

## グルコン酸ナトリウムを用いた新規セメントリサイクルシステムの開発

### Cement Recycling System Using Sodium Gluconate

東京工業大学 助教 新 大軌

#### (研究計画ないし研究手法の概略)

循環型社会の形成が求められる現在の社会では、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およびスラッジ水の発生量削減と再利用が喫緊の課題となっている。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法」が規定されているが、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未だ普及には程遠い状態にあり、スラッジを有効利用する新しいリサイクルシステムを提案することが必要である。また、スラッジ・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。この中で未水和のセメントはその水和反応を制御することで、新しい生コンクリートを製造する際にセメント分として有効に再利用することができる。

本研究では凝結遅延剤であるグルコン酸ナトリウムを利用しスラッジ・スラッジ水中の残存セメントの水和を制御することでスラッジに含まれる未水和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ことを目的とした。

本研究の成果により、スラッジ水中のセメント分を有効に再利用することが可能となれば、産業廃棄物使用量の増大、循環型社会の構築などのセメント・コンクリート産業に課せられた使命を満足させることができる。また、日本全体のCO<sub>2</sub>排出量の約40%が建設産業に由来しており、このうちコンクリートの比率は20~30%である。コンクリートのCO<sub>2</sub>原単位の大部分はセメントに由来するものであり、本研究成果によってコンクリート産業におけるCO<sub>2</sub>排出量を大幅に削減できることになり、我が国の低炭素型社会の構築に貢献することができる。

#### (実験調査によって得られた新しい知見)

##### 1 熱量測定によるスラッジ水中の残存セメント分の定量手法の確立

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(C<sub>3</sub>S)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。なお、未水和セメントの24時間積算水和発熱量を100としたときの相対水和発熱量として表記した。

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

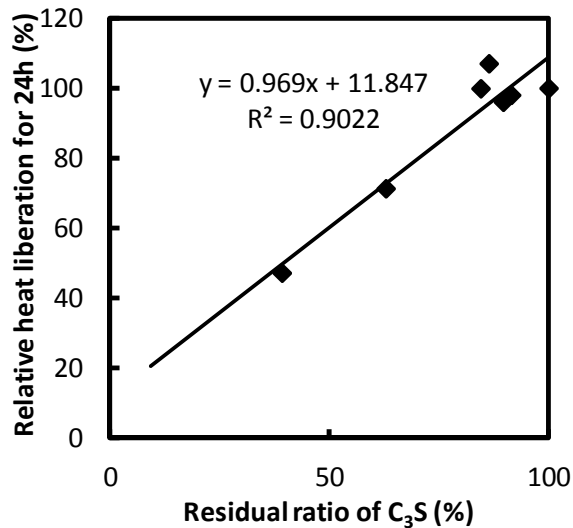


Fig. 1 Relation between residual ratio of C<sub>3</sub>S and relative heat liberation for 24h

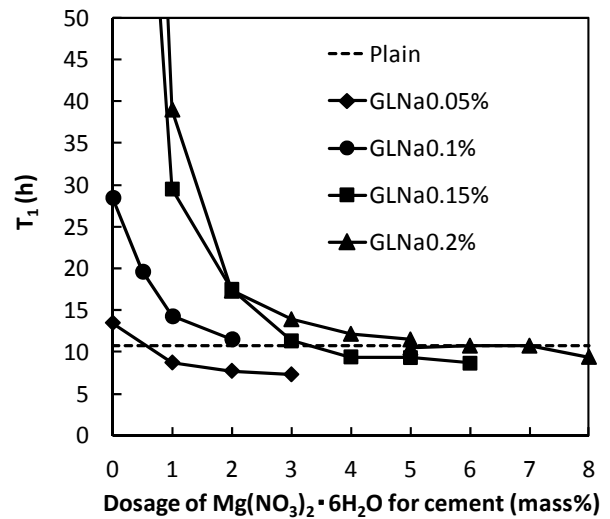


Fig. 2 Influence of Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O on the T<sub>1</sub>

ことが明らかとなった。

## 2. 硝酸マグネシウムによるスラッジ水中のセメント量の迅速定量方法の検討

スラッジ水中に残存しているセメント分の残存量を迅速に推定することが可能となれば、生コンクリート工場に発生するスラッジ水中のセメント分を有効利用することが可能になり、環境負荷低減に貢献することが可能となる。

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Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O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T<sub>1</sub>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T<sub>1</sub>は大きく増加する。これは著者らがこれまでに報告している通り、GLNaがセメント表面に吸着し水和を抑制しているためであり、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T<sub>1</sub>は14時間、0.1mass%では29時間、0.15mass%および0.20mass%ではT<sub>1</sub>は50時間以上であった。これにMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>Oを添加した場合、添加率を増加させるに従いT<sub>1</sub>は減少し、例えばGLNaの添加率が0.1mass%の場合、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O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<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O無添加のプレーンペーストのT<sub>1</sub>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<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O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確認した。

## 3. 硝酸マグネシウムによる水和反応再開機構

次に硝酸マグネシウムMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>Oの水和再開機構について検討を加えることとした。Fig.3にGLNaを0.1mass%添加したスラッジ水に対してMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>Oを0～4.0mass%添加した時のGLNaの液相残存濃度とスラッジ水固形分の比表面積の変化を示す。

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O添加率が増加するにしたがいGLNaの液相残存濃度は急激に減少しており、スラッジ水固形分の比表面積は大きく増加していることがわかる。また、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oが1.0mass%以上ではGLNaの液相残存濃度およびスラッジ水固形分の比表面積はほぼ一定の値を示していることが分かる。

著者らはこれまでにGLNaはセメント中のエーライトにラングミュア型の平衡吸着にあることを明らかにしており、液相残存濃度とT1には相関性があることおよび液相残存濃度が減少するとT1も小さくなることを報告しており、以上の結果からMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oの水和開始機構はFig.4の模式図のように考えることができる。

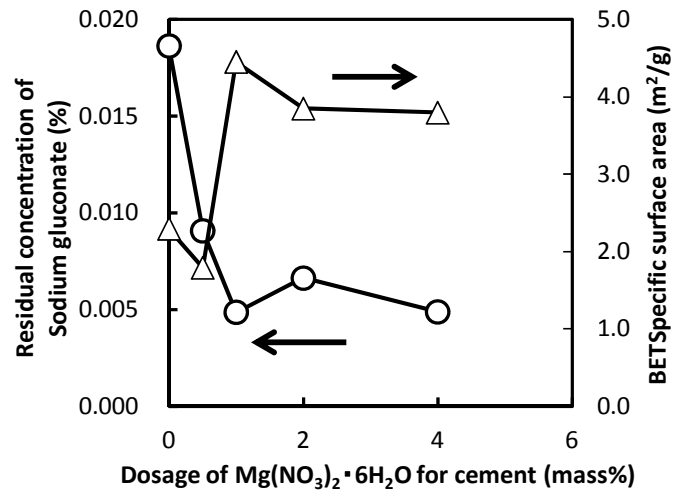


Fig. 3 Relation between the dosage of Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and residual concentration of sodium gluconate

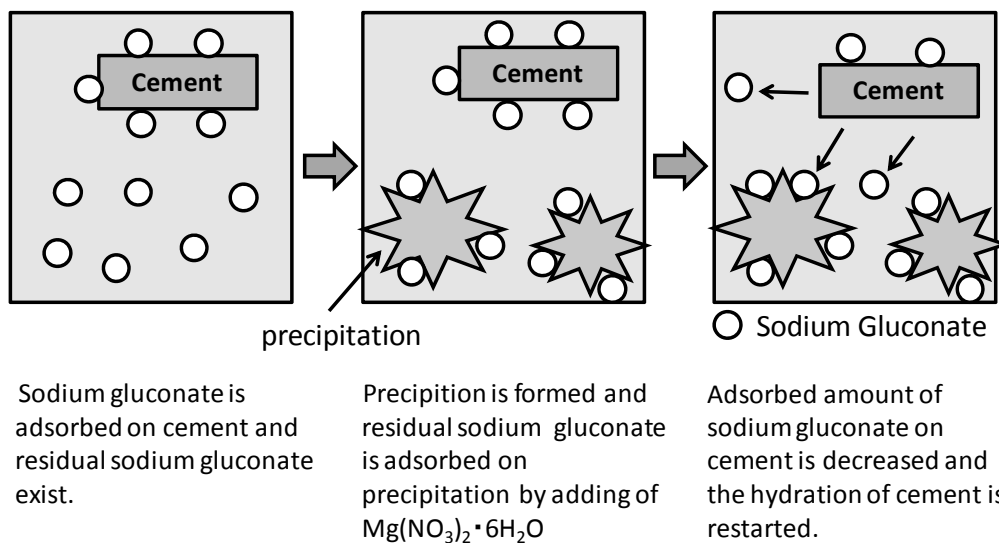


Fig. 4 Schematic illustration of the Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O effect on the retardation of cement hydration

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oを添加することで沈殿が生じスラッジ水中の固形分の比表面積が著しく増加し、それにともないGLNaの液相残存濃度が低下する。これによってセメント中のエーライトに吸着していたGLNaが脱離し吸着量が減少することにより、水和遅延効果が解除され水和が再開されていると考えることができる。

#### 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。

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

ここで、水和生成物は未反応セメントの2倍の体積を持つとしている。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 $\alpha$ の関数として

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

とおく。ただし、 $r_0$ は初期未反応セメント粒子の半径、 $\rho_c$ 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、 $\frac{1}{k_d}$ は水とセメントの反応の化学量論比(質量基準)、 $C_{w\infty}$ 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.5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。この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)式から導かれる発熱速度曲線の性質を利用することにより、測定時間の大幅な短縮が可能となった。すなわち、水和反応の初期の潜伏期から水和物の生成が始まる加速期は、発熱速度曲線では最初に現れる極小から発熱速度のピークが現れる過程に対応するが、このピーク値までをシミュレートすると、ピーク以降の実測値もそのシミュレーションでほぼ記

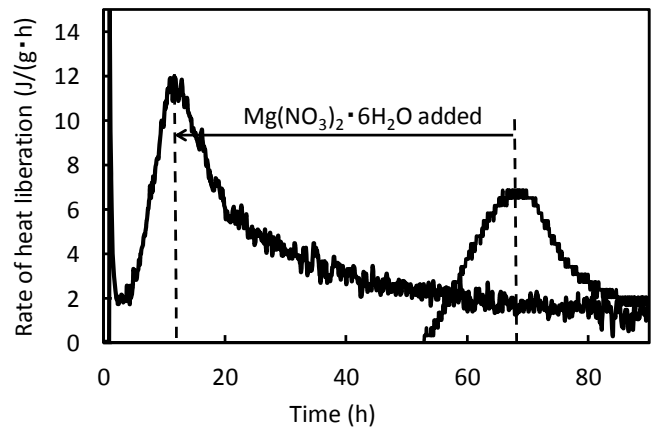


Fig. 5 Influence of  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  on the hydration of cement

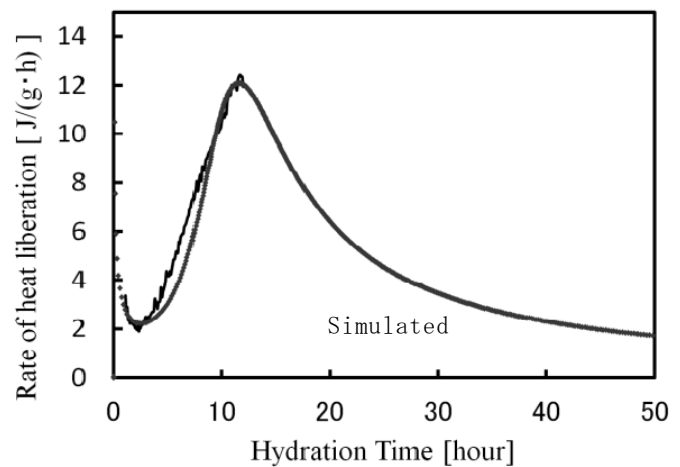


Fig. 6 Result of the heat liberation curve by simulation method

述できることが経験的にわかっている。すなわち発熱速度のピーク値までの約12時間の測定値をシミュレートすることで、発熱速度全体を予想することができるのである。その結果をFig.6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。

#### ( 発 表 論 文 )

- ・ Y.Aikawa, D.Atarashi, T.Nakazawa and E.Sakai : Dependence of the Hydration Rate of Portland Cement on Particle Size Distribution, J.Ceram.Soc.Japan, Vol.122, No.9, pp.810-816 (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)
- ・ 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)