

各種セメントの気相および液相条件下における炭酸化挙動

日大生産工（院） ○平野 太朗

日大生産工 亀井真之介・田中 智・町長 治

1. 緒言

セメントの炭酸化反応は、主にセメント中のカルシウム系化合物と大気中の二酸化炭素が水を介して反応する。この炭酸化反応は鉄筋コンクリートの劣化要因であるため、その対策としてセメント組織の緻密化やコンクリート混和材について研究されてきた¹⁾。他方、近年セメントの炭酸化は、二酸化炭素を固定化する現象として注目されている²⁾。

本来、二酸化炭素は原始大気の9割を占めていたが、永い時間をかけて海中や地中に石灰石や化石燃料として固定化され、大気中二酸化炭素濃度は約280ppmでほぼ安定していた。しかし産業革命後、人類は石灰石や化石燃料を消費し、250年ほど経った現在、400ppmに迫り、地球温暖化の主要因となっている。

セメント産業は、原料である石灰石の熱分解と、製造過程で化石燃料等の燃焼により二酸化炭素を多量に排出する。この二酸化炭素を炭酸化反応によりセメントが吸収すると、カーボンニュートラルの観点より製造過程での排出量を削減可能となる。またこの反応は自然現象のため、環境負荷やエネルギー消費が少ない。しかし反応は前述のとおり、二酸化炭素の排出よりも緩慢である。

本研究では、地球温暖化対策である二酸化炭素低減の一思考として、各種セメントを用い、カルシウム系化合物の組成の違いによる初期炭酸化速度とその挙動を気相条件および液相条件で検討した。

2. 実験方法

各種セメントの試料は、太平洋セメント（株）製普通ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメントおよび電気化学工業（株）製デンカ アルミナセメント1号の市販セメント（N, L, H, A；以下、セメントと記す）およびこれらセメントの水和物（以下、水和物と記す；セメントの種類毎にNx, Lx, Hx, Axと略記する）を用いた。水和物は、各種セメントを水セメント比30mass%で練り混ぜ硬化させ、x日間湿空養生した。養生した硬化体は粉砕し、75μm以下に粒度調整を行った。

原料のセメントと水和物粉末の炭酸化反応は気相条件および液相条件で行った。気相条件では、試料をCO₂インキュベータ（温度30℃、相対湿度80%、二酸化炭素濃度10vol%）内で所定時間静置して炭酸化した。液相条件は、脱炭酸水200mlに試料20gを加え、かくはんしながら10vol%二酸化炭素含有窒素ガスを流量40ml/minで所定時間バブリングを行った。所定時間の懸濁液を吸引ろ過後、メタノールとアセトンにより洗浄し、45℃で24時間乾燥させた。洗浄前のろ液は、フレイム原子吸光法（AAS）によりカルシウムイオン濃度を測定した。気相条件、液相条件の炭酸化試料は粉末X線回折法（XRD）、フーリエ変換赤外吸収スペクトル法（FT-IR）により構成物の同定を行い、熱重量分析より炭酸化率を算出した。

Carbonation Behavior for Various Cements Under Gas Phase and Liquid Phase Conditions

Taro HIRANO, Shinnosuke Kamei, Satoshi TANAKA and Osamu MACHINAGA

3. 結果および考察

炭酸化条件が液相下における未水和セメント L, H, A と水和物 L28, H28, A28 の炭酸化率および pH の経時変化を図 1, 2 に示す. 図 1 より無水物のカルシウムアルミネート系とカルシウムシリケート系では炭酸化率および液相の pH 変化は大きく異なった. 初期の炭酸化速度において試料 H は非常に速く, L はそれに続き A は非常に遅い. その際の pH はアルミネート系では急激に低下し, シリケート系は先に低下後, 一時的に上向を示したが, 再び徐々に低下した. この pH 変化に関わらず炭酸化率は上昇を続けた. この現象は, セメントの水和反応によるカルシウムイオンの溶出と炭酸化による炭酸カルシウムの生成と考える. また L は H に比べ炭酸化による液相の pH 低下が顕著で, 炭酸化率の上昇も初期は低いが, その後急激に増加した. A は pH が急激に低下するものの, 炭酸化率に大きな上昇は見られない. なお, 炭酸化初期 0.7hr での液中カルシウム濃度は $L > H > A$ の順で高く, 化合物中のカルシウム溶解性が炭酸化率に影響を及ぼしていると推察される. つぎの図 2 に示した水和物の初期炭酸化速度とその率はセメントと比べ総じて速く高かった. その試料による傾向は無水物であるセメントと逆の結果となった. 一般に水和物である Ax や Lx の炭酸化は組織の多孔化により速く, 緻密な構造の Hx は遅いとされており³⁾, 同様の結果であった. pH はセメントと似た傾向であるが, 低下の幅は小さかった. 以上, カルシウム系化合物の水和物は無水物より炭酸化が速く, また, 炭酸化速度は化合物の組成によっても影響を及ぼすことが確認できた. 加えて, 液相条件下における炭酸化反応によって析出される炭酸カルシウムは未水和セメントおよび水和物ともに XRD 解析より全てカルサイト型であった.

なお, 気相条件下における各種セメントの炭酸化については講演会にて報告する.

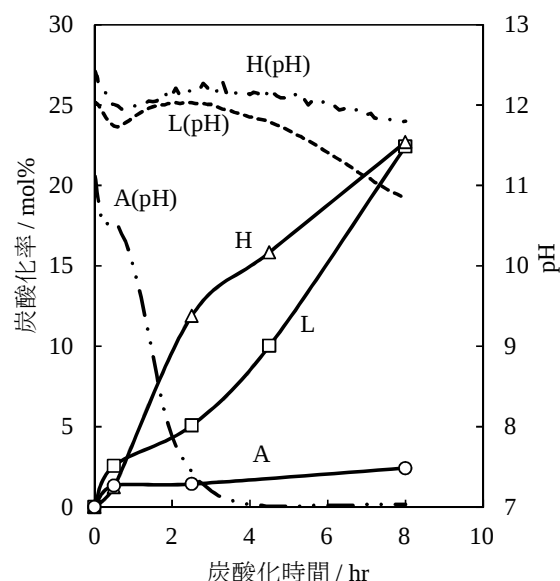


図1 各種セメント無水物の液相条件下における炭酸化率およびpHの経時変化

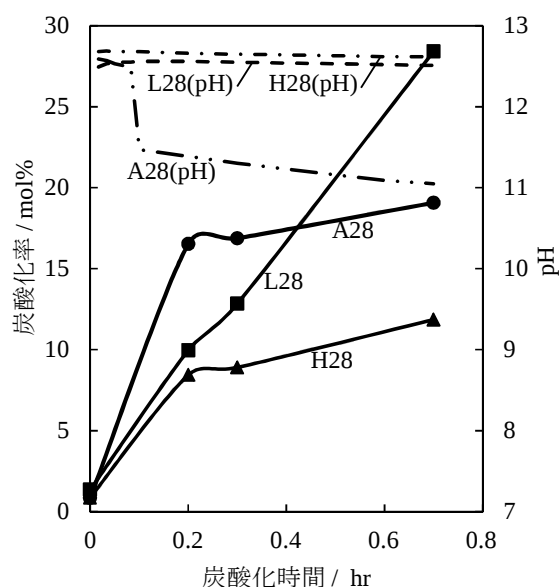


図2 各種セメント水和物の液相条件下における炭酸化率およびpHの経時変化

参考文献

- 1) 例えば, 盛岡 実, 樋口 隆行, コンクリート工学年次論文集, **25**, (2003) p.647-652
- 2) 例えば, 飯塚淳, 藤井実, 山崎章弘, 柳沢幸雄, 化学工学論文集, **38**, (2012) p.129-134
- 3) 浅野駿吉, 釜谷幸典, 井上嘉亀, 窯業協会誌, **79**, (1971) p.357-364