論文　粉体状産業副産物を用いたコンクリートの特性

木村　仁[*1]・丸山 久一[*2]・森末 晴男[*3]

要旨：現在埋め立て処分されている粉体状産業廃棄物の内，電気炉の還元工程から排出されるスラグ（以下，還元スラグ）を，コンクリート材料として，消波ブロック等の海洋構造物に利用することを研究目的とした。還元スラグはアルミニウム成分やカルシウム成分を多く含んでいるため，固結及び膨張といった阻害反応を引き起すが，還元スラグと同様に埋め立て処分されている鋳物灰や，適当な混和材を合わせて混入することで，これらの阻害反応を抑制する配合選定を行った。また近年問題視されている六価クロム溶出に関しても，還元スラグの効果を検討した。

キーワード：**リサイクル，還元スラグ，鋳物灰，六価クロム**

1.　はじめに

廃棄物処分場の残存容量は年々減少しているにも関わらず，処分場の増新設は社会的風潮からみると極めて困難なものとなっている。

これに対し廃棄物の再生利用，再使用の研究が盛んに行われているが，コスト的な問題もあり，最終的な処理の方法は未だに埋め立て処分に頼っている状況にある。コンクリートの分野では，古くから高炉スラグに代表される廃棄物が混和材料として広く使用されている。しかしながら，それらの廃棄物は大規模プラント等から排出されるものであるため，品質管理が行いやすく，比較的再利用し易いものである。

近年では，上記以外の廃棄物（解体コンクリート，溶融スラグ）をコンクリート材料に利用しようとする研究も行われている[1)]。しかしながら，それらの多くが通常のコンクリートと同程度の品質を確保させようとした，汎用性重視のものとなっているため，少量の廃棄物しか混入できず，そのような利用方法では現在の深刻な処分場不足を打破できるとは云い難い。

これに対し本研究では適用箇所を異型消波ブロックなどの，強度や耐久性をあまり必要としない無筋コンクリート構造物に限定し，産業廃棄物を出来るだけ多量にコンクリート材料として再利用することを目的に検討を行った。

2. 使用材料

使用材料の物性値を表－1 に示す。また，実験に使用した産業廃棄物の構成元素を表－2 に，有害物質の溶出試験結果を表－3 に示す。尚、使用原料は実験を行った日によって物性値が異なっており，特に廃棄物は採取される日によって大きく異なるため，密度はその変動の範囲を示し，比表面積，構成成分及び溶出試験結果は代表的な値を示している。溶出試験は，「土壌の汚染に係る環境基準」で定められた試験方法である環境庁告示第 46 号法に準拠して行った。

表中の還元スラグとは，鉄くずを電気炉にて精錬加工する際の還元工程から発生する廃棄物のことである。また鋳物灰とは、鋳造工場において鋳物製品を製造する際に発生する微粉体を集塵機で回収した物である。これらの廃棄物は，新潟県中越地区だけでも，還元スラグは年間約 18000t，鋳物灰は年間約 5000t 排出されており，全量が管理型処分場に埋め立て処分されている。

*1 中越環境開発株式会社　研究開発　（正会員）
*2 長岡技術科学大学教授　工学部 環境・建設系　Ph.D　（正会員）
*3 緑物産株式会社　会長 工博

3. 試験条件

対象とするコンクリート構造物を消波ブロックに限定し，以下の条件で廃棄物混入コンクリートの配合選定を行った。

- 一軸圧縮強度は $f'_{ck,28}$＝21N/mm^2 以上を目標とする。
- 廃棄物処理の観点から，産業廃棄物の混入量を 1000kg/m^3 とする。
- 有害物質の溶出を許容限界値以下とする。

4. 還元スラグ混入コンクリートの検討

還元スラグは，表 - 2 に示すとおり，急結反応の原因となるアルミニウム成分や，膨張の原因となるカルシウム成分を多く含んでいる。

図 - 1 は，セメント 250kg/m^3，還元スラグ 1000kg/m^3 を混合したセメントペーストの写真であるが,練り上がり 25 分後には急結反応が生じている。また図 - 2 は，セメント 250kg/m^3，還元スラグ 1000kg/m^3 混入したコンクリート供試体で，28 日間水中養生した後の写真であるが，膨張反応により供試体にひび割れが生じている。このため，還元スラグをコンクリート材料として使用する際には，何らかの前処理を行う必要がある。

急結反応の原因となるアルミネート相はセメント中にも存在し，少量の石膏を添加することで反応の抑制が可能である [2)]。そこで，還元スラグに対しても同様の反応抑制が可能であるか否かを検討するために，石膏を添加した場合の還元スラグ入りセメントペーストの経時変化を観察した。

試験の方法は,単位容積あたりのセメント及び還元スラグ量を一定にし，還元スラグ重量に対して，添加する石膏の割合を変え，ペーストの経時変化をフロー値で調べた。

検討配合を表 - 4 に,実験結果を図 - 3 に示す。フロー試験は JISA5201 に準じて， フローテーブルを用い 15 回落下運動させた時のフロー値を測定している。図中のフロー減少率とは経過時間ごとのフロー値を，5 分後のフロー値で割り，百分率で示した値である。

図より石膏無添加の試験体が練り上がり 20 分程度で固結を生じたのに対し，0.3%，0.5%

表 - 1 使用材料の物性値

粉体種類	密度 (g/cm^3)	比表面積 (cm^2/g)
普通ポルトランドセメント	3.15	3300
還元スラグ	3.03～3.41	1340
鋳物灰	2.53～2.95	1660
石灰石微粉末	2.65	4000
石膏	2.41	3500

骨材種類	密度 (g/cm^3)	吸水率 (%)	粗粒率 (F.M.)
細骨材（川砂）	2.55～2.65	2.54	2.65
粗骨材（川砂利）	2.72～2.74	1.49	7.08

表 - 2 使用した産業廃棄物の構成元素

廃棄物種類	単位(g/kg)					(%)
	Ca	Mg	Fe	Al	Si	C
還元スラグ	380	56	3.9	29	100	ND
鋳物灰	1.1	3.6	130	9.6	320	1.79

ND：検出限界値以下

表 - 3 使用した産業廃棄物の溶出試験結果

廃棄物種類	単位(mg/l)					
	Hg	Pb	Cd	Cr^{6+}	As	Se
還元スラグ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
鋳物灰	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND：検出限界値以下

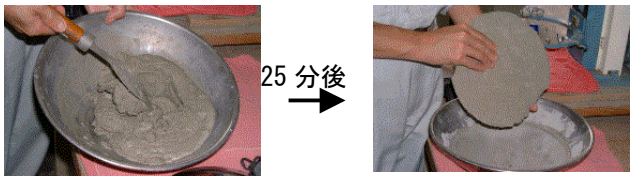

図 - 1 還元スラグ混入による急結

図 - 2 還元スラグ混入による膨張

添加した場合では，固結開始が 30 分，50 分と遅くなっている。また 1.0%添加したものについては 100 分経過したのちでも，固結することなく，十分な変形性が保たれていることが確認できた。

5. 還元スラグ鋳物灰混入コンクリートの検討

カルシウム成分に起因する膨張反応については，還元スラグに限らずスラグ類に共通した問題である。これはスラグ中のカルシウム成分が水和することで水酸化物を形成するために起こるものと考えられており，水中もしくは湿空状態でのエージングや，シリカ質成分を加えて安定な化合物を生成させるといった方法が有効であるとされている[3)]。

しかし，一日あたり数十トンの単位で排出される還元スラグに対して，養生期間に数週間を要するエージングは，必ずしも適当な方法ではない。またフライアッシュやシリカフュームといったシリカ質材料の添加は，製造コストを低く抑えるという点において，多量に混入しにくい。こうした状況から，本研究ではフライアッシュやシリカフュームの代わりに，鋳物灰をシリカ質材料として加えることで，還元スラグの安定化を図るべく検討を行った。

図 - 4 に，廃棄物混入量を 1000kg/m^3 で一定とし，還元スラグと鋳物灰の混入比率を変化させた場合の圧縮強度と供試体の直径変化率の関係を示す。表 - 5 に検討配合を示す。

ここで,直径変化率とは養生 28 日目の供試体直径を養生 1 日目の供試体直径で割った値であり，体積膨張反応の程度を示す目安としたものである。また鋳物灰比率とは混入した廃棄物 1000kg/m^3 中で鋳物灰が占める割合を表したものである。

図より，廃棄物中の鋳物灰の混入割合が大きくなるに従い，直径変化率が小さくなり，それに伴って圧縮強度が増加していることが確認できる。この結果から，鋳物灰は，シリカ質材料

表 - 4 検討配合(1)

石 膏 添加率 (%)	単位量(kg/m³)				
	W	C	還 元 スラグ	石灰石 微粉末	石 膏
無添加	425	250	1000	450	0
0.3				447	3
0.5				445	5
1.0				439	10

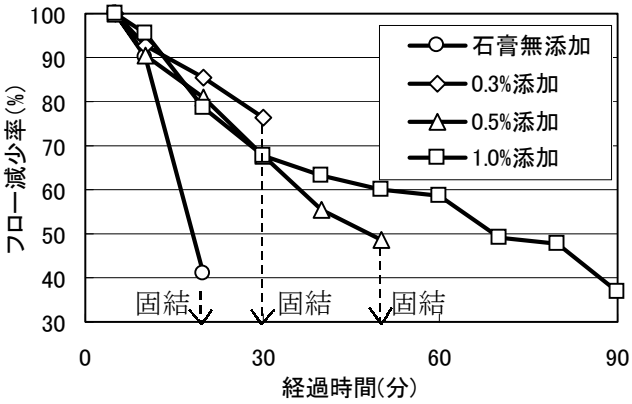

図 - 3 石膏添加によるフローの経時変化

表 - 5 検討配合(2)

鋳物灰 混入 比率	単位量(kg/m³)							
	空気 量	W	C	還 元 スラグ	鋳物灰	細骨材	粗骨材	石膏
0.1	10	300	250	900	100	193	599	45
0.2		315		800	200	180	558	40
0.3		326		700	300	169	525	35
0.4		325		600	400	167	517	30
0.5		325		500	500	163	507	25
0.6		315		400	600	176	546	20
0.7		315		300	700	174	541	15

スランプ 5±1cm

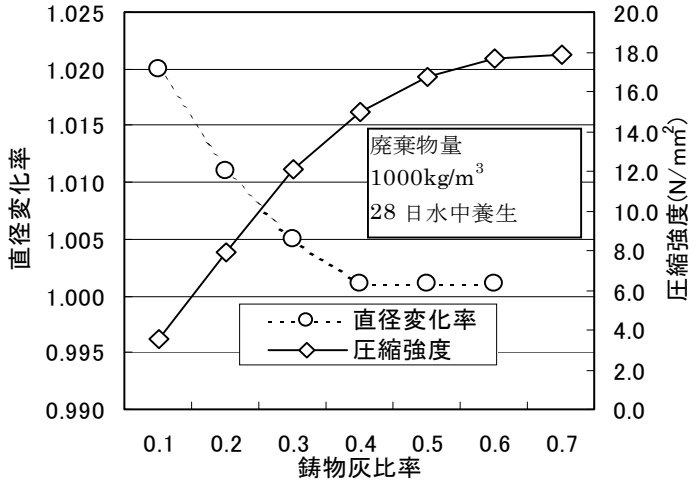

図 - 4 混合比率を変化させた場合の圧縮強度と直径変化率

表 - 6 検討配合(3)

	単位量(kg/m^3)								
	W	C	還元スラグ	鋳物灰	細骨材	粗骨材	石膏	AE剤	AE減水剤
比較用コンクリート	143	250	0	0	814	1167	0	0	1.25
廃棄物混入コンクリート	348	250	500	500	82	263	15	0.005	0

と同様に，還元スラグの膨張抑制に寄与していることが認められる。

6. 還元スラグ，鋳物灰混入コンクリートの溶出試験

これまでの結果を参考に，消波ブロックを想定したコンクリート供試体を作成し，圧縮強度試験及び有害物質の溶出試験を行った。検討に用いた配合を表 - 6 に，得られた物性値を表 - 7 に，溶出試験結果を表 - 8 に示す。

尚，消波ブロックは新潟海岸に設置するため，実験海域管轄の国土交通省港湾建設局との協議の結果，28 日間気乾養生した供試体を，同体積の水に 1 週間浸してもので，溶出試験を行うこととし[4]，基準値としては海防法を適用した[5]。

表 - 7 に示された圧縮強度は，20℃，R.H50%の条件下で 28 日間気中養生を行った結果であるが，目標の 21N/mm^2 以上の強度が得られていることが認められる。

表 - 8 より普通コンクリートと同様に，還元スラグ，鋳物灰を混入したコンクリートからも有害物質が全く検出されないか，検出されても許容限界値以下となる結果が得られた。ここで注目すべきは比較用のコンクリート供試体において，わずかではあるが六価クロムの溶出が見られるのに対し，還元スラグ，鋳物灰混入コンクリートではそれが見られない点である。

六価クロムは環境基準の中でも挙げられている有害物質の一つである。これが近年，セメント及びセメント系固化材によって地盤改良された硬化体から溶出されるケースが問題としてあげられるようになってきた[5]。これに対し旧建設省からは，2000 年 3 月「セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の措置について」といった通達が出されており，配合設計時と施工後に環境庁告示第 46 号法による溶出試験を行うこととされている[6]。

表 - 7 諸物性値

	諸物性値		
	スランプ(cm)	空気量(%)	圧縮強度(N/mm^2)
比較用コンクリート	6.0	3.4	27.5
廃棄物混入コンクリート	6.0	3.0	24.6

表 - 8 溶出試験結果

	単位	比較用コンクリート	廃棄物混入コンクリート	海防法水底土砂基準値
総水銀	mg/l	検出せず	検出せず	0.005
カドミウム	mg/l	検出せず	検出せず	0.1
鉛	mg/l	検出せず	検出せず	0.1
六価クロム	mg/l	0.05	検出せず	0.5
砒素	mg/l	検出せず	検出せず	0.1
全シアン	mg/l	検出せず	検出せず	1.0
銅	mg/l	検出せず	検出せず	3.0
亜鉛	mg/l	検出せず	検出せず	5.0
フッ化物	mg/l	検出せず	検出せず	15.0
ベリリウム	mg/l	検出せず	検出せず	2.5
全クロム	mg/l	0.06	0.04	2.0
ニッケル	mg/l	検出せず	検出せず	1.2
バナジウム	mg/l	検出せず	検出せず	1.5
セレン	mg/l	検出せず	0.011	0.1

表 - 8 に示された比較用コンクリートからの六価クロムがセメントからのものであるとすると，同量のセメントを用いた還元スラグ，鋳物灰混入コンクリートから六価クロム溶出が見られないのは，還元スラグ，鋳物灰が溶出を抑える働きをしているからではないかと考えられる。そこで六価クロムの溶出を抑制している廃棄物を特定すべく，廃棄物ごとに供試体を作成し六価クロムの溶出試験を行った。

7. 溶出抑制廃棄物の特定

前節の結果をもとに溶出抑制の働きをしている廃棄物の特定を行った。試験に使用した検体は，還元スラグを単体で混入したセメントペースト供試体，鋳物灰を単体で混入したセメントペースト供試体，還元スラグと鋳物灰を混入したセメントペースト供試体，比較用に石灰石微粉末を混入したセメントペースト供試体の 4 種である。これらの配合は水，セメント及び粉体の混合容積を同一のものとした。

また試験を行うにあたり還元スラグ,鋳物灰,石灰石微粉末及びセメントについては，事前に溶出試験を行い，六価クロムの有無を確認することとした。

試験に使用した原料の六価クロム溶出試験結果を表 - 9 に，検討配合を表 - 10 に，セメントペーストの溶出試験結果を表 - 11 に示す。

尚,試験体は1試験につき5検体作成し,20℃,R.H50%の条件のもと 28 日間気中養生を行った後，粉砕し 2mm 目の篩を通るものについて，環境庁告示第 46 号法に示す溶出試験を行った。

表 - 11 より，還元スラグ単独混入の供試体及び還元スラグと鋳物灰が混入された供試体についてのみ，六価クロムの溶出が見られないことが分かる。このことから，六価クロムを抑制している廃棄物が還元スラグであることが確認できる。

表 - 9 使用原料の六価クロム溶出試験結果

	単位	六価クロム溶出量	定量限界値
セメント	mg/l	0.52	0.01
還元スラグ	mg/l	検出せず	0.01
鋳物灰	mg/l	検出せず	0.01
石灰石微粉末	mg/l	検出せず	0.01

表 - 10 検討配合(4)

	単位量(kg/m³)				
	W	C	石灰石微粉末	還元スラグ	鋳物灰
比較用石粉ペースト	423	325	1257	0	0
還元スラグペースト			0	1437	0
鋳物灰ペースト			0	0	1200
還元スラグ,鋳物灰ペースト			0	654	654

表 - 11 廃棄物別六価クロム溶出試験結果

検体No / 検体名	単位	No1	No2	No3	No4	No5
比較用石粉入りセメントペースト	mg/l	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
還元スラグ入りセメントペースト	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND
鋳物灰入りセメントペースト	mg/l	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04
還元スラグ,鋳物灰入りセメントペースト	mg/l	ND	ND	ND	ND	ND

ND：検出限界以下

8. 還元スラグの六価クロム抑制効果について

前節の結果より，還元スラグによって六価クロムが溶出しにくい形，つまり不溶性の物に変化させられている可能性が認められた。

六価クロムはアルカリ金属以外の鉛や水銀といった重金属と反応し，難溶性の化合物を生成する性質を持っているが [7]，これまでの溶出試験結果から示されるように，還元スラグには，その様な重金属の存在が確認されていないため，本件では重金属との反応による難溶性化合物の生成は考えにくい。

六価クロムは CrO_4^{2-}（クロム酸）や $Cr_2O_7^{2-}$（重クロム酸）の様な酸素酸の形でのみ存在している。これらは pH の高低により存在比が変化し，前者は pH がアルカリ側にある場合に多く，後者は pH が酸性側にある場合に多く存在する。六価クロムは強酸化性で非常に強い酸化力を持つものであるが，これは pH が酸性側の重クロム酸の状態にあるときであり，アルカリ性ではその酸化力が失われてしまう [7]。つまり，pH の高いコンクリートの様な硬化体の中では，六価クロムは酸化力のないクロム酸の形で存在

していることになるため,六価クロムが酸化剤,還元スラグが還元剤として反応し，六価クロムが三価クロム等に還元された可能性は低い。

表 - 11 の結果は，還元スラグとセメントの硬化体によるものである，このため硬化することで，水溶性六価クロムが溶出されにくくなった可能性がある。

そこで還元スラグ単体での六価クロム抑制能力を確かめる為，六価クロム溶液に還元スラグを添加し,クロム酸濃度の経時変化を観察した。

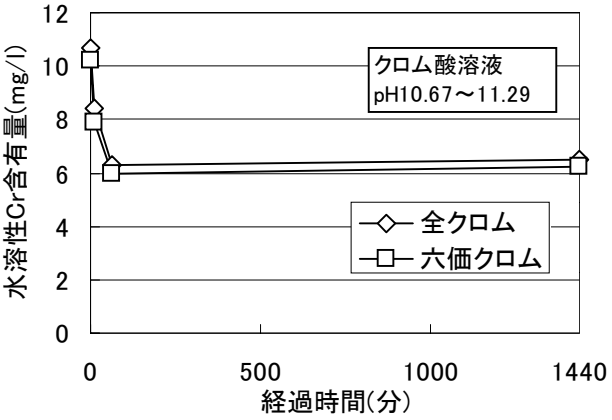

図 - 5 クロム酸濃度経時変化

9. 還元スラグ単体での六価クロム抑制能力について

六価クロム溶液に還元スラグを添加し，クロム酸濃度の経時変化を観察した。試験方法を以下に記す。

純水 1000ml にクロム酸試薬であるクロム酸カリウムを溶かして 10mg/l とし，これに還元スラグを 100g 添加して 10 分間攪拌したのち，攪拌直後，1 時間放置後，24 時間放置後に溶液を採取し，それぞれにおいて水溶性全クロム，水溶性六価クロムの濃度及び pH を測定した。

尚，攪拌後の放置は 20℃恒温室にて行い，溶出試験は環境庁告示第 46 号法を適用した。

試験結果を図 - 5 に示す。還元スラグを添加する前の溶液は全クロム，六価クロムとも 10mg/l 程度であったのに対し,還元スラグ添加直後から，クロム濃度が下がり始め，放置後 1 時間で，ほぼ反応が終了した平衡状態に達しているのが分かる。

このことから，還元スラグは単体で六価クロムを抑制していることが認められる。

前節でも述べたように，六価クロムは pH が高い場合においてのみ存在するため，図 - 5 で示される全クロムは，ほとんどが六価クロムであると考えられる。すなわち，還元スラグは六価クロムを還元させることで，抑制しているのではなく，六価クロムの状態のままで抑制していることが認められる。

10. まとめ

本研究では以下の知見が得られた。

(1) 還元スラグ混入コンクリートは，少量の石膏を添加することにより固結を防ぐ事ができる。

(2) 還元スラグ混入コンクリートは，鋳物灰との混合により膨張反応を抑制することができる。

(3) 還元スラグ，鋳物灰混入コンクリートからの有害物質溶出は，許容限界以下である。

(4) 還元スラグは，六価クロムを抑制する働きがある。

参考文献

1) 笠井芳夫 : 解体コンクリートの処理と再利用の現状，コンクリート工学，Vol.35，No.1，pp.13 - 18，1997.7

2) セメントの常識，社団法人セメント協会

3) 浅賀喜与志ほか : 転炉スラグの水和反応，セメント技術年報 No35，1985

4) FS コンクリート利用手引書, 運輸省第二港湾建設局横浜調査事務所，1999

5) 荘村 多加志 : 環境六法，pp1191 - 1192，1995

6) セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の措置について，建設省，1999.3

7) 今井 雄一 : 工業全書金属表面 メッキ排水処理技術，1974