

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870221

研究課題名(和文)凝結遅延剤および伝導型熱量計を利用した新規セメントリサイクルシステムの構築

研究課題名(英文)Cement Recycling System Using Sodium Gluconate

研究代表者

新 大軌(ATARASHI, DAIKI)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70431393

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではスラッジ水に含まれるセメント分を有効利用する新規セメントリサイクルシステムを構築するために、1) カロリーメーターによるセメント残存分の定量方法を確立した。また、実際のスラッジ水を考慮し2) 化学混和剤が共存した系におけるグルコン酸ナトリウムによるセメントの水和反応制御機構の解明を行った。そして、実際のスラッジ水を模擬したセメントペーストを用いて、3) 金属塩による水和遅延解除効果の検討を行い、セメントの水和制御・解除方法を確立した。さらに4) 水和反応モデルを用いたセメント水和発熱速度予測シミュレーションを検討し、以上の結果よりスラッジ水中の未水和セメント分の迅速定量評価手法を構築した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research was to develop a method for the rapid estimation of the quantity of residual cement in sludge water and to control its hydration reaction using sodium gluconate in order to enable the residual cement in sludge water to be effectively utilized. The quantity of residual cement in sludge water can be estimated by measuring the heat of hydration liberated in 24 h using a conduction calorimeter. And the hydration of cement with comb-type superplasticizer was retarded by addition of sodium gluconate. So we can consider that sodium gluconate is also effective to control the hydration of alite with superplasticizer in sludge water. It is possible to recommence sodium gluconate-controlled cement hydration using magnesium nitrate. A method was developed to simulate the rate of the hydration reaction, which makes it possible to estimate the quantity of residual cement in sludge water by measuring the rate of heat liberation of hydration over 10 h.

研究分野：建設材料・無機材料工学

キーワード：セメント 戻りコンクリート スラッジ水 凝結遅延剤 グルコン酸ナトリウム コンダクションカロ
リーメーター 水和反応 残存セメント量

1. 研究開始当初の背景

低炭素・循環型社会の形成が求められている現在の社会では、レディーミクストコンクリート(生コン)工場において、生コン製造時に発生する廃棄物であるスラッジやスラッジ水の発生量削減および再利用が喫緊の課題となっている。スラッジは平成18年度の試算によると全国で年間100万トン程度発生しているものと考えられている。

スラッジは工事現場で不要となったあるいは検査に合格しなかった残り・戻りコンクリートの骨材をふるいで除去処理したセメントと微細骨材の混合物であり、生コンミキサーやアジテーター車などの設備を水洗浄した際にスラッジ水と呼ばれるスラッジ分を含有する洗浄水が発生する。

生コン工場でのスラッジ発生量低減の対策の一つとして、JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」に、「トラックアジテータのドラム内に付着したモルタルの使用方法」が規定されている。この中で、コンクリートの練り混ぜ水としてスラッジ水を用いる場合はスラッジ固形分(コンクリート配合の単位セメント量に対するスラッジ固形分の質量割合)が3%まで混入が可能とされている。しかし、スラッジ水を混入するとコンクリートの流動性の低下やコンクリート製造のために必要な水量が増加することが指摘されており、このためセメントの水和反応を制御する凝結遅延剤を利用することでスラッジ水中のセメントの水和を抑制しスラッジを有効利用するための方法が提案されている。しかし、コストやスラッジ水の管理などの問題から、未だ普及には程遠い状態にある。現実としてスラッジ水をコンクリートの練り混ぜ水として利用している生コン工場は非常に少なく、多くは脱水処理した後産業廃棄物として廃棄されているのが現状であり、スラッジ水利用の普及が必要である。

また、スラッジ水中にはすでに水和反応したセメントと未水和のセメントおよび骨材に由来する微粒子などが含まれている。スラッジ水中の未水和セメントはその水和反応を制御することで、セメント分として使用することができ、新しい生コンクリートを製造する際に新しいセメント分の一部に置き換えることで有効に再利用することが可能になる。また、セメントの一部に置き換えることが可能となれば、セメント分を減少させることが可能となりセメント生産量の減少につながり、CO₂排出量の削減に大いに貢献することが可能となる。

スラッジ水中の未水和セメントをセメント分としての利用手法を確立するためにはスラッジ水中の未水和セメントの定量方法の確立が重要となると考えられる。これまでに申請者らは、セメント中の初期強度発現に寄与するエーライトの反応率と伝導型熱量計(コンダクションカロリメータ)から得られた水和発熱量に相関があることを見出

している。また、簡易的にセメントの水和反応熱を測定することができるコンダクションカロリメータも熱量計製造会社である東京理工(株)と共同で試作してきており、セメントの品質管理・検査において、カロリメータによる熱量計測が有効である可能性を示唆してきている。

2. 研究の目的

本研究では凝結遅延剤であるグルコン酸ナトリウム(GLNa)を利用しセメントの水和を抑制することでスラッジ水に含まれるセメント分を有効利用する新規セメントリサイクルシステムを確立するために、スラッジ水中の未水和セメントの定量方法の確立することを目的とする。

3. 研究の方法

下記の項目について検討した。

(1) コンダクションカロリメータを用いたスラッジ水中に残存する未水和セメント定量方法の確立

グルコン酸ナトリウム(GLNa)および硝酸マグネシウム6水和物(Mg(NO₃)₂・6H₂O)ともに無添加で水セメント比(W/C)4.0とし、20で3分間手練りを行い模擬スラッジを作製した。これを1~4時間水和反応させた後水和停止を行い、X線回折によって得られたピークの面積を比較することによって模擬スラッジ中のセメント(C₃S)残存量の定量を行った。また、0~24時間水和させた試料を水和停止させ、その後さらに24時間再水和させた際のセメントペーストの積算水和発熱量を双子式コンダクションカロリメータ(東京理工製)を用いて、測定し、両者を比較することにより、コンダクションカロリメータを用いての残存セメント中の残存エーライトの定量を行う手法の妥当性について検討した。

(2) 化学混和剤が共存する系におけるグルコン酸ナトリウムのセメントの水和制御メカニズムの解明

水セメント比(W/C)4.0とし、ポリカルボン酸系分散剤(P-34)およびグルコン酸ナトリウム(GLNa)を所定量添加したセメントペーストを作製した。このペーストについて、双子式コンダクションカロリメータ(東京理工製)を用いて水和発熱速度測定し、セメント中のエーライトが最大水和発熱速度を示す時間(T1)および積算水和発熱量を算出した。なお、測定温度はいずれも20とした。

(3) 金属塩の使用やシュミレーション手法を用いたスラッジ水中の未水和セメント分の迅速定量方法の確立

水セメント比(W/C)は4.0、GLNaの添加量は0~0.2mass%とし、セメントペーストを作製した。練り混ぜは20、3分間手練りと

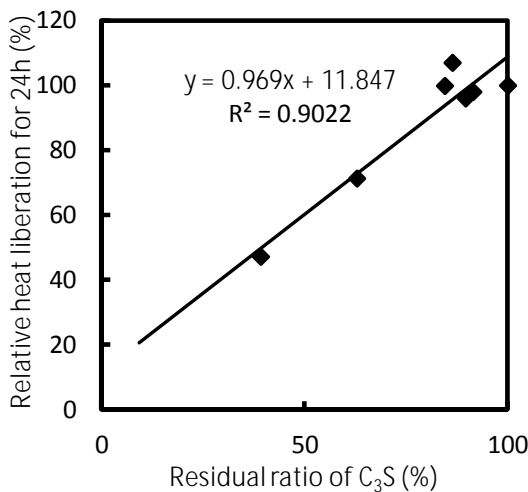


Fig. 1 Relation between residual ratio of C₃S and relative heat liberation for 24h

した。これに水和1時間後にGLNaを添加し水和制御した模擬スラッジ水を作製した後、Mg(NO₃)₂・6H₂Oをセメントに対して0~8.0mass%添加したものをサンプルとした。この模擬スラッジ水の水和発熱特性についてコンダクションカロリメーターを用いて検討を加えた。また、友沢らの提唱した水和反応について、初期反応、潜伏期、発熱反応および反応終焉に至る発熱速度を、工学的見地から全体的にシミュレートできるモデルを用いて、スラッジ水中の未水和セメント分の迅速定量方法の確立しようと試みた。

以上の研究成果を統合し、スラッジ水に含まれるセメント分を有効利用する新規セメントリサイクルシステムを確立する。

4. 研究成果

(1) コンダクションカロリメーターを用いたスラッジ水中に残存する未水和セメント定量方法の確立

まず、コンダクションカロリメーターによりスラッジ水中に残存しているセメント分の定量方法を確立することを目的として検討を加えた。

Fig.1 にスラッジ水中に残存するセメント(C₃S)の量と再水和24時間における積算水和発熱量の関係を示す。

スラッジ水中の残存セメント量が増加するに従い、24時間の相対発熱量は増加しており、両者には非常に高い相関関係が認められる。

従来はセメント中に残存している未水和セメント分を定量するためにはXRD内部標準法により定量する必要があり測定に熟練と時間を要した。一方、本研究で提案した水和発熱量の測定では、スラッジ水中の残存セメント分を24時間程度で簡便に推定することが可能であることを明らかとした。

(2) 化学混和剤が共存する系におけるグルコン酸ナトリウムのセメントの水和制御メカニズム

戻りコンクリートから発生するスラッジ水を模擬し、注水時にポリカルボン酸系分散剤(P-34)を添加したセメントペーストに対してグルコン酸ナトリウム(GLNa)を後添加した時の最大水和発熱速度となる時間T1の変化をTable 1に示す。なお、P-34の添加率はセメントに対して0.1mass%とし、GLNaの添加タイミングは戻りコンクリートが生コン工場に戻ってくる時間を想定して4時間後とした。

分散剤無添加のペースト(8h)と比較してP-34を0.1mass%添加した場合水和反応は遅延しており、T1は7時間ほどシフトしている。このP-34を0.1mass%を添加したペーストに対してGLNaを後添加させるとT1は大きく増加しており、ポリカルボン酸系分散剤を添加したセメントにおいてもGLNaは遅延作用を示している。このことからスラッジ水中のセメントのような分散剤が吸着した後に凝結遅延剤を作用させる系においてもGLNaは有効に作用するものと考えられる。

(3) 金属塩の使用を用いたスラッジ水中の未水和セメント分の迅速定量方法の確立

Fig.2 にグルコン酸ナトリウム(GLNa)を添加したスラッジ水の水和発熱特性に及ぼす硝酸マグネシウム六水和物Mg(NO₃)₂・6H₂Oの影響を示す。

プレーンペーストの最大水和発熱速度を示す時間T1は図中点線で示した約11時間である。GLNaを添加することでプレーンペーストに対してT1は大きく増加する。これはGLNaがセメント表面に吸着し水和を抑制し

Table 1 Influence of sodium gluconate on the hydration of cement paste with sodium gluconate

	Plain	P-34 0.1mass% + GLNa 0mass%	P-34 0.1mass% + GLNa 0.05mass%	P-34 0.1mass% + GLNa 0.10mass%	P-34 0.1mass% + GLNa 0.15mass%
T1(h)	8.0	14.6	23.1	33.5	48.5

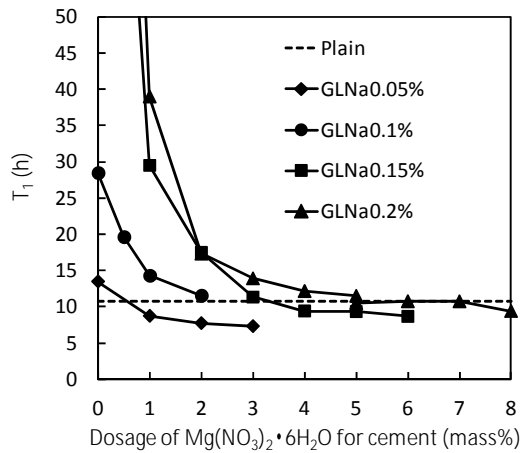


Fig. 2 Influence of $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ on the T1

ているためであり、GLNa の添加率をコントロールすることによってセメントの反応を制御することが可能である。例えば GLNa の添加率を 0.05mass% とした時の T1 は 14 時間、0.10mass% では 29 時間、0.15mass% および 0.20mass% では T1 は 50 時間以上であった。これに硝酸マグネシウム六水和物 ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) を添加した場合、添加率を増加させるに従い T1 は減少し、例えば GLNa の添加率が 0.10mass% の場合、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を 1.0mass% 添加では 15 時間、2.0mass% では 11 時間となっており、GLNa および $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 無添加のプレーンペーストの T1 とほぼ同程度となった。以上の結果から、GLNa によって水和制御されたスラッジ水の一部を分取して $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を添加することで、セメントの水和制御を解除することが可能であることが明らかとなった。

(4) 水和発熱曲線の予測による残存セメント分の迅速推定方法の確立

きわめて複雑な複合反応過程である水和反応について、初期反応、潜伏期、発熱反応および反応終焉に至る発熱速度を、工学的見地から全体的にシミュレートできるモデルが友沢により提案されたが、これは水和反応速度を反応率で表現するものであり、次式で与えられる。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3C_{wcc}}{r_0^2 \nu \rho_c} \frac{1}{\frac{1}{k_d \alpha^{2/3} r_0} + \frac{\alpha^{-1/3} - (2-\alpha)^{-1/3}}{D_e} + \frac{1}{k_r \alpha^{2/3} r_0}} \quad (1)$$

ここで、反応初期の物質移動係数 k_d およびゲル中の水の有効拡散係数 D_e を未反応率 α の関数として

$$k_d = \frac{B_d}{1-\alpha} + C_d(1-\alpha)^2 \quad D_e = D_E \left(\ln \frac{1}{1-\alpha} \right)^2$$

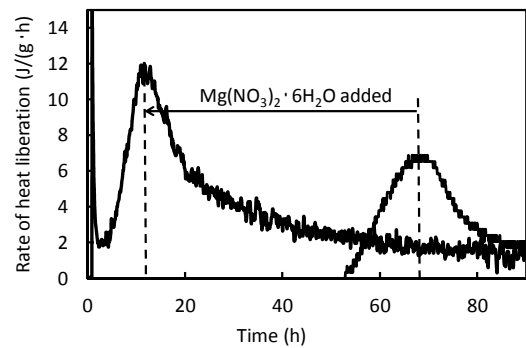


Fig. 3 Influence of $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ on the hydration of cement

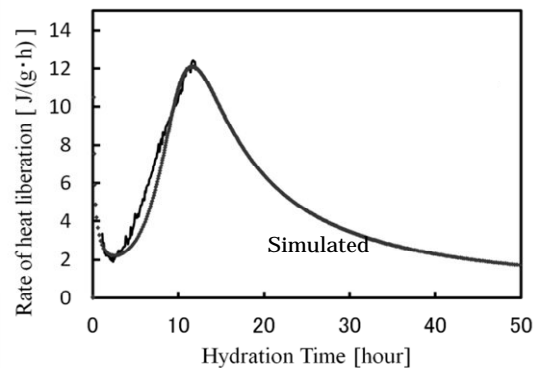


Fig. 4 Result of the heat liberation curve by simulation method

とおく。ただし、 r_0 は初期未反応セメント粒子の半径、 ρ_c は未反応セメントの密度、 k_r は反応面での反応速度係数、 ν は水とセメントの反応の化学量論比(質量基準)、 C_{wcc} は水和生成物表面における水の存在濃度である。(1)式を用いて各種ポルトランドセメントの発熱速度をシミュレートすることにより各々のパラメータを決定することができる。

Fig.3 に示すように、GLNa の添加により水和開始時間を遅延させたスラッジ水を一部分取し、これに金属塩 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を添加することで停止されていた水和を元に戻した試料について発熱速度を測定することにより、スラッジ水中の残存セメント量を評価することができる。ここ発熱速度をシミュレートするにあたり 50 時間程度の測定時間が必要となるが、(1)式を用いて工夫することにより、測定時間の大幅な短縮が可能となった。すなわち、発熱速度曲線の潜伏期とそれに続く温度上昇をシミュレートすることでそれ以後の発熱速度曲線はほぼ一義的に決定するが、その結果を Fig.4 に示す。

このように 10 時間程度の測定により発熱速度曲線のシミュレーションが可能となり、評価時間の大幅な短縮が期待される。このような迅速な評価ができれば、翌日のコンクリート製造時に前日に水和制御したスラッジ水を使用することが可能となる。

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7件)

Y.Ohtsuka, D.Atarashi, M.Miyauchi and E.Sakai : Influence of Molecular Structure of Superplasticizer on the Fluidity Change of Cement in Early Hydration, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.13, pp.373-378 (2015)

D.Atarashi, K.Yamada, A.Itoh, M.Miyauchi and E.Sakai : Interaction between Montmorillonite and Chemical Admixture, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.13, pp.325-331 (2015)

D.Atarashi, T.Kamio, Y.Aikawa, M.Miyauchi and E.Sakai : Method for Estimating Quantity of Non-Hydrated Cement in a Cement Recycling System, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.13, pp.44-49 (2015)

大塚雄太, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎 : セメントの初期水和反応を考慮した分散剤の作用機構, Cement Sci. and Concrete Tech., No.68, pp.75-81 (2014)

新大軌, 宋榮鎮, 宮内雅浩, 坂井悦郎 : スラッジ水中のセメントの水和反応に及ぼすグルコン酸ナトリウムの影響, Cement Sci. and Concrete Tech., No.68, pp.16-21 (2014)

新大軌, 神尾哲治, 相川豊, 坂井悦郎 : グルコン酸ナトリウムを用いたセメントリサイクルシステムにおける未水和セメント量の推定方法の確立, Cement Sci. and Concrete Tech., No.67, pp.46-51 (2013)

新大軌, 山田将人, 西村正, 坂井悦郎 : 遠心成形コンクリートスラッジの分析とそのリサイクルの可能性, コンクリート工学年次論文集, No.35, pp.1561-1566 (2013)

〔学会発表〕(計5件)

D.Atarashi, Y.Aikawa, Y.Yoda, M.Miyauchi and E.Sakai : Cement Recycling System Using Sodium Gluconate, Proceedings of the 11th CANMET/ACI International Conference Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete (ACI SP-302), Ottawa (Canada), pp.437-448 (2015, 7/12-15)

新大軌, 大塚雄太, 宮内雅浩, 坂井悦郎 : スラッジ水中のセメントの水和反応に及ぼす化学混和剤の影響, 第68回セメント技術大会講演要旨集, ホテルメトロポリタン(東京), pp.150-151 (2014, 5/13-15)

大塚雄太, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎 :

セメントの初期水和反応を考慮した分散剤の作用機構, 第68回セメント技術大会講演要旨集, ホテルメトロポリタン(東京), pp.136-137 (2014, 5/13-15)

大塚雄太, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎 : 分子構造の異なる分散剤がセメントペーストの流動性の経時変化と初期水和に及ぼす影響, 日本セラミックス協会 2014 年年会講演予稿集, 慶応義塾大学(神奈川), CD-ROM (2014, 3/17-19)

神尾哲治, 新大軌, 相川豊, 坂井悦郎 : グルコン酸ナトリウムを用いたセメントリサイクルシステムにおける熱量測定による品質管理手法の提案, 第67回セメント技術大会講演要旨集, ホテルメトロポリタン(東京), pp.328-329 (2013, 5/13-15)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況(計0件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

新大軌 (ATARASHI DAIKI)
島根大学・総合理工学研究科・准教授
研究者番号 : 70431393