

論文 ガス濃度制御装置を用いた長孔注入式によるコンクリートの炭酸化進行に及ぼす CO₂ ガス濃度と圧力の影響

林 陵太郎*1・河合 奎亮*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 CO₂ 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 CO₂ 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コンクリート試験体を作製し、循環式のガス濃度制御装置を用いて濃度の異なる CO₂ を 0.1 及び 0.2MPa の圧力で注入した際の炭酸化深さと炭酸化進行に伴う質量増加と細孔分布、炭酸化量について調べた。その結果、濃度が高いほど炭酸化速度係数や水酸化カルシウムの炭酸化率は大きくなる傾向を示すが、炭酸化速度に及ぼす圧力の影響は小さいことが分かった。

キーワード：二酸化炭素(CO₂)、促進炭酸化試験、ガス濃度制御装置、炭酸化深さ、質量増加率

1. はじめに

二酸化炭素（以下、CO₂）などの温室ガスの増加は地球温暖化の原因の一つであり、その対策が現在世界的な課題となっている。その対策の一つに CO₂ を資源として捉え、分離、回収し、再利用する Carbon dioxide Capture and Utilization (CCU) 技術がある。この CCU 技術には CO₂ をドライアイスや溶接など直接利用する方法と、化学品や薬品の原料として利用するカーボンリサイクル技術がある。コンクリートへの固定化もカーボンリサイクル技術の一つとして扱われている。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)」¹⁾ では、CO₂ 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 CO₂ の固定化や再利用の技術は CO₂ 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)の 2016 ロードマップ「CARBON DIOXIDE UTILIZATION (CO₂U)—ICEF ROADMAP 1.0」²⁾ や 2021 ロードマップ「CARBON MINERALIZATION ROADMAP」³⁾ では、コンクリートや骨材への CO₂ 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 CO₂ の利活用には、例えば炭酸カルシウムの混和材利用⁴⁾、廃かん水中のマグネシウムを原料とした骨材利用⁵⁾、廃棄コンクリートのリサイクル⁶⁾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 CO₂ を吸収させる方法⁷⁾や現場に養生室を設ける方法⁸⁾など、CO₂ 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 CO₂ 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、著者らの研究グループでは硬化した普通コンクリートを対象とし、CO₂ の固定化速度（炭酸化速度）や固定化量を最大にするとともに合理的な CO₂ 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⁹⁾。本報告では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、ガス濃度制御装置を用いて濃度や圧力の異なる CO₂ を注入した際の炭酸化深さや質量変化、炭酸化前後の細孔径分布と炭酸化カルシウムの生成率について調べた結果について示す。また、炭酸化率や炭酸化速度係数に関して考察する。

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 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 に示すように 100mm×100mm の断面中央部に長孔を設けるため、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℃水中養生を行い、それ以降は 20℃、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試験を実施した。

2.2 ガス濃度制御装置による炭酸化試験

試験装置および試験方法の概略を図-1 に示す。試験

*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

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)						スランプ (cm)	空気量 (%)
		W	C	S1	S2	G	AD		
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 ³)
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 (白河市表郷梁森産)	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 1種)	—



写真-1 鋼製型枠及び長孔のための丸鋼設置状況

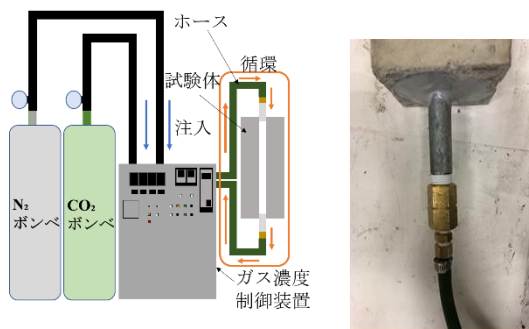


図-1 ガス濃度制御装置による炭酸化試験の概要



写真-2 ガス濃度制御装置

はガス濃度制御装置を用い、それにコンクリート試験体を接続して炭酸化試験を実施した。試験体と装置を接続

するため、試験体にはニップルを取り付けた。試験体と装置を接続後、CO₂ガスとN₂ガスの合計が0.1及び0.2MPaになるようにして注入を開始した。CO₂の注入期間を1週間、注入濃度を25、50、75、100%で試験を終了し試験体を取り外した。試験体断面の長軸方向の中央断面を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、試験体断面中央の長孔部分から外側に進行する部分を8ヶ所ずつ測定して平均値を算定した。図-1に示すように、ガス濃度制御装置にCO₂ボンベとN₂ボンベ、試験体を接続し、装置で濃度を設定してCO₂とN₂の注入を開始した。写真-2にガス濃度制御装置の外観を示す。試験の前後で質量を測定し、試験体の質量変化を確認した。ガス濃度制御装置は新たに開発したものであり、市販のCO₂とN₂ボンベを接続することで注入するCO₂の濃度や圧力を任意に設定することができる。また、注入したガスは装置へ回収され再び試験体へ循環されるため、養生槽などに使用した際には、従来の促進炭酸化試験⁹⁾と比べてガスの大気放出などロスが少ないことが特徴になる。

2.3 炭酸化試験後の分析方法

炭酸化試験前後の細孔径分布を分析するため水銀圧入試験を実施した。水銀圧入試験には、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80℃の乾燥機で24時間乾燥させたものを分析試料とした。測定は、0.2psia~33000psiaまで行い、炭酸化した場合と未炭酸化の場合の細孔径分布の測定を行った。示差熱重量試験には、同様に炭酸化試験後のコンクリート試験体を粉砕し、粗骨材を除いたモルタル部分をさらに微粉砕して粉末状としたものを分析試料とした。こちらの測定は、昇温温度を10℃/minとし、常温から1000℃まで測定を行い、405℃~515℃における質量の減少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¹⁰⁾、600℃~800℃における質量の減少をCO₂の脱炭素量として炭酸カルシウム含有率を求めた¹¹⁾。

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

最初にコンクリートの炭酸化のプロセスについて説明をする。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やC-S-Hなどのセメント水和生成物がCO₂と反応して炭酸カルシウムになることで成り立つ。写真

—3に圧力0.1MPaと0.2MPaで炭酸化させた試験体を切断してフェノールフタレイン溶液を噴霧した後の断面の状況を示す。図-2に圧力0.1MPaと0.2MPaで1週間炭酸化させた試験体の質量増加率を示す。圧力0.1MPaの場合はCO₂濃度の増加に伴って質量増加率も増加しているが、圧力0.2MPaの場合はCO₂濃度が増加しても質量増加率が増加せずに濃度75%の時に最大値を示している。91日以上養生を行っているコンクリートを試験体としたため、炭酸化以外での質量変化は見られなかったと思われる。また、注入圧力が0.2MPaの時よりも0.1MPaの時の方が質量増加率が大きいこともわかる。今回の試験の範囲ではあるが、炭酸化を最大化するための最適な濃度や圧力があるものと考えられる。図-3に圧力0.1MPaと0.2MPaで1週間炭酸化させた試験体の炭酸化深さを示す。CO₂濃度が100%の時に最も炭酸化深さが大きくなっているが、それより下の濃度では50%の時に0.1MPaが、25%の時に0.2MPaが大きい値を示している。炭酸化深さとしては大きな違いはみられず質量増加率と類似した傾向が得られたが、注入圧力0.1MPaの時は濃度50%と100%が、圧力0.2MPaの時は25%と75%が大きい値を示した。

3.2 分析結果

図-4~6に水銀圧入式ポロシメータによる細孔径分布の結果の一例を炭酸化部分と未炭酸化部分について示す。炭酸化部分については、圧力0.1MPaの時は細孔の分布に変化はないが、圧力0.2MPaの場合、CO₂濃度が大きくなるにつれて積算空隙量が減少しているため、コンクリートの組織が緻密になっていると考えられる。更なる分析が必要ではあるが、圧力が0.2MPaで濃度が高いケースでは、細孔の緻密化が促進されることでガスの拡散係数が減少し、図-2や図-3に示したような炭酸化の進行に影響を及ぼしたものと推察される。また、未炭酸化部分では、0.1MPaと0.2MPaで細孔径分布に違いがないため、炭酸化試験による影響はないものが確認できる。図-7に示差熱重量分析(TG-DTA)の結果の一例を炭酸化部分と未炭酸化部分について示す。TGは質量変化を質量減少率(%)として算定したものを示す。炭酸化部分では炭酸カルシウムの脱炭酸化による吸熱のピークが750℃付近で見られ、質量が減少していることが分かる。未炭酸化部分でもわずかに吸熱のピークと質量減少が見られるが、これは気中養生中にわずかながら二酸化炭素と反応したものであると考えられる。表-3には405℃-515℃の質量減少率から求めた水酸化カルシウム含有率、600℃-800℃の質量減少率から求めた炭酸カルシウムの含有率を示す。水酸化カルシウムの含有率はCO₂濃度ごとであり変化は見られないが、炭酸カルシウムの含有率はCO₂濃度が大きいほど多くなっているこ

とから、CO₂濃度が大きい試験体ほどCO₂の固定化が促進されていると考えられる。

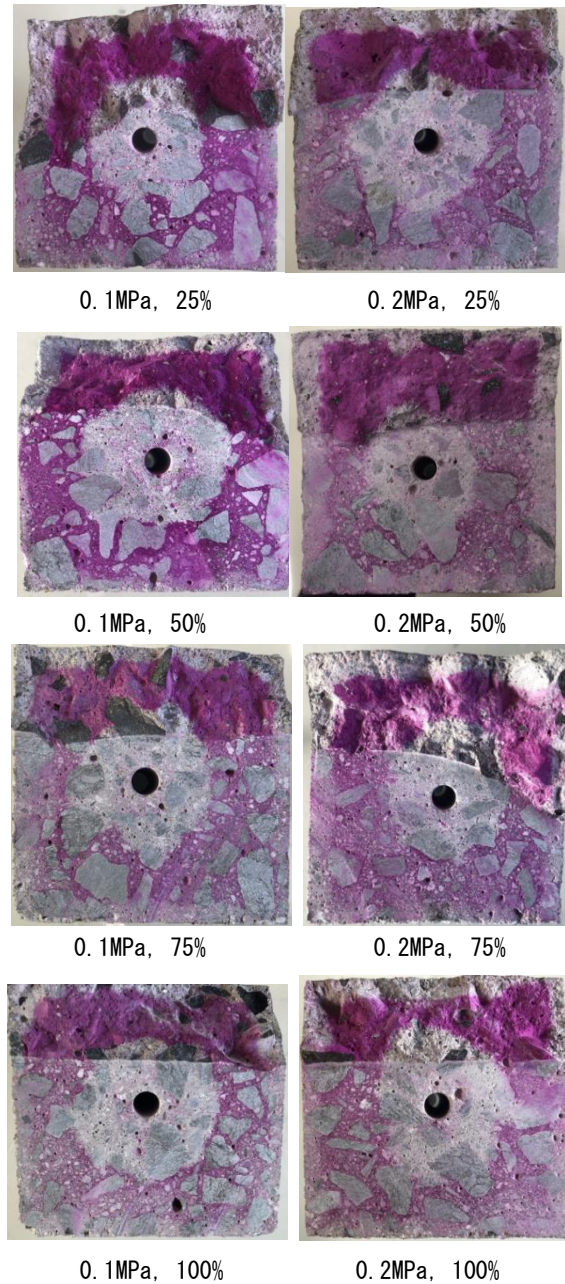


写真-3 炭酸化の状況

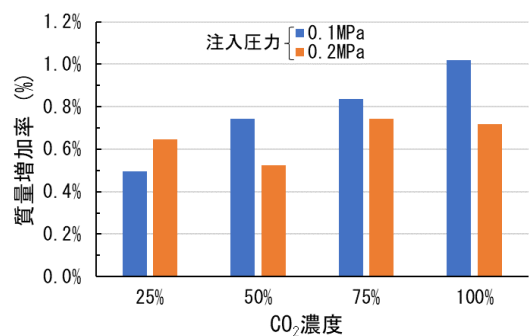


図-2 注入圧力0.1MPaと0.2MPa時の質量増加率

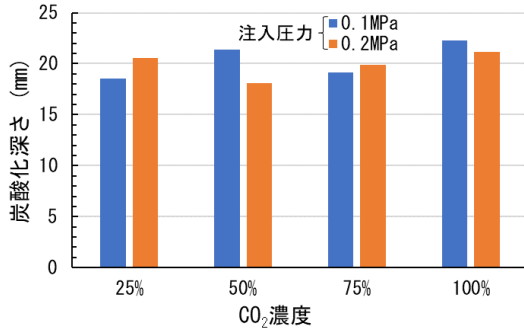


図-3 0.1MPa と 0.2MPa 時の炭酸化深さ

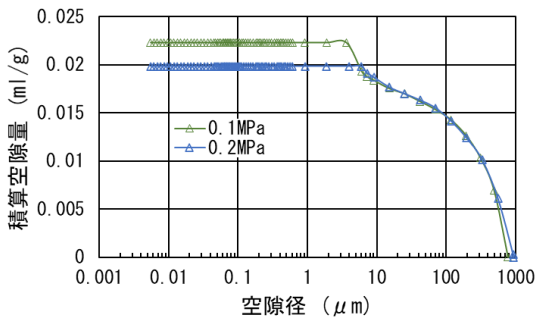


図-4 水銀圧入による細孔分布 (CO₂濃度 50%)

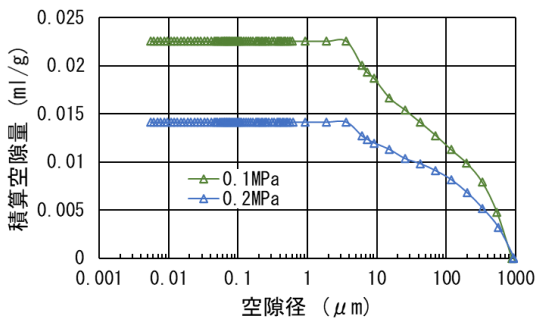


図-5 水銀圧入による細孔分布 (CO₂濃度 100%)

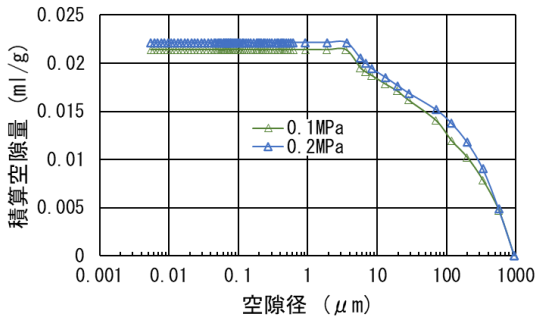


図-6 水銀圧入による細孔分布 (non-Carbon)

4. 考察

4.1 炭酸化進行と質量増加率に関する考察

炭酸化率について考察を加える。コンクリート中の水

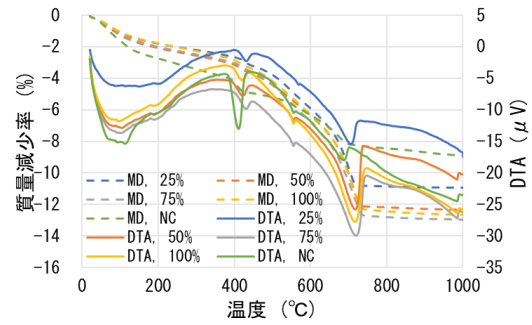


図-7 TG-DTA の測定結果 (MD=質量減少率)

表-3 TG-DTA の結果

試料名	水酸化カルシウム の含有率 (%)	炭酸カルシウム の含有率 (%)
0.2MPa-25%	5.55	11.19
0.2MPa-50%	5.63	13.87
0.2MPa-75%	4.61	14.49
0.2MPa-100%	5.84	14.62
0.2MPa-nonCarbon	4.61	5.19

酸化カルシウムの炭酸化率は以下の式で表される¹²⁾。

$$S_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

S_t : t 時間後の炭酸化率 [%]

C_0 : 試験前の水酸化カルシウムの含量 [wt%]

C_t : 試験期間後の水酸化カルシウムの含量 [wt%]

表-4 に式(1)と TG-DTA で求めた水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの含有量から計算した水酸化カルシウムの炭酸化率を示す。前章の試験結果で示した結果と同様に CO₂ 濃度が大きくなると反応率も大きくなる傾向にあるが、濃度 75% で最大値を示し、濃度 100% では反応率が低下していることが分かる。CO₂ の固定化量 (炭酸カルシウムへの反応生成量) を最大化させるには CO₂ を高い濃度で注入することが重要である一方で最大化を示す濃度があるものとも推察さえ、今後の課題である。また、**図-8** に炭酸化深さと質量増加率の関係を示す。コンクリートの質量は炭酸化の進行に伴い線形的に増加することが報告されている¹⁴⁾。今回の実験では、既往の報告のように炭酸化の進行による累積質量変化量から求めた結果ではないが、**図-8** に示すように炭酸化深さの増加に伴い質量増加率も増加していることが分かる。しかし、炭酸化反応による試験体全体の質量増加率は、炭酸化深さと炭酸化率の両方が関連していることや圧力の違いによって細孔の緻密化によるガスの拡散係数への影響も考えられ、更なる分析が必要である。

4.2 CO₂ 注入圧力と炭酸化度合いに関する考察

表-5 に炭酸化深さおよび算出した炭酸化速度係数を示す。また、屋外曝露で 10 年経過した構造物の試験結果

表-4 水酸化カルシウムの反応率

CO ₂ 濃度 (%)	反応率 (%)
25	59.86
50	64.56
75	69.95
100	64.95

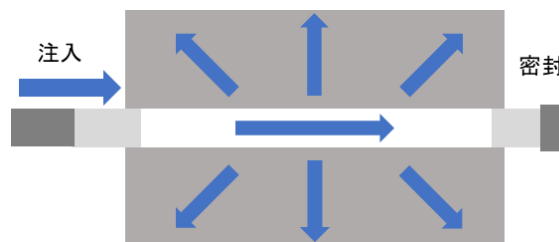


図-9 密封した状態での長孔注入

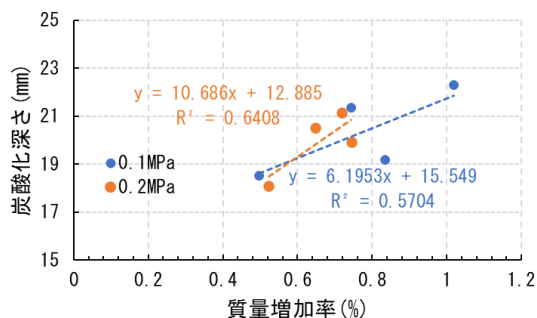


図-8 炭酸化深さと質量増加率の関係

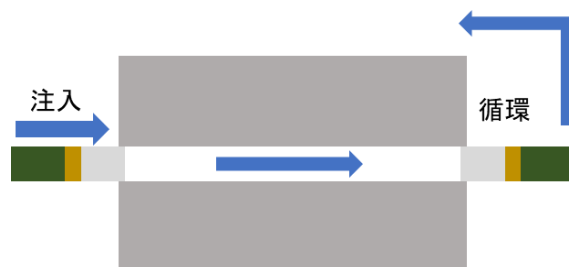


図-10 循環する状態の長孔注入

表-5 炭酸化速度係数の比較

CO ₂ 濃度	期間	炭酸化深さ (mm)	炭酸化速度係数 (mm/√day)
既往の研究 ¹³⁾			
屋外	10年	4.2	0.14
促進炭酸化試験機			
20%	4週間	18.8	3.55
注入圧力 0.1MPa			
25%	1週間	18.5	7.00
50%		21.4	8.07
75%		19.2	7.24
100%		22.3	8.43
注入圧力 0.2MPa			
25%	1週間	20.5	7.76
50%		18.1	6.84
75%		19.9	7.53
100%		21.1	8.00

と、CO₂濃度 20%、相対湿度 50%、温度 20°Cの大気圧下で 4 週間の促進炭酸化試験を行った結果を比較として示す。高濃度で圧力をかけて CO₂を直接注入する方法では、屋外曝露や大気圧下の促進試験と比べて炭酸化深さが非常に大きくなっており、直接注入による炭酸化進行速度が大きくなっているということが分かる。また、CO₂の濃度や圧力による炭酸化速度係数の違いは少なく、むしろ注入圧力が 0.2MPa よりも 0.1MPa の方が大きくなる傾向を示すことが分かる。一方、既往の報告⁹⁾では、注入圧力が大きい方が炭酸化進行がより促進されることを示

しており、この結果と異なる傾向が得られた。今回新たに開発した循環式のガス濃度制御装置では、既往の報告とは異なる炭酸化進行のメカニズムであると考えられる。図-9、10には、炭酸化進行メカニズムの概念図を示す。既往の方法では⁹⁾、図-9に示すように本報告よりも大きな圧力(0.5MPa~1.0MPa)かつ端部を密封した状態でガスを注入した状態で試験を実施した。一方で、本報告では図-10に示すように循環する状態となっているため、コンクリートへのCO₂の固定化のメカニズムが異なっているということが考えられる。すなわち、圧力を大きくしてもコンクリート内部へ拡散できない余剰のガスは循環するものと考えられ、密封した状態と循環した状態では、炭酸化反応速度を最大にするための最適な圧力や濃度があるものと考えられる。

5. 結論

本研究では、新たに開発したガス濃度制御装置を用いて普通コンクリートの試験体にCO₂濃度や圧力が異なるガスを注入し、CO₂固定化量や固定化の速度を最大化するための検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) CO₂の注入圧力は、0.2MPaの試験体よりも0.1MPaの試験体の方がCO₂による炭酸化が促進される。
- (2) 注入圧力が大きいほどコンクリートの組織が緻密になり、CO₂の拡散係数が減少して炭酸化進行に影響する可能性があるものと考えられる。
- (3) CO₂濃度が大きいほど、CO₂による炭酸化が促進される。また、CO₂濃度の増加に伴って炭酸カルシウムの含有率が多くなる傾向がある。

- (4) CO₂ ガスのコンクリートへの注入方法として、既往の研究で報告した密封式の方法と循環式ではコンクリートの炭酸化進行や CO₂ 固定化のメカニズムが異なる可能性がある。

参考文献

- 1) カーボンリサイクル技術ロードマップ ウェブサイト
<https://www.meti.go.jp/press/2021/07/20210726007/20210726007.pdf> (閲覧日：2023年12月29日)
- 2) ICEF 2016 ロードマップ ウェブサイト
https://www.icef.go.jp/pdf/summary/roadmap/icef2016_roadmap1.pdf (閲覧日：2023年12月30日)
- 3) CARBON MINERALIZATION ROADMAP ウェブサイト
https://www.icef.go.jp/pdf/summary/roadmap/icef2021_roadmap.pdf (閲覧日：2024年3月6日)
- 4) 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12月30日)
- 5) 炭酸塩、コンクリート製品・コンクリート構造物への CO₂ 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12月30日)
- 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，Vol28，No.7，pp.24-27，2009
- 7) Sean Monkman, Mark MacDonald, R. Doug Hooton, Paul Sandberg : Properties and durability of concrete produced using CO₂ 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，Vol42，No.1，pp.1348-1353，2020
- 9) 河合奎亮，藤倉裕介，Sanjay Pareek，荒井慶一：高圧注入試験装置によるコンクリートの CO₂ 固定化の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol44，No.1，pp.436-441，2022
- 10) 廣畑公生，河辺伸二，岡島達雄，賀屋善行：高温加熱後の高強度コンクリートの力学的性質，コンクリート工学年次論文集，Vol19，No.1，pp.625-630，1997
- 11) 黒田康弘，菊池俊文：解体コンクリートによる二酸化炭素の固定，コンクリート工学年次論文集，Vol20，No.1，pp.15-22，2009
- 12) 越中谷幸太郎：建築用仕上塗材の炭酸化抑制効果に関する検討，コンクリート工学，Vol61，No.9，pp.812-817，2023.9
- 13) 依田明彦：各種セメントを用いたコンクリートの炭酸化深さ，コンクリート工学年次講演会講演論文集，9-1，No.1，pp.327-332，1987
- 14) 中村則清，若林和義：促進炭酸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，Vol49，No.7，pp.8-17 (2013)