

ホタテ貝殻球状化粉末の付着成分がセメントペーストの流動性に及ぼす影響

Influence by Adhesion Substance of Spherical Scallop Shell Powder on Flowability of Cement Paste

函館工業高等専門学校 環境システム工学専攻 ○学生員 西館 愛(NISHIDATE Itsumi)
 函館工業高等専門学校 環境都市工学科 宮下 修一(MIYASHITA Shuichi)
 函館工業高等専門学校 環境都市工学科 正 員 澤村 秀治(SAWAMURA Shuji)
 函館工業高等専門学校 物質工学科 小林 淳哉(KOBAYASHI Junya)

1. はじめに

ホタテ貝殻の養殖は、北海道および東北地方で盛んであり、近年の生産量の増加によって、水産廃棄物であるホタテ貝殻の排出量は増加の一途をたどっている。ホタテ貝殻は、国内で排出される全貝殻の 50%を占め、その排出量は、北海道だけで年間 17 万トンを超えるといわれている。そのため、ホタテ貝殻の新たな活用方法や再資源化技術が大きな課題となっている。

ホタテ貝殻をコンクリート材料に有効利用する方法として、①フレック状に破碎したホタテ貝殻を粗骨材と置換して用いる、②5mm 以下に破碎したホタテ貝殻を細骨材として用いるなどが考えられる。ホタテ貝殻そのものの物理的性質は、コンクリート用骨材としての要求性能を満たすが、ホタテ貝殻コンクリートが通常のコンクリートと同等、あるいはそれ以上の性能を得るためには、ホタテ貝殻骨材の粒子形状や粒度分布の改善が不可欠である。

函館高専物質工学科では、粉碎したホタテ貝殻に化学的処理を施し、バテライト型炭酸カルシウムの球状結晶を製造する技術を開発しており、筆者らは、この球状結晶をコンクリート用混和材として利用することを提案している¹⁾。球状化されたホタテ貝殻粉末は、フライアッシュのようなボールベアリング効果が期待でき、コンクリートのフレッシュ性能を大幅に改善する可能性がある。

これまでの研究で、ホタテ貝殻球状化粉末 (Hotate Spherical Powder 以下 HSP)を混和材として用い、モルタルのフレッシュ性状について検討を行った、その結果、HSP はセメントに対して 5%程度の置換率とすることで優れた減水効果を発揮し、モルタルの流動性を向上させることが明らかになったが、コンクリート用化学混和剤との間に「干渉」の問題が存在することも確認している²⁾³⁾。

そこで本研究では、HSPをコンクリート用混和材として活用するための基礎資料を得ることを目的として、コンクリート用化学混和剤との「干渉」問題の原因を明らかにし、HSP および HSP に付着する化学成分が、セメントペーストの流動性に及ぼす影響を実験的に検討することとした。

2. ホタテ貝殻球状化粉末 (HSP)

ホタテ貝殻は立方体(角柱状)のカルサイト型炭酸カルシウムがタンパク質シートを挟んだ積層構造になっているため、単に破碎・粉碎しただけのホタテ貝殻は粒子形状、粒度分布がコンクリートにとって好ましいものではなく、コンクリートに混入した場合、コンクリートの流動性は低下し必要なコンシステンシーを得るための単位水量は増加する傾向にある。

これに対して、ホタテ貝殻を原料として化学的に製造した

HSP は粒径 10 μ m 以下のバテライト型炭酸カルシウムの球状結晶¹⁾であるため、フライアッシュに類似した効果が期待できる。HSP の走査型低真空電子顕微鏡写真を図-1 に示す。

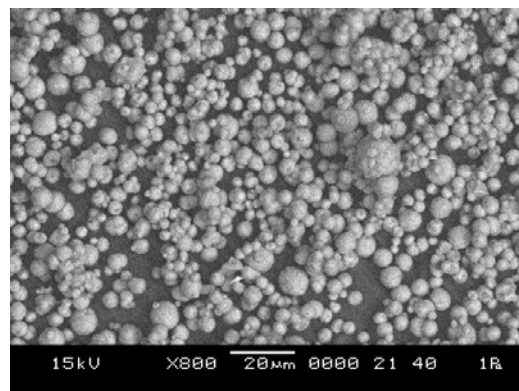


図-1 ホタテ貝殻球状化粉末(HSP)の電子顕微鏡写真

HSP の製造手順を図-2 に示す。概要は以下のとおりである。①ホタテ貝殻を 1.3mm 以下に粉碎する、②粉碎したホタテ貝殻 500g を約 60wt%の濃硝酸 2L 中で攪拌し溶解する、③この溶液に 60wt%のアンモニア水溶液を加えて pH (pH=9)を調整する、④pH を調整した溶液に 0.8mol/L の炭酸アンモニウム水溶液を加えて再結晶を行い、白色の沈殿物を生成させる、⑤沈殿物は吸引ろ過により分離して一晩乾燥させた後、60℃の乾燥機で数日乾燥させる。

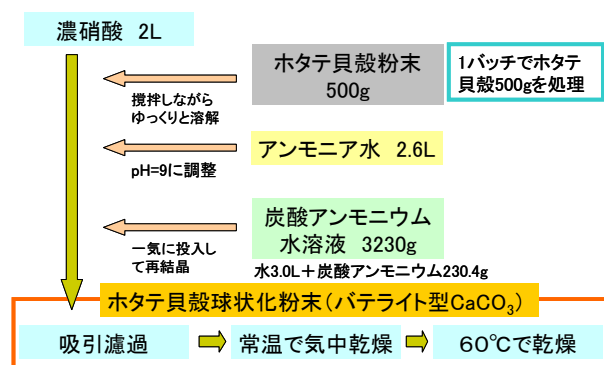


図-2 ホタテ貝殻球状化粉末(HSP)の製造方法

これまでの研究で行った実験結果の中から、HSP を使用したモルタルのセメントに対する HSP 置換率と相対フロー面積比で表したモルタルの流動性の関係を図-3 に示す。図中にはフライアッシュを使用した実験結果を併せて示した。フライアッシュを使用したモルタルでは、フライアッシュ置換率の増加に伴って流動性が上昇するが、HSP の場合は置換率 5% 付近で異常ともいえる流動性を示し、置換率の増加に伴って急激に流動性が低下する結果となった²⁾³⁾。

図-2 の工程を経て得られた HSP には、使用した薬品に由来する硝酸塩類、アンモニウム塩類が付着している。HSP モルタルの流動性が示す異常な挙動の原因として、残留付着物質と化学混和剤の「干渉」が疑われる。HSP をコンクリート用混和材として活用するためには、このメカニズムを明らかにしなければならない。

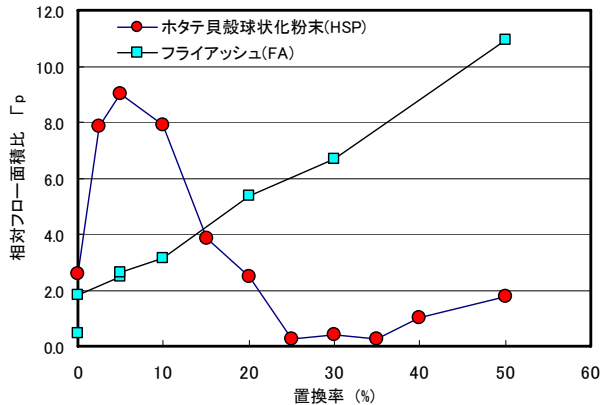


図-3 HSP・FA 置換率と相対フロー面積比

3. 実験概要

3.1 HSP の付着物質溶出試験

HSP に付着した化学物質の実態を把握するために、溶出試験を実施した。実験は、製造時に真水による洗浄を行った HSP (以下、洗浄 HSP)、洗浄を行っていない HSP (以下、非洗浄 HSP) に対して行い、HSP 製造時の洗浄によってどの程度付着物質を除去できるかも確認することとした。

測定対象とする化学物質は、HSP 製造工程に用いる試薬に含まれている硝酸イオン (NO_3^-)、およびアンモニウムイオン (NH_4^+) とした。溶出試験の手順は以下のとおりである。

- ① ビーカーに試料を 20g とり、これに純水を加えて 200ml の目盛に合わせる。
- ② 5 分間、十分に攪拌した後、24 時間静置する。
- ③ 試料が入った溶液を吸引濾過し、濾液の溶出成分濃度を水質検査器によって測定する。
- ④ これらの手順を 5 回繰り返し、溶出成分濃度の変化を記録する。

3.2 ペーストのフロー試験

ペーストの流動性の評価は、JIS R 5201 (セメントの物理試験法) に定める方法を準用したフロー試験により行った。本実験では、フローテーブルの代わりに水平に設置した磨きガラス上でフロー試験を行い、落下運動は与えず、フローコーンを取り去った後、ペーストあるいはモルタルの変形が終了した時点で 2 方向の直径を測定し、それらの平均をフロー値とする⁴⁾。流動性の評価には、式-1 で定義される相対フロー面積比 Γ_p を用いた。

$$\Gamma_p = \frac{\pi(F_p/2)^2 - \pi(F_0/2)^2}{\pi(F_0/2)^2} = (F_p/F_0)^2 - 1 \quad \text{式-1}$$

F_p : ペーストのフロー値

F_0 : フローコーン底面の直径 (100mm)

相対フロー面積比と水粉体容積比の間には線形関係がある。測定値を直線回帰して、相対フロー面積比がゼロとなる水粉体容積比を拘束水比 β_p 、直線の傾きを変形係数 E_p とし、これらの変化を各配合で比較する。ペーストフロー試験の使用材料を表-1 に示す。

表-1 使用材料一覧

名称	仕様等	密度 (g/cm^3)
セメント	普通ポルトランドセメント	3.15
ホタテ貝殻球状化粉末	パテライト型炭酸カルシウム	2.29
高性能 AE 減水剤	ポリカルボン酸エーテル系	1.05

4. 実験結果および考察

4.1 HSP の付着物質溶出試験結果

図-4 に、硝酸態窒素濃度と溶出試験回数の関係を示す。非洗浄 HSP の溶出試験 1 回目の溶液には、1400mg/l を超える硝酸態窒素が含まれるが、4 回目の溶出でほぼゼロとなった。洗浄 HSP と非洗浄 HSP の付着物質溶液を比較すると、HSP 製造時に真水による洗浄を行うことによって、十分に付着成分が除去されていることを確認できた。

図-5 に、アンモニア態窒素濃度と溶出試験回数の関係を示す。非洗浄 HSP の溶出試験 1 回目の溶液には、約 1400mg/l のアンモニア態窒素が含まれるが、こちらも 4 回目の溶出でほぼゼロとなった。洗浄 HSP のアンモニア態窒素濃度は測定限界以下の濃度であり、製造時の洗浄によって、完全に除去できることがわかった。

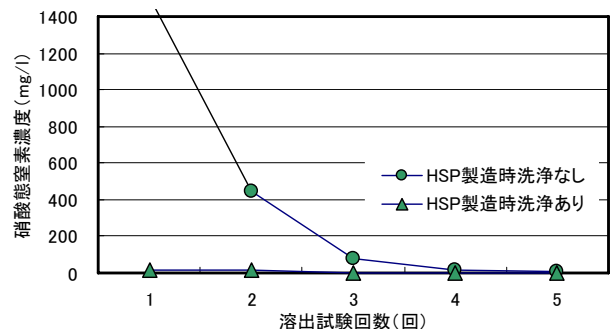


図-4 HSP の溶出試験結果 (硝酸態窒素)

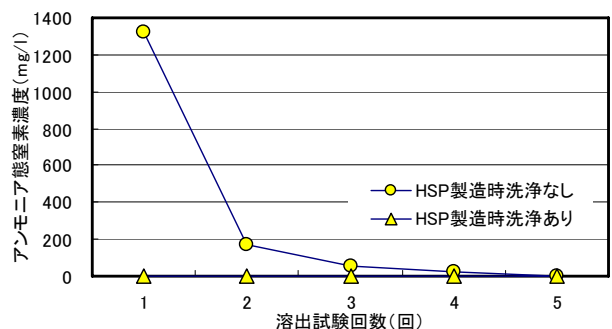


図-5 HSP の溶出試験結果 (アンモニア態窒素)

4.2 HSP ペーストのフロー試験結果

高性能 AE 減水剤を使用し、非洗浄 HSP、洗浄 HSP、フライアッシュ FA のセメントに対する質量置換率をそれぞれ 5% としたペーストフロー試験を行い、拘束水比 β_p と変形係数 E_p の変化を調べた。図-6 に、これらのペーストの水粉体容積比と相対フロー面積比の関係を示す。図中には、プレーンペーストの結果を比較のために示した。

これによると、非洗浄 HSP を 5%置換したペーストは、拘束水比 β_p 、変形係数 E_p とも格段に低下し、流動性が著しく向上していることがわかる。洗浄 HSP を用いたペーストの流動性は、プレーンペーストとFA ペーストの中間にある。このことより、非洗浄 HSP を使用したペーストが示す異常な流動性には、HSP の付着物質が関与していることがわかる。

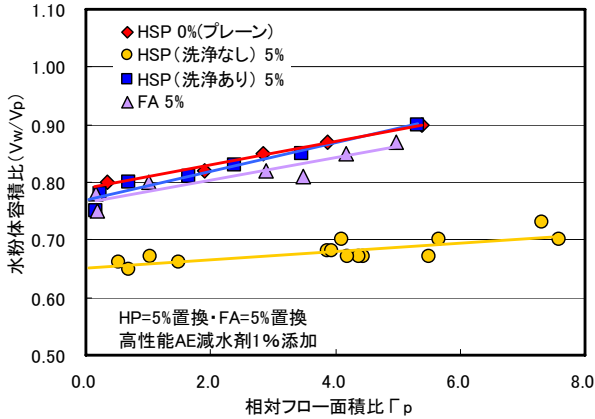


図-6 HSP・FA 5%置換によるペースト流動性の変化

高性能 AE 減水剤を使用し、非洗浄 HSP のセメントに対する質量置換率を 0% (プレーン)、5%、10%、20%と変えてペーストフロー試験を行い、拘束水比 β_p と変形係数 E_p の変化を調べた。図-7 に、これらの水粉体容積比と相対フロー面積比の関係を示す。図-8 に、拘束水比 β_p 、変形係数 E_p とHSP 置換率の関係を示す。これより、最も高いペーストの流動性が得られるのは、HSP 置換率 5%の場合であり、5%を超えると置換率の増加に伴ってペーストの流動性は低下する。

拘束水比 β_p は、HSP 置換率 5%で最小値を示すが、置換率 20%になるとプレーンペーストを上回る結果となった。変形係数 E_p についても、HSP 置換率 5%において最小値を示している。5%置換の非洗浄 HSP は、高い減水効果を発揮するとともに、ペーストの流動性は水量の変動に対して極めて敏感になることがわかる。

図-3 に示したように、モルタル試験で認められた HSP 置換率 5%付近の異常な流動性の増加を、ペーストフロー試験でも確認できた。さらにモルタル試験で認められた高置換率領域における流動性の低下も、図-7 のペーストフロー試験結果と矛盾していない。

次に、高性能 AE 減水剤を使用し、洗浄 HSP のセメントに対する質量置換率を 0% (プレーン)、5%、10%、20%と変えてペーストフロー試験を行い、拘束水比 β_p と変形係数 E_p の変化を調べた。図-9 に、これらの水粉体容積比と相対フロー面積比の関係を、図-10 に、拘束水比 β_p 、変形係数 E_p とHSP 置換率の関係を示す。

洗浄 HSP のフロー試験結果は、非洗浄 HSP とまったく異なるものとなった。洗浄 HSP の場合は、置換率の増加に伴って、流動性がむしろ低下することを確認した。拘束水比 β_p は HSP 置換率の増加に伴って上昇する傾向にある。変形係数 E_p には若干の増加傾向があるが、置換率 5%以上では変化しない。このことから、洗浄 HSP では、当初期待した球状化粒子のボールベアリング効果が得られていない可能性があり、流動性の変化は、HSP 置換率ではなく、HSP の付着物質に支配されることを裏付ける結果となった。

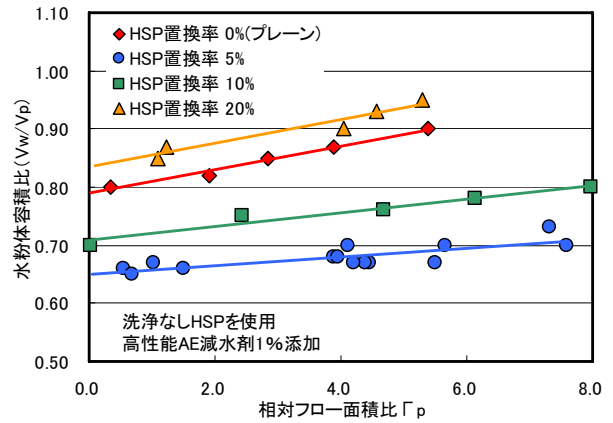


図-7 非洗浄 HSP 置換率とペーストの流動性の関係

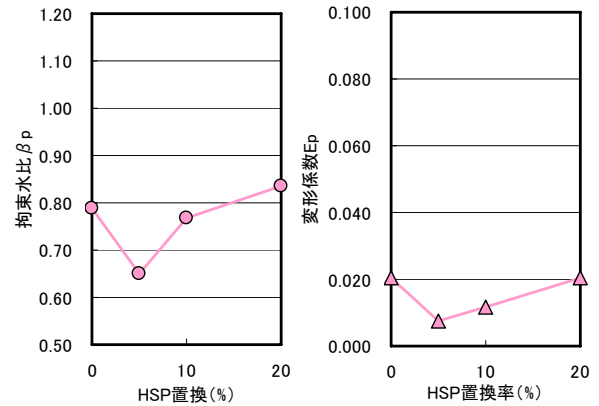


図-8 非洗浄 HSP 置換率と拘束水比・変形係数

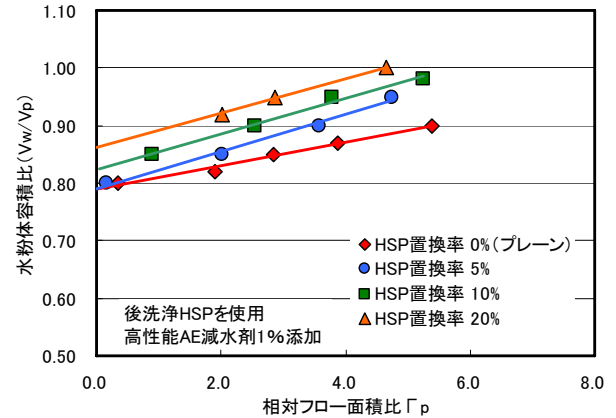


図-9 洗浄 HSP 置換率とペーストの流動性の関係

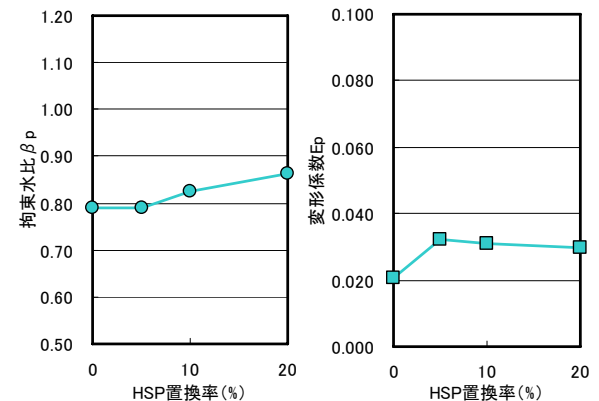


図-10 洗浄 HSP 置換率と拘束水比・変形係数

4.3 HSP 溶出成分を用いたペーストフロー試験結果

ペーストの流動性に対する HSP 付着成分の影響を検証するために、HSP 付着成分の溶出液を練混ぜ水として用いたペーストフロー試験を行った。溶出液の濃度をコントロールするために、HSP 置換率が異なる各配合で、水と非洗浄 HSP をその配合における質量比で混合し、採取した溶液を練混ぜ水として用いることとした。

高性能 AE 減水剤を使用し、HSP 置換率 0%(ブレン)、5%、10%相当の溶出液を練混ぜ水に用いて、ペーストフロー試験を行った。図-11 に水粉体容積比と相対フロー面積比の関係、図-12 に、拘束水比 β_p と変形係数 E_p の変化を示す。これより、練混ぜ水に含まれる HSP 付着物質の濃度が HSP 置換率 5%に相当する場合に最も流動性が得られており、拘束水比 β_p 、変形係数 E_p がともに小さくなっていることがわかる。

このことより、HSP 置換率 5%付近で認められる異常ともいえる流動性の向上は、HSP の粒子形状に関わらず、溶出した付着物質の濃度に支配されることが確認された。

HSP 付着物質の溶出液を練混ぜ水に用いた同様のペーストフロー試験を、高性能減水剤を使用しない配合に対しても行った。結果を図-13、図-14 に示す。高性能減水剤を使用しない場合では、練混ぜ水の HSP 溶出成分濃度の上昇に伴って、ペーストの流動性は若干低下する傾向となった。

図-11 と図-13 の間に認められる明らかな差異は、HSP 付着物質と本研究で使用した高性能 AE 減水剤の間に、明らかな「干渉」の問題が存在することを証明している。

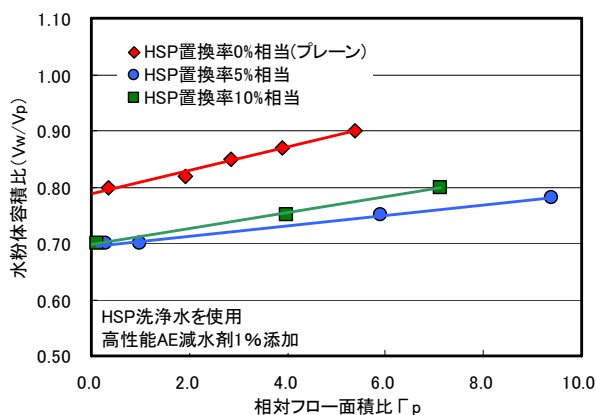


図-11 HSP 溶出成分がペースト流動性に及ぼす影響
(高性能 AE 減水剤を使用)

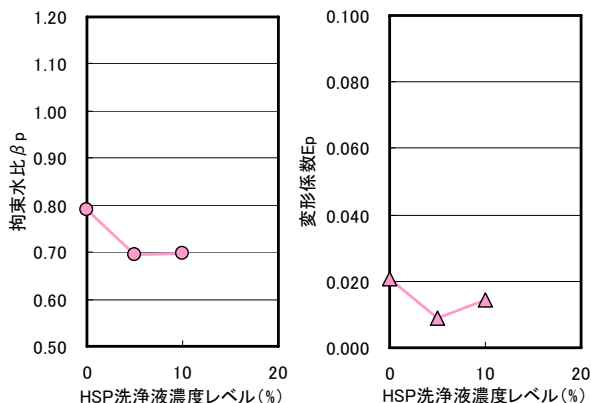


図-12 HSP 溶出成分濃度と拘束水比・変形係数
(高性能 AE 減水剤を使用)

5. まとめ

ホタテ貝殻球状化粉末(HSP)の付着物質がペーストの流動性に及ぼす影響を検討した結果、以下の知見を得た。

- ① HSP を製造時に真水で洗浄することによって、付着物質をほぼ完全に除去することができる。
- ② HSP 置換率の変化によってモルタルの流動性に表れる特異な挙動を、ペーストフロー試験によって検証した。
- ③ HSP 置換率 5%付近で認められる異常な流動性の増加は、HSP 付着物質の濃度に支配されている。
- ④ HSP 付着物質と本実験で使用した高性能 AE 減水剤の間には、明らかな「干渉」の問題が存在する。

参考文献

- 1) 影浦亮太，工藤吉訓，澤村秀治，小林淳哉：ホタテ貝殻球状化粉末がセメントペーストの流動性に及ぼす影響，平成17年度土木学会北海道支部論文報告集第62号，V-23，2006.2
- 2) 澤村秀治，橋本紳一郎，小林淳哉：ホタテ貝殻球状化粉末がモルタルのフレッシュ性状に及ぼす影響，土木学会第62回年次学術講演会講演概要集5-400，pp.799-800，2007.9
- 3) 澤村秀治，橋本紳一郎，小林淳哉：球状ホタテ貝殻粉末を混入したコンクリートの実用化に向けた研究，函館工業高等専門学校紀要第42号，pp.79-83，2008.1
- 4) 岡本甫，前川宏一，小沢一雅：ハイパフォーマンスコンクリート，技報堂出版，pp.35-47，1993

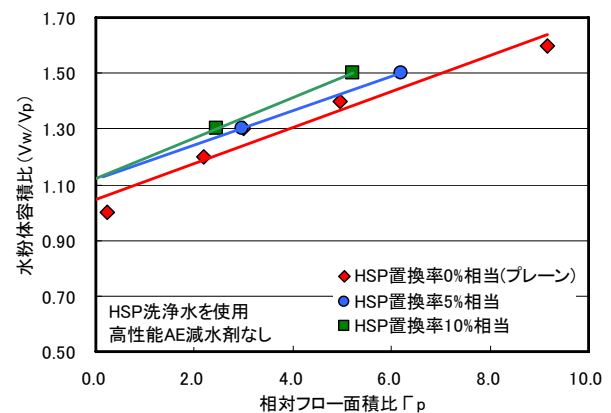


図-13 HSP 溶出成分がペースト流動性に及ぼす影響
(高性能 AE 減水剤なし)

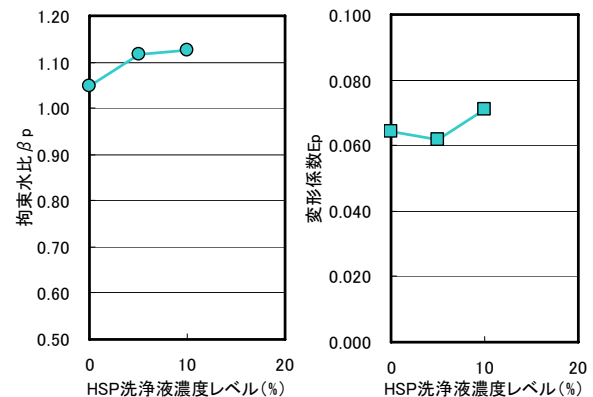


図-14 HSP 溶出成分濃度と拘束水比・変形係数
(高性能 AE 減水剤なし)