セメント硬化体の CO2 吸収量の評価手法に関する基礎的検討

Fundamental Study on Evaluation Method of CO2 Absorption of Hardened Cement

金子泰明^{**1} 槇島修^{**1} Yasuaki Kaneko Osamu Makishima

【要旨】

コンクリートの CO₂ 排出量を削減する取り組みによる環境負荷低減効果を正確に評価するためには、対策を講 じたコンクリートの CO₂ 吸収量を評価する必要がある.本論では、密閉容器内の CO₂ 濃度の減少量から、セメン ト硬化体の CO₂ 吸収ポテンシャルを評価する方法(以下、本手法と称する)について検証した結果を報告する.作 製した密閉容器から CO₂ が漏出しないことを確認し、水酸化カルシウム水溶液を用いた試験によって本手法の妥 当性を示した.また、セメント硬化体への適用性を検証するために、本手法によって評価したセメントペースト試 験体の CO₂ 吸収量と、示差熱一熱重量同時分析(以下、TG-DTA と称する)によってi評価した CO₂ 吸収量を比較 した.その結果、本手法は TG-DTA と比較して±5%程度の差となり、本手法によってセメント硬化体の CO₂ 吸収 量が推定できる可能性が示唆された.

【キーワード】 CO2吸収量 炭酸化 TG-DTA 評価方法

1. はじめに

近年,地球温暖化抑制のために, CO₂を始めとした温室 効果ガス排出量の削減が世界規模で取り組まれている. コンクリート分野でも,産業副産物として製造時の CO₂ 排出量を負わない高炉スラグ微粉末やフライアッシュな どをセメントに置換することで CO₂排出量を削減する取 り組み^{1),2)}や,コンクリート製造時およびセメント・コン クリート廃材へ CO₂を吸収させる技術^{3),4)}などが検討さ れている.一方,セメントは,製造時に CO₂を排出する が,構造物として供用されている期間にコンクリートの 炭酸化によって CO₂を吸収することから,ライフサイク ルを通じてセメント・コンクリートの CO₂吸収量を評価 する取り組み⁹も進められている.

コンクリートの CO₂排出量を削減する取り組みによる 環境負荷低減効果を正確に評価するためには、コンクリ ートの配合から計算される CO₂排出量に加えて、対策を 講じたコンクリートの CO₂吸収量を評価する必要がある.

セメント硬化体と反応した CO2の量は, TG-DTA から 求めた, CaCO3の脱炭素反応による質量減少量から評価 されることが多い. その他, TOC 計によって無機体炭素 量 (IC)を定量する方法や, クーロメーター法^のなどが検 討されている. クーロメーター法は, 塩酸により試料中 の炭酸塩を分解させて気化した CO2を吸収液へ導入し, 吸収液の pH を一定に保つために要する電気量から炭素 量を算出しCO2に換算する.

これらの評価手法は、試験に使用する試料が粉末であ る必要性から、試料の均質性を確保するために合成した 水和物やセメントペーストが対象となる. 骨材を含んだ モルタルやコンクリートでは、粉末試料を調整する際に 骨材を取り除くことが困難であるため、CO2 の吸収量評 価が難しい.また、コンクリートにカーボンストックと して炭素を含む有機系材料が添加されている場合なども、 既往の測定方法では CO2 吸収量の評価が難しい場合があ る.

一方で、簡易的な環境装置を用いてモルタル試験体の CO2吸収・吸着量を測定する試み⁷などが報告されている が、妥当性などを詳細に検証した報告は少ない.本稿で は、本手法が実用に資するかを検証するため、水酸化カ ルシウム溶液を用いた評価試験によって本手法の妥当性 を確認し、セメントペースト試験体を用いた基礎試験を 実施した結果について報告する.

2. CO2の吸収量推定方法

2.1 CO2濃度測定概要およびCO2吸収量計算方法

CO2濃度の測定方法の概要図を図-1に示す. 20cm× 20cm×20cmのアクリル製の容器内にCO2ロガー,小型フ ァン,試験体を静置した後,20cm×20cm×3cmのアクリ ル板にて蓋をした. アクリル容器とアクリル板はエポキ



図-1 CO2濃度の測定方法の概要図

シ樹脂で接着して、気体の漏出を防止した. CO₂は、容器 側面に設けた直径約6mmの供給孔から供給した. 供給孔 は、CO₂の供給時以外はブチルアルミテープで塞ぎ、試験 中はCO₂の濃度変化を経時的に測定した. このとき、密閉 容器の体積が既知であるため、CO₂濃度の変化量からCO₂ の体積変化量が推定できる. また、体積変化量にモル体 積を乗じ、分子量で除すことでCO₂の質量変化量として 扱う.

容器内のCO2濃度が減少する要因が、静置したセメント硬化体の炭酸化のみであると仮定し、CO2濃度の減少が停止するまでのCO2の減少質量を、セメント硬化体のCO2吸収量とする.

2.2 密閉容器からのCO2漏出確認試験

前述の方法でCO2吸収量を推定するためには,試験体 との反応以外で容器内のCO2濃度が減少せず,容器内か ら気体の漏出が無いことを確認する必要がある. CO2ロ ガーおよび小型ファンを密閉容器内に静置して一定濃度 のCO2を供給孔から注入し,CO2濃度を測定した結果を図 -2に示す.CO2の供給直後に急激な濃度低下が生じ,そ の後は緩やかに減少した後に約400時間で濃度が安定し た.また,濃度変化が安定した時点の濃度低下量は 370ppmであった.濃度変化を生じた事由としては,CO2 を小型ボンベから細いノズルを介して供給しているため, 容器内のCO2濃度が安定する過程があることと,容器壁 面などへの吸着⁸⁰が生じたことなどが考えられた.このこ とから,図-2の結果に基づき,初期の濃度変動として, 370ppmを補正することとした.

水酸化カルシウム水溶液を用いたCO2吸収量確 認試験

3.1 試験概要

本手法にて推定されるCO2吸収量の妥当性を検証する ため、CO2との反応量が計算可能な水酸化カルシウム水 溶液を用いて試験を実施した.水酸化カルシウムは0.03g、



図-3 CO2濃度の経時変化(水酸化カルシウム水溶液)

0.06gの2水準とし、85gの水に溶解させて使用した. 試験 開始時の容器内のCO2濃度は、8000~9000ppmとしてCO2 濃度の減少を計測した. CO2吸収量確認試験は各水準で2 回実施し、試験結果の平均値を理論値と比較した. この 試験では、水酸化カルシウム水溶液とCO2の反応に要す る時間が短いことが予想されるため、密閉容器内面への CO2の吸着によるCO2濃度の変動を排除するために、CO2 の供給から24時間以上経過した段階で水酸化カルシウム 水溶液をCO2供給孔から密閉容器内の容器に注水し、試 験開始とした. 水酸化カルシウム水溶液とCO2の反応を 促すために、寸法が幅174mm×奥行123mmの平形の容器 を使用することで水溶液の深さを約4mmとした. また、 試験は温度20℃の恒温環境で実施した.

3.2 試験結果

水酸化カルシウム水溶液を注水した直後から10時間ま でのCO2濃度の経時変化を図-3に示す.注水直後から 急激な濃度低下が確認され、約4時間でCO2濃度が一定となった.注水から4時間後のCO2減少量から、消費されたCO2質量を計算した推定値と、水酸化カルシウムとCO2が完全に反応した際に消費されるCO2質量を計算した理論値を比較した結果を図ー4に示す.理論値と推定値を比較すると、水酸化カルシウム0.03g水溶液で0.58mg大きく、理論値に対して+3.1%となり、水酸化カルシウム0.06g水溶液では0.34mg小さく、理論値に対して-1.0%であった. 推定した結果と理論値との誤差が小さいことから、本手法によってCO2反応量が推定できる可能性が示唆された.

4. セメントペースト硬化体を用いた試験 4.1 試験概要

普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末 4000 を 50%置換した,水結合材比 65%のセメントペースト試 験体を用いて,本手法のセメント硬化体への適用性を検 証した.試験体が不均質とならないように,ブリーディ ングが生じなくなるまで練り返しを行い,養生は封緘養 生とした.また,試験開始時の試験体の養生期間は 56 日 とした.

本手法にてセメント硬化体のCO2吸収量を推定する場合, CO2濃度の減少が停止するまでCO2を複数回供給する 必要がある. 試験体の寸法・質量が大きいほどCO2吸収量 が多くなるため, 試験に要する時間が長くなることから, CO2吸収量を簡易に推定するためには, 試験体の寸法を 小さくしてより短い時間で試験が完了することが望まれ る. しかし, 試験体の寸法が異なることで最終的なCO2吸 収量(以降, 累積CO2吸収量と称する)に差が生じる可能 性があるため, 試験体の寸法を水準として本手法による 試験を実施した. 試験に用いた試験体の寸法は, ① 4.75mmふるいを通過して2.36mmふるいにとどまるグレ ード(以下, 2.5mm試験体と称する), 29.5mmふるいを 通過して4.75mmふるいにとどまるグレード(以下, 5.0mm 試験体と称する), ③16.0mmふるいを通過して9.5mmふる



図-4 理論値と推定値の比較

いにとどまるグレード(以下, 10.0mm試験体と称する) の3種類とした. 2.5mm試験体, 5.0mm試験体, 10.0mm試 験体の試験開始前の質量はそれぞれ0.578g, 0.766g, 1.242g であった.

CO2濃度変化が停止したと判断した段階で、容器から 回収した試験体を用いてTG-DTA測定を実施した.TG-DTAの測定条件は、昇温速度を20℃/minとし、窒素雰囲気 下で室温から1000℃まで昇温させた.試料は150µmふる いを通過するように全量粉砕し、TG-DTA測定に用いる試 料の質量は16.0±1.0mgとした.

4.2 試験結果

(1) 累積CO2吸収量の経時変化

経過時間と単位質量当たりの累積CO2吸収量の関係を 図-5に示す. CO2濃度の減少が停止したと判断した時 間は,2.5mm試験体が760時間,5.0mm試験体が970時間, 10.0mm試験体が850時間であり,試験終了直前のCO2濃度







の24時間変化量は、2.5mm試験体で12ppm、5.0mm試験体 で14ppm、10.0mm試験体で20ppmであった。200時間まで は試験体の寸法に関わらず同程度の吸収速度であり、単 位質量当たりの累積CO2吸収量は、10.0mm試験体、5.0mm 試験体、2.5mm試験体の順で多くなった。また、累積CO2 吸収量から、計測初期に生じる濃度変動を考慮した補正 値(370ppm)を差し引いて算定した単位質量当たりの累 積CO2吸収量は、2.5mm試験体が153.0mg/g、5.0mm試験 体が181.9mg/g、10.0mm試験体が187.3mg/gとなった。

容器から回収したCO2濃度の計測結果を図-6~図-8 に示す.図-5からも分かるように、全ての試験体で、 CO2の供給を重ねるごとに吸収速度が緩やかになってい き、最終的に一定になっていくことが確認された.温度 は20℃~22℃で安定しているが、相対湿度は、試験開始 時からCO2濃度の減少が停止した時点で約10%低下した.



(2) TG-DTA測定の結果

TG-DTA測定の結果を図-9~図-12に示す.TG曲線は熱による質量変化を,DTA曲線は測定温度の範囲で 熱的に変化のない基準物質と試料の温度差を表している. 図-9に示す吸収量試験前の試験体のDTA曲線を見ると, 水酸化カルシウムの脱水を示す450℃付近のピークおよ び650℃付近にセメントの少量混合成分として含まれて いた石灰石微粉末由来の炭酸カルシウムの分解によるピ ークが確認された.

吸収試験後のDTA曲線を見ると、全ての寸法の試験体 で450℃付近に水酸化カルシウムの小さな脱水ピークが 確認された.これは、試験体の炭酸化反応は終了してい ないことを示している.Lopezらは、ポルトランダイトの ナノ粒子を異なる相対湿度で炭酸化させた結果、高湿度 ほど炭酸化によるポルトランダイトの消費速度が速くな る結果を示しており、相対湿度57%の環境では炭酸化182



日でポルトランダイトの消費が停滞することを示してい る⁹. また、厚さ4mmのセメントペースト試験体に対して 相対湿度を変えた環境下での炭酸化試験では、同一の炭 酸カルシウム生成量に対して、相対湿度が高い環境ほど ポルトランダイトが消費されていることが確認されてお り¹⁰,低い相対湿度環境でポルトランダイトの消費が少 ない理由として、ポルトランダイト表面に炭酸カルシウ ムの保護層が生成された可能性¹¹⁾を示唆している.この ように、累積CO2吸収量が収束したにも関わらず水酸化 カルシウムが残存している理由として、試験環境の相対 湿度が低いことに起因して炭酸化反応が停滞したと考え られる.本手法にて試験体の累積CO2吸収量を正しく評 価するためには、硬化体が完全に炭酸化する条件を精査 し、試験条件を適切に設定する必要がある.

図-10~図-11のTG曲線を見ると、吸収量試験後 の試験体は500℃付近からの減量が確認された.また, DTA曲線より、炭酸カルシウムの分解と考えられる750℃ 付近のピークが大きくなることが確認された. 硬化体微 粉の炭酸化について検討した既往の研究12)では、気中で セメント硬化体微粉を炭酸化させると、炭酸カルシウム の多形であるカルサイト、バテライトおよび微量のアラ ゴナイトが生成されることが確認されている. そして, セメント硬化体微粉末のダイナミックTG(試料制御熱重 量分析)の測定結果から、480~630℃がバテライトとア ラゴナイトの分解,630℃以上がカルサイトの分解と,温 度域を分離評価できることが報告されている. また, C-S-H の乾式炭酸化によって生成した炭酸カルシウムと合成し た炭酸カルシウムの熱分解挙動について検討した研究13) では、C-S-Hの乾式炭酸化によって生成した炭酸カルシウ ムの熱分解が低温側(480~630℃)と高温側(630~720℃) の2段階で起きていることが確認されている.

本研究でも500℃付近から減量が確認されていること







図-13 本手法とTG-DTA測定の比較結果

から,既往の文献と同様に480℃付近から炭酸カルシウム が熱分解されていると考えられる.そのため,炭酸カル シウムの熱分解による質量減少量が生じる温度域を, 480℃から炭酸カルシウム単味のピークが終了する780℃ 付近までとして,TG曲線よりCO2吸収量を求めた.

4.3 本手法とTG-DTA測定の比較

本手法によって推定した累積CO2吸収量と,TG-DTA測 定から求めたCO2量を比較した結果を図-13に示す. TG-DTA測定によって推定された単位質量当たりのCO2 吸収量は,2.5mm試験体で161.9mg/g,5.0mm試験体で 185.9mg/g,10.0mm試験体で180.2mg/gとなった.TG-DTA 測定と比較して,2.5mm試験体は-5.0%,5.0mm試験体は 2.2%,10.0mm試験体は+3.8%となり,TG-DTA測定から求 めたCO2吸収量と本手法によって推定されたCO2吸収量 が同程度となった.

以上の結果から、本手法によってセメント硬化体の CO2吸収量が推定できる可能性が示唆された.

5. おわりに

密閉容器内の CO2 濃度の減少量から硬化体の CO2 吸 収量を評価する方法について検証した結果,得られた知 見を次に示す.

- (1) 水酸化カルシウム水溶液を用いた試験の結果より,本 手法によって CO₂ 吸収量が推定できる可能性が示唆 された.
- (2) CO2 濃度の減少が停止しても TG-DTA 測定によって 水酸化カルシウムの残存が確認され,炭酸化が停滞し ていることを確認した.
- (3) 試験体の寸法が大きいほど,単位質量当たりのCO2吸 収量が大きくなる結果となった.
- (4)本手法によって推定されたCO2吸収量は,480~780℃の質量減少量から求めた吸収量と比較して±5.0%程度の差となった.

今後は硬化体が完全に炭酸化する湿度条件を精査する ことで本手法を確立し、最終的にモルタルおよびコンク

リートの吸収量の評価に活用していきたい.

【参考文献】

- 1) 横渕麻子,小林利充,近松竜一,一瀬賢一:環境配慮型コンクリートの基礎的性質に関する一考察,コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.215-220, 2011.
- 2) 松元淳一, 直町聡子, 堀口賢一, 木村利秀: 環境配慮 型コンクリートを使用したセグメントの性能評価, コ ンクリート工学年次論文集, Vol.43, No.1, pp.1319-1324, 2021.
- 3) 取違剛, 横関康佑, 吉岡一郎, 盛岡実: 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., コ ンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1450-1455, 2012.

- 4)横川勇樹,横関康佑:炭酸化養生を行ったコンクリートの二酸化炭素含有量の測定方法に関する研究,セメント・コンクリート論文集, Vol.77, No.1, pp.450~458, 2023.
- 5) 漆崎昇,長尾覚博,水野稔,下田吉之:コンクリートの長寿命対策がライフサイクルCO2排出量に与える影響,マテリアルライフ学会誌,14巻,4号,pp.198-204,2002.
- 6) 安田僚介,島崎大樹,七澤章,森泰一郎:炭酸化を受けたセメント系材料中のCO2含有率評価に向けた分析方法の検討,セメント・コンクリート論文集,Vol.75,No.1, pp.442~447, 2021.
- 7)海沼飛鳥,武田三弘:コンクリートの二酸化炭素吸収 量の測定方法に関する基礎研究,土木学会全国大会年 次学術講演会,V-599, 2023.
- 8) 福谷克之:真空と表面, Journal of the Vacuum Society of Japan, 56巻, 6号, pp.204-209, 2013.
- Lopez-Arce, P. et al. : Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs, Powder Technology, Vol.205, pp.263-269, 2011.
- 10) 須田裕也, 稲福亮, 富山潤:炭酸化時の湿度条件がセメントペーストの微細構造に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.448-453, 2022.
- Suda, Y. et al. : Phase Assemblage Microstructure and Shrinkage of Cement Paste during Carbonation at Different Relative Humidities, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.19, No.6, pp.687-699, 2021.
- 12) 西岡由紀子,池尾陽作,奈良知幸,小島正朗:湿式・ 乾式手法によるセメント硬化体微粉末と再生微粉の 炭酸化処理と CO₂ 固定量の評価手法に関する検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.76, No.1, pp.503 ~511, 2022.
- 13) 坂本渉,吉田夏樹,西岡由紀子,新大軌:炭酸化した C-S-H の熱分解挙動に及ぼす CaCO₃とシリカゲルの 化学反応の影響,セメント・コンクリート論文集, Vol.77, No.1, pp.459~466, 2023.

Summary A method for evaluating the CO₂ absorption potential of hardened cement prepared according to measures to reduce CO₂ emission from concrete is essential for accurate assessments of environmental load reduction effects. This paper presents a method for evaluating the CO₂ absorption potential of hardened cement (simply "this method" hereinafter) based on the reduction in CO₂ concentration inside a sealed container. We first confirmed the absence of CO₂ leaks from the container with a test using calcium hydroxide solution to demonstrate the validity of this method. Then, to confirm the applicability of this method to hardened cement, we compared the CO₂ absorption of cement paste specimens evaluated by this method to the values obtained by thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) measurements. The results show that the difference between this method and the TG-DTA measurements is about ± 5 %, suggesting that this method may be effective in estimating the CO₂ absorption of hardened cement specimens.

Key Words: CO2 Absorption, Carbonation, TG-DTA