

2021年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

「 砕石粉を主原料とする新規ジオポリマーセメントの研究開発 」

[山口大学・教授] [李 柱国]
 [同研究推進機構] [横田 守久]

1. はじめに

地球の温暖化は、許容量を超える二酸化炭素(CO₂)の大気中への放出が主原因とされる。また、資源の大量消費に伴い、副産物や廃棄物の排出量も著しく増え、最終処分場の確保に窮すると同時に、環境汚染や景観破壊も無視できないのが現状である。一方、コンクリートは、鉄鋼と共に建設材料の二雄を占めている。コンクリートの結合材として、ポルトランドセメント(PC)は、直近の統計によれば、その生産量が世界では年間40億トン前後、日本では年間6,000万トン前後で推移している。PCクリンカーを焼成するには、原料として石灰石を大量に用い、かつ1450℃前後の焼成温度が必要であるため、石灰石の熱分解(CaCO₃→CaO+CO₂↑)と燃料によりCO₂を大量に排出している。一般に、「1トンのPCを生産するのに1トンのCO₂が発生する」と言われる。我が国では廃プラスチック等を混焼しているので、この値はやや下がっているものの、日本セメント協会の統計によれば、日本のセメント産業のCO₂排出の割合は5%である。したがって、カーボンニュートラルを実現するために、セメント・コンクリート産業は重責があり、低炭素セメント技術の開発が強く求められている。

ジオポリマー(Geopolymer, GP)は別名、ジオポリマーセメントとも呼ばれ、現在、世界的規模で実用化に向けた研究がなされている。元祖GPはフランスのダヴィドヴィッツ(1991年)により提唱されたもので、カオリン粘土を750℃前後で仮焼して得られたメタカオリンと呼ばれる粉末(活性フィラー)をカリウム系ケイ酸塩水溶液で固化したものである。コンクリートのバインダー(結合材)として使える新技術である。我が国も含めカオリン資源に乏しい国々があり、代替品として産業副産物の高炉スラグとフライアッシュ(火力発電所の石炭飛灰)の混合物を用い、かつより安価なケイ酸ナトリウム(俗に水ガラスと呼ぶ)と苛性ソーダの混合水溶液(アルカリ溶液)を使用する研究が活発化している。図-1に示すように、フライアッシュを活性フィラーとして単独に使用する場合に、縮重合反応でN-A-S-Hゲルを生成するが、高炉スラグ微粉末を添加する場合にはC-A-S-Hゲルを生じる(N: Na₂O, A: Al₂O₃, S: SiO₂, C: CaO, H: H₂O)。豪州東部では飛行場(ウエルキャンプ空港)の建設などにGPコンクリートを大量施工した例が既にある。高炉スラグ・フライアッシュ系GPは、高炉スラグが石灰石起源のカルシウムを含むものの、CO₂がすでに抜けた後なので、GP工程では石灰石起源のCO₂は問題にならず、ポルトランドセメントに比べ65~70%のCO₂が削減できると試算されている。研究代表者は既に都市ごみ焼却灰、都市ごみ焼却灰溶融スラグ、流動床石炭灰、製紙スラッジ焼却灰、高炉徐冷スラグおよびクリンカーアッシュの廃棄物を活性フィラーまたは非活性充填材として利用したGPの製法を開発した。したがって、現代社会が抱えるCO₂と廃棄物のを同時に解決しうるのがジオポリマー技術であると思われる。GPは、PCの弱点を解決できる特性をもち、耐酸性、耐火性および耐アルカリシリカ反応性(ASR)が優れる。このため、硫酸塩腐食環境、下水管、耐火被覆工事に利用でき、GPコンクリートに結晶性の悪い石英(SiO₂)を含む骨材を使える。

GPに用いられる活性フィラーにSiO₂, Al₂O₃などを溶出させるために、強アルカリ性の苛性ソーダを混合したアルカリ溶液は常用されている。このため、GPコンクリートの製造・施工に作業安全性が懸念され、GPのコストはPCより高くなる。安全・安価なGPの製法の開発は、GP実用化のための重要な課題である。

一方、日本では天然骨材は枯渇しつつあり、砕石と砕砂の使用

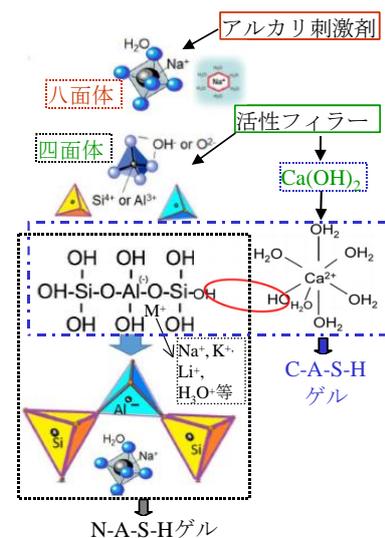


図-1 GPの縮重合反応生成物:
N-A-S-Hゲル, C-A-S-Hゲル

割合は増えている。砕石・砕砂の生産に伴って大量に排出される砕石粉(年間約 1200 万トン)は、殆ど砕石工場付近に埋め立され利用されていない。路盤材として利用されている場合があっても、付加価値が高い再利用方法とは言えない。本研究では、砕石粉を利用して安全・安価な GP を開発し、それを用いたコンクリートの調合と性能を検討した。

2. 概要

シリカ、アルミニウム、カルシウムを含有する非晶質の廃棄物や副産物を金属のケイ酸塩、炭酸塩、水酸化物の 1 種または 2 種以上のアルカリ水溶液と混合して硬化するジオポリマーは、低炭素セメントとして期待されている。本研究では、まずケイ酸質乾式砕石粉 (CaO 10%以下, Si と記す)、石灰岩乾式砕石粉 (CaO 90%以上, Ca と記す、ケイ酸質湿式砕石粉(CaO 10%以下, De と記す)、カルシウムの含有量が 20~80%の乾式砕石粉(Si-Ca と記す)の 1 種を単独に水ガラスと苛性ソーダからなるアルカリ溶液と混ぜて作製した GP の強度を測定した。いずれの砕石粉を単独に使った GP の圧縮強度は 25N/mm² 以下であることがわかった。次に、ケイ酸質乾式砕石粉(Si)や Si-Ca に高炉スラグ微粉末(BFS)を混合し、吸水率 11.1%の再生細骨材で一部の海砂を置換して水ガラス溶液を使って GP コンクリートを混ぜ、その流動性、空気量、可使時間および曲げ・圧縮強度を考察した。Si を使った場合より、水ガラスと BFS を用いた GP に Si-Ca を使ったほうが、コンクリートの硬化前後の性能は優れ、結合材としての GP のコストは PC を使った場合と同等であることを明らかにした。さらに、Si-Ca の粒度と混合率は、水ガラスと BFS を用いた GP の強度を与える影響を調べた。Si-Ca の粒度は小さいほど、GP の強度は高かったが、最大寸法が 0.6mm と 0.3mm の場合の強度に大きな差が見られなかった。Si-Ca が BFS を代替する比率は、液粉体比は大きいほど大きくなるが、40%以内のほうが最適であることが分かった。

3. 研究成果および今後の課題

3.1 砕石粉のみを活性フィラーとした GP の強度

図-2 は、砕石粉 Ca(比表面積 8000g/cm²), Si(比表面積 2500g/cm²), De(比表面積 8090g/cm²)を単独使用した GP ペーストは 80°C1 日プラス 20±3°C27 日間封緘養生された後の圧縮強度を示す。1 号液は JIS1 号水ガラスを 1:1 の体積比で水と混合したもので、2 号液は 10 モルの苛性ソーダ水溶液であった。Ca や Si を用いた GP の強度は極めて低かった。De を用いた GP の圧縮強度は、1 号液と 2 号液の体積比が 4~1:1 の場合には 10MPa を超えた。

一方、サイズが 0.71mm 以下の砕石粉 Si-Ca、アルカリ溶液(1 号液:2 号液=3:1)、豊浦砂を 1:0.65:2.0 で混合した GP モルタルを 20±3°Cの気中で 28 日間封緘養生した後の曲げ強度は 4.1N/mm² であった。圧縮強度の換算値は 20-25N/mm² の低強度であった。しかし、砕石粉 Si-Ca の反応性は他の 3 種類の砕石粉より高いことが分かった。これは、砕石粉 Si-Ca が特殊な石を粉砕して得られたもので、カルシウムとシリカを多く含有しているためである。

3.2 砕石粉を用いた GP のコンクリートへの試用

砕石粉を単独に使用した GP の強度は低いため、高炉スラグ微粉末(BFS)を混合して得られた GP をコンクリートの結合材として試用した。BFS は非晶質で活性が高いため、GP のコストとコンクリートの製造・施工の安全性に配慮して GP に苛性ソーダを使用しなかった。コンクリートの骨材として、砕砂や海砂または再生細骨材を混合したもの、砕石を用いた。GP コンクリートの調合を表-1 に示す。

コンクリートの練り混ぜ方法として、まず粉体とアルカリ溶液(AE 剤を溶解したもの)を混合して GP を作り、水と細骨材を投入して練り混ぜ、さらに砕石を混合した。練り混ぜた直後に、流動性(スランプ)、空気量、可使時間を測定し、強度供試体を作製した。供試体を 20±3°Cの気中で 28 日間封緘養生した後に、曲

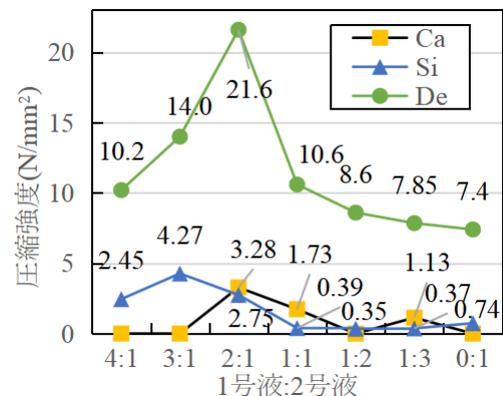


図-2 砕石粉 Si, Ca, De を用いた GP の圧縮強度

表-1 碎石粉 GP を用いたコンクリートの調合と性能

シリーズ名	CSP	AS/AF [(AS+水)/AF]	BFS,混合率 (%)	AS	水の添加率 (AF×%)	砂の種類	RFAの砂代替率 (%)	AE剤 (AF×%)	単位量(kg/m ³) (S, G 表乾質量、粉体と RFA 絶乾質量)						フレッシュ時			28日材齢強度 (MPa)							
									BFS	CSP	AS	W	RFA	S	G	Air (%)	Sl. (cm)	Wt. (min.)	曲げ	圧縮					
a	Si	0.60	JIS4000級, 40	1号液	0	砕砂	0	0.2	133	144	200	0	0	770	1150	9.0	4.0	85	3.66	36.1					
b		0.65	JIS3000級, 50	3号液	5		20	0.0	129	149	210		16.2	135	540	1200	0.5	2.0	90	2.87	51.0				
c		0.65 [0.70]						10	30	0.1		162		116	32.3	140	558	1250	5.0	1.5	405	3.83	44.7		
d		0.65 [0.75]														204	476	1250	10	8.0	390	2.89	31.3		
e	Si-Ca	0.65 [0.75]	JIS3000級, 60	1号液	0	海砂	15	0.05	194	83	220	0	134	535	1250	2.0	1.0	190	4.02	61.2					
f		0.53	JIS4000級, 60						0	砕砂			0	0.03	249	159	0	105	595	995	4.5	1.5	30	4.63	58.2
g		0.48	JIS4000級, 60												275	132		0	710	1000	3.5	6.0	35	5.93	69.2

[注] 1) CSP: 碎石粉, AS: アルカリ溶液, AF: 粉体, RFA: 廃コンクリートの微粉砕品 (0.075-5.0mm, 吸水率 11.1%, 絶乾密度 2.03), S: 砂(砕砂:粒度 0-5mm, 絶乾密度 2.73, 吸水率 1.56%, 硬質砂岩; 海砂: 粒度 0-5mm, 絶乾密度 2.51, 吸水率 1.81%, F.M.2.87)。2) RFA と砕砂中の 0.075mm 以下の微粒分を粉体と見なした。それぞれ 4.08% と砕砂 7.22% であった。3) 3号液は、JIS2 号水ガラス原液であった。4) 可使時間の測定は、JISA1181:2005 レジンコンクリートの試験方法に準じた。5) 空気量、スランプ、曲げ・圧縮強度の測定は、コンクリートの標準試験法で行った。

げ強度と圧縮強度をそれぞれに測定した。表-1 に示す試験結果によって、碎石粉 Si-Ca を使用したシリーズ e, f, g の曲げ・圧縮強度は、アルカリ溶液、細骨材および BFS の種類によらず、共に碎石粉 Si を使用した場合より高いことが認められた。しかし、碎石粉 Si-Ca の使用は、GP コンクリートの可使時間を短縮した。粗い BFS の使用または水の添加は凝結時間を延長した。また、RFA の添加と砕砂を使用した場合に、流動性は低下し、スランプの測定値は小さくなった。なお、GP の粘性は高いため、コンクリートの流動性は低い時に、空気連行がされにくく、AE剤の添加率を高くする必要があることが認められた。

シリーズ f, g の曲げ強度は道路コンクリートの要求値(4.4 MPa)を満足しているが、7シリーズのコンクリートの曲げ強度は小さく、圧縮強度の 5~10% であった。これは、単位液量が多い GP コンクリートの大きい乾燥収縮によってひび割れが多発したためであると思われる。1号アルカリ溶液は、JIS1 号水ガラスを水で希釈されたものであるため、3号液の JIS2 号水ガラス原液より低価格である。シリーズ f, g の場合、1 m³ コンクリートの結合材 (GP) のコストは 5000 円以内と試算されており、同強度・同流動性の PC コンクリートの結合材のコストと同等である。

3.3 碎石粉 Si-Ca の合理的な粒度と混合率

本研究では、モルタルを使って、碎石粉 Si-Ca の粒度と BFS の代替率が GP 硬化体の曲げ・圧縮強度に与える影響を考察した。JIS3000 級 BFS および前述した 1号アルカリ溶液、海砂を用いた。砂と粉体 (BFS と碎石粉) の質量比を 2.0 とした。作製した GP モルタル強度供試体を封緘して、まず 80°C 24 時間を養生し、次に 20±3°C の気中で 6 日間養生した。

図-3 に、40% の BFS は 0.6mm または 0.3mm 以下の碎石粉 Si-Ca で代替された GP モルタル (液粉体比 0.60) の曲げ・圧縮強度の試験結果を示す。碎石粉 Si-Ca を使用した GP モルタルは、BFS のみを用いた GP モルタル比べ、強度が低いことが分かった。即ち、BFS に比べ、碎石粉 Si-Ca の活性は低い。また、碎石粉 Si-Ca のサイズは小さいほうが、GP 硬化体の強度は高いが、0.6mm と 0.3mm の間に大きな差が見られなかった。石粉の製造コストを考慮すれば、粒度が 0.6mm 以下の碎石粉が薦められる。

図-4 に、碎石粉 Si-Ca が BFS を代替する比率の影響

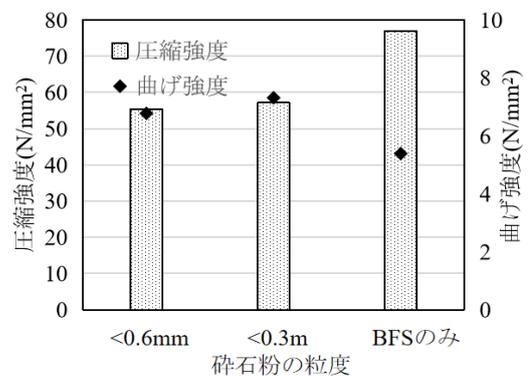


図-3 碎石粉 Si-Ca の粒度の影響

を示す。同図に示すように、碎石粉の代替比率は高いほど、GP モルタルの曲げ・圧縮強度は小さくなる傾向が見られた。液粉体比は 0.60 である場合に、碎石粉の代替比率は 0.6 まで、GP モルタルの圧縮強度は 42.5MPa (PC の圧縮強度の JIS 規格値) 以上であった。しかし、液粉体比は 0.53 の場合に、碎石粉の代替比率は 0.6 であると、圧縮強度は 20MPa 程度しかなかった。市販 PC の実際圧縮強度(60~65MPa)を鑑ると、碎石粉 Si-Ca の代替率を 40%までとしたほうが良い。

4. おわりに

本研究では、一般的に排出されるケイ酸質、石灰質碎石粉Si, Ca、特殊な石の碎石粉Si-Caを用いたGPの強度性能を考察した。碎石粉Si-Caは碎石粉Si, Caよりアルカリ溶液中の活性が高いことが分かった。また、碎石粉Si-Caやケイ酸質碎石粉SiにBFSを混合すれば、水ガラスだけをアルカリ溶液としても、GPを製造できることを明らかにした。前者の碎石粉を使ったGPコンクリートの強度は高かったが、凝結時間は短かった。活性が高い碎石粉Si-Caの使用は、刺激剤の機能を働き、苛性ソーダを使用しなくても、性能が高く、安全・安価なGPを製造できる。

5. 本研究の今後の計画

本研究では、碎石粉と高炉スラグ微粉末を用いてGP硬化体の性能を考察し、碎石粉GPを製造する可能性を明らかにした。今後、以下の研究を行う予定である。

- 1) 碎石粉GPの反応生成物を考察し、硬化機構を解明する。
- 2) 碎石粉GPの凝結時間の影響要因を調べ、凝結速度の制御方法を検討する。
- 3) 碎石粉GPの乾燥収縮率を詳細に考察し、添加剤(材)の使用による改善方法を提案する。

6. その他

- (1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)
検討中
- (2) 投稿論文(タイトル・学会名等)
論文投稿準備中
- (3) 本研究会の参加企業・団体名
山建プラント株式会社

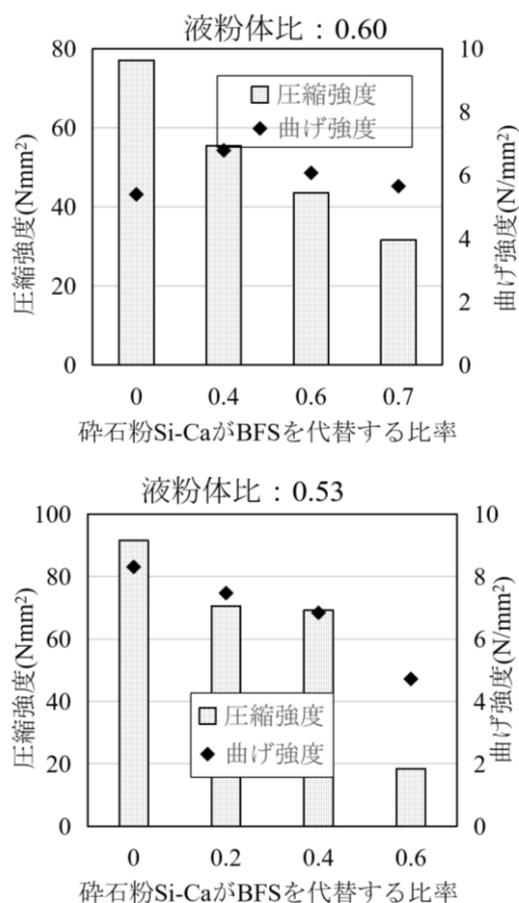


図-4 碎石粉 Si-Ca の代替率の影響



競輪の補助事業

この報告書は、競輪の補助により作成しました。

<https://jka-cycle.jp>