

# 論文 CO<sub>2</sub>固定による再生細骨材の改質とモルタル基礎物性に及ぼす影響

片村 祥吾\*1・池尾 陽作\*1・西岡 由紀子\*1・竹内 勇斗\*2

**要旨:** 本研究では、再生細骨材を炭酸化させて CO<sub>2</sub> を固定した改質再生細骨材について、炭酸化方法が改質再生細骨材の品質および CO<sub>2</sub> 固定量に及ぼす影響について検討した。また、作製した改質再生細骨材を用いたモルタルの性状を確認した。その結果、乾式の炭酸化処理により炭酸カルシウム量が増加し CO<sub>2</sub> が固定され、それにより密度・吸水率が改善されることが確認された。また改質再生細骨材を用いたモルタル試験では、炭酸化処理による強度や収縮量等の品質は大きく変化しないこと、石膏の添加により収縮を低減できることを確認した。

**キーワード:** 改質再生細骨材, CO<sub>2</sub> 固定, 乾式処理, 湿式処理, 環境負荷低減

## 1. はじめに

カーボンニュートラルの実現に向けて、温室効果ガスの一つである CO<sub>2</sub> の排出量削減が求められている。コンクリート分野においては、セメント製造時の CO<sub>2</sub> 排出量を削減する研究開発が行われ、適用されている(例えば1)。

また、循環型社会の構築が求められる中、コンクリート塊の再利用方法として、再生骨材コンクリートの普及に向けた研究開発(例えば2, 3)や規格の整備が進められているが、再生骨材コンクリートの出荷量は非常に少なく、十分に普及していない状況である。この原因としては、一般に、普通骨材に比べ再生骨材の品質が低いことや、高品質にするためには再生骨材製造時に多くのエネルギーやコストが必要なためだと考えられる。再生骨材は、コンクリート塊を骨材とセメント硬化体に分離して回収されるが、完全に分離することは現状不可能であり、骨材表面にセメント硬化体が付着した状態で回収される。セメント硬化体の付着量が多いほど、一般的には骨材自体の品質は劣るが、セメント硬化体中の水酸化カルシウムが炭酸化して炭酸カルシウムとなる場合はセメント硬化体が緻密化し、強度増進することが知られている4)。

以上より、比較的製造エネルギーが少ない、中・低品質の再生骨材に対して CO<sub>2</sub> を固定(炭酸化)することで再生骨材を改質することができれば、CO<sub>2</sub> 排出量の削減および再生骨材の利用普及が期待できる。

本研究では、再生細骨材を利用して骨材表面に付着したセメント硬化体に CO<sub>2</sub> を固定して改質することで骨材の品質を向上させる検討を行った。CO<sub>2</sub> 固定方法については、乾式条件および湿式条件の2種類について行い、炭酸化条件が改質再生細骨材の品質、CO<sub>2</sub> 固定量に及ぼす影響について検討した。また、上記の方法で作製した改質再生細骨材を用いたモルタル試験を実施し、改質再生細骨材の適用の可能性を検討した。

## 2. 再生細骨材の改質実験

### 2.1 実験概要

#### 2.1.1 使用材料

本実験では、コンクリート塊(解体コンクリート)から乾式処理により製造した再生細骨材を使用した。表-1に原料とした再生細骨材の品質、図-1にふるい分け試験結果を示す。使用した骨材は再生細骨材 M (絶乾密度: 2.2g/cm<sup>3</sup>以上、吸水率: 7%以下)に相当する。

表-1 再生細骨材の品質

表乾密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.44
絶乾密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.28
吸水率 (%)	6.67

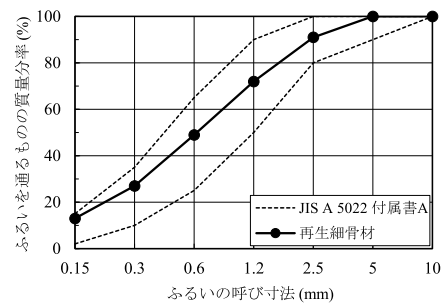


図-1 ふるい分け試験結果

表-2 実験の組合せ

試料名	CO <sub>2</sub> 固定処理方法	処理期間	試験項目					
			質量変化	密度・吸水率	不溶残分	FT-IR	TG-DTA	XRD
sn	未処理	-	○	○	○	○	○	○
sd-2	乾式	2日	○	-	○	-	○	○
sd-4		4日	○	-	○	-	○	○
sd-7		7日	○	○	○	○	○	○
sd-14		14日	○	○	○	○	○	○
sw	湿式	1分程度	-	○	○	○	○	○

\*1 (株) 竹中工務店 技術研究所 (正会員)

\*2 (株) 竹中工務店 技術研究所

### 2.1.2 実験の組合せおよび試験方法

表-2 に本実験の組合せを示す。CO<sub>2</sub> 固定処理方法は最適条件の検討の為、乾式条件および湿式条件の2種類とし、乾式条件では、CO<sub>2</sub> 固定処理期間を変えた4種類の試料を作製した。

表-3 に試験項目を示す。不溶残分は試料を希塩酸溶解し、その前後の質量測定より求めた。熱分析 (TG-DTA) は昇温速度 10°C/min で室温から 1000°Cまで昇温を行った。X線回折 (XRD) は X線源 Cu-K $\alpha$ 、管電圧 40kV、管電流 40mA の条件にて測定を行った。

### 2.1.3 CO<sub>2</sub> 固定処理

#### (1) 前処理

再生細骨材を温度 20±2°C、湿度 60±5%に設定した恒温恒湿室内にて静置した。質量変化測定用の再生細骨材 (約 2kg) を質量測定後、同じ恒温恒湿室内に静置し、1日ごとに質量測定を実施した。質量が一定となった後、下記の方法により CO<sub>2</sub> 固定処理を行った。

#### (2) 未処理

前処理後、引き続き温度 20±2°C、湿度 60±5%に設定した恒温恒湿室内に入れ、14日間静置した。

#### (3) 乾式

再生細骨材をバット上に厚さ 2cm 程度になるよう広げ、CO<sub>2</sub> 濃度 10%、温度 20±2°C、湿度 60±5%に設定した促進中性化装置内に静置した。2~3日ごとに質量測定及び均等になるようかき混ぜを行い、これを所定の日数となるまで繰り返した。

#### (4) 湿式

再生細骨材を水温 20°Cに設定した CO<sub>2</sub> 溶解槽内に投入した。1時間静置後に溶解槽内に濃度 100%の CO<sub>2</sub> ガスを吹き込み、溶解槽内の pH が 6.8 となるまで、1分間程度 CO<sub>2</sub> 固定処理を行った。固定処理終了後、溶解槽内で1時間静置した後、試料を回収し、ろ布にて脱水を行った。

## 2.2 実験結果及び考察

### 2.2.1 質量変化

乾式処理による質量変化率を図-2 に示す。CO<sub>2</sub> の固定により質量の増加が確認された。CO<sub>2</sub> 固定処理開始 2日目以降は質量変化がほぼ見られなかった。

### 2.2.2 密度・吸水率

骨材の絶対乾密度を図-3 に、吸水率を図-4 に示す。乾式処理により密度は増加し、吸水率は低下した。また乾式処理では、処理日数の増加に伴い、密度は高く、吸水率は低くなる傾向が見られ、CO<sub>2</sub> 固定処理によって再生細骨材が緻密化した。一方、湿式処理では、密度は微増したものの吸水率はほぼ変化しなかった。CO<sub>2</sub> 固定処理方法で比較すると、湿式処理より乾式処理の方が密度が高く、吸水率が低い結果となった。

表-3 試験項目

試験項目	概要・方法
炭酸化前後の質量変化	電子天秤による質量測定
密度・吸水率	JIS A 1109準拠
不溶残分	希塩酸溶解 (HCl(1+100))
フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)	非晶質シリカの確認
熱分析 (TG-DTA)	炭酸カルシウムの定量
X線回折 (XRD)	組成分析 (定性)

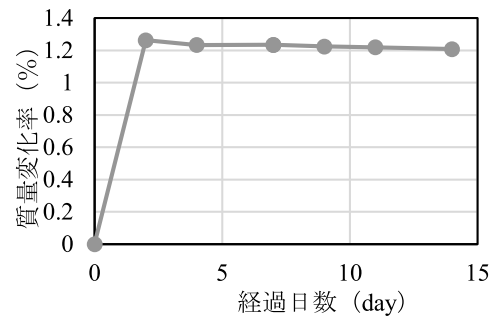


図-2 質量変化率 (乾式)

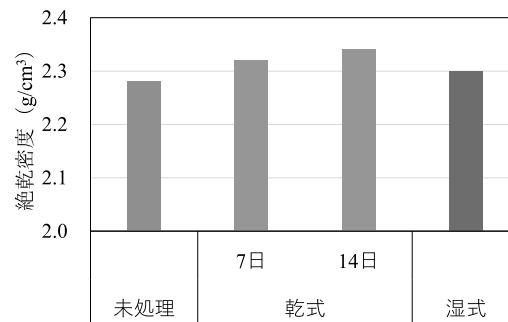


図-3 絶対乾密度

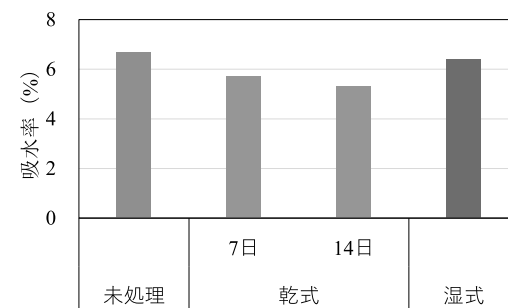


図-4 吸水率

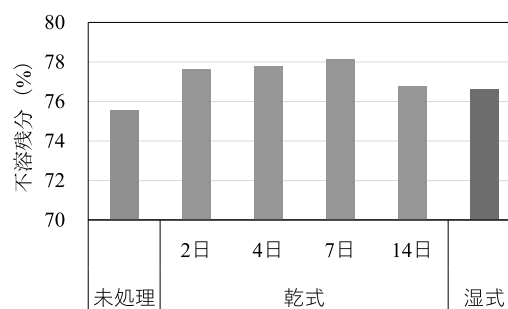


図-5 不溶残分

### 2.2.3 不溶残分

不溶残分試験結果を図-5 に示す。未処理の再生細骨材に対して乾式または湿式処理を行った試料の方が不溶残分が多い結果となった。不溶残分が増加した原因として、CO<sub>2</sub> 固定処理によって酸に不溶なシリカゲルなどの成分が生成したことが影響していると考えられる。乾式7日より14日の方が不溶残分が低下している原因については、今後さらなる検討が必要である。

### 2.2.4 フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)

FT-IR による分析結果を図-6 に示す。未処理の試料で見られる 980cm<sup>-1</sup> 付近のピークが乾式処理では、1000cm<sup>-1</sup> 付近へシフトしていることが確認できる。乾式処理によって、再生細骨材中の C-S-H が分解し、シリカゲルが生成したと考えられる<sup>5) 6)</sup>。また、未処理と比較して乾式では 875 cm<sup>-1</sup> 付近のピーク強度が高くなっていることが確認できる。この付近のピークは炭酸カルシウムで見られるものであり、乾式処理により、炭酸カルシウムが生成したためと考えられる。一方、湿式処理では、乾式処理で見られたピークシフトやピーク強度の上昇が確認されなかった。これは乾式に比べて湿式は処理時間が短いため、十分に CO<sub>2</sub> 固定化が生じていなかったことや、湿式処理中のカルシウムやシリカゲルの溶脱等が考えられるが、今後さらなる検討・分析が必要である。

### 2.2.5 熱分析 (TG-DTA)

TG 曲線を図-7 に示す。未処理と CO<sub>2</sub> 固定処理を行った再生細骨材で、1000℃までの質量減少量に違いが生じた。乾式処理については、セメント水和物が炭酸カルシウムやシリカゲルに変化することで、500℃付近までの質量変化が小さくなったと考えられる。

600℃~800℃の温度域での質量減少がすべて炭酸カルシウムの脱炭酸反応によるものと仮定した場合の炭酸カルシウム量の計算結果およびその結果から換算した CO<sub>2</sub> 固定量を図-8 に示す。未処理の試料と比較して、乾式処理を行ったものは炭酸カルシウム量が増加する結果となった。湿式処理については、未処理の試料よりも炭酸

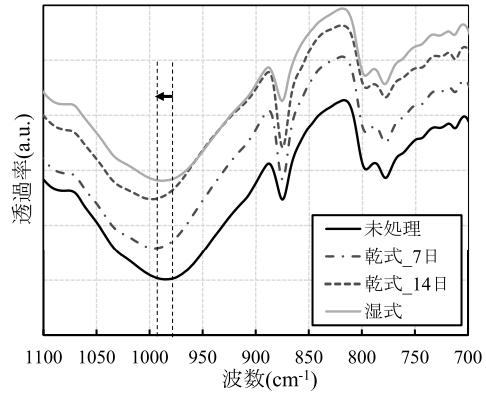


図-6 FT-IR

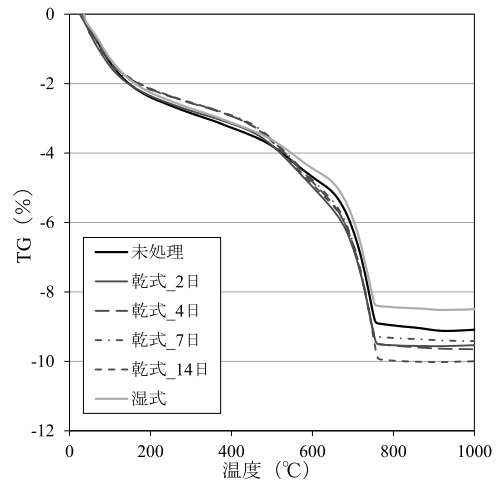


図-7 TG 曲線

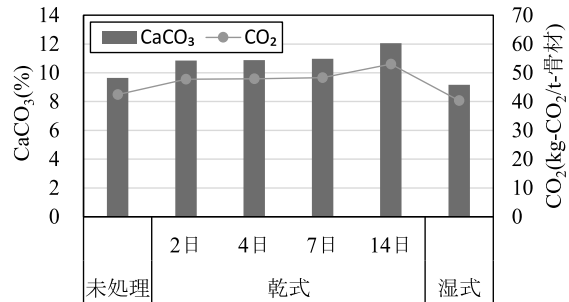


図-8 炭酸カルシウム量と CO<sub>2</sub> 固定量

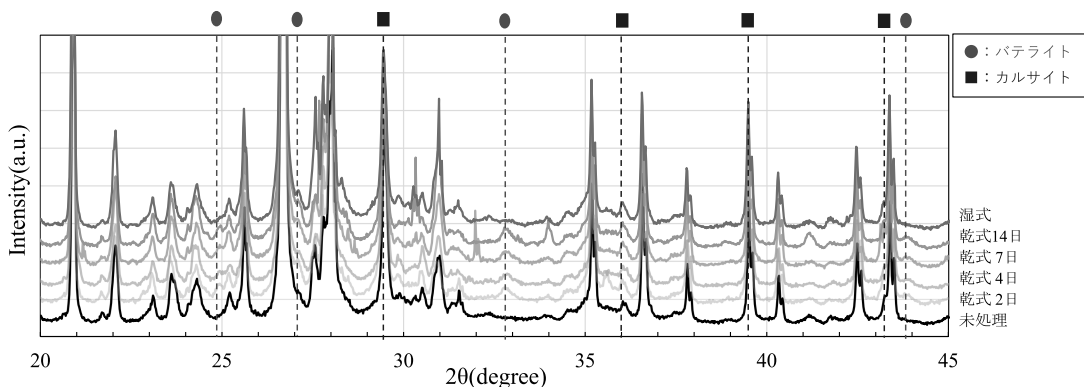


図-9 X線回折パターン

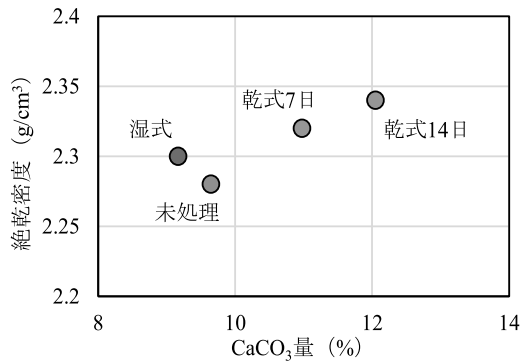


図-10 密度と炭酸カルシウム量

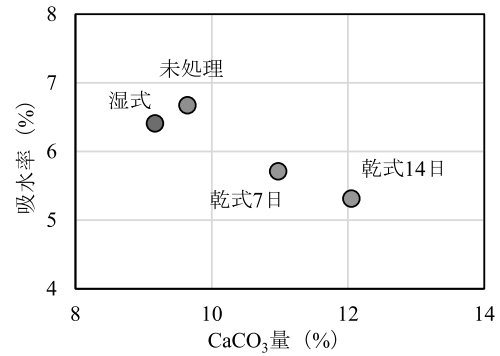


図-11 吸水率と炭酸カルシウム量

カルシウム量が低くなっており、FT-IR 分析結果と同様の原因が影響していると考えられる。未処理の再生細骨材中に含まれる炭酸カルシウムについては、試験までの間に大気中の CO<sub>2</sub> を固定したもののほか、骨材やセメント成分に含まれているものと考えられる。未処理との差を CO<sub>2</sub> 固定量とすると最大で 10kg/t 程度、骨材やセメント中にもともと含まれていたものを加味すると再生細骨材の CO<sub>2</sub> 固定のポテンシャルとしては、50kg/t 程度といえる。

### 2.2.6 X 線回折 (XRD)

X 線回折結果を図-9 に示す。バテライトのピークを比較すると、乾式処理でのみバテライトのピークが高くなった。バテライトは主に C-S-H の炭酸化によって生成すると言われている。須田ら<sup>7)</sup>は異なる湿度環境下でセメントペーストの炭酸化を行い、相対湿度によってカルサイトとバテライトの生成量や C-S-H の分解量が異なることを示し、含水率が高い場合、生成したバテライトがカルサイトへ変化する可能性を指摘している。今回の湿式環境下では、FT-IR の結果からも C-S-H の分解は少なく、またバテライトが生成したとしても、湿式処理中に、より安定なカルサイトへ変化したと考えられる。

### 2.2.7 再生細骨材の品質と炭酸カルシウム量の関係

再生細骨材の絶乾密度と炭酸カルシウム量の関係を図-10 に、吸水率と炭酸カルシウム量の関係を図-11 に示す。乾式での再生細骨材中の炭酸カルシウム量の増加により、密度は増加し、吸水率は低下することが確認された。CO<sub>2</sub> 固定処理による炭酸カルシウム量の増加が再生細骨材の品質向上に寄与することが確認された。

## 3. モルタル実験

### 3.1 実験概要

#### 3.1.1 因子水準および使用材料

本実験の因子水準を表-4 に、使用材料を表-5 に示す。使用する細骨材は 2 章にて作製した、未処理、乾式処理 (CO<sub>2</sub> 濃度 10%、炭酸化期間 14 日)、湿式処理および比較用の砕砂とした。また、エトリンサイト生成によ

表-4 因子水準

実験因子		水準
細骨材の種類	再生細骨材	炭酸化未処理 乾式炭酸化処理 (CO <sub>2</sub> 10%, 14日) 湿式炭酸化処理
	砕砂	砂岩砕砂
添加材	二水石膏 (C×%)	0, 4.3% (SO <sub>2</sub> 量0, 2%)
水セメント比		50%

表-5 使用材料

材料	種類・産地・備考	
セメント C	普通ポルトランドセメント (密度: 3.16g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 3140cm <sup>2</sup> /g)	
細骨材 S	・再生細骨材 未処理 (絶乾密度: 2.28g/cm <sup>3</sup> , 表乾密度: 2.44g/cm <sup>3</sup> , 吸水率: 6.67%) 乾式処理 (絶乾密度: 2.34g/cm <sup>3</sup> , 表乾密度: 2.47g/cm <sup>3</sup> , 吸水率: 5.31%) 湿式処理 (絶乾密度: 2.30g/cm <sup>3</sup> , 表乾密度: 2.45g/cm <sup>3</sup> , 吸水率: 6.41%)	
	・砕砂 (絶乾密度: 2.58g/cm <sup>3</sup> , 表乾密度: 2.62g/cm <sup>3</sup> , 吸水率: 1.52%)	
	添加材	二水石膏 (密度: 2.31 g/cm <sup>3</sup> , 比表面積: 1080cm <sup>2</sup> /g)
	混和剤	AE剤, 消泡剤

表-6 試験項目および試験方法

試験項目	試験方法
フレッシュ	JIS R 5201 準拠
圧縮強度 静弾性係数	JIS A 1108, JIS A 1149 準拠 φ50×100mm n=3本 標準養生, 試験材齢: 7d, 28d
乾燥収縮	JIS A 1129 準拠 40×40×160mm n=3本

る初期膨張性を付与、長期的な収縮低減効果を期待して、二水石膏の添加についても併せて検討した。

#### 3.1.2 試験項目および試験方法

試験項目および試験方法を表-6 に示す。フレッシュ試験については、モルタルフロー (0 打, 15 打)、空気量および練上がり時の温度測定を行った。圧縮強度・静弾

表-7 配合計画

No.	W/C (%)	S/C	単位量 (g/L)						
			水 W	セメント C	細骨材 S				二水石膏
					未処理	乾式	湿式	砕砂	
1	50	1.7	330	661	1123	—	—	—	0
2									28
3			332	665	—	1130	—	—	0
4									29
5			331	662	—	—	1126	—	0
6									28
7			339	678	—	—	—	1152	0

表-8 フレッシュ試験結果

No.	W/C (%)	S/C	混和剤 (C×%)		フレッシュ試験			
			AE剤 (10倍液)	消泡剤 (100倍液)	0打フロー平均(mm)	15打フロー平均(mm)	空気量 (%)	温度 (°C)
1	50	1.7	0.08	—	127	219	4.4	22.3
2			0.08	—	128	225	5.9	23.3
3			0.16	—	124	226	5.4	22.3
4			0.1	—	133	222	5.8	23.5
5			0.1	0.2	116	201	4.8	21.4
6			0.04	—	116	209	4.9	22.8
7			0.08	—	126	222	5.5	22.6

性係数測定用の試験体については材齢 1 日で脱型後、試験材齢まで標準養生を行った。乾燥収縮試験体については材齢 1 日で脱型後、材齢 1 週まで標準養生を行った。材齢 1 週に基長を測定し、以後 20°C60%RH 恒温恒湿室で、乾燥材齢 1, 4, 8, 13 週に測定を実施した。

3.1.3 配合条件および配合計画

配合計画を表-7 に示す。W/C を 50%、砂セメント比 (S/C) を 1.7 で一定とし、空気量 5.0±1.5%、15 打フロー150mm 以上を目標値として、化学混和剤の添加量を調整した。二水石膏については、SO<sub>2</sub> 量がセメント質量に対して 2%となるように添加量を決定した。

3.2 実験結果及び考察

3.2.1 フレッシュ試験

フレッシュ試験の結果を表-8 に示す。すべての配合で 15 打フローが 200~225mm 程度となり、細骨材の違いによるフレッシュ性状への影響は見られなかった。

3.2.2 圧縮強度・静弾性係数

材齢 7 日および 28 日の圧縮強度試験の結果を図-12 に示す。CO<sub>2</sub> 固定処理 (乾式・湿式) した再生細骨材を用いた試験体はともに未処理の試験体と比較して、同等程度の強度発現を示しており、再生細骨材の CO<sub>2</sub> 固定による圧縮強度の大きな違いは見られなかった。また、比較用の砕砂を用いた試験体と同等の強度発現を示した。一般に、中品質程度の再生細骨材を使用した場合、バージン骨材と比較して強度が低下する傾向にある<sup>8)</sup>。一方でモルタル強度は使用する骨材種類によって異なる<sup>9)</sup>。今回使用した砕砂、再生細骨材中に含まれる骨材の特性の違いによるものであると考えられる。二水石膏の添加により、再生細骨材を用いた配合では 20%程度の強度低

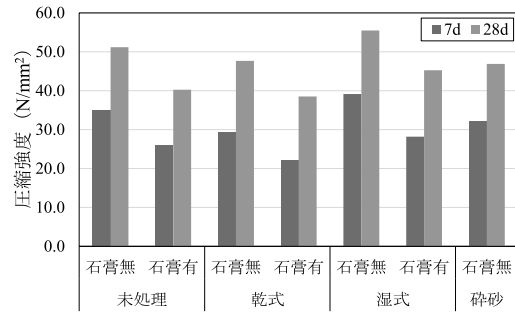


図-12 圧縮強度

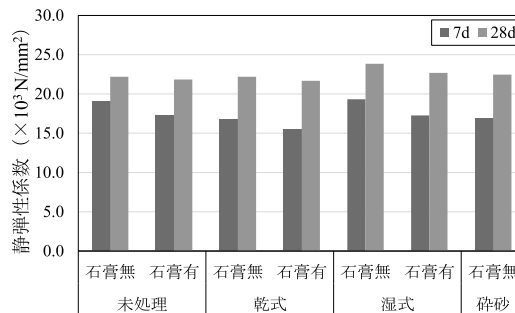


図-13 静弾性係数

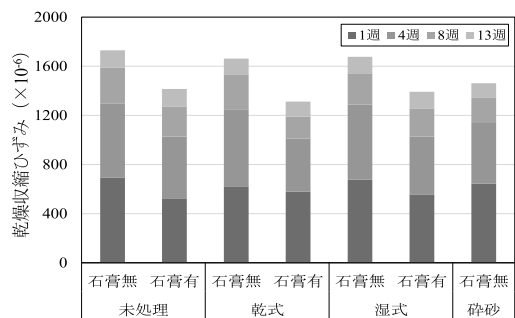


図-14 乾燥収縮ひずみ

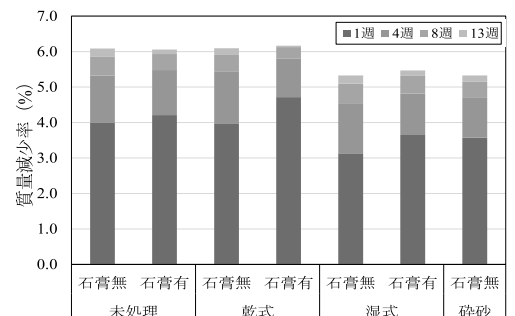


図-15 質量減少率

下が確認された。

材齢 7 日および 28 日の静弾性係数を図-13 に示す。圧縮強度と同様、再生細骨材の CO<sub>2</sub> 固定処理前後でほぼ同程度の数値となった。一方、二水石膏の添加により圧縮強度が低下したのに対し、静弾性係数はほぼ同程度の値となることが確認された。

### 3.2.3 乾燥収縮

乾燥収縮ひずみの測定結果を図-14に示す。未処理の試験体に対して、CO<sub>2</sub>固定処理した再生細骨材を用いたものはいずれも同等程度であり、再生細骨材のCO<sub>2</sub>固定による収縮量に大きな違いは見られなかった。また二水石膏の添加により、再生細骨材を用いた配合ではいずれも20%程度の収縮低減が見られ、砕砂を用いた試験体より収縮量を抑制できることが確認された。

試験体の質量減少率を図-15に示す。質量減少率については、二水石膏の有無による違いは見られなかった。これより減少した水分量は同程度であるが、二水石膏の添加による初期膨張性により、収縮量に違いが見られたと考えられる。乾式と湿式で質量減少量に差が認められるが原因については今後検討が必要である。

## 4. まとめ

本研究では、再生細骨材をCO<sub>2</sub>固定（炭酸化）して改質再生細骨材とすることによる品質向上効果および、CO<sub>2</sub>固定量を確認するため、各種試験を行った。また、上記試験にて作製した改質再生細骨材を用いたモルタル試験体を作製し、各種試験を実施した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 再生細骨材Mに対して、CO<sub>2</sub>固定を乾式処理で行うことで、最大で10kg/t程度のCO<sub>2</sub>を固定し、密度・吸水率が改善する品質向上効果が確認された。
- (2) 湿式処理では、未処理の再生細骨材と比べて炭酸カルシウム量が減少する結果が得られた。これは、湿式処理中のカルシウムの溶脱等が影響していると考えられるが、今後さらなる試験を実施する必要がある。
- (3) 改質再生細骨材を用いたモルタル試験では、未処理の再生細骨材と比較して、乾式・湿式いずれの場合も圧縮強度や乾燥収縮で大きな違いは無かった。
- (4) 二水石膏の添加により強度の低下は見られるが、収縮量を20%程度低減することができ、砕砂を用いた比較用試験体と同等以下の収縮量に抑制できることが確認された。

## 謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発／CO<sub>2</sub>排出削減・有効利用実用化技術開発／炭酸塩、コンクリート製品・コンクリート構造物へのCO<sub>2</sub>利用技術開発／セメント系廃材を活用したCO<sub>2</sub>固定プロセス及び副産物の建設分野への利用技術の研究」の一環として実施したもので、関係各位に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 小島正朗, 辻大二郎, 依田和久, 橋本学: エネルギー・CO<sub>2</sub> ミニマムセメント・コンクリートの開発と適用, コンクリート工学, Vol.59, No.9, pp.776-781, 2021.9
- 2) 依田和久, 新谷彰, 親本俊憲: 実適用後5年が経過した再生骨材コンクリートの特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.39, No.1, pp.1549-1554, 2017.7
- 3) 松田信広, 竹内博幸, 高橋祐一: 中品質再生骨材を用いたコンクリートの実構造物への適用, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1516-1521, 2012.7
- 4) 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, 第30巻, pp.65-76, 2019
- 5) Peiliang Shen, Yanjie Sun, Songhui Liu, Yi Jiang, Haibing Zheng, Dongxing Xuan, Jianxin Lu, Chi Sun Poon: Synthesis of amorphous nano-silica from recycled concrete fines by two-step wet carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.147, 106526, pp.1-11, 2021
- 6) 五十嵐豪, 丸山一平: 水蒸気吸着によるC-S-HのBET比表面積とC-S-Hが有する反応基との相関に関する基礎的考察, Cement Science and Concrete Technology, No.65, pp.140-145, 2011
- 7) 須田裕哉, 富山潤, 斎藤豪, 佐伯彦彦: セメント硬化体の炭酸化収縮と水和物に及ぼす相対湿度の影響, Cement Science and Concrete Technology, Vol.73, pp.71-78, 2020
- 8) 石橋昌史, 松下博通, 佐川康貴, 川端雄一郎: 再生細骨材を用いたモルタルの細孔構造および強度・中性化に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.1487-1492, 2006
- 9) 麓隆行, 長峰慎, 山田優: 再生細骨材など各種細骨材の性質がモルタル性状に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp.229-234, 2001
- 10) A. Morandea, M. Thiery, P. Dangla: Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, Cement and Concrete Research, Vol.56, pp.153-170, 2014.2
- 11) B. Wu, G. Ye: Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation, Construction and Building Materials, Vol.145, pp.52-61, 2017