

論文 アミンを添加したセメントペーストの力学特性に関する基礎的研究

北垣 亮馬*1・卓 新杰*2・潘 談*2・矢野 慧一*3

要旨：アミンとアルカリ金属塩、アミンと多孔体の組み合わせによる CO₂ 固定・分離回収のプロセスに関する既往の研究は多く、細孔溶液にカルシウムイオンを多量に含むコンクリートに対して適用する可能性があることと示唆されるものの、現時点では十分に調査されていない。一方で、コンクリートにアミンを含浸する場合、CO₂ 固定性能にあわせて、アミンの含浸による力学特性の変化についても検証する必要がある。

そこで本研究の目的は、2 種類のアミンを添加したセメント硬化体の力学特性として、材齢ごとの圧縮強度とヤング係数を評価し、絶乾密度、吸水率についてもあわせて評価した。

キーワード：アミン, MDEA, HEPZ, 炭酸化, 圧縮強度, 弾性率

1. はじめに

CO₂ を回収するための有望な技術がいくつか存在するが、アミンを用いた CO₂ 回収法は依然として最も成熟しており、現時点で CO₂ 排出を削減するための商業的に利用可能な代表的な化学プロセスである¹⁾。

CO₂ は、アミンによって捕捉されることで、CO₂ と可逆反応を起こし、カルバメートまたは重炭酸イオンを形成する。一般的に、アミンによる CO₂ の分離回収技術は、ある温度でアミンを含む溶液に固定された CO₂ を温度変化や圧力変化によって脱離させることを基本的なメカニズム²⁾としている。

このほかにも、アミンを用いて CO₂ を吸収する際に、水酸化カルシウムなどを補助剤として添加し、炭酸カルシウムとして CO₂ を分離することで、アミンによる CO₂ 回収プロセスを改善しようとする試みなど、アルカリ金属塩を組合わせた手法³⁾も提案されている。この手法の場合、アミンによって回収された CO₂ を、無機炭酸塩として析出させることで、CO₂ を系外に取り出すことが可能となり、アミンに温度や圧力の大きな変化を伴うことなく、CO₂ の固定反応を継続することができる点に利点がある。

また、単にアミンを溶液として用いるだけでなくゼオライトなどのポーラスメディアに含浸させて CO₂ 固定に用いようとする化学プロセス⁴⁾も存在する。この場合、溶液を単体で用いる固定材に比べて、使用するアミン量の節約、固定・分離プロセスにおける圧力変化や温度変化の効率化などが期待できる。

また、アミンは工場排ガスに含まれる高濃度 CO₂ だけでなく、大気濃度の CO₂ の固定を目的に、Direct-Air-Capture 方式の手法^{5), 6)}も多く検討されている。

この一方で、例えば、コンクリートとアミンの相互作用

と力学特性への影響について考えた場合、特にアルカノールアミンについては、アルミネート系との反応について近年議論されている。アルカノールアミンの添加量によっては、セメントペーストの凝結が促進されることが報告^{7), 8)}されており、長期的な強度に影響を及ぼす可能性も考えられる。

以上のように、アミンとアルカリ金属塩、アミンと多孔体の組み合わせによる CO₂ 固定・分離回収のプロセスに関する既往の研究は多く、細孔溶液にカルシウムイオンを多量に含むコンクリートに対して適用する可能性があることと示唆されるものの、現時点では十分に調査されていない。一方で、コンクリートにアミンを含浸する場合、CO₂ 固定性能にあわせて、アミンの含浸による力学特性の変化についても検証する必要がある。

そこで本研究の目的は、2 種類のアミンを添加したセメント硬化体の力学特性として、材齢ごとの圧縮強度とヤング係数を評価し、絶乾密度、吸水率についてもあわせて評価した。

2. 材料

2.1 セメント硬化体の調合とアミンの添加率

水セメント比 0.5 で作製したセメントペーストに対して、外割でアミンを重量分率で 5%または 10%で添加し、φ 50mm×100mm のプラモールドに打ち込んだ。なお、セメントは、普通ポルトランドセメントを用いた。

ここで、セメント硬化体へのアミンの添加率の決定方法について述べる。本研究にて利用するアミンはすべて常温で液体であり、添加率によっては、現在のレディミクストコンクリートの製造・運搬・施工の業務フローの中では看過できない凝結促進が考えられる。

そこで、事前に実施した予備試験において、凝結始発

*1 北海道大学大学院 工学研究院 空間性能システム専攻 教授 工博 (正会員)

*2 北海道大学大学院 工学研究院 空間性能システム専攻 修士課程

*3 清水建設 (株) 技術研究所 環境基盤技術センター 工博

時間が1時間以上になる濃度を本試験で採用する濃度として決定した。また、アミン添加後から6, 12, 24時間後を目安に目視観察したが、材料分離は生じていなかった。

2.2 添加するアミンの種類

本研究においては、外割で添加するアミンとして、メチルジエタノールアミン (MDEA) と 1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン (HEPZ) を採用した。どちらも常温で液体である。

また、図-1に MDEA と HEPZ の構造式を示し、あわせて添加試薬の濃度を振って作製したセメント硬化体各試験体の記号を表-1に示す。

MDEA は、ごく一般的な CO₂ 固定に用いられる 3 級アミンであり、アルカノールアミンでもある。一方で、HEPZ は 2 級アミンと 3 級アミンにあたる窒素原子を有しており、一般的な CO₂ 固定に用いられることは少ないものの、MDEA と同様にアルカノールアミンであり、細孔溶液に溶解しやすく、かつ CO₂ 固定を促進できると考えて選定した。さらにコンクリートに添加する場合や、含浸させる場合、健康安全や自然環境の暴露安全性も重要である。本研究で用いた試薬については、JIS Z 7253:2019 に基づき、既存のセメント・コンクリート系材料および補修材に用いられる材に比較して GHS 危険有害区分が低いことを確認したものを採用した。より具体的には、本研究で利用する 2 種類のアミンは、眼刺激性、生殖毒性、水生環境有害性（急性）および（慢性）において危険有害区分を有するが、いずれの項目においても、普通ポルトランドセメント (OPC)、フライアッシュ (FA)、あるいはエポキシ系ひび割れ補修材よりも危険区分が小さい。他の GHS 危険有害性区分においては、「区分なし」であり、コンクリートに用いる際の健康被害、安全性においては概ね問題がないように見受けられる。その概要を表-2に示す。もちろん、適用した場合の安全性については今後も検証を重ねていく予定である。

2.3 アミンと CO₂ の反応について

一般的に、アルカノールアミンの中には、窒素原子についている水素の数で、第1級（モノエタノールアミン (MEA)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)など）、

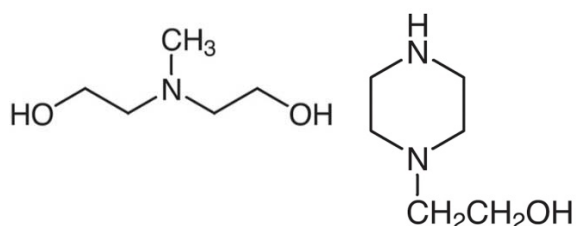


図-1 MDEA（左）と HEPZ（右）の構造式

表-1 添加試薬に応じた各試験体記号

記号	W/C	添加試薬	外割濃度 (wt%)
X	0.5	—	—
M5		MDEA	5
P5		HEPZ	5
P10			10

表-2 利用したアミンの GHS 危険有害性区分

項目	MDEA	HEPZ
眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性	2B	2A
	OPC より低い	
生殖毒性	2 FA より低い	区分なし
水生環境有害性 短期(急性)	3 エポキシ系ひび割れ補修材より低い	区分なし
水生環境有害性 長期(慢性)	3 エポキシ系ひび割れ補修材より低い	区分なし

第2級（ジエタノールアミン (DEA)、ジイソプロパノールアミン (DIPA)など）および第3級（N-メチルジエタノールアミン (MDEA)、トリエタノールアミン (TEA)など）があり、CO₂ を除去するための化学吸収剤として広く使用されている。最も一般的に用いられているスウィング法による化学吸収プロセスでは、CO₂ は低温（約 40℃）でアミン溶液に吸収され、加熱後（約 120℃）に溶液から脱着される。このプロセスの主な化学反応はアルカノールアミンの種類によって異なる。まず、式(1)にあるように、第1級または第2級アミンは、カルバメート形成し、アミン1モルあたり0.5モルのCO₂を吸収することができる。また、加熱すると、カルバメートは解離して可逆的にCO₂とアミンを生成する。CO₂を固定する過程で形成されるカルバメートは非常に安定しているため、結合を切断して吸収剤を再生するには多くの熱エネルギーが必要である⁹⁾。また、第1級、第2級、第3級までのアミンは、式(2)に示す反応により不安定なアンモニウムイオンと重炭酸イオンが形成される。その結果、式(2)においては、アミン1モルあたり1モルのCO₂を固定できる。このように考えると、第1級、第2級アミンは式(1)および(2)の両方でCO₂を固定でき、第3級アミンは式(2)の反応でCO₂を固定できる。今回は、MDEAにおいては第3級アミンの反応が起こると想定し、HEPZにおいては、第2級アミンの反応が起こると想定している。



ここで、このようなアミンと CO₂ の反応経路に基づき、セメント硬化体の中で生じていることを考えると、式(1)において、CO₂ と第 1 級アミンおよび第 2 級アミンによって生じるカルバメートは、そのまま細孔溶液中に保存されていると考えられる。また、式(2)において、CO₂ と第 1 級、第 2 級、第 3 級アミンによって生じる重炭酸イオンにおいては、細孔溶液中のカルシウムイオン及び水酸化物イオンと会合し、炭酸カルシウムを生成するものと考えられる。このような反応に付随して、細孔溶液中の各種イオンの溶解平衡に影響を及ぼすものと考えられるが、式(1)のカルバメートは安定な状態でアミンに固定されており、式(2)において重炭酸イオンが取り除かれた場合を想定しても、pH が大幅に下がるといった現象は発生しにくいものと考えている。

3. 養生および測定スケジュール

3.1 養生条件

測定を実施する前の養生条件については A と B の 2 種類を用意した。表-3 に養生条件の概要を示す。

養生条件 A は、φ 50mm×100mm のプラモールドにセメントペーストを打ち込んだ後、20℃にて封緘養生を継続した後、測定を実施した。一方で、養生条件 B は、セメントペーストを打ち込み、20℃にて 28 日間封緘養生した後、プラモールドより脱型した円柱試験体の上端面と下端面をプチルゴム付きアルミテープで封止し、20℃ RH60% CO₂ 濃度 5%の促進中性化槽に存置した後、測定を実施した。上端面と下端面を封止するのは、円柱試験体の側面に限定して中性化を生じさせるためであり、こののち化学分析に供するためである。

3.2 測定項目

表-3 に示すように、養生条件 A は打ち込みから 7, 14, 28, 56 日後に、養生条件 B では、28, 56 日後に、圧縮強度、弾性率を求めた。また、アルキメデス法を用いて、絶乾密度、吸水率を求めた。いずれも測定サンプルを各 3 個として平均を求めた。さらに、促進中性化試験における CO₂ 固定量を評価するために、養生条件 A と B の 28, 56 日後において、円柱供試体の高さの 1/2 の位置から、φ 50mm・厚さ 5 mm の円板状のスライスサンプル

を切り出し、粉砕して TG-DTA によって炭酸カルシウムの脱炭酸量から CO₂ 固定量を評価した。評価方法については文献¹⁰⁾を用いた。また、本研究で用いたアミンである MDEA5%, HEPZ5%, 10%の水溶液が PH10.5~11.5 の液性を示す。予備試験として同条件の促進炭酸化試験を実施し、フェノールフタレイン法を用いて中性化深さを調べたところ、アミンを添加した試験体は、表面を含めてすべて濃いピンク色に呈色し、深さ判定ができなかったことから、中性化深さ試験は実施しなかった。

4. 試験結果

4.1 臭気および外観上の変化について

アミン系化合物の中には、食品類の腐敗臭の主成分に上げられたり、色など外観上の変化をもたらす場合もある¹¹⁾ため、養生条件 A (封緘養生のみ。促進炭酸化なし) および養生条件 B (28 日封緘養生+促進炭酸化) におけるそれぞれの材齢において試験担当者が調査したところ、特段の外見的な変状(色差など)は見受けられなかった。また、試験担当者が鼻を近づけるなどして臭気についても確認したが、無添加の試験体との違いは感じられなかった。

4.2 促進中性化していない試験体について

まず、養生条件 A (封緘養生のみ。促進炭酸化なし) で養生した試験体についての各種測定結果について報告する。

(1) 圧縮強度

圧縮強度の結果を図-2 に示す。通常は無添加のセメントペーストに比較し、5%MDEA 添加したセメントペーストの圧縮強度は、材齢 7 日目においては 10%程度の強度上昇が認められたが、材齢にともなって、強度増進速度が穏やかになり、材齢 56 日目においては、通常セメントペーストの 84%の強度にとどまった。MDEA においては予備実験により、凝結促進効果が認められており、また既往の研究結果⁸⁾などからも、初期にアルミネート系水和物が促進的に生成する可能性が考えられる。結果として初期強度は相対的に大きくなりやすい一方で、材齢初期における水和反応の影響により長期的な強度増進に何らかの影響があるものと推察される。

一方で、HEPZ を添加したセメントペーストの圧縮強度は、無添加の試験体よりも全材齢で小さくなる傾向があり、添加量に比例して圧縮強度は小さくなった。

5%HEPZ 添加した試験体は、5%MDEA よりも強度が低く、無添加のセメントペーストに比較して、材齢 7 日目から 56 日目に至るまで、概ね 81~77%程度で推移した。また 10%HEPZ 添加したセメントペーストの圧縮強度は、無添加のセメントペーストに比較して、材齢 7 日目から 56 日目に至るまで、概ね 60±5%程度で推移した。

表-3 養生条件と試験を実施する材齢

養生条件	0~28 日	28~56 日	測定を行う材齢	
			圧縮強度, 弾性率, 絶乾密度, 吸水率	CO ₂ 固定量
A	20℃ 封緘養生	20℃ 封緘養生	7, 14, 28, 56 日	28, 56 日
B	20℃ 封緘養生	20℃ RH60% CO ₂ 5%	28, 56 日	

(2) 弾性率

弾性率の結果を図-3 に示す。通常の無添加のセメントペーストと比較し、5%MDEA 添加したセメントペーストの弾性率は $81\% \pm 8\%$ 程度で推移した。一方で、HEPZ を添加したセメントペーストの弾性率も、無添加の試験体よりも全材齢で小さくなる傾向があるが、同一の添加率の MDEA に比較して、弾性率は大きくなる傾向があった。すなわち、5%HEPZ 添加した試験体は、無添加のセメントペーストの $94 \pm 10\%$ 程度で推移し、10%HEPZ 添加した試験体は、 $82 \pm 13\%$ 程度で推移し、添加量に比例して弾性率は小さくなった。また、一般に、弾性率と圧縮強度の間には線形な関係が認められるはずであるが、5%MDEA については圧縮強度に対する弾性係数が他の試験体に比べて小さくなる傾向が認められる。前述したように、MDEA は初期の水和反応への影響^{7,8)}が報告されており、このことが影響した可能性も考えられる。

(3) 絶乾密度・吸水率

材齢ごとの絶乾密度を図-4、吸水率を図-5 に示す。絶乾密度は水セメント比 0.5 のセメントペーストに外割でアミン系溶液を添加したものとしては概ね妥当な値¹³⁾が得られた。絶乾密度としては、材齢 14 日までは MDEA よりも HEPZ の方がやや小さくなり、添加率が増えるほど、絶乾密度が小さくなる傾向が認められた。この一方で、材齢 28, 56 日において添加するアミンの種類によらず概ね同等の値を示すようになった。また、吸水率については、添加するアミンによらず、材齢とともに低下する傾向があったが、添加による影響は認められなかった。

4.3 促進中性化させた場合の力学特性の変化について

前節につづき、養生条件 B (28 日封緘養生+促進炭酸化) で養生した試験体の各種試験結果を、養生条件 A (28 日および 56 日封緘養生) で養生した試験体の試験結果と比較しながら報告する。養生条件 A では 56 日間封緘

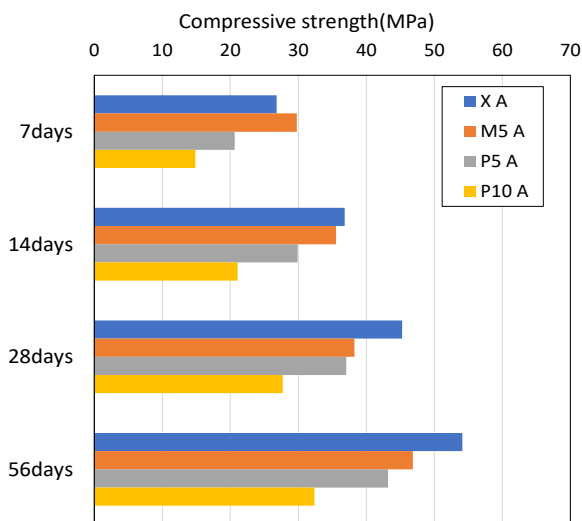


図-2 材齢ごとの圧縮強度

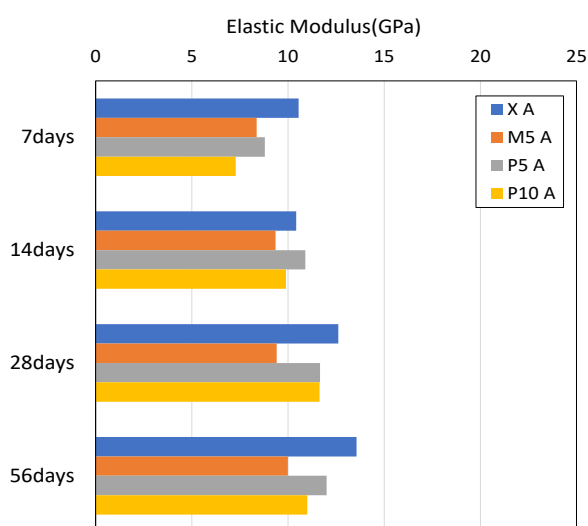


図-3 材齢ごとの弾性係数

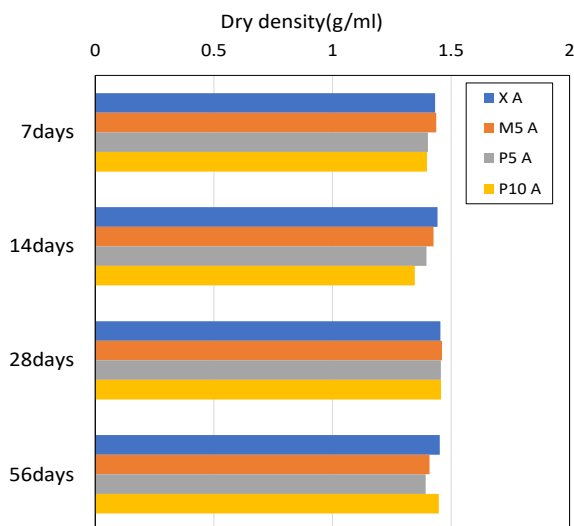


図-4 材齢ごとの絶乾密度

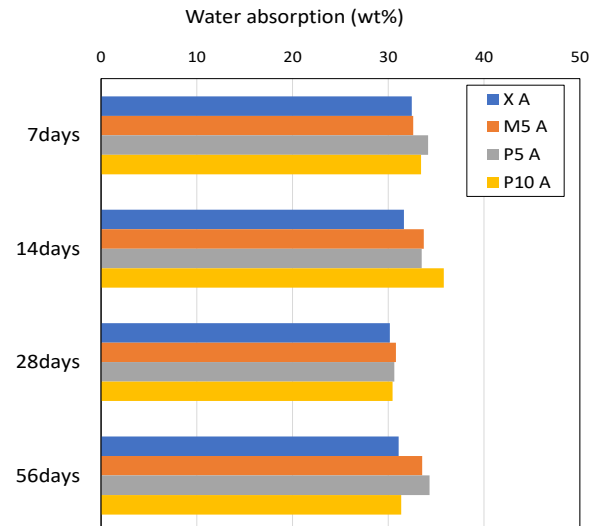


図-5 材齢ごとの吸水率

養生を継続し、養生条件 B では、28 日封緘養生の後、前述した促進炭酸化条件に供したため、含水状態は異なる点には留意が必要である。

(1) 圧縮強度

結果を図-6 に示す。アミンの添加の有無によらず、養生条件 B（封緘養生 28 日間＋促進炭酸化 28 日間）の試験体は、封緘養生 56 日間の試験体に比べて、圧縮強度はやや増加した。養生条件 B の試験体の含水率が、養生条件 A に比べて低い可能性があるが、アミンを添加した試験体は、28 日の促進炭酸化に供された場合においても、圧縮強度の大幅な減少はないものと考えられる。

(2) 弾性率

結果を図-7 に示す。促進炭酸化の有無によって、無添加の試験体では弾性率は大幅に増進する一方で、アミ

ンを添加した試験体の弾性率の挙動はアミンの種類によって変化した。具体的には、HEPZ5%において弾性率がやや増加したものの、MDEA5%および HEPZ10%は大きな変化がなかった。

(3) 絶乾密度・吸水率

結果を図-8, 9 に示す。アミンの添加の有無および促進炭酸化の有無によらず、大きな変化は見られなかったが、アミンの添加によって絶乾密度がやや減少、吸水率がやや増加した。そして、促進炭酸化によって、絶乾密度がやや増加、吸水率がやや減少した。

4.4 促進中性化させた試験体の CO₂ 固定量と力学性能への影響について

養生条件 B（28 日封緘養生＋促進炭酸化）で養生した試験体の CO₂ 固定量について、養生条件 A（28 日および

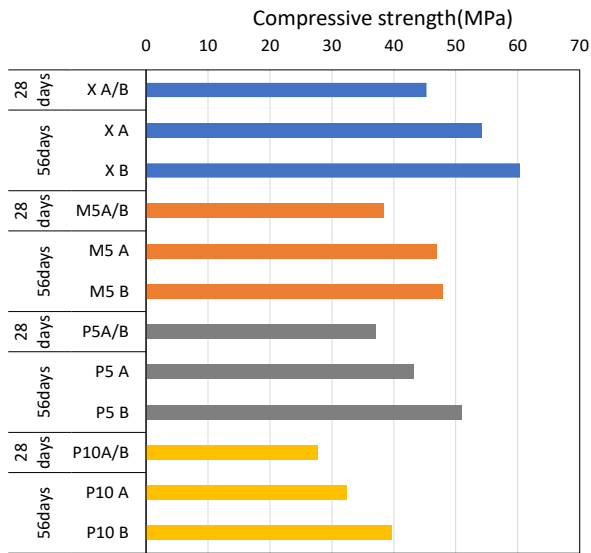


図-6 材齢ごとの圧縮強度
(A : 封緘養生 B : 28 日封緘養生＋28 日促進炭酸化)

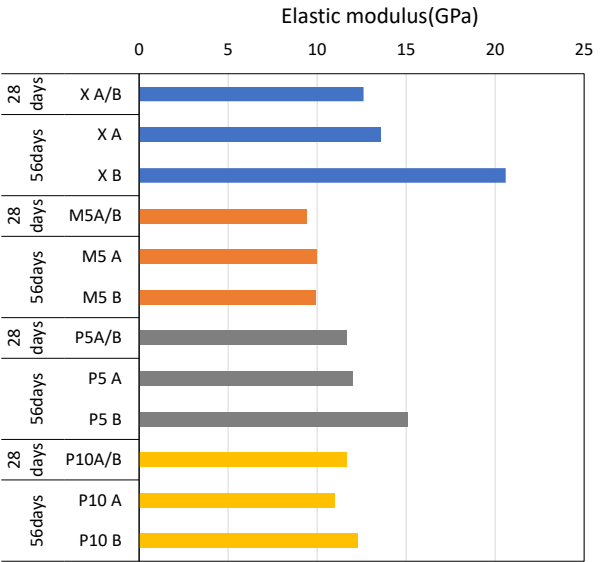


図-7 材齢ごとの弾性係数
(A : 封緘養生 B : 28 日封緘養生＋28 日促進炭酸化)

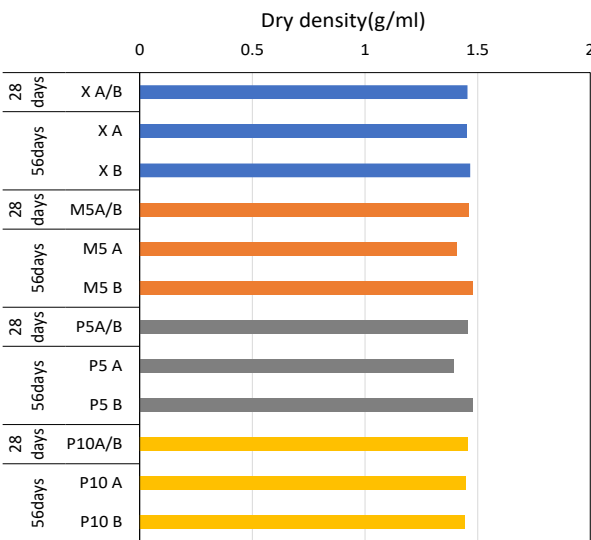


図-8 材齢ごとの絶乾密度
(A : 封緘養生 B : 28 日封緘養生＋28 日促進炭酸化)

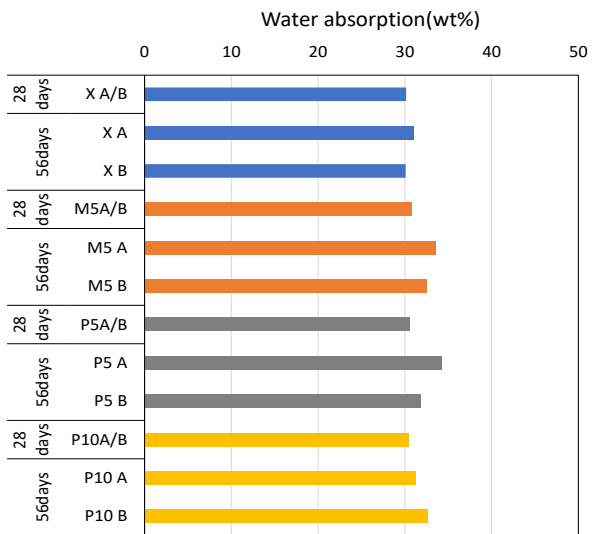
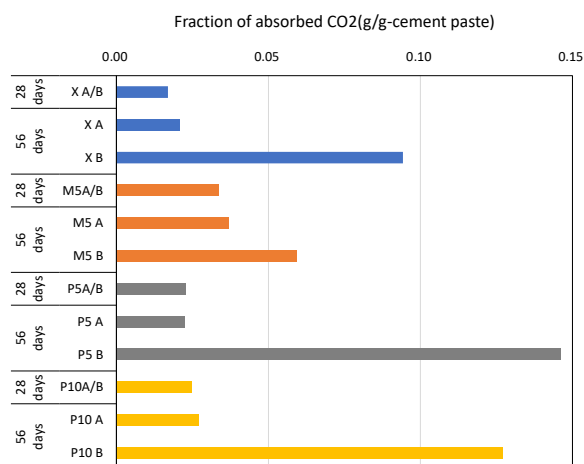


図-9 材齢ごとの吸水率
(A : 封緘養生 B : 28 日封緘養生＋28 日促進炭酸化)



図一10 材齢ごとの CO₂ 吸収量
(A : 封緘養生 B : 28 日封緘養生+28 日促進炭酸化)

56 日封緘養生) で養生した試験体と比較した結果を図一10 に示す。促進炭酸化によって無添加の試験体の CO₂ 固定は進む。これに比較して、アミンを添加した試験体の CO₂ 固定量はアミンの種類によって変化した。具体的には、HEPZ5%において CO₂ 固定量が無添加の 1.55 倍、HEPZ10%では 1.35 倍に達したのに対して、MDEA5%では 0.63 倍にとどまった。2.3 節に述べたように、MDEA と HEPZ で CO₂ との反応機序が異なるが、本研究では、同重量分率の場合、HEPZ の方が CO₂ 固定量が多い結果となった。また、アミンを添加した試験体の CO₂ 固定量が力学特性へ及ぼす影響については、添加率・アミンの種類によって異なるため、今後の検討が必要である。

5. 結論

本研究では、硬化したセメントペーストに 2 種類のアミンを添加することによって、セメントペーストの機械的性質への影響がアミンの種類と重量分率に依存することを示した。これに加えて、MDEA 添加がセメントペーストの初期強度を効果的に改善する一方で、長期強度をやや低下させることがわかった。また、HEPZ は、セメントペーストの初期圧縮強度をやや低下させ、その影響は濃度に依存すると考えられた。MDEA と HEPZ の両方がセメントペーストの圧縮強度をやや低下させるが、促進炭酸化による強度の低下は見受けられなかった。また、アミンを添加した試験体の CO₂ 固定量はアミンの種類によって変化した。HEPZ5%において無添加の 1.55 倍、HEPZ10%では 1.35 倍に増加したのに対して、MDEA5%では 0.63 倍に減少した。

参考文献

1) Masoud Mofarahi, Yaser Khojasteh, Hiwa Khaledi, Arsalan Farahnak : Design of CO₂ absorption plant for recovery of

CO₂ from flue gases of gas turbine, Energy, Volume 33, Issue 8, pp.1311-1319, 2008

2) Douglas Aaron, Costas Tsouris : Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review, Separation Science and Technology, Vol.40, No.1-3, pp.321-348, 2005

3) Weifeng Zhang, Juan Li, Qiuhua Wang, Xuefei Qiu: Desorption and mineralization of CO₂ in amine-based solution by Ca(OH)₂, International Journal of Greenhouse Gas Control, Volume 97, page 103056, 2020

4) Niklas Hedin, Linnea Andersson, Lennart Bergstrom, Jinyue Yan : Adsorbents for the post-combustion capture of CO₂ using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption, Applied Energy, Volume 104, pp.418-433, 2013

5) Liu Yacheng, Fan Weidong, Wang Kang, Wang Junchao : Studies of CO₂ absorption/regeneration performances of novel aqueous monothanlamine (MEA)-based solutions, Journal of Cleaner Production, Vol.112, Part 5, pp.4012-4021, 2016

6) Wang Mei, Wang Mingming, Rao Na, Li Jiale, Li Jianfen : Enhancement of CO₂ capture performance of aqueous MEA by mixing with [NH₂e-mim][BF₄], RSC Advances, Vol.8, No.4, pp.1987-1992, 2018

7) Zhihong Wu, Jiayuan Liu, Guoli Zhang, Yao Wang, Yubin Wang : Effect of aluminum sulfate alkali-free liquid accelerator with compound alkanol amine on the hydration processes of Portland cement, Construction and Building Materials, Volume 308, page 125101, 2021

8) 宋 玄眞, 新 大軌, 細川 佳史, 宮川 美穂, フライアッシュセメントの初期水和反応に及ぼすアルカノールアミンの影響, セメント・コンクリート論文集, 73 巻, 1 号, pp. 59-64, 2019

9) Firoz Alam Chowdhury, Hidetaka Yamada, Takayuki Higashii, Kazuya Goto, and Masami Onoda : CO₂ Capture by Tertiary Amine Absorbents: A Performance Comparison Study, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.52, No.24, pp.8323-8331, 2013

10) Karen L. Scrivener, Ruben Snellings and Barbara Lothenbach : Chapter 5. Thermogravimetric analysis, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, CRC Press , 2015

11) 井部 明広 : 食品中のアミン類, FFI ジャーナル, 227 巻, 2 号, p. 129-140, 2022

12) James M. de Burgh, Stephen J. Foster : Influence of temperature on water vapour sorption isotherms and kinetics of hardened cement paste and concrete, Cement and Concrete Research, Volume 92, pp.37-55, 2017