

論文 CO₂固定再生微粉の処理条件が材料特性およびモルタルの性質に及ぼす影響

外野 圭太*1・奈良 知幸*2・川尻 聡*3・門田 浩史*4

要旨：本研究では、再生微粉を湿式処理で炭酸化した際に、処理条件のひとつであるスラリー濃度が CO₂固定量、真密度などの材料の特性と、モルタル練り込み時の性質に与える影響を検討した。その結果、炭酸化した再生微粉は未処理の再生微粉と比較して、CO₂固定量、真密度、7日圧縮強度が向上し、粒径 3~20 μm の頻度が増加したが、スラリー濃度による差は確認されなかった。28日圧縮強度については、炭酸化した再生微粉と未処理の再生微粉の差は確認されなかった。一方で反応寄与率 (CO₂固定量/CO₂供給量) はスラリー濃度をある一定値まで高めた場合は向上したが、一定以上では低下した。

キーワード：再生微粉, CO₂固定, 炭酸化, 湿式, スラリー濃度, 圧縮強さ

1. はじめに

近年、解体コンクリート塊の再資源化率は90%を上回り、ほとんどが再生利用されているが、用途の大部分はダウンサイクルである路盤材としての利用である。資源循環型社会を構築するためには、天然資源投入量を削減可能なコンクリート用再生骨材の普及が急務である。セメント硬化体が多く付着した再生骨材は品質が低いいため、摩砕処理等によりセメント硬化体を分離した高品質な骨材を製造する必要があるが、再生骨材製造時に副産物として発生する再生微粉の活用が課題となっている。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などのカルシウム源が含まれており、炭酸化処理後にコンクリート材料として用いることで、コンクリートのライフサイクル CO₂排出量削減につなげるべく検討が進められている²⁾³⁾⁴⁾。以後、再生微粉を RP: Recycle Powder, 炭酸化した再生微粉を CRP: Carbonated Recycle Powder と呼称する。

CRP の製造方法として、RP を気中で炭酸化する乾式処理と水中で炭酸化する湿式処理の2つが考えられる。我々はこれまでにベンチスケール湿式処理装置 (2 m³規模) を用いた CRP 製造に成功しており、現在はパイロットスケール湿式処理装置 (120 m³規模) での製造を検討中である。バッチ式の湿式処理装置による CRP 製造では、同量の水に対してより多くの RP を投入することで時間あたりの CRP 製造量を高めることができるが、これまでの検討では 33.3 g/L (2 m³規模) と投入量が少ない処理条件で製造しており⁵⁾、RP 投入量が多い条件で製造した CRP の材料特性と、それを用いたモルタルへの影響はまだ明らかになっていない。本研究では、パイロット

スケールにおける効率的な CRP 製造において RP 投入量が及ぼす影響を把握するために、CRP の性状、CO₂固定量及び CO₂供給量の影響、CRP を配合したモルタルの圧縮強さについて検討した。

2. 実験概要

2.1 RP の製造と炭酸化処理

(1) RP の製造

解体コンクリート塊から回収される RP 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・解体し、実験で用いる RP を製造した。コンクリート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。試験体は幅 2200mm × 高さ 1100mm × 奥行 410mm のコンクリートブロックで、養生 29 日目に脱型、一次破砕した。さらに乾式ブラスト処理で再生骨材を製造し、副産物である RP を回収した。RP の粒度分布をレーザー回折・散乱法 (溶媒: エタノール, 超音波照射時間: 30 秒) で測定した結果を図-1 に示す。メディアン径は 83.4 μm であった。

2.2 RP の炭酸化処理

炭酸化処理は、図-2 に示すベンチスケール湿式炭酸化装置 (反応槽容量 2 m³) を用いた。表-3 に示す処理条件で炭酸化し、各湿式処理条件の n 数は 2 とした。スラリー濃度は単位水量あたりの RP 投入量と定義した。

ベンチスケール湿式炭酸化試験は、下記 1)~7) の順序で実施した。CO₂供給速度は単位水量、単位時間あたりの CO₂供給流量 (0.15 MPa, 20°C) と定義した。

- 1) 1600 L の水と RP[80, 160, 320] kg を装置に投入
- 2) 機械攪拌による 1 時間の予備攪拌

*1 (株) 竹中工務店 技術研究所 環境・社会研究部門 地球環境グループ 研究員 (正会員)
 *2 (株) 竹中工務店 技術研究所 環境・社会研究部門 地球環境グループ 主任研究員
 *3 (株) 竹中工務店 技術研究所 環境・社会研究部門 地球環境グループ グループ長
 *4 (株) 竹中工務店 技術研究所 未来・先端研究部門 先端材料グループ 研究主任 (正会員)

- 3) CO₂供給速度を 0.05 L-CO₂/(L-水・min) (0.15 MPa, 20°C) に調整し、装置下部から供給
- 4) 反応槽 pH が 6.8 に到達後、CO₂供給を停止
- 5) CO₂供給停止から一定時間静置、pH の時間変化がなくなったことを確認し、装置下部からスラリーを排出
- 6) フィルタープレスで脱水処理、回収した CRP を十分に混合
- 7) 試料を採取し、1 日間 105°C 乾燥後、各種分析

2.3 材料の分析方法

分析項目と方法・条件を表-4 に示す。熱重量・質量分析 (TG-MS) による分析は、試料を加熱したときに特定温度域で発生する水と二酸化炭素を測定することで、水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムを定量するために実施した。

2.4 モルタル試験方法

フロー値および圧縮強さは JIS R 5201 : 2015 「セメントの物理試験方法」に準拠した。活性度試験は JISA 5041 : 2009 「コンクリート用砕石粉」に準拠し、材齢は 7, 28 日とした。

表-3 コンクリート試験体の使用材料

材料	主な物性
セメント	普通ポルトランドセメント (N) 密度 : 3.15 g/cm ³
細骨材	西条市産砕砂 ①表乾密度 : 2.61 g/cm ³ ②表乾密度 : 2.58 g/cm ³
粗骨材	西条市産砕石 ①表乾密度 : 2.62 g/cm ³ ②表乾密度 : 2.62 g/cm ³
混和剤	AE減水剤 (標準形 I 型)

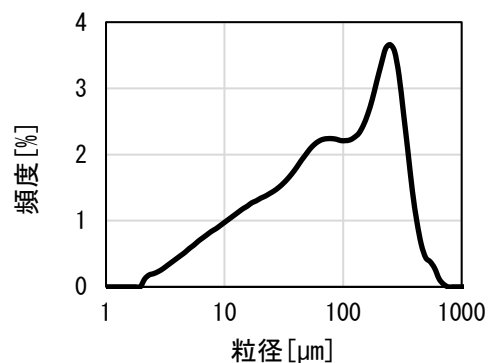


図-1 実験で用いた RP の粒度分布

表-2 コンクリート試験体の調合、フレッシュ性状、圧縮強度

W/C (%)	s/a (%)	単位容積質量 (kg/m ³)							材齢 (日)	フレッシュ性状		圧縮強度 (N/mm ²)
		セメント (N)	水	細骨材		粗骨材		混和剤		空気量 (%)	スランプ (cm)	
				①	②	①	②					
53.0	48.3	348	184	333	494	448	448	3.5	29	4.5	17.5	33.6

表-1 処理条件

記号	処理方式	スラリー濃度
		g/L-水
RP	未処理	-
CRP-wt50	湿式処理	50
CRP-wt100	湿式処理	100
CRP-wt200	湿式処理	200

表-4 分析方法

項目	方法・条件
TG-MS	熱重量・質量分析 室温~1000°C, N ₂ 雰囲気 昇温速度 10°C/min 試料重量 : 20±2 mg MSの測定対象 : H ₂ O, CO ₂
粒度分布	レーザ回折・散乱法 溶媒 : エタノール 超音波照射時間 : 30秒
真密度	ヘリウム気相置換法

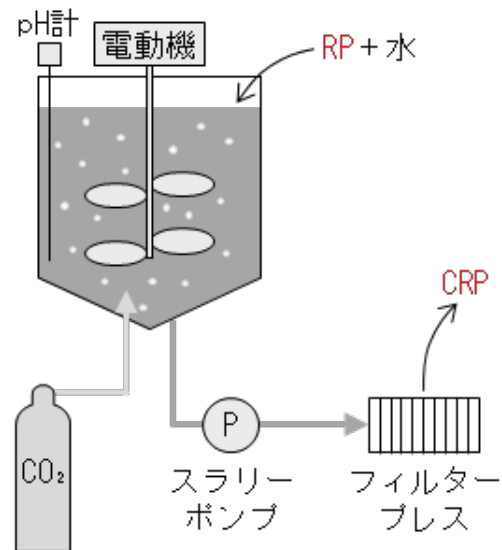


図-2 ベンチスケール湿式炭酸化装置の概要図

3. 実験結果および考察

3.1 材料特性

この節で示すデータは基本的にn=2の平均値だが、TG-MS、RP炭酸化処理時の反応槽内pH経時変化については、n=2の傾向が同じであったため代表値を、粒度分布は傾向が異なっていたためn=2どちらのデータも示した。

(1) 熱重量・質量分析 (TG-MS)

TG-MSの結果として、TG曲線を図-3に、熱流束を図-4に、H₂O強度を図-5に、CO₂強度を図-6に示す。RPにおいて450℃付近での質量減少(図-3)と吸熱ピーク(図-4)、H₂Oのピーク(図-5)が確認された。この質量減少と各種ピークは水酸化カルシウムの脱水反応であり、RPはセメント硬化体由来の水酸化カルシウムを含んでいることを示す。一方、CRPでは450℃付近の質量減少(図-3)と吸熱ピーク(図-4)、H₂O・CO₂のピーク(図-5)が見られなかったため、水酸化カルシウムはすべての処理条件で炭酸化されたと考えられる。

RPとCRPで600~800℃の質量減少(図-3)と吸熱ピーク(図-4)、CO₂ピーク(図-6)が確認された。これは炭酸カルシウムの分解に伴う質量減少と各種ピークである。当該温度域の質量減少量(図-3)とCO₂ピーク強度(図-6)は、RPと比較してCRPが大きく、湿式炭酸化により炭酸カルシウムが生成したと考えられる。湿

式炭酸化処理で生成する炭酸カルシウムはカルサイトののみであると報告されている⁹⁾ため、CRPの炭酸カルシウムはカルサイトであると考えられる。

RPのH₂Oピーク(図-5)が確認された410~450℃の質量変化率の差から水酸化カルシウム重量分率を、600~800℃の質量変化率の差(図-3)から炭酸カルシウム重量分率とCO₂重量分率をそれぞれ算出した結果を表-5に示す。RPとCRPの炭酸カルシウム重量分率は、約20%の差がある。RPに含まれる水酸化カルシウムがすべて炭酸化された場合の炭酸カルシウム増加量は約6%なので、残りの14%はRPに含まれるC-S-Hなどのカルシウム水和物が炭酸化されたと考えられる。

表-5 各成分の重量分率

	重量分率		
	水酸化 カルシウム	炭酸 カルシウム	CO ₂
	%	%	%
RP	5.5	5.8	2.6
CRP-wt50	0.0	26.4	11.6
CRP-wt100	0.0	26.9	11.8
CRP-wt200	0.0	25.3	11.1

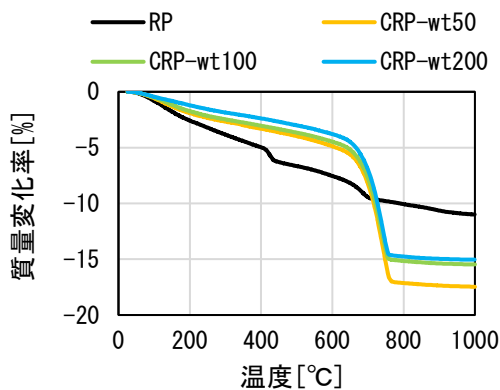


図-3 TG-MSの測定結果 (TG曲線)

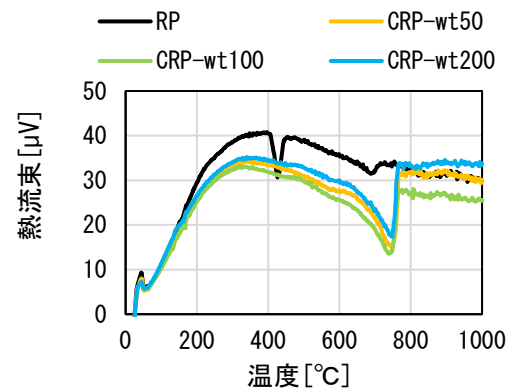


図-4 TG-MSの測定結果 (熱流束)

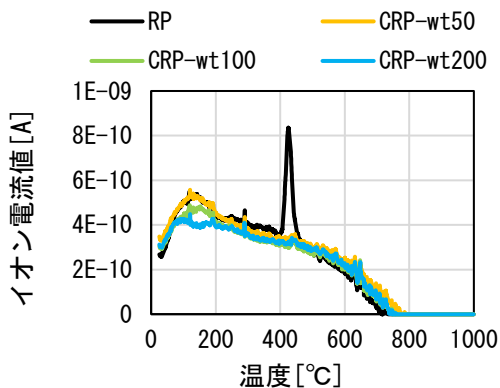


図-5 TG-MSの測定結果 (H₂O強度)

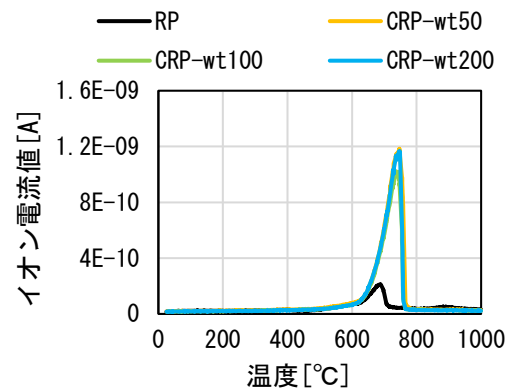


図-6 TG-MSの測定結果 (CO₂強度)

(2) 粒度分布

粒度分布の測定結果を図-7, 図-8, 図-9 に, メディアン径を表-6 に示す。CRP は同じ処理条件においても粒度分布に差が見られるが, RP と比較して 3~20 μm の頻度が高くなっている点は共通している。

(3) 真密度

図-10 に真密度の測定結果を示す。スラリー濃度に関わらず, CRP は RP よりも真密度が増加した。これは炭酸化により, カルシウム水和物が真密度の高いカルサイトに変化したことに因ると考えられる。

3.2 製造時の反応寄与率

(1) pH 経時変化

CO₂ の供給開始から停止までの反応槽内 pH 経時変化を図-11 に示す。pH12 以上の高アルカリ域と pH12 未満の pH 帯で時間当たりの pH 変化量 (図-11 の曲線の傾

き) に変化が確認された。これは, スラリー濃度が低いほど顕著であった。

pH6.8 に到達するまでの経過時間は, スラリー濃度が高くなるにつれて長くなることが確認された。一方で, 一定重量の RP を炭酸化処理する時間を考えると, スラリー濃度が高くなることにより 1 バッチで処理できる RP 量が増加し, 処理時間が短縮される可能性がある。そこで, 今回の試験結果から 320 kg の RP を炭酸化する処理時間を計算し, スラリー濃度毎に比較した。

CRPwt-50 の場合, 1 バッチあたりの RP 投入量は 80 kg であり, 320 kg の RP を処理するためには 4 バッチ分の運転が必要である。炭酸化処理 1 バッチあたりの時間は図-11 より 1.1 時間であるため, 320 kg の RP を処理する時間は, 合計 4.4 時間と算出された。スラリー濃度が高い条件においても同様に計算した結果, CRPwt-100 で

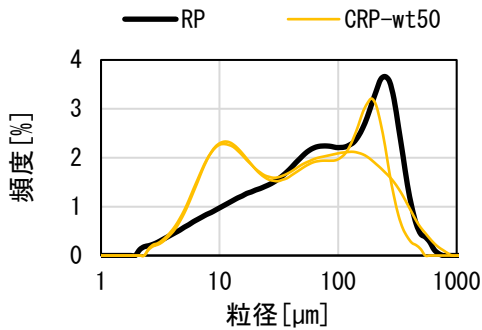


図-7 粒度分布の測定結果 (スラリー濃度 50 g/L)

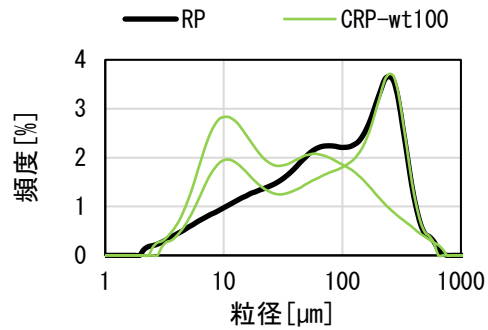


図-8 粒度分布の測定結果 (スラリー濃度 100 g/L)

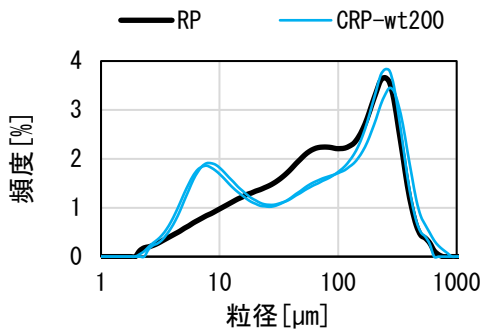


図-9 粒度分布の測定結果 (スラリー濃度 200 g/L)

表-6 処理条件とメディアン径

	メディアン径
	μm
RP	83.4
CRP-wt50	45.2
CRP-wt100	51.0
CRP-wt200	78.4

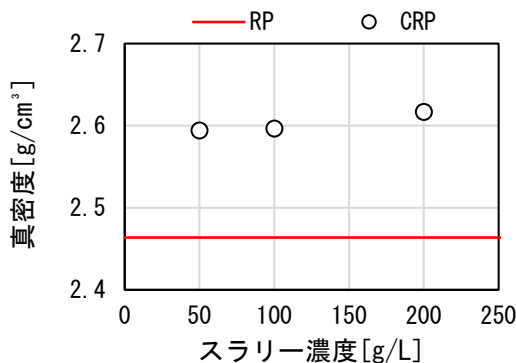


図-10 真密度の測定結果

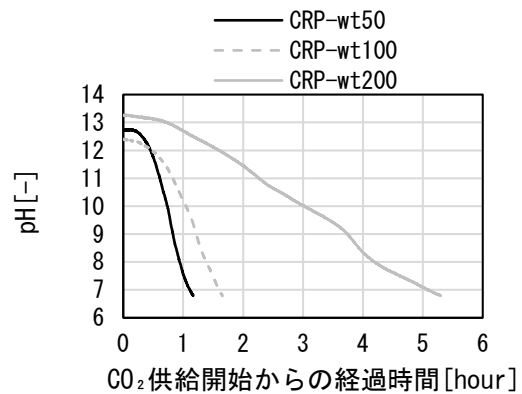


図-11 スラリー濃度と pH 経時変化の関係

は2バッチの運転が必要で、所要時間は3.2時間、CRP-200では1バッチの運転が必要で、所要時間は5.1時間と算出された。従って、一定重量のRPを炭酸化する際の処理時間は、スラリー濃度が100 g/Lのとき最も短くなると示された。

(2) 総CO₂供給量と反応寄与率

各処理条件における、CO₂の供給開始から停止までのCO₂供給重量と、表-5で得られたCO₂重量分率を、RP投入量に乗じて算出したCO₂固定重量を表-8に示す。CO₂固定重量をCO₂供給重量で除した値を反応寄与率と定義し、スラリー濃度との関係を図-12に示す。CO₂供給速度が一定の場合、スラリー濃度が高くなるほどCO₂とカルシウムイオンの接触効率が向上し、反応寄与率が高まると想定していたが、スラリー濃度が100 g/Lのときが最大で、200 g/Lでは、100 g/Lよりも反応寄与率の低下が確認された。この現象については、今後、実験条件の追加や再試験の実施などで再検証したい。

3.3 モルタル試験

表-7にモルタル試験の測定結果を示す。空気量の目標を4.5±1.5%として練り込み、すべて目標の範囲内であることを確認した。フロー値は、RPとスラリー濃度が低い条件で製造したCRPのフロー値は、ほぼ同じ値であり、スラリー濃度を高くするにつれて下がる事が確認された。モルタルのフロー値が低下する要因として次の二つが考えられる。一つは、粉体密度低下に伴う粉体体

積の増大が、単位粉体体積当たりの水分量減少を引き起こすことを要因とするケースである。もう一つは、メデアン径が小さくなることで比表面積が大きくなり、水の吸収量が増えることを要因とするケースである。しかし、スラリー濃度を高めても、密度に大きな差は確認されず、メデアン径も大きくなったことから、前述した2つの要因ではないと考えられる。

活性度指数は、RPとCRPとを比較すると、養生7日後では8~9%の差が確認できたものの、養生28日後ではほぼ差がなかった。このことからCRPはRPより強度の発現が早いと考えられる。活性度指数に対するスラリー濃度の影響は確認されなかった。石灰石微粉末を配合することで初期強度が増大する効果が報告されており、RPより多くの炭酸カルシウムを含有するCRPは、強度発現が早くなった可能性が考えられる。炭酸カルシウム重量はスラリー濃度によって差がないので、活性度指数に影響を与えないと考えられる。

4. 結論

本研究では、パイロットスケールにおける効率的なCRP製造においてRP投入量が及ぼす影響を把握するために、CRPの性状、CO₂固定量及びCO₂供給量の影響、CRPを配合したモルタルの圧縮強さについて検討した。その結果、以下の結論が得られた。

(1) RPと比較してCRPはCO₂重量分率が増加しており、

表-8 スラリー濃度とCO₂供給・固定重量

	RP投入量	CO ₂ 供給重量	CO ₂ 固定重量
	kg	kg	kg
CRP-wt50	80	15.7	7.2
CRP-wt100	160	22.5	14.8
CRP-wt200	320	72.5	27.4

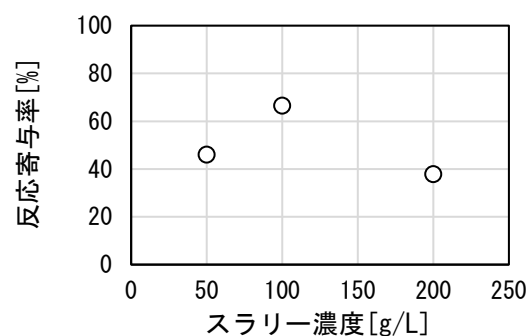


図-12 スラリー濃度と反応寄与率

表-7 モルタル試験結果

	フロー値	空気量	養生7日		養生28日	
			圧縮強さ	活性度指数	圧縮強さ	活性度指数
			N/mm ²	%	N/mm ²	%
基準	185	5.1	50.2	100	66.0	100
RP	125	5.2	34.7	69	47.9	73
CRP-wt50	126	3.7	38.8	77	49.8	75
CRP-wt100	120	4.5	39.2	78	51.6	78
CRP-wt200	114	4.5	38.8	77	49.8	75

RPを湿式炭酸化処理することでCO₂の固定が認められた。

- (2) RPと比較してCRPは粒度分布に差が見られた。メディアン径が小さくなり、3~20 μmの頻度が高くなった。
- (3) RPと比較してCRPは真密度が増加した。
- (4) RPと比較してCRPは養生7日後の活性度指数が高くなった。養生28日後の活性度指数に差は見られなかった。
- (5) CO₂重量分率、真密度、粒度分布、活性度指数に対するスラリー濃度の影響は確認されなかった。
- (6) pH12以上の高アルカリ域とpH12未満のpH帯で時間当たりのpH変化量に差が見られた。スラリー濃度が低いと時間当たりのpH変化量の差が大きいことが確認された。
- (7) 一定重量のRPを炭酸化処理する時間は、スラリー濃度が100 g/Lのとき最短であった。
- (8) 反応寄与率はスラリー濃度が100 g/Lのときが最大で、50 g/L、200 g/Lでは反応寄与率が低下した。

湿式炭酸化処理においてスラリー濃度が、CRP製造にどのような影響を及ぼすのか検証した結果、CO₂反応寄与率から、今回検討した3条件においては、100g/Lが最適な濃度であることが確認できた。一方で、CRPの材料特性やCRPを用いたモルタルの強度への影響は確認されなかった。

本研究では、湿式炭酸化によるCRP製造における影響因子として、スラリー濃度について検討したが、その他にも攪拌による接触効率向上による反応性向上や、CO₂供給速度、炭酸化後の乾燥工程など一連のプロセスを考慮した検討が必要である。この総合的な検討において、粒度分布や反応寄与率に関してさらなる検証を実施する予定である。

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・施工技術及び評価技術の開発プロジェクトで得られた成果である。関係者各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 株式会社リーテム：令和4年度建設廃棄物の再資源化に関する調査・検討業務報告書，pp.119-122，2023
- 2) Lu, B. et al.: Effects of carbonated hardened cement paste powder on hydration and microstructure of Portland cement, *Construction and Building Materials*, Vol. 186, No.20, pp.699-708, 2018
- 3) Zajac, M. et al.: Effect of carbonated cement paste on composite cement hydration and performance, *Cement and Concrete Research*, Vol. 134, 106090, pp.1-19, 2020
- 4) 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
- 5) 池尾陽作，門田浩史，竹内勇斗，奈良知幸：再生微粉へのCO₂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，*コンクリート工学*，Vol.45，No.1，pp.1048-1053，2023
- 6) 西岡由紀子，池尾陽作，奈良知幸，小島正朗：湿式・乾式手法によるセメント硬化体微粉と再生微粉の炭酸化処理とCO₂固定量の評価手法に関する検討，*セメント・コンクリート論文集*，Vol.76，pp.503-511，2022
- 7) 坂井 悦郎，市川 牧彦，大門 正機：石灰石微粉末の特性とその利用，*コンクリート工学*，Vol.36，No.6，pp.3-9，1998