

# 副産化学セッコウによる 高硫酸塩スラグセメントの試製

渡 辺 茂  
河 埜 義 夫

## Manufacturing Tests On Slag-Sulfate Cement using By-Product Gypsum

Shigeru Watanabe  
Yoshio Kawano

In order to investigate the effects of the differences between natural gypsum and by-product gypsum in soda-factory and of the conversion of gypsum at several calcined temperatures, upon the quality of Slag-Sulfate Cement, we prepared the following materials for manufacture of the cement.

1. Slag dried at 100°C
2. The two kinds of gypsum which were calcined at 400°C, 700°C, 900°C, and 1100°C
3. Normal Portland cement clinker

Then ten kinds of cement which had been produced by the above materials were compared with one another by physical test on JIS R-5201 (1953).

The results are summarized as follows : —

- 1). The Slag-Sulfate Cement mortar from by-product gypsum generally showed a lower strength than that of natural gypsum.
- 2). The effects of gypsum type on the quality of cement have been most favorable when both gypsums were calcined at 700°C and 900°C.
- 3). The strength of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was not so great as that was calcined at 700°C and 900°C. on the proportion of materials and fineness in this test.
- 4). The specific gravity of Slag-Sulfate Cement was about 2.8
- 5). The setting time of Slag-Sulfate Cement generally was retarded (except calcined gypsum at 400°C), that is, while initial set took 5 hours, final set took 10 hours.
- 6). The normal consistency of Slag-Sulfate Cement was 29.8—35.5% which is more than normal Portland Cement,
- 7). The flow value which is 243—258 was higher than normal Portland Cement except calcined gypsum which was at 400°C.

### 1. ま え が き

高硫酸塩スラグセメントが発明されて、すでに49年になる。ドイツでは、1953年セメント規格(DIN4210)にあげられ、またベルギー、フランスでは Sealithor という商品名で市販され好評を得ていることは周知の通りである。また、最近わが国においてもその品質の優秀性が認められ、需要家の一部の間でも新しく注目をひきつつある。この種のセメントに関しては今まで

に数多くの研究発表があり、その結果によれば高硫酸塩スラグセメントの品質は原料スラグの化学成分、冷却方法、粉末度、乾燥温度、使用セッコウの化学成分、カ焼温度ならびに粉末度に影響されるのみならず、刺激剤（ポルトランドセメントクリンカーまたはマグネサイト、ドロマイト等）との配合割合によっても大きく影響されることが判明しているが、これまでに発表されているものはセッコウ原料として天然セッコウ使

用のものが多く化学セッコウを使用したものが少ない。また化学セッコウを使用したものは天然セッコウ使用のものより品質がやや劣るといわれている。

この意味で今までの試験成績を再確認する一方、当社の副産化学セッコウをセッコウ原料として使用した高硫酸塩スラグセメントを試製し、天然セッコウ使用の高硫酸塩スラグセメントとの比較試験を行った。

今回はとりあえず、次の項目についてのみ実験を行い、今後本研究を進める基礎実験とした。すなわち

- 1) 天然セッコウと副産化学セッコウの使用がセメント品質におよぼす影響
- 2) セッコウのカ焼温度を変えることによるセッコウの形態の変化がセメントの品質におよぼす影響
- 3) 在来のポルトランドセメント、高炉セメントとの比較

したがって試験は、凝結、安定性、モルタル強度等の J ISR5201 (1953) による一般セメント物理試験法によって行った。

## 2. 試験試料の調製

高硫酸塩スラグセメントの品質は、スラグおよびセッコウの熱処理温度、粉末度、配合比等と密接な関係がある。本実験は上述のごとく、天然セッコウと副産化学セッコウが高硫酸塩スラグセメントの品質におよぼす影響を究明するのを第一目的としたので、原料スラグの品種は1種とし100°Cで乾燥したものを使用した。セッコウは国内産天然セッコウおよび副産化学セッコウの2種とし、50°Cで乾燥したものを400°C、700°C、900°C、1100°Cの各温度で力焼したものを使用した。刺激剤には普通ポルトランドセメントクリンカー1種を使用した。これらの熱処理した原料およびクリンカーの化学成分は、表1の通りでいずれも粒状または塊状であったものを別々に試験用ボールミルで粉碎して使用した。これらの各原料の性状は表2の通りである。

表1 スラグ、クリンカー、各種セッコウの化学成分

記号	種	類	Ig loss	Insol res	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn O	CaO	Mg O	SO <sub>3</sub>	S	Cl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
S	ス	ラ	1.19	0.45	33.00	15.62	0.88	1.06	40.65	4.81	0.02	2.85	—	—	—	100.53
C	ク	リ	0.21	0.01	23.00	4.94	3.44	0.20	65.99	1.75	0.20	—	—	0.18	0.12	100.04
G	天然セッコウ	G1 二水塩	20.37	7.08	2.40	2.01	1.53	—	27.54	2.01	37.07	—	—	—	—	100.01
		G2 400°C力焼	3.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		G3 700°C力焼	0.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		G4 900°C力焼	0.30	8.64	3.03	2.85	1.86	—	34.60	2.58	45.22	—	—	—	—	99.08
		G5 1100°C力焼	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BG	副産化学セッコウ	BG1 二水塩	21.54	0	0.21	0.18	0.05	—	31.96	—	45.57	—	0.86	0.26	0.09	100.72
		BG2 400°C力焼	3.36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		BG3 700°C力焼	0.68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		BG4 900°C力焼	0.41	—	0.46	0.35	0.20	—	40.83	—	57.51	—	—	—	—	99.76
		BG5 1100°C力焼	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(注) [1] スラグの塩基度は

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 1.23$$

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 1.85$$

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.17$$

失透熱は 85.1Cal/k である。

[3] クリンカー化合物組成は

$$3 \text{ CaO SiO}_2 \dots\dots\dots 54.95$$

$$2 \text{ CaO SiO}_2 \dots\dots\dots 24.56$$

$$3 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 7.26$$

$$4 \text{ CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots 10.26$$

[2] 天然セッコウ、副産化学セッコウとも Igloss

は各力焼温度のものについて行ったが、化学分析は二水塩および900°C力焼品について行いその他のものについては省略した。

表2 スラグ，クリンカー，セッコウの物理的性状

記号	種類	容重 kg/l	比重	粉末度 ブレ法 cm <sup>2</sup> /g	ガラス量 %	外観その他	
S	スラグ 100°C乾燥品	0.45	2.87	4000	98.0	原品は砂状にして黄色，粉末にしたものは黄白色	
C	クリンカー	1.35	3.17	3200	—	灰緑色	
G <sub>1</sub>	天然セッコウ	50°C 乾燥品	—	2.43	5150	—	灰白色
G <sub>2</sub>		400°C カ焼品	—	—	5180	—	〃
G <sub>3</sub>		700°C カ焼品	—	—	5160	—	〃
G <sub>4</sub>		900°C カ焼品	—	—	5200	—	〃
G <sub>5</sub>		1100°C カ焼品	—	—	5200	—	〃
BG <sub>1</sub>	副産化学セッコウ	50°C 乾燥品	—	2.24	5100	—	純白色
BG <sub>2</sub>		400°C カ焼品	—	—	5140	—	〃
BG <sub>3</sub>		700°C カ焼品	—	—	5200	—	〃
BG <sub>4</sub>		900°C カ焼品	—	—	5200	—	〃
BG <sub>5</sub>		1100°C カ焼品	—	—	5200	—	〃

さて以上の諸原料を，スラグ 83%，クリンカー 2%，セッコウ 15%の割合に混合して，次の10種類のセッコウスラグセメントを試製した。

各原料の混合は0.85%フルイを使用して数回ふるい合せて行った。試製セメントはいずれも淡灰色でポルトランドセメントよりはるかに淡い。

試製したセッコウスラグセメントの化学成分は表4の通りである。

次にセッコウスラグセメントを比較のため，普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント各1種を選び同一試験に供したその化学成分は表5の通りである。

表3 試製スラグセメントの混合割合

セメント試料 の記号番号	各原料熱処理 温度°C			各原料の混合比%			
	スラグ	クリンカー	セッコウ	スラグ	クリンカー	セッコウ	
天然セッコウ	SG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	83	2	15
	SG <sub>2</sub>	100	〃	400	83	2	15
	SG <sub>3</sub>	100	〃	700	83	2	15
	SG <sub>4</sub>	100	〃	900	83	2	15
	SG <sub>5</sub>	100	〃	1100	83	2	15
副産化学セッコウ	SBG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	83	2	15
	SBG <sub>2</sub>	100	〃	400	83	2	15
	SBG <sub>3</sub>	100	〃	700	83	2	15
	SBG <sub>4</sub>	100	〃	900	83	2	15
	SBG <sub>5</sub>	100	〃	1100	83	2	15

表4 セッコウスラグセメントの化学成分

セメント試料の 記号番号	各原料熱処理温度°C			Igloss	Insol res	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	S	Cl <sub>2</sub>	Total	
	スラグ	クリンカー	セッコウ													
天然セッコウ	SG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	4.05	0.99	28.21	13.35	1.02	0.89	39.19	4.33	5.72	2.37	—	100.12
	SG <sub>2</sub>	100	〃	400	1.51	1.57	28.26	13.35	1.03	0.96	39.70	4.34	6.50	2.37	—	99.59
	SG <sub>3</sub>	100	〃	700	1.58	1.70	28.29	13.54	1.10	0.90	40.38	4.38	6.90	2.37	—	101.12
	SG <sub>4</sub>	100	〃	900	1.04	1.67	28.31	13.48	1.08	0.90	40.25	4.41	6.94	2.37	—	100.45
	SG <sub>5</sub>	100	〃	1100	0.99	1.37	28.40	13.50	1.08	0.91	40.35	4.41	6.94	2.37	—	100.32
副産化学セッコウ	SBG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	4.22	0.37	27.85	13.05	0.80	0.89	39.90	4.03	6.99	2.37	0.12	100.59
	SBG <sub>2</sub>	100	〃	400	1.57	0.37	27.90	13.06	0.81	0.93	40.50	4.01	7.91	2.37	—	99.42
	SBG <sub>3</sub>	100	〃	700	1.36	0.41	27.84	13.00	0.85	0.94	40.76	4.01	7.94	2.37	—	99.48
	SBG <sub>4</sub>	100	〃	900	1.00	0.37	27.86	13.05	0.80	0.92	41.12	4.03	8.80	2.37	—	100.38
	SBG <sub>5</sub>	100	〃	1100	0.99	0.37	27.88	13.05	0.80	0.91	41.20	4.03	8.81	2.37	—	100.41

表5 普通ポルトランドセメントおよび高炉セメントの化学成分

セメント試料	Igloss	Insol res	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Total	S.M.	A. I.	L.M.	H.M.
普通ポルトランドセメント	0.98	0.38	22.34	5.14	3.13	64.72	1.76	1.23	99.73	2.70	4.35	1.64	2.08
高炉セメント	0.88	0.78	25.86	10.39	2.10	54.11	3.75	1.23	99.04	—	—	—	—

## 3. 実験成績

試製高硫酸塩スラグセメントおよびこれと比較の普

通ポルトランドセメント、高炉セメントのJIS法による比重、粉末度、凝結、安定性、フロー試験成績は表6の通りである。

表6 セッコウスラグセメントの比重、粉末、凝結、安定性試験成績

セメント試料 の記号番号	各原料熱処理温度°C			比 重	粉 末 度 ブレン法 cm <sup>2</sup> /g	凝 結 時 間				安 定 性		モルタル フロー値	
	スラグ	クリン カー	セッコウ			水量%	始 時	発 分	終 時	結 分	煮沸法		浸水法
天然 セッコウ	SG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	2.45	3760	30.00	4.31	8.51	良	良	243	
	SG <sub>2</sub>	100	//	400	2.82	3680	35.50	2.14	4.44	良	良	229	
	SG <sub>3</sub>	100	//	700	2.86	3660	30.50	5.46	9.24	良	良	252	
	SG <sub>4</sub>	100	//	900	2.89	3690	30.70	4.47	8.02	良	良	248	
	SG <sub>5</sub>	100	//	1100	2.86	3700	29.80	5.39	8.49	良	良	250	
副産 化学 セッコウ	SBG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	2.65	3700	31.00	6.36	11.31	良	良	244	
	SBG <sub>2</sub>	100	//	400	2.89	3580	33.70	2.19	5.09	良	良	233	
	SBG <sub>3</sub>	100	//	700	2.94	3600	30.00	5.49	10.16	良	良	257	
	SBG <sub>4</sub>	100	//	900	2.86	3600	31.00	6.20	11.20	良	良	258	
	SBG <sub>5</sub>	100	//	1100	2.87	3640	29.80	5.27	9.45	良	良	250	
普通ポルトランドセメント				3.17	3400	27.00	2.10	3.20	良	良	240		
高 炉 セ メ ン ト				3.05	3780	29.20	3.52	5.47	良	良	230		

(注) 凝結試験時の温度は20.8°C湿度91%である。

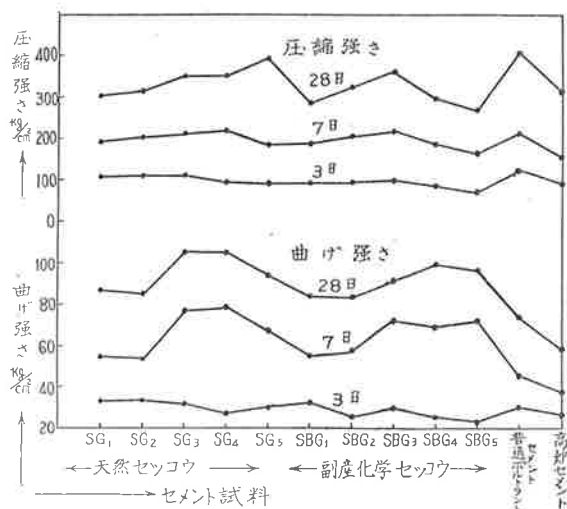
表7 試製高硫酸塩スラグセメントのモルタル強度

セメント試料 の記号番号	各原料熱処理温度°C			曲 げ 強 さ kg/cm <sup>2</sup>			圧 縮 強 さ kg/cm <sup>2</sup>			各材令強度 値の合計	
	スラグ	クリン カー	セッコウ	3日	7日	28日	3日	7日	28日		
天然 セッコウ	SG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	33.2	53.9	86.9	110	194	307	786.0
	SG <sub>2</sub>	100	//	400	34.3	54.1	85.3	114	202	318	807.7
	SG <sub>3</sub>	100	//	700	31.9	77.7	105.2	112	213	354	893.8
	SG <sub>4</sub>	100	//	900	27.7	79.9	104.8	97	219	353	881.4
	SG <sub>5</sub>	100	//	1100	30.1	68.0	94.5	95	188	393	868.6
副産 化学 セッコウ	SBG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	33.1	56.3	83.7	95	188	287	743.1
	SBG <sub>2</sub>	100	//	400	25.8	57.0	82.7	98	206	321	790.5
	SBG <sub>3</sub>	100	//	700	30.0	71.8	91.0	100	218	357	867.8
	SBG <sub>4</sub>	100	//	900	24.8	68.7	98.7	84	189	297	766.2
	SBG <sub>5</sub>	100	//	1100	23.1	71.9	95.7	76	166	268	700.7
普通ポルトランドセメント				30.0	46.0	74.0	120	210	406	886.0	
高 炉 セ メ ン ト				26.3	36.9	59.3	95	159	317	693.5	

この成績によれば、高硫酸塩スラグセメントの比重は、ポルトランドセメントのそれよりやや軽く、2.45~2.94である。凝結時間、始発は5時間前後、終結は10時間前後でいずれもおそい。400°Cのカ焼品を混合したものの凝結は、始発2時間前後、終結4時間前後で他のものより非常に早い。これはセッコウのカ焼時間不足のため半水化物より死焼セッコウへの転移が完了しておらなかったことによるものと思われる。

凝結混練水量はポルトランドセメントよりやや多い。次にモルタル強さ試験成績を表7および図1に示す。

図1 セッコウスラグセメントのモルタン強度



上の表7の数値から脆度係数(圧縮/曲げの比)を算出すると表8の通りである。

表8 セッコウスラグセメントの脆度係数

セメント試料の記号番号	各原料熱処理温度°C			脆度係数			
	スラグ	クリンカー	セッコウ	3日	7日	28日	
天然セッコウ	SG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	3.32	3.54	3.54
	SG <sub>2</sub>	100	//	400	3.32	3.73	3.74
	SG <sub>3</sub>	100	//	700	3.51	2.74	3.36
	SG <sub>4</sub>	100	//	900	3.50	2.74	3.37
	SG <sub>5</sub>	100	//	1100	3.16	2.77	4.16
副産化学セッコウ	SBG <sub>1</sub>	100	そのまま	50	2.87	3.44	3.44
	SBG <sub>2</sub>	100	//	400	2.80	3.62	3.88
	SBG <sub>3</sub>	100	//	700	3.34	3.04	3.93
	SBG <sub>4</sub>	100	//	900	3.39	2.75	3.01
	SBG <sub>5</sub>	100	//	1100	3.29	2.31	2.80
普通ポルトランドセメント				4.00	4.56	5.49	
高炉セメント				3.75	4.31	5.39	

これらの表から高硫酸塩スラグセメントのモルタル

強度を普通ポルトランドセメントのそれと比較すれば、圧縮強さは各材令ともやや弱いが曲げ強さは普通ポルトランドセメント、高炉セメントよりはるかに強く、また材令の進むにつれて増進する強度の割合が大きい。したがって材令が進んでも普通ポルトランドセメントあるいは高炉セメントのように脆度係数は大きくならない。

400°Cカ焼セッコウを混合したものは、凝結において他のカ焼温度のものより始発終結時間短かく、特異の現象を呈したがモルタル強度は700°C、900°Cカ焼のものよりやや弱く特別な異状現象は見られなかった。

#### 4. 実験結果

スラグ1種、セッコウ2種(天然、副産化学セッコウ)そのカ焼温度50°C、400°C、700°C、900°C、1100°Cの5種、普通ポルトランドセメントクリンカー1種より試製したセッコウスラグセメントをJIS R 5201(1953)のセメント物理試験にかけ試験し、その結果を普通ポルトランドセメント、高炉セメントのそれと比較した。その結果の概要は次の通りである。

[1] 副産化学セッコウを使用した高硫酸塩スラグセメントの品質は、モルタル強度の上より天然セッコウ使用のものにやや劣るがその差は極く僅かである。

[2] セッコウの形態上からは700°C、900°Cカ焼のものが天然セッコウ、副産化学セッコウ使用の場合とも良好である。

[3] 生セッコウ(二水塩)のもの強度は700°C、900°Cカ焼のものよりやや弱い。

また、今回試製の配合割合ならびに粉末度の場合においては

[4] 高硫酸塩スラグセメントの比重は大体2.8前後である。

[5] 高硫酸塩スラグセメントの凝結は緩慢で始発5時間前後、終結10時間前後である。(ただし、400°Cカ焼混合のものを除く)

[6] 高硫酸塩スラグセメントの標準軟度水量は29.8~35.5%でポルトランドセメントよりも、やや大きい。

[7] 高硫酸塩スラグセメントのフロー値は243~258でポルトランドセメントより、やや大きい。(ただし、400°Cカ焼品混合のものを除く)

#### 5. むすび

これを要するに副産化学セッコウを使用したセッコ

ウスラグセメントの品質が、天然セッコウ使用のものより劣るとは考えられない。今後さらに実験を進め、原料配合比問題、硬化体風比の問題についても検討するつもりである。

### 参考文献

1. H. Kühl : Zement Chemie. 1952. 11. 600~607.
2. 浅岡勝彦 : 大日本窯業協会雑誌, 昭17, 1942, 50, 602—604.
3. F. Keil u. F. Gille : Zement-Kalk-Gips, 1949, 2, 81—83.
4. 横瀬信次, 本橋光明, 本郷宏造 : セメント技術年報, 昭25, 1950, IV114—118.
5. 山内俊吉, 毛利純一 : 同上99—102.
6. 長野蘭造 : 同上, 110—113.
7. 田中太郎, 竹本国博 : 同上, 119—128.
8. 田中太郎, 同上, 昭26 (1951) V, 162—172.
9. 山内俊吉, 近藤連一 : 同上, 昭27 (1952) VI, 180—185.
10. G. pohl : Z.—K.—G. 1952.5, 219—221.
11. 近藤連一 : 窯業協会誌, 昭28 (1953) 61, 632—644.
12. 山内俊吉, 近藤連一 : セメント技術年報, 昭28. (1953) VII, 67—71.
13. 津村宗治 : セメント技術年報, 昭29 (1954) VIII, 136—143.
14. 山内俊吉, 大田千里, 鉛木節之 : 同上, 144—147.
15. 田中太郎, 酒井亨 : 同上, 148—155.
16. 山内俊吉, 近藤連一, 市川光昭 : 同上, 156—160.
17. 日本セメント技術協会 : 水滓委員報告, 昭29, 0—1.
18. 山内俊吉, 大田千里 : セメント技術年報, 昭23 (1948) II, 75—82.
19. 藤井光藏 : セメントコンクリート, 昭28 (1953) 33, 2月号, 5月号, 6月号  
昭29 (1954) 9月号, 10月号, 12月号  
昭30 (1955) 1月号, 2月号, 3月号, 5月号
20. 近藤連一 : 窯協誌昭30 (1955) 63, 19—21. 21.
21. 日本セメント技術協会 : 水滓委員報告  
昭30. 5月 0—2.
22. 同 上 昭31. 4月 0—3.
23. 同 上 昭32. 5月 0—4.