

炭酸化養生を行ったペーストの固定炭素量の測定方法に関する研究

東洋大学 学生会員 ○横川 勇輝
東洋大学 正会員 横関 康祐

1. 目的

近年、二酸化炭素排出量削減のためコンクリートに二酸化炭素を固定化することが注目されている。これまで固定炭素量の計測については熱分析が主流であったが、無機炭素分析（クーロメーター）を用いて固定炭素量を計測する方法が使用され始めている¹⁾²⁾。しかしながら、固定炭素量の計測手順については十分に検討されていないのが現状である。本研究では炭酸化養生を行ったペーストを対象に、クーロメーターを用いた固定炭素量計測方法に関する検討を行った。

2. 実験概要

2.1 試験回数

クーロメーターは使用実績や使用施設が少なく、試験方法の検討が十分になされていないため、試薬の炭酸カルシウム（純度 99.99%、平均粒径 20 μm）を用いて必要な試験回数を評価することとした。試験回数の評価にあたりクーロメーターによって測定した炭素量の測定値を炭酸カルシウムの分子量から求まる理論値で除した、観測値/理論値によって評価した。炭酸カルシウムに含まれる炭素量の測定は 30 回行った。1 回の測定時間は 12 分、塩酸濃度は 30%、試料重量は 40.0 ± 0.4mg で行った。

2.2 試料粒子サイズ

クーロメーターでの固定炭素量測定は粒子サイズを小さくするほど塩酸による溶解が容易になるが、小さくしすぎると、ふるいで分級する際に炭酸化が進行する恐れがある。そこで、試料が前処理中に炭酸化することなく、粒子サイズの調整が容易であること、塩酸で溶解可能なサイズを検討した。ここでは、ふるい作業中における炭酸化進行の影響を排除するため、試料は完全に炭酸化したものをを用いた。測定条件は 2.1 節と同様である。試験は 3 回行い、その平均値を試験結果とした。試料は W/C=0.5 の高炉セメント B 種（密度 3.04、比表面積 3870g/cm²）を使用したセメントペーストを用いた。供試体は 40×40×160mm とし、2 日間封緘養生

後、脱型し、アルミテープで側面を 4 面シールした後、温度 20℃、湿度 50%RH、二酸化炭素濃度 80% で 7 日間炭酸化養生を行った。その後、供試体表面から 5mm を乾式切断機でスライスし、ハンマー、乳鉢、ふるいを用いて、0.15mm、0.6mm、2.5mm 以下になるように粒子サイズを調整した。

2.3 試料大気放置時間

試料を大気中で放置しても試験結果が変化しない前処理時間を検討した。2.2 節で作製した供試体を脱型後、水中養生を 161 日行い、ハンマーで全粉碎し、四分法で縮分、乳鉢で粒子サイズを 0.6mm 程度になるよう調整した。その後、大気中に 0 分、20 分、40 分、60 分放置した試料を試験に供した。試験は 3 回行い、その平均値を試験結果とした。粒子サイズ以外の測定条件は 2.1 節と同様である。

3. 実験結果および考察

3.1 試験回数

図 1 に実験結果を示す。測定値/理論値の平均値は 100.1%、標準偏差は 1.45% であった。全ての試験結果は 3σ 以内に収まった。2σ の範囲の測定値/理論値は 100±3%、3σ では 100±4.5% 以内に収まっている。

また、信頼性確率 90%、95%、99% で試験回数と許容誤差の関係、式[1]を用いて算出した。結果を表 1 に記す。クーロメーターでは 2 回試験を行った場合、理論的には誤差が ±2% 以内に収まることが分かった（信頼性確率 90% および 95% の場合）。しかし、2 回の試験結果が大きく異なる場合、どちらが真の値か不明なため、圧縮強度試験の様に 3 回試験を行い、平均値より 10% 外れた試験結果を除いて平均値をとることが良いと考える。

$$\text{各信頼係数} \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \text{許容誤差} (\%) \quad [1]$$

各信頼係数：1.64 (90%)、1.96 (95%)、2.58 (99%)

σ：標準偏差 (%)、n：必要な試験回数

キーワード クーロメーター、炭酸化養生、試験回数、粒子サイズ、大気放置時間

連絡先 〒350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100 (大学) 東洋大学理工学研究科 TEL 049-239-1300

3.2 試料粒子サイズ

図2に試験結果を記す。粒子サイズ0.6mm以下の場合では試験結果に大きな違いは見られなかった。粒子サイズ2.5mm以下の場合には試験結果のバラつきは極めて大きいため、固定二酸化炭素量も正確に測定できていないと思われる。これは試料の粒子サイズが大きく、塩酸で完全に溶解しなかった影響であると考えられる。

乳鉢で試料をすりつぶした後、ふるいで粒子サイズを0.15mm、0.6mm、2.5mmに調整する際、それぞれ300秒、30秒、5秒程度の時間を要した。これより、粒子サイズは0.6mm程度で調整するのが簡便で炭酸化の進行もしにくく、試料本来の固定二酸化炭素量を計測することが可能であると考えられる。しかし、図2の平均線より、粒子サイズが0.6mmから2.5mmの間に塩酸の溶解と粒子サイズ調整の簡易さの均衡がとれた粒子サイズが存在する可能性があるため、今後さらなる検討が必要になると思われる。

3.3 試料大気放置時間

図3に試験結果を示す。試料の大気への放置時間と固定二酸化炭素量に強い相関があった。試料を大気中へ放置して20分後から固定二酸化炭素量が顕著に大きくなり始め、60分経過後には大気放置時間0分の約2倍の固定二酸化炭素量となっていることが分かる。この結果より、先に示した試料粒子サイズの調整に長時間を有する場合、調整時に炭酸化が進行する恐れがあることが分かった。なお、大気放置時間0分で固定している二酸化炭素は、原料にもともと含まれていたものおよび水中養生中に吸収したものと考えられる。また、試料を調整する際の合間には必ず試料を密封容器に保存する必要があると考える。本研究での試料調整は大気中で行ったが、今後は不活性ガスを充てんしたグローボックス内で試料の調整を行うなど、より詳細な検討が必要であると思われる。

4. まとめ

本研究で使用したクーロメーターによる固定炭素量の分析では、1試料に対し3回試験を行い、平均値を算出することで真値との誤差±2%以内(95%信頼確率において)に収まることが示唆された。

また、分析に用いる試料の粒子サイズは0.6mm以下になるように調整し、試料を大気中に20分以上放置しないよう前処理を行うことで、試料本来の固定二酸化炭素量を把握できるものと考えられる。

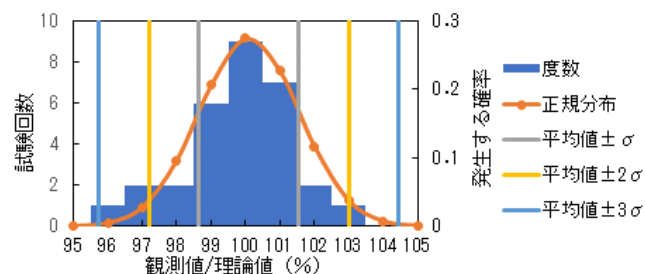


図1 クーロメーターの測定精度

表1 許容誤差と試験回数との関係

信頼性確率 (%)	90		95		99	
許容誤差 (%)	1	2	1	2	1	2
試験回数 (回)	6	2	8	2	14	4

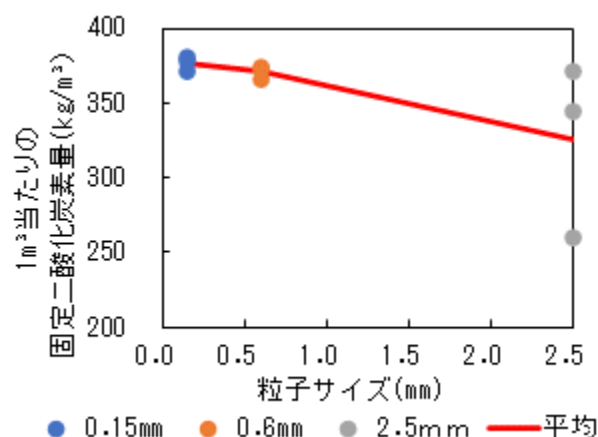


図2 粒子サイズと固定二酸化炭素量の関係

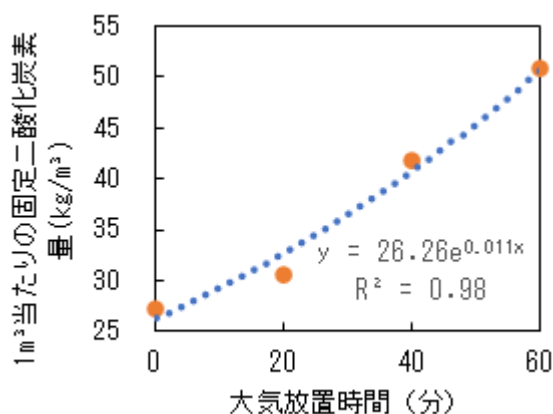


図3 大気放置時間と固定二酸化炭素量の関係

参考文献

- 1) 横関康祐ほか：長寿命化を実現する炭酸化養生コンクリート技術、コンクリート工学、Vol. 54、No. 5、pp. 531-536、2016
- 2) 取達剛ほか：炭酸化したセメント系材料におけるCO₂固定量の評価手法および物性変化に関する研究、土木学会論文集、Vol. 77、No. 2、pp. 37-54、2021