産業廃棄物の建材への利用*

井 上 憲 弘**

Utilization of Industrial Wastes for Building Materials

Norihito INOUE

1. は じ め に

産業の発達と経済の高度成長は、公害問題の一つとして各種の産業廃棄物を生み出した。

しかし、近年、省資源、省エネルギーさらには自然保護の観点から、産業廃棄物をいかに処理するか各方面で真剣に検討されている。

本稿では産業廃棄物の中でも排出量が多いスラグおよび石炭灰をとりあげ、まず、これらの分類と性状について述べたあと、九州工業技術試験所で行った高炉水砕スラグおよびフライアッシュを主原料とした建材の製造研究について紹介してみたい。

2. スラグおよび石炭灰について

2.1 スラグの分類と性状

現在の製鉄操業に関連して生成するスラグは、大きく2種類に分けられる。すなわち鉄鉱石を高炉で還元して銑鉄を製造する際に副生する「高炉スラグ」と、その銑鉄中の不要成分を燃焼して除去し、鋼とする工程で副生する「製鋼スラグ」とである。さらに高炉スラグはその冷却のさいの操作によって2種類に大別される。表1¹⁾に高炉スラグの冷却条件と性状について示す。一つは、溶融状態のスラグを多量の水を用いて急冷し、大部分がガラス質の多孔質粒状物となるものであって「高炉水砕スラグ」または単に「水さい」の名称でよばれる。(以下、本稿では水さいとよぶことにする)他の一つは空気中でゆっくり自然冷却させて短冊状および矩形の断面形状をしたメリライト*とシリケート系の結晶**を主要な構成鉱物として有する「徐冷スラグ」である。製鋼スラグには製鋼工程における製鋼炉の違いにより「転炉スラグ」「平炉スラグ」および「電気炉スラグ」の3種類がある。

* 昭和59年6月13日本会第72回例会において発表

** 九州工業技術試験所資源開発部第1課
昭和59年4月14日受理

高炉スラグおよび製鋼スラグは本質的に異なるものであって、その相違をそれぞれのスラグの化学組成の範囲について示すと表2²⁾のようである。すなわち、高炉スラグの主要な化学成分は SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO および CaO であり、製鋼スラグの主要化学成分は SiO_2 、 FeO 、 MnO 、 MgO および CaO である。これらの相違は外観においても明瞭であって、高炉スラグは灰色～暗灰色を呈するのに対し、製鋼スラグは暗黒色～黒褐色であることである。また比重もいちじるしく異なりそれぞれの見かけ比重は高炉スラグにおいて1.5～1.7、製鋼スラグにおいて3.5前後となっていることもその一つである³⁾。

2.2 水さいの製造と性状

水さいの製造法については前項において簡単に述べたが、その製造工程の一例を図1²⁾に示す。溶鉱炉から約1,500°Cの高温溶融状態で流出する高炉スラグを多量の水と急激に接触させてガラス化させて製造するものである。この場合にスラグの量と使用する水の量とによって異なった性質を示すが、水の使用量が多い場合は多孔質となり比重の小さい軽石状のものとなり、水の使用量が少ない場合は概して砂状となり比重も比較的大きいものが得られる。

ガラス質の水さいは、水と反応して凝結硬化する性質、すなわち潜在水硬性を持っている。この水硬性発現には、アルカリまたは硫酸塩などによる刺激作用が必要であり、水さいの化学成分が適当で、よくガラス化されていることが大切である。水さいの化学組成は、鉄鉱石の成分および操業条件によって異なる。主成分は CaO 、 SiO_2 、

* ゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) とアケルマナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) との固溶体。

** β -ダイカルシウムシリケート ($\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) が主体であるが、 CaO の含有率の低いときにはアノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ウオラストナイト ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) などが、 CaO が高いときにはランキナイト ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$)、メルビナイト ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) などが析出する。

図2 石炭火力発電所の灰処理系統図⁴⁾⁵⁾

ムに示すと図3²⁾⁶⁾のようである。セメントクリンカー製造用の粘土に比較して、 SiO_2 が少なく、 Al_2O_3 が多く、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比約3.5であるから、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比約7の粘土の代替としては補助原料程度であって、同じ産業廃棄物である高炉スラグ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比約3.5) に比較すると、 CaO の少ないこともあって補助原料としては化学成分的には劣勢である。

2.4.2 フライアッシュの鉱物組成

フライアッシュの化学分析値とともに、近年、ポゾラン反応性の立場から、フライアッシュの相組成が重要視されてきている。国産フライアッシュの鉱物組成は類似しており、結晶相としては石英、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) で他に少量の磁鉄鉱、赤鉄鉱、金属鉄、未燃カー

ボンなどで、他は主成分であるガラス相から成っている。主成分鉱物の石英は5~12%、ムライトは8~18%、ガラス相は75~84%の範囲にある。

前述の化学成分のうち、 SiO_2 は石英およびガラスとして存在し、 Al_2O_3 の一部はムライトとして存在するが、他の Al_2O_3 はガラス相に含まれる。

2.4.3 フライアッシュの粒形

フライアッシュの粒形は、大部分は球状である。

桜井ら⁷⁾ は、フライアッシュ粒子の内部構造を顕微鏡で観察して、外見から次のように分類している。

- (1) 密実なもの
- (2) 浮石、スポンジ状のようなきわめて多孔質なもの (密実なものから多孔質なものへ漸移している)
- (3) 中空状のもの (同心または偏心状空けきのもの、数個の空けきを含むものなどからなり外殻もきわめて薄い泡状のものから肉厚のものへ漸移している)
- (4) 中空と多孔質、中空と中空との混合型とも見られるもの (中空空けきに多数の魚卵状の小球粒子や多孔質粒子を内包しているもの)

いずれにしても、大部分の粒が球状の微粒子となっていることが、他のポゾランには見られない、人工ポゾランとしてのフライアッシュ固有の特徴である。

このフライアッシュの微粒子が、ボールベアリングのような作用をして、コンクリートのワーカビリティを改善する主要な原因と考えられる。

さて、粗粉の粒形は果して球状であって骨材間の摩擦を減ずるボールベアリング的な作用をもつものか、また、粗粉を粉砕したとき、その球状粒子が破壊されてボールベアリング作用が失われるのではないかと心配がある。

図3 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三成分系図におけるフライアッシュの領域²⁾⁶⁾に筆者が一部加筆

写真1 粗粉 (比表面積約1,400cm²/g)⁶⁰ 写真2 粗粉粉碎物 (比表面積約3,000cm²/g)⁶⁰ 写真3 粗粉粉碎物 (比表面積約6,000cm²/g)⁶⁰ 写真4 粗粉粉碎物 (比表面積約10,000cm²/g)⁶⁰

写真1は比表面積約 1,400 cm²/g の粗粉であるが、球状粒子が大半である。また、写真2、写真3、および写真4に示すように、それぞれ、比表面積約 3,000 cm²/g、約 6,000 cm²/g および約 10,000 cm²/g に粉碎したものにおいても、特に、写真4で観察されるように角状の粒子が増加するものの球状粒子は破壊されずに残っていることが分る。角状の粒子でも、鉱物質微粉末効果およびボゾラン反応性はあると中村⁶⁾は報告している。

2.4.4 フライアッシュの比重

JIS, A 6201 “フライアッシュ”では1.95以上と規定されているが、通常、2.03～2.45の範囲にある。当然ながら、磁鉄鉱および赤鉄鉱等の結晶物を含み、化学成分としての Fe₂O₃ の含有率の高いものほど比重は大きくなる傾向にある⁸⁾。

3. 水さいおよびフライアッシュを利用した建材製造試験

3.1 オートクレープ硬化体

3.1.1 水さいセッコウ石灰系オートクレープ硬化体

まず、水さいが潜在水硬性を持ち石灰などのアルカリ刺激剤によって水硬性を発現するということに着目し、流し込み成形によりブロックを造り、水さいのオートクレープ硬化体としての物性を検討した。

粉碎した水さいに石灰とセッコウを配合し水を加えて十分に混練したものを JISR 5201 モルタル供試体成形型枠に流し込んで成形した後、オートクレープ養生により硬化させ、かさ比重および強度を測定した。1例をあげれば、水さい 100に対して生石灰を外割り重量比で10%、二水セッコウを7.5% 配合し総重量の35%の水を加えて成形し、180°C—8時間のオートクレープ養生を行えば、かさ比重1.68圧縮強度 721 kg/cm² および曲げ強度 124 kg/cm² のオートクレープ硬化体が得られる。流し込み成形によるオートクレープ硬化体は十分に実用的な強度を発揮したが、かさ比重が1.5～1.8という大きい値であった。

3.1.2 フライアッシュ石灰系オートクレープ硬化体⁹⁾

フライアッシュの特性を明らかにするために、比較原料として、ケイ砂、別府白土、長石混入ケイ砂およびシラスを選び、種々の条件でオートクレープ硬化体を作り、反応性および圧縮強度などオートクレープ硬化体のけい酸質原料としてのフライアッシュの性状について検討した。その結果、フライアッシュは、反応性および圧縮強度ともに、ケイ砂、別府白土よりはむしろシラスに類似の傾向を示すことが明らかになった。

フライアッシュおよびシラスは何れもガラス相を主体とすること、ならびに Al₂O₃ 含有率が高いという共通点を有するためと思われる。

3.2 ゲル化法による軽量建材の製造

水さいおよびフライアッシュを主原料としたオートクレープ硬化体の結果をもとに、次に軽量化を目的とする建材の製造研究に着手した。

3.2.1 ゲル化軽量建材の製造工程

図4にゲル化軽量建材の製造工程を示す。本法はゲル

図4 ゲル化軽量建材の製造工程

化を軽量化手段とするものである。粉碎したけい酸質原料に適量の石灰、およびセッコウを配合し水を加えて懸濁状とし、加熱かく拌しながら所定時間水熱反応（この操作をゲル化と称する）させるとけい酸質原料の表層から反応が進行してカルシウムサルホアルミネート水和物およびけい酸カルシウム水和物を生成して体積膨張を示す。この体積膨張したけい酸質原料をろ過脱水しながら成形し、成形体を蒸気養生またはオートクレーブ養生して硬化させると軽量建材が得られる。

筆者らはこれまでに、南九州に広く分布し、ガラス相を主体とする火山噴出物「シラス」を対象にゲル化を軽量化手段とする建材製造に関する研究を行い報告した^{10)~12)}。水さいおよびフライアッシュもシラスと同様、ガラス相を主体とするので、同様にゲル化による軽量建材化が可能ではないかと考え、水さいについては、その基礎的な検討を行い研究成果の一部はすでに報告^{13,14)} 済みであり「軽量建材の製造法」（特許930757号）「高炉水さいまたは冶金鉍さいを原料とする軽量建材の製造方法」（特許第979384号）および「水砕スラグを利用する軽量体の製造法」（特許第991753号）として特許を取得している。さらに本技術の実用化の可能性を検討するためのスケールアップ実験も行ない報告した¹⁵⁾。

シラス、水さいおよびフライアッシュいずれもガラス相という共通点はあるが、化学組成、含有結晶鉱物、粒子形状等はそれぞれ異なる。

フライアッシュの本法に対する原料適性を評価する上には、シラス、水さいとの比較試験が適当であると考えて以下の実験を行った。

3.2.2 使用原料

実験には、異なった発電所から出る5種類のフライアッシュと水さいおよびシラスを使用した。比重、ブレン比表面積および化学成分を表3に示す。

前述したとおりフライアッシュの比重は Fe_2O_3 の含有率の高いものほど大きくなる傾向にある⁹⁾。本実験で使用したフライアッシュも Fe_2O_3 の含有率が特に高いA試料の比重は2.35と大きかった。ブレン比表面積にはかなりのばらつきが認められた。鉱物組成はガラス相を主とし、少量の結晶相からなる。X線回折でガラス相の含有率を求めたところガラス相含有率は $B > D > A > C > E$ と減少することがわかった。結晶相としては石英、ムライトが多く、他に灰長石、赤鉄鉱、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 CaO の含有も認められた。 SiO_2 含有率の高いBおよびE試料は石英の含有率も高く、 Al_2O_3 含有率の高いC、DおよびE試料はムライトの含有率も高かった。

水さいはX線回折で結晶ピークは認められず、完全にガラス化したものである。

シラスは鹿児島県垂水市新城で採取した。ガラス相を主とすることを特徴とするが、X線回折では若干の斜長石と石英のピークが認められた。

石灰はアルカリ分析用沈降製炭酸カルシウムを1,100℃で4時間か焼して得た生石灰を、セッコウは試薬特級の二水セッコウを用いた。

また、補強用にクリソタイル石綿5Rを使用した。

3.2.3 ゲル化、成形および養生

フライアッシュ（A試料）、水さいおよびシラス各々に外割り重量比で石灰を10%（シラスについては30%配合も試みた）配合し、セッコウは配合率を0~60%と広範囲に変え、これらの合計重量に対してさらに石綿を10%

表3 原料の比重、ブレン比表面積 (cm^2/g) および化学成分 (%)

原料	比重	ブレン 比表面積	Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	TiO_2	MnO	SO_3	S	Total
フライアッシュ A	2.35	3,160	2.92	51.29	24.09	7.04	7.34	1.30	1.91	1.65	0.18	1.15	0.04	1.22	—	100.13
〃 B	2.28	4,970	2.07	59.21	25.05	4.13	1.81	1.60	1.57	2.70	0.18	1.17	0.02	0.36	—	99.87
〃 C	2.30	4,070	4.18	54.57	26.02	4.96	4.26	1.36	0.66	1.23	0.57	1.26	0.07	0.44	—	99.58
〃 D	2.29	3,240	5.58	50.68	26.93	4.86	5.22	1.43	1.12	1.28	0.48	1.40	0.05	0.89	—	99.92
〃 E	2.28	2,390	4.39	57.42	27.39	2.69	3.59	0.77	0.32	1.05	0.50	1.10	0.02	0.36	—	99.60
水さい	2.90	3,260	0.2	33.7	14.9	0.7	43.4	4.1	0.46	0.46	—	0.9	0.6	0.1	1.02	100.54
シラス	2.41	3,000	2.68	73.66	13.10	2.00	1.53	0.28	3.38	3.28	0.07	0.28	0.06	—	—	100.32

配合した。配合物に水/固形分重量比20になるよう水を加え、懸濁状としポリエチレンビンに入れて密栓したものを振とう式恒温水槽に入れて 80°C で4時間振とうかく拌してゲル化した。

ゲル化後の試料を、ろ過器構造を有する幅 20 mm、長さ 80 mm の成形型枠に流し込み、50 kg/cm² でろ過加圧成形した。

得られた成形体を室温湿空中に2日間静置後、80°C で蒸気養生または 180°C でオートクレーブ養生して硬化させた。養生時間はいずれも24時間とした。

フライアッシュ (A～E 試料) については、さらに軽量化性を改善することと、鉱物組成と化学成分との関係を明らかにすることを目的として、石灰の配合を20%と一定にしセッコウ配合率を0, 5, 10, 15および20%と変えて上記と同様の実験も行った。

3.2.4 測 定

得られた硬化体は 60°C で恒量になるまで乾燥後、かさ比重および曲げ強度を測定した。測定は載荷速度 0.5 mm/min、スパン 3 cm で行った。また、ゲル化後の試料の一部を室温で真空乾燥したものおよび曲げ強度測定後の試料の一部を微粉碎して粉末X線回折に供し、ゲル化および養生で生成する水和物の同定を行った。

3.2.5 フライアッシュ、水さい、およびシラスのゲル化ならびに硬化特性^{16,17)}

ゲル化条件を 80°C、4時間と一定にした場合、ゲル化および蒸気養生、オートクレーブ養生における反応生成物をX線回折で同定した結果を表4に、得られる硬化体のかさ比重、曲げ強度を図5、6に示す。

図5 セッコウ配合率とかさ比重

フライアッシュは石灰配合率10%では、80°C、4時間におけるゲル化反応は不十分であり、軽量化に寄与するカルシウムサルホアルミネート水和物や C-S-H の生成は認められなかった。したがって、硬化体の軽量化は不十分で、かさ比重は図5に示すように蒸気養生で1.26～1.31、オートクレーブ養生で1.19～1.26の範囲にとどま

表4 X線回折による反応生成物の同定結果

系	フライアッシュ系(生石灰10%)	水さい系(生石灰10%)	シラス系(生石灰10%)	シラス系(生石灰30%)
セッコウ配合率, %	0 5 10 15 20 30 40 50 60	0 5 10 15 20 30 40 50 60	0 5 10 15 20 30 40 50 60	0 5 10 15 20 30 40 50 60
ゲル化	80°C	80°C	80°C	80°C
	4 h	4 h	4 h	4 h
	CaSO ₄ ·2H ₂ O Ca(OH) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O Ca(OH) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O Ca(OH) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O Ca(OH) ₂
	C ₃ A·CaCO ₃ ·12H ₂ O C ₃ A·3CaSO ₄ ·32H ₂ O C ₄ A·0.5CO ₂ ·12H ₂ O C-S-H	C ₄ AH ₁₃ C ₃ A·CaCO ₃ ·12H ₂ O C ₃ A·CaSO ₄ ·12H ₂ O C ₄ A·0.5CO ₂ ·12H ₂ O C-S-H ハイドロカーネット	C ₃ A·CaCO ₃ ·12H ₂ O	C ₃ A·CaCO ₃ ·12H ₂ O C ₃ A·CaSO ₄ ·12H ₂ O
蒸気養生	80°C	80°C	80°C	80°C
	24 h	24 h	24 h	24 h
	CaSO ₄ ·2H ₂ O Ca(OH) ₂ CaCO ₃ C ₄ A·0.5CO ₂ ·12H ₂ O	Ca(OH) ₂ CaCO ₃ C ₄ AH ₁₃ C ₃ A·CaSO ₄ ·12H ₂ O C ₄ A·0.5CO ₂ ·12H ₂ O C-S-H ハイドロカーネット	Ca(OH) ₂ CaCO ₃ C ₃ A·CaCO ₃ ·12H ₂ O	Ca(OH) ₂ CaCO ₃ C ₃ A·CaCO ₃ ·12H ₂ O C ₃ A·CaSO ₄ ·12H ₂ O C-S-H
オートクレーブ養生	180°C	180°C	180°C	180°C
	24 h	24 h	24 h	24 h
	II-CaSO ₄ CaCO ₃ C-S-H 11Åトバモライト ハイドロカーネット	II-CaSO ₄ CaCO ₃ C-S-H ハイドロカーネット	II-CaSO ₄ CaCO ₃ C-S-H 11Åトバモライト	II-CaSO ₄ Ca(OH) ₂ CaCO ₃ 11Åトバモライト ハイドロカーネット

—: 反応生成物の生成領域を示す

図6 セッコウ配合率と曲げ強度

った。しかし曲げ強度は高く、オートクレープ養生でセッコウ配合率5～15%で123～131 kg/cm²に達する。蒸気養生では、セッコウ配合率15%で最高強度を示した。

オートクレープ養生で高強度を示すのは、表4にみられるように、これらの系の反応生成物中で強度にもっとも寄与するC-S-Hが生成するからである。X線回折強度から判断したところ、石灰配合率が10%と低いため、C-S-Hの生成量は全般的に多くはなかった。しかしその中では、セッコウ配合率5～15%で比較的高かった。

水さいは、ゲル化温度80°Cで石灰、セッコウを配合するとエトリンガイト(3CaO・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂O)が著しく生成しやすくなり軽量化が進むことについてはすでに報告した¹⁵⁾。同様に本実験でも水さい系で得られた硬化体は、セッコウ富配合領域でも軽量化性はフライアッシュ系、シラス系に比べると格段にすぐれていた。

石灰単独配合では石灰は単に刺激剤として作用するだけで強度は出るが、軽量化に寄与するエトリンガイトもしくはモノサルフェート(3CaO・Al₂O₃・CaSO₄・12H₂O)が十分な量生成するだけのSO₃が不足しているため軽量化性は十分ではない。もっとも、水さい自体少量のSO₃、Sを含有しているので、石灰を配合しただけでも少量のモノサルフェートが生成することはある(表4参照)。なお、水さい自体CaOを第1主成分として含有するため、配合する石灰量は少量で十分である。

図7 かさ比重と曲げ強度

シラスはフライアッシュより石灰と反応しやすく、ゲル化後残存するCa(OH)₂の量は著しく少なくなった。すなわち、シラスはフライアッシュに比べるとゲル化しやすい原料であった。シラスはガラス相に対する結晶質鉱物の含有率がフライアッシュに比べると低いことによる。しかも、シラスはSiO₂含有率が高いこともあって、そのゲル化特性をよりよく発揮させる上には、石灰配合率を30%に増すことは有効であった。

石灰配合率10%に比較すると30%では、軽量化に寄与するモノサルフェートがゲル化で生成しやすくなり、かさ比重は低下する。しかも蒸気養生ではC-S-Hが生成し、オートクレープ養生では11Åトバモライトが生成するので強度は著しく改善された。

フライアッシュ系、水さい系およびシラス系で得られた硬化体のかさ比重と曲げ強度の関係を図7にまとめた。

水さい系は軽量化性にすぐれ、フライアッシュ系は水さい系、シラス系に比較すると、かさ比重が高く軽量化性は劣るが高強度を示し、シラス系は両者の中間的な物性を示すことがわかった。

以上の結果から、フライアッシュに軽量化手段としてゲル化を利用できることはわかったが、かさ比重はまだ1.19～1.31と高く、水さい、シラスに比較すると軽量化性は十分ではなかった。

フライアッシュは、水さいに比較するとSiO₂含有率

表5 X線回折による反応生成物の同定結果

フライ アッシュ・ セッコウ 配合率%		A (生石灰 20%)	B (生石灰 20%)	C (生石灰 20%)	D (生石灰 20%)	E (生石灰 20%)
ゲ ル 化	80°C 4 h	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_4\text{A} \cdot 0.5\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_4\text{A} \cdot 0.5\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
蒸 気 養 生	80°C 24 h	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_4\text{A} \cdot 0.5\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ C-S-H	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_4\text{A} \cdot 0.5\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ C-S-H	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_4\text{A} \cdot 0.5\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ C-S-H	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_4\text{A} \cdot 0.5\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ C-S-H	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaCO_3 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ C-S-H
オ ー ト ク レ ー ブ 養 生	180°C 24 h	$\text{II} - \text{CaSO}_4$ CaCO_3 C-S-H $11\text{\AA}$ トバモライト ハイドログ-ネット	$\text{II} - \text{CaSO}_4$ CaCO_3 C-S-H $11\text{\AA}$ トバモライト ハイドログ-ネット	$\text{II} - \text{CaSO}_4$ CaCO_3 C-S-H $11\text{\AA}$ トバモライト ハイドログ-ネット	$\text{II} - \text{CaSO}_4$ CaCO_3 C-S-H $11\text{\AA}$ トバモライト ハイドログ-ネット	$\text{II} - \text{CaSO}_4$ CaCO_3 C-S-H $11\text{\AA}$ トバモライト ハイドログ-ネット

—————：反応生成物の生成領域を示す

が高く CaO 含有率が低い。そこでシラスの例にならって石灰配合率を増し、軽量化性を改善することおよび鉱物組成と化学成分との関係を明らかにすることを目的として行った実験結果を次節にまとめる。

3.2.6 フライアッシュ系の軽量化性改善および鉱物組成と化学成分との関係について^{17),18)}

ゲル化および蒸気養生、オートクレーブ養生における反応生成物をX線回折で同定した結果を表5に示す。

石灰配合率を20%に増やすことにより、A～E試料のすべてにカルシウムサルホアルミネート水和物が生成した。フライアッシュ自体 SO_3 を含有しているので、セッコウを配合しない場合でもモノサルフェートおよびエトリンガイトの生成が認められた。モノサルフェートの生成量は SO_3 含有率の特に高いAおよびD試料に多く、エトリンガイトはAおよびC試料に生成した。セッコウの配合率を高くするにつれてモノサルフェートよりエトリンガイトが生成しやすくなる傾向にあった。

ゲル化と同温度ではあるが、蒸気養生を行うと、石灰、セッコウともに反応が進み、セッコウ配合率5～10%ではモノサルフェートの生成量が増え、セッコウ富配合の15～20%ではエトリンガイトの生成量が増えた。

オートクレーブ養生では、カルシウムサルホアルミネート水和物は分解し、II型無水セッコウを遊離した。 $11\text{\AA}$ トバモライトの生成量は少なく、むしろハイドロガ

ーネットが生成しやすかった。本実験で得られたハイドログ-ネットは C_3ASH_4 の組成を有するものであった。なお、セッコウの富配合は $11\text{\AA}$ トバモライトの生成をさまたげる作用を示した。

80°C—4時間のゲル化条件で蒸気養生およびオートクレーブ養生で得られる硬化体のかさ比重、曲げ強度を

図8 セッコウ配合率とかさ比重

図9 セッコウ配合率と曲げ強度

図10 かさ比重と曲げ強度

図8, 9, 10に示す。

ガラス相含有率の高いものよりもむしろガラス相含有率のもっとも低いE試料が軽量化性にすぐれ、セッコウ配合率5%, オートクレープ養生で得られた硬化体のかさ比重は0.97とフライアッシュ系における本実験中もっとも低い値を示した。

A試料は、軽量化性は不十分で、かさ比重は図8に示すように、蒸気養生で1.17~1.30, オートクレープ養生で1.22~1.28の範囲にとどまったが、しかし曲げ強度は高く、オートクレープ養生でセッコウ配合率5~15%で

108~113 kg/cm²に達する。オートクレープ養生で高強度を示すのは、表5にみられるように、強度発現に寄与する11 Å トバモライトが、他の試料に比べてセッコウ配合下でも生成するためである。

本実験においてガラス相含有率と軽量化性の間には明確な相関関係は認められなかった。これらの結果は、水熱反応原料としてフライアッシュを使用する場合には、鉱物組成や化学成分はもちろん別の観点からも性状を評価する必要があることを示唆しており、今後の研究課題である。

かさ比重、強度の関係をみると、セッコウの配合は軽量化および強度発現に有効であり、最適配合率はフライアッシュの性状によりばらつくが、5~15%の間にある。

オートクレープ養生は蒸気養生と比較すると、同一かさ比重でも高強度を与えた。

なお、筆者らは、軽量化性のみならず、強度発現性まで考慮した場合、フライアッシュに対するゲル化温度は100°Cより80°Cが適していることを報告している¹⁶⁾。

4. おわりに

以上、産業廃棄物の中でも特に排出量の多い水さいおよびフライアッシュをとりあげ軽量建材への利用技術について述べてみた。

当所で行ったと類似の手法が、その他の廃棄物についても十分応用できるものと考えられ、本稿が産業廃棄物の有効利用に関する技術開発の資料として参考になるとすれば幸いである。

本実験にあたり、主原料のフライアッシュ試料は、三井アルミニウム工業株式会社三池火力発電所、九州電力株式会社大村発電所、電源開発株式会社松島火力発電所、中国電力株式会社下関発電所および新宇部発電所に、水さいは、新日本製鉄株式会社戸畑工場に提供していただいた。また、フライアッシュのブレン比表面積測定は麻生セメント株式会社中央研究所、化学成分分析は佐賀県窯業試験場の関係各位にご助力いただいた。ここに記して深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 藤原彰信, 工業と製品, 50, 77~81 (1970)
- 2) 日本製鋼連盟スラグ資源化委員会, 製鋼のスラグ, (1977)
- 3) 湊 秀雄, 石膏と石灰, 147, 80~88 (1977)
- 4) 前田慶之助, 石炭灰処理システムと有効利用技術 フジ・テクノシステム, 91~106 (1981)
- 5) 玉貫 滋, 石炭灰処理システムと有効利用技術, フジ・テクノシステム, 191~216 (1981)
- 6) 中村 厚, 石炭灰処理システムと有効利用技術, フジ・テクノシステム, 295~333 (1981)
- 7) 桜井敏雄, 佐藤 健, 橋本匡史, 福永 誠, セメン

- ト技術年報, 21, 101~109 (1967)
- 8) 国分正胤, セメント・コンクリート, No 267, 2~18 (1969)
- 9) 松田応作, 原 尚道, 井上憲弘, 案納美代子, セメント技術年報 22, 485~489 (1968)
- 10) 松田応作, 原 尚道, 井上憲弘, 亀井秀一 セメント技術年報, 23, 418~422 (1969)
- 11) 原 尚道, 井上憲弘, 亀井秀一, 松田応作 セメント技術年報, 24, 351~355 (1970)
- 12) 原 尚道, 井上憲弘, 松田応作 石膏と石灰, No. 110, 26~30 (1971)
- 13) 原 尚道, 井上憲弘, 入江太吉 セメント技術年報 26, 195~198 (1972)
- 14) 原 尚道, 井上憲弘, 第3回住宅関連研究成果発表会資料, 日本産業技術振興協会, 69~84 (1973)
- 15) 原 尚道, 井上憲弘, 宮本 滋, 建材開発研究発表会テキスト, 日本建設材料協会, 11~21 (1978)
- 16) 井上憲弘, 原 尚道, セメント技術年報, 36, 69~72 (1982)
- 17) 井上憲弘, 恒松修二, 原 尚道, 公害, Vol. 18, No. 4, 227~237 (1983)
- 18) 井上憲弘, 恒松修二, 原 尚道, セメント技術年報 37, 49~52 (1983)