

論文 炭酸化度の異なる炭酸化スラッジ微粉末がセメントの初期水和に与える影響

澤 大幹^{*1}・You Nanqiao^{*2}・Maliha Maisha^{*3}・野口 貴文^{*4}

要旨：CCUS 技術のひとつとして開発された炭酸化スラッジ微粉末の特性を解析し、炭酸化度が低い場合は主に calcite と C-S-H、炭酸化度が高い場合は主に calcite と silica-gel で構成されていることを確認した。それらを混和材として活用すると数時間程度のごく初期材齢でセメントの水和反応を促進することを発熱速度の測定から示した。この促進をもたらした要因のひとつは silica-gel のポゾラン反応であることをセメント鉱物の水和率と silica-gel の解析から示した。

キーワード：CCUS, 炭酸化スラッジ微粉末, 炭酸化度, 発熱速度, silica-gel, seeding effect

1. はじめに

2015 年にパリ協定が採択され、世界の平均気温上昇を産業革命以前から 1.5°C 以下に抑える目標が掲げられてから、温室効果ガス削減は喫緊の課題として認識されている¹⁾。2023 年の報告ではパリ協定の長期目標達成に向けて一定の進捗を認めつつも、さらに取り組みを加速する必要性が指摘された²⁾。国内ではパリ協定を受けて中間的な目標として 2030 年時点で温室効果ガス排出量 46%削減、最終的な目標として 2050 年カーボンニュートラル達成を目指すことが宣言された³⁾。建設に関わる二酸化炭素（以下 CO₂）排出の大部分が材料由来であり、特にセメント生産による二酸化炭素排出量は全世界の総排出量のうち 8%を占めている⁴⁾。上記はクリンカー製造時の燃料の燃焼と原料の石灰石の脱炭酸によるもので⁵⁾、材料の性質上後者の排出は避けられず、削減が難しい。建設分野ではカーボンニュートラル達成に向けて混和材の活用によるクリンカー消費量の削減とともに、CO₂を積極的に固定・利用する CCUS（Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage）の重要性が指摘されている⁶⁾。

以上のような社会的背景を踏まえて 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）におけるグリーンイノベーション基金事業の中では CCUS 技術のひとつである CO₂を固定化した材料として炭酸化スラッジ微粉末（以下 CSP）の開発が進められており、これまでに CO₂含有量の異なる 2 種類の CSP が製造された。CSP の十分な消費量を確保するためにはその性能を明らかにし、適切な適用範囲と用途を定める必要がある。本研究は CSP の混和材としての活用を想定し、2 種類の CSP の混合がセメントの初期水和反応に与える影響を明らかにすることを目的とした。これは CSP がコンクリー

トのフレッシュ性状に与える影響を検討する際の基礎的なデータとして重要と考えられる。

2. 研究概要

2.1 使用材料および調合

使用材料とその基本的な特性を表-1 に示す。炭酸化スラッジ微粉末は水セメント比 400%のセメントスラリーを攪拌しながら 4 時間水和させたのちに、CO₂ガスを 3 時間バブリングして炭酸化させ、300°Cの空气中にスプレーしながら乾燥させることで製造した（写真-1）。このときバブリング時の気泡の大きさを調整することで CO₂含有量の異なる 2 種類の CSP を得た。CO₂供給量を

表-1 使用材料

材料	物性値
普通ポルトランドセメント （太平洋セメント社製、 以下 OPC）	密度：3.16 g/cm ³ 比表面積：3100 cm ² /g
炭酸化スラッジ微粉末： CO ₂ 含有量 221 kg/t （以下 CSP-PC）	密度：2.46 g/cm ³ ブレン比表面積：17200 cm ² /g BET 比表面積：34.9 m ² /g
炭酸化スラッジ微粉末： CO ₂ 含有量 257 kg/t （以下 CSP-FC）	密度：2.54 g/cm ³ ブレン比表面積：13290 cm ² /g BET 比表面積：87.3 m ² /g



CSP-PC

CSP-FC

写真-1 CSP-PC, CSP-FC

*1 東京大学 工学系研究科建築学専攻特任研究員 工博（正会員）

*2 東京大学 工学系研究科建築学専攻特任研究員 工博

*3 東京大学 工学系研究科建築学専攻特任研究員 工博

*4 東京大学 工学系研究科建築学専攻教授 工博（正会員）

概ね一致させ 296.4~300 kg/slurry-t とした。散気管の気孔径が 10 μm ではバブリング終了時の pH が 6.5 となり、バブリング中のスラリーの最高温度は 38℃であった。気孔径 50 μm ではバブリング終了時の pH は 9.6, 最高温度は 45℃となった。

初期水和反応の検討に用いる試験体の調合を表-2 に示す。水粉体比は混和剤を使用せず練り混ぜできる値とした。混和材置換率は予備実験から 20%とした。

2.2 実験方法

(1) 炭酸化スラッジ微粉末の特性

炭酸化スラッジ微粉末の特性を評価するため、以下に示す 5 つの測定を実施した。それぞれの測定に用いた試料は 24 時間真空乾燥したのち、測定まで 11%RH 下で保存した。

1) XRD/Rietvelt 解析

XRD/Rietvelt 解析には Aeris Reseach (Malvern Panalytical 社製) を用いた。測定条件は、X 線源: Cu-K α , 管電圧 40 kV, 管電流 15 mA, 走査範囲 5~70°, ステップ幅 0.02°, スキャンスピード 2 °/min とした。Rietvelt 解析にはソフトウェア TOPAS ver.6.0 を用いた。定量に際しては Portlandite, Hemicarboaluminate, Gypsum, Ettringite, Monocarbonate, Monosulphate, Bassanite, Periclase, Lime, Anhydrite, C4AF, C3A, C2S, C3S, Calcite を対象とした。

2) TG-DTA

Thermos plus EVO2 (Rigaku 社製) を用い TG-DTA を実施した。試料重量は 20 $\pm$ 0.5mg とし、窒素環境下で 25℃から 1000℃まで昇温速度 10℃/min で昇温した。水酸化カルシウム量は 375-470℃, 炭酸カルシウム量は 580-815℃の重量減少から算出した。

3) NMR

^{29}Si MAS NMR スペクトルの測定には日本電子社製 JNM-ECZ500R (静磁場強度: 11.74T, ^{29}Si 共鳴周波数: 99.5MHz) を用いた。3.2 mm のジルコニアローターと MAS プローブによってシングルパルス測定を行い、マジックアングル回転数は 12 kHz とした。 ^{29}Si については 90°パルス幅 2.5 μs , 積算回数は 1,400 回, 待ち時間は 40 s とし、基準物質は (CH₃)₄Si (tetramethylsilane) を用いた。

4) FT-IR

FT-IR 測定には BRUKER ALPHAI (BRUKER 社製) を用いた。測定はダイヤモンド ATR 法で実施し、積算回数は 128 回, 分解能 4/cm, 波数領域 4000-350/cm とした。

5) 粒度分布

粒度分布の測定にはマイクロトラック MT3000II (Microtrac 社製) を用いた。溶媒屈折率は 1.33, 粒子屈折率は 1.60 とした。30 秒間の超音波を与える前後で 3 回ずつ測定し、粒子径に加えて粒子の分散性を検討した。

(2) 炭酸化スラッジ微粉末がセメントの初期水和反応に与える影響

1) 発熱速度の測定

表-2 調合

	W/B (-)	Replacement ratio (%)	Mass (g)			
			Water	OPC	CSP-PC	CSP-FC
OPC_0.5	0.5	-	100	200	-	-
CSP-PC20_0.5		20	100	160	40	-
CSP-FC20_0.5		20	100	160	-	40

表-3 使用材料のリートベルト解析結果

Type	Mineral composition (mass%)						
	C3A	C4AF	C2S	C3S	Bassanite	Gypsum	Calcite
OPC	7.23	8.00	28.7	48.1	2.33	0.84	5.1
	Amorphous	C4AF	C3A	C3S	Calcite		
CSP-PC	46.2	3.58	0.96	0.48	48.8		
CSP-FC	26.0	5.6	4.23	-	64.1		

表-4 TG-DTA による CSP の Ca(OH)₂, CaCO₃ 含有量

	Mineral composition (mass%)	
	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
CSP-PC	5.5	50.3
CSP-FC	-	58.4

発熱速度の測定には TAM AIR ISOTHERMAL CALORIMETER MODEL605000 (TA Instrument 社製) を用いた。試料は 1 サンプルあたり 6 $\pm$ 0.2 g となるよう調整した。注水直後に容器内のパドルを 120 rpm で回転させ 1 分間練り混ぜた。測定は注水直後から材齢 3 日まで継続し、全体を 2 回繰り返して平均値を示した。

2) 試料の作製と水和停止

練り混ぜには Twister (Renfert 社製) を用い、450 rpm で 5 分間練り混ぜた。型枠に打ち込み後、各材齢 (6, 12, 24 時間) まで 20℃で封緘養生したのちに多量のイソプロパノールに 24 時間浸漬し水和停止した。水和停止時にサンプルが硬化していた場合は 2 mm 以下に粉碎した。24 時間浸漬後にろ過して固形分のみ分離し、11%RH 下で 1 週間乾燥した。試料は 75 μm 以下に粉碎したのち、以下の測定に供した。

3) セメント鉱物の水和率算出

(1)と同様の条件で XRD/Rietvelt 解析を行い、消費されたセメント鉱物の割合から水和率を算出した。OPC と水

和後の試料に含まれるセメント鉱物の定量に際しては Periclase, Bassanite, Gypsum, Portlandite, Monosulphate, Monocarbonate, Hemicarboaluminate, Ettringite, Hydrogarnet, C3A, C4AF, C2S, C3S, Calcite を対象とした。

4) FT-IR

水和後の試料を(1)と同様の条件で測定した。

3. 実験結果

3.1 炭酸化スラッジ微粉末の特性

リートベルト解析の結果を表-3 に、TG-DTA の結果を表-4 に示す。CSP は主に calcite と amorphous で構成されており、微量のセメント鉱物が残存した。CSP-FC の calcite 量は CSP-PC より約 15%大きく、一方で amorphous 量が約 20%小さい。Carbonation curing に関する既往の研究では、初期材齢で炭酸化養生を開始するとエーライトとビーライトが CO_2 と反応して C-S-H と炭酸カルシウムを生成し^{7,8)}、さらに炭酸化が進行すると C-S-H から silica-gel が生成されることが報告されている^{9,10)}。今回の試料でもセメント鉱物はフェライト相を除いてほぼ全

て消費されていることを踏まえると、calcite 量の差は C-S-H の炭酸化によるものと考えられる。また今回の炭酸化は水溶液中の反応であり wet carbonation に該当するが、wet carbonation 時に温度が 30-60℃であった場合の主な多形は calcite であるとする既往研究の結果とも一致する^{11),12)}。TG-DTA から算出した CO_2 含有量は、CSP-PC が 221 kg/t、CSP-FC が 257 kg/t であった。

図-1 に CSP-PC および CSP-FC の ^{29}Si MAS NMR スペクトルを示す。CSP-PC は Q0-Q2 の範囲のシグナルを示している。Q0 が検出されたことは試料内に未水和の $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等が残存することを示す。一方で Q3 および Q4 が検出されなかったことから、CSP-PC 中の C-S-H はほぼ炭酸化していないと考えられる¹³⁾。CSP-FC からほぼ Q4 のみが検出された。これは試料中の C-S-H がほぼ完全に炭酸化していることを示している。

FT-IR の測定結果のうち 400~1600 /cm の範囲を図-2 に示す。CSP-PC では 980 /cm 付近にある Si-O 結合のピークが CSP-FC では 1080 /cm 付近にシフトした。これは Si-O 結合が合成物に含まれるものから非晶質 Silica に含まれるものに変化したことを示しており、C-S-H から Silica-gel への変化を示す ^{29}Si MAS NMR の結果と一致

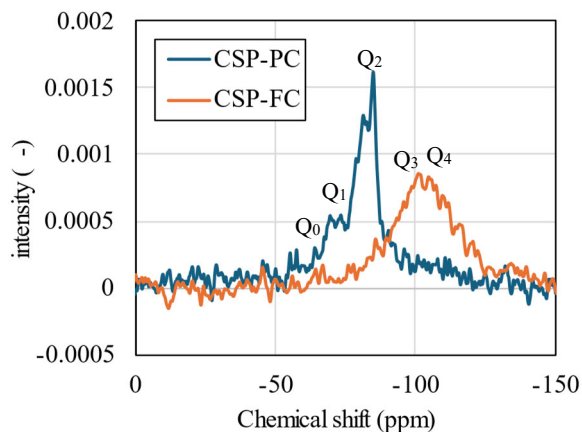
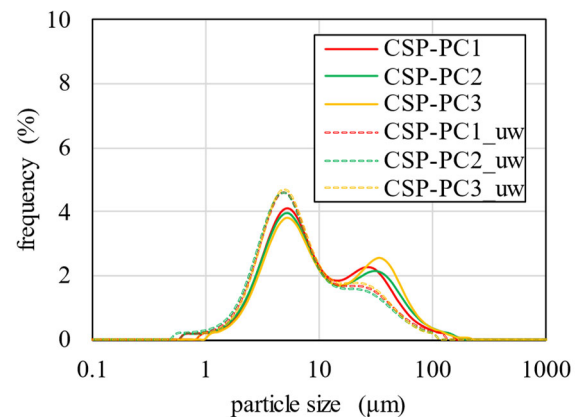


図-1 炭酸化スラッジ微粉末の ^{29}Si MAS NMR 測定結果



a) CSP-PC

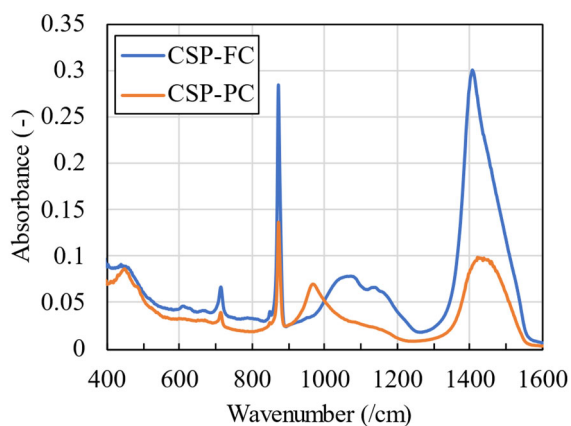
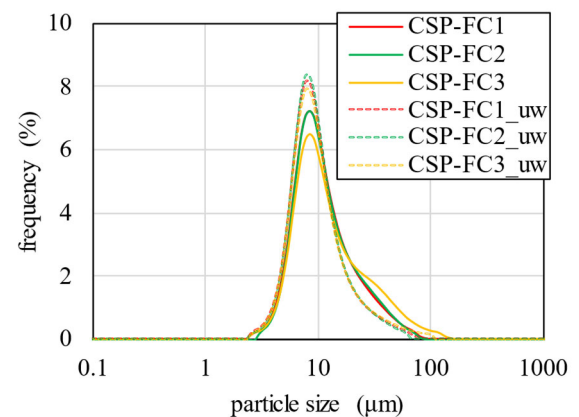


図-2 炭酸化スラッジ微粉末の FT-IR 測定結果



b) CSP-FC

図-3 炭酸化スラッジ微粉末の粒度分布

する。一方で CSP-PC にも 1150-1200 /cm に Q3-Q4 に帰属するブロードなピーク¹⁴⁾が確認されることから、少量の silica-gel を含むことが示唆された。

粒度分布の測定結果を図-3 に示す。凡例の末尾の数字は n 回目の測定であることを、「uw」は超音波の適用を示す。超音波適用後の平均粒径は CSP-PC が 7.84 μm 、CSP-FC が 9.74 μm であった。CSP-PC は超音波の適用がない状態では約 5 μm と約 30 μm に 2 つの明確なピークを示した。30 μm 前後のピークは測定ごとに多少のばらつきが見られた。一方で超音波適用後はほとんどばらつきがなく、約 5 μm のピークは若干小径側にシフトして頻度が高くなり、約 30 μm のピークは頻度が大きく減少した。30 μm 前後のピークは何らかの粒子が凝集したものであり、超音波の適用によってその凝集が解けたと考えられる。CSP-FC は超音波適用によって同様に 30 μm 前後の粒子が減少したが、減少幅は比較的小さく、約 9 μm に 1 つのピークを示した。

ペーストやコンクリートなどのマトリックス中では分散性がいちと超音波適用後の状態、分散性が悪いと超

音波適用前の状態で存在すると考えられる。後述する発熱速度の測定では混和剤等を用いず、また測定時の容器の練り混ぜ性能も限られていると考えられるため、超音波適用前の状態で存在した可能性が高い。なお同じ原理でシリカフェームを測定したときに超音波適用後も粒子の凝集が残存した例が報告されている¹⁵⁾。一般的なセメントやフライアッシュより比表面積が大きい CSP でも凝集が残存した可能性があり、より真に近い粒子径を確認するためには電子顕微鏡写真の撮影等が必要である。

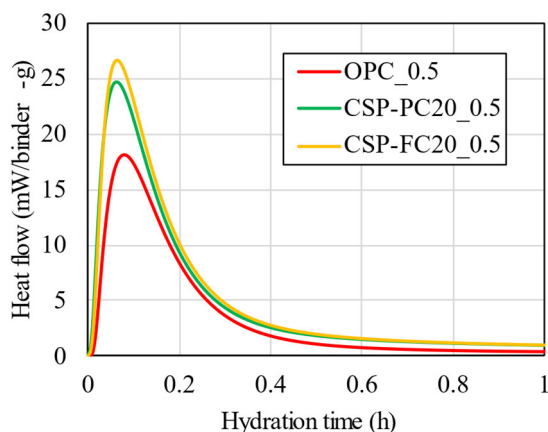
3.2 炭酸化スラッジ微粉末がセメントの初期水和反応に与える影響

炭酸化スラッジ微粉末を混合したセメントペーストの発熱速度測定結果を図-4 に示す。注水直後数分間の第 1 期のピークは CSP の混合によって増大した。

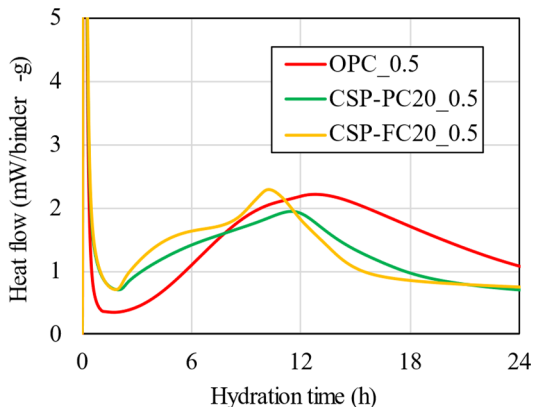
CSP-PC20_0.5 と CSP-FC20_0.5 は OPC_0.5 と比較して材齢 2~8 時間の発熱速度が増加した。この要因としては silica-gel がセメント鉱物の溶解を促進した可能性と¹⁶⁾、silica-gel が溶液中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とボゾラン反応をした可能性が考えられる。CSP-FC20_0.5 には材齢 10 時間前後に CSP-PC20_0.5 よりも高いピークが確認された。CSP-FC20_0.5 は含有する silica-gel 量が多いため上記の 2 つの反応のいずれかがより強く促進されたと考えられる。

Silica-gel に関連しない要因として calcite 粒子の Seeding effect^(17,18)の可能性も考えられる。粒度分布の測定結果では seeding effect をもたらすような数十~数百 nm の粒子は観察されなかったが、3.1 で述べたように超音波適用後も粒子の凝集が残存した例が報告されており、実際に発熱速度が増加したことを踏まえると、CSP には数十~数百 nm の calcite 粒子が含まれており、それらが核となって水和反応を促進した可能性がある。

発熱速度の積算値である総発熱量を図-5 に示す。注水直後から材齢 18 時間前後までは CSP-FC20_0.5>CSP-PC20_0.5>OPC_0.5 の順に総発熱量が大きく、上述した 3 種類のいずれかの反応により、セメントの水和が促進さ



a) 材齢 1 時間までの発熱速度



b) 材齢 24 時間までの発熱速度

図-4 炭酸化スラッジ微粉末を混合したセメントペーストの発熱速度

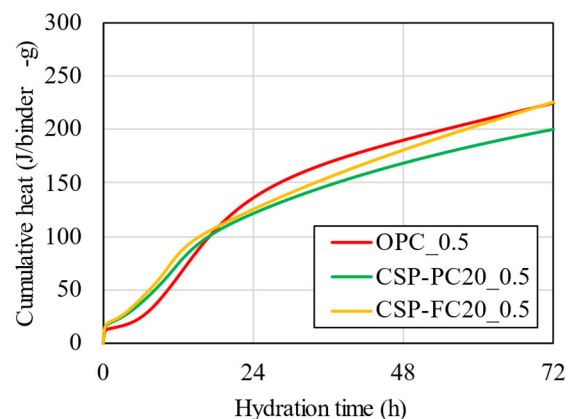


図-5 総発熱量

れた効果が表れている。材齢 18 時間からほぼ 72 時間まではクリンカー量の多い OPC の総発熱量が最も大きいものの、材齢 24 時間以降の第 5 期では CSP-FC20_0.5 の発熱速度が OPC_0.5 を上回ったため、72 時間では両者の総発熱量はほぼ等しくなった。

4. 考察

4.1 主要なセメント鉱物の反応率

XRD/Rietvelt 解析の結果から算出した C2S と C3S の水和率を図-6 に示す。CSP の混合により、特に材齢 6 時間と 12 時間時点で水和が促進されていることが確認された。C3S の 6 時間時点の水和率は CSP-FC20_0.5>CSP-PC20_0.5>OPC_0.5 の順で高くなった。CSP-FC20_0.5 の水和率が CSP-PC20_0.5 より高いことは、silica-gel の含有量の大きい CSP-FC がより強く水和を促進したことを示している。CSP の有無に関わらず材齢 24 時間の水和率はほぼ同様の値になり、今回の全ての調合で総発熱量が近い値となったことと整合する。

4.2 反応による silica-gel の消失

CSP-FC20_0.5 の FT-IR 測定結果を図-7 に示す。6 時間時点のデータをみると CSP-FC に含有された Silica-gel の 1080 /cm 付近のピークが消失し、一方で 980 /cm 付近の C-S-H のピークが確認されたことから、6 時間時点で既に反応によって silica-gel が消費されて C-S-H が生成されたことが分かる。

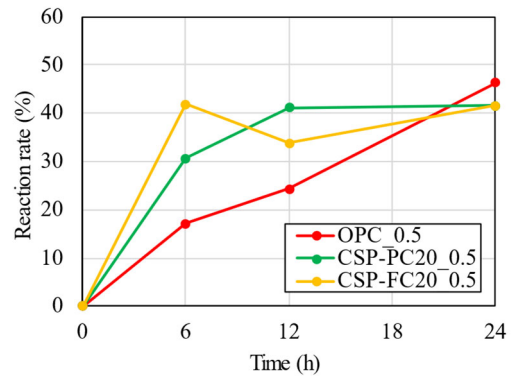
調合中の OPC 量で補正した各材齢の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 割合を図-8 に示す。材齢 6 時間で CSP の混合により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が増加しており、silica-gel によってセメントの水和が促進されたことが読み取れる。材齢 12 時間以降は OPC_0.5 の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 割合が最も高くなっており、セメント鉱物の反応率から CH 自体の生成量は大きくなっていることを踏まえると、少なくとも材齢 12 時間以降ではボゾラン反応が起きていることが確認できた。

5. まとめ

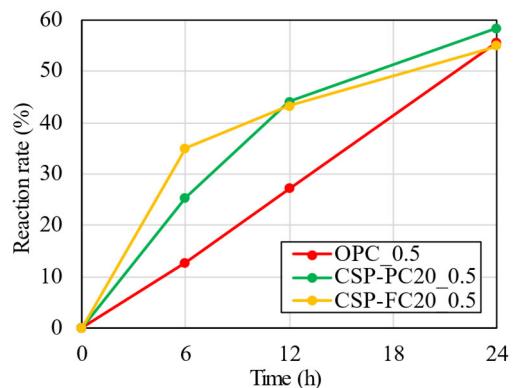
本研究で得られた成果を以下に示す。

- 1) CO_2 含有量の異なる炭酸化スラッジ微粉末の組成を調査した結果、含有量が 221 kg/t のものには C-S-H が含有されているが、含有量 257 kg/t では炭酸化が進行し大部分の C-S-H が Silica-gel に変化したことが明らかになった。
- 2) 発熱速度の測定から、いずれの炭酸化スラッジ微粉末もセメントの初期水和を促進するといえる。
- 3) silica-gel を含む炭酸化スラッジ微粉末を混合するとボゾラン反応により C-S-H が生成されることが確認された。

今後は炭酸化スラッジ微粉末の適切な利用の拡大に向



a) C2S の水和率



b) C3S の水和率

図-6 セメント鉱物の水和率

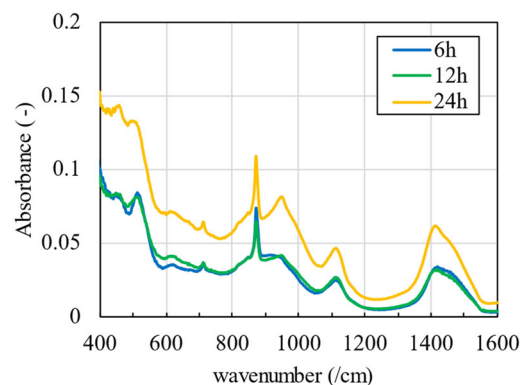


図-7 CSP-FC20_0.5 の各材齢の FT-IR 測定結果

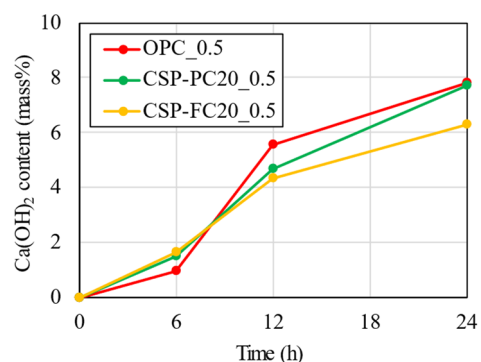


図-8 OPC 量で補正した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量

けて、電子顕微鏡写真等による粒子径の確認に加え、他の混和材や混和剤との相互作用を確認する必要がある。

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）によって得られたものです。また斎藤豪特任准教授（東京大学）には実験の計画、考察について大変有益なご助言をいただいた。鈴木好幸博士（(株)安藤・間）には材料をご提供いただいた。湊大輔博士（電力中央研究所）には材料のNMRデータをご提供いただき、考察にもご意見をいただいた。栗原諒助教、丸山一平教授（東京大学）にはRietvelt解析をご指導いただいた。記して謝意を示す。

参考文献

- 1) PARIS AGREEMENT, https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf (閲覧日：2025年1月9日)
- 2) IPCC AR6, <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/> (閲覧日：2025年1月9日)
- 3) 地球温暖化対策計画（2021年改訂）, <https://www.env.go.jp/earth/ondanka/keikaku/211022.html> (閲覧日：2025年1月9日)
- 4) Andrew, R.M.: Global CO₂ emissions from cement production., *Earth Syst Sci Data*, Vol.10, pp.195–217, Jan. 2018
- 5) 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/3_Volume3/V3_2_Ch2_Mineral_Industry.pdf (閲覧日：2025年1月9日)
- 6) Kazemain, M. and Shafei, B: Carbon sequestration and storage in concrete: A state-of-the-art review of compositions, methods, and developments, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol.70, Mar. 2023
- 7) Berger, R. L., Young, J. and Leung, K.: Acceleration of hydration of calcium silicates by carbon dioxide treatment, *Nature Physical Science*, Vol.240, Issue.97, pp.16-18, 1972
- 8) Young, J. F., Berger, R. L. and Breese, J.: Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.57, Issue.9, pp.394-397,

1974

- 9) Goodbrake, C. J., Young, J. F. and Berger, R. L.: Reaction of hydraulic calcium silicates with carbon dioxide and water, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.62, Issue.9–10, pp.488-491, 1979
- 10) Šauman, Z.: Carbonization of porous concrete and its main binding components, *Cem. Concr. Res.*, Vol.1, Issue.6, pp.645-662, 1971
- 11) Abebe, M., Hedin, N. and Bacsik, Z.: Spherical and porous particles of calcium carbonate synthesized with food friendly polymer additives, *Cryst. Growth Des.*, Vol.15, Issue.8, pp.3609-3616, 2015
- 12) M. Zajac et al., CO₂ mineralisation of Portland cement: Towards understanding the mechanisms of enforced carbonation, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol.38, Issue. November 2019, pp.398-415, 2020
- 13) Grimmer, A-R: Structural investigation of calcium silicates from ²⁹Si chemical shift measurements, *Application of NMR spectroscopy to cement science*, Gordon and Breach Science Publishers, pp.113-151, 1994
- 14) Prud'homme, E. et al.: Geomaterial foams: role assignment of raw materials in the network formation, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 61, pp. 436–448, 2011
- 15) 野村博史, 野口貴文: 低水結合材比ペーストの練混ぜによる粒子の凝集・分散状態評価, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.69, pp.573-579, 2015
- 16) Zheng, D. et al.: Influence and mechanisms of active silica in solid waste on hydration of tricalcium aluminate in the resulting composite cement, *Materials Today Communications*, Vol.27, Issue. November 2020, pp.102262, 2021
- 17) Sato, T. and Diallo, F.: Seeding effect of nano-CaCO₃ on the hydration of tricalcium silicate, *Transportation Research Record*, Issue.2141, pp.61-67, 2010
- 18) Cao, M. et al.: Effect of macro-, micro- and nano-calcium carbonate on properties of cementitious composites-A review, *Materials*, Vol.12, Issue.5, 2019