

報告 高濃度 CO₂ ガスを用いたテストプラントによる再生粗骨材の炭酸化方法に関する検討

三留 啓奨^{*1}・谷田貝 敦^{*2}・吉野 玲^{*3}・白岩 誠史^{*4}

要旨：本研究では再生粗骨材用の炭酸化設備の社会実装を目的として、テストプラントを構築して設備条件の検討を行うとともに、CO₂の固定量の把握および固定化メカニズムについて検討した。その結果、再生粗骨材を炭酸化させる一つの条件として、再生粗骨材が湿潤状態から乾燥状態へ移行する際に CO₂ を供給することで CO₂ を大きく固定化できることが認められた。また、除湿設備を用いて骨材を乾燥させた場合、プラント内の骨材の高さ方向にかかわらず一様の CO₂ 固定量が得られる事を確認した。さらに CO₂ 固定量を増加させる方法として、除湿設備を用いた湿乾繰り返しを数回行うことが有効であることが認められた。

キーワード：炭酸化再生粗骨材, テストプラント, 湿乾繰り返し, CaCO₃ 含有率, CO₂ 固定量

1. はじめに

近年、脱炭素社会に向けて様々な取り組みが推進されているが、建設分野においてはコンクリートの製造段階で多くの CO₂ を排出することが問題となっている。セメント製造時に高温で焼成する為に多量の燃料を用いる他、焼成過程においても石灰石の脱炭酸化によって CO₂ が排出される。これらを合計したセメント産業全体の CO₂ 排出量は 4000 万 t/年とされており、セメント産業が含まれる窯業・土石製品製造業の中でも約 40%、産業全体の約 2.8% を占める。セメント・コンクリート分野における CO₂ 排出量削減に向けた取り組みの実例として、コンクリート廃材やコンクリートの解体ガラ由来の再生骨材に CO₂ を吸着させる研究が国際的にも進んでいる^{2),3)}。

再生骨材 L は、骨材の製法や吸水率・絶乾密度を基準に H・M・L とした三種類のうち、最も絶乾密度が低く吸水率が高いものであり、付着ペースト量が多く、骨材としての品質が低い。一方で、再生骨材 L は、その付着ペースト量の多さからセメント水和物である、水酸化カルシウム（以下、Ca(OH)₂）やケイ酸カルシウム水和物が多く含まれる。再生骨材 L は、再生骨材 M と比べて CO₂ を吸着させて炭酸カルシウムを生成する際により多くの CO₂ が固定化されることが期待される。こうした再生骨材をコンクリートなどへの利用に促進することは、脱炭素社会への貢献のみでなく、循環型社会の形成にも貢献すると期待される。

著者ら⁴⁾は、コンクリートガラ由来の再生粗骨材を湿潤状態から乾燥する過程で CO₂ ガスの供給によって炭酸化する手法を報告した。更に、湿乾繰り返しによって、湿乾繰り返し 1 サイクルのものより多くの CO₂ の炭酸化

固定が可能である事も報告している⁴⁾。

本研究では、再生粗骨材用の炭酸化設備の社会実装を目的として、高濃度 CO₂ 環境下で、骨材の湿乾を繰り返す過程において多くの CO₂ を固定する手法を提案した既往の研究⁴⁾を再現するプラントの構築のための設備検討とともに CO₂ の固定量の把握を行った。

2. 実験概要

2.1 再生粗骨材

再生粗骨材は、路盤材（RC40）として流通している製品の粒度をコンクリート用再生粗骨材 L（2005）相当に調整して製造した。再生粗骨材は、吸水率が 7.98%、表乾密度が 2.34g/cm³、絶乾密度が 2.16g/cm³ のものを用いた。

2.2 再生粗骨材の炭酸化設備

図-1 に炭酸化設備（以下、テストプラント）の概要図を示す。テストプラントは、生コンクリートプラントのコルゲートサイロを模擬して円柱構造とした。このテストプラントの最下部に液化 CO₂ ガスの注入槽を構築して、その上に約 180 kg の再生粗骨材を格納して炭酸化する槽（以下、炭酸化槽）を設けた。

本研究の炭酸化手法は、湿潤状態の再生粗骨材が乾燥する際に CO₂ を供給して再生粗骨材に固定化させるものである。そのため、炭酸化槽上部にシリカゲルを 50 kg 格納し、槽内を空気循環することで、気化した再生粗骨材中の水分をシリカゲルで除湿する除湿槽を構築した。写真-1 に試験前のシリカゲルの状態を、写真-2 に試験後のシリカゲルの状態の一例を、写真-3 に炭酸化後の

*1 (株) 安藤・間 脱炭素技術開発部 研究員 工修(正会員)

*2 (株) 安藤・間 脱炭素技術開発部 担当課長 工修 (正会員)

*3 (株) 安藤・間 技術研究所構造・材料研究部 副主任研究員 工修 (正会員)

*4 (株) 安藤・間 技術研究所脱炭素技術開発部 担当課長 工博 (正会員)

再生粗骨材を示す。除湿層を設けることで試験前後のシリカゲルの色彩が変化しており、また骨材表面の水分が蒸発しているため、本除湿層により槽内の除湿が可能なことが確認された。

以上の構成のテストプラントを用いて表乾状態程度の再生粗骨材（写真－4）を開始条件として炭酸化を実施した。なお、本実験では市販の液化炭酸ガスを用いた。また空気循環設備は電動ファンとし、温湿度計は小型のものを骨材中に埋め込んだ。

CO₂ 含有率分析用の分析サンプルは、炭酸化槽の底面から 0mm から 50mm の層（以下、下部層）で 3 カ所採取した。また、炭酸化槽の底面より 50mm から 200mm の層（以下、1 層目）および、300mm から 450mm の層（以下、2 層目）は 5 カ所採取した。写真－5 に再生粗骨材のサンプル採取位置の一例を示す。1 層目と 2 層目に関しては、サンプル採取位置を特定するために網目 5mm、直径 150mm、高さ 150mm の金籠を設置して再生骨材を投入した。以上のサンプルの平均を各層の測定値とした。

なお、各採取位置で採取した試料量は 2kg 程度とし、また炭酸化前の再生粗骨材の CO₂ 含有率を調べるためのブランク試料は、本試験で用いた約 1000kg の骨材を攪拌し、任意の箇所から約 100kg を採取したものを縮分して代表サンプルとした。

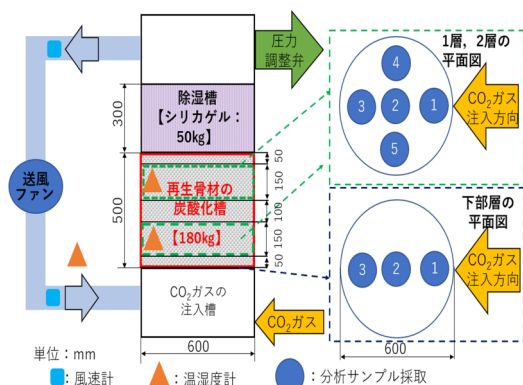


図-1 炭酸化設備の概要図



写真-1 炭酸化前のシリカゲルの状態



写真-2 炭酸化後のシリカゲルの状態



写真-3 炭酸化後の再生骨材の状態



写真-4 表乾状態の再生骨材



写真-5 分析サンプルの採取位置

2.3 再生粗骨材の含水率試験

含水率試験は、JIS A 1476 に従って乾燥温度を 105±5℃で実施した。測定したサンプルは、下部層、1 層目、2 層目の各高さで任意の場所から 2 カ所採取して含水率試験を実施した値の平均をその層の含水率とした。

2.4 分析および CO₂ 固定化量の算出方法

(1) 分析サンプルの調製

再生粗骨材の分析サンプルは、2.2 で示した各層で採取したサンプルをジョークラッシャーにより粗粉碎した後に 100g まで縮分器で縮分し、アセトンにより水和停止を行った。その後で真空乾燥し、150 μm 以下までボールミルで粉碎し、分析まで真空デシケーター内で保管した。なお、サンプル採取箇所ごとの分析は 1 回とした。

(2) 湿式分析

湿式分析による CO₂ 含有率の測定は、鈴木ら⁵⁾の報告に従って試料を塩酸で分解し、生成した CO₂ を水酸化ナトリウム・塩化バリウム溶液中に導入して吸収させ、塩酸標準溶液で滴定して行った。具体的には、分析サンプルを十分に攪拌した後に代表サンプルとして 1g を採取して試料分解フラスコに投入した。投入したサンプルを塩酸で分解させて生成させた CO₂ ガスを吸収びん中の水酸化ナトリウム・塩化バリウム溶液へ供給して吸収させた。CO₂ を吸収させた水酸化ナトリウム・塩化バリウム溶液の滴定は、吸収びん中の水酸化ナトリウムに指示薬としてフェノールフタレインを数滴加え、塩酸滴定液 (0.10 mol/L) を加えながら指示薬の赤色が完全に消えた時点を終点として判定し、試料中の CO₂ 含有率は次の式 (1) により算出した。

$$CO_2[\%] = \frac{(V_B - V_S) \times \frac{c}{1000} \times \frac{1}{2} \times 44.01}{m} \times 100 \quad (1)$$

ここに、V_B：空試験の塩酸の使用量 [mL]、V_S：試料の塩酸の使用量 [mL]、c：塩酸の濃度 [mol/L]、1/2：塩酸と炭酸の価数の違いによる係数、44.01：CO₂ の分子量 [g/mol]、m：試料の量り採り量 (g)

(3) CO₂ 固定量の算出方法

再生粗骨材の CO₂ 固定量の算出方法は、炭酸化前の CO₂ 含有率と炭酸化後の CO₂ 含有率の差を式 (2) により求めた。

$$CO_{2k} = \left(CO_{2c} \times \frac{(100 - CO_{2c})}{(100 - CO_{2b})} - CO_{2b} \right) / 100 \times 1000 \quad (2)$$

ここに、CO_{2k}：炭酸化作業によって固定化された CO₂ 固定量 (kg/t)、CO_{2c}：炭酸化後の CO₂ 含有率 (%), CO_{2b}：炭酸化前の CO₂ 含有率 (%),

3. 炭酸化条件の検討

3.1 炭酸化条件

表-1 に本研究で実施した炭酸化条件を示す。それぞ

れ炭酸化時間は 24 時間とし、No.1 は供給時の CO₂ ガス濃度を 100% とし、60L/min で槽内に供給して空気循環や除湿を行わない条件とした。No.2 は CO₂ 濃度を 50%、残り 50% を圧縮空気として供給量を 10L/min とし、空気循環および除湿を行った。No.3 は、CO₂ 濃度を 100% とし、供給量を 30L/min とし、空気循環および除湿を行った。なお、No.2 と No.3 で用いた空気ファンは同一だが、循環風速が異なった理由は不明である。

表-1 炭酸化条件

条件 No.	CO ₂		循環風速 (m/s)	除湿の有無	湿乾繰返しの有無
	濃度 (%)	供給量 (L/min)			
1	100	60	-	無	無
2	50	10	6.1	有	無
3	100	30	4.5	有	無

3.2 炭酸化槽内の温度および湿度履歴

図-2 に炭酸化槽内の温度履歴を示す。同図には No.1 の外気温も併せて示す。No.1 の最高温度は、約 22℃ となり、外気温と同程度となった。No.2 および No.3 の最高温度は、それぞれ約 51℃ および約 45℃ となり、No.1 と比べて大きな温度上昇が認められた。事前に CO₂ ガスを含まない条件で空気循環試験を行っているが、表乾状態の再生粗骨材が乾燥した際に顕著な温度上昇は認められなかった。このことから、本試験の温度上昇は、再生粗骨材の炭酸化反応に起因するものと推測される。

また図-3 に炭酸化槽内の湿度履歴を示す。同図には No.1 の外気の湿度も合わせて示す。No.1 は、湿度 100% からの減少が認められなかった。No.2 および No.3 は、8 時間以内に湿度減少が確認された。このように、炭酸化槽の除湿には空気循環や除湿設備の構築が有効である事がわかった。なお図-2、図-3 共に CO₂ の供給開始時刻が経過時間の 0 時間目である。

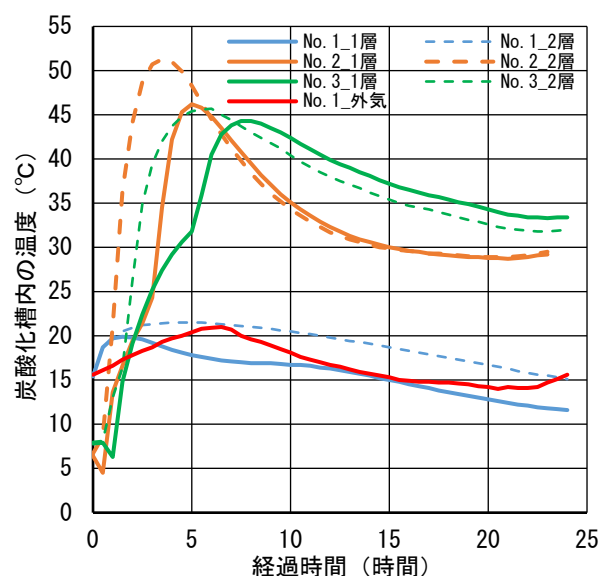


図-2 温度の経時変化

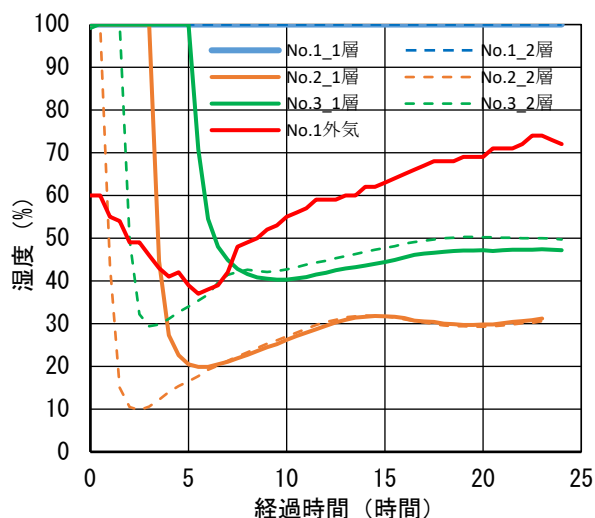


図-3 湿度の経時変化

3.3 再生粗骨材の含水率

図-4 に再生粗骨材の炭酸化後の含水率と炭酸化槽内の高さ方向との関係を示す。炭酸化前の含水率に対して、No.1 の含水率は下部層で 3.8%まで低下したが、1 層および 2 層の含水率は炭酸化前と同程度となった。一方で、No.2 および No.3 の含水率は 3%以下にまで低下しており、空気循環および除湿設備を設けることで、再生粗骨材を高さによらず一様に乾燥できることを確認した。

3.4 炭酸化再生粗骨材の CO₂ 含有率

図-5、図-6、図-7 に炭酸化条件 No.1~No.3 における炭酸化槽内の炭酸化後の CO₂ の含有率の分布を示す。また表-2 に下部層から 2 層目までの CO₂ 含有率の平均値及び標準偏差を示す。各種採取層の CO₂ 含有率の分布では、いずれの炭酸化条件においても特定の位置で CO₂ 含有率が大きくなるなどの傾向は認められなかった。No.1 の CO₂ 含有率は、下部層で 7.5%となり、1 層目および 2 層目は、6.1%となり、炭酸化前の CO₂ 含有率の 5.8%と同程度となった。1 層目と 2 層目においては炭酸化前の含水率との違いがほぼ見られないことから、骨材中の空隙に水が十分に存在しており、CO₂ ガスの供給を阻害したものと推測される。除湿設備を用いた No.2 と No.3 の CO₂ 含有率では、供給する CO₂ 濃度が高いほど、供給量が多いほどテストプラントの炭酸化における炭酸化後の CO₂ 含有率が大きくなることが認められた。下部層から 2 層目にかけての炭酸化後の CO₂ 含有率の標準偏差は、No.1 では 0.3~0.6 に、No.2 では 0.2~0.4 に、No.3 では 0.3~1.1 の開きが出る結果となった。このように No.3 で CO₂ 含有率にばらつきが生じた要因については明らかではないが、骨材の詰まり具合によってガスに暴露される度合いが変化するなどの炭酸化程度による影響の可能性のほか、各測定位置の試料量が 2kg 程度であったため、

サンプリング誤差の影響等も考えられる。一層当たりの CO₂ 固定量は複数個所の平均値よりある程度妥当な数値が得られているものと判断しているが、再生骨材のように不均一な材料を扱う場合には、より信頼性の高い評価を行えるように、サンプリング箇所ごとの試料量やサンプリング数などの影響も今後の課題として検討を継続したい。

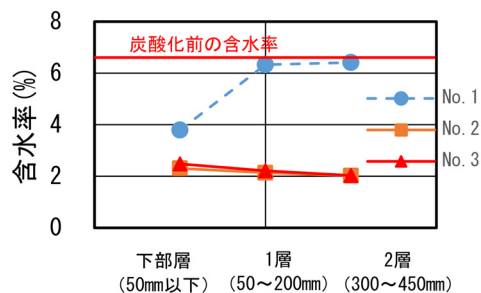


図-4 含水率の経時変化

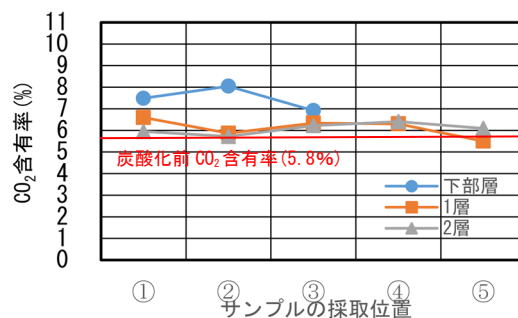


図-5 炭酸化槽内の CO₂ 含有率の分布【条件：No. 1】

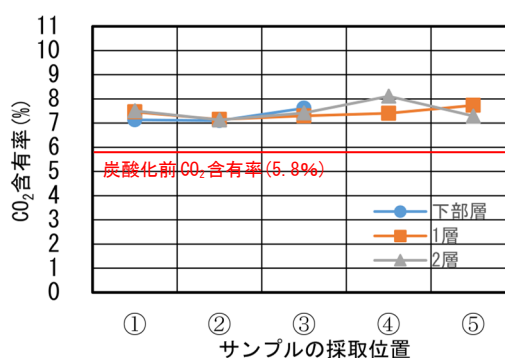


図-6 炭酸化槽内の CO₂ 含有率の分布【条件：No. 2】

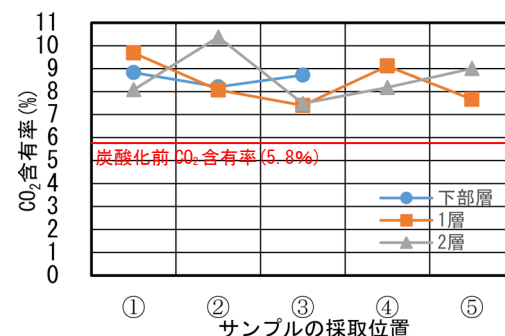


図-7 炭酸化槽内の CO₂ 含有率の分布【条件：No. 3】

表-2 各層 CO₂ 含有率および標準偏差

炭酸化条件	計測位置	CO ₂ 含有率 (%)	標準偏差 (%)
炭酸化前	—	5.8	—
No. 1	下部層	7.5	0.6
	1 層目	6.1	0.4
	2 層目	6.1	0.3
No. 2	下部層	7.3	0.3
	1 層目	7.4	0.2
	2 層目	7.5	0.4
No. 3	下部層	8.6	0.3
	1 層目	8.4	1.0
	2 層目	8.6	1.1

3.5 炭酸化再生粗骨材の CO₂ 固定量

図-8 に No.1~No.3 における再生粗骨材の各層ごと（下部層で N=3, 1 層目と 2 層目で N=5 採取）の平均 CO₂ 固定量(以下, 平均 CO₂ 固定量)と採取位置との関係を示す。No.1 の平均 CO₂ 固定量は, 下部層で 18.4kg/t となったが, 1 層目と 2 層目では CO₂ はほとんど固定化されなかった。No.2 では, 平均 CO₂ 固定量は高さ方向に違いが生じなかった。No.3 の平均 CO₂ 固定量は, No.1 および No.2 の条件よりも平均 CO₂ 固定量は大きくなった。

以上のことから本研究で実施した条件では, 高い CO₂ 濃度で供給量を大きくし, 槽内の空気循環および除湿により再生粗骨材を乾燥させる設備を構築することが CO₂ を効率よく固定化する条件と考えられる。槽内の除湿が炭酸化にとって有効である理由として, カルシウムイオンと溶解した炭酸・重炭酸イオンの反応場である液相が気相に触れている面積が表乾状態だと骨材表面に限定されるのに対して, 既往の文献⁷⁾で示されるように, 乾燥の過程で徐々に気相と接触する面積が大きくなる事で反応が促進されたためと考えられる。

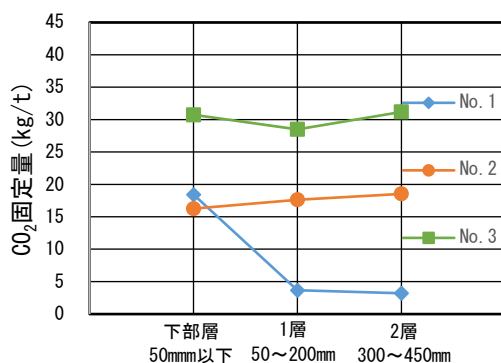


図-8 平均 CO₂ 固定量と採取位置の関係

4. 湿乾燥返しによる炭酸化

4.1 炭酸化条件

湿乾燥返しによる炭酸化（以下, 炭酸化条件 No.4）の CO₂ の供給や循環風速などの条件は, 3 章（表-1）で示した水準の中で最も CO₂ 固定量が大きい No.3 の条件で行った。No.3 の条件で 1 サイクルの炭酸化を行った後に槽上部から再生粗骨材の吸水率相当の水を供給し, その後, 2 時間の水切り時間を設けて再生粗骨材をほぼ表乾状態にした。このように調整した湿潤状態の再生粗骨材を再び 20 時間の炭酸化を実施して既往研究⁴⁾で言及されている湿乾燥繰り返しによる CO₂ 固定化を検証した。

4.2 炭酸化槽内の温度履歴

図-9 に No.4 の CO₂ 供給開始後の炭酸化槽内の温度履歴を示す。なお, 同図には, 同時期に行った No.1 の外気温を示す。湿乾燥返しを行った No.4 は外気温以上の温度となった。このことから, 3 サイクルの湿乾燥繰り返し期間においても炭酸化反応熱が発生していると推測される。

4.3 再生粗骨材の炭酸化後の含水率

図-10 に No.4 と No.3 の再生粗骨材の炭酸化後の含水率と高さ方向の関係を示す。湿乾燥返し 3 サイクル後の含水率は 2%以下となった。それぞれの湿乾燥返しの際に高さ方向によらず乾燥していることを確認できた。

4.4 炭酸化再生粗骨材の CO₂ 含有率

図-11 に湿乾燥返しを 3 サイクル行った際の炭酸化槽内の再生粗骨材の CO₂ 含有率の分布を示す。各層の CO₂ 含有率の標準偏差はそれぞれ下部から 0.7, 0.5 および 0.4%となり, 1 サイクルの炭酸化条件が同一の No.3 より小さくなった。

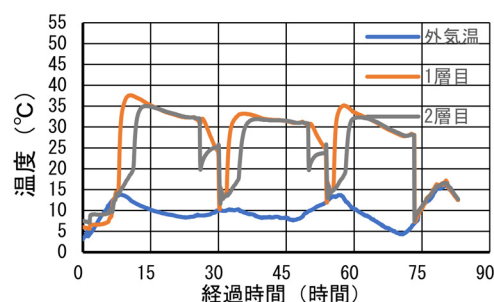


図-9 炭酸化槽内の温度履歴【条件:No. 4】

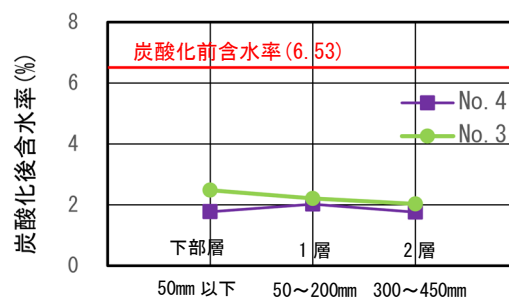
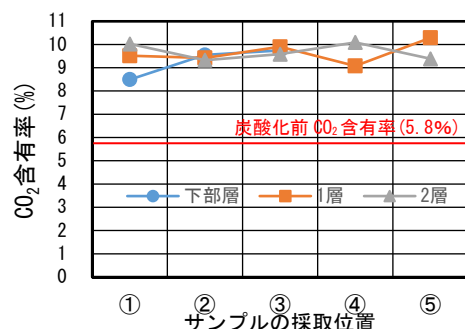


図-10 再生粗骨材の含水率

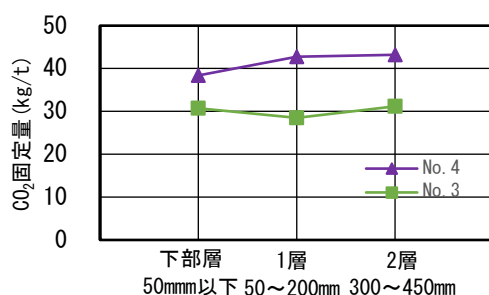


図－11 炭酸化槽内の CO₂ 含有率の分布【条件：No. 4】

4.5 炭酸化再生粗骨材の CO₂ 固定量

(1) 繰り返し条件の有無による比較

図－12 に再生粗骨材の平均 CO₂ 固定量と採取位置との関係を示す。同図では、1 サイクルの炭酸化が同条件の No.3 の結果も合わせて示す。3 サイクルの炭酸化を行った No.4 の平均 CO₂ 固定量は 41.5 kg/t であり、1 サイクルの炭酸化を行った No.3 の平均 CO₂ 固定量と比べて 11.4 kg/t 大きくなった。この結果となった要因としては炭酸化時間の延長による影響も考えられるが、既往研究⁴⁾においても示される通り、湿乾燥繰り返しのサイクルを増やして水を供給することで、湿乾過程で CO₂ 固定に最適な含水状態が発生し、平均 CO₂ 固定量が大きくなることが認められた。



図－12 平均 CO₂ 固定量と炭酸化位置の関係

(2) 各炭酸化条件の CO₂ 固定量の平均値と今後の展開

表－3 に No.1 から No.4 までの槽内の CO₂ 固定量の平均値を示す。No.1 とその他の炭酸化条件の比較から、CO₂ 濃度の大小に関わらず、除湿設備が無い場合は炭酸化による CO₂ 固定量が小さくなる事が分かった。また No.2 と No.3 の実験結果の比較から、除湿設備がある場合は供給される CO₂ 濃度と供給量によって固定量の大小が決まる事が分かった。最も CO₂ 固定量が多かった No.3 とその湿乾燥繰り返しを行った No.4 の比較では、湿乾燥繰り返しを行うと固定量が増加することが分かった。

表－3 各炭酸化条件の槽内 CO₂ 固定量平均 (kg/t)

No.1	No.2	No.3	No.4
8.4	17.5	30.1	41.5

5. まとめ

本研究では、再生粗骨材用の炭酸化設備の社会実装時の実機を想定した設備検討を行うために、テストプラントを用いて供給 CO₂ 濃度や除湿設備の有無、乾湿繰り返しなどが炭酸化効率に及ぼす影響を評価した。本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) CO₂ 濃度および供給量を大きくし、再生粗骨材が湿潤から乾燥状態へ移行する設備を構築することで骨材への CO₂ 固定量が大きくなることを確認した。
- (2) 除湿設備を用いて骨材を乾燥させた場合、プラント内での再生粗骨材の鉛直・水平方向の位置にかかわらず、一様に乾燥することが分かった。
- (3) 再生粗骨材の CO₂ 固定量は、湿乾燥繰り返しを 3 サイクル行った結果、最大 41.5kg/t まで大きくなることを確認した。

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。関係各位に深くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 一般社団法人セメント協会： https://www.jcassoc.or.jp/cement/4pdf/220324_01.pdf（閲覧日：2024 年 12 月 4 日）
- 2) 取達剛，関健吾，渡邊健三，坂井吾郎：炭酸化養生による CO₂ 吸収型カーボンネガティブコンクリートの開発と今後の展開，コンクリート工学，Vol.59, No.9, pp.813-818, 2021.9
- 3) 山岸弘大：総合商社のカーボンリサイクルへの取り組みと海外技術の紹介，コンクリート工学，Vol.59, No.9, pp.764-768, 2021.9
- 4) 吉野玲，安部弘康，鈴木好幸，野口貴文：再生骨材への効果的な CO₂ 固定方法に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.45, No.1, pp.34-39, 2023
- 5) 鈴木好幸，山本武志，小山拓，野口貴文：湿式分析と TG-DTA による CO₂ 含有率評価に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.45, No.1, pp.1258-1263, 2023, 1 号
- 6) 仁平達也，井原啓知，関博：中性化及び乾湿繰り返しを受けるコンクリート中の鉄筋腐食について，コンクリート工学年次論文集，Vol.25 No.1, 2003
- 7) Dianchao Wang, et al.; Parametric investigation and scale testing on accelerated CO₂ sequestration of cement-based materials by utilizing industrial waste heat Journal of cleaner production, Vol.475, 10 October 2024, 143716