

論文 亜鉛製錬時に副産されるスラグのコンクリート用細骨材への適用に関する基礎的研究

酒井 俊男*1・佐川 康貴*2・秋元 洋一郎*3・近田 孝夫*4

要旨：本研究では、産業副産物から粗酸化亜鉛を製錬する際に副産されるスラグ（以下、亜鉛スラグと称する）を用いたコンクリートについて、フレッシュ性状、強度および耐久性に関する研究を行った。その結果、亜鉛スラグ置換率が50%以下の場合、普通コンクリートに比べ初期強度は低下するものの、長期材齢になるに伴い同等以上の強度となった。亜鉛スラグ置換率が100%の場合、材料分離が生じ、強度は普通コンクリートと同等以下となったが、フライアッシュを混和することで材料分離は抑制され、強度の改善にも繋がった。また、乾燥収縮、中性化は、亜鉛スラグ置換率に関わらず、ほぼ同等という結果となった。

キーワード：副産物、亜鉛スラグ、圧縮強度、乾燥収縮、中性化

1. はじめに

我が国では、1950年代以降、コンクリート用骨材として川砂、山砂を使用してきたが、近畿以西の西日本では東日本に比べると長大河川が少なく、地形的にも平野部が少ない等の原因から陸山砂の資源が乏しかった。一方、瀬戸内海や九州沿岸は比較的水深の浅い海域であるために海砂が豊富であったため、西日本では長年、細骨材として大きい割合で海砂を利用してきた。しかし、近年では自然環境の保全や漁場資源の保護などの観点から、海砂の採取は全面禁止の方向に進みつつある¹⁾。1960～1970年代に兵庫県や徳島県などが海砂の採取禁止に踏み込み、1998年には広島県が、2003年からは岡山県がいずれも海砂採取の全面禁止を決定し、2006年の愛媛県を最後に瀬戸内海閉鎖海域での海砂採取が全面禁止となった²⁾。

また、九州地区においても瀬戸内海と同様の方向に向かっており、長崎県と鹿児島県で海砂の採取規制が強化されるなど、採取枠は今後とも絞られていく可能性が大きく、代替細骨材の利用拡大が必要とされている。なお福岡県においては現状維持としているものの、過去最大だった1980年の実績量である550万m³を上限として採取を認めているが、海砂採取による環境への影響があるとの結果ができれば採取海域や採取方式などの見直しを進める方針である³⁾。これらの現状から天然骨材の安定確保が困難となると考え、天然骨材の代替細骨材の開発が急務となっている。

この問題を解決する方策の一つとして、スラグ骨材の利用が挙げられる。現在コンクリート用骨材として、高炉スラグ、フェロニッケルスラグ、銅スラグ、電気炉酸

化スラグがJISにおいて品質などが規定されているが（JISA5011-1～4）、その利用については一部に限られている。また、産業副産物から粗酸化亜鉛を製錬する際に副産されるスラグ（以下、亜鉛スラグと称する）（写真-1）のように、他のスラグに比較して少量ではあるものの、その処理が問題となっているものもある。この亜鉛スラグを国内でコンクリート用細骨材として使用することで、亜鉛スラグの有効利用と、天然骨材に代わる代替骨材の安定確保という2つの課題の解決に繋がると考えられる。

そこで本研究では、亜鉛スラグがコンクリート用細骨材として使用可能か検討することを目的とし、亜鉛スラグをコンクリート用細骨材として使用した場合のコンクリートの基礎的性状を明らかにするために、亜鉛スラグそのものの化学的および物理的性質と、普通細骨材に対する亜鉛スラグの置換率を変化させた場合のコンクリートの力学的特性について検討した。

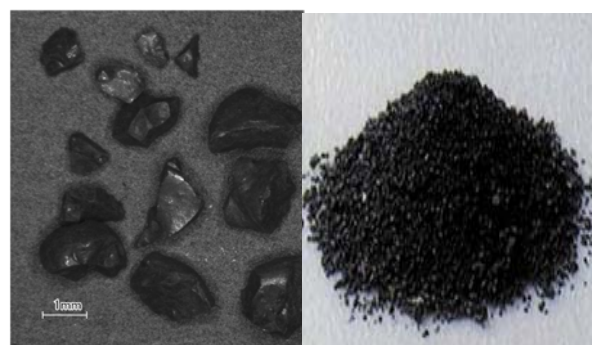


写真-1 亜鉛スラグの形状

*1 九州大学大学院 工学府 建設システム工学専攻（学生会員）

*2 九州大学大学院 工学研究院 社会基盤部門 准教授 博士（工学）（正会員）

*3 三池製錬（株） 管理部 業務グループ グループリーダー

*4 （株）麻生 建設コンサルティング事業部 シニアマネージャー 博士（工学）（正会員）

2. 亜鉛スラグの基礎性状

2.1 亜鉛スラグの物理的性状

本章では、亜鉛スラグの物理的性質について検討した。また、品質のばらつきを調べるために亜鉛スラグを3回（No.1, No.2, No.3）に分けて入手し、その都度粒度分布、密度、吸水率、単位容積質量、実積率、粒形判定実積率を求めた。

各試験結果を図-1 および表-1 に示す。図-1 から、亜鉛スラグの粒度は海砂に比べ微粒分が少なく 0.6mm 以上の粒子が多いため、標準粒度から外れることが分かった。また、3 回の試験結果のばらつきはほとんど確認できないため、亜鉛スラグの粒度は安定していると言える。また、亜鉛スラグの絶乾密度については、3.7~3.8g/cm³程度であり、JIS A 5005 および JIS A 5011 に規定された下限値 (2.5g/cm³) を大幅に上回った。これは、後述の通り、亜鉛スラグは Fe を約 34% 含有していることによるものである。

また、上野らの研究⁴⁾を参考にし、円形度係数を求めた。円形度係数とは、丸さを表す指標であり、その値が 1 に近いほど真円であることを表す。本実験では、粒径 2.5~5.0, 1.2~2.5, 0.6~1.2mm の粒子を無作為に 50 粒ずつ抽出し、デジタルカメラで撮影し、その画像から画像ソフトにより投影周長、投影面積を求め、式 (1) より円形度係数 C を算出した。

$$C = \frac{4\pi F}{L^2} \quad (1)$$

ここに、C：円形度係数、F：投影面積 (mm²)、

L：投影周長 (mm)

図-2 に No.1 の粒径ごとの円形度係数を示す。図から、細骨材粒子の円形度係数は、粒形が異なってもほぼ同等の値となることが分かったため、本実験では、3 粒径の平均を円形度係数とした。表-2 に亜鉛スラグの円形粗係数と既往研究⁴⁾の値を併せて示す。表より、亜鉛スラグは、他のスラグ骨材に比べて円形度係数が大きく、丸みを帯びた形状を有していることが分かった。

2.2 亜鉛スラグの化学的性状

本研究で使用した亜鉛スラグの平均的な化学成分を表-3 に示す。表-3 から、亜鉛スラグは Fe を約 34% 含有しており、密度が大きい原因となっていると考えられる。また、全体の約 40% を SiO₂, Al₂O₃, CaO が占めている。亜鉛スラグの環境安全性を確認するために、溶出量試験および含有量試験を行った。その結果をそれぞれ表-4、表-5 に示す。

溶出量試験は、JIS K 0058-1「スラグ類の化学物質試験方法—第 1 部：溶出量試験方法」に準拠して行った。亜鉛スラグを一定量採取し、その 10 倍量の溶媒 (水) を加えて毎分約 200 回で 6 時間攪拌して化学物質を溶出させ

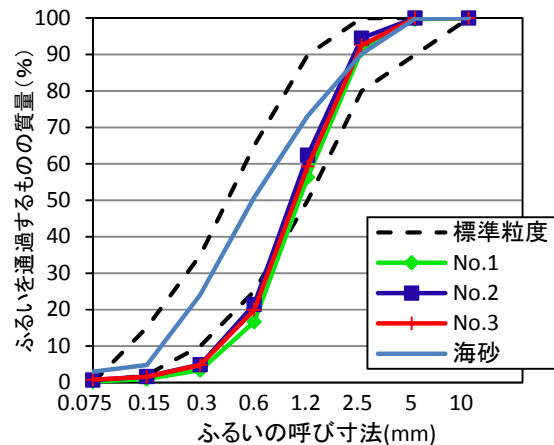


図-1 ふるい分け試験結果

表-1 骨材試験結果

項目	No.1	No.2	No.3
表乾密度(g/cm ³)	3.81	3.70	3.71
絶乾密度(g/cm ³)	3.78	3.67	3.69
吸水率(%)	0.88	0.81	0.52
単位容積質量(kg/l)	2.19	2.17	2.28
実積率(%)	57.9	59.1	61.8
粗粒率	3.31	3.15	3.22
粒形判定実積率	54.1	54.7	55.5

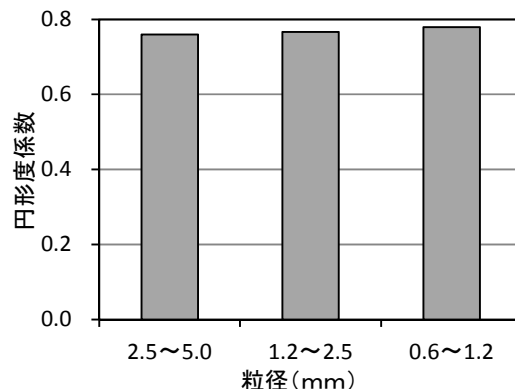


図-2 粒径別の円形度係数

表-2 各細骨材の円形度係数

備考	細骨材の種類	円形度係数
本研究	亜鉛スラグ	No.1 0.769
		No.2 0.792
		No.3 0.811
	海砂	0.753
上野ら ⁴⁾	陸砂	0.782
	砂岩砕砂	0.703
	フェロニッケルスラグ	0.639
	銅スラグ	0.669
	電気炉酸化スラグ	0.689
	高炉スラグ	0.661

表-3 化学組成 (%) (-は定量下限値以下)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe	Zn	Mg	Mn	Na	K	S	P	Pb	Cu	
19.24	6.82	16.33	34.38	1.57	2.38	2.85	0.97	0.15	2.58	0.60	0.018	0.393	
Cd	As	Cl	Ag	Au	F	Ni	Cr	Sn	Mn	B	Hg	Sb	Se
-	-	0.032	25.0	0.10	0.110	0.058	0.358	0.025	2.853	0.065	-	0.028	-

表-4 溶出量試験結果 (NDは定量下限値以下)

分析項目	カドミウム (mg/L)	六価クロム (mg/L)	総水銀 (mg/L)	セレン (mg/L)	鉛 (mg/L)	砒素 (mg/L)	フッ素 (mg/L)	ホウ素 (mg/L)
亜鉛スラグ	0.001	ND	ND	0.003	ND	ND	0.17	ND
定量下限値	0.001	0.02	0.0005	0.002	0.005	0.005	0.08	0.1
溶出量基準	0.01	0.05	0.0005	0.01	0.01	0.01	0.8	1

表-5 含有量試験結果 (NDは定量下限値以下)

分析項目	カドミウム (mg/kg)	六価クロム (mg/kg)	総水銀 (mg/kg)	セレン (mg/kg)	鉛 (mg/kg)	砒素 (mg/kg)	フッ素 (mg/kg)	ホウ素 (mg/kg)
亜鉛スラグ	ND	ND	ND	ND	53	3	1300	640
定量下限値	2	1	0.1	1	15	1	5	5
溶出量基準	150	250	15	150	150	150	4000	4000

検液を調製し、この検液中の化学物質の濃度を測定し、試料からの化学物質の溶出量を求めた。含有量試験はJIS K 0058-2「スラグ類の化学物質試験方法-第2部：含有量試験方法」に準拠し行った。ここでの「含有量」とは、1mol/Lの塩酸で抽出される量のことである。亜鉛スラグを粗砕し、溶媒に対する試料の質量体積比が3%となるように1mol/L塩酸などの溶媒を加えて、毎分約200回で2時間振とうして検液を調製し、検液中の化学物質の濃度を測定することで試料中の含有量を求めた。両試験において、溶出量基準を超えるものはなく、亜鉛スラグは環境安全性を懸念するような結果ではなかった。

表-5 使用材料

使用材料	記号	詳細
セメント	C	普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm ³)
スラグ細骨材	ZS	亜鉛スラグ(表乾密度3.71g/cm ³ , 吸水率0.52%)
普通細骨材	SS	海砂(表乾密度2.58g/cm ³ , 吸水率1.72%)
普通粗骨材	G	砕石2005(表乾密度2.85g/cm ³ , 吸水率0.72%)
フライアッシュ	FA	フライアッシュII種(密度2.26g/cm ³ , 比表面積3970cm ² /g)
AE減水剤	Ad	リグニンスルホン酸化合物とポリオール複合体
AE剤	AE	アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤
FA用AE剤	FAE	高アルキルカルボン酸系陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の複合体

一般に、水セメント比 W/C が±5%変動した際に同一のコンシステンシーを得たい場合、細骨材率を±1% (複合同順) 変動させることが知られている。したがって本実験では、水セメント比 W/C が 45, 65%については水セメント比 W/C が 55%の配合を基準に上述の内容で補正し、スランプおよび空気量が目標範囲内であればそれを採用し、目標範囲外であれば細骨材率もしくは単位水量を変動させて配合を決定した。以上の手順により決定した配合を表-6に示す。

3.2 AE 剤および AE 減水剤の添加量

各置換率の単位水量は、亜鉛スラグ置換率が 0, 30, 50%の配合では 170kg/m³, 亜鉛スラグ置換率が 100%の配合では 175kg/m³となった。亜鉛スラグ置換率が 0, 30, 50%について、単位水量は等しくなったが、AE 剤の添加量が異なる。AE 剤の効果は、エントレインドエアの連行、単位水量の低減であるので、亜鉛スラグ置換率が 30, 50%の配合では海砂単体で用いた場合よりも単位水量を低減できると言える。一方、亜鉛スラグを単体で用いた場合は AE 剤を使わずに目標空気量を得ることができたが、単位水量は他の亜鉛スラグ置換率に比べ増加し

3. フレッシュ性状

3.1 最適細骨材率および示方配合の決定

表-5に本研究での使用材料を示す。セメントには普通ポルトランドセメントを、普通細骨材には海砂を、粗骨材には砕石 2005 を用いた。

コンクリートの配合は、目標スランプ 8.0±2.5cm, 目標空気量 4.5±1.5%, 水セメント比 W/C は 45, 55, 65% とし、それぞれの水セメント比に対し亜鉛スラグ置換率 R を、体積比で 0, 30, 50, 100%とした。骨材試験の結果から、亜鉛スラグは微粒分が少なく、置換率が大きい場合には材料分離が懸念されたため、亜鉛スラグ置換率 R=50, 100%の配合では、亜鉛スラグの 20%をフライアッシュ II 種(FA)で体積置換した配合も作製した。まず、水セメント比 W/C が 55%についての配合を検討した。単位水量および AE 剤の量を変化させ、目標としたスランプ 8.0±2.5cm および空気量 4.5±1.5%を得た。続いて、その単位水量において細骨材率を変動させ、最もスランプが大きくなった細骨材率を最適細骨材率とし、示方配合を決定した。

表-6 配合表

配合名 (W/C-R)	W/C (%)	R(%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)						AE減水剤	AE剤	スラン プ (cm)	空気 量 (%)
				水 W	セメント C	細骨材S		FA	粗骨材 G				
						海砂SS	亜鉛スラグZS						
45-0	45	0	46	170	378	790	0	0	1024	C*0.25%	C*0.003%	7.5	4.1
45-30		30	46	170	378	552	340	0	1024	C*0.25%	C*0.001%	7.0	4.1
45-50		50	47	170	378	403	579	0	1005	C*0.25%	C*0.001%	7.0	4.6
45-100		100	47	175	389	0	1142	0	992	C*0.25%	0	7.5	4.8
55-0	55	0	47	170	309	833	0	0	1038	C*0.25%	C*0.003%	9.5	4.9
55-30		30	48	170	309	593	376	0	1014	C*0.25%	C*0.001%	8.5	4.8
55-50		50	47	170	309	417	597	0	1038	C*0.25%	C*0.001%	9.5	5.1
55-100		100	47	175	318	0	1177	0	1030	C*0.25%	0	9.5	5.4
55-50F		50	47	170	309	417	479	73	1038	C*0.25%	C*0.002%	9.0	5.5
55-100F		100	46	175	318	0	927	141	1045	0	C*0.004%	9.0	3.6
65-0	65	0	49	170	262	888	0	0	1020	C*0.25%	C*0.003%	6.5	5.0
65-30		30	50	170	262	634	390	0	1000	C*0.25%	C*0.001%	6.5	4.5
65-50		50	49	170	262	444	637	0	1020	C*0.25%	C*0.001%	6.5	5.5
65-100		100	49	175	269	0	1260	0	1010	C*0.25%	0	6.5	5.5

た。これらのことから、亜鉛スラグの置換率の増加に伴い空気量は増大し、亜鉛スラグ置換率 30, 50%程度では、単位水量の低減という効果も得られることが分かった。

3.3 ブリーディング試験

ブリーディング試験を、JIS A 1123に準拠して行った。試験配合は、3.1 で作製した配合のうち、水セメント比 W/C が 55%のものとした。試験結果を図-2 に示す。図から、亜鉛スラグを高置換率で用いるほど、コンクリートのブリーディング終了時間は早く、ブリーディング率が増加することが分かった。これは、亜鉛スラグの密度が大きいこと、表面がガラス質であるため、普通細骨材の海砂に比べ保水性が劣ることに加え、図-1の結果から分かるように微粒分量が少ないことに起因すると考えられる。

3.4 FAによるフレッシュ性状の改善

前節までで確認されたスランプ試験の結果や、ブリーディング試験の結果から、亜鉛スラグを高置換率で使用した場合、材料分離やブリーディング量の増加などの影響が確認された。この原因の一つとして、微粒分量が少ないことが考えられた。そこで、亜鉛スラグの 20% (体積比) をフライアッシュ (FA) で置換したコンクリートを作製し、ブリーディング試験を行った。ブリーディング試験の結果を図-3 に示す。図-3 から、FA を用いることで、スラグ置換率 50%の配合ではおよそ 4 割低減することができ、普通コンクリートよりもブリーディング率が低くなったことから、十分な抑制効果が得られた。一方、亜鉛スラグ置換率 100%の配合では、FA を用いても 1~2 割程度しか低減されなかった。このことから、亜鉛スラグ置換率 100%の場合は、微粒分量の影響よりも、亜鉛スラグの密度や、表面性状による影響が大きいと推察された。

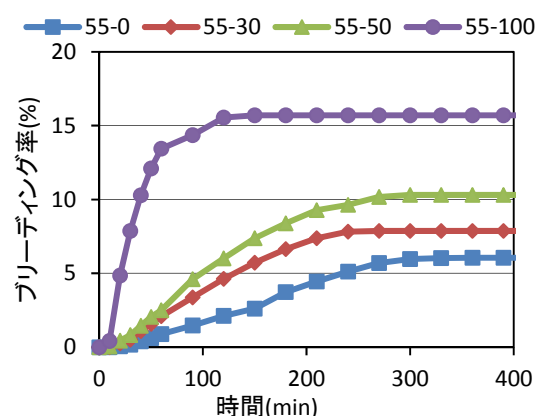


図-2 ブリーディング率

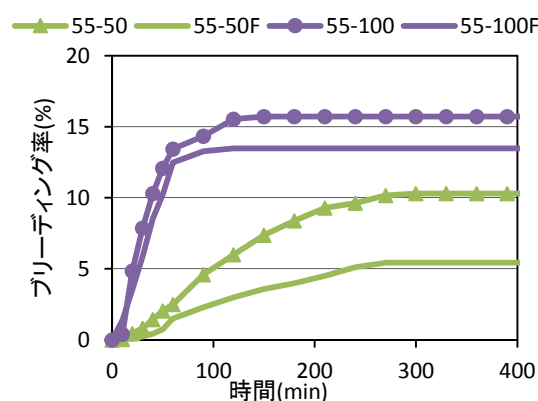


図-3 FA 使用配合のブリーディング率

4. 硬化コンクリートの性質

4.1 圧縮強度

コンクリートの圧縮強度試験は、JIS A 1108 に準拠して、表-6 の配合について行った。圧縮強度試験用として、φ100×200mm の円柱供試体を作製し、20℃水中養生後、材齢 3, 7, 28 日で圧縮強度試験を行った。また、W/C が 55%の場合は材齢 91 日についても圧縮強度試験を行っ

た。さらに、同時にコンプレッソメーターを用いてひずみの測定を行い、静弾性係数を算定した。

図-4に圧縮強度試験の結果を示す。図から、3日強度および7日強度においてはほとんどの配合で亜鉛スラグを用いたコンクリートの強度が、普通コンクリートの強度よりも低下したが、28日強度では同等以上となる配合が多くなった。このことから、亜鉛スラグを用いると、初期強度は小さいが、長期強度になると差が小さくなり、普通コンクリートと同等以上となることが明らかとなった。また、FAを用いたコンクリートの28日圧縮強度は、亜鉛スラグ置換率50%では33.4 N/mm²から47.3 N/mm²に増大し、亜鉛スラグ置換率100%では31.1 N/mm²から54.5 N/mm²に増大したため、FAの使用はフレッシュ性状および強度の向上に繋がることになった。亜鉛スラグを用いたコンクリートの初期強度が低下する原因としては、亜鉛スラグの表面が滑らかなガラス質であり、海砂に比べ骨材とセメントペーストとの付着強度が低くなること、また、亜鉛スラグを用いることでエントラップトエアの割合が増加することなどが考えられる。今後は、骨材の表面の滑らかさや、コンクリートの細孔構造を調べ、圧縮強度との関係を検討する必要があると考えられる。一方、長期強度が増大する原因としては、亜鉛スラグがガラス質であり、潜在水硬性を持つ可能性が考えられる。

図-5に28日圧縮強度とセメント水比C/Wの関係を示す。一般に圧縮強度とセメント水比は比例関係にあることが知られている。図から、亜鉛スラグを用いたコンクリートにも概ね比例関係があることが確認できた。

図-6に圧縮強度と静弾性係数の関係を示す。また、図中の黒実線は、土木学会コンクリート標準示方書【設計編】に示される圧縮強度と静弾性係数の関係を示す。図から、普通コンクリートおよび亜鉛スラグを用いたコンクリートはほぼ黒実線に沿った関係を示したが、亜鉛スラグを用いたコンクリートは同一圧縮強度における静弾性係数が大きくなる傾向が認められた。

4.2 乾燥収縮

長さ変化試験は、JIS A 1129-3に準拠し、水セメント比W/Cが55%、亜鉛スラグ置換率が0、30、50、100%の配合に加え、FAを用いた配合についても試験を行った。供試体寸法は100×100×400mmの角柱供試体で、材齢7日まで水中養生後、温度20℃、湿度60%の恒温恒湿室に静置し、乾燥開始から1、4、8、13、26週にダイヤルゲージを用いて長さ変化を測定した。

図-7に長さ変化試験の結果を示す。一般に、長さ変化は、コンクリート中の水分が多いほど大きくなる傾向があるため、単位水量が他の配合よりも多い亜鉛スラグ置換率100%の配合では、長さ変化が大きくなると予想で

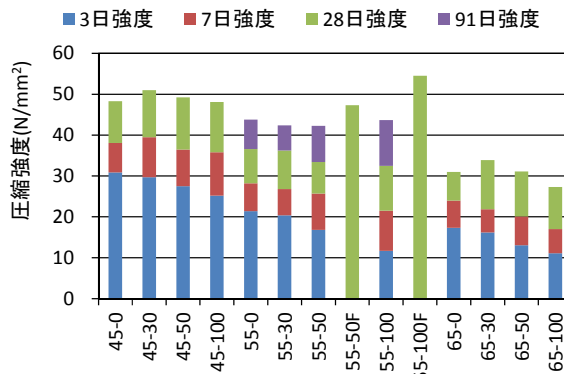


図-4 圧縮強度試験結果

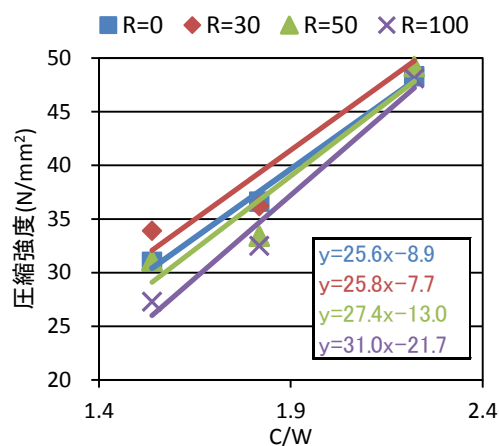


図-5 セメント水比と圧縮強度の関係

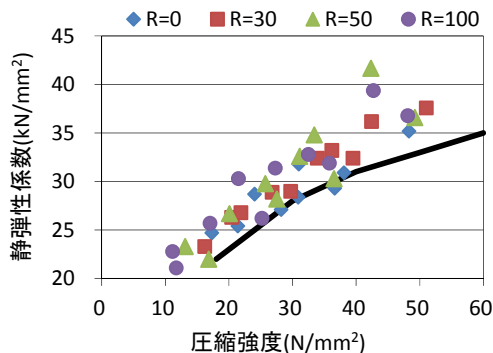


図-6 圧縮強度と静弾性係数の関係

きる。しかし、亜鉛スラグ置換率に関わらず、長さ変化率はほぼ同等という結果となった。これは、ブリーディングの増加により、コンクリート中の水分量が減少したことが原因だと考えられる。また、FAを用いても長さ変化率は同等であったため、長さ変化率においては、FAを用いても長さ変化に与える影響は無いことが分かった。

4.3 促進中性化試験

促進中性化試験は、JIS A 1153に準拠し、水セメント比W/Cが55%、亜鉛スラグ置換率が0、30、50、100%の配合に加え、FAを用いた配合についても試験を行った。供試体寸法は、100×100×400mmの角柱供試体で、材齢28日まで水中養生後、温度20℃、湿度60%の環境で

材齢 56 日まで気中養生する。気中養生中に供試体の打ち込み面、底面および両端面を樹脂で被覆し、材齢 56 日から促進中性化試験機にて促進開始した。促進条件は、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 5\%$ 、二酸化炭素濃度 $5 \pm 0.2\%$ とし、促進開始から、1, 4, 8, 13, 26 週に中性化深さを測定した。

図-8、図-9 に促進中性化試験の結果を示す。図から、促進期間 8 週までは置換率に関わらず中性化深さはほぼ同等となっているが、促進期間 13, 26 週となるにつれ、亜鉛スラグ置換率の増加に伴い、中性化深さが小さくなるという結果となった。また、フライアッシュを用いた配合については、亜鉛スラグ置換率 50%、100%ともに中性化は抑制されることが確認できた。

5. まとめ

本研究では、亜鉛スラグのコンクリート用細骨材への適用性について検討することを目的とし、亜鉛スラグをコンクリート用細骨材として使用したコンクリートを作製し、亜鉛スラグそのものの化学的および物理的性質と、普通細骨材に対する亜鉛スラグの置換率を変化させた場合のコンクリートの力学的特性などについて検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 溶出量試験および含有量試験の結果から、亜鉛スラグが環境へ与える影響は懸念する必要はない。
- (2) 亜鉛スラグは密度が大きく、微粒分量が少ないという特徴から、高置換率で使用した場合に材料分離やブリーディングが懸念されるが、亜鉛スラグの一部をフライアッシュで置換することによってそれらを抑制することができる。
- (3) 亜鉛スラグ置換率の増加に伴い、エントラップトエアの量は増加する。また、亜鉛スラグ置換率 30、50%であれば、単位水量を低減することができる。
- (4) 亜鉛スラグを用いたコンクリートの圧縮強度は、海砂を単体で用いたコンクリートよりも初期強度が小さく、長期になるに伴って強度は増進し、普通コンクリートと同等もしくはそれ以上となる場合もある。
- (5) 亜鉛スラグを用いたコンクリートも、普通コンクリート同様、セメント水比と圧縮強度は概ね比例関係を示す。
- (6) 亜鉛スラグを用いたコンクリートの長さ変化率は、置換率に関わらず、普通コンクリートと同等となった。
- (7) 亜鉛スラグを用いたコンクリートの中性化深さは、材齢 8 週までは同程度であるが、その後の中性化の進行は緩やかになる。

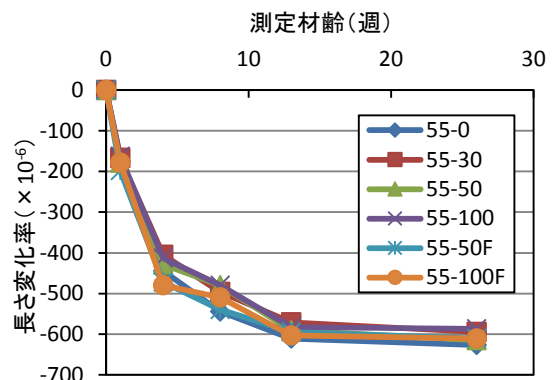


図-7 長さ変化率

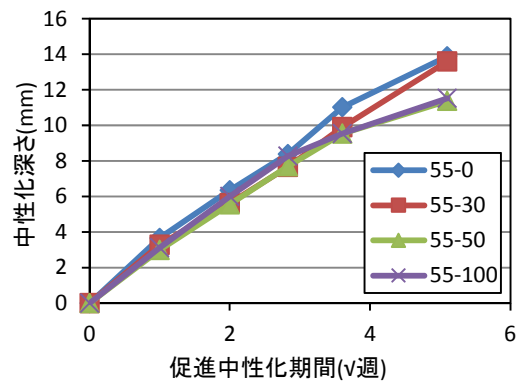


図-8 中性化試験結果

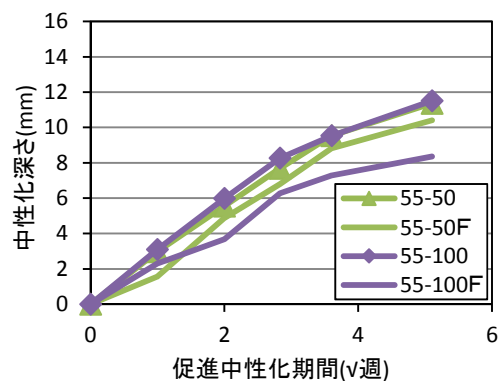


図-9 FA 使用による中性化抑制効果

謝辞：本研究は、平成 25 年度（公財）福岡県リサイクル総合研究事業化センター研究開発事業の助成を受けて行ったものである。関係者各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) 佐伯竜彦ら：さらなる骨材資源の有効活用に向けて、セメント・コンクリート、No.678, pp.26-31, 2003
- 2) 小村良二：需給が逼迫する西日本地域の細骨材、セメント・コンクリート、No.684, pp.20-27, 2004
- 3) セメント新聞社：これからの細骨材、コンクリートテクノ臨時増刊号、2004
- 4) 上野敦、國府勝郎、宇治公隆：スラグ細骨材を用いたコンクリートの品質向上に関する研究、土木学会論文集 E, Vol.62, No.2, pp.462-476, 2006.6