

熔解ダストのコンクリート用混和材への適用性

岸 健太郎*, 小野 博宣**, 山本 浩平***

Applicability of Smelting Dust as the Concrete Admixture

Kentaro KISHI *, Hironobu ONO** and Kouhei YAMAMOTO***

(Received June 16, 2003)

As is known, smelting dust has been reclaimed so far. But, it has the possibility of being used as a recycled material. When it is used as a substitute for cement, the amount of cement can be decreased. However, there is a problem with this; the amount of the hydroxide calcium in the concrete will also be reduced, thereby affecting the strength and the durability of concrete due to neutralization and other influencing factors. This research has clarified the reactivity of smelting dust and hydroxide calcium. First, the change over time of the amount of the hydroxide calcium in the paste was measured. Then, some basic experiments were conducted concerning fresh properties and the coagulation stiffening reaction of the concrete when some percentage of the cement is substituted for smelting dust. We have tried to detect how much the substitution addition rate affects various physical properties of the concrete.

Keywords: smelting dust, hydroxide calcium, fresh mortar, setting time test

1. 緒 論

従来、鋳物工場等で多量に発生する熔解ダスト（燃焼温度 1400～1600℃）が産業廃棄物として埋め立て処分されて来た。しかし現在では、その処分方法も困難となっており再資源材料として有効利用と処理対策が重要な課題となっている。熔解ダストは二酸化ケイ素が 35.6%含まれており、ポゾラン反応性を有していると考えられるため、セメントに対して内割りで使用した場合、セメント量を減少させることができるが、他方でコンクリート中の生成水酸化カルシウム量が少なくなる。コンクリート中の水酸化カルシウムは、強固な結晶構造により強度に影響し、アルカリ性を呈するため CO₂ による中性化防止にも寄与している。このため、コンクリート中の水酸化カルシウム減少量を把握する必要があると考えられる。

研究は、まず熔解ダストと水酸化カルシウムの反応性を調査するため、熔解ダスト+水酸化カルシウムペースト中の水酸化カルシウム量の経時変化を測定した。さらに、熔解ダストをセメントの質量に対して数%置

換した場合のフレッシュ性状や、凝結硬化反応の評価に関する基礎的研究を行い、その添加置換率の違いがコンクリートの物性に与える影響を把握し、熔解ダストのコンクリート用混和材としての適用性について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と調合

粉体である熔解ダストは団塊が生じ、コンクリート用混和材として練混ぜに用いるため、事前に団塊を除去し乾燥させたものを使用した。

モルタルの調合は W/C=45, 50, 55%とし、熔解ダストの混入量をセメント質量に対して内割で 3、5、7、10%置換した条件のものをを行った。コンクリートの調合は W/C=48.5%および 60%とし、モルタルと同様に 3、5、7、10%置換した条件のものをを行った。表 1 に使用材料を、表 2 に熔解ダストの化学組成を、調合表を表 3 に示す。

* 建設工学専攻大学院生(Graduate Student, Constructional Engineering)

** 建築学科 (Department of Architecture).

*** 晩飯島工業株式会社 (Akatsuki eazima co,ltd)

表 1 使用材料

材料	種類	物性
セメント	普通ポルトランドセメント	密度 3.15g/cm ³
混和材	熔解ダスト	密度 3.51g/cm ³ 微分末
細骨材	木曽川産砂	密度 2.56g/cm ³ 吸水率 1.93% 実績率 59.9%
粗骨材	木曽川産砂利	密度 2.60g/cm ³ 吸水率 0.82% 実績率 59.9%

表 3 コンクリート調合表

YD (%)	W/B (%)	Weight (kg/m ³)				
		B		W	S	G
		C	YD			
0	48.5	354	0	172	811	1011
3		344	11	172	812	1011
5		337	18	172	812	1012
7		330	25	172	812	1012
10		319	35	172	812	1012

※ C:セメント, YD: 熔解ダスト, W: 水, S: 細骨材, G: 粗骨材

表 2 熔解ダストの化学組成

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO ₂ (%)	CaOM (%)	gO (%)	SO ₃ (%)	NaO (%)	K ₂ OP (%)	2O ₃ (%)	MnO (%)	Cr (%)	Zn (%)	Cu (%)	Pb (%)
35.6	1.64	26.1	4.24	0.85	0.21	4.47	1.79	0.62	11.6	0.05	10.3	0.01	0.09

2.2 測定項目および方法

(a) 水酸化カルシウム消費量

熔解ダスト+水酸化カルシウムペーストを、水酸化カルシウム添加量を熔解ダストの 5, 10, 25% の 3 種類とし、水固体比は 50% とした。ペーストは練混ぜ後プラスチック容器に詰め、20℃ の密封養生を行った。測定材齢は 7, 14, 21, 28 日とし、測定は、1000℃ の電気炉で供試体を加熱し、前後の重量差により結合水量を求め、反応した水酸化カルシウム中の水分は結合水量より除いた。また、ペースト中の水酸化カルシウム量は DSC (示差走査熱量測定) により測定した。熔解ダスト+水酸化カルシウムペースト中の水酸化亜鉛生成量および熔解ダストを混入したセメントペースト中の水酸化亜鉛生成量も同時に測定した。

(b) フレッシュ性状

凝結試験は JIS R 5210 に準拠し、室温を 20℃ および 30℃ のもとで行った。フレッシュモルタルの凝結・硬化の遅延効果を評価するため、室内温度 20℃ 一定のもと、経過時間ごとにフロー値を測定し、フローロス試験評価とした。ブリーディング試験は JIS A1123 に準拠し、W/C=60% について行った。

(c) 硬化後の性状

乾燥収縮試験は JIS A 1129 に準拠し W/C=50% のモルタルについて行った。モルタル強度試験については JIS R 5201 に準拠し、W/C=45, 50, 55% のもとで行い、

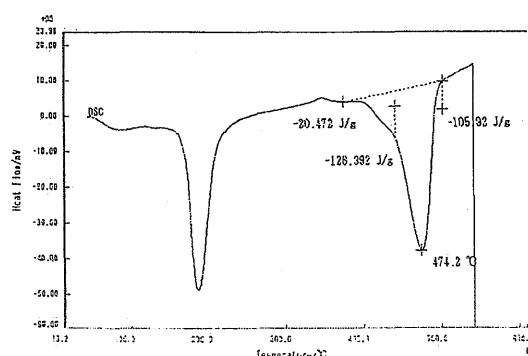
コンクリート圧縮強度試験は JISS A 1108 に準拠し、φ10×20 の供試体を 3 体ずつ作製し標準養生(20℃)とした。1, 7, 14, 28 日材齢ごとに測定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 熔解ダストと水酸化カルシウムの反応

図 1 に材齢 7 日における水酸化カルシウム添加率 25% の DSC 曲線を示す。図より、470℃ 付近に水酸化カルシウムの吸熱ピークが確認された。また同時に、200℃ 付近に水酸化亜鉛の吸熱ピークも確認された。

図 2 に熔解ダストによる水酸化カルシウムの経時変化を示す。図より、消費量は水酸化カルシウム添加量により異なり、添加量が多くなるほど消費量も多くな

図 1 DSC 曲線(材齢 7 日、Ca(OH)₂ 添加率 25%)

っている。また、消費量は、時間の経過と共にその増加傾向が鈍くなっている。以上のことより、溶解ダストと水酸化カルシウムの反応性は、水酸化カルシウム量と水和度に影響を受けて経時変化していると考えられる。また、水酸化カルシウム添加率 25%のものはポゾラン反応を有するとされる高炉スラグ微粉末に対して、水酸化カルシウムを 25%添加したものと同等の消費傾向を示した。

また、結合水量を求めるため 1000℃の電気炉で焼成した際、溶解ダスト 100%では見られなかった針状結晶が水酸化カルシウムの添加により確認された。なお、この針状結晶は、水酸化カルシウム 100%の場合においても確認されなかった。X 線回析の結果、酸化亜鉛であることが確認できた。図 3 に水酸化カルシウム添加率 0%のものを、図 4 に焼成後の水酸化カルシウム添加率 25%の針状結晶を示す。

図 5 に溶解ダスト+水酸化カルシウム混入のペースト中の水酸化亜鉛生成量を示す。図より、水酸化カルシウム添加率の多いものほどペースト中の溶解ダスト量（亜鉛）が少ないにもかかわらず、水酸化亜鉛生成量が多くなっている。よって、溶解ダスト+水酸化カルシウム中の水酸化亜鉛生成量は混練前の亜鉛の量はもちろんのこと、水酸化カルシウム量に影響を受けるものと考えられる。

3.2 フレッシュ性状

1) 凝結試験結果

図 6 に 20℃常温下での凝結試験の結果を示す。図より、溶解ダストを混和材として使用し、セメント質量に対して 3~5%置換した場合、20℃常温下における凝結時間が 1~3 時間と遅延し、10%置換したものは、無混和の物に比べ始発で 6 時間 55 分、終結で 13 時間 30 分も凝結時間が長くなった。

図 7 に室温 30℃における凝結試験結果を示す。図より、室温 20℃と同様に置換率が増加するにつれ凝結時間が遅れる結果となった。室温 20℃に比べ凝結時間は速くなるものの、10%置換したものでは、無混和のものに比べ、始発で 2 時間 30 分、終結で 6 時間 45 分の差がみられ、高温下においても凝結遅延作用が確認された。

また、溶解ダスト中の亜鉛が凝結反応に及ぼす影響を把握するため添加粉末別の凝結試験を行った。図 8 にプレーンセメントペースト、溶解ダスト置換率 10%のセメントペースト、溶解ダスト置換率 10%のセメントペーストに含まれる亜鉛と同量の亜鉛粉末、酸化亜鉛粉末をセメントに対して置換したセメントペーストの室温 20℃における凝結試験結果を示す。表より、亜

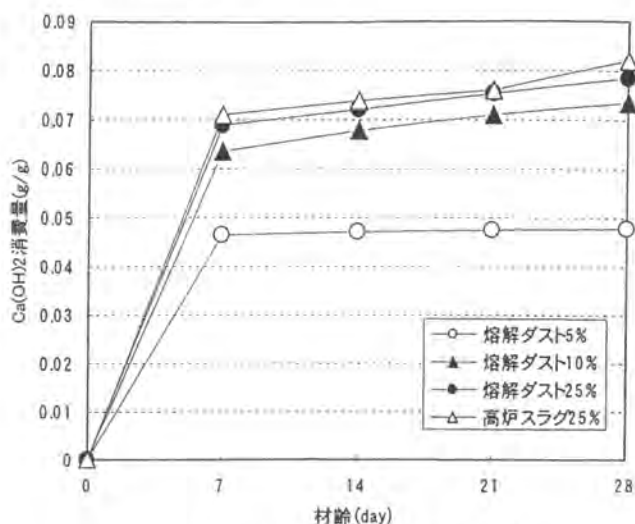


図 2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 消費量と材齢の関係

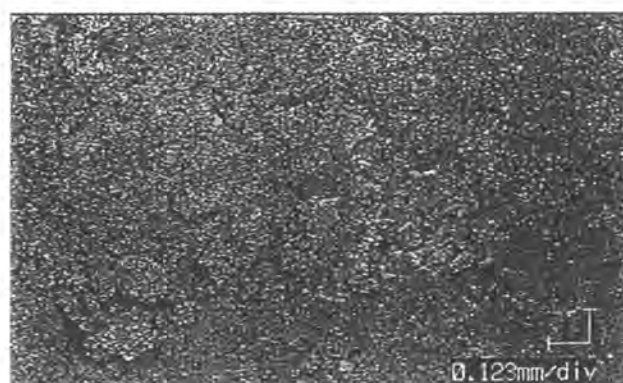
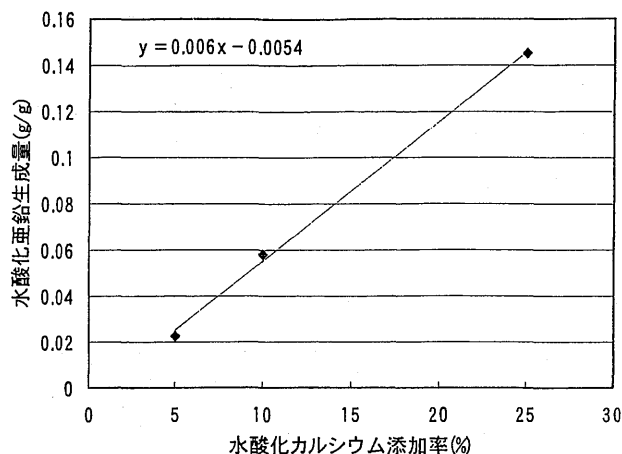


図 3 焼成後の水酸化カルシウム添加率 0%



図 4 焼成後の水酸化カルシウム添加率 25%

鉛粉末を添加したものは凝結時間が 6 時間 30 分とプレーン材の 4 時間 15 分と比べ凝結時間は長くなるが、同量の亜鉛が混入されているとされる溶解ダスト置換率 10%の 17 時間 45 分に比べ 11 時間 15 分も凝結時間が

図5 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 生成量と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加率の関係

早くなっている。また酸化亜鉛粉末を添加したものは凝結時間が38時間30分と熔解ダスト置換率10%のものに比べ2倍以上の凝結時間を示した。

以上のことより、熔解ダストに含まれる亜鉛は工場より出荷後、大気中において自ら時間の経過とともに酸化亜鉛となる。それが混練時に混練水および水酸化カルシウムと反応して水酸化亜鉛を生成し、凝結時間を大幅に遅らせるものと考えられる。また、亜鉛粉末には凝結遅延効果は少ないものの、酸化亜鉛粉末の場合は極少量であっても大幅にセメントの凝結反応を遅延させることが分かった。

2) フローロス試験結果

図9に20℃常温下におけるフローロス試験結果を示す。図より、全体的に時間の経過に伴いフロー値が小さくなっており、練混ぜ直後では熔解ダスト置換率にかかわらず同等のフロー値を示したが、経過時間60minでは7%置換は0%置換に比べ10mm大きい値を示した。熔解ダストの混和により、フロー値の減少率が小さくなり、凝結遅延剤としての有効利用の可能性を示した。

3) ブリーディング試験結果

図10にブリーディング試験結果を示す。図より、熔解ダストの置換率が増加するにつれて初期のブリーディング水量が減少する傾向が見られた。これは使用熔解ダスト中のベントナイトや、熔解ダスト中の二酸化ケイ素と水酸化カルシウムが練り混ぜ後反応して生成するゲル層が水の移動を拘束していることがブリーディングを少なくしている原因と考えられる。しかし、10%置換では7%置換よりも多い値となった。図に示すように、3~7%置換のものは経過時間180分程でブリーディングが少なくなるが10%置換のものはそれ以降もブリーディング量は減少していない。これは熔解ダストの遅延作用によって凝結が遅れたためと考えられる。

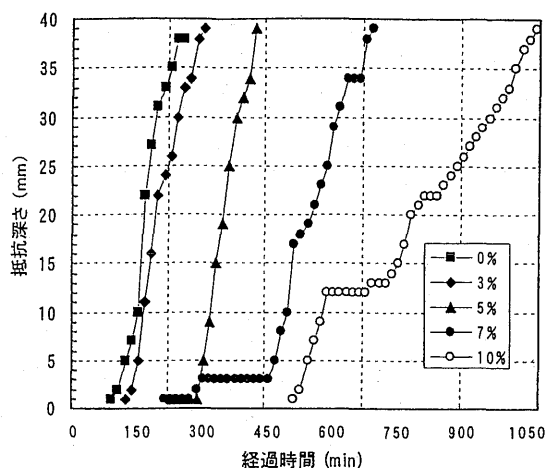


図6 凝結試験結果(20℃)

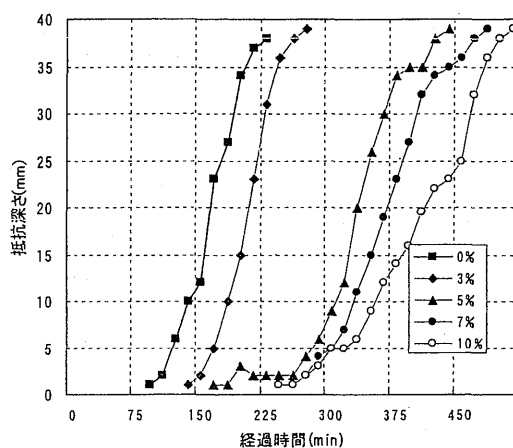


図7 凝結試験結果(30℃)

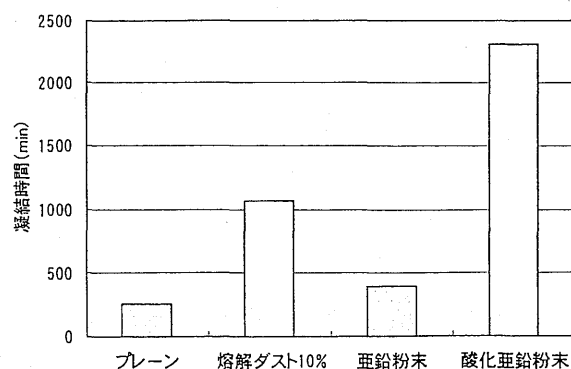


図8 凝結試験結果(添加粉末別)

3.3 硬化後の影響

1) 乾燥収縮試験結果

図11に乾燥収縮試験結果を示す。図より、一般に単位セメント量を低減すると乾燥収縮は減少するが、本実験では熔解ダストの置換率が多いものほど乾燥収縮は増大しており、置換率10%のものは 232×10^{-5} も収縮が大きくなる結果となった。これは、熔解ダストに含

まれるベントナイトが混練時に水を吸って著しく膨潤し、硬化後急激に収縮したためと考えられる。

2) モルタル強度試験

図 12 に材齢 28 日におけるモルタル曲げ強度試験結果を示す。W/C=45%では溶解ダスト置換率による曲げ強度変化はあまり見られなかったが、水セメント比が高くなるにつれ、溶解ダスト置換率の高いもののほど強度が低くなる結果となった。図 13 に材齢 28 日におけるモルタル圧縮強度試験結果を示す。前述の曲げ強度とは異なり、溶解ダストを混和することにより、圧縮強度が増加する結果となった。しかし、溶解ダスト置換率が 3~10%と増加しても顕著な強度増加は認められなかった。

3) コンクリート圧縮強度試験結果

図 14 に圧縮強度試験結果を示す。図より、材齢 1 日では溶解ダスト無混和のものが圧縮強度 13.5N/mm^2 と最も高い値を示した。しかし、材齢 7 日ではプレーン材の圧縮強度 33.1N/mm^2 比べ、溶解ダスト置換率 3%のものは 38N/mm^2 と 5N/mm^2 高い値を示し、溶解ダスト置換率 5%、7%の場合も高い値を示した。材齢 14 日において今まで最も低い強度を示していた置換率 10%のものがプレーン材とほぼ同値を示した。また、置換率 3%、5%、7%はプレーン材と比べ、高い強度を示した。材齢 28 日では、溶解ダストを混和したすべてのものがプレーン材に比べ、高い値を示した。中でも溶解ダスト置換率 3%のものは、材齢 28 日において、プレーン材と比べ 25%も圧縮強度が高くなる結果が得られた。これはセメントの水和によって生じる水酸化カルシウムが刺激剤となり、潜在水硬性が十分に発揮されたためと考えられ、養生期間を長くすれば圧縮強度は安定すると思われる。

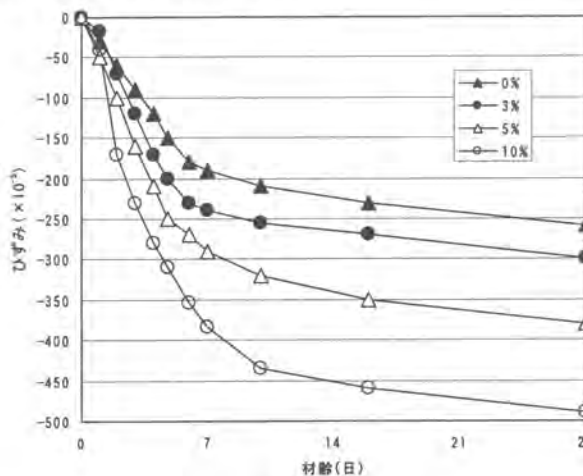


図 11 乾燥収縮試験結果

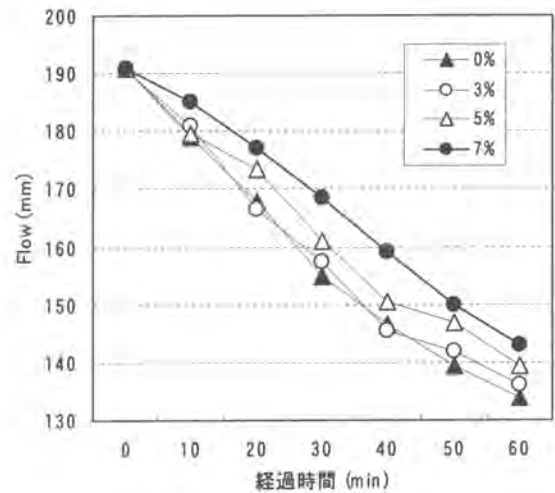


図 9 フローロス試験結果

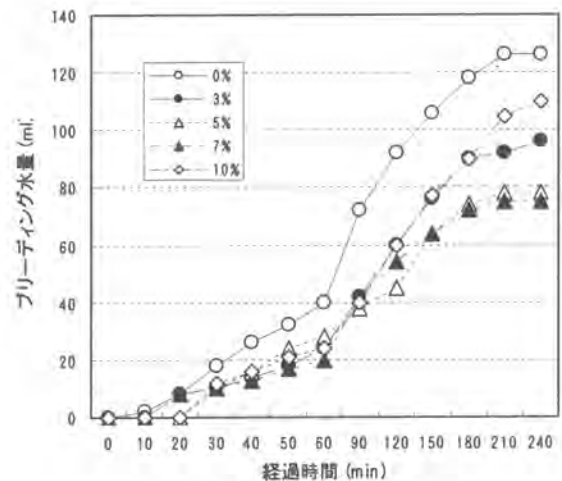


図 10 ブリーディング試験結果

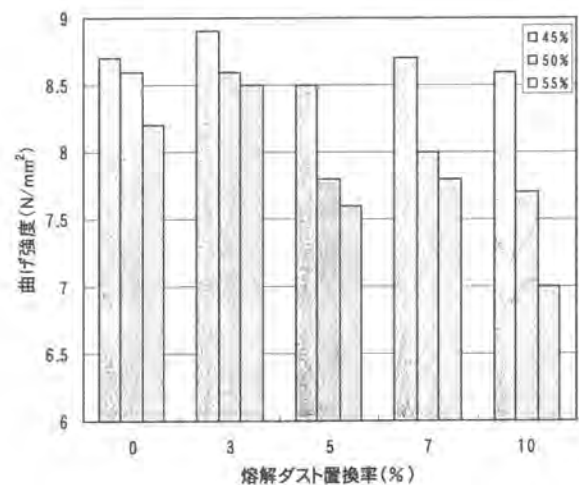


図 12 モルタル曲げ強度試験結果

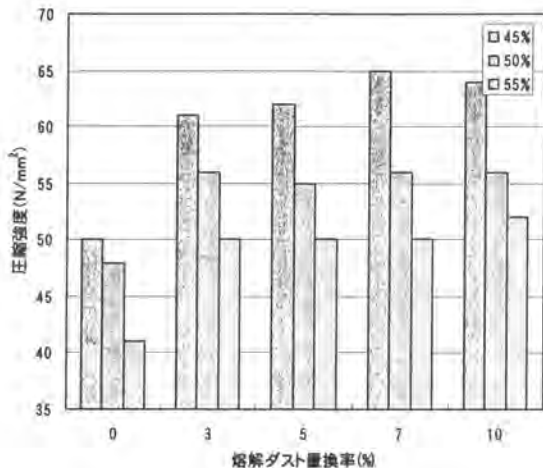


図 13 モルタル圧縮強度試験結果

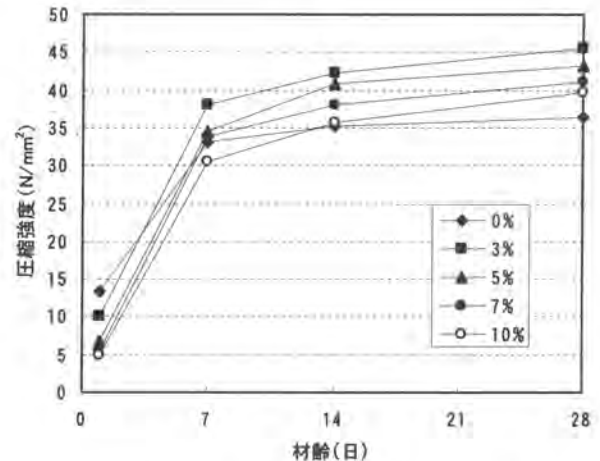


図 14 コンクリート圧縮強度試験結果

4. まとめ

1) 成分の化学反応

溶解ダストによる水酸化カルシウムの消費反応による混入水酸化カルシウムの減少が定量的に確認できた。水酸化カルシウム添加率の多い供試体ほど消費量は多くなるものの、それぞれ限界値があり、ボゾラン反応性を有することが確認できた。また、その消費傾向は高炉スラグ微粉末と類似することが分かった。また、酸化亜鉛の生成による凝結遅延の影響が確認できた。

2) フレッシュ性状への影響

溶解ダストを混和材として使用したセメント硬化体の 20℃、30℃温度条件下における凝結遅延効果が確認できた。また、溶解ダスト添加によるフローロスの低減効果が確認できた。

溶解ダストを混和したコンクリートのブリーディング量の低下が確認できた。しかし、溶解ダスト混入率が高くなると、溶解ダストの凝結遅延作用によりブリーディング水量が多くなることが確認できた。

3) 硬化後の影響

硬化後、溶解ダストの置換率の増加にともない乾燥収縮量が増えるという、負の効果があるものの、混和量によっては、セメント硬化体の圧縮強度の増加改善が確認できた。

以上の結果より、現段階においては、溶解ダストをコンクリート用混和材としてそのまま使用する場合、凝結時間、乾燥収縮量、強度増加の点からみて置換率 3%~5%が適量であると思われる。

謝 辞

本研究の推進にあたり、豊田総建(株)開発室 部 浅井規和次長、開発部 田澤生匡、河合里美各氏、および分析試験に際し中部大学応用化学科 盛秀彦

教授、魚江康輔講師の両先生に多大なご協力とご指導をいただきました。また、本研究の一部は中部大学総合工学研究所の研究費を受けたものである。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 西堀英治、貫井光男、青木治雄：リサイクル骨材を使用したコンクリートに関する基礎的研究その 1, その 2 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 169~172, 1999. 9
- 2) ライフサイクルを考慮した建設材料の新しいリサイクル方法の開発：日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業, H10 年度実績報告書, pp. 172~177
- 3) 平沼鴻, 小野博宣, 金子林爾：産業廃棄物のコンクリートへの利用, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 481-482, 2000
- 4) 平沼鴻, 小野博宣, 金子林爾：産業廃棄物のコンクリートへの利用(溶解ダストの強度発現), 日本建築学会東海支部研究報告集, 第 39 号, pp. 29~32, 2001. 2
- 5) 山本浩平, 小野博宣, 平沼鴻, 田澤生匡：溶解ダストを混入したセメント硬化体のフレッシュ及び初期性状, 中部大学工学部紀要, 第 37 巻 pp. 51~54 2001. 12
- 6) 李昇憲, 星野清一, 坂井悦郎, 大門正樹：電気集じん装置から採取した石炭灰の特性 コンクリート工学年次論文報告集, pp. 327~332, Vol. 18, No. 1, 1996