

深層混合処理工製造スラリーへの CO₂ 固定実験

東洋建設 (株) 正会員 ○福田 慶吾
 東洋建設 (株) 正会員 角田 紘子
 東洋建設 (株) 正会員 山崎 智弘

1. はじめに

本研究ではカーボンニュートラルに寄与すべく、深層混合処理工の施工時に船舶から排出する CO₂ の一部相当量を、製造するセメントスラリー (以下、スラリー) 内に混気し、改良地盤に固定することを目的とした。本実験では、深層混合処理船 (以下、CDM 船) の攪拌部模型を製作し、施工時に実施可能な CO₂ の曝気条件とその固定量について考察した。

2. 方法

アクリル製の模型容器 (内径 360mm, 高さ 230mm) の底面に面状のエアストーン (ASQ-100, ㈱マリンテック製) を配置 (図-1 参照) し、エアストーンの直上には攪拌羽根 (長さ 65mm, 高さ 28mm, 6枚) を配置した。表-1 に示す配合のスラリー

図-1 容器及び CO₂ 供給部詳細表-1 改良地盤 1m³ 当りスラリー配合

W/C=0.6	海水	高炉セメント B 種	混和剤	合計
重量(kg)	59.5	100.0	0.5	160.0
密度(kg/L)	1.03	3.04	1.07	
体積(L)	57.77	32.89	0.47	91.13

表-2 実験条件

対象容器	模型容器	ポリ容器		
容量 (L)	22.7	0.1		
混合時間	30 分	6 時間		
攪拌速度 (rpm)	20	適宜		
CO ₂ 供給量 (L/min)	0.2	0.2		
繰り返し回数	2	1	2	1
養生方法	密封	水中	気中	封入

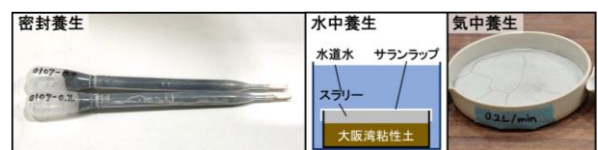


図 2 スラリーの各養生方法

表-3 粘性土の物性値

含水比 ω	80.0 %	
強熱減量 L_i	9.8 %	
土粒子密度 ρ_s	2.657 g/cm ³	
粒度組成	砂分	3.0 %
	シルト分	25.7 %
	粘土分	71.3 %
コンシステンシー	液性限界 ω_L	110.3 %
	塑性限界 ω_p	32.2 %
	塑性指数 I_p	78.1

を 22.7L (容積の 8 割程度) 入れた。99.9%以上の CO₂ を用い、小型流量センサ (FSM3-L020U2AD1A1T-A, CKD(株)製) 及び圧力計 (GC04-174, 長野計器(株)製) を用いて流量 0.2L/min にて曝気した。CO₂ の供給と同時に CDM 船のアジテーターでの攪拌速度及び平均攪拌時間を模した条件で混合した (表-2 参照)。

供試体は、攪拌終了直後にスポイトに吸い取り密封養生したもの、厚さ 10mm の粘性土上に厚さ 5mm のスラリーを載せてラップで覆い水中養生したもの、蒸発皿にスラリーを厚さ 5mm に入れてドラフトチャンバー内で気中養生したものの 3 つとした (図-2 参照)。ここで使用した粘性土の粒度・物性を表-3 に示す。さらに比較のため小型のポリ容器 (容量 100mL) 内に 50mL のスラリーと、球状のエアストーン (AQ-97, ㈱マルカン製) を入れ、上記と同条件にて CO₂ を吐出しつつエアストーンを表面に固定物が付着しないように適宜動かしながら 6 時間曝気した (図-1 参照)。その後、厚手のビニル袋に封入して養生した供試体も作成した。これらの供試体の養生期間は一週間とした。すなわち密封養生では攪拌時以外の CO₂ 供給が無い条件であり、水中養生では改良前を模した粘性土からの CO₂ 供給を許容する条件となる。気中養生及び長時間曝気した供試体は CO₂ の最大固定量を見積もる条件となる。

キーワード カーボンニュートラル, 深層混合処理工, CO₂ 固定, 模型実験, TG-DTA 分析

連絡先 〒663-8142 兵庫県西宮市鳴尾浜一丁目 25 番 1 号 TEL 0798-43-5903

養生後、各供試体の一部を細かく粉砕し、TG-DTA 分析により CO_2 の固定量を評価した。分析結果から炭酸カルシウムが昇華する $600\sim 750^\circ\text{C}$ の範囲で生じた変曲点を読み取り、同範囲での質量減少割合から炭酸塩としてスラリー中に固定された CO_2 量を評価した。

3. 結果

TG-DTA 分析結果より、スラリーに固定された CO_2 の含有率を図-3 に示す。仮に改良地盤 1m^3 当たりを表-1 に示すセメント 100kg を配合したスラリーを混合する場合の改良地盤 1m^3 当たりの CO_2 固定量を図-3 の右軸に示す。密封養生ケースの CO_2 固定量は $1.12\sim 1.60\text{ kg/m}^3$ であり、水中養生ケースでは 1.92 kg/m^3 であった。また気中養生ケースでは $3.04\sim 4.48\text{ kg/m}^3$ であり、封入養生ケースでは 4.96 kg/m^3 であった。

4. 考察

本実験での、スラリーへの CO_2 最大固定量は 6 時間曝気した封入養生ケースであり、30 分間曝気した密封養生ケースでの固定量はその $1/5\sim 1/3$ 程度であった。この理由は、混合時間の影響が挙げられる。文献¹⁾によると、水和反応は、セメントと水での練り混ぜ直後から極めて短時間で急激に進行するため Ca^{2+} の溶出が顕著となり、一定時間経過し十分なアルカリ度に達すると反応速度が極端に低下し、その後、反応速度が再び上昇し硬化が進むとある。30 分間の攪拌時間での固定量は初期の Ca^{2+} の溶出に伴う CO_2 の固定分であり、 Ca^{2+} の溶出量を上回る CO_2 を供給しても CaCO_3 は生成せず、この段階で密封するとそれ以降に CO_2 供給が無いため CO_2 の固定量の増加は望めない。

粘性土上に配置した水中養生ケースの CO_2 固定量が密封養生ケースより増加した要因は、粘性土中の有機分に含まれる炭酸成分や間隙水中に溶解していた CO_2 をスラリー内に取り込んだことが考えられる。すなわち、粘性土地盤中にスラリーを注入して攪拌することで、地盤中の CO_2 も改良地盤内に固定することとなる。海底地盤内の有機分由来の炭酸成分はそもそも移動不可能な状態で固定されているとの議論はあるものの、より確実に固定できることとして加算して評価できる可能性がある。

一方、気中養生ケースの CO_2 固定量が大きい理由は、養生時に大気中の CO_2 と時間をかけて反応して CaCO_3 を生成したためである。これは上記の十分なアルカリ度に達した後に再び反応速度が上昇した際に生じた炭酸塩が初期分に加算されたためと推察される。文献²⁾では、コンクリートの養生時に CO_2 が 10%程度含まれる排気ガスを常時循環させることで、同期間を気中で養生した供試体よりも 5 倍以上の CO_2 が固定されたとの報告もある。このことから、スラリーが養生時に周囲の CO_2 を吸収していたと考えられる。

スラリーに対する CO_2 固定量を気中養生ケースと同等とするためには、CDM 船内での CO_2 の供給と攪拌時間を 6 時間以上とする必要がある。しかし、これは施工設備や歩掛上、また施工面や品質面で現実的なものではない。

5. まとめ

スラリー内に固定できる CO_2 の最大固定量はセメント添加量 100kg/m^3 にて改良した地盤の場合、およそ $5\text{kg-CO}_2/\text{m}^3$ と推定できた。しかし、そのために必要な CO_2 の供給と固定には 6 時間以上の反応時間が必要であることが確認された。CDM 船内での現実的なセメントと水の混合・攪拌時間では上記最大固定量の $1/5\sim 1/3$ 程度の固定量に留まる可能性が示唆された。一方で、原地盤内に含まれる炭酸イオンも改良地盤内に固定する可能性も確認でき、これらを含め概ね $2\text{kg-CO}_2/\text{m}^3$ が固定できるものと推定できた。

参考文献

- 1) 近藤ら：セメントの水和と硬化，コンクリート工学ジャーナル，p.24～34，1976
- 2) 取違ら：炭酸化養生を行ったコンクリートの CO_2 収支ならびに品質評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，2012

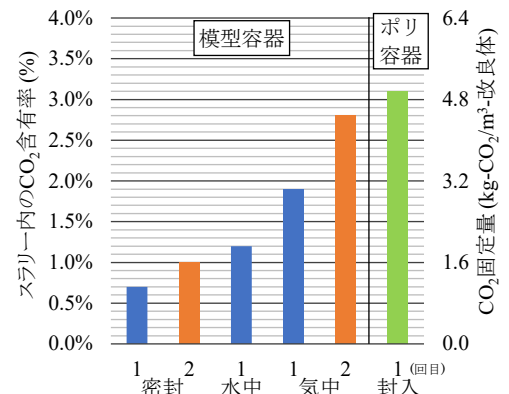


図-3 各ケースの CO_2 固定量