

建築廃材から作製した水硬性材料の実用化に関する研究

前川明弘*, 村上和美*, 湯浅幸久*, 吹拳昌宏**, 泉谷卓見**, 瀬戸和夫***

Study on Practical Use of Hydraulic Material Made from Architectural Waste

by Akihiro MAEGAWA, Kazumi MURAKAMI, Yukihisa YUASA,
Masahiro FUKIAGE, Takumi IZUMITANI, and Kazuo SETO

The purpose of the present study is to utilize architectural waste as a raw material for hydraulic material. In experiment, two kinds of wastes that contained the pulp fiber and the asbestos fiber were used. Architectural wastes were oxidized by burning treatment for 1 hour at 500 °C. In addition, waste was mixed with the replenishment element in a grinding mill. Hydraulic materials were obtained by burning the mixture. Mixing ratio of the architectural waste to the replenishment element were designed to be 1.0 ~ 2.5 CaO/SiO₂ molar ratio, and the burning conditions were set to be 1100 ~ 1350 °C. Hydraulic materials were characterized by analysis of XRD, XRF, TG-DTA, and SEM. Compressive strength of hardened mortar was measured by the method of JIS R5201.

The results are as follows.

- 1) The main components of the hydraulic materials were 2CaO·SiO₂ and 2CaO·Al₂O₃·SiO₂. The formation of 2CaO·SiO₂ was confirmed by burning them at 1300 °C when they were prepared to the 2.0 CaO/SiO₂ molar ratio.
- 2) The compressive strength of hardened mortar in autoclave curing reached at 60 N/mm². However, the compressive strength of hydraulic material cured by the standard method was not enough in early age.

Consequently, hydraulic materials can be used as a concrete such as exterior material for house.

Key words: architectural waste, hydraulic materia, pulp fiber, asbestos fiber, burning

1. はじめに

住宅の屋根や壁に使用される住宅用外装材の建築廃材が、製造工場や施工（解体）現場において発生している。著者らの試算によると、これらの排出量は、今後、全国で年間 300 万トンにも達すると予想され、最終処分場を圧迫されることが懸念される。これらは三重県においても、県下全域

で発生し、そのほとんどが県内の産業廃棄物処理施設に搬送され、処分されているものと思われる。

上記の産業廃棄物は、パルプ繊維を含有する廃材とアスベスト繊維を含有する廃材に大別でき、本研究ではこれら 2 種類の管理型産業廃棄物を研究対象とした。アスベスト繊維はセメントなどで固定されていると問題ないが、繊維として飛散したものを吸い込んで人体（肺）に刺さった場合には、肺癌、悪性中皮腫などの病気を引き起こす可能性のあるものである。アスベストの無害化に関する検討はいくつか行われている^{1,2)}が、

* 材料技術グループ

** 松下電工株式会社先行・融合技術研究所

*** 松下電工株式会社住建分社

無害化して廃棄する範囲にとどまっておらず、これらの有効活用は、特に困難となっている。

そこで本研究では、既報^{3,4)}において検討してきた廃棄物の特殊セメント化の技術を生かし、パルプ繊維を含有する廃材とアスベスト繊維を含有する廃材をそれぞれ出発原料として使用した水硬性材料を作製し、再度、住宅用外装材などの材料として使用することに関する検討をおこなった。

検討した水硬性材料の主要鉱物は、比較的低温度の焼成で合成できると思われる β -2CaO \cdot SiO₂ とした。また、水硬性材料作製後のアスベスト繊維の変化についても検討した。

2. 実験方法

2. 1 廃棄物原料

廃棄物原料として使用したパルプ繊維含有廃材を AW-1、アスベスト繊維含有廃材を AW-2 とする。AW-1、AW-2 をそのまま補充成分と混合して焼成した場合、廃材に含有するパルプなどの影響により均等な混合とならず、主要鉱物を上手く生成させることができない可能性がある。したがって、上記の廃棄物はパルプ繊維除去など、前処理として 500℃で 1 時間仮焼した後に使用した。

500℃で仮焼した廃棄物の化学組成を表 1 に示す。表 1 より、AW-1 はアルミニウム成分が、AW-2 はアスベスト繊維に起因すると思われるマグネシウム成分が多く含有するといった特徴が認められた。また、AW-2 に含有するアスベスト繊維の定量は非常に困難であり把握できないが、ノンアスベスト製品であることが確認されており、含有率は数%以下であると推定される。

2. 2 水硬性材料の作製条件

本研究では AW-1、AW-2 のそれぞれに補充成分を添加し焼成することで、水硬性材料の作製を試みた。

普通ポルトランドセメントの強度に寄与する鉱物は、主としてエーライト (3CaO \cdot SiO₂: 以下、C₃S とする) 及びビーライト (2CaO \cdot SiO₂: 以下、C₂S とする) である。C₃S と C₂S の焼成による生成温度は、C₂S の方が低く 1200℃程度で合成できる可能性がある。また、C₂S は常温での水和速度は遅いが、得られた水硬性材料を再度住宅用外装材に利用する場合には、その製造工程に蒸

気養生 (60~90℃) とオートクレーブ養生 (160~180℃) があることから速やかな硬化が期待できる。以上の理由により、セメントの工業的な製造温度である 1450℃より低温となる 800~1350℃程度の焼成温度で、C₂S が熔融しない固相反応領域での合成を試みた。

C₃S の合成は、廃棄物原料に補充成分として試薬の炭酸カルシウムを CaO/SiO₂ モル比 (以下、C/S 比とする) で 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 となるよう調整し添加した。添加後、それらの混合状態がより均一となるよう遊星型ボールミル内に投入し 200rpm \cdot 20 分の条件で混合粉碎した。

混合物を電気炉で 1 時間焼成し、焼成後直ちに炉外に出し急冷することでクリンカーを得た。水硬性材料は、クリンカーをボールミルで 200rpm \cdot 1 時間粉碎することにより作製した。

2. 3 分析評価

AW-1、AW-2 および得られた水硬性材料の化学組成分析は、蛍光 X 線分析装置を使用しておこない、これらに含有する主要鉱物などの定性分析は X 線回折装置を使用しておこなった。また、AW-2 に含有するアスベスト繊維については、熱分析の他、電子顕微鏡を使用して、焼成前後における形状を直接観察した。

水硬性材料の強度性能などの評価は、JIS R5201 に準拠して圧縮強度試験を行った。(モルタル作成条件: 水セメント比=50%, 水:セメント:標準砂=1:2:6)

また、養生条件は、20℃の標準養生と 65℃ \cdot 24 時間の蒸気養生後に 180℃ \cdot 8 時間で処理するオートクレーブ養生の 2 種類とした。

表 1 廃棄物原料 (500℃仮焼) の化学組成 (wt%)

	A W - 1	A W - 2
C a O	3 0 . 1 8	2 9 . 2 1
S i O ₂	4 1 . 8 1	4 9 . 3 8
A l ₂ O ₃	1 2 . 3 2	4 . 8 7
F e ₂ O ₃	3 . 6 5	2 . 2 6
M g O	1 . 0 5	3 . 3 5
T i O ₂	0 . 6 1	0 . 3 1
K ₂ O	0 . 5 8	0 . 3 2
P ₂ O ₅	0 . 1 5	0 . 0 7
M n O	0 . 0 6	0 . 1 3
N a ₂ O	0 . 3 8	0 . 0 9
S O ₃	0 . 9 8	1 . 5 0
I g . l o s s	7 . 9 6	8 . 3 0

3. 結果および考察

3. 1 C₂S の生成条件

3. 1. 1 C/S比による生成の影響

仮焼した AW-1 を原料にし、電気炉にて1300℃で焼成して得られた水硬性材料のX線回折分析パターン（以下、XRDパターン）を図1に示す。

図1より、C/S比が1.5の条件では焼成物は熔融し、水硬性のないゲーレンナイト（2CaO・Al₂O₃・SiO₂；以下、C₂AS とする）や3CaO・2SiO₂ が多く生成するという結果となり、C₂S の生成は確認できなかった。C/S比を2.0および2.5と大きくした焼成物では熔融せずに C₂S の生成が確認できた。しかしながら、C/S比が2.0と2.5で確認できた C₂S はその構造がそれぞれ異なり、C/S比が2.0はβ型、2.5はγ型を多く含む結果となった。ここで問題となるのは、γ型のC₂S（以下、γ-C₂S とする）は、β型のC₂S（以下、β-C₂S とする）と異なり水硬性が期待できない鉱物ということである。さらに、C/S比が2.5の条件の焼成物は焼成後、ダスティング現象と呼ばれる現象を引き起こし自己崩壊とともに粉末化した。

ダスティング現象とは、焼成直後の C₂S は α_H 型で安定しているが、冷却に伴い、α_H（斜方）→β（単斜）→γ（斜方）型に変化する。このときの比重は、順に、3.44、3.28、2.96 となり、β→γ型に変化すると 10%もの急膨張をおこすことになる。この急膨張で、結晶は破壊され、セメントクリンカーは自然に微粉末化する現象である⁵⁾。

本研究におけるダスティング現象発生の有無は冷却方法が同一のことから、C/S比の影響によるものと思われる。以上より、AW-1を使用したC/S比の最適条件は、2.0前後となった。

AW-2 を使用した場合においても、後述する焼成温度による相違は認められるものの、C₂S 生成の最適条件はC/S比の最適条件は、AW-1の場合と同様、2.0前後となった。

3. 1. 2 焼成温度による影響

仮焼した AW-2 を原料にし、電気炉にて1000～1300℃で焼成して得られた水硬性材料のXRDパターンを図2に示す。図2より、1100℃までの焼成温度では、SiO₂ と CaO が未反応のまま残留していた。β-C₂S のピークは 1200℃になると出現

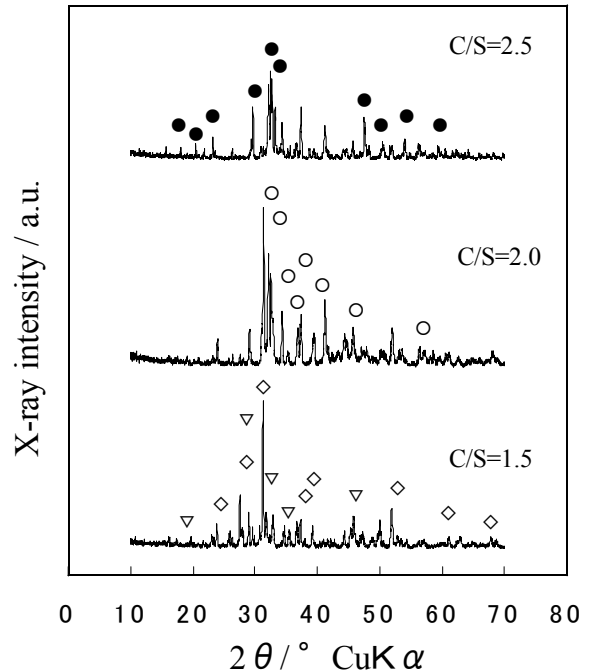


図1 AW-1を1200℃で焼成して得られた水硬性材料のXRDパターン

○ : β-C₂S , ● : γ-C₂S, ▽ : 3CaO・2SiO₂
◇ : 2CaO・Al₂O₃・SiO₂

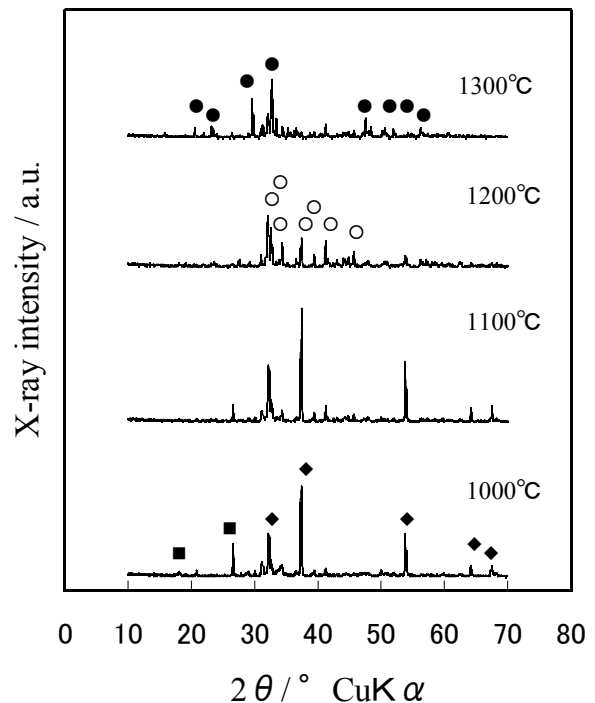


図2 AW-2を原料にし焼成温度を変化させて作製した水硬性材料のXRDパターン

○ : β-C₂S , ● : γ-C₂S, ■ : SiO₂, ◆ : CaO

したが、1300℃まで昇温すると β - C_2S のほか、 γ - C_2S が多く生成し始め、冷却後、ダスティング現象が発生した。

これらの原因を明確にすることは困難であるが、焼成温度による結晶性の違いによる影響ではないかと思われる。

AW-1を原料に使用した場合については、多く含有する Al_2O_3 により図1に示したような C_2AS が多く生成した。各焼成温度で生成する鉱物については1200℃ではCaOが残留しており、AW-1に関しては1300℃以上の焼成温度とすることが望ましい結果となった。

以上のことから、 β - C_2S を生成させるためにはC/Sは2.0前後で、焼成温度はAW-1では1300℃、AW-2では1200℃以上と必要となることが明らかとなった。

3. 2 焼成後におけるアスベスト繊維の変化

アスベスト繊維はクリソタイル（白石綿）、クロシドライト（青石綿）、アモサイト（茶石綿）など6種類が存在し、クロシドライト、アモサイトについては1995年に労働安全衛生法に基づき製造・輸入・譲渡・使用等が禁止された。したがって、現在日本で使用されているアスベスト繊維はクリソタイルとなり、AW-2もクリソタイルが使用されている。

そこで、アスベスト繊維の加熱による変化は、クリソタイルのみを加熱処理して確認した。アスベスト繊維の熱分析(DTA)の結果を図3に、XRDパターンを図4に示す。

図3よりアスベスト繊維は820℃付近に相転移によると思われる発熱ピークが確認でき、アスベスト繊維自体が大きく変化したと思われる。図4から、焼成前にはアスベスト繊維のX線回折ピークが存在しているが(a)、1300℃での焼成後(b)にはそれらのピークは消滅し、 $MgSiO_3$ と Mg_2SiO_4 のピークが出現していた。

つぎに、500℃で仮焼後のAW-2とそれらを使用して得られた水硬性材料(1200℃で焼成後)を2N-HClで酸処理した後のXRDパターンを図5に、電子顕微鏡写真(以下、SEM写真とする)による水硬性材料とアスベスト繊維との形状の比較を写真1に示す。酸処理は少量のアスベスト繊

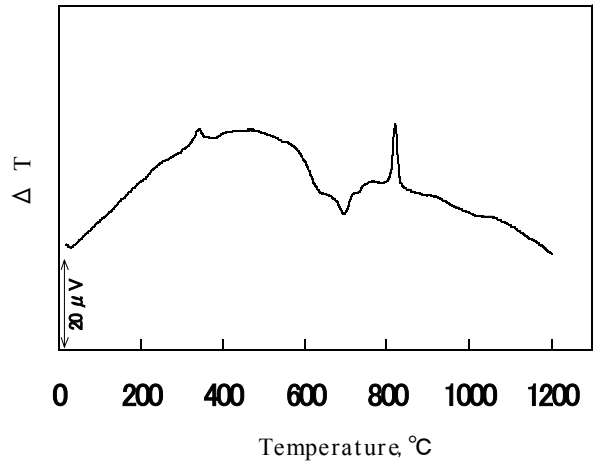


図3 アスベスト繊維のDTA曲線

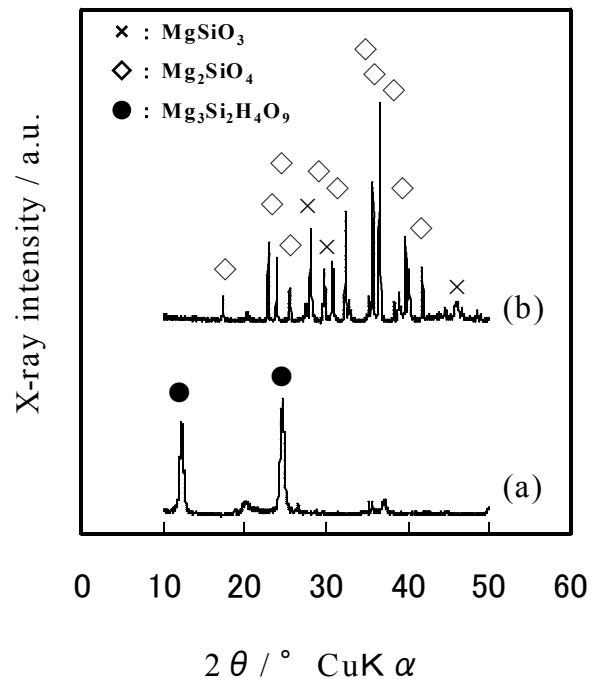


図4 アスベスト繊維の焼成温度による変化
(a) アスベスト繊維(無処理)
(b) 1300℃で焼成したアスベスト繊維

維をXRDでより確認し易くするために、カルシウム成分などの除去を目的として使用した。

図5より、500℃で仮焼したAW-2からはアスベスト繊維が確認され、熱分析の結果とあわせて判断してもこの温度では変化しないことが確認できた。1200℃で焼成して得られた水硬性材料の場合には、クリソタイルのピークの消滅が確認できた。酸処理をおこなっていない水硬性材料とアスベスト繊維の形状をSEM写真で比較した結果

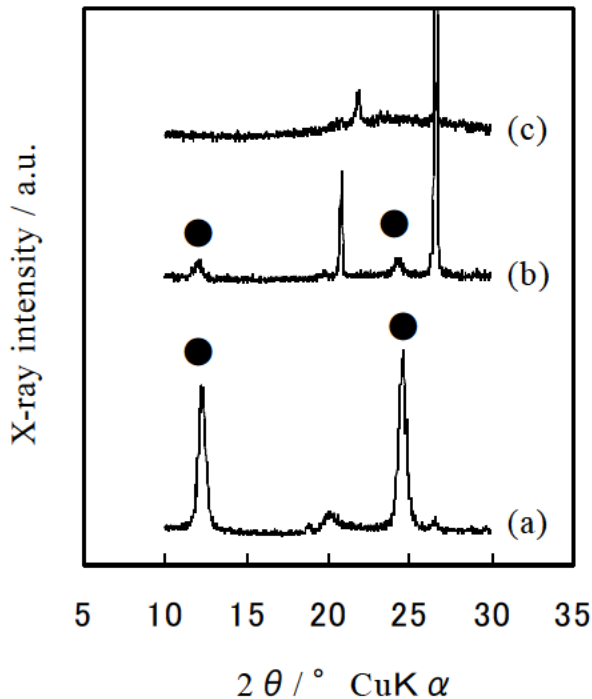


図5 AW-2の焼成温度を変化させて作製した水硬性材料中のアスベスト繊維残留の確認

- (a) アスベスト繊維（無処理）
 (b) 500℃で仮焼後したAW-2（酸処理後）
 (c) AW-2を原料（ $c/s=2.0$ ）に、1200℃で焼成して得られた水硬性材料（酸処理後）
 ●： $Mg_3Si_2H_4O_9$ （アスベスト繊維）

（写真1），水硬性材料にはアスベスト繊維のような針状の結晶は確認できなかった。

以上の結果より，本実験の範囲ではアスベスト繊維を含有している廃棄物を，水硬性材料の焼成工程において無害化できる可能性が見いだせた。

ただし，アスベスト繊維は，大気汚染防止法，労働安全衛生法などによる管理基準も明確であることから，実用化には，AW-2よりもアスベスト繊維を多く含んだ廃材の利用や原料の湿式による混合方法，廃材の回収や製造時の作業環境などに関する検討が必要となる。

3. 3 中規模キルンを用いた実用化の可能性の検討

本研究の実用化を想定した場合，水硬性材料の製造には中規模キルンなどの焼成施設を利用して製造する必要がある。このことから，すでに述べた電気炉による焼成実験結果が，焼成キルンなどで製造した結果に一致させる必要がある。

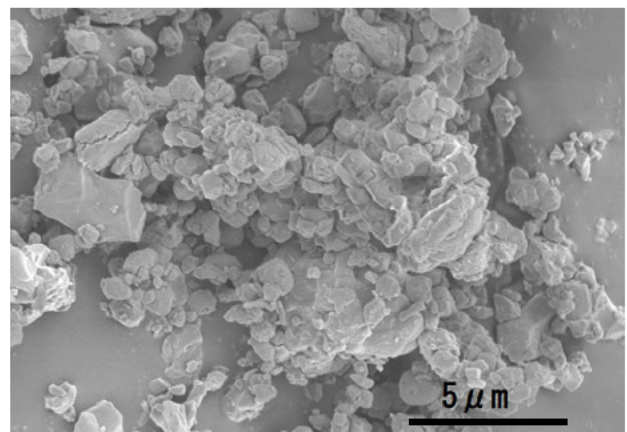
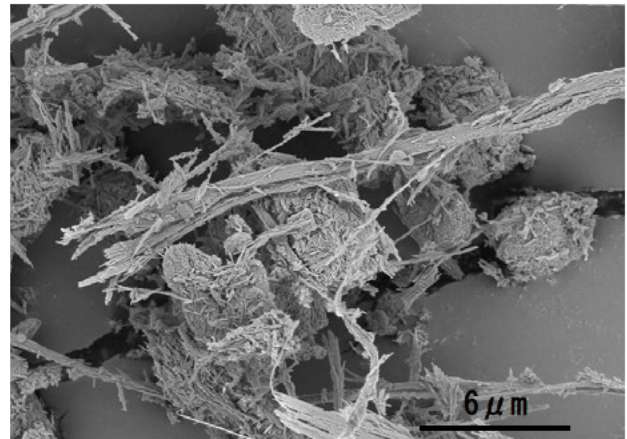


写真1 焼成前後におけるアスベスト繊維の変化

- (上) アスベスト繊維
 (下) AW-2を原料（ $c/s=2.0$ ）に、1200℃で焼成して得られた水硬性材料

そこで，電気炉で作製した同じ条件で，中規模キルンによる水硬性材料の製造を試みた。水硬性材料製造条件として，AW-1 を使用し， $C/S=2.0$ ，焼成温度 1300 °C の条件を選定し，中規模キルン使用した比較実験をおこなった。中規模キルンのサイズおよび能力は，長さ 7 ~ 8m，径 0.6 ~ 0.7 m，回転 70rpm，1バッチ焼成量 250 kg であった。焼成温度はキルン出口温度において， ± 10 °C 管理でおこなった。

得られた水硬性材料の XRD パターンによる比較を図 6 に示す。図 6 より，電気炉と中規模キルンにより生成する水硬性材料の主要鉱物に大きな相違は認められなかった。このことから，電気炉で作製した水硬性材料の調合条件で，大きな修正などをおこなわずに同様の水硬性材料を製造

できることが確認できた。

3. 4 水硬性材料の強度評価

AW-1, AW-2 を使用し, 電気炉において β - C_2S が生成したそれぞれの最適条件で水硬性材料を作製した. C/S はともに 2.0, 焼成温度は AW-1 は 1300 °C, AW-2 は 1200 °C とした. 得られた水硬性材料を使用して JIS R5201 の条件でモルタルを作製し, 圧縮強度の評価を行った. 養生方法は, 20 °C の標準養生と, 65 °C で 24 時間蒸気養生した後, 8 時間高温高压処理するオートクレーブ養生とした. これらの結果を, 図 7 に示す. 図 7 より, 標準養生では AW-1 を用いた水硬性材料は良好な強度発現が得られず, AW-2 とした場合でも強度発現は著しく低く実用的でないことが確認できた.

しかしながら, オートクレーブ養生とした場合には, 練り混ぜから 4 日程度で強度発現が確認でき, 特に, AW-2 の場合には普通ポルトランドセメントの標準養生における 28 日材程度の強度を得ることができた. AW-1 と AW-2 の強度発現の差は, AW-2 は Al_2O_3 含有量が AW-1 より低かったため, 水硬性のない C_2AS が多く生成しなかったことによると推察される.

以上より, 本実験で得られた水硬性材料は一般的なセメントとしての使用は困難であるが, 住宅用外材材などの工程に高温高压処理をおこなう製品への利用は十分に可能であると思われる.

4. まとめ

本研究の結果, 水硬性材料の一般的な用途への利用には強度改善が必要となるが, 住宅用外装材の廃材を, 再度, 住宅用外装材の材料として利用できる可能性は見いだせた. これらが実用化すれば, 建築廃材の資源循環型システムの構築が可能となると思われる.

また, 本研究の成果の一部で特許出願をおこなった. (特願 2004-108259)

参考文献

- 1) 保坂良隆: “アスベスト廃材の固化処理と処分”. Gypsum & Lime, No.234, p.171-177 (1991)
- 2) 朝倉友美ほか: “アスベスト廃棄物溶融処理技術開発”. 日本機化学会環境工業総合シンポジウム 93 講演論文集, p.134-137 (1993)

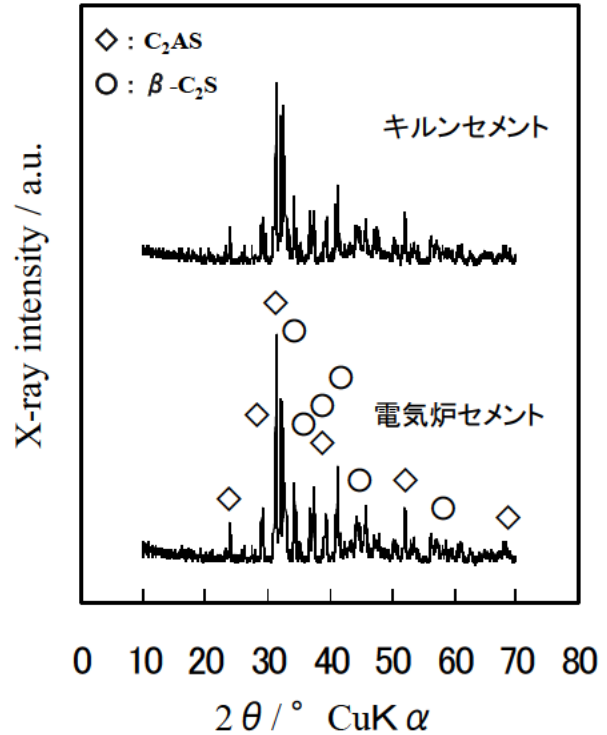


図6 電気炉と中規模キルンにより作製した水硬性材料の関係

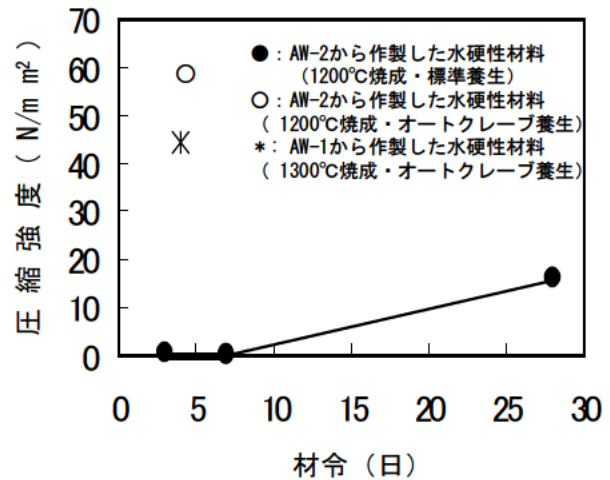


図7 水硬性材料の材齢と強度との関係

- 3) 前川明弘ほか: “アルミニウム残灰とカキ貝殻を原料としたアルミナセメントの製造”. Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.7, p.699-706 (2000)
- 4) 前川明弘ほか: “アルミナセメントの製造方法”. 特許第 3525081 号 (2004)
- 5) 荒井康夫著: “セメントの材料化学”. 大日本図書, p.45-46 (1990)