

論文 凍結乾燥により再生したセメントの基本特性

桜田良治*1・竹内 光*2・樋口正典*3・丸山久一*4

要旨：本研究は、工事現場において余剰となり、まだフレッシュ状態にある生コンクリートから、当初の配合材料を粉末状態にして回収する技術の開発を目的とする。その基礎研究として、スラリー状態にあるセメントペーストを急速に凍結させ真空乾燥することで、水分のみを除去してセメントを乾燥状態で回収し、これを配合材料として再利用した場合の基本特性を検討した。その中で、凍結乾燥により回収したセメントの物理特性の変化を調べるとともに、この回収したセメントに再び加水することによって作製した硬化セメントペーストの強度発現特性についても検討を試みた。

キーワード：凍結乾燥, 昇華, 再生セメント, リサイクル

1. はじめに

コンクリート打設現場で余剰となった生コンクリートの処理により発生するスラッジや、硬化後のコンクリート塊などの産業廃棄物処理が、環境保全や処分場の確保という観点から大きな課題となっている。

これまでの処理方法である、硬化後に適当な粒度となるように破碎処理して、再生骨材や路盤材として再利用する方法では、原コンクリートの強度によっては、コンクリート用の骨材としての強度は期待できない場合がある¹⁾。また、安定剤添加による方法では、安定剤による水和反応の抑制には限度があり、翌日の生コンとしての再出荷が必須条件となってくる。

そこで本研究では、フレッシュ状態にある生コンクリートから配合材料を粉末の状態で回収し、使用時にこれに加水することで、再び生コンクリートとしてリサイクル利用する技術について検討した。ここではその基礎研究として、セメントペーストの凍結乾燥に伴う物理特性の変化や強度の発現性状について検討した。

2. 凍結乾燥法の原理とその適用

凍結乾燥法の工業利用の代表的なものとしては、我々が日常恩恵に与っているインスタント食品の製造があげられる。この製造の核心技術をなすものが凍結乾燥法であり、その商品はフリーズドライ食品という名称で販売されている。

凍結乾燥法は、対象とする材料を氷点以下の温度で凍結させ、それを低温状態のまま昇華作用によって乾燥させ、水分を除去するプロセスである。この原理は、純水の相図(図-1)に

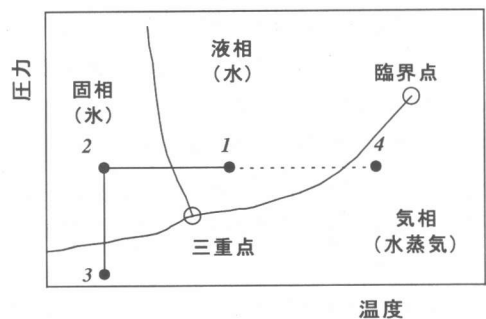


図-1 純水の相図

- | | | |
|-----------------|--------------|--------------|
| *1 秋田高専 | 環境都市工学科助教授 | 博士(工学) (正会員) |
| *2 三井建設(株)技術研究所 | 研究開発第一部長 | 博士(工学) (正会員) |
| *3 三井建設(株)技術研究所 | 研究開発第一部主任研究員 | 博士(工学) (正会員) |
| *4 長岡技術科学大学 | 工学部環境建設系教授 | Ph.D. (正会員) |

表-1 配合及び凍結条件

No.	W/C	AE	t_m min	t_0 min	T_f °C	t_f hr
1	0.3	—	1	3	-20 ± 5	24
2		C*0.2%	1	3		
3		—	60	62		
4		C*0.2%	60	62		

AE: 凝結遅延形 AE 減水剤, C: 単位セメント量, t_m : 練混ぜ時間, t_0 : 注水から冷凍室投入までの時間, T_f : 冷却温度, t_f : 冷却時間

表-2 供試体作製時の配合条件

凍結時(FDC)		供試体作製時(OPC, FDC)			
W/C	t_m min	W/C	C	AE	t_m min
0.3	1 (3)	0.3, 0.4, 0.5	OPC	—	1 (3)
		0.3, 0.4, 0.5	FDC	—	
		0.3, 0.4, 0.5	OPC	C*0.2%	
		0.3, 0.4, 0.5	FDC	C*0.2%	
	60 (62)	0.3	OPC	—	60 (62)
		0.3	FDC	—	
		0.3	OPC	C*0.2%	
		0.3	FDC	C*0.2%	

AE: 凝結遅延形 AE 減水剤, C: セメントの種類, OPC: 普通ポルトランドセメント, FDC: 回収セメント, t_m : 練混ぜ時間, (): 注水から冷凍室投入あるいはモールド充填までの時間

よって容易に説明できる。

大気圧条件下における通常の乾燥法での水分の相変化は、図-1 の 1→4 のプロセスに従って推移し、水分は液相（液状水）→気相（水蒸気）というかたちで相変化をしながら材料中を流動する。

一方、凍結乾燥法では、1→2→3 のプロセスに従い、水分は凍結後に固相（氷）から液相を経ないで直接、気相（水蒸気）へと変化する。すなわち、固相としての氷は水の三重点以下の低圧力条件下で昇華潜熱を供給することで昇華は促進される。この昇華作用を利用した乾燥は、乾燥時に水分が材料内を液状水の状態で移動しないことにある。

この凍結乾燥法を、生コンクリートからの配合材料の回収に適用した場合に、以下の効果が期待できる。

- 1) 瞬時に凍結させることで、凍結時点でのセメントの品質（水和状態）を維持できる。
- 2) 低温状態で、昇華作用により水分を除去するため、回収したセメントの物理的、化学的変化が少ない。

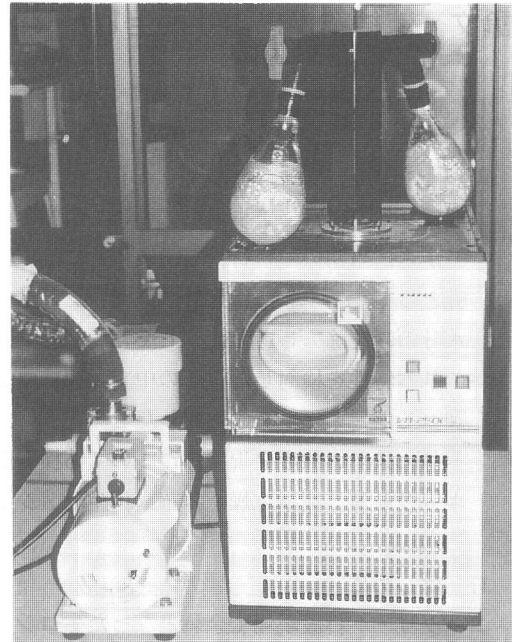


写真-1 凍結乾燥機

- 3) 粉末状態で回収した配合材料に加水することで、再び生コンクリートの製造が可能となる。
- 4) 回収した配合材料の貯蔵性と輸送性を高めることができる。

3. 実験方法

(1) 凍結及び真空乾燥処理

普通ポルトランドセメントを用いた凍結乾燥用のセメントペーストは、水セメント比を 0.3 とし、表-1 の配合条件で作製した。配合としては、練混ぜ時間の違いと凝結遅延形 AE 減水剤の添加の効果を検討するため 4 ケースとした。

1 バッチの練混ぜ量は 0.7 L とし、このペーストの層厚が均一になるように、二つに分けてバットに入れた。練混ぜ時間は、1 分及び 60 分とし、練混ぜ時間も含めて注水から、それぞれ 3 分および 62 分で練混ぜたペーストを冷凍室（温度：-20±5°C）に 24 時間投入した。

凍結後のセメントペーストを、最大粒径がおよそ 20mm 以下の小塊になるように破碎し、これを予め冷却しておいた容量 500ml のナス形フラスコに入れて、写真-1 に示す凍結乾燥機に装

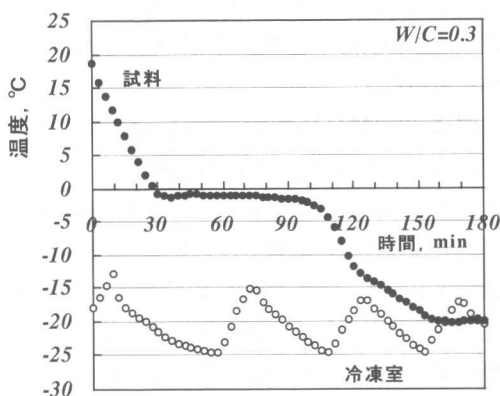


図-2 セメントペーストの凍結曲線

着した。昇華により蒸発した水分は、 -45°C の冷却能力を有する冷却トラップにより捕集した。ナス形フラスコの真空度を $5 \times 10^{-4} \text{mmHg}$ に維持して 24hr 乾燥させた。

(2) 物理特性試験

凍結乾燥処理に伴うセメントの物理特性として、セメントの密度、ブレン法による比表面積、粒度分布（レーザー式）について検討するとともに、セメント粒子の状況を電子顕微鏡撮影により確認した。

(3) 圧縮強度試験

表-2 の配合条件に基づいて、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ の円柱供試体を作成し、標準養生の後に材齢 28 日における圧縮強度試験を行った。

4. 結果および考察

4.1 セメントペーストの凍結過程

$W/C=0.3$ としたセメントペーストの凍結過程での温度の変化を図-2 に示す。重量 737.5g のセメントペースト（含有水分量 170.0g）をバットに入れ、その層厚が均一になるように軽く振動を与えた。この時の層厚、すなわち凍結層の厚さは 13mm であった。

練混ぜ温度 $+18.6^{\circ}\text{C}$ のセメントペーストを -18.1°C の冷凍室に投入した場合に、投入からおよそ 30 分でペーストの温度は氷点下に低下し、その後経過時間 70 分までの 40 分間は、 $-0.8 \sim$

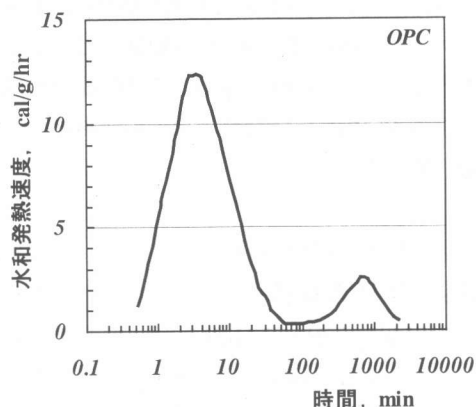


図-3 セメントの水和発熱曲線

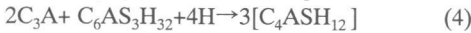
-1.1°C を維持した。それ以降、徐々に温度が低下していくが、経過時間が 100 分前後から急激に温度が低下し、次第に冷凍室の冷却温度に漸近していく。この間、冷凍室の冷却温度は、およそ $-15^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ の範囲で変動している。

この凍結曲線から判断して、セメントペーストは冷却開始から 30 分後に凍結し始め、その後経過時間 100 分までの 70 分間、凍結した氷と未凍結水が共存状態にある。経過時間 100 分でセメントペースト中の水分は完全に凍結し、液状水から氷への相変化が完了したと考えられる。それ以降、熱伝導により凍結したセメントペーストの温度が低下し、経過時間 130 分前後で冷凍室の冷却温度域に達することが認められた。

ここで、このセメントペーストの凍結過程での水和反応の進行状況を、セメントの水和発熱曲線より考えてみる。図-3 に、今回実験に使用した普通ポルトランドセメントの水和発熱曲線を示す。ここでは、セメントペーストの水セメント比を 0.5 とした場合の実験結果を示す。

図-3 より、注水後およそ 4 分で最初の発熱ピークが現れ、それ以降発熱速度は次第に低下し、110 分前後で発熱速度は最小値となる。第一の発熱ピークは、石膏共存下でのクリンカー化合物の水和反応の一般的な化学反応式(3)に示すように、最も活性の大きいアルミネート (C_3A) と石膏の反応により生成するエトリンサイト

$C_6AS_3H_{32}$ の生成熱や C_3S の表面の溶解熱、およびセメント中の遊離 CaO の水和熱などによると考えられる。その後、注水から2時間で発熱速度は増大に転じ、12時間で第二の発熱ピークが現れている。



ここに、 $C=CaO$, $S=SiO_2$, $H=H_2O$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$, $S=SO_3$ である。

本実験では、セメントペーストを1分間の練混ぜの後2分間で、すなわちセメントへの注水から3分間で冷凍室に投入している。この時期は、水和直後の発熱が急激に起こる時期と対応している。さらに、セメントペーストが氷点下に達した時間は、注水から33分後に相当するが、この時の発熱速度は 0.45cal/g/hr まで低下している。

また、**図-2**の凍結曲線で冷凍室投入後100分（注水後103分）で凍結は完了しているが、この時間は**図-3**の発熱速度が最小値を示す時であり、水和反応が加速期に入る前に凍結が完了したことになる。一方、実験3, 4（**表-1**）では60分間の練混ぜの後（注水後62分）に冷凍室に投入しているが、この場合凍結が完了するの

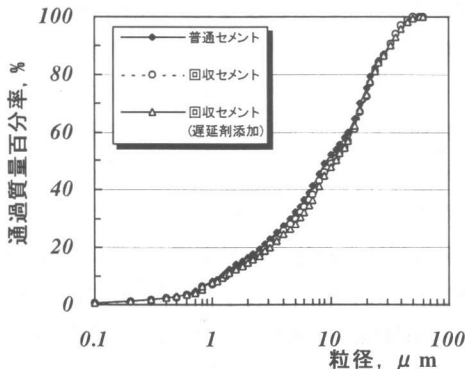


図-4 セメントの粒度分布

は注水後162分（2時間42分）となる。この時期は、水和反応が急激に増大し始める時期に対応している。

図-3の水和発熱曲線は、温度 20°C での結果であるが、本実験での冷却温度領域（ $-15^\circ\text{C} \sim -25^\circ\text{C}$ ）では、これより緩慢に水和が行われるものと考えられる。これらの結果より、凍結乾燥法によりセメントを回収する場合に、水和発熱速度が急激に増加する加速期に入る前に、凍結を完了させることが必要になってくる。

4.2 凍結乾燥処理後のセメントの基本特性

(1) 物理特性

普通ポルトランドセメントを練混ぜた後に、凍結乾燥法により回収したセメント粉末の粒度分布を練混ぜていない普通ポルトランドセメントと比較して**図-4**に示す。凍結乾燥用のセメントペーストの水セメント比は0.3で、練混ぜ時間を1分とし、注水から3分後に冷凍室に入れた。回収するセメントとしては、練混ぜ時に凝結遅延形のAE減水剤を添加した場合と添加しない場合の2種類とした。

図-4より、凍結乾燥処理に伴う顕著な粒度の変化は認められない。通過質量百分率が50%の粒径の中央値は、普通ポルトランドセメントで $9.23\mu\text{m}$ 、回収セメントで $10.48\mu\text{m}$ 、凝結遅延形のAE減水剤を添加した回収セメントで $10.79\mu\text{m}$ である。これは、凍結乾燥後のセメント塊を乳鉢で粉砕した後に 0.3mm ふるいで分級処理したことによる、粒度の差も影響していると考えられる。**表-3**に、セメントの密度、比表面積および粒径(中央値)を比較して示す。凍結乾燥処理により、セメントの密度は0.9%程度低下するのに伴い比表面積は6%程度増加している。

表-3 セメントの物理特性

試料名	密度 g/cm^3	比表面積 cm^2/g	粒径 (中央値) μm
OPC	3.12	3140	9.23
FDC	3.10	3360	10.48
FDC(AE)	3.08	3320	10.79

OPC: 普通ポルトランドセメント, FDC: 回収したセメント, FDC(AE): 回収したセメント(凝結遅延形 AE 減水剤添加)

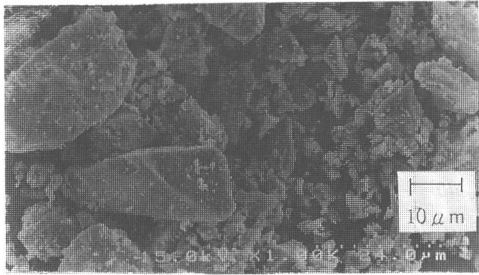


写真-2 普通ポルトランドセメント

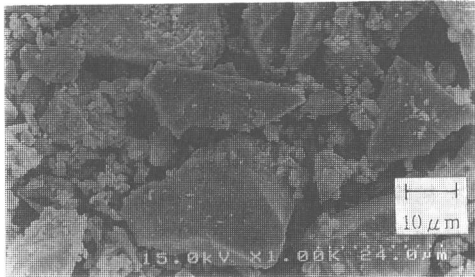


写真-3 回収セメント

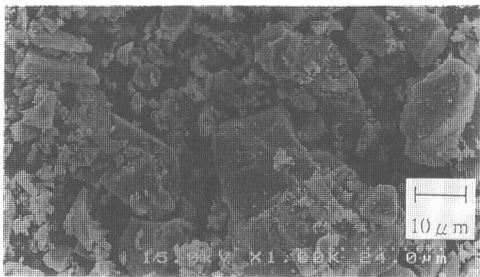


写真-4 回収セメント(凝結遅延形 AE 減水剤添加)

これらの要因としては、凍結乾燥後の回収試料の粉碎処理に伴うセメント粒子表面の粗さの変化に加えて、注水から凍結までの100分間における水和反応の進行に伴う粒子表面形状の変化、および凍結乾燥処理過程でのセメント粒子そのものの変化などが考えられるため、電子顕微鏡観察を試みた(写真-2, 写真-3, 写真-4)。

この撮影結果(15kV×1000)から、回収したセメントは普通ポルトランドセメント粉末とほぼ同様に、大小の角ばった粒子からなり、粒子内部に空隙をもつ中空粒子の存在や粒子表面の顕著な違いは認められない。これについては、さらにセメント粒子の詳細な調査が必要と考え

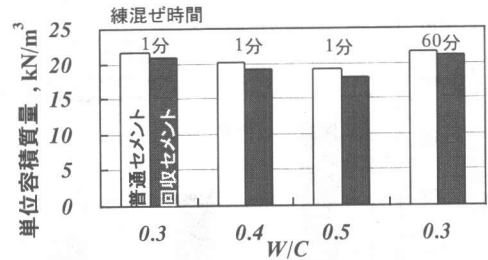


図-5 セメントペーストの単位容積質量

られる。

(2) 強度特性

フレッシュ状態でのセメントペーストの単位容積質量を図-5に示す。回収したセメントを用いたセメントペーストの単位容積質量は、普通ポルトランドセメントを用いたものに比べて小さくなる傾向にある。これは、前述の表-3に示したように、凍結乾燥処理に伴うセメントの密度の低下によるものと考えられる。回収セメントを60分間練混ぜたペーストの単位容積質量は、1分間練混ぜた場合に比べて練混ぜに伴う変化は認められない。

次に、注水後3分で冷凍室に入れ、真空乾燥処理により回収したセメントを使用したセメントペーストの材齢28日における圧縮強度を、普通ポルトランドセメントを用いた場合と比較して図-6および図-7に示す。図-6は、凝結遅延形のAE減水剤を添加しない場合を、図-7は添加した場合についてそれぞれ示している。

凝結遅延形のAE減水剤を添加しない場合において(図-6)、W/C=0.3では回収したセメントを用いたペーストと普通ポルトランドセメントを用いたペーストの強度比は0.87、W/C=0.4、0.5ではそれぞれ0.65および0.68を達成できる。

これに対して、凝結遅延形のAE減水剤を添加すると、強度比はW/C=0.3で1.09、W/C=0.4で0.80、W/C=0.5で0.97と、いずれの水セメント比においても凍結乾燥処理によるセメントペーストの強度低下を低く抑えることができる。

次に、セメントペーストの練混ぜ時間が回収

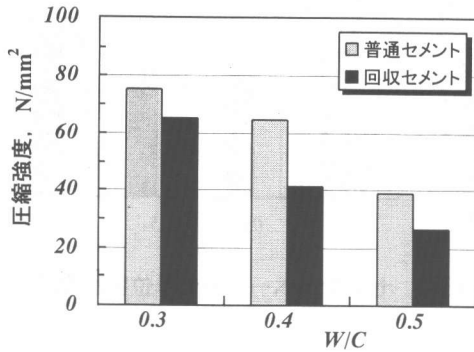


図-6 圧縮強度(凝結遅延形 AE 減水剤無添加)

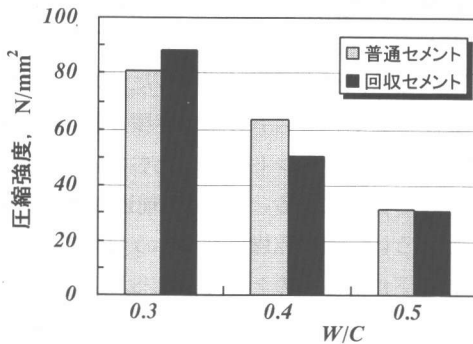


図-7 圧縮強度(凝結遅延形 AE 減水剤添加)

したセメントによるペーストの強度に及ぼす影響について、凍結乾燥処理を行わない普通セメントの供試体と比較した(図-8)。

図-8より、凝結遅延形のAE減水剤を添加しない供試体の練混ぜ時間を60分とした場合には、練混ぜ時間を1分とした場合よりも16%の強度低下をきたすが、凝結遅延形のAE減水剤を添加することにより、回収したセメントによる供試体の強度低下を抑えることができる。

本実験で用いた冷凍機の冷凍温度は $-20 \pm 5^\circ\text{C}$ であり、前述の図-2の結果に示したように、セメントペーストが完全に凍結するまで冷凍室投入から100分、すなわちセメントへの注水から162分要すことになる。

しかし、凝結遅延形のAE減水剤を添加することで、凍結が完了するまでの間の水和反応を最小限に抑え、練混ぜ前のセメントの品質を維持できることが判明した。

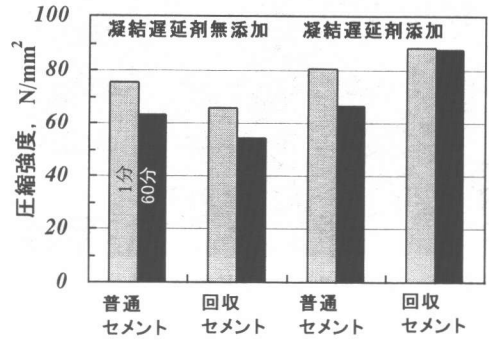


図-8 練混ぜ時間の圧縮強度への影響 (W/C=0.3)

5. 結論

本研究で得られた成果を要約すると、以下のようになる。

- (1) セメントペーストから凍結乾燥法により回収したセメントの密度は、普通セメントに比べて0.9%程度低下し、プレーン比表面積は6%程度増加する。
- (2) 電子顕微鏡撮影結果(15kV×1000)からは、回収したセメント粒子の内部に空隙をもつ中空粒子や粒子表面の顕著な変化は認められない。
- (3) 凝結遅延形のAE減水剤を添加しない場合に、回収したセメントを用いたペーストと普通セメントを用いたペーストの圧縮強度比は、W/C=0.3で0.87、W/C=0.4、0.5ではそれぞれ0.65および0.68を達成できる。
- (4) 凝結遅延形のAE減水剤を添加することで、練混ぜ時間60分のペーストでも凍結が完了するまでの水和反応を最小限に抑えることができ、凍結乾燥処理後の強度低下は小さい。

参考文献

- 1) 北爪康弘他：ゼロエミッションを志向したコンクリート廃材のリサイクル，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21，No.1，pp.145-150，1999