

# 論文 都市ごみ焼却灰を主原料としたセメントの硬化体における塩化物イオンの挙動

平尾 宙<sup>\*1</sup>・横山 滋<sup>\*2</sup>・原澤修一<sup>\*3</sup>・阿部道彦<sup>\*4</sup>

**要旨:**都市ゴミ焼却灰を主原料としたセメント(EC)の塩素量は、普通ポルトランドセメント(OPC)および高炉セメントB種(BB)より多く数百ppmであるが、水溶性塩素として検出されるのは全塩素の約2割である。セメント中の塩素量を1000ppmに調整したモルタルの自由水中Cl<sup>-</sup>濃度はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の低下とともに急速に低下し、Cl<sup>-</sup>の低濃度化はECが早く、OPCは遅い。いずれのセメントも材齢3日ではほぼ全量の塩素がフリーデル氏塩を主体とする水和物に固定される。ECのモノサルフェート水和物およびフリーデル氏塩の生成はOPC、BBよりも早く、自由水中Cl<sup>-</sup>濃度の低下はこれらの水和物の生成に起因すると考えられる。

**キーワード:**エコセメント、都市ゴミ焼却灰、塩化物イオン、自由水、フリーデル氏塩

## 1. はじめに

都市ゴミの有効利用と環境の保全を目的として、都市ゴミ焼却灰を主原料としたセメント(以下エコセメント)が製造されており<sup>1)</sup>、すでにコンクリートとしての利用も試みられている<sup>2)</sup>。エコセメントの原料化学組成は、普通ポルトランドセメントの原料に比べてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および塩素が多いという特徴があり、塩素の含有量によって2種類のセメントが製造されている。すなわち、C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>・CaCl<sub>2</sub>としてセメントクリンカー中に約1%の塩素を含む速硬形<sup>3)</sup>、および製造工程でほとんどの塩素を揮散・除去した普通形である<sup>4)</sup>。普通形エコセメント(EC)の構成鉱物は普通ポルトランドセメントと同じであるが、C<sub>3</sub>A量が約15%と多く、塩素量は普通ポルトランドセメントのJIS規格値(200ppm)よりも若干多い数百ppmを含有する。コンクリート中に固定されずに存在するCl<sup>-</sup>は鉄筋の発錆を促進することが知られているが、セメント鉱物に固溶した微量塩素の挙

動については未だ不明な点が多い。本研究では、ECに含まれる塩素の硬化体中での挙動を明らかにするために、比較的塩素含有量の多いECを用いて、セメント鉱物に固溶した塩素の溶出性状、およびセメント水和物による塩素の固定性状を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 使用材料

使用したセメントは、都市ゴミ焼却灰を主原料とした普通形エコセメント(EC)、普通ポルトランドセメント(OPC)および高炉セメントB種(BB)である。各セメントの化学組成、鉱物組成、密度およびブレン比表面積を表-1に示す。鉱物組成としてECのC<sub>3</sub>A量は15%と、OPCの8%よりも多く、またC<sub>4</sub>AF量もECが12%とOPCの9%よりもやや多い。BBは混合セメントであるため単純な比較はできないが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は8.4%と最も多く、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量は2.1%と少ない。

\*1 太平洋セメント(株)中央研究本部エコセメントグループ(正会員)

\*2 太平洋セメント(株)中央研究本部エコセメントグループリーダー 工修(正会員)

\*3 太平洋セメント(株)中央研究本部セメントコンクリート技術センター

\*4 建設省建築研究所 第二研究部 無機材料研究室 室長 工博(正会員)

表-1 セメントの化学組成、鉱物組成、密度および比表面積

	化学組成(%)											f.CaO (%)	鉱物組成(%)*1				密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine*2 (cm <sup>2</sup> /g)	
	ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl		Total	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A			C <sub>4</sub> AF
EC	1.5	17.0	8.1	3.9	61.0	1.9	3.7	0.23	0.02	1.22	0.066	98.61	0.4	48	12	15	12	3.18	4500
NPC	1.7	21.1	5.1	2.9	64.2	1.4	2.0	0.30	0.44	0.10	0.005	99.36	0.6	57	18	8	9	3.16	3470
BB	1.0	25.8	8.4	2.1	56.5	2.9	1.9	0.27	0.38	0.08	0.003	99.25	0.2					3.05	3710

\*1:ボーグの式による計算値, \*2:ブレン比表面積

## 2.2 実験方法

セメントからの含有塩素溶出量の経時変化は、20℃、w/c=0.5で調製したセメントペーストのブリーディング水を材齢30分、1、3、6および12時間において採取して測定した。また、セメント水和物による塩素の固定性状を検討するために、全塩素量がセメントに対して1000ppmになるように、練り混ぜ水にNaCl試薬を溶解したモルタルを調製した。モルタルは豊浦標準砂を使用して、20℃にてw/c=0.5、s/c=1.0として調製したものをφ5×10cmの円柱供試体に成型後、ラップフィルムおよびポリ袋にて封緘して所定の材齢まで養生した。モルタルから自由水を抽出した材齢は0.5、1、3、6、12時間、1、3、7および28日であり、材齢6時間までは遠心分離機により、材齢12時間以降は高圧抽出装置<sup>5)</sup>により細孔溶液を抽出した。自由水を抽出した各材齢において、モルタルをダイヤモンドカッターによって約5mm角に切断し、アセトンにて水和反応を停止後、RH-11%乾燥およびD-乾燥したものを水和物測定用の試料とした。モルタル自由水中のCl<sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の測定はイオンクロマトグラフにより行った。OH<sup>-</sup>はNaOHによる逆滴定によって定量した。硬化体中のセメント水和物量は、内川ら<sup>6)</sup>および白坂ら<sup>7)</sup>の方法に従ってDSCにて測定した。非蒸発水量はJIS R 5202に従って強熱減量法により測定した。

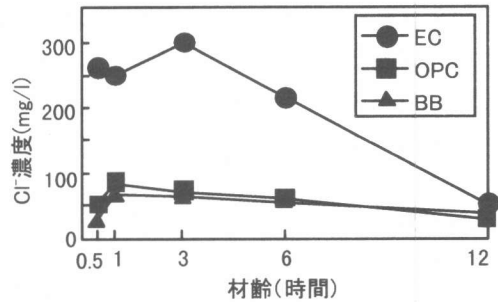


図-1 ペーストブリーディング水中のCl<sup>-</sup>濃度

## 3. 結果および考察

### 3.1 セメントからの塩素溶出量

塩素溶出の経時変化を検討するために、w/c=0.5で調製したセメントペーストのブリーディング水中のCl<sup>-</sup>濃度を測定した。図-1に示すように、OPCおよびBBは、材齢1時間でCl<sup>-</sup>濃度がそれぞれ90および60mg/lと最大になり、その後徐々に低下した。

一方、ECのCl<sup>-</sup>濃度は材齢3時間にかけてやや増加して最大で300mg/lとなった。この値はw/c=0.5と考えるとECから約150ppmの塩素が溶出したことを示している。ECの塩素含有量はOPCおよびBBの10~20倍の660ppmであるが、水溶性塩素として検出されるのは最大で全塩素の2割程度である。粉末X線回折結果からEC中の微量塩素の多くは水和反応性が高いC<sub>11</sub>A<sub>7</sub>・CaCl<sub>2</sub>として存在しており、材齢3時間以降も水和反応が進行すると継続して塩素を溶出すると考えられるが、ブリーディング水中のCl<sup>-</sup>濃度は材齢3時間以降は徐々に低下した。この

ことから、ECに含まれる塩素の大部分は水溶性としては検出されず、溶解した塩素の一部は水和物によって再び固定されたことを示唆するものとなっている。

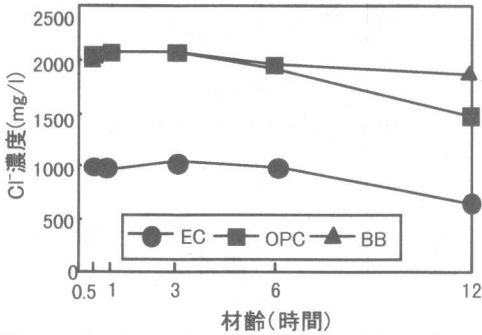


図-2 フレッシュモルタルの自由水中の Cl<sup>-</sup>濃度

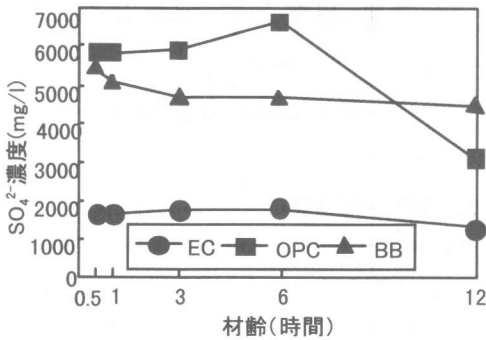


図-3 フレッシュモルタルの自由水中の SO₄<sup>2-</sup>濃度

### 3.2 フレッシュモルタルの自由水中 Cl<sup>-</sup>濃度

各セメントの水和物による塩素固定能を検討するために、NaClによりセメント中の塩素量を1000ppmにそろえたモルタルの材齢30分～12時間までの自由水中のCl<sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の測定結果を図-2および図-3に示す。材齢30分のCl<sup>-</sup>濃度は高い順にOPC 2050 mg/l、BB 2030 mg/l、EC 960 mg/lであったが、これは添加したNaClから溶解した塩素量と図-1に示すセメントから溶出したCl<sup>-</sup>量の合計にほぼ等しい量である。Cl<sup>-</sup>濃度はいずれのセメントにおい

ても材齢1～3時間にかけて若干増加したが、その後はゆるやかに低下し始めた。また、材齢30分におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はOPCおよびBBが5900および5430 mg/lとECの1700 mg/lよりも高くなったが、これは含有するアルカリ量（硫酸アルカリ量）の相違に起因するものと考えられる。OPCおよびECのCl<sup>-</sup>濃度はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が低下し始める材齢6時間から急激な低下を始めたが、BBは材齢12時間まで徐々に低下する傾向が認められた。この結果は、いずれのセメントにおいても材齢3時間以降、生成する水和物による塩素の固定量が、セメントから溶出する塩素量を上回ることを示している。さらに、材齢6時間以降はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の低下にともなって生成するフリーデル氏塩<sup>8)</sup>によって塩素の固定量が急増することを示唆しており、初期にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と反応するC<sub>3</sub>A量がBBよりも多いECおよびOPCによる塩素固定が早期に始まったものと考えられる。

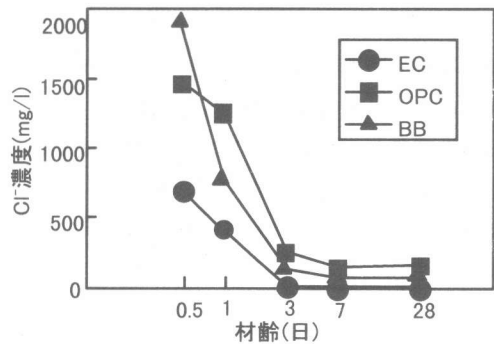


図-4 硬化モルタルの自由水中の Cl<sup>-</sup>濃度

### 3.3 モルタル硬化体の自由水中の Cl<sup>-</sup>濃度

モルタル硬化体から圧搾により抽出した自由水中のCl<sup>-</sup>濃度を図-4に示す。BBでは材齢12時間まで最も高いCl<sup>-</sup>濃度を示したが、材齢1日にかけて急激に低下し、材齢7日で40 mg/lになった。OPCは材齢12時間以降のCl<sup>-</sup>濃度の低下は遅いが、材齢28日では80 mg/lになった。これらと比較してECのCl<sup>-</sup>濃度の低下は最も早く、材齢3日で30 mg/lになり、その後増加す

ることはなかった。以上のことから、モルタル硬化後の自由水中の  $Cl^-$  濃度の低下は、EC がもっとも早く低濃度になり、次に BB であり、OPC は最も遅い傾向にあることがわかった。これは上述のとおり、フリーデル氏塩等の水和物の生成状態と密接に関係があるものと推察される。材齢 3 日以降はセメントの種類による自由水中の  $Cl^-$  濃度に大きな差はなく、材齢 28 日における自由水の  $[Cl^-]/[OH^-]$  は EC 0.0028, OPC 0.0095, BB 0.0028 であり、河合らの報告<sup>9)</sup>からもセメントに対する塩素量が 1000ppm 程度であればいずれのセメントも水和物によって固定され、発錆の問題はないレベルと考えられる。

### 3.4 自由水中 $Cl^-$ 濃度から求めた塩素固定量

モルタルの単位セメント当たりの非蒸発水量は図-5 に示すとおりである。単位水量のうち、非蒸発水以外はすべて自由水であると仮定すると、各材齢における単位自由水量は式(1)により導ける。また、図-4 の自由水中  $Cl^-$  濃度から式(2)により求めた塩素固定率は図-6 のとおりである。塩素固定率が急速に増加するのは材齢 6 時間から 3 日にかけてであり、材齢 3 日では EC, OPC, BB でそれぞれ 99.3, 90.8, 95.2% の塩素が固定されており、セメントに対する塩素量が 1000ppm 程度であれば、いずれのセメントにおいても材齢 3 日ではほぼ全量の塩素が固定されたことを示している。

$$F = W - C \times BW / 100 \quad (1)$$

$$BCL = \{(TCL - FCL \times F/C) / TCL\} \times 100 \quad (2)$$

ここで、F: 単位自由水量, W: 単位水量, C: 単位セメント量, BW: 非蒸発水量 (対セメント%), BCL: 塩素固定率(%), TCL: 全塩素量 (対セメント ppm), FCL: 自由水中  $Cl^-$  濃度 (mg/l)

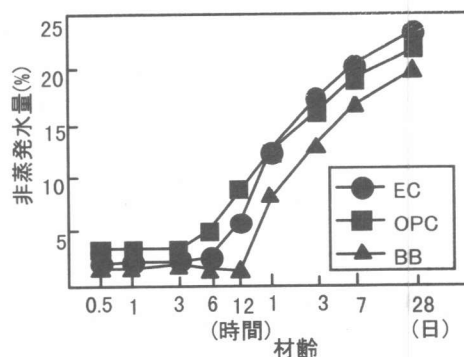


図-5 モルタルの非蒸発水量

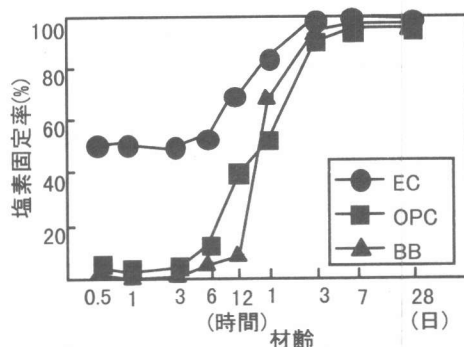


図-6 モルタルの塩素固定率

### 3.5 生成水和物量

自由水中の  $Cl^-$  量と水和物の関係を検討するために、DSC により生成水和物量を測定した。材齢 6 時間~3 日におけるモルタル中のエトリンガイト ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ), モノサルフェート水和物 ( $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ) およびフリーデル氏塩 ( $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ) の単位セメント当たりの生成量を強熱減量値により補正した結果を図-7, 図-8, 図-9 に示す。一般にセメントの水和が進行して、自由水中の  $SO_4^{2-}$  がほとんど無くなった後、エトリンガイトからモノサルフェート水和物が生じる。図-8 に示す OPC においては、塩素が共存する場合にモノサルフェート水和物のかわりに生成するフリーデル氏塩が材齢 12 時間以降に認められ、材齢 3 日では 0.7% になった。混合セメントである BB は相対的にクリンカー鉱物が少ないために図-9 に示すように材齢 6 時間の生成水和物量

は少なかったが、材齢1日以降はモノサルフェート水和物およびフリーデル氏塩の生成が認められ、材齢3日ではそれぞれ4.4および0.7%とOPCよりも多くなった。これはBBの $Al_2O_3$ 量が8.4%と多いためであると考えられる。図-7に示すECでは、材齢12時間においてモノサルフェート水和物およびフリーデル氏塩の生成がOPCおよびBBよりも多い。材齢3日におけるモノサルフェート水和物量は7.4%、フリーデル氏塩量は0.7%とBBとほぼ同等になった。これは $C_3A$ および $C_4AF$ 量が15および12%と多いことに起因すると考えられる。

以上のことから図-2、図-4における自由水中のCl<sup>-</sup>濃度の急激な低下は、いずれのセメントもフリーデル氏塩の生成とともに生じており、フリーデル氏塩を主体とする水和物の生成量が、材齢12時間以降ではECがもっとも早く増加し、BBでは材齢12時間から1日にかけてOPCを上回ったことを示している。自由水中のCl<sup>-</sup>がほぼ全量固定された材齢3日におけるフリーデル氏塩の生成量は、いずれも0.7~0.8%であった。フリーデル氏塩0.7~0.8%中に占める塩素量は化学量論的に約780~910ppmであり、セメント中塩素量(1000ppm)より若干少ない量であった。セメント水和物による塩素の固定機構は、フリーデル氏塩の生成とともに他の水和物への吸着が挙げられるが<sup>10)</sup>、セメントに対する塩素量が1000ppm程度までは、塩素を固定する水和物の主体はフリーデル氏塩であると考えられる<sup>7)</sup>。また、フリーデル氏塩は炭酸ガスに対して不安定であり、コンクリートの炭酸化部ではフリーデル氏塩が分解するものの、Cl<sup>-</sup>が非炭酸化部へ移動して再びフリーデル氏塩として固定されることが報告されている<sup>11)</sup>。OPCよりもモノサルフェート水和物生成量が多いECおよびBBは、フリーデル氏塩の再生成量も多く、セメント中塩素量が1000ppm程度であれば局所的な炭酸化により自由Cl<sup>-</sup>が増加することはないものと考えられる。

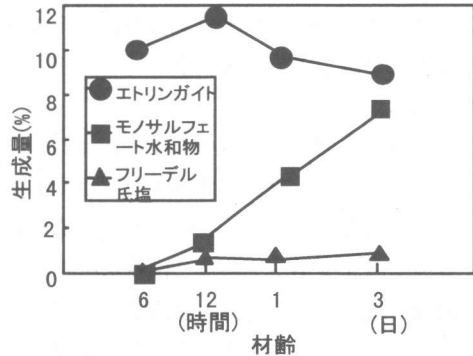


図-7 EC モルタルの生成水和物量

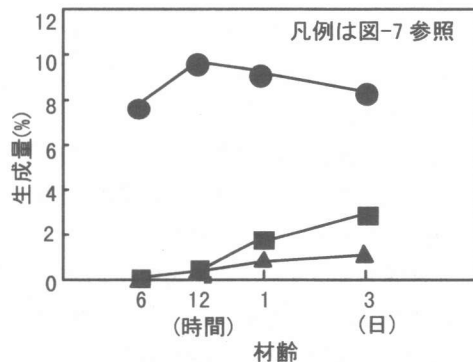


図-8 OPC モルタルの生成水和物量

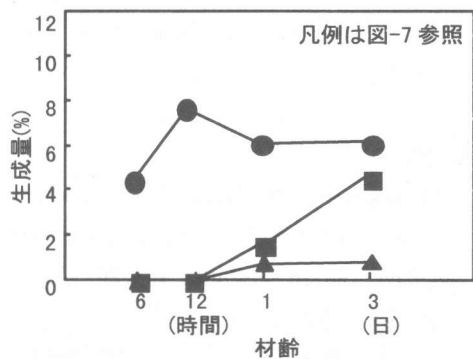


図-9 BB モルタルの生成水和物量

#### 4. 結論

都市ゴミ焼却灰を主原料としたセメント(EC)、普通ポルトランドセメント(OPC)、高炉セメントB種(BB)からの塩素の溶出性状および各セメント水和物による塩素の固定性状を測定した結果、以下の結論を得た。

1. 本研究で使用した EC の塩素含有量は OPC および BB の 10~20 倍であるが、水溶性塩素として検出されるのは多くても 2 割程度である。
2. セメントに対する塩素量を 1000ppm としたモルタルでは、材齢 3 時間頃から生成水和物の固定によって自由水中の  $\text{Cl}^-$  濃度が徐々に低下する。その後、自由水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  濃度の低下とともに  $\text{Cl}^-$  濃度は急速に低下し、いずれのセメントにおいてもセメント中の塩素量が 1000ppm 程度であれば材齢 3 日においてはほぼ全量の塩素を固定することができる。また、材齢 28 日における自由水の  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  は、発錆の問題はないレベルと考えられる。
3. モルタル硬化後の自由水中の  $\text{Cl}^-$  濃度の低下は、EC がもっとも早く、次に BB であり、OPC は最も遅い。EC のモノサルフェート水和物およびフリーデル氏塩の生成は OPC および BB よりも早く、これが自由水中の  $\text{Cl}^-$  濃度の低下が早かった主因と考えられる。また、モノサルフェート水和物生成量が多い EC および BB はさらに多くの塩素をフリーデル氏塩として固定できると考えられる。

### 参考文献

- 1) Uchikawa, H. and Obana, H.: Ecocement - frontier of recycling of urban composite wastes, *World Cement*, Vol.26, No.11, pp.33-40, Nov.1995
- 2) 寺田 剛, 明嵐政司: 都市ゴミ焼却灰を主原料としたセメントの低塩素化とコンクリートの特性, *コンクリート工学*, Vol.37, No.8, pp.26-30, 1999.8
- 3) Takuma, Y., Tsuchida, Y. and Uchida, S.: CHARACTERISTICS AND HYDRATION OF CEMENT

PRODUCED FROM ASH FROM INCINERATED URBAN GARBAGE, 10ICCC, pp.31118, Jun.1997

- 4) Shimoda, T. and Yokoyama, S.: Eco-cement: A new Portland cement to solve municipal and industrial waste problems, *Modern concrete materials, Proc. of the International Conference held at the University of Dundee*, pp.17-30, Sep.1999
- 5) 小早川真, 小津 博, 羽原俊祐: 硬化フライアッシュセメントモルタルの空隙水中の溶存イオン濃度の経時変化, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.53, pp.102-109, 2000.3
- 6) 内川浩, 宇智田俊一郎, 三原康央: TG-DSC によるセメント水和硬化体中の水和物定量方法, *セメント技術年報*, Vol.34, pp.58-62, 1980.12
- 7) 白坂徳彦, 入野清花, 後藤孝治: セメントの塩素固定能に関する研究, *セメント技術大会講演要旨*, Vol.53, pp.22-23, 1999.5
- 8) Richartz, R.: Die Binding von Chlorid bei der Zementerhartung, *Z-K-G*, Vol.22, pp.447-456, Oct.1969
- 9) 河合研至, 田澤榮一, 川崎 渉, 横山 滋: 都市型廃棄物を利用したセメントの塩素含有量と硬化体の腐食抵抗性, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.53, pp.258-263, 1999.12
- 10) 平尾 宙, 久米美穂子, 羽原俊祐: セメントサスペンションにおける塩化物イオンの挙動, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.52, pp.74-81, 1998.12
- 11) 小林一輔, 船戸已知雄, 白木亮司, 宇野祐一, 河合研至: 塩化物を含んだコンクリートの炭酸化による塩素の濃縮現象(Ⅲ), *生産研究*, Vol.41, No.12, pp.42-44, 1989.12