

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 21 日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630182

研究課題名(和文) 圧入井における有害ガス漏洩リスク分析と高機能油井セメントの開発

研究課題名(英文) Analysis of deleterious gas leakage risk in injection well and development of high performance oil cement

研究代表者

浅本 晋吾 (ASAMOTO, Shingo)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50436333

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、発電所や工場から排出されるCO<sub>2</sub>を分離、回収し、地下数千メートルに封じ込める二酸化炭素地下貯留や、地下数百メートルのオイルサンド層に高温高圧で水蒸気を圧入し、重質油の粘性を上げて回収するスチーム補助重力排油法の坑井において、有害ガス漏洩防止に有効なセメントの開発を目指した。その結果、既存の油井セメントにシリカ、フライアッシュを混和することは、力学的劣化の抑制、ガス漏洩防止に有効であることが示唆され、ポリマーも種類によっては、CO<sub>2</sub>による化学的劣化の抑制に効果があることが示された。

研究成果の概要(英文)：This study focused on the development of the well cement which has a high resistance to harmful gas leakage in Carbon dioxide Captured and Storage (CCS) and Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD) projects; CCS is a technology to reduce CO<sub>2</sub> emission from power plant and factory by injecting CO<sub>2</sub> into a couple of 1000m deep ground and SAGD is a heavy oil recovery technology to reduce heavy oil viscosity by the injection of hot steam and extract it from underground. As a result, it is experimentally found that the addition of fly ash and silica fume in oil well cement can be effective for the inhibition of mechanical deterioration and gas leakage. It is also suggested that the polymer may inhibit the chemical deterioration due to the CO<sub>2</sub> in CCS project.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：二酸化炭素地下貯留 スチーム補助重力排油法 油井セメント 有害ガス漏洩 混和材 ポリマー

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素地下貯留(以下、CCS)は、発電所や工場から排出されるCO<sub>2</sub>を分離、回収し、地下数千メートルに封じ込める技術で、大気中のCO<sub>2</sub>濃度の低減に有効な手法の1つとして考えられている。スチーム補助重力排油法(以下、SAGD)は、地下数百メートルのオイルサンド層に高温高压で水蒸気を圧入し、重質油の粘性を上げて回収する技術で、重質油の埋蔵量の多いカナダで実用化が進められており、従来型石油に代わる代替資源として重質油の活用が期待されている。いずれのプロジェクトも地中に坑井を通じてガスを注入するもので、運転中やメンテナンスによる運転停止時、CCSでは注入後の長期の封鎖期間に、圧入したCO<sub>2</sub>、高温水蒸気や地中のH<sub>2</sub>Sといった有害ガスが地上に漏洩することを防ぐ必要がある。

研究代表者は、2011年度にフランスのコンサルティング会社で客員研究員として民間業務に1年間携わり、カナダのSAGDプロジェクトで運転停止中に発生するガス漏洩原因について解析的な検討を行った。その結果、水蒸気注入停止による温度低下が坑井の鋼管とセメントペースト、周辺地盤に異なる温度収縮をもたらし、各材料間界面に発生する隙間がガス漏洩経路の主要因として示唆された。CCSにおいても解析によるケーススタディを行い、施工時の鋼管偏心がセメントペーストのひび割れ発生リスクを高め、ひび割れからのCO<sub>2</sub>漏洩可能性があることが示された。以上の経験のもと、ガス注入、運転停止時に発生し得る力学的な劣化に着目し、発生条件の分析、実験的検証を行い、界面剥離、ひび割れ防止に有効な混和材とポリマーを混入した油井セメントを開発するという本研究の発想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、CCS、SAGDプロジェクトにおいて、有害ガスの地上漏洩リスクを解析、実験の両面から検討・検証し、鋼管と掘削地盤を埋める油井セメントに、混和材とポリマーを混入することの有用性を検討する。ガス漏洩経路としては、坑井の鋼管とセメントペースト、周辺地盤といった各材料間の界面の隙間、セメントペーストのひび割れが支配的であることが既往の検討により示唆されており、他材料との付着強度、引張強度を上昇させるポリマーの混入は、こうした漏洩リスク低減に有効と期待される。また、フライアッシュなどの混和材料を混入すると、ひび割れ抵抗性向上、高温下での空隙の緻密化、水密性が期待され、ポリマーは分離抵抗性や物質移動抵抗性にも優れるため、各混和材料の混入量についての土木分野の知見を活かし、施工性、耐久性も併せ持つ高機能油井セメントの開発を研究目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) SAGD 坑井に対するセメント硬化体の力学的劣化の検討

SAGD については、200°Cという高温水蒸気を圧入したときの坑井の劣化について検討した。セメントには、石油分野の油井セメント(以下、OWC)、OWCにシリカフラワーを混和しさらに耐熱性を高めた地熱井セメント(以下、GWC)、土木分野で用いられている普通ポルトランドセメント(以下、OPC)、さらにはOWCにフライアッシュを混和したセメント(以下、OWCFA)を用いて、セメントペースト硬化体を200°Cという高温に曝したときの圧縮強度、水和生成物分析の検討を行った。OWC、OPC、OWCFAについては、強熱減量、空隙構造についても確認した。曝露温度は、200°Cとし、坑井のセメントペーストの周辺環境は、現場の地盤環境に依存し複雑な境界条件となり得るが、本研究では、「200°C乾燥」とオートクレーブ容器内を200°C水蒸気で満たした「200°C湿空封緘」という両極端な2環境に、養生後すぐに3日間曝露した。

(2) CCS 坑井におけるセメント硬化体の力学的、化学劣化の検討

CCSの坑井については、上記と同様に、まずは、OWC、OPC、OPCにフライアッシュを混和した(以下、OPCFA)の比熱、熱伝導率、圧縮強度、直接引張強度を計測し、それらの材料物性値を2次元熱一構造FEM解析に反映させて、CO<sub>2</sub>注入に伴う熱移動によるひび割れ、各材料界面の開きといった力学的劣化に対するセメント種の影響について基礎検討を行った。また、地下の高温、高压下でCO<sub>2</sub>に曝された坑井のセメントペーストの炭酸化進行、それに伴う空隙構造および透気性変化について実験的検討を行った。さらに、超臨界CO<sub>2</sub>曝露では、ポリビニルアルコール(PVA)とエチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン(EVA)を混和率1%で混和し、異なるポリマーによる炭酸化抵抗性についても検討を行った。

### 4. 研究成果

(1) SAGD 坑井に対するセメント硬化体の力学的劣化の検討

図1に強熱減量率の結果を示す。強熱減量率は、養生直後に比べ、乾燥、湿空封緘環境ともに200°C曝露によって小さくなり、200°C環境で結合水の一部が逸散したことが要因に考えられる。200°C湿空封緘では、湿潤環境にもかかわらず乾燥環境より強熱減量率が小さい。200°Cで、湿空封緘環境は乾燥環境と異なった水和物を生成することがXRD解析から示唆され、これらの水和生成物の一部が950°Cでも消失しないため強熱減量が小さくなったと考えられるが、これについては今後の検討課題といえる。

各配合で比較すると、OWCはOPCに比べ、 $C_3A$ が少ないだけで他の鉱物組成、比表面積はほぼ同等にもかかわらず、強熱減量率は小さい。XRD解析によれば、 $CaCO_3$ 量がOPCの方が若干多いことが示され、これがOPCの強熱減量率を大きくした一因と考えられる。フライアッシュを混入すると水和の進行が遅くなるため、強熱減少率は最も小さくなった。

OWCにおける200°C曝露前後の水銀圧入試験による空隙分布の結果を図2に示す。OPCとOWCFAも、OWCと同様の傾向を示した。200°C乾燥では、養生直後に比べ10nm以下の細孔が減少し100nm付近の細孔が増加し、総空隙量は増加した。これは、200°Cという厳しい乾燥条件でC-S-H相が脱水縮合し数nmの空隙は消失する一方で、空間ができ、100nm付近の空隙が増加したためと考えられる。

200°C湿空封緘では、100nm以下の細孔が減少、1000nm付近の細孔が増加し、総空隙量は200°C乾燥より増加した。これは、後述のように、200°C湿空環境で接着性の弱い水和生成物に変化したため、空隙が粗大化したと考えられる。

図3に、圧縮強度試験結果を示す。養生直後の強度は、各配合で強熱減量率の順に従い、水和率の違いが強度の違いをもたらしたと思われる。200°C乾燥に曝露した供試体では、曝露前よりも圧縮強度が増加した。強度増加の原因は、高温乾燥条件に曝露することで水和が促進したこと、200°Cという厳しい乾燥環境で吸着水などが逸脱し、固体の表面エネルギーが増加し、亀裂進展のための応力が大きくなることなどが考えられる。200°C乾燥曝露後の圧縮強度においてOWCとOPCでは違いは見られなかったが、フライアッシュを混入したOWCFAでは強度増加の割合が大きくなった。強度発現の遅いフライアッシュ混入セメントでは高温に曝露されることで、ポゾラン反応が促進され空隙が緻密化し、強度が増加したと考えられる。

200°C湿空封緘に曝露した供試体は、圧縮強度が大きく低下した。これは、図2の空隙構造における200°C湿空封緘で空隙が粗大化したことに起因する。X線分析、SEM観察によれば、カルシオコンドライトなどの接着力の弱い水和物が観察されており、これが空隙の粗大化、強度の低下をもたらしたと考えられる。一方で、図4に示すように、OWCにシリカフラワーを混和したGWCを用いた場合、200°C湿空封緘でも強度の増進が見られる。また、GWCにフライアッシュを10%刻みで混和したGWCF A(数字は混和率)では、30%置換までは混和率の増加とともに、200°C湿空曝露後の圧縮強度は増加した。シリカとフライアッシュを混合混和することで、200°C湿空封緘環境で、さらなる強度増進が確認された。水和生成物をX線解析、SEM観察によって検討したところ、GWCのみでは、ゾ

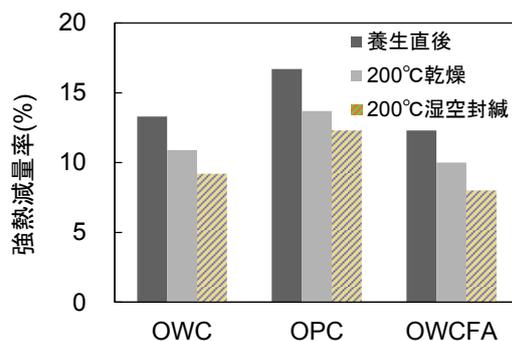


図1 105°Cに対する強熱減量率

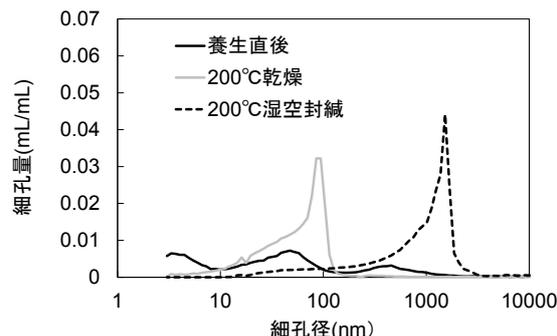


図2 OWC空隙分布

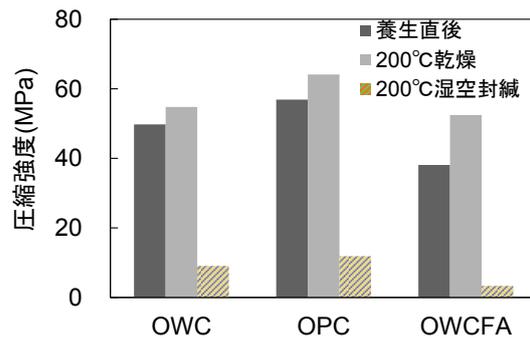


図3 圧縮強度結果

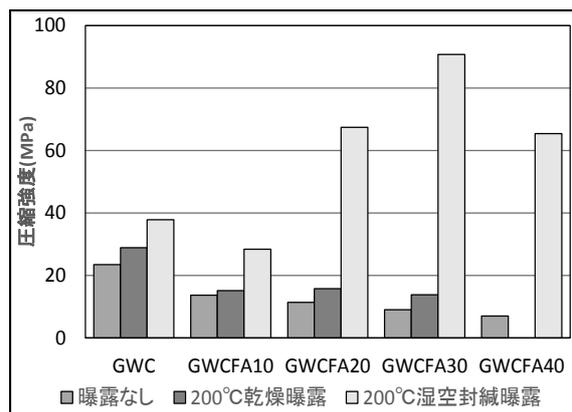


図4 GWCをベースとした圧縮強度結果

ノトライト、フライアッシュを混和することでトバモライトが生成しており、これらは、ゾノトライト、トバモライトの順で結合力の強い水和物であるため、GWC、GWCF Aでは、湿空封緘で強度増進をもたらす水和生成物が生成したために、強度が増加したことが分かった。

以上のことから、SAGDプロジェクトにおいて、シリカ、フライアッシュといった混和材料を混和したセメントを用いることで、高温水蒸気による力学的な劣化を抑制でき、空隙も緻密化すると考えられることから、ガス漏洩防止に有効ということが分かった。

(2) CCS 坑井におけるセメント硬化体の力学的、化学劣化の検討

OWC, OPC, OPCFA の熱伝導率, 比熱を 20°C, 50°C で計測した結果, 20°C に比べ 50°C 環境では, 熱伝導率は, OPC で 15% 程度低下, OWC はほぼ変化なし, OPCFA は 10% 増加し, 比熱は 3 種類とも 15~35% 程度上昇する結果となった. また, 熱伝導率, 比熱はいずれも  $OPC < OWC < OPCFA$  の順で大きくなり, 最大 20% 程度の相違があった. 圧縮強度, 直接引張強度については, OWC, OPCFA では, 材齢 7 日で 20°C 湿度 90% 養生より 50°C 湿度 90% 養生の方が水和反応は進行し, 強度は増進した. 一方で, OPC では, 高温環境での水和の進行はさほど大きくなく, 50°C では, 20°C より圧縮, 引張強度ともに減少した.

これらの熱特性, 強度特性を, 2 次元熱一構造 FEM 解析に反映させて, 地下 2000m の CCS 坑井に CO<sub>2</sub> を圧入する条件 (図 5) のもと, 熱移動, 内部圧の変化, 各材料の界面の開きを検討した結果を, 図 6 に示す. CO<sub>2</sub> 圧入によって, 内部から圧力が作用し, 接線方向に引張力が生じ, 50°C での引張強度が小さかった OPC, OPCFA については, ひび割れ発生の可能性が示唆された. また, 周辺地盤に比べ, 温度の低い CO<sub>2</sub> を圧入したことで, 熱膨張係数, 熱伝導係数の違いによって, セメントペースト/地盤界面に界面の開きが観察された. 上述のように, 熱特性は各セメントで異なるものの, 界面の開きの大きさは, セメント種にほとんど依存せず, 6μm 程度と十分に小さかった. 本解析条件では, 熱特性の 20% 程度の違いは, 各材料の熱収縮の違いによる界面の開きにはほとんど影響せず, 開きも小さいため, ひび割れ発生リスクも低い OWC を用いれば, CO<sub>2</sub> の圧入, メンテナンス期間に, 力学的な劣化によるガス漏洩リスクは低いことが分かった.

次に, OWC, OWCFA を用いて, 水中, 塩水中, 封緘環境での超臨界 CO<sub>2</sub> という過酷な条件に曝されたセメント硬化体の炭酸化進行, それに伴う空隙構造および透気性変化について検討した. 炭酸化進行, 空隙構造については, 短い実験期間で可能な限り炭酸化を促進させ, 各条件下での超臨界 CO<sub>2</sub> による炭酸化の相違をできるだけ顕著に観察できることを目的に, 直径 4mm, 高さ 4mm の極小円柱供試体を用いた. 透気係数を検討する供試体は, 試験機の都合上, 上記とは異なる直径 50mm, 厚さ 7mm の円盤供試体を用いた.

TG-DTA による熱分析によって, 炭酸化後の水酸化カルシウム, 炭酸カルシウムの含有量について分析した結果, 超臨界 CO<sub>2</sub> に曝露

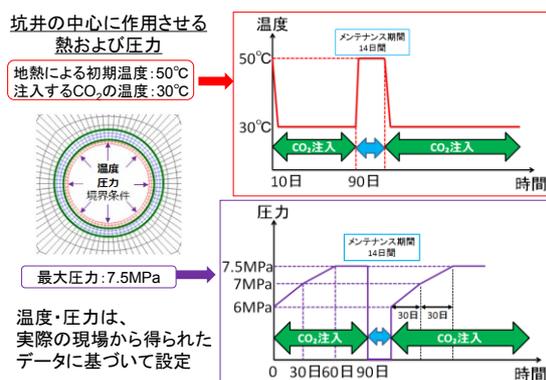


図 5 地下 2000m の坑井への CO<sub>2</sub> 圧入条件

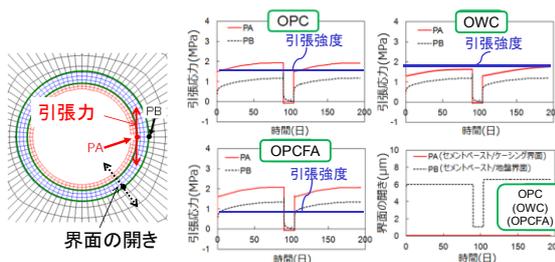


図 6 CO<sub>2</sub> 圧入, メンテナンス中のセメントペーストの内部圧, 各材料界面の開きの解析結果

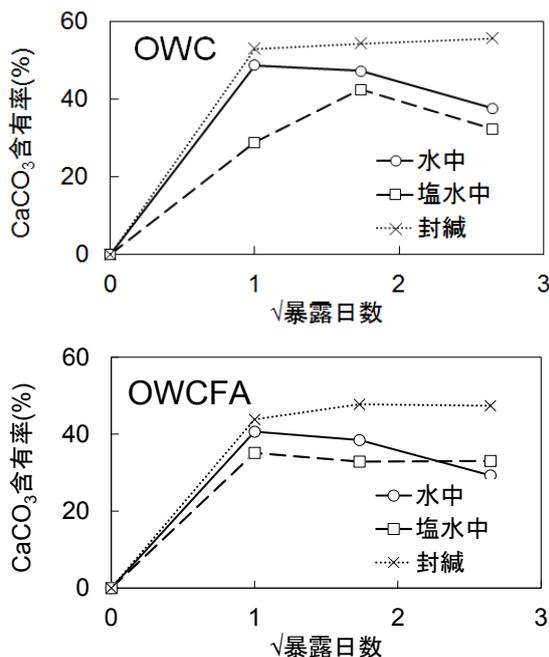


図 7 超臨界 CO<sub>2</sub> に曝露されたセメント硬化体中の CaCO<sub>3</sub> の含有量の経時変化

されると, Ca(OH)<sub>2</sub> のみならず, C-S-H が徐々に炭酸化することが分かった. 図 7 に, 炭酸化によって生成した炭酸カルシウムの経時変化を示す. 水が存在する環境で, 高温高压, 高濃度の CO<sub>2</sub> に曝露すると, 炭酸化により生成した CaCO<sub>3</sub> は, 水もしくは塩水中に溶解するため, 水中, 塩水中は徐々に炭酸カルシウムの含有量が低下している. また, 塩水中で超臨界 CO<sub>2</sub> に曝露した結果が最も炭酸化の進行が遅く, 塩化物イオンが内部に浸透すること

で、炭酸イオンの溶解の阻害、緻密な層の形成で炭酸化が抑制されると考えられた。封緘環境でも、空隙が徐々に乾燥するため、炭酸カルシウムの生成が少なく、炭酸化が抑制された。

図8に、OWCのセメント硬化体を超臨界CO<sub>2</sub>へ曝露したときの空隙分布の変化を示す。OWCFAも同様の傾向を示した。超臨界CO<sub>2</sub>へ曝露した場合、1日曝露では、いずれの条件でも空隙構造が緻密化し、7日まで曝露し続けると、C-S-Hの炭酸化により空隙構造が粗大化する傾向が確認された。空隙の粗大化は、上述のように、炭酸化の抑制要因のない水中条件が最も著しかった。

サイズの大きい円盤供試体を用いた透気試験の結果は、全条件において、空隙を粗大化するC-S-Hの炭酸化はさほど進行せず、7日曝露ではCaCO<sub>3</sub>の析出に伴い空隙構造が緻密化し、透気係数が低下することが確認された。油井セメントにフライアッシュを混和させると、高温環境でポゾラン反応が促進され、空隙が微細化し、炭酸化が表層に留まれば、全体的として空隙が緻密化して高い不透気性を発揮することが示唆された。

また、シリカフラワーを混和したGWCのセメント硬化体は、CCSの超臨界CO<sub>2</sub>環境では、OWCよりも炭酸化抑制に効果があることが示唆された。さらに、GWCにPVAポリマーを混和させると、炭酸化によるC-S-Hの粗大化が抑制された。一方で、GWCにEVAポリマーを混和した場合は、C-S-Hの炭酸化が進むことがわかり、今後ポリマー種の影響についても検討を行う必要がある。

以上のことから、CCSプロジェクトにおいては、SAGDと同様に、フライアッシュ、シリカの混和は、ガス漏洩防止に有効である可能性が示され、ポリマーも種類によっては、界面剥離防止や施工性向上だけでなく、炭酸化抑制にも効果がある可能性が実験によって示された。また、セメント種による熱特性の多少の違いは、界面剥離などにさほど影響せず、地熱環境下での引張強度の高いセメント硬化体の方がCO<sub>2</sub>圧入による力学的な劣化には抵抗性が高いことが解析的に示唆された。

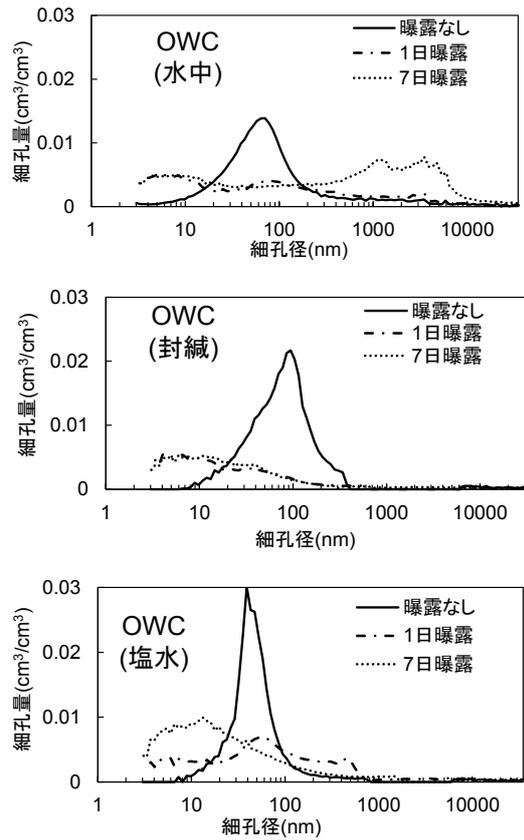


図8 超臨界CO<sub>2</sub>に曝露されたOWCを用いたセメント硬化体中の空隙分布変化

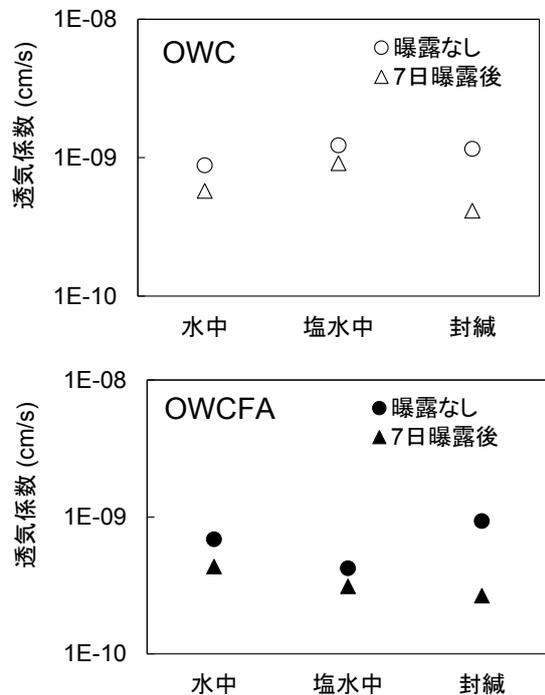


図9 超臨界CO<sub>2</sub>に曝露前後のセメント硬化体の透気係数

### 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 2件)

- ① 浅本晋吾, 平井遼介: 超臨界 CO<sub>2</sub>に曝露されたセメント硬化体の炭酸化による空隙構造および透気性の変化に関する研究, 材料, 印刷中, 査読有
- ② 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, No.1, pp.1933-1938, 2013, 査読有

〔学会発表〕(計 3件)

- ① 塚原美晴, 浅本晋吾: 地下特殊環境に曝露されたセメント硬化体における混和材の効果に関する検討, 土木学会第70回年次学術講演会, 2015.9, 発表確定
- ② 浅本晋吾, 金富明恵: 200°Cに曝露された坑井セメント硬化体の微細構造と強度に関する基礎的研究, 土木学会第69回年次学術講演会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府・豊中市), 2014.9.11
- ③ R. HIRAI, H. ISOZAKI and S. ASAMOTO: Study on Carbonation and Pore Structure of Cementitious Materials Exposed to Supercritical CO<sub>2</sub>, 12<sup>th</sup> International symposium on new technologies for urban safety of mega cities in Asia (USMCA 2013), National University of Civil Engineering, Hanoi (Vietnam), 13<sup>th</sup> Oct., 2013

〔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・准教授

研究者番号: 50436333

### (2) 研究分担者

長田 昌彦 (OSADA, Msahiko)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 00214114