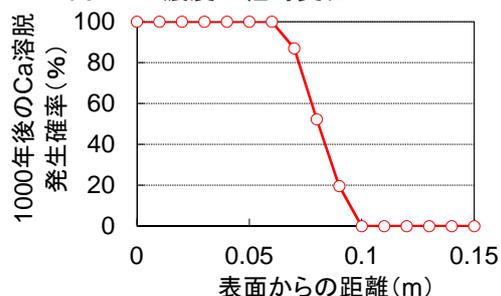


図-7 セメント系人工バリアの表面からの距離と 1000 年後の Ca 溶脱発生確率

(3) 今後の展望

本研究では、CO₂ 地下貯留の坑井のセメントペーストにおける CO₂ 注入圧によるひび割れ、大深度で超臨界 CO₂ に曝されたときのセメントペーストの化学劣化による CO₂ 漏洩リスク、地層処分施設の耐久性については、セメント硬化体の Ca 溶脱現象に着目し、様々な数値解析を行った。

CO₂ 注入によるセメントペーストのひび割れの可能性は鋼管の偏心が大きいと高く、小さいが、70%以上の偏心があると、ひび割れ発生リスクはかなり高まることが分かった。また、地熱の高い地下 2000m に温度の低い CO₂ を注入すると、セメントペーストと周辺土壌との間に隙間ができることが解析によって示唆されたが、その大きさは十分に小さいことが分かった。これらについては、実験による検証が必要であるが、地下数 1000メートルの条件を実験的に如何に模擬するかが重要な命題と言える。

最もリスクの高い条件を考え、超臨界 CO₂ にセメントペーストを曝した結果、炭酸化は主水和先生物である C-S-H まで数日で進行し、空隙を粗大化させ、CO₂ ガスの漏洩リスクを高めることが分かった。しかしながら、実際の貯留層では、塩水など水分が存在し、より炭酸化の進行は遅くなると考えられるため、本助成で購入した超臨界 CO₂ 発生装置槽内に塩水を入れ、炭酸化の進行、空隙構造変化を検討する必要があると思われる。炭酸化させたのち透気・透水係数を実験で計測し、その情報のもと、数値解析で CO₂ 漏洩までの時間を予測することが今後の課題として挙げられる。

放射性廃棄物処分施設のセメント系人工バリアの Ca 溶脱の予測精度向上には、核種の崩壊熱による初期空隙率変化、ベントナイトとの境界面での境界 Ca 濃度、熱力学的平衡モデルなどによる Ca 以外のイオンの存在などを検討が重要であることが分かった。また、研究代表者の既往の研究によって、混和材を用いた場合、高温の履歴を受けると表層に目視で確認できない微細ひび割れの発生、ナノメートルスケールでの空隙構造の変化が発生し得ることが分かっている。セメント系人工バリアには、フライアッシュなどの混和材の混入が考えられており、廃棄体の発熱によって長期に渡って高温に曝される可能性があることから、今後、これらの微視的な現象が透水・透気、カルシウム溶脱に与える影響について、実験による検証、解析による検討が必要であると考えている。

今後、さらなるケーススタディ、シナリオ分析を重ねることで、各地層処分におけるリスクマップを作成し、そのマップのもと、本研究課題の最終目標である危険度の高いリスクの抽出、さらには、それらのリスクを低

減させるために効果的な設計、管理手法の提案の実現が期待される。

参考文献

1) 横関康祐：コンクリートからの成分溶出を対象とした千年レベルの長期耐久性設計に関する研究，東京工業大学学位論文，2004

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ① 平井遼介，磯崎光，浅本晋吾：超臨界二酸化炭素に曝露されたセメント硬化体の炭酸化進行および空隙構造変化に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.35，掲載確定，2013
- ② S. Asamoto, Y. Le Guen, O. Poupard, and B. Capra: Well integrity assessment for CO₂ injection - a numerical case study on thermo-mechanical behavior in downhole CO₂ environment, Engineering Computations, 査読有, Vol.30, Issue 6, in press, 2013
- ③ 浅本晋吾, 加藤優典, 牧剛史, 蔵重勲：改良型収縮拘束試験による収縮ひび割れ抵抗性に及ぼす養生温度および混和材置換の影響評価，セメント・コンクリート論文集，査読有, No.66, pp.95-102, 2012
- ④ Y. Le Guen, S. Asamoto, E. Houdu, and O. Poupard: Well Integrity: Modeling of Thermo-Mechanical Behavior and Gas Migration along Wells-Application to Ketzin Injection Well, 査読有, Energy Procedia, Pages 462-471, 2012
- ⑤ 辻貴大, 加藤優典, 浅本晋吾, 蔵重勲：養生・乾燥温度に依存する混和材混入モルタルの収縮特性に関する研究，コンクリート工学年次論文集，査読有, Vol.33, No.1, pp.509-514, 2011

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① 平井遼介，浅本晋吾：CO₂ 注入坑井の力学的安定性に対するセメント硬化体の影響に関する研究，土木学会第 67 回年次学術講演会，名古屋大学，2012.9.7
- ② S. Asamoto, T. Tsuji and K. Kurashige: Study on moisture loss and drying shrinkage behavior of mortar with mineral admixture based on pore structure, Proceedings of international symposium on Advanced in Civil and environmental Engineering Practices for Sustainable development (ACEPS), University of Ruhuna, Sri Lanka, 19th Mar. 2012
- ③ S. Asamoto, Y. Le Guen, O. Poupard, and B.

Capra: Well Integrity Assessment for CO₂ Injection - Thermo-Mechanical Behavior in Downhole CO₂ Environment, Proceedings of the International Conference on Recent Advances in Nonlinear Models - Structural Concrete Applications (CoRAN 2011), Coimbra, Portugal, 25th Nov. 2011

- ④ 辻貴大, 浅本晋吾, 牧剛史, 蔵重勲, 加藤優典: 養生温度に着目した混和材混入モルタルの収縮ひび割れ抵抗性の検討, 土木学会第66回年次学術講演会, 愛媛大学, 2011.9.7
- ⑤ R. Chammas, S. Asamoto, E. Houdu, and O. Poupard: Long term containment: well integrity assessment and modeling for CO₂, 10th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Pittsburg, Pennsylvania US, 4th May 2011

[その他]

ホームページ等

<http://www.mtr.civil.saitama-u.ac.jp/modules/staff/asamoto.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅本 晋吾 (ASAMOTO SHINGO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 50436333

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

蔵重 勲 (KURASHIGE ISAO)

電力中央研究所・地球工学研究所・主任研究員

研究者番号: 20371461

岡崎 慎一郎 (OKAZAKI SHINICHIRO)

愛媛大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号: 30510507

(4) 研究協力者

ブルーノ カプラ (BRUNO CAPRA)

フランス Oxand 社・Consultant Expert

オリビエ ポパード (OLIVIER POUPARD)

フランス Oxand 社・Consulting Branch Manager

イヴィル グエン (YVI LE GUEN)

フランス Oxand 社・Consultant Engineer