

# 論文 塩化カリウムを添加した普通ポルトランドセメントの流動性と強度発現性に及ぼす石灰石微粉末の影響

中村明則\*1・坂井悦郎\*2・加藤弘義\*3・大門正機\*4

**要旨:** セメントプラントによる都市型廃棄物の減容処理について、既存のセメント製造プラントにガス抽出設備を付設し、セメントの製造途中でガスを抽出し、塩化カリウムを主成分とするダストとして塩素を除去し、通常の普通ポルトランドセメントを製造するプロセスが提案されている。さらに、この抽出ダストを通常の普通ポルトランドセメントに添加した塩素高含有型セメントが提案され、用途開発が課題となっている。したがって、用途開発のための基礎的研究として石灰石微粉末の併用について検討した。

**キーワード:** 塩化カリウム, 石灰石微粉末, 流動性, 強度発現性

## 1. はじめに

新たな埋め立て処分場の確保が困難となっており、都市型廃棄物の減容処理は解決すべき重大な課題である。このような技術を考えるとき、大量な処分が可能となることが必要となる。セメントは約 1500℃の高温焼成で製造され、年間およそ 8000 万 t 程度が生産されており、セメント産業は、有用な都市型廃棄物減容処理プラントを保有しているといえる。また、すでにセメント産業は、多種多様な廃棄物を原料や燃料として利用しており、製鉄所や火力発電所からの副産物である高炉スラグや石炭灰あるいは古タイヤなどを原料や燃料として利用している。さらに最近では、都市型廃棄物自体やその焼却灰あるいは下水汚泥やその焼却灰などの利用の検討も進んでいる。

都市型廃棄物やその焼却灰は、CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の化学成分のほか、塩化ビニルなどのプラスチック類や塩分等からくる多量の塩素を含有している。したがって、これを燃料や原料に利用すると塩素を含有する代表的な

水硬性化合物であるアリナイト相やカルシウムクロロアルミネート ( $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ ) が生成する<sup>1)~4)</sup>。このようなセメントの製造については、すでに実証プラントも建設されている<sup>5)</sup>。また、一方では、セメントプラントによる都市型廃棄物の減容処理に関連して、ガス抽出設備を付設したセメントプラントの利用や利用方法を含めた新たなプロセスも提案されている<sup>6)</sup>。これは、既存のセメント製造プラントにガス抽出設備を付設し、セメント製造プロセスの途中でガスを抽出し、塩化カリウム (以下 KCl) を主成分とするダストとして塩素を除去し、通常の普通ポルトランドセメント (以下 OPC) を製造するというものである。このセメント製造プロセスは、すでに一部で稼働している<sup>7),8)</sup>。この場合には、抽出ダストの処理方法および用途開発が求められている。すなわち、これを通常の OPC に添加した塩素高含有型セメントをどのように利用するかが重要となり<sup>9),10)</sup>、この塩素高含有型セメントが利用されなければ、都市型廃棄物の処理もできなくなると

\*1 ㈱トクヤマ セメント・建材研究所 工修 (正会員)

\*2 東京工業大学 工学部無機材料工学科助教授 工博 (正会員)

\*3 ㈱トクヤマ セメント・建材研究所 (正会員)

\*4 東京工業大学 工学部無機材料工学科教授 工博 (正会員)

ということになる。塩素高含有型セメントが利用されるためには、その品質が管理され、使いやすいセメントである必要がある。品質管理については、サンドイッチ型熱量計を用い、水和熱を測定し、水和特性との関連から品質管理手法として、水和反応時間 1 日までの水和熱から水和反応時間 28 日までの反応率および強度発現の推定について報告した<sup>11)・13)</sup>。本研究では、抽出ダストの主成分である KCl を添加した OPC の流動性および強度発現性について、石灰石微粉末の影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料

OPC は、市販のものを用いた。石灰石微粉末は、粉末 X 線回折でカルサイトであり、粉末度は、Blaine 法で 500 m<sup>2</sup>/kg になるように粉碎し試料とした。また、KCl は、試薬を 106 μm 以下に粉碎し調整した。

### 2. 2 水和発熱速度の測定

OPC および OPC に KCl を塩素換算で 0.1, 1, 2 および 5 mass% 添加したものの水和発熱速度を、測定温度 20℃、水固体比 (W/S) を 0.5 (質量比) とし、コンダクション熱量計により測定した。

### 2. 3 ペーストフローの測定

ペーストフローは、JASS 15 M-103 (セルフレベリング材の品質基準) に準じ測定し、そのペーストフロー値によって流動性を評価した。なお、このとき、混和剤として、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた。

ペーストは、水固体比 (W/S) を 0.3 (質量比) とし、混和剤添加量を個体質量の 1 mass% とし、ホバート型ミキサーにより 3 分間練り混ぜ作製した。ペーストのフロー値は、注水 30 分後に測定した。

OPC および OPC に KCl を塩素換算で、1 および 2 mass% 添加したものを、石灰石微粉末

および石灰石微粉末に塩化カリウムを塩素換算で 1 および 2 mass% 添加したもののペーストフローを測定した。

また、Table 1 に示すような配合に調整したセメントのペーストフローを測定した。OPC および OPC に石灰石微粉末を 5, 10, 20, 30 mass% 添加し、セメントとした。また、OPC に KCl を添加したものに付いては、OPC に KCl を塩素換算で 0.1 mass% となるように添加したものおよびそれに石灰石微粉末を 5, 10, 20 および 30 mass% 添加したものをセメントとし、さらに、OPC に KCl を塩素換算で 1 mass% となるように添加したものおよびそれに石灰石微粉末を 5, 10, 20 および 30 mass% 添加し、セメントとした。

なお、石灰石微粉末の添加は、OPC および KCl を添加した OPC に対して内割りとした。

Table 1 Mix proportion of cement

Base cement	KCl / Cl%	Limestone powder / mass%
OPC	0	0
		5
		10
		20
		30
	0.1	0
		5
		10
		20
		30
	1	0
		5
		10
		20
		30

### 2. 4 モルタルの圧縮強度の測定

モルタル供試体は、JIS R 5202 に準じて作製し、20℃湿空条件下で水和反応させ、24 時間後に脱型し、その後さらに、湿空条件下で水和反応させた。圧縮強度試験は、水和反応時間 1, 3, 7 および 28 日で JIS R 5202 に準じて行った。

モルタル供試体作製には、ペーストフローの

測定に用いたセメントと同様に、Table 1 に示すような配合に調整したものをセメントとして使用した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 水和発熱速度

Fig. 1 に、OPC および OPC に KCl を塩素換算で 0.1, 1, 2 および 5 mass% 添加したものの注水 24 時間までの水和発熱速度を示す。OPC は、注水直後の第一ピークの後、誘導期を経てから第二ピークが現れる。KCl を添加した場合、第二ピークは大きくなり、出現時間も速くなっているが、水和反応の誘導期は存在した。これは、実用的には重要なことである。ポルトランドセメントの水和反応における誘導期は、コンクリートの作業性の確保には重要なものであり、通常この間に運搬、打ち込み、締め固めなどの成形作業を行っている。

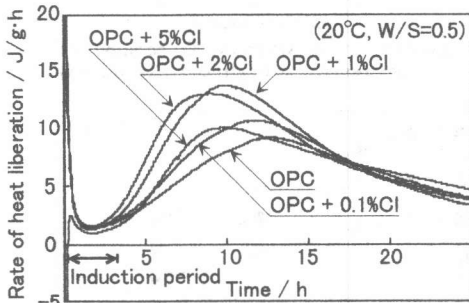


Fig.1 Heat liberation curves of hydration of OPC with or without KCl.

#### 3.2 塩化カリウムを添加した普通ポルトランドセメントの流動性に及ぼす石灰石微粉末の影響

前節で KCl を添加した OPC の水和反応には、誘導期が存在することが明らかとなった。ここでは、水和反応の誘導期におけるペーストの流動性について検討した。

Fig. 2 に、OPC および石灰石微粉末の流動性に及ぼす KCl の添加量の影響を示す。OPC のペーストフロー値は、KCl の添加量の増加に従って、わずかに小さくなる。一方、石灰石

微粉末のペーストフロー値は、OPC のペーストフロー値に比べ高いフロー値を示し、また、KCl の添加の影響を受けず、一定のフロー値を示した。これは加藤ら<sup>14)</sup>の報告と一致している。KCl の添加による OPC のペーストフロー値の低下は、KCl 添加による OPC の初期水和反応への影響が表れているものと考えられる。

Fig. 3 に、OPC および OPC に KCl を塩素換算で 0.1 および 1 mass% 添加したものにそれぞれ石灰石微粉末を 5, 10, 20 および 30 mass% 添加したものについて、それぞれの石灰石微粉末の添加量とペーストフロー値の関係を示した。

OPC および OPC に KCl を塩素換算で 0.1 および 1 mass% 添加したもののそれぞれにおいて、石灰石微粉末の添加により、ペーストのフロー値は、大きくなった。

OPC に KCl を添加すると、その流動性は、

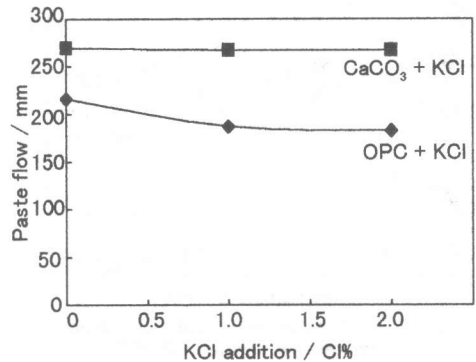


Fig.2 Relations between KCl addition and paste flow of  $\text{CaCO}_3$  or OPC.

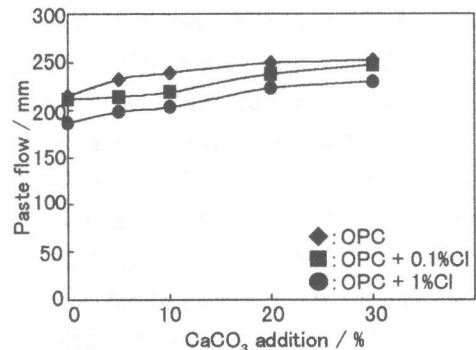


Fig.3 Relations between  $\text{CaCO}_3$  addition and paste flow of OPC with or without KCl.

わずかに低下するが、石灰石微粉末を利用することで、流動性は、改善されることがわかった。

### 3.3 塩化カリウムを添加した普通ポルトランドセメントの強度発現性に及ぼす石灰石微粉末の影響

Fig. 4に、OPC および OPC に KCl を塩素換算で 0.1, 1, 2 および 5 mass% 添加し、セメントとしたものについて、KCl の添加量とモルタルの圧縮強度の関係を示す。

KCl の添加量が塩素換算で 1 mass% までは、各水和反応時間で無添加の場合に比べ、大きい圧縮強度を示した。水和反応時間 7 日まで、KCl を塩素換算で 1 mass% 添加した場合に圧縮強度は極大を示し、水和反応時間 28 日では KCl を塩素換算で 0.1 mass% 添加した場合、圧縮強度は極大を示した。

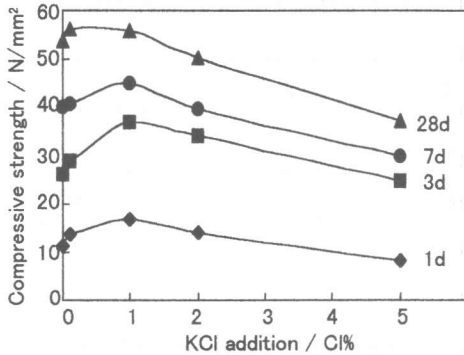


Fig.4 Relations between KCl addition and compressive strength of OPC.

Fig. 5に、OPC および OPC に石灰石微粉末を 5, 10, 20 および 30mass% 添加し、セメントとしたものについて、石灰石微粉末の添加量とモルタルの圧縮強度の関係を示す。Fig. 6には、OPC に KCl を塩素換算で 0.1mass% 添加し、セメントとしたものおよびそれに石灰石微粉末を 5, 10, 20 および 30mass% 添加し、セメントとしたものについて、石灰石微粉末の添加量とモルタルの圧縮強度の関係を示す。Fig. 7には、同様に、OPC に KCl を塩素換算で 1 mass% 添加し、セメントとしたものおよ

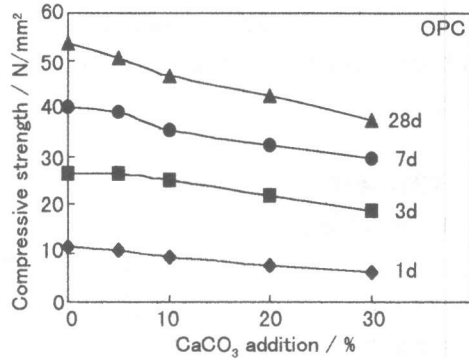


Fig.5 Relations between CaCO<sub>3</sub> addition and compressive strength of OPC.

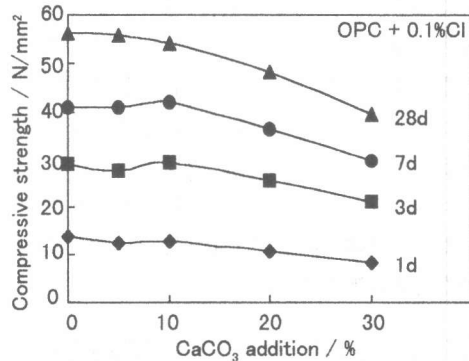


Fig.6 Relations between CaCO<sub>3</sub> addition and compressive strength of OPC with KCl.

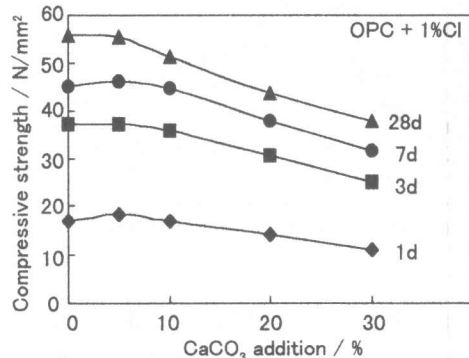


Fig.7 Relations between CaCO<sub>3</sub> addition and compressive strength of OPC with KCl.

びそれに石灰石微粉末を 5, 10, 20 および 30mass% 添加し、セメントとしたものについて、石灰石微粉末の添加量とモルタルの圧縮強度の関係を示す。

いずれの場合も、各水和反応時間で、石灰石微粉末の添加量の増加にともなって、モルタルの圧縮強度は低下の傾向を示した。

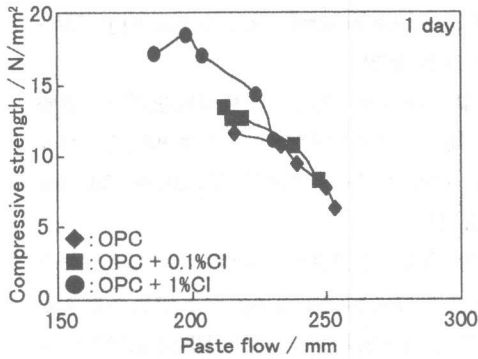


Fig.8 Relations between paste flow and compressive strength of OPC with or without KCl at 1 day.

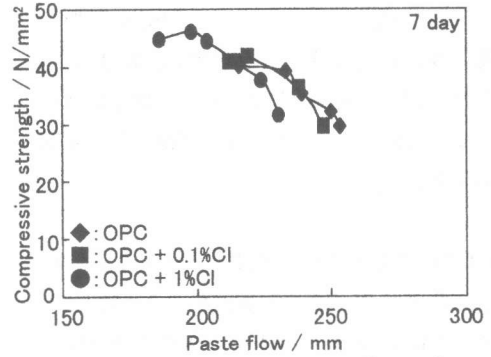


Fig.10 Relations between paste flow and compressive strength of OPC with or without KCl at 7 day.

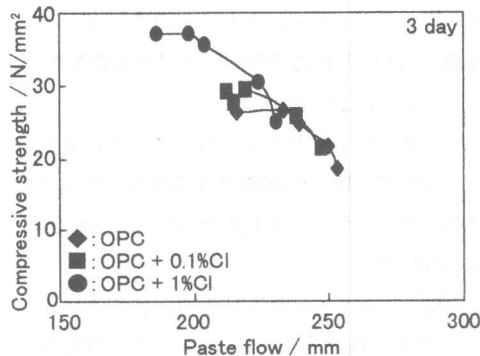


Fig.9 Relations between paste flow and compressive strength of OPC with or without KCl at 3 day.

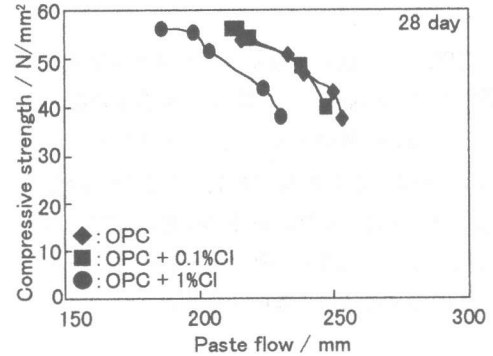


Fig.11 Relations between paste flow and compressive strength of OPC with or without KCl at 28 day.

### 3. 4 塩化カリウムを添加した普通ポルトランドセメントの流動性および強度発現性に及ぼす石灰石微粉末の影響

OPC および OPC に KCl を塩素換算で 0.1 および 1 mass% 添加しセメントとしたもの、さらにこれらのそれぞれに石灰石微粉末を 5, 10, 20 および 30 mass% 添加し、セメントとしたもののペーストフロー値とそれぞれの水和反応時間 1, 3, 7 および 28 日におけるモルタルの圧縮強度の関係をそれぞれ Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 および Fig. 11 に示す。

KCl を添加した OPC は、通常の OPC に比べ、流動性は低下しているが、強度発現は大きな値を示した。KCl を添加した OPC に、流動性改善のため、石灰石微粉末を利用することで、通常の OPC に比べ、流動性がよく、強度発現も大きくなるセメントとすることが可能な配合

が存在した。特に、この傾向は、反応時間 3 日までの初期に顕著に現われた。KCl を塩素換算で 1 mass% 添加した OPC の場合、流動性改善のため、多量の石灰石微粉末を必要とするため、長期的な強度発現が小さくなった。KCl を塩素換算で 0.1 mass% 添加した OPC の場合、石灰石微粉末を利用することで、通常の OPC よりも流動性がよく、反応時間 28 日まで強度発現も大きいセメントとすることが可能な配合が存在した。

### 4. まとめ

セメントプラントによる都市型廃棄物の減容処理に関連して、ガス抽出設備を付設したセメントプラントの利用や利用方法を含めた新たなプロセスが提案されている。このプロセスにおいて、セメント製造プロセスの途中で抽出され

る KCl を主成分とするダストを OPC に添加した塩素高含有型セメントを想定し、KCl を添加した OPC の流動性および強度発現性について、石灰石微粉末の影響について検討し、以下の結果を得た。

1) OPC の流動性は、KCl の添加によってわずかに低下する一方、石灰石微粉末の流動性は、OPC に比べて高く、KCl の添加の影響を受けない。KCl を添加した OPC の流動性は、石灰石微粉末の添加によって、大きく改善された。

2) OPC への KCl の添加は、その添加量が塩素換算で 1 mass% までの場合、無添加の場合に比べ、高い圧縮強度を示した。OPC および OPC に KCl を塩素換算で 0.1 および 1 mass% 添加したものはともに、各水和反応時間で、石灰石微粉末の添加量の増加にしたがって、モルタルの圧縮強度は低下傾向を示した。

3) KCl を OPC に添加した塩素高含有型セメントに石灰石微粉末を利用することで、通常の OPC よりも流動性が高く、初期強度発現に優れ、長期的にも同等の圧縮強度を示すセメントにすることが可能である。したがって、塩素高含有型セメントを石灰石微粉末などの混和材料と併用することで要求性能への対応も可能と考える。

#### 参考文献

- 1) Bikbaou, M. Y. : Crystal chemistry and properties of alinite and jasmundite, 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 2, pp. 352 - 357, Dec., 1986.
- 2) Noudelman, B, et al. : Structure and properties of alinite and alinite cement, 7th. International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 3, pp. 169 - 174, Sep., 1980.
- 3) Lampe, F.V., et al. : Synthesis, Structure and thermal decomposition of alinite, Cement

and Concrete Reserch, Vol. 16, No. 4 pp. 505 - 510, July, 1986.

- 4) 土田良明ほか：都市ゴミ焼却灰を用いて調整した高アリナイト系セメントの水和反応，セメント・コンクリート論文集，No.49, pp. 84 - 89, 1995, 12.
- 5) 田熊靖久・土田良明：環境とセメント，セラミックス，Vol. 31, No. 3, pp. 214 - 218, 1996, 3.
- 6) 大門正機・坂井悦郎：環境問題におけるセメント産業の役割，セラミックス，Vol. 33, No. 2, pp. 86 - 90, 1998, 2.
- 7) 藤原正成ほか：セメントキルン塩素バイパスの開発，セメント製造技術シンポジウム報告集，No. 55, pp. 18 - 23, 1998, 11.
- 8) 上野直樹ほか：塩素バイパスシステムによるキルンの安定運転と廃棄物の有効活用，セメント製造技術シンポジウム報告集，No. 55, pp. 24 - 31, 1998, 11.
- 9) 坂井悦郎ほか：エーライトの水和におよぼす KCl の影響と塩素含有カルシウムケイ酸塩の水和，セメント・コンクリート研究討論会論文集，No. 24, pp. 1 - 6, 1997, 11.
- 10) 坂井悦郎ほか：エーライトの水和に及ぼす塩化カリウムの影響，日本化学会誌，No. 6, pp. 434 - 437, 1998, 6.
- 11) 坂井悦郎ほか：多点式サンドウィッチ型コロリメーターによるセメントの水和反応の測定，セメントコンクリート論文集，No. 51, pp. 68 - 71, 1998, 1.
- 12) 坂井悦郎ほか：サンドイッチ型熱量計によるセメント品質管理手法の基礎的研究，コンクリート工学年次論文報告集，Vol. 20, No. 2, pp. 7 - 12, 1996, 7.
- 13) 坂井悦郎ほか：塩化カリウムを添加したエーライトの水和と相組成モデル，セメント技術大会講演要旨集，No. 52, pp. 38 - 39, 1998, 5.
- 14) 加藤弘義ほか：高性能 AE 減水剤の立体障害効果に及ぼす硫酸イオンの影響，セメントコンクリート論文集，No. 51, pp. 264 - 269, 1998, 1.