土木学会論文集, Vol. 81, No. 18, 25-18042, 2025.

# $CO_2$固定によるカルシア人工石の緻密化と強度特性に関する基礎的研究

田村　勇一朗[1]・田中　裕一[2]・
中村　董[3]・松村　聡[3]・川端　雄一郎[3]

[1] 正会員　五洋建設株式会社　環境事業部
（〒112-8576 東京都文京区後楽 2-2-8）
E-mail: yuuichirou.tamura@mail.penta-ocean.co.jp (Corresponding Author)
[2] 正会員　五洋建設株式会社　環境事業部
（〒112-8576 東京都文京区後楽 2-2-8）
[3] 正会員　国立研究開発法人　海上・港湾・航空技術研究所　港湾空港技術研究所
（〒238-0005 神奈川県横須賀市長瀬 3-1-1）

港湾工事での脱炭素化に向けて低炭素型材料の開発や導入が求められており，浚渫土と製鋼スラグ等の副産物からなるカルシア人工石も低炭素型材料の一つに挙げられる．炭酸化により $CO_2$ 固定した製鋼スラグを人工石に利用することで，$CO_2$ 削減に寄与するものと期待されるが，$CO_2$ 固定による強度特性の変化等の知見が不足している．本研究では，$CO_2$ ガス供給による製鋼スラグ及び人工石での $CO_2$ 固定を確認した．また，人工石の $CaCO_3$ 含有率と比例して発現強度が増加し，空隙率の低下や微細空隙の小径化等の知見が得られ，生成された $CaCO_3$ 等の炭酸塩に起因する緻密化が示唆された．人工石の $CO_2$ 削減効果を試算した結果，$CO_2$ 供給時の投入エネルギーを加味しても，$CO_2$ 固定した人工石の材料当たりの排出量はゼロ以下となり，通常の人工石と比べて-31 kg-$CO_2$/m$^3$ の低炭素化に繋がることが示された．

***Key Words :*** *artificial stone, dredged soil, steel-making slag, carbon dioxide storage, densification*

## 1.　はじめに

2050 年カーボンニュートラル社会の実現に向けて，港湾分野の脱炭素化を目的としたカーボンニュートラルポートの形成が進められている．港湾工事においても $CO_2$ 排出量削減が求められる中，$CO_2$ 排出量の大部分はコンクリートや鋼材等の建設資材の材料製造時の排出が占め，低炭素型材料の工事活用や施工プロセスを考慮した脱炭素効果評価の重要性が高まっている [1),2)]．また，低炭素型材料の工事適用を検討する上では，実際の $CO_2$ 排出量削減効果や施工特性の検証が必要であり，実装可能な低炭素型材料の検討や試行が進められている [3)]．

港湾工事で想定される低炭素型材料としては，コンクリートや人工石，土材料等が挙げられる [1)]．そのうち，人工石には鉄鋼製造で生じる副産物の製鋼スラグと高炉スラグ微粉末(以下, BFS)等を混合した鉄鋼スラグ水和固化体 [4)](以下, 水和固化体)と浚渫土を加えたカルシア人工石 [5)](以下，人工石)がある．人工石は浚渫工事で生じた浚渫土を有効利用するため，材料当たりの $CO_2$ 排出量が低い非セメント・リサイクル系の低炭素型石材とされている．また，CaO を主成分とする製鋼スラグの炭酸化を利用した $CO_2$ 固定法が報告 [6),7)] されており，$CO_2$ 固定した製鋼スラグを用いて人工石を製造し港湾工事に利用することで，$CO_2$ 吸収型材料として港湾工事の脱炭素化に寄与するものと期待される [8)] (図-1)．一方で，製鋼スラグの $CO_2$ 固定による人工石の性状や硬化物性等の変化に関する基礎的知見は不足している．

本研究では，$CO_2$ 固定による人工石の強度発現メカニズムの解明を目的として，製鋼スラグや人工石の $CO_2$ 固定量の算出，人工石の強度発現や空隙量・構造に関する基礎知見の取得，生成物に関する微視的観察を行った．

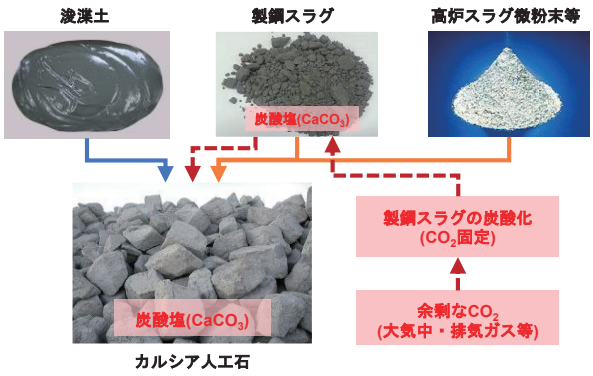



図-1 カルシア人工石と $CO_2$ 固定

また，工事活用を想定して$CO_2$固定した人工石の材料当たりの$CO_2$排出量を試算し，水和固化体や天然石材と比較することで$CO_2$削減効果に関する考察を行った.

## 2. 実験材料と方法

### (1) 室内配合試験

#### a) 原材料と配合条件

製鋼スラグへの$CO_2$固定と人工石の発現強度の関係を調べるために，**表-1** に示す材料及び配合条件で室内配合試験を行った．浚渫土は，含水比($w_n$)と液性限界($w_L$)との相対含水比 $w_n/w_L$ が 2.5 となる 163.5 %に人工海水(比重1.02)で加水調整し混合率は容積比 50 vol%とした. BFS は，カルシア人工石の強度管理 [5]に用いる強度指標が 1.0 となる配合量とした．製鋼スラグは，目開き 9.5 mm の金属製網篩を通過したものを配合した．また，原材料はハンドミキサーで混合・均一化し，樹脂製の強度試験用型枠(φ50×H100 mm)に 3 層に分けてタッピングしながら充填した．供試体は型枠充填後に上面をフィルムシートで密閉したうえで水中養生(20 ℃恒温)とした.

#### b) カルシア人工石への$CO_2$固定

本試験では, $CO_2$ガスと製鋼スラグの Ca が粒子表面の吸着水を介して反応して，$CO_2$が安定した炭酸塩($CaCO_3$等)として生成される$CO_2$固定作用 [6]を想定した．製鋼スラグへの $CO_2$ 固定条件は，網篩い後の自然含水状態で$CO_2$インキュベーター(CPE-2201:ヒラサワ製)に 10 mm 厚で敷設し，$CO_2$濃度 20 %，温度 25 ℃，湿度 RH80 %で 0 分(Case1)，30 分(Case2)，1,440 分(Case3)養生した.

### (2) 試験・分析

本試験では，強度・炭酸化・水和度・緻密度・鉱物組成の 5 つの指標を用いて，人工石の$CO_2$固定や強度特性に関する基礎知見やメカニズムの把握を試みた.

#### a) 強度指標：圧縮強度

人工石は，材齢 28 日，91 日で水中養生供試体を回収し，一軸圧縮強度試験(JIS A 1216 : N=2/Case)を行った.

#### b) 炭酸化指標：$Ca(OH)_2$・$CaCO_3$

製鋼スラグ・人工石の $Ca(OH)_2$・$CaCO_3$ 含有率を示唆熱・熱重量分析 TG-DTA(Thermo plus EVO2 :リガク製)で測定した．人工石は，強度試験と同条件の供試体を脱型し中心部から厚さ約 5 mm の盤状片を採取し，アセトンで水和停止させ, 相対湿度 RH11 %に調整した窒素グローブボックス内で乾燥・微粉砕し，ばらつきの要因となる鉄片を控除するため，目開き 0.15 mm の金属製網篩を通過したものを分析試料とした(製鋼スラグは網篩工程のみを実施)．なお，前処理・乾燥・保管中は試料の炭酸化を防ぐため窒素雰囲気下とした．TG・DTG 測定値は，完全な乾燥重量ベースとするため 1,000 ℃の質量減少率で補正した上で, Scrivener.et al. [9]の提案する接線法を参考に $Ca(OH)_2$・$CaCO_3$ 含有率を求め，0.15 mm 目篩い前後の測定重量から全試料当たりに割戻して算出した.

#### c) 水和度指標：C-S-H

人工石の水和反応度を把握するため, Jain &Neithalath[10]のセメントペーストの C-S-H 算出式を参考に，C-S-H 質量減少の温度範囲を 150 ℃から接線法で定めた $Ca(OH)_2$ の脱水開始温度までとして C-S-H 含有率を推定した.

#### d) 緻密度指標：空隙率・細孔径

コンクリートにおいて空隙率が増加すると圧縮強度は低下する傾向があり，細孔径分布も圧縮強度に影響があることが報告 [11),12)]されている．そこで，浚渫土と製鋼スラグ，人工石の細孔容積・細孔径分布を水銀圧入ポロシメータ MIP(Auto Pore V 9620:micromeritics 製)，人工石の全空隙率をアルキメデス法(JIS R 1634 に準拠し真空脱泡)により測定した．なお，前処理は TG-DTA と同じく強度試験の材齢で人工石を水和停止させ，約 5 mm の立方体状の試料片を採取し，MIP は 1 週間真空乾燥し，アルキメデス法は 1 週間 105 ℃乾燥したものを測定に供した.

#### e) 鉱物組成：SEM-EDS

$CO_2$ 固定による人工石の鉱物組成の変化を把握するために，走査型電子顕微鏡 SEM(IT-700HR：日本電子社製)により反射電子像を観察した．また，エネルギー分散型 X 線分析装置 EDS により，構成元素の多点分析を行った．観察試料は，流動パラフィンを潤滑剤として精密切断器で約 20×20 mm のサンプルに切断後，IPA で洗浄した．その後，1 週間 IPA に浸漬させ（IPA は 2 回交換），水和停止を行った．水和停止後のサンプルに真空下でエポキシ樹脂を含浸させ，樹脂を硬化させた．サンプルは

**表-1** 原材料と配合条件

・浚渫土

| | | | |
|---|---|---|---|
| 土粒子密度 | g/cm$^3$ | 2.607 | JIS A 1202 |
| 細粒分含有率 | % | 91.8 | JIS A 1204 |
| 液性限界 | % | 65.3 | JIS A 1205 |
| 強熱減量 | % | 7.5 | JIS A 1226 |

・製鋼スラグ

| | | | |
|---|---|---|---|
| 表乾密度 | g/cm$^3$ | 2.95 | JIS A 1109, 10 |
| 粒径 | mm | < 9.5 | - |
| 遊離石灰 | % | 8.4 | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ抽出法 |
| pH | - | 12.5 | JGS 0211 |

・高炉スラグ微粉末 石膏添加 (BFS)

| | | | |
|---|---|---|---|
| 密度 | g/cm$^3$ | 2.89 | - |
| 比表面積 | cm$^2$/g | 4340 | - |

・カルシア人工石の配合条件

| | | | |
|---|---|---|---|
| 浚渫土 | kg/m$^3$ | 668 | 容積比50.0vol% |
| 含水比 | % | 163.5 | 単位水量415kg/m$^3$ |
| 製鋼スラグ | kg/m$^3$ | 1052 | 容積比35.6vol% |
| BFS | kg/m$^3$ | 415 | 容積比14.4vol% |
| 強度指数 | - | 1.0 | BFS/単位水量 |
| 人工石密度 | g/cm$^3$ | 2.135 | |

SiC 研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて研磨を行った．サンプルを SEM で観察する際には，Os を蒸着し，導電性を付与した．

### (3) $CO_2$ 固定量の試算

各 Case の人工石に関して，原材料の $CO_2$ 排出原単位と人工石の配合条件を基に，人工石の材料当たりの $CO_2$ 排出量を算出した．また，$CO_2$ 削減効果を比較するために，中村ほか・山下ほかの報告[2),13)]を参考に，水和固化体Ⅰ種(アルカリ刺激材として消石灰等を使用)と捨石・被覆石の材料当たりの $CO_2$ 排出量を使用した．

原材料の $CO_2$ 排出原単位に関して，浚渫土は浚渫工事が主目的と取り扱い 0.0 kg-$CO_2$/t とし，製鋼スラグは 3.0 kg-$CO_2$/t[2)]，BFS は 39.6 kg-$CO_2$/t[2)]とした．本試算では，製鋼スラグへの $CO_2$ 固定に要する $CO_2$ 供給プロセスで生じる $CO_2$ 排出量も計上した．$CO_2$ 供給条件・計算方法は田中ほか[7)]に準拠し，製鋼スラグ 20 t に対して出力 15 kW ブロアで送風して $CO_2$ ガス($CO_2$ 濃度 5 %)を供給するものとし，製鋼スラグの $CO_2$ 固定効率(固定量/供給量比率)は 1～10 %と仮定した．また，製鋼スラグの $CO_2$ 固定量は，TG-DTA で求めた $CaCO_3$ 含有率を製鋼スラグの粒度と $CaCO_3$ 含有率の関係[7)]から，実施工粒径である未分級相当値に補正して $CO_2/CaCO_3$ の式量比を乗じて算出した．

## 3. 実験結果

### (1) 製鋼スラグ・人工石の $CO_2$ 固定

原材料と配合時(材齢 1 日)，材齢 28 日，91 日の人工石の TG，DTA 曲線を**図-2** に示す．TG は吸着水の脱水による質量減少を除するため 110 ℃が 100 %になるように補正した．原材料に関して，浚渫土は 460～480 ℃にややピークが見られたが，その他の範囲では顕著な質量減少は無く，BFS は 800 ℃以上での僅かな質量減少に留まった．一方で，製鋼スラグは 340～500 ℃と 550～790 ℃に顕著な質量減少ピークが確認された．既往知見では，$Ca(OH)_2$ は 460 ℃付近で脱水，$CaCO_3$ は 600～800 ℃で脱炭酸による質量減少が報告[9)]されており，製鋼スラグにおいても同様の質量減少傾向であった．Case2,3 は $Ca(OH)_2$ のピークが Case1 と比較して減少し，$CaCO_3$ のピークが増加していることから，製鋼スラグの炭酸化によって $CO_2$ 固定が生じたものと考えられる．

人工石に関して，350～470 ℃と 490～730 ℃の範囲に顕著な質量減少のピークが確認され，これら両ピークは製鋼スラグと同様に $Ca(OH)_2$ と $CaCO_3$ に起因する質量減少と考えられる．また，$Ca(OH)_2$ の DTA 曲線のピークでは Case1 では配合時と材齢 28 日で約 0.1 %減少するもの，$CaCO_3$ のピークでは経時的な変化は見られなかった．

製鋼スラグと人工石の $Ca(OH)_2$，$CaCO_3$ および C-S-H 含有率の経時変化を**図-3** に示す．製鋼スラグに関して，炭酸化により $Ca(OH)_2$ が低下するとともに $CaCO_3$ は増加し，$CaCO_3$ は Case1,2,3 の順に 1.7 %,6.2 %12.1 %であった．人工石に関して，$Ca(OH)_2$ は，Case1 に対して Case2,3 は低く，材齢 91 日では Case1 の 3.4%に対して Case2,3 は 0.6%, 0.3%であった．一方で，$CaCO_3$ は配合時で Case1,2,3 の順に 1.4%，5.1%，8.5%であり，未処理に対して最大 7.1%の $CaCO_3$ が生成され，材齢 91 日まで顕著な減少は

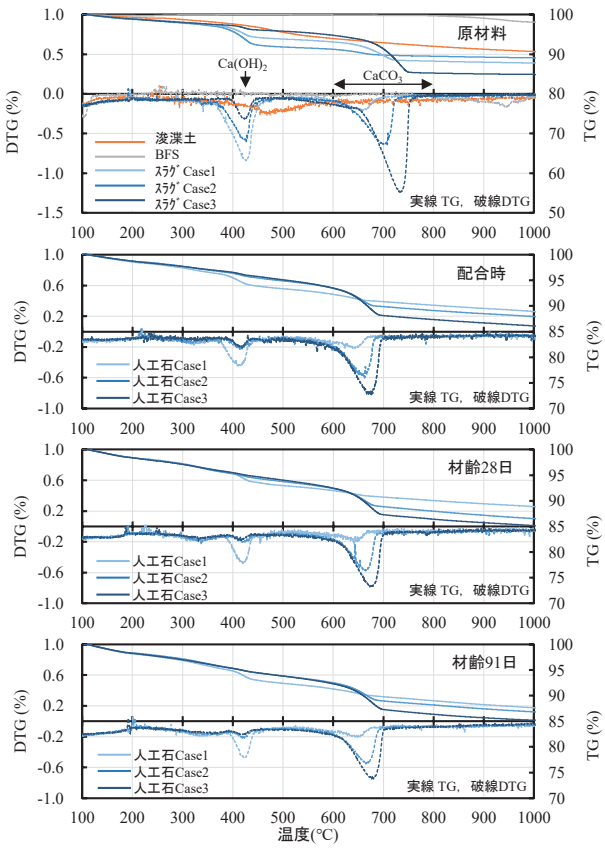



**図-2** 原材料・人工石の TG・DTG

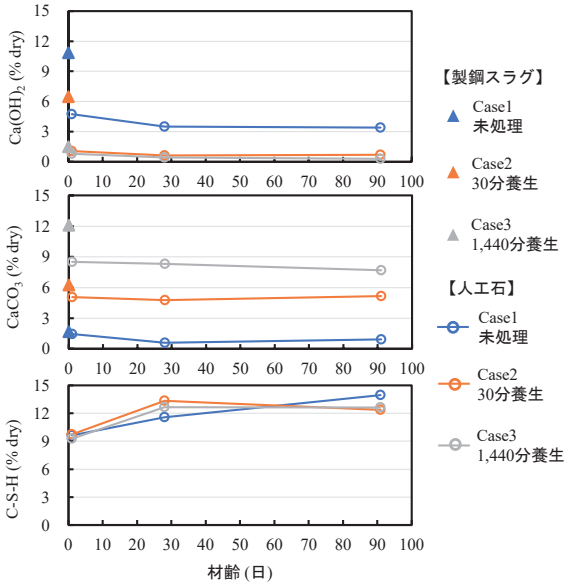



**図-3** $Ca(OH)_2$・$CaCO_3$・C-S-H の経時変化

見られなかった．また C-S-H に関しては，材齢 28 日と 91 日でばらつきがあるが，Case1,2,3 は概ね同程度であった．これらのことから，本条件においては炭酸化した製鋼スラグによる $Ca(OH)_2$ の減少と $CaCO_3$ の増加が確認され，$CO_2$ を製鋼スラグに固定して人工石に使用することにより，$CaCO_3$ の形態で炭素貯留できる可能性が示された．また，これらの人工石においては $CO_2$ 固定による水和物生成量への影響は少なかったものと考えられる．

### (2) $CO_2$ 固定による強度・空隙特性

各材齢における人工石の圧縮強度(qu)の試験結果と**図-3** で求めた $CaCO_3$ 含有率の関係を**図-4** に示す．圧縮強度は，$CaCO_3$ 含有率と比例して増加する傾向があり，Case1 の未処理の人工石に対する強度増加の比率は材齢 91 日が 28 日より高く，材齢経過とともに強度増進する傾向が見られた．次に，アルキメデス法と MIP で測定した人工石の全空隙率を**図-5** に示す．アルキメデス法は様々なサイズの空隙の直接測定が可能だが微細かつ低空隙下での測定精度は完全飽水度に依存する．また，MIP は強度に関わる毛細管空隙以下の微細構造によく対応するもののインクボトル効果[14]や高圧での構造変形の影響等の可能性があり，本試験は両方式で補完的に測定した．アルキメデス空隙率に関して，材齢 28 日は $CaCO_3$ 含有率と比例して低下し，材齢 91 日は Case1,3,2 の順に低い傾向であった．一方で，MIP 空隙率は材齢 28 日，91 日ともに Case2,1,3 の順で低かった．試料内での製鋼スラグ粒の分布が空隙量に局所的影響を及ぼす点に留意する必要があるが，測定結果全体としては $CaCO_3$ 含有率の増加に伴い，全空隙率は低下する傾向であることがわかった．

ここまでの結果より，$CO_2$ 固定による人工石の強度増加と空隙減少傾向が示された．そこで，まず原材料の細孔径分布を測定して $CO_2$ 固定の影響を調べた(**図-6**)．細孔径 1,000 nm 以下に着目すると，浚渫土では明瞭なピー

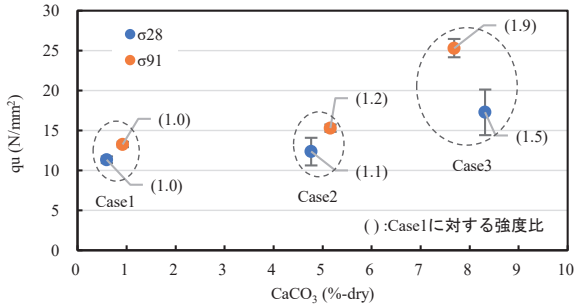



**図-4** 圧縮強度と $CaCO_3$ 含有率

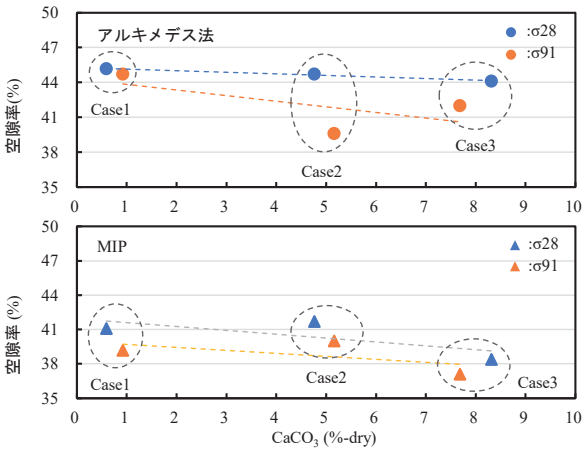



**図-5** アルキメデス法と MIP での全空隙率

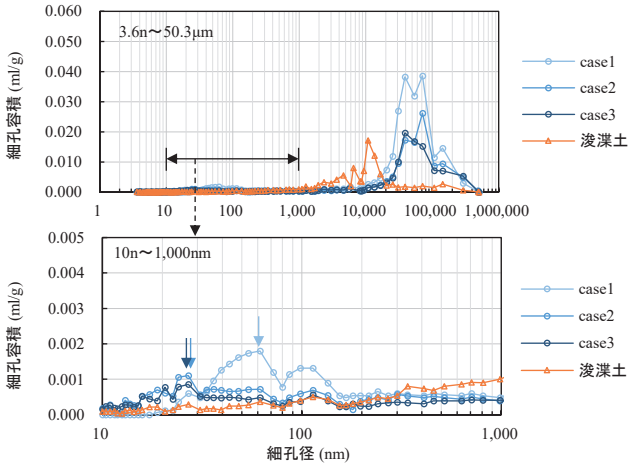
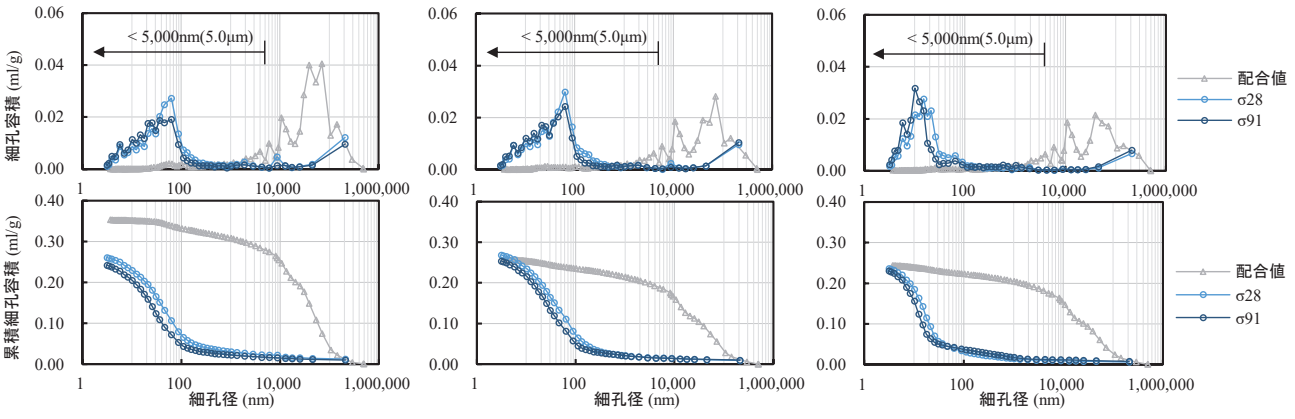



**図-6** 浚渫土と製鋼スラグの細孔径分布




(a)Case1 :**未処理**　(b)Case2 :**30分養生**　(c)Case3 :**1,440分養生**

**図-7** 人工石の細孔径分布の経時変化

クが見られないが，製鋼スラグはCase1のピークが62 nmに対してCase2,3は27 nm付近と$CO_2$固定した製鋼スラグでは小径化する傾向が確認された．次に，各材齢の人工石での細孔径分布・累積細孔容積を**図-7**に示す．配合値とは，**図-6**で得られた原材料の細孔径分布と人工石の配合条件を基に乾燥重量の配合率で換算した曲線で，固化反応前の細孔分布の指標とした．全Caseの人工石の細孔径のピークに関して，配合値は10～100 μm範囲であるが，材齢28日，91日は1 μm未満となった．この現象に関して，固化体となった人工石の複雑な細孔構造がMIPの水銀圧入に影響を与えるインクボトル効果[14]が生じ，実細孔径より過小に測定された可能性もあり慎重な評価が必要である．一方で，コンクリートにおいては毛細管空隙レベル(5.0～0.05 μm)の空隙構造が強度や耐久性に影響を与えることが知られており，骨材とペースト界面に形成される不連続な領域「遷移帯」に空隙が多く生じることで強度的な弱部となる[15]．そこで，人工石でも5.0 μm(5,000 nm)以下の細孔に着目すると，細孔径ピークは，材齢28日でCase1,2は64 nmに対してCase3は15 nmと小径化する傾向があり，材齢91日ではCase1,2が64 nmであるのに対して，Case3は10 nmと更に小径化した．以上のことから，測定試料のばらつきやインクボトル効果等に留意する必要があるものの，$CO_2$固定した人工石の空隙構造が緻密化する傾向が示唆された．

人工石の毛細管空隙量が強度に影響を与えている可能性が考えられることから，羽原ほか・斎藤ほかの報告[11)12)]を参考に，対象細孔径を50 nm～2,000 μmの範囲として人工石の細孔容積と圧縮強度との関係を整理した(**表-2**，**図-8**)．材齢28日と91日の試験結果を合わせたところ，細孔容積の減少に伴って圧縮強度が増加する関係が見られ，人工石においてもコンクリート同様に微細な空隙構造の緻密化により発現強度が増加するものと考えられる．

**表-2** 細孔容積と圧縮強度

| Case | σ28 | | σ91 | |
|---|---|---|---|---|
| | 圧縮強度 | 細孔容積 | 圧縮強度 | 細孔容積 |
| | N/mm² | ml/g | N/mm² | ml/g |
| Case1 | 11.3 | 0.107 | 13.2 | 0.072 |
| Case2 | 12.4 | 0.117 | 15.3 | 0.086 |
| Case3 | 17.3 | 0.034 | 25.3 | 0.032 |

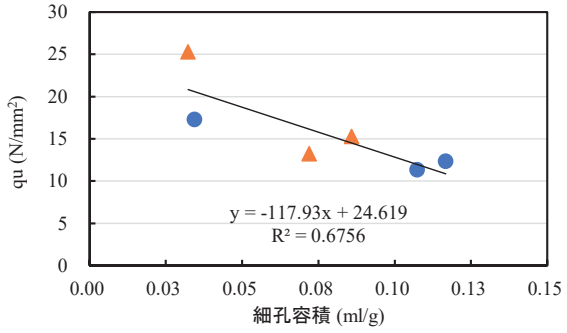



**図-8** 細孔容積と圧縮強度の関係

### (3) $CO_2$固定した人工石の微視的観察

$CO_2$固定した製鋼スラグを用いた人工石について強度増加と緻密化の関係が見られたため，SEM-EDSによる多点分析を行った．材齢28日の人工石の反射電子像例(Case1)とCa/Si原子比の結果を**図-9**に示す．人工石の主要な水和生成物としてカルシウムシリケート水和物（C-S-H）が確認され，Ca/Si比は概ね1.1～1.2の範囲でCase間の差異は僅少であった．**図-3**の結果も考慮すると，C-S-Hの生成組成が$CO_2$固定の有無に依存せずに安定的に形成されたことから，製鋼スラグ由来の$CaCO_3$等の炭酸塩の析出が空隙を充填し，緻密な組織を形成することで力学特性に影響した可能性が示唆された．一方で，C-S-H以外の水和生成物(アルミネート相等)の組成変化が強度発現に影響を与えた可能性もあり，$CO_2$固定した人工石の生成物の結晶構造も考慮した更なる観察が必要である．

### (4) $CO_2$固定による$CO_2$削減効果の試算

各Caseの人工石の材料当たりの$CO_2$排出量を試算した結果を**図-10**，その試算内訳を**表-3**に示す．本試算に用いた未処理の製鋼スラグ(Case1)は$CaCO_3$を1.6 %含有していた．転炉法の製鋼過程では燃焼温度1,000 ℃以上と

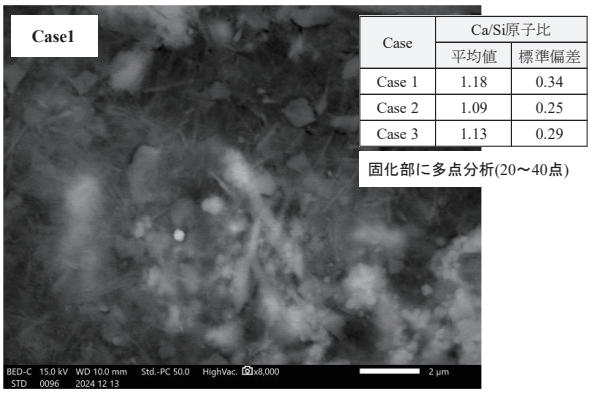



**図-9** 反射電子像例とEDS定性分析(σ28)

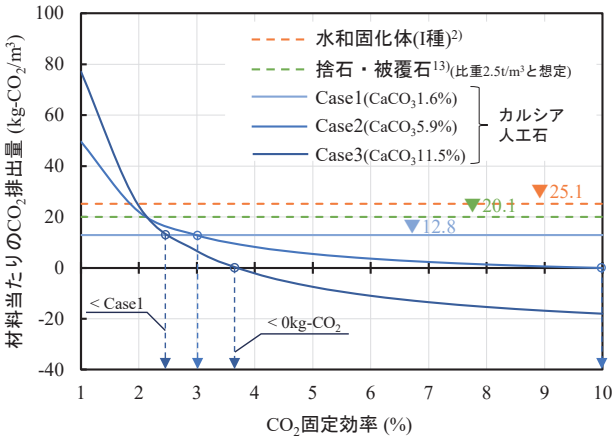



**図-10** $CO_2$固定した人工石の$CO_2$排出量

なり脱炭酸が生じ，製鋼スラグ排出段階では$CaCO_3$含有率は一般的に 0 %である．そのため，この製鋼スラグは屋外保管時等に大気中の$CO_2$と自然に反応して$CaCO_3$が生成されたものとし，$CO_2$ 固定量として計上した．人工石の $CO_2$ 排出量に関して，Case1 は水和固化体(25.1 kg-$CO_2$/m$^3$)の 51 %，捨石・被覆石(20.1 kg-$CO_2$/m$^3$)の 64 %であり，浚渫土を利用しているためより低い$CO_2$排出量となった．また，製鋼スラグの炭酸化による$CO_2$固定量とブロア供給での $CO_2$ 排出量の収支を試算した結果，Case2 は固定効率 3.0 %，Case3 は 2.4 %で Case1 以下の $CO_2$ 排出量となった．更に Case2 は固定効率 10.0 %，Case3 は 3.7 %で 0 kg-$CO_2$/m$^3$ 付近かそれ以下となり，Case1 に対して最大-30.9 kg-$CO_2$/m$^3$ の $CO_2$ 削減効果が示された．また，$CO_2$ 固定効率が低い場合は所定の $CaCO_3$ 含有率を満足するまでの供給時間が長くなり，$CO_2$ 排出量が固定量以上となるが，固定効率の上昇に伴い両者の関係が逆転し，より高い $CaCO_3$ 含有率の Case3 が $CO_2$ 削減上では有利となることが示された．以上の結果から，$CO_2$ 固定した製鋼スラグを人工石に利用し，$CO_2$ 供給に掛かる投入エネルギーや固定効率を制御することで $CO_2$ 吸収型材料となり得ることがわかった．なお，本試算では$CO_2$固定効率を仮定して$CO_2$供給時間を算出しているが，$CO_2$ ガス濃度や通気流量等により異なるため，実装レベルの $CO_2$ 固定実験等による実績値の充実が望まれる．

## 4. おわりに

本研究では，$CO_2$ 固定した人工石の強度特性や緻密化メカニズムの解明を目的として，製鋼スラグや人工石の $CO_2$ 固定量と人工石の強度発現や空隙特性，生成物に関する基礎知見の取得を試みた．主要な結論を以下に示す．

**・人工石の $CO_2$ 固定に関して**

製鋼スラグは，未処理でも大気中の $CO_2$ が固定され $CaCO_3$ を 1.7 %含有しており，更に $CO_2$ ガス供給によって最大で 12.1 %まで増加し人工石での $CO_2$ 固定・貯留が可能であることがわかった．一方で，人工石に固定された $CO_2$ の存在形態や長期貯留性に関して詳細な生成物の組成分析や追跡調査等の知見の蓄積が必要である．

**・$CO_2$ 固定と強度特性，緻密化**

人工石の圧縮強度は，$CaCO_3$ 含有率と比例して増加傾向を示し，材齢経過とともに促進する傾向が確認された．また，$CaCO_3$ の増加とともに，人工石の空隙率の低下，製鋼スラグ・人工石の空隙径の小径化が見られ，$CO_2$ 固定よる微細な空隙構造の緻密化が強度増加に寄与したものと考えられる．一方で，C-S-H 生成量や組成比は $CO_2$ 固定の有無で明確な差異は見られず，$CaCO_3$ 等の炭酸塩が空隙構造の緻密化に直接影響したものと示唆された．

**・人工石による $CO_2$ 削減効果**

人工石の材料当たりの $CO_2$ 削減効果を試算した．人工石は未処理で水和固化体(Ⅰ種)と比べて 50 %程度の $CO_2$ 削減となり，$CO_2$ 供給時に投入されるエネルギーを加味しても，$CO_2$ 固定した製鋼スラグを用いることで $CO_2$ 排出量はゼロ付近かマイナス側となり，代替石材として大幅な低炭素化に繋がることがわかった．

ここまでの検討により，$CO_2$ 固定した人工石は，緻密化による強度促進と $CO_2$ 削減効果の両利得があることを明らかとした．また，この人工石を低炭素材料として港湾構造物に適用することで，「材料の製造」由来の $CO_2$ 削減に貢献することが期待される．今後，本研究で明らかとなった固化促進・緻密化メカニズムに関して，更に鉱物化学・力学的な基礎知見を蓄積していくことにより，施工現場への実装を見込んだ強度制御等の諸条件の把握が可能になるものと考えられる．

**表-3** 人工石の $CO_2$ 排出($CO_2$ 固定)量の試算内訳

| | 項目 | 単位 | 数値 case1 | 数値 case2 | 数値 case3 | 備考・計算条件 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| a | 浚渫土の$CO_2$排出原単位 | kg-$CO_2$/t | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 浚渫工事を主目的としてカットオフ |
| b | 製鋼スラグの$CO_2$排出原単位 | kg-$CO_2$/t | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 中村ほか[2] |
| c | $CO_2$供給用ﾌﾞﾛｱの$CO_2$排出原単位 | kg-$CO_2$/h | 8.6 | 8.6 | 8.6 | 出力15kw，風量4,000Nm$^3$/h |
| $d_1$ | $CO_2$供給に要する時間[*1] | h | 0.0 | 121.9 | 233.6 | $CO_2$固定効率1% |
| $d_2$ | $CO_2$供給に要する時間[*1] | h | 0.0 | 12.2 | 23.4 | $CO_2$固定効率10% |
| $e_1$ | $CO_2$供給に掛かる$CO_2$排出量[*2] | kg-$CO_2$/t | 0.0 | 52.4 | 100.4 | (c×$d_1$)/ｽﾗｸﾞ容量20t |
| $e_2$ | $CO_2$供給に掛かる$CO_2$排出量[*2] | kg-$CO_2$/t | 0.0 | 5.2 | 10.0 | (c×$d_2$)/ｽﾗｸﾞ容量20t |
| f | BFSの$CO_2$排出原単位 | kg-$CO_2$/t | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 中村ほか[2] |
| g | 製鋼スラグの配合量 | kg wet/m$^3$ | 1,052 | 1,052 | 1,052 | 表-1より |
| h | 製鋼スラグの含水比 | % | 5.4 | 4.2 | 5.2 | 配合時の実測含水比 |
| i | 製鋼スラグの配合量(乾燥重量) | kg dry/m$^3$ | 998 | 1,009 | 1,000 | g/(1×h/100) |
| j | BFSの配合量 | kg wet/m$^3$ | 415 | 415 | 415 | 表-1より |
| k | 製鋼スラグの$CaCO_3$含有率[*3] | %-dry | 1.6 | 5.9 | 11.5 | 図-3の$CaCO_3$含有率×未分級相当値補正[7] |
| l | 製鋼スラグの$CO_2$含有率 | %-dry | 0.7 | 2.6 | 5.1 | k×44.009/100.0869 |
| m | 人工石当たりの$CO_2$固定量 | kg-$CO_2$/m$^3$ | 6.8 | 25.2 | 48.2 | l/100×i×(i/g) |
| $n_1$ | 人工石当たりの$CO_2$排出量 | kg-$CO_2$/m$^3$ | 12.8 | 49.6 | 77.0 | a+((b+$e_1$)×g/1000+m×-1)+f×j/1000 |
| $n_2$ | 人工石当たりの$CO_2$排出量 | kg-$CO_2$/m$^3$ | 12.8 | -0.1 | -18.1 | a+((b+$e_2$)×g/1000+m×-1)+f×j/1000 |

*1:田中ら(2024)[7]の計算式に準拠し，$CO_2$濃度5%で所定の$CaCO_3$含有率となる供給時間を求め，$CO_2$固定効率1～10%を乗じた

*2:20tの製鋼スラグを容積10m$^3$の鋼製水槽の底面からパイプライン式で上層に向けて$CO_2$ガス供給と想定

*3:TG-DTAの算出結果を田中ら(2024)[7]を参考に粒径<9.5mmから<37.5mm(未分級相当)の含有率に換算

## REFERENCES


1) 港湾工事等における低炭素型材料の活用マニュアル (Ver.1.0), 2023 年. https:// www. pa. ktr. mlit. go. jp / kyoku / work /CNC/cnc.htm (閲覧日:2025 年3 月 21 日)[ Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, Kanto Regional Development Bureau, Ports and Airports Department : *Manual for the Use of Low-Carbon Materials in Port Construction, etc. (Ver.10)*,2023.]
2) 中村菫, 川端雄一郎, 森川忠泰, 石澤武紘, 木村匡伯 : 鉄鋼スラグ水和固化体の護岸ブロックへの適用による $CO_2$ 排出量削減効果に関する一検討, 土木学会論文集 B3(海洋開発), Vol.79, No.18, ID: 23-18044, 2023. [Nakamura, S., Kawabata, Y., Morikawa, T., Ishizawa, T. and Kimura, M.: A study on $CO_2$ emission reduction by application of steel-making slag concrete to revetment blocks, *Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser.B3(Ocean Engineering)*, Vol.79, Issue 18, ID:23-18044, 2023.]
3) 港湾工事における二酸化炭素排出量算出ガイドライン ( 施 工 段 階 編 ( 試 行 工 事 用 )), 2023 年 . URL https://www.mlit.go.jp/kowan/content/001708231.pdf (閲覧日 :2025 年 3 月 21 日)[ Considerations for reducing carbon dioxide emissions in port construction WG: *Guidelines for calculating carbon dioxide emissions in port construction (construction stage (for trial construction))*, 2023.]
4) 沿岸技術研究センター : 鉄鋼スラグ水和固化体技術マニュアル―製鋼スラグの有効利用技術― (改訂版), 沿岸技術ライブラリー, No.28, 2008. [Coastal Development Institute of Technology: *Technical manual for hydrated solidified steel slags - Effective use of steelmaking slags - (revised edition*), Coastal Technology Library, No.28, 2008.]
5) カルシア改質土研究会 : 港湾・空港・海岸・水産基盤整備工事等におけるカルシア人工石・カルシアブロック利用技術マニュアル(案), 2017. [Calcia Improved Soil Research Association: *Technical manual for the use of calcia artificial stone and calcia blocks in port, airport, coastal and marine infrastructure construction* (draft), 2017.]
6) 海野円, 小峯秀雄, 村上哲, 瀬戸井健一 : 低炭素社会形成のための鉄鋼スラグの二酸化炭素固定量の定量評価と二酸化炭素固定化メカニズムの推察, 地盤工学ジャーナル, Vol.9, No.4, pp.469-478, 2014.[Umino, M., Komine, H., Murakami, S. and Setoi, K.: Carbon dioxide fixation properties and mechanism of steel slag in the use for formation of low-carbon society, *Japanese Geotechnical Journal*, Vol.9, No.4, pp.469-478, 2014.]
7) 田中裕一, 田村勇一朗, 山﨑彩花 : カルシア改質土による炭素固定の基礎検討と $CO_2$ 排出量の試算, 土木学会論文集 B3(海洋開発), vol.80, No.18, ID:24-18047, 2024. [Tanaka, Y., Tamura, Y. and Yamazaki, A.: Basic study of carbon fixation using steel slag-dredged soil mixture and trial calculation of $CO_2$ emissions, *Journal of Japan Society of Civil Engineers*, *Ser.B3(Ocean Engineering)*, vol.80, No.18, ID:24-18047, 2024.]
8) 田村勇一朗, 山﨑彩花, 田中裕一 : 低炭素型カルシア人工石の開発と $CO_2$ 削減効果の検討, 土木学会論文集 B3(海洋開発), vol.80, No.18, ID:24-18030, 2024. [Tamura, Y., Yamazaki, A. and Tanaka, Y.: Development of low-carbon calcia artificial stone and examination of $CO_2$ reduction effect, *Journal of Japan Society of Civil Engineers*, *Ser.B3(Ocean Engineering)*, Vol.80, No.18, ID:24-18030, 2024.]
9) Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B.: A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, pp.196-200, *CRC Press Taylor & Francis Group*, 2016.
10) Jain, J. and Neithalath, N.: Analysis of calcium leaching behavior of plain and modified cement pastes in pure water, *Cement and Concrete Composites*, Vol.31, Issue 3, pp.176-185, 2009.
11) 羽原俊祐, 沢木大介 : 硬化コンクリートの空隙構造とその物性, 石膏と石灰, No.240, pp.314-323, 1992. [Hanehara, S. and Sawaki, D.: Pore structure of hardened concrete and its performance, *Gypsum & Lime*, No.240, pp.314-323.1992.]
12) 斎藤淳, 福留和人, 古川幸則, 庄野昭 : 湿潤養生条件がコンクリートの細孔径分布に及ぼす影響評価手法に関する研究, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.69, No.3, pp.270-280, 2013. [Saito, A., Fukudome, K., Furukawa, Y. and Shono, A.: Study on the estimation method of influence of moisture curing conditions on pore size distribution of concreate, *Journal of Japan Society of Civil Engineers*, *Ser.E2(Materials and concrete structure)*, Vol.69, No.3, pp.270-280, 2013.]
13) 山下真奈, 川端雄一郎, 中村菫, 岡部晃 : CO2 排出量の観点からの岸壁における構造形式の選定に関する一考察, 土木学会論文集 B3(海洋開発), Vol.79, No.18, ID:23-18065, 2023. [Yamashita, M., Kawabata, Y., Nakamura, S. and Okabe, H.: A study on the selection of structural type of quay walls in terms of $CO_2$ emissions, *Journal of Japan Society of Civil Engineers*, *Ser.B3(Ocean Engineering),* Vol.79, No.18, ID:23-18065, 2023.]
14) Diamond, S.: Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.1517-1525, 2000.
15) 橋田浩 : 細孔空隙構造からのコンクリートの各種特性の形成機構に関する検討, 清水建設研究報告, Vol.63, pp.1-10, 1996.[Hashida, H.: Study on the mechanism of formation of various properties of concrete from pore structure, *Shimizu Construction Research Report*, Vol.63, pp.1-10, 1996.]


**(Received February 4, 2025)**
**(Accepted May 15, 2025)**

土木学会論文集, Vol. 81, No. 18, 25-18042, 2025.

# FUNDAMENTAL STUDY ON THE DENSIFICATION AND STRENGTH CHARACTERISTICS OF CALCIA ARTIFICIAL STONE THROUGH $CO_2$ SEQUESTRATION

Yuichiro TAMURA, Yuichi TANAKA,
Sumire NAKAMURA, Satoshi MATSUMURA and Yuichiro KAWABATA

In the decarbonization efforts of port construction, the development and deployment of low-carbon materials are pivotal. Calcia artificial stone, composed of dredged soil and steelmaking slag by-products, is one such material. By utilizing carbonated steelmaking slag that sequesters $CO_2$, significant contributions to $CO_2$ reduction are anticipated. However, fundamental knowledge regarding changes in strength characteristics due to $CO_2$ sequestration is insufficient. This study first verifies the $CO_2$ sequestration in steelmaking slag and artificial stone through the supply of $CO_2$ gas. Additionally, results indicate a proportional increase in the compressive strength of artificial stone with increasing $CaCO_3$ content, a decrease in porosity, and a trend of microvoid size reduction, suggesting densification caused by carbonates such as $CaCO_3$.The $CO_2$ reduction effect of artificial stone was estimated, demonstrating that even after considering the energy input during $CO_2$ supply, the resultant $CO_2$ emissions of the carbonated artificial stone were effectively zero or lower, leading to substantial low-carbon outcomes.