

論文 二酸化炭素の封入による粒状化再生骨材の製造

渡邊 真史^{*1}・三本 巖^{*2}・川野辺 正徳^{*3}

要旨:フレッシュコンクリートに二酸化炭素を封入し、炭酸化した粒状化再生骨材を製造する手法において、二酸化炭素の固定速度と固定量を最適化させる条件について検討した。その結果、界面活性剤を含む剥離剤を塗布したミキサでコンクリートを練り混ぜ、セメントへの注水から時間が経過した時点で加水を行い、さらに、水酸化カルシウムと結合して錯体を形成するグルコース、または遅延剤を微量添加することにより、二酸化炭素の固定量が効率的に増大することを粒状化再生骨材の質量変化より確認した。また、粒状化再生骨材を使用したコンクリートのフレッシュ性状および硬化性状について原骨材を使用した場合と比較し、再生骨材 L の使用時に相当する品質を確認した。

キーワード: 二酸化炭素, 粒状化再生骨材, 質量変化, 加水, 遅延剤, 界面活性剤

1. はじめに

建設現場で不要となった残コン・戻りコンは、都心部ではレディーミクストコンクリート工場の回収設備で回収骨材、回収水および脱水スラッジに分類されて再利用または廃棄処分される場合が多い。一方で、硬化後に破砕、摩砕等の工程を経て製造される再生骨材として再利用される場合もあるが、いずれの材料も製造時に CO₂ を排出することは避けることはできず、残コン・戻りコンを低環境負荷で処理する方法の開発や実用化が望まれる。近年、フレッシュコンクリートに脱水・凝集作用を有する粒状化材を添加し、コンクリート用骨材の粒度分布や粒形を概ね満足する骨材（以下、粒状化再生骨材）を製造する技術が注目されている¹⁾。材齢が経過した通常の再生骨材とは異なり、粒状化再生骨材は写真-1 に示すように原骨材の表面に付着したペースト分が未水和成分を多分に含んでおり、炭酸化養生による CO₂ 固定量の増大が期待される。一方で、この技術を実装して普及させる上で課題となるのは、製造した粒状化再生骨材、または炭酸化させた粒状化再生骨材を仮置きする敷地を一定期間確保することである。都心部の工場では、限られた敷地内でコンクリートの製造、材料の貯蔵および廃棄物の仮置き、運搬車両の定置等を余儀なくされており、粒状化再生骨材の製造および炭酸化養生の効率化や貯蔵場所の最小化は、解決すべき課題のひとつである。

そこで本研究では、粒状化材を使用せずに CO₂ の封入のみによって炭酸化した粒状化再生骨材を製造する手法について検討することとした。本手法は、フレッシュコンクリートへの加水や遅延剤の添加によって水酸化カルシウムの溶解度を増大させ、CO₂ 固定量の増加や固定時間の短縮を目指すものである。また、製造した粒状化再生骨材の品質についても検討を行った。

2. 水酸化カルシウムとグルコースの性質

セメントの水和過程で生成される水酸化カルシウムの性質を表-1 に示す。CO₂ ガスと同様に、水に対して溶解しにくく、温度が高くなるほど溶解度が小さくなるのが特長である²⁾。一方で、アルカリ土類金属の水酸化物である水酸化カルシウムは、糖分を含む溶液に比較적으로よく溶解するということが知られており、他分野では、糖分の抽出に石灰水が使用されるケースもある³⁾。本検討では、糖分として表-2 に示すグルコースを使用することとし、グルコース溶液を加水することによって水酸化カルシウムの溶解度を増大させ、CO₂ 固定量の増加を図る実験を実験室レベルで実施した。



写真-1 粒状化前(左)と粒状化直後(右)の粗骨材

表-1 水酸化カルシウムの性質

化学式／モル質量	Ca(OH) ₂ ／74.093g/mol
水 100g への溶解度 ²⁾ (g)	0.185(0℃), 0.165(20℃), 0.128(50℃), 0.077(100℃)

表-2 グルコースの性質

化学式／モル質量	C ₆ H ₁₂ O ₆ ／180.156g/mol
水 100g への溶解度 ⁴⁾ (g)	67(30℃), 68(40℃), 0.9(50℃), 74(60℃), 81.2(80℃)

*1 (株) 内山アドバンス 技術センター 修士(工学) (正会員)

*2 (株) 内山アドバンス 技術センター (正会員)

*3 (株) 内山アドバンス 技術センター兼生産管理部 (正会員)

3. 実験方法

本研究では、CO₂の固定を最適に行える条件を容量約5Lのホバート型ミキサによる検討から決定し、この条件をもとに、容量約55Lの傾胴型ミキサによって炭酸化した粒状化再生骨材を製造することとした。さらに、炭酸化した粒状化再生骨材を用いたコンクリートを練り混ぜ、フレッシュ性状と硬化性状を確認することとした。

3.1 ホバート型ミキサによる検討

表-3に実験要因と水準を示す。水酸化カルシウムの溶解量を増加させるために、加水および遅延剤の添加を行う水準に加え、ミキサに塗布する剥離剤の成分が水和反応や炭酸化反応に影響を及ぼす可能性を考慮して、2種類のコンクリート用剥離剤を塗布する場合も検討した。なお、遅延剤として糖分を少量添加する場合、コンクリートの凝結遅延を起こすことが知られており、本実験におけるグルコースの添加量は、既往の実験における使用量の上限値⁵⁾を参考に設定した。比較として、糖分を含まない遅延剤についても検討した。

表-4にコンクリートの使用材料を示す。また、表-5に粒状化前のコンクリートの配(調)合を示す。実験用試料は1Lとし、モルタルをホバート型ミキサによって120秒間練り混ぜ、粗骨材を投入して手練りで攪拌したものを用いた。剥離剤を塗布する場合、セメント質量の1.0%をホバート型ミキサの容器で練混ぜ前に直接測り取り、刷毛等による塗り直しは行わず、所定量がコンクリートと完全に混合されるように配慮した。表-5に示す配(調)合のコンクリートに対して、表-6に示す合計13水準について実験を行うこととした。

CO₂の固定は、コンクリート試料を容積約3.8Lのポリプロピレン製の袋内に入れて密閉し、内部にCO₂ガスが充填されるまで封入するという手順によって行った。CO₂ガスの封入後は、密閉袋内の試料が攪拌されるように人力で振とうさせ、CO₂の固定と粒状化再生骨材の生成を促した。炭酸化が進行して密閉袋の内部がほぼ真空状態になったことを目視によって確認したら、直ちにCO₂ガスを再び封入するという作業を繰り返して行った。CO₂ガスを封入する毎に、開封した状態の袋および試料の合計質量および時刻、温度を記録し、質量変化が概ね収束するまで測定を継続した。なお、温度の測定は密閉袋を開封しない状態で、外部から赤外線放射温度計を用いて行った。CO₂を封入している状況を写真-2に示す。

3.2 傾胴型ミキサによる検討

前節で示した実験水準のうち、剥離剤Aをミキサに塗布してコンクリートを練り混ぜ、セメントへの注水から90分の時点で60kg/m³の加水および遅延剤[R](セメント質量の0.3%)の添加を行ったNo.13の水準について、傾胴型ミキサによるコンクリートの練混ぜおよびCO₂の固

表-3 実験要因と水準

実験要因	水準
CO ₂ の封入開始時間(分)	15, 90
加水量(kg/m ³)	0, 20, 40, 60, 80, 100, 120
遅延剤添加量(wt.%/C)[種類 ^{※1}]	0, 0.1[G], 0.3[R]
剥離剤の種類	なし, A ^{※2} , B ^{※3}

※1 G: グルコース, R: 超遅延性減水剤

※2 成分: 鉱油, 灯油, 界面活性剤, 添加剤

※3 成分: 石油系炭化水素および添加剤

表-4 コンクリートの使用材料

材料名	記号	概要
セメント	C	普通ポルトランドセメント, 密度3.16g/cm ³ , 比表面積3300cm ² /g
水	W	上水道水, 千葉県浦安市
細骨材	S	山砂, 千葉県富津市産, 表乾密度2.61g/cm ³
粗骨材	G	硬質砂岩碎石, 栃木県鹿沼市産, 表乾密度2.65g/cm ³ , 実積率60.0%
化学混和剤	Ad	高性能AE減水剤標準形(I種)

表-5 粒状化前のコンクリートの配(調)合

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				Ad (C×wt.%)
		W	C	S	G	
50.0	48.6	170	340	859	922	0.7

表-6 実験水準の一覧

No.	水準の名称	封入開始(分)	加水量(kg/m ³)	遅延剤(%) [種類]	剥離剤
1	封15水0遅0剥0	15	0	0	0
2	封90水0遅0剥0	90	0	0	0
3	封90水20遅0剥0	90	20	0	0
4	封90水40遅0剥0	90	40	0	0
5	封90水60遅0剥0	90	60	0	0
6	封90水80遅0剥0	90	80	0	0
7	封90水100遅0剥0	90	100	0	0
8	封90水120遅0剥0	90	120	0	0
9	封90水60遅0.1[G]剥0	90	60	0.1[G]	0
10	封90水0遅0剥A	90	0	0	A
11	封90水0遅0剥B	90	0	0	B
12	封90水60遅0.1[G]剥A	90	60	0.1[G]	A
13	封90水60遅0.3[R]剥A	90	60	0.3[R]	A

定を行った。ただし、剥離剤 A の使用量はセメント質量の約 3%とした。コンクリートの練混ぜ量は 30L とし、練混ぜ時間は 90 秒とした。

CO₂ の封入状況を写真-3 に示す。CO₂ の封入は、傾胴型ミキサの材料投入口に厚さ 0.035mm のポリエチレン製の袋を被せ、ゴムチューブで隙間がないように固定し、袋の先端に塩ビ製の CO₂ 封入口を設け、袋内の空気を可能な限り吸引した後に行った。CO₂ の封入後は、傾胴型ミキサを 11.1rpm（定格の 1/3）で作動させ、CO₂ の固定と粒状化再生骨材の生成を促した。CO₂ ガスは、傾胴型ミキサを作動させながら連続的に供給し、CO₂ ガスの消費が目視によって認められなくなるまで行った。また、コンクリート試料の温度と時刻を 10 分間隔で記録した。なお、温度の計測は傾胴型ミキサの表面温度を外部から赤外線放射温度計で測定することで代替した。

3.3 粒状化再生骨材を使用したコンクリート

前節に示した方法で製造した粒状化再生骨材の物性値を表-7 に示す項目について測定し、原骨材との比較を行った。また、実測した物性値をもとに粒状化再生骨材を使用したコンクリートを練り混ぜ、表-8 に示す試験を実施した。なお、製造された粒状化再生骨材は、その多くが粗骨材に相当したことから、これを RG と表記し、RG 以外は表-4 に示した材料を使用することとした。コンクリートの配（調）合は表-9 に示すとおりである。

以上の試験内容について、表-5 に示す原骨材を使用したコンクリートについても同様の検討を行い、比較することとした。ただし、Ad 使用量は $C \times 0.8 \text{ wt.}\%$ とした。

表-7 粗骨材の物性値試験

試験項目	試験方法
粗粒率、粒度分布	JIS A 1102
微粒分量	JIS A 1103
実積率	JIS A 1104
表乾密度・吸水率	JIS A 1110
すりへり試験	JIS A 1121
安定性試験	JIS A 1122

表-8 試験項目

試験項目	試験方法
スランプ	JIS A 1101
空気量	JIS A 1128
コンクリート温度	JIS A 1156
単位容積質量	JIS A 1116
圧縮強度（材齢 7, 28 日）	JIS A 1108
静弾性係数（材齢 7, 28 日）	JIS A 1149
長さ変化（材齢 1, 4, 8, 13, 26 週）	JIS A 1129-2

表-9 粒状化再生粗骨材を使用したコンクリートの配（調）合

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				Ad (C×wt.%)
		W	C	S	RG	
50.0	43.4	170	340	767	928	0.3

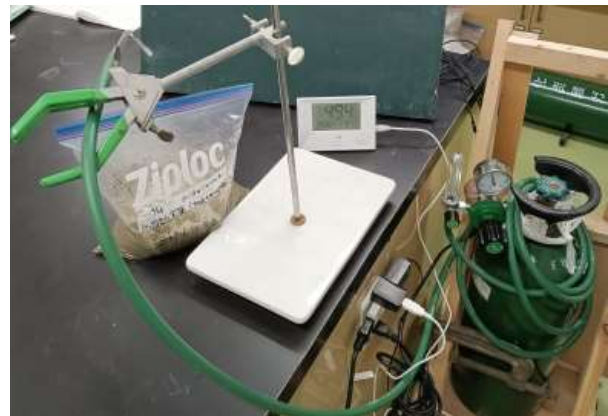


写真-2 ポリプロピレン製袋への CO₂ 封入状況



写真-3 傾胴型ミキサへの CO₂ 封入状況



写真-4 ポリプロピレン製袋の中で製造した粒状化再生骨材（左：No. 5, 右：No. 6）

4. 実験結果および考察

4.1 ポリプロピレン製袋による CO₂ 固定および粒状化

ポリプロピレン製袋の中でコンクリートを粒状化および炭酸化させた場合の試料外観の一例を写真-4 に示す。コンクリートへの加水量が多い No.6~No.8 を除き、写真-4(1)に示すような5~25mmの粗骨材相当のものが約9割、残りの1割が5mm以下の細骨材相当のものであった。粒状化材を使用して製造される粒状化再生骨材と同様に、原粗骨材表面にモルタル分が付着・固化した、球形状を成す骨材であることが確認できる。

図-1 および図-2 に、CO₂ を封入する時期と加水量を変化させた場合のコンクリートの質量変化を示す。凡例中の括弧内の数値は、「初期温度/最高温度・最高温度に達した経過時間」である。CO₂ を封入する時期が異なる No.1 と No.2~No.8 を比較すると、封入する時期が遅いほど質量変化が大きいくことが確認できる。これは、CO₂ と反応する水和物の生成量の差に起因していると推察される。炭酸化反応が起こるためには、水酸化カルシウムの水への溶解が不可欠であるが、加水量 60kg/m³ までは加水量が多くなるにつれて質量変化が大きくなる一方で、No.6~No.8 の水準で確認できるように、加水量が 80kg/m³ 以上では質量変化がさほど大きくならない結果となった。これは、写真-4(2)に示したように、試料が粒状化せずに固化し、CO₂ に触れる面積が小さくなったためと考えられ、粒状化再生骨材の製造と CO₂ の固定を両立させる最適な加水量は 60kg/m³ であると判断できる。なお、若干の不規則性はあるが、加水量が多くなるほど最高温度が低くなり、最高温度に達する時間が遅れる傾向であった。

図-3 に、剥離剤を塗布した場合のコンクリートの質量変化を示す。剥離剤 A を塗布した場合、加水をしない条件であっても質量変化は大きくなった。剥離剤無塗布の条件と比較して、質量変化が速くなること、最高温度が高くなることを勘案すると、剥離剤の塗布がコンクリートの凝結あるいは炭酸化反応に影響を与えていると考えられる。剥離剤 A の主成分は灯油などの炭化水素であるが、少量の界面活性剤が使用されている。界面活性剤は、金属イオンとの反応や疎水性に変化を与え⁶⁾、気体の溶解度の増加にも関与しうる添加剤であり、質量変化の増大に影響した可能性がある。一方で、剥離剤 B を塗布した場合は最高温度に達する時間は遅く、最高温度が低くなるという全く異なる傾向を示した。剥離剤 B は、コンクリートと中和反応を起こして被膜を形成する原理を有していることがメーカーのカタログに記載されており、この影響によって炭酸化が阻害されたと考えられる。実機レベルで本検討を展開する上では、ミキサへの剥離剤の塗布は必要不可欠であり、その影響について今後さらに検討する余地がある。

図-4 に、遅延剤の添加と加水を行った場合のコンクリートの質量変化を示す。加水量を 60kg/m³ に統一した条件において、遅延剤を添加することによって質量変化は大きくなる結果となった。これは、遅延剤の少量添加により水酸化カルシウムの溶解量が増加し、CO₂ の固定を促進させる環境になったためであると推察される。特に、No.13 は本検討で確認されている範囲での粒状化再生骨材の製造と CO₂ 固定を最適化する条件である。最終的な質量変化は 3.74%であり、質量変化が CO₂ の固定に

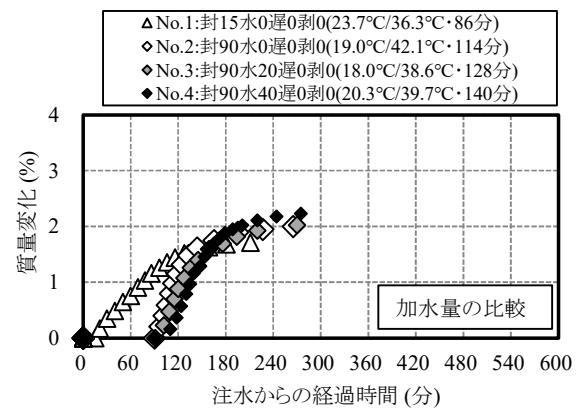


図-1 コンクリートの質量変化 (No. 1~4)

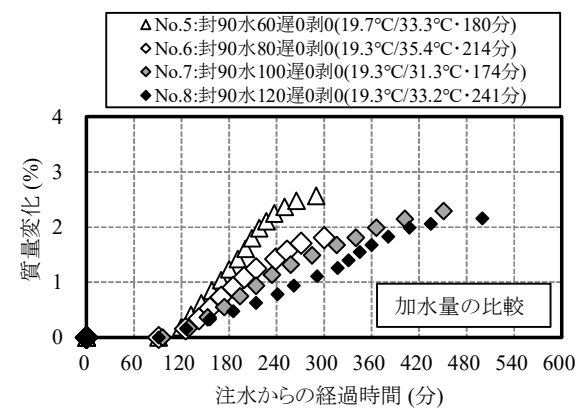


図-2 コンクリートの質量変化 (No. 5~8)

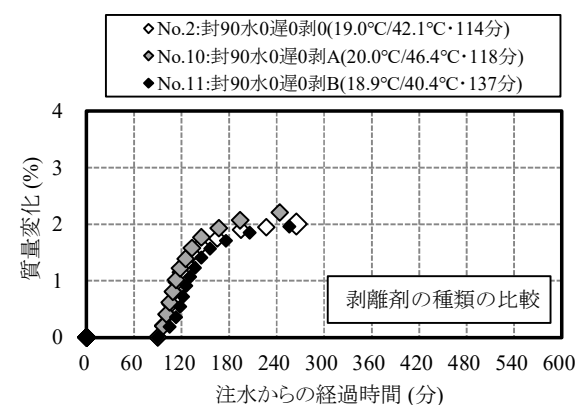


図-3 コンクリートの質量変化 (No. 2, 10, 11)

よる炭酸化のみに依存していると仮定して、配（調）合上の単位容積質量 2291kg/m^3 を乗じて得られる CO_2 固定量の概算値は 85.7kg/m^3 である。なお、その他の水準における CO_2 固定量の概算値は図-5 に示すとおりである。

4.2 傾胴型ミキサによる CO_2 固定および粒状化

写真-5 に、コンクリートを炭酸化および粒状化させた後に 25mm および 5mm の木枠ふるいで分級した後の試料の外観を示す。粗骨材に相当する 5～25mm の骨材が質量比で 76% を占め、ミキサ内壁に付着して固化してしまった、粒状化していないコンクリート塊を含む 25mm ふりい残留分が 14%、細骨材に相当する 5mm ふりい通過分が 10% となった。粗骨材に関して実施した物性値試験の結果は表-10 と図-6 に示すとおりであり、密度が小さく吸水率が高い再生粗骨材 L に近い品質を有している一方で、実積率が若干大きいのが特徴的である。また、すりへり減量や安定性試験における質量損失はかなり大きかった。なお、 CO_2 を封入する前のコンクリートの初期温度は 14.0°C 、セメントへの注水から 280 分が経過した時点で迎えた最高温度は 47.1°C であった。また、 CO_2 の封入操作後にミキサおよび袋の内部に満たされている CO_2 の量を、事前の計測から 0.2kg と設定し、封入前後のガスボンベの質量差 2.108kg から 0.2kg を差し引いた 1.908kg を CO_2 の消費量とした。この消費量を 1m^3 に換算した場合の CO_2 固定量の概算値は 63.6kg/m^3 であり、前節の検討で示した 85.7kg/m^3 の約 7 割であった。傾胴型ミキサによる CO_2 固定操作では、粒状化していないコンクリート塊が生成することによる炭酸化効率の低下や、 CO_2 ガスの濃度が若干希釈される影響により、固定量が少なくなったと考えられる。また、炭酸化の反応槽となる傾胴型ミキサやガスの封入装置の気密性は完全なものではないため、実際の CO_2 固定量は概算値を下回る可能性がある。

CO_2 の溶解度と水酸化カルシウムの溶解度は、ともに温度が低くなるほど高くなる。今後、実機サイズの傾胴型ミキサを用いて炭酸化した粒状化再生骨材を大量に製造する場合、新たな CO_2 排出を抑制しながら CO_2 の固定量を増大させる方法として、例えば、気温が低い冬期や夜間に粒状化再生骨材を製造する等の配慮が有効であると考えられる。

4.3 粒状化再生粗骨材を使用したコンクリートの性状

表-11 と図-7 に、コンクリートのフレッシュ性状と硬化性状をそれぞれ示す。少ない高性能 AE 減水剤の使用量で所要のスランプを得ることができた一方で、空気連行性は著しく低下した。硬化性状に関しては、粒状化再生粗骨材が多孔質で密度が小さいことや、原骨材とモルタル分の付着力の弱さから、原骨材を使用する場合よりも圧縮強度や静弾性係数が小さくなった可能性がある。

長さ変化試験の結果は図-8 に示すとおりであり、粒状化再生骨材を使用した場合のほうが、最終的な長さ変化および質量変化は大きくなった。

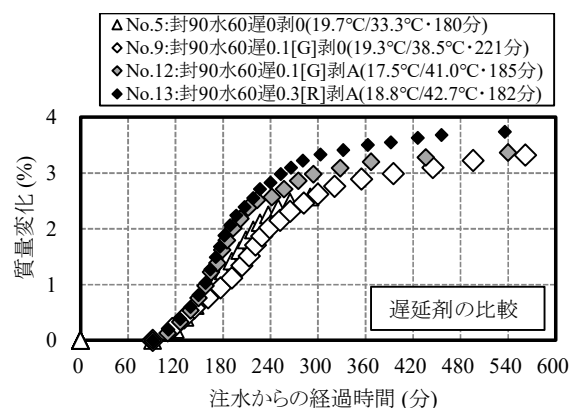


図-4 コンクリートの質量変化 (No. 5, 9, 12, 13)

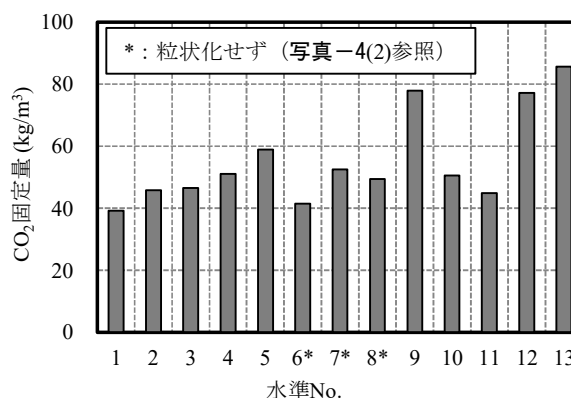


図-5 CO_2 固定量の概算値



写真-5 傾胴型ミキサで製造した粒状化再生骨材

表-10 粗骨材の物性値

試験項目	原骨材	粒状化再生骨材 ^{※1}
微粒分量(%)	0.3	3.3 [3.0 以下] ^{※2}
実積率(%)	60.0	66.1
表乾密度(g/cm^3)	2.65	2.42
吸水率(%)	0.60	6.80 [7.0 以下] ^{※2}
すりへり減量(%)	10.4	43.8
安定性(%)	0.3	49.9

※1 製造から 7 日時点で試験を実施

※2 [] 内の数値は再生粗骨材 L の品質規格

表-11 コンクリートのフレッシュ性状

試験項目	粗骨材の種類	
	原骨材	粒状化再生骨材
スランプ(cm)	18.0	18.5
空気量(%)	2.7 (0A)※	2.5 (50A)※
コンクリート温度(℃)	19	19
単位容積質量(kg/m ³)	2335	2260

※ AE 助剤の使用量であり，1A=C×0.001%

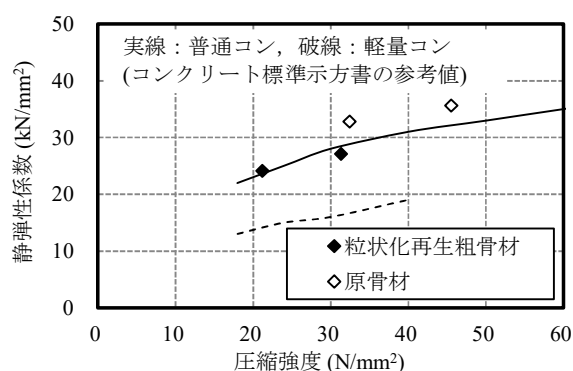


図-7 コンクリートの硬化性状

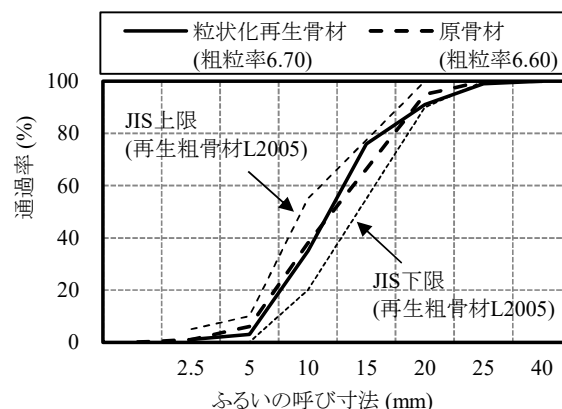


図-6 粗骨材の粒度分布

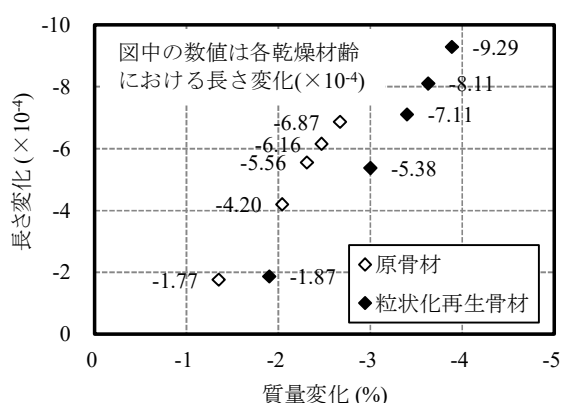


図-8 長さ変化試験の結果

5. まとめ

CO₂ の封入によって粒状化再生骨材を製造する実験室レベルの検討において，以下に示す知見を得た。

- (1) 水和物の生成が一定量見込める，セメントへの注水から 90 分が経過した時点で 60kg/m³ の加水をすることにより，水酸化カルシウムの溶解量が増えて CO₂ 固定量が増大することを確認した。
- (2) 遅延剤を適量添加することにより，水酸化カルシウムの溶解が持続的に継続する効果によって CO₂ 固定量の増加が期待できる。
- (3) ミキサに界面活性剤を含む剥離剤を塗布した場合，CO₂ の固定速度が速くなる場合がある。
- (4) CO₂ の封入によって製造された粒状化再生粗骨材は実積率が若干大きくなり，再生粗骨材 L の品質規格 (JIS A 5023 附属書 A) を概ね満足した。
- (5) 粒状化再生粗骨材を使用したコンクリートは，空気連行性の低下や，多孔質な骨材を使用した場合の特徴である圧縮強度や静弾性係数の低下が懸念される。なお，グルコースによる水酸化カルシウムの溶解度増加への直接的な作用に関しては，本検討の限りでは特化した評価を与えることができず，課題が残された。

謝辞

本成果は NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産

業技術総合開発機構) の委託業務 (JPNP21023) の結果得られたものです。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 白岩誠史，小山明男，船尾孝好，土井雅裕：戻りコンクリート由来の粒状化再生骨材の品質に関する全国共通試験結果，コンクリート工学年次論文集，Vol.45，No.1，pp.940-945，2023。
- 2) 千谷利三：新版無機化学，産業図書，p.218，1959。
- 3) 藤野清治，小林純一，樋口泉：アルカリ水溶液における水酸化カルシウムと糖との錯体の生成，日本化学会誌，No.12，pp.2287-2292，1972。
- 4) 社団法人日本化学会：化学便覧基礎編改定 2 版，丸善，p.812，1975。
- 5) 和田晃宜，浅野弘裕，大内雅博：砂糖添加による水和反応進行の抑制が自己充填性能安定化のためのフレッシュモルタルの性状に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.43，No.1，pp.826-831，2021。
- 6) 島田恒平，谷本理勇，指原慶彰，佐川桂一郎：特殊界面活性剤を利用したコンクリート硬化体表面美観性向上検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.41，No.1，pp.1151-1156，2019。