

論文 都市ごみ溶融スラグ微粉末を用いた硬化体に関する基礎的研究

三井 雅一^{*1}・福澤 公夫^{*2}・宮坂 洋介^{*3}・小島 均^{*4}

要旨：都市から排出される一般可燃物（以下、都市ごみという）はダイオキシン類の除去および最終処分場の残余年数の問題解決のため多くの自治体で焼却処分後にさらに高温で溶融しスラグとしている。本研究は、この都市ごみ溶融スラグを微粉碎し、セメントの代替材として使用する技術に関する基礎的検討結果である。都市ごみ溶融スラグは急冷工程を経ることから潜在水硬性を有し、アルカリ刺激作用により硬化体を形成することが可能となる。本研究により、アルカリ刺激材料の添加量やスラグの平均粒径、養生条件など様々な因子が影響を及ぼすことが確認された。

キーワード：都市ごみ、溶融スラグ、リサイクル、セメント代替材料、アルカリ刺激材料

1. はじめに

都市ごみは、一般に焼却処分されるが、平成12年1月より施行された「ダイオキシン類対策特別処置法」においてダイオキシン類の排出が制限され、平成14年12月からはその基準値が見直され、この基準値を満たさない焼却炉は休止し改善工事を行うか、または、廃止することとなった。そこで、全国の自治体の多くではダイオキシン類の除去のため、ごみの焼却に伴って発生する焼却灰をさらに高温で溶融する処理方法を取り始めている。これら溶融炉から排出される溶融物は、冷却水により急冷され、スラグが製造されている。

近年、この都市ごみ溶融スラグの再生利用が検討されはじめ、現在、コンクリート用細骨材としての利用および路盤材への利用が盛んに検討されている。コンクリート細骨材としての利用は、平成14年7月に「一般廃棄物、下水汚泥等の溶融固化物を用いたコンクリート用細骨材(コンクリート用溶融スラグ細骨材)」としてTR化(TR A 0016)がなされ溶融スラグの安定的な利用先として検討され始めている。これま

での研究では、溶融スラグは針状のものや角の尖ったものなどが多くコンクリートのフレッシュ性状に影響を及ぼすことが報告されている¹⁾。そこで、このスラグの角を取り除く磨砕処理を行うことで骨材としての品質を向上させることが可能であることも報告されている²⁾。また、溶融スラグを路盤材として利用する検討も進められているものの、ダイオキシン類対策特別処置法の施行に伴い、年々増大する溶融スラグの排出量から考えると、さらに安定した利用方法が求められている。

そこで、本研究では急冷工程を経た都市ごみ溶融スラグの潜在水硬性を利用して硬化体を作製するための基礎的検討を行う。つまり、1)スラグの平均粒径 $\bar{D}$ 、2)養生温度、3)養生時間、4)アルカリ刺激材料の種類および 5)アルカリ材料の添加量について圧縮強度に及ぼす影響を実験的に検討を行う。

2. 都市ごみ溶融スラグの品質

本研究で使用した溶融スラグは、団粒化した20mmを超えるものも含有していた。そこで、

*1 茨城大学工学部サテライト・ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー 研究員 工博（正会員）

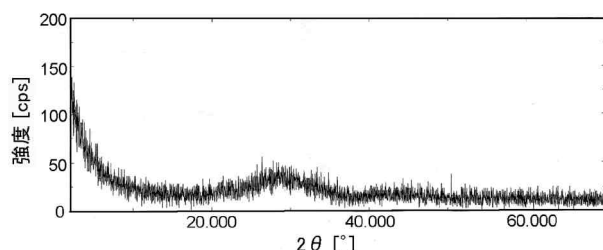
*2 茨城大学工学部都市システム工学科 教授 工博（正会員）

*3 茨城大学大学院理工学研究科都市システム工学専攻 博士前期課程1年次

*4 茨城県工業技術センター窯業指導所 主任研究員

表－1 溶融スラグの化学成分

種類	化学成分 [%]								塩基度
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	
溶融スラグ	42.2	18.0	2.84	28.2	3.5	0.73	1.35	1.73	1.18
高炉スラグ*	33.3	14.1	0.45	41.9	6.3	0.04	0.21	0.98	1.87

* 1991-93 年の平均値³⁾

図－1 溶融スラグのX線回折図

本研究では予め 2mm 以下に粒度を調整した溶融スラグを使用した。溶融スラグの色調は黒色であり，表面は滑らかで光沢があり，形状は角張っているものが大部分を占め，針状のものも確認できる。

使用した溶融スラグの X 線回折結果を図－1 に示す。図に示すように 30 ° 付近にピークがみられるものの突出したピークが観察されていないことから非晶質のガラス状態であることが分かる。また，表－1には本研究にて使用した溶融スラグの化学組成を高炉スラグの平均的な値と比較する。都市ごみ溶融スラグは，SiO₂，Al₂O₃ および CaO の 3 成分の含有量が多く約 9 割を占め，その他の成分は微量である。微量成分の中で硫黄分が高炉スラグに比べ高い値を示している。硫黄は，鉄筋コンクリートの場合鋼材を腐食させる可能性があるが，急冷スラグの場合，ガラスの中にその硫黄分が分散され，安定しているため悪影響は及ぼさないといわれている⁴⁾。また，急冷スラグは図－1からも確認できるように非晶質のガラス状態となるため結晶化エネルギーを内在し，潜在水硬性を有する。そこで，表－1に水硬性能を評価する指標の一つであるスラグの塩基度 b を比較する。なお，塩基度は JIS A 6206 により式(1)にて算出した。

$$b = \frac{(Al_2O_3 + CaO + MgO)}{SiO_2} \quad (1)$$

高炉スラグ微粉末の規格値 1.60 に比べ，都市ごみ溶融スラグの塩基度は低いことが確認できる。このような低い塩基度を有する溶融スラグでも，Fe₂O₃ や P₂O₅ 等のガラス構造を不安定化し水和反応性の増大に効果がある化学成分を高炉スラグに比べ多く含むため良好な硬化特性を示すことが報告されている⁵⁾。

3. 圧縮強度に及ぼす各種因子の影響

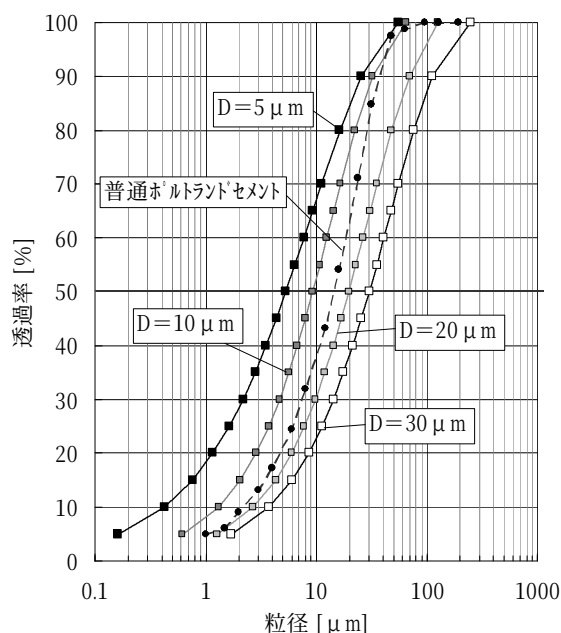
都市ごみ溶融スラグは，前章の化学分析結果に示すように，アルカリ刺激を与えることにより水和反応が生じ硬化体を形成する。そこで，本研究では，溶融スラグ微粉末の圧縮強度に関する実験因子として 1)スラグの平均粒径 $\bar{D}$ ，2)養生温度，3)養生時間，4)アルカリ刺激材料の種類および 5)アルカリ刺激材料の添加量を検討する。以下に，それぞれの実験方法，実験結果および考察を示す。

3.1 平均粒径の影響（実験Ⅰ）

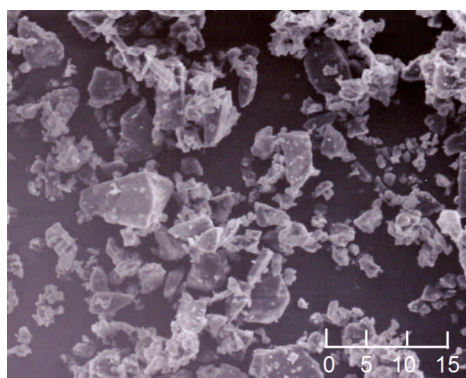
(1) 実験方法

本実験では，溶融スラグ微粉末の粒径が圧縮強度に及ぼす影響について検討を行った。粒径は粒度分布曲線における透過率 50 %の粒径（以下，平均粒径 $\bar{D}$ という）が，5，10，20 および 30 μ m の溶融スラグ微粉末を作製し圧縮強度について実験を行った。

都市ごみ溶融スラグは，団粒化した部分を取り除くべく 2mm のふるいにより調整したのち，ディスクミルにより平均粒径 30 μ m まで粉砕を行った。その後，ハイアルミナ製の粉砕ボール



図ー2 溶融スラグ微粉末の粒度分布曲線



図ー3 粉碎後の溶融スラグの形状、 $\bar{D}=10\mu\text{m}$
(SEM, 800倍)

および容器を用いたボールミルにより所定の平均粒度になるまで粉碎を行った。図ー2に各水準における粒度分布曲線を示す。なお、比較のため普通ポルトランドセメントの曲線も併せて示す。図ー3に平均粒径を $10\mu\text{m}$ に粉碎した溶融スラグ微粉末の観察結果を示す。図ー2から分かるように、普通ポルトランドセメントの粒度分布曲線と本研究にて作製した溶融スラグ微粉末のそれとを比較すると、若干であるが溶融スラグの方が傾きが小さいことが確認できる。これは、溶融スラグが硬質であり、本研究にて用いた粉碎方法および粉碎時間等の関係から粒度の広い微粉末が製造されたものと考えられる。

表ー2 実験 I ～IVにおける配合

AL./SL. [%]	Air [%]	単位量 $[\text{kg}/\text{m}^3]$			
		W	SL.*	AL.*	S
33.3	3.0	223	478	159	1184

*SL.: 溶融スラグ微粉末

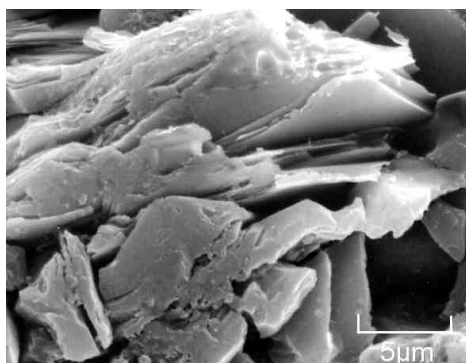
AL.: アルカリ刺激材料

表ー2に実験に使用した配合を示す。表に示すように、通常のモルタルにおけるポルトランドセメントの代わりに溶融スラグ微粉末およびアルカリ材料を用いる配合を用いた。本実験では、アルカリ刺激を与えるアルカリ材料として水ガラス 1 号を使用した。この水ガラスの成分は酸化ナトリウム 17.48 %，無水ケイ酸 37.03 %と水で構成される。表ー2に示す配合中のアルカリ刺激材料には、水ガラスの固形分を示し、水分は配合中の水に含めた。細骨材は砕砂（比重 2.62，F.M.2.55，吸水率 0.55%）を使用した。

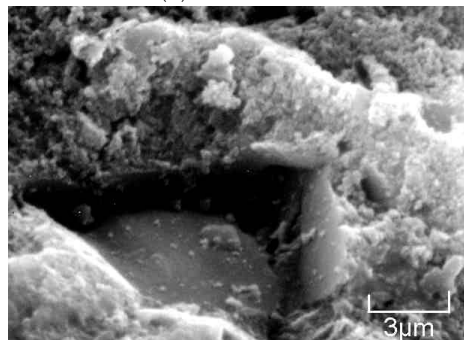
練り混ぜは、強制攪拌式モルタルミキサを用いて行い、先に細骨材と溶融スラグ微粉末を 1 分間空練りを行った後、水および水ガラスを投入して 90 秒間本練りを行った。その後、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱形型枠に材料を流し込み、蒸気養生を行った。なお、蒸気養生は、前置きを 3 時間とし、毎時 15°C で昇温させ、最高温度 65°C で 5 時間保持した。降温は、5 時間経過後に蒸気を停止し自然放冷とした。硬化体は、蒸気養生終了後、脱型し 20°C ，65 % RH の恒温恒湿室にて所定の材齢まで静置した。なお、練り混ぜおよび打設の全ての作業は、 20°C ，65 % RH の恒温恒湿室において行い、各実験は 2 回行った。蒸気養生直後の硬化体を観察すると、若干の膨張が認められた。これは、溶融スラグ中の金属アルミニウムに起因するものと考えられる⁴⁾。

(2) 実験結果

図ー4に平均粒径を $10\mu\text{m}$ に粉碎した溶融スラグ微粉末を用いた硬化体の SEM 観察結果を示す。スラグ微粉末の表面は C-S-H 系のゲルと思われる水和物で覆われており、(a)観察 No.

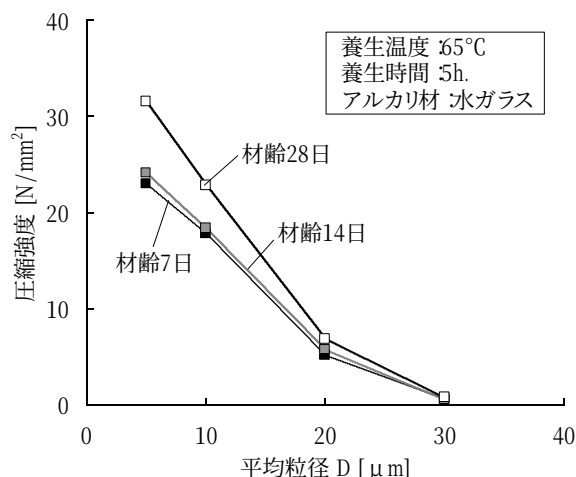


(a) 観察No.1



(b) 観察No.2

図ー4 溶融スラグ微粉末による硬化体の観察



図ー5 圧縮強度に及ぼす平均粒径Dの影響

1 に示すような、面状生成物や(b)観察 No.2 に示すような微細な網目状の生成物が観察された。

図ー5に圧縮強度に及ぼす平均粒径の影響を示す。図に示すように溶融スラグ微粉末の平均粒径が小さくなるほど硬化体の圧縮強度は増加する傾向が確認できる。これは、アルカリ刺激材料と接する溶融スラグ微粉末の表面積を増加させることが緻密な硬化体の形成に寄与するこ

とを示すものといえよう。

本研究では、平均粒径を 5μm までを実験の水準として行った。図ー5から、平均粒径 5μm より細かく溶融スラグを粉砕することで強度増加が推測される。しかし、平均粒径を 1μm より細かくすることで微粉末は再凝集しやすくなることから、分散剤等の添加が必要になることが考えられる。また、本研究にて作製した溶融スラグ微粉末は図ー2に示すように粒度曲線の傾きが小さい。この粒度曲線の形状はアルカリ刺激を受け硬化体を生成する際の水和反応速度に大きく影響を与えるものと考えられる。今後、これら検討を進めていく予定である。

3.2 養生温度の影響 (実験Ⅱ)

(1) 実験方法

本実験では、養生温度が圧縮強度に及ぼす影響について検討を行った。養生温度として、45, 65 および 85 °Cを比較した。養生方法は、実験Ⅰと同様に、前置きを 3 時間とし、毎時 15 °C で昇温させ、最高温度において 5 時間保持した。降温は 5 時間経過後に蒸気を停止し自然放冷とした。配合、練混ぜ方法については実験Ⅰと同じとした。

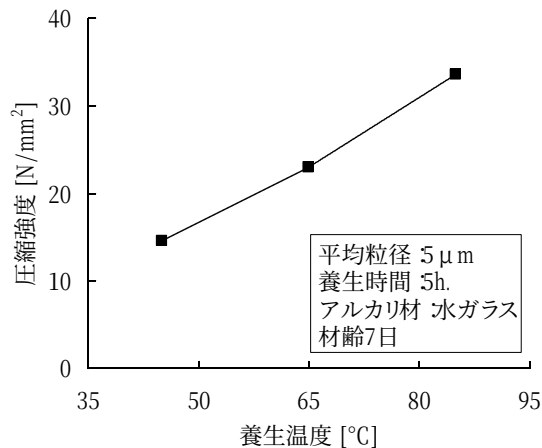
(2) 実験結果

図ー6に圧縮強度に及ぼす養生温度の影響を示す。図に示す圧縮強度は、材齢 7 日における結果である。図に示すように、溶融スラグ微粉末により生成される硬化体の圧縮強度は、養生温度に大きく影響を受け、本研究にて設定した養生温度の範囲において圧縮強度と養生温度の関係は直線的であることが確認できる。

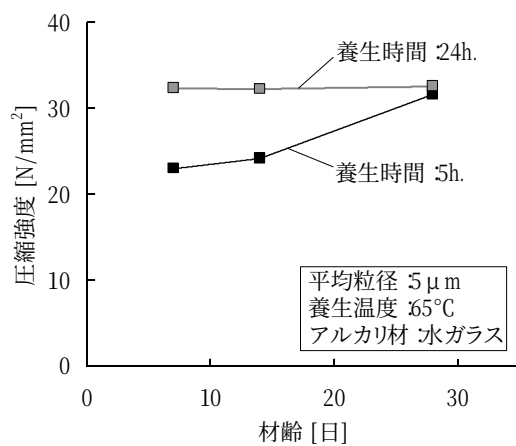
3.3 養生時間の影響 (実験Ⅲ)

(1) 実験方法

本実験では、養生時間が圧縮強度に及ぼす影響について検討を行った。養生方法は、実験Ⅰと同様に、前置き養生 3 時間を確保した後、毎時 15 °C で昇温させ、最高温度を 65 °C に設定し保持時間を 5 および 24 時間の 2 水準について検討を行った。配合、練混ぜ方法およびスラグの平均粒径については実験Ⅱと同様に行った。



図ー6 圧縮強度に及ぼす養生温度の影響



図ー7 圧縮強度に及ぼす養生時間の影響

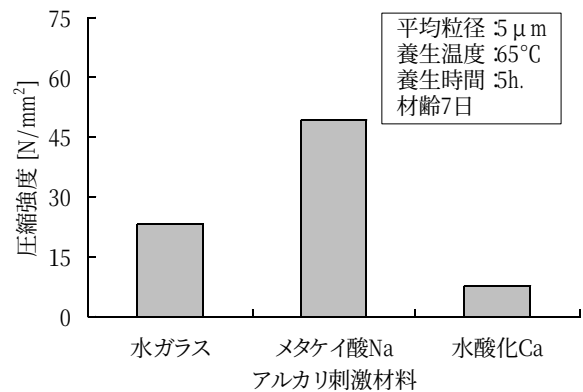
(2) 実験結果

図ー7に圧縮強度に及ぼす養生時間の影響を示す。図に示すように、養生時間を長くした場合早期強度が高くなることが確認できる。しかしながら、材齢 28 日になると養生時間の相違による影響が小さくなる。これは、養生時間を十分にとることで、蒸気養生中にアルカリ刺激材料と熔融スラグ微粉末の水和反応がほぼ終了するためと考えられる。

3.4 アルカリ刺激材料の種類による影響（実験Ⅳ）

(1) 実験方法

本実験では、アルカリ刺激材料の種類が圧縮強度に及ぼす影響を検討した。アルカリ刺激材料として、水ガラス、メタケイ酸ナトリウム、水酸化カルシウムを比較した。養生方法、練混ぜ方法および配合は実験Ⅰと同様に行った。



図ー8 アルカリ刺激材料の種類の影響

(2) 実験結果

図ー8に圧縮強度に及ぼすアルカリ刺激材料の種類の影響を示す。図には材齢 7 日の圧縮強度を示す。水ガラスをアルカリ刺激材料として用いた場合、圧縮強度は 23.0N/mm^2 であるのに対し、メタケイ酸ナトリウムを使用した場合は、 49.3N/mm^2 と高い圧縮強度を示した。基本的な化学組成は水ガラスとメタケイ酸ナトリウムの相違は小さいものの圧縮強度に差異が生じた原因の一つとしてアルカリ刺激材料の混合程度があげられる。つまり、水ガラスは粘性の高い液体であるのに対し、メタケイ酸ナトリウムは粉末状であるため空練りの時点で熔融スラグ微粉末と十分に混合しアルカリ刺激作用が有効に働いたものと考えられる。また、水酸化カルシウムは十分な強度を有する硬化体を形成するためのアルカリ刺激作用は有しないものと判断できる。

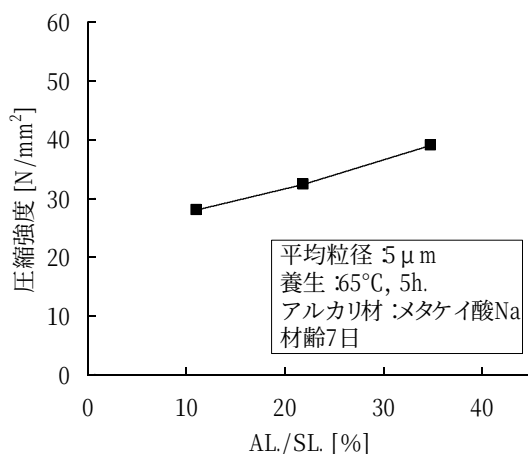
3.5 アルカリ刺激材料の添加量による影響（実験Ⅴ）

(1) 実験方法

本実験では、アルカリ刺激材料の添加量をアルカリ刺激材料と熔融スラグ微粉末との比（質量比、以後、AL./SL.と称す）が圧縮強度に及ぼす影響を検討した。表ー3に実験を行った配合を示す。表に示すように AL./SL.は 11.1, 21.9 および 34.8 %と変化させた。養生方法、練混ぜ方法は実験Ⅰと同様に行った。なお、本実験では AL./SL.を変化させるべくアルカリ刺

表ー3 実験Ⅴにおける配合

AL./SL. [%]	Air [%]	単位量 [kg/m ³]			
		W	SL.	AL.	S
11.1	3.0	232	576	64	1237
21.9	3.0	228	516	113	1217
34.8	3.0	222	454	158	1183



図ー9 アルカリ刺激材料の添加量による影響

激材としてはメタケイ酸ナトリウムを使用した。

(2) 実験結果

図ー9にアルカリ刺激材料の添加量が圧縮強度に及ぼす影響を示す。図に示すように、アルカリ刺激材料の添加量が増加するに従い、硬化体の圧縮強度は増加する傾向が確認できる。

4. まとめ

都市ごみ溶融スラグの有効利用方法の一つとしてアルカリ刺激材料とともに用いて硬化体を生成することに着目し、その基礎的研究を行った。本研究により得られた知見を以下に示す。

- (1) 溶融スラグ微粉末の細かさ、つまり平均粒径は硬化体の圧縮強度に大きく影響を与える。すなわち、平均粒径が小さくなると表面積の増加し水和反応に寄与するためと考えられる。
- (2) 溶融スラグ微粉末をアルカリ刺激材料により硬化させるためには蒸気養生が必要である。その養生温度は高いほど、養生時間は長いほど硬化体の圧縮強度は増加する。
- (3) アルカリ刺激材料は、ケイ酸アルカリを用

いる場合に圧縮強度の高い硬化体が生成される。また、粉末状のメタケイ酸ナトリウムを使用することで硬化体の圧縮強度は大幅に増加する。

(4) アルカリ刺激材料の添加量が多いほど圧縮強度の高い硬化体が生成される。

以上の知見をもとに、今後、硬化体の溶出試験を行い、その環境に対する安全性の検討および耐久性に関して検討を進めていきたい。

謝辞：本研究は、平成 14 年度財団法人トステム建材産業振興財団助成金および茨城大学教育・研究支援経費により行われた。研究遂行に際し、茨城大学超塑性工学研究センター阿部修実教授、日立市清掃センター櫻庭昭司氏、茨城県窯業指導所鴨志田武氏の協力を得た。各実験の実施については茨城大学学生佐藤紀聡君の協力を得た。付記して、謝意を表する次第である。

参考文献

- 1) 越川茂雄，伊藤義也，佐藤次郎，三嶋司：焼却灰溶融スラグを用いたコンクリートの性質，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.405-410，1996.
- 2) 堀健治，錦織和紀郎，白子定治：焼却灰溶融スラグのコンクリート細骨材への適用，土木学会第 49 回年次学術講演会，V，pp.186-187，1994.
- 3) 土木学会コンクリート研究委員会高炉スラグ混和材研究小委員会：高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの設計施工指針，土木学会，pp.125，1996.
- 4) 北辻政文，田中礼治，遠藤孝夫，鳴海繁実：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，第 13 巻，pp.89-97，2002.
- 5) 岡本豊重，石田泰之，内田潤：各種化合物を添加した低 CaO/SiO₂ モル比の溶融スラグの水和硬化特性に関する研究，セメント・コンクリート論文集，No.51，pp.108-113，1997.