

地球の温暖化防止と鉱物質廃棄物処理に貢献するジオポリマ - 技術

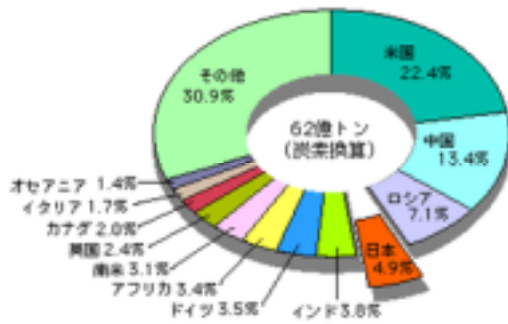
山口大学工学部教授 池田 攻

1. はじめに

21世紀は「環境の時代」とも言われ、廃棄物処理の問題のほか、人口の爆発的増加に伴い飲料水が不足し、更に大気中の二酸化炭素濃度が急増し地球の温暖化に拍車がかかると予想されている。飲料水が不足すると人口が減少し、結果として二酸化炭素の排出も減ると楽観視することもできるが、現実問題として、二酸化炭素の排出は着実に増え続けており、COP3の目標値である二酸化炭素の排出6%の削減はかなり困難である。因みに、全世界の二酸化炭素発生量は統計年度にもよるが、現時点では、およそ230億トン-CO₂(63億トン-C)と考えてよい。

している。電力においては原子力発電、製鉄においては原子力製鉄が唱えられて久しいが、頼みの原子力も廃棄物や炉の後処理問題で行き詰まっている。しかし、セメント生産に関しては最近、朗報が見え始めた。

図8 世界の二酸化炭素排出量(1994年)



出典:「環境白書 平成9年版 総説」(環境庁)

図 1. 人口で正規化した二酸化炭素発生量の国別順位と排出割合 (1994年) 大阪市 HP より。

民生・運輸部門で二酸化炭素の排出が増加しているとは言え、基本的には産業部門で排出する割合が多く、図2に見るように、いわゆるソ・スとシンクのバランスが崩れ、空気中の二酸化炭素濃度は急ピッチで増加

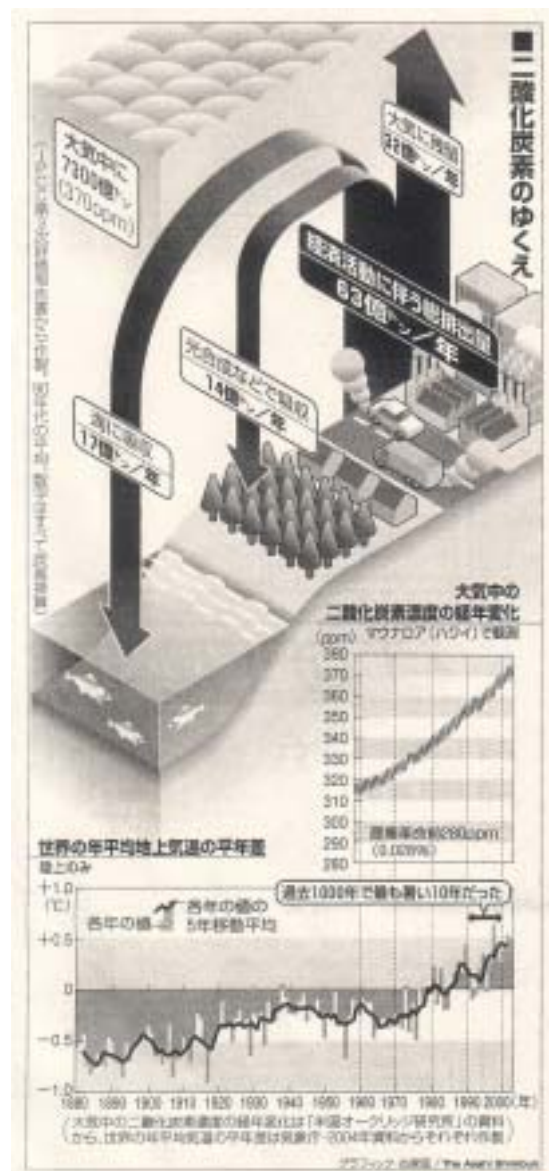


図 2. 二酸化炭素のソ・スとシンクおよび空気中濃度の増加割合と大気温暖化、朝日新聞より。

2. セメントとジオポリマーの違い

解り易く言えば、共に無機質のバインダー(糊)である。その違いを述べると、セメントはカルシウム系バインダー、ジオポリマーはアルミニウム系バインダーである。しかし、**図 3** に示すように、多少オーバーラップする部分があり、これはアルカリ刺激セメントと呼ばれる。

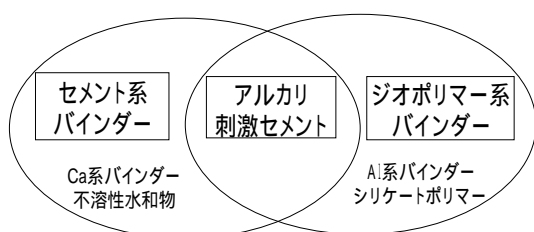


図 3. セメントとジオポリマー - の違い

セメントには色々な種類があるが、現在大規模に工業生産されているセメントは正式にはポルトランドセメントと呼ばれ、1824年の Josef Aspdin¹⁾の特許にその端を発し、漸次改良されながら 180 年間も生産が続いている。セメント生産による全世界の二酸化炭素発生率は全体の 7%で占有率はそれほど大きくないが、絶対量は 16 億トン-CO₂(4.4 億トン-C)膨大である。1 トンのセメントクリンカーを焼成するのに 1 トンの二酸化炭素が発生し、現段階では回収されることなく大気中に放出され、製鉄および電力と並んで温暖化への寄与が懸念されている。その最大の原因は二酸化炭素の化石とも言ふべき石灰石(CaCO₃)を大量に使用することにあり、更に 1500 前後の超高温で焼成するため、化石燃料を大量に使用することにある。

一方、ジオポリマーの場合は、石灰石に依存しない生産方法であり、原料の水ガラスを生産する場合にソーダ灰(Na₂CO₃)が必要で、天然物と人工物があるが、その使用量

は少なく、珪砂と共に 1250 程の比較的マイルドな温度で熔融されるから、燃料から発生する二酸化炭素も比較的少ない。またフィラーと呼ばれるカオリン粉末を活性化するため 750 前後で仮焼する必要があるが、やはり温度が低いから、この段階でも二酸化炭素の発生が少ない。総合すると、ジオポリマーはセメントに比べて 80-85%も二酸化炭素の発生量が少ないと言われている。

3. 固化機構について

ポルトランドセメントはクリンカー鉱物と呼ばれる 4 種類の鉱物から成り立つ。それらは、独特の略号で表され、C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF と呼ばれる。ここにおいて、C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃である。C₃S と C₂S は水と接すると粒子表面に C-S-H(H=H₂O)と呼ばれるゲル状の含水鉱物の集合体を生成する。その際、C₃S と C₂S 粒子は全部溶解することはなく、その表面に近い部分のみ水と反応し反応縁を形成する。この反応縁の外側にゲル状の C-S-H 鉱物が形成される。超微細ではあるが、その生成機構は鍾乳洞の鍾乳石と同じで、中心に孔がスのように通っており、この孔を通じてライムやシリカ等の養分が供給され先端で成長するため、粒子表面に多数の突起がイガグリのよう形成され、**図 4** に示すようにマジックファスナーのように粒子同士で絡み合い集合体となる。C-S-H の C/S 比は平均的に 1.3 であるが、生成条件により 0.5 から 1.7 近くまで変化する。²⁾ C-S-H の形成に寄与しない石灰分は水に溶解し、粒子から離れた場所に平板状のポルトランド石、すなわち消石灰、Ca(OH)₂として沈殿する。C₃A は溶解度が高く反応性に富むので完全に溶解して粒子自身は残らず、注水した直後に急に固まり練り混ぜが困難になる悪い現象を誘発する。これを防ぐため

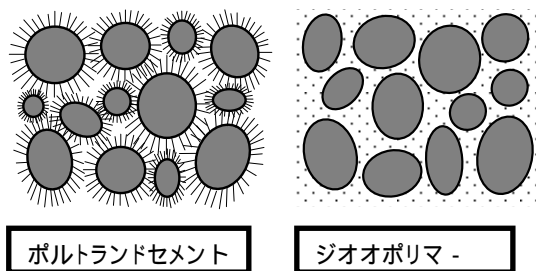


図4.ポルトランドセメント固化体とジオポリマ
- 固化体の微細組織の違いを示す模式図

に、セメントに数%のセッコウを添加する。その結果、エトリンサイト等の不溶性の硫酸複塩が先ず生成する。その後、 C_4AH_19 や C_2AH_8 等のアルミン酸カルシウム水和物が沈殿する。 C_4AF はすぐに溶解せず、かなり遅くなってから水と反応し、ゲル状の鉱物を生成するが、含有量が少なく無視できる。以上のように、水和作用により加えた水が結晶水として吸収されるため粉状のセメントが凝集し固まる。その際、図4に示すように、主としてC-S-Hの働きにより強固な固化体になる。ジオポリマーの場合は、この変の事情がかなり違っており、フィラーと呼ばれる粉末を無機質の不定形ゲルで固めた構造になる。図5に示すように、フィラーと呼ばれる粉末から溶出した金属は水ガラス成分を含む水と接すると、珪酸錯体を架橋しポリマー化する。この反応は天然現象でも多く見られ、例えば埋立地の真砂土が固化したり、窓ガラスに付着した砂塵がなかなか取れないのも同じ理屈である。地殻中の堆積岩の生成機構はまさにジオポリマー反応で、ジオポリマーの術語もこれに由来する。セメントの場合は水の吸収、ジオポリマーの場合は水の蒸発であるから、原理上、両者は区別される。従って、ジオポリマー-の場合は、先ず、クリンカーを焼成する段階が不要である。その代わりに、フィラーと呼ばれる粉末が必要である。クリンカー鉱物から主としてカルシウムが

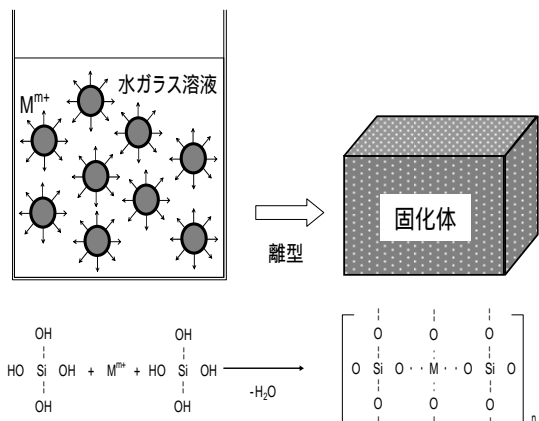


図5.フィラー-からの金属の溶出と固化および
金属の架橋による珪酸錯体の縮重合

溶出するのと似ているが、ジオポリマーの場合は、主としてアルミニウムが溶出する。カオリンという粘土鉱物を仮焼して得られる脱水カオリン、すなわちメタカオリンはこの溶出が顕著な鉱物である。このように溶出が比較的高いフィラーを活性フィラーと呼ぶ。反面、石英や赤鉄鉱等は溶出が殆ど無く、このような粉末を不活性フィラーと呼ぶ。4)

ジオポリマーは珪酸錯体の源として一般に水ガラスが必要である。水ガラスの素はアルカリ珪酸塩のガラスで破片状であるためカレットと呼ばれる。ナトリウム系とカリ系があるが、ナトリウム系が安価であり、基礎化成品として大量に生産されている。カレットを水に溶かすと、いわゆる水ガラスとなる。Joseph Davidovitsによれば、5)カリ系のほうが高強度であるが、価格の関係でナトリウム系水ガラスを用いる研究が多く行われている。しかし、両者の間で基本原理は同じである。水ガラスは適当に水で希釈して用いる。これはセメント固化に用いる水に相当するが、その水はモノマーと呼ばれる珪酸錯体を含む点が異なっている。従って、これから先はセメントの世界

と言うよりもポリマーの世界で、無機質のプラスチックの世界である。

4. ジオポリマーの構造化学

図 4 に示したように、フィラーと呼ばれる粉末が珪酸ポリマーのバインダーで糊付されているのがジオポリマー固化体の姿である。しからば、そのバインダーの本質はどのような構造を持っているのであろうか。ジオポリマーバインダーは非晶質のゲルであり、X線が使えないので、固体NMR等を用いて ^{29}Si 等のスペクトルを観測し内部構造を推定する。それによれば、図 6 に示すように、⁹⁾ バインダーゲルは珪酸錯体 $[\text{SiO}_4]$ が 6 員環を形成していると考えられている。この 6 員環が 6 個集まり、ソーダライトのような構造もしくはゼオライトのような構造になっていると推定されている。両鉱物ともケージやチャンネルと呼ばれる 3 次元の隙間があり、サイズの大きい K や H_2O 分子がその中に收容される。Na はサイズが少し小さく、そのため 4 員環のほうが有利であると考えられている。以上のように、ゲルの構造は定性的であるが漸次解明されつつある。

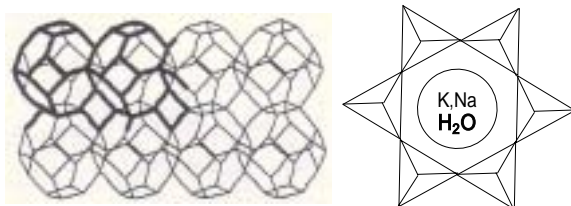


図 6. ポリマー化珪酸ゲルの構造

図 7 に示すように、¹⁰⁾ 当研究室で行った研究では、珪酸ゲル中のナトリウム量は溶液の pH が増加するにつれて増加する。ここで興味深いのは、シリカ分 (SiO_2) とアルミナ分 (Al_2O_3) が鏡に映したように逆挙動することである。最近カリについても行ったが、ほ

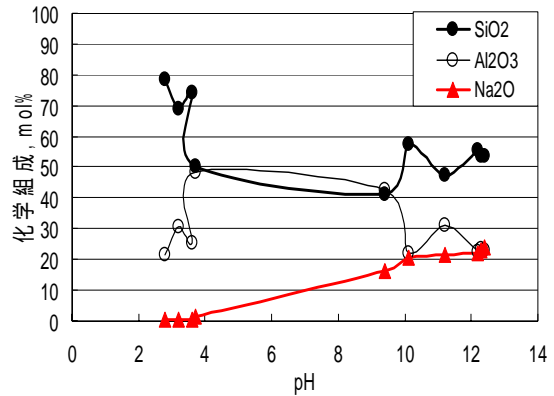


図 7. 珪酸ゲル中のシリカ、アルミナ、ソ - ダ分の挙動

ぼ同様の結果が得られている。

5. おわりに

先に、フィラーは活性フィラーと不活性フィラーがあることを述べた。活性フィラーの代表であるメタカオリンはカオリンを仮焼して得られる。カオリン資源は偏在しており、主な産出国は米国、ポルトガル、ニュージーランドである。日本における産出量は少ない。ポルトガルでは、建築物の修復にジオポリマーを使う試みがあり、石材との相性がよく、かつ色彩が似ているため修復箇所が目立たず、いわゆるパッチワークに見えない利点があると言われている。ジオポリマーはポルトランドセメントに比べて耐火性が高く、その意匠性と不燃性を利用して既にフィンランドでは船舶の内装に使われている。最近の話題として中国のボタ山が注目されている。ボタとは石炭の採掘に伴って出てくる炭層周囲の堆積岩である。炭層は一般に薄いので、石炭を採掘する際に周囲の岩石も一緒に採掘するため、最終的に選別されて捨てられるのがボタである。日本の場合は雲母質でイライトやセリサイトと呼ばれるカリを含む鉱物を多く含むが、中国の場合はカオリン質で、ボタ山が 1500 座もあり、炭層の周囲にはカオリン層が無尽蔵にあると言われている。ポル

ポルトランドセメントの生産は世界的に縮小傾向にあるが、中国だけは増産傾向にあり、二酸化炭素排出抑制の立場から、このボタ山の利用が計画されている。

カオリン資源を持たない国においては、代替品として同じく活性フィラーである石炭灰(フライアッシュ)の利用が計画され研究されている。図8に見るように、日本と国情が似ているスペインにおいては、ポルトランドセメントと同様に骨材を入れてコンクリートとなし鉄道の枕木が試作され、耐久性を評価するため暴露試験を行っている段階にある。ジオポリマーはポルトランドセメントに比べて耐酸性が高く、海洋構築物や下水管に向いている。図9に見るように、豪州ではすでに試作品が作られている。



図8. ジオポリマーコンクリートによる枕木の試作品



図9. ジオポリマーコンクリートによる下水管の試作品

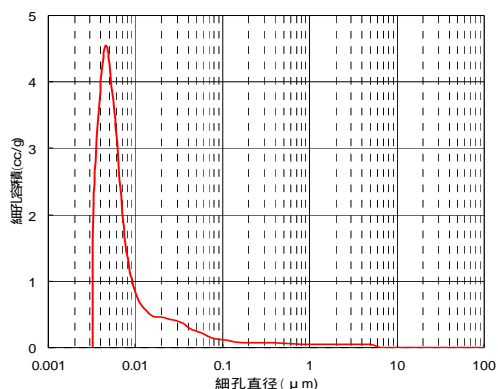


図10. ナノ細孔を有する特殊配合ジオポリマーの細孔径分布

図10に見るように当研究室で行った結果では、ある種の配合でナノ細孔に富むものがあり、10nmを切るような細孔は湿度調整作用があるため、調湿材として建築用内装材の大型パネルを開発中である。室内湿度を低減し、エアコン電力を節約することにより、火力発電に伴う二酸化炭素の排出を抑制する効果が期待できる。

以上のように、カオリンの代替物として石炭灰が使える。不活性フィラーを使うことも可能であるから、下水処理焼却灰や溶融物のスラグ、ボーキサイト精錬で生ずる赤泥等の産業廃棄物も利用できる。都市ゴミの場合は鉛等の有害金属を含むので問題があるが、ジオポリマーの場合は原理的に架橋金属として取り込まれるため溶出の危険性が少ない。このような研究は既になされており、砒素以外に適用できるとされている。原子力廃棄物を固化した例もある。従って、都市ゴミを固化して利用することは別問題としても、ある程度固化して安全管理することはあり得る。カナダや豪州では鉱山廃水に重金属があるため、ジオポリマーを排水処理に利用する試みがなされている。

最後に、ジオポリマー技術は二酸化炭素排

出削減の観点から京都議定書 COP3(1997)の実現に大幅に寄与できるばかりでなく、ロンドン議定書(1996)で謳われている海洋汚濁防止条約の実現にも寄与できる。我が国は現実問題として、**図 11**に見るように公海に廃棄汚泥を投棄しており、ロンドン条約が批准されると捨てる場所に困窮することになる。廃棄物の大量処理と利用という緊急課題にたいしてもジオポリマ - 技術は貢献できることを強調し終わりとする。

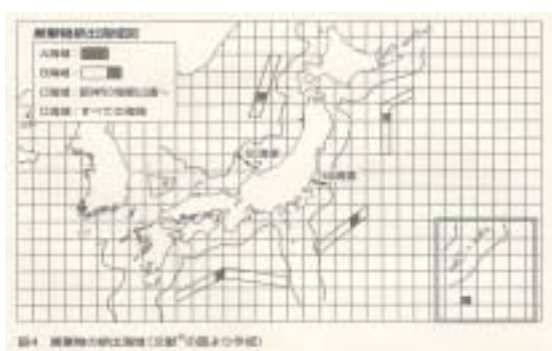


図 11. 廃棄物を投棄する公海上の指定域。⁸⁾
 (A)重金属を含む土砂や汚泥, (B)赤泥等の無機系廃棄物や汚泥, (C)下水汚泥等の有機系廃棄物や汚泥。都合により原典を多少変更。

参考文献

(1) R. H. Bogue, "The Chemistry of Portland Cement", pp.571, Reinhold Pub. New York, 1947.

(2) T. Mitsuda, S. Kobayakawa and H. Toraya, Characterization of hydrothermally formed C-S-H, 8th Inter. Cong. Chem. Cem., Rio de Janeiro, vol, 3, 173-178, 1986.

(3) 三国 彰, ジオポリマ - 固化体に用いるフィラ - 物質の溶出特性に関する研究, 山口大学博士論文, pp.107, 2005.

(4) 池田 攻, ジオポリマ - バインダ - による鉱物質粉体の常温固化と材料化、資源と素材, 114, 497-500, 1998.

(5) J. Davidovits, Geopolymer chemistry

tutorial, materials of tutorial, Saint Quentin, pp. 36, 2005.

(6) T. Iwahiro, R. Komatsu and K. Ikeda, Chemical compositions of gels prepared from sodium metasilicate and aluminum nitrate solutions, Proc. Geopolymers 2002, 176-183, 2002.

(7) T. Kihara, A. Mikuni, Y. Nakamura, R. Komatsu and K. Ikeda, Consolidation of pressurized fluidized bed combustion ash (PF-ash) by the geopolymer technique at ambient temperature, Proc. CIMTEC 2002, Sci. New Tech. Silicate Ceramics, 163-168, 2003.

(8) 長崎孝俊、廃棄物の海洋投棄に関する制度と水底土砂, 廃棄物学会誌, 16, 66-72, 2005.