

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

学籍番号 1275059 宇賀 大貴

要旨

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的メカニズムを、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的進展を見ると、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 by UKA Daiki

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).