

論文 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

平井 遼介^{*1}・磯崎 光^{*2}・浅本 晋吾^{*3}

要旨：本研究は、二酸化炭素地下貯留における CO₂ 注入坑井からの CO₂ 地上漏洩リスクを検討するため、超臨界 CO₂ に曝された坑井のセメントペーストの炭酸化について検討を行った。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は、微細なひび割れが発生することが確認された。油井セメントを用いると C-S-H の炭酸化により炭酸カルシウムが増加する一方で、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。また、C-S-H の炭酸化が進むと、いずれも 100nm 以上の空隙が増加することが示唆された。

キーワード：二酸化炭素地下貯留、炭酸化、空隙構造、超臨界 CO₂、油井セメント

1. はじめに

近年、CO₂ の排出量削減を見据え、CO₂ を地下深くに閉じ込める CCS (Carbon dioxide Captured and Storage) という最先端技術が欧米を中心に着目されている。CCS は、火力発電所や工場などで排出された CO₂ を分離・回収し、地下数 1000m 以下の大深度領域に貯留することで、CO₂ の大気放出を抑制する技術である。CO₂ を地下深くに送り込むのは、ケーシングと呼ばれる鋼管とセメントペーストから構成される坑井で、地下深くまで通じるため、高温、高圧といった地下の厳しい環境、高濃度 CO₂ に長期間曝され、力学的、化学的な劣化を伴うことが予測される。CCS プロジェクトにおける最も重要な点は、貯留した高濃度の CO₂ を地上に漏洩させないことである。貯留層は Caprock と呼ばれる低浸透の岩層で上部を覆われるものが選ばれるため、長期に渡る厳しい環境作用によって坑井が激しく劣化した場合、この劣化箇所を通じた CO₂ ガスの漏洩が懸念される。従って、こうした厳しい環境下での坑井の劣化のメカニズムを明確にすることが、有害ガスの地上漏洩防止に必要不可欠である。

そこで、本研究では、坑井のセメントペーストに着目し、地上の通常環境では存在しない高温、高圧、高濃度 CO₂ に曝されたセメントペーストの炭酸化現象について検討を行うこととした。地下に注入された CO₂ は、高温、高圧環境によって超臨界 CO₂ と呼ばれる液体と気体両者の特徴を兼ね備えた流体に変化し、セメント硬化体の超細部まで浸透すると考えられており¹⁾、本研究では、こうした厳しい条件である超臨界 CO₂ に曝露した状態を仮定して、試験を行った。セメントペースト試験体を、超

臨界状態の CO₂ に最長で 1 週間曝露して炭酸化試験を行い、炭酸化進行の分析、それに伴う空隙の変化について検討した。炭酸化進行の分析は、フェノールフタレイン法により、試験体表面からの炭酸化深さを測定することで行った。さらに、熱分析試験を行い、セメント硬化体の水和生成物の変化についても検討した。また、炭酸化による内部の空隙構造の変化を定量的に評価するため、水銀圧入法によって炭酸化した試験体の空隙構造を測定した。セメントは、石油分野の坑井掘削工事に用いられている油井セメントと、特殊な環境での炭酸化の現象を様々な角度から検討を行うという観点から、普通ポルトランドセメント、フライアッシュ混入セメントでも検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本実験に用いたセメントは、油井セメント (以下、OWC)、普通ポルトランドセメント (以下、OPC)、普通ポルトランドセメントにフライアッシュを粉体質量比で 20% 置換したフライアッシュセメント (以下、FA) の 3 種類を使用した。坑井のセメントペーストの水セメント比は一般に 45% 程度であるが、限られた実験期間で炭酸化を促進するという観点から、本実験では、水粉体比はいずれも 55% とした。

2.2 実験方法

(1) 超臨界 CO₂ 曝露試験

試験体は、50×100mm の円柱試験体を用いた。養生条件は、7 日間の封緘養生とし、80℃ とした。これらは、地下 2000m 付近での環境を想定しており、深度が大き

*1 埼玉大学大学院 理工学研究科博士前期課程 (学生会員)

*2 埼玉大学 工学部建設工学科 (非会員)

*3 埼玉大学大学院 理工学研究科 助教 博士 (工学) (正会員)

くなるにつれて 3°C/100m で温度上昇することから算出した。ブリージング等の影響を避けるため、円柱試験体の上下部をコンクリートカッターで 25mm ずつ切除した試験体を超臨界 CO₂ 曝露試験機(図-1)の容器に入れ、超臨界 CO₂ に曝露した。超臨界 CO₂ は、試験機内の環境を温度 80°C、圧力 10MPa に設定し、発生させた。曝露期間は1日、3日、7日とした。従って、各条件に対して、試験体は 2 体ずつで、計 18 体の試験体を作製した。

(2) フェノールフタレイン試験及び熱分析試験

フェノールフタレイン溶液による炭酸化深さの測定を行うために、布にフェノールフタレイン溶液(1%濃度)を染み込ませ、試験体を垂直方向に 2 分した切断面に塗布した(図-2)。

次に、曝露後の試験体を用いて熱分析試験を行い、式(1)で示す炭酸化の進行過程によって減少する水酸化カルシウムの含有量、生成される炭酸カルシウムの含有量を計測することで、セメント硬化体の水和生成物の変化についても検討した。



熱分析試験は、各条件の 2 体の試験体のうち 1 体を用いて行った。炭酸化深さを測定した試験体の表面の中心から 5mm 間隔に上下高さ 5mm、深さ 5mm で 3 か所(試験体の表面から 0~5mm、10~15mm、20~25mm)で試料を採取した(図-3)。採取した試料を粉砕し、TG-DTA 熱分析試験機に設置し、室温 20°C から 10°C/分の速度で 100°C まで温度を上昇させ、100°C の時点で一度 10 分間温度上昇を停止させた。これは、試料内の液状水が蒸発しきらず温度が上昇し、内部のカルシウム成分の脱水・脱炭反応点が判断できなくなることを避けるためである。その後、同速度で 1000°C まで温度を上昇させ、水酸化カルシウムと炭酸カルシウムを脱水・脱炭反応させることで、それらの含有量を測定した。水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの含有量は、示差熱の違いにより判定し、100°C で安定したときの試料の重さを基準に質量比で求めた。図-4 は、400°C ~ 500°C において水酸化カルシウムが脱水し、700°C ~ 800°C において炭酸カルシウムが脱炭していることを示している。

(3) 水銀圧入試験

また、炭酸化後の試験体の空隙構造を検討するため、水銀圧入試験を行った。試験体は、熱分析に用いた供試体と同じもので、超臨界 CO₂ への曝露期間が 1 日と 7 日のものを使用した。CO₂ に曝露した表面から 0~5mm と 20~25mm の部分を、5mm 角ほどの大きさで削り取り、24 時間凍結真空乾燥を施した後、水銀圧入式ポロシメータを使用して測定した。水銀の表面張力を 0.484N/m、水銀と試験体の接触角を 130° とした条件の円筒形モデ



図-1 超臨界 CO₂ 曝露試験機

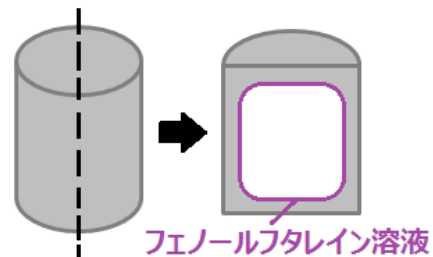


図-2 フェノールフタレイン滴定試験概要図

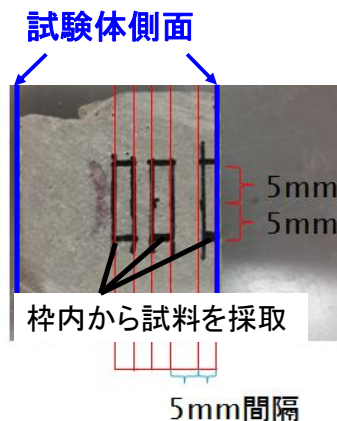


図-3 熱分析、空隙構造測定用試料の採取方法

ルを用いて直径 3nm~360 μm の範囲を対象に空隙分布を算出した。

3. 実験結果

3.1 超臨界 CO₂ 曝露試験における炭酸化現象

(1) フェノールフタレイン試験

フェノールフタレイン法による炭酸化進行の観察結果を図-5に示す。これに示すように、フェノールフタレインの着色は、均一ではなく、フェノールフタレイン法による炭酸化深さの同定は困難であった。特に、OPCに関しては、微細なひび割れが多く観察され、炭酸化の進行もばらつきが大きく、試験後容器から取り出した際、破壊していたものがあった。OPCに微細ひび割れが観察された理由としては、普通ポルトランドセメント中のC₃Aが、高温養生や超臨界CO₂曝露環境で急激に反応することで空隙構造が疎となり^{2),3)}強度が低下し、さらに、曝露試験中の高温による急激な乾燥、高圧環境によってひび割れが生じたものと推察される。OPCの曝露1日の中性化範囲が、曝露3日より小さくなっていることも、ひび割れによって炭酸化の進行が不規則になったことが原因と考えられる。一方、地熱に対する抵抗性を高めることを目的に、普通ポルトランドセメントに比べC₃Aの量を少なく、C₂Sの量を多く設計されているOWCについては、高温環境下でも強度を発揮し、目視によると、ひび割れは観察されなかった。また、FAは、高温養生によってポゾラン反応が促進され、強度が増大したためOPCほどひび割れは生じなかったものの、ひび割れが生じた箇所からは炭酸化の進行が顕著であった。

(2) 熱分析試験

次に、炭酸化試験後の試験体の熱分析結果について論じる。図-6は、超臨界CO₂に曝された表面から0~5mm部分の炭酸カルシウム含有量の経時変化を示している。いずれの試験体においても、曝露1日のものと比較して7日の方が炭酸カルシウムの量が増加している。炭酸カルシウムの量としては、OWCとOPCはさほど変わらず、FAは少ない結果となった。FAの炭酸カルシウム量が少ないのは、養生中に水酸化カルシウムがフライアッシュとポゾラン反応し、CO₂と反応する水酸化カルシウム量が少なくなったからであると考えられる。表-1は、別途で行った試験で、室温で26日間封緘しておいた試験体の水酸化カルシウムの量を示しており、養生条件は本実験とは異なるものの、FAの水酸化カルシウムの量はOWC、OPCの半分以下であり、上記考察を裏付けるものと考えられる。

図-5のフェノールフタレイン試験の結果によれば、表面0~5mm部分はいずれの試験体も超臨界CO₂曝露1日目でフェノールフタレインによる着色はしておらず、水酸化カルシウムの炭酸化が進んでいるものと考えられる。超臨界CO₂曝露という厳しい環境条件では、水酸化カルシウムすべてが炭酸化したのちに、主要な水和生成

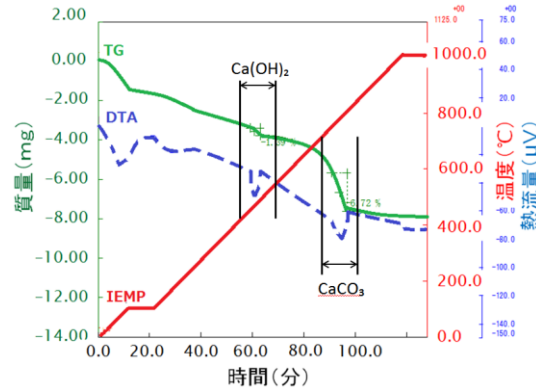


図-4 熱分析における水酸化カルシウム、炭酸カルシウムの脱水・脱炭判定

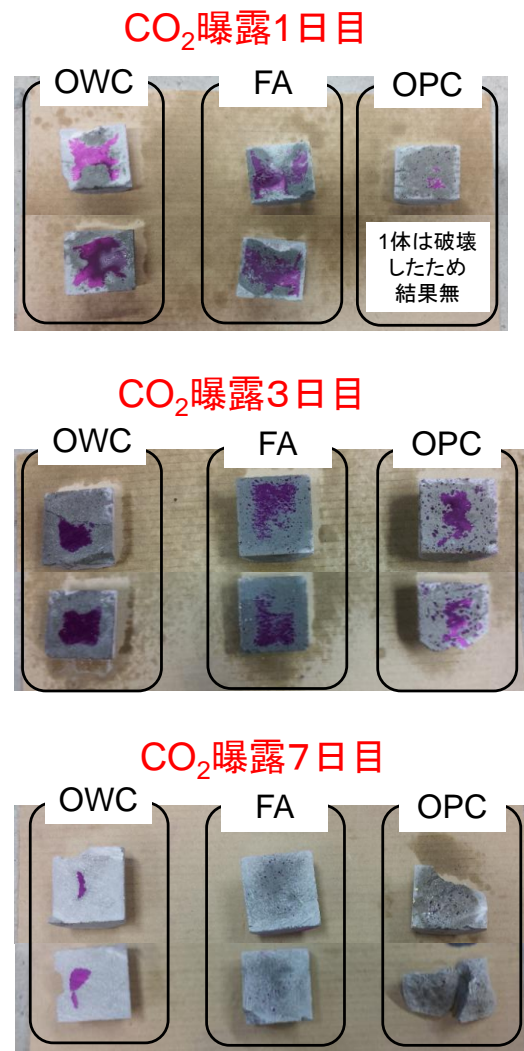


図-5 超臨界CO₂曝露後のフェノールフタレイン滴定結果

物であるC-S-Hも炭酸化していく⁴⁾と考えられる。表層0~5mmにおける曝露1日以降の炭酸カルシウム量の増加は、後述のように曝露1日でも水酸化カルシウムが存在し

なくなるため、主に C-S-H の炭酸化に起因するものと考えられるが、OPC や FA に比べ、OWC は炭酸カルシウム量の増加が大きい。これは、油井セメントの方が C-S-H の炭酸化が速い、もしくは、C-S-H の中で CO₂ と反応し炭酸カルシウムを生成させる成分が多いなどが考えられる。これについては、今後化学分析を行い詳細に検証する必要があると考えている。

図-7 は、7 日間 CO₂ に曝露した試験体の、表面からの中心方向への炭酸カルシウム含有量の分布を表したグラフである。OWC は、試験体表面の炭酸カルシウム含有量は多いが、内部の含有量は少ない。これは、超臨界 CO₂ が試験体表面から徐々に浸透し、炭酸化を進行させていることを示している。一方、FA と OPC の炭酸カルシウム含有量は、試験体表面からの深さによってほとんど差がない。これについて、水酸化カルシウムの含有量の観点から以下検討する。

図-8 は、OWC の試験体表面からの深さごとの水酸化カルシウム含有量を示している。曝露日数 3 日目までは、CO₂ 曝露面から離れるに従って、残存する水酸化カルシウムの量が多くなり、徐々に水酸化カルシウムの炭酸化が進行していることがわかる。曝露 7 日目には、すべての水酸化カルシウムが消失しており、中心付近 20-25mm においても、C-S-H の炭酸化が進み始めているものと推察される。ここで、図-6 に示したように、表層は C-S-H の炭酸化が進行し、OWC では炭酸カルシウムが多く生成する一方で、内部では C-S-H の炭酸化が進行しておらず、さほど炭酸カルシウムが生成しないため、図-7 のように、表層に比べ炭酸カルシウム含有量が少なくなったと考えられる。

一方で、OPC、FA については、曝露 1 日目からすべての位置において水酸化カルシウムは検出されなかった。OPC については、ひび割れなどの影響で炭酸化の進行が速く、すべての水酸化カルシウムが炭酸化したことが考えられる。FA については、表-1 に示したように、ポゾラン反応により養生後の水酸化カルシウムがもともと少なく、超臨界 CO₂ の内部への浸透によりすべての水酸化カルシウムが炭酸化してしまったと考えられる。水酸化カルシウムが内部まで炭酸化しているため、OPC、FA についても表層から C-S-H の炭酸化が徐々に進むと考えられるが、図-6 に示したように、OPC、FA の C-S-H の炭酸化による炭酸カルシウムの増加は、OWC に比べて小さいため、表層と内部で大きな違いは生じなかったと考えられる。ただし、図-5 に示されるように、OPC と FA については、炭酸化進行のばらつきが大きく、試料採取の場所によっては結果が変わる可能性もあるため、今後より多くの試料で検討を行う必要があると認識している。

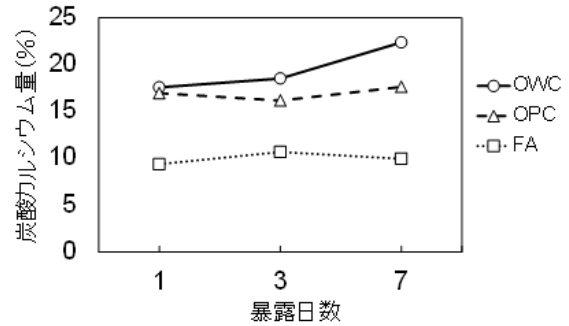


図-6 表層 0~5mm 部分における炭酸カルシウム量の経時変化

表-1 封緘養生（室温 26 日）したときの水酸化カルシウム量

セメント	OWC	FA	OPC
水酸化カルシウム量 (%)	3.66	1.17	3.62

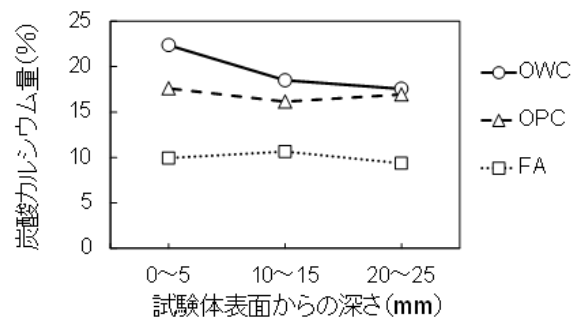


図-7 炭酸カルシウム量の深さ方向の分布 (7 日曝露)

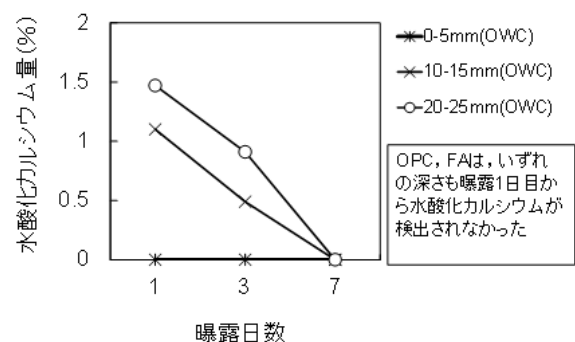


図-8 水酸化カルシウム量の分布と経時変化 (7 日曝露)

3.2 水銀圧入試験による空隙構造分析

水銀圧入試験の結果を図-9, 10 に示す。図-9 は、曝露 1 日と 7 日における、試験体表面から 0~5mm 部分の表層の空隙分布を示しており、図-10 のグラフは、試験体表面から 20~25mm 部分の中心付近の空隙分布を示している。

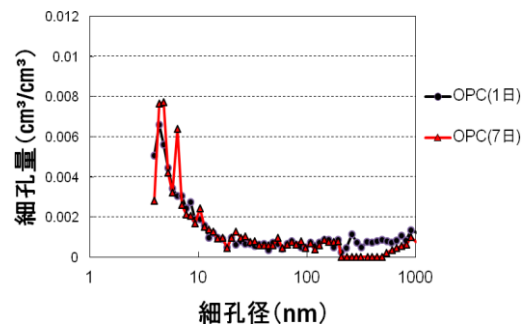
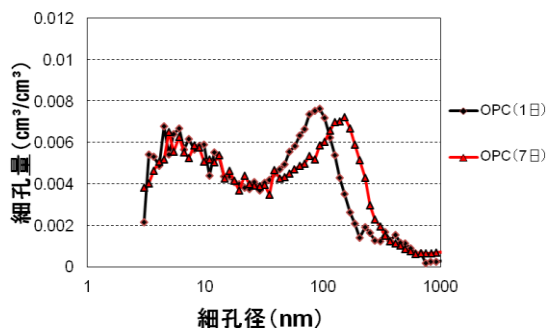
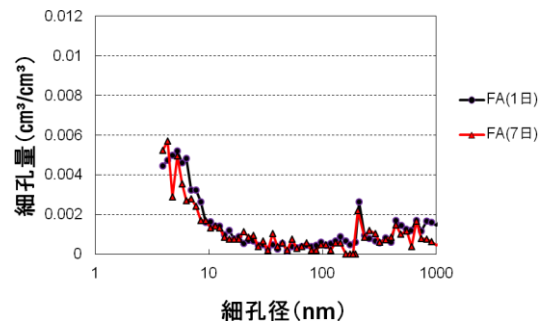
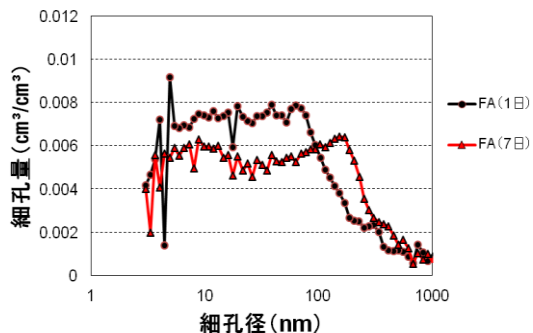
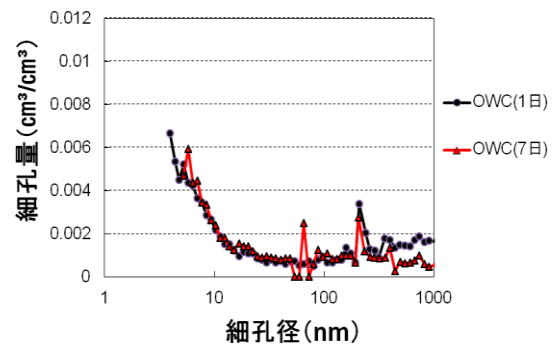
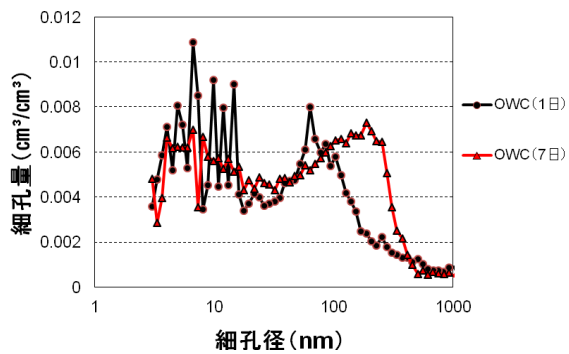


図-9 表層 0~5mm 部分の空隙分布

図-10 中心付近 20~25mm 部分の空隙分布

図-9 によれば、表面から 0~5mm の部分の空隙構造は、いずれの試験体も、曝露 1 日にある 100nm 付近の分布のピーク部分が曝露 7 日で 200nm 付近に移動し、空隙が粗大化した。これは、主要な水和生成物である C-S-H が炭酸化するにより、空隙を形成する組織が破壊され、100nm 以上の空隙が増大したと考えられる。一方で、10nm 以下の微細なゲル空隙についてはさほど変化していないため、C-S-H の炭酸化による空隙の粗大化は、ゲル空隙や C-S-H 層の拡大が原因でなく、鎖状の C-S-H が断続的に切れることで、100nm 以上の空隙が増大したものと推察される。

一方で、図-10 によれば、試験体の表面から 20~25mm の部分の空隙構造は、いずれの試験体においても、曝露 1 日と 7 日さほどの相違は見られない。した

がって、20~25mm の中心付近においては、熱分析から C-S-H が一部炭酸化されていることが示唆されたもの、空隙構造を大きく変えるまで炭酸化は進んでいないため、1 日と 7 日で空隙に変化がないものと推察される。

また、試験体の表層付近と中心付近で空隙分布が異なるのは、高温・高圧、超臨界 CO₂ といった、通常の CO₂ 曝露試験とは大きく異なる条件が起因しているものと考えられるが、これについては未だ不明な点が多く、今後のさらなる検討が必要である。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 超臨界 CO₂ に曝露したときには、フェノールフタレインの着色による炭酸化深さ同定は困難であ

- る。
- (2) 普通ポルトランドセメントを用いた場合、高温、高圧環境で超臨界 CO₂ に曝露されると、微細なひび割れが生じ、ひび割れを通じ、炭酸化が促進される。
 - (3) 油井セメントは、普通ポルトランドセメントに比べ C₃A が少ないため、高温環境でも空隙が疎とならず、高温、高圧に対するひび割れ抵抗性が高い。
 - (4) FA は、高温で養生すると、ポゾラン反応により水酸化カルシウムが消費されるため、水酸化カルシウムの炭酸化による炭酸カルシウムの生成量は少ない。
 - (5) 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 ゲルも炭酸化させる。
 - (6) 超臨界 CO₂ 環境下で C-S-H が炭酸化すると、100nm 以上の空隙が増大し、空隙が粗大化するが、これはゲル空隙や C-S-H 層の拡大が原因でなく、鎖状

の C-S-H が断続的に切れることが原因と推察される。

参考文献

- 1) Preben Randhol, Karen Valencia, Ali Taghipour, Idar Akervoll, Inge Manfred Carlsen: Ensuring well integrity in connection with CO₂ injection, SINTEF Petroleum Research, NO.936 882 331, 27 December, 2007
- 2) Sidney Mindess, J. Francis Young, David Darwin: Concrete Second Edition, Pearson Education, Inc, pp.41-43, 2003
- 3) H.F.W.Taylor: Cement chemistry 2nd edition, Thomas Telford Services Ltd, pp.346-348, 1997
- 4) Barbara G Kutcko, Brian R. Straisar, David A. Dzombak, Gregory V. Lowry, Niels Thaulow: Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions, Environ. Sci. Technol. 41, pp.4787-4792, 2007