

論文 廃石膏ボードを原料として CO₂ を固定した合成炭酸カルシウムを用いるコンクリートの特性と配合設計手法の検討

梅津 真見子*1・宮原 茂禎*2・大脇 英司*3・小西 正芳*4

要旨：本研究では、廃石膏ボードを原料として CO₂ を固定した合成炭酸カルシウムを細骨材の一部と置換したコンクリートを製造し、置換率の違いがフレッシュ性状、凝結性状、力学特性に与える影響を検討した。力学特性では、圧縮強度とその他の力学特性の関係が既存の関係式で表現できることを確認した。また、圧縮強度は置換率ごとにセメント水比と線形関係にあった。さらに、フライアッシュを混和した場合と同様なセメント有効係数を導入することで、置換率ごとに異なる関係を統合して整理できることを明らかにした。

キーワード：合成炭酸カルシウム、廃石膏ボード、CCU 材料、力学特性、配合設計、セメント有効係数

1. はじめに

カーボンニュートラルの実現に向けて、排ガスや大気由来の CO₂ を回収し、廃棄物や副産物由来のカルシウムと反応させて鉱物固定した CCU (Carbon dioxide Capture and Utilization) 材料として、合成炭酸カルシウムの製造と利用開発が加速している¹⁻³⁾。著者らのグループは、建築廃材として再資源化が求められる廃石膏ボード由来のカルシウムに、セメント工場の排ガス由来の CO₂ を固定した合成炭カル (以降、合成炭カル) の製造^{3,4)}と、これを利用したセメントやコンクリートの品質確認試験³⁻⁸⁾を NEDO 事業²⁾の一環として進めている。

炭酸カルシウムのような水和反応性が低いと考えられている混和材を用いたコンクリートの配合設計では、セメントの一部と置換して混和材を使用する「内割り」、セメント量は変更せずに骨材の一部と置換する「外割り」と呼ばれる設計思想が適用される^{9,10)}。それぞれ発想は異なるが、コンクリートの材料構成の一部を新しい材料で置き換えたことに相違なく、これらを区別せずに単純な手法で配合設計を行えることが新しい材料の社会実装を進める上で有効と考える。

前報⁵⁾では、いわゆる「内割り」の配合設計によりコンクリートを製造し、合成炭カルの置換率の違いがコンクリートの特性に与える影響について報告した。置換率は、混合セメントの混合材の置換率 (5~30%: JIS R 5213「フライアッシュセメント」) を考慮して、単位セメント量に対して質量比で 5~25%とした (図-1)。

本試験では前報⁵⁾と同じ合成炭カルの置換率で「外割り」の配合設計を行った。基準とした普通コンクリートの単位セメント量を固定とし、セメントと炭カルの含量に対して質量比で 5~25%に相当する合成炭カル (単位

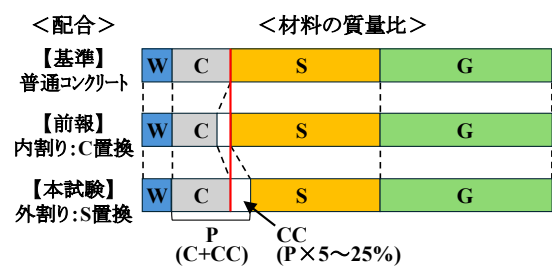


図-1 配合設計の概念

W:水, C:セメント, CC:合成炭酸カルシウム, P:粉体 S:細骨材, G:粗骨材

合成炭カル量 14~138kg/m³) を細骨材の一部として置換した (図-1)。

本稿では、CCU 材料である合成炭カルを用いたコンクリートのフレッシュ性状、凝結特性、力学特性を評価し、合成炭カルの置換効果について「内割り」と「外割り」と呼ばれる配合設計思想を踏まえ、これらを統一的に整理した結果を報告する。

2. 合成炭酸カルシウムの製法と品質

合成炭カルの製造フローを図-2 に示す。合成炭カルは、廃石膏ボード粉 (CaSO₄・2H₂O) を水中で炭酸ソーダ (Na₂CO₃) と混合して CaCO₃ に転化したものである⁴⁾。副生する Na₂SO₄ はバイポーラ膜電気透析法により苛性ソーダ (NaOH) と硫酸に変換し、CO₂ を吸収させて炭酸ソーダとして再生する。合成炭カルは炭酸ソーダを介して排ガスの CO₂ を吸収・固定した CCU 材料である⁴⁾。

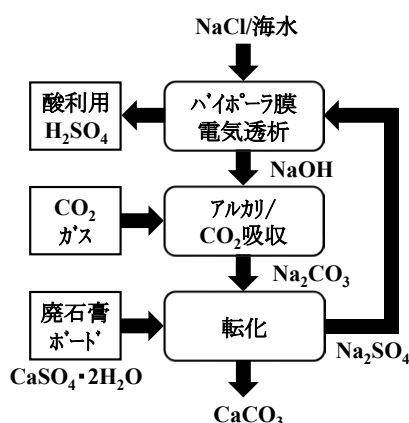
使用した合成炭カルの品質を表-1 に示す。試験値は JIS R 5210「ポルトランドセメント」の少量混合成分、JCI-SLP「コンクリート用石灰石微粉末品質規格 (案)」⁹⁾、JIS A 5041「コンクリート用碎石粉」の該当項目に従って測

*1 大成建設 (株) 技術センター 社会基盤技術研究部 材工研究室 副主任研究員 博士 (理学) (正会員)

*2 大成建設 (株) 技術センター 社会基盤技術研究部 材工研究室 主任研究員 博士 (工学) (正会員)

*3 大成建設 (株) 技術センター 社会基盤技術研究部 荣誉研究員 博士 (工学) (フェロー会員)

*4 住友大阪セメント (株) セメント・コンクリート研究所 シニア・フェロー 修士 (工学)



図ー2 合成炭酸カルシウムの製造フロー
(文献 4 を再構成)

表ー1 合成炭酸カルシウムの品質

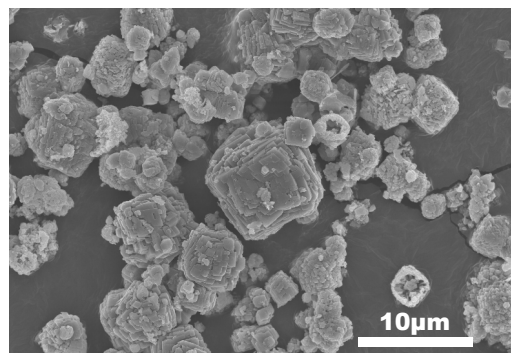
項目	試験方法	規格値	試験値
ブレン比表面積(cm ² /g)	JIS R 5210	—	5,820
CaCO ₃ 純度(%)		90 以上	94.47
酸化アルミニウム(%)		1.0 以下	0.35
三酸化硫黄(%)		—	0.08
全アルカリ(%)		—	0.56
湿分(%)	JIS A 5041	1.0 以下	0.43
密度(g/cm ³)		2.5 以上	2.61
フロー値比		90 以上	103
活性度指数(%)		60 以上	68
150μm ふり残分(%)		5 以下	0
メチレンブルー吸着量(mg/g)	JCAS-61	1.0 以下	0.49

定し、それぞれの規格値を満足した。ブレン比表面積は 5,820cm²/g であり、CaCO₃ 純度は 94.47%であった。今回使用した試料の全アルカリ量は普通ポルトランドセメントと同程度であったが、今後のプロセス検討により、さらに低減する見込みである。結晶相はカルサイトのみが粉末 X 線回折法 (XRD) で同定された。SEM 観察により粒子形状はブロック状であり、粒子が凝集した集合体もあることを確認した (写真ー1)。

3. コンクリート試験の概要

3-1 使用材料と配合

使用材料を表ー2 に、配合を表ー3 に示す。「外割り」の配合設計思想に沿って、12 種のコンクリートを製造した。合成炭カルを用いない普通コンクリートの配合を基準配合とし、W/C を 40, 50, 60%とした。単位水量はすべての配合で、単位セメント量は W/C ごとに同一である。合成炭カルは細骨材の一部として扱い、混合量はセメントと合成炭カルの含量 (表ー3, 粉体 : P) に対して



写真ー1 合成炭酸カルシウムの SEM 写真

表ー2 使用材料

名称・規格	記号	仕様・物性など
水	W	上水道水
普通ポルトランドセメント JIS R 5210	C	密度 3.15g/cm ³ , ブレン比表面積 3,300cm ² /g, 少量混合成分として石灰石微粉末 を 5%以下含む
合成炭酸カルシウム	CC	表ー1 に記載
細骨材 JIS A 5308	S	大井川水系陸砂, 表乾密度 2.60g/cm ³ , 吸水率 1.95%
粗骨材 JIS A 5005	G	青梅産混合砕石 2005, 表乾密度 2.65g/cm ³ , 吸水率 0.57%
化学混和剤 JIS A 6204	Ad1	AE 減水剤, リグニンスルホン酸化合物と ポリカルボン酸エーテルの複合体
	Ad2	高性能 AE 減水剤, ポリカルボン酸エーテル系化合物
	Ad3	AE 剤, 変性ロジン酸化合物系陰イオン 界面活性剤
	Ad4	AE 剤, 高アルキルカルボン酸系陰イオン 界面活性剤
	Ad5	消泡剤

質量比で 5, 10, 25%とした。

3-2 試験方法

コンクリートの製造は粉体材料と細骨材を投入、混合後、注水してモルタルを練り混ぜ、粗骨材を追加投入して、練り混ぜる手順とした。ミキサは容量 100L の強制二軸式を用い、モルタルの練り混ぜ時間は 30 秒間、コンクリートは 90 秒間とした。試験項目を表ー4 に示す。フレッシュ性状試験は 0, 30, 60 分後に実施した。目標値は、練上がりから 30 分経過後のスランプを 12±2.5cm, 空気量を 4.5±1.5%に設定し、これを満足するよう化学混和剤の添加量を調整した。硬化過程は凝結試験で確認した。コンクリートは φ100×200mm もしくは 100×100×400mm の型枠に打設し、材齢 2 日で脱型した後、所定の材齢まで 20℃で水中養生し、物性試験 (圧縮強度, 静弾性係数, ポアソン比, 割裂引張強度) を実施した。

4. コンクリート試験の結果と考察

4.1 化学混和剤の添加率

化学混和剤の添加率を調整して目標のスランプと空

表-3 コンクリートの配合

CC/P (%)	W/C (%)	W/P (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				
				W	粉体:P		骨材	
					C	CC	S	G
0 (基準)	40.0	40.0	45.0	165	413	0	772	961
	50.0	50.0	47.0	165	330	0	838	963
	60.0	60.0	49.0	165	275	0	896	950
5	40.0	38.0	45.0	165	413	22	762	949
	50.0	47.5	47.0	165	330	17	830	954
	60.0	57.0	49.0	165	275	14	889	943
10	40.0	36.0	45.0	165	413	46	751	936
	50.0	45.0	47.0	165	330	37	821	943
	60.0	54.0	49.0	165	275	31	881	934
25	40.0	30.0	42.0	165	413	138	663	933
	50.0	37.5	45.0	165	330	110	753	938
	60.0	45.0	47.0	165	275	92	816	938

※表中の記号は表-2 に従う

表-4 試験項目

試験項目	試験方法	備考
スランブ	JIS A 1101	—
空気量	JIS A 1128	—
凝結時間	JIS A 1147	環境温度 20℃
圧縮強度	JIS A 1108	材齢 7, 14, 28, 56, 91 日
静弾性係数	JIS A 1149	材齢 7, 14, 28, 56, 91 日
ポアゾン比	JIS A 1113	材齢 7, 14, 28, 56, 91 日
割裂引張強度	JIS A 1113	材齢 7, 28, 91 日

気量のコンクリートを得た。この時の添加率を図-3 に示す。合成炭カル置換率0%ではPに対して0.9%であり、合成炭カル置換率の増加に伴い添加率が1%前後に増加した。また、合成炭カル置換率 (CC/P) 10%、W/C 40%の配合では化学混和剤の添加率が顕著に高くなったため、合成炭カル置換率25%ではすべての配合で化学混和剤を減水効果の高い高性能 AE 減水剤に替えた。

合成炭カル置換率10%と25%における化学混和剤の添加率は、前報⁵⁾(内割り)における合成炭カル置換率10%と25%の場合と比較して増加した。これは、本試験において外割り配合としており、前報と置換率は等しいが、単位粉体量が増加したためであると推察した。

4.2 スランブと空気量の経時変化

スランブと空気量の経時変化を表-5 に示す。練上がり60分後のスランブロス、合成炭カル置換率0~10%ではいずれの場合も6cm前後であった。一方、合成炭カル置換率25%ではスランブロスが13~14cmに増加しており、今後の課題として、遅延剤の併用による保持性能向上が求められる。空気量は、すべての配合で練上がり

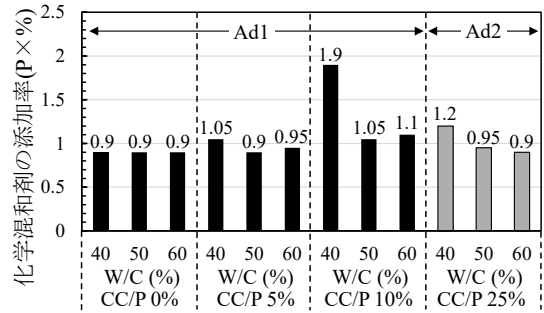


図-3 化学混和剤の添加率

表-5 スランブと空気量の経時変化

CC/P (%)	W/C (%)	スランブ (cm)			空気量 (%)		
		0 分	30 分	60 分	0 分	30 分	60 分
0 (基準)	40	13.0	10.0	7.0	5.4	5.0	4.4
	50	15.0	12.0	9.0	5.6	5.4	5.2
	60	14.0	12.0	9.5	5.4	5.3	5.0
5	40	13.0	9.5	5.5	5.3	4.7	4.1
	50	15.0	11.5	8.5	5.7	5.5	4.7
	60	15.5	11.5	9.0	5.8	5.6	5.5
10	40	14.0	11.5	9.0	5.3	5.2	5
	50	15.0	11.0	8.5	5.8	5.5	4.5
	60	16.0	13.0	10.5	6.0	5.7	5.4
25	40	21.0	13.5	7.0	5.0	4.5	4.4
	50	19.5	13.5	6.5	5.8	5.7	5.4
	60	22.0	14.5	8.0	6.0	5.8	5.7

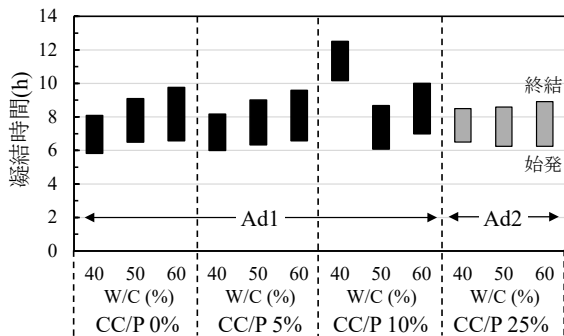


図-4 凝結時間

60分後の低下量が0.3~1.3% (平均0.7%)と比較的小さく、空気量の保持は良好であった。

4.3 凝結時間

凝結試験の結果を図-4 に示す。凝結の始発から終結に至る時間は、いずれの置換率の場合も合成炭カルを置換しない場合と顕著な相違はみられなかった。一方、合成炭カル置換率10%、W/C 40%の配合では、凝結の始発と終結が大幅に遅れた。これはAE 減水剤の添加量が高かったことによる影響と考えられる。

4.4 強度特性

(1) 圧縮強度の経時変化

圧縮強度と材齢の関係、および普通コンクリートに対する合成炭カルを置換したコンクリートの圧縮強度比（以降、普通コンに対する圧縮強度比）と材齢の関係をW/Cごとに図-5に示す。圧縮強度はすべての配合で材齢56日まで増加し、以降も91日まで緩やかに継続した。

普通コンに対する圧縮強度比は材齢7日または14日で最大となり、強度発現が促進されていた。これ以降91日までの圧縮強度比は小さくなる傾向にあったが、無添加の配合に対して強度が増進していた。また、合成炭カル置換率が高いほど強度の増進量は高いようであった。詳細にみると、W/Cが40%から60%に高くなると普通コンに対する圧縮強度比は小さくなり、合成炭カル置換率の相違による影響も小さくなった。

(2) 圧縮強度以外の力学特性

圧縮強度のほか、力学特性として静弾性係数、ポアソン比、割裂引張強度を求めた。結果を圧縮強度との関係

として図-6に示す。図には従来のコンクリートにおける圧縮強度とそれぞれの力学特性の関係¹¹⁾を併載した。静弾性係数は従来のコンクリート（図中、示方書式）の場合に対してやや小さく、合成炭カル置換率が高いほど、また圧縮強度が大きいほど、すなわちW/Cが小さいほどその傾向がみられた。さらに、単位粉体量が多くなったこととも対応しているようであった。合成炭カルを細骨材と置換し、単位水量を固定したため、置換率が高くなり、W/Cが小さくなると単位粉体量が増加する。例えば、単位粉体量の多い高流動コンクリートにおいても静弾性係数の低下が報告されており¹²⁾、同様なことが生じていると推察される。一方、ポアソン比は従来のコンクリートに関する関係と同等であり、割裂引張強度はやや強くなる傾向が確認された。

4.5 圧縮強度と配合

(1) C/W および P/W との関係

材齢28日の圧縮強度とセメント水比（以降、C/W）および粉体水比（以降、P/W）の関係を合成炭カル置換率ご

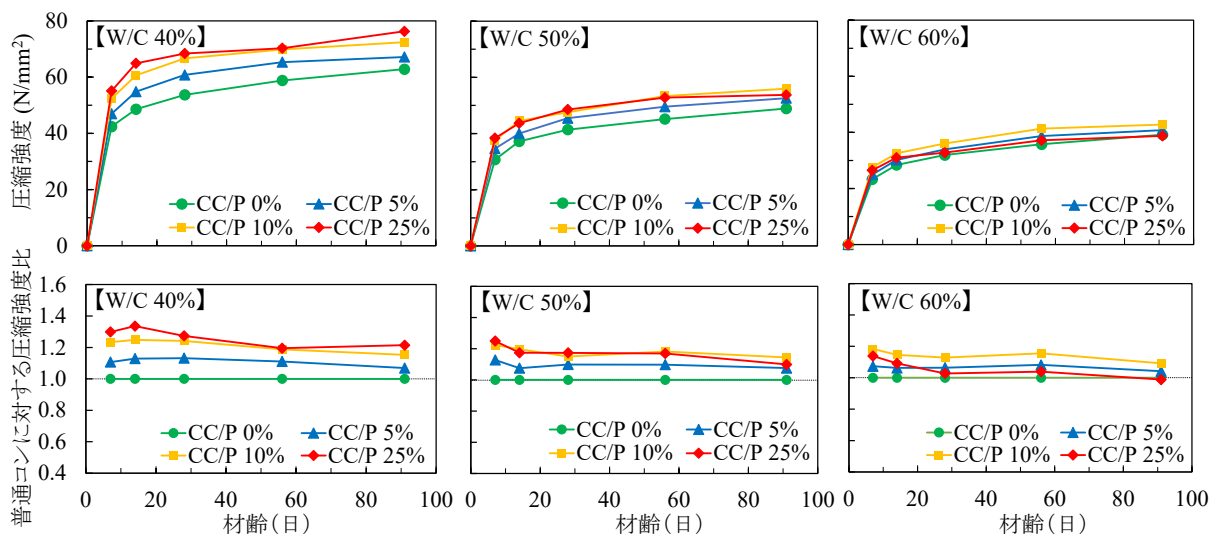


図-5 圧縮強度の経時変化と普通コンクリートに対する合成炭カルを置換したコンクリートの圧縮強度比

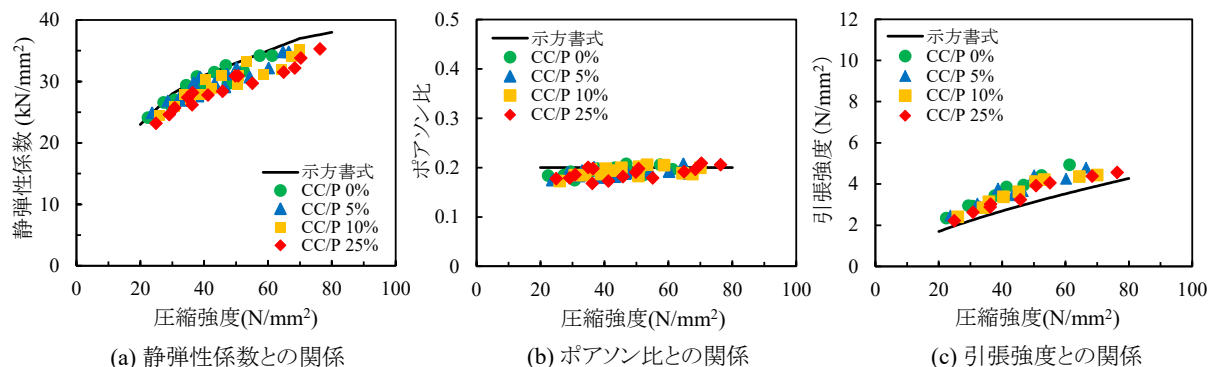


図-6 圧縮強度とその他の力学特性の関係

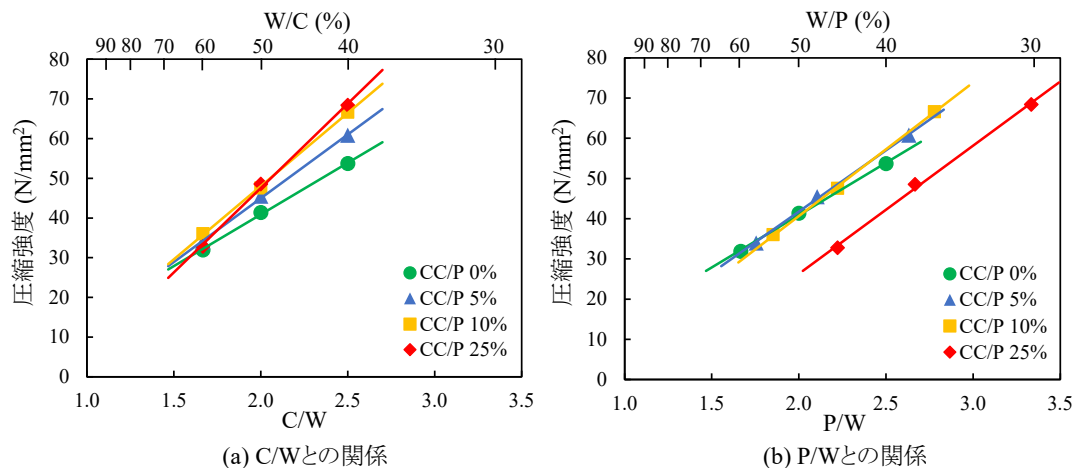


図-7 材齢 28 日の圧縮強度と C/W および P/W との関係

とに直線回帰したものを図-7 に示す。いずれの置換率においても従来のコンクリートと同様に、圧縮強度と C/W および P/W には高い相関性が得られた。

圧縮強度と C/W の関係では (図-7(a)), 合成炭カル置換率ごとに直線の傾きが異なり、置換率の増加に伴い大きくなる傾向にあった。これは、図-5 で示したように、より小さい W/C で合成炭カル置換率による強度増進量の差が大きいことと対応した。本試験では単位水量を一定とし、合成炭カルを細骨材に置換したため、C/W が高いほど単位セメント量が多くなり、合成炭カル置換率が高いほど合成炭カル量が多く単位粉体量が増加する。したがって、単にセメントだけでなく、合成炭カルの存在が強度増進に貢献したことが推定される。なお、置換率 25% の場合は 10% に対して強度増進効果の差は顕著ではなく、細骨材の置換効果に上限があることが示唆された。

圧縮強度と P/W の関係は (図-7(b)), 合成炭カル置換率 0, 5, 10% でほぼ同一の直線で表現できるが、置換率 25% では直線の傾きは類似するものの P/W が大きくなる方向に移動した。合成炭カル置換率 10% までは粉体量の増加に対する強度増進量が同程度であったが、置換率 25% の場合はそれらに比べて小さかったことを示し、細骨材の置換効果に上限があることが再度、推察された。

(2) セメント有効係数の提案

合成炭カルを置換したコンクリートの圧縮強度は、例えば、図-7(a) と (b) のように置換率により異なる関係が得られた。ここではこれを統一的に整理する方法を検討した。合成炭カルの置換が強度増進に貢献することを確認しており (例えば、図-5)、この強度への寄与率を算出するため、フライアッシュセメントで用いられている「セメント有効係数: k 値」¹³⁾ の概念を用いて、圧縮強度と C/W の関係を式(1)により再検討した。

$$\sigma_n = a \cdot (C + k \cdot CC) / W + b \quad (1)$$

ここで、 σ_n : 材齢 n 日における圧縮強度 (N/mm²)

C: 単位セメント量 (kg/m³)

CC: 単位合成炭カル量 (kg/m³)

W: 単位水量 (kg/m³)

k: 合成炭カルのセメント有効係数 (k 値)

a, b: 回帰分析から決まる定数

材齢 28 日の圧縮強度について、式(1)を用いて回帰分析を行った結果を、「補正した C/W」= $(C + k \cdot CC) / W$ とし て図-8(a) に示す。k=0.29, a=33.15, b=-23.36 を用いて、高い精度 (決定係数 0.95) で相関性を持つことが確認できた。補正前の C/W もしくは P/W と圧縮強度の関係 (図-7(a) と (b)) では置換率により異なる直線で示されたが、補正した C/W との関係 (図-8(a)) では、一つの直線で統一して整理できた。

この考え方と本試験で求めた k 値および a, b の値を前報 (内割り)⁵⁾ の結果に適用した (図-8(b))。決定係数は 0.91 と高い値となった。

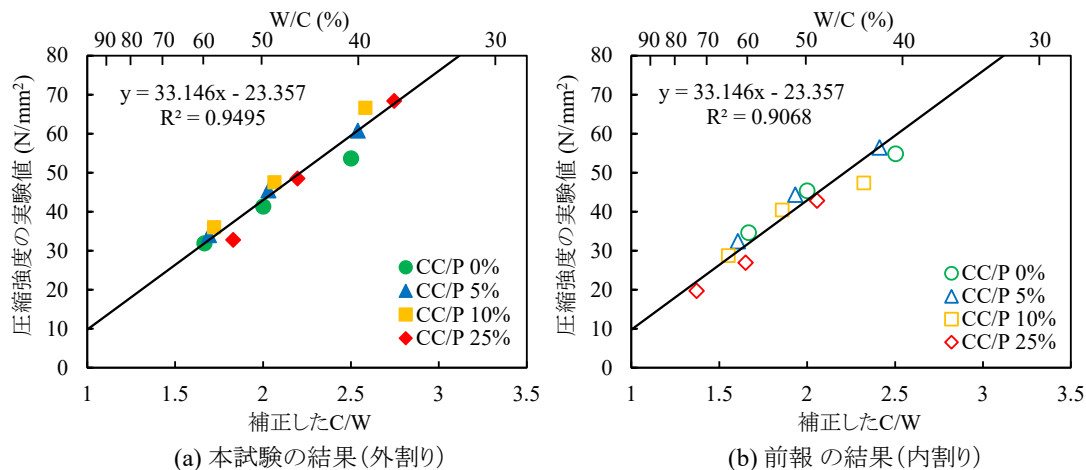
これらを考慮すると、k 値で補正した C/W を用いることで、「内割り」や「外割り」を区別することなく配合設計を行うことが可能になると考えられる。

5. まとめ

本研究では、廃石膏ボードを原料として CO₂ を固定した合成炭カルを置換したコンクリートのフレッシュ性状、凝結特性、力学特性、およびコンクリートの強度発現などに及ぼす合成炭カルの置換効果について整理した。

(1) 合成炭カルを細骨材と置換した場合、セメント置換と比較して流動性は低下したが、化学混和剤の種類や添加量を調整することで改善することができた。

(2) 普通コンクリートに対する合成炭カルを置換したコンクリートの圧縮強度比の検討から、特に材齢 14 日程



図ー8 材齢 28 日の圧縮強度の実測値と補正した C/W との関係

度までの若材齢で強度増進効果が大きいことが分かった。

(3) 静弾性係数、ポアソン比、割裂引張強度は、普通コンクリートに対する既従の関係式に基づいて、圧縮強度と関連付けられることを確認した。

(4) 圧縮強度はセメント水比および粉体水比と線形関係にあり、合成炭カル置換率ごとに関係線が異なっていた。

(5) 合成炭カルの置換率を反映した「セメント有効係数: k 値」を提案し、 $k=0.29$ の時、圧縮強度との相関性が高いことを確認した。また、k 値により「内割り」と「外割り」を区別しない配合設計手法を構築できる可能性を指摘した。

CCU 材料の合成炭カルをコンクリート材料として合理的に活用するためには、置換方法や置換率に依存しない配合設計手法の確立が求められ、その解決の一端として k 値を提案することができた。なお、炭酸カルシウムの種類や配合条件の変化に応じた確認、および合成炭カル置換による強度増進メカニズムについては、さらに詳細な検討が必要である。

謝辞

この成果は、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 (JPNP21023) の結果から得られたものであり、関係各位に感謝します。

参考文献

- 1) ICEF: Carbon Mineralization Roadmap, November 2021, https://www.icef.go.jp/pdf/summary/roadmap/icef2021_roadmap.pdf (参照 2024-7-1)
- 2) NEDO: ニュースリリース 事業概要資料, 2022.1.28. <https://www.nedo.go.jp/content/100941899.pdf> (参照 2024-7-1)
- 3) 小西正芳, 宮原茂禎, 菊池定人, 畑 明仁: 鉱物化とセメント・コンクリートへの活用, セメント・コン

クリート, No. 928, pp. 52-58, 2024

- 4) 鈴木怜和, 森川卓子, 菊池定人, 水田 懐: 石膏転化プロセスによる人工石灰石を用いた試製セメントの水和評価, 第 78 回セメント技術大会講演要旨, pp. 6-7, 2024
- 5) 梅津真見子, 宮原茂禎, 畑 明仁, 小西正芳: 廃石膏ボードを原料とした合成炭酸カルシウムを添加したコンクリートの基本的品質, コンクリート工学年次論文集, Vol. 46, 2024
- 6) 梅津真見子, 宮原茂禎, 畑 明仁, 小西正芳: 廃石膏ボードを原料とした合成炭酸カルシウムを大量に添加したコンクリートの基本的品質, 第 79 回土木学会年次学術講演会, V-705, 2024
- 7) 近藤祥太, 松元淳一, 宮原茂禎, 小西正芳: 廃石膏から合成した炭酸カルシウムを添加したコンクリート製品の製造と耐久性, コンクリート工学年次論文集, Vol. 46, 2024
- 8) 近藤祥太, 松元淳一, 宮原茂禎, 畑 明仁, 小西正芳: 廃石膏から合成した炭酸カルシウムを使用したコンクリート製品の耐久性, 第 79 回土木学会年次学術講演会, V-171, 2024
- 9) 石灰石微粉末研究委員会: 石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム, 日本コンクリート工学協会, 1998.5
- 10) 石灰石微粉末専門委員会: 石灰石微粉末専門委員会報告書, セメント協会, 2001.10
- 11) 土木学会: コンクリート標準示方書設計編 (2022 年制定), pp. 170-173, 2022.3
- 12) 日本コンクリート工学会: コンクリート技術の要点'24, pp. 222-230, 2024.9
- 13) 土木学会コンクリート委員会: 循環型社会に適合したフライアッシュコンクリートの最新利用技術, 土木学会, コンクリートライブラリー132, 2009