

論文 グルコン酸ナトリウムを添加した模擬スラッジ水の液相分析とスラッジ水中のセメントの水和活性度評価の可能性

大崎 修也*1・新 大軌*2・古井 博*3・砂田 栄治*4

要旨：本研究ではスラッジ水中に含まれる残存セメント分を有効活用するために、安定剤であるグルコン酸ナトリウムを用いて水和反応を抑制した模擬スラッジ水中のセメント水和活性度を液相分析で評価する方法を確立することを目的とした。その結果、模擬スラッジ水中の硫酸イオン濃度を管理することでスラッジ水中のセメント分に水和活性があるか否か推定することが可能であることが明らかとなった。さらに硫酸イオン濃度が高い場合ではセメントの水和反応率が低く、未反応セメント量が多いため、スラッジ水中のセメント水和活性が高くなることが明らかとなった。

キーワード：循環型社会, グルコン酸ナトリウム, セメント水和活性度, グルコン酸イオン濃度, 硫酸イオン濃度

1. はじめに

循環型社会並びに低環境負荷社会の形成が必要とされている現代社会では、レディーミクストコンクリート工場(生コン製造工場)において多量に発生しているスラッジ水を再利用し、有効活用していくことが求められている。JIS A 5308 では、スラッジ固形分率が3%以下であればコンクリートの練混ぜ水に混入することが認められている。しかしながら、スラッジ水中のセメント分、特にエアライトやアルミネートなどの初期水和活性が高いクリンカー成分の水和反応は進行している可能性があり、スラッジ水利用によってコンクリートの品質低下が懸念されるため、その利用実績は少ない。

そこで、JIS A 5308:2019 改訂版ではスラッジ水に含有するセメントの水和反応を抑制するために安定剤(凝結遅延剤)の使用が認められた。凝結遅延剤についてはオキシカルボン酸系、糖類や無機塩など多くの化合物が存在しており、その遅延メカニズムもさまざまであること¹⁻⁴⁾が報告されている。その中でもグルコン酸塩は遅延剤として高性能である⁴⁾とされており、宋ら⁵⁻⁷⁾はセメントの再水和性や経済性が優れている点からグルコン酸ナトリウムを凝結遅延剤として使用することを提案している。

また、著者らは更なる低CO₂排出社会形成を目指し、スラッジ水の高度利用化としてスラッジ水を練混ぜ水として利用するだけでなく、将来的にはセメントの一部をスラッジ水中のセメントで代替することも検討している。しかし、スラッジ水の高度利用化の課題として、スラッジ水中のセメント分、特にエアライトやアルミネートの水和活性度を評価することが難しいことが挙げられる。

スラッジ水の高度利用化を実現させていくためにはスラッジ水中のセメント水和活性度の評価方法の確立が不可欠となる。

これまでに著者ら^{8,9)}はコンダクションカロリメーターを用いて水和発熱量を測定することでスラッジ水中の残存セメント量を推定することが可能であると報告している。一方で、著者ら¹⁰⁾はスラッジ水中のイオン濃度変化を管理すること(液相管理)でセメント水和活性を評価することも提案している。液相管理はスラッジ水中のセメントの水和状況をリアルタイムで把握でき、コンダクションカロリメーターを用いた方法より実用的であると考えられる。評価に利用するイオンの種類については、宋ら⁷⁾は液相に残存しているグルコン酸イオン濃度を管理することでセメントの水和を制御できることを報告しており、グルコン酸イオン濃度でセメントの水和活性度を評価できることを指摘している。しかし、グルコン酸イオン濃度変化の管理のみでセメントの水和活性度を評価できるか否かについては不明確な点が多く、これらの技術を汎用的に普及させるためにはセメントペーストレベルでのより詳細な検討が必要である。

よって、本研究ではグルコン酸ナトリウムを添加し水和反応を抑制した模擬スラッジ水中のセメント水和活性度を液相分析で評価する方法を確立することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントには研究用普通ポルトランドセメント(OPC)

*1 島根大学 自然科学研究科 環境システム科学専攻 修士課程 (正会員)

*2 島根大学 学術研究院 環境システム科学系 准教授 博士(工学) (正会員)

*3 広島地区生コンクリート協同組合 共同試験場場長 (正会員)

*4 株式会社まるせ 五日市工場工場長 (正会員)

表-1 セメントの化学組成 (mass%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cl
OPC	20.91	5.44	2.94	65.16	1.54	2.08	0.27	0.39	0.26	0.014

表-2 セメント物理的性質及び鉱物組成 (mass%)

	Density(g/cm ³)	Blaine(cm ² /g)	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
OPC	3.16	3420	60	15	9	9

を用いた。OPCの化学組成を表-1に、Bogue式により算出した鉱物組成および物理的性質を表-2に示す。凝結遅延剤として添加したグルコン酸ナトリウム(GLNa)は特級試薬のものを使用した。

2.2 模擬スラッジ水の作製

OPCに対して添加量が0.1mass%(b-GLNa0.1mass%)になるようにGLNaを練混ぜ水に溶解させて添加した。更に戻りコンクリートを想定して、4時間水和させたOPCにGLNaをOPCに対して0.1mass%(a-GLNa0.1mass%), 0.175mass%(a-GLNa0.175mass%)となるように添加した。W/C=4.0とし、マグネチックスターラーを利用して攪拌しながら水和反応を進行させ模擬スラッジ水を作製した。

2.3 模擬スラッジ水中のグルコン酸イオン濃度ならびに硫酸イオン濃度の測定

2.2で作製した模擬スラッジ水に対して、水和開始24時間以内において所定の時間でサンプリングを行った。サンプリングした模擬スラッジ水は遠沈管に入れ、遠心分離機(9000rpm, 2分間)を用いて液相と固相に分離した後、液相を孔径0.45μmのフィルターでろ過を行った。その後、グルコン酸イオン濃度、硫酸イオン濃度を測定した。但し、硫酸イオン濃度は測定前に40倍に希釈した。濃度の測定にはイオンクロマトグラフィー(TOA DKK; 2流路, 経路1, 流量: 1ml/s, ポンプ圧: 4.7MPa, 3.0MPa, 伝導度: 54.4mS/m, 経路2, 流量: 1ml/s, ポンプ圧: 4.3MPa, 伝導度: 18.9mS/m)を使用した。

2.4 GLNaを添加した模擬スラッジ水中のエアライトおよびアルミネートの水和反応解析

2.2で作製した模擬スラッジ水に対して、所定の時間でアセトンを用いて未反応水を除去した後、アスピレーター(0.02MPa)による減圧乾燥を1日行い、水和停止を行った。水和停止後、粉末X線回折内部標準法(Bruker, D2, PHASER 管球 Cu, 線源 CuKα, 管電圧 30kV, 電流 10mA)により、エアライトおよびアルミネートの反応率を以下の式(1)に従って算出した。内部標準物質としては酸化マグネシウムを使用し、定量に用いたピークはエアライト: 2θ=51.75° と 51.78°, アルミネート: 2θ=33.28°, MgO: 2θ=42.83° とした。

$$\alpha(t) = \left(1 - \frac{S_i(t)}{S_{MgO}(t)} \times \frac{1}{(1 - Ig.loss(t))}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$\alpha(t) = \left(1 - \frac{S_i(0)}{S_{MgO}(0)} \times \frac{1}{(1 - Ig.loss(0))}\right) \times 100$$

α(t): 材齢 t 日におけるクリンカー鉱物 i の反応率 (%)

S_{MgO}(0): 原料における MgO の積分強度

S_i(0): 原料におけるクリンカー鉱物 i の積分強度

S_i(t): 材齢 t 日におけるクリンカー鉱物 i の積分強度

S_{MgO}(t): 材齢 t 日における MgO の積分強度

Ig.loss(0): 原料における試料の強熱減少率

Ig.loss(t): 材齢 t 日における試料の強熱減少率

さらに、示差熱分析装置: TG-DTA(TG-DTA2000S, 昇温 10°C/min)で 1000°Cまでの減量を測定した。

3. 結果と考察

3.1 GLNaが模擬スラッジ水中のエアライトおよびアルミネート反応率に及ぼす影響

GLNa が模擬スラッジ水中のエアライトの反応率に及ぼす影響を図-1に示す。GLNaを添加していない(No add)場合、水和開始4時間までエアライトの反応は誘導期に入っており停滞しているが、水和開始4時間以降エアライトの反応は進行した。GLNaを後添加した(a-GLNa0.1mass%)場合、エアライトの反応は水和開始8時

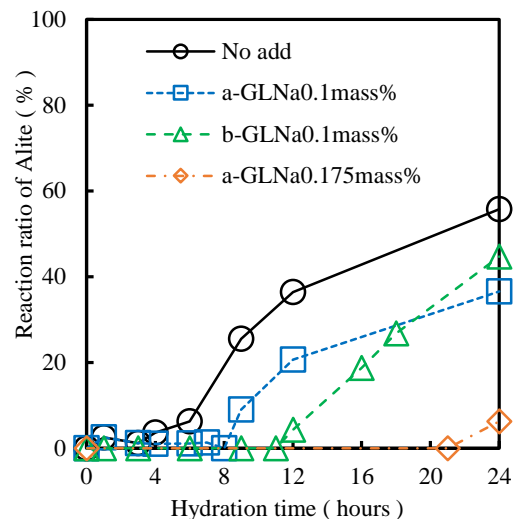


図-1 GLNaがエアライトの反応率に及ぼす影響

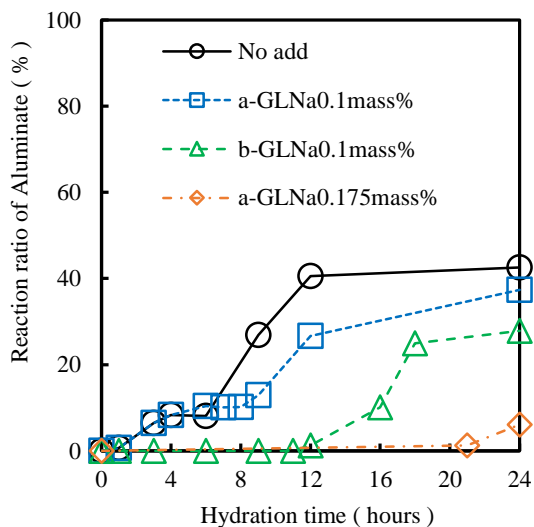


図-2 GLNa がアルミネートの反応率に及ぼす影響

間以降に進行し、GLNa を後添加するとエーライトの水和反応は No add と比較して約 4 時間遅延した。一方で、GLNa を練混ぜ水に溶かし添加した(b-GLNa0.1mass%)場合は、エーライトの水和反応は水和開始 11 時間以降に進行し、添加していない場合と比較するとエーライトの水和反応は 7 時間遅延した。a-GLNa0.1mass%添加系と b-GLNa0.1mass%添加系を比較すると b-GLNa0.1mass%添加系の方が遅延効果は大きいことが確認され、GLNa の添加は注水後なるべく早い段階で行うことが有効であることが明らかとなった。また、a-GLNa0.175 mass%の場合、エーライトの水和が進行する時間は水和開始 21 時間以降であることが確認された。なお、GLNa によるエーライトの水和反応抑制メカニズムについては、既往⁷⁾の研究で報告されており、エーライトの表面にグルコン酸イオンが単分子層吸着することで反応を抑制しているものと考えられる。

次に模擬スラッジ水中のアルミネートの水和に及ぼす GLNa の影響を図-2 に示す。No add の場合、注水直後にアルミネートの反応率は 8%程度とわずかに増加し、水和開始 6 時間以降に進行した。a-GLNa0.1mass%の場合、水和開始 6 時間以降アルミネートの水和反応が停滞している期間があり、水和開始 8 時間以降に進行した。さらに b-GLNa0.1mass%においては水和開始 12 時間までアルミネートの水和は停滞しており、水和開始 12 時間以降に進行した。GLNa 添加の時期に関わらず、GLNa によってエーライトと同様にアルミネートの水和も遅延されていることが確認された。また、a-GLNa0.175 mass%の場合、アルミネートの水和は水和開始 21 時間以降に進行していることが確認され、前述の a-GLNa0.175mass%系でのエーライトの水和についての結果も踏まえると、前日に発

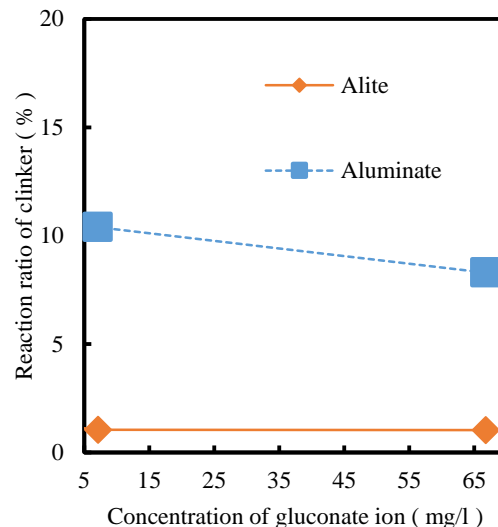


図-3 グルコン酸イオン濃度変化とエーライトおよびアルミネートの水和の関係性(a-GLNa0.1mass%)

生したスラッジ水を翌日に利用するには GLNa を 0.175% 程度以上添加する必要があることが示唆された。なお、著者¹¹⁾らはこれまでに GLNa によるアルミネート相の水和反応抑制メカニズムはエーライトの水和反応抑制メカニズムと異なることを報告しており、その抑制メカニズムについては吸着説あるいは水和物の層間に取り込まれる収着の可能性など不明な点が多い。GLNa によるアルミネート相の水和抑制メカニズムについては今後、単相 C₃A を合成しその詳細について検討していく必要がある。

ここで、a-GLNa0.1mass%系におけるグルコン酸イオン濃度変化とエーライトおよびアルミネートの反応率の変化の関係性を図-3 に示す。グルコン酸イオンが残存している時、エーライトの反応率はほぼ 0%であり、アルミネートの反応率は 10%であることから、エーライト及びアルミネートの水和はほとんど進行していないことがわかる。宋ら⁷⁾は、スラッジ水中のグルコン酸イオン濃度を 0.02%(20 mg/l)程度以上に保つことでセメントの水和状態を水和 4 時間の状態に保つことが可能と報告している。しかし、実際に生コン製造工場から排出されるスラッジ水において、セメントの水和状態は注水してから経過した時間によって異なるため、必ずしもスラッジ水中のセメントの水和進行程度が一定であるとは限らない。加えて、安定剤である GLNa は外部から後添加するものであるため、たとえスラッジ水中のセメントの水和がある程度進行している状態であっても、GLNa を大量添加することで液相に残存するグルコン酸イオン濃度は高い値を示すことになる。以上のことから、セメント水和活性度評価をグルコン酸イオン濃度変化のみで正確に行うことは実用的に極めて難しいと考えられる。

3.2 GLNa を添加した模擬スラッジ水中の硫酸イオン濃度変化

次にアルミネート相の水和反応と関連すると考えられる硫酸イオン濃度に着目した。GLNa を添加した模擬スラッジ水中の硫酸イオン濃度変化を図-4に示す。No addの場合、注水直後から水和開始2時間で急激に硫酸イオン濃度が減少し水和開始4時間まで硫酸イオン濃度が変化しない期間が続いた。水和開始4時間以降、再び硫酸イオン濃度は減少し、水和開始12時間でほぼ0となった。一方でb-GLNa0.1mass%の場合、硫酸イオン濃度は注水直後から水和開始8時間までゆっくりと減少し、水和開始11時間まで硫酸イオン濃度は変化しなかった。その後、硫酸イオン濃度は再び減少し水和開始18時間でほぼ0となった。No addと比較すると注水直後の硫酸イオン濃度の減少率(=硫酸イオン濃度/水和時間)は小さくなっており、また、硫酸イオン濃度が変化しない期間も7時間ほど長くなっていることが確認された。a-GLNa0.1mass%の場合においても、GLNa を添加した4時間以降硫酸イオン濃度は減少せず、水和開始8時間まで硫酸イオン濃度が変化しなかった。その後、再び硫酸イオン濃度は減少し水和開始24時間でほぼ0となった。No addと比較すると硫酸イオン濃度が再び減少し始める時間が4時間ほど遅延していることが確認された。GLNa を添加する時期によって、硫酸イオン濃度が再び減少し始める時間は変化するが、a-GLNa0.1mass%、b-GLNa0.1mass%いずれの系においてもGLNa添加は硫酸イオン濃度変化に影響を及ぼすことが確認できる。また、a-GLNa0.175mass%の場合、GLNa を添加した水和4時間から24時間まで硫酸イオン濃度は変化しておらず、その値は1500mg/l程度であることが確認された。GLNa添加によって硫酸濃度変化のタイミングが遅延されることはアルミネートの水和が遅延されていることと関係しているものと考えられる。

ここで、a-GLNa0.1mass%添加系における硫酸イオン濃度変化とアルミネートおよびエーライトの反応率の変化を図-5に示す。アルミネートの水和に着目すると硫酸イオン濃度が再び減少し始める時間(水和開始8時間)とアルミネートの水和が再び進行する時間(水和開始8時間)は一致しており、アルミネートの水和と硫酸イオン濃度変化は関係していることが確認できる。また、エーライトの水和にも着目した場合、アルミネートと同様に硫酸イオン濃度が再び減少する時間とエーライトの反応率が増加する時間は一致している。

3.3 硫酸イオン濃度変化とエーライトおよびアルミネートの水和の関係性

3.2で示したように硫酸イオン濃度変化のタイミング

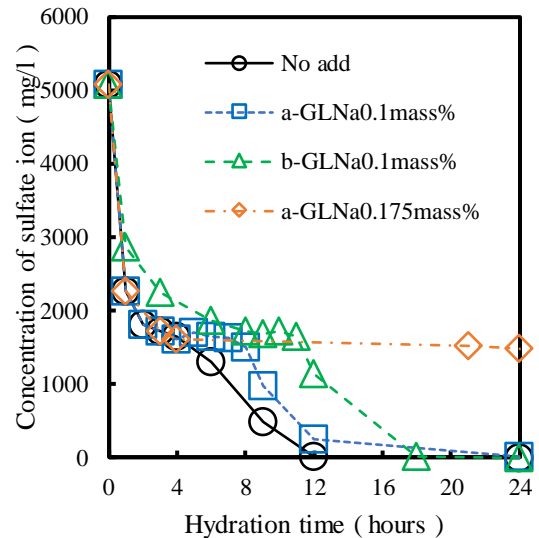


図-4 GLNa を添加した模擬スラッジ水中の硫酸イオン濃度変化

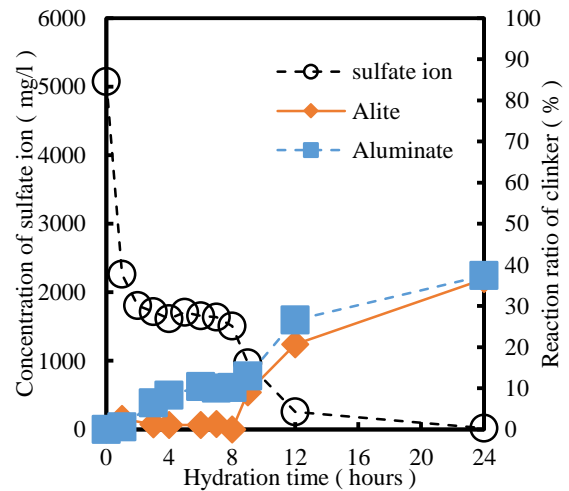


図-5 硫酸イオン濃度変化とアルミネートおよびエーライトの反応率変化

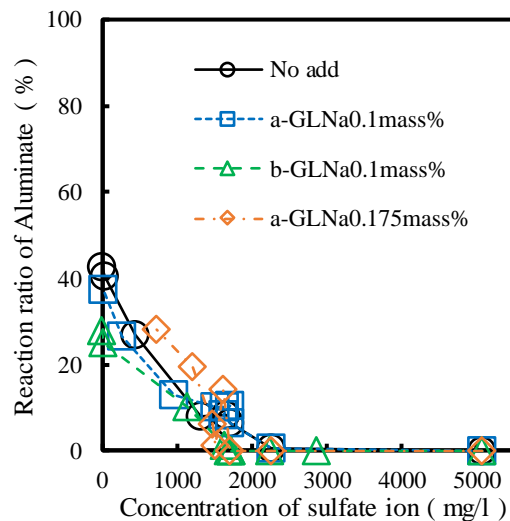


図-6 硫酸イオン濃度変化とアルミネートの水和の関係性

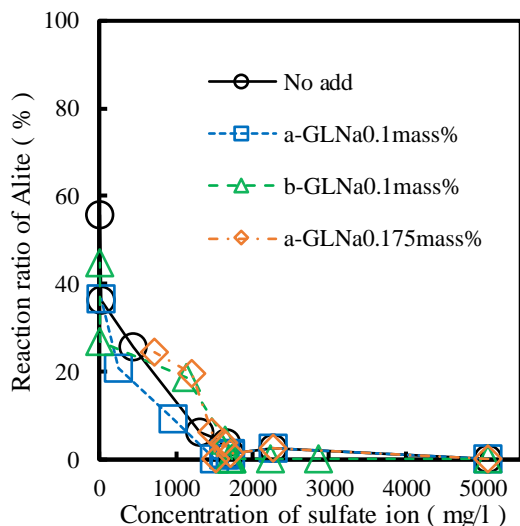


図-7 硫酸イオン濃度変化とエーライトの水和の関係性

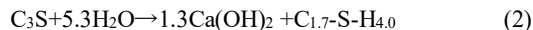
とアルミネートおよびエーライトの水和が進行する時間は相関していることが明らかとなった。さらに GLNa はセメントの水和を抑制する目的で外部から後添加するものであるが、硫酸イオンはセメントに含まれるセッコウから供給されるイオンであるため、硫酸イオン濃度変化はダイレクトにスラッジ水中のセメントの水和状態により影響を受ける。よって、注水してから経過した時間が不明なスラッジ水においても硫酸イオン濃度を測定することでセメント水和活性度評価を正確に行うことが可能であると考えられる。そこで、硫酸イオン濃度変化とアルミネート反応率の変化の関係をプロットした結果を図-6、硫酸イオン濃度変化とエーライト反応率の変化の関係をプロットした結果を図-7に示す。

アルミネートの水和について、いずれの系においても硫酸イオン濃度が 1500mg/l 以上ではアルミネートの反応率は低く、1500mg/l 以下ではアルミネート反応率が徐々に高くなることが確認できる。したがって、硫酸イオン濃度をモニタリングすることでスラッジ水中のアルミネートの水和活性があるか否か推定することが可能であることが示唆された。

また、エーライトの水和についてもアルミネートの水和と同様にいずれの系においても硫酸イオン濃度が 1500 mg/l 以上ではエーライトの反応率はほぼ 0 であり、硫酸イオン濃度が 1500mg/l 以下ではエーライト反応率が徐々に高くなることが確認できる。したがって、硫酸イオン濃度をモニタリングすることでスラッジ水中のエーライトの水和活性があるか否かも推定することが可能であることが示唆された。前述のアルミネートの水和と硫酸イオン濃度変化との関係性についての結果も踏まえると、セメントの注水後 24 時間以内であれば、スラッジ

水中のセメント水和活性度を硫酸イオン濃度を測定することで評価できると考えられる。

しかし、エーライトの水和反応は以下の化学式(2)で進行していると考えられており、エーライトの水和反応に硫酸イオンは直接関与していない。



硫酸イオンはエーライトの水和反応に直接関係が無いにも関わらず、硫酸イオン濃度変化とエーライトの水和反応が相関関係にあることについては、今後、単相エーライト-セッコウ系を作製しその関係性について検討していくことが必要である。

また、本研究においては W/C=4.0(スラッジ濃度=20%)のスラッジ水の場合のみについて検討しているが、生コン製造工場ではさまざまな濃度のスラッジ水が排出される。今後はスラッジ濃度を変化させた場合の硫酸イオン濃度とエーライトおよびアルミネートの水和の関係性についても検討する必要がある。

4. まとめ

本研究ではグルコン酸ナトリウムを添加し水和反応を抑制した模擬スラッジ水中のセメント水和活性度を液相分析を行うことで評価する方法を確立することを目的とした。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) GLNa 添加によって、模擬スラッジ水中のエーライトおよびアルミネートの水和は遅延され、その遅延効果はエーライトとアルミネートの水和に対して同程度であった。更に前日に発生したスラッジ水を翌日に利用するためには GLNa を 0.175%程度以上添加する必要があることが明らかとなった。
- (2) GLNa は、模擬スラッジ水中の硫酸イオン濃度が減少するタイミングを遅延させる効果があり、これは GLNa 添加によってアルミネートの水和が遅延されていることが関係しているものと考えられる。
- (3) 硫酸イオン濃度変化とエーライトおよびアルミネートの水和は相関関係にあり、硫酸イオン濃度変化を管理することでスラッジ水中のセメント水和活性があるか否か評価することが可能であることが示唆された。
- (4) W/C=4.0 の場合、硫酸イオン濃度は 1500mg/l 以上ではセメントの水和反応率が低く、未反応セメント量が多いため、スラッジ水中のセメントの水和活性が高く、1500mg/l 以下ではセメントの水和反応率が徐々に高くなり、未反応セメント量が少なくなるため、スラッジ水中のセメントの水和活性も徐々に低くなることが明らかとなった。

謝辞

本研究の成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成事業の共同研究で得られたものである。また、スラッジ水の分析に関しては、株式会社北川鉄工所の勝部英一氏、東亜ディーケーケー株式会社の塚田雄一氏および WDB 株式会社の安藤理江研究員にご協力を頂いた。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) J.H. Taplin : Some Chemical Additions and Admixtures in Cement Paste and concrete, Proceeding of 4th International Congress on the Chemistry of Cement, Washington, Monograph 43-II, pp.924-925, 1960
- 2) 佐藤健：促進剤・遅延剤・超遅延剤，セメント・コンクリート，No.42, pp.89-94, 1982
- 3) 村上恵一ほか：ポルトランドセメントの凝結調節剤としてのリン酸石膏中の微量成分が水和特性に及ぼす影響，窯業協会誌，Vol.78, No.8, pp.253-263, 1968
- 4) 竹内徹，長瀧重義，大即信明，田麦典房：凝結遅延性に及ぼす有機化合物の化学構造に関する基礎的研究，土木学会論文集，No.564/V-35, pp.75-87, 1997
- 5) 宋榮鎮，坂井悦郎，竹内徹，大門正機：スラッジの水和反応性と利用可能時間に及ぼす遅延剤の影響，セメント・コンクリート論文集，No.58, pp.601-606, 2004
- 6) 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
- 7) 宋榮鎮，坂井悦郎，竹内徹，大門正機：セメントスラッジ再利用のためのグルコン酸ナトリウムによるセメントの水和反応抑制，セメント・コンクリート論文集，No.62, pp.530-536, 2008
- 8) 新大軌，山田将人，宮内雅浩，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に関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，VoL.66, pp.22-27, 2012
- 9) 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，セメント・コンクリート論文集，VoL.67, pp.46-51, 2013
- 10) 新大軌ほか：生コンクリート工場で発生するスラッジ水の高度利用システムの開発，公益社団法人日本セラミックス協会 2019 年年会講演予稿集，p.390, 2019
- 11) 新大軌，宋榮鎮，宮内雅浩，坂井悦郎：スラッジ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，セメント・コンクリート論文集，VoL.68, pp.16-21, 2014