

# 論文 乾燥スラッジ微粉末の炭酸化が鉱物組成に及ぼす影響

杉本 裕紀\*1・大川 憲\*2・巴 史郎\*3・閑田 徹志\*4

**要旨：**乾燥スラッジ微粉末は戻りコンクリートを原料とする混和材であり、低炭素、サーキュラーエコノミーの観点から優れたセメント代替材である。現在、乾燥スラッジ微粉末を炭酸化させることで、さらに環境性能を向上させる検討を行っており、本研究では乾燥スラッジ微粉末の炭酸化が鉱物組成に与える影響を検討した。その結果、温度 50°C、湿度 50%RH、CO<sub>2</sub>濃度 80%環境下での炭酸化では乾燥スラッジ微粉末の水和は進まないことが確認された。また炭酸化時間 3 時間を境に炭酸化による物性値の変化、生成する炭酸カルシウムの形が異なり、異なる反応をしている可能性があることを示した。

**キーワード：**乾燥スラッジ微粉末, 炭酸化, 炭酸カルシウム, XRD, TG-DTA, TOC

## 1. はじめに

### 1.1 背景

現在、地球温暖化による気候変動の影響が問題視されている。その対策として CO<sub>2</sub> 排出量の削減および脱炭素社会の実現は世界共通の課題と言える。日本では 2020 年 10 月に、2050 年までに温室効果ガスの排出量を実質ゼロにするカーボンニュートラルを目指すことを宣言している。さらに 2021 年 4 月時点で 125 개국・1 地域においても「2050 年カーボンニュートラル」を宣言しており、国際的にその動きが加速している。その中でセメント・コンクリート分野では CO<sub>2</sub> と反応し硬化するダイカルシウムシリケート  $\gamma$  相を用いたコンクリートにより、CO<sub>2</sub> を固定化させる環境配慮コンクリートなどが開発されている。これまで筆者らは戻りコン起源の乾燥スラッジ微粉末（以下 DSP と称す）について研究開発を行ってきた。DSP は廃棄されるはずのコンクリート（以下、戻りコンと称す）を使用して製造されることから、普通ポルトランドセメントと比較して CO<sub>2</sub> 排出量は 1/8 程度に抑えることができる。現在筆者らは、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) に創設された「グリーンイノベーション (GI) 基金」の元結成されたコンソーシアム「CUCO (Carbon Utilized COcrete)」の一員として、DSP の環境性能をさらに向上させることを目標に研究開発を行っている。

### 1.2 DSP について

DSP はレディーミクストコンクリート（以下生コンと称す）の製造・出荷に関わる戻りコンを原料としている。そのため DSP を使用した硬化体は未水合セメント成分を多く含み、水硬性を持ち、セメントと置換して用いることでコンクリート製造時の CO<sub>2</sub> 排出量を大幅に削減できる再生結合材としての役割を期待できる。さらに

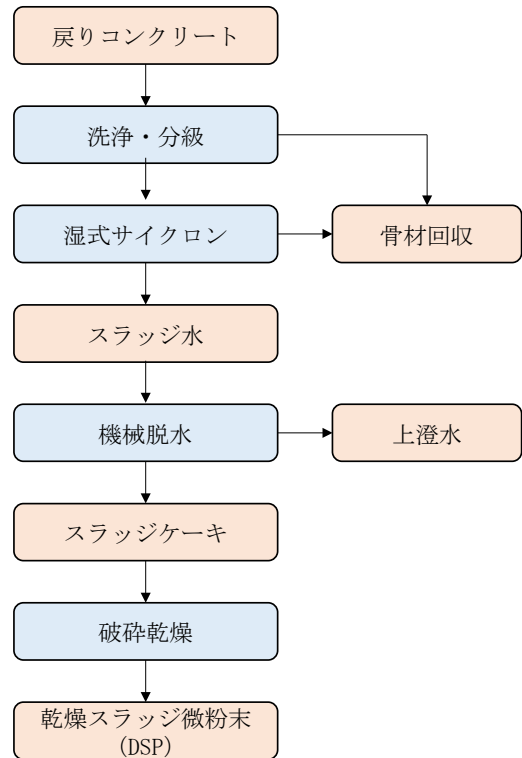


図-1 DSP の製造工程

DSP は CO<sub>2</sub> 排出量を低減させるだけでなく、廃棄物となるはずだったスラッジケーキを再生することから廃棄物削減も同時に達成できる。そのためサーキュラーエコノミーの観点からも優れた混和材料と言える。また、DSP は未水合セメント成分を多く含むことから、コンクリートに混和材として高炉スラグ等を使用した場合に低下する中性化抵抗性を高く維持でき、幅広い範囲に適用できる。加えて結合材のほとんどを DSP に置換することも可能であり、プレキャストコンクリートおよび生コンの混

\*1 鹿島建設 (株) 技術研究所 (正会員)

\*2 三和石産 (株) テスティング事業部長 工博 (正会員)

\*3 鹿島建設 (株) 技術研究所 上席研究員 (正会員)

\*4 鹿島建設 (株) 技術研究所 副所長 Ph.D (正会員)

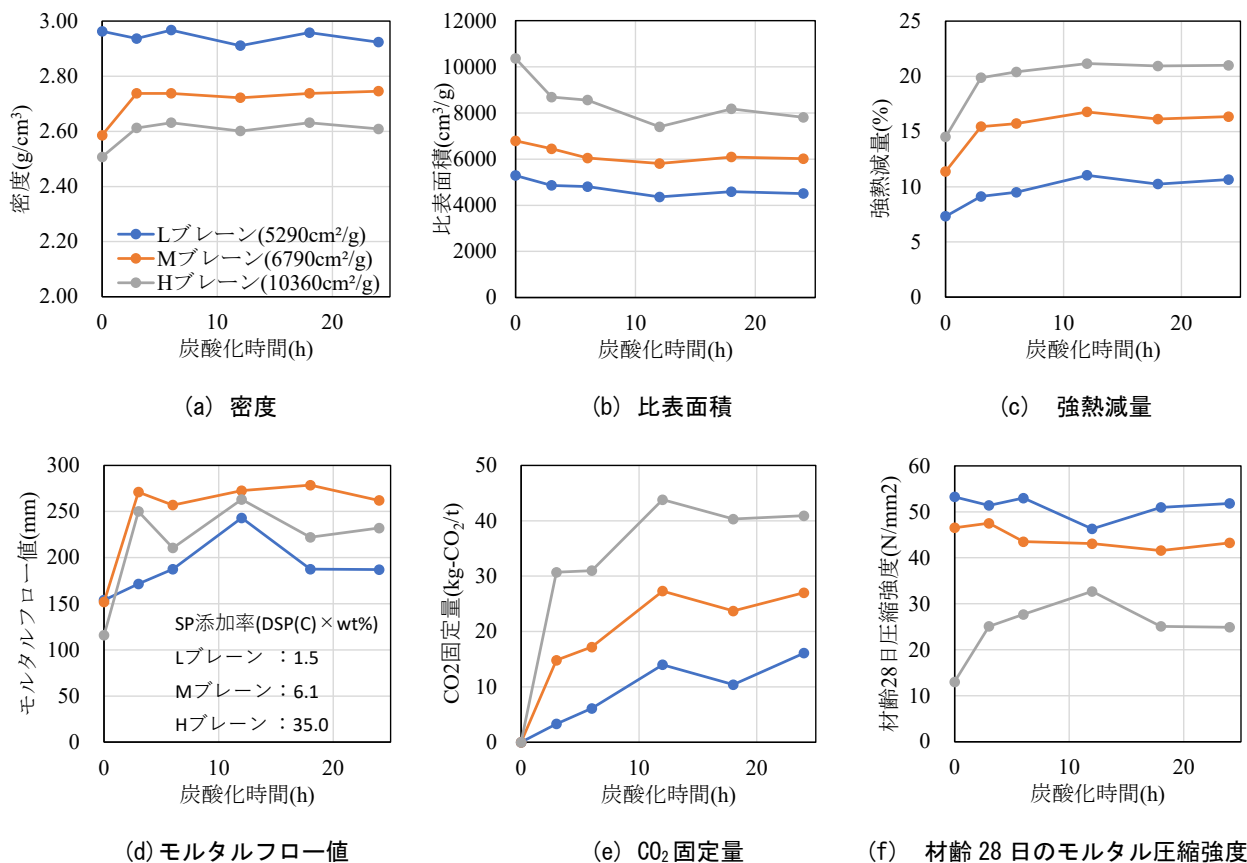


図-2 DSPの炭酸化による物性の変化

和材料として現在も用いられている<sup>2),3)</sup>。

一方で改善点は多くあり、生コンの練混ぜから戻りコンとして工場に戻った後、図-1に示すDSPの再生処理が完了するまで最低でも1.5時間程度を必要とする。この再生処理完了までの時間がDSPの品質に大きく影響し<sup>4)</sup>、フレッシュ性状の悪化、強度発現性の低下を及ぼす<sup>5)</sup>。

そのため戻りコンの全量をDSPとして活用できず、現状活用できているコンクリート分野で用いるDSPは、外気温等により変化するが、DSPの元となるコンクリートが練り混ぜられた当日中に乾燥・破砕処理を行い、品質基準を満足することのできた一部のDSPに限られている。

### 1.3 DSPの炭酸化について

DSPには微量の水和物が析出しているが、強度発現性は未水とセメント量に依存すると考えられる<sup>4)</sup>。そのため析出した水和水物を炭酸化させ、CO<sub>2</sub>を固定することで混和材としての性能を保持しつつ、更なる環境負荷の低減が可能となる。既報<sup>5),6)</sup>の温度50℃、湿度50%RH、CO<sub>2</sub>濃度80%で炭酸化を行ったDSPに関する密度、比表面積、強熱減量、モルタルフロー値、CO<sub>2</sub>固定量、材齢28日のモルタル圧縮強度の実験結果をそれぞれ図-2(a)-(f)に掲載する。図-2(a), (b), (d)よりDSPを炭

酸化させた炭酸化乾燥スラッジ微粉末(以下DSP(C))は、炭酸化前と比較し比表面積の低下、密度の増加が確認され、モルタルフロー値の大幅な改善も確認されている。また図-2(e)より、DSP(C)の元となるDSPの見掛けの比表面積が大きいほどCO<sub>2</sub>固定量が増加することが確認されている。ここで、DSPは練混ぜから再生処理が完了するまでの時間が長くなるほど、すなわち水和水が進むほど見掛けの比表面積が増加する傾向にある<sup>7)</sup>。そのため水和水が進んだDSPほどCO<sub>2</sub>固定量が増加する。さらに、図-2(f)より比表面積の大きいDSP(Hグレード、比表面積:10,360cm<sup>2</sup>/g)に関して、炭酸化させることで圧縮強度の増加も確認された。そのため、今まで活用されていなかった生コン工場に戻るまで時間がかかってしまった戻りコン、すなわち水和水が進み、比表面積が大きくなってしまったDSPに関しても活用が期待されている。

温度、湿度等の炭酸化条件などを変化させることで各種性能は変化することが確認されており<sup>8)</sup>、更なる性能向上の可能性はあるが、炭酸化により各種物性が改善するメカニズムは明らかになっていない。また炭酸化を行うことから、未水とセメント成分の反応が進んでいる可能性もあり、さらなる検討が必要である。

本研究では温度50℃、湿度50%RH、CO<sub>2</sub>濃度80%で

表-1 使用材料における基礎物性およびモルタルの流動性、材齢 28 日の圧縮試験結果

記号	炭酸化時間 (h)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	強熱減量 (%)	SP 添加率 (%)	モルタルフロー (mm)	材齢 28 日モルタル 圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )
M0	0	2.50	8,370	15.69	14.0	172	30.2
M3	3	2.60	8,120	19.66	5.5	133	35.0
M24	24	2.60	7,240	21.55	2.5	165	24.0

炭酸化させた DSP (C) を用いて粉末 X 線回折、熱重量分析および炭素量分析を行うことで鉱物組成の変化を確認し、炭酸化による DSP の物性改善のメカニズムに関する基礎的検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

使用した材料の基礎物性およびモルタルの流動性、材齢 28 日の圧縮試験結果を表-1 に示す。DSP における品質管理は見掛けの比表面積で管理されており、本研究の範囲では化学組成および鉱物組成の確認は行っていない。また表-1 に示される比表面積は通常ポルトランドセメント等の比表面積測定に用いられる JIS R 5201 のプレーン透過装置による比表面積測定の結果である。

DSP (C) の炭酸化は高濃度炭酸化槽を用い、M0 の試料を温度 50℃、湿度 50%RH、CO<sub>2</sub> 濃度 80%の条件下で、炭酸化前の DSP をバット (幅 376mm×奥行 276mm) に厚さ 4mm 程度となるように敷均し所定の時間、静置した状態で炭酸化させた。

### 2.2 試験方法

#### (1) 粉末 X 線回折 (XRD)

DSP (C) に含まれる鉱物の同定および炭酸化による変

化の傾向を確認するために、XRD により定性分析を行った。測定は X 線回折装置 (リガク社製, Miniflex) を用いて X 線源: Cu-K $\alpha$ , 管電圧: 40kV, 管電流: 15mA, 走査範囲: 2 $\theta$ =5~70°, ステップ幅: 0.01°, スキャンスピード: 1.5°/min の条件で行った。

#### (2) 熱重量分析 (TG-DTA)

DSP (C) に含まれる CaCO<sub>3</sub> による CO<sub>2</sub> 固定量の確認および炭酸化による水和生成物への影響を確認するために熱重量分析 (TG) を行った。測定には示差熱-熱重量同時測定装置 (リガク社製, Thermo plus EVO2 TG-DTA8122) を使用した。試料重量 20±1.0mg を窒素雰囲気下 (100ml/min) において昇温速度 20℃/min で室温から 1,000℃まで昇温した。また、TG により得られた質量変化を時間微分することで微分熱重量曲線 (DTG) を得た。

#### (3) 全炭素・無機炭素分析 (TC, IC)

CO<sub>2</sub> 固定量について、安田ら<sup>9)</sup>は TG-DTA 法では正しく評価されない CO<sub>2</sub> が存在するとしている。そのため TOC 計 (島津製作所, SSM-5000A) にて全炭素分析 (TC), 無機炭素分析 (IC) を行い、TG-DTA 法と同時に CO<sub>2</sub> 固定量を確認した。IC は固体試料燃焼装置を備えた TOC 計を使用し、試料にリン酸を加えて酸性 (pH3 以下) とし

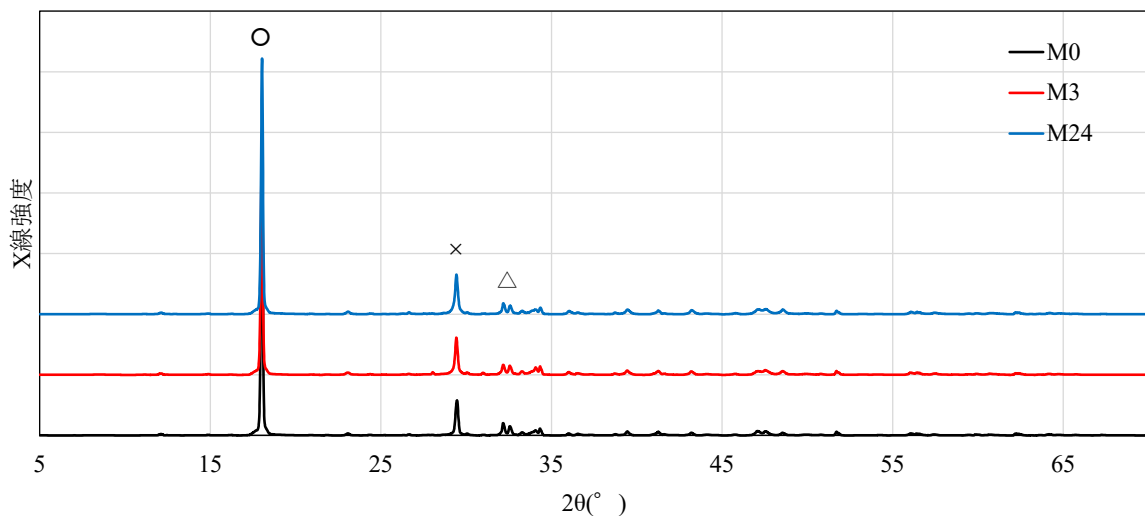


図-3 DSP (C) の XRD 試験結果

(○ : Ca(OH)<sub>2</sub>, × : CaCO<sub>3</sub>, △ : 未水和セメント)

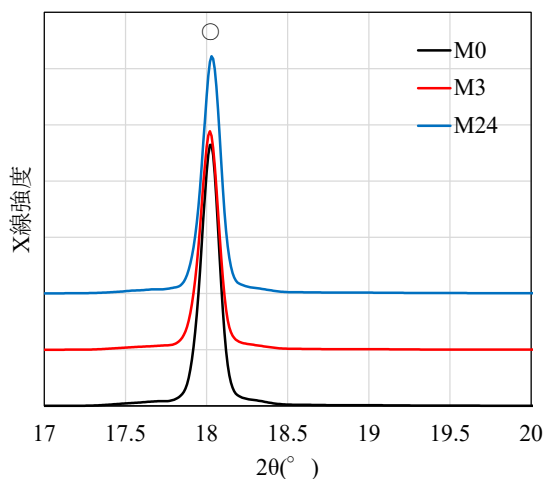


図-4 17-20° の XRD 試験結果  
(○ : Ca(OH)<sub>2</sub>)

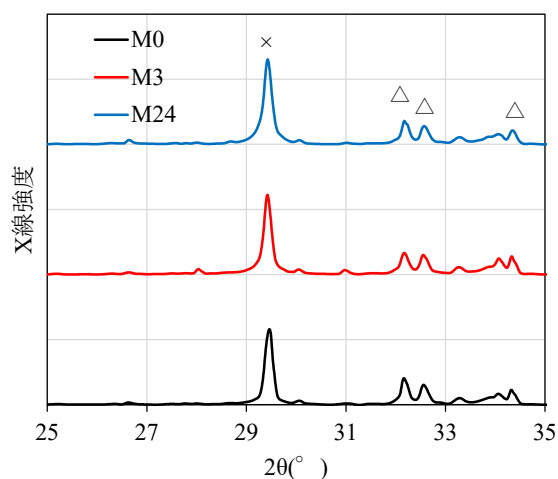


図-5 25-35° の XRD 試験結果  
(× : CaCO<sub>3</sub>, △ : 未水和セメント)

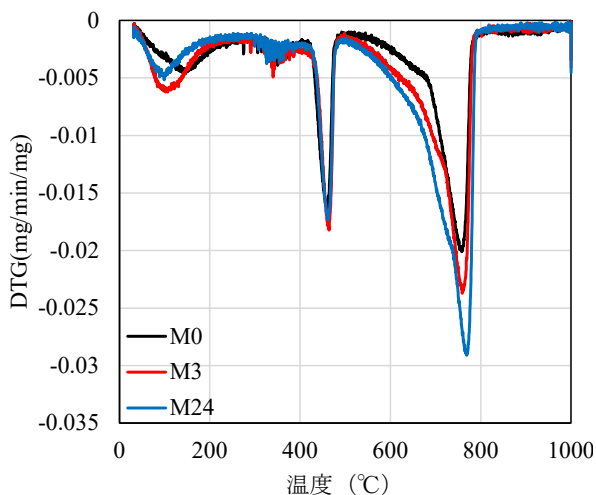


図-6 DSP (C) の DTG

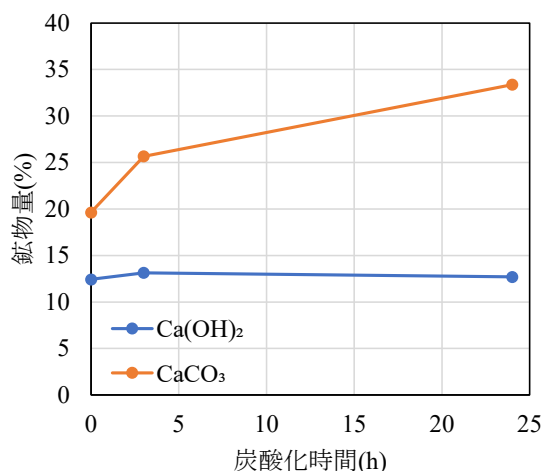


図-7 TG の減量率から算出した DSP (C) の水合物量

試料にリン酸を加えて酸性(pH3 以下)とし 200°Cまで加熱を行うことで遊離した CO<sub>2</sub>を非分散型赤外線吸収式検出器 (ND-IR) で測定した。また、TC は TOC 計にて 900°Cまで加熱した際に発生した CO<sub>2</sub>を ND-IR にて測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 粉末 X 線回折

図-3 に XRD の測定結果を示す。図-3 より、各試料に主に含まれる水合物は Portlandite, Calcite, 未水和セメント成分であり、50°C-50%RH-CO<sub>2</sub>80%の環境下における 24 時間までの炭酸化では新たな水和物、炭酸化合物の生成などの水合物成分の変化は確認されなかった。また図-4 に 2θ=17-20°, 図-5 に 2θ=25-35° を拡大した図を示し、それぞれ Portlandite, Calcite および未水和セメント成分のピークを確認する。図-4, 5 より、Portlandite, Calcite, 未水和セメントのピークは炭酸化前後で大きな変化はな

いことが確認された。すなわち 50°C-50%RH-CO<sub>2</sub>80%環境下で 24 時間までの炭酸化では、DSP は未水和セメントの水和および炭酸化は進行していないと考えられる。

#### 3.2 TG-DTA

図-6 に熱重量分析より求めた DTG を示す。XRD により得られた結果から、水合物成分は Portlandite, Calcite および未水和セメントが主に含まれると考えられる。また XRD では非晶質相の確認はできなかったが、未水和セメントと比較し水和が進んでいることから C-S-H が微量析出していると考えられる。そのため図-6 の 100-150°C間のピークは C-S-H の脱水に由来する減量、460°C近傍のピークは Portlandite の脱水に由来する減量、760-780°C間のピークは Calcite の脱炭に由来する減量<sup>10)</sup>と推定される。

100-150°C間の C-S-H の脱水に由来する減量に着目すると、炭酸化を行っていない M0 のピークは 150°C近傍

にあるのに対し、炭酸化工程を行った M3, M24 は 100°C 付近にピークがある。これは、DSP は製造時に 120~130°C で乾燥を行うため、C-S-H 中に含まれる水分がその乾燥工程中に脱水し、ピークが 150°C 近傍へ移動したと推測される。一方、M3, M24 に関しては、温度 50°C、湿度 50%RH にて炭酸化を行うため C-S-H の一部に水分が再供給され、ピークが再度 100°C に移動したと推測される。また、M3 と比較し M24 は 100°C のピークが小さくなっている。これは炭酸化により C-S-H と CO<sub>2</sub> が反応し、結合水および空隙中の水分が減少していると推測される。

図-7 に TG の減量から算出した Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> の鉱物量の変化を示す。各鉱物の減量は DTG からピークの始端から終端まで含まれる温度間から算出し、Ca(OH)<sub>2</sub> は 400-500°C の脱水量、CaCO<sub>3</sub> は 500-800°C の脱炭量から求めた。Ca(OH)<sub>2</sub> は炭酸化によって概ね変化はなく、XRD と同様の傾向であることが確認された。一方で、CaCO<sub>3</sub> は炭酸化によって明確に増加しており、XRD で示された Calcite の傾向とは異なる。また、図-6 の DTG における CaCO<sub>3</sub> に由来する 760-780°C のピークは、M0 では 680°C 付近から著しく増加することに対し、M3, M24 では 500°C 近傍から減量が開始していることが確認できる。CaCO<sub>3</sub> は Calcite やその他の形で TG における脱炭温度が異なり、不安定な相は比較的低温で反応する<sup>11)</sup>。これらのことから、DSP を炭酸化することで生成される CaCO<sub>3</sub> は Calcite 以外の形で生成されていると考えられる。XRD では Aragonite, Vaterite のピークは確認できず、また DTG から Ca(OH)<sub>2</sub> の減量は確認できなかったため、C-S-H の炭酸化により非晶質炭酸カルシウムが生成されていると推察される。

### 3. 3 TOC 分析

図-8 に TG の 500°C-800°C の減量分から求めた CO<sub>2</sub> 固定量と TOC 試験の全炭素量(TC)および無機炭素量(IC)から求めた CO<sub>2</sub> 固定量の相関関係を示す。TG の減量から求めた CO<sub>2</sub> 固定量と比較すると、TC, IC から求めた M3 の CO<sub>2</sub> 固定量は大きい値を示した。一方で、M24 の結果では TC から求めた CO<sub>2</sub> 固定量は TG から求めた CO<sub>2</sub> 固定量よりも大きく、IC から求めた CO<sub>2</sub> 固定量は TG から求めた CO<sub>2</sub> 固定量よりも小さい値を示した。

TG の結果より、DSP(C)には Calcite のほか、非晶質炭酸カルシウムが存在すると推察された。非晶質炭酸カルシウムは 450°C 以上の脱炭のほか、200°C 付近でも一部 CO<sub>2</sub> を放出することが報告されている<sup>12)</sup>。そのため、DSP においても TG から算出される CO<sub>2</sub> 固定量は正確ではない可能性があるため、TOC 測定より求めるべきであると考えられる。一方で M24 の試料では IC から算出された CO<sub>2</sub> 固定量が TG の 500-800°C の減量から算出した CO<sub>2</sub> 固定量を下回っている。このことから長時間の炭酸

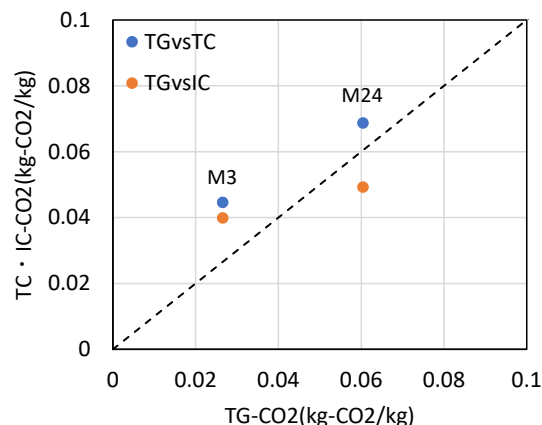


図-8 TG と TC, IC から求めた DSP (C) の CO<sub>2</sub> 固定量の相関関係

化を行った DSP において、IC の測定では検出できない固定された CO<sub>2</sub> が存在していると推察される。そのため DSP (C) における CO<sub>2</sub> 固定量の評価は TC により求める方法がより適切であると考えられる。

### 3. 4 DSP の炭酸化による各種物性の変化

表-1 に示した DSP を炭酸化させた際の各種物性のうち、密度について、炭酸化開始から 3 時間まで変化し、その後 24 時間まで変化はない。一方で比表面積は炭酸化 3 時間以降も減少する。また CO<sub>2</sub> 固定量は炭酸化 24 時間まで増加し、モルタルの圧縮強度は炭酸化 3 時間以降減少する。この傾向は図-2 に示した既報<sup>5),6)</sup>の実験結果と同様の傾向である。一方で、モルタルフローの値については本研究において混和剤の添加量を一定としなかったため正確な比較はできないが、DSP の炭酸化による流動性の改善は確認された。

ここで、図-8 から、炭酸化時間 3 時間から 24 時間の間に、IC では検出されない CO<sub>2</sub> 固定量が増加しており、炭酸化 3 時間までに生成される CaCO<sub>3</sub> と異なる化学反応が起きていると推察される。このことから 3 時間までの炭酸化による化学反応は密度の変化に関係し、3 時間以降の炭酸化による化学反応は比表面積、CO<sub>2</sub> 固定量および圧縮強度の低下に関係すると考えられる。

炭酸化を行う時間を長くするほど、CO<sub>2</sub> 固定量は増加し、環境性能は向上していくが、一方で圧縮強度は減少していく。今後は DSP のポテンシャルを最大限発揮できる温度・湿度・時間などの炭酸化の条件を検討していく必要がある。

## 4. 結論

比表面積 8,370cm<sup>2</sup>/g の乾燥スラッジ微粉末を、50°C-50%RH-CO<sub>2</sub>80%の環境下で炭酸化を行うことによる鉱物組成の変化について検討した。本研究において、粉末 X 線回折、熱重量分析、全炭素・無機炭素分析を行い得

られた知見を下記に示す。

(1) 50°C-50%RH-CO<sub>2</sub>80%の環境下において、24時間までの炭酸化では乾燥スラッジ微粉末に含まれる未水和セメントおよび水酸化カルシウムは炭酸化されずに残存すると考えられる。

(2) 乾燥スラッジ微粉末の炭酸化において、乾燥スラッジ微粉末の製造時に微量析出したC-S-Hが炭酸化されることにより、非晶質炭酸カルシウムが生成されると推察される。

(3) C-S-Hの炭酸化により生成された非晶質炭酸カルシウムは無機炭素分析では炭素量を正しく検出できない可能性があるため、炭酸化乾燥スラッジ微粉末のCO<sub>2</sub>固定量の評価は全炭素分析を用いて測定することが適切であると考えられる。また、DTGグラフよりCO<sub>2</sub>固定量を算出する場合において、炭酸カルシウムの脱炭に由来する減量は500°C付近から開始しており、500°Cから800°Cの減量を評価することが適切であると考えられる。

(4) 炭酸化により生成される炭酸カルシウムの性質の違いから、50°C-50%RH-CO<sub>2</sub>80%の条件におけるDSPの炭酸化では、3時間までと3-24時間までの炭酸化では異なる反応をしていることが示唆された。

#### 謝辞

本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術開発機構(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・施工及び評価技術の開発で得られた成果である。

#### 参考文献

- 1) 大川 憲, 青木 真一, 閑田 徹志, 笠井 哲郎: レディーミクストコンクリート工場の戻りコンクリートから製造した乾燥スラッジ微粉末の諸特性とCO<sub>2</sub>排出原単位, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, pp.1372-1377, 2020
- 2) 百瀬 晴基, 大川 憲, 津嶋 武志, 城戸 隆宏: 乾燥スラッジ微粉末を混和材として用いたレディーミクストコンクリートの適用事例, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.1467-1472, 2018
- 3) 巴 史郎, 閑田 徹志, 百瀬 晴基, 石関 浩輔: 乾燥スラッジ微粉末を混和材として使用したプレキャストコンクリート部材の開発, 鹿島技術研究年報, 第69号, pp.112-119, 2021
- 4) 閑田 徹志ほか: 戻りコンクリート起源の乾燥スラッジ再生混和材の品質管理指標の提案およびその物理的背景, 日本建築学会技術報告集, 第27巻, 第65号, pp.1-6, 2021
- 5) 竹澤 一輝ほか: 炭酸化した乾燥スラッジ微粉末におけるCO<sub>2</sub>固定量の評価方法に関する基礎研究, 日本建築学会大会, pp.1381-1382, 2023
- 6) 宮田 夏侑ほか: 炭酸化した乾燥スラッジ微粉末を用いたモルタルに関する基礎研究, 日本建築学会大会, pp.1383-1384, 2023
- 7) 大川 憲, 百瀬 晴基, 閑田 徹志, 笠井 哲郎: 戻りコンクリートから製造した乾燥スラッジ微粉末の品質向上に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.1443-1448, 2018
- 8) 大川 憲ほか: 炭酸化時の養生条件が乾燥スラッジ微粉末の基礎物性に及ぼす影響, 日本建築学会大会, pp.1385-1386, 2023
- 9) 安田 僚介ほか: 炭酸化を受けたセメント系材料中のCO<sub>2</sub>含有率評価に向けた分析方法の検討, Cement Science and Concrete Technology, Vol.75, pp.442-447, 2022
- 10) K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach: A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, Taylor & Francis group, 2016
- 11) W. Ashraf, J. Olek: Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 23, pp.61-74, 2018
- 12) 安江 任ほか: 非晶質炭酸カルシウムの合成と性質, 日本化学会誌, (7) pp.1107-1113, 1984