

# 論文 カーボンニュートラルに向けた廃棄コンクリート微粒の各種炭酸化手法の効果に関する検討

Karen Midori MASUNAGA \*1・伊代田岳史\*2

**要旨:** コンクリート業界におけるカーボンニュートラル実現のために、セメント系材料の炭酸化が検討されている。またコンクリート廃棄物のリサイクルも重要な課題の一つである。本研究では、廃棄コンクリートから発生する微粒分を対象に、気中促進炭酸化および水中炭酸化による CO<sub>2</sub> 吸収量を測定した。その結果、従来の気中促進中性化の知識から炭酸化がよく進行するとされる温度 20°C 相対湿度 60% は、本研究の微粒の場合 CO<sub>2</sub> 吸収量を最大化させるには適してない環境であった。また、気中炭酸化では含水率は反応時間以上に炭酸化に影響を与える因子であり、さらに CO<sub>2</sub> 吸収量が最も大きい値を示したのが水中炭酸化法であった。

**キーワード:** 炭酸化, カーボンニュートラル, 廃棄コンクリート微粒, リサイクル, サステナビリティ

## 1. はじめに

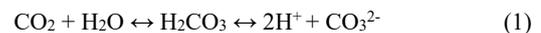
コンクリートは社会を支えるために必要不可欠な材料である。しかしながら構造物の老朽化問題を考えると、解体コンクリート廃棄物の発生は削減が困難であるばかりでなく、今後増加し続ける傾向がある。例えば、日本においても、老朽化した構造物を補修・補強するよりも、解体して新設構造物を建設するケースも散見される。また、自然災害も避けられないものであり、その際にも解体・破砕されたコンクリート塊が大量に生じる。またコンクリート製造時にも生コン工場では、ミキサの洗浄水や戻りコンから発生するスラッジもコンクリート廃棄物の一種である。現在では戻りコンから骨材を回収した後に残るスラッジ状の粉体やスラリー状のものは流動化処理土に使用されているが、本来ならもう一回コンクリートに利用することで、コンクリートのライフサイクルに取り込むことが理想である。

日本は 2050 年までにカーボンニュートラルを達成することを宣言し、それに取り組んでおり、その産業分野の一つがコンクリート産業である。セメントを製造する際、クリンカーの製造において二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を多く排出することは既知の事実である。そこで、これまでは特にクリンカー・セメント製造とコンクリート製造における CO<sub>2</sub> 排出量削減のみに焦点を当ててきたため、熱・エネルギー効率向上のための代替燃料の使用、クリンカーに置換する材料の研究開発を絶えず行ってきた。しかし、二酸化炭素の回収・貯留・利用 (Carbon capture, storage and utilization) といったアプローチは、これまであまり検討されておらず、セメント・コンクリート産業におけるカーボンニュートラル達成には、カーボンキャプチャーならびに CO<sub>2</sub> の再利用が現在最も可能性の高い新技術であり、それに関する研究開発と社会実装を支援す

る制度が必須となっている<sup>1)</sup>。

## 2. 炭酸化について

コンクリートの中性化は、炭酸化現象に伴いコンクリートのアルカリ性を低下させ、鉄筋周囲の不動態皮膜を破壊し、腐食しやすい環境に至らせることから構造物の劣化の要因として考えられている。セメント系材料の水和物 (主に水酸化カルシウム) と空気中の二酸化炭素との間で起こる自然な化学反応は式(1)、式(2)、式(3)に示すように二酸化炭素の拡散・溶解、カルシウムイオンの溶出ならびに炭酸カルシウムの沈殿といった 3 つのステップに分類できる。



コンクリートの中性化ではコンクリート中の鉄筋の腐食の危険性が存在するが、炭酸化反応では周囲からの CO<sub>2</sub> を吸収でき、化学的に安定した炭酸塩を生成することができる。このように、セメント系材料は自発的に二酸化炭素を吸着・固定する性質があり、セメント・コンクリート産業の中でカーボンニュートラルを実現するための新しい技術的アプローチとして注目されている<sup>2,3)</sup>。

Papadakis<sup>4)</sup> は、中性化の進行に及ぼす影響として、材料・配合的要因と環境条件の 2 つに分けて詳述している。なかでも外部の環境条件としては、CO<sub>2</sub> 濃度、温度、相対湿度、雨の周期などがあり、これらは空隙内の飽和度に影響を与え、それがまた炭酸化速度に大きく影響すると考える。水は炭酸化の進行のために必要であると同時に、一方でコンクリートの細孔を塞いで CO<sub>2</sub> の拡散を減

\*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科建設工学専攻 (学生会員)

\*2 芝浦工業大学 工学部先進国際課程 (兼務 土木工学科) 教授 博士 (工学) (正会員)

小さくすることも詳述されている。したがって、コンクリートの炭酸化は、湿度 50~70%でもっとも進行するとされている。しかし、これは硬化体中の空隙中の飽和度に依存するものであり、粉体を対象とした場合では同じような環境が炭酸化に適しているのかは不明であることから、本研究では実験的検討を行った。既往の文献<sup>9)</sup>では、廃棄コンクリート微粒の水中炭酸化による効果的な炭酸化手法が報告されていることから、併せてその方法についても検討を行うこととした。

### 3. 実験概要

#### 3.1 使用材料

まず、廃棄コンクリート微粒とは、再生細骨材を製造した際に粒度調整後に残った微粒分および戻りコンクリートのスラッジケーキの微粒分と定義する。廃棄コンクリート微粒にはコンクリート材料を含み、通常有害物質で汚染されておらず、カルシウム量が多いと想定されるので、炭酸化反応で炭酸カルシウムを生成し、石灰石粉末のように混和材料としてコンクリート製造に再利用の可能性があると考えた。

そこで、本研究では、再生骨材製造時の副産物である再生骨材微粒 (RCAF) と戻りコンから骨材を回収した後、スラリーを脱水 (フィルタープレス処理) した後に残る固形廃棄物であるスラッジケーキ (CSW) の 2 種類の廃棄コンクリート微粒を用いた。ここで、再生骨材の製造は解体コンクリートを破砕することで粗骨材と細骨材をセメントペーストから分離する手法であるが、その方法はさまざまであり、機械の種類、水の有無、処理時間等が大きく異なる。本研究は Table 1 に示す 4 つの工場からのサンプルを入手して、その組成の違いを比較した。

RCAF と CSW の試料前処理として、乳鉢で軽く粉砕し、150 μm のふるいを全通する粉体を試料とした。また付着水分を除去するため、試料は 60°C で 1 日乾燥させた。

#### 3.2 気中促進炭酸化

気中促進炭酸化試験では、試料に含まれる水分量と炭酸化させた時間の 2 つをパラメーターとして評価した。試料は Fig. 1 に示すように乾燥試料の重量に対し 0 から 1.00 の量の蒸留水を加え、試料の水分比 (W/S) を変化させた。作製した試料は、CO<sub>2</sub> 濃度 5%、相対湿度 60%、温度 20°C の促進中性化装置で強制炭酸化を 3 日および 7 日間行った。その後、試料は乳鉢で粉砕し試験に用いた。

#### 3.3 水中炭酸化

水中炭酸化では、2 つの方式を評価した。1 つ目の方法は、市販の炭酸水程度の濃度の CO<sub>2</sub> がすでに溶解している炭酸飲料水を用いて炭酸化を行った (Aqueous A)。この方法は簡易装置ではあるが、炭酸ガスを拡散・浸透させるには何らかのエネルギーが必要であるという弱点が

Table 1 RCAF の種類

種類	製造方式	原コンクリート	粉保管時期
RCAF-A	湿式摩砕	解体コン	不明
RCAF-B	乾式摩砕	固めた戻りコン	短い
RCAF-C	乾式破砕	解体コン	長い
RCAF-D	湿式摩砕	解体コン (普通骨材製造 微粒含む)	短い

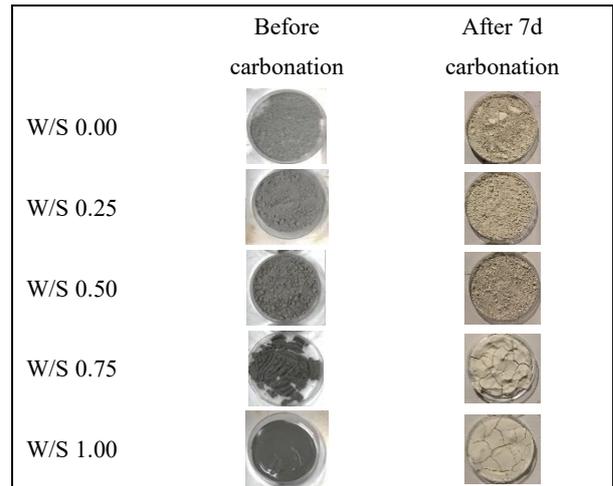


Fig. 1 気中炭酸化用の水分比 (W/S) の異なる試料

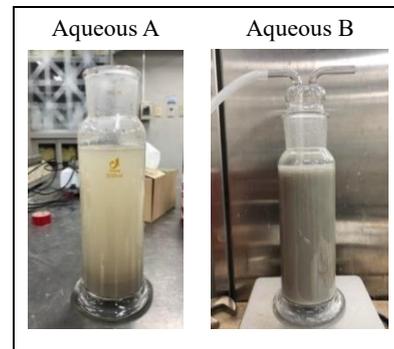


Fig. 2 水中炭酸化用溶液

ある。もう 1 つの方法は、純度 100% に近い CO<sub>2</sub> のガスを水に吹き込む手法である (Aqueous B)。両方法とも常温、大気圧環境で 25g/l 濃度の溶液を用意し、各種の廃棄コンクリート微粒が入った溶液を 120 分間マグネティックスターラーで攪拌させた (Fig. 2)。攪拌後、保持粒子径 7 μm の定量濾紙でろ過し固形物を 40°C で乾燥させてから試験を行った。

#### 3.4 試験項目

X 線回折装置 (XRD; D2 Phaser, Bruker AXS)、熱分析装置 (TG-DTA; Netzsch) および電子走査型顕微鏡 (SEM; Hitachi High Tech) を用いて、材料の特性評価、化学組成把握と炭酸化の効率について炭酸化前後での評価を行った。

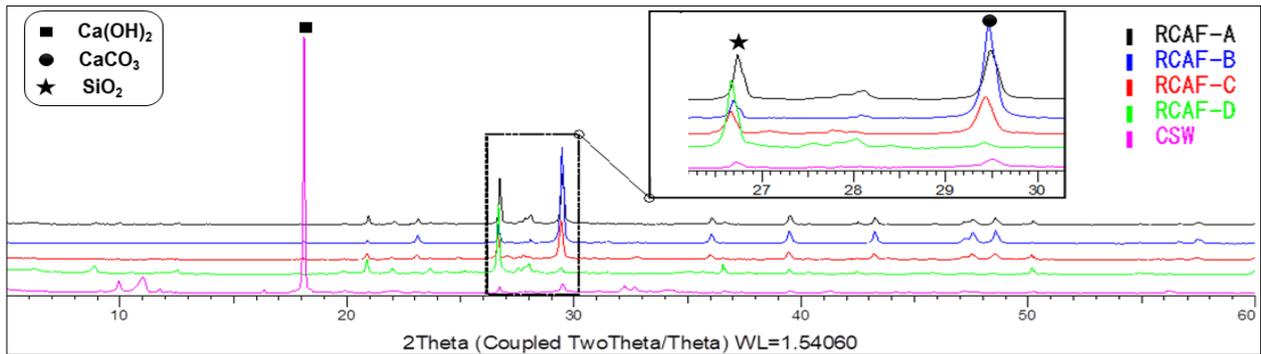


Fig. 3 炭酸化前の粉体のXRD結果

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 炭酸化前の廃棄コンクリート微粒の鉱物組成

RCAFとCSWのXRDの結果をFig. 3に示す。4つの工場からのRCAFサンプル(A~D)を比較したところ、全サンプルにおいてSiO<sub>2</sub>とCaCO<sub>3</sub>(カルサイト)のピークが見られたが、ピークの高さはサンプルによって異なった。SiO<sub>2</sub>とCaCO<sub>3</sub>のピーク高さこのSiO<sub>2</sub>は破碎時に削られた骨材から混入したもので、カルサイトはセメントペースト部分の自然炭酸化由来であると考えられる。一方、生コンスラッジからのCSWは破碎しておらず、骨材の洗浄により分別されるため、元々練り混ぜ時から存在していた骨材微粒だけが含まれていると考えられるため、SiO<sub>2</sub>のピークは大きくなかった。また、コンクリート製造から処理までの時間が短く、大気中の二酸化炭素の作用はほとんど認められないと考えられるため、カルサイトのピークも現れなかった。その代わりに、水和物である水酸化カルシウムのピークが認められた。このことから、CSWはこの後の炭酸化処理によるCO<sub>2</sub>吸着に期待できると推測した。なおFig. 4にTG-DTAの結果を示す。RCAFではCa(OH)<sub>2</sub>のピークは認められず、CaCO<sub>3</sub>が確認できた。また、その種類により含有量が異なることも把握できた。一方、CSWではCa(OH)<sub>2</sub>のみ確認することができ、このことはXRDと同様の結果であった。以上より、4種類のRCAFではCaCO<sub>3</sub>の含有量には差がみられるが、含有している鉱物には差が認められなかったため、以降の炭酸化の試験ではRCAF-Aを代表サンプルとして用いて実験を行った。

##### 4.2 炭酸化効果の比較

炭酸化後のRCAF-Aにおける気中炭酸化法のW/S 0.00, 事前にCO<sub>2</sub>が溶け込んだAqueous A法とCO<sub>2</sub>を吹き込んだAqueous B法を実施したXRDの結果をFig. 5に示す。これらを比較したところ、全ての方法におけるXRDでのピークには変化が認められず、炭酸化による変化はない結果となった。一方、CSWについては、Fig. 6に示すように、Ca(OH)<sub>2</sub>からCaCO<sub>3</sub>に変化する様

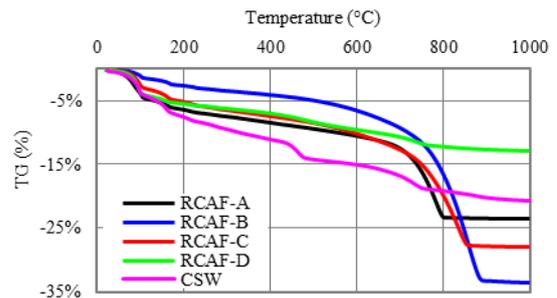


Fig. 4 炭酸化前のTG-DTAの結果

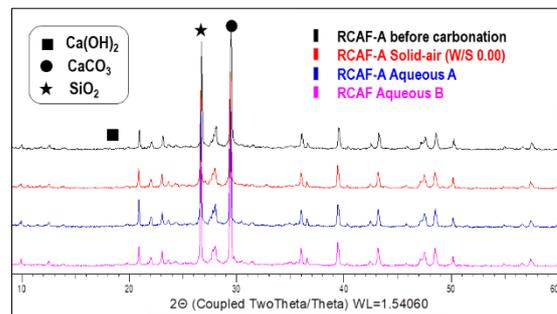


Fig. 5 RCAF-Aの炭酸化前後のXRDの結果

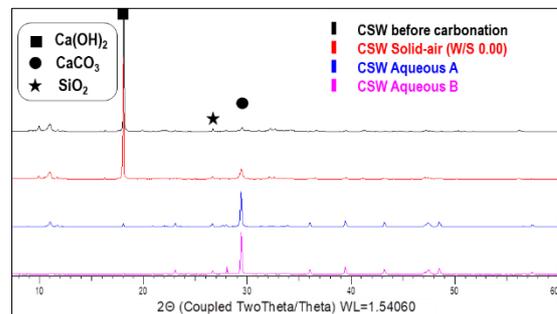


Fig. 6 CSWの炭酸化前後のXRDの結果

子が認められた。特にAqueous AとB法ではカルサイトのピークが大きくなり、気中炭酸化W/S 0.00に比べると炭酸化の効果が高いことが明らかになった。Aqueous B法では純CO<sub>2</sub>を連続的に吹き込ませたことから炭酸化が進行すると想定できていたが、Aqueous A法を用いた炭酸飲料水を攪拌することでも十分炭酸化

が起こることが確認できた。炭酸反応時間を 60 分に短縮反応した場合においても同一の結果が得られたため、水中炭酸化反応時間は気中よりも速いと思われる。

炭酸化前後の各試料を SEM で観察したところ、RCAF-A では XRD の結果と同様、その違いが見られず、カルサイト以外の骨材由来の不規則な形状と大きさの粒子の鋳物と思われるものが見られた (Fig. 7)。CSW の場合は変化が見られ、炭酸化前は角形粒子を代表としたが集合体が確認でき  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  や C-S-H の存在が推測できるが<sup>6)</sup>、炭酸化後は比較的丸みがある粒子が画像全体に均一に存在した (Fig. 8)。しかし、RCAF-A も CSW も粒子の形状からだけではカルサイトであるという証拠が得られなかったため、今後更に検討を行う予定である。

Fig. 9 と Fig. 10 に示した TG-DTA の結果は XRD の結果と同等であった。そこで定量的な評価を行うために、水酸化カルシウムと炭酸カルシウムの含有率を算出した。脱水反応 (400°C から 500°C 付近) および脱炭酸反応 (600°C から 800°C 付近) の質量減少量から、試料中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  量と  $\text{CaCO}_3$  を求め、各サンプルの初期質量に対する割合として算出した。まず、Fig. 11 に RCAF-A を用いた結果を示すが、炭酸化前において 26.93% といった高い  $\text{CaCO}_3$  含有率が確認された。気中促進炭酸化を 7 日実施しても、炭酸カルシウムの含有量が 2~3% しか増加していないことから、XRD 結果と同様に炭酸化による鋳物の変化は認められず、炭酸化の効果は著しく小さいと判断できた。しかし、これまでの先行研究<sup>7)</sup>では、低品質の再生粗骨材および細骨材を強制炭酸化することにより、これらの骨材を用いたコンクリートまたモルタルの圧縮強度および物質移動抵抗性を効果的に向上させることができることが報告されている。そのため、RCAF-A でも廃棄微粒になる前、もしくは処理中の自然炭酸化中に鋳物やその他の諸物性が変化していることも考えられ、今後検討する必要がある。

一方、Fig. 12 に示す通り、CSW では、 $W/S > 0.50$  においては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が完全に炭酸化し、さらに水分比が高くなると気中炭酸化が進行する傾向が確認できた。また、炭酸化期間 3 日間においては集中的に炭酸化が進行するが、7 日間  $\text{CO}_2$  を供給しても、 $W/S 0.00$  と  $W/S 0.25$  の試料では炭酸化に利用できる  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が存在するにも関わらず炭酸化が進行しなかった。このことから、気中炭酸化において炭酸化を進める最適な条件を得るためには、反応時間よりも水分比が重要であると思われる。これは促進炭酸化環境の湿度 60%・温度 20°C では、比表面積が大きい粉体が炭酸化しやすいと想定していたことと大きく異なった。

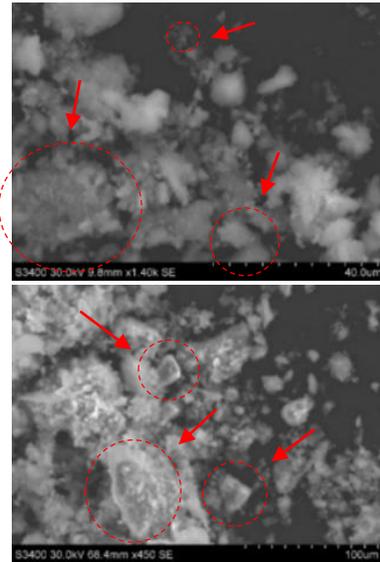


Fig. 7 RCAF-A の炭酸化前後での SEM 画像  
(上：炭酸化前，下：炭酸化後)

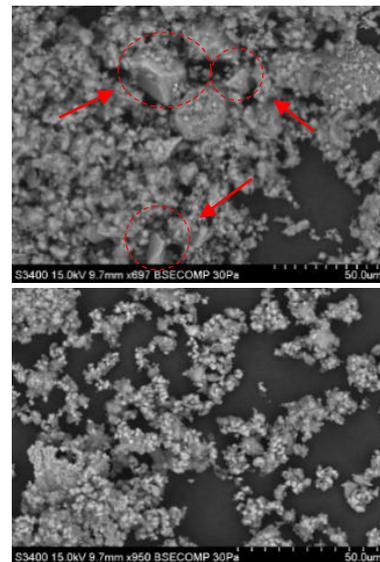


Fig. 8 CSW の炭酸化前後での SEM 画像  
(上：炭酸化前，下：炭酸化後)

従来のコンクリートの炭酸化は、コンクリート中の空隙内を炭酸ガスが拡散して進行するが、粉体においては比較的粗大な空隙は存在しないため、二酸化炭素の浸透経路律速にはならないことが、最適な炭酸化環境が異なることの原因ではないかと考える。式(1)に示した通り、炭酸化反応には水分が必要であり、湿度 60% は空隙壁面には水分子が付着するが、粉体では二酸化炭素と接する面積が大きいにも関わらず、液相としての水が不足することが原因ではないかと考える。

このことは  $\text{CO}_2$  拡散と  $\text{CO}_3^{2-}$  のイオン化するために必要な水分量とその炭酸化反応時間の関係にあると思われる。粉体の場合は  $\text{CO}_2$  の拡散に時間を要せず、硬化体のように炭酸化が内部まで進行するための時間は

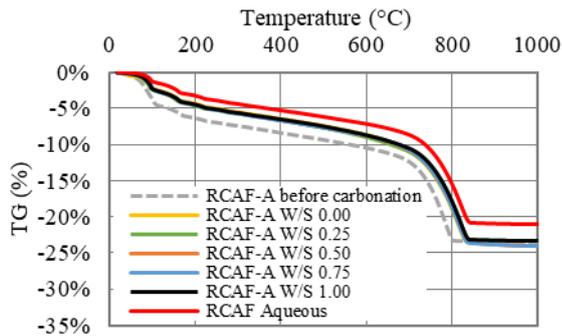


Fig. 9 RCAF-A の炭酸化前後の TG-DTA の結果

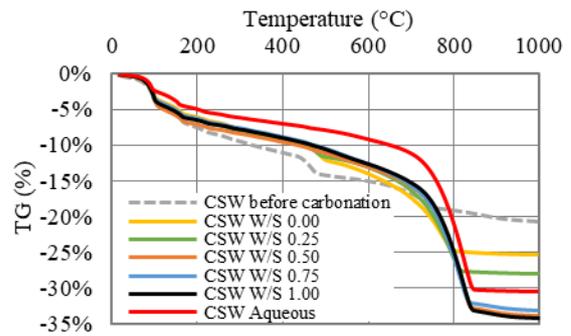


Fig. 10 CSW の炭酸化前後の TG-DTA の結果

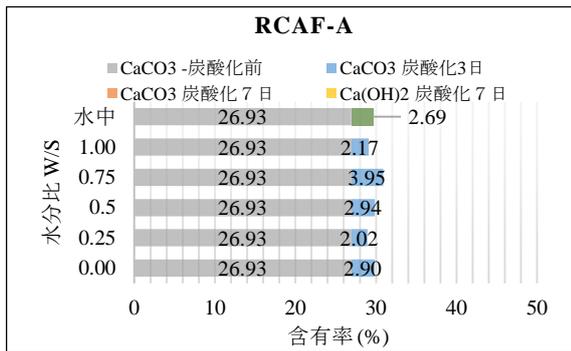


Fig. 11 RCAF-A の CaCO<sub>3</sub> 含有率

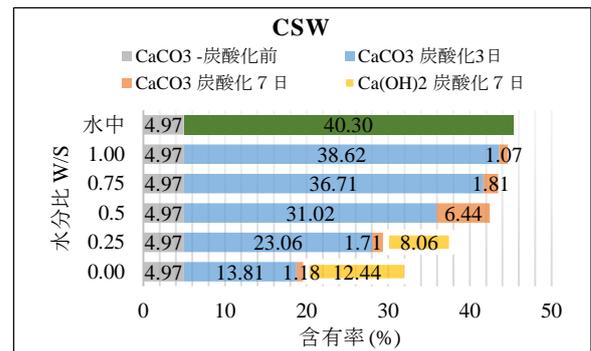


Fig. 12 CSW の Ca(OH)<sub>2</sub> と CaCO<sub>3</sub> 含有率

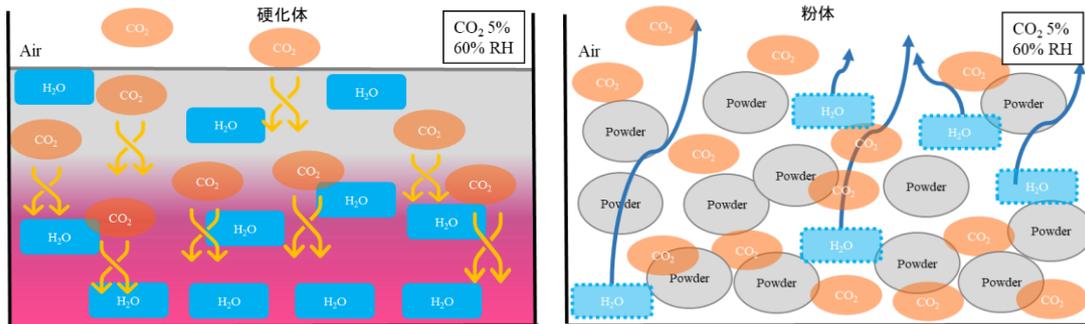


Fig. 13 硬化体 (左) と粉体 (右) のセメント系材料の促進炭酸化環境での H<sub>2</sub>O 付着量と反応時間関係の比較のイメージ図

要さない。その代わりに、空気中の CO<sub>2</sub> との接触面積が大きい、促進炭酸化装置の湿度調整によって試料周辺の H<sub>2</sub>O が水蒸気に変化し、飛ばされ、液体として留まらないため、水酸化カルシウム等の水和物および炭酸ガスがイオン化できず、CO<sub>2</sub> が十分あるにも関わらず炭酸化は進まないと考えられる。上記説明の硬化体と粉体の違いの模式図を Fig. 13 に示す。このことは、粉体資料の W/S が 0.50 以下の場合で CO<sub>2</sub> 濃度 5% でも、60%RH での促進中性化環境では不十分であった理由であると考えられる。しかしながらこの関係が自然炭酸化環境でも同じかどうか line 確かめる必要がある。

#### 4.3 廃棄コンクリート微粒の種類による CO<sub>2</sub> 吸収量

各試料と炭酸化方法により吸収した CO<sub>2</sub> 量を評価するため、TG-DTA の脱炭酸量から式 (4), (5) を用いて

CO<sub>2</sub> 吸収量 (CO<sub>2</sub>capture) を算出した。

$$CO_2\text{capture} = \frac{CO_2(\text{carbonated}) - CO_2(\text{initial})}{1 - CO_2(\text{carbonated})} \quad (4)$$

$$CO_2[\%] = \frac{\Delta mCO_2}{m_{\text{initial}}} \quad (5)$$

$\Delta mCO_2$  = CaCO<sub>3</sub> 脱炭酸による CO<sub>2</sub> 量

$m_{\text{initial}}$  = 初期サンプル質量

式 (4) では、CO<sub>2</sub> 吸収量は促進炭酸化前の試料中の CaCO<sub>3</sub> 脱炭酸による CO<sub>2</sub> 量を差し引いて算出した。比較のため、普通ポルトランドセメントペースト (N) を水セメント比 50% で作製し、他の粉体と同様、28 日水中養生させた後、アセトンで水和を停止し、150 μm の

ふるいを全通するように粉碎した粉を、W/S 0.00 で促進中性化装置で7日間炭酸化させた。廃棄コンクリート微粒と同様にCO<sub>2</sub>吸収量を算出した。それらの計算結果をTable 2にまとめた。

気中炭酸化のW/S 0.00の試料を比較すると、炭酸化反応を伴わない骨材由来の微粒分が存在しないセメントペーストNでは10.18%に達したがCSWは7.23%、RCAF-Aは1.47%という結果となった。しかし、水分比がW/S 0.50より高いCSWの方は純セメントペーストよりもカーボンキャプチャー量が大きくなり20%以上となった。これは1kgのCSWが最適な環境を設定すれば221.4g以上のCO<sub>2</sub>を吸収できるという結果である。一方、RCAF-Aはわずか2.01%にしか達しなかった。

## 5. まとめ

本研究では、2種類の廃棄コンクリート微粒である再生骨材由来のRCAFと生コンスラリー由来のCSWを用いて気中と水中による炭酸化法によるCO<sub>2</sub>吸着について検討を行った。

- (1) 使用した廃棄コンクリート微粒を構成する物質は粉体を製造するコンクリートのリサイクルプロセスに大きく依存することが確認でき、コンクリートに再利用するには、材料を適切に管理する必要がある。
- (2) 用いた廃棄コンクリート微粒の促進炭酸化については、従来の温度20°C相対湿度60%がCO<sub>2</sub>吸収量を最大化させる環境ではないことが明らかとなった。これはコンクリートの空隙に関係するもので、粉体の場合は二酸化炭素が拡散できる環境とカルシウムがイオン化できるには水分が必要であるため、反応時間以上に水分比W/Sが大きく影響する傾向が見られた。また、炭酸化方法については、水中炭酸化がCO<sub>2</sub>吸収量を最大化させ、効率が高い結果を示した。
- (3) カーボンキャプチャー量を比較すると、RCAFは既に自然炭酸化された材料であるため、促進中酸化環境でのCO<sub>2</sub>吸収量は高くないことが確認された。これは、コンクリート構造物の供用期間中に生じた自然炭酸化によるものであり、それを定量的に把握するための手法も今後検討すべき課題である。一方、CSWはカーボンキャプチャー材料として高い可能性を示し、W/S>0.50の気中炭酸化法および水中炭酸化法でのCO<sub>2</sub>吸収量は20%を超える数値に達した。

今後、炭酸化させたRCAFおよびCSWをモルタルやコンクリート混和材料として使用し、セメント硬

Table 2 セメント系微粒のCO<sub>2</sub>吸収量

炭酸化方法		CO <sub>2</sub> 吸収量 (%)		
		RCAW	CSW	粉体ペーストN
気中	W/S 0.00	1.47	7.23	10.18
	W/S 0.25	1.02	12.54	-
	W/S 0.50	1.49	20.27	-
	W/S 0.75	2.01	20.96	-
	W/S 1.00	1.09	21.74	-
水中		1.36	22.14	-

化体にどのような影響を与えるか評価する予定である。

## 参考文献

- 1) WBCSD, IEA. Cement Technology Roadmap 2009: carbon emissions reductions up to 2050. World Business Council for Sustainable Development and International Energy Agency, 2009.
- 2) Kaliyavaradhan, S.K., Ling T.C., Mo, K.H.: Valorization of waste powders from cement-concrete life cycle: A pathway to circular future, Journal of Cleaner Production, vol. 268, 2020.
- 3) Kaliyavaradhan, S.K., Ling T.C., Mo, K.H.: CO<sub>2</sub> sequestration of fresh concrete slurry waste: Optimization of CO<sub>2</sub> uptake and feasible use as a potential cement binder, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, vol. 42, 2020.
- 4) Papadakis, V.G., Fardis, M.N. & Vayenas, C.G.: Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. Materials and Structures 25, 293–304, 1992.
- 5) Ho, H.J., Iizuka, A., Shibata, E., Tomita, H., Takano, K., Endo, T.: Utilization of CO<sub>2</sub> in direct aqueous carbonation of concrete fines generated from aggregate recycling: Influences of the solid-liquid ratio and CO<sub>2</sub> concentration, Journal of Cleaner Production, Vol. 312, 2021.
- 6) Sevgi K., Gorkem T., Ekrem O.: Stability of CaCO<sub>3</sub> in Ca(OH)<sub>2</sub> solution, International Journal of Mineral Processing, Volume 147, 2016.
- 7) Yuya, R., Matsuda N., Sugiyama T., Iyoda, T.: Study of Method for Improving Strength and Durability of Mortar Using Low-Quality Recycled Fine Aggregate, The 9th International Conference of Asian Concrete Federation, ACF2020/2021.