

論文

炭酸化处理による低品質再生細骨材の効果的な改質手法に関する検討

松田 信広^{*1}, 井上 優作^{*2}, 伊代田 岳史^{*3}

Study on Effective Modification Method of Low Quality Recycled Fine Aggregate by Carbonation

Nobuhiro MATSUDA^{*1}, Yusaku INOUE^{*2}, Takeshi IYODA^{*3}

要旨： 持続可能な社会の実現に向けて、低品質再生細骨材を CCU 材料化させるとともに改質技術の開発が必要である。本研究では、炭酸化处理における低品質再生細骨材の物性ならびに炭酸化手法の違いが硬化体の品質改善効果に与える影響を確認した。その結果、炭酸化期間の延長および CH 含浸させることで再生細骨材の改質効果を向上できた。また、強制炭酸化は骨材粒径の小さいものを改質させることで、効果的に硬化体の品質を改善できることがわかった。炭酸化处理による CO₂ 吸収によって再生細骨材の物性が改質されることで硬化体の強度は改善できることがわかった。

キーワード： 低品質再生骨材, 再生細骨材, 炭酸化处理, CO₂ 吸収固定, 品質改善

1. はじめに

資源循環型社会の構築に向けて低品質再生骨材コンクリートの普及が望まれる。しかしながら、低品質再生骨材は骨材自体の品質が低いことからコンクリートの適用範囲は限定されている。特に、再生骨材コンクリートの強度および耐久性は、一般に再生粗骨材よりも再生細骨材の影響を受けて顕著に低下することから、低品質再生細骨材の適用事例は極めて少ない。一方で、2050 年カーボンニュートラルの実現に向けて、コンクリートおよびその材料中に CO₂ を吸収固定させる技術の開発^{例えば 1), 2)} が進められている。再生骨材は、解体前におけるコンクリート構造物の供用期間中に吸収固定した CO₂ を利用することができ、解体時の破砕によって新たなコンクリート破断面が露出することで CO₂ を吸収固定できる可能性がある。また、製造工程中の破砕や貯蔵時、更に再生骨材化した後にも CO₂ を吸収固定できる可能性がある。これらを踏まえると、再生骨材は CCU (Carbon dioxide Capture and Utilization) 材料の一つとしてカーボンリサイクルに大きく貢献できると考えられる。特に、低品質再生細骨材は、骨材に付着および混入するモルタルおよびセメントペースト（以下、付着モルタルおよび付着ペースト）の割合が大きいことから CO₂ を吸収固定できるポテンシャルは大きく、CCU 材料に適していると考えられる。以上の背景から、今後の再生骨材コンクリートの

普及には、低品質再生骨材を CCU 材料化させるとともに、再生骨材自体の品質を改善（以下、改質）できる技術が必要であると考えた。そこで筆者らは、強制炭酸化による再生骨材の改質技術を提案³⁾した。この技術は、コンクリートの炭酸化メカニズムに着目し、再生骨材に CO₂ を吸収固定させることで付着モルタルおよび付着ペースト中のセメント水和生成物を炭酸化させ、再生骨材自体を改質する技術である。既報⁴⁾では、強制炭酸化による低品質再生細骨材の改質と、それを用いた硬化体の強度や物質移動抵抗性の改善を確認した。今後は、炭酸化处理によって低品質再生細骨材を効果的に改質させる手法の検討が必要である。そこで本研究では、様々な低品質再生細骨材を用いて強制炭酸化を行い、骨材物性が改質効果に与える影響について検討した。次に、炭酸化处理の期間および方法の違いが低品質再生細骨材の改質効果に与える影響と、これら低品質再生細骨材を用いたモルタル硬化体の強度および透気係数の改善率との関係について検討した。

2. 検討概要

2.1 使用した再生細骨材

表-1 に本検討で使用した再生細骨材の物性を示す。原コンクリートは全て解体コンクリートである。解体コンクリートの発生源は建築構造物であることを確認していることから、原コンクリートのセメン

*1 (株) 東京テクノ 生産技術統括本部長 (芝浦工業大学大学院理工学研究科 博士課程)

*2 芝浦工業大学大学院理工学研究科社会基盤学専攻 修士課程

*3 芝浦工業大学工学部先進国際課程 (兼務 土木工学科) 教授

表-1 再生細骨材の物性

骨材種類	絶乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	微粒分量 (%)	粗粒率 (FM)	比表面積 (cm ² /g)	付着ペースト率 (%)
a	2.04	10.42	3.30	3.64	57.2	33.7
b	1.94	13.44	12.2	3.37	83.2	36.7
c	2.00	12.01	8.6	3.11	104.1	34.4
d	1.94	13.24	5.58	3.20	77.5	39.4
e	2.04	10.45	7.10	3.43	70.6	33.3 ^{*1}
f	1.94	13.03	6.90	3.45	72.0	37.2 ^{*1}

*1 a～dの吸水率と付着ペースト率の関係から算出した推定値

ト種類は普通ポルトランドセメントであると推測する。a～dの原粗骨材は、原コンクリートの目視検査から碎石であることを確認した。また、eは細骨材の一部に石灰石骨材が使われている可能性があることを確認し、fは石灰石粗骨材が使われていることを確認した。使用した再生細骨材の品質区分は、JIS A 5023（再生骨材コンクリート L）附属書 A の基準を満足するものとその基準よりも吸水率が外れたものである。比表面積および付着ペースト率は、JISには規定されていないが、CO₂ 吸収固定に関わる指標になると考え測定した。比表面積は、再生細骨材の粒形を球形と仮定して粒度分布から表面積を算出し、単位体積あたりの表面積の総和から求めた。比表面積は、c が最も大きい結果であった。付着ペースト率は、塩酸溶解から求めた。但し、e および f は石灰石骨材が使われている可能性があることから、a～dの付着ペースト率と吸水率の関係から推定した。付着ペースト率は d が最も大きい結果であった。

2.2 炭酸化処理方法

炭酸化処理方法は、強制炭酸化と水中炭酸化を行った。強制炭酸化は、温度 20℃、相対湿度 60%、CO₂ 濃度 5%環境の促進中性化装置にて行った。強制炭酸化中は、骨材全体に CO₂ が行き渡るようにバット内に 3～4kg 程度入れた骨材を 1 日 1 回かき混ぜ、バットは数段に重ねて配置し、1 日毎に配置をかえた。強制炭酸化の期間は、これまでの検討³⁾では 7 日間のみであったが、強制炭酸化の期間が再生細骨材の改質効果に与える影響を確認するために、7 日（強制 7D）から期間を延長し、14 日（強制 14D）、28 日（強制 28D）、56 日（強制 56D）についても実施した。また、更に強制炭酸化による改質効果を高めるために、再生細骨材を水酸化カルシウム溶液に含侵させたもの（CH 含侵）と、CH 含侵させたものに 7 日間強制炭酸化を行ったもの（CH 含侵 7D）についても検討した。CH 含侵した理由は、付着ペースト中の空隙に水酸化カルシウム溶液が浸透することで、付着ペースト中に存在している水酸化カルシウムに加え、含侵させた水酸化カルシウムが炭酸化し、より改質効果が高まると考えた。なお、水酸化カル

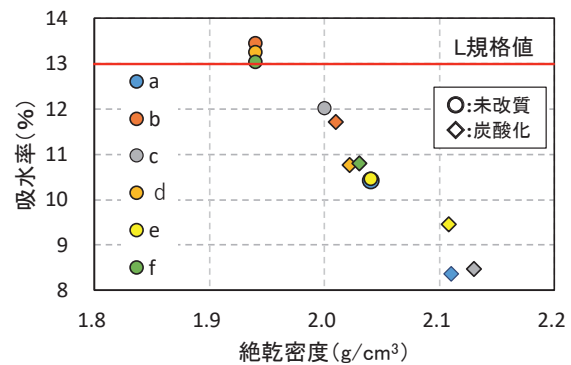


図-1 強制炭酸化前後の再生細骨材の密度と吸水率

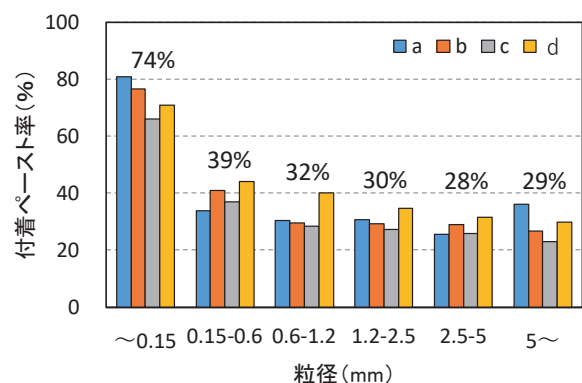


図-2 骨材粒径毎の付着ペースト率

シウム溶液への浸漬時間は、真空環境で 6 時間とした。水中炭酸化は、炭酸水に再生細骨材を浸漬させた。ただし、微粒分は水中に浮遊してしまうことから、水中未炭酸化はあらかじめ微粒分を取り除いたものとし、これを水中炭酸化した。炭酸水への浸漬時間は、炭酸水中の気泡が確認できなくなったところを浸漬終了の目安とし、概ね 2 時間程度であった。

3. 再生細骨材の改質

3.1 強制炭酸化による再生細骨材の改質効果

表-1 に示す再生細骨材を用いて強制炭酸化を行い、骨材物性が改質効果に与える影響を確認した。

図-1 に強制炭酸化前後の再生細骨材の密度と吸水率の関係を示す。強制炭酸化によって全ての骨材で密度および吸水率は改善した。骨材毎の改質効果を比較すると、絶乾密度および吸水率の改善率は c が

最も大きく 6.5%および 29.5%であった。一方、最も改質効果が小さい e の絶乾密度および吸水率の改善率は 3.3%および 9.6%であり、c は e の 2 倍程度改質する結果となった。これら骨材物性を比較すると、付着ペースト率には大きな差はみられないが、c は使用した骨材の中で最も比表面積が大きい骨材であり、e の比表面積はそれほど大きくないことを踏まえると骨材粒径の影響があると考えられる。そこで、図-2 に骨材粒径毎の付着ペースト率を示す。付着ペースト率は、骨材粒径が小さくなるほど大きくなっている。以上の結果から、骨材全体の付着ペースト量に大きな差がない場合は、粒径が小さい骨材には付着ペースト量が多いことから、比表面積が大きい骨材は強制炭酸化による改質効果が大きい傾向にあると考えられる。

3.2 炭酸化処理方法が再生細骨材の改質効果に与える影響

表-1 に示す d の骨材を用いて炭酸化処理方法が再生細骨材の改質効果に与える影響を確認した。図-3 に炭酸化前後の再生細骨材の密度および吸水率を示す。強制 7D の絶乾密度および吸水率の改善率は 4.2%および 18.8%，強制 56D の改善率は 6.4%および 22.5%であり、炭酸化処理の期間を長くするほど改質効果は大きくなる傾向であった。しかし、強制 28D と 56D の改質効果には差がみられなかった。CH 含侵 7D の絶乾密度および吸水率の改善率は 5.1%および 20.1%であり、強制 7D よりも改質効果は大きい結果であった。これは、含侵させた水酸化カルシウムが炭酸化することで強制 7D よりも改質効果が大きくなったと考える。水中炭酸化の絶乾密度および吸水率は、予め微粒分を除去（水中未炭酸化）していることから改善している。したがって、改善率は水中未炭酸化に対して算出し、1.7%および 11.0%であった。水中炭酸化の改質効果は強制 7D よりも小さい結果であった。以上の結果から、炭酸化期間を延長すること、また、CH 含侵させることで再生細骨材の改質効果を向上できることがわかった。

3.3 炭酸化処理による再生細骨材の CO₂ 吸収量

ここまでの検討から、再生細骨材の粒径や炭酸化処理方法によって改質効果が異なることがわかった。これら改質効果の差には、CO₂ 吸収量が関係していると考えられることから、一部の骨材について CO₂ 吸収量を測定した。CO₂ 吸収量は、示差熱重量分析（TG-DTA）によって測定した。試料は、ランダムサンプリングによって 500g 採取し、これを代表試料とした。次に、粉砕機を使用して全量 150 μ m 以下に微粉砕し、測定に使用した。但し、CH 含侵 7D のみ 500g に満たない量を微粉砕し試料とした。測定

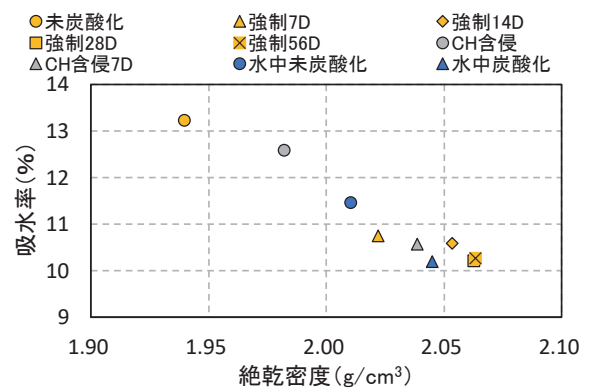


図-3 炭酸化前後の再生細骨材の密度および吸水率

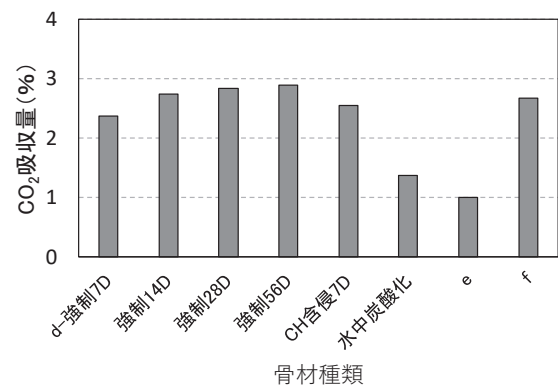


図-4 再生細骨材の CO₂ 吸収量

中は窒素ガスを 150~200mL/min で流入した。脱炭酸反応における質量減少量の温度範囲は 550~850℃と仮定し、試料質量に対する質量減少量の割合を炭酸化前後で差し引いた値を CO₂ 吸収量とした。なお、測定値は 3 回の平均値とし、ばらつきがあるものは測定回数を増やした。

図-4 に再生細骨材の CO₂ 吸収量を示す。炭酸化期間の違いで比較すると、炭酸化期間が長いほど CO₂ 吸収量は増加する結果となった。CH 含侵 7D は強制 7D よりも CO₂ 吸収量は大きい結果であった。これは、骨材改質の結果と同様に含侵させた水酸化カルシウムの炭酸化が加味されていると考えられる。水中炭酸化の CO₂ 吸収量は、強制 7D よりも小さい結果であった。これは、水中炭酸化に際し微粒分を除去していることから、CO₂ を吸収固定し易い骨材分が減少したことが理由であると考えられる。一方、異なる再生細骨材として e の CO₂ 吸収量は最も小さい結果であった。これは、何らかの理由で付着ペーストに CO₂ が吸収され難かったものと考えられるが、その原因については不明である。以上の結果から、再生細骨材の改質効果は CO₂ 吸収量が関係していると考えられることから、CO₂ の吸収固定による骨材改質効果を定量することを検討した。検討にあたり、坂井らは CO₂ 吸収量の簡易な測定方法として、炭酸

化前後の質量増加率から評価する方法を提案⁵⁾しており、セメントペースト硬化体を微粉碎した粉体試料ではCO₂の吸収固定によって質量変化することを示唆している。そこで、質量増加率は炭酸カルシウムの生成によるものと仮定し、CO₂吸収量との関係を確認することで、骨材改質効果を評価できるのではないかと考えた。質量増加率は、密度・吸水率試験に際して測定した炭酸化前後の絶乾質量から算出した。図-5に再生細骨材のCO₂吸収量と質量増加率との関係を示す。CO₂吸収量が大きくなると質量増加率も増加しており、線形の関係がみられる。したがって、炭酸化処理による質量増加率を測定することでCO₂の吸収固定による骨材改質効果を定量できる可能性があり、この測定によってCO₂吸収量についても簡易に評価できる可能性がある。しかし、骨材のばらつきや原コンクリートのセメント種類等の影響について更に検討を重ねる必要がある。

4. 再生細骨材を用いたモルタル硬化体での検討

4.1 検討概要

低品質再生細骨材を用いたモルタル硬化体(以下、硬化体)の作製にあたり、配合はW/C50%の1:3モルタルとし、セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。試験項目は、強度試験(圧縮強さおよび曲げ強さ)と透気係数試験を行った。強度試験は、40×40×160mmのモルタルバー試験体を作製し、材齢28日標準養生を実施し、JIS R 5201に準拠して試験を行った。透気試験は、φ100×25mmの円柱試験体を作製し、材齢28日標準養生を実施した。養生後、試験体は40℃、相対湿度30%の乾燥炉にて質量が恒量となるまで静置した後、透気試験機にて0.1MPaの圧力で空気を透過させ、その透気量を水上置換法で計測し、以下の式(1)より透気係数を算出した。

$$K = \frac{2LP_2}{P_1^2 - P_2^2} \cdot \frac{Q}{A} \quad (1)$$

ただし、

K : 透気係数 (cm⁴/(N・s)), L : 供試体厚さ (cm),
 P_1 : 透過圧力 (0.1N/cm²), P_2 : 流出側圧力: (0.1N/cm²),
 Q : 透気量 (cm³/s), A : 透気面積 (cm²)

4.2 強制炭酸化による硬化体の品質改善効果

表-1に示す強制炭酸化前後の低品質再生細骨材を用いて硬化体を作製し、強度および透気係数を確認した。図-6に強制炭酸化前後の硬化体の圧縮強さを示す。強制炭酸化によって全ての種類で圧縮強さは改善した。改善率はcが最も大きく67.2%であった。一方、最も改善率が小さいeは5.8%であり、骨

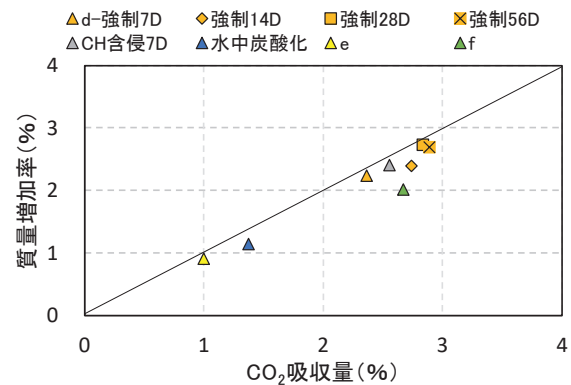


図-5 再生細骨材のCO₂吸収量と質量増加率との関係

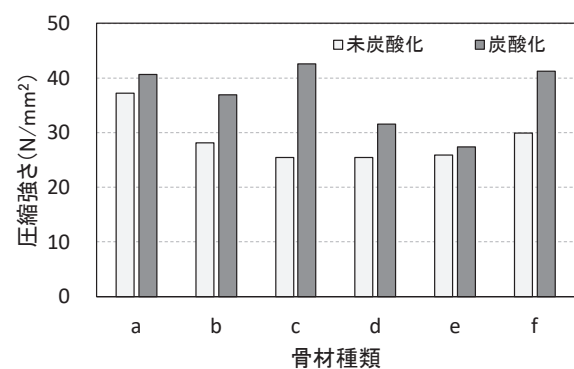


図-6 強制炭酸化前後の硬化体の圧縮強さ

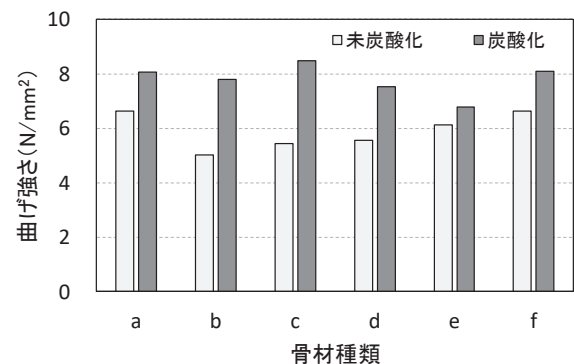


図-7 強制炭酸化前後の硬化体の曲げ強さ

材改質と同様の傾向であった。図-7に強制炭酸化前後の硬化体の曲げ強さを示す。強制炭酸化によって全ての種類で曲げ強さは改善した。改善率はcが最も大きく55.5%であった。一方、最も改善率が小さいeは10.7%であり、圧縮強さの結果と同様の傾向であった。図-8に強制炭酸化前後の硬化体の透気係数を示す。強制炭酸化によって全ての種類で透気係数は改善した。骨材種類毎の改善率はcが最も大きく73.3%であった。一方、最も改善率が小さいeは1.6%であり、骨材改質と同様の傾向であった。以上の結果から、硬化体の強度および透気係数の改善効果は、CO₂吸収量が関係していると考えられる。

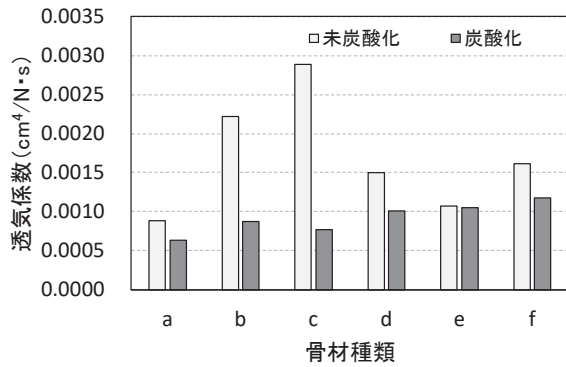


図-8 強制炭酸化前後の硬化体の透気係数

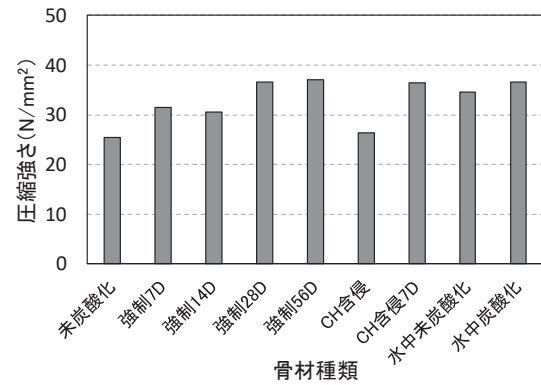


図-9 圧縮強さ

4.3 炭酸化処理方法が硬化体の品質改善効果に与える影響

3.2 の骨材を用いて炭酸化処理方法の違いが硬化体の品質改善効果に与える影響を確認した。図-9 に圧縮強さを示す。未炭酸化と比較して全ての炭酸化手法で圧縮強さは改善した。強制 7D の改善率は 23.7%，強制 56D の改善率は 45.2%であり，炭酸化処理の期間を長くするほど改善効果は大きくなる傾向であった。CH 含侵 7D の改善率は 42.9%であり，強制 7D よりも改善した。一方，水中未炭酸化は圧縮強さが改善した。これは，微粒分を除去しており，それによって密度および吸水率が改善したことが要因となっている。水中未炭酸化に対する水中炭酸化の改善率は 6.1%であった。これは，微粒分を除去したことによって，CO₂ を吸収固定し易い骨材分が減少したことが理由であると考えられる。図-10 に曲げ強さを示す。未炭酸化と比較して全ての炭酸化手法で曲げ強さは改善した。強制 7D の改善率は 35.5%，強制 56D の改善率は 42.2%であり，炭酸化処理の期間を長くするほど改善効果は大きくなる傾向であった。CH 含侵 7D および水中炭酸化の改善率は，41.7%および 5.5%であり，圧縮強さと同様の傾向であった。

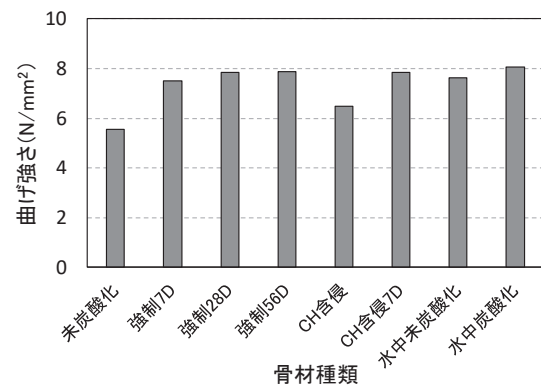


図-10 曲げ強さ

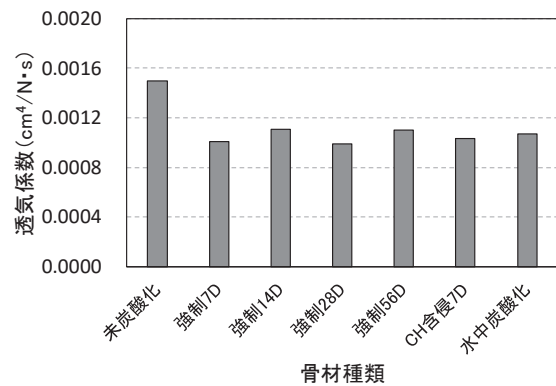


図-11 透気係数

図-11 に透気係数を示す。未炭酸化のものと比較して，全ての炭酸化手法で透気係数は改善した。炭酸化期間で比較すると，全ての期間であまり大きな差がみられなかった。この傾向は，CH 含侵 7D および水中炭酸化においても同様であり，炭酸化処理方法による差はあまりみられない結果となった。

4.4 CO₂ 吸収固定のし易さが硬化体の強度および透気係数に与える影響

ここまでの検討から，硬化体の品質改善には，再生細骨材の CO₂ 吸収量とそれに伴う骨材改質が関係していると考えられる。そこで，c の骨材を用いて，CO₂ 吸収固定のし易さが変化するように骨材粒度を調整し，硬化体の強度および透気係数の改善効果を比較した。図-12 に強制炭酸化の内訳を示す。骨材粒径

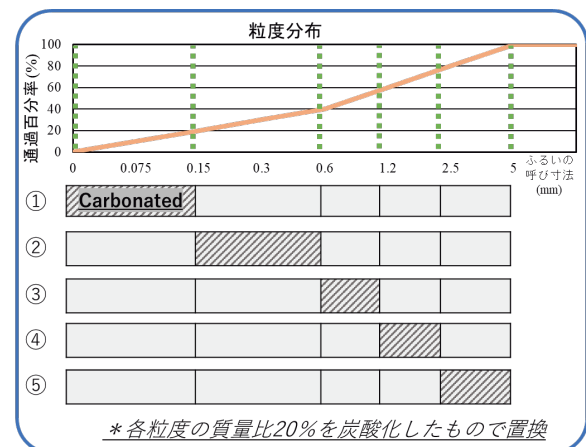


図-12 強制炭酸化の内訳

表-2 再生細骨材の各粒径範囲中の付着ペースト率

粒径の範囲 (mm)	0～ 0.15	0.15 ～0.6	0.6～ 1.2	1.2～ 2.5	2.5～ 5
付着ペースト率 (%)	66.2	37.0	28.4	27.4	25.9

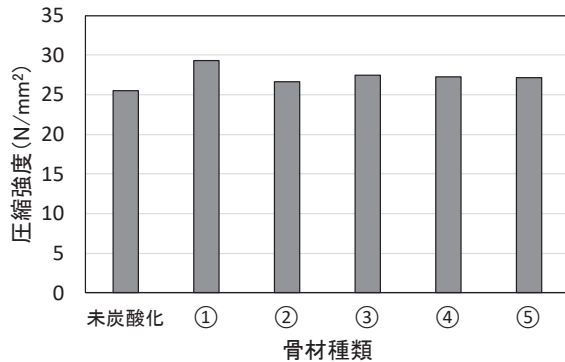


図-13 圧縮強さ

は、0～0.15mm, 0.15～0.6mm, 0.6～1.2mm, 1.2～2.5mm, 2.5～5mm に分類し、それぞれの質量が 20% になるように粒度調整した。表-2 に各粒径範囲中の付着ペースト率を示す。この粒度調整を行った①～⑤の試料において、それぞれの粒径範囲を部分的に強制炭酸化させることで、付着ペースト率と表面積を変化させていることから CO₂ 吸収固定のし易さを変化させている。図-13 に圧縮強さを示す。未炭酸化と比較して、全ての種類で圧縮強さは増進する結果となった。その中でも、①は最も強度が増進し 14.9%改善した。図-14 に透気係数を示す。未炭酸化と比較して、全ての種類で透気係数は改善する傾向を示した。その中でも、①の透気係数は顕著に改善し、改善率は 51.5%であった。また、粒径範囲の小さいものを炭酸化することで透気係数の改善傾向は大きくなった。これらは、CO₂ 吸収固定のし易さが関わっており、圧縮強さおよび透気係数の改善効果に影響を及ぼしたと考える。一方、この傾向は強度よりも透気係数の方が明確であり、骨材の物理的な作用だけではなく、新ペーストとの界面で化学的な反応が起きている可能性も考えられ、更に検討が必要である。以上の結果から、炭酸化処理によって効果的に硬化体の品質を改善させるためには、付着ペースト量と比表面積が大きい部分の骨材を改質させることが有効であることがわかった。また、微粒分の除去によって硬化体の品質は改善したが、資源循環やカーボンリサイクルの観点から、微粒分を多く含む低品質再生細骨材に CO₂ を強制的に吸収固定する意味は大きく、CO₂ 濃度が低い環境においても効果的に CO₂ を吸収固定できる可能性があると考えられる。

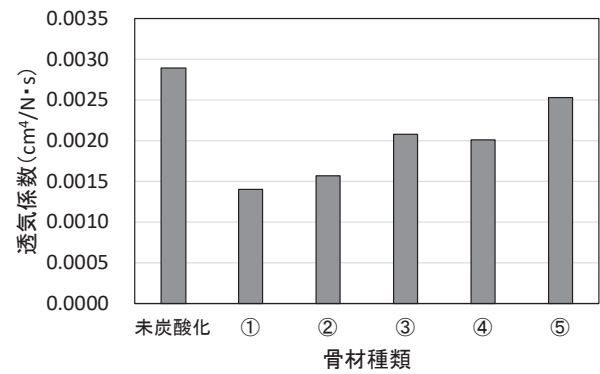


図-14 透気係数

5. まとめ

本検討の範囲において以下の知見を得た。

- (1) 粒径が小さい骨材には付着ペースト量が多いことから、比表面積が大きい骨材は強制炭酸化による改質効果が大きい傾向にあると考えられる。
- (2) 炭酸化期間を延長すること、また、CH 含浸させることで再生細骨材の改質効果を向上できる。
- (3) 強制炭酸化は骨材粒径の小さいものを改質させることで、効果的に硬化体の品質を改善できる。
- (4) 硬化体の強度の改善傾向は、炭酸化処理による CO₂ 吸収によって再生細骨材の物性が改質されることで硬化体の強度は改善できる。

参考文献

- 1) 取達剛, 横関康祐, 吉岡一郎, 盛岡実: 炭酸化したセメント系材料における CO₂ 固定量の評価手法および物性変化に関する研究, 土木学会論文集, Vol.77, No.2, pp.37-54, 2021.
- 2) 池尾陽作, 竹内勇斗, 片村祥吾, 奈良知幸: コンクリート塊から発生した微粉による CO₂ 固定および CO₂ 固定微粉を用いたモルタルの性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.1150-1155, 2022.
- 3) 松田信広, 伊代田岳史: 炭酸化による低品質再生骨材の改質技術の提案と改質再生骨材がコンクリートに与える影響, コンクリート工学論文集, Vol.30, pp.65-76, 2019.
- 4) 湯屋蓮, 松田信広, 杉山知己, 伊代田岳史: 低品質再生細骨材を用いたモルタルの強度や耐久性向上方法の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol. 43, No.1, pp.965-970, 2021.
- 5) 坂井一貴, 池尾陽作, 伊代田岳史: セメント硬化体の水分保持状態による CO₂ 吸着メカニズムの一考察, 第 76 回セメント技術大会, pp.36-37, 2022.