

2024 年度修士論文

再生骨材表面に付着したセメント硬化体の 二酸化炭素による分解

A method for decomposition of hardened cement adhered to the
surface of recycled aggregate by exposing to carbon dioxide

主指導教員 大内 雅博

副指導教員 佐藤 慎司

副審査委員 高木 方隆

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

社会システム工学コース 1275059

宇賀 大貴

2025 年 1 月

再生骨材表面に付着したセメント硬化体の二酸化炭素による分解

要旨

学籍番号 1275059 宇賀 大貴

鉱物由来資源から成るコンクリート用原材料問題の解決およびセメント製造におけるカーボンニュートラル推進のため、高濃度二酸化炭素曝露による再生骨材の高品質化技術を考案し、その効果を検証した。再生骨材表面に付着しているセメント硬化体に二酸化炭素を固定してセメント硬化体を分解し、剥離する技術である。セメント硬化体は空気中の二酸化炭素により中性化するが、それがさらに進むとカルシウムシリケート水和物が分解することを見出した小林・宇野(1990)により提唱されたコンクリートの炭酸化のメカニズムを、二酸化炭素の超高濃度化により促進させ効率化させることの可能性を検証した。

再生骨材 M を密閉容器中の市販高濃度炭酸水に浸漬すると二酸化炭素が消費され、再生骨材の質量が減少することを確認した。この二酸化炭素濃度を高めるほど、および、再生骨材の比表面積が大きいほど、質量減少が大きくなり、炭酸化反応が促進されていると判断した。

再生骨材から剥離した物質の熱分析により、水酸化カルシウムの含有率に関わらず、炭酸カルシウムの含有率が高くなった。他にカルシウム供給源が無いことから、セメント硬化体中のカルシウムシリケート水和物が二酸化炭素固定により分解して生じた炭酸カルシウムであるものと推察した。小林・宇野(1990)により提唱された炭酸化メカニズムが生じているものと推察した。

粘性がありセメント硬化体の細孔内部侵入への抵抗が比較的大きな炭酸水よりも、気体の二酸化炭素の方が二酸化炭素固定の効率が高くなることを実験により確認した。以後、炭酸ガスへの曝露に切り替えた。再生骨材試料の初期含水率を変えた分解実験の結果から、初期に絶乾状態としたものの分解速度が最も高かった。

セメント硬化体の主成分であるカルシウムシリケート水和物 C-S-H に二酸化炭素が固定し、分解して炭酸カルシウムが生成されることを再生微粉を用いて検証した。曝露期間による炭酸化の進展を見ると、炭酸カルシウムも水酸化カルシウムも含有率は3日間で増加したが、その後低下がなかったことから、炭酸カルシウム含有率が増加したのはセメント硬化体中のカルシウムシリケート水和物 C-S-H の炭酸化であると判断した。圧力(ゲージ圧)を変化させて試料の炭酸化への影響を調べたが、2気圧から9気圧の間で差があったとは言えない結果となった。

濃度(気圧)や保管条件を変えて曝露した再生微粉の炭酸化速度と、同じ日に入荷した再生微粉を2023年5月から2024年11月での18月間大気中に曝露したものとを、熱分析により成分分析を行った。その結果、大気中曝露の再生微粉の炭酸カルシウム含有率の18か月間の変化量を1週間当たりに換算すると、高濃度炭酸ガス曝露1週間のものの炭酸カルシウム含有率の変化量は約6倍となったため、高濃度炭酸ガス曝露は、セメント硬化体の分解速度を高めるのに有効であることを確認した。

以上より、高濃度炭酸ガス曝露はセメント硬化体の分解速度を高めるのに有効であることが確認され、

炭酸化反応は二酸化炭素濃度が高いほど、および再生骨材の比表面積が大きいほど反応が促進される。高濃度炭酸水浸漬と高濃度炭酸ガス曝露では、水酸化カルシウムの含有率に関係なく炭酸カルシウム含有率が増加していたことから、小林・宇野(1990)により提唱された中性化の先の C-S-H の分解反応の促進に繋がったと言える。

A method for decomposition of hardened cement adhered to the surface of recycled aggregate by exposing to carbon dioxide

In order to solve the problem of raw materials for concrete consisting of mineral-derived resources and to promote carbon neutrality in cement production, a technology to improve the quality of recycled aggregate by exposure to high concentrations of carbon dioxide was devised and its effectiveness was verified. This technology fixes carbon dioxide to the hardened cement material adhering to the surface of the recycled aggregate to decompose and detach the hardened cement material. The possibility of promoting the mechanism of carbonation of concrete proposed by Kobayashi and Uno (1990), who found that calcium silicate hydrate decomposes when the hardened cement is further neutralized by carbon dioxide in the air, was verified by increasing the concentration of carbon dioxide to a very high level. The study examined the possibility of promoting and increasing the efficiency of carbonation of concrete by increasing the concentration of carbon dioxide.

When recycled aggregate M was immersed in commercially available highly concentrated carbonated water in a sealed container, carbon dioxide was consumed and the mass of the recycled aggregate was reduced. The mass loss was greater as the carbon dioxide concentration was increased and as the specific surface area of the recycled aggregate was increased, suggesting that the carbonation reaction was accelerated.

Thermal analysis of the material stripped from the recycled aggregate showed that the calcium carbonate content was higher regardless of the calcium hydroxide content. Since there was no other source of calcium, it was inferred that the calcium silicate hydrate in the hardened cement was calcium carbonate resulting from decomposition by carbon dioxide fixation. We obtained the possibility that the carbonation mechanism proposed by Kobayashi and Uno (1990) occurred.

Experiments confirmed that gaseous carbon dioxide is more efficient in fixing carbon dioxide than carbonated water, which is viscous and has relatively high resistance to penetration into the pores of hardened cement. Thereafter, the exposure was switched to carbon dioxide. The results of decomposition experiments with different initial moisture contents of the recycled aggregate samples showed that the decomposition rate was highest when the samples were initially in a completely dry state.

The fixation of carbon dioxide in calcium silicate hydrate C-S-H, the main component of hardened cement, and its decomposition to produce calcium carbonate were verified using recycled fines. The progress of carbonation with exposure period showed that the content of both calcium carbonate and calcium hydroxide increased over a period of 3 days, but there was no decrease thereafter, and it was determined that the increase in calcium carbonate content was due to carbonation of calcium silicate hydrate C-S-H in the menthos hardened body. The effect of varying the pressure (gauge pressure) on

the carbonation of the samples was examined, but the results did not indicate that there was a difference between 2 and 9 atmospheres.

The carbonation rate of regenerated fines exposed to different concentrations (atmospheres) and storage conditions, and regenerated fines received on the same day and exposed to the atmosphere for 18 months from May 2023 to November 2024, were analyzed for composition by thermal analysis. The results showed that the change in calcium carbonate content of the regenerated fine powder exposed to air for 18 months was about 6 times larger than that of the powder exposed to high concentration of carbon dioxide gas for 1 week, which confirms that exposure to high concentration of carbon dioxide gas is effective in increasing the degradation rate of cement hardening body. The results show that exposure to high concentrations of carbon dioxide is effective in increasing the degradation rate of hardened cement.

The carbonation reaction is accelerated by the higher carbon dioxide concentration and the larger specific surface area of the recycled aggregate. High-concentration carbonated water immersion and high-concentration carbon dioxide exposure increased the calcium carbonate content regardless of the calcium hydroxide content, which led to the promotion of the C-S-H decomposition reaction beyond neutralization proposed by Kobayashi and Uno (1990).

目次

要旨.....	エラー! ブックマークが定義されていません。
第 1 章 序章.....	8
1. 1 再生骨材の利用の背景と課題	8
1. 2 既往研究と本研究の違い	9
1. 3 用いる試料とその調整	12
1. 4 本論文の構成	13
第 2 章 高濃度炭酸水浸漬による効果	14
2. 1 炭酸水中での反応性	14
2. 2 高濃度炭酸水の有効性	17
2. 2. 1 概要	17
2. 2. 2 使用機器	18
2. 2. 3 高濃度炭酸水の効果	21
第 3 章 炭酸ガス曝露と初期絶乾状態への変更による分解の効率化	23
3. 1 概要	23
3. 2 浸漬と曝露の比較	24
3. 3 骨材の初期含水状態の影響	26
第 4 章 高濃度炭酸ガスへの曝露による再生微粉の炭酸化の効率化	28
4. 1 概要	28
4. 2 曝露期間による再生微粉の炭酸化	30
4. 3 二酸化炭素濃度の炭酸化進行の影響	32
4. 3 高濃度炭酸ガス曝露による炭酸化速度を大気中曝露と比較	34
第 5 章 結論	35
5. 1 本研究の成果	35
5. 2 今後の課題	36
謝辞	37
付録	38
A. 炭酸水中の二酸化炭素濃度の測定方法	38
B. 実験の際に注意すること	39
(ア) PET 容器	39
(イ) 加圧容器	39
C. 再生骨材の新品時の吸水率推定方法	40
D. その他の試験結果	41
(ア) 粘度測定法	41
(イ) 炭酸水浸漬した容器を 1 週間回転し続けた結果の吸水率の変化	41

(ウ) 細骨材の炭酸ガス曝露の湿潤状態と絶乾状態との吸水率の比較	42
(エ) 長期的な炭酸化の影響	43
(オ) 初期の炭酸化の影響	44
(カ) 曝露後炭酸水による効率化	47
参考文献	48

図目次

図 - 1.1 平成 24 年度建設副産物結果	8
図 - 1.2 セメント製造に伴う炭酸カルシウムからの二酸化炭素放出	8
図-1.3 再生骨材の品質向上方法	10
図-1.4 既往研究と本研究の違い	11
図 - 1.5 再生骨材の品質規格	12
図 - 2.1 一週間静置後の二酸化炭素濃度の比較	16
図 - 2.2 炭酸水の溶解度曲線	17
図 - 2.3 加圧容器の仕組み	18
図 - 2.4 改良型加圧容器の仕組み	19
図 - 2.5 逆止弁と PET 炭酸水の仕組み	19
図 - 2.6 二酸化炭素濃度と質量減少の関係（再生粗骨材）	21
図 - 2.7 二酸化炭素濃度と質量減少の関係（再生細骨材）	22
図 - 3.1 既往研究と本研究の違い	24
図 - 3.2 浸漬と曝露の比較	25
図 - 3.3 初期含水率の違いによる質量減少率と吸水率低下量の変化（粗骨材）	26
図 - 3.4 初期含水率の違いによる質量減少率と吸水率低下量の変化（細骨材）	27
図 - 4.1 再生微粉	28
図 - 4.2 曝露期間による炭酸カルシウム含有率増加量の比較	30
図 - 4.3 曝露期間による水酸化カルシウム含有率増加量の比較	31
図 - 4.4 気圧変化による炭酸カルシウム 含有率増加量の比較	32
図 - 4.5 気圧変化による水酸化カルシウム 含有率増加量の比較	33
図 - D.1 振とうによる吸水率の違い	42
図 - D.2 炭酸ガス曝露における初期湿潤状態と初期絶乾状態との比較	42
図 - D.3 3. 7. 11. 14 日の質量減少率と吸水率低下量の変化	44
図 - D.4 曝露日数による炭酸カルシウム含有率と水酸化カルシウムの変化	44
図 - D.5 セメント微粉末の初期の炭酸化	46
図 - D.6 1 日回転後に曝露したものの質量減少率と吸水率低下量の変化（粗骨材）	46
図 - D.7 回転による質量と吸水率の変化	47

表目次

表 - 2.1 各手法の比較.....	20
表 - 4.2 放置による炭酸化と強制的な炭酸化の比較	34

写真目次

写真 - 2.1 ナノバブル発生装置	14
写真 - 2.2 ビーカー静置の様子	15
写真 - 2.3 ポータブル炭酸ガス濃度計	15
写真 - 2.4 携帯型溶存 CO ₂ 濃度計 CarboQC	20
写真 - 4.1 熱分析装置	29
写真 - B.1 爆発後の PET 容器	39
写真 - B.2 CO ₂ -M1	39

第1章 序章

1.1 再生骨材の利用の背景と課題

現在、世界的には発展途上国の人口増加と都市化による、骨材消費の増加と解体廃棄物の処理問題に直面している¹⁾。廃棄物処理の問題から、廃コンクリートを再生骨材として積極的に活用することが求められている。国土交通省の「平成 24 年度建設副産物実態調査結果²⁾」によれば、不要となった廃コンクリート（約 3,100 万 t）は、その約 99%が道路の路盤材等の再生砕石等として再資源化されている（図-1.1）。

また、コンクリートの需要増加による二酸化炭素の排出も問題になっている。普通ポルトランドセメント生成時に必然的に生成される二酸化炭素（図-1.2）は、に 1 トン当たり最大 622kg もの二酸化炭素が発生し、セメント産業は世界の人為的 CO₂ 排出量の 7%を占めている³⁾。今後再生骨材の需要が減少してくると、物質循環しないセメントコンクリートには最終処分しかなく、廃棄物の最終処分場の残余容量を圧迫しかねない。また、そもそもセメントコンクリートの原材料は鉱物由来であるために、その資源供給量は有限である。現状のままであればいずれ逼迫する恐れがある。

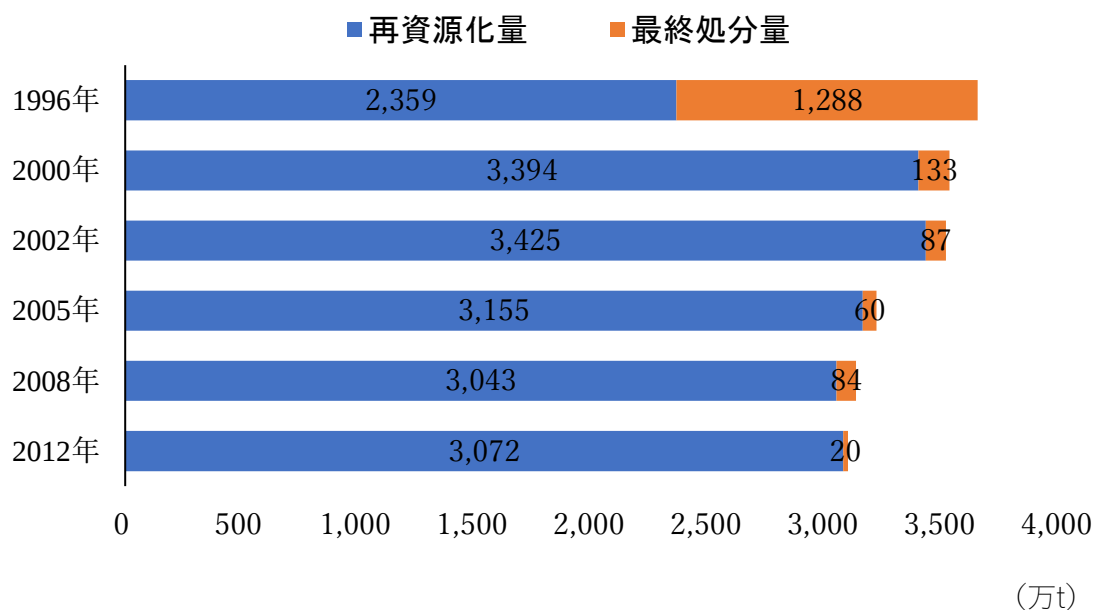


図 - 1.1 平成 24 年度建設副産物結果

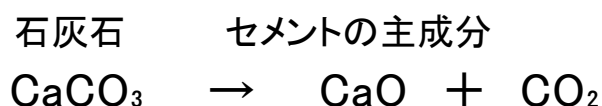


図 - 1.2 セメント製造に伴う炭酸カルシウムからの二酸化炭素放出

1.2 既往研究と本研究の違い

再生骨材の品質向上方法は様々あり、大きく熱処理⁴⁾、機械処理⁵⁾、化学的な処理^{6・7)}、およびそれらを組み合わせたハイブリッド処理^{8・9)}がある¹⁰⁾ (図-1.3)。これらの方法では再生骨材の品質向上という一面的な問題解決には繋がるが、骨材表面に付着したセメント硬化体をエネルギーを加えて剥離するだけである。セメント製造の際に排出された二酸化炭素を固定することには役立たない。

一方、現在二酸化炭素を使用して再生骨材の品質向上を行っている伊与田の研究がある¹¹⁾。二酸化炭素濃度 2g/L の促進装置内で再生骨材を強制的に二酸化炭素固定させ、セメント硬化体に残った水酸化カルシウムを炭酸カルシウムに変化させること、すなわちコンクリートの中性化と同じ現象を生じさせる方法であるが、表面の緻密化にとどまっていて、骨材の品質を新品同様にすることは不可能である (図-1.4)。

本研究では、二酸化炭素が外的要因である炭酸化の場合は、水酸化カルシウムの炭酸化の後、セメント水和物の一つで強度をつかさどるカルシウムシリケート水和物 $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (略して C-S-H) の分解とそれによる骨材表面からの剥離 (以降、分解とする) $\text{C-S-H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ が生じる可能性を示した小林一輔の研究¹²⁾ に着想を得て、高濃度炭酸水浸漬によりセメント硬化体の分解を生じさせる方法の開発を提案した (図-1.4)。骨材表面のみが緻密化するだけに留まる手法を開発する既往研究と比較して、より高濃度の二酸化炭素を使用することで、再生骨材表面に付着しているセメント硬化体を完全に剥離させ、元の骨材の品質に戻すことが出来るため、何度でも再利用が可能になる。

また、セメント微粉末も C-S-H の分解 (図-1.4) により、炭酸カルシウムと二酸化ケイ素が発生するため、セメントの原材料に戻る可能性がある。

再生骨材の品質向上方法

機械的処理

- ・機械すりもみ法
石 倉(1997)

化学的処理

- ・酢酸
Liang (2017)
- ・バクテリア
Harshit (2023)

熱処理

- ・低温熱処理
Huixia (2023)

ハイブリッド法

- ・短期間の酸浸漬の後、粉碎
Il(2014)
- ・熱機械的相乗処理
Zhiming (2023)

図-1.3 再生骨材の品質向上方法

既往研究…気体CO₂による強制炭酸化による再生骨材の品質向上 伊与田(2022)



本研究…炭酸ガスを用いた浸漬・曝露による原材料への分解



図-1.4 既往研究と本研究の違い

1.3 用いる試料とその調整

今回用いた試料としては株式会社京星から提供されたものを使用した。再生骨材工場から届いた再生骨材は水道水で洗って鉄針やタイルなど再生骨材と関係のないごみを取り除いたものを使用した。

再生骨材の品質は JIS に規定された「再生骨材 M」を用いた¹⁴⁾ (図-1.5)。吸水率は 4.6%であった。これに対して、熱処理¹⁵⁾ と塩酸処理¹⁶⁾ を行い、ほぼ完全にセメント硬化体を剥離したものの再生粗骨材の吸水率を測定したが、骨材の種類が多く吸水率のばらつきが大きかったため、セメント硬化体の剥離は目視での確認とし、目標の吸水率としては実験結果から 2.5%減少を目指すことにした。

使用する加圧容器（ペットボトル）の後継サイズの制約、および、再生細骨材では剥離したセメント硬化体と細骨材本体とのふり分けによる区別を容易にするため、再生細骨材は粒径 2.86～4.75 mm のもの、再生粗骨材では粒径 9.5～16 mm のものを取り出して本研究に使用した。

再生骨材…建物の解体で発生したコンクリート塊を再利用した骨材

再生骨材は、もともになるコンクリート解体材の状態や加工方法で分類される。
→コンクリート塊をクラッシャーなどの粉砕機で破砕・分級して製造。

・再生骨材H→加熱すりもみ等の高度処理、適用範囲大⇔コスト大
普通コンクリートと同等の一般RC建造物に
(高強度コンクリートには利用不可)

・再生骨材M→破砕や摩擦処理、
構造体でない部分、コンクリート管、マンホール、側溝など

・再生骨材L→破砕など簡易的な処理
捨てコン、均しコンクリート、強度のいらない裏込みコンクリートなど

使用材料	再生細骨材M
吸水率(%)	5.25
絶乾密度(g/cm ³)	2.31

骨材名称	細骨材L	粗骨材L	細骨材M	粗骨材M	細骨材H	粗骨材H
絶乾密度	—	—	2.2以上	2.3以上	2.5以上	2.5以上
吸水率(%)	13.0以下	7.0以下	7.0以下	5.0以下	3.5以下	3.0以下

図 - 1.5 再生骨材の品質規格

1.4 本論文の構成

本研究の構成を述べる。

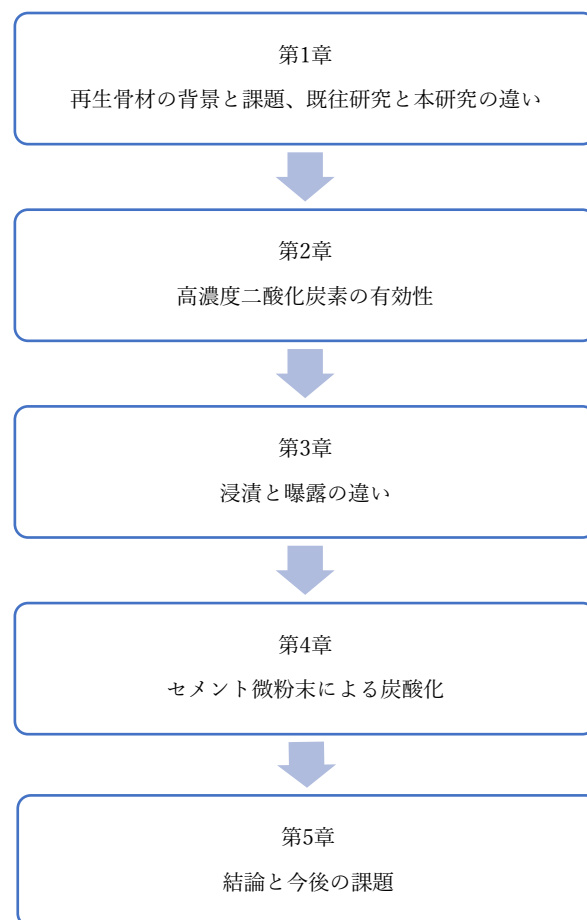
第1章では、再生骨材の現状とその課題、二酸化炭素を用いた既往研究と本研究の違いについてまとめ、本研究の目的と論文の構成について述べた。

第2章では、本研究目的に対する高濃度二酸化炭素の有効性の検証を行った。

第3章では、高濃度炭酸水浸漬と高濃度炭酸ガス曝露のセメント硬化体分解効率の比較と、骨材の含水率の違いによるセメント硬化体分解効率の比較を行った。

第4章では、再生微粉の成分から効率的な分解の方法を模索した。

第5章では本研究の結論と今後の課題を述べる。



第2章 高濃度炭酸水浸漬による効果

2.1 炭酸水中での反応性

炭酸水中で反応での反応を観察した。発生装置（写真-2.1）で調製したナノバブル炭酸水をビーカーに 50mL を 4 つ用意し、それぞれのビーカーに再生粗骨材、再生細骨材、セメント微粉末をそれぞれ 10g だけ浸漬し（写真-2.2）、何も入れないナノバブル炭酸水と計 4 種類で 1 週間後に、隔膜式電極法による装置（ポータブル炭酸ガス濃度計、写真-2.3）により二酸化炭素濃度を測定し比較した。試料を入れなかった炭酸水の二酸化炭素濃度が最高で、再生粗骨材、再生細骨材、セメント硬化体の順に二酸化炭素濃度が低くなった。試料の比表面積が大きい（細かい）ほど、二酸化炭素濃度が低くなったと言える（図-2.1）。



写真 - 2.1 ナノバブル発生装置



写真 - 2.2 ビーカー静置の様子



写真 - 2.3 ポータブル炭酸ガス濃度計

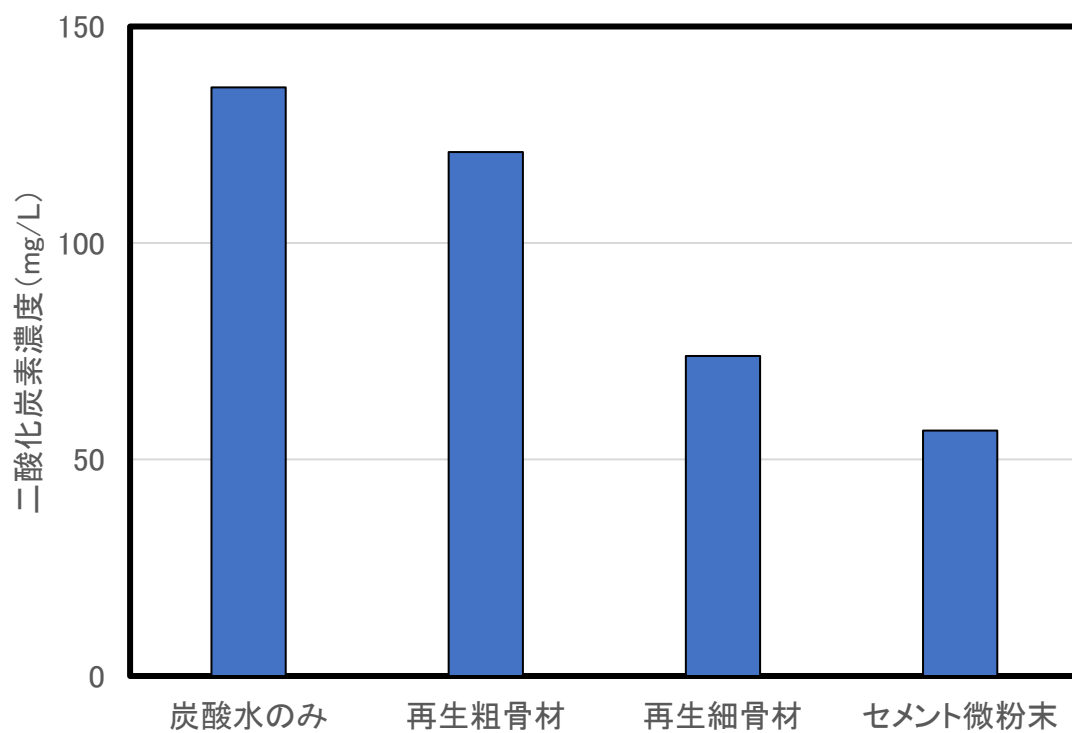


図 - 2.1 一週間静置後の二酸化炭素濃度の比較

2.2 高濃度炭酸水の有効性

2.2.1 概要

セメント硬化体中の水酸化カルシウムの炭酸化（中性化）の完了の後にカルシウムシリケート水和物 C-S-H の分解が進むという小林の研究¹²⁾から、二酸化炭素をより高濃度にする炭酸化速度が向上するものと予想し、二酸化炭素濃度を高める方法を模索した。簡単に高濃度二酸化炭素環境を実現する方法としては、市販炭酸水が容易に入手可能であるため、まずは炭酸水浸漬の方法を検討することとした。水中の二酸化炭素濃度を上げる手段としては温度の低下と加圧が有効である¹⁷⁾として、検証した（図-2.2）。

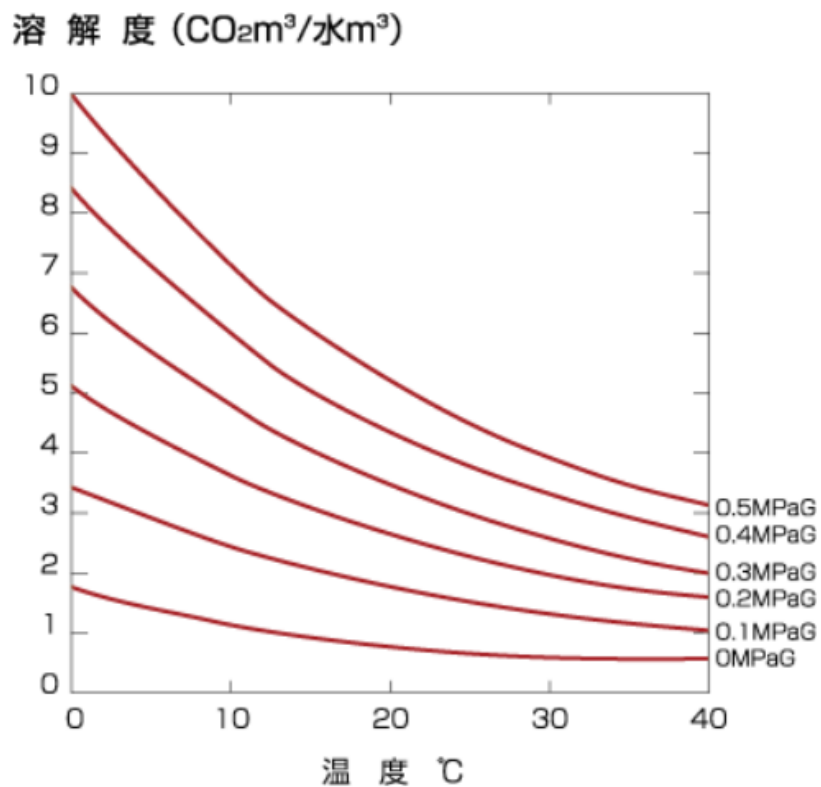


図 - 2.2 炭酸水の溶解度曲線

2.2.2 使用機器

炭酸水濃度を高める、または調整する手段として、液化ボンベにつないで気液混合の加圧容器内の二酸化炭素の気圧を高め、加圧容器（容量 5L または 10L）やキャップに逆止弁を取り付けた炭酸飲料用ペットボトル¹⁸⁾（以後 PET とする、容量 1 L）を用いた。

加圧容器は、ゲージ圧で最大約 4 気圧まで圧力を作用することが可能であり、PET よりも試料を多くすることが可能である（図-2.3）。加圧容器に 3 L の水道水に試料 600g を投入して実験した。さらに、二酸化炭素をより多く溶解させて炭酸水濃度を高めるため、加圧容器内の空気出口に網を取り付け、泡が出るように改良を加えた加圧容器改良型（以後、「改良型」；図-2.4）も用いた。先端から泡を出すことで二酸化炭素の溶解度を高めるものである。

PET は最大ゲージ圧を 9 気圧まで高めることが可能であり、さらに、振とうにより二酸化炭素濃度を高めた（図-2.5）。1 L の PET に 500mL の水と 100 g の試料を入れ、容器を潰して空気を追い出した後、逆止弁付きのキャップ（図-）を閉めて炭酸ボンベに装着し、振とうさせながら二酸化炭素を充填した。充填後は温度を下げることで容器内の二酸化炭素がさらに溶けると考え冷蔵庫に静置した。二酸化炭素濃度は新しく携帯型溶存 CO₂濃度計 CarboQC を用いて多重体積膨張法¹⁹⁾による二酸化炭素濃度測定法で測定した（写真-2.5）。

それぞれの手段の特徴と二酸化炭素濃度を示す（表-2.1）。

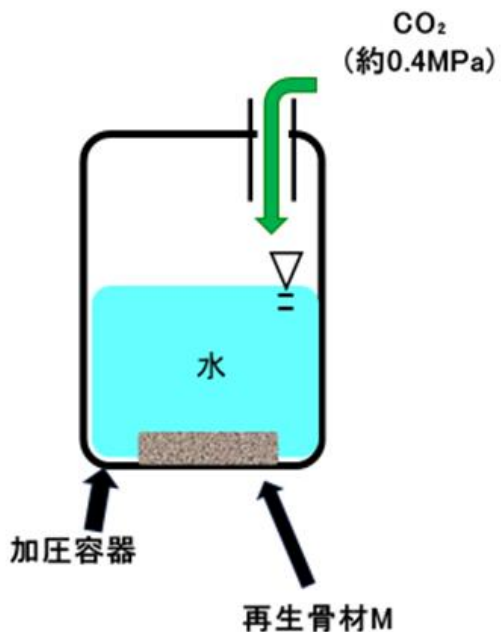


図 - 2.3 加圧容器の仕組み

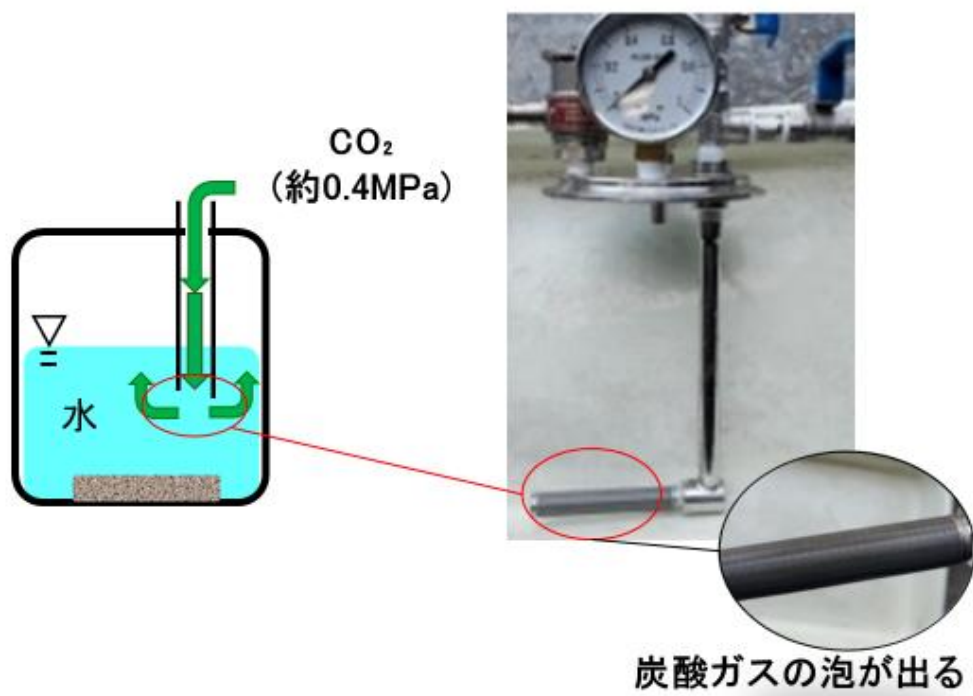


図 - 2.4 改良型加圧容器の仕組み

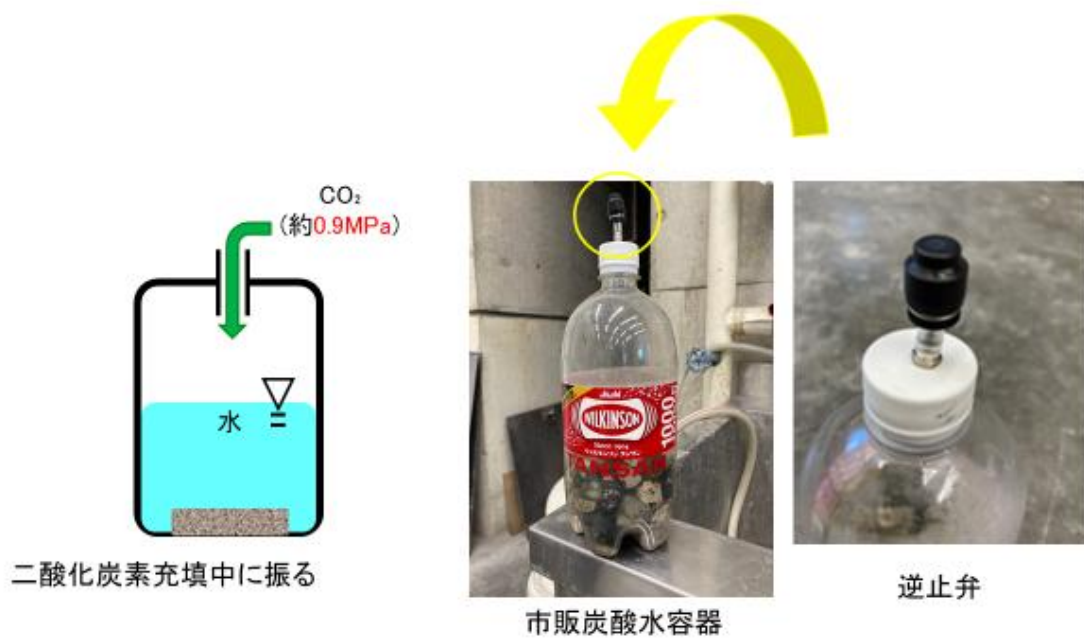


図 - 2.5 逆止弁と PET 炭酸水の仕組み



写真 - 2.4 携帯型溶存 CO₂濃度計 CarboQC

表 - 2.1 各手法の比較

	伊代田	加圧容器	改良型	PET	PET 毎日
気圧(Mpa)	0	約 0.4		約 0.9	
CO ₂ 濃度(g/L)	2g/L	2.50±0.05	2.50±0.06	16.12±0.7	16.57±1.37
特徴	CO ₂ 濃度 5%の空気中	加圧容器による炭酸水	バブルを発生させ、より反応を高める	高気圧による高濃度	毎日二酸化炭素を充填

2.2.3 高濃度炭酸水の効果

伊与田の方法では、骨材表面に付着したセメント硬化体中に存在している水酸化カルシウムから炭酸カルシウムが生成され、そのセメント硬化体の緻密化により再生骨材の質量が増加する。一方、本研究では、セメント硬化体の一層の炭酸化により C-S-H が分解してセメント硬化体が骨材表面から剥離し、質量が減少すると想定した。そのことを、炭酸水浸漬前の再生骨材の表乾質量と、浸漬放置後の表乾質量とを比較することにより検証した。浸漬放置は1週間とし、使用容器の容量が異なるため、水対試料の質量比を揃えた。

再生粗骨材・再生細骨材の質量減少率の結果を以下に示す(図-2.6)。再生粗骨材については、加圧容器にて浸漬したもののみ質量が増加した。伊代田の研究と同様の骨材表面の緻密化が生じたと推察した。一方、他の浸漬方法によるものは質量が減少し、特に、最も高濃度な炭酸水である PET 内浸漬で毎日振とうしたものの質量減少率が、最も高かった。緻密化よりさらに炭酸化が進み CSH の分解が起きたことによる重量低下と考察した。

再生細骨材については、再生粗骨材の場合と質量減少率の順序は同様であったが、加圧容器内浸漬のものでも質量が減少した。比表面積が大きく、二酸化炭素が固定しやすかったためと考察した。

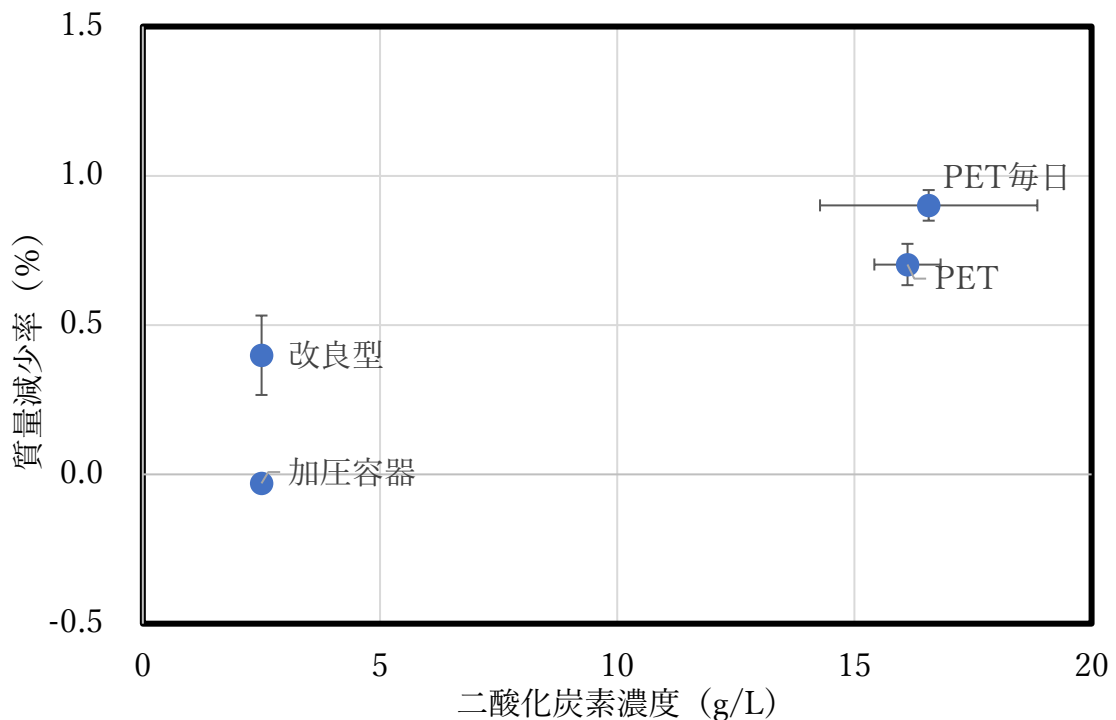


図 - 2.6 二酸化炭素濃度と質量減少の関係（再生粗骨材）

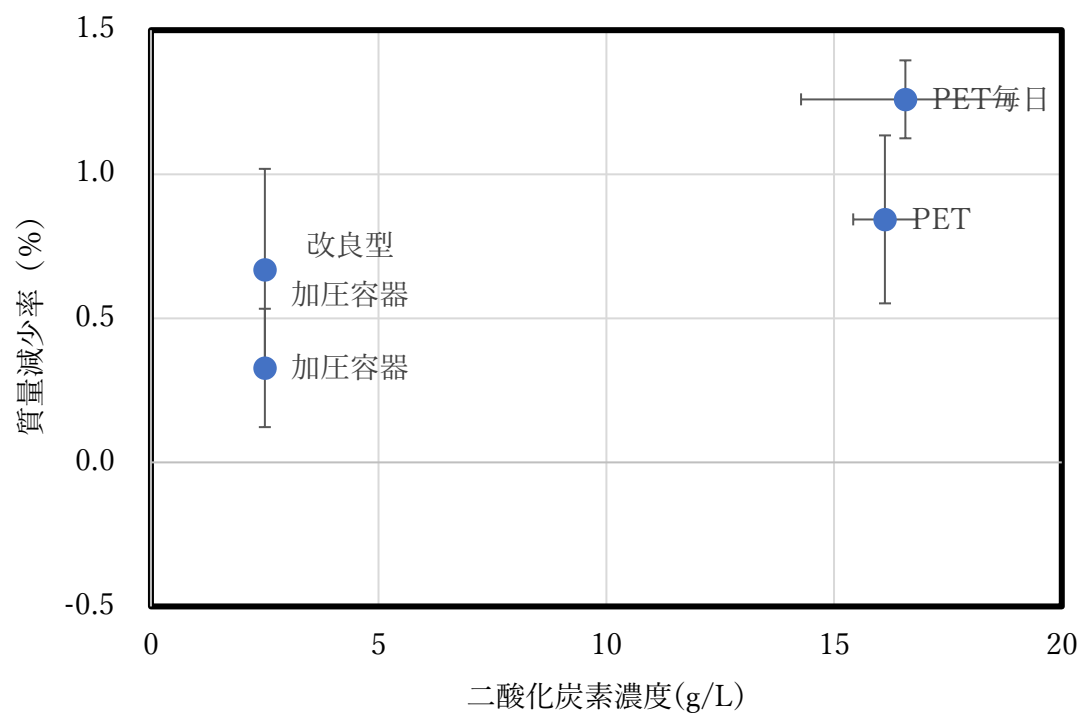


図 - 2.7 二酸化炭素濃度と質量減少の関係（再生細骨材）

第3章 炭酸ガス曝露と初期絶乾状態への変更による分解の効率化

3.1 概要

当初、高濃度二酸化炭素に試料が接する簡便な手段として炭酸水浸漬を選択した。しかし、セメント硬化体の炭酸化はその空隙内で生じるため、水の粘性が空隙中への侵入に対する抵抗となる可能性がある。一方、気体の二酸化炭素であれば、そのような抵抗は生じない。

そこで本章では、試料の炭酸水浸漬から炭酸ガス中への曝露への変更による効率化を検証した。

3.2 浸漬と曝露の比較

再生骨材を高濃度炭酸水（濃度約 16g/L）に浸漬させるものと、高濃度炭酸ガス（濃度約 20g/L）に曝露させるものとの分解速度を比較をした。両者の濃度はいずれも、炭酸飲料用ペットボトル内で達成可能な最高の濃度である。高濃度炭酸ガスに曝露させる骨材は湿潤状態のものを用い、質量減少率と吸水率低下量を比較した。骨材品質の指標である吸水率は、再生骨材の品質を示すために使われている。骨材表面に付着しているセメント硬化体の吸水率は、骨材のそれよりも高いからである。

試験結果について、既往研究と本研究の違いを図に示す（図-3.1）。炭酸化により吸水率が低くなるのは同様であるが、既往研究ではセメント硬化体の緻密化により吸水率低下と質量増加が生じる一方、本研究ではより大きな炭酸化によるセメント硬化体の剥離による吸水率の低下と、質量減少が生じることを想定した。

再生粗骨材についての実験の結果、浸漬と曝露のどちらにおいても質量減少が生じたが、想定に反して吸水率は増加した。C-S-H の分解により粗骨材のセメント硬化体が剥離したが、比表面積の小ささから、炭酸化した表面のみの剥離であったため吸水率が悪化した可能性があると言える。

一方、再生細骨材についての実験では、浸漬・曝露ともに質量と吸水率の両方が低下したが、曝露したものの方が吸水率が低下し、想定通りの結果となった（図-3.2）。

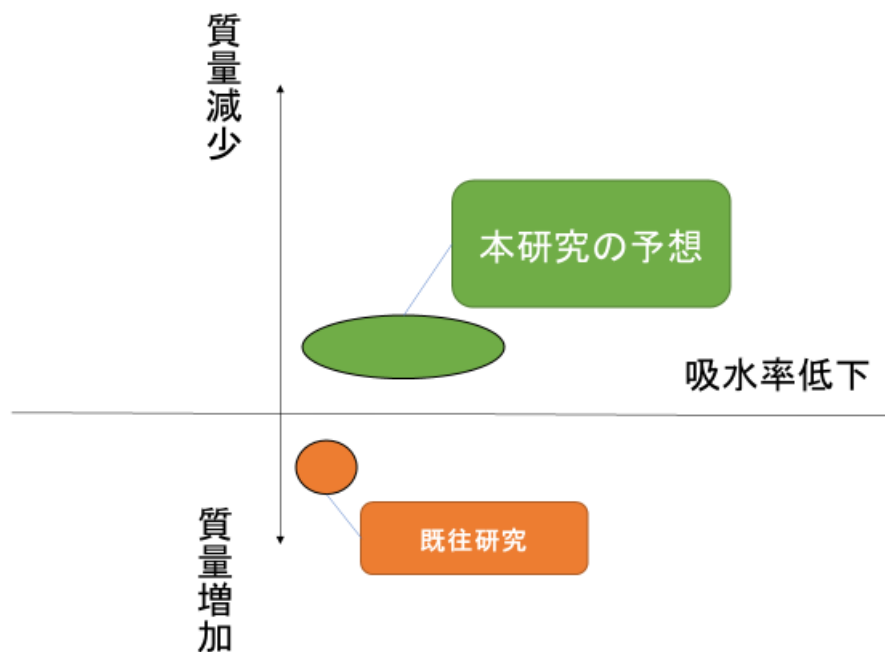


図 - 3.1 既往研究と本研究の違い

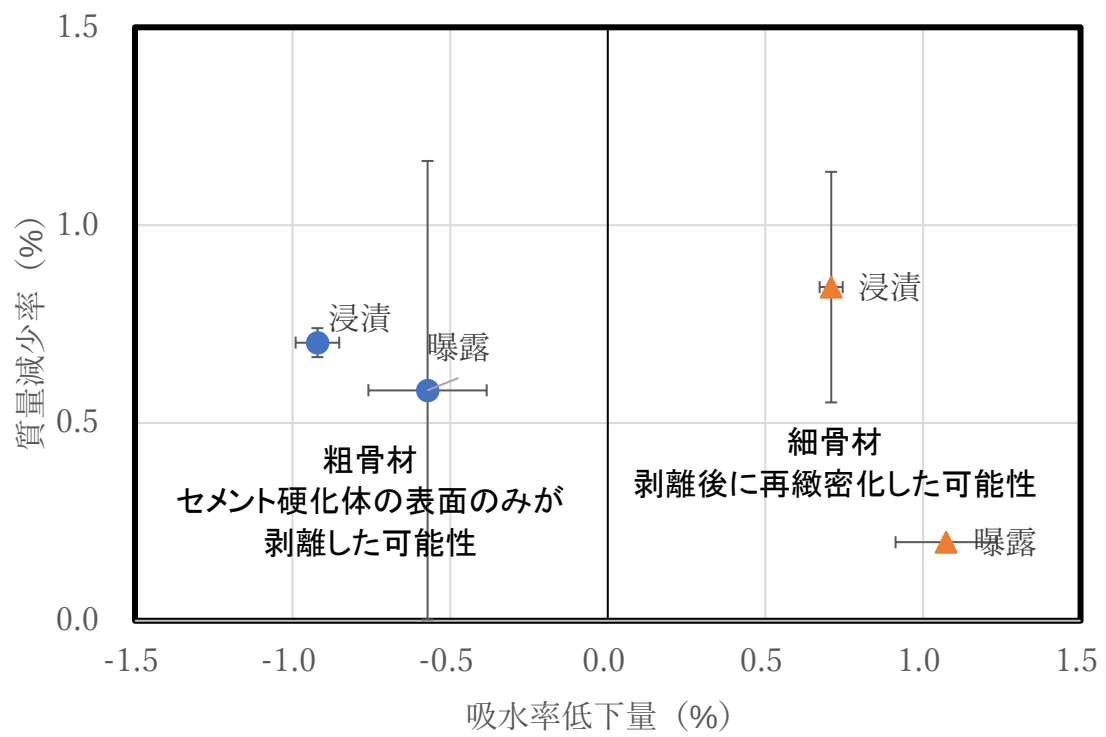


図 - 3.2 浸漬と曝露の比較

3.3 骨材の初期含水状態の影響

再生細骨材、再生粗骨材とも湿潤、表乾、絶乾の3種類の初期含水状態を設定し、7日間曝露（二酸化炭素濃度約20g/L）を行った結果を述べる。粗骨材は表面水率の低下量が、それらの含水率の順番通りであった（図-3.3）。細骨材も、粗骨材は表面水率の低下量が、それらの含水率の順番通りであった。さらに絶乾状態になると質量が減少した（図-3.4）。いずれも、その理由は、空隙内に水が存在しない方が二酸化炭素が入りやすいからと推察した。

なお、比表面積の小ささから、粗骨材では吸水率変化に留まった。

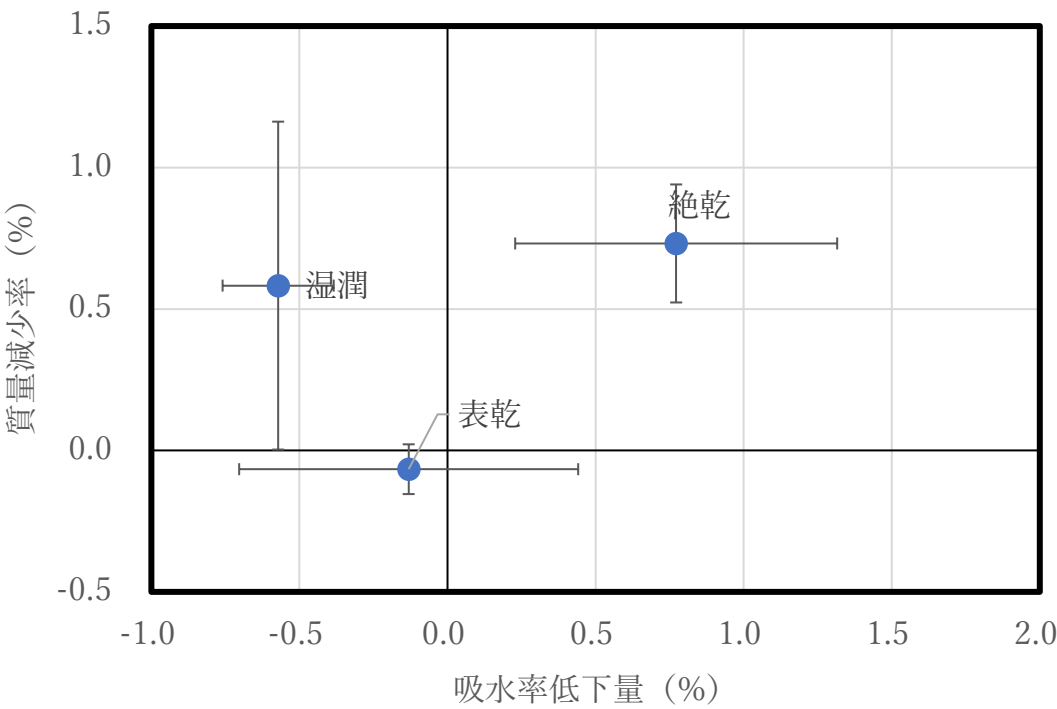


図 - 3.3 初期含水率の違いによる質量減少率と吸水率低下量の関係の変化（粗骨材）

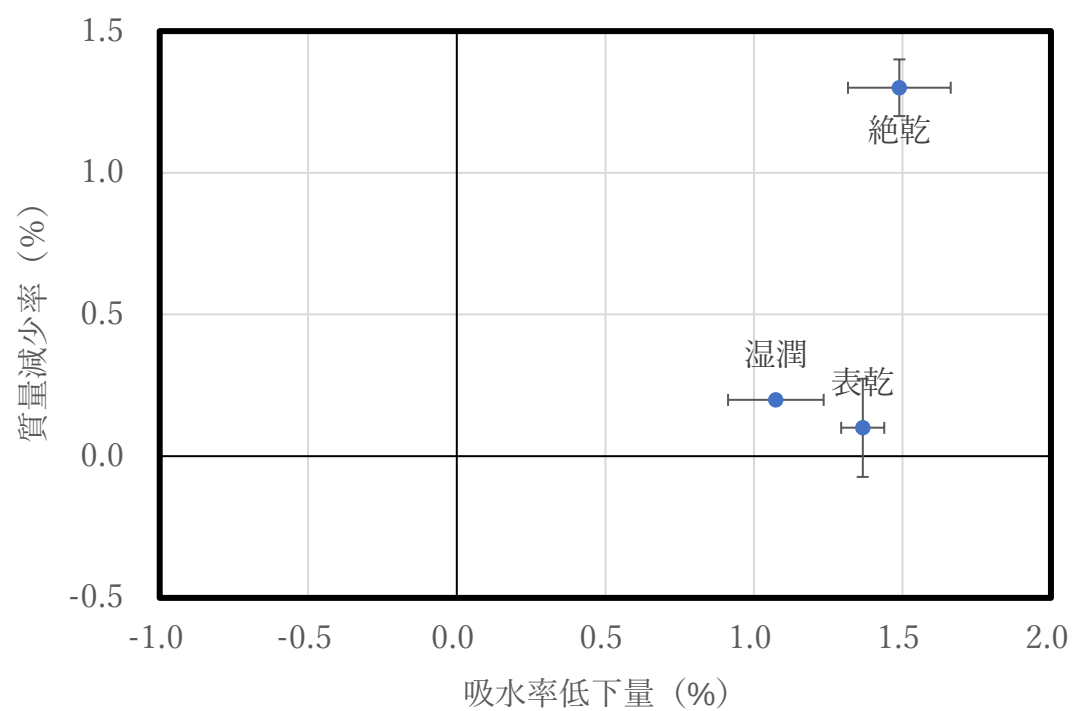


図 - 3. 4 初期含水率の違いによる質量減少率と吸水率低下量の関係の変化（細骨材）

第4章 高濃度炭酸ガスへの曝露による再生微粉の炭酸化の効率化

4.1 概要

高濃度炭酸ガス曝露により再生骨材表面に付着したセメント硬化体が、炭酸化による分解により剥離することのメカニズムを検証する。セメント硬化体の主成分であるカルシウムシリケート水和物 C-S-H に二酸化炭素が固定し、分解して炭酸カルシウムが生成されることを検証した。

試料は、再生骨材生産の際に算出する、セメント硬化体を主体とする微粉（以下「再生微粉」と呼ぶ）を用いた(図-4.1)。分析には熱分析を用いた（写真-4.1）。



図 - 4.1 再生微粉



写真 - 4.1 熱分析装置

4.2 曝露期間による再生微粉の炭酸化

曝露期間による炭酸化の進展を調べた。炭酸ガスの濃度は容器内の圧力（ゲージ圧）により調整した。ここでは9気圧とし、分解前を0日とした曝露期間による炭酸カルシウム及び水酸化カルシウムの含有率の変化を調べた。炭酸カルシウム含有率は曝露3日間で高くなったが、その後はほとんど変化が無かった（図 - 4.2）。水酸化カルシウム含有率も曝露3日間まで増加したが、その後はほとんど変化が無かった（図 - 4.3）。

水酸化カルシウム含有率の低下が無かったことから、炭酸カルシウム含有率が増加したのはセメント硬化体中のカルシウムシリケート水和物 C-S-H の炭酸化と分解によるものと考察した。

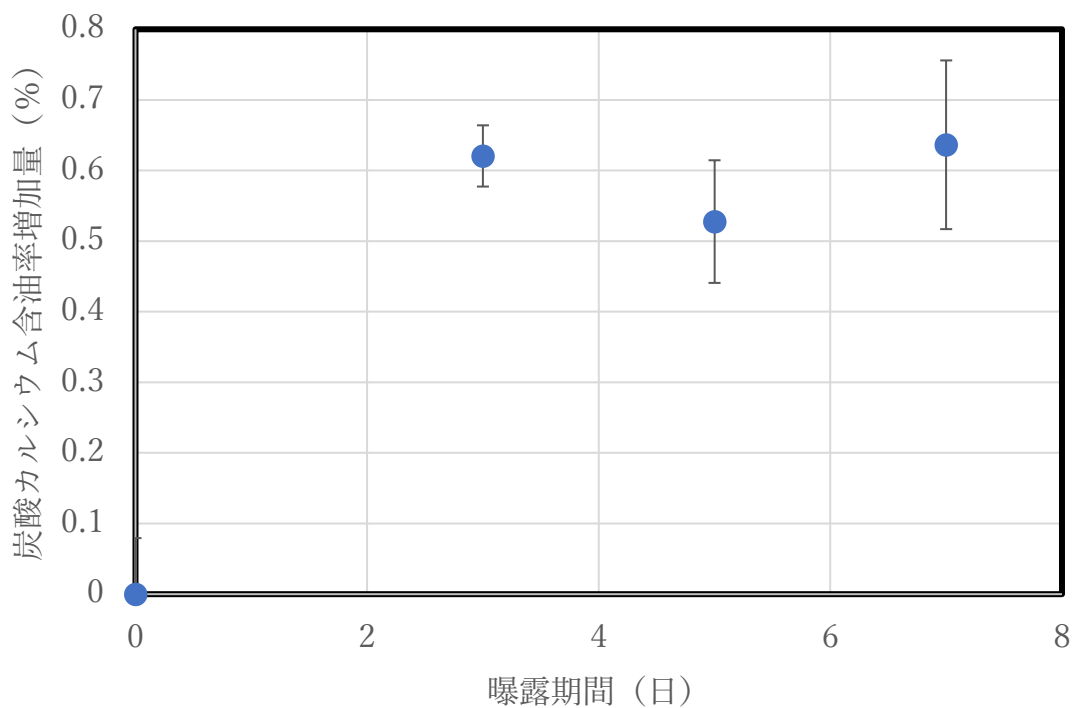


図 - 4.2 曝露期間による炭酸カルシウム含有率増加量の比較

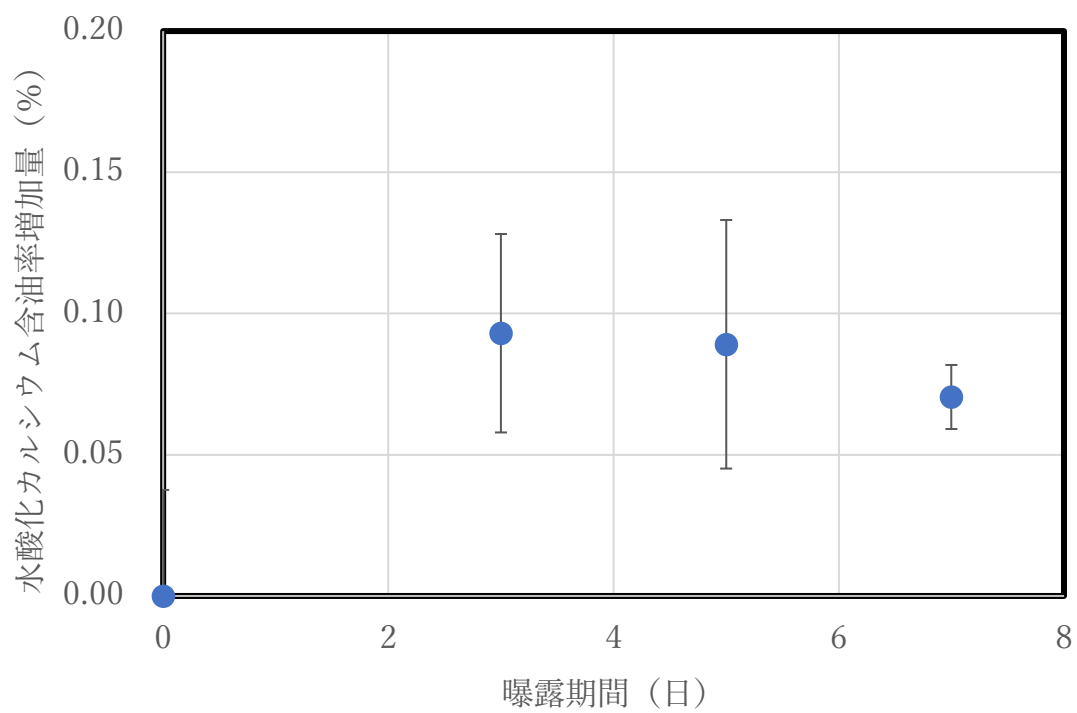


図 - 4.3 曝露期間による水酸化カルシウム含有率増加量の比較

4.3 二酸化炭素濃度の炭酸化進行の影響

容器中の二酸化炭素濃度を、圧力（ゲージ圧）を変化させてその影響を調べた。実験条件は、炭酸ガスを充填しなかった0気圧（大気に相当）で7日間静置したものと、二酸化炭素を充填したゲージ圧2, 6, 9気圧で7日間静置したもの合計4種類の条件の炭酸ガス曝露により、試料の炭酸化への影響を調べた。0気圧・7日間曝露のものを基準とし、炭酸カルシウム含有率と水酸化カルシウム含有率の増加量を調べた。その結果、炭酸ガス濃度が高くなると、炭酸カルシウム含有率の増加量が大きくなった（図 - 4.4）。一方、水酸化カルシウム含有率は、高濃度のものよりは高くなったが、2気圧から9気圧の間で差があったとは言えない結果となった（図 - 4.5）。

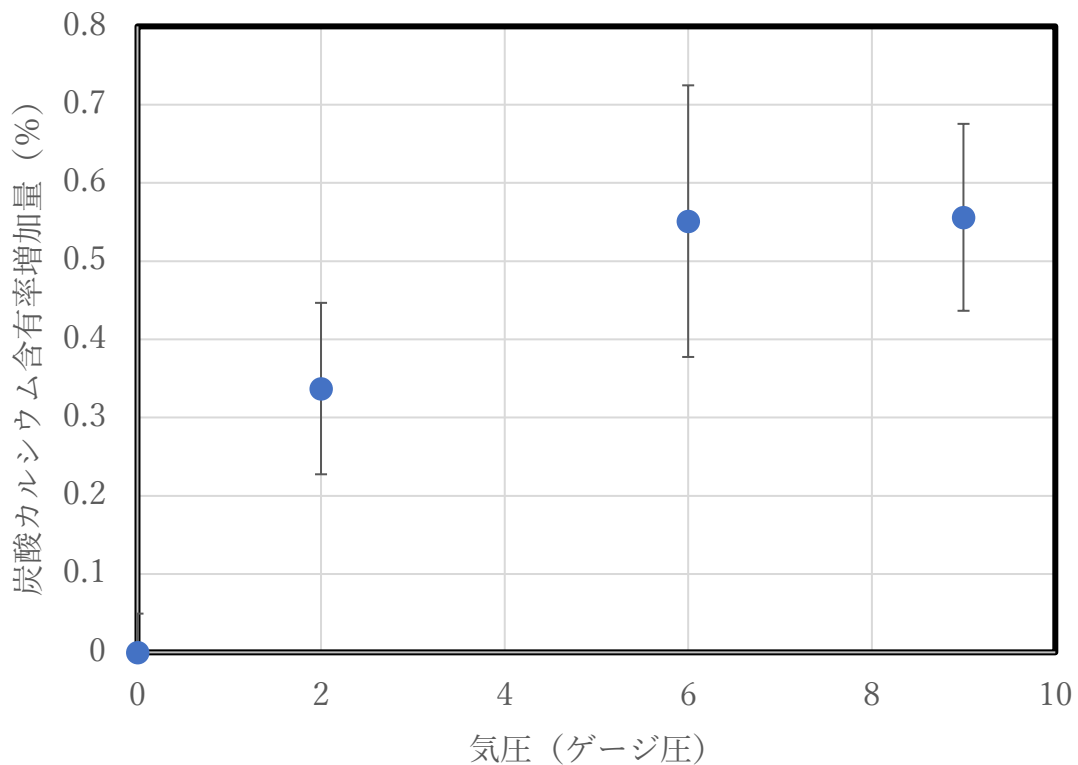


図 - 4.4 気圧変化による炭酸カルシウム 含有率増加量の比較

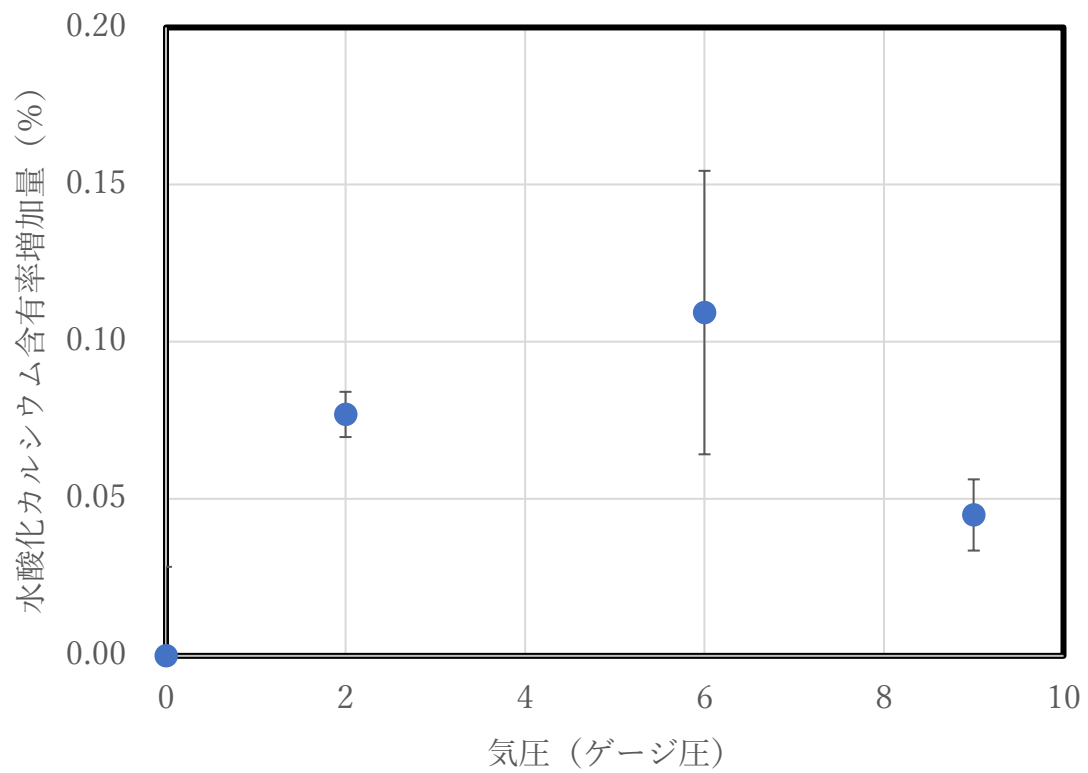


図 - 4.5 気圧変化による水酸化酸カルシウム 含有率増加量の比較

4.3 高濃度炭酸ガス曝露による炭酸化速度を大気中曝露と比較

前項までの実験でもっとも炭酸カルシウムと水酸化カルシウム含有率の伸びていた 7 日間ゲージ圧 9 気圧で 3 日間曝露したものの炭酸化速度と、同じ日に入荷した再生微粉を 2023 年 5 月から 2024 年 11 月での 18 か月間大気中に曝露したものとの、熱分析により成分分析を行った。その結果、大気中曝露の再生微粉の炭酸カルシウム含有率の 18 か月間の変化量を 1 週間あたりに換算すると、高濃度炭酸ガス曝露 1 週間のものの炭酸カルシウム含有率の変化量は約 5.2 倍となった(表 - 4.2)。高濃度炭酸ガス曝露は、セメント硬化体の分解速度を高めるのに有効であったと言える。

表 - 4.1 放置による炭酸化と強制的な炭酸化の比較

	年月	CaCO ₃ 含有率 増加量	Ca(OH) ₂ 含有率 増加量	CaCO ₃ 含有率 増加量/週	Ca(OH) ₂ 含有率 増加量/週
大気中 放置	78週 (18か 月)	7.4%	0.57%	0.095	0.0073
炭酸曝露	1週間	0.5%	0.1%	0.5	0.1

約5.2倍

約13.7倍

第5章 結論

5.1 本研究の成果

本研究では、再生骨材を高濃度二酸化炭素に曝露することによる品質向上のための効率的な方法の構築を目指し、表面に付着しているセメント硬化体に二酸化炭素を固定し、硬化体中のカルシウムシリケート水和物（C-S-H）の分解による剥離現象が生じていることと、その効果について調べた。

以下に結論を述べる。

(1) 高濃度二酸化炭素の有効性

再生骨材を炭酸水に浸漬させたことで、C-S-H の分解には二酸化炭素が有効であり、表面積が大きく高濃度であるほど分解が進行しやすくなることが判明した。

(2) 炭酸水浸漬よりも炭酸ガス中への曝露の有効性

高濃度炭酸水に浸漬するよりも、骨材の状態を絶乾状態として高濃度炭酸ガス中に曝露するほうが、より二酸化炭素を高濃度にすることが出来た。再生骨材の初期含水状態については絶乾状態にすると質量減少率と吸水率低下量の関係では良かった。

(3) 再生微粉の強制的な炭酸化の有効性

再生骨材製造の際の副産物として生じる、セメント硬化体を主成分とする微粉を高濃度炭酸ガスに曝露すると、炭酸カルシウム含有率と水酸化カルシウムが増加した。大気中放置による炭酸化よりも、分解を速めることができる。

5.2 今後の課題

本研究で明らかになった、今後の課題を以下に述べる。

- 再生骨材表面に付着したセメント硬化体の反応プロセスの検証
炭酸化はセメント表面の空隙から進むので、C-S-H の分解は表面から進行していくと考えられる。そのことを検証する必要がある。
- 二酸化炭素に触れ合う面を増やし、分解効率を向上させる
現在 PET 振とう後、そのまま冷蔵庫に静置しているため、骨材同士が触れ合っている箇所は反応できないのではないかと考えられる。1 日ごとなど定期的に振とうすることで確認できると考えられる。また、回転時間を調整し、摩砕しない程度に低速で容器を回転させ続けるのも有効だと考えられる。
- 炭酸水浸漬の効率化
現在、水道水を常温のまま実験に使用している。高濃度炭酸水を作成する際に、冷却水を使用することでより濃度を高められる。
また、現在 PET では水 500mL に骨材を 100g 入れて実験していたが、水を減らすことで容器内の空気の割合を増やし、より二酸化炭素を充填できると考えられる。これらにより高濃度炭酸水浸漬もさらに効率化が図れると考えられる。
- 回転時間の幅
本研究では回転時間を 1 時間または 1 日のみに設定したが、質量・吸水率の推移が分かりづらい。3 時間ごとの変化などを確認し、質量・吸水率の推移をみることで、効果的な回転時間が分かると考えられる。
- コスト削減
実用化に向けての課題としてコスト面の問題がある。現在は C-S-H 分解のプロセスの模索および C-S-H 分解の効率化手段の模索のため、コストを考えずに実験を行っている。そのため、今後コストを削減して効率よく炭酸化させる方法を見つける必要があると考えられる。
- 長期の変化
2 週間より長期的な反応を質量と吸水率の関係で見ることで、分解のプロセスを調べられると考えられる。
- 質量減少率の計算を表乾質量から絶乾質量にする
現在、質量減少率の計算を分解前後の表乾重量の差から求めている。絶乾重量の差に変更することで、正確性が増すと考えられる。
- 振とうの機械化
現在 PET 容器の炭酸ガス充填の際の振とうを手動で行っており、振とうに個人差があると考えられる。振とうは二酸化炭素充填に大きく関わるため、機械化や規定を作り、より正確に計測する必要がある。

謝辞

本研究にて使用した再生骨材は株式会社京星様によりご提供いただきました。熱分析による炭酸カルシウム含有量測定は高知県工業技術センター委託し、堀川晃玄氏が測定しました。本学客員教授 山川 勉氏には再生骨材の再生方法について多大なるご指導とご協力を受け賜りました。高知工科大学コンクリート研究室技術指導員 曾我部敏郎氏（株CDR コンサルタンツ専務取締役）には実験全般に際して御指導を頂きました。心より御礼申し上げます。

本論文の研究を行うにあたって、丁寧に御指導をして下さったコンクリート研究室の先輩方、共に研究を行ってきたコンクリート研究室のメンバーには、心より感謝しています。

最後に、大学・大学院と6年間にわたり多方面で支えてくださった家族に対し、心より感謝申し上げます

以上のように、多くの方々の御力添えのもと本研究を進めていくことができました。この場をお借りして皆様に感謝の意を表します。

2025 年 1 月 宇賀 大貴

付録

A. 炭酸水中の二酸化炭素濃度の測定方法

炭酸水を作成後、携帯型溶存 CO₂濃度計 CarboQC を使用し、測定した。最初にコンプレッサーで濃度計内の圧力を高め、ペットボトル容器に精製水を入れて濃度計に装着する。水で校正後、精製水入りのペットボトルを取り外し、測定したいものの炭酸水をセットする。加圧容器などの PET 以外のは、手順通り炭酸水を作成後、ペットボトル容器に移し替えて測定した。3 回同じ製法で作成された炭酸水を計測し、誤差とした。

B. 実験の際に注意すること

(ア)PET 容器

実験で使用中の PET 容器は、ゲージ圧約 10 気圧まで耐えることができるが、高濃度炭酸ガスの場合骨材の衝撃が容器に加わり、PET 容器の底が抜けて破裂する可能性がある。実際に約 9 気圧で実験中に再生粗骨材・再生細骨材両方で破裂し、底が抜けた（写真-B.1）。そのため、実験の際は PET 容器にタオルを被せながら万が一の骨材の飛散を防止することで、実験中のケガが発生しないようにしている。



写真 - B. 1 爆発後の PET 容器

(イ)加圧容器

二酸化炭素を高濃度で使用しているため、恒温室等の個室では空気中の二酸化炭素濃度が安全のため重要である。炭酸濃度測定器 CO₂-M1(写真-B.2)が 2,000ppm を超えないように換気しながら実験を行う必要がある。

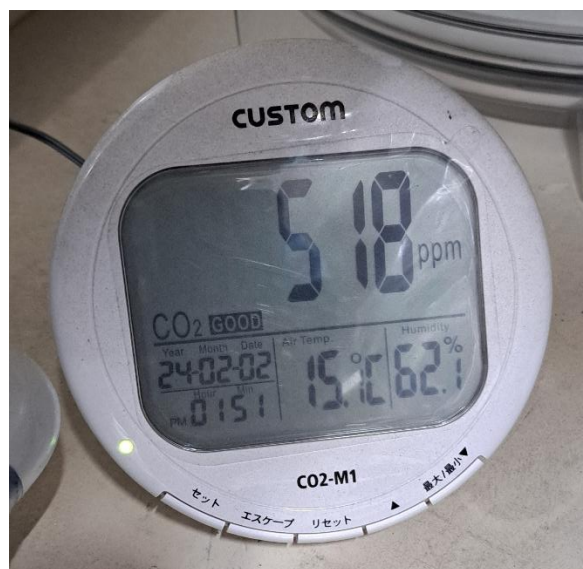


写真 - B. 2 CO2-M1

C. 再生骨材の新品時の吸水率推定方法

再生骨材の新品時の吸水率の推定法は古賀ら¹⁴⁾と栗原ら¹⁵⁾の文献を参考に、熱的な処理を 500 度で 3 時間した後、塩酸を用いて 2 週間静置し、剥離を行った。塩酸浸漬中は二酸化炭素ガスが発生するため室外で静置し、1 日ごとにビーカーをかき混ぜた。実験後、一部セメント硬化体が付着している骨材は除外し、目視で完全に剥離されたもので吸水率を測定した。その結果、吸水率は 2.15%、標準偏差が 0.67%に及んだ。再生骨材には、砂岩系をはじめとして多様なものが含まれていることがばらつきが大きかった理由であると推察した（写真-C.1）。



写真 - C.1 いろいろな種類の粗骨材

D. その他の試験結果

(ア) 粘度測定法

炭酸水浸漬後の白濁した溶液の粘度を調べることで、剥離した C-S-H を定量化できると考えた。回転粘度計 VISCOMETER TV-25 (写真-D.1)で計測を行ったが、粘度が足りないため計測できなかった。



写真 - D.1 VISCOMETER TV-25

(イ) 炭酸水浸漬した容器を1週間回転し続けた結果の吸水率の変化

高濃度炭酸水にて振とうするほど再生骨材の吸水率が低下していたので、炭酸水に浸漬したPET容器を回転台で1週間連続回転し続けた。吸水率は3.3%に低下した。

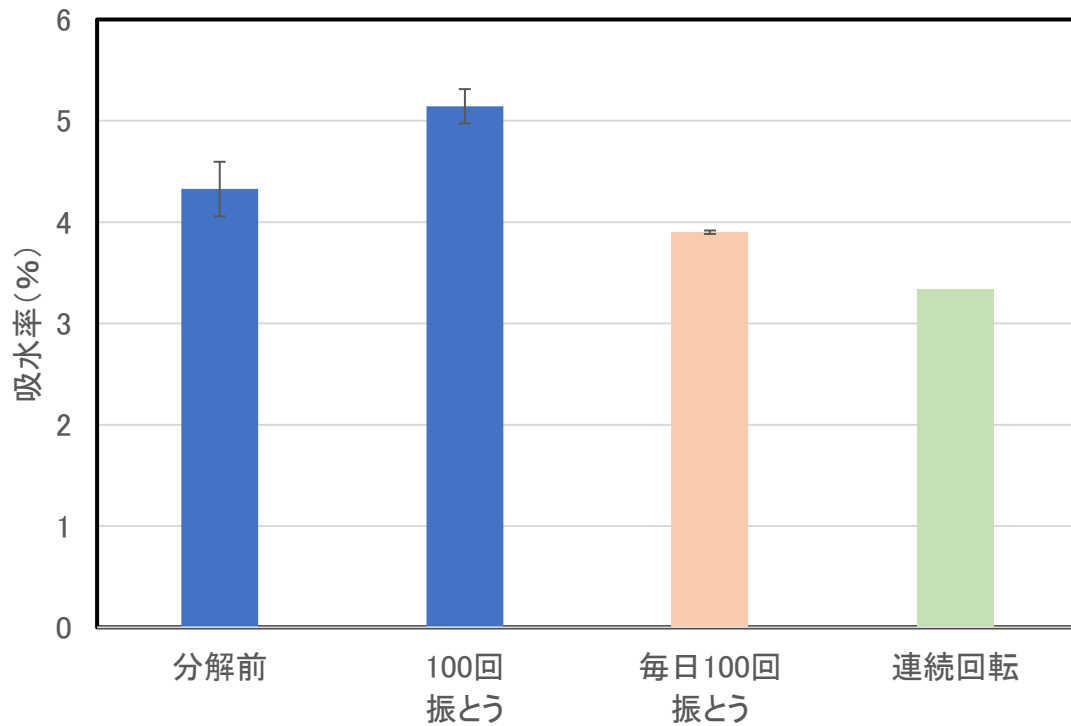


図 - D.1 振とうによる吸水率の違い

(ウ) 細骨材の炭酸ガス曝露の湿潤状態と絶乾状態との吸水率の比較

再生細骨材の、初期含水状態を湿潤状態と絶乾状態の2種類用意し、炭酸ガス曝露期間1日、3日、7日で吸水率の変化を見た。結果として、絶乾状態のものの方が、吸水率がより低下した。

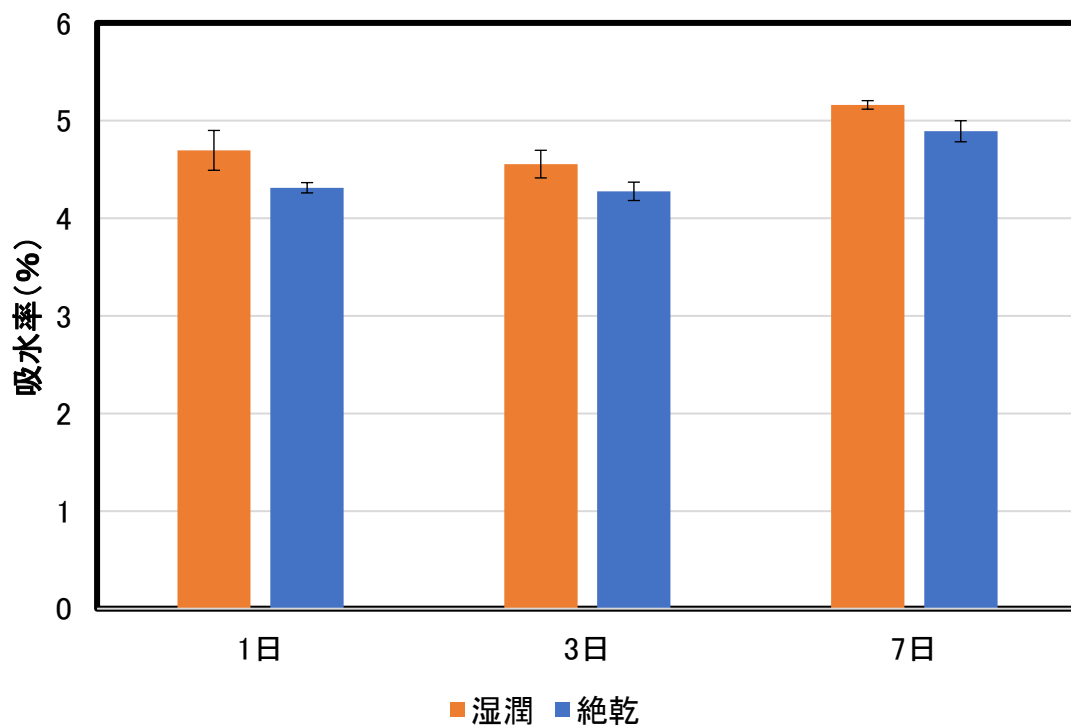


図 - D.2 炭酸ガス曝露における初期湿潤状態と初期絶乾状態との比較

(エ)長期的な炭酸化の影響

セメント硬化体の分解のプロセスの解明のため、高濃度炭酸ガスへの2週間曝露による吸水率低下量と質量減少率の進展の変化を観察した。骨材には、分解速度の低い再生粗骨材を使用し、もっとも分解効率が高かったと言える初期絶乾状態のものを使用し、曝露開始後3日、7日、11日、および14日の質量減少率と吸水率低下量の関係を観察した。以後、誤差を小さくするため試料の量を200gに増やした。

その結果、曝露3日間よりも14日間のものの方が吸水率は大きく低下したが、質量減少率には変化が無かった。一方、曝露11日間のは質量が減少した一方で吸水率が増加した(図-D.3)。C-S-Hの分解により脆くなったセメント硬化体の一部が剥がれたことでセメント硬化体に付着していた細骨材が剥がれた可能性を見出した。そこで、再生骨材からの剥離により容器内に残っていた微粉の全量を熱分析したところ、曝露7日間のもの以外では水酸化カルシウム含有率も炭酸カルシウム含有量も変化が無かったことから、曝露11日間のもののみ細骨材からセメント硬化体が多く剥離したものと推察した。炭酸ガスに曝露し続けるとセメント硬化体が脆くなっている可能性を得た(図-D.4)。

なお、再生粗骨材微粉の熱分析にて、曝露3日のものの剥離微粉の炭酸カルシウム含有率が高かったのは、曝露開始前に進行していた大気中の二酸化炭素による初期の炭酸化によるものであると考察した。

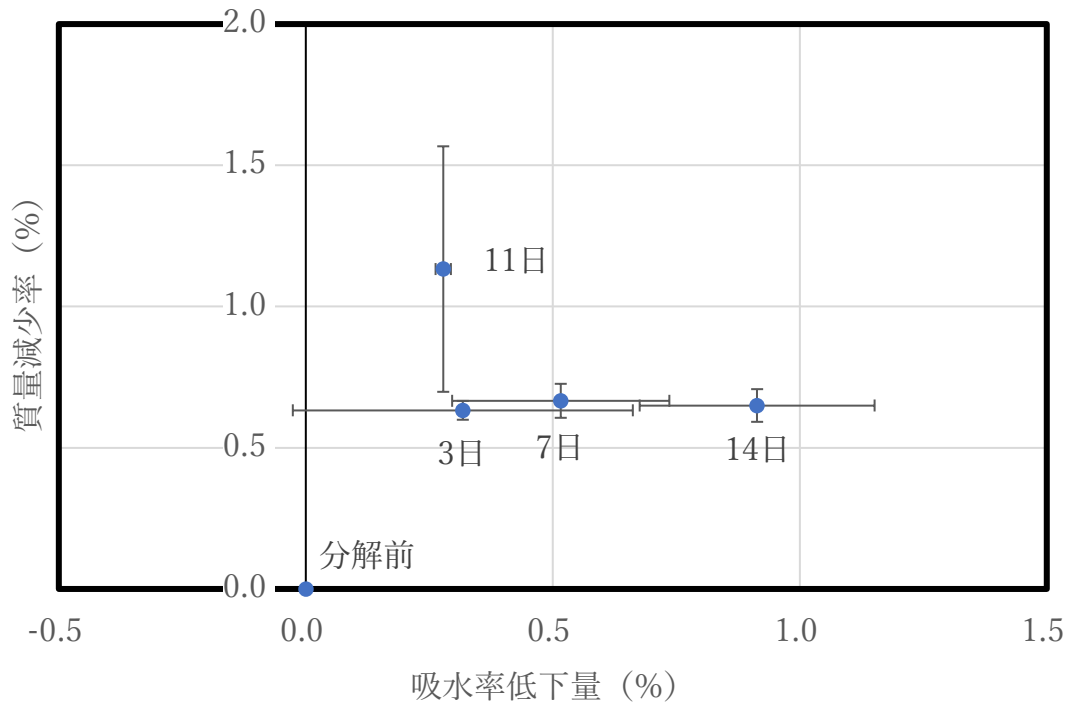


図 - D.3 3. 7. 11. 14 日の質量減少率と吸水率低下量の変化

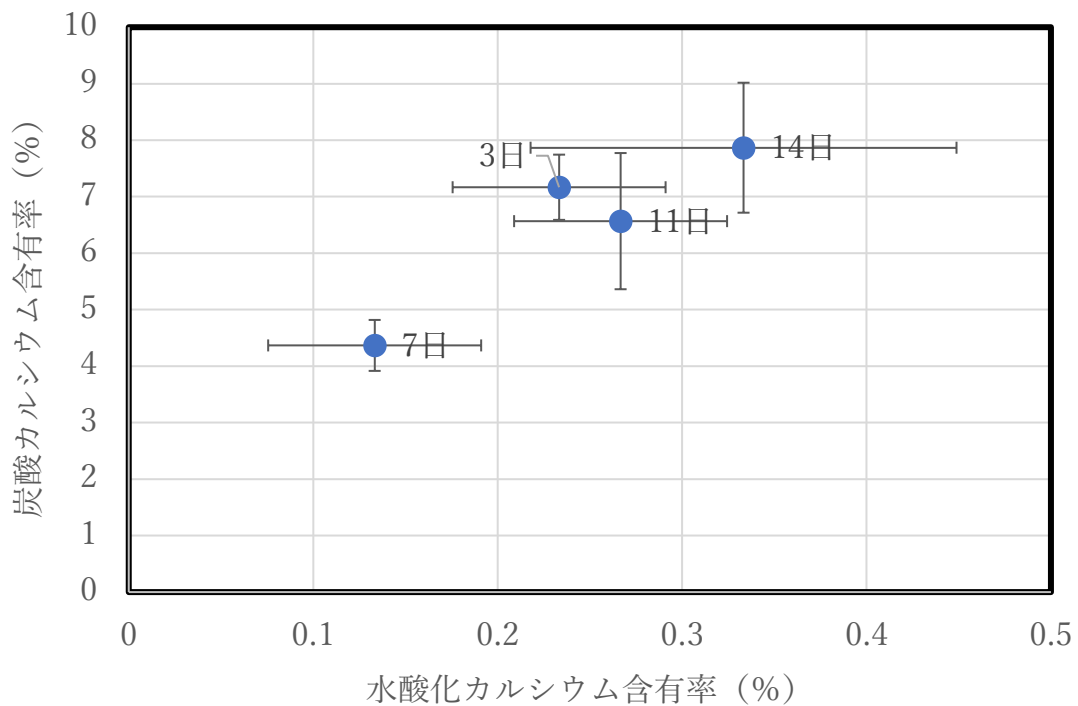


図 - D.4 曝露日数による炭酸カルシウム含有率と水酸化カルシウムの変化

(オ) 初期の炭酸化の影響

曝露開始前に進行していた炭酸化は、再生骨材生産の際の副産物である微粉（以下、「再生微粉」）でも確認できた。再生細骨材よりもきわめて大きな比表面積の再生微粉について、2023 年 5 月およ

び9月時点における浸漬前と、2024年11月時点での再生微粉のそれぞれの熱分析結果から、炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウムの含有率が共に大幅に増加した(図-D.5)ことから、大気中での炭酸化が進行していると推察した。

そこで、初期の炭酸化の影響を無くすことによる再生粗骨材の質量と吸水率の変化を観察した。初期炭酸化している可能性のある再生粗骨材をPET容器中で水に浸漬し、回転台(写真-D.2)で24時間回転(電圧 60Hz)させることで、炭酸化している可能性のある再生粗骨材の表面を研磨した。研磨終了後の再生粗骨材を絶乾状態にし、高濃度炭酸ガス中への曝露し、3日後、および7日後の質量と吸水率を求めたが、初期の炭酸化影響については分からなかった(図-D.6)。



写真 - D.2 回転台

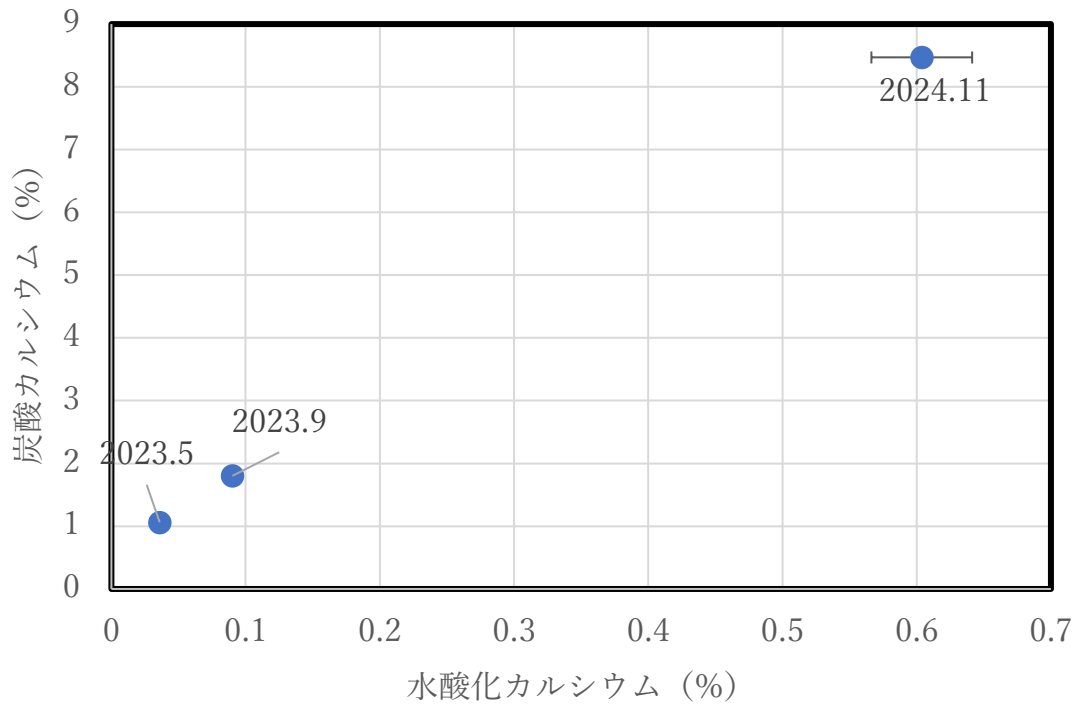


図 - D. 5 セメント微粉末の初期の炭酸化

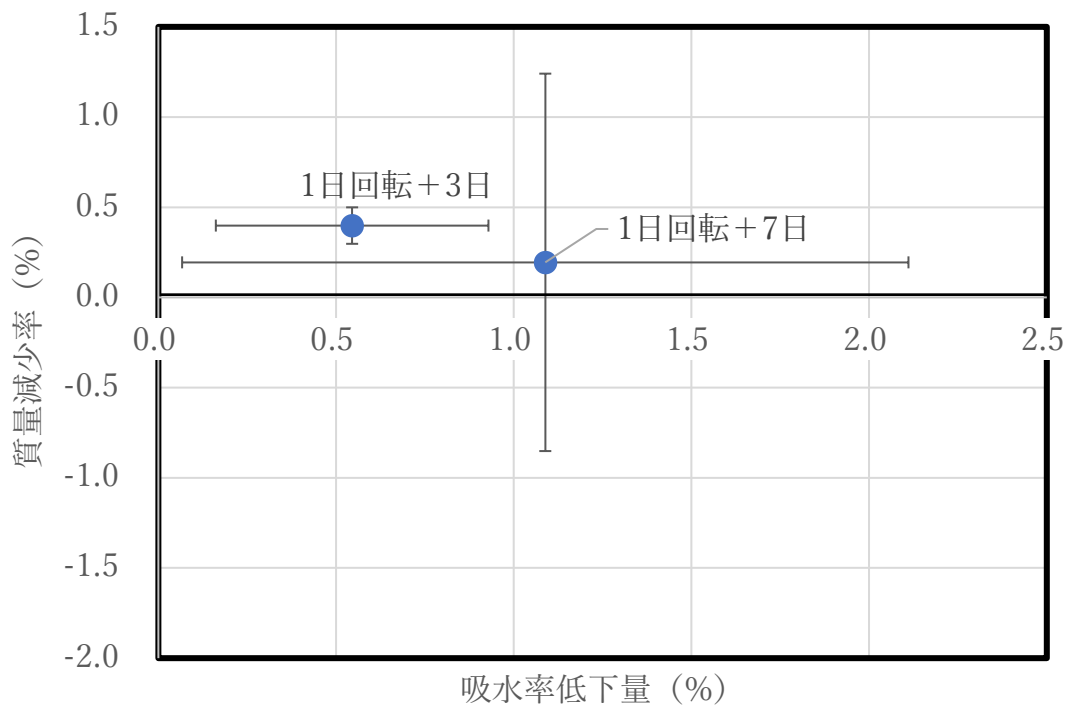


図 - D. 6 1日回転後に曝露したものの質量減少率と吸水率低下量の関係 (粗骨材)

(カ)曝露後炭酸水による効率化

炭酸化により、剥離はしないもののセメント硬化体が脆弱になっている可能性を見出し、質量変化が起きなかった初期絶乾状態の再生粗骨材の高濃度炭酸ガス曝露3日後および7日後のものを炭酸水に浸漬し、回転台で PET 容器ごと回転させた。炭酸化により脆くなったセメント硬化体に衝撃を与えながらさらに炭酸化させることで効率よく分解・剥離することができると想定した。回転は1時間行い、比較として炭酸ガス曝露のみで回転をしなかったものと、炭酸水ではなく水をいれて回転したものと比較した。その結果、回転外力による効果を見出すことは出来なかった (図-D.7)。

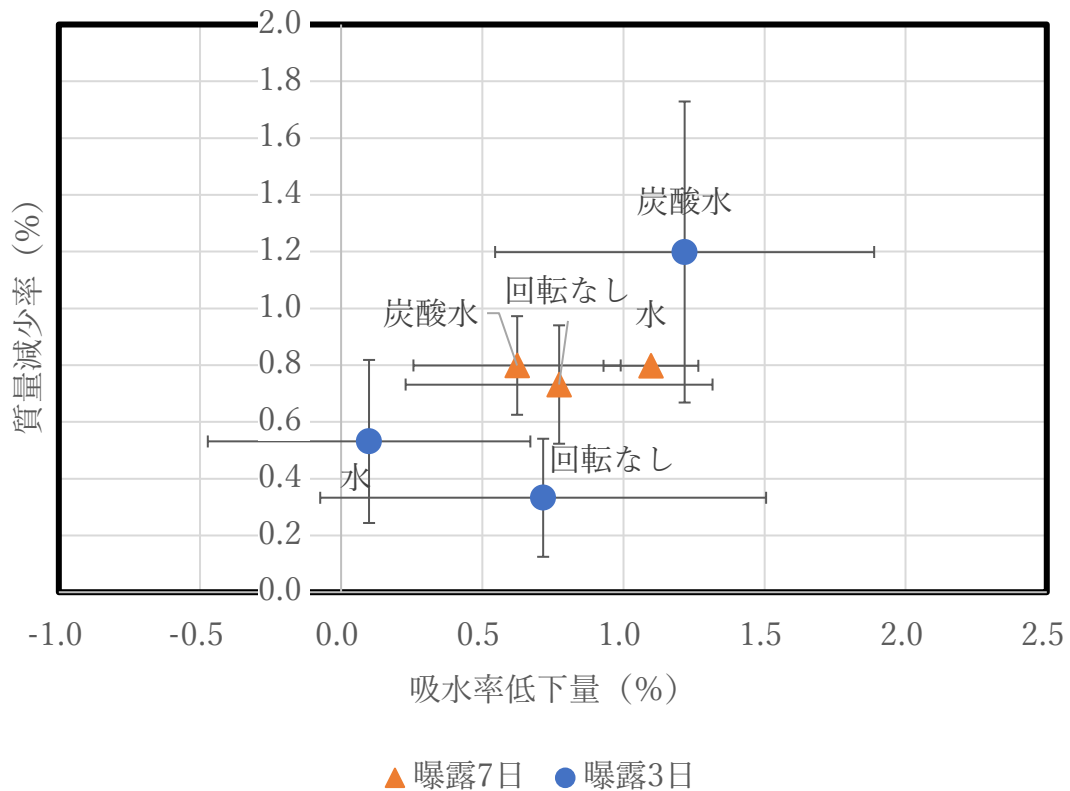


図 - D.7 回転による質量と吸水率の変化

参考文献

- 1) Monalisa Behera, S.K. Bhattacharyya, A.K. Minocha, R. Deoliya, S. Maiti Recycled aggregate from C&D waste & its use in concrete – A breakthrough towards sustainability in construction sector: A review Construction and Building Materials Volume 68, Pages 501-516, 15 October 2014
- 2) 国土交通省・広報
”http://www.mlit.go.jp/report/press/sogo20_hh_000012.html” (閲覧 2021 年 1 月 15 日)
- 3) Nature Magazine Concrete needs to lose its colossal carbon footprint 28 September 2021
- 4) Huixia Wu ^{a b}, Chaofeng Liang ^a, Zhiyu Zhang ^b, Pengpeng Yao ^b, Changqing Wang ^c, Zhiming Ma ^b Utilizing heat treatment for making low-quality recycled aggregate into enhanced recycled aggregate, recycled cement and their fully recycled concrete Construction and Building Materials Volume 394, 29 August 2023
- 5) 石倉武, 最首貞典, 助清満昭, 友澤史紀 高品質再生骨材製造技術の開発 コンクリート工学 37 巻 7 号 p. 16-23 1999 年
- 6) Liang Wang ^a, Jialai Wang ^b, Xin Qian ^b, Peiyuan Chen ^b, Ying Xu ^a, Jinxing Guo ^a
An environmentally friendly method to improve the quality of recycled concrete Construction and Building Materials Volume 144, 30 July 2017
- 7) Vivian W.Y. Tam ^{a b}, Mahfooz Soomro ^c, Ana Catarina Jorge Evangelista ^d Quality improvement of recycled concrete aggregate by removal of residual mortar: A comprehensive review of approaches adopted Construction and Building Materials Volume 288, 21 June 2021
- 8) Il Hyun Song ¹, Jae Suk Ryou Hybrid techniques for quality improvement of recycled fine aggregate Construction and Building Materials Volume 72, 15 December 2014
- 9) Zhiming Ma ^a, Ruihan Hu ^a, Pengpeng Yao ^a, Changqing Wang ^b Utilizing heat-mechanical synergistic treatment for separating concrete waste into high-quality recycled aggregate, active recycled powder and new concrete Journal of Building Engineering Volume 68, 1 June 2023
- 10) Mahfooz Soomro ら Quality improvement of recycled aggregate Recycled Concrete Technologies and Performance Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering 2023
- 11) 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低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 年
- 12) 小林一輔・宇野祐一：コンクリートの炭酸化のメカニズム コンクリート工学論文集第 1 巻第 1 号 1990 年 1 月
- 13) 石田剛朗、市場大伍、河合研至：C-S-H の炭酸化 に及ぼす二酸化炭素ガス濃度の影響、セメント・コンクリート論文集、No.63、pp. 347-353、2009 年

- 14) 野口貴文・小山明男・鈴木康範：再生骨材および再生骨材コンクリートに関する JIS 規格、2007 年
- 15) 古賀康男, 井上敏克, 立屋敷久志, 助清満昭, 岡本雅道, 浅野闘一 原子力発電所解体コンクリートからの骨材の分離技術 セメント・コンクリー論文集 3 巻 2 号 p.17-25 1997 年
- 16) 栗原哲彦, 溝本優介, 小川智彦 酸溶解により得られた再生粗骨材の物性値 セメント・コンクリー論文集 73 巻 1 号 p.379-386 2019 年
- 17) 基本物性・炭酸ガスとは “<https://www.n-eco.co.jp/co2/physicality/>” (閲覧 2023 年 10 月)
- 18) 強炭酸水の作り方手順と解説 1 本 3.2 円! 強炭酸水の作り方手順と必要な部品-炭酸水メーカーBee タン “<https://beetan.jp/handmade.html>” (閲覧 2023 年 8 月)
- 19) 重体積膨張法 (MVE 法) “<https://wiki.anton-paar.com/jp-jp/multiple-volume-expansion-method/>” (閲覧 2024 年 1 月)