

報告番号	甲 工 乙 工 工 修	第 39 号	氏 名	平島 康
学位論文題目	産業廃棄物を用いたケイ酸カルシウム水和物の合成とその利用に関する研究			
論文の目次				
<p>第1章 序論</p> <p>第2章 ケイ石廃泥、消石灰を原料としたケイ酸カルシウム硬化体の合成</p> <p>第3章 アルカリ添加による反応促進効果</p> <p>第4章 コロイダルシリカ添加による軽量化</p> <p>第5章 石炭灰を原料としたケイ酸カルシウム硬化体の性質</p> <p>第6章 フライアッシュを用いたケイ酸カルシウム硬化体の用途開発</p> <p>第7章 総括</p>				
参考論文				
主論文				
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ケイ石、石灰の粗原料を利用したケイ酸カルシウム水和物の水熱合成と諸性質 (平島 康, 郡 寿也, 鈴江俊二, 中林一朗 材料 37 (1988), 98~103)</li> <li>2. ケイ石廃泥、消石灰を原料としたケイ酸カルシウム硬化体の水熱合成およびその性質 (アルカリの影響) (平島 康, 北山博樹, 坂東 明, 白岩信也, 芦田利文, 中林一朗 材料 39 (1990), 1304~1310)</li> <li>3. ケイ石廃泥、消石灰を原料としたケイ酸カルシウム硬化体のコロイダルシリカ添加による軽量化 (芦田利文, 森賀俊広, 平島 康, 中林一朗 材料 42 (1993), 1115~1120)</li> <li>4. 石炭灰の前処理が水熱処理ケイ酸カルシウム硬化体の強度に及ぼす影響 (芦田利文, 中林一朗, 岡本照彦, 平島 康 材料 45 (1996), 286~291)</li> <li>5. EFFECTIVENESS OF CALCIUM SILICATE HYDRATE BRIQUETTE PRODUCED FROM FLY ASH AS A MICROORGANISM CARRIER (Yasushi HIRASHIMA, Tadashi TSUMURA Toshihiro MORIGA, Toshifumi ASHIDA, Eiji KANEZAKI Ichiro NAKABAYASHI MATERIALS SCIENCE RESEARCH INTERNATIONAL)</li> </ol>				
副論文				
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 引抜き試験によるアルミナ・ジルコニア複合セラミック工具のNi基合金の恒温加工に対する適合性の検討 (佐藤倂介, 多田吉宏, 平島 康, 別枝達夫 日本塑性加工学会誌 32 (1991) 1232~1237)</li> <li>2. Reduction of perovskite-type LnNiO<sub>3</sub> (Ln=Pr, Nd) to Ln<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>7</sub> with monovalent nickel ions Toshihiro Moriga, Osamu Usaka, Ichiro Nakabayashi, Yasushi Hirashima, Toshio Kohno, Shinichi Kikkawa, Fumikazu Kanamaru SOLID STATE IONICS 74 (1994) 211-217</li> <li>3. 窒化チタンコーティングによるジルコニアの低温劣化の防止 (平島 康, 郡 寿也, 津村 忠 徳島県立工業技術センター研究報告 2 (1993) 13-16)</li> <li>4. 金属とセラミックスの接合における表面改質効果—有機接着剤による金属とセラミックスの接合— (平島 康, 郡 寿也, 埴淵輝夫, 津村 忠 徳島県立工業技術センター研究報告 3 (1994) 21-24)</li> <li>5. 金属とセラミックスの接合における表面改質効果 (II) —無機接着剤による金属とセラミックスの接合— (平島 康, 郡 寿也, 埴淵輝夫, 津村 忠 徳島県立工業技術センター研究報告 4 (1995) 23-27)</li> <li>6. 金属とセラミックスの接合における表面改質効果 (III) —金ろうを用いたSUS310Sと窒化珪素の接合— (平島 康, 米谷英治, 郡 寿也, 埴淵輝夫, 津村 忠 徳島県立工業技術センター研究報告 5 (1996) 91-93)</li> </ol>				

論文内容要旨

報告番号	甲 工 乙 工 第 39 号 工 修	氏 名	平島 康
学位論文題目	産業廃棄物を用いたケイ酸カルシウム水和物の合成とその利用に関する研究		
<p>内容要旨</p> <p>本論文は、リサイクルの対象として、ケイ石廃泥、石炭灰（フライアッシュ）を取り扱い、それらがより有効に再利用されるための処理条件、また反応生成物の性質などについて述べている。</p> <p>ケイ石廃泥は、碎石を水洗して出荷される際に発生する汚濁水を凝集沈殿し、フィルタープレスで脱水後、排出されているものである。化学組成はシリカ質に富み、粒径も産業廃棄物としては比較的揃っている。また、碎石粉であることから、表面が活性であり、化学的反応性が期待される。</p> <p>これらの点を考慮し、消石灰と混合・水熱処理によりケイ酸カルシウム硬化体を作製し、軽量かつ構造材としての用途開発の可能性について検討した。その結果、消石灰とケイ石廃泥の配合比、<math>CaO/SiO_2=0.40</math> の試料が種々の水熱処理条件などによらず、他の配合比の試料より大きな曲げ強さを示すことが分かった。この時、硬化体を構成する鉱物は、低結晶のトバモライト族であった。</p> <p>しかし、通常の水熱処理温度<math>180^{\circ}C</math>で、最大曲げ強さ（約<math>30MPa</math>）を示すのに48時間以上要した。そのため、反応促進を目的として各種アルカリ添加の効果を検討したところ、少量の添加で反応時間が短縮されると共に、曲げ強さも増加した。これは、アルカリの添加がシリカ質の溶出を促進しすみやかにケイ酸カルシウム水和物が生成されたためと考えられる。</p> <p>また、コロイダルシリカを添加した実験では、コロイダルシリカが消石灰と優先的に反応し、比較的空隙の多い反応層を形成した。この組織では、石英の物質移動が容易に行われるため、ケイ石廃泥の反応率も上昇した。硬化体の軽量化を考慮した配合の場合、かさ密度は<math>1.17</math>と、従来の試料<math>1.75</math>の約<math>2/3</math>程度となったが、曲げ強さは<math>13MPa</math>と低下した。しかし、市販の発泡コンクリートと比較すると、曲げ強さは数十倍あり、断熱効果を有する構造材としての使用が考えられる。</p> <p>一方、石炭灰（フライアッシュ）は、燃焼炉から発生する代表的な産業廃棄物であるが、石炭灰のなかでシリカ成分比が高く強熱減量値の低いものは、とくにフライアッシュと称されている。</p> <p>小型燃焼炉などから発生する、低品位石炭灰は未燃焼カーボンを含み、また、表面が硬石膏、炭酸カルシウムなどに覆われているため、反応性が乏しい。そのため、リサイクルの対象とならず、大半が海面埋立、陸上埋立されている。</p> <p>本研究では、<math>HCl</math> 溶液、<math>NaOH</math> 溶液で反応障害層を取り除き、従来の水熱処理法によりケイ酸カルシウム硬化体の作製を試みた。その結果、かさ密度<math>1.32</math>、曲げ強さ<math>12.0MPa</math>と実用強度を有する硬化体が作製できることが分かった。さらに、この試料にケイ石廃泥をシリカ分の<math>1/4</math>程度添加した場合は、曲げ強さが<math>18\sim 19MPa</math>に改善された。</p> <p>フライアッシュは、発生量が膨大であることから、大規模使用を考慮し、排水溝などで利用可能な水質浄化能力を有する構造材への開発を検討した。すなわち、ケイ酸カルシウム硬化体の多孔質組織、組成が微生物保持担体として有効であることを期待したものである。この実験では、比表面積が大きく、また曲げ強さも大きい試料を選定し、人工排水を用いて水質浄化試験を行った。微生物保持担体としてのケイ酸カルシウム硬化体の性能は、活性炭と同程度であり、構造材かつ微生物保持担体として利用可能な材料であることが明らかになった。</p>			

産業廃棄物を用いたケイ酸カルシウム  
水和物の合成とその利用に関する研究

1997年

平 島 康

③

産業廃棄物を用いたケイ酸カルシウム  
水和物の合成とその利用に関する研究

1997年

平 島 康

目次

	頁
第1章 序論	
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 本研究の意義	3
第2章 ケイ石廃泥, 消石灰を原料としたケイ酸カルシウム硬化体の合成	
2.1 緒言	5
2.2 ケイ酸カルシウム硬化体の水熱合成	5
2.3 ケイ石廃泥・消石灰の配合比と水熱処理温度が強度に及ぼす影響	7
2.4 ケイ酸カルシウム硬化体の性質	10
第3章 アルカリ添加による反応促進効果	
3.1 緒言	17
3.2 サスペンション系での各種アルカリの影響	17
3.3 各種アルカリによる石英の溶出	22
3.4 アルカリを添加したケイ酸カルシウム硬化体の性質	25
3.5 繊維強化したケイ酸カルシウム硬化体の曲げ強さ	30
第4章 コロイダルシリカ添加による軽量化	
4.1 緒言	32
4.2 コロイダルシリカの反応性の検討	32
4.3 硬化体内部での反応性の検討	33
4.4 硬化体の評価	38
第5章 石炭灰を原料としたケイ酸カルシウム硬化体の性質	
5.1 緒言	44
5.2 石炭灰の前処理	44
5.3 ケイ石廃泥無添加の硬化体	46
5.4 ケイ石廃泥を添加した硬化体	53

第6章 フライアッシュを用いたケイ酸カルシウム硬化体の用途開発	
6.1 緒言	59
6.2 フライアッシュを用いた硬化体の物性	59
6.3 水質浄化用微生物保持担体としての有効性	65
6.4 硬化体上に形成した生物膜の分析	71
第7章 総括	73
参考文献	77
関係論文	79
謝辞	80

## 第1章 序論

### 1.1 研究の背景と目的

環境・資源問題は次第に深刻な問題となってきた。現在の生産・消費構造を継続すれば21世紀には破局を迎えるという予測とともに、早めに環境対策に取り組めば破局は避けられるという見方もある<sup>1)</sup>。そうした背景から、廃棄物問題への認識が高まり、古紙、アルミなどではリサイクルが効率的に進められるようになってきた。

一般的に組成が均一であり、量的にも変動なく排出されるものがリサイクルの対象となりやすい。換言すれば、種々の物質が混在している一般廃棄物のリサイクルは難しく、工場などから大量発生する廃棄物はリサイクルの対象として考慮される。

しかし、コスト的な要因も大きく、貴金属廃液のようなものは少量でもリサイクルされている反面、鉄スクラップは市場の低迷が原因で回収が進まず、石炭灰(フライアッシュ)のような廃棄物は発生量が膨大であるためリサイクルが追いつかないのが現状である。

そうしたことから多量の廃棄物が野積みされたり、埋立処分されているが、埋立処分には、地下水汚染や海洋汚染の問題があるだけでなく<sup>2)</sup>、資源の死蔵化という点も再考しなければならない問題である。

法制面では、すでに、省資源と資源の再利用を折り込んだ経済社会への転換が必要であるとの認識から、平成3年10月「再生資源の利用の促進に関する法律」(いわゆる「リサイクル法」)が施行されている。そこでは、消費者等の協力を得つつ、事業者の再生資源の利用の努力を最大限引き出すため、所要の措置を講ずることとしている。

具体的には、製造・流通・消費の各段階にさかのぼって、①再生資源の原材料としての利用の促進、②再資源化を考慮した製品の設計・製造、③分別を容易にする表示、④副産物の再資源化の促進などが述べられている<sup>3)</sup>。

また、1995年6月、ノルウェーのオスロで開かれた国際標準化機構(ISO)の第3回総会で、環境管理・監査制度の国際規格ISO14000シリーズが討議され、その中の核と

なる環境管理規格ISO14001最終案が採択された。これに伴い、ISO14000シリーズは、96年7月より認証制度が発足し、環境管理・監査制度が国際的にスタートした<sup>1)</sup>。

このような社会的情勢を考えると、リサイクルは単に資源の再利用という要因だけでなく、環境への負荷軽減を図るということ、さらには、企業・国の国際社会からの認知という問題まで発展する。

本研究では、リサイクルの対象として、ケイ酸質産業廃棄物を取り扱っているが、それらケイ石廃泥や石炭灰（フライアッシュ）が、より有効に再利用され、上記内容に貢献できることを目的としている。

## 1. 2 本研究の意義

本研究でリサイクル対象として取り扱った、ケイ石廃泥、石炭灰（フライアッシュ）の社会環境的課題、および、それに対する研究展開は次の通りである。

ケイ石廃泥は、ケイ石鉱山で原石を碎石に加工する際に発生する微粒ケイ石粉である。ケイ石廃泥は、碎石を水洗して出荷される際に発生する汚濁水を水槽で凝集沈殿し、フィルタープレスで脱水した状態で排出される。成分的には、シリカ質に富み、粒径も産業廃棄物としては比較的揃っている。

また、碎石粉であることから、表面が活性であり、化学的反応性が期待される。

これらの点を考慮し、ケイ石廃泥については、消石灰と混合・水熱処理によりケイ酸カルシウム硬化体を作製し、軽量かつ構造物としての用途開発の可能性について検討した。

さらに、製造コスト低減のため、アルカリ添加による反応促進効果、またコロイダルシリカ添加による軽量化についても検討をおこなった。これらは、ケイ石廃泥をリサイクル資材として利用し、具体的製品開発を行う際の技術資料になるものと考えられる。

また、石炭灰（フライアッシュ）は、燃焼炉から発生する代表的な産業廃棄物であるが、石炭灰のなかでSiO<sub>2</sub>成分比が高く強熱減量値の低いものをフライアッシュと称している。

1993年資源エネルギー庁の調べで、石炭灰の発生量は電気事業関係が約440万トン、一般産業が約200万トンで合計640万トンとなっているが、石炭火力発電所の増設とともに増加しており、2000年には1000万トンを超える（電気事業800万トン、一般産業220万トン）ものと推定されている<sup>2)</sup>。

このうち、低品位石炭灰は未燃焼カーボンを含むことがリサイクルの障害になっており、本研究では、石炭灰の前処理が水熱処理ケイ酸カルシウム硬化体の強度に及ぼす影響について検討を行った。

フライアッシュについては、その発生量が大量であるだけに、大規模使用を考慮し水質浄化のための微生物保持担体への展開を図った。これは、最近の水環境の悪化は主として、法的規制

を受けない生活雑排水などからといわれるが、それらの発生源から河川に流入するまでの間、つまり排水溝などでの微生物による浄化能力を高めるため、微生物保持担体としての機能を有する構造材の開発を目的としたものである。

ケイ酸質産業廃棄物の排出量は、石油から石炭へのエネルギー転換による石炭灰の発生、また、寿命を迎えるコンクリート構造物からの廃材など増加の一途をたどるものと予想される。そうした廃棄物は、先に述べた社会的要求からリサイクルされる方向になると考えられるが、本研究が、その際の参考技術になることを期待している。

## 第2章 ケイ石廃泥、消石灰を原料としたケイ酸カルシウム硬化体の合成

### 2. 1 緒言

ケイ酸質原料と石灰を水熱処理すると、ケイ酸カルシウム水和物の結晶は常温処理の場合と比較して、成長しやすく、この結晶成長にともなって、強度、耐熱性、加工性などの性状の優れた硬化体が生じる。このことが構造材料として、注目され幅広く研究が行われているゆえんである。

ケイ酸-石灰系の水熱反応によって得られる生成物には多くの結晶系が存在し、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比、反応温度、圧力などの諸条件により、種々性質の異なる硬化体得られる。さらに、原料とその化学組成、前処理、粒度などの調整法により、反応速度、中間生成物に変化し、複雑な反応経過をたどり、生成物の種類に多大の影響を及ぼすことが知られている<sup>1)</sup>。

一般にケイ酸-石灰系の水和合成において、 $\text{CSH}(\text{II}) \rightarrow \text{CSH}(\text{I}) \rightarrow$ トバモライト、ゾノトライトという結晶化過程を経る。また、反応に及ぼす第三成分の影響に関する研究も行われているが<sup>2)</sup>、まだ不明確な点が多いのが現状である。

本研究においては最も強度に関与するとされている $\text{CSH}(\text{I})$ 、トバモライトの水熱合成を主目的とした。さらに、水酸化ナトリウムを添加することにより、ケイ酸の溶解度とカルシウムイオン濃度の制御を行い、反応性を高めることを試みた。

### 2. 2 ケイ酸カルシウム硬化体の水熱合成

ケイ酸質原料として、徳島県産のケイ石廃泥を、石灰質原料として、徳島県産の工業用消石灰を用いた。ケイ石廃泥と消石灰の化学分析をそれぞれTable 2-I, IIに示した。

また、Fig. 2-1に、ケイ石廃泥の粒度分布を示したが、ケイ石廃泥の平均粒径は $5.6 \mu\text{m}$ であり、微細粒子で構成されている。

Table 2-I Chemical Analysis of Waste Silica

$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	Ig. Loss
85.5	3.64	0.65	6.21	0.34	0.34	0.22	1.18	2.47(wt%)



Table 2-II Chemical Analysis of Calcium Hydroxide

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig. Loss
0.81	0.12	0.12	0.07	73.79	0.18	0.65	24.07(wt%)

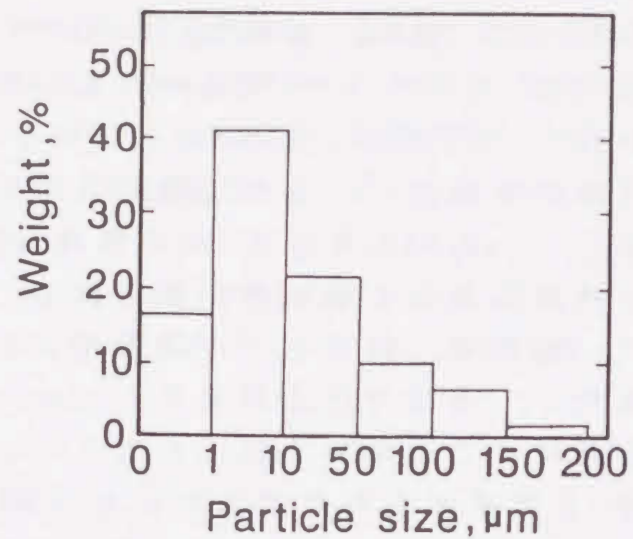


Fig.2-1 Particle Distribution of Waste Silica

ケイ酸カルシウム製品の製造には目的に応じて、数種類の方法が広く用いられている。本研究では装置が比較的簡単な、しかも強度試験に適した半乾式法で試料を作製した。すなわち、配合比を調節した原料に重量比で約11%の水または所定の濃度の水酸化ナトリウム液を加え、全体を均一に混合、造粒を行い、インストロン1137を用い、50mm/minの速度で30.4 MPaの加圧を行い、プレス成形した(7×11×70mm)。この成形品に130~240℃の温度で各時間、水熱処理したものを強度試験片とした。なお使用したオートクレーブはステンレス製、内容積約1000mlのものを、また底部に約100mlの水を加え、昇温速度は約1.2℃/minで行った。

反応生成物の同定はX線回折装置(理学電機製)、TG-DTA(セイコー電子TG/DTA-30)を用いて行った。また、結晶成長の様子を走査電子顕微鏡(明石ALPHA-30)で観察した。

機械的強度は試験片を約70℃で乾燥後、三点曲げ試験法で、試料の10個の平均値によって評価した。使用機器はインストロン1137でスパン距離は50mm、クロスヘッドスピードは1mm/minとした。さらに、生成物の内部組織、結晶状態などに起因する試料の吸水率、気孔率、カサ比重を測定した。熱膨張は、試料を約17mmの長さに切断し、TMA(セイコー電子TMA-30)を用いて測定した。

### 2. 3 ケイ石廃泥・消石灰の配合比と水熱処理温度が強度に及ぼす影響

消石灰とケイ石廃泥の比すなわちCaO/SiO<sub>2</sub>のモル比が0.10から0.90までの試料を成形し、130~240℃でそれぞれ10時間水熱処理を行ったときの試料の曲げ強度を Fig.2-2に示した。

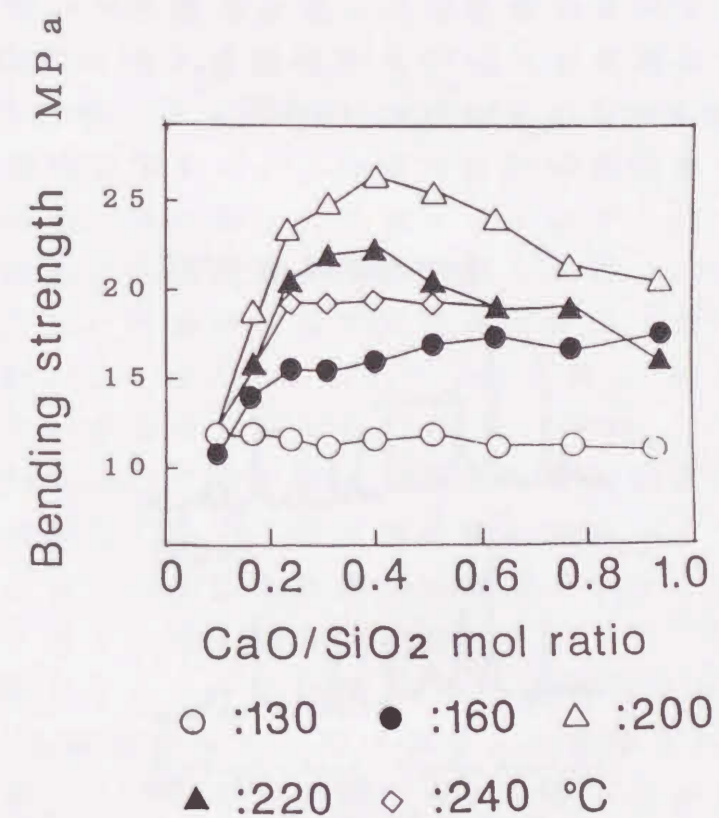


Fig.2-2 Relation between Bending Strength and Autoclaved Temperature

この結果、ケイ酸カルシウム水和物の強度は水熱処理温度が高くなるに従って大きくなり、200℃付近で最大となったが、それ以上の高温域では逆に曲げ強度は低下した。

石灰-石英系の反応生成物は温度の上昇とともにトバモライトジェルクCSH(II) < CSH(I) < トバモライト潜晶結晶 < トバモライト(これらをトバモライト族という)と連続的に幅広く生成され、また二つ以上の生成物が混在することもある。さらに高温での反応、あるいは長時間の反応で、トバモライトはゾノトライトに移行する。しかし、石灰、ケイ石廃泥比が0.40、処理温度が240℃の試料のX線回折図(Fig. 2-3)からはゾノトライトの存在はほとんど認められなかった。ゾノトライトの育成温度域は、150~400℃であるが、光田らの研究で10μm以下の石英、生石灰のサスペンション系、180℃の水熱処理でもトバモライトからゾノトライトへの分解に40時間以上を必要とし<sup>1)</sup>、この分解は容易に起こらないことが報告されている。とくにアルミニウムを含むトバモライトの場合には、さらにオーダーの違った時間を要するという報告もある<sup>1)</sup>。それゆえ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を数%含む消石灰-ケイ石廃泥系の130~240℃、10時間という水熱処理条件下では、トバモライトからゾノトライトへの分解は非常に少ないものと考えられる。

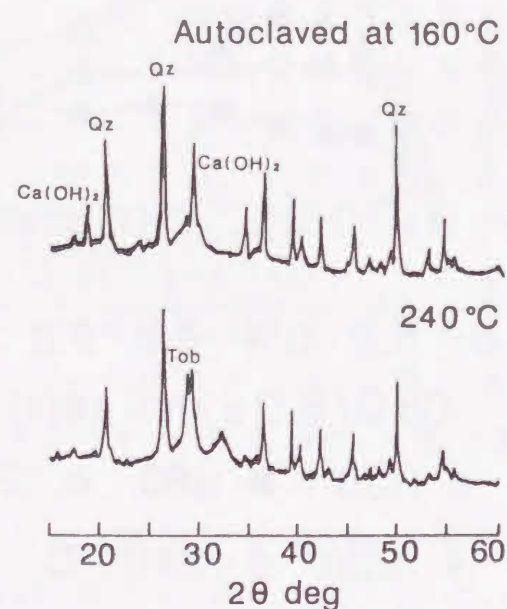


Fig. 2-3 X-ray Diffraction Patterns of Calcium Silicate Hydrate Autoclaved at 160 and 240 °C for 10h (CaO/SiO<sub>2</sub>=0.40)

Fig. 2-3において、水熱処理温度が160℃と低い場合、未反応のケイ石、消石灰のピークが確認できる。処理温度が240℃と高くなると、消石灰のピーク(2θ=18.3°, 34.2°)は消滅し、石英のピークも160℃の場合より低下しているのがわかる。2θ=29.3°に新しく反応生成物の回折ピークが現れ、トバモライトであることが確認された。

トバモライト族の機械的強度は、CSH(II)では低く、CSH(I)で強くなるが、トバモライトになると、再びやや低下する<sup>1)</sup>。ケイ石廃泥を原料とする系ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在のため、反応速度は遅く<sup>1)</sup>、短時間の反応では通常トバモライトの生成温度(180℃)以上の200℃でもCSH(I)の状態にあり、220℃あるいは240℃の温度でトバモライトに移行したため、Fig. 2-2にも示されているように、200℃付近で曲げ強度が最大を示したものと考えられる。

一方、配合比から機械的強度を評価すると、水熱処理温度200、220℃で消石灰、ケイ石廃泥の比(CaO/SiO<sub>2</sub>=0.4)の試料が最大の強度を示した。本実験のように圧縮成形した試料の石灰-石英系における石英の反応速度は、サスペンション系での場合に比べ著しく遅く、得られた試料の強度はケイ石廃泥を骨材とし、反応生成物をバインダーとした結合材の強さを測定しているものと考えられる。この場合、骨材とバインダーのバランスとバインダーそのものの機械的強度が問題となる。130、160℃の低温域では配合比に無関係に同程度の強度を示す理由として、機械的強度の低いCSH(II)がバインダーとなり、これが試料全体の強度を律しているものと考えられる。

また、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.1の試料では水熱処理温度に依存せず、同程度の曲げ強度を示した。これは消石灰の割合が少なくなると、バインダーとしての反応生成物の絶対量が少なくなり、全体としての強度が低下するものと考えられる。

つぎに、配合モル比を3種類とし、水熱処理温度180℃一定とした場合の、水熱処理時間と曲げ強度との関係をTable 2-IIIに示す。この結果から、48時間処理で各試料とも曲げ強度が最大となることが分かる。消石灰-石英系の水熱反応において、消石灰の反応は溶解律速、石英の反応は石英粒子表面が水和生成物で覆われ、その生成物相を通る物質移動が律速過程となると考えられており、消石灰が存在する間は生成物の緻密化が進行し、

Table 2-III Relation between Bending Strength and Autoclaved Time at 180°C

Autoclaved Time (h)	CaO/SiO <sub>2</sub> (mol ratio)		
	0.10	0.40	0.94
7	12.9	19.3	15.8
24	10.7	23.4	16.4
48	18.9	29.7	19.9
120	17.2	27.0	17.7

反応はおさえられ、この間に反応生成物のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比は高くなる。一方、消石灰が消費されると組成は疎となり、石英の移動が容易になり、反応速度は大きくなる。それゆえ、Fig. 2-3との結果から高強度のケイ酸カルシウム水和物を得るためには温度によって反応を促進するか、あるいは長時間養生を行う必要があると考えられる。

#### 2. 4 ケイ酸カルシウム硬化体の微細構造と諸性質

Fig. 2-4, 5にCaO/SiO<sub>2</sub>モル比が0.4で160, 200°C水熱処理した試料のTG-DTAをそれぞれ示した。

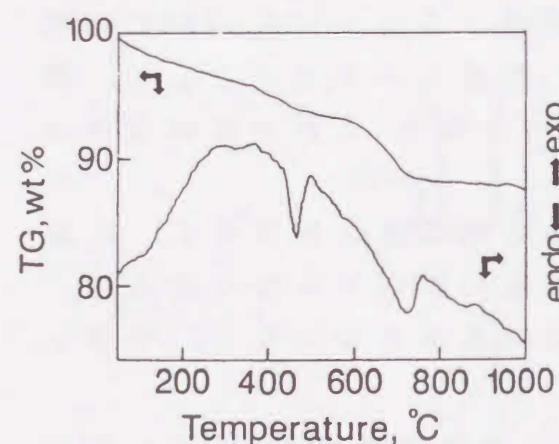


Fig. 2-4 TG-DTA of Calcium Silicate Hydrate Autoclaved at 180°C, 10h (CaO/SiO<sub>2</sub>=0.40)

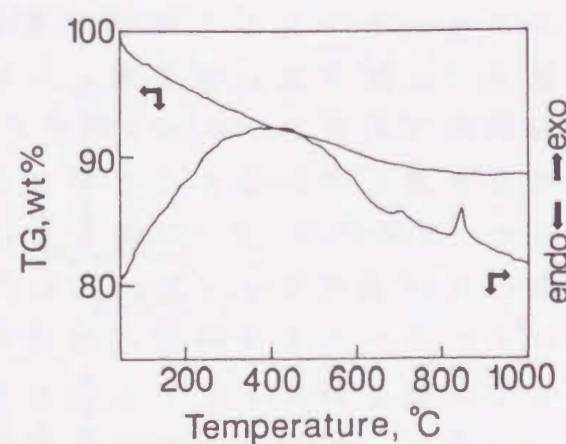


Fig. 2-5 TG-DTA of Calcium Silicate Hydrate Autoclaved at 200°C, 10h (CaO/SiO<sub>2</sub>=0.40)

Fig. 2-4には約480°Cに消石灰の吸熱ピークが見られることから、消石灰が残存し、そのため反応生成物が石灰に富んだCSH(II)にあることを示唆している。

約700°Cの吸熱ピークは、未反応の消石灰が炭酸化してできたCaCO<sub>3</sub>の分解によるものではなく、CSH(II)に至るまでのケイ酸カルシウム水和物の中間生成物が炭酸化されたものと考えた方が妥当だと思われる。なぜならば消石灰の多い試料においても、残存消石灰の量にこのピークの大きさは比例せず、むしろ反比例する傾向を持つからである。

Fig. 2-5のように、200°C水熱処理の試料になると、残存消石灰はほとんど認められなくなる。

840°C付近の発熱ピークはCSH(I)からβ-ケイ灰石(ワラストナイト)への転移によるものである。このピークはCSH(I)の量に比例することから、前述した強度との間に良好な相関関係があると考えられている<sup>11)</sup>。

構造物として使用する場合の重要な特性である吸水率、気孔率、かさ比重それぞれをFig. 2-6, 7, 8に示した。

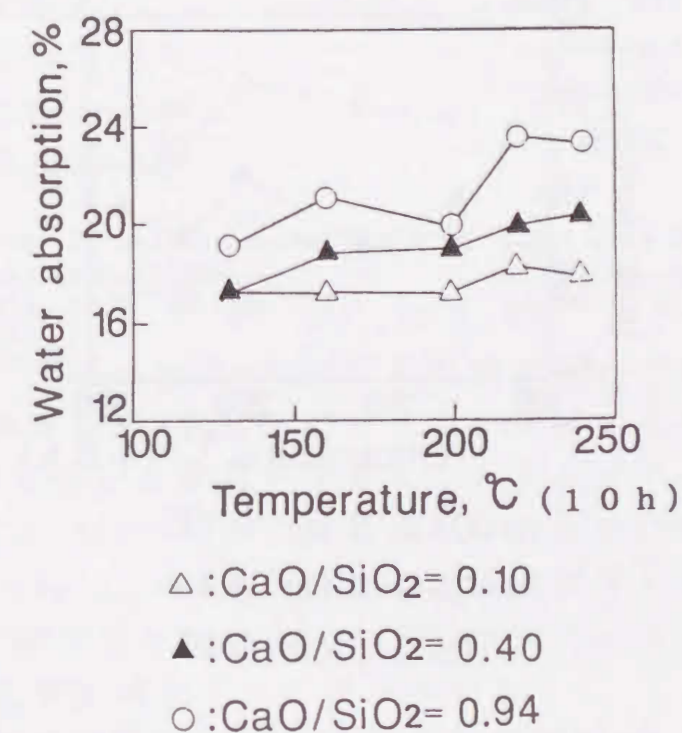


Fig. 2-6 Dependence of Water Absorption on Autoclaved Temperature

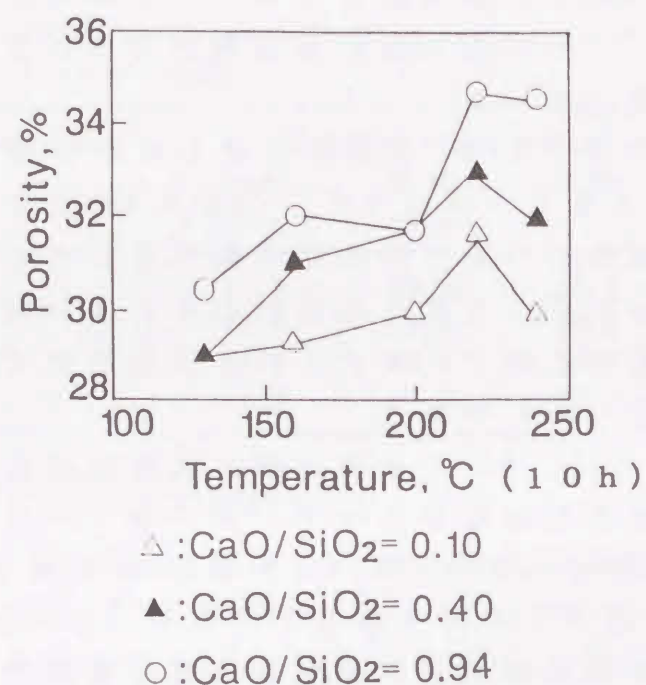


Fig. 2-7 Dependence of Porosity on Autoclaved Temperature

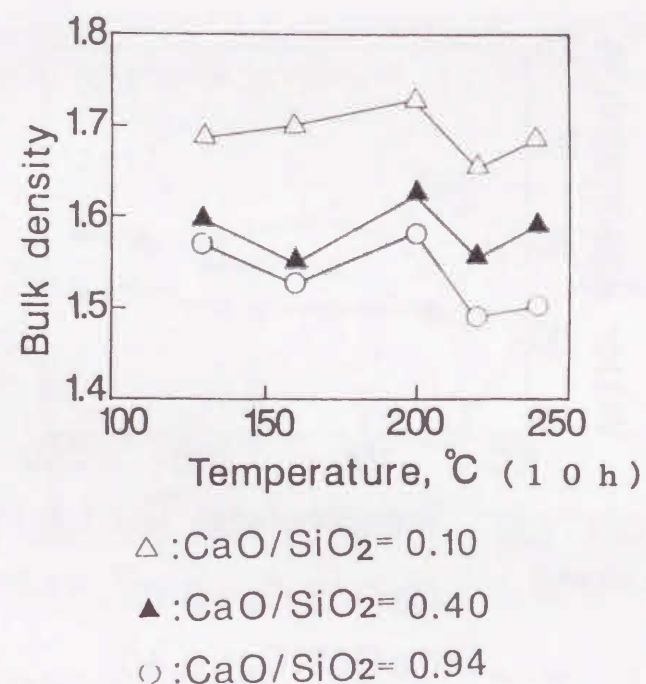


Fig. 2-8 Dependence of Bulk Density on Autoclaved Temperature

これらの測定には、配合比  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.10, 0.40, 0.94$  で、10時間水熱処理した試料を使用した。吸水率、気孔率は共に消石灰の割合が多くなるに従って大きくなった。これはジェル状あるいは板状晶のケイ酸カルシウム水和物の生成量が消石灰の量に比例して多くなるためと考えられる。水熱処理温度による影響は生成される結晶系が種々に変化するため、単純な傾向を示さなかった。かさ比重は吸水率、気孔率と逆の傾向を示した。水熱処理温度  $200^\circ\text{C}$ 、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.10, 0.40, 0.94$  の試料の熱膨張を Fig. 2-9 に、配合比  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.40$ 、水熱温度を  $160, 200, 240^\circ\text{C}$  と変えた試料の熱膨張を Fig. 2-10 に示した。

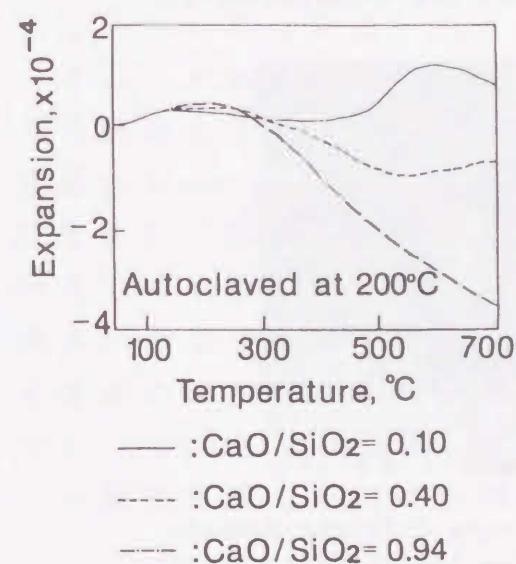


Fig. 2-9 Dependence of Thermal Expansion on Different Compositions Autoclaved at  $200^\circ\text{C}$  for 10h

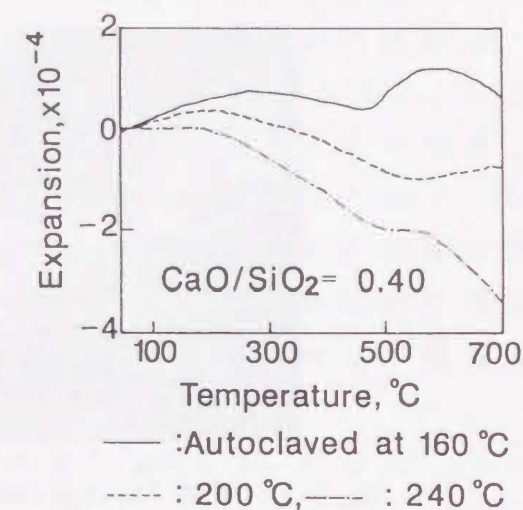


Fig. 2-10 Dependence of Thermal Expansion on Autoclaved Temperature ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.40$ )

Fig. 2-9 から、水熱処理温度  $200^\circ\text{C}$  の熱膨張はいずれの配合比においても、室温から約  $250^\circ\text{C}$  までわずかに膨張するが、それ以上の温度では脱水による収縮が始まることが分かる。ケイ石配合比の多い試料は、約  $573^\circ\text{C}$  に  $\alpha$  型石英から  $\beta$  石英に転移する膨張が見られる。Fig. 2-10 から、水熱処理温度が高くなるに従って反応生成物が増加し、脱水による収縮が大きくなるとともに、同時に  $573^\circ\text{C}$  の膨張も減少することが分かる。

$200^\circ\text{C}$  水熱処理試料において、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.10, 0.40, 0.94$  の走査電子顕微鏡写真を Fig. 2-11, 12, 13 にそれぞれ示した。同一試料中にさまざまな形態の、すなわち、結晶化度の異なる結晶や、非晶質様の CSH が共存しており、個々の表面写真からその

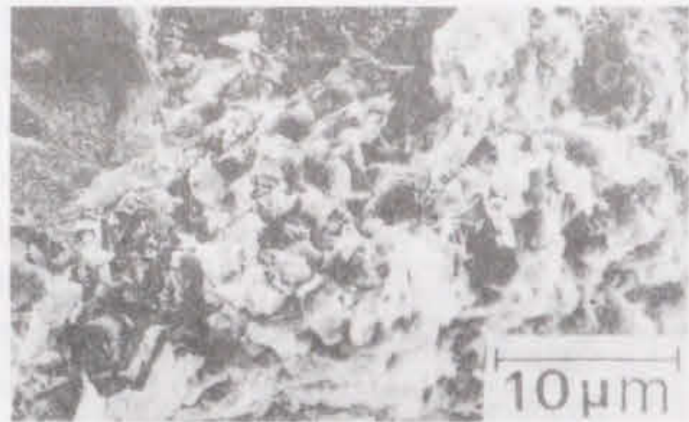


Fig. 2-11 SEM Photograph of Calcium Silicate Hydrate Autoclaved at 200°C for 10h (CaO/SiO<sub>2</sub>=0.10)

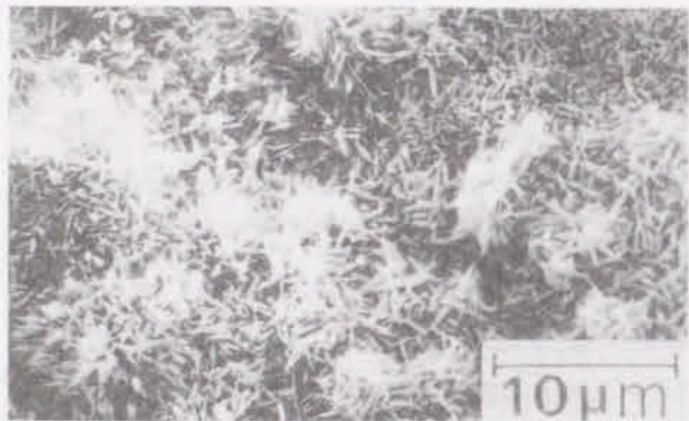


Fig. 2-12 SEM Photograph of Calcium Silicate Hydrate Autoclaved at 200°C for 10h (CaO/SiO<sub>2</sub>=0.40)



Fig. 2-13 SEM Photograph of Calcium Silicate Hydrate Autoclaved at 200°C for 10h (CaO/SiO<sub>2</sub>=0.40)

試料の内部構造を正確に論じることは難しいが、これらはそれぞれの試料の特徴的な視野である。Fig. 2-11では反応の終わったケイ石廃泥の表面と思われる比較的単純な相が見られ、Fig. 2-13では石灰に富むジェルと思われるものが観察された。

Fig. 2-12で見られる結晶は短冊状のトバモライト結晶と考えられるが、X線回折からは試料全体としての結晶化度はあまり高くなく、トバモライト結晶が試料全体の構造を支配しているとは思われない。また配合比がCaO/SiO<sub>2</sub>=0.40とFig. 2-12と同じ場合で水熱処理温度が130、160°Cと低い場合にはジェル様の相しか観察されないが、処理温度が高くなると、Fig. 2-12に見られるようなかなり発達したトバモライト結晶が観察される。

このケイ石廃泥を用いたケイ酸カルシウム水和物の試料は、その構造上から、またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むという化学的理由から、反応速度は遅い。ケイ酸質原料の溶解度を増加させ、反応を促進させるため、種々のアルカリを添加した報告が見られるが<sup>14)</sup>。本研究では水酸化ナトリウム添加の効果について種々の性質の評価を試みた。調整方法はこれまでの試料と同様で造粒時に使用する水のかわりにNaOH 5%溶液、15%溶液を原料に対して重量比で約11%混合し成形した。

水熱処理温度と機械的強度の関係をFig. 2-14に示した。

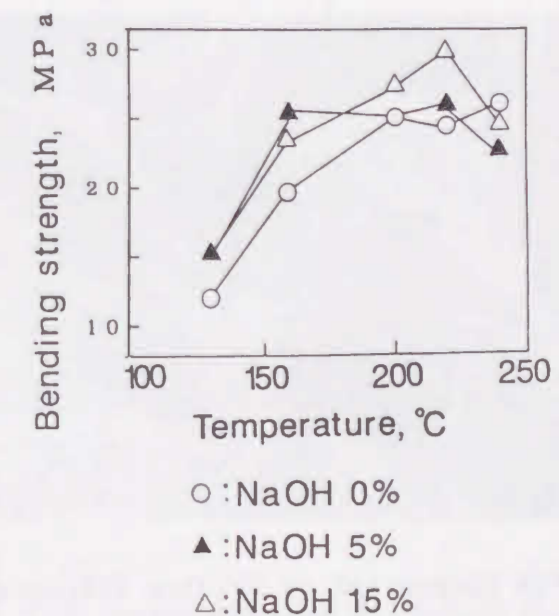


Fig. 2-14 Between Autoclaved Temperature and Bending Strength of Specimens Prepared with NaOH Solution

消石灰,ケイ石廃泥の割合は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.40$  一定とした.  $\text{NaOH}$  の添加は一般に反応を促進させるが, 多量に添加すると逆に反応を妨げるため, 低濃度で行った. Fig. 2-14において, 低温度域での反応促進, 曲げ強度の増加は認められたが, 曲げ強度が最大になる温度の引き下げに寄与しているか否かは定かではない.

$\text{NaOH}$  15% 溶液を用いた場合の吸水率は, 水熱処理温度  $180^\circ\text{C}$  で 16%,  $210^\circ\text{C}$  で 13%, 気孔率はそれぞれ 27%, 21% となり, 水酸化ナトリウムを添加しない試料よりいずれも減少した.

熱分析 (TG, DTA) 結果より,  $\text{NaOH}$  濃度が増加するに従って, 中間生成物の吸熱ピーク,  $\beta$ -ケイ灰石生成の発熱ピークが低温側にシフトすることがわかった. これは反応生成物が結晶質のものからややガラス質状のものに変化したためと考えられる. また反応生成物の脱水量は  $\text{NaOH}$  濃度が高くなるに従って増加した.

Fig. 2-15に  $\text{NaOH}$  15% 溶液,  $180^\circ\text{C}$  10時間水熱処理試料の走査電子顕微鏡写真を示した.  $\text{NaOH}$  無添加のものと比較すると, ケイ石廃泥表面での溶解反応が促進していることがわかる. アルカリの添加はケイ酸カルシウム水和物の生成反応を促進するのに効果的であることが分かった. その種類, 濃度, 調整法の検討は第3章で行う.



Fig. 2-15 SEM Photograph of Calcium Silicate Hydrate Autoclaved at  $200^\circ\text{C}$  for 10h Used  $\text{NaOH}$  15% Solution ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.40$ )

### 第3章 アルカリ添加による反応促進効果

#### 3. 1 緒言

ケイ酸質原料と消石灰とを水熱処理することによって得られるケイ酸カルシウム水和物は強度, 耐熱性, 加工性などの性状が優れているため, 工業材料, 建築材料として広く用いられている. ケイ酸-消石灰系の水熱反応において, 生成する鉱物種は数多く存在し,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比, 反応温度, 反応時間, 圧力などの諸条件によって, 性質の異なる硬化体を得られる. さらに, 原料の性状, 化学組成, 前処理, 粒度などの調整方法によって, 反応速度, 中間生成物などが変化し, 複雑な反応経過をたどることが知られている.

これらのケイ酸カルシウム水和物の強度は, CSHで強くなり, Tobermoriteで再びやや弱くなると報告されている<sup>1)</sup>.

第2章では, ケイ石廃泥と工業用消石灰を原料とし, おもに  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比, 反応温度, 反応時間などの反応条件について検討した. その結果, 最大曲げ強度約 29.4MPaの硬化体を得られた.

しかし, 工業的なオートクレーブの処理温度である  $180^\circ\text{C}$  で処理した場合, 48時間もの長い反応時間を必要とした.

そこで, 本章では石英-消石灰系に各種アルカリを加え, 石英の溶出を促進して反応性を高める<sup>1)</sup>ことを試みた. また, 使用したケイ石廃泥は粒子径が小さいにもかかわらず, 反応が遅い理由として, 原料の不純物として含有している鉄およびアルミニウム化合物の影響が考えられる<sup>2)</sup>. この点を明らかにするため, 市販の試薬である石英-水酸化カルシウムの系との反応性を比較検討した. 硬化体の性質として, 曲げ強度試験のほか, 吸水率, 気孔率, かさ比重, 熱膨張率について検討した. さらに, この硬化体にチタン酸カリウムウイスキーを混入させた場合の諸性質についても調べた.

#### 3. 2 ケイ酸カルシウム水和物合成におよぼす各種アルカリの影響

ケイ酸質原料として, チャート層から産出される徳島県産のケイ石<sup>3)</sup>の残渣である廃泥を, 石灰質原料として, 徳島県産の工業用消石灰を用いた. ケイ石廃泥と消石灰の化学分析値およ

びケイ石廃泥の粒度分布（平均粒子径 $5.6\mu\text{m}$ ）は第2章の場合と同じものである。アルカリの影響を検討した供試材料は和光純薬（株）の石英および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた。なお試薬の石英の平均粒子径が $120\mu\text{m}$ であったので、ボールミルで粉碎し平均粒子径を $5.6\mu\text{m}$ となるよう揃えたものを用いた。この石英の粒度分布をFig. 3-1に示した。

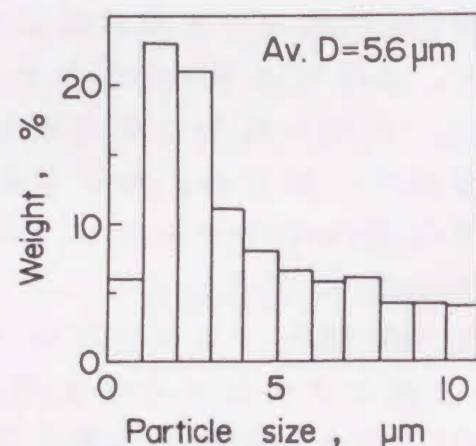


Fig. 3-1 Particle Distribution of Ballmilled Silica

溶媒として用いた $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ はいずれも試薬一級を用いた。チタン酸カリウムウイスキー ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ , 以下PTWと略記する) は大塚化学（株）のテイスモを用いた。

ケイ酸カルシウム水和物の生成反応に及ぼすアルカリの影響を調べるため、水熱合成はサスペンション系で行った。

配合比は予備実験の結果、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.8\sim 1.5$ において、X線回折および示差熱分析結果ともに顕著な差異が認められなかった。ケイ石廃泥-消石灰と、試薬の石英- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系と共に、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$ に配合した。その約1gを内部がテフロン製で内容積8mlの圧力容器に水またはアルカリ水溶液と共に封入、 $180^\circ\text{C}$ でかく押し水熱合成した。

石英の溶出度を調べた実験も同様に、1gの石英を水またはアルカリ水溶液5mlと共に圧力容器に封入して行った。硬化体試料の配合は、第2章で曲げ強度が最大であった $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.4$ を選び配合した。

この配合比で調整した原料に重量比で約11%の水または所定の濃度のアルカリ水溶液を加え、全体を均一に混合、造粒を行った後、インストロン1137を用い、50mm/minの速度で、圧力30.4MPa

で、プレス成形した( $7\times 11\times 70\text{mm}$ )。

この成形品を $180^\circ\text{C}$ で各時間、水熱処理したものを強度試験片とした。なお、合成試料、硬化体試料ともデシケーター内で乾燥、保存した。

反応生成物の同定はX線回折装置（理学電機）、TG-DTA（セイコー電子TG/DTA-30）を用いて行った。また、結晶成長の様子を走査電子顕微鏡（明石ALPHA-30）で観察した。

機械的強度は試験片を $70^\circ\text{C}$ で乾燥した後、三点曲げ試験法で、試料の10個の平均によって評価した。機器はインストロン1137を用い、スパン距離は50mm、クロスヘッドスピードは1mm/minとした。

吸水率は、JIS R2205に基づき測定した。熱膨張の測定にはセイコー電子TMA-30を用いた。

Fig. 3-2およびFig. 3-3に、原料にケイ石廃泥-消石灰を用い、 $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiOH}$ をそれぞれ添加し、サスペンション系で水熱合成したケイ酸カルシウム水和物の示差熱分析結果を示した。

反応温度、時間はいずれも $180^\circ\text{C}$ 、6時間とした。 $\text{KOH}$ を添加した場合、 $\text{NaOH}$ とほぼ同じDTA曲線を示した。

Fig. 3-2, Fig. 3-3に示されているように、アルカリを添加していない試料では、 $480^\circ\text{C}$ 付近に残存消石灰の脱水に基づく吸熱ピークがわずかに見られる。

Fig. 3-2から、 $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ を添加した試料にはいずれも $480^\circ\text{C}$ の吸熱ピークは認められない。すなわち、 $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ とも水熱反応を促進することが分かった。

$840^\circ\text{C}$ 付近の発熱ピークはCSHが $\beta$ -ケイ灰石へ結晶化するときのものである。硬化体の強度は一般にTobermorite族の中では最も高いと言われており、このピークの高さは硬化体の強度と並行関係にあるとされている<sup>1)</sup>。

$700^\circ\text{C}$ 付近の吸熱ピークは $\text{CaCO}_3$ の分解と一致する。しかし、このピークの大きさは、 $480^\circ\text{C}$ 付近の残存消石灰の脱水吸熱ピークの大きさとの間に相関が認められない。

したがって、これはカルシウムに富む中間生成物のgelあるいはCSHが炭酸化したものであると判断した。

一方、 $\text{LiOH}$ を添加した場合、Fig. 3-3に示されているように、Tobermorite族の生成に対してほとんど効果がなく、 $\beta$ -ケイ灰

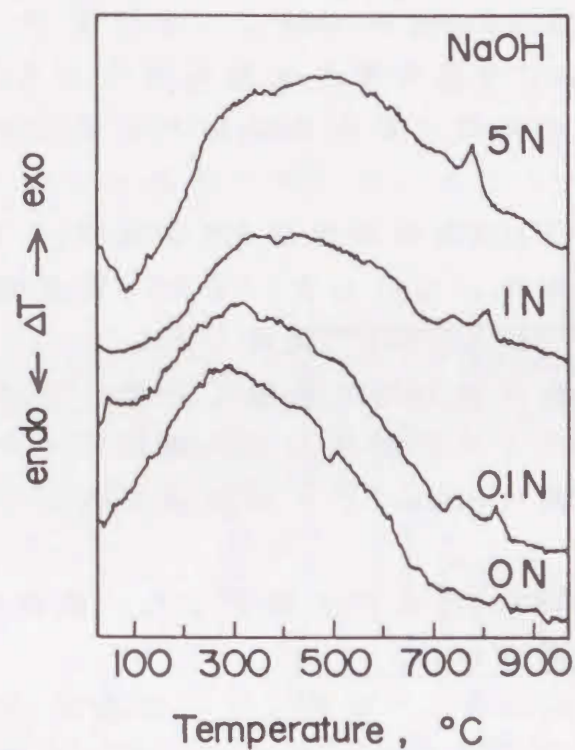


Fig. 3-2 DTA Curves of Autoclaved Products using Waste Silica at 180°C for 6h (NaOH)

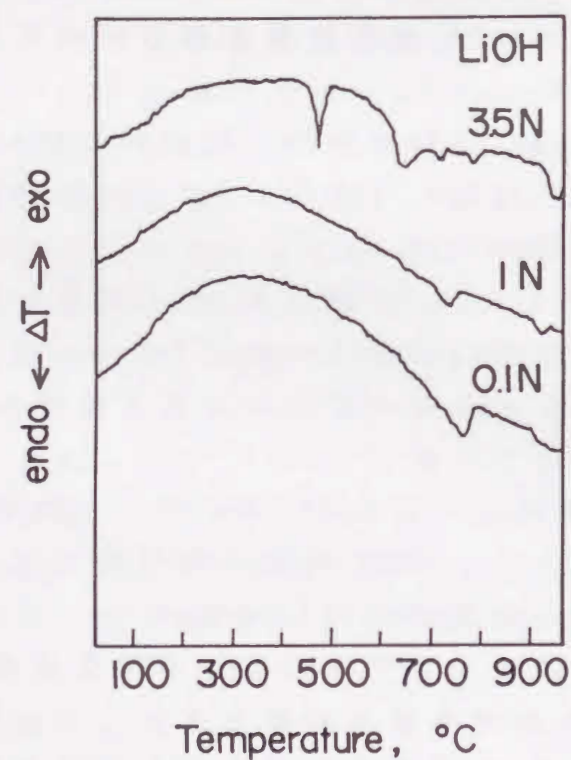


Fig. 3-3 DTA Curves of Autoclaved Products using Waste Silica at 180°C for 6h (LiOH)

石への結晶化ピークも現れないため、CSHの生成を阻害しているものと考えられる。とくに、高濃度のLiOH添加試料は長時間の水熱処理でも、原料の消石灰が残存しており、著しく反応が阻害されていることが分かる。

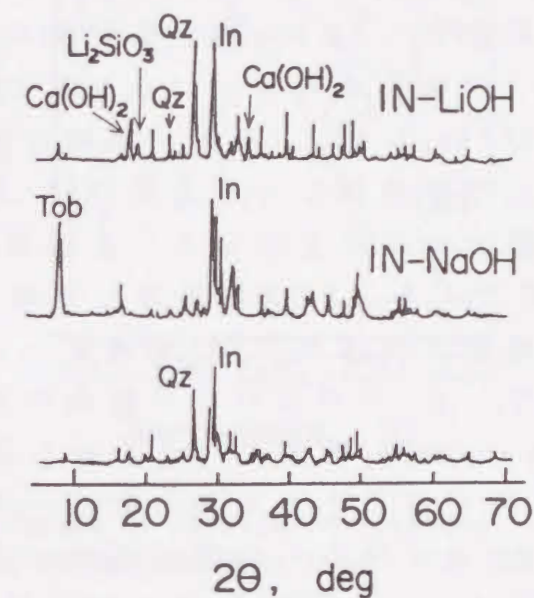


Fig. 3-4 X-ray Diffraction Patterns of Autoclaved Products using Waste Silica at 180°C for 6h

Fig. 3-4に、ケイ石廃泥、消石灰を原料として用い、アルカリ無添加、および1NのNaOH、LiOHをそれぞれ添加し、サスペンション系で水熱合成したケイ酸カルシウム水和物のX線回折図を示した。

反応温度、時間はいずれも180°C、6時間である。KOHを添加した場合、NaOHとほぼ同じ回折図を示した。アルカリ無添加の場合、原料の石英が残存しているのが認められる。NaOH、KOHを添加した場合、石英のピークは見られず、 $2\theta = 7.8^\circ$ のTobermoriteのピークが濃度の増加につれて、シャープになり、結晶化が進んでいることが分かる。

図中のInは $\text{CaCO}_3$ のピークに相当するが、Tobermoriteの量が増えるにつれて、このピークが低くなることから、DTAで記述したように中間生成物の炭酸化したものと考えられる。

一方、LiOHを添加した場合、Fig. 3-4に示されているように、



原料である石英や消石灰が残存しており、ケイ酸カルシウム水和物の生成反応が阻害されていることが分かった。また、高濃度の場合、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ の回折ピークも確認できることから、ケイ酸リチウムが石英の表面に生成したため、反応が低下したものと考えられる。

つぎに、平均粒径を $5.6\mu\text{m}$ に揃えた試薬の石英と水酸化カルシウムについて、同様にサスペンション系で水熱反応を行った。

Fig. 3-5 および Fig. 3-6 に、石英、水酸化カルシウムを用い、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{LiOH}$ をそれぞれ添加して、水熱合成したケイ酸カルシウム水和物の示差熱分析結果を示した。反応温度、時間はいずれの $180^\circ\text{C}$ 、6時間である。 $\text{KOH}$ を添加した場合は、前述と同様、 $\text{NaOH}$ を添加した場合とほぼ同じDTA曲線を示した。ケイ石廃泥-消石灰と比較して、 $\beta$ -ケイ灰石への結晶化ピークはより顕著になり、残存する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸熱ピークも現れなかった。これより、 $\text{CSH}$ の生成が進んでいることが分かった。一方、 $\text{NaOH}$ 濃度が高くなるにつれて、 $\beta$ -ケイ灰石への結晶化ピークは低温度側へシフトし、ブロードになっている。5Nの $\text{NaOH}$ を添加した場合のX線回折図のTobermoriteの回折ピークはややブロードになっていることと合わせて考えると、化学組成に幅のあるものが混在しているか、あるいはガラス質状のものが生成しているためであると予想される。

$\text{LiOH}$ 添加の場合には、Fig. 3-6に示したように $\beta$ -ケイ灰石への結晶化発熱ピークは消失し、廃泥系と同様 $\text{CSH}$ の生成が著しく遅延されている。高濃度の場合には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水吸熱ピークも観察され、X線回折図からは、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ の生成が確認できた。

### 3. 3 各種アルカリによる石英の溶出

前述したように、ケイ酸カルシウム水和物の生成反応における $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ の添加効果は石英の溶出がもたらせたものと考えられる。そこで、各種アルカリによる石英の溶出度について調べた。

Fig. 3-7に各種、各濃度のアルカリ水溶液5mlに対する試料の石英（平均粒子径、 $5.6\mu\text{m}$ ）1gの溶出度を示した。水熱条件は $180^\circ\text{C}$ 、6時間で行った。縦軸の溶出度は初期重量に対する重量減少量を百分率で表示した。

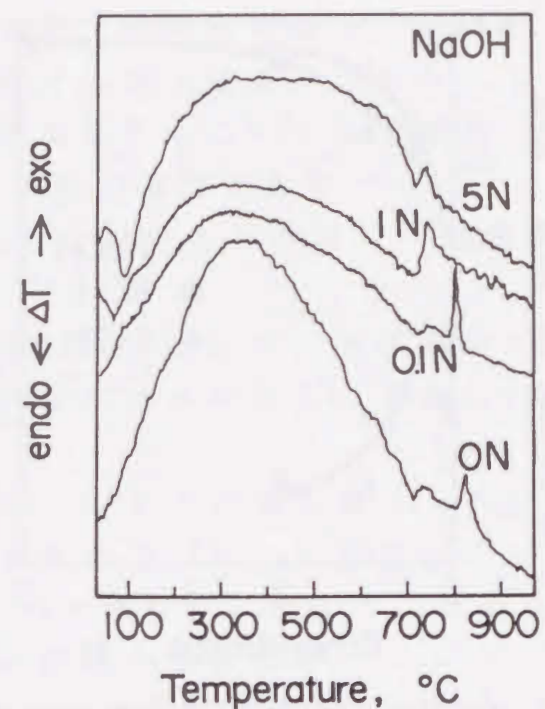


Fig. 3-5 DTA Curves of Autoclaved Products using Ballmilled Quartz at  $180^\circ\text{C}$  for 6h ( $\text{NaOH}$ )

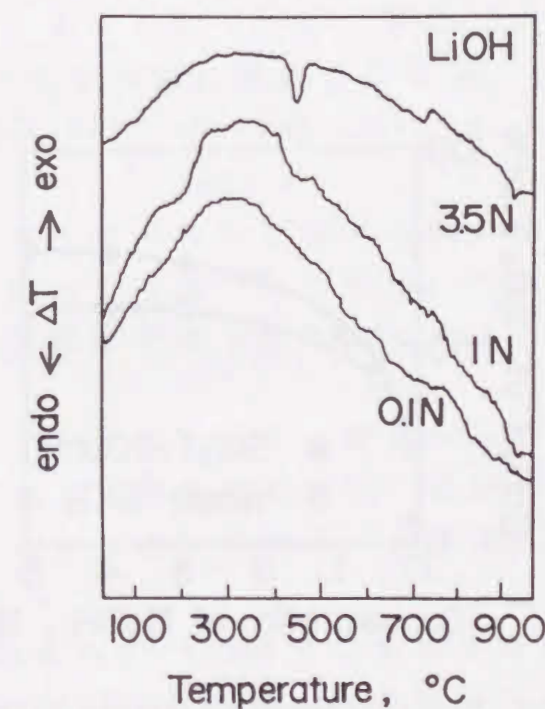


Fig. 3-6 DTA Curves of Autoclaved Products using Ballmilled Quartz at  $180^\circ\text{C}$  for 6h ( $\text{LiOH}$ )

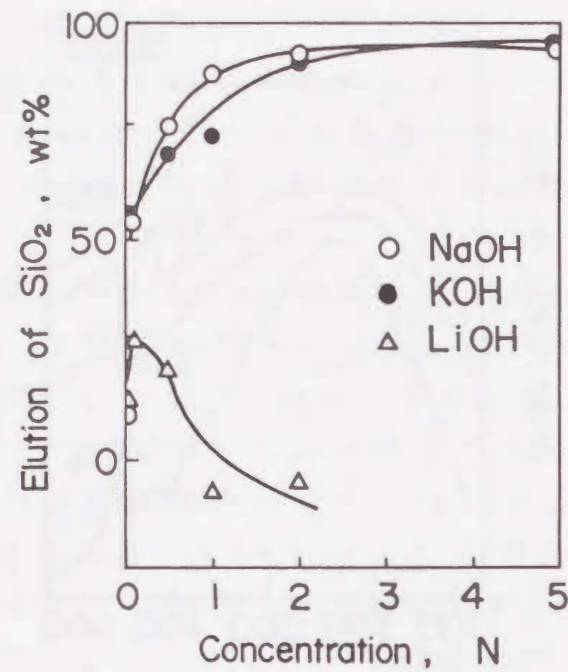


Fig. 3-7 Elution Curves of Ballmilled Quartz in Alkaline Solutions

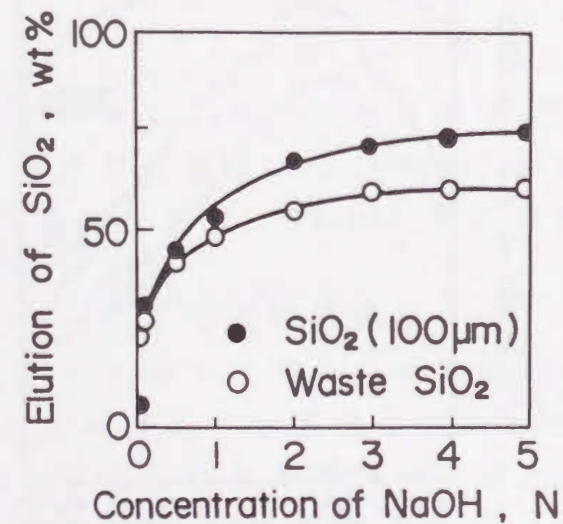


Fig. 3-8 Elution Curves of Quartz (Averaged Diameter, 100 μm) and Waste Silica in NaOH Solution

LiOH水溶液の場合、石英の溶出は、低濃度(0.1, 0.5N)では水だけの時より若干の溶出効果が見られたものの、高濃度になると逆に重量が増加した。この反応生成物をX線回折により同定したところ、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ が確認できた。一方、NaOH, KOHとも2N以上の濃度では90%以上溶出することが分かった。

Fig. 3-8にNaOH水溶液5mlに対する試料の石英(粒子径100 μm)とケイ石廃泥1gの溶出度を示した。条件はFig. 3-7の場合と同じである。

Fig. 3-7, 8から、シリカの溶出量は、アルカリ溶液の種類、およびケイ酸質原料の違いにより異なることが分かった。これがCa(OH)<sub>2</sub>との水熱反応において、反応生成物や反応速度に違いが生じてくる原因と思われる。

Fig. 3-8のケイ石廃泥の溶出度はNaOH濃度が増加しても、約60%で飽和する。残渣をX線回折により同定した結果、ゼオライトの一種であるAnalcite( $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )が生成していることが分かった。

元素分析結果より、ケイ石廃泥中の不純物として、鉄、アルミニウム成分が多く認められている。また、ケイ石廃泥の石英以上のX線回折ピークを詳細に検討した結果、白雲母類のGlauconite( $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_2(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_{10}$ )が混入していることが判明した。

このことから、ケイ酸カルシウム水和物の生成反応において、ケイ石廃泥の反応がやや悪かったのは、この不純物である雲母類が反応し、石英表面を覆ったためであると思われる。

### 3. 4 アルカリを添加したケイ酸カルシウム硬化体の性質

ケイ石廃泥、消石灰をCaO/SiO<sub>2</sub>=0.4に配合して、硬化体を作製し、これらの曲げ強度、吸水率、気孔率、かさ比重、熱膨張率などを調べた。

Fig. 3-9に硬化体の6~120時間の水熱処理による曲げ強度の変化を示した。この図から、NaOH水溶液を添加した硬化体はNaOH濃度が高くなるにつれて、最高曲げ強度が上がっていくのが分かる。

特に、5, 15NのNaOH水溶液を添加した場合、同一反応時間にお

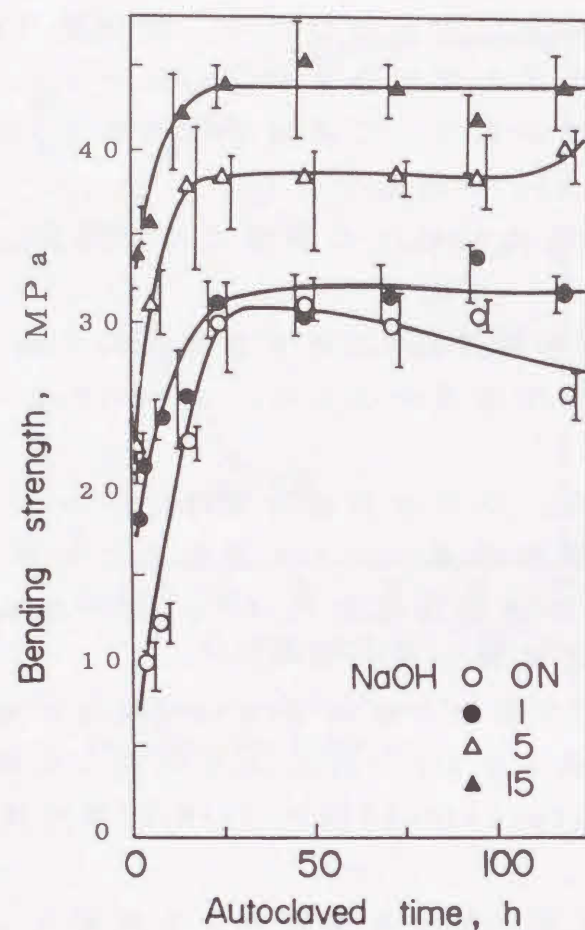


Fig. 3-9 Bending Strength of Autoclaved Briquettes using Silica and Lime at 180°C for Several Hours

ける無添加の試料に比べると、極めて高い曲げ強度を示した。さらに、高濃度のNaOHを添加したものは水熱合成初期における曲げ強度の増加が顕著になる。このことから、NaOHによってケイ酸カルシウム水和物硬化体の反応が促進されたことが分かる。

一般に、構造用材料として用いる場合には、強度だけでなく、硬化体の吸水率、気孔率あるいは熱膨張率などが重要な特性となる。そこで、これらについて検討した。

Fig. 3-10, 11, 12にそれぞれ吸水率、気孔率、かさ比重を示した。Fig. 3-10, 11から、NaOH水溶液を添加していない硬化体では、反応が進むにつれて吸水率、気孔率ともに増加している。一方、1, 5NのNaOHを加えた試料では反応途中に、これらの値が減少す

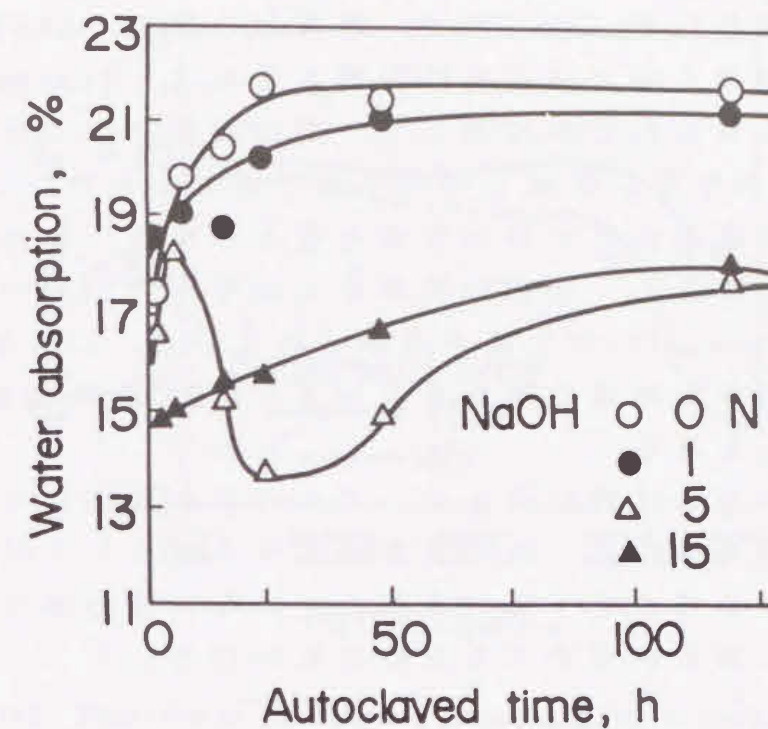


Fig. 3-10 Dependence of Water Absorption on Autoclaved Time

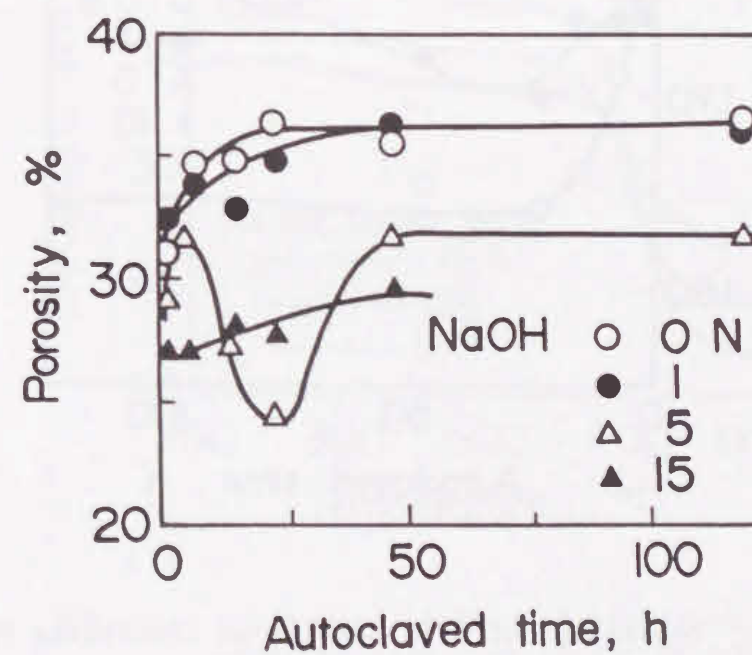


Fig. 3-11 Dependence of Porosity on Autoclaved Time

る部分が認められる。NaOH添加，無添加の場合のSEM写真を観察すると，無添加の場合には反応時間とともに，Tobermoriteの板状結晶が多数見られるのに対して，添加試料では，反応途中において，gel状物質が生成していることが分かった。このことから，上記の現象が生じているものと考えられる。また，NaOHを添加した硬化体にも，反応時間が長くなると，DTAやX線回折結果から，Tobermoriteの生成が確認されている。この場合，硬化体の組織は，板状結晶の間を高アルカリのgel状物質が埋めているものと考えられる。

Fig. 3-12のかさ比重に関して，アルカリを添加していない硬化体は，反応が進むにつれて比重は大きく減少している。これは前記と同様の理由で，NaOHを加えていない硬化体は反応が進むにつれて，細孔が増加するためと思われる。

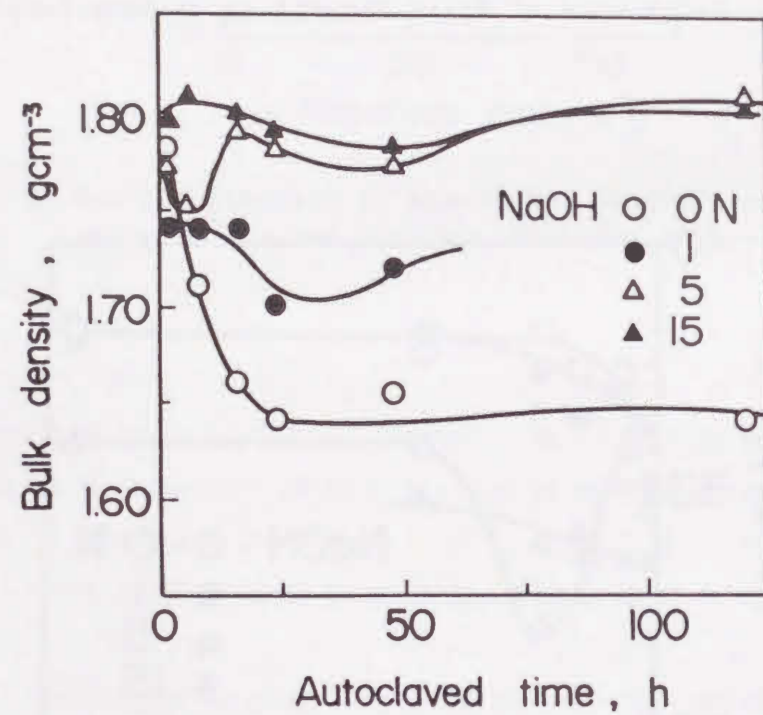


Fig. 3-12 Dependence of Bulk Density on Autoclaved Time

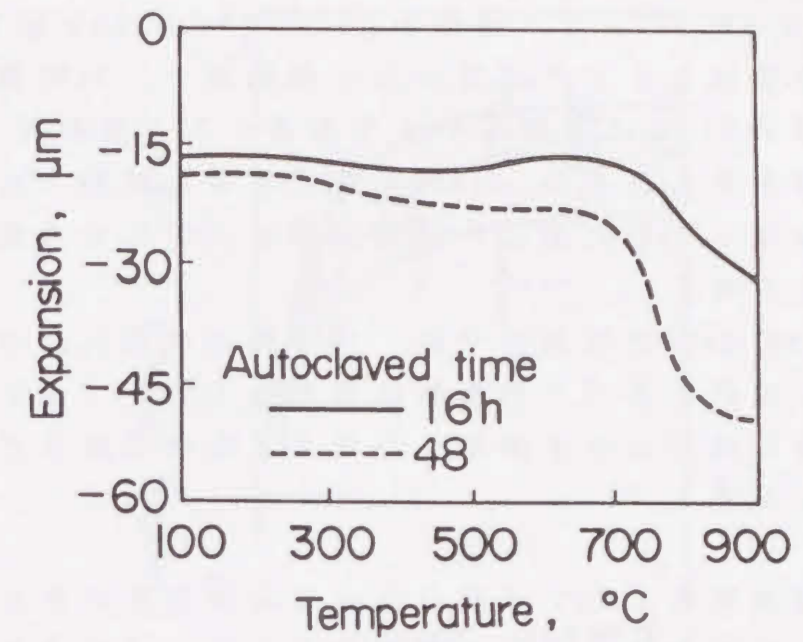


Fig. 3-13 Dependence of Thermal Expansion on Autoclaved Time

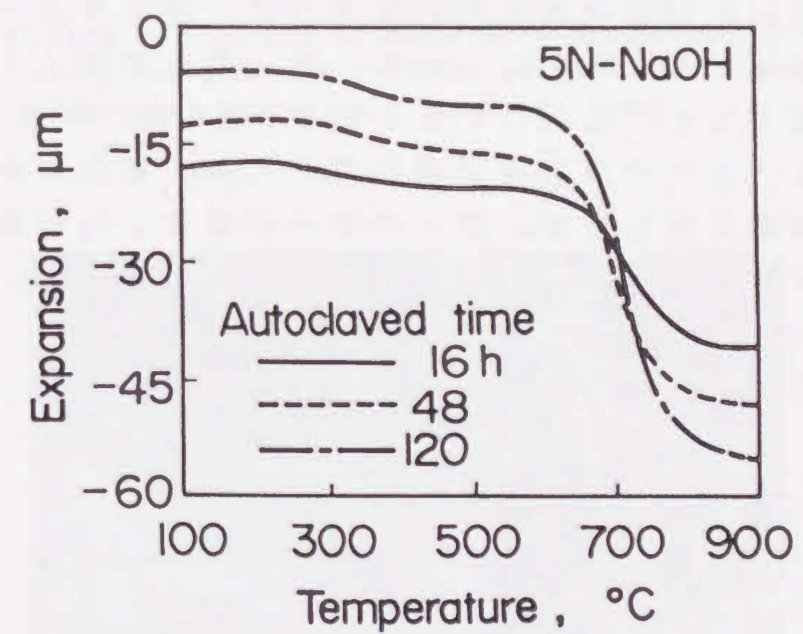


Fig. 3-14 Dependence of Thermal Expansion on Autoclaved Time (Added 5N NaOH)

Fig. 3-13, 14にアルカリ無添加および5NのNaOHを添加した硬化体試料の熱膨張を示した。アルカリ無添加で、16時間反応させた硬化体は約570℃に未反応の $\alpha$ 型石英から $\beta$ 型石英への転移に基づく膨張が見られるが、48時間反応させた試料では転移に基づく膨張はなく、逆に反応生成物が増加したための脱水による収縮が大きくなる。

Fig. 3-14のNaOH添加試料では、16時間の水熱反応で、570℃付近の石英の転移に基づく熱膨張は消失している。また、反応時間は長くなるほど、ケイ酸カルシウム水和物の脱水に基づく収縮が大きくなる。

### 3. 5 繊維強化したケイ酸カルシウム硬化体の曲げ強さ

つぎに、最近石綿に変わる補強剤として、注目されているチタン酸カリウムウイスキー (PTW) を混入した場合の曲げ強度をFig. 3-15に示した。ここでは、NaOH(1N)添加の場合を示したが、アルカリ無添加の場合も強度はやや増加しており、また最高曲げ強さに達するまでの水熱反応時間は長くなることが分かった。さらに、Fig. 3-15に示されているように、ウイスキーの量は1wt%で強度が最大となり、2, 3wt%と混入量を増加した場合、逆に強度が低下した。これはFig. 3-16のSEM写真に示されているように、ウイスキーの混入量が多い場合には、硬化体が空けきの多い内部構造となるため、ウイスキーが集合した組織を持つためと考えられる。

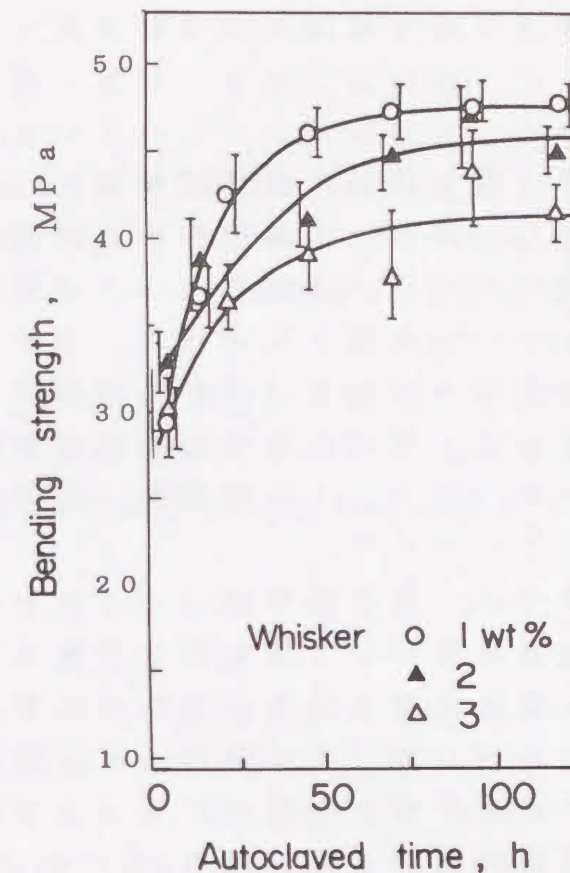


Fig. 3-15 Bending Strength of Autoclaved Briquettes using Waste Silica and Lime at 180°C for Several Hours (Addition of Potassium Titanate Whisker)

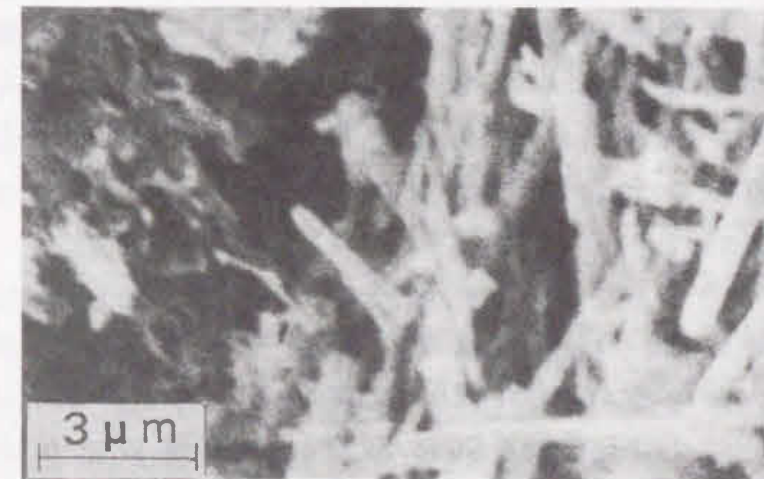


Fig. 3-16 SEM Photograph of Autoclaved Briquettes using Waste Silica and Lime at 180°C for 48h (Added 3wt% Potassium Titanate Whisker)

## 第4章 コロイダルシリカ添加による軽量化

### 4.1 緒言

ケイ酸カルシウム硬化体は、廉価で保温性、加工性などの性状に優れることから、建材、工業材料などに広く用いられている。一般にケイ酸カルシウム硬化体は、ケイ酸質原料と石灰とを水熱(オートクレーブ)処理して得られ、トバモライト、ゾノトライトなどの結晶相と、CSHと呼ばれる非晶質状物質とから構成されている。さらに、用途に応じた硬化体を作製するため、水熱条件、気泡剤等の添加による軽量化、断熱性の向上などの工夫がなされている<sup>1)~3) (1967)</sup>。

第2章、第3章では、産業廃棄物の一つである徳島県産のケイ石廃泥をケイ酸質原料として用いたケイ酸カルシウム硬化体について、ケイ石廃泥に含まれる不純物の影響、硬化体の性状、最適処理条件等を報告した。その結果、反応促進剤としてNaOHを用い、廃泥中の石灰の溶出を容易にすることにより、20~30時間という比較的短時間の水熱処理で、曲げ強度40MPa以上の硬化体を得られることが分かった。この硬化体は、未反応の石英粒子とそれらを繋ぐCSHとから構成されており、硬化体強度は石英粒子が骨材として働くために発現していると考察された。

本章では、この硬化体の機能を向上することを目的として、その軽量化を試みた。強度の発現機構から考え、気泡剤などを用いた物理的な気孔の導入による軽量化より、非晶質シリカを混合し、CSHの割合を大きくするほうが、強度の点から効果的と考え、原料にコロイダルシリカを添加し硬化体強度を保ったまま軽量化を図ることを目的とした。

### 4.2 コロイダルシリカの反応性の検討

ケイ酸質原料は、第2章、第3章の場合と同じ徳島県産ケイ石廃泥を用いた。ケイ石廃泥の粒度分布(平均粒径 $5.6\mu\text{m}$ )、化学分析値も同値である。これに添加する非晶質液状シリカには日産工業製コロイダルシリカtype-0を用いた。この試料のpHは、約7であり、秤量により $\text{SiO}_2$ を $0.24\text{g/g}$ を含有していた。これらケイ酸質原料と和光純薬製試薬 $\text{Ca(OH)}_2$ とを混合し以下の合成に用いた。

まず、コロイダルシリカの反応性を調べるため、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 比、NaOHの添加の有無・濃度、水熱反応時間、スラリー濃度等による生成物の違いをサスペンション系によるテフロン製オートクレーブ(内容積 $25\text{ml}$ 、温度 $180^\circ\text{C}$ )を用いて検討した。

この結果、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$ 、1N以下のNaOHの添加、スラリー濃度10%以上の試料において、水熱処理32時間以上で完全に反応し、この温度・圧力条件で安定とされるゾノトライトが生成した。したがって、コロイダルシリカに関して $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$ 、アルカリ無添加の処理が最適と思われるが、ケイ石廃泥中の石英の反応性向上のため1N-NaOHを添加し以下の合成を行った。

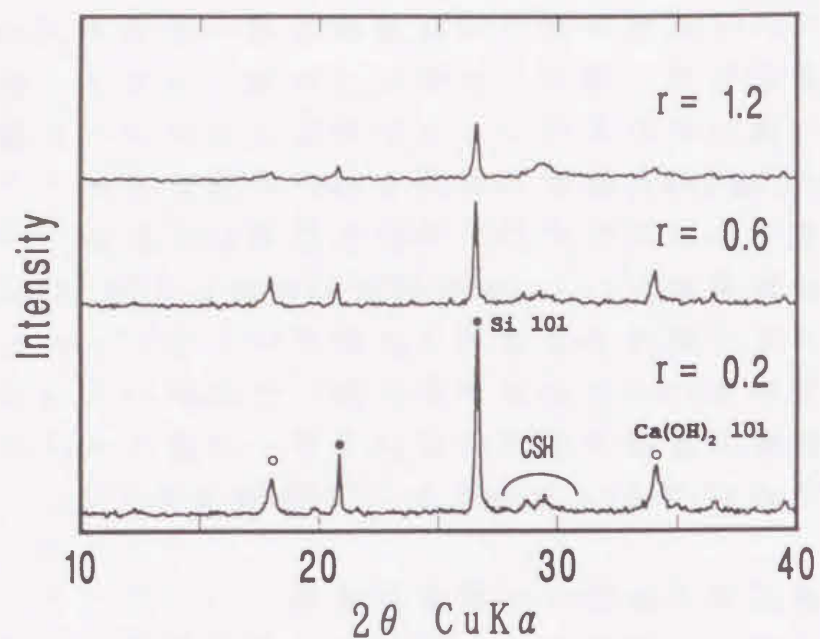
### 4.3 硬化体内部での反応性の検討

つぎに、ケイ石廃泥にコロイダルシリカを添加した場合の反応性について、サスペンション系で検討した。コロイダルシリカ中の $\text{SiO}_2$ 量とケイ石廃泥中の $\text{SiO}_2$ 量との比(以下 $r$ と略記する)を0~1.2まで変化させた。 $\text{Ca(OH)}_2$ は、コロイダルシリカ、ケイ石廃泥に対して、それぞれ $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.1, 0.4$ となるように混合した。なお、ケイ石廃泥に対する $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 値は既述した実験で得られた最適硬化体条件の値である。

したがって、全シリカ成分に対するコロイダルシリカの割合は、 $r/(1+r)$ 、最終的な $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 値は、 $(0.4+r)/(1+r)$ と表され、両者は比例関係にある。これらの原料と適量の水を添加し、スラリー状態で混合した後、 $70^\circ\text{C}$ で一晩乾燥させ出発原料とした。このとき、後述するようにコロイダルシリカは、 $\text{Ca(OH)}_2$ と反応しCSHになった。この原料を、 $5\text{ml}$ の1N-NaOHともに内容量 $25\text{ml}$ のテフロン製オートクレーブで所定の時間処理し反応性を調べた。硬化体は、原料に1N-NaOHを11wt%添加し、これまでと同様の方法で成形した後、72時間水熱処理した。

得られた試料を、粉末X線回折(理学電機2171,  $\text{CuK}\alpha$ , モノクロメータ付き)、熱分析(島津DTG-40H)、EPMA(日本電子JXA-733)により、生成相、組織を調べた。さらに、硬化体は、3点曲げ試験による強度測定、JIS4223に基づくかさ密度、気孔率、吸水率を評価した。

原料の合成と同時にコロイダルシリカは急速に反応し、ゲル化が進行した。乾燥後の試料のX線回折図をFig. 4-1に示した。



The symbols associated with each phase as follows:  
 (●) SiO<sub>2</sub>, quartz, (○) Ca(OH)<sub>2</sub>, portlandite.

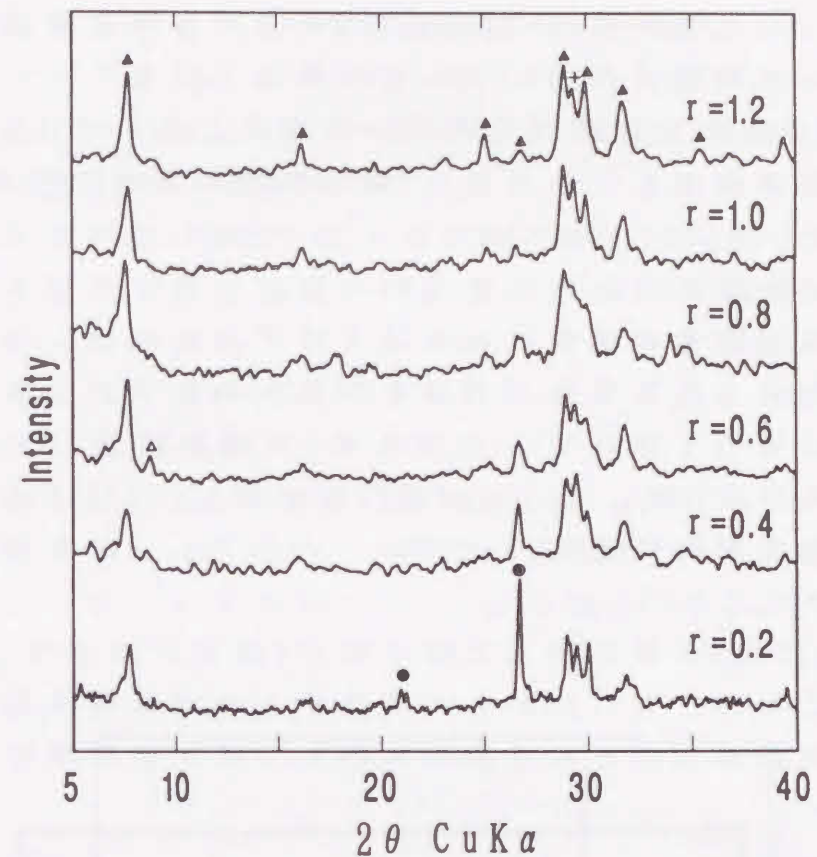
Fig. 4-1 X-ray Diffraction Patterns of the Raw Materials

図中に見られるように  $r=0\sim 1.2$  のすべての試料で  $\text{Ca(OH)}_2$  は残存していた。さらに、ケイ石廃泥中の石英は、混合・乾燥の過程で反応しないとして、石英の101回折線と  $\text{Ca(OH)}_2$  の101回折線との積分強度から残存する  $\text{Ca(OH)}_2$  量を求めた。

この残存量から逆算すると、生成したCSHの  $\text{CaO/SiO}_2$  比は、1.0から1.3の範囲であった。一般に、CSHの組成は、遊離の  $\text{Ca(OH)}_2$  が残る場合1以上の値を取るとされている。今回の場合、添加するコロイダルシリカの量が少ないと、相対的に  $\text{CaO/SiO}_2$  比の高い条件でゲル化が進行するが、出発原料中のCSHの組成は、どの試料でもほぼ同一であった。

また、X線回折図からはコロイダルシリカの添加量に対して、CSH成分に基づく回折線の強度の顕著な増加は見られなかった。これは生成したCSHの結晶性が非常に悪いためと考えられる。

Fig. 4-2. にサスペンション系における反応6時間後の各試料の粉末X線回折図を示した。7.8°に見られる1.1nm-トバモライトの特徴的な回折線から判断すると、どの試料についてもトバモ



The symbols associated with each phase as follows:  
 (●) SiO<sub>2</sub>, quartz, (▲) 1.1 nm-tobermorite, (+) CaCO<sub>3</sub>, calcite, (△) 0.9 nm-tobermorite. The "r" indicates the ratio of colloidal silica to quartz in waste silica.

Fig. 4-2 X-ray Diffraction Patterns of Autoclaved of Product at 180 °C, 6h

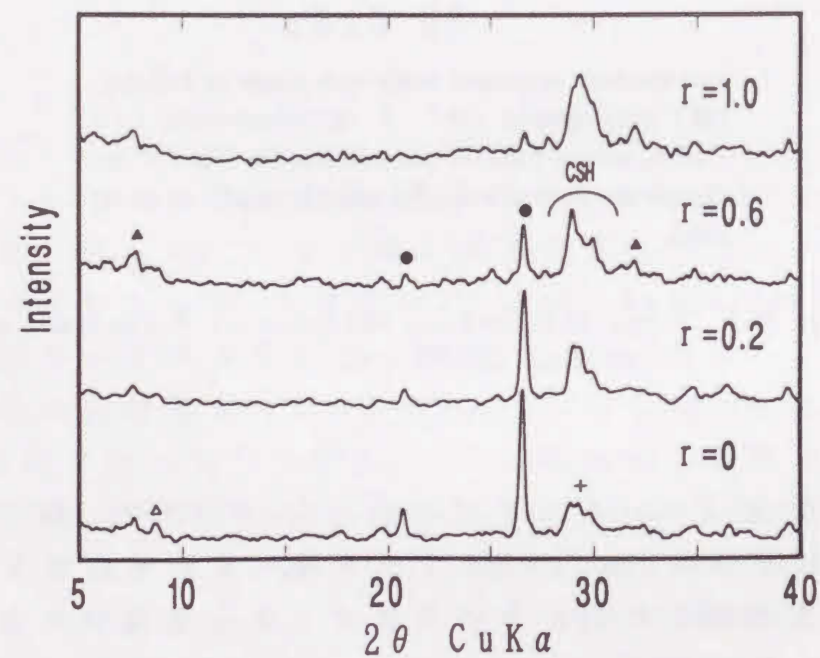
ライトが生成していることがわかった。ここで、図中に見られる  $\text{CaCO}_3$  および0.9nm-トバモライトは、それぞれ第2章で報告した中間生成物と1.1nm-トバモライトから乾燥中に生成したものと判断した。

回折線の強度から、生成したトバモライトの量は、コロイダルシリカの添加量とともに増加しているが、これは出発原料の  $\text{CaO/SiO}_2$  比がトバモライトの組成比に近づいたためと考えられる。一方、回折線の広がりほどの試料でもほぼ一定であり、トバモライトの結晶性には大きな差は認められなかった。添加量の少ない、石英が多く残っている試料の場合、トバモライト以

外にも多くの反射が現れており、CSHを含め多種の複雑なケイ酸カルシウム水和物が生成していると考えられる。

100時間以上の長時間反応を行った場合においても、残存する石英の回折が消える以外には、X線回折図の大きな変化はなく、生成物はトバモライトとCSHであった。添加したコロイダルシリカは、ケイ石廃泥に比べて優先的に反応し短時間でトバモライトとなるが、曠等の報告にあるようにアルミニウムイオンなどの不純物が含まれる場合、トバモライトからゾノトライトへの反応速度は極めて遅い<sup>10)</sup>。そのため、時間が経過するにつれてケイ石廃泥が反応し、残存Ca(OH)<sub>2</sub>が減少しCaO/SiO<sub>2</sub>比が低下するため、長時間の処理を行ってもゾノトライトにまで進行しなかったと考えられる。

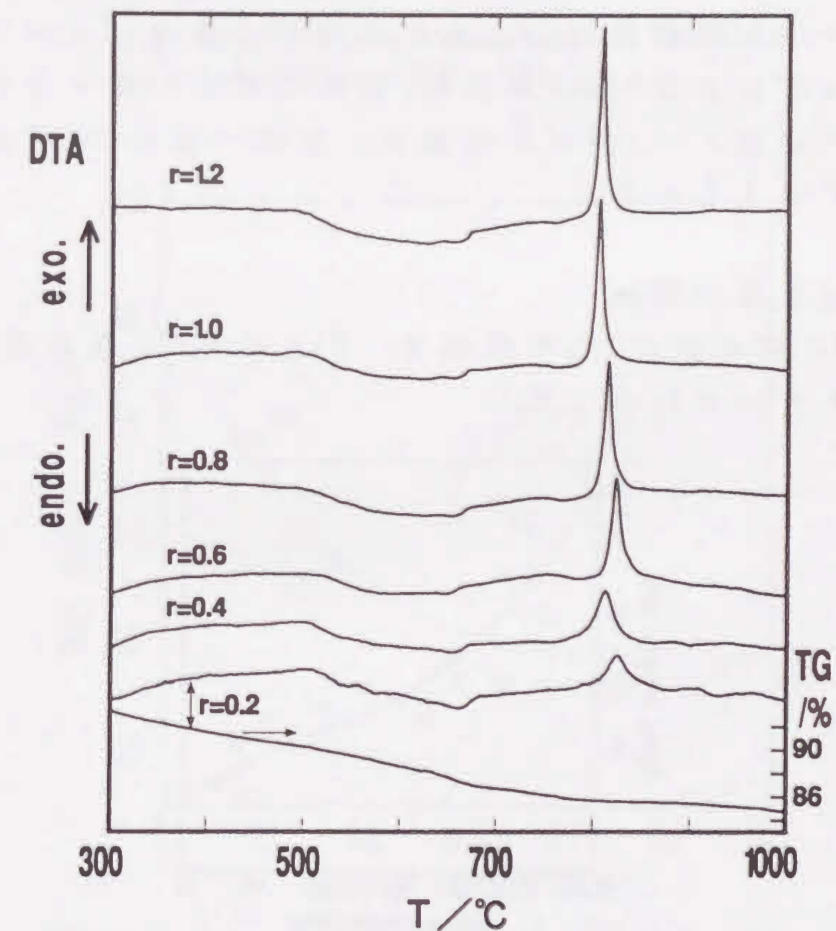
Fig. 4-3に72h水熱処理した硬化体のX線回折図を示した。どの試料についても1.1nm-トバモライトの回折線は見られるが、石英は出発原料に含まれる量に対応して硬化体に残存していた。



The symbols associated with each phase as follows:  
 (●) SiO<sub>2</sub> quartz, (▲) 1.1 nm-tobermorite, (+) CaCO<sub>3</sub> calcite, (△) 0.9 nm-tobermorite. The "r" indicates the ratio of colloidal silica to quartz in waste silica.

Fig. 4-3 X-ray Diffraction Patterns of Briquettes Autoclaved at 180°C, 72h

石英の反応量を回折線101の積分強度から見積もったところ、添加したコロイダルシリカの量、つまりCa(OH)<sub>2</sub>量に比例して、反応量が増加していることがわかった。一般に、水酸化カルシウム-石英の反応は、石英表面の生成相を通る物質移動が律速となるとされている。今回のように出発原料に多量のCSHが含まれる硬化体の場合、反応初期にCSHのCaO/SiO<sub>2</sub>比が増加し、Ca(OH)<sub>2</sub>が消費され、組成が粗となるため、石英の物質移動が比較的容易に行われ、混合したCa(OH)<sub>2</sub>量に比例して反応が進行したものと考えられる。一方、トバモライトのピークはどの試料でも小さく、全体としてCSH以上にまでは反応は進行していなかった。硬化体の組成は、rが小さいときには石英とCSHが共存し、rが大きくなるにつれて石英が減少しCSHが主成分となっていた。



The "r" indicates the ratio of colloidal silica to quartz in waste silica.

Fig. 4-4 TG and DTA Heating Curves of Briquettes Autoclaved at 180°C, 72h



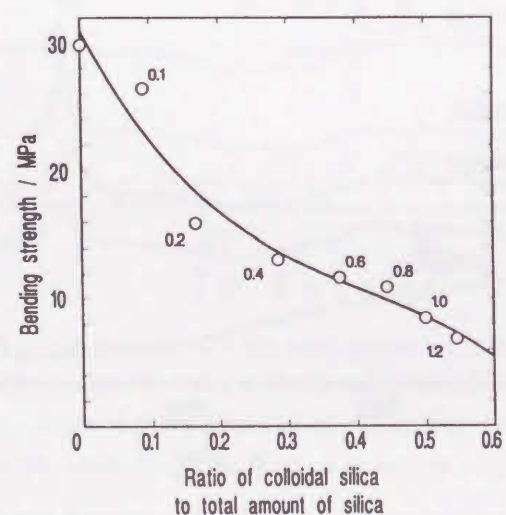
Fig. 4-4 に硬化体の熱分析結果を示した。どの試料についても  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  に起因する吸熱反応は現れておらず、X線回折結果も同様であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は残存は見られない。670℃付近に見られる小さな吸熱反応は、対応するTG曲線の重量減少にわずかに変化が見られることから、これまでの述べたのと同様に、炭酸カルシウムの脱炭酸によるものである。これは、CSHが乾燥中あるいは、熱分析測定中に炭酸化したものと考えられる。

800~820℃付近の発熱反応は、CSHから $\beta$ -ケイ灰石への転移によるものであり、コロイダルシリカの添加量が多くなるにしたがい、全体に低温側にシフトし、強度が大きく鋭くなった。面積から発熱量を換算したところ、 $r > 0.8$ ではほぼ一定値となった。

これは、残存石英の量と反比例しており、CSHの生成量は  $r > 0.8$  でほぼ一定となることがわかった。また、発熱反応が鋭くなり、低温側にシフトした原因は、 $r$ の小さい試料の場合、ケイ石廃泥中の石英の反応によるCSHは結晶性、組成に関して様々なものができるのに対し、 $r$ が大きな場合、ほぼ一様なCSHが生成しているためと考えられる。

#### 4. 4 硬化体の評価

Fig. 4-5に硬化体の3点曲げ強度、Fig. 4-6, 7に気孔率、吸水率、かさ密度をそれぞれ示した。



The figure by every point indicates the value of "r", the ratio of colloidal silica to quartz in waste silica.

Fig. 4-5 Bending Strength of Briquettes Autoclaved at 180°C, 72h

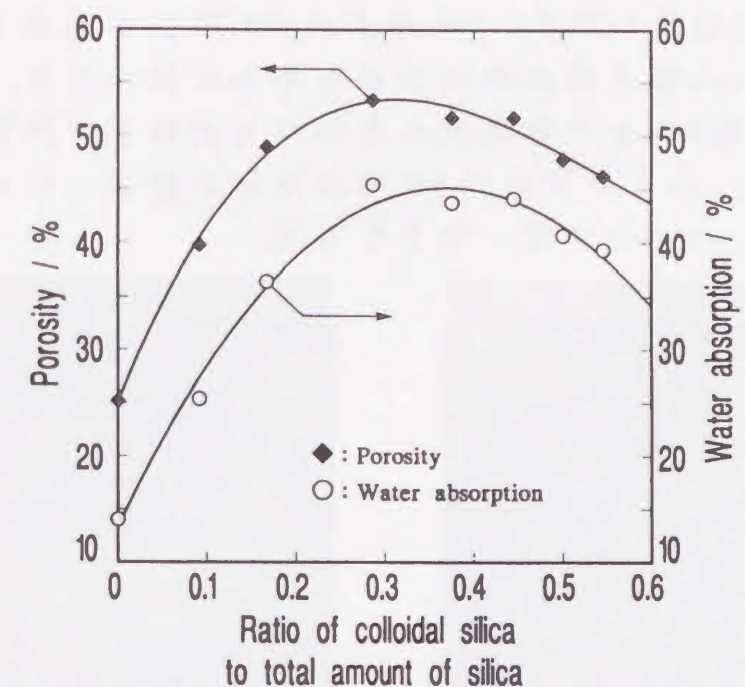


Fig. 4-6 Porosity and Absorption of Briquettes Autoclaved 180°C, 72h

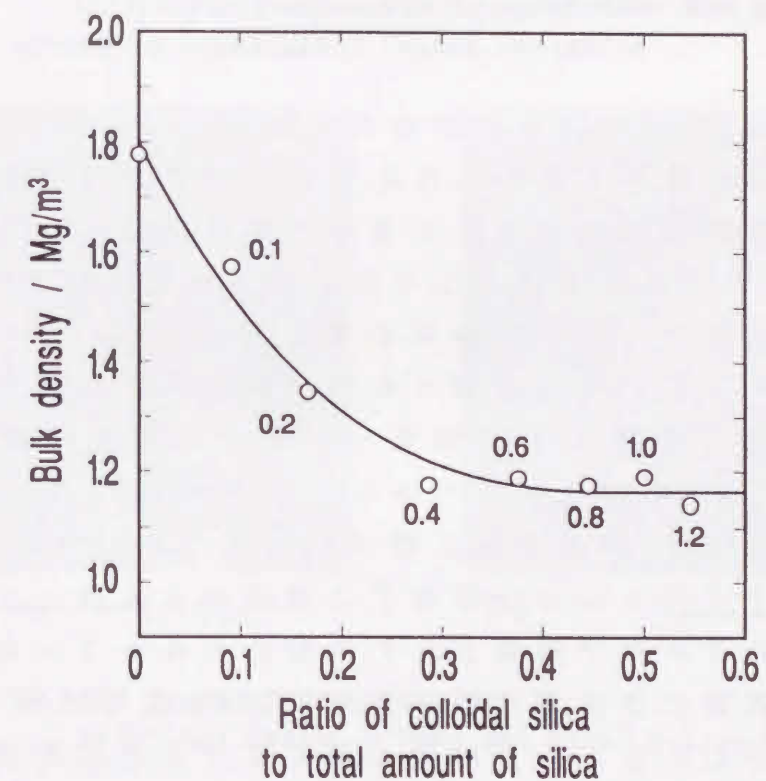


Fig. 4-7 Bulk Density of Briquettes Autoclaved 180°C, 72h

硬化体強度は、 $r=0.1, 0.2$ のコロイダルシリカの添加で急激に減少したが、 $0.4$ 以上の添加ではゆるやかに減少した。一方、気孔率、吸水率は $0.4$ までは増大したが、それ以上では逆にゆるやかに減少した。かさ密度は $0.4$ までは急激に減少したもののそれ以上では $1.1\sim 1.2$ とほぼ一定となった。

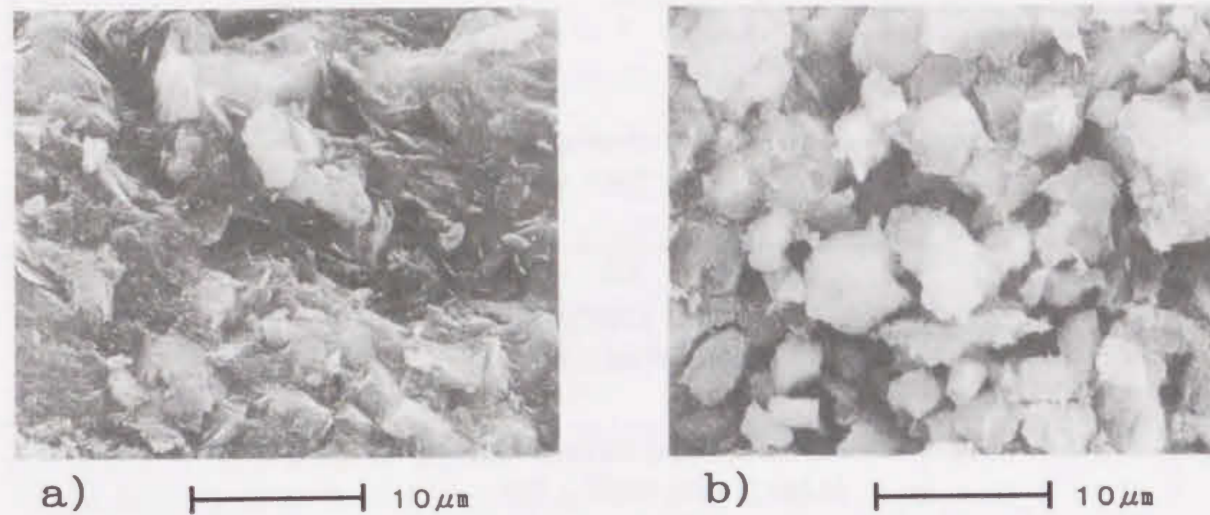


Fig. 4-8 SEM Image of Briquette( $r=0.2$ )  
a) Typical Image, b) Aggregate of Quartz

Fig. 8(a)に $r=0.2$ の試料の破断面のSEM写真を示した。X線回折から、約半分の量の石英が未反応で硬化体に残っていると推察されるが、破断面には相当する量の石英粒子は見られなかった。これは、添加したコロイダルシリカが反応して生じたCSH内において硬化体が破断しているからと考えられる。

石英粒子の反応の様子を探るため、硬化体をさらに砕いて観察したところ、石英粒子が集まった島状の組織が観測された(Fig. 4-8(b))。この空孔中でマトリックスのCSHと接している部分は、石英表面にCSHが生成し粒子同士をつないでいるが、中心部の石英粒子はほとんど反応せずに原型のまま残っていた。これは、初期のゲル化で消費された水酸化カルシウムは、水熱処理とともに石英に供給され粒子表面でCSHを生じさせるが、石英が島状に集中したところでは中心部にまで十分に供給されなかったためである。

以上のことから、 $r=0.1\sim 0.2$ というわずかなコロイダルシリカの添加であっても、硬化体強度は主としてコロイダルシリカ

添加によって生成したCSHの強度を示し、急激に低下したものと考えられた。また、石英の集合した組織も部分的に未反応で残っており強度劣化の一因になったものと考えられる。

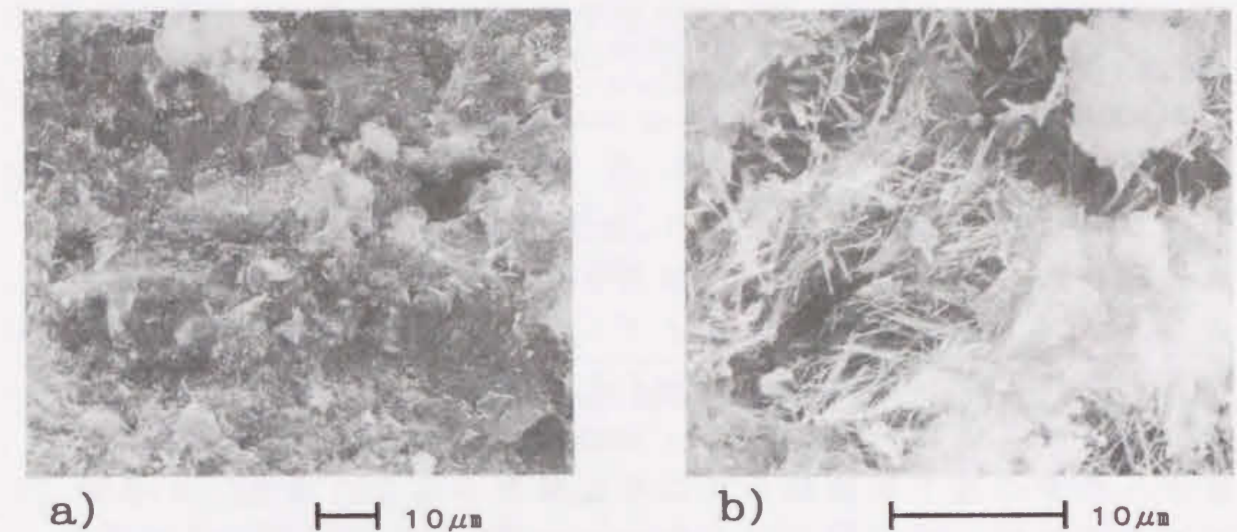


Fig. 4-9 SEM Image of Briquette( $r=0.6$ )  
a) Typical Image, b) Pore and Spindle-like Products

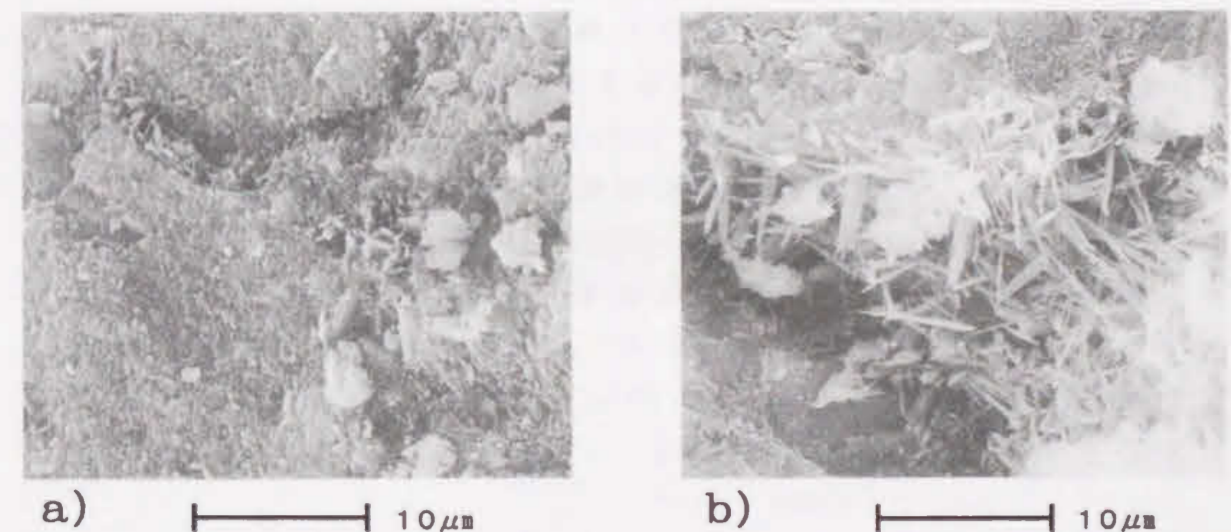


Fig. 4-10 SEM Image of Briquette( $r=1.0$ )  
a) Typical Image, b) Pore and Spindle-like Products

コロイダルシリカを0.6, 1.0添加した試料のSEM写真を Fig. 4-9(a), Fig. 4-10(a)に示した。これらの試料では, 粉末X線回折ではほとんど石英は残存しておらず, SEM観察でも形状のはっきりした粒子はほとんど見られなかった。

一方, 発達した針状の結晶性物質の島が点在しており, この傾向はコロイダルシリカの添加量を増やすと顕著になった (Fig. 4-9(b), Fig. 4-10(b))。この物質はトバモライト, あるいは発達したCSHと考えられるが, どちらにしてもCaO/SiO<sub>2</sub>比の高いところで生成するとされている。さらに, 針状の結晶性物質の成長している箇所は空孔になっており, 硬化体内においてCa(OH)<sub>2</sub>の濃度の高い部分が存在し, CSHの成長と共に空孔になったものと考えられる。このように, コロイダルシリカの添加と共に空げきの多い組織となっているにもかかわらず, かさ比重がほぼ一定値を示した原因は, CSHの発達, トバモライトの反応が部分的に進行し密度の低下を相殺したためと推察される。また, 石英がほとんど残存していないにもかかわらず, 硬化体における反応がCSHに留まっていた原因は, この空孔部でカルシウム成分が消費され, マトリックスのCSHのCaO/SiO<sub>2</sub>比が低下したためと考えられる。

以上の結果を踏まえて硬化体の軽量化を考察すると,  $r=0.4 \sim 0.6$ 程度のコロイダルシリカの添加が硬化体強度, かさ密度の点から考えて最適と考えられる。 $r=0.4$ の場合の硬化体の特性値をTable 4-Iに示した。比較のため市販の発泡性軽量化コンクリート, 既報の硬化体の値も同時に示した。軽量化の点ではまだまだ発泡性コンクリートには及ばないものの, 曲げ強度では10倍以上の値を有していることが分かる。また, 気孔率も既報の硬化体に比べて2倍以上大きいことから, 断熱材, 保温剤として使用することも可能と考えられる。

Table 4-I. Comparison of Lighted Briquette with Previous Work and Commercial Cellular Concrete

	This work ( $r=0.4$ )	Previous work*)	ALC**)
Bending strength/MPa	13	30	0.1~0.2
Bulk density/Mg/m <sup>3</sup>	1.17	1.75	0.6
Porosity/%	53	29	70~80
Water absorption/%	45	21	

\*) Our previous work without colloidal silica.

\*\*\*) Commercial cellular concrete.

5. 1 緒言

現在日本国内において、毎年数百万トンの石炭灰が石炭ボイラーから発生している。石炭灰の主成分はSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などであるため、成分比が高く強熱減量値(Ig. Loss)が低い石炭灰は、“フライアッシュ”としてセメント工業等に有効利用されている。一方、低品位の約60%の石炭灰は、資源としては利用されることなく、海面埋立、陸上埋立と称して投棄されている。しかしながら、近年発生する石炭灰の増加、粉塵公害などの問題から投棄場所の確保が困難となり、低品位の石炭灰を資源として有効再利用することが望まれている。

芦田らは、未燃焼カーボンを多量に含むIg. Lossの大きな石炭灰を用いても、適当な石英質原料の添加、ならびに水熱処理を施すことによって、十分な強度を有するケイ酸カルシウム硬化体が作製できることを報告した<sup>18)</sup>。この場合硬化体は、石英とヒドロゲネット、非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)を主成分とし、結晶性のケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトなどはほとんど見られなかった。硬化体の強度が石英質原料の添加により向上したのは、石英粒子表面に生成したCSHによって結合した未反応石英が、骨材として機能したためと推測された。

硬化体中の石炭灰の反応性が低い原因として、石炭灰中のガラス粒子の表面を硬石膏(無水硫酸カルシウム)、炭酸カルシウム、カルシウム成分に富むガラス相などが覆い、ガラスの溶出が妨げられること、これらの相はHCl溶液あるいはNaOH溶液により除去できることが報告されている<sup>18)、19)</sup>。

この章では、石炭灰の反応性を向上させることを目的として、HCl溶液、あるいはNaOH溶液でそれぞれ前処理した石炭灰を原料に用い硬化体を作製した。得られた硬化体は、粉末X線回折により生成相の同定を行った。また、曲げ強度、かさ密度などの特性について評価した。

5. 2 石炭灰の前処理

本実験で用いた石炭灰は、鳴門塩業(株)微粉末炭流動床ボイ

Table 5-1 Chemical Composition of Raw Materials

(a) Chemical compositions of coal ash/wt%.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	Ig. Loss
35.9	23.8	8.0	7.4	1.7	1.6	1.7	19.9

(b) Chemical compositions of waste silica/wt%.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Ig. Loss
85.5	6.2	3.6	1.2	0.7	0.3	0.3	2.5

ラーから産したものである。この石炭灰の化学組成をTable 5-1 (a)に示す。表中のIg. Lossの大半は、CHN分析の結果から未燃焼カーボンであった。表中に見られるように、石炭灰の主成分はSiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、水熱反応に関与しない未燃焼カーボンを除いて考えると、SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含量は70wt%以上となる。これらの成分は粉末X線回折から観測される結晶相が少ないことから、大半はガラス相として石炭灰中に存在しているものと考えた<sup>19)</sup>。

硬化体特性の改善のためケイ石廃泥を添加した。ケイ石廃泥は徳島県勝浦川流域の採石場から産したもので、その特性値は第2章で記したとおり、平均粒子径5.6 μmの石英粒子を約85wt%含有する。ケイ石廃泥の化学分析値をTable 5-1 (b)に示す。

石炭灰の前処理には0.05 mol/lのHCl溶液あるいは0.1 mol/lのNaOH溶液を用いた。石炭灰を10倍量の溶液中で、80℃・4時間加熱し前処理とした。それぞれの前処理した石炭灰をろ過後、カルシウム成分が炭酸化されることを防ぐため真空乾燥し硬化体原料に供した。前処理後の石炭灰の粉末X線回折図を比較すると、HCl処理のものでは硬石膏の主ピークが、原料に比べて10%弱くなったが、その他のピークには変化はなかった。NaOH前処理した場合は、硬石膏および石英の回折線に変化は認められなかった。それぞれの前処理前後の石炭灰の比表面積値、ならびに石炭灰粒子のSEM観察結果からも、石炭灰粒子の形状に変化は認められなかった。

さらにろ液中の溶脱成分をICP発光分析により分析した。HCl処理ではCaの溶脱量が最も高く石炭灰1gに対してCaOとして11mg

検出されたが, Si, Alなどは0.2mg以下であった. NaOH処理ではAlの溶脱量が最も高く, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として2mg検出されたが, 他成分は0.2mg以下であった. 恒松らも種々の石炭灰に同様の処理を行い, 今回と同程度のAl, Siの溶脱を報告している. HCl処理, NaOH処理それぞれの処理によって溶脱する成分は異なるが, 溶脱量は硬化体原料全体に対しては微量であると判断し, 硬化体原料として混合する水酸化カルシウムおよび特性改善のため添加するケイ石廃泥の石炭灰に対する分量は, 石炭灰の前処理前の化学分析値(Table 5-1)から算出した値を用いた.

前処理後の石炭灰と試薬水酸化カルシウムとをカルシウムとシリカの物質量の比(モル)として, CaO/SiO<sub>2</sub>=1.0を中心に所定の比率で混合し硬化体原料とした. ケイ石廃泥を添加する場合には, この段階で硬化体原料中の全SiO<sub>2</sub>成分に対して0.25となるように添加し, それに応じてCaO/SiO<sub>2</sub>比が所定の比率になるように水酸化カルシウムを添加した.

硬化体の供試原料に 11wt%の水をバインダーとして添加し, 油圧プレスを用い 34MPaの圧力で10×7×100mmの直方体に成形した. 水熱処理溶媒には水を用い, NaOHなどのアルカリの添加は行わなかった. 成形体を内容積1000mlのテフロン製の内容器のオートクレーブを用いて, 180℃, 飽和水蒸気圧1MPaで所定の時間水熱処理した. 得られた硬化体を, 90℃で12時間乾燥し, 粉末X線回折法によって構成物質を同定した. 硬化体の特性値は, 3点曲げ試験による曲げ強度, JIS R2205に基づく気孔率, 吸水率, かさ密度の測定により評価した.

### 5. 3 ケイ石廃泥無添加の硬化体

Fig. 5-1にHCl処理した石炭灰を用いた硬化体の, Fig. 5-2にNaOH処理した石炭灰を用いた硬化体の, 処理時間による粉末X線回折図の変化を示す. どちらの試料においても水酸化カルシウムは, 水熱処理4時間でほぼ消失しており, ハイドロガーネット, あるいはCSHの生成に用いられたと考えられる. また硬石膏は反応初期からほぼ恒量であり, 水熱処理においてエトリンガイトなどの, 硬石膏を原料とした相は生成していなかった.

ハイドロガーネットは, 水熱処理1時間後から確認された, 生成したハイドロガーネットは2θ=17.7°のピークから判断する

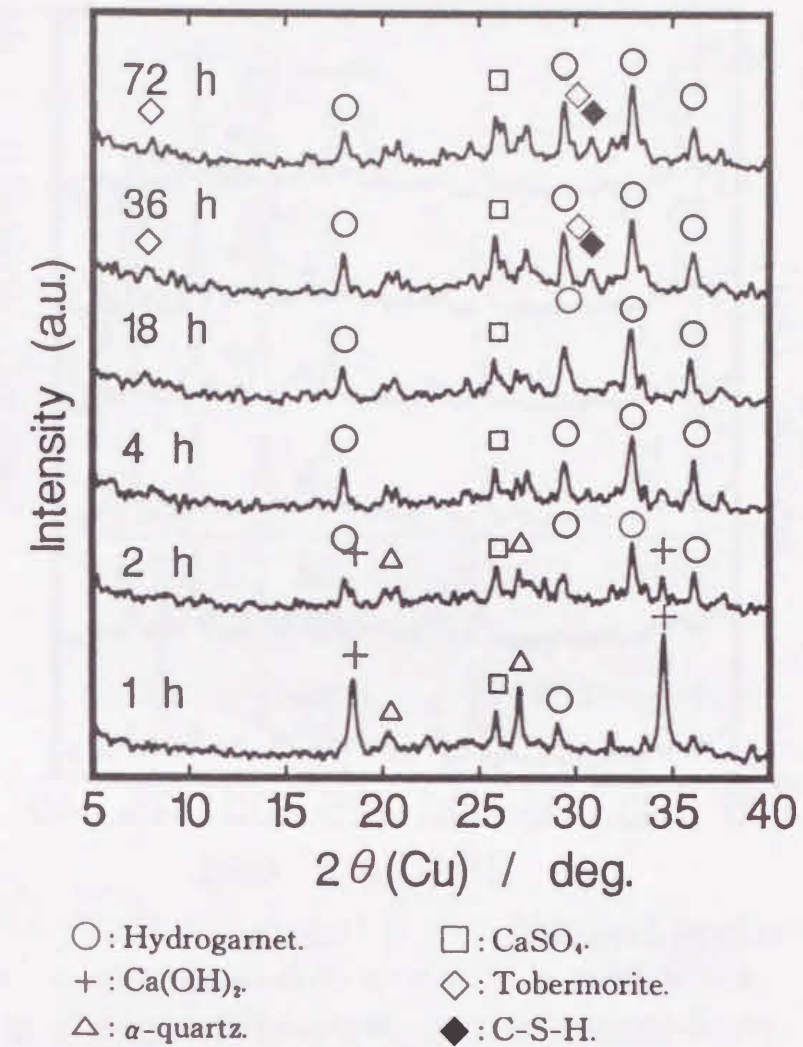
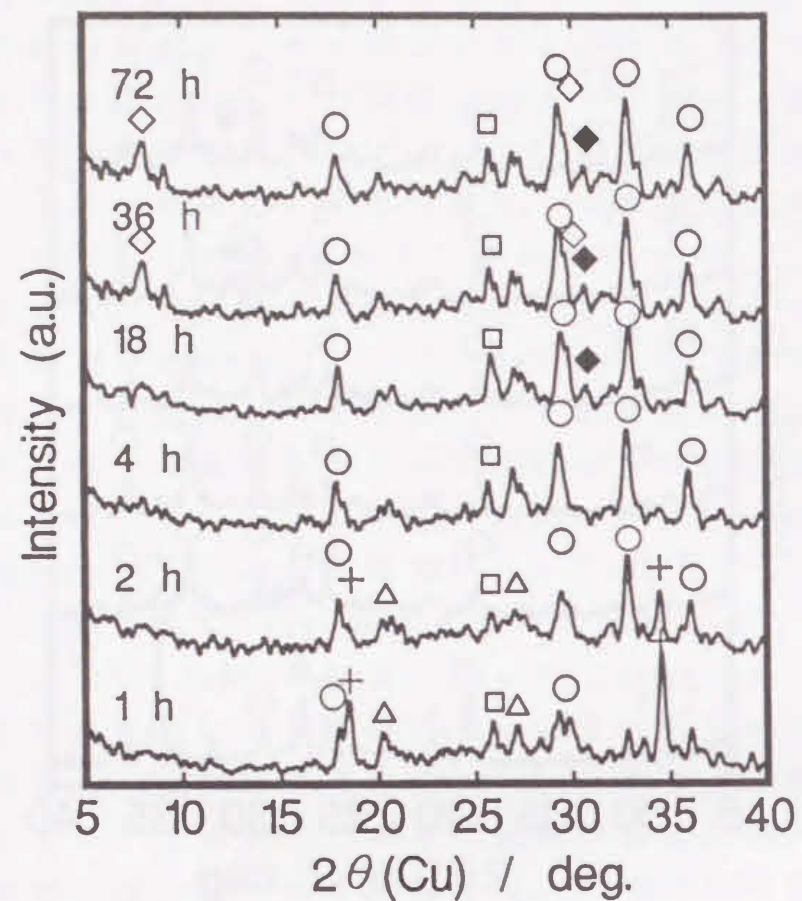


Fig. 5-1 XRD Patterns of Briquettes made from Pretreated Coal Ash with HCl Solution. Briquettes were Cured from 1 to 72 h

と, 第2, 3章での硬化体中に生成したものより, 結晶性が良好であった. 以上のことから, 石炭灰のハイドロガーネットへの反応性は極めて高いと考えられる.

ケイ酸カルシウム水和物についてはどちらの前処理についても, 18時間以後に2θ=30~31°付近に幅の広いピークが確認され, CSHが生成していることがわかった. CSHは水酸化カルシウ



○: Hydrogarnet.      □: CaSO<sub>4</sub>.  
 +: Ca(OH)<sub>2</sub>.      ◇: Tobermorite.  
 △: α-quartz.      ◆: C-S-H.

Fig. 5-2 XRD Patterns of Briquettes made from Pretreated Coal Ash with NaOH Solution. Briquettes were Cured from 1 to 72 h

ムが消失した4時間後の時点で生成していたと考えられるが、結晶性が低かったため粉末X線回折では確認されなかったものと推察される。さらにトバモライトに特徴的な7.8°のピークの強度は、NaOH処理の方がHCl処理の試料よりも36時間以後増加した。したがってNaOH処理の方がHCl処理に比べ、石炭灰のケイ酸カルシウム水和物への反応性は高いと判断した。

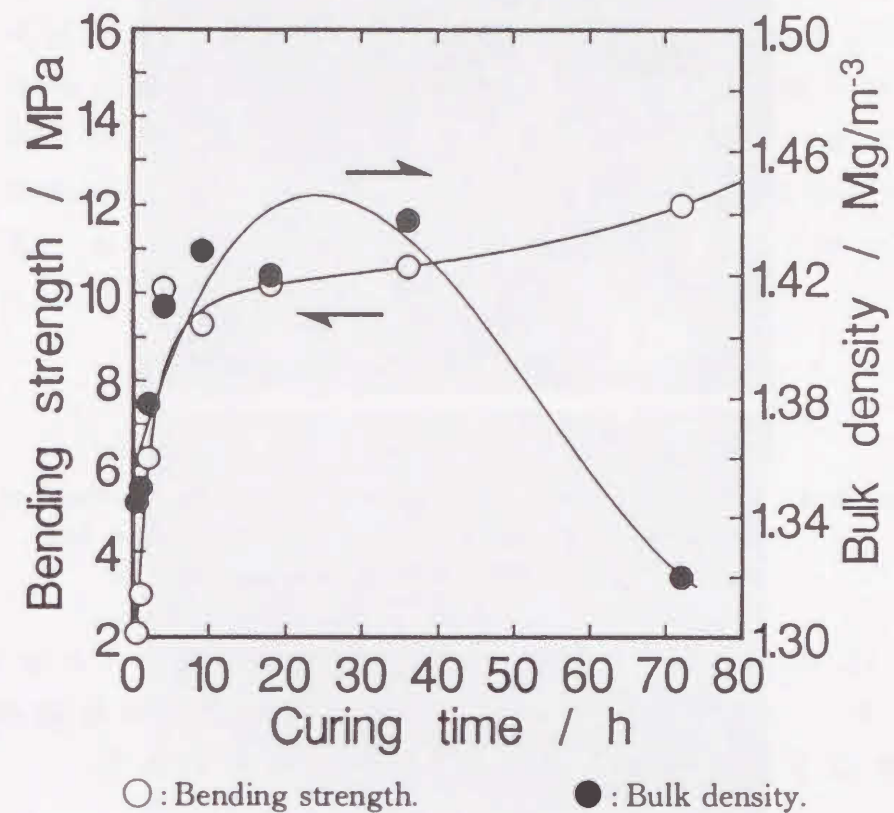
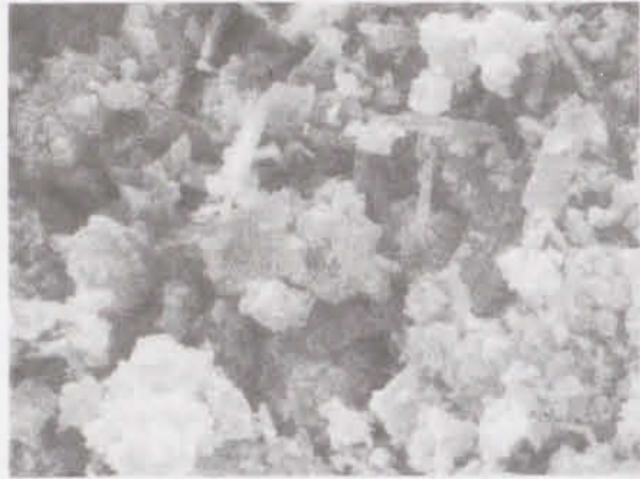


Fig. 5-3 Change of Properties of the Briquettes made from Pretreated Coal Ash with HCl Solution

Fig. 5-3にHCl処理した石炭灰から作製した硬化体の特性値、(かさ密度、曲げ強度)の処理時間による変化を示す。かさ密度は30~40時間までは、処理時間に応じて増加しているが、それ以上では低下した。このかさ密度の低下は、気孔率と吸水率の増加に対応していることから、処理時間72時間では硬化体に多くの空孔が発生したと考えられる。曲げ強度は水熱処理初期に急激に増加し、それ以降は緩やかに増加した。Fig. 5-1の粉末X線回折の結果から、反応初期に硬化体の緻密化が進行し硬化体強度が上昇した領域は、ハイドロガーネットの生成する期間に対応しており、水熱処理初期にはハイドロガーネットの生成とともに緻密化が進行することが分かった。一方、かさ密度が低下する30時間以上の領域では、ハイドロガーネットの生成が終了し、結晶性の低いCSHからトバモライトの生成する期間に対応することが分かった。



1 μm

Fig.5-4 SEM Micrograph showing the Fracture Surface of the Briquette made from Pretreated Coal Ash with HCl Solution, after Curing for 72h

Fig.5-4にHCl処理した試料の水熱処理72時間後の破断面のSEM写真を示す。ハイドロゲネットおよびCSHゲルの組織の中に数μmの針状のトバモライトあるいはCSHが観察された。

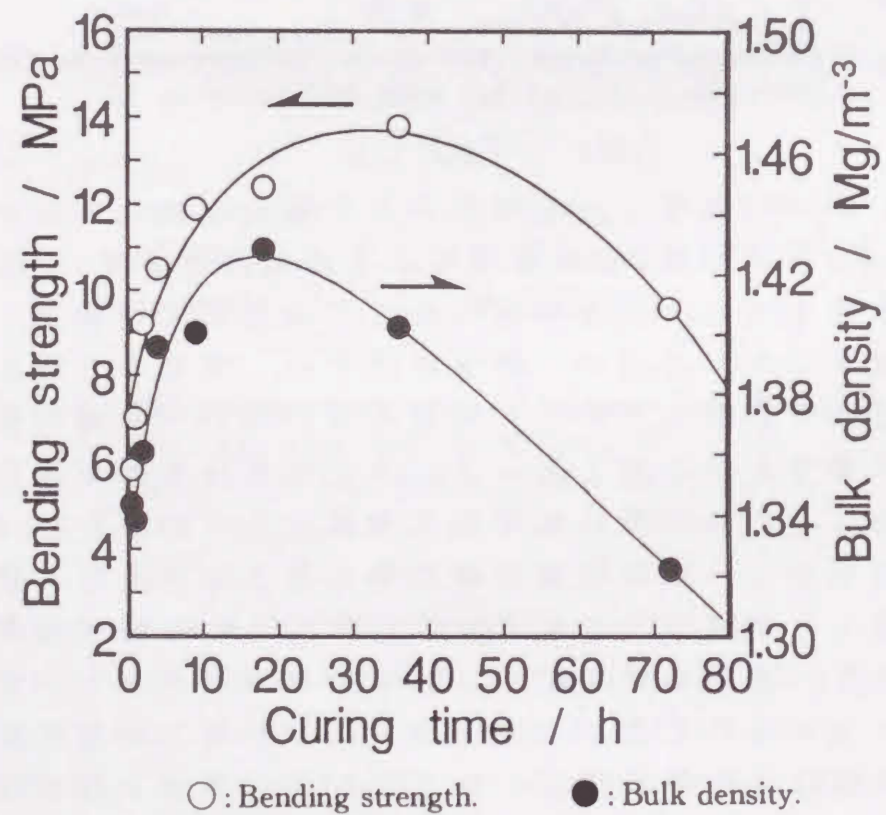
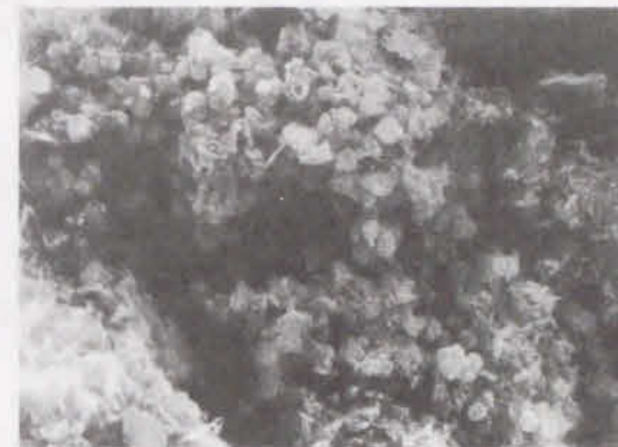


Fig.5-5 Change of Properties of Briquettes made from Pretreated Coal Ash with NaOH Solution

Fig.5-5にNaOH処理した石炭灰から作製した硬化体の特性値の処理時間による変化を示す。HCl処理した硬化体と比較すると、かさ密度は、20時間までに最大値を示し、それ以後はHCl処理による硬化体と同様に低下した。曲げ強度はHCl処理と同じく水熱反応初期に急激に増加し、36時間で最大値13.9MPaを示したが、反応時間が長くなると大きく低下した。水熱反応初期のかさ密度の上昇、曲げ強度の増加はHCl処理と同じくハイドロゲネットの生成によるものである。

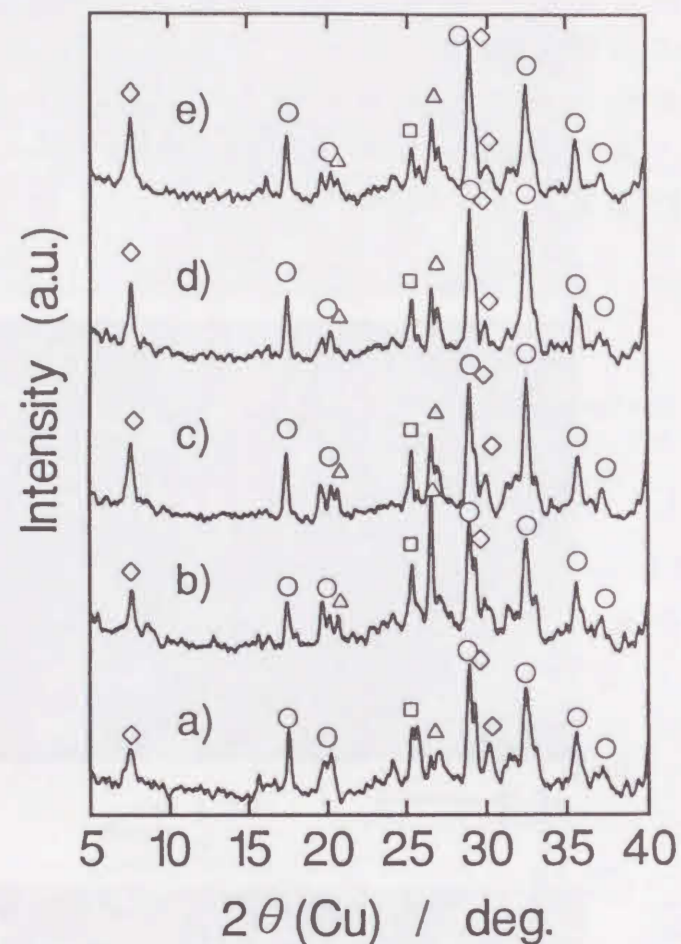


a) 10 μm



b) 10 μm

Fig.5-6 SEM Micrograph showing the Fracture Surface of the Briquette made from Pretreated Coal Ash with NaOH Solution, after Curing for 72h



- (a) Ca/Si=1.0, HCl pretreatment, no waste silica.  
 (b) Ca/Si=0.7, HCl pretreatment, 0.25 waste silica.  
 (c) Ca/Si=1.0, HCl pretreatment, 0.25 waste silica.  
 (d) Ca/Si=1.2, HCl pretreatment, 0.25 waste silica.  
 (e) Ca/Si=1.0, NaOH pretreatment, 0.25 waste silica.
- : Hydrogarnet.      △: α-quartz.  
 □: CaSO<sub>4</sub>.          ◇: Tobermorite.

Fig. 5-7 XRD Patterns of Briquettes made from Pretreated Coal Ash

Fig. 5-6に水熱処理72時間の硬化体の破断面のSEM写真を示す。破断面には大きな空孔が見られその周辺には針状あるいはりん片状の発達したトバモライト、CSHが見られた。また部分的にFig. 5-6(b)の様にこれらのトバモライトが集合している部分も観察された。

Fig. 5-2の粉末X線回折図から硬化体中にはトバモライトが多く含まれているが、大半はこのように集合して生成していると考えられる。長時間の水熱処理によりトバモライトが生成したにもかかわらず強度が低下した原因は、硬化体の一部分に生成したトバモライトは強度の向上には寄与できず、逆に生成にともない発生した大きな空孔が破壊の起点となったためと推定される。

以上のように前処理によって石炭灰の反応性が向上し、水熱処理72時間では硬化体内部に hidroゲネットに加えトバモライトが生成することが明らかになった。そこで以下のケイ石廃泥を添加した場合にも、水熱処理時間は72時間とした。

#### 5. 4 ケイ石廃泥を添加した硬化体

Fig. 5-7にケイ石廃泥を添加した場合の硬化体の粉末X線回折図を示す。どの試料についても、 hidroゲネットおよびトバモライトは生成していた。未反応石英も残存しており、石英の回折線強度から、最も多く残存しているCaO/SiO<sub>2</sub>=0.7の場合(Fig. 5-7(b))、残存量は添加量の約60%であり、芦田らの報告による前処理をしない場合に比較して未反応石英量は減少していた。ここで定量には4wt%のSiを内部標準として添加し、それぞれの硬化体原料の石英の回折強度との比から概算した。CaO/SiO<sub>2</sub>比を上げると、未反応石英のピーク強度は減少し、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.2の残存量は添加量の約20%となった(Fig. 5-7(d))。また石英の減少に対応してトバモライトのピーク強度が増加し、 hidroゲネットはほとんど変化がないことから、反応した石英は主にトバモライトやCSHなどのケイ酸カルシウム水和物を生成したと考えられる。

NaOH処理した場合、同じCaO/SiO<sub>2</sub>比のHCl処理した試料と比較すると、残存する石英は、HCl処理した試料より減少していた。

カルシウム成分の比率が上がるとともに残存石英が低下した



ことから、ケイ石廃泥の硬化体内の反応性は良好であると判断される。HCl処理とNaOH処理のどちらの前処理によっても石炭灰だけでなく、添加したケイ石廃泥の反応性も向上した原因を以下のように考えた。水熱反応初期に石炭灰と水酸化カルシウムから hidroゲネットが生成し、硬化体内部に空隙が生じる。生じた空隙を通じて、残存するカルシウム成分に富む溶媒が、硬化体内部に侵入し石英を溶出させる。溶出したシリカ成分がカルシウム成分と反応しCSHとトバモライトが生成する。つまり、石英-カルシウム系の反応律速である石英の溶出が、硬化体に発生した空隙によって容易となり、結果的にケイ石廃泥の反応性が向上する効果が現れたと考えられる。

Table 5-II に主要な硬化体の特性値を、Fig. 5-8にかさ密度と曲げ強度で表した硬化体の特性値を、前処理をしない石炭灰を用いて作製した硬化体の特性値を含めて示す。

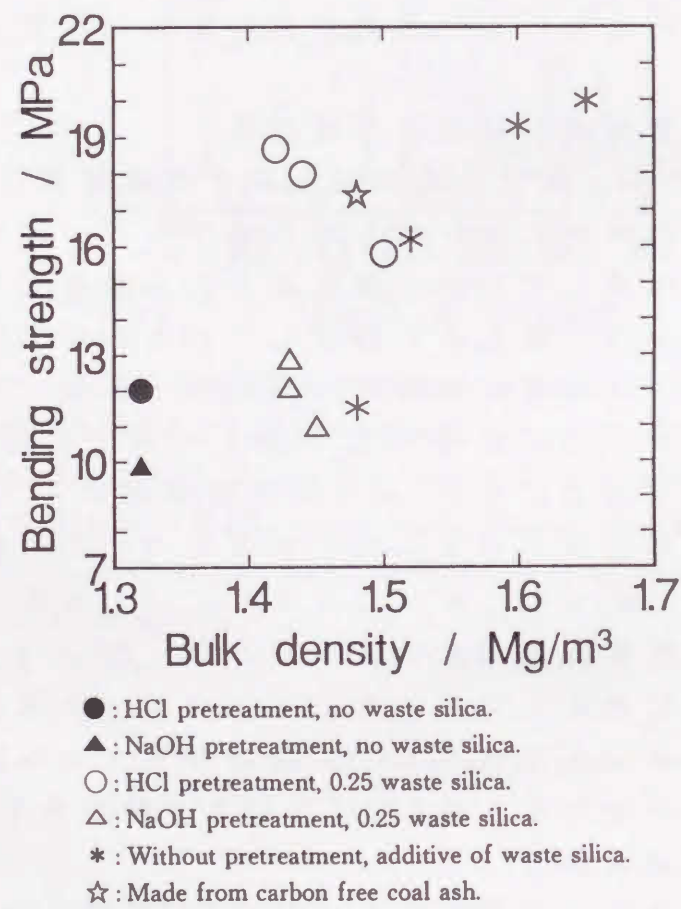


Fig. 5-8 Properties of the Briquettes (Bulk Density vs Bending Strength)

Table. 5-II Physical Properties of Briquettes

No.	Ca/Si ratio	Waste silica	Solution for autoclave	Pretreatment	Bending strength/MPa	Bulk density /Mg/m <sup>3</sup>	Porosity/%	Water absorption/%
a	1.0	0	H <sub>2</sub> O	no	14.4	1.42	4.2	31.7
b	1.0	0	NaOH	no	11.5	1.47	39.7	27.2
*c	1.0	0	H <sub>2</sub> O	no	17.4	1.48	43.0	28.2
d	1.0	0.25	H <sub>2</sub> O	no	14.8	1.52	41.6	27.8
e	1.0	0.25	NaOH	no	19.5	1.60	35.3	22.0
f	1.0	0	H <sub>2</sub> O	HCl	12.0	1.32	45.9	33.9
g	1.0	0	H <sub>2</sub> O	NaOH	9.8	1.32	44.7	32.7
h	0.7	0.25	H <sub>2</sub> O	HCl	18.0	1.44	41.9	29.1
i	1.0	0.25	H <sub>2</sub> O	HCl	18.7	1.42	43.4	30.5
j	1.2	0.25	H <sub>2</sub> O	HCl	15.8	1.50	41.5	27.5
k	1.0	0.25	H <sub>2</sub> O	NaOH	10.9	1.45	42.3	29.0

\* Unburned carbon was removed by heating at 550°C for 12 h.

また、未燃焼カーボンを取り除いた石炭灰を用いて作製した硬化体の特性値も合わせて示した (Table 5-II (c), Fig. 5-8). なお未燃焼カーボンは石炭灰を550℃で12時間焼成し取り除いた。未燃焼カーボンを取り除いた石炭灰からなる硬化体は、曲げ強度17.4MPa、かさ密度1.48Mg/m<sup>3</sup>を示し (Table 5-II (c)), 同様な処理をした未燃焼カーボンを含有する硬化体と比べると (Table 5-II (a)), 未燃焼カーボンが破壊の起点となり強度を低下させていることが分かる。ケイ石廃泥の添加によって強度は向上するが、前処理をしない場合かさ密度の上昇も大きく、ケイ石廃泥添加量0.25では曲げ強度19.5Mpa、かさ密度1.6Mg/m<sup>3</sup>となった。Fig. 5-8よりケイ石廃泥を添加した場合、添加量の増加とともにかさ密度が増加し、強度も高くなる傾向にあることが分かる。

HCl処理した石炭灰を原料とした硬化体では、ケイ石廃泥の添加によって大きく曲げ強度は向上した。特に、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.7, 1.0の硬化体では、未燃焼カーボンを取り除いた硬化体よりも、かさ密度は小さく、曲げ強度は大きいという優れた特性を示した。

これらの硬化体では、ケイ石廃泥から生成したトバモライト、CSH等のケイ酸カルシウム水和物と、骨材として働く未反応石英が硬化体強度を向上させた原因と考えられる。CaO/SiO<sub>2</sub>=1.2の硬化体でかさ密度が増加したにもかかわらず強度が低下したのは、未反応石英が約20%まで減少し、骨材として機能し難くなったためと考えられる。

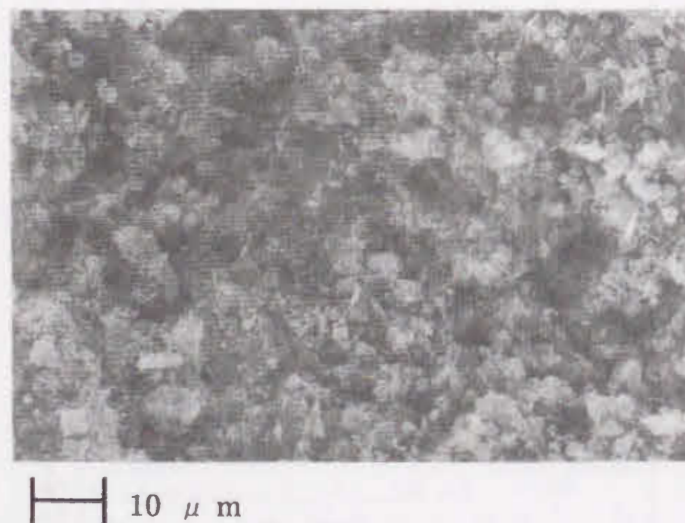
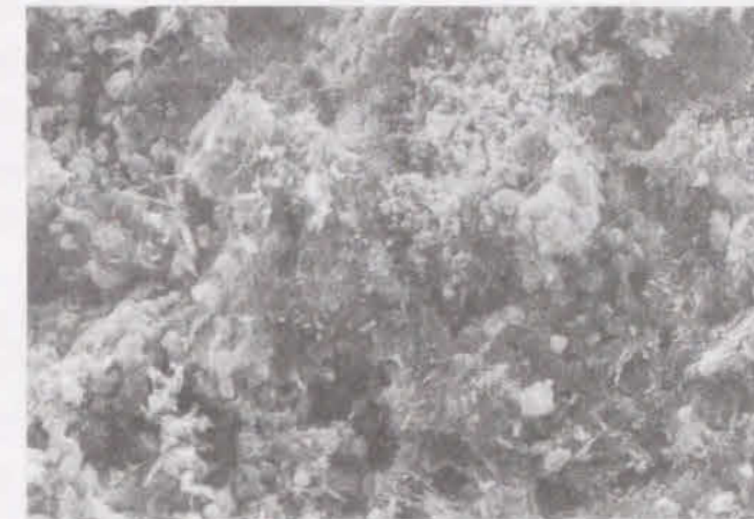
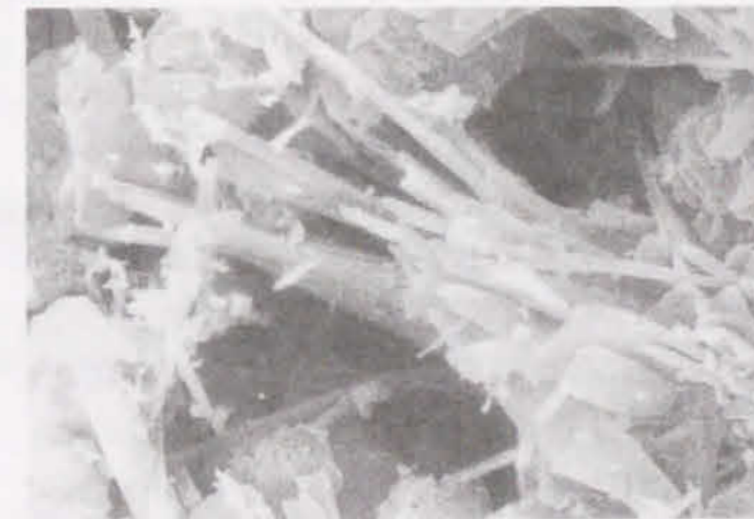


Fig.5-9 SEM Micrograph showing the Fracture Surface of the Briquette made from Pretreated Coal Ash with HCl Solution and Additive of Waste Silica

Fig. 5-9にHClで前処理した石炭灰を原料とした硬化体の破断面の様子を示す。破断面には多くの針状のトバモライトの結晶が見られたが、トバモライトの結晶は小さく、Fig. 5-4のケイ石廃泥を添加しない場合と同様にヒドロガーネットやゲル状のCSHが組織中に生成していた。



a) 10 μm



b) 1 μm

Fig.5-10 SEM Micrograph showing the Fracture Surface of the Briquette made from Pretreated Coal Ash with NaOH Solution and Additive of Waste Silica

NaOH処理した石炭灰を原料とする硬化体では、HCl処理した硬化体と同様にかさ密度は低下したが、硬化体強度も低下した。吸水率、気孔率の値から判断するとHClで前処理した硬化体と同等かむしろ緻密な硬化体が作製されていた。Fig. 5-10にNaOHで前処理した石炭灰を原料とする硬化体の破断面のSEM写真を示す。Fig. 5-9と比較すると、針状あるいは柱状のトバモライトの結晶が発達し、低倍率でも柱状のケイ酸カルシウムが集合した組織が観察された。発達した柱状の結晶の周辺では、大きな空孔が存在した。HCl処理した石炭灰を用いた硬化体に比べて曲げ強度が低下した原因として、未反応石英量が減少したことに加え、ケイ石廃泥を添加しない場合と同様に大きな空孔を有する組織となったためと考えられる。

## 第6章 フライアッシュを用いたケイ酸カルシウム硬化体の用途開発

### 6. 1 緒言

現在日本国内において、毎年数百万トンの石炭灰が石炭ボイラーから発生している。石炭灰の主成分は $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などである。 $\text{SiO}_2$ 成分比が高く強熱減量値(Ig. Loss)が低い石炭灰は”フライアッシュ”としてセメント工業、路盤材等に有効利用されている<sup>1)</sup>。しかし、近年発生する石炭灰の増加、粉塵公害等の問題から投棄場所の確保が困難となり、この産業廃棄物の再利用が望まれている。

これまでの章で、未燃焼カーボンを多量に含む石炭灰を用いても、適当な石英質原料の添加を行うか、石炭灰をHCl、NaOH処理することにより、十分な強度を有するケイ酸カルシウム硬化体が作製できることを報告した。今回使用するフライアッシュは石英質を多量に含有し、カーボン量も少ないことから、消石灰との反応性も向上し、高強度、多孔性のケイ酸カルシウム硬化体が作製できるものと期待される。

一方、環境問題として生活雑排水による河川の水質汚濁が問題となっている<sup>2)</sup>。その対策の一つとして、生活雑排水の発生源から河川に流入するまでの間に、多孔質の微生物保持担体を投入し、その担体上に形成された生物膜を利用して汚水を生物学的に分解させることが考えられる。

そこで、本研究ではフライアッシュをシリカ原料として用い、消石灰とオートクレーブ中で水熱合成させ、多孔質のケイ酸カルシウム硬化体を作製し、微生物保持担体としての有効性を検討した。

### 6. 2 フライアッシュを用いた硬化体の物性

本研究に用いたフライアッシュ、および消石灰の化学分析値をTable 6-1, 2に示した。C H N分析の結果から、表中のIg. Lossの大半は、前者が未燃焼カーボンであり、後者は水であった。表中にみられるようにフライアッシュの主成分は $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ であり、水熱反応に関与しない未燃焼カーボンを除いて考えると、 $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含量は80wt%以上となる。

Table 6-1. Chemical Compositions of Fly Ash and CalciumHydroxide in Weight %

	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
fly ash <sup>1</sup>	62.3	8.5	-	0.4	19.1	3.7	1.0	0.5	-	0.8
calcium hydroxide <sup>2</sup>	0.81	0.12	0.12	-	0.07	73.8	0.18	0.65	0.65	-

<sup>1</sup>with IG loss of 2.37%. <sup>2</sup>with IG loss of 24.07%.

フライアッシュのX線回折から観測される結晶相として、 $\alpha$ -Quartz, Mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), Magnetite ( $Fe_3O_4$ ), Hematite ( $Fe_2O_3$ ) が全て同定できた。また、ガラス相も  $2\theta = 22^\circ$  付近にわずかに見られ Cristobalite ( $SiO_2$ ) の非晶質相であることが分かった。

Fig. 6-1 にフライアッシュ粒子の走査顕微鏡写真を示した。粒子の大きさは不揃いであり、最大径は  $20\mu m$ 、最小径は  $1\mu m$  以下のものもあり、平均粒子径は  $5.8\mu m$  であった (Fig. 6-2)。これらの粒子は石英質と思われるが、燃焼温度が高いため、ほとんどの粒子が球形をしていた。

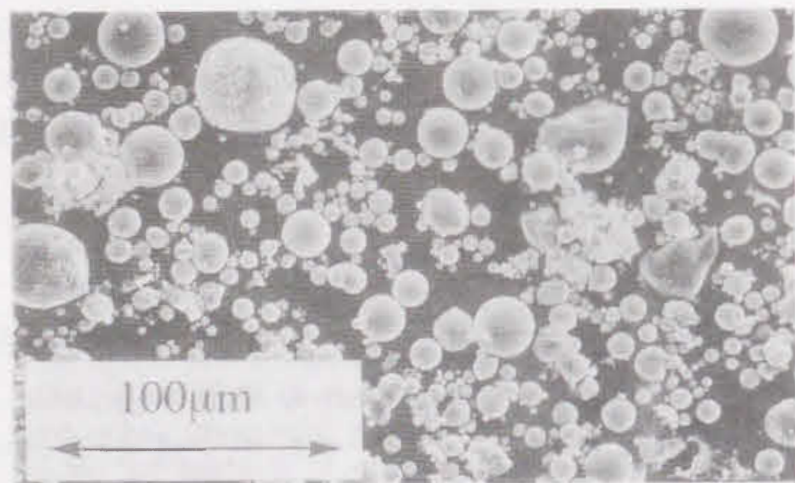


Fig. 6-1 SEM Image of Fly Ash

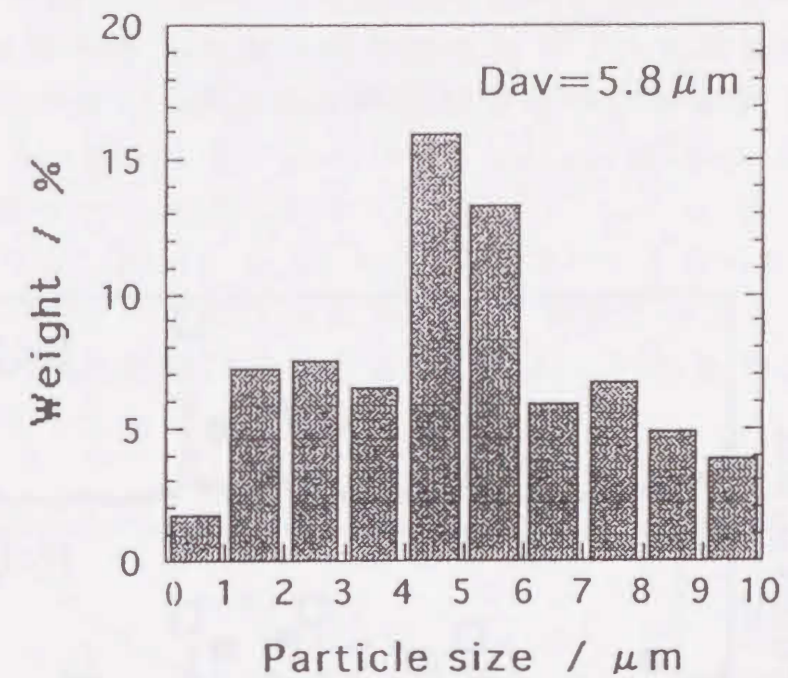


Fig. 6-2 Particle Distribution of Fly Ash

これらフライアッシュと消石灰を、 $CaO/SiO_2$ モル比 =  $0.1 \sim 1.0$  で、15wt%の水を加え、均一に混合、造粒、加圧 ( $23.4MPa$ ) 成形 (直径40mm、厚さ4mmの円盤) した後、テフロンを内壁としたオートクレーブで、 $180^\circ C$ 、飽和水蒸気圧  $1MPa$  で18時間水熱合成した。

合成したケイ酸カルシウム硬化体試料の解析にはXRD, TG/DTA, SEMで行い、硬化体試料の曲げ強さ試験 (JIS R1601準拠)、吸水率、気孔率、かさ密度の測定、浸漬水のpH測定等を行った。

Fig. 6-3に  $CaO/SiO_2$ モル比が0.1から1.0の試料の水熱合成物のX線回折結果を示した。

$CaO/SiO_2$ モル比が増加するに従って、フライアッシュ中に含まれる  $\alpha$ -Quartzに帰属するピークが小さくなり、ケイ酸カルシウム水和物であるトバモライト ( $Ca_3(Si_3O_8H_2) \cdot 4H_2O$ ) に帰属するピークが大きくなっている。これは、モル比が増加するに従って、反応生成物の量が増加したためである。

また、ハイドロガーネット ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_x$ ) に帰属するピークも観察され、ケイ酸カルシウム以外の副反応生成物も生成していることが分かる。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比 = 0.5, 1.0の試料では、消石灰に帰属するピークが見られたため、消石灰の一部は未反応のまま残存しているものと考えられる。

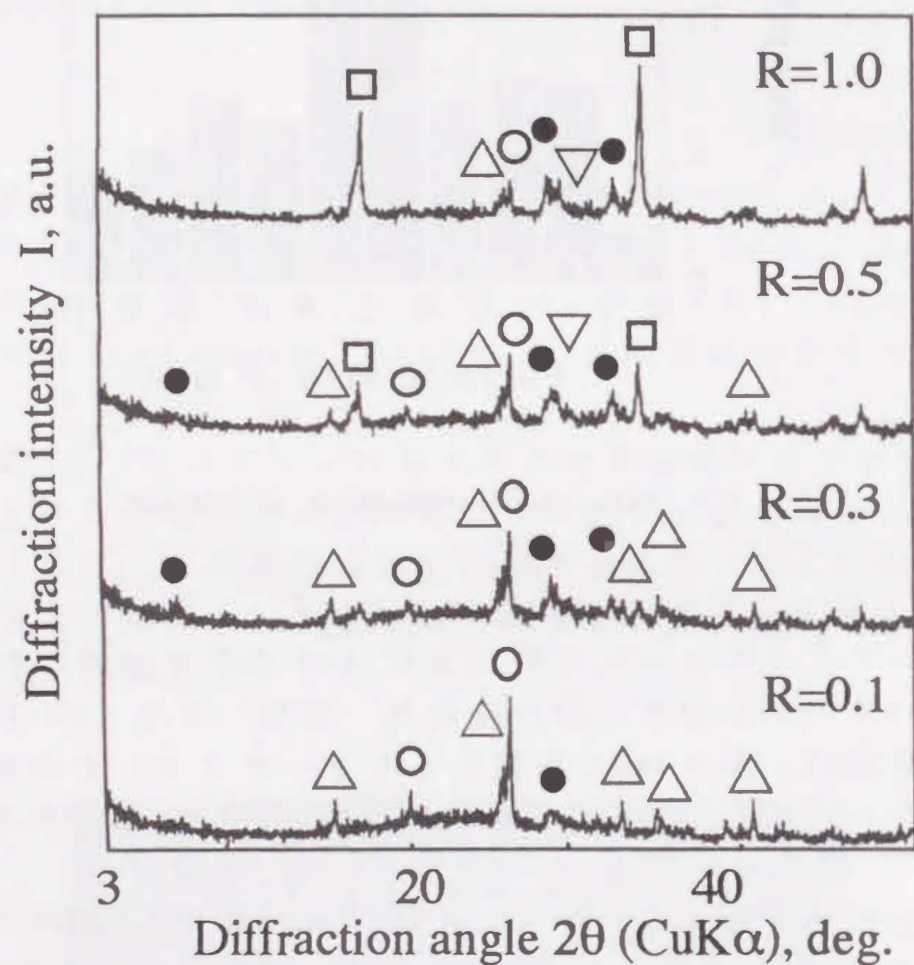


Fig. 6-3 XRD Patterns of Hydrothermally Synthesized Products, ○;  $\alpha$ -Quartz,  $\Delta$ ; Mullite,  $\square$ ; Calcium Hydroxide, ●; Tobermorite,  $\nabla$ ; Hydrogarnet

$\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比 = 0.3の水熱反応物のTG-DTA測定の結果をFig. 6-4に示した。約700°Cにおいて、吸熱ピークが見られるが、これは $\text{CaCO}_3$ の分解に基づくものと思われる。したがって、この吸熱ピークはカルシウムに富んだ中間生成物である非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)が炭酸化したものと考えられる。また、860°C付近にCSHが $\beta$ -ケイ灰石( $\beta$ -wollastnite)への結晶化する時の発熱ピークが見られた。

以上のように、Fig. 6-3, 4から、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比 = 0.3の反応生成物はトバモライトのX線回折ピークが小さいことなどから、ケイ酸カルシウム水和物の多くはCSHであり、結晶性化合物は量的にわずかであることが分かった。

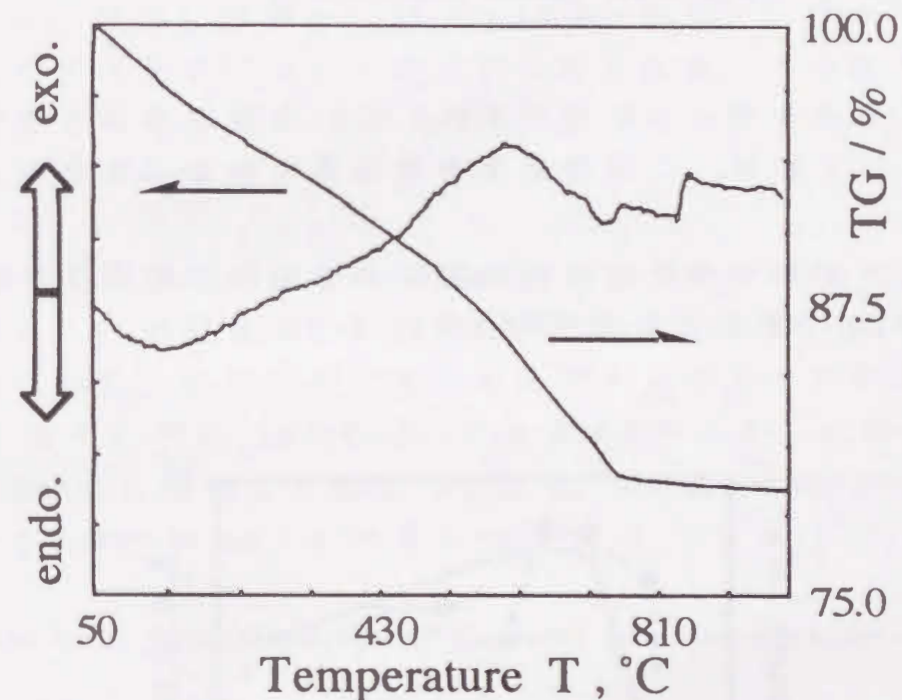


Fig. 6-4 TG-DTA Curve of Product obtained by Hydrothermal Synthesis (Molar Ratio,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.3$ )

Fig. 6-5に  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.1, 0.3, 1.0$ の硬化体試料のSEM写真を示した。これから分かるように  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ モル比 = 0.1の硬化体試料中には、ジェル様の相が多く観察され、これが非晶質ケイ酸カルシウム水和物(CSH)と思われる。モル比が0.3, 1.0の試料ではジェル様の相の他に、針状、板状のトバモライトと思われる結晶が観察された。

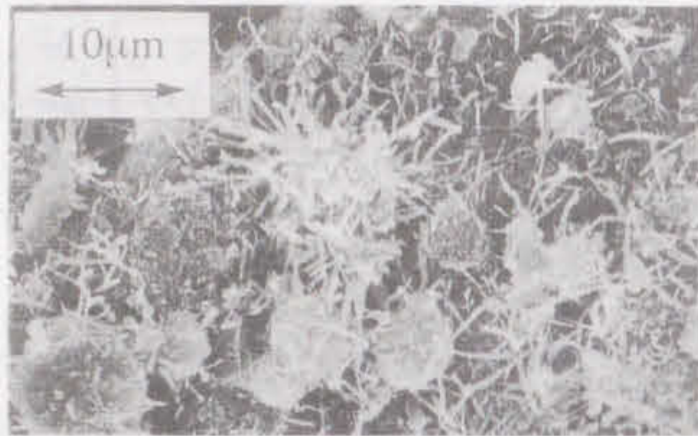


Fig. 6-5 SEM Image of Briquette obtained by Hydrothermal Synthesis (Molar Ratio, R=0.3)

また、トバモライト結晶が生成している付近では大きな空孔組織となっており、この硬化体が多孔質であることを示している。

ケイ酸カルシウム硬化体のCaO/SiO<sub>2</sub>モル比に対する曲げ強さ、およびBET法で求めた比表面積をFig. 6-6に示した。

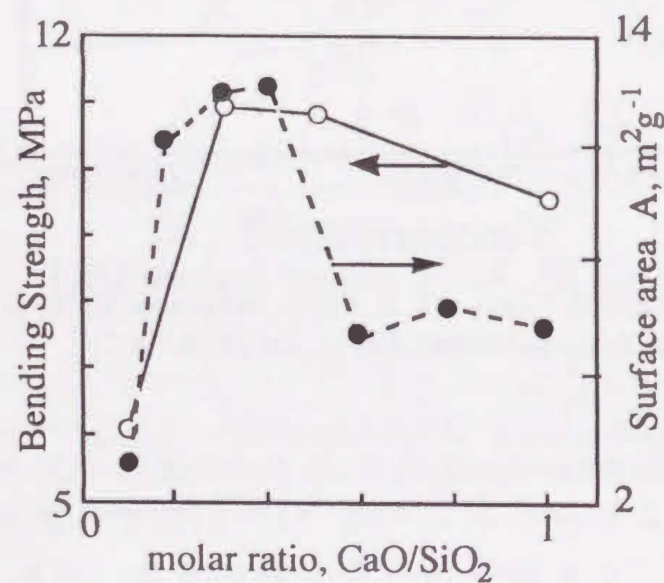


Fig. 6-6 Dependence of Bending Strength and Specific Surface Area on CaO/SiO<sub>2</sub> Ratio

曲げ強さはCaO/SiO<sub>2</sub>モル比が増加するにつれて大きくなり、CaO/SiO<sub>2</sub>=0.3~0.5で最大となった。モル比が1.0の硬化体の曲げ強さがやや低下した原因は結晶化が進行し、空隙の多い内部構造になったため、および未反応の消石灰が残存しているためと考えられる。比表面積の傾向も曲げ強さと同様の挙動を示し、X線回折図で見られたように、トバモライト等の結晶性ケイ酸カルシウム水和物の生成量が増加したためと思われる。モル比が1.0の硬化体試料の比表面積が低下したのは未反応の消石灰のためである。吸水率および気孔率ともに比表面積の変化とほぼ同様の挙動を示した。

ケイ酸カルシウム硬化体を浸漬した液のpHは、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比=0.3までは10.8とややアルカリ性を示し、モル比が0.5以上になると、急激に増加し、11.7~12.0となった。アルカリ性を示したのはフライアッシュ中のアルカリ金属、アルカリ土類金属の溶出と考えられる。モル比が0.5以上での強アルカリ性は未反応の消石灰の溶出とためと考えられる。

### 6. 3 水質浄化用微生物保持担体としての有効性

合成したケイ酸カルシウム硬化体を用いて水浴中で水質浄化試験を行った。使用した装置、およびモデルとした生活排水の組成<sup>1)</sup>をそれぞれTable 6-II, Fig. 6-7に示した。この人工排水をJIS K0102に準拠して測定した結果、COD値がMn200mg/dm<sup>3</sup>であり、BOD値は480mg/dm<sup>3</sup>であった。

Table 6-II. Concentration of Chemical Components in Artificial Waste Water in g/m<sup>3</sup>

component	concentration (mg/l)
dextrin	80
pepton	160
yeast extract	160
fish extract	260
NaCl	17
MgSO <sub>4</sub>	10
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	47
KCl	33

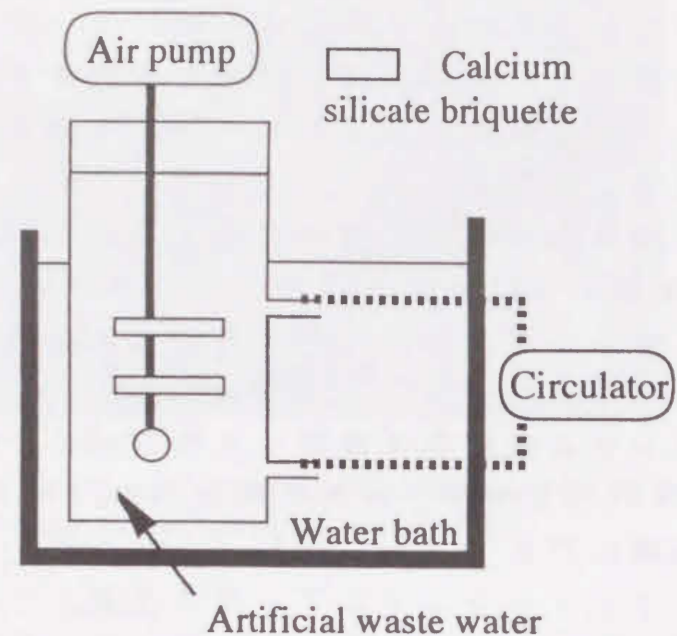


Fig.6-7 A Sketch of Home Made Aerobic Reaction

硬化体の微生物保持能の比較は、合成後の新しい表面より、ある程度微生物になじました状態の方が適当と考えられる。そのため、硬化体の前処理として浄化試験と同じ処理を予め実施し、硬化体表面へ微生物の定着を行った。そして、硬化体表面のぬめりを水洗除去したものを、実際の浄化試験に使用した。微生物は前処理でも実際の試験でも、暴露時に空気中から混入するものを利用した。コンクリートや活性炭を使用した場合も同様の処理を行った。特別な試験には、植種液としてEM-1（自然農法国際研究開発センター製）を使用した。

浄化試験は10, 30℃で行いBOD, CODを測定した。試験温度は、温暖な地方での年変化を考慮し設定した。つまり、ケイ酸カルシウム硬化体が年間を通じて水質浄化能を保持できるかどうかを検討するためである。ケイ酸カルシウム硬化体の表面観察はSEMで行い、生物膜の定量的な量および分布はXPSで観察した。

一般に微生物の最適増殖pHの範囲は中性付近であることから、浸漬水のpHが極端に高い状態は微生物の増殖に好ましくない。

また、微生物保持担体として用いる硬化体は機械的強度、すなわち曲げ強さが大きいこと、出来るだけ多く硬化体に保持されること、すなわち比表面積、気孔率が大きいこと、また、浸漬水のpHが比較的低いものを選ぶ必要がある<sup>27)</sup>。以上のことから、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比=0.3の硬化体を用いて、生活排水の水質浄化試験に供し、その微生物保持担体としての有効性を検討した。

まず、ケイ酸カルシウム硬化体が微生物保持担体として有効であるかどうかを検討するため、EM-1の10倍希釈液を含浸した硬化体を使用した場合と、硬化体を使用せず含浸したのと同量のEM-1希釈液を投入した場合とを比較した。双方とも反応槽を好気性に保つため、曝気を行った。BODの経時変化はFig.6-8のようになった。

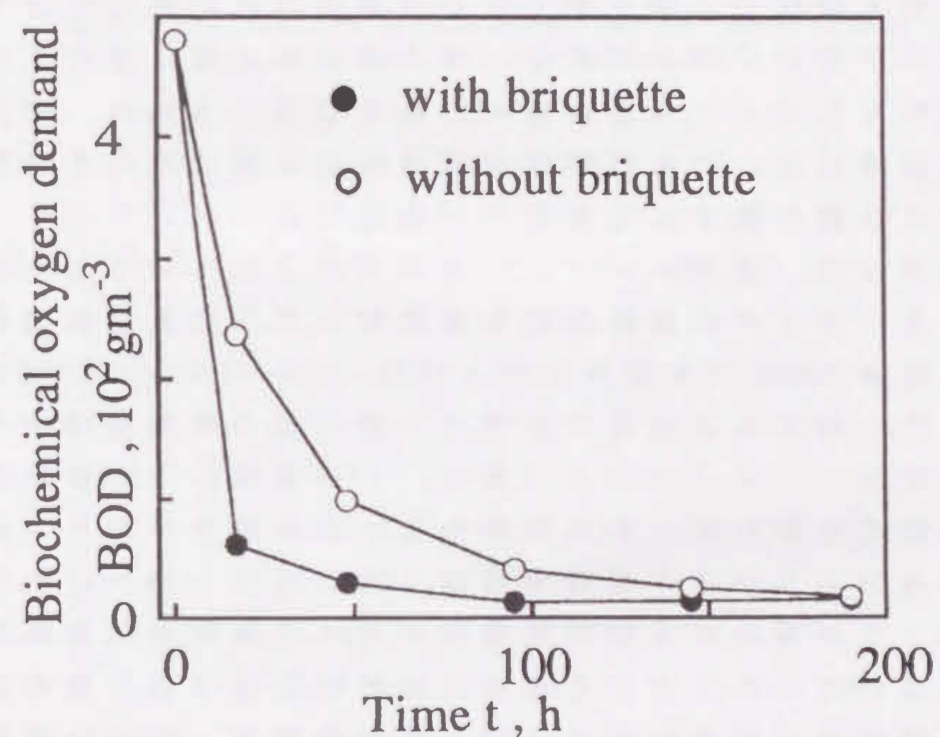


Fig.6-8 Variations of BOD with Time in Artificial Drainage Conducted by Aeration Treatment with and without Briquette

硬化体を投入しない場合 (Control), 比較的穏やかにBOD値は減少したが, ケイ酸カルシウム硬化体を投入した場合, 初期において, BOD値は急激に減少し, 100時間以降, 定常状態に達した. その時のBOD値は $15\text{mg}/\text{dm}^3$ であり, 除去率は97%であった. これは硬化体表面に生物膜が形成され, そこに存在する微生物が効果的に水質浄化を行ったためと考えられる. 硬化体を投入しない場合には, BOD値が $15\text{mg}/\text{dm}^3$ に低下するのに約200時間要した.

また, ともに硬化体を使用せず, 曝気のみを行った試験で, 人工排水にEM-1希釈液を添加した場合, 添加しない場合の比較試験を実施した. その結果, 双方の浄化速度に有意な差は認められなかった. そのため, 以降の試験では微生物保持担体を使用しない試験でも特別な植種は行わなかった.

生物膜とは, 細菌, 藻類, 原生動物などの微生物, および輪虫類, 貧毛類などの微小動物などで構成された膜のことであり, 有機排水が河川に流れ出すと, 流入地点の水質は悪化するが, 下流に行くに従って水質は徐々に良くなる. これは, 河川の自浄作用と呼ばれ, おもに水中や河川底部に形成した生物膜中に存在する生物の働きによるものである<sup>23)</sup>.

排水溝には, 通常コンクリートが使用されていることから, コンクリートとの水質浄化性能を比較した. 分析を迅速にするため, 以後COD値で水質浄化能を評価した. この結果をFig. 6-9に示した. 図よりケイ酸カルシウム硬化体の初期段階での水質浄化性能はコンクリートより高く, 17時間後のCOD値評価で, 除去率はそれぞれ63, 44%であった. ケイ酸カルシウム硬化体およびコンクリートの比表面積は, それぞれ $15\text{m}^2/\text{g}$ ,  $2.0\text{m}^2/\text{g}$ であり, この違いが生物膜形成能の差, つまり浄化性能の差となって現れたものと考えられる. 前述したように, 硬化体の浸漬液はアルカリ性であることから, 前処理としてリン酸液中に1時間浸漬した試料の浄化試験を行った. この結果, ケイ酸カルシウム硬化体およびコンクリートともに初期段階での浄化性能は数%向上した.

ケイ酸カルシウム硬化体以外の保持担体として, 活性炭と麦飯石 (ばくはんせき, 石英閃緑岩 (Quartz Diorite) の風化したもので, 表面に多孔質層を形成し, 生体物質とはなじみやす

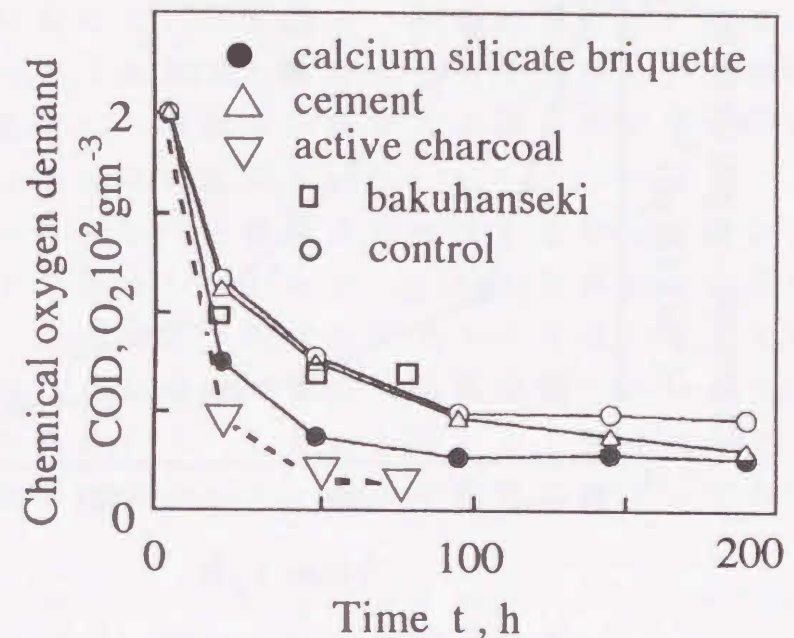


Fig. 6-9 Variations of COD with Time in the Drainage Conducted with Various Materials

い岩石)を使用した. この結果, 初期段階での浄化能はケイ酸カルシウム硬化体と活性炭とは同程度であり, 麦飯石のそれは約2/3であった.

実際の外部環境でケイ酸カルシウム硬化体を使用する場合, 年間を通じての温度変化に対しても, その浄化能力が保持されることが重要である. そこで, 種々の環境温度での浄化試験を検討した.

まず,  $30^\circ\text{C}$ の人工排水中で生物膜を形成した硬化体を準備し, その硬化体を用いて $10^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ で浄化試験を行った (Fig. 6-10).  $10^\circ\text{C}$ での浄化速度は,  $30^\circ\text{C}$ での試験より著しく遅くなった. それは, 低温で微生物の増殖速度が低下したこと,  $30^\circ\text{C}$ で養生された菌類が $10^\circ\text{C}$ での活動に適していなかった, あるいは, その両方が原因と考えられる.

そのことを確認するため, 次に $10^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ で生物膜を形成した硬化体を用いて,  $10^\circ\text{C}$ で浄化試験を行った. その結果をFig. 10-11に示す.

図より, 低温で植種した硬化体の浄化能は環境温度が低い場合の方が高く, 環境温度が高い場合には, 浄化能力が低下する



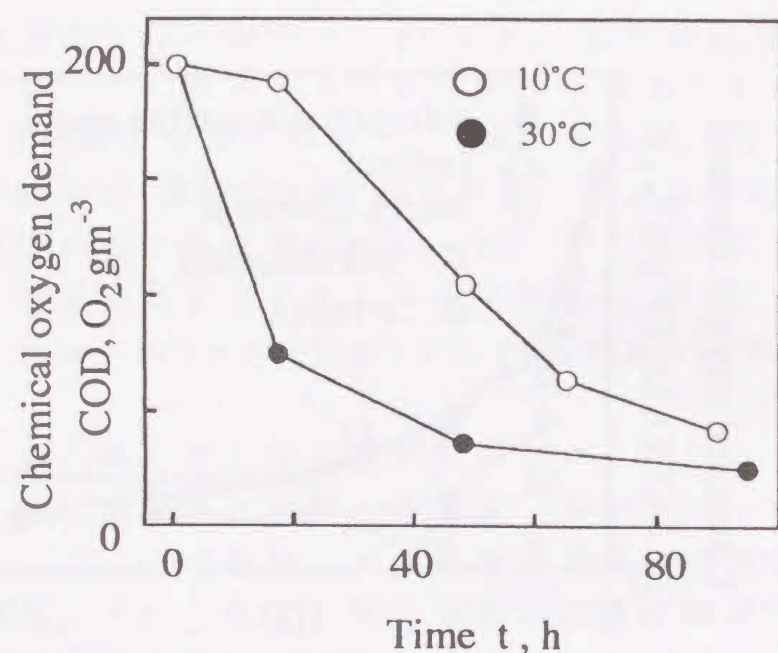


Fig. 6-10 Effect of Processing Temperatures on Water Purification (Formative Temp.: 30°C)

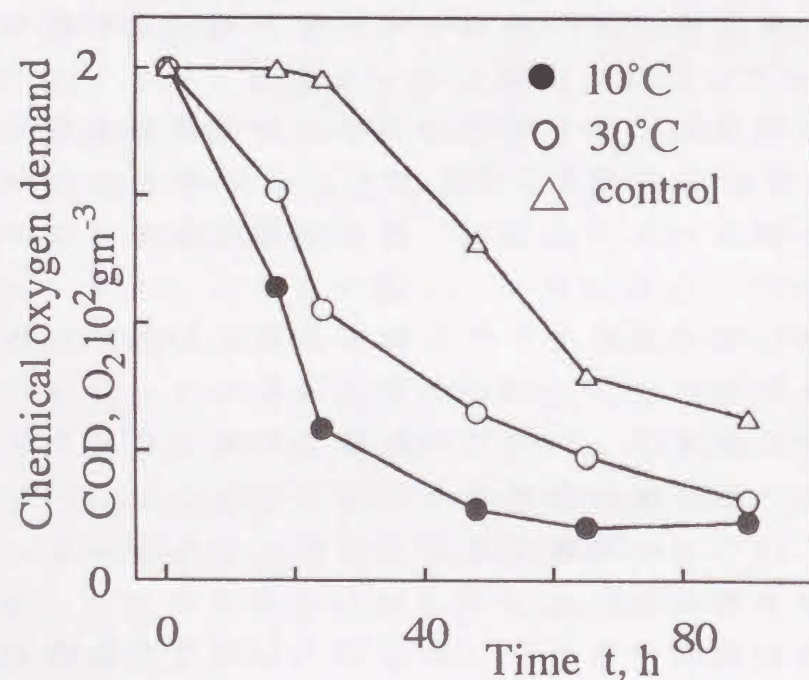


Fig. 6-11 Effect of Processing Temperatures on Water Purification (Formative Temp.: 10°C)

ことが分かった。微生物は定まった範囲の温度において増殖し、その温度は種類によって異なる。細菌の場合は、低温、中温、高温細菌に分類される。従って、10°Cで形成した生物膜中に存在する低温細菌は、増殖した温度で水質浄化を効果的に行うことが出来たものと思われる。

一方、30°Cで形成した生物膜中に存在する中温細菌は環境温度が10°Cと低下したにも関わらず、Control試験よりは水質浄化に効果的であった。また、時間が経過するに従って、生物膜を構成する種類が10°Cで増殖する菌（低温細菌）に徐々に変化していくものと考えられる。したがって、ケイ酸カルシウム硬化体は外部環境温度に関わらず、微生物保持担体としての有効性が期待される。

#### 6. 4 硬化体上に形成した生物膜の分析

Fig. 6-12にCaO/SiO<sub>2</sub>モル比=0.3のケイ酸カルシウム硬化体表面に形成した生物膜のSEM写真を示した。また、同じ表面のXPSスペクトルをFig. 6-13に示した。

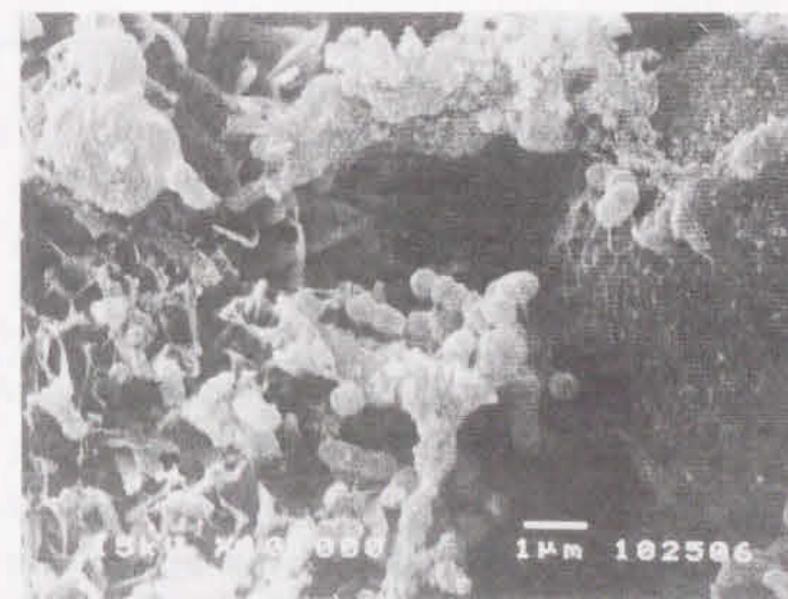


Fig. 6-12 SEM Image of Biological Membrane on the Surface of Briquette (Molar Ratio, R=0.3)

SEM写真の観察から、有機繊維状のものが絡み合っているのが見られ、多孔質硬化体に付着している様子が良く分かる。一方、XPS分析のWide Scanningから、硬化体の構成元素の各ピークが現れているのが分かる。炭素、酸素では硬化体の構成元素でもあり、指標とならないが、窒素は表面に付着している細胞膜の構成元素であることから、試料の垂直方向の分析が可能となる。この窒素のnarrow scanningスペクトルをFig. 6-14に示した。この図によると、アルゴンエッチングを長時間行っても、なお窒素の存在が確認され、表面の生物膜の被覆度は高いものと考えられる。

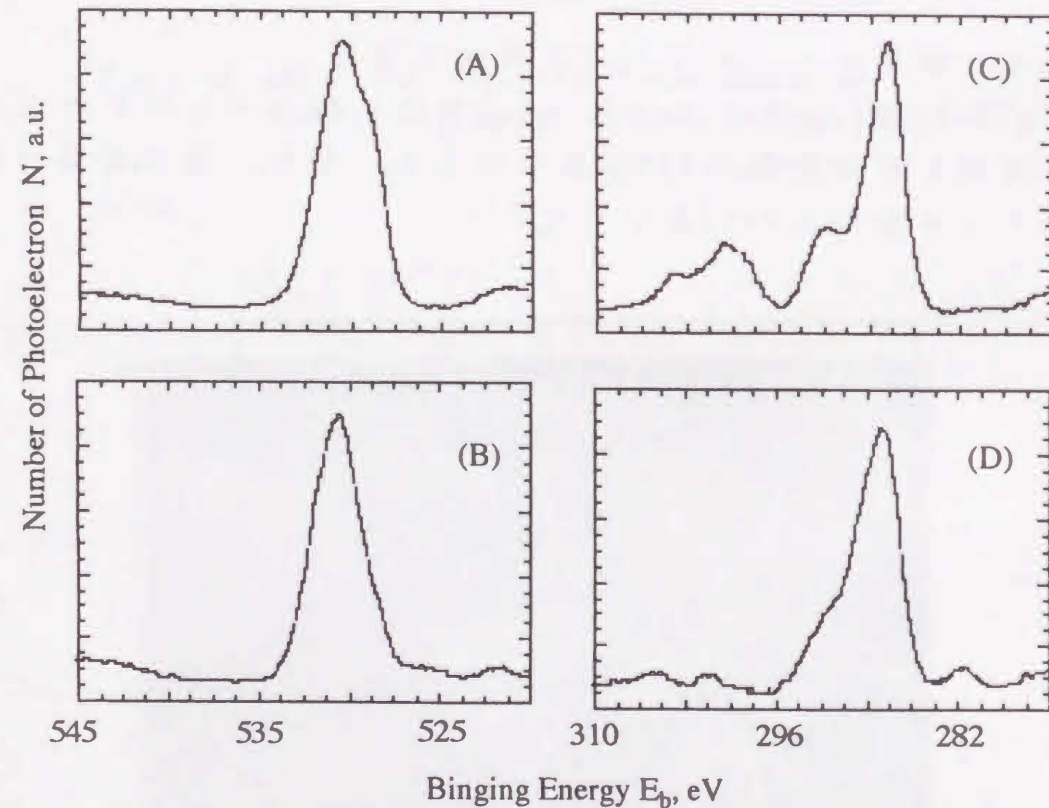


Fig. 6-13 XPS Spectra of O1s((A), (B)) and C1s((C), (D)) of Briquette Samples with ((A), (C)) and without ((B), (D)) Microorganism

## 第7章 総括

ケイ石廃泥、石炭灰（フライアッシュ）と消石灰を用いて、ケイ酸カルシウム水和物の合成条件、諸性質について検討した。

① ケイ石廃泥の利用では、 $CaO/SiO_2=0.40$ の試料が水熱処理条件等によらず、他の配合比の試料より、大きな曲げ強度を示した。水熱処理温度は処理時間を10時間とした場合、 $210^{\circ}C$ 付近のとき、曲げ強度が最大となった。

一般的なオートクレーブの能力である $180^{\circ}C$ 付近の水熱処理では、最大曲げ強度を示すのに48時間以上必要とした。

ケイ酸カルシウム水和物に生成される鉱物は主にトバモライト族であり、 $240^{\circ}C$ の処理でもゾノライトはほとんど認められなかった。

吸水率、気孔率は消石灰の割合が多くなるのに従って大きくなり、かさ比重は逆の傾向を示した。これは生成した鉱物による内部構造の変化の影響と考えられる。

ケイ酸カルシウム水和物の熱膨張は、室温から約 $250^{\circ}C$ まではわずかに膨張した。それ以上の温度では、結晶水の脱水による収縮と、 $573^{\circ}C$ 付近での低温型石英から高温型石英への転移による膨張があり、これらの量の多少によって、膨張、収縮が支配された。

$200^{\circ}C$ 水熱処理試料の $700^{\circ}C$ までの熱膨張、熱収縮において、消石灰、ケイ石廃泥の比 $CaO/SiO_2=0.40$ 付近の試料が膨張、収縮ともに最も小さかった。しかし、この配合比でも水熱処理温度が低いと、未反応のケイ石廃泥の $\alpha$ - $\beta$ 石英転移による膨張が大きく、水熱処理温度が高い場合には脱水による収縮が大きくなった。

得られた硬化体の曲げ強度は $20\sim 30MPa$ あり、通常のコンクリートの約2倍の強度を有している。また、気孔率も大きいことから断熱性にすぐれた構造材として期待される。

② ケイ酸カルシウム水和物の生成反応において、各種アルカリによる影響を調べた結果、 $NaOH$ 、 $KOH$ 水溶液を用いた場合、石英の溶出を促進し、生成反応が促進された。

しかし、その反応はケイ石廃泥を使用した場合は、純粋の石

英を用いた時より遅くなった。これは、ケイ石廃泥中の不純物、白雲母の一種であるGrauconiteがNaOHによってゼオライトの一種であるAnalciteに変わり、石英の溶出を約60%程度に抑制したためと思われる。

曲げ強度は、NaOHの使用により高くなった。特に反応初期において顕著に向上した。しかし、最高強度を示すまでに要する時間は、ほとんど短縮されなかった。

チタン酸カリウムウイスキーを混入させた硬化体の曲げ強度は1wt%の添加で最も向上し、10~40%程度高くなった。しかし、この場合、最高強度に達するまでの反応時間は長くなった。

NaOHを添加したケイ酸カルシウム水和物の硬化体はgel状の水和物を最初に生成し、吸水率、気孔率は急速に低下し、その後、Tobermorite晶が生成することによって、吸水率、気孔率はやや増加することが分かった。かさ比重は上記とまったく逆になった。

③ ケイ石廃泥を原料にコロイダルシリカを混合し、硬化体の軽量化を試みた。

サスペンション系における反応では、トバモライトは生成するが、ケイ石廃泥中に含まれる不純物のためゾノトライトまで進行しなかった。

また、硬化体における反応では、コロイダルシリカの添加量の増加に従って、ケイ石廃泥の未反応石英が減少した。これは、CSHの増加により硬化体組織が粗となり物質移動が容易になったため、反応が容易に進行したためと思われる。

曲げ強度は、少量のコロイダルシリカの添加によって急激に低下した。これは破断がコロイダルシリカから生じるCSH内で起こるためと考えられる。

かさ密度も同様に低下したが、コロイダルシリカの添加量がケイ石廃泥中の石英に対して0.4以上ではほぼ一定値、1.1~1.2 Mg/m<sup>3</sup>となった。したがって、軽量化を目的とした場合、コロイダルシリカの添加は上記の程度で十分と考えられる。

コロイダルシリカを添加したケイ酸カルシウム硬化体の曲げ強度は、通常のコンクリートと同程度であるが、かさ比重は約50%となった。従って、この硬化体は軽量性、断熱性を必要

とする構造材として有望と思われる。

④ 未燃焼カーボンを含む石炭灰を、HCl溶液あるいはNaOH溶液で前処理し、それを原料として、水熱処理により硬化体を作製した。

HCl処理、NaOH処理ともに石炭灰の反応性は向上し、ハイドロガーネットは、処理時間1時間で生成した。水熱処理初期のハイドロガーネットの生成とともに硬化体の緻密化が進行し、強度は急激に上昇した。

30時間以上の水熱処理によりCSH、トバモライトが生成した。HCl処理した石炭灰を用いた場合、水熱処理72時間後の硬化体は、かさ密度1.32Mg/m<sup>3</sup>、曲げ強度12.0MPaであった。

NaOH処理した石炭灰を用いた場合、72時間後の硬化体は、かさ密度1.32Mg/m<sup>3</sup>、曲げ強度9.8MPaであった。

ケイ石廃泥を添加した硬化体では、石炭灰の前処理の影響により、ケイ石廃泥の反応性も向上した。これは、反応初期において、前処理した石炭灰とNaOHとでハイドロガーネットを生成し、その空隙の多い組織が、その後のケイ石廃泥の表面の反応性を向上させたものと考えられる。

かさ密度-曲げ強度の結果から、前処理としてHClを用い、ケイ石廃泥をSiO<sub>2</sub>分で0.25添加、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.0とした場合が最適処理条件であった。

このときの硬化体は、かさ密度1.42Mg/m<sup>3</sup>、曲げ強度18.7MPaとなった。これは未燃焼カーボンを取り除いた石炭灰を用いて作製した硬化体の値より優れていた。

⑤ フライアッシュと消石灰との水熱反応により得られた硬化体は、非晶質ケイ酸カルシウム水和物が主成分で、一部トバモライト、ハイドロガーネットを含む多孔質物質であった。

微生物保持担体としての利用を考慮すると、硬化体の浸漬液の塩基性が低く、機械的強度や硬化体の比表面積が大きい多孔体が望ましい。

以上の点から見て、フライアッシュと消石灰からなるケイ酸カルシウム水和物では、CaO/SiO<sub>2</sub>モル比=0.3の硬化体が適当と考えられる。

生活雑排水のモデルを用いた水質浄化試験では、初期段階においてコンクリートより優れており、活性炭と同程度であった。また、低温での水質浄化にも効果的であった。

低温で植種した場合には、低温での水質浄化に優れ、高温で植種した場合には、高温での水質浄化に優れていた。

XPS分析結果から、生物膜は硬化体表面全体をかなりの厚さをもって被覆していることが分かった。

以上の結果、フライアッシュを原料とするケイ酸カルシウム硬化体は、水質浄化能を有する微生物の保持担体として有効であることが分かった。

#### 参考文献

- ( 1 ) トネラ・H・メト<sup>ウ</sup>ス<sup>\*</sup>, テニス・H・メト<sup>ウ</sup>ス<sup>\*</sup>, ヨルゲン・ランタース  
限界を超えて, ダイヤモンド社 ( 1 9 9 2 )
- ( 2 ) 高杉晋吾: 産業廃棄物, 岩波書店 ( 1 9 9 1 )
- ( 3 ) 萩原崇弘, セラミックス, 27, 1079,  
( 1 9 9 2 )
- ( 4 ) 吉倉広志, 工業材料, 43, [12], 2,  
( 1 9 9 5 )
- ( 5 ) 資源エネルギー庁石炭部, コールノート,  
資源産業新聞社, 280, ( 1 9 9 6 )
- ( 6 ) 音馬 峻, 田北善暉, セラミックス, 13, 89,  
( 1 9 7 8 )
- ( 7 ) 鈴木一孝, 浅川邦治, 土田幸宏, 伊藤祐敏, 福尾券一,  
窯業協会誌, 85, 440, ( 1 9 7 7 )
- ( 8 ) 近藤連一, 大沢栄也, 松丸 裕, 北村 勝, 加東高明,  
セメント技術年報, 21, 92 ( 1 9 6 7 )
- ( 9 ) 光田 武, セラミックス, 15, 184 ( 1 9 8 0 )
- ( 1 0 ) 瞻 前録, 光田 武, セメント技術年報, 32,  
46 ( 1 9 7 8 )
- ( 1 1 ) 小松原将, セラミックス, 5, 184 ( 1 9 8 0 )
- ( 1 2 ) 近藤連一, 李 卿喜, 大門正機, 窯業協会誌, 84,  
573 ( 1 9 7 6 )
- ( 1 3 ) 李 卿喜, 大門正機, 浅賀喜与志, 西川直宏, 後藤  
誠史, 近藤連一, 窯業協会誌, 85, 8 ( 1 9 7 7 )
- ( 1 4 ) 近藤連一, 浅賀喜与志, 志村 優, セメント技術年報,  
32, 67 ( 1 9 7 8 )
- ( 1 5 ) 須槍和巳, 千葉とき子, 徳大教養部紀要 ( 自然科学 ),  
10, 59 ( 1 9 7 7 )
- ( 1 6 ) T. Mitsuda, K. Sasaki and H. Ishida, J. Am. Ceram. Soc.  
75 ( 7 ), 1858, ( 1 9 9 2 )
- ( 1 7 ) 芦田利文, 越 一之, 中林一朗, 林 晋一, 材料,  
44, 170 ( 1 9 9 5 )
- ( 1 8 ) 恒松修三, 井上憲弘, 原 尚道, 石膏と石灰,  
211, 12 ( 1 9 8 8 )

- (19) 恒松修三, 井上憲弘, 原 尚道, 石膏と石灰,  
212, 11 (1988)
- (20) 環境庁, 環境白書, 大蔵省印刷局, 398,  
(1996)
- (21) 産業用水調査会, 用水廃水ハンドブック, 第4巻,  
605, (1984)
- (22) 川瀬三雄, セラミックス, 30, 435 (1995)
- (23) 森下郁子, 川の健康診断, NHKブックス, 35  
(1993)

関係論文

- (1) 「ケイ石, 石灰の粗原料を利用したケイ酸カルシウム水和物の  
水熱合成と諸性質」 平島 康, 郡 寿也, 鈴江俊二,  
中林一朗 材料 37 (1988), 98~103
- (2) 「ケイ石廃泥, 消石灰を原料としたケイ酸カルシウム硬化体の  
水熱合成およびその性質」(アルカリの影響) 平島 康,  
北山博樹, 坂東 明, 白岩信也, 芦田利文, 中林一朗  
材料 39 (1990), 1304~1310
- (3) 「ケイ石廃泥, 消石灰を原料にしたケイ酸カルシウム硬化体の  
コロイダルシリカ添加による軽量化」 芦田利文, 森賀俊広,  
平島 康, 中林一朗 材料 42 (1993), 1115~1120
- (4) 「石炭灰の前処理が水熱処理ケイ酸カルシウム硬化体の強度に  
及ぼす影響」 芦田利文, 中林一朗, 岡本照彦, 平島 康  
材料 45 (1996), 286~291
- (5) 「EFFECTIVENESS OF CALCIUM SILICATE HYDRATE BRIQUETTE  
PRODUCED FROM FLY ASH AS A MICROORGANISM CARRIER」  
Yasushi HIRASHIMA, Tadashi TSUMURA Toshihiro MORIGA,  
Toshifumi ASHIDA, Eiji KANEZAKI Ichiro NAKABAYASHI  
MATERIALS SCIENCE RESEARCH INTERNATIONAL 3 (1997)  
81~87

## 謝 辞

本論文を完成するにあたり、終始御懇切な御指導、御鞭撻を賜りました、徳島大学工学部 中林一朗教授に深く感謝申し上げます。

本論文を御審査下さり、有益な御指導、御助言を頂きました徳島大学工学部長 森吉孝教授、徳島大学工学部 林弘教授に心より御礼申し上げます。

また、本研究の遂行にあたり、御教示、御指導を頂きました近畿大学工学部 芦田利文講師、徳島大学工学部 金崎英二助教授、森賀俊広助手、卒業生諸氏に謹んで御礼申し上げます。

さらに、本研究の遂行に際し、御高配、御協力頂きました、徳島県立工業技術センター 上田和男所長はじめ、材料技術課の津村忠課長、鈴江俊二専門研究員、郡寿也主任研究員、そのほか暖かい御援助を頂きました職員の皆様に厚く御礼申し上げます。

終わりに、本研究に御協力頂きました、故岡本照彦氏（鳴門塩業（株））に謹んで哀悼と感謝の念を捧げます。



## 論文審査の結果の要旨

報告番号	甲工 乙工 第 39 号 氏 名 工 修	平 島 康
審査委員	主 査 中 林 一 朗 副 査 森 吉 孝 副 査 林 弘	
学位論文題目 産業廃棄物を用いたケイ酸カルシウム水和物の合成とその利用に関する研究		
審査結果の要旨 <p>本研究は、ケイ酸質産業廃棄物のリサイクルを課題にしたものである。リサイクルの対象として、ケイ石鉱山で碎石を水洗する際に発生する廃泥、および石炭ボイラーや石炭火力発電所から排出される石炭灰を取り扱い、それらをより有効に再利用するための処理条件、また反応生成物の性質などについて検討を行っている。本論文は以下の6章から構成されている。</p> <p>第1章では、資源・環境問題の観点から、本研究の背景と目的を述べ、次章以降の議論の展開に対する導入を行うと共に、研究内容の意義、概略、位置づけを明らかにしている。</p> <p>第2章では、ケイ石廃泥、消石灰を原料としたケイ酸カルシウム硬化体の合成条件、生成物について論じている。さらに、これらの硬化体の物理化学的性質を従来のコンクリート材料と比較し、軽量、高強度、かつ断熱性に優れた材料であることを実証している。</p> <p>第3章では、第3成分としてアルカリ添加を行い、水熱反応に及ぼす効果および曲げ強度に及ぼす効果について検討を行い、その有効性を実証している。さらに、ウイスキーを用いた複合体の高強度化についても論じている。</p> <p>第4章では、コロイダルシリカを添加した場合の反応性、物性の評価を行い、添加による軽量化への有効性を実証している。</p> <p>第5章では、石炭灰を原料とした、ケイ酸カルシウム硬化体を作製する際の前処理条件について検討を行うと共に、その物性評価を行い、再利用が可能であることを論じている。</p> <p>第6章では、まず、石炭火力発電所から排出されるフライアッシュを原料としたケイ酸カルシウム硬化体の作製条件を明らかにしている。次に、その硬化体に微生物を固定化し、生活雑排水への浄化能を検討し、微生物保持担体として有効であることを実証している。</p> <p>以上、本研究は産業廃棄物であるケイ石廃泥、石炭灰、フライアッシュのリサイクルの可能性、実用性を総括し、それらを原料としたケイ酸カルシウム硬化体が構造材料として、また微生物保持担体として利用可能な材料であることを実証している。したがって、本論文は博士（工学）の学位授与に値するものと判定する。</p>		