

# 論文 再生微粉への CO<sub>2</sub> 固定におよぼす炭酸化処理方法および原コンクリートの影響

池尾 陽作\*1・門田 浩史\*1・竹内 勇斗\*1・奈良 知幸\*2

**要旨:** コンクリート試験体から製造した再生微粉を湿式と乾式で炭酸化処理し、炭酸化後の再生微粉の性質および CO<sub>2</sub> 固定量について検討した。炭酸化処理により湿式では炭酸カルシウムのうちカルサイトのみが生成するのに対し、乾式ではバテライトも生成した。カルサイトおよびバテライトの生成に伴う微粉の密度の増加、C-S-H の炭酸化によるシリカゲルの生成も確認された。カルサイト量から算定した CO<sub>2</sub> 固定量は乾式に比べ湿式の方が多く、湿式では規模の大きなベンチスケールで固定量が多くなった。また、高炉セメントを用いたコンクリートから回収された再生微粉は CO<sub>2</sub> 固定量が少なくなる傾向が認められた。

**キーワード:** 再生微粉, CO<sub>2</sub> 固定, 炭酸化, カルサイト, バテライト, シリカゲル, 原コンクリート

## 1. はじめに

2050 年のカーボンニュートラルの実現に向け、コンクリート分野においてもセメント系材料の低炭素化や再生材料の積極利用が求められている。また、資源循環型社会に向け、再生骨材コンクリートの普及促進が図られているが十分とは言えない状況である。その一因として再生骨材を製造する際に副産物として発生する再生微粉の有効利用が実現していないことが考えられる。再生微粉にはセメント水和物として水酸化カルシウムや C-S-H が含まれており CO<sub>2</sub> と反応させることで炭酸カルシウムが生成して CO<sub>2</sub> を固定できることから CO<sub>2</sub> 排出量削減に利用する検討がなされている<sup>1)</sup>。

再生微粉を炭酸化処理する方法としては高濃度 CO<sub>2</sub> ガスチャンバー等を用いた乾式方法と CO<sub>2</sub> を水中に溶解させ溶液中で炭酸化処理を行う湿式方法の 2 つが考えられる。筆者らは湿式と乾式で炭酸化処理したセメントペースト粉および再生微粉の性質について調べ、炭酸化処理方法により生成物や微粉の密度等が異なることを示した<sup>2) 3)</sup>。本研究ではセメント種類、圧縮強度が異なるコンクリート試験体から再生微粉を製造し、規模の異なる 2 種類の湿式炭酸化装置または乾式処理で炭酸化処理を行うことで再生微粉への CO<sub>2</sub> 固定におよぼす炭酸化処理方法と原コンクリートの影響を検討した。

## 2. 実験概要

### 2.1 再生微粉の製造と炭酸化処理

#### (1) 再生微粉の製造

実際のコンクリート塊から回収される再生微粉を模擬することを目的としてコンクリート試験体を作製して解

体することで再生微粉を製造した。コンクリート試験体に用いた使用材料を表-1、コンクリートの調合とフレッシュ試験および圧縮試験結果を表-2 に示す。結合材種類、粗骨材種類、水セメント比を変化させた No.1~No.4 の 4 種類のコンクリート試験体を作製した。No.4 は高炉セメント B 種 (BB) 相当とした。試験体の寸法は、1000×2500×200mm の平板とし、脱型後 70℃ の蒸気養生を 2 週間行い、その後 1 週間乾燥させてから解体した。解体した後に乾式処理で再生骨材を製造し、処理に際し発生する再生微粉 (記号 RP) を回収した。再生微粉の粒度分布を図-1 に示す。中央径 (50% 粒径) は 71μm~83μm であった。

#### (2) 再生微粉の炭酸化処理

炭酸化処理は湿式と乾式で行った。表-3 に炭酸化処理条件を示す。湿式処理は図-2 に示すラボスケールの湿式炭酸化装置 (反応槽容量 20L) とベンチスケールの湿式炭酸化装置 (反応槽容量 2m<sup>3</sup>) を用いて行った。ラボスケールでは 20L の容器に再生微粉 2.5kg 投入し、水を満たした後、60 分静置してから CO<sub>2</sub> ガスを流量 20L/min で供給した。本実験では CO<sub>2</sub> ガスの供給を酸性

表-1 コンクリートの使用材料

材料	主な物性
セメント	普通ポルトランドセメント (OPC) 密度: 3.16g/cm <sup>3</sup>
混和材	高炉スラグ微粉末 (BFS) 密度: 2.88g/cm <sup>3</sup>
細骨材	川砂 (表乾密度: 2.58g/cm <sup>3</sup> )
粗骨材	硬質砂岩碎石 (表乾密度: 2.65g/cm <sup>3</sup> ) 石灰岩碎石 (表乾密度: 2.70g/cm <sup>3</sup> )
混和剤	高性能減水剤 I 種

\*1 (株) 竹中工務店 技術研究所 (正会員)

\*2 (株) 竹中工務店 技術研究所

表-2 コンクリートの調合, フレッシュ性状, 圧縮強度

No.	粗骨材種類	W/B (%)	s/a (%)	単位容積質量 (kg/m <sup>3</sup> )						フレッシュ性状		圧縮強度※ (N/mm <sup>2</sup> )
				水	B		細骨材	粗骨材	減水剤	空気量 (%)	スランプ (cm)	
					OPC	BFS						
1	硬質砂岩	60	47.8	170	283	—	857	962	1.70	3.6	19.0	28.7
2	石灰岩	60	48.2	170	283	—	864	962	1.70	3.2	19.0	24.6
3	硬質砂岩	49	46.2	170	347	—	805	962	2.43	3.5	17.0	47.5
4	硬質砂岩	60	47.5	170	156	127	849	962	1.42	3.4	17.5	39.6

※コンクリート破砕時, 部材同一養生

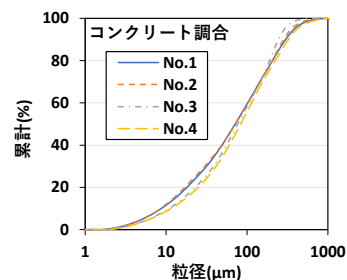
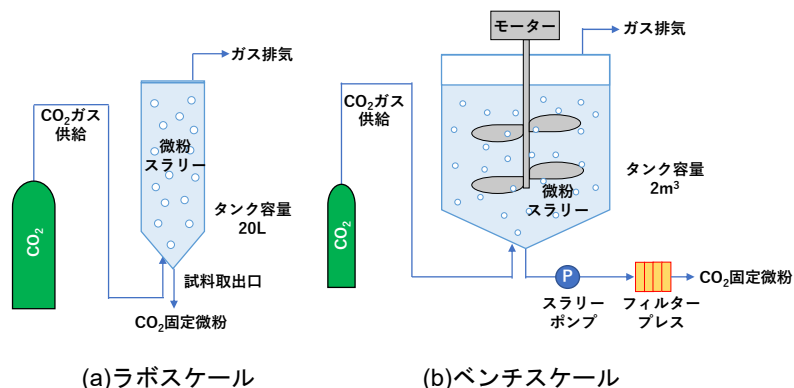


図-1 再生微粉の粒度分布

表-3 再生微粉の炭酸化処理方法

記号	炭酸化処理	処理条件
RP	なし	—
RP-wL	湿式	ラボスケール装置: pH6.8までCO <sub>2</sub> ガスを供給
RP-wB	湿式	ベンチスケール装置: pH6.8までCO <sub>2</sub> ガスを供給
RP-d	乾式	10% CO <sub>2</sub> , 20°C, 60%RH, 7日間



(a)ラボスケール (b)ベンチスケール

図-2 湿式炭酸化処理装置の概要

領域まで行うこととし, スラリーの pH が 6.8 に到達してから 60 分間静置した後に反応槽下部からスラリーを排出して, ろ布にて脱水を行い湿式処理微粉 L (記号 RP-wL) を回収した。なお, pH6.8 到達までの時間は CO<sub>2</sub> 供給開始から 10~13 分であった。ベンチスケールでは 1800L の水に対し, 再生微粉 60kg を投入し, 攪拌翼による機械攪拌を 1 時間行った。その後 CO<sub>2</sub> ガスを流量 100L/min で供給し, 反応槽内の pH が 6.8 に到達した後, 直ちに反応槽下部からスラリーを排出し, フィルタープレスにより湿式処理微粉 B (記号 RP-wB) を回収した。なお, pH6.8 到達までの時間は CO<sub>2</sub> 供給開始から 30 分程度であった。乾式処理 (記号 RP-d) は CO<sub>2</sub> 濃度 10%, 20°C60%RH の槽内で 7 日間の炭酸化を行った。炭酸化処理後の微粉はいずれも 20°C11%RH のデシケータ内で乾燥させ各種分析に用いた。

## 2.2 分析概要

### (1) 熱重量示差熱分析 (TG-DTA)

N<sub>2</sub> 雰囲気下で室温から 1000°C まで (昇温速度 10°C/min) 測定を行った。カルサイトは 600~800°C の減量から算定した。ただし, 脱炭酸反応が 800°C で終了しない場合は 600~840°C の減量から算定した。

### (2) X 線回折 (XRD)

XRD 測定は, X 線源 Cu-K $\alpha$ , 管電圧 40kV, 管電流 40mA, 操作範囲 2 $\theta$ =5~65° とした。

### (3) フーリエ変換赤外分光光度 (FT-IR)

ダイヤモンドプリズムを用いた全反射測定法 (ATR 法)

とした。測定範囲は遠赤外線領域 400~2000cm<sup>-1</sup>, 分解能 4.0cm<sup>-1</sup>, 積算回数 32 回として測定を行った。

### (4) シリカゲル量

試料約 1g を塩酸 HCl (1+4) で溶解し, 未溶解分を 0.2N-KOH で溶解して, その溶解液中の Si を ICP 発光分光分析で測定することで求めた。KOH 溶解後の未溶解分を不溶解分 (骨材成分) として測定した。

### (5) 密度

微粉の真密度を真密度計 (He ピクノメーター), 平衡判断圧力 60Pa, 平衡判断時間 30sec, の条件で測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 分析結果

#### (1) 熱重量示差熱分析 (TG-DTA)

コンクリート調合 No.1 の TG 曲線・DTG 曲線を図-3 に示す。TG および DTG 曲線から炭酸化処理後の試料において 405°C から 515°C 付近で現れる水酸化カルシウムの脱水反応による質量減少が減っており, 特に湿式処理の RP-wL, RP-wB では水酸化カルシウムの質量減少は確認できずすべて炭酸化したと考えられる。RP-d では水酸化カルシウムが一部炭酸化せず残存していた。また, DTG 曲線において RP-wL, RP-wB では 650~800°C にカルサイトの分解に伴う大きなピークがあるのに対し, RP-d では 500°C 付近から質量変化が大きくなっており湿式と乾式で差が認められた。この質量減少は炭酸化により生成したバテライトやアラゴナイトの分解と想定され

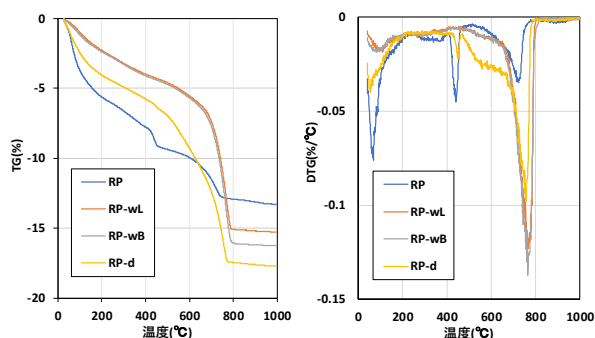


図-3 TG 曲線・DTG 曲線 (コンクリート No.1)

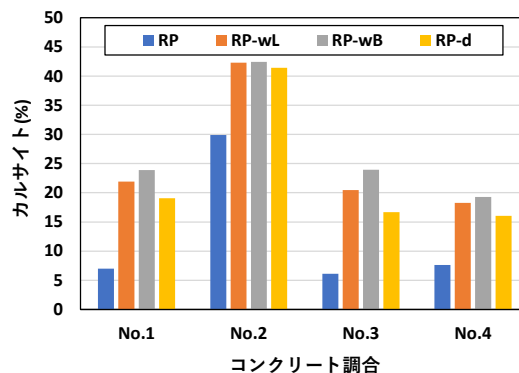
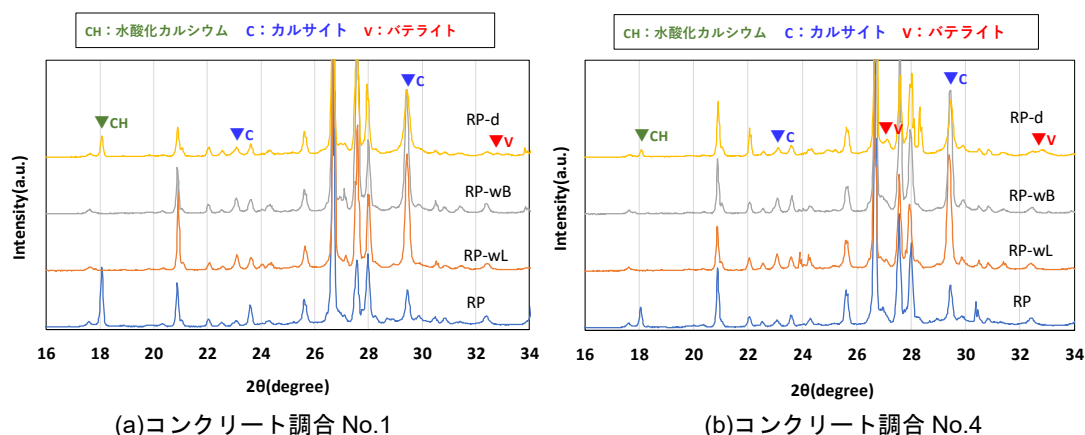


図-4 カルサイト量



(a)コンクリート調合 No.1

(b)コンクリート調合 No.4

図-5 X線回折パターン

る<sup>2),4)</sup>。コンクリート調合 No.2~No.4 についても同様の傾向であった。

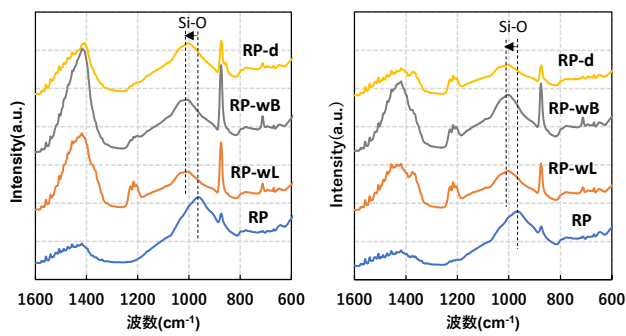
カルサイト量を図-4に示す。炭酸化処理のない RP においてもカルサイトが認められた。セメント中の少量混合成分のほか粉砕、再生骨材製造時に大気中の CO<sub>2</sub> と反応して炭酸化したためと考えられる。コンクリート調合に関しては、No.2 は石灰石粗骨材を使用しているため、他の試料に比べカルサイト量は多かった。その他の試料では処理条件でばつきはあるが、全体としてカルサイトの量は No.1, No.3, No.4 の順に多い傾向がみられた。No.1 より No.3 の方が圧縮強度が高いため組織が緻密となり炭酸化されにくかったことが推測される。No.4 は高炉セメント B 種相当を使用したため水酸化カルシウムの生成量が少なかったことが影響したと考えられる。炭酸化処理条件についてカルサイト量を比較すると、乾式の RP-d よりも湿式の RP-wL, RP-wB の方が多く、湿式では RP-wL よりも RP-wB の方が多くなった。RP-d のカルサイトが少ないのは水酸化カルシウムが残存していたことが一因と考えられる。RP-wL と RP-wB では攪拌の有無や微粉と水の比が異なるなど処理条件が一部異なることが影響したと思われるが、原因については今後検討が必要である。

## (2) X線回折 (XRD)

コンクリート調合 No.1 と No.4 の X 線回折パターンを図-5に示す。いずれも水酸化カルシウムのピークは RP で最も高く、湿式の RP-wL, RP-wB では確認できず、乾式の RP-d では低いピークが確認された。No.1 に比べ No.4 の方が水酸化カルシウムのピーク高さが低い傾向が認められた。セメント種類の影響と考えられる。カルサイトはすべての試料で確認され、RP でピークが最も低く、炭酸化処理後の試料では湿式の RP-wL, RP-wB の方が乾式の RP-d より高いピークが確認された。TG の減量から求めたカルサイト量が湿式の方が多かったことからピーク高さに反映された可能性が考えられる。バテライトのピークは乾式の RP-d でのみわずかに確認され、No.1 よりも No.4 の方が明確であった。普通ポルトランドセメントより高炉セメント B 種の方が促進中性化をした際にバテライトが多く生成するとの報告があることから<sup>5)</sup>、そのことが影響したと思われる。また、全試料でアラゴナイトのピークは確認されなかった。

## (3) フーリエ変換赤外分光光度 (FT-IR)

コンクリート調合 No.1 と No.4 の FT-IR の測定結果を図-6に示す。875cm<sup>-1</sup>, 1420cm<sup>-1</sup> 付近に炭酸カルシウム由来の伸縮ピークが確認され、カルサイト量が多かった



(a)調合 No.1 (b)調合 No.4

図-6 FT-IR

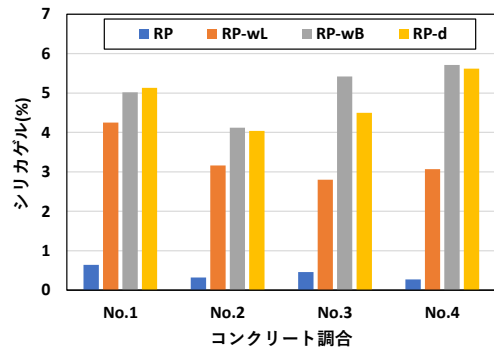


図-7 シリカゲル量

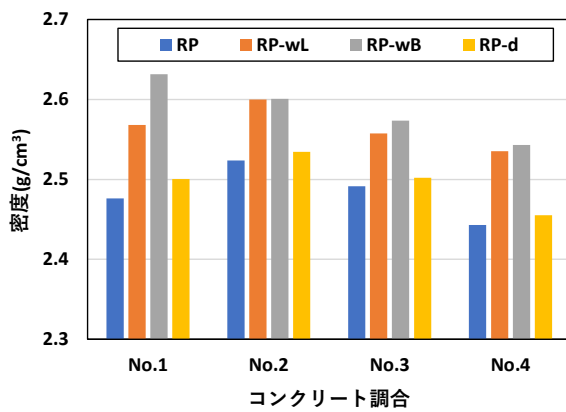


図-8 密度

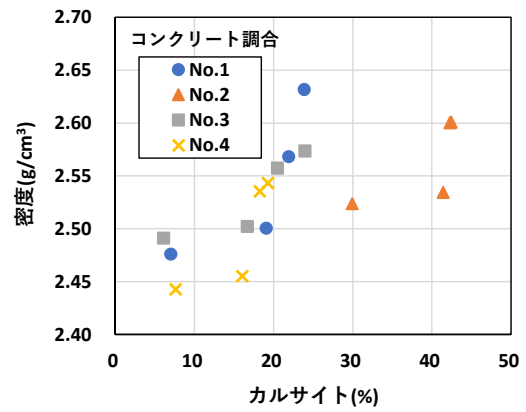


図-9 密度とカルサイト量の関係

湿式の RP-wL および RP-wB でピークが高い傾向がみられた。RP では  $960\text{cm}^{-1}$  付近に C-S-H の Si-O 伸縮によるピークがみられたが湿式および乾式の炭酸化処理によってピークが  $1000\text{cm}^{-1}$  を超える付近の高波数側にシフトした。C-S-H の Ca/Si 比が低下していくのに伴い、FT-IR のピーク位置は高波数側へとシフトしていくことが報告されており<sup>9)</sup>、RP の炭酸化により C-S-H の Ca/Si 比の低下が起こっていること、さらにシリカゲルが生成していることが推察される。

#### (4) シリカゲル量

シリカゲル量を図-7 に示す。炭酸化処理のない RP ではシリカゲル量は 1%未満であったのに対し、いずれの炭酸化処理においても炭酸化反応が進むことでシリカゲル量は増加した。C-S-H の炭酸化反応により生成したと考えられる。RP-wL よりも RP-d の方がシリカゲル量は多くなっており、図-4 のカルサイト量と逆の傾向となった。乾式では湿式に比べ C-S-H の炭酸化がより進行した可能性もあるが原因については今後検討が必要である。コンクリート調合の影響では、カルサイト量が最も少なかった No.4 でシリカゲル量が多い傾向が認められた。No.4 は高炉セメント B 種相当を使用しているため、水酸化カルシウムが高炉スラグと反応し Ca/Si の低い C-S-H

が生成される。そのため、C-S-H の分解で多くのシリカゲルが生成されたと考えられる。

#### (5) 密度

測定結果を図-8 に示す。コンクリート調合に関わらず、炭酸化処理のない RP に比べて炭酸化処理した場合は密度が増加した。セメント水和物に比べて炭酸化で生成した炭酸カルシウム (カルサイト) の密度が高いことによると考えられる。湿式の RP-wL, RP-wB では乾式の RP-d に比べ密度が高かった。湿式の方がカルサイト量が多いことのほか、乾式の RP-d のみで確認されたベタライトの密度 ( $2.645\text{g/cm}^3$ ) はカルサイトの密度 ( $2.711\text{g/cm}^3$ ) より低いことも影響したと推測される<sup>7)</sup>。

密度とカルサイト量の関係を図-9 に示す。カルサイト量が多くなるほど密度が高くなる傾向が認められ、炭酸化によるカルサイトの生成が密度に大きく影響をおよぼしていることを示唆している。

### 3.2 CO<sub>2</sub> 固定量に関する検討

#### (1) カルサイト量から求めた CO<sub>2</sub> 固定量

図-4 のカルサイト量を用いて炭酸化処理により固定された CO<sub>2</sub> 量 (RP との差) を算出した。結果を図-10 に示す。CO<sub>2</sub> 固定量は CO<sub>2</sub> 固定後の微粉質量を基準とした。炭酸化処理方法ではコンクリート調合に関わらず

RP-wB が最も固定量が多く、RP-d が最も少なかった。RP-wB と RP-wL は同じ湿式処理であるが容量や攪拌の条件などが異なることが影響したと思われる。RP-d ではカルサイトの生成量が少なかった以外にバテライトなどカルサイト以外の炭酸カルシウムが生成したことが一因と推測される。コンクリート調合では粗骨材に硬質砂岩を使用した No.1, No.3 に比べ石灰岩を使用した No.2 は CO<sub>2</sub> 固定量が少なかった。石灰岩を使用した場合、再生骨材製造時に骨材が摩耗しやすく、再生微粉中に含まれる骨材成分の割合が多くなった可能性が推測される。No.4 はセメントに高炉セメント B 種相当を使用しており、高炉スラグはすべて反応せず一部が残存するため<sup>8)</sup>、普通ポルトランドセメントに比べ CO<sub>2</sub> 固定に寄与するカルシウムが少なかったことが影響したと考えられる。

### (2) 湿式処理における CO<sub>2</sub> 供給量と固定量

湿式処理の RP-wL と RP-wB について炭酸化処理中に供給した CO<sub>2</sub> 量と CO<sub>2</sub> 固定量を比較したものを図-11 に示す。pH6.8 になるまでの CO<sub>2</sub> 供給量は炭酸化処理前の微粉 1t 当たりに対する量に換算して示した。RP-wL に比べて RP-wB は供給量が少なく固定量が多くなる傾向が認められた。コンクリート調合 No.2 で供給量がやや少なかったが原因は不明である。図-12 に CO<sub>2</sub> 供給量に対する固定量の比を示す。RP-wL は 0.3 をやや上回る程度に対して RP-wB は 0.6 を超える場合もありベンチスケール装置で効率よく CO<sub>2</sub> が固定されている傾向が認められた。ラボスケールとベンチスケールでは微粉と水の比が異なるなど処理条件が一部異なることが影響したと思われる。コンクリート調合 No.4 は他の調合と比べ比が小さくなった。セメントに高炉セメント B 種相当を使用していることと圧縮強度がやや高く組織が緻密で炭酸化されにくかったことが原因と推測される。今回の CO<sub>2</sub> 量の算出では供給量は CO<sub>2</sub> 固定前の微粉質量を基準とし、固定量は CO<sub>2</sub> 固定後の微粉質量を基準として求めており、今後比較に際してはさらに検討が必要である。

### (3) 再生微粉の炭酸化程度の推定

再生微粉中のセメントに含まれる CaO の内、CaCO<sub>3</sub> として存在する割合（炭酸化度）を推定した。今回はコンクリートに使用したセメントの正確な成分が把握できていないため普通ポルトランドセメントおよび高炉スラグ微粉末の CaO を 65%、45%、ig.loss を 2%、0%と仮定して求めた。また、石灰石粗骨材を用いた調合 No.2 は再生微粉の不溶残分（骨材成分）からセメント成分を求めることができないため推定を行わなかった。算定は式(1)を用いて行った。

$$\text{炭酸化度}(\%) = \frac{\text{CaCO}_3(\%) \times 56 / 100 \times 100}{(100 - \text{ig.loss} - \text{不溶残分}) \times a / (100 - b)} \quad (1)$$

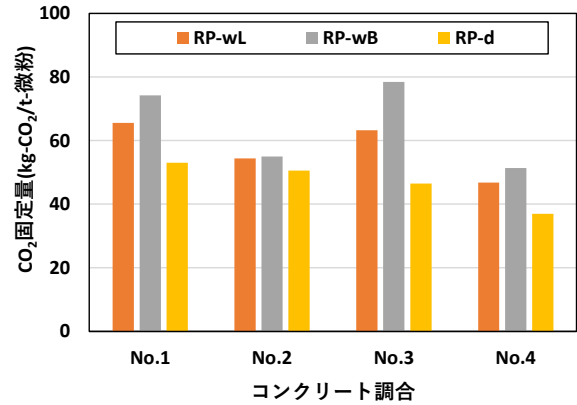


図-10 CO<sub>2</sub> 固定量 (炭酸化処理過程)

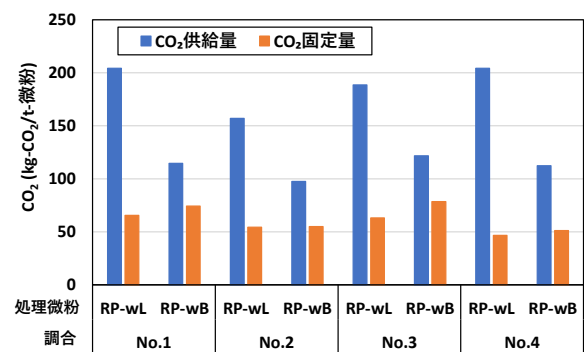


図-11 CO<sub>2</sub> 供給量と CO<sub>2</sub> 固定量 (湿式処理)

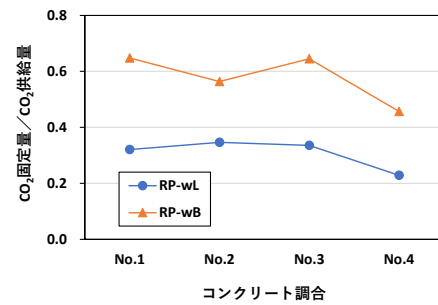


図-12 CO<sub>2</sub> 固定量 / CO<sub>2</sub> 供給量

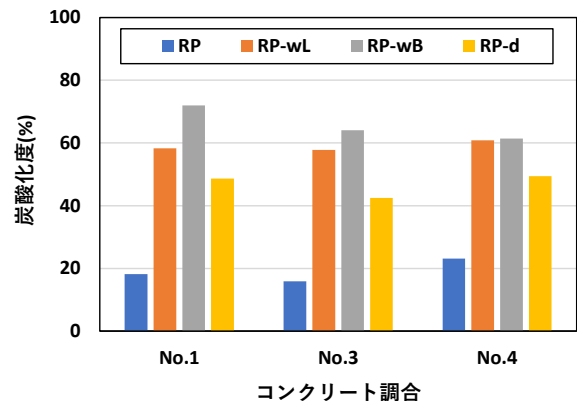


図-13 炭酸化度

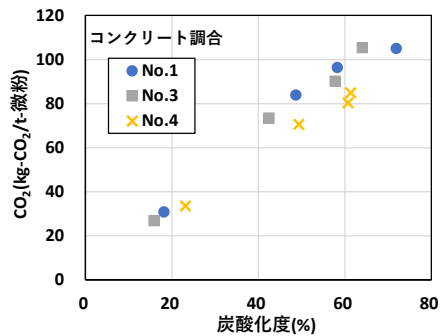


図-14 炭酸化度と微粉のCO<sub>2</sub>量の関係

CaCO<sub>3</sub> (%), Ig.loss, 不溶残分 :

再生微粉のカルサイト量, ig.loss, 不溶残分

a : セメントの CaO 量 (OPC 65%, BB 相当 56%と仮定)

b : セメントの ig.loss (OPC 2%, BB 相当 1.1%と仮定)

炭酸化度を図-13 に示す。RP-wB が 60~70%と最も高く、RP-d が 40~50%と最も低くなった。セメント中の少量混合成分の影響もあると思われるが、今回の湿式炭酸化処理で微粉に含まれる CaO の 60%程度が炭酸化したことを示している。

炭酸化度と微粉に含まれる CO<sub>2</sub> 量の関係を図-14 に示す。コンクリート調査 No.1 と No.3 の関係はほぼ同じであるのに対し、No.4 は同じ炭酸化度でも CO<sub>2</sub> 量がやや低い傾向が認められた。コンクリート調査 No.4 は高炉セメント B 種相当を使用しておりセメント中の CaO が少ないことが影響したと考えられる。

#### 4. まとめ

コンクリート試験体から製造した再生微粉について、湿式と乾式で炭酸化処理を行うことでCO<sub>2</sub>固定の検討を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 炭酸化処理で生成する炭酸カルシウムについて、湿式ではカルサイトのみが生成し、乾式ではバテライトの生成も確認された。
- (2) 湿式、乾式のいずれも C-S-H が炭酸化し、シリカゲルの生成が確認された。
- (3) 炭酸化処理により密度が増加し、湿式は乾式に比べ密度が高くなった。湿式でカルサイト量が多かったこと以外に乾式のみでバテライトが生成されたことが影響したと推測された。
- (4) カルサイト量から算定した CO<sub>2</sub> 固定量は乾式に比べて湿式の方が多く、湿式のベンチスケールで固定量が最も多かった。また、高炉セメントを用いたコンクリートから回収された再生微粉はCO<sub>2</sub>固定量が少なくなる傾向が認められた。

(5) 今回の湿式炭酸化処理で微粉に含まれる CaO の内、60%程度が炭酸化したと推定された。

本論文では、主に再生微粉の CO<sub>2</sub> 固定量について検討したが、再生微粉の製造や CO<sub>2</sub> 固定におけるエネルギーおよび CO<sub>2</sub> 排出量も考慮する必要がある。

#### 謝辞

本成果は、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 (JPNP21014) を受け、革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技术及び評価技術の開発プロジェクトで得られたものである。関係各位に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) Shen, P. et al.: Synthesis of amorphous nano-silica from recycled concrete fines by two-step wet carbonation, *Cement and Concrete Research*, Vol.147, 106526, pp.1-11, 2021
- 2) 西岡由紀子, 池尾陽作, 奈良知幸, 小島正朗: 湿式・乾式炭酸化処理したセメント硬化体微粉の CO<sub>2</sub> 固定に関する検討, 第 76 回セメント技術大会講演要旨, pp.178-179, 2022
- 3) 池尾陽作, 竹内勇斗, 片村祥吾, 奈良知幸: コンクリート塊から発生した微粉による CO<sub>2</sub> 固定および CO<sub>2</sub> 固定微粉を用いたモルタルの性質, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.44, No.1, pp.1550-1555, 2022
- 4) Wu, B., Ye, G.: Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation, *Construction and Building Materials*, Vol.145, pp.52-61, 2017
- 5) 豊村恵理, 伊代田岳史: 異なる二酸化炭素濃度環境下における炭酸化メカニズムに関する一検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.35, No.1, pp.769-774, 2013
- 6) Steiner, S. et al.: Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite, *Cement and Concrete Research*, Vol.135 106116, 2020
- 7) 斎藤 豪, 坂井悦郎, 盛岡 実, 大門正機:  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を用い低温水熱合成したケイ酸カルシウム水和物硬化体の炭酸化反応, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.29, No.1, pp.933-938, 2007
- 8) 坂井悦郎, 井元晴丈, 大門正機: 高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.26, No.1, pp.135-140, 2004