

# 論文 簡易改質処理を施した一般廃棄物溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの性状改善効果

木村 亨<sup>\*1</sup>・沼尾 達弥<sup>\*2</sup>・城所 朋輝<sup>\*3</sup>・蒔田 裕紀<sup>\*4</sup>

**要旨:** 一般廃棄物溶融スラグ(以下, SL とする)は, 一般廃棄物処理施設により品質が異なるため, JIS に準じた SL 細骨材を用いてもコンクリートの性状に影響を及ぼす場合がある。そこで本研究では, 6 種類の SL スラグ細骨材を対象に, 水酸化カルシウム飽和溶液による改質処理を施し, 改質処理による SL 細骨材およびコンクリートの特性の改善効果を検証した。その結果, 改質処理前では SL 細骨材を用いた膨張率およびコンクリートの圧縮強度に大きな差違があったものの, 改質処理後では SL 細骨材による発泡が抑制され, 膨張率は減少するとともにコンクリートの密度および圧縮強度は増加し, SL 細骨材の種類による差異は小さくなった。

**キーワード:** 一般廃棄物溶融スラグ, 改質処理, 発泡抑制, 細骨材

## 1. はじめに

一般廃棄物の総排出量は, 各種リサイクル法の施行に伴い減少傾向を示しているが, 一般廃棄物溶融スラグ(以下, SL とする)の生成量は, 2001 年の「ダイオキシン類対策特別措置法」施行に伴い増加傾向である。一般廃棄物を溶融しスラグ化することで, ダイオキシン類を除去できるとともに, 体積を大幅に減少することが可能なことから, 最終処分場の延命に繋がるものの, それでも最終処分場の残余年数は少なく, 新たな最終処分場の建設には, 周辺住民や環境問題, 多額の費用や時間を有するなどの弊害が多い。2006 年には, JIS A 5032(道路用)と JIS A 5031(コンクリート用)が JIS 化され, SL を有効利用することによる更なる最終処分場の延命が期待されたが, どちらも利用率は伸び悩んでいる。

特にコンクリート用細骨材として使用する場合, JIS に準じた SL 細骨材でも, 一般廃棄物処理施設により品質は異なることから, コンクリートの性状に様々な影響を与えてしまい, 取り扱いが困難なのが現状である。

SL 細骨材は, 原料が一般廃棄物であるため, 投入する原料の変動(日々や季節毎による変動, 地域性の要因など)が避けられないこと, 製造する溶融炉の種類や冷却方法の違いによって様々な品質を有する SL 細骨材が製造方法されているのが現状である。溶融炉の種類や冷却方法によっては, SL 細骨材内に遊離石灰(Free-CaO)や金属アルミニウム(Al), 金属鉄(Fe)が含まれる場合がある。Free-CaO や金属 Al, 金属 Fe を含む SL 細骨材でコンクリートを作製した場合, Free-CaO は水と反応し水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)を生成する際の膨張圧によりポップアウトを引き起こす。また, 金属 Al はコンクリート中の Ca(OH)<sub>2</sub> と反応すると水素(H<sub>2</sub>)を発生させ, 発泡を生じさ

せる。更に, 金属 Fe は硬化後に酸化を起こすと酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)になる際の膨張圧によりポップアウトを引き起こす。そのため, JIS 規格では, SL 細骨材内の有害物質の溶出量及び含有量, 化学成分や膨張性で上限を定めている。しかし, コンクリート練混ぜ時の発泡や膨張に大きく影響を及ぼす金属 Al の含有量は測定が困難なため, 膨張率試験により間接的に評価されているものの, 発泡と膨張の関係は必ずしも一致するとは限らない<sup>1)2)</sup>。

これまで, 主に金属 Al によるコンクリートの発泡や膨張を抑制する対策として, SL 細骨材に蒸気養生を施す方法, SL を摩砕後に磁選する方法, SL 細骨材をストックヤードで長期間保管する方法, SL 細骨材を高温高アルカリ水にて表面処理する方法, 発泡抑制作用のある混和剤を投入する方法などが報告<sup>3)4)</sup>されている。しかし, そのどれもが費用, 時間, 労力を必要とする。SL 細骨材は, 安価な普通細骨材より更に安価でなければ使用されにくく, 普及に至らないため, 対策費の増大は避けなければならない。

現在, 多くの SL 細骨材は, コンクリート二次製品に使用されており, その工場では大量の Ca(OH)<sub>2</sub> を含んだ高アルカリ性の排水(以下, スラッジ水とする)が発生する。スラッジ水は, コンクリート用の練混ぜ水に利用されるか, セメント類の沈殿物を除去後, その上澄み水(以下, 改質処理水)は, 塩酸などの薬品を投入して中和された後, 場外へ排出される。

本研究で提案する改質処理方法は, 改質処理水に, SL 細骨材を浸漬させるだけの簡易な処理方法である。これにより, コンクリートの性状に大きく影響を及ぼす SL 細骨材内の金属 Al を改質処理水の Ca(OH)<sub>2</sub> と反応させ, 水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)に変化させることで, コン

\*1 茨城大学大学院理工学研究科 (正会員)

\*2 茨城大学 工学部都市システム工学科 教授 博士 (正会員)

\*3 茨城大学 工学部都市システム工学科

\*4 三和コンクリート工業(株) 技術研究室

表－1 各 SL 細骨材の製造方法および物理的性質

記号	一般廃棄物熔融スラグ 熔融固化方式の分類	絶乾 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	吸水 率 (%)	安定 性 (%)	実積 率 (%)	微粒 分量 (%)	粗粒 率 (%)	膨張 率 (%)	金属 Al 含有量 (%)	金属 Fe 含有量 (%)	
A	交流アーク式灰熔融炉	2.71	0.35	0.50	57.0	3.50	2.84	1.4	0.054	0.24	
B		2.82	0.36	0.50	---	1.23	2.78	-1.7	0.018	0.17	
C	シャフト炉式 ガス化熔融炉	コースクベッド方式	2.83	0.34	1.40	53.7	1.70	2.47	-2.0	0.013	0.26
D		酸素式	2.81	0.72	---	---	0.28	3.66	-1.6	0.140	0.15
E	キルン式ガス化熔融炉		2.83	0.06	---	60.3	1.54	3.07	-1.3	0.010	0.07
F	流動床式ガス化熔融炉		2.70	0.73	---	58.7	1.12	3.23	-1.2	0.008	0.11

クリート練混ぜ時の発泡原因である H<sub>2</sub> を事前に発生させることが可能となる。更に、SL 細骨材内に Free-CaO や金属 Fe およびその他の反応物質などが含有している場合にも、それぞれの反応を事前に起こさせ、改質処理が可能となる。改質処理後の SL 細骨材は、コンクリート練混ぜ時の発泡抑制効果の他に様々な反応の抑制も期待でき、安定したコンクリートの製造が可能になるものと考えられる。なお、本改質処理方法は、コンクリート工場から発生する排水を有効利用することから、費用を非常に安価に抑えることが可能である。

そこで本研究では、安価で簡易な改質処理水による SL 細骨材の改質処理方法を提案するための基礎的検討として、一般廃棄物熔融スラグ細骨材を水酸化カルシウム飽和溶液に浸漬させた改質処理により、コンクリートの性状改善効果の可能性を実験的に検討する。

## 2. 実験方法

### 2.1 各 SL 細骨材の種類および製造方法

表－1 に実験に用いた各 SL 細骨材の製造方法および物理的性質を示す。熔融炉の形式として、スラグ A およびスラグ B は、どちらも同じ交流アーク式灰熔融炉である。一般廃棄物の焼却灰を電極により熔融する際に、電極により還元雰囲気を作り出すことと、熔融温度が 1200～1300℃と低いことから、SL 細骨材内に金属 Al、金属 Fe が含有する可能性がある。スラグ C は、シャフト炉式ガス化熔融炉(コースクベッド方式)である。一般廃棄物の熔融時に助燃剤としてコークスを、副原料として石灰石を投入して製造される。また、熔融温度も 1700～1800℃と非常に高い。スラグ D は、シャフト炉式ガス化熔融炉(酸素式)である。一般廃棄物の熔融時に助燃剤として液化ガスを使用し、熔融温度は 1350～1650℃である。スラグ E は、キルン式ガス化熔融である。副原料や助燃剤は使用しておらず、熔融温度は 1300℃程度である。スラグ F は、流動床式ガス化熔融である。熔融時に珪砂を

表－2 使用材料

材料名	記号	詳細	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
セメント	C	普通ポルトランドセメント	3.15
細骨材	S	石灰砕砂 (粗粒率=3.10±0.15)	2.55
粗骨材	G	砕石 (粗粒率=6.60±0.20)	2.64
混和剤	AE	AE 減氷剤 標準形(1種)	2.98

表－3 コンクリートの示方配合(kg/m<sup>3</sup>)

空気量 (%)	W/C (%)	W	C	細骨材 (S:SL=7:3)		G	AE
				S	SL		
5±1	45	180	400	622	267	848	5.2
				889			

投入して製造され、熔融温度は 1250～1350℃である。これらの灰熔融炉を 2 種、ガス化熔融炉を 4 種の合計 6 種類の熔融炉から排出された SL 細骨材を実験に用いた。なお、すべて SL 細骨材の原材料は一般廃棄物のみ、冷却方法は水冷のものに限定した。

### 2.2 試験方法

#### (1) 物理的性質・膨張性・気体発生量

JIS A 5031 に従い、物理的性質、粒度及び粗粒率、膨張率試験(JIS A 5031 付属書 1)を行った。また、SL 細骨材および SL 微粉末(3000 ブレーン程度)を Ca(OH)<sub>2</sub> の飽和溶液に浸漬させた場合の気体発生量を、水上置換法により測定し、金属 Al による練混ぜ時の発泡量を調べるとともに、その時の水溶液の pH の変化を同時に測定した。

#### (2) 化学成分・鉱物組成・表面観察・金属 Al 含有量

SL 細骨材の化学成分を蛍光 X 線元素分析法 (XRF) により、SL 細骨材の鉱物組成を粉末 X 線回析(XRD)により測定するとともに、改質処理前後の SL 細骨材の表面を走査型電子顕微鏡(SEM) により観察した。また、SL 細

骨材内の金属 Al の含有量測定には、臭素化メチル分離-プラズマ発光分析法を用いた。なお、試験の詳細は参考文献<sup>5)</sup>を参照して頂きたい。

**(3) 改質処理前後の SL 細骨材を用いたモルタルの凝結時間 (始発時間および終結時間)**

モルタルの凝結時間試験(JIS A 1147)には、膨張率試験時と同配合のモルタルにて行い、改質処理前後の始発時間と終結時間の測定を行った。

**(4) 改質処理前後の SL 細骨材を用いたコンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度**

表-2にコンクリートに用いた使用材料を、表-3にコンクリートの示方配合を示す。コンクリート二次製品での使用を想定して、コンクリートには高流動コンクリートを用いた。なお、SL 細骨材の置換によるブリーディングの増大を懸念し、普通細骨材への置換率は30%とした。改質処理前後の SL 細骨材を用いたコンクリートを作製した後、スランプフロー(JIS A 1150)および空気量(JIS A 1128)を測定した。また、水中養生後材齢 28 日における圧縮強度(JIS A 1108)を測定した。なお、比較のため SL 細骨材を置換しないものも作製した。

**3. 実験結果**

**3.1 物理的性質・膨張性・気体発生量**

表-1のとおり、スラグ A が 1.4%の膨張率を示したものの、すべての SL 細骨材が JIS A 5031 に適合した。

図-1にSL 細骨材時の気体発生量の経時変化を示す。スラグ A およびスラグ D で大きな気体発生量を示したことから、スラグ A およびスラグ D は金属 Al が含有していることが分かる。また、スラグ A では1日までの気体発生量が急激に増加、スラグ D では1日までの気体発生量は多くないものの、その後、徐々に気体発生量が増加した。これは、スラグ D 内の金属 Al 表面が酸化していたため、反応が遅れたものと考えられる。これにより改質処理前のスラグ D の膨張率は、発泡を起こす前に硬化したため、他のスラグと同等の値を示した。

図-2にSL 微粉末時の気体発生量の経時変化を示す。細骨材時同様にスラグ A およびスラグ D で大きな気体発生量を示すとともに、細骨材時よりも気体発生量が多く、短時間で反応が収束している。他のスラグにおいても微粉末時で若干の気体発生量が確認された。これは、微粉末にすることで比表面積が増大し、更に細骨材時では未反応だった内部の金属 Al が反応したため、他のスラグにおいても若干の金属 Al を含有していることが分かる。また、細骨材時ではスラグ A がスラグ D よりも大きな値を示したが、微粉末時ではスラグ D の方が大きな値を示したことから、金属 Al 含有量はスラグ A よりスラグ D の方が多いと示唆される。

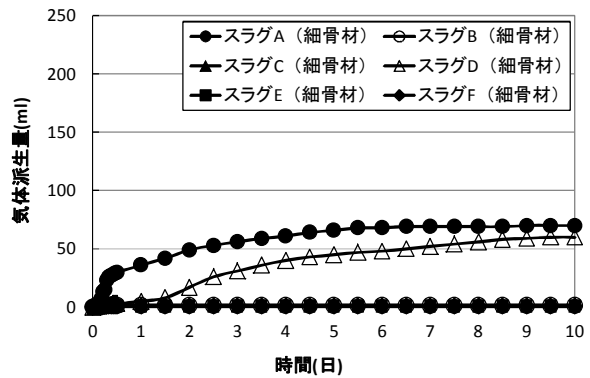


図-1 SL 細骨材時の気体発生量の経時変化

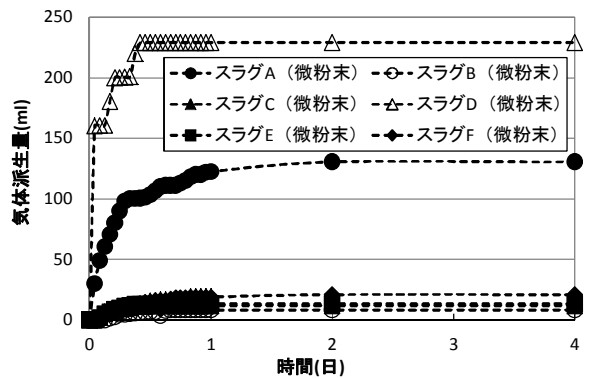


図-2 SL 微粉末時の気体発生量の経時変化

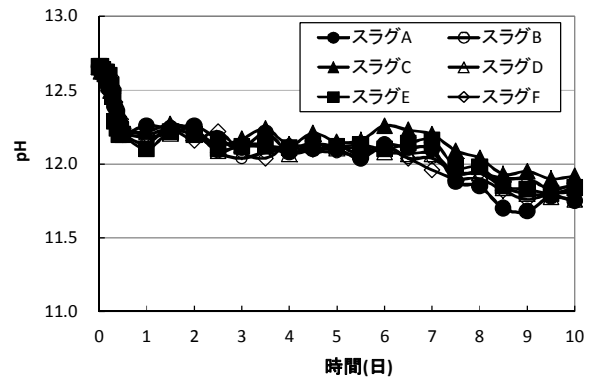


図-3 気体発生量時の pH の経時変化

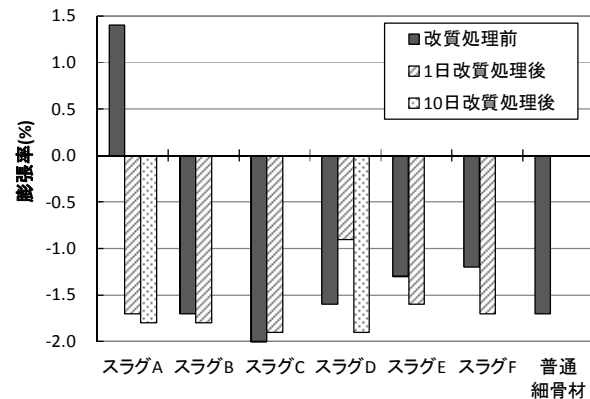


図-4 改質処理前後の膨張率

表-4 各 SL 細骨材の化学成分

記号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	その他	塩基度
A	40.01	21.55	4.08	1.46	0.23	23.11	2.98	0.89	3.45	1.52	0.17	0.55	1.19
B	44.39	20.09	2.93	1.68	0.17	21.00	3.29	1.18	3.15	1.04	0.07	1.01	1.00
C	37.78	19.26	1.78	1.32	0.32	32.47	2.93	0.40	2.39	0.49	0.02	0.84	1.45
D	35.11	23.45	6.19	1.76	0.34	23.73	3.51	0.76	2.16	2.14	0.08	0.77	1.44
E	49.28	16.05	3.62	1.35	0.15	19.32	2.73	1.81	3.12	1.53	0.27	0.77	0.77
F	45.30	18.61	4.38	1.55	0.27	19.49	3.08	1.45	3.23	1.67	0.22	0.75	0.91

図-3に気体発生量試験時の pH の経時変化を示す。すべての SL 細骨材において pH は若干低下し、SL 細骨材毎の差は見当たらない。このことから、金属 Al の発泡時の反応が pH に及ぼす影響は非常に小さいと言える。

以上の実験結果より、本研究では SL 細骨材を Ca(OH)<sub>2</sub> 飽和溶液に浸漬させる改質処理時間を 1 日とした。また、多量に発泡が確認されたスラグ A およびスラグ D においては、細骨材時の気体発生試験において気体発生の収束が確認された 10 日間まで浸漬処理を施したものについてもそれぞれ実験を行った。

図-4に改質処理前後の膨張率を示す。スラグ A では改質処理前後において膨張が著しく減少している。スラグ D では 1 日改質処理後において改質処理前より膨張率の増加が確認された。これにより、膨張を起こしたスラグ A において改質処理による膨張の抑制が可能と言える。スラグ D においては、前述したとおり、1 日経過後から気体発生量が多いことから、1 日改質処理を施すことで練混ぜ時の発泡量が多くなり、膨張率が増加したものと考えられる。しかし、スラグ D では改質処理時間を 10 日間と長く設けることで、膨張率はその他のものと同様の値を示した。このことから適切な期間改質処理を行うことで、膨張率の抑制は可能と言える。

### 3.2 化学成分・鉱物組成・表面観察

表-4に各 SL 細骨材の化学成分を示す。スラグ C の場合、副原料である石灰石の影響から CaO 量が多く、二酸化珪素量(SiO<sub>2</sub>)が少ないことで高塩基度を示した。また、スラグ D では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO の金属類が多く、SiO<sub>2</sub>が少ないことで高塩基度示したが、金属類が多いことからスラグ D を用いたコンクリートは、初期および長期性状に大きく影響を及ぼすことが危惧される。

図-5に各 SL 細骨材の XRD 結果を示す。通常、SL 細骨材は非晶質のため明瞭なピークは示さない。しかし、スラグ D、スラグ E、スラグ F において、Gehlnite および Pyroxene の結晶ピークが確認されたが Free-CaO の含有は確認されなかった。

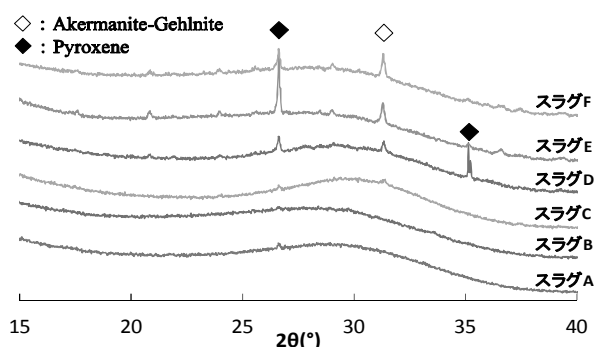
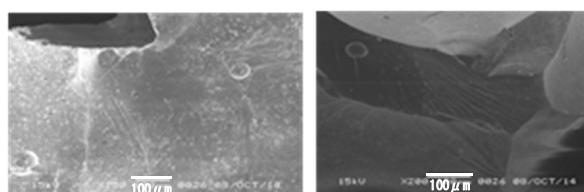
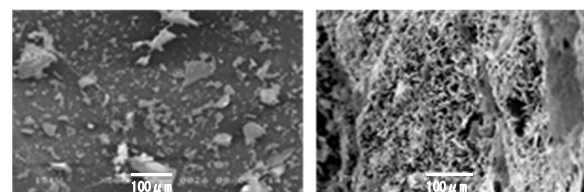


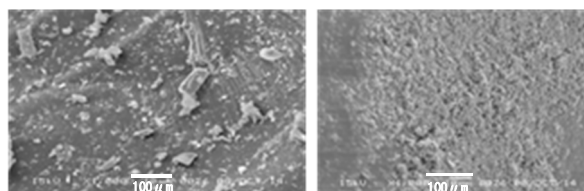
図-5 各 SL の XRD 結果



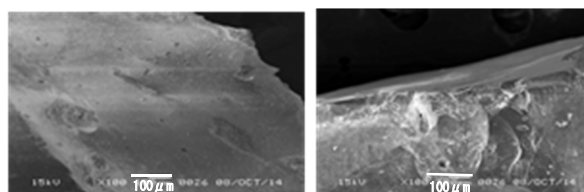
スラグ C (左: 処理前, 右: 処理後)



スラグ A (左: 処理前, 右: 処理後)



スラグ D (左: 処理前, 右: 処理後)



スラグ E (左: 処理前, 右: 処理後)

写真-1 改質処理前後の SEM 画像

写真-1に改質処理前後におけるSL細骨材表面のSEM画像の一例を示す。なお、画像は金を蒸着させて取得した。各SL細骨材とも改質処理前後の数個の画像を取得し、その代表例を示した。また、スラグB、スラグC、スラグFでは、改質処理前後で変化が見られなかったため、代表例として、スラグCの画像を示した。改質処理前のSL細骨材表面は、スラグB、スラグC、スラグE、スラグFでは、ガラス質で時折水砕の影響と思われるクレター状の窪みが観察され、スラグAおよびスラグDでは、表面に無数の付着物が観察された。一方、改質処理後のスラグA、スラグD、スラグEの表面の一部に、それぞれ形状の異なる生成物が確認されたことから、スラグA、スラグD、スラグEは、金属Al以外の反応物質があることが示唆された。しかし、本研究において、生成物の同定は行っていない。

表-1に金属Al含有量を、図-6に金属Al含有量と改質処理前後の膨張率の関係を、図-7に金属Al含有量と気体発生量との関係を示す。改質処理前後に関わらず金属Alと膨張率には関係は見当たらない。しかし、金属Alと細骨材時の気体発生量における寄与率は $R^2=0.63$ 、微粉末時の気体発生量における寄与率は $R^2=0.95$ となり、微粉末時において非常に高い相関を示した。このことから、SL細骨材内の金属Al含有量は、SL微粉末の気体発生量を計測することで推測が可能である。これは、スラグDにおける細骨材時の気体発生量のようにSL細骨材内の金属Al表面が酸化していると、反応が遅れるとともに酸化被膜により充分を起こさずに反応が終了してしまうが、微粉末にすることでSL細骨材内のすべての金属Alが反応したためと考えられる。

### 3.3 改質処理前後のSL細骨材を用いたモルタルの凝結時間（始発時間および終結時間）

図-8に改質処理前後の始発時間の変化を、図-9に改質処理前後の終結時間の変化を示す。始発時間および終結時間ともに改質処理前後における差は小さい。

### 3.4 改質処理前後のSL細骨材を用いたコンクリートのフレッシュ性状および圧縮強度

表-5にコンクリートのフレッシュ性状を示す。改質処理を施すことでスラグAの空気量が減少した。

図-10に改質処理前後の圧縮強度を示す。改質処理前において、SL細骨材を用いたものは普通骨材のものより圧縮強度が低い。また、SL細骨材毎の差異も大きく、スラグA、スラグE、スラグFの圧縮強度は低い。これは、スラグAは金属Alによる発泡の影響と考えられるが、スラグEおよびスラグFにおいては金属Al含有量が微量のため発泡の影響とは考えにくく、発泡以外の原因で、強度低下を引き起こす反応があることが示唆される。また、金属Al含有量が多かったスラグDは、

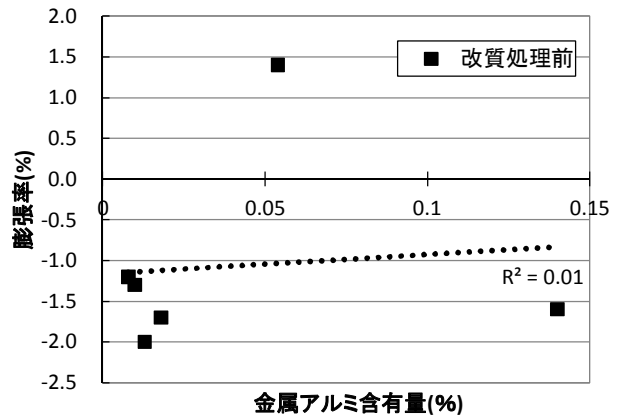


図-6 金属Al含有量と膨張率の関係

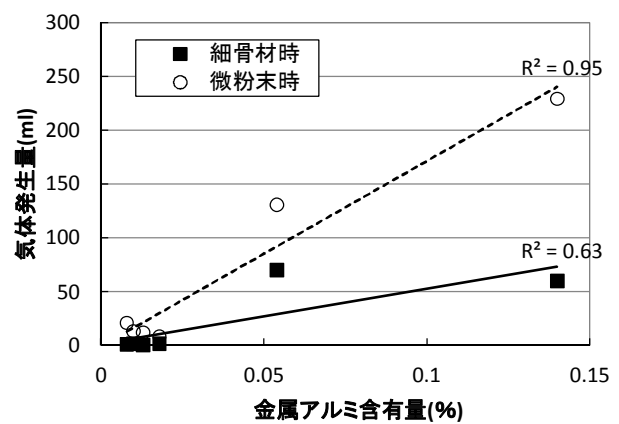


図-7 金属Al含有量と気体発生量の関係

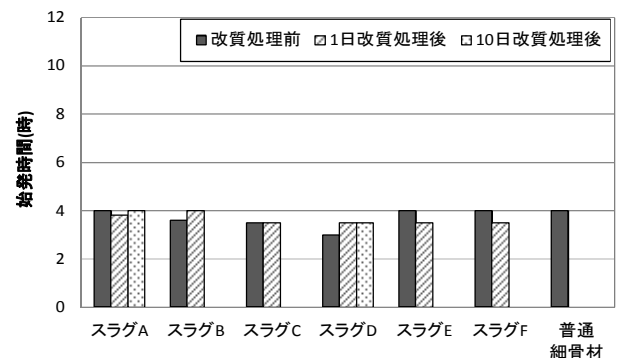


図-8 改質処理前後の始発時間

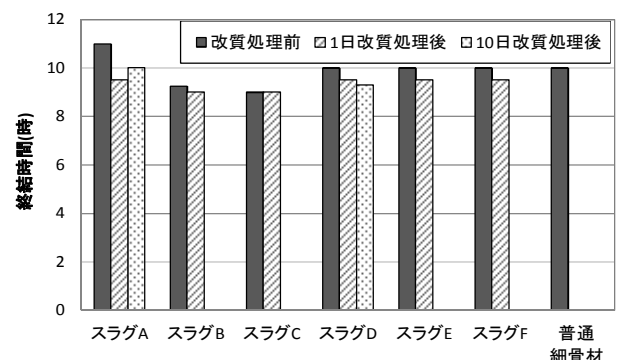


図-9 改質処理前後の終結時間

発泡以前に硬化したためか強度低下は起きなかった。

改質処理後において、スラグ D の 1 日間改質処理後以外のものは改質処理前より圧縮強度が増加した。これは、金属 Al およびその他の反応を抑制したことと、圧縮強度が増加したと考えられる。また、スラグ D の 1 日間改質処理後においては、1 日後から発泡を起し膨張率を増加させたことから、発泡により圧縮強度が低下したものと考えられる。なお、10 日間改質処理を施すことで、スラグ A およびスラグ B とともに、1 日間改質処理後よりも圧縮強度が増加した。このことより、気体発生が終結する時間まで改質処理を施せば、発泡による強度低下の抑制は可能である。改質処理前における圧縮強度の最大値と最小値との差は、 $20\text{N/mm}^2$  以上と大きな差違だったが、改質処理後には  $5\text{N/mm}^2$  とその差は小さくなった。このことにより、改質処理の有効性が証明された。

図-11 に改質処理前後のコンクリートの圧縮強度と密度の関係を示す。改質処理を施すことで、寄与率は低下した。これは、発泡に伴う密度の低下が改善されたために、密度の差が小さくなり、結果として圧縮強度の差が小さくなったためと推測される。

#### 4. 結論

以上の結果より、以下の知見を得た。

- 1) SL 内の金属 Al 含有量と膨張率に関係性はない。
- 2) SL 内の金属 Al 含有量は、膨張率よりも気体発生量に影響を及ぼす。
- 3) SL 内の金属 Al 含有量は、一般廃棄物溶融スラグ微粉末を  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  飽和溶液に浸漬させた場合の気体発生量で推定可能である。
- 4) SL 細骨材を  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  飽和溶液に浸漬させることで、コンクリートの膨張を抑制可能である。
- 5) SL 細骨材を  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  飽和溶液に適正期間浸漬させることで、コンクリートの圧縮強度は増加し、一般廃棄物溶融スラグ細骨材間の差違が小さくなる。

謝辞：本研究の一般廃棄物の各種分析に協力を賜りました茨城県工業技術センターの小島氏、吉田氏に、実験にご助力頂いた茨城大学工学部の山下氏に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 北辻政文：未反応石灰石と金属アルミニウムがコンクリートの膨張に及ぼす影響，環境浄化技術，Vol.12, No.1, pp.35-42, 2013
- 2) 高田 龍一，北辻 政文，高橋 真治，明石 哲夫：溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートのポアアウトの抑制に対するエージングの効果，コンクリート工学年次論文集 Vol.34, No.1, pp.1569-1575, 2012.

表-5 フレッシュ性状

記号	スランブフロー(mm)			空気量(%)		
	処理前	1日処理	10日処理	処理前	1日処理	10日処理
A	683	650	641	6.6	5.6	4.7
B	598	621	---	5.0	4.8	---
C	632	633	---	4.7	4.6	---
D	602	646	621	4.7	5.8	5.4
E	643	653	---	5.1	5.5	---
F	625	637	---	5.2	5.1	---

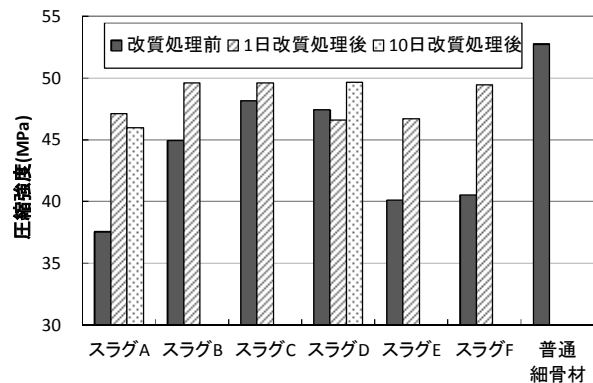


図-10 改質処理前後の圧縮強度

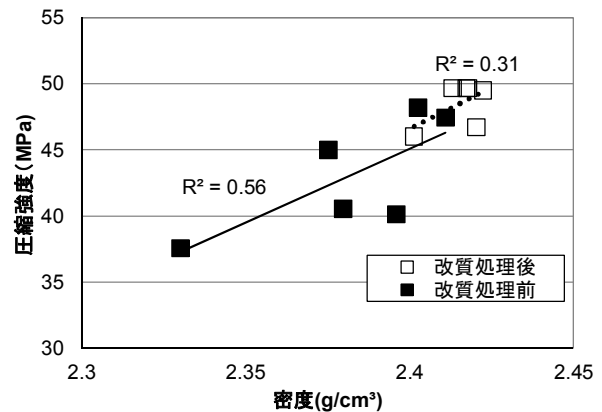


図-11 改質処理前後の 圧縮強度と密度の関係

- 3) 齊藤 文士，佐藤 宏紀，谷川 教幸，根本 明，池永 博威：表面改質したごみ溶融スラグ細骨材を用いたコンクリートの性状に関する研究，日本建築学会構造系論文集，第589号，pp.1-6, 2005年3月
- 4) 鳥居 和之，山戸 博晃，野口 陽輔，鍵本 広之：溶融炉スラグの物理・化学的性質とアルカシリカ反応性，コンクリート工学年次論文集，Vol.25, No.1, pp.623-628, 2003.
- 5) 溶融スラグ中の金属アルミニウムの定量分析，川重テクノロジーウェブマガジン：http://www.kawaju.co.jp/techno-wm/backnumber/bn\_015/showroom01.html