

報告 加熱した再生微粉末の再水和性に関する検討

依田 和久^{*1}・新谷 彰^{*2}・間宮 尚^{*3}・青木 孝一^{*4}

要旨：コンクリート用再生骨材の普及・促進を図る上で、再生骨材製造時に副産される再生微粉末の有効利用技術は不可欠なものである。既に、当社では流動化処理土や軽量タイルの原料として再生微粉末の利用技術を開発した。ここではさらなる大量使用を前提に、アスファルトの合材を扱っている中間処理施設の熱源設備の利用を想定し、再生微粉末を加熱することによる再水和性について実験的に検討した結果を報告する。実験の結果、再生微粉末の加熱処理を未処理、600℃、1000℃とした場合、600℃で最も高いモルタルの強度が得られ、これは微粉末の再水和性に起因すると考えられた。

キーワード：再生微粉末、加熱処理、 β -C₂S、再水和性、モルタル強度

1. はじめに

コンクリート用再生骨材の普及・促進を図る上で、再生骨材製造時に副産される再生微粉末の有効利用技術は不可欠なものである。既に、当社では流動化処理土や軽量タイルの原料としての用途を開発しているが、有効利用の観点から必ずしも十分でないケースもある。当社ではオフサイト型リサイクルの場合再生骨材の製造は、道路用合材事業を実施している中間処理施設において実施することを考えている。合材工場では一般的にアスファルトの熔融のために熱源を保有しており、この熱源設備の利用を想定し、再生微粉末の用途拡大を目的としてこれを加熱することによる再水和性について実験的に検討を行った。セメント系固材程度の水和性を有していれば路床改良材としての利用が可能であり、大きな需要が見込める。加熱した再水和性の微粉末については既に、湯浅ら¹⁾や黒田ら²⁾の研究がある。いずれも加熱した再生微粉末の再水和性を確認している。しかし、湯浅らの研究はセメントに対する再生微粉末の置換率を40%程度以下に抑えたものであり、加熱後の粉碎処理を推奨している。また、黒田らのものは再生微粉末の水結合材比が75%であり、加熱温度が600℃以下について検討したものである。ここでは、再生微粉末について、セメント置換や粉碎処理を行わず、それを単体で固材として用いた場合や、加熱温度を1000℃まで大きくするなど範囲を広げた再生微粉末の特性について実験的に検討した結果を報告する。

2. 実験概要

試験項目及び試験方法一覧を表-1に示す。実験は2つに分け、実験Ⅰでは再生微粉末について物理的性質、化

学分析、粉末X線回折、熱分析を、実験Ⅱでは微粉末を用いたモルタルについて強さ試験、細孔径分布の測定を行った。

実験は、2種類の起源が異なるコンクリート塊から得られた再生微粉末（記号：S及びVB）を対象とした。再生微粉末Sの原コンクリートは1968年に千葉県内に竣工した築39年のRC造の社宅であり、コアの圧縮強度試験は実施していない。再生微粉末Bの原コンクリートは、1964年に東京都内に竣工した築41年のRC造の事務所ビルであり、コアの圧縮強度の平均値は33.5N/mm²であった³⁾。また、いずれも原粗骨材は外観から川砂利と考えられた。

再生微粉末は、図-1に示す通り、機械式すりもみ方式による装置を核とした製造システムにより再生骨材を製造した際に、集塵機より集塵したものを対象とした⁴⁾。

再生微粉末の加熱温度は、600℃と1000℃とし、これに未処理（未加熱）のものを加え3水準とした。600℃

表-1 試験項目及び試験方法

実験	分類	試験項目		試験方法
Ⅰ	再生 微粉末	物理的性質	密度	マルチピクノメータ法
			比表面積	BET法
		化学分析		JIS R 5202
		粉末X線回折		(連続法)
		熱分析		TG-DTA法
Ⅱ	モルタル	フロー		JIS R 5201 (附属書2)
		曲げ強さ		
		圧縮強さ		
		細孔径分布		水銀圧入法

*1 鹿島技術研究所 建築生産グループ 上席研究員 博士（工学）（正会員）

*2 鹿島技術研究所 建築生産グループ 主任研究員（正会員）

*3 鹿島技術研究所 土質・地盤環境グループ 上席研究員 博士（工学）

*4 鹿島 環境本部 廃棄物資源化グループ 次長

としたのは、既往の研究^{1, 2)}などで再水和性が確認されていることと、想定している熱源設備の実情の加熱温度を考慮したものである。1000℃としたのは、セメントの焼成温度が1450℃程度であることから、これと600℃との中間として決めた。再生微粉末の加熱は、白金皿に試料を入れ、電気炉にて各々の温度条件にて4時間焼成して行った。

モルタルの強さ試験はJIS R 5201 セメントの物理試験方法 附属書 2 セメントの試験方法—強さの測定を参考にして行った。ただし、再生微粉末を結合材として考えた場合の水結合材比は、練混ぜ可能な50～65%とし、再生微粉末のセメントに対する置換率は0, 50, 100%とした。モルタルの種類と調合を表-2に示す。

3. 実験 1 再生微粉末の特性

3.1 再生微粉末の物理的性質

再生微粉末の物理的性質のうち、密度を図-2に、比表面積を図-3に示す。なお、未処理の再生微粉末は加熱温度0として表記した。密度は2.42～2.88g/cm³の範囲にあり、加熱温度が高くなるに従い、密度は高くなる傾向を示した。比表面積は、未処理の再生微粉末が3.9～4.91m²/gであるのに対し、加熱処理後は、600℃で5.1～6.1m²/gであり、1000℃で0.6 m²/gであった。すなわち、600℃が最も高く、1000℃は600℃に比べ急激に小さくなる傾向を示した。

3.2 再生微粉末の化学分析

再生微粉末の強熱減量 (Loss on ignition) を図-4に示す。強熱減量は加熱温度が大きくなるに従い低下する傾向がみられた。これは、温度が高くなるに従い微粉末において自由水のみならず化学的結合水が失われるためと考えられる。

再生微粉末の化学分析において3%程度以上含有されていた物質を図-5に示す。主要成分は強熱減量、不溶残分、SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、CaOであった。これら6つの成分のうち、強熱減量を除き、その他の成分の含有率に大きな差は見られなかった。また、不溶残分が最も多く

含まれており、次いでCaOが20%程度、SiO₂が10%程度の順であった。不溶残分は骨材から起因するものが主であり、CaOはセメントに起因するものが主であると考えられた。

表-2 モルタルの種類と調合

記号	再生微粉末			W/C (%)	S/C
	種類	加熱温度(℃)	置換率 (%)		
NPS50	S	未処理	0	50	3.0
SPM50			50	50	
SPL65			100	65	
SMM57.5		600	50	57.5	3.0
SMM50				50	
SMM65				65	
SML65		1000	50	65	3.0
SHM57.5				57.5	
SHM50				50	
SHM65				65	
SHL65				65	
BPM50	B	未処理	50	50	3.0
BMM50		600			
BHM50		1000			

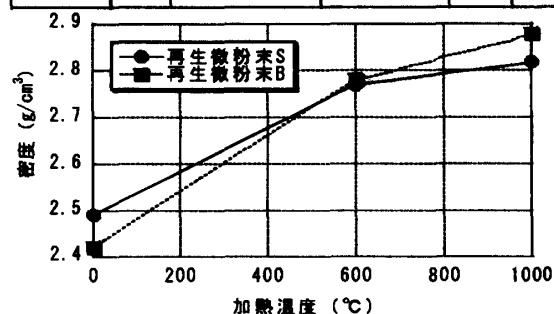


図-2 再生微粉末の密度

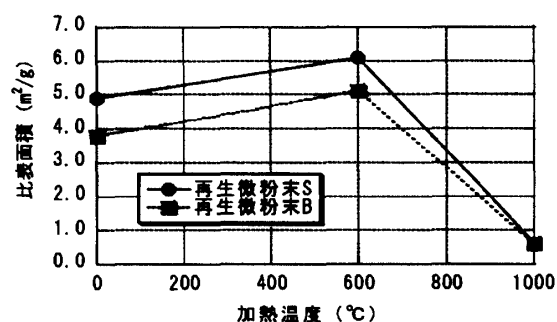


図-3 再生微粉末の比表面積

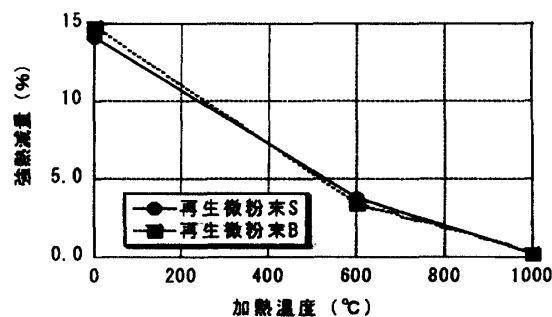


図-4 再生微粉末の強熱減量

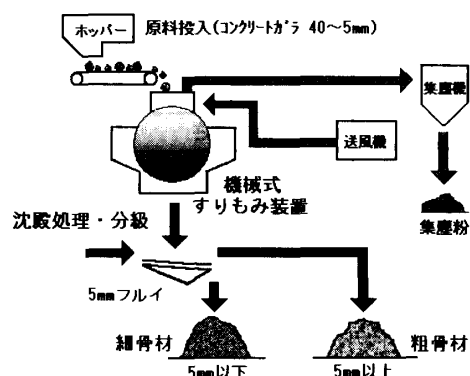


図-1 再生骨材の製造方法

3.3 粉末X線回折

再生微粉末SのX線回折の結果を図-6に、再生微粉末Bのそれを図-7示す。また、再生微粉末の種類及び加熱温度でピークの見られた化合物を表-3に示す。600℃において β -C₂Sが、1000℃において β -C₂Sやゲーレイナイト(Ca₂A₁SiO₇)が見られた。石田らの研究によると、ヒレブランドイト(hillebrandite, Ca₂(SiO₃)(OH)₂)を原料とした高活性のC₂Sの低温合成とその特異な水和挙動が明らかにされている⁵⁾。そこでは、「 β -C₂Sの高活性化のためには合成試料は不純物を含まず、比表面積の大きいことが必要条件であること」さらに、「低温合成、製造プロセスの簡略化の点を考えるならCa/Siが2である珪酸カルシウム水和物の低温脱水分解反応を利用することが最も良いこと。ヒレブランドイトはその比表面積を大きく変えることなく β -C₂Sに脱水分解(600℃, 7.2m²/g)可能であること」を明らかにしている。化学成分から算出した未処理の再生微粉末のCa/Si(モル比)は、Sが2.02で、Bが2.13であり、いずれも β -C₂Sが生成されやすい化学成分であるといえる。

このことから加熱温度条件 600℃で見られた β -C₂Sの水和性が期待できる。これに対し、1000℃では水和活性をもたない安定な鉱物であるゲーレイナイトCa₂A₁SiO₇もみられ、水和活性のある β -C₂Sを得るのに最適な温度条件が存在するといえる。

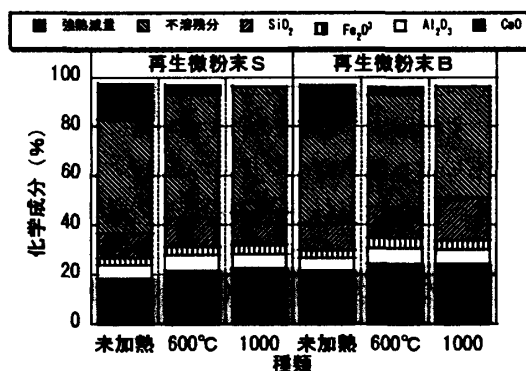


図-5 再生微粉末の化学分析結果

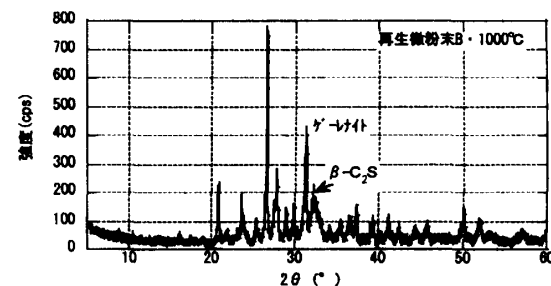
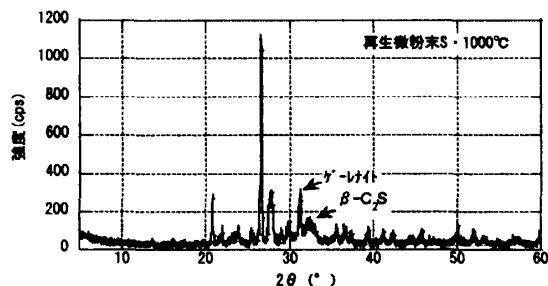
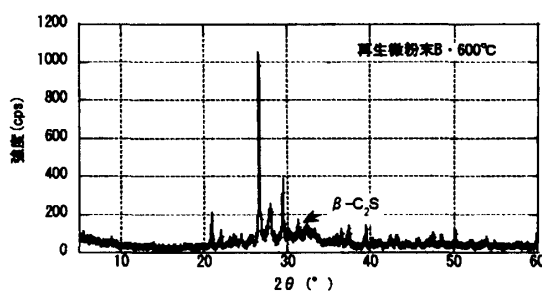
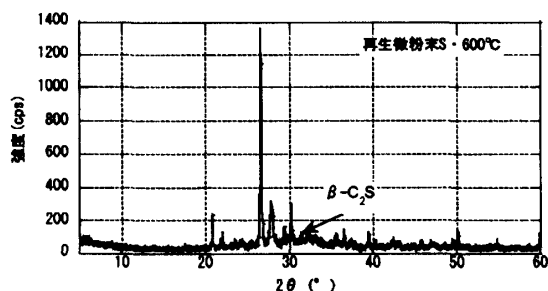
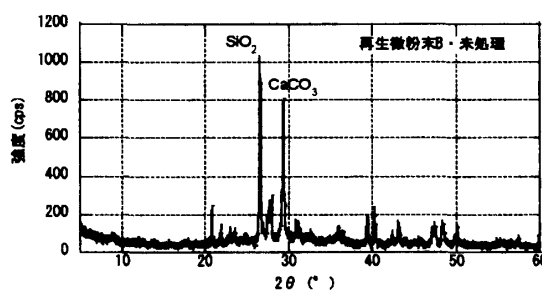
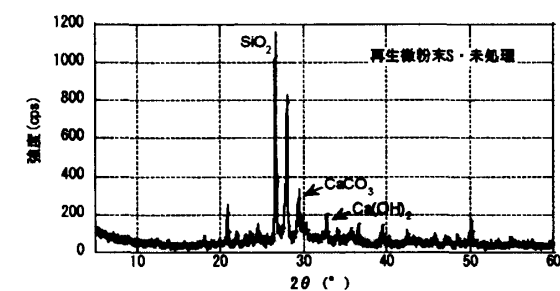


図-6 再生微粉末SのX線回折結果

図-7 再生微粉末BのX線回折結果

3.4 熱分析 (TG-DTA 法)

再生微粉末Sの熱分析 (TG-DTA法) の結果を図-8 に、再生微粉末Bのものを図-9 に示す。示差熱分析の結果から脱水による酸化カルシウムの生成を 350~600℃とし、炭酸カルシウムの脱炭酸による酸化カルシウム生成の 600~800℃とした場合の水と二酸化炭素の質量減少率を表-4 に示す。脱水による水の割合は未処理のもので 2.5~2.6%みられ、加熱処理後は 0.6%以下となった。また、脱炭酸化の二酸化炭素の割合は 1000℃処理のものを除き 1.8~4.2%みられ、1000℃処理のものは 0.1%以下となった。すなわち、未処理の再生微粉末に比べ、加熱処理後のものは水酸化カルシウムの量が少なくなる傾向を示した。このことは、再生微粉末中の水酸化カルシウムが加熱処理により、 β -C₂Sに変化している可能性がある。なお、残りの酸化カルシウム (CaO) は再水和して水酸化カルシウムCa(OH)₂となり、空隙を充填したり、粘土材料などのシリカ質物質とポゾラン反応を生じるなどして強度増進に寄与することも考えられる。

表-3 X線回折でピークの見られた化合物

化合物	呼称	再生微粉末S			再生微粉末B		
		未処理	600℃	1000℃	未処理	600℃	1000℃
SiO ₂	クォーツ(骨材)	○	○	○	○	○	○
CaCO ₃	炭酸カルシウム	○	○	—	○	○	—
Na(Si ₃ Al)O ₈	曹長石(骨材)	○	○	—	—	○	○
Ca ₂ SiO ₅ -Calcium Silicate	C ₂ S (ビ-ライト)	○	—	—	—	—	—
Larriite, syn-Ca ₂ SiO ₄	β -C ₂ S(ビ-ライト)	—	○	○	—	○	○
Ca(OH) ₂	水酸化カルシウム	○	○	—	—	—	—
Ca ₃ (SiO ₃) ₂ (OH) ₂	フォシヤグ石(骨材)	—	○	—	—	—	—
Ca ₃ Al ₂ SiO ₇	ゲーレナイト	—	—	○	—	—	○
(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₉	灰長石(骨材)	—	—	○	○	—	—
Ca ₃ Al ₂ (SO ₄) ₂ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	エトリンガイト	—	—	—	○	—	—

表-4 脱水化と脱炭酸化の質量減少率

試料	加熱処理	脱水化 Ca(OH) ₂ →CaO+H ₂ O	脱炭酸化 CaCO ₃ →CaO+CO ₂
S	未処理	2.6%	4.2%
	600℃	0.2%	2.5%
	1000℃	0.2%	0.1%
B	未処理	2.5%	3.3%
	600℃	0.6%	1.8%
	1000℃	測定不可	測定不可

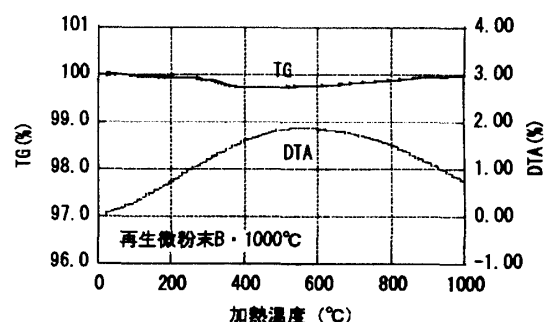
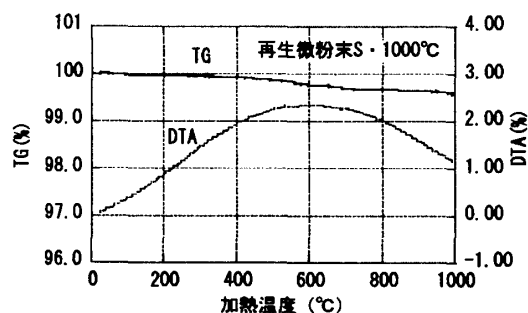
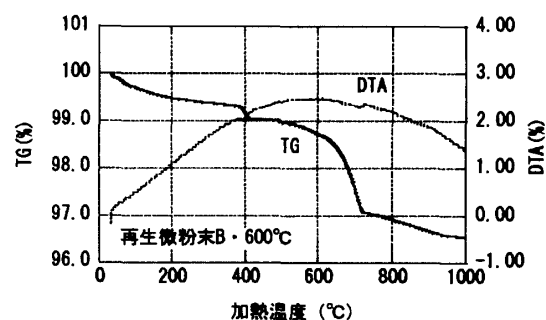
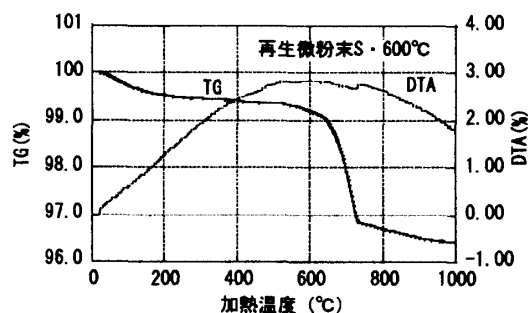
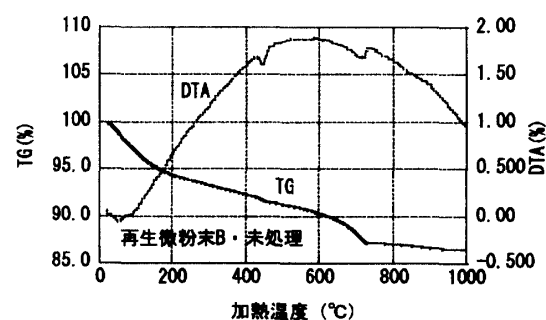
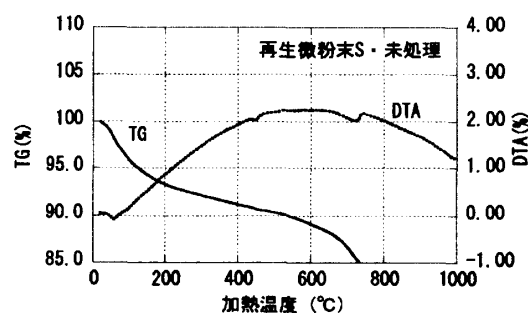


図-8 再生微粉末Sの熱分析 (TG-DTA) の結果

図-9 再生微粉末Bの熱分析 (TG-DTA) の結果

4. 実験Ⅱ 再生微粉末を用いたモルタルの特性

4.1 モルタルのフレッシュ時の性状

モルタルの各種性状を表-5に、セメント水比とモルタルフローの関係を図-10に示す。モルタルのフロー値は116～242の範囲にあった。セメント水比が大きいほど、モルタルのフローは小さくなる傾向であった。

C/W2.0(W/C50%)において微粉末の種類に関わらず、セメント単味に比べ、60～90程度フロー値が小さくなった。また、再生微粉末の置換率の異なるSMM65とSML65及びSHM65とSHL65において微粉末の置換率が高いもののほどフロー値が小さくなった。これは主に再生微粉末の比表面積が、普通ポルトランドセメントより大きいためと考えられる。

モルタル温度は23.7～25.0℃であった。また、モルタルの状態は良好なものから硬いものまでであったが、供試体の成形を行う上で問題はなかった。

4.2 曲げ強度及び圧縮強度

再生微粉末を用いたモルタルの曲げ強度を図-11に示す。再生微粉末のモルタルの曲げ強度は、普通ポルトランドセメント単味のものが9.62N/mm²であったのに対し、未処理及び1000℃の単味のものを除き7.10～2.16N/mm²であった。

再生微粉末の置換率が大きくなるに従い、曲げ強度は低下する傾向がみられた。加熱温度の影響を見ると、600℃の曲げ強度が最も大きく、1000℃と未処理のものは大差なかった。特に600℃で加熱したものは微粉末単味でも2.16N/mm²の曲げ強度を有していた。また、再生微粉末の種類の影響は小さかった。

再生微粉末を用いたモルタルの圧縮強度を図-12に示す。普通ポルトランドセメント単味のものが54.4N/mm²であったのに対し、再生微粉末のモルタルの圧縮強度は、未処理及び1000℃の単味のものを除き35.3～5.59N/mm²であった。再生微粉末の置換率や加熱温度の影響は曲げ強度と同様な傾向がみられた。加熱温度の影響を見ると、600℃の圧縮強度が最も大きく、1000℃と未処理のものは大差なかった。特に600℃で加熱したものは微粉末単味でも5.59N/mm²の圧縮強度を有していた。また、再生微粉末の種類の影響は小さかった。

再生微粉末単味の3種類のモルタル供試体(W/C65%)の外観を写真-1～3に示す。600℃のものが最も堅固であり、未処理が形状を保てる程度、1000℃が脱型できない状態であった。

4.3 細孔径分布

再生微粉末単味の3種類のモルタル供試体(W/C65%)のうち、脱型が可能であったSPL65とSML65の細孔径分布を図-13に示す。総細孔量は、SPL65が0.163cm³/gで、SML65が0.154cm³/gであり、SPL65よりも強度の

表-5 モルタルの各種性状

記号	フレッシュ時の性状		強度性状	
	フロー	状態	曲げ強度 (N/mm ²)	圧縮強度 (N/mm ²)
NPS50	204	良	9.62	54.4
SPM50	145	硬い	5.34	20.9
SPL65	198	良	0	1.78
SMM57.5	184	良	5.90	23.6
SMM50	122	硬い	7.10	32.0
SMM65	227	やや軟い	5.24	19.5
SML65	128	硬い	2.16	5.59
SHM57.5	192	良	4.04	15.1
SHM50	136	硬い	5.02	18.8
SHM65	242	軟い	3.21	11.6
SHL65	150	やや硬い	0	0
BPM50	124	硬い	5.60	22.7
BMM50	138	やや硬い	7.18	35.3
BHM50	116	硬い	4.72	17.4

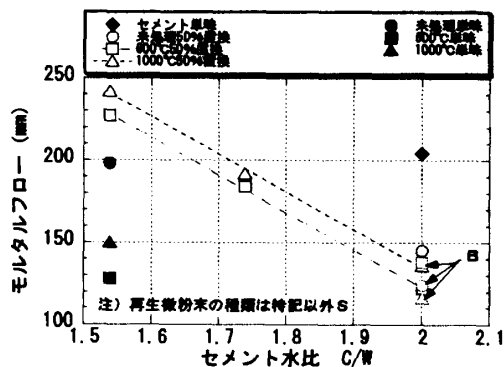


図-10 モルタルのフレッシュ時の性状

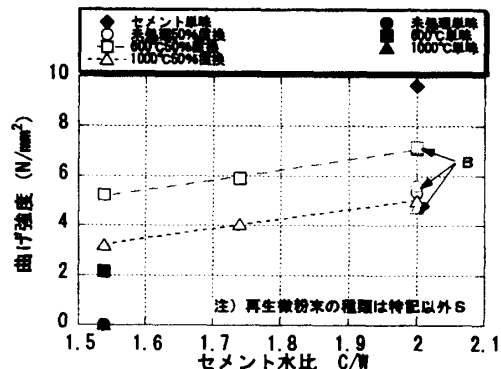


図-11 モルタルの曲げ強度

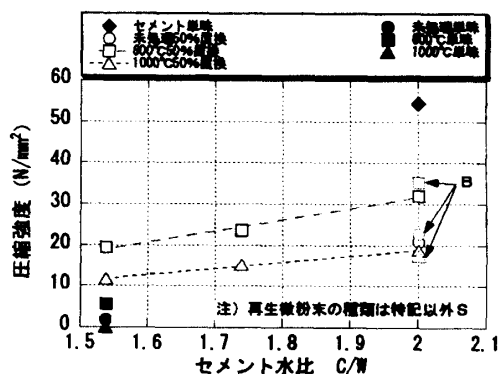


図-12 モルタルの圧縮強度

高かった SML65 において少なかった。また、細孔直径のピークについて、SPL65 は $5\mu\text{m}$ であったのに対し、SML65 は明瞭なピークがみられず、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以下の細孔直径の小さいものが多くを占めた。このことから、SPL65 に比べ SML65 の組織は緻密であり、これは再生微粉末の再水和性に起因するものと考えられた。

5. まとめ

本実験の結果から得られた知見を以下に示す。

- (1) 再生微粉末の比表面積は、 600°C 加熱が $5.1\sim 6.1\text{m}^2/\text{g}$ と最も大きく、次いで未処理が $3.8\sim 4.9\text{m}^2/\text{g}$ 、 1000°C 加熱が $0.6\text{m}^2/\text{g}$ の順であった。
- (2) 再生微粉末をX線回折で分析した結果、 600°C 加熱で $\beta\text{-C}_2\text{S}$ のピークが、 1000°C 加熱でゲーレンナイトのピークがみられた。
- (3) 再生微粉末を熱分析 (TG-DTA 法) した結果、未処理の再生微粉末に比べ、加熱処理後のものは水酸化カルシウムの量が少なくなる傾向を示した。
- (4) 再生微粉末の加熱処理を未処理、 600°C 、 1000°C とした場合、 600°C で最も高いモルタルの強度が得られた。これは微粉末の再水和性に起因すると考えられた。
- (5) 再生微粉末を単味で用いたモルタルについて細孔径分布試験を実施した結果、 600°C 加熱は未処理に比べ細孔径が小さい範囲に分布し、総細孔量も少なかった。

本実験の範囲において、再生微粉末について、ポルトランドセメントの焼成温度 (1450°C 程度) に比べ比較的低温といえる 600°C という加熱処理温度の場合 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 生成がみられ、粉碎せず単味で用いてもモルタル強度が高いなど、再水和性を最も高く裏付ける結果が得られた。

謝辞

本研究の実施に際し、電気化学工業術玉木俊之氏、盛岡実氏、七沢章氏に、試験協力やご助言を頂きました。紙面を借りて謝意を表します。

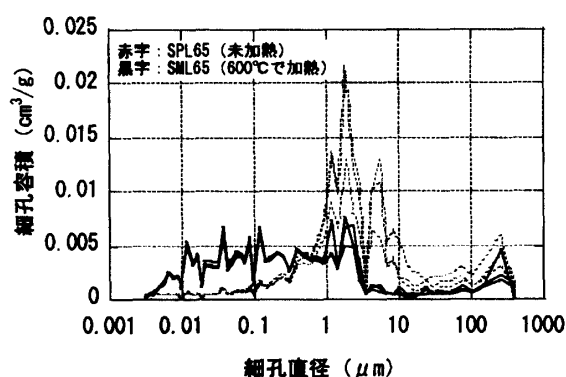


図-13 モルタル供試体の細孔径分布

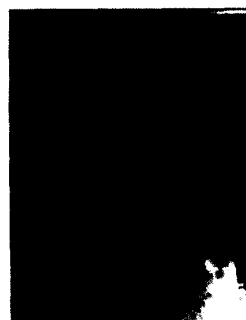


写真-1 SPL65 (未処理) 供試体の外観



写真-2 SML65 (600°C) 供試体の外観



写真-3 SML65 (1000°C) 供試体の外観

参考文献

- 1) 湯浅昇ほか：再生骨材製造過程で発生するコンクリート微粉末の有効利用に関する研究，第 27 回セメント・コンクリート研究討論会論文報告集，pp.27-32，2000.11.
- 2) 黒田泰弘ほか：加熱および炭酸化が再生微粉末の再水和特性に及ぼす影響，第 58 回セメント技術大会講演要旨 2004，pp.272-275，2004
- 3) 新谷彰ほか：再生骨材と副産微粉末を用いたコンクリートの構造用部材への適用検討実験，日本建築学会大会学術講演梗概集・A-1 材料施工，pp.639-640，2006.9
- 4) 依田和久ほか：再生粗骨材の品質がコンクリートお性状に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.28，No.1，pp.1457-1462，2006.7
- 5) 石田秀輝ほか：ヒレブランドイトの熱分解により得られた $\beta\text{-C}_2\text{S}$ とその水和反応，セメント・コンクリート，No.577，pp.49-56，1995.3