

## 下水汚泥焼却灰中のリンによる凝結遅延とその対策に関する研究

日大生産工(院) ○伊藤 遼哉  
日大生産工 鶴澤 正美

## 1 諸言

産業廃棄物排出量は年間3.8億トンであり、下水汚泥はその約2割を占める<sup>1)</sup>。リサイクル率は2010年で78%であったが、東日本大震災の影響で建設資材としての利用が減って2011年ではリサイクル率が55%まで低下した<sup>2)</sup>。近年ではコンクリートへの利用やアスファルトへの混入などの研究・実績があるが埋め立て処理もされている。この埋め立て経費は下水道維持管理費の約9% (約450億円) を占めるまでになっている<sup>3)</sup>。そのため、下水汚泥のリサイクル率の回復と有効利用のための新しい技術開発は進めていかなければならない大きな課題である。

そこで研究者らは下水汚泥のリンとシリカに着目した。シリカはセメントの硬化反応である水和の際に、カルシウムと再結合してポゾラン反応を生じ強度増進効果がある。しかし、フライアッシュのような混和材として下水汚泥焼却灰は使われていない。その理由は、下水汚泥に豊富に含まれるリンにある。リンはセメント中のAliteやBeliteの水和反応を遅延もしくは停止するなどの悪影響を与える。下水汚泥焼却灰の水溶性リンがモルタルの練り混ぜ水に溶出することでこの悪影響が発現する可能性がある。そのため、フライアッシュはシリカ源としてセメントの混和材として積極的に使用され、JIS化されているのに対し、下水汚泥焼却灰は大量消費が可能なセメント産業やコンクリートの混和材として積極的に利用できないのが現状であり、使用してもその量はごくわずかに限定されている。リン成分の水和の阻害を防止することは高度な学術的意義を持ち、いまだにあまり研究例がない。さらに、コンクリート混和材成分としての使用が可能となれば、下水汚泥焼却灰の利用率の向上、埋め立て処分費の低減、エコ認証コンクリート製品の生産量拡大など、技術的にも産業的にも大きな波及効果となる基礎技術である。

本研究では、リン成分の水和の阻害の防止を目的として、下水汚泥焼却灰中のリン成分を飽和水酸化カルシウム溶液で固定化させ、セメントの混和材として使用できるかを検討した。

## 2 凝結時間試験

## 2・1 概要

下水汚泥焼却灰を混和材として利用する最大の課題は前述のとおりリンが含まれていることである。そこで著者らはリンを飽和水酸化カルシウム溶液で攪拌し処理することでリンを不溶性リン酸カルシウムとして固定化し、凝結遅延を起こしにくくできるのではないかと考えた。そこで本実験では未処理の下水汚泥焼却灰と処理した下水汚泥焼却灰での違いを凝結試験の結果などでその有効性を判断した。なお、飽和水酸化カルシウムを使用したのは、今後実用化していくうえで生コンスラッジ水の使用を視野に入れているためである。

## 2・2 使用材料

本実験に用いた使用材料は上水道水 (W)、普通ポルトランドセメント (C: 密度 $3.16\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )、下水汚泥焼却灰 (SA: 密度 $2.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )、標準砂(セメント協会強さ試験用)、飽和水酸化カルシウム溶液 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、関東化学 鹿1級を溶解)である。ろ紙はADVANCE No.2を使用した。

## 2・3 配合条件および実験手順

表-1にJIS R 5201に準拠したモルタルの凝結時間試験用の配合を示す。下水汚泥焼却灰はセメントの質量比で5%刻みに20%まで添加し、標準砂と置換した。供試体の練り混ぜ手順はJIS R 5201に準拠した。

飽和水酸化カルシウム溶液による処理方法は、下水汚泥焼却灰と、下水汚泥焼却灰の質量の10倍の飽和水酸化カルシウム溶液をマグネットスターラーで攪拌した。下水汚泥焼却灰と

Study on Setting Delay of Concrete by Phosphorus in Sewage Sludge Burned Ash Powder and its Countermeasures

Ryoya ITOH, Masami UZAWA

Table.1 Composition of mortar in setting time test

W/C /%	SA content /%	Composition of mortar /kg·m <sup>-3</sup>			
		W	C	SA	Standard sand
	0			0	1350
	5			23	1328
50	10	225	450	45	1305
	15			68	1283
	20			90	1260

飽和水酸化カルシウム溶液の質量比が1:10のときの処理条件を固液比10と表記する。攪拌する際の室温と液温は20℃で攪拌時間は3時間である。攪拌をおこなった下水汚泥焼却灰はろ紙でろ過し、その後常温で乾燥させた。

#### 2・4 実験結果および考察

図-1に凝結時間試験の結果、図-2に処理をした下水汚泥焼却灰を用いた凝結時間試験の結果を示す。貫入抵抗値3.5N・mm<sup>2</sup>になるまでの時間を始発時間、貫入抵抗値28N・mm<sup>2</sup>になるまでの時間を終結時間とした。図-1より下水汚泥焼却灰を添加するごとに凝結時間が遅延する結果となった。無添加の始発時間が4時間、終結時間が8時間から添加毎に両方遅れ、その凝結遅延は最大添加率15%、20%をピークに始発時間は最大で1時間、終結時間は1.5時間の遅延が認められた。図-2より処理をした下水汚泥焼却灰を用いた場合、処理をしていない下水汚泥焼却灰より終結に達する時間が約0.5時間短くなっていることが確認できる。

以上の結果から、下水汚泥焼却灰の添加量が多いほど凝結遅延の影響が大きいこと確認できた。しかし事前に飽和水酸化カルシウム溶液で処理をした場合、完全ではないが凝結時間の遅延が改善されたことから、この処理が有効であることが確認できた。そこで処理によってリンの溶出がどの程度低減されたかを次にモリブテンプルー法による比色分析<sup>4)</sup>によりリンの定量を行った。

### 3 下水汚泥焼却灰中のリンの溶出分析

#### 3・1 概要

上記の結果から下水汚泥焼却灰を飽和水酸化カルシウム溶液で攪拌し処理することで凝結遅延が改善されることが確認できた。ここではリンがどの程度溶出するかを検討した。

#### 3・2 使用材料

本実験は参考文献<sup>4)</sup>にあるモリブテンプルー法を用いた比色分析による水中のリンの分析方法に従った。使用した試薬は、ビス[(+)-タル

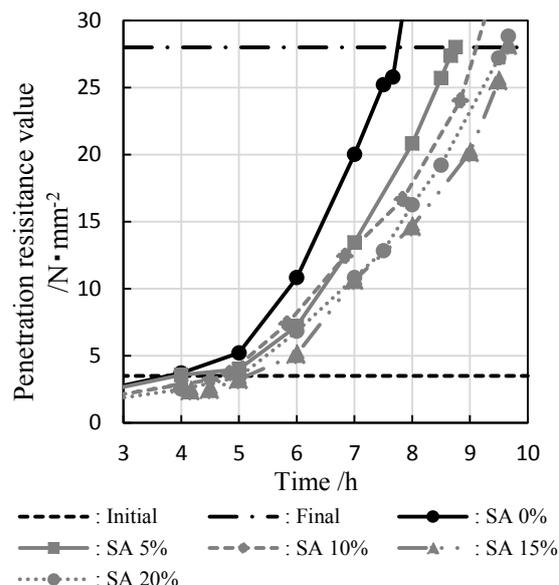


Fig.1 Relationship between time and penetration resistance value in setting test

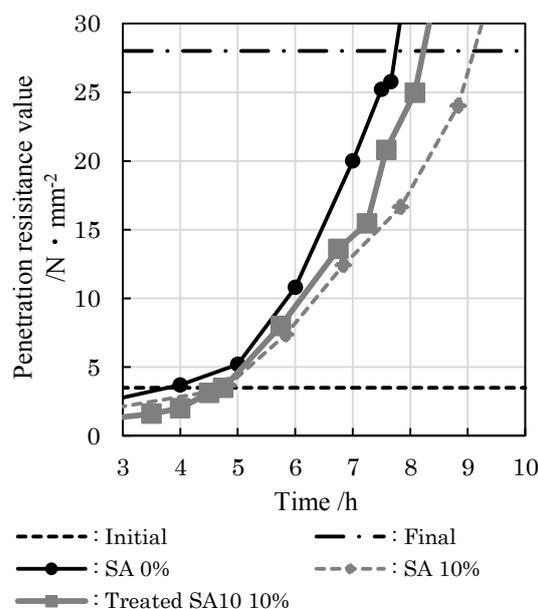


Fig.2 Relationship between time and penetration resistance value in setting test of Treated SA and SA

トラト]ニアンチモン(III)酸二カリウム三水和物、七モリブテン酸アンモニウム四水和物、硫酸である。

#### 3・3 実験方法

下水汚泥焼却灰をイオン交換水の場合と飽和水酸化カルシウム溶液の場合とで攪拌をおこなった。攪拌条件は固液比10とし、攪拌時間を3時間と24時間とし、温度条件は20℃と65℃とした。攪拌後はろ紙でろ過し、ろ液中のリンの分析をおこなった。

### 3・4 実験結果および考察

図-3に結果を示す。図-3から、温度に関わらず飽和水酸化カルシウム溶液で攪拌した後はリンの溶出が0.1ppm以下に抑えられているが、イオン交換水で攪拌した後は2ppm以上溶出していることが判明した。また、処理前、処理後の試料の化学組成を蛍光X線分析で定量したところ、リン含有量を含めて差異がなかった。このことから、リンは可溶性のリンから不溶性のリンへ変化し、試料中に残存していると考えられる。したがってセメントの凝結異常の結果と本実験の結果から、未処理の下水汚泥焼却灰は、セメントに混和材として練り混ぜる際に水にリンが溶出し、それが水和に遅延現象を与えていると推察している。

## 4 粉末X線回折による検討

### 4・1 概要

上述の結果から、下水汚泥焼却灰を飽和水酸化カルシウム溶液で攪拌し処理することで水溶性リンが水に溶解しにくいリン酸カルシウム塩になったことで凝結遅延が緩和され、さらに液中のリンの溶出もほぼゼロになったと推定できる。本実験では、下水汚泥焼却灰の粉末X線回折(XRD)をおこない、処理によって下水汚泥焼却灰の成分、特にリン酸塩系化合物にどのような変化が生じたかについて検討した。

### 4・2 使用材料

本実験は2・2と同様の試料を用いた。

### 4・3 実験手順

処理条件は下水汚泥焼却灰と飽和水酸化カルシウム溶液を固液比10と20で攪拌した。攪拌時間は3時間と24時間とした。温度条件は室温、液温ともに20℃でおこなった。攪拌後、ろ紙でろ過し、室温20℃で乾燥させ、粉末X線回

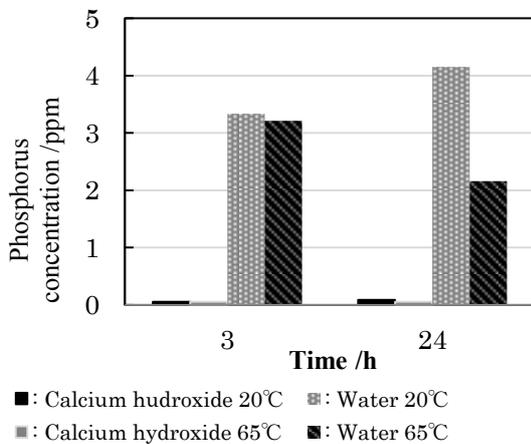


Fig. 3 Relationship between stirring time and phosphorus concentration

折をおこなった。粉末X線回折の測定条件はCuK $\alpha$ 線で走査範囲5~60°, 走査速度2°/minとした

### 4・4 実験結果および考察

下水汚泥焼却灰中のリン化合物は5~60°に多くのピークを持ち正確な同定は非常に困難であるが、そのなかでもリン酸カルシウム塩として同定されかつピーク強度が強い、28.8°, 31.3°, 34.8°付近を取り上げた。図-4は固液比20の粉末X線回折、図-5は固液比10の粉末X線回折の結果を未処理の下水汚泥焼却灰のリン化合物の各ピーク付近の回折面積の積分値を1として規格化し、3時間、24時間処理の下水汚泥焼却灰の各ピークの積分値と比較した結果を示す。固液比10の場合、3、24時間ともに34.8°のピーク付近で増加しているが残り

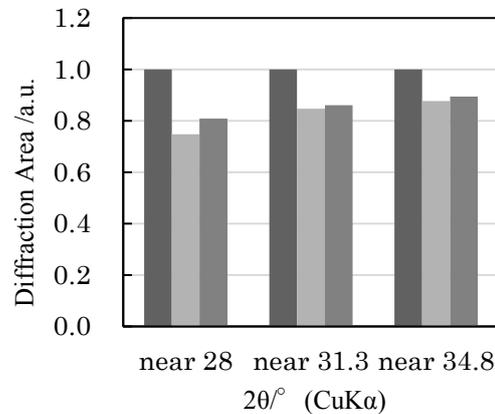


Fig.4 Integral calculus value of diffraction around the peak on ratio 20

■ : SA   ■ : Treated SA 3h   ■ : Treated SA 24h

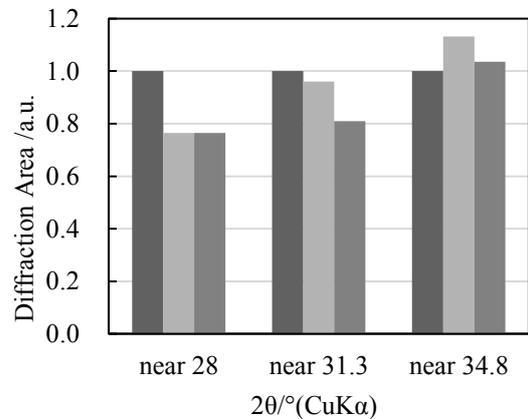


Fig.5 Integral calculus value of diffraction around the peak on ratio 10

■ : SA   ■ : Treated SA 3h   ■ : Treated SA 24h

の2つは減少しており、3つのピークの合計値では減少している。固液比20の場合、リン化合物の3つのピークが未処理と比較して減少していることが確認できた。以上の結果から、凝結遅延が改善されたのは結晶性のリン化合物が溶解し、リンが不溶化したためである。なお溶解した結晶性のリン化合物は非晶質状の不溶性リン化合物として試料中に残存しているものと推定している。

そこでリン化合物の減少率が低い方が凝結時間の遅延がより改善されると推定し、固液比10と20で処理をおこない凝結時間試験で比較をおこなった。

## 5 凝結時間試験

### 5・1 概要

上記の結果から固液比20の3時間処理を行った下水汚泥焼却灰を混和材として用いて凝結時間試験をおこなった。この実験ではリン化合物の減少率の違いによって変化があるか固液比10、20で比較した。

### 5・2 使用材料

本実験は2・2と同様の試料を用いた。

### 5・3 配合条件および実験手順

本実験は2・3と同様の配合条件および実験手順をおこなった。飽和水酸化カルシウム溶液による処理方法は2・3と同じで、攪拌時間は3時間、温度は20℃でおこなった。

### 5・4 実験結果および考察

図-6に固液比10、20の比較をおこなった凝結時間試験の結果を示す。図-6から、未処理の下水汚泥焼却灰の添加率10%と固液比10、20で処理した下水汚泥焼却灰の添加率10%の始発時間は変わらないことが確認できた。また処理をおこなった下水汚泥焼却灰を添加したモルタルは処理をしていない下水汚泥焼却灰のモルタルに比べ、時間の経過とともに強度の上がり方が大きくなったことが確認できた。このことから結晶性のリン化合物が減少した分だけ時間経過とともにセメントの水和への影響が小さくなったことが、強度が伸びた要因だと考えられる。しかし、固液比10と固液比20では始発時間の差は見られなかったが、終結時間では固液比10のほうが早い結果になった。

以上の結果からリン化合物の減少が凝結遅延を改善することが確認できたが減少率の高さは今回の実験では影響があるかどうか確認できなかった。下水汚泥焼却灰中のリン化合物のピークは5~60°の中に多くあり、今回の実験で出した減少率は3つのピークのものであるため、全体の減少率を分析する必要がある。

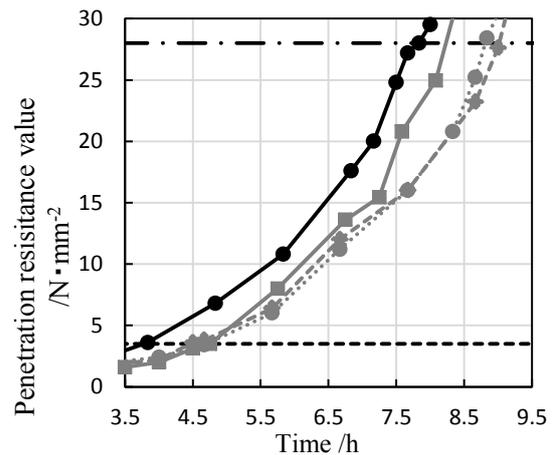


Fig.6 Relationship among time and penetration resistance value and solid-liquid ratio in setting test

----- : Initial  
 —●— : SA 0%  
 -◇- : SA 10%  
 —■— : Final  
 —□— : Treated SA10 10%  
 -○- : Treated SA20 10%

## 6 まとめ

- 1) 下水汚泥焼却灰を混和材として練り混ぜるとセメントの凝結時間が遅くなる。添加率が低くても凝結遅延は起こり、添加率を上げていくほど凝結への影響は大きくなる。
- 2) 飽和水酸化カルシウム溶液で攪拌する処理をした下水汚泥焼却灰は未処理の下水汚泥焼却灰に比べてセメントの凝結遅延への影響を抑えることができる。
- 3) セメントの硬化に悪影響を与える下水汚泥焼却灰中のリンの一部は水溶性リンである。その水溶性リンは全てではないが飽和水酸化カルシウム溶液で攪拌処理することで、水に溶解しにくいリン酸カルシウムになり凝結に与える影響が小さくなったと推察した。
- 4) 処理する固液比や時間には最適値があるものと思われる。また処理温度も完全不溶化に対する重要な要素なあるため今後検討していく。

## 参考文献

- 1) 環境省 廃棄物・リサイクル対策、産業廃棄物排出・処理状況調査報告書 P16~20 (2012年度実績)
- 2) 国土交通省 水管理・国土保全局 下水道部 下水汚泥エネルギー化技術 ガイドライン改訂版 P3 (2015.3)
- 3) 日本下水道施設管理業協会、第4回下水道のこと業運営のあり方に関する検討会、資料4
- 4) 日本分析化学学会北海道支部 編、「水の分析」第4版、化学同人 (1994) , p269