

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06161

研究課題名(和文) 重金属固定を可能とする新規低アルカリ性セメント系材料の開発

研究課題名(英文) The development of new magnesium phosphate cement containing the calcinated dolomite and the immobilization of Pb by hardened new cement

研究代表者

坂井 悦郎 (Sakai, Etsuo)

東京工業大学・物質理工学院・特任教授

研究者番号：90126277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：酸塩基反応で硬化するマグネシアリン酸塩セメントとして、ドロマイトを焼成して得られる半焼成ドロマイト(MgOとCaCO₃の混合物)を用いたMgO/CaCO₃-KH₂PO₄-H₂O系セメント(以下、DK系と略称)を開発し、従来の硬焼MgOを用いた系(MK系と略称)と比較、検討した。DKセメントはMKセメントと同様に主な水和物はKMgPO₄・6H₂Oであり、低アルカリ性を示し、Pbの固定が可能であった。なお、半焼成ドロマイト利用によるマグネシアリン酸塩セメントの提案は世界初である。わが国では、ドロマイトは経済的に入手可能であり、わが国保有の資源の有効利用が可能な機能性セメントを提案できた。

研究成果の概要(英文)：This paper describes the new magnesium phosphate cement containing the calcinated dolomite at 700 °C. The calcinated dolomite consists with MgO and CaCO₃. New cement is in MgO/CaCO₃-KH₂PO₄-H₂O system(DK cement). This paper discusses the hardening mechanisms and the reaction products of the DK cement compared with the ordinary phosphate cement having hard burned MgO (this is abbreviated MK cement). The main reaction product in both DK and MK cement is KMgPO₄・6H₂O. In DK cement, a small amount of CaK₃H(PO₄)₂ is also formed. Unreacted MgO and CaCO₃ are remained in hardened DK cement and unreacted MgO is only remained in hardened MK cement. pH of hardened DK cement is lower than that of ordinary Portland cement and is less than 12.5. The dissolution of Pb ions from hardened MK or DK samples containing Pb ions is less than the environmental quality standards for soil. This is related to the relationship between the solubility of Pb(OH)₂ and pH of liquid phase in cement.

研究分野：土木材料、セメント化学、無機材料

キーワード：リン酸マグネシアセメント ドロマイト 半焼成ドロマイト 低アルカリセメント 重金属固定 硬焼マグネシア リン酸二水素カリウム 硬化機構

1. 研究開始当初の背景

低アルカリ性セメントは、重金属の固定、環境負荷低減、放射性廃棄物の処分施設の建設や藻類が繁殖しやすい生物受容性の建材などに関連して重要である。その一例としてマグネシアリン酸塩セメントがある。これは、硬焼 MgO とリン酸塩からなり、酸塩基反応により硬化する。リン酸塩としては $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ や $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が、および凝結調整剤として、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ や $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ を利用したセメントが諸外国では低温用セメントや急硬セメントとして補修材やキャストブル耐火物の結合材などに利用されている。リン酸塩の種類により反応生成物は、異なるが、 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ や非晶質や低結晶性の化合物などを生成して硬化する。水粉体比や混合比率により異なるが、硬化体の pH は 5 から 9 程度の報告があり、通常のポルトランドセメントの場合の pH12 以上に比べて著しく低い。当初、リン酸塩としてはアンモニウム塩を使用した研究が多くなされていたが、近年では臭気の問題からと思われるが、カリウムなどのリン酸塩を用いた研究が多い。リン酸塩として KH_2PO_4 を使用した研究が多く、凝結調整剤として $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を併用している場合が多い。主要な生成物は $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と非晶質であり、硬化機構などについては、アンモニウム塩と類似している。一方、MgO については、中国などでは安価な MgO 源の入手が容易とされており、焼成温度 1500 程度の硬焼 MgO が利用されている。しかし、わが国では、炭酸マグネシウムや $\text{Mg}(\text{OH})_2$ など MgO の原料を大量に安価に入手することは困難である。

2. 研究の目的

わが国でマグネシアリン酸セメントを建設系材料として利用する場合には、MgO に変わるものを見出して行く必要がある。マグネシアリン酸セメントの原料として MgO と

CaCO_3 の共存する系での検討は、ほとんどなされていない。ドロマイトの可採埋蔵は 8 億 6 千万 t 程度と、わが国では豊富な資源ある。本研究では、ドロマイトを原料として、MgO- CaCO_3 混合系の MgO 代替品としての利用の可能性について検討することを目的に、MgO- CaCO_3 - KH_2PO_4 系の硬化反応について検討するとともに、Pb を固化させた場合の溶出挙動について検討した。

3. 研究の方法

(1) 使用材料

硬焼マグネシア MgO は、宇部興産製の軽焼 MgO (海水 MgO、比表面積は $10\text{m}^2/\text{g}$ 程度) を用い、電気炉で 1450 - 2 時間焼成した後、焼結体をボールミル等で粉砕し、その粒径が $150\ \mu\text{m}$ 以下になるように調製した。

ドロマイト $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ は吉澤石灰工業株式会社製のものをを用いた。700 で CaCO_3 と MgO の混合物を電気炉焼成し、半焼成ドロマイトと称してこれを使用した。この時、電気炉の規模にもよるが、焼成は試料量を多くするなど CO_2 分圧の比較的高い雰囲気で行う必要がある。粉末 X 線回折により、ドロマイトおよび CaO のピークが確認されなかったことから、混合物はほとんど CaCO_3 と MgO から構成されていると考えられる。この条件で化学組成から CaCO_3 と MgO の質量比を算出するとおよそ 77:23 になった。

リン酸二水素カリウム KH_2PO_4 は関東化学工業社製の純粋試薬(純度が 99%以上のもの)を粉砕してそのブレンを $2630\text{cm}^2/\text{g}$ にしたものをを用いた。

(2) 材料の組成

以上の原料を用いて表 1 に示すような比率

表 1 材料の割合

MgO/ KH_2PO_4		$(\text{MgO}+\text{CaCO}_3)/\text{KH}_2\text{PO}_4$		
3/7	5/5	6/4	7/3	8/2
MK3	MK5	DK6	DK7	DK8

で粉体試料を計 5 種類作製した。



図 1 硬化体の性状の一例 (DK7)

試料は塩基成分の比率を用いて、以下のよう
に呼称する。例えば、 $MgO/KH_2PO_4 = 3/7$ の場
合は「MK3」、 $(MgO-CaCO_3)/KH_2PO_4=6/4$ の場
合は「DK6」とする。また、同様の表記法で
 $MgO-KH_2PO_4-H_2O$ 系を MK 系、
 $MgO/CaCO_3-KH_2PO_4-H_2O$ 系を DK 系と略称する。

MK は通常の硬化を示すが、DK は異なる性
状を示した。水和直後から DK4 や DK5 におい
て発泡が確認されたので、発泡を生じない上
記の DK6 から DK8 を選定した。硬化体の一例
の様子を図 1 に示す。

(3) 試料の調整と分析方法

表 1 の材料を混合した後、スチロール瓶内
でイオン交換水を用いて、水粉体比が 0.5 に
なるように調製した。20 で所定の時間だけ
封緘養生した。その後、粉碎してから大量の
アセトンとともに水和を停止した。これを吸
引る過して水和停止された固相を得て、24 時
間真空乾燥させた。粉末 X 線回折試験 (XRD)
により構成相の同定、走査型電子顕微鏡
(SEM) により硬化体表面の観察を行った。ま
た、標準物質として -Quartz(2 $\theta = 26.2 \sim$
26.9°) を内割りで 10% 添加することにより
XRD の内部標準法で、 $MgO(61.8 \sim 63.2^\circ)$ 、
 $KH_2PO_4(23.3 \sim 24.3^\circ)$ 、 $CaCO_3(48.1 \sim 49.4^\circ)$
の各ピーク面積から各物質の残存量と生成
量(相対値)を無水物換算して求めた。

4. 研究成果

(1) 硬化体の反応生成物

水和 3 日経過したセメント粉末 X 線回折パ
ターンの一例を図 2 に示した。MK 硬化体の構
成成分は未反応 MgO と $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ 、DK 硬化体

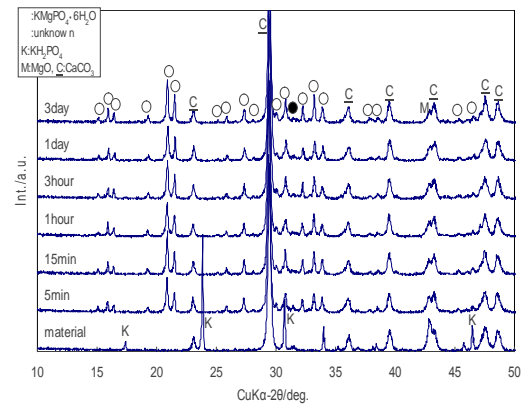


図 2 反応生成物の XRD パターンの一例
(DK8)

では、未反応の MgO と $CaCO_3$ 、主要な水和生
成物である $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ と $CaK_3H(PO_4)_2$ であ
った。図 2 中 unknown としているが、モデル
的な $CaCO_3-KH_2PO_4$ 系の反応より上記生成物と推
定した。

KH_2PO_4 のピークは遅くとも水和 1 時間以降
は消滅または極小になり、 $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ のピー
クはそれ以降で顕著になった。この $KMgPO_4 \cdot$
 $6H_2O$ のピーク強度の増加は MgO を用いた MK
系よりも半焼成ドロマイトを用いた DK の方
が遅くなっている。このことから、半焼成ド
ロマイトを塩基成分として用いたマグネシ
アリン酸塩セメントはその超速硬性が緩和
される傾向にあることがうかがえる。また、
 $CaCO_3$ のピーク強度も減少していることから、
 $CaCO_3$ が一部反応したことが考えられる。これ
が発泡現象と関連している。 $CaK_3H(PO_4)_2$ の
ピークの材料比による違いを見ると、DK6 で
はそのピークを確認できたが、DK7 と DK8 で
はごく微量確認されるにとどまった。しかし、
その DK6 の $CaK_3H(PO_4)_2$ ピーク強度は水和時間
の経過にしたがって減少した。

図 3 と図 4 に DK および MK の XRD により定
量した MgO 、 KH_2PO_4 および $CaCO_3$ の残存量を示
した。DK 系で、 MgO と KH_2PO_4 の残存量は水和
5 分でほぼ安定した値をとっている。材料比
率の違いで見ると、塩基成分が少ないほど残
存量の減少が緩やかになった。なお、 MgO と
 KH_2PO_4 が占める水和 3 日の試料中の残存量は

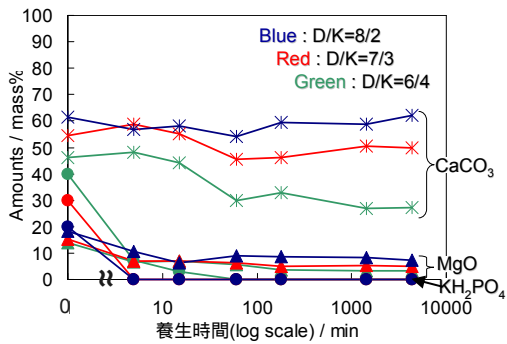


図3 DKの未反応物の変化

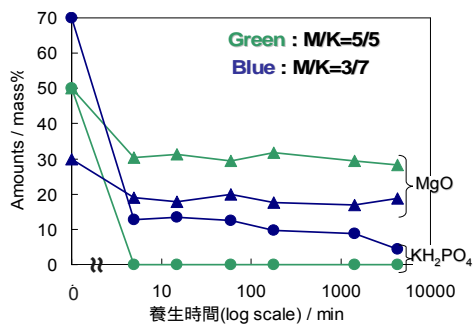


図4 MKの未反応物の変化

合わせて 10mass%に達しない程度であった。一方、CaCO₃の残存量はDK6の減量が10mass%程度見られるのに対して、DK7とDK8には顕著な変化は見られなかった。DK6においてはCaK₃H(PO₄)₂の生成が確認されたが、DK7とDK8では明確なピークが確認されなかったことと関連している。図5にDK硬化体破断面のSEM写真を示した。反応生成物であるKMgPO₄・6H₂Oと残存している未反応CaCO₃が観察される。

MK系の原料残存量も水和5分程度でほぼ一定になったが、MK3のKH₂PO₄残存量は水和1日3日で1mass%となった。また、MgOの反応率はDK系では60~70%であったのに対し、MK系では約45%であった。したがって、MK系における水和3日のMgO残存量はMK3で16.6mass%、MK5で28.4mass%となり、DK系と比べて試料中に占める割合が大きくなった。これは原料混合比の違い、すなわち物質質量で考えるとMK系では塩基成分が多く、DK系ではリン酸塩が多いことが影響している

と思われる。ちなみに、水粉体比0.5という水量は全ての系でKMgPO₄・6H₂Oが生成する反応が完全に起こったと想定した場合でも十分な量である。

(2)硬化体のpH

バルクの試験方法は、まず3日間水和させた試料を液固比が5になるようにイオン交換水中に投入し、20で静置した。その後、24時間ごとに液相を全量取り替える方法と、同一の液相中で浸漬させ続け、定期的にpHを測定した。同一イオン交換水中でバルク体を浸漬したときのpH変化を浸漬開始21日(水和24日)までの浸漬液のpH変化を図6に示した。その結果、MK5とDK7は浸漬21日(水和22日)の時点で、そのpHは12.3程度に落ち着いた。一方で、普通ポルトランドセメント(CSM)のpHは13.2程度で養生3日以降あまり変化は見られなかった。MKセメントおよびDKセメントともCSMに比べて低アルカリ性を示した。

(3)Pbの固定

Pbの固定に関して、バルク試験体を粉砕して行う環境庁告示46号に準拠した溶出試験

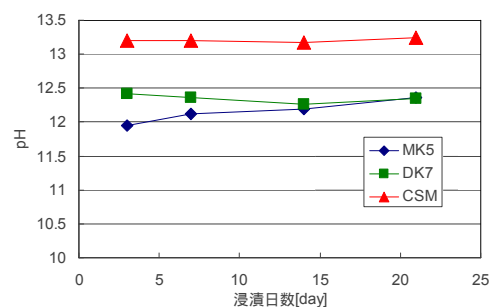


図6 硬化体を浸漬した溶液のpH変化

(以下、固体系)と原料粉末を投入する溶液系での溶出試験(以下、溶液系)の二種類の方法で実験を行った。Pb濃度の測定はICP発光分光分析による。pHも含め一例を図7に示す。本セメントにより固化した場合、いずれもPbの溶出は著しく抑制され土壌環境基準値である0.01ppm以下となった。Pb(OH)₂の理論溶解度のpH依存性から、Pb固化に適したpHは8.2~11.6の範囲であり、図7の結果とも符

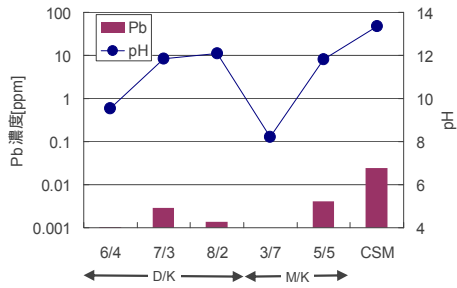


図7 Pbの溶出試験結果の一例(10ppmの場合)

合した。

以上、原料の資源としても十分確保可能な新規な低アルカリ性セメントを開発し、硬化体が低アルカリ性であることを確認するとともに、Pbの固定化が可能であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 件)

〔学会発表〕(計 件)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂井 悦郎 (SAKAI, Etsuo)

東京工業大学・物質理工学院・特任教授

研究者番号：90126277

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()