

高炉スラグ細骨材の遅延剤除去方法に関する研究

○安東 修一 日大生産工(院), 鶴澤 正美 日大生産工

1. まえがき

近年, 天然骨材の減少に伴い, スラグ骨材や再生骨材がコンクリートに使用されてきている。スラグ骨材の中でも高炉スラグ細骨材(以下BFSSと略記)は製鉄所の高炉で銑鉄と同時に生成される副産物である。2021年度において生産量は年間で21,815千トンである¹⁾。これは天然砂代替のセメント・コンクリート用骨材として使用することで環境負荷を低減することができる。

BFSSを混和材として使用した場合, 3つの特徴がある。1つ目に乾燥収縮ひずみが小さくひび割れが小さくなること。2つ目にAE 減水剤を用いることなく高い耐凍害性が得られること。3つ目に高炉スラグ微粉末を使用する場合と同様に塩化物イオン浸透抑制, アルカリシリカ反応の抑制をすることである。2つ目, 3つ目の特徴については高炉スラグ微粉末(以下BFSPと略記)と同様にBFSSが潜在水硬性を起こすことで硬化組織が緻密になることが理由である。しかし, BFSSは日本建築学会などの指針の中で高強度コンクリートとしての使用が制限されている。これは短い養生日数でのJIS規格のコンクリートに比べ, 圧縮強度が低いことが報告されているからである。また高炉スラグ細骨材の含有率が高くなるにつれて, 圧縮強度は低下していくことが知られている²⁾。

2. 提案手法

圧縮強度低下の問題を我々研究チームは, BFSSに用いられている凝結遅延剤が原因であると考えた。BFSSはその水硬性故に外野での保管時, 固結してしまう場合があり, 特に気温, 湿度が高く, 固結の起きやすい夏場においては凝結遅延剤が必要不可欠になる。

本研究ではBFSSを普通ポルトランドセメントに対して10, 20, 30, 100%外割り置換した供試体を作成し, JIS規格の圧縮強度と比較して強度探索を行った。その際にBFSS表面に付着している凝結遅延剤を除去するために化学的処理及び物理的処理の検討を行った。

3. 実験方法および測定方法

3.1 化学的処理

1) 使用材料

使用材料は上水道水(W), 普通ポルトランドセメント(C: 密度 $3.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 高炉スラグ細

骨材(BFSS), JIS標準砂(S: セメント協会強さ試験用), エタノール(鹿1級)である。

2) 実験手順

供試体の作成はJIS R 5201に準拠して行った。BFSSをエタノール及び水で凝結遅延剤を洗い落とすための処理を行った。洗浄では広口試薬瓶(外径73mm, 長さ168mm, 内容量500ml, 低密度ポリエチレン製)にBFSS337.5g, エタノール及び水を投入したものを計4本用意した。なお, 水とエタノールの質量は密度を考慮して表1のように体積を同量とした。その後, 回転架台の回転数を10rpmとして10分間及び20分間回転させて洗浄処理を行った。今回洗浄処理で採用する回転数は櫻井らの高炉スラグ微粉末の最適条件³⁾をもとに当初30rpmで行う予定だったが, 遠心力によりボトル内に張り付いてうまく洗浄できなかったため, 10rpmで行った。

表1 エタノール及び水の配合

	密度[g/mm ³]	質量[g]	体積[ml]
エタノール	789	150	0.19
水	997	189	0.19

水及びエタノールによる洗浄後は溶剤が混入することを避けるために十分乾燥させて練り混ぜに使用した。未処理のBFSS供試体の配合はJISに準拠した。型枠40×40×160mmの角柱型とし, 供試体の成型後, 20°Cの恒温室で24時間の前置き養生を行い, その後脱型を行った。脱型後は7日間の水中養生を行った。

3) 供試体の圧縮強度試験方法

圧縮強度試験はJIS R 5201付属書Cに準拠して測定をし, 荷重速度は2.4 kN/secで行った。

3.2 物理的処理

1) 使用材料

使用材料は上水道水(W), 普通ポルトランドセメント(C: 密度 $3.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 高炉スラグ細骨材(BFSS), JIS標準砂(S: セメント協会強さ試験用)である。

2) 実験手順

供試体の作成はJIS R 5201を参考にし, セメントとJIS標準砂の投入手順を変えて行った。JIS標準砂とBFSSを最初に入れ, JISモルタルミキサーによる練り混ぜを行い, 練り混ぜ開始30秒後にセメントを投入するものである。な

お水を投入するタイミングについてはJIS標準砂とBFSSを練り混ぜるときに投入するものをWET処理とし、練り混ぜ開始30秒後にセメントを投入するのと同じタイミングに投入するものをDRY処理として実験を行った。型枠は40×40×160mmの角柱型とし、供試体の成型後、20℃の恒温室で24時間の前置き養生を行い、その後脱型を行った。脱型後は材齢期間を7, 14, 28日で水中養生を行った。

3) 供試体の圧縮強度試験方法

圧縮強度試験はJIS R5201付属書Cに準拠して測定をし、荷重速度は2.4 kN/secで行った。

4. 実験結果および検討

4.1 化学的処理の影響

3.1で示した未処理の状態及びエタノール洗浄処理、水洗浄処理で得られた結果を図-1に示す。まず、化学的処理の有用性を確認するためにいずれのデータもJIS規格の配合で用いられているJIS標準砂を100%BFSSに置き換えて実験を行い、材齢7日で比較した。BFSSに前処理をしていないものを未処理、エタノール洗浄したものをE処理、水洗浄したものを水処理として記載している。

実験の結果からE処理は未処理のものよりも10分で121%、20分で125%の数値を示した。また、水で洗浄した場合は未処理の場合よりも10分で29%、20分で35%圧縮強度は高くなることが確認された。これはBFSSに用いられている凝結遅延剤が洗い落とされることで粒子の表面が表出し、BFSSが表出した部分から反応できるようになったからであると考えられる。凝結遅延剤には従来からグルコン酸ナトリウムが用いられており⁴⁾、水には非常に溶けやすいが、エタノールには溶けにくいという性質がある⁵⁾。このことからエタノールよりも水がより溶出しやすく、効果的であったと考えられる。BFSSの粒子に付着している凝結遅延剤を洗い流すためには20分の洗浄時間が最適であることが分かった。これらの結果から、凝結遅延剤を溶剤で洗浄することは効果的であると言える。しかし、水及びエタノールで洗浄をした後に溶剤を乾燥させるには時間がかかってしまうことが問題となった。また、エタノールはコストがかかりすぎてしまうことから工業化する際の前処理としては不向きであると考えられる。以上の理由から化学的処理ではなく物理的処理による探索を行った。

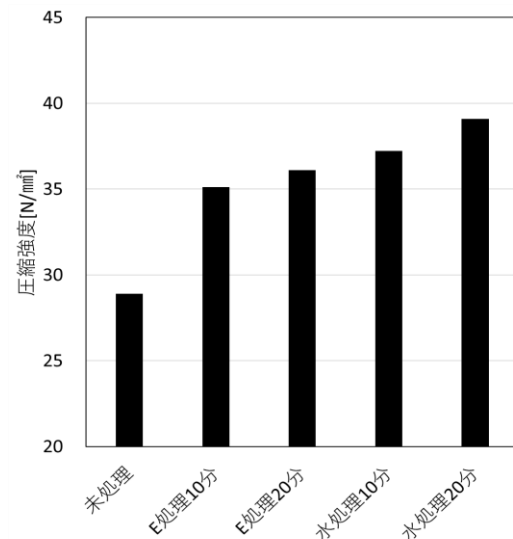


図-1 化学的処理をしたBFSSの圧縮強度

4.2 物理的処理の影響

1) WET処理方法の検討及び考察

3.2にて記載した手順でWET処理を行った。その結果を図-2に示す。図に示すようにBFSSの置換率を左から順に0, 10, 20, 30, 100%とし、各7, 14, 28日の材齢によって比較した。結果より材齢7日では添加率を上げるほど圧縮強度は低くなるが、材齢28日では添加率10%及び20%が0%と比較して圧縮強度が高くなることが確認された。BFSSの添加率が低い供試体で圧縮強度が高くなった理由としてはBFSSが多孔質であるために水を吸収する性質を持っているので添加率を上げると整形不良を起こしてしまうからであると考えられる。

次にWET処理でJIS標準砂とBFSS、水を最初に投入して練り混ぜを行う際のパドルの回転速度を上げたものを行った。これをWET・Highspeed処理として区別をし、WET処理同様の置換率を各材齢によって比較した。その結果を図-3に示す。結果より、材齢7日の時点で添加率10%が最も高い値を示しており、材齢28日、添加率10%で比較するとWET処理に対してWET・Highspeedは107%の数値を示している。また、WET処理と大きく異なる点は10%~30%の添加率で材齢28日の圧縮強度の差が小さい点である。これは凝結遅延剤の削り落としが効率的であり、BFSSの添加量を増加させても凝結遅延の影響が少ないからであると考えられる。結果よりWET・Highspeed処理はWET処理に比べてBFSSの前処理方法としては適していることが判明した。これはJIS標準砂がBFSSの表面を摩耗する回数がHighspeedにすると多くなり、より効率よく凝結遅延剤を削り落とすことで

表面が表出して反応しやすくなっていると考えられる。その結果、BFSSの潜在水硬性が発現し、初期の段階から圧縮強度が増進したのではないかと考えられる。WET処理では添加率0%で材齢7日より材齢14日で103%、28日で107%と圧縮強度が増進しているのに対して、WET・Highspeed処理では添加率0%で材齢7日より材齢14日で114%、28日で126%と圧縮強度が増進している。これは投入しているセメントやJIS標準砂が粉砕されることで表面積が多くなり反応性が向上していると考えられる。これよりBFSSの表面を削り落とすだけでなく表面積増加による反応性向上の効果もあると考えられる。

2) DRY処理方法の検討及び考察

WET・Highspeed処理が最適な方法であり、材齢28日でWET処理と比較し、107%の数値を示すことが判明した。以上よりDRY処理方法を行う際にHighspeed且つ材齢28日で固定して実験を行った。2.2にて記載した手順でDRY処理を行った。WET処理とDRY処理で比較した結果を図-4に示す。結果からDRY処理に比べてWET処理はすべての添加率で活性化が確認できた。添加率10%では最も差が確認され120%を示した。これらの結果より、BFSSの前処理としてはDRY処理よりもWET処理が有効であることが判明した。理由として2つ考えられる。1つ目にDRYの状態ではHighspeed処理を試みた際に粉体であるセメントが舞い上がってしまっていたことが確認された。これによりもともと計量していた量のセメントよりセメントが減ってしまい、水和反応が十分に得られなかったと考えられる。2つ目はセメント水和物の炭酸化が関係していると考えられる。セメント中にはカルシウム化合物が存在しており、水和反応を引き起こすことで硬化する。そのカルシウム化合物が空気中の二酸化炭素と反応を引き起こすことで炭酸化してしまいコンクリート構造物に影響を与えることが報告されている6)。WET処理で実験を行った場合、粒子が水で覆われているため、露出したセメント水和物は空気中の二酸化炭素とは触れにくく炭酸化を起こさない。一方、DRY処理を行った場合、空気に触れるため二酸化炭素によってセメント水和物の炭酸化が起こる。このことにより、セメント中に存在しているカルシウム化合物が炭酸化を引き起こすことなく水和反応を進めることが出来るWET処理は高い圧縮強度を得られると考えられる。

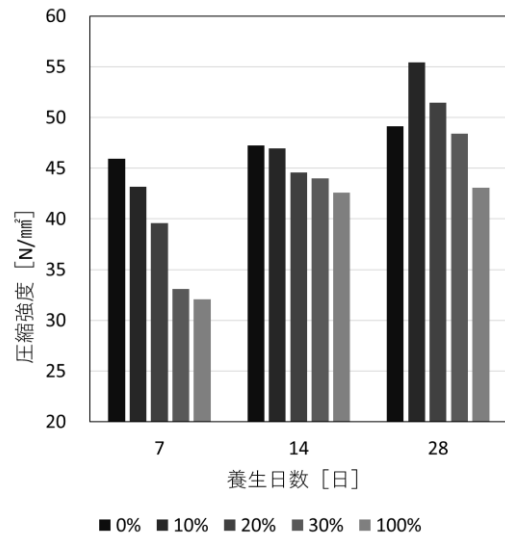


図-2. セメントに対してBFSSをJIS標準砂に各種割合で外割り置換したモルタルの圧縮強度 (WET処理)

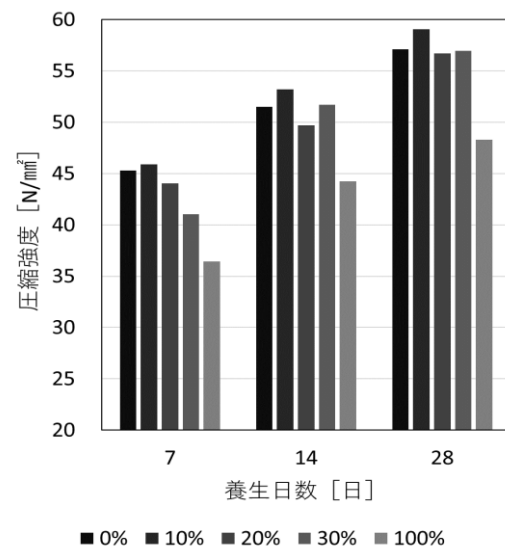


図-3. セメントに対してBFSSをJIS標準砂に各種割合で外割り置換したモルタルの圧縮強度 (WET・Highspeed処理)

2) DRY処理方法の検討及び考察

WET・Highspeed処理が最適な方法であり、材齢28日でWET処理と比較し、107%の数値を示すことが判明した。以上よりDRY処理方法を行う際にHighspeed且つ材齢28日で固定して実験を行った。2.2にて記載した手順でDRY処理を行った。WET処理とDRY処理で比較した結果を図-4に示す。結果からDRY処理に比べてWET処理はすべての添加率で活性化が確認できた。添加率10%では最も差が確認され120%を示した。こ

これらの結果より、BFSSの前処理としてはDRY処理よりもWET処理が有効であることが判明した。理由として2つ考えられる。1つ目にDRYの状態ではHighspeed処理を試みた際に粉体であるセメントが舞い上がってしまっていたことが確認された。これによりもともと計量していた量のセメントよりセメントが減ってしまい、水和反応が十分に得られなかったと考えられる。2つ目はセメント水和物の炭酸化が関係していると考えられる。セメント中にはカルシウム化合物が存在しており、水和反応を引き起こすことで硬化する。そのカルシウム化合物が空気中の二酸化炭素と反応を引き起こすことで炭酸化してしまいコンクリート構造物に影響を与えることが報告されている⁶⁾。WET処理で実験を行った場合、粒子が水で覆われているため、露出したセメント水和物は空気中の二酸化炭素とは触れにくく炭酸化を起こさない。一方、DRY処理を行った場合、空気に触れるため二酸化炭素によってセメント水和物の炭酸化が起こる。このことにより、セメント中に存在しているカルシウム化合物が炭酸化を引き起こすことなく水和反応を進めることが出来るWET処理は高い圧縮強度を得られると考えられる。

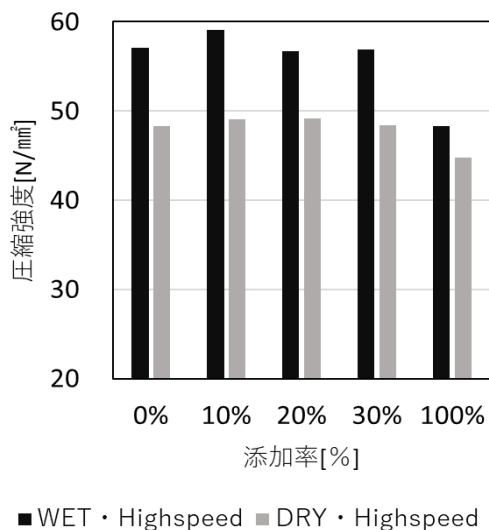


図-4. セメントに対してBFSSをJIS標準砂に各種割合で外割り置換したモルタルの圧縮強度 (WET・DRY処理)

5. まとめ

本研究により得られた知見を以下に示す。

- 1) BFSSの凝結遅延剤を削り落とすには化学的処理ではなく物理的処理が効果的であり、工業化にも向いている。
- 2) BFSSに最も有効な物理的処理はWET状態且つHighspeedでパドルを回すWET・Highspeed処理である。
- 3) WET・Highspeed処理はBFSSに添加されている凝結遅延剤の無効化に有用な方法である。

参考文献

- 1) 鉄鋼スラグ協会, 鉄鋼スラグ統計年報, (2021), pp. 2
- 2) 齋藤和秀ほか, 高炉スラグ細骨材のコンクリートの硬化物性向上効果に関する研究, 土木学会論文集 E2 (材料・コンクリート構造), (2016) pp. 355
- 3) 櫻井裕ほか, ボールミル混合法を利用した高炉スラグ微粉末の高活性化処理方法の最適化に関する研究, 日本大学生産工学部環境安全工学科, 令和3年度卒業研究概要集, (2021), pp46
- 4) 光藤浩之ほか, 高炉スラグ細骨材の固結防止技術, コンクリート工学年次論文集, vol126, (2004), pp. 87
- 5) FUJIFILM, 安全データシート, グルコン酸ナトリウム, (改定日 2021. 4. 23)
- 6) 小林一輔, コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集 433, (1991), pp. 1