

促進炭酸化条件下におけるセメント硬化体主要相の試薬を用いた炭酸化の定量化

高知工科大学 システム工学群 建築・都市デザイン専攻 田辺 龍人

高知工科大学システム工学群 教授 大内 雅博

1. はじめに

再生微粉末をセメントの原材料として再利用することを旨とし、二酸化炭素を用いて再生骨材を強制炭酸化させ高品質の再生骨材を取り出すための既往研究¹⁾もとに、再生骨材製造工程での副産物である再生微粉末を対象とした。

本研究の目的は、炭酸化したコンクリートを再利用するための基礎的な知見を明らかにすることである。セメント硬化体の主要相であるケイ酸カルシウム水和物 C-S-H および水酸化カルシウム Ca(OH)_2 を対象に、それぞれの試薬の促進炭酸化条件下における炭酸化挙動を調べた。具体的には、コンクリート中の複雑な物質の影響を排除するため、試薬を用いて各主要相を単体で使用し、高圧条件下で強制的に炭酸化させる実験を行った。炭酸化後の C-S-H および Ca(OH)_2 の反応特性を調べ、炭酸化したコンクリート材料の再利用に向けた知見を得た。

2. 試験方法

セメント硬化体には、水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) およびケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) が含まれる。これらの物質を二酸化炭素と反応させると、セメントの原材料である石灰石と同じ成分である炭酸カルシウム (CaCO_3) が生成される。本研究では水酸化カルシウム [Ca(OH)_2]、ケイ酸カルシウム水和物 [$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$]、炭酸カルシウム [CaCO_3] の試薬一級を用いた。

試料を炭酸ガスに曝露する方法を「高濃度炭酸ガス曝露」、炭酸水に浸漬する方法を「高濃度炭酸水浸漬」と定義し、以下それぞれ「曝露」「浸漬」と表記する。曝露試験では市販の炭酸飲料用ペットボトル(1L,逆止弁付き)に試薬(5.0g)を投入し、炭酸ガスを充填した後、ペットボトル内圧を9気圧に調整した。浸漬試験では、試薬投入後に水道水(750g)を加え、その他の操作は曝露試験と同様とした(表1)。試料の炭酸化を均一にし、炭酸化表面積を増加させるために、ペットボトルは横向きに静置した。

表1：浸漬と曝露の配合表

| 浸漬・曝露 | 試料重量 | 水道水(浸漬) | 容器内圧力 |
|-------------------|------|---------|-------|
| Ca(OH)_2 | 5.0g | 750g | 9気圧 |
| C-S-H | 5.0g | 750g | 9気圧 |

炭酸化期間は浸漬試験のみ30分間、その他は1週間または4週間とした。炭酸化の進行度は、示差熱分析装置(TG-DTA)により測定した試料の質量減少量をもとに炭酸化を定量化した。

3. 試薬の $\text{Ca(OH)}_2, \text{CaCO}_3, \text{C-S-H}(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ の比較

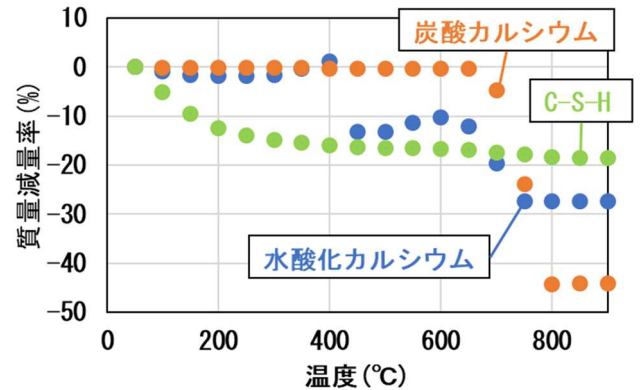


図1 試薬の $\text{Ca(OH)}_2, \text{CaCO}_3, \text{C-S-H}(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ の質量減少(TG-DTA装置による熱分析)

炭酸化させる前の Ca(OH)_2 と、炭酸化後の Ca(OH)_2 (CaCO_3 に変化するもの) 試薬の CaCO_3 を比較試料として示す(図1)。この CaCO_3 は試薬をそのまま使用しているため、実際に Ca(OH)_2 を炭酸化させたものではない。

400°Cから450°Cにおいて起きた Ca(OH)_2 の質量減少は、水分の脱水によるものである [$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$]。600°Cからはどちらも大きく質量減少した。この質量減少は CaCO_3 が酸化カルシウム CaO と CO_2 に熱分解する反応であることが分かって [$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$]。この温度帯の質量減少に着目すると、600°Cから850°Cの CaCO_3 の質量減少によって炭酸化進行度を定量化できると見なした。この温度帯の試薬における CaCO_3 の質量減少が約44%であったため、 Ca(OH)_2 を炭酸化させた場合の目標質量減少44%を100%に換算して求めた。C-S-H ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 試薬は低温から400°Cまでは徐々に質量減少しており、400°Cからはほぼ変化が見られなかった。C-S-H ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を完全に炭酸化させた場合の CaCO_3 の生成率の理論値は質量全体の約62%である。62%の CaCO_3 の内、 Ca(OH)_2 同様約44%の質量減少が起こると仮定すると、C-S-H ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の質量全体の約27%の質量減少が起こる。この質量減少を100%に換算して CaCO_3 の生成率を求めた。

卒業論文概要

4. Ca(OH)₂における曝露と浸漬の比較

本試験では、浸漬および曝露条件下で4週間炭酸化を行い、Ca(OH)₂がCaCO₃へ変化する過程を評価した。30分間または1週間の炭酸水浸漬で400°Cからの増加がみられた一方、4週間浸漬では増加は見られなかった。4週間浸漬で約43%の質量減少が見られ、100%換算するとCa(OH)₂の約98%がCaCO₃に変化した。4週間よりも1週間浸漬の質量減少が大きい原因としては、未炭酸化のCa(OH)₂が関係していると予想した(図2) (以下グラフ内では浸漬をS、曝露をBとしている。) [Ca(OH)₂→CaO+H₂O⇒CaO+CO₂→CaCO₃]。1週間曝露では400°CからのCaCO₃の増加がみられ、4週間曝露では増加しなかった。4週間曝露で質量が約43%減少し、浸漬と同様約98%のCa(OH)₂が炭酸化したといえる(図3)。

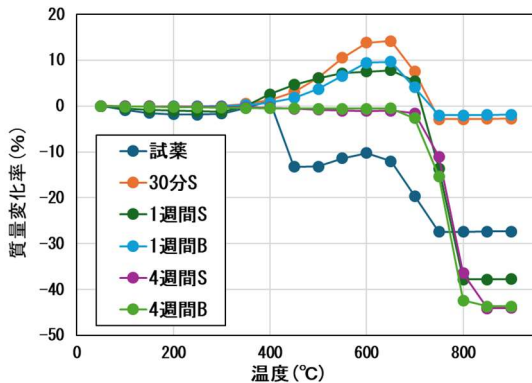


図2 試薬Ca(OH)₂を用いた高濃度炭酸ガス曝露と高濃度炭酸水浸漬のTG-DTA分析

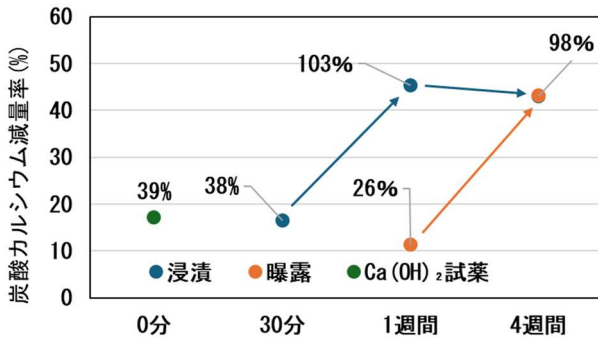


図3 試薬Ca(OH)₂のTG-DTA分析における600°Cから850°Cの質量減量

5. ケイ酸カルシウム水和物における曝露と浸漬の比較

C-S-H(CaO・SiO₂・nH₂O)は複数の化合物で構成されているため、TG-DTA装置では炭酸化に影響している明確な物質を判別しにくかった。C-S-H(CaO・SiO₂・nH₂O)にはCaOのほかSiO₂が含まれている。Ca(OH)₂では4週間浸漬と曝露はほぼ同じような結果となったが、C-S-H(CaO・SiO₂・nH₂O)の曝露は低温から滑らかに質量減少するのに対して、浸漬は650°C付近から急に質量減少した。このことから、曝露よりも浸漬の方がC-S-H(CaO・SiO₂・nH₂O)中のCaOがCO₂と反応していると考察した(図4)。

Ca(OH)₂と同様に、CaCO₃が変化する温度帯600°C~850°Cの質量減少量を調べた。浸漬の場合は100%換算で約78%から86%の質量減少が見られ、曝露では約35%から38%の質量減少が見られた。C-S-H(CaO・SiO₂・nH₂O)においても曝露よりも浸漬の方が炭酸化しやすいことが分かった。しかし、炭酸化期間の増加による炭酸化進行度合いの増加にはならなかった(図5)。

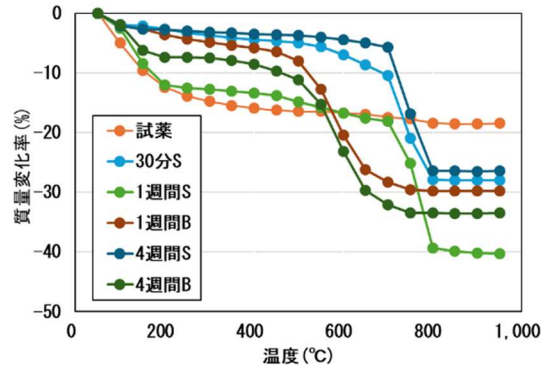


図4 試薬C-S-Hを用いた高濃度炭酸ガス曝露と高濃度炭酸水浸漬のTG-DTA分析

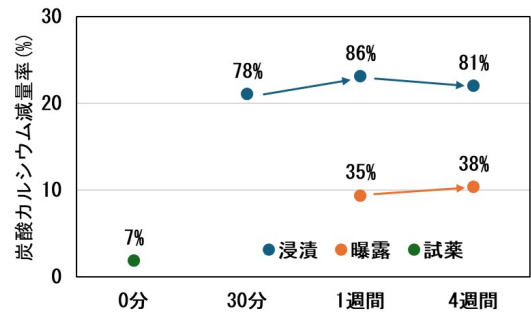


図5 試薬C-S-HのTG-DTA分析における600°Cから850°Cの質量減量

6. 結論

- 1) Ca(OH)₂については炭酸化進行度の評価指標としてTG-DTAが有効であると言える。浸漬および曝露のいずれの方法においても4週間の炭酸化処理によりほぼ全量がCaCO₃へ変化した。適切な炭酸化期間を探索し、炭酸化効率の向上をはかることが可能となる。
- 2) C-S-H(CaO・SiO₂・nH₂O)は本研究で設定した期間では炭酸化が進行せず、炭酸水浸漬でも約8割の炭酸化にとどまった。このことから、C-S-Hは本研究で行った方法では完全に炭酸化させることは困難であると評価した。C-S-Hの減量率が炭酸化期間によらず同程度であるためC-S-Hの外側だけが二酸化炭素と瞬時に反応し、反応が止まっていると推察した。

以上より、C-S-HおよびCa(OH)₂の炭酸化反応特性の違いが明らかとなり、コンクリート材料の炭酸化による再利用法構築に向けた基礎的知見が得られた。

【参考文献】

- 1) 宇賀大貴：再生骨材表面に付着したセメント硬化体の二酸化炭素による分解，高知工科大学修士論文，2025年3月