

セメント・コンクリートにおける CO₂固定量の評価手法

株式会社太平洋コンサルタント ソリューション技術部評価技術グループサブリーダー 高橋 晴香
株式会社太平洋コンサルタント ソリューション技術部評価技術グループリーダー 根岸 久美

1. はじめに

近年、世界的に温室効果ガス削減に向けた取り組みが行われており、国内の各産業においても二酸化炭素(CO₂)排出削減や分離回収技術の開発が加速している。セメント・コンクリート分野では、セメント製造工程におけるCO₂排出量が多いことから、これまでにセメントの一部を産業副産物である高炉スラグや石炭灰に置換した環境配慮型コンクリートの技術開発が進められてきた¹⁾²⁾。

しかしながら、カーボンニュートラルやカーボンネガティブの達成にはこれらの技術に加え、積極的にCO₂を吸収・固定化させる必要がある。そのため、CO₂吸収・固定化したコンクリート等の開発が進められている³⁾⁴⁾⁵⁾。また、建設時に発生する残コン・戻りコン由来の生コンスラッジとCO₂を反応させて炭酸塩化させたCCU材料や、残コン・戻りコンにCO₂を固定化した炭酸化再生骨材の技術開発も進められている⁶⁾⁷⁾。このように、コンクリートやコンクリート材料に炭酸塩の形でCO₂を固定化し、カーボンオフセットを実現する技術開発が多く行われているが、これらの技術を適切に活用するためには固定化されたCO₂量を正しく定量することも不可欠である。特に、今後のカーボンプライシングの導入を見据え、標準化された評価手法の確立が求められている。しかしながら、現時点ではコンクリートやコンクリート材料中のCO₂

定量分析方法として標準化された方法は存在しない。

このような背景から2021年に経済産業省の委託を受け、(公社)日本コンクリート工学会に「カーボンリサイクル評価方法のJIS開発に関する調査委員会」(委員長:野口貴文氏)が設置された。本委員会では、「コンクリート及びコンクリート構成材料に固定化した二酸化炭素の定量:第1部 通則、第2部 湿式分析法、第3部 熱分析法」として、CO₂固定量評価の方法を統一化する準備が進められている⁸⁾⁹⁾。この規格が制定されれば、各企業が開発したコンクリート製品やコンクリート構成材料のCO₂固定量を統一化された方法により公平かつ適切に評価することが可能となる。

本稿では、JIS制定に向けた準備が進められているCO₂定量方法と、CO₂固定化技術の開発に伴い論文などで報告されているCO₂定量方法について、測定上の留意点等も含めて紹介する。

表-1 CO₂定量方法

分析方法		炭酸塩分解の方法	CO ₂ 検出方法
湿式化学分析	炭酸バリウム逆滴定法	酸溶解	中和滴定
	ガス容量法		発生したガス体積
	ガス重量法		吸着剤の質量増加量
機器分析	電量滴定法	熱分解	電気化学反応による中和に要した電流量
	赤外線吸収法(酸分解)		赤外線吸収量
	示差熱天秤分析		特定温度における質量減少
	赤外線吸収法(燃焼)		赤外線吸収量

2. CO₂の定量方法

無機材料中のCO₂定量方法を表-1に示す。大きく湿式化学分析と機器分析の二つに分類される。また、CO₂を発生させる原理(酸分解/熱分解)でも分類できる。

湿式化学分析は特殊な分析装置を不要とし、溶液内で生じる化学反応を利用してその溶液に含まれる分析対象物の濃度を間接的に求める方法である。石灰や石こう中のCO₂定量や、ケイ質岩中の無機炭酸塩の定量方法として古くから用いられている方法である。しかし、この方法は操作が煩雑で分析に熟練度を要することや、機器分析と比べて測定に手間と時間を要するという欠点がある。

一方、機器分析は測定者の熟練度をあまり必要とせず、迅速かつ簡便に定量値を得ることができることが多い。ただし、各分析装置はコンクリート材料中のCO₂定量に特化したものではないため、装置の原理や試料中の分析対象外の物質による影響を十分に理解していないと適切な測定条件を設定できず、また、分析

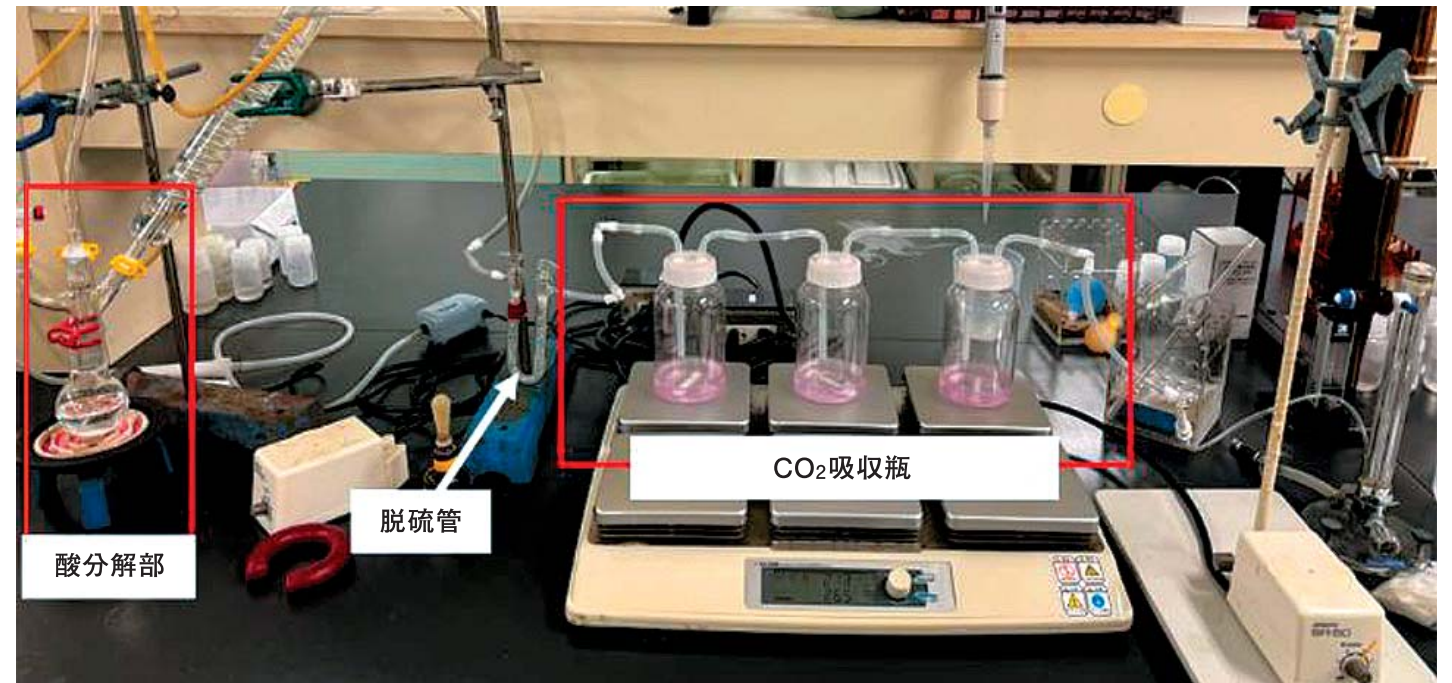


図-1 逆滴定法の装置構成の例

値を見誤る可能性がある。

このようにCO₂定量分析には、それぞれの利点と課題があるため、目的に応じた適切な方法の選択が重要である¹⁰⁾。

3. 湿式化学分析の概要

3-1 炭酸バリウム逆滴定法(逆滴定法)

現在、JIS制定の準備が進められているCO₂定量分析方法の1つである⁹⁾¹¹⁾。逆滴定法の装置構成の例を図-1に示す。試料を塩酸で分解した際に発生するCO₂を、塩化バリウム・水酸化ナトリウム溶液中に導入し捕捉する。CO₂が反応した分だけアルカリが消費されるため、残存するアルカリを塩酸標準液で滴定することによりCO₂量を求める。

試験方法は「JIS R 9101:2108 石こうの化学分析方法 17 二酸化炭素の定量方法」(以下、JIS R 9101)を参考としている。使用するガラス器具やCO₂吸収瓶は入手が容易なものを採用しており、一部の構成がJIS R 9101とは異なる。主な相違点は、脱硫管の有無とCO₂吸収部の構造である。

脱硫管については、高炉スラグなどの試料が塩酸と反応した際に発生する硫化水素(H₂S)を除去する目的で設置している。これはH₂SがCO₂と同様に水酸化

ナトリウム溶液に捕捉され、その際にアルカリを消費するためにCO₂量を多く見積もる可能性があるためである。

CO₂吸収部については、JIS R 9101では閉鎖系であるのに対し、本装置では開放系となっている。これは酸分解部で発生したCO₂ガスを確実にガス吸収部へ導入するためと考えられる。ただし、キャリアガスとともにCO₂吸収瓶に導入させているため、塩酸との反応によって急激にCO₂が発生し経路内のガス流量が乱れると、後段のCO₂吸収瓶で確実に捕捉できずに系外に排出されることが懸念される。そのため、あらかじめ炭酸カルシウム試薬等のCO₂濃度が既知の試料を用い、CO₂量が理論値に近い値となるよう、試料量や酸の滴下速度などを事前に確認しておく必要がある。

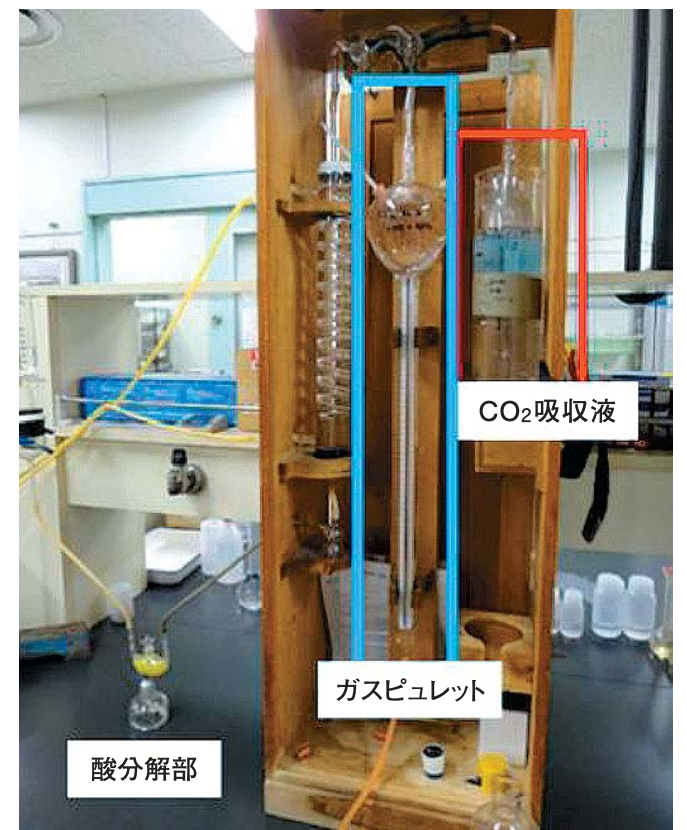


図-2 ガス容量法の装置構成の例

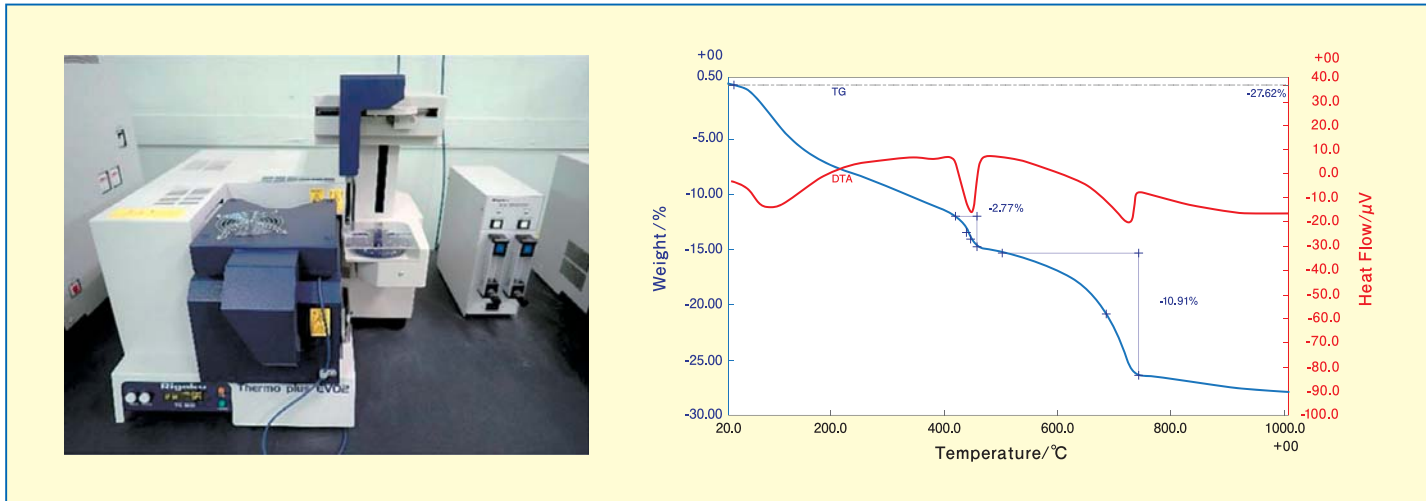


図-3 装置外観(左)と炭酸化セメントペーストの測定例(右)

の報告がある¹²⁾。その装置構成の例を図-2に示す。

試料中の炭酸塩を塩酸で溶解し、発生したCO₂ガスをガスビュレットに捕捉する仕組みとなっている。JIS R 9011では発生したガスはすべてCO₂と見なして定量しているが、図-2に示した装置やEN 459-2では、ガスビュレット(図-2の青枠部分)に捕捉されたガスをCO₂吸収液(KOH溶液、図-2の赤枠部分)に送り込み、CO₂吸収液に吸収されたガス体積のみをCO₂量としている。なお、本装置にも脱硫管が設置されており、この点は炭酸バリウム逆滴定法と共通している。

4. 機器分析の概要

4-1 示差熱・熱重量同時分析(TG-DTA)

セメント・コンクリート分野では汎用的に用いられている装置であり、主に硬化体中の水酸化カルシウムの定量や炭酸カルシウムの定量を目的として使用されることが多い。装置外観とセメント水和物の測定例を図-3に示す。

試料と参照物質(熱的変化を生じない物質。一般的には α 型酸化アルミニウムを用いる)を同時に昇温加熱しながら、両者の質量変化と温度差を連続的に測定するものである。炭酸カルシウム(カルサイト)の脱炭酸反応は、約700℃付近に吸熱を伴う質量減少が認められるため、この温度範囲の質量減少量を

CO₂と見なして定量する。ただし、質量減少の開始点および終了点の決定方法(解析方法)は解析者に委ねられていることが多く、解析方法に定量値が異なることが報告されている。近年のCO₂定量

を目的とした報告では、質量減量率を算出した温度範囲や解析方法を具体的に記載しているものもある。

なお、TG-DTAは解析方法だけでなく、測定条件(使用装置、流入させるガス種

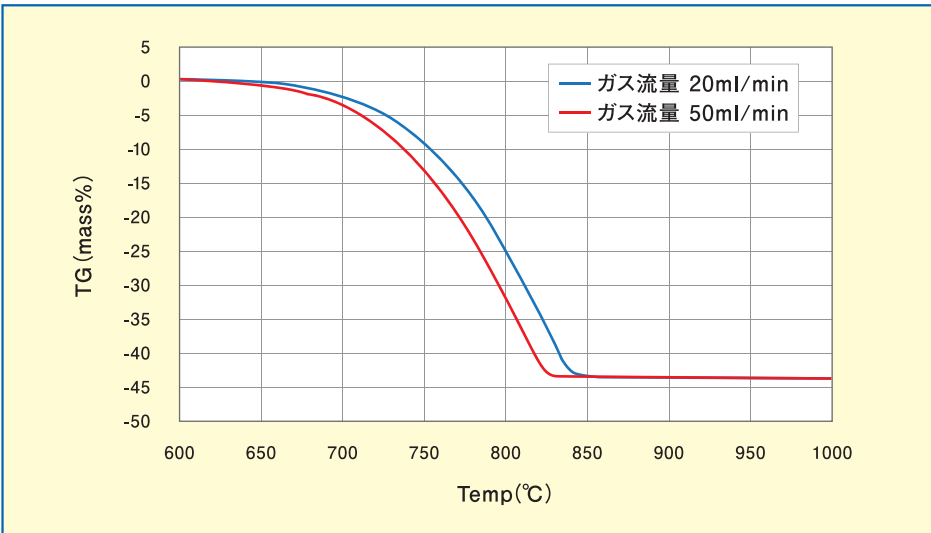


図-4 ガス流量が測定結果に及ぼす影響(試料: CaCO₃)

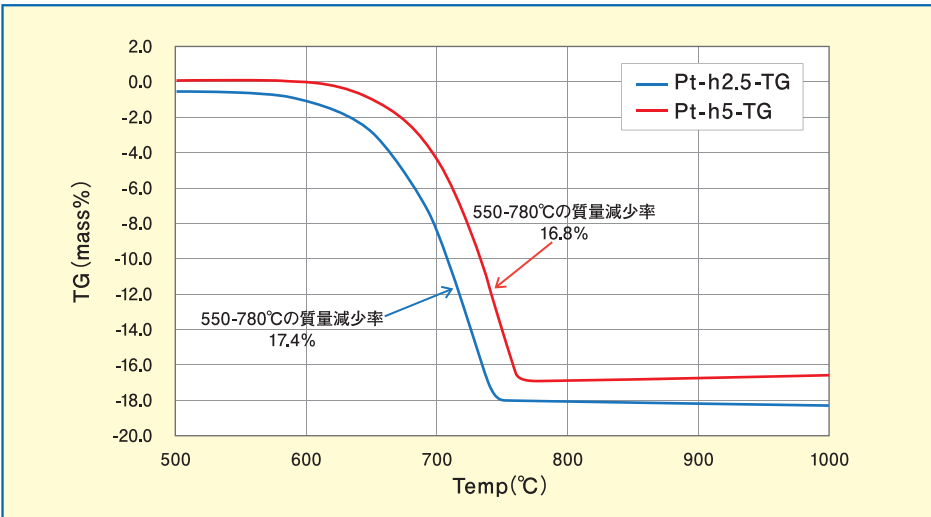


図-5 試料容器が測定結果に及ぼす影響(試料: Al₂O₃ 60%+CaCO₃ 40%)

やその流量、試料量、使用する試料容器の寸法など)によっても、熱的変化の生じる温度が変動するため、CO₂定量を行う際には測定条件などを明確に記載することが重要である。

同一試料を異なる測定条件で測定した結果を、図-4および図-5に示す。図-4は炭酸カルシウム(試薬)20mgをガス流量のみ変えて測定したものである。図-5は酸化アルミニウム(試薬)に炭酸カルシウム(試薬)を40%混合した試料20mgを使用し、試料容器の寸法(高さ)を変えて測定したものである。図-4よりガス流量が少ない場合に、炭酸カルシウムの脱炭酸の終点は高温側にシフトしていることが確認された。また、図-5より試料容器が高いPt-h5-TGのほうがPt-h2.5-TGよりも脱炭酸の終点が高温側にシフトし、かつ質量減少率が理論値(本試料の場合、CO₂量として17.6%)よりやや低いことが確認された。これらの現象は、ガス流量が低い場合や試料容器が高い場合、試料周囲の分圧の影響によって脱炭酸が進行しにくくなるためである。なお、図-4と図-5では、測定試料中の炭酸カルシウム量に違いがあるほか、測定に使用した装置の仕様が異なり、天秤方式(垂直型/水平型)、炉内残留ガスの排気機構の有無、ガス流量が異なる。これによって、炭酸カルシウムの脱炭酸の温度範囲が異なっている。

CO₂定量においては分析対象物質と使用装置の仕様に応じた最適条件が異なるため、CO₂量が既知の試料や試薬を測定し予測値(理論値)どおりの定量値が得られるように測定条件を検討する必要がある。

コンクリート試料の場合、骨材に含まれる粘土鉱物の脱水が炭酸カルシウムの脱炭酸温度域と重複することがあり、この温度域の質量減少率が必ずしもCO₂のみに由来するとは限らない。また、炭酸化したコンクリート試料では炭酸カルシウムの多形(異なる結晶構造)が存在する場合があります、これらがカルサイトよりも低温側から脱炭酸を示すため、測定結果を解釈する際に留意する必要がある¹³⁾¹⁴⁾。

4-2 赤外線吸収法

鉄鋼中の炭素量測定として汎用的に使用されている方法である。近年では、CO₂を固定化したコンクリートなどのCO₂定量方法にも利用されている。測定の模式図を図-6に示す。

表-1に示したように、赤外線吸収(以下、NDIR)法には炭酸塩の分解の方法として「酸分解」と「熱分解」の2種類があり、それぞれの方法で発生したCO₂を非分散型赤外線吸収検出器により測定するものである。NDIRは分析対象ガス特有の吸収波長領域を利用し、CO₂濃度を計測するよう設計されているため、分析対象外の成分の影響を受けにくい。

分析装置としては、炭素硫黄分析装置や固体燃焼式全有機炭素分析(以下、固体TOC計)がある。また、固体TOC計には一定温度で燃焼する方式のものと、試料中の炭素の熱的特性(燃焼・熱分解温度の違い)を利用して炭素を揮発性有機炭素、無機体炭素および元素状炭素に分別定量する方法(DIN 19539)に準拠した測定が可能なものがある。

熱分解-NDIR法は酸素気流中で試料を900℃以上に加熱し、炭素を酸化物として揮発させる。そのため、得られた結果は「全炭素(有機炭素と無機炭素の合計)」となる。この方法では有機物や未燃炭素(元素状炭素)も測定対象に含まれるため、得られた炭素量をそのままCO₂換算するとCO₂量を過大に見積もる可能性がある。コンクリート試料の場合、化学混和剤由来の炭素や骨材中の有機物由来の炭素もCO₂定量値に影響を及ぼす。そのため、熱分解-NDIR法でコンクリートのCO₂固定量を求める際は、炭酸化前後の試料のCO₂量を測定し、そ

の差分から算出することで有機炭素の影響は軽減できると考えられる。なお、有機炭素の影響を低減する方法として、窒素気流中で加熱分解して測定する方法や、全炭素から酸処理後の試料の全炭素(有機炭素と元素状炭素に相当)を差し引き無機炭素を定量する方法、前述のDIN 19539に準拠した方法などが検討されている。

酸分解-NDIR法では、酸添加によって遊離したCO₂のみを測定しているため、有機炭素や未燃カーボンの影響を受けないことから得られた定量値は炭酸塩に由来するCO₂量と判断できる。

4-3 電量滴定法(クーロメータ法)

電量滴定法は、海洋中の溶存無機炭素の濃度測定や海洋堆積物中の炭酸塩炭素の定量に用いられている方法である。コンクリート分野で適用した例として、安田らの報告や横川らの報告がある¹⁵⁾¹⁶⁾。この方法は湿式分析や酸分解-NDIR法と同様に、炭酸塩を酸分解して発生したCO₂をCO₂吸収液に捕捉する。吸収液のpHを一定に保つために要する電気量から炭素量を算出し、CO₂量へ換算する。

安田らは、モルタル試料のCO量をクーロメータ法とTG-DTAで測定し、両者に良好な相関が認められたことを報告している。これにより、セメント・コンクリートのCO₂定量にも適用可能と判断される。

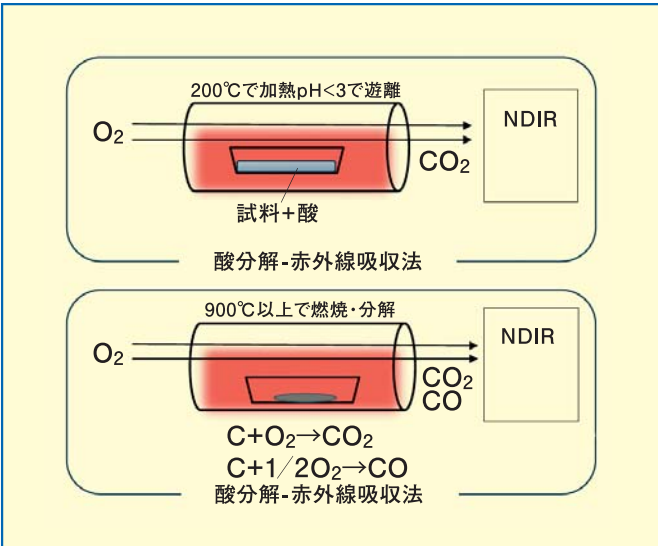


図-6 測定の模式図

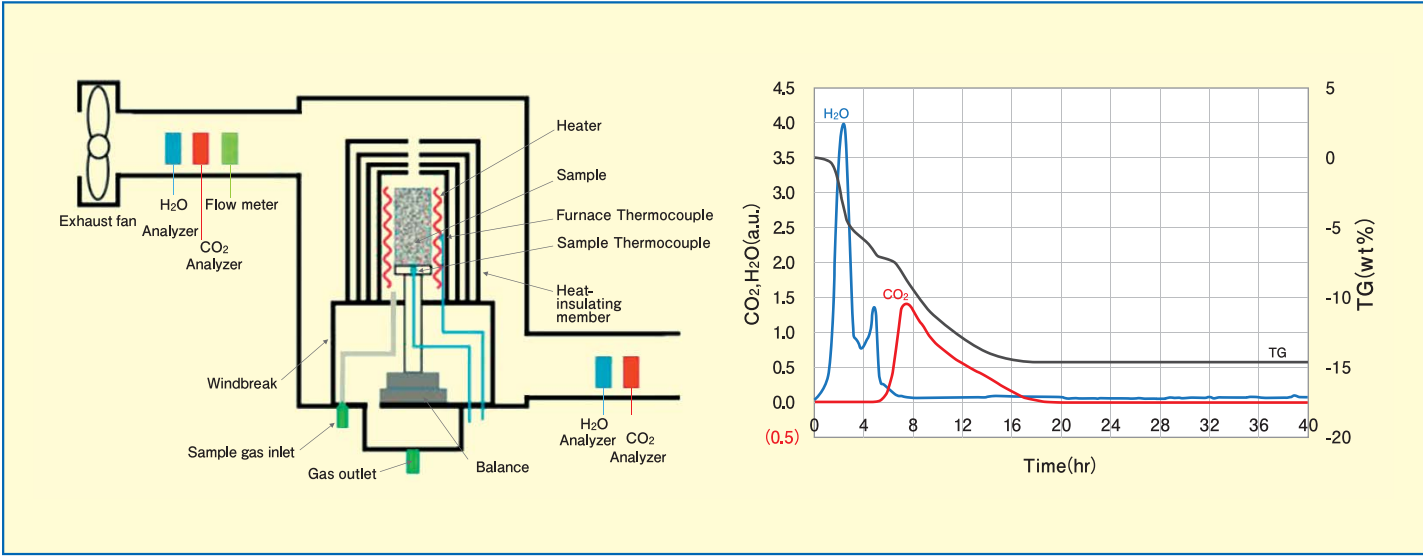


図-7 大型TGの概要図と測定例¹⁷⁾

なお、本方法は逆滴定やガス容量法と同様にH₂Sの影響を受ける可能性がある。そのため、H₂Sが発生する試料では脱硫管の設置が望ましい。

5. 新たなCO₂定量装置

これまで紹介した分析方法では、いずれも測定に供する試料量は多くても数gであり、TG-DTAでは数十mg程度とごく少量である。コンクリート供試体(φ10×20cm)から分析試料を得るには、十分に乾燥、粗粉碎、縮分および微粉碎が必要であり、試料調製に時間を要する。また、CO₂固定量を評価するには試料調製中の炭酸化を防ぐため、極力大気に触れないように留意する必要がある。さらに、縮分した試料を用いた場合でも、骨材とセメントペーストの割合の違いによってCO₂定量値にばらつきが生じる可能性がある。

この課題に対し、丸山らはコンクリートに特化したCO₂固定量測定装置の開発を行った¹⁷⁾。この装置は熱分解-NDIR法と同様であるが、コンクリート供試体(φ10×20cm)を粉碎せずにそのまま加熱し、発生したガス中のCO₂濃度を計測することができる。なお、本装置は天秤も内蔵しており、加熱に伴う質量変化も同時に測定可能である。装置の概要と石灰石を既知量使用したコンクリート供試体の測定例を図-7に示す¹⁷⁾。

測定により得られたピーク面積値と、炭酸カルシウム試薬を用いて作成した検量線よりCO₂量を算出する。図-7にて測定した供試体と同配合のコンクリートを、従来法(粗粉碎・縮分・微粉碎した16試料を、酸分解-NDIR法で定量)で分析した結果を図-8に示す¹⁷⁾。従来法では、理論値と比較して定量値に大きなばらつきが見られることが分かった。

このように、分析試料の代表性や粉碎工程における炭酸化による影響を考慮すると、コンクリートを粉碎せず試験体のままで測定可能な方法は、供試体1本に含まれるCO₂量を過不足なく測定できると考えられる。ただし、加熱炉の大きさやコンクリートへの熱の伝わり方と、さらには汎用のTG-DTAと同様に分圧の

影響を受ける点を考慮すると、炭酸塩の完全分解には測定時間が長くなるとい課題がある。

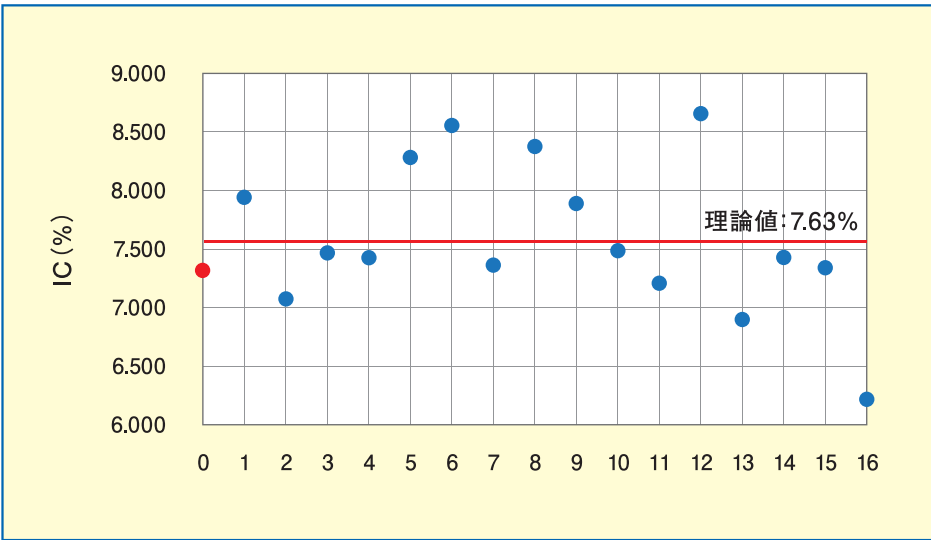


図-8 従来法で試料調製した分析試料のCO₂定量結果¹⁷⁾
(赤線: 配合より求めた理論値、赤丸: 大型TG、青丸: 従来法で試料調製&酸分解-NDIR法)

6. まとめ

本稿で紹介したCO₂定量方法は、コンクリートやコンクリート材料のCO₂量を評価する方法として一定の精度を有しており、適用可能であることが既往の知見でも報告されている。しかし、コンクリートのように複合材料で構成される試料では、分析対象外の成分が定量値に影響を及ぼす可能性がある。また、機器分析においては、測定条件や解析条件によって定量値が変動する可能性がある。そのため、CO₂量が既知の試料(例えば、純粋な試薬や、分析対象試料に既知量の試薬を混合したもの)を用い、選択した分析方法で理論値(予測値)に近い定量結果が得られることを確認した上で、分析対象試料のCO₂定量を行うことが望ましい。

最後に、本稿の成果はNEDO(国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)の委託業務(JPNP21023)で得られたものであることを付記する。

【参考文献】

- 1) 依田和久, 笠井浩, 百瀬晴基, 石関浩輔: 混和材料を用いた環境配慮型コンクリート, コンクリート工学, 57(1), pp.75-78, 2019
- 2) 金子樹, 河野政典, 高橋祐一, 古川雄太: 各種の使用率で高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの諸性状および環境配慮性, コンクリート工学, 59(3), pp.247-254, 2021
- 3) 久田真, 宮里心一, 坂田昇: 環境配慮型コンクリートの全体像と今後の展望, コンクリート工学, 60(10), pp.881-887, 2022
- 4) 野口貴文: 世界のセメント・コンクリート業界の脱炭素動向, 廃棄物資源循環学会誌, 34(6), pp.381-390, 2023
- 5) 小島正朗, 池尾陽作, 西岡由紀子, 川尻聡: 再生骨材にCO₂を固定させたCCU材料の製造とCO₂固定量の評価事例, コンクリート工学, 61(9), pp.859-864, 2023
- 6) 松田信広, 伊代田岳史: 炭酸化による低品質再生骨材の改質技術の提案と改質再生骨材がコンクリートに与える影響, コンクリート工学論文集, 30, pp.65-76, 2019
- 7) 坂本守: コンクリート系廃棄物の資源循環とCarbon Poolコンクリートの開発, 廃棄物資源循環学会誌, 34(6), pp.401-406, 2023
- 8) JISC(日本産業標準調査会)作業計画・作成状況制定土木技術: <https://www.jisc.go.jp/app/jis/general/GnrWorkScheduleCreationInformation?show&pubNoticeCD=001&jiscCmtID=1000000934>

- 9) 山本武志: セメント・コンクリート分野におけるCO₂固定量評価技術, 廃棄物資源循環学会誌, 34(6), pp.407-412, 2023
- 10) 長瀬孝宏, 高橋晴香, 芳賀和子, 丸山一平: コンクリート材料に含まれるCO₂定量方法に関する検討, コンクリート工学, 61(9), pp.818-823, 2023
- 11) 鈴木好幸, 山本武志, 小山拓, 野口貴文: 湿式分析とTG-DTAによるCO₂含有率評価に関する検討, コンクリート工学年次論文集, 45(1), pp.1258-1263, 2023
- 12) 永井彰一郎, 荒井康夫: 工業用石灰の無水炭酸迅速定量方法, 石膏と石灰, 1958(35), pp.69-77, 1958
- 13) 駒谷拓己, 田口翔也, 米山修平, 小林聖: 都市ガスボイラ排ガスで炭酸化させた環境配慮型コンクリートを対象としたTG-MS分析によるCO₂固定量評価に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, 77(1), pp.524-532, 2023
- 14) 扇嘉史, 細川佳史: β-C2Sの炭酸化によって固定されたCO₂に関する研究, セメント・コンクリート論文集, 77(1), pp.53-61, 2023
- 15) 安田僚介, 島崎大樹, 七澤章, 森泰一郎: 炭酸化を受けたセメント系材料中のCO₂含有率評価に向けた分析方法の検討, セメント・コンクリート論文集, 75(1), pp.442-447, 2021
- 16) 横川勇輝, 横関康祐: 炭酸化養生を行ったベーストの固定二酸化炭素量分布と測定手法に関する研究, セメント・コンクリート論文集, 76(1), 494-502, 2022
- 17) Ippei Maruyama, Koichiro Noritake, Yoshinobu Hosoi, and Haruka Takahashi: Development of a large-scale thermogravimetry and gas analyzer for determining carbon in concrete. Journal of Advanced Concrete Technology, 22(6), pp.383-390, 2024

たかはし・はるか

【著者略歴】

1997年 日本セメント株式会社
(現 太平洋セメント株式会社)入社
現在 株式会社太平洋コンサルタントソリューション技術部
評価技術グループサプリーダー

ねぎし・くみ

【著者略歴】

1991年 日本セメント株式会社
(現 太平洋セメント株式会社)入社
現在 株式会社太平洋コンサルタントソリューション技術部
評価技術グループリーダー