

## 炭酸塩を利用した新規混合セメントの反応解析

Analysis on blended cement with carbonate salt

島根大学 学術研究院 環境システム科学系 准教授 新 大軌

### (研究計画ないし研究手法の概略)

2020年に政府は2050年までにカーボンニュートラルな社会の構築を目指すことを宣言した。この中で、経済産業省資源エネルギー庁では、セメント産業のCO<sub>2</sub>排出量を削減すること、およびセメント・コンクリートへのCO<sub>2</sub>吸収量を計上しこれを増大させることで、セメント・コンクリート産業のトータルのCO<sub>2</sub>排出量をニュートラルかマイナスにしようとする方針を掲げている。

そのような社会情勢の中でも、現在日本のセメント産業は年間約4000万トンものCO<sub>2</sub>を排出しており、脱炭素社会の構築に向けCO<sub>2</sub>排出量削減は急務の課題となっている。セメント製造時のCO<sub>2</sub>排出削減として有効な手段は、利用するクリンカ量の低減させることであり、混合材使用量を増加させることが重要となる。政府の2050年カーボンニュートラルの実現の宣言を受け、一般社団法人セメント協会では2020年の方針にさらに踏み込んだ指針を公表し、普通ポルトランドセメント(OPC)の少量混合成分の増量により2050年にはクリンカ/セメント比を0.8にまで低減することを想定するロードマップを2022年に策定した。

しかし、高炉スラグなどの混合材は一般的にセメントと比較して反応性に乏しいため、これを活性化させるための刺激剤、添加剤を併用することが必要となる。これに対して、著者らは亜硝酸カルシウムが高炉スラグ(BFS)の反応刺激効果が高く、材齢1日程度の初期反応だけでなく、3日以降の中長期的な反応も促進することを指摘してきており、亜硝酸カルシウムがBFSの刺激剤として有効に利用できる可能性を明らかとしている。

一方で、他産業から排出されるCO<sub>2</sub>を炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)などの炭酸塩として回収し、刺激剤として用いることが可能となれば、混合材の利用によるクリンカ比率の低減効果だけでなく、炭酸塩刺激剤としてのCO<sub>2</sub>の有効利用も併せて考慮することが可能となり、さらなるCO<sub>2</sub>排出削減への貢献が可能となる。また、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>などの可溶性の炭酸塩の刺激剤としての利用は、早期に反応生成物として炭酸イオンを含有する化合物が生じることになり、セメント硬化体へのCO<sub>2</sub>固定速度を速めることになり、この観点からは炭酸塩は単なるBFSの刺激剤ではなく、CO<sub>2</sub>固定量の増大にも大きく貢献できる材料であると考えられる。すなわち脱炭素社会を構築する上で重要となるセメント系材料におけるカーボンリサイクルを促進させることも可能となると考えられる。

著者はこれまで、原子力発電所の再処理工程で発生する低レベル放射性廃液に含まれるNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を主成分とする低レベル放射性廃液を固化するための技術確立を目的とし、BFSのアルカリ刺激剤として放射性廃液中のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を利用し、放射性廃液をBFSで固化することを検討してきた。すなわちBFS-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系の反応機構と固化について検討を加え、アルカリ刺激剤としてNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いても反応が生じ、硬化体が作製できることを明らかとしている。また、アルカリ刺激剤にNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いた場合、反応に停滞期が存在して、その後に反応が加速し、これは停滞期にはNaとCaの炭酸複塩であるNa<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・5H<sub>2</sub>O(gaylussite、ゲーリュサイト)が生成し、その生成と反応の停滞には相関があるものと推定してきた。

一方で、高炉スラグを混合したセメント系で  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (NC) を刺激剤とした場合の BFS の反応を明確にするためには、セメントの水和反応により生成する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CH) の影響を検討する必要がある。

よって本研究では、炭酸塩として NC を使用し、BFS-NC 系において反応に及ぼす CH の影響について、BFS 単独系 (BFS-NC 系) と比較しながら、水和発熱特性、BFS の反応率、反応生成物解析の観点から検討を加えた。

### (実験調査によって得られた新しい知見)

#### 1 BFS-NC 系の発熱速度 (反応) に及ぼす CH の影響

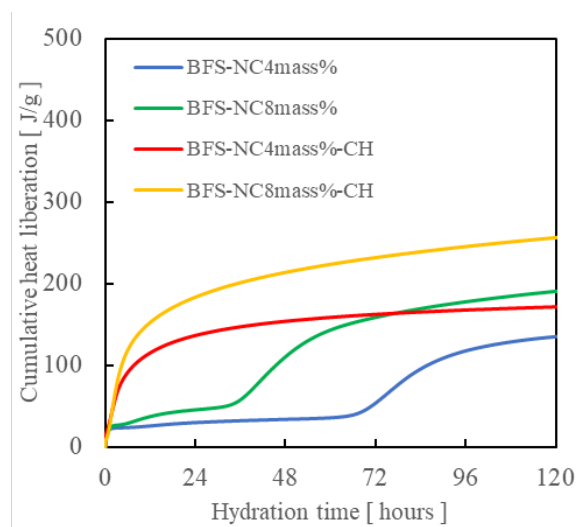


Fig. 1 Influence of calcium hydroxide (CH) addition on the cumulative heat liberation of blast furnace slag (BFS) with sodium carbonate (NC)

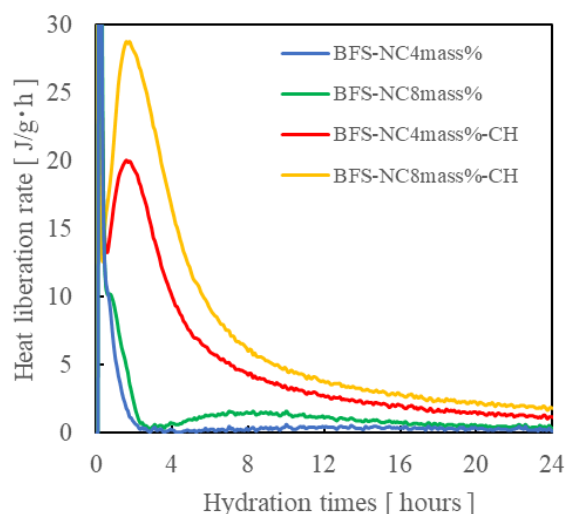


Fig.2 Heat liberation rate of blast furnace slag (BFS) with sodium carbonate (NC) and calcium hydroxide (CH)

Fig. 1 に BFS-NC 系の積算発熱速度に及ぼす CH 添加の影響、Fig. 2 に発熱速度に及ぼす CH 添加の影響を示す。CH を添加しない、BFS に NC のみを添加した系 (BFS-NC 系) の場合、積算水和発熱曲線は注水直後に一度大きくなるものの、その後停滞期が出現し、NC4mass% の場合は 72h、8mass% の場合は 30h ぐらいから 2 段階目の発熱ピークが出現した。また、NC 濃度が高いものほど、2 段階目の発熱量は大きい結果となっており、濃度依存性があることがわかる。この結果は著者らが既往の研究で報告しているものと同様である。このような 2 段階の発熱挙動を取る理由としては、停滞期の段階になるときに Na と Ca の炭酸複塩である  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ゲーリュサイト) が生成しており、このゲーリュサイトの生成によって液相中の Na および Ca がゲーリュサイトにトラップされ pH 上昇が抑制されるため BFS のアルカリ刺激反応が低下し、BFS の反応が一時的に停滞するものと考えられる。さらに時間が経過すると、pH が徐々に増加し、やがてゲーリュサイトが不安定となりゲーリュサイトが分解することで、 $\text{CaCO}_3$  と再度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が生成、BFS と反応することで  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の  $\text{CO}_3^{2-}$  が消費され、NaOH 濃度が増加、液相の pH が増加することで BFS の反応が促進するものと考えられる。一方で、BFS-NC 系に CH を添加した (BFS-NC-CH 系) 場合、BFS-NC 系とは異なり、いずれの NC 添加率の場合でも積算水和発熱量は注水直後の極めて短時間で急激に増加し、BFS-NC 系で見られた停滞期は存在しないことがわか

る。また、発熱は注水後 1 日程度でほぼ終了しており、その後ほとんど発熱は見られない結果となっている。したがって、CH を添加することによって、BFS-NC 系とは大きく異なる傾向を示すことが明らかとなった。この理由としては、CH を添加することで、ゲーリュサイトが生成しないあるいは分解が早い、すなわち pH の増加が急激に起こり、BFS の反応が急激に進行しているためであると考えられる。

## 2 BFS-NC 系の反応性に及ぼす CH の影響

Fig. 3 に、BFS-NC 系の BFS の反応性に及ぼす CH の影響を示す。BFS-NC 系の場合、

BFS の反応は材齢 3 日程度まで緩やかに進行し、その後は反応が停滞する傾向を示した。これは先述したように、ゲーリュサイトの生成により液相中の Na がトラップされ液相の

pH の上昇が抑制され、BFS の反応が一時停滞しているものと考えられる。一方で、BFS-NC-CH 系では、BFS の反応は 1 日以内で急激に進行し、その後は反応が停滞した。また、NC 濃度が高いものほど、BFS の反応率は高い結果となっており、これらの結果は先述の水和発熱特性とも整合性があるものと考えられる。以上の結果から、BFS-NC 系では、BFS は停滞期を有した多段階的な反応が進行するが、BFS-NC-CH 系では、BFS の反応が注水直後に急激に生じ、1 日以降では反応が停滞してしまうものと考えられる。なお、著者らは BFS の反応性に及ぼす亜硝酸カルシウム (CN) の影響についても詳細に検討を行っているが、CN は材齢 1 日程度の初期反応だけでなく、3 日以降の中長期的な反応も促進することを指摘しており、NC-CH 系に CN を併用することも BFS の中長期的反応促進に有用である可能性もあり、現在検討を進めている。

## 3 BFS-NC 系の反応生成物に及ぼす CH の影響

Table 2 に BFS-NC 系もしくは BFS-NC 系に CH を添加した BFS-NC-CH 系の場合の反応の際に XRD によって同定された主な反応生成物を示す。BFS-NC 系の場合、XRD によって同定された主な反応生成物は  $\text{CaCO}_3$  (calcite)、 $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (gaylussite、ゲーリュサイト)、C-S-H であった。先述したように BFS の反応が停滞している 6h、24h 程度でゲーリュサイトが生成し 72h では消失していることが確認され、ゲーリュサイトの生成が BFS の反応に停滞期が生じていることの原因であると考えられる。一方で、BFS-NC-CH 系では、主な結晶性の生成物は  $\text{CaCO}_3$  (calcite)、AFm( $\text{CO}_3$ ) (monocarbonate、モノカーボネート)、C-S-H であり、BFS-NC 系とは異なり反応初期にゲーリュサイトの生成は確認されなかった。このために BFS-NC 系に CH を添加した系では BFS-NC 系と反応メカニズムが異なっているものと推察される。

## 4 注水直後の pH に及ぼす CH 添加の影響と反応メカニズムに関する考察

Fig. 4 に BFS-NC 系もしくは BFS-NC-CH 系の場合の初期反応の際の液相の pH を示す。3.1 でも示したように BFS-NC 系の場合、BFS-NC4mass%、BFS-NC8mass% の注水直後の pH は NC の濃度に寄らず 11.5 程度と低いことがわかる。一方で CH を添加した BFS-NC-CH

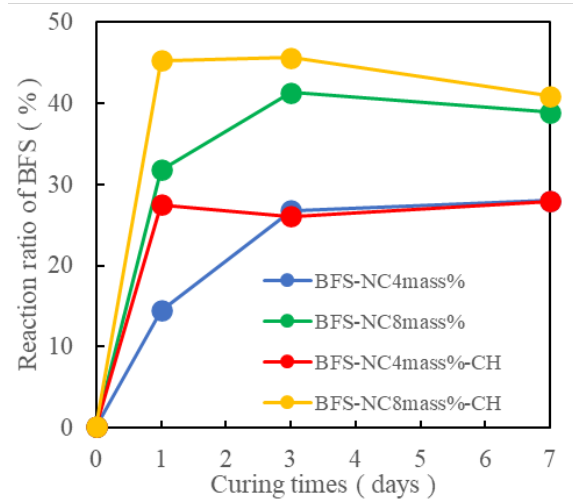


Fig. 3 Influence of calcium hydroxide (CH) addition on the reaction of blast furnace slag (BFS) with sodium carbonate (NC)

Table 2 Hydration products of BFS-NC(Sodium carbonate)-CH system

	BFS-NC8mass%	BFS-NC8mass%-CH
4h	calcite	calcite, C-S-H, monocarbonate
6h	calcite, C-S-H, gaylussite	calcite, C-S-H, monocarbonate
24h	calcite, C-S-H, gaylussite	calcite, C-S-H, monocarbonate
72h	calcite, C-S-H	calcite, C-S-H, monocarbonate

系では、注水直後から液相の pH は BFS-NC4mass%-CH、BFS-NC8mass%-CH いずれも 13 以上を示している。以上の結果から、CH を添加することで BFS-NC 系の反応が大きく促進され、急激な発熱挙動を示す理由についてのメカニズムは以下のように考えられる。NC は液相に溶解しており、これに CH を添加すると BFS と比較して CH は溶解度が高く、溶解速度も速いため、NC と反応するに十分な量の CH が存在する場合、液相中で下記の式 [1] のような CH と NC の反応が生じ、この反応によって炭酸イオンが早期に液相から消失する。したがって、液相中の Na 濃度が注水直後から高くなり、液相の pH が大きく増加 (pH13 程度) するために、ゲーリュサイトは安定に存在できなくなり分解し、BFS が Na のアルカリ刺激効果を大きく受け、BFS の反応が急激に進行したものと推定される。

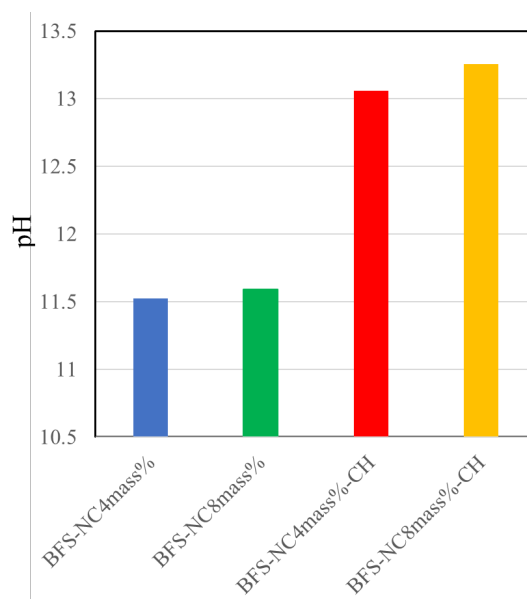
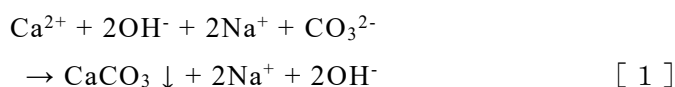


Fig. 4 Changes in pH in liquid phase by CH addition



( 発 表 論 文 )

新 大軌、吉田亮佑、伊藤貴康、大崎雅史：炭酸ナトリウムを添加した高炉スラグの反応に及ぼす水酸化カルシウムの影響、セメント・コンクリート論文集、76 巻 1 号、p. 101-107(2022)