

都市ごみ焼却主灰および高炉スラグにおける含有元素と微小構造が 普通ポルトランドセメントの水和過程に与える影響に関する基礎的研究

京都大学 正会員 ○大串 健太

京都大学 正会員 高谷 哲

京都大学 正会員 山本 貴士

1. はじめに

都市ごみ焼却灰が限りある最終処分場の約 75%以上を占め¹⁾、再利用が課題となっている。再利用の一つとしてセメント原料化が挙げられるものの、その割合は全焼却灰の 2.6%と低い²⁾。この課題に対して原料の 50%を焼却灰とするエコセメントが開発されたが、普通ポルトランドセメントと同等の性能とされ、焼却灰を使用するメリットに乏しい。焼却灰由来の付加価値をセメントに付与できれば、焼却灰の再利用率が増加すると予想される。そのためには焼却灰がセメントの水和反応に与える影響を解明する必要がある。しかし、主灰とセメントの水和反応を微視的に解析した研究例は少なく、知見が不足しているのが現状である。

そこで本研究では、焼却主灰（以下：主灰）および SiO_2 含有量が主灰と近い高炉スラグ（以下：スラグ）を用いて、その化学組成や結晶性、微小構造がセメントの水和反応に与える影響について基礎的な検討を行った。

2. 実験材料

本研究で用いたスラグ A, G の化学組成を表 1 に示す。スラグ G はスラグ A の約 2 倍 MgO を含有している。主灰は粒径が 0.3mm 以下を RAW, 0.3~0.8mm のものを 0.3mm のふるいを通るよう粉碎して GRIND とした。その化学組成を表 2 に示す。RAW は CaO を 50%近く含有する分 SiO_2 が少ない。スラグと比較すると SiO_2 および MgO は少なく、 Al_2O_3 はほぼ同量含まれている。分析では RAW と GRIND を等量混合して用いた。

X 線回折の結果、スラグ A はほぼ非晶質、スラグ G には結晶質成分が存在した。主灰はほぼ結晶質であった。

3. スラグおよび主灰の反応性

アルカリ環境中での反応性を見るため、0.1mol/L NaOH

表 3 スラグの溶出量の経時変化 (mg/L)

		1	6	24	72	168	672
Si	A	0.92	0.52	0.49	0.49	0.34	0.36
	G	0.73	0.38	0.24	0.28	0.23	0.25
Al	A	1.03	2.32	3.31	4.35	4.05	4.67
	G	1.62	3.35	4.84	5.60	5.33	5.16
Ca	A	4.40	3.27	2.44	2.28	3.38	2.25
	G	4.80	4.49	4.17	3.93	4.29	3.06

表 4 主灰 (GRIND+RAW) の溶出量変化 (mg/L)

	72	168	672
Si	13.0	17.0	28.0
Al	280.0	290.0	330.0
Ca	6.90	5.70	4.20

水溶液 50mL に材料 0.3g を別個に浸漬した。60℃の恒温槽で所定の時間（表 3, 表 4 上欄。単位：h）静置し、その後 ICP 発光分光分析装置で各元素の溶出量を測定した。またスラグは微小構造の経時変化を見るため、沈殿物についてラマン分光分析を行った。

(1) 溶出試験

表 3 にスラグ、表 4 に主灰の溶出量変化を示す。主灰は Si と Al をスラグの約 100 倍溶出している。一般に、結晶質より非晶質の方が溶出しやすい。しかし非晶質のスラグの溶出量が低いことより、一度溶出した Si, Al がスラグ表面に Si-Al 系の水和物を形成したと考えられる。一方主灰は結晶質かつ Ca^{2+} や他の陽イオンと Si^{4+} が競合したため Si 系の水和物を形成しにくいと考えられる。これより主灰の反応性が比較的乏しいことがいえる。

(2) NaOH 浸漬高炉スラグの微小構造変化

図 1 に浸漬スラグの微小構造変化を示す。得られたラマンスペクトルが横軸に示す結合種の寄与を受けた程度

表 1 スラグの化学組成 (%)

	Igloss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	P_2O_5	MnO	Na_2O	K_2O	Total
A	0.04	36.2	14.05	0.58	41.42	5.70	0.08	0.76	0.01	0.26	0.27	0.3	99.67
G	0.24	31.13	16.59	0.45	38.41	10.02	0.08	0.65	0.01	0.51	0.33	0.32	98.74

表 2 主灰の化学組成 (%)

	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	Cl	TiO_2	ZnO	K_2O	MgO	SO_3	CuO	MnO	Total
GRIND	29.75	29.04	15.40	12.48	3.15	2.02	1.84	1.60	1.56	1.52	0.61	0.31	0.21	99.47
RAW	11.53	50.78	9.15	15.64	2.70	3.20	2.09	0.65	0.97	1.23	1.15	0.31	0.19	99.58

キーワード セメント水和反応, ラマン分光分析, 高炉スラグ, 都市ごみ焼却灰

連絡先 〒130-0022 東京都墨田区江東橋 4 丁目 9-2 墨東ハイム 902 号室 TEL090-8901-7514

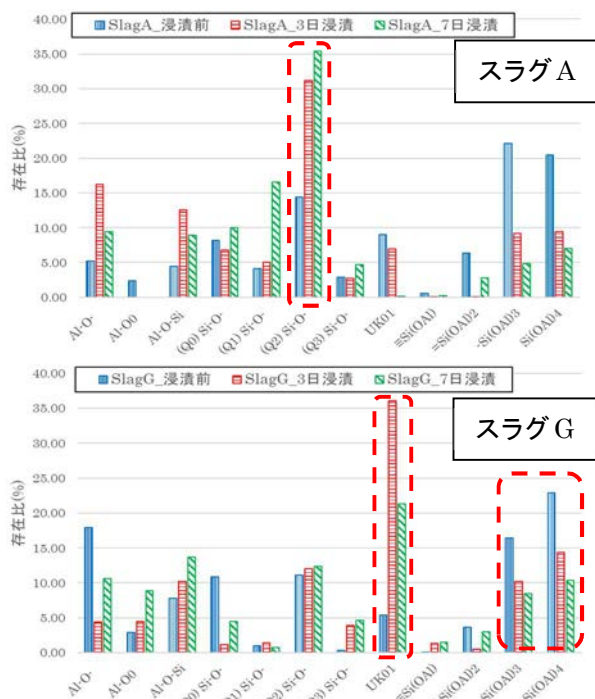


図1 浸漬スラグの微小構造変化

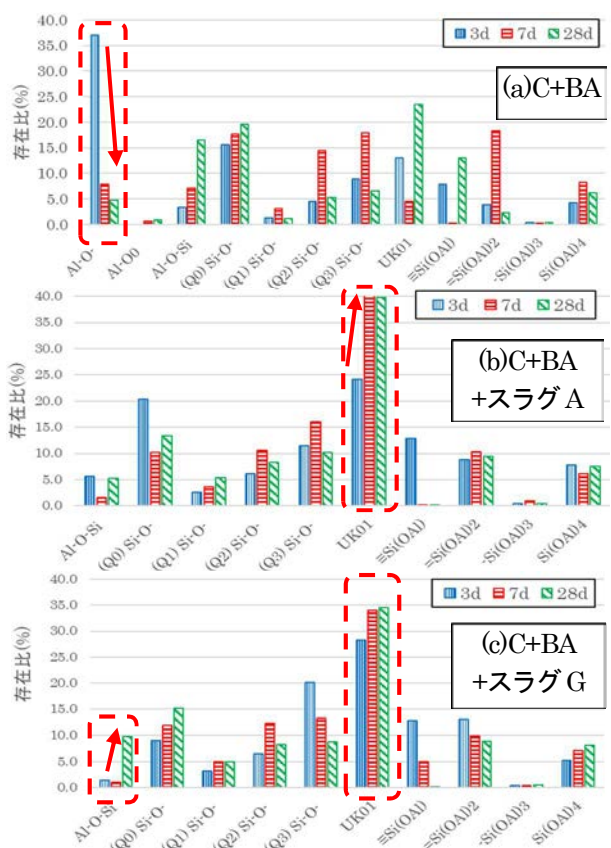


図2 セメント混合ペーストの微小構造変化

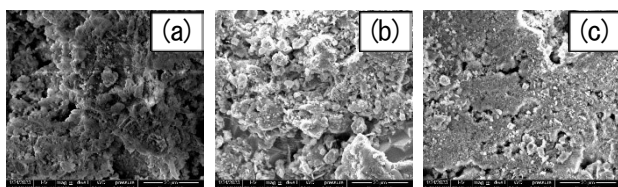


図3 養生10日サンプルのSEM像 (×2000)

を存在比として表す。スラグ A は Si 鎖を示す Q² が中心、スラグ G は Si(OAl)_n (n=3, 4) および「UK01」が主である。スラグ G がスラグ A より Mg を多く含有し、既報³⁾で UK01 付近に (Ca, Mg) -O-Si 構造のラマンシフトがみられたことから、UK01 は Mg-O-Si と示唆される。

4. 都市ごみ焼却主灰および高炉スラグの水和解析

普通セメント (C) と主灰 (BA)，そしてスラグを水セメント比 35% で混合したペーストを作成し，所定の時間後に図 1 と同様の分析を行った。

(1) セメント+主灰の水和解析

図 2 上段にセメント混合ペーストの微小構造変化を示す。C+BA のみ末端 Al-O⁻ が存在し，経時変化で減少した。これより末端の Al は初期に多く，徐々に結合を形成するとみられる。そしてスラグは 3 日以内に全ての末端 Al と結合を形成すると考えられる。また 28 日での UK01 の増加は，Ca-O-Si 結合によるものと考えられる。

(2) セメント+主灰+スラグの水和解析

図 2 中・下段にそれぞれスラグ A，G 混合ペーストの結果を示す。3 日時点で UK01 の存在比はスラグ G>スラグ A より，Mg-O-Si の寄与が大きいとみられる。これは図 1 の考察と符合する。さらに 28 日時点で Al-O-Si がスラグ A の 2 倍の存在比を示した。よってスラグ G は比較的多くの Al-Si 系水和物を形成したと考えられる。

(3) SEM 像観察結果

図 3 に図 2 で示したサンプルの養生 10 日における SEM 像を示す ((a), (b), (c) は図 2 と対応)。(c) にのみ空隙を充填する生成物が見られた。これは 3. (2) と 4. (2) より，Mg-O-Si および Al による高次構造と推察される。

5. 結論

主灰は結晶性が高く，他の陽イオンが多いので反応性が乏しいデメリットがある。しかし粒径で分類すれば，Mg や Al を多くセメントに添加して緻密な水和物を形成して強度増進を期待できるメリットがある。そのためには非晶質となるようより高温で焼成した後に急冷処理することが必要と考えられる。

6. 謝辞

本研究を遂行するにあたり，貴重なご助言をいただいた (株) 島津テクノリサーチ羽村様，高炉スラグを提供していただいた (株) 住友大阪セメント清水様，そして主灰を提供していただいたごみ処理施設の方々に感謝いたします。

7. 参考文献

- 1) 環境省：日本の廃棄物処理 令和 2 年度版，p.27，2022
- 2) 一般社団法人セメント協会：セメントハンドブック 2022 年度版，p.6，
- 3) Xinyuan Ke et al. : Mechanochemical activation for improving the direct mineral carbonation efficiency and capacity of a timber biomass ash, Journal of CO₂ Utilization, Vol.68, No.102367, 2023