

論文 乾式炭酸化装置で作製した CO₂ 固定再生微粉および CO₂ 固定再生細骨材の性質

竹内 勇斗*1・池尾 陽作*1・門田 浩史*1・長原 雄一*2

要旨：本研究では、攪拌機能を有する閉鎖系乾式炭酸化装置を用いて CO₂ 固定再生微粉および CO₂ 固定再生細骨材の作製を行い、炭酸化条件が品質および CO₂ 固定に及ぼす影響について検討した。CO₂ 固定再生微粉においては、再生微粉の含水率と攪拌が炭酸化に影響することが確認され、炭酸カルシウムや Ca/Si 比と真密度との相関性が認められた。CO₂ 固定再生細骨材の吸水率は、炭酸化前の再生細骨材の含水率が高いほど増加する傾向を示した。また、炭酸化前の再生細骨材の含水率によって炭酸化後の再生細骨材の表面状態が異なることが確認された。

キーワード：乾式炭酸化、攪拌、CO₂ 固定、再生微粉、再生細骨材、含水率、密度、吸水率

1. はじめに

近年の SDGs の取り組みに代表されるように、気候変動対策として、日本では 2050 年のカーボンニュートラル実現を目指している。セメント生産時に多量の CO₂ を排出すると言われていたコンクリート分野においても CO₂ 排出量削減が求められている一方、コンクリート中に豊富に含まれるカルシウム成分が炭酸カルシウムとして CO₂ を固定化できるポテンシャルを有していることから、CO₂ 排出量を削減する研究開発や CO₂ を固定化する研究開発が盛んに行われている¹⁾²⁾。また、資源循環の観点においては、既存の建設物を解体した際に発生するコンクリート塊の量の割合は非常に多いため、コンクリート塊の有効活用が求められる。再利用方法としてコンクリートの骨材とセメントペーストを分離して再生骨材として使用する方法があるが、セメントペーストが付着したままの再生骨材では品質が普通骨材に比べ低いこと、セメントペーストを分離した高品質な再生骨材では製造時に多くのエネルギーを要すること、再生骨材製造時に副産物として発生し、セメント分を主成分とする再生微粉の利用方法がないことなどの課題があるため、多くは路盤材として使用されている³⁾。

これらの課題の解決策の一つとして、再生微粉および再生細骨材の炭酸化によって CO₂ を固定化させる方法が検討されている。CO₂ 固定のメリットとして、セメントペースト中の水酸化カルシウムが炭酸化によって炭酸カルシウムになる際にセメントペーストが緻密化し、強度が増進することも報告されている⁴⁾。CO₂ 固定によって再生骨材の品質を向上できれば、上述の課題に対して、製造時のエネルギー消費を低減しつつ、高品質な再生骨材を製造でき、CO₂ 排出量の削減および資源循環が可能となる。

従来の気中での炭酸化（乾式炭酸化）方法は中性化促進装置などに材料を長期間静置させる方法が主であった。本研究では、攪拌機能を有する閉鎖系乾式炭酸化装置を用いて再生微粉および再生細骨材を炭酸化し、炭酸化する際の条件の違いが再生微粉および再生細骨材に及ぼす影響を調査した。

2. 実験概要

2.1 装置概要

乾式炭酸化装置概要を図-1 に示す。装置は閉鎖系であり、装置運転中の CO₂ ガスの放出を抑えるよう設計されている。また、装置内部にはファンおよび攪拌翼が備わっており、ファン風速による風攪拌および攪拌翼による機械攪拌ができる。装置内の CO₂ ガスはファンによって循環する仕組みとなっている。装置下部にはガスを供給するための給気口がついており、ガスパージの際はガスボンベから CO₂ ガスを圧入し、装置運転時には炭酸化による CO₂ 消費によって装置内部が減圧するため、あらかじめ CO₂ を入れておいたガスバッグを取り付け、減圧分の CO₂ を自動で吸引する仕組みとなっている。

2.2 使用材料

本研究に使用する材料として、原コンクリート試験体を作製し、それを自生ブラスト処理⁵⁾によって再生微粉および再生細骨材を製造した。原コンクリートの使用材料を表-1 に、原コンクリート試験体の調合、フレッシュ性状、圧縮強度を表-2 に示す。原料（未処理）の再生微粉の不溶残分は 58.6%、初期含水率は約 8.66%、再生細骨材の不溶残分は 86.3%、初期含水率は約 5.03%であった。

2.3 炭酸化方法

実験フローを図-2 に示す。試料を量り取った後に加

*1 (株)竹中工務店 技術研究所 (正会員)

*2 コトブキ技研工業(株)



図-1 装置概要

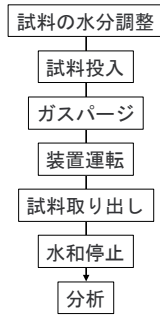


図-2 実験フロー

表-1 原コンクリート使用材料

材料	主な物性
セメント	普通ポルトランドセメント： 密度3.16 g/cm ³
細骨材	砕砂： 表乾密度2.61 g/cm ³ 吸水率1.34 %
粗骨材	碎石： 表乾密度2.68 g/cm ³ 吸水率0.62 %
混和剤	高性能AE減水剤 I 種

表-2 原コンクリート調査

W/C [%]	s/a [%]	単位容積質量 [kg/m ³]					フレッシュ性状		圧縮強度 [N/mm ²]
		水	セメント	細骨材	粗骨材	減水剤	空気量 [%]	スランプ [cm]	
57.5	54.4	180	313	962	827	2.24	5.2	20	35.8

水して含水率調整を行った。試料を装置内部に投入してから装置内のガスパージを行った。ガスは装置下部から入れ、装置上部から内部の空気を排出しながら行った。装置下部からガスが満たされていき、装置上部に取り付けた CO₂ 濃度計の値が 95 %に到達した時をパージ完了とした。パージにかかった時間は再生微粉でおよそ 15 分、再生細骨材でおよそ 7 分であった。パージ後、各条件で装置を運転させ、終了後、試料を回収した。実験条件として、再生微粉 (シリーズ 1) においては 1 回 3 kg、攪拌有り、炭酸化時間 30 分、再生微粉 (シリーズ 2) においては 1 回 5 kg、含水率 19.5%、再生細骨材においては 1 回 5 kg で試験を行った。各実験の因子と水準を表-3, 4, 5 に示す。含水率は、初期含水率を持つ原料に加水して調整した。

2.4 試験項目

試験項目を表-6 に示す。再生細骨材の密度・吸水率においては回収したままの試料を使用し、その他の分析においては、回収した試料を大量のアセトンで水和停止を行ってから分析を行った。炭酸カルシウム量は TG-DTA の 600 °C から 800 °C の温度域から算出した。

3. 実験結果

3.1 再生微粉

3.1.1 TG-DTA

(1) 再生微粉 (シリーズ 1)

TG-DTA から算出した炭酸カルシウムを図-3 に示す。含水率 8.7 % と 14.1 % では差はなかったが、最も高い含水率 19.5 % で最も高い炭酸カルシウム量となった。炭酸化反応は水の存在下において起こることが知られており⁶⁾、高含水率の条件で炭酸カルシウムがより多く生成したと考えられる。この結果から、以降の再生微粉では含水率を 19.5 % に統一して実験を行った。

表-3 因子と水準 (再生微粉 (シリーズ 1))

因子	水準
含水率	8.7 %, 14.1 %, 19.5 %

表-4 因子と水準 (再生微粉 (シリーズ 2))

因子	水準
攪拌の有無	静置 (攪拌なし), 攪拌
炭酸化時間	0分 (パージのみ), 15分, 30分, 60分

表-5 因子と水準 (再生細骨材)

因子	水準
含水率	5.0 %, 7.1 %, 10.2 %
攪拌の有無	静置 (攪拌なし), 攪拌
炭酸化時間	0分 (パージのみ), 15分, 30分, 60分

表-6 試験項目

試験項目 / (試験対象)	方法・条件
炭酸カルシウム量 (再生微粉・再生細骨材)	TG-DTAを用いて測定、窒素雰囲気下、室温~1000 °C (昇温速度10 °C/min)
C-S-Hの分解 (再生微粉)	FT-IRを用いて測定、ATR法
真密度 (再生微粉・再生細骨材)	真密度測定装置を用いて測定、Heガス置換法
表面観察 (再生微粉・再生細骨材)	SEMを用いて測定、反射電子像 (BSE)、倍率5000倍
絶乾密度・吸水率 (再生細骨材)	JIS A 1109準拠

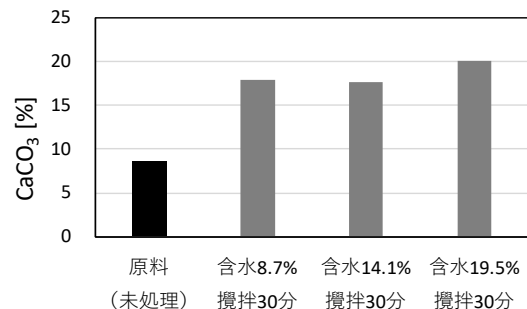


図-3 炭酸カルシウム (再生微粉 (シリーズ 1))

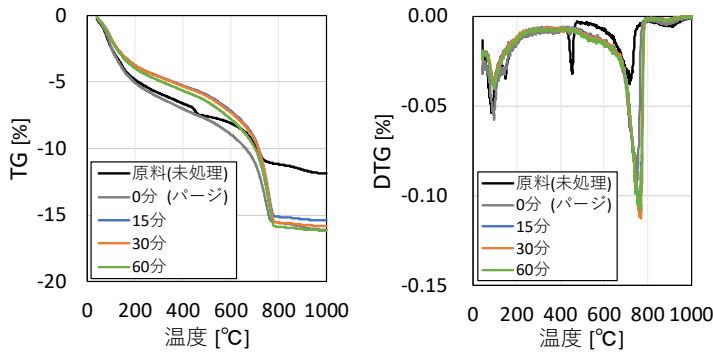


図-4 再生微粉のTGとDTG（攪拌）

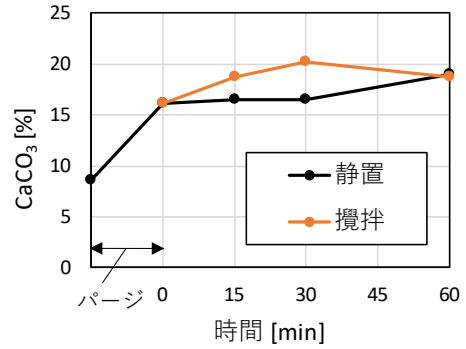


図-5 炭酸カルシウムの経時変化

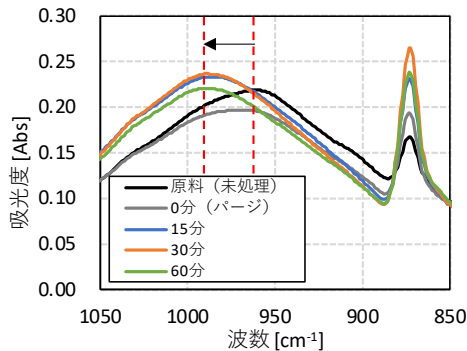


図-6 FT-IR（攪拌）

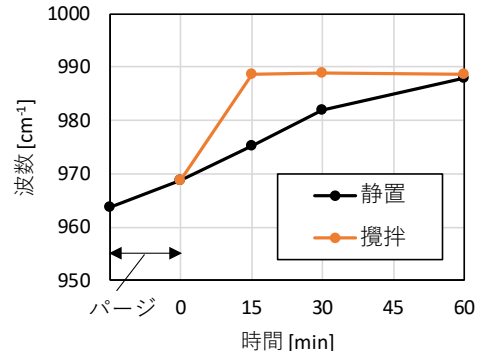


図-7 Si-O伸縮ピーク頂点位置の経時変化

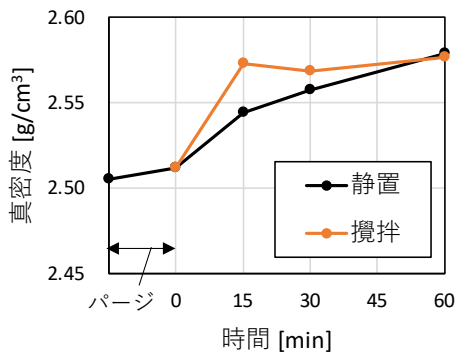


図-8 真密度の経時変化

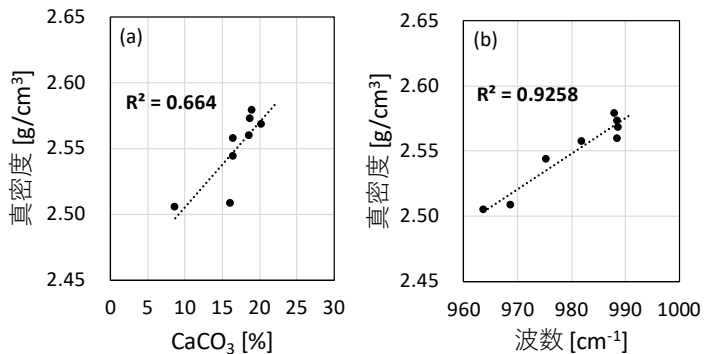


図-9 (a)炭酸カルシウムと真密度の関係

(b) Si-O伸縮ピーク頂点位置と真密度の関係

(2) 再生微粉（シリーズ2）

攪拌でのTGおよびDTGを図-4に示す。原料（未処理）の再生微粉では450℃付近に質量減少が確認された。これは水酸化カルシウムの脱水反応であり、原料（未処理）の再生微粉にはセメントペースト由来の水酸化カルシウムが存在していると考えられる。原料（未処理）に比べ、パージを含め炭酸化処理を行ったサンプルのいずれも450℃付近で質量は減少せず、600℃から800℃で大きな質量減少が確認された。水酸化カルシウムなどの水和物が炭酸化して炭酸カルシウムが生成したと考えられる。炭酸カルシウムの経時変化を図-5に示す。パージでの炭酸カルシウム増加割合が最も大きく、攪拌においてはその後緩やかに増加し、静置においては短時間で

の炭酸カルシウム量の増加は少なく、60分ほどかけてゆっくりと増加した。静置では試料表層から炭酸化が進み、水の層や炭酸カルシウムの層の発生などによって試料内部へのCO₂の拡散が抑制されたことが、短時間で炭酸カルシウムが増加しなかった理由の一つとして考えられ⁷⁾、攪拌ではCO₂との接触機会の増加によって短時間で炭酸カルシウム量が増加したと考えられる。

3.1.2 FT-IR

攪拌でのFT-IRの結果を図-6に示す。875cm⁻¹付近にCO₃²⁻の垂直振動ピークが確認された。炭酸化処理した再生微粉ではこのピークがよりシャープに表れており、炭酸化の進行が見て取れる。原料（未処理）では960cm⁻¹付近にC-S-HのSi-O伸縮によるピークが確認された。

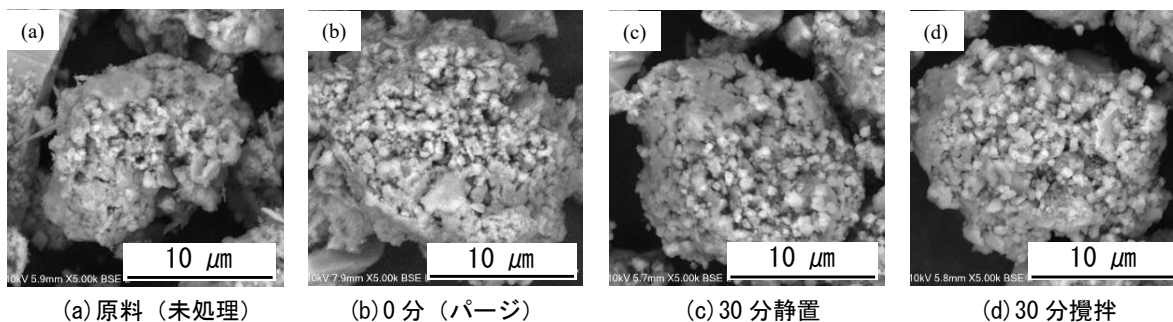


図-10 再生微粉のSEM像

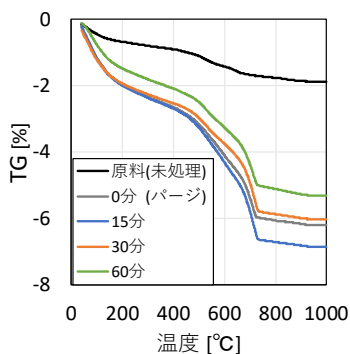


図-11 再生細骨材のTGとDTG (含水率 7.2 % 攪拌)

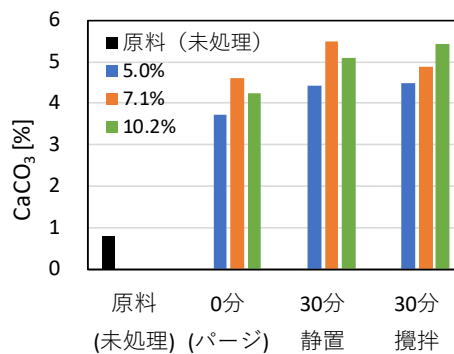
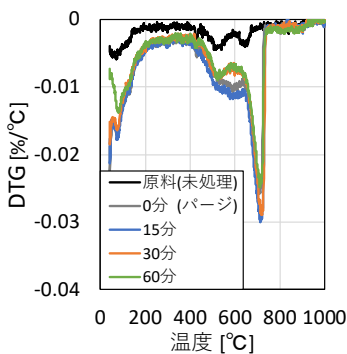


図-12 再生細骨材の炭酸カルシウム

炭酸化処理した再生微粉では、このピークが高波数側へ移っていくピークシフトが確認された。C-S-Hの炭酸化によってCa/Si比が低下したと考えられ⁸⁾、シリカゲルの生成も考えられる。Si-O伸縮のピーク頂点位置の経時変化を図-7に示す。静置ではパージ時間を含めなだらかに高波数側に移っており、60分ほどで990 cm⁻¹程度となった。一方、攪拌では炭酸化開始15分以内で急速に990 cm⁻¹付近まで移動し、その後の変化はほとんどなかった。攪拌効果によってC-S-Hの反応が促進されたと考えられる。

3.1.3 真密度

気相置換法による真密度の経時変化を図-8に示す。静置では炭酸化時間の増加に伴い緩やかに密度が増加した。一方、攪拌では炭酸化開始15分以内で急速に密度が増加し、その後の変化はほとんどなかった。真密度はFT-IRのピークシフトと似た傾向を示した。TGから算出した炭酸カルシウムと真密度の関係を図-9(a)に示す。パージでの炭酸カルシウム量増加と真密度増加で挙動が大きく異なったが、概ね炭酸カルシウム量の増加に伴い密度が増加した。FT-IRのSi-O伸縮のピーク頂点位置と真密度の関係を図-9(b)に示す。R²=0.926と、強い相関性を示した。C-S-Hの炭酸化が真密度増加に強く影響すると推察されるが、C-S-Hの炭酸化と真密度の関係については調査方法の検討も含め、今後詳細な調査が必要である。

3.1.4 SEM

SEMによる表面観察像を図-10に示す。再生微粉表面に微細な結晶が付着している様子が確認された。原料(未処理)に比べ、30分炭酸化を行った再生微粉ではわずかに結晶粒が大きく、結晶性の良い立方体状結晶が確認された。攪拌の有無による表面状態の大きな差は確認されなかった。

3.2 再生細骨材

3.2.1 TG-DTA

含水率7.1%におけるTGおよびDTGを図-11に示す。原料(未処理)の再生細骨材では450℃付近にわずかに質量減少が確認され、水酸化カルシウムの存在が確認された。炭酸化処理を行った再生細骨材では600℃から800℃で大きな質量減少が確認され、水酸化カルシウムなどの水和物が炭酸化して炭酸カルシウムが生成したと考えられる。また、500℃付近からの緩やかな質量減少も確認された。TGから算出した炭酸カルシウムを図-12に示す。パージで大きく炭酸化が進んだ後は炭酸化の進行は小さいことが確認された。炭酸化処理した再生細骨材はばらつきによると考えられる変動が多く、水分量、炭酸化時間、攪拌の有無による炭酸カルシウム量に大きな差は確認されなかった。

3.2.2 絶乾密度・吸水率

絶乾密度・吸水率の経時変化を図-13に示す。原料(未処理)と比較して、含水率5.0%では絶乾密度が増加し、

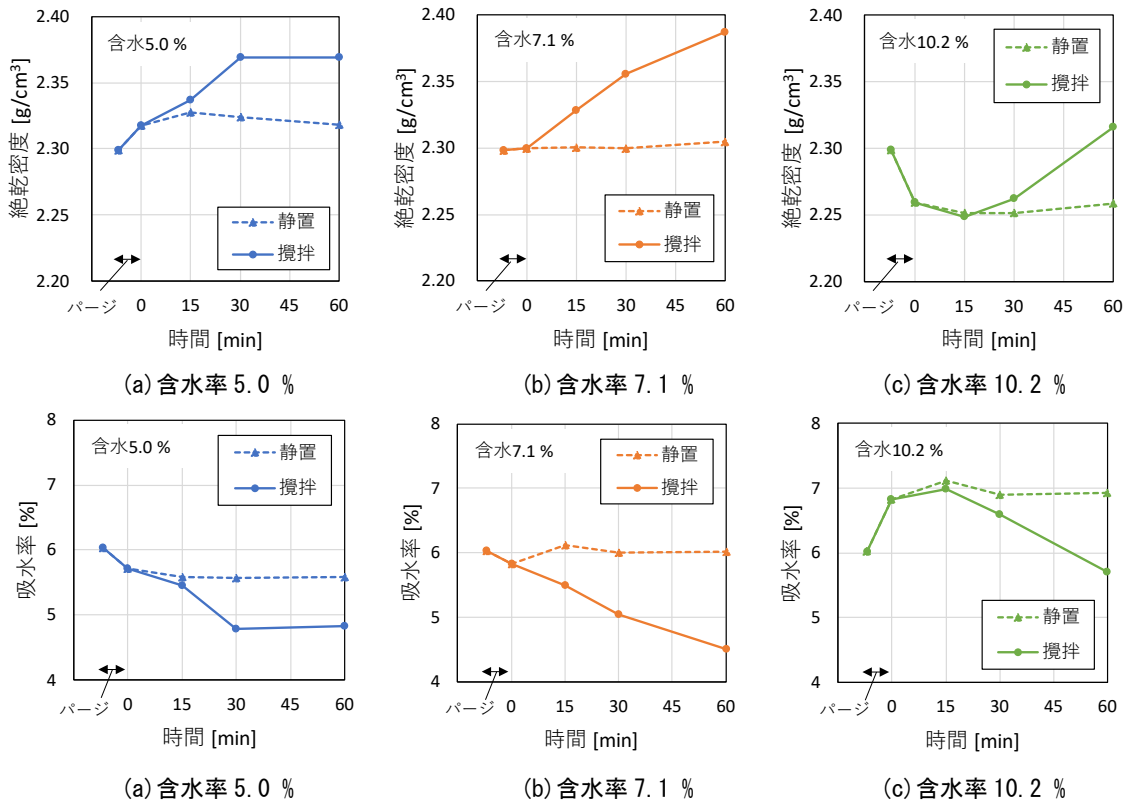


図-13 密度・吸水率の経時変化 (上:密度 下:吸水率)

吸水率が低下した。含水率 7.1 %では絶対乾密度が同等もしくは増加し、吸水率が同等もしくは低下した。含水率 10.2 %では絶対乾密度が低下し、吸水率が増加した。水分量が多くなると絶対乾密度が低下し、吸水率が増加する傾向が確認された。筆者らは、気中での炭酸化(乾式炭酸化)では吸水率が低下するが、水中での炭酸化(湿式炭酸化)では、カルシウムが溶出し、炭酸化によって炭酸カルシウムが再生細骨材表面で核成長することでカルサイトの層が生成し、断面構造や内部構造が変化することでかさが大きくなり、吸水率が増加し見かけ上の密度が低下すると報告した⁹⁾。このことから、含水率 10.2 %では、過剰な水分によって、湿式炭酸化と同様の変化が起きたと考えられる。含水率によらず、静置ではパージ以降の炭酸化時間を増やしても絶対乾密度・吸水率は変化がほとんどなかった。一方、攪拌では炭酸化時間の増加に伴い絶対乾密度が増加し、吸水率が低下した。パージ以降は大きな炭酸カルシウム増加は確認されなかったことから、攪拌による密度増加は炭酸カルシウム生成以外の要因が考えられるが、攪拌が絶対乾密度・吸水率に及ぼす効果については詳細な検討が必要である。

3.2.3 真密度

ふるい分けした 0.15 mm以下の再生細骨材の真密度を図-14に示す。粒径の大きな再生細骨材は原骨材成分が主体で炭酸化による変化が少ないことから小さい粒径を対象とした⁹⁾。いずれの含水率であっても原料(未処理)

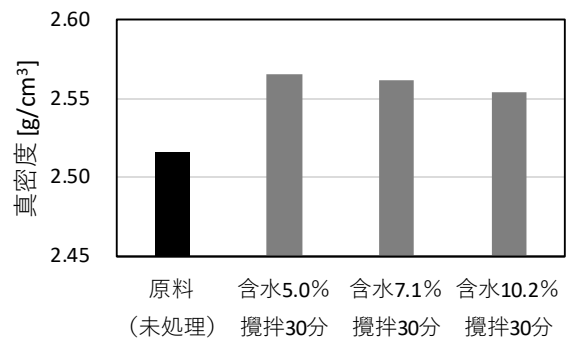


図-14 再生細骨材の真密度(粒径 0.15 mm 以下)

よりも真密度が増加した。炭酸カルシウム生成によるものと考えられる。含水率で比較すると、低含水率で真密度が高い傾向であったが、大きな差は認められなかった。含水率 10.2 %では真密度が増加したにもかかわらず前節の骨材試験での密度が低下した要因として、細孔容積の増加などが考えられる¹⁰⁾。

3.2.4 SEM

SEMによる表面観察像を図-15に示す。含水率 5.0%, 7.1%と比較すると、含水率 10.2%の再生細骨材では攪拌の有無によらず、比較的大きな立方体状の結晶が多く確認された。立方体状の結晶はカルサイトの結晶だと考えられる。また、結晶の積み重なりによる比較的大きな間隙の存在も確認された。カルサイトの結晶の再生細骨材表面への析出は湿式炭酸化処理にも確認された現象であ

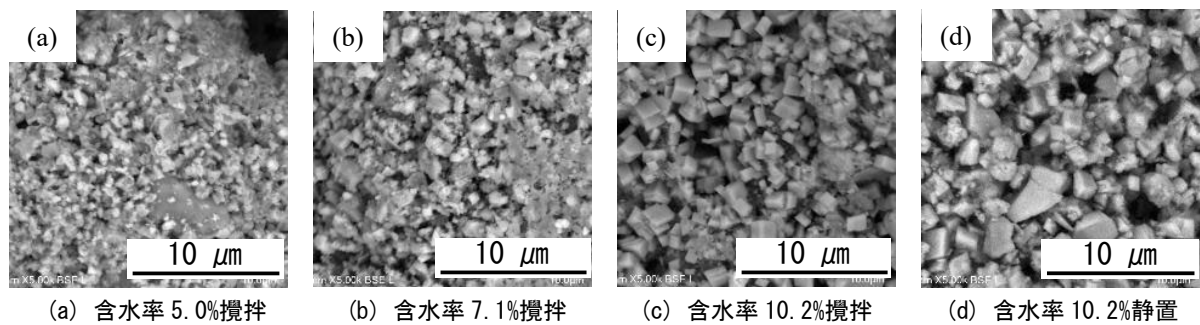


図-15 再生細骨材の SEM 像

る⁹⁾。前節の密度・吸水率の結果も踏まえると含水率が高い場合は、湿式炭酸化と同様の現象が生じている可能性が高いことを示唆している。

4. まとめ

本研究では、攪拌機能を有する閉鎖系乾式炭酸化装置を用いて再生微粉および再生細骨材を炭酸化し、以下の知見が得られた。

- (1) 再生微粉は含水率が高い方が炭酸カルシウム量が増加した。
- (2) 再生微粉は静置よりも攪拌の方が短時間で炭酸カルシウム量が増加し、Si-O 伸縮振動のピークシフトの促進、真密度の増加促進が確認された。
- (3) 再生細骨材はパージ完了の時点で炭酸カルシウムが多く生成し、その後の炭酸化時間の増加による炭酸カルシウム量の増加は小さかった。
- (4) 再生細骨材は含水率が高いほど骨材試験での密度が低下し、吸水率が増加する傾向が確認された。攪拌では、炭酸化時間の増加に伴い、密度が増加し、吸水率が低下する傾向が確認された。
- (5) 再生細骨材はいずれの含水率でも原料(未処理)よりも真密度が増加した。
- (6) SEM による表面観察結果から、再生細骨材は、含水率 10.2% では表面に結晶性の良い比較的大きな立方体状結晶が確認された。

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・施工技術およ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) 小島正朗, 辻大二郎, 依田和久, 橋本学: エネルギー・CO₂ ミニマムセメント・コンクリートの開発と適用, コンクリート工学, Vol.59, No.9, pp.776-781, 2021.9
- 3) 国土交通省: 平成30年度建設副産物実態調査結果(確定値) 参考資料, 2020.1
- 4) Klemm, W. A., Berger, R. L.: Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: Part I. Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol.2, No.5, pp.567-576, 1972
- 5) 小島正朗, 池尾陽作, 西岡由紀子, 川尻聡: 再生骨材に CO₂ を固定させた CCU 材料の製造と CO₂ 固定量の評価事例, コンクリート工学, Vol.61, No.9, pp.859-864, 2023
- 6) Tine F. Sevelsted, J. Skibsted: Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research, Vol. 71, pp.56-65, 2015
- 7) I. Galan et al.: Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals, Cement and Concrete Research, Vol.74, pp.68-77, 2015
- 8) 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
- 9) 竹内勇斗, 池尾陽作, 門田浩史, 片村祥吾: 乾式・湿式炭酸化処理した再生細骨材の性質及びモルタルの基礎物性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, pp.1144-1149, 2023
- 10) 竹内勇斗ほか: セメント系廃材への CO₂ 固定プロセス及び副産物の有効利用の研究 その7, 2023年度日本建築学会大会(近畿) 学術講演梗概集, pp.615-616, 2023.9