

溶融スラグおよびガラス繊維くずの有効利用に関する研究

(平成 14 年度 産業廃棄物抑制産官共同研究事業)

前川明弘*, 村上和美*, 湯浅幸久*, 中島圭二**, 若林賢治**, 山本直史**

Study on Utilization of Melting Slag and Glass Fiber Waste

by Akihiro MAEGAWA*, Kazumi MURAKAMI*, Yukihisa YUASA*,
Keiji NAKASHIMA**, Kenji WAKABAYASHI**, and Naofumi YAMAMOTO**

The purpose of the present study is to utilize waste materials as a part of fine aggregate for concrete product. In experiment, glass fiber waste and melting slag were used. Melting slag was made from garbage through high temperature processing, melting and granulating. The influences of replacing percentage of waste materials, mixture proportions and curing conditions on the compressive strength, durability and leaching of heavy metals were studied.

The results obtained from the present study are as follows.

- 1) Compressive strength increased as replacing percentage of glass fiber waste increased. In the case of melting slag, compressive strength decreased. Optimum replacing percentage of fine aggregate from the standpoint of the strength properties of the concrete was totally 40 percent. The percentage of industrial wastes as constituents were 20 percent each.
- 2) The concrete using glass fiber waste and melting slag has good performance of resistance against freezing and thawing cycles. In addition, any special problem was not found in the results of accelerated neutralization test.
- 3) Leaching test of Cd, Pb, As, Se, Cr⁶⁺, T-Hg, B and F were carried out. As a result, heavy metals were not leached from hardened concrete using glass fiber waste and melting slag.

Key words: glass fiber waste, melting slag, concrete product, durability, heavy metal

1. はじめに

近年、様々な分野から多種多様な廃棄物の発生量が増加の一途をたどっており、不法投棄や廃棄物処分場不足などが社会問題となってきた。これらの問題を解決するために、リサイクル技術に関する研究が積極的におこなわれている。

本研究では、生ゴミを高温処理し、溶融固化したゴミ溶融スラグとガラス繊維くずをコンクリート製

品の細骨材として使用する可能性について検討した。コンクリート製品への溶融スラグの利用は、既に研究が進められ¹⁾²⁾、実用化がなされている製品もある。しかしながら、コンクリート用溶融スラグ細骨材の JIS 化は検討段階であり³⁾⁴⁾、スラグに含有する金属アルミニウムの影響など、更に多くのデータが必要であると思われる。

一方、ガラス繊維くずはガラス長繊維製造工程において繊維玉となって発生するもので、可能な限り再利用されているが、完全リサイクルが非常に難し

* 材料技術グループ

** 松阪興産株式会社魚見工場

い廃棄物である。この廃棄物は、樹脂補強用に使用される無アルカリ繊維ガラス（Eガラス）で、セメントと反応して膨張する性質を持つガラスとは異なるものである。上記の理由により、著者らは既にガラス繊維くずの有効活用方法について研究を進めてきたが⁵⁾、本研究では新たな利用方法について検討した。本研究で使用したガラス繊維くず（月産20トン）および溶融スラグ（日産120トン）は、ともに三重県内の1工場で発生した廃棄物または廃棄物から製造したものである。

2. 実験方法

ガラス繊維くずおよび溶融スラグをコンクリート用細骨材として使用する場合、添加率の及ぼす影響についてモルタル供試体を作製し評価した。過去の研究において、溶融スラグの添加率が増加するとコンクリートの圧縮強度が低下することが知られていることから⁶⁾⁷⁾、本研究ではガラス繊維くずの添加率に関する検討を中心に実験した。また、標準養生、55℃の蒸気養生および180℃のオートクレーブ養生（以下、ALC養生とする）の3つの養生条件との関係についても確認した。本研究におけるALC養生処理は、すべて55℃の蒸気養生後に実施した。

次に、実際のコンクリート製品での使用を想定し、ガラス繊維くずおよび溶融スラグの最適な添加量についての検討をおこなった。最適条件は、生コンクリートのやわらかさなどを示すフレッシュ性状や硬化コンクリートの評価結果を総合的に判断す

ることで決定した。さらに、決定された最適な調合条件でコンクリートを作製し、耐久性評価に関する試験をおこなった。おこなわれた試験は圧縮強度試験といった物性試験の他、凍結融解試験（JIS A1148 A法）、促進中性化試験、重金属の溶出試験についても実施した。

2. 1 使用材料

廃棄物材料として、溶融スラグおよびガラス繊維くずをそれぞれ1種類ずつ使用した。その他のコンクリート用材料は、普通ポルトランドセメントなどすべて一般的に使用されている材料を選定した。使用材料の物性値を表1に示す。

2. 2 モルタル供試体の作製条件および評価方法

細骨材の一部としてガラス繊維くずを使用した場合における変化を、モルタルを作製することにより確認した。モルタルの作製条件はJIS-R5201に準拠し、細骨材もJISに規定される標準砂を使用した。また、ガラス繊維くずの細骨材に対する置換率は10、30、50%とし、フロー値や圧縮強度の変化について確認した。養生方法による影響については、20℃・標準養生、55℃・18時間の蒸気養生、180℃・8時間のALC養生をおこなうことで確認した。セメントと廃棄物材料との反応に関する確認は、電子顕微鏡を使用して表面を直接観察した。養生方法による影響に関しては、溶融スラグについても確認した。

2. 3 最適コンクリート調合条件の決定

廃棄物を細骨材の一部として使用したコンクリートの最適な調合条件は、廃棄物置換率、水セメント比、細骨材率などを変化させて作製したフレッシュコンクリートおよび硬化コンクリートを2.4に示す手法により評価することで決定した。コンクリートの練混ぜは、55リットルの強制パン形ミキサを使用しておこない、一回の練混ぜ量は30リットルとした。練混ぜは、まず、細骨材、セメント、混和材、水（混和剤を含む）を投入し、モルタルの状態です30秒間練混ぜ、つぎに、粗骨材を投入し、90秒間練混ぜることによりおこなった。

2. 4 フレッシュコンクリートおよび硬化コンクリートの評価方法

廃棄物の混合割合が、フレッシュコンクリートの性状や硬化コンクリート物性値におよぼす影響について確認した。フレッシュコンクリートの試験とし

表1 使用材料の物性値

セメント:C	普通ポルトランドセメント: 密度 3.16g/cm ³
混和材 :FA	Ⅱ種フライアッシュ:密度 2.27g/cm ³
細骨材:S	榑田川流域産川砂: 表乾密度 2.61g/cm ³ 、粗粒率=2.82
溶融スラグ: MS	一般廃棄物溶融スラグ細骨材: 表乾密度 2.93g/cm ³
ガラス繊維くず粉末: GF	表乾密度:2.61g/cm ³
粗骨材:G	碎石:表乾密度 2.73g/cm ³ 粗粒率 6.68、実積率 60.2%
水:W	水道水
混和剤	高性能減水剤、AE調整剤、抑泡剤

表2 溶出試験用コンクリートの調合表

調合 No.	W/C* (%)	s/a** (%)	空気量 (%)	混和剤 (%)	細骨材混合比率(%)			単用量(kg/m ³)						
					S	MS	GF	W	C	FA	S	MS	GF	G
1	44.0	52.6	2.0	3.03	100	0	0	179	407	26	907	0	0	855
2	44.0	52.6	2.0	3.03	70	30	0	179	407	26	635	306	0	855
3	44.0	52.6	2.0	3.03	70	0	30	179	407	26	635	0	272	855
4	44.0	52.6	2.0	3.03	60	20	20	179	407	26	544	204	181	855

*水/セメント重量比

**細骨材S容積/全骨材容積(S+G)容積比

表3 廃棄物原料の化学組成 (wt%)

溶融スラグ	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	CuO	P ₂ O ₅
	37.58	21.52	6.51	23.50	0.90	1.15	2.52	1.15	1.06	2.15
	SO ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	BaO	SrO	NiO	PbO	Cl	Total	
0.48	0.40	0.26	0.17	0.11	0.07	0.06	0.40	99.99		

ガラス繊維	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	B ₂ O ₃	R ₂ O
くず	52~56	52~56	14~16	0~5	5~10	~0.8

て、スランプフロー、空気量、コンクリート温度などを把握した。硬化コンクリートの試験としては、圧縮強度試験(φ10×20cmの供試体を使用)、曲げ試験、割裂試験を実施し、さらに、これらの耐久性試験として、凍結融解試験、長さ試験、中性化促進試験についても確認した。これらは全てコンクリートに関するJIS試験方法に従って実施した。

また、本研究は溶融スラグおよびガラス繊維くずの廃棄物を使用して作製したコンクリート製品の実用化を目的としているため、上記試験の他、環境影響評価であるコンクリートからの重金属の溶出試験もおこなった。溶出試験は、平成3年環境庁告示第46号に従って実施した。試験に用いた供試体は、プレーンコンクリート、溶融スラグ30%置換コンクリート、ガラス繊維くず30%置換コンクリート、廃棄物置換合計40%(溶融スラグ20%+ガラス繊維くず20%)コンクリートの4種類とした。コンクリートの調合条件を、表2に示す。

3. 実験結果および考察

3.1 使用廃棄物の分析評価

廃棄物原料の化学組成を表3に、溶融スラグの

X線回折分析結果を図1に示す。また、溶融スラグとセメントを練混ぜ、硬化後にカットしたものを写真1に示す。

表3より、溶融スラグの主要成分は、カルシウム成分、アルミニウム成分、鉄製分およびシリカ成分であり、ガラス繊維くずは比較的多くのホウ素を含有することがわかった。

図1より、溶融スラグのほとんどが非晶質であったが、一部にゲーレンナイト(2CaO・Al₂O₃・SiO₂)に一致するピークが確認できた。

また、写真1の結果から、溶融スラグの内部または表面に金属物質が残留していることが確認でき、金属部分だけを電子顕微鏡に付属するEDX

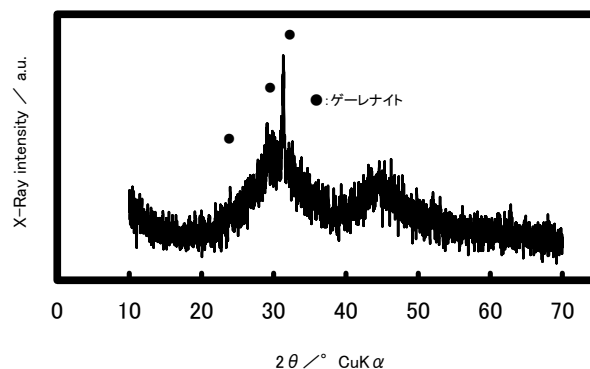


図1 溶融スラグ(105°C乾燥)のXRDパターン

分析装置で分析した結果、90%以上の濃度の金属アルミニウムが検出された。溶融スラグの一部に金属アルミニウムの存在が確認できたことは、コンクリート用材料として使用する場合にガスの発生や膨張といった悪影響を及ぼすことが懸念されるため、注意が必要であると思われる。

3. 2 ガラス繊維くずの使用がモルタルに及ぼす影響

ガラス繊維くずの使用がコンクリートに及ぼす影響を調べるため、ガラス繊維くずを細骨材の一部置換したモルタル（供試体サイズ：4 cm×4 cm×16cm）を作製した。モルタル調合表を表4に示す。表4の調合で作製したモルタルのガラス繊維くず置換率とモルタルフロー値との関係を図2に、標準養生による圧縮強度との関係を図3（材令7日）、図4（材令28日）に示す。また、コンクリート2次製品を製造する場合、蒸気養生をおこなうことが多いことから、蒸気養生におけるモルタル強度との関係を調べた。水セメント比は、図4の結果より、廃棄物置換率を10～50%の範囲で確認でき、より強度が高い結果が得られた理由によりW/C=55%とし、同条件でALC養生をおこなった場合における変化についても確認した。上記の結果を図5に示す。圧縮試験は、養生終了後、直ちに実施した。

図2より、ガラス繊維くずの置換率はモルタルフロー値に大きな影響を及ぼし、置換率10%を超えると大きく低下する傾向があることが明らかとなった。しかしながら、モルタルフロー値の減少に関しては、高性能AE減水剤（AE：Air entraining）を添加することで解消できるものと思われる。実製品の製造には大きな問題にならないと判断した。一方、ガラス繊維くずの置換率がモルタル圧縮強度に及ぼす影響は小さく、廃棄物置換量の増加によって圧縮強度は同等か若干増加することが確認できた（図3、図4）。

図5より、置換率10%を超えると強度が減少する傾向となったが、調合を僅かに修正することで解決できる程度であった。

以上より、ガラス繊維くずを細骨材の一部として使用した場合、ガラス繊維くずの置換量を調整したり、混和剤を添加することにより、圧縮強度を低下させずに使用できることが確認できた。

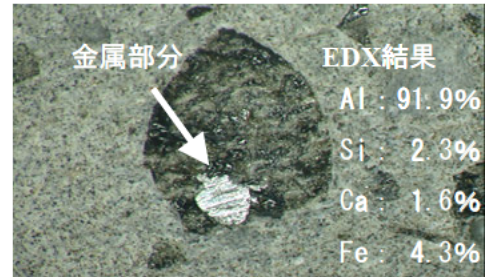
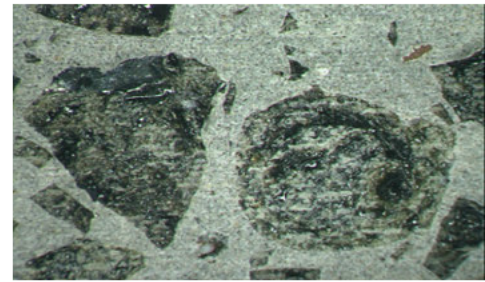


写真1 溶融スラグの切断写真
（上：金属片なし、下：金属含有）

表4 モルタル調合表

W/C(%)	セメント(g)	水(g)
40	450	180
45	450	202.5
50	450	225
55	450	247.5
60	450	270

ガラス繊維くず置換率(%)	ガラス繊維(g)	標準砂(g)
10	135	1215
30	405	945
50	675	675

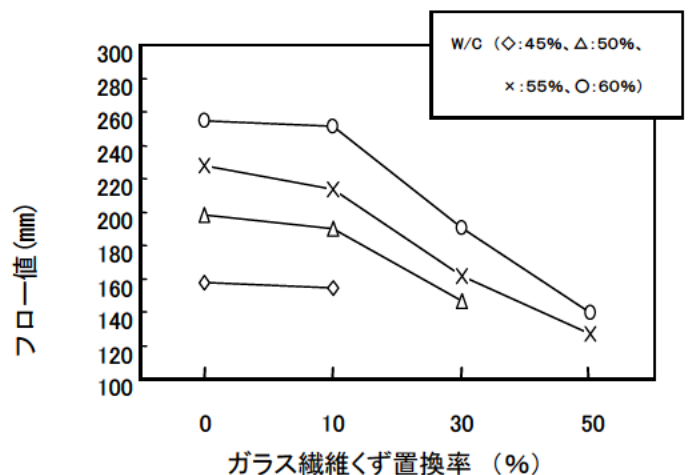


図2 フロー値とガラス繊維くず置換率との関係

3. 3 コンクリートの最適な調合の明確化および耐久性評価

本研究におけるコンクリートの調合は、水セメント比=40~50%、各廃棄物置換率 0~30% (合計置換率最大 40%) の範囲とした。代表的な調合を表 5 に示す。それぞれの調合条件における圧縮強度試験材令は、型枠脱型時および実製品を想定し材令 14 日とし、供試体寸法はφ10×20cmとした。養生方法は、標準養生および 55°C・2 時間保持の蒸気養生とした。圧縮強度試験結果を表 6 に示す。

表 6 の調合 No. 5, 6, 8 (W/C=47%) の結果より、溶融スラグを細骨材に置換すると強度が低下するが、ガラス繊維くずでは同等かわずかに低下する程度であった。また、調合 No. 1, 2 (W/C=44%) を比較した結果から、廃棄物の置換率を増加させていくと両者の強度差はさらに大きくなり、ガラス繊維くずの置換があまり強度に影響を及ぼさないことが明らかとなった。したがって、ガラス繊維の性能により調合 No. 4 の圧縮強度が調合 No. 3 を上回る結果となった。

以上の結果より、本研究の範囲におけるコンクリートの最適な調合条件は、より多くの廃棄物を利用するという観点から、表 5 における No. 4 の調合である水セメント比 44%、廃棄物置換率 40% (溶融スラグ置換率 20%、ガラス繊維くず置換率 20%) となった。

廃棄物を細骨材として使用したコンクリートの耐久性試験である凍結融解試験の結果からは、300 サイクル後における質量変化、相対動弾性係数ともほとんど変化が認められなかった。長さ試験(13 週)、中性化促進試験 (8 週) の結果についても、長さ変化率が最大 6.76×10^{-4} 、中性化深さも最大 0.5mm 程度であり、プレーンコンクリートの結果と大きな差が認められなかった。したがって、本研究の範囲からは廃棄物混合により、得られたコンクリートに劣化を引き起こす恐れがあるといった結果は得られなかった。

表 2 に示す溶融スラグおよびガラス繊維くずを使用した調合で作製したコンクリートの重金属類の溶出試験をおこなった。溶出試験結果を表 7 に示す。表 7 の結果、全ての調合においてプレーンコンクリートからの溶出量を上回るものは見つからなかった。ガラス繊維くずに含有するホウ素に

についてもその溶出が懸念されたが、プレーンコンクリートの溶出量を上回ることはなかった。

したがって、本研究の範囲においては環境に影響を及ぼす有害物質の溶出は確認できなかった。

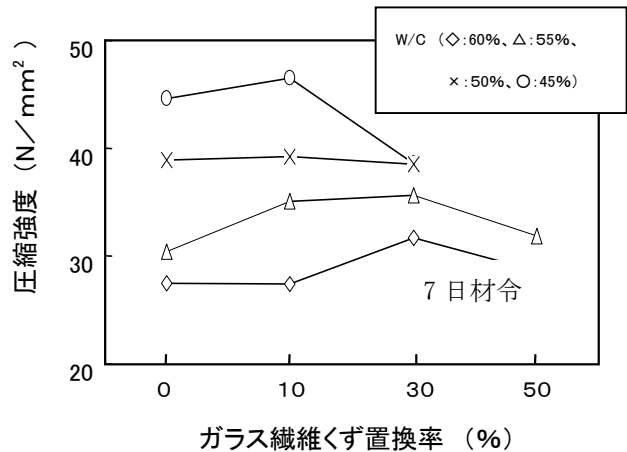


図 3 圧縮強度とガラス繊維くず置換率との関係

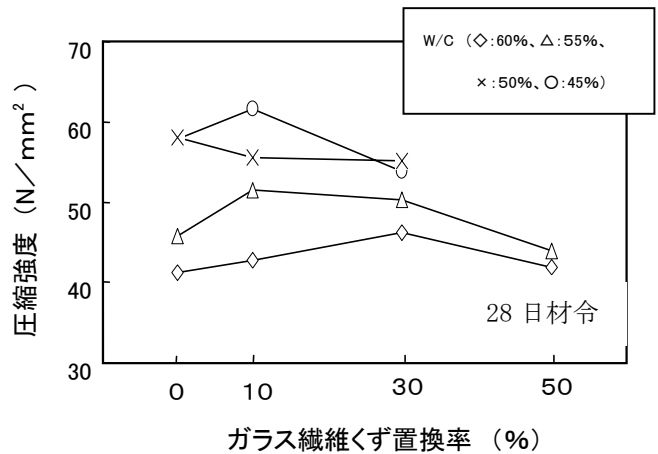


図 4 圧縮強度とガラス繊維くず置換率との関係

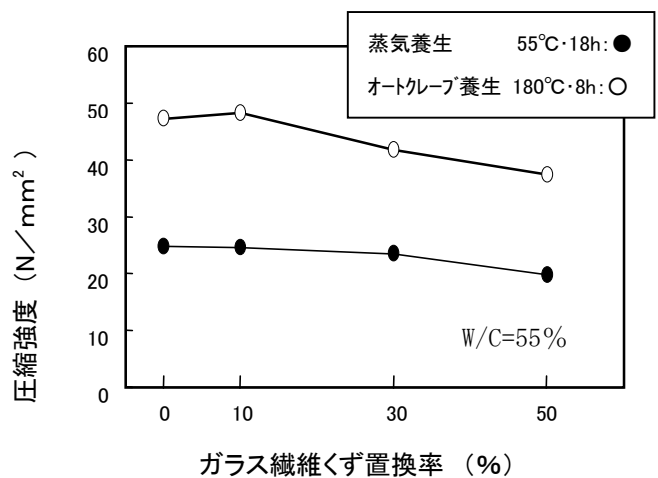


図 5 圧縮強度とガラス繊維くず置換率との関係

3. 4 各種養生条件における廃棄物原料とセメントとの反応性

熔融スラグおよびガラス繊維くずとセメントとの反応性を調べるため、ペーストによる実験をおこなった。セメント 1kg に対し、廃棄物をそれぞれ 1kg 混合し、熔融スラグは 300g、ガラス繊維くずは 500g の水を添加して練混ぜ、φ5×10cm の型枠に投入することで供試体を得た。

養生方法は、55℃・24 時間の蒸気養生と 180℃・8 時間処理する ALC 養生とした。養生は練混ぜ 24 時間後に開始し、養生後、直ちに切断することで電子顕微鏡観察用試料とした。表面観察は、切断後、48 時間真空乾燥処理をおこなった試料でおこなった。養生方法にかかわらず、養生後における供試体表面に膨張や発泡に起因すると思われるひび割れ等は確認できなかった。

各廃棄物の養生別の表面状態を写真 2 に示す。写真 2 より、本実験の範囲では、熔融スラグは養生方法にかかわらずセメントとは反応していなかつ

た。ガラス繊維くずの場合、蒸気養生では反応しなかったが、ALC 養生では一部が反応し溶解することが確認できた。溶解したガラス繊維くずは、セメント成分などと反応して、C-S-H ゲルなどのセメント水和物を生成させることが推察される。

表 6 コンクリートの圧縮強度

調合 No.	圧縮強度(N/mm ²)		
	標準養生 材令 14 日	蒸気養生	
		脱型時	材令 14 日
1	53.0	—	—
2	60.6	—	—
3	54.4	18.2	38.3
4	57.8	19.5	42.0
5	54.1	—	—
6	56.3	—	—
7	51.4	17.2	34.6
8	57.6	14.5	35.5

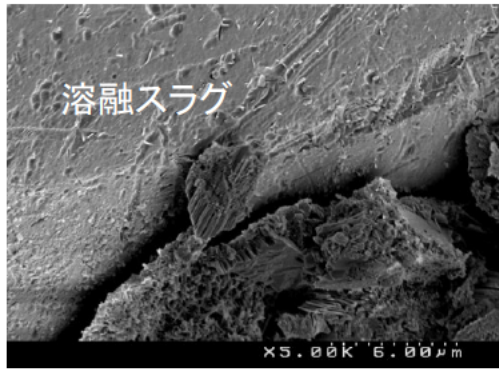
表 5 コンクリートの調合表

調合 No.	W/C (%)	s/a (%)	細骨材混合比率 (%)			単位量(kg/m ³)						
			S	MS	GF	W	C	FA	S	MS	GF	G
1	44.0	55.8	70	30	0	179	407	25	673	325	0	797
2	44.0	44.9	70	0	30	179	407	25	543	0	232	994
3	44.0	52.6	70	20	10	179	407	25	637	205	91	854
4	44.0	50.1	60	20	20	179	407	25	519	193	172	901
5	47.0	53.5	90	10	0	179	381	51	827	103	0	835
6	47.0	49.8	90	0	10	179	381	51	770	0	86	901
7	47.0	52.4	70	20	10	179	381	51	632	202	89	854
8	47.0	52.4	100	0	0	179	381	51	900	0	0	854

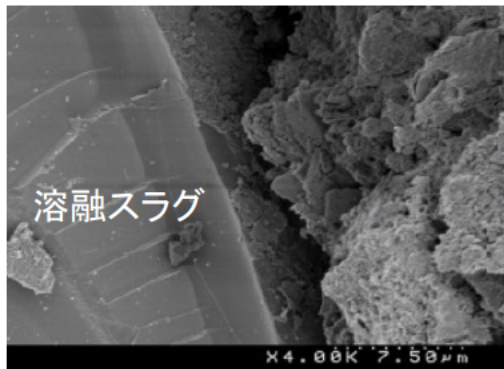
表 7 溶出試験結果 (mg/l)

(検液は平成 3 環告 4 6 号付表に従い作製)

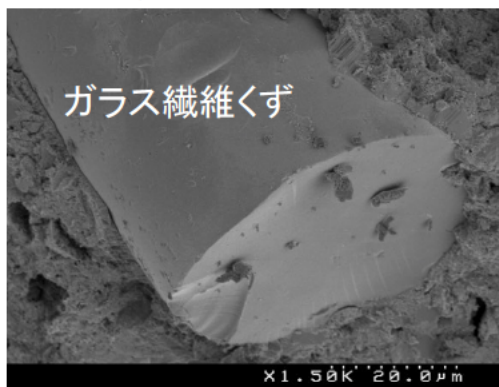
計量成分 計量方法	カドミウム JIS K0102	鉛 JIS K0102	六価クロム JIS K0102	ヒ素 JIS K0102	総水銀 S46 環告 59 号	セレン JIS K0102	フッ素 JIS K0102	ホウ素 JIS K0102
プレーンコンクリート	0.001 未満	0.005 未満	0.04	0.005 未満	0.0005 未満	0.002 未満	0.17	0.1 未満
熔融スラグ 30%置換	0.001 未満	0.005 未満	0.04	0.005 未満	0.0005 未満	0.002 未満	0.11	0.1 未満
ガラス繊維くず 30%置換	0.001 未満	0.005 未満	0.04	0.005 未満	0.0005 未満	0.002 未満	0.15	0.1 未満
(熔融スラグ 20%+ ガラス繊維くず 20%)置換	0.001 未満	0.005 未満	0.04	0.005 未満	0.0005 未満	0.002 未満	0.14	0.1 未満



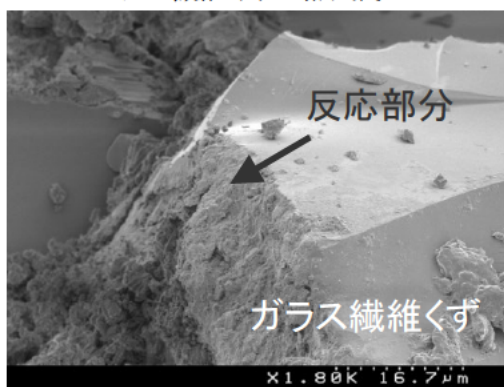
熔融スラグ・蒸気養生



熔融スラグ・ALC養生



ガラス繊維くず・蒸気養生



ガラス繊維くず・ALC養生

写真2 養生条件を変化させた各廃棄物の電子顕微鏡写真

4. まとめ

本研究をおこなった結果、熔融スラグおよびガラス繊維くずを細骨材の一部として使用する場合における最適な調合を見いだすことができ、その調合で作製した硬化コンクリートもひびわれなどの大きな問題は生じなかった。また、上記のコンクリートから出る重金属の溶出量についても、一般的なコンクリートの溶出量と同等であった。このことは、廃棄物を使用した製品を製造する上において、特に、重要な部分となるが、この点に関しては問題とならないことが明らかとなった。今後、製品を実用化させていく上で、熔融スラグの高置換率に伴い発生する製品表面の変色や長期的な耐久性の把握など確認すべき課題は存在するものの、廃棄物の有効活用の可能性が見いだせた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、竹本油脂株式会社第三事業部および株式会社フローリックコンクリート研究所には多大なる御協力をいただきました。記して、深謝します。

参考文献

- 1) 佐々木肇ほか：“都市型廃棄物熔融スラグを細骨材に用いたコンクリートの特性”. コンクリート工学年次論文集, Vol. 23, No. 1, p. 319-324 (2001)
- 2) 長田守弘ほか：“熔融スラグの再利用技術”. Journal of the Society of Inorganic Materials Japan, 9, p. 317-326 (2002)
- 3) 日本規格協会：“一般廃棄物、下水道汚泥等の熔融固化物を用いたコンクリート用細骨材（コンクリート用熔融スラグ細骨材）”. TR A 0016 (2002)
- 4) 日本規格協会：“一般廃棄物、下水道汚泥等の熔融固化物を用いた道路用骨材（道路用熔融スラグ細骨材）”. TR A 0017 (2002)
- 5) 湯浅幸久ほか：“廃棄物粉体を混和したポーラスコンクリートの物理性能”. セメント・コンクリート論文集, No. 55, p. 666-673 (2001)
- 6) 佐々木肇ほか：“廃棄物焼却灰熔融物のコンクリート骨材への有効利用技術”. コンクリート工学, Vol. 40, No. 6, p. 14-20 (2002)
- 7) 森寛晃ほか：“エコセメントと消却灰熔融スラグを用いたコンクリートの強度特性ならびに耐久性に関する検討”. 太平洋セメント研究報告, 第142号, p. 23-34 (2002)