

## 論文 サンドイッチ型熱量計によるセメント品質管理手法の基礎的研究

中村明則\*<sup>1</sup>・Do Ba Thanh\*<sup>2</sup>・坂井悦郎\*<sup>3</sup>・大門正機\*<sup>4</sup>

**要旨**：新たなゴミ処分場の確保が困難なため、セメントプラントによる都市型廃棄物の減容処理が注目されている。セメントプラントによるゴミや下水汚泥などの焼却灰処理の際、混入する塩素やリンのセメントの水和への影響をどのように制御し、管理していくかが問題となっている。本研究では、サンドイッチ型熱量計の利用によるセメントの品質管理システムを構築するための基礎的研究として、塩素やリン化合物のエーライトの水和におよぼす影響について明らかにするとともに、新たな品質管理システムについて提案する。

**キーワード**：品質管理，サンドイッチ型熱量計，多点式伝導型熱量計，水和反応

### 1. はじめに

新たな埋め立て処分場を自由に確保できにくい我が国において、都市ゴミの減容処理は解決すべき重大な課題である。このような技術を考えるとき、大量な処分が可能となることが必要となる。年間約 8000 万 t 程度の生産量を誇るセメント産業は、有用な都市ゴミ減容処理プラントを保有していると云える。すでにセメント産業は、多種多様な廃棄物を原料や燃料として利用しており、さらに最近では、都市ゴミ自体や焼却灰あるいは下水汚泥やその焼却灰などの利用の検討も進んでいる。

都市ゴミや焼却灰は、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の化学成分のほか、塩化ビニルなどのプラスチック類や塩分等からくる多量の塩素を含有している。したがって、これを燃料や原料に利用すると塩素を含有する代表的な水硬性化合物であるアリナイト相とカルシウムクロロアルミネート ( $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$ ) が生成する<sup>1)~4)</sup>。このようなセメントの製造については、すでに実証プラントも建設されている<sup>5)</sup>。また、既存のセメント製造プラントにガス抽出設備を付設

し、セメント製造プロセスの途中でガスを抽出し、 $\text{KCl}$  を主成分とする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方法も検討されている。この場合には、抽出ダストの処理方法が問題となる。すなわち、これを普通ポルトランドセメントに添加した塩素高含有セメントをどのように利用するかが重要となる<sup>6),7)</sup>。また、セメントの原料や燃料の多様化にともない、セメントに影響をおよぼすその他の微量不純物の混入も危惧される。特に、下水汚泥焼却灰などからの混入が予測されるリンは、その一つである。塩化物イオンがセメントの硬化反応を促進する作用を有しているのとは逆にリンは、セメントの硬化反応を遅延させる作用を有している。したがって、リンについての混入制御も必要となるものと思われる。

セメントプラントを利用した都市ゴミの減容処理では、上記のように、多くのものが混入した際のセメントの品質管理をどのように行うかが問題となる。特に、製造されたものをリアルタイムで、あるいは、利用しようとするそのものの性質を的確に把握する必要がある。

\*1 ㈱トクヤマ セメント・建材研究所 工修 (正会員)

\*2 東京工業大学 工学部無機材料工学科

\*3 東京工業大学 工学部無機材料工学科助教授 工博 (正会員)

\*4 東京工業大学 工学部無機材料工学科教授 工博 (正会員)

以上より、本研究では、都市型廃棄物をセメントプラントで処理した際の、新たなセメントの品質管理システムを構築するための基礎的研究として、塩素やリン化合物のポルトランドセメントの主要構成化合物であるエーライトの水和におよぼす影響について明らかにするとともに、品質管理へのサンドイッチ型熱量計の利用の有効性を検討し、新たな品質管理システムについて提案する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の合成

$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  固溶体のエーライトは、山口ら<sup>8)</sup>の報告による  $\text{Ca}_{105}\text{Mg}_2\text{Al}(\text{AlSi}_{35})_0_{180}$  の組成を基に、試薬  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  を用い、 $1500^\circ\text{C}$  での焼成、粉碎混合を繰り返し合成した。合成したエーライトの粉末度は、Blaine 法で  $350 \text{ m}^2/\text{kg}$  になるように粉碎した。また、 $\text{KCl}$  や  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  は、試薬を  $106 \mu\text{m}$  以下に粉碎し調整した。

### 2.2 サンドイッチ型および多点式伝導型熱量計による水和発熱速度の測定

測定温度は  $20^\circ\text{C}$ 、水固体比 (W/S) は 0.5 (質量比) とし、エーライトおよびエーライトに粉体として  $\text{KCl}$  を Cl 換算で、1, 2, 3, 4 および 5mass% 添加したもの、エーライトに粉体として  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  を  $\text{P}_2\text{O}_5$  換算で、0.37, 0.75, 1, 1.5, 2 および 3mass% 添加したものの水和発熱速度をサンドイッチ型 (新規開発型) および多点式伝導型熱量計 (従来型) により測定した。

水和発熱速度のサンドイッチ型および多点式型熱量計による測定結果の対応については、エーライトの水和発熱速度のメインピークの出現時間  $t_1$  (hr) により整理した。

サンドイッチ型熱量計の写真を Fig. 1 に、またこの測定部の模式図を、Fig. 2 に示す<sup>9)</sup>。このサンドイッチ型熱量計は、伝導型熱量計であり、従来型の多点式伝導熱量計と測定原理は同じである。本装置は、アルミブロックを挟み、比較用標準セルと測定用セルをサンドイッチ型

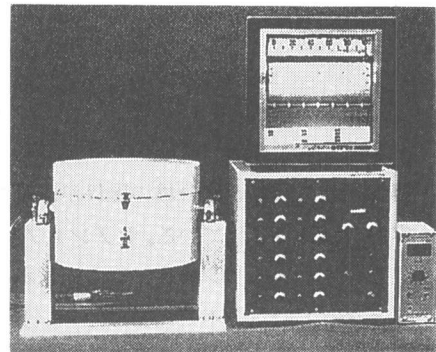


Fig. 1 Sandwich type calorimeter.

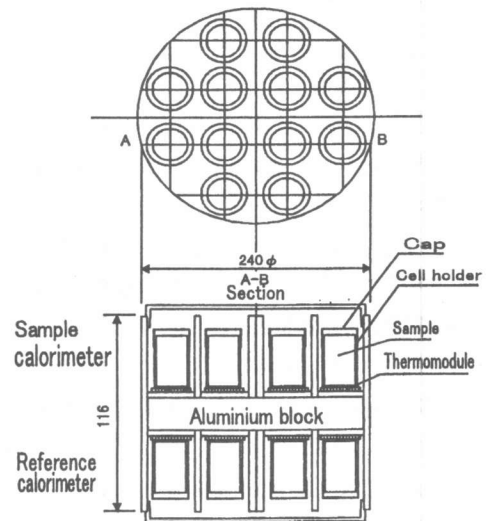


Fig.2 Schematic illustration of calorimeter

に配し、それぞれのセルを独立した双子型となっていることを特徴としている。本サンドイッチ型熱量計では、12 個の試料が測定可能となっているが、試料数の増減は可能である。従来型の多点式伝導熱量計は、1 つの比較用標準セルを数点の測定用セルで共通となっていたため、測定中に他の試料のセットができないという点が欠点であった。サンドイッチ型熱量計では、この欠点を克服するため、標準サーモモジュールを各々のセルにセットしたことを特徴としている。

なお、本サンドイッチ型熱量計は、セメントコンクリートの品質管理などへの利用を目的と

し、ポルトランドセメントの主要構成化合物であるエーライトやビーライトの水和を反応を扱うことに主眼を置いたため、複雑な機構は除き、外でセメントに注水後、練り混ぜ、熱量計にセットする外練り方式を採用した。また、本研究での測定は、セメントペーストを対象としたため、フィルムケース程度のプラスチック容器を用いることとしたが、ウェットスクリーニングしたモルタルでも本装置での測定は可能と思われる。

### 2. 3 反応率と水和生成物

エーライトおよびビーライトに粉体として KCl を Cl 換算で 3 mass% 添加したものおよび  $K_2HPO_4$  を  $P_2O_5$  換算で 1.5 mass% 添加したものを用いて、W/S を 0.5 (質量比) として練り混ぜたペーストをポリスチレン瓶に入れ密栓し、20°C で 1 日、3 日、7 日および 28 日間反応させた。所定時間反応させた試料をアセトンで水和停止した後、D-乾燥 (平衡水蒸気圧  $6.666 \times 10^{-2}$  Pa) を 24 時間実施した。乾燥試料を 700°C、30 分間加熱して強熱減量を、また示差熱重量分析の 405-515°C の減量より  $Ca(OH)_2$  の生成量を求めた。エーライト、KCl および  $K_2HPO_4$  の反応率<sup>10)</sup> は、粉末 X 線回折法の内部標準法により未反応量を定量し計算により求めた。内部標準には酸化アルミニウム (特級試薬) を使用し、試料に 20 mass% (内割り) 混合した。XRD の測定には、 $2\theta$  が  $51.6^\circ$  ならびに  $51.9^\circ$  のエーライトのそれぞれ 620 ならびに 040 面のピークを、 $2\theta$  が  $28.3^\circ$  の KCl の 200 面のピークを、 $2\theta$  が  $20.9^\circ$  の  $K_2HPO_4$  の 131, 230 面のピークを用いた。ステップ速度 20s/0.02° ( $2\theta$ ) で行い、回折ピークの面積は最小二乗法により、ピークのプロファイルをフィッティングした関数を数値積分することにより求めた。なお、反応率を算出する際、結合水量により補正を行い、全て未水和物として求めた。

また、走査型電子顕微鏡による硬化体の水和生成物の形態や微細組織の観察も行った。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 サンドイッチ型熱量計による水和発熱速度の測定

本 12 点式サンドイッチ型熱量計による水和発熱速度の測定について、エーライトを対象に、時間をずらしてセットしても測定可能であること、12 点各々の測定結果が良く一致していることを、既に報告した<sup>11)</sup>。

ここでは、サンドイッチ型および多点式伝導型熱量計により測定した水和発熱速度の測定結果の対応について検討した。

Fig. 3 に、サンドイッチ型および多点式伝導型熱量計により測定した水和発熱速度について、KCl または  $K_2HPO_4$  の添加量 (Cl または  $P_2O_5$  換算) と  $t_1$  の関係を示した。また、Fig. 4 には、多点式伝導型熱量計で測定した水和発熱速度の  $t_1$  とサンドイッチ型熱量計で測定した  $t_1$  の関係を示した。

Fig. 3 に、示すようにサンドイッチ型熱量計で測定した  $t_1$  の時間は、多点式伝導型熱量計により測定した  $t_1$  より速くなる傾向を示し、0.5 から 3 時間程度速くなっている。また、多点式伝導型熱量計で測定した水和発熱速度の  $t_1$  とサンドイッチ型熱量計で測定した  $t_1$  の関係は、Fig. 4 に示すように、相関の高い直線関係が得られ、その関係は、(1) 式で示される。

$$t_1 S = 0.9 t_1 C \quad (1)$$

$$R^2 = 0.99$$

$t_1 S$  : サンドイッチ型熱量計で測定した  $t_1$  の値

$t_1 C$  : 従来型熱量計で測定した  $t_1$  の値

これらのことより、本 12 点式サンドイッチ型熱量計で多くの試料を異なる時間にセットでき、従来の多点式伝導型熱量計と対応する測定が可能であることが分かった。したがって、さらに多くの水和発熱速度のデータの蓄積と、それによるセメントコンクリートの品質管理システム構築のための有力な装置になるものと思われる。

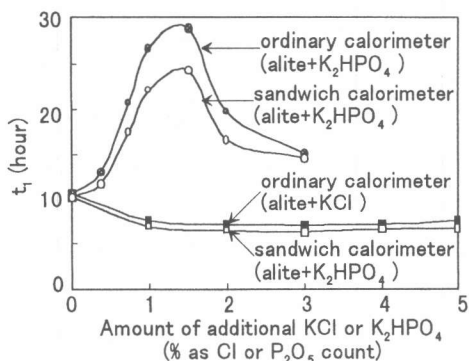


Fig. 3  $t_1$  measured by ordinary or sandwich calorimeter.

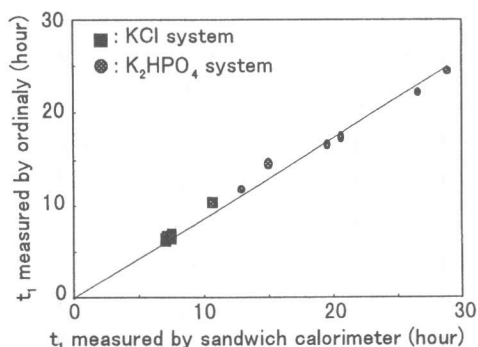


Fig. 4 Relation between  $t_1$  measured by ordinary and sandwich calorimeter.

### 3. 2 エーライトの水和におよぼすKClおよび $K_2HPO_4$ の影響

前節で示したように、KClの添加は、エーライトの水和発熱速度の促進効果を、 $K_2HPO_4$ の添加は、遅延効果を示した。KClによるエーライトの水和発熱速度の促進効果は、3mass% (Cl換算)のとき、 $K_2HPO_4$ による遅延効果は、1.5mass% ( $P_2O_5$ 換算)のとき最大であった。Fig. 5に、エーライトおよびそれにKClを3mass% (Cl換算)、 $K_2HPO_4$ を1.5mass% ( $P_2O_5$ 換算)添加したものの水和発熱速度曲線を示した。

Fig. 6に、エーライトおよびそれにKClを3mass% (Cl換算)、 $K_2HPO_4$ を1.5mass% ( $P_2O_5$ 換算)添加した場合のエーライトの反応率と $Ca(OH)_2$ 生成量の測定結果を示した。 $Ca(OH)_2$ は、 $CaO$ として未水和物に対するmass%で示した。

反応時間1日で、無添加のエーライトが、41%の反応率を示した。KClを添加した場合は、54%

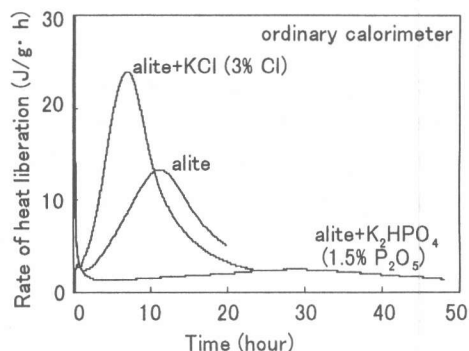


Fig. 5 Heat liberation curves for hydration of alite with or without additives (W/S=0.5, 20°C).

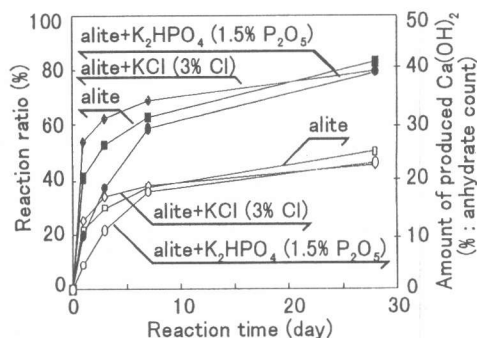


Fig. 6 Reaction ratio of alite with or without additives, and amount of produced  $Ca(OH)_2$  with reaction time.

と無添加のエーライトよりも高い値を示しを示したのに対し、 $K_2HPO_4$ を添加した場合は、20%と無添加のエーライトよりも小さい値を示した。反応時間28日では、無添加のエーライトは、83%の反応率を示している。KClを添加した場合は、80%を示した。反応時間1日では、無添加のエーライトよりも高い値を示したが、反応時間28日では小さい値を示した。 $K_2HPO_4$ を添加した場合は、79%と無添加のエーライトおよびKClを添加した場合よりも小さい値を示した。 $K_2HPO_4$ を添加した場合、反応時間1~28日まで、無添加のエーライトやKClを添加した場合に比べ、小さい反応率を示したが、反応時間の経過に伴い、無添加のエーライトやKClを添加した場合の値に近づいている。

Fig. 7に、エーライトの反応率と $Ca(OH)_2$ 生成量より計算により求めたカルシウムケイ酸塩水和物の $CaO/SiO_2$ 比の変化を示した。エーラ

イトの水和生成物であるカルシウムケイ酸塩水和物の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比については, Taylor<sup>12)</sup>, Osbaeck<sup>13)</sup>, 藤井<sup>14)</sup>, 浅賀ら<sup>15)</sup> はそれぞれ 1.75, 1.7, 1.75, 1.85 と報告しており, 本研究でも反応時間 28 日でこれらに近い値を示している。

無添加のエアライト, KCl を添加した場合および  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  を添加した場合のいずれの場合も, 時間の経過に伴って, カルシウムケイ酸塩水和物の  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比は小さくなっている。反応時間 28 日においては, 無添加のエアライトの場合, 1.73 であったのに対し, KCl を添加した場合および  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  を添加した場合はそれぞれ 1.82, 1.78 の値を示し, 共に無添加のエアライトの場合に比べ高い値を示した。これは, Cl や  $\text{P}_2\text{O}_5$  が Ca をともない, カルシウムケイ酸塩水和物中に入っているものと考える<sup>6)</sup>。

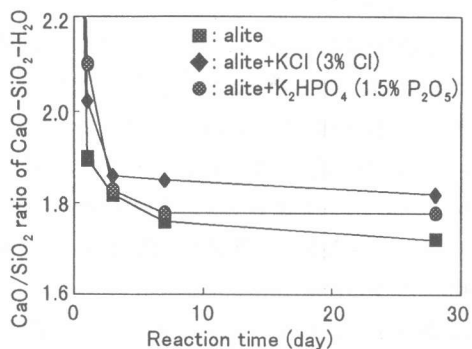
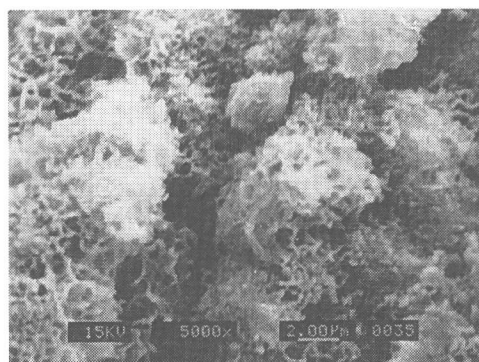


Fig. 7 Changes of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio in calcium silicate hydrate with reaction time.

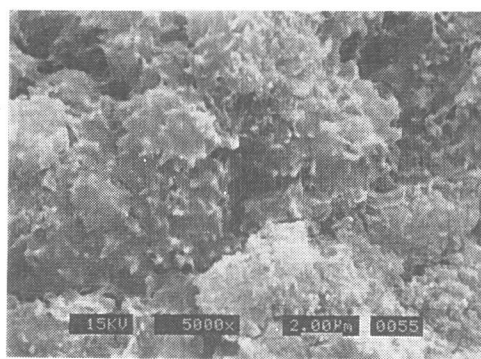
Fig. 8 に, 無添加のエアライト, KCl を添加した場合および  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  を添加した場合の硬化体の反応時間 28 日の, 破断面の SEM 写真を示した。無添加のエアライトの場合, 針状のカルシウムケイ酸塩水和物が観察されている。これに対して KCl を添加した場合, 短冊状のカルシウムケイ酸塩水和物が観察される。また,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  を添加した場合, 無添加のエアライトの場合に比べ, 短く太い針状のカルシウムケイ酸塩水和物が観察される。カルシウムケイ酸塩水和物は, それぞれの添加物により, 特徴的な形態を示している。従って, それぞれのカルシウムケイ酸塩水和物の形態は, K よりもむしろ Cl や  $\text{P}_2\text{O}_5$  に影



Alite reacted 28days



Alite+KCl (3%Cl) reacted 28days



Alite+ $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (1.5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) reacted 28days

Fig.8 SEM photographs of hardened alite with or without additives.

響されているものと考える。

#### 4. まとめ

サンドイッチ型熱量計の, 塩素やリンの混入したセメントの品質管理への利用への有効性

について検討すると共に、塩素やリン化合物について、ポルトランドセメントの主要構成化合物であるエーライトの水和におよぼす影響について検討し、以下の結果を得た。

1) サンドウィッチ型熱量計で、多くの試料を異なる時間にセットでき、従来の双子型熱量計とほぼ同等の測定が可能あることが分かった。従って、セメントコンクリートの品質管理システムの構築のための有力な装置になるものと思われる。

2) KCl の添加は、エーライトの初期水和を促進し、 $K_2HPO_4$  の添加は、特に初期水和を著しく遅延する。また、KCl や  $K_2HPO_4$  を添加した場合、その水和生成物のカルシウムケイ酸塩水和物の  $CaO/SiO_2$  比が高くなり、塩素やリンにより形態も変化する。

今後、初期水和発熱速度と水和反応率との関係などを明らかにし、新たなセメントの品質管理システムの確立を計る予定である。

#### 参考文献

1) Bikbaou, M. Y. : Crystal chemistry and properties of alinite and jasmundite, 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 2, pp. 352 - 357, Dec., 1986.  
2) Noudelman, B, et al. : Structure and properties of alinite and alinite cement, 7th. International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 3, pp. 169 - 174, Sep., 1980.  
3) Lampe, F.V., et al. : Synthesis, Structure and thermal decomposition of alinite, Cement and Concrete Reserch, Vol. 16, No. 4 pp. 505 - 510, July, 1986.  
4) 土田良明ほか：都市ゴミ焼却灰を用いて調整した高アリナイト系セメントの水和反応，セメント・コンクリート論文集，No.49, pp. 84 - 89, 1995, 12.

5) 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.  
6) 坂井悦郎ほか：エーライトの水和におよぼすKCl の影響と塩素含有カルシウムケイ酸塩の水和，セメント・コンクリート研究討論会論文集，No. 24, pp. 1 - 6, 1997, 11.  
7) 坂井悦郎ほか：塩素を含有したカルシウムケイ酸塩の水和，日本化学会誌，No. 5, pp. 373 - 377, 1997, 5.  
8) Yamaguchi, G., Takagi, S. : Analysis of Portland cement clinker, 5th. International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, pp. 181- 218, Dec., 1968.  
9) 坂井悦郎ほか：多点式サンドウィッチ型カロリメーターによるセメントの水和反応の測定，セメントコンクリート論文集，No. 51, pp. 68 - 71, 1998, 1.  
10) 石崎倫朗ほか：ポルトランドセメントの水和反応における各構成鉱物の反応率の測定，セメント技術年報，No. 42, pp. 40 - 43, 1988, 5.  
11) 坂井悦郎ほか：多点式サンドウィッチ型カロリメーターによるセメントの水和反応の測定，セメント技術大会講演要旨集，No. 51, pp. 36 - 37, 1997, 5.  
12) Taylor, H.F.W., "Cement Chemistry", Academic Press, 1990, p.165.  
13) Osbaeck, B. : Prediction of properties from description of the hydration process, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 4, pp. 504 - 510, Sep., 1992.  
14) 藤井欽二郎：結合水の状態と性質，セメント・コンクリート，No. 469, pp. 2 - 9, Mar., 1986.  
15) K.Asaga et al. : Effect of pozzolanic additives in the portland cement on the hydration of alite, 10th. International Congress on the Chemistry of Cement, 3, 3ii107, 8pp, June, 1997.