

◇論文◇

少量混合成分とアルミネート相を増量した
セメントの品質評価Quality Evaluation of Cement Containing Increased Minor
Additional Constituents and Aluminate Phase

中口 歩香*, 平野 燿子*,
黒川 大亮**, 内田 俊一郎***

NAKAGUCHI, Ayuka*; HIRANO, Yoko*;
KUROKAWA, Daisuke**; UCHIDA, Shunichiro***

要 旨

普通ポルトランドセメントにおける少量混合成分の混合率増加はセメント産業の低炭素化に対する方策の一つである。一方、少量混合成分の増量はクリンカー比率の低下とこれに伴う廃棄物使用量の減少に繋がるため、セメント・コンクリートの品質および廃棄物原単位を維持することが重要である。本研究では、CO₂排出量削減と廃棄物原単位維持の両立を目的とし、少量混合成分を増加させつつアルミネート相を増量したセメントの品質および環境への影響を網羅的に検証した。結果、基材セメントのアルミネート相量を1～2%増加させ、少量混合成分を10%まで増加させることで、セメントの品質を維持しながらCO₂排出量の削減と廃棄物原単位を増加できる可能性が示された。

キーワード : 普通ポルトランドセメント, CO₂排出削減, 廃棄物活用, 少量混合成分,
アルミネート相

*中央研究所 第1研究部 セメント技術チーム

Cement Technology Team, R&D Department I, Central Research Laboratory

**中央研究所 第1研究部 セメント化学チーム

Cement Chemistry Team, R&D Department I, Central Research Laboratory

***中央研究所 第1研究部 セメント技術チーム チームリーダー

Manager, Cement Technology Team, R&D Department I, Central Research Laboratory

ABSTRACT

Although increasing the amount of minor additional constituents in ordinary Portland cement (OPC) is one of the effective approaches for reducing the CO₂ emissions from cement industry, it naturally reduces the amount of use of alternative waste raw materials due to the decreased clinker ratio in cement. Cement clinker with a higher aluminates phase may possibly achieve CO₂ emissions reduction without reducing the waste use, but its effect on the cement and concrete quality has not been made clear enough.

In this study, a variety of blended cements containing different types of minor additive constituents in different amounts were prepared by using six base cements varied in clinker compositions and fineness and three minor additional constituents, and the physical properties and environmental impact of the blended cements were thoroughly investigated. The results showed that it was possible to reduce CO₂ emissions and increase the amount of waste use while maintaining adequate quality of cement by increasing the amount of aluminates in the base cement by 1 to 2% compared to the conventional OPC and increasing the minor additional constituents to 10%.

Keywords : *Ordinary Portland cement, CO₂ emissions, Waste use, Minor additional constituents, Aluminates phase*

1. はじめに

現在、地球温暖化問題への対策として、各分野で二酸化炭素(CO₂)の排出量削減に対する取り組みがなされている。セメント産業はエネルギー多消費産業であり、CO₂排出量は国内全体の約4%を占める¹⁾ことから、セメント業界においてもCO₂排出量削減は重要な課題の一つである。

セメント産業で排出されるCO₂はエネルギー起源と非エネルギー起源に大別され、大部分はセメントの中間製品であるクリンカーを製造する過程で起こる。例えば、クリンカー焼成過程では、熱エネルギーの使用および主原料である石灰石(CaCO₃)の熱分解によって約770kg-CO₂/t-cementものCO₂が排出される²⁾。そのため、様々な観点からCO₂排出量の削減に対する取り組みが行われている。しかし、日本のクリンカー製造におけるエネルギー効率は、省エネ設備の導入等により世界的な観点からも非常に高く、設備面での更なる対策は限界に達しつつあるのが現状である¹⁾。セメントの設計面からは、CO₂排出量を低減するための方策として、セメント中のクリンカー比率の低減が挙げられる。具体的には、混合セメントの利用拡大や、普通ポルトランドセメント(OPC)のJIS規格で5%まで認められている少量混合成分の混合率増加等である。このうち、少量混合成

分の増加については、セメント中のクリンカー比率の低下によってモルタル・コンクリートの強度が低下することが課題とされている。この少量混合成分の増加について、著者らは基材セメントのエアライト量、粉末度の最適化によってセメントの品質変化を抑制しつつCO₂排出量を削減できることを報告している³⁾。

セメント産業では、多量の廃棄物・副産物をクリンカーの原料やセメントの混合材として活用することで、循環型社会の形成に貢献している。一方で、前述した少量混合成分の増量は、クリンカー量の減少、すなわち廃棄物使用量の減少に繋がる。そのため、セメントの設計においては、CO₂排出量を低減し、かつ廃棄物原単位を維持することが重要である。少量混合成分を増量しつつ廃棄物原単位を維持するには、クリンカー中のアルミネート相量を増加させることが一手法として挙げられる。これは、クリンカー原料に使用される廃棄物・副産物が、他の原料に比べてAl₂O₃成分に富むためである。つまり、少量混合成分の増量によりクリンカー量が低下した場合でも、クリンカーの廃棄物使用量、すなわちアルミネート相量を増加させることで廃棄物原単位を維持することが可能であると考えられる。しかしながら、クリンカーの広範な組成変更に対して各種少量混合成分を網羅的に適用した検証は未だなされてい

ない。そこで本報では、CO₂排出量削減と廃棄物原単位維持の両立を目的として、少量混合成分を増加させつつアルミネート相を増量したセメントに対し、基材の組成や粉末度、少量混合成分の種類や組合せを広範に変化させて品質評価および環境影響評価を実施した。

2. 実 験

2.1 使用材料

Table 1に基材セメント(OPC)の特性を示す。OPCは少量混合成分を含まないもので、鉱物組成およびブレン比表面積(以下BL)の異なる6種類を使用した。これらは、実機および試験室で製造されたセメントを適宜混合して作製した。OPC(A)は一般的な普通ポルトランドセメントであり、OPC(C)は(A)に対してアルミネート相量を一定としたまま、エーライト量を1.5%、BLを190cm²/g増加させたものである。また、これらに対してアルミネート相量を2%

増加させ、エーライト量およびBLを(A)に対して増加させたものをOPC(F)、同等としたものをOPC(G)、減少させたものをOPC(H)と位置付けた。OPC(I)は、(A)に対してアルミネート相量を1%増加し、エーライト量およびBLは一定とした。これら6種類の基材セメントについては、可能な限りMgOやアルカリなどの少量成分が一定になるように配慮した。

少量混合成分の特性を**Table 2**に示す。少量混合成分には石灰石微粉末(LSP)、高炉スラグ微粉末(BFS)、フライアッシュ(FA)を使用した。LSPはJIS R 5210「ポルトランドセメント」の少量混合成分に、BFSはJISA 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」の高炉スラグ微粉4000に、また、FAはJIS A 6201「コンクリート用フライアッシュ」のフライアッシュⅡ種に、それぞれ適合するものを使用した。

Table 1 Characteristics of OPC
(OPCの特性)

Cement	Mineral composition (%) (Bogue)				Blaine (cm ² /g)	Increased amount		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF		C ₃ A	C ₃ S	Blaine
					(%)	(%)	(cm ² /g)	
OPC(A)	60.4	15.8	9.0	9.0	3340	—	—	—
OPC(C)	61.9	14.2	8.9	8.7	3530	0	+1.5	+190
OPC(F)	61.9	12.4	10.9	7.9	3540	+2	+1.5	+200
OPC(G)	60.4	14.0	11.0	8.2	3360	+2	0	+20
OPC(H)	59.7	14.8	11.0	8.3	3270	+2	-0.7	-70
OPC(I)	60.0	15.3	10.0	8.7	3310	+1	-0.4	-30

Table 2 Characteristics of minor additional constituents
(少量混合成分の特性)

Minor additional constituents	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	Chemical composition (%)											
			LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
LSP	2.74	4230	43.3	0.3	0.1	0.1	55.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BFS	2.98	4280	2.1	34.0	12.7	0.3	43.7	6.6	0.0	0.2	0.4	0.6	0.0	0.3
FA	2.34	3680	2.9	60.0	24.5	5.1	1.9	1.0	0.7	0.7	1.3	1.2	0.3	0.0

2.2 実験方法

本試験の試験水準をTable 3, 4に示す。Table 3には、OPC(A)に対して各種少量混合成分をJIS規格の範囲である5%内割り添加した水準の配合を示した。本報では、同表に示す水準をJIS範囲の基準となるOPC(以下基準OPC)とした。したがって、(A)+LSP5, (A)+BFS5および(A)+FA5の三つが、それぞれの少量混合成分に対応する基準OPCである。Table 4には、OPC(C)~(I)に対して各種少量混合成分1種類を10%内割り添加した水準、および少量混合成分を複数種類併用してその合計が10%となるように内割り添加した水準の配合を示した。試料は5kg程度を袋内で5分ほど振り混ぜ、全体が均一となるように混合し、混合後のセメントを用いて以下の(1)~(3)の品質評価を実施した。以降、セメントの表記において、例えば「(C)+LSP10」は基材セメントOPC(C)90%に少量混合成分LSPを10%混合したセメントであることを示す。また、少量混合成分としてLSPを添加した水準をまとめてLSP系と表記し、その他少量混合成分やその併用についても同様とする。

(1) 圧縮強さ

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠して材齢3, 7, 28日の測定を実施した。

(2) 凝結時間

JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠して実施した。

(3) 水和熱

JIS R 5203「セメントの水和熱測定方法(溶解熱方法)」に準拠して材齢7, 28日の測定を実施した。

Table 3 Trial produced cement containing 5% minor additional constituents (少量混合成分を5%添加した試製セメント)

Sample name	OPC type	Mixing ratio (%)			
		OPC	Minor additional constituents		
			LSP	BFS	FA
(A)+LSP5	(A)	95	5	—	—
(A)+BFS5	(A)	95	—	5	—
(A)+FA5	(A)	95	—	—	5

Table 4 Trial produced cement containing 10% minor additional constituents (少量混合成分を10%添加した試製セメント)

Sample name	OPC type	Mixing ratio (%)			
		OPC	Minor additional constituents		
			LSP	BFS	FA
(C)+LSP10	(C)	90	10	—	—
(F)+LSP10	(F)	90	10	—	—
(G)+LSP10	(G)	90	10	—	—
(H)+LSP10	(H)	90	10	—	—
(I)+LSP10	(I)	90	10	—	—
(C)+BFS10	(C)	90	—	10	—
(F)+BFS10	(F)	90	—	10	—
(G)+BFS10	(G)	90	—	10	—
(H)+BFS10	(H)	90	—	10	—
(I)+BFS10	(I)	90	—	10	—
(C)+FA10	(C)	90	—	—	10
(F)+FA10	(F)	90	—	—	10
(G)+FA10	(G)	90	—	—	10
(H)+FA10	(H)	90	—	—	10
(I)+FA10	(I)	90	—	—	10
(C)+LSP5+BFS5	(C)	90	5	5	—
(F)+LSP5+BFS5	(F)	90	5	5	—
(G)+LSP5+BFS5	(G)	90	5	5	—
(H)+LSP5+BFS5	(H)	90	5	5	—
(C)+LSP5+FA5	(C)	90	5	—	5
(F)+LSP5+FA5	(F)	90	5	—	5
(G)+LSP5+FA5	(G)	90	5	—	5
(H)+LSP5+FA5	(H)	90	5	—	5
(C)+BFS5+FA5	(C)	90	—	5	5
(F)+BFS5+FA5	(F)	90	—	5	5
(G)+BFS5+FA5	(G)	90	—	5	5
(H)+BFS5+FA5	(H)	90	—	5	5
(C)+LSP3.3+BFS3.3+FA3.3	(C)	90	3.3	3.3	3.3
(F)+LSP3.3+BFS3.3+FA3.3	(F)	90	3.3	3.3	3.3
(G)+LSP3.3+BFS3.3+FA3.3	(G)	90	3.3	3.3	3.3
(H)+LSP3.3+BFS3.3+FA3.3	(H)	90	3.3	3.3	3.3

3. 結 果

3.1 少量混合成分1種類を10%添加した OPCの品質評価

(1) 圧縮強さ

Fig. 1に少量混合成分1種類を10%添加したセメントの圧縮強さの結果を示す。また、比較として、OPC(A)に少量混合成分を5%添加した基準 OPCの圧縮強さ範囲を図中にハッチングして示した。すなわちここで示した範囲とは、(A)+LSP05、(A)+BFS05および(A)+FA05の三つの基準 OPCの各材齢における圧縮強さの最小値と最大値の幅である。

OPC(A)に対してエアライト量およびBLを増加した OPC(C)および(F)を基材とした場合、少量混合成分を10%添加した際の初期強さは基準 OPCと比較して同等以上となった。特に材齢3日までの強さはい

ずれの水準でも基準品のそれを上回った。これはベースセメント中のエアライト量、アルミネート相量、またはBLの増加に起因すると考えられる。また、エアライト量およびBLを減少させた OPC(H)においても、アルミネート相量の増加により強さは基準 OPC同等となった。アルミネート相量のみを2%増加した OPC(G)、および1%増加した OPC(I)でも同様の傾向が認められ、少量混合成分の増加による強さの低下は、基材のアルミネート相量を1~2%増加することでおおむね相殺できるものと推測された。特に、アルミネート相量を増加した LSP系では材齢3日における強さが増加しており、これは LSPがアルミネート相の水和物生成に寄与したためと推測された⁴⁾。しかしながら、LSP系の材齢28日および BFS系の材齢7日における強さは、OPC(C)、(G)、(H)および(I)で若干低下する傾向も認められた。こ

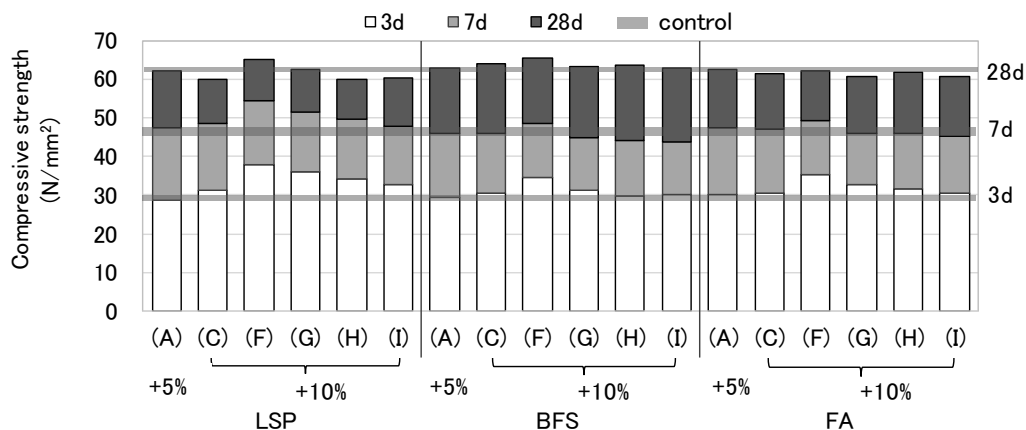


Fig. 1 Compressive strength of test cements with one minor additional constituent (少量混合成分1種類を添加した試製セメントの圧縮強さ)

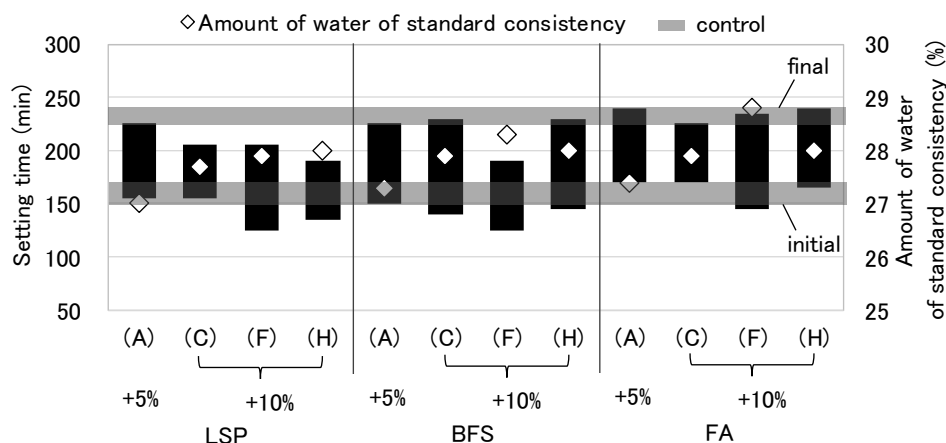


Fig. 2 Setting time of test cements with one minor additional constituent (少量混合成分1種類を添加した試製セメントの凝結時間)

これは少量混合成分の増量によってセメントが希釈されたほかに、BFSの潜在水硬性は材齢28日以降の効果が大きいこと、LSPには潜在水硬性がなく、長期材齢における強さ発現性が低いことなども一因として考えられる⁵⁾⁶⁾。

(2) 凝結時間

Fig. 2に少量混合成分1種類を10%添加したセメントの凝結試験の結果を示す。また、比較として基準OPCの始発、終結時間の範囲を図中に示した。エーライト量とBLのみを増加したOPC(C)を基材とした場合、少量混合成分の種類によらず始発時間はおおむね基準OPCと同等であった。また、アルミネート相量のみを2%増加したOPC(H)では、LSP系の始発および終結時間が短縮傾向にあるものの、BFS、FAを使用した場合の影響は僅かであった。LSP系の凝結時間短縮については、前述したLSPとアルミネート相の反応によるものと推測された。一方、エーライト量およびBLとアルミネート相量の両方を増加したOPC(F)では、いずれの少量混合成分を使用した場合にも始発時間が基準OPCに対して短縮する傾向にあった。これはエーライト量およびアルミネート相量の両方を増加させたことや粉末度を高めたことによって水和反応が促進されたためと推測され、圧縮強さの結果とも一致した。

なお、標準軟度水量は基準セメントに対しいずれもおおよそ1~2%程度増加する傾向になった。これは基材セメント中のエーライト量、アルミネート相量またはBLの増加に対応している。

(3) 水和熱

Fig. 3に少量混合成分1種類を10%添加したセメントの水和熱試験の結果を示す。また、比較として基準OPCの水和熱範囲を図中に示した。OPC(C)を基材とした場合、水和熱が基準OPCから大きく超過することはなく、本検討の範囲でエーライト量とBLのみを増加させることによる水和熱への影響は僅かであると考えられた。一方、アルミネート相量の増加が水和発熱に及ぼす影響は比較的大きく、アルミネート相量を2%増加したOPC(F)、(G)および(H)では、FA系以外で28d水和熱が基準OPCの範囲を超過した。上記の水和熱上昇量は(F) > (G) > (H)となり、エーライト量とBLの低下によって水和熱の上昇が抑制される傾向を示した。一方、アルミネート相量の増加を1%としたOPC(I)では水和熱が低下し、少量混合成分の種類によらず基準OPC同等以下となった。また、基材のエーライト量、アルミネート相量および粉末度にかかわらず、少量混合成分にFAを使用した場合では、LSP、BFSを使用した場合と比較して水和熱が低下する傾向が認められた。

3.2 少量混合成分2~3種類を10%添加したOPCの品質評価

(1) 圧縮強さ

Fig. 4に少量混合成分を2~3種類併用して10%添加したセメントの圧縮強さの結果を示す。また、比較として、基準OPCの圧縮強さ範囲を図中に示した。LSPとBFSまたはFAを併用した系では、基材のエーライト量およびアルミネート相量の増減や粉末

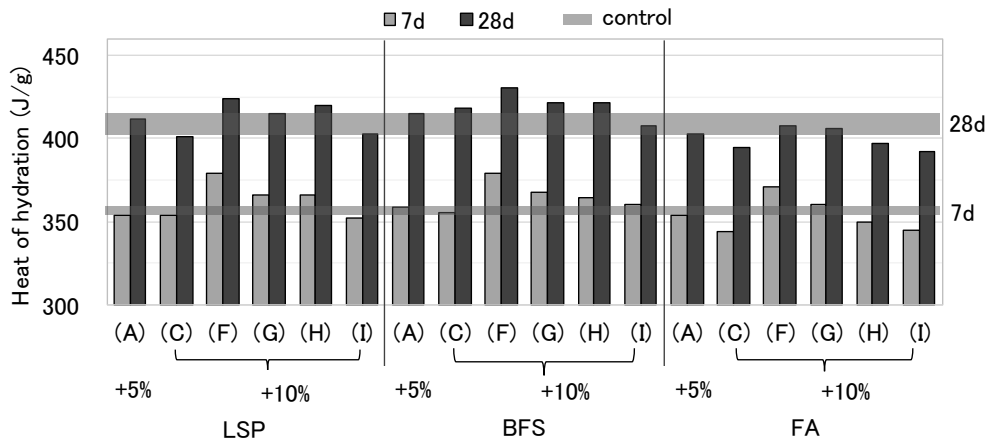


Fig. 3 Heat of hydration of test cements with one minor additional constituent (少量混合成分1種類を添加した試製セメントの水和熱)

度にかかわらず，各材齢の圧縮強さが基準OPCに対して同等以上となった，これは，LSPとアルミネート相の反応による初期強さ増進と，BFSの潜在水硬性およびFAのポズラン反応性による長期強さ増進の効果が相乗したものと推測される．特に，LSP，スラグ，フライアッシュすべてを併用した場合は，いずれの基材セメントを用いても強さの増進が大きかった．一方，初期強さの増進効果が少ないBFS+FA系では，基材のエアライト量とBLの低下によって材齢7日における強さが基準OPC以下となった．

(2) 凝結時間

Fig. 5に少量混合成分を2～3種類併用して10%添加したセメントの凝結試験の結果を示す．また，

比較として基準OPCの始発，終結時間の範囲を図中に示した．少量混合成分を複数種類併用して10%添加した場合，LSP系では単独添加時に認められた始発および終結時間の短縮が改善された．また，少量混合成分の組み合わせを比較すると，同じ基材間では少量混合成分の組み合わせを変更しても凝結時間に大差はなかった．これらの理由としては，少量混合成分を複数種類併用することで，互いの凝結遅延または短縮効果が相殺されたことが考えられる．これは，圧縮強さの結果とも一致していた．

なお，標準軟度水量は3.1と同様の理由により基準セメントに対していずれもおおよそ1～2%程度増加する傾向になった．

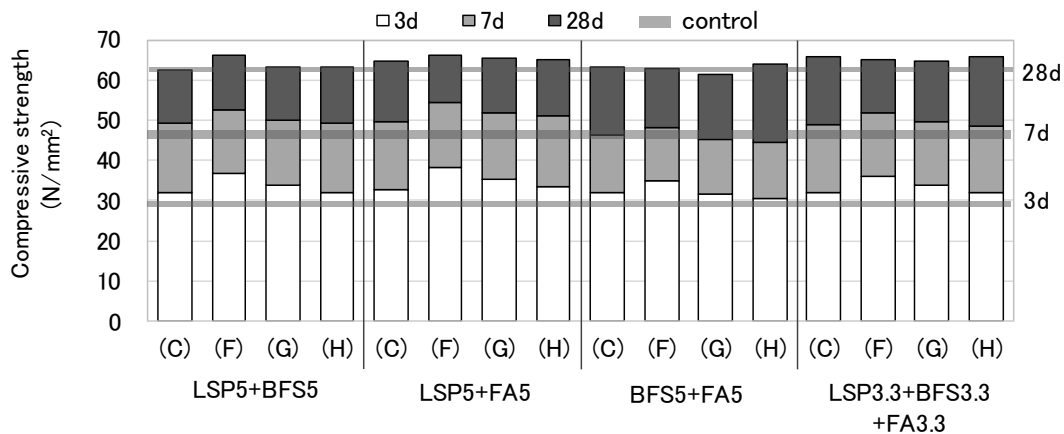


Fig. 4 Compressive strength of test cements with two or three minor additional constituents (少量混合成分2～3種類を併用添加した試製セメントの圧縮強さ)

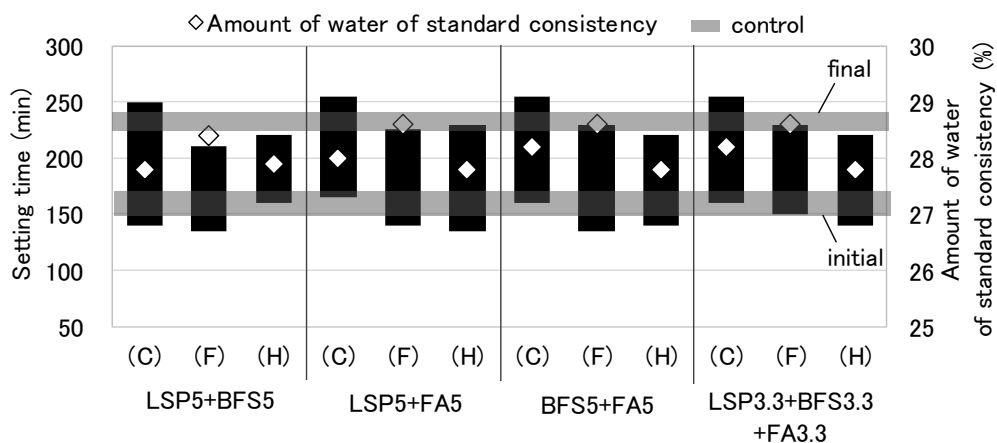


Fig. 5 Setting time of test cements with two or three minor additional constituents (少量混合成分2～3種類を併用添加した試製セメントの凝結時間)

(3) 水和熱

Fig. 6に少量混合成分を2～3種類併用して10%添加したセメントの水和熱の結果を示す。また、比較として、基準OPCの水和熱範囲を図中に示した。少量混合成分を複数種類併用して10%添加した場合、LSP+BFS系ではアルミネート相量を2%増加したOPC(F), (G), (H)を基材とした際に水和熱が基準OPCの範囲を超過した。一方、それ以外のFA併用系では、単独添加と比較して同じ基材を使用した際の水和熱が低下し、上記基材を使用した場合でも材齢28日における水和熱は基準OPC同等となった。特に、LSP、スラグおよびフライアッシュのすべてを併用した場合には、強さの増進が大きいかかわらず水和熱の低減が大きかった。FAは単独添加においても水和熱低減効果が確認されており、LSP、BFSに対してFAを併用することで、アルミネート相量を2%まで増加させた場合であっても水和熱を基準OPC同等まで低減することが可能であると考えられる。

水和熱は上限値を超えた場合に品質への影響があるものと判断した。凝結についても、同様に基準OPC範囲に±2または±3σの試験誤差を加え、この上限および下限の範囲外となった場合は影響があるものと判断した。

Table 6に少量混合成分を1種類添加した系の評価結果を、Table 7に複数種類併用添加した系の評価結果を示す。基準OPCに対して±2σの範囲内となった場合を○、±2σの範囲外かつ±3σの範囲内となった場合を△、±3σの範囲外となった場合を×と記した。基材のエーライト量およびBLを増加したOPC(C)では、少量混合成分を10%まで増量した場合においても基準OPCと同等の品質を維持可能であると考えられた。OPC(C)に対し、アルミネート

4. 考 察

4.1 OPCの設計変更による品質影響

少量混合成分1種類または複数種類を10%添加したセメントの各物性に対し、基準OPCとの比較評価を行った。圧縮強さおよび凝結は、実験値に対してTable 5に示す試験誤差を加味して評価した⁷⁾。具体的には、各物性値の基準OPC範囲に信頼区間95%(±2σ)または信頼区間99.7%(±3σ)の試験誤差を加え、この範囲に対して圧縮強さは下限値を、

Table 5 Interlaboratory errors for strength, setting time, and heat of hydration⁷⁾

(圧縮強さ、凝結時間、水和熱の試験所間誤差)

Test items		Number of laboratories	σ	2σ	3σ
Compressive strength (N/mm ²)	3 day	27	0.79	1.58	2.37
	7 day	27	0.83	1.66	2.49
	28 day	27	1.04	2.08	3.12
Setting time (min)	Initial	34	9.9	19.8	29.7
	Final	34	12.1	24.2	36.3
Heat of hydration(J/g)	7 day	17	4.9	9.8	14.7
	28 day	17	5.5	11.0	16.5

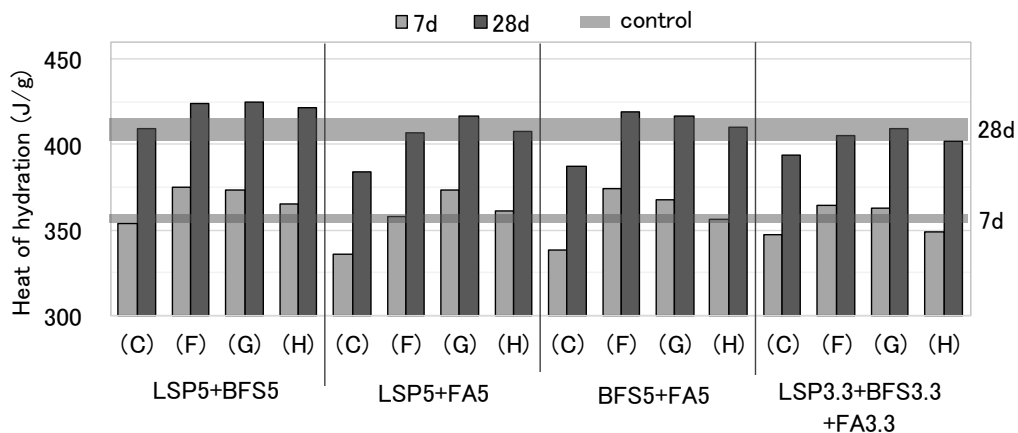


Fig. 6 Heat of hydration of test cements with two or three minor additional constituents (少量混合成分2～3種類を併用添加した試製セメントの水和熱)

Table 6 Quality evaluation of test cement with one minor additional constituent
(少量混合成分1種類を添加した試製セメントの品質評価)

Cement	Increased amount			Content of minor additional constituent(%)	Quality evaluation for each cement type									
	C ₃ A (%)	C ₃ S (%)	Blaine (cm ² /g)		LSP			BFS			FA			
					C*	S	H	C	S	H	C	S	H	
OPC(A)	—	—	—	5	—			—			—			
OPC(C)	0	+1.5	+190	10	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
OPC(F)	+2	+1.5	+200	10	○	△	×	○	△	×	○	○	△	△
OPC(G)	+2	0	+20	10	○	—	○	○	—	○	○	—	○	○
OPC(H)	+2	-0.7	-70	10	△	△	○	△	○	○	○	○	○	○
OPC(I)	+1	-0.4	-30	10	○	—	○	△	—	○	○	—	○	○

※C:Compressive strength, S:Setting time, H:Heat of hydration

Table 7 Quality evaluation of test cements with two or three minor additional constituents
(少量混合成分2～3種類を併用添加した試製セメントの品質評価)

Cement	Increased amount			Total content of minor additional constituents(%)	Quality evaluation for each cement type												
	C ₃ A (%)	C ₃ S (%)	Blaine (cm ² /g)		LSP+BFS			LSP+FA			BFS+FA			LSP+BFS+FA			
					C*	S	H	C	S	H	C	S	H	C	S	H	
OPC(A)	—	—	—	5	—			—			—			—			
OPC(C)	0	+1.5	+190	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
OPC(F)	+2	+1.5	+200	10	○	○	×	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
OPC(G)	+2	0	+20	10	○	—	△	○	—	△	○	—	○	○	—	○	○
OPC(H)	+2	-0.7	-70	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

※C:Compressive strength, S:Setting time, H:Heat of hydration

相量を2%増加した(F)を基材とした場合、水和熱は上昇した。OPC(F)では、少量混合成分の種類や組み合わせを変更した場合にも、大半の系で水和熱への影響が認められた。一方、アルミネート相量を2%増加し、かつエーライト量およびBLを減少させたOPC(G), (H)では、水和熱への影響は(F)と比べて小さくなった。また、エーライト量およびBLの減少による強さの低下については、少量混合成分の複数種類併用添加によって補うことが可能であった。この結果より、基材のエーライト量およびBLとアルミネート相量のすべてを増加させることは、圧縮強さや水和熱の目標値に対しやや過剰な設計であると推測された。アルミネート相量の増加を1%としたOPC(I)は、水和熱を基準OPCと同等程度に抑制しつつ、エーライト量およびBLを増大せずに圧縮強さをおおむね維持できるものと考えられた。なお、本試験ではOPC(I)の凝結試験を実施していないが、OPC(H)に対しアルミネート相量が1%減少すること

から、OPC(H)のLSP系で認められた始発および終結時間の短縮が改善されることが想定される。

4.2 OPCの設計変更による環境影響

本試験におけるOPCのクリンカー-鉱物組成の変更が、セメント製造時の環境影響(ここではCO₂排出量及び廃棄物利用量を意味し、以降も同じ)に与える影響について試算を行った。試算は、これまでに公開されている統計データ²⁾⁸⁾及び文献⁹⁾¹⁰⁾に基づき行った。試算のシステム境界もセメント協会が公開しているLCIデータ²⁾と同一とした。同LCIデータでは国内における天然原料の採掘から、クリンカー及びセメントの製造、出荷拠点への輸送までをシステムの対象としている。しかしながらCO₂排出を含めた環境負荷物質に関しては輸送分由来を含めておらず、本質的にはセメント工場におけるセメント製造そのものに関するインベントリデータとなっている。本検討でも同様の条件での試算を行った。公

開されていない情報については、以下の2点の仮定により推定した。

1. クリンカーの設計を変更しない場合、セメント製造時のCO₂排出量及び廃棄物利用量はクリンカーの使用量に正比例する。

2. 同LCIデータにおけるポルトランドセメントはOPCと読み替える。

試算の手順に関しては、まずセメント原単位²⁾から少量混合成分および石膏の添加による希積分を割り戻し、国内の現行OPCクリンカー製造にかかわる環境影響を試算した。次に、式[1]および式[2]より、本試験のOPC設計範囲におけるセメント製造の環境影響を評価した。

$$C_{OPC(n)} = \{(C_{cli1} + 0.5 \times C_{3S}) + (C_{cli2} + 0.4 \times C_{3S})\} \times \{1 - (A + G) / 100\} + 0.7 \times BL / 100 \quad [1]$$

$$W_{OPC(n)} = (W_{cli} + 25.9 \times C_{3A}) \times \{1 - (A + G) / 100\} \quad [2]$$

ここで、

$C_{OPC(n)}$: 本試験におけるOPCのCO₂排出原単位 (g/kg-cement)

C_{cli1} : 現行OPCクリンカーの脱炭酸由来CO₂排出原単位 (g/kg-clinker)

C_{cli2} : 現行OPCクリンカーの熱エネルギー由来CO₂排出原単位 (g/kg-clinker)

$W_{OPC(n)}$: 本試験におけるOPCの廃棄物原単位 (g/kg-cement)

W_{cli} : 現行OPCクリンカーの廃棄物原単位 (g/kg-clinker)

C_{3S} : 設計変更にもなうエーライト増加量 (%)

C_{3A} : 設計変更にもなうアルミネート増加量 (%)

BL : 設計変更にもなうOPCのブレン比表面積増加量 (cm²/g)

A : OPCの少量混合成分添加率 (%)

G : OPCの石膏添加率 (%)

CO₂排出原単位の試算は、脱炭酸由来、熱エネルギー由来、電力由来にわけて実施をした。このとき、既往の文献¹¹⁾¹²⁾より、クリンカー中のエーライトが1%増加した際のCO₂排出を脱炭酸由来で0.5g/kg-clinker、熱エネルギー由来で0.4g/kg-clinker増加することとした。また、アルミネート相量を2%増加してもクリンカーの石灰石原単位および熱エネルギーの変化は小さいことから⁹⁾¹⁰⁾、アルミネート相量の増加によってCO₂排出原単位は変化しないとした。電力由来のCO₂排出については、本試験のOPC設計変更による影響は小さいと考えられるものの、BLの変化が与える影響を評価するため、粉砕由来のCO₂排出を考慮した。既往の文献¹³⁾¹⁴⁾より、BLが100cm²/g増加した際のCO₂排出は0.7g/kg-cement増加することとした。廃棄物原単位の試算は、アルミネート相量が1%増加した場合に25.9g/kg-clinkerの廃棄物原単位増加という結果¹⁰⁾を流用して、設計変更後の廃棄物原単位を算出した。

試算結果をTable 8に示す。ここでは、OPC(A)に少量混合成分を5%添加した水準に対する、CO₂排出原単位および廃棄物利用原単位の変化量を記した。また、基材の設計を変更せずに少量混合成分を10%まで増量した場合の環境影響を評価するため、

Table 8 Comparison of the environmental impacts of the conventional and new design OPC (従来設計OPCと新設計OPCの環境影響比較)

Cement	Content of minor additional constituent (%)	Variation from conventional OPC				
		CO ₂ emission (g/kg-cement)				Waste use (g/kg-cement)
		Decarboxylation-derived	Energy-derived	Grinding-derived	Total	
OPC(A)	5	—	—	—	—	—
OPC(A)	10	-25.9	-15.4	—	-41.3	-12.1
OPC(C)	10	-25.2	-14.9	1.3	-38.8	-14.4
OPC(F)	10	-25.2	-14.9	1.4	-38.7	30.4
OPC(G)	10	-25.9	-15.4	0.1	-41.1	32.6
OPC(H)	10	-26.2	-15.6	-0.5	-42.3	32.6
OPC(I)	10	-26.0	-15.5	-0.2	-41.8	10.2

OPC(A)に少量混合成分を10%添加したことを想定した OPC(A')についても試算を行った。セメント中の石膏原単位は3.5%で一定とし、少量混合成分の添加率は現行 OPCで3.7%、OPC(A)で5%、それ以外の OPCでは10%とした。また、OPC(A)および OPC(A')のクリンカー組成は、現行 OPCと同等であると仮定し、この2水準については混合材添加率のみを変更して試算を行った。従来の OPCである OPC(A)に対し、少量混合成分を10%まで増加した(A')は、クリンカー比率の低下により CO₂ 排出原単位を41.3g/kg-cement削減可能であった。一方、少量混合成分の単純な増量は、過去の検討³⁾より強さの低下といった品質への影響が課題となるため、基材の組成や粉末度を変更する必要がある。エーライト量および BL を増加した OPC(C)および(F)では、(A')に比べて CO₂ 排出原単位が僅かに増加するものの、その増加量は少量混合成分を10%まで増加した際の削減量に対し十分に小さい値であった。しかしながら、エーライト量および BL のみを増加した OPC(C)では廃棄物原単位が14.4g/kg-cement低下した。これに対し、アルミネート相量を2%増加した OPC(F)、(G)および(H)では、廃棄物原単位が OPC(A)より30g/kg-cement程度増加すると試算された。アルミネート相量を1%増加した OPC(I)においても、上記より廃棄物原単位は低下するものの、従来の OPC から廃棄物原単位を減らすことなく CO₂ 排出削減が可能であった。

以上より、本試験における OPC 設計を用いることで、セメントの品質を維持しながら、CO₂ 排出量を削減しつつ廃棄物原単位を増加できる可能が示唆された。

5. 結 論

アルミネート相量、エーライト量およびブレン比表面積を変化させた6種類の OPC に、3種類の少量混合成分を1種類または複数併用して10%内割り添加したセメントの品質評価および環境影響評価を実施し、次の結果を得た。

- 1) 基材のアルミネート相量を増加しつつ少量混合成分を10%まで増量した OPC の圧縮強さは、基材のエーライト量および BL を増加しない場合においても基準 OPC と同等であった。
- 2) 基材のアルミネート相量を増加しつつ少量混合成分を10%まで増量した OPC の凝結時間は、基準 OPC とおおむね同等であった。一方、アルミ

ネート相量とエーライト量および BL の両方を増加すると、凝結時間が基準 OPC に対して始発・終結ともに短縮傾向となった。

- 3) 基材のアルミネート相量は水和熱に影響を与えるが、エーライト量および BL の低下やアルミネート相量を調整することで、水和熱を基準 OPC 範囲と同等とすることが可能であった。また、少量混合成分に FA を使用した場合に水和熱が低下する傾向を示した。
- 4) 少量混合成分を複数併用した場合、各混合材に特徴的な物性が相乗または相殺されることによって、圧縮強さ増進や水和熱低減などの品質改善効果が認められた。
- 5) 基材セメントの鉱物組成および粉末度の最適化によって、少量混合成分を10%まで増加させてもセメント品質は維持されることが確認された。本試験では、少量混合成分の増量に対して基材セメントのアルミネート相量を1~2%増加させることで、セメントの品質を維持しながら CO₂ 排出量を削減しつつ廃棄物原単位を増加できる可能性が示唆された。

謝 辞

本研究の一部は、国立大学法人東京工業大学物質理工学院内に設置された、次世代セメント材料共同研究講座にて行われた。ここに記し感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 細谷俊夫. セメント産業における CO₂ 排出削減の取組み. コンクリート工学. 2010, 48(9), p. 51-53.
- 2) セメント協会. セメントの LCI データの概要. 2020.
<http://www.jcassoc.or.jp/seisankankyo/seisan02/seisan02c.html> (accessed 2020-09-07)
- 3) 中口歩香, 黒川大亮, 平尾 宙, 上野直樹. 少量混合成分を増量したセメントの品質評価. セメント・コンクリート論文集. 2018, 72, p. 389-395.
- 4) 平尾 宙, 横山 滋. エコセメントの流動性および強度発現性に及ぼす石灰石微粉末の影響. セメント・コンクリート論文集. 2001, 55, p. 97-102.
- 5) 一般社団法人セメント協会. セメントの常識. 2017, p. 15.

- 6) 土木学会, 丸安隆和, 小林一輔, 阪本好史. 高炉セメントコンクリートの研究(コンクリート・ライブラリー25). 1970.
- 7) 坂井悦郎, 市川牧彦, 大門正機. 石灰石微粉末の特性とその利用. コンクリート工学. 1998, 36(6), p. 3-9.
- 8) セメント協会. 2017-0Cセメント共同試験: 結果と最近10年間の推移. セメント・コンクリート. 2018, 856, p. 7-11.
- 9) セメント新聞社. セメント産業年報アプローチ. 2017, 51, 136p.
- 10) 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, p. 25-31.
- 11) 丸屋英二, 坂井悦郎, 大崎雅史, 加藤昌宏, 大門正機. 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. 廃棄物資源循環学会論文誌. 2009, 20(1), p. 1-11.
- 12) 新エネルギー・産業技術総合開発機構. 平成21年度成果報告書 セメントクリンカ低温焼成技術の事前研究. 2010, p. 184.
- 13) 環境省. 算定方法・排出係数一覧: 算定・報告・公表制度における算定方法・排出係数一覧, 電気事業者別排出係数一覧.
<https://ghg-santeikohyo.env.go.jp/calc>
(accessed 2020-09-07)
- 14) Philip A. Alsop. The Cement Plant Operations Handbook: For Dry Process Plants, 6th Edition. Tradeship Publications, 2014, p. 104.