

論文 熔解ダストのコンクリート用混和材への適用性

小野 博宣^{*1}・渡辺 健治^{*2}・田沢 生匡^{*3}

要旨：環境負荷低減の視点から、従来産業廃棄物として埋め立て処分されてきた熔解ダストをコンクリート用混和材として有効利用することを検討した。まず、熔解ダストの化学的性質、次いで熔解ダストをセメント内割り置換し混入したモルタルのフレッシュ性状（凝結、フローロス、ブリーディング）、硬化後の性状（強度、乾燥収縮）とコンクリートの強度などについて実験を行った。その結果、熔解ダストをコンクリート用混和材として使用する場
合、セメント内割り置換率3%~5%が適量であることが分かった。

キーワード：熔解ダスト、水酸化カルシウム、ブリーディング、凝結試験

1. はじめに

従来、鋳物工場等で多量に発生する熔解ダスト（燃焼温度 1400~1600℃）は産業廃棄物として埋め立て処分されて来た。現在その処分方法も困難となっており再資源材料として有効利用を含む処理対策が重要な課題となっている。熔解ダストには二酸化ケイ素が 35.6%含まれるので（表-2）、ポゾラン反応性を有していると考えられる。セメントに対して内割りで使用した場合、単位セメント量を減少させることができるが、SiO₂ と Ca(OH)₂ との反応によるケイ酸カルシウム生成によってセメント硬化体中の水酸化カルシウム量が減少する。コンクリート中の水酸化カルシウムは、強度や中性化など耐久性等に影響を及ぼすため、まずその減少量を把握する必要があると考えられる。

本研究は、熔解ダストの反応性を検証するため、熔解ダストに水酸化カルシウムを加えたペースト中の水酸化カルシウム量の経時変化を測定した。さらに、熔解ダストをセメントの質量の数%置換した場合のフレッシュ性状や、凝結反応の基礎的実験を行い、その添加置換率がセメントモルタルやコンクリートの物性に与える影響を把握し、熔解ダストのコンクリート用混和材としての適用性について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と調査

粉体である熔解ダストは団塊が生じ、コンクリート用混和材として用いるため、あらかじめ団塊を除去した後、電気オープン 105℃にて 24 時間乾燥させたものを使用した。

モルタルの調査は S/C=2（一定）、W/C=45,50,55 %とし、熔解ダストの混入量をセメント質量に対して内割りで 3,5,7,10%置換した条件について行った。コンクリートの調査は W/C=48.5%および 60%とし、モルタルと同様に 3,5,7,10%置換した条件のものを行った。表-1 に使用材料を、表-2 に熔解ダストの化学組成を、コンクリートの調査表は表-3 に示す。

表-1 使用材料

材料	種類	物性
セメント	OPC	密度：3.15g/cm ³
混和材	熔解ダスト	密度：3.51g/cm ³ 微粉末
細骨材	川砂 (木曽川)	表乾密度：2.56g/cm ³ 吸水率：1.93%
粗骨材	砂利 (木曽川)	表乾密度：2.60g/cm ³ 吸水率：0.82%

*1 中部大学 工学部建築学科 教授 工博（正会員）

*2 中部大学 工学部建築学科 助教授 工博（正会員）

*3 トヨタ T&S 建設（株） 開発部

表-2 溶解ダストの化学組成 (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₂	CaO	MgO	SO ₃	NaO	K ₂ O	P ₂ O ₃	MnO	Cr	Zn	Cu	Pb
35.6	1.64	26.1	4.24	0.85	0.21	4.47	1.79	0.62	11.6	0.05	10.3	0.01	0.09

2.2 測定項目および方法

(1) 水酸化カルシウム消費量の測定

溶解ダストに水酸化カルシウムを質量比で5,10,15%の3水準内割り添加混練し、水粉体比(溶解ダストと水酸化カルシウムの合計質量)50%の水を加えペースト状にし、プラスチック容器に詰め、20°Cの封かん養生を行った。測定は、材齢7,14,21,28日養生後、供試体を1000°Cの電気炉で加熱して前後の重量差により結合水量を求め、反応した水酸化カルシウム中の水分は結合水量より除いた。また、ペースト中の水酸化カルシウム量はDSC法(示唆走査熱量測定)により測定した。溶解ダストと水酸化カルシウム混合体ペースト中の水酸化亜鉛生成量および溶解ダストを混入したセメントペースト中の水酸化亜鉛生成量もそれぞれ測定した。

(2) フレッシュ性状試験

凝結試験はJIS R 5210に準拠し、20°Cおよび30°Cの室温下で行った。フレッシュモルタルの凝結・硬化の遅延効果を評価するため、室内温度20°Cの恒温室内で、経過時間ごとにフロー値を測定し、フローロス試験とした。ブリーディング試験はJIS A1123に準拠し、W/C=60%について行った。(表-3 A)

(3) 硬化後の強度試験

乾燥収縮試験はJIS A 1129に準拠し、W/C=50%のモルタルについて、モルタル強度試験はJIS R 5201に準拠し、W/C=45,50,55%の3水準を行い、コンクリート圧縮強度試験(表-3 B)はJIS A 1108に準拠し、φ10×20の供試体を各々3体ずつ作製し標準養生(20°C)とした。材齢1,7,14,28日について試験を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 溶解ダストと水酸化カルシウムの反応

図-1に材齢7日における水酸化カルシウム

表-3 コンクリート調合

YD (%)	W/B (%)	Weight (kg/m ³)				
		B (B=C+YD)		W	S	G
		C	YD			
A	0	328	0	197	720	1011
	3	319	10	197	720	1011
	5	314	16	197	720	1011
	7	309	22	197	720	1011
	10	301	30	197	720	1011
B	0	354	0	172	811	1011
	3	344	11	172	812	1011
	5	337	18	172	812	1012
	7	330	25	172	812	1012
	10	319	35	172	812	1012

※ C:セメント, YD:溶解ダスト, W:水, S:細骨材, G:粗骨材

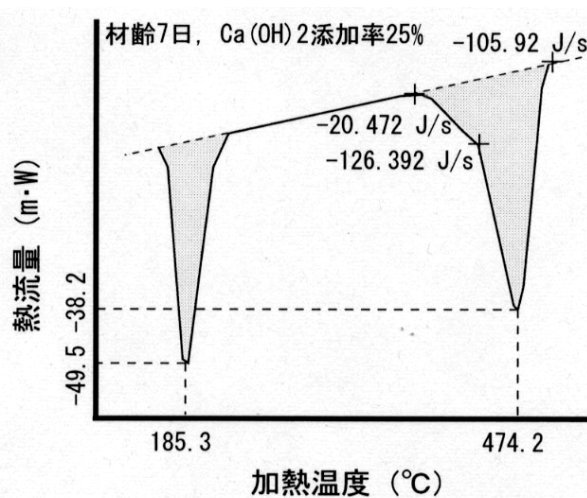


図-1 DSC 曲線模式図

添加率25%のDSC曲線の模式図を示す。185°C付近に水酸化亜鉛の吸熱ピーク、470°C付近に水酸化カルシウムの吸熱ピークがそれぞれ確認された。

図-2に水酸化カルシウム添加別の、ペースト中の水酸化カルシウム消費量の経時変化を示す。

水酸化カルシウム添加量が増大するにつれ消費量も多くなっている。また、消費量は、7日材齢以降その増加傾向が鈍くなっている。以上より、溶解ダストと水酸化カルシウムの反応性は、添加水酸化カルシウム量と水和度に影響を受けて経時変化したと考えられる。また、水酸化カルシウム添加率 25% のものはポズラン反応を有するとされる高炉スラグ微粉末 25% 添加したものとほぼ同等の消費傾向を示した。

また、結合水量を求めるため 1000℃ の電気炉で加熱した際、溶解ダスト 100% では見られなかった針状結晶 (図-3 に示す) が水酸化カルシウムの添加により確認された。なお、この針状結晶は、水酸化カルシウム 100% の場合には確認されなかった。結晶の X 線回析により、それが酸化亜鉛であることが確認できた。

図-4 に溶解ダスト水酸化カルシウム混入のペースト中の水酸化亜鉛生成量を示す。図より、水酸化カルシウム添加率が大きくなるほどペースト中の溶解ダスト量 (亜鉛) が少ないにもかかわらず、水酸化亜鉛生成量が多くなっている。よって、溶解ダスト水酸化カルシウムペースト中の水酸化亜鉛生成量は、混練前の亜鉛の量と、混入水酸化カルシウム量に影響を受けるものと考えられる。

3.2 フレッシュ性状

(1) 凝結試験結果

20℃ の常温下における凝結試験 (ビカー針法) における標準針の進入深さと経過時間の関係を図-5、図-6 に示した。溶解ダストをセメント質量の 3~5% 置換した場合、始発、終結約 60~180 分と遅延し、10% では始発 415 分、終結 810 分の遅延となった。(ただし、始発: 底面より 1mm 深度、終結: 約 38mm となった時点で終結針にて確認した。) 30℃ の場合でも 20℃ に比べ凝結時間は短縮されるが溶解ダスト置換率の増加と共に凝結時間は遅延した。10% 置換では無混入に比べ始発 210 分、終結 405 分遅延した。

また、溶解ダスト中の亜鉛が凝結反応に及ぼす影響を把握するため 3 種の添加粉末毎の凝結

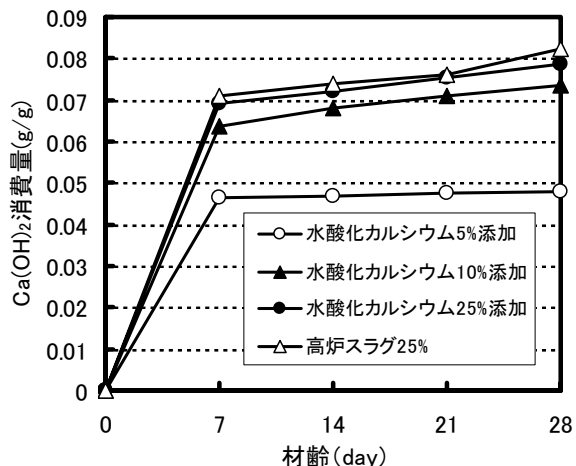


図-2 Ca(OH)₂消費量と材齢の関係

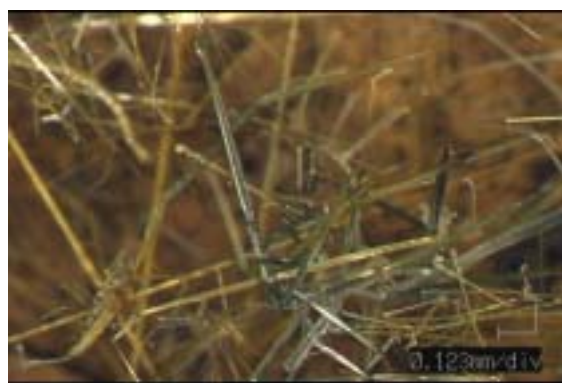


図-3 水酸化カルシウム添加率 25% の YD の 1000℃ 加熱後の結晶

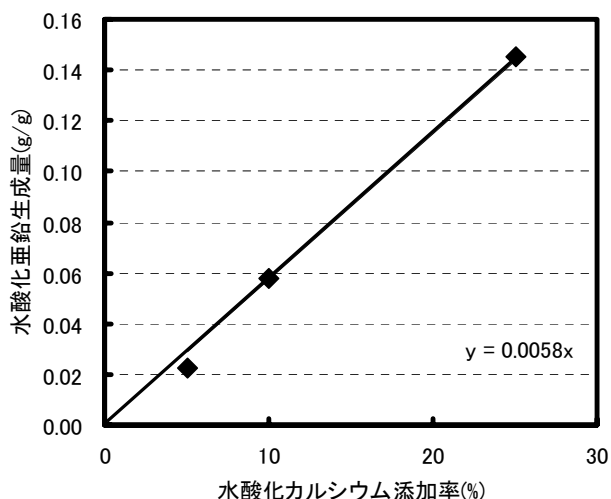


図-4 Zn(OH)₂生成量と Ca(OH)₂添加率の関係

試験を行った。図-7 に凝結試験 (終結時間) 結果を示す。亜鉛粉末を添加したものは凝結時間が 390 分とプレーン材 (無混入ペースト) の 255 分と比べ凝結時間は長くなるが、同量の亜鉛が

混入されているとされる熔解ダスト置換率 10%の 1065 分に比べ凝結時間が短くなっている。また酸化亜鉛粉末を添加したものは凝結時間が、熔解ダスト置換率 10%のものに比べ 2 倍以上延長される。

熔解ダストに含まれる亜鉛は工場より出荷後、大気中において自ら時間の経過とともに酸化亜鉛となる。それが混練時に混練水および水酸化カルシウムと反応して水酸化亜鉛を生成し、凝結時間を大幅に遅らせるものと考えられる。亜鉛粉末には凝結遅延効果は少ないものの、酸化亜鉛粉末になると大幅にセメントの凝結反応を遅延させることが分かった。

(2) フローロス試験結果

図-8 に 20℃常温下におけるフローロス試験結果を示す。混練直後では熔解ダスト置換率にかかわらず同等のフロー値を示した。経過時間とともにフロー値は小さくなり、60分後では7%置換は0%置換に比べ 10mm 大きい値を示し、熔解ダストの混入により、フロー値の低下率が若干緩和され、有効利用の可能性を示した。

(3) ブリーディング試験結果

図-9 にブリーディング試験結果を示す。図より、熔解ダストの置換率が増加するにつれて初期のブリーディング水量が減少する傾向が見られた。これは使用熔解ダスト中のベントナイト性状や、熔解ダスト中の二酸化ケイ素と水酸化カルシウムが練り混ぜ後反応して生成するゲル層が水の移動を拘束していることがブリーディングを少なくしている原因と考えられる。熔解ダスト率 10%置換のものはそれ以降もブリーディング量は増加する。これは熔解ダストの遅延作用によって凝結が遅れたためと考えられる。

3.3 硬化後の性状

(1) 乾燥収縮試験結果

図-10 に乾燥収縮試験結果を示す。図より、一般に単位セメント量を低減すると乾燥収縮は減少するが、本実験では熔解ダストの置換率が多いものほど乾燥収縮は増大しており、置換率

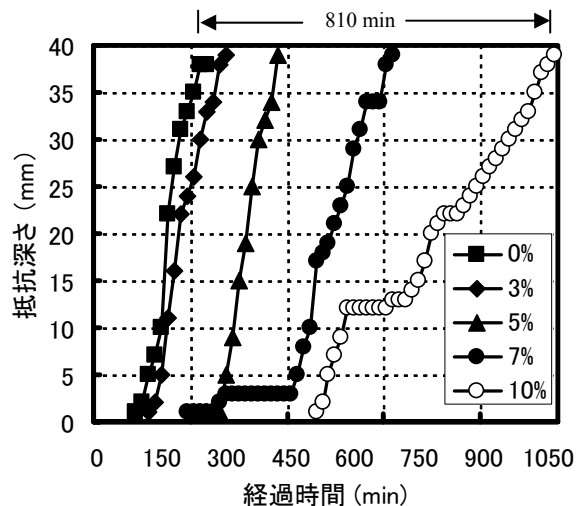


図-5 凝結試験結果 (20℃)

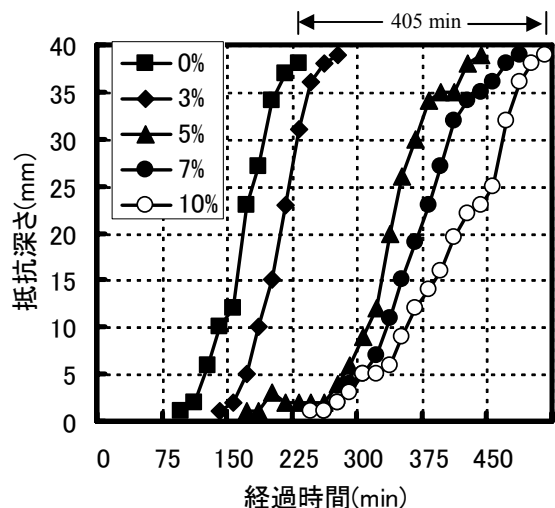


図-6 凝結試験結果 (30℃)

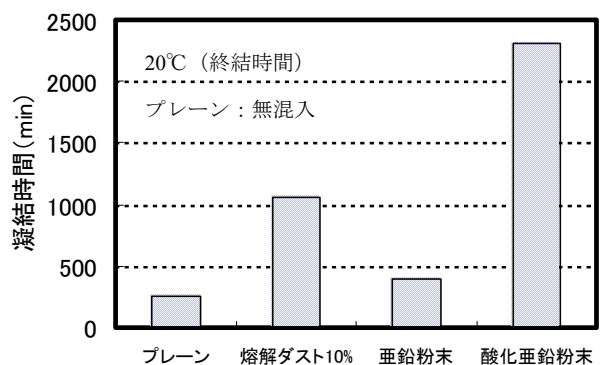


図-7 凝結試験結果 (添加粉末別)

10%のものは約 23×10^{-4} も収縮が大きくなる結果となった。これは、熔解ダストに含まれるベントナイトが混練時に水を吸って著しく膨潤し、硬化後急激に収縮したためと考えられる。

(2) モルタル強度試験

材齢 28 日におけるモルタル曲げ強度は、W/C=45%では溶解ダスト置換率による強度低下は見られなかったが、水セメント比が高くなるにつれ、溶解ダスト置換率の増加と共に強度が低くなる結果となった（図略）。一方、図-11に材齢 28 日のモルタル圧縮強度を示す。曲げ強度とは異なり、溶解ダストを混入することにより圧縮強度は増加する。しかし、溶解ダスト置換率が 5%以上では強度増加は認められなかった。

(3) コンクリート圧縮強度試験結果

図-12 に圧縮強度試験結果を示す。図より、材齢 1 日では溶解ダスト無混和のものが 13.5N/mm^2 と最も高い値を示した。しかし、材齢 7 日ではプレーン材の圧縮強度 33.1N/mm^2 に比べ、溶解ダスト置換率 3%のものは 5N/mm^2 高い値を示し、次いで溶解ダスト置換率 5%も高い値を示した。材齢 14 日では、置換率 10%のものがプレーン材とほぼ同値を示した。材齢 28 日では、溶解ダストを混入したすべてのものがプレーン材に比べ、高い値を示した。中でも溶解ダスト置換率 3%のものは、プレーン材と比べ 25%も圧縮強度が高くなる結果が得られた。これはセメントの水和によって生じる水酸化カルシウムが刺激剤となり、潜在水硬性が十分に発揮されたためと考えられ、養生期間を長くすれば圧縮強度は安定すると思われる。

4. まとめ

(1) 成分の化学反応

溶解ダストによる水酸化カルシウムの消費反応と混入水酸化カルシウムの減少を定量的に確認できた。水酸化カルシウム添加率の増加につれて消費量は多くなるものの、それぞれ限界値があり、ポズラン反応性を有することが確認できた。また、その消費傾向は高炉スラグ微粉末と同等である。

(2) フレッシュ性状への影響

溶解ダストを混和材として使用したセメント硬化体の 20°C 、 30°C 温度条件下における凝結遅

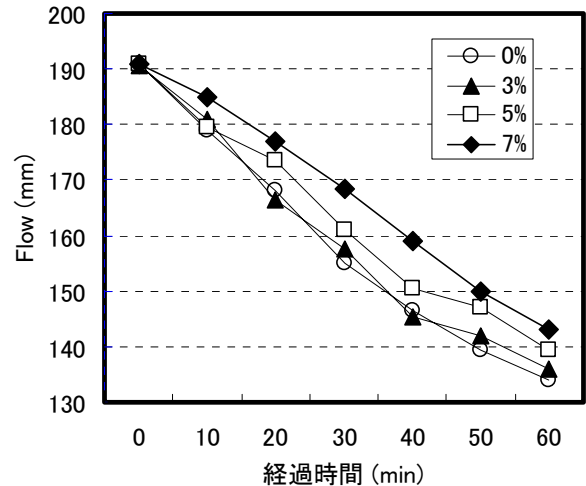


図-8 フローロス試験結果

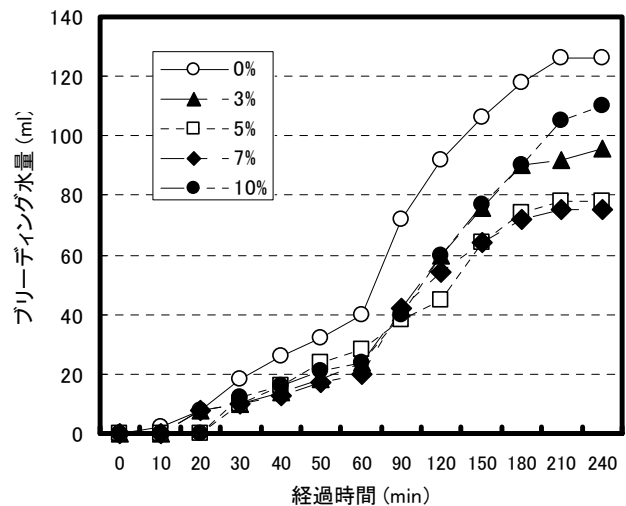


図-9 ブリーディング試験結果

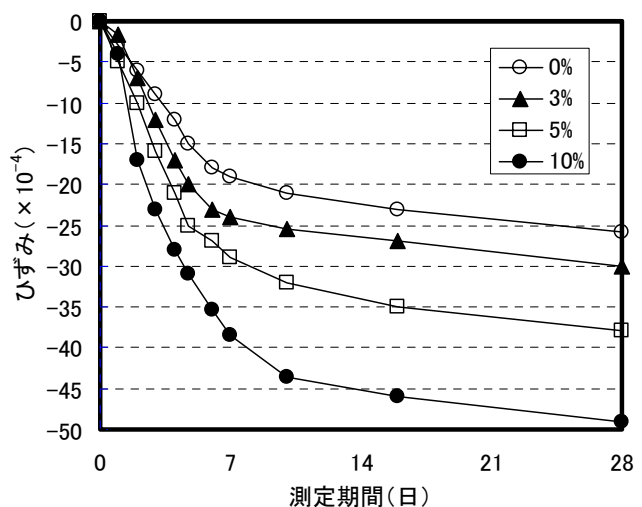


図-10 乾燥収縮試験結果

延効果が確認できた。また、熔解ダスト添加によるフローロスの低減効果が確認できた。

熔解ダストを混入したコンクリートのブリーディング量の低下が確認できたが、熔解ダスト混入率が高くなると、熔解ダストの凝結遅延作用によりブリーディング水量が多くなることが確認できた。

(3) 硬化後の影響

硬化後、熔解ダストの置換率の増加にともない乾燥収縮量が増えるという、負の効果があるものの、混入量によっては、セメント硬化体の圧縮強度の増加改善が確認できた。

以上の結果より、現段階においては、熔解ダストをコンクリート用混和材としてそのまま使用する場合、凝結時間、乾燥収縮量、強度増加の点より置換率 3%~5%が適量であると判断される。

謝辞

本研究の推進にあたり、中部大学応用化学科盛秀彦、魚江康輔両先生のご指導を受けました。また、本研究の一部は中部大学総合工学研究所の研究費を受けたものである。実験とまとめを院生 山本浩平、岸健太郎君の支援を受けました。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 西堀英治, 貫井光男, 青木治雄: リサイクル骨材を使用したコンクリートに関する基礎的研究その1, その2, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.169-172, 1999.9
- 2) ライフサイクルを考慮した建設材料の新しいリサイクル方法の開発: 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業, H10 年度実績報告書, pp.172-177,

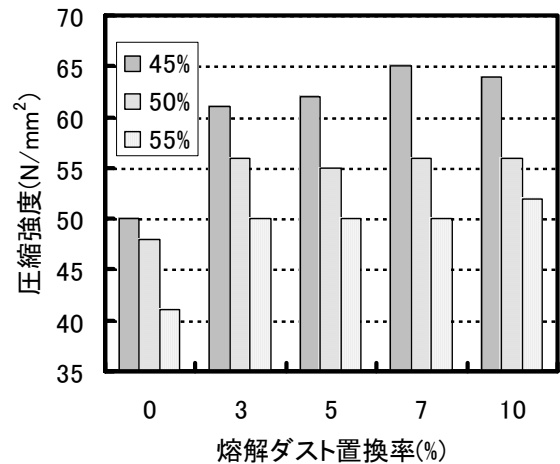


図-11 モルタル圧縮強度試験結果

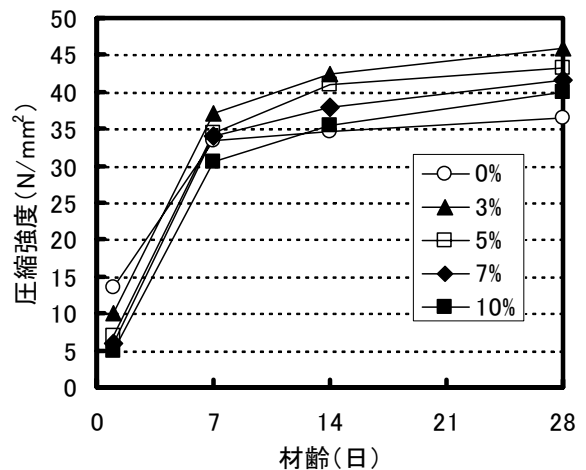


図-12 コンクリート圧縮強度試験結果

- 3) 平沼鴻, 小野博宣, 金子林爾: 産業廃棄物のコンクリートへの利用, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.481-482, 2000
- 4) 平沼鴻, 小野博宣, 金子林爾: 産業廃棄物のコンクリートへの利用(熔解ダストの強度発現), 日本建築学会東海支部研究報告集, 第39号, pp.29-32, 2001.2
- 5) 山本浩平, 小野博宣, 平沼鴻, 田澤生匡: 熔解ダストを混入したセメント硬化体のフレッシュ及び初期性状, 中部大学工学部紀要, 第37巻, pp.51-54, 2001.12