

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656323

研究課題名(和文)炭酸塩化反応によるコンクリートの二酸化炭素固定技術の開発

研究課題名(英文)DEVELOPMENT OF CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION TECHNOLOGY IN CONCRETE

研究代表者

李 柱国(LI, ZHUGUO)

山口大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50432737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：コンクリートのCO₂固定技術の開発を目指して、CO₂気泡をセメントペーストに混入してCO₂気泡コンクリート(CFC)の製造を試みた。CFCの凝結性状、力学性能、アルカリ性、体積変化、化学的炭素固定量および内部構造などを考察し、セメントの種類、水セメント比、気泡量および養生方法と期間などの影響を検討した。その結果として、CO₂気泡の混入は、CFCの凝結性、力学性能、吸水性および乾燥収縮に影響を与えない。水セメント比が0.35以上であれば、1年材齢のCFCのpH値は11.5以上維持できる。気泡量がある限界値より小さければ、炭酸ガスの漏れは極めて少ない。CFCの炭酸塩化反応は少ないことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, a new method for sequestering CO₂ was developed, which encloses CO₂ bubbles into foamed concrete. The setting time, strength, water absorption, drying shrinkage, alkalinity, CO₂ uptake caused by the carbonation, and micro-structure, leakage of CO₂, etc. of CO₂-foamed concrete (CFC) mixing with different kinds of cement were investigated. The experimental results show that (1) Mixing CO₂ bubbles into concrete didn't harm the setting and mechanical performances, and didn't increase the water absorption and drying shrinkage of foamed concrete. (2) The pH of CFC with a long age even one year was kept to be more than 11.5, when CO₂ content was below 60% by volume, (3) most of the carbonation was caused by external CO₂. Internal CO₂ bubbles yielded a little increase of CaCO₃, (4) leakage of CO₂ was very few when CO₂ content was less than 60%, and (4) CO₂ sequestration in CFC was mainly structural trapping rather than carbonation.

研究分野：建築材料

キーワード：気泡コンクリート 二酸化炭素固定 アルカリ性 力学性能 炭酸塩化反応 炭酸ガス漏れ

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化による地球環境の変化が、地球上の人類や生物にとって大きな問題となつつある。この地球温暖化の原因となっているのは、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。大気中の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割に相当する約1.6%のエネルギー起源CO₂原単位は、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、世界トップレベルに達している。一方、約6割に相当する約2.4%を占め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。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」(固定化)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排出量が前述したように多い一方、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。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。

セメントの主成分C₃S: 3CaO·SiO₂とC₂S: 2CaO·SiO₂は、水分が存在する場合には、CO₂と急速に反応してCaCO₃を生成する。コンクリート製品の脱型時間の短縮を目的として、炭酸ガスによる養生が利用されている。コンクリートにはCO₂を固定する付随的な効果が生じるが、コンクリート内部へのCO₂拡散は、硬化前に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。水セメント比が0.25を超えると、間隙水が多く、CO₂の内部拡散は難しくなるため、炭酸塩化反応が大きく減少する。また、炭酸塩化反応の進行に伴って、生成物CaCO₃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。したがって、炭酸塩化反応はコンクリートの表層部に留まり、CO₂固定率は、通常セメント質量の5~10数%である。これだけの炭素を固定して、コンクリートのアルカリ性は約13.0から11.3±0.2に低下した。そこで、炭酸ガスの促進養生でCO₂をコンクリートに大的に固定することを期待しにくい。

一方、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、基礎下、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。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、搬出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。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。また、気泡コンクリートに鉄筋を殆ど使わないため、コンクリートのアルカリ性が低下しても、鉄筋の腐食問題が引き起こされない。したがって、気泡コンクリートにCO₂を固定することは実用上では可能である。

2. 研究の目的

本研究は、気泡コンクリートを用いるCO₂固定技術の開発を目指したものである。この研究目標を達成するために、セメントペーストに炭酸ガスを多量に混入する方法を検討し、CO₂気泡コンクリート(CFC)の凝結性状、吸水性、アルカリ性、力学性能、体積変化、内部構造、コンクリートからの炭酸ガスの逸脱量、化学反応による炭素固定量およびCFCの炭素固定メカニズムなどについて調べる。

3. 研究の方法

(1)炭酸ガスの導入方法

一つ目として、ガス置換型グローブボック

スにおいて、ミキサーの高速攪拌でCO₂気泡を生成して、セメントと混合してコンクリート(CFC)の試料を練り混ぜた。この方法は、ミックスフォーム方式の影響も検討できる。二つ目の方法は、発泡機を用いてCO₂気泡を生成し、次にセメントをミキサーで混合してCFCを作った。気泡を生成するために、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に投入した。

(2) 試験項目と方法

CFCを練り混ぜた直後に、円柱供試体と角柱供試体を作成し、CFCの圧縮強度、曲げ強度、吸水率、長さ変化を測定した。また、円柱供試体を用いて、作製した直後の質量を測って、質量法でCFCの気泡量を計測した。

円柱試験体を作製した直後に型枠と共にビニール袋に入れて、材齢が1日になってから袋の外から脱型し、袋中のCO₂濃度の変化を測定した。この測定結果によって炭酸ガスがCFCから漏れる量を評価した。

円柱供試体や角柱供試体の圧縮または曲げ試験後に破片利用してpHの測定を行い、熱重量測定・示差熱分析(TG-DTA)とX線回折分析(XRD)によって炭酸塩反応の程度を調べた。また、電子顕微鏡(SEM)でCFCの内部構造を観察し、EDS分析で炭素の分布を調べた。

なお、CFCの練り混ぜた後の温度変化および凝結時間を調べた。

4. 研究成果

前述した実験によって得られた結果を以下のようにまとめる。

(1) ガス置換型グローブボックスにおいてCFCを練り混ぜる場合、CFCの凝結は早くなる。また、空気泡コンクリート(AFC)に比べ、反応熱による温度の上昇は大きい。なお、通常に使われるコンクリートの遅延剤は、炭酸塩反応を遅らせる。しかし、発泡機でCO₂気泡を生成してからCFCを練り混ぜる場合、

CFC の凝結性状は CFC と同じである。この結果より、CO₂ の混入は気泡コンクリートの凝結を加速しなく、CFC の凝結段階ではセメントの炭酸塩反応を生じないことが認められた。

(2) CO₂ 環境下においても、練混ぜ方法に拘わらず、起泡剤の添加率の増加につれて、気泡量は線形的に増加する。また、起泡剤の添加率が同じであれば、水セメント比が小さいほど、気泡量は少ない。なお、ミックスフォーム方式よりプレフォーム方式で混入できる気泡量は多い。

(3) AFC と同様に、セメントの種類にかかわらず、CO₂ 気泡コンクリート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圧縮強度と吸水能力に影響を与えず、乾燥収縮率を増加させない。

(4) 水セメント比が 0.35 以上で、気泡量が 60% 以下であれば、CFC の 1 年材齢の pH 値は、セメントの種類に拘らず、11.5 以上を維持できる。

(5) 気泡寸法と分布に CFC と AFC の違いが見られない。高炉セメントを用いた CFC と AFC および普通ポルトランドセメントを用いた CFC の場合は、気泡壁に大きな板状結晶は多く存在するが、普通ポルトランドセメントを用いた AFC の場合は大きな板状結晶は少ない。

(6) CFC の化学反応による炭素固定量は、最初にコンクリートの材齢の増加に伴って大きく増大するが、1 ヶ月後にこの増加は緩やかになり、安定した固定率は 4~6% である。炭素固定量は、高炉セメントを用いた場合は普通セメントより若干小さい。この化学的炭

素固定の大半 (75% 程度) は、外部 CO₂ との炭酸塩化反応によるものである。CFC の気泡壁にある Ca(OH)₂ と CaCO₃ 結晶の X 線回折強度比は、AFC より小さい。CO₂ 気泡の混入によるセメントと Ca(OH)₂ の炭酸塩反応の増加は空気泡の混入に比べ、僅かである。

(7) CFC からの炭酸ガスの放出量は、気泡量に依存するが、気泡量がある限界値以下であれば、極めて少ない。気泡量の限界値は、水セメント比が 0.55 の場合には 50% である。

(8) CFC の炭素固定は主に物理的トラップ (Structural trapping) である。

今後、実使用環境における CFC からの炭酸ガスの逸脱量と長期的アルカリ性および CO₂ 気泡量が 50% 以上の場合の化学反応による炭素固定量をさらに考察する予定である。

< 引用文献 >

Bertos M. F., et al., A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 2004, 193-205.

S. Monkman, and Y. Shao, Assessing the Carbonation Behavior of Cementitious Materials, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18(6), 2006, 768-776.

Vahid Rostami, et al., Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing, *Cement and Concrete Research*, 42, 2012, 186-193.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

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, コンクリート工学年次論文集, vol.37, No.1, 2015.7 (印刷中). 査読あり

[学会発表](計3件)

Zhuguo Li, Carbon Dioxide Sequestration in Foam Concrete, Proceedings of 5th International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, Whistler (Canada), 2015.8.19-21 (in print)

今村和樹・李柱国・流田靖博・杉原大祐, 二酸化炭素を封じた気泡コンクリートに関する実験的考察, 2014年度日本建築学会中国支部研究報告集, 米子高等専門学校(島根県米子市), Vol.38, pp.33-36, 2015.3.8

横沼祐一・李柱国・松尾栄治, 中性化抵抗性を損害しないコンクリートの二酸化炭素固定技術に関する基礎的研究, 2013年度日本建築学会中国支部研究報告集, 広島大学(広島県東広島市), Vol.37, pp.33-36, 2014.3.2

6. 研究組織

(1) 研究代表者

李 柱国 (LI Zhuguo)

山口大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 50432737

(2) 研究分担者

松尾 栄治 (MATSUO Eiji)

九州産業大学・工学部・准教授
研究者番号: 10284267

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

谷川 恭雄 (TANIGAWA Yasuo)