CO2 濃度がモルタル中への CO2 固定に及ぼす影響に関する検討

Study on the Effect of CO₂ Concentration on CO₂ Fixation in Mortar

関		健 吾	取	違		剛	小	林		聖
藤	岡	彩永佳	山	野	泰	明	吉	田	祐	麻
向		俊 成	Ξ		翔	也	渡	邉	賢	Ξ

要 約

カーボンリサイクルの観点から、コンクリート中への CO₂ 固定に大きな期待が寄せられている。コンク リートの炭酸化反応は主に水酸化カルシウムやカルシウムシリケート水和物が CO₂ と反応し、炭酸カルシ ウムが生成されることで生じる。将来のカーボンリサイクル技術の多様化を見据えた場合、CO₂ を含むガ スとしては、分離回収され、CO₂ 濃度がほぼ 100%である高濃度ガスや、CO₂ 濃度 10%程度の燃焼排ガス など、様々な炭酸ガスが想定される。しかしながら、こうした各種 CO₂ 濃度下における炭酸化に関する知 見は極めて少ない。そこで本研究では、モルタル供試体を対象として、10~90%の範囲において CO₂ 濃度 が炭酸化速度や炭酸カルシウム生成量に及ぼす影響を評価した。その結果、CO₂ 濃度が高くなるにつれて、 炭酸化速度は増大するものの、炭酸カルシウムの生成量は、CO₂ 濃度が 10~30%までは増大する傾向を示 し、30~90%ではほぼ同等となる結果を得た。

目 次

- I. はじめに
- Ⅱ. CO2ガス濃度を要因とした炭酸化試験
- Ⅲ. 実験結果および考察
- IV. おわりに

I. はじめに

2050 年のカーボンニュートラル社会の実現に向け,我が 国では様々な施策が取られている。こうした中,コンクリー ト中への CO₂の鉱物化 (炭酸塩化)にも大きな期待が寄せら れている¹⁾。こうした背景のもと,筆者らは温湿度を整えた 高濃度 CO₂環境下にて,コンクリートの炭酸化反応を強制的 に促進させる"炭酸化養生"を積極的に行い,大量の CO₂ を固定できる"カーボンネガティブコンクリート"の研究開 発を進めてきた^{2),3)}。

ここで,カーボンネガティブコンクリートを用いてプレキ ャストコンクリートを製造する際,将来的には工場や化学プ ラントから排出される燃焼排ガスや,分離回収した中~高濃 度の CO2 ガスなど,多岐に亘る CO2 排出源の利用が望まれ る。種々の炭酸ガスを炭酸化養生に活用できれば,CO2の有 効活用が一層進むとともに,製造拠点の拡大も期待できる。 一方で、CO2濃度は排出源により様々であるため、CO2濃 度が炭酸化反応に及ぼす影響を把握することが肝要である。 そこで本研究では、モルタルを対象にCO2ガスの濃度を要因 とした試験を行い、CO2濃度が炭酸化速度や炭酸カルシウム 生成量、細孔構造などに及ぼす影響を評価した。

Ⅱ. CO2 ガス濃度を要因とした炭酸化試験

1. 実験概要および実験ケース

実験ケースを Table 1 に示す。将来,炭酸化養生に用いる 炭酸ガスは,燃焼排ガスのような CO2 濃度が 10~20%程度 と比較的低いガスから,50%前後の中濃度炭酸ガス,および 分離回収されたほぼ 100%の高濃度 CO2ガスなど,多岐に亘 ることが想定される。そこで,CO2濃度の設定は 10~90%と した。なお,CO2濃度の設定において,空気中の不純物の影 響を除くために,窒素ガスを併用することとした。CO2濃度 50%までのケースは,所定の CO2濃度となるように,炭酸ガ スと窒素ガスとをあらかじめ混合した混合ガスを用いた。こ こで,CO2濃度が 50%を越えるケースは,あらかじめ 2種の ガスを混合しておくことが困難となるため,炭酸ガスと窒素 ガスのボンベを独立して設け,それぞれの流量を調整するこ とで CO2濃度を調整することとした。

キーワード: コンクリート,炭酸化, CO₂濃度,示差熱重量分析,炭酸カルシウム,細孔構造 Keywords: concrete, carbonation, CO₂ concentration, differential thermogravimetric analysis, calcium carbonate,

micro structure

炭酸化では,反応に伴って水分が発生する。これらの水分 が試験結果に及ぼす影響を取り除くため、温度 50℃、湿度 40%R.H.で一定とした恒温恒湿炭酸化槽(容量 63.04L, Photo 1参照)に、各種濃度になるように調整した炭酸ガスおよび 窒素ガスを 2L/min で供給した。

2. 使用材料およびモルタルの配合

使用材料を Table 2 に示す。供試体はモルタルとした。セ メントは普通ポルトランドセメントを, 混和材には高炉スラ グ微粉末およびダイカルシウムシリケートγ相を用いた。こ のうち,ダイカルシウムシリケートγ相は,水和の過程を経 ずに直接 CO2 と反応する性質を有する 4。 骨材中に含まれる 炭酸カルシウムの影響を低減するため,細骨材には砂岩砕砂 を用いた。使用材料については,湿式分析および示差熱重量 分析による CaO および CaCO3 の含有量を併記した。普通ポ ルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末には、微量なが ら CaCO3 が含有されているものの、ダイカルシウムシリケ ートγ相および砕砂に CaCO3 は含まれていない。モルタルの 配合を Table 3 に示す。水粉体比は 50.0%とし、普通ポルト ランドセメント,高炉スラグ微粉末およびダイカルシウムシ リケートγ相の配合比率は,カーボンネガティブコンクリー トを対象とした既往の研究3を参考に設定した。砂粉体比は 重量比で細骨材:粉体=3:1とした。

3. 供試体作製および試験項目

練混ぜには、10L モルタルミキサを用い、水および混和剤 以外の材料を投入した後に空練りを 10 秒行い,水および混 和剤を投入してから 60 秒練り混ぜた。その後かき落としを 行い,再度30秒練り混ぜて完了とした。供試体採取にはφ 50mm×h100mm のブリキ製円柱型枠を用い, 20℃で 24 時間 の封緘養生を行った後に脱型した。その後 3 時間 20℃・ 60%R.H.で静置したのち,炭酸化槽内に移して Table 1 に示す 環境条件で炭酸化養生を行った。所定の炭酸化日数が経過し た時点(炭酸化1日,3日および6日)で供試体を取り出し, Table 4 に示す各種試験に供した。

炭酸化深さは、供試体をアムスラー試験機で割裂し、割裂 面に 1%フェノールフタレイン溶液を噴霧した後に, 左右上 下の炭酸化深さを 5mm 間隔で測定し、平均値を求めた。

示差熱重量分析に供する試料は、炭酸化深さ測定の際に、 1%フェノールフタレイン溶液が呈色しなかった箇所から採 取した。採取後は、アセトンを用いて水和停止したのちに乳 鉢を用いて粉砕したものを測定試料とし,熱重量/示差熱同 時分析装置(リガク製, ThermoplusEVO2)を用いて, N₂ガ スをフローした環境下で20℃/分にて1000℃まで昇温するこ とで水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの定量を行っ た。本研究においては、既往の研究5)を参考に、405~515℃ 間の重量変化を水酸化カルシウム,600~800℃間の重量変化 を炭酸カルシウムの熱分解によるものとした。

Table 1	実験ケース
(Та	at Casa)

(Test Case)								
Case	CO2濃度(vol%)	その他						
1	10							
2	20							
3	30	温度は 50℃, 湿度は						
4	50	40%R.H.で一定						
5	70							
6	90							



Photo 1 恒温恒湿炭酸化槽

(Constant Temperature and Humidity Carbonation Chamber)

Table 2 モルタルの使用材料

(Materials Used for Mortar)						
項目	記号	摘要				
水	W	水道水,密度1.00g/cm3				
セント	OPC	普通ポルトランドセメント, 密度 3.16g/cm³				
C/7 P		CaO 含有量 63.78%, CaCO3 含有量 3.4%				
	BFS γ	高炉スラグ微粉末,密度2.92g/cm3				
√II 手□++		CaO 含有量 43.76%, CaCO3 含有量 1.0%				
化七个日个月		ダイカルシウムシリケートγ相, 密度 2.95g/cm³				
		CaO 含有量 63.89%, CaCO3 含有量 0.0%				
细母母	S	砕砂 (最大径 5mm), 密度 2.64g/cm ³				
亦曰" <u>月</u> 17月		CaO 含有量 1.62%, CaCO3 含有量 0.0%				
泪和刘	Ad	AE 減水剤, リグニンスルホン酸化合物と				
化比个印第1		ポリオールの複合体				

Table 3 モルタルの配合

(Mix Proportion of Mortar)

W/P	単位量(kg/m ³)								
(%)	W	OPC	BFS	γ	S	Ad			
50.0	243	146	194	146	1446	1.22			
		***/*		6- 		DEG			

W/P:水粉体重量比, P=OPC+BFS+y

Table 4 試験項目

	(Test Items)	
項目	試験材齢※	摘要
炭酸化深さ		1%フェノールフタレイン噴霧
示差熱重量分析	炭酸化	
細孔径分布,空隙率	1, 3, 6 日	炭酸化した箇所
(水銀圧入法)		から試料採取
XRD 回折	炭酸化6日	
≫ 脳刑浴	酷割島融化な	-開始してからの日粉

- 脫望俊, 独前灰酸化を開始してからの自剱

水銀圧入法による細孔径分布測定に供する試料は, 所定の 材齢にて供試体を恒温恒湿槽から取出し, コンクリートカッ ターを用いて 5mm 厚程度の円盤状に切断し, アセトンを用 いて水和停止した。水和停止後は, 1%フェノールフタレイ ン溶液を噴霧して呈色しなかった箇所から, ニッパーで 5mm 角程度の試験片を採取した。細孔径分布および空隙率は水銀 圧入法(島津社製オートポア MIC-9520)を用いて測定した。

XRD 回折に用いる試料も、示差熱分析試験と同様に採取 し、測定に供した。使用装置は PANalytical 製粉末 X 線回折 装置 XpertPro MPD を用いた。使用 X 線は Cu-Kα とし、電圧 および電流はそれぞれ 45kV, 40mA とした。自動発散スリッ トとし、検出器は X' celeratore (高速半導体アレイ)とした。 走査速度は 5°/min とし、測定範囲は 2θ=5~60°とした。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 炭酸化深さに及ぼす影響

炭酸化1日における各 CO2 濃度での炭酸化深さを Fig.1 に 示す。CO2 濃度 0.05~5%と比較的低濃度の CO2 を対象とした 既往の研究 ^{の,7}などでも, CO2 濃度が高いほど炭酸化は速く なることが示されている。本研究で対象とした CO2 濃度範囲 でも, CO2 濃度が高いほど炭酸化が速くなる傾向であり, CO2 濃度 70%および 90%のケースは, 炭酸化1日の時点で全面が 炭酸化していた。

次に, 炭酸化1 日における CO2 濃度と炭酸化深さの関係を Fig.2 に示す。CO2 濃度が高くなるにつれて, 炭酸化深さは 大きくなる傾向が認められた。ここで, CO2 濃度 70%および 90%の結果を除いて得た近似式 (y=2.875x^{0.523}) によると, CO2 濃度が 100%の場合における炭酸化深さの推測値は 32mm となる。本研究における試験条件の場合, CO2 濃度 100%における炭酸化速度の推測値は, CO2 濃度 10%の場合 の約 3 倍, CO2 濃度 50%の場合の約 1.5 倍であった。

2. 炭酸カルシウム量

示差熱分析試験にて取得した各 CO2 濃度における DTG 曲線を Fig.3 に、600~800℃における拡大図を Fig.4 に示す。なお、両図とも炭酸化1日のデータであり、試料数は1試料の結果である。まず Fig.3 より、700℃程度までは CO2 濃度によらず概ね DTG 曲線の傾向は一致しており、いずれも 405~515℃における水酸化カルシウムの明確なピークは認められなかった。水酸化カルシウムの有無を判断するため、同配合を用いて材齢7日まで 50℃環境にて封緘養生した供試体を別途用意し、同様に示差熱分析試験に供した。その結果、水中養生した場合には420~450℃程度において水酸化カルシウムと思われる明確なピークが認められた。これらのことから、Fig.3 においては、水酸化カルシウムは存在しないものと判断した。次に Fig.4 より、700~750℃程度の範囲においては CO2 濃度による差異が認められた。CO2 濃度が高くなる



(Carbonation Depth : 1day Carbonation)



(Relationship of CO₂ Concentration and Carbonation Depth)



(DTG Curve at Each CO₂ Concentration)



につれてピークも大きくなる傾向であったことから, CO2濃度の増大に伴って炭酸カルシウム量が増加したものと考えられる。

次に、CO2濃度と炭酸カルシウム量の関係をFig.5に示す。 Fig.5 中には、使用材料由来の炭酸カルシウム量(0.32wt%) を併記した。Fig.5 より、CO2濃度 50%までは、CO2濃度が高 いほど炭酸カルシウム量も増加する傾向であった。しかしな がら、その増加幅は CO2濃度の上昇に従い緩やかになるとと もに、CO2濃度 70%および 90%のケースは、CO2濃度 50%の 場合と比較して、炭酸カルシウム量はやや低下する結果であ った。ここで、CO2濃度の上昇に伴い炭酸カルシウム量が増 加した要因として、ダイカルシウムシリケートγ相の炭酸化 反応が促進されたことが考えられる。参考として、炭酸化 6 日の時点で炭酸化した箇所から採取した試料の XRD 回折結 果を Table 5 に示す。Table 5 より、CO2濃度が 50%までは、

未反応のダイカルシウムシリケートγ相のピークが検出され たが、CO2濃度70%および90%の場合においては、ピークが 検出されなかった。このことから、CO2濃度が高くなるにつ れて、ダイカルシウムシリケートγ相の炭酸化反応が促進さ れた可能性がある。一方でFig.5 に示したとおり、CO2濃度 30%や50%の場合と比較して、CO2濃度70%および90%の場 合の炭酸カルシウム量は必ずしも増加傾向にはなっていな いことからCO2濃度がダイカルシウムシリケートγ相の炭酸 化反応に及ぼす影響については、今後さらなる検討が必要で ある。

その他の要因として、前述のようにいずれのケースでも水酸化カルシウムの存在は認められなかったことから、石田らの研究のに示されるように、CO2濃度の上昇に伴ってカルシウムシリケート水和物(以下,CSHと称す)の炭酸化が進んだ可能性や、CSHの形態を経ずしてエーライト(以下,C3Sと称す)やビーライト(以下,C2Sと称す)中のCaが直接炭酸カルシウムへと反応した可能性も考えられる。ただし、石田らの研究と比較して本研究のCO2濃度は相当に高いことや、炭酸化を開始した材齢1日の時点で生成されたCSH量については未確認であることなどから、CO2濃度が炭酸化反応に及ぼすメカニズムや影響についてもさらなる検討を重ねる必要があると考えられる。

また、使用材料のうち、普通ポルトランドセメント、高炉 スラグ微粉末およびダイカルシウムシリケートッ相に含ま れる CaO 量から、理論上の炭酸カルシウム生成量の最大値 を算出したところ、22.2wt%となった(Fig.5 参照)。この理 論値に対する炭酸カルシウム量の実測値の比率を Fig.6 に示 す。CO2 濃度 10%の場合は 0.47, CO2 濃度 20%の場合は 0.58 であった。また、CO2 濃度 30~90%における比率は、0.68 か ら 0.81 の範囲であり、平均で 0.75 となった。この結果は、 CO2 濃度が高くなるにつれて、使用材料に含まれる CaO のよ



Fig.5 CO₂ 濃度と炭酸カルシウム量の関係 (Relationship of CO₂ Concentration and CaCO₃)

Table 5 XRD 回折の結果

(XKD Diffraction Results)									
CO2濃度	Qtz	Alb	Or	Ms	Chl	γ	CC	СН	
10%	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	0	\bigcirc	0	_	
20%	0	0	\bigcirc	0	0	\bigcirc	0	_	
30%	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	0	\bigcirc	0	_	
50%	0	0	\bigcirc	\bigcirc	0	\bigcirc	0	_	
70%	0	0	0	0	0	_	\triangle	_	
90%	0	0	0	0	0	_	0	_	

Qtz:石英, Alb:斜長石, Or:アルカリ長石, Ms:雲母, Chl:緑泥石, γ:ダイカルシウムシリケートγ相, CC:カルサイト, CH:水酸化カルシウム 〇:検出、Δ:ブロードに検出、-:検出されず



Fig.6 理論上の最大値に対する炭酸カルシウムの実測値 (Ratio of Measured Value to Theoretical Value of Calcium Carbonate Amount)







り多くが,炭酸化によって炭酸カルシウムに変化したことを 示している。すなわち,炭酸化開始時(材齢1日)の組成は いずれのケースにおいても同等と考えられるため,ダイカル シウムシリケートγ相の炭酸化,CSHの炭酸化あるいはC₃S やC₂Sに含まれるCaの炭酸化が進んだことを示唆するもの と考える。なお,本研究においては前述の結果が得られたが, 粉体材料の種類により,炭酸カルシウムへの変化のしやすさ は異なると考えられるため,この比率は,粉体の材料構成に よって異なることが想定される。

炭酸化日数と炭酸カルシウム量の関係を Fig.7 に示す。い ずれの結果も、炭酸化した範囲から試料採取し、示差熱重量 分析試験に供している。Fig.7 より、炭酸化日数によらず、 炭酸化した範囲の炭酸カルシウム量はほぼ一定であった。

3. 細孔構造

各 CO2 濃度における累積細孔量曲線を Fig.8 に、細孔径分 布を Fig.9 にそれぞれ示す。いずれも、炭酸化1日のデータ である。Fig.8 および Fig.9 より,累積細孔量曲線は細孔直径 2µm 程度までは CO2 濃度によらずほぼ一致していた。一方, CO2濃度による差異は0.5~2µm程度の範囲で最も顕著に表れ ており, Fig.9 では CO2 濃度が高くなるほど 1μm 近辺のピー クが小さくなり、0.005~0.1μm 程度の細孔量が増加する傾向 であった。Mehta ら⁸⁾によると、6角板状結晶である水酸化 カルシウムの大きさは 0.8~2µm 程度とされており, CSH の 析出相も同等の大きさであるとされている。また, 軽質炭酸 カルシウムの直径については、 粒度分布を有するものの直径 1~3µm 程度であり、さらに極微細なものであれば直径 0.02~0.1µm 程度とされている ⁹。すなわち, Fig.9 において CO2濃度が高くなるにつれて0.5~1µm 近辺のピークが小さく なったことは、直径 1µm 前後の軽質炭酸カルシウムが生成 し、0.005~0.1µm 近辺のピークが大きくなったことは直径 0.02~0.1µm 程度の極微細な軽質炭酸カルシウムが生成した ことを示唆している可能性がある。ただし、本研究において は、CSH などの非晶質の定量評価や SEM 観察を実施してい ないため、CO2濃度と細孔構造の変化についてはさらなる検



Calcium Carbonate)

討が必要である。なお,各ケースとも,炭酸化した領域の細 孔構造は,炭酸化日数の経過によらずほぼ一定であった。

CO2濃度と炭酸化部における空隙率の関係をFig.10に示す。 Fig.10より, CO2濃度が高い方が,炭酸化部の空隙率は低下 する傾向であった。前述のFig.8およびFig.9に示したように, CO2濃度が高くなるにつれて1µm程度のピークが小さくな り,0.005~0.1µ程度のピークが大きくなったこととも整合の 取れる結果である。以上より,本研究における配合条件およ び養生条件下では,CO2濃度の高い環境で強制炭酸化養生を 実施することによって,炭酸化部の組織が緻密化することが 明らかとなった。

Ⅳ. おわりに

本研究では、将来、様々な排出源から発生する炭酸ガスを カーボンネガティブコンクリートに有効活用することを志 向し、CO2濃度が10%から90%の環境を対象に強制炭酸化養 生を行い、CO2濃度が炭酸化速度、炭酸カルシウム生成量お よび細孔構造に及ぼす影響について評価した。その結果、本 研究の範囲において、以下の知見を得た。

炭酸化速度は、CO2濃度が高くなるにつれて増加した。
本研究の試験条件において、CO2濃度 100%での炭酸化

速度の推測値は, CO₂ 濃度 10%の場合の約 3 倍, CO₂ 濃度 50%の場合の約 1.5 倍であった。

- ② 炭酸カルシウム生成量は、CO2濃度が高くなるにつれて 増加する傾向であった。ただし、本研究の範囲におい て、CO2濃度 30~90%では炭酸カルシウムの生成量はほ ぼ同等となり、CO2濃度 50%で最大を示した。使用材 料中の CaO 量から算出した理論上の炭酸カルシウム生 成量の最大値に対して、実測値は最大で 0.81 となった。
- ③ 細孔構造は、CO2濃度が高くなるにつれて緻密となる傾向を示した。特に、直径1µm程度の細孔量が減少し、 直径0.005~0.1µm程度の細孔量が増加する傾向であった。その結果、CO2濃度が高くなるにつれて空隙率も減少する傾向が確認された。
- ④ 炭酸化した範囲では、炭酸化期間の経過に伴う炭酸カ ルシウム生成量や細孔構造の変化が生じなかった。

謝 辞

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) 内閣府; 2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン

成長戦略, 2021.

- 2) 関健吾ほか; CO₂排出量ゼロ以下の環境配慮型コンクリート「CO₂-SUICOM[®]」の開発, 鹿島技術研究所年報, 第 61 号, 2013, pp.91-96.
- 3)関健吾ほか;強制炭酸化したガラス繊維補強モルタルへのEガラスの適用性評価,コンクリート工学論文集, Vol.43, No.1, 2021, pp.1019-1024.
- 4)盛岡実ほか;セメント硬化体の中性化に及ぼすγ-2CaO・ SiO2 置換率の影響,セメント・コンクリート論文集, No.58, 2004, pp.282-288.
- 5) 関健吾ほか; CO2ガスを用いた養生における気相・固相 中の CO2 収支, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, 2022, pp.1234-1239.
- 石田剛朗ほか; C-S-Hの炭酸化に及ぼす二酸化炭素濃度の影響, Cement Science and Concrete Technology, No.63, 2009, pp.347-353.
- 7) 魚本健人ほか; コンクリートの中性化速度に及ぼす要因, 土木学会論文集, No.451/V-17, 1992, pp.119-128.
- 8) P.K. Mehta; Concrete: Structure, Properties, and Materials, Pretice Hall International Series in Civil Engineering and Engineering Mechanics, 1986.
- 9)長谷川博;軽質および極微細炭酸カルシウム工業の現状, Gypsum & Lime, No.122, 1973, pp.33-41.

Study on the Effect of CO₂ Concentration on CO₂ Fixation in Mortar

Kengo Seki, Takeshi Torichigai, Satoru Kobayashi, Saeka Fujioka, Hiroaki Yamano, Yuma Yoshida, Toshinari Mukai, Shoya Taguchi and Kenzo Watanabe

From the viewpoint of carbon recycling, there are great expectations toward fixing CO_2 in concrete. The carbonation reaction of concrete mainly occurs when calcium hydroxide or CSH reacts with CO_2 to produce calcium carbonate. Here, when looking at the diversification of carbon recycling in the future, various carbon dioxide gases are assumed. Examples include high-concentration gas separated and recovered with a CO_2 concentration of 99% or more and exhaust gas with a CO_2 concentration of about 10%. However, there is very little knowledge on the amount of calcium carbonate produced under such CO_2 concentrations. Therefore, in this study, we assumed the use of various carbon dioxide gases and carbonated the mortar in an environment with a CO_2 concentration of 10 to 90%. After that, the effects of CO_2 concentration on the rate of carbonation and the amount of calcium carbonate produced were evaluated. As a result, although the carbonation rate improved as the CO_2 concentration of 30 to 90%.