

## 論文 セメント硬化体における塩化物イオンの固定性状

平尾 宙\*1・横山 滋\*2

**要旨:**エコセメント中に固溶する塩素の多くは  $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$  として存在する。また、固溶塩素は最大約 40%が水溶性塩素として検出される。NaCl 添加によりセメントに対する塩素量を 1%とした場合、塩素固定の主体はフリーデル氏塩によるものであり、空隙質を多く含むエコセメントは、普通ポルトランドセメントや高炉セメント B 種よりも早期に高い塩素固定率を示した。いずれのセメントも自由水中の Cl<sup>-</sup>は材齢 1~3 日において急速に固定された。NaCl 量を増加していくと、固定される塩素量は増加したが、固定率は徐々に低下し、フリーデル氏塩以外のセメント水和物による塩素固定の割合が大きくなる。

**キーワード:**エコセメント, フリーデル氏塩, NaCl, 塩化物イオン, 固定性状

## 1. はじめに

増え続ける都市ごみの処理は、埋め立て処分地の逼迫などから深刻な環境問題となっている。これらの問題を解決する方策の一つとして、都市ごみ焼却灰をセメント主原料として有効利用したエコセメントの開発が進められている<sup>1)2)</sup>。都市ごみ焼却灰を主体とするセメント原料は普通セメント原料と比較して  $Al_2O_3$  および塩素を多く含んでいる。このため、焼却灰起源の塩素をセメント鉱物中に残存させるか、もしくは製造工程においてセメントクリンカから揮散・除去するかによってエコセメントは 2 種の異なるタイプが開発されている。前者が塩素を約 1%含む速硬形エコセメント<sup>3)</sup>、後者が塩素の含有量を約 500ppm まで低減した普通形エコセメントである<sup>2)</sup>。塩素はコンクリート中の鉄筋腐食を促進する可能性があるため、セメントを始めとするコンクリート材料から持ち込まれる塩素の挙動については種々検討されてきた。既に報告したとおり、普通形エコセメントの含有塩素は普通ポルトランドセメントよりやや多いが、同時にアルミネート系の鉱物を多く含むため塩素の固定能は普通ポルトラン

ドセメントよりも高い<sup>4)</sup>。本研究では、2 種のエコセメントを含む各種セメントについて、多量に持ち込まれた塩素のセメントによる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) および速硬形エコセメント (ECR)、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。鉱物組成としては、OPC の  $C_3A$  および  $C_4AF$  量がいずれも 9% であるのに対して、EC ではそれぞれ 15 および 12%とやや多い。また、ECR は塩素を多く含むため、 $C_3A$  のかわりに  $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$  を 16%含有している。混合セメントである BB の  $Al_2O_3$  量は 8.4% と ECR に次いで多く、 $Fe_2O_3$  量は 2.1%と最も少ない。

## 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℃、水セメント比 (w/c) 0.5 で調製したセメン

\*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)

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.CaC (%)	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	49	12	15	12	3.18	4500
ECR	0.8	15.7	9.4	2.2	58.7	2.0	8.5	0.44	0.05	1.01	0.890	99.69	0.1	52	6	7	16	3.13	5710
OPC	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	9	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(ECRの値はTR R 0002に従って計算), C<sub>11</sub>: C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub>. \*2:ブレン比表面積

トペーストの自由水を材齢 30 分, 1, 3, 6 および 12 時間において遠心分離機により抽出して測定した。なお, ECR からの自由水の抽出は, 全材齢において高压抽出装置<sup>5)</sup>を使用して行った。また, セメント水和物による Cl<sup>-</sup>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 1, 3 および 5%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, 砂セメント質量比 1.0 として調製したものを φ 5×10cm 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。モルタルからの自由水の抽出は材齢 1, 3, 7 および 28 日において高压抽出装置により行った。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>濃度の測定はイオンクロマトグラフにより行った。硬化体中のフリーデル氏塩量は, 白坂ら<sup>6)</sup>の方法に従って測定した。すなわち RH-11乾燥した試料の DSC 測定を行い, 330℃付近の吸熱ピークを利用して行った。非蒸発水量は JIS R 5202 に従って強熱減量法により, 比表面積は BET 法により測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 セメント含有塩素の溶出性状

セメントによる Cl<sup>-</sup>の固定性状を検討する前に, 表-1 に示した各セメントに含まれる塩素の溶出性状を w/c=0.5 のセメントペーストを用いて測定した。EC に含まれる 660ppm の塩素のうち, 自由水中の Cl<sup>-</sup>として検出されるのは,

濃度が最も高くなる注水後 3 時間において全塩素の 15~20%であることは既に報告した<sup>4)</sup>。図-1 に示すように, 塩素含有量が 8900ppm と最も多い ECR の自由水中 Cl<sup>-</sup>濃度は, 他のセメントよりも高い。しかし, ECR も EC と同様に含有塩素の全量が溶解しているわけではなく, Cl<sup>-</sup>濃度が最も高くなった注水後 3 時間における溶解量は含有塩素の約 40%である。ECR 中の塩素量は約 1%と多いため, 大部分の塩素は表-1 に示す C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub>として存在しており, 他の鉱物へ固溶する割合は低い。C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub>の水和反応性は非常に高いため, ECR の含有塩素の溶解率が EC と比較して高くなったと予想される。ECR の Cl<sup>-</sup>濃度は注水後 3 時間以降に低下を始めたが, これは EC と同様に生成水和物による Cl<sup>-</sup>の固定量がセメントからの溶出量を上回った結果であると考えられる。

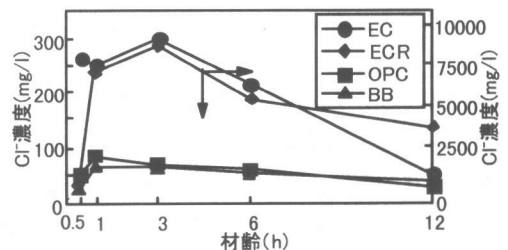


図-1 ペースト自由水の Cl<sup>-</sup>濃度変化

#### 3.2 硬化体中における Cl<sup>-</sup>の固定性状

(セメントに対する塩素量 1%)

##### (1) 硬化体自由水中の Cl<sup>-</sup>濃度

前報<sup>4)</sup>では, セメントに対する塩素量が 1000ppm の場合について検討を行い, OPC および BB と比較して, EC の自由水中 Cl<sup>-</sup>濃度が早期に低濃度になることを明らかにした。しかし, 材齢 3 日における固定率では, いずれのセメン

とも 90~95%であり大きな差は無かった。本研究では、各セメントによる Cl<sup>-</sup>固定能の差を明確にするために、セメントに対する塩素量を ECR にほぼ等しい 1%まで増加させて同様な検討を行った。材齢 1~28 日のモルタルの自由水中 Cl<sup>-</sup>濃度の変化を 図-2 に示す。1%の塩素の大部分を NaCl により添加した EC, OPC および BB については、いずれも材齢 1 日において約 20000mg/l と高い Cl<sup>-</sup>濃度を示した。この結果は、材齢 1 日においては水和物への吸着を主体とする少量の塩素固定しか起こっていないことを示している。材齢 1~3 日にかけて Cl<sup>-</sup>濃度は急速に低下し、材齢 28 日においては、EC が 4130mg/l, OPC が 12500mg/l, BB が 6600mg/l になった。EC は OPC や BB よりも早期に低濃度になり、その後材齢 28 日まで大きな変化はなかった。材齢 28 日における各セメントの Cl<sup>-</sup>濃度差は、セメントに対する塩素量を 1000ppm とした前報<sup>4)</sup>よりも大きくなった。材齢 1~3 日における自由水中 Cl<sup>-</sup>の固定にはフリーデル氏塩<sup>7)</sup>の生成量が密接に関係し、C<sub>3</sub>A 量が多く、フリーデル氏塩の生成量が多い EC はより早期に多量の Cl<sup>-</sup>を固定できたものと予想される。また、ECR は材齢 1 日における Cl<sup>-</sup>濃度がすでに 3320mg/l と低く、最も早期に低濃度になった。ECR では塩素の大部分を含んでいる C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub> の一部が未水和鉱物として残っていると考えられるもの、EC と同様にフリーデル氏塩の生成量が多いことにより Cl<sup>-</sup>の固定能は高いと予想される。

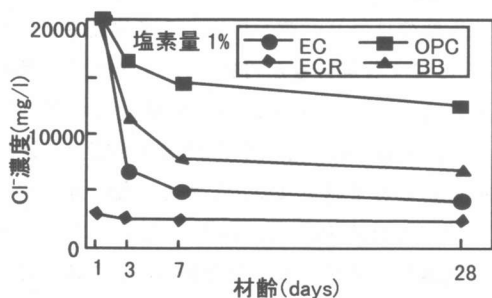


図-2 モルタル自由水の Cl<sup>-</sup>濃度

## (2) 塩素固定率

自由水中の Cl<sup>-</sup>濃度結果をもとにセメントに含まれる塩素の各材齢における固定率を求めた。前報<sup>4)</sup>に従って、単位水量のうち 図-3 に示す非蒸発水以外はすべて自由水であると仮定し、各材齢における単位自由水量を式(1)により導いた。さらに、 図-2 の自由水中 Cl<sup>-</sup>濃度から式(2)(3)により求めた塩素固定率は 図-4 のとおりである。塩素固定率が急速に増加するのは主に材齢 1~3 日であり、材齢 3 日は EC, ECR, OPC および BB でそれぞれ 81, 92, 52 および 63% の塩素が固定された。セメントに対する塩素量が 1000ppm の場合の材齢 3 日における固定率は EC, OPC, BB でそれぞれ 99, 91 および 95%<sup>4)</sup>であったのに対して、いずれもセメントに対する塩素量が増加したことにより固定率は低下した。また、EC と OPC の材齢 3 日における固定率の差は、セメントに対する塩素量が 1000ppm の場合には約 8%であったのに対して、塩素量が 1%の場合には約 29%へ増加した。ECR は初期から他のセメントよりも高い塩素固定率を示したが、材齢 28 日においては EC とほぼ同等になった。

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

$$BCL = TCL - FCL \times FW / C \quad (2)$$

$$BCLR = (BCL / TCL) \times 100 \quad (3)$$

ここで、FW: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:塩素固定量(対セメント ppm), TCL:全塩素量(対セメント ppm), FCL:自由水中 Cl<sup>-</sup>濃度(mg/l), BCLR:塩素固定率(%)

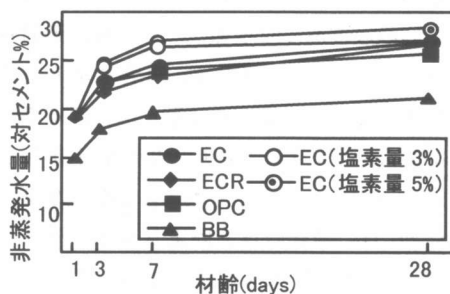


図-3 モルタルの非蒸発水量

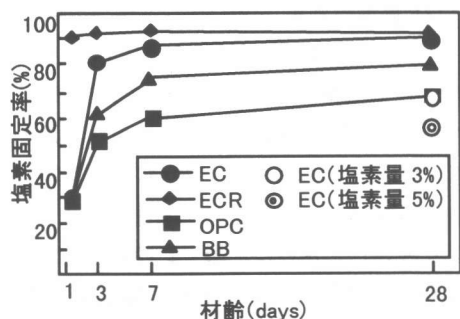


図-4 モルタルの塩素固定率

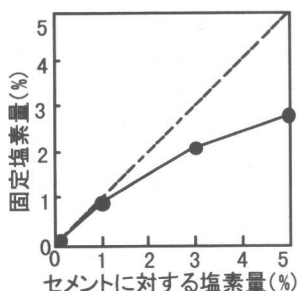


図-5 ECIに対する塩素量と固定塩素量 (28d)

### 3.3 硬化体におけるCl<sup>-</sup>固定の許容量

(セメントに対する塩素量 3~5%)

ECによる塩素の固定許容量を求めるために、NaClの添加によりセメントに対する塩素量を3%および5%としたモルタルを調製し、材齢28日におけるモルタル自由水中のCl<sup>-</sup>濃度を測定した。測定結果と図-3の非蒸発水量を用いて式(1)(2)により導いた固定塩素量を図-5に示す。また、3.2(2)と同様な方法により求めた塩素固定率を図-4に示す。セメントに対する塩素量が増えるとともに図-5に示す塩素の固定量は増加した。しかし、セメントに対する塩素量が1000ppmであった前報<sup>4)</sup>における塩素固定率が99%であったのに対して、塩素量が1, 3, 5%と増加するに従い図-4に示す塩素固定率は90, 69, 56%と低下しており、塩素固定量が限界に近づいていると考えられる。しかしながら、塩素量が3%の場合の塩素固定量はセメントに対して約2.1%であり、染谷らの結果<sup>8)</sup>におけるOPCの塩素固定量1.2%と比較すると約2倍の量

である。この理由は、OPCの約2倍と多い間隙質(C<sub>3</sub>AおよびC<sub>4</sub>AF)量によるフリーデル氏塩の生成量の相違が一因と考えられる。

### 3.4 水和生成物

Cl<sup>-</sup>を化学的に固定する水和物としてフリーデル氏塩(C<sub>3</sub>A・CaCl<sub>2</sub>・10H<sub>2</sub>O)に注目し、各モルタル中の生成量を強熱減量値によって単位セメント量当たり補正した結果を図-6に示す。セメントに対する塩素量が1%の場合、OPCのフリーデル氏塩量は、材齢1~7日にかけてゆるやかに増加し、材齢28日では約2.9%になった。BBでは、材齢3日における生成量がOPCよりも高く、材齢28日では約3.3%となった。一方、ECではBBと同様に材齢3日において高い生成量を示しており、材齢28日では約5.3%と最も多くなった。材齢1日から塩素固定率が高かったECRは初期から高いフリーデル氏塩量を示し、材齢28日において5.1%とECに近い量であった。いずれのセメントも自由水中のCl<sup>-</sup>濃度が急速に低下した材齢と、フリーデル氏塩が生成した時期はほぼ一致した。

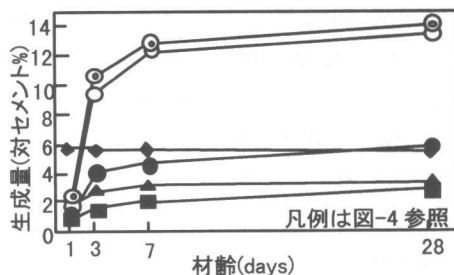


図-6 フリーデル氏塩生成量

塩素量が1000ppmの場合には、自由水中のCl<sup>-</sup>の大部分はフリーデル氏塩として固定された<sup>4)</sup>。ECに対する塩素量が3%までは、塩素量の増加とともにフリーデル氏塩の生成量も増加しており、Cl<sup>-</sup>固定にフリーデル氏塩量が密接に関連していると予測される。しかし、図-6に示すとおり塩素量3%以上におけるEC中のフリーデル氏塩量の増加はわずかであった。これに対してECの塩素固定量は図-5に示すとおり塩素

量 3%以上においても増加しており、セメントに対する塩素量が多くなった場合にはフリーデル氏塩の化学的な固定以外による塩素固定量が増加することを示唆している。

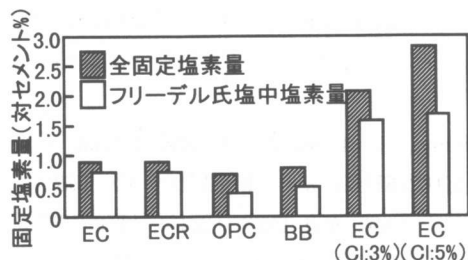


図-7 全固定塩素量とフリーデル氏塩中塩素量(28d)

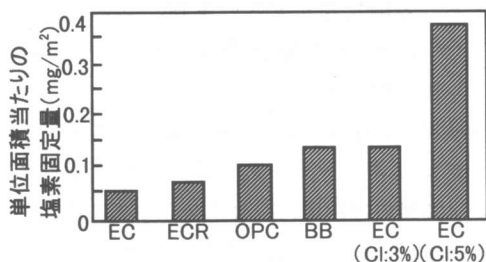


図-8 単位面積当たりの塩素固定量(28d)

### 3.5 Cl<sup>-</sup>固定機構に関する考察

式(1)(2)から求めた材齢 28 日におけるセメントの塩素固定量および化学量論的に試算したフリーデル氏塩中の塩素量を図-7に示す。塩素量が 1%の場合、OPCにおいて固定された塩素の約の 40%に相当する 0.38%の固定塩素がフリーデル氏塩によるものであり、これは Richartz の結果<sup>7)</sup>とほぼ一致している。また、空隙質の含有量が多いセメントほどフリーデル氏塩の生成量は多くなると考えられ、EC および ECR のフリーデル氏塩による塩素固定量が約 0.7%と多かったことは、これを裏付けるものである。空隙質量が最も少ない BB において、フリーデル氏塩として固定された塩素は約 0.43%と OPC よりややも多かったが、これは高炉スラグ起源の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がフリーデル氏塩の生成に寄与したためと考えられる。以上のことから、塩素

量 1%においてはフリーデル氏塩の生成量が多いセメントほど固定塩素量も多い傾向があり、塩素固定の主体がフリーデル氏塩であることが伺える。

図-7に示すとおり、塩素量を 3 および 5% と増加させた EC においては、添加塩素量増加とともに全固定塩素量も増加した。しかし、全固定塩素量に対するフリーデル氏塩中の塩素の割合は添加塩素量の増加とともに徐々に低下し、添加塩素量が 3% をこえるとフリーデル氏塩量の大幅な増加は認められなかった。フリーデル氏塩以外の水和物としては、セメント水和物の大半を占める珪酸カルシウム水和物も収着によって Cl<sup>-</sup> を固定することが報告されている<sup>9)</sup>。以上の結果は、セメントに対する塩素量が増加するとともにフリーデル氏塩以外の水和物により固定される塩素の割合が増加することを示している。

フリーデル氏塩以外の水和物による塩素固定は、珪酸カルシウム水和物を主体とする水和物表面における固定と考えられることから、この塩素量を水和物の単位面積当たりとして試算した。材齢 28 日におけるセメント量当たりの比表面積は、OPC, BB, EC, ECR, EC (Cl 量 3% および 5%) でそれぞれ 32.2, 27.0, 35.1, 29.3, 33.1 および 31.1 m<sup>2</sup>/g であったため、この値でフリーデル氏塩以外の水和物による塩素固定量を除して水和物の「単位面積当たりの塩素固定量」とした。結果を図-8に示す。塩素量 1%の場合、フリーデル氏塩による塩素固定量が多かった EC および ECR は単位面積当たりの塩素固定量がそれぞれ 0.05 および 0.06 mg/m<sup>2</sup> と少なくなり、逆に OPC および BB は 0.10 および 0.14 mg/m<sup>2</sup> になった。しかし、セメントに対する塩素量を増加した場合には、EC においても単位面積当たりの塩素固定量が増加しており、塩素量 5% の場合には 0.38 mg/m<sup>2</sup> となった。以上の結果から、珪酸カルシウム水和物を主体とした Cl<sup>-</sup> の固定量は、フリーデル氏塩によって固定されない Cl<sup>-</sup> 量が多い場合に増加すると考え

られる。

また、セメントに対する塩素量が3%以上と多い場合にECのフリーデル氏塩生成量が大幅には増加しなくなったことは、NaClを添加した場合、フリーデル氏塩生成によって固定できる塩素量が1.5%程度までであることを示す。これは、水和反応により未反応間隙質量が減少したこと、およびフリーデル氏塩の生成とともにCl<sup>-</sup>と置換したOH<sup>-</sup>が自由水中に増加することにより、新たなフリーデル氏塩の生成によるCl<sup>-</sup>固定が抑制される<sup>10)</sup>ことなどによるものであると考えられる。

#### 4. まとめ

塩素含有量および鉱物組成が異なる各種セメント中の含有塩素の溶出性状、およびNaClにより塩素量を調整した場合の塩素固定性状について検討した結果、以下の結論を得た。

1. エコセメントは、セメント鉱物に固溶する塩素量が多くなるとC<sub>11</sub>A<sub>7</sub>・CaCl<sub>2</sub>として存在する割合が高くなり、塩素量が約0.89%のECRでは、注水後約3時間で最大約40%の含有塩素が水溶性として検出された。
2. セメントに対する塩素量をNaClにより1%とした場合、材齢1~3日において全塩素の50~90%が固定され、塩素固定の主体はフリーデル氏塩である。間隙質を多く含むECやECRでは早期に高い塩素固定率を示した。
3. ECに添加するNaCl量を増加していくと、固定される塩素量は増加するが、固定率は徐々に低下した。塩素量5%の場合に材齢28日において全塩素の約50%が固定された。
4. セメントに対する塩素量が増加するとともにフリーデル氏塩以外のセメント水和物による塩素固定の割合が大きくなる。

#### 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) T. Shimoda, S. Yokoyama and H. Hirao; Ecocement: A New Portland Cement to Solve Municipal and Industrial Waste Problems, 太平洋セメント研究報告, No.138, pp.5-15, 2000.5

- 3) Takuma, Y., Tsuchida, Y. and Uchida, S.: CHARACTERISTICS AND HYDRATION OF CEMENT PRODUCED FROM ASH FROM INCINERATED URBAN GARBAGE, 10ICCC, pp.3ii118, Jun.1997

- 4) 平尾宙, 横山滋, 原澤修一, 阿部道彦; 都市ゴミ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, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.22, No.2, pp.13-18, 2000.6

- 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) 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

- 7) Richartz, R.: Die Binding von Chlorid bei der Zementerhartung, Z-K-G, Vol.22, pp.447-456, Oct.1969

- 8) 染谷健司, 大即信明, Tiong-Huan Wee, 長滝重義: セメント硬化体中における塩素イオンの固定化性状, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.11, No.2, pp.603-608, 1989.6

- 9) 中村明則, 坂井悦郎, 西澤賢一, 大場陽子, 大門正機: ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着, 日本化学会誌, No.6, pp.415-420, 1999.6

- 10) 宇野祐一, 小林一輔: 塩化ナトリウムの混入がモルタルの諸性状に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.12, pp.465-470, 1990.6