

コンクリートスラッジ中の残存固形分を配合した高炉セメントモルタル の圧縮強度と耐硫酸性についての一考察

日大生産工(院) ○井原諒 安東修一 日大生産工 鶴澤正美
日本コンクリート工業(株) 青山 裕之 佐々木 猛

1. はじめに

近年、コンクリート製造工場で排出されるコンクリートスラッジの処分が問題となっている。コンクリートスラッジは、使用されずに余ったレディーミクストコンクリート(以下、生コン)から粗・細骨材を取り除き脱水した残渣や遠心成形工法において副次的に発生する余剰分のスラッジを指す。その排出量は、生コン出荷量の3~5%という報告がある¹⁾。国内におけるコンクリートスラッジの発生量は年間で約300万 m^3 とされており²⁾、その含水率は30~50%とされている³⁾。仮に50%と仮定すると年間150万 m^3 の固形分となる。コンクリートスラッジ乾燥体の固形分比は重量でセメント:細骨材比=81:19⁴⁾とされており、コンクリート乾燥体の密度⁴⁾2.15 $\text{t} \cdot \text{m}^{-3}$ とすると、当該スラッジには年間約261万 t のセメントが含まれている計算となる。セメント製造時に排出される二酸化炭素量が $700\text{kg} \cdot \text{t-cement}^{-1}$ であることから、これらのスラッジに含まれるセメントに起因する約200万 t の二酸化炭素の量が排出されていると推定される。このように、コンクリートスラッジの有効活用は、カーボンニュートラルの実現に向けた重要な技術的課題であるといえる。スラッジを再資源化することで、製造された材料の二酸化炭素負荷を使用分に応じて低減できる可能性があり、その技術的確立は環境負荷の軽減に大きく寄与すると期待される。

本研究では、遠心成形工程において副次的に発生するノロを水中に懸濁させた後、工場排ガスを懸濁液中に導入し、排ガス中に含有される二酸化炭素との反応により微細な炭酸カルシウムを生成した。生成物にはフィルタープレスによる固液分離処理を施し、残存した固形分を使用材料として使用した。

本論文ではCC-Rを添加したモルタルの圧縮強度特性と耐硫酸性を検討することで、コンクリート混和材としての利用可能性を模索した。

2. 試料の調整法

本研究で使用したコンクリートスラッジは、遠心成形工程において副次的に発生するノロ分を水に懸濁・攪拌した後、懸濁溶液中に二酸化炭素を多量に

Table. 1 Composition of BB mortars mixed with residual solids.

Symbol	W/C (mass%)	CC-R/(C+GBFS) (mass%)	Components(g)					
			W	C	S	GBFS	CC-R	SP
BB	50	0	225.0	270.0	1350.0	180.0	0.0	0.0
CC-R10		10	225.0		1305.0		45.0	0.0
CC-R20		20	224.7		1259.9		90.0	0.5
CC-R30		30	222.8		1214.0		135.0	3.2

含む工場排ガスを吹き込むことで微細な炭酸カルシウムを生成させ、後に固液分離することで得た固形分である。

3. 実験方法

3.1 圧縮強度試験方法

(1) 概要

微細な炭酸カルシウムを含むコンクリートスラッジ中の残存固形分(以下 CC-R と示す)を混和材として使用した場合の圧縮強度性状を確認するため、高炉セメント B 種相当のセメントを用いたモルタル(以下、BB)に対し、JIS 標準砂の一部を CC-R に外割置換した各配合について圧縮強度試験を実施した。養生はすべて水中養生とし、材齢 7 日、14 日および 28 日の圧縮強度を測定した。

(2) 使用材料および配合

使用材料は、普通ポルトランドセメント(C、密度 3.16g/cm^3)、高炉スラグ微粉末(エスメント、石膏無し、GBFS)、JIS 標準砂(S:セメント協会強さ試験用)、CC-R、上水道水(W)および高性能減水剤(SP)である。なお BB では C:GBFS を 60:40 で混合したものである。BB において、S の一部に CC-R に外割置換し、10、20、30mass%の各配合に対して圧縮強度を評価した。減水剤には高性能減水剤(SP)を使用し、各配合に応じて型枠への流し込みに支障をきたさない流動性を得られる量を添加した。なお CC-R は S と比較して吸水性が高いため、添加量を上げるにつれて SP の添加量も増加した。高性能減水剤中の固形分を 30mass%であることを考慮して細骨材や水量を調整

A Study on the Compressive Strength and Sulfate Resistance of Blast Furnace Cement Mortar Incorporating Residual Solids from Concrete Sludge
Ryo IHARA, Shuichi ANDO, Masami UZAWA, Hiroyuki AOYAMA
and Takeshi SASAKI

した。作成した各モルタルの配合表を表 1 に示す。

(3) 供試体作製および圧縮強度試験

供試体の作製は JIS R 5201 を参考にして行った。練り混ぜには JIS モルタルミキサーを使用し、型枠は 40×40×160mm の角柱型を用いた。供試体の成型後、型枠上にガラス板を載せて水分の蒸発を抑制し、20℃、60%R.H.の恒湿恒温室で前置養生を行った。翌日に脱型し、20℃で水中養生を行った。脱型した供試体は試験材齢を 7、14 および 28 日として水中に投じた。供試体の圧縮強度試験は JIS R 5201 附属書 C に参考し、4 本の平均値を圧縮強度とした。

3.2 耐硫酸性試験

(1) 概要

CC-R のさらなる用途展開のため、CC-R 添加モルタルの耐硫酸性について、検討を行った。本試験は、日本下水道事業団が規定する「下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル」⁵⁾に示された基準を満足できる可能性を探索した。その基準を表 2 に示す。

(2) 質量変化率試験

耐硫酸性の有無を確認するために硫酸水溶液に浸漬して経過した日数に応じた質量を、浸漬前の質量と比較し変化率を測定した。なお日本下水道事業の基準では 5mass%の硫酸水溶液に 28 日間浸漬後の質量変化率が±10%以内であることが基準となっている。そのため 5mass%硫酸水溶液による実験を行った。3.1 で得られた圧縮強度試験の結果に基づき、同一配合および同一使用材料による供試体に対して硫酸水溶液への浸漬試験を実施した。硫酸水溶液は 7 日ごとに全量を交換し、浸漬終了後には供試体を蛇口が完全開放した水道水に水圧で全面を均等に一分間洗浄した後、質量を測定した。

(3) 硫酸浸透深さ

本試験では、CC-R を添加したモルタルの耐硫酸性を評価するため、硫酸水溶液への浸漬後にフェノールフタレインを用いた非呈色深さの測定を行った。日本下水道事業団での基準では 5mass%の硫酸水溶液に 28 日間浸漬した後、フェノールフタレインによる非呈色深さが 3.0mm 以下であることが求められている。硫酸水溶液は、質量変化率試験と同様に 7 日ごとに全量を交換し、28 日間の浸漬を行った。試験体を浸漬する硫酸水溶液は 7 日ごとに全量を取り換えて行った。「下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル」⁵⁾に伴い、供試体の硫酸浸透面に対し垂直にダイヤモンドカッターで切断した。切断面にフェノールフタレイン 1mass%溶液を噴霧し、試験体の赤く発色した部分の長さをノギスで測定、その平均値試験体の幅から差し引いて硫酸

Table. 2 Metropolitan government bureau and Japan sewage works agency.

基準	日本下水道事業団 「下水道コンクリート構造物の腐食抑制 技術及び防食技術マニュアル」
質量変化率 (%)	5mass%の硫酸水溶液に28日浸漬後の 質量変化率が±10%以内であること
硫酸浸透深さ (mm)	5mass%の硫酸水溶液に28日浸漬後のフェノール フタレインによる非呈色深さが3.0mm以下であること

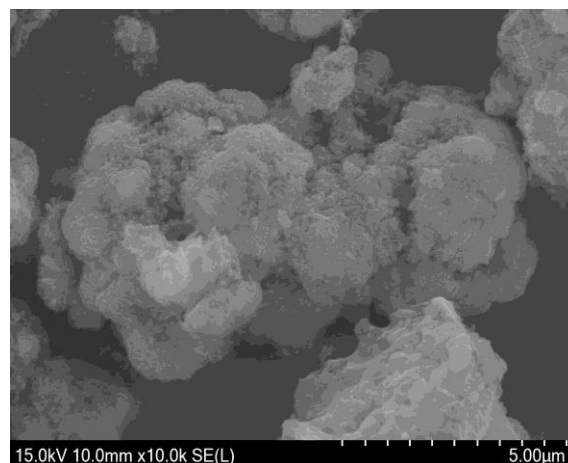


Fig. 1 Scanning electron microscope image of residual solids.

Table. 3 Main chemical composition of residual solids.
(mass%)

Chemical Composition	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ig.loss
Content rate	40.9	17.3	3.6	3.3	28.8

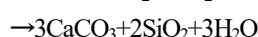
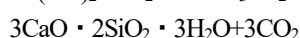
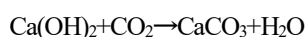
浸透深さとした。

4. 試験結果および考察

4.1 CC-R の性状

実際に使用した CC-R はエネルギー分散型 X 線分析装置付属の走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)を用いた形態観察をおこなっている。SEM 画像を図-1 に示す。SEM 画像から非常に微細な粒子で構成されていることがわかる。形態観察の際に付属している EDS によりこの微粒子は微細な炭酸カルシウムであることを確認している。

ここでセメント水和物と炭酸ガスの主な反応を以下に示す。ただし、この反応には、セメント硬化体中にある程度の水分が必要である。⁶⁾⁷⁾



2 にて上述したように排ガスを吹き込んで作製した CC-R には、反応式に示すように二酸化炭素が炭酸カルシウムとして固定化されていると考えられる。熱

重量示差熱分析(TG-DTA)の分析において炭酸カルシウムが脱炭酸する温度帯である。600℃～800℃付近の質量減少率は約22%と確認されたことからCC-Rの二酸化炭素含有量を220kg・t⁻¹と算出した。したがって、CC-Rはカーボンネガティブな特性を有する材料であり、これを混和材として利用することにより、コンクリートの二酸化炭素排出インパクトを低減できる可能性が示唆される。また蛍光X線分析による主要組成を表3に示す。

炭酸カルシウムの脱炭素に伴い質量減少率から酸化カルシウム量は28.3%と算出されることから、表3の酸化カルシウム総量から差し引くと、炭酸カルシウム以外の酸化カルシウム分すなわち12.6mass%はセメント水和物や未水和のセメント鉱物に含有されている分と推定することができるが、どこまでの水和反応が進んでいるのかは現時点では十分な解析ができていない。

4.2 CC-R を添加したモルタルを水中養生した場合の圧縮強度増進性

BBにCC-Rを外割置換し、10%、20%および30%添加した圧縮強度を実施した。その結果を図-2に示す。材齢7日での圧縮強度は、CC-R無添加のBBでは37.2N・mm²であったのに対し、CC-R30では56.8N・mm²と約52%の増加が認められた。材齢28日では、CC-R無添加のBBでは54.5N・mm²であり、CC-R30で64.3N・mm²と最大値を示した。CC-R10およびCC-R20においても、それぞれ59.7N・mm²とおよび63.2N・mm²と、いずれもBBを上回る結果となった。これらの結果からBBにおいてもCC-Rの添加率を高めることで圧縮強度はわずかにだが向上する蛍光が確認された。その結果から、CC-Rの添加率を挙げていくごとに、圧縮強度はわずかに向上する傾向が確認された。

このような圧縮強度の向上傾向が確認された理由は明らかではないが、いくつかの要因が考えられる。

一つ目の要因として、CC-Rがモルタル中で微細充填材として機能し、骨材間の空隙を効果的に埋めることで密実性が向上したことが挙げられる。CC-Rは粒径が比較的小さいため、セメントペースト中に分散しやすく、空隙を充填して構造の緻密化に寄与する⁸⁾と考えられる。これにより、供試体内部の水密性が高まり、結果として圧縮強度の増進に繋がった可能性がある。GBFSとの併用において、GBFSの反応性が低い⁷⁾ため、CC-Rによる物理的な充填効果がより顕著に表れたと考えられる。二つ目の要因として、CC-Rに含まれる微細な炭酸カルシウムが、セメント水和物との界面反応を通じて、水和生成物の安定化を促し、C-S-Hゲルの形成を促進した可能性がある。

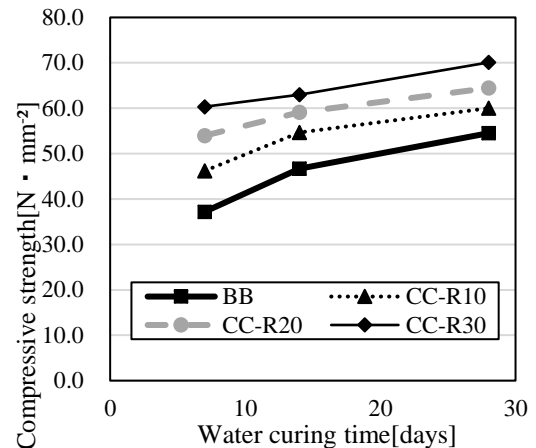


Fig. 2 Relative Compressive Strength of Blast Furnace Slag Cement Mortar with Fine CaCO₃ Residues(water Curing)

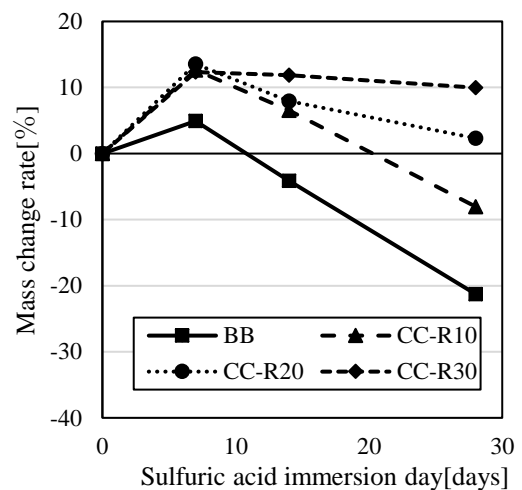


Fig. 3 Mass Change Rate of Blast Furnace Slag Cement Mortar with Fine CaCO₃ Residues (water Curing)

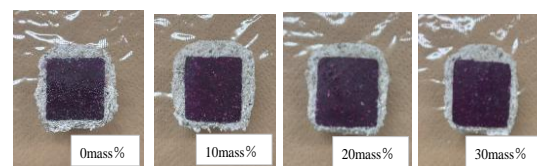


Fig. 4 Cross section of mortars soaked in 5 mass % sulfuric acid solution for 28 days.

GBFSは潜在水硬性を有するものの反応性が低い⁷⁾ため、微細な炭酸カルシウムが水和生成物の析出核として作用することでC-S-Hの生成を促進する可能性がある⁷⁾。これにより特にGBFSとの併用時に初期強度の発現が加速されたと考えられる。GBFSとの併用により、これらの課題が緩和され、より安定した強度発現が得られたと推察される。

以上のことから、CC-R をモルタルに配合する際には、GBFS を含有するセメントとの併用が有効であり、廃材の有効活用と構造性能の両立に資する材料設計が可能であると考えられる。今後は、CC-R の粒径分布や化学組成の最適化、さらには他の補助材料との複合利用による性能向上の可能性についても検討する必要がある。

4.3 CC-R を添加したモルタルを水中養生した場合の耐硫酸性

(1) 質量変化率による評価

硫酸水溶液への浸漬試験を通じて、質量変化率および硫酸浸漬深さの観点から CC-R の耐硫酸性を評価し、構造性能との関係性を考える。

CC-R の耐硫酸性を評価するため、5mass%硫酸住溶液に 28 日間浸漬したモルタルの質量変化率を測定した。

BB に対して 0, 10, 20, 30mass%の CC-R を S に外割置換したモルタルを 5mass%の硫酸水溶液に浸漬した時の質量変化率を図-3 に示す。BB に対して CC-R を添加した場合、BB 単体で-21.3%であったのに対し、CC-R10 で-8.03%, CC-R20 で 2.3%, CC-R30 では 9.9%と CC-R の添加により、質量変化率が大幅に低減された。このことから、GBFS は供試体内部の緻密化に寄与し、これが高い耐硫酸性に繋がったと考えられる。また、既往の研究では、硫酸イオンがセメント硬化体中のカルシウム成分と反応して石膏を形成し、厚い石膏層を形成することが報告されている⁹⁾。また GBFS をモルタルに添加することで高い耐硫酸性を示すことも既往の研究で報告されている¹⁰⁾。以上のことを踏まえて、GBFS を併用した CC-R 添加モルタルは、無添加の場合と比べて高い耐硫酸性を示すと推察される。

(2) 硫酸浸透深さによる評価

耐硫酸性のさらなる評価として、浸漬 28 日後のモルタル断面を観察し、側面からの硫酸浸透深さを測定した。そのモルタル断面を図-4 に示す。BB で 3.4mm の浸漬深さを示したのに対し、CC-R10 で 3.1mm, CC-R20 で 2.7mm, CC-R30 では 2.3mm と添加率の増加に伴い浸透深さが減少する傾向が確認された。硫酸浸透深さの測定結果から、CC-R の添加率が高まるにつれて浸透深さが減少する傾向が明確に示された。特に CC-R20 および CC-R30 では、日本下水道事業団の基準値 (3.0mm 以下) を満たしており、高い耐硫酸性を有することが確認された。これは、CC-R 中の炭酸カルシウムが硫酸イオンと反応して石膏層を形成し、物理的なバリアとして機能したこと、さらに高炉スラグ由来の C-S-H ゲルが硬化体の微細構造を均質化し、硫酸の浸透を抑制したことが

要因と考えられる。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) BB に対して CC-R を添加することで、材齢 7 日・28 日ともに圧縮強度が無添加の場合に比較して高くなった。
- 2) 添加率の増加に伴い圧縮強度が段階的に向上する傾向が確認された。
- 3) GBFS と CC-R を併用することで、耐硫酸性が高くなり、特に CC-R20 および CC-R30 では高い耐硫酸性が示された。
- 4) BB に CC-R を添加した場合では、CC-R の添加率が高まるにつれて石膏層の剝離が軽減され、硫酸による腐食進行を抑える効果が確認された。
- 5) BB に CC-R を添加したモルタルにおいては CC-R20 及び CC-R30 の時、日本下水道事業団の耐硫酸性の基準を満足することが確認された。

参考文献

- 1) 佐々木猛, (公社) 日本コンクリート工業工学会, 化学工学 85 巻 3 号, (2021), 192-196.
- 2) 全国生コンクリート工業組合連合会, <https://www.zennama.or.jp/>, (参照日: 2025-09-04).
- 3) 原田 貴典, 横手 晋一郎, 橋本 親典, 水口 裕之, 「コンクリート工学年次論文集, Vol.26」, No.1, 2004 年.
- 4) 畑中 重光, 谷川 恭雄, 「コンクリート工学年次論文集」, Vol.33, 1995 年, pp.14-24.
- 5) 日本下水道事業団「下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル」, (2007).
- 6) 炭化研究委員会「コンクリートの炭酸化に関する研究の現状」 日本コンクリート工学協会, 1993 年.
- 7) 白川敏夫, 島添洋治, 麻生寛, 永松静也, 「コンクリート工学年次論文集」Vol.24, No.1, 2002 年, pp.645-650.
- 8) Jaturapitakkul, C., Tangpagasit, J., Songmue, S., kiattikomol, K.: Cem. Concr. Compos., Vol.33. No.2, 2011, pp.117-123.
- 9) Tian, B., Cohen, M.D., Cem. Concr. Res., Vol.30, No.1, 2000, pp.117-123.
- 10) 綾野克紀, 小河内誠, 藤井隆史, 入矢桂史郎, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.2, 2008 年, pp.559-564.