

論文 遠心成形コンクリートスラッジの分析とそのリサイクルの可能性

新 大軌*1・山田 将人*2・西村 正*3・坂井 悦郎*4

要旨：本研究では、減水剤としてナフタレンスルホン酸系高性能減水剤およびポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた遠心成形コンクリート製造の際に発生するスラッジ水中に存在する固形分微粒子について解析を行った。その結果、遠心成形コンクリートから発生したスラッジ水固形分は、セメント粒子やセメントの水和生成物がほとんどを占めており、骨材分は非常に少ないことが明らかとなった。また、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を用いた場合はスラッジ水固形分中には微細な水和生成物が多く存在しており残存しているセメント分が少ないが、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた場合はセメント分が多く残存していることが明らかになった。

キーワード：スラッジ水, 減水剤, 遠心成形, リサイクル

1. はじめに

循環型社会の形成が求められる現在の社会では、レディーミクストコンクリート工場(以降、生コン工場)においては、スラッジの発生量削減及びスラッジの再利用は喫緊の課題である。

また、スラッジの発生量削減及びスラッジの再利用課題は、遠心力鉄筋コンクリート管工場においても同様である。製造ラインで発生するスラッジ水は、凝集剤などを用いて濃縮させた後、脱水ケーキにして産業廃棄物としての処理が必要である。また、上澄み水も中和などの処理を施し、地方自治体の規制、特に、排水中の COD (化学的酸素要求量 3) 規制を遵守しなければならない。スラッジ水の回収装置の設備投資や維持管理、さらに、廃棄物処理費用などの負担が年々大きくなっている。従って、遠心力鉄筋コンクリート管工場においては、発生スラッジ量の低減と再利用が重要な課題となっている。

スラッジ発生量低減の対策の一つとしては、たとえば JIS A 5308 「レディーミクストコンクリート」に、「トラックアジテータのドラム内に付着したモルタルの使用法」が規定され、スラッジ水はコンクリートの練り混ぜ水に3%まで混入が可能とされており、このようにスラッジ水を有効に利用すれば廃棄物量を減少させることが可能となる。さらに、著者らはグルコン酸ナトリウムを添加しスラッジ水中のセメントの水和を抑制することでスラッジ水に含まれるセメント分を有効利用する方法を提案しており、グルコン酸ナトリウムのセメントの水和制御メカニズムについても詳細な検討を加えている¹⁻⁴⁾。しかし、現実としてスラッジ

水を練り混ぜ水の一部として使用している生コン工場は非常に少ないのが現状であり、これはスラッジ水を利用することに対するコンクリート生産者側の疑念が高いことによるものと考えられる。この一つの要因としてスラッジの性質が明らかになっていないことが原因であると思われる。スラッジ水中には細骨材などの微粒分のほかに水和反応物および未水和セメントが多く存在しているものと考えられるが、発生したコンクリートスラッジ水中の微粒子の成分に関する詳細な分析および定量的な検討はほとんどなく、スラッジの有効利用を考慮する上で、スラッジの解析は必要不可欠である。

一方、セメント・コンクリート産業において減水剤などの化学混和剤は必要不可欠であり、現在のコンクリートにおいて減水剤を使用しないコンクリートは存在しない。減水剤はセメント粒子表面に吸着し、粒子を分散させることでコンクリートの流動性を著しく増加させるが、セメントの初期水和反応へも大きな影響を与えることも報告されている。このため減水剤を使用したコンクリートではセメントの反応率が異なり、スラッジ中に残存する未水和セメント量が大きく異なることも想定される。

本研究では、減水剤としてナフタレンスルホン酸系減水剤およびポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートを用いてヒューム管の遠心成形・製造を行った際に発生するスラッジ水中に存在する固形分微粒子について解析を行った。また、減水剤を添加したセメントペーストを用い、アセトンを用いてセメントの水和反応を停止した後、再水和させた場合のセメントの水和

*1 東京工業大学 大学院理工学研究科材料工学専攻 助教 博士 (工学) (正会員)

*2 東京工業大学 大学院理工学研究科材料工学専攻 修士 (工学) (非会員)

*3 グレースケミカルズ(株) 修士 (工学) (正会員)

*4 東京工業大学 大学院理工学研究科材料工学専攻 教授 工学博士 (正会員)

表－1 使用材料一覧

種類	銘柄	密度(g/cm ³)
セメント	普通ポルトランドセメント	3.15
細骨材	川砂	2.57
粗骨材	碎石2005	2.65
高性能減水剤	ナフタレンスルホン酸系	－
高性能AE減水剤	ポリカルボン酸系	－
凝結遅延剤	オキシカルボン酸系	－
遠心力成形仕上げ材	セメント系、粉体	－

発熱特性についても検討を加え、スラッジ水中の未水和セメント分の再利用可能性についても検討を行った。

2. 実験概要

2.1 スラッジ水の作製

高性能減水剤の主成分の違いが遠心力成形したコンクリートにより発生するスラッジ水中に存在する固形分の性状に及ぼす影響を検討した。

(1) 使用材料とコンクリート配合

コンクリートの使用材料および配合を表－1および表－2に示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。細骨材は川砂、粗骨材は碎石 2005 を用い、高性能減水剤はナフタレンスルホン酸系減水剤市販品（以下、BNS）および2種類のポリカルボン酸系減水剤市販品（PC-1、PC-2）を用いた。なお、高性能減水剤を使用しない配合についても比較として検討した。

(2) スラッジ水およびスラッジ水固形分の作製

市販のナフタレンスルホン酸系高性能減水剤とポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤をそれぞれ用いた遠心力成形コンクリートを JIS A 1136「遠心力締固めコンクリートの圧縮試験方法」に従い作製し、発生したスラッジ水を回収した。スラッジ水を回収後、大量のアセトンを用いてスラッジ水中に存在するセメント分の水和停止し、24時間減圧乾燥を行い固形分を得た。これを本論文ではスラッジ水固形分と定義する。

(3) 遠心力成形条件および試験項目

スラッジ水作製における遠心力成形条件は表－3に示すとおりである。なお、最大遠心力は30G（Gは重力加速度である）である。各配合別にこの条件で成形した。

2.2 スラッジ水固形分の粒子径分布の測定

スラッジ水中に存在する固形分微粒子のサイズを評価するために、レーザー回折・散乱法による粒子径分布解析装置（マイクロトラック）によって粒子径分布を測定した。比較としてセメント原料粉についても同様に測定を行った。

2.3 スラッジ水固形分の比表面積の測定

表－2 遠心力成形コンクリートの配合表

配合	W/C	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				
			W	C	S	G	Ad
ブレーン	0.4	44.6	177	445	761	975	0.0
ポリカル系	0.364	44.6	164	450	772	989	2.7
ナフタレン系	0.364	44.6	164	450	772	989	4.5

表－3 遠心力成形コンクリートの配合

遠心力供試体	JISA1136外径20cm、高さ30cmの中空円筒形
コンクリート投入量	16.0kg/供試体
遠心力成形条件	低速(2.0G)/2分⇒中速(10G)/2分⇒高速(30G)/6分

作製したスラッジ水固形分を窒素吸着法による表面積測定装置 GeminiV2380 を用いて BET 比表面積を算出した。なお、比較としてセメント原料粉についても測定を行った。

2.4 スラッジ水固形分の観察

2.2と同様にして得られた試料を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、スラッジ水固形分の状態を観察した。

2.5 スラッジ水固形分の熱分析

示差熱分析（TG-DTA）を用い、1000℃まで加熱した際のスラッジ水固形分の減量について検討を加えた。これを室温から200℃までの加熱による減量と200℃から1000℃までの減量に分けて評価した。

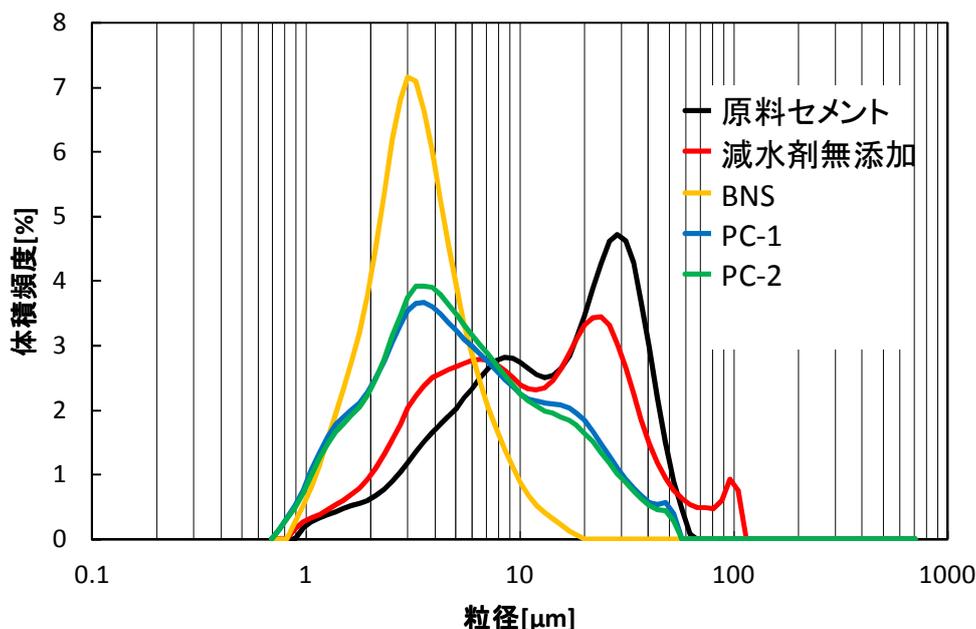
2.6 セメントペースト（模擬スラッジ）の再水和性の評価

スラッジ水を想定し、研究用普通ポルトランドセメントを用いてW/C=4.0として各種減水剤を添加しセメント懸濁液を作製し、1時間水和反応させた。これに大量のアセトンを用いて水和反応を停止させ、24時間の減圧乾燥を行い模擬スラッジ水固形分を作製した。これにW/C=0.4となるように注水し再度水和反応を開始させ、その時の水和発熱特性について検討した。水和発熱特性は双子式コンダクションカロリメータを用いて、積算水和発熱量について評価を加えた。

3. 実験結果および考察

3.1 遠心成形により発生したスラッジ水固形分の分析

図－1に各種減水剤を使用した遠心力成形したヒューム管コンクリートの遠心成形後のスラッジ固形分の粒子径分布を示す。ヒューム管のセメント原料の粒子径分布のピークは約20μmにあり1~100μmまで幅広い粒子径分布をとっている。これに対して減水剤を使用



図－１ スラッジ水中の固形分微粒子の粒子径分布

表－４ スラッジ水固形分の比表面積

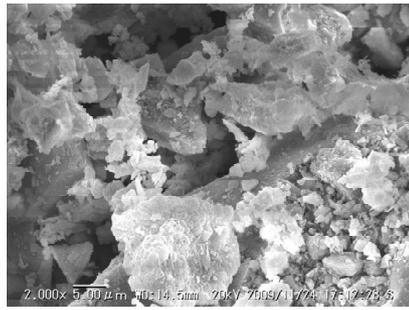
	原料セメント	減水剤無添加	BNS	PC-1
比表面積 [m ² /g]	0.70	2.24	15.5	4.20

せず作製したヒューム管の遠心成形後のスラッジ水固形分の粒子径分布も 20 μm にピークがあり、ヒューム管原料セメントのピークと大きな差が見られない。一方、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤やポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した場合は粒子径分布のピークが原料セメント粉や減水剤無添加と比較して粒子径の小さいほうにシフトしていることが分かる。また、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した場合と比較して、特にナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を使用した場合では 1~10 μm 程度の非常に粒子径の小さい粒子が多く存在しており、10 μm 以上の粒子はほとんど存在していないこと明らかである。また、いずれの試料においても骨材サイズの粗大な粒子は確認できず、遠心成形したコンクリートから発生したスラッジ水中に存在する固形分には微粒分以外の骨材分は非常に少ないと考えることができる。

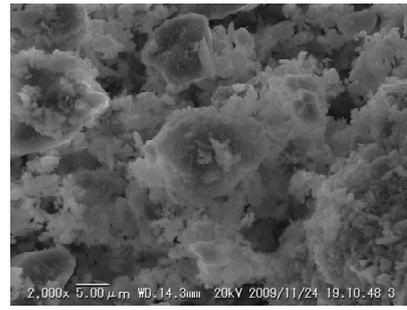
次に、表－１に各種減水剤を使用した遠心成形したヒューム管コンクリートの遠心成形後のスラッジ水固形分の比表面積を、図－２にスラッジ水の固形分を電子顕微鏡で観察した結果を示す。

窒素吸着法による BET 比表面積は、原料セメントが 0.70m²/g であり最も小さく、減水剤無添加の系では 2.24m²/g と約 3 倍程度に増加している。これはセメントの水和反応によって、微細な水和物が生成したためであると考えられる。また、ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した場合は 4.20m²/g であり、減水剤無添加と比較して大きくなっている。さらに、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を添加した場合は 15.5m²/g であり、比表面積の増加はさらに著しいものとなっており、これは既往の研究でも報告されているようにナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を添加した場合にはセメントの水和反応が促進されていることによるものと考えられる⁵⁾。

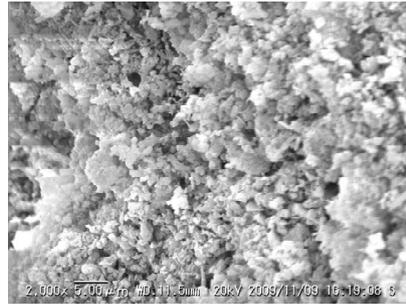
また、図－２に示す電子顕微鏡写真の通り、減水剤無添加の場合は比較的粗大な粒子が観察されるが、減水剤を使用した場合は微細なセメントの水和物と考えられる微粒子が観察されている。特に、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を用いた場合は、非常に微細な粒子が確認でき、これは比表面積の結果と一致していると考えられる。



減水剤無添加



PC-1



BNS

図-2 スラッジ水固形分の電子顕微鏡観察結果

図-3 にスラッジ水固形分を 200℃までおよび 200℃から 1000℃まで加熱した際の強熱減量による質量減少を示した。200℃までの減量は主にカルシウムアルミネート系水和物の分解反応によるものであり、200℃から 1000℃の減量はカルシウムシリケート水和物の分解反応によるものであると考えることができる。

減水剤無添加のスラッジ水固形分の場合、200℃までの減量および 200℃から 1000℃までの減量は減水剤を添加したスラッジの減量に比べ非常に低いことが分かる。一方、減水剤を添加したスラッジ水固形分の場合は 200℃までの減量および 200℃から 1000℃までの強熱減量は減水剤無添加のスラッジ水固形分に比べ非常に大きく、またナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を用いた場合に強熱減量が著しく大きい結果となっている。特にナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を用いて作製した遠心コンクリートのスラッジ水固形分は 200℃までの減量が大きく、アルミネート系水和物が多く存在しているものと考えられる。

以上の結果をまとめると、遠心成形したコンクリートから発生したスラッジ水中に存在する固形分は、セメント粒子やセメントの水和生成物がほとんどを占めており、粗大な骨材分は非常に少ないと考えることができる。また、スラッジ水中のセメント分は減水剤を用いた場合に水和反応が促進しているものと考えられる。とくに、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を用いた場合はセメントの水和促進が著しく、スラッジ水中の固形分には微細な水和生成物が多く存在してい

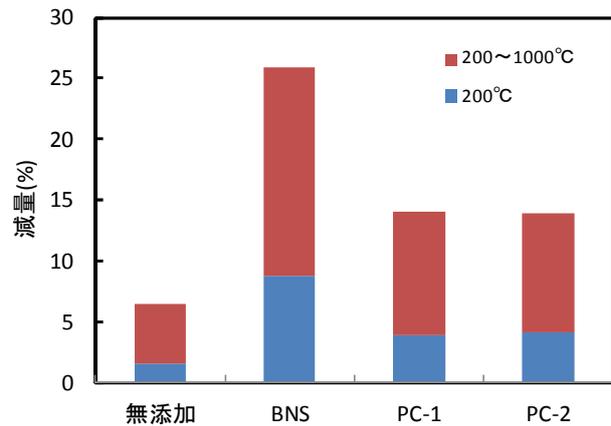


図-3 スラッジ水固形分の強熱減量

るものと推察される。

3.2 模擬スラッジの再水和性の評価

つぎに、スラッジ水の固形分中に残存している未水和セメントをセメント分として有効に利用できるかについて検討を進めた。なお、この検討においてはセメントペーストに各種減水剤を添加した系において、1時間水和反応させたのちにアセトンで水和反応を停止させ、その後再度水和反応をさせた時の水和発熱特性について検討を加えた。

図-4 に模擬スラッジ水固形分を再水和させたときの積算水和発熱量の変化を示す。なお、比較として減水剤を添加していない研究用ポルトランドセメントの水和発熱特性の結果も併せて示した。

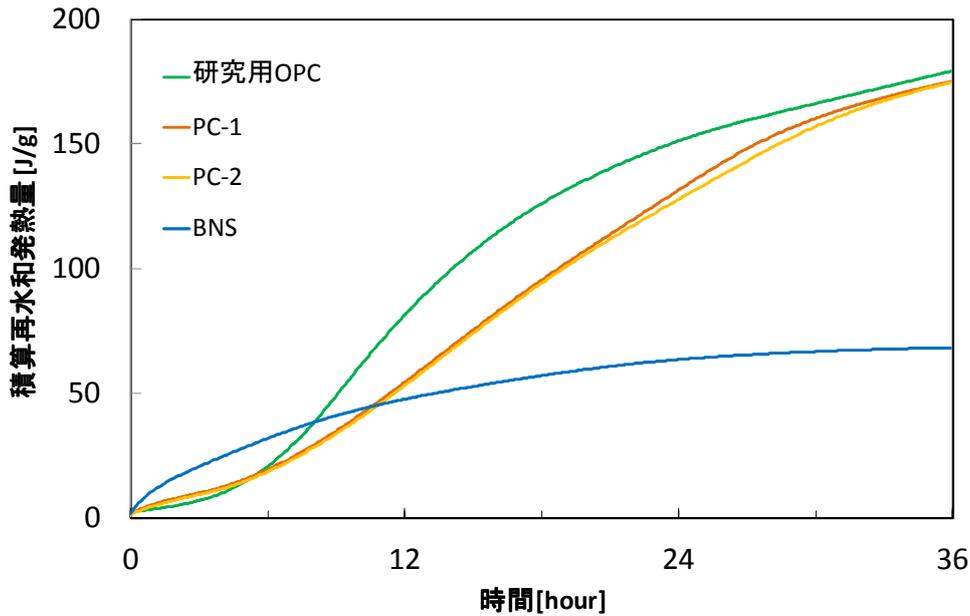


図-4 模擬スラッジの再水和活性

ポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を添加した場合、再水和させると減水剤無添加のセメントと比較して初期は遅延しているものの 36 時間程度では積算水和発熱量は比較的研究用 OPC とほぼ同程度となっており、模擬スラッジ水固形分中には未水和のセメント分が多く残存していると考えられる。一方、ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を使用した場合は、減水剤無添加やポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した場合と比較して注水直後の初期の水和反応は促進されているが、その後水和反応はほとんど進行していないことが明らかであり、スラッジ水固形分中に残存しているセメント分が少ないものと考えられる。以上の結果から、リサイクルの観点からはポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた方がスラッジ水固形分をセメント分として有効に利用できるものと考えられる。

4. まとめ

本研究では、減水剤としてナフタレンスルホン酸系減水剤およびポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いたコンクリートを用いてヒューム管の遠心成形・製造を行った際に発生するスラッジについて解析を行った。その結果以下の結論を得た。

(1) ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤やポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した場合は粒子径分布のピークが原料セメント粉や減水剤無添加と比較して、粒子径が小さい。特にナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を使用した場合では非常に粒子径の小さい粒子が多く存在している。

(2) ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を添加したスラッジ水固形分の比表面積はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を使用した場合と比較して著しく大きい。また、減水剤を用いたスラッジ水固形分は強熱減量が非常に大きい。

(3) 以上(1)~(2)の結果からスラッジ水固形分には水和物が多く存在しているものと考えられる。特にナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を用いた場合は強熱減量が著しく大きく、水和反応が大きく促進されていると考えられる。

(4) ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤を用いた場合のスラッジ水固形分中の未水和セメント分はポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた場合と比較して少なく、リサイクルの観点からはポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を用いた方がスラッジ水固形分をセメント分として有効利用できるものと考えられる。

謝辞

本研究はセンフィニティーシステム研究会の研究活動の一環として行ったものであり、本実験を行うに際し、多大なご協力およびご指導を頂いた中川ヒューム管工業株式会社 服部恵光氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

1) 宋榮鎮ほか, スラッジ水和反応性と利用可能時間におよぼす遅延剤の影響, セメント・コンクリート論文集, No.58, pp.601-606, 2004

- 2) 宋榮鎮ほか, 遅延剤を添加した高炉セメントスラッジ水のリサイクル, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.535-541, 2007
- 3) 宋榮鎮, 再資源化の為のグルコン酸ナトリウムによるセメント水和反応制御, 東京工業大学博士論文, 2008
- 4) 宋榮鎮ほか, セメントスラッジの再利用のためのグ

- ルコン酸ナトリウムによるセメントの水和反応制御, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.530-537, 2008
- 5) 中島裕, β -ナフタレンスルホン酸系高性能減水剤の分散性能に影響するセメントキャラクターとその作用メカニズム, 太平洋セメント研究報告 (146), pp.11-20, 2004