

安定化スラッジ水液相中のグルコン酸残存濃度に及ぼす CO₂ 添加の影響

ー G I 基金事業『CUCO』開発成果ー

(株) 北川鉄工所 正会員 ○勝部英一 吉川俊作

鹿島建設 (株) 正会員 取違 剛

1. 目的

2050 年カーボンニュートラル社会の実現を目指す日本において、CO₂ 排出削減のための動きが急激に加速している中、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) に 2 兆円規模の「グリーンイノベーション基金」が造成され、筆者らも同事業に参画し、コンソーシアム「CUCO (Carbon Utilized CO₂ Concrete)」の一員として研究開発を進めている。特に、コンクリート分野においては、製造設備の省エネルギー化や製造に伴って発生する排水の活用など、脱炭素化を進める上で重要な検討課題を抱えている。

従来から、生コン工場では、建設現場から戻ってくる残コン戻りコン、およびアジテータ車ドラムの付着モルタルの溶解洗浄に伴い、セメントを含んだスラッジ水が発生しており、その処理が課題となっている。このスラッジ水については、2019 年の JIS A 5308 の改正で、スラッジ水に含まれるセメントの水和反応を抑制する安定剤の使用と、安定剤を添加した安定化スラッジ水の練混ぜ水としての使用が新たに規定され、また、近年では安定化スラッジ水中のセメント分について、単位セメント量の一部に使用することで結合材として再利用する技術が提案されている。更に、コンクリートへの CO₂ 固定化技術の開発の中で、CO₂ の吸収材料としてもスラッジ水、あるいはスラッジ水中のセメント分の活用が検討され始めている。一方で、安定化スラッジ水については、安定剤の凝結遅延成分であるグルコン酸のスラッジ水液相中の残存濃度がセメントの水和反応の抑制に関わっているとされる¹⁾が、CO₂ を供給した際の液相中のグルコン酸の挙動についてはほとんど報告されていない。そこで本研究では、今後、カーボンリサイクルの場面でも有効利用が期待される安定化スラッジ水について、グルコン酸の残存濃度に及ぼす CO₂ 添加の影響について検討を行った。

2. 試験概要

試験に供試した安定化スラッジ水は、図-1 に示すように攪拌条件下で水道水に普通ポルトランドセメントを投入し固形分濃度が約 15% のセメントスラリーを作成し、次いで、セメントが接水してから 2 時間後にグルコン酸を含む市販の安定剤をセメント量に対して 2wt% 添加した後、24 時間保管することで作製した (以下、模擬安定化スラッジ水)。この模擬安定化スラッジ水 1L に対して、スターラー攪拌下で濃度 100% の CO₂ ガスを 2.5L/分の条件で吹き込み、吹き込み開始から 10 分の間、1 分置きに模擬安定化スラッジ水の一部を採取し 0.45 μ m のフィルターでろ過し、得られた液相中のグルコン酸の濃度を測定した。比較として、CO₂ ガスの吹き込みを行わず、攪拌のみを並行して行った模擬安定化スラッジ水 1L についても 10 分後の液相中のグルコン酸濃度を測定した。また、液相中にグルコン酸と溶解した状態で共存する Ca(OH)₂ が反応して、直接液相中に析出する CaCO₃ の影響を見るため、模擬安定化スラッジ水から 0.45 μ m 以上の固形分を除去したろ液 0.85L に CO₂ ガスを 2.5L/分の条件で吹き込み、0.45 μ m のフィルターでろ過した液相中のグルコン酸の濃度についても測定を行った。なお、模擬安定化スラッジ水液相中のグルコン酸の測定はイオンクロマトグラフィー (東亜ディーケーケー株式会社、イオン分析計 ICA-2000) を用いた。

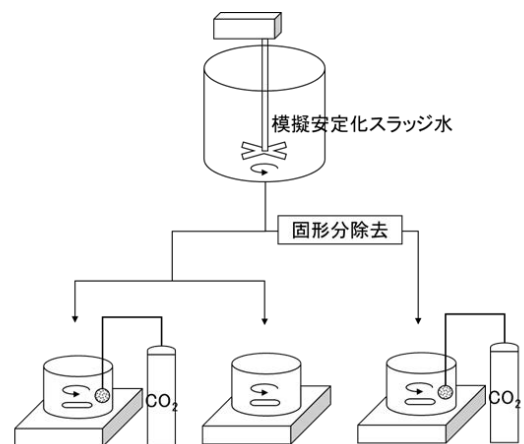


図-1 模擬安定化スラッジ水への CO₂ 供給試験

キーワード CUCO, CO₂, 安定化スラッジ水, グルコン酸, 凝結遅延

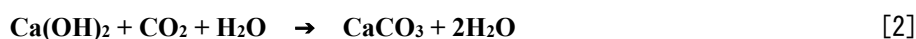
連絡先 〒726-8610 広島県府中市元町 7-7-1 (株) 北川鉄工所 ｷｬﾌﾞﾘ ｻﾝ ｹｯｸ ｶﾝﾊﾟﾆｰ T E L 0847-40-0515

3. 試験結果および考察

模擬安定化スラッジ水に CO_2 を供給した際のグルコン酸残存濃度の経時変化を図-2に示す。 CO_2 を供給した際のグルコン酸の濃度は CO_2 供給開始から3分までは低下傾向を示し、 CO_2 供給前の6割程度まで減少した。しかし、その後は CO_2 の供給に伴ってグルコン酸の濃度は緩やかに上昇し始め、10分後では CO_2 供給前の8割程度の減少となった。

一方、模擬安定化スラッジ水から $0.45\mu\text{m}$ 以上の固形分を除去したろ液に CO_2 を供給した場合は、図-3に示すように CO_2 供給開始から10分間でグルコン酸濃度の減少はなく、 CO_2 供給の影響は見られなかった。また、 CO_2 供給の開始直後から白濁し、 CaCO_3 の生成が見られたが、供給開始後4分付近から CO_2 供給が過剰になり、 CaCO_3 が $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ に変化したと考えられ、白濁したろ液が清澄な液に戻る現象が見られた。

スラッジ水中のグルコン酸はセメント粒子に吸着し、平衡状態で存在すると考えられている¹⁾。本試験の模擬安定化スラッジ水には未水和のセメントが含まれ、 CO_2 を供給した際、 C_3S と C_2S から式[1]に示す反応で、また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から式[2]に示す反応で微細な CaCO_3 粒子が生成したと考えられ²⁾、この CaCO_3 粒子がグルコン酸を吸着し、液相中のグルコン酸濃度を低下させた可能性が考えられた。一方、液相中にグルコン酸と溶解した状態で共存する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が反応して、液相中に直接析出する CaCO_3 は、グルコン酸濃度に影響しやすいことが想定されたが、固液分を除いたろ液を用いた試験で、白濁した条件でもグルコン酸濃度に変化はなかった。これについては、模擬安定化スラッジ水に含まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量が少ないことに加え、固形分を除いたことで新たな $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が供給されないため、グルコン酸濃度に影響するほどの CaCO_3 が生成しなかったことが考えられ、 CaCO_3 量を含めた検討が必要である。



なお、模擬安定化スラッジ水に CO_2 を供給して3分以降からグルコン酸濃度が上昇する傾向が見られたが、ろ液に CO_2 を供給し続けた際の白濁が消えた時間と概ね一致しており、過剰な CO_2 の供給で CaCO_3 の溶解現象が生じていたと考えられ、これにより CaCO_3 に吸着していたグルコン酸が再び液相中に放出された可能性がある。

グルコン酸でセメントの水和反応を抑制した安定化スラッジ水を練混ぜ水に用いた場合、製造されたコンクリートの凝結が遅れ気味になることが分かっており、本研究で行った安定化スラッジ水への CO_2 供給は、コンクリートへの CO_2 固定手段になるだけでなく、使用直前の安定化スラッジ水中のグルコン酸濃度を減少させ、コンクリートの凝結遅延を改善する効果が期待される。

4. まとめ

CO_2 供給で模擬安定化スラッジ水中のグルコン酸残存濃度が CO_2 供給開始前の6割程度まで減少した。また、固形分を除き、新たな $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の供給がない場合、液相中に直接析出する CaCO_3 はグルコン酸濃度に影響しなかった。

謝辞：本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP21014）を受け、革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技術及び評価技術の開発で得られたものである。

参考文献

- 1) 新大軌ほか：スラッジ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，セメント・コンクリート論文集，Vol.68，pp.16-21（2014）
- 2) 李柱国ほか：気泡コンクリートによる二酸化炭素固定技術に関する基礎的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1（2015）

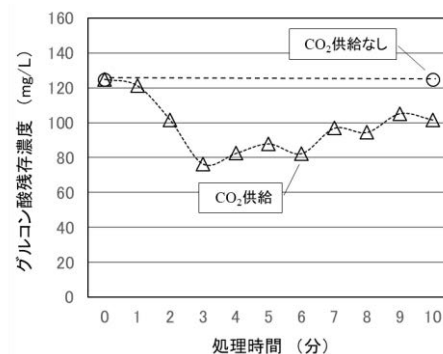


図-2 模擬安定化スラッジ水に CO_2 を供給した際のグルコン酸残存濃度の経時変化

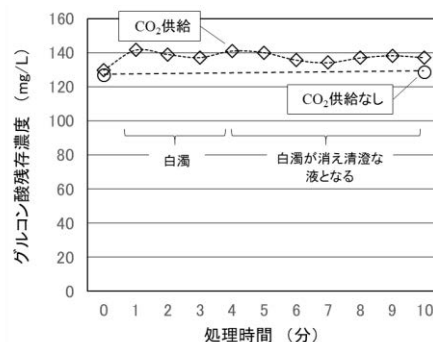


図-3 模擬安定化スラッジ水ろ液に CO_2 を供給した際のグルコン酸残存濃度の経時変化