論文　スラッジ起源の CCU 粉体を用いた低炭素型のコンクリートに関する実験的研究

神代　泰道[*1]・田中　寛人[*2]・井上　裕太[*2]

要旨：レディーミクストコンクリート工場においては，日々スラッジが発生し，廃棄物として処理されている。スラッジの主成分はカルシウムであるため CO_2 の吸収源になり得る。そこで，本研究ではスラッジのうち脱水ケーキに着目し，CO_2 の固定量を増大する方法およびこれを用いた場合のコンクリートの性状について実験的に確認した。その結果，脱水ケーキを粉砕し，水分を供給して適度な湿度にした上で，2 日間以上の固定期間を設けることで 100kg/t 以上の CO_2 を固定した CCU 粉体を製造できることが分かった。また，コンクリートに細骨材置換して使用した場合，圧縮強度が増大することが分かった。

キーワード：低炭素型のコンクリート，スラッジ，脱水ケーキ，$CaCO_3$，CO_2

1. はじめに

脱炭素社会や循環型社会の実現に向け，建設資材の二酸化炭素（CO_2）排出量および廃棄物の削減は建設業にとって社会的な重要課題である。レディーミクストコンクリート工場（以下，工場）においては，日々スラッジが発生し，廃棄物として処理されている。工場におけるミキサやトラックアジテータのドラムの洗浄により，スラッジ水が発生する。また，戻りコンクリートや残コンクリートから骨材を回収する際にスラッジ水が発生する。スラッジ水が濃縮されて流動性を失った状態のものがスラッジであるが，多くは汚泥として管理型の産業廃棄物あるいは機械脱水によりケーキ状に固化（脱水ケーキ）させてコンクリートくずなどとして廃棄物として処理される。既往の研究においては，廃棄物削減の観点から例えばスラッジを乾燥および微粉砕して得られる粉末を混和材として再利用する方法 [1)2)]やスラッジ水を 120～130℃の高温で乾燥させて未水和セメントの含有率を高めて再生セメントとして利用する方法 [3)]が検討されている。一方，スラッジの主成分はカルシウムであるため CO_2 の吸収源になり得る。廃棄物として処理されるスラッジを CO_2 吸収源として利用することができれば，CO_2 排出量と廃棄物の削減を両立できる。本研究では，スラッジのうち脱水ケーキに着目し，脱水ケーキに CO_2 を固定させて生成した粉体を CCU 粉体（Carbon dioxide Capture and Utilization：CO_2 を回収・利用した粉体）として位置づけ，CO_2 固定量の増大する方法とこれを用いた場合のコンクリートの性状について実験的に確認した結果について報告する。

2. スラッジの現状

現在のスラッジの発生量については明確な資料はないが，本会「コンクリートスラッジの有効利用研究委員会」の成果 [4)]を基に，直近の国内のコンクリート出荷量を 7,500 万 m^3 としてスラッジの発生量を試算すると約 130 万 m^3 と推定される。また，処理費用としても 100 億円を超えると推定され，大きな支出となっている可能性がある。今後，高濃度のスラッジ水を練混ぜ水として利用することにより，固形のスラッジの発生量は少なくなると予想されるが，スラッジに価値を見出すことができれば廃棄物を「有価物」あるいは「再生資源」として扱うことができ，リサイクルが大きく進み，環境面，経済面によい影響を与える。さらにコンクリートの低炭素化に資する CCU 粉体として利用できれば，建設資材の低炭素化とリサイクルの両面に貢献し，建設業の持続可能性に資すると考える。

表－1 に文献 5)によるスラッジと普通ポルトランドセメントの成分分析結果を示す。スラッジの特徴として，普通ポルトランドセメントよりも強熱減量（ig.loss）と不溶残分（insol.）が多い。また，Na や K は少なく，アルカリ量は少ない。スラッジの CaO の含有割合を 43.1%と

表－1　スラッジの成分分析結果 [5)]

種類		スラッジ粉	普通ポルトランドセメント
化学成分(%)	ig.loss	20	1.0
	insol.	10.8	0.2
	SiO_2	14.3	22.3
	Al_2O_3	5.5	5.6
	Fe_2O_3	1.8	2.8
	CaO	43.1	63.6
	MgO	2.3	1.7
	SO_3	1.4	1.9
	Na_2O	0.16	0.28
	K_2O	0.15	0.50

*1　（株）大林組　技術研究所　工博　(正会員)
*2　（株）大林組　技術研究所　工修　(正会員)

し，これがすべて炭酸化したと仮定すると，1t あたりの $CaCO_3$ 生成量は 769kg となり，CO_2 を 338kg 固定できる。脱水ケーキの含水率を 40%とすると脱水ケーキ 1t あたり約 0.2t の CO_2 を固定できると考えられる。これはあくまで理論上の数値であるが，スラッジは CO_2 吸収源として注目に値する。

3. 検討概要

ここではスラッジのうち脱水ケーキを対象にして，CO_2 固定量を増大する方法について検討した。CO_2 の固定化においては，できるだけエネルギーを消費しない方法とするため，大気中の CO_2 を直接回収する DAC（Direct Air Capture）に主眼をおいた。製造した CCU 粉体について，コンクリートの使用材料としての適用性を検討するため，品質を確認し，さらに室内試し練りを行ってコンクリートの性状を確認した。

4. CO_2 固定化の検討

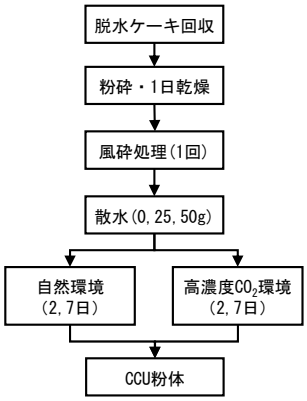
4.1 実験概要

図－1 に CCU 粉体の製造フローを示す。まず工場から回収した脱水ケーキを数 mm 程度以下に粉砕し，屋外で 1 日間静置し，その後，サイクロンにて風砕処理して数 μm 程度の粉体とした。このサイクロンでは，装置内に発生する上昇気流によって，骨材などの一定以上の大きさあるいは重さのものを排出し，さらに上昇した粉体は互いに衝突して微粒子化する。これにより粉体の表面積が増大し，CO_2 と接触しやすくできる。**図－2** に CO_2 固定化のフロー，**表－2** に CO_2 固定化の条件を示す。CO_2 固定化の条件として試料への散水の程度や固定期間を変えた。また CO_2 の濃度を変えるため，自然環境と高濃度環境とし，自然環境については，**写真－1** に示すように屋外に設置した簡易ビニールハウス内に試料を静置した。なお，実施時期は 11 月であった。また，高濃度環境は CO_2 濃度 5%，20℃，60%RH の槽内に試料を静置した。各試料は 50g（試料高さ 1cm 程度）とし，散水量は 0g，25g，50g とし，散水後に撹拌して静置した。なお，熱分析によって炭酸カルシウムを定量化するため，今回はスラッジの基となるコンクリートには石灰石を用いていないものとした。試験項目を**表－3** に示す。示差熱熱重量分析（TG-DTA）では，水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）は 400～500℃，炭酸カルシウム（$CaCO_3$）は 600～800℃における質量減少量を TG 曲線から読み取って算出した。試料の CO2 固定量は $CaCO_3$ 量から算出し，単位を(kg/t)として表した。いずれも 100℃の質量を基準として算出した [6]。

4.2 実験結果

各試料の $Ca(OH)_2$ 量，$CaCO_3$ 量および含水率を**表－4**

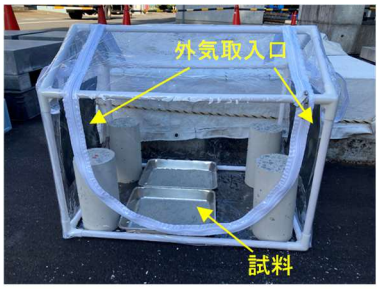
図－1 粉体の製造フロー



図－2 粉体の CO2 固定化のフロー

表－2 CO2 固定化の条件

項目	内容
環境	(1) 自然環境 (2) 高濃度環境 （CO_2 濃度 5%，20℃，60%RH）
期間	(1) 2 日，(2) 7 日
散水	(1) 0g，(2) 25g，(3) 50g （※試料 50g に対して）



写真－1 自然環境における試料の設置状況

表－3 試験項目

試験項目	試験方法・備考
示差熱熱重量分析（TG-DTA）	窒素雰囲気下（流量 200ml/min），昇温速度 10℃/min, 測定温度範囲：室温～1000℃, 試料質量：約 20mg, 基準物質：Al_2O_3
含水率	乾燥機（105℃）

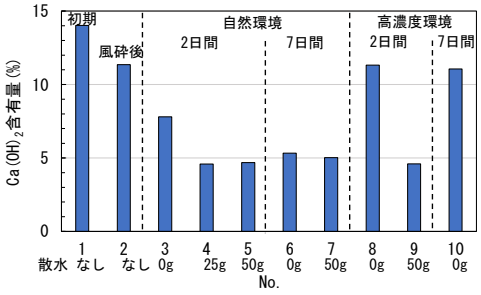
表－4　試料の $CaCO_3$ 量・CO_2 固定量

No.	材齢*1 (日)	環境	期間 (日)	散水量*2 (g)	含水率 (%)	$Ca(OH)_2$ 量 (%)	$CaCO_3$ 量 (%)	CO_2 固定量 (kg/t)	備考
1	0	－	－	－	63.6	14.0	3.8	16.8	脱水ケーキ回収
2	1	－	－	－	7.6	11.4	13.1	57.5	風砕処理後
3	3	自然環境	2	0	11.0	7.8	22.6	99.6	
4				25	25.3	4.6	27.1	119.1	
5				50	72.7	4.7	18.7	82.1	
6	8		7	0	9.2	5.3	29.7	130.5	
7				50	18.3	5.0	29.9	131.7	
8	3	高濃度環境	2	0	5.8	11.3	25.8	113.4	
9				50	7.5	4.6	47.1	207.2	
10	8		7	0	5.4	11.1	27.1	119.2	

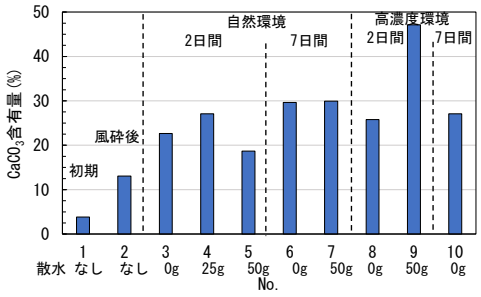
*1：脱水ケーキを回収した日からの経過材齢
*2：試料 50g に対する散水量

および**図－3～5** に示す。脱水ケーキ回収時の試料（No.1）および風砕処理後の試料（No.2）については，他の試料と比較して $Ca(OH)_2$ 量が多く，$CaCO_3$ 量が少ない傾向であった。No.1 と 2 の違いは，粉砕と風砕処理の有無であるが，No.2 の方が材齢が 1 日間長いことも影響していると思われる。自然環境下でも 2 日以上の固定期間を設けた試料（No.3～7）では，$CaCO_3$ 量は増加した。ただし，2 日間で散水量を 50g とした場合（No.5）には，$CaCO_3$ 量の増加は小さかった。これは散水量が多い割には固定期間が短いため，**図－5** に示すように No.5 の含水率が高く，CO_2 と接触しにくい状況であったためと思われる。一方，高濃度環境の試料（No.8～10）では，散水量 50g の場合（No.9）が最も $CaCO_3$ 量が多くなった。これは**図－5** に示すように No.9 の含水率が低下していることから，CO_2 が固定されやすい適度な湿度となったものと思われる。一方，高濃度環境でも散水なしの場合（No.8,10）では，乾燥状態となり，CO_2 が液相に溶け込みにくく，No.9 より CO_2 の固定化が進みにくかったものと思われる。

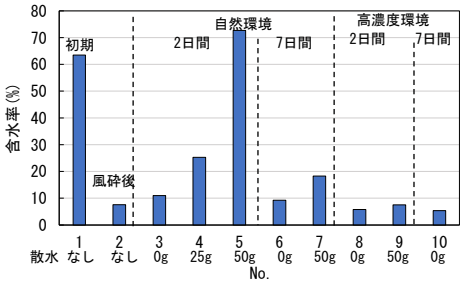
各試料の CO_2 固定量を**図－6** に示す。脱水ケーキの回収時（No.1）の CO_2 固定量は 16.8kg/t，であり，これを初期値とするといずれの試料も固定期間の増加に伴い CO_2 固定量が増加する傾向を示した。最も CO_2 固定量が増加したのは，高濃度環境で 50g 散水して 2 日固定した場合（No.9）であり，CO_2 固定量は 207.2kg/t となり，No.1 からの増加量は 190.4kg/t であった。以上より，CO_2 固定量を増加させるには，固定期間のほかに湿度も重要であることが分かった。また，自然環境下でも水分を供給し適度な湿度にした上で，2 日間以上の固定期間を設けることで 100kg/t 以上の CO_2 を固定した CCU 粉体を製造できることが分かった。



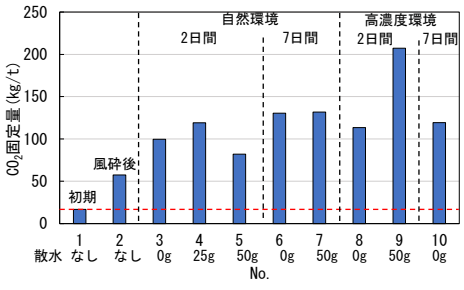
図－3　各試料の $Ca(OH)_2$ 含有量



図－4　各試料の $CaCO_3$ 含有量



図－5　各試料の含水率



図－6　各試料の CO_2 固定量

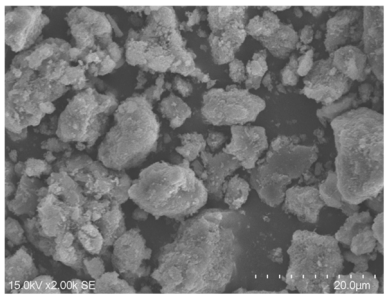
5. CCU 粉体の品質確認

5.1 実験概要

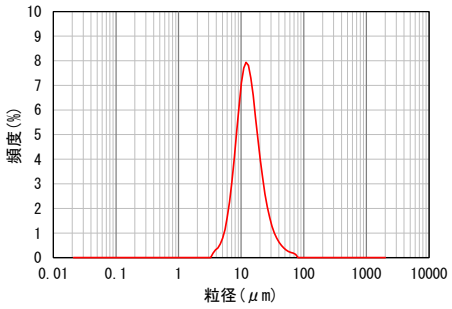
自然環境下で固定期間を 7 日（散水なし）として製造した CCU 粉体に対し，品質を確認するため，SEM 観察，レーザー回折式粒度分布測定器で粒度分布を測定した。また，鉱油を用いた比重瓶法による密度の測定，窒素吸着法による BET 比表面積の測定を実施した。さらにモルタル試験を実施した。モルタル試験では，JIS A 5041（コンクリート用砕石粉）によるフロー値比および活性度指数，本会のコンクリート用石灰石微粉末品質規格（案）による圧縮強度比をそれぞれ求めた。なお，対象とした試料の CO_2 固定量は，TG-DTA の結果から 119.0kg/t であった。

5.2 実験結果

SEM 写真を**写真－2** に示す。粒子の大きさは比較的そろっており，形状は丸みを帯びている様子であった。**図－7** に粒度分布を示す。粒度は 1～100 μm の範囲であり，10~20 μm の範囲でピークを示した。密度は 2.47g/cm³ であり，BET 比表面積は 18.48m²/g であった。なお，これらの品質については，原料となるスラッジによっても異なると思われる。また CO_2 の固定量の増加によって非結晶層（C-S-H）の変化やポゾラン物質の生成があり得ることから [7]，CO_2 の固定条件によって CCU 粉体の品質は変わると思われる。モルタル試験の結果を**表－5** に示す。活性度指数は既存の規格の規定値を満足するが，フロー値比および圧縮強度比は小さくなり，規定値を外れた。今後，CCU 粉体の CO_2 固定量の増大だけでなく，これらの CCU 粉体の品質をどのようにコントロールするかも課題と言える。また，CCU 粉体を広く利用するためには，参照できる規格を整備する必要があると考える。



写真－2 CCU 粉体の SEM 写真



図－7 CCU 粉体の粒度分布

表－5 モルタル試験結果

項目	試験値	規定値
フロー値比(%)*1	80	90 以上
活性度指数(%)*1	76	60 以上
圧縮強度比(%)7 日*2	92	100 以上
〃 28 日*2	93	100 以上

*1：JIS A 5041（コンクリート用砕石粉）
*2：JCI コンクリート用石灰石微粉末品質規格（案）

6. CCU 粉体を用いたコンクリートの性状

6.1 実験概要

コンクリートの使用材料と調合をそれぞれ**表－6**，**表－7** に示す。コンクリートは，呼び強度 30 を想定し，結合材として普通ポルトランドのみを使用してスランプ 18cm とした「C-18」，スランプフロー50cm とした「C-50」，結合材として質量比で普通ポルトランドセメントを 25%，高炉スラグ微粉末を 75%使用し，スランプフロー50cm とした「CB-50」の 3 シリーズとした。今回使用した CCU 粉体の CO_2 固定量は，TG-DTA の結果から 166.0kg/t であり，密度は 2.10g/cm³ であった。各シリーズにおいて CCU 粉体の混入量を 0，50，100kg/m³ とし，それぞれ細骨材と置換した。目標空気量は 4.5±1.5%，単位水量は C-18 シリーズおよび C-50 シリーズで 170kg/m³，CB-50 シリーズで 175kg/m³ とした。高性能 AE 減水剤は，No.1～6 では SP1，No.7～9 では SP2 として使い分けた。また，

表-6 使用材料

項目	記号	概要
水	W	地下水・上澄水
セメント	C	普通ポルトランドセメント，密度 3.16g/cm³
混和材	BS	高炉スラグ微粉末 4000，密度 2.89g/cm³
	CC	CCU 粉体，密度 2.10g/cm³，CO_2 固定量 166.0kg/t
細骨材	S1	川砂，表乾密度 2.60g/cm³
	S2	細砂，表乾密度 2.60g/cm³
粗骨材	G	川砂利，表乾密度 2.64g/cm³，Gmax25mm
混和剤	AE	AE 剤，AE1：ロジン系気泡剤，AE2：ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩
	SP	高性能 AE 減水剤，SP1：ポリカルボン酸系化合物，SP2：非ポリカルボン酸系化合物

表－7 コンクリートの調合

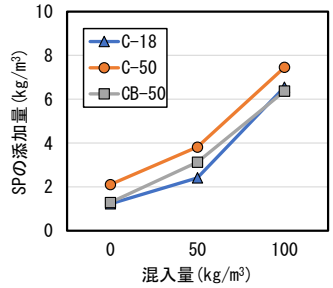
No.	記号	W/B (%)	s/a (%)	単位量(kg/m³)						
				W	P			S1	S2	G
					B		CC			
					C	BS				
1	C-18-0	48.4	47.6	170	352	—	0	710	125	932
2	C-18-50	48.4	45.7	170	352	—	50	655	117	932
3	C-18-100	48.4	43.6	170	352	—	100	603	107	932
4	C-50-0	48.4	49.6	170	352	—	0	738	130	898
5	C-50-50	48.4	47.7	170	352	—	50	686	120	898
6	C-50-100	48.4	45.7	170	352	—	100	632	112	898
7	CB-50-0	40.7	46.4	175	108	323	0	650	114	898
8	CB-50-50	40.7	44.3	175	108	323	50	598	104	898
9	CB-50-100	40.7	42.0	175	108	323	100	543	96	898

表—8　フレッシュコンクリートの試験結果

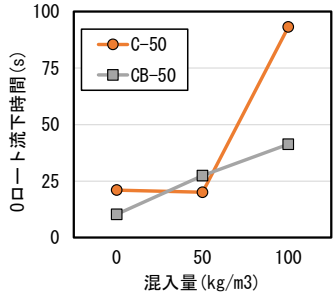
No.	記号	スランプ (cm)	スランプフロー (cm)	50cm 到達時間(s)	停止時間 (s)	空気量 (%)	CT (℃)
1	C-18-0	20.0	33.5	—	—	3.8	19
2	C-18-50	20.0	31.5	—	—	4.2	19
3	C-18-100	19.0	29.5	—	—	4.2	19
4	C-50-0	—	51.5	—	31.9	4.9	19
5	C-50-50	—	50.5	19.1	32.7	5.8	20
6	C-50-100	—	54.0	24.2	61.5	3.6	21
7	CB-50-0	—	47.0	—	16.7	5.7	18
8	CB-50-50	—	56.5	9.4	24.7	3.2	18
9	CB-50-100	—	56.0	15.7	33.0	4.4	19

C-18-100　　C-50-100　　CB-50-100

写真－3　スランプ（スランプフロー）試験後の状況



図－8　SP の添加量と混入量の関係



図－9　0 ロート流下時間と混入量の関係

AE 剤についても No.1 では AE1，No.2～9 では AE2 を使用した。試験項目は，練上がり直後のフレッシュコンクリートおよび硬化後の圧縮強度，静弾性係数を測定した。なお，供試体の養生は標準養生とし，圧縮強度は材齢 3，7，28 日，静弾性係数は材齢 28 日で測定した。

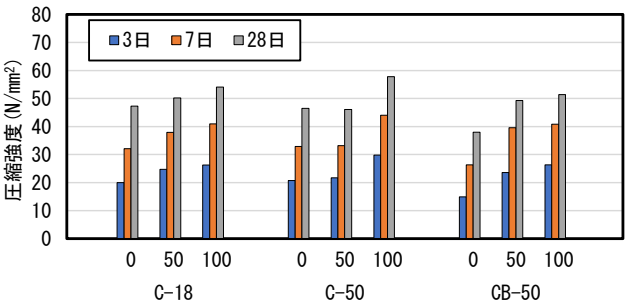
6.2　実験結果

(1)　フレッシュコンクリート

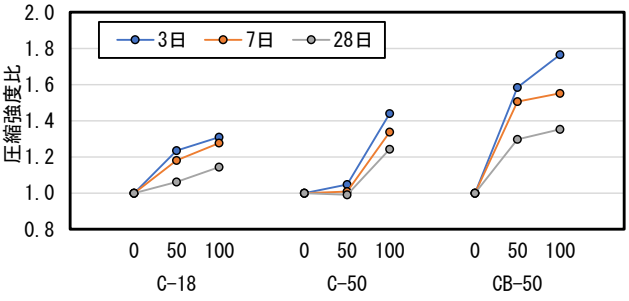
フレッシュコンクリートの試験結果を**表－8** に示す。また，各シリーズにおいける CCU 粉体を 100kg/m³ 混入した場合のスランプ（スランプフロー）試験後の状況を**写真－3** に示す。全ての調合において目標としたスランプ，スランプフロー，空気量を満足した。SP の添加量と CCU 粉体の混入量の関係を**図－8** に，O ロート流下時間との関係を**図－9** に示す。SP の添加量は，各シリーズにおいて，CCU 粉体の混入量が増加するにつれて増加する傾向にあった。混入量が 0→50kg/m³ より 50→100kg/m³ の方が SP 添加量の増加は大きく，CCU 粉体の混入量がさらに増加すると，SP 添加量は非常に多くなると推察される。また，コンクリートの粘性の指標となる O ロート流下時間については混入量の増加に伴い長くなる傾向であった。50cm フロー到達時間，フロー停止時間も同様の傾向を示した。混入量をさらに増加させると粘性は非常に高くなる可能性があるが，混入量を調整することで材料分離抵抗性を付与できることが示唆された。

(2) 圧縮強度

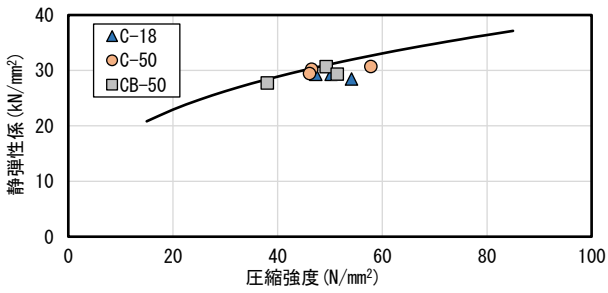
圧縮強度の試験結果を**図－10** に示す。また，**図－11** には，各シリーズの各材齢における無混入時の圧縮強度を 1 とした時の圧縮強度比を示す。



図－10 圧縮強度の試験結果



図－11 圧縮強度比の比較



図－12 静弾性係数と圧縮強度の関係

各シリーズにおいて，混入量が多くなるにつれて圧縮強度が増大する傾向を示した。特に，材齢 3 日＞7 日＞28 日の順に圧縮強度比が大く，初期材齢ほど CCU 粉体の混入による圧縮強度の増進が認められた。圧縮強度が増進した理由としては，CCU 粉体が微粒子のため物理的に細骨材粒子間の空隙を充填する効果によるものや CCU 粉体に含まれる炭酸カルシウムが C_3S や C_3A の水和に影響を及ぼしたこと[例えば 8)]が考えられる。特に高炉スラグ微粉末を高含有した CB-50 シリーズにおいては，圧縮強度の増進が大きかった。これは**図－3** に示したように CO_2 の固定化が進んだ場合でも $Ca(OH)_2$ が残存していることから，CCU 粉体に含まれる $Ca(OH)_2$ が高炉スラグ微粉末を刺激して反応を促進 [9)]したものと考える。このことからスラッジ起源の CCU 粉体を高炉スラグ微粉末を高含有したコンクリートに適用する場合には，結合材の使用量を低減でき，さらに低炭素化が図れる可能性が示唆された。

(3) 静弾性係数

静弾性係数と圧縮強度の関係を**図－12** に示す。図には無混入時の場合の普通コンクリートの New RC 式による推定値（k1=1.0，k2=1.0，γ=2.385（C-18-0 と C-50-0 の材齢 28 日時の見かけ密度の平均値））を示した。CCU 粉体の混入に関わらず，圧縮強度の増加に伴い，静弾性係数も増加する傾向を示し，混入による静弾性係数の大きな影響はなかった。

7. まとめ

本研究では，脱水ケーキに CO_2 を固定させて生成した CCU 粉体について，CO_2 の固定量を増大する方法とこれを用いた場合のコンクリートの性状について実験的に確認した。その結果，以下のことが分かった。

(1) CO_2 固定量を増加させるには，固定期間のほかに湿度を調整することが重要であることが分かった。

(2) 自然環境下でも水を供給し適度な湿度にした上で，2 日間以上の固定期間を設けることで 100kg/t 以上の CO_2 を固定した CCU 粉体を製造できることが分かった。

(3) CCU 粉体の混入量が増加するにつれて，高性能 AE 減水剤の添加量は増加し，粘性は高くなった。

(4) CCU 粉体の混入量に伴って圧縮強度は増大した。特に高炉スラグ微粉末を高含有したコンクリートでは圧縮強度の増進が大きくなった。

(5) CCU 粉体の混入による静弾性係数の影響はなかった。

謝辞

本研究は「静岡 DAC プロジェクト」（タケ・サイト(株)，(株)大林組，鈴与商事(株)，MUCC 商事(株)，静岡市）の一環として実施されたものである。関係者の皆様に謝意を表します。

参考文献

1）畑中重光，近原典子，湯浅幸久：乾燥微粉砕した生コンスラッジの活性度と有効利用に関する一考察，セメント・コンクリート論文集，NO.51，pp.470-475，1997

2) 佐藤嘉昭，劉嘉銘，清原千鶴，末本千廣：微粉砕乾燥スラッジ(PDS)を用いた高流動コンクリートの特性，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.1，pp.217-222，2001

3) 大川 憲，青木真一，閑田徹志，笠井哲郎：戻りコンクリートから製造した低炭素スラッジ再生セメント，コンクリート工学，Vo1.59,No.9,pp.801-806，2021

4) 畑中重光，鈴木一雄：生コンスラッジの現状と利用の可能性，コンクリート工学，Vo1.34,No.8,pp.49-58，1996

5) 日本材料学会コンクリート混和材料部門委員会：コンクリート混和材料ハンドブック，pp.410-422，2004.4

6) 池尾陽作ほか：コンクリート塊から発生した微粉による CO_2 固定および CO_2 固定微粉を用いたモルタルの性質，コンクリート工学年次論文集，Vol.44，No.1，pp.1150-1155，2022

7) LE Thithienly，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，No.183，pp.18-23，2022

8) 村上里渚子：石灰石微粉末，セメント・コンクリート，No.880，pp.53-56，2020.6

9) 佐々貴敬，村上聖，三井宜之：生コンスラッジの結合材としての再利用に関する実験的研究，日本建築学会構造系論文集，No.545，pp.19-26，2001