

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560480

研究課題名（和文） 二酸化炭素排出量と削減と廃棄物使用料の増大を可能としたセメントの最適設計

研究課題名（英文） Material design of cement for increased waste usage and reduction of CO₂ emissions

研究代表者 坂井悦郎（SAKAI ETSUO）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：90126277

研究成果の概要（和文）：セメント産業においては、廃棄物の利用と CO₂ 発生量の抑制が求められている。混合材を利用し、混合セメントとし、クリンカー製造量を低減させることが最も効果的であるが、使用する廃棄物が減少する。間隙相量を増加して石灰石微粉末では、混合材量を 10%、高炉スラグでは 20%とすることとで流動性を制御することが可能であり、現在市販されているセメントと同等な流動性や性能を確保が可能なことを見だし、廃棄物量を増加させ、CO₂ 削減もできるセメントの材料設計が可能であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Cement industry contributes to the recycling of resources by using various industrial wastes and by-products in Japan. This study investigated the influence of the interstitial phase composition and the addition of mineral admixtures on the fluidity and adiabatic temperature rise properties of the cement which contained a greater interstitial phase than ordinary Portland cement. By using cements containing high interstitial phase and mineral admixtures such as blast furnace slag and limestone powder, it is possible to enlarge waste usage and reduce CO₂ emission without changing the performance of cement in cement industry.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：土木材料，二酸化炭素，廃棄物資源化，セラミックス，廃棄物処理

1. 研究開始当初の背景

セメント産業の使命は、健全な社会資本を構築するためのコンクリート材料を提供することであるが、原・燃料として大量な廃棄物を受け入れており、循環型社会の構築にも重要な役割を演じている。2007 年度のセメント生産量 7060 万 t（輸出を含めて）に対して、廃棄物利用量は 3072 万 t となっている。し

かし、セメントの生産量の今後の増加は見込めず、そのため廃棄物利用量の増大は望めない。産業廃棄物利用量の増大に関しては、既に普通ポルトランドセメントの組成を変化させ、C₃A などの間隙相の増加により可能となることを本申請者らは明らかにしており、現状の C₃A 量 9%を 12%まで引き上げても、水和熱や強度発現性状などの点では問題はな

く、廃棄物利用量を増大させることができることを指摘している。

一方、我が国では CO₂ 削減が産業別に迫られる可能性もあり、セメント産業も、その例外ではない。セメント産業においては、CO₂ 発生量中に占める原料由来の CO₂ 量が主体であるため、混合材を利用し、混合セメントとし、クリンカー製造量を低減させることが最も効果的である。このような状況下において産業廃棄物利用量を増大させつつ CO₂ 削減も可能とし、しかも健全な社会資本を構築することが可能な性能を有するセメントの最適化設計ははまだ確立されていない。

2. 研究の目的

本研究では、CO₂ 削減とクリンカー製造における廃棄物利用量増大の両者の一見矛盾する要求を満足するためのセメントの最適化設計を行う。既にセメント原料に廃棄物を利用した際の試算から、間隙相量を増大させ混合材を 10% ~ 20% 程度利用することで、廃棄物利用量を増加させ CO₂ 削減もできるセメントが可能であることを明らかにしている。廃棄物使用量を増大させ、C₃A 量を増加させたセメントにおいては、注水直後の水和反応により、高性能 AE 減水剤が余分に消費され、C₃A の少ない場合より、同一流動性を得るための添加量が余分に必要となる。また、温度ひび割れの要因となる断熱温度上昇量への間隙相量の影響については不明な点が多い。以上より本研究では、廃棄物使用量を増加させたクリンカーに、10% ~ 20% 程度の混和で C₃A の初期水和反応を制御する混和材を探索し、しかも断熱温度上昇特性についても明確にするとともにそれにより流動性を改善しようとするものであり、これにより廃棄物使用量の増加と CO₂ 削減が可能となる材料の提案である。

3. 研究の方法

流動性を除いて、水和熱や強度発現性状で、現状の普通ポルトランドセメント (C₃A 量 9%) と同等の性能を確保することが可能であることを明らかにしている廃棄物利用量を増大させた C₃A 含有量が 12% のセメントを試作し、それを用いて、10% 程度の混和で C₃A が 9% の現状の普通ポルトランドセメントと同等の流動性を確保できるような混和材を探索する。混和量が 10% 程度で流動性改善効果が期待できないと、廃棄物使用量増大と CO₂ 削減の両方を満足させるためのセメントの材料設計は困難となる。研究成果より、得られたセメントの CO₂ 削減効果と廃棄物使用量を定量的に評価し、その経済的効果も含め検討を行い、セメントの最適化設計を行う。

4. 研究成果

(1) 間隙相量の影響

間隙相量を増加させた表-1 のようなセメントクリンカーを電炉により試作し、流動性表

Table-1 Interstitial phase of clinker

Sample	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ A+C ₄ AF
Control A9F9	9.4	9.0	18.4
High C ₃ A :A12F9	12.1	9.1	21.2
A15F9	15.2	8.6	23.8
High C ₄ AF:A9F12	9.1	11.8	21.0
A9F14	9.1	14.4	23.5

および断熱温度上昇特性について検討を行った。A9F9 が現在使用されている普通ポルトランドセメントである。320 ± 5m²/kg に粉砕して SO₃2% を添加してセメントを調整した。

図-1 に流動性に及ぼす間隙相量の影響を示した。C₄AF により間隙相量を増加させた場合は流動性は標準的な OPC(A9F9) の場合とほぼ同等であるが、C₃A により増加させた場合には、セメントペーストの見掛け粘度は上昇し、流動性が低下している。

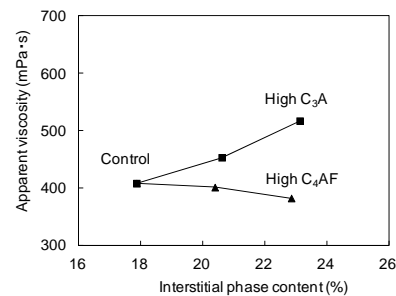


Fig.1 Fluidity of cement paste

流動性の低下している C₃A を増加させたセメントに対して、高炉スラグ微粉末を 20% 混和すると流動性は向上し、A12F9 も標準的なセメントと同等以上の流動性を確保することが可能となっている。C₄AF により間隙相量を増加したセメントでは流動性は低下しておらず、高炉スラグ微粉末を混和することで、流動性はさらに改善される。

流動性については上記の通りであるが、間隙相量の増加により性能の低下が懸念されるセメントの特性は断熱温度上昇特性である。合成した試料や品質管理としては、現在使用されている断熱温度上昇測定装置は、試料量が多量に必要なことから不向きである。図-2 に示すような、少量サンプルの断熱温度上昇量測定装置を試作した。試料量はフィルムケースを用いており、約 30ml である。アルミブロックにニクロム線を巻いた発熱体により検定を行った結果、与えた熱量に対して直線的に温度が上昇することを確認した。なお、ポリウレタンを用いた断熱構造にしているため、非常にわずかな熱のリークが観察されたので、ニュートンの冷却則により補正した。なお、熱履歴の影響を通常のコンクリートと同等にするため、砂とセメントの比率は 2.5 とした。

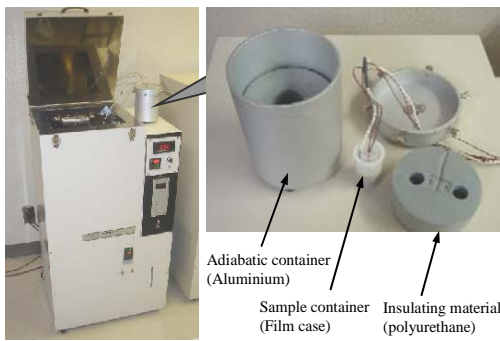


Fig. 2 Description of prototype equipment

図-3 は断熱温度上昇特性に及ぼす C_3A 含有量の影響である。 C_3A が 12% の場合には、わずかに増加する程度であるが、 C_3A を 15% とすると 0.6 日以降に急激に増加している。従って、断熱温度上昇量からは、 C_3A 量を 12% 程度までは増加することが可能と思われる。また、図-4 に示すように C_3A 12% において、高炉スラグ微粉末を 20% 混和すると、ほとんど通常のセメントと同等の断熱温度上昇特性を示している。以上より、 C_3A を 12% 程度まで増加させたセメントでも高炉スラグ微粉末を 20% 程度混合することで、ほぼ通常のセメントと同等の流動性と断熱温度上昇特性を示し、廃棄物使用量を増大できる可能性が示唆された。なお、高炉スラグ微粉末の効果は、 C_3A 量を希釈する効果と考えることができる。

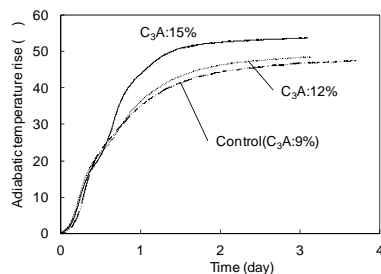


Fig.3 Influence of C_3A content on adiabatic temperature rise of mortar

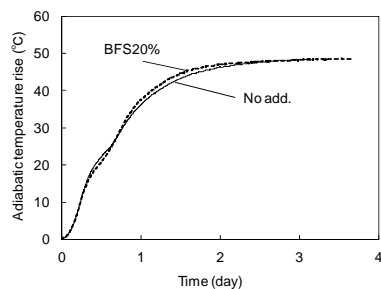


Fig.4 Adiabatic temperature rise of mortar with blast furnace slag

(2) 各種無機系混和材の影響

高炉スラグ微粉末の場合には、20% 程度の混合により流動性の改善効果があることが明らかになった。しかし、廃棄物使用量の増大の観点からは、クリンカー使用量をより増加させることも必要であり、より少量の混合で流動性の改善効果が期待できる混合材の選定が必要となる。

図-5 に C_3A 12% としたセメントペーストの流動性に及ぼす各種混合材の影響を示した。 C_3A 9% の現在使用されているセメントの流動性と 10% 程度の混和で同等となるのは高炉スラグであり、それ以上に石灰石微粉末の流動性改善効果が著しい。既に高炉スラグ微粉末の効果は、 C_3A の希釈効果であると説明したが、石灰石微粉末の場合には、希釈効果以外の効果があるものと推察される。

既に、本研究者らの研究により、 C_3A の注水直後の初期水和反応を石灰石微粉末が抑制することを明らかにしているため、注水直後の水和反応について検討を加えた。

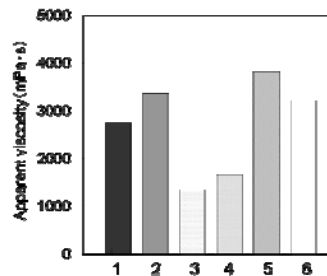


Fig. 5 Fluidity of cement paste with various mineral admixtures (1:Control (C_3A 9%), 2:High C_3A (12%), 3-6:High C_3A cement with mineral admixtures, 3:LSP5000, 4:LSP9000, 5:FA, 6:BFS)



Fig. 6 Description of prototype equipment

注水直後の反応の解析には、通常のコンダクションカロリメータでは、時定数が大きいため、注水直後数分の反応をとらえることができない。そこで、図-6 に示すように、検出素子をサーモモジュールから熱電対に代え、かつ練混ぜが十分に行えるように、鋤型の攪拌

しに変更し、チェーンによりモーターで回転させる方式に変更し装置を試作した。

注水後、水和反応が急激に進行し、その後、一旦停滞する。注水直後の最大発熱速度が、注水直後の水和活性の程度を表すことになる。

図-7は、注水直後の最大発熱速度とセメントペーストの流動性の関係である。最大発熱速度とセメントペーストの流動性は、ほぼ直線関係にあり、最大発熱速度が大きいほど、見かけの粘度は大きくなり、流動性は低下している。

C₃A9%のセメントに対して、C₃A12%のセメントでは、最大発熱速度が大きく、これは水和が活発であり、分散剤が水和物中に取り込まれているため、表面に吸着して有効に作用する分散剤量が減少し、流動性が低下するものと推察した。石灰石微粉末の混和により、最大発熱速度が抑制されており、注水直後の水和反応が抑制されている。これは、石灰石微粉末から供給されるCO₂により、C₃A粒子表面に物質を透過しにくいゲル状物質が生成するためと推定される。

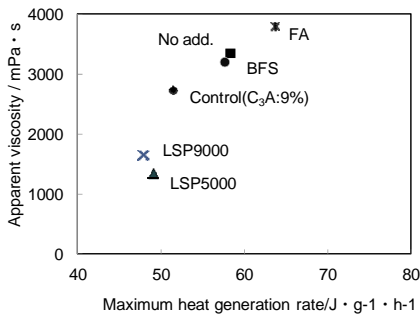


Fig.7 Relationship between the maximum rate of heat liberation and the apparent viscosity of paste (with 0.048% superplasticizer)

(3) 生石灰の影響

流動性を改善するために混合材を10~20%とすると、石灰石微粉末を用いた混合セメントのJISがないため、実用化には時間がかかる。現状のJISで使用可能なためには、石灰石微粉末が5%以下で効果があるような材料開発も必要である。

既に本研究者らの研究により、遊離石灰がC₃Aの初期水和を抑制することを明らかにしている。そこで、生石灰と石灰石微粉末を併用した場合について検討を加えた。

図-8はセメントペーストの流動性に及ぼす生石灰と石灰石微粉末の影響である。C₃A12%のセメントに生石灰を添加すると1%程度までは流動性が向上している。さらに、石灰石微粉末を5%混和するとC₃A9%の現在使用されているセメントと同等の流動性を示し

ている。これにより、現行のJISの範疇でも間隙相量を増加させて、廃棄物の使用量を増大させる可能性が示唆された。なお、現在使用されているセメントの遊離石灰量は0.5%程度であるが、間隙相量を増加させて、廃棄物使用量を増加させた場合の遊離石灰量の最適値は異なる可能性があることが示唆された。

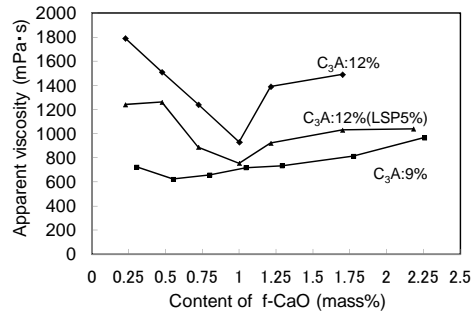


Fig. 8 Influence of lime and limestone powder on the fluidity of cement paste.

(4) さらなる廃棄物使用量の増大を目指して

流動性や断熱温度上昇特性の観点から、C₃A量は12%が限界であることを既に示した。一方、C₄AFの増加は、流動性や断熱温度上昇特性に影響の少ないことも指摘した。そこで、C₃AとC₄AFを増加させてセメントの流動性についても検討を加えた。図-9に流動性の結果を示す。石灰石微粉末を15%程度まで混合するとC₃AとC₄AFの両者を増加させたセメントの流動性は現状のセメントと同等になっている。しかし、石灰石微粉末10%の混和で、セッコウの添加量が2~3%の場合には、C₃AとC₄AFの両者を増加させたセメントの流動性は低い値を示している。しかし、セッコウ添加量を4%とした場合には、C₃A9%とほぼ同等な流動性の確保が可能となっている。このように間隙相量の増加によりセッコウ添加量の最適値は異なる可能性がある。なお、耐久性などに関してさらに詳細な検討が必要である。

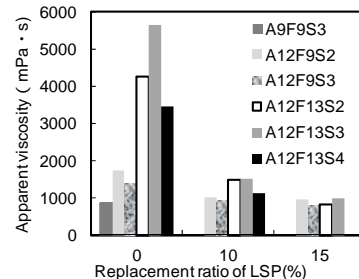


Fig.9 Influence of intestinal phase

(5) 廃棄物使用量の増大とCO₂削減を可能とするセメントの提案

間隙相量を増加しても、混合材を利用することで、流動性や断熱温度上昇特性が、現在

使用しているセメントと同等となることを明らかにした。間隙相量の増加は、廃棄物使用量の増加につながる。通常のセメントの組成（A9F9）で、ある実際の工場でのセメント焼成に利用されている廃棄物量を基準として、間隙相量の増加により、廃棄物使用量がどの程度増加するかをまとめた。なお、混合材の混和量とCO₂削減量は連動する。

図-10 に間隙相量の増加により廃棄物使用量とCO₂削減量がどの程度になるか試算した結果を示した。C₃A12%だと10%程度の混合材量でないとCO₂削減と廃棄物使用量増大の両者の目標を満たすことはできないが、C₃AとC₄AFをそれぞれ12%および11%と12%に増加させたセメントでは20%混和しても廃棄物使用量は現行のセメントより10%以上増加する結果となっている。

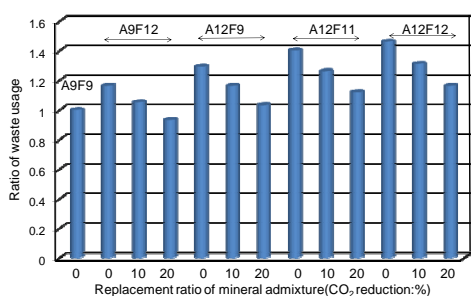


Fig. 10 Example of waste usage and the reduction of CO₂ emission of cement (A9F9: Average mineral composition of commercial OPC in Japan, Waste: Blast furnace slag, coal ash, sludge, construction emission soil and bunt residue)

Table 2 Properties of mortar containing cement with high C₃A content and mineral admixtures

Cement	Mineral admixture	Compressive strength (N/mm ²)	Length change (10 ⁻⁶) 112d
A9F9	0	52.3	-729
A12F9	BFS 20%	50.3	-793
A12F11	BFS 20%	45.8	-807
A12F11	LSP 20%	42.9	-657

上記のように間隙相量を増加させ廃棄物使用量の増大とCO₂削減が可能で、しかも流動性や断熱温度上昇特性について、現行のセメントの性能を維持することができるセメントの組成を提案した。このセメントについて、JISモルタルにより基本的な特性として強さと長さ変化を表-2に示した。混合材の混和により強さは現行のものより低下するが、

世界的に流通している42.5クラスの性能は満足することが明らかになっている。なお、強さについては間隙相量の増加により易脆性が増加するので、同一の焼成条件でC₃S量を増加させることができる可能性もあり、さらにこれらの点については詳細な検討が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計14件)

- [1]環境負荷低減のためのセメント系材料の開発, 新大軌, 斎藤豪, 丸屋英二, 坂井悦郎, コンクリート工学, 査読有り, Vol. 49, No. 5, pp. 57-60, 2011.
- [2]被粉碎性の異なる石灰石微粉末を混和したC₃A相高含有セメントの流動性, 荻野正貴, 新大軌, 丸屋英二, 浅賀喜与志, 坂井悦郎, Inorganic Materials, Japan, 査読有り, Vol. 18, No. 351, pp. 70-74, 2011.
- [3]ペルティエ素子によるヒートシンク直接制御方式の伝導熱量計の開発, 坂井悦郎, 佐藤博, 飯田真吾, 萩原清市, 熱測定, 査読有り, Vol. 38, No. 3, pp. 83-85, 2011.
- [4]混合材を添加したアルミネート高含有セメントの流動性と水和特性, 丸屋英二, 一瀬龍太郎, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, 査読有り, No. 64/2010, pp. 54-59, 2011.
- [5]Limestone Portland cement designed with the packing fraction and the shape of particles, Etsuo Sakai, Keisuke Masuda, Yasuo Kakinuma, Yutaka Aikawa, Masaki Daimon, Proceedings of The 7th International Symposium on Cement & Concrete (ISCC2010), 査読有り, Volume 1, pp. 107-113, 2010.
- [6]少量サンプル陽断熱熱量計によるコンクリートの品質予測, 丸屋英二, 三隅英俊, 高橋俊之, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, 査読有り, No. 63, pp. 183-187, 2010.
- [7]無水セッコウと石灰石微粉末を添加したアルミネート相高含有セメントの流動性と初期水和, 青柳祐司, 丸屋英二, 一瀬龍太郎, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, 査読有り, No. 63, pp. 9-15, 2010.
- [8]Effects of Shape and Packing Density of Powder Particles on the Fluidity of

- Cement Pastes with Limestone Powder , Etsuo Sakai , Keisuke Masude , Yasuo Kakinuma , Yutaka Aikawa , Journal of Advanced Concrete Technology , 査読有り , Vol. 7 , No. 3 , pp. 347-354 , 2009 .
- [9] Fluidity of Blast-Furnace Cement Having Different Aluminate Phase Contents , Daiki Atarashi , Etsuo Sakai , Eiji Maruya , Masaki Daimon , Proceedings of the 4th International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications , 査読有り , pp. 991-996 , 2009 .
- [10] Fluidity of Blast-Furnace Cement Having Different Aluminate Phase Contents , Daiki Atarashi , Etsuo Sakai , Eiji Maruya , Masaki Daimon , Proceedings of the 4th International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications , 査読有り , Vol. 2 , pp. 991-996 , 2009 .
- [11] 廃棄物使用量の増大とCO₂排出量削減に向けたセメントの材料設計 , 丸屋英二 , 坂井悦郎 , 大崎雅史 , 加藤昌宏 , 大門正機 , 廃棄物資源循環学会論文誌 , 査読有り , Vol. 20 , No. 1 , pp. 1-11 , 2009 .
- [12] 間隙相量を増大したセメントの断熱温度上昇特性 , 丸屋英二 , 坂井悦郎 , 萩原清市 , 大門正機 , セメント・コンクリート論文集 , 査読有り , No. 62 , pp. 68-75 , 2009 .
- [13] 粉末度の異なる高炉スラグ微粉末を混和したセメントペーストの流動特性 , 新大軌 , 丸屋英二 , 濱幸雄 , 坂井悦郎 , セメント・コンクリート論文集 , 査読有り , No. 62 , pp. 33-38 , 2009 .
- [14] 石灰石微粉末を置換したアルミネート高含有セメントの流動性 , 一瀬龍太郎 , 坂井悦郎 , 大門正機 , 丸屋英二 , セメント・コンクリート論文集 , 査読有り , No. 62 , pp. 8-13 , 2009 .

[学会発表](計 7件)

- [1] 高炉スラグを混和したセメントへの高分子系分散剤の作用機構 , 新大軌 , 佐々部智文 , 玉木伸二 , 宮内雅浩 , 坂井悦郎 , 第38回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集 , 2011年11月18日 , 愛媛 .
- [2] Material design of cement for increased waste usage and reduction of CO₂ emissions , Etsuo Sakai , The 8th

International Symposium on Advancement of Cement and Concrete Industries , pp. 103-112 , 2011 . Sept.23, Korea Souel (招待講演)

- [3] 廃棄物使用量を増大したセメントの遊離石灰による流動性制御 , 神尾哲治 , 新大軌 , 坂井悦郎 , 丸屋英二 , 第65回セメント技術大会講演要旨 , pp. 22-23 , 2011年5月18日 , 東京 .
- [4] 少量サンプル用断熱熱量計によるコンクリートの品質予測 , 丸屋英二 , 三隅英俊 , 高橋俊之 , 坂井悦郎 , 第63回セメント技術大会講演要旨 , pp. 183-188 , 2010年5月27日 , 東京 .
- [5] 無水セッコウと石灰石微粉末を添加したアルミネート相高含有セメントの流動性と初期水和 , 青柳祐司 , 丸屋英二 , 一瀬龍太郎 , 坂井悦郎 , 第63回セメント技術大会講演要旨 , pp. 278-279 , 2010年5月27日 , 東京 .
- [6] 低炭素・資源循環型社会を目指した混合セメントの流動性 , 新大軌 , 坂井悦郎 , 丸屋英二 , 第37回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集 , pp. 83-86 , 2010年5月26日 , 東京 .
- [7] 廃棄物使用量を増大させたセメントの材料設計と新型熱量計による品質管理手法 , 坂井悦郎 , 丸屋英二 , 萩原清市 , 大門正機 , 第63回セメント技術大会論文賞受賞講演 , 2010年5月26日 , 東京 .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂井悦郎 (SAKAI ETSUO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

新大軌 (ATRASHI DAIKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号 : 70431393

研究協力者

丸屋英二 (MARUYA EIJI)

宇部興産(株)セメント建材カンパニー開発研究センター