

# 論文 高圧注入試験装置による材齢の異なるコンクリートの CO<sub>2</sub> 固定化の検討

河合 奎亮\*1・林陵太郎\*2・藤倉裕介\*3・Sanjay PAREEK\*4

**要旨:** 本研究では、普通コンクリートにおける CO<sub>2</sub> の固定化速度（炭酸化速度）や固定化量を最大にするための方法を検討するとともに、合理的に CO<sub>2</sub> を固定化する方法やその評価手法を確立することを目的とし、コンクリート試験体を作製し、様々な材齢において高圧注入試験装置を用いて高濃度の CO<sub>2</sub> を 0.5MPa の圧力で注入した際の炭酸化深さや質量変化や圧縮強度についての検討を行った。その結果、材齢が長いほうが CO<sub>2</sub> の固定化量が大きくなることが分かった。また、炭酸化をすることで、圧縮強度が大きくなることが分かった。

**キーワード:** 二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、炭酸化速度、高圧注入試験装置、材齢、質量増加率

## 1. はじめに

地球温暖化の原因の一つとされている二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の削減は世界的な課題となっている。世界の温室効果ガス排出量は、2019 年は約 335 億トンで、国別の温室効果ガス排出量では、日本は 5 番目に排出量が多い国となっている<sup>1)</sup>。そこで、CO<sub>2</sub> を資源としてとらえ、これを分離、回収し、有効利用する Carbon dioxide Capture Utilization (CCU) 技術が注目されている。CCU 技術としてはドライアイスとして直接利用する方法や石油増進回収法(Enhanced Oil Recovery : EOR)があるが、CO<sub>2</sub> を燃料や原料として利用するカーボンリサイクル技術が多数検討されている。中でも、CO<sub>2</sub> を火力発電所などから回収し、コンクリートに CO<sub>2</sub> を固定化することが有力な CCU 技術として位置づけられている。また、ICEF (Innovation for Cool Earth Form) の 2021 ロードマップ「CARBON MINERALIZATION ROADMAP」<sup>2)</sup>では、コンクリートや骨材への CO<sub>2</sub> 固定化を含む「炭素鉱物化」が気候変動対策に重要な役割を果たす技術の一つとして位置づけられている。

コンクリート中の水和生成物と CO<sub>2</sub> との化学反応（炭酸化反応）における自由反応エンタルピー (Gibbs のポテンシャル) は負であり、基本的には熱力学的には全ての水和生成物は自発的に炭酸化する<sup>3)</sup>。そのため、他の CCU 技術のように膨大なエネルギーやコストを要しなくても水和生成物と CO<sub>2</sub> との反応が進行し CO<sub>2</sub> を安定的にコンクリートに固定化できる点は大きなメリットである。

コンクリートへの CO<sub>2</sub> の利活用については、気泡コンクリートへの固定化<sup>4)</sup>、マスコンクリートの冷却のためのドライアイス使用<sup>5)</sup>、廃棄コンクリートの活用<sup>6)</sup>など

がある。また、最近では生コンクリートへ CO<sub>2</sub> を直接注入<sup>7)</sup>する方法や現場で養生室を設ける方法<sup>8)</sup>など、高濃度の CO<sub>2</sub> を積極的にコンクリートに固定化する方法について検討されている。また、プレキャスト製品やコンクリートブロックの蒸気養生の際のエネルギー削減と初期の強度発現を促進する目的で、高圧下で促進炭酸化する養生方法<sup>9)</sup>、<sup>10)</sup>も検討されている。

しかしながら、CO<sub>2</sub> のコンクリート表面から内部への炭酸化の進行速度は非常に遅く、コンクリート製品や構造物に短期間で多量の CO<sub>2</sub> を固定化しようとする、その合理的な手段を検討することが必要となる。また、施工中における新設コンクリート構造物や供用中の既存コンクリート構造物に CO<sub>2</sub> を固定化する際には、その固定化プロセスに要する時間の評価も重要になる。

以上のような背景から、本研究では普通コンクリートにおいて CO<sub>2</sub> の固定化速度（炭酸化速度）や CO<sub>2</sub> の固定化量を最大にするための方法を検討するとともに、合理的に CO<sub>2</sub> を固定化する方法やその評価手法を確立することを目的とする。本報告では、円柱試験体を作製し、各材齢時に高圧注入試験装置を用いて高濃度の CO<sub>2</sub> を注入した際の炭酸化深さや質量変化について調べた結果について示す。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料及びコンクリートの配合

試験体の作製には JIS に規定された市販の普通レディミクストコンクリート 24-18-20N（呼び強度 24，スランブ 18cm，粗骨材最大寸法 20mm）及び 18-18-20（呼び強度 18，スランブ 18cm，粗骨材最大寸法 20mm）を使用し

\*1 日本大学 工学研究科建築学専攻 (学生会員)

\*2 日本大学 工学部建築学科 (学生会員)

\*3 (株)フジタ 技術センター 上級主任研究員 博士(工学)(正会員)

\*4 日本大学 工学部建築学科 教授 博士(工学)(正会員)

表-1 コンクリートの配合

呼び強度	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						スラン プ (cm)	空気量 (%)
			W	C	SI	S2	G	AD		
18	64.8	49.6	184	284	446	438	936	2.84	18.0	3.9
24	57.9	48.8	184	318	433	422	936	3.18	16.0	4.8

表-2 使用材料

種類	記号	品名・産地	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
セメント	C	普通ポルトランドセメント	3.16
水	W	地下水・上澄水	1
細骨材	S1	砕砂 (白河市表郷森産)	2.64
	S2	砕砂 (須賀川市小倉産)	2.59
粗骨材	G	砕石 (いわき市好間産)	2.73
混和剤	AD	AE 減水剤 標準形 I 種	—

た。コンクリートの配合を表-1 に示し、使用材料を表-2 に示す。試験体の作製はφ100×200mm の型枠を使用した。

## 2.2 高圧注入試験装置を用いた炭酸化試験及び圧縮強度試験

コンクリートを打設後、翌日に脱型し、順次試験を開始した。脱型直後に使用しない試験体は 20℃、相対湿度 50% の恒温恒湿室で気中養生し、次項に示す材齢後に各試験を実施した。試験では、高圧注入試験装置を用い、高圧下での炭酸化試験の検討を行った。高圧注入試験装置及び試験方法の概略を図-1 に示す。

炭酸化を行わない試験では脱型後、試験体 3 体の質量と寸法を測定し、圧縮強度試験を実施した。他の 9 体の試験体は恒温恒湿室で保管し、材齢 3d、7d 及び 28d or 91d 時に圧縮強度試験を実施した。

炭酸化を行う試験では、脱型後の試験体を 10 体用意し、質量を測定後、高圧注入試験装置内に設置して炭酸化試験を実施した。試験体を設置して容器を密閉し、高圧注入試験装置内を CO<sub>2</sub> で満たすための前処理として真空ポンプを用いて容器内部を脱気した。その後、濃度 100% の CO<sub>2</sub> ガスを注入して炭酸化試験を実施した。試験条件は脱気を 15min 行った後、CO<sub>2</sub> ガスを 0.5MPa の圧力で注入するケースとした。CO<sub>2</sub> の注入時間を 24h で試験を終了し高圧注入試験装置内の試験体を取り出し、質量を測定した。1 体を湿式のコンクリートカッターで切断し、試験体断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した赤色に呈色しない部分を炭酸化深さとしてノギスで測定した。炭酸化深さは試験体外側から進行する部分を 8 か所測定して平均値を算出した。また、他の 3 体を用いて圧縮強度試験を実施した。炭酸化後の 6 体は材齢 3d、及び 28d or 91d 時の圧縮強度試験に用いた。以上の炭酸化試験及び圧縮強度試験を材齢 3d 及び 28d の試験体でも同様に実施した。また、図-2 及び図-3 に呼び強度の違いにおける試験日程の概略図を示す。日程の都合上、呼び強度 18 の試験体では圧縮強度試験を 28d に行い、呼び強度 24 の試験体では圧縮強度試験を 91d にそれぞれ行った。

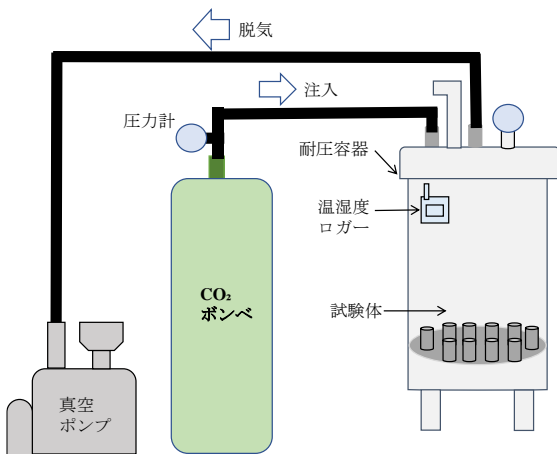


図-1 高圧注入試験装置による炭酸化試験の概要



写真-1 高圧注入試験装置及び内部の様子

試験ケース名 圧…圧縮強度試験

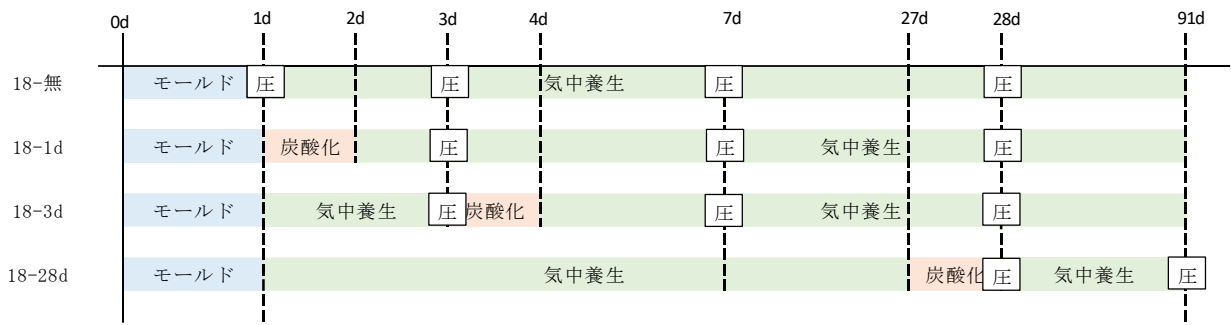


図-2 呼び強度 18 における炭酸化試験及び圧縮強度試験

試験ケース名 圧…圧縮強度試験

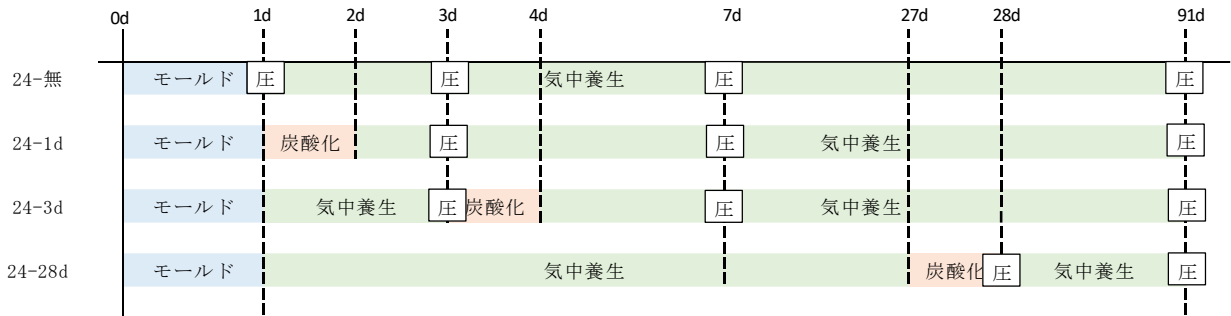


図-3 呼び強度 24 における炭酸化試験及び圧縮強度試験

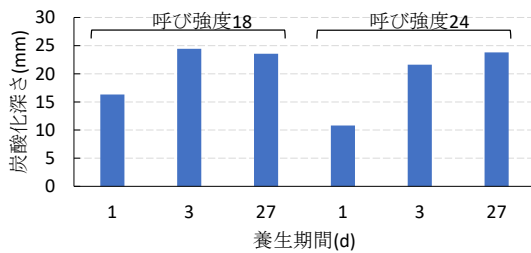


図-4 各条件下における炭酸化深さ

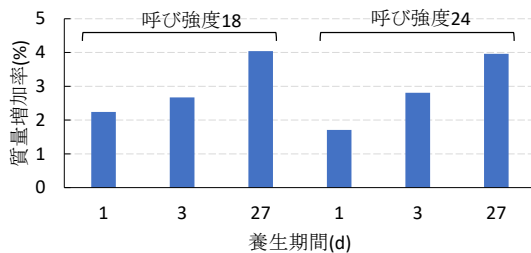


図-5 各条件下における質量増加率

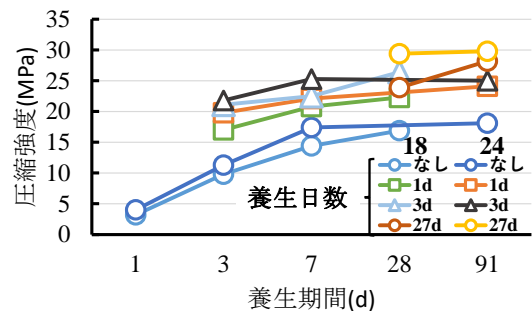


図-6 各条件下における圧縮強度

## 2.3 炭酸化試験後の分析方法

炭酸化試験後のコンクリート試験体を粉砕し、炭酸化部分の粗骨材を除いたモルタル部分を採取し、真空凍結乾燥器にて所定の真空度になるまで乾燥させた後、乳鉢でさらに微粉砕して以下に示す各種分析試料とした。示差熱重量分析装置 (TG-DTA) を用い、水酸化カルシウ

ム及び炭酸カルシウムの定量を行った。測定は、窒素フローの環境下にて行い、昇温速度を 10°C/min とし常温から 1000°C まで測定を行った。405°C~515°C における減量分を脱水による減量として水酸化カルシウム含有率を求め<sup>11)</sup>、600°C~800°C における減量を CO<sub>2</sub> の脱炭素量として炭酸カルシウム含有率を求めた<sup>12)</sup>。

## 3. 試験結果

### 3.1 コンクリートの炭酸化深さと質量増加率

図-4 に各条件下における炭酸化深さの測定結果を示し、図-5 は同様に各条件下における質量増加率の変化を示す。なお、質量増加率は炭酸化試験開始前後の試験体の質量差を試験後の質量で除したものを百分率で示す。

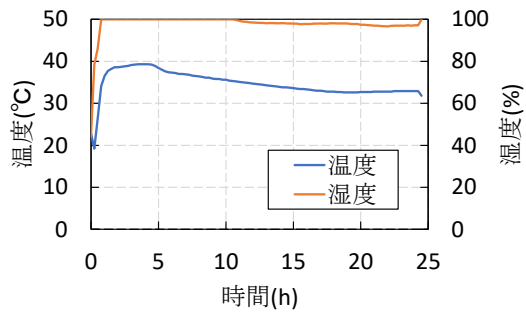


図-7 容器内の温湿度変化 (18-1d)

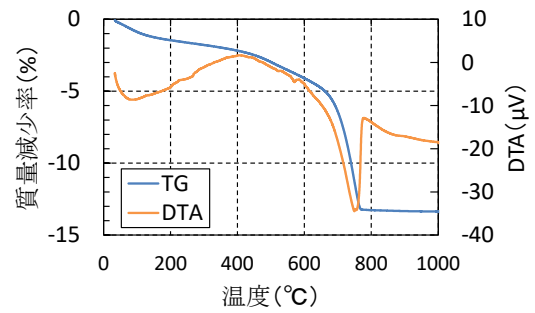


図-9 TG-DTA 測定結果 (24-1d)

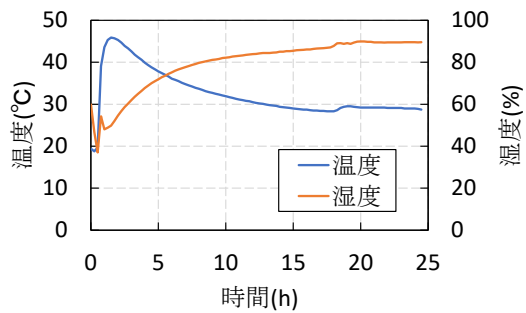


図-8 容器内の温湿度変化 (18-28d)

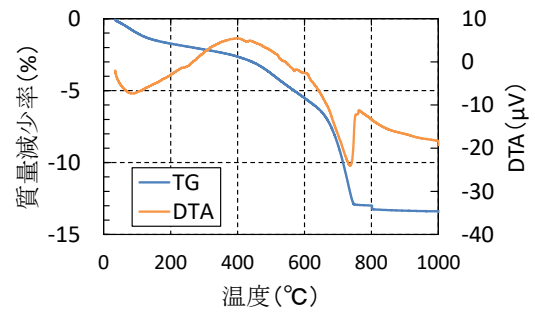


図-10 TG-DTA 測定結果 (24-28d)

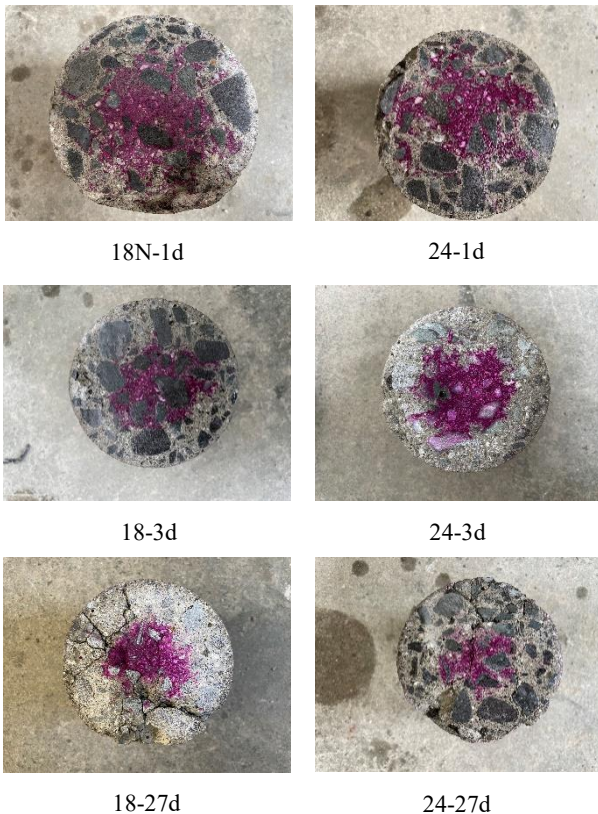


写真-2 各条件下における炭酸化の状況

養生期間が長いほど、呼び強度が小さいほど、炭酸化深さ、質量増加率ともに増加していることが分かる。図-6は各条件下における圧縮強度を示す。炭酸化によりコ

表-3 TG-DTA の測定結果

試験ケース名	TG/DTA	
	Ca(OH) <sub>2</sub> 含有率(%)	CaCO <sub>3</sub> 含有率(%)
18-無	6.1	10.1
18-1d	4.4	24.1
18-3d	5.0	25.0
18-28d	4.4	26.2
24-無	6.8	9.8
24-1d	3.9	20.8
24-3d	5.4	22.1
24-28d	5.8	24.2

ンクリートの圧縮強度が増加することが分かる。また、炭酸化開始材齢が大きくなるほど強度が大きくなる。今回の若材齢コンクリートにおける CO<sub>2</sub> 注入圧力 0.5MPa の高圧条件や急激な炭酸化促進による圧縮強度の低下は生じていないものと考えられる。図-7及び図-8は炭酸化試験中の高圧注入試験装置内の温湿度の変化を示す。例として、呼び強度 18 の養生 1d 及び 27d 後に炭酸化試験を行った場合についてのグラフを示す。図-7のように脱型直後に炭酸化試験を行った際の湿度は、若材齢で試験体の自由水が多いため、ほぼ 100% を推移している。また、炭酸化試験を開始した直後に急激な温度増加がみ

表-4 セメントの化学成分

	質量含有量(%)				
呼び強度	CaO	SO <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
18,24	64.15	1.98	0.94	0.33	0.32

表-5 炭酸化度の算定結果

呼び強度	炭酸化開始材齢(d)	炭酸化度(%)
18	1	35.41
	3	41.50
	27	61.93
24	1	27.25
	3	43.96
	27	60.64

られる。図-8のように打ち込みから27d養生した後に炭酸化試験を行った際の湿度は徐々に増加しているのに対し、温度は炭酸化試験を開始した直後に急激に増加していることが分かる。写真-2は炭酸化試験後に半分に切断した試験体の断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧して赤色に呈色している状況を示す。コンクリート表面から炭酸化が進行し、養生期間が長くなるに伴い炭酸化が進行しやすくなっていることが分かる。

### 3.3 分析結果

図-9、図-10は示差熱重量分析(TG-DTA)の結果の一例を炭酸化部分について示す。TGは質量変化を質量減少率(%)として算定した結果を示す。炭酸化部分では炭酸カルシウムの脱炭酸による吸熱のピークが750℃付近で見られ、質量が大きく減少していることが分かる。養生期間が異なる各種ケースの炭酸化部分ではTG-DTAの試験結果に大きな違いはなく同様のカーブを示した。これにより、各試験体の炭酸化が進行していることが分かる。表-3にTG-DTAの測定結果から求めた水酸化カルシウム含有率と炭酸カルシウム含有率を示す。炭酸化部分の炭酸カルシウム含有率について、試験ケースによって大きな違いがみられないが、炭酸化開始材齢が大きいほど炭酸カルシウムの含有率が大きくなる傾向にあることが分かる。

## 4. 考察

### 4.1 炭酸化度に関する考察

コンクリートの炭酸化度は下記の式(1)<sup>10)</sup>で表される。

$$\alpha = \frac{M_2 - M_1 + M_w}{X_{CO_2max} \times M_c} \times 100\% \quad (1)$$

$M_1$ =促進炭酸化前の試験体の質量(g)

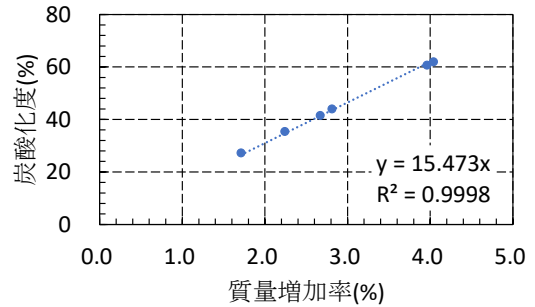


図-11 質量増加率と炭酸化度の関係

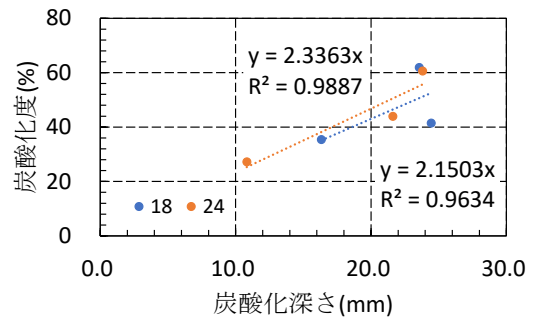


図-12 炭酸化深さと炭酸化度の関係

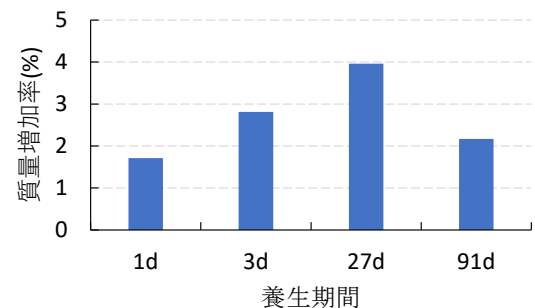


図-13 質量増加率の比較

$M_2$ =促進炭酸化後の試験体の質量(g)

$M_w$ =促進炭酸化後に試験体から蒸発した水分の質量(g)

$M_c$ =試験体に含まれるセメントの質量(g)

$X_{CO_2max}$ =使用するセメントの理論上の最大CO<sub>2</sub>消費量

また、使用するセメントの理論上の最大CO<sub>2</sub>消費量は下記の式(2)<sup>11)</sup>を用いて計算することができる。

$$X_{CO_2max} = 0.785(X_{CaO} - 0.700X_{SO_3}) + 1.091X_{MgO} + 1.42X_{Na_2O} + 0.935X_{K_2O} \quad (2)$$

$X_{CaO}$ =セメント中のCaOの質量含有率

$X_{SO_3}$ =セメント中の  $SO_3$  の質量含有率

$X_{MgO}$ =セメント中の  $MgO$  の質量含有率

$X_{Na_2O}$ =セメント中の  $Na_2O$  の質量含有率

$X_{K_2O}$ =セメント中の  $K_2O$  の質量含有率

本報告における試験結果及び分析により求めたセメントの化学成分を用いて炭酸化度を算定した。本検討では密閉した高圧注入試験装置内で促進炭酸化試験を行っており、本検討の範囲では  $M_w$  はゼロと仮定した。表-4 にセメント中の化学成分を示す。また、表-5 に各養生日数の条件における炭酸化度の算定結果を示す。養生 1d に比べて養生 27d の炭酸化度は約 1.75~2.23 倍増加することが分かる。これは、若材齢よりも養生期間が経ったコンクリートの方が水酸化カルシウムが多く生成されており、養生期間を設けたコンクリートの方が炭酸化度が大きくなったことが考えられる。

#### 4.2 質量増加率と炭酸化度の関係

図-11 に質量増加率と炭酸化度の関係を示し、図-12 に炭酸化深さと炭酸化度の関係を示す。図中には近似直線及び相関係数を示す。炭酸化度の増加に伴って、質量増加率及び炭酸化深さが線形的に増加することが分かる。炭酸化度は、質量増加率によって求めることができるが、これにより、試験体の炭酸化深さを調べることができればコンクリートの炭酸化度をある程度評価できるものと考えられる。

#### 4.3 養生期間による炭酸化の関係

図-13 に配合条件や試験条件等についてほぼ同一条件の 91d 以降に実施した過去の実験データ<sup>13)</sup>と今回行ったデータの質量増加率の比較を示す。91d 以上養生したコンクリートと比べると、27d 養生したコンクリートの方が炭酸化が進行していることが分かる。これにより、大きく炭酸化が進行する条件として、養生期間には適切な期間が存在することが考えられる。

### 5. 結論

本研究ではコンクリート試験体を作製し、各材齢において高圧注入試験装置を用いて高濃度の  $CO_2$  を 0.5MPa の圧力で注入した際の炭酸化深さや質量の変化、 $CO_2$  固定化量について調べた。その結果、若材齢時においては養生期間を長く設けることにより  $CO_2$  固定化速度（炭酸化速度）や固定化量が大きくなることが分かった。また、呼び強度が小さい方が炭酸化が促進することが分かった。炭酸化度と質量増加率や炭酸化深さは高い相関をもって線形的な関係を示すことが分かった。さらに、約 2 年の長期養生したコンクリートに比べて 27d 養生したコンクリートの方が炭酸化が促進したことから、炭酸化には最も進行する養生期間を有することが考えられることが分かった。

### 参考文献

- 1) 全国地球温暖化防止活動推進センターウェブサイト (<https://www.jccca.org/global-warming/>) より (閲覧日: 2022 年 12 月 15 日)
- 2) Innovation for Cool Earth Forum (ICEF) ウェブサイト ([https://www.icef.go.jp/pdf/summary/roadmap/icef2021\\_roadmap.pdf](https://www.icef.go.jp/pdf/summary/roadmap/icef2021_roadmap.pdf) 閲覧日: 2022 年 12 月 15 日)
- 3) Jochen Stark & Bernd Wicht (訳者: 太田利隆, 下林清一, 佐伯昇): コンクリートの耐久性, 社団法人セメント協会, p.45-50, 2003 年 8 月
- 4) 李柱国: 気泡コンクリートに用いる二酸化炭素固定技術に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第 81 巻, 第 721 号, pp.405-414, 2016 年 3 月
- 5) 竹内光, 辻幸和: 冷却媒体としてドライアイスを用いたプレクーリング工法の基礎研究, 土木学会論文集, No.544/V-32, pp.53-64, 1996.8
- 6) 飯塚淳, 山崎章弘, 柳沢幸雄: 二酸化炭素を用いた廃コンクリートのリサイクル技術, コンクリートテクノ, Vol.28, No.7, pp.24-27, 2009
- 7) Sean Monkman, Mark MacDonald, R. Doug Hooton, Paul Sandberg: Properties and durability of concrete produced using  $CO_2$  as an accelerating admixture, Cement and Concrete Composites, 74, pp.218-224, 2016
- 8) 小林聖, 取違剛, 渡邊賢三, 横関康祐: コンクリートの現場炭酸化養生に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1348-1353, 2020
- 9) Rostami, V., Shao, Y. and Boyd, A.: Carbonation Curing versus Steam Curing for Precast Concrete Production, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol.24, Issue 9, pp.1221-1229, 2012
- 10) Caijun Shi, Zhenjun Tu, Ming-Zhi Guo, Dehui Wang: Accelerated carbonation as a fast curing technology for concrete blocks, Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites, pp.313-341, 2017
- 11) 坂井悦郎, 加藤昌宏, 浅賀喜与志, 大門正機: セメントの水和の相組成モデル, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.20, No.1, pp.101-106, 1998
- 12) 黒田泰弘, 菊池俊文: 解体コンクリートによる二酸化炭素の固定, コンクリート工学論文集, Vol.20, No.1, pp.15-22, 2009
- 13) 河合奎亮, 藤倉裕介, Sanjay PAREEK, 荒木慶一: 高圧注入試験装置によるコンクリートの  $CO_2$  固定化の検討, コンクリート工学論文集, Vol.44, No.1, pp.436-441, 2022