

論文 造粒炭酸化骨材のセメント系材料への適用性に関する検討

取違 剛^{*1}・田口 翔也^{*2}・藤原 大^{*3}・後藤 幸宏^{*4}

要旨：木質バイオマス焼却灰に CO₂ を固定させつつ、造粒固化させた造粒炭酸化細骨材および粗骨材のコンクリートへの適用性を評価することを目的に、軽量骨材の規格に準拠して物理化学特性を評価した。その結果、物理特性としては軽量骨材の規格を満足するが、強熱減量や硫黄分、塩化物などの化学特性は規格を満足しないことを確認した。また、強制的な炭酸化養生によって CO₂ を大量に固定したセメント系材料に造粒炭酸化骨材を用いることで、CO₂ 固定量を増大させつつ、歩道用インターロッキングブロックの規格を満足する製品を製造可能であることを確認した。

キーワード：造粒, 炭酸化, 軽量骨材, CO₂, CO₂ 固定量, 木質バイオマス焼却灰

1. はじめに

地球温暖化への懸念から、CO₂ 排出削減の動きが急激に加速しており、コンクリート分野においても、政府主導の 2050 年カーボンニュートラル社会の実現に向けた様々な検討が具体的に始まっている。久田ら¹⁾によると、CO₂ 排出削減につながる環境配慮型コンクリートは、①コンクリート中のセメントを産業副産物などで置換する技術、②骨材や粉体に CO₂ を固定化した CCU (Carbon dioxide Capture and Utilization) 材料をコンクリートに練り混ぜる技術、③コンクリートに CO₂ を吸収させる技術の 3 つに大別して整理されている。

これらの 3 つの技術の中で、特に最近注目を集めているのが、②の CCU 材料である。これは、練混ぜ時にコンクリートに添加するだけでよく、配合の工夫によっては場所打ちコンクリートへの適用も比較的ハードルが低いと考えられ、早期の社会実装が期待される技術である。CCU 材料としては、例えば戻りコンクリートや廃コンクリート等に含まれるカルシウム Ca を抽出し、CO₂ と反応させて炭酸カルシウム CaCO₃ を生成する技術が挙げられる²⁾。この技術によって得られた炭酸カルシウムをコンクリートに用いることで、CO₂ 収支をマイナスにするための検討が行われている³⁾。また、骨材がコンクリートの体積の約 70%を占めることを鑑み、CCU 材料を加圧成形や造粒することで骨材化する検討が世界的に進められている^{4, 5)}。これらの CCU 材料技術を前掲の①や③の CO₂ 排出削減技術と組み合わせることで、コンクリートとしての CO₂ 収支をさらにマイナスにすることができると考えられる。一方で、CO₂ を固定しつつ加圧成形や造粒された材料の、コンクリート用骨材としての適用性に

ついて評価された事例は少ない。

以上のことを踏まえて本検討では、バイオマス発電時に発生する木質バイオマス焼却灰と CO₂ を反応させて CO₂ を固定したうえで、セメントを添加して造粒固化した、**写真-1** および **写真-2** に示す骨材（以下、造粒炭酸化骨材と称す）のコンクリートへの適用性を評価することを目的に、軽量骨材の規格に準拠して物理化学特性を評価した。また、造粒炭酸化骨材を用いたコンクリート



写真-1 造粒炭酸化細骨材



写真-2 造粒炭酸化粗骨材

*1 鹿島建設(株) 技術研究所 土木材料グループ 上席研究員 博士(工学) (正会員)

*2 鹿島建設(株) 技術研究所 土木材料グループ 研究員 (正会員)

*3 (株)神鋼環境ソリューション 技術開発センター 新技術インキュベーション部 博士(工学)

*4 (株)神鋼環境ソリューション 技術開発センター 新技術インキュベーション部 修士(工学)

表-1 構造用軽量コンクリート骨材の規格及び試験値

		試験項目	試験方法	区分	人工軽量骨材 (JIS A 5002)	天然軽量骨材・副産物軽量骨材 (JIS A 5002)	試験値※
細骨材	粒径	粒度	JIS A 1102		5 以下	5~0.3mm	図-1
	物理特性	絶乾密度 (g/cm ³)	JIS A 1109	区分 H	1.8 以上~2.3 未満		1.76 区分 M
				区分 M	1.3 以上~1.8 未満		
				区分 L	1.3 未満		
		実積率(%)	JIS A 1104	区分 A	50 以上		69.8 区分 A
				区分 B	45~50		
		微粒分量(%)	JIS A 1103	10 以下		1.4	
		粘土塊量(%)	JIS A 1137	1 以下	2 以下		0.2
	有機不純物	JIS A 1105	試験溶液の色が標準色駅又は色見本より淡い				淡い
	安定性試験(%)	JIS A 1122	-	20 以下		23.1*	
	化学特性	強熱減量(%)	JIS R 5202	1 以下	5 以下		7.8*
		酸化カルシウム(%)		規定なし	50 以下		14.4
		三酸化硫黄(%)		0.5 以下		1.5*	
		塩化物(%)		0.01 以下		0.44*	
粗骨材	粒径	粒度	JIS A 1102		15~5mm	20~5mm	図-1
	物理特性	絶乾密度 (g/cm ³)	JIS A 1110	区分 H	1.5 以上~2.0 未満		1.80 区分 H
				区分 M	1.0 以上~1.5 未満		
				区分 L	1.0 未満		
		実積率(%)	JIS A 1104	区分 A	60.0 以上		66.3 区分 A
				区分 B	50.0 以上 60.0 未満		
		微粒分量(%)	JIS A 1103	10 以下		1.49	
		粘土塊量(%)	JIS A 1137	1 以下	2 以下		0.07
	有機不純物	JIS A 1105	試験溶液の色が標準色駅又は色見本より淡い				淡い
	安定性試験(%)	JIS A 1122	-	20 以下		73.3*	
	化学特性	強熱減量(%)	JIS R 5202	1 以下	5 以下		7.2*
		酸化カルシウム(%)		規定なし	50 以下		13.7
		三酸化硫黄(%)		0.5 以下		1.5*	
		塩化物(%)		0.01 以下		0.13*	

※規格値を満足しないものについては*を追記

の軽量コンクリートとしての適用性を評価した。さらに、造粒炭酸化骨材を用いつつ、強制炭酸化によって大量にCO₂を固定させたモルタルを対象に、その強度特性およびCO₂固定量を評価した。

2. 軽量骨材としての物性評価

2.1 試験概要

造粒によって粉体を固化させた骨材の密度は、一般的な骨材に比べて低くなる傾向にある。そこで、JIS A 5002「構造用軽量コンクリート骨材」の規格に準拠し、造粒炭酸化骨材の軽量骨材としての適用性について評価した。なお、同規格には、「人工軽量骨材」、「天然軽量骨材」、「副産物軽量骨材」の3種類が規格化されているが、本検討で用いた木質バイオマス焼却灰製の造粒炭酸化骨材はこれらの規格に原材料としては合致しないことから、3つの規格それぞれに照合して評価することとした。

2.2 骨材試験項目および方法

本検討で実施した骨材試験の一覧と上述した JIS A 5002 に記載された規格値を表-1 に示す。同表には、最

右段に試験値も併記した。細骨材と粗骨材のそれぞれについて、ふるいわけ試験にて粒度分布を測定するとともに、物理特性および化学特性を評価した。

また、これらの JIS 規格に準拠した試験に加えて、造粒炭酸化骨材の CO₂ 含有量を熱分析によって評価した。造粒炭酸化細骨材、粗骨材それぞれをメノウ乳鉢で粉砕し、示差熱・熱重量分析 TG-DTA (リガク製, TermoPlus2) により、1,000℃まで加熱した際の 600~800℃における試料の質量減少率を計測し CO₂ 含有量を求めた。なお、熱分析における試験結果は2回の測定の平均値を用いて取りまとめた。

2.3 試験結果

造粒炭酸化細骨材および粗骨材のふるいわけ試験結果を図-1 に示す。同図には、JIS A 5002 に規定された人工軽量骨材の粒度分布の範囲を併せて示した。本検討で用いた造粒炭酸化細骨材、粗骨材ともに、JIS 規格内に収まる粒度分布となることを確認した。

物理的特性に着目すると、表-1 に示すように、造粒炭酸化細骨材、粗骨材ともに、安定性試験を除いて軽量

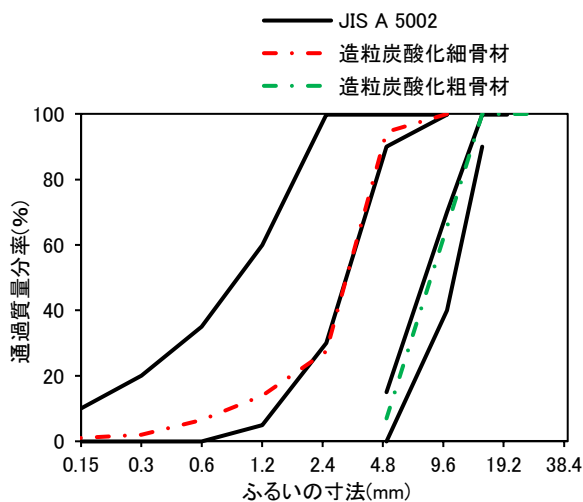


図-1 ふるい分け試験結果

骨材の規格値を満足する結果となった。なお、安定性試験については、人工軽量骨材には規格値が存在しないが、併記した。ここで、人工軽量骨材はフライアッシュを主原料とする骨材を規定しており、安定性試験にて試薬として用いる硫酸ナトリウムと反応して原料自体が反応して劣化してしまうことから、安定性の評価としては適さないとされている。本検討において用いた造粒炭酸化骨材の原料であるバイオマス焼却灰も、フライアッシュを用いた人工軽量骨材と同様に、骨材の安定性試験を評価するのは困難と考えられた。造粒炭酸化骨材の安定性については、別途コンクリートによる確認が必要であり、今後の課題とする。

化学的性質に着目すると、強熱減量、三酸化硫黄、塩化物が規格値を大きく超過する結果となった。これは、原料となる木質バイオマス焼却灰に有機物や硫黄分、塩化物イオンが含まれるためである。なお、これらの項目が、造粒炭酸化骨材を用いたコンクリートの品質に及ぼす影響に関しては、各元素の骨材中における存在形態によって異なると考えられる。造粒炭酸化骨材をコンクリートに適用した際の耐久性に及ぼす影響については今後詳細な検討が必要である。

造粒炭酸化細骨材および粗骨材の熱分析の評価結果を図-2に示す。造粒炭酸化骨材は、製造時に木質バイオマス焼却灰とCO₂を反応させていることから、灰に含まれるCaとの反応によってCaCO₃が生成されていると考えられる。ここで、CaCO₃の脱炭酸が起きる温度範囲は600~800℃程度とされており、750~800℃を境に質量減少が緩やかになる傾向が確認されている⁶⁾。一方、図-2においては、650~700℃を境に質量変化が緩やかになっており、脱炭酸による質量変化の傾向が既往の検討⁶⁾と異なる。これについては今後、造粒炭酸化骨材の鉱物組成などをもとに考察が必要であるが、本検討では、既往の検討⁶⁾に倣って600~800℃の質量減少がCaCO₃の

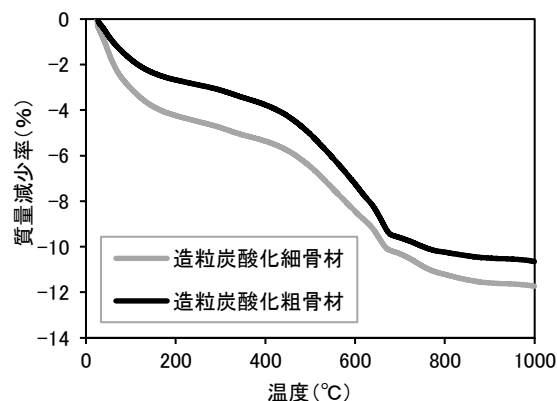


図-2 骨材の熱分析試験結果

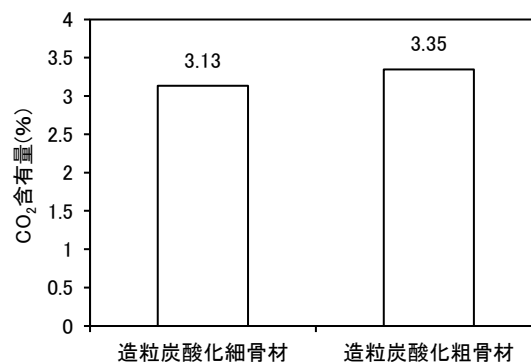


図-3 造粒炭酸化骨材のCO₂含有量

表-2 使用材料

材料	記号	摘要
水	W	水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント：密度 3.16g/cm ³ ，比表面積 3310cm ² /g
細骨材	S	砕砂，表乾密度 2.63g/cm ³ ，F.M. 2.65
粗骨材	Gc	造粒炭酸化粗骨材，表乾密度 2.10g/cm ³ ，その他物性は表-1 参照。
	LG	人工軽量骨材，表乾密度 1.68g/cm ³ ，吸水率 27%，粗骨材最大寸法 15mm

表-3 コンクリートの配合

配合	W/C (%)	Air (%)	単位量(kg/m ³)				
			W	C	S	Gc	LG
人工軽量骨材	40	2.0	185	463	685	0	654
造粒炭酸化骨材			185	463	685	817	0

脱炭酸によるものと仮定したときの、炭酸化造粒骨材におけるCO₂含有量を評価した。図-3に示すように、細骨材が質量の3.13%、粗骨材が3.35%のCO₂を含有する結果となった。すなわち、造粒炭酸化骨材は、1トンあたり31~34kgのCO₂を固定していると考えられる。

3. 軽量コンクリートとしての基本特性評価

3.1 試験概要

造粒炭酸化骨材のうち粗骨材を対象に、軽量コンクリートへの適用性を評価することを目的に、一般的な人工

軽量粗骨材を用いたコンクリートと比較を行った。

3.2 使用材料とコンクリートの配合

使用材料を表-2 に示す。造粒炭酸化粗骨材は表乾密度 2.10g/cm^3 のものを用いた。比較として、膨張頁岩を用いた密度 1.68g/cm^3 の人工軽量骨材を用いた。コンクリートの配合を表-3 に示す。JIS A 5002 には、コンクリート用軽量骨材の評価に用いるコンクリートとして、 $W/C=40\%$ 、 $s/a=40\%$ 、スランブ $8\pm 1\text{cm}$ 、空気量2%程度の混和剤を添加しないコンクリートを用いることが推奨されている。本検討においてもこれを踏襲し、AE 減水剤やAE 剤を用いずにスランブ 8cm 程度が得られるよう、単位水量 185kg/m^3 のコンクリートを用いた。

3.3 コンクリートの製造と試験方法

表-3 に示した配合の材料を公称容量 55l の強制二軸ミキサに 30l 投入し、 90 秒練り混ぜた。なお、造粒炭酸化粗骨材について、表乾状態にて骨材を準備してから練混ぜに用いるまでの期間における水分逸散の可能性を排除するため、気乾状態のものを使用し、表乾密度とするのに必要な水量を練混ぜ時に別途添加した。練混ぜ完了後に、JIS A 1101 に準拠してスランブを、JIS A 1128 に準拠して空気量を計測した。その後、 $\phi 100\times 200\text{mm}$ の型枠にコンクリートを打ち込み、材齢 1 日まで 20°C 環境で封緘養生した後、脱型して 20°C の水中養生を行った。材齢 3, 7, および 28 日に JIS A 1108 に準拠して圧縮強度を測定するとともに、JIS A 1149 に準拠して静弾性係数を測定した。

3.4 試験結果

人工軽量粗骨材を用いたコンクリートのスランブは 9cm 、空気量は 2.4% であり、造粒炭酸化粗骨材を用いたコンクリートのスランブは 7cm 、空気量 1.2% であった。造粒炭酸化粗骨材を用いたコンクリートのフレッシュ性状は、人工軽量骨材を用いたコンクリートと同等と考えられた。なお、練混ぜ時のコンクリートの状況を観察した結果、造粒炭酸化粗骨材は練混ぜにおいても破碎した様子は見られなかった。

材齢と圧縮強度の関係を図-4 に示す。造粒炭酸化粗骨材を用いたコンクリートの強度発現性は、人工軽量粗骨材を用いたコンクリートと同等であった。次に、圧縮強度と静弾性係数の関係を図-5 に示す。同図には、土木学会 2017 年制定コンクリート標準示方書—設計編—に記載されている圧縮強度と静弾性係数の式を併記した。また、本検討で用いた人工軽量骨材と同じタイプの人工軽量骨材を用いたコンクリートを対象とした既往の研究⁷⁾における圧縮強度と静弾性係数の関係をプロットした。同図によると、本検討にて得られた結果はいずれも示方書式よりも下側にプロットされ、一般的なコンクリート

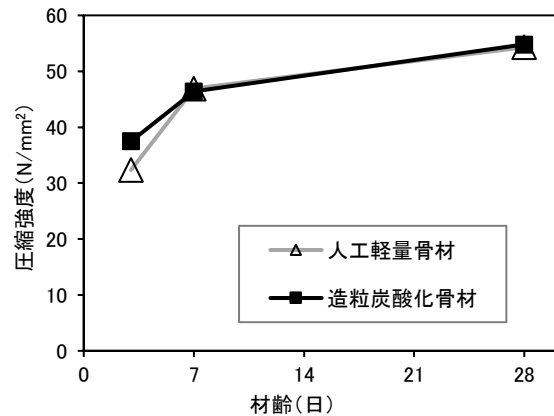


図-4 圧縮強度試験結果

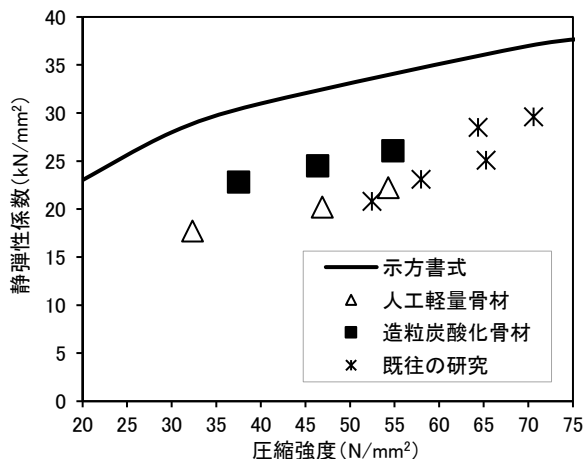


図-5 圧縮強度と静弾性係数の関係

に比べて同一圧縮強度における静弾性係数が小さい結果となった。また、造粒炭酸化骨材と人工軽量骨材を比較すると、造粒炭酸化骨材を用いたコンクリートの方が、同一強度における静弾性係数がやや大きい結果となった。これらの結果は、人工軽量骨材や造粒炭酸化骨材自身の弾性係数が影響しているものとする。本検討により、造粒炭酸化粗骨材を用いたコンクリートの圧縮強度や静弾性係数は、人工軽量粗骨材と同等以上であることが確認された。

4. 舗装用モルタルブロックへの適用性評価

4.1 試験概要

舗装用モルタルブロックを対象に、プレキャストコンクリートへの強制炭酸化によってコンクリートに CO_2 を大量に固定する技術と、造粒炭酸化骨材との組合せによる、コンクリートへの CO_2 固定量の増大、ならびに強度特性の評価を行った。

4.2 使用材料とモルタルブロックの配合

本検討で対象としたモルタルの配合と使用材料をそれぞれ表-4 および表-5 に示す。結合材には、筆者らの既往の研究⁶⁾に倣い、強制炭酸化によって適切な強度を確保しつつ、 CO_2 固定量を高められる材料構成として、

普通ポルトランドセメントと高炉スラグ微粉末、CO₂と反応して硬化する性質を有する γ -2CaO・SiO₂（以下、 γ -C₂S）を質量比で30：40：30になるように用いた。リファレンスとなる配合は、加圧成形後に直ちに脱型可能な配合となるように単位水量を減じつつ、車道用のインターロッキングブロックに求められる5N/mm²の曲げ強度が得られるように、W/P=30%のモルタルとした。造粒炭酸化細骨材を用いるケースにおいては、リファレンスとなる配合と単位水量を同一として、W/Pを25、30、35%の3水準とした。

4.3 モルタルの製造と試験方法

表-4に示した配合の材料を公称容量550の強制二軸ミキサに400投入して90秒練り混ぜた。その後、圧縮強度測定用の供試体として ϕ 50mm×100mmの型枠に2層に分けて打ち込んだ。打ち込みの際には、 ϕ 50mmの支圧面積を有する治具を取り付けたランマを用いて、設計の単位容積質量程度になるようにモルタルを型枠に投入して締め固めた。曲げ強度測定用の供試体は40×40×160mmの鋼製型枠に2層に分けて同様の工程にて打ち込んだ。成型後のモルタルを1日間20℃封緘養生した後に脱型し、温度50℃、湿度50%RH、CO₂濃度80%の環境で炭酸化養生を行った。炭酸化養生開始時および材齢7、14、28日にJIS A 1108に準拠して圧縮強度を測定した。また、材齢7、14、28日にJIS R 5201に準拠し、3等分点載荷にて曲げ強度を測定した。さらに、材齢7日における曲げ強度測定後の試料を用いて、熱分析によるCO₂固定量の評価を行った。試料の処理方法は前掲のとおりとした。なお、炭酸化養生3日時点で ϕ 50×100mmの試験体を割裂し、1%フェノールフタレイン溶液を割裂面に噴霧したところ、いずれの配合においても呈色せず、全面炭酸化していることを確認した。

4.4 試験結果

材齢と圧縮強度の関係を図-6に示す。造粒炭酸化細骨材を用いてないW/P30に比べて、造粒炭酸化細骨材を用いることでいずれのW/Pにおいても圧縮強度がやや低下する結果となった。これは造粒炭酸化細骨材の密度が砕砂に比べて小さく、多くの空隙を有するためと考えられる。また、造粒炭酸化骨材を用いた3ケースでは、W/Pによらず圧縮強度がほぼ一定となった。本検討で用いた配合は設計空気量が11%と大きく、さらに、一般的な細骨材に比べて強度の低い骨材を用いた場合には、空隙や骨材の強度が圧縮強度を規定する主要因になった可能性がある。これらについては、流動性のある一般的なコンクリートによる検証を今後進める。

材齢と曲げ強度の関係を図-7に示す。圧縮強度試験結果と同様に、造粒炭酸化細骨材を用いることでいずれのW/Pにおいても曲げ強度が低下する結果となった。し

表-4 モルタルの配合

記号	W/P* (%)	単位量 (kg/m ³)					
		W	C	BFS	γ -C ₂ S	S	Sc
W/P30	30	121	121	161	121	1671	0
W/P25-Sc	25	121	145	194	145	0	1254
W/P30-Sc	30	121	121	161	121	0	1310
W/P35-Sc	35	121	104	138	104	0	1350

*P=C+BFS+ γ -C₂S, 空気量:11%. SP=P×0.84% (一定)

表-5 舗装用モルタルブロックの使用材料

材料	記号	摘要
水	W	水道水
セメント	C	普通ポルトランドセメント:密度3.16g/cm ³ ,比表面積3,310cm ² /g
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末:密度2.91g/cm ³ ,比表面積4,330cm ² /g
	γ -C ₂ S	ケイカルシウムシリケート γ 相,密度2.85g/cm ³ ,比表面積2,500cm ² /g
細骨材	S	砕砂,表乾密度2.63g/cm ³ ,FM2.65
	Sc	造粒炭酸化細骨材,表乾密度2.07g/cm ³ ,その他物性は表-1参照
混和剤	SP	高性能減水剤,カルボキシル基含有ポリエーテル系化合物

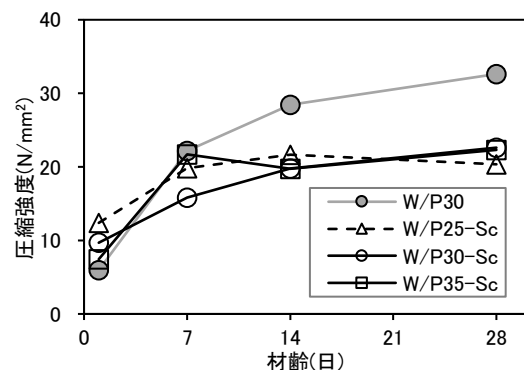


図-6 圧縮強度試験結果

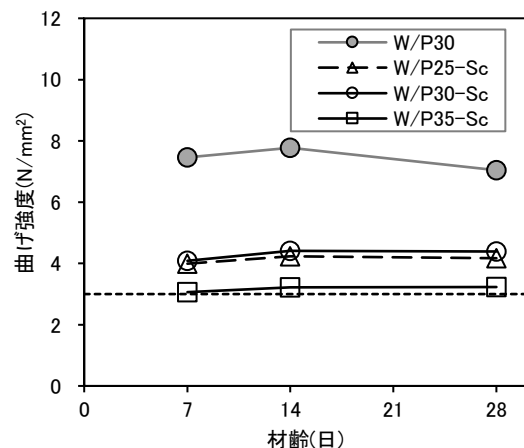


図-7 曲げ強度試験結果

かしながら、W/Pを35%としたケースにおいても、造粒炭酸化細骨材を用いたモルタルが、歩道用のインターロッキングブロックに要求される3N/mm²の曲げ強度は確

保できることを確認した。

各配合の熱分析の評価結果を図-8に示す。造粒炭酸化細骨材を用いたケースは、用いないケースに比べて質量の減少が大きい結果となった。これは、造粒炭酸化骨材の固化時に用いられた練混ぜ水やセメント水和物、造粒炭酸化骨材の原料である木質バイオマス焼却灰に含まれる有機物等の影響の可能性が考えられる。一方、造粒炭酸化細骨材を用いた配合においては、600~800℃においてCaCO₃からのCO₂の離脱に伴う質量減少が確認された。これは、炭酸化養生によって結合材に含まれるCaと反応したCO₂と、前掲の図-3に示したように造粒炭酸化細骨材に含まれるCaCO₃中のCO₂の影響によるものと考えられる。そこで、熱分析にて得られたCO₂量にモルタルの単位容積質量を掛け合わせて算出した、モルタル1m³あたりのCO₂固定量を図-9に示す。W/P30のケースでは、結合材の構成を工夫しつつ、強制的な炭酸化養生によって86.6kg/m³のCO₂がモルタルに固定されていることを確認した。また、造粒炭酸化細骨材を用いた場合、W/P30に比べてCO₂固定量が19~49kg/m³増加する結果となった。図-3より、本検討で用いた造粒炭酸化細骨材には1tあたり31kgのCO₂が固定されていると試算され、この数値に表-5に示す1m³あたりの造粒炭酸化細骨材量(kg/m³)を掛け合わせると、造粒炭酸化細骨材起因のCO₂は39~42kg/m³と試算される。ばらつきはあるものの、図-9に示すように、CO₂を固定した造粒炭酸化骨材と、強制炭酸化技術と組み合わせることで、CO₂固定量の増大が図れることを実証した。なお、本検討では、熱分析という手法を用いてCO₂固定量を評価したが、図-8に示すように、W/P=30%の造粒炭酸化骨材を用いたモルタルにおいては、W/P=25%やW/P=35%の配合とは温度上昇に伴う質量減少に関してやや挙動が異なることも確認されている。今後は、CO₂固定量を精緻に評価できる手法での検討が必要と考える。

5. おわりに

本検討で用いた造粒炭酸化骨材に関して得られた知見を以下に示す。

- (1) 造粒炭酸化骨材は、軽量骨材としての物理的な特性を満足するが、化学特性については骨材の原料に起因して一部規格値を外れるものがある。
- (2) 造粒炭酸化骨材を用いたコンクリートの品質は、一般的な人工軽量骨材を用いたものと同様であった。
- (3) 強制炭酸化によってコンクリートにCO₂を大量に固定する技術と造粒炭酸化骨材との組合せによって、品質を確保しつつ、インターロッキングブロックへのCO₂固定量の増大が可能となる。

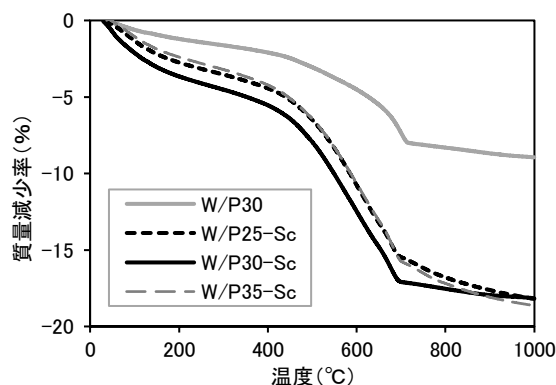


図-8 モルタルの熱分析試験結果

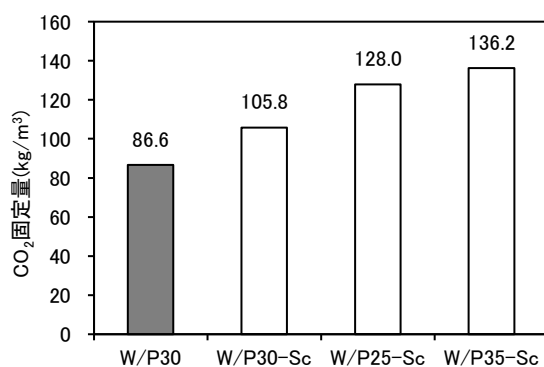


図-9 モルタルのCO₂固定量

参考文献

- 1) 久田真, 宮里心一, 坂田昇: 環境配慮型コンクリートの全体像と今後の展望, コンクリート工学, Vol.60, No.10, pp.881-8871, 2022
- 2) 佐々木猛, 八木利之: エコタンカル CO₂を原料とした環境にやさしい軽質炭酸カルウシム, 土木施工, Vol.62, No.11, pp.87-90, 2021
- 3) 坂井吾郎ほか: CCU 材料の炭酸カルシウム微粉末を用いたコンクリートのCO₂固定量, 令和4年度土木学会全国大会第77回年次学術講演会, V-519, 2022
- 4) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構: 令和元年度海外炭開発支援事業 海外炭開発高度化等調査「海外カーボンリサイクル技術実現可能性調査」, 2020
- 5) https://oco.co.uk/wp-content/themes/crush-theme/assets/pdf/OCO_Brochure-June-2022.pdf (閲覧日: 2023年1月5日)
- 6) 取達剛, 横関康祐, 吉岡一郎, 盛岡実: 炭酸化したセメント系材料におけるCO₂固定量の評価手法及び物性変化に関する研究, 土木学会論文集E2, Vol.77, No.2, pp.37-52, 2021
- 7) 水越睦視, 梅本忠彦, 下村匠: 軽量骨材コンクリートの高性能化に関する研究, コンクリート工学論文集, No.21, Vol.2, pp.57-67, 2010