

◇論文◇

廃コンクリートの加熱炭酸化処理条件の検討

Study on Conditions of CO₂ Fixartion in Waste Concrete by Thermal Carbonation

葛間 雄飛*, 中居直人*,
小松 浩平*, 一坪幸輝**, ***

KUZUMA, Yuto*; NAKAI, Naoto*;
KOMATSU, Kohei*; ICHITSUBO, Koki**, ***

要旨

廃コンクリートへの効率的な加熱炭酸化処理条件の選定を目的に、影響因子として想定される試料粒径、試料含水率、CO₂ガス濃度、温湿度がCO₂固定量に与える影響を評価した。その結果、加熱炭酸化は試料表面から内部へ進行することから、小粒径化による比表面積の増大、CO₂ガス濃度の増大がCO₂固定に有効であった。また、この加熱炭酸化反応は試料含水率が6%以下の非乾燥状態で促進されることを確認した。純CO₂ガスを使用せず、CO₂ガス濃度が20%と低いセメントキルン排ガスの直接利用を想定した加熱炭酸化処理条件を検討した結果、粒径20mm以下の試料に対し（微粒分を除く）、温湿度を90°C、RH40%にし、試料含水率3~6%の状態で2時間程度セメントキルン排ガス相当のガスと反応させることで純CO₂ガス使用時と同等のCO₂固定量となることを示した。

キーワード：加熱炭酸化処理、廃コンクリート、粒径、含水率、CO₂濃度、CO₂固定量

*GX推進部 カーボンニュートラル技術開発グループ CO₂利用技術チーム

CO₂ Utilization Technology Team, Carbon Neutral Technology Development Group, GX Department

**GX推進部 カーボンニュートラル技術開発グループ CO₂利用技術チーム リーダー

Manager, CO₂ Utilization Technology Team, Carbon Neutral Technology Development Group, GX Department

***C2SPキルンプロジェクトチーム 渉外グループ

External Negotiations Group, C2SP Kiln Project Team

ABSTRACT

For the purpose of determining efficient thermal carbonation treatment conditions for waste concrete, trying evaluated the effects of sample particle size, water content, CO₂ concentration in the gas and temperature/humidity on the amount of CO₂ fixation which are assumed to be factors affecting CO₂ fixation in waste concrete. As a result, the increase in specific surface area due to smaller particle size or the increase CO₂ gas concentration was effective for CO₂ fixation, since the thermal carbonation process progressed from the surface to the interior of the sample. It was also found that the thermal carbonation reaction was accelerated when the sample water content of the sample was less than 6% and not dry. An experiment with 20% CO₂ gas was carried out, assuming using cement kiln exhaust gas with a low CO₂ concentration directly. It was revealed that the same amount of CO₂ as that with pure CO₂ gas could be fixed when the samples with particle sizes of 20 mm or less (excluding fine particles) were allowed to react with the gas equivalent to cement kiln exhaust gas at a temperature of 90°C and a relative humidity of 40% for about 2 hours, with the water content kept at 3% to 6%.

Keywords : Carbonation, Waste Concrete, Particle Size, Water Content, Carbon Dioxide Concentration, Carbon Dioxide Fixation

1. はじめに

セメント産業に由来する温室効果ガスの排出量は世界全体の約8%, 国内でも約4.5%を占める¹⁾とされており、低炭素社会の実現に資する実効性の高い技術開発が求められている。筆者らは、セメントキルン排ガスから分離回収したCO₂を建設廃棄物である廃コンクリートへ吸収させることで、炭酸塩として固定化し再資源化する検討²⁾を進めるなど、CO₂排出削減に向けた取り組みを継続している。

コンクリートの炭酸化に影響を与える因子として、温湿度、CO₂ガス濃度、コンクリート塊の大きさ等が挙げられるが、近年は、コンクリートへのCO₂固定化の促進を目的とした影響因子の検討がなされてきた。例えばWangら³⁾はセメントペーストによる加熱炭酸化処理について検討し、電気炉を用いた室内試験にて温度100°C程度、水蒸気含有量20~40%に制御することでCO₂固定量が最大化することを示した。また七尾ら²⁾は、外熱式ロータリーキルンを用いた廃コンクリートの加熱炭酸化処理を検討し、500kg/hrのスケールの試験において、キルンを転動させCO₂ガスとの接触効率を向上させることで、2時間で廃コンクリート中のセメント1tあたり75kgのCO₂固定が可能となることを示した。しかし、これらの検討においてセメント系材料中に含まれる

Ca成分が全量炭酸化すると仮定した場合、化学量論上の最大CO₂固定量に達していないと考えられ、更なる炭酸化の余地があることが想定された。

本検討では従来の知見を踏襲しつつより効率的な加熱炭酸化の処理条件の選定を目的として、加熱炭酸化の影響因子として想定される、①試料粒径、②試料含水率、③CO₂ガス濃度、④温度・湿度に着目し、CO₂固定化の促進を目指した。

2. 実験概要

2.1 試験材料

一般的に廃コンクリートに含まれるセメント・骨材の種類や配合は不明であるため、単位セメント量あたりのCO₂固定量を算出することは困難であった。そこで本検討では、JIS R 5201の強さ試験に規定されている配合(**Table 1**)で作成した材齢28日モルタル供試体を評価用試料として採用した。モルタルは粒径3mm未満、3~5mm、5~10mm、10~20mmの4粒群となるよう破碎・分級し、試験に供した。また、試料含水率は、水中に24時間静置した後、試験直前に固く絞った布で表面の水分を除き9.5~10%に調整した。

Table 1 Mix Proportion of Mortar
(モルタルの配合)

Type of Cement	Type of Sand	W (kg/m^3)	W/C	S/C
Ordinary Portlad cement	JIS R 5201 Standard Sand	225	0.5	3

2.2 試験方法

Fig. 1 に本試験の模式図を示す。試験では恒温恒湿槽を使用し、槽内が所定の温湿度 (70~90°C, RH40~80%) で安定したことを確認後、試料 40g を槽内に静置し、加熱炭酸化処理を行った。槽内への CO_2 供給は、純 CO_2 ガスと圧縮空気を試験条件に応じてスタティックミキサー及びマスフローメーターを用いて所定の流量・割合となるように混合しバブリング処理で加湿した後、装置内へ供給した。また、加熱炭酸化処理時間は 0~240 分間とし、加熱炭酸化処理直前の試料を処理時間 0 分 (Before Carbonation) とした。

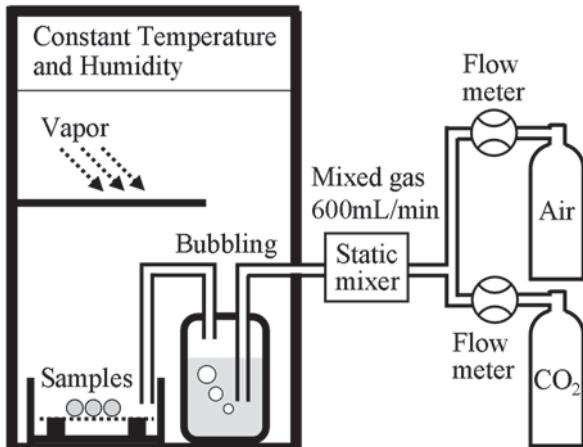


Fig.1 Schematic of laboratory thermal carbonation system
(加熱炭酸化試験装置の概略図)

(1) 試料粒径の影響評価

上述の試験方法にて、槽内への CO_2 供給を純 CO_2 ガス 600ml/min の流量とした。試料は 3~5mm, 5~10mm, 10~20mm の 4 種を使用した。

(2) 試料含水率の影響評価

(1) と同一条件とし、加熱炭酸化処理 240 分の試験において、処理時間 60 分毎あるいは 120 分後に一旦試料を槽内から取り出し、水に 1 分間浸漬し、試料含水率を増加させ、再度槽内に静置して加熱炭酸化処理を実施した。浸漬処理の際には、試料中のポ

ルトランダイト (CH) の溶出を防ぐために、あらかじめコンクリートを浸漬して CH を充分に溶解させた水を用いた。

(3) CO_2 ガス濃度の影響評価

上述の試験方法にて、槽内への CO_2 供給を純 CO_2 ガスと圧縮空気を混合し CO_2 ガス濃度を 20%に調整し 600mL/min の流量とした。 CO_2 ガス濃度を 20%とした理由は、セメントキルン排ガスを模擬するためである。また、加熱炭酸化処理は 120 分間とした。試料は 3mm 未満、3~5mm, 5~10mm, 10~20mm の 4 種を使用した。

2.3 試料の分析方法

試験後の試料は速やかにアセトンによる水和停止処理をして、真空凍結乾燥を実施することで、吸湿や炭酸化を防止した上で分析に供した。

(1) 試料含水率の測定

試料中の蒸発性水分（表面水、骨材吸水など）を迅速に除去するため、200°Cで恒量となるまで試料を乾燥し、式[1]に従って乾燥前後の重量変化から試料含水率を算出した。

$$W_c = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad [1]$$

W_c : 試料含水率 (wt%)

W_{wet} : 乾燥前の試料重量 (g)

W_{dry} : 乾燥後の試料重量 (g)

セメント系材料の試料含水率は、JIS A 1476 より 105°Cで試料が恒量となるまで乾燥することにより求めるとされている。しかし、山下ら⁴⁾の検討では、200°Cまでは蒸発性水分（表面水等の物理的な水分など）が、200°C以降に非蒸発性の水分（水和物中の結晶水など）が、それぞれ失われる事が示唆されていることから、本手法を採用した。

(2) 単位セメント量あたりの CO₂ 固定量

電気炉を用いて 500°C, 800°C の温度下で恒量となるまで加熱し, 500–800°C 間での質量減少量と, 式[2]より試料の CO₂ 固定量(kg-CO₂/t-cement)を求め, 炭酸化を評価した²⁾.

$$C_U = \frac{C_{D_a} \times 1000}{C_w} - \frac{C_{D_b} \times 1000}{C_w} \quad [2]$$

C_U : CO₂ 固定量(kg-CO₂/t-cem)

C_{D_a} : 加熱炭酸化処理後の脱炭酸量(%)

C_{D_b} : 加熱炭酸化処理前の脱炭酸量(%)

C_w : 配合中のセメント割合(%)

(3) 微細構造の観察

水和停止処理を行った加熱炭酸化処理前後の試料をエポキシ樹脂で包埋, 断面研磨処理後, 研磨面にカーボンを蒸着させて観察用研磨試料を作製した。作製した研磨試料は日本電子(株)製 SEM の JSM-7001 F を使用し, 反射電子像による試料表層及び内部の水和物の平均化学組成の差異を比較・評価した。

(4) 生成物の評価

水和停止後の試料をディスクミルにて粉碎し粉末試料を作製後, 内割りで 10% のコランダム (Al₂O₃) を混合し, 粉末 X 線回折(XRD) 測定に供した。測定には Bruker 社製粉末 X 線回折装置 D8 ADVANCE を使用した。

(5) 細孔径分布の測定

5mm 以下の試料について水和停止後に真空凍結乾燥を実施して内部の水分を完全に除去し, 水銀圧入法に供した。測定には(株)島津製作所のオートポア IV 9520 (水銀圧入式ポロシメーター) を使用した。

3. 試験結果・考察

3.1 試料粒径の影響評価

Fig. 2 に加熱炭酸化処理 (90°C, RH60%) による CO₂ 固定量の経時変化の結果を示す。試料粒径が小さいほど炭酸化の開始時間は早く, 短時間でより多くの CO₂ が固定した。一方で, 加熱炭酸化処理時間 120 分以降は各粒径において固定量は微増となり, 炭酸化反応が鈍化した。

これら現象を解明するため, SEM を用いて加熱炭酸化前後の試料の微細構造を観察した。Fig. 3 に SEM の観察結果を示す。加熱炭酸化処理後の試料で

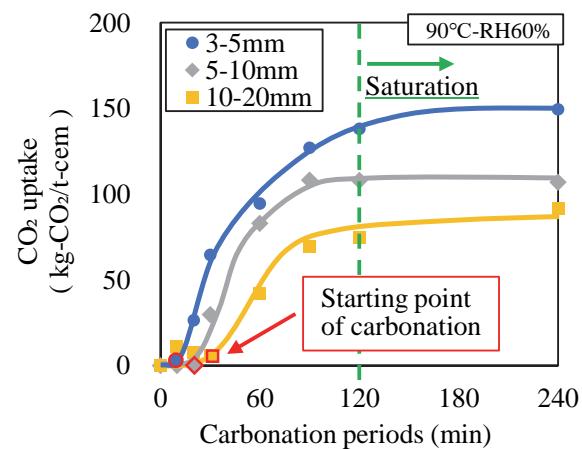


Fig.2 Temporal change in CO₂ uptake with particle size
(粒径ごとの CO₂ 固定量の経時変化)

は、いずれの粒径においても表層部分で空隙と見られる空間や暗色化している領域が存在し、セメント水和物が変質していることが確認された。暗色化した理由は、加熱炭酸化によりカルシウムシリケート水和物やカルシウムアルミニネート水和物などのセメント系水和物から Ca 元素が失われ、平均原子番号が小さい物質(シリカゲルやシリカアルミナゲル)に変質したためと推察された。Li ら⁵⁾もセメントベーストにて炭酸化の検討を行い、試料表層の多孔質化した領域においては CH の溶出やカルシウムシリケート水和物(C-S-H)の脱カルシウム化が起こる事を示しており、本検討においても試料表層にて CH や C-S-H の炭酸化に伴う脱カルシウム化が起こったと考えられた。また、試料粒径のみ異なる条件 (Fig. 3 (b), Fig. 3 (c)) で比較すると変質の深さは同程度であった。炭酸化は試料表面から進行していくことから、本結果より効率的な加熱炭酸化には、試料の比表面積の増加が有効であることが判明した。

一方で 120 分以降に炭酸化反応が鈍化した原因を探るため、XRD により生成物を評価した。Fig. 4 に XRD の測定結果を示す。加熱炭酸化処理時間 30 分までは試料中の CH のピーク強度は増加し、炭酸化により生成される CaCO₃ の結晶鉱物のピーク強度も増加した。一方、処理時間 30 分以降は CH のピーク強度は減少し、CaCO₃ のピーク強度が増加した。処理時間 30 分までの CH ピークの増加については、未反応セメントの水和による CH 増加が、式[3]に示す炭酸化反応による CH の減少を上回ったためと予想された。処理時間 30 分以降の CH ピークの減少については、試料含水率の低下によって、未反応セメントの

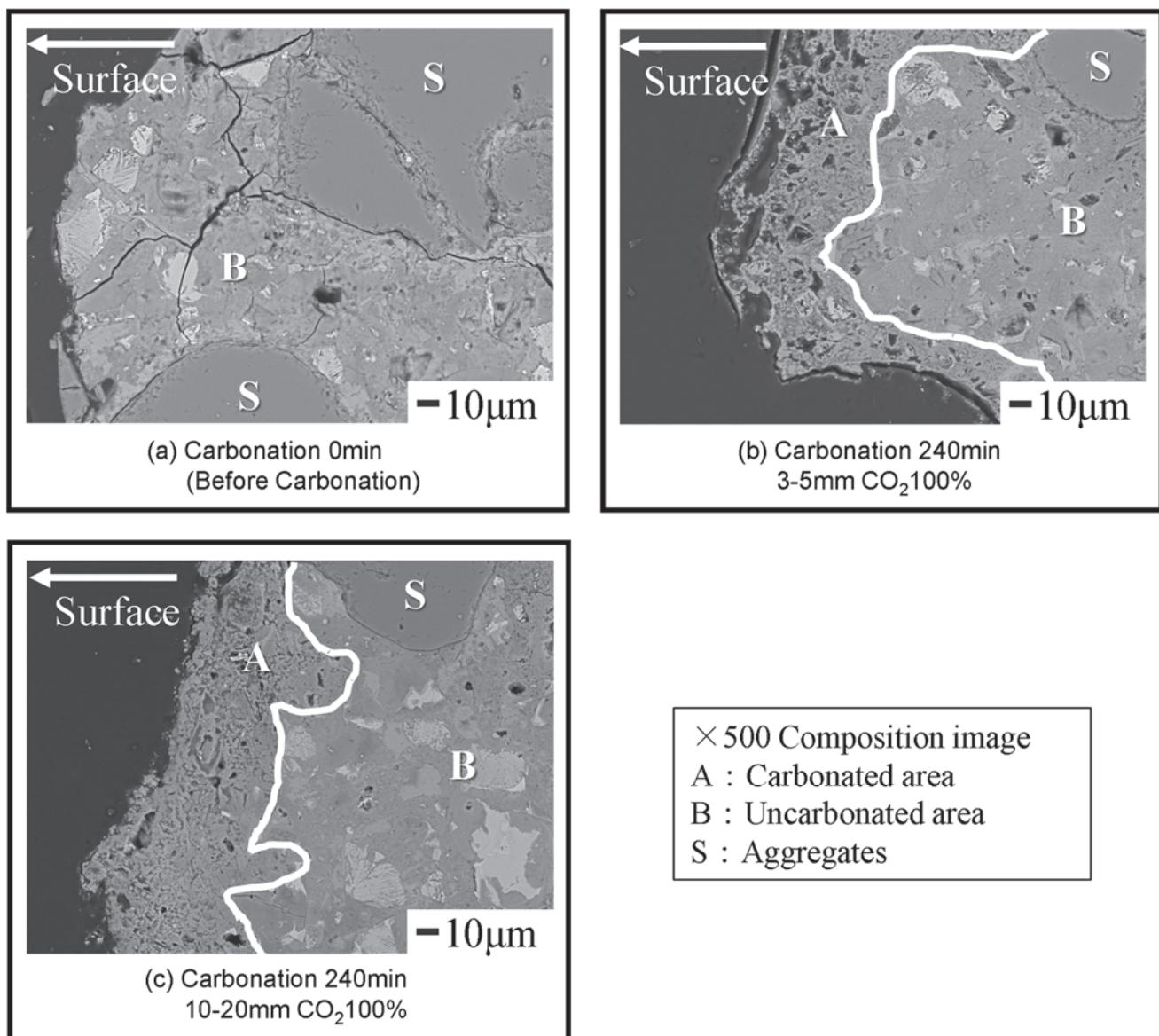


Fig. 3 Microstructural observations of post-carbonation samples
(炭酸化後試料の微細構造)

水和が鈍化したこと、試料表層で CO_2 が拡散しやすくなつたことにより炭酸化による CH の減少が優位になつたためと推定された。また、加熱炭酸化処理時間 240 分における CH ピークの残存については、試料内部までは炭酸化が十分に進行していないためと考えられ、微細構造観察で内部に未反応のセメント鉱物や CH が残存していた点と一致した。



一方で CaCO_3 の結晶多形に着目すると、加熱炭酸化処理時間 60 分ではその大部分はカルサイトとして存在し、バテライトやアラゴナイトのピークは確

認されなかつた。しかし、加熱炭酸化処理時間 240 分では僅かにバテライトのピークを確認した。千石ら⁶⁾の検討によれば、セメント中で生成される CaCO_3 の結晶構造は pH によって異なり、pH9.0 でバテライト、pH10.5 でアラゴナイト、pH12.0 でカルサイトが主に生成する。これらの結果と知見から、240 分では試料表層の CH が消費されたこと、試料含水率の低下により、セメントの水和反応が進まず CH が生成しなかつたこと、試料内部に残存していた CH が溶解しなかつたことにより試料表層においては pH が低下し、バテライトが生成したものと考えられた。

以上から、加熱炭酸化処理時間 120 分以降では試料が乾燥した可能性が示唆された。

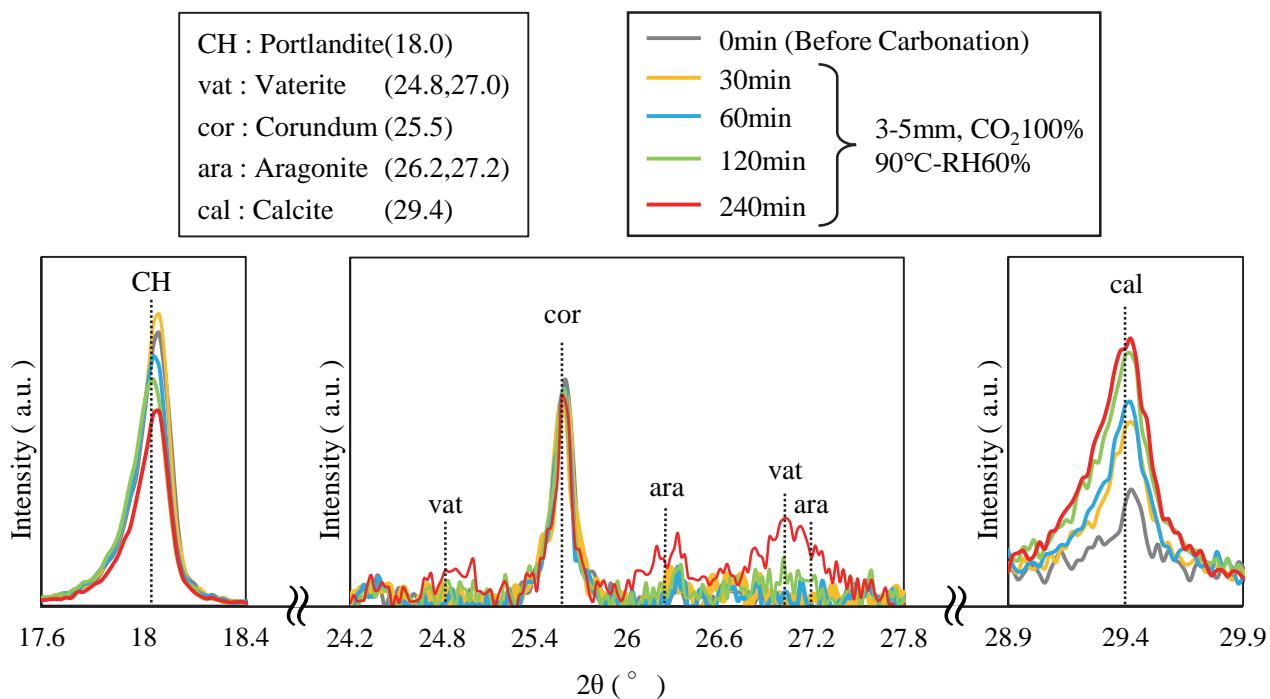


Fig. 4 XRD patterns of the samples with different carbonation time
(炭酸化時間が異なる試料のXRDパターン)

3.2 試料含水率の影響評価

相対湿度が 60%での加熱炭酸化処理にもかかわらず、試料の乾燥により炭酸化反応が鈍化した可能性が示されたことから、Fig. 2 の試験における試料含水率を測定した。Fig. 5 に加熱炭酸化処理による試料含水率の経時変化の結果を示す。CO₂ 固定量の増加が鈍化する加熱炭酸化処理時間 120 分以降では、予想されたようにいずれの試料粒径においても、試料含水率が下がり止まり、試料が乾燥状態であったと考えられた。一方で、初期の湿潤状態において試料含

水率は試料粒径が小さいほど早く減少し、3-5mmにおいては炭酸化処理時間 30 分までに試料含水率が 10%から 3%程度まで減少していた。この結果は 3.1 で 30 分以降は試料含水率が減少したと推定した点と一致した。また、Fig. 2 より固定量が増加し始める時間は 3-5, 5-10, 10-20mm でそれぞれ 10, 30, 30 分であり、試料含水率は 6.3, 5.1, 6.1%であった。これらの結果から炭酸化開始時の試料含水率は 6%近傍であり、試料含水率が概ね 6%を下回ると炭酸化反応が進行する事が示唆された。

上記のように試料含水率が CO₂ 固定量に影響を及ぼした理由は、Fig. 6 に示す試料細孔における水分と CO₂ の挙動³⁾から説明できる。試料含水率が多い(I)の状態では、水分が細孔を満たしているため細孔中に CO₂ ガスが拡散できず炭酸化反応はほとんど進行しない⁷⁾。試料の乾燥が進み、水分が細孔を満たすほど多くはなくなった(II)の状態となると、細孔深部まで CO₂ ガスと水蒸気が拡散し、細孔内部の水が炭酸化反応場となることで炭酸化反応は進行する。さらに試料含水率が減少し、試料が完全に乾燥した(III)の状態では、炭酸化反応場となる水分が失われるため、炭酸化は進行しない。したがって、試料含水率 6%以上では、試料が(I)の状態にあるため炭酸化が進行せず、処理時間 120 分以降では、試料が乾

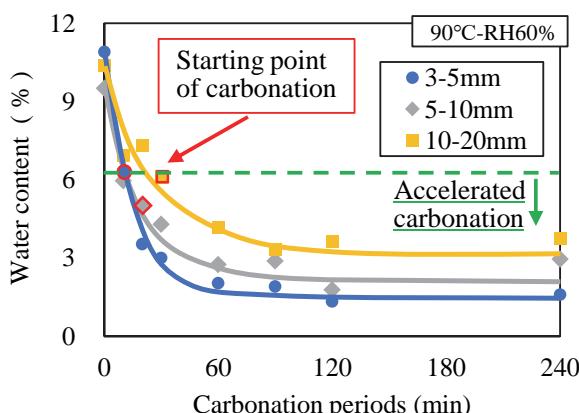


Fig. 5 Temporal change in water with particle size
(粒径ごとの試料含水率の経時変化)

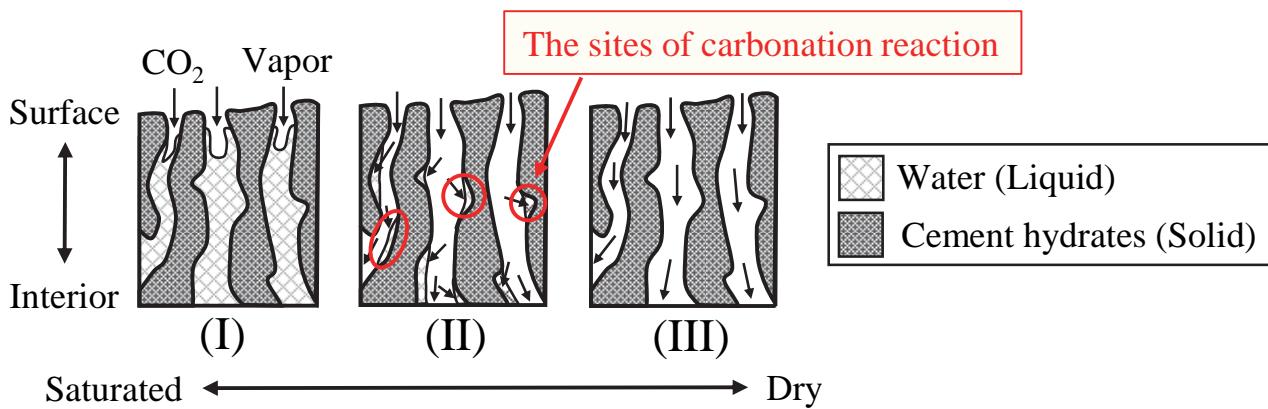


Fig. 6 Schematic of water and CO_2 movement in cementitious materials pores
(セメント系材料の細孔内部における水分と二酸化炭素の挙動模式図)

燥し(III)の状態となったため、炭酸化反応が進行しなかったと推察された。つまり、試料を(II)の状態にする事でより効果的に加熱炭酸化が可能であると考えられた。

上述の考察から、試料含水率を適切に維持することが炭酸化反応の増進に有効であることが示唆された。そこで、加熱炭酸化処理中の試料に水分を供給することで CO_2 固定量の増加が可能であるか検証した。Fig. 7 に加熱炭酸化処理中の試料を水へ浸漬処理させた場合の試料含水率の経時変化を示す。浸漬後の試料含水率は、いずれも初期含水率と同等であり、水への1分間の浸漬により充分に水分の供給が完了したことを確認した。Fig. 8 に水への浸漬処理を行った試料の加熱炭酸化処理時間 240 分における CO_2 固定量を示す。60 分毎に浸漬を行った試料と浸

漬を行っていない試料の CO_2 固定量はほぼ同等であり、水分供給による効果は確認されなかった。対して、120 分経過時に浸漬を実施した試料では CO_2 固定量の増加が確認された。60 分毎に浸漬した試料では水分の供給頻度が過剰となり、試料含水率が 6%以上の期間が長くなつたためと考えられた。一方で、120 分経過時に浸漬した試料は、水分供給の頻度が適切であり、試料含水率が 6%以下で試料が非乾燥状態の期間を伸ばすことで CO_2 固定量が増加したと推察された。以上の結果から、試料含水率を適切な範囲で長時間維持することで、 CO_2 固定量は増加することが確認された。

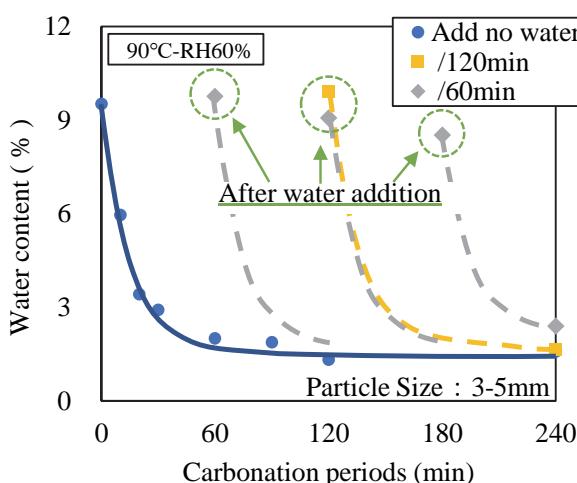


Fig. 7 Effect of immersing on water content carbonated samples
(試料含水率に対する浸漬の影響)

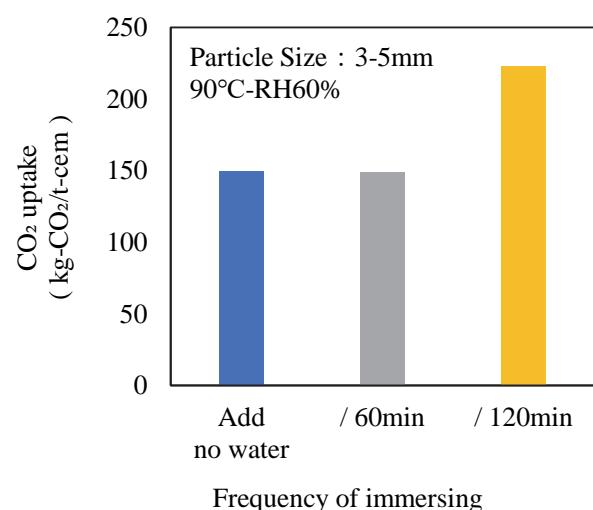


Fig. 8 Relationship between immersion frequency and CO_2 uptake carbonated samples
(浸漬頻度と CO_2 固定量の関係)

3. 3 ガス中のCO₂濃度の影響評価

Fig. 9 にCO₂ガス濃度が異なる場合の加熱炭酸化処理時間120分におけるCO₂固定量を示す。いずれの試料粒径においても、CO₂ガス濃度を下げるとCO₂固定量が減少した。また、試料粒径が大きいとその減少幅は大きくなかった。本結果は、セメントキルン排ガス(CO₂ガス濃度:15~20%, ~150°C)を加熱炭酸化反応に直接利用する場合、CO₂固定量が減少することを示唆している。その対策として試料粒径を3mm以下に微粒化することにより、CO₂ガス濃度100%で試料粒径3~5mmの試料と同等のCO₂固定量が得られることを確認した。

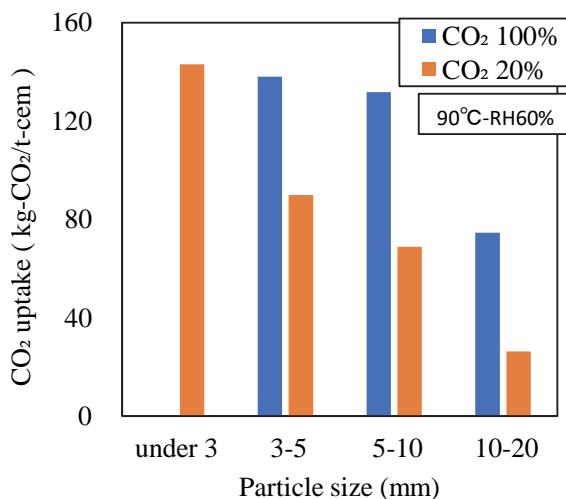


Fig. 9 CO₂ uptake of carbonated samples when the CO₂ concentration changed (CO₂ガス濃度が異なる際のCO₂固定量)

3. 4 温湿度の影響評価

上述の微粒化以外に、セメントキルン排ガス相当のCO₂濃度であってもCO₂固定量をCO₂ガス濃度100%並みに維持するために、5mm以上の粒群を対象に温湿度の影響を評価した。**Fig. 10**に温湿度が異なる条件にてCO₂ガス濃度20%で120分炭酸化した試料のCO₂固定量を、**Fig. 11**に炭酸化後の試料含水率を示す。従来の90°C, RH60%に対し、試料粒径5-10mm, 10-20mmでは、90°C, RH40%で固定量が最大となっており、試料粒径が大きいと、温度は高く、湿度は低い条件で固定量が増加しやすい傾向を示した。含水率については固定量が最大であった90°C, RH40%で最小となっており、低いほど固定量が増加しやすい傾向を示した。

Fig. 5に示したように粗大な試料ほど含水率の低

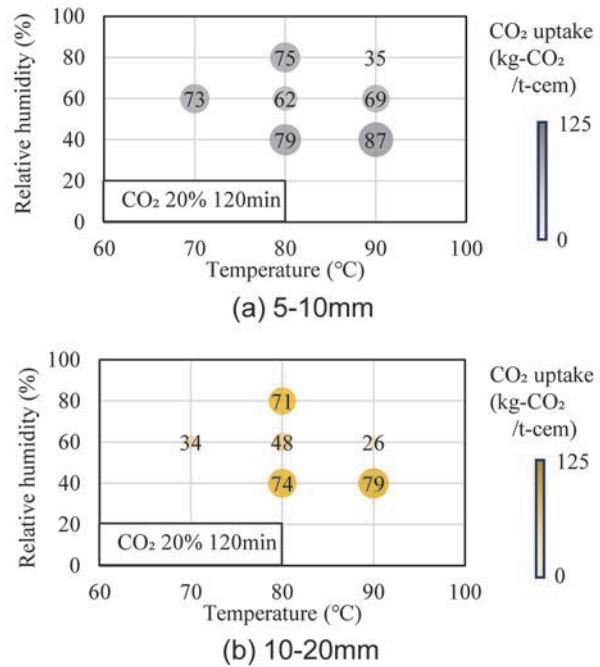


Fig. 10 CO₂ uptake under 20%-CO₂ at different temperature and relative humidity
(CO₂ガス濃度20%環境下で温湿度が異なる場合のCO₂固定量)

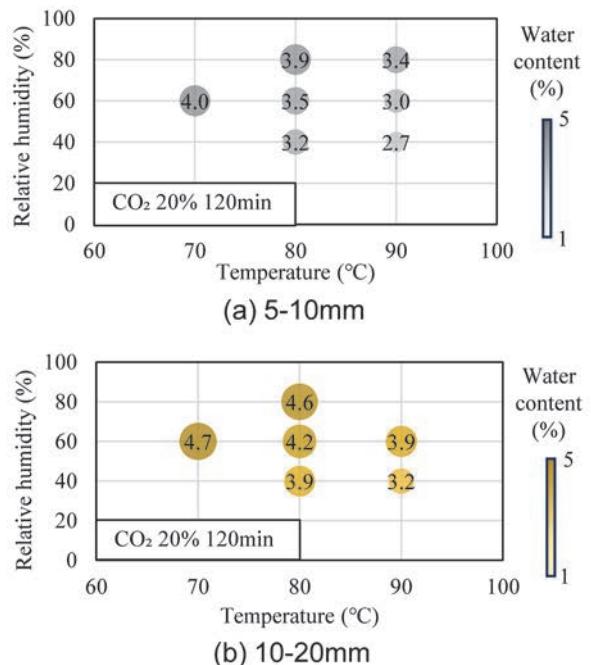


Fig. 11 Water content under 20%-CO₂ at different temperature and relative humidity
(CO₂ガス濃度20%環境下で温湿度が異なる場合の含水率)

下が緩やかであり、含水率が炭酸化に適した6%以下になるまで時間を要する。高温低湿度条件下においては含水率が低下しやすく、長時間にわたり含水率6%以下で炭酸化を行えたため固定量が増加したと推察された。含水率の下限値については、本検討においては明確な基準は確認されなかつたが、Fig.5とFig.11から少なくとも約3%以上であればCO₂固定量が増加する可能性が示唆された。つまり、セメントキルン排ガス相当のCO₂ガス濃度であっても、粒径20mm以下の試料に対して（微粒分を除く）、温湿度を90°C, RH40%とし、試料含水率3~6%の範囲で加熱炭酸化処理を行えば反応を促進できることがわかつた。

4.まとめ

本検討では廃コンクリートへの効率的な加熱炭酸化処理条件の選定を目的に、影響因子として想定される①試料粒径、②試料含水率、③CO₂ガス濃度、④温湿度に着目し、これらがCO₂固定量を与える影響を評価した。以下に得られた知見を示す。

- 加熱炭酸化は試料表面から進行していくため、試料粒径が小さいほどCO₂固定量は増加する。
- 試料含水率が6%以下の非乾燥状態で加熱炭酸化反応が促進される。また、試料が乾燥した場合においても水を添加することでCO₂固定量の増加が可能である。
- セメントキルン排ガス(CO₂ガス濃度20%)の直接利用を想定した場合、純CO₂ガスよりもCO₂ガス濃度が低いためCO₂固定量は減少する。CO₂固定量を維持するためには試料粒径を3mm以下まで微粒化すればよい。
- 微粒化せずCO₂固定量を維持するためには、粒径20mm以下の試料に対し（微粒分を除く）、温湿度を90°C, RH40%にし、試料含水率3~6%の状態で2時間程度加熱炭酸化をすればよい。

参考文献

- 1) 野口貴文. 世界のセメント・コンクリート業界の脱炭素動向. 廃棄物資源循環学会誌. 2023, 34(6), p. 381-390.
- 2) 七尾舞, 野崎隆人, 王佃超ほか. セメントキルン排ガス分離回収CO₂を用いた加熱炭酸化処理による廃コンクリートへのCO₂固定化. セメント・コンクリート論文集. 2022, 76, p. 512-520.
- 3) Dianchao Wang, Takafumi Noguchi, Takahito Nozaki et al. Investigation of the carbonation performance of cement-based materials under high temperatures. Construction and Building materials. 2021, 272, e121634
- 4) 山下平祐, 平島岳夫. 温度上昇時におけるコンクリート試験体の重量減少に関する考察. 日本火災学会論文集. 2020, 70(1), p. 9-17.
- 5) Ruoying Li, Hailong Ye. Influence of Alkalies on Natural Carbonation of Limestone Calcined Clay Cement Pastes. Sustainability. 2021, 13(22), e12833.
- 6) 千石理紗, 松本将太朗, 崔希燮ほか. pH条件がセメント系材料に生成する炭酸カルシウムの結晶形変化に及ぼす影響. コンクリート工学年次論文集. 2018, 40, e1219.
- 7) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長瀧重義. コンクリートの中性化の機構. コンクリート工学年次論文報告集. 1989, 11(1), p. 563-568.