

カーボンニュートラルに向けた
石灰石の混合材利用技術

その1

石灰石によるセメント・コンクリートの品質向上および環境負荷低減効果

太平洋セメント株式会社 中央研究所セメント・コンクリート研究部セメント化学チーム 桐野 裕介

1. はじめに

気候変動問題への対策として、セメント産業では2050年までのロードマップを策定し、カーボンニュートラルの達成に向けた各種取り組みを進めている¹⁾。太平洋セメントグループにおいても「カーボンニュートラル戦略2050」を策定するとともに、2030年の中間目標に向けてCO₂排出量の低減を段階的に進めている。セメント産業はCO₂排出低減が難しい産業の一つとされており、単一技術によるカーボンニュートラルの達成は困難であると考えられている。そのため、これらのロードマップでは複数のCO₂低減技術を組み合わせることによってカーボンニュートラルの達成を目指している。混合材の活用増加は、CO₂低減技術の一つとして位置付けられており、比較的早期に実現できる技術として貢献が期待されている。

日本国内で現在最も利用されている混合材は高炉スラグであり、さらなる使用量増加が期待されるものの、高炉スラグの大部分はすでにセメント用混合材として活用されており、追加使用できる量は多くない。また、高炉方式による鉄鋼製造はCO₂排出量が多く、電炉方式等への移行が進められているため²⁾、その進展に伴って高炉スラグの発生量は今後減少していくものと考えられる。そのため、代替となる混合材の利用増加が必要であると考えられており、国連環境プログラム³⁾や国際エネルギー機関⁴⁾の

報告では石灰石等の利用拡大が重視されている。

石灰石はわが国において豊富な埋蔵量があり、数少ない自給可能な鉱物資源である。石灰石はCaCO₃を主成分とし、カルシウムを含む主要な鉱物資源であることから、セメント産業では主にセメントクリンカーの原料として用いている。また、セメント用の少量混合材としても石灰石は利用されており、セメントクリンカーの一部を置き換えることによって年間100万トン以上のCO₂排出を低減している。石灰石の生産量は高炉水砕スラグや石炭灰の排出量と比較しても多く(図-1)、採掘可能な鉱量も146億トン⁵⁾と非常に多い。そのため、早期のCO₂低減と安定供給を両立できる重要な混合材であると考えられる。

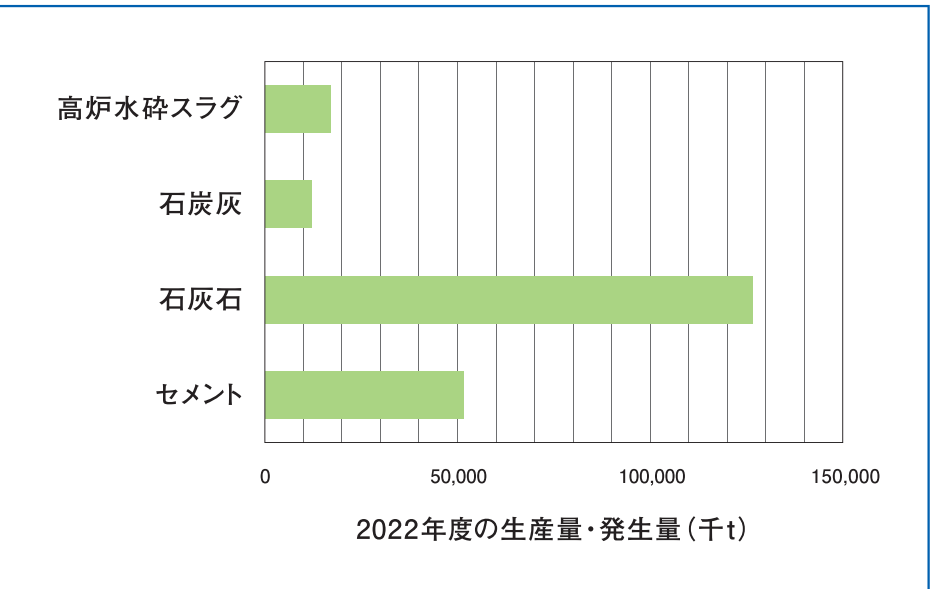


図-1 セメント系材料の生産量・発生量(各種統計資料を元に作成)

本稿では、石灰石をセメント用混合材として用いた場合のセメント・コンクリートの品質に及ぼす効果をレビューした後、これらの効果を活用したセメントの設計方法について解説する。さらに、石灰石をセメント用混合材として用いた場合の環境負荷低減効果の評価例を示す。

2. 石灰石による品質向上効果

石灰石は活性の無い材料として取り扱われる場合がある一方、セメントの水和に伴って反応し、コンクリートの圧縮強度増進に寄与することも知られている。これは、石灰石を用いた場合にさまざまな効果があり、構成材料の組み合わせやコンクリートの配調合等によって、発現

する主要な効果が異なることによる。石灰石をセメント用混合材として用いた場合の効果を表-1に示す。物理的效果と化学的效果に大別されており⁶⁾、これらのさまざまな効果を活用した利用方法が提案されている。

日本国内で石灰石微粉末をコンクリート用混和材として使用する場合、物理的效果の「セメントクリンカーの希釈」による水和発熱量の低減と「コンクリートの粒子間空隙の減少」による単位水量の低減が主に期待され、高流動コンクリート等の用途に使用されている⁸⁾。一方、CO₂削減の観点からも「コンクリートの粒子間空隙の減少」を活用することが近年検討されている。石灰石等のフィラーを用いて粒度分布を最適化させるとともに、高性能AE減水剤を用いることによって、単位粉体量を維持したまま、コンクリートに必要な単位水量を減らすことで水粉体比を低減できる。この効果により、コンクリートの圧縮強度を維持したまま、セメントを石灰石に置換することが可能であるとされている³⁾。

化学的效果としては、「カーボアルミネート水和物の生成」が注目されている。カーボアルミネート水和物とは、モノカーボネート(C₃A・CaCO₃・nH₂O)とヘミカーボネート(C₃A・1/2Ca(OH)₂・1/2CaCO₃・nH₂O)からなり、石灰石とAl₂O₃を含むクリンカー化合物や混合材の反応によって生成する。これらの水和物が生成することによりコンクリートの強度が増進する現象は広く知られており、コンクリート中の空隙を水和物が充填する効果として説明されている。

表-1 セメント・コンクリートの品質に及ぼす石灰石混合材の効果(参考文献6,7を元に作成)

分類	効果
物理的效果	セメントクリンカーの希釈
	コンクリートの粒子間空隙の減少
	練混ぜ時のせん断変形増加
化学的效果	C ₃ Aの初期反応抑制
	C ₃ Sの初期反応促進(微粉末効果)
	カーボアルミネート水和物の生成

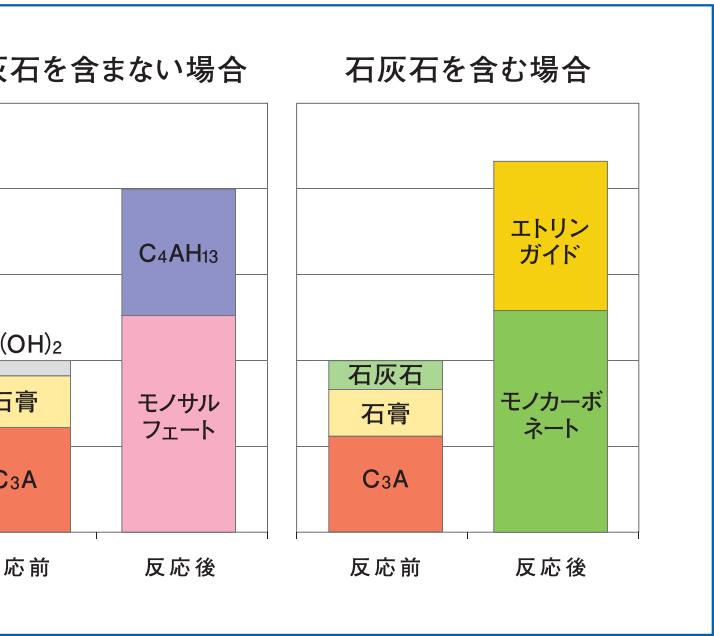


図-2 石灰石によるC₃Aの水和反応の変化(参考文献9を元に作成)

理論的な説明についてもGartnerとHirao⁹⁾によってなされており、その概要を図-2に示す。Al₂O₃を含む代表的なクリンカー化合物としてC₃Aの水和反応を考えると、石灰石を含まない場合では反応後の生成物はモノサルフェートとC₄AH₁₃となる。一方、石灰石を含む場合では反応後の生成物はモノカーボネートとエトリンガイドとなり、反応生成物に変化していることが分かる。また、反応後の固相の体積に着目すると、石灰石を含まない場合では反応前の2.00倍であるものの、石灰石を含む場合では2.15倍となり、体積変化が大きい。そのため、石灰石を含む場合ではコンクリート中の空隙を充填する効果がより大きいことが分かる。

カーボアルミネート水和物の生成は、反応性のAl₂O₃を多く含む程、効果が大きく、C₃Aの含有率を増加したセメントでは強度増進効果がより大きいことが知られている。また、石灰石の反応率についても、セメント鉱物中のC₃A量によって影響を受けると考えられており、C₃A-CaSO₄

・2H₂O-CaCO₃系のモデル的な反応の検討においては材齢28日で80～90%のCaCO₃がC₃Aと反応したことが報告されており¹⁰⁾、相性の良い組み合わせであることが分かる。

カーボアルミネート水和物は、C₃A以外にもC₄AFや各種混合材等のAl₂O₃を含む材料と石灰石の反応によって生成する。C₄AFは一般的には水和反応性が低く、コンクリートの強度発現への寄与は小さいと考えられているものの、粉砕助剤として用いられるトリイソプロパノールアミン(TIPA)などを用いることで反応性が高まることが知られている。そのため、石灰石を含むセメントにTIPAを添加することによって、コンクリートの強度維持とCO₂削減を両立できることが報告されている¹¹⁾。また、高炉スラグやフライアッシュ等の多くの混合材についてもAl₂O₃を含むため、石灰石との相性が良いことが知られている。そのため、これらの混合材と石灰石を用いた三成分系の混合セメントは水和反応の側面から合理的な組み合わせであると言える。

3. 石灰石を用いたセメントの設計

日本国内ではセメント用混合材としての石灰石の用途は限定されている。これは現行のJISでは、混合材としての利用が一部のポルトランドセメントに限り、5%を上限としてのみ認められているためである(図-3)。そのため、さらなるCO₂低減に向けて、その上限を増加することがセメント協会にて検討されている。一方、単純に石灰石の混合率を増加した場合、セメントクリンカーの比率が小さくなることから、セメントの圧縮強さの低下等の影響が考えられる。そのため、セメントのC₃S、C₃Aおよびブレン比表面積の増加等によって品質を維持しつつ、CO₂を低減する方法が提案されている¹²⁾。C₃Sおよびブレン比表面積の増加はセメントの反応性向上を利用したものである一方、C₃A増加は先述したカーボアルミネート水和物の生成による強度増進メカニズムを活用したものとなる。また、C₃Aの増加はセメントクリンカーの原料として活用される他産業等からの廃棄物の受け入れ量を増加させることができる。そのため、気候変動のみならず、資源循環の観点からも望ましい方法と言える。

海外では、石灰石を主な混合材として利用した石灰石混合セメントが規格化されており、米国規格では最大15%、欧州規格では最大35%の混合が認められている(図-3)。これらの混合セメントは、従来は28日材齢の圧縮強さが低いセメントとして使用されてきた。海外ではコンクリートを製造する際に良好なワーカビリティを得るため、適正な粉体量を確保することが重視されている。そのため、低強度のコンクリートを製造する場合に低い強さの混合セメントが使われてきた¹³⁾。一方、先述の通り、近年ではCO₂低減を目的として混合セメントが推進されるようになってきている。米国セメント協会(PCA)では、カーボンニュートラルに向けたロードマップにおいて、石灰石混合セメントの増加を方策の一つとして掲げている。太平洋セメント

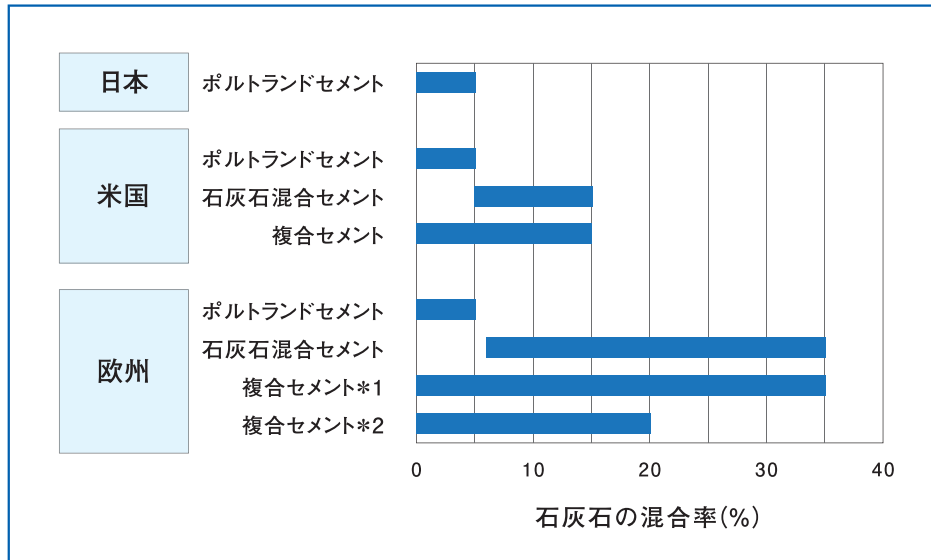


図-3 セメント規格における石灰石の混合率
*1 クリンカー比率≧65%
*2 クリンカー比率≦64%

グループの米国 CalPortland Company でも石灰石混合セメントの提供を開始しており、セメントの粒度分布を最適化することによって、CO₂低減と圧縮強さの両立を達成している¹⁴⁾。日本国内では、石灰石混合セメントの規格は存在しないものの、標準情報(TR)案は2001年に作成されており¹¹⁾、カーボンニュートラル化の動向を考慮すると、今後のセメント規格のあり方も改めて議論する必要があると考えられる。

ポルトランドセメントと石灰石の他に、高炉スラグ等の混合材を組み合わせた三成分以上のセメント(複合セメント)も海外では実用化されている。日本国内では複合セメントの規格は存在しないものの、米国規格や欧州規格では石灰石を含む複合セメント規格が利用されており、二成分系の石灰石混合セメントと同等程度の石灰石の混合が認められている(図-3)。先述の通り、高炉スラグやフライアッシュ等の反応性Al₂O₃を含む混合材は、石灰石との相性が良い。また、高炉スラグやフライアッシュは供給面での課題がある一方、コンクリートの耐久性の観点からは優れた材料であるため、供給能力に優れる一方で耐久性の観点からの貢献が小さい石灰石とは、互いに補い合う材料とみなすことができる。そのため、製造場所や使用環境に応じて、これらの材料を組み合わせ

た複合セメントを用いることによって、品質維持と安定供給を図りつつ、CO₂低減を進めていくことができるものと考えられる。

また、近年、高炉スラグやフライアッシュと比べて供給量で課題が少ない混合材として焼成粘土が注目されている³⁾。特に、粘土鉱物の一種であるカオリン(Al₂Si₂O₅(OH)₄)を原料として焼成粘土を製造する場合は、Al₂O₃含有量が高いことから、石灰石との相性が非常に良いことが知られている。一方、国や地域によっては十分な量のカオリンを調達できない場合もあることから、カオリン以外の粘土鉱物を用いた焼成粘土と石灰石を組み合わせた複合セメントについても検討が進められている。

4. 石灰石による環境負荷低減効果

石灰石を混合材に使用する場合、粉砕工程等にエネルギーを必要とするものの、焼成工程を含むセメントクリンカーの製造に比べると、そのエネルギー消費量は小さい。そのため、セメントクリンカーを石灰石で置き換えることによって、化石資源使用量、CO₂排出量および大気汚染物質排出量を低減できる。また、鉱物資源の使用量についても、セメントクリンカーの石灰石使用原単位が1,200kg/トン程度であることから低減される。ただし、前述したように

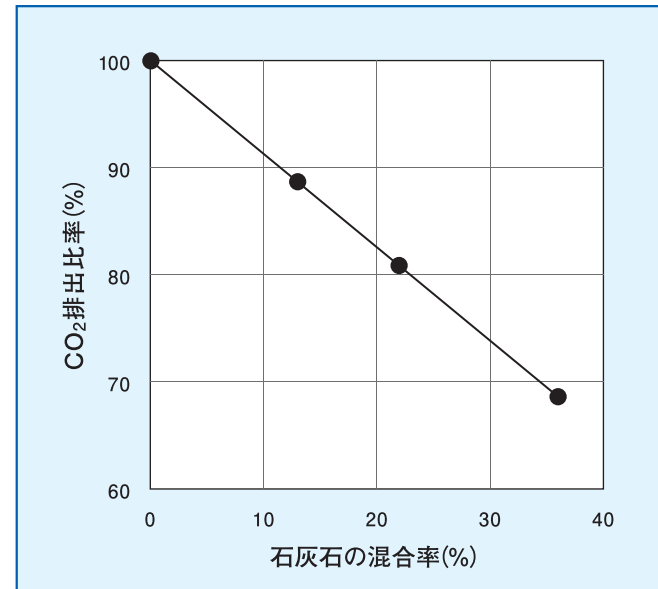


図-4 石灰石によるコンクリートのCO₂排出低減効果(参考文献11を元に作成)

セメントクリンカー製造時の廃棄物使用量については減少するため、セメントクリンカー中のC₃A増加等によって改善することが必要になる。

コンクリートを基準として考えると、石灰石をセメントクリンカーに単純に置き換えた場合では、圧縮強度が小さくなる。圧縮強度を一定にするには単位セメント量を増加する必要があるため、この影響を踏まえて環境負荷低減効果を算定する必要がある。一方、前述のように石灰石の各種効果を活用した利用方法が提案されており、これらの場合には必ずしも単位セメント量の増加にはつながらない。そのため、コンクリートの観点からは石灰石の環境負荷低減効果を一意に定められない側面もあるものの、評価の一例としてセメント協会での検討結果を図-4に示す¹¹⁾。この例では、TIPAによるカーボアルミネート水和物の生成と高性能AE減水剤の使用による単位水量の減少によって、石灰石を混合した場合でもコンクリートの圧縮強度を維持している。石灰石は最大36%まで混合しており、この範囲内ではおおむね石灰石の混合率と同等程度のCO₂低減効果が得られていることが分かる。

さらなるCO₂低減を目指して、工場などから排出されるCO₂を回収し、廃コンクリート等に含まれるCaOに固定化

することによって人工的な石灰石(CaCO₃)として利用する技術開発も近年行われている。これらの技術では、CO₂を固定化する効果が追加で得られることから、環境負荷低減効果はさらに大きくなることが期待される。ただし、これらの技術は開発途上であることから、この効果については今後詳細に検証されて

5. おわりに

セメント産業のカーボンニュートラル達成に向けて、石灰石は重要な材料として位置付けられている。混合材利用に当たっては、セメント・コンクリートの品質に及ぼす石灰石の各種効果を十分に理解し、その効果を最大限に活用していくことが重要となる。また、国内の現状の利用方法は限定的であるため、規格改正等を含めて検討していく必要があるものと考えられる。カーボンニュートラルのみならず、セメントの安定供給、品質安定化および資源循環への貢献を見据えた解決策として、石灰石の混合材利用に向けた取り組みが今後進められることが期待されている。

【参考文献】

- 1) Global Cement and Concrete Association: Concrete Future - GCCA 2050 Cement and Concrete Industry Roadmap for Net Zero Concrete, 2021
- 2) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構: 鉄鋼業における二酸化炭素排出削減に係る動向と原料炭需要への影響等調査, 2022
- 3) United Nations Environment Programme: Eco-efficient cements, Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry, 2017
- 4) International Energy Agency: Net Zero by 2050 A Roadmap for the Global Energy Sector, 2023

- 5) 経済産業省資源エネルギー庁: 埋蔵鉱量統計調査, 2009
- 6) Y.Dhandapani et al.: Towards ternary binders involving limestone additions - A review, Cement and Concrete Research, Volume 143, 106396, 2021
- 7) 平尾宙, 黒川大亮: セメント産業における石灰石の利用, セメント・コンクリート, No.903, 2022
- 8) 日本コンクリート工学協会: 石灰石微粉末研究委員会報告書 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, 1998
- 9) E.Gartner and H.Hirao: A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete, Cement and Concrete Research, Volume 78, Part A, pp.126-142, 2015
- 10) 李琮撰, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機: 3CaO・Al₂O₃-CaSO₄・2H₂O-CaCO₃系の水和反応におよぼす二水セッコウの影響, 無機マテリアル, Vol.5, pp.194-199, 1998
- 11) セメント協会: 石灰石微粉末専門委員会報告書, 2001
- 12) 黒川大亮, 平野耀子, 平尾宙, 森泰一郎, 坂井悦郎: 低炭素・資源循環社会に貢献するセメントの品質設計, 太平洋セメント研究報告, 第181号, pp.3-11, 2021
- 13) 坂井悦郎, 大門正機: 新・社会環境マテリアルセメント系材料の使命と持続可能な社会, セメント新聞社, 2017
- 14) CalPortland Cement: Reducing CO₂ in US cements, International Cement Review, 2023

きりの・ゆうすけ

【著者略歴】

2013年 太平洋セメント株式会社入社
現在 同社中央研究所セメント・コンクリート研究部
セメント化学チーム
博士(理学)