

# 論文 有機系混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状改善効果とその評価方法に関する研究

斉藤 忠\*1・高田 元気\*2・藤井 隆史\*3・綾野 克紀\*4

**要旨:** 本研究は、種々の有機系混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状改善効果とその評価方法について検討を行ったものである。スラッジ水にセメントの水和を抑制する効果のある混和剤を添加し、水和を抑制することで、モルタルのフレッシュ性状を改善することが可能である。その効果は、スラッジ水の懸濁層の容積割合で評価することが妥当であることを示す。

**キーワード:** スラッジ水, 有機系混和剤, モルタルフロー, 沈降容積, 水酸化カルシウム量

## 1. はじめに

セメントの凝結を数日以上も遅延させるためにはグルコン酸に代表される有機系遅延剤が必要であるとされており、多くの研究がなされてきた。有機系遅延剤の作用機構については吸着、錯塩形成、沈殿、核形成による機構が提案されている<sup>1)2)</sup>。このように有機化合物といっても物質の種類によって水和抑制の作用機構が異なる可能性が指摘されており、十分な解明には至っていない。

セメントの凝結遅延剤は、コンクリートのワーカビリティを保持できる時間を延長させることができ、暑中コンクリートの輸送時間の延長、打継ぎ部におけるコールドジョイントの防止、油井セメントの凝結制御などに使用されてきた。近年では戻りコンクリートの有効利用のための安定化剤として、さらには生コンクリート工場のスラッジ水を練混ぜ水として利用するための混和剤としても提案されている<sup>3)4)5)</sup>。

本研究では、有機系混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状改善効果とその評価方法に関して検討を行った。セメント凝結遅延剤として知られているグルコン酸に加えて、それらとは異なる分子構造をもつ4種類の有機化合物を用いて実験を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

#### (1) 混和剤

実験には、従来から凝結遅延剤として用いられているグルコン酸ナトリウム（以下、グルコン酸）を含め、5種類の有機系混和剤を用いた。表-1に、実験に用いたカルボキシル基をもつ有機系混和剤の分子構造を示す。グルコン酸とグルクロン酸ナトリウム一水和物（以下、グルクロン酸）は、単糖類の化合物であり、グルコン酸

は開環構造と閉環構造が平衡状態にあるとされ、グルクロン酸は6員環にカルボキシル基が結合した構造である。ラクトビオン酸およびスクロースは、2つの環構造をもつ（または取り得る）もので、ラクトビオン酸は開環状態で、スクロースは閉環状態のものである。実験には、カルボン酸類に加えて、図-1に示すL-アスコルビン酸ナトリウム（以下、アスコルビン酸）も用いた。アスコルビン酸は、ヒドロキシカルボン酸ではないが複数のヒドロキシル基を有する有機酸である。アスコルビン酸の酸解離定数は4.17と、グルコン酸の3.86に比べて大きく、酸としての働きが強いものである。

#### (2) スラッジ水

スラッジ水は、普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm<sup>3</sup>、ブレン値：3,350cm<sup>2</sup>/g）と水道水を質量比で80：20の割合で混合したものを用いた。混合したスラッジ水は、マグネティックスターラーを用いて3時間攪拌し、混和剤は、既往の研究<sup>5)6)</sup>を参考にし、効果が顕著なセメント質量の0.3%を添加して、所定の日数まで攪拌を行った。

#### (3) モルタル

セメントには、普通ポルトランドセメントを、細骨材には、硬質砂岩砕砂（表乾密度：2.65g/cm<sup>3</sup>、吸水率：1.70%）を、また、練混ぜ水には、水道水を用いた。モルタルの配合は、JIS A 1146のモルタルバーの配合を参考に、水セメント比が50%で、砂セメント比が2.25とした。スラッジ固形分率は、効果の差が顕著となるように、JIS A 5308「レディーミクストコンクリート」で規定されるセメント質量の3%の2倍である6%とし、スラッジ水に水道水を加えて調整した。なお、スラッジ固形分は、砂の一部として、スラッジ固形分に相当する質量の細骨材を減じた。

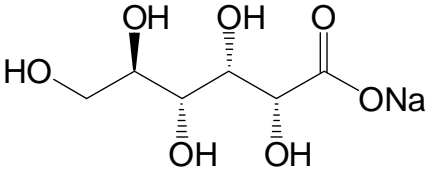
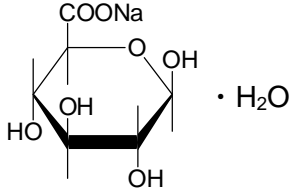
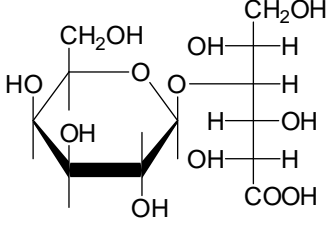
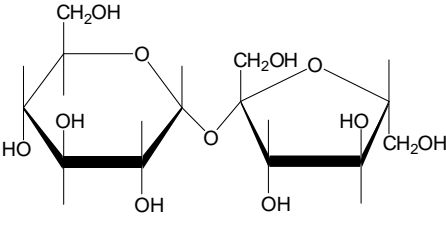
\*1 岡山大学大学院 環境学研究科資源循環学専攻 工修（正会員）

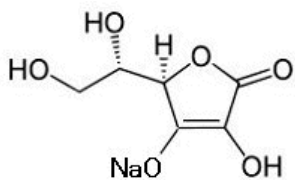
\*2 岡山大学大学院 環境学研究科資源循環学専攻 環境修（非会員）

\*3 岡山大学大学院 環境生命科学研究科資源循環学専攻准教授 工博（正会員）

\*4 岡山大学大学院 環境生命科学研究科資源循環学専攻教授 工博（正会員）

表-1 実験に使用したカルボキシル基をもつ混和剤

<p>単糖類</p>	 <p>グルコン酸ナトリウム (分子量：196)</p>	 <p>グルクロン酸ナトリウム一水和物 (分子量：234)</p>
<p>二糖類</p>	 <p>ラクトビオン酸 (分子量：358)</p>	 <p>スクロース (分子量：342)</p>



L-アスコルビン酸ナトリウム  
(分子量：198)

図-1 アスコルビン酸の分子構造

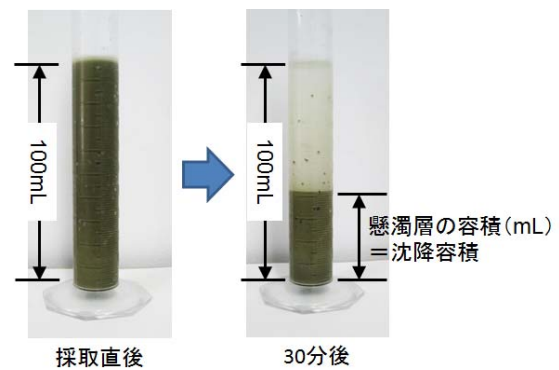


写真-1 沈降容積の測定方法

## 2.2 試験方法

### (1) フロー値比

モルタルフロー試験は、JIS R 5201 のフロー試験の方法に従って行った。なお、本論文では、スラッジ水を用いず、水道水のみを練混ぜ水として用いたモルタルのフローを100%としたフロー値比で結果を示している。

### (2) スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量

採取したスラッジ水を5種Bのろ紙によりろ過し、スラッジ固形分を採取した。採取したスラッジ固形分は、アセトンを用いて水和を停止させた。スラッジ固形分の試料約15mgをTG-DTA同時測定装置を用いて50°C/minの速度で1,100°Cまで昇温させた。400~550°C間の吸熱反応区間における質量減少を、水酸化カルシウムが酸化カルシウムに変化する脱水によるものと考えて、水酸化カルシウム量を逆算して、これを水和反応による水酸化カルシウム生成量とした。本論文では、昇温前の固形分の質量に対する水酸化カルシウム生成量の百分率を算出したもので結果を示した。

### (3) スラッジ固形分への混和剤の吸着率

採取したスラッジ水を孔径が0.45μmのメンブランフ

ィルターを用いてろ過し、スラッジ水の液相を採取した。採取した液相は、全有機炭素計を用いて全有機炭素濃度(TOC)を測定した。有機系混和剤の添加量と液相中の有機化合物質量の差がセメント粒子への吸着量と考え、吸着量の添加量に対する割合を百分率で算出した値を吸着率とした。

### (4) スラッジ水の液相中に含まれるカルシウム量

採取したスラッジ水を5種Bのろ紙によりろ過し、ろ液を採取した。原子吸光測定装置を用いて採取したろ液中のカルシウム濃度を測定した。なお、ろ液は、硝酸を用いて中和したものを試験に用いた。

### (5) 沈降容積

スラッジ沈降容積の測定は、写真-1に示すように、容量が100mLのメスシリンダーに100mLの混合したスラッジ水を注ぎ、30分間静置して上層の上澄みと下層の懸濁層に分離させた。下層が占める容積を読み取り、沈降容積とした。

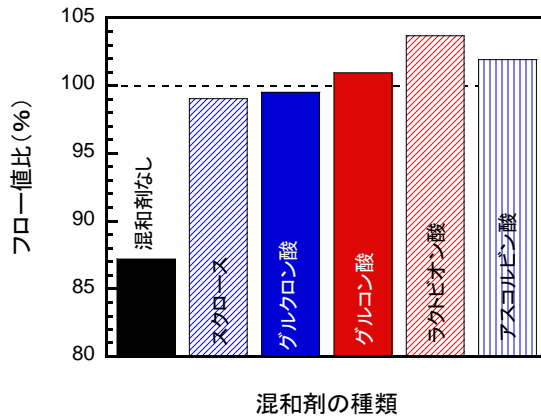


図-2 種々の混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比（攪拌日数が3日の場合）

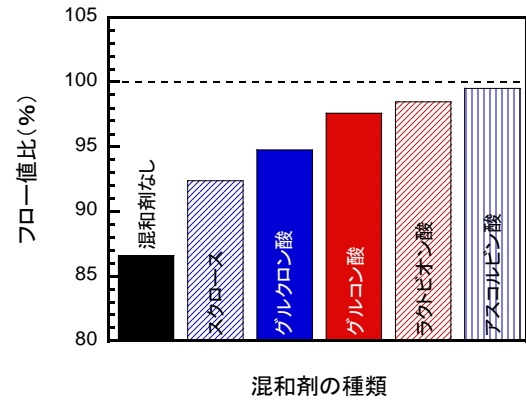


図-3 種々の混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比（攪拌日数が7日の場合）

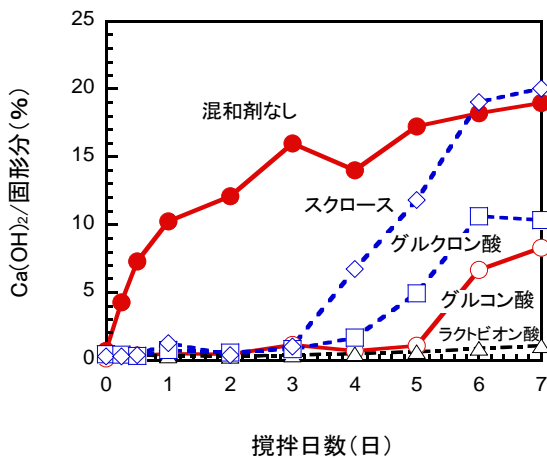


図-4 カルボキシル基をもつ混和剤を添加したスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の経時変化

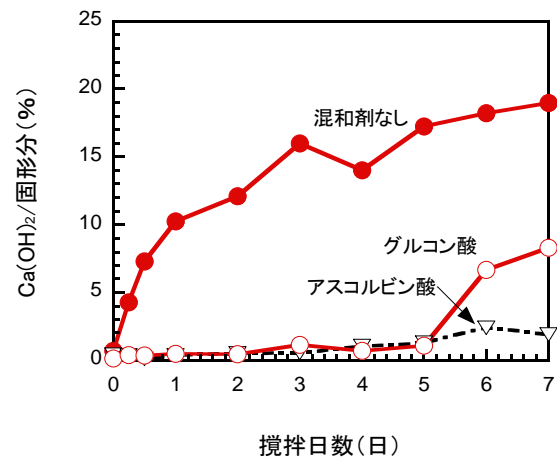


図-5 アスコルビン酸を添加したスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量の経時変化

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 スラッジ中のセメントの水和反応とモルタルフロー

図-2 および図-3 は、それぞれ、種々の混和剤を添加したスラッジ水を3日および7日攪拌した後に、練混ぜ水として用いたモルタルのモルタルフローを、水道水を用いたモルタルのモルタルフローとの比で示したものである。混和剤を添加していないスラッジ水を用いたものは、攪拌日数が3日の時点で、水道水を用いたものに比べて大きくフローが低下しているのに対し、有機系混和剤を添加したスラッジ水を用いたものは、3日間攪拌した後でも、水道水を用いたモルタルと同程度のモルタルフローであることが分かる。また、7日間攪拌した後でも、混和剤を用いていないものに比べ、有機系混和剤を添加したものは、モルタルフローが大きくなっている。ただし、カルボキシル基または酸としての活性点に隣接する炭素に水酸基が結合している構造のラクトビオン酸、グルコン酸およびアスコルビン酸の効果は、そのような構造を持たないグルクロン酸およびスクロースに比べて高いことが分かる。

図-4 は、表-1 に示すカルボキシル基をもつ混和剤を添加したスラッジ水のスラッジ固形分に含まれる水酸化カルシウム量の経時変化を示したものである。図中の●に示される、混和剤を添加していないスラッジ水では、攪拌開始後半日程度から、急速に水酸化カルシウム量が増加しており、セメントの水和が進行していることが分かる。一方、種々の有機系混和剤を添加したものは、攪拌日数が3日までは、水酸化カルシウムが生成されておらず、その後、徐々に水和が進行していることが分かる。攪拌7日目における水酸化カルシウム量は、ラクトビオン酸、グルコン酸、グルクロン酸、スクロースの順に少ない。また、図-5 に、アスコルビン酸を添加したスラッジ水のスラッジ固形分に含まれる水酸化カルシウム量の経時変化を、混和剤を添加していないものおよびグルコン酸と比較示す。アスコルビン酸を添加したものは、攪拌3日目までは、水酸化カルシウムが生成されていない。アスコルビン酸は、酸としての活性点、すなわち、セメントへの吸着点付近の立体障害が大きく、水分子の接近を抑制している可能性が考えられる。そのためにス

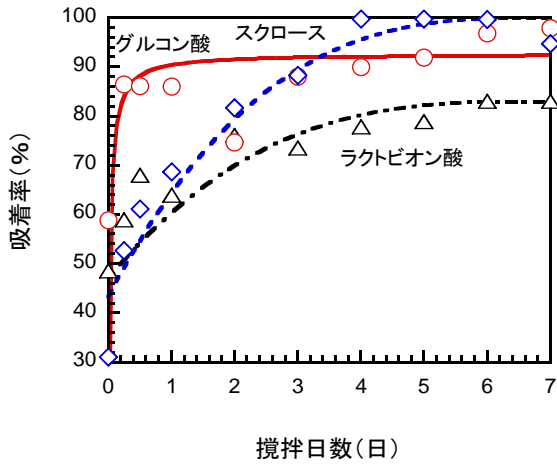


図-6 ラクトビオン酸およびスクロースを添加したスラッジ水の混和剤吸着率の経時変化

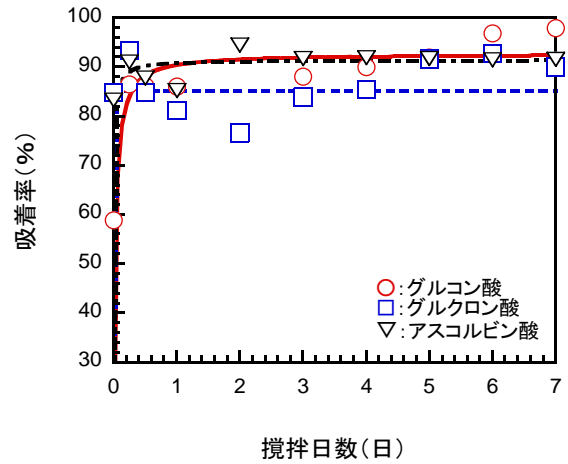


図-7 グルクロン酸およびアスコルビン酸を添加したスラッジ水の混和剤吸着率の経時変化

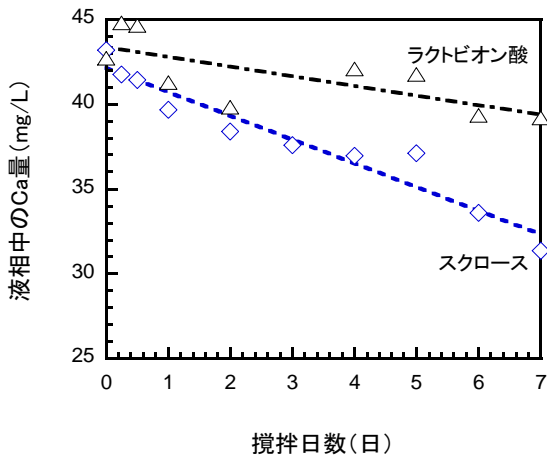


図-8 ラクトビオン酸およびスクロースを添加したスラッジ水の液相に含まれるカルシウム量の変化

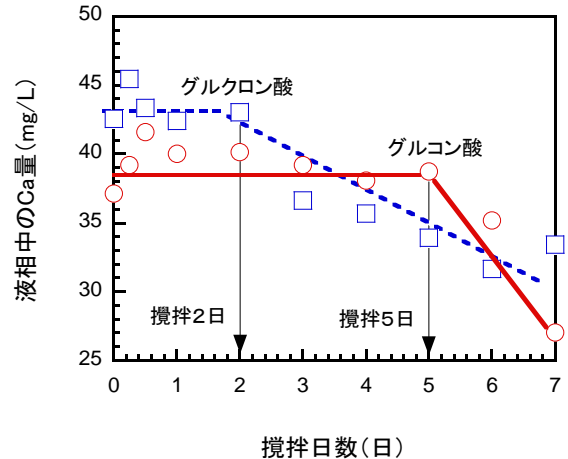


図-9 グルコン酸およびグルクロン酸を添加したスラッジ水の液相に含まれるカルシウム量の変化

スラッジ水中のセメントの水和反応が抑制できており、スラッジ水を用いたモルタルのスランブフローに及ぼす影響を小さくできているものと思われる

図-6 は、ラクトビオン酸およびスクロースを添加したスラッジ水の混和剤吸着率の経時変化を、グルコン酸を用いたものと比較示したものである。グルコン酸の多くが添加後すぐにスラッジに吸着され、平衡状態に達しているのに対し、二糖類であるラクトビオン酸およびスクロースでは、攪拌4日目程度まで時間をかけて徐々に吸着されていることが分かる。一方、図-7 は、グルクロン酸およびアスコルビン酸を添加したスラッジ水の混和剤吸着率の経時変化を示したものである。グルクロン酸およびアスコルビン酸では、グルコン酸と同様に、添加後すぐに多くが吸着されていることが分かる。以上のことより、物質によってスラッジ固形分への吸着のしやすさは異なることが分かる。とくに、ラクトビオン酸では、吸着率は低いが生産量が少なくフロー値比が大きい。すなわち、吸着率だけで水和抑制

効果やモルタルフロー改善効果が決まるわけではないと考えられる。

図-8 は、ラクトビオン酸およびスクロースを添加したスラッジ水の液相に含まれるカルシウム量の経時変化を示したものである。この図より、時間の経過とともに、スラッジ水の液相に含まれるカルシウム量が徐々に減少していることが分かる。これに対して、図-9 は、グルコン酸およびグルクロン酸を添加したスラッジ水の液相に含まれるカルシウム量の経時変化を示したものであるが、グルクロン酸の場合には攪拌2日目以降、グルコン酸の場合には攪拌5日目以降に、急激に液相に含まれるカルシウム量が減少している。図-4 に示すように、グルクロン酸は3日目以降に、またグルコン酸は5日目以降にスラッジ固形分中の水酸化カルシウム量が増加しており、液相に含まれるカルシウム量が減少し始める時期とほぼ一致する。グルコン酸やグルクロン酸のような単糖類であれば、添加後すぐにスラッジに吸着され、液相に含まれるカルシウム量の経時変化を確認

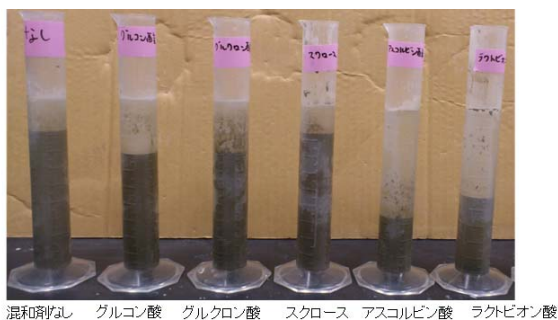


写真-2 種々の混和剤を添加したスラッジ水の攪拌 7 日目における沈降の様子

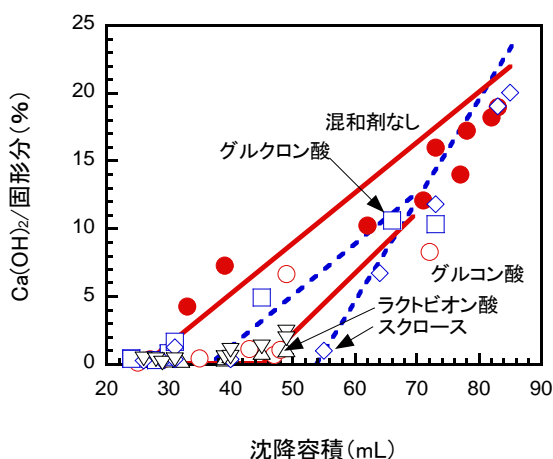


図-11 種々の混和剤を添加したスラッジ水の沈降容積と固形分中の水酸化カルシウム量の関係

することで、スラッジの水和反応の状態を知ることができる可能性があるものと思われる。しかし、ラクトビオン酸やスクロースのような二糖類では、液相中に含まれるカルシウム量の経時変化で、スラッジの水和反応の状態を知ることが難しい。

### 3.2 スラッジの沈降容積とモルタルフロー

写真-2 は、種々の混和剤を添加したスラッジ水の攪拌 7 日目における沈降の様子を撮影したものである。セメントの水和反応が進行している混和剤を添加していないものでは、沈降後の懸濁層の沈降容積が大きくなっている。これに対して、水和反応が抑制されたラクトビオン酸およびアスコルビン酸では、懸濁層の沈降容積が小さくなっていることが分かる。

図-10 は、種々の混和剤を添加したスラッジ水の沈降容積の経時変化を示したものである。スラッジ中のセメントの水和の進行に伴い、沈降容積が大きくなっていることが分かる。図-11 は、スラッジ固形分に含まれる水酸化カルシウム量とスラッジ水の沈降容積の関係を示したものである。添加する混和剤によって、水酸化カルシウム量と沈降容積の関係は異なることが分かる。図-12 は、スラッジ水中のセメントが水和反応を開始したとき

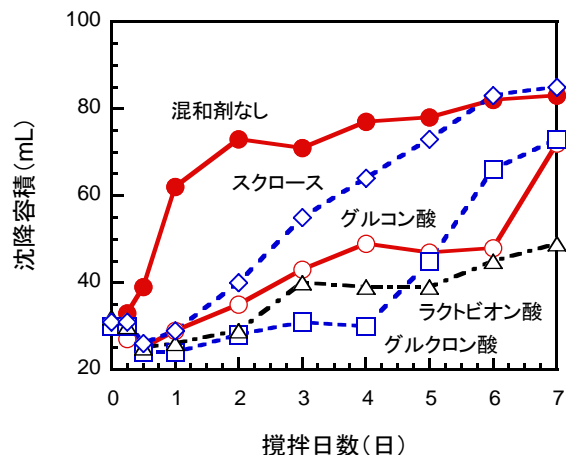


図-10 種々の混和剤を添加したスラッジ水の沈降容積の経時変化

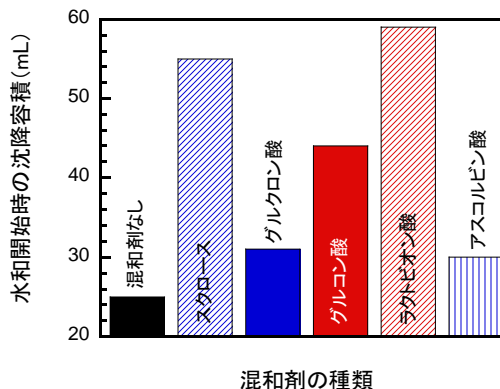


図-12 水和開始時のスラッジ水の沈降容積

のスラッジ沈降容積、すなわち、図-11 に示す直線と x 軸との交点を示したものである。この図より、添加する物質によって、スラッジ水中のセメントが水和反応が開始するときの沈降容積が異なることが分かる。

図-13 は、スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とモルタルのフロー値比の関係を示したものである。塗り潰しのマーカーが、攪拌日数 3 日の結果を、白抜きのマーカーが、攪拌日数が 7 日の結果を示している。水酸化カルシウム量の多いものほど、モルタルのフローが小さくなる傾向にある。一方、図-14 は、スラッジ水の沈降容積とモルタルのフロー値比の関係を示したものである。スラッジ水の沈降容積が大きいものほど、モルタルフローが小さくなる傾向にある。また、その関係は、図-13 に示した水酸化カルシウム量とフロー値比の関係よりも、より明確に表している。すなわち、スラッジ水を用いたモルタルのフローの改善効果は、スラッジ水の沈降容積で評価する方が、スラッジ中の水酸化カルシウム量で評価するよりも妥当であると思われる。

図-15 および図-16 は、それぞれ、種々の混和剤を添加したスラッジ水を用いたモルタルの材齢 3 日および 7 日における圧縮強度を示したものである。いずれの混

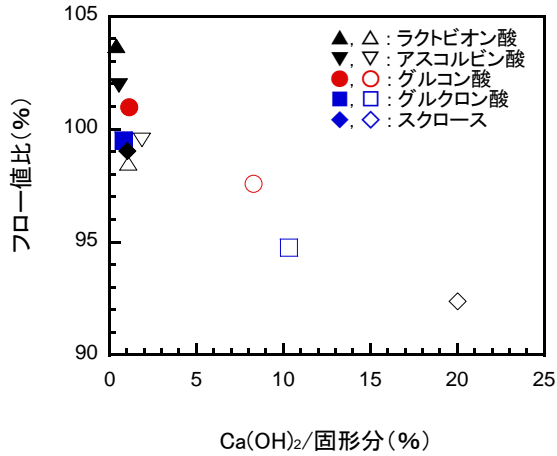


図-13 スラッジ固形分中の水酸化カルシウム量とモルタルのフロー値比の関係

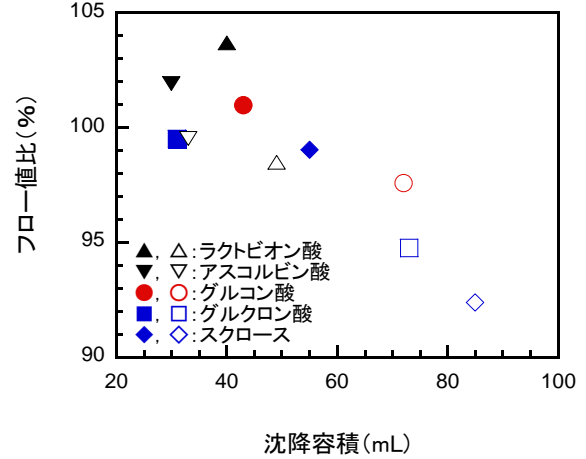


図-14 スラッジ水の沈降容積とモルタルのフロー値比の関係

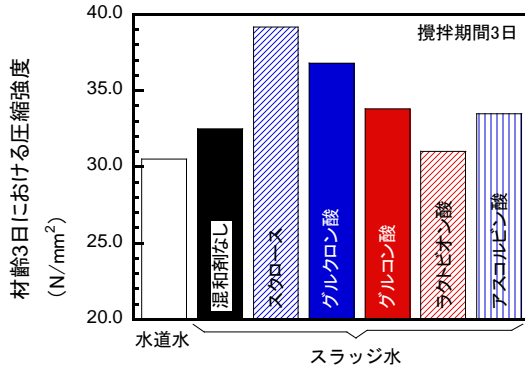


図-15 スラッジ水を用いたモルタルの材齢3日における圧縮強度

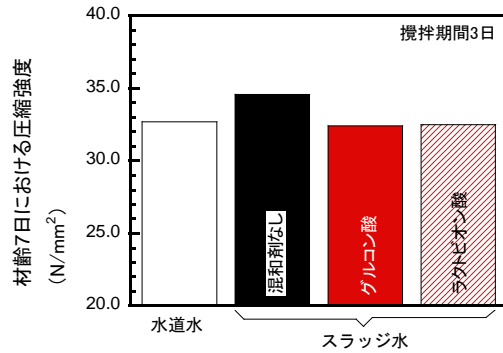


図-16 スラッジ水を用いたモルタルの材齢7日における圧縮強度

和剤を用いたものでも、水道水を用いたモルタルのものと同等以上の強度を発現しており、モルタル製造時のセメントの水和を阻害する可能性は少ないものと思われる。

#### 4. まとめ

種々の有機系混和剤を用いて、スラッジ水に含まれるセメントの水和を抑制することで、スラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状を改善することが可能である。混和剤の種類によって、スラッジに対する作用が異なるため、混和剤の吸着率や水酸化カルシウムの生成量によって、スラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状を改善する効果を一意的に評価することは困難である。一方、スラッジ水が沈降した後の懸濁層の容積を用いれば、混和剤のスラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状を改善する効果を評価することが可能である。実際のスラッジ水には、砂の微粒分や混和材等も含まれており、これらの影響については、今後の検討課題である。

#### 参考文献

- 1) Young, J. F. : A review of the mechanisms of

set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures, Cement and concrete research, Vol.2, pp.415-433, 1972

- 2) 小澤尚志, 廣瀬哲, 富田六郎 : 有機系遅延剤の水和遅延機構に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.51, pp.276-281, 1997
- 3) 木村正彦 : 戻りコンクリートのリサイクルに関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.17, No.5, pp.87-95, 1979.5
- 4) 会沢賢一, 西村正, 渡辺清 : 超遅延剤添加による生コンスラッジの有効利用に関する一研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No.1, pp.387-392, 1996
- 5) 宋榮鎮, 坂井悦郎, 竹内徹, 大門正機 : 遅延剤を添加した高炉セメントスラッジ水のリサイクル, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.535-541, 2007
- 6) 藤井隆史, 高田元気, 斉藤忠, 綾野克紀 : スラッジを用いたモルタルのフレッシュ性状に及ぼす化学混和剤の効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.160-165, 2012