

高圧注入試験装置による硬化コンクリートのCO₂固定化手法の検討

藤倉 裕介 藤沼 智洋

概 要

近年、地球温暖化対策の一つとして二酸化炭素(CO₂)を資源として捉え、これを分離、回収し、有効利用するCarbon dioxide Capture and Utilization (CCU)技術が注目されている。CO₂から製造される製品として化学品、樹脂、食品、燃料、鉱物が挙げられており、特にコンクリート製品や構造物に関連したCO₂の固定化と再利用の技術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。

そのような背景から、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する。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、高圧注入試験装置を用いて高濃度のCO₂を0.5及び1.0MPaの圧力で注入した際の炭酸化深さや質量変化、CO₂固定化量について調べた。その結果、高濃度かつ高圧下でCO₂を注入することによりCO₂固定化速度(炭酸化速度)やCO₂固定化量(CO₂含有量)が大きくなり、炭酸化によって空隙率が低下してコンクリートの圧縮強度が増加することが分かった。また、質量増加率と中性化深さは線形的な関係を示すことが分かり、質量変化の測定がコンクリートの炭酸化進行の評価方法の一つとして有効であることを確認した。

Carbon fixation method of hardened concrete due to carbonation by using high-pressure injection chamber

Abstract

In this study, hardened ordinary concrete is subjected to concentrated CO₂ gas under a pressure of 0.5 MPa and 1.0 MPa respectively using a high-pressure injection chamber and evaluated for carbonation depth and coefficient of carbonation rate for immobilization of CO₂ by concrete. In addition, the mass change during the process of carbonation of concrete was measured continuously.

As a result, it was found that the carbonation rate increased with increasing injection pressure of CO₂ gas, and the compressive strength of the concrete also increased due to carbonation without being influenced by high-pressure CO₂ injection. Moreover, as for the relationship between carbonation depth and the mass increase rate of the concrete specimens, it was found that mass increases linearly with the progress of carbonation and an increase in carbonation depth. From this research work, it can be concluded that the measurement of mass change rate is an effective method for evaluating the progress of carbonation depth.

キーワード: 炭酸化反応、二酸化炭素(CO₂)
炭酸化速度、CO₂固定化量

§1. はじめに

地球温暖化対策の一つとして二酸化炭素(CO₂)を資源として捉え、これを分離、回収し、有効利用するCarbon dioxide Capture and Utilization (CCU)技術が注目されている。CCU技術としてはドライアイスとして直接利用する方法や石油増進回収法(Enhanced Oil Recovery: EOR)があるが、CO₂を燃料や原料として利用するカーボンリサイクル技術が多数検討されている。2019年6月に経済産業省で取りまとめられた「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、樹脂、食品、燃料、鉱物が挙げられており、特にコンクリート製品や構造物に関連したCO₂の固定化と再利用の技術が言及されている。また、ICEF (Innovation for Cool Earth Forum)の2021ロードマップ「CARBON MINERALIZATION ROADMAP」²⁾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。

コンクリート中の水和生成物とCO₂との化学反応(炭酸化反応)における標準生成エンタルピー(Gibbsのポテンシャル)は負であり、基本的には熱力学的には全ての水和生成物は自発的に炭酸化する³⁾。そのため、他のCCU技術のように膨大なエネルギーやコストを要しなくても水和生成物とCO₂との反応が進行しCO₂を安定的にコンクリートに固体として固定化できる点は大きなメリットである。

コンクリートへのCO₂の利活用については、気泡コンクリートへの固定化⁴⁾、マスコンクリートの冷却のためのドライアイスとしての使用⁵⁾、最近では生コンクリートへCO₂を直接注入する方法⁶⁾や現場で養生室を設けて炭酸化する方法⁷⁾などが検討されている。また、プレキャスト製品やコンクリートブロックの蒸気養生の際のエネルギー削減と初期強度の発現を促進する目的で、CO₂を用いた養生方法⁸⁾も検討されている。

しかしながら、これら既往の方法では、練混ぜ時から若材齢のコンクリートを対象とした研究例が多く、硬化したコンクリートに積極的にCO₂を固定化する手法を検討した例は少ない。硬化したコンクリートの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短期間で多量のCO₂を固定化しようとする、その合理的な手法を検討することが必要となる。また、施工中における新設コンクリート構造物や供用中の既存コンクリート構造物にCO₂を固定化する際には、その固定化プロセスに要する時間の評価も重要になる。

以上のような背景から、本研究では硬化した普通コンクリートを対象とし、CO₂の固定化速度(炭酸化速度)やCO₂の固定化量を最大にするための方法を検討すると

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Carbon Capture Concrete(CCC)[®]の開発を行っている。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、高圧注入試験装置を用いて高濃度のCO₂を注入した際の炭酸化深さ、試験体の質量変化やCO₂固定化量について調べた結果について示す。

§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キストコンクリート24-18-20N(呼び強度24、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を表1に示し、使用材料を表2に示す。写真1に示すように試験体の作製は、100×100×400mmの鋼製型枠を使用し、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て撤去した。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炭酸化試験を実施した。また、圧縮強度用の試験体として、直径100mm、高さ200mmの円柱試験体を同様の養生条件で作製した。

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。試験体を設置して耐圧容器を密閉し、容器内をCO₂で満たすための前処理として真空ポンプを用いて容器内部を脱気した。その後、濃度100%のCO₂ガスを注入して炭酸化試験を実施した。試験条件は脱気時間を0h、3h(真空度75Pa)、6h(55Pa)、及び24h(35Pa)の条件としたケース、CO₂ガスを0.5及び1.0MPaの圧力で注入するケースとした。CO₂の注入時間を3h、6h、9h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測定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。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。また、試験中の容

表1 コンクリートの配合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)						スランブ (cm)	空気量 (%)
		W	C	S1	S2	G	AD		
57.9	48.8	184	318	433	422	936	3.18	18	4.5

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

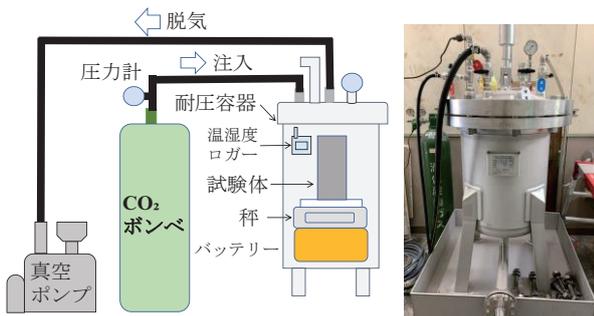


図1 耐圧容器による炭酸化試験の概要

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。なお、JIS A 1108(コンクリートの圧縮強度試験方法)に従い、炭酸化試験前後の圧縮強度試験を実施した。CO₂の注入を24h行い、コンクリート試験体全体を完全に炭酸化させ(断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧してコンクリート断面が全く赤く呈色しないことを確認)、炭酸化試験後の試験体とした。

2.3 炭酸化試験後の分析方法

炭酸化試験後のコンクリート試験体を粉碎し、細骨材や粗骨材が含有しないように炭酸化部分と未炭酸化部分のペースト部分のみを採取した。その後、気中のCO₂との反応が生じないように採取試料を直ちに真空凍結乾燥機に入れ所定の真空度になるまで乾燥させた。その後、乳鉢で更に微粉碎して以下に示す各種分析試料とした。

示差熱重量分析装置(TG/DTA)を用い、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムの定量を行った。測定は、窒素フローの環境下にて行い、昇温速度を10°C/minとし常温から1000°Cまで測定を行った。405°C~515°Cにおける減量分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°C~800°Cにおける減量をCO₂の脱炭素量として炭酸カルシウム含有率を求めた¹¹⁾。また、全有機炭素計(TOC: Total Organic Carbon)を用いて全炭素(TC: Total Carbon)と無機体炭素(IC: Inorganic Carbon)の含有率を定量した。

水銀圧入式ポロシメータにて細孔径分布と絶対密度の測定を行った。乾燥試料を5mm角程度まで粉碎し、そのうちの数個を用いて測定試料とした。細孔径分布は、円筒形モデルを想定し、水銀の表面張力を $485 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 、水銀の接触角を130°として算定した。細孔直径の測定範囲はおおよそ3nm~327 μmとした。

§3. 試験結果

3.1 炭酸化深さと質量変化率

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、脱気時間を3h、1.0MPaの圧力下で炭酸化試験を6h実施したケースの結果を示す。同様の試験条件で実施したブランク測定の質量変化の値を差し引いた結果を示す。脱気に伴い試験体の質量変化は少なく容器内の湿度が低下することが分かる。また、炭酸化試験の開始後は試験体の質量増加がみられ、容器内の温度や湿度も上昇することが分かる。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。

図3、図4に0.5及び1.0MPaの圧力下における炭酸化深さの測定結果をそれぞれ示し、図5は同様に各条件下における質量増加率の変化を示す。質量増加率は図2に示す質量測定から炭酸化試験中の最小および最大の値により算定した。前処理の脱気時間や注入圧力が大きいほど炭酸化時間の増加に伴って炭酸化深さ、質量増加率ともに増加することが分かる。脱気時間が24hのケースでは、炭酸化深さ、質量増加率ともに真空時間6hのケースと比べて低下している。これは、脱気時間が長いと試験体の含水率の低下が生じ、炭酸化反応に影響を及ぼしている可能性があるものと考えられ、メカニズムの検討が課題である。

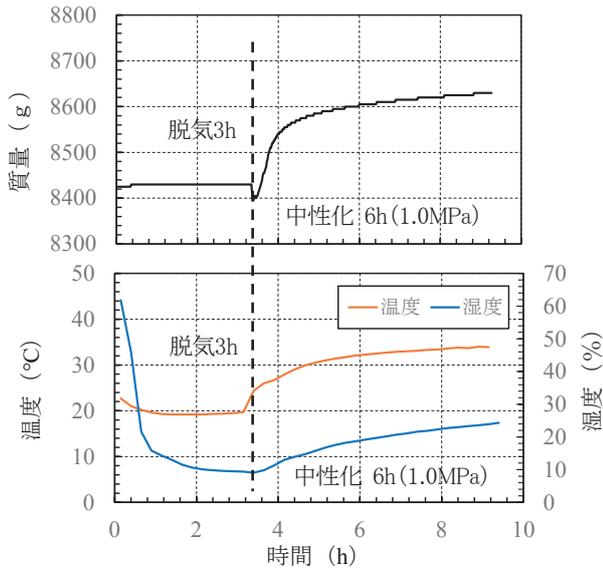


図2 試験体質量と容器内の温湿度変化

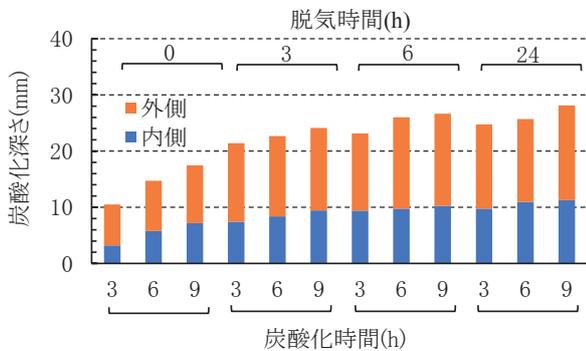


図3 0.5MPaにおける炭酸化深さ

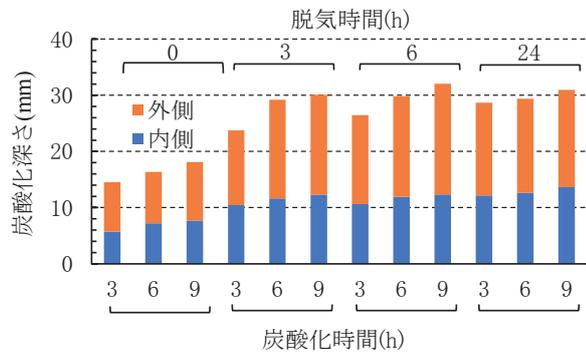


図4 1.0MPaにおける炭酸化深さ

図6は炭酸化試験前後の圧縮強度を示す。炭酸化によりコンクリートの圧縮強度が増加することが分かる。また、今回の注入圧力の条件下では、高压注入や炭酸化反応の急激な促進による圧縮強度の低下は生じていないものと考えられる。写真2は炭酸化試験後にフェノールフタレイン溶液を噴霧して赤色に呈色している状況の例を示す。試験体の外側および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。

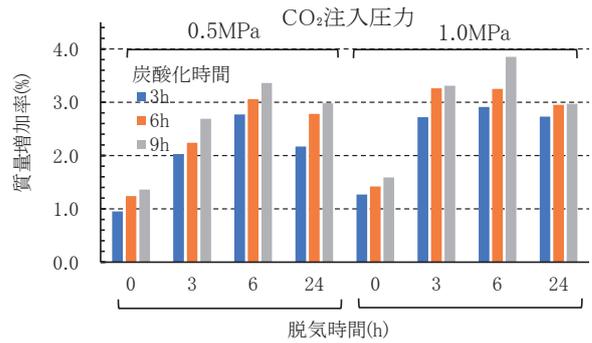


図5 各条件下における質量増加率の変化

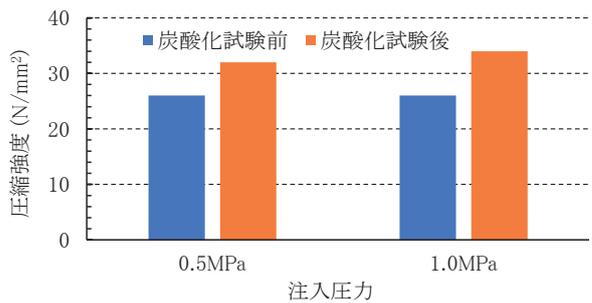


図6 炭酸化試験前後の圧縮強度

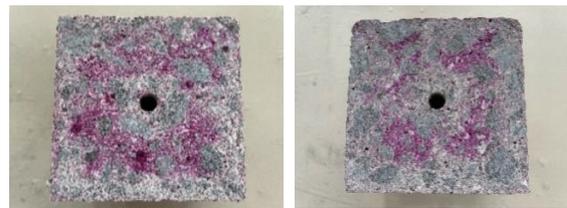


写真2 炭酸化の状況(脱気時間3h、1.0MPa)

3.2 炭酸化試験後の分析結果

図7、図8は示差熱重量分析(TG/DTA)の結果の一例を炭酸化部分と未炭酸化部分に分けて示す。TGは質量変化を質量減少率(%)として算定した結果を示す。未炭酸化部分では450°C周辺で水酸化カルシウムの脱水による吸熱のピークがみられ質量減少がみられることが分かる。また、炭酸化部分では炭酸カルシウムの脱炭酸による吸熱のピークが750°C周辺でみられ、質量が大きく減少していることが分かる。脱気時間や注入圧力が異なる各種ケースの炭酸化部分ではTG/DTAの試験結果に大きな違いは無く同様のカーブを示した。表3は脱気時間6h、炭酸化時間9hのケースにおけるTG/DTAおよびTCおよびTC/ICの測定結果から求めた含有率を整理した結果を示す。注入圧力が大きいケースほど炭酸カルシウム含有率や炭素量も大きくなる傾向にあることが分かる。

図9は細孔径分布の測定結果の一例として炭酸化前後における細孔直径と対数微分細孔量の関係を示す。炭酸

化後にはピークを示す細孔直径における細孔量や総細孔量が減少していることが分かる。このように炭酸化によって緻密な組織となり、質量増加とともにコンクリートの圧縮強度も増加したものと考えられる。CO₂は微細な細孔組織の中を拡散することで炭酸化反応が内部に進行する。圧力を大きくすることで、より微細な水和物組織の内部にまでCO₂が拡散して炭酸化の反応率を大きくすることも考えられる。CO₂の注入圧力が炭酸化反応のメカニズムに及ぼす影響ついて検討する必要がある。

§4. 考察

4.1 炭酸化深さと質量増加率との関係

図10に炭酸化深さと質量増加率との関係を示す。図中には近似直線および相関係数を示す。質量増加率の増加に伴って、炭酸化深さは線形的に増加することが分かる。また、圧力の大きな1.0MPaのケースの方がわずかに近似式の傾きを示す係数が小さい値になっていることが分かる。これは、同じ炭酸化深さであっても質量増加率が大きな値となることを示し、1.0MPaのケースの方が炭酸カルシウム含有率やCO₂含有量が多くなるという実験結果と一致する。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。

4.2 炭酸化速度係数とCO₂固定化量

コンクリートの炭酸化の進行は一般に時間(経過年数)の平方根に比例する式で表される。本報告における試験結果を用いて比例係数である炭酸化速度係数を算定した。ここで、時間の単位は一般に年(year)で表現されることが多いが、本報告では日(day)として算定した。また、比較として屋外暴露で10年経過したW/C=55%の配合で施工された構造物の炭酸化深さの調査例¹²⁾やCO₂濃度10%での促進炭酸化試験の結果¹²⁾を参照する。表4に各CO₂の濃度や試験条件、期間と炭酸化深さ、炭酸化速度係数の算定結果を示す。試験結果の一例ではあるが、高濃度で0.5 MPaまたは1.0MPaの環境下で炭酸化することにより、炭酸化速度係数は自然屋外暴露と比べて197~284倍、10%のCO₂濃度での促進試験と比べて15~22倍に増加することが分かる。

次に、ペースト中のCO₂含有量を、単位体積あたりの含有量(kg/m³)として試算した。CO₂含有量は表3に示す炭酸カルシウム含有率及びTC含有率の測定結果、水銀圧入式ポロシメータ(MIP)で測定した絶対乾密度(kg/m³に換算)、CO₂の式量(44.01)、CaCO₃の式量(100.09)、Cの式量(12.01)を用いて試算した。表5にCO₂含有量の試算結果を

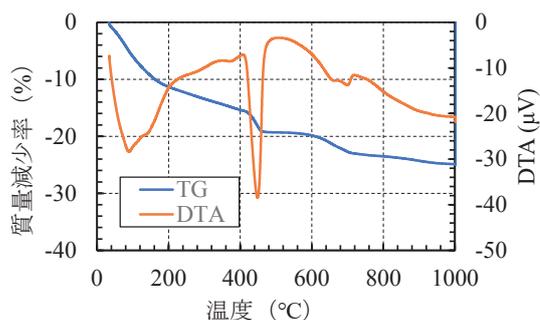


図7 TG/DTAの測定結果(未炭酸化部分)

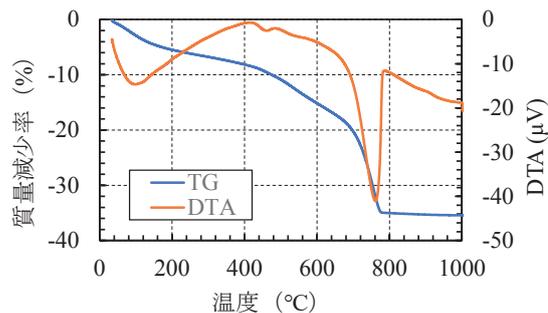


図8 TG/DTAの測定結果(炭酸化部分)

表3 TG/DTA、TC/ICの測定結果(炭酸化時間9h)

脱気時間 (h)	注入圧力 (MPa)	TG/DTA		TC、IC	
		Ca(OH) ₂ 含有率(%)	CaCO ₃ 含有率(%)	TC (%)	IC (%)
未炭酸化部分		16.0	2.4	0.73	0.65
炭酸化部分					
6	0.5	7.2	44.3	4.65	3.37
	1.0	7.1	50.3	6.28	5.87

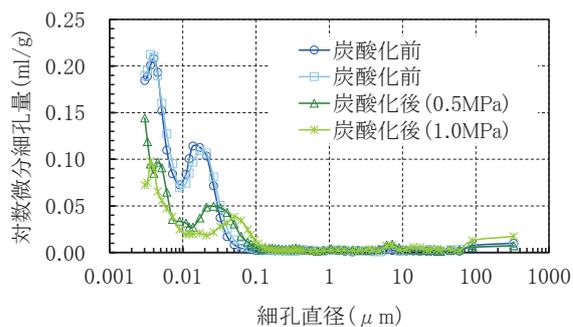


図9 細孔直径と対数微分細孔量の関係

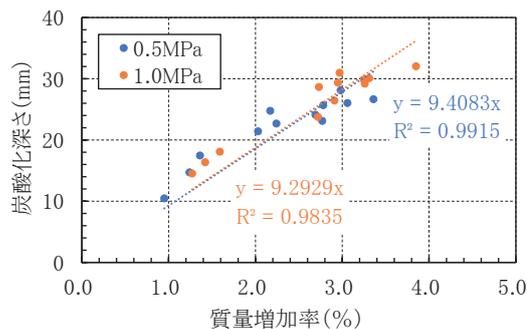


図10 質量増加率と炭酸化深さの関係

表4 炭酸化速度係数の算定結果(炭酸化時間9h)

W/C (%)	CO ₂ 濃度	期間	炭酸化 深さ(mm)	炭酸化速度係数 (mm/√day)
既往の結果 ¹²⁾				
55	屋外	30カ月	4.2	0.14
	10%	2カ月	13.6	1.75
炭酸化試験(脱気6h、外側部分)				
57	100% (0.5MPa)	9時間	16.4	27.6
	100% (1.0MPa)		19.7	32.2

表5 CO₂含有量の試算結果(炭酸化時間9h)

注入圧力 (MPa)	MIPで測定した密度 (kg/m ³)	CO ₂ 含有量 (kg-CO ₂ /m ³ -ペースト)	
		CaCO ₃ 含有率 (%)より試算	TC (%)より試算
未炭酸化部分			
—	1720	18	46
炭酸化試験(脱気6hのケース)			
0.5	2230	434	380
1.0	2390	529	550

示す。TC含有率から算定したCO₂含有量はCaCO₃含有率から算定した結果と同等または少し大きな値を示すことが分かる。配合上のペースト量からコンクリート1m³中のCO₂含有量(CO₂固定化量)を求めると、おおよそ100kg-CO₂/m³となる。ペースト中のCO₂含有量をコンクリート中のCO₂含有量として正確に換算するためにはコンクリートに占めるペースト部分の体積の割合を定める必要がある。すなわち、硬化過程に伴うペーストの水和収縮や気中に曝された際のコンクリート自体の乾燥収縮、更にはペーストの炭酸化に伴う密度変化や体積変化も生じており、ペースト部分の体積の割合を正確に求める手法の検討が課題である。また、今回検討したような注入プロセスによるコンクリートへのCO₂固定化量は重要な指標となるため、精度よく評価できる分析方法について検討することも今後の課題である。

§5. まとめ

本研究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、高圧注入試験装置を用いて0.5MPa及び1.0MPaの圧力で濃度100%のCO₂を注入した際の炭酸化深さや質量変化、CO₂固定化量について調べた。その結果、高濃度かつ高圧下でCO₂を注入することによりCO₂固定化速度(炭酸化速度)やCO₂含有量が大きくなることが分かった。また、質量増加率と中性化深さは線形的な関係を示すことが分かり、質量変化の測定がコンクリートの炭酸化進行の評価方法の一つとして有効であることが分かった。CO₂

固定化量は重要な指標となるため、精度よく評価できる分析方法について検討することも今後の課題である。

謝辞 本検討にあたり、日本大学教授 Sanjay Pareek先生、名古屋大学教授 荒木慶一先生には貴重なご意見とご指導を賜りました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) <https://www.meti.go.jp/press/2021/07/20210726007/20210726007.pdf>
- 2) https://www.icef.go.jp/pdf/summary/roadmap/icef2021_roadmap.pdf
- 3) Jochen Stark & Bernd Wicht (訳者: 太田利隆、下林清一、佐伯昇): コンクリートの耐久性、社団法人セメント協会、p.45-50、2003.8
- 4) 李柱国: 気泡コンクリートに用いる二酸化炭素固定技術に関する研究、日本建築学会構造系論文集、Vol.81、No.721、pp.405-414、2016.3
- 5) 竹内光、辻幸和: 冷却媒体としてドライアイスを用いたブレイクリング工法の基礎研究、土木学会論文集、No.544/V-32、pp.53-64、1996.8
- 6) 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, Vol.74, pp.218-224, 2016.11
- 7) 小林聖、取達剛、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) Rostami, V., Shao, Y. and Boyd, A.: Carbonation Curing versus Steam Curing for Precast Concrete Production, Journal of Materials in Civil Engineering, Vol.24, Issue 9, pp.1221-1229, 2012
- 9) Caijun Shi, Zhenjun Tu, Ming-Zhi Guo, Dehui Wang: Accelerated carbonation as a fast curing technology for concrete blocks, Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites, pp.313-341, 2017
- 10) 坂井悦郎、加藤昌宏、浅賀喜与志、大門正機: セメント水和の相組成モデル、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20、No.1、pp.101-106、1998
- 11) 黒田泰弘、菊地俊文: 解体コンクリートによる二酸化炭素の固定、コンクリート工学論文集、Vol.20、No.1、pp. 15-22、2009
- 12) 依田彰彦: 各種セメントを用いたコンクリートの中性化深さ、コンクリート工学年次講演会講演論文集、Vol.9、No.1、pp.327-332、1987

ひとこと

脱炭素社会への実現に向けて、混和材料の利活用によるコンクリートのCO₂削減技術だけでなく、CO₂固定化技術(炭素鉱物化)の開発が益々重要になるものと考えます。



藤倉 裕介