

安定化スラッジ水の自動管理に関する研究

○山口哲矢*1 砂田栄治*1 勝部英一*1 古井 博*1 佐藤立美*1

要旨：遅延剤を用いたスラッジ高度利用システム開発研究の中で、安定的にスラッジ水の活性度を保つ手法を確認することができた。本手法は、イオンクロマトグラフ法により、①スラッジ水液相中の遅延剤主成分を定量して不足分を補い続けることで、スラッジ水の活性度を安定的に効率良く保つものであり、②同時にエトリンナイトがモノサルフェートに転移する際に消費する液相中の硫酸イオンを定量することで、リアルタイムにスラッジ水の活性度を推定可能とするものである。

キーワード：スラッジ水、グルコン酸イオン濃度、硫酸イオン濃度、イオンクロマトグラフ法、活性度

1. はじめに

生コン工場において、アジテータ車やプラントミキサの洗浄により発生するスラッジ水は、一般に脱水処理を行い、汚泥などの産業廃棄物として処分している。このスラッジ水の発生初期には、強度発現に寄与するセメント成分を多量に含有していることから、遅延剤の利用によりセメントとして再利用することが可能と考えられる。環境保全の観点からも産業廃棄物の削減は取り組むべき重要なテーマであり、生コン工場におけるゼロエミッションの推進として非常に有効である。

スラッジ水に使用する遅延剤はグルコン酸を主成分とする薬剤（以下、安定剤）であり、グルコン酸がセメント粒子の表面に吸着されて保護膜を形成し、セメントと水との接触を妨げ、セメントの水和反応を抑制する。本稿では、スラッジ水に安定剤を添加してセメントの水和を抑制したスラッジ水を安定化スラッジ水と呼び、安定化スラッジ水液相中のグルコン酸イオン濃度と硫酸イオン濃度から安定剤の添加量を判断し、安定剤を自動添加するシステムの有効性を中心に述べる。

2. 実験の概要

表 1 にスラッジ水の種類、記号および実験方法を示す。

本実験は、最初にセメントスラッジ水を用いた室内実験（環境温度 20℃）において、step1 スラッジ水液相中の硫酸イオン濃度とスラッジ固形分の強熱減量の関係、step2 安定剤の有無およびセメント品種の違いが硫酸イオン濃度の経時変化に及ぼす影響、step3 スラッジ水濃度の違いが硫酸イオン濃度の経時変化に及ぼす影響、step4 セメント品種の違いがグルコン酸イオン濃度の経時変化と安定剤の消費量に及ぼす影響、step5 安定剤の添加時期がグルコン酸イオン濃度と硫酸イオン濃度の経時変化に及ぼす影響を確認した。次に、コンクリートから作製したスラッジ水とセメントスラッジ水の活性度の変化を比較し、step6 コンクリートスラッジ水の微砂分がスラッジ水の活性度に及ぼす影響を確認した。最後に、実際のアジテータ車から採取した付着モルタル数種類によって作製したコンクリートスラッジ水および、実際の生コン工場におけるスラッジ水処理システムから採取したシステムスラッジ水を用い、夏期の屋外保管にて、グルコン酸イオン濃度管理における硫酸イオン

*1 広島県生コンクリート工業組合 スラッジ高度利用システム開発研究委員会

表－１ スラッジ水の種類、記号および実験方法

セメントスラッジ水 (記号：CmS)	セメントはN・BB・Hそれぞれ3銘柄を等量使用し、スラッジ水濃度13%となるよう、上水道水を用いて作製した。ただし、step3ではスラッジ水濃度を変化させている。
コンクリートスラッジ水 (記号：CoS)	室内で作製したコンクリート（セメントN3銘柄等量混合、W/C=50%、単位水量180kg/m ³ 、高性能AE減水剤）を低速かくはんで保管した後、上水道水で洗浄しながら0.15mmまたは0.075mm網ふるいに通過させたスラッジ水。
モルタルスラッジ水 (記号：MoS)	実際のアジテータ車の付着モルタルを、0.075mm網ふるいに通過させたスラッジ水。
システムスラッジ水 (記号：SyS)	一工場のスラッジ水処理システムに、安定剤を添加して作製したスラッジ水。
スラッジ水の保管	セメントスラッジ水およびコンクリートスラッジ水は屋内の20℃環境で、モルタルスラッジ水およびシステムスラッジ水は夏期の屋外に保管（スラッジ水温度23～33℃）した。保管は、80Lのポリ製容器を用い、スターラーでかくはん(回転数300～370rpm)し、沈殿のないことを確認した。
安定剤	グルコン酸を主成分とするA社製品（以下、R）およびB社製品（以下、D）2銘柄を用いた。安定剤添加時のグルコン酸イオン濃度は、原液の測定結果であるR130g/L、D137g/Lにより添加量から計算で求めた。
スラッジ水液相中のイオン濃度測定	スラッジ水約500mLの濾過水を用い、グルコン酸イオン濃度および硫酸イオン濃度についてT社製品2Chイオンクロマトグラフ装置にて同時に測定した。
強熱減量	スラッジ水を吸引濾過後、アセトンにて脱水処理した後105℃にて24時間乾燥したスラッジ固形分を試料とし、JIS R 5202 8.強熱減量の定量方法によった。
活性度指数	JIS A 6201 附属書2（規定）フライアッシュのモルタルによるフロー値比および活性度指数の試験方法に準拠し、モルタル配合はセメントとスラッジ固形分の置き換えを質量として10%とした。

濃度低下抑制の確認を目的とし、step7モルタルスラッジ水、システムスラッジ水の検証を行った。

3. 実験結果

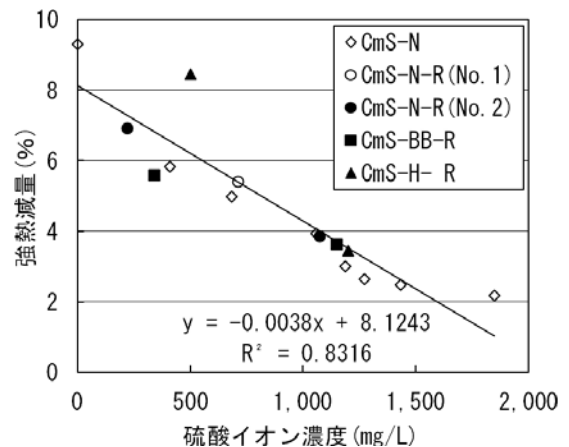
以下に一連の実験結果を述べるが、図表中の記号は、左からスラッジ水の種類－セメント品種－安定剤の種類順に、表－1で示した略記号を－で繋ぎ順記し、他に水準がある場合はこれに続けて示す。

3.1 step1 スラッジ水液相中の硫酸イオン濃度とスラッジ固形分の強熱減量の関係

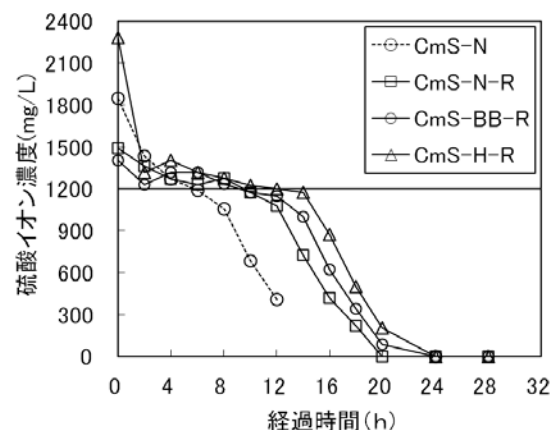
セメントの最初の水和反応は、C₃Aと石膏とによるエトリンガイトの生成である。次に、石膏から溶出した液相中の硫酸イオン濃度減少とともに、エトリンガイトは、モノサルフェートに転移するといわれている。図－1にスラッジ水濃度13%のセメントスラッジ水における硫酸イオン濃度と強熱減量の関係を示す。安定剤の有無や種類に係わらず、硫酸イオン濃度と強熱減量には相関関係が認められた。よって以後の実験では、硫酸イオン濃度の低下を活性度低下の目安とした。

3.2 step2 安定剤の有無およびセメント品種の違いが硫酸イオン濃度の経時変化に及ぼす影響

硫酸イオン濃度の経時変化を図－2に示す。スラ



図－1 硫酸イオン濃度と強熱減量の関係



図－2 セメント品種別の硫酸イオン濃度の経時変化

スラッジ水濃度 13%のセメントスラッジ水に、初期消費量分（添加後 5 分でスラッジ固形分に吸着される量）の安定剤を添加した場合、液相中における硫酸イオン濃度は、セメント品種に関わらず、2 時間～12 時間程度までは緩やかな低下傾向で 1200mg/L を保持し、その後急激な低下傾向を示した。この急激な硫酸イオン濃度の低下速度は、安定剤を添加しない場合に 6 時間程度から示す硫酸イオン濃度の低下速度と同程度であった。

3.3 step3 スラッジ水濃度の違いが硫酸イオン濃度の経時変化に及ぼす影響

安定剤を添加しないスラッジ水濃度 6、13、20% および、6%で作製したスラッジ水から上澄水を廃棄して濃度 13%に調整したセメントスラッジ水 4 種類で、経時による硫酸イオン濃度および強熱減量を測定した。結果を図-3および図-4に示す。初期の硫酸イオン濃度は、スラッジ水濃度にほぼ比例し、スラッジ水濃度が低いほど硫酸イオン濃度の低下傾向が大きく、強熱減量も大きくなった。硫酸イオンの供給が十分でないと、活性度の低下が大きくなると考えられる。

3.4 step4 セメント品種の違いがグルコン酸イオン濃度の経時変化と安定剤の消費量に及ぼす影響

セメント品種を変えたセメントスラッジ水の、グルコン酸イオン濃度の経時変化を図-5に示す。セメント品種にかかわらずグルコン酸イオン濃度の初期消費量はほぼ同様であるが、2 時間後から高炉セメントの消費量が若干大きくなった。高炉セメントにおいては、安定剤の必要量が多くなる可能性がある。

3.5 step5 安定剤の添加時期がグルコン酸イオン濃度と硫酸イオン濃度の経時変化に及ぼす影響

安定剤を接水から 2、3、4、5 時間後に添加したセメントスラッジ水 4 種類における、グルコン酸イオン濃度と硫酸イオン濃度の経時変化を表-2、図-6および図-7に示す。なお、安定剤の初期添加率は、2h、3h を C×1.0 w%、4h を C×1.5 w%、5h を C×2.0 w%とした。追加添加量は、グルコン酸イオン濃度 50 mg/L 以上に管理した。

図-6に示すとおり、安定剤の初期添加時間が遅くなるほど、24 時間までのグルコン酸イオンの消費量は多くなり、安定剤の再添加量も多く必要とした。これは、一般に接水後 3 時間程度から急激に成長するといわれる C-S-H^{II}に安定剤が吸着ようになるためと推察される。安定化スラッジ

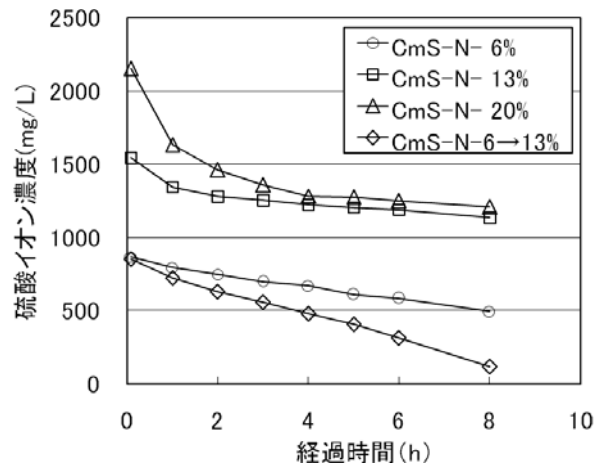


図-3 スラッジ水濃度別の硫酸イオン濃度の経時変化

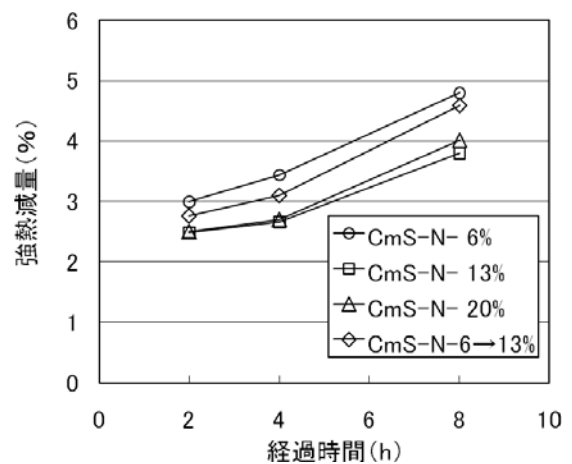


図-4 スラッジ水濃度別の強熱減量の経時変化

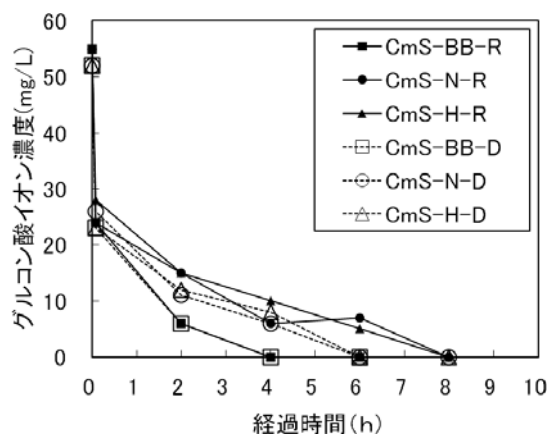


図-5 セメント品種別のグルコン酸イオン濃度の経時変化

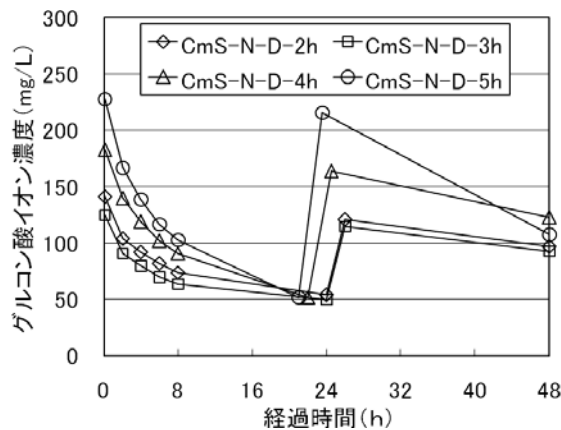


図-6 安定剤の添加時期別のグルコン酸イオン濃度の経時変化

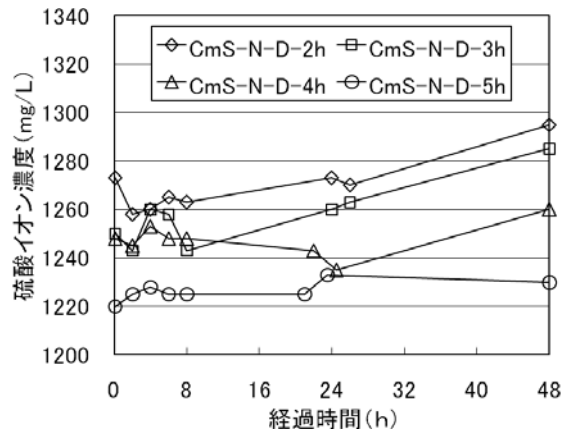


図-7 安定剤の添加時期別の硫酸イオン濃度の経時変化

表-2 安定剤添加時期による強熱減量の比較

試料	添加5分後	添加48時間後
CmS-N-D-2h	2.70	3.06
CmS-N-D-3h	2.66	3.16
CmS-N-D-4h	2.79	3.30
CmS-N-D-5h	3.01	3.57

[単位: %]

表-3 微砂分による強熱減量の比較

試料	微砂分含有率 注1)	スラッジ固形分の強熱減量		セメント分の強熱減量注2)	
		3時間後	27時間後	3時間後	27時間後
CmS-N-R	—	2.89	7.47	2.89	7.47
CoS-N-R-75	12	2.68	8.54	2.83	9.49
CoS-N-R-150	19	2.50	8.27	2.73	9.89

注1) 細骨材の粒度分布からの推定

[単位: %]

注2) 微砂分の強熱減量 1.54%から算出

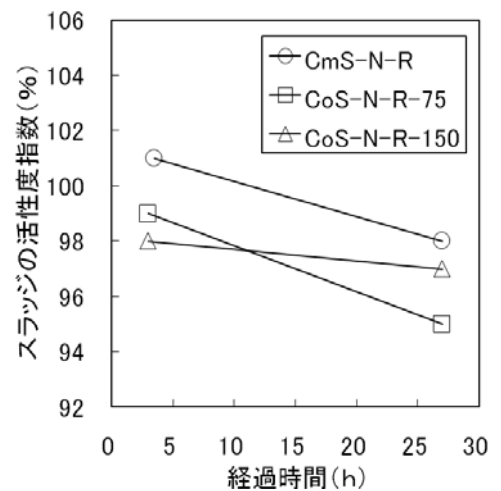


図-8 微砂分含有率別のスラッジ固形分の活性度指数

システムでは、できるだけ速く安定剤を添加することが重要とわかる。しかし、図-7に示すとおり、全てのケースで硫酸イオン濃度の低下を防ぎ上昇が認められている。また、表-2のとおり、全てのケースでスラッジ固形分の強熱減量の増加が抑制されている。これにより、グルコン酸イオン濃度を管理することで、活性度は保持できたと考えられる。

3.6 step6 コンクリートスラッジ水の微砂分がスラッジ活性度に及ぼす影響

コンクリートスラッジ水は、コンクリートを接水後 2.5 時間まで低速かくはん保管した後から作製し、3 時間でスラッジ固形分×0.5w%の安定剤を添加した。セメントスラッジも接水 3 時間で C×0.5w%の安定剤を添加した。安定剤添加直後と接水 27 時間後に採取したスラッジ固形分の強熱減量を表-3に示す。安定剤添加直後の強熱減量は全てのケースでほぼ同等であったことから、セメントスラッジ水の水和進行程度は、コンクリート中のセメント分の水和進行程度と同等と考えられる。27 時間後のセメント分の強熱減量は、セメントスラッジ水に比べコンクリートスラッジ水の方が 2%以上大きく、微砂分とセメントが一緒にかくはんされると摩砕等によりセメント粒子表面に新たな水和面ができやすい可能性や、コンクリートスラッジ水は高性能 AE 減水剤を用いたことで後のグルコン酸イオンの吸着が阻害された可能性などがある。

スラッジ固形分の活性度指数を図-8に示す。スラッジ水の水和進行に伴い、活性度指数は 1~4%の範囲で低下している。セメントスラッジ水とコンクリートスラッジ水を比較すると、微砂分の

影響は活性度指数 1~3%の低下となった。しかし、コンクリートスラッジ水における微砂分最大粒径および含有率の違いが及ぼす活性度指数への影響は認められなかった。

3.7 step7 モルタルスラッジ水、システムスラッジ水の検証

3.5 step5の実験より、安定化スラッジ水液相中のグルコン酸イオン濃度を 50mg/L 以上に管理(以下、管理濃度)することで、硫酸イオン濃度の低下(活性度の低下)抑制が可能と考えられた。しかし、管理濃度が低いほどコスト上優位なことから、とりあえず管理濃度は 30mg/L とし、夏期屋外保管における 0.075mm ふるいを通過させたモルタルスラッジ水およびシステムスラッジ水を用い、表-4 に示す Case の順に検証実験を行った。Case2 を除いた結果を図-9 に示す。なお、図中の塗り潰しマーカーは安定剤を追加添加したときの理論計算値を示す。

Case1 の管理濃度 30mg/L では、36 時間の時点で硫酸イオン濃度が低下した。したがって、Case2 では管理濃度を 50mg/L としたが、僅かに硫酸イオン濃度の低下傾向が見られた。よって、Case3 ではさらに管理濃度を上げ 75mg/L とした。

表-4 モルタルスラッジ水、システムスラッジ水の検証実験

Case	スラッジ水の種類-初期添加率 (S×wt%)	安定剤添加時期	付着モルタルのセメント品種	アジテータ台数	グルコン酸イオン管理目標濃度 (mg/L)
1	MoS-R-2.0	3 時間	BB+BB+N	3 台	30
2	MoS-R-2.0	3 時間	N+N+BB	3 台	50
3	MoS-R-2.5	3 時間	N+BB	2 台	75
4	MoS-D-3.0	3 時間	N+BB	2 台	100
5	SyS-D-3.0	2 時間以内	-	20 台	100

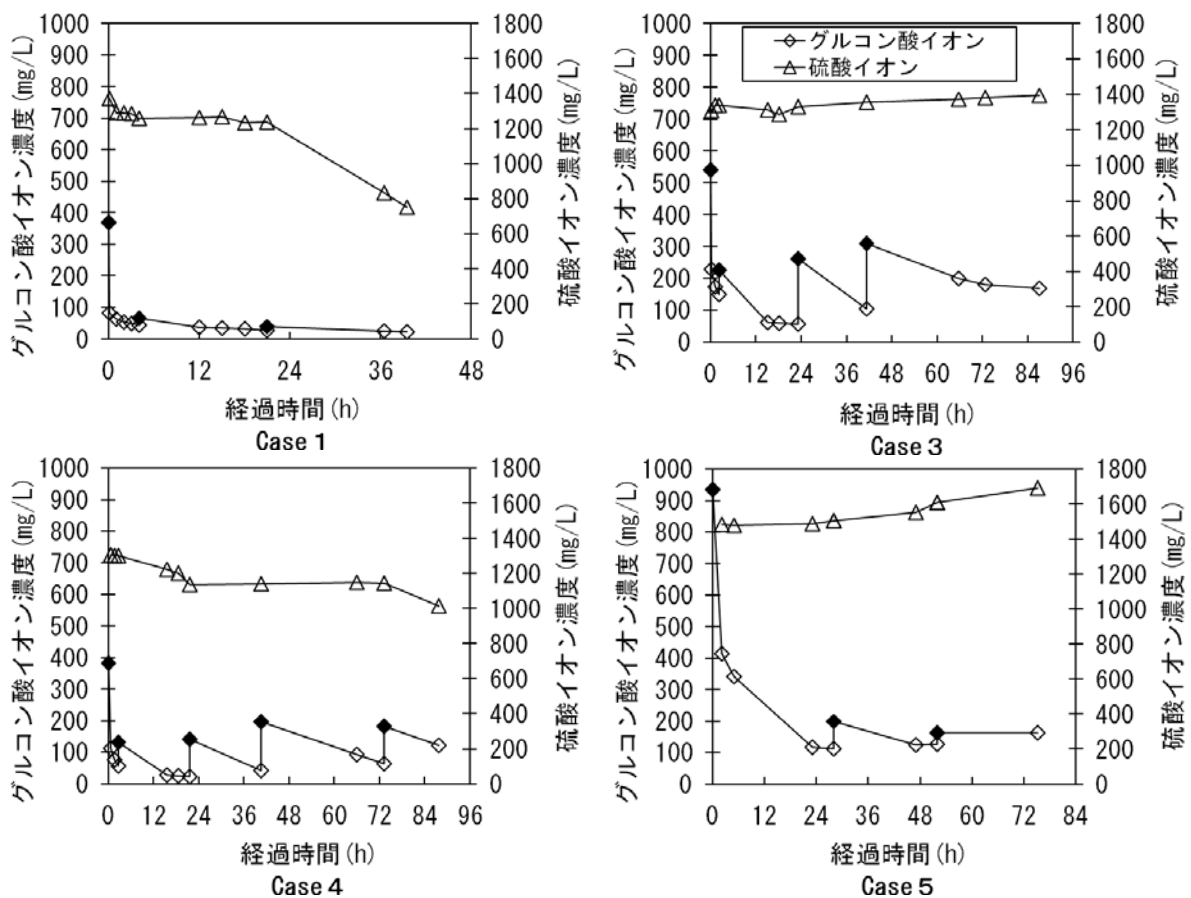


図-9 モルタルスラッジ水、システムスラッジ水におけるグルコン酸イオン濃度および硫酸イオン濃度の経時変化

Case3 の管理濃度 75mg/L に対し、Case4 では安定剤メーカー推奨添加率の違いから管理濃度を 100mg/L とした。Case3 および Case4 ではグルコン酸イオン濃度が管理濃度を下回る毎に硫酸イオン濃度が僅かに低下したが、72 時間までは硫酸イオン濃度の低下を抑制することができた。自動化で測定頻度と安定剤添加頻度を増せば、管理の確実性はさらに向上すると考えられる。

最終的に Case5 では実機スラッジ水処理システムのスラッジ水を採取して検証を行った。予めシステム内の上澄水 10m³ に安定剤 D を容積割合で 3.0% 添加し、アジテータ車 20 台の付着モルタルおよび戻りコンを洗浄した後にスラッジ水を採取した。採取したスラッジ水濃度は 20.3% であり、直後に安定剤添加率がスラッジ固形分×3.0w% になるよう追加添加した。なお、このスラッジ水は 0.075mm ふるいの通過率が 100% であり、微砂分の含有率は 10% 以下と考えられる。また、アジテータ車は帰着後直ちにシステムで洗浄するため、安定剤は接水後 2 時間以内に加えられたこととなる。Case5 では管理濃度を 100mg/L とした結果、硫酸イオン濃度の低下を確実に抑制できた。これは、接水から安定剤が添加されるまでの時間が短かったことが主な要因と考えられる。

4. まとめ

一連の実験結果により、イオンクロマトグラフ法による安定化スラッジ水液相中のグルコン酸イオン濃度の管理と硫酸イオン濃度の監視により、自動的にスラッジ水の活性度を保持する実機システムの構築が可能と判断できた。なお、実験で得られた個別の知見は以下の通りである。

- 1) 安定剤使用の有無によらず、スラッジ水液相中の硫酸イオン濃度は、強熱減量と相関関係が認められた。硫酸イオン濃度は活性度の指標となる。
- 2) 安定化スラッジ水液相中の硫酸イオン濃度は、セメント品種によらず同様の経時変化を示した。
- 3) 安定剤を用いないスラッジ水では、スラッジ水濃度と液相中の硫酸イオン濃度はほぼ比例し、スラッジ水濃度が低いほど硫酸イオン濃度の低下傾向が大きいことを確認した。スラッジ水濃度が低いと活性度の低下速度が大きくなると考えられる。
- 4) 安定剤の消費は、高炉セメントにおいて若干大きくなることを確認した。
- 5) 安定剤の添加は、早いほど効果的であり、安定化スラッジ水の活性度保持も容易である。
- 6) 安定化スラッジ水に含まれる微砂分は、スラッジ水の保管時に活性度を低下させる要因となり、微砂分含有率を極力少なくするシステムが望ましい。
- 7) 一工場における実際の安定化スラッジ水において、液相中のグルコン酸イオン濃度の管理と硫酸イオン濃度の監視により、効率よく活性度が保持できることを検証した。

5. おわりに

今後は、自動管理が可能なデモ機を作製し、季節毎（気温に応じた）の安定化スラッジ水について検証する予定である。また、安定化スラッジ水の活性度については、生コン購入者に理解が得られるよう、硫酸イオン濃度との相関が高い直接的な評価方法を定める必要がある。現在、活性度指数試験においてスラッジ固形分の置換率の検討や、コンダクションカロリメータを用いる方法を検討中である。

最後に、本実験に関して助言をいただきました東京工業大学 大学院 坂井 先生、イオンクロマトグラフ装置の提供と助言をいただきました東亜ディーケーケー(株) 梶原 氏、実験に協力いただきました広島地区生コンクリート協同組合 技術委員会の各位に衷心よりお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 例えば、永嶋 正久：わかりやすいセメント科学 No.4 水和反応と凝結硬化：セメント協会