

論文 溶融炉スラグの物理・化学的性質とアルカリシリカ反応性

鳥居 和之^{*1}・山戸 博晃^{*2}・野口 陽輔^{*3}・鍵本 広之^{*4}

要旨：全国各地の溶融炉から採取した，13 種類の溶融炉スラグの化学的・鉱物学的性質とアルカリシリカ反応性について検討した。その結果，急冷スラグには多量のガラス相が含まれているが，ガラス相はシリカ分に対してカルシウム分，アルミナ分が多い安定な化学組成になっており，骨材のアルカリシリカ反応が発生しにくいことが判明した。一方，空冷または徐冷スラグでは，不安定な結晶相として遊離石灰や硫化鉄が含まれるものがあり，コンクリートのポップアウトや膨張劣化の発生が懸念された。

キーワード：溶融炉スラグ，骨材，アルカリシリカ反応性，鉱物組成，促進養生試験

1. はじめに

近年，都市ごみや下水汚泥を高温で溶融処理する技術が普及している。当初，溶融処理は都市ごみや下水汚泥の減量化及び有害物質（ダイオキシン，重金属など）の無害化が目的であったが，資源循環の観点より，溶融炉スラグ（以下スラグと称する）をコンクリート用骨材として再利用する取り組みが期待されている^{1)・2)}。しかし，スラグは，原材料となる都市ごみや下水汚泥が地域によって大きく異なるとともに，溶融炉の形式にも多種多様なものがあり，全国各地の溶融炉から産出するスラグは物理・化学的性質が大きく相違しているのが実状である。通常，スラグは，水で急冷され，水砕スラグ砂として供給されているが，スラグ骨材は急冷時に生成するガラス相の量とその化学組成によってはアルカリシリカ反応性を有することが懸念される³⁾。このため，溶融炉スラグの TR 原案では，溶融炉スラグのアルカリシリカ反応性は不明な点が多いとして，セメントによる抑制対策をとることを原則としている⁴⁾。また，スラグには，金属や重金属がガラス相や結晶相に固溶されており，それらのスラグ中での含有形態や溶出挙

動を把握することも必要である。従来，スラグの骨材としての適用性はコンクリートの強度や耐久性の確保から検討しており，スラグ骨材の化学成分及び鉱物組成とコンクリートの長期安定性との関係を詳細に調べたものはほとんどない。

本研究は，全国各地の溶融炉から採取したスラグ（13 種類）の化学成分及び鉱物組成の特徴を比較するとともに，スラグ骨材のアルカリシリカ反応性を化学法及びモルタルバー法により調べ，スラグ骨材のガラス相の量とその化学組成がアルカリシリカ反応性に及ぼす影響について実験的に検討したものである。

2. 実験概要

2.1 溶融炉スラグの種類

全国各地の溶融炉から集めたスラグは，原材料（都市ゴミ，下水汚泥），溶融炉の形式（ガス化溶融方式，コークスベッド方式，プラズマ方式など）及び冷却方法（水冷，空冷及び徐冷）がそれぞれ異なるものである。スラグ（略号 A～M）は，水冷滓 9 種，空冷滓 3 種及び徐冷滓 1 種の合計 13 種類であり，スラグの化学成分及び

*1 金沢大学教授 工学部土木建設工学科 工博（正会員）

*2 金沢大学技術官 工学部土木建設工学科

*3 金沢大学大学院自然科学研究科

*4 電源開発（株）エンジニアリング事業部 博（工）（正会員）

表 - 1 溶融炉スラグの物理的性質

スラグ	溶融方式	冷却方式	原材料	密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	単位容積 質量 (kg/l)	実積率 (%)	圧縮強度比*	
								28 日材齢	91 日材齢
A	熱分解ガス化	水冷	都市ゴミ	2.89	0.49	1.67	57.7	0.79	0.73
B	表面溶融	水冷	下水汚泥	2.56	0.31	1.31	51.2	0.90	0.88
C	プラズマ	水冷	都市ゴミ	2.82	0.16	1.58	56.0	0.62	0.63
D	コークスベット	空冷	下水汚泥	2.63	0.93	1.51	57.8	-	-
E	キルン式ガス化	水冷	都市ゴミ	2.77	0.35	1.83	63.4	0.75	0.85
F	コークスベット	水冷	下水汚泥	2.97	0.38	1.59	62.0	0.84	0.84
G	コークスベット	徐冷	都市ゴミ	2.85	0.72	1.62	56.4	-	-
H	アーク	水冷	都市ゴミ	2.68	0.16	1.69	62.8	0.72	0.67
I	表面溶融	水冷	都市ゴミ	2.71	0.82	1.49	54.9	0.50	0.46
J	電気抵抗	空冷	都市ゴミ	2.68	0.02	1.68	62.7	-	-
K	コークスベット	空冷	下水汚泥	2.46	0.22	1.48	60.1	-	-
L	旋回	水冷	下水汚泥	2.43	1.55	1.27	52.0	0.71	0.69
M	コークスベット	水冷	下水汚泥	2.92	0.04	1.55	53.1	0.88	0.89

*JIS A5201, 標準砂モルタルに対するスラグ骨材モルタルの圧縮強度比

鉱物組成との比較に用いるために、高炉水砕スラグ砂（S 製鉄産，密度：2.73，吸水率：0.8%），グリーンガラス（ガラス瓶の破砕物，密度：2.47）及びパイレックスガラス（ガラス製品の破砕物，密度：2.20）を準備した。

2.2 試験方法

試験項目は，物理的性質，化学的・鉱物学的性質及び骨材のアルカリシリカ反応性に区別される。スラグ骨材の物理的性質は，粒子の形状及び組織，ふるい分け，密度，吸水率，単位容積質量，安定性，有機不純物量，塩化物イオン量などである。また，セメントの強さ試験（JIS R5201）に従って，スラグの置換率が 100% のモルタル試験体を作製して，所定の材齢（7 日，14 日，28 日及び 91 日）にてモルタル試験体の圧縮強度及び曲げ強度を測定した。スラグ骨材の化学的・鉱物学的性質は，化学成分，鉱物組成，ガラス量，金属・重金属の含有形態などである。スラグの粉末試料を用いて，湿式化学成分分析及び蛍光 X 線回折分析により化学成分を測定するとともに，粉末 X 線回折分析（XRD, Cu-K α , Ni-フィルター）及び示差走査熱量分析（DSC, 常温～1000）により結晶相の鉱物及びガラス相を同定した。同時に，スラグの鏡面研磨試料

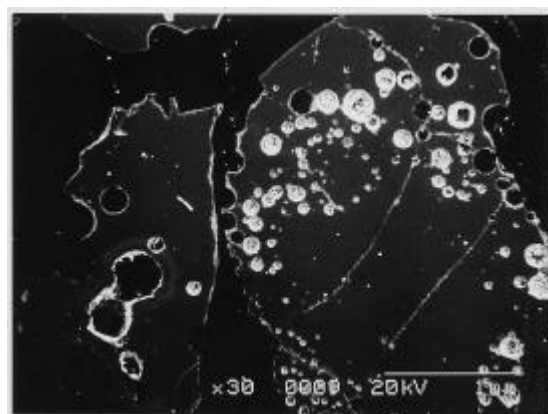


写真 - 1 スラグ粒子の SEM 像（スラグ B）

（粒子径：1～2mm）の走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線回折との組み合わせによる分析（SEM-EDX）を二次電子画像及び反射電子画像にて実施し，スラグのガラス相の化学組成及び金属や重金属の含有形態を調べた。一方，スラグ骨材のアルカリシリカ反応性は，化学法（JIS A1145）及びモルタルバー法（JIS A1146）により調べるとともに，さらに厳しい試験法である，促進モルタルバー法（ASTM C1260, 温度 80 の 1N・NaOH 溶液へ浸漬）及びデンマーク法（50 の飽和 NaCl 溶液への浸漬）による判定も実施した。

表 - 2 溶融炉スラグの化学成分(Wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	塩基度
A	42.8	16.8	20.4	10.7	2.64	2.44	0.46	-	1.80	0.32	0.93
B	27.2	18.4	12.1	20.4	2.42	1.15	15.9	-	0.61	1.31	1.21
C	42.1	16.9	20.7	11.0	2.63	2.28	0.88	-	1.86	0.40	0.95
D	34.0	17.9	39.2	3.11	2.79	0.80	0.75	-	0.47	0.80	1.76
E	44.1	12.6	28.8	0.86	3.79	1.44	2.54	-	3.37	2.27	1.02
F	40.5	5.3	35.6	11.5	3.54	1.49	0.01	-	0.80	0.29	1.10
G	36.5	13.9	40.1	5.26	0.00	1.98	0.00	0.81	0.00	0.09	1.48
H	49.4	13.3	20.6	3.72	2.67	1.23	0.63	0.91	3.41	1.46	0.74
I	40.1	17.0	21.4	7.15	3.01	1.85	2.39	0.41	3.15	1.53	1.03
J	51.1	16.9	17.6	0.89	2.63	1.68	0.61	0.48	5.72	1.85	0.73
K	30.5	20.5	35.3	1.56	3.13	0.92	6.27	0.89	-	0.52	1.93
L	47.4	17.0	10.1	10.1	2.86	1.34	7.25	-	1.47	1.43	0.63
M	25.4	16.7	41.6	3.64	2.01	0.90	7.26	1.57	-	0.60	2.38

*塩基度 : (CaO+Al₂O₃+MgO) / SiO₂

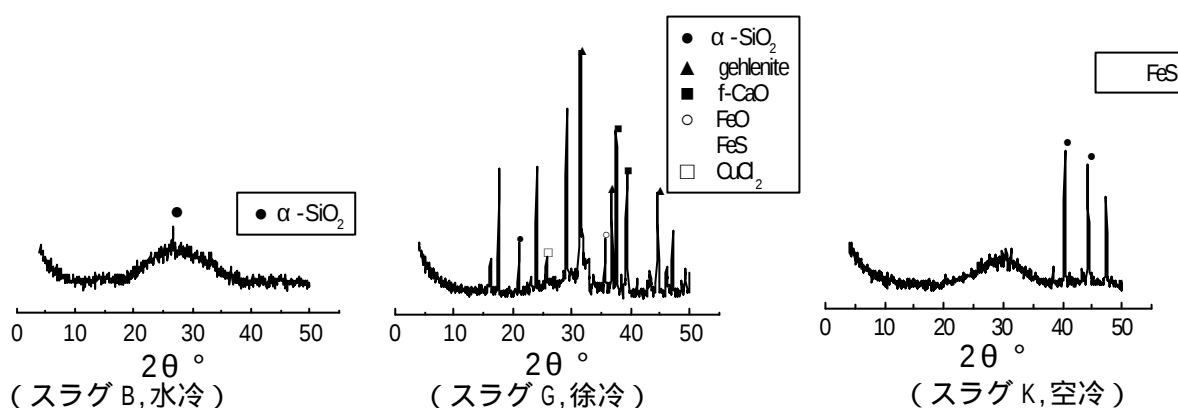


図 - 1 溶融炉スラグの X 線回折図

3. 実験結果及び考察

3.1 溶融炉スラグの粒子形状と物理的性質

スラグ粒子の SEM 像を写真 - 1 に示す。水冷スラグ砂は、粒子形状が全体に角張っており、粒子内部には急激な温度変化により発生した亀裂や気泡が多数存在していた。また、溶融時のスラグの粘性との関係で、スラグ A,C のようにウィスカー状（針状）の粒子が多く観察されるものもあった。それに対して、空冷または徐冷スラグは表面及び内部の組織が緻密であり、急冷スラグと比べて粒子内部の亀裂や気泡の発生は少なかった。

スラグの物理的性質を表 - 1 に示す。スラグ骨材は、スラグ K,L を除くと、全体に密度が大きく、吸水率がかなり小さいのが特徴であり、物理的性質は骨材としての規格値を概ね満足していた。また、急冷時に海水を用いる特殊な場

合以外には、水溶性の塩化物イオンはスラグ粒子にほとんど付着しておらず、また高温で溶融処理されている関係で有機不純物もきわめて少なかった。さらに、今回のスラグ試料には、目視によって識別できるような、アルミニウムの金属片はスラグ I,K 以外には認められなかった。アルミニウムの金属片はコンクリート中の水酸化カルシウムと反応して水素ガスを発生し、コンクリートの膨張劣化の原因になることが知られている^{1), 2)}。一方、スラグを用いたモルタルは、角張った粒子形状のために、モルタル作製時のフロー値が低下するとともに、骨材自身のもつ欠陥のために圧縮強度が標準砂と比べて減少する傾向にあった。しかし、スラグの中には材齢とともに圧縮強度が大きく増加するものもあった。これは、高炉水砕スラグ砂と同様な潜在水硬性の発揮によるものであり、材齢にとも



写真 - 2 溶融炉スラグの

反射電子像 (スラグ F)

(細かい粒子：クロム含有相)

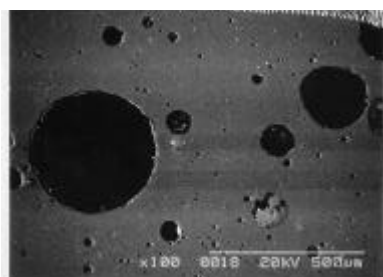


写真 - 3 溶融炉スラグの反射電子像 (スラグ K)

(大きな球形粒子：CuCl₂, ZnCl₂, 細かい粒子：FeS)



ないスラグ粒子の界面が反応により緻密になり、セメントペーストとスラグ粒子との付着性状が改善されたことによるものであると考えられる。

3.2 溶融炉スラグの化学成分と鉱物組成

スラグの化学成分を表 - 2 に示す。スラグの化学成分は、原材料が都市ごみか下水汚泥であるか、スラグの製造過程で石灰を混入しているか、などの条件により、スラグの塩基度やアルカリ含有量が大きく相違した。全体として、都市ごみ起源のものはアルカリ (Na₂O) 及び金属、重金属の含有量が多く、下水汚泥起源のものはリン (P₂O₅) 及び鉄 (Fe₂O₃) の含有量が多いのが特徴であった。また、スラグの塩基度は 0.63 ~ 2.38 の範囲にあり、原材料、溶融炉の形式及び冷却方法との関係は認められなかった。

スラグの X 線回折図を図 - 1 に示す。水冷スラグは、結晶相としてごく少量の α - 石英が存在するものもあるが、大部分 (80 ~ 90% 以上) が非晶質なガラス相より構成されていた。一方、空冷または徐冷スラグは、冷却過程の温度履歴との関係で、結晶相 (α - 石英, ゲーレンナイト, 硫化鉄 (FeS)) とガラス相とが混在していた。とくに、スラグ G, K (コークスベッド方式) のものには、遊離石灰 (f-CaO) や硫化鉄 (FeS) が未燃焼分として残存しており、これらの鉱物の骨材中での長期にわたる安定性が問題であると考えられた。また、鏡面研磨試料の SEM-EDX 分析を写真 - 2 及び 3 に示す。スラグ粒子中で銅や亜鉛は比較的大きな塩化物の結晶 (CuCl₂, ZnCl₂) として、鉄は細かい硫化物の結

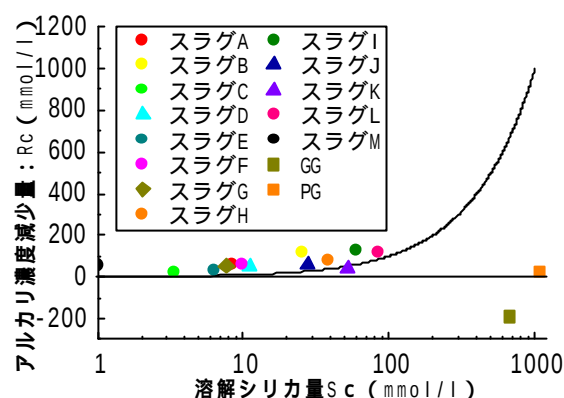


図 - 2 化学法の判定結果

晶 (FeS) または酸化物 (FeO, Fe₃O₄) として、クロムは細かい結晶または固溶体として、それぞれがガラス相中に存在することが判明した。

3.3 溶融炉スラグのアルカリシリカ反応性

溶融炉スラグの化学法の結果を図 - 2 に示す。スラグ K 以外のものは、アルカリ濃度の減少量及び溶解シリカ量ともに小さく、化学法 (JIS A 1145) では「無害」と判定された。溶融炉スラグのモルタルバー法の結果を表 - 3 に示す。促進モルタルバー法 (ASTM C1260) における厳しい条件下 (温度 80 の 1N・NaOH 溶液への浸漬) でも材齢 1 カ月以内に大きな膨張を示すものはなく、いずれのスラグも「無害」と判定された。同様な結果は、モルタルバー法 (JIS A1146) 及びデンマーク法 (温度 50 の飽和 NaCl 溶液に浸漬) での長期にわたる促進養生試験でも確認された。また、酢酸ウラニル蛍光法により試験終了後のモルタル破断面を観察した結果でも ASR ゲルの呈色反応が確認されなかったことから、

表 - 3 溶融炉スラグのアルカリシリカ反応性試験の結果

スラグ	化学法 (JIS A1145)			ASTM C1260 ^{*1}		JIS A1146 ^{*2}		デンマーク法 ^{*3}	
	Sc(mmol/l)	Rc(mmol/l)	判定	膨張量(%)	判定	膨張量(%)	判定	膨張量(%)	判定
A	8	61	無害	0.007	無害	0.049	無害	0.022	無害
B	25	121	無害	0.015	無害	0.025	無害	0.029	無害
C	3	24	無害	0.004	無害	0.030	無害	0.026	無害
D	11	47	無害	0.012	無害	0.025	無害	0.024	無害
E	6	26	無害	0.006	無害	0.039	無害	0.030	無害
F	10	62	無害	0.014	無害	0.040	無害	0.035	無害
G	8	53	無害	0.004	無害	0.028	無害	0.034	無害
H	38	78	無害	0.010	無害	0.028	無害	0.042	無害
I	59	130	無害	0.018	無害	0.036	無害	0.044	無害
J	28	62	無害	0.005	無害	0.027	無害	0.036	無害
K	60	41	無害でない	-0.003	無害	0.026	無害	0.030	無害
L	85	120	無害	0.000	無害	0.028	無害	0.028	無害
M	1	52	無害	-0.004	無害	-	-	-	-

*1 浸漬 14 日材齢, 0.2%以上「有害」, 0.2~0.1%「不明確」, 0.1%未満「無害」

*2 6 ヶ月材齢, 0.1%以上「無害でない」, 0.1%未満「無害」

*3 浸漬 3 ヶ月材齢, 0.4%以上「有害」, 0.4~0.1%「不明確」, 0.1%未満「無害」

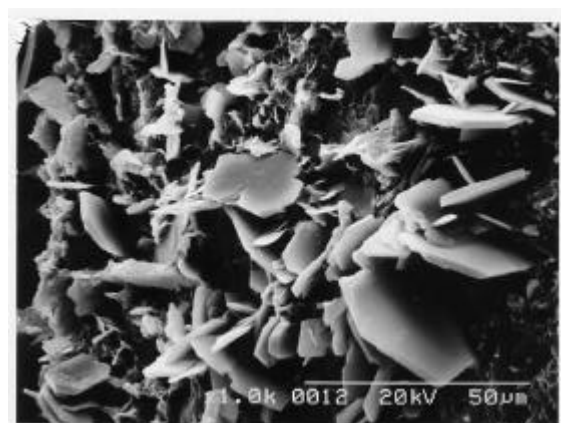


写真 - 4 ポップアウト部分の SEM 像 (スラグ K)

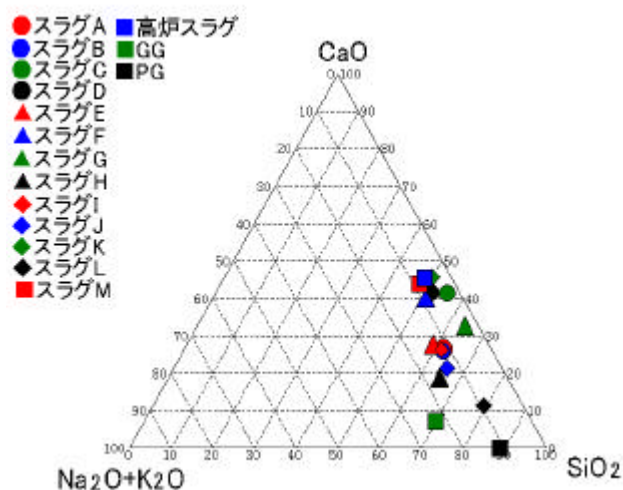


図 - 3 ガラス相の化学組成 (mol%)

今回試験した溶融炉スラグに関しては骨材のアルカリシリカ反応性はほとんどないものと評価された。一方, 湿気槽養生(JIS A1146)を実施したスラグ K のものには材齢 70 日にてモルタル試験体にポップアウトが発生した。この原因を調べるために, ポップアウト部分の SEM-EDX 分析を実施した。ポップアウト部分(写真 - 4 参照)には多数の板状結晶が生成しており, この結晶はモノサルフェート水和物であると同定された。粉末 X 線回折分析よりスラグ K には硫化鉄が多く含まれていることから, モルタル表面部の骨

材中の硫化鉄が酸化することにより生成した硫酸イオンの影響でモノサルフェート水和物が骨材表面に多数生成し, モルタルの表面組織を押し広げたものと推測される。

スラグのガラス相(鏡面研磨試料の反射電子画像)の化学組成(モル百分率)を図 - 3 に示す。スラグのガラス相の化学組成は, アルカリシリカ反応性を示す, グリーンガラス(シリカ分 70%, アルカリ分 20%)やパイレックスガラス(シリカ分 90%, アルカリ分 10%)と比較して, シリカ分が 45~80%, カルシウム分が 10~

45%，アルカリ分が 5～15%であることが判明した。シリカ分に対してカルシウム分を多く含む，化学組成をもつガラスは安定であり，このため水冷スラグのガラス相はアルカリシリカ反応が生じにくいものと推察される^{5),6)}。一方，スラグのガラス相には比較的多量のアルカリが固溶されており，ガラス相の反応過程でアルカリが遊離されることもあるので，スラグを混合使用するには混合する骨材のアルカリシリカ反応性にも十分な注意を払う必要がある⁷⁾。また，スラグの中でカルシウム分やアルミナ分を多く含み，高炉水砕スラグと化学組成が類似するものは高炉水砕スラグと同様に潜在水硬性を発揮することが予想される。以上の分析結果は化学法やモルタルバー法の判定結果とも一致しており，スラグのガラス相の化学組成分析より骨材のアルカリシリカ反応性や潜在水硬性の有無を推定できることを示唆している。

4. まとめ

全国各地の熔融炉から採取した，13 種類のスラグの物理・化学的性質とアルカリシリカ反応性について実験的に検討した。その結果，水冷スラグは多量のガラス相を含有するが，ガラス相の化学組成がパイレックスガラス，グリーンガラスと異なり，シリカ分に対してカルシウム分，アルミナ分がかなり多い，安定な化学組成となり，アルカリシリカ反応が発生しにくいことが判明した。一方，空冷または徐冷スラグでは，結晶相とガラス相が混在しており，不安定な成分として遊離石灰や硫化鉄を含有するものもあり，長期材齢でのコンクリートのポップアウトや膨張劣化に対する注意が必要であった。

本研究の範囲内でも，原材料の種類や製造時の温度履歴により，スラグの化学成分や鉱物組成は大きく変動することが確認されており，スラグ骨材のアルカリシリカ反応性及び長期安定性は試験により確認するのが肝要である。現在，試験に使用した 13 種類のスラグの金属及び重金属の溶出試験を他の機関にて実施しており，

水冷，空冷及び徐冷スラグにおけるスラグの内部組織及び金属，重金属の含有形態との関係について検討中である。

謝辞：本研究の実施にご協力いただいた，ハザマ 佐々木 肇氏並びに金沢大学 本田貴子さんに感謝いたします。なお，本研究は，石川県地域産学官連携豊かさ創造研究プロジェクト「ほっとメルト」により実施したものである。

参考文献

- 1) 北辻政文 他：都市ごみガス化溶融スラグのコンクリート用細骨材としての利用，コンクリート工学論文集，Vol.13，No.2，pp.89-97，2002.5
- 2) 佐々木肇 他：廃棄物焼却灰溶融物のコンクリート骨材への有効利用技術，コンクリート工学，Vol.40，No.2，pp.14-20，2002.6
- 3) 川村満紀，S.チャタジー：コンクリートの材料科学，森北出版，pp.176-193，2002.9
- 4) コンクリートへのリサイクル資材活用技術の標準化に関する調査研究委員会，リサイクル資材のコンクリートへの活用技術の標準化，コンクリート工学，Vol.39，No.10，pp.53-59，2001.10
- 5) 山本親志 他：高炉スラグ骨材コンクリートのアルカリシリカ反応に対する安定性，コンクリート工学年次講演論文集，Vol.8，pp.157-160，1986
- 6) Diamond, S.: Chemistry and Other Characteristics of ASR Gels, Proc. of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.31-40, 2000.6
- 7) Hudec, P.P., Ghamari, R.C.: Ground Waste Glass as an Alkali-silica Reactivity Inhibitor, Proc. of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, pp.663-672, 2000.6