

スラッジケーキの炭酸化過程における組成変化とCO₂固定量に関する一考察

谷田貝敦^{*1}・鈴木好幸^{*1}・坂本 守^{*1}・石川伸介^{*2}

カーボンニュートラルに向けた取組みとして、生コンクリートを原料とするスラッジケーキにCO₂を固定化してCCU建材とする試みを実施されている。スラッジケーキは、原料由来のCa(OH)₂やC-S-Hを多量に含むため、これらが炭酸化してCO₂を固定化する。CCU建材として用いる場合には、炭酸化過程におけるセメント水和物の組成変化を把握し、CO₂固定量のポテンシャルの把握が重要である。本研究では、雰囲気中のCO₂濃度を変化させて養生したスラッジケーキの組成変化を分析し、CO₂濃度、養生環境およびサンプル寸法の違いで生成されるセメント水和物量が異なり、これに伴いCO₂固定量が変化することを明らかにした。

キーワード：スラッジケーキ、CO₂固定化、鉱物組成変化、リートベルト解析、示差熱重量分析

1. はじめに

カーボンニュートラルの実現に向けた対応が世界的な潮流となっており、2050年までのカーボンニュートラル実現を表明する国と地域は我が国を含めて120を超えている¹⁾。カーボンニュートラルの達成には、全てのCO₂排出源への脱炭素化の取組みが必要だが、主要な排出源の一つであるセメント・コンクリートの生産工程における排出量は全世界で排出されるCO₂の8%程度に相当するとされ、今後も世界規模での人口増と都市化によるコンクリート需要の増加を踏まえると、セメント・コンクリート分野におけるCO₂削減に向けた革新的な取組みが急務である。

一方で、セメントを使用したコンクリートをはじめとするセメント系材料やその副産物は、使用される段階や細かく粉砕される工程等において自然にCO₂を吸収することが知られている。こうした特性を踏まえて、回収したCO₂を用いて人為的な炭酸化養生を行うことでセメント系材料中にCO₂を固定化させる炭素回収利用技術(CCU)に関する検討が世界中で意欲的に進められている(例えば2~4)。

このような炭素回収利用技術の一つとして、生コンクリート工場で生じるスラッジケーキ(以下、スラッジケーキ)を用いた検討が行われている⁵⁾。スラッジケーキは、その原料として、残コンクリート、戻りコンクリート、トラックアジテータの洗い水などから排出されるスラッジ水を脱水して製造される。したがって、スラッジケーキには、生コンクリート由来のセメント分が多量に含まれ⁶⁾、セメント水和物の炭酸化反応によりスラッジケーキにCO₂を固定化できると考えられる。

セメントの水和反応では、水酸化カルシウム(以下、Ca(OH)₂)およびけい酸カルシウム水和物(以下、C-S-H)が生成され、これらがCO₂と反応することにより炭酸カルシウム(以下、CaCO₃)が生成される。以上の化学反応から、スラッジケーキに含まれるCa(OH)₂およびC-S-Hは炭酸化してCaCO₃を生成することにより、スラッジケーキ内にCO₂を固定化できることとなる。

本研究は、スラッジケーキの炭酸化過程における炭酸化に寄与するセメント水和物の組成変化を分析し、スラッジケーキのCO₂固定量を定量的に把握することを目的とした。すなわち、CO₂ガスの供給量を調整することで、雰囲気中のCO₂の濃度を変化させた環境においてスラッジケーキを炭酸化し、その過程で生成されるセメント水和物を示差熱重量分析、X線回折分析およびリートベルト解析により定量化し、スラッジケーキのCO₂固定量を把握した。

2. 試験概要

2.1 使用材料

スラッジケーキの基礎性状を表-1に示す。フィルタープレス後のスラッジケーキの含水率は45.1%となり、蛍光X線分析による固形分中のCaO含有率は66.5%となった。本試験で用いたスラッジケーキは、生コン工場の1日の出荷が終了した時点のスラッジ水をフィルタープレスにより脱水して製造した。したがって、試料採取日以前の蓄積はあるが、スラッジケーキに含まれる主なカルシウム源は、試料採取日に出荷された生コンの配(調)合から次の通りに推測され、それぞれの平均的な単位量は、普通ポルトランドセメント(平均358kg/m³)、石灰系膨張材

*1 脱炭素技術開発部 *2 構造・材料研究部

(平均 $20\text{kg}/\text{m}^3$) および石灰岩碎石粉 (平均 $5.8\text{kg}/\text{m}^3$) となる。また、石灰系膨張材を使用したコンクリートの出荷量は、全体の約 55% となるが、普通ポルトランドセメントと比べて単位量が少ないため、カルシウム源に含まれる量は普通ポルトランドセメントよりも少ないと考えられる。このようなスラッジケーキを製造後に採取し、各種 CO_2 環境下で養生した。なお、炭酸化前の鉱物組成を把握するために、製造直後の試料を採取した際にアセトンに 6 時間の浸漬を行い水和停止して分析用試料を作製した。

本試験に用いたスラッジケーキの状態の例を写真-1 に、本試験に用いたスラッジケーキの養生および寸法条件を表-2 に示す。低 CO_2 環境下の室内で養生（以下、室内養生）したスラッジケーキは、一辺を幅 50mm 程度に金槌で破砕して試料を製造した。（以下、S50（室内））。また、S50（室内）を製造した際に生じた 5mm 以下のスラッジケーキ（以下、S5（室内））も採取して同環境で養生した。 CO_2 促進環境（以下、促進養生）の試験に用いたスラッジケーキは、S50（室内）を室内環境で 39 日間養生した試料（以下、S50（促進））と室内養生後の S50（室内）を 5mm 以下に粗粉碎した試料（以下、S5（促進））を用いた。

2.2 養生条件

(1) 室内養生

スラッジケーキを室内養生した環境の室内の温度および相対湿度を図-1 に、 CO_2 濃度を図-2 に示す。室内養生で 39 日間養生した期間の平均温度は 20.9°C であり、平均相対湿度は 70.6% であった。また、MDIR 方式のセンサーで測定した平均 CO_2 濃度は 467ppm であった。

(2) 促進養生

促進養生は、室内養生 39 日後の試料を対象に、促進中性化槽を用いて温度を 20°C 、相対湿度を 60%、 CO_2 濃度を 17% に設定して実施した。促進養生の期間は 48 時間とした。

2.2 試験方法

(1) 含水率試験

含水率試験は、JIS A 1476 に従い、乾燥温度を $105 \pm 2^\circ\text{C}$ とした。室内養生の養生期間が 0 日、1 日、12 日および 39 日に試料を採取して実施した。

(2) 分析用試料の作製方法

表-3 に分析用試料の採取条件と分析項目を示す。含水率試験以外の試料は、室内養生の養生期間が 0 日、1 日、5 日、12 日、39 日の時点で、促進養生の促進期間が 0 時間、6 時間、24 時間、48 時間の時点で試料を採取した。採取する試料は、採取量をそれぞれ約 1200g とした。次

表-1 スラッジケーキの基礎性状

プレス後の含水率(%)	45.1
CaO 含有率(%)	66.5
スラッジケーキ中に含まれる主な原材料	普通ポルトランドセメント、石灰系膨張材、山砂、石灰岩碎石粉、珪岩碎石粉



写真-1 スラッジケーキの状態

表-2 養生条件別の試料名称

試料名称	試料寸法	室内養生	促進養生
S50(室内)	約50mm	開始 養生39日	
S5(室内)	5mm以下	開始 養生39日	
S50(促進)	約50mm		開始 養生1日
S5(促進)	5mm以下	粗粉碎	開始 養生2日

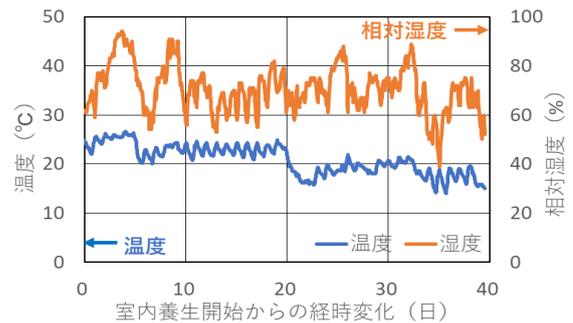


図-1 室内養生における温度および湿度の経時変化

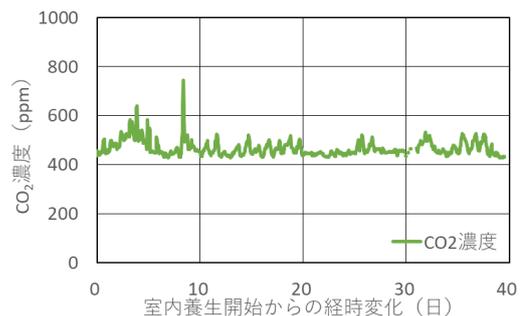


図-2 室内養生における CO_2 濃度の経時変化

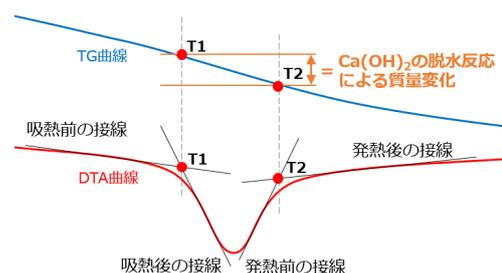


図-3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱水反応の質量変化の測定概要

表-3 分析用試料の採取条件と分析項目

分析項目	サンプル 寸法(mm)	室内養生期間 (日)					促進養生期間 (日)		
		0	1	5	12	39	0.25	1	2
含水率	50	○	○		○	○			
TG-DTA	50	○	○	○	○	○		○	
	5					○	○	○	○
XRD/リートベルト	50	○	○	○		○		○	
	5						○	○	○

に、採取した試料を 5mm 以下に粗粉碎した。なお、試料 S5 (室内) および S5 (促進) は、養生時に 5mm 以下としているため、粗粉碎の工程は実施しなかった。粗粉碎した試料は、アセトンに 6 時間の浸漬を行って水和停止した。その後、約 1 日の真空乾燥を行い、この乾燥状態を絶乾状態と定義し、この試料をボールミルで更に微粉碎して分析用試料を作製した。

(3) 示差熱重量分析

示差熱重量分析 (以下、TG-DTA) は、試料質量を約 20mg として、測定温度範囲を室温から 1000°C とし、昇温速度を 20°C/min として実施した。Ca(OH)₂ の脱水による質量変化率は、DTA 曲線における 450°C 付近の吸熱・発熱前後に引いた接線の交点を、それぞれ反応開始温度 T1、反応終了温度 T2 とし、TG 曲線上で T1、T2 間の質量差を読み取ることで求めた (図-3)。また、CaCO₃ の脱炭酸による質量変化率は、TG 曲線上の 550 から 900°C の間の質量変化とした。これらの質量変化率を用い、試料中の Ca(OH)₂ 率を式 (1) で、CaCO₃ 率を式 (2) によりそれぞれ算出した。なお、Ca(OH)₂ 率および CaCO₃ 率は、真空乾燥により絶乾状態とした試料の含有率とした。

$$CH_{CO} = M_{CH} \times \frac{Ca(OH)_2}{H_2O} \quad (1)$$

$$CC_{CO} = M_{CC} \times \frac{CaCO_3}{CO_2} \quad (2)$$

ここに、CH_{CO} : Ca(OH)₂ 率 (%)

M_{CH} : Ca(OH)₂ の脱水による質量変化率 (%)

Ca(OH)₂ : Ca(OH)₂ の分子量 74.1

H₂O : H₂O の分子量 18.02

CC_{CO} : CaCO₃ 率 (%)

M_{CC} : 550 ~ 900°C 付近の脱 CO₂ による質量変化率 (%)

CaCO₃ : CaCO₃ の分子量 100.09

CO₂ : CO₂ の分子量 44.01

(4) X 線回折分析 / リートベルト解析

X 線回折分析 (以下、XRD) は、X 線源をセラミック X 線管球 (封入管) とし、走査速度を 5°/min、走査範囲を 5° から 65° として行った。試料は S50 (室内)、S50 (促進) および S5 (促進) とした。本試料には非晶質の物質が含まれる可能性があるため、内部標準として α-Al₂O₃

を内割りで 10 % 添加して測定した。リートベルト解析は、XRD で同定されたセメント鉱物、セメント水和物、骨材鉱物および α-Al₂O₃ を対象とした。同定された鉱物の定量値を式 (3) で、非晶質率は星野らの研究⁷⁾ を参照して式 (4) により求めた。また、リートベルト解析結果から得られたポルトランドイト (以下、Portlandite) と TG-DTA から求めた Ca(OH)₂ の比較の際にバテライト (以下、Vaterite) を式 (5) により Ca(OH)₂ に換算して補正を行った。

$$M'_x = M_x \times \frac{A}{R} \times \frac{100}{(100-A)} \quad (3)$$

$$G = 100 \times (R - A) / \left(R \times \frac{100-A}{100} \right) \quad (4)$$

$$CH_{Va} = CC_{Va} \times \frac{Ca(OH)_2}{CaCO_3} \quad (5)$$

ここに、M' x : 鉱物の定量値 (%)

Mx : リートベルト解析で定量した値 (%)

R : リートベルト解析で定量した α-Al₂O₃ の値 (%)

G : リートベルト解析で算出した非晶質率 (%)

A : α-Al₂O₃ の混合率 (%)

CH_{Va} : Vaterite から換算した Ca(OH)₂ 率 (%)

CC_{Va} : Vaterite 由来の CaCO₃ 含有率 (%)

(5) C-S-H の定量方法

本研究ではスラッジケーキ中の C-S-H 率をリートベルト解析で得られたスラッジケーキの非晶質率からシリカゲルおよび骨材率を式 (6) により補正したものと定義した。

スラッジケーキ中の骨材は、粒子寸法が微細かつ混入量が少ないため、XRD/リートベルト解析では全ての骨材鉱物を定量できないこと、炭酸化の進行とともにシリカゲルが生成され、これらがスラッジケーキの C-S-H 率に含まれることが懸念されることから以上の物質をスラッジケーキの非晶質から差引くこととした。すなわち、(一社) 日本コンクリート工学協会の炭酸化を受けたコンクリート構造物の判定マニュアル⁸⁾ を参考にし、炭酸化により生じたシリカゲル率および XRD で骨材鉱物のピークが確認できない骨材率を不溶残分率 (insol.) としてそれぞれ求めて補正值とした。

$$C-S-H = G - Si - (insol. - M_s) \quad (6)$$

ここに、C-S-H：セメントの少量混合成分などに含まれるスラグなどのガラス質を含むC-S-H率 (%)

Si：シリカゲル率 (%)

insol.：不溶残分率 (%)

M_s：リートベルト解析で算出した骨材鉱物の合計 (%)

(6) スラッジケーキのCO₂固定能力の推定

本研究に用いたスラッジケーキのCO₂固定能力を検討するために式(7)および式(8)によりスラッジケーキが完全に炭酸化した場合のCaCO₃率の推定値を試算した。CaCO₃の推定値の計算は、所定の材齢のCa(OH)₂およびC-S-Hが完全に炭酸化した場合を想定して算出した。また、CaCO₃生成率(CC_{cal})からスラッジケーキが炭酸化して固定化されるCO₂量を把握するために式(9)および式(10)により1tあたりのCO₂固定量を試算した。

$$CC_{CH} = Ca(OH)_{po} \times \frac{CaCO_3}{Ca(OH)_2} \quad (7)$$

$$CC_{C-S-H} = C-S-H \times \frac{3CaCO_3}{3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O} \quad (8)$$

$$CO_{2Con} = CC_{cal} \times \frac{CO_2}{CaCO_3} \quad (9)$$

$$CO_{2Fix} = 1000 \times \frac{CO_{2Con}}{100} \quad (10)$$

ここに、CC_{CH}：Ca(OH)₂率から推定したCaCO₃率 (%)
 Ca(OH)_{po}：Portlandite (Ca(OH)₂) 含有量 (%)
 CC_{C-S-H}：C-S-H率から推定したCaCO₃率 (%)
 3CaO・2SiO₂・3H₂O：Ca/Si比を1.4と仮定した分子量 342.20 g/mol⁹⁾
 CO_{2Con}：CaCO₃率から求めたCO₂率 (%)
 CC_{cal}：リートベルト解析から得られたCaCO₃含有率 (%) およびCC_{CH}とCC_{C-S-H}の合計値
 CO_{2Fix}：CO₂率から求めたスラッジケーキ1tあたりのCO₂固定量 kg/t)

3. 炭酸化スラッジケーキのCa(OH)₂率およびCaCO₃率の組成変化

3.1 室内養生におけるCa(OH)₂率およびCaCO₃率の組成変化

図-4にTG-DTAで測定したS50(室内)およびS5(室内)を対象とした、Ca(OH)₂率およびCaCO₃率と室内養生期間の関係を示す。

Ca(OH)₂率は、スラッジケーキの寸法を50mmとしたS50(室内)の室内養生開始時は約9.6%であったが、養生開始直後から増加し、5日で約18.1%となった。その後、12日で約16.8%、39日で約13.0%と5日をピークに減少に転じた。一方で、スラッジケーキの寸法を5mmとした

S5(室内)の室内養生39日のCa(OH)₂率は、約5.7%となり、同材齢のS50(室内)よりも約2.5倍小さくなった。

CaCO₃率は、スラッジケーキの寸法を50mmとしたS50(室内)の室内養生開始時で約10.4%であり、これは主にスラッジケーキ中に含まれる石灰岩砕石粉などの天然由来のCaCO₃の値と考えられる。その後、養生1日時点で若干の増加が認められるものの、5日で約11.4%であり、養生開始時と同程度であることから5日までは炭酸化による顕著なCaCO₃の生成は生じないと推察される。その後、12日で12.6%、39日で23.2%と5日以降は養生期間の進行に伴いCaCO₃率が増加する傾向が認められた。5日以降にCaCO₃率が増加する傾向は、Ca(OH)₂率が減少に転じるタイミングと同じであり、5日以降から炭酸化が進み始めた可能性が示唆される。5日までは炭酸化が進行しない原因は明確ではないが、図-5に示す通りにス

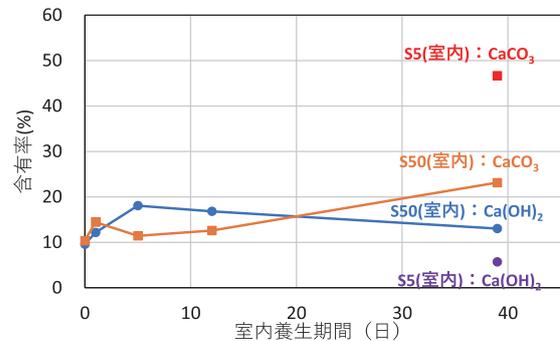


図-4 Ca(OH)₂率およびCaCO₃率と室内養生期間の関係

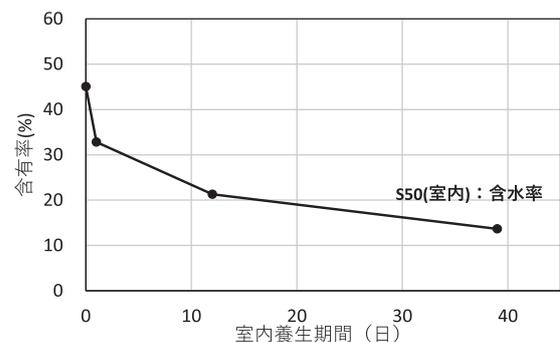


図-5 含水率と室内養生期間の関係

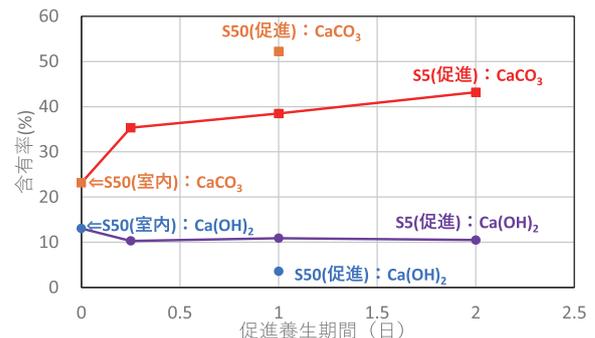


図-6 Ca(OH)₂率およびCaCO₃率と促進養生期間の関係

ラッジケーキの含水率は初期において 45.1% と高く、養生 5 日の時点でも 20% 以上の含水率を保持している。このことから、ラッジケーキ内部の水分が消失されるまでは、水分が CO₂ の進入路を阻害する可能性が推察される。また、ラッジケーキの寸法を 5mm とした S5 (室内) の室内養生 39 日の CaCO₃ 率は、約 46.7% と、S50 (室内) よりも約 2 倍大きくなった。

以上のことから、室内養生のような低濃度 CO₂ 環境下では、ラッジケーキを細かく粉砕することで炭酸化の効率が向上することが認められた。

3. 2 促進養生における Ca(OH)₂ 率および CaCO₃ 率の組成変化

図-6 に TG-DTA で測定した S50 (促進) および S5 (促進) の Ca(OH)₂ 率および CaCO₃ 率と CO₂ 促進期間の関係を示す。また、同図に、養生 39 日の S50 (室内) の結果を促進 0 時間として示す。

ラッジケーキの寸法を 5mm とした S5 (促進) の Ca(OH)₂ 率は、促進 0 時間で約 13.0% となり、促進 6 時間で約 10.3% に減少した。一方で、促進 48 時間の Ca(OH)₂ 率は約 10.5% となり、促進 6 時間以降の Ca(OH)₂ 率の減少は認められなかった。一方で、ラッジケーキの寸法を 50mm とした S50 (促進) の促進 24 時間の Ca(OH)₂ 率は、約 3.6% と、寸法を 5mm 程度とした S5 (促進) の促進 48 時間と比べて Ca(OH)₂ 率が約 2.9 倍小さくなった。このようにラッジケーキの寸法の違いで Ca(OH)₂ の減少率に違いが生じた。

ラッジケーキの寸法を 5mm とした S5 (促進) の CaCO₃ 率は、促進 0 時間で約 23.2% となり、促進 48 時間で約 43.2% と増加した。CaCO₃ の増加率は、促進 0 時間から促進 6 時間で約 12.1% となったが、促進 6 時間から促進 48 時間では約 7.9% と増加率は小さくなった。これは、Ca(OH)₂ 率の減少率との関係が示唆され、Ca(OH)₂ 率の減

少が大きい促進 6 時間までに Ca(OH)₂ を大きく消費して CaCO₃ を生成したものと推測される。一方で、促進 6 時間以降も CaCO₃ 率は促進期間の進行とともに増加しており、促進 6 時間以降は促進期間中に生成された Ca(OH)₂ や C-S-H などのセメント水和物から CaCO₃ が生成されると推測される。

ラッジケーキの寸法を 50mm 程度とした S50 (促進) の促進 24 時間における CaCO₃ 率は、約 52.2% と、S5 (促進) の促進 48 時間よりも約 1.2 倍大きくなった。このように、促進養生ではラッジケーキの寸法が大きい方が CaCO₃ 率は大きくなっており、室内養生で生じた現象と逆転した。この現象については、促進養生を行う環境が所定の温湿度を維持するために常に槽内の空気が循環していることから、ラッジケーキの寸法が小さいほど乾燥が促進され、試料の水分不足により炭酸化が停滞したと推測される。今後は、促進養生時におけるラッジケーキの含水率の測定を合わせて行い、本仮説の検証を行いたい。

4. 炭酸化ラッジケーキの鉱物組成分析

4. 1 炭酸化ラッジケーキの鉱物組成

表-4 にラッジケーキの XRD で同定した鉱物およびリートベルト解析で求めた各種鉱物の定量値を示す。ラッジケーキの XRD 結果より、室内養生では、セメント鉱物であるエーライト (以下、C₃S) やビーライト (以下、C₂S) が確認されたが、室内養生 39 日では、C₂S は確認できなかった。セメント水和物としては Portlandite、エトリンガイト (以下、AFt) およびモノサルフェート (以下、AFm) が確認された。炭酸塩は、カルサイト (以下、Calcite) が同定され、炭酸化が進んだ室内養生 39 日では、Vaterite およびヒドロタルサイト (以下、Hydrotalcite) が確認された。促進養生では、セメント

表-4 ラッジケーキの XRD で同定した鉱物およびリートベルト解析で求めた各種鉱物の定量値

養生環境	室内養生				促進養生			
	50				50	5		
サンプル寸法(mm)								
養生日数(日)	0	1	5	39	1	0.25	1	2
C ₃ S	14.5	9.3	2.6	-	-	-	-	-
C ₂ S	15.4	12.8	10.5	5.6	-	3.9	3.1	3.2
C ₃ A	0.9	0.8	0.4	-	-	-	-	-
C ₄ AF	3.4	3.4	2.5	3.6	2.7	3.1	2.9	4.2
Portlandite	10.7	10.8	14	11	2.4	6	8.3	7.9
Calcite	9.5	11.5	8.2	21.8	52.1	29.8	31.9	41.9
Vaterite	-	-	-	1.3	3.1	3.2	3.7	4.5
Aragonite	-	-	-	-	-	-	-	-
Hydrotalcite	-	-	-	4.4	2.3	4.1	3.3	4.5
Quartz	1.3	1.2	1.3	1.5	1.4	1.5	2.3	1.4
AFt	8.3	8.5	5.2	3.9	-	-	-	-
AFm	-	-	6.2	-	-	-	-	-
Albite	-	0.5	0.3	-	-	-	-	-
Amorphous	31.7	37.8	45.4	46.9	36	48.3	44.6	32.3

鉱物の C_2S が確認されたが C_3S は確認されなかった。セメント水和物は、Portlandite が確認された。炭酸塩は、Calcite, Vaterite, Hydrotalcite が確認された。

以上のことから、室内養生 39 日以内に、 C_3S は消費され、それ以降は、主に C_2S 由来のセメント水和物を生成していると考えられる。

炭酸カルシウムは、室内養生 39 日以降は、Calcite のみならず Vaterite も確認されており、炭酸化により pH が低下したことで Vaterite が生成されたと推測される。また、室内養生 39 日以降に生成された炭酸塩としては、Hydrotalcite が確認されており、スラッジケーキの成分に高炉スラグ微粉末が含まれていると推定される。

図-7 にリートベルト解析から求めた $Ca(OH)_2$ である Portlandite と TG-DTA から求めた $Ca(OH)_2$ の関係を示す。補正前の結果では、TG-DTA から求めた $Ca(OH)_2$ 率が大きくなった。TG-DTA から求めた $Ca(OH)_2$ は $450^\circ C$ 付近の質量減少率を図-3 のようにして求めているが、坂本らの研究によると、シリカゲルの存在で Vaterite が $450^\circ C$ 付近から質量減少することが報告されている¹⁰⁾。このことから、炭酸化が進んだ場合には TG-DTA から求めた脱水率には Vaterite の脱炭素率が含まれる可能性がある。そこで、検証のためにリートベルト解析から求めた Portlandite に Vaterite を式 (5) により $Ca(OH)_2$ に換算して付け加えて補正を行い同図に示した。その結果、炭酸化が進行した場合の TG-DTA の $Ca(OH)_2$ 率は増加し、TG-DTA とリートベルト解析の相関係数も若干ではあるが大きくなった。

以上のことから、TG-DTA で求めた $Ca(OH)_2$ 率は Vaterite の脱炭素率も含まれることが考えられ、同試験方法による $Ca(OH)_2$ の評価には注意が必要である。

図-8 にリートベルト解析から、求めた炭酸塩である Calcite, Vaterite および Hydrotalcite と TG-DTA から求めた $CaCO_3$ の関係を示す。同図では、リートベルト解析で求めた Vaterite を取り除いた補正值および Vaterite および Hydrotalcite を取り除いた補正值もあわせて示す。補正の有無に関わらず、TG-DTA とリートベルト解析の相関は高くなった。 $Ca(OH)_2$ 率と比べて $CaCO_3$ 率は Calcite の割合が大きいため、含有率が小さい Vaterite などの補正では分析手法の違いによる $CaCO_3$ 率への影響は認められなかった。

4.2 炭酸化スラッジケーキの C-S-H 率

表-5 にスラッジケーキ中の不溶残分率、シリカゲル率および C-S-H 率を示す。本試験では、C-S-H 率を 2.2 試験方法に示すように表-4 の非晶質から骨材

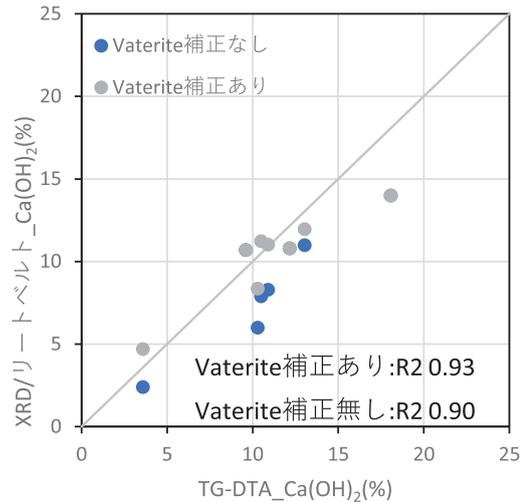


図-7 分析方法の異なる $Ca(OH)_2$ 率

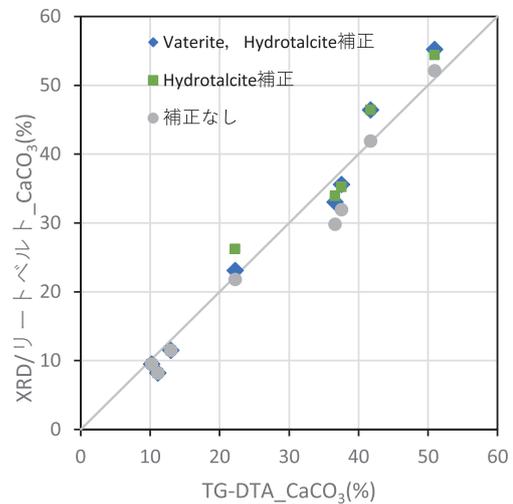


図-8 分析方法の異なる $CaCO_3$ 率

鉱物率、不溶残分率およびシリカゲル率を補正したものと定義した。

C-S-H 率は、スラッジケーキの製造直後である養生 0 日で約 27.4%、室内養生 5 日では約 41.8% となった。室内養生 39 日の C-S-H 率は、41.0% となり、室内養生 5 日からは C-S-H の増減は認められなかった。

促進養生は、室内養生を 39 日実施した寸法 50mm のスラッジケーキを用いて実施したが、いずれの場合においても初期値の C-S-H 率である室内養生 39 日の 41.0% を大きく下回っており、スラッジケーキの寸法を 50mm とした促進養生 1 日で、約 24.0% となった。一方で、スラッジケーキの寸法を 5mm とした促進養生 1 日は約 33.6% とスラッジケーキの寸法が小さいほど C-S-H の減少が小さくなった。このように、促進養生環境では炭酸化反応に C-S-H を大きく消費し、消費量にはスラッジケーキの寸法が影響した。

表-5 スラッジケーキ中の不溶残分率, シリカゲル率およびC-S-H率

養生環境	室内養生				促進養生			
	50				50	5		
サンプル寸法(mm)	50				50	5		
養生日数(日)	0	1	5	39	1	0.25	1	2
不溶残分(%)	5.6	5.1	4.9	5.0	5.3	5.0	5.5	6.2
シリカゲル(%)	-	-	-	2.4	8.2	7.1	7.8	7.9
C-S-H(%)	27.4	33.9	41.8	41.0	24.0	37.7	33.6	19.6

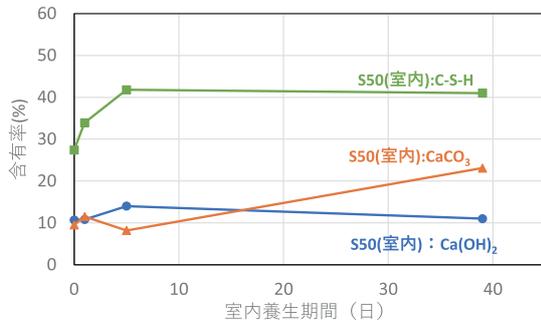


図-9 室内養生時の組成変化

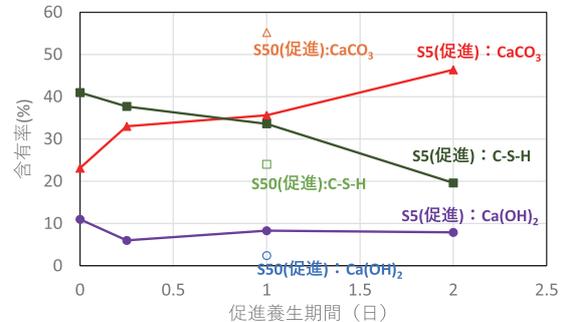


図-10 促進養生時の組成変化

4.3 スラッジケーキの炭酸過程におけるCa(OH)₂率, CaCO₃率およびC-S-H率の組成変化

図-9にリートベルト解析から求めた室内養生におけるスラッジケーキのCa(OH)₂率, CaCO₃率およびC-S-H率の時間変化に伴う組成変化を示す。本試験の範囲では、室内養生5日目でCa(OH)₂率およびC-S-H率が最大となった。また、CaCO₃率は、室内養生5日以降に増加する傾向にあるが、その際に減少しているのは、Ca(OH)₂率であり、C-S-H率の減少は認められなかった。

室内養生5日以降もCa(OH)₂率やC-S-H率が生成することは考えられるが、TG-DTAの結果からCa(OH)₂率は養生12日で減少傾向となっており、いずれの水和物もその後の急激な増加は考えにくい。したがって、本試験に用いたスラッジケーキは室内養生5日においてCa(OH)₂率およびC-S-H率が最大となり、その後のC-S-H率の減少が小さいことから、低濃度CO₂環境下の炭酸化はCa(OH)₂を大きく消費すると推測される。

図-10にリートベルト解析結果から求めた促進養生を実施した際のCa(OH)₂率, CaCO₃率およびC-S-H率の時間変化に伴う組成変化を示す。スラッジケーキの寸法を5mmとして促進養生を行った場合では、促進6時間までにCa(OH)₂率が大きく減少し、その後の減少は認められなかった。一方で、C-S-H率は養生期間の進行とともに減少した。また、スラッジケーキの寸法を50mmとした場合では、促進1日で寸法を5mmとした場合と比べて、Ca(OH)₂率およびC-S-H率ともに大きく減少した。このことから、高濃度CO₂環境下では、スラッジケーキの寸法がCa(OH)₂およびC-S-Hの炭酸化に影響を与えており、

これは、3.2に記述した促進環境におけるスラッジケーキの乾燥が要因と推測される。また、促進養生では、Ca(OH)₂率の減少が認められないにも関わらず、CaCO₃率の増加が認められており、C-S-Hの炭酸化が促進されたものとする。

4.4 炭酸化スラッジケーキのCaCO₃の生成量の推定値およびCO₂固定量の推定値

スラッジケーキは、出荷したコンクリートの使用材料および配(調)合で組成が異なる。そのため、今回採取したスラッジケーキを対象としたCaCO₃生成率の推定値(以下、CaCO₃推定値)を一例として図-11に示す。CaCO₃推定値は、各種養生時にリートベルト解析で得られたCaCO₃率, Ca(OH)₂率およびC-S-H率を用いて算出した。すなわち、Ca(OH)₂およびC-S-Hが完全炭酸化した場合のCaCO₃率を式(7)および式(8)により求め、炭酸化に伴う鉱物変化を既知の物質割合から補正して表した。

スラッジケーキの寸法を50mmとした室内養生において採取時のスラッジケーキのCaCO₃推定値は、約49.9%となった。また、この時点では、C₃SおよびC₂Sがそれぞれ、約15.1%および約16.0%確認された。室内養生39日のCaCO₃推定値は、約84.3%となり、この時点では、C₃Sの存在は確認できなかったが、C₂Sは、約6.0%確認された。このように、本試験で実施した室内養生では、スラッジケーキのセメント水合物が完全に炭酸化すると最大で約84.3%のCaCO₃を生成することが推測され、さらにセメント鉱物が残存していることから更なる炭酸化も期待できる。

スラッジケーキの寸法を5mmとした促進養生では、促進期間2日のCaCO₃推定値は、約89.8%となり、C₂Sは、

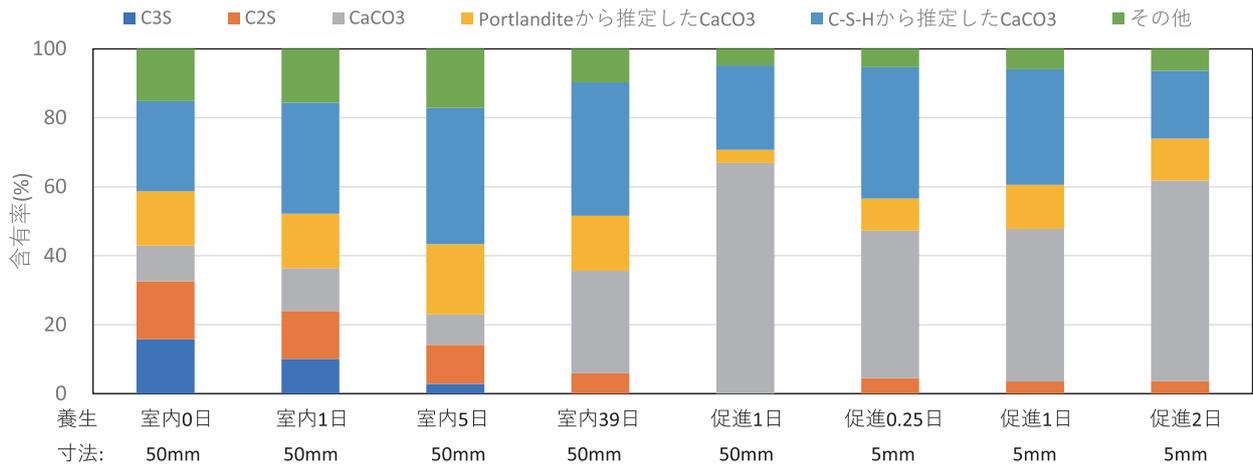


図-11 促進養生時の組成変化の推定値

表-6 スラッジケーキ1t当たりのCO₂固定量(kg)の推定値

養生環境	室内養生				促進養生			
	50				50	5		
サンプル寸法(mm)	50				50	5		
養生日数(日)	0	1	5	39	1	0.25	1	2
CaCO ₃ 推定値(%)	52.3	60.5	68.7	84.3	95.2	90.2	90.6	90.0
CO ₂ 固定量(kg/t)	230	266	302	371	419	397	398	395

約3.7%確認された。一方で、スラッジケーキの寸法を50mmとした促進期間1日のCaCO₃推定値は、約95.2%となり、C₂Sなどのセメント鉱物は確認できなかった。このことから、本試験で用いたスラッジケーキから生成されるCaCO₃の最大量は約95.2%と推測される。また、促進養生における乾燥は、炭酸化のみならず水和反応も停滞させることが推測された。

スラッジケーキ中のセメント水和物が完全に炭酸化した場合を想定したCaCO₃推定値を式(9)および式(10)によりスラッジケーキ1t当たりのCO₂固定量(kg/t)として算出した推定値を表-6に示す。なお、同表におけるCO₂固定量は、スラッジケーキが乾燥状態として求めたものである。CO₂固定量は、採取した時点のセメント水和物から換算した場合に約230kg/tとなった。また、セメント鉱物を完全消費した場合におけるセメント水和物から換算したCO₂固定量は、約419kg/tと最大となった。LEらの研究結果¹¹⁾では、スラッジケーキのCO₂固定化のポテンシャルが468kg/tとの報告があり、本推定値からもスラッジケーキのCO₂固定化能力が高いCCU材料となることが期待できる。

5. まとめ

本研究は、スラッジケーキの炭酸化過程における組成変化をXRD/リートベルト解析およびTG-DTAにより分析し、炭酸化に寄与するセメント水和物を求め、スラッジ

ケーキのCO₂固定量を定量的に把握した。本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 室内養生(CO₂濃度:467ppm)したスラッジケーキのCaCO₃は、スラッジケーキの寸法を小さくする(5mm以下)と生成量が大きくなった。
- (2) 促進中性化槽を用いた促進養生(CO₂濃度:17%)では、スラッジケーキの寸法を50mm程度とし、乾燥を抑制することでCaCO₃生成量が大きくなった。
- (3) 炭酸化したスラッジケーキのCa(OH)₂率をTG-DTAで求める場合には、Vateriteの脱炭素率も含まれる可能性があり、スラッジケーキのCa(OH)₂由来のCO₂固定化能力の評価には注意が必要である。
- (4) スラッジケーキのCaCO₃率の評価では、リートベルト解析およびTG-DTAのいずれも同様な傾向を示すことが認められた。
- (5) スラッジケーキのC-S-H率は、室内養生(CO₂濃度:467ppm)5日で最大となり、室内養生39日ではC-S-H率の減少は認められなかった。一方で、促進養生(CO₂濃度:17%)では、CaCO₃率の増加によるC-S-H率の減少が認められ、その現象は寸法が大きいほど顕著に表れた。
- (6) 本試験で用いたスラッジケーキのCa(OH)₂およびC-S-Hが炭酸化した場合に最大で約95%のCaCO₃率が推定でき、この状況ではセメント鉱物の存在は認められなかった。
- (7) 本試験で用いたスラッジケーキのCO₂固定量は、ス

ラッジケーキ中のセメント鉱物が完全水和反応することで生成されるセメント水和物から換算すると、約 419kg/t となり、CO₂ 固定化に関して高いポテンシャルを有することが認められた。

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) の業務委託 (JPNP21023) の一環として行ったものです。本開発のコンソーシアム各社、東京大学の野口貴文教授、東京都立大学の上野敦准教授および鎌田知久助教には、各種ご助言を頂きました。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 経済産業省資源エネルギー庁：エネルギー基本計画，2022.10
- 2) 取違剛，関健吾，渡邊健三，坂井吾郎：炭酸化養生によるCO₂ 吸収型カーボンネガティブコンクリートの開発と今後の展開，コンクリート工学，Vol.59，No.9，pp.813-818，2021.9
- 3) Ke-yu Chen et al.：An overview on the influence of various parameters on the fabrication and engineering properties of CO₂-cured cement-based composites，Journal of Cleaner Production，p.8，2022.9
- 4) 山岸弘大：総合商社のカーボンリサイクルへの取組みと海外技術の紹介，コンクリート工学，Vol.59，No.9，pp.764-768，2021.9
- 5) 佐々木猛，八木利之：エコタンカル®（軽質炭酸カルシウム）とその可能性，セメント・コンクリート，No.900，pp.58-63，2022.2
- 6) 畑中重光，谷川恭雄：生コンスラッジに関する研究の現状，コンクリート工学，Vol.33，No.6，pp.14-24，1995.6
- 7) 星野精一，平尾宙，山田一夫：非晶質混和材を含むセメントの鉱物の定量におけるX線回折/リートベルト法の適用，セメント・コンクリート論文集，No.59，pp.14-21，2005
- 8) (一社)日本コンクリート工学協会：炭酸化を受けたコンクリート構造物の判定マニュアル，1993
- 9) 喜多達夫：コンクリート構造物の耐久シリーズ 中性化，1988，3，15
- 10) 坂本渉，新大軌，浅野洋斗，西岡由紀子：C-S-H の炭酸化により生成するパテライトのキャラクタリゼーション，第77回セメント技術大会講演要旨，2023
- 11) LE THI THIEN LY，桐野裕介，兵頭彦次：コンクリートスラッジの湿式炭酸化とその反応メカニズムに関する研究，太平洋セメント研究報告，第183号 pp.18-23，2022

Study on compositional changes and CO₂ fixation in sludge cake during carbonation process

Atsushi YATAGAI, Yoshiyuki SUZUKI, Mamoru SAKAMOTO and Shinsuke ISHIKAWA

As an effort toward carbon neutrality, attempts are being made to use sludge cake made from raw concrete as a CCU building material by immobilizing the CO₂ in it. Since sludge cake contains large amounts of Ca(OH)₂ and C-S-H derived from raw materials, they are carbonated to fix CO₂, and it is important to understand the compositional change of cement hydrates during the carbonation process and the potential of CO₂ fixation when used as CCU building materials. In this study, we analyzed the compositional changes of sludge cakes cured under different atmospheric CO₂ concentrations, and found that the amount of cement hydrates produced differed depending on the CO₂ concentration, curing environment, and sample size, and that the amount of CO₂ fixation changed accordingly.
