

論文 CO₂供給時の気泡微細化と反応槽内 pH が材料特性および炭酸化反応に及ぼす影響

奈良 知幸*¹・外野 圭太*²・川尻 聡*³・門田 浩史*⁴

要旨：本研究では、再生微粉の湿式処理における CO₂ 供給時の気泡微細化の有無と反応槽内 pH が CO₂ 固定量、密度、粒度分布、炭酸化度などの材料特性と炭酸化反応寄与率に与える影響を検討した。その結果、気泡微細化の有無に関わらず、反応槽内 pH の低下に伴い試料中の CO₂ 含有率は増加することが確認され、反応槽内 pH 6.8 ~ 11 の範囲で C-S-H の Ca/Si 比の低下が徐々に起こっていることが示唆された。CO₂ 供給時の気泡微細化の効果として、炭酸化反応寄与率が向上し、反応槽内 pH 9.0 において炭酸化反応寄与率が最も高くなることを確認した。

キーワード：再生微粉, CO₂固定, 炭酸化, 湿式, 気泡微細化, pH

1. はじめに

近年、建設業においてはホールライフカーボンの概念が普及し、建物運用時の省エネだけではなく、建設資材製造と建設・解体に由来する CO₂ 排出量削減が求められている。使用量が多く、製造時に多量の CO₂ を排出するコンクリートについてもカーボンニュートラル化の取組が進んでいる¹⁾。またサーキュラーエコノミーの観点から建設資材の質の高いリサイクルが求められるが、解体コンクリート塊は大部分が付加価値の低い再生砕石へのリサイクルとなっている²⁾。解体コンクリート塊をコンクリート材料へリサイクルするために再生骨材が検討されてきたが、副産物としてセメント硬化体である再生微粉が発生し、その有効利用が課題となっている。再生微粉には、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、二酸化炭素の固定が可能であり、炭酸化した再生微粉をコンクリート材料として用いることで、カーボンニュートラルとサーキュラーエコノミーの同時達成に貢献が可能である。既往研究では、セメント硬化体への CO₂ 固定と建設資材としての利用に関する検討が進められている^{3) 4) 5)}。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 つが検討されている。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)、パイロットスケール湿式処理装置 (120 m³ 規模) での製造に成功しており、スラリー濃度が CRP の材料特性とコンクリート強度に与える影響について報告した⁶⁾。これまでの CRP 製造においては、CRP の単位重

量当たりの CO₂ 固定量を最大化するために反応終了時の pH を 6.8 として CRP の製造を行ってきたが、本研究では、これまでと同様の CRP の品質を保ったうえで、供給した二酸化炭素が炭酸化反応に寄与する割合 (以後、炭酸化反応寄与率と呼称する) を改善するために、CO₂ 供給時の気泡微細化効果と反応槽内 pH に着目し、それぞれが CRP の材料特性と炭酸化反応寄与率に与える影響を検討したので報告する。

2. 実験概要

2.1 使用材料

既往研究⁶⁾と同様に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、自生ブラスト処理を行い、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、一次破碎した。さらに自生ブラスト処理⁷⁾で再生骨材を製造し、副産物である RP を回収した。

2.2 装置概要

図-1 に湿式炭酸化装置の概要を示す。容量は 110L で機械攪拌とポンプ攪拌を行いながら、装置下部から CO₂ を供給する仕組みとなっている。また、アスピレータへ通水しながら CO₂ 供給することで CO₂ 供給時の気泡を微細化した。2 L のメスシリンダーに水を貼り気泡径を確認すると、気泡を微細化しない場合は、直径が 10mm 以上の気泡が多く、30mm 以上の気泡も観察された。一

*1 (株) 竹中工務店 技術研究所 建設基盤技術研究部 地球環境グループ 主任研究員 (正会員)

*2 (株) 竹中工務店 技術研究所 建設基盤技術研究部 地球環境グループ 研究員 (正会員)

*3 (株) 竹中工務店 技術研究所 建設基盤技術研究部 地球環境グループ 主席研究員

*4 (株) 竹中工務店 技術研究所 未来・先端研究部 先端材料グループ 研究主任 (正会員)

表-1 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)

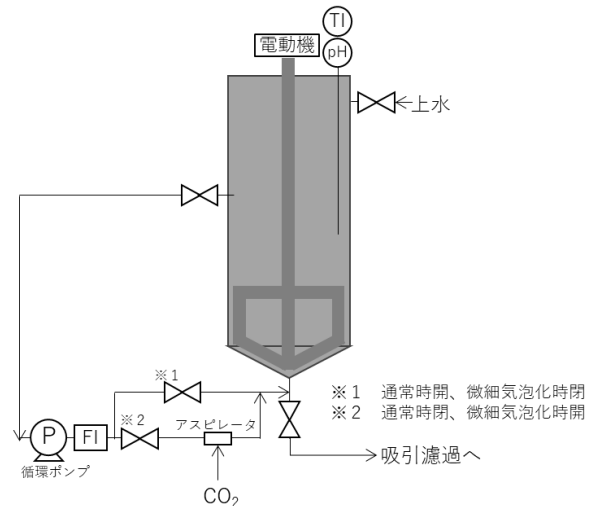


図-1 湿式炭酸化装置の概要図

表-2 コンクリート試験体の調査，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

方で気泡を微細化することで直径 1mm 程度の気泡が多くなり，最大の直径も 5mm 程度となった。

2.3 炭酸化方法

湿式炭酸化は，下記 1)～6)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供給流量と定義した。

- 1) 100 L の水と RP12.5 kg を装置に投入する。
- 2) 機械とポンプ攪拌による 1 時間の予備攪拌を行う。
- 3) 濃度 100%の CO₂を供給速度 0.03 L-CO₂/(L-水・min) (0.11 MPa, 20℃) に調整し，装置下部から供給する。
- 4) 反応槽内 pH が 11, 10, 9.0, 8.0, 6.8 に達した時点でサンプリング口から 250ml サンプリングする。
- 5) 回収したサンプルを 3000rpm, 10 分間の遠心分離処理を行う。
- 6) 上澄みを捨てた後，固形分を回収，1 日間 105℃乾燥後，各種分析を行う。

2.4 材料の分析方法

(1) 熱重量示差熱分析 (TG-DTA)

N₂ 雰囲気下で室温から 1000℃まで（昇温速度 10℃/min）測定を行った。カルサイトは 650～800℃の減量から算定した。ただし，脱炭酸反応が 800℃で終了しない場合は 650～840℃の減量から算定した。

(2) フーリエ変換赤外分光光度 (FT-IR)

試験体に対し，ATR-FTIR を用いて測定した。測定条件は，分解能を 2cm⁻¹ とし，波数範囲 400～4000cm⁻¹ の範囲で取得したスペクトルを 32 回積算した平均の値を取った。

(3) 真密度

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

(4) 粒度分布

エタノール中で 30 秒間超音波を照射し試料を分散させた後に，レーザー回折・散乱法にて測定し，体積基準で評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 反応槽内の pH 変化

図-2 に反応槽内 pH と CO₂供給時間の関係を示す。CO₂供給時に気泡を微細化することで，pH6.8 に到達する時間が 12.5%削減された。試験範囲の全 pH 域において気泡を微細化した方が，pH 低下速度が大きくなった。特に高 pH 域では微細気泡化の効果が大きくなっており，水溶液中に溶存するカルシウムとの反応速度改善に効果があることが示唆された。

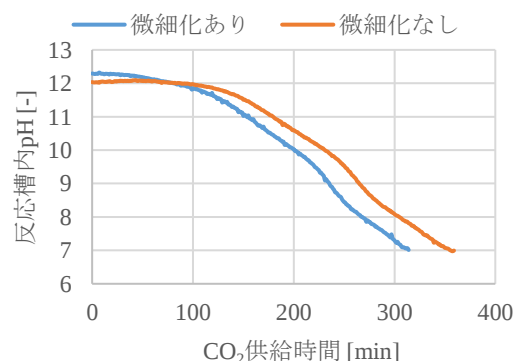


図-2 CO₂供給時間と反応槽内 pH

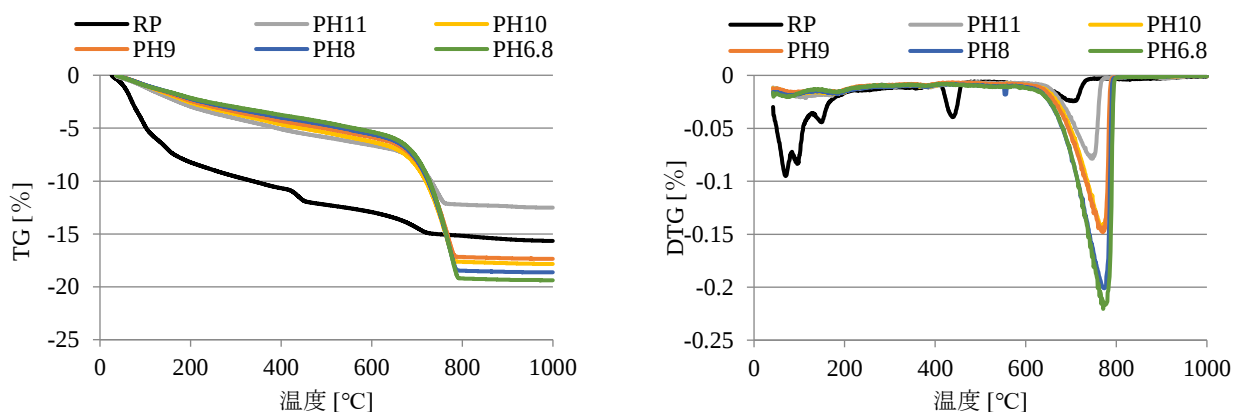


図-3 TG 曲線・DTG 曲線（気泡微細化なし）

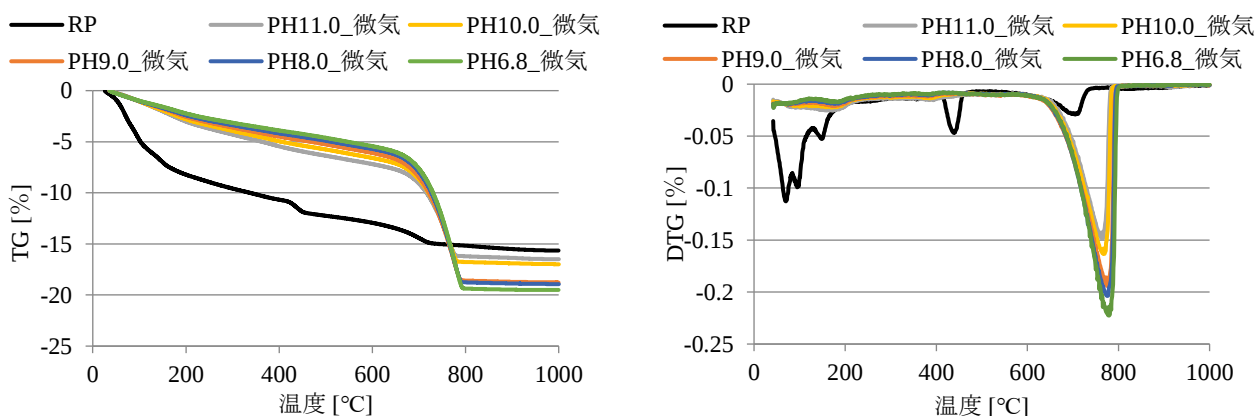


図-4 TG 曲線・DTG 曲線（気泡微細化あり）

3.2 材料特性

(1) 熱重量示差熱分析 (TG-DTA)

微細気泡なしで炭酸化した CRP の TG 曲線・DTG 曲線を図-3 に、微細気泡ありで炭酸化した CRP の TG 曲線・DTG 曲線を図-4 示す。RP では 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確認されたが、CRP においては pH によらず水酸化カルシウムの脱水反応による質量減少が確認されなかった。また、カルサイトの脱炭酸反応による 650~800°C での質量減少が各試料で確認されたが、バテライトやアラゴナイトの脱炭酸反応による 500°C 付近での重量減少が確認されていないため、各試料中の炭酸カルシウムはカ

ルサイトであると示唆される。650~800°C での質量減少から算出した各試料中の CO₂ 含有率を図-5 に示す。

気泡微細化の有無に関わらず pH が下がるほど試料中炭酸カルシウム濃度が高くなることが確認された。また気泡微細化の効果は pH が低くなるほど小さくなることが示唆された。

(2) フーリエ変換赤外分光光度 (FT-IR)

気泡微細化なしで炭酸化した試料の FT-IR 測定結果を図-6 に、気泡微細化ありで炭酸化した試料の FT-IR 測定結果を図-7 に示す。気泡微細化の有無に関わらず 875cm⁻¹, 1420cm⁻¹ 付近に炭酸カルシウム由来の伸縮ピークが確認され、pH が低いサンプルほどピークが高い傾向が見られた。RP では 960cm⁻¹ 付近に C-S-H の Si-O 伸縮によるピークがみられたが炭酸化反応が進行し、pH が低くなるにつれピークが 1000cm⁻¹ を超える付近の高波数側にシフトした。C-S-H ゲル中の C/S 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いる⁷⁾。pH6.8~11 の範囲において徐々に炭酸化による 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。

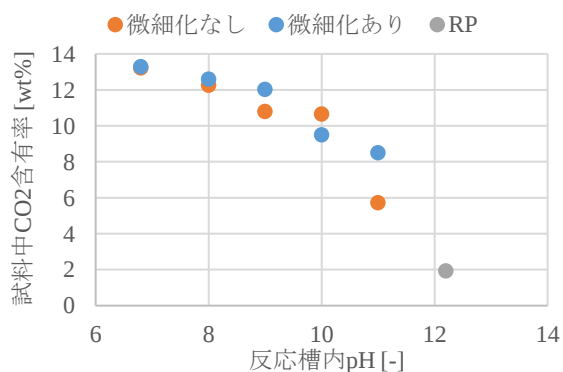


図-5 反応槽内 pH と試料中 CO₂ 含有率

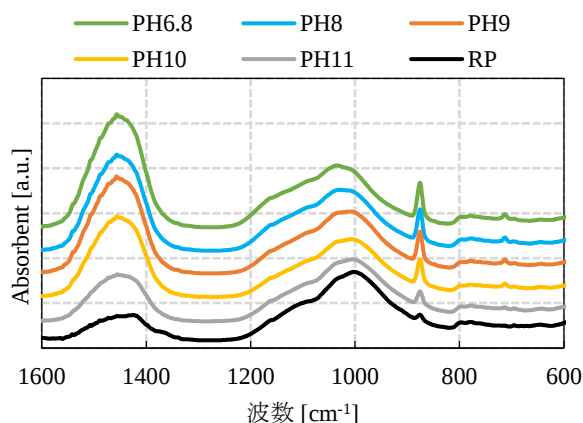


図-6 FT-IR（気泡微細化なし）

(3) 真密度

測定結果を図-8に示す。微細気泡化の有無に関わらず pH10~11 の範囲では真密度は増加したが、pH6.8~10 の範囲では真密度はほとんど増加しなかった。pH10~11 の範囲では炭酸カルシウム生成の効果が大きく真密度が増加したと考えられる。一方で pH6.8~10 の範囲では主に C-S-H の炭酸化が進行していると考えられ、カルサイトと併せてシリカゲルが生成されるため、真密度の増加が緩やかになることが考えられる。また合成した C-S-H においては CaO/SiO₂ が低くなると C-S-H の真密度が小さくなるとの報告がある⁹⁾。炭酸化の進行に伴い CaO/SiO₂ が小さくなることで C-S-H の真密度が低下している可能性が考えられる。

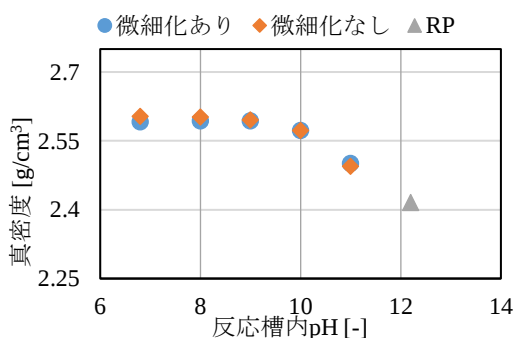


図-8 反応槽内 pH と真密度

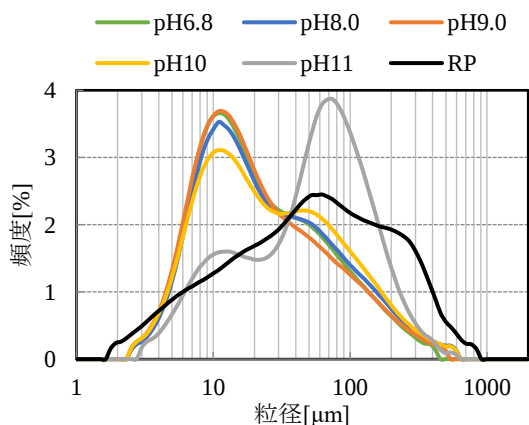


図-9 粒度分布（気泡微細化なし）

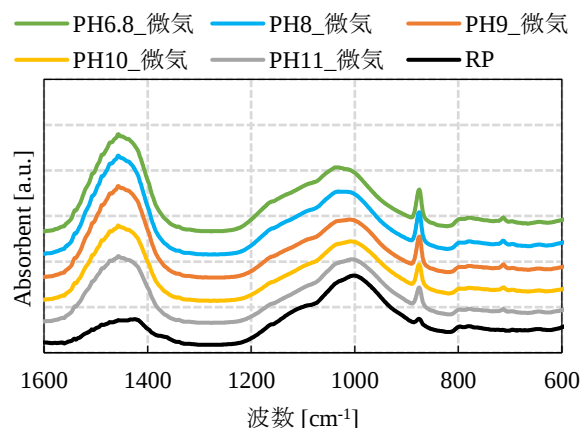


図-7 FT-IR（気泡微細化あり）

(4) フーリエ変換赤外分光光度（FT-IR）

気泡微細化なしで炭酸化した CRP の粒度分布を図-9に、気泡微細化ありで炭酸化した CRP の粒度分布を図-10に示す。気泡微細化なしの場合 pH11 においては 100 μ m 付近にピークが確認できるが、pH6.8~10 においてはピークが 10~20 μ m にシフトしており、pH6.8~10 の範囲で微細な炭酸カルシウムの生成が示唆される。TG-DTA の結果からも気泡微細化なしの場合は pH11 の場合と比較して pH6.8~10 の範囲で試料中の CO₂ 含有率が高くなることと整合が取れている。一方で気泡微細化ありの場合には pH11 における 100 μ m 付近のピークは確認されず、pH6.8 において 100 μ m 付近のピークが大きくなることが確認された。TG-DTA の結果からも気泡微細化により pH11 において炭酸カルシウムの生成が促進されることが示唆されており、pH が 11 よりも高い範囲においても微細な炭酸カルシウムが生成されたと考えられる。気泡微細化ありの場合で pH6.8 において 100 μ m 付近の粒子が増えたことについては、炭酸カルシウム結晶が成長している可能性も考えられるため、今後電子操作顕微鏡による表面観察や電子プローブマイクロアナライザーによる断面観察などで原因を検討する予定である。

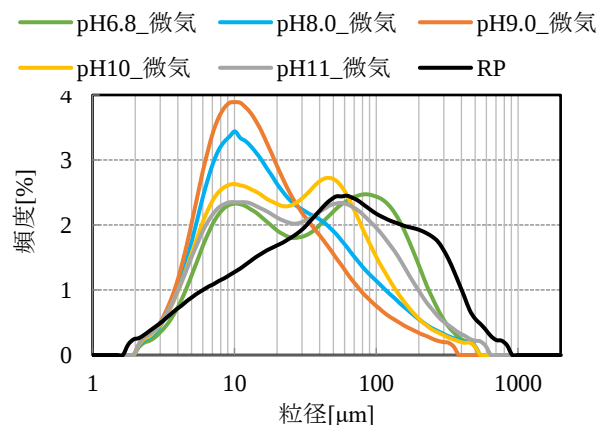


図-10 粒度分布（気泡微細化あり）

(5) 炭酸化度

各試料の炭酸化度を図 - 11 に示す。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の CaO 含有率を 65%, ig_{loss} を 2% と仮定し炭酸化度を推定した。算定には式 (1) を用いた。なお RP 約 1 g を塩酸 HCl(1+4)で溶解し、未溶解分を 0.2N の KOH で溶解して、KOH 溶解後の未溶解分を不溶残分とした。本試験で用いた RP の不溶残分は 53 wt% であった。

$$\text{炭酸化度 [wt\%]} = \left(\frac{m_{CaCO_3-CRP} \times M_{CaO} / M_{CaCO_3} \times R_{CRP/ RP}}{m_{CaO-RP} \times 100} \right) \quad (1)$$

m_{CaCO_3-CRP} : CRP 中の $CaCO_3$ 質量割合 [wt%]

m_{CaO-RP} : RP 中の CaO 質量割合 [wt%]

M_{CaO} : CaO モル質量 [g-CaO/mol]

M_{CaCO_3} : $CaCO_3$ モル質量 [g- $CaCO_3$ /mol]

$R_{CRP/ RP}$: RP1g から得られる CRP 質量 [g-CRP/ g-RP]

炭酸化度は pH11 では、気泡微細化の効果が見られたが、pH の低下に伴い気泡微細化の効果は減少し、pH6.8 においては気泡微細化の有無によらず 80% を超える値となった。既往研究においては湿式炭酸化における炭酸化度は 78.5% であり¹⁰⁾、長期暴露されていた建物の雨係のある箇所のコンクリートでは炭酸化度は 85 % に達すると報告されている¹¹⁾。これらの炭酸化度を踏まえると本研究では気泡微細化によらず十分に炭酸化が進行したと考えられる。

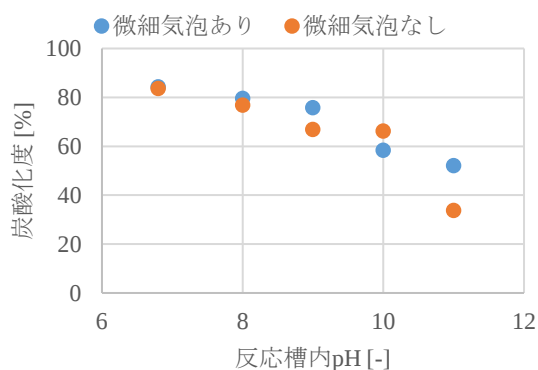


図-11 反応槽内 pH と炭酸化度

3.3 炭酸化反応寄与率

微細気泡化の有無と各 pH に到達するまでの CO_2 供給重量と ig_{loss} 基準の CO_2 固定量を表-3 に示す。 CO_2 固定量を CO_2 供給量で除した値を反応寄与率と定義し、反応槽内 pH との関係を図 - 12 に示す。微細気泡化を行った場合、反応槽内 pH によらず、気泡微細化を行わない場合と比較して高い値を示す結果となり、効率的な炭酸化反応を行うためには CO_2 供給時の気泡微細化が有効で

あることが示唆された。また気泡を微細化した場合では pH9.0 が最も高い炭酸化反応寄与率を示し、pH の低下に伴い炭酸化反応寄与率は徐々に低下したが、気泡を微細化しない場合では pH6.8~9.0 の範囲で炭酸化反応寄与率の減少は見られなかった。気泡微細化の効果としては、水中への CO_2 溶解速度の向上が考えられ、カルシウムイオン溶出速度が高い領域で効果が大きいと考えられる。気泡を微細化した場合 pH9.0 付近ではカルシウムイオン溶出速度が十分に速く、気泡微細化の効果が得られるが、炭酸化反応が進行し pH が低下してくると、カルシウム溶出速度が低下することで、気泡微細化の効果が小さくなっていると考えられる。一方で気泡微細化しない場合は CO_2 溶解速度が低いために、カルシウムイオン溶出速度の影響を受けず炭酸化反応寄与率が変化しなかったと考えられる。

表-3 CO_2 供給重量と CO_2 固定量

反応槽内 pH	CO_2 供給量 [kg]		CO_2 固定量 [kg]	
	微細化あり	微細化なし	微細化あり	微細化なし
6.8	2.04	2.33	1.51	1.49
8.0	1.74	1.98	1.41	1.35
9.0	1.53	1.72	1.33	1.14
10	1.30	1.50	0.97	1.13
11	1.00	1.17	0.84	0.46

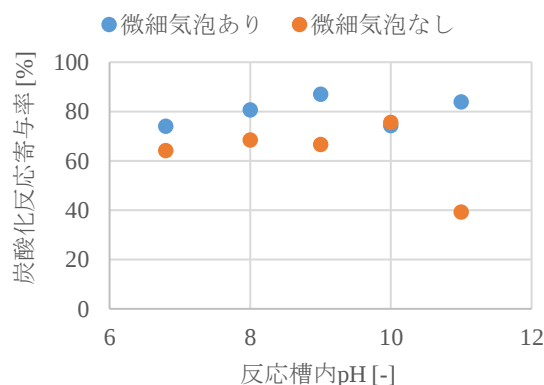


図-12 反応槽内 pH と炭酸化寄与率

4. 結論

本研究では、効率的な CRP 製造に向けて CO_2 供給時の気泡微細化効果と反応終了時 pH が、CRP の材料性状、 CO_2 固定量及び炭酸化反応寄与率について検討した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) CO_2 供給時に気泡を微細化することで、pH 低下に必要な時間を短縮することが出来る。特に高 pH 域での反応速度が向上する。
- (2) 熱重量示差熱分析の結果から、 CO_2 供給時の気泡微細化によらず、バテライト、アラゴナイトは生成せずカルサイトが生成されることが示唆された。
- (3) RP では $960cm^{-1}$ 付近の C-S-H の Si-O 伸縮によるピー

クがみられたが、微細気泡化の有無に関わらず反応槽内 pH の低下に伴いピークが 1000cm^{-1} を超える付近の高波数側にシフトしており、pH6.8~11 の範囲において徐々に C-S-H が分解していることが示唆された。

- (4) CO₂供給時の気泡微細化によらず RP と比較して CRP は真密度が増加した。ただし、pH6.8~10 の範囲では真密度の増加はほとんど確認できなかった
- (5) CO₂ 供給時に気泡の微細化を行わない場合、pH6.8~11 の範囲で微細な炭酸カルシウムが生成するが、CO₂供給時に気泡の微細化行った場合には pH6.8 付近で結晶が成長している可能性が示唆された。
- (6) CO₂ 供給時に気泡を微細化することで炭酸化反応寄与率を向上させることが確認された。気泡を微細化した場合には、pH9.0 が最も高い炭酸化反応寄与率を示した。
- (7) CO₂ 供給時の気泡微細化によらず、pH が低下に伴い炭酸化度が高くなり、いずれの場合でも十分な炭酸化が進行していることが確認された。

湿処理において、CRP の性状を維持しながら炭酸化反応寄与率を改善することは、コンクリート製造時の CO₂排出量削減を実現するため非常に重要である。

本研究では、100 L 規模の試験装置を用いて CO₂ 供給時の気泡微細化と反応槽内 pH について検討を行い、反応槽 pH6.8 まで CO₂供給を継続する CO₂固定量が最大化出来ること、気泡を微細化することで炭酸化反応寄与率を改善できることを確認した。更なる炭酸化反応寄与率改善に向けては CO₂供給濃度、CO₂供給速度、炭酸化反応の連続処理化程など一連のプロセスを考慮した検討が必要である。またパイロットスケールでの製造実験についてもラボ試験と同様の結果が得られるか確認することも重要であり、ラボスケールでの検討と併せてパイロットスケールでの製造実験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) 野口 貴文：コンクリートのライフサイクルを通じたカーボンニュートラル化，コンクリート工学，Vol.59, No.9, pp.730-736, 2021
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 外野圭太，奈良知幸，川尻聡，門田浩史：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，コンクリート工学年次論文集 Vol.46, No.1, pp.1327 - 1332, 2024
- 7) 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
- 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 pp.106-116, 2020
- 9) 田中洋介，佐伯竜彦，佐々木謙二，須田裕哉：C-S-H の密度に関する基礎的検討 セメント・コンクリート論文集 Vol.63, No.1, pp.70 - 76, 2009
- 10) 門田浩史，池尾陽作，竹内勇斗，新大軌：空気中または水中で炭酸化した再生細骨材の付着ペーストの性質がモルタルの圧縮強度および乾燥収縮におよぼす影響，セメント・コンクリート論文集，Vol.77, No.1, pp.172-180, 2023
- 11) BS EN 16757：2022 Sustainability of construction works