

セメント用粘土質原料としてボイラーアッシュおよびスラグを使用する試験

徳 永 昌 一

Utilization of Boiler Ashes and Slag as the Argillaceous Material for making Cement.

Shoichi Tokunaga

Boiler ashes and blast furnace slag were utilized as the argillaceous material instead of Doi-clay which is being used at our factory. Test clinkers, which were made from these materials were subjected to a test for burnability by determining the free CaO. In another experiment, compressive strength of the test cements at 3, 7, and 28 days were measured and compared.

The conclusions obtained from these experiments were summerized as follows :

1. On the burnability of raw mixture at each burning temperature, the substitution of boiler ashes for Doi-clay resulted in little difference, but some increase of free CaO was noted, when the slag was used. It seems that this is due to the effect of the coarseness of slag particles.
2. As regards compressive strength of each test cement, boiler ashes and slag gave a higher strength at every age, but substitution of 50 percent slag for Doi-clay resulted in a slightly low strength at 28 days.

It was recognized by these experiments that boiler ashes may be utilized for argillaceous materials advantageously for making cements. As to the slag, it also may be used for cement when it was ground into same fine powder as Doi-clay.

1. まえがき

セメント用粘土質原料として、現在使用中の土井粘土の代りに、ボイラーアッシュおよび高炉スラグを使用してセメントを試製し、その被焼成性および試製セメントの強さを試験した結果を、土井粘土を使用した場合と比較した。

2. 実験方法

[1] 試料。現在工場で使用中の石灰石、軟ケイ石、土井粘土、パイライトミンダーおよび土井粘土の代りとして、当社の7号、および8号のボイラー、コットレルダスト、コットレルダスト+マルチクロンダスト+燃焼室ダスト、上記全ダスト+ストーカ灰カス、および中山高炉スラグを使用し、HM=2.13, SM=2.80, IM=1.60を目標として原料の調合を行い調合原料の粉末度はブレン値7500cm²/gを目標に粉砕した。なお当社ボイラー

用炭の主なものは

九州住吉炭……発熱量：約5300 cal 灰分：約30%
 // 出雲炭…… // :約5300 cal 灰分：約30%
 山口宇部炭…… // :約3600 cal 灰分：約40%

[2] 焼成。各調合原料を細棒状にして乾燥し、これを2種に分け、遊離石灰測定用試料は電気炉で100°Cから1分間10°Cの速度で加熱し1300°C, 1350°C, 1400°Cの各温度に達せしめ、30分間同温度に保った後、炉外にて空気放冷した。また強さ試験用試料は電気炉で100°Cから1分間10°Cの速度で加熱し、1450°Cで30分間保持した後、炉外に取り出し空気放冷した。

[3] 強さ試験。[2]の方法で焼成した焼塊にセッコウ3%を混合して乳鉢で粉砕し、ブレン比表面積3450 cm²/gに調整した。このセメントでJIS軟練モルタルを作り、強さ試験用小型型ワクに詰め、ミハエリス改良型曲げ試験機にて3日、7日、28日の圧縮強さを試験した。

3. 実験結果および考察

〔1〕 使用原料化学成分

表 1 (単位%)

原 料 名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	total
石 灰 石	2.76	1.40	0.76	51.65	56.57
軟 ケ イ 石	90.00	3.08	3.45	1.00	97.53
土 井 粘 土	65.40	16.03	6.60	0.51	88.54
パ イ シ ン	52.82	3.03	35.97	1.27	93.09
コ ッ ト レ ル ダ ス ト	56.92	32.88	5.42	2.89	98.11
コ ッ ト レ ル + マ ル チ ク ロ ン + 燃 焼 ダ ス ト	57.04	30.83	5.27	2.51	95.65
全ダスト+ストーカ灰カス	57.16	29.37	5.27	2.42	94.22
高 炉 ス ラ グ	34.76	18.06	1.10	38.23	92.15

〔2〕 原料の調合

表 2 (単位g)

試料 No.	項 目	石 灰 石	軟ケイ石	土井粘土	パイライト シンダー	コットレル 全ダスト	全ダスト	全ダスト +灰カス	ス ラ グ
1		100.00	2.11	17.67	2.18	—	—	—	—
2		100.00	9.04	—	3.12	7.93	—	—	—
3		100.00	8.68	—	3.10	—	8.50	—	—
4		100.00	8.38	—	3.18	—	—	9.03	—
5		100.00	9.12	—	5.11	—	—	—	16.76
6		100.00	6.68	5.57	3.19	5.57	—	—	—
7		100.00	6.31	5.84	3.16	—	5.84	—	—
8		100.00	5.89	6.18	2.95	—	—	6.18	—
9		100.00	5.32	8.83	3.75	—	—	—	8.83

表2の原料調合は HM=2.13, SM=2.80, IM
=1.60の調合原料を目標として行った。

また試料番号は次のようになっている。

1: 土井粘土を使用したもの

2~5: 土井粘土をダスト類で100%置き換えたもの

6~9: 土井粘土をダスト類で50%置き換えたもの

〔3〕 調合原料の化学成分および粉末度

表 3

No.	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	R ₂ O (%)	Total (%)	S. M.	I. M.	H. M.	ブレン (cm ² /g)
1	23.32	5.02	3.28	65.96	1.61	0.74	99.93	2.81	1.53	2.09	7340
2	22.88	4.97	3.21	66.03	1.45	0.47	99.01	2.80	1.55	2.12	7520
3	22.94	4.94	3.14	66.31	1.43	0.60	99.36	2.84	1.57	2.14	7750
4	22.88	5.03	3.11	66.10	1.52	0.49	99.13	2.81	1.62	2.13	7960
5	23.08	5.03	3.22	65.96	1.58	0.36	99.23	2.80	1.56	2.10	7150

6	22.96	5.02	3.22	66.10	1.55	0.56	99.41	2.79	1.56	2.12	7640
7	22.94	5.06	3.28	66.10	1.50	0.64	99.52	2.75	1.54	2.11	7580
8	23.02	4.93	3.21	66.38	1.60	0.46	99.60	2.83	1.53	2.13	7490
9	22.98	5.13	3.21	65.96	1.62	0.78	99.68	2.76	1.60	2.10	7420
\bar{x}								2.799	1.562	2.116	7539
R								0.09	0.09	0.05	810
σ								0.0294	0.0331	0.0230	238.5

表3の R_2O を除いた化学成分は、焼成分析によつた。また、各調合原料のSM, IM, HM, 粉末度(ブレン)は、それぞれの 2σ 以内になつたので原料の調合を一応じゅうぶんなものとして、焼成用試料とした。

[4] 遊離石灰試験

焼成法は2-[2]で述べた通りである。

この試験における因子の表示法を次のようにする。

A: 原料種別

A₁: 粘土質原料として土井粘土を使用したもの。

A₂: 粘土質原料としてコットレルダストを使用したもの。

A₃: 粘土質原料として、コットレルダスト、+マルチクロン、+燃焼室ダストを使用したもの。

A₄: 粘土質原料として、上記全ダスト、+ストーカ灰カスを使用したもの。

A₅: 粘土質原料として、中山製鋼高炉スラグを使用したもの。

B: 焼成温度

B₁: 1300°Cに焼成したもの

B₂: 1350°Cに焼成したもの

B₃: 1400°Cに焼成したもの

C: 土井粘土の置換割合

C₁: 各粘土質原料を単に100%使用したもの。

C₂: 土井粘土と他の各粘土質原料を50%ずつ使用したもの。

実験結果は表4の通りである。ただし各原料はBの各水準で、2回ずつランダムに焼成を行い、その焼成試料についてランダムに1回の分析を行った。遊離石灰が焼成温度によって減少していることは、表4より明らかであり、またA因子とC因子とは完全な直交計画でないので、BとCの各組み合わせごとにA₁とA₂~A₅の平均値の差の検定を行った。

表 4 (単位%)

	B ₁		B ₂		B ₃	
	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂
A ₁	1.50	—	0.38	—	0.04	—
	1.02	—	0.20	—	0.02	—
A ₂	4.27	2.39	0.37	0.45	0.05	0.06
	3.00	1.71	0.21	0.21	0.02	0.03
A ₃	1.98	2.86	0.16	0.12	0.04	0.03
	3.04	1.52	0.10	0.20	0.05	0.06
A ₄	4.19	1.85	0.21	0.70	0.03	0.06
	4.40	2.25	0.20	0.87	0.05	0.09
A ₅	4.97	2.82	1.60	1.31	0.11	0.09
	4.66	4.32	1.45	1.43	0.12	0.11

表 5 (単位%)

	B ₁		B ₂		B ₃	
	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂	C ₁	C ₂
A ₁	1.26	—	0.29	—	0.03	—
A ₂	3.63*	2.05	0.29	0.33	0.04	0.04
A ₃	2.01	2.19	0.13	0.16	0.04	0.04
A ₄	4.29*	2.05	0.21	0.78*	0.04	0.08
A ₅	4.81*	3.57*	1.52*	1.37*	0.12*	0.10*

表5の数字は平均値であり、また※印はA₁とA₂~A₅の平均値の差の検定の結果、 $\alpha = 0.05$ で有意差のあるものである。

表5からわかるようにA₅を除いたほかはA₁と比較して特に遊離石灰に差があるとはいえない。ただし焼成温度1350°Cの場合はA₁が最も少い。全般的な傾向としてはA₁が少くA₅が多くA₂~A₄はその中間位である。

[5] 強さ試験

焼成法、強さ試験法は2-[2], 2-[3]で述べた通りである。この試験における因子の表示法を次のようにする。

- A : } 遊離石灰試験の場合に準ずる。
- C : }
- B : 焼成回数
 - B₁ : 第1回焼成
 - B₂ : 第2回焼成

各試製セメントの化学成分および粉末度ブレン値は表6の通りである。表6の各ワケ内は左方からSO₃(%) R₂O(%), 粉末度ブレンの順に記入した。ま

た SO₃ 及び R₂O のほかの化学成分は表3と同じ故省略した。

SO₃, R₂O, 粉末度ブレンの \bar{x} , R びのは次のようになる。

SO₃ : $\bar{x}=1.432$, R=0.31, $\sigma=0.0985$

R₂O : $\bar{x}=0.227$, R=0.22, $\sigma=0.018$

粉末ブレン : $\bar{x}=3462$, R=220, $\sigma=79.4$

SO₃, 粉末ブレンは共に σ がかなり大きくなつたが、各データーはすべて $\bar{x} \pm 2\sigma$ 以内となつたので、一応じゆうぶんなものとしてこの試製セメントで強さ試験を行つた。

表 6

	C ₁						C ₂					
	B ₁			B ₂			B ₁			B ₂		
A ₁	(%) 1.31	(%) 0.36	(cm ² /g) 3540	1.26	0.38	3550	—	—	—	—	—	—
A ₂	1.43	0.28	3350	1.44	0.31	3340	1.36	0.31	3480	1.39	0.35	3500
A ₃	1.40	0.31	3530	1.54	0.30	3460	1.26	0.31	3350	1.52	0.33	3480
A ₄	1.33	0.22	3440	1.52	0.24	3340	1.52	0.30	3500	1.45	0.26	3540
A ₅	1.54	0.20	3360	1.43	0.16	3490	1.51	0.34	3560	1.57	0.29	3510

(1) 3日強さ

3日強さの試験結果は表7の通りである。ただし各試製セメントについて4ケの試験供試体を作り、そのおのおのについて強さ試験を行つた。

表7の C₁ 水準についてAを母数因子、Bを対応のない変量因子として、4回繰り返しの二元配置の分散

分析を行つた結果は表8である。この際 $\bar{R}=25$
 $D_4\bar{R}=57.1$ $\bar{R}/d_2=12.15=\hat{\sigma}_e$ である。

表8(分散分析表)から、Aは有意でなくB(A)(焼成誤差, +SO₃ 誤差+ブレン誤差)が1%有意となつた。

表 7 (単位 kg/cm²)

	C ₁				C ₂			
	B ₁		B ₂		B ₁		B ₂	
A ₁	94	89	107	122	—	—	—	—
	87	95	87	83	—	—	—	—
A ₂	141	161	129	115	119	145	121	116
	144	154	127	119	117	92	92	95
A ₃	119	101	172	198	140	122	155	128
	106	105	162	167	130	161	156	112
A ₄	145	136	113	90	92	82	123	126
	138	131	92	122	92	99	149	149
A ₅	122	128	124	124	109	123	99	99
	154	124	161	133	123	117	93	97

表 8 (分散分析表)

要 因	s. s	d. f.	m. s.	Fo	E(V)
A	10825	4	2706	1.05	$\sigma_E^2 + 4\sigma_{B(A)}^2 + 8\sigma_A^2$
B(A)	12870	5	2574	16.1**	$\sigma_E^2 + 4\sigma_{B(A)}^2$
E	4805	30	160		$\sigma_E^2 = \sigma_M^2$
計	28500	39			

次に A_1 と $A_2 \sim A_5$ の平均値の差の検定では

$$d'(0.05) = \sqrt{F_{30}^2(0.05) \times 2 \times 8 \times 160} = 103.3$$

$$|T_1 - T_2| = 326 > d'(0.05)$$

$$|T_1 - T_3| = 366 > d'(0.05)$$

$$|T_1 - T_4| = 203 > //$$

$$|T_1 - T_5| = 306 > //$$

従つて A_1 と $A_2 \sim A_5$ の平均値は有意水準 5% で全部有意となる。すなわち C_1 水準における 3 日強さは A_1 が最も小さい。

以上と全く同様な手法で C_2 水準について解析すればやはり B(A) が 1% 有意、また平均値では A_5 を除いた $A_2 \sim A_4$ は A_1 と 5% で有意差がある。すなわち A_1 と A_5 は小さい。

(2) 7 日強さ

7 日強さの試験結果は表 9 の通りである。ただし各試製セメントについて 3 ケの供試体を作り、そのおのについて強さ試験を行った。

表 9 (単位 kg/cm^2)

	C_1						C_2					
	B_1			B_2			B_1			B_2'		
A_1	135	148	159	166	180	163	—	—	—	—	—	—
A_2	196	228	228	197	221	166	168	217	180	211	203	197
A_3	230	138	212	207	261	226	184	216	192	224	232	199
A_4	221	227	224	169	184	157	194	184	162	206	216	227
A_5	194	203	248	222	223	207	226	152	159	151	168	138

(3) 28 日強さ

28 日強さの試験結果は表 10 の通りである。ただし各

試製セメントについて 3 コの供試体を作りそのおのについて強さ試験を行った。

表 10 (単位 kg/cm^2)

	C_1						C_2					
	B_1			B_2			B_1			B_2		
A_1	280	258	277	404	294	343	—	—	—	—	—	—
A_2	390	338	342	348	361	410	361	285	371	368	322	284
A_3	187	322	340	368	320	328	405	396	424	285	322	366
A_4	387	348	348	296	338	304	350	284	329	390	346	377
A_5	415	414	349	383	382	353	224	286	331	299	271	274

7 日及び 28 日強さ試験結果を、3 日強さの場合と同様に分散分析および A_1 と $A_2 \sim A_5$ の平均値の差の検定を行った結果を総合すると表 11 のようになる。

すなわち、11 表よりモルタル強く試験誤差は各材令において変らないが焼成誤差は短期材令程大きく粘土質原料間の差異を打ち消し長期材令になるにつれて焼

成誤差が小さくなり、粘土質原料間の差異が表われている。しかしながら、土井粘土と他の粘土質原料を比較すれば、短期強さ、長期強さ共に、土井粘土を使用

した場合が小さい。また土井粘土に対する他の粘土質原料の置換割合が50%以下程度では、その長期強度はいずれも大きな差異はない。

表 11

項目	材令	3日	7日	28日
モルタル強さ 試験誤差		$\sigma_M = 12 \sim 14 \text{ kg/cm}^2$ $C_M \doteq 10\%$	$\sigma_M = \text{約}22 \text{ kg/cm}$ $C_M = \text{約}12\%$	$\sigma_M = \text{約}35 \text{ kg/cm}^2$ $C_M = 10\%$
焼成誤差 + SO ₃ % 誤差 + プレーン誤差		$\sigma_{B(A)} = \text{約}20 \text{ kg/cm}^2$ $C_{B(A)} = \text{約}17\%$	$\sigma_{B(A)} = \text{約}18 \text{ kg/cm}^2$ $C_{B(A)} = \text{約}10\%$	$\sigma_{E(A)} = \text{約}28 \text{ kg/cm}^2$ $C_{E(A)} = \text{約}8\%$
分散分析結果		$\sigma_{A^2} \doteq 0$ $\sigma^2_{B(A)}$ が 1% 有意	1) C ₁ の場合 $\sigma^2_{A^2} \doteq 0$ $\sigma^2_{B(A)}$ が 5% 有意 2) C ₂ の場合 $\sigma^2_{A^2}$ が 1% 有意 $\sigma^2_{B(A)} \doteq 0$	1) C ₁ の場合 $\sigma^2_{A^2}$ が 5% 有意 $\sigma^2_{B(A)} \doteq 0$ 2) C ₂ の場合 $\sigma^2_{A^2} \doteq 0$ $\sigma^2_{B(A)}$ が 5% 有意
A ₁₂ とA ₂ ~A ₅ の 平均値の差の検 定結果		すべて5%で有意差あり A ₁ が最が小さい	すべて5%で有意差あり A ₁ が最も小さい	1) C ₁ の場合 A ₃ を除いて5%有意 2) C ₂ の場合 A ₃ の他は有意差なし
C ₁ とC ₂ の比較		C ₁ が約12 kg/cm ² 大きい	C ₁ が約12 kg/cm ² 大きい	C ₁ が約14 kg/cm ² 大きい

注 表11中の5%及び1%は検定の際の危険率を示す。

3. むすび

以上の実験結果を要約すれば次のようである。

- (1) 各粘土質原料の焼成難易性を遊離石灰の測定結果から判断すれば、ボイラ、アッシュと土井粘土との差異は認められない。高炉スラグは他の粘土質原料と比較して遊離石灰が著しく多くなったが、これは高炉スラグが他の原料より粉碎し難いと言う点からスラグ自身の粉末が粗大であったた

めと考えられる。

- (2) 各粘土質原料を使用して試製したセメントの強さ試験では、焼成誤差がかなり大きく試験結果の信頼性が低くなったが、ボイラアッシュは短期、長期共に土井粘土よりすぐれている。また土井粘土に対するボイラアッシュおよびスラグの置換割合が小さいと強さが、やや減少してくるようである。以上の点からボイラアッシュはじゅうぶんと土井粘土に代り得るものと考えられる。