

コンクリート材料に含まれる CO₂の定量方法の検討

(株)太平洋コンサルタント 正会員 ○渋谷和俊, 高橋晴香, 長瀬孝宏
東京大学大学院 正会員 丸山一平

1. はじめに

近年, 世界的にカーボンニュートラルへの取り組みが加速する中, 土木建築業界においては, コンクリートに二酸化炭素を固定化する技術開発が精力的に取り組まれている. それに伴いコンクリート材料およびコンクリートへの CO₂固定量の評価や固定能力の評価手法に対するニーズが高まる中, これらに含まれる CO₂を定量する公定法は現状存在しない. 一方で, 無機材料中の CO₂や C の測定手段としては, 様々な方法が存在する. ここでは CO₂の定量法として 4 種類の測定方法を選定し, コンクリート材料に対する CO₂評価手法としての適用性について検討した.

2. 試験概要

2. 1 対象試料

炭酸カルシウム, 岩石, セメントおよび模擬炭酸化ペーストを測定対象試料とした. 対象試料の詳細を表 1 に示す.

測定に用いる試料として, 炭酸カルシウムは 105 °C乾燥, 岩石については 105 °C乾燥後にジョークラッシャーにて 5 mm 以下に粉碎し, ディスクミルにより 150 μm 以下に微粉碎した. セメントは, 研究用普通ポルトランドセメントに各種混和材を所定量加え, 小型ボールミルを用いて低速で混合した. 模擬炭酸化ペーストは, 研究用普通ポルトランドセメントと純水を W/C=0.6 で練り混ぜ, 封緘養生後に窒素雰囲気グローブボックス内にて, ステンレス乳鉢により 5 mm 以下に粉碎し, 乾燥後にメノウ乳鉢により微粉碎した. これに, 微粉碎済みの方解石を内割で 10%添加し, 小型ボールミルを用いて低速で混合した.

2. 2 測定方法

- (1) 炭酸バリウム逆滴定法 (JIS R 9101)
JIS R 9101「せっこうの化学分析方法 17 二酸化炭素の定量方法 (炭酸バリウム逆滴定法)」に準じて CO₂を測定した.
- (2) ガス容量法 (JIS Z 2615 準用)
JIS Z 2615「金属材料の炭素定量方法通則 (ガス容量法)」を参考とし, ガス発生部を改良した装置を使用して CO₂を直接測定した. JIS 法では試料を管状炉内にて高温で燃焼し, 発生した全炭素を測定するが, 本試験では, ガラス容器内にて試料と塩酸を反応させ, 発生した CO₂を吸収液に吸収させることで直接定量した.
- (3) 示差熱天秤分析装置 (TG-DTA)
リガク社製, 示差熱天秤分析装置 Thermo Plus EvoIIにより試料中の脱炭酸量を測定した. 室温から 1000 °Cまで 10 °C/min で昇温させ. 700 °C付近の吸熱反応に伴う質量変化を炭酸カルシウムからの脱炭酸と想定し, その質量減少の全てを CO₂量とした. なお, 始点および終点は DTG (%/min) 曲線から決定した.
- (4) 全炭素分析装置 (TC)
堀場製作所社製, 炭素・硫黄分析装置 EMIA-Step を使用した. 試料を酸素気流中 900 °Cにて燃焼し, 試料に含まれる炭素を CO₂および CO とし, 赤外線検出器で濃度を測定して全炭素量を算出した.

表1 対象試料

対象試料		種類、産地等
標準物質	炭酸カルシウム	LECOジャパン社製 炭酸カルシウム 認証値C=11.99% (CO ₂ 換算値43.9%)
岩石	方解石	岐阜県赤坂産
	砂岩①	埼玉県秩父群皆野町産
	砂岩②	福島県相馬郡新地町産
	頁岩	福島県相馬郡新地町産
セメント	OPC	研究用普通ポルトランドセメント95% + 方解石微粉末5%
	BB	研究用普通ポルトランドセメント60% + 高炉スラグ微粉末40%
	FAC	研究用普通ポルトランドセメント80% + フライアッシュⅡ種20%
模擬炭酸化ペースト		研究用普通ポルトランドセメント+ 純水 (W/C=0.6) 封緘養生・微粉碎後、 方解石微粉10%内割添加

キーワード 二酸化炭素, CO₂, 逆滴定, 容量法, 示差熱天秤分析, 全炭素分析
連絡先 〒285-0802 千葉県佐倉市大作 2-4-2 (太平洋セメント株式会社 中央研究所内)
(株) 太平洋コンサルタント TEL:043-498-3931

3. 結果および考察

各種測定方法における CO₂測定結果を表 2 に示す。炭酸カルシウムは CO₂換算値 43.9% (有機体炭素, 元素炭素は含有無しと想定) に対して, 全ての測定方法について相対誤差が 1%程度の範囲にあり, 高い正確度を示した。

岩石の結果については, 砂岩①および頁岩の TG-DTA 測定値が, 他の方法に比べ幾分高い値を示した。砂岩①および頁岩には緑泥石や雲母が含まれていることが確認されており, これらの結晶水の脱水温度が 400~700 °C の範囲¹⁾であるため, 炭酸カルシウムの脱炭酸温度域と重なり, CO₂量が見かけ上高く算出されたものと推察される。

セメントについては, FAC の TC 測定結果が他の方法の測定値 0.13~0.24%に比べ, 1.1%と突出した値であった。これは, 脱炭酸による CO₂ピークの収束付近にフライアッシュ中の硫酸塩が燃焼分解されて発生した, SO₂ガスのピークが干渉^{2,3)}したことにより, 高い値が検出された可能性が高い。酸素気流中で燃焼した場合, 試料中に含まれる硫酸塩は酸化されることから, キャリアガスを窒素に替え SO₂ガスの検出状況を確認した。SO₂検出結果を図 1 に示す。図に示す通り, 800°Cの条件であれば SO₂ガスの発生をほぼ抑制できたが, 同条件による CO₂測定値は 0.40%であり, 他の測定方法よりも高い値であることから, SO₂の影響を完全に排除できていないか, 異なる誤差要因が存在するものと思われる。

また, BB の TG-DTA 測定において, 800 °C付近に高炉スラグ微粉末中の硫化物が酸化したと思われる質量増加が確認されたことから, 脱炭酸の質量減少を低く見積もっている可能性が高い。逆滴定法やガス容量法において, 硫化物を含む試料を測定する場合, 塩酸処理した際に発生した硫化水素や亜硫酸ガスが, 吸収液に吸収され正の誤差要因となる。本試験では, TC 測定値と大差なかったことから, 硫化水素および亜硫酸ガスの影響はないと判断できるが, 硫化物を多く含む試料の場合, それらを除去する対策が必要である。

模擬炭酸化ペーストの CO₂推定値は 4.4%であったが, いずれの方法においても幾分高い値を示した。これは, 試料調製時の炭酸化により CO₂が増大した可能性が高いと推察される。CO₂の測定は, 試料の微粉化と均質化が必須であり, 特にコンクリートやモルタルなど, 炭酸化が懸念される試料を調製する際は, 不活性ガス雰囲気での作業や, 空気に極力さらさない工夫が肝要である。

4. おわりに

CO₂の定量を行う際は, 試料調製時における炭酸化の進行を防ぐ必要があり, また事前に試料中の成分を把握することが重要である。特に使用骨材に含まれる粘土鉱物の種類や材料に含まれる硫酸塩および硫化物の含有量に着目した上で, 測定方法を選択することが大切である。

謝辞: この成果は, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP21023) の結果得られたものです。

参考文献

- 1) Susumu Shimoda : Differential Thermal Analysis of Clay Minerals, Journal of the Clay Science Society, Vol.11, No.4, pp.56-69 (1971)
- 2) 中上井隆 : 測定技術(1), 生活衛生, 18 巻 1 号, pp.17-37 (1974)
- 3) 大浦正弘 : 赤外吸収による微量一酸化炭素の連続分析計, 安全工学, 5 巻 2 号, pp. 155-162 (1966)

表2 CO₂測定結果

対象試料	CO ₂ (%)			
	逆滴定法	ガス容量法	TG-DTA	TC
炭酸カルシウム	43.4	43.9	43.7	43.9
方解石	43.2	43.1	43.2	44.2
砂岩①	1.3	1.4	1.6	1.2
砂岩②	7.7	7.8	7.7	7.8
頁岩	6.7	6.5	7.7	6.9
OPC	1.9	1.9	2.0	1.9
BB	0.41	0.46	0.27	0.43
FAC	0.18	0.13	0.24	1.1
模擬炭酸化ペースト	4.6	4.5	4.8	4.7

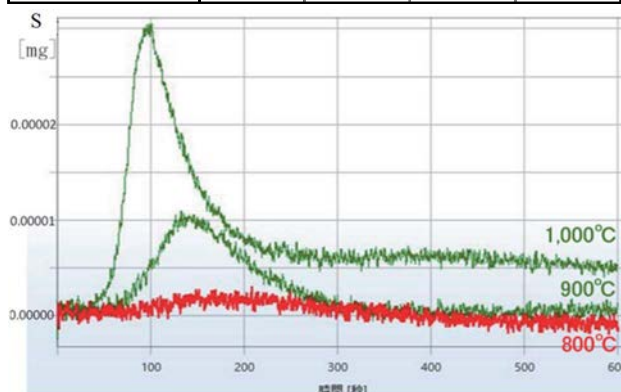


図1 燃焼温度の違いによるSO₂検出結果(TC窒素気流)