

論文 スラッジ水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

藤井 隆史*1・斉藤 忠*2・高田 元気*3・綾野 克紀*4

要旨: スラッジ水に種々の化合物を添加したものを練混ぜ水の一部として使用し、モルタルのフレッシュ性状を検討した。スラッジ水を練混ぜ水に用いた場合、コンクリートの強度および耐久性への影響は小さいが、スランプは低下する。グルコン酸のような低分子化合物の凝結遅延剤をスラッジ水にあらかじめ添加しておけば、セメントの水和が抑制されることでスランプの低下を小さくできる。また、高分子化合物の中にも、スラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状を改善できる可能性を持つものがあることを示した。

キーワード: スラッジ水, モルタルフロー, 沈降, 低分子化合物, 高分子化合物, 凝結遅延

1. はじめに

戻りコンクリートは生コンクリート出荷量の 1.6%程度発生するとされ¹⁾、平成 21 年度の発生量は 138 万 m³に及ぶ。戻りコンクリートおよびミキサー等の洗浄排水から回収したスラッジ水は膨大な量となり、その有効利用が求められている。スラッジ水は、JIS A 5308:2009 附属書 C において、スラッジ固形分率が単位セメント量の 3%までの範囲でコンクリートの練混ぜ水の一部として使用することが認められている。しかし、コンクリートの品質低下に対する懸念から利用が進んでいないのが実情である。

これに対する対策として、凝結遅延剤を添加したスラッジ水の利用の研究が進められてきており、特にオキシカルボン酸による遅延効果の研究は多く報告されている²⁾³⁾⁴⁾。本研究では、グルコン酸のような低分子化合物に加え、これまで検討されることの少なかった化合物を含めて比較検討した。また、ポリアクリル酸などの種々の重合体（以下、高分子化合物と呼ぶ）についても検討を行った。本研究では、低分子化合物に加え、高分子化合物にも、スラッジ水を用いたモルタルのフレッシュ性状を改善できる可能性があることを示す。

2. 実験概要

2.1 スラッジ水を用いたコンクリートの性能

呼び名が普通 30-18-20N および普通 21-8-20BB の実際に出荷されているレディーミクストコンクリートの練混ぜ水の一部に、スラッジ水を用いたコンクリートを作成し、スランプ、圧縮強度、中性化および乾燥収縮ひずみを調べた。スラッジ水には、普通ポルトランドセメントを用いたレディーミクストコンクリートの洗浄廃水で、

週末 2 日間の工場休業後を想定し、普通ポルトランドセメントおよび地下水をセメント/水=20/80（質量比）で混合し、3 日間攪拌したものを用いた。スラッジ水に添加する混和剤には、オキシカルボン酸を主成分とする回収水改質剤を用いた。3 日間攪拌後、スラッジ固形分率が 3%および 7%になるよう、コンクリートの練混ぜ水の一部にスラッジ水を用いた。コンクリートのセメントには、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント B 種を、骨材には、安山岩砕石および花崗岩砕砂を用いた。練混ぜ水は、地下水を用いた。

中性化試験は、試験開始時材齢が 28 日で、温度が 30 ± 1°C、相対湿度が 60 ± 5%、炭酸ガス濃度が 5.0 ± 0.2% の条件で行った。乾燥収縮ひずみの測定は、φ100 × 200mm の円柱供試体から採取した φ50 × 100mm のコア供試体を用い、乾燥開始時材齢が 7 日、温度 20 ± 1°C、相対湿度が 60 ± 5% の条件で測定を行った。

2.2 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レッシュ性能

(1) 使用材料および配合

実験に使用した低分子化合物および高分子化合物の名称、分子構造および分子量を表-1 および表-2 に示す。低分子化合物には、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に加え、表-1 に示す計 3 種類の化合物を用いた。いずれの化合物もカルボキシル基を持っている。高分子化合物には、低分子化合物と同様に、カルボキシル基を持っている 3 種類の物質を用いた。添加量は、セメント質量の 0.1% から 1.2% の範囲とした。

スラッジ水には、普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³、ブレン値：3,350cm²/g）および水道水を用いた。容量が 2L の樹脂製容器に、水およびセメントを

*1 岡山大学大学院 環境生命科学研究科環境科学専攻助教 工博(正会員)

*2 岡山大学大学院 環境学研究科資源循環学専攻 工修(学生会員)

*3 岡山大学大学院 環境学研究科資源循環学専攻 (非会員)

*4 岡山大学大学院 環境生命科学研究科環境科学専攻教授 工博(正会員)

表-1 実験に使用した低分子化合物

名称 (略称)	分子構造	分子量
グルコン酸ナトリウム (グルコン酸)		196
クエン酸三ナトリウム二水和物 (クエン酸)		192
DL-リンゴ酸 (リンゴ酸)		134

表-2 実験に使用した高分子化合物

名称 (略称)	分子構造	分子量
ポリアクリル酸ナトリウム (PAA-3,500)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_n$	約 3,500
アクリル酸・マレイン酸共重合体塩 (PAM-5,000)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_m \left[\text{CH} - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_n$	約 5,000
イソブチレン・無水マレイン酸共重合体 (IMA-6,000)	$\left[\text{CH} - \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{C}} \right]_n$	約 6,000

セメント/水=20/80 (質量比) で混合し、濃度が 20% のスラッジ水を作成した。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 時間攪拌した。3 時間後に、混和剤を所定の混和剤添加率でスラッジ水に添加し、所定の日数まで攪拌を行って試験に用いた。

モルタルのセメントには、普通ポルトランドセメント (密度: 3.15g/cm³, ブレーン値: 3,350cm²/g) を、細骨材には硬質砂岩系砕砂 (表乾密度: 2.64g/cm³, 吸水率: 2.13%) を、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。スラッジ水は、モルタルの練混ぜ水の一部として用いた。モルタル中のスラッジ固形分率が所定の量になるように、練混ぜ水の一部をスラッジ水で置き換えた。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。

(2) 試験方法

スラッジ沈降量の測定は、写真-1 に示すように、100mL 容量のメスフラスコに 100mL のスラッジ水を注ぎ、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、これをスラッジ沈降量とした。

モルタルの練混ぜには、ホバートミキサーを用いた。モルタルフロー試験は、JIS R5201 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。モルタルの圧縮強度試験には、φ50×100mm の円柱供試体を用いた。

スラッジの強熱減量の測定には、5 種 B のろ紙を用いて採取したスラッジ固形分を用い、示差熱・熱重量同時測定装置 (TG/DTA) によって測定した。試料は、15mg 程度を用いた。測定は、試料採取し、直ちに、TG/DTA 装置を用いて行った。試料は、105℃で 2 分間加熱した後、毎分 50℃で 1,100℃まで加熱し、示差熱および質量を測

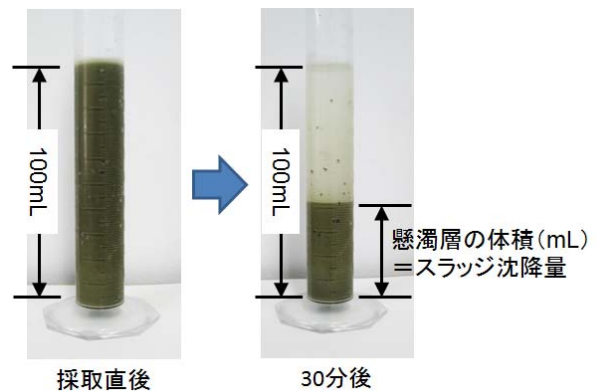


写真-1 スラッジ沈降量の試験方法

定した。本論文での強熱減量は、105℃における質量と 1,100℃における質量の差を 105℃における質量で割ったものとしている。

3. 実験結果および考察

3.1 スラッジ水を用いたコンクリートの性能

図-1 は、スラッジ水を用いたコンクリートのスランプ試験の結果を示したものである。図中の●および■は、それぞれ、呼び名が普通 30-18-20N および普通 21-8-20BB のレディーミクストコンクリートの練混ぜ水に、混和剤等を添加していないスラッジ水を用いた結果を示している。いずれの配合においても、スラッジ固形分率が増加すると、スランプは低下していることが分かる。一方、○および□は、それぞれ、スラッジ水作成時に、オキシカルボン酸類化合物の凝結遅延剤を添加したスラッジ水を用いた呼び名が普通 30-18-20N および普通 21-8-20BB のレディーミクストコンクリートのスランプを示している。凝結遅延剤を添加することで、スランプの低下が抑制されていることが分かる。

図-2 は、スラッジ水を用いたコンクリートの圧縮強度試験の結果を示したものである。スラッジ固形分率が増加すると、コンクリートの圧縮強度は高くなることが分かる。図-3 は、スラッジ水を用いたコンクリートの

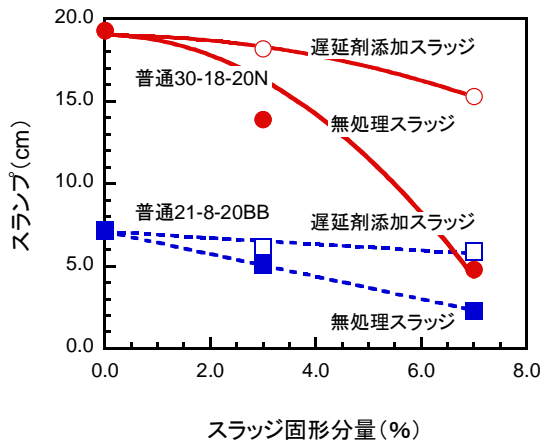


図-1 スラッジ水を用いたコンクリートのスランプ

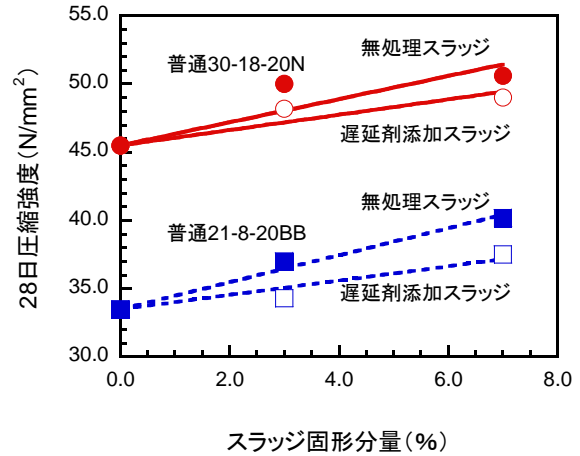


図-2 スラッジ水を用いたコンクリートの圧縮強度

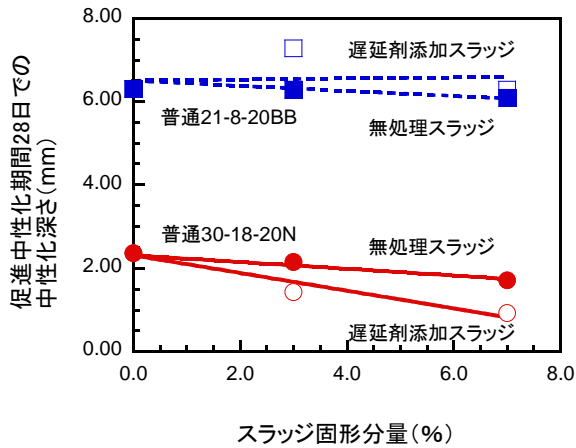


図-3 スラッジ水を用いたコンクリートの中性化

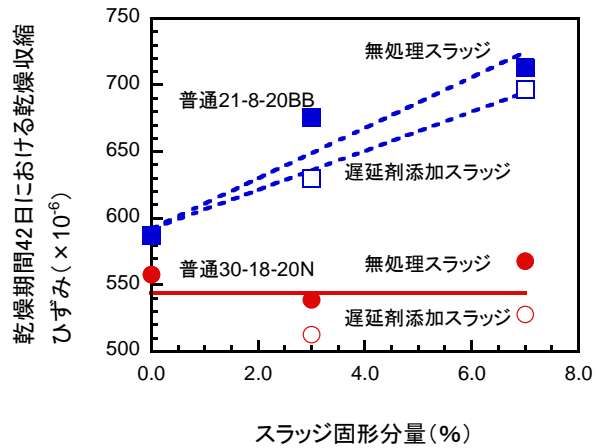


図-4 スラッジ水を用いたコンクリートの乾燥収縮ひずみ

促進中性化期間 28 日での中性化深さを示したものである。スラッジ水を用いたコンクリートの中性化は、地下水を用いたコンクリートに比べて、同程度またはやや小さいことが分かる。

図-4 は、スラッジ水を用いたコンクリートの乾燥期間 42 日における乾燥収縮ひずみとスラッジ固形分率の関係を示したものである。試験には、 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ のコア供試体を用いた。 $\phi 50 \times 100 \text{mm}$ のコア供試体の乾燥期間 42 日における乾燥収縮ひずみは、 $100 \times 100 \times 400 \text{mm}$ の角柱供試体の乾燥期間 6 カ月の乾燥収縮ひずみに相当する⁵⁾。スラッジ固形分率が増加すると、乾燥収縮ひずみは、やや大きくなる傾向にある。しかし、スラッジ固形分率で 7% までスラッジ水を用いても、その差は 100×10^{-6} 程度である。以上のことから、スラッジ水をコンクリートの練混ぜ水に用いた場合、強度および耐久性に及ぼす影響は小さい。しかし、スランプが著しく低下するため、実用上では、スランプを改善させるための単位水量の増加が憂慮される。スラッジ水にあらかじめ凝結

遅延剤を添加し、スランプの低下を改善すれば、スラッジ水の利用がより進むものと期待される。

3.2 低分子化合物を添加したスラッジ水

図-5 は、表-1 に示される低分子化合物を添加したスラッジ水を用いたモルタルのモルタルフローを、スラッジ水を用いていないモルタルのモルタルフローを 100 としたフロー値比で示したものである。図中の●、■および▲は、それぞれ、スラッジ水にグルコン酸、クエン酸およびリンゴ酸を添加したものを示している。スラッジ水は、工場が週末 2 日間休業したことを想定して、3 日間攪拌したものをを用いた。モルタルのスラッジ固形分率は、セメント質量の 7% で一定である。いずれの化合物も、スラッジ水に添加することで、モルタルフローが大きくなっていることが分かる。写真-2 は、グルコン酸、リンゴ酸およびクエン酸を 0.6% 添加したスラッジ水のスラッジの沈降状況を示したものである。モルタルフローが大きいグルコン酸、クエン酸、リンゴ酸の順で、分離後のスラッジの体積が小さくなっている。図-6 は、

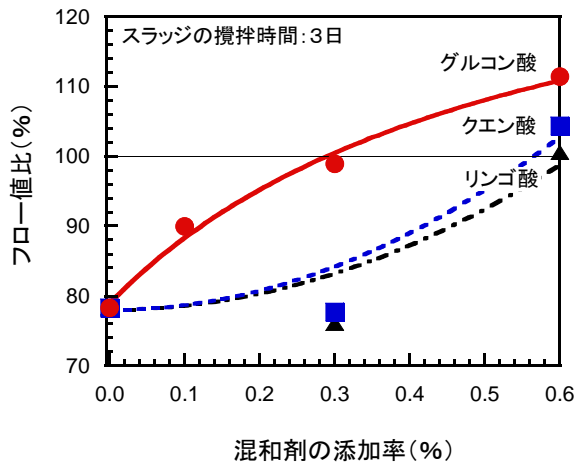


図-5 種々の低分子化合物を添加したスラッジ水のフロー値比

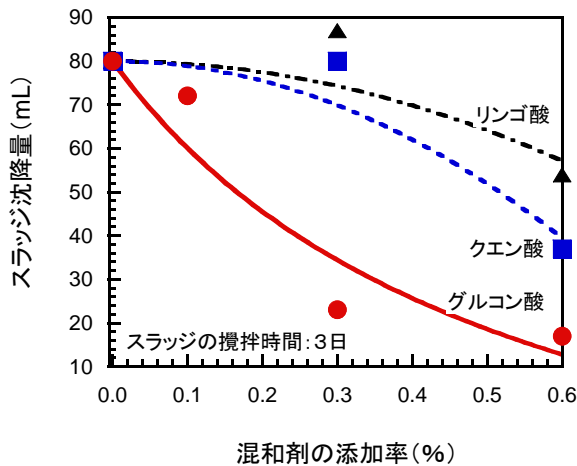


図-6 種々の低分子化合物を添加したスラッジ水のスラッジ沈降量

図-5 に示すモルタルに用いたスラッジ水の沈降試験の結果を示したものである。図-5 で示したモルタルフローが大きいいものでは、スラッジ沈降量が小さい、すなわち、分離後のスラッジ体積が小さいことが分かる。図-7 は、種々の低分子化合物を添加したスラッジ水のスラッジ沈降量とスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比の関係を示したものである。スラッジ沈降量が大きいのほど、モルタルフローは小さくなることが分かる。モルタルフローが大きくなるスラッジ水では、スラッジと上澄みに分離しやすい。したがって、安定した濃度のスラッジ水を利用するには、十分に攪拌した後に使用する必要がある、実際の工場で使用する場合、プラントに強力な攪拌装置が必要となる。

図-8 は、種々の低分子化合物を添加したスラッジ水を用いたモルタルの7日圧縮強度を示したものである。スラッジ水を用いずに水道水のみを用いたモルタルの7日圧縮強度は、 32.3N/mm^2 である。いずれのスラッジ水を用いたものの圧縮強度も、幾分のバラつきはあるもの

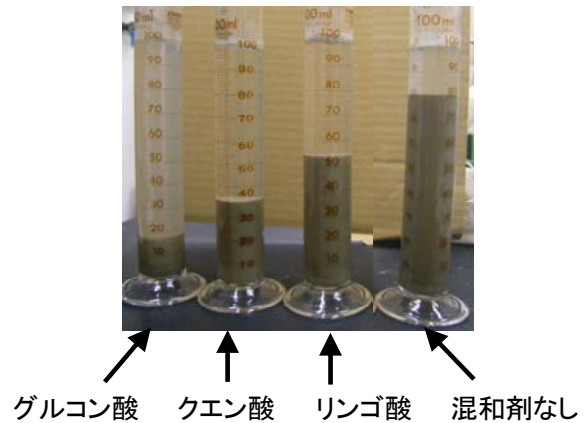


写真-2 スラッジ沈降量の試験方法

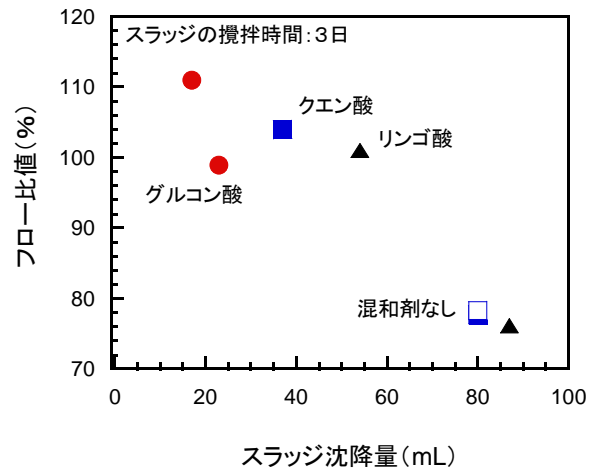


図-7 種々の低分子化合物を添加したスラッジ水のスラッジ沈降量とフロー値比の関係

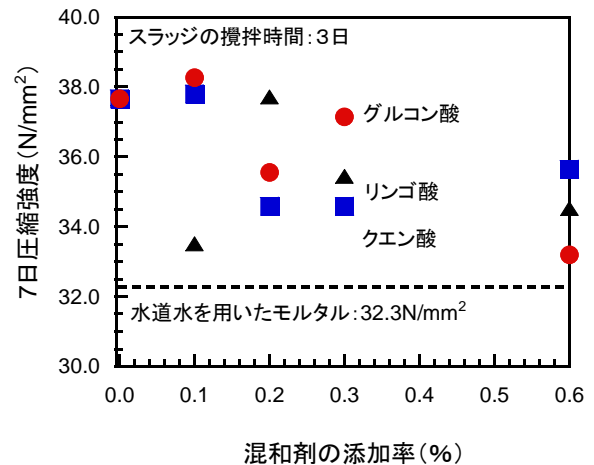


図-8 種々の低分子化合物を添加したスラッジ水を用いたモルタルの圧縮強度

のスラッジ水を用いないものより上回っており、低分子化合物を添加が、モルタルの強度発現に悪影響を及ぼさないことが分かる。

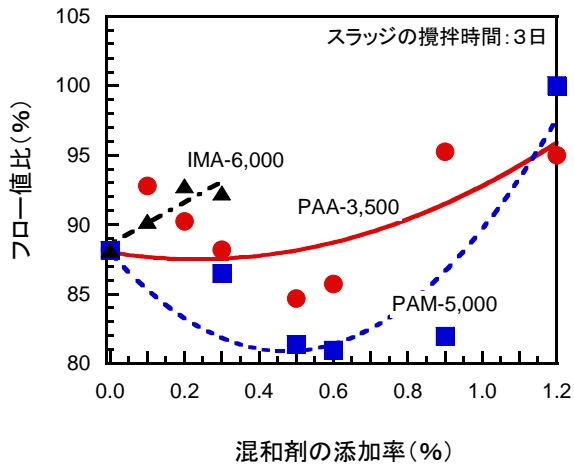


図-9 種々の高分子化合物を添加したスラッジ水のフロー値比

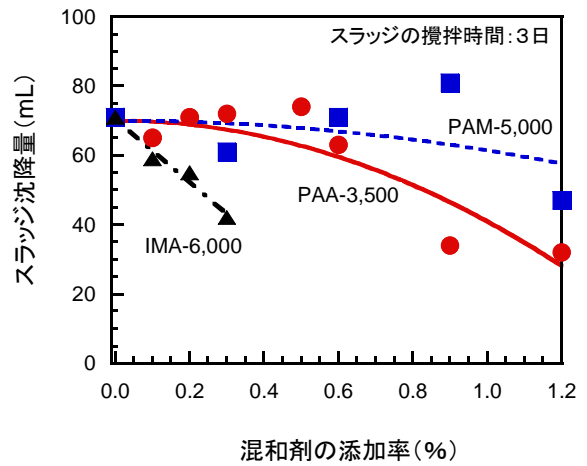


図-10 種々の高分子化合物を添加したスラッジ水のスラッジ沈降量

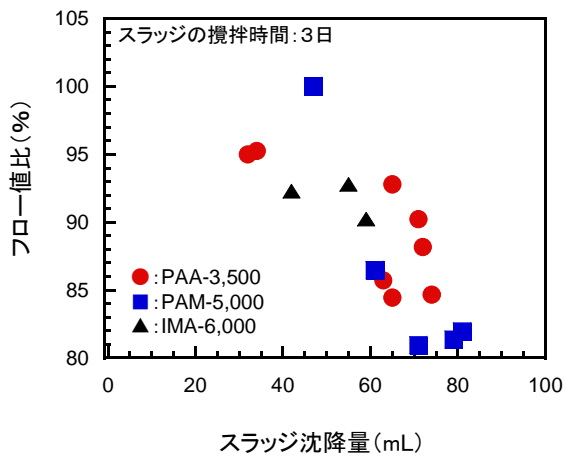


図-11 種々の高分子化合物を添加したスラッジ水のスラッジ沈降量とフロー値比の関係

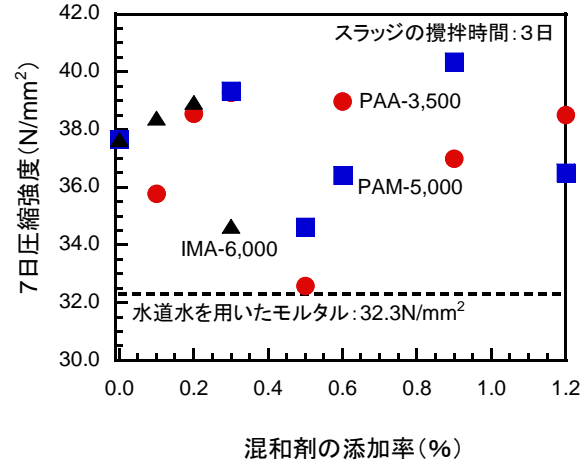


図-12 種々の高分子化合物を添加したスラッジ水のフロー値比

3.3 高分子化合物を添加したスラッジ水

図-9 は、表-2 に示す高分子化合物を添加したスラッジ水を練混ぜ水の一部に用いたモルタルのモルタルフローを、スラッジ水を用いていないモルタルのモルタルフローを100としたフロー値比で示したものである。図中の●、■および▲は、それぞれ、ポリアクリル酸ナトリウム、アクリル酸/マレイン酸共重合体塩およびイソブチレン・無水マレイン酸共重合体を用いた結果を示している。高分子化合物においても、添加量を多くすることで、スランプフローを改善できる効果が確認できる。図-10 は、図-9 に示すモルタルに用いたスラッジ水の沈降量の結果を示したものである。高分子化合物を用いることで、スラッジ沈降量が小さくなっている。図-11 に種々の高分子化合物を添加したスラッジ水のスラッジ沈降量とスラッジ水を用いたモルタルのフロー値比の関係を示す。高分子化合物においても、スラッジ沈降量の小さいものほど、スランプフローが大きくなる。

図-12 は、種々の高分子化合物を添加したスラッジ水

を用いたモルタルの7日圧縮強度を示したものである。スラッジ水を用いずに水道水のみを用いたモルタルの7日圧縮強度は、 32.3N/mm^2 である。いずれのスラッジ水を用いたものの圧縮強度も、スラッジ水を用いないものより上回っており、高分子化合物でもモルタルの強度発現に対して悪影響を及ぼさないことが分かる。

図-13 は、種々の混和剤を添加したスラッジ水を3日間攪拌した後に採取したスラッジ固形分の示差熱分析結果を示したものである。混和剤を添加していないスラッジにおいて、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 付近で、吸熱反応が確認できる。セメントの水和反応によって生じた水酸化カルシウムの脱水反応によるものと思われる。グルコン酸を用いたスラッジでは、水酸化カルシウムの脱水反応が確認されない。すなわち、グルコン酸によって、セメントの水和反応が抑制されているものと思われる。一方、イソブチレン・無水マレイン酸共重合体を用いた場合には、混和剤を添加していないスラッジ水と同様に、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 付近で、吸熱反応が確認できる。図-14 は、スラッジ水の強

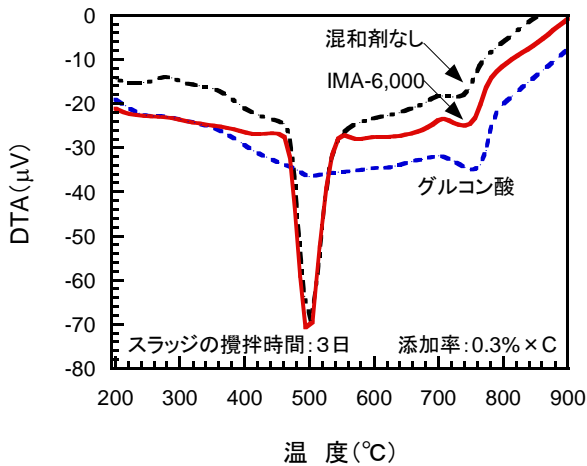


図-13 スラッジの示差熱分析結果

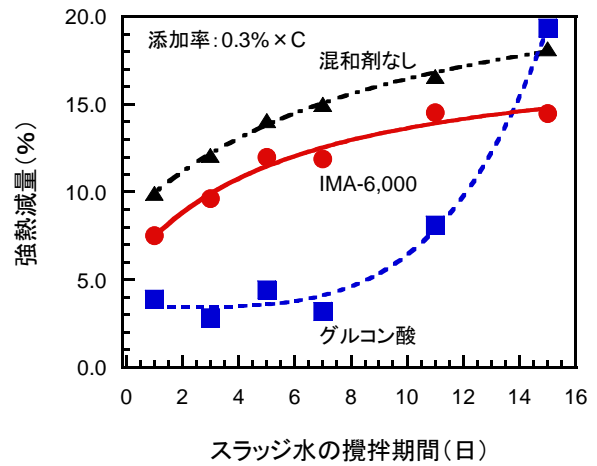


図-14 スラッジの強熱減量の経時変化

熱減量の経時変化を示したものである。スラッジの強熱減量は、混和剤を添加していないスラッジ水の結果で示されるように、水和反応が進むのに伴い大きくなっていく。グルコン酸を用いたスラッジでは、7日程度まで強熱減量は小さく、その後大きくなっている。7日程度までは、スラッジの水和反応が抑制されていることが分かる。一方、高分子化合物を用いたスラッジ水では、混和剤を添加していないものと同様に、強熱減量は増加しており、高分子化合物をスラッジ水に添加しても、スラッジ水中のセメントは、水和反応を生じている。高分子化合物では、スラッジの水和反応を抑制する効果ではなく、ほかの効果によって、スランプフローが改善されていると思われる。図-15は、スラッジ水への混和剤の添加時期がモルタルフローに及ぼす影響を示したものである。スラッジ水を作成したときに添加した場合には、いずれの混和剤でもスランプフローを改善させる効果があるのに対し、モルタルを練混ぜ時に、練混ぜ水とともに混和剤を添加した場合には、効果は小さいことが分かる。

4. まとめ

コンクリートの練混ぜ水の一部にスラッジ水を用いた場合、強度および耐久性への影響は小さいが、スランプは低下する。低下するスランプも、グルコン酸等の凝結遅延に効果のある化合物をあらかじめスラッジ水に添加することで、セメントの水和反応が抑制され、スランプの低下を抑制することが可能である。一方、高分子化合物をスラッジ水に添加した場合にも、スランプの低下を抑制する効果をもつものがある。これらの高分子化合物では、セメントの水和反応は進んでおり、セメントの水和反応を抑制するのではなく、ほかの効果によってスランプフローを改善しているものと思われる。

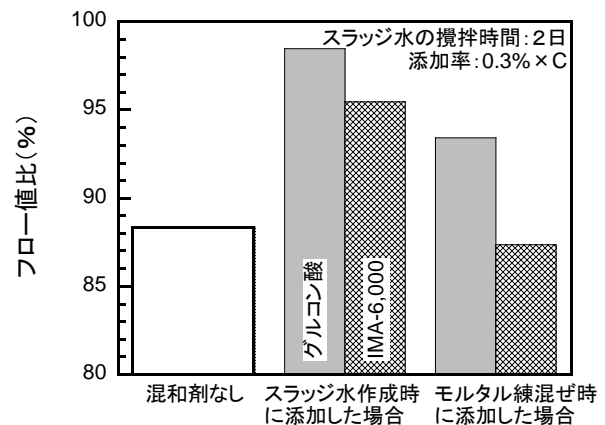


図-15 スラッジ水への混和剤の添加時期がモルタルフローに及ぼす影響

参考文献

- 1) 国土交通省総合政策局：残コン・戻りコンの発生抑制，有効利用に関するアンケート調査の結果概要について，2006.9
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 谷口高志，渡辺純一，藤井隆史，綾野克紀：コンクリートの乾燥収縮ひずみの早期推定試験法に関する研究，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，Vol. 10，pp.249-254，2010.10