

土木研究所資料

下水汚泥溶融スラグの強度特性に関する研究 報告書

平成6年1月

建設省土木研究所
下水道部汚泥研究室

「Copyright © (1994) by P.W.R.I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Director General of P.W.R.I.

この報告書は、土木研究所長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部又は一部の転載、複製は、土木研究所長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。」

下水汚泥溶融スラグの強度特性に関する研究 報 告 書

汚泥研究室 室 長 渡部 春樹
 研究員 白石 隆

要 旨

下水汚泥の建設資材利用に関しては近年数々の調査・研究が行われており、道路路盤材やコンクリート骨材など様々な利用用途が提案されている。しかしながら、原料となる下水汚泥は、下水処理方式や発生する地域および汚泥処理の運転方法によって成分組成が異なり汚泥製品の品質にばらつきが生じることや、建設資材として再利用する場合の品質の評価方法が未整備であることなどから、実用化が遅れているのが現状である。

本報告は、下水汚泥溶融スラグ製品の品質管理方法および品質評価方法を確立するために、その基礎資料となるべく汚泥の無機成分とスラグ強度の関係についての実験を行い、とりまとめたものである。

キーワード：下水汚泥，溶融，スラグ，有効利用

ま え が き

下水汚泥の建設資材利用に関しては、近年数々の調査・研究が行われている。建設省においても下水汚泥焼却灰および溶融スラグの持つ物理的、化学的な特性を調査するとともに、既存の建設資材との比較を行い、種々の利用用途について安全で効果的な利用方法の提案を行ってきた。

しかしながら、原料となる下水汚泥は、下水処理方式や発生する地域および汚泥処理の運転方法によって成分組成が異なり、これによって、汚泥製品の品質にばらつきが生じることと、建設資材として再利用する際の品質の評価方法が未整備であることなどから、実用化が遅れているのが現状である。また、一般に下水汚泥を埋戻し材や路盤材等に利用する場合には各利用用途毎にJIS等で規定されている品質に適合しなければならない。

そこで、当研究室では、「焼却灰及び溶融スラグの有効利用技術に関する調査」(平成2年～5年)の中で、焼却灰、溶融スラグの品質の判定方法および各種用途に適した焼却・溶融システムの開発に向けての調査を実施してきた。本報告は、このうちの溶融スラグの強度特性についてとりまとめたものである。

平成6年1月

下水道部汚泥研究室

下水汚泥溶融スラグの強度特性に関する研究

目 次

	ページ
1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2. 1 化学成分組成と強度の関係	2
2. 2 取出し時の冷却方法と強度の関係	4
2. 3 破碎方法と強度の関係	5
2. 4 白色結晶化スラグの強度改善	6
3. 実験結果および考察	7
3. 1 化学成分組成と強度の関係	7
3. 2 取出し時の冷却方法と強度の関係	17
3. 3 破碎方法と強度の関係	23
3. 4 白色結晶化スラグの強度改善	24
4. まとめ	29
5. おわりに	31

参考文献

発表論文

1. はじめに

下水汚泥溶融スラグの利用用途については、道路路盤材やコンクリート骨材など様々なものが提案され、それぞれについて品質を把握するための各種試験が実施されている。

しかしながら、大部分の用途については汚泥性状の変化によるばらつき、利用時の規格・基準の未整備およびコストなどの理由から実用化があまり進んでいないのが現状である。

そこで、下水汚泥溶融スラグの製品としての品質をスラグ強度としてとらえ、以下に示す調査を行った。

- (1) 化学成分組成と強度の関係
- (2) 取出し時の冷却方法と強度の関係
- (3) 破碎方法と強度の関係
- (4) 白色結晶化スラグの強度改善

このように、本研究は下水汚泥溶融スラグ製品の品質の改善方法までを含めた品質管理方法および品質の評価方法を確定するために、基礎資料となるべく実験を実施したものである。

2. 実験方法

2. 1 化学成分組成と強度の関係

(1) 目的

下水汚泥の無機成分組成と溶融温度等の溶融特性の関係については、いくつかの調査¹²⁾がなされているが、成分組成と有効利用時の品質についての調査は数少ないものである。よって、本調査は、化学成分組成の異なる下水汚泥溶融スラグ（以下、スラグと記す）を対象としてその強度を中心とした品質試験を行い、無機成分組成と強度の関係を明らかにするとともに、有効利用時のスラグの品質判定方法を提案することを目的として実施した。

(2) 実験方法

下水処理場から発生した焼却灰を所定の成分組成に調整したものを土木研究所の高温電気炉（中外エンジニアリング製、常用温度800～1,700℃、昇降温プログラム制御）によって溶融したスラグを用いて実験を行った。

このスラグを①結晶化度合いを評価するための試験、②スラグ自体の抵抗性を評価する試験および③利用時の強度を評価する試験に供した。

各試験の詳細を以下に示す。

1) 結晶化度合いの評価

a. P-M残分試験³⁾：

試料0.5gにピクリン酸4.5g、メタノール30mlを加えて10分間攪拌し、ろ紙（No6）でろ過する。メタノールで2回、約40℃の蒸留水で8回洗浄した後乾燥し、800℃で恒温になるまで強熱し、冷却後秤量して、その残分を元試料に対するP-M残分とする。

一般には、P-M残分の値が大きいほど結晶化が進んでいるものと評価する。

b. X線回折試験

スラグの結晶化度合いや生成した結晶物質の定性を行う。結晶化度合いの判定は、X線チャート上の3大ピークの合計値によって相対的な評価によった。

2) スラグ自体の抵抗性の評価

c. すりへり減量試験：

スラグを直径2mm以下に破碎し、1.18、0.60、0.30、0.15mmふるい分けした試料約50gとアルミ球10個をボールミルに入れ、3,000回転（156rpmで19.2分間）させる。ボールミルから取り出した試料を再度ふるい分けし、次式によってすりへり減量を求める。

$$\text{すりへり減量 (\%)} = (a - b) / a \times 100$$

ただし、a：試験前の各ふるいの加積残留重量百分率の和

b：試験後の各ふるいの加積残留重量百分率の和

すなわち、すりへり減量の値が小さいほど抵抗性が大きいと評価する。

3) 利用時の強度の評価

d. モルタル圧縮強度試験：

JIS R 5201のセメントの強さの試験に準じて、スラグ/セメント比=2.25、水/セメント比=0.47で配合したものを当所の直径30mm、高さ60mmの型枠で成型後、20℃で28日間水中養生したものを供試体として作製しこれを試験に供する。

土質試験法のモルタル圧縮強度とは供試体の形状の違いにより絶対的な数値の評価には至らないが、本調査では相対比較により評価を行った。

2. 2 取出し時の冷却方法と強度の関係

(1) 目 的

スラグの品質は汚泥の無機成分組成の他に融液の冷却方法によっても変化する。従って、スラグを建設資材として利用する場合、融液の冷却方法とスラグ特性の関係を把握し、品質の安定化を図る必要がある。そこで、本調査は、スラグを建設資材として利用する場合の強度等の特性と融液の冷却方法との関係を実施設を用いた実験により把握し、より高品質なスラグ製造方法を確立することを目的として実施するものである。

(2) 実験方法

実験は、H県K市のO処理場で発生する焼却灰を同処理場の立型旋回溶融融炉で溶融し、冷却条件を変えて製造したスラグを用いて各種強度試験を行い、路盤材、及びコンクリート骨材としての適用性について検討した。また2. 1で実施した結晶化に関する試験を行い、スラグ強度の判定方法、強度改善方法についても検討した。

2. 3 破碎方法と強度の関係

(1) 目 的

融液の冷却方法を徐冷、または空冷とした場合には、生成されたスラグは大塊状をしており、これを建設資材として利用するためには各利用用途に適した粒径に破碎調整する必要がある。

そこで、ここではスラグの破碎方法が利用時の品質に及ぼす影響について調査する。

(2) 実験方法

S県K処理場の焼却灰に塩基度 (CaO/SiO_2) 調整用のけい砂を加えたものを旋回式の大型溶融実験炉により溶融し徐冷したスラグを実験に用いた。このスラグを破碎機を用いて粒径が40mm以下、30mm以下、20mm以下程度 (各々クラッシャーランC-40、C-30、C-20に相当) に破碎し強度試験等を行い路盤材としての適用性についての検討を行った。なお、スラグの破碎は1次破碎でジョークラッシャーで40mm以下にした後、2次で破碎でコーンクラッシャーで12mm以下に破碎した。

2. 4 白色結晶化スラグの強度改善

(1) 目 的

スラグの高付加価値化のひとつの手法として、着色結晶化スラグの製造方法について平成元年～3年度に渡り検討しその製造方法を提案した。製造のための概念フロー図を図2-1に示す。ここで、着色化としては良好な黒色を示すスラグを製造するための黒色化プラントとスラグ中の鉄分を除去してから行う着色・白色化プラントに分けた。黒色化プラントにおいては、既存の溶融炉で対応可能であるが、良好な黒色を出すための成分調整施設の設置および結晶化装置の開発が必要である。また、白色あるいは他の色への着色化プラントにおいては、成分調整施設、結晶化装置だけでなく、鉄分を分離するための還元型溶融炉が必要となる。白色スラグの場合、製造過程で汚泥中の鉄分を中心とした金属が除去されることにより、結晶の核となる物質が不足するために結晶化しにくくなり長方形状のもろい結晶が多く析出し強度的にはあまり期待できないものになった。そこで、白色結晶化スラグの品質の向上を目的として、結晶化を促進させる手法について検討を行った。

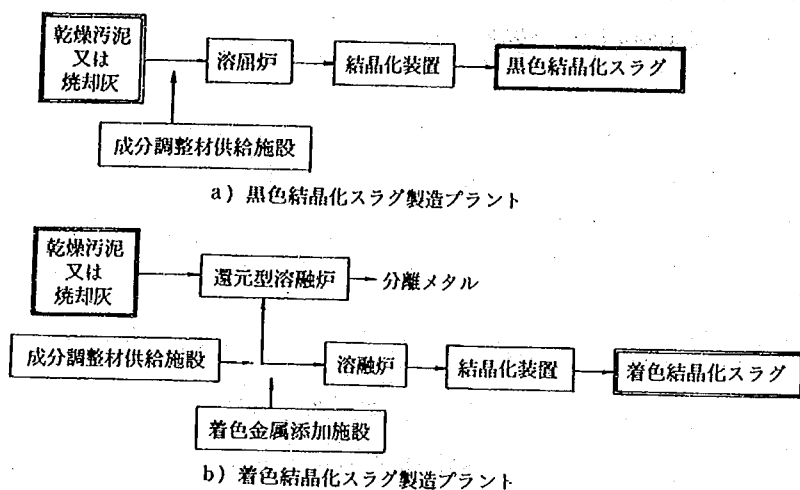


図2-1 スラグ着色化プラントの概念図

(2) 実験方法

K市K処理場のアーク式溶融炉から発生した脱鉄スラグ（鉄分0.5%以下）を結晶化しやすい三成分比率（ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 44 : 22 : 34$ ）⁴⁾に調整したものに、窯業分野で使用されている核形成剤を中心に結晶核になる可能性のある数種類の金属等を添加し、示差熱分析（Differential Thermal Analysis、以下DTAと記す）によって結晶化促進効果を検討した。図2-2に設定した温度曲線を示す。これは、汚泥を一度溶融させた後に冷却し700～800℃で温度保持することによって結晶核を形成させ、再び昇温し1,100℃程度で加熱することによって結晶を成長させるものである。本実験では、溶融温度は1,400℃、核形成温度は700℃、再加熱温度は1,080℃で行った。

次にこのDTAの結果をもとに、結晶化促進に効果のある物質を抽出し、実験用電気炉を用いて白色スラグの結晶化実験を行った。生成されたスラグは、X線回折試験などの結晶化特性試験とすりへり減量試験を行い、材料としての特性を調査した。

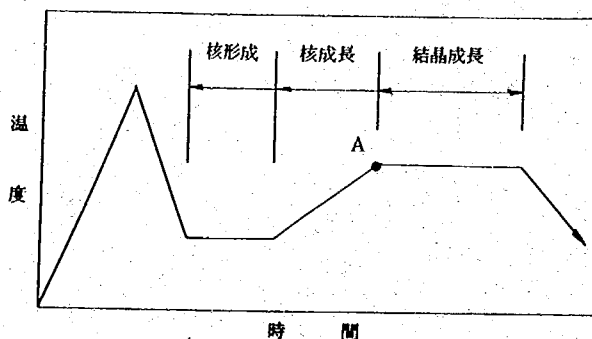


図2-2 結晶化のための温度制御図

3. 実験結果及び考察

3. 1 化学成分組成と強度の関係

(1) 実験 1

図3-1に示す成分組成の6種類の下水汚泥焼却灰を高温電気炉で熔融したものについてX線回折試験、P-M残分試験を行った。熔融・取り出し条件を表3-1に示す。

X線回折試験の結果をまとめたものを表3-2に示す。結晶化の判定は、X線回折試験のチャートにおけ

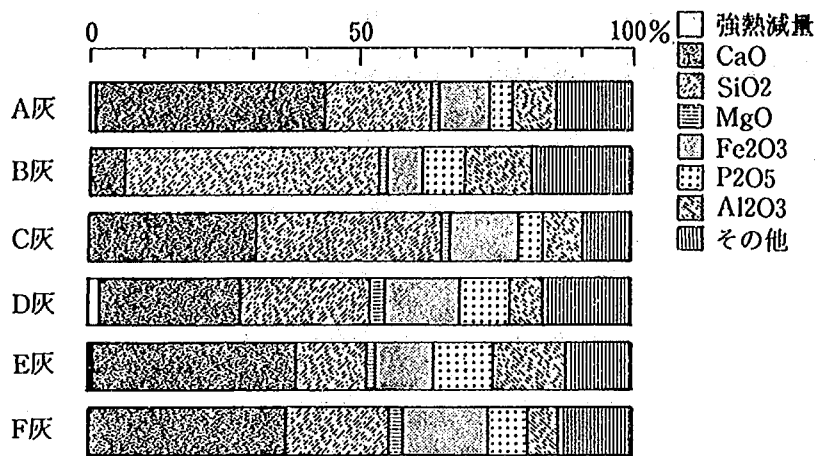


図 3 - 1 焼却灰の化学成分分析結果

表 3 - 1 熔融条件と冷却条件

熔融条件	1300℃	1400℃				
冷却条件	3℃/分	3℃/分	5℃/分	8℃/分	急冷	水砕
A灰	○	○		○		
B灰		○			○	
C灰	○	◎	△			◎
D灰	○	◎	△			◎
E灰		○		○		
F灰	○	◎	△	◎		

◎：X線回折試験，P-M残分試験，強度試験
 ○：X線回折試験，P-M残分試験
 △：強度試験

るピーク強度から相対的に判定した。結果はC灰とD灰は塩基度 (SiO_2 に対する CaO の割合) はほぼ同じであるが SiO_2 の含有率の少ないD灰の方が結晶化が進んでいる。同様に、 SiO_2 の含有率の大きいB灰、C灰で結晶化は他に比べてあまり進んでいない。このことから、焼却灰中の珪素 (SiO_2) の含有率が大きくなると結晶化がしにくくなる傾向があることがわかる。また、生成した結晶物質の種類も焼却灰の成分の違いにより異なっている。

P-M残分試験の結果を表3-3に示す。P-M残分試験は、高炉スラグ中のガラス質成分を選択的に溶解する試験²⁾とされているが、本試験の結果からは、結晶化が進んでいるA、E、FスラグでP-M残分の値が小さい結果となった。P-M残分試験は、塩基性の化合物を弱酸を使って溶解させる方法であるために、今回のように成分組成の大きく異なる試料に対しては結晶化の評価はしにくいものと考えられる。しかしながら、B、C灰から製造したガラス質のスラグは、ピクリン酸とメタノールを添加して攪拌を開始した直後から黄色い雲母状の物質が大量に析出し水を加えた時点で消失した。このことから、ガラス質の物質についても何らかの反応が起き、P-M残分の値に影響を与えたものと考えられる。

表 3 - 2 X線回折試験結果

スラグの種類	塩基度	SiO ₂ %	検出された結晶物質	結晶化
A 灰 (1300℃-3℃/分)	2.17	19.5	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Cehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₂ SiO ₄ (Silicocarnotite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	◎
A 灰 (1400℃-3℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Cehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₂ SiO ₄ (Silicocarnotite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	◎
A 灰 (1400℃-8℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Cehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	◎
B 灰 (1400℃-3℃/分)	0.13	46.9	Fe ₂ O ₃	△
B 灰 (1400℃-急冷)				×
C 灰 (1300℃-3℃/分)	0.90	34.1	(Ca, Fe, Mg)SiO ₃ (Augite)	△
C 灰 (1400℃-3℃/分)			(Ca, Fe, Mg)SiO ₃ (Augite)	△
C 灰 (1400℃-水砕)				×
D 灰 (1300℃-3℃/分)	1.08	24.0	(Ca, Fe, Mg)SiO ₃ (Augite) Ca ₅ (PO ₄)Cl (Chlorapatite)	◎
D 灰 (1400℃-3℃/分)			Ca ₅ (PO ₄)Cl (Chlorapatite) (Ca, Fe, Mg)SiO ₃ (Augite)	○
D 灰 (1400℃-水砕)				×
E 灰 (1400℃-3℃/分)	2.93	12.9	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Cehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	◎
E 灰 (1400℃-8℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Cehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	◎
F 灰 (1300℃-3℃/分)	1.89	19.2	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Cehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	◎
F 灰 (1400℃-3℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Cehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	◎
F 灰 (1400℃-8℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Cehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	◎

〔結晶化〕

◎：結晶化が大きい。

○：かなり結晶化している。

△：ほとんどガラス質。

×：ガラス質。

表 3 - 3 P-M残分試験結果

単位：%

溶融温度	1300℃	1400℃			
冷却条件	3℃/分	3℃/分	8℃/分	急 冷	水 碎
A 灰	39.81	38.60	43.32		
B 灰		99.40		99.26	
C 灰	80.69	86.80			72.61
D 灰	48.00	64.40			85.74
E 灰		52.32	52.74		
F 灰	42.43	58.52	52.34		

すりへり減量試験、モルタルの圧縮強度試験の結果を表 3 - 4 に示す。すりへり減量の値は、結晶化の進んでいる F 灰スラグの方がガラス質である C, D 灰水砕スラグよりも大きい結果となった。このことは、結晶化の程度が必ずしもスラグの抵抗性と結びつかない可能性を示している。今回の実験においても、F スラグのように石灰含有率の高い灰を用いたスラグは、見た目にもろく、大きい結晶であったことから、スラグの抵抗性は結晶化の程度だけでなく、結晶の種類、ひいては汚泥の成分組成が関係していることが考えられる。なお、同一汚泥を用いた場合にも結晶化を促進させる際の熱処理条件がガラス転移点より高いか低いかによって内部ひずみの大小に差が生じ、結晶の強度に影響を与えているという報告⁵⁾もある。

表 3 - 4 強度試験結果

スラグ種類	すりへり減量 (%)	圧縮強度 (kg/cm ²)
C-1400-3℃	20.9	256.0
C-1400-5℃	22.7	248.1
C-1400-水砕	18.6	249.7
D-1400-3℃	16.0	316.2
D-1400-5℃	15.0	308.7
D-1400-水砕	12.1	224.5
F-1400-3℃	26.4	267.5
F-1400-5℃	25.2	348.4
F-1400-8℃	21.9	363.5

モルタルの圧縮強度試験では、一般的に言われているように、結晶化の進んでいる方が強度も大きい傾向にある。また、圧縮強度とすりへり抵抗性の間には関係が見られず、モルタルの圧縮強度試験においては、ガラス質のもので強度が低かったことから、結晶化による表面性状の改善の方が効果が大きいものと考えられる。

(2) 実験 2

実験 1 で用いた 6 種類の焼却灰を用いて、各々酸化カルシウム (CaO) と酸化珪素 (SiO₂) を添加し、所定の塩基度に調整したものを土木研究所の高温電気炉によって溶融したスラグを用いて実験を行った。表 3 - 5 に調整した塩基度と溶融温度を示す。なお、スラグの冷却方法はすべて水砕とした。

表 3-5 成分調整条件と熔融条件 (水砕スラグ)

試料	塩基度 (= CaO / SiO ₂)					
	0.40	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
A 灰	—	1,250	1,250	1,400	1,400	1,400
B 灰	1,400	1,400	1,400	1,400	1,530	1,530
C 灰	1,400	1,400	1,400	1,400	1,450	1,500
D 灰	1,400	1,400	1,400	1,500	1,500	1,500
E 灰	—	—	—	1,450	1,450	1,500
F 灰	1,400	1,400	1,400	1,400	1,430	0,450

枠内：熔融温度 (°C)

珪素 (SiO₂) 含有率と P-M 残分の関係を図 3-2 に示す。珪素含有率が大きくなると P-M 残分の値も増加する傾向にあることから、ピクリン酸によって特定の珪素化合物が選択的に溶解しているものと考えられる。この結果より、実験 1 で P-M 残分の値が X 線回折試験 (結晶化度合い) と関係が見られなかった理由が説明できる。

P-M 残分とモルタル圧縮強度の関係を図 3-3 に示す。明確な傾向は見られないが、スラグ A などでは P-M 残分の値が小さいもので比較的モルタルの圧縮強度が大きくなる傾向がみられた。このことから、P-M 残分試験により溶け出した物質が強度発現に寄与した可能性が考えられる。モルタル圧縮強度には珪素を含む非晶質の部分が何らかの影響を与えているものと推測される。

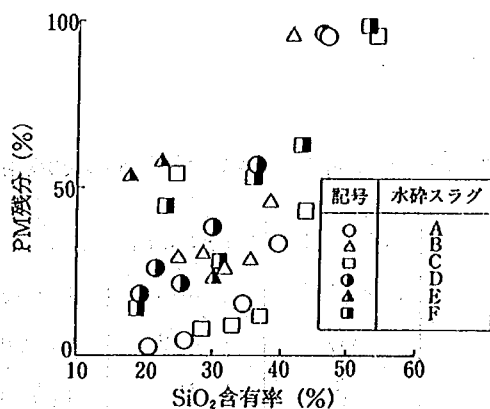


図 3-2 珪素含有率と PM 残分の関係

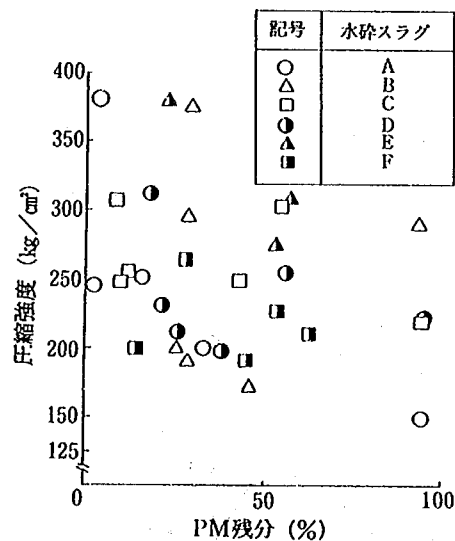


図 3-3 PM 残分と圧縮強度の関係

すりへり減量の結果とカルシウム、珪素等の主要な成分との間には明確な関係は見られなかった。しかし、今回の実験で同じ水砕スラグでありながら P-M 残分の値にかなりの開きがあったことから、同じガラス質であっても性質の異なった物質が生成していたことは確かと言える。

(3) 実験 3

スラグの成分組成と利用時の強度の関係を把握するために、実験 2 の結果を受けて、カルシウム、珪素、アルミニウムの三成分比率とモルタルの圧縮強度の関係について検討した。

試料は、実験1で用いた焼却灰のほかに表3-6に示す成分組成の2種類の焼却灰を三成分調整したものを原料としたスラグである。A～Fは水砕スラグであり、G、Hは熔融後に空気中で急冷したスラグである。表3-7に各ケースでの熔融温度を示す。成分の違いにより熔融温度に差が生じていることがうかがえる。

表3-6 焼却灰の化学成分組成 (%)

項 目	焼却灰 G	焼却灰 H
強熱減量	4.0	16.7
SiO ₂	17.1	10.6
CaO	47.2	32.3
MgO	1.20	1.22
Fe ₂ O ₃	5.63	6.24
Na ₂ O	1.36	1.73
K ₂ O	0.25	0.33
P ₂ O ₅	4.34	8.22
Al ₂ O ₃	6.23	8.86
SO ₃	1.98	6.65

図3-4～11に石灰系焼却灰を用いて製造したスラグの三成分比率とモルタルの圧縮強度の関係を示す。モルタルの圧縮強度の比較的大きかったのは、珪素 (SiO₂) がおよそ40%以下、カルシウム (CaO) が50～60%の範囲のものであった。また、アルミニウム (Al₂O₃) は10～20%の範囲であり差異は認められなかった。

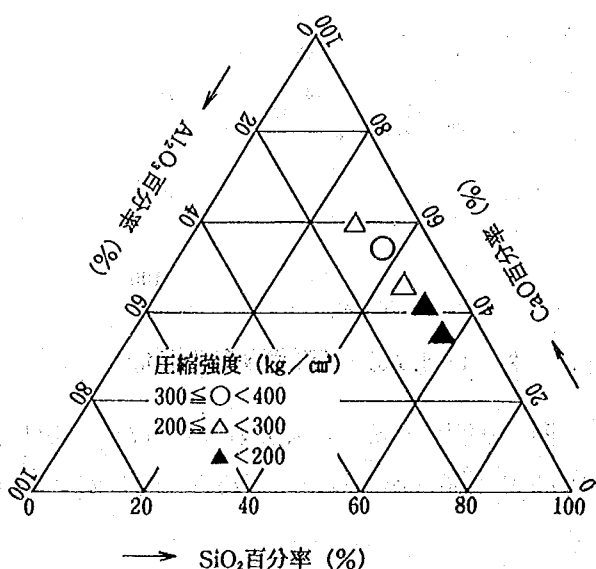


図3-4 三成分比率と圧縮強度の関係 (水砕スラグA)

表3-7 各ケースにおける熔融温度 (°C)

項 目	焼却灰 G	焼却灰 H
Control	1,500	1,500
①	1,450	1,500
②	1,400	1,500
③	1,400	1,500
④	1,400	1,450
⑤	1,400	1,450
⑥	1,250	1,450
⑦	1,320	1,320
⑧	1,320	1,320
⑨	1,320	1,320
⑩	1,300	1,300

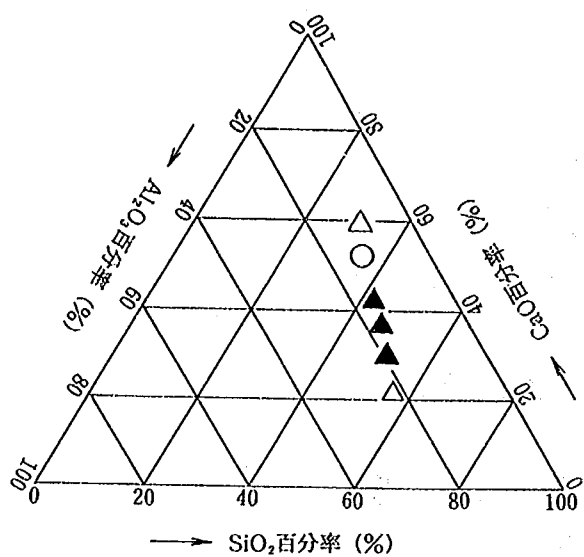


図 3 - 5 三成分比率と圧縮強度の関係
(水砕スラグB)

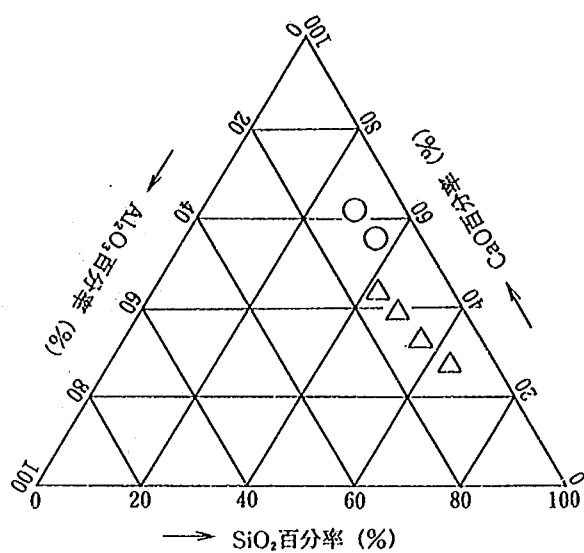


図 3 - 6 三成分比率と圧縮強度の関係
(水砕スラグC)

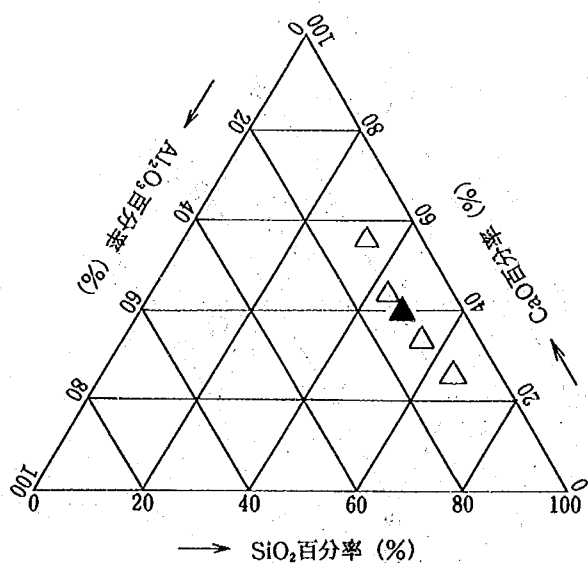


図 3 - 7 三成分比率と圧縮強度の関係
(水砕スラグD)

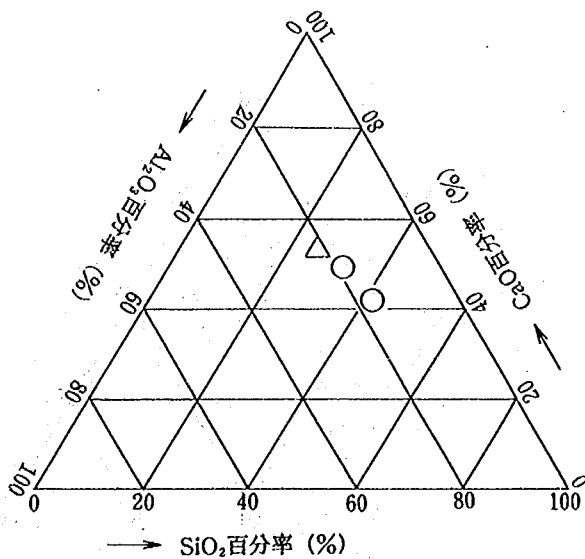


図 3 - 8 三成分比率と圧縮強度の関係
(水砕スラグE)

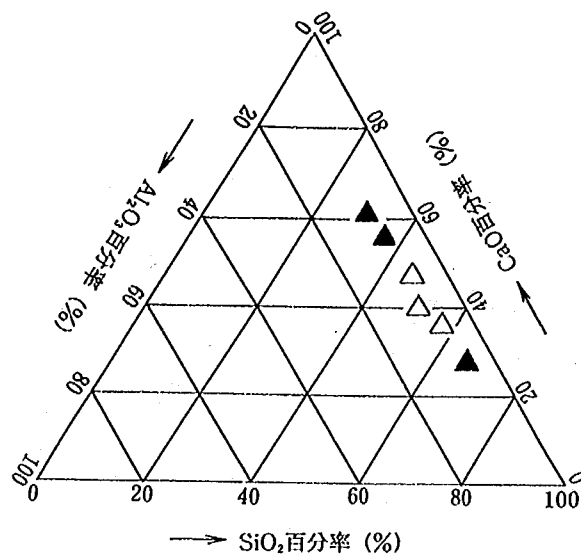


図 3 - 9 三成分比率と圧縮強度の関係
(水砕スラグ F)

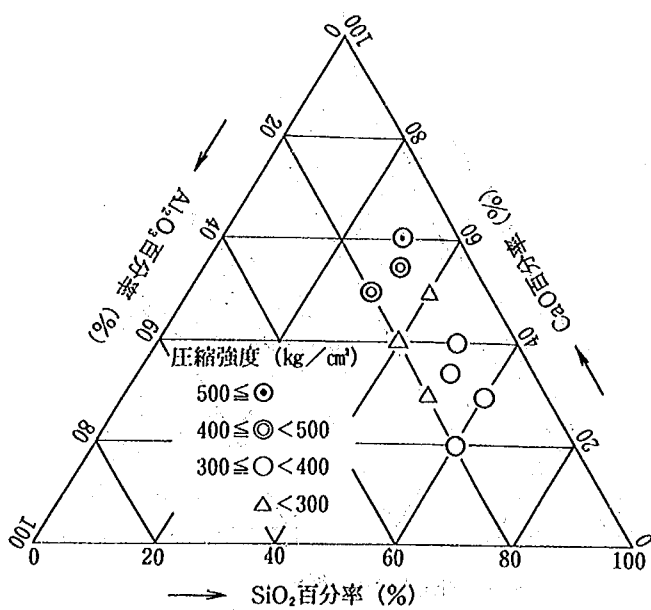


図 3 - 10 三成分比率と圧縮強度の関係
(急冷スラグ G)

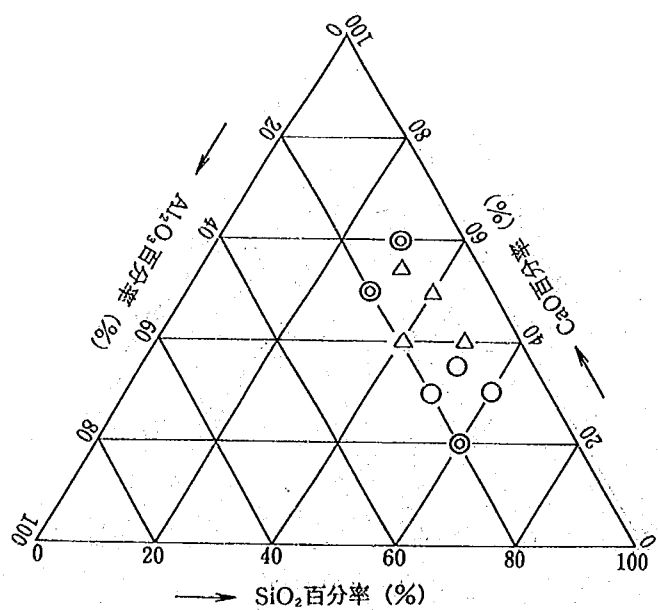


図 3 - 11 三成分比率と圧縮強度の関係
(急冷スラグ H)

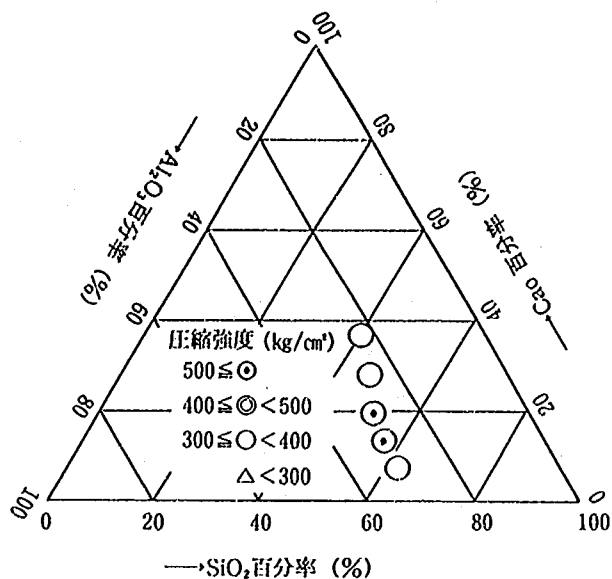


図 3-12 減分比率と圧縮強度の関係
(急冷スラグ I)

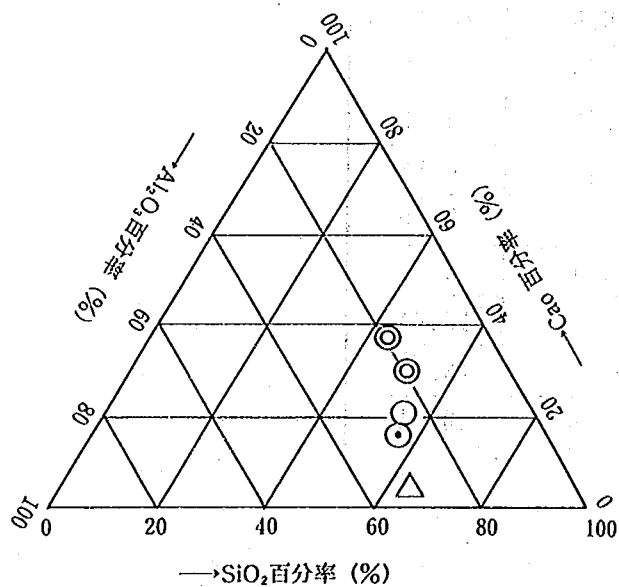


図 3-13 三成分比率と圧縮強度の関係
(急冷スラグ J)

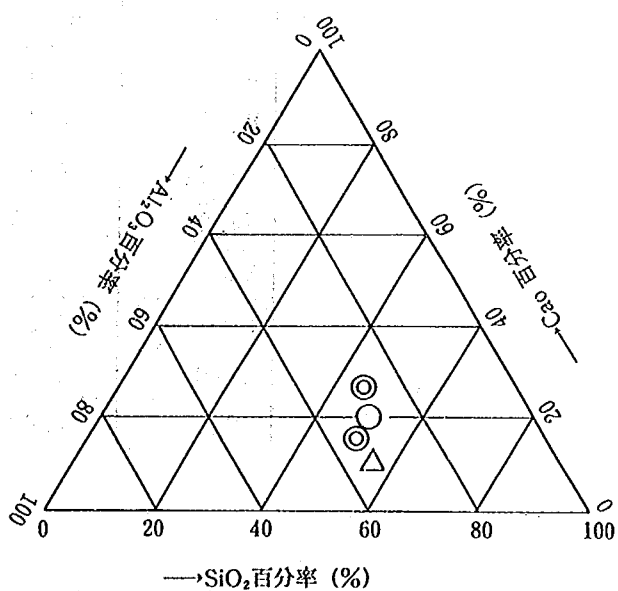


図 3-14 三成分比率と圧縮強度の関係
(急冷スラグ K)

(注) 図 3-12~14 の圧縮強度は養生日数 14 日の値に係数 (0.85) を乗じて 28 日強度に換算したものである。

このことは、これらの三成分を主とする特定の物質が強度発現に寄与しているものと考えられる。このようにカルシウム比率の高い場合に圧縮強度の大きくなった原因としては、例えば、スラグ表面の非晶質カルシウムが反応を起こしスラグ表面の付着性を増したものと考えられる。よって、水砕スラグまたは急冷スラグをコンクリート骨材等で利用する場合、表面性状による付着力の弱さが問題とされていたが、本実験により、細骨材においては、表面性状による付着力が劣っていても改善される可能性が示された。また、結晶化スラグの場合にも同様の現象が起きていると仮定したならば、一般に利用時の強度は汚泥の成分組成を無視しては考えられないことがわかる。

成分組成と強度の関係で、カルシウムの多いものが強度発現が顕著であったが、スラグ G, H を用いた実験でカルシウムが少なく、珪素の多いものでも強度の大きいものが確認された。よって、次に表 3-8 に示す成分組成の高分子系汚泥を所定の成分に調整し同様の試験を行った。

図 3-12~14 に高分子系焼却灰を用いて製造した急冷スラグの三成分比率とモルタルの圧縮強度の関係を示す。I, J, K とともに成分調整したものでは、未調整のもの（各スラグとも図中の CaO 含有率の最も低いもの）と比べ同等かそれ以上の強度であった。

また、I, J では、 SiO_2 が 50~60% の時に、CaO が 10~20% の範囲のもので強度発現が比較的大きいものとなった。このことを G, H の場合の結果とあわせて考えると、塩基度の低い範囲のものでも前述の塩基度の高い範囲のものと同様に強度発現が見られることがわかった。これは、非晶質なシリカがコンクリートのアルカリ分と反応して起こる⁹⁾と言われているアルカリ骨材反応に起因していると思われる。

表 3-8 高分子汚泥の成分組成 (%)

項 目	I	J	K
強熱減量	1.5	1.5	<0.1
SiO_2	36.1	36.6	28.4
CaO	2.33	2.92	4.98
MgO	2.37	2.10	3.28
Fe_2O_3	7.30	4.73	6.56
Na_2O	2.65	1.61	2.79
K_2O	3.55	2.37	2.58
P_2O_5	5.92	11.85	10.01
Al_2O_3	18.72	16.72	18.13
SO_3	1.62	0.45	<0.01

3. 2 取出し時の冷却方法と強度の関係

(1) 実験 1

使用したスラグの化学成分組成を図3-15に示す。このスラグを用いて修正CBR試験、コンクリートの圧縮強度試験、曲げ強度試験を行い、路盤材およびコンクリート骨材としての利用可能性についての調査を行った。また、P-M残分試験、X線回折試験を行い、その結果と強度試験の関係から強度の簡易な判定指標および強度改善方法について検討した。

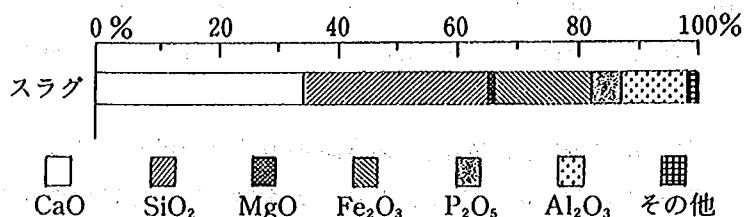


図3-15 スラグの化学成分分析結果

表3-9に修正CBR試験の結果を示す。ここで、水砕スラグ1は、同場内の抑制燃焼型旋回溶融炉で灰溶融し水砕したもので、水砕スラグ2は、同汚泥を含水率10%程度に乾燥した後、直接溶融した水砕スラグである。また空冷スラグは冷却を約5℃/分で行ったもので徐冷スラグは1℃/分以下で冷却したものである。試験の結果から、各スラグの路盤材への利用を考えると、空冷スラグ、徐冷スラグではアスファルト舗装要綱⁷⁾の下層路盤材としての設計基準値である修正CBR20%以上という値を満足しているため問題はないと考えるが、水砕スラグ1, 2においては、他の骨材との混合利用や路床材としての利用が適当であることが考えられる。また、空冷スラグ、徐冷スラグの上層路盤材としての利用は、単体として設計基準値の80%以上を満足していないため、他の骨材との混合利用を行うことによって利用可能であると思われる。

表3-9 修正CBR試験結果

試料名	水砕スラグ1	水砕スラグ2	空冷スラグ	徐冷スラグ
最大乾燥密度(t/m ³)	1,960	1,917	2,201	2,363
最的含水比 (%)	4.1	3.7	1.9	3.5
締固め度 (%)	96.0	96.5	95.0	95.0
修正CBR (%)	13.2	6.2	36.0	64.0

コンクリート強度試験に用いた供試体の配合方法を表3-10に示す。また、モルタル強度試験には、スラグ/セメント比=2、水/セメント比=0.65で配合したものを25日間水中養生し試験に使用した。

表3-10 コンクリート強度試験示方配合

G _{max} (mm)	Slump (cm) (推定値)	Air (%)	W/C (%)	S/a (%)	単位量 (kg/m ³)				
					W (水)	C (セメント)	S (細骨材) < 6mm	G-1 (粗骨材) < 20mm	G-2 (粗骨材) < 10mm
20	6±2	2	47	41	189	400	699	556	478

図3-16にコンクリートおよびモルタル供試体の圧縮強度試験の結果を示す。細骨材の種類による違いは、

結晶化の一番進んでいると考えられる徐冷スラグを用いたものが強度発現が顕著であり、対照として行った碎石と砂を用いたものを100とすると80～111%と同等かそれ以上の値を示した。次に強度発現の顕著であったものは、空冷スラグを用いたものであり、碎石と砂を用いた場合の64～83%の強度であった。同様に結晶化のあまり進んでいないと考えられる水砕スラグ1で59～62%、乾燥汚泥を直接溶融した水砕スラグ2では35～52%の強度でしかなかった。徐冷スラグを粗骨材として用いたものは、同じく粗骨材に空冷スラグを用いたものに比べ、細骨材が水砕スラグになった場合でも強度の低下が少なく比較的安定した強度であった。また、水砕スラグ1を細骨材として用いた場合には、どの粗骨材との組み合わせにおいても強度発現にあまり差が見られず、品質管理面からは重要な特性の一つであることがうかがえる。粗骨材の違いによる強度の差は、どの細骨材をとってもほぼ碎石>徐冷>空冷の順となっており、各骨材の結晶化の度合いと一致しているものと考えられる。

図3-17にコンクリートおよびモルタル供試体の曲げ強度試験の結果を示す。モルタル試験においては、細骨材の種類によりある程度の差が生じたものの、コンクリート試験では、圧縮強度試験に比べ水砕スラグ2を除けば、粗骨材、細骨材相互間に大きな強度差は見られず、圧縮強度試験で強度の小さかった水砕スラグ1においても強度発現が認められた。強度の低いものでも碎石と砂を混合したものの約90%であった。これは、圧縮強度がスラグ自体の強度が大きく影響するのに対して曲げ強度がスラグ自体の強度よりも粒子表面の付着力などの他の要因が関与しているためと考えられる。また、空冷スラグと徐冷スラグは粗骨材、細骨材のどちらに使用しても双方に圧縮強度に見られた程度の差は見られなかった。よって、本試験に用いたスラグでは、冷却速度5℃/分と1℃/分の間には曲げ強度に対する影響は少ないことがわかった。

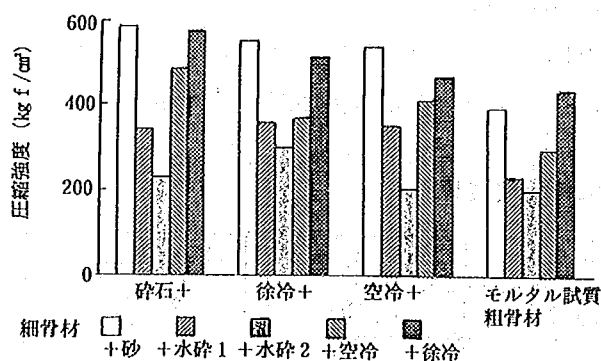


表3-16 配合条件

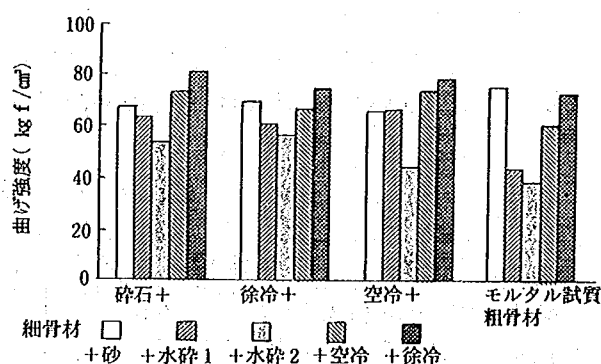


表3-17 まだ固まらないコンクリートの性状

図3-18にここで用いた細骨材のP-M残分試験と圧縮強度試験の関係を、図3-19に曲げ強度試験との関係を示す。P-M残分の値は、これまでの実験結果と同様に結晶化が進んでいるものの方が小さい値となった。粗骨材が碎石、空冷スラグの場合には、細骨材に水砕スラグを使用すると強度の低下が大きくなっており、この傾向は圧縮強度で顕著に表れている。これに対し、粗骨材に徐冷スラグを用いたものは圧縮・曲げ強度ともに比較的安定した値を示している。

図3-20にX線回折試験の結果から得たチャート上の3大ピークの合計値と圧縮強度試験の関係を、図3-21に曲げ強度試験との関係を示す。細骨材に徐冷スラグ、空冷スラグを用いたものは、X線回折の3大ピークの合計値の大きいものが強度も大きいという結果となったが、水砕スラグ1と水砕スラグ2を比べた場合、X線回折の3大ピークの合計値のやや小さかった水砕スラグ1が水砕スラグ2より強度が大きくなった。この原因は、現在のところ不明であるが、乾燥汚泥からの直接溶融よりも焼却灰からの溶融の方が結晶

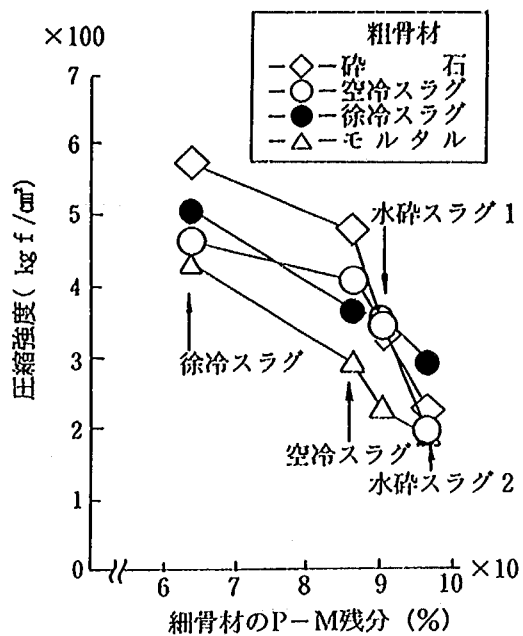


図 3-18 P-M残分と圧縮強度の関係

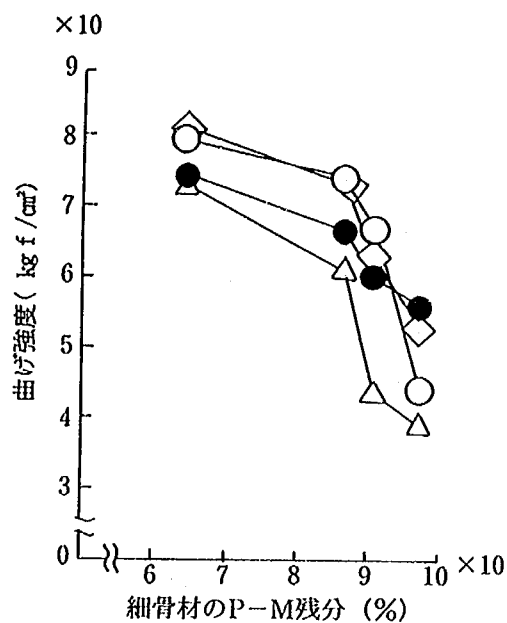


図 3-19 P-M残分と曲げ強度の関係

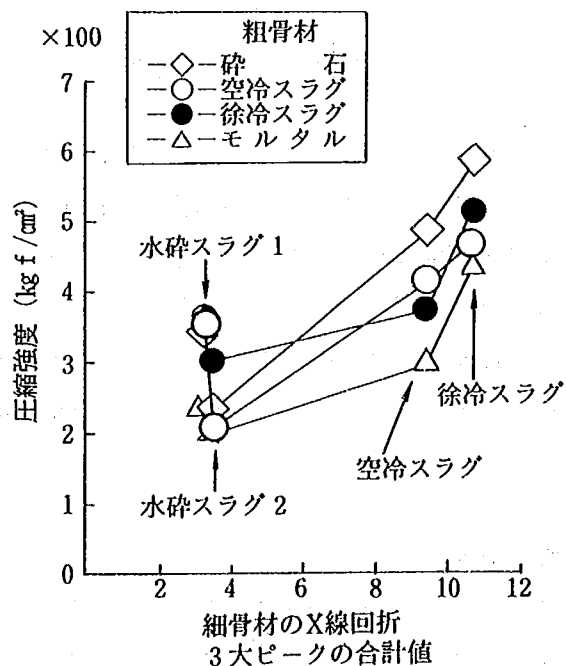


図 3-20 X線回折値と圧縮強度の関係

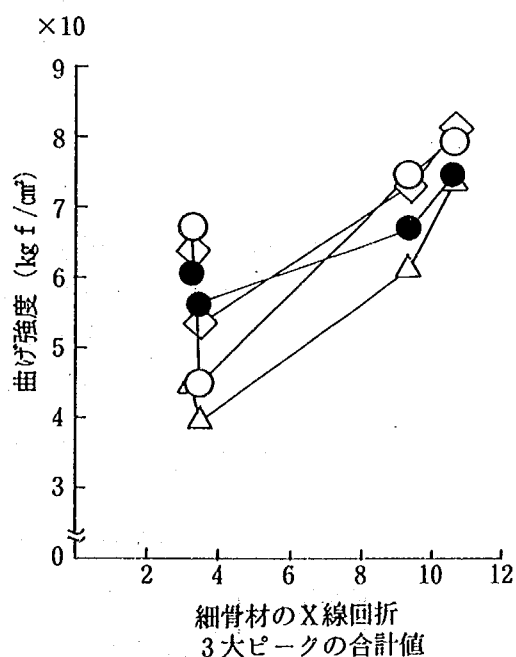


図 3-21 X線回折値と曲げ強度の関係

化度合い以外の部分で利用時の強度発現に対して有効であることを示している。

以上結果より、P-M残分試験、X線回折試験の結果から利用時の強度をある程度予測することは可能であることがわかった。また、これらの試験による値は、スラグの品質判定のための因子として有効であると言える。

(2) 実験 2

実験1と同様に焼却灰を立型旋回溶融路で溶融し、冷却条件を変えてスラグの製造を行った。融液の冷却は、溶融路下部に室温が500℃に保持可能な保温室を設け、ここに設置したモールド（容量30ℓ、台車付き）に受けることによって行った。融液の冷却条件を表3-11に示す。ここで、保温材とはモールドを巻き付けるものであり、室外へ取出温度とは500℃の保温室から常温（10℃）の室外に取り出す際の融液温度のことである。表中のA灰、B灰の化学成分組成は表3-12に示すとおりである。これら製造したスラグは破碎機で破碎後、各試験を行った。

表3-13にスラグの物理特性を示す。ここで、すりへり減量試験は、ロサンゼルスすりへり試験（JIS A 1121）、圧縮強度はスラグ塊からφ30mm、長さ60mmのコアをくり抜きコアの圧縮強度を測定したもの、および安定性試験は、アルカリに対する安定性で硫酸ナトリウムによる骨材の安定性試験（JIS A 1122）である。なお製造した4種類のスラグはいずれも結晶化が進んでおり、結晶化の進行程度は、スラグー1、スラグー2、スラグー4、スラグー3の順であった。スラグー1、スラグー2は、スラグー3、スラグー4に比べ比重が大きく、すりへりに対する抵抗性も優っていた。これは、結晶化が進んでいたことにより結晶構造が緻密になっていることを示している。しかし、スラグコアの圧縮強度およびアルカリ安定性はスラグー3、スラグー4が優っていた。前にも述べたようにスラグの強度に関しては、結晶化の度合いや比重だけでなく、内部ひずみも影響することから、スラグの靱性は結晶化の度合いだけでは判定できないと言える。スラグー1、スラグー2においても硬いが脆い部分が存在したことが考えられる。また、4種類のスラグの物理的特性値は道路用碎石（JIS A 5001）、コンクリート用碎石（JIS A 5005）の規格値を十分に満足しており、路盤材、コンクリート骨材として利用可能な品質を有していた。

表3-14に修正CBR試験の結果を示す。ガラス質部分を含むスラグー3が最も大きい値を示しており、結晶化が最も進んでいたスラグー1が小さい結果となった。これは、先のスラグコアの圧縮強度の値が大きかったことと、破碎後の粒度が唯一JIS A 5001に規定される粒度調整碎石（M-40）の粒度に適合していたことが理由として説明できる。これに対し、スラグー3以外のスラグは細粒分が少なく粒度のバランスが良好ではなかった。破碎条件が同じであったことを考慮すると、一部ガラス質を含むスラグの方が破碎時に細粒分が生じやすく、粒度のバランスの良い路盤材料を得やすいと考えられる。さらに、一部にガラス質が含まれる程度の冷却条件で製造されたスラグであっても破碎方法を含む粒度調整により十分な強度が得られることがわかった。

表3-11 スラグ製造条件

	焼却灰 の種類				
		保温材	雰囲気室温	室外取出温度	保温材除去
スラグー1	A 灰	有	500℃	1100℃(中心温度)	900℃
スラグー2	A 灰	無	500℃	1000℃(中心温度)	—
スラグー3	B 灰	有	500℃	受湯直後	1000℃
スラグー4	A 灰	無	500℃	1100℃(中心温度)	—

表 3-12 使用した焼却灰の組成

(単位: %)

	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	その他
A 灰	34.33	26.90	15.71	8.86	1.30	0.45	5.07	0.63	0.98	5.77
B 灰	30.49	38.60	13.84	5.82	1.18	0.27	4.55	0.35	0.56	4.34

表 3-13 スラグの物理的特性調査

	スラグー 1	スラグー 2	スラグー 3	スラグー 4
表乾比重	3.08	3.08	2.90	3.02
絶乾比重	3.04	3.05	2.89	3.02
吸水率(%)	0.98	0.61	0.52	0.87
すりへり減量(%)	20.9	20.8	30.4	27.1
圧縮強度(kg/cm ²)	1281	1436	1901	1908
安定性(%)	8.5	2.5	0.7	0.9

表 3-14 修正CBR試験結果

	スラグー 1	スラグー 2	スラグー 3	スラグー 4
最大乾燥密度(t/m ³)	2.24	2.24	2.32	2.24
最的含水比 (%)	1.2	1.3	4.7	0.9
修正 C B R (%)	53	75	143	78

スラグー 1、スラグー 2 およびスラグー 3 を粗骨材、細骨材として使用したコンクリート供試体を作製し、28日間養生後の圧縮強度、曲げ強度を測定した。骨材の組み合わせは表 3-15 に示す 10 通りで、各ケースとも供試体 3 個作製し平均値を求めた。コンクリートの配合条件は、表 3-16 に示すとおりである。

表 3-17 にまだ固まらないコンクリートの性状を示す。粗骨材、細骨材の両方にスラグー 1 またはスラグー 2 を使用したケース 2、3、5、6 でスランプが 1 cm 以下と小さくなっている。この原因としては、スラグの吸水率、粒度および形状が考えられるが、本実験に用いたスラグは吸水率が小さかったことから、スラグの粒度、形状の違いによってスランプが小さかったものと考えられる。スラグー 1 とスラグー 2 の粗骨材は、角張ったものが多く混練状態が悪かったことと、前述のように細骨材で細粒分が少なかったことが原因として挙げられる。したがって、コンクリート骨材として利用する場合にも路盤材と同様に粒度調整が重要であると言える。

図 3-22 にコンクリートの圧縮強度試験の結果を示す。スラグー 1 を粗骨材として用いたものが最も大きい強度を示し、碎石と砂の組み合わせと比べても同等であった。次に強度の大きかったものは、スラグー 2 を粗骨材として用いたもので、碎石と砂の組み合わせに比べても 5~10% 程度の強度低下であった。しかし、スラグー 3 は、大きな強度低下を示すものもあった。これは、ガラス質部分を含むスラグを粗骨材に使用するとガラス質表面とセメントとの付着性が悪い場合がありこれが原因と考えられる。次に、細骨材としては、スラグー 3 を使用したものでどの場合も強度の低下が見られず、比較的安定した結果を示している。以上より、粗骨材としては、結晶化の進んだスラグを使用した方が強度発現が期待でき、細骨材としては、ガラス質を含んだスラグの方が安定した強度が得られる可能性があることがわかった。

図 3-23 にコンクリートの曲げ強度試験の結果を示す。スラグ骨材を使用したコンクリートの曲げ強度は、碎石と砂を用いた場合と同等かそれ以上であり、強度低下の問題はないものと考えられる。

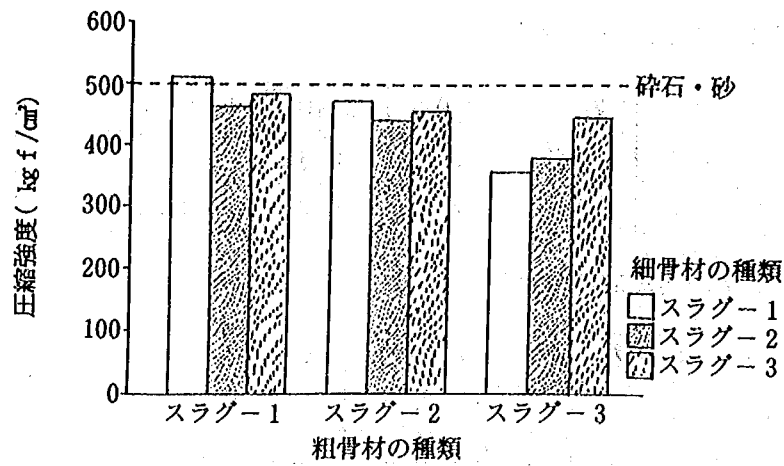


図 3-22 圧縮強度試験結果

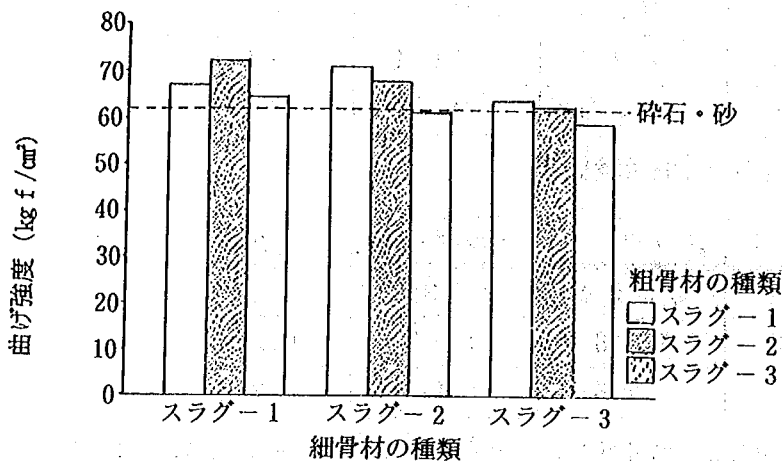


図 3-23 曲げ強度試験結果

表 3-15 コンクリート骨材の組合せ条件

N o .	粗骨材	細骨材
ケース 1	砕 石	砂
ケース 2	スラグー 1	スラグー 1
ケース 3	スラグー 1	スラグー 2
ケース 4	スラグー 1	スラグー 3
ケース 5	スラグー 2	スラグー 1
ケース 6	スラグー 2	スラグー 2
ケース 7	スラグー 2	スラグー 3
ケース 8	スラグー 3	スラグー 1
ケース 9	スラグー 3	スラグー 2
ケース 10	スラグー 3	スラグー 3

表 3-16 配合条件

スランブ (mm)	空気量 (%)	W/C (%)	S/a (%)	単 位 量 (kg/m³)				
				水	セメント	細骨材 < 5mm	粗骨材 < 20mm	粗骨材 < 10mm
6 ± 2	2	4.7	4.1	189	400	699	556	478

表 3-17 まだ固まらないコンクリートの性状

	スランブ (cm)	空 気 量 (%)	コンクリート温度 (°C)
ケース 1	3.0	1.1	19.5
ケース 2	0.8	0.6	20.5
ケース 3	0.9	0.6	20.5
ケース 4	2.2	1.4	19.5
ケース 5	1.0	1.3	20.0
ケース 6	0.7	1.0	20.0
ケース 7	2.7	1.4	20.0
ケース 8	2.0	0.6	19.0
ケース 9	3.1	1.1	20.0
ケース 10	3.7	1.5	19.5

3. 3 破碎方法と強度の関係

生成スラグの化学成分組成を表3-18に、物理化学的特性を表3-19に示す。

スラグの比重、及び吸水率は、JIS規格中の道路用碎石の基準を十分に満足していた。

スラグの粒度特性を表3-20に示す。均等係数で見るとC-20の9.2がやや低いほかは、ほぼ良い粒度であることがわかる。

表3-18 スラグの化学成分組成

成分	割合 (%)
SiO ₂	37
CaO	30
MgO	5.8
Fe ₂ O ₃	11
Na ₂ O ₃	0.13
K ₂ O	0.12
P ₂ O ₅	6.0
Al ₂ O ₃	8.5

表3-19 スラグの物理化学的特性

項目	測定値	JIS (道路用碎石)
真比重	3.00	<2.5
吸水率	0.091%	3% >
安定成	0.9%	12% >

表3-20 破碎スラグの粒度特性

スラグの種類	粒 径	60% 粒径 D60(ミリ)	30% 粒径 D30(ミリ)	10% 粒径 D10(ミリ)	均等係数 U _c ※1	曲率係数 U _c ※1	良い粒度の条件 U _c ≥ 10 ※2
湖南原料	C-40	18.2	6.0	1.0	18.2	1.98	'U _c = 1~4
	C-30	15.8	5.8	1.0	15.8	2.13	'U _c = 1~4
	C-20	9.2	3.5	1.0	9.2	1.33	'U _c = 1~3
灰+硅砂	C-20	8.8	3.5	1.0	8.8	1.39	'U _c = 1~3

※1 $U_c = D60 / D10$

' $U_c = (D30)^2 / D60 \times D10$

※2 日本統一土質分類による

ロサンゼルスすりへり試験の結果、及び修正CBR試験の結果を図3-24に示す。すりへり減量は、破碎前と比べると大きくなっているものは見られず、破碎による品質の悪化はないものと考えられる。また、C-40、C-30、C-20すべてアスファルト舗装要綱の道路用骨材の基準値の上層・下層路盤材の場合の50%以下の値を満足しており、上層、下層へは使用可能な値であるが、表層、基層への適用基準の30%以下は満足しておらず、適用にあたっては他の骨材と混合利用するなどの工夫が必要である。修正CBRは、均等係数の大きいC-40のものが修正CBR値82と最大であり上層路盤への適用も可能である。これは、C-40が粒度幅が大きく粗粒と細粒の組み合わせが良く締め固まりやすかったことが考えられる。このような粒度をつくるためには、今回のように1次破碎が単粒子破碎で比較的角ばった粒子ができやすいのを2次破碎の層状破碎によって角をとり粒度に幅が増す方法が有効であることが確認できた。

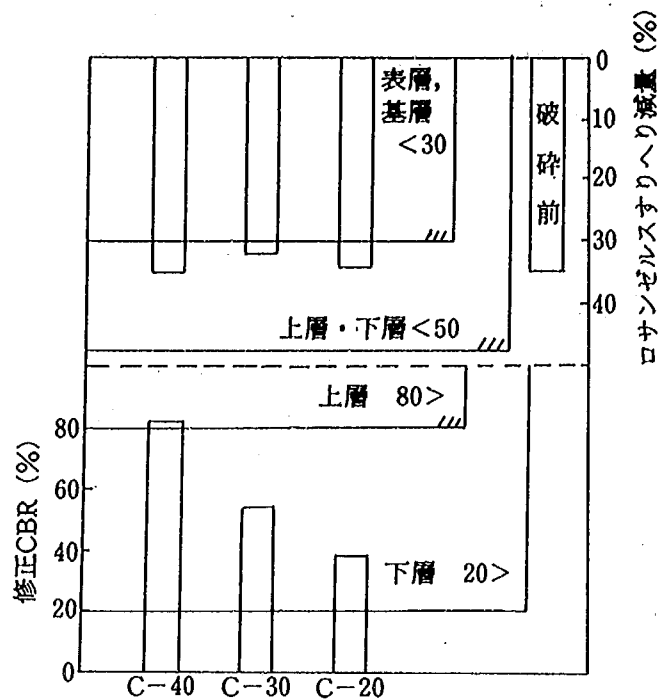


図 3-24 スラグの強度試験結果

以上の結果から、ロサンゼルスすりへり減量は、C-40、C-30、C-20とも破砕前とあまり変わらず、数値からは道路用碎石の基準で上層、下層への使用が可能であった。また、修正CBR値は、均等係数の大きなC-40の粒度のものが最高で82を示した。よってCBR値改善のためには、均等係数が大きくなるような破砕を行う必要がある。

3. 4 白色結晶化スラグの強度改善

DTAの結果を表3-21に示す。表中のピークの大きさは、図2-2中のA点付近での結晶エネルギーと考えられるピークの大きさを相対的に評価したものである。このピークはTi、Mn、Coで大きく、結晶化が進んでいるものと思われる。また、生成物の色は、DTAのセル中にできたものの色を示し、結晶化の度合いは目視によるものである。これらの結果を総合して、①結晶化の比較的進んでいるもの、②色の黒くないものという条件で、Na、Ti、Co、Nbを核形成剤として以下の実験に用いることとした。また、表3-22は、DTA結果より得た焼結と考えられる発熱のピークと溶融と考えられる吸熱のピークの温度を比較したものである。核形成剤となる金属を添加した結果、融点から無添加に比べ降下する傾向が見られた。また、焼結点においても何らかの影響を受けることがわかった。

表3-21 DTA結果(その1)

添加元素	添加率(%)	ピークの相対 大きさ	生成物の色	結晶度合い (目視)	評 価
N a	1.1	小	白、半透明	半結晶質	△
T i	5.4	中	薄ピンク	結晶質	◎
M n	2.3	中	赤黒	結晶質	×
C o	2.3	大	濃紺	結晶質	○
N i	5.9	小	黒	結晶質	—
C u	2.3	小	黒	半結晶質	—
N b	6.0	小	白	半結晶質	○

着色スラグの核形成剤として適している : ◎

// やや適している : ○

// どちらともいえない : △

// あまり適していない : ×

実験用電気炉の運転は図3-25に示すパターンで行い、溶融時の温度条件は表3-23に示すとおりである。生成されたスラグの真比重はすべて2.5以上で、吸水率もすべて3.5%以下とJISの細骨材の基準値を満足しており良好な品質であった。また、アルカリによる安定性は一部を除きほとんどが12%以下の値でありコンクリート標準示方書の粗骨材の基準値をほぼ満足していた。

表3-24は、X線回折試験で得られた主な結晶物のX線の強度をチャートから読みとり相対的に表したものである。ここで製造したスラグにも、一般のスラグと同様に $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenite)、 $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Na})_4\text{O}_8$ (灰長石)を中心に $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (透輝石)や石英が結晶として生成している。Na、Co添加のものはゲーレンナイトが主であり、Ti、Nb添加のものはその添加率の大きいものほど灰長石の生成が顕著となっている。図3-28にP-M残分試験の結果を、図3-27にすりへり減量試験の結果を示す。Na、Coは他の添加物に比べてP-M残分の値が小さく、すりへりに対する抵抗性も比較的良好であった。また、図3-26にゲーレンナイトのピークをチャートから読み取り⑮のピーク高さを1.0とした場合の相対ピーク高さとP-M残分との関係を示す。3.1でP-M残分の値が比較的大きいものでモルタルの圧縮強度が弱いという結果となったことと、ゲーレンナイトの生成量が少ないほどP-M残分の値が大きくなることを合わせて考えると、ゲーレンナイトの生成量が少なくなるとモルタル圧縮強度に悪影響を与えるということになり、Ti、Nbなどは利用時の強度にはあまり期待ができないと考えられる。すりへり減量には結晶のでき方が係わっているものと考え、ゲーレンナイト以外の主要な結晶物である灰長石(Anorthite)に対するゲーレンナイトの比率を横軸にとり、すりへり減量との関係を示したものを図3-29に示す。ゲーレンナイトの割合が少なくなるとすりへりに対す

る抵抗性が弱くなっていることがわかる。

表 3-22 DTA結果 (その2)

添加元素	添加率 (%)	焼結のピーク (°C)	溶融のピーク (°C)
N a	1.1	1,060	1,310
T i	2.2	1,030	1,290
N i	1.9	1,110	1,290
N b	2.3	1,080	1,290
無添加	—	1,030	1,320

表 3-23 溶融条件

記 号	核 形 成 剤		溶 融 条 件 (°C)		
	元 素	添加率 (%)	溶融温度	核形成温度	再加熱温度
①	N a	1.2	1,400	700	1,080
②		2.8			
③		4.3			
④	T i	1.8	1,400	700	1,080
⑤		4.2			
⑥		6.6			
⑦	C o	2.4	1,400	700	1,080
⑧		5.5			
⑨		8.7			
⑩	N b	2.4	1,400	700	1,080
⑪		5.6			
⑫		8.7			
⑬	T i	4.2	1,400	700	1,030
⑭					1,150
⑮	無 添 加		1,400	700	1,080
⑯					1,150

表 3-24 X線ピークの相対強さ

元素	結晶	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Gehlenite	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ Anorthite
Na	①	◎	○
	②	◎	○
	③	◎	○
Ti	④	◎	○
	⑤	○	◎
	⑥	△	◎
Co	⑦	◎	○
	⑧	◎	○
	⑨	◎	○
Nb	⑩	◎	○
	⑪	◎	◎
	⑫	◎	◎
Ti	⑬	○	○
	⑭	○	○
無添加	⑮	◎	○
	⑯	◎	◎

◎ : 強い ○ : 弱い △ : 非常に弱い

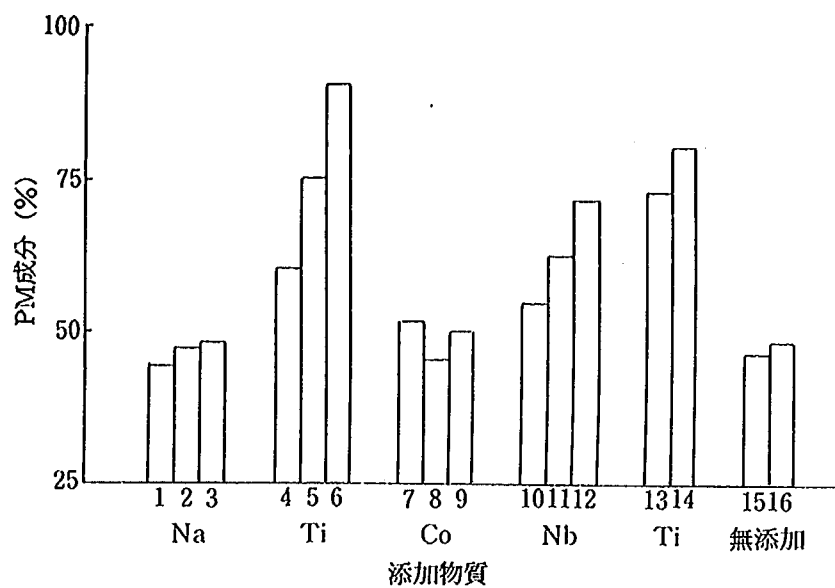


図 3-26 P-M残分試験結果

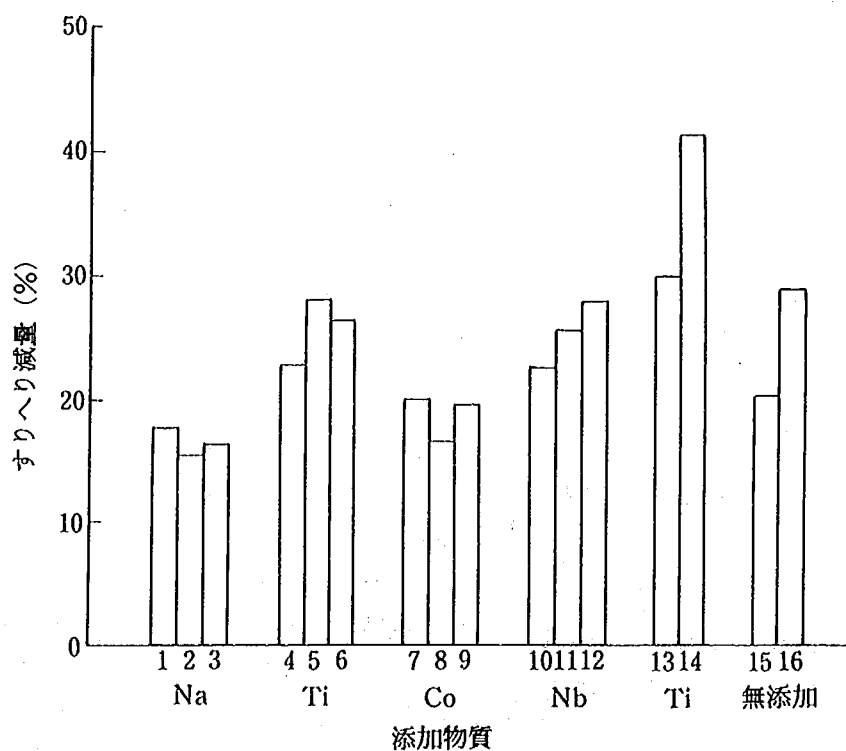


図 3-27 すりへり減量試験結果

このような結果から、Na、Coを白色スラグの品質向上のための添加剤として利用することが適当であるものと考えられる。今後は、最適な添加率や溶融方法の確立、製造されたスラグの材料特性などを詳細に検討していく必要がある。

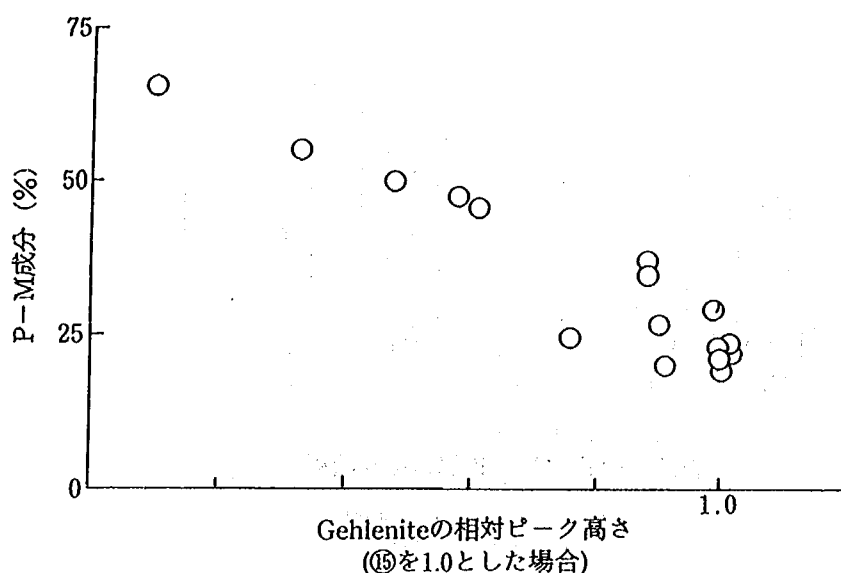


図3-28 ゲーレナイトのピーク高さとP-M残分の関係

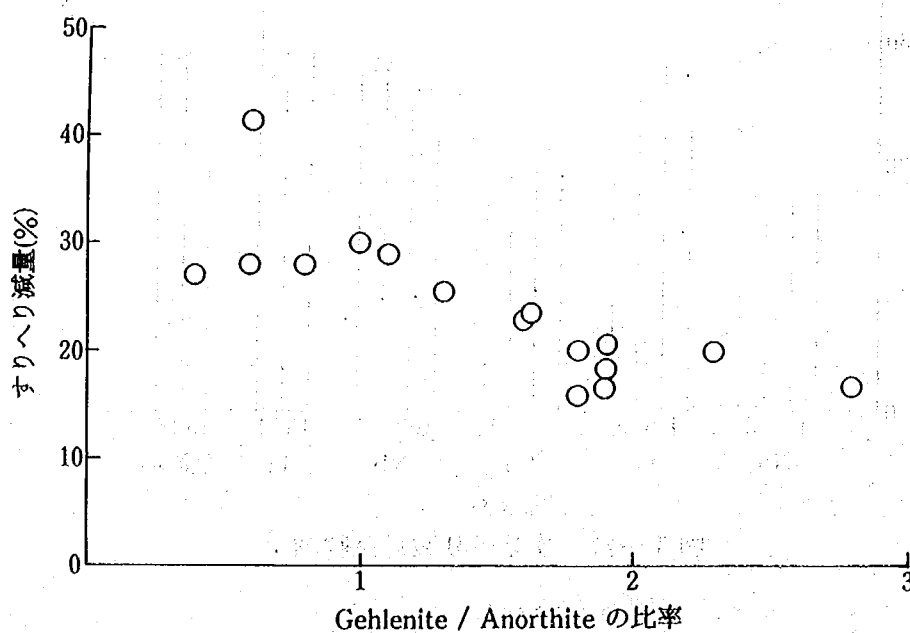


図3-29 ゲーレナイトの生成割合とすりへり減量の関係

4. まとめ

本研究では、(1)下水汚泥の化学成分組成、(2)溶融後の冷却方法、及び(3)破碎方法と有効利用時の品質（スラグ強度）との関係を調査し、これらが製品品質と密接な関係があることを確認した。そして、利用時における品質の予測をある程度行うことが可能であることがわかった。また、(4)結晶化の促進方法について調査し、高品質のスラグの製造可能性を確認した。以下に得られた知見を示す。

(1) 化学成分組成と強度の関係について以下の点が明らかとなった。

- ① スラグの結晶物質は原料となる汚泥成分の違いにより異なり、結晶化の面では珪素 (SiO_2) の含有率が高いもので結晶化がしにくくなる傾向が見られた。
- ② P-M残分試験の結果はX線回折試験の結果と相関がなく、結晶化の進んでいるものでP-M残分の値が小さくなった。これは、スラグの結晶物質が珪素を中心としたものであることと、P-M残分試験で用いるピクリン酸が珪素化合物を選択的に溶解する性質があることに起因している。
- ③ モルタル圧縮強度試験の結果は、一般に言われているように結晶化の進んでいるスラグを用いたもので強度発現が顕著であった。また、その結果はすりへり減量試験結果と相関がなく、スラグのすりへり抵抗性には結晶化の度合いよりもスラグ形状や結晶の種類（カルシウム分が多いともろくなった）が影響する。
- ④ 水砕スラグおよび急冷スラグの三成分 (SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3) 組成とモルタル圧縮強度の関係は、 SiO_2 が約40%以下、 CaO が50~60%と比較的含有率の高いものと SiO_2 が50~60%で CaO が10~20%のものの強度発現が顕著であった。前者は、スラグ表面の非晶質カルシウムが反応を起こしスラグ表面の付着性を増したため、後者は、スラグの非晶質シリカ分が、コンクリートのアルカリと反応し、付着力を増したためと考えられる。このように水砕スラグ、急冷スラグのように表面状が劣っていても細骨材として利用できる可能性が示された。

(2) 取出し時の冷却方法と強度の関係について以下の点が明らかとなった。

- ① 修正CBR試験から、空冷スラグ (5℃/分)、徐冷スラグ (1℃/分) では、20%以上であり下層路盤材としての利用が適していた。焼却灰を溶融した水砕スラグ、乾燥汚泥から直接溶融した水砕スラグでは、他の骨材との混合利用や路床材としての利用が適当であることがわかった。
また、ガラス質を含むスラグが結晶化の進んでいる徐冷スラグよりも大きい値を示した。これは、ガラス質を含むスラグの方が破碎時に細粒分が生じやすく、他に比べて粒度のバランスが良好であったためである。
- ② コンクリート圧縮試験では、粗骨材として用いた場合は、碎石>徐冷>空冷の順に強度発現が顕著であった。細骨材としては結晶化の一番進んでいる徐冷スラグで碎石と同等かそれ以上であり、次に空冷、水砕の順であった。また、焼却灰を溶融した水砕スラグを細骨材として用いた場合には、強度低下は見られずどの粗骨材との組み合わせにおいても強度に大きな差はなかった。
- ③ コンクリート曲げ強度試験では、乾燥汚泥から直接溶融した水砕スラグ以外では粗骨材、細骨材相互間に大きな強度差は見られなかった。これは、強度発現が結晶化度合いよりも骨材表面の付着性に起因していることによるものと考えられる。

④ コンクリートの圧縮強度、曲げ強度で、焼却灰を溶融した水砕スラグの方が乾燥汚泥から直接溶融した水砕スラグよりも強度発現があったことから、原因はわからないが乾燥汚泥からの直接溶融よりも焼却灰からの溶融の方が利用時の強度発現に対して有効であることがわかった。

(3) 破碎方法と強度の関係について以下の点が明らかとなった。

① ロサンゼルスすりへり減量は、C-40、C-30、C-20とも破碎前とあまり変わらず、破碎による改善の効果はあまり見られなかった。

② 修正CBRはC-40のスラグで82を示した。よって、修正CBR改善のためには、均等係数の大きくなるような破碎を行う必要がある。

(4) 白色結晶化スラグの強度改善について以下の点が明らかとなった。

① 結晶化促進剤としてナトリウム (Na)、コバルト (Co) を添加して製造したスラグの結晶物はゲーレンナイトを主としたものであり、すりへりに対する抵抗性も良好であった。

② チタン (Ti)、ニオブ (Nb) を添加したものはゲーレンナイト以外の物質が主となっており、強度もあまり期待できないものになった。

③ ゲーレンナイトの生成量とすりへり減量との間には相関が見られ、ゲーレンナイトの割合が少なくなるとすりへりに対する抵抗性が低下する傾向がある。

5. おわりに

本研究により、溶融スラグの利用時の強度を汚泥性状や製造方法からある程度予測することが可能となった。従って、今後は汚泥性状に合わせた利用用途や品質改善のための製造方法が確立されるものと思われる。汚泥研究室においても、ここで得られたデータを生かして有効利用時の品質管理方法や品質の評価方法などについて調査、研究を続けていく予定である。

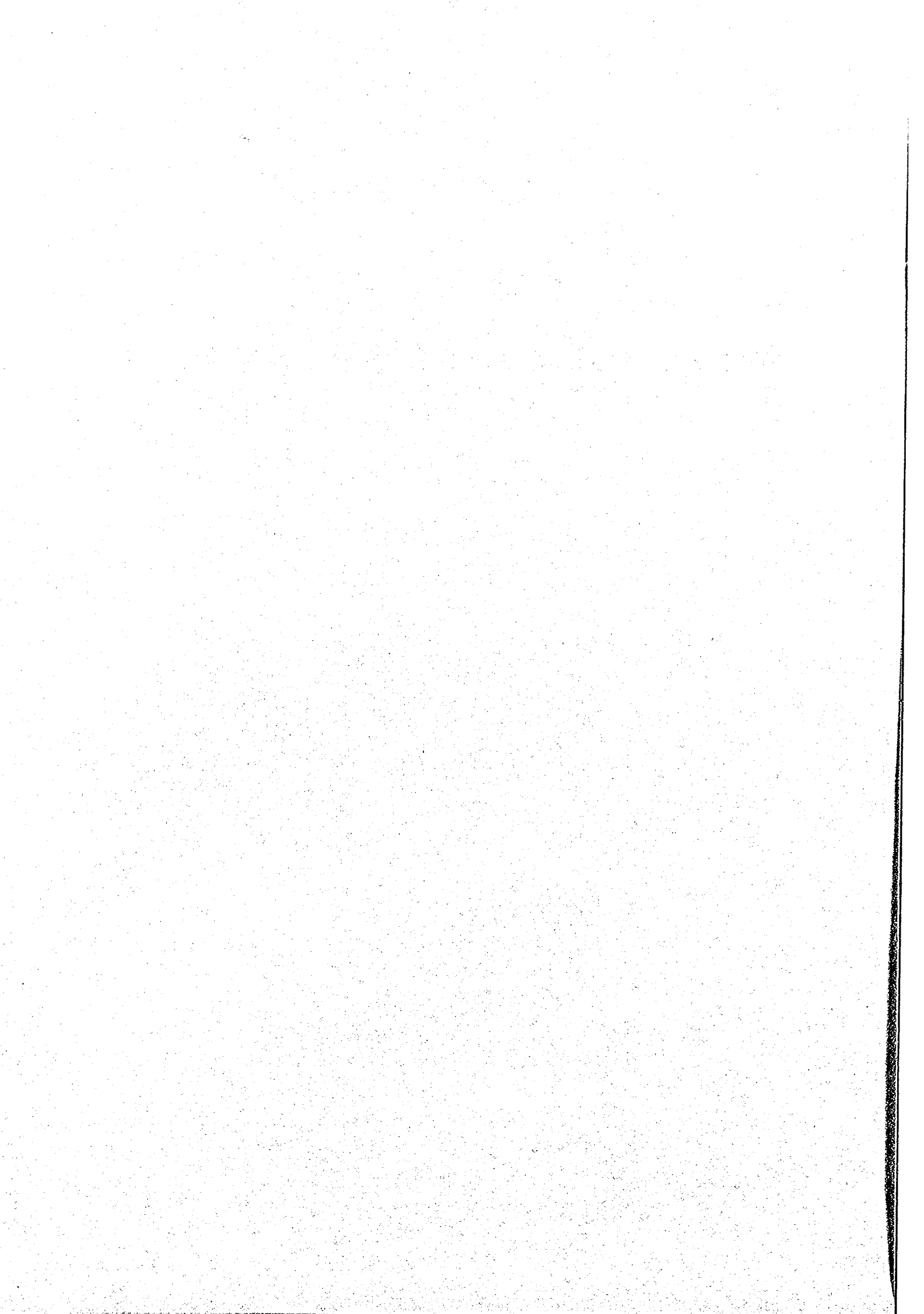
□参考文献□

- 1) 桃井清至ら：“溶融スラグの結晶化に影響を及ぼす灰分組成に関する研究”，第28回下水道研究発表会講演集，平成3年4月
- 2) 日本下水道事業団：“汚泥溶融システムの運転管理の適正化に関する調査報告書”，平成3年3月
- 3) 竹村，喜多，天野：“高炉スラグの物性とその水和反応性について”，セメント技術年報，37/1983
- 4) 建設省土木研究所：“平成3年度下水道関係調査研究年次報告書集”，土木研究所資料，平成4年9月
- 5) 森本康平：“結晶化スラグの強度発現に及ぼす結晶化機構に関する研究”，長岡技術科学大学建設工学過程課題研究，平成元年3月
- 6) 中部セメントコンクリート研究会：“コンクリート構造物のアルカリ骨材反応”，1990年11月
- 7) (社)日本道路協会：“アスファルト舗装要綱”，昭和53年6月

(参考資料)

発 表 論 文

第28回下水道研究発表会講演集（平成3年度）



18-10 下水汚泥溶融スラグの 強度特性に関する研究

建設省土木研究所 ○白石 隆
増田 隆司

1. 調査の目的

下水汚泥は、発生した地域や季節などによりその成分が変動するために、下水汚泥溶融スラグを路盤材、コンクリート骨材として利用する場合には、品質管理が重要な問題となっている。

現在、汚泥成分と溶融温度等の溶融特性については、いくつかの研究がなされているが成分と有効利用時の品質についての調査は希少である。本調査は、化学成分組成の異なる汚泥スラグを対象とした強度試験を行い、化学成分組成と強度の関係を明らかにするとともに、利用時の汚泥スラグの品質判定方法を提案することを目的としている。

2. 調査方法

各試験に用いたスラグは、図-1に示す化学成分組成の下水汚泥焼却灰を小型電気炉で溶融したものである。また、この他にA～Fの焼却灰に酸化カルシウム(CaO)と酸化珪素(SiO₂)を添加して、成分調整を行った後に同電気炉で溶融したものも使用した。溶融条件及び成分調整条件を表-1、2に示す。成分調整後に溶融したものは、強度と成分の関係をより明確につかむために冷却方法は水砕とした。

スラグの結晶化の程度を判定する試験として、X線回折試験、ピクリン酸・メタノール溶液による不溶残分(以下、PM残分と記す)試験を行った。

X線回折試験は、X線回折装置を使用して結晶の定性を行った。

PM残分試験は、試料0.5gにピクリン酸4.5g、メタノール30ccを加えて10分間攪拌し、ろ紙(N_o6)でろ過する。メタノールで2回、約40℃の蒸留水で8回洗浄した後乾燥し、800℃で恒温になるまで強熱し冷却後秤量しPM残分とした。

スラグ自体の強度をすりへり減量試験、スラグを細骨材として利用した場合の強度をモルタルの圧縮強度試験によって判定した。

すりへり減量試験はスラグを適当な粒径まで破碎し、4.75、2.36、1.18、0.60、0.30、0.15 mmふるいでふるい分けした試料約50gとアルミ球(φ15.9mm)10個をボールミルにいれ、2,000回転(156rpmで12.8分)させる。ボールミルから取り出した試料を再度ふるい分けし、次式によりすりへり減量を求めた。

$$\text{すりへり減量 (\%)} = \frac{a - b}{a} \times 100$$

ただし、a: 試験前の各ふるいの加積残留重量百分率の和

b: 試験後の各ふるいの加積残留重量百分率の和

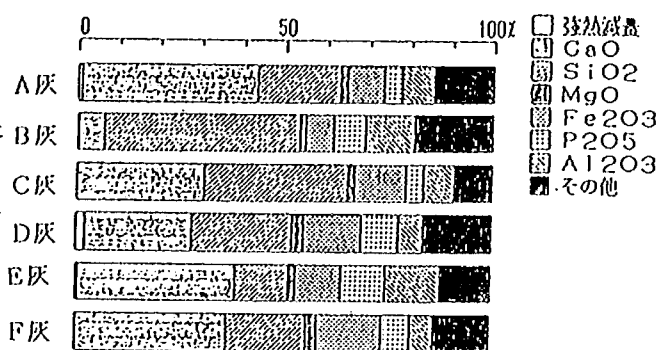


図-1 焼却灰の化学成分分析結果

表-1 溶融条件と冷却条件

溶融条件	1300℃		1400℃				
	冷却条件	3℃/分	3℃/分	5℃/分	8℃/分	急冷	水砕
A灰		○	○		○		
B灰			○			○	
C灰	○	○	△				○
D灰	○	○	△				○
E灰		○			○		
F灰	○	○	△	○			

○: X線回折試験、P-M残分試験、強度試験
△: 強度試験
○: X線回折試験、P-M残分試験

表-2 成分調整条件と溶融条件(水砕スラグ)

試料	塩基度 (=CaO/SiO ₂)					
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
A灰	—	1,250	1,250	1,400	1,400	1,400
B灰	1,400	1,400	1,400	1,400	1,530	1,530
C灰	1,400	1,400	1,400	1,400	1,450	1,500
D灰	1,400	1,400	1,400	1,500	1,500	1,500
E灰	—	—	—	1,450	1,450	1,500
F灰	1,400	1,400	1,400	1,400	1,430	1,450

枠内: 溶融温度(℃)
試験: PM残分試験、強度試験

圧縮強度試験には、JIS R 5201のセメントの物理試験方法に準じ、スラグ／セメント比＝2、水／セメント比＝0.65で練り混ぜたモルタルを直径2 cm×高さ4 cmの型枠で成形し、28日間水中養生した供試体を用いた。

3. 調査結果

表－4 PM残分試験結果
単位：%

試験の結果をまとめたものを表－3に示す。	溶融温度 冷却条件	1300℃	1400℃			
		3℃/分	3℃/分	8℃/分	急冷	水砕
A灰		39.81	38.60	43.32		
B灰			99.40		99.26	
C灰		80.59	86.80			72.61
D灰		48.00	64.40			85.74
E灰			52.32	52.74		
F灰		42.43	58.52	52.34		

けるピーク強度から相対的に判定した。

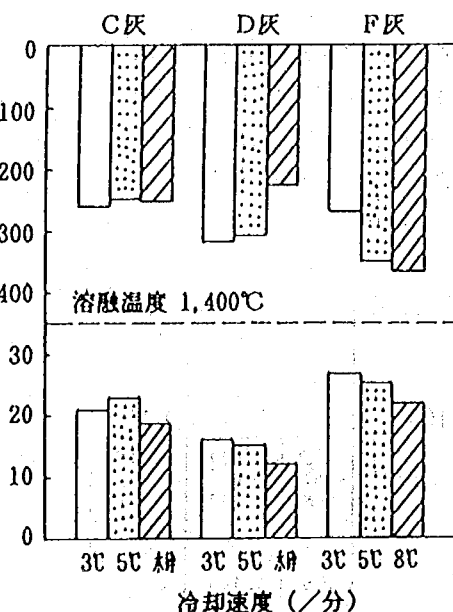
一般的にいわれているように冷却速度が小さい方が結晶化が進行しているが、珪素の含有率の高いB灰、C灰は3℃／分の冷却条件でもほとんど結晶化しておらず、結晶化の条件には冷却速度よりも珪素の含有率が優先されることがわかった。また、生成した結晶物質の種類も成分組成により異なっていた。

表－4にPM残分試験の結果を示す。PM残分試験は、高炉スラグ中のガラス質成分を選択的に溶解する試験²⁾とされているが、本試験の結果からは、結晶化の程度が大きいスラグの方が残分が少ない結果となった。

図－2に強度試験の結果を示す。

すりへり減量は、

結晶化の進んでいるF灰からのスラグの方がガラス質であるC灰、D灰の水砕スラグより大きい結果が得られた。このことは、結晶化の程度が必ずしもスラグ自体の強度と結びつかない可能性を示している。今回の実験においても、石灰含有率の高い灰を用いたスラグは、見た目にもろい結晶であった

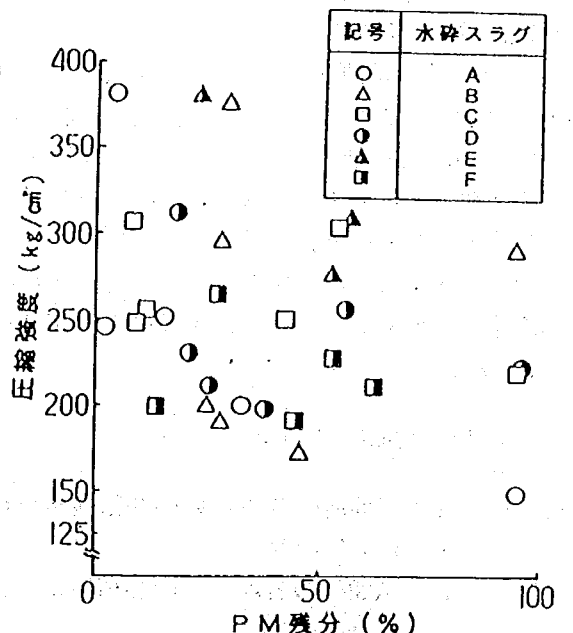


図－2 強度試験結果

表－3 X線回折試験結果

スラグの種類	珪素量	SiO ₂ %	検出された主な結晶物質	結晶化
A灰 (1300℃-3℃/分)	2.17	19.5	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Gehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ SiO ₃ (Silicocarnotite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	○
A灰 (1400℃-3℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Gehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ SiO ₃ (Silicocarnotite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	○
A灰 (1400℃-8℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Gehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	○
B灰 (1400℃-3℃/分)	0.13	46.9	Fe ₃ O ₄	△
B灰 (1400℃-急冷)				×
C灰 (1300℃-3℃/分)	0.90	34.1	(Ca, Fe, Mg)SiO ₃ (Augite)	△
C灰 (1400℃-3℃/分)			(Ca, Fe, Mg)SiO ₃ (Augite)	△
C灰 (1400℃-急冷)				×
D灰 (1300℃-3℃/分)	1.08	24.0	(Ca, Fe, Mg)SiO ₃ (Augite) Ca ₅ (PO ₄)Cl (Chlorapatite)	○
D灰 (1400℃-3℃/分)			(Ca, Fe, Mg)SiO ₃ (Augite) Ca ₅ (PO ₄)Cl (Chlorapatite)	○
D灰 (1400℃-急冷)				×
E灰 (1400℃-3℃/分)	2.93	12.9	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Gehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	○
E灰 (1400℃-8℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Gehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	○
F灰 (1300℃-3℃/分)	1.89	19.2	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Gehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (Hydroxylapatite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	○
F灰 (1400℃-3℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Gehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ SiO ₃ (Silicocarnotite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	○
F灰 (1400℃-8℃/分)			Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (Gehlenite) Ca ₅ (PO ₄) ₃ SiO ₃ (Silicocarnotite) Fe ₃ O ₄ (Magnetite)	○

(結晶化) ○：結晶化が大きい △：ほとんどガラス質 ×：ガラス質



図－3 PM残分と圧縮強度の関係

表-5 ピクリン酸の反応前後での結晶物質の違い
(スラグA)

結晶物質	反応前			反応後		
	急冷	再熱	8℃	急冷	再熱	8℃
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (Gehlenite)	○ 250	○ 224	○ 234	○ 338	○ 338	○ 332
$\text{e-Na}_2\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$	○ 354	○ 272	○ 257	○ 99	○ 143	○ 98
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (Hydroxylapatite)	○ 138	○ 206	○ 166	○	○	○
Fe_3O_4 (Magnetite)	○	○	○	○ 227	○ 215	○ 218
SiO_2 (Quartz, low)	○	○			○	○
FeAl_2O_4 (Hercynite)			○			
PM残分 (%)				29.4	37.6	49.1

○印 同定された結晶物質
数値 ピーク強度

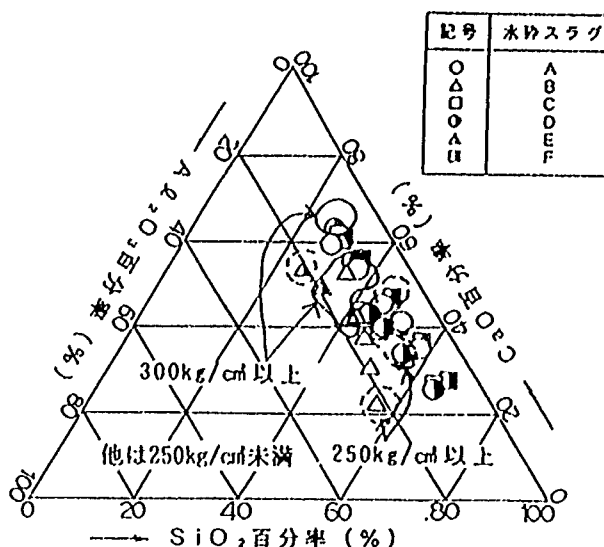


図-4 三成分比率と圧縮強度の関係

ことから、スラグ自体の強度は結晶化の程度だけでなく結晶の種類ひいては汚泥の成分が関与していると考えられる。

モルタルの圧縮強度は、一般的にいわれているように結晶化の程度が大きい方が強度も大きくなる傾向にあった。

また、成分調整を行った結果から、PM残分とモルタル圧縮強度の関係を図-3に示す。表-5にA灰を原料として作製したスラグのPM残分試験前後のX線回折試験の結果を示す。

PM残分が多くなるにつれ圧縮強度は低下する傾向を示した。これは、ピクリン酸により溶解した結晶物質が、カルシウム、珪素、リンを主成分としたものであり、この結晶物質が強度に何らかの影響を及ぼしたためと思われる。

カルシウム、珪素、アルミニウムの三成分の比率と圧縮強度の関係を図-4に示す。

圧縮強度の比較的高かったのは、珪素が40%以下、カルシウムが40~60%の範囲でアルミニウム10%前後の比率を示すスラグであった。アルミニウムは、高くなりすぎても低くなりすぎても強度は低下する傾向にあった。よって、利用時の強度は三成分の存在比率の影響を受けると考えられる。

4. まとめ

今回の調査により以下の点が明らかとなった。

- (1) 同一塩基度であっても、珪素の含有率の高いスラグは比較的結晶化しにくい。
- (2) スラグ自体の強度は、結晶化の度合いだけでは判定できない。
- (3) PM残分試験、X線回折試験により利用時の強度をある程度予想することは可能である。
- (4) 水砕スラグの場合、利用時の強度にはカルシウム、珪素、アルミニウム成分の存在比率が影響する。

【参考文献】

- 1) 高島三郎：“シリカセメントおよびフライアッシュセメントにおける混合液の分離と定量（ピクリン酸処理法）”、セメント技術年報、11/1957
- 2) 竹村ほか：“高炉スラグの物性とその水和反応性について”、セメント技術年報、37/1983

下水汚泥溶融スラグの強度
特性に関する研究報告書

ISSN 0386-5878

土木研究所資料 第3247号

平成6年1月 (1994)

汚泥研究室 室長 渡部 春樹
研究員 白石 隆

要 旨

下水汚泥の建設資材利用に関しては近年数々の調査・研究が行われており、道路路盤材やコンクリート骨材など様々な利用用途が提案されている。しかしながら、原料となる下水汚泥は、下水処理方式や発生する地域および汚泥処理の運搬方法によって成分組成が異なり汚泥製品の品質にばらつきが生じることや、建設資材として再利用する場合の品質の評価方法が未整備であることなどから、実用化が遅れているのが現状である。
本報告は、下水汚泥溶融スラグ製品の品質管理方法および品質評価方法を確立するために、その基礎資料となるべく汚泥の無機成分とスラグ強度の関係についての実験を行い、とりまとめたものである。

キーワード：下水汚泥，溶融，スラグ，有効利用

○

郵便はがき

50
円
切
手
を
は
い
つ
て
下
さ

3 0 5 - □ □

茨城県つくば市大字旭一番地

建設省土木研究所

汚泥研究室 行

No. _____

No. _____

配布先氏名

○

配布先住所

土木研究所資料第 3 2 4 7 号 部

上記のとおり受領しました。

所 属 (住所)

氏 名 印