

カルシウム系化合物の炭酸化速度

日大生産工 (院) ○平野 太朗

日大生産工 田中 智・町長 治

【緒言】

世界規模で地球温暖化問題が叫ばれる中、その原因となる二酸化炭素(CO₂)の削減は、人類全体で取り組むべき重要な課題である。なかでも、石灰工業であるセメント産業から排出されるCO₂は、わが国の総排出量の約4%を占めている(2008年度)。セメント製造時に発生するCO₂は、燃焼を主とするエネルギー起源のものに加え、原料である石灰岩(炭酸カルシウム)の熱分解等によるプロセス起源でも発生する。その発生量は、セメント1t当たり、エネルギー起源から299kg、プロセス起源から427kgの計726kg(年間総排出量5,115万t(2007年度))発生している。セメント産業は、典型的なエネルギー多消費型産業である。つまり、生産コストに占めるエネルギー費の割合が高い。そこで、わが国では、世界各国のセメント産業に先駆け、省エネルギー対策を最重点課題として取り組んできた。それらは、これまで様々な新技術の開発・導入を行いながら、既存設備においても徹底的なエネルギー利用効率改善対策を実施してきた。その結果、わが国のセメント産業のエネルギー効率は世界最高水準となっているが、その対策は限界に達しつつある。

セメントは一般的には普通ポルトランドセメントを指し、土木・建築構造物の建設用として汎用性が高い。この主要な構成化合物は、ケイ酸三カルシウム(C₃S)、ケイ酸二カルシウム(C₂S)、アルミン酸三カルシウム(C₃A)、鉄アルミン酸四カルシウム(C₄AF)の複合酸化物4種で構成される。これらの複合酸化物は、すべてカルシウムとの化合物であり、化学成分別にみると、酸化カルシウムは60%以上含まれる。そして、複合酸化物は水和反応により、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)、アルミン酸

カルシウム水和物(C-A-H)、エトリンガイト(Aft)やモノサルフェート(AFm)などの安定水和生成物へと変化する。しかし、それらの水和物は施工された雰囲気により変化する。その変化の一つとしてカルシウム含有水和生成物の空気中における炭酸化反応が挙げられる。

カルシウム系化合物であるセメント水和物は、約1/3が水酸化カルシウムで占められている。この水酸化カルシウムは、結晶または空隙の飽和水溶液中に存在する。水酸化カルシウムの飽和水溶液は、pH12~13の強アルカリ性を示し、セメント水和物のpHを決定している¹⁾。一方、大気中には弱酸性のCO₂が0.03%含まれている。その結果、水酸化カルシウムとCO₂が反応し、炭酸カルシウムを生成する。また、カルシウム含有水和生成物もCO₂と反応し、炭酸カルシウムを生成する。炭酸カルシウムとなった部分のpHは8.5~10になる。この反応を炭酸化反応と呼ぶ。炭酸化はコンクリート構造物内の鉄筋を腐食させる要因のひとつである。

しかし、環境問題の観点から洞察すると、セメント水和硬化体は大気中のCO₂を吸収し、地球温暖化対策になる。つまり、プロセス起源から排出されたCO₂は炭酸化反応により100%回収可能とすれば、セメント産業のCO₂排出量は最終的に約60%減少する。

各種セメントは、種類により構成化合物の割合が異なるため、水和生成物の割合も異なる。炭酸化の速さは水和生成物により異なると考えられるため、反応の進行が変化する。

そこで本研究では、カルシウム系化合物であるセメント水和物を促進炭酸化させ、炭酸化率をセメント種類別に究明した。そして、カルシウム系化合物はプロセス過程で発生したCO₂を回収することを実証した。

Carbonation velocity of calcium-based compounds

Taro HIRANO, Satoshi TANAKA and Osamu MACHINAGA

【実験方法】

炭酸化する試料はカルシウム系化合物として、水酸化カルシウム、普通ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメントを用いた。これら各 10 g を水セメント比(W/C) 2,000 %となるよう脱炭酸水 200 ml と混合し、0, 3 日かくはんし水和させた。この所定時間水和させた混合溶液に、濃度 100 %の二酸化炭素を 40 ml/min の流量で所定時間吹き込み、炭酸化させた。これをメタノール、アセトンで水和停止を行いつつ吸引ろ過し、乾燥させ、粉末 X 線回折(XRD)により生成物を同定した。XRD の測定条件は、対陰極 Cu(CuK α)、管電圧 40 kV、管電流 20 mA、スキャンステップ 0.010 deg、スキャンスピード 4°/min、発散スリット 1/2 deg、受光スリット 0.15 mm、散乱スリット 1/2 deg、 $2\theta = 5 \sim 45^\circ$ とした。また、示差熱重量測定(TG-DTA)により、炭酸化率を求めた。TG-DTA の測定条件は昇温速度 10 °C/min、測定温度は室温~1,000 °Cとした。

【結果および考察】

普通セメントの未水和物、セメント水和反応物、セメント炭酸化反応物の XRD 結果を図 1 に示す。図 1 より、未水和物および水和反応物は、炭酸化反応により、主に炭酸カルシウム(カルサイト型)を生成する。炭酸化反応物には、水和物の分解により生成される SiO₂、Al(OH)₃ や Fe(OH)₃ 等の析出はほとんど見られなかった。

つぎに、未水和の普通ポルトランドセメントを所定時間炭酸化した XRD 結果を図 2 に示す。図 2 より、炭酸化が進行すると未水和物のピークが低下し、炭酸カルシウム(カルサイト型)のピークが出現して経過時間的に成長した。これは、未水和物が溶解析出とともに炭酸化し、水和結晶物を生成することなく炭酸化されたと思われる。

炭酸化率は TG より炭酸カルシウムの脱炭酸量を測定し、計算した値を図 3 に示す。図 3 より、普通ポルトランドセメント(材齢 3 日)は、中庸熱ポルトランドセメント(材齢 3 日)よりも炭酸化速度が速かった。土木・建築分野での炭酸化の指標となる中性化速度係数では、中庸熱セメントは普通セメントより大きい。これは、各セメントの空孔量により、二酸化炭素の浸透

する速さが異なるためである。しかし本実験では、粉体を水中でかくはんしているため、カルシウムの溶出量が影響していると考えられる。

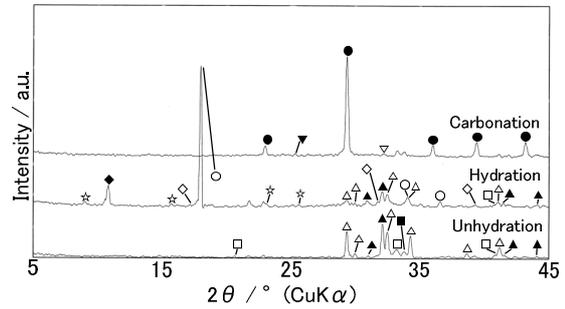


図 1 普通ポルトランドセメント各状態の XRD パターン

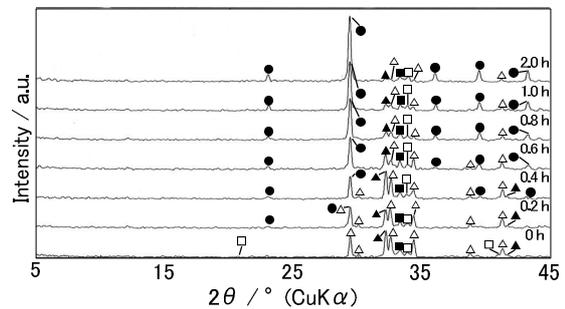


図 2 普通ポルトランドセメントの炭酸化時間別 XRD パターン

- △:C₃S ▲:β-C₂S □:C₃A ■:C₄AF
- :Ca(OH)₂ ☆:AFt ◇:C₃AH₆ ◆:C-S-H
- :CaCO₃(calcite) ▼:SiO₂ ▽:Fe(OH)₃

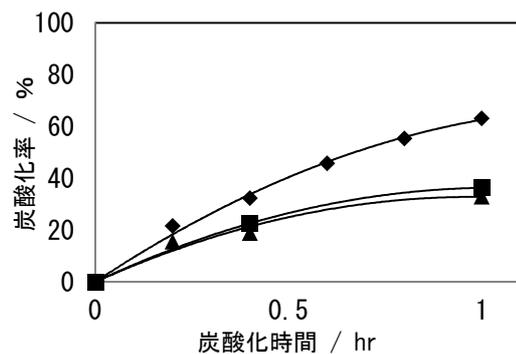


図 3 水酸化カルシウムおよび各セメントの炭酸化速度

- ◆:水酸化カルシウム
- :普通ポルトランドセメント(材齢 3 日)
- ▲:中庸熱ポルトランドセメント(材齢 3 日)

【参考文献】

- 1) 和泉意登志, 喜多達夫, 前田照信, コンクリートの耐久性シリーズ「中性化」, 技報堂出版, 1986, pp. 1-3