

論文 銅スラグを用いたジオポリマーの性能に関する実験的考察

李 柱国*1・深谷 峻平*2

要旨：銅スラグ(CuS)の新たなリサイクル技術を開発するために、それを用いたジオポリマー(GP)の各種性能と化学組成を考察した。得られた主な結果として、海砂の代わりに CuS を細骨材として用いた GP の強度と中性化抵抗性は増加する。CuS 微粉末だけを活性フィラーとしても GP を作製することができる。CuS-GP の凝結時間と強度はアルカリ溶液の SiO₂/Na₂O モル比の増加に伴って増加する。CuS 微粉末は、BFS/FA 混合系 GP の FA を部分的に代替すると、GP の強度は増加するが、中性化抵抗性は若干低下する。CuS 微粉末を用いた GP はほぼ非晶質で、N-F(Fe)-S-H ゲルを生じる可能性がある。

キーワード：ジオポリマー、銅スラグ、凝結時間、力学性能、中性化抵抗性、化学組成

1. はじめに

銅スラグ(CuS)は、銅精錬所において銅地金を精錬する際に副産されるものであり、日本国内では5ヶ所の銅精錬所で年間300万トンが排出されている¹⁾。銅スラグは鉄分を多く含有していることや堅硬で粒状である特性を生かして、セメントの鉄原料、サンドブラスト材、コンクリート用骨材および土工用材料等に利用されている²⁾。しかし、銅スラグはその約7割を輸出に依存しているのが現状である³⁾。したがって、銅スラグの有効活用は、環境保全および天然資源の消費抑制に繋がり、循環型社会の形成の面から非常に重要であり、また銅精錬事業の維持・発展にも大きな影響を与えるものである。

一方、カーボンニュートラルの達成および廃棄物の利用拡大という観点から、近年ジオポリマー(GP)の研究開発が実用化に向けて進んでいる。GP は、高炉スラグ微粉末(BFS)、フライアッシュ(FA)などの非晶質のアルミノシリケート粉末(活性フィラー)と金属ケイ酸塩、金属水酸化物などのアルカリ溶液の混合物が縮重合反応で硬化する無機材料である。BFS と FA を用いた GP コンクリートの CO₂ 排出原単位は、同じレベルの流動性と圧縮強度を有するポルトランドセメントコンクリートに比べ、日本の場合には 40-50%で低減できる³⁾。また、BFS のような活性フィラーを混合したら、碎石粉、高炉徐冷スラグおよび都市ゴミ焼却主灰などの結晶質の廃棄物粉末も不活性フィラーとして GP で使用しうる⁴⁾。そこで、GP 技術

は、各種廃棄物をリサイクルして低炭素セメントを製造するための新たな道を切り開くものといえる。

銅スラグの鉱物組成は、その大部分がガラス質のファイアライト(2FeO・SiO₂)とされている⁵⁾。本研究では、銅スラグを細骨材や活性フィラーとして使用した GP の凝結時間、強度および中性化抵抗性などを考察し、銅スラグを GP 技術でリサイクルする可能性を明らかにする。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では、細骨材として使用された銅スラグの密度は3.42g/cm³で、粒度分布を図-1に示す。また、銅スラグをミルで粉砕して比表面積(ブレン値)が3562cm²/gの粉末

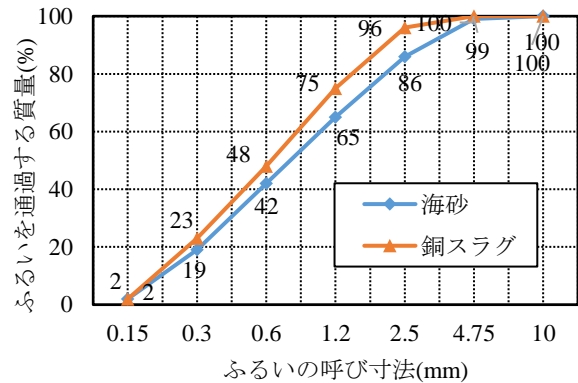


図-1 細骨材の粒度分布

表-1 銅スラグ、高炉水砕スラグ微粉末、高炉徐冷スラグ微粉末(GABFS)およびフライアッシュの化学組成

Sample	Chemical compositions (% by mass)														
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	S	CuO	ZnO	Others
CuS	23.6	60.3(FeO)	4.63	1.29	0.61	-	0.39	0.2	1.53	-	0.72	-	1.41	1.46	1.88
BFS	32.6	0.4	13.7	45.1	4.9	0.2	0.6	-	0.3	0.1	1.8	-	-	-	0.31
GABFS	33.3	1.0	15.4	41.1	6.3	0.1	0.4	0.2	0.2	0.1	0.3	0.6	-	-	1.04
FA	58.6	6.1	24.6	3.6	1.2	0.1	1.2	1.1	1.6	0.9	0.5	-	0.1	0.1	0.49

*1 山口大学大学院 創成科学研究科工学域感性デザイン分野 教授 博士(工学) (正会員)

*2 山口大学大学院 創成科学研究科建設環境系専攻 大学院生 (学生会員)

を作製してGPの活性フィラーとして使用した。

GPの活性フィラーとして、JIS4000級の高炉スラグ微粉末(密度2.90, ブレーン値4080cm²/g), JIS II種フライアッシュ(密度2.29, ブレーン値4329cm²/g)を使った。また、一部のGPに粉体としてBFSと高炉徐冷スラグ微粉末(GABFS)を使った。GABFSは粒状高炉徐冷スラグを粉砕して得られたもので、密度とブレーン値がそれぞれ2.90と4700cm²/gであった。3種類のスラグとFAの化学組成を表-1に示す。凝結時間を調整するために、前述のBFSを700°C12時間で熱処理したもの(h-BFSと略記)を一部のGPに用いた⁹⁾。h-BFSと区別するために、熱処理しないBFSをn-BFSと略記することにした。

アルカリ溶液として、市販のJIS 1号ケイ酸ソーダ(SiO₂/Na₂Oモル比 2.1, 比重1.54)をイオン交換水で2倍に希釈したもの(ここに、WGと記す)と、10モルの苛性ソーダ水溶液(比重1.32, ここにNHと記す)を2:1, 3:1, 4:1の体積比で混合し、12時間放置したものをを用いた。5種類のアルカリ溶液のモル比を表-2に示す。

GPモルタルに細骨材として表乾状態の海砂と銅スラグを使用した。海砂の表乾密度 2.56 g/cm³, 単位容積質量 1.63kg/L, 吸水率 1.81%, 実積率 65.0%, 粗粒率 2.87, 粒度 0~5mm および塩化物量 0.002%であった。海砂の粒度分布を図-1に示す。

2.2 調合, 試験体の作製および性能試験項

CuS微粉末を用いたGPペーストおよびモルタルを強制式ミキサーで練り混ぜた。ペーストの液粉体比は、CuS微粉末のみを用いたGPペーストの場合には0.25であったが、n-BFSやh-BFSと併用したGPペーストの場合には0.4とした。強度試験に用いたGPモルタルの調合として、液粉体比は0.5, 海砂と粉体の質量比は2.0, アルカリ溶液は上記の5種類のいずれであった。中性化促進試験に用いたGPモルタルの調合を表-3に示す。CuS微粉末の密度が大きいため、液粉比が大きい場合に硬化前にアルカリ溶液のブリーディングが発生しやすい傾向がある。液粉比は、試験体の作製が容易な流動性を有すること、ブリーディングがあまり発生しないことを考慮して予備的な検討で設定した。そのため、CuS微粉末を単独で使用したGPペーストの液粉体比は特に小さくなった。

ペーストの場合、粉体とアルカリ溶液の混合時間は2分間であった。モルタルの場合は、まず、粉体と海砂を1

表-2 アルカリ溶液(AS)の特徴

AS	調合WG:NH	SiO ₂ /Na ₂ O (モル比)	Na/H ₂ O (モル比)	質量濃度 (%)
WG	1 : 0	2.10	0.10	34.4
AS21	2 : 1	1.05	0.13	30.8
AS31	3 : 1	1.26	0.12	31.7
AS41	4 : 1	1.40	0.12	32.3
NH	0 : 1	0.00	0.18	23.3

分間混合した後、アルカリ溶液を加えてさらに2分間練り混ぜた。

GPペーストを練り混ぜた直後に、JIS R 5201(セメントの物理試験方法)に準じて凝結時間を測定した。測定時の室温は20±3°Cであった。また、GPモルタル試料を40×40×160mmの角柱型枠に充填した後に、振動台で1分間締め固め、試験体を作製した。作製した試験体を2種類の方法で養生した。一つ目の方法は、20°Cの空気中の封緘養生で、2つ目は80°Cの気中で24時間の封緘養生を行った後、20°Cの空気中の封緘養生を続けた方法であった。ここに、前者を常温養生、後者を加温養生と略称する。いずれの養生方法においても24時間経過後に脱型を行った。28日材齢に、曲げ・圧縮試験を行い、中性化促進試験を開始した。曲げ強度は3本の角柱供試体の平均値、圧縮強度は曲げ試験後の6つの折片の平均値であった。中性化促進試験の条件は、温度20°C, 相対湿度60%およびCO₂濃度5%であった。2週間おきに、打込み面と底面を透気性がないテープで密閉したモルタル試験体をコンクリートカッターで切断し、40×40mmの切断面に1%フェノールフタレインエタノール溶液を噴霧し、変色域の深さを測り、両側面の8箇所を平均値を中性化深さとした。

なお、CuS微粉末のみ、h-BFSとCuS微粉末を用いた2種類のGPペースト硬化体のX線回折分析(XRD)を行った。XRD分析はCuK線源を用い、40kV-120mA電源、1°-1°-0.3mmスリット方式、走査速度4°/min, 0.02°ステップスキャンといった条件で3~60°の2θ範囲で行った。CuSを細骨材としたGPモルタル(シリーズ:常CuS), 前記の2種類のGPペースト硬化体、計3種類のサンプルのSEM-EDS分析を行った。サンプルを樹脂包埋した後、分析面の研磨を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 凝結特性

CuS微粉末のみを用いたGPペーストの凝結時間を図-2に示す。WGの割合が多いほど、終結時間は長くなる傾向

表-3 中性化促進試験に用いたGPモルタルの調合

シリーズ	粉体,質量比(%)			細骨材	養生温度
	1	2	3		
加S	h-BFS, 40	GABFS, 60	-	海砂	加温
加CuS	h-BFS, 40	GABFS, 60	-	CuS	加温
常S	h-BFS, 40	GABFS, 60	-	海砂	常温
常CuS	h-BFS, 40	GABFS, 60	-	CuS	常温
h.CuS(20)	h-BFS, 40	FA, 40	CuS, 20	海砂	常温, 加温
h.CuS(0)	h-BFS, 40	FA, 60	CuS, 0	海砂	常温, 加温
n.CuS(10)	n-BFS, 40	FA, 50	CuS, 10	海砂	常温, 加温
n.CuS(20)	n-BFS, 40	FA, 40	CuS, 20	海砂	常温, 加温

[注] アルカリ溶液: AS31, 液粉体比: 0.50, 細骨材と粉体の質量比: 2.0

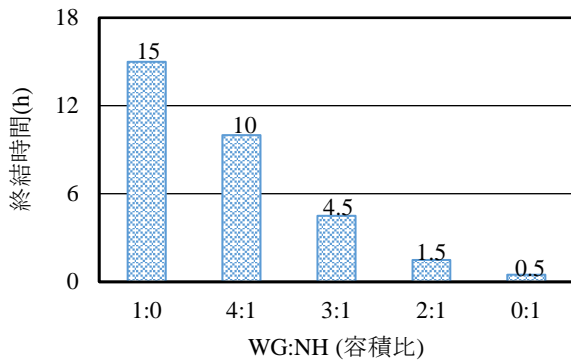


図-2 銅スラグ微粉末のみを用いた GP ペーストの凝結終結時間に与えるアルカリ溶液の影響

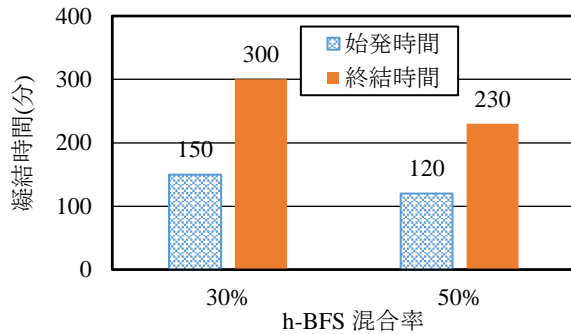


図-3 CuS 微粉末/h-BFS 混合系 GP ペーストの凝結時間 (アルカリ溶液 : AS31)

が見られた。ケイ酸ナトリウムを添加しなくても、CuS 微粉末が硬化できるのは、苛性ソーダによって溶出した Fe^{2+} と $Si(OH)_4$ モノマーの縮重合反応のためであろうと推測している。苛性ソーダの混合率が少ないと、 Fe^{2+} の溶出が遅くて、硬化反応が遅くなると考えられる。

また、CuS 微粉末と h-BFS を併用した GP ペーストの凝結時間を図-3 に示す。h-BFS を混合すると、GP ペーストの凝結は速くなり、始発時間と終結時間はともに h-BFS 混合率が多いほど短くなる傾向が見られた。CuS/h-BFS 混合系 GP の凝結時間はほぼ h-BFS に依存するといえる。

3.2 曲げ・圧縮強度

CuS 微粉末のみを活性フィラーとし、海砂を用いた GP モルタルの強度を図-4 に示す。WG の割合が大きいくほど、曲げ・圧縮強度が大きくなる傾向が見られた。WG:NH の体積比は 3:1~1:0 であれば、圧縮強度が 20MPa 以上の硬化体を作製できる。また、養生方法の違いとして、加温養生より常温養生の方が、圧縮強度は若干大きいという結果になった。現時点では原因ははっきり分かっていないが、以下のように推測している。通常通り、養生中にプラスチックフィルムのラップで試験体を封緘したが、フィルムが膨張しうるため、加温養生時に試験体内部から水分が蒸発するのを防止できず、試験体が乾燥する。高温と常温で CuS の反応活性が近ければ、加温養生の乾燥効

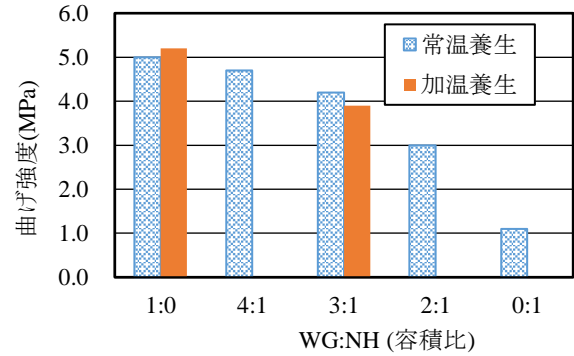


図-4 銅スラグ微粉末のみを用いた GP モルタルの強度

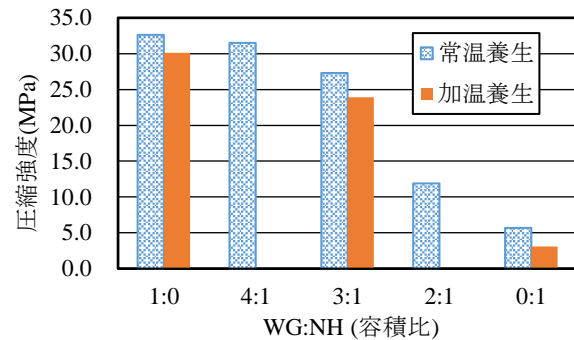


図-4 銅スラグ微粉末のみを用いた GP モルタルの強度

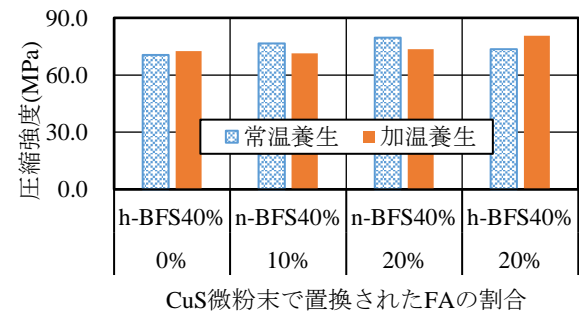
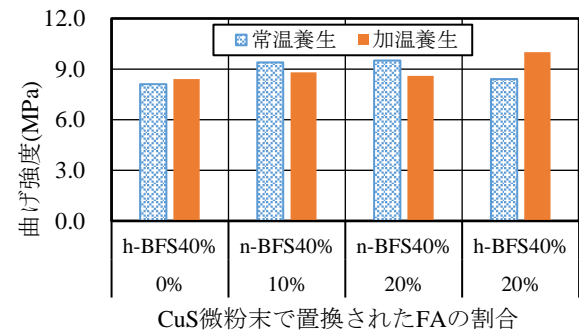


図-5 BFS/FA/CuS 微粉末の混合系 GP モルタルの強度 (アルカリ溶液 : AS31)

果により、加温後の常温環境での強度増進が抑制され、常温養生の場合よりも強度が低くなる。

図-5 に、CuS 微粉末の 10% または 20% の FA 代替が 40% BFS と 60% FA を用いた GP モルタルの強度に与える影響を示す。CuS 微粉末の部分的な FA 代替によって、養生方法によらず、GP モルタルの曲げ・圧縮強度は増加することが認められた。また、曲げ強度の測定結果にばらつきが

あるが、CuS微粉末のFA代替率が大きいほど、圧縮強度は大きくなる傾向が見られた。なお、現在理由が不明であるが、加温養生の場合に、h-BFSを使ったGPの強度は常温養生の場合より高いことがわかった。

表乾状態の海砂または銅スラグを細骨材として使用し、40%h-BFSと60%GABFSを粉体としたGPモルタルの曲げ強度と圧縮強度を図-6に示す。養生方法によらず、CuS細骨材を用いたGPモルタルの方が強度は大きいことがわかった。これは、CuS粒子の表面に反応が発生し、骨材とペーストの界面が改善されたためであると思われる。また、CuS微粉末を用いたGPモルタル(図-4を参照)のように、銅スラグまたは海砂を細骨材としたh-BFS/GABFS混合系GPの強度は常温養生の方が大きい結果となった。

ポルトランドセメントまたは混合セメントを用いたコンクリートの場合に、銅スラグの密度が大きいため、コンクリートのブリーディングと乾燥収縮が多いなどの問題が指摘されている⁹⁾。しかし、ジオポリマーの場合、アルカリ溶液の使用でフレッシュコンクリートの粘性が高くなるため、材料分離やブリーディングは生じにくい。したがって、強度とフレッシュ時の性能からCuS細骨材とGPコンクリートの相性が良いと考えられる。銅スラグを海砂の代わりに細骨材として利用することで、良質な天然砂の資源の枯渇化という問題を解決できることが期待される。

3.3 中性化抵抗性

図-7、8に、それぞれ銅スラグを細骨材としたGPモルタルの中性化促進試験後の呈色状況、中性化深さと促進中性化期間の関係を示す。銅スラグ細骨材を用いたモルタルの中性化抵抗性は海砂を用いた場合より若干高いことが認められた。また、使用した細骨材にかかわらず、常温養生に比べ加温養生の方が、中性化抵抗性は高かった。これは、加温養生によりBFSの反応生成物が増え、GPマトリックスが緻密になるためである。

図-9、10は、CuS微粉末が10%または20%のFA(基準シリーズ60%)を代替し、40%のn-BFSまたはh-BFS、海砂を使用したGPモルタルの中性化促進試験の結果を示すもの

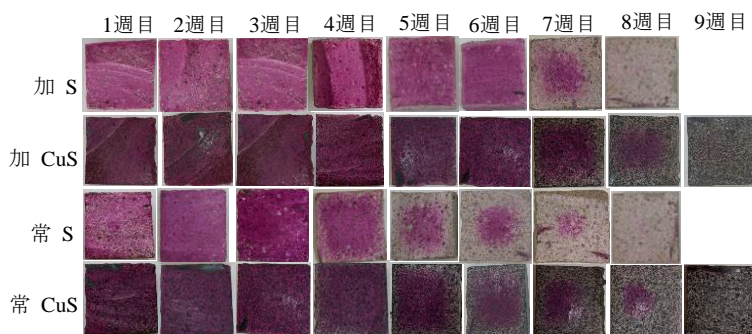


図-7 細骨材が異なったGPモルタルの中性化促進試験の呈色状況

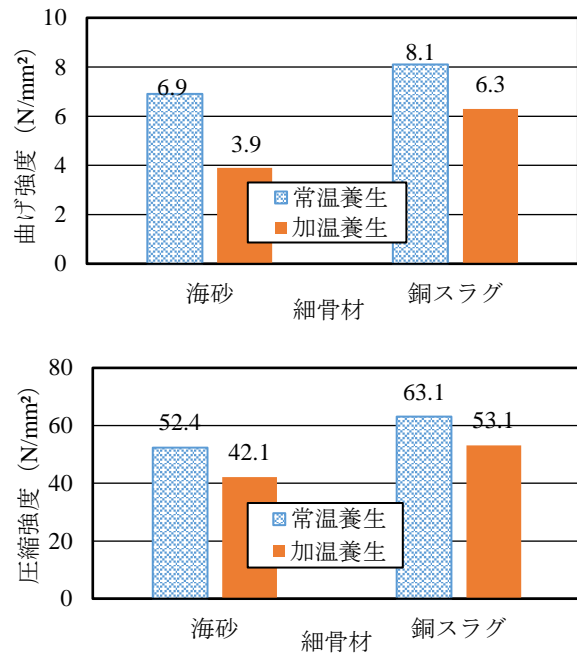


図-6 40% h-BFS と 60% GABFS を粉体とした GP モルタルの強度 (アルカリ溶液: AS31)

である。n-BFSを使用したGPモルタルの方がh-BFSを使用した場合より中性化抵抗性は高いという結果であった。また、CuS微粉末の部分的なFA代替は、養生温度にかかわらず、GPモルタルの中性化抵抗性を低下させた。CuS微粉末のFA代替率が多いほど、中性化抵抗性は低かった。CuS微粉末のFA代替によるGPの中性化抵抗性低下の機構について今後検討する予定である。

3.4 XRDとSEM-EDS分析の結果

CuS微粉末のみを用いたGPペースト硬化体、60%h-BFSと40%CuS微粉末を用いたGPペースト硬化体のXRD分析の結果を図-11に示す。同図によると、少量のファイアライト結晶が見られるが、2種類のGP硬化体は、殆ど非結晶質であることがわかった。

一方、h-BFS(40%)+GABFS(60%)+銅スラグ細骨材で作製したGPモルタル(シリーズ:常CuS)のSEM-EDS分析の結果を図-12に示す。CuS粒子にFe, Si, K元素が多く、CuS粒子

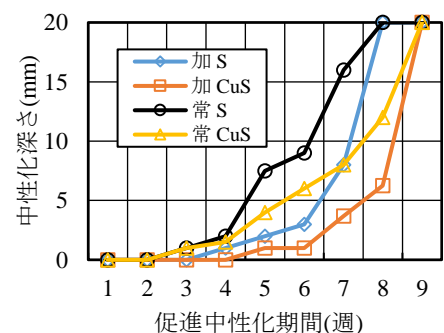


図-8 細骨材が異なったGPモルタルの中性化深さ

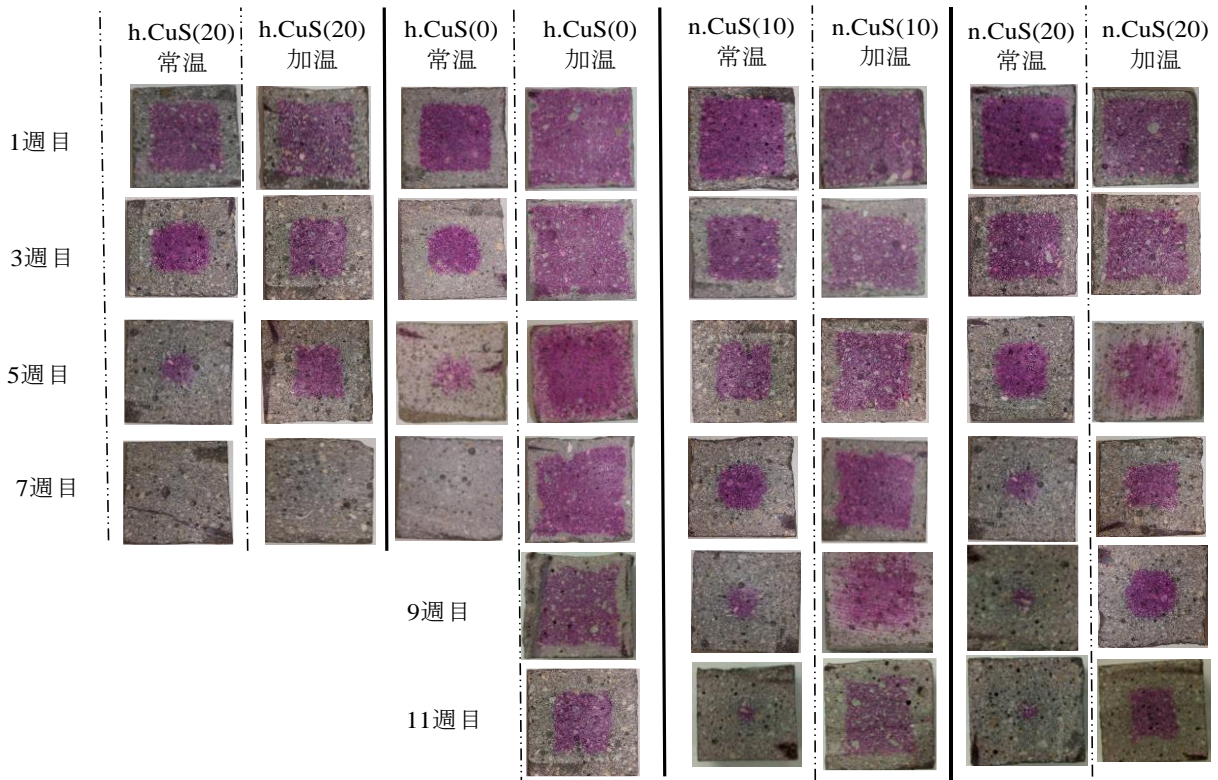


図-9 銅スラグ微粉末を添加した GP モルタルの中性化促進試験の呈色状況

の周りは緻密になっている様子が見られる。また、元素マップによって、反応生成物がAlの乏しいC-(A)-S-Hゲルである。

CuS微粉末のみを粉体として用いたGPペーストのSEM-EDS分析の結果を図-13に示す。また、図-14は、h-BFS(40%)とCuS微粉末(60%)を用いたGPペーストのSEM-EDS結果を示すものである。CuS微粉末のGPはh-BFS/CuS混合系GPより緻密な構造をもっている様子が見られる。また、Fe元素マップ以外の元素マップに現れる空洞の位置にFe元素があると考えられる。元素の分布パターンによって、CuS微粉末のGPにN(Na)-F(Fe)-S(Si)-Hゲルが生じたと判断している。

h-BFS/CuS混合系GPにAlが相対的に多く、良く分散しているが、この分析区域ではCaが少なく、その分布が集中的に存在している。元素の分布パターンによって、N-A-S-HゲルとN-F-S-Hゲルが共生した可能性がある。CuS微粉末を添加したGPの生成物の説明は今後の課題である。

4. 結論

銅スラグ(CuS)のリサイクル技術を開発することを目指して、CuSを用いた各種ジオポリマーの性能と化学組成を考察した。以下の知見が得られた。

- (1) CuS 微粉末のみを用いた GP は硬化でき、その凝結時間と強度は、アルカリ溶液の種類によって異なる。ケイ酸ソーダの割合が多いほど、凝結時間は長

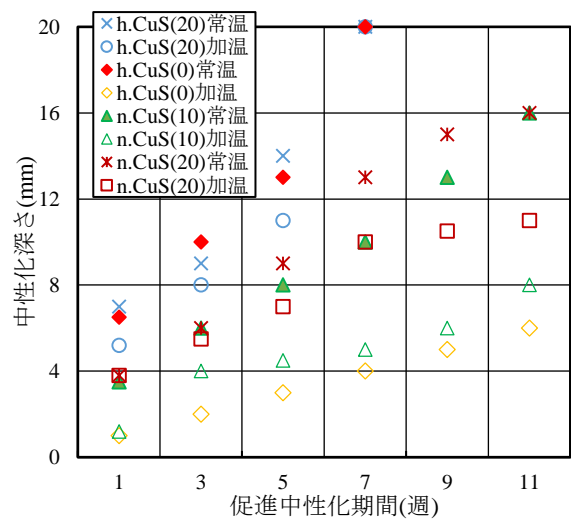


図-10 銅スラグ微粉末を添加した GP モルタルの中性化深さ

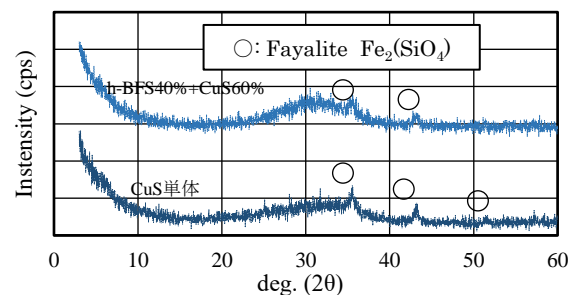


図-11 CuS 微粉末を用いた GP ペーストの XRD チャート (アルカリ溶液: AS31)

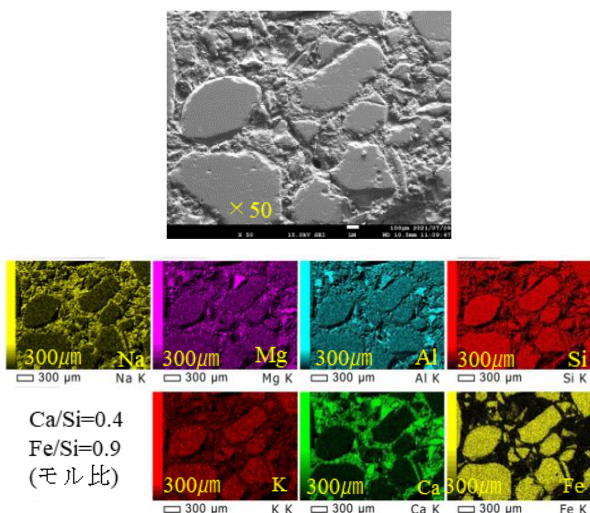


図-12 h-BFS (40%) + GABFS (60%) + CuS 細骨材の GP モルタルの SEM-EDS 分析結果

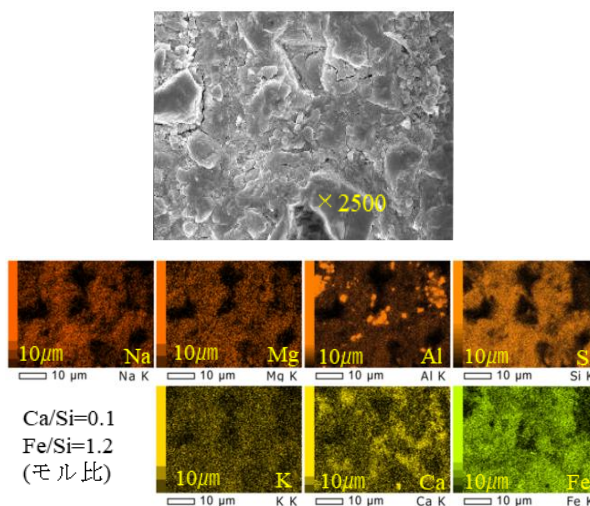


図-13 CuS 微粉末のみを用いた GP ペーストの SEM-EDS 分析結果 (アルカリ溶液: AS31)

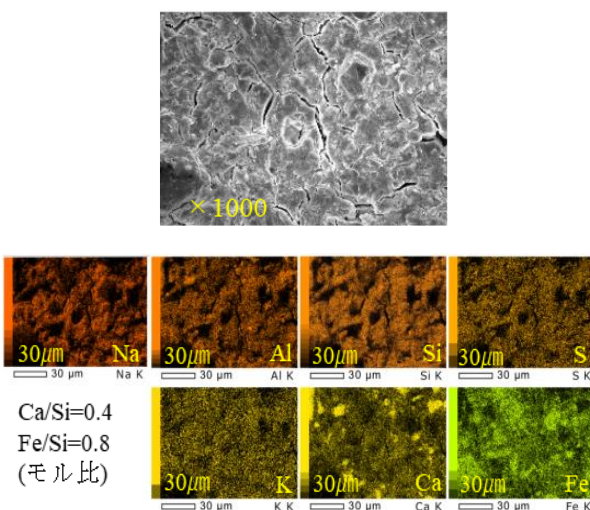


図-14 h-BFS と CuS 微粉末を用いた GP ペーストの SEM-EDS 分析結果 (アルカリ溶液: AS31)

く、強度は高い。合理的な $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, $\text{Na}/\text{H}_2\text{O}$ のモル比はそれぞれ 1.26 以上と 0.12 以下が推奨されている。また、加温養生より常温養生の方が、強度は若干大きい。

- (2) BFS/CuS 微粉末の混合系 GP の凝結時間は、BFS の混合率に依存し、BFS 混合率が小さいほど長くなる。
- (3) CuS 微粉末は、BFS/FA 混合系 GP の FA を部分的に代替すれば、GP の強度は増加するが、中性化抵抗性が低下する。代替率が高いほど、強度の増加と中性化抵抗性の低下程度が多い。
- (4) 細骨材として銅スラグを海砂の代わりに用いると、養生方法によらず、高炉水砕・徐冷スラグ混合系 GP の強度が増加し、中性化抵抗性が向上する。また、80°C の加温養生の場合に比べ、20°C の常温養生の場合にはこのタイプの GP の強度は高いが、中性化抵抗性が若干低い。
- (5) CuS 微粉末のみの GP, BFS/CuS 微粉末の混合系 GP は、ほぼ非晶質でファイアライト結晶がわずかにある。N(Na)-F(Fe)-S(Si)-H ゲルを生成する可能性がある。

参考文献

- 1) 浅見誠：銅スラグの現状と今後の課題, 材料, Vol.65, No.11, pp.761-766, 2016.11
- 2) 栗栖一之：建設資材としての非鉄スラグ, 建設の施工企画, (社)日本建設機械化協会, pp.71-78, <https://jcmanet.or.jp/bunken/kikanshi/2013/03/071.pdf>, 2013.3
- 3) 李柱国：ジオポリマーコンクリートの環境影響に関する定量的考察, 建設分野におけるジオポリマー技術の現状と課題に関するシンポジウム論文集, pp.43-50, 2016.6
- 4) 山口拓臣, 李柱国：岩粉を用いたジオポリマーセメントに関する研究, 2017年度日本建築学会中国支部研究報告集, Vol.41, pp.41-44, 2018.3
- 5) 李柱国: 脱水ケーキ乾燥粉末を用いたジオポリマー硬化体に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, 1078-1083, 2022
- 6) 深谷峻平, 李柱国, 高炉水砕・徐冷スラグを用いたジオポリマーセメントに関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.1097-1101, 2022
- 7) Z. Li, R. Kondo, and K. Ikeda: Recycling of waste incineration bottom ash and heavy metal immobilization by geopolymer production, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.19, pp.259-279, 2021.4