

産業廃棄物のオートクレーブ処理

森 野 奎 二

Autoclave Treatment of Industrial Waste Matter.

Keiji Morino

産業廃棄物（含粘土微粒珪砂）を建材の原料として活用し、大量の廃棄物の処理を容易にすると同時に、骨材資源不足の昨今その一助ともしようとするものである。

処理の特徴は、廃棄物にセメントあるいは石灰を混合し、成形物を造り、それを高温高圧蒸気（180℃）により養生し、珪酸カルシウム水和物からなる硬化体とすることである。従って、廃棄物が軽量で高強度な建材となり、24時間以内の処理工程で有価物となる。

1 まえがき

数年来より、産業廃棄物による公害が大きな社会問題となっているが、愛知県でも、その代表的産業である珪砂産業（全国の70%以上生産）、陶磁器、耐火物産業（中心地である瀬戸市は“せともの”の代名詞）の原料の生産に伴う泥廃水とか、山砂利洗浄の廃水が、河川を汚濁し公害となっている。

昭和46、47年にかけて、矢作川水系、庄内川水系は公害対策基本法の水質汚濁に係る環境基準の適用を受け汚濁物は250ppm以下に規制された。

従って、各企業では一応の泥水処置はなされては来たが、公害を出さないように処理するだけでは費用がかさむ一方である上に、特に当地の場合には、回収汚泥が大量に発生することから、更に回収汚泥の処理の問題が生じた。当面は、適当な空所または鉱山跡などに廃棄して過ぎざるを得ないが数年で飽和状態となるであろうし、また2次公害の心配がある。

これらの問題点を解決するには、廃棄物を有価物に変えて、他産業でも利用できるものとしなければならぬ。この廃棄物の活用法として、次のようなものが考えられる。

1. 廃棄物の粘土分を主体に利用するもの
 - (1) 壁土としてそのまま利用
 - (2) かわら、土管、その他石器の原料
 - (3) 人工軽量骨材の原料
2. 廃棄物の珪砂分を主体に利用するもの
 - (1) シリカ原料としての一般工業用原料
 - (2) セメント混和材
 - (3) オートクレーブ製品の原料
 - 珪酸石灰製品の主原料

サンドライム・ブリック
 軽量気泡コンクリートブロック
 普通コンクリートブロック
 コンクリートの品質向上のために
 混和される場合
 コンクリートパイル
 石綿スレート

- (4) その他
 - アスファルトフィラー
 - 研磨材
 - カラーサンド

3. 浮遊選鉱により純粋な鉱物原料として利用するもの

(1) 石英・長石等の各種鉱物原料

以上のように、いろいろな活用方法があるが、本論では、オートクレーブ製品の原料として活用しようとするものである。この理由は、①廃棄物はシリカ成分を80%以上含み、かつ微粒子であるので、カルシウム類と混合して、オートクレーブ処理すると、珪酸カルシウム硬化体となる、②大量に発生するものを処理するには、土木建築用材料への利用が最適であり、③廃棄物は常に多量の水分を含んでいるが、建材製造には水を必要とするので、原料の含水状態はさしつかえない。等による。

2 廃棄物について

瀬戸地域で最も代表的である珪砂産業廃棄物について述べるが、山砂利、蛙目粘土等の場合についても大差はない。

珪砂産業では原砂を水洗・フルイ分けして、まず砂利を除き、次いで珪砂部分を粗粒子と細粒子とに分離する。

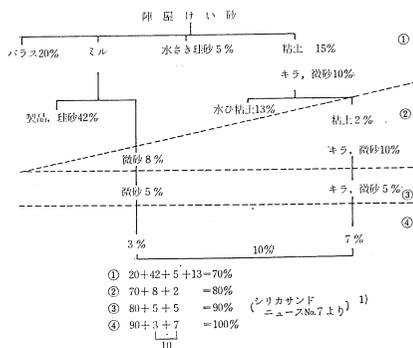
粗粒子をミルにより粉碎し、再びフルイ分けて、細粒子と合流しガラス原料、鋳物材料等に適する粒径（5~0.1mm）の珪砂を採取する。この工程では0.1mm以下の微砂が廃棄される。

一方、水洗に使用した水には、粘土と微砂が含まれるが、この泥漿を掘割、樋、沈殿槽に送り、そこで微砂を沈降させる。同時に粘土も一部沈降する。浮遊している粘土を次の沈殿槽に水流で運び、そこで凝集剤を加えて粘土を沈殿させ、フィルタープレス等で締め固めて、水分を除き、粘土原料製品とする。

この粘土原料は陶磁器、耐火物、カワラ原料となるが、前段階で沈降する粘土混じりの微砂は廃棄される。ここでは0.005mm以上の粒子が廃棄物となる。

従って、洗浄フルイ分けの工程から生じる約0.1mm以下の粒子と、水簸の工程から生じる約0.005mm以上の粒子（分級方法が沈降速度差によるものであるから0.005mm以下の粘土および珪砂粒子が含まれる）とが、利用価値が見出されずに廃棄物となっている。この廃棄物が瀬戸地方（多治見~豊田市）では、“キラ”^{*}と称されている。

キラの量は瀬戸地方のみで4~5万トン/月と言われている。一般的な珪砂の処理工程を1図に示すが、1図の①の工程で中止した場合には、まだ有用な珪砂、粘土が含まれているので、10万トン/月が廃棄される。規制されるまではこれだけ河川に放流されていたので著しく河川を汚濁していたのである。



1図 一般的なけい砂の処理工程

1-1表 廃棄物（キラ）の粒度および粉末度

ミクロン	粒 度 分 布 (各フルイ残留率 %)										粘土分 含有率%	粉末度 ca/g	比重
	420	297	210	149	105	74	53	44	Pan				
例1 キラ微砂 #2	0.2	1.4	7.3	9.7	13.6	19.6	48.2	4.4	1120	2.64			
#3	2.1	4.4	10.2	11.5	13.2	11.2	47.4	4.2	850				
粘土を除く	0.8	2.1	5.1	12.0	11.9	13.4	10.1		44.6		(1440)		
例1 キラ粘土 粘土を除く	0.1	0.1	0.1	1.4	1.7	7.1	89.5	31.8	6320	2.64			
	0.1	0.1	0.2	1.8	2.3	9.3	86.5		1940				

^{*}キラ：キラと称される名前のいわれは、この廃棄物がキラキラ光ることから来ている。光る鉱物は白雲母と言われてきたが、白雲母は粘土化してあまり見当らない場合も多く一般的でない。むしろ石英がキラキラ光って見えることから来ていると解釈した方が良さそうである。

1-2表 化学成分の1例

キ ラ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	RO	R ₂ O	IgLoss
キラ微砂	91.17	4.96	0.22	1.18	0.04	2.64	0.64
キラ粘土 1	87.57	7.73	0.428	0.16			2.53
(微砂のみ)	92.6	4.06	0.22	0.08			1.29
2	80.88	11.93	0.76	0.24			3.48

キラは微粒珪砂と粘土とからなるが、微砂の構成鉱物は石英が主成分であり、次いで長石がある。その他、雲母、褐鉄鉱、ジルコン、チタン鉄鉱が微量含まれる。粘土はカオリナイト、ハロイサイトが主鉱物である。

瀬戸市の代表的な工場から生じたキラの粒度分布、粉末度および化学成分を1-1、1-2表に示す。

1表では、キラを二分してキラ微砂、キラ粘土に分けているが、これは前述のように、洗浄フルイ分けの工程と水簸の工程との違いから生じるのであって、設備の整った工場から排出される場合には、粗粒部分の多い廃滓（キラ微砂）と、細粒で粘土分の多い廃滓（キラ粘土）とが別々に回収される。またキラ微砂、キラ粘土はそれぞれの工程の特徴を捕えて、水先、泥先と呼称される場合もある。その他2工程を別系統とせずに洗浄フルイ分けから水簸まで連続して分級する工場も多い。

キラ微砂は、普通に堆積している状態で20~25%の水分を含み、キラ粘土は、プレスされたもので、約30~35%の水分を含む。いずれのキラも、微振動が与えられると、水分が浮き上がり、上部は流動的になる一方、下方は硬く締固められる性質をもっている。この含水量の多いことが、他方面への利用の妨げとなる一因である。

3 廃棄物の製品化の原理

(1) オートクレーブ処理の必要性

この廃棄物はコンクリート砂としての利用では、粒子が細かいので、使用水量が増大し、またセメントペーストの付着面積が大きいなど、ペーストが希釈される要因が多く、コンクリート強度が著しく低下する。その他、混和材としての利用でも、シリカ成分に富んではいるが、フライアッシュのような活性はみられなく、普通養生での混和材としては不向きである。

従って、建材として必要な強度を発現させるためには、高温高圧蒸気養生により、廃棄物を活性にする必要がある。

SiO₂ は常温では極めて安定であるが、高温高圧蒸気により、Siと結合しているO²⁻が(OH)⁻となり、Si—O四面体の結合がゆるむ。これが内部に伝わって結晶構造に乱れを生じ、化学反応や構造転移が生じ易くなる。²⁾

常温ではほとんど不反応であるシリカと石灰との混合物が水熱反応により珪酸カルシウム水和物を造り、セメントを必要としなくとも高強度の硬化体となる。

一方セメントとシリカとの混合物のオートクレーブ養生では、セメントの水和反応が促進されると同時に、セメントの水和反応に伴い生成してくる不安定な遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とシリカとの結合反応が起こり前記と同様な硬化体を生じるが、オートクレーブ処理の意義はやはり後者の方が高い。

セメントあるいは石灰（生石灰・消石灰）と珪砂などのシリカとの混合物をオートクレーブ養生することによって得られる、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系の水和物の主要構成鉱物は Tobermorite 類であり、中でも、化学組成が $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ で、結晶構造が 11.3\AA Tobermorite の生成量が圧縮強度に最も影響を及ぼすといわれている。また板状結晶の Tobermorite が繊維状結晶の Tobermorite より強さが大ともいわれている。^{3),4),5)}

これらの水熱反応硬化体を生成するための条件は、 180°C ($10.2\text{Kg}/\text{cm}^2$) $7\sim 24$ 時間のオートクレーブ処理が良いとされている。

ALC 製品などに使用されるシリカ成分は、珪砂、珪岩などを微粉碎してブレン値、約 $3000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の粉末度で用いられるが、本実験では、キラをそのままの状態で使用するのでブレン $2000\text{cm}^2/\text{g}$ 以下であり、 $1000\text{cm}^2/\text{g}$ の場合が最も多い。また、キラは20%以上の水分を含むが乾燥せずに含水量を測定して用いる。

(2) 珪酸カルシウム製品の歴史

珪酸カルシウム建材の工業化は、1898年(W.Michaëlis, ドイツ・1880年特許) によって初めてドイツで行われた。オートクレーブは、1868年に James Rowland に よって米国でコンクリートブロックの製造に用いられたのが初めてである。⁶⁾

我国でのオートクレーブ製品は、珪酸カルシウム建材として ALC 製品が 1963年に技術導入され、現在では Hebel, Ytong, Siporex, Durox の4種類がある。その他、コンクリートの性質を向上するためにシリカを混和してオートクレーブ養生したものにパイル、石綿製品などがある。

4 実験の方法

実験は3つのシリーズについて実施した。第1のシリーズは、廃棄物(S)とセメント(C)および消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)との混合比を $\text{C}/\text{S} = 0.1\sim 9$ の19種および $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{S} = 0.1\sim 1.0$ の10種に変化させて、配合と強度、比重、吸水量などを求める。その他、廃棄物の内容の変化が強度に及ぼす影響、オートクレーブ養生条件の影響など基礎的事項を求めることを目的とした。

第2のシリーズは、実用的な面について検討し、製品

の実物試験、テストピースによる、耐薬品性、耐熱性、カラー化、軽量化等について調べ、製品化した場合の特長を明確にしようとした。

第3のシリーズは、廃棄物をコンクリートに混和した場合について検討する。廃棄物を混和したときの使用水量の増加割合、強度の変化について調べる。この結果からコンクリート混和材として、また、砂の一部として利用できる範囲を求めると同時に廃棄物と同じ原砂から出る砂利、砂の使用の可否も検討した。

廃棄物以外の使用材料

廃棄物以外の使用材料を2表に示す。

2表 シリーズ1～3の使用材料

シリーズ	使用材料 (廃棄物以外)
1	普通ポルトランドセメント 消石灰 (JIS A6902) の左官用消石灰 (上塗用) 親和剤: ポゾリス No 5L
2	普通ポルトランドセメント、白色セメント、消石灰 親和剤: ポゾリス No 5L 着色剤: 酸化第1, 第2鉄, 酸化第1, 第2クロム, 群青, 黄土, カーボンブラック 硫酸: 10%溶液
3	普通ポルトランドセメント 砂 利: 瀬戸地方山砂利 (主にチャートよりなる)。比重 2.58, F.M.=6.50 (5-10mm: 50%, 10-20mm: 50%) 砂: 穴作川川砂 (母岩が花崗岩であるから主に石灰, 長石よりなる)。比重 2.57, F.M.=3.48

実験器具

シリーズ別に使用した型枠、締固用器具およびミキサー類を3表に示す。

3表 実験器具

シリーズ	型 枠	締 固 用 器 具	ミ キ サ ー
1	4×4×16cm	つき 棒	モルタルミキサー シンボン型ミキサー
2	4×4×16cm 歩道用平板 (30×30×6cm) 歩車道境界ブロックB型 (18.0, 20.5×25×60cm) U形 (21×18×60cm) 積ブロック (42×28×38cm)	つき 棒 棒状バイブレーター 型枠バイブレーター テーブルバイブレーター (90×90cm, 6000UFm)	モルタルミキサー アイリッシュ型ミキサー シンボン型ミキサー
3	φ10×20cm	テーブルバイブレーター	アイリッシュ型ミキサー

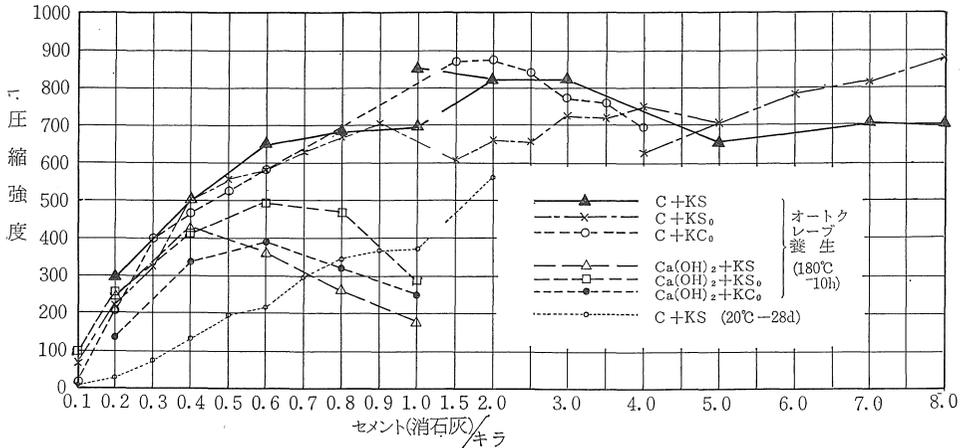
オートクレーブ

縦型で内寸法 $\phi 40\times 70\text{cm}$ の半自動式のもの、横型で内寸法 $\phi 70\times 120\text{cm}$ の全自動式のものを使用した。いずれのオートクレーブもヒーターにより加熱し、最高蒸気圧は $20\text{Kg}/\text{cm}^2$ まで使用可能である。

温度 (圧力) 上昇および一定温度 (圧力) 継続はヒーター (縦型, 200V—3KW 6基, 横型200V—4.5KW 9基) の使用個数の選択と内蔵スライダックスの調節により行なうものである。

オートクレーブ養生条件は実験項目によって異なる場合があるが、代表的な条件は次のようである。

前養生1日, 上昇時間2~2.5時間, 最高温度 (圧力)



2図 セメント (消石灰) , キラの温合比率と強度との関係

180°C (10.2Kg/cm²) , その継続時間 8, 10, 14時間, 下降時間約5時間(自然放熱) .

ただし, 消石灰使用の場合は, キラと消石灰が常温ではほとんど反応しないので, 前養生を無視した. 上昇時間は, 供試体が沸騰して膨張しないよう, 120°Cまでは1時間10°C以下に押えた.

シリーズ3は供試体のキャッピングを行なってから養生したので, 前養生2日である.

5 実験結果および考察

シリーズ 1 基礎的な実験

(1) 廃棄物 (キラ) とセメントおよび消石灰の混合比と強度との関係.

キラ (記号, K) にセメント (C) および消石灰を C/K=0.1~9, Ca(OH)₂/K=0.1~1.0 の比率で混合し, 使用水量はフロー値195mmを目的としたが, キラ微砂, キラ粘土の粒度, 粘土分含有率, セメント (消石灰) の混合比などにより変動して180~210の範囲となった.

この実験には, キラ微砂 (粘土分約5%, ブレーン1200cm²/g, 記号KS), キラ粘土 (粘土分30%, ブレーン6000cm²/g, 記号KC) およびそれぞれのキラから粘土を除いた状態のものを用いた. すなわち, キラ微砂から粘土を除いたもの (ブレーン820cm²/g, 記号KS₀), キラ粘土から粘土分を除いたもの (ブレーン2000cm²/g, 記号KC₀) である. これは, キラの粘土分が採取時期および採取地によって変動するから, 変動要因を除いた, より基礎的なデータを得るためであり, また, 粘土は硬化反応には直接携わらないので不純物とも考えられるからである. 表記の混合比はすべての場合を通じて, 乾燥状態のキラに対する比率である. なお混合比率から単位量を求めるには次の式によるのが便利である.

$$K = \frac{1000\rho_m}{i+P+1} = \frac{1000-A}{i/\rho_c + 1/\rho_K + P}$$

K: キラの単位量Kg/m³, ρ_K: キラの比重

i=C/K C: 単位セメント量 (Kg/m³),

ρ_C: セメントの比重

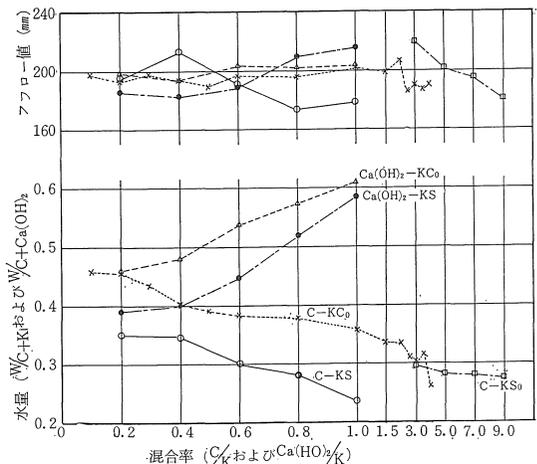
P=W/K W: 単位水量 (Kg/m³)

ρ_m: 混合物 (硬化体) の比重

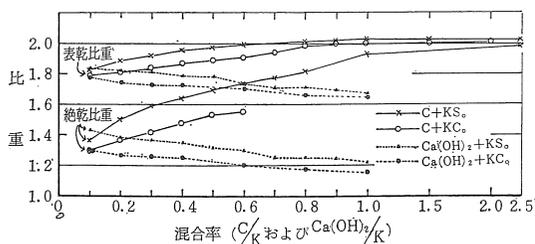
A: 空気量

上記の単位量は, オートクレープ養生を行なう前の混合物に対するものであり, オートクレープ硬化後は水量が変化する. ほとんどの場合脱水しているが, これが空隙となり, 硬化後の比重が相当小さくなる原因である. 硬化後の比重, 空隙を測定することにより, 水和物生成に必要な大略の水量が推定できる. 強度試験結果を2図に示す. また使用水量とフローの1例を3図に示す. 硬化体の比重を4図に示す.

2図では C/K=0.3, フロー195 (W/K=0.45程度) で, 圧縮強度400Kg/cm², (曲げ強度80Kg/cm²) が得られており, 最高強度はC/K=15~2で880Kg/cm² となっている



3図 混合率と水量およびフロー値との関係



4図 混合比率と比重

る。キラと消石灰との混合で、最高値をとる比率は $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{K}=0.6$ のときであり、その値は $500\text{Kg}/\text{cm}^3$ である。

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の比が 5 : 6 : 5 の Tobermorite が出来ているとすると $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2=5 \times 74/6 \times 60=1/1$ となるので $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{K}=1.0$ の所で最高値をとるはずである (共に 100% 反応しているとして) が、 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{K}=0.6$ の所で最高値を示すことはキラの 60% が反応 (消石灰は 100% 反応するとして) しているとみなすことができ、残り 40% は砂として働いていることになる。

これをセメントの配合の場合に当てはめてみると、 $\text{C}/\text{K}=1.5 \sim 2$ で最高値を示しているから、セメントと反応キラの比が、 $\text{C}/\text{K}=(1.5 \sim 2)/0.6=25 \sim 33\%$ ということであり、セメントの約 30% に相当するシリカを混和するのが最良であることを示す。これはセメントの水和反応が進むにつれて生成する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に近い値であり、極めてつつまが合うことになる。

(2) キラ微砂とキラ粘土の混合比が強度に及ぼす影響

原砂および工場施設によって、キラ微砂とキラ粘土の発生量は異なるが、両キラの混合割合が変化すると強度およびフローはどのように変化するかを求めた。

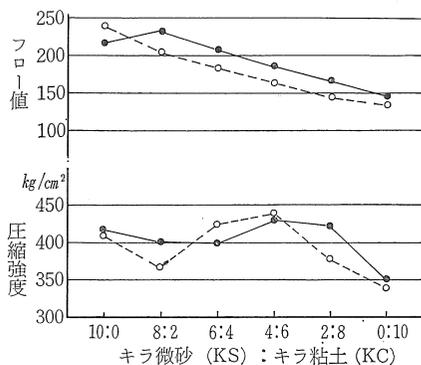
配合を 4 表に示すが、キラ微砂とキラ粘土の混合比によって 53μ 以下の珪砂粒子の含有率は 4 表下ようになる。しかし、粘土分の中にも粘土粒子径相当の珪砂粒子が多少含まれている。

4 表 キラ微砂, キラ粘土の混合率

配合	セメント	消石灰	キラ	水	ポゾリス	
No.1	300	70	1000	450	6 (ℓ)	
No.2	300	73	1000	450	6 (ℓ)	
KS : KC	10 : 0	8 : 2	6 : 4	4 : 6	2 : 8	0 : 10
53μ以下%	45	55	66	76	87	97
5μ以下%	4	10	15	21	26	32
5~53μ%	41	45	51	55	61	65

フローおよび強度試験結果を 5 図に示す。5 図ではキラ微砂とキラ粘土の混合比率が、4 : 6 で最高の強度を示し

たが、他の比率との差はあまりなく、キラ粘土のみ使用した場合が、やや低い強度を示しているに過ぎない。しかし、この結果は 1 例であって、特にキラ粘土の性質は水簸粘土の採取状態によって異なるので常に注意する必要がある。

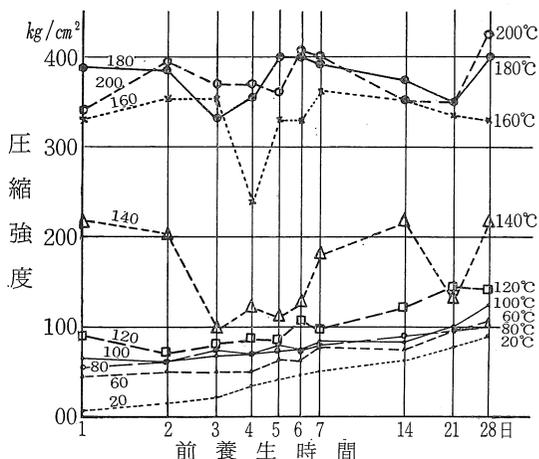


5図 キラの変動と強度変化

(3) 養生条件が強度に及ぼす影響

養生温度を $60^\circ \sim 200^\circ\text{C}$ まで変えて、それぞれの温度での強度を求めた。また、前養生期間の相異が強度にどのように影響するかを求めた。この実験の動機は、供試体を作成してから釜に入れる迄の時間を自由にすることが出来れば実験計画上、また、実用面でも都合が良い場合が多いからである。配合は $\text{C}/\text{K}=0.3$, $\text{W}/\text{K}=0.45$ の 1 種類である。各温度での継続時間は 14 時間一定とした。

材令 1 日から 28 日までの期間、標準養生した供試体をオートクレーブ養生 ($120^\circ \sim 200^\circ\text{C}$) および常圧蒸気養生 ($60^\circ \sim 100^\circ\text{C}$) した。長期間の前養生は実際面で不必要であるが、基礎的なデータを得るために行なった。



6図 養生条件が強度に及ぼす影響

その結果を6図に示す。

(3)―1 養生温度と強度との関係

180°C (10.2Kg/cm²)までは概して、養生温度が高いほど、硬化体の強度は高くなる。200°C (15.9Kg/cm²)は、180°C養生と殆んど差はない。100°C以下の常圧蒸気養生では、圧縮強度が100Kg/cm²以下で著しく強度が低い。140°C処理で初めて高圧蒸気養生の効果が現われるらしく、急に強度が高くなる。160°Cになると、さらに一段と強度の伸びが大きい。160°C~200°C養生が1つのグループをなし、140°Cが中間で、100°C以下が1グループをなし、120°C養生は、むしろ常圧蒸気養生のグループの傾向に近い。常圧蒸気養生では強度が低く、補助的手段にしか使用できない。

(3)―2 前養生時間が強度に及ぼす影響

オートクレープ養生では、前養生3~5日付近が、強度が低くなる。前養生1, 2日および1週間以降では、前養生期間の影響はあまりないようであり、それぞれの材令までのセメントの水和反応は無視されたような結果となっている。

常圧蒸気養生は、材令3日までに行なうのが効果的であり、それ以降では強度の伸びが小さくなる。が、28日後でも多少は伸びている。

シリーズ 2 : 実用的な実験

(1) 実物試験

シリカ材料をオートクレープ処理した ALC などの製品では、軽量のパネル、スラブ、ブロックなどが造られているが、本実験では、キラを大量に処理するという目的があるから、使用量が特に多い製品で、しかも製造技術が比較的簡単であるような小型のものを対象とした。これに該当する既製の製品には、土木工事に使用されるものとして、道路用製品(歩道用平板、歩車道境界ブ

5表 道路製用品および護岸ブロックの試験結果

(JIS A 5304, 5305, 5307-1967による)

製品の呼び名	曲げ試験		JIS規格	
	破壊荷重 (kg)	重量 (kg)	曲げ破壊荷重(kg)	
歩道用コンクリート平板 (300) (300×300×60mm)	1700~2100 (80kg/cm ²) 平均1800	9 (13)	1200 (40kg/cm ²)	
歩車道境界ブロック (B種) (180,205)×250×60mm)	6000~8050 (56kg/cm ²) 平均7500	51 (70)	4000 (30kg/cm ²)	
鉄筋コンクリートU形(150) (150+60)×(150×35)×600mm)	曲げひび割れ荷重kg		曲げひび割れ荷重kg	
	1500 (35kg/cm ²)	16 (21)	1300 (30kg/cm ²)	
護岸ブロック (420×280×380mm)	圧縮強度		—	
	実物試験 58ton コア試験 360kg/cm ²	34 (43)	—	

オートクレープ養生: 180°C—8時間
配合: C/K=0.3, K=0.5KS+0.5KC
フロー: 195±10, ポリスNo.10使用

※一般市販製品の重量である。

ック、溝用U形、L形等)、防災用製品(積ブロック(間知ブロック)、張(護岸)ブロック、法枠ブロック等)などがあり、建築用では空洞ブロック、普通ブロックがある。これらのコンクリート2次製品は、硬練りで製造される場合が多いが、本実験では、材料に粘土が含まれている関係上、粘性が高く、均一な混練り、成形が難しいので、フロー約195の軟練りで行なった。実験結果の1例を5表に示す。前養生時に供試体に粘土によると思われる収縮がみられた。この傾向はプレーンモルタルに顕著に現われたので、軟練りでは、空気連行を伴う混和剤の使用が必要のようである。硬練りでは振動締めだけでは不十分で加圧との併用が必要である。

(2) 耐薬品性試験

配合 C/K=0.3, W/K=0.45 でキラ微砂のみを使用し、オートクレープ養生した(180°C—15h)供試体を10%硫酸溶液に28日間浸漬した結果、強度低下は全くなかった。C/K=0.33, W/K=0.56 でキラ微砂とキラ粘土を50%づつ使用した上記と同様の試験結果は5%の低下であった。外観は、いずれも表面から2~3mm侵されているようであった。(この影響は強度に現われなかった)。なお、標準養生の供試体は、多数のクラックが入って著しく侵されていた。試験結果の1例を着色剤をセメントの5%加えたものと共に6表に示す。

(3) 耐熱性試験

普通コンクリートは加熱乾燥に対して強度低下*するが、本実験のキラのオートクレープ硬化体の場合には、加熱乾燥に対し、7図のように700°C加熱まではほとんど強度増加する。これは、加熱により硬化体を構成している Tobermorite などの鉱物の結晶組織が、例えば、板状から網目模様構造に変わる⁷⁾ などの変化によるのであろう。

実験は、配合, C/K=0.3, W/K=0.45, オートクレープ養生, 180°C—14時間, の供試体を1ヶ月以上自然乾燥させた後、デシケータで更に10日間乾燥したものを

6表 10%硫酸溶液, 28日間浸漬試験結果

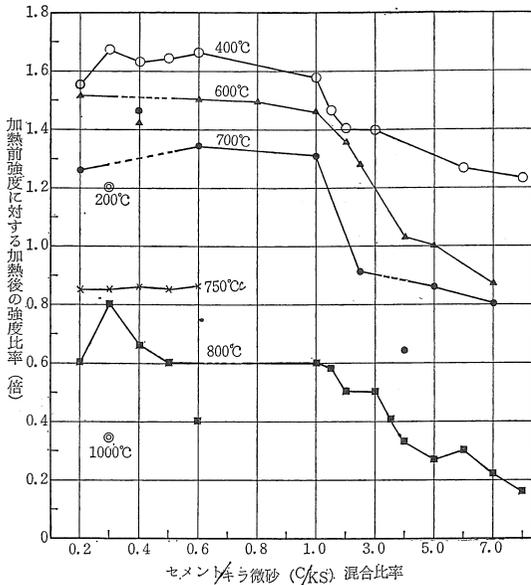
配合	浸漬後の強度 / 浸漬前の強度 (%)	
	キラ微砂のみ C/KS=0.3, W/KS=0.45	キラ微砂, キラ粘土 C/0.5KS+0.5KC=0.33, W/K=0.56
種類 キラ, セメントのみ	100	95
酸化第1鉄	95	91
酸化第2鉄	91	90
酸化第2クロム	99	99
群青	102	91

オートクレープ養生180°C—15時間, 供試体寸法4×4×16cm

*脚註 普通コンクリートの加熱による強度変化は、すべて減少であって、各温度での強度は次のようになる(19種類の平均)。無処理を100%とすると、200°Cは86%, 400°Cは63%, 600°Cは30%, 800°Cは14%となる。この値はφ10×20cm 供試体を50~120日間以上乾燥してから加熱したものである。

いた。

加熱条件は、上昇時間が1～4時間で、所定の温度、200～1000℃を1時間加え、冷却は電気炉の自然放熱で翌日まで放置した。



7図 加熱乾燥による強度変化

(4) カラー化について

キラと普通セメントの混合物をオートクレーブ処理したものは、明るく白色に近い色に仕上がるのでカラー製品化に有利である。なお、消石灰、白色セメントを使用すると、普通コンクリートに白色セメントを使用したものより一層白色となる。各種着色剤をセメント、キラ混合物に混和して、オートクレーブ処理した場合の強度および脱色状態を、7表に示す。

(5) 軽量化について

4図の比重のグラフからも解るように、このオートクレーブ硬化体は特別な処置をほどこさなくても相当軽

7表 顔料の着色性と強度変化

着色剤	セメントの種類 発生方法 配合量(%) 色彩(色)	普通ポルトランドセメント										
		水中養生 (20℃-28日)		オートクレーブ養生 (180℃-14時間)					20℃-90日		180℃-148時間	
		I	II	I	II	III	IV	V	VI	VI		
なし	灰色 (白色)	100 (60 kg/cd)	100 (56 kg/cd)	100◎ (284 kg/cd)	100◎ (298 kg/cd)	100◎ (339 kg/cd)	100◎ (362 kg/cd)	100◎ (409 kg/cd)	100 (50 kg/cd)	100 (390 kg/cd)	100	100
酸化第1鉄	赤黒~紫色	105	120	93	98	96	91	108	98	94		
酸化第2鉄 (ベンガラ)	赤色	103	103	98	102	94	93	110	100	96		
酸化第2クロム	緑色	108	103	99	102	92	94	107	108	96		
群青	青色	128◎	204◎	90◎	90◎	94◎	90◎	108◎	124◎	96◎		
黄土	黄色								99	97◎		
カーボンブラック	黒色								93	92		
水酸化第2鉄	棕~黄色								114	97◎		

(1)

配合番号	C/K	KS, KC	W/K	着色剤(CX)	ポゾリス(CX)	前養生
I	0.325	0.5, 0.5	0.542	0.05	—	1日
II	0.325	0.5, 0.5	0.542	0.17	—	"
III	0.300	1.0 0	0.450	0.05	—	"
IV	0.300	1.0 0	0.450	0.05	0.002	"
V	"	"	"	"	"	2時間
VI	0.325	0.5, 0.5	0.646	0.05	"	1日

(2) 色彩は混練直後の色である。

(3) ◎; 養生後、脱色して白くなったもの

い。これは原料が微粒子であるために使用水量が多いからである。例えば、普通コンクリート製品とほぼ等しい強度であるC/K=0.2~C/K=0.3の配合では、約20%軽量であり、乾燥すれば約30%以上軽くなる。

この軽量性は運送および施工面で有利であり、その他建築材料に用いる場合には防音、保温に効果的となる。なお、一層の軽量化のために水量を増加し、A ℓ 粉末を混和した実験を行なった。その比重と強度試験結果を8図に示す。この結果では強度以外に気泡の均一性などの点で実用的でないのでA ℓ の他に分散剤、保水剤、早強剤等を使用して品質が安定するような配慮が必要である。

シリーズ 3 : コンクリート実験

(1) キラに砂、砂利を混合した場合の強度変化と水量変化

キラ硬化物の吸水量は普通コンクリートに比べ大きい。その他スリヘリ抵抗、衝撃抵抗、凍害抵抗が心配される。

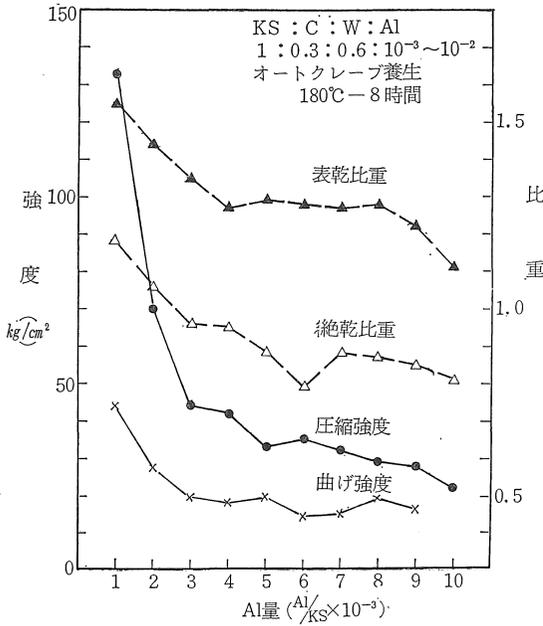
これらの試験をする必要があるが、設備の都合で実施していない。これらの解決策として、砂利、砂の混合が考えられる。、砂利(記号・G)とキラ(K)、砂(S)とキラの混合比を K/G+K=20~100%, K/S+K=0~100%で実験を行なった。単位セメント量は200~400kg/m³で、水量はそれぞれの混合比に対して最もよく締固まる水量をピークとして、硬過ぎる場合から、軟か過ぎて分離するまでの水量を使用した。パイプレーター作動時間は40秒を基本とした。

この実験結果を9-(1)、9-(2)図に示す。

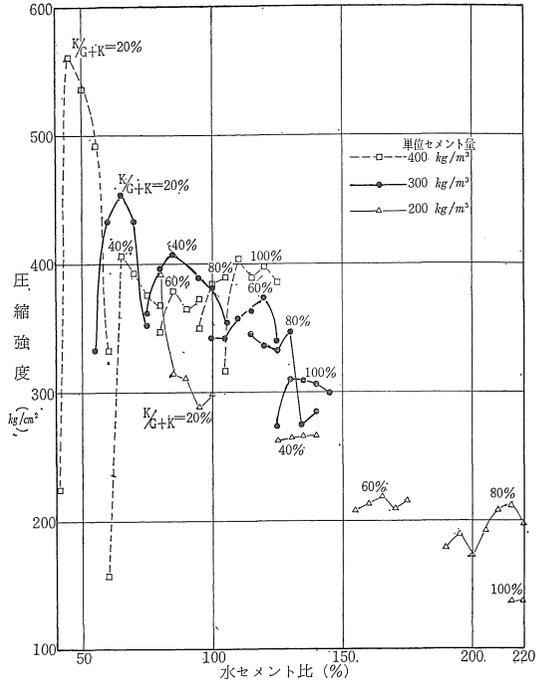
9-(1)図によると、キラに砂、または砂利を混入すると強度が増加する。

混合比率が異なると、締固めに必要な水量が変化するが、強度は、締固め効果の最も良い水量を使ったとき、最高の値を示し、W/C よりも締固め状態に影響される。

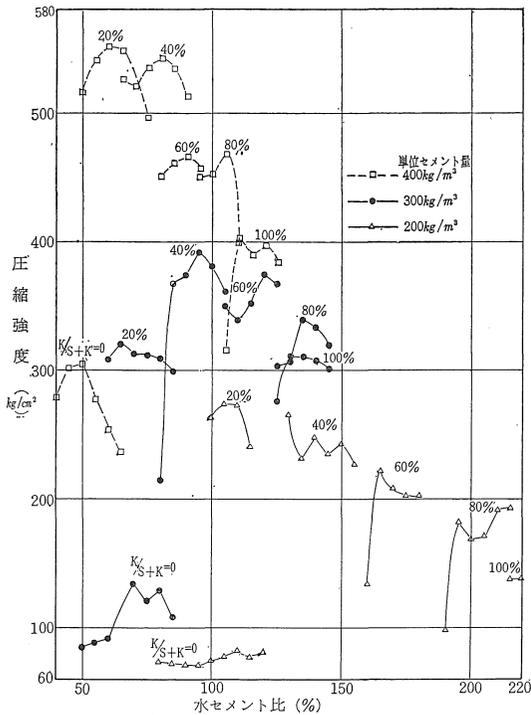
強度の増加の原因は、水量の減少および締固め効果によるだけでなく、キラのオートクレーブ硬化体よりは強い砂、砂利粒子(キラが数百~数百万個、結合してこの大きさとなる)を混入したことによるのであろう。砂利を入れる場合は多いほど強くなるが、砂の場合では、モルタルの水和反応強度とトベルモライト生成などの水熱



8図 AI 粉末混和による軽量化



9-(2)図 キラ，砂利混合比率と使用水量および強度の関係



9-(1)図 キラ，砂混合比率と使用水量および強度の関係

反応強度とのかね合いがあり，砂をあまり多く混入すると弱くなる。

使用した砂利は珪酸質の岩石であるから，その表面でも反応している可能性が高く，他の岩質の骨材より付着力が大きいのではないと思われる。キラを使用しない場合は著しく強度が低下しており，オートクレーブ養生ではシリカ微粉末を混入しなければならないことを示している。

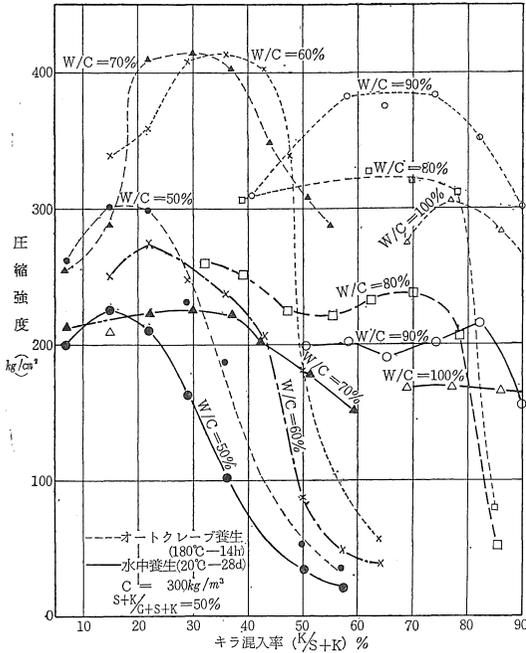
(2) コンクリート用砂としてのキラの利用

普通コンクリートの砂の一部をキラと置き換えて水中養生強度 (28日) とオートクレーブ養生強度 (180°C - 14時間) とを求めた。

配合は，単位セメント量 300 kg/cm^3 ， $s/a=50$ (一部 47, 49) の一定で砂のみキラと置き換え， $K/S+K=7 \sim 90\%$ とした。水量は，キラの混合率によって変え， $150 \sim 300 \text{ kg/m}^3$ としたが，常にスランプ 0 cm の硬練りである。

その結果を10図に示す。

10図によると，水中養生の場合でも， $200 \sim 300 \text{ kg/cm}^3$ を得ることができる。ただし，この強度は，硬練りで，締固めを充分行なった場合に限られる。キラを $K/S+K=80\%$ まで混入できるが，使用水量に注意する必要がある。締固め効果はバイブレーターの性能によって異なるが，本実験では，少ない水量のとき ($W/C=50 \sim 70\%$) キラの混入量を増加すると，充分な締固めが行なわれな



10図 廃棄物（キラ）混入率と強度との関係

い、（供試体の重量測定で確認）ので、強度は低下するが、水量を増す（W/Cを80、90%とする）と強度は高くなる。従って、一般コンクリートのようなC/Wと強度との比例関係を重視するよりも、水量を増加してもよいから、締固めが最適になるようにすることがキラ使用の場合には特に大事である。

オートクレーブ養生の場合では、キラが反応硬化するので勿論、強度大となるが、やはり、キラ混合率と使用水量との組合せにより強度は影響を受けており、強度が高くなるのは、締固めが良く行なわれる水量を使用したときである。

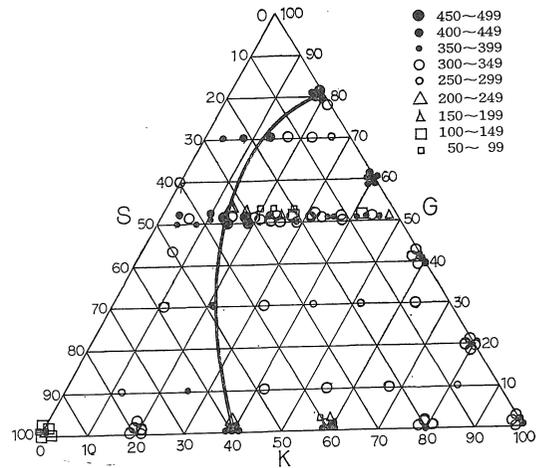
$K/S+K=20\sim75\%$ まで $380\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上の強度を示すが、 $K/S+K=20\%$ 付近ではW/C=60、70%、 $K/S+K=70\%$ 付近ではW/C=90%と使用水量の増加が必要である。

（3）キラの最適混合比率

砂利、砂、キラの混合比を三角図表に表示し、その図上に圧縮強度（単位セメント量 $300\text{Kg}/\text{m}^3$ 、オートクレーブ養生 $180^\circ\text{C}-14$ 時間）をプロットしたものが11図である。高い強度を示す値を曲線で結ぶと図示のような比率の所となり、全骨材に対して、15~40%のキラの混和が適当となる。同じ混和比率であっても、著しく強度が異なっている点があるが、これは使用水量および振動締固め時間の相異によるものである。

6 結論

珪砂産業廃棄物（通称キラ）をオートクレーブ処理す



11図 砂利、砂、廃棄物（キラ）の混合比と強度との関係

ることにより、次のような結果を得た。

① キラにセメントあるいは消石灰を混合して、高温高圧水蒸気養生を8~14時間行なうと高強度の水熱反応硬化体となり、コンクリート製品に必要な強度は容易に発現する。

強度以外にも、この硬化体の特長として、軽量性、耐熱性、耐薬品性に優れていること、および養生後の硬化体は明るく、白色に近い色に仕上るので、カラー製品に適していること等が判明した。

② 従来のコンクリート工場製品との大きな相異は、この硬化体よりなる製品が砂利、砂等の骨材を使用していない点であるが、この骨材を使用しないことからくるマイナス面をカバーするための骨材の併用は、強度増加にもつながる。

③ 廃棄物という性質上、原料の変動が心配されるが、設備の整った工場から排出される場合には問題はないようである。しかし、工場間のバラツキに対処するには、各工場の廃滓を1時期貯蔵し、適当に調合して一定とするか、常に製品の品質が確保されるような安全率の高い富配合を用いるかあるいは、適時配合を変更するなどの処置を講ずれば良いと思われる。

④ この原料のバラツキを考慮して、歩道用平板、歩車道境界用ブロックなどの道路用製品とか、間知ブロックなどの比較的小型の製品の作成を実施した。その結果は良好であった。すでに、同じ硬化原理で製造されているオートクレーブ軽量コンクリート（ALC）のスラブ、パネルのような大型部材の作成は試みていないので、大型化での問題点は不明である。

⑤ コンクリート混和材としての活用面では、オートクレーブ養生の高強度パイルなどへの利用があるが、そ

の方面への使用は可能のようである。

⑥ この廃棄物をコンクリート砂として用いるには、硬練りコンクリートで十分な締固めを行なう条件のもとでのみ使用可能である。軟練りコンクリートには、使用水量が著しく増加するので利用できない。

最後に、本研究に御協力戴いた

日豊珪砂工業KK専務取締役 松本顕治氏、珪砂鉱業協同組合 専務理事 守谷 正氏、ならびに本学土木工学科、47年度卒業生公害関係研究グループ諸氏に感謝の意を表する。

付記：本研究の一部は土木学会年次学術講演会（昭和47年10月）および土木学会中部支部研究発表会（昭和48年2月）に於て発表したものである。

参 考 文 献

- 1) 愛知県珪砂鉱業協同組合 1971—4月 “瀬戸地区公害防止対策委員会開催” シリカサンドニュース No.7. PP1~17
- 2) 須藤儀一, 1969—9月 “高圧養生” セメントコンクリートNo.271. PP27~35
- 3) 竹本国博, 1965—3月 “オートクレーブ養生によるセメントの水和” 窯業協会誌No.73. PP45~51
- 4) H.F.W. Taylor 1964—1月 “The Chemistry of Cement” Academic Press Inc.
- 5) 近藤連一 1962 “石灰ケイ酸系水熱反応生成物の鉱物組成, 微構造ならびに強さにおよぼす各種要因の効果” セメント技術年報 XVI, PP46—52
- 6) ACI Committee 516, 1965—8月 “High Pressure Steam Curing : Modern Practice, and Properties of Autoclaved Products” Vol 63 PP869~907
- 7) 浦川忠彦・伊藤祐敏・鈴木一孝, 1973—2月 “CaO—SiO₂—H₂O 系水熱硬化体部（主としてトベルモライト）の熱的特性” 窯業協会東海支部学術研究発表会講演要旨集 PP13~14