

論文 スラッジケーキの組成変化と CO₂ 固定量に関する一考察

谷田貝 敦*1・鈴木 好幸*2・石川 伸介*3・渡邊 真史*4

要旨：建設分野のカーボンニュートラルに向けた取組みとして、生コンクリートを原料とするスラッジケーキに CO₂ を吸収して建材とする試みを実施されている。このような建材の活用には、スラッジケーキの CO₂ 固定量の把握が重要である。本研究では、雰囲気中の CO₂ 濃度を変化させ、スラッジケーキの炭酸化に伴うセメント水和物の組成変化を分析し、スラッジケーキの CO₂ 固定量を定量化した。その結果、CO₂ の濃度の違いで CO₂ 固定量は異なり、要因の一つに炭酸化した際のスラッジケーキの寸法が影響した。また、スラッジケーキは、約 270kg/t の CO₂ 固定量が期待できることが示された。

キーワード：スラッジケーキ, 炭酸化, CO₂ 固定量, 水和物組成変化, C-S-H 量, リートベルト解析

1. はじめに

近年の脱炭素社会に向けた世界的な動きを受け、我が国においても 2050 年のカーボンニュートラルに向けて各分野で検討が行われている。建設分野においてもカーボンニュートラルに向けた取組みが推進されており、国土交通省から発行された国土交通省環境行動計画では、CO₂ 吸収型コンクリートなどについて、公共調達による低炭素材料や工法の活用促進を図ることが示されている。CO₂ 吸収型コンクリート等の開発は、様々な取組みが検討されており、その一つとして、コンクリートの材料に生コンクリート工場で生じるスラッジケーキ(以下、スラッジケーキ)を用いた検討が行われている²⁾。スラッジケーキは、その原料として、残コンクリート、戻りコンクリート、トラックアジテータの洗水などから排出されるスラッジ水を脱水して製造される。したがって、スラッジケーキには、生コンクリート由来のセメント分が多量に含まれ³⁾、セメント水和物の炭酸化反応によりスラッジケーキに CO₂ を固定化できると考えられる。

セメントの水和反応では、水酸化カルシウム(以下、Ca(OH)₂)およびけい酸カルシウム水和物(以下、C-S-H)が生成され、これらが CO₂ と反応することにより炭酸カルシウム(以下、CaCO₃)が生成される。以上の化学反応から、スラッジケーキに含まれる Ca(OH)₂ および C-S-H は炭酸化して CaCO₃ を生成することにより、スラッジケーキ内に CO₂ を固定化できることとなる。

本研究は、スラッジケーキの炭酸化過程における炭酸化に寄与するセメント水和物の組成変化を分析し、スラッジケーキの CO₂ 固定量を定量的に把握することを目的とした。すなわち、CO₂ ガスの供給量を調整することで、雰囲気中の CO₂ の濃度を変化させた環境においてスラッジケーキを炭酸化養生し、その過程で生成されるセメン

ト水和物を示差熱重量分析、X 線回折分析およびリートベルト解析により定量化し、スラッジケーキの CO₂ 固定量を把握した。

2. 試験概要

2.1 使用材料

スラッジケーキの基礎性状を表-1 に示す。フィルタープレス後のスラッジケーキの含水率は 45.1%となり、固形分中の CaO 含有率は 66.5%となった。本試験で用いたスラッジケーキは、生コン工場の 1 日の出荷が終了した時点のスラッジ水をフィルタープレスにより脱水して

表-1 スラッジケーキの基礎性状

プレス後の含水率(%)	45.1
CaO 含有率(%)	66.5
スラッジケーキ中に含まれる主な原材料	普通ポルトランドセメント、石灰系膨張材、山砂、石灰岩砕石粉、珪岩砕石粉



採取時 50mm 粉碎 5mm 以下

写真-1 スラッジケーキの状態

表-2 養生条件別の試料名称

試料名称	養生条件	試料寸法
S50(屋内)	室内養生 39 日	室内: 約 50mm
SS(屋内)	室内養生 39 日	室内: 5mm 以下
S50(促進)	室内養生 39 日 + 促進 24 時間	室内: 約 50mm 促進: 約 50mm
SS(促進)	室内養生 39 日 + 促進 48 時間	室内: 約 50mm 促進: 5mm 以下

*1 (株) 安藤・間 技術研究所 脱炭素技術開発部 修士(工学) (正会員)

*2 (株) 安藤・間 技術研究所 脱炭素技術開発部 博士(工学) (正会員)

*3 (株) 安藤・間 技術研究所 脱炭素技術開発部 (正会員)

*4 (株) 内山アドバンス 中央技術研究所 修士(工学) (正会員)

製造した。したがって、試料採取時までの蓄積はあるが、スラッジケーキに含まれる主なカルシウム源は、試料採取時に出荷された生コンの配(調)合から次の通りに推測され、それぞれの平均的な単位量は、普通ポルトランドセメント(平均 358kg/m³)、石灰系膨張材(平均 20kg/m³)および石灰岩砕石粉(平均 5.8kg/m³)となる。また、石灰系膨張材を使用したコンクリートの出荷量は、全体の約 55%となるが、普通ポルトランドセメントと比べて単位量が少ないため、カルシウム源に含まれる量は普通ポルトランドセメントよりも少ないと考えられる。このようなスラッジケーキを製造後に採取し、室内の低 CO₂ 環境下で養生(以下、室内養生)した。なお、製造直後の試料は、採取した際にアセトンに 6 時間の浸漬を行い水和停止した。

本試験に用いたスラッジケーキの状態の例を写真-1に、本試験に用いたスラッジケーキの養生および寸法条件を表-2に示す。室内養生したスラッジケーキは、一边を幅 50mm 程度に金槌で破碎して試料を製造した。(以下、S50(室内))。また、S50(室内)を製造した際に生じた 5mm 以下のスラッジケーキ(以下、S5(室内))も採取して同環境で養生した。CO₂ 促進環境の試験に用いたスラッジケーキは、S50(室内)を室内環境で 39 日間養生した試料(以下、S50(促進))と室内養生後の S50(室内)を 5mm 以下に粗粉碎した試料(以下、S5(促進))を用いた。

2.2 養生環境

(1) 室内養生

スラッジケーキを室内養生した環境の室内の温度および相対湿度を図-1に、CO₂濃度を図-2に示す。室内養生で 39 日間養生した期間の平均温度は 20.9℃であり、平均相対湿度は 70.6%であった。また、MDIR 方式のセンサーで測定した平均 CO₂濃度は 467ppm であった。

(2) CO₂ 促進環境

CO₂ 促進環境(以下、促進養生)は、室内養生 39 日後の試料を対象に、促進中性化槽を用いて温度を 20℃、相対湿度を 60%、CO₂濃度を 17%に設定して実施した。促進養生の期間は 48 時間とした。

2.3 試験方法

(1) 含水率試験

含水率試験は、JIS A 1476 に従い、乾燥温度を 105±2℃とした。室内養生の養生期間が 0 日、1 日、12 日および 39 日に試料を採取して実施した。

(2) 分析用試料の作製方法

分析に用いた試料は、以下の工程により作製した。室内養生では養生期間が 0 日、1 日、5 日、12 日、39 日の時点で試料を採取した。促進養生では、促進期間が 0 時間、6 時間、24 時間、48 時間の時点で試料を採取した。採取する試料は、採取量をそれぞれ約 1200g とした。次

に、採取した試料を 5mm 以下に粗粉碎した。なお、試料 S5(室内)および S5(促進)は、養生時に 5mm 以下としているため、粗粉碎の工程は実施しなかった。粗粉碎した試料は、アセトンに 6 時間の浸漬を行って水和停止した。その後、約 1 日の真空乾燥を行い、この乾燥状態を絶乾状態と定義した。乾燥後の試料をボールミルで更に微粉碎して各種分析に用いた。

(3) 示差熱重量分析

示差熱重量分析(以下、TG-DTA)は、試料質量を約 20mg とし、測定温度範囲を室温から 1000℃とし、昇温速度を 20℃/min として実施した。Ca(OH)₂の脱水による質量変化量は、DTA 曲線における 450℃付近の吸熱・発熱前後に引いた接線の交点を、それぞれ反応開始温度 T1、反応終了温度 T2 とし、TG 曲線上で T1、T2 間の質量差を読み取ることで求めた(図-3)。また、CaCO₃の脱炭酸による質量変化量は、TG 曲線上の 600 から 850℃の間の質量変化とした。これらの質量変化量を用い、試料

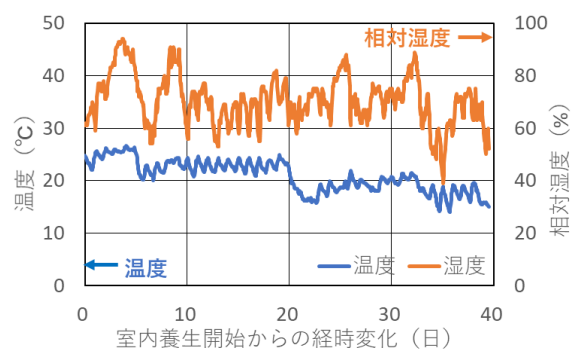


図-1 室内養生における温度および湿度の経時変化

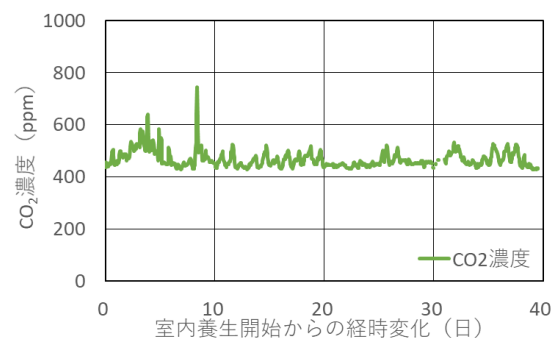


図-2 室内養生における CO₂ 濃度の経時変化

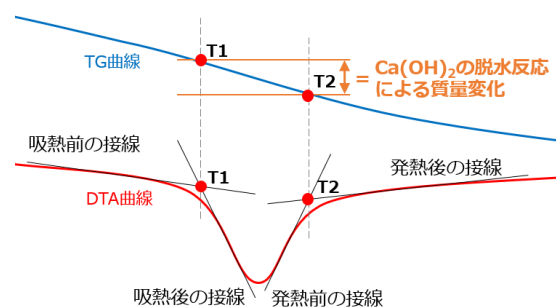


図-3 Ca(OH)₂脱水反応の質量変化の測定概要

中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量を式(1)で、 CaCO_3 量を式(2)によりそれぞれ算出した。なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量および CaCO_3 量は、真空乾燥により絶乾状態とした試料の含有率とした。

$$CH_{CO} = M_{CH} \times \frac{\text{Ca}(\text{OH})_2}{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

$$CC_{CO} = M_{CC} \times \frac{\text{CaCO}_3}{\text{CO}_2} \quad (2)$$

ここに、 CH_{CO} : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量(%), M_{CH} : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水による質量変化量(%), $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の分子量 74.1g/mol, H_2O : H_2O の分子量 18.02 g/mol, CC_{CO} : CaCO_3 量(%), M_{CC} : 600 から 850°C 付近の脱 CO_2 による質量変化量(%), CaCO_3 : CaCO_3 の分子量 100.09 g/mol, CO_2 : CO_2 の分子量 44.01 g/mol

(4) X線回折分析/リートベルト解析

X線回折分析(以下、XRD)は、X線源をセラミックX線管球(封入管)とし、走査速度を $5^\circ/\text{min}$ 、走査範囲を 5° から 65° として行った。試料は S50(室内)とし、室内の養生期間が 0 日、1 日および 5 日で実施した。本試料には非晶質の物質が含まれる可能性があるため、内部標準として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を内割りで 10% 添加して測定した。リートベルト解析は、XRD で同定されたセメント鉱物、セメント水和物、骨材鉱物⁴⁾および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を対象とした。同定された鉱物の定量値を式(3)で、非晶質量は星野らの研究⁵⁾を参照して式(4)により求めた。

$$M'_x = M_x \times \frac{A}{R} \times \frac{100}{(100-A)} \quad (3)$$

$$G = 100 \times (R - A) / \left(R \times \frac{100-A}{100} \right) \quad (4)$$

ここに、 M'_x : 鉱物の定量値(%), M_x : リートベルト解析で定量した値(%), R : リートベルト解析で定量した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の値(%), G : リートベルト解析で算出した非晶質量(%), A : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合率(%)

(5) C-S-H の定量方法

C-S-H 量は、リートベルト解析で得られたスラッジケーキの非晶質量から骨材量を式(5)により補正して算出した。スラッジケーキ中の骨材は、粒子寸法が微細かつ混入量が少ないため、XRD/リートベルト解析では全ての骨材鉱物を定量できないことが懸念された。そこで、スラッジケーキ中の不溶残分量を求め、そこからリートベルト解析で定量した骨材鉱物の含有量を差し引いて骨材鉱物のピークが確認できない骨材量を算出した。

不溶残分量は、(一社)セメント協会の配合推定方法⁶⁾を参考にして、0.5g の試料を精秤し、希塩酸(1+20)に溶解させ、不溶残渣を回収した。この残渣を 1000°C で強熱処理した後に秤量し、希塩酸処理前の質量に対する、強熱後の質量割合の百分率を不溶残分率 (insol.) とした。

$$C-S-H = G - (\text{insol.} - M_s) \quad (5)$$

ここに、C-S-H: スラッグなどのガラス質を含む C-S-H 量(%), insol.: 不溶残分率(%), M_s : リートベルト解析で算出した骨材鉱物の合計(%)

(6) CaCO_3 生成能力の試算

本研究に用いたスラッジケーキの CaCO_3 生成能力を検討するために式(6)および式(7)によりスラッジケーキが完全に炭酸化した場合の推定値を試算した。推定値の計算は、室内養生 5 日以降は、 C_3S および C_2S が水和反応しないこと、同材齢までは炭酸化していないと仮定した。また、 CaCO_3 生成量(CC_{cal})からスラッジケーキが炭酸化して固定化される CO_2 量を把握するために式(8)および式(9)により 1t あたりの CO_2 固定量を試算した。

$$CC_{CH} = \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{CON} \times \frac{\text{CaCO}_3}{\text{Ca}(\text{OH})_2} \quad (6)$$

$$CC_{C-S-H} = C-S-H \times \frac{3\text{CaCO}_3}{3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

$$\text{CO}_{2\text{Con}} = CC_{cal} \times \frac{\text{CO}_2}{\text{CaCO}_3} \quad (8)$$

$$\text{CO}_{2\text{Fix}} = 1000 \times \frac{\text{CO}_{2\text{Con}}}{100} \quad (9)$$

ここに、 CC_{CH} : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量から推定した CaCO_3 量(%), CC_{C-S-H} : C-S-H 量から推定した CaCO_3 量(%), $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Ca/Si 比を 1.4 とした分子量 342.20 g/mol, $\text{CO}_{2\text{Con}}$: CaCO_3 量から求めた CO_2 量(%), CC_{cal} : CaCO_3 生成量, $\text{CO}_{2\text{Fix}}$: CO_2 量から求めたスラッジケーキ 1t あたりの CO_2 固定量 kg/t

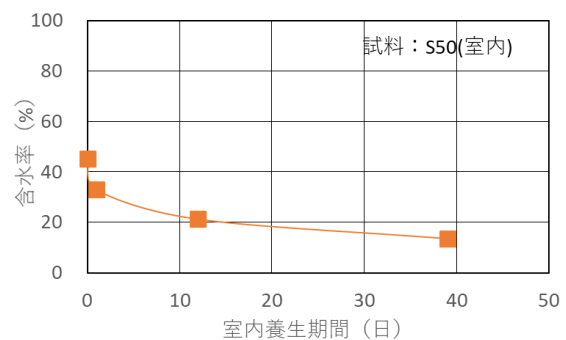


図-4 含水率と室内養生期間の関係

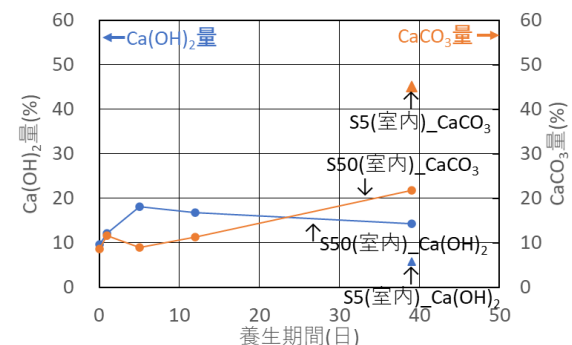


図-5 室内養生期間と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量及び CaCO_3 量の関係

3. スラッジケーキの各種物質の生成量

3.1 室内養生におけるスラッジケーキの含水率

図-4にS50(室内)の含水率と室内養生期間の関係を示す。養生開始時の含水率は、45.1%となった。室内養生5日では、32.8%となり、室内養生39日では、13.7%となった。このように室内養生を行うことで含水率が減少した。

3.2 室内養生におけるスラッジケーキの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量および CaCO_3 量

図-5にS50(室内)およびS5(室内)を対象とした、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量および CaCO_3 量と室内養生期間の関係を示す。S50(室内)の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、室内養生開始時には約10.0%であったが、養生開始直後から増加し、5日で約18.2%となった。その後、12日で約16.8%、39日で約14.3%と5日をピークに減少に転じた。

CaCO_3 量は、室内養生開始時で約8.6%であり、これはスラッジケーキ中に含まれる石灰岩砕石粉などの天然由来の CaCO_3 の値と考えられる。その後、養生1日時点で若干の増加が認められるものの、5日で約9.0%であり、養生開始時と同程度であることから5日までは炭酸化による顕著な CaCO_3 の生成は生じないと推察される。その後、12日で11.3%、39日で21.8%と5日以降は養生期間の進行に伴い CaCO_3 量が増加する傾向が認められた。5日以降に CaCO_3 が増加する傾向は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少に転じるタイミングと同じであり、5日以降から炭酸化が進み始めた可能性が示唆される。5日までは炭酸化が進行しない原因は明確ではないが、3.1に示すようにスラッジケーキは初期の含水率が高く、養生5日の時点でも20%以上の含水率を保持しており、ある程度スラッジケーキ内部の水分が消失されるまでは、スラッジケーキ中の水分が CO_2 の進入路を阻害した可能性が推察される。

スラッジケーキを5mm以下と小さくしたS5(室内)の室内養生39日の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量は、約5.7%となり、同材齢のS50(室内)よりも約2.5倍小さくなった。また、S5(室内)の養生39日の CaCO_3 量は、約45.0%と、S50(室内)よりも約2倍大きくなった。このことから、室内養生では、スラッジケーキを細かく粉砕することでスラッジケーキの炭酸化の効率が向上することが認められた。

3.3 室内養生におけるスラッジケーキの鉱物の定量

表-3にスラッジケーキのXRDで同定した鉱物およびリートベルト解析で求めた各種鉱物の定量値を示す。スラッジケーキのXRD結果より、エーライト(以下、 C_3S)やビーライト(以下、 C_2S)などのセメント鉱物やポルトランダイトなどのセメント水和物が同定された。

リートベルト解析結果から、室内養生前のスラッジケーキ中の C_3S および C_2S は、それぞれ約14.5%および約15.4%と同程度の含有量となった。セメント中の C_3S の割合から考えるとスラッジケーキ中の C_3S は少なく、製

造過程の水和反応で C_3S が消費されたと考えられる。

図-6にS50(室内)の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量とリートベルト解析から求めた C_3S および C_2S と室内養生期間の関係を示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が最大となった養生5日の C_3S 量は、約2.6%

表-3 鉱物同定と各種鉱物の定量値

試料分類 鉱物名	単位: mass%			
	養生0日	養生1日	養生5日	山砂
エーライト	14.5	9.3	2.6	-
ビーライト	15.4	12.8	10.5	-
アルミネート	0.9	0.8	0.4	-
フェライト	3.4	3.4	2.5	-
ポルトランダイト	10.7	10.8	14.0	-
カルサイト	9.5	11.5	8.2	-
クォーツ	1.3	1.2	1.3	43.7
エトリンガイト	8.3	8.5	5.2	-
モノサルフェート	0.0	0.0	6.2	-
マスコバイト	-	-	-	10.2
アルバイト	0.0	0.5	0.3	41.2
クリノクロア	-	-	-	1.7
非晶質など	31.7	37.8	45.4	3.2

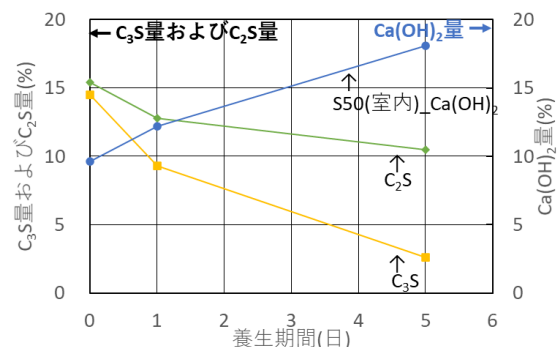


図-6 C_3S および C_2S と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の関係

表-4 C-S-Hの定量値

試料分類 各項目	養生0日	養生1日	養生5日
不溶残分率 (%)	5.56	5.13	4.87
C-S-H 量 (%)	27.4	34.4	42.1

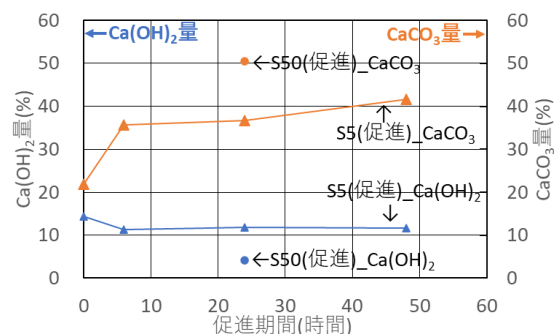


図-7 CO_2 促進期間と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量及び CaCO_3 量の関係

となり、養生 0 日と比べて 12%減少した。また、養生 5 日の C₂S 量は、約 10.5%となり養生 0 日と比べて 5%の減少となった。この結果からスラッジケーキ中の C₃S および C₂S の水和反応により Ca(OH)₂ が生成されていることが分かり、Ca(OH)₂ 量が最大となった室内養生 5 日では、C₃S がより多く反応していることが認められた。なお、同材齢における C₃S および C₂S はともに完全には消費されておらず、水分が存在すれば、これ以降もセメント水和物を生成すると考えられる。

3.4 スラッジケーキ中の C-S-H 量

表-4 にスラッジケーキ中の C-S-H 量を示す。C-S-H 量は、養生 0 日で約 27.4%、養生 5 日では約 42.1%となった。このことから、スラッジケーキは、養生 5 日の時点で 3.2 に示した Ca(OH)₂ 量 (約 18.2%) と C-S-H 量の合計値である 60.3%のセメント水和物が炭酸化により CO₂ を固定化できると考えられる。

3.5 CO₂ 促進環境におけるスラッジケーキの CaCO₃ 生成量

図-7 に TG-DTA で測定した S50(促進)および S5(促進)の Ca(OH)₂ 量および CaCO₃ 量と CO₂ 促進期間の関係を示す。また、同図に、養生 39 日の S50(室内)の結果を促進 0 時間として示す。S5(促進)の Ca(OH)₂ 量は、促進 0 時間で約 14.3%となり、促進 6 時間で約 11.3%に減少した。一方で、促進 48 時間の Ca(OH)₂ 量は約 11.7%となり、促進 6 時間以降の Ca(OH)₂ 量の減少は認められなかった。

S5(促進)の CaCO₃ 量は、促進 0 時間で約 21.8%となり、促進 48 時間で約 41.7%と増加した。CaCO₃ の増加量は、促進 0 時間から促進 6 時間で約 13.9%となった。また、促進 6 時間から促進 48 時間では約 5.9%と生成量は小さくなったが CaCO₃ が増加していることを確認した。

以上のことから、促進 6 時間以降の Ca(OH)₂ の減少が認められない一方で、CaCO₃ の生成量は促進期間の進行とともに増加しており、促進 6 時間以降は促進期間中に生成された Ca(OH)₂、C-S-H などのセメント水和物から CaCO₃ が生成されると推測される。伊代田らの研究⁷⁾によると、環境条件が一定の場合に CO₂ の供給速度が十分に大きい場合には C-S-H は瞬時に反応するが、Ca(OH)₂ は CO₂ 供給速度が十分であっても、反応に長い時間を要するとされている。したがって、本試験のように温度や湿度が一定の環境において高濃度の CO₂ を供給した場合に、C-S-H の炭酸化が優位になると推測される。この現象について、炭酸化中の C-S-H 量を把握し、CO₂ 供給速度の影響について検証することを今後の課題としたい。

スラッジケーキの寸法を 50mm 程度とした S50(促進)の促進 24 時間の Ca(OH)₂ 量は、約 4.2%と、寸法を 5mm 程度とした S5(促進)の促進 48 時間と比べて Ca(OH)₂ 量が約 2.8 倍小さくなった。S50(促進)の促進 24 時間における CaCO₃ 量は、約 50.4%と、S5(促進)の促進 48 時間よ

りも約 1.2 倍大きくなった。

促進養生は、室温 20℃、相対湿度 60%を維持するために常に槽内の空気が循環している。このような条件では、スラッジケーキの寸法が小さいほど乾燥が促進されることが考えられ、試料の水分不足により炭酸化が停滞したことが推測される。

図-8 に CO₂ 累積値と CaCO₃ の生成量を示す。同図では、S50(室内)の室内養生 5 日を起点として、S50(室内)、S50(促進)および S5(促進)の CO₂ 累積値および CaCO₃ 生成量を整理した。すなわち、式(10)により起点材齢からの脱 CO₂ 量(M_{CCAM})を求め、式(2)の M_{CC} に代入することで室内養生 5 日からの CaCO₃ 生成量を算出した。また、CO₂ 累積値は、日本建築学会発行の鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計施工指針・同解説⁸⁾を参考に式(11)および式(12)から算出した。S50(室内)の CaCO₃ 生成量の実験値を式(13)により線形近似した値(CC_{ap})は、S5(促進)の促進養生 24 時間および 48 時間の実験値と大きく乖離した。

$$M_{CCAM} = \left(CO_{2me} \times \left(\frac{(1-CO_{2bl})}{(1-CO_{2me})} - CO_{2bl} \right) \right) \times 100 \quad (10)$$

$$A = \sqrt{CO_{2c}/0.05} \quad (11)$$

$$CO_{2Ac} = A \times \sqrt{t} \quad (12)$$

$$CC_{ap} = B \times CO_{2Ac} \quad (13)$$

ここに、M_{CCAM}: 室内養生 5 日を起点とした CO₂ 固定量、CO_{2bl}: 室内養生 5 日の CO₂ 固定量、CO_{2me}: 所定の養生時の CO₂ 固定量、A: CO₂ 濃度に関する係数、CO_{2c}: 養生環境の CO₂ 濃度(%), CO_{2Ac}: 養生環境中の CO₂ 累積

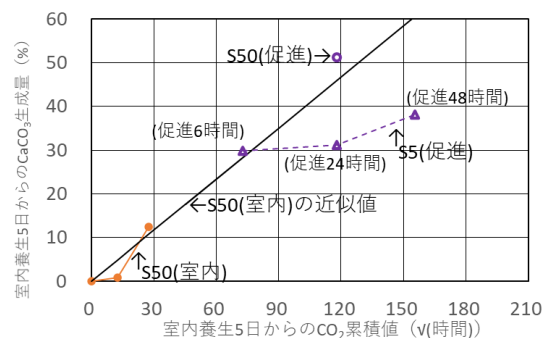


図-8 室内養生 5 日からの CO₂ 累積値と CaCO₃ 生成量

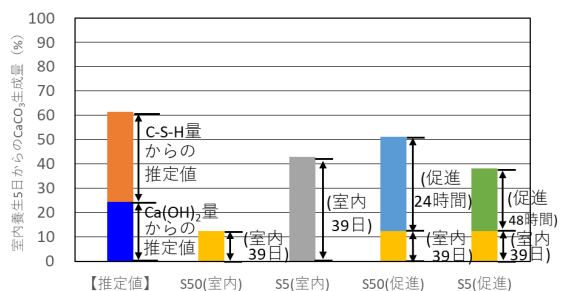


図-9 室内養生 5 日からのスラッジケーキの CaCO₃ 生成量

値($\sqrt{\text{時間}}$), t : 養生材齢(時間), CC_{ap} : 室内養生 5 日からの CaCO_3 生成量(%), B : 炭酸化速度に関する係数(0.39)

4. スラッジケーキの CO_2 固定化能力

4.1 スラッジケーキの炭酸化による CaCO_3 生成能力

スラッジケーキは、その原料で組成が異なる。そのため、今回採取したスラッジケーキを対象とした CaCO_3 生成能力の一例を図-9 に示す。 CaCO_3 生成能力の推定値は、室内養生 5 日の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量 (約 18.2%) および C-S-H 量 (約 42.1%) が完全に炭酸化した場合を想定して算出した。また、本試験で行った養生条件との比較を行うために室内養生 5 日からの CaCO_3 生成量の測定値を同図に示す。推定値から、スラッジケーキが完全に炭酸化した場合の CaCO_3 生成量は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 由来が約 24.4% で、C-S-H 由来が約 36.9% の合計で約 61.3% となった。測定値の CaCO_3 生成量は、S50(室内)で約 12.5% となり、S50 (室内) で約 43.0% となった。低濃度 CO_2 環境では、スラッジケーキを細かくすることで推定値の約 70% まで CaCO_3 を生成した。しかし、養生期間が 39 日となり、 CaCO_3 の生成効率を考えると期間短縮が課題である。次に S50(促進)の CaCO_3 生成量は約 51.3% となり、その内訳は約 38.8% が促進期間で生成された。このように促進養生を行うことで炭酸化が促進され、短期間で推定値の約 84% の CaCO_3 を生成した。一方で、S5 (促進) は、同じ高濃度 CO_2 環境下であっても CaCO_3 生成量は小さくなった。

4.2 スラッジケーキの CO_2 固定量

図-10 に絶乾状態のスラッジケーキ 1t あたりの CO_2 固定量を示す。同図は、図-9 の結果から CO_2 固定量を試算した。スラッジケーキの CO_2 固定量は、推定値で約 270kg/t となり、室内養生後に促進養生を行った S50(促進)で約 224kg/t となった。今後は、炭酸化スラッジケーキの活用方法を模索するために混和材や細骨材などにした場合のコンクリート特性を把握し、 CO_2 収支とコンクリート性能のバランスを考慮した適用方法を検討したい。

5. まとめ

本研究は、スラッジケーキの炭酸化過程における組成変化を分析し、炭酸化に寄与するセメント水和物を求め、スラッジケーキの CO_2 固定量を定量的に把握した。本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) スラッジケーキは、製造後から主に C_3S を消費して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成し、養生 5 日で生成量が最大となった。
- (2) 室内養生 (CO_2 濃度: 0.05%) では、スラッジケーキの寸法を小さく (5mm 以下) することで CaCO_3 生成量が大きくなった。
- (3) 空気循環を行うことで、一定の温度および湿度に保たれた促進養生 (CO_2 濃度: 17%) では、スラッジケ

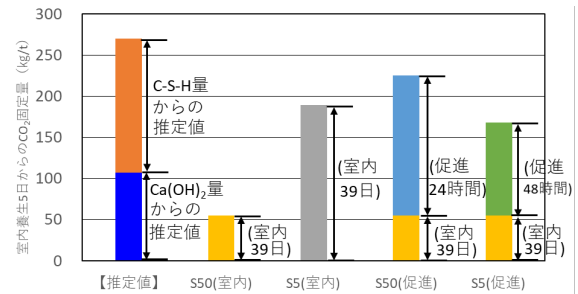


図-10 室内養生 5 日からのスラッジケーキの CO_2 固定量

ケーキの寸法を 50mm 程度とした場合に CaCO_3 生成量が大きくなった。

- (4) 製造後 5 日をスラッジケーキの水和生成物の最大生成量と仮定し、このスラッジケーキが完全炭酸化した場合の CO_2 固定量は、270kg/t 程度となった。

謝辞

本研究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) の業務委託 (JPNP21023) の一環として行ったものです。東京大学の野口貴文教授、東京都立大学の上野敦准教授および鎌田知久助教には、考察に関するご助言を頂きました。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 国土交通省: 令和 3 年 12 月 国土交通省 環境行動計画, 国土交通省, 2021.12
- 2) 佐々木猛, 八木利之: エコタンカル® (軽質炭酸カルシウム) とその可能性, セメント・コンクリート, No.900, pp.58-63, 2022.2
- 3) 畑中重光, 谷川恭雄: 生コンスラッジに関する研究の現状, コンクリート工学, Vol.33, No.6, pp.14-24, 1995.6
- 4) 高橋晴香, 澤田佳奈, 根岸久美: 粉末 X 線回折/リートベルト解析によるコンクリート相組成の適用検討, 第 76 回セメント技術大会講演要旨 pp.4-5, 2022.5
- 5) 星野精一, 平尾宙, 山田一夫: 非品質混和材を含むセメントの鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.14-21, 2005
- 6) (一社) セメント協会: コンクリート専門委員会報告 F18 硬化コンクリートの配合推定に関する共同試験報告, 1967
- 7) 伊代田岳史, 後藤誠史, 中村絢也: セメント硬化体の炭酸化機構の解明-自然環境と促進環境の違い-, セメント・コンクリート, No.887, pp.39-43, 2021.1
- 8) (一社) 日本建築学会: 鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計施工指針・同解説, 2016.7