

明 細 書

発明の名称：二酸化炭素固定化用セメント組成物、二酸化炭素固定化用セメント硬化体、二酸化炭素固定化方法

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素固定化用セメント組成物、二酸化炭素固定化用セメント硬化体、二酸化炭素固定化方法に関する。

本願は、2023年7月4日に日本に出願された特願2023-110225号について優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 地球温暖化防止のために、二酸化炭素（以下、 CO_2 ともいう）排出量の削減が世界的に求められている。建設材料分野では、セメント量を低減することで、コンクリート製造時に発生する CO_2 量を削減する方法や、 CO_2 を固定（吸収）できるコンクリートに関する技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 新設コンクリートに CO_2 を促進的に固定する技術としては、例えば、特許文献2に記載されている技術が知られている。特許文献2に記載されている技術は、新設コンクリートのように炭酸化が進んでいないコンクリート躯体を高濃度 CO_2 ガス環境下に存置することで、表面から加速的に炭酸化を進めるものである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4822373号公報

特許文献2：特開2014-51422号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 炭酸化処置にあたり、コンクリート躯体の周囲をシート等で養生し、 CO_2 ガスが外部に漏れないようにする必要がある。この方法は、コンクリート躯体の形状によっては必ずしも容易ではなく、 CO_2 ガスが外部に漏れる危険性も想定されるという課題がある。

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、二酸化炭素が外部に漏れることなく、二酸化炭素を固定化できる二酸化炭素固定化用セメント組成物、二酸化炭素固定化用セメント硬化体、および二酸化炭素固定化方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明は以下の態様を有する。

[1] セメント組成物と、二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液と、を含有する、二酸化炭素固定化用セメント組成物。

[2] 前記二酸化炭素吸収液の 20°C におけるpHが8.0以上である、

[1] に記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。

[3] 前記二酸化炭素吸収液が二酸化炭素を含む、[1] または[2] に記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。

[4] 前記二酸化炭素吸収液の含有量が、前記セメント組成物に含まれるセメント100質量部に対して、0.01質量部以上100質量部以下である、

[1] ～ [3] のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。

[5] 前記二酸化炭素吸収剤がアルカリ性化合物である、[1] ～ [4] のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。

[6] 前記二酸化炭素吸収剤の含有量が、二酸化炭素固定化用セメント組成物100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部未満である、[1] ～

[5] のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。

[6-1] 前記二酸化炭素吸収剤の含有量が、二酸化炭素固定化用セメント組成物100質量部に対して、0.1質量部以上4質量部以下、0.2質量部以上3.5質量部以下、0.3質量部以上3質量部以下、0.4質量部以上3質量部以下、0.45質量部以上2.5質量部以下、0.45質量部以上2.

0質量部以下、または0.45質量部以上1.5質量部以下である、[1]～[6]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。

[7] 前記二酸化炭素吸収剤の含有量が、二酸化炭素固定化用セメント組成物100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部未満であり、前記二酸化炭素吸収液が二酸化炭素を含む、[1]～[6-1]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。

[8] 前記二酸化炭素吸収剤がアミン化合物であり、前記二酸化炭素吸収剤の含有量が二酸化炭素固定化用セメント組成物100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部未満であり、前記二酸化炭素吸収液が二酸化炭素を含む、[1]～[7]のいずれかに記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。

[9] セメント硬化体と、前記セメント硬化体に担持した炭酸塩と、を含む、二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[10] 前記炭酸塩の含有量が、前記セメント硬化体100質量部に対して、0質量部以上50質量部以下である、[9]に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[11] 前記セメント硬化体がコンクリートである、[9]または[10]に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

[12] セメント組成物に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を練り混ぜる工程と、

前記二酸化炭素吸収剤を含むセメント組成物を硬化させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得る工程と、

前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させ、前記大気に含まれる二酸化炭素を前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する工程と、を有する、二酸化炭素固定化方法。

[13] セメント組成物に、予め二酸化炭素を溶解した、二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を練り混ぜる工程と、

前記二酸化炭素吸収剤を含むセメント組成物を硬化させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得る工程と、

前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させ、前記大気に含まれる二酸化炭素を前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する工程と、を有する、二酸化炭素固定化方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、二酸化炭素が外部に漏れることなく、二酸化炭素を固定化できる二酸化炭素固定化用セメント組成物、二酸化炭素固定化用セメント硬化体、および二酸化炭素固定化方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実験例3において、二酸化炭素固定化用セメント組成物のブリーディング試験を行った結果、ブリーディング量と経過時間（分）との関係を示す図である。

[図2]実験例4において、二酸化炭素固定化用セメント組成物の凝結速度を示す図である。

[図3]実験例5において、二酸化炭素固定化用セメント組成物の凝結速度を示す図である。

[図4]実験例6において、二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の炭酸カルシウムの含有量を示す図である。

[図5]実験例7において、二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の炭酸カルシウムの含有量を示す図である。

[図6]実験例8において、二酸化炭素固定化用セメント硬化体のインピーダンスを示す図である。

[図7]実験例9において、二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の圧縮強度を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] [二酸化炭素固定化用セメント組成物]

本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化用セメント組成物は、セメント組成物と、二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液と、を含有する。

[0011] 「セメント組成物」

セメント組成物は、セメントと、水とを含有する。

セメント組成物としては、例えば、コンクリート（生コンクリート）、モルタル（ペーストモルタル）、セメントミルク（セメントペースト）等が挙げられる。

本明細書において、コンクリートとは、セメントと細骨材（砂）と粗骨材（砂利（碎石））とを混合し、水で練ったものをいう。

本明細書において、モルタルとは、セメントと細骨材（砂）とを混合し、水で練ったものをいう。

本明細書において、セメントミルクとは、セメントを水だけで練ったものをいう。

本明細書において、セメントとは、石灰石、粘土、珪石、酸化鉄原料等を主原料とした、水による化学反応で硬化する粉体のことをいう。

本明細書において、細骨材とは、直径5 mm以下の砂をいう。

本明細書において、粗骨材とは、直径5 mm超の砂利（碎石）をいい、粗骨材の直径は、25 mm以下が好ましい。

[0012] コンクリートにおけるセメントと細骨材と粗骨材との混合割合は、コンクリートに求める強度に応じて適宜決定できる。セメントと細骨材と粗骨材との混合割合は、質量比で、例えば、セメント1に対して、細骨材2～3、粗骨材4～6が好ましい。

[0013] モルタルにおけるセメントと細骨材との混合割合は、モルタルに求める強度に応じて適宜決定できる。セメントと細骨材との混合割合は、質量比で、例えば、セメント1に対して、細骨材2～4が好ましい。

[0014] 「二酸化炭素吸収液」

二酸化炭素吸収液は、二酸化炭素を吸収できる二酸化炭素吸収剤と、溶媒とを含む液体である。二酸化炭素吸収液は、セメント組成物に練り込める粘度等の物性を有する。二酸化炭素吸収剤が液体の場合、二酸化炭素吸収液は、後述する溶媒を含まなくてもよい。

[0015] 二酸化炭素吸収液中の二酸化炭素吸収剤の含有量は、二酸化炭素吸収液の総質量に対して、例えば、0.01質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましい。二酸化炭素吸収剤の含有量が前記下限値以上であると、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。

また、二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化してなる二酸化炭素固定化用セメント硬化体の圧縮強度を高める観点からは、二酸化炭素吸収液中の二酸化炭素吸収剤の濃度は、二酸化炭素吸収液の総質量に対して、1質量%以上5質量%未満が好ましい。

[0016] 二酸化炭素吸収液に含まれる溶媒としては、水、あるいは、エタノール等の有機溶剤が挙げられる。

溶媒としては、常温で揮発しにくく、二酸化炭素吸収剤を溶解しやすいことから、水が好ましい。

これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0017] 溶媒の含有量は、二酸化炭素吸収液の総質量に対して、例えば、25質量%以上99.99質量%以下が好ましく、50質量%以上99質量%以下がより好ましく、75質量%以上95質量%以下がさらに好ましい。溶媒の含有量が前記下限値以上であると、セメント組成物に含浸する二酸化炭素吸収液の量をより高められる。溶媒の含有量が前記上限値以下であると、二酸化炭素吸収剤の含有量をより高められる。このため、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。

[0018] 25℃における二酸化炭素吸収液の粘度は、例えば、1000mPa・s以下が好ましく、50mPa・s以下がより好ましく、10mPa・s以下がさらに好ましい。25℃における二酸化炭素吸収液の粘度が前記下限値以上であると、セメント組成物へ二酸化炭素吸収液が分散しやすくなり、セメント組成物の製造が容易となる。

25℃における二酸化炭素吸収液の粘度は、例えば、測定対象の温度を25℃とし、B型粘度計の2番ローターを用い、回転数60rpmで、ローターの回転開始から30秒後の値を読み取ることによって求められる。

[0019] 20℃における二酸化炭素吸収液のpHは、例えば、7.0以上が好ましく、8.5以上がより好ましく、10.0以上がさらに好ましい。20℃における二酸化炭素吸収液のpHが前記下限値以上であると、二酸化炭素を吸収する速度をより高められる。20℃における二酸化炭素吸収液のpHの上限値は、特に限定されないが、取り扱いやすさを考慮して、例えば、14.0とされる。

また、二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化してなる二酸化炭素固定化用セメント硬化体の圧縮強度を高める観点からは、20℃における二酸化炭素吸収液のpHは、7以上10以下が好ましく、7以上9以下がより好ましく、7以上8以下がさらに好ましい。

20℃における二酸化炭素吸収液のpHは、測定対象を20℃に調整し、pHメータ（例えば、株式会社堀場製作所製、コンパクトpHメータLAQUAtwin（登録商標）pH-22B）を用いて測定できる。

[0020] 二酸化炭素吸収液は、二酸化炭素を含んでいてもよい。

二酸化炭素の含有量が多いほど、二酸化炭素固定用セメント組成物の製造時に二酸化炭素固定用セメント組成物中に二酸化炭素を固定できる。

二酸化炭素の含有量は、二酸化炭素吸収剤中の窒素原子のモル当量に対して、例えば、1.0%モル以上が好ましく、10.0%モル以上がより好ましく、50.0%モル以上がさらに好ましい。また、二酸化炭素の含有量は、20℃における二酸化炭素吸収液のpHが上記範囲内となるような値とすることが好ましい。なお、二酸化炭素吸収液が二酸化炭素を含む場合、二酸化炭素は炭酸イオンあるいは重炭酸イオンとして二酸化炭素吸収液中に存在する。

二酸化炭素吸収液に二酸化炭素を含ませる方法は、特に限定されないが、例えば、二酸化炭素ガスをバブリングして二酸化炭素吸収液に溶解する方法

や、ドライアイス（個体状）を二酸化炭素吸収液に投入する方法等が用いられる。

[0021] 二酸化炭素吸収液の含有量が、セメント組成物に含まれるセメント100質量部に対して、0.01質量部以上100質量部以下が好ましく、30質量部以上65質量部以下がより好ましい。二酸化炭素固定化用セメント組成物中の二酸化炭素吸収液の含有量が前記下限値以上であると、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。二酸化炭素固定化用セメント組成物中の二酸化炭素吸収液の含有量が前記上限値以下であると、二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化してなる二酸化炭素固定化用セメント硬化体に付着する二酸化炭素吸収剤の量を維持できる。

二酸化炭素固定化用セメント組成物中の二酸化炭素吸収液の含有量は、セメント組成物の種類、二酸化炭素吸収剤の種類、およびこれらの組合せによって調節できる。

[0022] 「二酸化炭素吸収剤」

二酸化炭素吸収剤は、セメント組成物中に含まれ、大気中の二酸化炭素を吸収する。このため、大気中の二酸化炭素は、二酸化炭素固定化用セメント組成物が硬化してなる二酸化炭素固定化用セメント硬化体に取り込まれ、大気中の二酸化炭素濃度が低減する。すなわち、大気中の二酸化炭素を二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化できる。二酸化炭素吸収剤は、常温・常圧で固体であってもよく、液体であってもよい。

本明細書において、「常温」とは、大気の標準的な温度をいい、例えば、15℃～25℃である。「常圧」とは、大気の標準的な圧力をいい、例えば、1気圧（1013hPa）である。

[0023] 二酸化炭素吸収剤としては、例えば、アルカリ性化合物が挙げられる。

ここで、「アルカリ性化合物」とは、水に溶解したときに、pHが7超になる化合物をいう。

アルカリ性化合物は、無機化合物であってもよく、有機化合物であってもよく、それらの混合物であってもよい。

無機のアルカリ性化合物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、亜硝酸リチウム、亜硝酸カルシウム等が挙げられる。

有機のアルカリ性化合物としては、例えば、アルギニン、リジン、尿素、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、アミン系化合物等が挙げられる。

二酸化炭素吸収剤は、 CO_2 との反応時にpHの低下が生じにくいものが好ましい。

二酸化炭素吸収剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] アミン系化合物としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

アミン系化合物としては、水に溶解しやすいことから、脂肪族アミンが好ましい。

脂肪族アミンとしては、例えば、アルキルアミン、アルカノールアミン等が挙げられる。

アルキルアミンとしては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等が挙げられる。

アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、トリエタノールアミン(TEA)、モノイソプロパノールアミン(MIPA)、ジイソプロパノールアミン(DIPA)、トリエタノールアミン(TIPA)、N-メチルエタノールアミン(MMEA)、N-メチルジエタノールアミン(MDEA)等が挙げられる。

[0025] アミン系化合物は、1級アミン、2級アミン、3級アミン、4級アンモニウム塩のいずれであってもよく、環状構造を有していてもよい。

アミン系化合物としては、上記のほか、例えば、ジシクロヘキシルアミン(DCHA)、ジメチルシクロヘキシルアミン(DMCHA)、ポリエーテ

ルアミン（PEA）、ジグリコールアミン（DGA）、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（AMP90）、n-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン（PZ）、モルホリン等が挙げられる。

これらのアミン系化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] アミン系化合物は、炭素鋼等の鋼材の腐食を抑制する効果を有する。このため、セメント硬化体が鉄筋コンクリートの場合、アミン系化合物は、鉄筋コンクリート中の鉄筋の腐食を抑制できる。一般に、鉄筋コンクリートが二酸化炭素を吸収すると、中性化が進行し、pH低下により鉄筋が腐食するリスクがあることが知られている。セメント硬化体にアミン系化合物を担持させることで、前記リスクを軽減できる。以上の観点から、二酸化炭素吸収剤としては、アミン系化合物が好ましい。

[0027] 二酸化炭素固定化用セメント組成物中の二酸化炭素吸収剤の含有量は、セメント組成物に含まれるセメント100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。二酸化炭素固定化用セメント組成物中の二酸化炭素吸収剤の含有量が前記下限値以上であると、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。

また、二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化してなる二酸化炭素固定化用セメント硬化体の圧縮強度を高める観点からは、二酸化炭素固定化用セメント組成物中の二酸化炭素吸収剤の含有量は、二酸化炭素固定化用セメント組成物100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部未満が好ましく、0.1質量部以上4質量部以下がより好ましく、0.2質量部以上3.5質量部以下がより好ましく、0.3質量部以上3質量部以下がより好ましく、0.4質量部以上3質量部以下がより好ましく、0.45質量部以上2.5質量部以下がより好ましく、0.45質量部以上2.0質量部以下がより好ましく、0.45質量部以上1.5質量部以下がより好ましい。さらに、二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化してなる二酸化炭素固定化用セメント硬化体の圧縮強

度を高める観点からは、二酸化炭素固定化用セメント組成物中の二酸化炭素吸収剤の含有量が上記の範囲であることに加えて、二酸化炭素吸収液が、前述の通り二酸化炭素を含むものであることが好ましい。

二酸化炭素固定化用セメント組成物中の二酸化炭素吸収剤の含有量は、セメント組成物の種類、二酸化炭素吸収剤の種類、及びこれらの組合せによって調節できる。

[0028] [二酸化炭素固定化用セメント組成物の製造方法]

本実施形態の二酸化炭素固定化用セメント組成物は、セメント組成物と二酸化炭素吸収液を練り混ぜることにより得られる。セメント組成物に二酸化炭素吸収液を練り混ぜることで、二酸化炭素吸収液がセメント組成物全体にほぼ均一に分散して、二酸化炭素吸収液中の二酸化炭素吸収剤がセメント組成物に担持される。

セメント組成物と二酸化炭素吸収液を練り混ぜる方法は、特に限定されないが、例えば、2軸強制練りミキサを使用して練り混ぜる方法が用いられる。

[0029] 二酸化炭素吸収液が二酸化炭素を含む場合、予め上述の方法で二酸化炭素吸収液に二酸化炭素を含めた後、セメント組成物と二酸化炭素吸収液を練り混ぜる。

[0030] [二酸化炭素固定化用セメント硬化体]

本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化用セメント硬化体は、セメント硬化体と、セメント硬化体に担持した炭酸塩と、を含む。言い換えれば、本実施形態の二酸化炭素固定化用セメント硬化体は、セメント硬化体に炭酸塩が担持した炭酸塩担持体である。

本明細書において、「担持」とは、炭酸塩が、セメント硬化体の内部および表面の双方またはいずれか一方に付着していることをいう。

本明細書において、セメント硬化体は、いわゆる担体として機能する。

[0031] 「セメント硬化体」

セメント硬化体は、セメントと水とを含有するセメント組成物の硬化物である。

本明細書において、「硬化物」とは、指で押しても変形しない程度に硬化した状態のものをいう。

セメント組成物としては、上述の実施形態の二酸化炭素固定化用セメント組成物におけるものと同様のものが用いられる。

セメント硬化体はコンクリートであることが好ましい。

[0032] 「炭酸塩」

炭酸塩としては、上記の二酸化炭素吸収剤と二酸化炭素およびセメント組成物あるいはセメント硬化体中のカルシウムイオンの反応生成物が挙げられる。具体的には、炭酸カルシウム (CaCO_3) が挙げられる。

本実施形態の二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の炭酸塩の含有量は、上記セメント硬化体 100 質量部に対して、0 質量部以上 50 質量部以下が好ましい。

[0033] 本実施形態の二酸化炭素固定化用セメント硬化体は、炭酸塩に加えて、上記の二酸化炭素吸収剤を含有していてもよい。

二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の二酸化炭素吸収剤の含有量は、担体となるセメント硬化体 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、1 質量部以上がより好ましく、5 質量部以上がさらに好ましい。二酸化炭素固定化用セメント硬化体の二酸化炭素吸収剤の含有量が前記下限値以上であると、固定化できる二酸化炭素の量をより高められる。

また、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の圧縮強度を高める観点からは、二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の二酸化炭素吸収剤の含有量は、二酸化炭素固定化用セメント硬化体 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 6.5 質量部未満が好ましく、0.1 質量部以上 5.2 質量部以下がより好ましく、0.2 質量部以上 4.6 質量部以下がより好ましく、0.3 質量部以上 4 質量部以下がより好ましく、0.5 質量部以上 4 質量部以下がより好ましく、0.6 質量部以上 2.5 質量部以下がより好ましく、0.6 質量部以上

2. 6 質量部以下がより好ましく、0. 6 質量部以上 2 質量部以下がより好ましい。

二酸化炭素固定化用セメント硬化体の二酸化炭素吸収剤の含有量は、セメント硬化体の種類、二酸化炭素吸収剤の種類、およびこれらの組合せによって調節できる。

[0034] [二酸化炭素固定化用セメント硬化体の製造方法]

本実施形態の二酸化炭素固定化用セメント硬化体は、上述の実施形態の二酸化炭素固定化用セメント組成物に、二酸化炭素を含む二酸化炭素吸収剤を含有する二酸化炭素吸収液を練り混ぜて、二酸化炭素吸収剤を含むセメントを硬化させることにより得られる。これにより、二酸化炭素吸収剤と二酸化炭素の反応生成物である炭酸塩が、セメント硬化体の内部（細孔）に浸み込んで、炭酸塩がセメント硬化体に担持される。

なお、二酸化炭素固定化用セメント組成物と二酸化炭素吸収液を練り混ぜた後に、溶媒を乾燥してもよい。

[0035] 《二酸化炭素固定化方法》

(第 1 の実施形態)

本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化方法は、セメント組成物に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を練り混ぜる工程（以下、「第 1 A の工程」と言う。）と、二酸化炭素吸収剤を含むセメント組成物を硬化させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得る工程（以下、「第 2 A の工程」と言う。）と、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させ、大気に含まれる二酸化炭素を二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する工程（以下、「第 3 A の工程」と言う。）と、を有する。

[0036] 第 1 A の工程では、セメント組成物に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を練り混ぜて、二酸化炭素固定化用セメント組成物を得る。

セメント組成物に二酸化炭素吸収液を練り混ぜる方法は、二酸化炭素固定化用セメント組成物の製造方法で説明した方法と同様である。

[0037] 第2 Aの工程では、第1 Aの工程で得られた二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得る。

二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化させる方法は、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の製造方法で説明した方法と同様である。

[0038] 第3 Aの工程では、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させることで、大気に含まれる二酸化炭素が、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に含まれる二酸化炭素吸収剤に吸収される。このため、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に二酸化炭素を固定化できる。

[0039] 二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる方法は、特に限定されず、例えば、二酸化炭素固定化用セメント硬化体を大気中に曝露すればよい。

[0040] 二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させる際の時間は、特に限定されない。

[0041] 二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化された二酸化炭素の量は、例えば、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析（熱分解GC/MS）等により測定できる。

[0042] 《二酸化炭素固定化方法》

（第2の実施形態）

本発明の一実施形態に係る二酸化炭素固定化方法は、セメント組成物に、予め二酸化炭素を溶解した、二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を練り混ぜる工程（以下、「第1 Bの工程」と言う。）と、前記二酸化炭素吸収剤を含むセメント組成物を硬化させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得る工程（以下、「第2 Bの工程」と言う。）と、前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させ、前記大気に含まれる二酸化炭素を前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する工程（以下、「第3 Bの工程」と言う。）と、を有する。

[0043] 第1Bの工程では、セメント組成物に、予め二酸化炭素を溶解した、二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を練り混ぜて、二酸化炭素固定化用セメント組成物を得る。

二酸化炭素吸収液に、予め二酸化炭素を溶解する方法は、二酸化炭素固定化用セメント組成物の製造方法で説明した方法と同様である。

セメント組成物に二酸化炭素吸収液を練り混ぜる方法は、二酸化炭素固定化用セメント組成物の製造方法で説明した方法と同様である。

[0044] 第2Bの工程では、第2Aの工程と同様に、第1Bの工程で得られた二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得る。

二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化させる方法は、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の製造方法で説明した方法と同様である。

[0045] 第3Bの工程では、第3Aの工程と同様に、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させることで、大気に含まれる二酸化炭素が、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に含まれる二酸化炭素吸収剤に吸収される。このため、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に二酸化炭素を固定化できる。

[0046] 本実施形態の二酸化炭素固定化用セメント組成物は、セメント組成物と、二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液と、を含有するため、大気中の二酸化炭素を吸収できる（固定化できる）。その結果、大気中の二酸化炭素の濃度を低減できる。

本実施形態の二酸化炭素固定化用セメント硬化体は、炭酸塩が担持されているため、大気中の二酸化炭素を吸収できる（固定化できる）。その結果、大気中の二酸化炭素の濃度を低減できる。

本実施形態の二酸化炭素固定化方法は、製造途中の含セメント組成物ではなく、硬化後のセメント硬化体に適用できる。このため、既設のセメント硬化体に適用でき、大気中の二酸化炭素の濃度の低減に貢献できる。

本実施形態の二酸化炭素固定化方法は、含浸という簡便な方法で二酸化炭素を固定化できるため、大掛かりな設備や工事を要しない。

本実施形態の二酸化炭素固定化方法は、簡便な方法で二酸化炭素を固定化できるため、既設のセメント硬化体に繰り返し適用できる。

[0047] 以上、本発明の二酸化炭素固定化用セメント組成物、二酸化炭素固定化用セメント硬化体、二酸化炭素固定化方法について説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、二酸化炭素固定化用セメント硬化体を乾燥させて、二酸化炭素吸収液を乾燥させてもよい。しかし、二酸化炭素の吸収効率をより高められることから、二酸化炭素固定化方法では、二酸化炭素吸収液を乾燥させないことが好ましい。

例えば、二酸化炭素を吸収する効果が低下した場合、セメント硬化体に二酸化炭素吸収液を再度含浸させることで、二酸化炭素を吸収する効果を回復できる。二酸化炭素を吸収する効果は、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の周囲の気体における二酸化炭素の濃度を測定すること等により判断できる。あるいは、二酸化炭素で満たしたサンプルバッグ等の容器に二酸化炭素固定化用セメント硬化体の試料を入れ、試料が二酸化炭素を吸収することに伴う容器の容積減少から判断できる。

実施例

[0048] 以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0049] [実験例 1]

表 1 に示す調合で、二酸化炭素固定化用セメント組成物を得た。2 軸強制練りミキサ（太平洋工社製）にセメント（C）および細骨材（S）を投入し、空練りした後、二酸化炭素吸収液にリグニン系 AE 減水剤を添加したものを投入および混練し、モルタルとした。次いで、粗骨材（G）を投入および混練して二酸化炭素固定化用セメント組成物とした。

二酸化炭素吸収剤として、N-メチルジエタノールアミン（MDEA）または 2 級アミン（MAE）を用い、MDEA および MAE の濃度を 0 質量

% (水)、MDEAの濃度を5質量%、MDEAの濃度を10質量%、MAEの濃度を5質量%とした二酸化炭素吸収液を調製した。

[0050] [表1]

調合名	W/C	s/a	単位量 (kgm ³)					AE減水剤
	(%)	(%)	C	W		S	G	
				water	mdea			(C×%)
Control-L	55	48.0	300	165	0	877	954	0.25
MDEA5-L	55	48.0	300	157	8.25	877	954	0.25
MDEA10-L	55	48.0	300	149	16.5	877	954	0.25
MAE5-L	55	48.0	300	157	8.25	877	954	0.25

[0051] <評価>

上記二酸化炭素固定化用セメント組成物のそれぞれについて、空気量を、JIS A 1128:2014「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法—空気室圧力方法」により、スランプを、JIS A 1101:2014「コンクリートのスランプ試験方法」により、それぞれ測定した。結果を表2に示す。

[0052] [表2]

調合名	スランプ	空気量	温度
	(cm)	(%)	(°C)
Control-L	16.0	5.2	19.1
MDEA5-L	15.0	5.4	20.0
MDEA10-L	15.5	5.0	20.0
MAE5-L	17.0	5.5	20.0

[0053] 表2に示す結果から、リグニン系混和剤を使用した場合、Controlに対してMDEAではスランプが低下することが分かった。

[0054] [実験例2]

表3に示す調合で、二酸化炭素固定化用セメント組成物を得た。その際、セメント組成物の練混ぜ方法は、使用する化学混和剤を除き、実施例1と同様

とした実施例 2 では、化学混和剤としてポリカルボン酸系化学混和剤を使用した。

[0055] [表3]

調合名	W/C	s/a	単位量 (kgm ³)					AE減水剤
	(%)	(%)	C	W		S	G	
				water	mdea			(C×%)
Control-P	55	48.0	300	165	0	877	954	0.6
MDEA5-P	55	48.0	300	157	8.25	877	954	0.6
MDEA10-P	55	48.0	300	157	16.5	877	954	0.6
MAE5-P	55	48.0	300	157	8.25	877	954	0.6

[0056] <評価>

上記二酸化炭素固定化用セメント組成物のそれぞれについて、空気量を、JIS A 1128:2014「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法—空気室圧力方法」により、スランプを、JIS A 1101:2014「コンクリートのスランプ試験方法」により、それぞれ測定した。結果を表 3 に示す。

[0057] [表4]

調合名	スランプ	空気量	温度
	(cm)	(%)	(°C)
Control-P	19.0	3.7	20.9
MDEA5-P	19.0	3.9	21.6
MDEA10-P	19.5	4.3	21.9
MAE5-P	20.0	3.7	21.4

[0058] 表 3 に示す結果から、ポリカルボン酸系混和剤を使用した場合、Control に対して MAE ではスランプが増加することが分かった。また、ポリカルボン酸系混和剤を使用した場合、リグニン系混和剤を使用した場合に比べてスランプの変化が小さいことが分かった。

[0059] [実験例 3]

表 5 に示す調合で、セメント組成物を調合し、そのセメント組成物に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を添加して、二酸化炭素固定化用セメント組成物を得た。その際、セメント組成物の練混ぜ方法は、実施例 1 と同様とした。

二酸化炭素吸収剤として、N－メチルジエタノールアミン（MDEA）または 2 級アミン（MAE）を用い、MDEA および MAE の濃度を 0 質量％（水）、MDEA の濃度を 5 質量％、MAE の濃度を 5 質量％とした二酸化炭素吸収液を調製した。

[0060] [表5]

調合名	W/C	s/a	単位量 (kgm ³)					AE減水剤
	(%)	(%)	C	W		S	G	(C×%)
				water	二酸化炭素吸収剤			
Control-L	55	48.0	300	165	0	877	954	0.25
MDEA5-L	55	48.0	300	157	8.25	877	954	0.25
MAE5-L	55	48.0	300	157	8.25	877	954	0.25

[0061] <評価>

上記二酸化炭素固定化用セメント組成物のそれぞれについて、日本コンクリート工学会（Japan Concrete Institute）の「小型容器によるコンクリートのブリーディング試験方法」（JCI-S-015-2018）でブリーディング試験を行った。結果を図 1 に示す。図 1 において、縦軸はブリーディング量を示し、横軸は経過時間（分）を示す。

図 1 に示す結果から、ブリーディング量は、MDEA を用いた場合に減少したが、MAE を用いた場合に増加することが分かった。

[0062] [実験例 4]

実験例 1 と同様にして、4 種の二酸化炭素固定化用セメント組成物を得た。

[0063] <評価>

上記二酸化炭素固定化用セメント組成物のそれぞれについて、凝結速度を、JIS A 1147:2019「コンクリートの凝結時間試験方法」によりそれぞれ測定した。結果を図2に示す。

図2に示す結果から、MDEAを用いた場合、MAEを用いた場合ともに、凝結速度が遅延する傾向にあることが分かった。MDEAを用いた場合、10質量%で顕著に遅延することが分かった。MAEを用いた場合、5質量%でも遅延することが分かった。

[0064] [実験例5]

実験例2と同様にして、4種の二酸化炭素固定化用セメント組成物を得た。

[0065] <評価>

上記二酸化炭素固定化用セメント組成物のそれぞれについて、凝結速度を、JIS A 1147:2019「コンクリートの凝結時間試験方法」によりそれぞれ測定した。結果を図3に示す。

図3に示す結果から、MDEAを用いた場合、MAEを用いた場合ともに、凝結速度が遅延する傾向にあることが分かった。MDEAを用いた場合、10質量%で顕著に遅延することが分かった。MAEを用いた場合、5質量%でも遅延することが分かった。また、リグニン系混和剤を使用した場合、凝結速度が遅延する傾向が強いことが分かった。

[0066] [実験例6]

表6に示す調合で、セメント組成物を調合し、そのセメント組成物に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を添加して、二酸化炭素固定化用セメント組成物を得た。セメント組成物の練混ぜには、ホバート型ミキサを用いた。セメント(C)を投入し、水(W)および二酸化炭素吸収剤を投入および混練し、セメントペーストとした。その後、二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化させて、二酸化炭素固定化用セメント硬化体とした。

二酸化炭素吸収剤として、N－メチルジエタノールアミン（MDEA）を用い、MDEAの濃度を0質量％（水）、MDEAの濃度を5質量％、10質量％、20質量％、30質量％とした二酸化炭素吸収液を調製した。

[0067] [表6]

調合名	水セメント比	二酸化炭素吸収液濃度(外割)
	(%)	(%)
Control	50	0
MDEA5	50	5
MDEA10	50	10
MDEA20	50	20
MDEA30	50	30

[0068] <評価>

二酸化炭素固定化用セメント硬化体は28日間封かん養生し、10mm程度の大きさに破碎した後、気中に存置した。その後、4ヶ月、10ヶ月が経過した時点で、各例の二酸化炭素固定化用セメント硬化体からランダムに選択したサンプルを粉碎して10mg取り出し、熱重量示差熱同時測定装置（TG／DTA）を用いて、二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の炭酸カルシウム（CaCO₃）の含有量を測定した。結果を図4に示す。図4に示す結果から、MDEAの濃度が高いほど、二酸化炭素固定化用セメント硬化体中のCaCO₃の生成量が多くなることが分かった。なお、炭酸カルシウムの生成量は、TG／DTAにおいて、500℃のときの質量と、800℃のときの質量との質量差（質量減少）で与えられる。

[0069] [実験例7]

表7に示す調合で、二酸化炭素固定化用セメント組成物を得た。ホバート型ミキサを用いて、セメント（C）と、二酸化炭素吸収液とを混練し、二酸化炭素固定化用セメント組成物とした。その後、二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化させて、二酸化炭素固定化用セメント硬化体とした。

二酸化炭素吸収剤として、N－メチルジエタノールアミン（MDEA）を用い、MDEAの濃度を0質量％（対照としての水）、MDEAの濃度を1

0 質量%とした二酸化炭素吸収液を調製した。また、二酸化炭素吸収液に、二酸化炭素をバブリングして溶解させた。二酸化炭素の溶解量は、0.6 mol (CO₂/mdea mol) であった。

[0070] [表7]

調合名	水セメント比	二酸化炭素吸収液 (内割)
	(%)	(%)
Control	50	—
MDEA5	50	5

[0071] <評価>

二酸化炭素固定化用セメント硬化体は7日間封かん養生した後に粉碎してそれぞれ10 mg 取り出し、TG/DTAを用いて、二酸化炭素固定化用セメント硬化体中の炭酸カルシウム (CaCO₃) の含有量を測定した。評価方法は実施例6と同様である。結果を図5に示す。図5に示す結果から、二酸化炭素を溶解させた二酸化炭素吸収液を用いることにより、より多くの二酸化炭素が固定化されている。すなわち、二酸化炭素の溶解量によって、二酸化炭素の固定量が変化する。

[0072] [実験例8]

表8に示す調合で、二酸化炭素固定化用セメント組成物を得た。ホバート型ミキサを用いて、セメント (C) と、二酸化炭素吸収液とを混練し、二酸化炭素固定化用セメント組成物とした。

外径25 mm、厚さ2.5 mmのSS400鋼材を測定治具の試料ホルダーにセットし、露出した鋼材の表面 (1 cm²) に、二酸化炭素固定用セメント組成物を流し込み、二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化させて、鋼材表面に二酸化炭素固定化用セメント硬化体を設けた。

二酸化炭素吸収剤として、N-メチルジエタノールアミン (MDEA) を用い、MDEAの濃度を10質量%とした二酸化炭素吸収液を調製した。また、二酸化炭素吸収液に、二酸化炭素をバブリングして溶解させた。二酸化炭素の溶解量は、0.6 mol (CO₂/mdea mol) であった。

[0073] [表8]

調合名	水セメント比	二酸化炭素吸収液(内割)
	(%)	(%)
MDEA5	50	5

[0074] <評価>

二酸化炭素固定化用セメント硬化体は7日間封かん養生した後に、二酸化炭素固定化用セメント硬化体と接する鋼材の分極抵抗を、ポテンショスタット（北斗電工製、HZ-PRO）により測定した。測定は、練混ぜに使用した二酸化炭素吸収液と同じ溶液中に浸漬し、対極に白金棒、参照極に銀塩化銀電極を用いて、電気化学インピーダンス法により実施した。結果を図6に示す。図6に示す結果から、分極抵抗は130kΩを超えており、初期に二酸化炭素を固定した場合にも、内部の鋼材は不動態化することが確認された。

[0075] [実験例9]

表9に示す調合で、二酸化炭素固定化用セメント組成物を得た。ホバート型ミキサを用いて、セメント（C）と、二酸化炭素吸収液とを混練し、二酸化炭素固定化用セメント組成物とした。その後、二酸化炭素固定化用セメント組成物を硬化させて、二酸化炭素固定化用セメント硬化体とした。

二酸化炭素吸収剤として、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン（HEPZ）を用い、HEPZの濃度を0質量%（対照としての水）、HEPZの濃度を2質量%、10質量%とした二酸化炭素吸収液を調製した。また、調合名PC2およびP10Cの二酸化炭素吸収液に、二酸化炭素をバブリングして溶解させた。二酸化炭素の溶解量は、1.5mol（CO₂/HEPZ mol）であった。

[0076] [表9]

調合名	水セメント比	セメント組成物中のHEPZ濃度	二酸化炭素 バブリング
	(%)	(質量%)	
XA	60	0	なし
P2	60	0.74	なし
P2C	60	0.74	あり
P10	60	3.6	なし
P10C	60	3.6	あり

[0077] <評価>

二酸化炭素固定化用セメント硬化体は14日間封かん養生した後に、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の圧縮強度を、JIS A 1108:2018「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠した測定方法により測定した。測定は、SHIMADZU UH-Xにより実施した。結果を図7に示す。図7に示す結果から、セメント組成物中のアミン濃度を低下させることにより、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の圧縮強度高められることが分かった。また、二酸化炭素を溶解させた二酸化炭素吸収液を用いることにより、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の圧縮強度を高められることが分かった。

加えて、調合例P2およびP2Cの二酸化炭素固定化用セメント硬化体のX線回折(XRD)測定を行った。X線回折測定は、Rigaku smart labにより実施した。X線解析の結果を表10に示す。

[0078] [表10]

調合名	水酸化 カルシウム	珪酸二 カルシウム	珪酸三 カルシウム	鉄アルミン酸 四カルシウム	炭酸 カルシウム	ヘミカーボ ネイト	Unknown
P2	19.4	15.8	3.0	4.1	1.8	3.8	52.1
P2C	17.7	14.7	2.1	0.38	2.8	5.0	57.3

[0079] 表 10 に示す結果から、二酸化炭素を溶解させた二酸化炭素吸収液を用いることにより、二酸化炭素固定化用セメント硬化体中のセメントの主成分である C_3S が減少することがわかった。すなわち、二酸化炭素を溶解させた二酸化炭素吸収液を用いることにより、セメントの水和反応の進行を阻害しにくい。さらに、二酸化炭素を溶解させた二酸化炭素吸収液を用いることにより、 Ca l c i t e （炭酸カルシウム）が増加することがわかった。すなわち、二酸化

炭素を溶解させた二酸化炭素吸収液を用いることにより、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の二酸化炭素の吸着量が増加する。

[0080] 以上のことから、本発明の二酸化炭素固定化方法によれば、二酸化炭素固定化用セメント硬化体に二酸化炭素を固定化できることが分かった。

加えて、本発明の二酸化炭素固定方法に係る二酸化炭素吸収液によれば、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の防食効果をより高められることが分かった。

さらに、本発明の二酸化炭素固定方法に係る二酸化炭素吸収液に二酸化炭素を含有させることで、二酸化炭素固定化用セメント硬化体の圧縮強度をより高められることが分かった。

請求の範囲

- [請求項1] セメント組成物と、二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液と、を含有する、二酸化炭素固定化用セメント組成物。
- [請求項2] 前記二酸化炭素吸収液の20℃におけるpHが8.0以上である、請求項1に記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。
- [請求項3] 前記二酸化炭素吸収液が二酸化炭素を含む、請求項1に記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。
- [請求項4] 前記二酸化炭素吸収液の含有量が、前記セメント組成物に含まれるセメント100質量部に対して、0.01質量部以上100質量部以下である、請求項1に記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。
- [請求項5] 前記二酸化炭素吸収剤がアルカリ性化合物である、請求項1に記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。
- [請求項6] 前記二酸化炭素吸収剤の含有量が、二酸化炭素固定化用セメント組成物100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部未満である、請求項1に記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。
- [請求項7] 前記二酸化炭素吸収剤の含有量が、二酸化炭素固定化用セメント組成物100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部未満であり、前記二酸化炭素吸収液が二酸化炭素を含む、請求項1に記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。
- [請求項8] 前記二酸化炭素吸収剤がアミン化合物であり、前記二酸化炭素吸収剤の含有量が、二酸化炭素固定化用セメント組成物100質量部に対して、0.1質量部以上5質量部未満であり、前記二酸化炭素吸収液が二酸化炭素を含む、請求項1に記載の二酸化炭素固定化用セメント組成物。
- [請求項9] セメント硬化体と、前記セメント硬化体に担持した炭酸塩と、を含む、二酸化炭素固定化用セメント硬化体。

- [請求項10] 前記炭酸塩の含有量が、前記セメント硬化体 100 質量部に対して、0 質量部以上 50 質量部以下である、請求項 9 に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。
- [請求項11] 前記セメント硬化体がコンクリートである、請求項 9 に記載の二酸化炭素固定化用セメント硬化体。
- [請求項12] セメント組成物に二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を練り混ぜる工程と、
前記二酸化炭素吸収剤を含むセメント組成物を硬化させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得る工程と、
前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させ、前記大気に含まれる二酸化炭素を前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する工程と、を有する、二酸化炭素固定化方法。
- [請求項13] セメント組成物に、予め二酸化炭素を溶解した、二酸化炭素吸収剤を含む二酸化炭素吸収液を練り混ぜる工程と、
前記二酸化炭素吸収剤を含むセメント組成物を硬化させて二酸化炭素固定化用セメント硬化体を得る工程と、
前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に大気を接触させ、前記大気に含まれる二酸化炭素を前記二酸化炭素固定化用セメント硬化体に固定化する工程と、を有する、二酸化炭素固定化方法。