

再生セメントを用いた固形化用充填材料の特性[†]

松田敦夫^{††}、山本和夫^{††}、小西正郎^{††}、岩本容昭^{††}、
吉兼 亨^{†††}、鯉江利夫^{††††}、中島佳郎^{††††}

廃炉となる原子力発電所の解体コンクリートのモルタル部分を再生加工して製造する再生セメントを他の汚染物質の固化処理用充填モルタルとして使用できればトータルの発生廃棄物量の大きな低減が期待できる。この目的に用いる再生セメントモルタルの水和組織、圧縮強度、コンシスティンシーに関する基本特性を調べた。

再生セメントは普通セメントに比べて発現強度が低い。しかし、適量の高性能AE減水剤を添加して水セメント比を低くすれば、所要の強度を達成することは可能である。その結果、モルタルの粘性が増加してPロート流下時間が大きくなるが、狭隘な空間への充填性能は普通セメントを用いたモルタルと同等であることを、新たに考案した鋼球間隙充填試験により確認した。したがって、雑固体廃棄物を固形化するための充填材料として使用することは十分可能であると考えられる。

Keywords : 放射性廃棄物、固型化、充填材料、解体コンクリート、再生セメント、圧縮強度、水和物、充填性能、Pロート、細孔径

A large reduction of total radioactive waste is expected, if recycled cement from the waste concrete of decommissioned nuclear power plants would be able to be used the material for backfilling mortar among the miscellaneous waste. In this paper, we discuss the hydration, strength and consistency of recycled cement compared with normal portland cement.

The strength of recycled cement mortar is lower than that of normal portland cement mortar on the same water to cement ratio. It is possible to obtain the required strength to reduce the water to cement ratio by using of high range water-reducing AE agent.

According to reducing of water to cement ratio, the P-type funnel time of mortar increase with the increase of its viscosity. However, in new method of self-compactability for backfilling mortar, it became evident that there was no difference between the recycled cement and normal portland cement on the self-compactability.

Keywords : radioactive waste, solidification, backfilling material, waste concrete, recycled cement, compressive strength, hydration, compactability, P-type funnel, pore size

1. はじめに

近年、社会全般において資源のリサイクルに対する重要性の認識が急速に高まっている。セメント・コンクリートの分野では研究の取り組みが比較的早く、古タイヤや廃バチンコ台（セメント製造の燃料）、高炉スラグや石炭灰（混和材料）、コンクリート廃材（路盤材料）などが有効に利用されている。しかし、発生量の膨大なコンクリート廃材はごく一部が利用されているにとどまり、本来の意味でのリサイクルについては数多くの研究機関で検討が継続されている[1]。

廃炉となる原子力発電所における解体コンクリートの処理についてもリサイクルの研究が盛んであり、再生骨材を利用したコンクリートの品質の検討やその再利用のシナリオが検討されている[2,3]。

本報告では解体コンクリートのモルタル部分から再生加工することのできる再生セメントを取り上げる[4]。放射性物質で汚染した原子力発電所解体コンクリートから再生セメントを製造

し、他の汚染物質の固化処理用充填モルタルとして使用できればトータルの発生廃棄物量の大きな低減が期待できる。この目的に用いる再生セメントモルタルのフレッシュ時及び硬化後の基本特性について報告する。

2. 再生セメントの製造方法と物性

再生セメントは図1に示すように、廃コンクリートをジョークラッシャーで30 mm以下程度に破碎し、その5 mmふるい通過分を200 °Cで加熱後、高炉水碎スラグと刺激剤を加え、ボールミル粉碎して製造する。したがって、1450 °Cで焼成する普通ポルトランドセメントに比べて投入エネルギーと製造装置は小さくて済む。最終的には分級して残った再生骨材により、本来の意味での再生モルタル、再生コンクリートを製造することを目標にしているが、本報では再生セメントのみを扱い、モルタルの製造には2.5 mmふるった川砂を用いている。

再生セメントの硬化は原料コンクリート破碎物中の水和物の200 °C程度の加熱による非晶質化と微粉化により高炉スラグ微粉末との水和反応が顕在化するものである。そのため、原料コンクリートは富配合であることが望ましい。今回は材齢20~30年の道路舗装版を原料とした。配合は明らかではないが、水セメント比45%程度、単位セメント量320~330 kgと推定される。実験に用いた再生セメントと比較用の普通ポルトランドセ

† Properties of Backfilling Material for Solidifying Miscellaneous Waste using Recycled Cement from Waste Concrete, by Matsuda Atsuo (OKU 01331@niftyserve.or.jp), Yamamoto Kazuo, Konishi Masao, Iwamoto Yoshiaki, Yoshikane Toru, Koie Toshio, Nakashima Yoshio

†† (株)奥村組技術研究所 Technical Research Institute, Okumura Corporation

††† 大有建設(株) Taiyu Construction

†††† 大有建設(株) 中央研究所 Technical Research Institute, Taiyu Construction

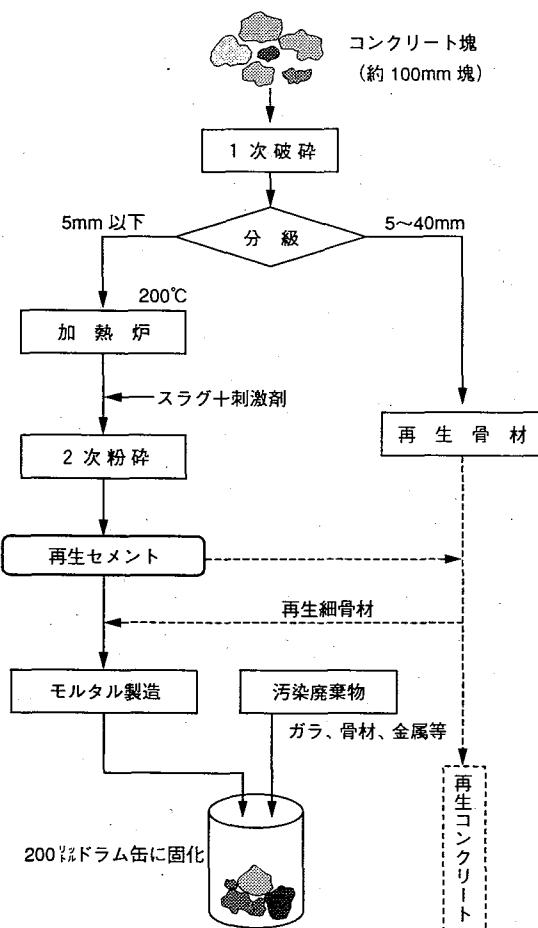


図1 再生セメントの製造フロー(実線が検討範囲を示す)

メント、高炉セメントB種の化学組成と物理試験結果を表1、2に示す。再生セメントは普通ポルトランドセメント、高炉セメントに比べて強熱減量、不溶残分(insol)が多く、CaOとSiO₂が少なくなっている。強熱減量(log.loss)は後述のガス発生分析の結果から大半が二酸化炭素と水で、これは再生セメントが高温による焼成を行っていないこと、不溶残分は原料コンクリート中の骨材に起因する。また、CaOは原料コンクリート中のCa(OH)₂がCaCO₃に炭酸化したことに起因する[5]。MgO, MnOは原料に用いたスラグより混入するため普通セメントより高い値を示している。また、物理試験では比重が小さく、粉末度の高い点が

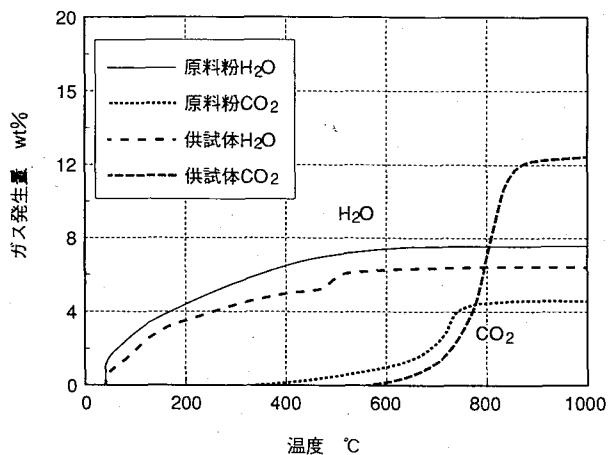


図2 加熱によるガス発生量(発生ガス重量/試料重量、材齢20~30年の原料粉と5ヶ月の供試体)

特徴である。なお、廃コンクリート微粉末とスラグの比率、粉末度などは、放射性廃棄物処理という観点から経済性を考慮して最適な値を検討している。

再生セメントは製造過程で原料コンクリート中の表面水、骨材内部に吸水した水、およびセメント水和物中の結合力の小さい結合水を脱水するために200°Cで加熱する。放射化したり、汚染物質を含んだコンクリートを原料とした場合には発生するガスを特定する必要があると考えられるため、熱重量-質量同時分析法(TG-MS法)により発生ガスの定量・同定を行った。その結果を図2に示す。試料は再生セメントの原料粉体と普通セメントを用いた呼び強度24 MPa、材齢5ヶ月の供試体から作製した2試料である。2試料ともTG-MS法の1000°Cまでの範囲では水と二酸化炭素が検出されたのみで亜硫酸ガス、窒素酸化物、有機物起源のガスは検出されていない。2試料を比べると再生セメントの原料粉体は二酸化炭素の発生量が少なく、発生開始温度が低くなっている。

今後、有機物起源のガスや無機性ガス以外で、コンクリート本来あるいは原子力発電所運転に伴い付加されると考えられる成分(コバルト等)に基づく発生ガスの種類についても分析を行っていく予定である。

表1 化学組成

	ig.loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
再生	4.3	36.6	16.7	6.9	1.7	27.6	3.1	1.1	0.14	0.32	0.27	0.05	0.24
普通	1.0	0.4	20.9	4.3	2.7	35.2	1.3	2.3	0.34	0.48	0.25	0.13	0.11
高炉B種	1.4	0.6	25.5	8.4	1.9	55.6	3.4	1.4	0.33	0.36	0.56	0.08	0.23

表2 物理試験

	比重	粉末度		凝結		フロー値 mm	圧縮強さ MPa			曲げ強さ MPa			
		比表面積 cm ² /g	88μm残分 %	水量 %	始発 時一分		3日	7日	28日	3日	7日	28日	
再生	2.73	8180	0.6	28.4	1.20	4.10	227	7.0	12.4	16.0	1.5	3.3	3.8
普通	3.13	3460	0.4	28.4	2.09	3.26	264	21.4	30.0	43.6	4.2	5.8	7.2

E:エトリンガイド P:水酸化カルシウム H:カルシウムアルミネート水和物
 1:C-S-H Type 1 2:C-S-H Type 2 3:C-S-H Type 3

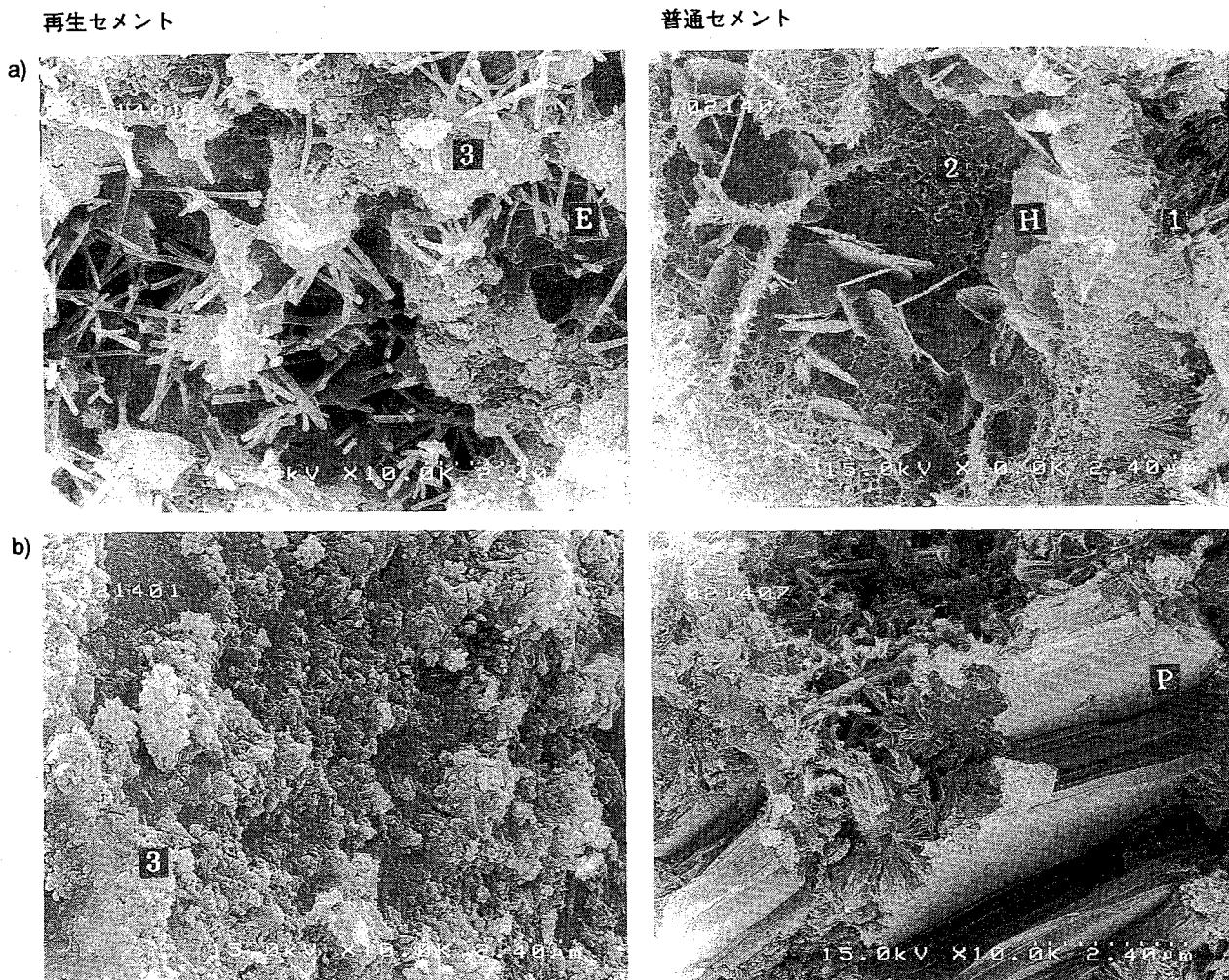


写真1 モルタルのSEM像（材齢4週）

3. 水和物の組成

写真1に電子顕微鏡による材齢4週の再生セメントと普通セメントを用いたモルタルの水和物を示す。再生セメントで主に認められるのは、空隙部にあたるa)のエトリンガイドと密実部にあたるb)のケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)タイプであり、普通セメントに認められる水酸化カルシウムやカルシウムアルミネート水和物、ケイ酸カルシウム水和物タイプは見られない。すなわち、再生セメントで見られるのは高炉スラグ起源のエトリンガイドと原料コンクリートの水和後期のC-S-Hが主である[6]。

4. 硬化モルタルの強度

図3に水セメント比をパラメータとした再生セメントと普通セメント、高炉セメントB種を用いたモルタルの材齢4週における一軸圧縮強度を示す。砂セメント比は1.0の一定としている。再生セメントモルタルは普通セメントモルタルに比較して著しく

強度が劣る。しかし、水セメント比を小さくすると強度が増加するという一般的な傾向は再生セメントにも適用できることから、所要強度を達成することは可能である。すなわち、普通セメントで水セメント比が50%の場合の強度が再生セメントの場合は35%にすることで同程度の強度が達成できる。このことは充填モルタルの必要量が同じであれば、再生セメントの使用量

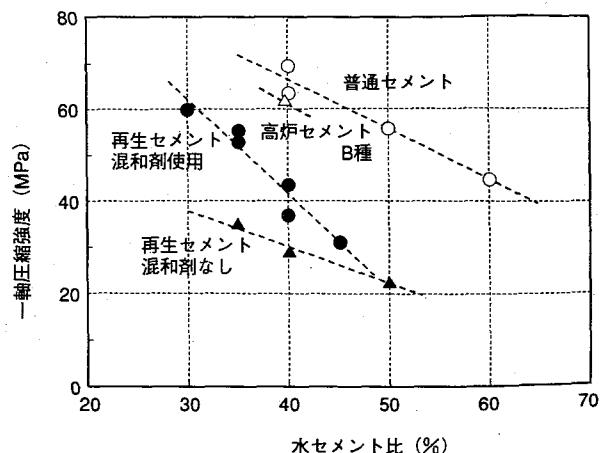


図3 水セメント比と圧縮強度の関係

表3 強度の発現と細孔量

	W/C %	混和剤 %	圧縮強度 MPa		強度発現率		全細孔量 cc/g	cc/g
			4週	13週	4週	13週		
再生	40	1.0	36.6	44.6	1.0	1.22	0.1427	0.1405
再生	40	0	28.6	34.3	1.0	1.19	0.1451	0.1456
普通	40	0	69.4	74.5	1.0	1.07	0.0761	0.0538

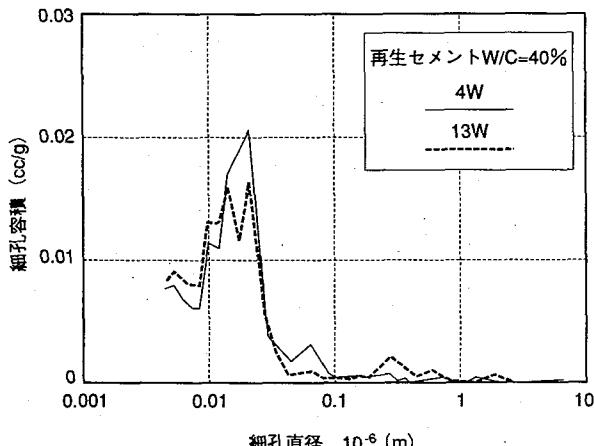


図4 再生セメントモルタルの細孔径分布

が増え、練り混ぜ水が減ることを意味しており、廃棄物の減量化の点ではむしろプラスである。

また、図3において、モルタル混練時に高性能AE減水剤を使用する場合と使用しない場合とで再生セメントモルタルの発現強度に大きな差が生じている。特に低水セメント比で傾向が顕著となっている。これは表2の比表面積に表れているように再生セメントの粒子が普通セメントに比べて小さいことに起因し、低水セメント比の場合は、再生セメントのスラグ粉末と廃コンクリート粒子が練り混ぜ水のみによる混練では十分に分散され

ず、部分的にフロック状になっていると考えられる。性能の良い高性能AE減水剤を適量使用することにより、再生セメント粒子が分散され水和度が高まったことが原因である。したがって、普通セメントを用いた水セメント比50%のモルタルと同等の強度を再生セメントに求める場合は粉体の分散に寄与する化学混和剤の使用が重要である。

表3に材齢と強度、全細孔量の関係を示す。再生セメントの強度は低いものの、4週から13週にかけての強度の伸び率は普通セメントより大きい。しかし、全細孔量はほとんど減少していない。このうち高性能AE減水剤を使用した再生セメントモルタルの細孔径分布を図4に示す。4週と13週の試料の分布はほとんど変化しておらず、0.02 μm付近のピークがわずかに減少しているのみで、水和の進行が遅いことを示しているが、強度の増加と細孔量の関係の説明は今後の課題である。

5. フレッシュモルタルの流動特性

固化用の充填モルタルの流動特性はプレパックドコンクリートの規準に基づき[7]、Pロート試験(JSCE-F521)のモルタル流下時間により判定した[8]。

図5に普通セメントモルタルの砂セメント比と高性能AE減

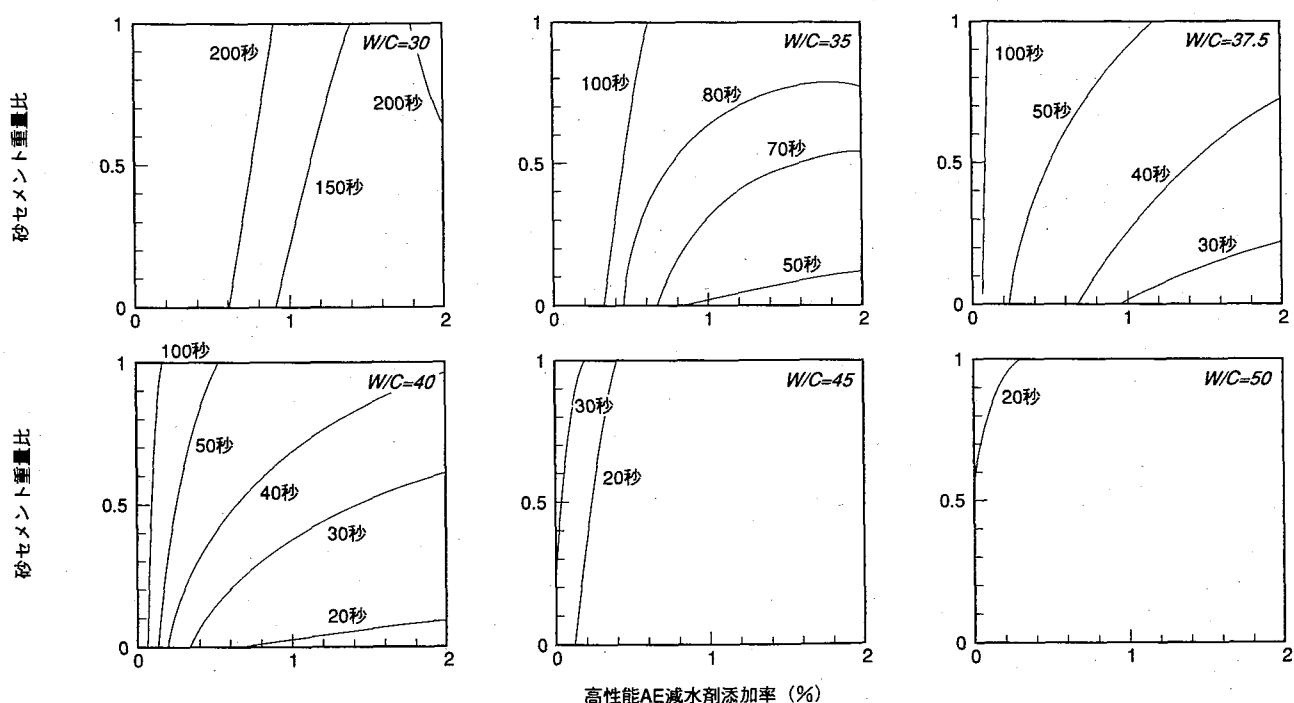


図5 水セメント比によるPロート流下時間の等時間線の変化

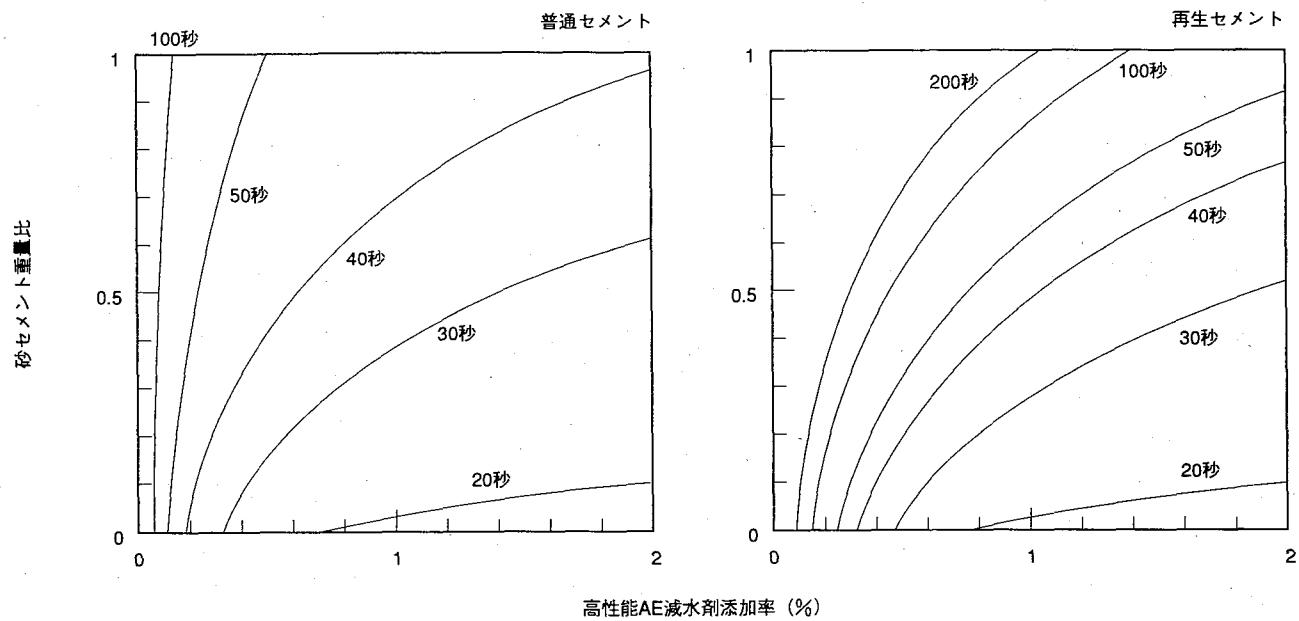


図6 P ロート流下時間の再生セメントと普通セメントの違い (W/C=40 %)

水剂添加率を変化させた場合のP ロート流下時間の等時間線を示す。文献[9]によれば、充填用モルタルの性能目標値は16~50秒とされ、硬化体の収縮を考慮すれば砂セメント比は1.0に近い方が望ましい。したがって、35%以下の水セメント比ではP ロートによる性能目標値をクリアすることが難しく、実用的には40%~50%が適当という結果を示している。これは文献[9]の結果に一致している。

水セメント比40%の場合で普通セメントと再生セメントを比較したものを図6に示す。再生セメントは普通セメントに比べて比重が小さく、粉末度が高いことによりモルタルの粘性が上がり、P ロート流下時間は長くなっている。たとえば、セメント砂比0.5の場合では、充填材料の目安となる流下時間50秒程度のモルタルを得るために必要な高性能AE減水剤の量は、普通セメントの2倍以上であり、砂セメント比1.0では製造することが困難であった。

6. 鋼球間隙充填試験による充填性能の評価

前項の結果により、固形化用充填材料の品質の規定をP ロート流下時間で16~50秒とすれば、再生セメントを用いたモルタルでは使用可能な水セメント比は大きくなり、強度の発現性状が低いことから充填材料として利用することが困難になる可能性が高い。高流动コンクリートの既往の研究では粉体の種類が異なればコンシスティンシーが同じコンクリートでも、その充填性能は異なることが知られている[10]。そこで、低水セメント比でP ロート流下時間の大きい再生セメントモルタルの狭隘空間への充填性能の評価を試みた。

モルタルの自己充填性を判定するために考案した試験方法は、

土木学会「プレパックドコンクリートの圧縮強度試験方法」の供試体作成方法[11]を参考としたもので、その試験装置を図7に示す。透明なアクリル製の円筒に鋼球を詰め、ロートを取り付けた内径25 mmの塩ビ管からモルタルを円筒底部に流下させ、鋼球間隙中を上昇する高さを計測する方法で、鋼球の直径を8、13、16、19、25 mmに変えたそれぞれの「充填高さ」により、充填性能を判定した[12]。

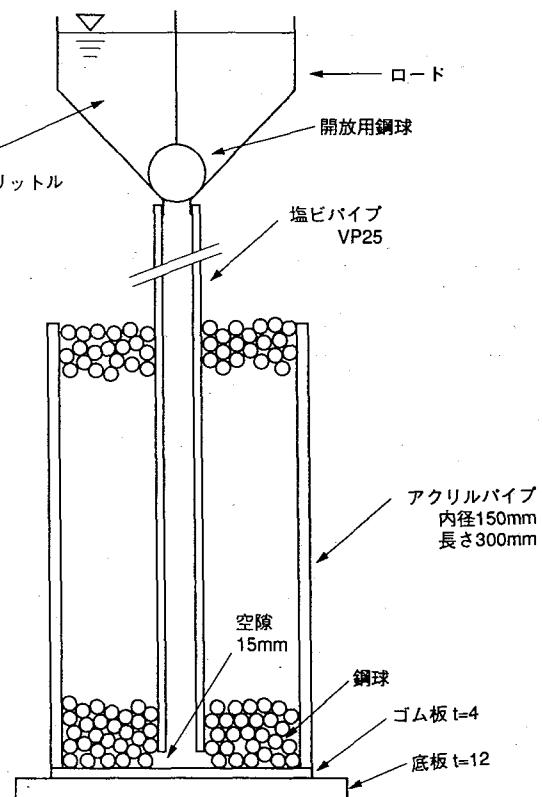


図7 鋼球間隙充填試験装置

図8に普通セメントモルタルの砂セメント比(S/C)を変化させた場合の鋼球径と充填高さの関係を示す。S/C=0では8mm球まで十分な充填性を示すのに対し、S/C=0.5では13mm球、S/C=1.0では16mm球と、S/Cが大きくなるに従い、充填できる鋼球径が大きくなっている。水セメント比と高性能AE減水剤添加量を一定にしているため、モルタルの流動性が低下している(Pロート流下時間が上昇している)ことに注意が必要であるが、試料の流動性により充填する球径に明確な差の生じることがわかる。

図9に高性能AE減水剤の添加量を増加させた場合の充填高さの関係を示す。高性能AE減水剤無添加では、19mm球でもまったく充填しないモルタルが、高性能AE減水剤を添加することにより充填性能が急激に増加する。添加率0.5%で19mm、16mm球は30cmまで充填している。しかし、13mm以下では充填高さは十分に上昇しない。また、添加率が0.75%以上ではモルタル中の細骨材の分離が確認されるが、分離の程度が少ない0.75%では16mm、19mmが充填高さ30cmであるのに対し、分離の程度が大きい1%の場合は16mm球で、細骨材が塩ビパイプの出口付近で閉塞し、まったく充填しなくなる。この傾向は0.75%の13mm球でも現れており、モルタルの材料分離の判定に利用することが可能である。

これらの結果より、この試験で充填性能を判定する場合、16mm球が目安となる。13mm球で高い充填高さを得るためにには低い砂セメント比のモルタルに限られるが、16mm球では砂セメント比が1程度でも良好な状態のモルタルであれば25cm以上の充填高さを示し、砂が分離すれば閉塞することが理由である。

図10に普通セメント(試料A~D)と再生セメント(試料E,F)を用いたモルタルの鋼球充填試験の結果を示す。図の凡例に試料の配合条件(水セメント比、砂セメント比、混和材添加率)とPロート流下時間(Pt)を示している。普通セメントの高性能

A E減水剤無添加の試料ではPtが16秒のAは充填性能が良好であるのに対し、70秒のBは性能がおちている。一方、高性能A E減水剤を添加した試料CとDではPtが26秒、60秒で、それ

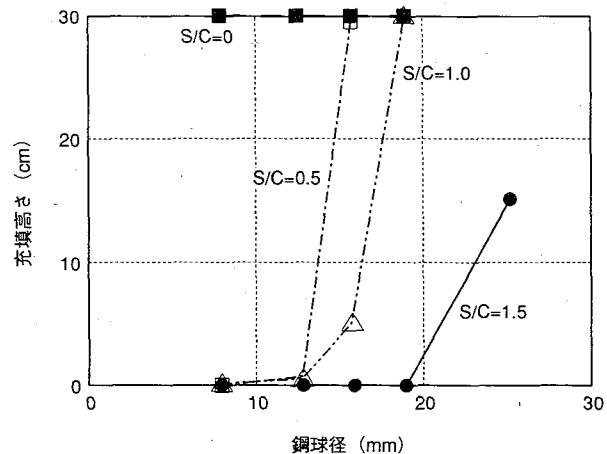


図8 充填高さに与える砂セメント比の影響(普通セメント,W/C=35,Sp/C=1.0%)

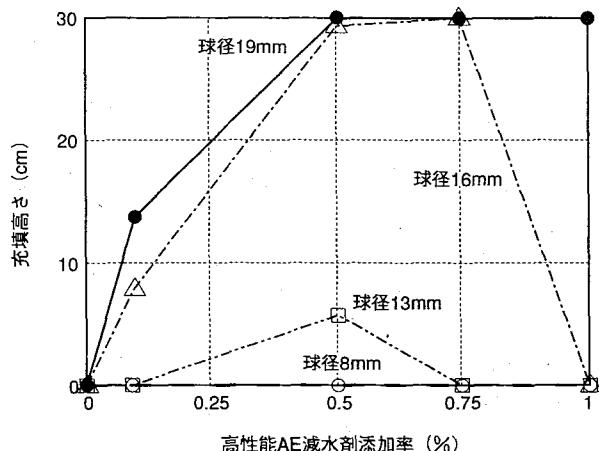


図9 充填高さに与える混和剤添加量の影響(普通セメント,W/C=40,S/C=1)

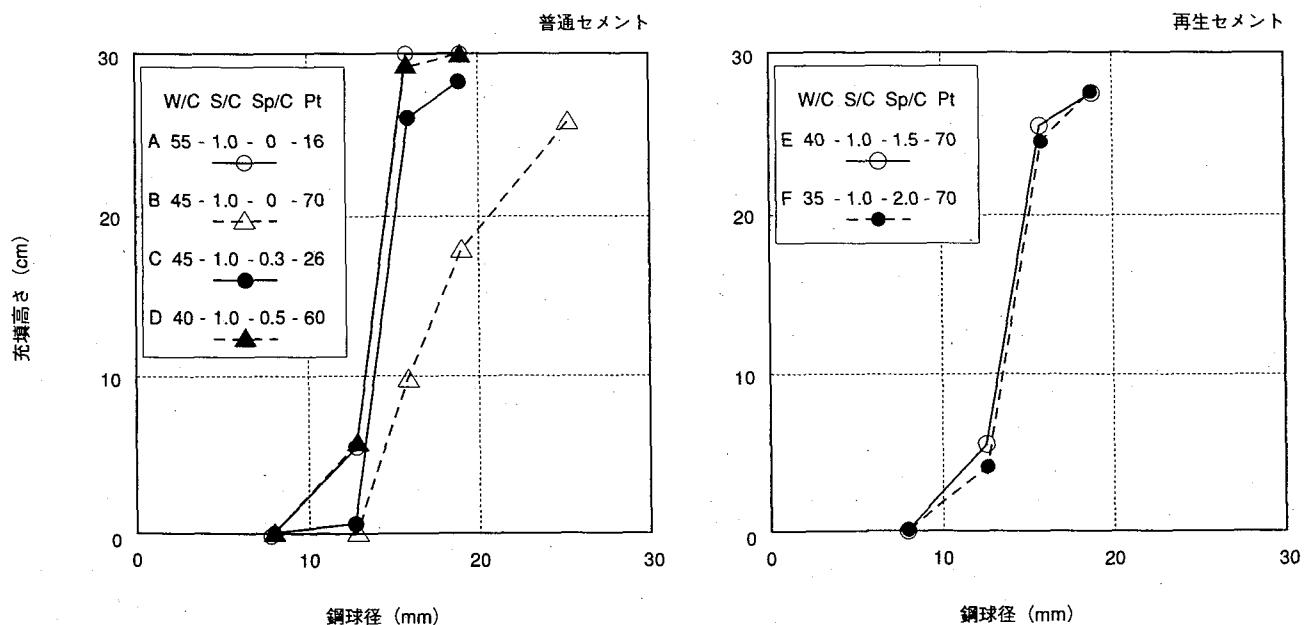


図10 再生セメントと普通セメントの充填性能の比較

それ良好な充填性能であり、P ロート流下時間による管理が妥当であることを示している。しかし、再生セメントでは Pt が 70 秒、105 秒と非常に大きい値である試料 E と F についても充填性が良好となっている。したがって、P ロート流下時間が大きいモルタルであっても、所定の充填性能を満足させることは可能で、硬化後の特性を考慮して、目的にあった配合を選定することが重要である。

7. まとめと今後の検討課題

廃棄コンクリートから製造する再生セメントを用いた固形化用モルタルの組成と強度、狭隘空間への充填性能について基本的な特性を調べた。再生セメントは普通セメントに比べて発現強度が低い。しかし、適量の高性能 AE 減水剤を添加して水セメント比を低くすれば、所要の強度を達成することは可能である。その結果、モルタルの粘性が増加して P ロート流下時間が大きくなるが、新たに考案した鋼球間隙充填試験による狭隘な空間への充填性能は普通セメントを用いたモルタルと同等であった。したがって、固形化材料として適用することは十分に可能であり、とくに放射化したコンクリートを原料として利用すれば廃棄コンクリートの減量がおおいに期待できる。

本報告は再生セメントの利用の可能性を検討するために基本的な特性を紹介したものであるが、実用化に向けて以下の項目について研究を継続している。

1) 製造方法

- ・ 製造時間と粉末度の関係
- ・ 原料コンクリートの配合の影響

2) 配合設計

- ・ 充填性能の優れたモルタルの配合方法

3) 耐久性

- ・ 透水性、収縮量、耐薬品性等の確認

4) 設備

- ・ 粉体の製造から廃棄物の固形までの自動化
- ・ 粉体や発生気体の逸散の防止

なお、本研究は「科学技術庁放射性廃棄物処理処分技術開発補助事業」の補助金の交付を受けて実施したものである。

参考文献

- [1] 河野広隆：資源の有効利用とコンクリート－コンクリート解体材の再利用の現状と可能性。コンクリート工学, 10, 91-96 (1995).
- [2] 杉山一弥、内山則之、長谷川英規、神山行男：解体コンクリートのコンクリート用骨材への適用性に関する研究。コンクリート工学論文集, 13, 91-101 (1996).
- [3] 内山則之、長谷川英規、杉山一弥、夏井和司、小華和治：原子力発電所解体コンクリートの合理的な再利用シナリオの検討。日本原子力学会1996春の年会、大阪、平成8年3月27-29日, p.626 (1996).
- [4] 吉兼亨、竹島宏侑、中島佳郎：コンクリート廃棄物を用いた再生セメント及び再生コンクリート。第8回コンクリート工学年次講演会論文集, 861-864 (1986).
- [5] 長瀧重義監修：コンクリートの長期耐久性。技報堂、東京, 183-188 (1995).
- [6] 無機マテリアル学会編：セメント・セッコウ・石灰ハンドブック。技報堂、東京 (1995).
- [7] 土木学会編：コンクリート標準示方書 [施工編]。 (社)土木学会, 252-274 (1996).
- [8] 土木学会編：コンクリート標準示方書 [規準編]。 (社)土木学会, 381-382 (1996).
- [9] 松村勝秀、平井輝幸、北島秀明、林勝、金川裕、谷口俊夫、岡本道明：原子力発電所雑固体廃棄物の廃棄体製作技術と課題。放射性廃棄物研究, 2, 153-181 (1996).
- [10] 松田敦夫、廣中哲也：高流動コンクリートの混和剤添加量と水量変動による充填性能の変化。土木学会高流動コンクリートシンポジウム論文報告集、東京、平成8年3月13-14日, 81-86 (1996).
- [11] 土木学会編：コンクリート標準示方書 [規準編]。 (社)土木学会, 459-460 (1996).
- [12] 松田敦夫、小西正郎、岩本容昭、山本和夫、吉兼亨、中島佳郎：再生セメントを用いた充填材料の特性（その2）。土木学会第51回年次学術講演会概要集第5部、名古屋、平成8年9月17-19日, 414-415 (1996).