

論文 炭酸化工程が乾燥スラッジ微粉末の水和物と物性に及ぼす影響に関する基礎的検討

杉本 裕紀*1・大川 憲*2・巴 史郎*3・馬場 勇介*4

要旨: 本研究では、炭酸化させた乾燥スラッジ微粉末を用いて、粉体に対する分析を行うとともに、モルタルのフロー試験を行い、炭酸化工程が乾燥スラッジ微粉末の物性に及ぼす影響について基礎的検討を行った。その結果、乾燥スラッジ微粉末の炭酸化工程の相対湿度が高いほど C-S-H が炭酸化により分解し、炭酸カルシウムが増加することが明らかとなった。また、炭酸化した乾燥スラッジ微粉末の炭酸カルシウム量の増加量とモルタルのフロー試験における高性能 AE 減水剤の添加量に負の相関が見られ、C-S-H とエトリンガイトの分解および炭酸カルシウムの生成がモルタルの流動性に影響を与えていることが示唆された。

キーワード: 炭酸化, 乾燥スラッジ微粉末, 戻りコンクリート, TG-DTA, FT-IR, CO₂ 固定

1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、様々な分野で脱炭素技術の開発が行われている。セメント・コンクリート分野では、ポルトランドセメントの焼成および石灰石からの脱炭酸など、その製造プロセスから大量の CO₂ を排出しており、CO₂ 原単位は 800kg-CO₂/t に上る¹⁾。その一方で、セメント・コンクリートは豊富なカルシウムを含み、炭酸塩化することによって CO₂ を吸収・固定する役割についても大きく期待されている。コンクリートの脱炭素技術としては大きく i) セメントを高炉スラッジ微粉末などの混和材料に置換する技術, ii) 骨材や粉体に CO₂ を固定化し、コンクリートに使用する技術, iii) 硬化したコンクリートに CO₂ を吸収・固定化する技術の 3 種類に分けられる²⁾。

これまで筆者らは現場で不要となる等、レディーミクストコンクリート工場に戻ってきた、通常廃棄される戻りコンクリート（以下、戻りコンと称す）を原料とした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 の製造工程を図-1 に示す。DSP は戻りコンから骨材の回収、脱水、破碎乾燥を行って製造される。そのため高温での焼成や炭酸カルシウムの脱炭酸による CO₂ の排出はなく、DSP の CO₂ 排出の大半は乾燥工程による電力使用に由来し、CO₂ 原単位は 95.8kg-CO₂/t³⁾ とポルトランドセメントのおよそ 1/8 程度である。DSP は未水和セメント分を多く残し、結合材として強度発現が期待できることを特徴とする混和材料であり、コンクリートの脱炭素技術の i) セメントを混和材料に置換する技術として脱炭素を図ることができ、さらに原料として戻りコンを使用することから資源循環の観点から

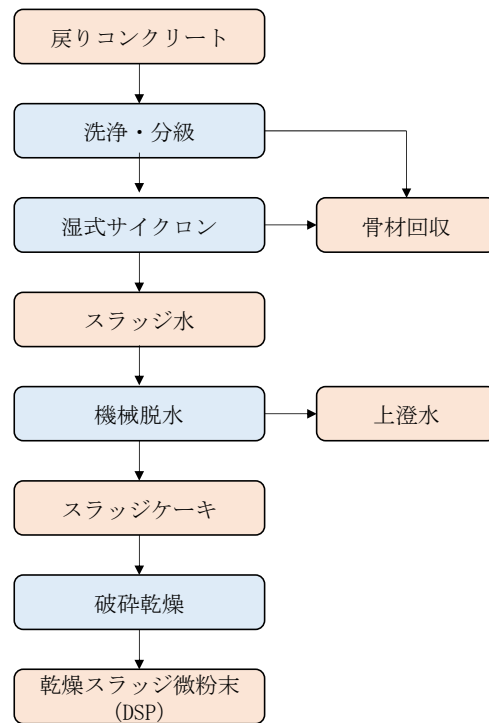


図-1 DSP の製造工程

も優れた材料である。

現在、筆者らは 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）に創設されたグリーンイノベーション基金の下に結成されたコンソーシアム「CUCO（Carbon Utilized Concrete）」の一員として、DSP を炭酸化させたカーボンネガティブ結合材（以下、DSP(C)と称す）の開発に取り組んでいる。DSP(C)は結合材として利用でき、CO₂ を固定化するため、コンクリー

*1 鹿島建設（株） 技術研究所 副主任研究員（正会員）

*2 三和石産（株） 取締役テストング事業部長 博士（工学）（正会員）

*3 鹿島建設（株） 技術研究所 上席研究員（正会員）

*4 東海大学 建築都市学部 土木工学科 特任准教授 博士（工学）（正会員）

表－1 炭酸化条件と DSP および DSP(C) の物性値

記号	炭酸化条件				密度 (g/cm ³)	ブレーン 比表面積 (cm ² /g)	強熱減量 (%)
	時間 (h)	温度 (°C)	湿度 (%RH)	CO ₂ 濃度 (Vol%)			
DSP0	-	-	-	-	2.56	9,380	12.94
DSP(C)0.5-505080	0.5	50	50	80	2.66	8,980	15.18
DSP(C)1-505080	1				2.66	8,810	15.52
DSP(C)3-505080	3				2.67	8,650	15.95
DSP(C)0.5-508080	0.5	80	80	80	2.65	8,340	16.68
DSP(C)1-508080	1				2.66	8,290	17.32
DSP(C)3-508080	3				2.67	7,080	19.01

トの脱炭素技術の i) と ii) に該当する材料である。これまでの基礎検討で DSP を 3～24 時間炭酸化させることによるモルタルフローの改善や、密度の向上などの物性変化、湿度による CO₂ 固定量の影響などを確認してきた^{4),5),6)}。しかし、実際の製品の製造フローを考慮した場合には短時間で炭酸化させることが望ましいが、短時間の炭酸化による影響の検討はされておらず、また炭酸化による物性変化のメカニズムも明確になっていない。

本検討では DSP(C)の製造条件の検討に資することを目的として、実際の DSP(C)の製造時間を想定し、炭酸化工程の時間を最長 3 時間、炭酸化条件の湿度を 50%RH, 80%RH とした場合の DSP の炭酸化が流動性に与える影響を確認した。また、DSP および DSP(C)に TG-DTA と FT-IR を行うことで炭酸化工程による水和物の反応を確認し、水和物の炭酸化が DSP(C)の流動性に与える影響について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

DSP は実際に発生した戻りコンを原料に、骨材の回収、脱水、乾燥を経て製造された材料を用いた。本検討では密度 2.56g/cm³、ブレーン比表面積 9,380cm²/g の DSP を使用した。ここで、DSP のブレーン比表面積は練り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、すなわち水和が進むほど見掛けのブレーン比表面積が増加する傾向にある⁷⁾。

2.2 炭酸化方法

DSP の炭酸化条件、DSP および DSP(C)の密度、比表面積、強熱減量を表－1 に示す。炭酸化条件は実際の製品製造を想定して最長 3 時間とし、比較的短時間の炭酸化による検討を行った。炭酸化の方法は温湿度および CO₂ 濃度管理が可能な円錐型リボン混合機（大川原製作所製、RM-10D-SR）を用いて、温湿度および CO₂ 濃度が設定値に達した時点から所定の時間炭酸化を行った。表

－1 より円錐型リボン混合機における炭酸化でも、既報^{4),5),6)}の静置した状態での炭酸化と同様に密度の向上、ブレーン比表面積の低下、強熱減量の増加が確認された。

2.3 試験方法

(1) フロー試験

DSP および DSP(C)を対象に、JIS R 5201 「セメントの物理試験方法」に準拠してフロー試験を実施した。調査は質量比で、DSP または DSP(C)：標準砂：水=1：3：0.5 とした。また、フロー試験は目標とするフロー値を 160mm として高性能 AE 減水剤の添加率を調整した。

(2) 示差熱重量分析 (TG-DTA)

TG-DTA の測定は示差熱-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°C/min で室温から 1,000°C 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) フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)

FT-IR の測定は赤外分光光度計 (Nicolet iZ10, Thermo Fisher 社製) を用いて ATR 法にて測定した。測定条件は分解能：2cm⁻¹、波数範囲：650～4000cm⁻¹の範囲とした。解析ソフトウェアには OMNIC を用いて測定前に取得したバックグラウンドスペクトルを用いてベースライン補正を行った。

3. 実験結果

3.1 フロー試験

フロー試験におけるフロー値と高性能 AE 減水剤の添加率を表－2、炭酸化工程の時間が高性能 AE 減水剤の添加率に与える影響を図－2 に示す。炭酸化時の湿度が 50%RH, 80%RH とともに炭酸化時間 0.5 時間で高性能 AE 減水剤の添加率は増加することが確認された。炭酸化工程の湿度が 50%RH の場合、炭酸化時間が長くなるほど DSP(C)0.5-505080 に比べて高性能 AE 減水剤の添加率は

表-2 フロー試験結果

記号	モルタル フロー (mm)	高性能 AE 減 水剤添加率 (C×%)
DSP0	161	10.0
DSP(C)0.5-505080	183	17.0
DSP(C)1-505080	170	13.5
DSP(C)3-505080	159	12.0
DSP(C)0.5-508080	152	13.0
DSP(C)1-508080	161	4.0
DSP(C)3-508080	179	2.0

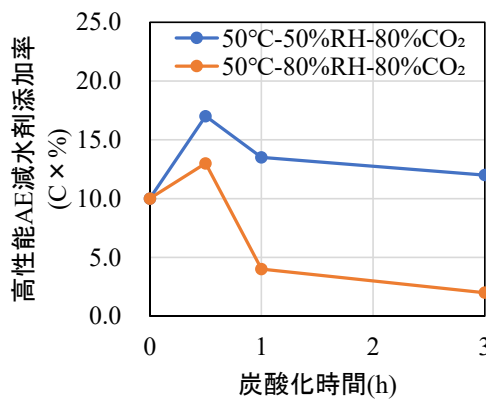
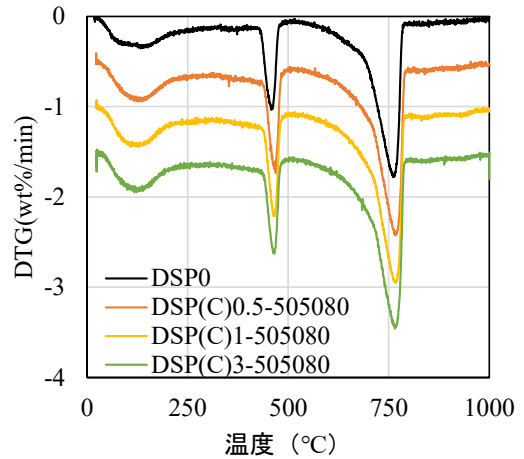


図-2 炭酸化工程の時間が高性能 AE 減水剤添加率に与える影響

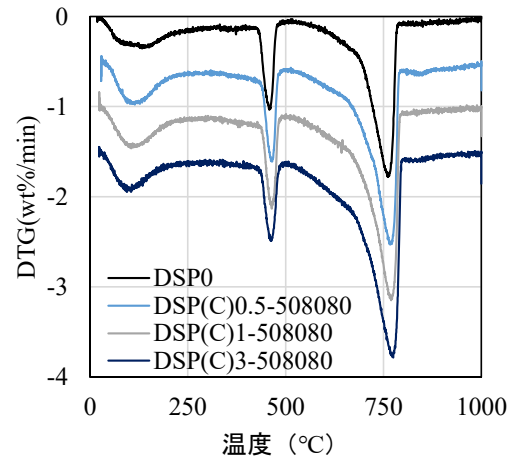
低下していくが、3時間炭酸化させた DSP(C)3-505080 でも DSP0 に比べて高性能 AE 減水剤の添加率は多くなることが確認された。一方で炭酸化の湿度が 80%RH の場合、DSP(C)1-508080 から高性能 AE 減水剤の添加率は顕著に減少し、DSP(C)3-508080 では高性能 AE 減水剤の添加率は DSP0 の 1/5 である 2.0%まで減少した。このことから、DSP の炭酸化工程における湿度およびそれに伴うブレン比表面積の低下等の物性変化が流動性に大きく影響することが確認された。

3.2 TG-DTA

DSP および DSP(C)の TG-DTA の測定結果を時間微分することにより得られた DTG グラフを図-3 に示す。ここで、DSP0 においても 800°C近傍に CaCO₃ の脱炭による質量減少のピークが見られるが、これはセメント中に含まれる CaCO₃ および DSP 製造時の乾燥工程において析出した CaCO₃³⁾に加え、原料である戻りコンには骨材として石灰石砕石および砕砂を用いており、その微粒分および微砂が DSP に含まれているためである。50°C-50%RH-80%CO₂ 濃度の炭酸化工程において、既報⁵⁾では 800°C近傍の CaCO₃ の脱炭による質量減少のピークの増



(a) 炭酸化条件 50°C-50%RH-80%CO₂ 濃度の DTG

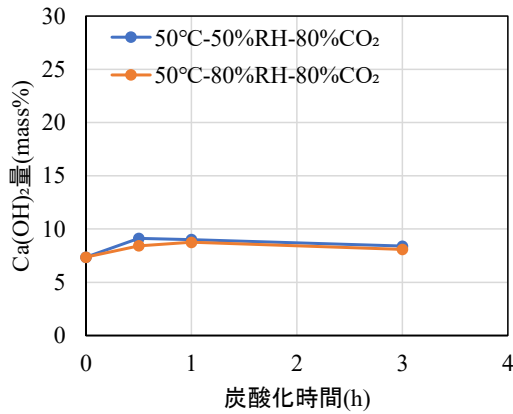


(b) 炭酸化条件 50°C-80%RH-80%CO₂ 濃度の DTG

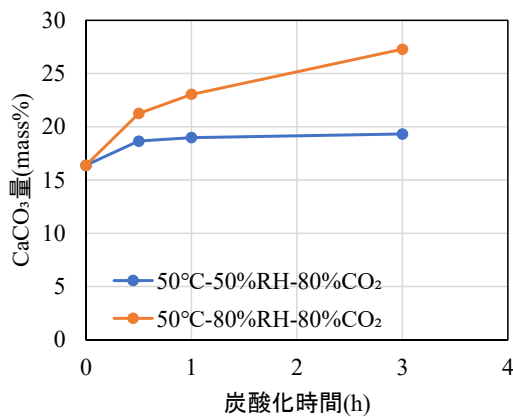
図-3 DSP (C) の DTG グラフ

加が確認されているが、本検討においては明確なピークの変化は確認されなかった。これは本検討における炭酸化時間が3時間までであり短いこと、炭酸化方法が異なることおよび原料の DSP が異なることが原因として挙げられる。一方、50°C-80%RH-80%CO₂ 濃度の炭酸化条件では CaCO₃ の脱炭による質量減少のピークが炭酸化工程の時間が長くなるほど増加することが確認された。

DTG の結果から、450°C近傍のピークを Ca(OH)₂ の脱水による質量減少、800°C近傍のピークを CaCO₃ の脱炭による質量減少と考え、400-500°Cの質量減少から Ca(OH)₂ 量、500-800°Cの質量減少から CaCO₃ 量を算出した。その結果を図-4 に示す。図-4 (a) より、Ca(OH)₂ 量は炭酸化工程の湿度によらず、概ね一定であり、変化がないことが確認された。一方で図-4 (b) より、CaCO₃ 量は炭酸化工程の湿度が 50%RH の場合、炭酸化 0.5 時間で増加し、その後は概ね変化しなかったが、炭酸化時の湿度が 80%RH の場合では炭酸化時間 3 時間まで増加し

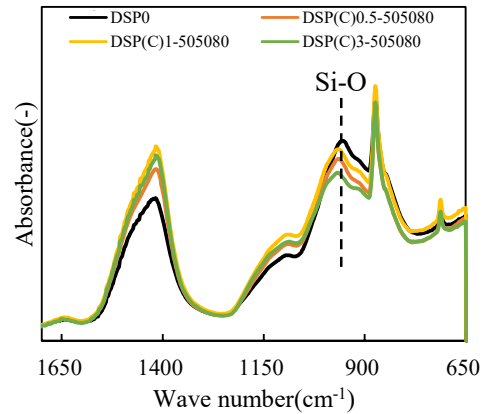


(a) 炭酸化による DSP(C) の Ca(OH)₂ 量の変化

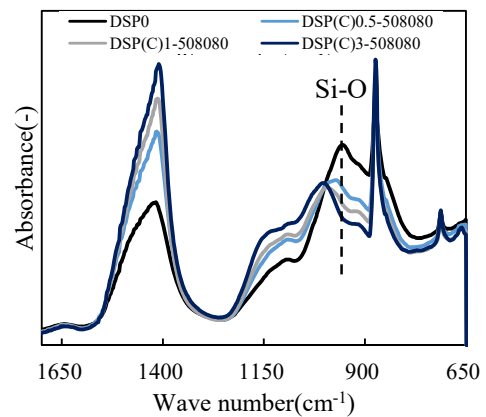


(b) 炭酸化による DSP(C) の CaCO₃ 量の変化

図-4 炭酸化による DSP(C) の Ca(OH)₂ 量および CaCO₃ 量の変化



(a) 50°C-50%RH-80%CO₂ 濃度の炭酸化条件



(b) 50°C-80%RH-80%CO₂ 濃度の炭酸化条件

図-5 DSP(C) の FT-IR

続けることが確認された。

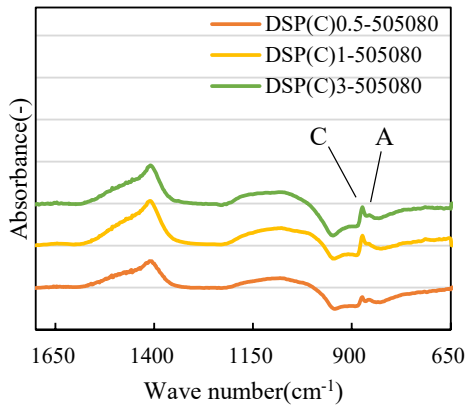
このことから、50°C-50%RH-80%CO₂ 濃度または 50°C-80%RH-80%CO₂ 濃度環境下での DSP の炭酸化では Ca(OH)₂ は炭酸化せず、異なる水和物が炭酸化していると推測される。また、50%RH と 80%RH の炭酸化工程を比較すると、80%RH の炭酸化工程において炭酸カルシウム生成量が多く、水和物等が CO₂ と反応しやすいと考えられる。これらの結果は再生骨材製造時に発生する再生微粉^{9),10)}の炭酸化と同様の傾向である。

3.3 FT-IR

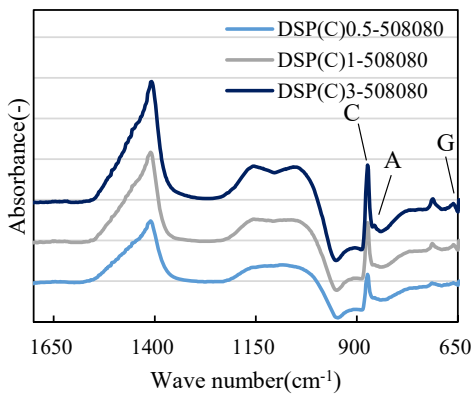
DSP および DSP(C) の FT-IR の測定結果から、650-1700cm⁻¹ を拡大したグラフを図-5 に示す。ここで、DSP0 に見られる 1420cm⁻¹ 近傍のピークは CaCO₃ の C-O 結合の伸縮振動、710 cm⁻¹ 近傍のピークは O-C-O 結合の変角振動、870 cm⁻¹ 近傍のピークは CO₃ の変角振動に由来するピークである¹¹⁾。また、950 cm⁻¹ 近傍のブロードなピークは C-S-H の Si-O 伸縮に由来するピークであり、炭酸化による Ca/Si 比の低下により高周波側へシフトする

ことが知られている¹²⁾。図-5(a)より、湿度 50%RH の炭酸化を行った場合、CaCO₃ を示すピークが増加することが確認された。また、炭酸化時間が長くなるほど 950 cm⁻¹ 近傍のピークがわずかに高周波数側へシフトすることが確認された。このことから、炭酸化により C-S-H が分解され、CaCO₃、低 Ca/Si 比の C-S-H が析出していると推測される。図-5(b)より、湿度 80%RH の炭酸化では、湿度 50%RH の炭酸化よりも顕著に CaCO₃ のピークの増加が確認され、炭酸化工程の湿度が高いほど CaCO₃ の増加量が大きいと考えられる。これは TG-DTA の結果と同様の傾向である。また、950cm⁻¹ 近傍のピークに着目すると、湿度 80%RH の炭酸化により高周波数側への明確なピークシフトと 1080cm⁻¹ 近傍のピークの増大が確認された。1080cm⁻¹ のピークはシリカゲルの Si-O 伸縮に由来するピークと考えられ¹³⁾、高湿度の炭酸化により C-S-H の分解が促進されていると推測される。

DSP が炭酸化したことによる FT-IR スペクトルの変化を確認するために、DSP と DSP(C) の FT-IR スペクトルの差分を図-6 に示す。図-6 より、50%RH および 80%RH



(a) 50°C-50%RH-80%CO₂濃度の炭酸化条件



(b) 50°C-80%RH-80%CO₂濃度の炭酸化条件

図-6 DSP(C)とDSPのFT-IRスペクトルの差分
(C=カルサイト, A=アラゴナイト, G=石膏)

の炭酸化を行った場合、析出する CaCO₃はカルサイトとアラゴナイトが確認された。80%RHでの炭酸化の場合、カルサイトを示すピークと比較してアラゴナイトを示すピークは小さいが、50%RHの炭酸化の場合、特に炭酸化工程の時間が0.5時間ではカルサイトとアラゴナイトのピークは概ね同等であることが確認された。このことから、湿度50%RHの炭酸化の場合、初期に炭酸カルシウムの多形としてアラゴナイトが析出しやすいと考えられる。

図-6(b)より、80%RHで炭酸化を1時間以上行った場合、660cm⁻¹近傍に石膏のO-S-Oの変角振動を示すピークが確認された¹⁴⁾。ここで、DSPの製造時に120~130°Cで乾燥を行うため、エトリンガイトは脱水した状態のメタエトリンガイト¹⁵⁾として存在すると考えられる。石膏のピークが現れたのは、メタエトリンガイトが高湿度環境下により再吸湿・炭酸化され、CaCO₃、アルミナゲル、石膏に分解したため¹⁶⁾と推察される。

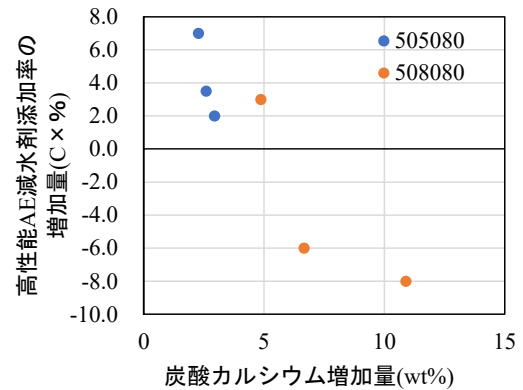


図-7 炭酸カルシウムの増加量とSP添加率の増加量の関係

4. 考察

DSPに1時間以上の50°C-80%RH-80%CO₂の条件で炭酸化工程を行うことにより、流動性の顕著な改善が確認された。また、TG-DTAおよびFT-IRの結果から、DSPの炭酸化工程では水酸化カルシウムは炭酸化せず、主にC-S-Hが炭酸化し、低Ca/Si比のC-S-H、シリカゲルおよびCaCO₃に分解され、1時間以上の50°C-80%RH-80%CO₂の炭酸化ではメタエトリンガイトが吸湿・炭酸化し、CaCO₃、アルミナゲルおよび石膏に分解したと結論づけられた。メタエトリンガイトは再水和することで結晶化し、エトリンガイトは柱状結晶であるため、DSPでは再水和による吸水およびエトリンガイトの形状により流動性を悪化させると考えられるが、炭酸化により分解することで流動性が改善すると考えられる。また、C-S-Hは多孔質の非晶質体であり、DSPでは微量析出したC-S-Hによりブレン比表面積が増加すると考えられ、DSPのブレン比表面積と流動性には一定の相関が確認されている⁷⁾。C-S-Hの炭酸化によりCaCO₃が析出し、微細空隙が減少することで、表-1に示すようにブレン比表面積が低下するため、流動性が改善すると考えられる。これらの要因によりDSP(C)の流動性が改善されると推察される。

TG-DTAの結果を元に算出した、DSP0から炭酸化により増加した炭酸カルシウム量と高性能AE減水剤添加率の増加量の関係を図-7に示す。図-7より、湿度80%RHで炭酸化を0.5時間行ったDSP(C)と湿度50%RHで炭酸化を行ったDSP(C)の高性能AE減水剤添加率はDSP0と比較して増加しているが、CaCO₃の生成量の増加に伴い高性能AE減水剤添加率は減少していく傾向にある。これはメタエトリンガイトとC-S-Hの炭酸化によりCaCO₃の増加とDSP(C)の流動性改善が同時に発生するため、CaCO₃の増加量と高性能AE減水剤の添加率に一定の関係があると考えられる。しかし、一部のDSP(C)において

高性能 AE 減水剤の添加率が増加した原因は明らかになっておらず、今後更なる検討が望まれる。

これらの結果および考察から、流動性の改善と CO₂ の固定化の観点において、乾燥スラッジ微粉末の炭酸化工程は 80%RH 程度の高湿度で 1 時間以上実施することが望ましいと考えられる。

5. 結論

50°C-50%RH-80%CO₂ 濃度 および 50°C-80%RH-80%CO₂ 濃度で炭酸化させた乾燥スラッジ微粉末について、モルタルフロー試験および炭酸化させた乾燥スラッジ微粉末の分析を行った。その結果得られた知見を下記に示す。

- (1) TG-DTA の結果および FT-IR の結果より、50°C-50%RH-80%CO₂ 濃度および 50°C-80%RH-80%CO₂ 濃度での炭酸化では主に C-S-H が炭酸化し、炭酸カルシウムが析出していると考えられる。また、湿度が高いほど炭酸化が進むことが確認された。
- (2) FT-IR の結果より、DSP の製造工程の乾燥によって生成されているメタエトリンガイトが 50°C-80%RH-80%CO₂ 濃度で 1 時間以上の炭酸化により分解することが示唆された。
- (3) 炭酸化した乾燥スラッジ微粉末の流動性において、炭酸化時間 0.5 時間では流動性が悪化するが、炭酸化を 1 時間以上行った場合、炭酸化の湿度が高いほど流動性の改善が確認された。また、炭酸カルシウムの増加量と高性能 AE 減水剤の添加量の増加量の関係は、炭酸カルシウムが増加するほど高性能 AE 減水剤の添加量が減少し、乾燥スラッジ微粉末製造時に析出している C-S-H およびメタエトリンガイトが炭酸化することで流動性が改善することが示唆された。

謝辞

本成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術開発機構）の委託業務（JPNP21023）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を活用したものである。

参考文献

- 1) 建物の LCA 指針-温暖化・資源消費・廃棄物対策のための評価ツール、日本建築学会、2024
- 2) 久田 真、宮里 心一：カーボンネガティブコンクリートの社会実装に向けて—CO₂ の受け皿となるコンクリートを目指す—、土木施工、Vol.62, No.11, pp.22-25, 2021.11
- 3) 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 CO₂ 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

- 4) 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
- 5) 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
- 6) 杉本 裕紀、大川 憲、巴 史郎、閑田 徹志：乾燥スラッジ微粉末の炭酸化が鉱物組成に及ぼす影響、コンクリート工学年次論文集、Vol.46, No.1, pp.127-132, 2024
- 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) 宮田 夏侑ほか：乾燥スラッジ微粉末の製造時における CO₂ 固定量の検討、日本建築学会大会、pp.1319-1320, 2024
- 9) Zajac, M., Skibsted, J., Bullerjahn and F. Skocek, J. : Semi-dry carbonation of recycled concrete paste, Journal of CO₂ Utilization, Vol. 63, Sep.2022
- 10) 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
- 11) Andersen, F. and Brecevic, L. : Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate, Acta Chemica Scandinavica, Vol.45, pp.1018-1024, 1991
- 12) Maciej Zajc, et.al. : Phase assemblage and microstructure of cement paste subjected to enforced, wet carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.130, Apr.2020
- 13) Xin Liu, et.al. : Carbonation behavior of calcium silicate hydrate (C-S-H): Its potential for CO₂ capture, Chemical Engineering Journal, Vol.431, Part 3, Mar.2022
- 14) 露木 尚光、斎藤 智義、宮川 継男、笠井 純一：セッコウの赤外線吸収スペクトル、工業化学雑誌、74 巻、11 号、pp.2242-2247, 1971
- 15) 野澤 里渚子、斎藤 豪、佐藤 賢之介、佐伯 竜彦：乾燥条件および温度履歴がエトリンガイト結晶中の水分状態に及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.70, pp2-8, 2016
- 16) 金 尚奎、鶴見 敬章、大門 正機：エトリンガイトの炭酸化反応、Gypsum & Lime, No.237, pp.85-91, 1992