

高炉スラグ細骨材の固結防止技術

Anti-Solidification Technology for Fine Aggregate from Blast Furnace Slag

桐原 理 KIRIHARA Tadasu JFE ミネラル 技術研究所 基礎材料開発センター 主任研究員(課長)
光藤 浩之 MITSUFUJI Hiroyuki JFE ミネラル 製鉄関連事業部 技術サービス部 主任部員(副部長)
高橋 智雄 TAKAHASHI Tomoo 竹本油脂(株) 第三事業部 営業部
木之下光男 KINOSHITA Mitsuo 竹本油脂(株) 第三事業部 研究開発部 部長

要旨

高炉スラグ細骨材は、天然砂と同様な基本特性を持ち、コンクリートなどに用いられているが、高炉スラグの持つ水硬性により粒子が塊状化する固結現象が起こる場合があり、固結防止剤を添加して抑制している。本報では、新固結防止剤としてグルコン酸ナトリウム誘導体とポリアクリル酸ナトリウムを検討した。固結性評価試験では、固結開始日数が2倍以上に延長され夏季の屋外貯蔵試験でも2ヶ月以上の固結発生の防止が可能になった。またコンクリートに影響を与えないことも確認された。

Abstract:

Fine aggregates of blast furnace slag have similar physical properties of natural sands and are used for concrete aggregates. The slag aggregates sometimes stick each other during storage because of the hydration reaction, which is inherent character of granulated blast furnace slag; therefore, anti-bonding agents are used to prevent the phenomenon. As new anti-bonding agents, derivative of sodium gluconate and sodium polyacrylate were studied. The safe storage term using new agents were extended more than twice of ordinal one. Outdoor piling test of the aggregate indicated that new agents prevent the consolidation over two months even during summer season. The effects of the agents on concrete properties were negligible.

1. はじめに

コンクリート用細骨材の多くは、これまで川砂、陸砂、海砂などの天然砂であったが、近年天然資源の枯渇、海砂採取による環境問題、中国の輸出禁止などにより、天然細骨材の供給量は減少している。JFE ミネラルでは、その代替材料として、水砕スラグを原料とした高炉スラグ細骨材を製造している。

高炉水砕スラグは、水硬性を持つため、水和反応を起こして硬化する。この特性を利用して、高炉スラグは高炉セメントや地盤改良材へ利用されている。一方、細骨材として使用すると、水硬性によってスラグ細骨材が塊状化する固結現象が起こる場合があり、細骨材として使用できなくなるばかりでなく、出荷後の貯蔵設備からの撤去に多大な労力が必要となり、大きな課題となっていた。固結を防止する方法として、従来からグルコン酸ナトリウムを主成分とする固結防止剤が用いられてきたが、その効果は不十分

であり、安全に長期間貯蔵できる固結防止技術の開発が不可欠であった。

本研究では、新たな固結防止剤として、グルコン酸ナトリウム誘導体^{1,2)}とポリアクリル酸ナトリウム^{3,4)}を取り上げ、その固結防止効果とコンクリートへの影響を調査した。

2. 高炉スラグ細骨材

高炉スラグ細骨材の原料は、高炉で銑鉄を製造するとき副産物として発生する高炉スラグに加圧水を噴射し、ガラス質の粒状に加工した高炉水砕スラグである。図1に高炉スラグ細骨材の製造フローの一例を示す。原料スラグを軽破碎により粒度調整を行い、その後、スクリーン上で固結防止剤を添加する。

3. 固結防止剤

固結防止剤として用いられるグルコン酸ナトリウムの化学式を図2に示す。グルコン酸ナトリウムはスラグから溶出するカルシウムと結合して粒子表面に吸着膜を形成し、

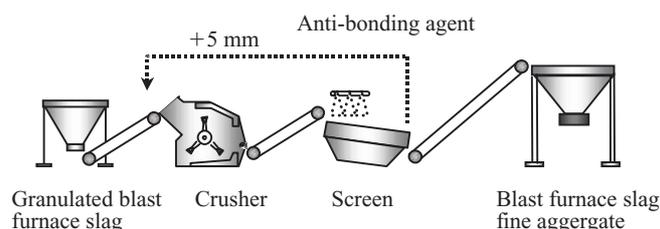


図1 高炉スラグ細骨材の製造フロー

Fig.1 Production process of fine aggregate of blast furnace slag

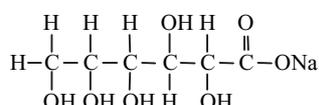
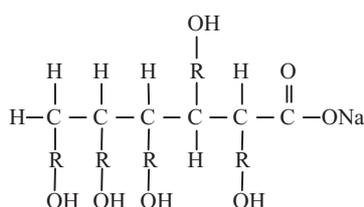


図2 グルコン酸ナトリウムの化学式

Fig.2 Chemical formula of sodium gluconate



$$\text{R: } (\text{C}_\alpha\text{H}_{2\alpha})_\beta$$

$$\alpha=2\text{or}3, \beta=0-3$$

図3 グルコン酸ナトリウム誘導体の化学式

Fig.3 Chemical formula of derivative of sodium gluconate

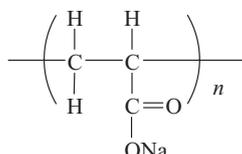


図4 ポリアクリル酸ナトリウムの化学式

Fig.4 Chemical formula of sodium polyacrylate

その後のカルシウム溶出と水和反応を抑制するとされている。図3に示すグルコン酸ナトリウム誘導体は、 $\beta=0$ のグルコン酸ナトリウムに比べ、アルキレンオキシサイドの付加により、主鎖からOH基までの距離が長く、スラグ粒子表面の吸着膜の拡大が期待できる。

図4にポリアクリル酸ナトリウムの化学式を示す。グルコン酸ナトリウムに比べ、質量当たりのカルボキシルイオンの数が多く、スラグから溶出するカルシウムとの結合量の増加により、その後の水和反応を抑制する可能性を持つ。

4. 実験方法

4.1 水砕スラグの固結評価

4.1.1 高炉スラグ細骨材の間隙水の水素イオン濃度

水砕スラグの固結は、スラグから溶出するカルシウムイ

オンにより間隙水の塩基性が強くなり、アルカリ刺激によって水和反応が促進されることに起因すると考えられることから、高炉スラグ細骨材の間隙水の水素イオン濃度を測定した。

高炉スラグ細骨材に飽和含水比まで蒸留水を添加し、pH電極を細骨材間隙に挿入することで間隙水のpHを測定した。電極には粒状物質への挿入が容易なイオン感应性電解効果型トランジスタ (ISFET) 電極を用いた。

4.1.2 試験室規模の固結評価

試験に用いる高炉スラグ細骨材は、製造プラントで粒度調整した後、試験室で固結防止剤を添加・混合した。混合後の高炉スラグ細骨材を直径100mm、高さ127mmの円筒容器に装入し、10mの高さで貯蔵した加重に相当する0.15N/mm²の圧力で3分間載荷した。除荷後、密閉し恒温水槽内で養生した。養生温度は夏季最高温度を想定した40℃、期間は最大1年間とした。所定期間養生後、高炉スラグ細骨材の粒度分布を測定し、細骨材の最大粒径である4.75mm以上が発生した場合、固結と判断した。

4.1.3 ヤード固結評価

製造プラントで固結防止剤を添加した高炉スラグ細骨材を約80t製造し、写真1に示すように屋外に山積み貯蔵した。試験期間は、ユーザーでの在庫期間を考慮して、降雨の多い梅雨を含む夏季6月から9月の3ヶ月間とした。貯蔵した高炉スラグ細骨材は、定期的な重機掘削により内部の固結進行状況を観察した。

4.2 固結防止剤のカルシウム封鎖能

固結防止剤は、水砕スラグより溶出したカルシウムと錯体を形成すると、水砕スラグ間隙水のpH上昇を抑制し、以降の水和反応を抑制する。固結防止剤の性能を判断するために、洗剤やコンクリート凝結遅延剤の性能評価の指標に用いられているカルシウム封鎖能⁵⁾を適用した。

測定方法は、0.15%固結防止剤水溶液に蓚酸ナトリウムを指示薬として添加し、そこに0.5%酢酸カルシウム水溶液で滴定した。カルシウム封鎖能のpH依存性を確認するた



写真1 固結防止剤を添加した高炉スラグ細骨材の屋外貯蔵試験

Photo 1 Outdoor storage examination of blast furnace slag aggregate with anti-bonding agents

表1 コンクリート配合条件
Table 1 Concrete mixture proportions

Number	Water cement ratio (%)	Fine aggregate ratio (%)	Quantity of material per unit volume of concrete (kg/m ³)				
			Water	Cement	Blast furnace slag fine aggregate	Natural sand	Coarse aggregate
1	60	47	193	322	437	408	938
2			192	320	438	412	941

め、水酸化ナトリウム水溶液で初期 pH を調整した。

4.3 コンクリート試験

コンクリートへの固結防止剤の影響を確認するため、天然砂と水砕砂を50%ずつ混合した細骨材を用いてコンクリート試験を行った。水砕砂には固結防止剤を最大0.05%添加した。試験条件は水セメント比60%、目標スランプ18cmとした。表1にコンクリートの配合表を示す。

5. 実験結果

5.1 水砕スラグの固結評価

5.1.1 高炉スラグ細骨材の間隙水 pH

常温での高炉スラグ細骨材の間隙水 pH の推移を図5に示す。固結防止剤無添加の間隙水 pH は1週間で11.5を超えるのに対し、ポリアクリル酸ナトリウムを少量添加することで pH 上昇が長期間抑えられている。間隙水 pH が12に近づくと高炉スラグ細骨材は急速に固結することが確認されており、今回の試験でも固結防止剤無添加では28日目に固結が発生したが、ポリアクリル酸ナトリウムを添加した場合は固結しなかった。

5.1.2 試験室規模の固結評価

図6に固結防止剤の添加量と40℃の固結開始日数の関係を示す。同一添加量で比較すると、グルコン酸ナトリウム誘導体は、グルコン酸ナトリウムの2倍以上に、固結開始までの期間を延長できる。ポリアクリル酸ナトリウムはさ

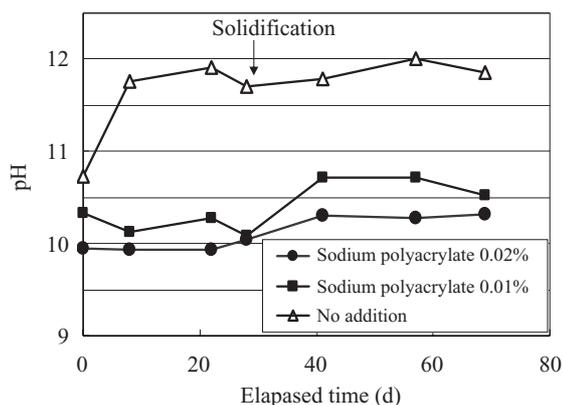


図5 高炉スラグ細骨材の間隙水 pH の推移
Fig.5 pH transition of blast furnace slag aggregate interstitial water

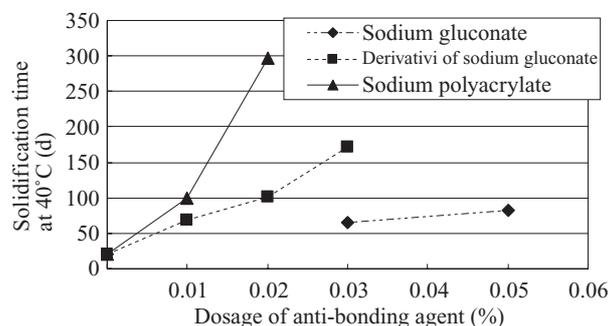


図6 固結防止剤添加量と40℃保管時の固結開始日数の関係
Fig.6 Dosage effect of anti-bonding agent on solidification time of blast furnace slag aggregate at 40°C

らに効果が大きく、添加量を0.02%まで低下させても300日まで固結が起らなかった。

5.1.3 ヤード固結評価

プラントで製造した高炉スラグ細骨材のヤード貯蔵での固結評価の結果、グルコン酸ナトリウム誘導体を0.05%添加した高炉スラグ細骨材は2ヶ月間固結せず、3ヶ月後に少量の固結塊が発生した。ポリアクリル酸ナトリウムでは、0.03%、0.05%の添加の高炉スラグ細骨材で3ヶ月間固結が発生しなかった。

5.2 固結防止剤のカルシウム封鎖能比較

固結防止剤の単位重量あたりのカルシウム封鎖能を、図7に示す。ポリアクリル酸ナトリウムが3種類の薬剤のうち最もカルシウム封鎖能が高く、グルコン酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム誘導体はほぼ同じであった。また、

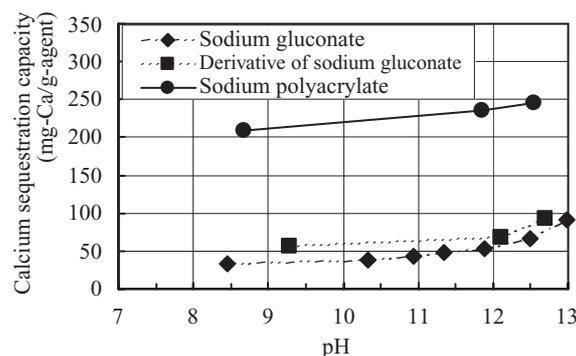


図7 固結防止剤単位重量当りのカルシウム封鎖能
Fig.7 Calcium sequestration capacity in unit weight of anti-bonding agent

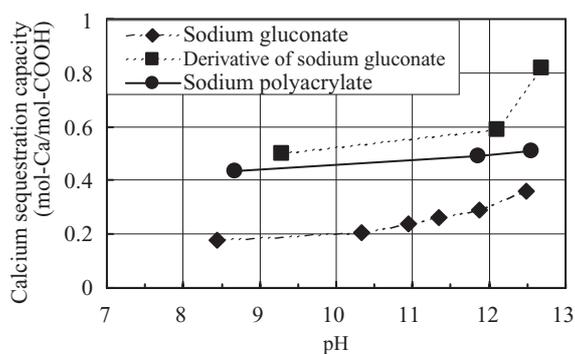


図 8 固結防止剤中のカルボキシル基当りのカルシウム封鎖能

Fig.8 Calcium sequestration capacity against carboxyl in anti-bonding agent

水砕スラグの間隙水 pH の変化範囲である 10~12 の間では、カルシウム封鎖能に対する pH の影響は小さかった。

図 8 にカルボキシル基あたりのカルシウム封鎖能を比較した結果を示す。カルボキシル基はカルシウムを補足する役割を持つが、グルコン酸ナトリウムは 1 mol のカルシウムを封鎖するのに 4 mol 必要であるのに対し、ポリアクリル酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム誘導体では、2 mol のカルボキシル基で 1 mol のカルシウムを封鎖することができる。ポリアクリル酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム誘導体が効率的にカルシウムを封鎖しているといえる。

5.3 カルシウム封鎖能と固結評価の関係

pH12 の時のカルシウム封鎖能と薬剤添加量を用いて、高炉スラグ細骨材単位重量当りのカルシウム封鎖能を計算した。図 9 に 40℃における高炉スラグ細骨材の固結開始日数との関係を示す。カルシウム封鎖能が高いほど高炉スラグ細骨材の長期間の固結防止が可能であることを示している。

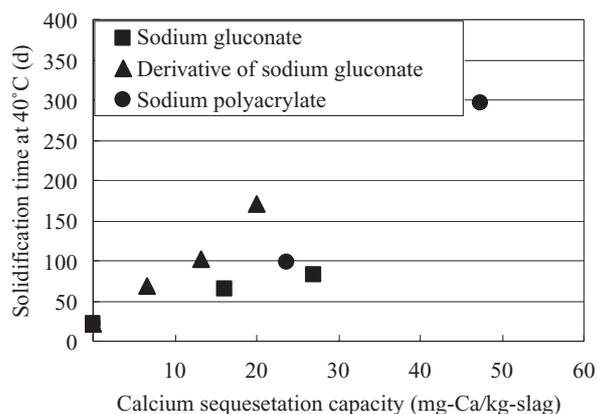


図 9 固結防止剤のカルシウム封鎖能と 40℃における固結開始日数の関係

Fig.9 Relationship between calcium sequestration capacity and solidification time of blast furnace slag fine aggregate

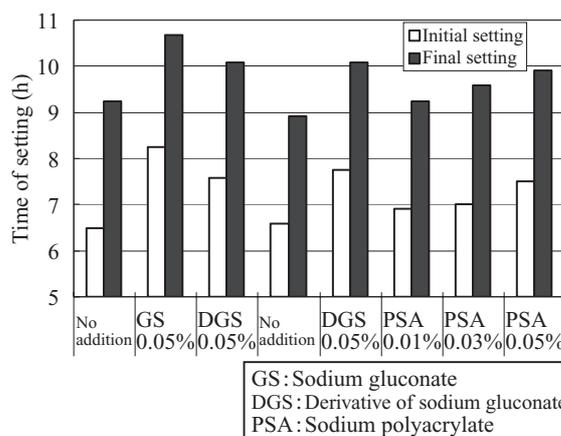


図 10 凝結時間への固結防止剤の影響

Fig. 10 Influence of anti-bonding agent on concrete setting time

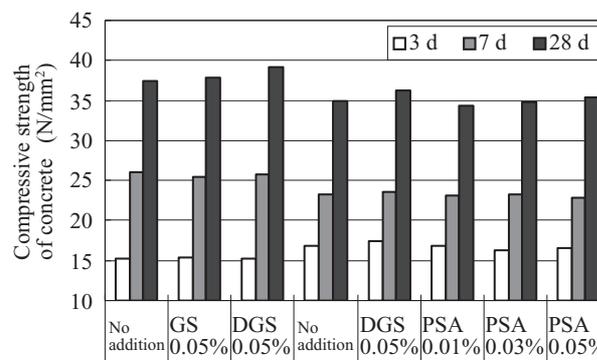


図 11 コンクリート強度への固結防止剤の影響

Fig. 11 Influence of anti-bonding agent on concrete strength

5.4 コンクリート性状

固結防止剤の添加によるフレッシュコンクリートの流動性や空気連行性への違いは見られず、混練性への影響は見られなかった。図 10 にコンクリートの凝結時間を示す。固結防止剤を添加すると、無添加と比べて凝結がやや遅れる。今回新たに開発したグルコン酸ナトリウム誘導体とポリアクリル酸ナトリウムの場合、従来の固結防止剤であるグルコン酸ナトリウムに比べて凝結の遅れは小さく影響は少なくなっている。

図 11 にコンクリートの圧縮強度を比較する。各種固結防止剤の添加のコンクリート強度への影響は見られないことが確認された。

6. おわりに

JFE ミネラルでは竹本油脂(株)と共同で、高炉スラグ細骨材の使用上の課題である固結を防止するため、従来のグルコン酸ナトリウムより固結防止効果の高いグルコン酸ナトリウム誘導体、さらに優れたポリアクリル酸ナトリウムを開発し、従来品に比べ優れた効果を有することを確認し

た。

- (1) 試験室規模の固結評価試験で、グルコン酸ナトリウム誘導体およびポリアクリル酸ナトリウムは従来のグルコン酸ナトリウムに比べ、固結開始日数を2倍以上に延長できた。
- (2) 夏季のヤード固結評価試験において、グルコン酸ナトリウム誘導体は2ヶ月、ポリアクリル酸ナトリウムは3ヶ月以上固結の発生を防止できた。
- (3) 3種の固結防止剤の中で、ポリアクリル酸ナトリウムが最も高いカルシウム封鎖能値を示し、カルシウム封鎖能が高い固結防止剤ほど高炉スラグ細骨材の長期固結防止が可能であることが分かった。
- (4) 今回開発した固結防止剤を添加した高炉スラグ細骨材は、コンクリート性状に悪影響を与えない。



桐原 理



光藤 浩之



高橋 智雄



木之下光男

参考文献

- 1) 光藤浩之ほか. CAMP-ISIJ. 2000, vol. 13, p. 101.
- 2) 光藤浩之ほか. CAMP-ISIJ. 2000, vol. 13, p. 851.
- 3) 光藤浩之ほか. CAMP-ISIJ. 2003, vol. 16, p. 1014.
- 4) 光藤浩之ほか. コンクリート工学. 2004, vol. 26, p. 87.
- 5) 笠井順一ほか. Gypsum & Lime. 1977, vol. 151, p. 271.