

気泡コンクリートを用いる二酸化炭素固定技術に関する研究

CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION IN FOAMED CONCRETE

李 柱 国*
Zhuguo LI

The reduction of CO₂ emission from various productions and service processes has been already recognized to be not enough, CO₂ sequestration is necessary for decreasing the concentration of CO₂ in the atmosphere. In this study, the author proposed a new method for sequestering CO₂, which encloses CO₂ bubbles into foamed concrete, and then investigated the strength, water absorption, drying shrinkage, alkalinity, CO₂ uptake caused by the carbonation, and micro-structure, etc. of CO₂-foamed concrete (CFC) and Air-foamed concrete (AFC) using different kinds of cement. The experimental results show that (1) Mixing CO₂ bubbles into concrete didn't harm 28-days compressive strength and flexural strength in case of using ordinary Portland cement, and didn't increase drying shrinkage of foamed concrete. (2) The pH of CFC with 3 months age was kept to be more than 12.0, when CO₂ content was below 60% by volume, (3) Internal CO₂ bubbles yielded a little increase of CaCO₃, and (4) CO₂ sequestration in CFC was mainly structural trapping rather than carbonation.

Keywords : Foamed concrete, Carbon dioxide sequestration, Alkalinity, Carbonation, Structural trapping

気泡コンクリート, 二酸化炭素固定, アルカリ性, 炭酸塩化反応, 物理固定

1. はじめに

地球上の人類や生物にとって大きな問題となりつつある地球温暖化の原因は、大気中の温室効果ガスがここ数十年で急激に増加していることである。温室効果ガスの代表となる二酸化炭素の濃度の上昇を抑制することが、世界的な命題となっている。地球温暖化対策としての省エネルギー技術および再生可能エネルギーの開発・導入は、CO₂排出量の削減のために全産業において取り込んでいる。

コンクリート産業も、他の産業と同様に CO₂排出量の削減に努力している。我が国のセメント産業は、日本の温室効果ガス総排出量の約 4%に相当する二酸化炭素を排出している。このうちの約 4割に相当するエネルギー起源の CO₂は、エネルギー効率化の向上および有機系廃棄物の化石燃料代替などによって大幅に削減されている。一方、約 6割に相当する非エネルギー起源 CO₂は、セメントの中間製品であるクリンカを製造するプロセスで原料から必然的に発生するもの(石灰石の分解)であるが、クリンカの利用率を低減する混合セメントの利用拡大で削減されつつある¹⁾。また、コンクリートへのスラグ骨材および再生骨材の使用は、廃棄物のゼロエミッションに貢献することだけではなく、骨材の生産による CO₂排出量を削減することにも効果がある。

しかし、国際エネルギー機関(IEA)は、「World Energy Outlook 2012」にて、2035年までに許容可能な CO₂排出量の約 5分の4は既

に既存のインフラによって「ロック・イン」されていると指摘している。したがって、省エネルギー技術の導入による CO₂の排出を抑制する現行の取組みのみでは不十分であり、これらの対策に加えて、排出された CO₂の貯留・利用技術を将来的に導入可能な対策として開発する必要がある。セメント・コンクリート産業の CO₂排出量が多い一方、主な建設材料としてコンクリートの利用量が膨大であるという特徴もある。そこで、セメント・コンクリート分野の地球温暖化対策技術の開発として、コンクリートへの CO₂固定の可能性を検討するのは有意義なことである。

コンクリートは、セメントの水和生成物 Ca(OH)と CO₂という中性化反応で、大気中の CO₂を吸収できる。100年間(供用期間 70年と廃棄放置 30年)の CO₂吸収量は、式(1)によって算定される²⁾。しかし、コンクリートの中性化は、鉄筋コンクリートの耐久性低下の主要因と考えられ、現在のコンクリート技術では水セメント比を小さくすることなどで中性化反応を極力抑制している。供用期間の中性化による CO₂固定方法は実用性が低いと思われる。このため、黒田ら²⁾は、廃コンクリートを粉砕して大気に暴露して中性化反応による CO₂固定技術について検討した。

$$m_{CO_2} = 0.75 \times C \times CaO \times \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} \quad (1)$$

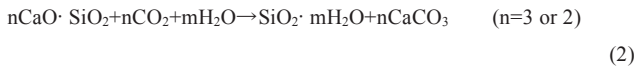
ここに、 m_{CO_2} : 1m³のコンクリートの 100 年の中性化反応による炭

* 山口大学大学院理工学研究科情報・デザイン工学系専攻
准教授・工博

Assoc. Prof., Dept. of Information and Design Eng., Graduate School of Sci. and Eng.,
Yamaguchi University, Dr.Eng.

酸ガスの吸収量(kg)、 C : コンクリートに用いられるポルトランドセメントの単位量(kg/m³)、 CaO : ポルトランドセメントのCaOの含有量、 M_{CO_2} , M_{CaO} : それぞれCO₂とCaOのモル質量

セメントの主成分 $C_3S: 3CaO \cdot SiO_2$ と $C_2S: 2CaO \cdot SiO_2$ は、水分が存在する場合には、式(2)に示すようにCO₂と急速に反応してCaCO₃を生成する⁴⁾。コンクリート製品の脱型時間の短縮を目的として、養生釜での炭酸ガスによる養生方法が提案されている⁵⁾。コンクリートにはCO₂を固定する付随的な効果が生じる。このような炭酸塩化反応によるコンクリートのCO₂固定量は、式(3)によって表される⁶⁾。



$$CO_2 (\%) = 0.785(CaO - 0.7SO_3) + 1.091MgO + 1.420Na_2O + 0.935K_2O \quad (3)$$

式(3)によって、通常63%のCaOを有するポルトランドセメントは、理論上50%のCO₂が固定できる⁷⁾。即ち、1トンのセメントを用いたコンクリートは、0.5トンのCO₂を固定する能力がある。しかし、フレッシュコンクリートの内部へのCO₂拡散は、練混ぜ水がセメント粒子の間隙を満たす程度に依存する。水セメント比の増加に伴って、間隙水が多く、CO₂の内部拡散は難しくなるため、炭酸塩化反応が少なくなる⁸⁾。また、炭酸塩化反応の進行に伴って、CaCO₃生成物が表層部の間隙を充填するため、CO₂の内部拡散は一層難しくなる。そこで、炭酸塩化反応はコンクリートの表層部に留まり、CO₂固定率(炭酸ガスとセメントの質量比)は、セメントの種類、コンクリートの水セメント比と炭酸ガスへの暴露面積、促進養生時間および炭酸ガスの圧力などによって異なるが、通常、5~10数%であり、18%以下である^{7,9,10)}。これだけの炭素を固定しても、コンクリートのアルカリ性は約13.0から11.3±0.2に低下する¹¹⁾。コンクリートのアルカリ性指標pHが11.0¹²⁾または11.5¹³⁾以下になると、鉄筋の腐食が生じるおそれがある。そこで、炭酸ガスの促進養生でCO₂をコンクリートに大量に固定することを期待しにくい。

筆者は、ガス置換型グローブボックスによる炭酸ガスの環境でプレフォーム法とミックスフォーム法で気泡コンクリート(CFC)の作製を試み、CFCによるCO₂の固定法について検討を行った¹⁴⁾。その結果として、炭酸ガスはCFCから漏れることが殆どなく、CO₂の混入は気泡コンクリートの強度の低下を引き起こさず、水セメント比が0.35以上であれば、1年材齢のpHは12.0以上であることなどを明らかにした。本研究では、発泡機でCO₂気泡を生成し、CFCを作製する(プレフォーム法)。さらに、CFCの性能(力学性能、アルカリ性、乾燥収縮など)を空気泡コンクリート(AFC)と比較しながら、CFCによるCO₂固定の適用性について考察する。また、CO₂固定のメカニズムを解明する。

2. 実験概要

2.1 実験装置、使用材料及び調査

2種類のセメントを実験に使用した。それぞれ密度が3.15g/cm³の普通ポルトランドセメント(OPC)と密度が3.03g/cm³の高炉セメントB種(BB)である。セメントペーストの調査は、水セメント比を0.6とした。気泡コンクリート(エアモルタルやエアミルク)は、一般に希釈水と起泡剤で気泡群を生成しておいて、練混ぜ水とセメントなどで作ったスラリー状のセメントペーストやモルタルに混入して製

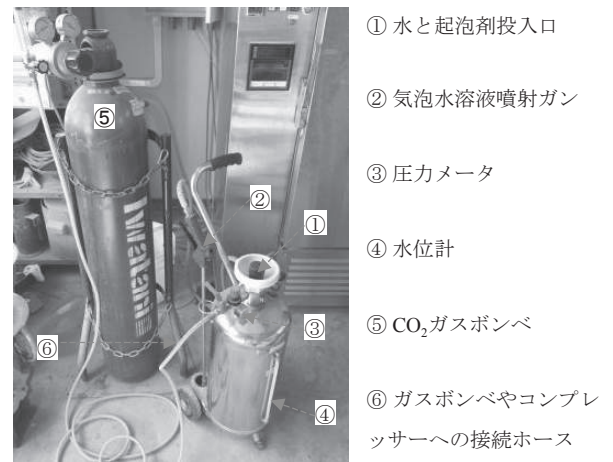


図1 実験に使用した発泡機

造される。本研究では、簡易方法として、まず、図1に示す洗車用の発泡機を用いてCO₂気泡や空気気泡と水の混合物(ここに、気泡水溶液と略称)を生成し、次に気泡水溶液とセメントを混合してエアミルクを作った。気泡水溶液を作るために、高級アルコールエーテル硫酸エステルソーダ塩を主成分とした起泡剤を水の0.1%の割合で発泡機に投入した。

2.2 気泡コンクリート供試体の作製

供試体の作製手順として、まず発泡機の中に水と起泡剤を投入した後、発泡機を二酸化炭素のガスボンベまたは空気コンプレッサーと接続して0.3MPaの圧力で発泡機に炭酸ガスや空気を注入しながら、振って気体と水をよく混合した。発泡機本体の圧力が一定になってから、噴射ガンより気泡水溶液を1パッチに必要な質量まで計量容器に放出した。この時も炭酸ガスや空気の発泡機への注入を続けた。次に、セメントと気泡水溶液をモルタルミキサーで混合して気泡コンクリートを得た。即ち、通常のプレフォーム法でCFCを練り混ぜた。

練り混ぜた直後の試料を三連4×4×16cmの角柱型枠および10×10×40cmの角柱型枠に充填して供試体を作製した。供試体は、2日材齢に脱型し、所定の材齢まで20±2℃の水中養生を行った。

2.3 試験項目と方法

(1) 気泡量

型枠に充填した直後に供試体ごとの気泡量を計測した。測定方法として、まず、気泡コンクリートの水セメント比とセメントの密度によって、空隙が全くない場合のセメントペーストの密度(ρ)を式(4)によって計算しておいた。

$$\rho = (1+x) \cdot \frac{1}{1/\rho_c + x/\rho_w} \quad (4)$$

ここに、 ρ : 気泡コンクリートの空隙が仮にない状態の絶対密度(g/cm³)、 x : 水セメント比、 ρ_c : セメントの密度(g/cm³)、 ρ_w : 水の密度(=1.0 g/cm³)

次に、充填直後の供試体の質量(m)を測って、気泡コンクリートの絶対密度 ρ を利用して空隙以外の部分の体積を計算し、式(5)によって気泡コンクリートのCO₂気泡量または空気気泡量を求めた。

$$V_b = 1 - \frac{m/\rho}{V} \times 100\% \quad (5)$$

ここに、 V_b : 気泡量(%), m : 供試体の質量(g), V : 供試体の体積(cm³)
各供試体の気泡量の計算結果を表1に示す。セメントペーストの調

合は同じであっても、供試体の気泡量が異なったのは、発泡機から放出した気泡水溶液中の気泡の体積割合（これ以降、発泡率と略称する）は、バッチごとにばらつきがあったためである。気泡コンクリートの専用発泡機を使えば、セメントペーストやモルタルに投入する気泡量を調整して、気泡コンクリートの密度と気泡量を制御できる。本研究では、供試体の気泡量が異なったことを生かして、CO₂気泡量が CFC の性能に与える影響を検討した。

また、表 1 に示すように、供試体の気泡量は 50% 以下であった。これは、発泡機の発泡率は小さかったためである。前述のように、気泡コンクリートの専用発泡機の使用をすれば、気泡量を 50% 以上にすることができる。しかし、発泡は水を消費するため、気泡の割合が高すぎると、自由水の割合が少なくなり、練混ぜ時にセメントの水和反応とセメント粒子への水の付着で一部の CO₂ 気泡が消えて炭酸ガスは大気に放出してしまうおそれがある。練混ぜ時に CO₂ 気泡が消滅せず、CFC に安定した気泡量を有させるために、起泡剤の種類および気泡量の最適化についての検討が必要となるが、今後の課題としたい。

(2) 凝結時間

セメントの種類を変えて練り混ぜた CO₂ 気泡コンクリートと空気気泡コンクリートの凝結始発と終結時間を JIS 5201:1997(セメントの物理試験方法)に準じてビカー針装置を利用して測定した。

ビカー針装置による凝結時間の測定は、気泡コンクリートの場合には気泡の数量と分布の影響を受けるため、測定誤差が生じやすいと考えられる。また、気泡量が多いほど、ビカー針の貫入抵抗は小さくなり、凝結時間が長く測定される。なお、気泡の上昇によって試料の上層部に気泡が多くなるほど、終結時間の測定結果は大きいおそれがある。気泡分布の不均一さが測定結果に与える影響を小さくするために、3 箇所測定結果が共に始発や終結の判定条件を満足するとき、始発や終結の判定を行った。

(3) 強度、密度および吸水率

供試体の養生終了後、圧縮試験と曲げ試験を行い、曲げ強度と圧縮強度を測定した。圧縮試験では、辺長が約 10cm の立方体を用いた(図 2 を参照)。立方体は、10×10×40cm の角柱供試体を切断して得られたものである。立方体の圧縮試験は JIS A 5416:2007 (軽量気泡コンクリートパネル(ALC パネル))に準じた。また、曲げ試験では 4×4×16cm の角柱を用いた。なお、JIS A 5416:2007 に準じて、図 2 に示す立方体の 1 個を 105°C±5°C で乾燥して絶乾密度と吸水率を測定した。



図 2 角柱を切断して得られた圧縮試験供試体

(4) アルカリ性と化学反応による CO₂ 固定率

まず、4cm×4cm×16cm の角柱供試体をハンマーで砕いて、粉末状のサンプルを採集した。次に、呼び寸法が 0.15mm のふるいを通過した微粒分から 0.2g を取って 20 g の蒸留水と混合し、15 分間後に pH 計で pH を測定した。pH 計の校正に pH6.86 の標準液を使用した。

また、ハンマーで砕いた粉粒体を篩でふるって 5mm 以下の粉末をよく混合して 15g のサンプルを採取した。次に、15g の粉末を電気加熱炉で 500°C と 900°C で順次 2 時間加熱し、加熱後の質量をそれぞれ測定した。質量の測定精度は 0.01g であった。また、加熱炉の温度計測の誤差は±5°C であった。

500~900°C 範囲の温度では各種の結晶形態の CaCO₃ が熱分解するとともに、セメントの水和反応生成物である CSH ゲルの脱水も生じる。

表 1 気泡コンクリートの気泡量

バッチ記号	セメントの種類	気泡の種類	気泡量(%)
F1	普通ポルトランドセメント(OPC)	CO ₂ 気泡	42.7
F2			28.1
F3			31.2
F4			40.5
F5			34.9
F6			31.5
F7			20.5
F8			32.7
FA1	高炉セメント(BB)	空気気泡	28.8
FA2			33.1
FA3			24.8
FA4			38.4
K1	高炉セメント(BB)	CO ₂ 気泡	33.4
K2			44.7
K3			30.5
K4			35.4
K5			38.2
K6			34.2
KA1	高炉セメント(BB)	空気気泡	20.1
KA2			33.9
KA3			22.4
KA4			49.0

因みに、後記の図 11 に示すように 420°C 付近で Ca(OH)₂ は分解する。サンプルは少量であるため、サンプル内部の温度は炉内温度と一致しており、また 500°C と 900°C を 2 時間維持するため、Ca(OH)₂ や CaCO₃ が十分に分解できると考えられる。

本研究では、サンプルの 500°C と 900°C で加熱された後の質量の差と未加熱時の質量(15g)の比の百分率を重量減少率とし、重量減少率と材齢の関係を検討した。なお、筆者の既往研究¹⁴⁾の結果を再整理して、CFC の化学反応による CO₂ 固定率(ここに化学的 CO₂ 固定率と略称する)を考察した。この化学的 CO₂ 固定率は、CO₂ 気泡による CaCO₃ の生成反応で結合された CO₂ 質量と CFC 質量の比を指す。

(5) 長さ変化

炭酸ガスの混入が気泡コンクリートの乾燥収縮に与える影響を考察するために、異なる種類のセメントを用いた CFC の長さ変化率を JIS A 5416:2007 に準じてコンパレータ法で測定して AFC との比較を行った。用いた供試体は 4cm×4cm×16cm の角柱であった。各供試体を 2 日材齢に脱型して水に 3 日間浸漬した後に、長さ変化率の試験を開始した。

(6) 内部構造の SEM 分析

CFC の気泡寸法と分布を明らかにするために、曲げ試験後の折片を用いて、電子顕微鏡(SEM)で気泡コンクリートの内部構造を観察した。また、気泡内壁面の結晶体の形態を調べた。

(7) X 線回折装置(XRD)による結晶物の解析

曲げ試験後の折片の一部を砕いて得られた粉末をよく混合して試験分析に必要な量(0.2g)のサンプルを採取した。セメントと気泡の種類が異なった 4 種類のサンプルを乳鉢で粉碎し、直径が 44μm 以下の微粒粉末にして、炭化ケイ素で校正された X 線回折計を用いて XRD の測定を行った。試料のサイズは 18×20×0.2mm であった。

3. 実験結果および考察

3.1 凝結時間

凝結時間への気泡種類の影響を検討するため、気泡量が同じである CFC と AFC を対象とすべきである。しかし、前述のように発泡率を制御できないため、同じ気泡量の試験体を作れない。気泡量が異なった 4 種類の気泡コンクリートの凝結時間の測定結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、セメントの種類にかかわらず、CFC の凝結時間は AFC より若干長い。これは、CO₂ 気泡水溶液は炭酸イオンが多く、弱酸性になり、セメント中の C₃A がエトリンガイトに生成しにくくなるためであると考えられる。この結果より、CO₂ の混入は CFC の凝結を若干遅らせるが、凝結性能を大きくに損害しないことがわかった。

3.2 強度

2 種類のセメントを用いた CFC と AFC の供試体 1 個ずつの 28 日材齢の強度と密度の関係を図 4 と図 5 にそれぞれ示す。気泡コンクリートの強度は気泡の分布とサイズにも依存して測定値にばらつきが大きい。図 4 と図 5 に示すように、セメントと気泡の種類に拘らず、密度の増加に伴って、当然のことながら、圧縮強度が増加することがわかった。また、シリーズ F8、シリーズ F1~F4 およびシリーズ K2 と K6 の強度-密度関係の回帰分析によって得られた直線(実線)をそれぞれ図 4(a)と図 5(a)と(b)に示す。図 4(a)と図 5(a)と(b)を見ると、AFC (図 4(a)と図 5(a)中のシリーズ FA4、図 5(b)中のシリーズ KA4) の強度と密度の関係プロットは、ほぼ CFC の強度と密度の関係直線の延長線(点線)上に載っている傾向が見られる。これにより、ポルトランドセメントを用いる場合、CFC の強度は、AFC と同等であることがわかった。

しかし、図 4(b)に示すように、高炉セメントを用いた場合、AFC の圧縮強度の測定値は CFC よりが高い。気泡コンクリートの強度は、気泡量だけではなく、気泡のサイズと分布に大きな影響を受ける。KA4 の圧縮強度は K6 よりが高いのは、気泡の分布とサイズの不均一さの影響なのかまたは CO₂ 気泡の混入による炭酸塩化反応の影響なのかについては今後詳細な検討を行う予定である。

3.3 吸水率

2 種類の気泡を混入したコンクリートの密度と吸水率の関係を図 6 に示す。密度と吸水率は、同じバッチの試料で作製した供試体の 3 本の測定結果を平均したものである。同図に示すように、通常の気泡コンクリートと同様に、CFC の密度が大きいほど、その吸水率は低くなる傾向が見られた。セメントの種類が異なっても、CFC の密度と吸水率の関係は、線形関係となっている。また、AFC の密度と吸水率の関係は、CFC の密度と吸水率の関係直線上にプロットされている。この結果より、CFC の吸水能力は、通常の空気気泡コンクリートに比べ、変わらないことがわかった。

3.4 アルカリ性

OPC と BB を用いた CO₂ 気泡コンクリート(シリーズ F4 と K2)の 3 ヶ月材齢までの pH 値を図 7 に示す。材齢の増加に伴って、pH は最初に低下していくが、およそ 1 ヶ月後に安定値に近づく傾向が見られた。pH の安定値は 12.2 であり、1 日材齢の初期値より 0.3 程度低下した。初期にアルカリ性が低下するのは、脱型前の 2 日間気中養生とその後の水中養生過程では中性化反応が発生したためである。また、pH が 1 ヶ月以降にほぼ安定するのは、炭酸塩化反応の生成物 CaCO₃ が炭酸ガスの拡散チャンネルを詰めて、炭酸塩化反応は遅くなるかまたはほぼ停止状態になるためであろうと思われる。今後、長期材齢の pH を測定する予定であるが、CO₂ の混入によって CFC

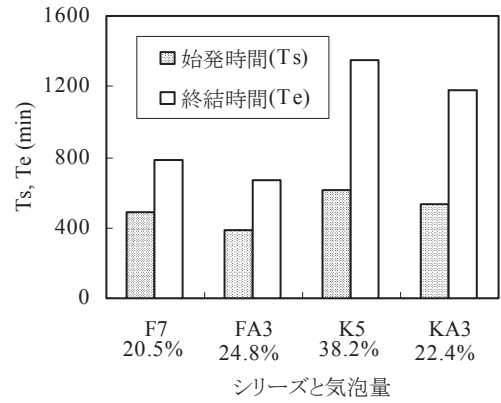
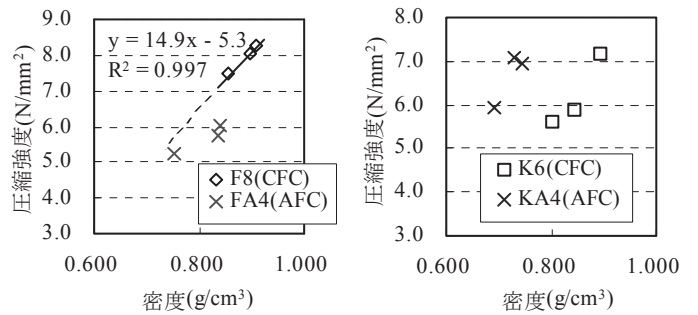
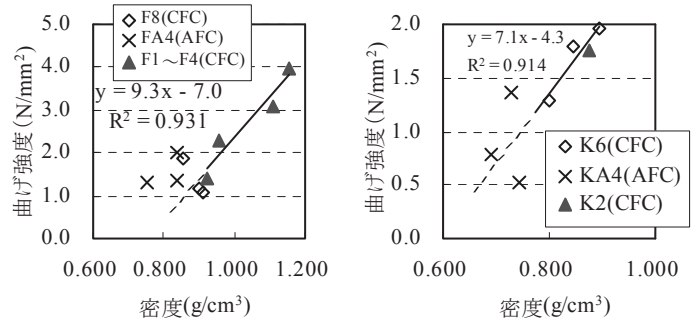


図 3 気泡コンクリートの凝結時間



(a) 普通ポルトランドセメント (b) 高炉セメント

図 4 CFC と AFC の圧縮強度と密度の関係(材齢 28 日)



(a) 普通ポルトランドセメント (b) 高炉セメント

図 5 CFC と AFC の曲げ強度と密度の関(材齢 28 日)

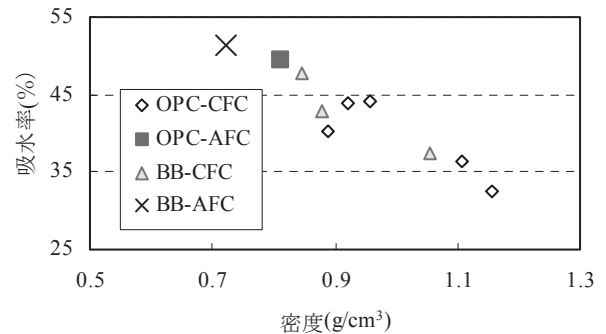


図 6 気泡コンクリートの吸水率と密度の関係

のアルカリ性が大幅に低下することが認められない。

筆者¹⁴⁾は、炭酸ガス環境下(濃度 90%)においてミキサーの高速攪拌で CO₂ 気泡を生成して CFC を練り混ぜた。作製した CFC 供試体の 28 日材齢の pH は、図 8 に示すように気泡量にかかわらず 12.0 以上であり、AFC との違いが見られなかった。また、水中養生された CFC 供試体の pH は、気中養生の CFC より高い傾向が見られた。CFC の中性化反応は、外部(外気や水中)の CO₂ と内部の CO₂ 気泡によるものであろうと考えられるが、図 8 の結果は、CFC の中性化が主に外部の CO₂ に引き起こされることを示唆している。

3.5 長さ変化率

4 シリーズの気泡コンクリートの乾燥収縮試験の結果を図 9 に示す。同図によれば、普通ポルトランドセメント(OPC)を用いた気泡コンクリートの乾燥収縮は高炉セメント(BB)より大きいことがわかる。また、同図を見ると、CFC (シリーズ F5 と K3) の気泡量は、AFC (シリーズ FA1 と KA1) より大きい。長さ変化率は、CFC のほうが若干小さくなる傾向が見られた。したがって、CO₂ 気泡の混入が気泡コンクリートの乾燥収縮を増加させることは認められない。

3.6 内部構造

曲げ試験後の折片をさらに破断した直後に、その破断面に対して電子顕微鏡(SEM)による分析を行った。撮影した SEM 写真を図 10 に示す。気泡コンクリートのサンプルの局所の SEM 写真(図 10(a)を参照)を見れば、CFC と AFC で気泡の最大寸法が若干違っていることが見られる。しかし、広範囲に分布する気泡を観察すると、OPC と BB のいずれを用いた CFC の CO₂ 気泡のサイズは、AFC の空気気泡と同様に 50~400 μm の範囲にあることがわかった。つまり、CFC と AFC の気泡分布の違いはほとんどない。

また、図 10(b)の(1-2)と(2-2)に示すように、OPC を用いた CFC と AFC の気泡壁に板状結晶体があるが、気泡壁面より大きく出ているものは少ない。特に、OPC を用いた AFC の場合、小さい板状結晶体は気泡壁面に密集しており、壁面より出ている大きなものが極めて少ない。しかし、BB を使用した場合、CFC と AFC の気泡壁に板状結晶体が多く存在している(図 10(b)の(3-2)と(4-2)を参照)。結晶体の厚みは、OPC の場合は 10 μm 程度であるのに対し BB の場合は 1 μm 程度であった。これらの違いは、高炉スラグの有無によって Ca(OH)₂ の生成条件が異なったことに起因すると思われる。

壁面の結晶体は、ほとんど六角板状であるため、Ca(OH)₂ 結晶体と考えられる。また、気泡壁面に菱面体状のカルサイト結晶体(CaCO₃)を見つけなかった。気泡によって、その壁面にある結晶体の数量は異なるが、CFC と AFC の内部構造については確認できる明確な違いは見られなかった。なお、SEM の EDS 機能を利用して、CFC 試料全体と気泡壁の炭素量を測定したが、炭素量が少ないため、正確に検出できなかった。

4. 気泡コンクリートの CO₂ 固定のメカニズム

CFC に混入される炭酸ガスは、炭酸塩反応で化学的に固定されるか気泡の形態で物理的に貯留されるかを解明するために、CFC の化学的 CO₂ 固定率を調べ、CFC と AFC における Ca(OH)₂ と CaCO₃ 結晶の X 線回折強度を測定した。

4.1 CFC の化学的 CO₂ 固定率

示差熱-熱重量同時測定法(DTA / TG)で化学的 CO₂ 固定率を測定す

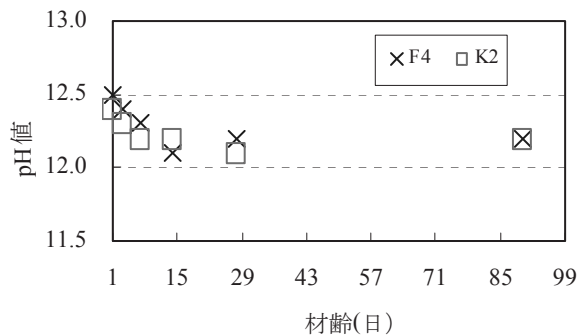


図 7 異なるセメントを用いた CFC の pH 値の材齢に伴う変化

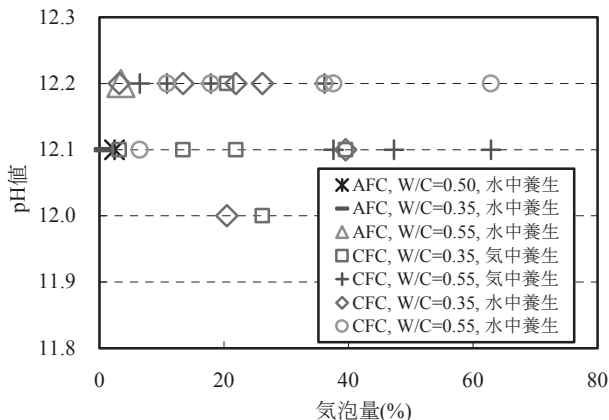


図 8 気泡コンクリートの 28 日材齢の pH 値に及ぼす気泡量の影響

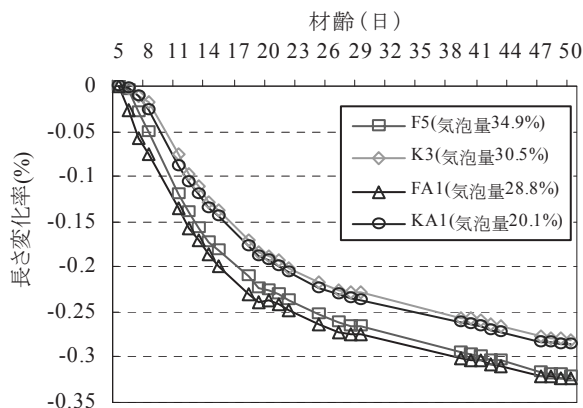
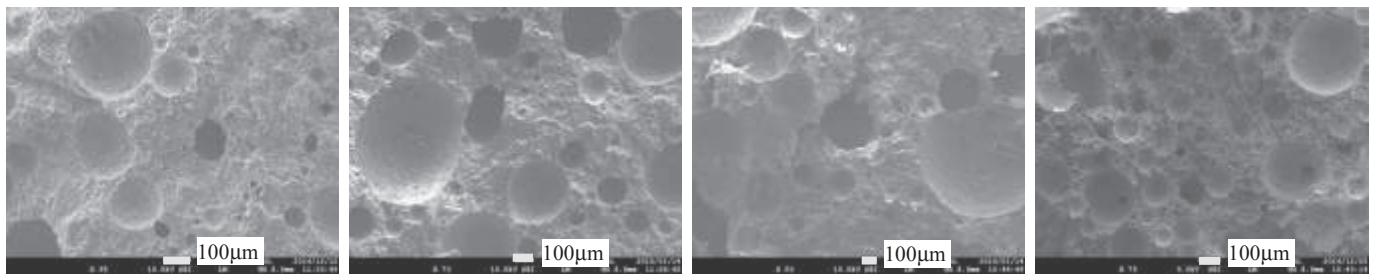


図 9 CFC と AFC の乾燥収縮の比較

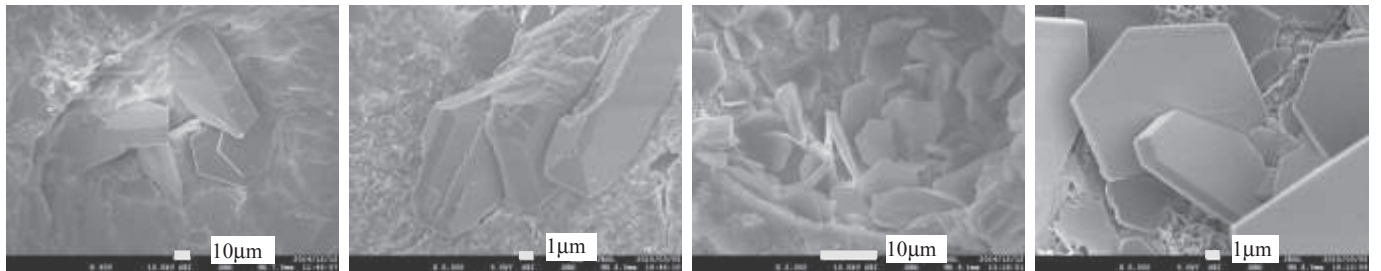
る場合に、CaCO₃ の熱分解の温度範囲に CaCO₃ の分解とともに、セメントの水和反応生成物である CSH ゲルの脱水が生じるため、化学的 CO₂ 固定率は、調合と気泡量が同じである CFC と AFC の CaCO₃ の熱分解温度範囲における重量減少率の差と等しい。

筆者¹⁴⁾は、炭酸ガス環境下(濃度 80%)で CFC を作製して、図 11 に示すように示差熱-熱重量同時測定(DTA / TG)を行った。文献 15) は、CaCO₃ は 580℃付近から分解が始まり、760~820℃の間で分解が終了すると指摘している。また、文献 16) によって、600℃から CaCO₃ の熱分解が始まって 800℃で終わる。本研究では、DTA / TG の測定結果を利用して CFC の化学的 CO₂ 固定率を検討した。AFC と CFC の 540~800℃の加熱による重量減少率を図 12 に示す。



(1-1) OPC-CFC (F1) (倍率 95) (2-1) OPC-AFC (FA1) (倍率 70) (3-1) BB-CFC (K1) (倍率 50) (4-1) BB-AFC (KA1) (倍率 75)

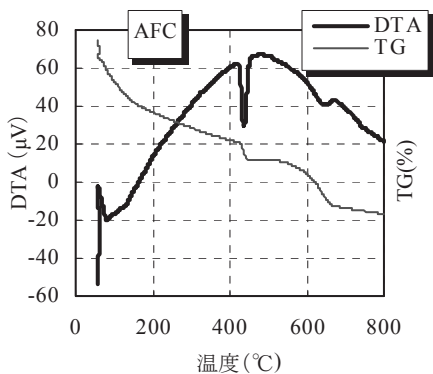
(a) 気泡の分布



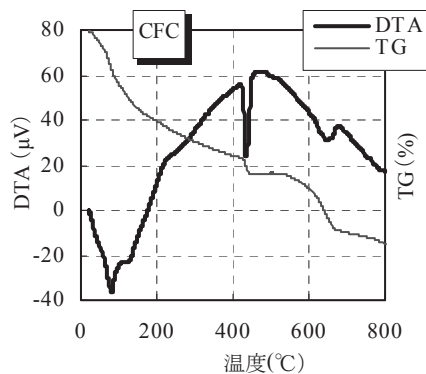
(1-2) OPC-CFC (F1) (倍率 600) (2-2) OPC-AFC (FA1) (倍率 5000倍) (3-2) BB-CFC (K1) (倍率 2000) (4-2) BB-AFC (KA1) (倍率 5000倍)

(b) 気泡壁面の結晶形態

図 10 4 種類の気泡コンクリートの内部構造の SEM 分析



(a) AFC(W/C=0.35, 気泡量 16.6%)



(b) CFC(W/C=0.35, 気泡量 18.9%)

図 11 DTA/TG 測定の結果

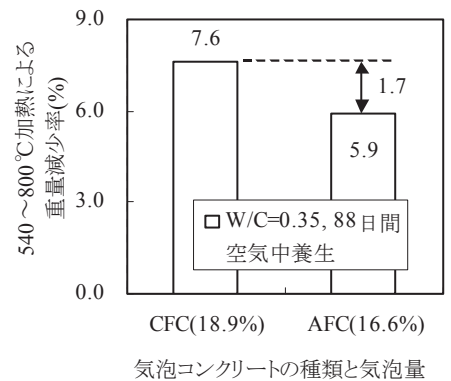


図 12 AFC と CFC の 540~800°C の加熱による重量減少率

図 12 によって、気泡量がほぼ同じである AFC と CFC の熱重量減少率の差は僅か 1.7% であった。即ち、化学的 CO₂ 固定率は 1.7% であった。CO₂ とセメントの質量比を換算すると、固定された CO₂ 量は、CFC に用いたセメントの質量の 2.0% であった。しかし、圧力が 0.15MPa の炭酸ガスでセメントペーストを養生する場合、2 時間後の CO₂ 固定量はセメントの質量の 7.6% である¹¹⁾。これによって CO₂ 気泡の混入による炭酸塩反応は少ないことが認められた。

本研究では、CaCO₃ の分解温度が 800°C を超える可能性を考慮して、加熱の温度範囲を 500~900°C にして、500°C と 900°C の加熱後の重量差を測定し、加熱前の重量(15g)との比(重量減少率)を求めた。2 種類のセメントを用い、水中養生材齢が異なった CFC 供試体の 500°C~900°C 加熱による重量減少率を図 13 に示す。図 13 をみると、セメントの種類にかかわらず、サンプルの重量減少率は、材齢が長くなるにつれて初期に大きく増加するが、1 ヶ月以降にこの増加は

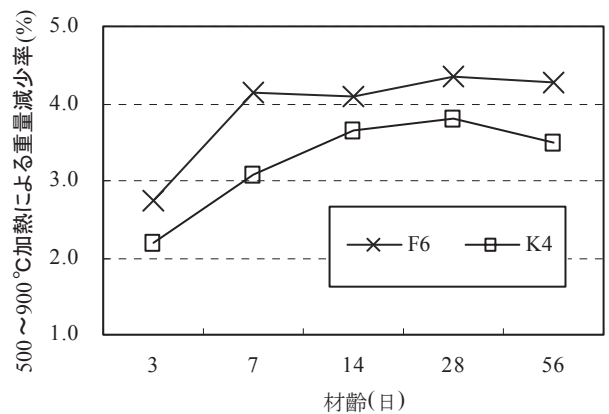


図 13 CFC の 500~900°C の加熱による重量減少に及ぼす材齢の影響

緩やかになる傾向が見られた。即ち、1ヶ月後の炭酸塩化反応によるCO₂固定量の増加はほとんど見られなかった。これは、図7に示すpHの変化と一致している。

4.2 CFC と AFC の結晶の X 線回折分析

4シリーズの気泡コンクリート(F6, FA2, K4, KA2)からサンプルを採取して、X線回折装置(XRD)による解析を行った。OPCと高炉セメントを用いた気泡コンクリートの解析結果(X線回折の強度と2θの関係)をそれぞれ図14と図15に示す。CFC試料(シリーズF6, K4)とAFC試料(シリーズFA2, KA2)の調合は同じであり、気体量は近かった。図14と図15によると、CFC試料とAFC試料のXRD解析結果のパターンは同じであり、CO₂気泡の混入がセメントの水和反応生成物の種類に影響を与えないことがわかった。

Ca(OH)₂の3つのピークのX線回折強度和とCaCO₃の3つのピークのX線回折強度和との比(IR)を図16に示す。文献17)によって、2成分のX線回折強度比は、2成分の含有量の比に比例する。IRが

大きいほど、炭酸塩化反応は少ない。図16によって、IRは、高炉セメント(BB)を用いたCFCでは約3.0であり、普通ポルトランドセメント(OPC)を用いたCFCでは10.0前後となった。BBに高炉スラグ微粉末の混入でCaOの含有量が多くなり、BBを用いた気泡コンクリートは空气中に中性化反応を生じやすいためと考えられる。また、OPCを用いたCFCのIRは、AFCより若干大きかった。なお、BBを用いた場合、AFCとCFCのIRはほぼ同じであった。したがって、CO₂気泡の混入は、空気気泡の混入より気泡コンクリート全体の炭酸塩化反応を増加させることが認められなかった。

CFCに炭酸塩化反応は顕著に発生しない理由が三つ考えられる。一つ目として、コンクリートの硬化前に、CO₂気泡は独立気泡として安定状態にあり、破壊しなければ気泡中の炭酸ガスは拡散しない。二つ目は、界面活性剤分子膜の隔離である。気泡は、起泡剤(界面活性剤)が気泡と水の界面に集中して、その分子の疎水基が主として気体の方向に向いて配列し、界面が疎水化されることによって生成さ

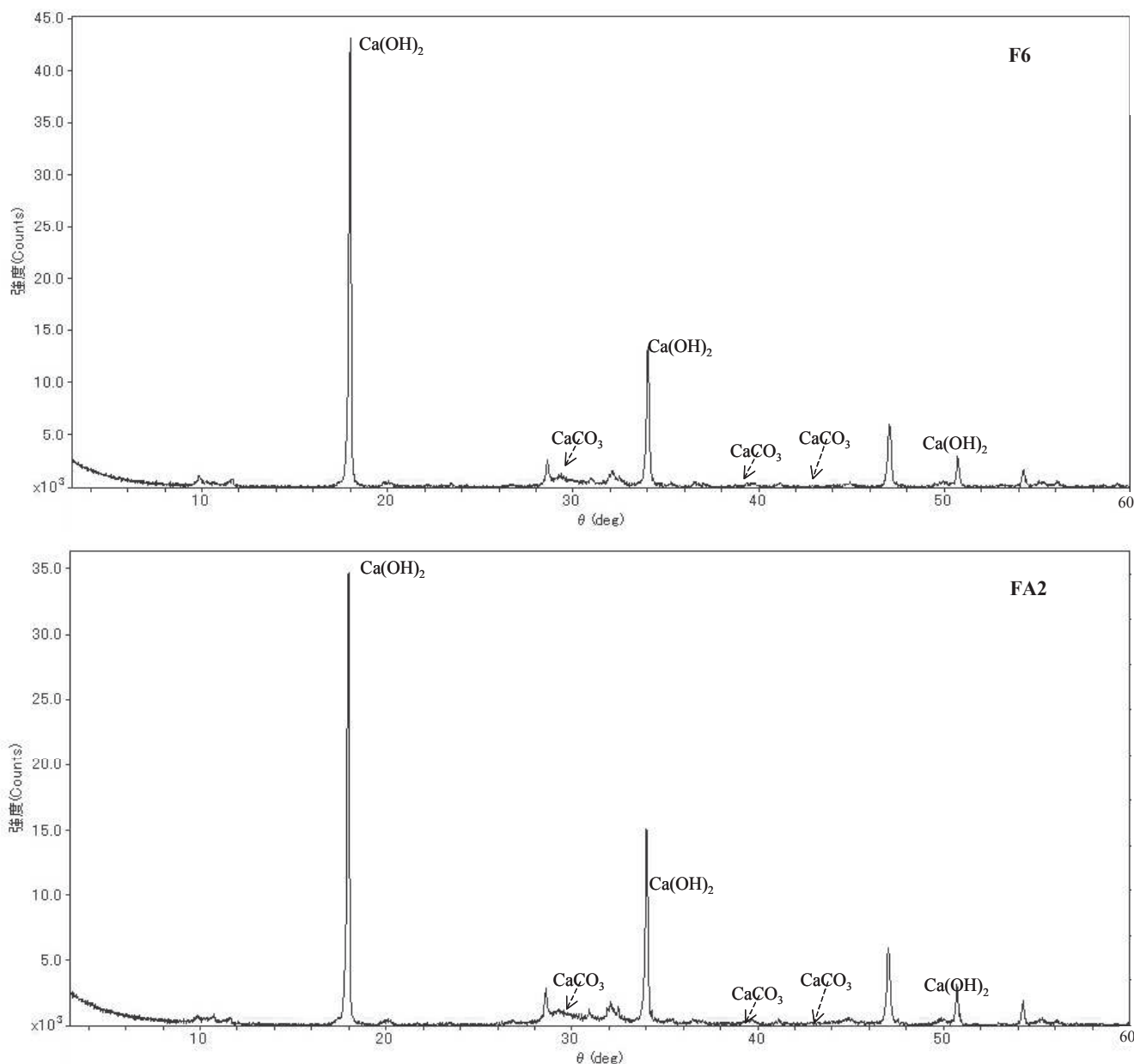


図14 OPCを用いた気泡コンクリートのX線回折結果 (CFCのシリーズF6とAFCのシリーズFA2)

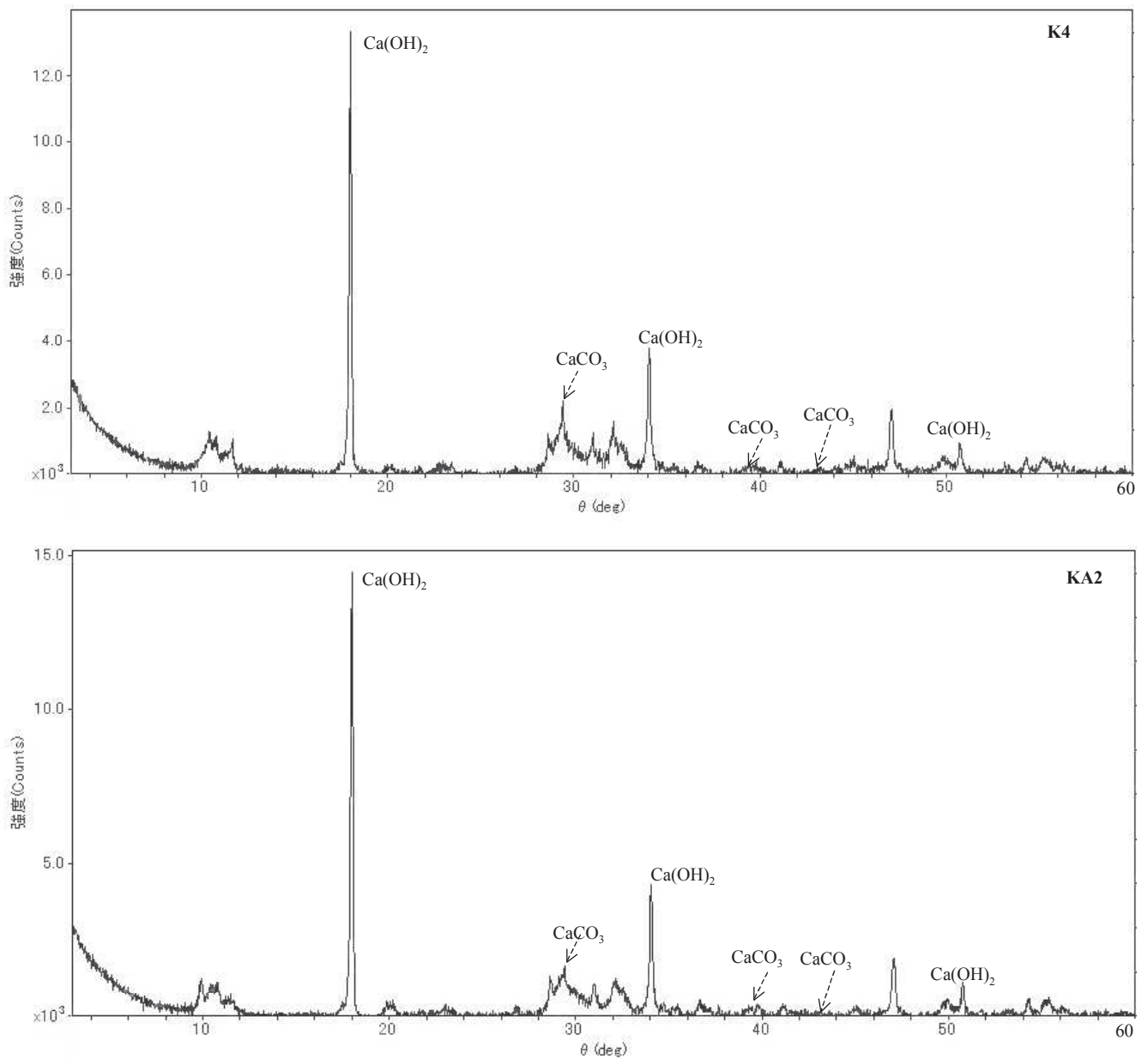


図 15 高炉セメントを用いた気泡コンクリートの X 線回折結果 (GFC のシリーズ K4 と AFC のシリーズ KA2)

れる。界面活性剤分子の配列によって、気泡の周りに泡膜が生じる。この泡膜は、水の蒸発に伴って乾燥泡膜（自己支持性の二分子膜¹⁸⁾）になり、気泡壁に存在して CO₂ の拡散を妨げると思われる。三つ目として、硬化後に気泡の内外圧力が平衡状態にあり、気泡内の炭酸ガスを拡散させる圧力もなく、またコンクリート促進中性試験のような炭酸ガスの持続的補給もないため、仮に乾燥泡膜が存在しなくても炭酸ガスは気泡間の固体マトリックスに拡散し難い。このため、1 年材齢の CFC の pH は 12.0 以上であった¹⁴⁾。二つ目と三つ目の理由によって、CO₂ 気泡は長期的に CFC に存在する可能性が高いと考えられる。

5. 結論および今後の展開

本研究では、発泡機で生成した CO₂ 気泡水溶液をセメントと混合して CO₂ 気泡コンクリート(CFC)を作製し、CFC の性能およびセメント種類

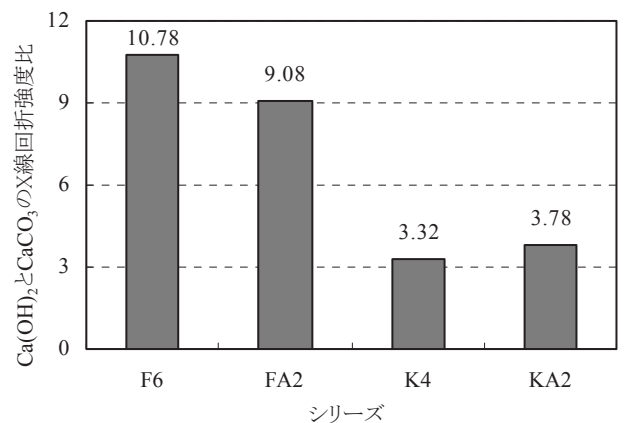


図 16 気泡コンクリートの Ca(OH)₂ と CaCO₃ 結晶の X 線回折強度比

の影響について考察を行った。また、CFCのpH、結晶物質およびCaCO₃の生成量などを調べてCFCのCO₂固定のメカニズムを検討した。得られた結果は以下のように纏められる。

- 1) 通常の気泡コンクリートと同様に、セメントの種類にかかわらず、CFCの密度が大きいほど、圧縮強度と曲げ強度は大きい、吸水率は小さい。CO₂気泡の混入は、気泡コンクリートの28日材齢の圧縮強度にあまり影響を与えず、凝結時間を若干延長し、乾燥収縮率を増加させない。
- 2) CFCのpHは、早期に若干低下するが、1ヶ月以降に低下が緩やかになり、安定値に近づいた。CO₂気泡量は60%以下であれば、CFCのpHは、殆どCO₂気泡量の影響を受けず、28日材齢に12.0以上維持された。
- 3) 気泡寸法と分布についてCFCとAFCの違いが見られなかった。AFCと同様に、CFCの気泡壁にある結晶は、殆ど六角板状のCa(OH)₂結晶であった。
- 4) CO₂気泡の混入による炭酸塩化反応は、空気気泡の混入の場合に比べ、わずかに増加した。また、同種類のセメントを用いたCFCとAFC中の結晶化合物の種類は同じであった。
- 5) 炭酸ガスの環境下で練り混ぜたCFC¹⁴⁾と同様に、通常のプレフォーム法によるCFCの炭素固定も主に物理的トラップ(Structural trapping)である。

本研究ではCFCの性能を調べたが、以下の課題はまだ残っており、今後検討する予定である。

- 1) 異なる供用環境下(気中と水中)のCFCの長期強度および耐久性(耐凍害性など)。
- 2) 異なる供用環境または養生条件下(封緘、気中、水中)の長期のアルカリ性および化学的CO₂固定量。
- 3) 既往の研究¹⁴⁾によって、気中ではCFCからの炭酸ガスの漏れは極めて少ない。また、硬化後に乾燥泡膜の存在によって炭酸ガスが漏洩や拡散しないと考えられるが、気中と水中の環境においてCO₂気泡の長期挙動を直接測定によって解明する。
- 4) 硬化後の気泡コンクリートに乾燥泡膜が存在することを検証する。

空気量が30~70%の間にある気泡コンクリート(エアモルタル、エアミルク)は、軽量性・流動性・施工性・自立性などに非常に優れた特性を持ち、従来軽量盛土、埋め戻し(橋台背面、ボックスカルバート、地下構造物など)、充填(管内、トンネル覆工など)、裏込注入(擁壁、護岸など)、空洞充填(防空壕など)、断熱床、人工山などの多くの建築・土木工事で利用されている¹⁹⁾。近年、軽量性・流動性に優れた気泡コンクリートの特性がさらに認められて、その用途が徐々に広がってきている。軟弱地盤の沈下低減や地すべり地山での荷重軽減、構造物や埋設物への土圧低減などのための使用に加え、盛土の転圧困難な箇所や、搬入が制限される箇所の盛土材としても適していることから新しい視点からの"新しい材料"として注目を集め、その有用性が高く評価されてきており、利用量が増えつつある。日本では毎年の利用量は20~36万m³である¹⁹⁾。これらの用途で、気泡コンクリートを所定の場所に打設すれば、ほぼ半永

久的な存在となる。したがって、上記の用途の気泡コンクリートでCO₂を固定することは実用上では可能である。

謝辞

本研究の実験に際しては、九州産業大学工学部都市基盤デザイン工学科 准教授・松尾栄治先生ならびに(一財)建材試験センター西日本試験所・杉原大祐氏のご助力を得ました。また、論文の作成には、名古屋大学名誉教授・谷川恭雄先生にご指導をいただきました。本研究は科学研究費補助金(挑戦的萌芽, H24~H26年度, 研究代表者: 李柱国)によるものである。ここに付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 経済産業省製造産業局住宅産業窯業建材課調査報告書: セメント産業における非エネルギー起源二酸化炭素対策に関する調査-混合セメントの普及拡大方策に関する検討-, p.1, 2009.3.
- 2) C. Pade, and M. Guimaraes: The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective, *Cement and Concrete Research*, Vol.37, No.9, pp.1348-1356, 2007.9.
- 3) 黒田泰弘・菊地俊文: コンクリート塊による二酸化炭素の固定化に関する研究, 清水建設研究報告, No.86, pp.29-36, 2007.10.
- 4) Young, J. F., Berger R. L., and Breese J.: Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO₂, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.57, No.9, pp.394-397, 1974.
- 5) Bierlich: Manufacture of portland cement products, *U.S. Patent* No.3468993, 1969.
- 6) Steinour H. H.: Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete: A discussion, *Journal of American Concrete Institute*, Vol.55, No.2, pp.905-907, 1959.
- 7) S. Monkman, and Y. Shao: Assessing the Carbonation behavior of cementitious Materials, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 18, No. 6, pp.768-776, 2006. 12
- 8) Young J. F., Berger R. L., and Breese J.: Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO₂, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 57, No.9, pp.394-397, 2006.6.
- 9) Shao Y., Mirza M. S., and Wu. X.: CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete, *Canadian Journal of Civil Engineering*, No.33, pp.776-784, 2006.
- 10) Shi C., and Wu Y.: Studies on some factors affecting CO₂ curing of lightweight concrete products, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol.52, pp.1087-1092, 2008.
- 11) Rostami V., Shao Y., Boyd A. J., and He Z.: Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing, *Cement and Concrete Research*, Vol.42, pp.186-193, 2012.
- 12) Wegian F. M.: Effect of seawater for mixing and curing on structural concrete, *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering*, Vol.3, No.4, pp.235-243, 2010.11.
- 13) Shalon R., and Raphael M.: Influence of sea water on corrosion of reinforcement, *Journal of the American Concrete Institute*, Vol.55, No.6, pp. 1251-1268, 1959.
- 14) 李柱国・松尾栄治: 気泡コンクリートによる二酸化炭素固定技術に関する基礎的研究, Vol.37, No.1, pp.1369-1374, 2015.7.
- 15) 江前敏晴: 製紙用顔料及び填料の熱重量分析, 紙バ技協誌, Vol.57, No.2, pp. 255-259, 2003.
- 16) 大田玲奈: 各種雰囲気下でのTG-DTA測定(特殊雰囲気TG-DTA), *The TRC News*, No.115, pp.19-20, 2012.5.
- 17) 片岡邦郎・一色貞文: X線回折による定量分析について, 生産研究, Vol.12, No.8, pp.311-316, 1960.6.
- 18) <http://www.nims.go.jp/jpn/news/press/pdf/press121.pdf> (参照 2015.11.13).
- 19) <http://www.fcb-ken.e-const.jp/> (参照 2015.11.13).

CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION IN FOAMED CONCRETE

*Zhuguo LI**

* Assoc. Prof., Dept. of Information and Design Eng., Graduate School of Sci. and Eng., Yamaguchi University, Dr.Eng.

The reduction of CO₂ emission from various productions and service processes has been already recognized to be not enough, CO₂ sequestration is necessary for decreasing the concentration of CO₂ in the atmosphere. For this reason, the author proposed a new method using foamed concrete to sequester CO₂ in this study.

In Chapter 2, the mix proportions of foamed concrete are explained. Two kinds of cement were used to investigate the effects of cement type on the properties of foamed concrete containing CO₂ bubbles (hereafter called briefly CFC), which were ordinary portland cement (OPC) and type B-blast-furnace slag cement (BB). Water-cement ratio was 0.60. CO₂ or air bubble water solution was formed with a foaming machine (see Fig 1). Foamed concrete was produced by mixing the cement and CO₂ or air bubble water solution. CO₂ or air contents in the foamed concretes are shown in Table 1. After mixing the foamed concretes, CO₂ or air content and setting times were measured, and specimens were produced for measuring compressive and flexural strengths, water absorption, pH, drying shrinkage, and chemical CO₂ uptake, as well as for conducting SEM and XRD analyses, etc. The specimen production methods and experimental methods are explained in this chapter.

In Chapter 3, the experimental results are given about the setting times of CFC and foamed concrete containing air bubbles (hereafter called briefly AFC) (see Fig. 3), and the relationships between the strengths, water absorptions and densities of CFC and AFC (see Fig. 4~6). The experimental results show that no matter what kind of cement was used, the mix of CO₂ bubbles extended slightly the setting times of CFC (see Fig.3), but didn't increase the water absorption of CFC (see Fig.6). In case of using OPC, there was no great difference in 28-days compressive and flexural strength between CFC and AFC (see Fig.4 (a) and Fig.5(a)). The pH of CFC decreased slightly within 28-days age, but was more than 12.0 within 3 months (see Fig. 7), and the pH of 28 days-cured CFC almost didn't vary with CO₂ content (see Fig.8). Fig.9 indicates that there was no great difference in the drying shrinkage between CFC and AFC. The sizes and distributions of bubbles of CFC and AFC were almost the same (see Fig. 10(a)), and the author didn't find CaCO₃ crystals on the bubble walls of CFC (see Fig. 10(b)).

In Chapter 4, CO₂ sequestration mechanism is discussed. As shown in Fig. 12, chemical CO₂ uptake of CFC, attributed to CO₂ bubbles, was only 1.7% of the sample's mass (the ratio of CO₂ uptake to cement mass was 2.0%), which was calculated on the basis of the DTA/TG results (see Fig.11). Fig.13 shows the change of the ratio of the mass difference after exposed respectively 500°C and 900°C to the sample's initial mass with the curing age. From Fig. 13, the author found that after 28 days curing, the mass reduction ratio almost didn't increase. The X-ray diffraction (XRD) intensities of the samples gathered from the whole specimens of CFC and AFC using two kinds of cements, respectively, are shown in Fig.14 and Fig.15. The X-ray diffraction intensity ratios (IR) between Ca(OH)₂ and CaCO₃ are shown in Fig.16 for the four samples. From Fig.14 and Fig.15, the author found that the types of crystals in the CFC and AFC were the same, and there was almost no difference in the IR between the whole specimens of CFC and AFC no matter what kind cement was used (see Fig.16). Therefore, it can be concluded that CO₂ sequestration in foamed concrete is mainly structural trapping.

(2015年3月9日原稿受理. 2015年11月26日採用決定)