

論文 養生条件の違いによるコンクリートスラッジ中の残存固形分の活性化の有無によるモルタルの圧縮強度に関する一考察

安東 修一^{*1}・鶴澤 正美^{*2}・青山 裕之^{*3}・佐々木 猛^{*3}

要旨：本研究はフィルタープレス技術を用いて脱水したコンクリートスラッジ中の残存固形分を普通セメントモルタルに添加し圧縮強度試験を実施した。その際、ボールミル混合による活性化の有無，養生条件の違いを比較した。その結果，活性化処理を行っていない残存固形分の添加では圧縮強度の大きな低下が確認されたが，ボールミル混合による活性化処理を行った場合には圧縮強度増進が養生条件に依らず改善することが判明した。また，凝集している残存固形分は，活性化処理により解砕されフレッシュ性状の改善が見られた。以上のことより，活性化処理によりコンクリート混和材として利用可能であることが明らかとなった。

キーワード：コンクリートスラッジ，残存固形分，ボールミル混合，圧縮強度

1. はじめに

コンクリート製造工場で排出されるコンクリートスラッジの処分が問題となっている。コンクリートスラッジは，使用されずに余ったレディーミクストコンクリート（以下，生コンと略記）から粗・細骨材を取り除き脱水した残渣や遠心成形工法で発生する余剰分のスラッジを指す。その排出量は生コン出荷量の3～5%¹⁾，年間で約300万m³とされている²⁾。コンクリートスラッジ乾燥体の固形分比は重量でセメント：細骨材比＝81：19³⁾，コンクリート乾燥体の密度³⁾2.15t/m³，コンクリートスラッジ含水率30～50%⁴⁾であり，含水率を50%で試算するとセメント量は261万tと試算されるので，セメント製造により排出される二酸化炭素排出量を770kg・t-cement⁻¹とすると，約200万tの二酸化炭素の排出を伴う資源であるとも言える。カーボンニュートラルの観点に立てば，コンクリートスラッジに含まれるセメント分はすでに二酸化炭素を排出しているため，スラッジの有効利用技術を確認することは，製造した材料の二酸化炭素負荷を使用分だけ低減できると考えられるため，その期待は大きいと考えている。

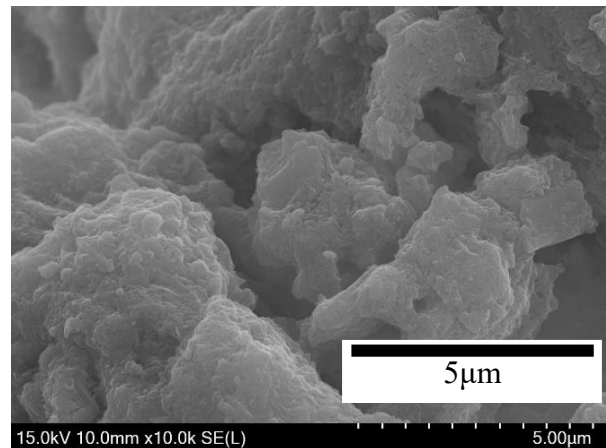
本研究の目的は遠心成形時のノロを一旦水中に懸濁させたのち，フィルタープレスによって固液分離して得られる残存固形分をコンクリート混和材として有効活用することを目的としている。

2. 実験方法

2.1 残存固形分の性状

(1) 概要

残存固形分は文献⁵⁾に示されている工程で製造されている粉体で，その一部をサンプルとして入手した。すなわち，コンクリートの遠心成型時のノロ分を主体としたコンクリートスラッジを水に懸濁・攪拌し，固液分離



図－1 残存固形分の走査型電子顕微鏡像

表－1 残存固形分の主な化学組成 (mass%)

Chemical Composition	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	others
Content rate	42.7	22.0	3.8	2.7	28.8

して得た固形分である。文献中でPAdeCSと示されている材料が，今回の残存固形分に該当する。そのため，残存固形分が含有するセメント成分について分析を行い性状の確認を実施した。

(2) 分析方法

残存固形分は遠心成形のノロ由来であるため，骨材微粉，セメントなどで構成されている。しかしどこまでの水和反応が進んでいるのか，同時にカルシウム分の空気中の二酸化炭素による炭酸化も生じているため，その組成や構造は現時点では十分な解析ができていない。実際に使用した残存固形分の走査型電子顕微鏡（以下，SEMと略記）画像の写真を図－1に，蛍光X線分析による主要組成を表－1に示す。SEM画像から非常に微細な粒子で構成されていることがわかる。またこの残存固形分のカルシウム分に着目すると，窒素雰囲気下での熱重量示

*1 日本大学大学院 生産工学研究科 (学生会員)

*2 日本大学 生産工学部 環境安全工学科教授 博士(工学) (正会員)

*3 日本コンクリート工業(株)

差熱分析 (TG-DTA) の脱炭酸量から炭酸カルシウム分を定量し酸化カルシウムに換算すると 12.1mass%と計算された。表-1 の酸化カルシウム総量から差し引くと、炭酸カルシウム以外の酸化カルシウム分すなわち 30.6mass%はスラッジ中の Alite が反応したことで生成された C-S-H や水酸化カルシウムなどのセメント水和物や未水和のセメント鉱物に含有されている分と推定することができる。

2.2 残存固形分を添加したモルタルの圧縮強度増進性状

(1) 概要

残存固形分をコンクリート混和材として使用した場合のモルタルの物性を確認するため、普通ポルトランドセメントを用いたモルタルに添加し圧縮強度試験を実施した。

(2) 使用材料および配合

使用材料は、普通ポルトランドセメント(C、密度 3.16g/cm³)、JIS 標準砂(S:セメント協会強さ試験用)、残存固形分(R)、上水道水(W)および高性能 AE 減水剤(Sp、ポリカルボン酸系)である。JIS モルタルは N と表記している。配合を表-2 に示す。以降、各配合の名称は Symbol の通りとする。水セメント比(W/C)は 50mass%の 1 水準、残存固形分添加率(R/B)は 0、10、20、30 および 40mass%の 5 水準とした。残存固形分はセメントの質量比で添加し、セメント質量一定で JIS 標準砂と外割置換した。

(3) 供試体の作製方法

供試体の作製は JIS R 5201 に準拠して行った。練り混ぜは JIS モルタルミキサー、型枠は 40×40×160mm の角柱型とした。供試体の成型後、型枠上にガラス板を載せ水分の蒸発を抑制し、20℃、60%R.H.の室内で前置養生を行い翌日に脱型を行った。その後、水中養生および蒸気養生を行った。水中養生は試験材齢を 7、14 および 28 日として 20℃-60%R.H.の恒温恒湿室内の水中に投じた。蒸気養生は十分に水分を含ませた濡れウェスで供試体全体を覆い、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に定温乾燥機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、行った。昇温温度 20℃・h⁻¹ で、3 時間 15 分かけて 65℃まで昇温し、65℃を 3 時間維持した後 20℃まで徐冷し供試体を取り出した。蒸気養生後の材齢期間は 7、14、および 28 日とし、20℃-65%R.H.の恒温恒湿室で気中養生した。残存固形分は吸水性が高いため、JIS R 5201 に倣って最初にセメントと水を添加する時点で投入すると JIS モルタルミキサーのパドルが回らなくなる。そこでセメントと水、高性能 AE 減水剤を練り混ぜ、その後に残存固形分、砂の順で投入し練り混ぜた。また、減水剤による粒子の分散に時間がかかるため、長時間の練り混ぜを行った。減水剤添

表-2 残存固形分を添加したモルタルの配合

Symbol	R/B (mass%)	Components (g)				
		W	C	R	S	Sp
N	-	225.0		-	1350.0	-
N-R10	10	225.0		45.0	1305.0	-
N-R20	20	224.0	450.0	90.0	1260.0	-
N-R30	30	223.5		135.0	1215.0	0.7
N-R40	40	223.0		180.0	1170.0	2.5

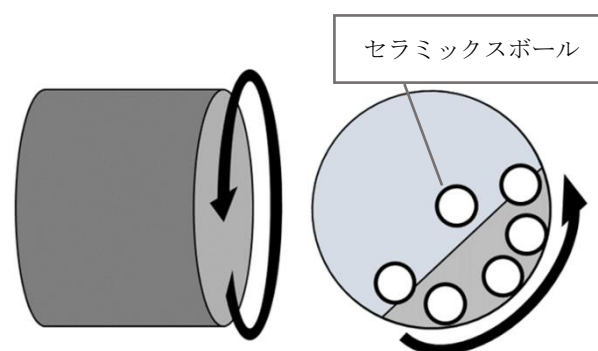


図-2 ボールミル混合の模式図

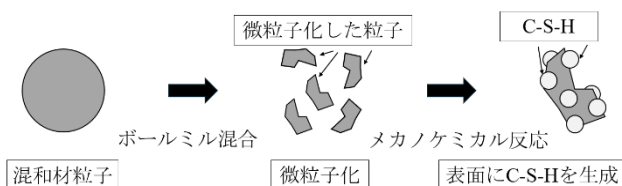


図-3 ボールミル混合による活性化機構

加量によって異なるが、練り混ぜ時間は 4～7 分間の範囲で行った。

(4) 供試体の圧縮強度試験方法

圧縮強度試験は JIS R 5201 付属書 C に準拠して測定し、荷重速度は 2.4kN・sec⁻¹で行った。なお、供試体は 6 本ずつ測定を行い、その平均を測定値とした。

2.3 ボールミル混合により活性化処理された残存固形分添加モルタルの圧縮強度増進性状

(1) 概要

ボールミル混合により活性化処理された残存固形分を添加したモルタルの圧縮強度試験を実施し、2.2 にて実施した圧縮強度試験の結果と比較し、活性化処理による圧縮強度増進性状の差異について検討した。

(2) ボールミル混合による活性化処理について

ボールミル混合の模式図を図-2 に示す。本報におけるボールミル混合とは、円筒型の容器内に試料、水酸化カルシウム飽和水溶液、上水道水、JIS 標準砂およびセラミックスボールを投入し 2 段式ボールミル回転架台

を用いて混合を行う活性化方法である。また、図-3 にボールミル混合による活性化機構を示した。ボールミル混合では、セラミックスボール同士の衝突により混和材粒子は微粒化される。それと同時に、メカノケミカル反応を生じさせ微粒化された混和材の表面および、投入している JIS 標準砂の表面に C-S-H（ケイ酸カルシウム水和物）を担持させることを志向している。筆者ら研究チームはボールミル混合による活性化処理を種々のコンクリート混和材へ適用し高付加価値化を試みている⁶⁾⁹⁾。これまでの研究成果としては、フライアッシュ(以下 FA と略記)の最適活性化処理方法を固液比率、水量、砂量、セラミックスボールの材質、セラミックスボールの直径や個数の組み合わせ、混合時間および回転架台の回転数の 7 項目を試行錯誤的に組み合わせ、最適化した上でボールミル混合によって起こる圧縮強度発現のメカニズムおよび水和特性の要因について明らかとした。この中で FA の活性化がセメント中の Alite ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) の水和反応を促進するという結果を得ているため、セメントを含有したコンクリートスラッジ由来である残存固形分も活性化の可能性を有する。そこで、本研究では青木らの高活性化 FA 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⁹⁾で報告されている、流動性に優れ光沢をもったスラリーを得るための混合条件に従って実験を行った。円筒容器は広口試薬瓶(直径 73mm, 高さ 168mm, 内容量 500ml, 低密度ポリエチレン製), セラミックスボールの材質はアルミナであり, 15mm を 10 個, 13mm を 5 個とした。また, 回転架台の回転数 30rpm, 混合時間は 1 時間とした。さらに容器内の配合については残存固形分の質量比で水酸化カルシウム飽和水溶液 50%, 上水道水 63%, JIS 標準砂 45%とした。

(3) 使用材料および配合

使用材料は、前節 3.2(2)に加えて水酸化カルシウム飽和水溶液(市販の水酸化カルシウムを溶解)を用いた。添加率 20mass%におけるボールミル混合における容器内の配合は表-3、混練時の配合は表-4 に示す通りである。ここで、表-4 における R-S とは表-3 の配合でボールミル混合した後の残存固形分含有スラリーである。水セメント比(W/C)は 50mass%の 1 水準、添加率は 0, 10, 20, 30 および 40mass%の 5 水準とした。なお、残存固形分の添加率に応じて、ボールミル混合におけるボトル内の配合比率が同条件になるよう調整した。

(4) 供試体作製および圧縮強度試験

供試体の作製は JIS R 5201 を参考にして行った。R-S はスラリー状であるためボールミル混合後の広口試薬瓶を混練水で洗浄し供した。以降の実験手順は、前節 2.2(3)と同様である。

表-3 ボールミル混合における容器内の配合

R/C (mass%)	Components (g)			
	W	sat. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aq.	R	S
20	56.7	45.0	90.0	40.5

表-4 活性化した残存固形分を添加したモルタルの配合

Symbol	R/B (mass%)	Components (g)				
		W	C	R-S	S	Sp
N	-	225.0		-	1350.0	-
N-R10	10	174.2		116.1	1233.9	-
N-R20	20	123.3	450.0	232.2	1260.0	-
N-R30	30	72.1		348.3	1001.7	0.4
N-R40	40	19.8		464.4	885.6	1.8

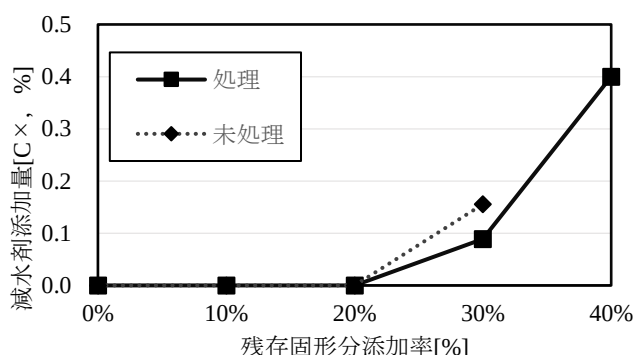


図-4 混練時の高性能 AE 減水剤の添加率

3. 試験結果および考察

3.1 ボールミルによる活性化処理の有無による残存固形分添加モルタルのフレッシュ性状比較

前節 2.2(3)で示したように、本実験では残存固形分の吸水性が高く固練りとなるため練りにくく、ミキサーの軸やモーターへの過負荷を防ぐため、減水剤を加えて流動性を一定にするように実験を行った。フレッシュ性状の基準としてはモルタルフロー試験(15 打)で測定した。今回の実験において試料の練り上がり時のモルタルフロー値は 170mm±10mm の範囲に収まるように減水剤の添加量を調節した。なお、減水剤添加率はコンクリート試験における実用的な範囲内としてセメント比で調整を行い、最大で 0.50%となるようにした。混練時の高性能 AE 減水剤の添加率を図-4 に示す。残存固形分の添加率 0, 10, 20mass%においては高性能 AE 減水剤を添加せずに JIS モルタルのフロー値と同等のフレッシュ性状を維持できたが、添加率 30mass%においては未処理で 0.15%, 活性化処理済みでは 0.08%の添加率によって JIS モルタルと同等のフレッシュ性状となった。また、添加率

40mass%においては未処理の場合は高性能 AE 減水剤の添加率が 0.50%を超えるため練り混ぜ不可となり、活性化処理済みでは 0.40%の添加率によって JIS モルタルのフロー値と同等のフレッシュ性状となった。よって、コンクリート試験をする際には活性化処理を行うことで添加率 40mass%が可能になると結論付けるが、後述するように本実験では圧縮強度確認のため、減水剤添加率をさらに上げて 40mass%までの水準で実験を行っている。

以上の結果から、ボールミルによる活性化処理によってフレッシュ性状が改善することが判明した。この理由として、微粒な残存固形分は未処理では凝集している状態であるが、ボールミル混合することで凝集している残存固形分を分散する効果があると推察している。供試体作製の練り混ぜ実験の際には未処理の残存固形分を高添加したモルタルにおいて、粉体がモルタルミキサー内で凝集しているために粉体を投入する容器内に張り付いてしまう様子を目視で確認しており、ボールミル混合を行った残存固形分を練り混ぜる際にはそのような現象はなくなり、フレッシュ性状が改善されていた。このことから残存固形分のような凝集している混和材に対してボールミルによる分散効果は有効であると考えられる。

3.2 残存固形分を添加したモルタルを水中養生した場合の圧縮強度増進性

普通ポルトランドセメントに対し質量比で 0, 10, 20, 30, および 40 mass%の残存固形分を JIS 標準砂に外割り置換したモルタルの圧縮強度を測定した結果を図-5 に示す。この結果より、残存固形分の添加率が増加するほど圧縮強度は低下することが確認された。具体的には、添加率 10 および 20mass%の場合は N に対して 7 日から 14 日の圧縮強度増進は、N よりやや低いものの強度増進が認められているが、14 日から 28 日にかけての長期強度の伸びは、N よりも大幅に低下している。さらに添加率を高めると、7 日から 14 日への強度増進が緩やかになる傾向があった。最終的には N と添加率 40mass%を比較すると材齢 28 日において約 25%の圧縮強度低下が確認された。次に、普通ポルトランドセメントに対し質量比で 0, 10, 20, 30, および 40 mass%のボールミル混合による活性化処理を行った残存固形分を JIS 標準砂に外割り置換したモルタルの圧縮強度を測定した結果を図-6 に示す。この結果より活性化処理を行った場合に残存固形分の添加率を増加させることで圧縮強度が大きく低下することはなかった。具体的には、活性化処理を行うことでほぼすべての添加率で 7 日から 14 日の強度増進が認められ、N とほぼ同等かやや低い圧縮強度となっており、14 日から 28 日にかけての強度増進も 10 および 20mass%の低添加率では、N とほぼ同等の傾きで増進している。30mass%以上では 14 日から 28 日の強度増進は

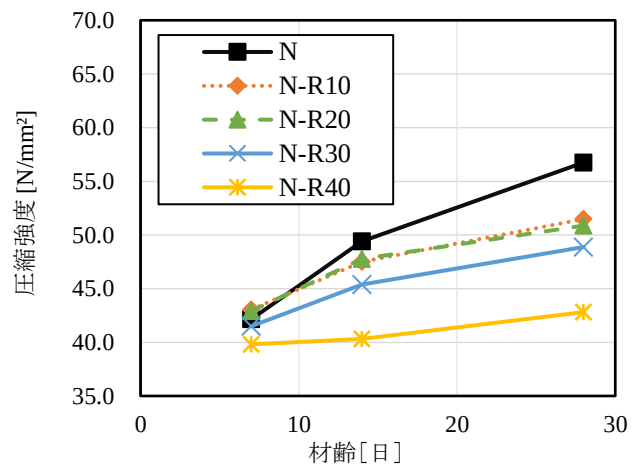


図-5 普通ポルトランドセメントを用いたモルタルに未処理の残存固形分を添加し、水中養生した場合の圧縮強度

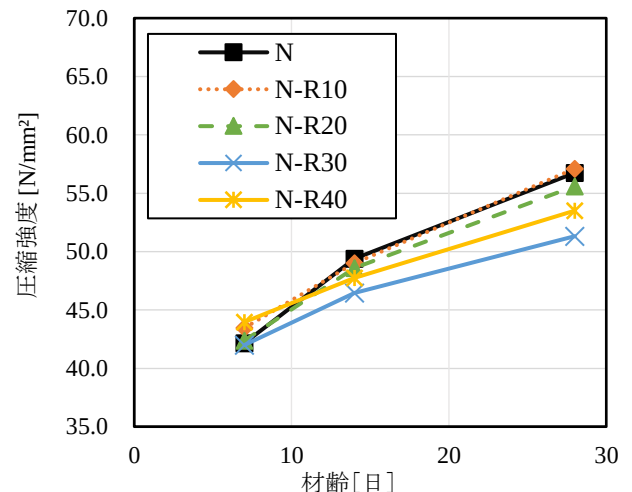


図-6 普通ポルトランドセメントを用いたモルタルに活性化処理をした残存固形分を添加し、水中養生した場合の圧縮強度

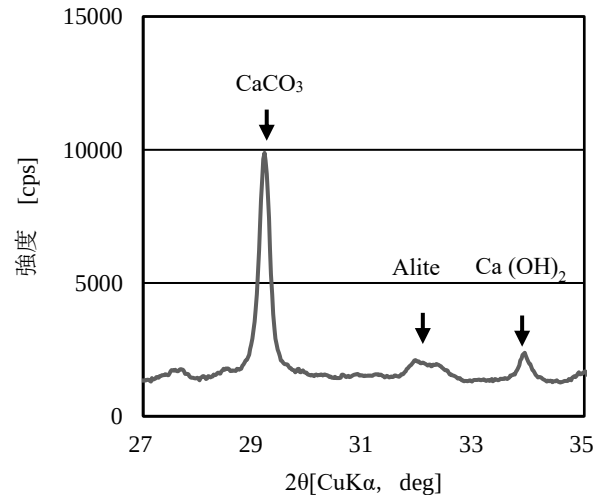


図-7 粉末 X 線回折装置による含有成分の解析結果

抑えられているものの、未処理に対して強度増進の効果が向上している。すなわち N と添加率 40mass%を比較すると材齢 28 日において約 10%の圧縮強度低下で抑えることができた。

以上の検討から残存固形分を普通ポルトランドセメントモルタルに配合する場合にはボールミル混合による活性化処理が有効であることが判明した。この理由としては既往の研究より、初期材齢にモルタル中の高アルカリ雰囲気はセメント中の Alite の水和反応率の向上に寄与すること¹⁰⁾が明らかとされている。7 日から 14 日での強度増進は、未処理の場合は未水和セメントによるアルカリ雰囲気の影響や水和したセメントによる水酸化カルシウムや C-S-H のアルカリ性の効果があるため、強度増進がなされたが、14 日から 28 日にかけての長期強度については、強度を抑制する素材であると考えている。しかし、活性化処理によってこの抑制効果は何らかの理由で解消され、7 日から 14 日の強度増進や 14 日から 28 日にかけての長期強度の増進が発現する結果となった。この長期強度の増進効果は、N の水和を阻害する因子が取り除かれたと見るべきか、活性化処理時に加えた水酸化カルシウムの効果かあるいは生成すると予想している活性化による C-S-H の効果かは判断が付かない。しかし現象としては、活性化処理によって強度増進がなされたことは確かなことであり、残存固形分を扱う上での重要な知見が得られたものと認識している。併せて活性化処理の効果については、より詳細な解析を加えていく計画である。

3.3 残存固形分を添加したモルタルを蒸気養生した場合の圧縮強度増進性

普通ポルトランドセメントに対し質量比で 0, 10, 20, 30, および 40 mass%の残存固形分を JIS 標準砂に外割り置換したモルタルを蒸気養生した場合の圧縮強度を測定した結果を図-8 に示す。具体的には、水中養生に比べて全体の圧縮強度の増進傾向が、活性化処理をしていなくても活性化処理した場合に近くなるが、14 日から 28 日にかけての強度増進が伸びにくいのは水中養生同様であるが、圧縮強度の値は大幅に改善されている。N と添加率 40mass%を比較すると材齢 28 日において約 12%の圧縮強度低下である。次に、普通ポルトランドセメントに対し質量比で 0, 10, 20, 30, および 40 mass%のボールミル活性化処理を行った残存固形分を JIS 標準砂に外割り置換したモルタルを蒸気養生した場合の圧縮強度を測定した結果を図-9 に示す。この結果より活性化処理をすることで約 5%の圧縮強度の低下に抑えることができた。この強度増進メカニズムも水中養生と同様で明確な説明はできないが、活性化処理により蒸気養生でも同様の効果が表れていると考えている。

以上の結果から、蒸気養生の場合にも水中養生で確認

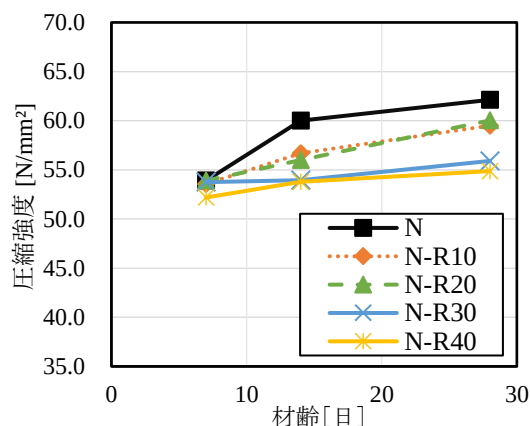


図-8 普通ポルトランドセメントを用いたモルタルに未処理の残存固形分を添加し、蒸気養生した場合の圧縮強度

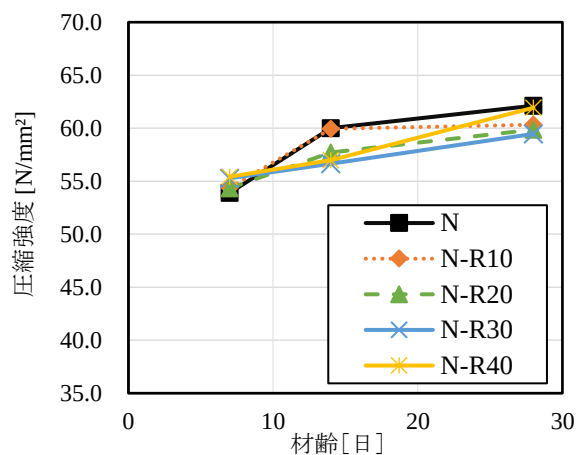


図-9 普通ポルトランドセメントを用いたモルタルに活性化処理をした残存固形分を添加し、蒸気養生した場合の圧縮強度

されたようにボールミル混合による活性化処理が有効であり、コンクリート混和材としての活用があると判明した。

3.4 モルタルの圧縮強度と養生条件の違いについての考察

前節 3.2, 3.3 にて水中養生と蒸気養生の圧縮強度について示し、ボールミル混合による活性化がどちらも有効であることが判明した。ここで養生方法の違いによる圧縮強度発現の違いについて比較する。水中養生・蒸気養生ともに最も圧縮強度改善が確認された添加率である 40%・材齢 28 日という条件で比較する。まず、図-5, 図-6 の水中養生の結果を比較すると未処理の場合と比較して活性化処理を行った場合に約 25%の圧縮強度改善が確認された。次に図-8, 図-9 の蒸気養生の結果を比較すると未処理の場合に比較して活性化処理を行った場合には約 13%の圧縮強度改善が確認された。この結果から残存固形分をモルタル混和材として用いる場合には

蒸気養生ではなく水中養生のほうが適していることがわかる。

これは、既往の文献から¹¹⁾、蒸気養生を行ったコンクリートの圧縮強度は水中養生コンクリートに比較して7日ごろまでの圧縮強度は高い一方で、それ以後の長期材齢になるに従って圧縮強度は低下するという内容とも符合している。またこれを参考に図-6、図-9に示したボールミルによる活性化処理を行ったモルタルの水中・蒸気養生の圧縮強度を材齢28日で比較した。すなわち蒸気養生したモルタルの圧縮強度は水中養生をした場合に比べて、添加率10mass%で約76%、添加率20mass%で約78%、添加率30mass%で約84%、添加率40mass%で約84%の圧縮強度比となる。また、JISモルタルでは、同様に計算すると約79%の圧縮強度を示している。すなわち、圧縮強度の比は76%～84%と狭い範囲に収まることから、ほぼ同等の傾向を示すと言える。このことから、活性化処理を行った残存固形分を含んだモルタルの圧縮強度の発現性は、JISモルタルとほぼ同等の強度発現傾向を示し、かつ蒸気養生のほうが低くなるという一般的な強度増進を示していることがわかる。一方、活性化処理を行っていない図-5、図-8の場合の圧縮強度比の傾向に規則性は見いだせない。このことから残存固形分を配合したモルタルの圧縮強度発現性は、ボールミルによる活性化処理を行うことによりJISモルタルと同様の圧縮強度発現性を示すことができる強度発現改善効果が両養生で認められることが判明した。

4. まとめ

本研究では、残存固形分の物性を検討したうえで、モルタルに添加し圧縮強度試験を実施した。また、ボールミル混合により活性化処理を行った残存固形分を添加したモルタルの圧縮強度試験を実施し、その反応メカニズムについて考察した。以下に得られた知見を纏める。

- 1) ボールミル混合による活性化により、減水剤添加量の減量ができることが判明した。この結果は凝集している混和材を分散させる効果があることを示唆している。
- 2) 普通ポルトランドセメントを用いたモルタルに残存固形分を添加した場合において、水中養生した場合に添加率を上げるにつれて圧縮強度の低下が確認された。
- 3) 普通ポルトランドセメントを用いたモルタルに残存固形分を添加する場合、ボールミルによる活性化処理を行った場合には未処理の場合と比較して圧縮強度の増進が確認された。
- 4) 水中養生と同様の条件で蒸気養生の実験を行った

ところ、ボールミルによる活性化処理が残存固形分の添加率を上げていったときに起こる圧縮強度の低下を抑えることに対して有効であり、圧縮強度の増進もJISモルタルと同等となることから、コンクリートに混和することができる材料の1つとしての可能性を見出すことができた。

参考文献

- 1) 佐々木猛, (公社) 日本コンクリート工業工学会, 化学工学 85 巻 3 号, pp.192-196, 2021
- 2) 全国生コンクリート工業組合連合会, <https://www.zennama.or.jp/>, (閲覧日:2024 年 12 月 18 日)
- 3) 畑中重光, 谷川恭雄: 生コンクリートスラッジに関する研究の現状, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, pp.14-24, 1995
- 4) 原田貴典, 横手晋一郎, 橋本親典, 水口裕之: 生コンスラッジと回収砂を用いたセメント固化体の強度特性に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, 2004
- 5) 佐々木猛, 八木利之, 吉田浩之, 早川康之: コンクリートスラッジを利用した CO₂リサイクリングと副生成物の完全利活用について, コンクリートテクノ, Vol.39, pp54-58, 2020
- 6) 青木康平, 鶴澤正美: 高活性化 FA 含有モルタルの圧縮強度特性とその増進メカニズムの解明, 無機マテリアル学会誌, Vol.29, pp.132-139, 2022.5
- 7) 福永晃久, 鶴澤正美, 青木康平, 畑実: 高活性化下水汚泥焼却灰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, 無機マテリアル学会誌, Vol.29, pp.210-216, 2022.7
- 8) 藤原颯, 福永晃久, 鶴澤正美, 井川秀樹: 活性化した下水汚泥焼却灰のコンクリートへの適用に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol. 45, No. 1, pp.106-111, 2023.7
- 9) 青木康平, 鶴澤正美: 高活性化 FA 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, 無機マテリアル学会誌, Vol.28, pp.259-264, 2021.9
- 10) Sandrine Garrault and Andre Nonat, Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces : Experimental Study and Numerical Simulations, Langmuir, Vol.17, pp.8131-8138, Nov.2001
- 11) 高橋久雄, 森一, 小松晃: 蒸気養生によるコンクリートの硬化促進, 大林組技術研究所報, No. 3, pp.127-137, 1969