

論文 下水汚泥溶融球形粉体のモルタル・コンクリート用混和材料としての適用

田野崎隆雄*¹・浅田信二*²・落合寿昭*³・尾崎正明*⁴

要旨：今後発生が増加し、有効利用が望まれている下水汚泥を溶融球形化した粉体について、モルタル・コンクリート用混和材料としての特性面から評価した。これは球形を呈し、比表面積が低いために、水・混和剤の吸着が少ない材料であった。また石炭灰フライアッシュよりも品質ばらつきが少なく、普通セメントの粒径に近づけることで、水量比100%以下となる傾向が伺えた。中性化進行度も石灰石粉末程度と予想され、モルタル・コンクリート用混和材料として、今後の用途展開が期待されるものであった。

キーワード：下水汚泥, 溶融粉体, 球形粒, 混和材料, 水量比, 石炭灰フライアッシュ, 石灰石粉末, 中性化

1. はじめに

近年我が国に於いては、下水道普及率が向上するに従い、発生する下水汚泥の量が増加の一途にある。その発生量は、1993年度で固形分換算量156万tに及び、その70%は有効活用されずに埋め立て処分に付されている。下水汚泥は、有機分を主とし水分量も70%以上に及ぶために腐敗・変質し易く、衛生面・ハンドリング性の向上の面から焼却処理されることが多い。更なる減容化・安定化のために、溶融スラグ化の動きも盛んであるが、なお埋め立て処分にされる量が多い。焼却灰・スラグの有効活用は、レンガ・タイルあるいはセメント原料化等建築資材用途の一部で行われてはいるが、更に大量に活用できる用途開発が期待されている^[1]。

下水汚泥の資源化・処理効率の向上・そして省エネルギーとトータルメリット発揮を目的とした「液状化脱水汚泥の焼却システム」の開発(東京都・オルガノ(株)・中外炉工業(株)の共同研究)により、従来の未処理汚泥・カンブ^[2]・焼却灰・溶融スラグといった汚泥処理物に加えて球形粉体の形態による、下水汚泥処理品が入手可能となった^[3](図-1参照)。

本研究は、この「溶融球形粉体」の、モルタル・コンクリート用混和材料としての適用可能性について検討を行ったものである。近年、各種モルタル・コンクリート用混和材料の積極的な試みが多くなされてきており、今後より多方面での適用が期待される。しかし都市近郊では石炭火力発電所・石灰石鉱山の立地が少なく、混和材料の供給が、大量利用に対応しきれない場合も想定される。そこで都市にあって大量に発生する下水汚泥を、溶融球形化したものが提供できるならば、モルタル・コンクリート用混和材料の入手・研究開発の機会が広がるものと期待される。

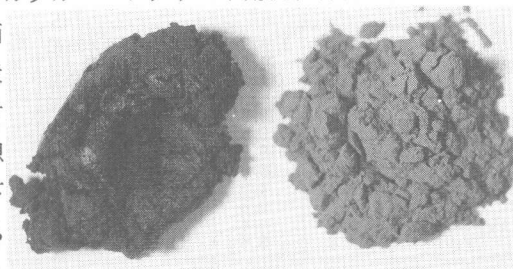


図-1 下水汚泥(左)及び溶融球形粉体(右)

*1 秩父小野田(株) 中央研究所 研究員(正会員)

*2 中外炉工業(株) 環境事業本部 技術開発グループ課長

*3 オルガノ(株) 総合研究所 環境開発部部长

*4 建設省土木研究所 下水道部汚泥研究室室長

2. 実験の概要

評価した下水汚泥溶融球形粉体は、東京都下水道局管内の汚泥処理品15ロットであり、比較試料として通常の焼却処理による下水汚泥焼却灰30ロット、下水汚泥溶融スラグ粉砕品7ロット、ブレン4000相当の高炉スラグ微粉末7ロット、アスファルト用石灰石粉末7ロット、更に石炭火力電所より発生した石炭灰90ロットの評価結果を比較した。本研究で対象としたものは、下水汚泥焼却灰・石炭灰共に発生量の大部分を占める飛灰(フライアッシュ)である。なお高炉スラグ微粉末、石灰石粉末、石炭灰の評価結果は、コンクリート工学年次論文報告集17^{〔4〕}および18号^{〔5〕}で筆者らが報告したデータがもととなっている。

評価項目および方法は表-1に記載の通りであり、表-2にモルタル空気連行量測定の実験配合を、表-3に中性化試験を行ったモルタル配合を示す。表-2に記載のAE剤とはアルキルアリルスルホン酸系を主成分とするものであり、セメント量の20%を試験粉体で置換した、モルタル空気連行量を測定した。空気連行量の測定は、1ℓのモルタルエアメータで行った。また中性化試験は、セメント量の25%を試験粉体で置換し、水/セメント比=0.65の条件とした。2ℓのホバートミキサーで180秒間混練した後に、φ5×10cmの型へ詰め、1日後に脱型し、27日間20℃の水中で養生、28日目に温度20℃-湿度60%-CO₂雰囲気5%の恒温槽中で24時間保持し、その後に割裂して断面にフェノールフタレイン1%液を粉霧し、赤く変色しない部分を中性化部分とした。6カ所測定の平均値をもって中性化進行深さとした。モルタル評価の28日材齢強度および中性化試験は、一部の試料で行った。

表-1 評価方法の一覧

化学成分測定	JIS M 8815(1989)	平均粒子径	レーザー回折法
強熱減量(950℃)	JIS R 5202(1995)	比表面積	BET法(77K-1点式)
25% スリ- pH	JIS Z 8802(1993)	球形粒含有率	SEM+画像処理
比重	JIS A 6201(1996)	単位水量比	JIS A 6201(1991)
かさ比重	バグダスター-180回タイプ	28日材齢モルタル強度	JIS A 6201(1991)

表-2 モルタル空気連行量測定の実験配合

セメント	試験粉体	小笠砂	水	1%AE剤液
536	134	2010	281.4	20.1

表-3 中性化試験のモルタル配合

セメント	試験粉体	豊浦砂	水	(単位:g)
390	130	1040	338	

表-4 下水汚泥溶融球形粉体と比較試料の評価結果の一部

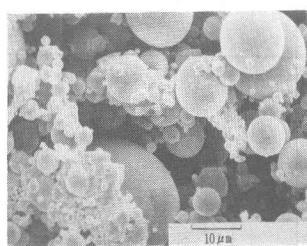
分析項目	混和材料	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
		下水汚泥溶融球形粉体	下水汚泥焼却灰(無機系)	下水汚泥焼却灰(高分子系)	下水汚泥溶融スラグ粉砕品	高炉水砕スラグ微粉砕品	アスファルト用石灰石粉末	石炭火力フライアッシュ JIS品	石炭火力フライアッシュ JIS品	石炭火力フライアッシュ非 JIS品	普通ポルトランドセメント
化学組成	SiO ₂	45.8	19.2	46.2	45.6	32.9	0.4	50.8	57.9	69.3	22.7
	Al ₂ O ₃	15.8	9.6	15.8	11.2	16.0	0.3	25.0	32.6	20.6	5.3
	Fe ₂ O ₃	8.9	19.7	10.8	9.4	0.4	0.1	5.7	2.8	3.0	3.2
	CaO	8.6	35.5	5.5	9.1	42.3	55.9	10.0	0.7	0.0	64.1
	MgO	3.2	4.0	2.4	3.6	6.2	0.2	2.1	0.5	0.9	1.5
	R ₂ O	2.7	0.8	3.1	1.8	0.3	0.1	3.3	0.8	1.4	0.8
	SO ₃	0.5	0.4	0.3	0.2	0.3	0.0	0.4	0.6	0.8	2.1
	P ₂ O ₅	14.4	8.6	14.2	19.3	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0
	25% スリ- pH	7.4	12.4	7.0	7.1	11.0	8.9	12.1	7.4	4.1	12.4
	強熱減量%	0.5	1.0	0.8	0.1	0.7	43.4	1.7	2.6	3.2	2.1
物理特性	比重	2.81	3.22	2.38	3.19	2.91	2.71	2.20	2.05	2.21	3.15
	かさ比重g/cc	1.58	1.35	0.70	1.40	1.26	1.24	1.19	0.92	0.81	1.41
	平均粒度μm	18.3	16.5	15.0	18.3	12.4	12.1	18.5	16.7	21.8	14.3
	比表面積m ² /g	0.45	3.50	8.58	0.72	0.93	1.09	2.46	2.83	2.70	0.75
	球形粒含有率%	82	3	4	1	1	3	85	82	76	2
モルタル特性	水量比%	94	96	104	97	98	97	99	97	102	100
	28日強度%	80	92	60	78	103	73	72	67	63	100
	空気量%	20.0	16.1	13.2	19.8	15.2	17.5	6.4	5.9	4.8	20.0
	中性化mm	2.9	1.0	4.7	2.8	1.0	4.0	2.7	3.9	5.2	0.4

3. 結果及び考察

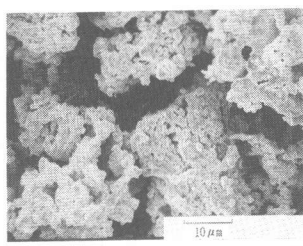
表-4に評価結果の一部を、表-5にその品質ばらつき範囲を、図-2 a~j に一部の評価試料の電子顕微鏡写真を示す。下水汚泥溶融球形粉体は試製品であり、現段階で十分実績のある石炭灰フライアッシュ等と比較するのは早急であり、比重および粒度のばらつき幅があるが、今後安定運転により性状が一定化してくるものと期待される。

表-5 各混和材料の評価結果のばらつき範囲 平均av, 標準偏差()

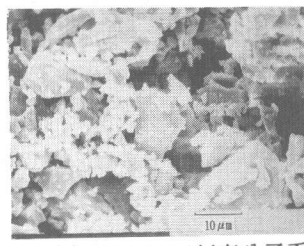
混和材料	下水汚泥溶融球形粉体	下水汚泥焼却灰(無機系)	下水汚泥焼却灰(高分子系)	下水汚泥溶融スラグ粉碎品	高炉水砕スラグ微粉末	石灰石粉末	石炭灰フライアッシュ
Lot 数	15	6	24	7	7	7	90
SiO ₂ 量 %	37.1~45.6 av. 41.8(6.7)	32.2~34.4 av. 33.2(5.3)	27.4~51.3 av. 35.9(8.7)	29.4~47.8 av. 35.2(5.0)	32.2~34.4 av. 33.2(5.3)	0.3~1.8 av. 0.6(0.5)	45.2~70.5 av. 57.4(5.5)
CaO量 %	7.0~15.3 av. 8.8(4.3)	26.9~50.1 av. 39.9(0.6)	3.0~16.3 av. 7.7(4.3)	7.2~33.5 av. 13.8(5.5)	41.1~42.9 av. 42.2(0.6)	54.3~55.3 av. 54.9(0.3)	0.0~10.9 av. 4.1(2.8)
25%スリーpH	7.0~ 7.9 av. 7.2(0.3)	11.4~12.9 av. 11.8(0.9)	6.1~ 8.3 av. 7.2(0.6)	7.0~ 8.1 av. 7.7(0.5)	10.7~11.8 av. 11.2(0.6)	8.1~ 9.9 av. 8.9(0.9)	1.9~13.0 av. 10.4(2.1)
強熱減量 %	0.1~ 1.3 av. 0.5(0.2)	0.1~ 0.5 av. 0.3(0.1)	0.1~ 1.6 av. 0.8(0.2)	0.1~0.6 av. 0.4(0.1)	0.1~0.5 av. 0.3(0.1)	40.4~43.4 av. 42.6(1.0)	0.2~14.5 av. 2.6(2.3)
比重	2.28~3.01 av. 2.65(0.35)	2.99~3.55 av. 3.18(0.21)	1.88~2.81 av. 2.05(0.55)	2.81~3.24 av. 3.08(0.24)	2.89~2.91 av. 2.90(0.01)	2.70~2.79 av. 2.74(0.01)	1.98~2.46 av. 2.18(0.09)
平均粒度 μm	2.9~148 av. 37.9(12)	13.1~35.4 av. 19.6(3.6)	6.9~74.3 av. 30.4(16.2)	5.2~38.3 av. 17.7(6.3)	7.0~12.4 av. 9.9(1.6)	1.7~12.1 av. 7.1(3.7)	4.6~35.4 av. 14.6(6.5)
BET表面積 m ² /g	0.21~3.24 av. 1.13(0.93)	0.98~5.37 av. 3.15(2.11)	3.21~15.5 av. 8.67(2.5)	0.88~1.21 av. 1.03(0.10)	0.93~1.24 av. 1.12(0.11)	1.09~2.14 av. 1.61(0.31)	0.88~8.90 av. 2.52(1.62)
球状粒率 %	50~90 av. 74(28)	1~5 av. 1.8(1.3)	1~6 av. 1.4(1.9)	1~3 av. 1.7(0.8)	1~3 av. 1.7(0.8)	1~4 av. 2.1(1.2)	20~99 av. 81(18)
単位水量比 %	91.0~115.1 av. 97.0(5.9)	95.0~100.3 av. 96.1(1.1)	103.5~130.3 av. 115.4(10.4)	92.3~100.1 av. 97.2(2.0)	95.0~98.4 av. 96.1(1.1)	96.3~99.1 av. 97.5(1.0)	89.0~108.1 av. 97.7(3.2)
空気進行量 %	15.9~20.0 av. 18.1(2.3)	10.5~15.1 av. 12.6(2.0)	5.2~14.3 av. 9.8(7.3)	11.5~16.6 av. 13.3(2.2)	10.5~15.1 av. 12.6(2.0)	10.9~17.5 av. 14.7(2.3)	1.9~18.5 av. 9.1(3.9)



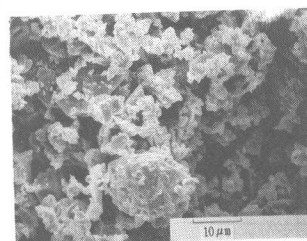
a-下水汚泥溶融球形粉体



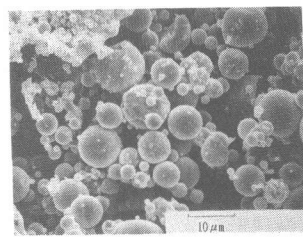
c-下水汚泥焼却灰(高分子系)



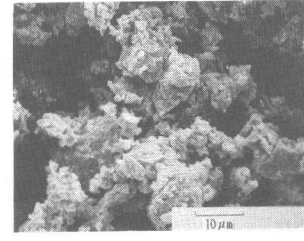
d-下水汚泥スラグ(高分子系)



e-高炉スラグ微粉末



g-石炭灰フライアッシュ



j-普通セメント

図-2 各混和材料の電子顕微鏡写真(記号は表-4に一致)

3-1. 化学組成・粉体特性の特徴

下水污泥は凝集沈降処理として、無機系(消石灰+塩化鉄等)もしくは高分子系凝集剤を添加する。その違いにより、CaO含有量が大きく変化する。本研究で使用した熔融球形粉体および熔融スラグ粉砕品の原料は、高分子系凝集剤で処理した污泥である。現在多くの処理施設で使用される凝集剤は、少量添加へのニーズと発熱量への寄与を期待して、高分子系凝集剤が主流である。

下水污泥焼却灰に於ける、無機系凝集剤使用品と高分子系凝集剤使用品との性状の差は、同じ下水污泥焼却灰という分類でまとめ難い程大きい。無機系凝集剤を使用した污泥焼却灰のpHは高く、水量比は100%以下であるのに対し、高分子系凝集剤を使用した污泥焼却灰は中性域であり水量比はすべて103%以上となることから、混和材料としては不適と判断せざるを得ない。加えられた無機系凝集剤により、比重が増加し、粉体粒子の充填が促進されることにより、焼却灰の水量比は低くなっているものと推測される。高分子系凝集剤を添加した污泥焼却灰では、この効果が期待できない。また生物起源の污泥中の、CaO+MgO+Na₂O+K₂O量のために、中性の高分子凝集剤を添加した焼却灰は、高pHと予想されたが、何らかの緩衝作用により中性を維持している。

高分子系凝集剤で処理した污泥の場合も、1000℃以上の高温で加熱処理された熔融球形粉体あるいは熔融スラグ粉砕品の粉体特性が大きく変化する。熔融されることにより、表面の気孔が減少し(図-2参照)、吸水量も減少する。また気孔の減少により、粒子の比重が増加すると共に、接触抵抗の減少により、粉体粒子が密に充填され、かさ比重が増加する。粉体のかさ比重の増加がモルタル特性の改善に大きく寄与することは容易に推測される。熔融球形粉体は、化学成分を別にすれば、粉体特性に於いて高炉スラグ微粉末に近いものとなっている。

下水污泥焼却灰、熔融球形粉体および熔融スラグは、石炭灰フライアッシュと異なり、強熱減量値が少ない。下水污泥中の組成がほぼ一定であることに加え、焼成工程が内部まで均一に加熱するためと考えられる。異質物の集合体である石炭との加熱履歴の差は大きく、石炭灰とは未燃焼カーボンの含有量等大きく異なる。そのために本研究では、ブレン比表面積・メチレンブルー吸着量等我が国の石炭灰フライアッシュ評価に多用されている評価は行なわなかった。

図-3に高分子系凝集剤を使用した污泥を加原料とする熔融球形粉体と、石炭灰フライアッシュ・高炉スラグ微粉末・石灰石粉末各々の25%スラリーのpHのばらつき範囲を示す。石炭灰フライアッシュにあっては、酸性物質を多く吸着し易い未燃焼カーボンを含有することに因り、極端な低pHを生じているものもある。一方で表面をガラスで熔融され、イオン溶出が抑えられている熔融球形粉体の、pHは安定している。

また更に大きな違いは、P₂O₅含有量にある。下水処理が水系からの汚濁物質の除去にあるために、下水污泥の焼却灰及び熔融球形粉体のP₂O₅量は、高炉スラグ微粉末・石灰石粉末・石炭灰フライアッシュに比べ、著しく高いものとなっている。

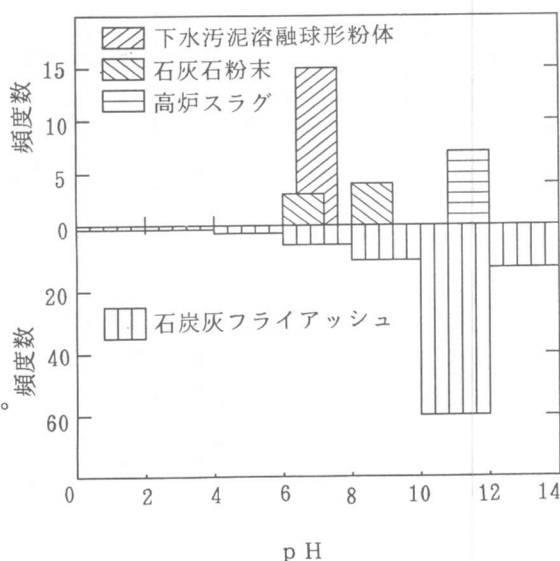


図-3 各評価材料のスラリーpHのばらつき

3-2. モルタル特性への影響

高分子系凝集剤を使用した下水汚泥は、成分調整を行わない限り塩基度が高々0.4であるので、これより製造された熔融球形粉体では、28日材齢モルタル強度比で60%程度と高炉スラグ微粉末程度の水硬性の発現は認められない。しかし、水量比の減少および粉体の高充填によるとみられる強度増進効果により、石炭灰フライアッシュ・石灰石粉末等のモルタル・コンクリート用混和材料と同程度以上の強度発現性を示したと考えられる。

図-4に下水汚泥熔融球形粉体の平均粒径と単位水量比の関係を示すが、平均粒径が $20\mu\text{m}$ あるいは $10\mu\text{m}$ 以下となると、水量比が100%以下となる傾向が認められた。製法による違いもあり、正確なメカニズムの解明は今後の課題であるが、普通セメントに近い粒度とすることが水量比を低減する方法であろう。なおここで現行のJIS A 6201(1996)のISO砂によるフロー試験を採用しないのは、吸水の多すぎる粉体は、コーンをはずしても流動化せず、フロー試験になじまないためである。通常石炭灰フライアッシュにあっても、粗粒部分の含有量が水比に大きく影響することは知られており^[6]、混和材料としての適用に当たっては、分級等により特定の比表面積あるいは粒度とし、所定の水比にすることが必要であろう。

形状が石炭灰フライアッシュ同様でありながら、未燃焼カーボンをはほとんど含まない下水汚泥熔融球形粉体は、概して石炭灰フライアッシュよりも比表面積が低い。そのために石炭灰フライアッシュを、モルタル・コンクリート混和材料として用いる際に問題とされたAE剤等の吸着がほとんどないためと考えられ、モルタル空気連行量の顕著な低下は認められなかった。

一方、中性化の進行度は、図-5に示すように混和材料そのものの25%スラリーpHに大きく支配されており、スラリーpHが低いもの程、モルタル中性化の進行度が高い傾向が伺える。しかし熔融球形粉体は、石炭灰フライアッシュに比較して、比表面積が高くないこと、酸性成分の付着等^[6]のないことを考慮すると、その中性化は、石灰石粉末と同程度で推移するものと考えられる。

下水汚泥等 P_2O_5 成分を大量に含む粉体は、リンが溶出するとモルタル凝結時間等に影響を与える恐れがあったが、今回評価した熔融球形粉体(セメント量に対して25%量置換)では、 P_2O_5 量5~25%の範囲において凝結時間の変動は10%以内であった。熔融球形粉体及び熔融スラグでは、 P_2O_5 成分はガラス構造中に固定されているため、その影響が少なかったと予想される。長期材齢での、 P_2O_5 成分溶出の効果の検討は、今後の課題である。

また下水汚泥焼却灰および熔融球形粉体は、赤～オレンジ系の色を有しており、これを使用した場合には、モルタル・コンクリート全体が着色されてくることが付記する。

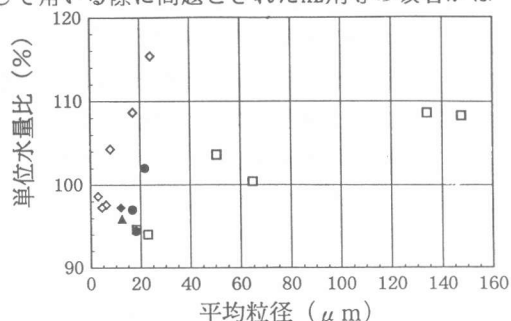


図-4 熔融球形粉体および比較試料の平均粒径とモルタル単位水量比の関係

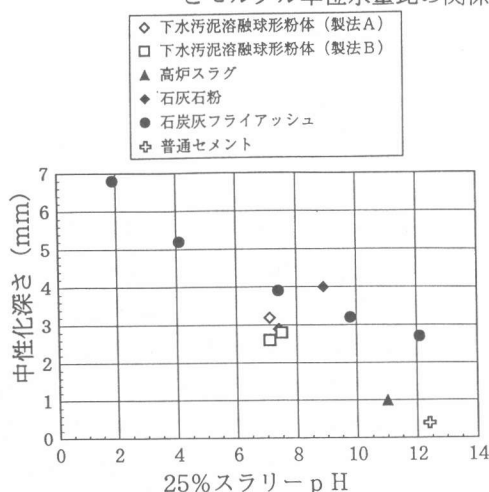


図-5 各評価材料のスラリーpHとモルタル中性化深さの関係

3-3. 下水汚泥溶融球形粉体の混和材料としての位置づけ

本研究で評価を行った下水汚泥処理品の中であって、高分子系凝集剤を使用した汚泥焼却灰はモルタル・コンクリート用混和材料として不適である。無機系凝集剤を使用した汚泥焼却灰および溶融スラグ粉碎品が、混和材料として使用可能と見られる。球形粒子のベアリング効果によるモルタル・コンクリートの流動性を期待すれば、溶融球形粉体が最適と考えられる。高流動コンクリート用混和材料等への適用も期待される。

下水汚泥溶融球形粉体の、化学成分・球形粒含有率等粉体特性のばらつきの範囲は、石炭灰フライアッシュ程広くはなく、かつ未燃焼カーボンを含まないために、水・混和剤の吸着が少ないことが予想される。現状使用されているモルタル・コンクリート用石炭灰フライアッシュと同等以上の性質を有していると判断される。

溶融球形粉体は、塩基度が高々0.4であり高炉スラグ微粉末同様の水硬性は認められない。不活性である点、中性化進行度より判断すると石灰石粉末程度の特性を有していると推測される。

4. まとめ

本研究の結果を要約すると以下の通りになる。

有効活用が望まれている下水汚泥処理物である溶融球形粉体の、モルタル・コンクリート用混和材料としての適用可能性を検討した。その結果、

- i. 下水汚泥溶融球形粉体は、球形を呈し比表面積が低いために、水・混和剤の吸着が少ない。未燃焼カーボンをほとんど含まず、品質ばらつき幅も小さく、石炭灰フライアッシュと同等以上の性質を有する混和材料であることが認められた。
- ii. 溶融球形粉体は、平均粒径をセメント粒子に近づけることにより、水量比を100%以下となる傾向が把握できた。
- iii. 溶融球形粉体の中性化の進行度は、石灰石粉末程度で推移するものと予想され、モルタル・コンクリート混和材料として、用途展開ができるものと期待される。

従来、臭く・汚いとのイメージから敬遠されがちであった下水汚泥が、溶融ガラス球形化され未燃焼カーボンのない石炭灰フライアッシュと同様の性能を、有する混和材料が入手可能になった。今後の適用研究が望まれる。

参考文献

- [1] 志垣政信編：廃棄物の焼却技術、オーム社、1995
- [2] 吉田寅治、佐藤和明、間野明、瀧上勝治、臼倉桂一、田野崎隆雄、野崎賢二：下水汚泥のセメント資源化技術、廃棄物学会第6回研究発表会要旨集、pp249-252、1995.10
- [3] 佐藤和明、曽根庸夫、石川理、小川重治、入山守生、浅田信二、小島浩：汚泥の処理と再資源化・再利用、エヌ・ティー・エス社、1996
- [4] 田野崎隆雄、野崎賢二、白坂優、成島良輔：コンクリート混和材用石炭灰の品質評価および管理についての研究、コンクリート工学年次論文報告集17号、No1、pp337-342、1995.6
- [5] 田野崎隆雄、野崎賢二、白坂優、曽根徳明：コンクリート混和用石炭灰の品質について、コンクリート工学年次論文報告集18号、No1、pp333-338、1996.7
- [6] 笠井芳夫、小林正几編：改訂版セメント・コンクリート用混和材料、技術書院、1993