

養生条件の違いによる高活性化下水汚泥焼却灰を用いたモルタルの圧縮強度

日大生産工(院) ○福永 晃久
日大生産工 鶴澤 正美

1. 目的

下水汚泥とは、下水処理の際に処理場の沈殿池や反応タンクで沈殿分離された固形分であり、下水汚泥焼却灰(以下SAと略記)は、下水汚泥を減容化のために焼却した燃焼灰である。国内の産業廃棄物排出量は、年間約3.8億tであり、下水汚泥はそのうち約2割を占める¹⁾。下水汚泥のリサイクル用途は大きく3つあり、①レンガやセメント、代替骨材等の建設材料としての利用。②コンポスト化し、肥料としての緑農地での利用。③固形燃料や消化ガスとしてエネルギー分野での利用が行われている²⁾。しかし、資源として有効利用できているのは一部分であり、いまだ下水汚泥の約3割が埋め立て処分されている²⁾。そのため、SAの資源としての価値を高めることにより、利用用途の拡大および利用量の増大を促進させることが重要である。

SAには、セメント分野の材料として3つの長所がある。すなわち①セメントの水和反応で生じたCa(OH)₂が、SA中のシリカ成分とポゾラン反応を起こすことにより、ケイ酸カルシウム水和物を生成し、圧縮強度を増進させる可能性をもつこと。②年間を通して成分のばらつきが少なく³⁾、③安定した供給が可能であることである。しかし、SAには短所もある。①リン成分が、セメントの構成化合物であるエーライトおよびビーライトと反応することで、セメントの硬化を遅らせる凝結遅延現象を引き起こすこと。②多孔質性である⁴⁾ため吸水性が高く、コンクリートのワーカビリティに悪影響を与えることがある。そのため、コンクリート混和材として、大量使用可能な技術開発が必要である。

筆者らの研究チームはSAをはじめとした各種コンクリート混和材の有効利用を促進させるため、高付加価値なコンクリート混和材に改質する手法を検討している。これまでの成果として、すでにフライアッシュで圧縮強度発現性の向上が確認されている⁵⁾、ボールミル混合法による高活性化処理をSAに行った⁶⁾。これは、広口試薬瓶に水酸化カルシウム飽和溶液、水、少量のJISモルタル用標準砂、SA、セラミック球を加え、回転架台を使用し混合することで、SAの圧縮強度発現性の向上を図ったものである。また、水酸化カルシウム溶液をSAとかく

はん処理することで、40分程度の凝結遅延改善効果を確認済みである⁷⁾。その結果、材齢28日で未処理のSAモルタルに比して4.6%圧縮強度が向上したことから、SAでのボールミル混合法による高活性化処理の有効性を確認した⁶⁾。

本研究では、ボールミル混合法をSAに応用し、SAの圧縮強度増進性のさらなる向上に加え、リンの失活および吸水性の低減を目的とした最適処理方法の検討を行った。また、SAのボールミル混合法による活性化処理が、養生条件の影響を受けるかを解明することを目的とし、コンクリート製品業界で多く用いられている、蒸気養生での利用可能性の検討および水中養生との圧縮強度増進性の比較を行った。さらに、SAスラリーの用途展開を目的とし、ボールミル混合法によるSAの活性化能の持続期間について検討を行い、SAスラリーの使用期限を推定した。

2. 実験方法

2.1 最適混合条件の探索

使用材料は、普通ポルトランドセメント(C: 密度3.16g・cm⁻³)、下水汚泥焼却灰(SA: 密度2.60g・cm⁻³, BET比表面積3.78m²・g⁻¹)、上水道水(W)、標準砂(セメント協会強さ試験用)、水酸化カルシウム飽和溶液(関東化学株式会社、特級試薬を溶解)である。

SAの添加率はセメントの質量比で10%とし、標準砂と外割置換した。ボールミル混合法の手順は、広口試薬瓶(外径73mm, 長さ168mm, 内容量500ml, 低密度ポリエチレン製)にSA, 水酸化カルシウム飽和溶液, 水, 標準砂, セラミック球を加え、2段式ボールミル回転架台を使用し混合を行った。セラミック球の材質は、耐摩耗性が高く、試薬瓶内で十分運動可能なものとして、ジルコニアボール(密度6.00g・cm⁻³)を使用した。ボールミル混合条件のうち、以下の範囲で最適混合条件の検討を行った。①回転架台の回転数は30rpm-40rpm, SAの質量に対して②飽和水酸化カルシウム溶液量20-100%, ③水量25-200%, ④砂量0-100%である。その他の条件として、ボール配合はジルコニアボール15mmが10個と10mmが5個⁶⁾、混合時間は1時間で統一し、容量500mlの広口試薬瓶を使用し混合した。供試体の作成は、JIS R

5201を参考にして行った。練り混ぜはJISモルタルミキサー、型枠は40×40×160mmの角柱型とし、供試体の成型後20℃、60%R.H.の恒温恒湿室で24時間の前置き養生を行った。その後脱型を行い、7日間、20℃で水中養生した。活性化SA添加モルタルは、前述のボールミル混合後のSAを含むスラリーにセメント、残りの水および標準砂を加え、混練し作成した。圧縮強度試験はJIS R 5201に準拠し行った。供試体は6本ずつ測定を行い、その平均を測定値とした。圧縮強度試験結果をもとにSAの混合条件の最適化を行った。

2.2 養生条件の影響

使用材料は2.1と同様の材料で行った。SAの添加率はセメントの質量比で5%、10%、20%とし、それぞれ標準砂と外割置換した。ボールミル混合は、後述する最適混合条件で行った。SA添加モルタルの配合を表1に示した。供試体の作成、圧縮強度試験は2.1と同様の手順で行い、脱型後、水中養生する供試体は、材齢期間すなわち3日、7日、14日、28日、20℃で水中養生した。蒸気養生する供試体は、十分に水分を含ませた濡れウェスで全体を覆い、密閉可能なプラスチック製耐熱容器に入れて密閉した後、定温乾燥機（株式会社東洋製作所製ADVANTEC定温乾燥機DRN320DB）で高温を付加させることで蒸気を供給し、湿潤高温環境を再現し、蒸気養生を行った。昇温温度20℃・h⁻¹で、3h-15minかけて65℃まで昇温し、65℃を3h維持した後、30℃まで徐冷し供試体を取り出した。蒸気養生後は材齢期間すなわち3日、7日、14日、28日、20℃、60%R.H.の恒温恒湿室で気中養生した。圧縮強度試験は最適混合条件の探索と同様の手順で行った。

2.3 ボールミル混合後の形態観察

ボールミル混合後のSAスラリーを採取し20℃、60%R.H.の恒温恒湿室内で自然乾燥後、D-dryを行ったものを試料とし、ボールミル混合後の活性化SAの形態観察を行った。また、未処理のSAも形態観察を行い、ボールミル混合によるSA粒子の変化を比較した。観察には走査型電子顕微鏡（日立ハイテク社製走査電子顕微鏡SU5000、以下SEMと略記）を使用し、観察する際はPt+Pd蒸着を行った。なおボールミル混合は後述する最適混合条件で行った。

2.4 活性化能の時間依存性

使用材料は2.1と同様の材料で行った。SAの添加率はセメントの質量比で10%とし、標準砂と外割置換した。ボールミル混合は後述する最適混合条件で行った。混合後の広口試薬瓶を20℃、60%R.H.の恒温恒湿室内に静置し、所

Table1 Components of SA mortar.

SA / C / mass%	Components / kg · m ³			
	W*	C	SA	S
0	225	450.0	0	1350.0
5	225	450.0	22.5	1327.5
10	225	450.0	45.0	1305.0
20	225	450.0	90.0	1260.0

* : Including calcium hydroxide saturated solution

定の期間すなわち7日、14日、21日、28日間静置したSAスラリーをセメント、水および標準砂と混練した。供試体の作成は2.1と同様の手順で行い、脱型後は7日間水中養生した。SA添加モルタルの配合は表1と同様である。圧縮強度試験は2.1と同様の手順で行った。

3. 結果

3.1 最適混合条件の探索

SAのボールミル混合条件の最適化を行った結果を以下に示した。①回転架台の回転数は40rpm、SAの質量に対して②飽和水酸化カルシウム溶液量が40%、③水量が180%、④砂量が60%、⑤ボール配合はジルコニアボール15mmが10個と10mmが5個、⑥混合時間は1時間、⑦広口試薬瓶の容量500mlである。これらをSAの最適ボールミル混合条件とし、以降の実験を行った。

3.2 養生条件の影響

図1に水中養生での添加率別の活性化SA添加モルタルの圧縮強度試験結果、図2に蒸気養生での添加率別の活性化SA添加モルタルの圧縮強度試験結果、表2に水中養生の無添加モルタル材齢3日の圧縮強度を基準とし、各配合の圧縮強度増進率を示した。図1および表2より、活性化の有無に関わらず、SAの添加により無添加のJISモルタルより高い圧縮強度となることが認められ、SAの添加率が増加するほど未処理と活性化SAの圧縮強度増進率の差異が大きくなるという傾向が得られた。また、活性化SA添加率20%の圧縮強度は未処理と比して材齢7日で19.1%高くなり、材齢28日では6.4%高い値であった。そのほかの添加率でも同様の結果となり、長期材齢になるほど未処理との圧縮強度増進率の差異が減少する傾向にあった。

図2および表2より、蒸気養生において、活性化の有無に関わらず、SAの添加により、無添加モルタルより高い圧縮強度となることが認められた。また、水中養生と同様に、SAの添加率が増加するほど、未処理と活性化SAの圧縮強度増進率の差異が増大する傾向が得られた。さらに、活性化SA添加率20%の圧縮強度は、未処理と比して材齢3日で13.8%高く

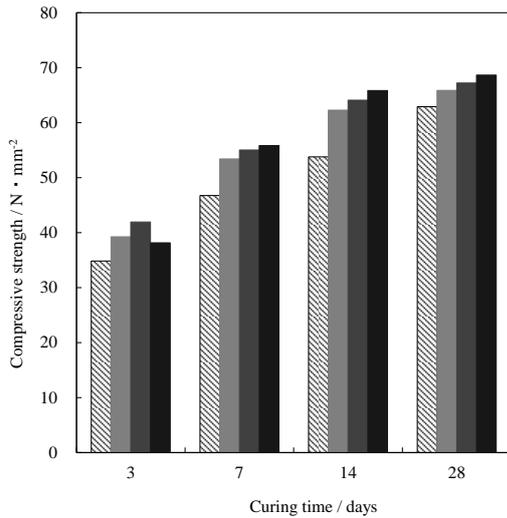


Fig.1 Relationship between curing time and compressive strength of SA mortar treated by ball mill mixing under water curing.

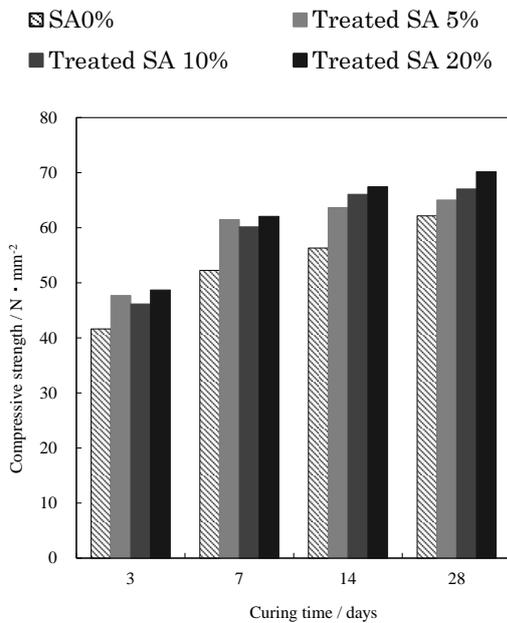


Fig.2 Relationship between curing time and compressive strength of SA mortar treated by ball mill mixing under steam curing.

なり、材齢28日では6.7%高い値であった。そのほかの添加率でも同様の結果となり、圧縮強度増進率の差異が長期材齢になるほど減少する傾向にあった。加えて、全ての配合で材齢28日においても強度低下は見られなかった。

図3に養生条件ごとのSA添加率10%の活性化SA添加モルタルの材齢3日を基準とした、圧縮強度増進率を示した。なお、水中養生の結果

Table2 Compressive strength increase rate of each curing method.

Curing method	Curing time / days	3	7	14	28
Water curing	Treated SA 5%	113%	153%	179%	189%
	Treated SA 10%	120%	158%	184%	193%
	Treated SA 20%	110%	160%	189%	197%
	Untreated SA 5%	107%	138%	173%	181%
	Untreated SA 10%	104%	140%	176%	184%
	Untreated SA 20%	102%	135%	169%	185%
Steam curing	SA0%	100%	134%	154%	181%
	Treated SA 5%	137%	177%	183%	187%
	Treated SA 10%	132%	173%	190%	192%
	Treated SA 20%	140%	178%	194%	201%
	Untreated SA 5%	120%	163%	168%	183%
	Untreated SA 10%	126%	165%	176%	186%
	Untreated SA 20%	123%	177%	178%	189%
	SA0%	120%	150%	162%	178%

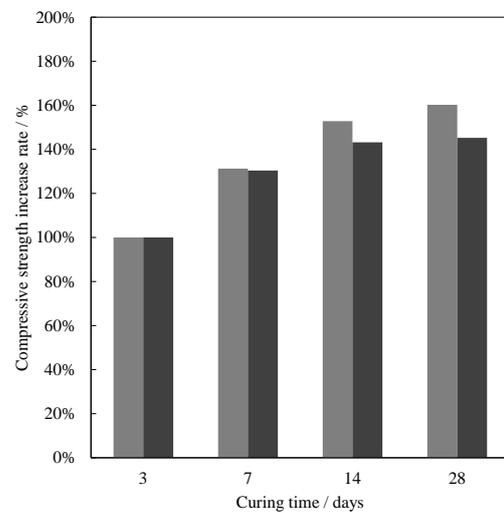


Fig.3 Compressive strength increase rate of mortar with 10% SA based on material age of 3 days in each curing method.

■ Treated SA 10% W ■ Treated SA 10% S

はW、蒸気養生の結果はSと記載した。図1, 2, 3, 表2より、水中養生のすべての配合において、材齢3日から14日にかけて圧縮強度増進率が著しく向上しており、蒸気養生では、材齢0日から7日にかけて圧縮強度増進率が著しく向上していることが確認された。また、材齢3日では、蒸気養生での圧縮強度は、同じ配合の水中養生と比して高い値であった。さらに、材齢28日では、養生方法および活性化の有無に関わらず、SA添加モルタルは同程度の圧縮強度であった。

3.3 ボールミル混合後の形態観察

SEMにより観察した画像を図4に示した。未処理のSAは図4(a)、最適混合条件でボールミル混合した活性化SAは図4(b)である。図3よりボールミル混合により、SA粒子が粉碎され粒

径が10-15 μm 程度から5 μm 程度に小さく変化したことが確認できた。また図4(b)より、図4(a)では観察されなかった層状の結晶が粒子の表面に付着している様子も観察できた。これは、SAのリン成分が水酸化カルシウムと反応し、リン酸カルシウムに変化したものと推察する。

3.4 活性化能の時間依存性

図5に所定の期間静置したSAスラリーを混練したモルタルの圧縮強度試験結果を示した。図5より、SAスラリーの活性化の程度は、静置日数が経過するほどやや減少傾向にあり、28日以降大幅な圧縮強度低下が発生する可能性があることが判明した。また、活性化SA添加モルタルはすべての静置日数でJISモルタルより高い圧縮強度であった。以上より、SAスラリーの使用期限として、活性化能が低下しきっていない14日以内にコンクリートと混練することが望ましいといえる。

4. まとめ

本研究では、活性化SAのさらなる用途展開のため、SAのボールミル混合法による高活性化処理の最適化を行った。また、活性化SAが養生条件の影響を受けるか、解明することを目的とし、水中養生と蒸気養生での利用可能性の検討および圧縮強度増進性の比較を行った。さらに、SAスラリーの使用期限を推定した。得られた知見を以下に示す。

- 1) ボールミル混合法によるSAの高活性化処理は養生条件によらず、早期材齢での圧縮強度増進性の向上において有効である。
- 2) SAの添加率が上昇するほど圧縮強度増進率が増加し、SAの最適混合条件においては、添加率20%でも養生条件によらず、圧縮強度低下は確認されなかった。
- 3) 水中養生と蒸気養生では早期材齢の圧縮強度増進性は蒸気養生が優位であるが、長期材齢においては水中養生が優位となる。
- 4) ボールミル混合法により生成したSAスラリーの活性化能は時間経過によりやや減少傾向にあり、28日以降急激に減少する恐れがあるため、混合後14日程度までに使用することが望ましい。

参考文献

- 1) 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—平成29年度版—”, (2018) p. 1-4.
- 2) 国土交通省 水管理・国土保全局 下水道部, “下水汚泥広域利活用検討マニュアル”, (2019) p. 4-6.

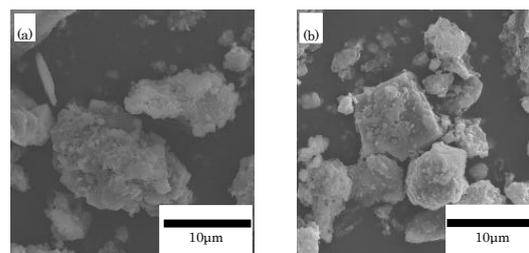


Fig.4 Scanning electron microscope images of SA mixture.

- (a) Before ball mill mixing.
- (b) After ball mill mixing.

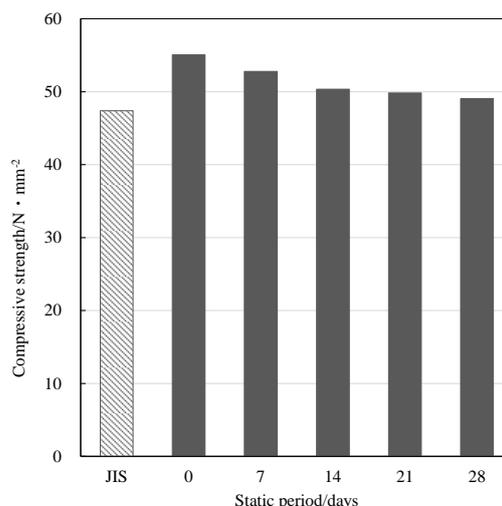


Fig.5 Compressive strength by static period of treated SA slurry.

- 3) 鶴田浩章, 木場宏, 下水汚泥焼却灰の品質変動とモルタルの凝結及び強度への影響, コンクリート工学年次論文集, 31, No. 1, 1897-1902 (2009)
- 4) 坂井悦郎, 二戸信和, 鯉淵清, 大門正機, 下水汚泥焼却灰のポズラン反応性に及ぼす科学および鉱物組成の影響, J. Soc. Inorg. Mater., Japan, 10, 19-24 (2003)
- 5) 青木康平, 鶴澤正美, 高活性化フライアッシュを用いたモルタルの圧縮強度発現に及ぼす諸条件の影響, J. Soc. Inorg. Mater., Japan, 28, 259-264 (2021)
- 6) 福永晃久, 青木康平, 鶴澤正美, ボールミル混合法による種々の混和材の高活性化における最適ボール配合に関する研究, “日本大学生産工学部 第54回 学術講演会公演概要集”, p. 485-486 (2021)
- 7) 衣袋雄太, 鶴澤正美, 亀井真之介, 佐藤克己, 下水汚泥焼却灰添加モルタルの圧縮強度とコンクリート混和材としての利用可能性の検討, J. Soc. Inorg. Mater., Japan, 27, 3-8 (2020)