

石炭灰及びゴミ溶融炉スラグを用いたジオポリマーの開発と利用

佐賀大学 名誉教授
ジオポリマー研究所 所長

甲本 達也

はじめに

近年、地球温暖化に伴う気象災害への関心が高まり、地球温暖化に影響を及ぼす温室効果ガスの一つであるCO₂を排出しない取り組みや工夫が産・官・学・家庭で実施されている。

ここでは、特に、ビルディングや橋梁などの社会基盤整備に欠かせない主要な材料であるセメントが製造時に大量のCO₂を排出することから、CO₂を排出せずにセメントのように固化する材料として開発されたジオポリマーの開発・研究状況と利用について紹介する。

ジオポリマーとは

セメントコンクリート:カルシウム系バインダー(結合材)を用い、水和反応によって結合された固化体

ジオポリマー:アルミニウム系バインダーとアルカリ溶液との反応(ジオポリマー反応)によって結合された固化体

1970年代にフランスの化学者、ジョゼフ・ダヴィドヴィッツ博士により開発され、命名されたものである。

ジオポリマーは普通ポルトランドセメント製コンクリートに比べて、圧縮強さや引っ張り強さが大きく、透水性が低い、耐酸性や耐熱性を有する、等の特徴を有している、と言われている。

ジオポリマーの生成過程

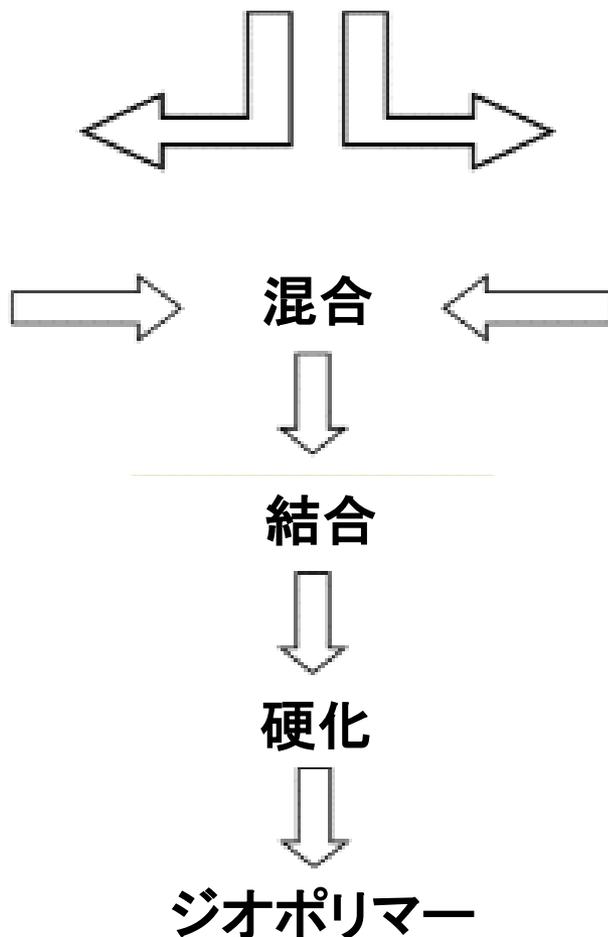
- 1段階: 石炭灰やスラグ中のシリコン(Si)、アルミニウム(AI)、鉄(Fe)、などがアルカリ溶液中の水酸化物(OH)により溶解してイオン化し、
- 2段階: 溶液中においてイオン化した前駆物質が再構築され、
- 3段階: 脱水結合反応により非有機質の高分子化合物(ポリマー)となる。

固・液2成分結合によるジオポリマーの生成

1. 固体

結合材料:

- ・メタカオリン
- ・スラグ
- ・石炭灰
- ・活性粘土
- ・その他

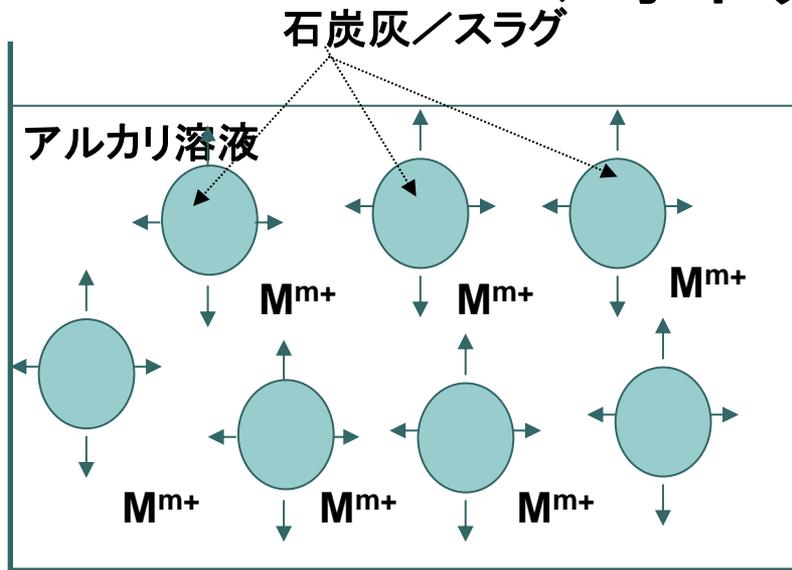


2. 液体

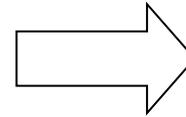
アルカリ溶液:

- ・NaOH / KOH
 - ・ケイ酸ソーダ-水ガラス
 - ・カリウム-水ガラス
 - ・その他
- ナハ

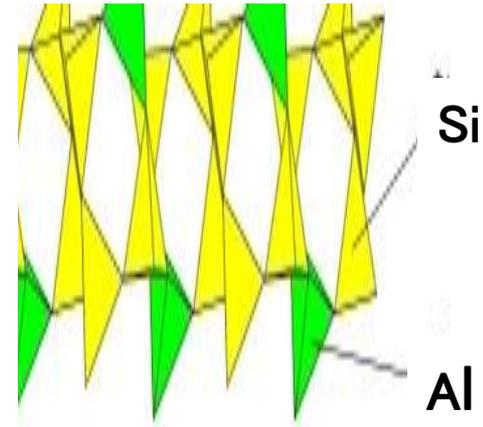
ジオポリマーの固化構造



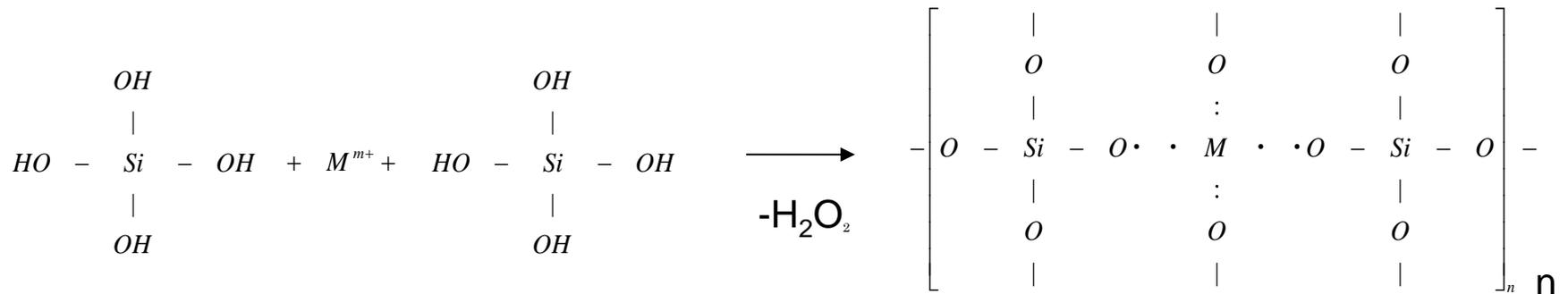
M^{m+} は金属陽イオン
アルカリ溶液は珪酸ソーダとNaOHを混合した溶液



単一固形物



ジオポリマー



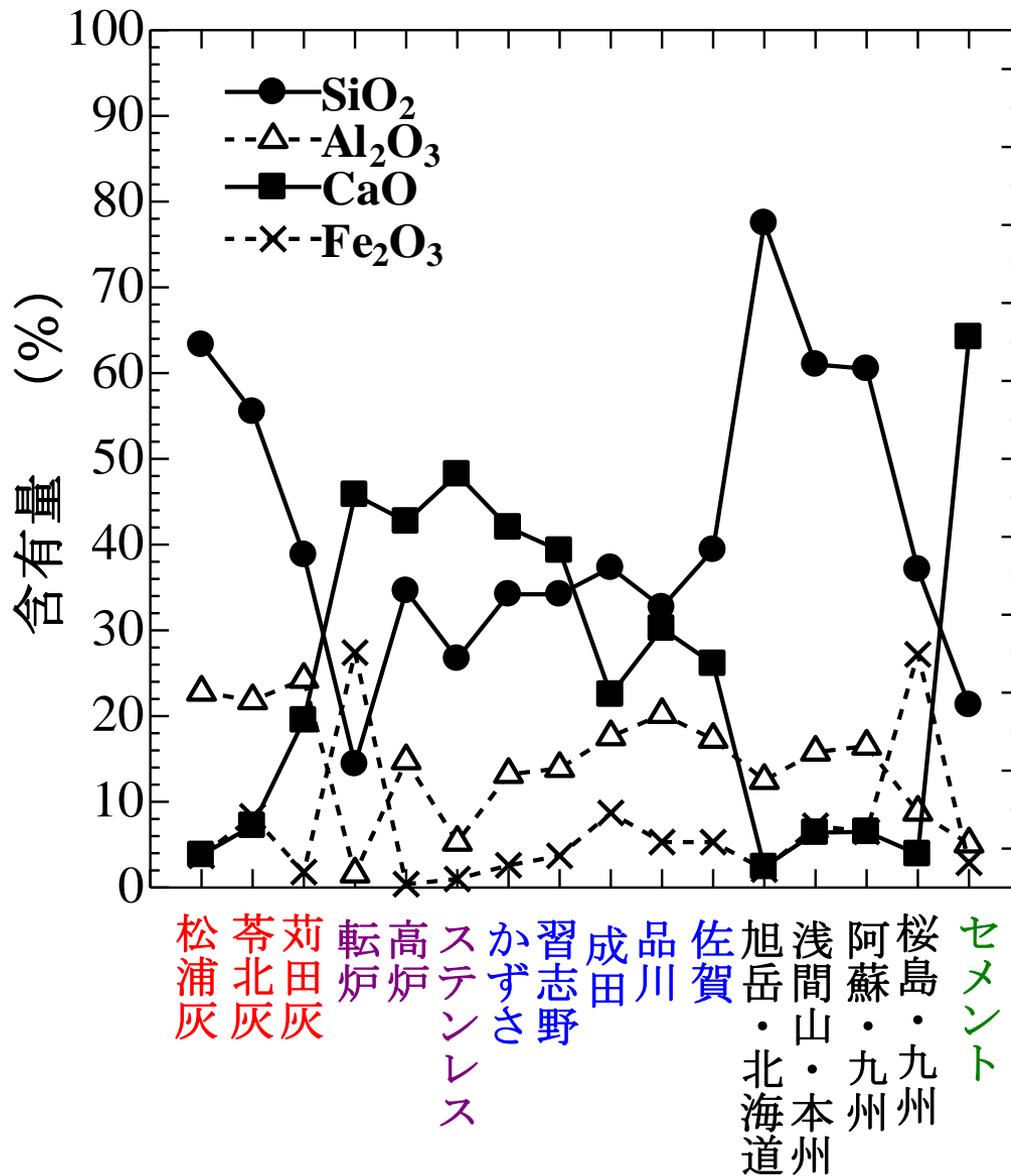
石炭灰/スラグから溶出した金属陽イオン と架橋構造

石炭灰及びスラグの化学組成一覽

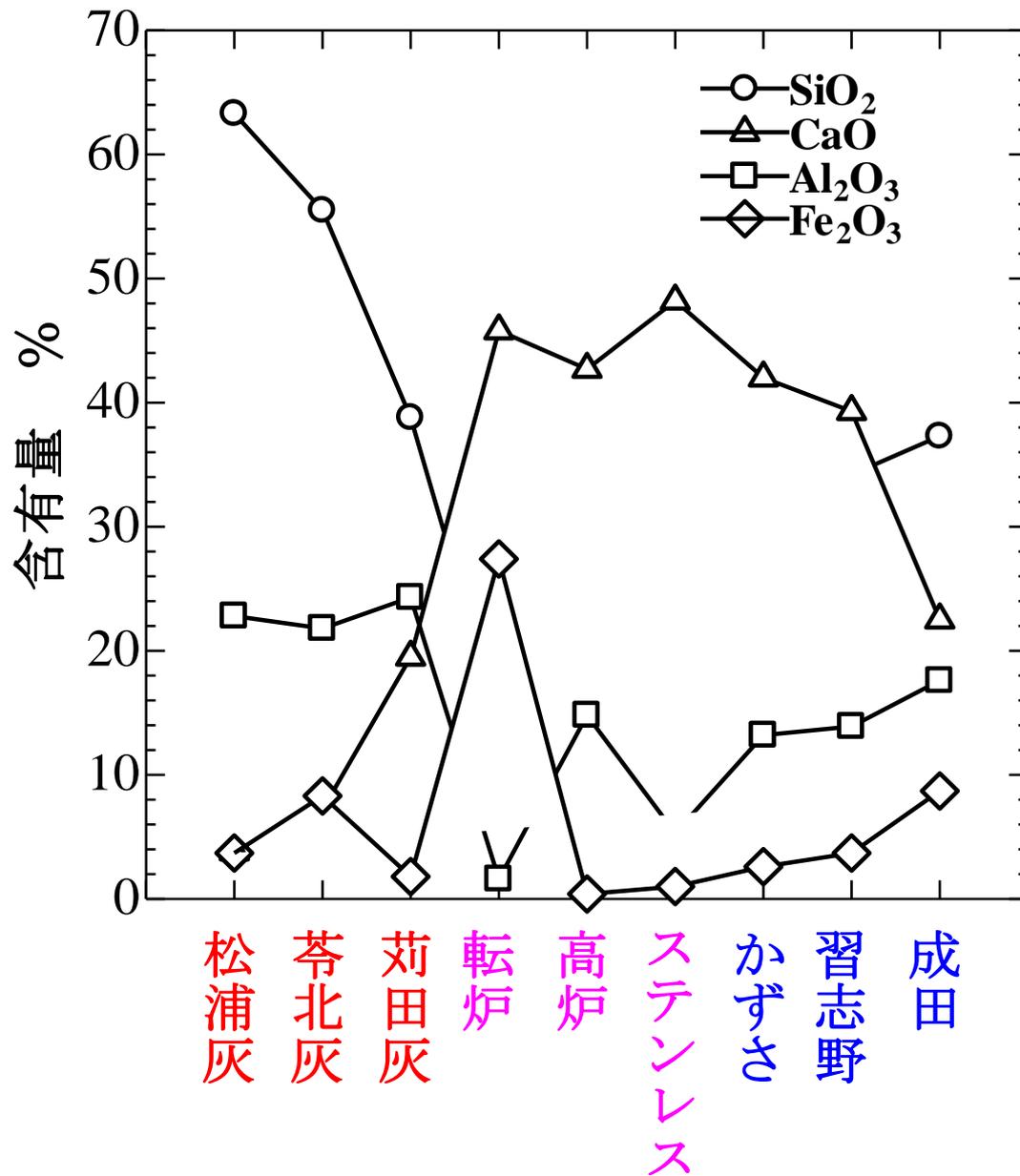
化学組成	石炭灰			鉄鋼・ステンレススラグ			ゴミ熔融炉スラグ		
	松浦	苓北	苅田	転炉	高炉	ステン	かずさ	習志野	成田
SiO ₂	63.3	55.5	38.8	14.4	34.6	26.7	34.2	34.2	37.3
Al ₂ O ₃	22.8	21.8	24.3	1.6	14.8	5.3	13.2	13.9	17.6
CaO	3.8	7.2	19.5	45.8	42.7	48.2	42.0	39.3	22.5
Fe ₂ O ₃	3.7	8.3	1.6	27.4	0.4	1.0	2.6	3.7	8.7
K ₂ O	1.0	1.2	0.1	0.0	0.3	0.0	0.6	0.6	0.7
MgO	0.8	1.1	0.5	3.7	5.7	5.5	1.9	1.8	4.0
SO ₃	0.5	0.9	6.6	0.1	0	0.4	0.7	0.6	0.1
その他	4.1	3.9	8.7	7.0	1.5	12.9	4.8	5.9	9.1

主な火山灰の化学組成の例

化学組成	旭岳 (北海道)	浅間山 (本州)	阿蘇 (九州)	桜島 (九州)
SiO ₂	77.5	61.0	37.1	60.5
Al ₂ O ₃	12.5	15.8	8.8	16.5
CaO	2.4	6.4	3.9	6.5
Fe ₂ O ₃	2.1	7.2	27.2	6.5
K ₂ O	2.2	1.3	1.4	1.5
MgO	0.3	4.1	1.2	3.0
SO ₃	0.0	0.0	0.0	0.0
その他	3.0	4.2	20.4	5.5

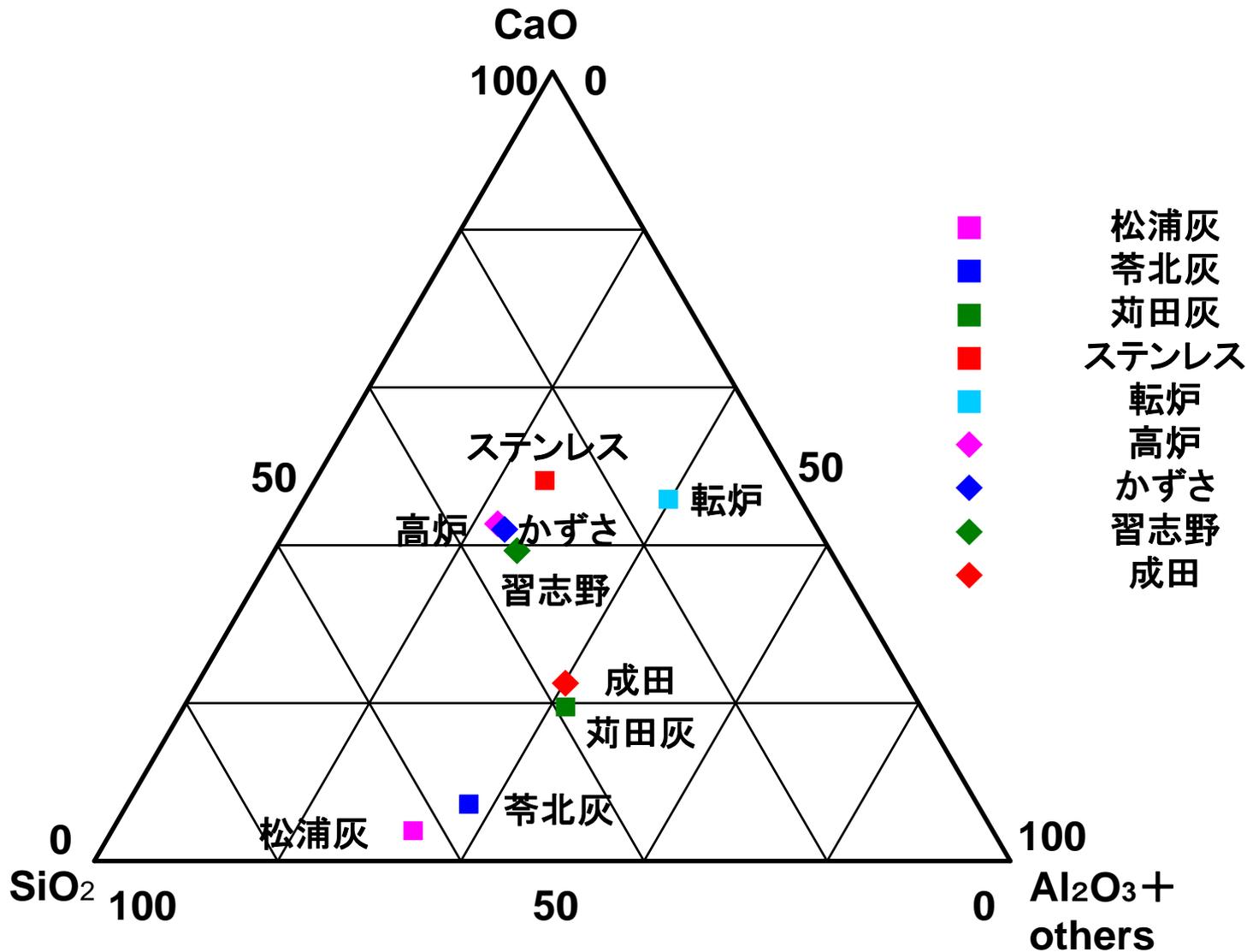


石炭灰-スラグ-火山灰の化学組成



石炭灰-スラグの化学組成

石炭灰・スラグの三角座標表示





ジオポリマー供試体の作成

石炭灰またはスラグにアルカリ溶液(ケイ酸ソーダ、NaOH)を種々の混合割合にて混合して作成

モールド(型枠)

内径: 50mm

高さ: 100mm

養生

室温(約20℃)で気中養生

材令(養生期間)、 $t = 28$ 日



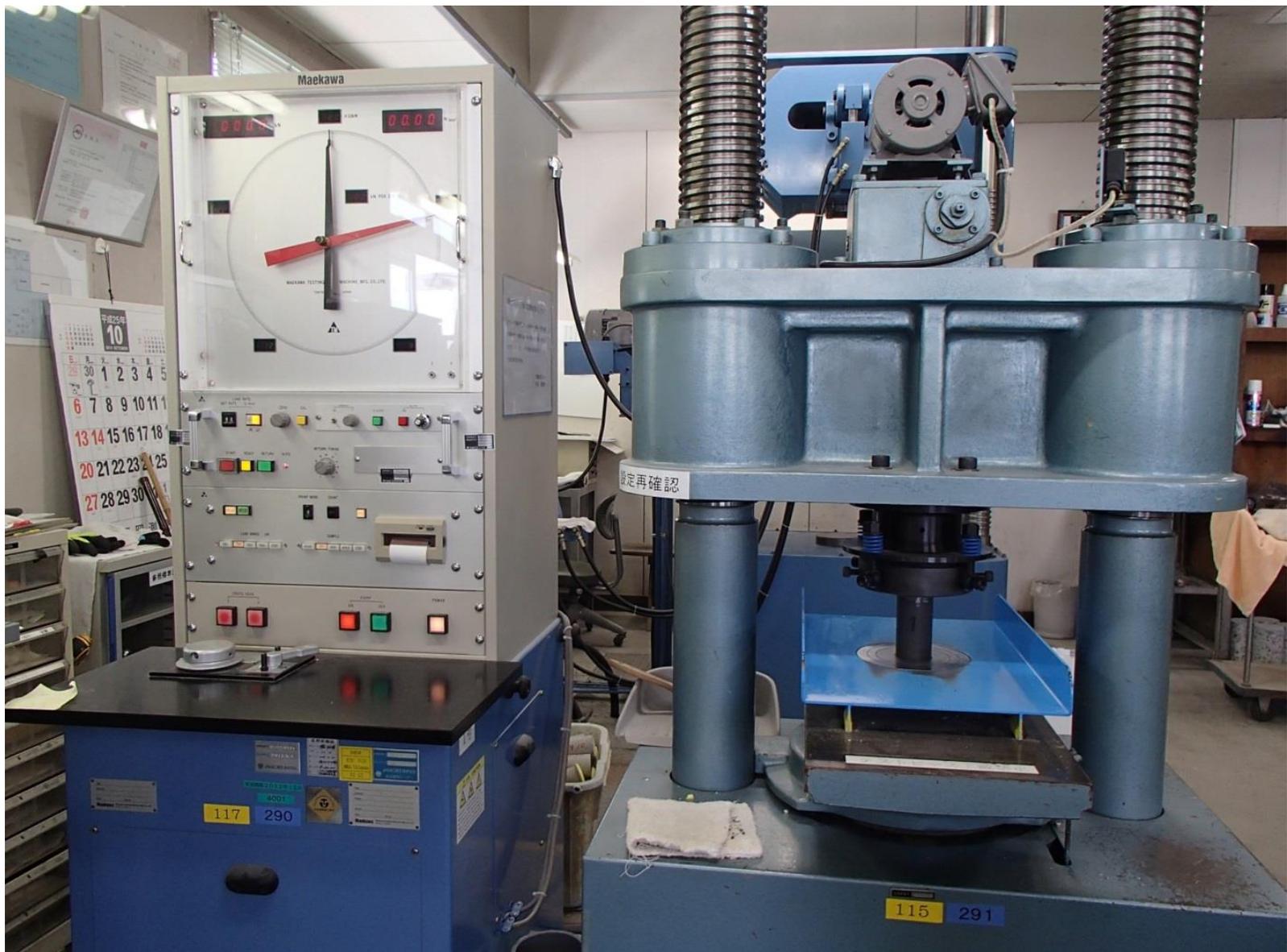
プラスチックモールド



脱型直後のジオポリマー供試体

発泡スチロール製容器中にて
気中養生(平均温度:20°C)



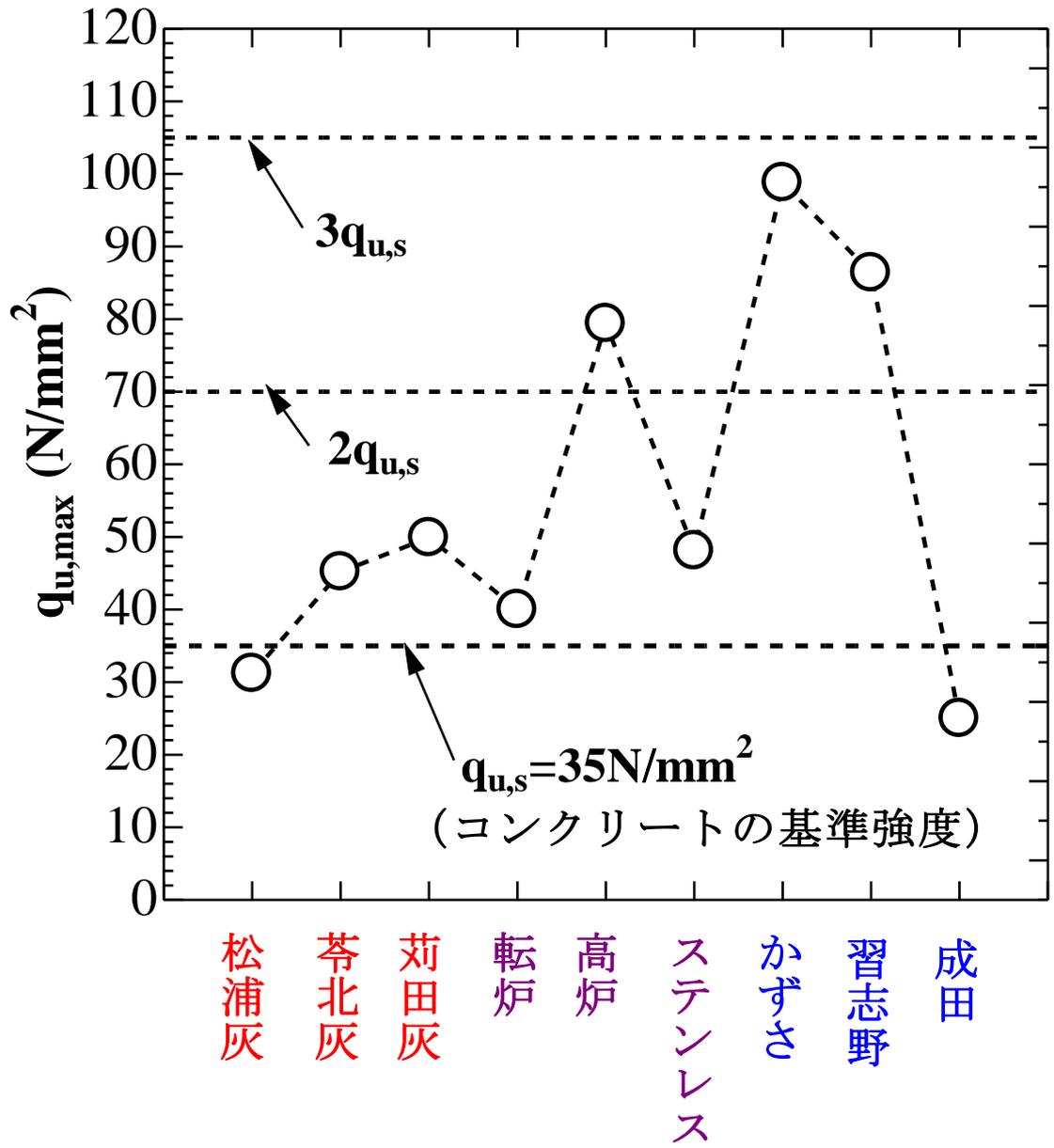


圧縮試験

(財団法人 佐賀県建設技術支援機構 試験室)



圧縮試験後のジオポリマー供試体



石炭灰・スラグジオポリマーの圧縮強度

ジオポリマーの利用法

1. コンクリート2次製品の代替品
 - ・耐酸性が要求される2次製品
2. 老朽クリーク法面保護への利用
 - ・擁壁工法 ・ジオポリマーパネル工法
3. 建築用ブロック／レンガ
4. 漁(藻)礁等水産構造物
5. 重金属汚染土の安定化処理
6. 老朽溜池堤防の改修
 - ・刃金土の改修 ・堤体内止水壁の作成
7. 軟弱地盤対策
 - ・箱型基礎工法(浮き基礎)への利用
 - ・軟弱粘土の固化処理(粘土の強度改善)
8. その他



白い破線部は崩壊前の法面



佐賀平野の老朽クリーク法面の崩壊状況 —佐賀市東与賀町—



杭柵工による崩壊クリーク法面の改修方法

—佐賀市東与賀町—



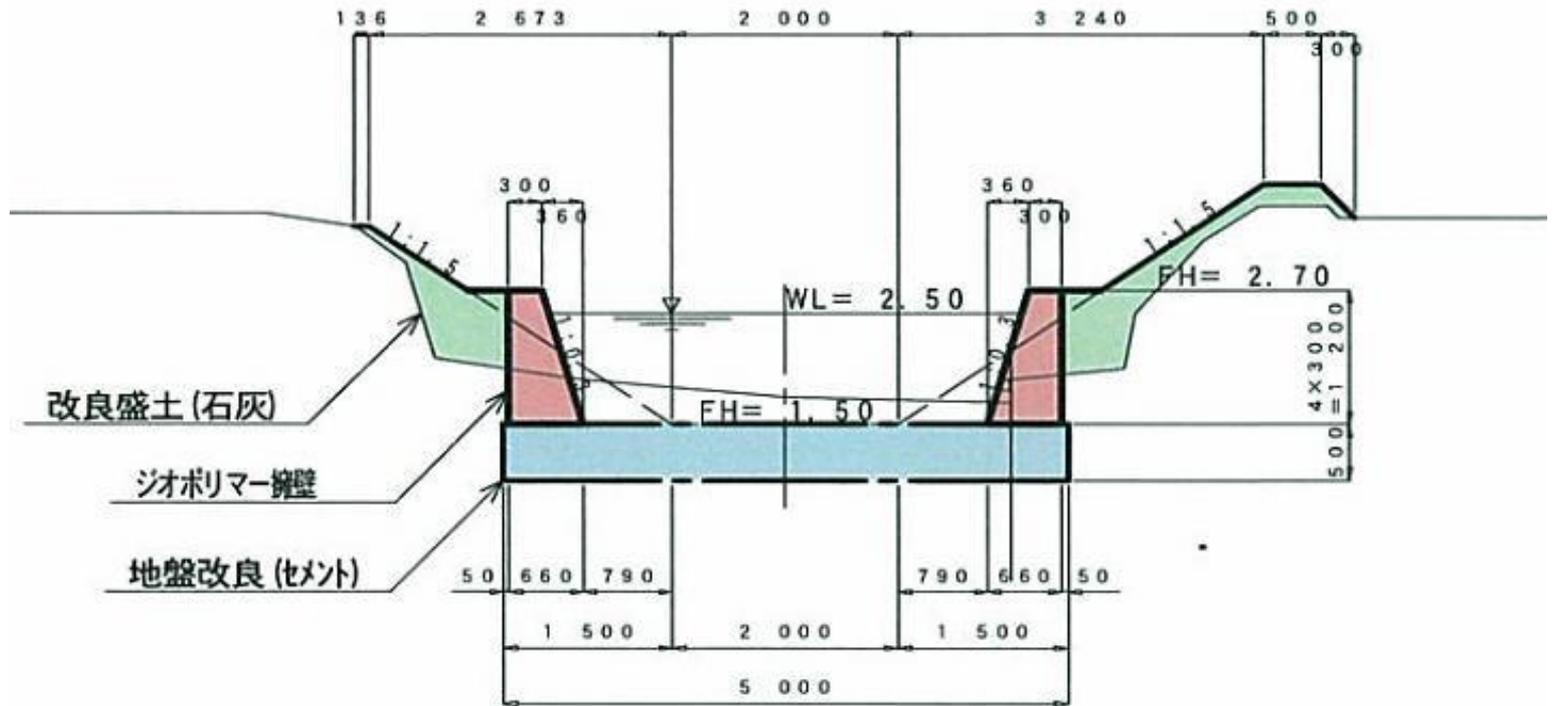
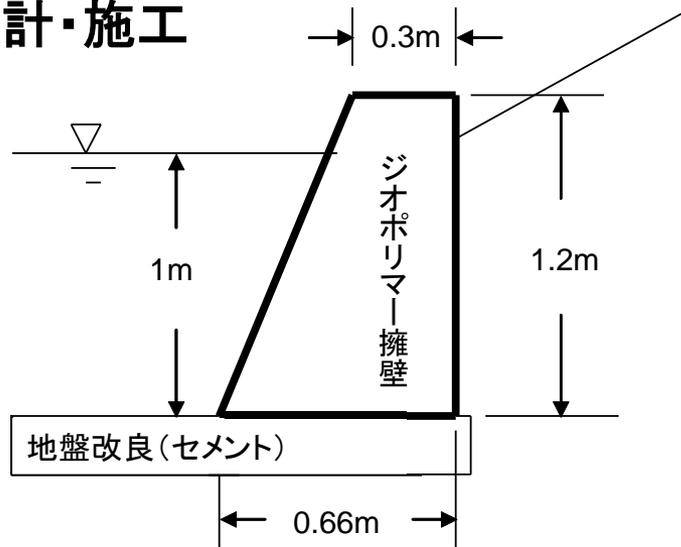
杭柵工による崩壊クリーク法面の改修直後
—佐賀市東与賀町—



改修後数年を経たクリーク法面の状況

—佐賀市東与賀町—

ジオポリマー擁壁工法的设计・施工





型枠へのジオポリマーの投入(左岸)



投入後一週間後脱枠(左岸)



型枠へのジオポリマーの投入(右岸)



投入後一週間後脱枠(右岸)



右岸側擁壁

左岸側擁壁

ジオポリマー擁壁工完成

(2009年3月2日完成、神崎市千代田町)



右岸側

左岸側

ジオポリマー擁壁

稼働中のジオポリマー擁壁



右岸

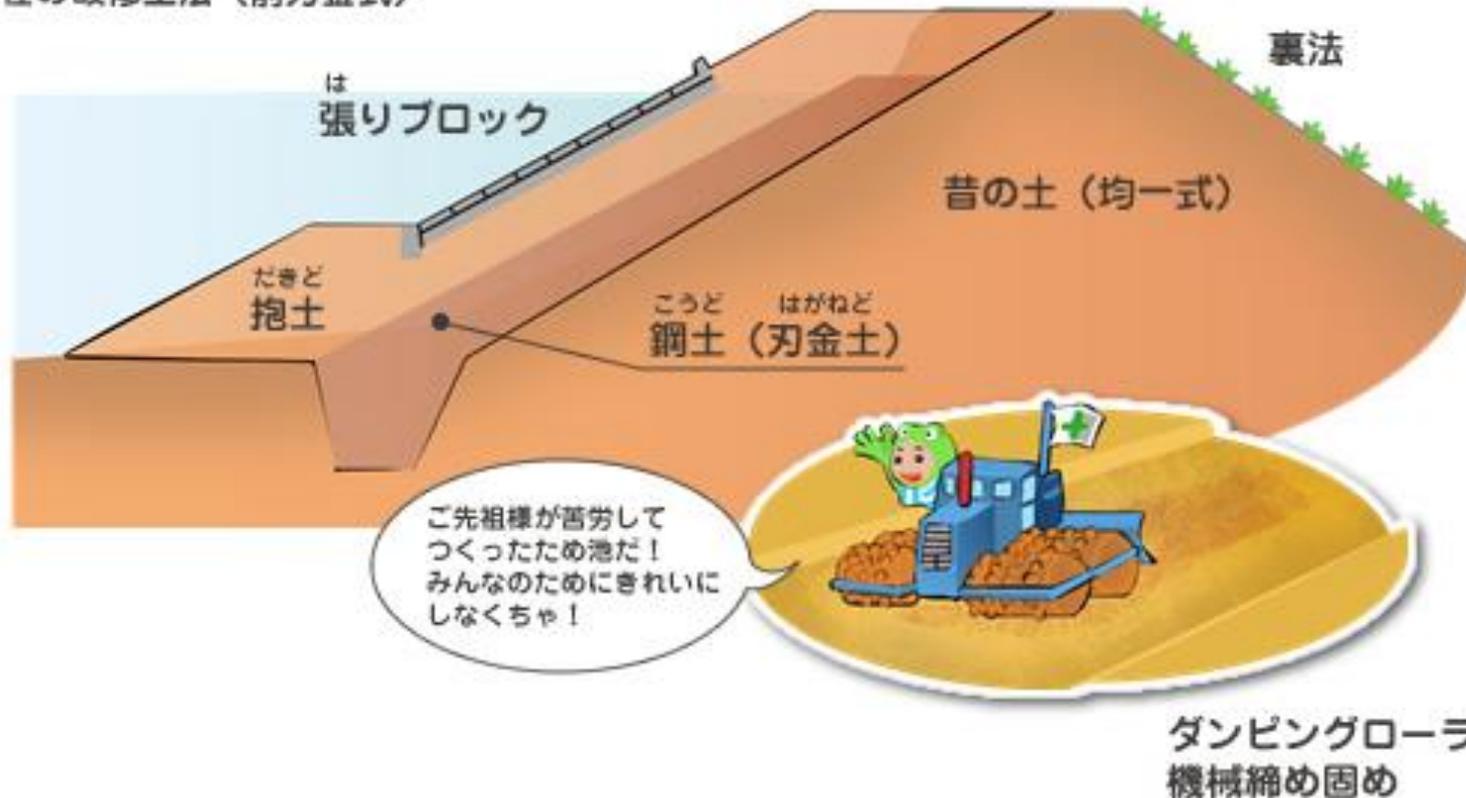
左岸

左岸の拡大

ジオポリマー擁壁工施工後4年3カ月経過
(2013年6月25日撮影、神崎市千代田町)

従来の老朽ため池改修工法

現在の改修工法（前刃金式）



戦後のため池は、その殆どが老朽化の進んだため池の改修であり、永年の間に堤防斜面の浸食が進んだり、木製樋管が腐朽して漏水が激しくなっため池が危険な状態になっているものの補強整備になる。ため池の止水には、堤防全面に、水を通しにくい粘性土（鋼土または刃金土）を使い、表面には保護盛土（抱土）を施工する前刃金工法が一般的である。

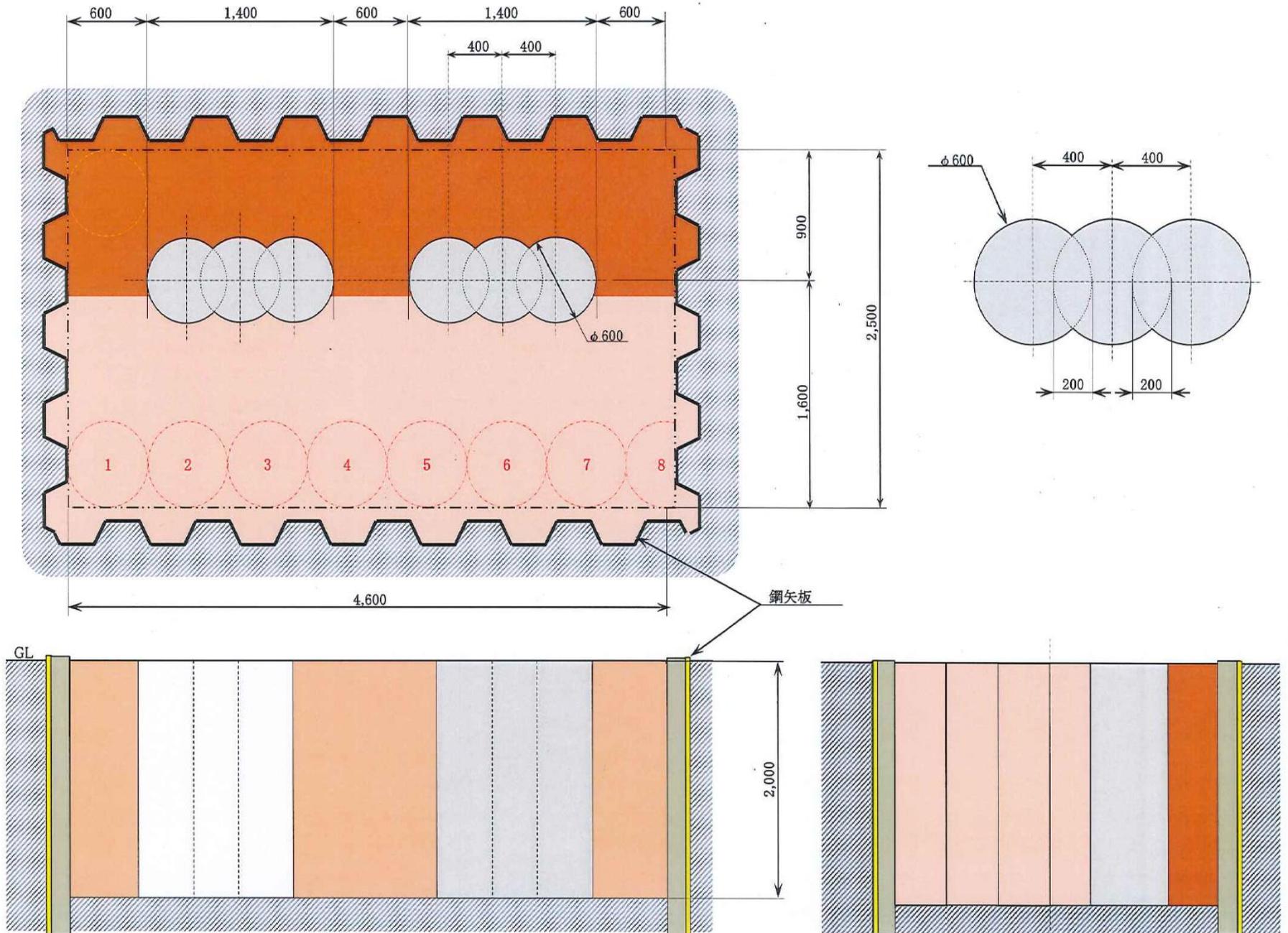
地盤改良杭工法を用いたジオポリマー止水壁の設計・施工

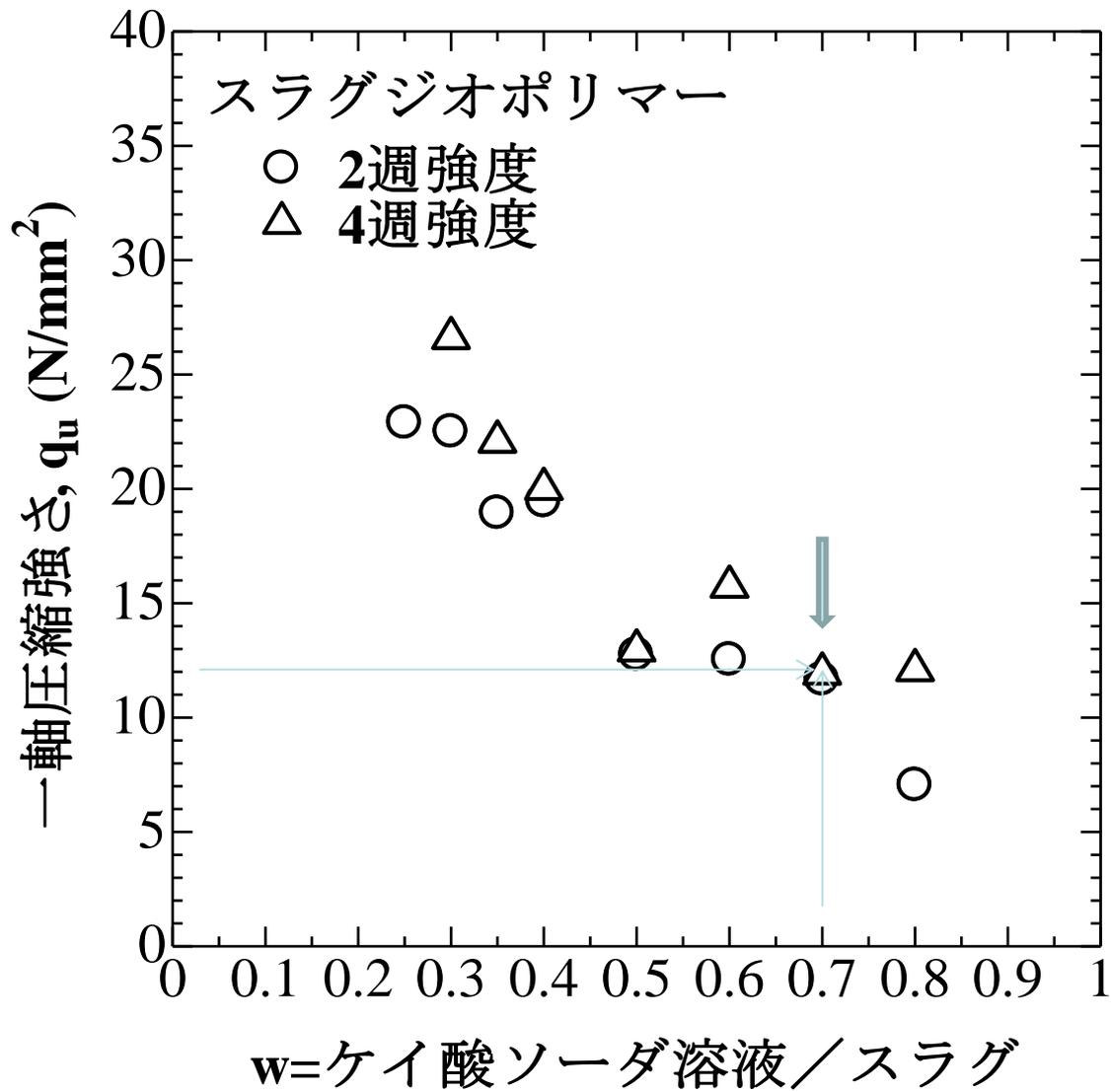


老朽ため池の堤体改修現場

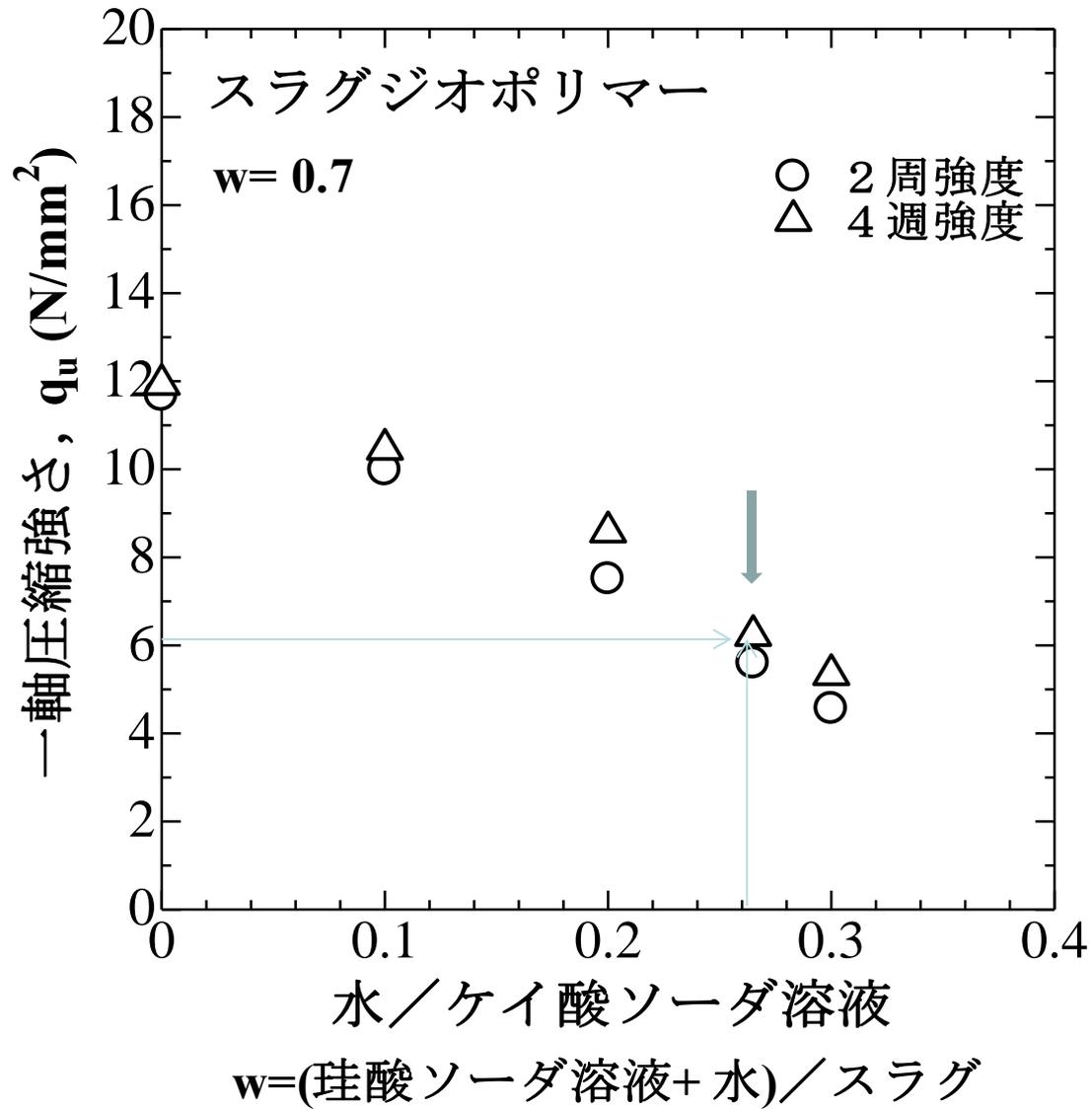
改良杭の配置

スラグジオポリマー改良杭試験施工

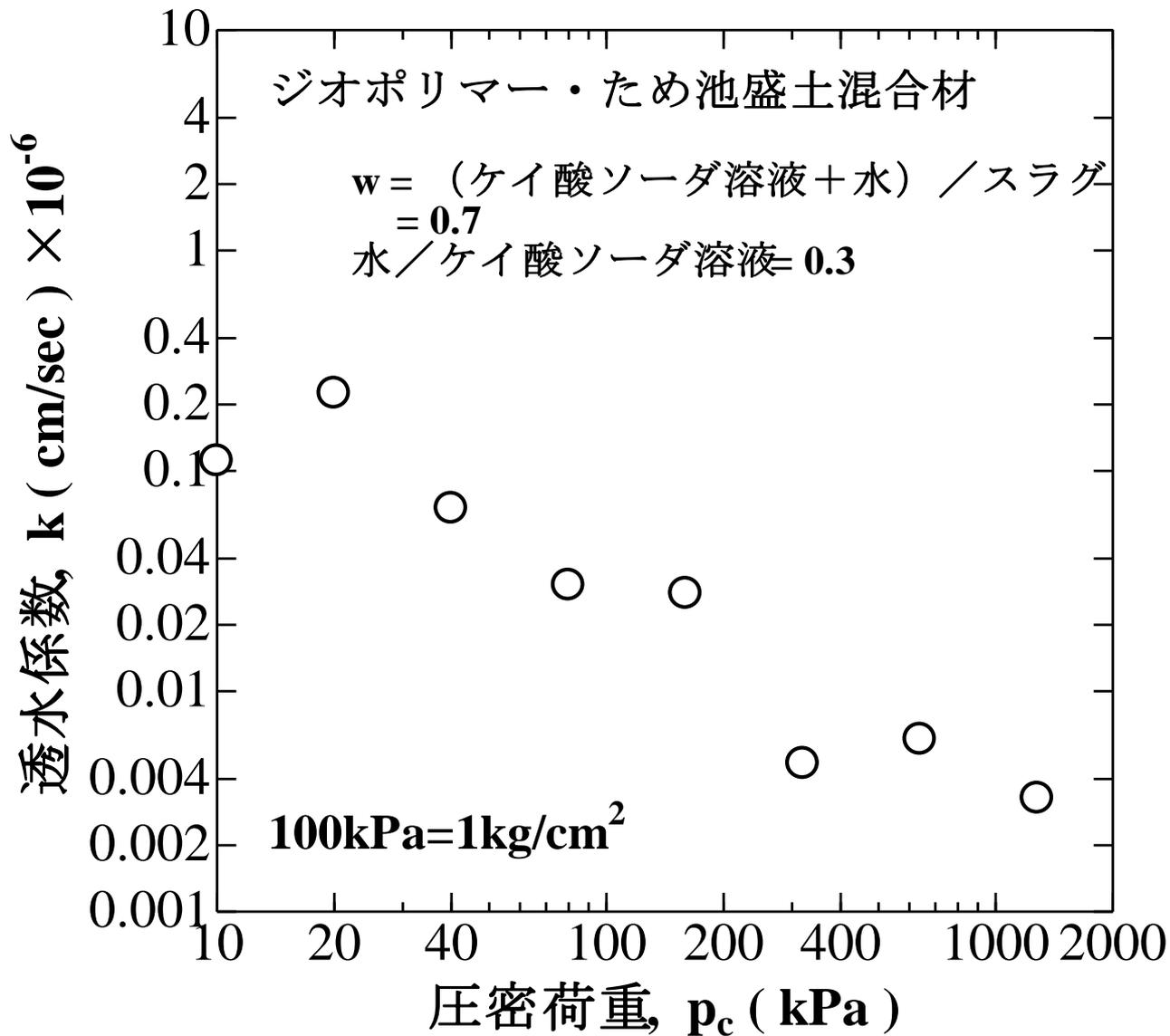




ケイ酸ソーダのみを用いたスラグジオポリマーの圧縮強さ特性



加水珪酸ソーダ溶液混合スラグジオポリマーの圧縮強さ特性



スラグジオポリマー・ため池盛土混合材の透水係数特性



改良杭工法を用いたスラグジオポリマー止水壁の作成試験(1)



改良杭工法を用いたスラグジオポリマー止水壁の作成試験(2)



**改良杭工法を用いたスラグ
ジオポリマー止水壁の作成試験(3)**



耐酸性ジオポリマーの開発

酸性温泉水により表面が溶出被害を受けたコンクリート排水溝
(大分県別府市)

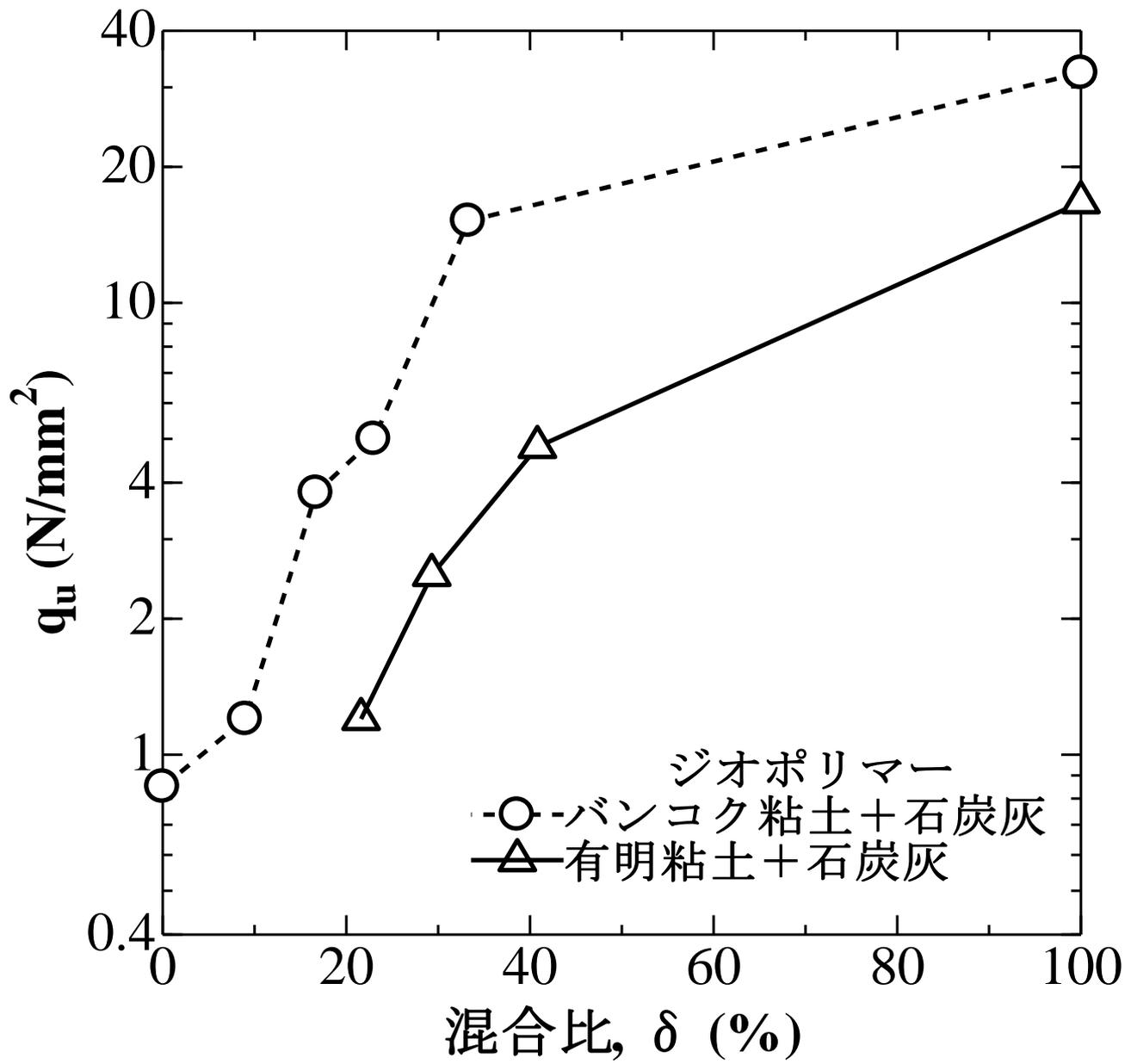




**ジオポリマーの酸性温泉水浸漬試験
(別府市、2014・1・9 試験開始)**



温泉土壌中暴露試験



$$\delta = 100 * \text{石炭灰} / (\text{粘土} + \text{石炭灰})$$

ピラミッドの石は人造石(ジオポリマー)？

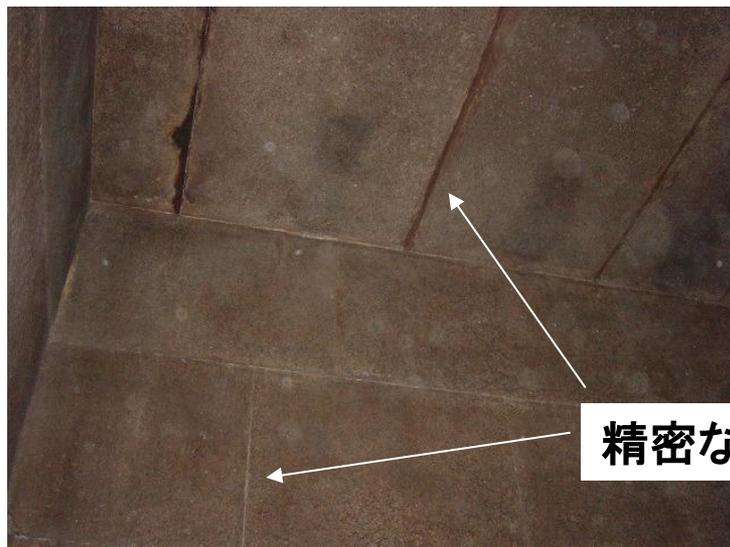


ギザ三大ピラミッド。左からクフ、カフラー、メンカウラー王のもの。

クフ王のピラミッド



花崗岩



精密な繋ぎ目



型枠を用いて作成されたように見えるブロック (上部)と
自然石らしいブロック(下部)

ピラミッドの石はジオポリマー？

古代エジプトのピラミッドは、**石灰岩**によって**10年**掛かって建造されたという通説に対して、既に、ピラミッド石のサンプルを調査した結果、如何なる石灰石にも存在せず、しかも通常は結晶質で存在するシリカが、非結晶質のシリカで存在すること、これは実に自然界では発見されない現象であることなどが究明されているという。

そして、1980年中頃に、フランスの応用化学者ダヴィドヴィッツ博士は、ピラミッドの石を分析して、粘土状の混合物を製造するために、珪藻土（極微粒子の珪藻の腐食によって形成される土）と、白雲石と、石灰とが混合されたと結論した。

博士は、古代エジプト人が、数日間でコンクリートブロックを得るために、木の型枠内に注入して作成する製法を開発し、実に、この製法によって、巨大コンクリートの石灰ブロックは、10年で建造された、とした。

ダヴィドヴィッツ博士の「ピラミッドが自然な石の塊から造られたのではなく、ジオポリマー石灰石コンクリートの一種である人造石で造られた」という説が正しければ、ピラミッド建造の多くの謎が解明される。その場でコンクリートを生成して現場で打つ方が、巨大な石の塊を動かすよりはるかに簡単だから。

驚くべきことに、X線と顕微鏡を用いた最近のサンプル調査は、ピラミッドが人工石で作られているとする説を裏ける付けるものだという。

ピラミッドを構成する石が自然石でなく、 人造石であるとする根拠 (ダヴィドヴィッツ博士による)

- 1) ピラミッドの外殻を構成する石の成分調査結果と、その石が採掘されたとされる採石場のサンプルの調査結果が一致しない。
- 2) 同じ鑿(ノミ)を研がずに何度も使用したことを示す採石場の鑿の痕がある。古代エジプトで使用されていた金属の堅さと、採石場の岩の硬さを計算すると、何らかの方法で採石場の岩を軟らかくしたとしか考えられない。すなわち、石灰石に水をかけて軟らかくし、小さく砕いて運んだということになる。
- 3) 鑿と鑿(タガネ)で加工したとしたらあれほど多数の石を正確に同一の規格で、滑らかな平面に加工し、隙間無く並べて頂点の一点に至るまで狂いがないことは説明できない。型に流し込んで作る人造石でなくては不可能と考えられる。

4)ピラミッドの石の中から、人造石であることを示す、次のようなものが発見された。

a)動物の毛と見られる繊維

b)自然石には殆ど見られない気泡。まれにみられる気泡は球形をしているのに対し、ピラミッドの石に見られる気泡は粘土でものを作ったときに出来るのと同じ、押しつぶされた形をしている。

c)人造石を作るためのセメントの成分として使われたと見られる植物の残骸

d)自然石灰岩石であれば整合であるはずの化石が、無秩序に入り交じっている

サイバー大学(吉村作治学長)世界遺産学部

准教授 菊地敬夫氏の研究

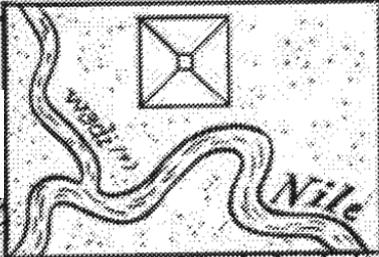
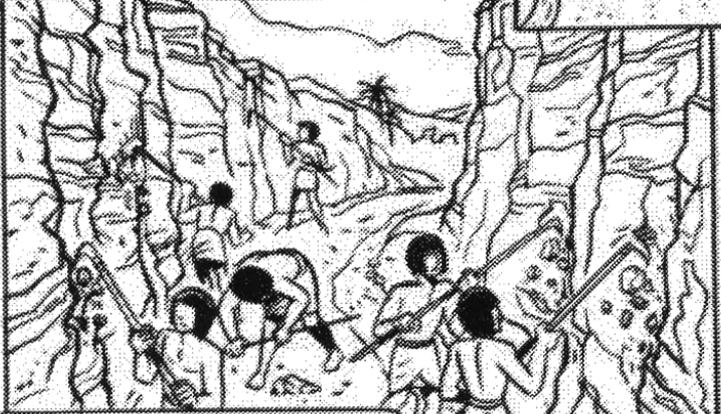
クフ王のピラミッドに使われている石の数は、正確にはわかっていないが、一説には 230万個、300万個という推定がある(石灰岩のブロックを水平に積み上げて造られているピラミッドの内側は、誰も正確に覗くことができない)。

仮に積み上げられている石の数を**230万個**とすると、これだけの石を切り出して運び、正確に積み上げるのにはどれだけの時間を要したのであろうか。

計算によれば、ピラミッドの石は**1年で10万個**(完成までに23年間かかったといわれている)が積み上げられ、**一日では約300個**が据えられたことになる。**1個で重さ約2.5トン**のブロックをこれだけの数積んでいく作業では、労働時間を**一日10時間**と仮定して、**2分に1個**のペースで石が据えられていったことになる。ピラミッドがキビキビと統制の取れた作業現場であった様子が目に浮かぶ。

そこでは作業の指示が正しく迅速に伝わるような組織ができていたに違いない、そうでなければ2.5トンもの石を人が何人集まろうと、ピラミッドに積み上げることはできなかつたはずだ。このような仕組みは、まさに巨大なピラミッドを建設するなかで国の組織として整えられたことになる。

During the dry season.
乾季にワジの土手の柔らかい石灰岩を掘り起こしている。



水が完全に引く前に溜池を掘っておく(かんがい用に用いられる)



ネイトロン
(1-2%の炭酸ナトリウム)

ナイルが増水してくると水がワジに溢れてくる。



湿った石灰岩が乾燥すると砕けてくる。

きっと粘土材料が得られますよ

石灰を2-3%

明日は風化石灰岩を加えよう



木の棒でこれを水とかき混ぜよう

ワジとは周期的に干上がる水路のことをいう。

3日目 3rd day...

ちょうどよし！
舌に感じなくなったぞ。
現場に運ぼう。



さあ、運んだ！
あと300mだ。



急な坂だな

運搬者たちが土砂を
ピラミッドの建設場所
まで運んでくる。

さあ、石工に引き継げ。
彼らが現場まで運んでゆくから。

さあ、突き固めている木枠の
所へ運ぶだけだ。



心配無用。
石灰岩は一週間は
柔らかいままだから。

王様！
今日は30トンの
ブロックを作成しました。

バケツリレーで
上へ手渡して

...we're getting blocks!

DAIICHI - 02



「無筋コンクリートでできた世界最大のドーム」、古代ローマ(約2000年前)の建物「パンテオン」。

古代ローマで使われたコンクリートは、ローマンセメントおよび火山灰を主成分としており、現代コンクリートの倍以上の強度があったとされている。

国歌に詠まれている「さざれ石」

この石は字名と石灰質礫岩と云う。石灰石が雨水に溶解してその石灰分をふくんだ水が時には粘着力の強い乳状体となり、地下において小石を凝結して次第に大きくなる。やがてそれが地上に順れて国歌に詠まれる如く、千代八千代年と云うさざれ石、歳と云うのむすこ云う秋は、大に目出度い限りである。

この石は国歌発祥の地と云はれる岐阜県揖斐郡春日村の山中で発見されたもので、その凝結の過程状態はこの石と一見してよく察する事が出来る。

右の文章は昭和五十七年文部省の中心に調査された「さざれ石」の水札に記されたものと同文であり、国歌に詠まれている「さざれ石」については岐阜県揖斐川町出身の故小林宗一（宗一郎）氏によって発見説明されました。

昭和六十二年 天童誕生日

奉納者

岐阜県揖斐川町

小林文治

岐阜市鷺山

橋田正道

鹿児島市紫原

高崎能明

天然のジオポリマー：さざれ石
鹿児島県霧島神宮境内

2007 11 4