

## 模擬排気ガス中に含まれる SO<sub>2</sub> がモルタル硬化体の炭酸化反応および力学特性に及ぼす影響

鹿島建設(株) 正会員 ○菅谷那津子 関 健吾 取違 剛 向 俊成 田口翔也

### 1. はじめに

カーボンリサイクルの観点から、コンクリートの炭酸化に注目が集まっている。通常、大気環境下でもコンクリートの炭酸化は生じるが、大気中の CO<sub>2</sub> 濃度が 300~400ppm 程度と僅かであることから、その進行速度は緩やかである。今後、コンクリートにおけるカーボンリサイクルを推進していくためには、燃焼排ガス中の CO<sub>2</sub> や分離回収した CO<sub>2</sub> など、高濃度 CO<sub>2</sub> の利用が望まれる。ここで、分離回収された CO<sub>2</sub> は純度が高く不純物も少ないことが想定されるが、燃焼排ガスはその来歴により、例えば SO<sub>x</sub> などの微量成分を含むことも想定される。そこで本研究では、CO<sub>2</sub> を含む燃焼排ガスを模擬したガスを用いて、排ガス中の SO<sub>2</sub> がモルタルの炭酸化反応や力学特性に及ぼす影響を評価した。

### 2. 実験概要

実験ケースを表-1 に示す。CO<sub>2</sub> 濃度は 20vol% で一定とし、SO<sub>x</sub> を含有する燃焼ガスを想定して SO<sub>2</sub> を 50, 100, 200 または 300ppm となるよう予め混合した模擬排ガスを用いた。この模擬排ガスを促進中性化槽内に 2L/min にて供給し、炭酸化養生を行った。

モルタルの使用材料および配合を表-2 および表-3 にそれぞれ示す。炭酸化への影響を評価するにあたり、骨材中に含まれる CaCO<sub>3</sub> の影響を低減するため、CaCO<sub>3</sub> の含まれない砂岩砕砂を細骨材に用いた。練混ぜは 10L モルタルミキサを用い、φ50mm×h100mm の供試体を採取した。打設後は、材齢 1 日で脱型し、その後、表-1 に示した模擬排ガス条件下にて炭酸化養生を行った。

試験項目を表-4 に示す。まず、検知管を用いて促進中性化槽内の SO<sub>2</sub> 濃度を測定した。次に、供試体の炭酸化した表層 5mm 部分から試料を採取し、蛍光 X 線分析、示差熱重量分析、粉末 X 線回折および空隙率の測定を行った。蛍光 X 線分析は BrukerAXS 製 M4 TORNADO を用いた。示差熱重量分析はリガク製 ThermoplusEVO2 を用い、N<sub>2</sub> ガスをフローした環境下で 20°C/分にて 1000°C まで昇温することで Ca(OH)<sub>2</sub> および CaCO<sub>3</sub> を定量した。本研究では 405~515°C 間の重量変化を Ca(OH)<sub>2</sub>、600~800°C 間の重量変化を CaCO<sub>3</sub> の熱分解によるものとした。粉末 X 線回折は PANalytical 製 Xpert Pro MPD を用いた。空隙率は水銀圧入法(島津製オートポア MIC-9520)により測定した。また、材齢 7 日にて圧縮強度試験を行った。

表-1 実験ケース

Case	温湿度	模擬排ガスの設定濃度		
		CO <sub>2</sub> (vol%)	SO <sub>2</sub> (ppm)	N <sub>2</sub> (vol%)
1	50°C, 40%RH	20	—	全体で 100vol% となるよう混合
2			50	
3			100	
4			200	
5			300	

表-2 モルタルの使用材料

項目	記号	摘要
水	W	水道水, 密度 1.00g/cm <sup>3</sup>
セメント	OPC	普通ポルトランドセメント, 密度 3.16g/cm <sup>3</sup>
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末, 密度 2.92g/cm <sup>3</sup>
	γ	タカルウムシリケート γ 相, 密度 2.95g/cm <sup>3</sup>
細骨材	S	砕砂 (最大径 5mm), 密度 2.64g/cm <sup>3</sup>
混和剤	Ad	AE 減水剤, リグニンスルホン酸化合物とポリオールの複合体

表-3 モルタルの配合

W/P (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					
	W	OPC	BFS	γ	S	Ad
50.0	243	146	194	146	1446	1.22

W/P : 水粉体重量比, P=OPC+BFS+γ

表-4 試験項目

項目	材齢・摘要
SO <sub>2</sub> 濃度	検知管で測定 (材齢 7 日まで, 1 回/日)
蛍光 X 線分析	供試体の炭酸化した表層 5mm 部分から 試料採取して測定 (材齢 7 日)
示差熱重量分析	
粉末 X 線回折	
空隙率	
圧縮強度	JIS A 1108 (材齢 7 日)

キーワード 環境配慮型コンクリート, CO<sub>2</sub> 吸収コンクリート, カーボンリサイクル, 炭酸化, 排気ガス, SO<sub>x</sub>

連絡先 〒182-0036 東京都調布市飛田給 2-19-1 鹿島建設(株) 技術研究所 TEL. 042-485-1111

### 3. 実験結果および考察

模擬排ガスの設定濃度と、試験期間の促進中性化槽内における  $\text{SO}_2$  濃度の平均を図-1 に示す。図より、槽内の  $\text{SO}_2$  濃度は設定値と比較して 0.1~0.4 程度と大きく低下していた。そこで、炭酸化した表層 5mm 部分から試料を採取し、蛍光 X 線分析により S 元素量を測定した。結果を図-2 に示す。同図は、 $\text{SO}_2$  を含まない Case1 の測定結果に対する、各 Case の結果を比にしたものである。図より、模擬排ガス中の  $\text{SO}_2$  濃度が高くなると、モルタルの表層 5mm における S 元素量も大きくなる傾向が認められた。図-1 および図-2 より、模擬排ガスに含まれる  $\text{SO}_2$  は、モルタル供試体の表層に何らかの形で吸着あるいは固定されたものと推察される。

次に、示差熱重量分析にて得られた  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および  $\text{CaCO}_3$  量を図-3 に、空隙率の測定結果を図-4 にそれぞれ示す。図-3 より、 $\text{SO}_2$  濃度によらず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量はほぼ同等であった。また、0ppm と比較すると多少低い結果であるものの、 $\text{SO}_2$  濃度によらず  $\text{CaCO}_3$  量もほぼ同等であった。既往の研究では<sup>1)</sup>、数 ppm の  $\text{SO}_2$  の場合、数年から数十年単位の期間で細孔溶液に溶解し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  が生成されたのちに Ca と反応して最終的には  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が生成するものとされている。また、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{CaCO}_3$  の接触でも、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が生成する<sup>2)</sup>ことが報告されている。本研究でも、模擬排ガス中の  $\text{SO}_2$  によって  $\text{CaCO}_3$  が影響を受けた可能性があるものの、空隙率の測定結果(図-4)は  $\text{SO}_2$  濃度によらずほぼ一定であった。さらに、別途実施した粉末 X 線回折でも、 $\text{CaSO}_4$  などの硫酸イオンを含む鉱物は確認されなかった。本研究では比較的高濃度の  $\text{SO}_2$  を用いたが、養生に要する期間は短期であったため、鉱物組成や空隙率に変化を及ぼすような現象は生じなかったものと考えられる。最後に、圧縮強度試験結果を図-5 に示す。図より、 $\text{SO}_2$  濃度によらず、圧縮強度は 21.4~24.2N/mm<sup>2</sup> とほぼ同等であり、強度低下等は確認されなかった。

以上の結果を総合すると、本研究の範囲内では、模擬排ガス中に存在する  $\text{SO}_2$  は、何らかの形態でモルタル表層部に取り込まれるものの、鉱物組成や空隙率に及ぼす影響は限定的であり、結果として圧縮強度にも悪影響を及ぼすことはなかったものと考えられる。

### 4. まとめ

将来、様々な  $\text{CO}_2$  源でのカーボンリサイクルが推進されることを想定し、 $\text{SO}_2$  を含む燃焼排ガスを模擬して強制炭酸化を行い、炭酸化反応や力学特性に及ぼす影響を評価した。その結果、本研究の範囲では、 $\text{SO}_2$  がこれらに及ぼす影響は限定的であることが分かった。

(この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP16002) の結果得られたものです)

### 参考文献

- 1) 植木ほか; コンクリートの中性化反応における二酸化硫黄の影響の解析, コンクリート工学論文集, Vol.26, No.1, pp.927-932, 2004.
- 2) 安江ほか; 硫酸と炭酸カルシウムの発熱反応により生成した半水セッコスラリーから直接セッコ硬化体の試製, Gypsum & Lime, No.209, pp.37-43, 1987.

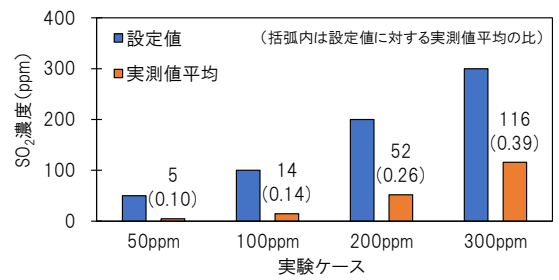


図-1 槽内の  $\text{SO}_2$  濃度

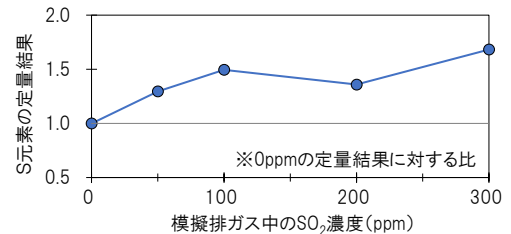


図-2 供試体表層 5mm の S 元素量 (材齢 7 日)

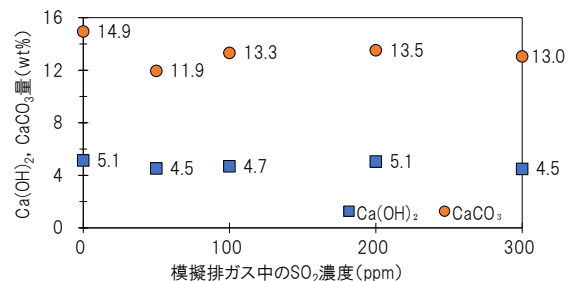


図-3  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  および  $\text{CaCO}_3$  量 (材齢 7 日)

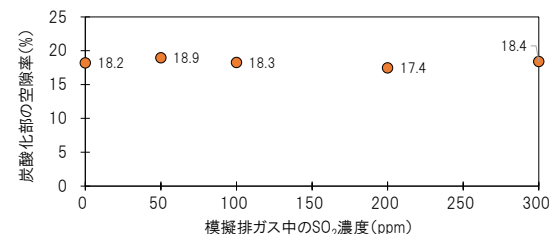


図-4 空隙率の比較 (材齢 7 日)

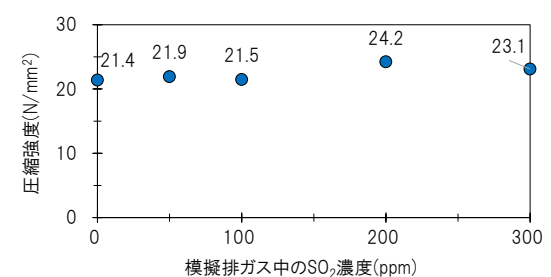


図-5 圧縮強度試験結果 (材齢 7 日)