

スラッジケーキの炭酸化過程における鉱物変化に関する一考察

(株) 安藤・間 正会員 ○谷田貝敦 坂本守 林俊斉 高木亮一

1. はじめに

近年の脱炭素社会に向けた世界的な動きを受け、コンクリートへ CO₂ を固定化する技術開発が促進されている。生コンクリート由来のスラッジケーキは、水酸化カルシウム（以下、Ca(OH)₂）や C-S-H を多量に含み、これらが CO₂ と反応して炭酸カルシウム(以下、CaCO₃) を生成することから CO₂ 固定化材料として注目されている。本報告では、スラッジケーキへの効率的な CO₂ 固定化手法の確立に向けて、異なる寸法のスラッジケーキを対象に CO₂ 濃度 17% の環境下での CO₂ の固定量と水和物および鉱物の組成の変化について検討を行った。

2. 実験概要

2. 1 スラッジケーキの養生方法

表 1 にスラッジケーキの養生条件と試料寸法を示す。本試験では、生コンクリート工場のスラッジ水をフィルタープレスして製造したスラッジケーキを 50mm 程度に破碎して室内で 39 日間養生した(以下、室内養生)。

室内養生後は、スラッジケーキの寸法による影響を確認するため、50mm 程度の試料とさらに 5mm 以下に粉碎した試料の 2 種類を用いて CO₂ 濃度 17%、室温 20℃、相対湿度 60% の恒温恒湿槽内で 48 時間促進養生を行った(以下、促進養生)。室内養生期間は 0 日、1 日、5 日および 39 日で、促進養生期間は 6 時間、24

時間および 48 時間とし、それぞれ所定の期間経過後に水和停止して 2.2 の分析用試料とした。なお、スラッジケーキは、原材料のコンクリート使用材料から普通ポルトランドセメント、石灰系膨張材および石灰岩砕石粉が含まれていると推測される。

2. 2 スラッジケーキの分析方法

本試験では、X 線回折分析（以下、XRD）で鉱物を同定し、リートベルト解析により鉱物を定量化した。また、Ca(OH)₂ および CaCO₃ の定量値の精度確認のために示差熱質量分析（以下、TG-DTA）を実施した。

XRD の測定では、内部標準として α-Al₂O₃ を内割りで 10 % 添加した。リートベルト解析は、XRD の結果より同定された鉱物、セメント水和物に対して α-Al₂O₃ の混合比とピーク値の関係より補正して定量化した。C-S-H 含有率は、非晶質の定量値から骨材由来の鉱物や、炭酸化で生じたシリカゲルを差し引いて求めた。骨材由来の鉱物量やシリカゲル量は、文献²⁾に従い測定した。

TG-DTA は、試料質量を約 20mg とし、測定温度範囲

表 1 スラッジケーキの養生条件と試料寸法

記号	室_0d_50	室_1d_50	室_5d_50	室_39d_50	促_24h_50	促_6h_5	促_24h_5	促_48h_5
①養生環境	室内【温度：20.9℃、湿度：70.6%、CO ₂ ：467ppm】				促進【温度：20℃、湿度 60%、CO ₂ ：17%】			
②養生期間	0 日	1 日	5 日	39 日	24 時間	6 時間	24 時間	48 時間
③試料寸法	50mm					5mm		

表 2 スラッジケーキの鉱物同定および定量値（%）

記号	室_0d_50	室_1d_50	室_5d_50	室_39d_50	促_24h_50	促_6h_5	促_24h_5	促_48h_5
エーライト	14.5	9.3	2.6	0.0	—	—	—	—
ビーライト	15.4	12.8	10.5	5.6	—	3.9	3.1	3.2
アルミネート	0.9	0.8	0.4	0.0	—	—	—	—
フェライト	3.4	3.4	2.5	3.6	2.7	3.1	2.9	4.2
ポルトランドライト	10.7	10.8	14.0	11.0	2.4	6.0	8.3	7.9
カルサイト	9.5	11.5	8.2	21.8	52.1	29.8	31.9	41.9
パテライト	—	—	—	1.3	3.1	3.2	3.7	4.5
ハイドロタルサイト	—	—	—	4.4	2.3	4.1	3.3	4.5
クォーツ	1.3	1.2	1.3	1.5	1.4	1.5	2.3	1.4
エトリンガイト	8.3	8.5	5.2	3.9	—	—	—	—
モノサルフェート	0.0	0.0	6.2	—	—	—	—	—
非晶質など	31.7	37.8	45.4	46.9	36.0	48.3	44.6	32.3
Ca(OH) ₂ 【TG-DTA】	9.5	11.9	17.3	11.6	3.0	9.0	9.4	8.9
CaCO ₃ 【TG-DTA】	10.2	13.0	11.1	22.2	50.9	36.6	37.6	41.7
含水率	43.9	34.7	25.5	13.8	—	—	—	—

表 3 スラッジケーキの C-S-H 定量値（%）

記号	室_0d_50	室_1d_50	室_5d_50	室_39d_50	促_24h_50	促_6h_5	促_24h_5	促_48h_5
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 量	27.4	33.9	41.8	41.0	24.0	37.7	33.6	19.6

キーワード スラッジケーキ、炭酸化、X 線回折分析、リートベルト解析、示差熱質量分析

連絡先 〒305-0822 茨城県つくば市荻間 515-1

(株) 安藤・間 技術研究所 TEL029-858-8814

を室温から 1000℃, 昇温速度を 10℃/min として実施した. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水量は TG 曲線上の 450℃ 付近の質量減少より, CaCO_3 の脱炭酸量は 550℃ から 900℃ の間の質量変化量とした.

3. 試験結果

表 2 にスラッジケーキに含まれる鉱物と含有率を, 表 3 に C-S-H の含有率を示す. また, 表 2 には TG-DTA で定量した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量および CaCO_3 量をあわせて示すが, リートベルト解析で定量した傾向と概ね一致しており, リートベルト解析による定量結果を用いて炭酸化的の進行に伴う鉱物組成の変化について検討した.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ポルトランドライト) 含有率は, スラッジケーキ製造時には 10.7% で, 室内養生 5 日後に 14.0% と最大となり, その後 39 日後に 11.0% となった. CaCO_3 含有率は 5 日後に 8.2% とスラッジケーキ製造時からの増加は認められず 39 日後に 23.1% となり, カルサイトの他にバテライトの存在が確認された. C-S-H 含有率は, 室内養生 5 日で 41.8% と最大となり, 室内養生 39 日でも 41.0% と変化は生じなかった. 表 2 には, スラッジケーキの含水率の変化についても合わせて示しているが, スラッジケーキ製造直後から室内養生 5 日までは試料の含水率が高いため炭酸化が進行しなかったと推測される. 一方で, 5 日以降では含水率の低下に伴って炭酸化が進行し, その結果スラッジケーキの pH が低くなりバテライトも生成されたと推測される.

図 1 に促進養生時の鉱物組成の変化を示す. 試料寸法 50mm で 24 時間促進養生した場合の CaCO_3 含有率は, 促進養生前の 23.1% から 55.2% と大幅に増加し, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率は 11.0% から 2.4% に減少した. また, C-S-H 量も促進養生前の 41.0% から 24.0% に減少した. このことから, 50mm 試料は促進養生により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H から CaCO_3 が生成されていると推察できる. 一方で, 5mm 試料は, 促進養生 6 時間後に, CaCO_3 含有率は 9.9% 増加し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率は 5.0% 減少したが, 促進期間が 6 時間以降の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少は認められず, C-S-H 量だけが減少する結果となった. また, 24 時間後の CaCO_3 含有率は 35.6% であり, 50mm 試料よりも CaCO_3 の生成が少ない. 従来の知見に基づくと 5mm に粉砕した試料のほうが粉砕前の試料に比べて比表面積が大きいため, より効率的に炭酸化が進行すると考えられる. しかしながら, 本促進試験の結果では, 50mm

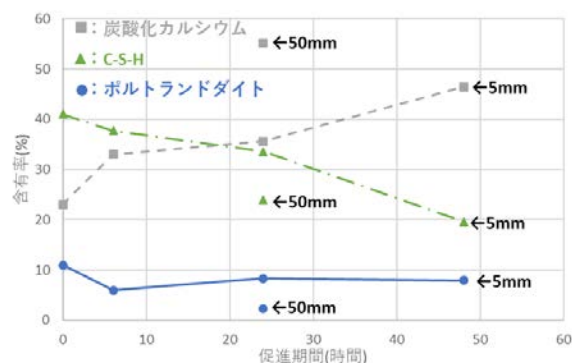


図 1 CO_2 促進養生時の鉱物組成変化

試料に比べて 5mm 試料の CO_2 固定量が小さいことに加え, C-S-H のみが選択的に炭酸化する傾向が認められた. 本試験で行った促進養生は, CO_2 濃度が 17% と通常の環境に比べて極めて高い濃度であることに加え, 室温や湿度を維持するために槽内で常に空気が循環しており, 試料寸法の違いで含水状態に差異が生じたことが推測されるため, それらの影響について今後より詳細な検討を進めていきたい.

4. まとめ

本報告では, CO_2 濃度 17% 環境での促進養生を行った結果, スラッジケーキの試料寸法が小さいケースにおいて, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化が起きずに C-S-H からのみ CaCO_3 が生成される現象が確認された. このことから, スラッジケーキを対象に効率的な炭酸化を図るためには, CO_2 濃度や温湿度などの促進養生環境の違いや, 試料の寸法, 含水率の違いなどによる影響を詳細に把握する必要があることが分かった.

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ある. 東京大学の野口教授, 東京都立大学の上野准教授および鎌田助教には, 考察に関するご助言を頂いた. 関係各位に感謝いたします.

参考文献

- 1) 渡邊賢三ほか: 炭酸カルシウム微粉末を用いた高流動コンクリートによる省人化と CO_2 削減を両立する技術に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp. 1216- 1221, 2022
- 2) (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