

炭酸塩を活用したCO₂固定型ジオポリマーの開発

久保雄暉・石田剛朗・高原幸之助

ジオポリマーは、セメントに比べてCO₂排出量が低減できることや、各種産業副産物を有効利用できることに加えて、強酸や高温に対する抵抗性に優れ、重金属や放射性廃棄物等の固定能力を有することから国内外で研究開発が行われている。

本研究では、ジオポリマーの更なる低炭素化とCO₂を固定化した炭酸塩の活用を目的として、炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムを使用してCO₂固定型ジオポリマーに関する検討を行った。ジオポリマーの活性フィラーとして、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末及び炭酸カルシウムを併用した場合、炭酸カルシウムの割合が30vol%までは圧縮強度が増加することが判明し、有用な結果を得た。また、苛性ソーダ水溶液を炭酸ナトリウムで置換し、ジオポリマーの刺激剤として使用した場合、炭酸ナトリウムの割合が50mol%までは流動性が向上し、70mol%までは圧縮強度が増加することが確認された。試算の結果、ジオポリマーに炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムを使用することでCO₂排出量を削減でき、カーボンネガティブ化も可能であると推察された。

キーワード：ジオポリマー、炭酸塩、CO₂、流動性、圧縮強度

1 緒言

日本政府が2050年のカーボンニュートラルを目指すことを宣言する等、地球温暖化対策として低炭素化への取り組みが求められている。

その一つとして、CO₂を資源として捉え、回収し、有効利用するカーボンリサイクル技術の開発が進められている。例えば、排ガス等から回収したCO₂と、廃棄物や産業副産物等から抽出したCaとを反応させて炭酸カルシウムを生成し、有効利用する技術が挙げられる。将来、このような人工炭酸カルシウムの製造量が増加していくと予想され、その用途拡大も望まれる。

CO₂を固定し有効利用するための炭酸塩としては、炭酸カルシウムの他にも、炭酸ナトリウムや炭酸カリウム、炭酸マグネシウムが挙げられる。炭酸ナトリウムや炭酸カリウムは、炭酸カルシウムと比較して水への溶解度が高く化学的に不安定ではあるものの、CO₂の有効利用先としての可能性を有していると考えられる。

一方、建設材料のCO₂排出量を減らす取り組みも行われており、その一つとして、ジオポリマーが挙げられる。国内において、ジオポリマーは、セメントを使用せず、フライアッシュや高炉スラグ微粉

末等の活性フィラーと、水ガラスや水酸化ナトリウム等の刺激剤を組み合わせる硬化体の総称、と一般に定義される。セメントに比べてCO₂排出量が低減できることや、各種産業副産物を有効利用できることに加えて、強酸、高温に対する抵抗性に優れ、重金属や放射性廃棄物等の固定能力を有することから国内外で研究開発が行われている。

本稿は、ジオポリマーの更なる低炭素化と炭酸塩の用途拡大を目的として、CO₂を固定化したと想定した炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムを使用した、CO₂固定型ジオポリマーについて報告するものである。

2 ジオポリマーの概要⁽¹⁾

2.1 ジオポリマーの定義

ジオポリマーはダビドビッツが提唱した用語であり、無機ケイ酸がアルカリ刺激作用で縮重合した状態の硬化体を示している。当初は、活性フィラーとしてメタカオリンが使用されていたが、その後使用される活性フィラーは多様化しており、マトリックスを構成する反応生成物も活性フィラーによって異なる。メタカオリンやフライアッシュ等のCaが少ない活性フィラーを使用した場合、ゼオライト

に類似したアルミノケイ酸塩構造の非晶質物質(N-A-S-H)が生成するのに対し、高炉スラグ微粉末等のCaを多く含む活性フィラーを使用した場合は、カルシウムケイ酸塩構造の非晶質物質(C-A-S-H)が生成するとされている。ジオポリマーはこれらの生成物が複雑かつ相互に影響しあって構成される硬化体であり、その反応メカニズムも全容は解明されていない。

2.2 ジオポリマーの分類

各機関や研究者によりジオポリマーの作製方法は異なるが、本稿では2種類に分類することとする(図1)。1つ目は、アルカリ溶液中のSiを水ガラスから供給する方法(以下、「一般法」と記述)である。多くの機関が一般法を採用しており、強度増進を目的としてフライアッシュの一部を高炉スラグ微粉末で置換するケースが多い。2つ目は、シリカフェーム等の粉体を添加してSiを供給する方法であり、「ケイ素成分粉体添加その場溶解法」⁽²⁾(以下、「溶解法」と記述)と呼称される。

ジオポリマーを使いこなすための大きな課題の一つは、凝結時間の制御と強度発現性の確保である。一般法では、フライアッシュのみを活性フィラーとした場合、可使時間(打込み、成形が可能な時間)は120分以上と長い。高炉スラグ微粉末で一部を置換した場合、可使時間は20~60分程度に短くなり、遅延剤を使用しても可使時間の延長効果は薄い。



図1 ジオポリマーの作製方法の分類

一方、溶解法では、シリカフェームを溶解させるために一般法よりもアルカリ濃度を高く設定する必要があるが、遅延剤を使用することで可使時間を120分以上確保することが可能であり、強度発現性も確保できる。可使時間の長さ等を考慮して、本稿では、溶解法を採用してジオポリマーを作製した。

3 実験概要

3.1 使用材料

使用材料を表1に、シリカフェーム及び活性フィラーの化学成分と比表面積を表2に示す。本稿では、炭酸カルシウム(CC)を活性フィラーとして、炭酸ナトリウム(SC)をアルカリ刺激剤として使用しジオポリマーへの適用を検討した。前述のとおり、ジオポリマーの作製方法は溶解法であり、シリカフェーム(SF)がアルカリ溶液(L)に完全に溶解するものとして配合計算を行っている。活性フィラー(F)に関しては、入手の容易さを考慮し、フライアッシュ(FA)はII種灰を、高炉スラグ微粉末(BS)は石こう添加品を使用した。炭酸カルシウムには、石灰石を粉砕・分級した重質炭酸カルシウムを使用した。また、炭酸ナトリウムは試薬を使用した。細骨材(S)には、海砂(S1)と砕砂(S2)を体積比1:1の割合で使用した。

表1 使用材料

種類	記号	材料名
アルカリ溶液(L)	SC	炭酸ナトリウム (アルカリ刺激剤)
	SH	苛性ソーダ水溶液 (アルカリ刺激剤)
	w	上水道水
	SF	シリカフェーム
活性フィラー(F)	FA	フライアッシュ(II種)
	BS	高炉スラグ微粉末
	CC	炭酸カルシウム
細骨材(S)	S1	海砂
	S2	砕砂
化学混和剤	Re	遅延剤
	Ad	AE減水剤
	DF	消泡剤

表2 シリカフェーム及び活性フィラーの化学成分と比表面積

	化学成分(質量%)							ブレン比表面積 (cm ² /g)	BET比表面積 (m ² /g)
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃		
シリカフェーム	1.47	91.7	0.42	2.44	0.48	0.44	0.12	-	16.9
フライアッシュ(II種)	2.66	60.3	21.3	4.27	6.46	1.24	0.40	4160	-
高炉スラグ微粉末	1.20	32.6	14.1	0.22	41.9	6.05	1.66	4820	-
炭酸カルシウム	43.90	0.04	0.02	0.02	55.5	0.37	0.00	7470	-

表 3 ジオポリマーモルタルの基本配合

A/W (mol比)	Si/A (mol比)	単位水量 (kg/m ³)	L/F (vol比)	BS/F (vol%)	単位量(kg/m ³)						
					L			F		S	
					SH	w	SF	FA	BS	S1	S2
0.20	0.30	206	1.20	10	261	36	45	421	59	679	703
				30	261	36	45	328	177	679	703
				50	261	36	45	234	295	679	703
				70	261	36	45	140	414	679	703

※Re : 1.0(F×wt%), Ad : 0.4(F×wt%), DF : 0.012(F×wt%)

表 4 CO₂ 排出原単位^{(1)、(3)}

CO ₂ 排出原単位(kg-CO ₂ /t)							
L			F			S	
SC ※5	SH ※1	SF ※3	FA ※2	BS ※2	CC ※4	S1 ※2	S2 ※2
-415	164	20	20	27	-440	4	4

※1 : 参考文献(1)に基づく

※2 : 参考文献(3)に基づく

※3 : 参考文献(3)を参考に、FAと同値とした (FAと同様にCO₂排出源は製造時の分級電力のみと仮定)

※4 : CO₂を固定して作製と想定した炭酸カルシウム中のCO₂の割合から算出 (作製時等のCO₂排出量は無視)

※5 : CO₂を固定して作製と想定した炭酸ナトリウム中のCO₂の割合から算出 (作製時等のCO₂排出量は無視)

注) 水及び化学混和剤のCO₂排出原単位は「0」とした。

3.2 配合検討

実験においては、活性フィラーにフライアッシュと高炉スラグ微粉末のみを、アルカリ刺激剤に苛性ソーダ水溶液のみを使用した基本配合を基準とした。基本配合に対して、活性フィラーの一部を炭酸カルシウムで置換、又はアルカリ刺激剤の一部を炭酸ナトリウムで置換し、その効果を検証した。ジオポリマーモルタルの基本配合を表3に示す。配合設計上の空気量は2%とした。遅延剤(Re)は細骨材に置換して添加し、減水剤(Ad)及び消泡剤(DF)は外割で添加した。配合において、A/W (アルカリ溶液中の水に対するアルカリの mol 比)、Si/A (アルカリ溶液中のアルカリに対する Si の mol 比)、単位水量、L/F (アルカリ溶液と活性フィラーの vol 比) は一定とした。BS/F (活性フィラー中の高炉スラグ微粉末の割合) は 10、30、50 及び 70 vol% (以下、BS10、BS30、BS50 及び BS70) とした。炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムを使用する場合の水準・配合については後述する。

3.3 実験手順

練混ぜにはホバートミキサを使用した。フライアッシュ、高炉スラグ微粉末、シリカフェーム、遅延剤及び細骨材を投入して 30 秒間空練りした後、苛性ソーダ水溶液、水、減水剤及び消泡剤を投入して 90 秒間練り混ぜを行い、かき落としを行った後、

表 5 試験水準

水準	BS/F (vol%)	CC/F (vol%)
CC0	10,30,50	0
CC30		30
CC50		50
CC70		70

再度 90 秒間練混ぜを行った。なお、炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムを使用する場合には、空練り前に投入した。測定項目は、15 打フロー (JIS R 5201 準拠) 及び材齢 28 日の圧縮強度 (Φ5×10cm) とした。養生条件は、20°C封かん養生とした。

3.4 CO₂ 排出原単位の算出

また、使用材料の CO₂ 排出原単位を表4に示す。数値の根拠や出典は、表に記載の通りであり、これらの数値と配合量から、ジオポリマーにおける材料由来の CO₂ 排出量を算出した。また、比較として、水セメント比 50%で、セメントと細骨材の比が 1:3 の普通ポルトランドセメントモルタル (以下、N) 及び高炉セメント B 種モルタル (以下、BB) における材料由来の CO₂ 排出量についても、同様の方法で算出した。

4 ジオポリマーへの炭酸カルシウムの適用

試験水準を表 5 に示す。活性フィラー中の高炉スラグ微粉末の割合 (BS/F) は 10、30、50vol% の 3 水準、活性フィラー中の炭酸カルシウムの割合 (以下、CC/F) は 0、30、50、70vol% (以下、CC0、CC30、CC50 及び CC70) の 4 水準とした。高炉スラグ微粉末、炭酸カルシウム以外の活性フィラーはフライアッシュであり、例えば BS10-CC30 の場合、BS10vol%、CC30vol%、FA60vol%となる。

4.1 CO₂ 排出量

BS30 の水準の CO₂ 排出量を図 2 に示す。本検討における配合条件では、CC/F を 30vol%以上とすることで、カーボンネガティブ化が可能であった。また、N や BB と比較して大幅に CO₂ 排出量を低減可能である。ただし、本検討における炭酸カルシウムの CO₂ 排出原単位は、CO₂ を固定して作製されたと想定した炭酸カルシウム中の CO₂ の割合から算出しており、作製時等の CO₂ 排出量は無視している点に留意が必要である。

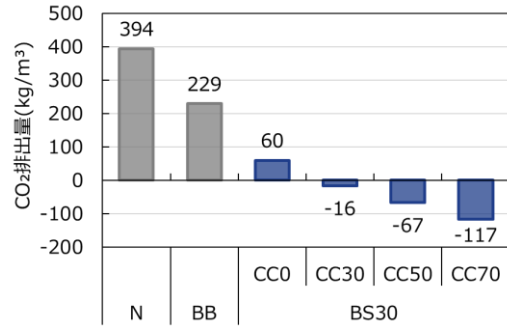


図 2 CO₂ 排出量

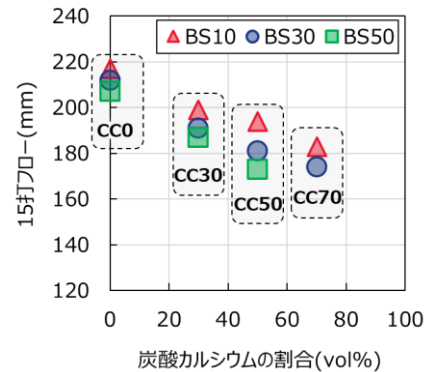


図 3 15 打フロー

4.2 15 打フロー

15打フローを図3に示す。CC/Fが増加するほど、15打フローが低下する傾向が見られた。これは、フライアッシュに比べ炭酸カルシウムのブレン比表面積が大きいために粘性が増大したことが要因の一つと考えられる。また、同一のCC/Fの場合、BS/Fが増加するほど15打フローが低下する結果となった。本検討の範囲内では、炭酸カルシウムを活性フィラーとして使用した場合、流動性の低下に及ぼす影響がやや大きいといえる。

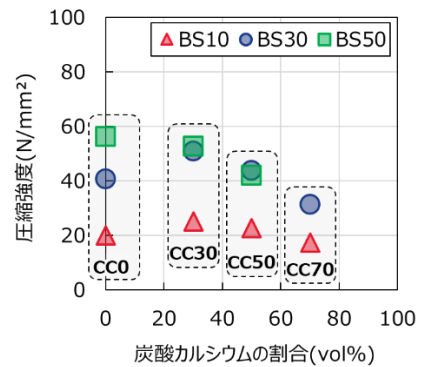


図 4 圧縮強度 (材齢 28 日)

4.3 圧縮強度

材齢 28 日の圧縮強度を図 4 に示す。CC0 と比較して CC30 では圧縮強度が概ね増加し、CC50 以降は低下する傾向が見られた。CC30 での強度増加の要因としては、炭酸カルシウムから Ca が供給されることで、ジオポリマーの生成物の一つである C-A-S-H の生成量を増加させたことが考えられる。また、CC50 以降の強度低下に関しては、活性フィラー中のフライアッシュの割合が過度に減少することで、Si や Al の供給量が減少し、N-A-S-H 及び C-A-S-H の生成が停滞した可能性が考えられる。

主成分が炭酸カルシウムである石灰石微粉末がセメントコンクリートに利用される場合、その用途

表 6 試験水準

水準	BS/F (vol%)	アルカリ構成比	
		SC (mol%)	SH (mol%)
SC0	30,50,70	0	100
SC30		30	70
SC50		50	50
SC70		70	30
SC90		90	10

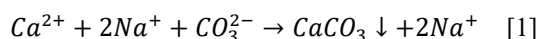
は流動性改善や水和熱低減等であり、結合材とは見なされない。一方、ジオポリマーの活性フィラーとして炭酸カルシウムを使用する場合、本検討の範囲

内では、30vol%までは圧縮強度が増加しており、流動性の低下に留意する必要があるものの、有用な結果であった。ジオポリマーに炭酸カルシウムを適用した際の反応メカニズムの全容は未解明であるため、今後の課題としたい。

5 ジオポリマーへの炭酸ナトリウムの適用

試験水準を表6に示す。活性フィラー中の高炉スラグ微粉末の割合 (BS/F) は 30、50、70vol%の3水準、炭酸ナトリウム(SC)及び苛性ソーダ水溶液 (SH) に含まれる Na の合計量を基準としたときの、炭酸ナトリウムに由来する Na の割合は 0、30、50、70 及び 90mol% (以下、SC0、SC30、SC50、SC70 及び SC90) の5水準とした。図5に示すように、アルカリ溶液中の水に対するアルカリの mol 比 (A/W) は 0.20 で一定とし、炭酸ナトリウムは完全溶解すると仮定して配合計算を行った。

門田ら⁽⁴⁾は、練混ぜ直後の炭酸ナトリウムと高炉スラグ微粉末の反応について、以下の式[1]のように、溶解した CO_3^{2-} と高炉スラグ微粉末から溶出した Ca^{2+} が反応して微細な $CaCO_3$ が沈殿し、液中の Na^+ 濃度が上昇すると考察している。



ナトリウム塩は比較的溶解度が高いため、 Na^+ は沈殿等せずイオンのまま液中に残存しやすい。液中のイオンは電気的中性条件 (陽イオンの価数×濃度の積算値=陰イオンの価数×濃度の積算値) を満たす必要があるため、 Na^+ が残存すると、水のイオン積に従って OH^- が増加し、pH が上昇すると考えられる。これを踏まえたうえで以下に考察を示す。

5.1 CO₂ 排出量

BS30の水準のCO₂排出量を図6に示す。本検討における配合条件では、炭酸ナトリウムの割合を70mol%以上とすることで、カーボンネガティブ化が可能であった。また、NやBBと比較して大幅にCO₂排出量を低減可能である。ただし、前述の通り、作製時等のCO₂排出量は無視している点に留意が必要である。

5.2 15打フロー

15打フローを図7に示す。式[1]のように $CaCO_3$ の沈殿が生じると流動性の低下を招く可能性も考

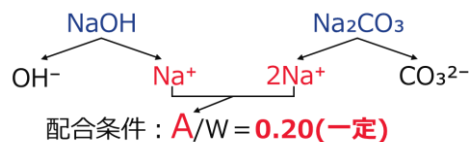


図5 炭酸ナトリウムの刺激剤利用のイメージ

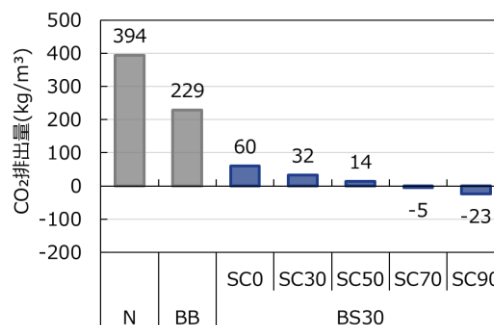


図6 CO₂ 排出量

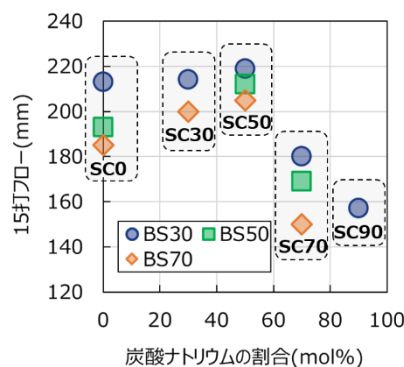


図7 15打フロー

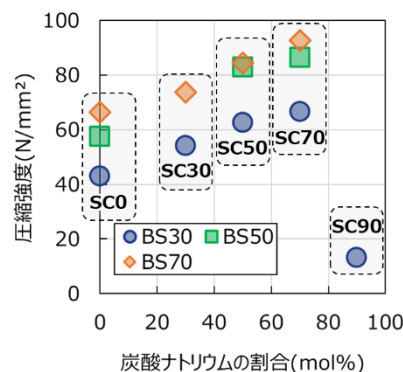


図8 圧縮強度 (材齢 28日)

えられたが、SC0と比較して、SC30、SC50ではいずれのBS割合でも15打フローが増加した。一方、SC70以降では15打フローが大幅に低下し、BS50-SC90及びBS70-SC90では流動性の悪化が著しく、練混ぜ不可であった。これは、炭酸ナトリウムの量が過多で練混ぜ直後には溶解し切らず、炭酸ナトリ

ウムがフィラーのまま残存したことが一因である可能性が考えられる。

5.3 圧縮強度

材齢28日の圧縮強度を図8に示す。BS30の場合、SC0と比較して、SC70まで圧縮強度が増加し、以降は急激に低下した。一方、BS50及びBS70の場合、SC70まで圧縮強度が増加したが、SC90は前述のとおり練混ぜ不可であった。式[1]の反応が進み、炭酸ナトリウムが完全に溶解したとすると、炭酸ナトリウムを使用した場合のpH上昇の上限値はSC0と同じと考えられるにも関わらず、圧縮強度が増加した水準が多く見られた。これらの原因については、本稿の範囲内においては明らかにできなかったため、今後の検討課題としたい。

苛性ソーダ水溶液を炭酸ナトリウムで置換し、刺激剤として使用した場合、本検討の範囲内では、炭酸ナトリウムの割合が50mol%までは流動性が向上し、70mol%までは圧縮強度が増加する等、有用な結果が得られた。当初は式[1]に基づくアルカリ溶液のpH上昇による硬化反応の刺激を想定していたが、それだけでは説明の困難な結果も見られた。炭酸ナトリウム使用時のジオポリマーの反応メカニズムは不明な点が多いため、その解明については今後の課題としたい。

6 結 言

本稿では、ジオポリマーの更なる低炭素化とCO₂を固定化した炭酸塩の用途拡大を目的として、炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムを、溶解法で作製したジオポリマーへの適用を検討した。その結果を以下に示す。

- (1) ジオポリマーの活性フィラーとして、フライアッシュ、高炉スラグ微粉末及び炭酸カルシウムを併用した場合、炭酸カルシウムの使用量が増加するほど流動性は低下し、30vol%までは圧縮強度が増加した。
- (2) 苛性ソーダ水溶液を炭酸ナトリウムで置換し、ジオポリマーの刺激剤として使用した場合、炭酸ナトリウムの割合が50mol%までは流動

性が向上し、70mol%までは圧縮強度が増加した。

- (3) 試算の結果、炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムをジオポリマーに適用することにより、CO₂排出量を削減でき、カーボンネガティブ化が可能であると推察された。
- (4) 炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウム使用時のジオポリマーの反応メカニズムは不明な点が多く、その解明については今後の課題としたい。

参考文献

- (1) 日本コンクリート工学会：「建設分野へのジオポリマー技術の適用に関する研究委員会報告書」、pp.10-11 (2017).
- (2) 佐藤隆恒、上原元樹、南浩輔、山崎淳司：「ジオポリマー硬化体の種々の配合、作製法における生成物と pH 等諸性質との関係」、コンクリート工学年次論文集、Vol.38、No.1、pp.2325-2330 (2016).
- (3) 土木学会：「コンクリート技術シリーズ 62 コンクリートの環境負荷（その2）」、pp.39-40 (2004).
- (4) 門田浩史、新大軌、堀口賢一、坂井悦郎：「Na₂CO₃水溶液の高炉スラグ・フライアッシュ系結合材による固化」、セメント・コンクリート論文集、Vol.67、pp.52-58 (2013).

久保雄暉・くぼ ゆうき
 研究所 コンクリート研究室
 建材製品グループ 研究員

石田剛朗・いしだ たけお
 研究所 コンクリート研究室
 建材製品グループ グループリーダー

高原幸之助・たかはら こうのすけ
 研究所 コンクリート研究室 室長