製紙スラッジ-硫酸-高炉水砕スラグ-水酸化カルシウム系の 凝結硬化とアルミン酸ナトリウム添加の影響

青木 繁樹・木曾正光*・荒井 康夫

(日本大学 理工学部 工業化学科)
(*富士不燃建材工業 (株))

製紙スラッジ-硫酸-スラグ-水酸化カルシウム系の凝結、硬化における水酸化カルシウムの作用とアルミン酸ナトリウム添加の影響を検討し、次の結果を得た。

(1) 製紙スラッジ-硫酸-スラグ系ではスラグ中の CaO 及び MgO 成分は塩基性物質として系中の遊離硫酸と反応し、硫酸カルシウム二水和物を生成し、その結果スラグ中の SiO_2 及び Al_2O_3 成分の反応性が増大する。

(2) この系に水酸化カルシウムを添加すると、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系からはエトリンガイトが生成するが、水酸化カルシウムの添加量が $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、3/1 以下ではエトリンガイトは非常に生成しにくい。それに反し、3/1 以上になるとこの系にはエトリンガイトが生成し、凝結、硬化することが分った。

(3) この系の凝結はアルミン酸塩の添加により非常に促進された。 $\text{CaO}/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 3/3/1 以上に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が存在するときは、 NaAlO_2 の添加により、エトリンガイトが生成し、凝結が早くなり、強度も増大したが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のどちらか欠けるときは、エトリンガイトの生成がなく、凝結は早くなるが、強度は低下した。

(1984 年 1 月 27 日受付)

Setting and Hardening of the System of Paper Sludge-Sulfuric Acid-Slag-Calcium Hydroxide and the Effect of Sodium Aluminate as Additive

Shigeki AOKI, Masamitsu KISO* and Yasuo ARAI

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University)
(1-8, Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101)
(*Fuji Fire-Proof Material Industry Co., Ltd.)

The effect of calcium hydroxide and aluminate on the setting and hardening of the system of paper sludge-sulfuric acid-slag-calcium hydroxide was investigated. The results obtained were as follows.

(1) In the system of paper sludge-sulfuric acid-slag, the CaO and MgO components in the slag reacted with free sulfuric acid. This reaction caused the formation of calcium sulfate dihydrate and the increase of the reactivity of SiO_2 and Al_2O_3 components in the reacted slag.

(2) The addition of calcium hydroxide into this system resulted in the formation of ettringite. When the amount of calcium hydroxide added was less than 3 in the molar ratio of $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, it was difficult to form ettringite. On the other hand, when the molar ratio was more than 3, the formation of ettringite was observed in the system, and the paste of the system set and hardened.

(3) Setting of the paste of the system was accelerated markedly with the addition of aluminate. When $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were present more than 3/3/1 in the molar ratio of $\text{CaO}/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, the addition of NaAlO_2 caused the formation of ettringite and the increase of the strength of hardened bodies. When there was no $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ettringite did not form and the strength of the hardened bodies decreased by the addition of

NaAlO₂.

[Received January 27, 1984]

Key-words : Paper sludge, Granulated blast furnace slag, Sulfuric acid, Aluminate, Setting and hardening

1. 緒 言

製紙工業では木材パルプにタルク、クレーなどの無機質充てん剤を加え、大量の水で処理し紙を製造しているが、その一部は排水中に流出する。そこで、その排水に凝集沈殿剤を加え、排水中の流出した懸濁物質を沈殿させ、除去してから放流している。この沈殿が製紙スラッジであるが、大量に発生するので、その処分及び有効利用が大きな社会問題となっている¹⁾。

著者らは古紙を再生する際の製造排水より生ずる製紙スラッジの有効利用を考え、この製紙スラッジを大量に混入した硬化体の作製を検討し、製紙スラッジを硫酸処理した後、石灰を加え、炭酸化した製紙スラッジ混入石灰硬化体の試製²⁾と、製紙スラッジの硫酸処理後、これに高炉水砕スラグ（以下スラグと呼ぶ）を添加し、製紙スラッジ-硫酸-スラグ-水酸化カルシウム系で比較的良好な硬化体が作製できることを報告した³⁾。これらの報告は、いずれも製紙スラッジをまず硫酸溶液で処理しているが、硫酸処理の利点としては、この処理により製紙スラッジの乾燥収縮が大幅に減少し、製紙スラッジを大量に混入した硬化体の作製が可能になる²⁾ことである。しかし、硫酸処理すると、中和後にポルトランドセメント系のセメント類を添加しても硬化しないという欠点もでてくる。しかし、硫酸処理後に中和することなくスラグを加え、スラッジ中の遊離硫酸とスラグを反応させると、水酸化カルシウムの添加により硬化するようになる。そこで、この方法で製紙スラッジ-硫酸-スラグ-水酸化カルシウム系の硬化体を作製したが、まだ凝結時間が長いという欠点をもっている。この欠点を取り除くため、凝結に及ぼす各種塩類の影響を検討したが、凝結促進にはアルミン酸塩が特に有効であることが分り、また、凝結、硬化に及ぼす水酸化カルシウム及びアルミン酸塩の作用を検討することにより、この系の凝結、硬化の機構も明確になったのでこれらについて報告する。なお、本報告では良好な硬化体の得られる製紙スラッジ、15%硫酸溶液、スラグの配合比 200 g/200 ml/100 g のもの³⁾に水酸化カルシウム及びアルミン酸塩を添加した例につ

いてのみ報告する。

2. 実験方法

2.1 製紙スラッジ及びスラグ

各種の製紙スラッジの組成を表 1 に、実験に使用した製紙スラッジの X 線回折図を図 1 に示した。実験に使用した製紙スラッジは古紙系のもので、固形分中の Ig. loss, すなわち植物繊維が 50 % 以下で、粘土分が 60 % 近くあり、自然性がなく重油を混合して焼却し、焼却灰として廃棄しているものである。なお、図 1 の X 線回折図には 2θ (Cu, $K\alpha$) 9.4°, 12.3°, 22.4°, 24.6°, 28.3° にはピークが認められる。帰属が不明確であるがこれらのピークは粘土系鉱物によるものと考えられる。この古紙系の製紙スラッジは固形分 35~40 %, 水分 65~60 % からなるが、入手ごとに水分量にかなりの変動があったので、入手ごとに水分量の測定をし、純水を加え、固形分 30 %, 水分 70 % に調整して用いた。

使用したスラグの化学組成を表 2 に示した。

実験にはこのほかにアルミン酸ナトリウム、水酸化カルシウム、硫酸等を使用した。いずれも試薬 1 級以上を用いた。なお、アルミン酸ナトリウムは試薬ラベルに

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of paper sludge.

Table 2. Chemical composition of granulated blast furnace slag (%).

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃	Ig. loss	In. sol.	Total
41.2	6.4	35.0	15.2	0.9	0.9	0.9	-0.1	0.1	100.3

Table 1. Chemical composition of various paper sludge (%).

	Solid Material (%)	Water content (%)	Chemical composition in solid material						
			Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
Kraft paper	20-30	80-70	76.0	6.0	13.0	0.5	2.6	0.1	98.2
Machine paper			62.2	20.1	11.9	0.3	0.8	3.2	98.5
Reclaimed paper	30-40	70-60	46.7	27.4	16.5	0.2	1.0	5.3	97.1
Principal ingredients			Cellulose	Clay					

NaAlO_2 と表示してあり、 Al_2O_3 として $35 \pm 5\%$ を保証してあったので、 Al_2O_3 成分の含有量を 35% として反応量の計算を行った。

2.2 硬化体の作製方法及び強さ試験

まず、含水量を 70% に調整した製紙スラッジ 200 g に 15% 硫酸溶液 (conc. H_2SO_4 の容量 $\%$) 200 ml を加え、 $85 \pm 1^\circ\text{C}$ に加熱し、1時間の硫酸処理を行った。このスラッジスラリーは酸性で、ガラス電極による pH の測定値はマイナス側にスケールアウトし、目側による測定値は $-0.10 \sim -0.12$ であった。

この硫酸処理製紙スラッジスラリーにスラグ 100 g を加え、室温でスラグとスラリーを3時間反応させた。スラグは硫酸溶液中では塩基性物質として挙動する⁴⁾ので、スラリー液相の pH はスラグの添加により、 4.0 前後まで上昇する。このスラリーに水酸化カルシウムを添加して中和 (約 0.6 g 必要) しただけでは硬化しないが、更に過剰の水酸化カルシウムを添加し、混練すると硬化する。中和後、各種添加量の水酸化カルシウムを添加し、5分間混練し、 $2 \times 2 \times 8\text{ cm}$ の型枠に流し込み、成形し、24時間後に脱型した。得られた成形体を室温で、24時間湿空養生した後、 80°C で40時間蒸気養生した。

養生が終了した硬化体は $40^\circ \sim 45^\circ\text{C}$ の熱風乾燥機で24時間乾燥した後、かさ比重を測定し、その後曲げ強さ及び圧縮強さを測定した。

2.3 凝結試験

凝結試験はセメントの JIS 規格に準じてピカー針装置を用いて行ったが、凝結針は 1 mm 針ではなく、 1 mm 針と同重量の自家製の 4 mm 針を使用した。JIS 規格では凝結試験にセメントペーストを使用しているが、本報告では硬化体作製と同じ配合の製紙スラッジを含んだペーストの凝結を測定した。この場合、ペーストの硬化性がおとり、 1 mm 針では凝結ははっきりしなかったもので、便宜的に 4 mm 針にかえて測定した。なお、凝結試験では水酸化カルシウム添加後、適量の純水を加え、軟度をセメント規格の軟度棒を用い、底面より $20 \pm 1\text{ mm}$ に止まるような軟度にして測定した。

2.4 凝結硬化中の固相の X 線回折

混練したペーストを所定時間ごとに適量分取し、エタノール中に分散させ水和を止め、エチルエーテルで洗浄後、24時間以上真空デシケーター中で乾燥して X 線回折を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 製紙スラッジ-硫酸-スラグ-水酸化カルシウム系の凝結、硬化

製紙スラッジ (含水率 70%) 200 g を 15% 硫酸溶液 200 ml で硫酸処理した後、これに高炉水砕スラグ 100 g を添加し、硫酸処理製紙スラッジ中の遊離硫酸とスラグ

を反応させたもの (以後 $200\text{ g}/200\text{ ml}/100\text{ g}$ 配合物と略称する) に、種々の添加量の水酸化カルシウムを添加したときの凝結曲線及び硬化体の圧縮強さを図2、図3に示した。

図2によると、水酸化カルシウムの添加量が 20 g では凝結は非常に遅く、混練後4~5時間頃より凝結針の浸入度は低下し始めるが、7時間でも底面より 6 mm (上面より 34 mm) まで浸入しており、22時間後でも凝結針の浸入度は上面より 5 mm もあり、硬化性が不良で、翌日脱型が不可能である。これに対し、水酸化カルシウムの添加量が 25 g 以上では混練後1~2時間頃より凝結が始まり、添加量の増加に従って凝結は早くなり、凝結曲線は左側に移動する。しかし、水酸化カルシウムの添加だけでは凝結促進に限界があり、 40 g 以上添加しても凝結はこれ以上あまり速くならない。

硬化体の強度に及ぼす水酸化カルシウムの影響は図3に示してあるが、凝結に及ぼす影響とはほぼ同様で、凝結が遅い 30 g 以下の添加量では強度は非常に小さいが、 35 g 以上の添加では強度は急激に増大し、 $50 \sim 55\text{ g}$ の添加で最高の強度が得られる。

水酸化カルシウムの添加量により、凝結及び硬化性は非常に異なるが、この系の凝結硬化中の固相の変化を知るため、硬化性の良好な水酸化カルシウムの添加量が

Fig. 2. Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on setting curves in paper sludge $200\text{ g}-15\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 200 ml -slag $100\text{ g}-\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Fig. 3. Effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on compressive strength of hardened bodies in paper sludge $200\text{ g}-15\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ 200 ml -slag $100\text{ g}-\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of solid phases during setting in paper sludge 200 g-1.5 % H_2SO_4 , 200 ml-slag 100 g- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 50 g P: Paper sludge, G: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, E: Ettringite, L: $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

50 g の配合物の凝結硬化中の固相の X 線回折を行った。水酸化カルシウム添加前及び添加後の固相の X 線回折図の経時変化を図 4 に示した。

図 4 はピークの数が多く複雑に見えるが、製紙スラッジに起因するピーク P (製紙スラッジ中の粘土類の回折ピーク) を除くと比較的簡単になる。硫酸処理製紙スラッジにスラグを添加したもの、すなわち水酸化カルシウム添加前の固相の X 線回折図には P 以外に硫酸カルシウム二水和物のピーク G だけしか認められない。これに水酸化カルシウム 50 g を添加し、混練すると、 2θ , 18.1° と 34.1° にかなり大きな水酸化カルシウムの回折ピーク L が生ずる。しかし、時間の経過に従って、この L 及び G のピークは小さくなり、3 時間頃からエトリンガイト E の回折ピークが出現し、時間の経過に従ってこのピークは大きくなっている。したがって、この系の凝結、硬化にはエトリンガイトの生成が関与していることは明らかであり、硫酸処理製紙スラッジにスラグを添加したときには、まずスラッジ中の遊離硫酸とスラグが反応

し、硫酸カルシウム二水和物が生成する。これに水酸化カルシウムを添加するとスラグ中の Al_2O_3 成分も反応に加わり、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系より、徐々にエトリンガイトが生成し、凝結、硬化したものと考えられる。

3.2 エトリンガイトの生成反応

この系の凝結、硬化にはエトリンガイトの生成がもっとも重要な働きをしていると考えられる。そこで、製紙スラッジ-硫酸-スラグ-水酸化カルシウム系よりエトリンガイトが生成する反応について、分析値を利用し、二、三の仮定をし、計算により、その生成量を算出した。

まず、製紙スラッジは硫酸処理しても硫酸と反応せず、加えた硫酸は遊離硫酸として、全量がスラグと反応すると仮定した。ただし、製紙スラッジ 200 g を 15 % 硫酸溶液 200 ml で処理したときに、製紙スラッジより液相に Al_2O_3 として 3.43 g (0.0336 mol) が溶出したので、この Al_2O_3 は反応の計算にとり入れた。

反応の当量関係を整理したものを表 3 に示した。

表 2 のスラグの化学組成より、スラグ 100 g 中には、 CaO 41.2 g (0.736 mol), MgO 6.4 g (0.159 mol), Al_2O_3 15.2 g (0.149 mol), SiO_2 35.0 g (0.582 mol) 含まれる。括弧内はモル数で示したもので、表 3 では成分含有量を主にモル数で示してある。硫酸処理製紙スラッジにスラグを添加した場合には硫酸と製紙スラッジが反応しないと仮定しているため、反応量の関係はスラグ 100 g に 15 % 硫酸溶液 200 ml (H_2SO_4 として 0.535 mol) を反応させたことになる。スラグと酸溶液との反応ではスラグは塩基性物質として作用し、スラグ中の CaO 成分及び MgO 成分は酸と優先的に反応する⁴⁾。そこで、スラグ中の換算 CaO は (1) 式に従って反応する。なお、ここで、 $(\text{CaO} + \text{MgO})$ のモル数を換算

Table 3. Reaction mechanism of paper sludge- H_2SO_4 -slag- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Al_2O_3 system.

CaOと呼ぶことにした(換算 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ も同様)

反応当量	1 mol	1 mol	1 mol
反応前	0.535 mol	0.895 mol	0 mol
反応後	0 mol	0.360 mol	0.535 mol

反応量の計算を(1)式の下に示したが、スラグ100 g中に含まれる換算 CaO 0.895 mol 中の0.535 molが硫酸と反応し、換算 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が0.535 mol生成することになる。したがって換算 CaO の反応率は0.598となる。スラグの反応率は換算 CaO の反応率と等しいと仮定すれば、スラグの反応率は0.598となる。したがって反応後には未反応スラグが40.2 g含まれ、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が0.440 mol、 MgSO_4 が0.095 mol生成する。このほかに反応したスラグも含まれる(この固相には SiO_2 成分は0.348 mol、 Al_2O_3 成分は0.089 mol含まれる)。この状態のX線回折図が、図4の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加前の回折図であるが、この図には製紙スラッジに起因する回折ピークP以外に硫酸カルシウム二水和物のピークGだけしか認められない。したがって、硫酸処理スラッジにスラグを添加した場合には(1)式の反応が起こり、硫酸カルシウム二水和物が生成するが、二水和物以外のものは非晶質であるために、P以外にGだけしか認められなかったものと考えられる。なお、硫酸溶液とスラグの反応後には MgSO_4 が0.095 mol生成しているが、水酸化カルシウムを0.095 mol (7.0 g)添加すれば、(2)式の反応が起こり

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ がそれぞれ0.095 mol生成する。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は合計0.535 mol生成することになる。

反応したスラグの形態は分らないが、反応した固相中の SiO_2 成分及び Al_2O_3 成分は反応しやすい状態になっていると考えられる。これに水酸化カルシウムを添加すると固相中のこの Al_2O_3 成分(0.089 mol)と製紙スラッジより溶出した Al_2O_3 (0.0336 mol)と生成した硫酸カルシウム二水和物より(3)式によりエトリンガイトを生成する(SiO_2 成分の反応は3.3節で論じる)。

反応当量	3 mol	1 mol	3 mol	1 mol
反応前	x mol	0.123 mol	0.535 mol	0 mol
反応後	0 mol	$(0.123 - x/3)$ mol	$(0.535 - x)$ mol	$x/3$ mol

(3)式の下に水酸化カルシウムを x mol添加したときの反応量も示した。 x が大きくなればエトリンガイトの生成量 $x/3$ は増加するが、 $(0.123 - x/3) \geq 0$ ($x \leq 0.369$)、 $(0.535 - x) \geq 0$ ($x \leq 0.535$)という制限が

あり、 x が0.369 mol、すなわち $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として27.3 gの添加で Al_2O_3 はなくなり、エトリンガイトは0.123 mol生成し、硫酸カルシウム二水和物は0.166 mol ($0.535 - 0.369$)未反応のまま残る。

以上の計算より、製紙スラッジ200 gを15%硫酸溶液200 mlで処理し、これにスラグ100 gを添加したものに、水酸化カルシウムを添加した場合には、水酸化カルシウムの添加量が7.0 gまでは添加量の増加につれて硫酸カルシウム二水和物が増加し、7.0~34.3 g (7.0+27.3)の添加では硫酸カルシウム二水和物が減少し、エトリンガイトの生成量が増加し、34.3 gの添加で、硫酸カルシウム二水和物は0.166 mol ($0.535 - 0.369$)となり、エトリンガイトは0.123 mol ($0.369/3$)生成する。これ以上の添加では水酸化カルシウムはそのまま遊離の状態で存在することになる。

3.3 水酸化カルシウムの添加とX線回折図の変化

3.2節で推定した反応を確かめるため、製紙スラッジ、15%硫酸溶液、スラグの配合比、200 g/200 ml/100 gのものに水酸化カルシウムをそれぞれ5 g, 10 g, 15 g, ……、60 g添加、混練し、24時間後に固相のX線回折を行った。その結果の一部を図5に示した。

図5によると、水酸化カルシウムの添加量が20 g以下の配合物はいずれも製紙スラッジに起因するピーク

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of hardened bodies containing various amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in paper sludge 200 g-15% H_2SO_4 200 ml-slag 100 g- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, P: Paper sludge, G: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, E: Ettringite, L: $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

P と硫酸カルシウム二水和物のピーク G だけしか認められず、硬化はしない。25 g 以上の添加量になると、P 及び G 以外にエトリンガイトのピーク E が出現し、いずれも硬化し、水酸化カルシウムの添加量が増加すると G のピークは小さくなり、エトリンガイトのピーク E が大きくなっている。3.2 節の反応量の計算では水酸化カルシウムの添加量が 7.0 g 以上でエトリンガイトが生成し始めるはずであるが、エトリンガイト生成に対する水酸化カルシウムの反応当量である 34.3 g に近くなるとエトリンガイトのピークは出現していない。その理由は次のように考えられる。CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O 系におけるエトリンガイトの安定領域は 3 CaO-Al₂O₃-3 CaSO₄ に相当する組成よりも CaO 及び CaSO₄ の過剰な領域に片寄っている⁵⁾。そのため、水酸化カルシウムの添加量が 20 g 以下ではスリラーの pH は 12.0 以下で、液相中の CaO 濃度は低く (pH 値よりの計算では 0.28 g/l, 飽和石灰水では 1.13 g/l, pH は 12.6), 液相の CaO/Al₂O₃ 比が小さくなり、エトリンガイトの安定領域からはずれ、エトリンガイトが生成しにくかった⁶⁾ものと考えられる。また、30 g 以上では添加量が増加するとピーク E は大きくなり、凝結も早くなるが、エトリンガイトの生成量は Al₂O₃量 (0.123 mol) で支配されるので、水酸化カルシウムによる凝結促進には限界があるものと考えられる。なお、反応当量 (34.3 g) 以上に添加した水酸化カルシウムはそのまま遊離の状態 で存在することになる。図 5 の X 線回折図では水酸化カルシウム 40 g 添加以上で Ca(OH)₂ に帰属するピーク L が現れている。しかし、このピークは添加量が増加してもあまり大きくなっていない。また、この硬化体を水中養生すると L は更に小さくなることにより、反応当量以上に添加した水酸化カルシウムはスラグと硫酸との反応で生じた反応しやすい SiO₂ 成分と CaO-SiO₂-H₂O 系化合物を生成していることも考えられる。

3.4 凝結、硬化に及ぼすアルミン酸ナトリウムの影響

この系の凝結促進剤としてポルトランドセメント、塩化カルシウム、硫酸カルシウム二水和物等多くの物質を検討したが、これらの中でエトリンガイトの生成に関係が深いアルミナセメント、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウムが促進効果が大きかった。この系の凝結、硬化に対する影響としては硫酸アルミニウムは少し異なるが、アルミナセメントとアルミン酸ナトリウムはほとんど同じであるので、主に組成の簡単なアルミン酸ナトリウム添加の影響について述べる。

製紙スラッジ、15% 硫酸、スラグ、水酸化カルシウムの配合比、200 g/200 ml/100 g/50 g の配合物にアルミン酸ナトリウム (試薬 1 級 NaAlO₂) を添加したときの凝結曲線を図 6 に示した。ただし、アルミン酸ナトリ

Fig. 6. Effect of NaAlO₂ addition on setting curves in paper sludge 200 g-15 % H₂SO₄ 200 ml-slag 100 g-Ca(OH)₂ 50 g.

Fig. 7. Effect of NaAlO₂ amount on strength of hardened bodies in paper sludge 200 g-15 % H₂SO₄ 200 ml-slag 100 g-Ca(OH)₂ 30 g or 50 g.

ウムは純水 50 ml に溶解または懸濁した状態で添加した。

アルミン酸ナトリウムの添加量が増加すると凝結は早くなり、凝結曲線は左側に移動し、40 g 添加ではアルミン酸ナトリウム添加後数分で凝結が始まり、1 時間くらいで終結となる (凝結針の侵入度が 35 mm 及び 5 mm になる時間を便宜上始発時間及び終結時間と呼ぶ)。更に添加量を増加すると凝結は更に早くなり、瞬結となり、混練が不可能となる。

このように、アルミン酸ナトリウムの添加では、添加量の増加に従って凝結は早くなるが、強度は必ずしも大きくはならない。圧縮強さに及ぼすアルミン酸ナトリウムの影響を図 7 に示した。

アルミン酸ナトリウムの添加量が 10 g, 20 g と増加すると強度も増大するが、添加量が 30 g 以上になると凝結が早くなっているにもかかわらず、逆に強度は急激に低下している。

アルミン酸ナトリウムの添加量と強度との関係は配合物中の水酸化カルシウムの含有量によって非常に異なる。図 7 に水酸化カルシウムの含有量の少ない 30 g (配合比、200 g/200 ml/100 g/30 g) の配合物にアルミン酸

ナトリウムを添加したときの圧縮強さも示したが、この配合物は 50 g 含有物と異なり、アルミン酸ナトリウムの添加による強度の増大はほとんどなく、20 g 以上の添加では逆に硬化しなくなる。

3.5 凝結、硬化に及ぼすアルミン酸ナトリウムの作用機構

凝結、硬化に及ぼすアルミン酸ナトリウムの作用を明らかにするため、アルミン酸ナトリウムの添加量を変えたものの X 線回折を行った。まず水酸化カルシウムの含有量 50 g の配合物にアルミン酸ナトリウムを添加したときの混練後 24 時間の固相の X 線回折図を図 8 に示した。

図 8 によると、アルミン酸ナトリウムの添加量が 10 g、20 g と増加すると硫酸カルシウム水和物のピーク G は急激に減少し、エトリンガイトのピーク E は大きくなる。強度の最も大きい 20 g の添加で、エトリンガイトのピーク E は最大となるが、それ以上の添加ではほとんど変化がない。したがって、アルミン酸ナトリウムを添加すると、この配合物中に存在した硫酸カルシウム二水和物及び遊離の水酸化カルシウムと添加したアルミン酸ナトリウムが反応し、エトリンガイトを生成し、強度を増加したものと考えられる。しかし、20 g の添加で、硫酸カルシウム二水和物はほとんど反応に消費されてしまう。そこで、これ以上添加しても新しいエトリンガイトの生成はなく、添加したアルミン酸ナトリウムは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応し、アルミン酸カルシウム水和物を生成し、凝結は促進するが、エトリンガイトが減少するので、強度は低下したものと考えられる。

次に、水酸化カルシウムの含有量 30 g の配合物にア

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of hardened bodies containing various amount of NaAlO_2 in paper sludge 200 g-15 % H_2SO_4 200 ml-slag 100 g- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 50 g. P : Paper sludge, G : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, L : $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of hardened bodies containing various amount of NaAlO_2 in paper sludge 200 g-15 % H_2SO_4 200 ml-slag 100 g- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 30 g. P : Paper sludge, G : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, E : Ettringite.

ルミン酸ナトリウムを添加したときの X 線回折の結果を図 9 に示した。

水酸化カルシウムの含有量 30 g の配合物は水酸化カルシウムのピークは認められない。これにアルミン酸ナトリウムを添加した場合には、5 g 添加でわずかに硫酸カルシウム二水和物のピーク G が小さくなるが、これ以上添加量を増加しても、硫酸カルシウム二水和物のピーク G もエトリンガイトのピークもほとんど変化がない。したがって、水酸化カルシウムの含有量が少ない 30 g の配合物では遊離の水酸化カルシウムがほとんど存在しないので、アルミン酸ナトリウムを添加してもエトリンガイトの生成がなく、強度低下したものと考えられる。

以上、製紙スラッジ、15 % 硫酸溶液、スラグ、水酸化カルシウムの配合比、200 g/200 ml/100 g/50 g の配合物または 200 g/200 ml/100 g/30 g の配合物の凝結、硬化に及ぼすアルミン酸ナトリウムの作用機構を整理すると次のようになる。

製紙スラッジと硫酸が反応しないと仮定すれば、水酸化カルシウム添加までの実験は 3.2 節の計算がそのまま当てはまり、製紙スラッジ 200 g を 15 % 硫酸溶液 200 ml で処理し、これにスラグ 100 g を添加したものに、水酸化カルシウムを 34.3 g 添加すれば、エトリンガイトが 0.123 mol 生成し、硫酸カルシウム二水和物が 0.186 mol 未反応のまま残る (表 3 参照)。

水酸化カルシウムを 34.3 g 以上添加すれば、34.3 g 以上の水酸化カルシウムは未反応のまま遊離の状態で存

在する。遊離の水酸化カルシウムが 0.186 mol (13.8 g) 以上存在すれば、更に Al_2O_3 成分を 0.062 mol (0.186/3 mol) 添加することにより、未反応のまま残っていた硫酸カルシウム二水和物 0.186 mol を利用して、(3) 式により、エトリンガイトを更に 0.062 mol 生成させることができる。

配合比、200 g/200 ml/100 g/50 g の配合物では硫酸カルシウム二水和物が 0.186 mol と水酸化カルシウム 15.7 g (50-34.3, 0.212 mol) が遊離の状態が存在する。これにアルミン酸ナトリウムを添加すれば、この硫酸カルシウム二水和物を利用して、エトリンガイトを生成するので、添加量の増加にしたがって硫酸カルシウム二水和物が減少し、エトリンガイトが増加し、添加量が Al_2O_3 として 0.062 mol (試薬アルミン酸ナトリウムでは Al_2O_3 の含有量が 35 % であるので、18.1 g (=0.062 × 101.96/0.35)) で、硫酸カルシウム二水和物は 0 となり、エトリンガイトの生成量が最大となるはずである。図 8 の固相の X 線回折の結果はこの計算値とほぼ一致し、アルミン酸ナトリウムの添加量が増加すると硫酸カルシウム二水和物のピーク G が減少し、20 g でほとんど 0 となり、逆にエトリンガイトのピーク E が大きくなっている。また圧縮強さも 20 g 添加で最高の強度が得られている。

水酸化カルシウムの含有量の少ない配合比、200 g/200 ml/100 g/30 g の配合物では、水酸化カルシウムの含有量はエトリンガイトの生成に対する反応当量 34.3 g より少ない。したがって、硫酸カルシウム二水和物があっても水酸化カルシウムがないので、アルミン酸ナトリウムを添加しても、新しいエトリンガイトの生成がなく、強度はむしろ低下するものと考えられる。図 9 の X 線回折の変化及び強度試験の結果はこの計算値とほぼ一致している。なお、エトリンガイトの生成がなくても、アルミン酸塩 (アルミナセメントを含む) の添加により凝結が早くなることより、アルミン酸イオンとカルシウムイオンよりアルミ酸カルシウム水和物を生成し、凝結が促進されたものと考えられる。

4. まとめ

以上の結果より、製紙スラッジ-硫酸-スラグ-水酸化カルシウム系の凝結、硬化反応及びその反応に及ぼすアルミン酸ナトリウムの作用は次のようになると考えられる。

(1) 製紙スラッジに硫酸を加え、スラッジの硫酸処

理を行ったものにスラグを添加すると、スラグ中の CaO 成分と MgO 成分は塩基性成分としてスラッジ中の硫酸と定量的に反応し、硫酸カルシウム二水和物と硫酸マグネシウムを生成する。硫酸と反応したスラグ中の Al_2O_3 成分及び SiO_2 成分は反応しやすい状態となる。

(2) これに水酸化カルシウムを添加すると、まず硫酸マグネシウムと反応し、硫酸カルシウム二水和物と水酸化マグネシウムを生成した後、スラグ中の反応しやすい Al_2O_3 成分を使用して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaSO_4 - Al_2O_3 - H_2O 系よりエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) が生成し、凝結、硬化する。

(3) エトリンガイトの生成反応は水酸化カルシウムの添加量によって非常に異なり、添加量がエトリンガイト生成の反応当量 ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$) 以下ではエトリンガイトが生成しにくく、硬化不良となり、これ以上の添加量では添加量の増加につれてエトリンガイトの生成量も増加し、凝結が早くなり、強度も大きくなる。ただし、最大生成量は Al_2O_3 成分量によっても支配されるので、水酸化カルシウム添加による凝結促進には限界がある。

(4) この系の凝結促進にはアルミン酸塩の添加が非常に有効であり、アルミン酸ナトリウムの添加により、終結時間が 6 時間のものを 1 時間以内まで短縮できた。

(5) 系中に遊離の水酸化カルシウム及び硫酸カルシウム二水和物がエトリンガイトの反応当量 ($\text{CaO}/\text{CaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3=3/3/1$) 以上存在し、アルミン酸塩 (Al_2O_3) の添加により新しくエトリンガイトが生成すれば、凝結が早くなり、強度も増加する。

(6) 系中に遊離の水酸化カルシウム又は硫酸カルシウム二水和物が存在せず、アルミン酸塩を添加してもエトリンガイトを生成しない場合には、添加したアルミン酸イオンと系中のカルシウムイオンと反応し、アルミン酸カルシウム水和物を生成し、凝結は促進されるが、エトリンガイトはむしろ減少するので、強度は減少する。

文 献

- 1) 下野健一, 桑原啓至, 牧田輝夫, 日吉公男, 山本登久男, 紙パルプの技術, 30, 33-46 (1979).
- 2) 青木繁樹, 荒井康夫, 石膏と石灰, 175, 17-23 (1981).
- 3) 青木繁樹, 荒井康夫, 石膏と石灰, 183, 16-24 (1983).
- 4) 青木繁樹, 木曾正光, 荒井康夫, 石膏と石灰, 191, 24-32 (1984).
- 5) F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold (Publishers) Ltd (1970) p. 226-28.
- 6) F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", Edward Arnold (Publishers) Ltd (1970) p. 223-24.