

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高炉スラグ微粉末の影響

中村明則^{*1}・坂井悦郎^{*2}・井元晴丈^{*3}・大門正機^{*4}

要旨:都市型廃棄物のセメントプラントでの減容処理が始まっている。この際副生する塩素バイパスダストの有効利用を目的として、これを普通ポルトランドセメントに添加した高塩素含有型セメントが提案されている。本研究では、塩素バイパスダストの主成分である塩化カリウムを添加した高塩素含有型セメントの流動性を高炉スラグ微粉末により制御する方法について、強度発現性状と併せて検討を加えた。その結果、普通ポルトランドセメントと同等かそれ以上の流動性と強度発現性を示す高炉スラグ微粉末の置換率と塩化カリウムの添加率の範囲を明らかにした。

キーワード: 塩化カリウム、高炉スラグ微粉末、流動性、強度発現性

1. はじめに

都市型廃棄物の減容処理という観点から、セメントプラントに対する期待は増加し、都市ゴミ自体や下水汚泥あるいはその焼却灰などをセメントの原料や燃料として使用する検討も進んでいる¹⁾。すでに一部で実用が開始されて²⁾³⁾、最も有効と思われる都市ゴミ減容処理システムは、ガス抽出設備を付設したセメントプラントを利用することである⁴⁾⁵⁾。この工程は、既存のセメント製造プラントにガス抽出設備を付設し、セメント製造工程の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（塩素バイパスダスト）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というものである。この際、副生される抽出ダストを普通ポルトランドセメントに添加し、高塩素含有型セメントを製造し、無筋コンクリート製品などに利用していくことが提案されている⁵⁾。

一方、高流動コンクリートが実用化されるなど、セメントの使用方法も多様化してきている。

したがって、高塩素含有型セメントにおいても、流動性が要求性能の一つとなる。すでに著者らは、抽出ダストの主成分である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について検討を加え、塩化カリウムを添加した際の流動性の低下を石灰石微粉末の添加により改善できることを報告した⁶⁾。しかし、塩化カリウムの添加量の多い場合、長期材齢の強度発現と流動性の両方を満足することは困難であった。

一方、高炉スラグ微粉末の水和反応に及ぼす塩化カリウムの影響について検討し、塩化カリウムは、高炉スラグ微粉末の刺激剤として作用し、水和初期には、その作用は小さいが、長期にわたって継続的に作用することを明らかにした⁷⁾。

以上より、本研究では、高炉スラグ微粉末を用いて、高塩素含有型セメントの流動性を制御することを目的として、その流動性および強度発現性について検討を加えた。

*1 株トクヤマ 徳山総合研究所 セメント無機グループ 工修（正会員）

*2 東京工業大学 大学院理工学研究科助教授 工博（正会員）

*3 東京工業大学 大学院理工学研究科材料工学専攻（正会員）

*4 東京工業大学 大学院理工学研究科教授 工博（正会員）

2. 実験方法

2. 1 試料

セメント系材料としては、普通ポルトランドセメント（以下 OPC）および高炉スラグ微粉末を用いた。OPC および高炉スラグ微粉末の粉末度は、それぞれ Blaine 法で 330 および $400\text{m}^2/\text{kg}$ のものを用いた。また、添加剤として、試薬を $106\mu\text{m}$ 以下に粉碎して調製した塩化カリウム（以下 KCl）を用いた。

高性能 AE 減水剤は、無水マレイン酸を共重合組成とし、ポリエチレンオキシドをグラフト鎖とし、その重合度が 30 程度である樹形高分子を用いた。

2. 2 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、そのペーストのフロー値によって流動性を評価した。

ペーストは、水固体比 (W/S) を 0.3 (質量比) とし、高性能 AE 減水剤の添加量を固体質量の 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、注水後 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、高炉スラグ微粉末および高炉スラグ微粉末に KCl 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。比較として、OPC および高炉スラグ微粉末それぞれに、 K_2SO_4 を三酸化硫黄 (SO_3) 換算で 1 および 2 mass% 添加したも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 を高炉スラグ微粉末で 5, 10, 20, 30 および 50 mass% 置換し、セメントとした。また、OPC に KCl を添加したものについては、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を高炉スラグ微粉末で 5, 10, 20, 30 および 50 mass% 置換し

Table 1 Mix proportion of cement

Base cement	KCl / Cl%	Granulated Blast Furnace Slag / mass%
OPC	0	0
		5
		10
		20
		30
		50
	0.1	0
		5
		10
		20
		30
		50
	1	0
		5
		10
		20
		30
		50

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を高炉スラグ微粉末で 5, 10, 20, 30 および 50 mass% 置換し、セメントとした。

2. 3 モルタルの圧縮強度の測定

モルタル供試体は、JIS R 5201 に準じて作製し、 20°C 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 5201 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 ペーストの流動性に及ぼす添加剤の影響と流動性制御

Fig. 1 に KCl の添加量と OPC および高炉ス

ラグ微粉末ペーストのペーストフロー値の関係を示す。硫酸アルカリは、セメントの原料や燃料の多様化にともない混入が予測される微量成分の一つで、このような系における流動性への影響が大きいとされている^{8)~12)}。比較のため、硫酸カリウム (K_2SO_4 、試薬を $106\mu m$ 以下に粉碎し調製) の影響も示した。高炉スラグ微粉末ペーストのペーストフロー値は、OPC ペーストに比べ、大きな値を示した。KCl の添加は、高炉スラグ微粉末の流動性にはほとんど影響を及ぼさない。一方、OPC ペーストの流動性は、KCl の添加の影響により、わずかに低下する。KCl の添加による高炉スラグ微粉末ペーストの流動性はほとんど影響を受けないのに対し、OPC ペーストの流動性の低下は、KCl の添加により OPC の水和を促進する¹³⁾ため、水和反応によるものと考えることができる。

Fig. 2 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

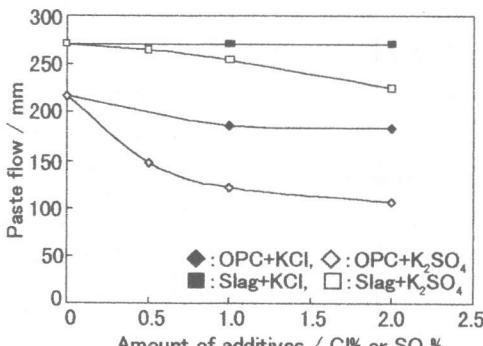


Fig.1 Relations between the amount of additives and paste flow of OPC and Slag.

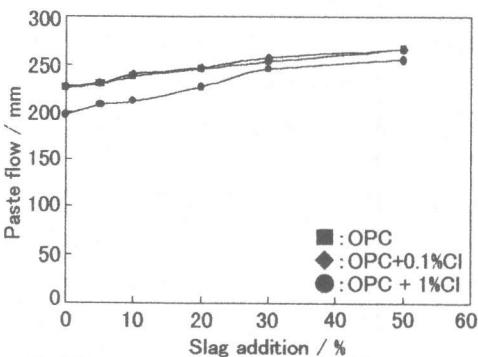


Fig.2 Relations between slag addition and paste flow of OPC with or without KCl.

ぞれ高炉スラグ微粉末を 5, 10, 20, 30 および 50mass% 置換したものについてそれぞれの高炉スラグ微粉末の置換率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% 添加したものそれぞれにおいて、高炉スラグ微粉末の置換によりペーストのフロー値は、大きくなつた。

OPC に KCl を添加すると、その流動性はわずかに低下するが、高炉スラグ微粉末を利用することでその流動性は、改善されることがわかった。OPC に KCl を塩素換算で 1 mass% 添加したペーストのフロー値は、高炉スラグ微粉末の 20mass% 置換により回復した。

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強度発現性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響

Fig. 3 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、各材齢で無添加の場合に比べ、大きな圧縮強度を示した。材齢 7 日まで、KCl を塩素換算で 1 mass% 添加した場合に、また材齢 28 日では KCl を塩素換算で 0.1 mass% 添加した場合に圧縮強度は最も大きな値を示した。

Fig. 4, Fig. 5 および Fig. 6 に、OPC およびそれに KCl を塩素換算で 0.1 あるいは 1 mass%

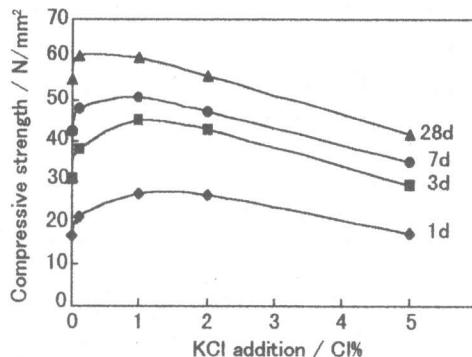


Fig.3 Relations between KCl addition and compressive strength of OPC.

添加したセメントを高炉スラグ微粉末でそれぞれ 5, 10, 20, 30 および 50 mass% 置換したものについて、高炉スラグ微粉末の置換率とモルタルの圧縮強度の関係を示す。

材齢 1 日では、いずれの場合も高炉スラグ微粉末の置換率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。

OPC およびそれに KCl を塩素換算で

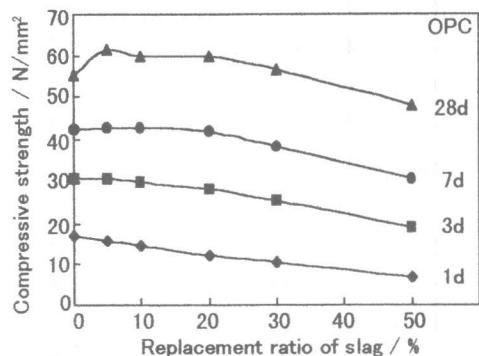


Fig.4 Relations between replacement ratio of slag and compressive strength of OPC.

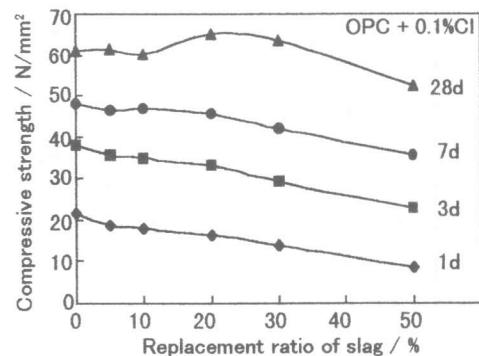


Fig.5 Relations between replacement ratio of slag and compressive strength of OPC with or without KCl.

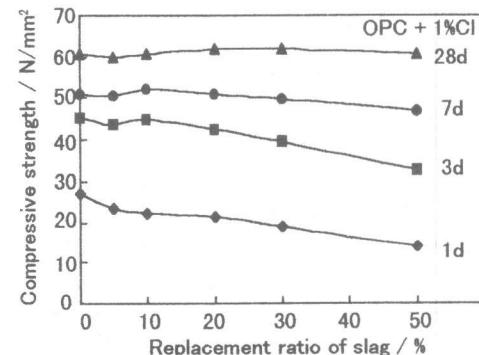


Fig.6 Relations between replacement ratio of slag and compressive strength of OPC with or without KCl.

0.1 mass% 添加したものを高炉スラグ微粉末で置換した場合は、材齢 7 日では、高炉スラグ微粉末の置換率が 20 mass% までは、高炉スラグ微粉末無混和の場合とそれ同等の強度発現を示した。また、材齢 28 日では、高炉スラグ微粉末の置換率が 30 mass% までは、無混和の場合とそれ同等以上の強度発現を示した。OPC に KCl を塩素換算で 1 mass% 添加したものを高炉スラグ微粉末で置換した場合、材齢 7 日および 28 日で、高炉スラグ微粉末の置換率が 50 mass% まで、高炉スラグ微粉末無混和の場合と同等の強度発現を示した。これは、すでに報告したように¹¹⁾、高炉スラグ微粉末の水和に及ぼす塩化カリウムの作用が現れてきているものと考えることができる。

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流動性および強度発現性に及ぼす高炉スラグ微粉末の影響

前節までの結果をもとに、OPC およびそれに KCl を塩素換算で 0.1 あるいは 1 mass% 添加しセメントとしたもの、さらにこれらのそれに高炉スラグ微粉末を 5, 10, 20, 30 および 50 mass% 置換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材齢 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. 7, Fig. 8, Fig. 9 および Fig. 10 に示す。OPC および OPC に KCl 塩素換算で 0.1 および 1 mass% 添加したものそれぞれにおいて、流動性が大きくなるにしたがって同時に、高炉スラグ微粉末の混和量が多くなっていることを示す。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、高炉スラグ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となる。特に、この傾向は、材齢 7 日までに顕著に現われた。

KCl を塩素換算で 1 mass% 添加した OPC

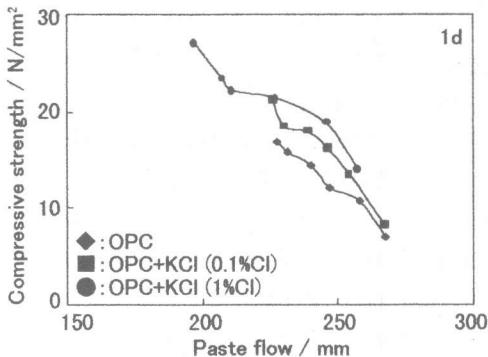


Fig.7 Relations between paste flow and compressive strength.

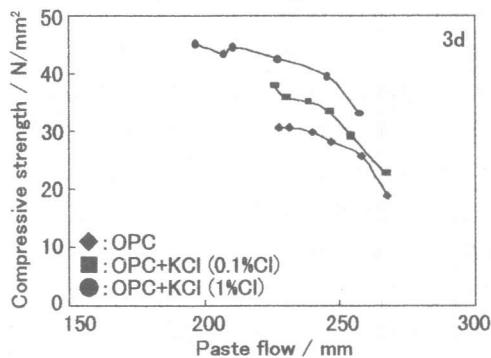


Fig.8 Relations between paste flow and compressive strength.

の場合、流動性改善のため、20mass%以上の高炉スラグ微粉末の置換が必要である。KClを塩素換算で1 mass%添加したOPCを20mass%の高炉スラグ微粉末で置換すると、流動性は同等の値を示し、強度発現については、材齢28日までの各材齢において通常のOPCに比べ大きい強度発現を示した。

すでに、KClを添加したOPCに、石灰石微粉末を利用することで、通常のOPCよりも流動性がよく、材齢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ことを報告したが¹²⁾、KClを塩素換算で1 mass%添加したOPCの場合、その流動性改善のために必要とする石灰石微粉末の置換率が大きくなり、強度発現性が小さくなつた。

高炉スラグ微粉末は、石灰石微粉末に比べ同等の流動性を有し、反応性が大きく、また、KClが高炉スラグ微粉末の反応に作用するため、強度発現性の観点からは、石灰石微粉末よりも有

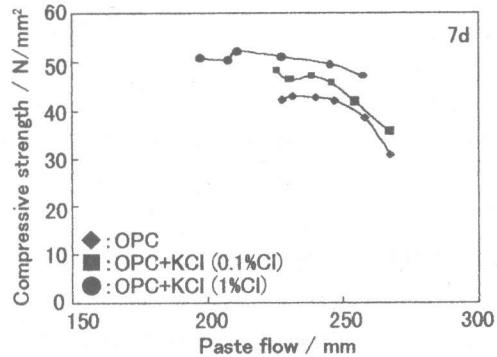


Fig.9 Relations between paste flow and compressive strength.

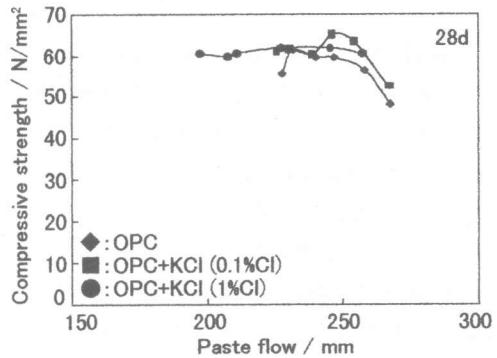


Fig.10 Relations between paste flow and compressive strength.

利に作用していると考えられる。

KClを添加したOPCに、高炉スラグ微粉末を利用することで、通常のOPCよりも流動性がよく、材齢28日まで強度発現も大きいセメントとする可能性を見出した。

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とから、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抽出ダストの主成分であるKClを添加した普通ポルトランドセメントすなわち塩素高含有型セメントを想定し、その流動性および強度発現性におよぼす高炉スラグ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。しかし、高炉スラグ微粉末の流動性は、OPC に比べて優れており、しかも KCl の添加の影響を受けない。また、KC1 を添加した OPC の流動性は、高炉スラグ微粉末の利用により改善された。

2) 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、材齢初期、高炉スラグ微粉末の置換率の増加にしたがい、圧縮強度は低下する傾向を示した。

3) OPC に KCl を塩素換算で 0.1mass% 添加した場合、材齢 7 日では高炉スラグ微粉末の置換率が 20mass%まで、また、材齢 28 日ではその置換率が 30mass%まで、OPC の場合と同等以上の圧縮強度を示した。OPC に KCl を塩素換算で 1 mass% 添加した場合、材齢 7 日および 28 日で、高炉スラグ微粉末の置換率が 50mass%まで、OPC の場合と同等の強度発現を示した。

KCl を OPC に添加した塩素高含有型セメントに高炉スラグ微粉末を利用することで、通常の OPC よりも流動性や強度発現性状に優れたセメントにすることが可能であることを明らかにした。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 坂井悦郎・大門正機：セメント製造における環境対応、土木施工、Vol.39, No.12, pp.46-51, 1998, 12.
- 5) 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.
- 6) 中村明則・坂井悦郎・加藤弘義・大門正機：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、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21, No.2, pp.7-12, 1999, 7.
- 7) 鯉渕清ほか：高炉スラグ微粉末の水和に及ぼす塩化カリウムの影響、無機マテリアル、Vol.6, pp.207-212, 1999, 5.
- 8) 柳澤太一・山田一夫・羽原俊祐・須藤俊吉：練混ぜ温度が高流動コンクリートの流動性に及ぼす影響の作用機構、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21, No.2, pp.547-552, 1999, 7.
- 9) 坂井悦郎ほか：櫛形高分子を添加した CaCO_3 サスペンションの流動性に及ぼす無機電解質の影響、日本セラミックス協会学術論文集、Vol.108, No.1, pp.74-79, 2000, 1.
- 10) 太田晃・魚本健人：ポリカルボン酸系分散剤の分散機構に関する検討、セメント・コンクリート論文集、No.52, pp.138-143, 1998, 7.
- 11) 山田一夫・松久真人・金田由久・羽原俊祐：流動性に関する相性現象が少ない新ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.21, No.2, pp.86-90, 1999, 7.
- 12) 加藤弘義・吉岡一弘：ポリカルボン酸系 AE 減水剤を添加したセメントペーストの流動性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.52, pp.144-151, 1998, 7.
- 13) 宮原茂徳・中村明則・坂井悦郎・大門正機：塩化カリウムを添加したセメントの水和、第 53 回セメント技術大会講演要旨、pp.40-41, 1999, 5.