

論文 水和反応に着目した乾燥スラッジ微粉末の残存水和能力の評価方法の検討

荒木 萌*1・大川 憲*2・伊代田 岳史*3

要旨：乾燥スラッジ微粉末に含まれる水和物が水和反応に与える影響に着目し、乾燥スラッジ微粉末の原粉に含まれる水和生成物の確認を行うとともに、水和反応の検討を実施した。乾燥スラッジ微粉末の作製工程を模擬した試製試料を作製し、水和生成物と水和反応の関係性を検討した。また、乾燥スラッジ微粉末の粒度分布が正規分布でなかったことから、乾燥スラッジ微粉末の比表面積値はブレーン透過装置では計測ができないことが分かった。さらに、水和ポテンシャルとの関係性により、水酸化カルシウム量が少ない試料ほど、強度発現がしやすい可能性が示された。

キーワード：乾燥スラッジ微粉末、環境負荷低減、戻りコンクリート、再生セメント、水和発熱

1. はじめに

近年、各業界では環境負荷低減に向けて様々な取り組みが行われている。レディーミクストコンクリート業界においては、CO₂削減とともに、残コンクリート（以下、残コンと称す）や戻りコンクリート（以下、戻りコンと称す）の削減も大きな課題の一つである。戻りコンは年間約150～200万m³廃棄されていると言われており、戻りコンを処理するのに高額なコストがかかることが問題となっている。戻りコンの有効利用法としては、戻りコンを捨コンや均しコン、二次製品として再利用する方法や、戻りコンに硬化破碎処理を行い、路盤材として再利用する方法、そして、戻りコンを洗浄し採取できる骨材とスラッジ水を再利用する方法が挙げられる。図-1に戻りコンの洗浄処理工程を示す。戻りコンは、洗浄処理により、骨材とスラッジ水に分けられる。この骨材はJIS A 5308 レディーミクストコンクリートに回収骨材として再利用できることが規定されている。またスラッジ水をろ過し、回収できる上澄み水もレディーミクストコンクリートの練混ぜ水として再利用することができる。しかし、スラッジ水をろ過処理した際に残る沈殿物（以下スラッジケーキ）はほとんどを産業廃棄物として廃棄している現状がある。この廃棄処理には高額なコストがかかり、レディーミクストコンクリート工場の負担となっている。

そこで、大川らによってスラッジケーキを乾燥させ、破碎処理して得られる乾燥スラッジ微粉末（以下、DSPと称す）をセメントの代替として利用する方法¹⁾²⁾が研究されている。図-1に乾燥スラッジ微粉末の生産過程を示す。乾燥処理では、バーナーは300～500℃程度で熱

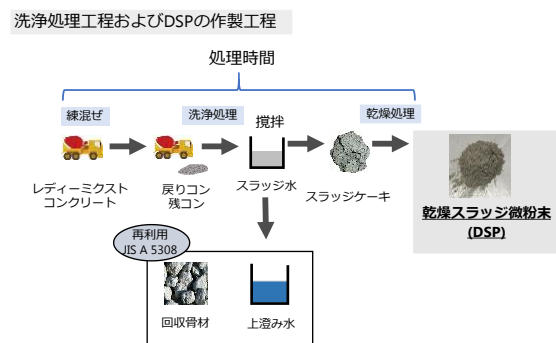


図-1 洗浄処理工程および乾燥スラッジ微粉末作製工程

されており、実際の回転型のドラム内は100～200℃程度の温度で処理されている。また、図に示す通り、レディーミクストコンクリートとして接水した時点から、スラッジケーキが乾燥されるまでの時間は処理時間と称される。戻りコンや残コンは、骨材の回収を行うためにも、レディーミクストコンクリート工場に返却された時点で、即時に洗浄処理が行われている。このとき、乾燥破碎処理に関しては、乾燥させるドラム型のバーナーで一度に処理できる量が限られているため、スラッジ水の状態で攪拌されて保存される時間が存在する。そのため、異なる処理時間の DSP が存在している。この DSP 処理時間の違いはスラッジ水として攪拌されている時間の違いを指すこととなる。既往の研究により DSP は処理時間によって密度や比表面積が異なることが報告されている³⁾⁴⁾。また DSP を用いた強度・耐久性を確認する試験等は実施されている⁵⁾。しかしながら、DSP 原粉に含まれる成分と強度の相関や、DSP の水和反応に着目して水和生成物と強度との関係性を検討した研究はされていない。そ

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科 建設工学専攻 (学生会員)

*2 三和石産 (株) テスティング事業部 品質管理課長 (正会員)

*3 芝浦工業大学 工学部土木工学科 教授 博士(工学) (正会員)

表-1 使用した DSP の詳細

試料名	OPC	DSP-A	DSP-B	DSP-C	DSP-D	DSP-E
処理時間 (h)		8	5	9	24	12
密度 (g/cm ³)	3.16	2.81	2.81	2.58	2.43	2.46
比表面積 (cm ² /g)	3250	6020	7410	8920	10040	10590

表-2 試製 DSP の詳細

試料名	3h_40°C	24h_40°C	3h_105°C	24h_105°C	24h_300°C
乾燥温度 (h)	3	24	3	24	24
処理時間 (°C)	40		105		300

ここで本研究では処理時間が異なる数種類の DSP を収集し、DSP の接水からの水和反応や水和生成物を調べるとともに、DSP に含まれる水和生成物が水和反応に与える影響を明らかにするため、DSP の作製工程を模擬し、処理時間と乾燥温度条件を変化させた試製 DSP 試料を作製し、試験を実施した。これらの水和生成される水和物が水和反応との関係性を検討することを目的とした。

2. 実施試験

2.1 実施試験概要

はじめに、原粉に含まれている水和生成物の確認を行った。DSP は処理時間中に接水しており、水和反応が進行していることから原粉にすでに水和生成物が含まれていることが考えられる。原粉に含まれる水和生成物を粉末 X 線回析で定性分析し、示差熱重量分析で定量分析を実施した。このとき、DSP に含まれる水和生成物が水和反応に与える影響を明らかにするため、DSP の作製工程を模擬し、処理時間と乾燥温度条件を変化させた試製 DSP 試料を作製して示差熱重量分析を行った。

次に、原粉に含まれる水和生成物が水和反応に与える影響を検討した。水和反応が進行する際に生成される水和物を確認するため、セメントペーストを作製し、粉末 X 線回析を実施した。また、水和生成物を定量するために示差熱重量分析も実施した。さらに、コンダクション・カロリーメーターを用いて、セメントペーストの水和発熱速度を計測し、水和反応の進行を確認した。その後、DSP を用いてモルタルを作製し、強度試験を実施し、DSP の水和進行度がモルタルにどのように影響を与えるか関係性を検討した。

2.2 使用材料および配合

本研究では、処理時間の異なる DSP5 種類と、DSP の作製方法を模擬して作製した試製 DSP の 5 種類、および普通ポルトランドセメント（以下、OPC）を用いた。それぞれの DSP および OPC の詳細を表-1 に、試製 DSP の詳細を表-2 に示す。なお、表-1 で示した比表面積

はブレーン透過装置を用いて測定した。DSP ごとの水和反応の進行度合いによる違いを考察できるように、DSP は処理時間が短いものと長いものを選択した。本研究で使用した細骨材は千葉県君津産の山砂（表乾密度：2.62 g/cm³）である。

試製 DSP 試料は、まず OPC を使用した W/C200%のセメントペーストを作製し、スターラーを用いて攪拌した。本研究では、スターラーで攪拌する時間を処理時間として、3 時間、24 時間と 2 通りの処理時間を設定した。所定の時間経過後、セメントペーストを吸引漏斗で脱水し、電気炉を用いて設定温度にて質量減少が一定となるまで乾燥させた。この乾燥温度は、実際の乾燥温度に近い 105°C と、比較を行うための 40°C および 300°C に設定した。乾燥後、粉碎ミルを用いて粉碎を行い、試製 DSP 試料とした。

2.3 配合および供試体作製方法

(1) セメントペースト供試体

セメントペーストの W/C は 55% で一定とし、ブリーディングによる材料分離を防ぐために約 3 分間手で練混ぜ、型枠に打ち込んだ。型枠は 5mm×10mm×15mm の型枠を用いた。打設後の供試体は水分の逸散や、炭酸化することを防ぐために封緘養生とした。翌日に脱型を行ったのちにラップを用いてそれぞれを封緘した。供試体は気温 20°C、RH60% に保たれた恒温恒湿室内のデジケータに静置した。所定の材齢で粗粉碎し、供試体を一日アセトンに浸漬し、真空ポンプで脱気することで脱水処理を行い、水和停止処理を行った。その後、粉碎ミルを用いて微粉碎を行ったものを示差熱重量分析の試料として実験を行った。

(2) モルタル供試体

本研究で使用したモルタルの配合は JIS R 5201 のセメント強さ試験を参考に 1 : 3 モルタルとして、40×40×160mm の供試体を作製した。打設翌日に脱型を行った後、恒温恒湿室（温度 20°C、湿度 60%）にて静置し、ラップを用いて 28 日間の封緘養生を行った。

2.4 試験概要

(1) 粉末 X 線回析

含有している水和生成物を確認するため、XRD を用いて定性分析を実施した。DSP と試製 DSP、および OPC の原粉を試料として分析を実施した。

(2) 示差熱重量分析

測定に TG-DTA を用い、40℃から 1000℃まで昇温速度 20℃/min、N₂ フロー環境下にて示差熱重量分析を実施した。生成量は、DTA 曲線の変曲点から生成物の脱水重量を TG 曲線より算出した。DSP と試製 DSP、および OPC の原粉を試料として分析を実施した。

(3) 水和発熱速度測定

コンダクション・カロリメーターを用いて、水和発熱速度を経時的に測定し、水和の進行具合を評価した。セメントと水の反応により水和発熱が生じ、セメントの水和速度と水和発熱速度には相関があることが知られている。本試験では、セメントは OPC、DSP-B、DSP-C、DSP-E を用いた。セメントペーストは W/C=55%とし、総量が 4g となるように電子天秤で計量し、注水後 30 秒間練混ぜた。その後、コンダクション・カロリメーターに設置し、一定温度(20℃)で注水直後から材齢 48 時間までの水和発熱を計測した。

(4) 強度試験

養生が終了した後に、JIS R 5201 に準拠しモルタルの圧縮強さ試験を実施した。

2.5 DSP および試製 DSP に含まれる水和生成物

図-4 に DSP 原粉、および試製 DSP の粉末 X 線回析の結果を示す。24h_40℃、24h_105℃ではほかの試料と異なりエトリンガイトのピークが確認されたが、原粉状態で確認できる水和物は概ねどの試料でも同じであることがわかる。しかし、これらのピークの強度に注目すると、粉体によって異なることがわかる。この結果より、次に水和物の定量分析を実施した。

OPC、DSP および試製 DSP の原粉に含まれる水和生成物量を測定し、試料中に占める割合を算出した。図-5 に水酸化カルシウムの含有割合、図-6 に炭酸カルシウム含有割合を示す。DSP、試製 DSP は OPC と比較し、多くの水酸化カルシウムおよび炭酸カルシウムが含有されていることがわかる。含まれる水酸化カルシウム量は DSP、試製 DSP ごとに異なり、処理時間が長い試料ほど多くの水酸化カルシウムを含有していることがわかる。これより、試料に含まれる水酸化カルシウムは接水している処理時間に水和反応が進行し、生成されたものと考えられる。DSP に含まれる炭酸カルシウム量は処理時間に関わらず、ほぼ同等量が含まれていた。また試製 DSP は DSP よりも少ない同等の炭酸カルシウム量が含まれており、これが OPC と同等であることから、セメント由

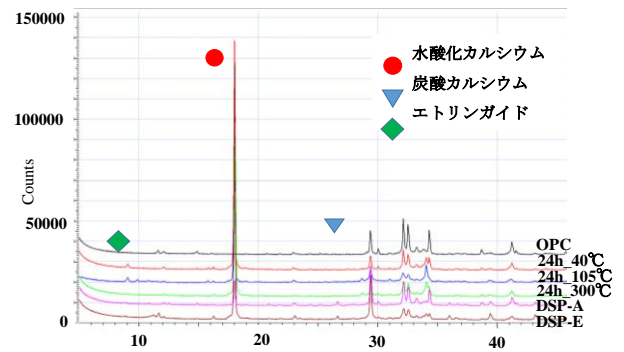


図-4 原粉に含まれる水和生成物

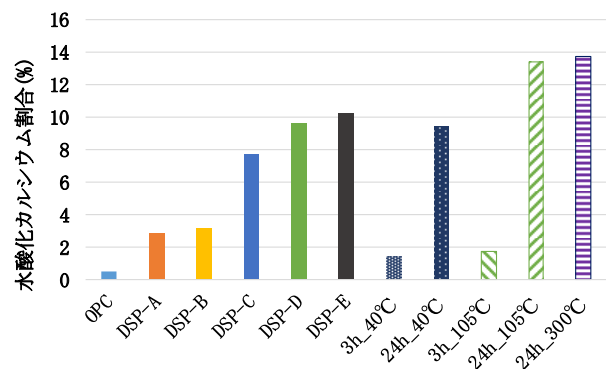


図-5 原粉の水酸化カルシウムの含有割合

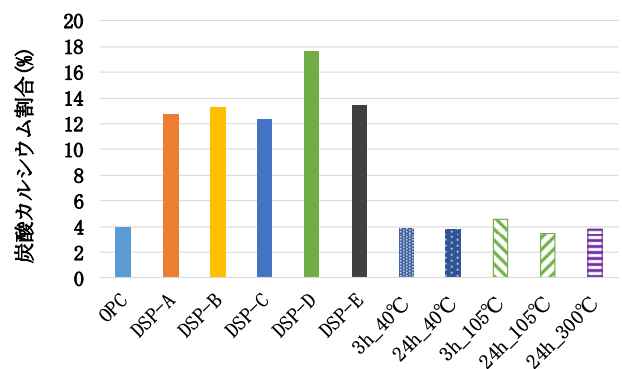


図-6 原粉の炭酸カルシウム含有割合

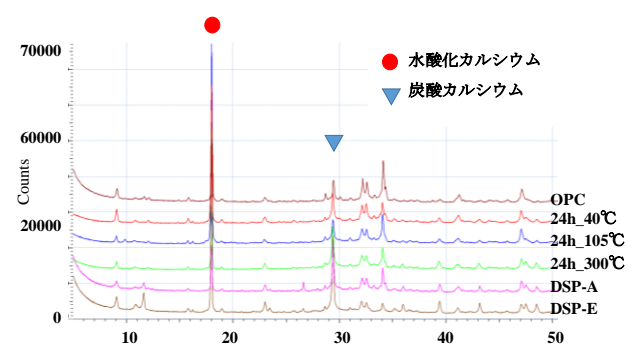


図-7 材齢3日の水和生成物

来であると考えられる。このことから、DSPに含まれている炭酸カルシウムは洗浄処理とその分級処理において排出しきれなかった骨材由来の微粒分の影響により増加していることが考えられる。また、このとき24時間攪拌し、40℃で乾燥処理を行った試料については、乾燥処理を行っている間にその一部が炭酸化したため、他の24時間攪拌の試料と比較して水酸化カルシウム量が減少し、炭酸カルシウム量が増加したものと考えられる。

2.6 DSP および試製 DSP の水和生成物

図-7に DSP と試製 DSP を用いて作製した材齢3日のセメントペーストの粉末X線回析の結果を示す。確認できた水和生成物は概ね同様であったが、一方で DSP においては10度付近に確認される水和生成物において異なるピークがみられ、更なる検討が必要と考えられる。

2.7 DSP の水和発熱速度

図-8にコンダクション・カロリメーターで計測した発熱速度の結果を示す。また、表-3にそれぞれの DSP の水和発熱速度を積算した、積算温度結果を示す。図より、処理時間が短い DSP ほど、水和反応のピークが大きくなり、積算温度も高いことがわかる。これは、DSP および試製 DSP のそれぞれの処理時間にすでに進行した水和反応が影響していると考えられる。処理時間が短いほど、処理時間内には水和反応は進行していない。そのため、DSP および試製 DSP として接水した際に水和をする余力が残っていると考えられる。

2.8 DSP の水和反応

次に、DSP を用いてセメントペーストを作製し、材齢ごとに示差熱重量分析を実施した結果を示す。図-9に水酸化カルシウム量の推移を示す。このグラフから、水酸化カルシウム量の推移の傾向は大きく2つに分かれていることがわかる。DSP の水酸化カルシウム量は原粉状態では OPC を上回っているが、接水してからは OPC が DSP を大きく上回って逆転している。特に、DSP-C、DSP-D、DSP-E は原粉状態の水酸化カルシウム量が最も多く、接水してからは一度水酸化カルシウムが減少している。OPC、DSP-A および DSP-B は材齢が長くなるほど水酸化カルシウム量が上昇するが、DSP-C、DSP-D、DSP-E の処理時間が長い DSP になるにつれ、水酸化カルシウム量が原粉状態よりも少ない量を示した。処理時間が短い DSP は、処理時間が長い DSP と比較した際に、水和生成物が多いことがわかる。

2.9 試製 DSP と DSP の水和反応の比較

図-10は試製 DSP と DSP の水酸化カルシウム割合の推移を、図-11は炭酸カルシウム割合の推移を示す。図より、105℃、300℃で乾燥させた試製 DSP の水酸化カルシウム量は DSP を超えており、OPC と同等であることがわかる。乾燥温度が40℃の場合、処理時間3時間、8

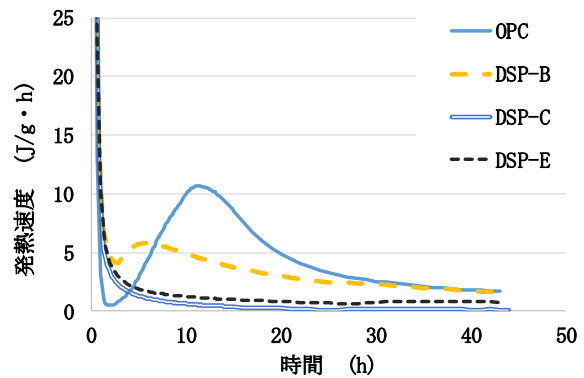


図-8 水和発熱速度

表-3 積算温度

		24h	48h
積算温度 (J)	OPC	2837.44	3110.71
	DSP-B	1925.77	2181.83
	DSP-C	341.79	358.33
	DSP-E	708.30	792.53

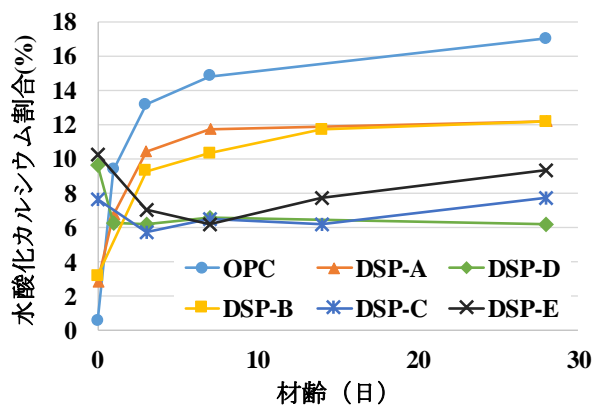


図-9 水酸化カルシウム量の推移

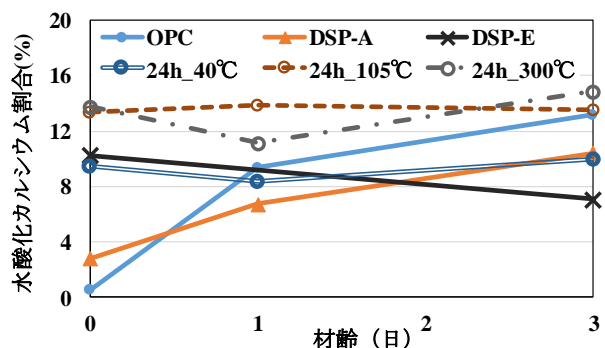


図-10 試製 DSP の水酸化カルシウム量の推移

時間の試製 DSP は DSP-A と同等の水酸化カルシウム量だった。しかし、処理時間が24時間で乾燥温度が40℃のときは DSP-E を下回りほとんど水酸化カルシウムを

生成していないことがわかる。一方、炭酸カルシウムは材齢3日までにほとんど割合が変化していないため、水和反応には寄与していないものと考えられる。

2.10 モルタルの強度試験

DSP の強度発現性を確認するため強度試験を行った。図-12 に圧縮強度を示す。DSP および試製 DSP は OPC の強度に及んでいないことがわかる。既往の研究¹⁾²⁾と同様に、処理時間の長い試料では強度発現が低く、処理時間が短くなるほど強度発現性が高い傾向がみられた。

2.11 DSP の水和ポテンシャルに関する考察

ここで、DSP の水和反応の傾向から、DSP の強度発現の評価方法を考察する。一般に、強度とセメントの水和反応および水和生成物には相関がみられる。しかし、DSP は処理時間に生成された水和生成物が存在するため、DSP の水和反応を計測するために ig.loss や水酸化カルシウム量を定量していても、それが DSP の水和反応を正確に評価できていないという課題がある。そこで、DSP が接水して生成された水和物量から、原粉に含まれていた処理時間中に生成されていた水和物量を引くことで、DSP の水和ポテンシャル(%)の評価として用いることを考えた。

そこで、以下の(1)式に示すように、原粉状態での ig.loss 値を材齢3日での ig.loss 値から引くことで、水和反応をすることができる値として水和ポテンシャルを算出した。図-13 に、算出した水和ポテンシャルと28日での圧縮強度の関係を示した。水和ポテンシャルが大きい値の DSP ほど、28日材齢での圧縮強度が大きな値を示すという相関がみられ、DSP の残存水和能力を評価することができた。

$$\text{DSP の水和ポテンシャル(\%)} = \frac{(\text{DSP 材齢3日のig.loss値}) - (\text{DSP原粉のig.loss値})}{\text{DSP 材齢3日のig.loss値}} \quad (1)$$

図-14 は水和ポテンシャルと水酸化カルシウム量の関係を示した。水酸化カルシウム量が少ないほど、水和ポテンシャルが残存するという傾向が得られた。このことから試料に含まれる水酸化カルシウム量が少ない、処理時間が短い DSP の水和ポテンシャルが高くなることが証明できた。一方で、24h_105°C および 24h_300°C は水酸化カルシウム量が多いにもかかわらず、水和ポテンシャルが大きい結果となったこの2つの試料と同様に24時間反応させて40°Cで乾燥処理を行った24h_40°Cと比較すると水和ポテンシャルが上昇しているため、105°C以上の乾燥温度が水和反応に影響を与えている可能性が示唆される結果となり、今後のさらなる検討が必要と考えられる。

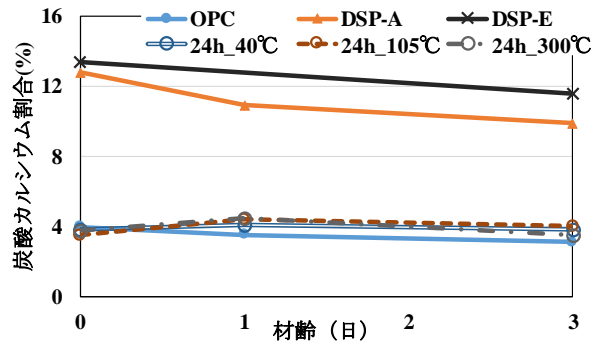


図-11 試製 DSP の炭酸カルシウム量の推移

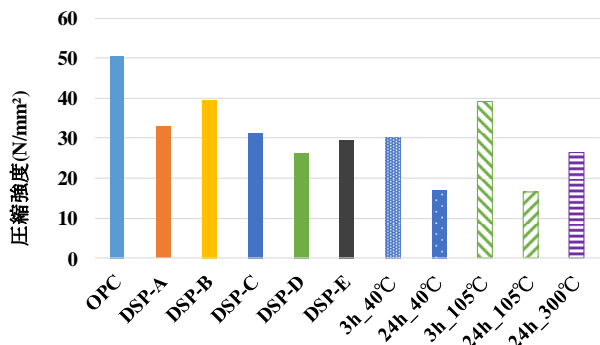


図-12 圧縮強度

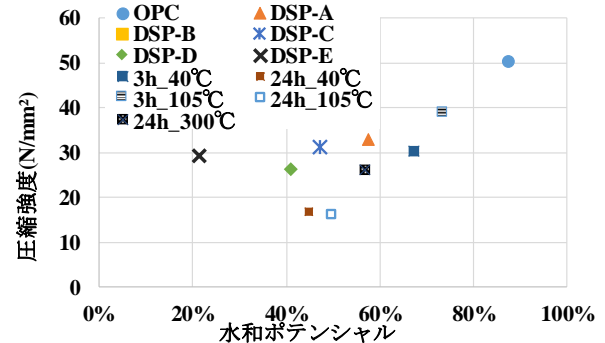


図-13 水和ポテンシャルと圧縮強度の関係

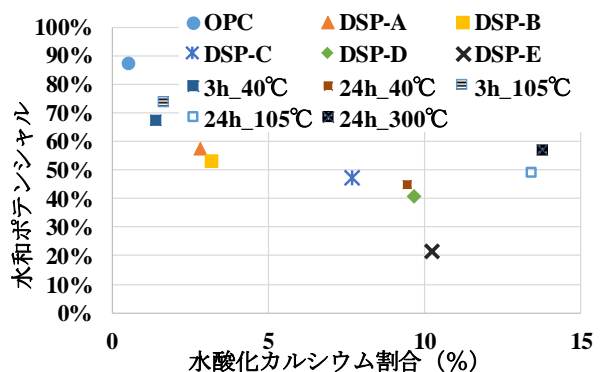


図-14 水酸化カルシウム量と水和ポテンシャルの関係

4. まとめ

- 1) DSP の水和発熱速度は処理時間が長くなるに従って小さくなった。また処理時間が短い DSP の水和発熱速度は大きくなった。これは DSP の処理時間が異なることによる水和の進行度合いが異なるため、すでに進行した水和反応の影響だと考えられる。
- 2) 測定した強熱減量値から DSP の原粉状態の強熱減量値を引くことにより、その DSP の水和ポテンシャルを算出することができた。
- 3) 水和ポテンシャルを算出することで、強度発現を評価することができ、これを用いることで DSP に含有する物質と水和ポテンシャルとの関係性より、水酸化カルシウム量が少ない試料ほど、強度発現がしやすい可能性が示された。

謝辞

本研究では、元芝浦工業大学 吉成健吾氏および、芝浦工業大学大学院 中西縁氏に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) 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
- 2) 大川憲, 青木真一, 百瀬晴基, 閑田徹志, 笠井哲郎: 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, 2015, 巻 80, pp. 539 - 549, 2015
- 3) 水野博貴, 吉成健吾, 大川憲, 伊代田岳史: 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
- 4) 田籠混貴, 伊代田岳史, 大川憲, 吉成健吾: 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, 2017
- 5) 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, 第 40 回コンクリート工学年次論文集, 2018