火力発電所廃棄物を利用したコンクリートの製造に関する研究*

嶋 崎 博 章**

A Study on Manufacture of Concrete by Utilizing Waste Products at Thermal Powerhouses

by

Hiroaki SHIMAZAKI

(Technical Laboratory, Shikoku Electric Power Co., Inc., Takamatsu)

It is reported in a recent paper that manufacture of concrete by utilizing cinder ashes of pulverized coal burnt at thermal powerhouses has been developed. The cementing materials that are by-products of fine cinder ashes, furnace slag, quick lime and some mixtures, are called CS cement, and they have as high as 600 kg/cm^2 of compressive strength when they are mixed at high rotating speed and steam curing is applied to them. In the present paper is presented a brief report of experimental study made on the use of CS cement.

(1) The efficiency of the retarder used to control the heat generation of the quick lime is remarkably affected by the temperature of the mixture. When the temperature of the mixture is at 50°C the retarder is of no use.

(2) The physical properties of CS cement is affected by the CaO content. The CaO ratio at 25% is favorable for the setting and strength of the cement, but for its soundness and drying shrinkage the favorable CaO ratio is at 15%. The drying shrinkage of CS cement is smaller than that of normal portland cement.

(3) A special mixer with a rotating cone has been developed so designed as to retain coarse aggregate in the concrete. The result of the test shows that the concrete has 450 kg/cm^2 of compressive strength with 500 kg/m^3 of cement content. Ordinary portland cement is suitable for water curing concrete, but CS cement is more suitable for steam curing.

Cinder ashes are excellent cementing material for manufacture not only of ordinary mortar and concrete, but of light-weight concrete and artificial aggregate.

(Received Feb. 24, 1970)

1 ま え が き

微粉炭燃焼を行なう石炭火力発電所から排出する粗粒灰 (Cinder Ash CA と略記) ^{1,2)} を利用する試みの一つに CA, 高炉鉱滓 (Slag) および石灰を主成分とする結合材 (CS セメント) でコンクリートを製造する方法 ³⁾ がある。これは微粉砕した原料に二, 三の添加剤を加え, 高速で回転するミキサーで混合を充分に行ない, 蒸気などによる促進養生をするもので, 材令 1 日で 600 kg/cm^2 の高強度が得られるが, その使用においてつぎのような問題点がある。

(1) 生石灰 (CaO) を用いると強度上は有利であるが, CaO は水と反応して発熱するために混合物の温度が 100°C を超えることがある。そのために, 反応を抑制する遅延剤を用いるが, その効果と温度との関連を注意する必要がある。

(2) CS セメントの各成分配合比は自由に選択できるが, 各種配合比についてセメントとしての性質を明らかにしなければならない。

(3) CS コンクリート製造のため粒径の大きい粗骨材を破壊せずに高速混合するミキサーが必要である。

これらの点について二, 三の実験を行なったので, その結果を報告する。

2 使用材料および試験方法

2・1 使用材料

(1) セメント質材料

CA は石炭重油混焼式ボイラを有する火力発電所の灰棄場より採取した。Slag は製鉄所から産出する水中で急冷されたもの, CaO (焼成温度 1300°C) および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は工業用一般市販品である。

CA, Slag および CaO の化学分析値を Table I に示す。

(2) 添加剤

* 原稿受理 昭和45年2月24日

** 正 会 員 四国電力(株)技術研究所 高松市郷東町

Table I. Chemical composition of samples. (%)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Cinder ash	62.0	28.0	4.8	3.1	0.6	—
Slag	32.9	20.2	0.4	40.1	0.5	1.7
Quick lime	0.7	0.4	0.3	94.3	0.3	—
Cement*	22.0	5.0	3.0	65.0	1.1	1.5

* Same cement shown Table III

CA の刺激剤 (CaSO₄)、強度促進剤 (CaCl₂) および遅延剤 (2-ケトグルコン酸 Ca⁴⁾) はいずれも工業用製品であって、その使用量はセメント質材料に対して CaSO₄ が 4%, CaCl₂ が 2%, 2-ケトグルコン酸 Ca は CaO に対して 0.25% を基準とした。

(3) 骨材

モルタル試験には豊浦標準砂、コンクリート試験には川砂・川砂利を使用した。コンクリートに使用した骨材の物理試験値を Table II に示す。

Table II. Properties of aggregate.

Aggregate	Specific weight	Absorption (%)	Fineness modulus	Shape
Fine	2.55	2.4	3.04	Round
Coarse*	2.57	1.5	6.55	Round

* Maximum size : 20 mm

(4) セメント

CS セメントと比較するために用いた普通ポルトランドセメントの物理試験値を Table III に示す。

2・2 原料の微粉砕

CA, Slag および CaO は 5 mm 以下の粒を連続式振動ボールミルで乾式で別個に粉砕 (分離粉砕) した。ただし、比較のため原料をあらかじめ所定配合比に混合したのちに粉砕 (混合粉砕) したものもある。

2・3 遅延剤の効果

CaO に水を加えたときの発熱の時間的変化は Fig. 1 の(1)に示すようであるが、遅延剤を使用すると(2)のように発熱のピークが遅れて表われることに着目して、遅延剤の効果を混合開始より発熱ピークが生じるまでの時間で判定することにした。この方法は間接的ではあるが、各配合の相対比較が可能であり、さらに二、三の例について実際の凝結遅延と対比しておけば実用

Fig. 1. Temperature rise of CaO mixture.

的な判断の基準にすることができる。なお、温度は混合水の水温によって調節した。

2・4 CS セメントの試験

CS セメントの比重、粉末度、凝結および安定性の試験は JIS R 5201 に準拠して行なった。ただし、凝結および安定性用供試体の混練は容量 2 l のフード用ミキサ (円錐型ブレード付, 1500 rpm) で行なった。

強度試験用モルタル供試体は容量 20 l の高速回転ミキサ (プロペラ型ブレード付, 1500 rpm) で混練し、4×4×16 cm (曲げ試験用) および φ10×20 cm (圧縮試験用) に成型した。成型後24時間湿空気に保ったのち脱型し、蒸気養生 (90℃, 8 hr) もしくは水中養生を行なった。

乾燥収縮測定用モルタル供試体も同様の方法で作成し、長さ変化を JIS A 1124 (ダイヤルゲージ方法) に準拠して測定した。

2・5 CS コンクリートの試験

粒径 5 mm 以上の粗骨材を混入したコンクリートを

Fig. 2. Sieve test of aggregate after mixing.

Table III. Physical properties of cement.

Specific gravity	Fineness (cm ² /g)	Setting time (hr-min)		Soundness	Strength (kg/cm ²)(4×4×16 cm mortar)					
		Flexural			Compressive					
		Initial	Final		3 days	7 days	28 days	3 days	7 days	28 days
3 15	3 130	2-49	3-56	O. K.	32.6	53 7	76 5	114	248	361

高速回転ミキサで混合するために、著者は円錐体の周辺摩擦によってかくはんを行なう特殊型かくはん子を試作し、最大粒径 20 mm の粗骨材を混入することができた。粗骨材の混練による破碎は Fig. 2 のようになって、実用上は支障がない。

供試体寸法は $\phi 10 \times 20$ cm であって、養生方法はモルタルの場合と同様である。

静弾性係数は抵抗線ひずみ計によって測定したひずみを用いて、破壊荷重の $\frac{1}{3}$ に対する割線弾性係数として求めた。

3 原料の微粉碎

CA を用いて振動ボールミルの粉碎特性を試験したところ、原料の送り量 Q と製品の粉末度 S との間には、 $S = -A \ln Q + B$ (A, B : 常数) の関係があった。また、製品の粉末度と比重、強度の関係を Fig. 3 に示す。粉末が微小になるほど混合液の粒子内部への浸透量がふえ、同時に化学反応に対する接触面積の増大によって強度が増加する。しかし、粉末度が比表面積値で 7 000 cm^2/g にもなると、混練中に粘性が大きくなり混合が不十分になるため、実用上の粉末度は比表面積値 5 000 cm^2/g が限度である。

Fig. 3. Relation of specific gravity and compressive strength vs. specific surface of cinder ash.

4 遅延剤の効果

試験の結果を Fig. 4 に示す。

- (1) 遅延効果は高温時には著しく減少し、50℃においては添加量を増加しても効果はほとんどない。
- (2) CaO に CA および Slag を加えても遅延効果はほとんど変わらない。
- (3) CaSO_4 を加えると常温付近では遅延効果を助長するが、高温時にはその作用はない。

化学反応の速度と温度の間には Arrhenius の経験法則 $\ln K = -A/T + C$ (K : 速度常数, T : 絶対温度, A, C : 反応に固有な常数) に示される関係がある。セメントはおもに常温で使用されるから、この要素を見すごしがちであるが、反応性の強い CaO を用いる CS セメントでは、充分注意する必要がある。

Fig. 4. Influence of temperature on retarding time. CaO ratio 25%, Slag ratio 30%, CaSO_4 4%.

5 CS セメントの試験

5.1 CS セメントの試験配合

各成分の配合比が CS セメントの物理的性質に及ぼす影響を調べるために、配合比をつぎのようにした。

- (1) CaO 比 = $\text{CaO}/\text{CA} + \text{CaO}$ (15, 25, 35%)
- (2) Slag 比 = $\text{Slag}/\text{CA} + \text{CaO} + \text{Slag}$ (10, 35, 50%)
- (3) 水比 = $\text{W}/\text{CA} + \text{CaO} + \text{Slag}$

5.2 比重および粉末度

試験に用いた CS セメント各成分の比重および粉末度を Table IV に示す。

Table IV. Specific gravity and fineness of samples.

Sample	Specific gravity		Fineness (cm^2/g)	
	Before crush	After crush	Before crush	After crush
Cinder ash	2.22	2.56	1 550	5 040
Slag	2.60	2.90	—	5 080
Quick lime	3.21	3.30	—	4 980
Slaked lime	2.26	—	5 730	—

5.3 凝結

各配合についての凝結試験の結果を Fig. 5 に示す。

- (1) CaO が少ない配合では Slag 比が大きいほど始発、終結とも遅れるが、CaO が多いと Slag 比が大きいほど凝結は早くなる。CaO 比 25% において凝結に与える Slag 量の影響が最も小さい。
- (2) 練上り温度が高いと凝結は促進し、35℃では 25℃に比べ約 $\frac{1}{3}$ の時間になる。
- (3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用すると凝結が著しく遅延し、約 3 倍の時間になる。

5.4 安定性

各配合についての煮沸方法による安定性試験の結果を Table V に示す。

- (1) CaO の量が安定性に及ぼす影響が著しく、CaO 比 15% では良好な安定性を示したが、25% 以上ではす

Fig. 5. Setting time of CS cement.

Fig. 7. Relation of age vs. strength of CS cement.

Fig. 6. Factors affecting on strength of CS cement.

Table V. Soundness of CS cement.

Slag ratio (%)	CaO ratio (%)		
	15	25	35
10	O. K.	No	No
30	O. K.	No	No
50	O. K.	Fairly	No

べて不良であった。ただし、Slag 量を多くすると安定性がやや良好になる傾向があった。

(2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合の安定性はすべて良好であった。

5・5 強度試験

各配合についての 1:1 モルタルによる強度試験の結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。

- (1) CaO 比25%において最大強度が得られる。
- (2) Slag 量が多いほど強度は高くなる。また、強度増加率は CaO 比が大きいほど大きい。
- (3) CS モルタルについても水セメント比が大きくなると強度が低下する傾向がある。
- (4) 圧縮強度は蒸気養生によって最も大きく発現し、引続き水中養生を行なうと伸びる。一方、曲げ強度は水中養生の長期材令のものが蒸気養生直後のものより大きい。
- (5) その他補足的な試験において、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いると同一軟度を得るための水量が約5%増加するとともに強度は約1/2になること、原料粉碎における分離粉碎と混合粉碎との方式の差が強度に及ぼす影響は少ないこと、モルタルミキサによる混練では強度が約1/2

になることなどが認められた。

5・6 モルタルの乾燥収縮

1:1 モルタルによる乾燥収縮の測定結果を Fig. 8 に示す。

(1) CaO 量が多いほど、また Slag 量が少ないほど乾燥収縮は大きい。

(2) 蒸気養生後の乾燥収縮は水中養生（7日間）後のものより小さい。

(3) CS セメントは普通ポルトランドセメントより乾燥収縮が小さい。硬化した CS セメント中には Calcium Surfanate Alminate ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaS}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) の結晶が生成し、これが乾燥収縮を少なくすると考えられる。

Fig. 8. Drying shrinkage of CS cement.

5・7 CS セメントの実用配合

CS セメントでは CaO 量はその物理的性質に及ぼす影響が大きい。すなわち、凝結および強度については CaO 比25%のものが良いが、安定性および乾燥収縮は15%が良い。したがって、CS セメントの実用配合では使用目的に応じて CaO 量を加減する必要がある。なお、以下に示す CS コンクリートの試験では、強度を重視して CaO 比25%、Slag 比30%とした。

6 CS コンクリートの試験

6・1 CS コンクリートの配合試験

単位セメント量を変化させて圧縮強度との関連を調べたところ Fig. 9 を得た。また、普通ポルトランドセメントを用いて高速回転ミキサーで混練したコンクリートの強度を Fig. 10 に示す。

(1) 単位セメント量 500 kg/m^3 において蒸気養生を行なったコンクリートは 450 kg/cm^2 の圧縮強度を示した。CS セメントの場合これ以上セメント量を増加すると粘性が急激に高くなってウォーカビリティが悪化した。

Fig. 9. Strength of CS concrete.

Fig. 10. Strength of ordinary cement concrete made by high speed mixer.

(2) 強度発現のためには CS セメントには蒸気養生が適しており、普通ポルトランドセメントには水中養生が適している。

6・2 CS セメントコンクリートの静弾性係数

CS セメントのペースト、モルタルおよびコンクリートの静弾性係数を Table VI に示す。

蒸気養生を行なったものは水中養生を行なったものに比べて、圧縮強度は大きい弾性係数は小さい。

6・3 その他の試験

(1) CS コンクリートの引張強度は圧縮強度の 8% 前後である。

Table VI. Elastic modulus of CS cement.
 $\times 10^4 \text{ kg/cm}^2$

Sample	Water cement ratio (%)	Steam curing	Water curing		
			7 days	28 days	91 days
Cement paste	28	19.5(622)	16.3(182)	20.5(321)	23.3(427)
Mortar	40	21.9(510)	18.4(151)	21.7(288)	25.9(456)
Concrete	70	25.7(305)	16.2(82)	27.3(174)	30.1(274)
Concrete	42	32.9(478)	26.3(164)	30.3(315)	34.7(459)

(): Compressive strength kg/cm^2

(2) CS コンクリートを普通コンクリート用ミキサで混練したところ、その強度は $\frac{1}{3}$ 以下であった。CS セメントを効果的にコンクリートに適用するためには、モルタルの場合と同様に高速回転ミキサの使用が必要である。

7 結 語

CA がすぐれたセメント質材料であることが判明したので、工場生産されるコンクリート部材などに使用すれば、安価で高強度の製品が得られよう。さらに、発泡剤を混入して軽量コンクリートを製造したり、造粒して人工骨材にすることも可能であるから、今後の利用が期待できる。

終わりに本研究に対し終始ご指導を賜った電力中央研究所研究顧問関 慎吾氏に厚く謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 中村喜義, 北里良夫, 高橋泰介, 三本木 桂, 材料, **18**, 554 (1969).
- 2) 西村 博ほか2名, 九州鉱山学会誌, 35, 1, 50 (1967).
- 3) 関 慎吾ほか3名, 電力中研技術研究報告, No. 68012 (1968).
- 4) 笠井順一, 石膏と石灰, 89, 181 (1967).
- 5) 玉虫文一, “物理化学序論”, p. 190 (1968) 培風館
- 6) 前掲 3) p 4.