

# 論文 高炉スラグ微粉末を用いたアミンによる炭酸化促進及びスラグセメントペーストの特性評価

武部 幹太<sup>\*1</sup>・エラクネス ヨガラジャ<sup>\*2</sup>・北垣 亮馬<sup>\*3</sup>・齊藤 亮介<sup>\*4</sup>

**要旨:** 本研究では、高炉スラグ微粉末に対して CO<sub>2</sub>吸収剤であるアミンを用いて炭酸化促進を行い、CO<sub>2</sub>固定性能およびスラグセメントペーストの物理的特性への影響の検討を行った。その結果、本研究で用いた 3 つのアミン N-Methyldiethanolamine(MDEA), 2-(Methylamino)ethanol(MAE), 2-Amino-2-methyl-1-propanol(AMP) は液相への CO<sub>2</sub>の移動を促進し、OPC および BFS の炭酸化促進効果を示した。特に湿式炭酸化試験では、AMP と少量の OPC を添加した場合、BFS 単味よりの 3.5 倍の CaCO<sub>3</sub>が生成していた。乾式炭酸化試験では、MDEA を添加したスラグセメントペーストは強度が上昇した。

**キーワード:** 高炉スラグ微粉末, アミン, 炭酸化, CO<sub>2</sub>固定性能

## 1. はじめに

近年、地球温暖化の背景からCO<sub>2</sub>排出削減が喫緊の課題となっている。Global Cement and Concrete Associationからはセメント業における2050年のネットゼロに向けて、Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage(CCUS)が達成の36%の貢献を占めるという試算がされており<sup>1)</sup>、CCUS技術の活用が期待されている。建設業界において、製造過程でCO<sub>2</sub>を多く排出するクリンカの使用量を削減するために、多様な混和材で置換する技術開発が進められており、高炉スラグ微粉末はその代表例として挙げられる。またCO<sub>2</sub>吸収技術として、アミンを用いた手法は商業的に広く使われている。最近では、回収したCO<sub>2</sub>を炭酸塩鉱物として固定させる、統合CO<sub>2</sub>吸収鉱物化 (IAM)<sup>2)</sup> や水性アミンループプロセス<sup>3)4)</sup>などの開発に焦点が当てられている。KopithaらはCa(OH)<sub>2</sub>, CSH, セメントの混合物に対して、第三級アミンであるN-Methyldiethanolamine(MDEA)を加えて6時間の炭酸化を行った。MDEAはCa(OH)<sub>2</sub>, CSH, エトリンガイトと反応することにより、気相から固相へのCO<sub>2</sub>の移動を促進し、カルサイト形成を1.5倍から2倍まで増加させたことを報告している<sup>5)</sup>。一方で、アミンとアルカリ鉱物の相互作用や水和に与える影響は依然として不明な点が多い。本研究は高炉スラグ微粉末を主な材料とし、アミンを用いてCO<sub>2</sub>固定を促進することにより、より効率に優れたCO<sub>2</sub>固定技術の開発を目指した。

本研究は高炉スラグ微粉末によるセメントの置換率を100%もしくは95%と非常に高く設定した。これは高炉スラグとアミンの反応性を検証すること、またセメントによる影響を明確にすることを意図している。

本研究においては高炉スラグ微粉末に対してアミンに

よるCO<sub>2</sub>固定促進効果を検証することを目的に、湿式炭酸化試験と乾式炭酸化試験を行った。これによりアミンの持つCO<sub>2</sub>固定能力が高炉スラグ微粉末の炭酸化やスラグセメントペーストに与える影響について検討を行った。

## 2. 材料

本研究ではセメント系材料として高炉スラグ微粉末（粉末度4000）（以下BFS）及び普通ポルトランドセメント（以下OPC）を使用した。高炉スラグ微粉末のXRF分析結果を表-1に示す。アミンについてはN-Methyldiethanolamine(MDEA), 2-(Methylamino)ethanol(MAE), 2-Amino-2-methyl-1-propanol(AMP)の3種を使用した。各アミンの分類や特性を表-2に示した。

表-1 BFS及びOPCのXRFによる化学組成

| 化学組成 (%) |       |                  |                                |      |                  |                                |
|----------|-------|------------------|--------------------------------|------|------------------|--------------------------------|
|          | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | SiO <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| BFS      | 44.91 | 29.04            | 15.1                           | 7.27 | 1.6              | 0.41                           |
| OPC      | 64.23 | 21.42            | 5.52                           | 1.42 | 2.17             | 2.81                           |

表-2 各アミンの分類及びpH

| アミン                               | 分類  | pH(100g/L, 20℃) |
|-----------------------------------|-----|-----------------|
| N-Methyldiethanolamine (MDEA)     | 第三級 | 11.5            |
| 2-(Methylamino)ethanol (MAE)      | 第二級 | 13.6            |
| 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP) | 第一級 | 11.3            |

## 3. 実験手法

### 3.1 アミンのCO<sub>2</sub>吸収能力の比較手法

\*1 北海道大学大学院 工学院 共同資源工学専攻 修士（工学）（学生会員）

\*2 北海道大学大学院 工学研究科 環境循環システム専攻 准教授（正会員）

\*3 北海道大学大学院 工学研究科 空間性能システム専攻 教授（正会員）

\*4 清水建設（株） 技術研究所 建設基盤技術センター（正会員）

本実験手法がCO<sub>2</sub>固定促進の効果を持つかの確認を目的とし、アミンの持つ液相へのCO<sub>2</sub>吸収能力の比較を行った。精製水単体と精製水に3種のアミン（MDEA、MAE、AMP）を1mol/Lの濃度で加えた溶液135mlに対し、15vol%のCO<sub>2</sub>を含む空気を2L/minの流量で2時間流し込み、各時間における質量を計測した。この際、水の蒸発が起これるため、その分の質量変化を補正する必要がある。そこで、精製水のみに対し、純度100%のN<sub>2</sub>ガスを同条件でバブリングを行い、その際の質量変化を蒸発量として、精製水及び各アミン溶液の質量変化結果を補正した。

### 3.2 湿式炭酸化試験手法

普通ポルトランドセメント（OPC）および高炉スラグ微粉末（BFS）に対して、表-3の配（調）合条件で試料を準備した。水分量は濃度1mol/Lのアミン溶液300ml、粉体量はスラグとセメントの合計が30mgとした。

手順の概要図を図-1に示す。試料を練り混ぜた後、リーチングプロセスにおいて24時間、800rpmの速度で撹拌を行った。その後、炭酸化プロセスにおいて、CO<sub>2</sub>濃度が5%の空気を2L/minの流量で24時間吹き込んだ。炭酸化プロセス後の沈殿物を40℃の恒温槽で48時間乾燥させた後、熱重量分析TG/DTA7220（HITACHI製）を用いてCO<sub>2</sub>固定量を算出した。測定条件は20℃から950℃まで、昇温速度10℃/min、N<sub>2</sub>フロー環境下で行った。CO<sub>2</sub>固定量の算出対象としたのは550℃～850℃におけるCaCO<sub>3</sub>の熱分解に際して、離脱するCO<sub>2</sub>の重量減少である。この減少量からCaCO<sub>3</sub>重量%を求め、CO<sub>2</sub>固定量の指標とした。

表-3 湿式炭酸化にけるサンプル配（調）合条件

| 配合名  | w/s | アミン  | スラグ：<br>セメント比 |
|------|-----|------|---------------|
| C    | 10  | —    | —             |
| B    |     | MDEA | —             |
| B5%C |     | MAE  | 19 : 1        |

（配合名CはOPCのみ、BはBFSのみ、B5%Cは95%のBFSと5%のOPCの配合の略称とした。）

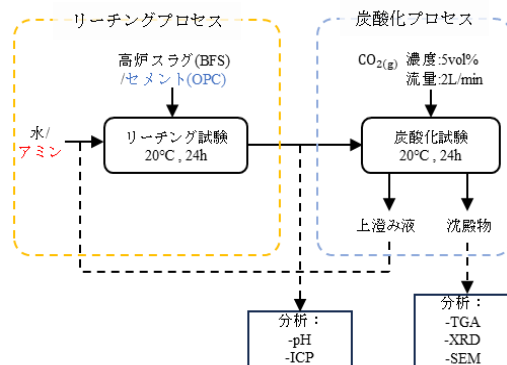


図-1 湿式炭酸化のプロセス概図

### 3.3 乾式炭酸化試験手法

ここではアミンによる炭酸化促進が硬化体の強度や内部組成にどのような影響を与えるか調査することを目的とし、異なるCO<sub>2</sub>濃度環境下で炭酸化処理を行った供試体の圧縮強度とCO<sub>2</sub>固定量及び内部組成を調査した。手順の概要図を図-2に示す。精製水、アミン、BFS及びOPCを水セメント比0.5、スラグセメント比19 : 1、アミン濃度1 mol/Lの条件に従い調整し練り混ぜた。表-3の湿式炭酸化手法における配合条件との違いは、w/sが0.5であることのみである。その後、練り返しを行い、その後直径Φ50mm×高さ100mmのモールドに打ち込み、試験体を作製した。打込み後は材齢28日まで封緘養生を行った。脱型後、CO<sub>2</sub>インキュベーター（YAMATO製）を用いて、CO<sub>2</sub>濃度が0.04%および5%の環境下で28日間、全断面に炭酸化処理を行った後、各試験を行った。一軸圧縮試験には万能材料試験機を使用し、3回の試験にてピーク強度を測定し、それらの平均値を取得した。炭酸化処理後のサンプルは全量を5mm程度の大きさに粉砕し、2日間アセトンにより浸漬することによって、乾燥させ水和を停止させた。その後ボールミルによって微粉砕した粉末試料に対しTGA及びXRDによる測定を行った。

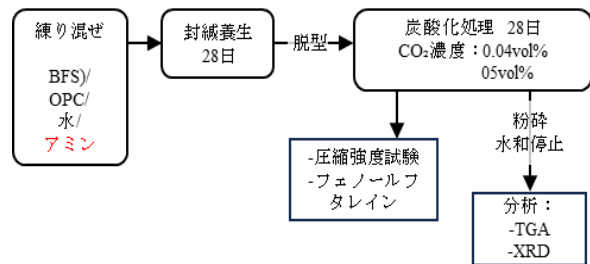


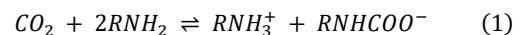
図-2 乾式炭酸化のプロセス概図

## 4. 実験結果と考察

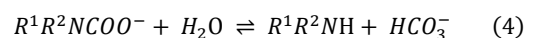
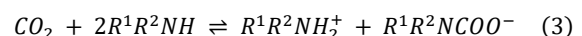
### 4.1 アミンのCO<sub>2</sub>吸収能力の比較及びアミンの有用性

アミンはCO<sub>2</sub>吸収剤として広く使われており、CO<sub>2</sub>がガス相から液相へ移動するのを促進する。本研究で用いた3つのアミンの反応式を以下にまとめた。

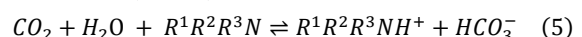
第一級アミン(AMP) : <sup>3)</sup>



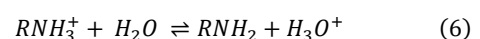
第二級アミン(MAE) : <sup>3) 4)</sup>

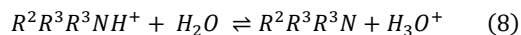


第三級アミン(MDEA) : <sup>5)</sup>



アミンの脱プロトン化 : <sup>3) 4) 5)</sup>





ここで、R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>はそれぞれHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>-, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-を示す。

図-3に精製水及び3種のアミンを加えた溶液の重量変化を示した。この結果から135mlの精製水は2時間で1.3g増加したが、MDEAは3.8g, MAEとAMPでは6.0g重量が増加することがわかった。これからアミンを加えることによりCO<sub>2</sub>の溶解速度を促進することがわかった。MDEAの促進効果がAMP及びMAEより低いのは、第三級アミンであるMDEAのもつ立体構造と反応式の違いが原因である。第一級および第二級アミンのカルバメート形成によるCO<sub>2</sub>吸収(式(1), (3))は、CO<sub>2</sub>溶解および重炭酸塩形成メカニズムによる第三級および一部の立体障害のあるアミンの吸収(式(5))よりも、速度論的および熱力学的に有利であることが示されている<sup>6)</sup>。本研究はCO<sub>2</sub>をCaCO<sub>3</sub>として固定することが目的であり、そのためにはCa<sup>2+</sup>及びCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が必要である。本来アミンのもつ高いpHとCO<sub>2</sub>の溶解促進はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の供給において有利であると言える。またアミンはCO<sub>2</sub>吸収の際にプロトン化するが、このプロトン化アミンはCaO溶解におけるプロトンの供与体となりうる(式(6), (7), (8))<sup>7)</sup>。またこの脱プロトン化を通じてアミンは再生することができる。総じてアミンはCO<sub>2</sub>の溶解を促進するだけでなく、CaOの溶解にも寄与し、再生することができるので試薬の大量消費を抑えることが出来る。

#### 4.2 湿式炭酸化手法における、OPCのCO<sub>2</sub>固定量の比較およびBFSへの応用可能性

以前よりセメント系材料に対してアミンを使い炭酸化促進を行う例は報告されている。KopithaらはCa(OH)<sub>2</sub>, CSH, セメントの混合物に対して10vol%のMDEAを加えて6時間の炭酸化を行ったところ、MDEA添加によってCaCO<sub>3</sub>重量%を2倍の43%まで増加したことを報告している<sup>5)</sup>。本研究ではMDEAに加え、MAEおよびAMPのアミンを使用している。そのため、3種類のアミンが、図-1に示す実験手法において炭酸化を促進する効果を持つかどうかを確認する目的で、この実験を実施した。図-4にCaCO<sub>3</sub>重量%を示す。アミンを加えないCのサンプルでは9.61%のCaCO<sub>3</sub>重量%であるのに対し、C-MDEAではCの3.8倍、C-MAEでは4.7倍、C-AMPでは5.2倍であり、アミンを加える事によって炭酸化が明確に促進された。OPCのXRFによる化学組成(%)ではCaOは64.23%であり、そのうち炭酸化によって約50%がCaCO<sub>3</sub>となっていることから多くのCaソースが消費され、アミンの炭酸化促進の効果が確認できた。OPCとBFSでは組成は異なるが比較的似た組成を持っている。BFSにもCaOは44.91%を含むため、Caソ

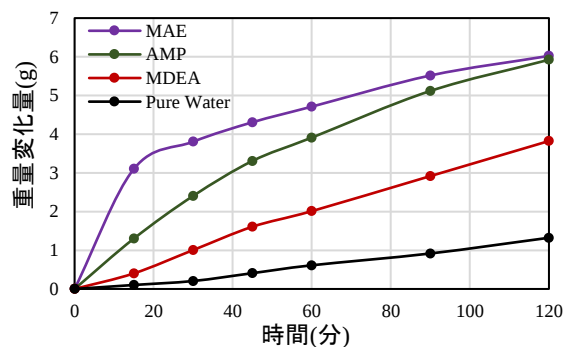


図-3 CO<sub>2</sub>バブリング中のアミン溶液の重量変化

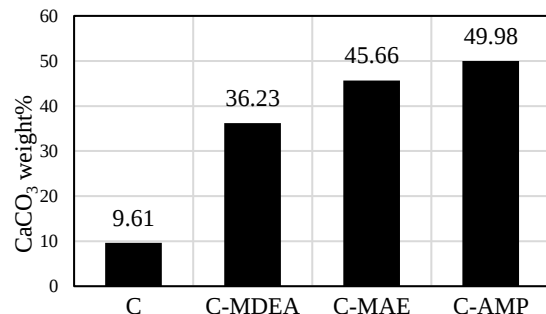


図-4 OPCにアミンを添加したサンプルのCaCO<sub>3</sub>重量%

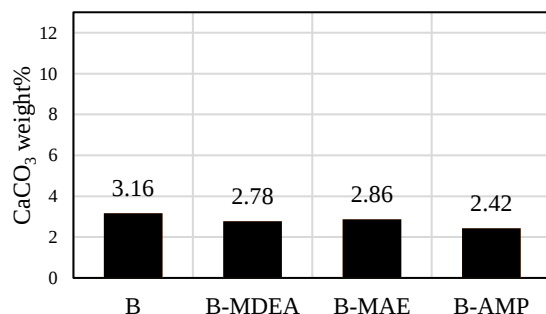


図-5 BFSにアミンを添加したサンプルのCaCO<sub>3</sub>重量%

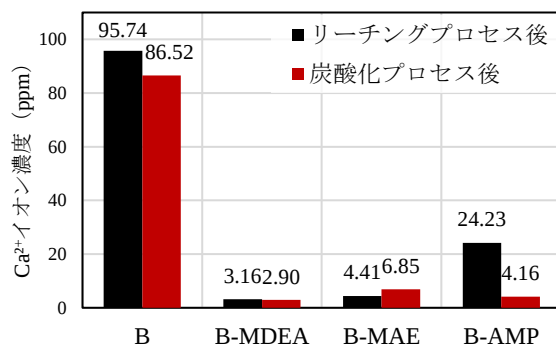


図-6 各プロセス後のCa<sup>2+</sup>イオン濃度

ースがありCO<sub>2</sub>固定のポテンシャルはあると考えられる。

#### 4.3 湿式炭酸化手法における、BFSのCO<sub>2</sub>固定量の比較およびアミンによる炭酸化促進効果の有無について

この節では本研究の目的であるBFSのCO<sub>2</sub>固定量とアミンによる炭酸化促進の有無を確認した。図-5にBFSにアミンを加えたサンプルのCaCO<sub>3</sub>重量%を示した。アミンを加えないBはCaCO<sub>3</sub>重量%が3.16%であるのに対し、アミンを加えたB-MDEA, B-MAE, B-AMPはCO<sub>2</sub>固定量

が減少し、炭酸化反応の促進効果を確認できなかった。B-MDEA、B-MAE、B-AMPの炭酸化抑制の原因特定の為に、ICP-OES (HITACHI製) によってリーチングプロセス後と炭酸化プロセス後の溶液の溶存Ca<sup>2+</sup>イオン濃度を測定し、その結果を図-6に示す。Bではリーチングプロセス後は95.74ppmであり、炭酸化プロセス後には86.52ppmへと減少した。一方、アミンを加えた条件ではリーチングプロセス後及び炭酸化プロセス後の両方で溶存Ca<sup>2+</sup>イオン濃度が低いことがわかった。この結果の解釈には、Ca<sup>2+</sup>が変化する反応とCO<sub>2</sub>の溶解、そして関連するpHの変化から、何の反応が律速段階であるかを、リーチング及び炭酸化プロセスを区別しながら整理する必要がある。

Ca<sup>2+</sup>が増える要因としてはBFS由来のCaOの溶解が考えられ、この反応はpHを上昇させる。一方でCa<sup>2+</sup>が減少する要因としてはCaCO<sub>3</sub>生成によるCa<sup>2+</sup>の消費である。またCaCO<sub>3</sub>生成に必要なCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の供給、つまりCO<sub>2</sub>が液相に溶ける反応はpHを低下させる。もう一つ考慮すべき点として、アミン溶液はもとのpHが11.3以上と高いことが挙げられる。

以上の観点を踏まえ、各条件のリーチングおよび炭酸化プロセスにおける反応は次のように整理できる。BではリーチングプロセスにおいてBFS由来のCaOが溶解し、Ca<sup>2+</sup>が溶出した。炭酸化プロセスではCaOが溶解しつつも、Ca<sup>2+</sup>を消費するCaCO<sub>3</sub>の生成速度が優勢になり、結果としてCa<sup>2+</sup>濃度が減少した。一方でアミンを加えたB-MDEA、B-MAE、B-AMPではアミンのもつ高いpHがバッファーとなったため、リーチングプロセスでのBFS由来のCaOの溶解が抑制された。またアミンのもつ構造的な要因が立体障害を起こし影響した可能性も考えられる。次に炭酸化プロセスにおいて、アミン溶液の高いpHによるCaO溶解の阻害はCO<sub>2</sub>溶解によるpH低下によって緩和され、CaOは溶解した。一方でCaOの溶解速度よりもCaCO<sub>3</sub>の生成が速度論的に優勢となり、最終的にはCa<sup>2+</sup>イオン濃度が低い値となった。ここで各プロセス後の溶存Ca<sup>2+</sup>イオン及びTGAによるCaCO<sub>3</sub>の量から、どちらのプロセスでどれだけBFS由来のCaOの溶解によるCa<sup>2+</sup>の供給が起こっているか、その割合を算出し表-4に示した。いずれの条件においても92%以上ものCa<sup>2+</sup>イオンが炭酸化プロセスで供給されており、BFSの溶解とCaCO<sub>3</sub>生成が同時に起こっていることが分かった。図-6から、見かけ上アミンを加えることにより、CaOは溶解しないように見えるが、炭酸化プロセスにおいて溶解しており、同時にCaCO<sub>3</sub>が生成されている。またアミンの有無にかかわらず、炭酸化プロセス後にCa<sup>2+</sup>イオン濃度が低くなることから、CaCO<sub>3</sub>生成速度よりも、BFS由来のCaOの溶解速度の低さが律速段階となっていると考えられる。そして両反応に強く影響するpHの重要性が示唆される。

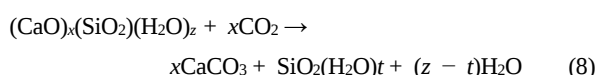
表-4 各プロセスにおける溶出Ca<sup>2+</sup>イオンの割合

|        | リーチングプロセスにおいて溶出したCa <sup>2+</sup> 割合 (%) | 炭酸化プロセスにおいて溶出したCa <sup>2+</sup> 割合 (%) |
|--------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| B      | 7.09                                     | 92.91                                  |
| B-MDEA | 0.28                                     | 99.72                                  |
| B-MAE  | 0.38                                     | 99.62                                  |
| B-AMP  | 2.49                                     | 97.51                                  |

#### 4.4 BFSに5%分のOPCを添加した場合のCO<sub>2</sub>固定量の比較およびアミンによる炭酸化促進効果

前節ではアミンの有無にかかわらず、BFS由来のCaOの溶解及びCa<sup>2+</sup>の供給が律速段階であり、CO<sub>2</sub>固定量増加における課題であった。そこで、BFSの刺激材として少量のOPCを混ぜ、同様の実験を行った。図-7にB5%Cに3種のアミンを加えたサンプルのCaCO<sub>3</sub>重量%を示した。図-5のOPCを添加しないサンプルと比較すると、CO<sub>2</sub>固定量は全体的に増加した。特にB5%C-AMPでは11.07%のCaCO<sub>3</sub>が生成しており、図-5の単味の高炉スラグであるBの3.16%と比較して、約3.5倍の炭酸化が促進されていることがわかった。この時OPC自体も炭酸化しCaCO<sub>3</sub>を生成するため、OPC添加によるBFSの反応性の変化を評価するためには、添加したOPC自体の炭酸化量を分離して考える必要がある。今回添加したOPCは5weight%のため図-4で得られた100%OPCでの炭酸化量の1/20と仮定し、赤色の範囲として図-7に示した。またBの値をBFSがOPCの影響がない場合での炭酸化量として黒色で示した。そして残った紫色の範囲がOPCの添加によって増加したBFSの炭酸化分を意味する。またアミンはここではCO<sub>2</sub>の供給の面で重要な役割を持っている。

ここでOPCがBFSの炭酸化をどのように促進したのかについて考察した。図-8にB、B5%C及びB5%C-AMPのTGDTG曲線を示す。550～850°Cにおける重量減少はCaCO<sub>3</sub>の熱分解によるCO<sub>2</sub>の脱離を、375°C～480°CはCa(OH)<sub>2</sub>からの水の脱離を示す。二つのDTG曲線を比較するとB5%C-AMPは100°C～280°Cの重量減少が顕著であった。これはCSHゲル相といった水和生成物からの水の蒸発を意味する<sup>8)</sup>。このことからOPC添加によって、潜在水硬性により多くのCSHが生成され、CSH由来のCaCO<sub>3</sub>が生成されることが示唆される。CSHゲル相の炭酸化は、ゲルからCa<sup>2+</sup>イオンが除去され、非晶質シリカゲルとCaCO<sub>3</sub>の様々な多形が形成される<sup>9)</sup>。CSHとCO<sub>2</sub>の反応により、CaCO<sub>3</sub>と非晶質シリカゲルが形成される反応式は、次のように記述できる<sup>10)</sup>。



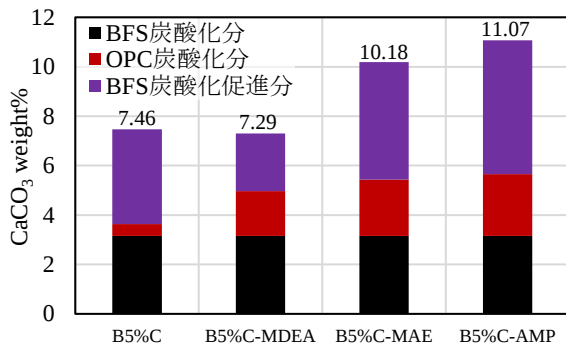


図-7 B5%Cにアミンを添加サンプルのCaCO<sub>3</sub>重量%

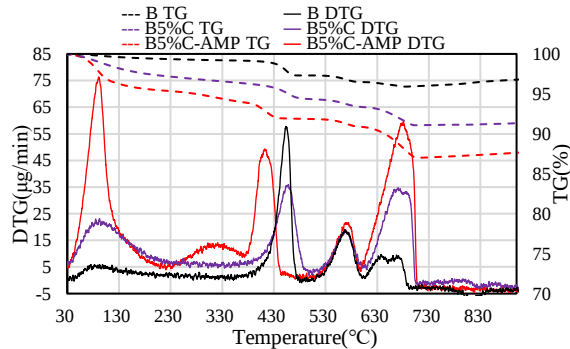


図-8 B, B5%C及びB5%C-AMPのTGD TG曲線

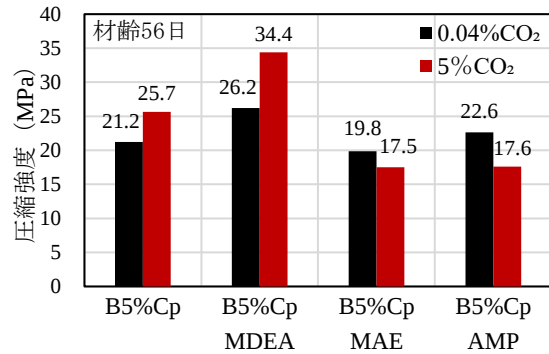


図-9 アミン及びCO<sub>2</sub>濃度と圧縮強度の関係

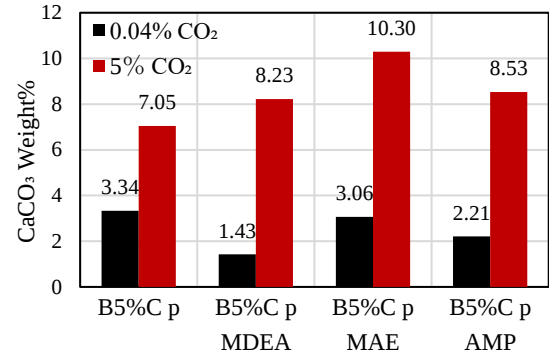


図-10 アミン及びCO<sub>2</sub>濃度とCO<sub>2</sub>固定量の関係

#### 4.5 乾式炭酸化手法におけるアミン添加による硬化体への影響

アミンを加えないB5%Cp及び3種のアミンを添加したサンプルを、0.04vol%と5vol%のCO<sub>2</sub>濃度下で炭酸化養生し、圧縮強度を計測した。B5%Cpのpはペーストを意味しており、湿式炭酸化手法ではなく、乾式炭酸化手法による硬化体であることを区別するために表記した。圧縮強度の結果を図-9に示す。アミンを加えないB5%Cpと比較しB5%Cp-MDEAは強度が上昇していることが分かった。またCO<sub>2</sub>濃度が0.04%から5%に上昇した場合に強度が上昇した。一方でB5%Cp-MAE及びAMPでは強度が低下し、CO<sub>2</sub>濃度が高い方が減少幅が大きくなった。

強度が上昇するメカニズムとして、炭酸化によりCaCO<sub>3</sub>が細孔内に沈着することによって、多孔性が減少し密度が高まることが報告されている<sup>9)</sup>。一方、強度が減少するメカニズムとしては、アミンの持つ高いpHがセメントの水和を阻害することが考えられる。また炭酸化促進によってCaCO<sub>3</sub>が生成するが、その際にCSHが分解し、多孔質のシリカゲルが生成してしまうことが挙げられる<sup>11)</sup>。Nevresらは炭酸化時間が長くなると水和したCSHも炭酸化されるため、機械的抵抗は低下し始めると報告している<sup>1)</sup>。またSwensonとSeredaは炭酸化されたCa(OH)<sub>2</sub>の周りに形成されるCaCO<sub>3</sub>不動態層によって局所的な水分含有量の勾配が形成され、ひび割れが発生するというメカニズムを提唱している<sup>12)</sup>。湿式炭酸化実験から5%分のOPC添加によってCSH生成量は増加したが、Ca(OH)<sub>2</sub>量が多く

、CSH生成が早く、生成量も十分なOPCのセメントペーストと比較するとCSH量は少なく、CSHの分解による強度への影響が大きいと考えられる。次にTGA及びXRDリードベルト解析を用いて、B5%Cp及び3種のアミンを添加したサンプルのCO<sub>2</sub>固定量と内部組成を評価した。

図-10に乾式炭酸化手法におけるサンプルのCaCO<sub>3</sub>重量%を示す。5%CO<sub>2</sub>環境下で炭酸化養生したサンプルはアミンを添加することによって炭酸化促進され、AMPを除き図-7におけるB5%C系のCO<sub>2</sub>固定量と近い傾向を示した。一方で図-10では5%CO<sub>2</sub>環境下におけるB5%Cp-MDEA及びAMPは生成するCaCO<sub>3</sub>が8.23%と8.53%と炭酸化程度に近い値を示したのに対し、図-9では5%Cp-MDEAがB5%Cp-AMPよりも高い強度を示した。この二つのサンプルの違いを検証するために、図-11にそれぞれのTGD TG曲線を示した。これからAMPはMDEAと比較し、100℃付近及び400℃付近での重量減少が低いことが分かった。これはCSH及びCa(OH)<sub>2</sub>の生成量の減少を示唆する結果であり、これらの生成量の違いが強度に影響したと考えられる。図-12にB5%CpおよびB5%Cp-MDEAのXRD回折チャートを示した。これから0.04%CO<sub>2</sub>環境下では生成していないVateriteが5%CO<sub>2</sub>環境下では生成しており、これは湿式炭酸化では見られない現象であった。湿式炭酸化は多量の水を用いるため液相を通じたCO<sub>2</sub>の移動が速く起こるが、乾式炭酸化では水が限られているため、準安定相であるVateriteが生成したと考えられる。

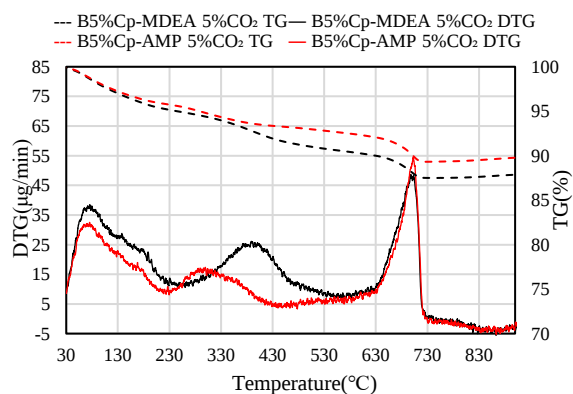


図-11 B5%Cp-MDEA及びAMPのTGDTG曲線

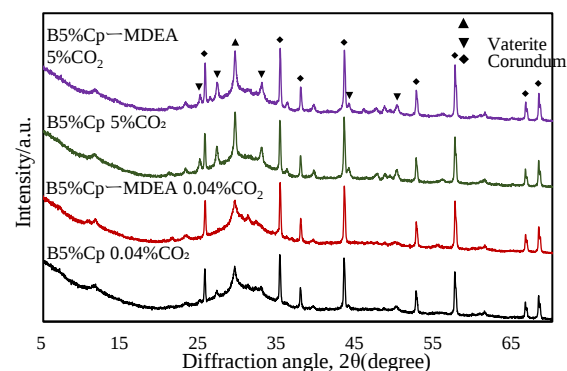


図-12 B5%Cp及びB5%Cp-MDEAのXRD回折チャート

## 5. 結論

高炉スラグ微粉末に対し、3種のアミン（MDEA, MAE, AMP）を添加した湿式炭酸化試験及び乾式炭酸化試験を通じて、以下のことが明らかになった。

- (1) MDEA, MAE, AMPはCO<sub>2</sub>の液相への移動を促進し、セメント系材料の炭酸化促進へと寄与した。
- (2) アミンによるBFS単体への炭酸化促進は見られなかった。一方で5%分のOPCを添加することによって、BFSの反応性は変化し、炭酸化促進の効果を示した。特にAMPと5%分のOPCを添加した場合は11.07%のCaCO<sub>3</sub>が生成しており、BFS単体と比較し、3.5倍の生成量であった。
- (3) 炭酸化反応において、アミン添加の有無にかかわらず、CO<sub>2</sub>の吸収とBFSの溶解は同時に起こっており、その内BFS溶解によるCa<sup>2+</sup>供給が律速段階であった。
- (4) MDEAを添加したスラグセメントペーストは、アミンを加えない場合と比較して、強度が上昇し、またCO<sub>2</sub>濃度が上がった場合にも同様の傾向を示した。

## 参考文献

- 1) Global Cement and Concrete Association, GCCA-Concrete-Future-Roadmap-Document-AW-2022 : <https://gccassociation.org/concretefuture/wp-content/uploads/2022/10/GCCA-Concrete-Future-Roadmap-Document-AW-2022.pdf> (閲覧日：2024年12月23日)
- 2) Lu, J. et al.; Single-Step Integrated CO<sub>2</sub> Absorption and Mineralization Using Fly Ash Coupled Mixed Amine Solution: Mineralization Performance and Reaction Kinetics, *Energy*, 286, pp.129615, Jan. 2024
- 3) Ji, L. et al.; Feasibility and Mechanism of an Amine-Looping Process for Efficient CO<sub>2</sub> Mineralization Using Alkaline Ashes, *Chemical Engineering Journal*, 430, pp.133118, Feb. 2022
- 4) Chen, M. et al.; Study on the Mechanism and Kinetics of Amine with Steric Hindrance Absorbing CO

- 2 in Non-Aqueous/Aqueous Solution, Separation and Purification Technology, 303, pp.122202, Dec. 2022
- 5) Kopitha, K. et al.; N-Methyldiethanolamine (MDEA) as an Effective CO<sub>2</sub> Absorbent for Direct Air Capture (DAC) in Cement-Based Materials, *Chemical Engineering Journal*, 475, pp.146067, Nov. 2023
- 6) Puxty, G. et al.; Carbon Dioxide Postcombustion Capture: A Novel Screening Study of the Carbon Dioxide Absorption Performance of 76 Amines, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (16), pp.6427–6433, Jul. 2009
- 7) Huang, Y. et al.; Protonated Amines Mediated CO<sub>2</sub> Mineralization of Coal Fly Ash and Polymorph Selection of CaCO<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 450, pp.138121, Dec. 2022
- 8) Tsvilis, S. et al.; A Study on the Hydration of Portland Limestone Cement by Means of TG, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 52 (3), pp.863–870, Jun. 1988
- 9) Šavija, B.; Luković, M. Carbonation of Cement Paste: Understanding, Challenges, and Opportunities, *Construction and Building Materials*, 117, pp.285–301, Aug. 2016
- 10) E. Morandau, A.; E. White, C.; In Situ X-Ray Pair Distribution Function Analysis of Accelerated Carbonation of a Synthetic Calcium–Silicate–Hydrate Gel, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (16), pp.8597–8605, Jan. 2015
- 11) Neves Junior. Et al.; A study of the carbonation profile of cement pastes by thermogravimetry and its effect on the compressive strength, *J Therm Anal Calorim*, 116, pp.69–76, Dec. 2013
- 12) E. G. Swenson, P. J. Sereda; Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement, *Journal of Applied Chemistry*, 18 (4), pp.111–117, Apr. 1968