

都市型廃棄物を利用したセメント水和物の塩素固定能

広島大学工学部	正会員	河合 研至
広島大学工学部	学生会員	○松本 健一
広島大学工学部	正会員	田澤 榮一

1. はじめに

都市ごみ焼却灰及び下水汚泥を原料としたセメント（以下、EC と称す）の実用化に向けた開発が進んでおり、従来では極めて高濃度で含有されていた EC 中の塩素は、除去技術の発達により現行 JIS を満たすほどにもなっている。ただし、EC における塩素はカルシウムアルミネート中に含まれていること、カルシウムアルミネート相は普通ポルトランドセメント（以下 NC）よりもはるかに多いことが EC の特徴であり、このことが鉄筋腐食問題と関連して EC の水和後の塩素挙動に及ぼす影響については明確ではない。本研究では EC の塩素固定能を把握するために、塩素含有量の異なる EC を用いて若材齢からの細孔溶液組成ならびに水和生成物組成、炭酸化時の水和挙動に関して、特に塩化物イオンに着目して実験的検討を行った。

2. 実験概要

セメントには塩素含有量 500,700,1000ppm の EC（以下 E500,E700,E1000）及び比較検討用として普通ポルトランドセメントを用いて $\phi 5 \times 10\text{cm}$ のセメントペースト供試体を作製した。W/C=0.40 とし、E500 については W/C=0.35,0.50 についても検討を行った。打設後は 20°C の下で密封養生を行い、所定の材齢に達した供試体から細孔溶液の抽出、溶存イオン濃度の測定を行った。測定イオンは Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} である。一方で同時に作製した別のセメントペースト供試体から水和生成物の定量、硬化体の組成分析を行い、硬化体中に含まれる Cl^- については水溶性 Cl^- 、酸溶性 Cl^- をそれぞれ 50°C 温水、2N 硝酸を用いて抽出し、定量を行った。

更に EC、NC を用いて W/C=0.40 のセメントペースト供試体を作製し、 20°C で 28 日間の密封養生を行った後、 40°C 、60% R.H.、 CO_2 濃度 10% の環境下で促進炭酸化を行った。所定の炭酸化が終了した供試体について中性化深さ試験、水和生成物の定量、硬化体の組成分析、水溶性 Cl^- 、酸溶性 Cl^- の定量を行った。また、材齢 28 日の EC、NC 供試体中の細孔溶液と同じ $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 環境をとる溶液ならびに比較溶液を試薬を用いて作製し、1 日毎に溶液中浸漬と大気中暴露を 8 週間繰り返して鉄筋腐食試験を行った。期間中は毎日腐食状況を確認し、試験期間終了後に鉄筋の腐食減量を測定した。

3. 実験結果及び考察

3-1. 細孔溶液中の Cl^- 濃度及び $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$

図 1 に Cl^- の濃度変化を示す。注水後、E500、E700 では 12mg 当量/l、E1000 では 45mg 当量/l と高い濃度を示したが、その後は水和初期においてフリーデル氏塩への Cl^- の固定化が進んでいるために濃度が減少している。材齢 7~14 日にかけてはセメントの水和進行に伴い水分が消費されることによる見かけの濃度上昇と思われる変化を示した。その後の濃度は大きな変化は見られない。また、図 2 に細孔溶液の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の経時変化を示す。この値は水和のごく初期において 0.1~0.7 程度の高い値を示したが、一般に鉄筋腐食が発生する下限値と言われる 3 あるいは 5 を大きく下回ったことから、懸念されているほどの鉄筋腐食は発生しないものと考えられる。

3-2. 水溶性 Cl^- 量の経時変化

材齢 91 日での硬化体中の水溶性 Cl^- 量、酸溶性 Cl^- 量ならびに両者の差を表 1 に示す。この濃度差は EC の塩素含有量によらずほぼ等しくなった。EC の C_3A 量が表 2 に示すように塩素含有量によらずほぼ等しい

ことを考慮すると、ECの塩素固定能は塩素含有量によらず一定であると言える。

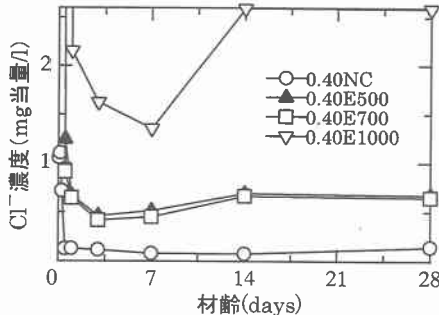


図1 細孔溶液中のCl⁻濃度(塩素含有量別)

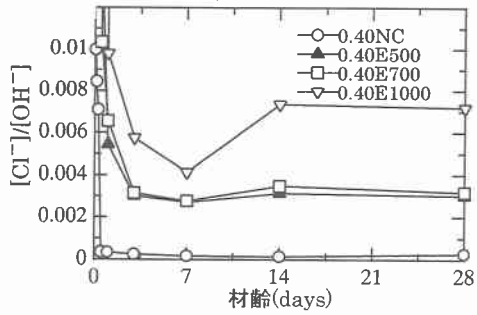


図2 [Cl⁻]/[OH⁻]

表1 酸溶性Cl⁻量と水溶性Cl⁻量の差(材齢91日)

セメント	W/C	水溶性Cl ⁻ (ppm)	酸溶性Cl ⁻ (ppm)	両者の差(ppm)
E500	0.40	208.5	665.5	457.0
E700		233.5	622.4	388.9
E1000		467.1	882.5	415.4

表2 EC、NCの鉱物組成

名称	鉱物組成(%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A
E500	52.2	9.6	13.3	13.7
E700	54.0	8.0	13.2	13.6
E1000	51.8	9.9	12.4	14.8
NC	62.5	12.5	8.9	8.4

3-3. 促進炭酸化試験結果

炭酸化部分と未炭酸化部分から採取したセメントペースト試料中の水溶性Cl⁻量の経時変化を図3に示す。炭酸化の影響としてフリーデル氏塩の分解が起こり、Cl⁻が遊離されているために8週及び12週では炭酸化部分のCl⁻量が未炭酸化部分のCl⁻量よりも大きな値を示している。また、8週から12週にかけてのフリーデル氏塩の分解速度及び分解量はECの種類によらず一定となった。

3-4. 鉄筋腐食試験結果

図4に鉄筋の腐食減量を比較溶液と合わせて示す。8週間の試験期間では溶液①([OH⁻]=NCの細孔溶液濃度、[Cl⁻]=海水濃度)に浸した鉄筋のみにおいて目視で確認できる程度の腐食が発生していた。その他の溶液では腐食減量は同様な傾向を示し、いずれの鉄筋においてもその値は非常に低い値となった。

4. 結論

本研究より、以下のような結論を得た。

- 1) 都市型廃棄物を利用したセメントのペースト細孔溶液中のCl⁻の多くはフリーデル氏塩として固定される。
- 2) 都市型廃棄物を利用したセメントの塩素固定能は、塩素含有量によらずほぼ一定である。
- 3) 促進炭酸化を受けた場合、都市型廃棄物を利用したセメントの水和物に固定された塩素の分解速度、分解量は塩素含有量によらず一定である。
- 4) 本研究の範囲では都市型廃棄物を利用したセメントの鉄筋腐食に対する抵抗性が認められ、鉄筋コンクリート材料として使用できる可能性が示唆された。

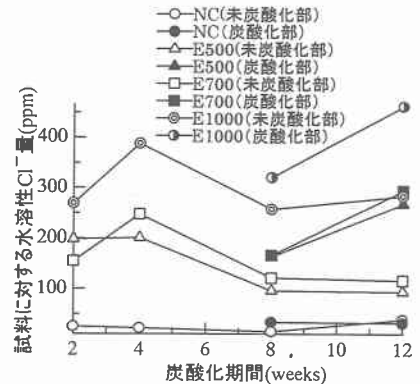
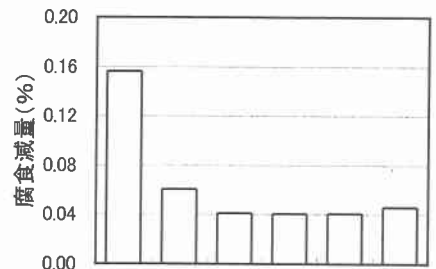


図3 水溶性Cl⁻量の経時変化(促進炭酸化)



- ①[Cl⁻]=0.51mol/l、[OH⁻]=0.53mol/l(NC並)、[Cl⁻]/[OH⁻]=1
- ②[Cl⁻]=50mmol/l、[Cl⁻]/[OH⁻]=0.01
- ③[Cl⁻]=5mmol/l、[Cl⁻]/[OH⁻]=0.01
- ④[Cl⁻]/[OH⁻]=0.007(E1000並)
- ⑤[Cl⁻]/[OH⁻]=0.003(E500並)
- ⑥[Cl⁻]/[OH⁻]=0.0003(NC並)

図4 鉄筋の腐食減量