

# 論文 高圧注入装置による呼び強度の異なるコンクリートの炭酸化進行と質量増加率の検討

林 陵太郎<sup>\*1</sup>・河合 奎亮<sup>\*2</sup>・藤倉 裕介<sup>\*3</sup>・Sanjay PAREEK <sup>\*4</sup>

**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、断面中央部に長孔を設けた呼び強度の異なるコンクリート試験体を作製し、高圧注入試験装置を用いて高濃度の CO<sub>2</sub> を 0.5 及び 1.0MPa の圧力で注入した際の炭酸化時間と炭酸化深さ、炭酸化進行に伴う質量増加について調べた。その結果、高濃度かつ高圧下で CO<sub>2</sub> を注入することにより CO<sub>2</sub> 固定加速度（炭酸化速度）が大きくなることが分かった。また、質量増加率と炭酸化深さは線形的な関係を示すことが分かった。

**キーワード**：二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、促進炭酸化試験、高圧注入試験、炭酸化深さ、質量増加率

## 1. はじめに

近年、二酸化炭素（以下、CO<sub>2</sub>）などの温室効果ガスの増加による地球温暖化が世界的な課題となっている。その対策の1つとしてCO<sub>2</sub>を資源として捉え、これを分離、回収し、再利用する Carbon dioxide Capture and Utilization (CCU) 技術が注目されている。CCU 技術にはドライアイスや溶接に利用または石油増進回収法 (Enhanced Oil Recovery : EOR)などの直接利用する方法やCO<sub>2</sub>を化学品の原料や燃料として利用するカーボンリサイクル技術がある。2019年6月に経済産業省に取りまとめられた「カーボンリサイクル技術ロードマップ (2021年6月に改訂)」<sup>1)</sup>では、CO<sub>2</sub>から製造される製品として、化学品、ポリマー、燃料、鉱物などがある。中でもコンクリート製品や構造物に関連したCO<sub>2</sub>の固定化や再利用の技術はCO<sub>2</sub>を燃料や原料に変換するエネルギーが不要というメリットがあるため注目されている。また、ICEF (Innovation for Cool Earth Forum)の2016ロードマップ「CARBON DIOXIDE UTILIZATION (CO<sub>2</sub>U)-ICEF ROADMAP 1.0」<sup>2)</sup>や2021ロードマップ「CARBON MINERALIZATION ROADMAP」<sup>3)</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。

コンクリートへのCO<sub>2</sub>の利活用には、例えば炭酸カルシウムの混和材利用<sup>3)</sup>、廃かん水の骨材利用<sup>4)</sup>、廃棄コンクリートのリサイクル<sup>5)</sup>などの研究例が挙げられる。また、最近では硬化中の生コンクリートにCO<sub>2</sub>を吸収させる方法<sup>6)</sup>や現場に養生室を設ける方法<sup>7)</sup>など、CO<sub>2</sub>を直接固定化する方法が検討されている。しかしながら、

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より多くのCO<sub>2</sub>を固定化するには合理的な手段が必要になる。

このような背景から、本研究では硬化した普通コンクリートを対象とし、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るとともに合理的なCO<sub>2</sub>固定化方法やその評価手法を確立することを目的とした検討を行っている<sup>8)</sup>。本報告では、前報に引き続き、呼び強度の異なる3種類のコンクリートについて、断面中央部に長孔を設けたコンクリート試験体を作製し、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。また、セメントの水和反応と炭酸化反応式により理論的に求める質量増加率を求め、炭酸化試験による炭酸化深さと質量増加率の試験結果と比較した。

## 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レディーミクストコンクリート(呼び強度21, 24, 27, スランプ18cm, 粗骨材最大寸法20mm)を使用した。コンクリートの配合と使用材料を表-1と表-2に示す。スランプと空気量は実測値を示す。試験体の作製は、写真-1に示すよう100×100mmの断面中央部に長孔を設けるため、剥離剤を塗布した直径9mmの丸鋼を型枠内に設置した。コンクリートを打設後、翌日に脱型し試験体中央の丸鋼を引き抜いた。その後、材齢28日まで20°C水中養生を行い、それ以降は20°C、相対湿度50%の恒温恒湿室で気中養生し、材齢91日以降に次項に示す各試験を実施した。

\*1 日本大学 工学部建築学科 (学生会員)

\*2 日本大学 工学研究科建築学専攻 (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	S1	S2	G	AD		
21	60.0	49.1	184	307	438	427	936	3.07	15.5	4.1
24	57.9	48.8	184	318	433	422	936	3.18	16.5	3.7
27	54.9	48.4	184	336	425	417	936	3.36	16.0	5.5

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	1.00
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 (いわき市好間町産)	2.73
混和剤	AD	AE 減水剤 標準形 I 種)	—



写真-1 鋼製型枠及び長孔のための丸鋼設置状況

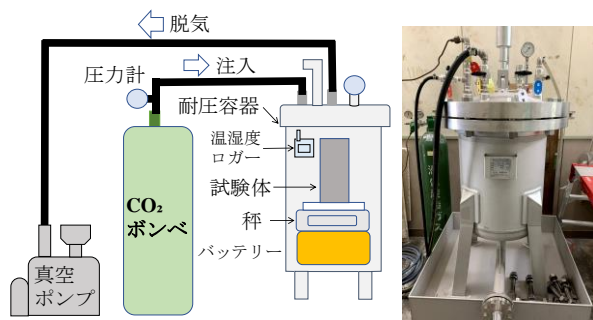


図-1 耐圧容器による炭酸化試験の概要

## 2.2 高圧注入試験装置を用いた炭酸化試験

試験装置および試験方法の概略を図-1 に示す。試験は金属製の耐圧容器を用い、その中にコンクリート試験体を設置して炭酸化試験を実施した。試験体を長軸方向で垂直に接触面積が最大になるように設置して耐圧容器を密閉し、容器内をCO<sub>2</sub>で満たすための前処理として真空ポンプによる脱気時間を6h（真空度として55Paを目安）とし、CO<sub>2</sub>ガスを0.5及び1.0MPaの圧力で注入するケースとした。CO<sub>2</sub>の注入圧力は液体の圧縮ポンプの圧力をレギュレータで制御して設定した。CO<sub>2</sub>の注入時

間を3h, 6h, 9h, 24hで試験を終了し耐圧容器内の試験体を取り出し、試験体断面の長軸方向の中央断面を湿式のコンクリートカッターで切断し、フェノールフタレイン溶液を噴霧して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と断面中央の長孔部分の内側から外側に進行する部分の両方を8か所ずつ測定して平均値を算定した。

図-1に示すように、耐圧容器内に大型のバッテリーとロガー機能付きの秤を設置し、その上に試験体を静置し、試験中の試験体の質量変化を測定した。また、試験中の容器内の雰囲気温度及び湿度を電池式のロガーで測定した。脱気や高圧注入の環境下における秤への影響を確認するため、試験体を設置しない場合のブランク測定も行った。

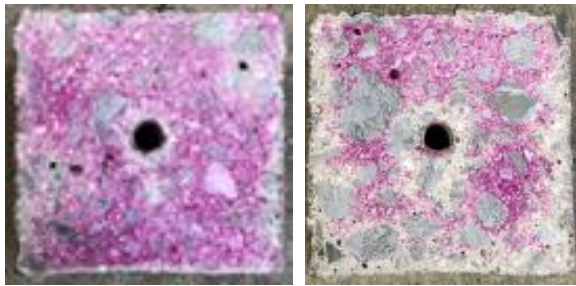
## 3. 試験結果

最初にコンクリートの炭酸化のプロセスについて説明する。コンクリートの炭酸化はコンクリート中の水酸化カルシウムがCO<sub>2</sub>と反応して炭酸カルシウムになることで成り立つ。

写真-2に呼び強度21, 1.0MPaの圧力下で炭酸化させた試験体の炭酸化の様子を示す。試験体の外側と中央の長孔部分の内側の両方向から炭酸化が進行していることが分かる。

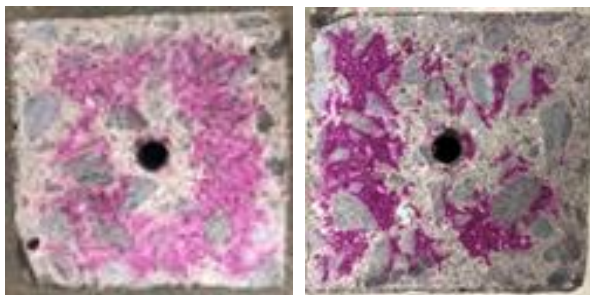
図-2に耐圧容器内の試験体の質量変化及び容器内の温度、湿度の変化の一例として、真空ポンプによる脱気時間を3h, 0.5MPaの圧力下で炭酸化試験を9h実施したケースの結果を示す。脱気に伴って試験体の質量が減少し、容器内の温度が低下することが分かる。炭酸化の開始後は質量、湿度、温度ともに増加していることが分かる。これは、コンクリートの炭酸化反応に伴う試験体の質量変化や反応による発熱の影響によるものと考えられる。なお、真空脱気から炭酸化試験に切り替わる際に質量減少が生じ、炭酸化試験後には質量が増加していることが分かる。これは高圧下の炭酸化試験により容器内

の気体の密度が増加し、試験体に浮力が生じ見掛けの質量が減少したものであり、炭酸化試験終了後に減圧すると浮力が減少し質量が増加したものである。



炭酸化時間 3h

炭酸化時間 6h



炭酸化時間 9h

炭酸化時間 24h

写真-2 炭酸化の状況（呼び強度 21, 1.0MPa）

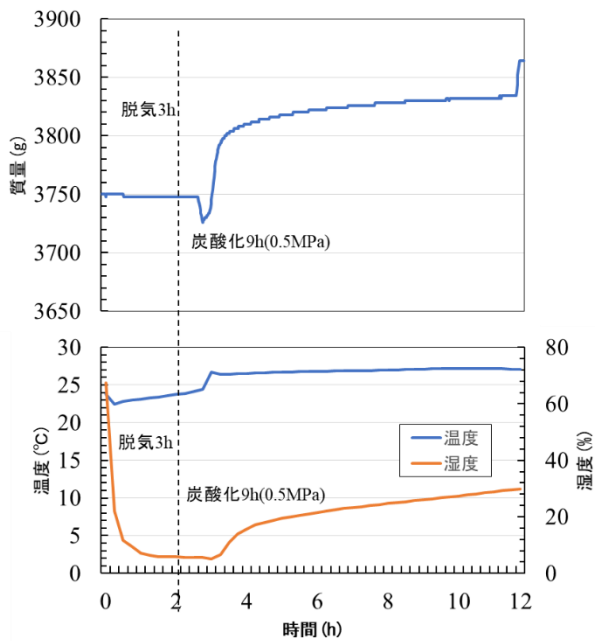


図-2 試験体質量と容器内の温湿度変化

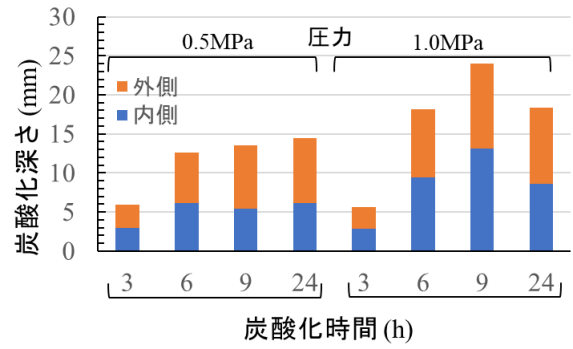


図-3 呼び強度 21 の炭酸化深さ

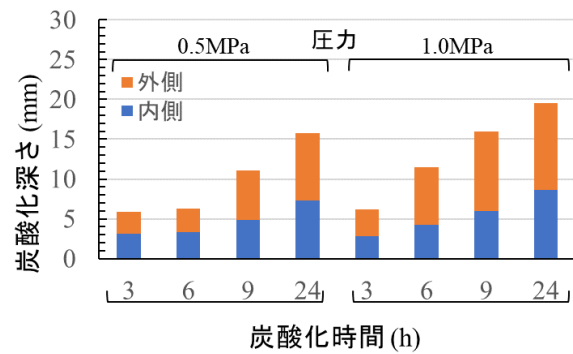


図-4 呼び強度 24 の炭酸化深さ

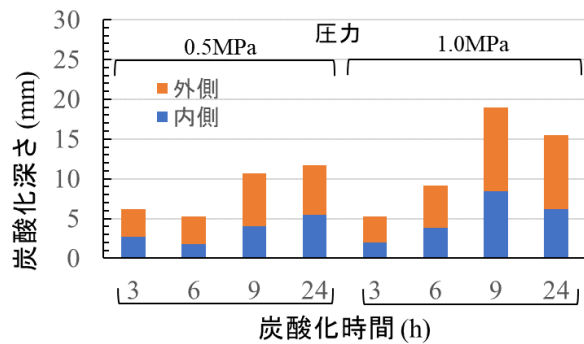


図-5 呼び強度 27 の炭酸化深さ

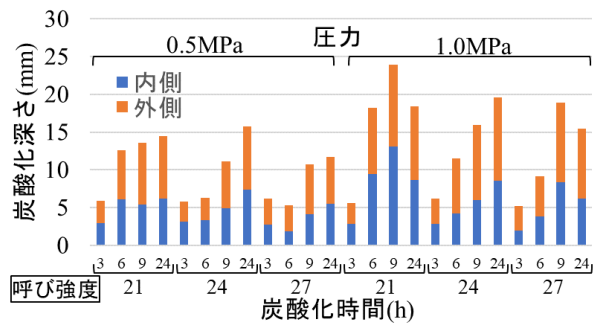


図-6 呼び強度ごとの炭酸化深さの比較

図-3~6 には呼び強度ごとに試験体の炭酸化深さの

測定結果を示す。いずれも炭酸化時間や注入圧力が大きいほど炭酸化深さが増加する傾向がある。しかし、炭酸化時間が短いほうが炭酸化深さが大きい場合もあり、これはコンクリートの配合の違いにより、CO<sub>2</sub>と反応する未水和物量の違いが影響しているものと考えられる。

図-7~10に呼び強度ごとの質量増加率の結果を示す。どの呼び強度の試験体も炭酸化時間や注入圧力が大きいほど質量増加率も大きくなる傾向がある。しかし、炭酸化深さと同様に炭酸化時間が短いほうが質量増加率が大きい場合もあり、これもコンクリートの配合の違いにより、CO<sub>2</sub>と反応する未水和物量の違いが影響しているものと考えられる。また、炭酸化深さが大きいほど、質量増加率も大きいことが分かる。

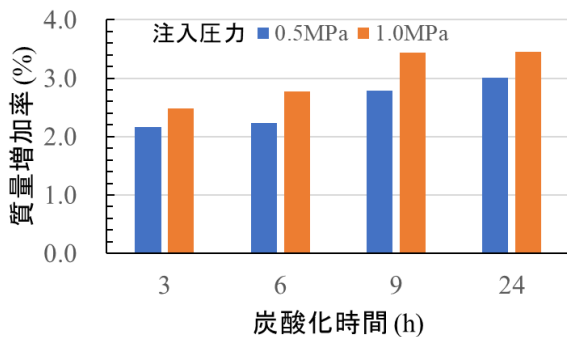


図-7 炭酸化による質量増加率（呼び強度 21）

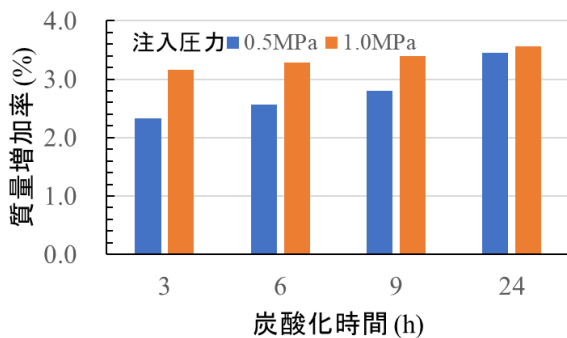


図-8 炭酸化による質量増加率（呼び強度 24）

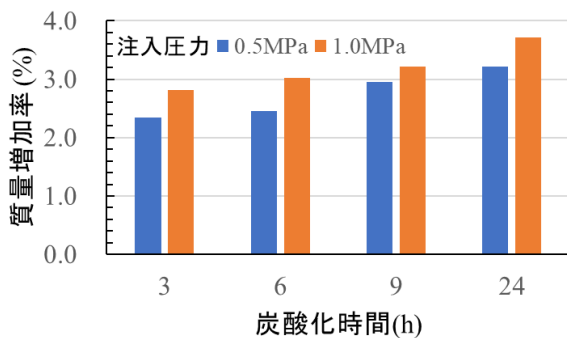


図-9 炭酸化による質量増加率（呼び強度 27）

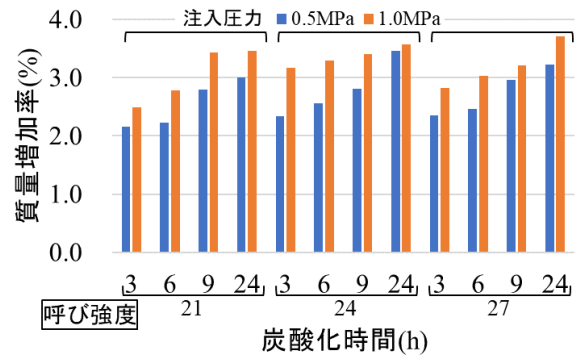
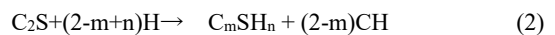
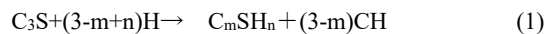


図-10 呼び強度ごとの質量増加率の比較

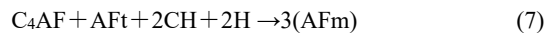
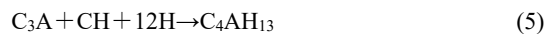
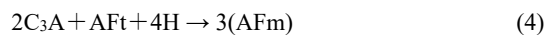
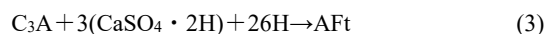
## 4. 考察

### 4.1 炭酸化進行と質量増加率に関する考察

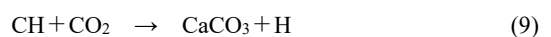
炭酸化試験を開始した材齢 91 日において生成される水和物量を求め、それらが炭酸化反応して炭酸カルシウムが生成されるものと仮定し、炭酸化進行に伴う質量増加率を算定し試験結果との比較を行う。セメントの化学反応式は研究者により採用する式が異なっているが、以下を仮定する。C<sub>3</sub>S と C<sub>2</sub>S の水和反応式は式 (1) および式 (2) で表される。

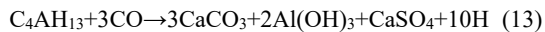
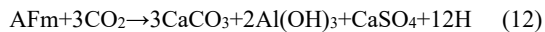
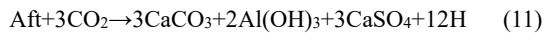
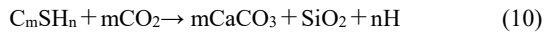


ここで、C<sub>3</sub>S=3CaO・SiO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>S=2CaO・SiO<sub>2</sub>、H=H<sub>2</sub>O、CSH=CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、CH=Ca(OH)<sub>2</sub>である。C<sub>3</sub>A と C<sub>4</sub>AF については、セッコウの存在下では AFt (エトリンガイト) を生成し、その後に AFm (モノサルフェート水和物) を生成、AFt の転化後は残りの C<sub>3</sub>A と C<sub>4</sub>AF は C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> (アルミン酸カルシウム水和物) が生成する反応とした。C<sub>3</sub>A と C<sub>4</sub>AF の反応を式 (3) ~ 式 (8) で示す。



ここで、C<sub>3</sub>A=3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>AF=4CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、各水和物については C<sub>3</sub>A の反応では x=1、C<sub>4</sub>AF の反応では x=0.5 とし、3CaO・[xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・(1-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]・3CaSO<sub>4</sub>・32H<sub>2</sub>O=AFt、3CaO・[xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・(1-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]・CaSO<sub>4</sub>・12H<sub>2</sub>O=AFm、3CaO・[xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・(1-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]・Ca(OH)<sub>2</sub>・12H<sub>2</sub>O=C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>である。フェライト相については、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を一部固溶した水和物となるが、本研究の範囲ではアルミネート相と同様の反応、同様の水和物を生成するものと仮定した。水和物の炭酸化反応式は式(9)~式(13)で表される。





次に、以上の水和反応式及び炭酸化反応式より以下の手順に準じて炭酸化反応に伴う質量増加率の理論値を求める。まず、普通ポルトランドセメントの鉱物組成は表-3に示すものと仮定した。これは、JIS R 5202(ポルトランドセメントの化学分析方法)に準じて求めた化学分析の結果をもとに算定した値である。また、式(1)およ

表-3 使用したセメントの鉱物組成

セメント	鉱物組成 (%)				
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaSO <sub>4</sub>
普通ポルトランドセメント	58.5	16.4	8.9	8.5	5.0

表-4 炭酸化前後の生成物量と質量増加率(理論値)

呼び強度	水和物量 (kg/m <sup>3</sup> )	炭酸化後の生成物量 (kg/m <sup>3</sup> )	質量変化率 (%)
21	381	517	6.0
24	394	534	6.2
27	414	562	6.4

び式(2)におけるmは1.75、nは4.0とした。炭酸化試験を開始した材齢91日における各鉱物の水和率<sup>9)</sup>については、C<sub>3</sub>Sは89%、C<sub>2</sub>Sは72%、C<sub>3</sub>Aは92%、C<sub>4</sub>AFは69%を仮定して、今回使用した3種類のコンクリートの単位セメント量から生成される水和物量と炭酸化による生成物量を求めた。以上の要領でコンクリート1m<sup>3</sup>あたりの炭酸化による質量変化を、(炭酸化後の生成物量+炭酸化後の水和物量)-(炭酸化前の水和物量)として求められるものと仮定して求めた。表-1に示すように配合設計時のコンクリートの1m<sup>3</sup>あたりの質量から炭酸化によって質量が増加すると仮定してそれぞれの配合における質量増加率を算定した。表-4に算定結果を示す。水和物量は材齢91日におけるコンクリート1m<sup>3</sup>あたりの全水和物量(CH、CSH、AFm、C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>)炭酸化後の生成物量は水も含めた生成物量の合計である。

図-11に炭酸化試験で求めた質量増加率と炭酸化深さの関係を示し、試験体が完全に炭酸化した場合の炭酸化深さである50mmの際の質量増加率を計算し原点とを結んだ呼び強度21と27の配合における理論線を図中に示す。中村ら<sup>10)</sup>は促進炭酸化試験において、コンクリー

トの炭酸化の進行に伴って質量が線形的に増加することを報告している。質量増加率の増加に伴って、炭酸化深さは線形的に増加している。炭酸化の進行程度を把握するためには試験体を切断して断面を観察する必要があるが、質量増加率を調べることができればコンクリート構造体を切断せずに炭酸化の程度を評価できるものと考えられる。なお、試験で得られた質量増加率は、同じ炭酸化深さであっても質量増加率の理論値と比べて小さい値を示す傾向にある。これは炭酸化反応によって生成される水分の影響が考えられ、耐圧容器内の水分の状態をどのように扱うかなど今後の課題である。一方で、

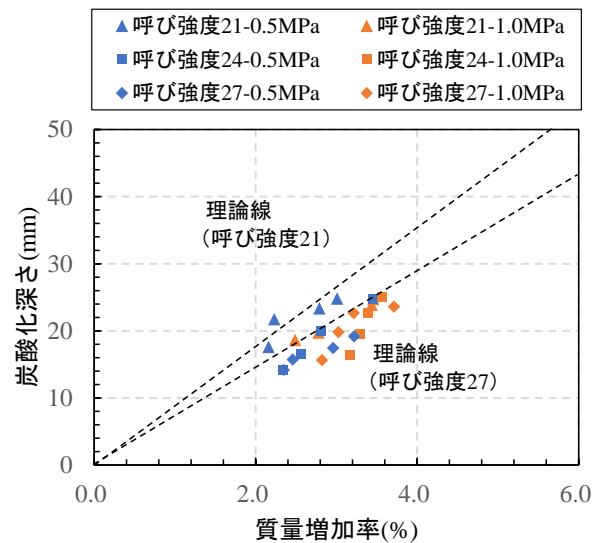


図-11 炭酸化深さと質量増加率の関係

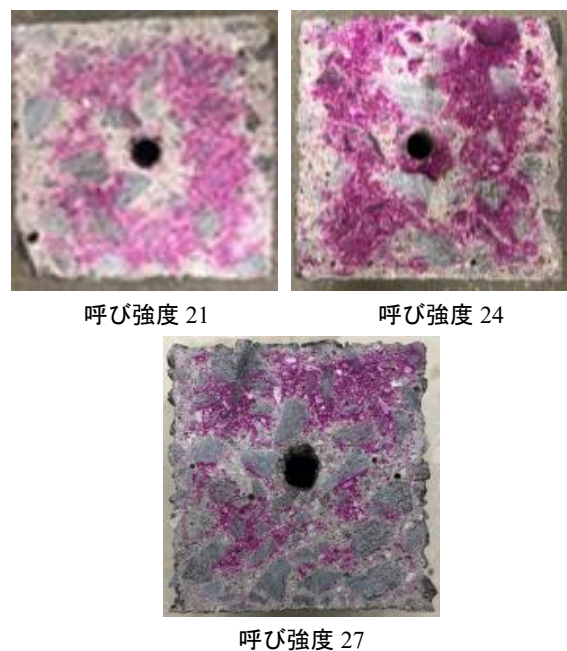


写真-3 呼び強度ごとの炭酸化の状況 (1.0MPa, 9h)

高濃度高圧下における炭酸化進行に伴う相組成変化、炭

酸化反応率やCO<sub>2</sub>固定化量を各種分析手法により詳細に調べることも重要であり、今後の課題である。

#### 4.2 呼び強度と炭酸化度に関する考察

写真-3 に呼び強度ごとの炭酸化の状況を示す。どの試験体も同程度の炭酸化深さになっているが、質量増加率は呼び強度の大きい試験体ほど大きくなっている。これは、表-4 にあるように炭酸化後の生成物量が呼び強度の大きい試験体ほど多いためであり、このことからコンクリートの炭酸化度は配合により大きく変わるものと考えられる。

#### 5. 結論

本研究では、普通コンクリートにCO<sub>2</sub>を固定化する方法やその評価方法を開発することを目的とし、その基礎的な研究として金属製の耐圧容器を用いた高圧注入試験装置により、硬化コンクリート試験体に濃度100%のCO<sub>2</sub>を0.5MPa及び1.0MPaの圧力で注入して促進炭酸化試験を行った。また、合わせて炭酸化プロセスに伴う質量変化を測定した。結果を以下に示す。

- (1) 高濃度、高圧下であればあるほどCO<sub>2</sub>はコンクリート内部に進行しやすい。
- (2) 質量増加率と炭酸化深さは高い相関関係にあり、試験体を切断せずともおよそその炭酸化度の評価に有効である。
- (3) 呼び強度の大きいコンクリートほど炭酸化後の生成物量が多く、より炭酸化している。

#### 参考文献

- 1) カーボン技術ロードマップ ウェブサイト  
<https://www.meti.go.jp/press/2021/07/20210726007/20210726007.pdf> (閲覧日：2023年1月4日)
- 2) ICEF 2016 ロードマップ ウェブサイト  
[https://www.iccf.go.jp/pdf/summary/roadmap/iccf2016\\_r](https://www.iccf.go.jp/pdf/summary/roadmap/iccf2016_r)

oadmap1.pdf (閲覧日：2023年1月4日)

- 3) 大成建設のカーボン・リサイクルコンクリートウェブサイト  
<https://www.taisei.co.jp/t-econcrete/> (閲覧日 2023年1月4日)
- 4) 炭酸塩、コンクリート製品・コンクリート構造物へのCO<sub>2</sub>固定化技術開発 ウェブサイト  
<https://www.nedo.go.jp/content/100932838.pdf> (閲覧日 2023年1月4日)
- 5) 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
- 6) Sean Monkman, Mark MacDonald, R. Doug Hooton, Paul Sandberg：Properties and durability of concrete produced using CO<sub>2</sub> as an accelerating admixture, Cement and Concrete Composites, 74, pp.218-224,2016
- 7) 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
- 8) 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<sub>2</sub>固定化の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.44，No.1，pp.436-441,2022
- 9) Y. Fujikura and H. Oshita: Pore Structure Model of Hydrates Comprising Various Cements and SCMs Based on Changes in Particle Size of Constituent Phases, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.9, No.2, pp.133-147 (2011)
- 10) 中村則清，若林和義：促進中性化試験におけるコンクリートの質量変化と炭酸化深さの関係，建材試験情報，Vol.49，No.7，pp.8-13 (2013)