

乾燥スラッジ微粉末の処理条件が再水和挙動に与える影響の検討

伊代田岳史^{*1} 荒木萌^{*2} 宮崎幹太^{*2} 大川憲^{*3}

*1 芝浦工業大学 工学部土木工学科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

*2 芝浦工業大学 大学院理工学研究科(〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

*3 三和石産株式会社 テスティング事業部(〒252-0823 神奈川県藤沢市菖蒲沢仲之桜 710)

要旨: レディーミクストコンクリート工場におけるスラッジ処理は莫大な費用と環境負荷が著しい。このスラッジを乾燥スラッジ微粉末として有効利用する検討が実施されているが、本研究ではその処理工程に着目し、処理までに要する時間とその処理温度が再水和挙動と硬化体特性に与える影響を整理した。その結果、処理時間が長くなると水和の進行により再水和能力が劣ること、処理温度が 500℃程度で遊離石灰が生じて再水和能力が向上することが分かった。また、一度水和した試製水和セメントの再水和能力は、その粉体に含まれる水酸化カルシウム量が指標となることを示した。さらに再水和することで物質移動特性も向上することが確認できたが、製品 DSP は試製水和セメントの物質移動抵抗性とは異なる挙動となった。

キーワード: 乾燥スラッジ微粉末、再水和挙動、物質移動特性、強度発現性、水酸化カルシウム量

1. はじめに

地球環境問題への対応と持続可能な社会の実現に向けて、建設業界においても環境負荷低減の施策が望まれる。コンクリート分野においては、現場で利用されなかったレディーミクストコンクリートの残コンや戻りコンの処理の工夫¹⁾が望まれる。これらのコンクリートは、通常は硬化処理されるか洗浄処理が施されている。ここで洗浄処理においては、骨材やスラッジ水は再利用できるが、スラッジについては利用方法があまりなく、建設廃材として処理されている。これには膨大なコストがかかる上に環境負荷も大きい。そんな中、スラッジを粉体として再利用する技術^{2,3)}が考案されている。これにより廃棄するスラッジの再利用が可能となることから注目が高い技術であるといえる。

しかしながら、この乾燥スラッジ微粉末(DSP)は一度水和反応をしていることから、強度発現が大きくは期待できず、未水和セメントと比較すると 6 割程度であるとの報告⁴⁻⁶⁾がある。ただし、DSP を製造するまでに要する時間(処理時間)に大きく依存することが知られている。また、このような一度水和した粉体の再水和挙動や硬化体の空隙・物質移動特性は不明なことが多い。

DSP は一度出荷されたレディーミクストコンクリートが、残コンまたは戻りコンとして再度レディーミクストコンクリート工場に戻ってきたコンクリートが材料となる。戻ってきたコンクリートをまだ硬化する前に洗浄処理し、回収骨材およびスラッジ水を回収した後に残るスラッジを用いて製造される。そのため、一度コンクリートが製造されてから処理するまでの時間(デリバリーの時間も含む)およびコンクリートを製造する季節

により、水和の進行度合いが異なっていることが想定される。その処理までの時間は早ければ 3 時間程度であり、遅ければ 24 時間程度となる。洗浄処理されて得られたスラッジは、脱水処理されたのちに回転型ドラム内で乾燥される。このときバーナーの燃焼温度は 500℃程度であり、実際の回転型ドラム内の温度は 100~130℃程度であると想定される。乾燥は含水率が 1~2% になるまで 60 分程度処理を行っている。このように処理工程を踏んで乾燥して得られた粉末を DSP として再利用している。

そこで本研究では、この DSP の製造工程に着目し、処理までに要する時間と乾燥温度を変動させた試製水和セメントを用いることで、粉体としての物理特性を明確にするとともに、再水和挙動および硬化体の強度発現や物質移動特性ならびにそれを支配すると考えられる空隙特性を評価した。また、一度水和した粉体の再水和ポテンシャルを評価する指標を確立することを目的とした。

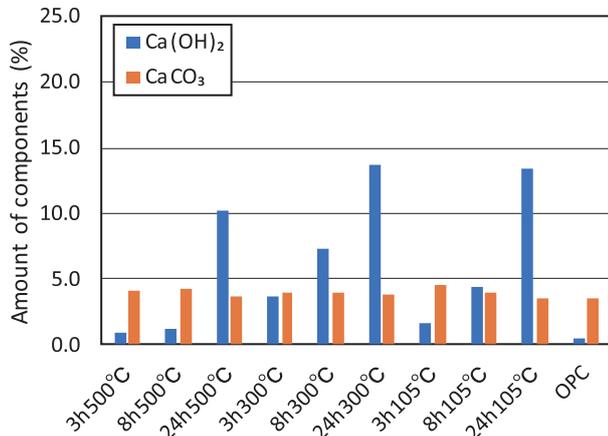
2. 乾燥スラッジ微粉末の再水和挙動

2.1 実験概要

乾燥スラッジ微粉末の再水和挙動について整理をするために、まずは製造工程に着目した。乾燥処理までにかかる時間(処理時間)および乾燥温度を変化させた試製水和セメントと比較用としてその原料として用いた普通ポルトランドセメントを用いた。試製水和セメントの一覧を Table 1 に示す。処理時間は 3、8、24 時間を設定した。その根拠は、実際の DSP 製造において起こりうる代表的な時間であるためである。一方、乾燥温度は 105、300、500℃とした。その理由として製品製造時の

Table 1 Trial hydrated cement powders

		Processing time		
		3h	8h	24h
Drying temp.	105 °C	3h105 °C	8h105 °C	24h105 °C
	300 °C	3h300 °C	8h300 °C	24h300 °C
	500 °C	3h500 °C	8h500 °C	24h500 °C

Fig. 2 Amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 on hydrated cement

乾燥温度は部分的に異なることおよび温度による変動があるかを確認するためである。乾燥時間は、本研究では3時間とし、経時的に試料の質量の変化がないことを確認した。これは、すべての試料において含水率の統一を図るため行ったものである。また、試製水和セメントは、水和に十分な水分量として W/C を 100 % に設定し攪拌することで、処理時間まで水和を促した。処理時間が経過した後、3 時間ではアセトンにより水和を停止し、その他の 8、24 時間は即座に乾燥温度にて水分を逸散させた。なお、3 時間の処理時間は乾燥温度 40 °C での水和停止では、水分が逸散する間に水和が進行してしまうことを考慮し、アセトンを用いて水和停止した。水和停止した試料は遊星ミルにより粉末化して再水和試料として用いた。

2.2 試製水和セメントの組成

上記粉体を用いて再水和前の粉体の鉱物を調査するために処理温度の異なる試料を用いて粉末 X 線回折試験を行った。試験結果を Fig. 1 に重ねて示す。この解析結果より、処理時間が長くなるほど未水和鉱物が減少し、水和生成物が多くなっていることがわかる。当然のことであるが、水和時間に応じて水和が進行しているといえる。ただし、乾燥温度 500 °C の場合には、105 °C や 300 °C で乾燥させた場合と比較し水酸化カルシウムのピークは減少している。これは、450 °C を超えた乾燥温度により水和物の脱水が生じ、水酸化カルシウムが遊離石灰に変化していることを意味していると考えられる。ここで、試製水和セメントを用いて示差熱重量分析を実施し

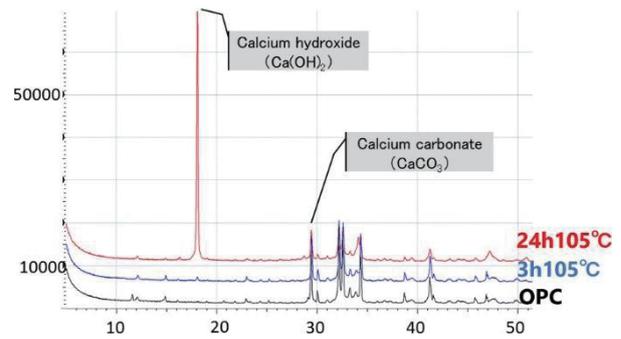


Fig. 1 Results on XRD of before rehydrated cements

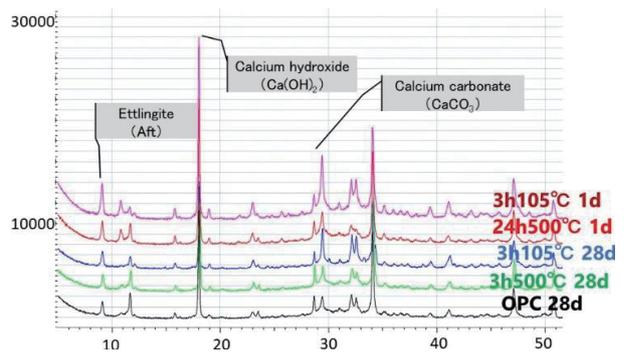


Fig. 3 Results of XRD of rehydrated cements

た。この結果より、水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム量を調査した結果を Fig. 2 に示す。前述の通り、処理時間が長くなるほど水酸化カルシウムの量は増加している。しかしながら 500 °C の処理温度では、水酸化カルシウムが減少していることがわかる。一方、炭酸カルシウムの量はどの処理時間・温度においても同程度であることから、この炭酸カルシウムは当初からポルトランドセメントに含有される少量混合成分の石灰石微粉末であると想像できる。

2.3 再水和挙動の検討

次に W/P を 50 % で一定としたそれぞれの粉体を用いたセメントペーストの再水和挙動を調査するために、再水和材齢 1、3、28 日での水和生成物の変化を、XRD を用いて解析した結果の一例を Fig. 3 に示す。これより、水和物として生成される物質にはどの粉体においても大差がないことがわかる。また、OPC と試製水和セメントでも大きな差が認められない。

次に再水和挙動を定量的に検討するために、TG-DTA により求めた、再水和材齢 28 日の水酸化カルシウム量および炭酸カルシウム量を Fig. 4 に示す。まず炭酸カルシウム量はいずれの粉体も OPC と同程度であることがわかり、Fig. 2 と比較するとそもそも含有していた炭酸カルシウムがいずれの粉体においても若干消費されているが、その差はほとんど認められない。一方、水酸化カルシウムに着目すると、ほぼ同程度の水酸化カルシウム量が生成しているが、その中でも処理時間が長い 24 時間では、若干ではあるが、水酸化カルシウム

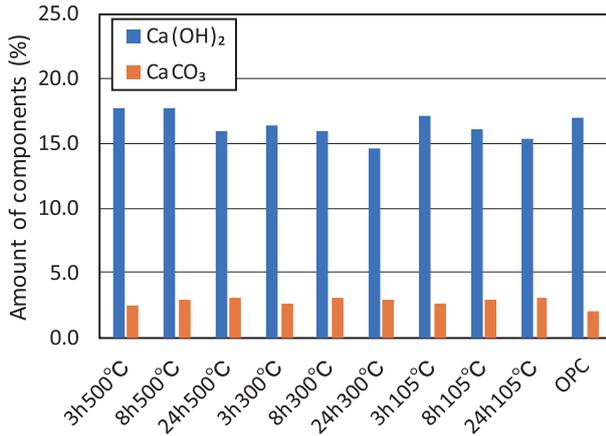


Fig. 4 Amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 on rehydrated cements

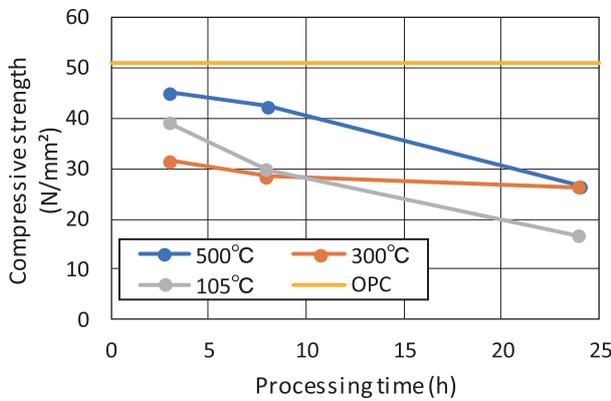


Fig. 5 Results of compressive strength

量が少ない傾向にある。一方、処理温度の影響は低温ほど若干ではあるが少ない傾向にあった。500℃程度で処理をした場合も同程度の水酸化カルシウムが生成していることから、再水和能力が高いことが明らかとなった。このように再水和前の試料に含まれている水酸化カルシウム量にあまり依存せずに、再水和材齢 28 日では同程度の水酸化カルシウム量が検出されることが分かった。このことは、再水和により生成する水酸化カルシウム量に差があることを示しているといえる。つまり処理温度や処理時間によらず再水和反応は起こっているが、試製水和セメント中の水酸化カルシウムには依存せずに最終的な水酸化カルシウム量は同等になることから、その再水和能力は異なることが示唆された。

3. 再水和セメントの強度発現と物質移動抵抗性

試製水和セメントと OPC を用いて $W/P=50\%$ 、 $S/C=3$ の JIS モルタルを作製して、それぞれの試料を用いたときの強度および物質移動抵抗性を確認した。本試験でのモルタルの配合を Table 2 にまとめて示す。なお、基本的には化学混和剤は用いずにモルタルを作製することを目標としたが、一部の配合では練り混ぜを可能にするために、高性能減水剤をセメント重量に対して

Table 2 Mix proportion

	W/C	W	C	S	Admixture (%)
OPC					0
3h105℃	50 %	225	450	1350	0
3h300℃					3
3h500℃					6
8h105℃					1
8h300℃					2
8h500℃					4
24h105℃					1
24h300℃					2
24h500℃					5

1~6% の範囲で添加して調整した。強度試験では $\phi 50 \times 100\text{mm}$ 、物質移動抵抗性である塩分浸透試験および中性化促進試験は $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の試験体を用いた。試験体はいずれも 28 日間の封緘養生を施したものを試料とした。なお、本研究ではモルタルを用いた中性化試験を実施しており、封緘養生での供試体を用いたため、乾燥期間は設けていない。

3.1 強度発現性

Fig. 5 にすべての粉体を用いたモルタルの封緘養生 28 日における圧縮強度を示す。OPC の強度と比較すると、すべての試製水和セメントで強度は低下している。処理時間が短いほど強度が高く、処理時間が 24 時間となると、処理温度にかかわらず 5 割程度の強度しか得られていないことがわかる。また、処理温度が 500℃ 以外では、処理時間が短くても 6~7 割の強度しか得られていないことがわかった。この結果より、再水和による硬化体では強度発現が小さくなることが示された。さらに、処理時間が短いほど強度が得られるという関係性が得られた。

3.2 物質移動抵抗性

Fig. 6 に試製水和セメントを用いた再水和材齢 28 日後から実施した塩水浸漬における塩分浸透深さの経時変化を示す。これよりいずれの処理温度においても処理時間が長くなるほど塩分浸透深さが大きいことがわかる。また OPC と比較すると、どの粉体においても塩分浸透深さが大きくなっており、塩分に対する抵抗性は低いことがわかる。

同様に Fig. 7 は養生 28 日経過後の促進中性化深さの経時変化を示した。この結果もおおむね処理温度によらず処理時間が長いほど中性化深さが大きいことがわかる。一方で OPC と比較すると、OPC の中性化の進行に比べて、試製水和セメントでは著しく大きな中性化深さであることがわかる。なぜ OPC に比較して再水和セメントが大きな中性化深さとなるのかは、移動経路となる空隙径や水和物による CO_2 の吸着性能に依存することも考慮して今後検討していく予定である。

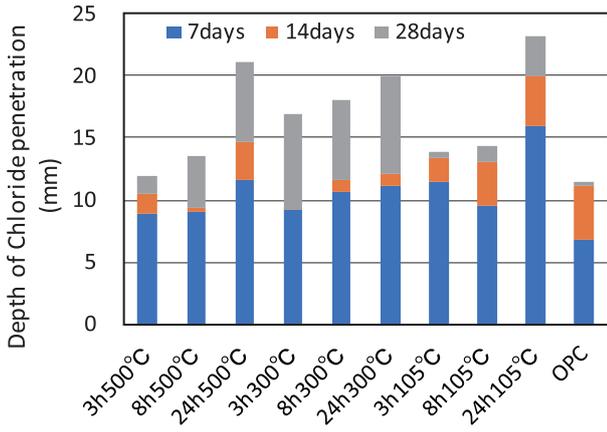


Fig. 6 Results of chloride ion penetration depth

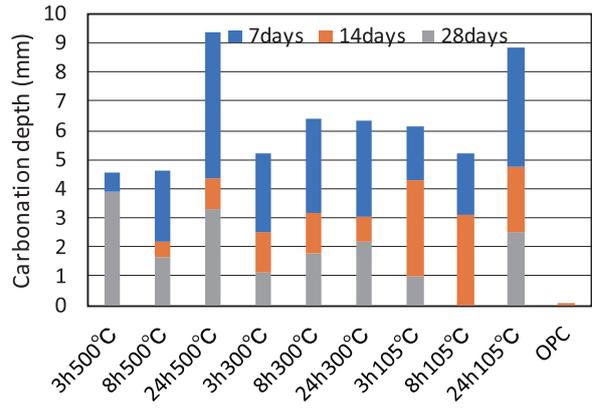


Fig. 7 Results of carbonation Depth

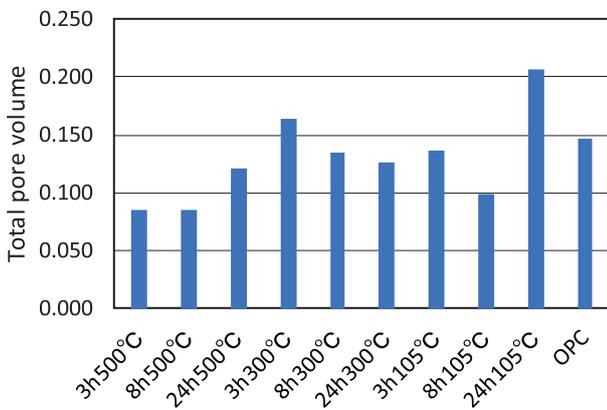


Fig. 8 Results of total pore volume

3.3 空隙特性

Fig. 8 はアルキメデス法を用いた封緘養生 28 日再水和後の総空隙率を表したものである。これより 500 °C 程度で処理した場合には、処理時間が長いほど総空隙量が大きくなる結果となっており、これは、再水和能力が低いことからであると考えられる。一方で 300 °C および 105 °C では処理時間が長いほど総空隙量が小さい傾向にある。これは、再水和能力は向上するものの初期の水和にて形成された空隙が少ないためかと考えられるが、現状では初期水合および再水合と空隙の関係は認められない。今後この整理を進める必要があると考えられる。ここで Fig. 9 に再水和材齢 28 日における圧縮強度および暴露 28 日における塩分浸透深さ、中性化深さと総空隙量との関係を示す。概ね空隙の増加に伴い強度および物質移動抵抗性は低下していることがわかる。しかしながら、OPC に着目すると、同一総空隙量において、試製水和セメントと比べて強度や物質移動抵抗性は高い。この結果は、これまでの同一配合のモルタルにおける空隙量とそれぞれの特性値との関係と同程度であったことから、むしろ試製水和セメントを再水和させた場合、通常の未水和セメントの水和挙動とは空隙特性が異なる可能性が示唆された。

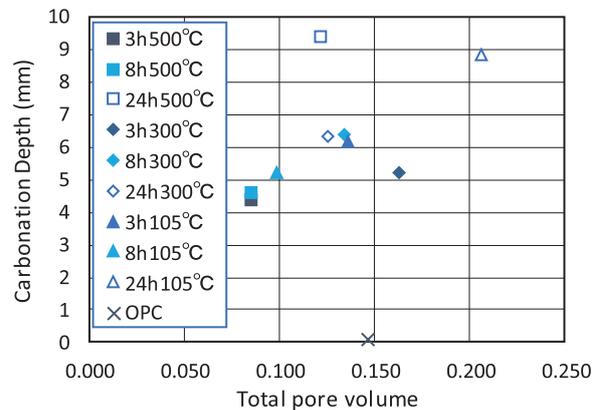
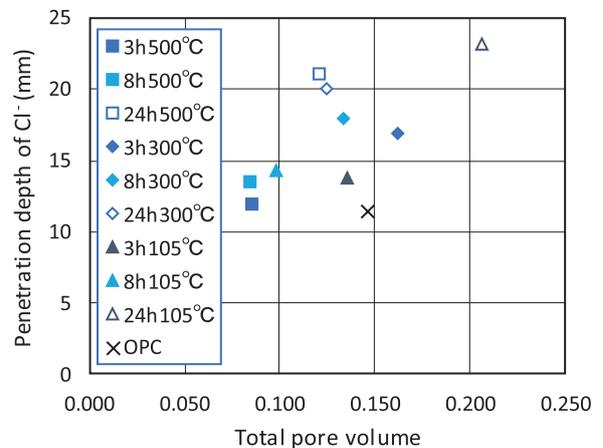
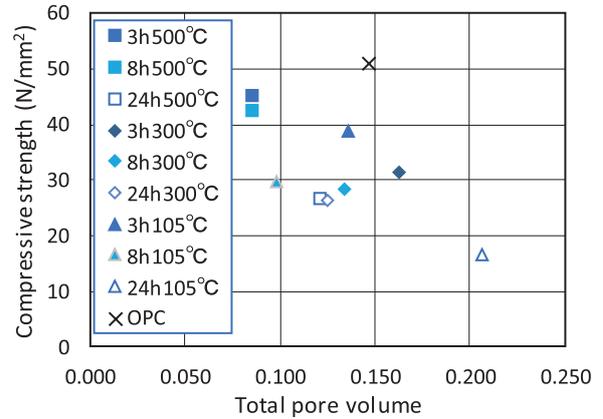
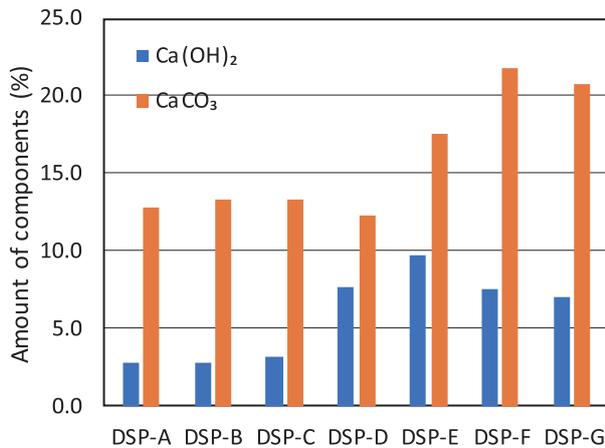


Fig. 9 Relationship pore and hardened properties

Table 3 Properties of DSP

	Processing time (h)	Density (g/cm ³)	Specific surface area (cm ² /g)
OPC	—	3.16	3250
DSP-A	8	2.81	6020
DSP-B	6	2.69	6740
DSP-C	5	2.81	7410
DSP-D	9	2.58	8920
DSP-E	24	2.43	10040
DSP-F	12	2.46	10590
DSP-G	24	2.45	11400

Fig. 11 Amount of Ca(OH)₂ and CaCO₃ on DSP

4. 再水和能力の推定方法の検討

4.1 強熱減量による検討

一度水和したセメントの強度や物質移動特性を評価するためには、再水和能力を定量的に把握することが重要であると考えられる。そこで、既報⁵⁾である製品として製造された Table 3 に示す処理時間の異なる DSP も含めた総合的な再水和能力の評価を行う。なお、今回用いた DSP は出荷履歴より、原料のコンクリートに用いられたセメントは普通ポルトランドセメントであることを確認しており、今回の試製水和セメントと同一であることを付記する。そこでまず、再水和材齢 28 日における結合水量から初期の強熱減量値を減ずることで再水和時に結合した水分を定量的に評価することとした。そのようにして求めた再水和による結合水量の増加と圧縮強度の関係を Fig. 10 に示す。ここでは試製水和セメントであれば、再水和時の結合水量が大きいほど強度発現が高くなっていることがわかる。一方で製品 DSP では再水和による結合水量が小さいこともあるが、その変化による強度発現は大きく認められない。この原因の分析のために、試製水和セメントと製品 DSP の相違点を検討する。ここで、製品 DSP の再水和前の Ca(OH)₂ および CaCO₃ 量を TG-DTA で計測した結果を Fig. 11 に示す。

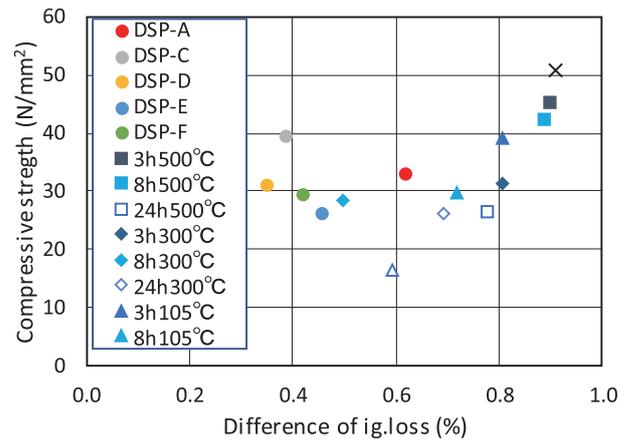


Fig. 10 Compressive strength and difference of ig.loss

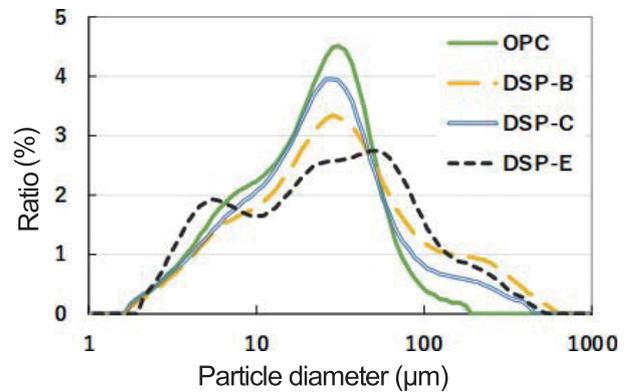


Fig. 12 Particle distribution

Fig. 2 の再水和後の試製セメントと比較すると、再水和後の試製水和セメントの CaCO₃ 量は一定だったが、製品 DSP では CaCO₃ 量は一定ではなく、また普通ポルトランドセメントの少量混合成分として含まれていると考えられる CaCO₃ 量よりもはるかに大量の CaCO₃ が混入していることがわかる。これは製品 DSP がコンクリートから製造されることを考えると、使用された骨材の微粒分などが含まれている可能性を示していると考えられる。事実、Table 3 に示した通り処理時間が長くなることで水和が進行し、粉体としての密度が減少するとともに、粉末度が大きくなっていることがわかる。密度の減少は水和による水和物の生成により水分が取り込まれていることから理解しやすい。一方、粉末度の上昇については、水和物が未水和セメントよりも小さな粒子であることに加えて、それらの粉体が凝集していることが推測できる。ここでの粉末度はブレン透過装置による測定結果であるが、Fig. 12 にレーザー粒度分布測定結果を示す。これより、DSP では未水和セメントと比較して小径の粉体が多く存在し、粒度が細かいものとなっているわけではなく、一部大きな径の粒子も混在していることがわかる。これは、製造上混和してしまう細骨材の微粒分および水和物の凝集によるものであると考えられ

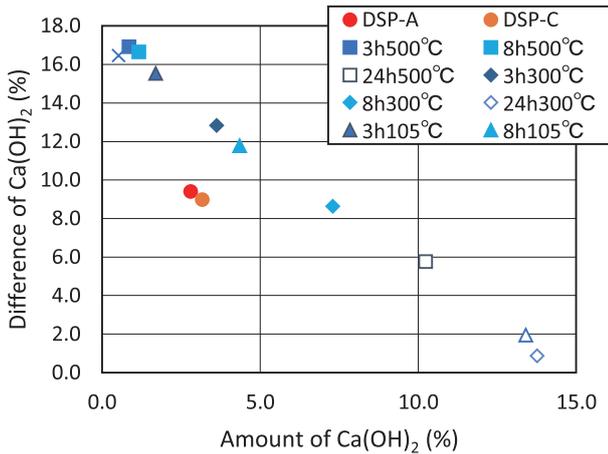


Fig. 13 Amount of difference of Ca(OH)₂

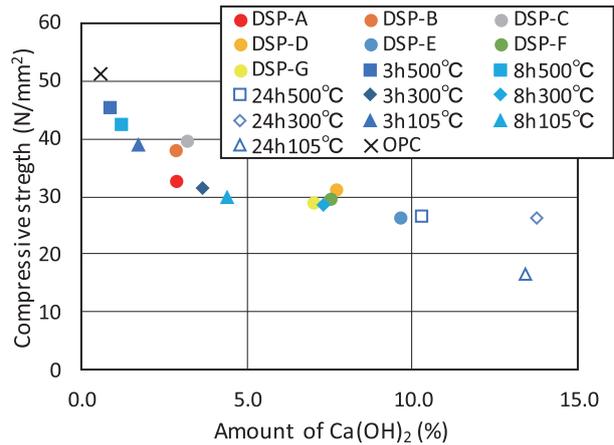


Fig. 14 Compressive strength on Ca(OH)₂

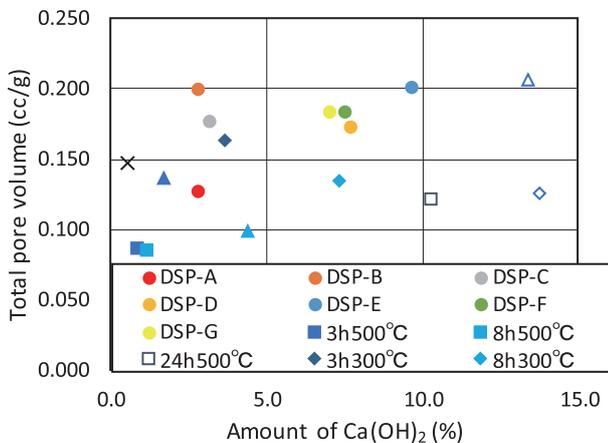


Fig. 15 Total pore volume on amount Ca(OH)₂

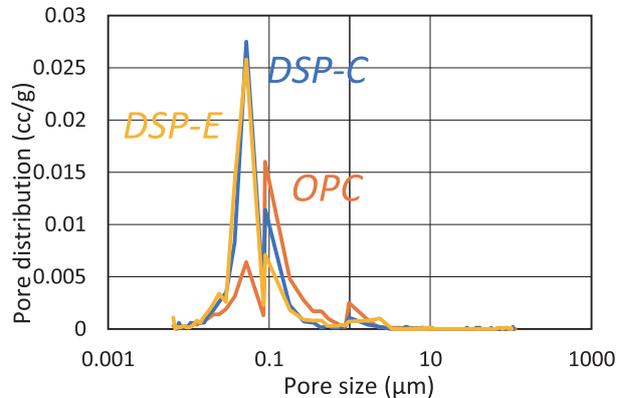


Fig. 16 Pore size distribution

る。ブレン透過装置では、正規分布の粒子を想定した測定方法であることから、このような粒度分布では正確な測定ができていないといえる。そのため、粒度が細かいと判定されてしまうことが考えられる。

4.2 含有水酸化カルシウム量による検討

このように強熱減量値の比較では整理が困難であるため、他の方法が必要である。ここで、再水和前の試料の特性を考慮した場合、未水和鉍物量を定量することは非常に高度な技術であり困難を極めると想像する。そこで、ここでは再水和前の水酸化カルシウム含有量に着目した。水酸化カルシウムは水和により生成する水和物であり、また炭酸化などの作用により炭酸カルシウムとなることおよびその処理温度により遊離石灰になることを考慮すると、含有量には一定の意味があると考えたためである。そこで Fig. 13 に再水和前の水酸化カルシウム含有量と 28 日再水和前後における水酸化カルシウム量の関係を示した。製品 DSP の結果において若干のばらつきが認められるものの、すべての試料においておおむね再水和前の水酸化カルシウム量が多いほど、水和後の水酸化カルシウム生成量が少なくなることが分かっ

た。そこで、Fig. 14 は含有水酸化カルシウム量と材齢 28 日における強度との関係を示したものである。これより、再水和時の強度発現には、含有している水酸化カルシウムの量が大きく影響しており、水酸化カルシウムが多く含有することで、再水和能力が低下し強度発現が滞ることがわかる。なお、本検討において用いたのは TG-DTA の定量分析であり、必ずしも簡易に計測することはできないが、今後電気炉による温度差から求める強熱減量での評価が可能かも含めて検討を加える予定である。一方で前述した空隙特性は Fig. 15 に示す通り、水酸化カルシウム含有量と総空隙量の関係は一定の関係が得られず、硬化体の特性を考慮すると、含有している水和物により空隙構造が複雑化されることも考えられ、物質移動特性との関連は得ることができなかった。そこで、OPC および製品 DSP の硬化体の水銀圧入式ポロシメータにより測定した空隙径分布を Fig. 16 に示す。これより、OPC の水和により形成された空隙径と比較して DSP では小さな空隙径でピークが得られることがわかり、空隙特性が異なるものと示唆された。このように空隙構造として小径側にピークが得られたものの、小さい空隙が多量にあるのか、インクボトルが生じている

のかは未解明であり、この空隙構造の特性と物質透過性との関係についても今後検討を進める予定である。ただしこれらの再水和前に残存する水和物が特殊な空隙構造を形成している可能性も示唆され、一方でこの水和物を上手に利用することで、物質移動抵抗性を向上させるカギになる可能性も示唆できた。

5. まとめ

本研究によって得られた成果を下記にまとめる。

- (1) スラッジの有効利用を目的とした乾燥スラッジ微粉末の製造工程において、処理までに要する時間は水和の進行を左右するため非常に重要である。処理時間が長くなればなるほど再水和能力が低下する。一方、処理温度においては、500℃程度の処理によりCaCO₃の脱炭酸が生じて、遊離石灰が生ずるために再水和能力は向上する。
- (2) 試製水和セメントを用いた場合、再水和により生成する水酸化カルシウムを用いることで、強度や物質移動抵抗性の能力を推測することが可能である。
- (3) 一度水和したセメントは、未水和セメントと比較すると複雑な空隙構造を形成することが想定され、物質移動特性は強度と関係性が低い。一方で中性化抵抗性は著しく低下する。
- (4) 製品乾燥スラッジ微粉末を含めても、粉体に含まれている水酸化カルシウム量により28日の強度推定が可能であることが示された。しかしながら物質移動特性は相関が認められず、今後は空隙構造に着目した検討が必要不可欠である。

謝辞：

本研究は元芝浦工業大学 吉成健吾氏および元芝浦工業大学大学院 中西縁氏に実験においてご協力いただきました。ここに付記し御礼申し上げます。

参考文献：

- 1) 日本コンクリート工学会：残コン・戻りコンの発生抑制および有効利用に関する技術検討委員会報告集、pp. 127-132 (2012)
- 2) 大川憲、川名正嗣、笠井哲郎：生コンスラッジ乾燥微粉末の諸特性、第36回土木学会関東支部、V-27 (2009)
- 3) 大川憲ほか：乾燥スラッジ微粉末と産業副産物混和材を併用したクリンカーフリーコンクリートに関する実験研究、日本建築学会構造系論文集、80巻、pp. 539-549 (2015)
- 4) 水野博貴ほか：水和反応に着目した乾燥スラッジ微粉末の強度発現性に関する検討、土木学会平成29年度全国大会第72回年次学術講演会、V-523 (2017)
- 5) 田籠混貴ほか：比表面積の異なる乾燥スラッジ微粉末の水和反応が強度に与える影響、第71回セメント技術大会、pp. 12-13 (2017)
- 6) 荒木萌、大川憲、伊代田岳史：乾燥スラッジ微粉末を使用したモルタルの耐久性に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol. 40, No. 1, pp. 1377-1382 (2018)

INFLUENCE OF PROCESSING CONDITIONS OF DRY SLUDGE POWDER ON REHYDRATION, STRENGTH AND DURABILITY

Takeshi IYODA^{*1}, Megumi ARAKI^{*2}, Kanta MIYAZAKI^{*2} and Ken OKAWA^{*3}

*1 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)

*2 SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan)

*3 SANWA SEKISAN CORPORATION (710, Syobusawa Nakanosakura, Fujisawa-shi, Kanagawa 252-0823, Japan)

ABSTRACT : Sludge treatment at a ready-mixed plant has significant high cost and high environmental impact. Although it has been studied to effectively use this sludge as a fine dry sludge powder. In this research, it focuses on the treatment process and influences the time required for the treatment and the treatment temperature on the rehydration behavior and the characteristics of hardened mortar. As a result, it was found that when the treatment time is prolonged, the rehydration ability is inferior due to the progress of hydration. And the rehydration ability is improved by generating free lime at a treatment temperature of about 500 degrees Celsius. In addition, it was shown that the amount of calcium hydroxide contained in the hydrated powder is an indicator of the rehydration ability. Furthermore, although it confirmed that a mass transfer characteristic improved. However, it does not same behavior on the product fine dry sludge powder.

KEY WORDS : Dry sludge powder, Rehydration, Mass transfer characteristics, Strength development, Amount of calcium hydroxide