Preparation of geopolymer cement from rock powder slurry via hydrothermal treatment

和	嶋	隆	₽ ^{***/}	セ
Та	kaaki	Wa	jima	

セイ・ブンタン^{****)} Say Buntan

要旨

碎石製造で発生する濁水は、多くは沈降処理され砕石スラリーとしフィルタープレスなどで 脱水ケーキとして処理されている。その多くは埋め立て処分されているが、埋め立て地の不足 や処理費用の増加などの問題があり、有効利用法が求められている。そこで、本研究では、水 熱処理により砕石スラリーからケイ酸ナトリウム溶液を調製し、石炭灰を加えることで環境浄 化能をもつジオポリマーセメントの創製を試みた。その結果、砕石スラリーに水酸化ナトリウ ムを加え十分な時間加熱することでケイ酸ナトリウム溶液を調製可能であり、調製した溶液に 石炭灰を加えて加熱することで早強ポルトランドセメントより高い強度を示した。得られた生 成物はイオン交換能を持ちアンモニアに対する水質浄化能をもつことがわかった。

キーワード

砕石スラリー、石炭灰、ジオポリマー硬化体、水質浄化、水熱処理

1. はじめに

21世紀に入り資源の有効利用・再資源化が重要な課 題となっている。砕石業では、製造工程で発生する濁 水の処理を多くは沈降処理し砕石スラリーとし、その 後フィルタープレスにより脱水ケーキとして処理して いる¹⁾。脱水ケーキは、多量の水分を含むこと、凝集剤 などの不純物が混入すること、などの理由より有効利 用が難しく、現在、その大部分は埋め立て処分されて いるが、近年では埋立地の確保が困難になりつつあり、 さらに建設副産物の再利用が法律で求められている。 一方で、近年、環境材料としてジオポリマーセメント が注目されている。ジオポリマーは、1988年にフランス のDavidovitsにより提唱されたアルカリシリカ溶液とア ルミナシリカ粉末の反応によって形成される非晶質の縮 重合体である²⁾。ジオポリマーを製造する材料は、一般 的なコンクリートに用いられている普通ポルトランドセ メントとは異なり、ケイ酸ナトリウム水溶液、水酸化ナ トリウム、高炉スラグや石炭灰といった産業廃棄物が用 いられている³⁾。そのため、ポルトランドセメントの主 成分がカルシウムであるのに対して、ジオポリマーの主 成分はシリカ、アルミニウム、ナトリウムであり、その

^{※)}受付:2020年3月30日 受理:2020年4月28日

^{※※)}学術会員 理事 千葉大学大学院工学研究院都市環境システムコース 准教授 博士(人間・環境学)

^{※※※)}千葉大学工学部都市環境システム学科 学部生

硬化メカニズムもジオポリマーセメントとポルトランド セメントでは異なる。普通ポルトランドセメントは、セ メントの周囲を針状の水和ケイ酸カルシウム(C-S-H) が絡み合い集合体となるが、ジオポリマーセメントは、 ケイ酸モノマーが金属イオンを取り込み、ケイ酸錯体を 架橋してポリマー化し、粒子の周囲を無機質の不定形ゲ ルが覆い硬化する³⁾。その結果、ポルトランドセメント とは異なる特徴を有し、ジオポリマーセメントは、ポル トランドセメントに比べて耐酸性や高温抵抗性が高いこ と、イオン交換能をもつなどの特徴を持ち、環境材料と して注目されている⁴⁷⁾。

碎石スラリーは濁水をシックナーなどで沈降処理したもので、粒径が細かく均一な岩石粉を水中に含み、 岩石粉の主な成分は岩種によるがその多くはSiO₂、 Al₂O₃であるため、水酸化ナトリウムを添加し処理する ことで、ケイ酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水の 混合物と同様の状態をつくり出し、石炭灰添加により ジオポリマーが製造できる可能性がある。しかし、水 酸化ナトリウム添加による砕石スラリーの性状の変化 や水酸化ナトリウムを添加した砕石スラリーと石炭灰 の反応について検討した例はみあたらない。

そこで、本研究では、日本国内の砕石業から発生した副産物の砕石スラリーに水酸化ナトリウムを加えて加熱することでケイ酸ナトリウム溶液を調製し、石炭 火力発電から発生した産業廃棄物である石炭灰を混ぜ ることでジオポリマーセメントの創製を試みた。さら に、得られたジオポリマーセメントの環境浄化材料と しての利用を指向し水質浄化能を評価した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

実験には、日本国内の砕石業者から発生した砕石ス ラリー(濃度:928 g/L)を用いた。なお、スラリー中 の岩石粉の粒径は250 μ m以下の粉末が84 %を占めて いた。表1に砕石スラリー中の岩石粉の化学組成を、図1 に粉末X線回析パターンを示す。鉱物として、Quartz (SiO₂)、Calcite (CaCO₃)、Talc (Mg₃Si₄O₁₀ (OH)₂)、 Albite (NaAlSi₃O₈)、Anorthite (CaAl₂Si₂O₈)、 Muscovite (KAl₃Si₃O₁₀ (OH)₂)、Clinochlore ((Mg, Fe, Al)₆ (Si, Al)₄O₁₀ (OH)₈)を含んでおり、化学組成 は、主に、SiO₂を61.7 %、Al₂O₃を19.6 %からなっている。 また、石炭灰は市販のフライアッシュV種を用いた。 表1に石炭灰の化学組成を、図1にフライアッシュV種 の粉末X線回析パターンを示す。スラリーの岩石粉と 同様に主にSiO₂ (55.0 %) とAl₂O₃ (20.8 %) からなり、 結晶相として、Quartz (SiO₂) とMullite (Si₂Al₆O₁₃) が確認され、20 - 30°にかけての山なりのブロードで示 される非晶質なガラス相が含まれていることが確認さ れた。

AI 町伯ハノノ 切りL丁旭/	表1	砕石ス	ラリ	ー粉の化学組成	戎
-----------------	----	-----	----	---------	---

	Chemical Composition (wt.%)							
	SiO_2	$\mathbf{Al_2O_3}$	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	SO_3
Rock powder	61.7	19.6	2.1	1.4	4.8	1.6	3.3	1.3
Coal fly ash	55.0	20.8	5.1	0.2	10.7	1.0	2.1	1.1



図1 (a) 砕石スラリー粉と(b) 石炭灰の XRDパターン

2.2 実験方法

まず、砕石スラリーと水酸化ナトリウムからジオポ リマーセメントが作成可能なケイ酸ナトリウム溶液の 調製を試みた。10 mLの砕石スラリーに5 mLのNaOH 水溶液を添加して15 mLの2 - 8 M NaOH濃度のスラ リー溶液に調製した。調製したスラリーを50 mLの耐 圧容器に入れ、電気炉を用いて30分の昇温時間で60 -180 ℃まで加熱し、0 - 24時間加熱した。加熱後、水道 水にて急冷し、濾過を行い、濾液と固体に分離した。 濾液中のケイ素とアルミニウムの濃度を原子吸光測定 装置(AAnalyst 200、Perkin Elmer社製)で測定した。 また、固体を乾燥し、鉱物組成を粉末X線回析装置 (XRD、MiniFlex600、Rigaku 社製)で同定した。

次に、十分なケイ素の溶解量が得られたスラリーに 石炭灰を0.25 - 0.70の質量比で混ぜ、 ϕ 25 mm×5 mm の型に流し込み、室温での静置(1日または7日)、また は、80 ℃で24時間の加熱を行い、ジオポリマーセメン トの創製を試みた。得られた生成物は楊枝をさし、さ さらないものを硬化した生成物(硬化体)と判断した。 得られた硬化体は粉末X線回析装置で分析し、デジタ ルフォースゲージ(IMADA, ZTA (ZTS) – 500N)を 用いて強度を測定した。本研究では先端の尖った円錐 アタッチメント(S-3)を使用し、 ϕ 25 mm×5 mmの 試料に対して突き刺し試験を実施した。また、比較と して早強ポルトランドセメントを水セメント比(W/C = 50%)で7日間室温で静置した試料を用いた。

さらに、得られた硬化体の水質浄化能を評価した。 対象液として養豚場の廃水を模擬し、NH4Clから900 mg/LのNH4⁺溶液を調製し用いた。200 mLのNH4⁺溶液 にブロック状の生成物またはブロックを乳鉢で粉砕し 500 µm以下に分級した粉末を入れ、1 - 168 h経過後の 溶液中のNH4⁺濃度をチモールブルー法より測定し、水 質浄化能を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 ケイ酸ナトリウム溶液の調製

図2に異なる温度・水酸化ナトリウム濃度で24時間 処理した砕石スラリー溶液中のケイ素・アルミニウム 濃度を示す。横軸が処理溶液中の水酸化ナトリウム濃 度、縦軸が溶液中へ溶出したケイ素・アルミニウム濃度、 各プロットは加熱温度を示す。なお、ジオポリマーの 硬化体を作成するために必要なケイ素濃度は20 - 60 g/ Lに設定した⁸¹¹⁾。ケイ素濃度は、加熱温度と水酸化ナ トリウム濃度が高いほど増加した。140 ℃と180 ℃で は、水酸化ナトリウム濃度が6 M以上でほぼ一定にな り、約60 g/Lのケイ素を溶出した。一方、60 ℃ではほ とんど増加せず、100 ℃では、20 g/L程度までしか増 加しなかった。120 ℃では、水酸化ナトリウム濃度の 増加とともに溶出濃度は増加し、水酸化ナトリウム濃 度が2 - 8 Mの範囲では、設定したケイ素濃度の範囲内 である22 - 49 g/Lで溶出することが分かった。一方で、



図2 温度・水酸化ナトリウム濃度による

 (a) ケイ素、(b) アルミニウムの溶出濃度

アルミニウム濃度はケイ素濃度と比べてほとんど溶出 せず、水酸化ナトリウム濃度に関わらず1g/L以下しか 溶出しなかった。溶出濃度は120℃まで増加し、それ 以上の温度では減少した。

図3に異なる温度・水酸化ナトリウム濃度で24時間 処理した砕石スラリー粉のXRDパターンを、表2に各 条件で新たに現れたピークを示す。60-120 ℃では岩石

表2 各処理条件で新たに生成した鉱物相

Temperature (°C)	NaOH (M)						
	2	4	6	8			
60	HS	HS	HS	HS			
100	HS, AN	HS, AN	HS	HS			
120	HS, AN	HS, AN	HS	HS			
140	HC, AN	HC, AN	HC	HC			
180	HC, AN	HC, AN	HC	HC			

HS: Hydroxysodalite, AN: Analcime, HC: Hydroxycancrinite

骨材資源 通卷 No.205 2020



図3 温度・水酸化ナトリウム濃度の異なる処理後の砕石スラリー粉のXRDパターン: (a) 60℃、(b) 100℃、 (c) 120℃、(d) 140℃、(e) 180℃



粉のピークと大きく変わらなかったが、140-180 ℃では Quartz、Albite、Anorthiteなどの主なケイ酸塩鉱物の ピークの減少・消失が確認された。新たに現れた鉱物 相として、水酸化ナトリウム濃度に関わらず60-120℃ ではHydroxysodalite(Na₆Si₆Al₆O₂₄・8H₂O)、140-180 ℃ではHydroxycancrinite(Na₄Si₃Al₃O₁₂(OH)・H₂O) が確認され、120 ℃以上の加熱では、2 - 4 M NaOH で Analcime(NaAlSi₂O₆・H₂O)が確認された。この結果 は、緑色凝灰岩の砕石ケーキにアルカリ水熱処理を施 した結果とほぼ一致している¹²⁾。生成した鉱物はいず れも溶出したケイ素やアルミニウムと添加したナトリ ウムから生成しており、120 ℃以上でアルミニウムの 溶出量の減少は、主な生成物がHydroxysodaliteから Hydroxycancriniteになり溶出したアルミニウムを多く 鉱物相に取り込むためと考えられる。





これらのことより、ジオポリマーの硬化体を作成す るケイ酸ナトリウム溶液としては、120 ℃で処理した 溶液を用いることとした。

図4に120 ℃で加熱した溶液中のケイ素・アルミニウ ム濃度の時間変化を示す。各プロットは溶液のNaOH 濃度を示す。NaOH濃度と時間の増加とともにケイ素 濃度は徐々に増加し、4 - 8 M NaOH溶液で9時間加熱 することでケイ酸ナトリウム溶液中のケイ素濃度をジ オポリマーの生成条件内に調製できることが分かった。 アルミニウム濃度は、水酸化ナトリウム濃度に関わら ず1g/L以下であった。

図5に異なる水酸化ナトリウム濃度で処理した砕石 スラリー粉のXRDパターンを示す。NaOH濃度や加熱 時間に関わらず、3時間加熱以降でHydroxysodaliteと Analcimeが生成し、鉱物組成はほとんど変わらないこ とが確認された。

これらのことから、4 - 8 M NaOH濃度において120 ℃で9時間加熱することで、ジオポリマーが作成可能な ケイ酸ナトリウム溶液が調製できることが分かった。

3.2 石炭灰添加による硬化体の作成

4-8 M NaOH濃度において120 ℃で9時間加熱した 砕石スラリー溶液に所定量の石炭灰を添加した混合物 からジオポリマーの硬化体の作成を試みた。図6に処 理したスラリーに所定量の石炭灰を添加した混合物を 室温で静置または80 ℃で加熱し、硬化体の作成を試み た結果を示す。横軸は処理スラリーのNaOH濃度、縦 軸は処理スラリーに対する石炭灰の混合比(0.25-0.70) を示しており、プロットは混合物が硬化した場合(楊 枝がささらなかったもの)を示している。

室温で1日静置した場合は、4 M NaOHの処理溶液に 質量比0.55 - 0.70で石炭灰を添加した混合物から硬化体 を作成でき、7日静置した場合は、4 M NaOHの処理溶 液からは石炭灰の質量比に関係なく硬化体が得られ、6 M NaOHの処理溶液に質量比0.70で石炭灰を添加した 場合も硬化体が得られた。一方、混合物を80 ℃で24 時間加熱して作成した場合、4 M NaOHの処理溶液か らは全ての石炭灰の質量比で硬化体が得られ、質量比 0.55 - 0.70で石炭灰を添加した混合物からも、処理溶液 のNaOH濃度に関係なく全て硬化体が得られた。

骨材資源 通卷 No.205 2020



図5 各水酸化ナトリウム濃度における処理後の砕石スラリー粉のXRDパターン: (a) 2 M NaOH、 (b) 4 M NaOH、(c) 6 M NaOH、(d) 8 M NaOH



骨材資源 通卷 No.205 2020

図7に4 M NaOHで処理したスラリーと石炭灰の混合 物を室温で7日静置して得た硬化体と4 - 8 M NaOHで 処理したスラリーと石炭灰の混合物を80 ℃で24時間加 熱して得た硬化体の強度を示す。なお、本方法で測定 した早強ポルトランドセメントの強度は167 Nであっ た。室温で得た硬化体の強度は15 N程度であった。80 ℃で加熱して得た硬化体は質量比0.25 - 0.40で石炭灰を 混合した硬化体の強度は5 - 25 N程度であったが、質量 比0.55 - 0.70で石炭灰を混合した硬化体の強度は早強ポ ルトランドセメントの強度以上を示し、6 - 8 M NaOH の処理溶液から得られた硬化体は345 - 450 Nを示した。

この結果より、室温静置より80 ℃の加熱を行うこと で短い時間で高い強度の硬化体が作成できることが分 かった。

図8に、各条件で処理した硬化体のXRDパターンを 示す。図中で、Product-0は4 M NaOHで処理したスラ リーに質量比0.70で石炭灰を混合し室温で7日静置して 得た硬化体、Product-1は6 M NaOHで処理したスラ リーに質量比0.70で石炭灰を混合し80 ℃で24時間加熱 して得た硬化体、Product-2は8 M NaOHで処理したス ラリーに質量比0.70で石炭灰を混合し80 ℃で24時間加 熱して得た硬化体、Product-3は8 M NaOHで処理した スラリーに質量比0.55で石炭灰を混合し80 ℃で24時間 加熱して得た硬化体、である。比較として、砕石スラリー 中の岩石粉、添加した石炭灰、8 M NaOHでアルカリ 加熱処理した後の岩石粉のXRDパターンも示している。 全ての硬化体のピークは、砕石スラリーを水酸化ナト リウムで加熱処理した粉体の鉱物相と添加した石炭灰



のピークの混合であり、硬化体によりほとんど変わら ないXRDパターンを示すことが分かった。Product-0に 比 べ てProduct-1、Product-2、Product-3に お け る Hydroxysodaliteのピーク強度が高く、加熱により Hydroxysodaliteの生成が起こることが硬化体の強度が 増加する原因の一つと推察される。

図9に得られた硬化体の浸漬によるアンモニア濃度 変化を示す。各硬化体はブロック状が粉体よりアンモ ニア濃度が1-1.2倍程度大きく高い傾向にあるが、ブ ロック状のままでもアンモニアの除去に有効であるこ とがわかった。石炭灰の添加量が同等の場合、6 M NaOHで処理した砕石スラリーから得られたProduct-1 より8 M NaOHで処理した砕石スラリーから得られた



骨材資源 通卷 No.205 2020

Product-2の方が高いアンモニア除去能を示し、処理し たNaOH濃度が同等の場合、石炭灰を添加した質量比 0.70で得られたProduct-2より質量比0.55で得られた Product-3の方が高いアンモニア除去能を示した。最も 高いアンモニア除去能を示したProduct-3では900 mg/L のNH₄⁺濃度が7日で540 mg/Lまで減少した。

表3に7日間で各硬化体から溶液中に放出されたNa⁺ の物質量と溶液中から除去されたNH₄⁺の物質量を示す。 全ての硬化体においてNa⁺の増加とNH₄⁺の減少がほぼ 同程度であり、ジオポリマーの硬化体のもつイオン交 換能によりNH₄⁺が除去されたと推察される。

表3 溶液中のイオン量の変化

	Na ⁺ release	NH4 ⁺ removal
Product-1	2.7	2.6
Product-2	4.2	3.3
Product-3	4.3	4.0
		•

Unit: mmol

4. おわりに

本研究では、砕石スラリーに水酸化ナトリウムを加 えて加熱することでケイ酸ナトリウム溶液を調製し、 石炭灰を混ぜることでジオポリマーセメントの創製を 試みた。得られた結果は、次のとおりである。

- (1) 4-8 Mの水酸化ナトリウム溶液で加熱温度120℃、 加熱時間9時間で処理することでジオポリマーを 作成可能なケイ酸ナトリウム溶液を調製でき、 0.55-0.70 の質量比で石炭灰を混ぜることで強度 のあるジオポリマーの硬化体が作成できた。
- (2) 6 8 M NaOHで処理した溶液に0.55 0.70質量 比で石炭灰を混合して80 ℃で24時間加熱して得られた生成物は、早強ポルトランドセメント(167 N)より高い強度を示した。
- (3)(2)で得られた生成物はアンモニアに対する水 質浄化能をもつことが分かった。

これらの結果から、環境材料として利用できるジオ ポリマーの硬化体を砕石スラリーと石炭灰から作成で きることが分かった。今後、ケイ酸ナトリウム溶液の 調製方法をマイクロ波やメカノケミカル処理などを用 いて低エネルギー・効率化することで、低コストな環 境調和材料の創製システムの構築を目指す予定である。

参考文献

- 1)骨材資源工学会:骨材資源ハンドブック,東京, 2020.
- J. Davidovits: Geopolymer -Chemistry & Application-, France, 2015.
- 原田耕司:ジオポリマーの特性と施工事例,西松建 設技報, Vol. 39, pp. 1 – 6, 2016.
- 4) K. Sakamoto, T. Wajima: Preparation of geopolymer cement from crushed stone byproduct using alkali fusion, International Journal of GEOMATE, Vol. 17, pp. 17-22, 2019.
- 5)一宮一夫,原田耕司,池田攻,津郷俊二:フライアッシュベースのジオポリマーの配合ならびに高温抵抗 性,コンクリート工学年次論文集,Vol. 36, pp. 2230-2235, 2014.
- 6)上原元樹、山崎敦司:ジオポリマー硬化体のイオン 交換特性,鉄道総研報告, Vol. 25, pp. 45-50, 2011.
- 7)上原元樹,佐藤隆桓,大内悠斗,山崎淳司:フライアッシュを原料としたH+型ジオポリマーセメントの作製 とイオン交換特性,粘土科学, Vol. 53, pp. 8-15, 2014.
- 8) U. S. Agrawal, S. P. Wanjari, D. N. Naresh: Impact of replacement of natural river sand with geopolymer fly ash sand on hardened properties of concrete, Construction and Building Materials, Vol. 209, pp. 499-507, 2019.
- 9)山口典男,木須一正:ジオポリマーコンクリート製造技術の開発,長崎県窯業技術センター研究報告, pp. 35 – 39, 2015.
- 南浩輔,松林卓,舟橋 政司:ジオポリマー硬化体の 諸物性に関する基礎的研究,コンクリート工学年次 論文集,Vol.35, pp. 1957 - 1962, 2013.
- 佐藤隆恒,大木信洋,東原実,上原元樹:石炭灰を 原料とした短繊維補強ジオポリマー短まくらぎの試 作,コンクリート工学年次論文集, Vol. 35, pp. 2023 - 2028, 2013.
- T. Wajima: Synthesis of zeolitic material from green tuff stone cake and its adsorption properties of silver (I) from aqueous solution, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 233, pp. 154-162, 2016.