

# 副産物由来の骨材の炭酸化に関する基礎的検討

## Fundamental Study on Carbonation of Aggregates Derived from By-Products

R&Dセンター 小宮 克仁 KATSUHITO KOMIYA  
 R&Dセンター 星 秀明 HIDEAKI HOSHI  
 R&Dセンター 峯 竜一郎 RYUICHIRO MINE  
 R&Dセンター 松田 拓 TAKU MATSUDA

本報では、建設材料への二酸化炭素固定化を検討する中で、副産物由来のコンクリート用骨材の炭酸化効率を高める条件を研究すべく実験検討を行った。対象とした骨材は、再生細骨材とスラグ細骨材である。その結果、次の結果が得られた。1) 本検討で対象としたスラグ細骨材と再生細骨材では、炭酸化によると考えられる質量変化が生じた。2) 骨材ごとに質量変化が最大となる含水率の条件が存在し、その範囲は骨材の種類や粒度により異なった。一連の検討結果から、3) 炭酸化には液状水の介在が重要で、炭酸化効率を高める含水率は骨材ごとに異なること、4) その理由として液状水を保持しやすい条件が骨材ごとに異なることを考察した。

**キーワード：**炭酸化、スラグ骨材、再生骨材、二酸化炭素、液状水

While studying carbon dioxide fixation in construction materials, an experimental study was conducted to determine the conditions to increase the carbonation efficiency of aggregates derived from by-products. The materials used were recycled fine aggregate and slag aggregate, both derived from industrial by-products. The following results were confirmed: 1) Mass changes attributed to carbonation were confirmed in the slag fine aggregate and recycled fine aggregate used in this study. 2) There are specific water content conditions at which the mass change is maximized for each aggregate, and this range of water content varies depending on the type and particle size of the aggregate. 3) The presence of liquid water is crucial for carbonation, and that the optimum water content for increasing carbonation efficiency differs for each aggregate. 4) This is because the conditions that facilitate the retention of liquid water vary for each aggregate.

**Key Words:** Carbonation, Slag aggregate, Recycled aggregate, Carbon dioxide, Liquid water

### 1. はじめに

近年、各産業において二酸化炭素（以下 CO<sub>2</sub>）排出量の削減が課題であり、様々な検討が行われている。建築分野においては、主に使用材料の生産時における CO<sub>2</sub> 排出量を減少させる取り組みや、材料や部材に CO<sub>2</sub> を固定化させる、いわゆる炭酸化といったアプローチから検討が行われている<sup>1)</sup>。本研究では、副産物由来のコンクリート用骨材への CO<sub>2</sub> の固定化に着目した。

一般的にコンクリートに使用される骨材は天然骨材が主となるが、天然骨材は埋蔵量が有限で枯渇する可能性がある点や、環境保全という側面からも近年採取量が減少している。このような背景の中、再生骨材やスラグ骨材など、コンクリート用骨材への副産物の利活用や研

究開発が従来進められている<sup>2)</sup>。また、セメント系材料の炭酸化についても従来多くの検討が行われており、炭酸化には相対湿度や環境温度が大きく影響することが報告されている<sup>3)</sup>。例えば松田ら<sup>4)</sup>は、コンクリート廃棄物から製造される再生骨材に CO<sub>2</sub> を吹き付けることでその品質を改善する検討を行っている。西岡ら<sup>5)</sup>は、再生骨材を製造する際に生じる再生微粉を対象に湿式・乾式炭酸化処理を行い、CO<sub>2</sub> を吸着させることで CO<sub>2</sub> を固定化させる技術に関する検討を行っている。また、スラグ骨材への CO<sub>2</sub> の固定化の検討はセメント系材料に比べ少ないものの、例えば J. Prévot ら<sup>6)</sup>はフェロニッケルスラグ骨材が海水中で炭酸化することを報告している。しかし、それら知見を踏まえて炭酸化工程をより効率的に、すなわち速く、多量に、省エネルギーで達成しようとす

表-1 試験水準

	試料の含水状態 (含水率)	炭酸化時間(分)			
		30	90	180	360
水準1 湿潤環境	0%	○		○□△	○
	5%		■◇	■▲	
	15%	○□△	□	○□△◇	○□△
	25%	○□△	■◇	○■▲	○□△
	35%			□△	
	50%	○	■◇	○■▲	○
水準2 乾燥環境	0%	○□△		○□△	
	x% (吸水率の 3割程度の水添加)	○□△	○■▲	○■▲	
	吸水率程度	○□△	○■▲◇	○■▲	
	0%スタートで炭酸化中に 水分を後添加 (30分と90分で添加, 合計で吸水率程度に調整)			○□△	

\*○再生細骨材 □スラグ細骨材A △スラグ細骨材B ◇石灰砕砂  
記号塗りつぶしは粉碎試料でも実施

る手順や手法に関する研究報告は少ない。

本研究は、再生骨材とスラグ骨材を対象に、炭酸化工程を効率化する条件や手法の検討を目的とする。具体的には、骨材中もしくは表面に液状水が存在することの炭酸化効率への効果に着目し、一連の実験検討を実施したものである。

## 2. 試験条件、炭酸化試験概要

### (1) 対象としたコンクリート用細骨材

再生細骨材は JIS A 5023 付属書 A 品である。スラグ細骨材には前述の先行研究<sup>6)</sup>に倣い、フェロニッケルスラグ細骨材を選定した。本研究では2種類のフェロニッケルスラグ(スラグ細骨材Aとスラグ細骨材B)を用いた。スラグ細骨材AはBに対し吸水率が大きく、表乾密度、絶乾密度が小さい骨材である。また、天然砕石との比較として一部の水準で石灰砕砂も使用した。写真-1に使用した副産物由来の骨材の写真を示す。また、密度と吸水率のデータも示す。

### (2) 試験水準

一般的なセメントペーストで炭酸化が生じるとされる水酸化カルシウムとケイ酸カルシウム水和物に関しては、例えば高塚ら<sup>7)</sup>の炭酸化試験の検討では、相対湿度の違いがその生成過程に影響を及ぼすことが確認されている。このような既往の研究を踏まえ、本検討では相対湿度90%の湿潤環境と相対湿度60%の乾燥環境での2通りの試験を行った。

試験水準を表-1に示す。水準1は、試料を炭酸化前に48h以上水に浸漬し、その後緩やかに乾燥させることで

再生細骨材 スラグ細骨材A スラグ細骨材B



	再生細骨材	スラグ細骨材A	スラグ細骨材B	石灰砕砂
表乾密度(g/m <sup>3</sup> )	2.50	2.85	2.93	2.77
絶乾密度(g/m <sup>3</sup> )	2.39	2.76	2.90	2.75
吸水率(%)	4.30	3.10	1.08	0.85

写真-1 使用した副産物由来の骨材

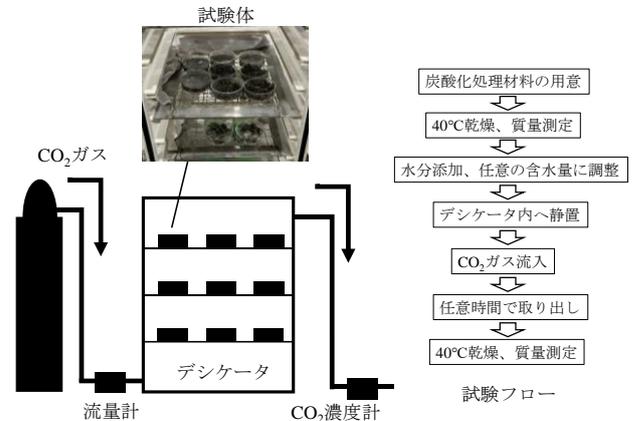


図-1 試験状況模式図、試験フロー図

任意の水分量に調整後、試料が乾燥しないように湿潤環境下で炭酸化を行う水準である。水準2は、炭酸化前に試料を40°C乾燥し絶乾状態とした試料に所定の水を添加し、湿度60%程度の乾燥環境下で炭酸化を行う水準である。水準1は骨材の内部まで液状水が潤沢に存在する状態を想定しており、水準2は骨材表面のみに水膜のような状態で液状水が存在し、それが試験中に乾燥していく環境を想定している。加えて水準2では炭酸化処理時間30分と90分で水分を添加する水準も検討した。また、スラグ細骨材では炭酸化への粒度の影響を検討するため

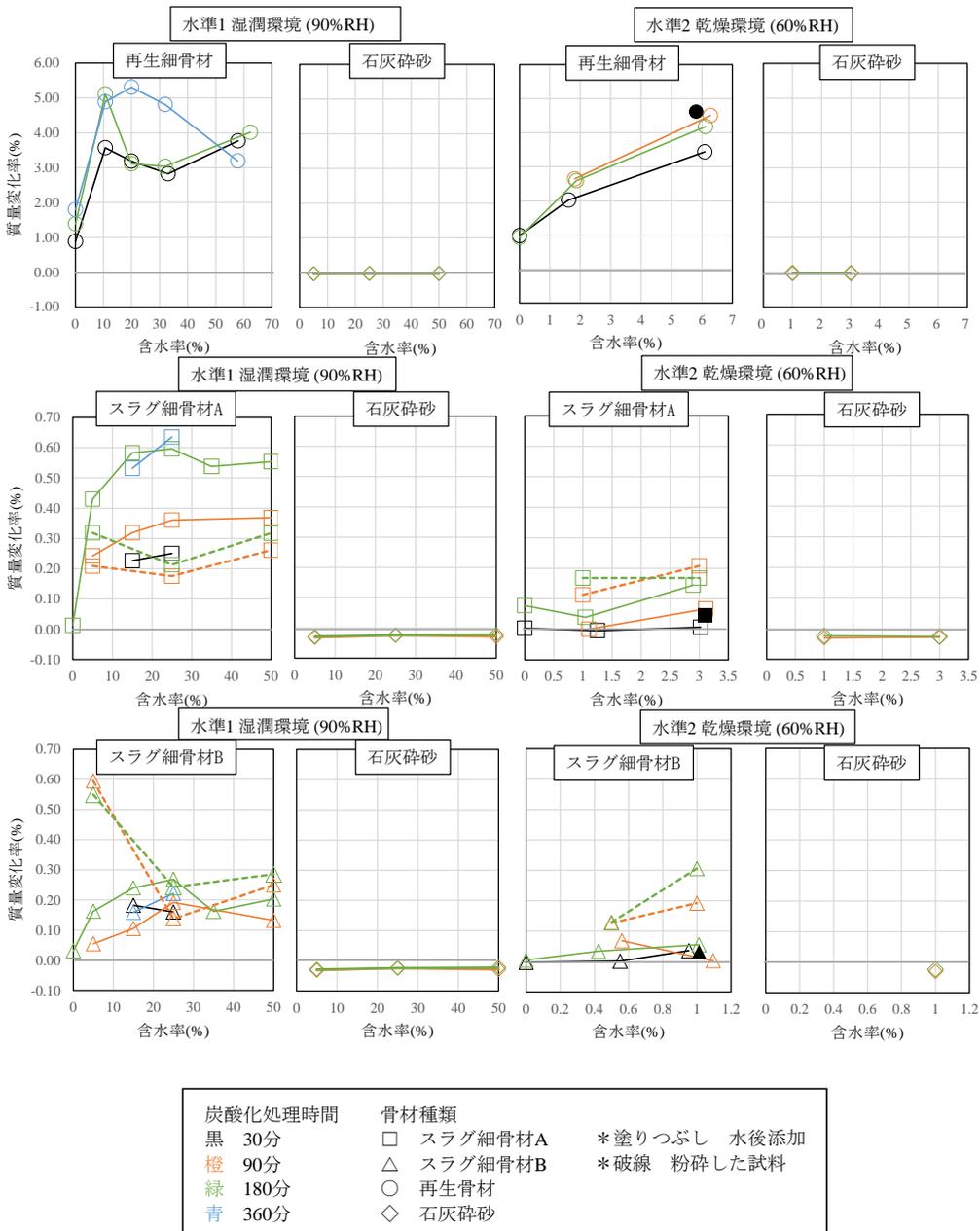


図-2 含水率と質量変化率との関係

に、試料を細かく粉碎した水準（表-1，塗りつぶし）でも試験を行った。なお、相対湿度以外にも、温度条件やガス流量など炭酸化に影響を与える条件（パラメータ）は数多く存在すると考えられるが、今回の検討では液状水の量と乾燥条件の2つの条件に着目し、パラメータを最小限とした。

### （3）試験方法

図-1 に試験状況の模式図と試験フローを示す。1 サンプルの量は約 50g とし、シャーレに測りとった。炭酸化試験を行うデシケータには CO<sub>2</sub> の流入口と流出口を設け、10 分間 10L/min，その後 0.5L/min の流量で CO<sub>2</sub> ガスを

流入させた。また、流出口側に設置した CO<sub>2</sub> 濃度計を用いて炭酸化試験中のデシケータ内の CO<sub>2</sub> 濃度が 90% 以上となることを確認した。また、炭酸化処理中のデシケータ内温度は 20℃ 程度、炭酸化処理の時間は 30, 90, 180, 360 分とした。水準 1 ではデシケータ内に濡らした布を設置し、相対湿度 90% 以上となることを確認している。水準 2 ではデシケータ内にシリカゲルを設置することで炭酸化試験中の相対湿度が 60% 程度になることを確認している。

試験後においても試料の絶乾質量（40℃ 乾燥）を測定し、試験前の測定結果との差から質量変化率を算出した。計算式を式(1)に示す。

$$\alpha = (a - b) / b \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $a$ ：炭酸化後の絶乾質量 (g)、 $b$ ：炭酸化前の絶乾質量 (g)、 $\alpha$ ：質量変化率 (%) である。

### 3. 試験結果

一連の試験においては、水に溶解した  $\text{CO}_2$  が水酸化カルシウムやケイ酸カルシウム水和物、水酸化マグネシウムなどと反応することで生成される炭酸塩（炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムなど）や、それに伴い生成される水の吸脱着による質量変化が生じると考えられる。本稿では、それらすべてによる質量変化を炭酸化の評価指標とした。

図-2 に含水率と質量変化率との関係を示す。なお、本検討では湿度環境と骨材の種類によって添加する含水量を設定しているため、グラフ毎に含水率の範囲は異なる。まず、天然砕石である石灰砕砂で行った水準をみると、湿度条件によらず質量増加が確認されない。一方、再生細骨材、スラグ細骨材 A と B はいずれも程度の差はあるものの、試験後に質量が増加していることから、炭酸化が生じたと考えられる。

湿潤環境（水準 1）と乾燥環境（水準 2）とを比較すると、再生細骨材では含水率 0~7% の範囲において、含水率が大きくなるほど質量変化率が大きくなる傾向を示し、湿度条件によらず大きな差はなかった。一方、スラグ細骨材 A と B は湿潤環境（水準 1）での質量変化率が乾燥環境（水準 2）に比べ大きい結果となった。再生細骨材とスラグ骨材それぞれについて、含水率と質量変化率との関係では大まかに以下を確認できる（4 章において、考察とともに詳述する）。

#### (1) 湿潤環境（水準 1）の粉砕していない試料の結果

（図-2、実線）において、質量変化率が最大となる含水率の範囲が確認された（再生細骨材：10-30%程度、スラグ細骨材 A および B：25-30%程度）。スラグ細骨材 A は、粉砕（図-2、破線）することで粉砕していない試料に比べ質量変化率が低下する結果となった。一方、スラグ細骨材 B は粉砕することで、最大値となる含水率は 5%程度となった。

(2) 乾燥環境（水準 2）では、再生細骨材において含水率が大きいほど質量変化率が大きくなった。一方スラグ細骨材においては含水率の変化に伴う明確な質量変化は確認されず、スラグ骨材細 A と B どちらも粉砕することで質量変化率は大きくなった。

なお、炭酸化処理時間と質量変化率との関係を見ると、再生細骨材は湿度条件によらず、炭酸化処理時間が長いほど質量変化率が大きい傾向にあった（水準 1 の含

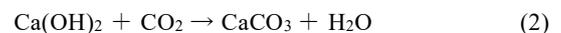
水率 60%のみ例外）。

### 4. 考察

本章では一連の試験結果を踏まえ、炭酸化工程が効率化される条件とそのメカニズムについて考察する。

#### (1) 液状水の影響

一般的な再生骨材の炭酸化メカニズムとして、再生骨材表層のペーストに存在する水酸化カルシウムなどのセメント水和物が液状水に溶解した  $\text{CO}_2$  と反応し、炭酸カルシウムとして固定化されることが知られている<sup>8)</sup>。式(2)に反応の 1 例を示す。



上記の反応例は水中におけるイオンの溶出、拡散によるものであり、液状水のある環境下で生じる。本研究における再生細骨材の炭酸化結果では、質量変化は含水率が 0% の条件では非常に小さく、少量の水を添加することで明確に生じている。すなわち、液状水の介在で炭酸化の効率は高まると考えることができる。

次に、フェロニッケルスラグの化学組成は製造方法にもよるが、 $\text{SiO}_2$  が約 50% を占め、 $\text{MgO}$  が約 30% 程度、 $\text{CaO}$  は約 1~5% 程度存在しており、 $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Ca}^{2+}$  といった炭酸化に寄与する組成を持つ。スラグ骨材の炭酸化メカニズムについて、J. Prévot ら<sup>9)</sup>による海水中のフェロニッケルスラグ骨材を対象とした研究がある。これによると、①海水へ  $\text{CO}_2$  が溶解して pH が下降し、②スラグ表面からのイオン溶出より、③スラグ界面付近で水素イオンが消費され pH が上昇した結果、④陽イオン（この研究では  $\text{Ca}^{2+}$ ）がスラグ表面に引き寄せられる。その結果、スラグ粒子表面近くの炭酸イオン濃度が上昇し、炭酸化生成物（この研究では  $\text{CaCO}_3$ ）が析出すると説明されている。すなわち、スラグ骨材の炭酸化においても、再生骨材の炭酸化と同様に、液状水の介在が重要と考えることが出来る。本研究で確認された、「少量の水を添加した条件におけるフェロニッケルスラグ細骨材の試験前後に見られた質量増加」の理由は、 $\text{Mg}^{2+}$  や  $\text{Ca}^{2+}$  の液状水への溶解による炭酸化が寄与していると考えられる。

また、例えば島ら<sup>8)</sup>のセメントペーストを用いた検討では、飽水試料より少し乾燥させた試料の方が炭酸化しやすい結果が得られている。その理由に、飽水試料では  $\text{CO}_2$  が試料内部に拡散侵入できないが、少し乾燥させて空の細孔が内部まで貫通した状態であれば  $\text{CO}_2$  が試料内部まで侵入でき、炭酸化しやすいと考察されている。図-2 で示された含水率と質量変化率との関係は、「炭酸化の効率を高める好適な含水率の範囲が存在する（含水率

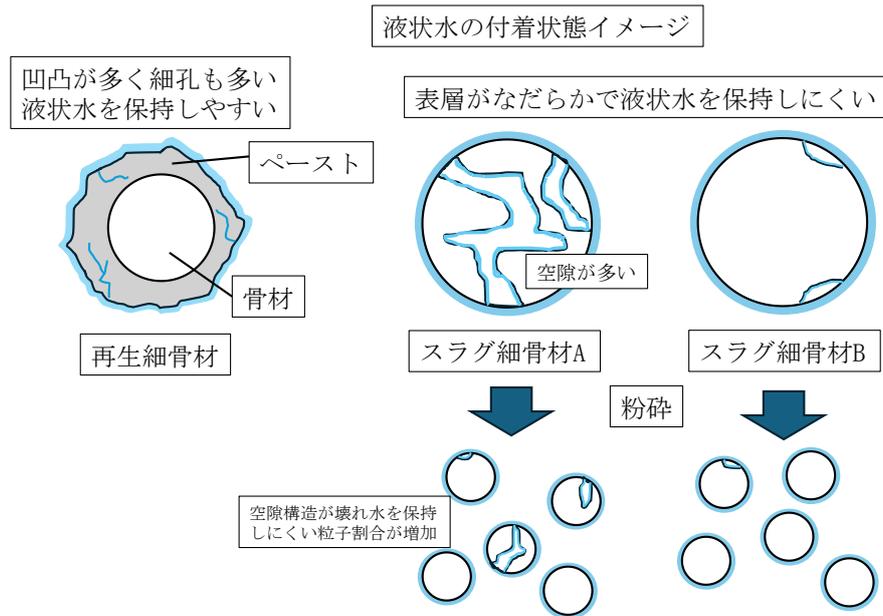


図-3 骨材種類による液状水の付着状態のイメージ図

が高いほど炭酸化が進む結果とならない」という点で、既往の研究<sup>8)</sup>と整合し得るものである。

## (2) 相対湿度と骨材の空隙構造・形状寸法の影響

相対湿度と骨材の空隙構造・形状寸法との関係について、本検討の範囲で考察する(図-2)。再生細骨材では相対湿度が異なる水準1, 2どちらにおいても同程度の質量増加が確認される一方、スラグ細骨材Aとスラグ細骨材Bでは相対湿度が低いと質量変化率が小さい。これらの結果は以下のように考察できる。すなわち、

- (1) 再生骨材では、ペースト部分に凹凸や細孔が多く液状水を保持しやすいため、今回試験された相対湿度の範囲であれば必要な液状水が存在できる(乾燥で逸散しない)。
- (2) スラグ細骨材Aとスラグ細骨材Bは湿度の低い条件では必要な液状水が十分に保持されず(乾燥で逸散し)、 $Mg^{2+}$ や $Ca^{2+}$ の溶解が生じにくい。

次に粉碎したスラグ細骨材の試験結果に着目する(図-2 破線)。スラグ細骨材Aに関しては、粉碎することで粉碎していない水準に対して質量変化率が低下する結果となった。この理由として、①スラグ細骨材Aは吸水率が3.10%と大きく、空隙の多い構造をしており、そこに保持された液状水が炭酸化に寄与していること、②粉碎されたことで構造が壊れ、水を保持しにくい粒子の割合が増加して質量変化率が小さくなったと考えられる。

スラグ細骨材Bは吸水率が1.08%とスラグ細骨材Aよりも小さいため、空隙に保持された液状水の炭酸化への寄与は少ないと考えられる。スラグ細骨材Bは粉碎する

ことで、質量変化率が最大となる箇所がシフトする結果(25%⇒5%)となっており、粉碎により比表面積が増加したことが影響したと考えられる。

これらの骨材による液状水の付着状態のイメージ図を図-3に示す。

## (3) 液状水を添加するタイミングの影響

水を途中で添加した水準をみると、最初から同量の水を添加した水準と比較して、ほとんど質量変化率は変わらなかった(図-2 塗りつぶし)。本検討の範囲においては、最初に所定量の水分を添加する場合と、途中で水分を添加するという場合とで、炭酸化の効率は大きくは変わらない結果となった。

## 5. まとめ

本検討では副産物由来の骨材を対象として炭酸化試験を行った。結果と考察を以下にまとめる。

- (1) 本検討で用いた再生細骨材とスラグ細骨材のどちらも、炭酸化による質量変化が確認された。
- (2) 炭酸化効率を高めるには、骨材に所要の液状水が存在することが重要である。
- (3) 炭酸化効率が高まる液状水の量(含水率)は、骨材の種類や粒度によって好適な範囲が異なる。その理由に、骨材ごとに液状水を保持しやすい条件が異なることを考察した。

今回の検討から、副産物由来の骨材を炭酸化する際にこれを効率化する条件について、一定程度の知見が得

られた。今回対象としなかった材料においても、同様の検討を行うことで炭酸化に好適な含水率の範囲を特定できる可能性が考えられ、今後の研究課題としたい。

#### 参考文献

- 1) 取違剛ほか：コンクリート構造物への強制炭酸化技術の適用による CO<sub>2</sub> 排出削減，コンクリート工学，Vol.48，No.9，pp.39-42，2010.9
- 2) 國府勝郎ほか：委員会報告 骨材の品質と有効利用に関する研究委員会，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.41-50，2007.7
- 3) 鄭載東ほか：モルタルの中性化速度に及ぼす温度・湿度の影響に関する実験的研究，コンクリート工学論文集，Vol.1，No.1，pp.85-94，1990.1
- 4) 松田信広，伊与田岳史：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.65-76，2019.11
- 5) 西岡由紀子ほか：湿式・乾式手法によるセメント硬化体微粉と再生微粉の炭酸化処理と CO<sub>2</sub> 固定量の評価手法に関する検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.76，pp.503-511，2022.3
- 6) Jordan Prévot et al. : Ferronickel slag produced in New Caledonia : characterisation and carbonation in seawater, International Journal of Mining and Mineral Engineering, Vol.13 No.1, pp.76 -91, 2022.7
- 7) 高塚稜ほか：相対湿度が Ca(OH)<sub>2</sub> および C-S-H の炭酸化生成物の生成過程に及ぼす影響，セメント・コンクリート論文集，Vol.77，pp.467-474，2023.3
- 8) 島裕和ほか：セメント硬化体の二酸化炭素吸収速度，セメント・コンクリート論文集，No.43，1989.12
- 9) 曾根真理，神田太朗：コンクリート塊の再資源化による二酸化炭素固定に関する全国調査，コンクリート工学，Vol.49，No.8，pp.9-16，2011.12