

論文 炭酸化養生を行ったコンクリートの CO₂ 収支ならびに品質評価

取違 剛^{*1}・横関 康祐^{*2}・吉岡 一郎^{*3}・盛岡 実^{*4}

要旨: セメントの代替として γ -C₂S と石炭灰を用い、さらに、火力発電所の排気ガスを利用して養生を行うことで、環境負荷を大幅に低減できるコンクリートを開発した。本稿ではこのコンクリートについて、材料起因の CO₂ 排出量の試算、ならびにコンクリートへの CO₂ 固定量を分析し、コンクリート製造における CO₂ 収支を評価した。その結果、コンクリートとしての CO₂ 排出量を実質ゼロ以下にできることを確認した。また、各種品質を評価した結果、このコンクリートは境界ブロックやインターロッキングブロックの要求品質を満足し、かつ、優れたすり減り抵抗性や環境親和性を有することを明らかにした。

キーワード: γ -C₂S, 石炭灰, CO₂, 炭酸化, すり減り抵抗性, pH

1. はじめに

日本は、京都議定書により、1990年のCO₂排出量12.6億トンを超えて2012年度までに6%削減することが義務付けられている。また、2009年9月に行われた国連気候変動サミットを契機として、日本政府は、温室効果ガス排出量を2020年までに1990年比で25%削減する『チャレンジ25キャンペーン』を開始している。一方、日本におけるCO₂排出量は2008年時点で12.1億トン¹⁾となっており、1990年比で約4%減にとどまっている。このため、CO₂排出削減は日本のあらゆる産業において重要なテーマとなっている。コンクリートセクターも例外ではなく、コンクリート構造物の設計、施工、供用、維持管理、解体・廃棄や再利用を行うまでの資源の流れを考慮したうえで、CO₂排出を抑制するための考え方がまとめられている²⁾。

このような状況の中、著者らはこれまでに、 γ -C₂Sを主成分とした特殊混和材をコンクリート中に混入し、コンクリートを強制的に炭酸化することによって、非常に緻密な硬化体が得られることを確認している³⁾。さらにこの炭酸化を、「コンクリートへのCO₂の吸収・固定」と考え、著者らの開発してきた技術を応用することで、セメント量低減に加えて、コンクリートへのCO₂固定によって、コンクリートのCO₂排出量を大幅に低減できる可能性を示している⁴⁾。

以上のことを踏まえて、セメントの代替として γ -C₂S、ならびに産業副産物である石炭灰を用いたコンクリートを、火力発電所の排気ガスを利用して養生することで、環境負荷を大幅に低減できるコンクリートを開発した⁵⁾。本稿では、このコンクリートについて、材料起因のCO₂排出量の試算、ならびにコンクリートへのCO₂固定量を分析し、両者を比較することでコンクリート製造にお

けるCO₂収支を評価した。さらに、このコンクリートの各種品質を評価した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

使用材料を表-1に示す。本検討では、境界ブロックなどの一般的な二次製品に用いられるコンクリート、および即時脱型が可能な舗装ブロック向けの硬練りモルタルの2種類を対象として配合を選定した。

コンクリートのフレッシュ性状は、二次製品製造時の施工性を考慮してスランプ12cm、空気量4.5%と設定した。コンクリートに用いる結合材には普通ポルトランドセメント(以下、OPC)、高炉スラグ微粉末(以下、BFS)、石炭灰(以下、F)、 γ -C₂Sを用いた。水結合材比(以下、W/B)および結合材の構成比率については、適切な強度発現性およびCO₂排出量低減の観点から各種検討を行い、W/B=60%、結合材の構成比率(重量比)は、OPC:BFS:

表-1 コンクリートの使用材料

種別	材料	記号	概要
コンクリート	セメント	OPC	普通ポルトランドセメント 密度 3.15 g/cm ³
	混和材	BFS	高炉スラグ微粉末 密度 2.92 g/cm ³
		γ -C ₂ S	γ -C ₂ S 密度 2.85g/cm ³
		F	石炭灰 密度 2.20g/cm ³
	細骨材	S1	山砂 密度 2.57g/cm ³ 粗粒率 2.76
	粗骨材	G	碎石 (Gmax=20mm) 密度: 2.61g/cm ³ 粗粒率 6.65
混和剤	AD1	AE減水剤(リグニンスルホン酸系)	
モルタル	セメント	BB	高炉セメントB種 密度 3.04 g/cm ³
	混和材	γ -C ₂ S	γ -C ₂ S 密度 2.85g/cm ³
		F	石炭灰 密度 2.20g/cm ³
	細骨材	S2	山砂 密度 2.56 g/cm ³ 粗粒率 2.47
混和剤	AD2	特殊非イオン活性剤	

*1 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 工修 (正会員)

*2 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 上席研究員 博士(工学) (正会員)

*3 中国電力(株) 流通事業本部土木計画担当 マネージャー 工修

*4 電気化学工業(株) セメント・特混事業部事業企画部 課長 博士(工学) (正会員)

F : γ -C₂S=38 : 30 : 20 : 12 とした。

硬練りモルタルのフレッシュ性状は、即時脱型が可能となるように単位水量を減じ、かつ適切な締固めを行えるように、空気量 8%と設定した。硬練りモルタルに用いる結合材には高炉セメント B 種（以下、BB）、石炭灰および γ -C₂Sを用いた。W/B および結合材の構成比率については、適切な強度発現性および CO₂ 排出量低減の観点から各種検討を行い、W/B=30%、結合材の構成比率(重量比)は、BB : F : γ -C₂S=67 : 25 : 8 とした。

2.2 試験体作製

コンクリートを用いて、JIS A 5371-2010「プレキャスト無筋コンクリート製品」に記載されている両面歩車道境界ブロック C 種（以下、境界ブロック）を作製した。また、硬練りモルタルを用いて、JIS A 5371-2010 に記載されている 10cm×20cm×8cm のインターロッキングブロック（以下、ILブロック）を作製した。

2.4 養生

火力発電所の排気ガスを利用して、境界ブロックおよび IL ブロックを養生した。境界ブロックは、ハンドリングの観点から圧縮強度が 2.5N/mm² 以上となった時点で脱型し、写真-1 に示した養生設備に搬入した。なお、品質管理用としてφ10cm×20cm の円柱供試体を作製し、同じ槽内にて養生を行った。IL ブロックは、製造後すぐに脱型して 40℃環境下で 6 時間保温養生を行い、その後、写真-1 の設備に搬入した。

養生環境は、いずれのブロックも過去の検討⁶⁾を踏まえて、炭酸화가進行しやすい温度 50℃、湿度 50%に調整した。また、写真-1 の槽内に火力発電所の排気ガスを直接封入した。ここで、ハンディタイプの CO₂ 濃度計および検知管を用いて、ガスに含まれる CO₂ 濃度、SO_x、NO_x 濃度を測定した結果、CO₂ 濃度は 15~20%であり、微量の NO_x (約 60ppm) および SO_x (約 20ppm) が含まれていた。

3. コンクリートおよびモルタルにおける CO₂ 収支

3.1 コンクリートにおける CO₂ 収支の評価

(1) 排気ガスに含まれる CO₂ 濃度測定結果

写真-1 に示した設備に境界ブロックを搬入し、養生を開始してからの、排気ガス封入口、および排気ガス排出口付近の CO₂ 濃度の経時変化を図-1 に示す。これによると、封入口の CO₂ 濃度に比べて排出口の CO₂ 濃度が低下していることがわかる。封入口の CO₂ 濃度の平均は 17.7%であり、排出口の CO₂ 濃度の平均は 10.1%であった。また、養生初期の段階では封入口と排出口の CO₂ 濃度の差が大きいことがわかる。これらの結果は、境界ブロックが排気ガスに含まれる CO₂ を固定したことを示している。

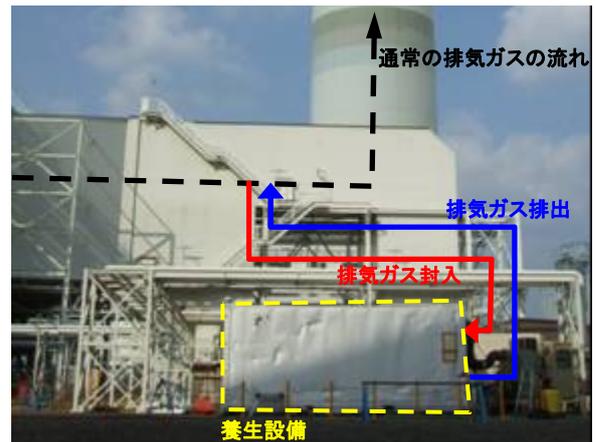


写真-1 排気ガスを利用した養生設備

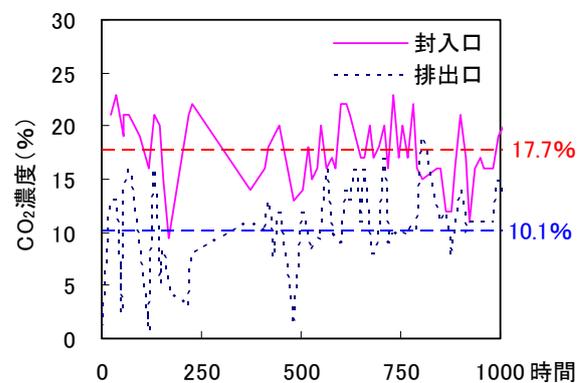


図-1 排気ガスに含まれる CO₂ 濃度測定結果

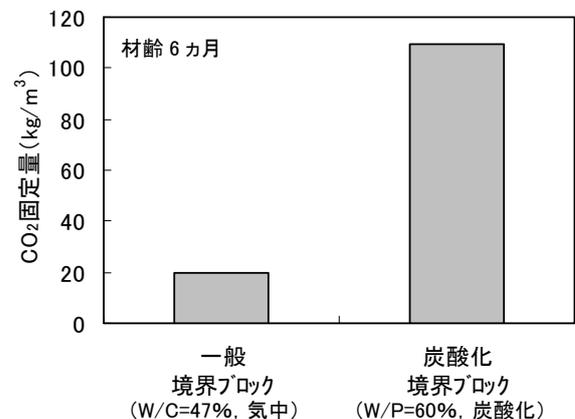


図-2 無機炭素分析による CO₂ 固定量評価結果

(2) 無機炭素分析による CO₂ 固定量測定結果

無機炭素分析装置（クーロメーター）にて硬化体中の無機炭素量を定量し、CO₂ 量に換算することで、コンクリートの CO₂ 固定量を求めた。なお、CO₂ 固定量の測定には、深さ方向の CO₂ 固定量のばらつきを考慮して、表面から深さ 20mm までをサンプリングして用いた。排気ガスを用いた養生を行った境界ブロック（以下、炭酸化境界ブロック）の CO₂ 固定量を図-2 に示す。また図-2 には、一般的な境界ブロックに用いられている、スランブ 18cm、W/C=47%、普通セメントを使用したコンクリ

表-2 使用材料のCO₂排出量原単位⁷⁾

材料	記号	CO ₂ 排出量原単位 (kg-CO ₂ /ton)
普通ポルトランドセメント	OPC	766.6
高炉スラグ微粉末	BFS	26.5
石炭灰	F	0
γ-C ₂ S	γ	159.3 ⁸⁾
細骨材	S	3.7
粗骨材	G	2.9

ート（以下、一般境界ブロック）を、6ヵ月間自然環境に暴露したもののCO₂固定量も併記した。一般境界ブロックのCO₂固定量は約20kg/m³となっており、これは大気中のCO₂を固定したものと考えられる。また、一般境界ブロックに比べて、炭酸化境界ブロックのCO₂固定量が非常に多い結果となった。図-1および図-2の結果より、火力発電所の排気ガスを用いて養生を行うことによって、排気ガス中のCO₂をコンクリート中に大量に固定できると考えられる。

(3) 使用材料のCO₂排出量を考慮したコンクリートとしてのCO₂収支の評価

本検討に用いた使用材料起因のCO₂排出量原単位を表-2に示す。これらの値を用いて、境界ブロック製造時における材料起因のCO₂排出量を試算した結果を図-3に示す。なお、同図には、図-2に示したCO₂固定量も併記した。これによると、炭酸化境界ブロックの場合、CO₂固定量が材料起因のCO₂排出量を上回る結果となった。以上のことから、なるべくCO₂排出量の少ない材料の組合せを選定したコンクリートに、排気ガス中のCO₂を固定させることによって、コンクリートとしてのトータルのCO₂排出量をマイナスにすることが可能になると考えられる。ただし、本試算では、コンクリート打設時に用いる機械のCO₂排出量や、養生にかかるCO₂排出量は考慮していないことから、それらについては今後の検討課題と考えている。

3.2 モルタルにおけるCO₂収支の評価

排気ガスを用いて養生を行ったILブロック（以下、炭酸化ILブロック）について、上記と同じ方法で求めたCO₂排出量、およびCO₂固定量を図-4に示す。また図-4には、一般的なILブロックに用いられるW/B=30%、空気量8%の硬練りモルタル（以下、一般ILブロック）を、OPCおよびBBを用いて作製したときの評価結果も併記した。OPCを用いた一般ILブロックのCO₂排出量493.0kg/m³に対し、CO₂収支を考慮した炭酸化ILブロックのCO₂排出量は27.4kg/m³である。すなわち、炭酸化ILブロックを用いることで、OPCを用いた一般ILブロックに比べて94.4%CO₂排出量を削減可能と試算できる。硬練りモルタルにおいても、使用材料の選定と排気ガスを利用した養生によって、CO₂排出量を大幅に低減でき

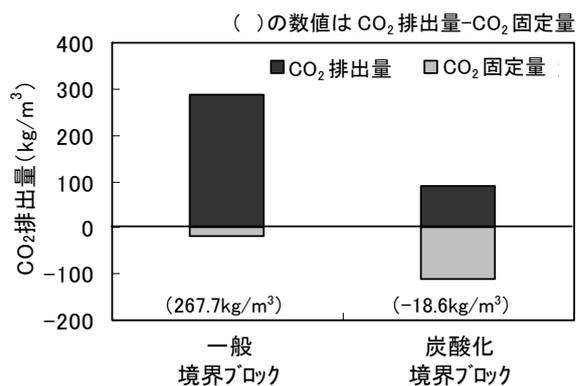


図-3 境界ブロック製造時のCO₂収支の評価結果

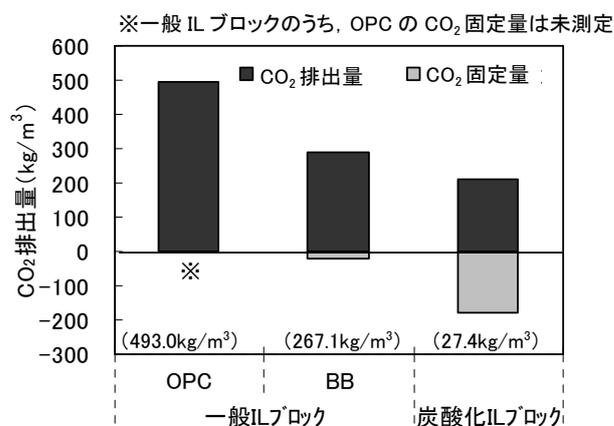


図-4 ILブロック製造時のCO₂収支の評価結果

表-3 JIS A 5371-2010に規定されている
コンクリート製品（舗装・境界ブロック類）の要求品質

対象	要求される品質
境界ブロック	圧縮強度 24N/mm ² 以上
インターロッキングブロック (普通ブロック*)	曲げ強度 3N/mm ² 以上 (主に歩道用) 5N/mm ² 以上 (主に車道用)

*透水性ブロックの場合、透水係数 1×10⁻⁴m/s 以上

る結果となった。

4. コンクリートおよびモルタルの品質評価

4.1 試験項目

境界ブロックおよびILブロックの要求品質を表-3に示す。本検討に用いたコンクリートおよびモルタルを境界ブロックやILブロックに用いる場合、これらの要求品質を満足する必要がある。次に、本検討における試験項目を表-4に示す。境界ブロックについては、圧縮強度、および粉末X線回折にて鉱物組成を測定した。ILブロックについては、特に車道用舗装に使用される場合を考えると、車輪によるすり減りを低減することが重要である。そこで、要求品質である曲げ強度以外に、すり減り抵抗性を評価した。評価方法は、JIS K 7204「プラスチック-摩耗輪による摩耗試験方法」に準拠し、ILブロック表面

に 1kg のおもりを載せた磨耗輪(品番 H22)を押し付け、回転速度 60rpm で 1,000 回転させたときの摩耗量(重量)を求めた。また、水銀圧入式ポロシメータにて、3nm~350 μ m の範囲の空隙径分布を測定した。

次に、透水係数および通水後の作用水の pH 測定を実施した。透水係数については、養生終了後に材齢 6 ヶ月まで自然環境に暴露した IL ブロックを ϕ 10cm \times 3cm の円盤状に切り出し、圧力をかけてイオン交換水を通水させ、1日に2回、通水量を計測することで、透水係数の経時変化を求めた。また、通水後 12 時間の段階で pH メーターにて、その後は定期的にリトマス試験紙にて pH を測定した。さらに、エフロッセンスの発生状況についても目視観察を行った。

4.2 境界ブロックとしての品質

(1) 圧縮強度

炭酸化境界ブロックにおける圧縮強度試験結果を図-5に示す。養生終了時は品質管理用の ϕ 10 \times 20cm の円柱供試体を試験に供した。また、養生終了後に自然環境に暴露し、材齢 6 ヶ月後の時点で炭酸化境界ブロックから ϕ 10 \times 20cm のコアを採取し、試験に供した。これによると、養生終了時点では 21N/mm² の圧縮強度が得られた。また、養生終了後に自然環境に暴露することで強度が増進され、材齢 6 ヶ月時点では、表-3 に示した境界ブロックに要求される圧縮強度(24N/mm²)を満足する結果となった。すなわち、排気ガスを利用して養生を行った場合にも、十分な圧縮強度を発揮し、排気ガスによる養生終了後の強度増進も見込めることが明らかになった。

(2) 鉱物組成

炭酸化境界ブロックを対象に、鉱物組成を測定した結果を図-6に示す。なお、分析に用いたサンプルは、表面から 20mm 深さまでのものを用いた。これによると、骨材と考えられる SiO₂ のピーク以外に、カルサイトとバテライトのピークが確認された。両者はいずれも CaCO₃ で表されるが、結晶構造が異なるものである。また、セメント水和物の主成分である Ca(OH)₂ のピークは確認されなかった。既往の研究では、 γ -C₂S を含むセメント硬化体を炭酸化させることによってバテライトが生成し、空隙を緻密化することが知られているが⁹⁾、排気ガスによる養生を行った本検討においても、同様の反応によってバテライトが生成したと考えられる。

4.3 インターロッキングブロックとしての品質

(1) 曲げ強度

IL ブロックにおける養生終了時の曲げ強度試験結果を図-7に示す。同図には、BB を用いた一般 IL ブロック、炭酸化 IL ブロック、ならびに炭酸化 IL ブロックと同一配合で、排気ガスを用いず、50 $^{\circ}$ C 気中養生を施したものの試験結果を併記した。これによると、一般 IL ブロ

表-4 試験項目

対象	評価項目	試験方法
境界ブロック (コンクリート)	圧縮強度	JIS A 1107 に準拠
	鉱物組成	粉末 X 線回折による
	曲げ強度	JIS A 5371
IL ブロック (モルタル)	すり減り 抵抗性	JIS K 7204 に準拠
	空隙径分布	水銀圧入式ポロシメータによる
	透水係数	アウトプット法による
	pH	pH メーターによる
	エフロッセンス	目視による

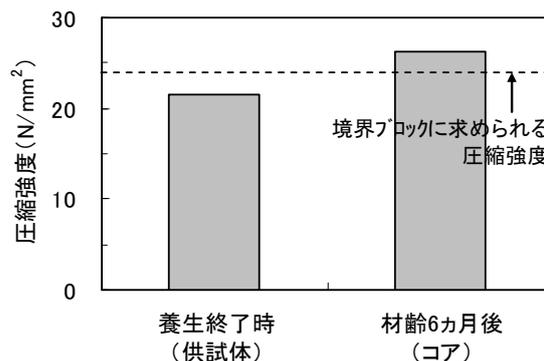


図-5 炭酸化境界ブロックの圧縮強度

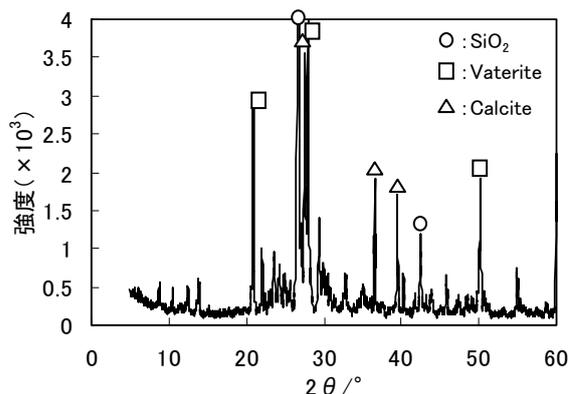


図-6 炭酸化境界ブロックの鉱物組成

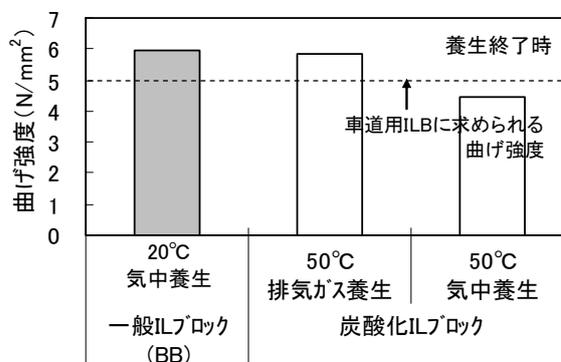


図-7 IL ブロックの曲げ強度

ック、および炭酸化 IL ブロックのうち排気ガスによる養生を行ったものについては、表-3 に示した車道用インターロッキングブロックに要求される曲げ強度(5N/mm²)を満足する結果となった。また、炭酸化 IL

ブロックと同一配合で気中養生を施したものについては、養生終了時点では5N/mm²を満たさなかった。

(2) すり減り抵抗性

ILブロックのすり減り試験結果を図-8に示す。同図には、BBを用いた一般ILブロック、炭酸化ILブロック、ならびに炭酸化ILブロックと同一配合で、排気ガスを用いず、50℃気中養生を施したものの試験結果を併記した。炭酸化ILブロックと同一配合で気中養生を施したものは、一般ILブロックに比べて摩耗しやすいものの、排気ガスによる養生を行うことで、一般ILブロックよりも約1.7倍高い耐磨耗性が得られる結果となった。なお、水路の補修等に用いられる耐磨耗性に優れたポリマーセメントモルタルの同試験における摩耗量が3~4g/1000cycle程度であり、炭酸化ILブロックは非常に高い耐磨耗性を有すると考えられる。

(3) 空隙率および空隙径分布の変化

炭酸化ILブロックの耐磨耗性向上のメカニズムを把握するために、空隙率を測定した。BBを用いた一般ILブロック、および炭酸化ILブロックを、表層から0~5mm、5~10mm、10~20mm、20~30mmにスライスして空隙率を測定した結果を図-9に示す。これによると、炭酸化ILブロックの方が総じて空隙率が小さい結果となった。この理由について、空隙径分布から考察を加える。BBを用いた一般ILブロック、および炭酸化ILブロックにおける表層から0~5mm、10~20mmの空隙径分布を図-10に示す。両者を比較すると、炭酸化ILブロックの方が一般ILブロックに比べて10μm以上の空隙が少ない。一方、炭酸化ILブロックは3~50nm程度の小さな空隙が多い結果となった。これは、排気ガスを用いた養生によって生成されたバテライトが大径の空隙部分に析出して、空隙を充填したためと考えられる。すなわち、排気ガス中のCO₂との炭酸化養生によって生成したバテライトが空隙を緻密化し、この効果で炭酸化ILブロックのすり減り抵抗性が向上したものと考えられる。

(4) 透水性

アウトプット法にて得られた、通水期間と透水係数の関係を図-11に示す。これによると、本検討に用いたILブロックは、いずれも透水性ブロックの要求品質(1×10⁻⁴m/s以上)を満足しなかった。次に、透水係数の経時変化に着目すると、いずれのILブロックも通水初期の段階ではほぼ同等の透水係数が得られているものの、BBを用いた一般ILブロックについては、時間の経過とともに透水係数が低下する結果となった。一般ILブロックは、未水とセメントや高炉スラグの反応による緻密化、あるいは水和物の主成分であるCa(OH)₂が溶脱し、溶脱したCa成分が再沈殿することなどが原因で、空隙詰まりを起こしたと考えられる。一方、炭酸化ILブロックでは空隙

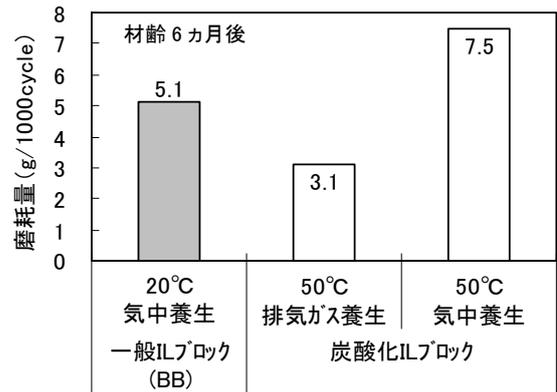


図-8 ILブロックのすり減り試験結果

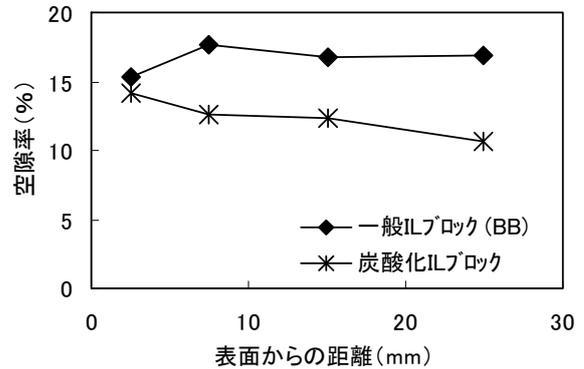


図-9 ILブロックにおける表面からの空隙率

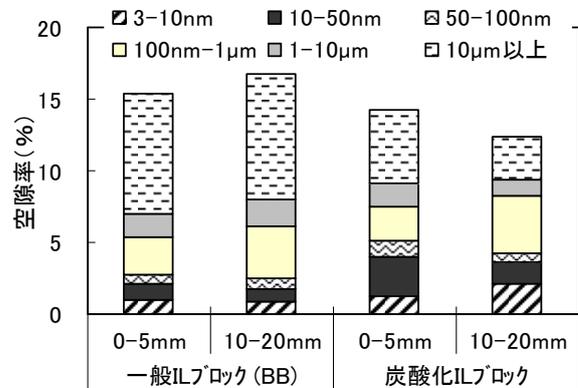


図-10 ILブロックにおける空隙径分布

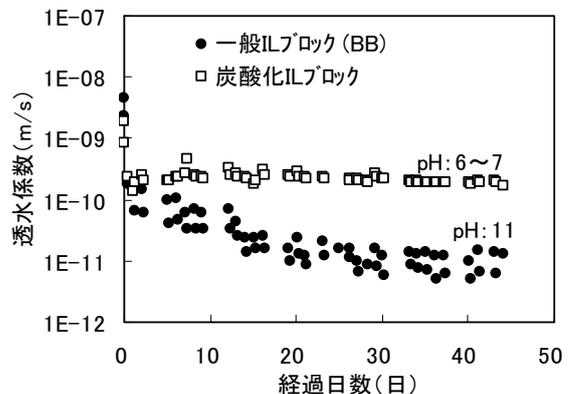


図-11 通水期間と透水係数の関係

詰まりに起因すると考えられる透水係数の低下は生じなかった。図-6に示したとおり、炭酸化ILブロックの主要な鉱物はCaCO₃である。CaCO₃はCa(OH)₂に比べて非常に溶解度が低いため、溶脱しにくくなったと考えられる。このことから、本検討で用いたモルタルを透水性ブロック向けに配合調整すれば、一般のILブロックに比べて長期にわたって透水性が維持できる透水性ブロックが製造できる可能性がある。

また、通水開始から12時間後における、通水後の作用水のpHをpHメーターにて測定したところ、一般ILブロック通水後の作用水のpHが11.0であったのに対し、炭酸化ILブロック通水後の作用水のpHは、すでに7.0と中性であった。本試験では40日以上通水を継続したが、定期的にpHをリトマス試験紙にて測定した結果、一般ILブロック通水後の作用水のpHは11程度のみであり、炭酸化ILブロック通水後の作用水のpHは6~7であった。本検討で用いた炭酸化ILブロックは低pHを長期にわたって維持できることを確認した。

(5) エフロレッセンス

本検討で製造した一般ILブロックおよび炭酸化ILブロックを、3ヵ月間自然環境に暴露したときの、エフロレッセンス発生割合を図-12に示す。製造したILブロックの数量のうち、目視にて少しでも白色の斑点が見られるものをすべてエフロレッセンスと判定し、調査数量における発生割合を算出した。一般ILブロックは調査数量27個のうち13個にエフロレッセンスが発生したのに対し、炭酸化ILブロックは調査数量79個のうち3個しか発生しなかった。このように、炭酸化ILブロックは、一般ILブロックに比べてエフロレッセンスの発生が大幅に抑制される結果となった。エフロレッセンスは主に、コンクリートから溶脱したCa(OH)₂が大気中のCO₂と反応してCaCO₃になることが原因と考えられており、主要な鉱物がCaCO₃である炭酸化ILブロックは、エフロレッセンスが発生しにくかったと考えられる。ILブロックは意匠の観点から着色されることが多く、エフロレッセンスは美観を損ねるため、問題になる事例が多い。炭酸化ILブロックはエフロレッセンスが抑制できることから、美観に優れた材料と考えられる。

5. まとめ

γ-C₂Sならびに石炭灰をセメントの一部に置換し、セメント使用量を低減したコンクリートに対して、火力発電所の排気ガスを用いて養生を行った。このコンクリートにおけるCO₂固定量を評価した結果、排気ガスに含まれるCO₂をコンクリートに大量に固定できることを明らかにした。

また、材料起因のCO₂排出量を試算したうえで、コン

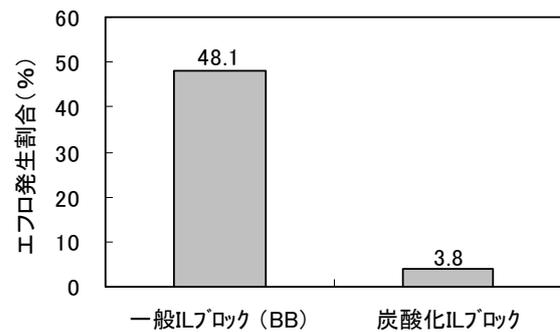


図-12 エフロレッセンスの発生割合

クリート製造に関するCO₂収支を評価した。その結果、結合材の構成割合を考慮し、排気ガスを用いた養生を行うことで、材料起因のCO₂排出量をマイナスにすることも可能となることが分かった。

さらに、このコンクリートの各種品質を評価した。その結果、本検討に用いたコンクリートやモルタルは、境界ブロック、インターロッキングブロックとしての要求品質を満足できることを確認した。また、耐摩耗性が向上し、かつ通水による空隙詰まりが起りにくく、低pHとなること、エフロレッセンスの発生抑制効果が期待できることがわかった。

参考文献

- 1) 環境省：平成22年度版環境白書
- 2) (社)日本コンクリート工学協会：コンクリートセクターにおける地球温暖化物質・廃棄物の最小化に関する研究委員会報告書，2010
- 3) 渡邊賢三，横関康祐，坂井悦郎，大門正機：γ-2CaO・SiO₂を用いたセメント系材料の炭酸化養生による高耐久化，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.735-741，2004
- 4) 取違剛，横関康祐，盛岡実，山本賢司：コンクリート構造物への強制炭酸化技術の適用によるCO₂排出削減，コンクリート工学，Vol.48，No.9，pp.39-42，2010
- 5) 吉岡一郎，小畑大作，南條英夫：CO₂排出量を実質ゼロ以下にできる環境配慮型コンクリートの開発，電力土木，No.356，pp.30-34，2011
- 6) 尾口佳丈，取違剛，渡邊賢三，横関康祐，坂田昇：各種炭酸化養生におけるモルタルの諸物性，土木学会第62回年次学術講演概要集，pp.1107-1108，2007
- 7) 土木学会：コンクリート構造物の環境性能照査指針（試案），コンクリートライブラリー125，2005
- 8) 山本賢司，森岡実，横関康祐，取違剛：γ-2CaO・SiO₂の製造におけるエコロジカル評価，第63回セメント技術大会講演概要集，pp.6-7，2009
- 9) 斎藤豪，坂井悦郎，渡邊賢三，盛岡実，大即信明：γ-2CaO・SiO₂含有ケイ酸カルシウム水和物固体の炭酸化反応とバテライトの生成機構，Journal of the Society of Inorganic Materials，pp.284-292，2008