

# 論文 ヘミカーボネート・モノカーボネートおよびそれら炭酸化物の加熱による脱炭酸挙動に関する検討

扇 嘉史\*1・細川 佳史\*2

**要旨**：ヘミカーボネート(Hc), モノカーボネート(Mc), それらの炭酸化物について, 主に加熱過程における脱炭酸挙動に着目して検討を行った。Hc と Mc は加熱に伴い非晶質カルシウムアルミネート相となった。この非晶質カルシウムアルミネート相は CO<sub>2</sub> を含有し, 脱炭酸温度は 500°C以降の比較的高温度の領域であり, 950°C以降でも脱炭酸すると考えられた。炭酸化によって, Hc と Mc は炭酸カルシウムとアルミナゲルを生じ, CO<sub>2</sub> はこれら相に固定化されると推察された。アルミナゲルは CaO と CO<sub>2</sub> を含み, 脱炭酸のピークを比較的高温度領域に有しており, 熱力学的に安定な状態で CO<sub>2</sub> が固定化されていたと考えた。

**キーワード**：ヘミカーボネート, モノカーボネート, 水和物, 炭酸化, TG-MS, CO<sub>2</sub>

## 1. はじめに

セメント製造にかかわる CO<sub>2</sub> 排出量の削減のため, 廃コンクリートへ CO<sub>2</sub> を固定化させ建設資材等へ利用する技術, 湿式処理でコンクリートスラッジへ CO<sub>2</sub> を固定化させセメント混合材等として利用する技術, CO<sub>2</sub> を吸収して硬化するセメントに関する技術等の開発が行われている<sup>例え1)</sup>。こうした技術は, セメントあるいはセメントペーストと CO<sub>2</sub> との反応を利用したものであり, 今後普及に進むうえで, CO<sub>2</sub> がどのような形態で固定化されるか等の CO<sub>2</sub> 固定化機構の解明が重要である。

セメントやセメントペーストを構成する鉱物相について CO<sub>2</sub> 固定化機構を検討した事例がある。例えば, C<sub>3</sub>S や β-C<sub>2</sub>S の炭酸化では, 炭酸カルシウムと CaO を含むシリカゲルを生じることが報告されている<sup>2),3)</sup>。水和物である C-S-H でも同様に, 炭酸カルシウムとシリカゲルが生じる<sup>4)</sup>。シリカゲルはほぼ CO<sub>2</sub> を固定せず<sup>5)</sup>, カルシウムシリケートおよびその水和物では, CO<sub>2</sub> は炭酸カルシウムの形態で固定化されると考えられる<sup>3)</sup>。一方, 二水石膏と C<sub>3</sub>A 等の水和で生じるエトリングイトでは, 炭酸化反応によって, 炭酸カルシウム, 二水石膏, アルミナゲルが生じる。この場合, CO<sub>2</sub> の固定先として炭酸カルシウム以外にアルミナゲルが示唆され, CO<sub>2</sub> を固定化したアルミナゲルの組成が報告されている<sup>6),7)</sup>。同じく C<sub>3</sub>A 等の反応によって生じる水和物である, ヘミカーボネート(Hc)やモノカーボネート(Mc)の炭酸化については知見に乏しい。石灰石を含みかつ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分を多く含むセメント, 例えば近年研究が盛んになされる, 石灰石焼成粘土セメントにおいて, Hc や Mc は, 通常のポルトランドセメントよりも多く生成する<sup>8)</sup>。こうしたセメントの今後の普及を想定すると, Hc や Mc を多く含む廃コンクリートへの CO<sub>2</sub> 固定化を検討する必要がある, Hc や

Mc の炭酸化反応, 固定化される CO<sub>2</sub> の形態を確認することの重要性は増す。また, Hc および Mc は, それ自身が CO<sub>2</sub> を含んでいる。これら水和物のキャラクタリゼーションを行うことは, CO<sub>2</sub> 固定化機構を解明する上で, 有用な情報をもたらす可能性がある。

上記を踏まえ, 本研究では Hc および Mc のキャラクタリゼーションのうち, 脱炭酸挙動に着目して検討を行った。さらに, これら水和物の炭酸化反応において, CO<sub>2</sub> の固定先を明らかにするための基礎的な検討を行った。

## 2. 試験方法

### 2.1 Hc と Mc の合成と評価

#### (1) 合成

Hc と Mc は, 既報<sup>9)</sup>を参考にして合成した。すなわち, Hc は, C<sub>3</sub>A の単相に所定の水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>), 炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)およびイオン交換水を加えて反応させた。この際, モル比で C<sub>3</sub>A : Ca(OH)<sub>2</sub> : CaCO<sub>3</sub> = 1 : 1/2 : 1/2 とし, イオン交換水は C<sub>3</sub>A, Ca(OH)<sub>2</sub> および CaCO<sub>3</sub> の合計質量の 0.7 倍とした。なお, 養生の途中で粉砕を行い, 粉砕物の 0.7 倍となる質量のイオン交換水を加えて再水和させた。再水和を含めて, 養生は約 20°C 環境下, 密閉容器内で行い, 合計の養生日数は 30 日間とした。Mc は C<sub>3</sub>A : CaCO<sub>3</sub> = 1 : 1 とし, 他は Hc と同様に合成した。

得られた合成物を粉末 X 線回折 (XRD) で分析したところ, 不純物が認められた。不純物の比率を XRD/リートベルト法によって求めた結果, Hc は Mc, ハイドロゲネート, 水酸化カルシウムを合計で約 8% 含んでいた。また, Mc はカルサイト(calcite)を約 1% 含んでいた。単相は得られなかったが, 主要相は Hc もしくは Mc であり, 本研究の目的に対しては影響がないと判断した。

\*1 太平洋セメント(株) 中央研究所 理修 (正会員)

\*2 太平洋セメント(株) 中央研究所 工博 (正会員)

## (2) 熱重量・質量分析(TG-MS)

温度範囲は室温から 950°C, 昇温速度は 20°C/min とし, 炉内雰囲気は He とした。H<sub>2</sub>O として  $m/z=18$ , CO<sub>2</sub> として  $m/z=44$  を測定した。

## (3) 加熱に伴う相変化の分析

試料を電気炉で加熱し, 相変化を XRD で分析した。加熱条件を表-1 に示す。昇温速度は TG-MS と同等とし, 取り出し温度は MS スペクトルから脱水や脱炭酸を生じた温度域をもとに設定した。240°C と 360°C での加熱は N<sub>2</sub> 雰囲気とし, それ以上の温度での加熱は大気雰囲気とした。240°C と 360°C の加熱で N<sub>2</sub> 雰囲気としたのは, このような温度範囲での加熱において CO<sub>2</sub> を含む雰囲気か否かによって生成物が異なることが指摘されていたためであり<sup>10)</sup>, TG-MS と同様に CO<sub>2</sub> を含まない雰囲気とした。所定温度で試料を電気炉から取り出し, 冷却後に XRD の測定を行った。XRD の測定は X 線源 CuK $\alpha$ , 管電圧 40kV, 管電流 40mA, 走査範囲  $2\theta=5\sim 65^\circ$  とした。

## 2.2 Hc と Mc の炭酸化と炭酸化物の評価

### (1) Hc と Mc の炭酸化

以下に記す(a)から(c)の操作によって炭酸化物を作製した。得られた炭酸化物を表-2 にまとめる。

(a) Hc または Mc 3g に対して, イオン交換水 300mL を加え, 攪拌させつつ, CO<sub>2</sub> ガスを 0.5L/min の条件で 6 時間吹き込み炭酸化反応させた。CO<sub>2</sub> の吹き込み完了後に, 遠心分離して沈降物を回収し, 真空乾燥した。操作はいずれも約 20°C の環境で行った。

(b) Hc と Mc を(a)と同様に炭酸化反応させ, 細粒と粗粒に分けて回収した。細粒と粗粒はスラリーを 10 秒程度静置することで分別した。細粒は液体に浮遊していたもの, 粗粒は沈降していたものに対応する。

(c) Mc について, (a)と同様に操作したが, 次に説明する工程を加えた。具体的には, CO<sub>2</sub> の吹き込み 1.5 時間毎に試料を回収, 回収物を乳鉢で粉碎した。その後, この粉碎物をスラリー化して CO<sub>2</sub> を吹き込んだ。粉碎は, 吹き込み合計時間が 1.5, 3.0, 4.5 時間において実施した。この工程は, 後述するように(a)から未反応の Mc が認め

られ, (b)から未反応の Mc は粗粒に存在する傾向があったため, 粉碎することで未反応の Mc の炭酸化反応を促し, 完全に炭酸化できると考えて実施した。

## (2) 熱重量・示差熱分析(TG-DTA) および TG-MS

TG-DTA は, 室温から 1000°C, 昇温速度を 20°C/min として測定した。TG-MS は, 「2.1 (2)」と同様とした。

## (3) XRD

「2.1 (3)」に記した測定条件と同様とした。

## (4) ICP 発光分光分析(ICP-AES)

炭酸化物を塩酸に溶解させた後, 所定の体積となるようにイオン交換水を加えた。溶液中の Ca と Al の濃度を ICP-AES によって定量した。なお, 溶解させた炭酸化物の質量(g)は, 小数点以下 4 桁まで正確に記録した。

## (5) 全炭素(TC)

TC は, 酸素気流中で燃焼(燃焼温度: 1250°C)させ, 発生した CO<sub>2</sub> を赤外吸収方式で定量した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Hc と Mc の加熱による挙動

#### (1) Hc

図-1 に Hc の加熱前後の XRD パターンを示す。240°C で Hc に対応する回折ピークが消失し,  $2\theta=20^\circ$  から  $40^\circ$  付近にハローが認められ非晶質化したことが確認された。Hc は温度上昇過程で 130°C 付近から非晶質化を開始し, 約 160°C で明確な回折ピークを示さなくなることが知られ<sup>10)</sup>, これと合致した結果であった。360°C においても 240°C で認められたハローが存在するため, 非晶質の状態が維持されたと考えられた。900°C では Lime(CaO) と Mayenite(12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に対応するピークが認められた。Hc の加熱により, 550°C から Lime の生成が始まること, 850°C から Mayenite の生成が始まるということが指摘されており<sup>10)</sup>, 本研究ではこれと矛盾しない結果が得られた。

図-2 に Hc の MS スペクトルを示す。脱水挙動( $m/z=18$ )について, 160°C と 270°C 付近にピークを有していた。脱炭酸( $m/z=44$ )は 700°C 以降に顕著に生じて 860°C 付近にピークを示したが, 脱水挙動と同様の 160°C 付近にも

表-1 加熱条件

試料	取り出し温度	昇温速度	加熱雰囲気
モノカーボネート (Mc)	240°C	20°C/min	N <sub>2</sub>
	360°C		N <sub>2</sub>
	717°C		大気
	884°C		大気
ヘミカーボネート (Hc)	240°C	20°C/min	N <sub>2</sub>
	360°C		N <sub>2</sub>
	900°C		大気

表-2 得られた炭酸化物

操作	炭酸化させた水和物	炭酸化物の名称
(a)	ヘミカーボネート(Hc)	炭酸化 Hc
(b)		炭酸化 Hc (細粒), 炭酸化 Hc (粗粒)
(a)	モノカーボネート(Mc)	炭酸化 Mc
(b)		炭酸化 Mc (細粒), 炭酸化 Mc (粗粒)
(c)		炭酸化 Mc (完全)

ピークが認められた。160°C付近は、Hc が非晶質化する温度<sup>10)</sup>と対応しており、脱水と脱炭酸に伴って非晶質化したと考えた。

700°C以上で生じた脱炭酸は 950°C以降も継続する傾向であり、これは Lime と Mayenite が CO<sub>2</sub> を含まない相であるため、非晶質相が含有する CO<sub>2</sub> に由来するものと考えられた。前述したように Hc は 160°Cから 550°Cまでは非晶質相であり、その組成は Hc の組成と同様に CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol 比)=4 と推測される。その後、550°Cから 850°Cまでは Lime が生成するため CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol 比)は 4 未満となり、850°C以上では mayenite の生成によって、その値は変化する。したがって、非晶質カルシウムアルミネート相は CO<sub>2</sub> を含有でき、その CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol 比)は変動可能であり、脱炭酸温度は 700°C以降の比較的高温度の領域であると考えられた。

不純物のヒドロガーネットと水酸化カルシウムの挙動を次に説明する。ヒドロガーネットは約 250°Cで脱水を開始し、Mayenite と Portlandite(水酸化カルシウム)に分解することが報告されており<sup>11)</sup>、これと合致するように回折ピークは 240°Cでは存在したが、それ以上の温度では認められなかった(図-1)。また、水酸化カルシウムは 400°C程度から脱水するため、回折ピークは 240°C、

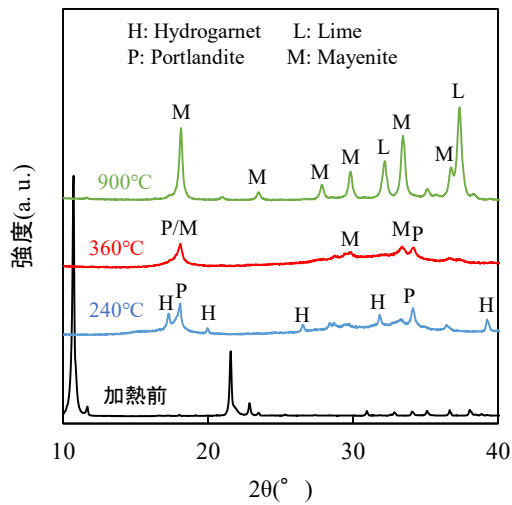


図-1 加熱前後の Hc の XRD パターン  
(加熱前の回折強度は図に収まるように調整した)

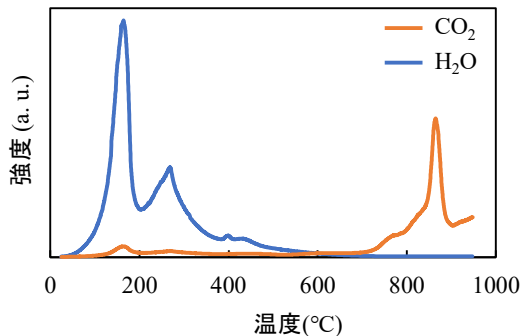


図-2 Hc の MS スペクトル

360°Cで存在するが、それ以上の温度では確認できなかった(図-1)。400°C付近に微小な脱水ピークがあった(図-2)が、これは不純物の水酸化カルシウムの脱水に対応するものと推察した。

## (2) Mc

図-3 に Mc の加熱前後の XRD パターンを示す。240°Cで Mc に対応する回折ピークが消失し、 $2\theta=20^\circ$  から  $40^\circ$  付近にハローが認められ、非晶質化したことが確認された。また、360°Cにおいても、新たに回折ピークが出現せず、240°Cで認められたハローが存在するため、非晶質の状態が維持されていたと考えられた。717°Cで加熱した場合には引き続きハローが存在するが、Lime に対応するピークが認められた。884°Cでは Lime に加えて Mayenite に対応するピークが認められた。このような傾向は、Hc の加熱による挙動と類似するものであった。

図-4 に Mc の MS スペクトルを示す。Mc の脱水挙動について、165°Cと 260°C付近にピークを示した。脱炭酸は、500°C以降に顕著に生じたが、脱水温度と同様の 165°C付近にも脱炭酸のピークが認められた。Hc と同様

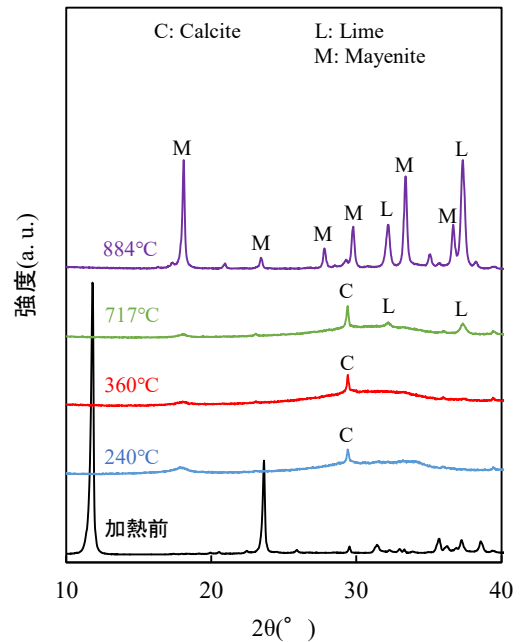


図-3 加熱前後の Mc の XRD パターン  
(加熱前の回折強度は図に収まるように調整した)

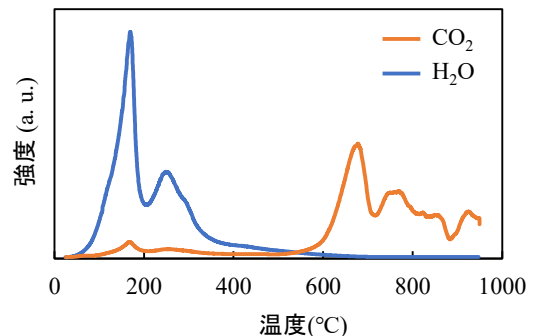


図-4 Mc の MS スペクトル

に脱水と脱炭酸に伴い、非晶質化したと考えた。

脱炭酸挙動について 680°C、770°C、920°C付近と複数のピークを示した。Hc は 860°C にピークを示すのみであったので、比較的高温度で脱炭酸することは類似するが、その挙動は異なった。500°C 以降の脱炭酸は、「3.1(1)」の考察と同様に、非晶質カルシウムアルミネート相の含む CO<sub>2</sub> に由来すると考えた。Hc との脱炭酸挙動の違いについては、非晶質カルシウムアルミネート相が含有する CO<sub>2</sub> の多寡が一因と推察するが、不明瞭な点も多く、今後検討すべき事項である。

ここで、Mc は不純物としてカルサイトを約 1% 含むため、脱炭酸への影響を検討した。Mc を C<sub>3</sub>A・CaCO<sub>3</sub>・11H<sub>2</sub>O<sup>9)</sup>、カルサイトを CaCO<sub>3</sub> とすると、カルサイトの脱炭酸は全脱炭酸量の約 5% と計算され、少量であった。カルサイトの回折ピーク強度は 717°C から 884°C で減少する傾向があったため(図-3)、この温度範囲付近で脱炭酸したと推測した。したがって、MS スペクトルで認められた脱炭酸において、この温度範囲付近にはカルサイト由来の脱炭酸も重なるが、その影響は軽微と考えられた。

### 3.2 Hc の炭酸化

#### (1) 炭酸化 Hc の評価

炭酸化 Hc の XRD パターンから、cHc(C<sub>3</sub>A・1/5Ca(OH)<sub>2</sub>・4/5CaCO<sub>3</sub>・10H<sub>2</sub>O)<sup>10)</sup>、バテライト(vaterite)、カルサイトが確認できた(図は未掲載、後述の細粒と粗粒の XRD パタ

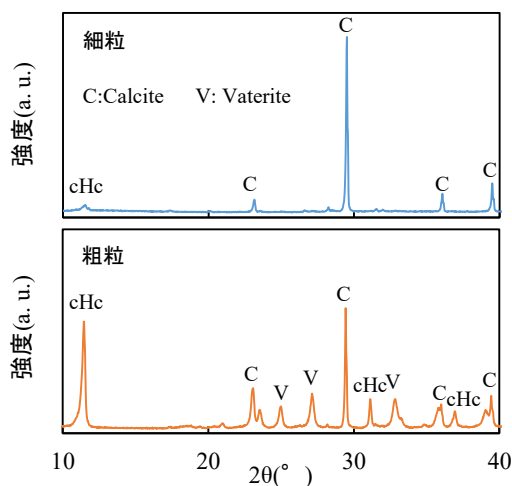


図-5 炭酸化 Hc (細粒)/(粗粒) の XRD パターン

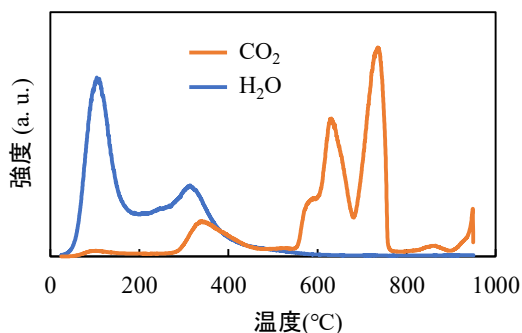


図-6 炭酸化 Hc (細粒) の MS スペクトル

ーンをあわせたものに相当)。エトリンガイトを炭酸化させた場合には、結晶相である炭酸カルシウムと二水石膏、非晶質相であるアルミナゲルが生じることが報告されている<sup>9)</sup>。XRD パターンでは明確なピークを示さないため同定できなかったが、Hc もエトリンガイトと同様に Al を含む水和物であることから、上記で示した結晶相の他に、アルミナゲルも生じたと考えられた。また、cHc は炭酸化前の Hc では明確に認められなかったため、Hc あるいはヒドロガーネットの炭酸化過程で生じた可能性が示唆された。

#### (2) 炭酸化 Hc (細粒) と炭酸化 Hc (粗粒) の評価

細粒と粗粒の XRD パターンを図-5 に示す。炭酸カルシウムの多形について、細粒ではほぼカルサイトのみが、粗粒ではカルサイトとバテライトが認められた。また、粗粒と比較して細粒では cHc の回折ピークが著しく小さかった。つまり、炭酸化 Hc で認められた cHc、バテライトは粗粒に濃集していた。

図-6 に細粒の MS スペクトルを示す。脱水は 400°C 程度までは比較的多く生じるが、それ以降は緩やかとなり 600°C 以降はほとんど生じていなかった。脱炭酸は広い温度領域で認められ、特に 300°C 以降で顕著であり、350°C、650°C、750°C、950°C 付近にピークを有した。

図-7 に細粒と粗粒の質量変化率と DTG を示す。DTG 曲線と MS スペクトルはよく対応していた。前述したように脱水は 600°C 以降にほとんど生じていなかったことから、600°C 以降の質量減少は主に脱炭酸によって生じたと考えられ、DTG で 750°C から 800°C 付近をピークとする脱炭酸(「3.4」)で後述するように炭酸カルシウムの脱炭

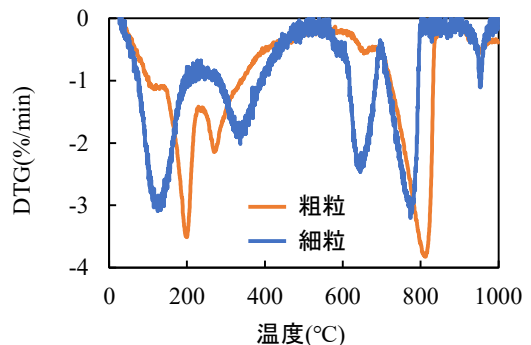
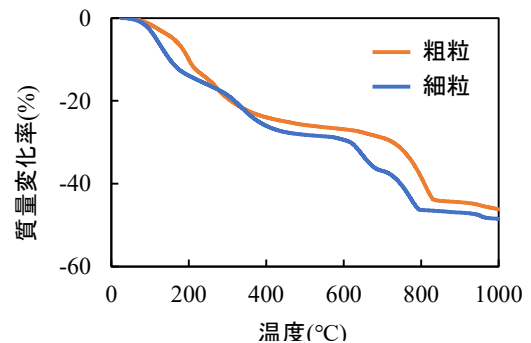


図-7 炭酸化 Hc (細粒)/(粗粒) の質量変化率と DTG

酸に対応)は細粒のほうが小さく、650℃付近をピークとする脱炭酸は細粒のほうが大きい傾向があった。

表-3 に細粒と粗粒の化学組成を示す。細粒は粗粒と比較して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が多いことが確認された。この化学組成について、CaO と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は ICP-AES から、CO<sub>2</sub>は TC から求めた。CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O の合計を 100%とし、H<sub>2</sub>O は CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> 量を差し引いて求めた。既報ではエトリンガイトの炭酸化で、CO<sub>2</sub>の固定先として炭酸カルシウム以外にアルミナゲルの存在が指摘される<sup>6,7)</sup>。この知見と、細粒の化学組成、MS スペクトルや DTG を考え合わせると、炭酸カルシウムの脱炭酸以外の 350℃, 650℃, 950℃付近をピークとする脱炭酸は、アルミナゲルに固定された CO<sub>2</sub>に由来する可能性が示唆された。

### 3.3 Mc の炭酸化

#### (1) 炭酸化 Mc の評価

炭酸化 Mc の XRD パターンから、Mc, バテライト, カルサイトが確認できた(図は未掲載, 後述の細粒と粗粒の XRD パターンをあわせたものに相当)。また、Hc と同様に Mc も炭酸化によってアルミナゲルが生じたと考えた。

#### (2) 炭酸化 Mc(細粒)と炭酸化 Mc(粗粒)の評価

細粒と粗粒の XRD パターンを図-8 に示す。炭酸カ

表-3 (a)炭酸化 Hc(細粒)と(b)炭酸化 Hc(粗粉)の化学組成

	化学組成(%)					mol 比
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	合計	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO
(a)	24.1	25.0	26.0	24.9	100.0	0.57
(b)	36.8	17.2	20.3	25.7	100.0	0.26

表-4 炭酸化 Mc(完全)の化学組成

	化学組成(%)					mol 比
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	合計	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO
	32.3	18.7	29.0	20.0	100.0	0.32

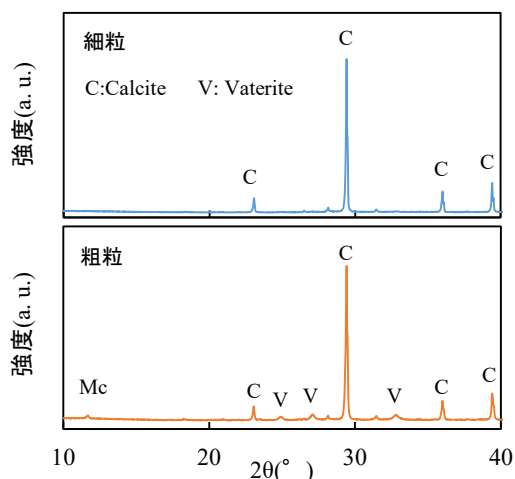


図-8 炭酸化 Mc(細粒)/(粗粒)の XRD パターン

ルシウムの多形について、細粒ではほぼカルサイトのみが、粗粒ではカルサイトとバテライトが認められた。また、粗粒では Mc の回折ピークがわずかに認められたが、細粒では認められなかった。つまり、炭酸化 Mc で認められた Mc やバテライトは粗粒に濃集していた。

#### (3) 炭酸化 Mc(完全)の評価

炭酸化 Mc(完全)の XRD パターンを図-9 に示す。XRD パターンから未反応の Mc のピークはなく、炭酸化が進行していることが確認できた。

化学組成を表-4 に示す。Mc は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO(mol 比)=0.25 であるため、炭酸化 Mc(完全)は、Mc と比較すると CaO が少ない。これに関して、炭酸化の工程で液相に CaO が溶出したことや粉砕工程によって CaO が選択的に失われた可能性等が要因として考えられた。

図-10 に MS スペクトルを示す。炭酸化 Hc(細粒)と同様に、脱水は 400℃程度までは比較的大きく生じるが、それ以降は緩やかとなり 600℃以降はほとんど生じていないことが確認できた。脱炭酸も炭酸化 Hc(細粒)と同様に、特に 300℃以降で認められ、ピークの位置も類似していた。ただし、炭酸化 Hc(細粒)と比較して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が少ない、すなわちアルミナゲル量が少ないためか、アルミナゲルが含有する CO<sub>2</sub>由来と示唆された脱炭酸は顕著には生じていないようであった。

### 3.4 CO<sub>2</sub>を固定化したアルミナゲルに関する検討

前述したように、CO<sub>2</sub>の固定先として炭酸カルシウムに加えてアルミナゲルの存在が示唆された。ここでは、CO<sub>2</sub>を固定化したアルミナゲルに関して考察を行う。

炭酸化 Hc や炭酸化 Mc を水酸化ナトリウム水溶液で処理したものの DTG では、750℃から 800℃付近にピーク

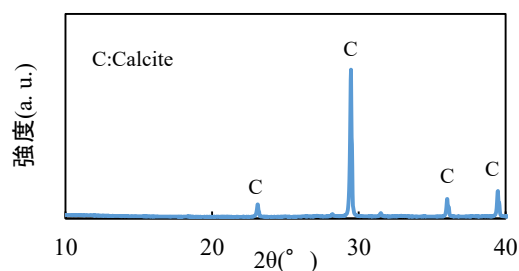


図-9 炭酸化 Mc(完全)の XRD パターン

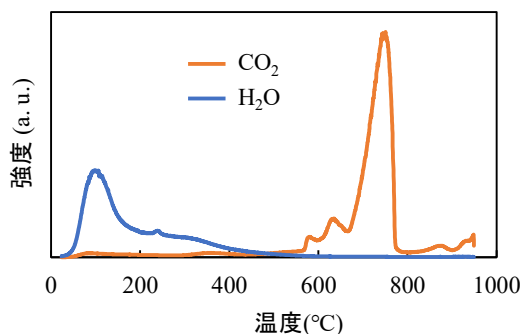


図-10 炭酸化 Mc(完全)の MS スペクトル

クを示した。水酸化ナトリウム水溶液にアルミナゲルは溶解するが炭酸カルシウムは残存する。したがって、図-10の800°C付近のピークは炭酸カルシウムの脱炭酸に対応すると考え、既報<sup>12)</sup>を参考にDTG曲線から脱炭酸温度域を定め(本研究では693°Cから861°C)、その温度域での質量減少を炭酸カルシウム由来のCO<sub>2</sub>とした。その結果、炭酸化 Mc(完全)の炭酸カルシウム由来のCO<sub>2</sub>は20.3%であり、この炭酸カルシウムのCaO(25.8%)とCO<sub>2</sub>(20.3%)を表-4の化学組成から差し引くと、アルミナゲルの化学組成(合計100%に規格化する前の組成)は、CaO=6.5%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=18.7%、CO<sub>2</sub>=8.7%、H<sub>2</sub>O=20.0%となった。mol比にすると0.63CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・1.1CO<sub>2</sub>・6.1H<sub>2</sub>Oであり、アルミナゲルはCaOを含むことが明らかとなった。非晶質カルシウムアルミネート相がCO<sub>2</sub>を含むことは既に述べたとおりであり、カルシウムアルミナゲルがCO<sub>2</sub>を含むとする本結果は妥当であると考えた。ただし、今後は炭酸化 Mc等の加熱による相変化を分析し、脱炭酸との関係を明らかにする必要性があろう。また、本研究で算出した組成は平均組成であるため、実際にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO(mol比)が異なるゲルが混在している可能性は否定できず、この点もさらなる検討を要する。

既報では、エトリンガイトの炭酸化によって生成するCO<sub>2</sub>を含むアルミナゲルに関して、化学量論的な計算から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・1.2CO<sub>2</sub>・7.9H<sub>2</sub>OやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・1.34CO<sub>2</sub>・3.72H<sub>2</sub>Oが提案された<sup>9),7)</sup>。本研究では、踏み込んだ分析を行うことで、Mcの炭酸化によって生成するアルミナゲルの平均的な化学組成を算出し、アルミナゲルがCaO成分を含む、つまりカルシウムアルミナゲルである可能性を示唆した。一方で、エトリンガイトの炭酸化によって生じるアルミナゲルは、600°C付近、650°C付近、900°C付近に脱炭酸のピークを有しており<sup>7)</sup>、炭酸化 Hc(細粒)や炭酸化 Mc(完全)の脱炭酸のピークと異なる部分もある。エトリンガイトの炭酸化では硫酸イオンが共存するため、生成するアルミナゲルの組成が Hc や Mc の炭酸化とは異なる可能性が推測され、今後アルミナゲルの組成と脱炭酸温度との関係について検討が必要と考えた。

#### 4. まとめ

Hc と Mc の脱炭酸挙動、Hc と Mc の炭酸化反応に関する検討を行った。結果と考察の概要を以下に記す。

・Hc と Mc は加熱に伴い非晶質カルシウムアルミネート相となった。この非晶質カルシウムアルミネート相はCO<sub>2</sub>を含有すると推察された。そのCaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol比)は変動可能であり、脱炭酸温度は500°C以降の比較的高温度の領域であり、950°C以降にも脱炭酸すると考えられた。  
 ・Hc と Mc の炭酸化によって、炭酸カルシウムとアルミナゲルが生成し、両者はCO<sub>2</sub>を固定化していたと考えら

れた。アルミナゲルの組成は、炭酸化した Mc の分析結果から0.63CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・1.1CO<sub>2</sub>・6.1H<sub>2</sub>Oと算出された。このアルミナゲルは、脱炭酸のピークを350°C、650°C、950°C付近に有し、比較的高温で脱炭酸することから熱力学的に安定な状態でCO<sub>2</sub>を固定化することが示唆された。

#### 参考文献

- 1) 川之上太志ほか：太平洋セメントのカーボンニュートラルに向けた技術開発，コンクリートテクノ，Vol.42，No.3，pp.62-67，2023.3
- 2) Ashraf, W. and Olek, J.: Carbonation behavior of hydraulic and non-hydraulic calcium silicates : potential of utilizing low-lime calcium silicates in cement-based materials, Journal of Materials Science, Vol.51, pp.6173-6191, Apr.2016
- 3) Ohgi, Y. and Hosokawa, Y.: Quantitative analysis of carbon dioxide bound by carbonation of belite, 16<sup>th</sup> international congress on Chemistry of Cement, Congress paper, vol.II, pp.186-190, Sep.2023
- 4) 扇嘉史，細川佳史：C-S-Hの炭酸化および加熱によるCO<sub>2</sub>の挙動，第77回セメント技術大会講演要旨，pp.30-31，2023.4
- 5) 扇嘉史，小林和揮，橋本真幸，細川佳史：β-C<sub>2</sub>Sの炭酸化によるCO<sub>2</sub>の固定に関する研究，太平洋セメント研究報告，No.183，pp.55-67，2023.2
- 6) 金尚奎，鶴見敬章，大門正機：エトリンガイトの炭酸化反応，石膏と石灰，No.237，pp.85-91，1992.3
- 7) 扇嘉史，細川佳史：エトリンガイトの炭酸化反応で固定化されるCO<sub>2</sub>，第76回セメント技術大会講演要旨，pp.22-23，2022.4
- 8) Zunino, F. et al.: Hydration and mixture design of calcined clay blended cements: review by the RILEM TC 282-CCL, RILEM TC 282-CCL, Vol.55, No.234, Nov.2022
- 9) 李琮揆，大場陽子，坂井悦郎，大門正機：3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O系水和物の合成，無機マテリアル，Vol.4，pp.196-204，1997.5
- 10) Runčevski, T. et al.: Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data, Acta Crystallographica B, Vol.68, pp.493-500, Oct.2012
- 11) Rivas-Mercury, J. M. et al.: Dehydration of Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(OH)<sub>4(3-y)</sub> (0<y<0.176) studied by neutron thermodiffraction, Journal of the European Ceramic Society, Vol.28, pp.1737-1748, Mar.2008
- 12) 梅津真見子，黒川大亮，森泰一郎，坂井悦郎：セメント硬化体のCO<sub>2</sub>吸収と生成物の変化，セメント・コンクリート論文集，Vol.75，pp.34-41，2021.3