

論文 二酸化炭素を吸着させた軽質炭酸カルシウムを用いたコンクリートの諸性状

山宮 浩信*1・阿合 延明*2・向 俊成*3・取達 剛*4

要旨: コンクリート二次製品工場で発生する高アルカリ廃水と、ボイラー排気から回収した二酸化炭素の反応からなる軽質炭酸カルシウムを用いたコンクリートの諸性状を検討した。コンクリート中の二酸化炭素総量を抑制するために、結合材は容積で30%を普通セメント、70%を高炉スラグ微粉末とした組合せで、軽質炭酸カルシウムを結合材容積の25%置換した場合と、細骨材の一部として置換した組み合わせについて検討した結果、置換に伴って所要の混和剤量は増加し、流動性の経時変化も大きくなる一方で、特に細骨材の一部を置換した場合には、凝結時間が大幅に短縮され圧縮強度も高くなることが確認された。

キーワード: カーボンニュートラル、二酸化炭素、軽質炭酸カルシウム、化学混和剤、スランブロス

1. はじめに

セメントは製造時に1トンあたり770kgの二酸化炭素(以下CO₂)を排出することが知られており、カーボンニュートラルを実現するために、製造時のCO₂排出量が少ない高炉スラグ微粉末などを結合材に置き換えた、環境配慮型と呼ばれるコンクリートの提案が数多く行われている¹⁾。しかしながら、高炉スラグ微粉末などの置き換えだけではコンクリートの素材製造時のCO₂排出量をゼロにすることは難しいことから、事前にCO₂を吸収した材料を併用して、材料に起因するコンクリート中のCO₂総量の収支をゼロにする材料開発が進められている。本稿で扱うCO₂を事前に吸収した軽質炭酸カルシウム(以下EC, Eco-Calcium carbonate)^{2),3)}は、コンクリート製品工場で発生するスラッジに含まれる高アルカリ廃水と、ボイラーの排気から回収したCO₂を反応させた人工的な炭酸カルシウムであり、1トンあたり440kgのCO₂が固定されている。このECの活用によるコンクリート中のCO₂の削減について、筆者らはモルタルレベルによる検討を進めてきたが⁴⁾、本稿ではコンクリートレベルでのフレッシュ性状、硬化後の性状について検討を行ったものである。

2. 試験の要因と水準

コンクリート中のCO₂総量の削減のために、基準配合の結合材は、普通ポルトランドセメントを容積比で30%、高炉スラグ微粉末を容積比で70%の構成とした。強度レベルは、一般強度として水結合材比50%(以下W/B50%)、高強度として水結合材比30%(以下W/B30%)の2水準とした。この2種類の強度レベルについて、ECを結合材

表-1 試験の要因と水準

No.	配合記号	W/B (%)	EC置換		硬化促進剤 (B×%)	試験項目
			結合材 (vol%)	細骨材 (kg/m ³)		
1	50-0-0	50	-	-	-	1 スランブ 2 スランブフロー 3 空気量 4 経時変化 5 プリーディング 6 凝結時間 7 圧縮強度 (標準3, 7, 28日) (封かん7, 28日)
2	50-25-0		25%	-	-	
3	50-0-100		-	100	-	
4	50-0-100-AC1		-	100	2%	
5	50-0-100-AC2		-	100	4%	
6	50-0-200	-	200	-		
7	30-0-0	30	-	-	-	
8	30-25-0		25%	-	-	
9	30-0-75		-	75	-	
10	30-0-75-AC		-	75	2%	
11	30-0-150		-	150	-	

の容積比で25%置換した場合と、細骨材の一部として置換した2水準、合計3種類の条件のもとで、置換による影響を確認した。加えて、ECはそれ自体で水硬性を持たない材料であると推測していたことから、置換による圧縮強度の低下が生じた場合の対策として、市販の硬化促進剤による改善効果を併せて確認した。対象とした11種類の配合の組合せを表-1に示す。

3. 使用材料

(1) 使用材料

使用材料の種類と物性値を表-2に示す。使用した混和剤は、W/B50%はAE減水剤、W/B30%は高性能AE減水剤の使用によって流動性の調整が可能であろうと想定していたが、ECの置換によって生じた混和剤使用量の増加と練混ぜ時間を延長する必要が生じたことから、超高強度コンクリート用として用いられる高性能減水剤を使用に加えた。

*1 ポゾリスソリューションズ(株) キーアカウントマネジメント (正会員)

*2 ポゾリスソリューションズ(株) キーアカウントマネジメント (正会員)

*3 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 工修 (正会員)

*4 鹿島建設(株)技術研究所 土木材料グループ 工博 (正会員)

表-2 使用材料

区分	記号	種類	物性値
水	W	上水道水	
結合材	C	普通ポルトランドセメント	密度=3.16g/cm ³
	BFS	高炉スラグ微粉末	密度=2.89g/cm ³ ,比表面積=4,340cm ² /g
	EC1	軽質炭酸カルシウム	密度=2.53g/cm ³ ,比表面積=2,640cm ² /g,含水率=1.1%
細骨材	EC2		
	S	大井川水系陸砂	表乾密度=2.53g/cm ³ ,吸水率=2.14%,粗粒率=2.64
粗骨材	G	青梅産硬質砂岩砕石 (MS20mm)	表乾密度=2.66g/cm ³ ,吸水率=0.49%,粗粒率=6.78,実積率=61.8%
混和剤 (AD)	MRWR	AE減水剤 リグニンスルホン酸とポリカルボン酸エーテル複合体	固形分濃度=19%
	HRWR	高性能AE減水剤 ポリカルボン酸エーテル化合物	固形分濃度=24%
	UHWR	超高強度用高性能減水剤 ポリカルボン酸エーテル化合物	固形分濃度=30%
	AC	硬化促進剤 カルシウムシリケート水和物	
	AE	空気量調整剤 変性ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤	

(2) 軽質炭酸カルシウム (EC) の特性

実験に用いた EC は、コンクリート二次製品工場で発生したスラッジから得られる高アルカリ廃水と、ボイラー排気から回収した CO₂ を吸着させて人工的に製造したものであり、表-3 に示すように、天然の石灰石の粉砕物の重質炭酸カルシウム (石灰石微粉末) とは異なる性質を持っている。EC は天然の石灰石微粉末に対して密度では 2.73g/cm³ に対して 2.53g/cm³ と軽く、ブレン法による比表面積では、4,058 cm²/g に対して 2,640 cm²/g と小さいにも関わらず、窒素吸着量から求められる BET 法による比表面積では、重質炭酸カルシウムの 9,200cm²/g に対して 54,100cm²/g と非常に大きい。試験容器に密実に充填された試料の空気透過速度から表面積を求めるブレン法に対して、試料の表面に吸着する窒素ガスの量から比表面積を求める BET 法は、アルカリ成分と CO₂ の反応からなる EC の表面形状の特性をとらえているものと推定された。

表-3 軽質炭酸カルシウム (EC) の特性

炭酸カルシウムの種類	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	
		ブレン法	BET法
重質炭酸カルシウム (参考,石灰石微粉末)	2.73	4,058	9,200
軽質炭酸カルシウム (EC)	2.53	2,640	54,100

4. 試験配合

表-4 に対象とした 11 種類の配合を示す。基準配合の結合材は、CO₂ 総量の削減を目的として、普通ポルトランドセメントを容積比で 30%、高炉スラグ微粉末を容積比で 70%とした構成とし、強度レベルは普通強度を想定した W/B50%と、高強度を想定した W/B30%の 2 水準とした。EC の置き換えは、結合材の内割りとして容積比で 25%置換した場合と、細骨材の一部として可能な限り置き換えた 2 水準の 3 種類とした。細骨材の一部として置き換えた EC 量は、W/B50%では 100kg/m³と 200kg/m³の 2 水準としたが、EC 量 200kg/m³は、W/B30%の配合条件では練混ぜ時間が長くなり、粘性も高く製造も困難であると判断されたことから、最大量を 150kg/m³に減じ、半

表-4 試験コンクリートの配合

No.	配合記号	W/B (%)	EC置換		硬化促進剤 (B×%)	スランプ (cm)	空気量 (%)	単位量 (kg/m ³)								
			結合材 (vol%)	細骨材 (kg/m ³)				W	Total Binder	Total Powder	Binder (B)			S		G
											C	BFS	EC1	S	EC2	
1	50-0-0	50	-	-	-	21±2	4.5±1%	175	350	350	111	239	0	751	-	986
2	50-25-0		25%	-	-				350	350	88	186	76	738	-	
3	50-0-100		-	100	-				350	450	111	239	-	645	100	
4	50-0-100-AC1		-	100	2%				350	450	111	239	-	645	100	
5	50-0-100-AC2		-	100	4%				350	450	111	239	-	645	100	
6	50-0-200		-	200	-				350	550	111	239	-	542	200	
7	30-0-0	30	-	-	-	65±10	3%以下	175	583	583	186	397	-	637	-	936
8	30-25-0		25%	-	-				583	583	145	313	125	614	-	
9	30-0-75		-	75	-				583	658	186	397	-	560	75	
10	30-0-75-AC		-	75	2%				583	658	186	397	-	560	75	
11	30-0-150		-	150	-				583	733	186	397	-	480	150	

表-5 試験方法とコンクリートの練混ぜ手順

No.	試験項目	試験方法	備考
1	スランブ	JIS A 1101	
2	スランブフロー	JIS A 1150	
3	空気量	JIS A 1128	
4	流動性の経時変化	-	静置方法(経過0,30,60分)
5	ブリーディング	JIS A 1123	
6	凝結時間	JIS A 1147	
7	圧縮強度	JIS A 1108	標準養生:試験材齢3,7,28日 封かん養生(20°C):試験材齢7,28日

コンクリートの練混ぜ手順

練混ぜはモルタルを製造後に粗骨材を投入する手順としたが、配合によってモルタルが均一になる時間が異なったことから、練混ぜ時間を適宜延長した。また粗骨材についても同様に適宜延長した。

W/B=50%: (S+P)-(10s)+(W+AD)-(適宜30-120s)+G-(適宜60-90s)-排出
W/B=30%: (S+P)-(10s)+(W+AD)-(適宜90-300s)+G-(90s)-(5分静置)-排出

分量として 75 kg/m³ の 2 水準について評価することとした。また水硬性を示さない EC の使用による強度低下を補う対策として使用した硬化促進剤は、EC を細骨材の一部で置き換えた条件のもとで、W/B50%では結合材質量に対して 2%と 4%、W/B30%では 2%とした。

5. 試験方法

試験方法とコンクリートの練混ぜ手順を表-5 に示す。配合中の EC 量の増加にともなって練混ぜ時間を延長する必要があったことから、それぞれの配合でモルタルが均一な状態になるまで練混ぜ時間を延長した。それぞれの配合における練混ぜ時間を表-6 に示す。

6. 試験結果

(1) 混和剤使用量

W/B50%では、基準配合と粉体の 25%置換した配合では AE 減水剤 (MRWR) で所要のスランブを得ることが出来たが、細骨材を EC で置換した配合では AE 減水剤での製造が困難となったことから、やむを得ず使用する混和剤を高性能 AE 減水剤 (HRWR) に切り替えた。

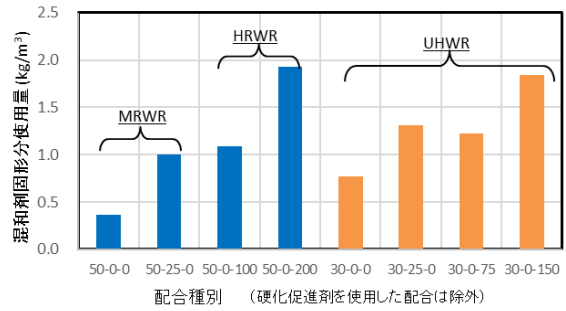


図-1 各配合における混和剤の使用量 (固形分)

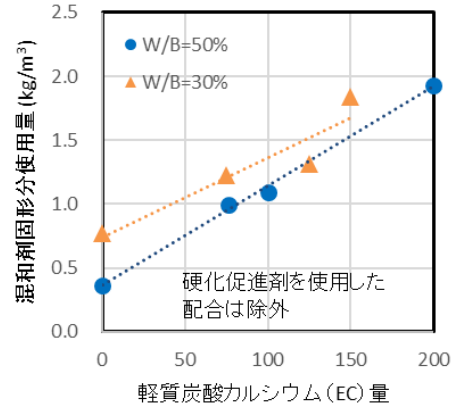


図-2 EC 量と混和剤の使用量 (固形分)

W/B30%の高強度配合では、一般的な高性能 AE 減水剤では所要のスランブフローに調整するための使用量が著しく増大し、練混ぜ時間も延長する必要があったことから、混和剤を超高強度コンクリート向けの高性能減水剤 (UHWR) に変更して流動性を調整することとした。練混ぜ時間を延長しないと流動性が得られないことや、通常の高性能 AE 減水剤では著しく混和剤の使用量が増大した現象は、シリカフェームを使用した超高強度コンクリートにおける混和剤の調整と類似するものであった。

図-1 にそれぞれの配合条件における混和剤使用量を有効成分濃度から算定した固形分使用量を示す。特に超高強度向けの高性能減水剤は、有効成分濃度が高いことから、見かけの使用量での比較は不明瞭となる。AE 減水

表-6 コンクリート試験結果 (フレッシュ性状)

No.	配合記号	W/B (%)	EC置換		硬化促進剤 (B×%)	混和剤		AE剤 (A)	練り混ぜ時間 (秒)		流動性 (cm)			空気量 (%)	コンクリート温度 (°C)
			結合材 (vol%)	細骨材 (kg/m ³)		種類	使用量 (B×%)		M	Con	スランブ	フロー	T50		
1	50-0-0	50	-	-	-	MRWR	0.55	4.0	30	60	20.5	34.0	-	5.4	19
2	50-25-0		25%	-	-		1.55	6.5	30	60	20.5	34.5	-	4.5	19
3	50-0-100		-	100	-	HRWR	1.30	2.5	90	90	21.0	35.5	-	5.2	20
4	50-0-100-AC1		-	100	2%		1.25	3.0	90	90	21.0	35.5	-	4.5	20
5	50-0-100-AC2		-	100	4%		1.10	6.0	90	90	21.0	35.5	-	4.2	20
6	50-0-200		-	200	-		2.30	8.5	120	90	21.0	33.0	-	4.3	20
7	30-0-0	30	-	-	-	UHWR	0.44	-	90	90	-	69.0	6.6	2.2	21
8	30-25-0		25%	-	-		0.75	-	120	90	-	69.5	6.8	2.5	22
9	30-0-75		-	75	-		0.70	-	180	90	-	68.0	8.9	2.5	22
10	30-0-75-AC		-	75	2%		0.70	-	180	90	-	67.5	11.8	2.0	23
11	30-0-150		-	150	-		1.05	-	300	90	-	69.0	11.9	2.0	23

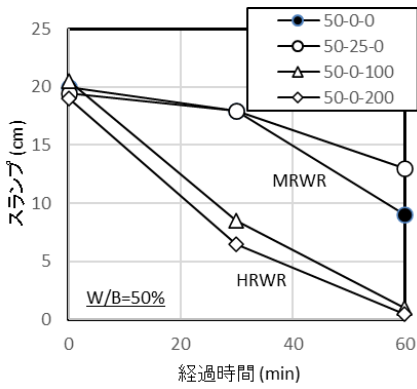


図-3 スランプの経時変化 (W/B50%)

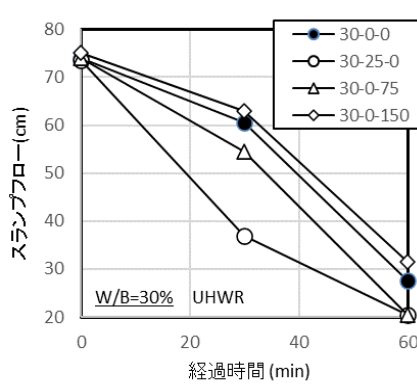


図-4 スランプフローの経時変化 (W/B30%)

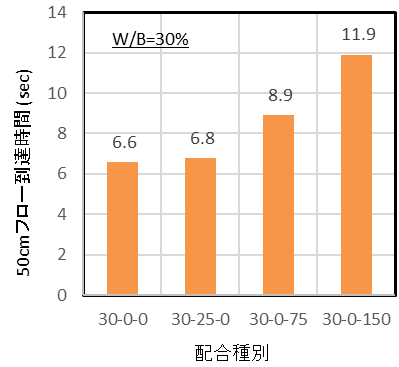


図-5 50cm フロー到達時間

剤を使用した W/B50%の EC25%置換で見ると、基準配合の使用量が 0.4kg/m^3 であるのに対して、EC 置換では 1.1kg/m^3 と、およそ 3 倍に増加している。また超高強度向け高性能減水剤を使用した W/B30%の EC25%置換で見ると、基準配合の使用量が 0.75kg/m^3 であるのに対して、EC 置換では 1.35kg/m^3 と、およそ 2 倍に増加している。性能が異なる AE 減水剤、高性能減水剤であるが、EC の置き換えによって使用量が増加することは変わらない。図-2 は配合中の EC 量と混和剤の固形分使用量の関係を示したものであるが、粉体の 25%置換した場合、細骨材の一部を置換した場合、それぞれ混和剤の使用量(固形分使用量)と種類は異なるものの、配合中の EC 量に、ほぼ比例している。

(2) 流動性の経時変化

EC の置き換えは流動性の経時変化を著しく大きくする結果となった。W/B50%では、特に細骨材の一部を置換した流動性の低下が大きく、図-3 に示すように 60 分後のスランプは流動性を失いゼロスランプになる大きな低下を示した。また図-4 に示すように、W/B30%では 30 分後の結果に多少の違いはあるものの、60 分後には基準配合と細骨材を 150kg/m^3 置換した配合で若干流動性が見られるが、粉体の 25%置換と細骨材を 75kg/m^3 置換した配合では、ほぼ流動性を失う結果となっている。一方、EC の置換は W/B50%と W/B30%の双方でコンクリートの粘性を増加することが確認されており、W/B30%における 50cm フロー到達時間で確認できるよ

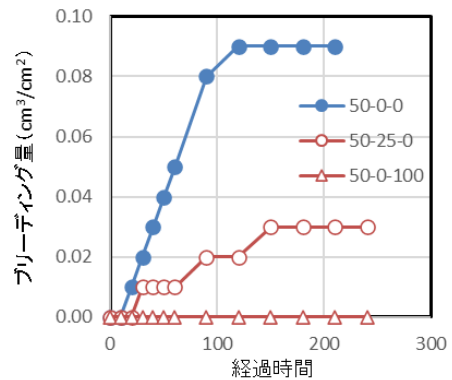


図-6 ブリーディング測定結果 (W/B50%)

うに、EC 量の増加に伴い到達時間は長くなり、粘性が増大している(図-5)。

(3) ブリーディングと凝結時間

ブリーディングは W/B50%の基準配合と EC25%置換で少量の発生が認められたが、その他の配合では生じなかった。また EC25%置換は、基準配合よりも始発時間が 3 時間程度遅延しているにもかかわらず、ブリーディングは基準配合と同様な経過時間で収束している(図-6)。

凝結時間は前述したように W/B50%の基準配合に対して、EC25%置換で始発時間が 3 時間ほど遅延したことを除くと、細骨材置換では始発時間が 3 時間程度早くなり、始発から終結まで凝結の立ち上がり時間も短くなっている(図-7)。また W/B30%では、EC25%置換でも始発時間は 90 分程度、細骨材置換では 2 時間程度、基準配合

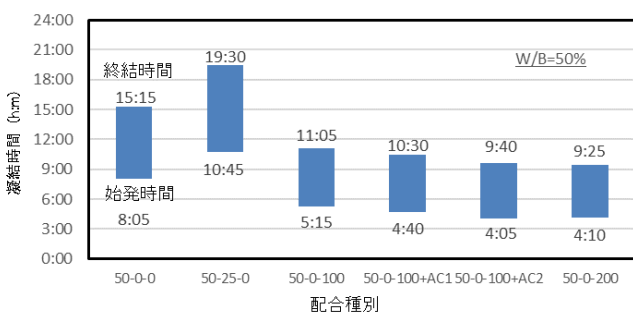


図-7 凝結試験結果 (W/B50%)

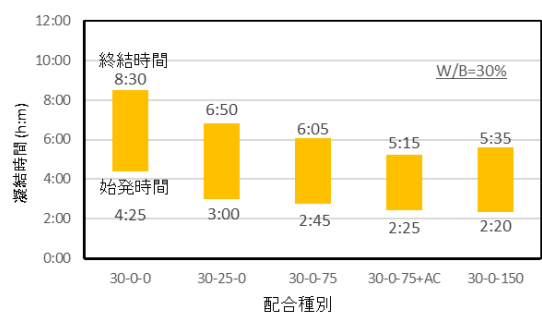


図-8 凝結試験結果 (W/B30%)

表-7 コンクリート試験結果（硬化後）

No.	配合記号	W/B (%)	P/W	EC置換		硬化促進剤 (B×%)	ブリーディング量 (cm ³ /cm ²)	凝結時間 (h:m)		圧縮強度 (N/mm ²)				
				結合材 (vol%)	細骨材 (kg/m ³)			始発	終結	標準養生			封蔵養生	
										3日	7日	28日	7日	28日
1	50-0-0	50	2.00	-	-	-	0.09	8:05	15:15	10.1	20.8	35.3	19.3	33.4
2	50-25-0		2.00	25%	-	-	0.03	10:45	19:30	9.9	22.9	33.1	23.5	32.6
3	50-0-100		2.57	-	100	-	0	5:15	11:05	20.6	37.2	48.9	37.0	45.2
4	50-0-100-AC1		2.57	-	100	2%	0	4:40	10:30	23.1	40.4	52.7	35.5	48.2
5	50-0-100-AC2		2.57	-	100	4%	0	4:05	9:40	24.7	41.6	57.7	42.9	54.1
6	50-0-200		3.14	-	200	-	0	4:10	9:25	25.9	45.2	57.6	42.8	55.3
7	30-0-0	30	3.33	-	-	-	0	4:25	8:30	37.4	63.4	92.3	58.9	78.2
8	30-25-0		3.33	25%	-	-	0	3:00	6:50	38.0	62.0	79.5	58.9	72.3
9	30-0-75		3.76	-	75	-	0	2:45	6:05	46.8	72.9	93.1	71.7	88.8
10	30-0-75-AC		3.76	-	75	2%	0	2:25	5:15	50.2	72.2	94.6	74.6	91.1
11	30-0-150		4.19	-	150	-	0	2:20	5:35	51.5	79.1	97.6	74.9	94.1

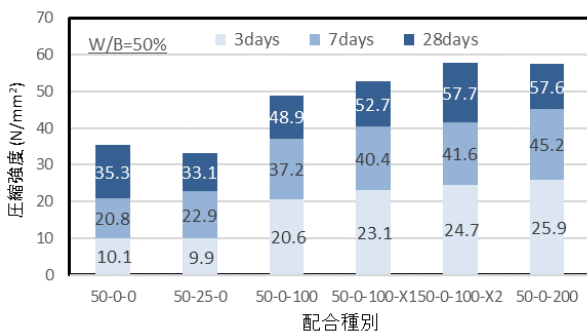


図-9 圧縮強度試験結果 (W/B50%)

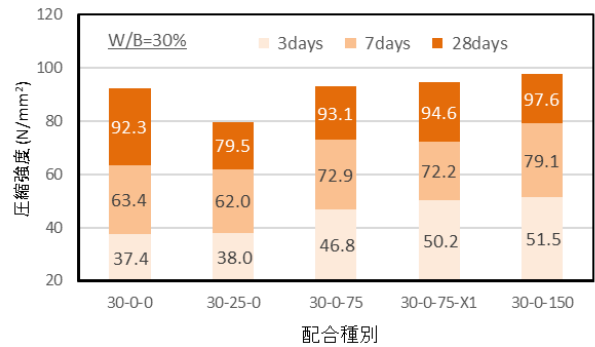


図-10 圧縮強度試験結果 (W/B30%)

よりも始発時間が早くなる結果となった(図-8). EC25%置換で確認された W/B50% (EC=76kg/m³) の遅延と、W/B30% (EC=125kg/m³) での促進は、結合材の一部を EC で置換する配合条件が同じにも関わらず、遅延と促進という相反する結果となったが、その原因は特定できない。EC の置換により流動性の経時変化が著しく大きくなったことや、凝結時間が大幅に促進される結果から、本試験の範囲では EC は硬化促進剤のような作用を示すことが明らかとなった。また一方、効果の確認を目的で併用した市販の硬化促進剤は、EC によって促進された凝結時間を、更に 30 分程度促進する効果が認められている。

(4) 圧縮強度

凝結時間が著しく促進されたのと同様に、EC の細骨材置換は強度発現にも大きく寄与することが確認された(図-9, 10)。W/B50%では、基準配合に対して EC25%置換でも同程度の強度発現が確認され、細骨材置換では材齢 3 日で倍以上の強度発現となった。それ自体に水硬性は無いと判断していた EC であるが、ポズラン反応のような長期材齢における強度増進ではなく、初期材令から強度発現に寄与していることが確認された。また図-11 に示すように、標準養生と封かん養生による強度差も材齢 7 日と 28 日においてほとんど無い。EC は高炉スラグ微粉末のような潜在水硬性を持たない材料であり、

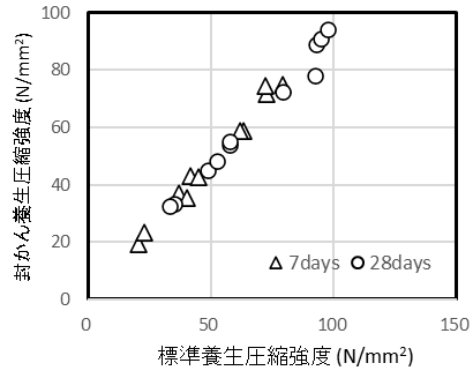


図-11 標準養生と封かん養生の比較

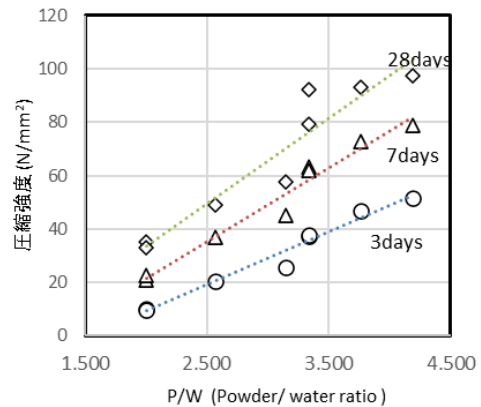


図-12 結合材水比と圧縮強度 (P/W-σ)

結合材の一部として置換すると強度は低下し、細骨材の一部と置換する場合は強度に影響ないものと予測していた。しかしながら、ECの絶対量に比例して圧縮強度は高くなっていることから、本実験の使用材料と配合条件の範囲においては、あたかも水硬性を示すような挙動が確認された。図-12は細骨材として置換したECも結合材として加算した結合材水比(P/W)と、圧縮強度の結果を一次回帰(P/W- σ)で整理したものであるが、圧縮強度は、ほぼ直線で近似されることから、本実験の条件においてECは、何らかの要因により強度に寄与する特性を示すことが確認された。

7. まとめ

コンクリート中のCO₂削減対策として軽質炭酸カルシウム(EC)を使用したコンクリートの諸性状について検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) EC量に比例して所要の混和剤量は増加する。
- 2) ECの使用に伴ってコンクリートの粘性は高くなり流動性の経時変化も大きくなる。
- 3) 凝結時間は、ECの量に比例して促進される。
- 4) 本実験の範囲では、ECは何らかの要因により強度発現に寄与している。

謝辞

本成果は、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)の委託業務(JPNP21014)を受け、革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技術及び評価技術の開発で得られた成果である。

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, 2022.10, pp.881-887
- 2) 八木利之ほか: CO₂を原料とした環境にやさしい軽質炭酸カルシウム, 土木施工, Vol.62, No.11, pp.87-90, 2021.11.
- 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, 土木学会全国大会第77回年次学術講演会, V-519, 2022
- 4) 西祐宜, 山宮浩信, 玉石竜介, 取違剛: CO₂を原材料とする軽質炭酸カルシウムが化学混和剤の分散性能およびモルタルの強度性状に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.45, No.1, 2023, pp.1132-1137
- 5) 西祐宜, Rosyad Mohammad, 松沢友弘, 向俊成, 閑田徹志: 軽質炭酸カルシウムと高炉スラグ微粉末を併用したモルタルの諸特性, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2023年9月, pp.1351-1352