

セメント系廃棄物の資源循環型システム構築に関する研究

前川明弘*, 村上和美*, 湯浅幸久*

Research on Resource Recycling System of Cement Building Wastes

Akihiro MAEGAWA, Kazumi MURAKAMI and Yukihiisa YUASA

In the near future, it is guessed that the demolition waste of cement building materials such as ceramic board and roof tile for one-unit home will increase every year and it will cause severe landfill problems. 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 assumed. 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 main components of the hydraulic materials were $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and $54\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 16\text{SiO}_2$. The compressive strength of hardened mortar reached the lower bound value of JIS standard. We found that the useful cement mineral was produced from the asbestos fiber and CaCO_3 . These results suggested the possibility of effective recycling of the waste materials containing asbestos.

Key words: Cement Building Waste, Hydraulic Material, Pulp Fiber, Asbestos Fiber, Resource Recycling System

1. はじめに

住宅に用いられるセメント系建材には窯業系外装材、窯業系瓦等があり、住宅の寿命と共に解体される。建築物の耐用年数を30年と仮定すると高度成長期の建築物の建替え時期が近づいており、廃棄物の発生量は右肩上がり増加して行くものと思われる。著者らの試算では、今後、これらの排出量が年間で最大300万トンにも達すると推測され、この量は2001年の日本での総埋立処理量4200万トンの約7%に相当する。現在のところ上記廃棄物のほとんどが埋め立て処理されていることから、最終処分場を圧迫することが懸念される。

また、セメント系建材はその内部にパルプ繊

維またはアスベスト繊維（石綿）を含有し、これらは廃材の有効活用において大きな障害となっている。特に、アスベスト繊維は最近の報道で大きく取り上げられている通り、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高い物質である¹⁾。1949～2004年の間に日本に輸入された約1000万トンのアスベストの内、9割が建材として使用されてきた。しかし、労働安全衛生法施行令の改正により2004年10月から石綿含有（1重量%以下の含有は除く）の窯業系建築材料の製造が禁止されており、2008年までには石綿製品の製造が全面禁止となる方針となっている。

したがって、今後発生するアスベスト含有窯業系建築材料は解体現場から排出されるものに

* 材料技術グループ

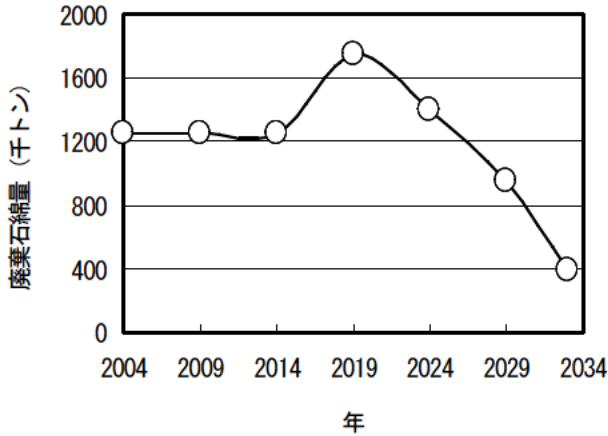


図1 アスベスト含有建材の廃棄量の予測²⁾

限定されると思われるが、全ての発生量（吹付け材を含む）は図1示すように約4000万トンに達すると推定されている。アスベスト繊維の処理方法としてはアスベスト単体を高温で溶融処理させる方法^{3)~5)}が一般的であるが、現時点では本格的なリサイクルまでには至っていない。

以上の理由により、セメント系建材の廃棄物に関するリサイクルシステムの構築（図2）は非常に重要な課題であると考えられる。本研究では、これまでにセメント系廃棄物を原料にした水硬性材料（特殊セメント）の基礎的研究を行ってきた。既報⁶⁾では、パルプ繊維またはアスベスト繊維を含有する2種類の廃棄物をそれぞれ出発原料として使用し、有用な β -2CaO \cdot SiO₂

を合成できることを明らかにした。

本報では、実用化に向け表1に示したさらなる性能向上が期待できる3CaO \cdot SiO₂系鉱物を合成対象とし、電気炉及び実験キルンによる生成物の比較実験を行った。また、セメント焼成過程におけるアスベスト繊維の変化の把握を目的としたアスベスト繊維と炭酸カルシウムの反応性実験も実施した。

2. 実験方法

2.1 廃棄物原料

廃棄物をそのまま補充成分と混合して焼成する場合、廃材に含有するパルプ繊維などの有機物の影響により混合過程で均質組成とならず、目的とするセメント系鉱物が得られない可能性がある。したがって、廃棄物原料は、全て500℃で60分間仮焼したものを使用した。

表1 セメント系鉱物の比較

セメント系鉱物	ビーライト (β -2CaO \cdot SiO ₂)	エーライト (3CaO \cdot SiO ₂)
メリット	<ul style="list-style-type: none"> ・廃棄物の使用量が多い ・オートクレープ養生を行えば強度を発現する ・生成（焼成）温度が低い 	<ul style="list-style-type: none"> ・初期強度が高い（標準養生）
デメリット	<ul style="list-style-type: none"> ・初期強度が低い（標準養生） 	<ul style="list-style-type: none"> ・廃棄物の使用量が少ない ・生成（焼成）温度が高い

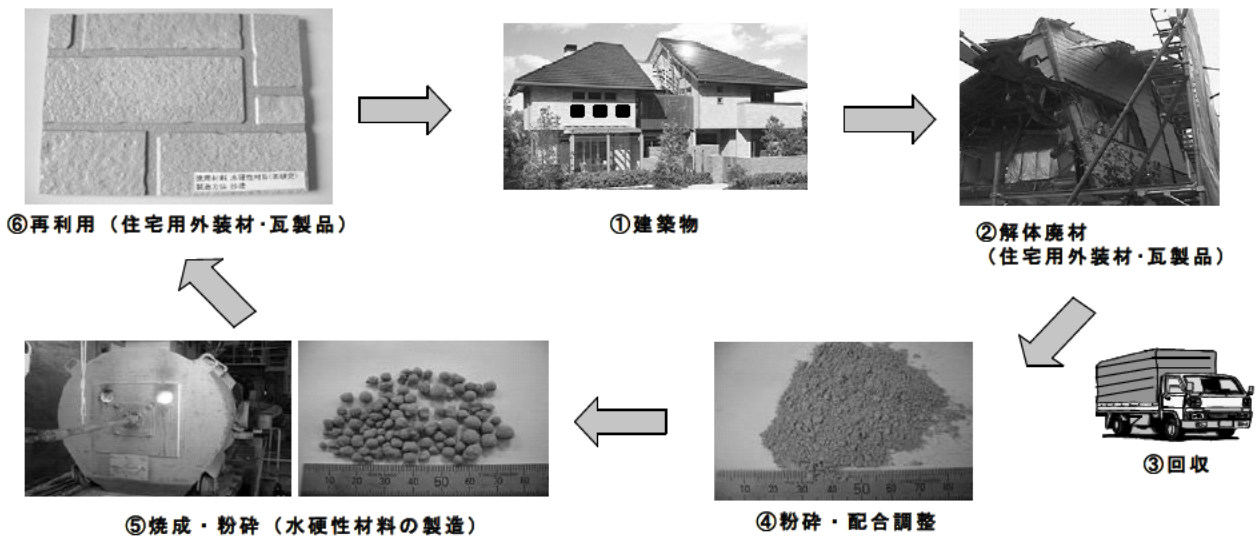


図2 資源循環型システムの流れ

仮焼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-2 のアスベスト繊維の正確な含有量は、定量分析が非常に困難であるために把握できていないが、含有率は数%以下であると推定されるものである。

また、特殊セメント合成のための補助成分には試薬の炭酸カルシウム、酸化鉄を、カルシウム成分との反応性実験に用いたアスベスト繊維はカナダ産のクリソタイルをそれぞれ用いた。本研究で使用した材料の化学組成を表 2 に示す。

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、エーライト ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$: 以下, C_3S とする) の合成を試みた。 C_3S 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/SiO_2 モル比 (以下, C/S とする) で $\text{C}/\text{S}=1.0\sim 3.5$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ モル比 (以下, A/F とする) で $\text{A}/\text{F}=1.0\sim 2.0$ の範囲で調整し添加した。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にて 200rpm で 20 分間混合粉碎し、3~10mm 程度に造粒した。混合物を電気炉で 1200 ~ 1400 °C で 1 時間焼成し、焼成後直ちに炉外に取り出し急冷することでクリンカーを得た。特殊セメントは、クリンカーをボールミルにて 200rpm で 0.3 ~ 1 時間粉碎後、2 水石膏を外割で 3% 添加することにより作製した。また、電気炉焼成で C_3S が良好に生成した調合で、実験キルン (全長 6~7m) を使用した焼成実験も行った。ここでは対象とする廃棄物はアスベスト繊維を含有しない AW-1 のみとし、焼成温度 1300~ 1350 °C、焼成時間 10 分間の条件で約 300kg の特殊セメントを製造し強度性能などを評価した。

2. 3 クリソタイルと炭酸カルシウムとの反応性実験

クリソタイル ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) に炭酸カルシウム試薬を $\text{C}/\text{S} = 1.0, 2.0, 3.0$ となるよう湿式混合 (合計質量 4.0g) した。次に、混合物を超硬ダイス ($\phi 30\text{mm}$) 内に投入し、40 °C で乾燥させた後、最大荷重 29.4kN で加圧することで成型体を作製した。最後に、成型体を 1300 °C の電気炉内で 1 時間焼成することで反応性確認のための試料とした。

表 2 出発原料の化学組成 (wt%)

	AW-1	AW-2	Chrysotile	CaCO_3	Fe_2O_3
CaO	30.18	29.21	0.54	55.44	-
SiO_2	41.81	49.38	40.93	-	0.12
Al_2O_3	12.32	4.87	1.00	-	-
Fe_2O_3	3.65	2.26	4.91	-	98.78
MgO	1.05	3.35	33.60	-	-
TiO_2	0.61	0.31	0.12	-	-
K_2O	0.58	0.32	0.41	-	-
P_2O_5	0.15	0.07	0.01	-	-
MnO	0.06	0.13	0.11	-	0.09
Na_2O	0.38	0.09	0.16	-	-
Ig.loss	7.96	8.30	13.89	43.56	1.01

2. 4 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 (以下, XRF とする) を使用して行い、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 (以下, XRD とする) を使用して行った。また、クリソタイルと炭酸カルシウムとの反応性試験では、焼成物の評価として XRD 及び走査型電子顕微鏡 (以下, SEM とする) による観察を行った。

実験キルンで製造した特殊セメントの評価は、JIS R5201⁷⁾ に準拠した圧縮強度試験 (モルタル作製条件: 水セメント比=50%, 水:セメント:標準砂=1:2:6), フロー試験, 凝結試験, 安定性試験などにより行った。

3. 結果と考察

3. 1 C_3S の合成

パルプ繊維を含有する AW-1 を原料とし、電気炉および実験キルンで作製した水硬性材料の XRD パターンの比較結果を図 3 に示す。調合は $\text{C}/\text{S}=3.01$, $\text{A}/\text{F}=2.0$ とし、焼成条件は焼成温度 1350 °C、焼成時間 60 分 (電気炉) または 10 分 (実験キルン) とした。図 3 より、焼成条件に関わらず両者の XRD パターンには C_3S , $\text{Ca}_5\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のピークが確認でき、両者に大きな差は認められなかった。したがって、AW-1 を原料に C_3S を合成することは可能で、電気炉による実験結果を元に適切な条件を整えれば実験キルンにおいても同等の特殊セメントが得られることが確認

できた。

次に、アスベスト（クリソタイル）繊維を含有する AW-2 を原料にし、C/S=3.01, A/F=2.0, 焼成温度 1300 °C で 1 h 保持の条件で得られた焼成物の XRD パターンを図 4 に示す。図 4 より、AW-2 を原料に C₃S を合成することは可能であることが確認できた。以上の結果より、AW-1, AW-2 とともに特殊セメントの主要成分となる C₃S を合成できることが明らかとなった。

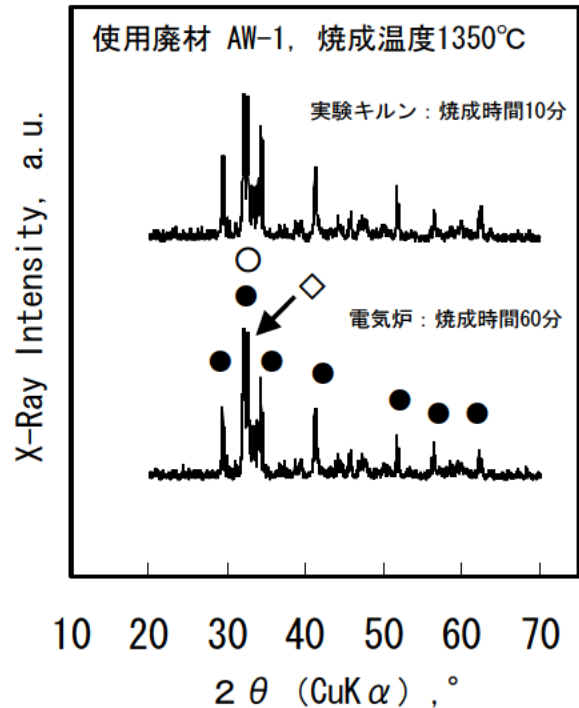
3. 2 実験キルンで作製したC₃S系特殊セメントの物性

3.1 の実験キルンで作製した AW-1 を原料にした特殊セメントのフロー試験及び安定性試験結果を表 3 に、凝結試験結果を図 5 に示す。また、曲げ強度及び圧縮試験結果をそれぞれ図 6 と図 7 示す。ここで、すべての図表には市販の普通セメントの物性値を比較のために示し、水硬性材料のブレン値は、過去の実験結果より初期水和速度を改善させる必要があると判断したため 5000~5500cm²/g とした。

表 3 より特殊セメントのフロー値は普通セメント（以下、OPC）より小さな数値となったが、安定性試験の結果は、クラックなどは生じず、特に問題のない結果となった。フロー値が小さい結果となったのは、ブレン値を大きくしたこと起因すると思われる。凝結試験結果（図 5）は、始発、終結ともに OPC より短い時間となったが、JIS セメントとしての規格値（始発 1h 以上、終結 10h 以内）は満足していた。凝結時間が OPC より早い結果となったのは、フロー試験と同様にブレン値を大きくしたこと起因していると思われる。今後、ブレン値を少し下げるといった検討が必要となる。

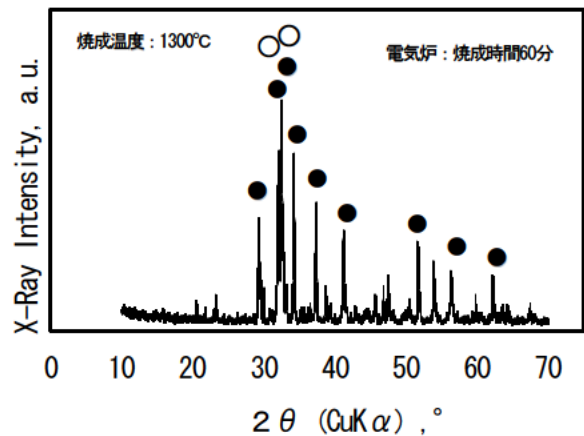
また、図 6 より、特殊セメントの曲げ強度試験では普通セメントの 90 % 程度の強度が得られ、図 7 の圧縮強度試験結果からは JIS セメントの規格の下限値（3 日材齢：12.5N/mm², 7 日材齢：22.5N/mm², 28 日材齢：42.5N/mm²）を越えることができ、OPC として使用できる可能性が見いだせた。

最後に、特殊セメントを使用し、抄造及び押出成型による住宅用外装材の実製品の試作実験を行った。その結果、抄造及び押出成型とも OPC



(● : C₃SまたはCa₅₄MgAl₂Si₁₆O₉₀, ○ : 2CaO · SiO₂, ◇ : 3CaO · Al₂O₃)

図3 特殊セメントの電気炉及び実験キルンによる比較



(● : C₃SまたはCa₅₄MgAl₂Si₁₆O₉₀, ○ : 2CaO · SiO₂)

図4 AW-2を原料にして作製した特殊セメントのXRDパターン

表3 特殊セメントのフロー及び安定性試験結果

セメントの種類	フロー値 (mm)	安定性判定
C ₃ S系特殊セメント	176	良
普通セメント	208	良

と同等の作業性で図 8 に示す試作板を作製することができた。

3. 3 クリソタイルの焼成による変化

各調合における生成物のXRD分析結果を図 9 に、SEM画像を図 10 に示す。

図 9 より、セメント系鉱物であるピーライト ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) は、 $\text{C/S} = 1.0 \sim 3.0$ の全ての条件で生成していた。 C_3S は、 $\text{C/S} = 2.0 \sim 3.0$ で生成が確認され、クリソタイルに含有する MgO 成分が一部置換した $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ も併せて生成していた。上記より、 $\text{C/S}=2.0$ 以上の調合条件とすれば、クリソタイルはカルシウム成分と反応し C_3S を生成させたことからアスベスト繊維自体もセメント鉱物の原料となることが確認できた。ただし、全ての XRD パターンには、 C_3S に固溶しきれなかった MgO のピークが未反応成分として出現していた。 MgO がセメントに及ぼす影響としては、異常膨張を引き起こす可能性があるため、実用に際してはそれらの含有量の把握などの検討を要する。

図 10 より、 $\text{C/S} = 1.0 \sim 3.0$ の全ての条件においてクリソタイル繊維の形状をした物質は確認できず、また、同写真に示した最大粒子を対象にした EDX 分析の結果から、 Ca 、 Si 、 Mg 成分が検出された。この結果は XRD 分析結果にも一致し、粒子の一部には $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ が生成しているものと思われる。今回、SEM による観察でアスベスト繊維の形状を有するものは確認できなかったが、本研究結果の範囲では安全性の確認は充分とは言えず、さらに位相差顕微鏡による定性分析や XRD を用いた基底標準吸収補正法による定量分析⁹⁾なども行った後に総合的に判断する必要がある。ただし、現時点におけるアスベスト繊維の定量分析精度は 1% 程度となっており、本研究で得られた特殊セメントの実用化のためには、さらに精度の高い分析方法の確立が望まれる。

4. まとめ

本研究により、下記の知見が得られた。

- (1) 実験室レベル（電気炉）で作製した特殊セメントと実験キルンで作製した特殊セメントは、条件を調整すればほぼ同等の

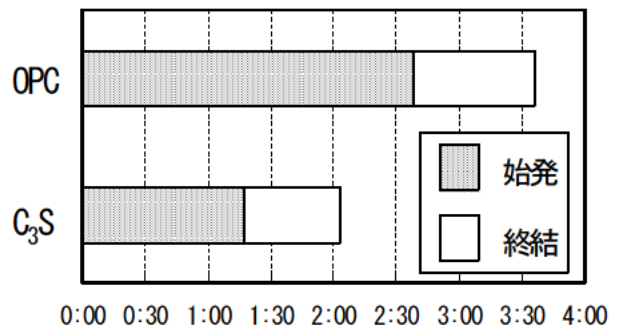


図5 特殊セメントの凝結試験結果

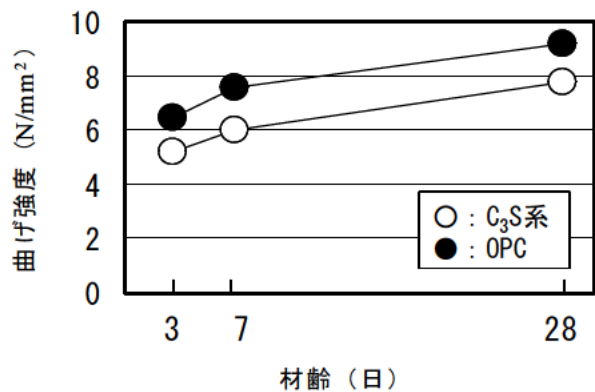


図6 特殊セメントの曲げ試験結果

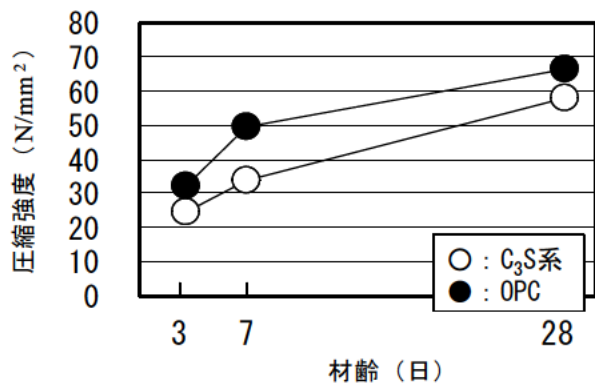


図7 特殊セメントの圧縮試験結果

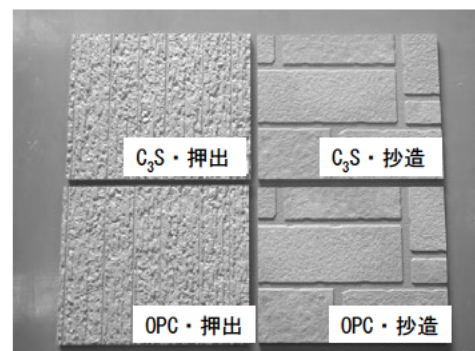


図8 特殊セメントを用いて試作した住宅用外装材の一例

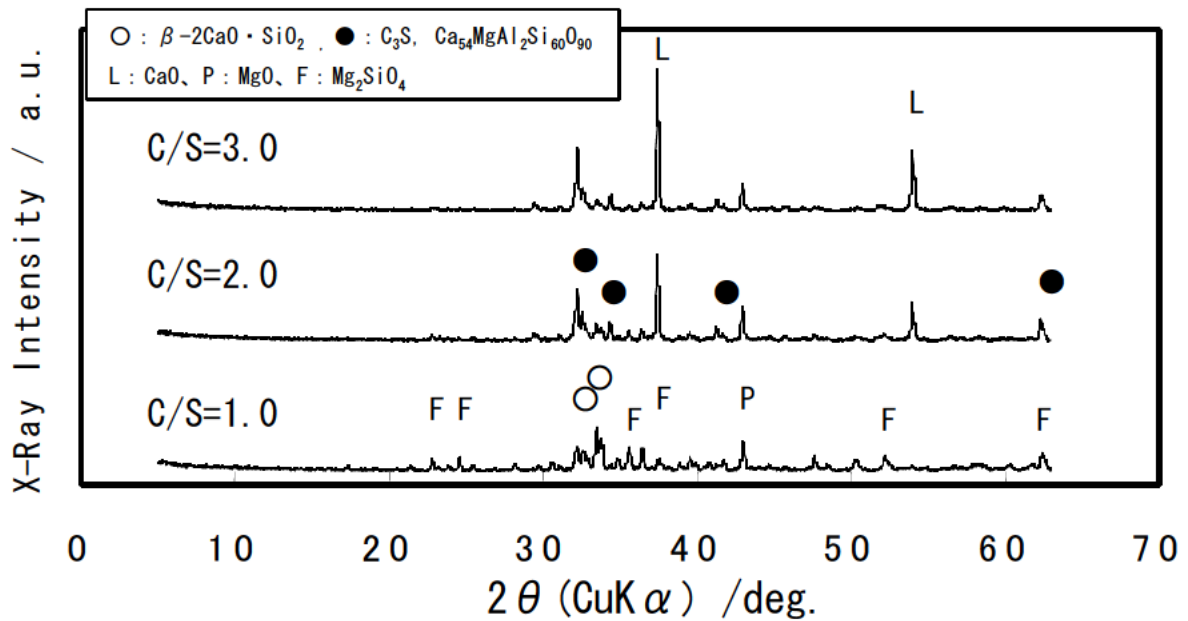


図9 クリソタイルと炭酸カルシウム焼成物のXRDパターン

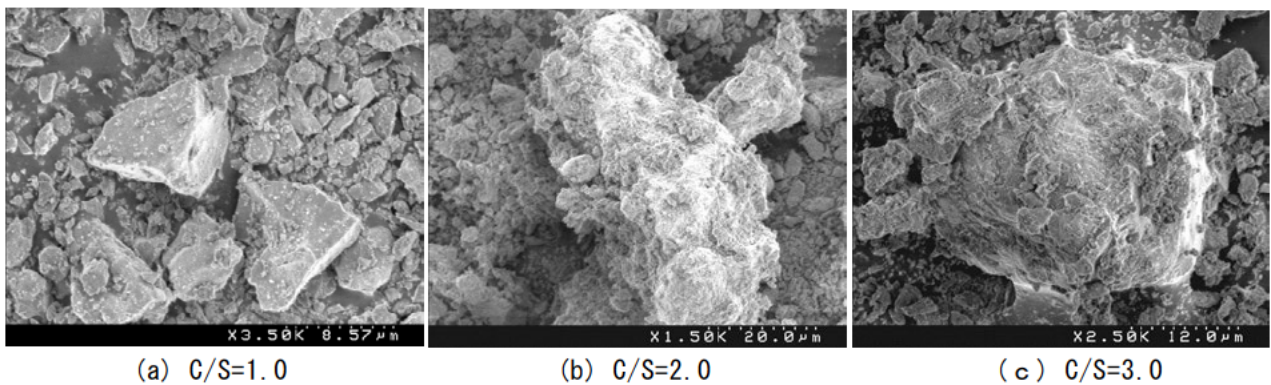


図10 クリソタイルと炭酸カルシウム焼成物のSEM像

ものを得ることができる。

- (2) 実験キルンで作製した特殊セメントは、JIS規格の下限値を満たし、実用化の可能性が高い材料であることが確認できた。
- (3) アスベスト(クリソタイル)繊維は、CaO/SiO₂モル比が2.0以上、焼成温度1300℃の条件でカルシウム成分と反応しセメント鉱物を生成させた。したがって、アスベスト繊維自体もセメントの原料となることが確認できた。

参考文献

- 1) 中皮腫・じん肺・アスベストセンター編：“あなたのまわりのアスベスト危険度診断”。朝日新聞社 (2005)
- 2) 社団法人 日本石綿協会：“平成16年度経済産業省委託モデル循環システム事業・石綿含

有窯業系建材の石綿無害化及び健康影響に係る安全性の調査”。(2005)

- 3) 保坂良隆：“アスベスト廃材の固化処理と処分”。Gypsum & Lime, No.234, p171-177 (1991)
- 4) 朝倉友美ほか：“アスベスト廃棄物熔融処理技術開発”。日本機械学会環境工業総合シンポジウム93講演論文集, p134-137 (1993)
- 5) 酒井伸一ほか：“アスベスト廃棄物の熔融処理に関する基礎的研究”。環境技術, Vol.18, No.7, p397-405 (1986)
- 6) 前川明弘ほか：“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”。三重県科振センター工業技術報告, No.28, p28-33 (2004)
- 7) 日本規格協会：“JIS R5201セメントの物理試験方法”。(1997)
- 8) 厚生労働省：“厚生労働省通達 基安化発0622001号 建材中の石綿含有率の分析方法について”。(2004)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)