

ダスト・ケーキからのジオポリマーセメントの創製^{※)}和嶋隆昌^{※※)} 坂本和輝^{※※※)}

1. はじめに

資源の有効利用・再資源化は21世紀において重要な課題である。現在、日本の碎石業における碎石や石材の生産工程からは碎石ダスト・ケーキといった副産物が大量に発生している。発生した碎石ダスト・ケーキは、大部分が埋め立て処分されているが、近年、埋立地の確保が困難となりつつあり、さらに、循環型社会形成推進法、資源の有効利用の促進に関する法律などの環境規制の施行により、碎石ダスト・ケーキを含めた碎石副産物のリサイクルの強化が求められている。これまで碎石ダスト・ケーキの有効利用法としては、骨材製造、地盤改良材や河床材などの土木用材料として利用する研究・開発が行われてきたが¹⁻³⁾、建設需要の減少とともに土木資材の需要も低迷しており、新たな有効利用法が望まれている。碎石ダスト・ケーキは様々な岩石に起因するためその性状も様々であるが、結晶質の石英・長石などを主成分とすることが多く、 SiO_2 と Al_2O_3 を主成分とし、粒径が細かい均一な結晶質であり、難溶性という特徴のものが多い。著者は、これまでの研究で、碎石ケーキを水酸化アルカリ溶液で水熱処理し陽イオン交換能をもつゼオライト系物質に転換できること⁴⁻⁷⁾、碎石ダストと水酸化ナトリウム粉末を混ぜて大気中で加熱することでアルカリ溶融処理が施された溶解性の高い碎石ダスト溶融物への転換ができること⁸⁻¹⁰⁾、その溶融物から高機能性材料であるフォージサイト型ゼオライトを合成できること¹¹⁻²⁰⁾、を明らかにしている。本研究では、これらの知見と碎石ケーキの粒径が細かく均一な点や水分含有量が高い点を活用することで、アルカリ溶融ダストと碎石ケーキからのジオポリマーセメントの製造を試みた。

ジオポリマーは、無機ケイ酸ポリマー（ケイ酸ナトリウムの縮重合体）で骨材を固めた硬化体であり、セメントに変わる材料として、特に欧州・豪州を中心に研究が進められており、一部は実用化されている²¹⁾。セメントと大きく異なる点として、非晶質ではあるが組成がゼオライトと似ておりイオン交換能をもつことが挙げられる。そのため、重金属イオンを固定化できる、耐酸性が強い、調湿性を持つ、アルカリ骨材反応による劣化が生じない、などの特徴をもつ。普通ポルトランドセメントは、クリンカを水、骨材、石炭灰などと混ぜ合わせることで、針状のカルシウムシリケート水和物を生成して固化するが、ジオポリマーの生成は、粒子が細かく反応しやすい非晶質部分を含む石炭灰などの焼却灰や高炉水砕スラグを硬化反応が起こりやすくなる活性フィラーとしてケイ酸ナトリウム溶液により架橋を行い生成する方法が行われてきた。ケイ酸ナトリウムによる架橋反応はゼオライトの合成反応における架橋反応と同様であり、脱水ケーキは石材の切断・研磨などの工程で機械的なダメージを受けている粒径が細かい粒子からなるため表面が活性フィラーとして働く可能性が高い。また、アルカリ溶融を施したダストはケイ素やアルミニウムを溶解性のケイ酸ナトリウムなどのアルカリ塩として含んでおり碎石ケーキはスラリーであるため溶融ダストを溶解させケイ酸ポリマーを生成することができる。

これらのことより、本研究では、碎石ダストと水により模擬碎石ケーキを調製し、碎石ダスト溶融物、石炭灰を添加することでジオポリマーセメントの作製を試みた。硬化体が得られる配合比、養生条件を明らかにし、生成物の耐酸性を普通ポルトランドセメントと比較、評価した。

※) 2018年10月1日受付 2018年11月29日受理

※※) 学術会員 理事 千葉大学大学院工学研究院 地球環境科学専攻 准教授 博士(人間・環境学)

※※※) 千葉大学大学院博士前期課程 融合理工学府 地球環境科学専攻

2. 試料および実験方法

2.1 試料

砕石ダストは、国内の砕石場で発生したものをを用いた。蛍光X線分析装置 (XRF、Primini, Rigaku) により測定した化学組成を表1に示す。主成分としてゼオライトの骨格構造を形成する SiO_2 を61.2%、 Al_2O_3 を1.72%含んでいる。なお、ダストの粒度分布は、 $100\ \mu\text{m}$ 以下が33.7%、 $100\text{--}500\ \mu\text{m}$ が61.3%、 $500\ \mu\text{m}$ が5%である。

石炭灰は、市販のフライアッシュIV種を用いた。コンクリート用フライアッシュの品質規定の通り、粒径は $45\ \mu\text{m}$ 篩残分が70%以下であり、 SiO_2 を45%以上含有している。砕石ダスト溶融物は、砕石ダストとNaOHを重量比で1:1.6で混合し、ロータリーキルンを用いて $500\ ^\circ\text{C}$ で30 min加熱して作製したものをを用いた。作成された溶融物は1 mm程度の粒状の塊になっている⁹⁾。

表1 砕石ダストの化学組成

	Content (%)
SiO_2	61.2
Al_2O_3	17.3
Fe_2O_3	5.0
CaO	2.2
MgO	1.5
SO_3	1.0
Na_2O	1.7
K_2O	3.3

2.2 実験方法

砕石ダストと水道水を混ぜることで模擬砕石ケーキを調製し、溶融物を加えることで合計7 gになるように配合した。また、それぞれの配合物において石炭灰を3 g添加した場合と無添加の場合の2パターンで調製し比較した。葉さじで混ぜ合わせ、プラスチック製の容器 (10 mL) に流し込み、常温で静置した。なお、混ぜ合わせた混合物はすべての条件でスラリー状であり、流動性を示した。各配合条件で1日経過後、7日経過後、7日経過後に $50\ ^\circ\text{C}$ で加熱した試料を調製し、人の手で木製の針 (つまようじ) を刺すことで針が折れた場合を硬化し

たと判断して硬化を確認した。また、作製した生成物は、粉末X線回折 (XRD、MiniFlex600、Rigaku) を用いて鉱物同定と走査型電子顕微鏡 (SEM、JSM-6510A、JEOL) による表面状態の観察を行った。

硬化体が得られる配合比を用いて、加熱の影響と養生雰囲気の影響を調べた。配合は、砕石ダスト、水、砕石ダスト溶融物 (重量比1:1:2) の配合物7 gに石炭灰を3 g添加する配合比を用いた。

加熱の影響は、 $\Phi 25\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ の型枠に配合物を気泡が入らないように底から3-5回に分けて均しながら入れ形成した後、常温と $80\ ^\circ\text{C}$ に設定した乾燥器中で24 h静置し、配合物の状況を肉眼で観察した。

養生雰囲気は、 $\Phi 25\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ の型枠に上述と同様に配合物を入れ形成し $80\ ^\circ\text{C}$ で24 h加熱した後に、室内に静置し養生する気中養生と、200 mLの蒸留水中に静置する水中養生を行った。養生はそれぞれ96 h行った後に生成物を回収し、肉眼による比較観察を行った。また、水中養生中における蒸留水へのSi、Al、Na、Ca成分の溶出量を原子吸光分光装置 (AAAnalyst200、Perkin Elmer) で調べた。

2.3 生成物の耐酸性評価

生成物の性能評価として耐酸性試験を行った。生成物は、砕石ダスト、水、砕石ダスト溶融物 (重量比1:1:2) の配合物7 gに石炭灰を3 g添加する配合比を用いた。 $\Phi 25\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ の型枠に配合物を入れ形成し $80\ ^\circ\text{C}$ で24 hの加熱処理を行った後、型枠から生成物を取り外し、蒸留水200 mL中に24 h静置して作製した。また、セメント結合材として汎用されている普通ポルトランドセメント (Ordinary Portland Cement、N.C.C. Ltd.) を比較に用いた。普通ポルトランドセメントは水セメント比50%で混ぜたペーストを、 $\Phi 25\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ の型枠に入れ形成し、室温で24 h静置して硬化させ型枠から外し比較サンプルとした。

サンプルは5%硫酸溶液200 mLに浸漬して、24 hごとに硫酸溶液のpHとサンプルの質量を測定し、サンプルの様子を肉眼で観察した。

3. 実験結果および考察

各配合比で作製した生成物の硬化状態を図1に示す。図中の矢印の方向 (砕石ダストが増加し水が減少する条

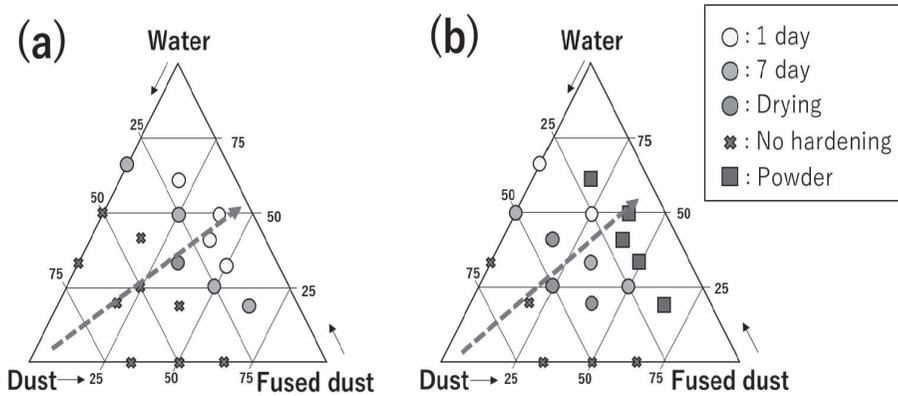


図1 各配合比で得られる生成物の硬化状態：(a) 石炭灰無添加、(b) 石炭灰添加

件)に条件が変わるにつれて硬化に必要な日数が短くなることがわかった。溶融物の添加量は、硬化に必要な日数への大きな影響が確認されなかった。

石炭灰の添加では、同様の配合比においても硬化に必要な日数が短くなっており、硬化が促進されていることがわかった。また、一部の配合比では粉体が生成される条件が確認された。

なお、今回の試料による配合では、碎石ダスト、水、溶融ダストを1:1:2または1:2:4で配合し石炭灰を加えて混ぜて1日経過したものが、最も硬化状態のよい生成物であった。

各原料と石炭灰を添加した生成物のXRDパターンを図2に示す。なお、生成物は、碎石ダスト、水、溶融物

(重量比1:1:2)の配合物に石炭灰を3g添加し1日おいて生成したものである。碎石ダストでは、Quartz (SiO_2)とCalcite (CaCO_3)のピークが確認された(図2(a))。碎石ダスト溶融物では、碎石ダストにあったQuartzとCalciteのピークが消失して、ケイ酸ナトリウム(Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4)のピークが確認された(図2(b))。溶融処理によりQuartzなどがアルカリ塩へと転換されたと考えられる。石炭灰では、Quartz (SiO_2)とMullite ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$)のピークと溶解性で反応性のある非晶質なガラス成分を示す $20^\circ \sim 30^\circ$ にかけてのブロードなピークが確認された(図2(c))。

生成物はこれらの混合物であるが、生成物中には碎石ダストや石炭灰でみられた鉱物のピークが確認され、溶

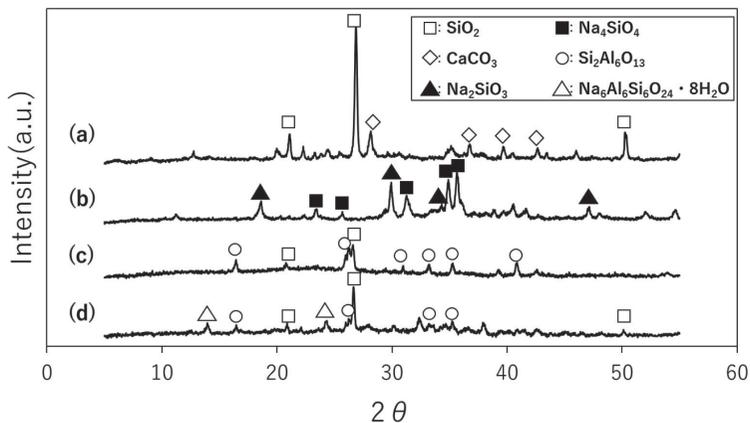


図2 (a) 碎石ダスト、(b) ダスト溶融物、(c) 石炭灰、(d) 生成物のXRDパターン

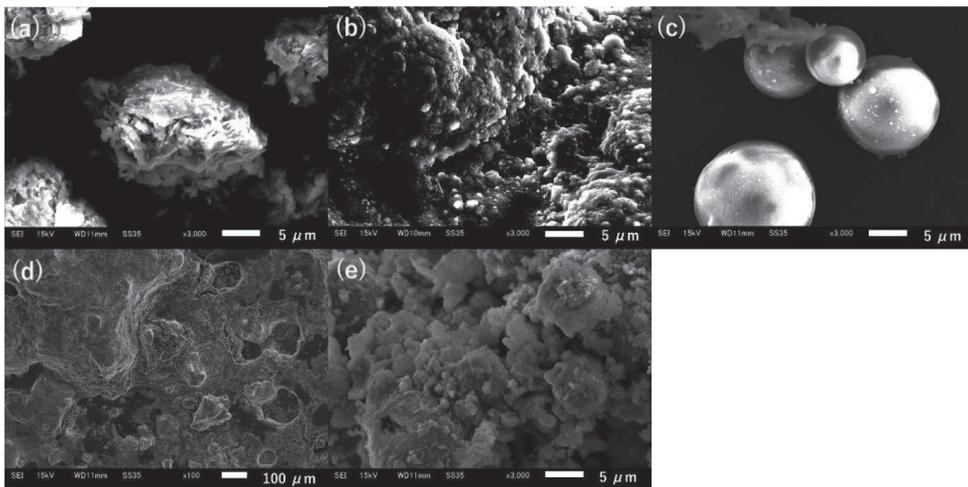


図3 (a) 碎石ダスト、(b) ダスト溶融物、(c) 石炭灰、(d) 石炭灰無添加の生成物、(e) 石炭灰添加の生成物のXRDパターン

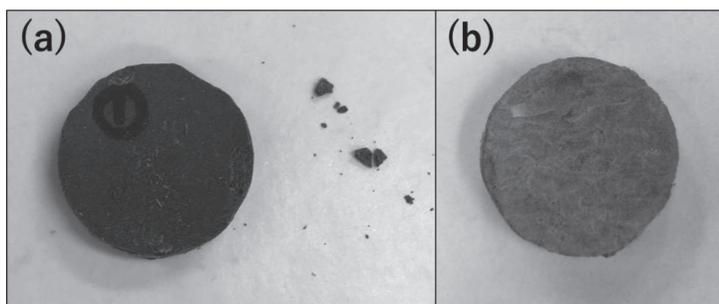


図4 (a) 室温、(b) 80 °Cで24時間静置した生成物の様子

融物でみられたケイ酸ナトリウムのピークは消失していることが確認された。また、新しく水和ソーダライトのピークが確認された。このことから溶融物に含まれていたケイ酸ナトリウムが水と反応し溶解することで消失し、一部は水和ソーダライトに変化したと考えられ、溶融物の溶解と水和ソーダライトの生成が生成物の硬化に寄与していると考えられる。

各原料と生成物のSEM写真を図3に示す。なお、生成物は、碎石ダスト、水、溶融物の配合比が重量比1:1:2のものと同様の様子が観察され、粉末X線回折パターンも同様であった、碎石ダスト、水、溶融物(重量比1:2:1)の配合物に石炭灰を添加したものと無添加のものを1日静置した生成物の観察結果である。碎石ダストでは、細かい粒子が凝集した5-10 μ mの粒子が

多く観察されるが(図3(a))、碎石ダスト溶融物は、滑らかな表面に粒が付着している粒子が観察された(図3(b))。石炭灰は、サイズが異なる表面が滑らかな球状の粒子が観察された(図3(c))。石炭灰無添加の生成物では、碎石ダストがゲル状の物質で被覆され連結している様子が確認された(図3(d))。石炭灰添加の生成物では、同様にゲル状の物質で連結されており、特に、石炭灰の粒子の周囲に生成物が付着している様子が確認された(図3(e))。図2のXRDパターンでは石炭灰中の鉱物相である石英とムライトが確認されており、溶融物の溶解によりアルカリ化することで石炭灰中の非晶質成分が溶解・反応し石英やムライトを核としてゲル化反応が促進されると推察される。

常温と80 °Cで24 h静置した生成物の様子を図4に示

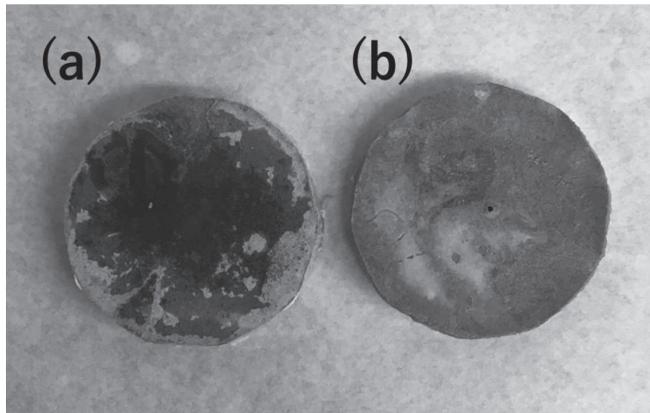


図5 (a) 気中養生、(b) 水中養生を96時間行った生成物の様子

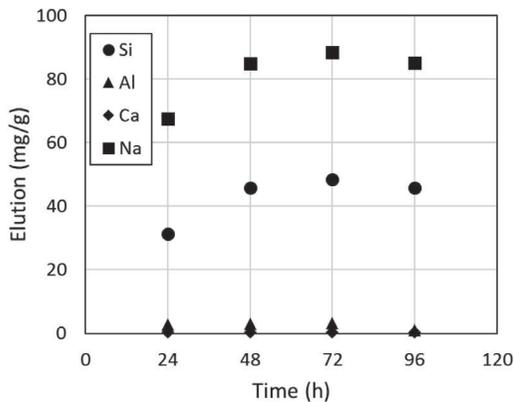


図6 水中養生中に蒸留水中に溶出した元素濃度

す。なお、2つの試料において目立った体積収縮は観察されなかった。常温で静置していた生成物は硬化したが、水分を含み湿っている様子が観察され、型枠からの脱型時に欠けが生じた。一方、80℃で加熱した生成物は水分をほとんど含んでおらず、脱型時に欠けが生じることはなかった。このことから、配合後に加熱することで硬化が促進されると考えられる。

異なる養生雰囲気方で72h養生した生成物の様子を図5に示す。なお、2つの養生雰囲気方においても試料の目立った体積収縮は観察されなかった。気中養生による生成物では、表面に粘性のある液体が析出していたが、水中養生による生成物の表面には粘性のある液体は析出しなかった。

水中養生で用いた蒸留水中への生成物からの各元素溶

出を図6に示す。Ca、Alの溶出はわずかであったが、SiとNaの溶出が多く確認された。これは、80℃で24h加熱後に試料中で強固な反応ができていないNaとSiが溶出したためと考えられる。

気中養生を行っていた生成物で見られた粘性のある液体は、水酸化ナトリウムやケイ酸ナトリウムなどのアルカリ塩が潮解する際に見られる様子と類似しており、生成物中に含まれる水中養生では除去されるNaやSiを含むアルカリ塩が空気に触れて潮解し表面に粘性のある液体が析出したと推察される。

生成物とポルトランドセメントの耐酸性試験におけるサンプルの様子を図7に質量の変化を図8に示す。なお、浸漬日数は10日間で、硫酸溶液のpHは、浸漬期間中はpH 1以下であった。ポルトランドセメントは、10日間継続して質量の減少が確認され浸漬していた溶液には白色の粉末が沈殿する一方で、生成物は質量の減少が2日目には止まり、その後は、沈殿の生成もなく質量の減少は確認されなかった。生成物の1日目の質量の減少は生成物中に残っていたナトリウム等の溶解成分が硫酸溶液に溶出したためと考えられる。ポルトランドセメントの耐酸性試験で析出した粉末のXRDパターンを図9に示す。硫酸カルシウムのピークが確認され、ポルトランドセメントに含まれるカルシウムシリケート水和物からカルシウムが溶出し、硫酸と反応して析出したと考えられる。

このことより、本研究で作製した生成物は、普通ポルトランドセメントに比べて耐酸性を有すると考えられる。

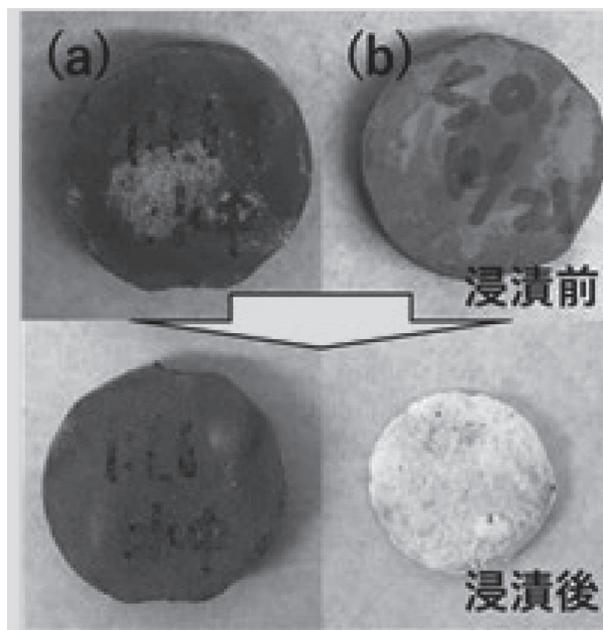


図7 (a) 生成物、(b) ポルトランドセメントの耐酸性試験前後の様子

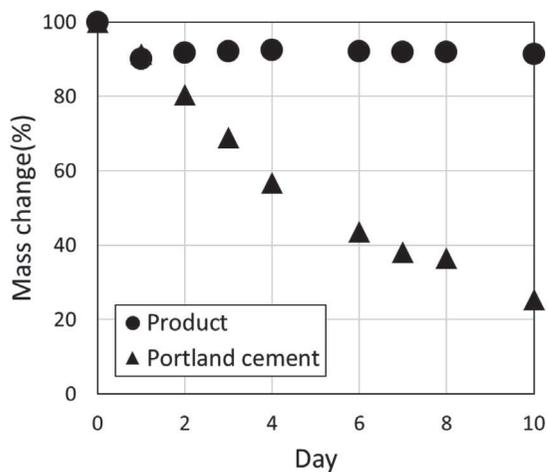


図8 耐酸性試験による各サンプルの質量変化

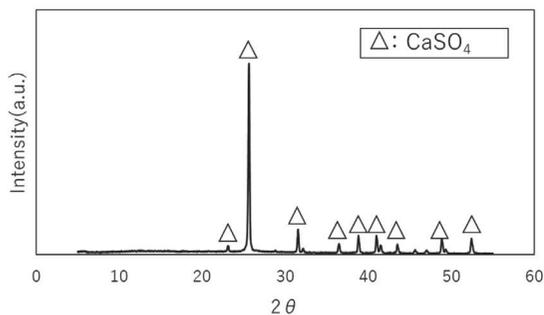


図9 ポルトランドセメントで析出した白色粉末のXRDパターン

4. おわりに

本研究では、碎石ダスト、碎石ダスト溶融物、石炭灰からジオポリマーセメントの作製を試みた。その結果、碎石ダスト、水、溶融物から硬化体が得られることが分かった。また、石炭灰を添加した生成物では、硬化が促進された。水中養生では、過剰なナトリウム成分、ケイ素成分が溶出し、効果的な硬化が行えることが分かった。作製した生成物は、普通ポルトランドセメントより高い耐酸性を有することが分かった。

これらのことから、碎石ダスト溶融物を用いることで、碎石ケーキからジオポリマーセメントが製造できることがわかった。

謝 辞

本研究の一部は、平成29年度日本碎石協会研究助成の支援を受けた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 西田和彦, 西形達明, 立田良雄, 奥村豊三: 碎石屑のドレーン工法への適用とその圧密特性, 第37回地盤工学研究発表会講演集, pp. 1141-1142, 2002.

- 2) 古住光正, 杉本文男, 阿部正良, 今井忠男, 大塚尚寛: 未利用碎石副産物の有効利用に関する基礎的研究 (第1報) - 乾式プレス法によるダスト焼成人工骨材の作製条件 -, 骨材資源, No. 145, pp. 16-24, 2005.
- 3) 田中宏一: 建設発生土および碎石スラッジのリサイクル, 無機マテリアル, 4, pp. 475-482, 1997.
- 4) 和嶋隆昌: アルカリ反応を用いた緑色凝灰岩碎石ケーキからの銀イオン担持能を持つゼオライト系物質の調製, 日本イオン交換学会誌, Vol. 26, pp. 23-27, 2015.
- 5) 和嶋隆昌: 碎石スラリーからの環境浄化材の作成と評価, 骨材資源, Vol. 188, pp. 189-194, 2016.
- 6) T. Wajima: Synthesis of zeolitic material from green tuff stone cake and its adsorption properties of silver (I) from aqueous solution, Microporous Mesoporous Mater., Vol. 233, pp. 154-162, 2016.
- 7) T. Wajima: Alkali conversion of waste clay into zeolitic materials using NaOH and KOH solution, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour., Vol. 23, pp. 30-35, 2018.
- 8) T. Wajima, K. Yoshizuka, T. Hirai, Y. Ikegami: Synthesis of zeolite X from waste sandstone cake using alkali fusion method, Mater. Trans., Vol. 49, pp. 612-618, 2008.
- 9) S. Onishi, T. Wajima, T. Imai, S. Sano: Alkali fusion process of waste stone dust to synthesize faujasite using rotary kiln, Mechanics, Materials Science & Engineering Journal, Vol. 9, pp. 287-292, 2017.
- 10) 和嶋隆昌, 今井敏夫, 佐野奨: 碎石ダストからのゼオライト系物質の合成を指向したロータリーキルンを用いたアルカリ溶融処理, 建設用原材料, Vol. 26, pp. 9-14, 2018.
- 11) T. Wajima, Y. Ikegami: Effect of a chelating agent on the synthesis of zeolitic materials from waste sandstone cake using alkali fusion, ARS SEPARATORIA ACTA, Vol. 5, pp. 76-87, 2007.
- 12) 和嶋隆昌: 砂岩採石屑を原料とした機能性物質の製造方法, ケミカルエンジニアリング, Vol. 55, pp. 13-16, 2010.
- 13) T. Wajima, K. Munakata: Conversion of waste sandstone cake into crystalline zeolite X using alkali fusion, Mater. Trans., Vol. 51, pp. 849-854, 2010.
- 14) 和嶋隆昌: 砂岩碎石屑を原料とした機能性物質の生成とその利用, 骨材資源, vol. 168, pp. 167-173, 2011.
- 15) T. Wajima, K. Munakata: Material conversion from waste sandstone cake into cation exchanger using alkali fusion, Ceram. Int., Vol. 38, pp. 1741-1744, 2012.
- 16) 和嶋隆昌: 鉱山碎石微粒分を原料とした機能性材料の製造方法, ケミカルエンジニアリング, Vol. 59, pp. 24-28, 2014.
- 17) 和嶋隆昌: 未利用資源を活用した無機イオン交換体の合成と環境浄化への利用, 日本イオン交換学会誌, Vol. 27, pp. 1-7, 2016.
- 18) 和嶋隆昌: アルカリ溶融処理を用いた碎石微粒分からのゼオライト系物質の合成, 建設用原材料, Vol. 24, pp. 1-5, 2016.
- 19) 和嶋隆昌, 今井敏夫, 佐野奨: アルカリ溶融を用いた碎石微粒分からのゼオライト系物質の製造—各種碎石微粒分からのフォージャサイトの生成—, 素材物性学雑誌, Vol. 29, pp. 29-34, 2018.
- 20) 和嶋隆昌: 碎石微粒分を原料としたガス化触媒粒子の創成と評価, 骨材資源, Vol. 197, pp. 1-10, 2018.
- 21) J. Davidovits: Geopolymer -Chemistry & Application-, 4th ed. InstitutGéopolymère, France, 2015.