

フッ化カルシウム汚泥のコンクリート用増粘剤への利用*

佐々木 秀幸**、平野 高広**、藤原 智徳**、藤原 忠司***、
江 東****、関 則夫****、安部 隆司*****

県内肥料製造企業から大量に発生しているフッ化カルシウムを含む粘性の高い汚泥をコンクリート用増粘剤として再利用する研究を実施した。その結果、汚泥を添加することで発生した発泡やコンクリートの凝結遅延の問題を解決してフッ化カルシウム汚泥をコンクリート用増粘剤として利用する方法を確立できた。また試作した増粘剤を使ったコンクリート製品は無害であることも確認した。

キーワード：フッ化カルシウム、汚泥、コンクリート、造粘剤、再利用

Utilization of Calcium Fluoride Sludge to Concrete Viscosity Improver

SASAKI Hideyuki, HIRANO Takahiro, FUJIWARA Tomonori,
FUJIWARA Tadashi, JIANG Dong, SEKI Norio and ABE Takashi

The reuse technique to concrete viscosity improver of high viscosity calcium fluoride sludge abandoned from the fertilizer plant were investigated. As a result, the method of reuse the calcium fluoride waste as a concrete viscosity improver was developed by solving the problems of the foam generated by adding waste and of the coagulation delay of concrete. The concrete manufacture contained trial viscosity improver was confirmed harmless.

key words : calcium fluoride, sludge, concrete, viscosity improver, reuse

1 緒 言

製鉄所、半導体工場、肥料工場など生産中間過程から硅フッ酸を排出する企業では、炭酸カルシウム微粉末や石灰などを利用してフッ酸を中和固定化している。それに伴って、フッ化カルシウムを主成分とする汚泥が排出される。これらの汚泥は年間数万トン排出され、大部分は工場敷地内に保管、または埋め立て処分されている。我々はフッ化カルシウム汚泥が材料分離抵抗性を持つコンクリート用増粘剤に利用できる可能性を見いだした¹⁾。

高流動コンクリートは80年代に、コンクリート製造時の振動締め固めによる製品品質のバラツキの問題、振動による騒音問題などを解決するために提案された新しい施工法である。この工法では無振動、微振動でコンクリートを打ち込むため、フレッシュコンクリートの流動性を上げなければならないが、流動性の向上は、骨材とセメントペースト間の材料分離を引き起こす恐れがある。この問題を解消するため、高分子系増粘剤や炭酸カルシウム微粉末²⁾を利用しているが、フッ化カルシウムで検討した例はない。

平成15年度から県内企業及び岩手大学、環境保健研究センターと共同でフッ化カルシウム汚泥をポーラスコンクリートや高流動コンクリート用増粘剤に利用する研究

を実施してきた結果、フッ化カルシウム汚泥にアルカリ成分を添加することによってコンクリート用増粘剤とする製造方法と汚泥乾燥微粉末を用いたコンクリート製品の製造方法が確立できた²⁾。

また、汚泥を用いたコンクリート製品からの有害成分の溶出試験を行い試作コンクリートが周辺土壌を汚染しないことも確認できたので以下に報告する。

2 実験方法

2-1 増粘剤の試作及び分析

フッ化カルシウム汚泥は、水分を50%程度含む粘土状態で排出される。コンクリート工場で利用する場合、輸送時の付着防止とコンクリートの水分管理のため、出来るだけ水分が少ない微粉体にする必要がある。汚泥は110℃で乾燥し、パン型造粒器に鉄球を入れて粉碎した。乾燥・粉碎した汚泥は篩い分けを行い1mm以下の試料のみをポリエチレン袋に包装した。作品の水分は重量法で測定し、粒度はレーザー散乱式粒度分布測定装置（マルバーンインストルメント製マスターサイザーS）で水を分散媒として測定した。汚泥の主要構成物であるCaO、F、SO₃は湿式化学分析を行い、その他の成分は蛍光X線分析装置（(株)リガク製system3270）で分析した。

* 地域新生コンソーシアム研究開発事業

** 材料技術部

*** 岩手大学

**** セイナン工業株式会社

***** コープケミカル株式会社

***** 岩手県環境保健研究センター

表1 コンクリートの配合 (C:セメント)

配合No.	水/ セメント %	水粉体 容積比 V _w /(V _c +V _p)	粗骨材率 s/a (%)	粉体 添加率 C×Vol (%)	単位量 (kg/m ³)					SP 対C %	AE 対C %
					C	試作品	水	砂	石		
基準	55	1.7	52	0	336	0	185	984	938	0.7	0.22
1	56	1.7	52	3	328	8	185	984	938	0.8	0.18
2	58	1.7	52	5	321	13	185	984	938	0.8	0.18
3	61	1.7	52	10	302	28	185	984	938	1.0	0.18

2-2 コンクリート基礎試験

試作品の分離抵抗材としての性能を確認するために水を加えてペースト状とし、水粉体容積比と塑性粘度および降伏値の関係を求め、セメントと比較した。塑性粘度および降伏値の測定には、二重円筒型回転粘度計を用いた。これは、ペーストを入れた外筒を幾段階かの速度で回転させ、その回転速度とペーストを伝わって内筒に加わるトルクとの関係を直線近似し、その傾きで塑性粘度を、切片で降伏値を算出するタイプのものである。

表1にコンクリートの配合を示す。基準コンクリートの目標スランブを21±1cmと設定した。このコンクリートに試作品を加え材料分離抵抗性を評価した。試作品の配合量は、セメントの一部と置換した。置換率は、セメントの体積に対し、3%、5%および10%の3水準とした。粉体を加えても、単位水量は一定とし、減水剤 (SP) および気泡導入剤 (AE) の量を調節して、基準コンクリートと同等のスランブになるようにした。

セメントには、普通ポルトランドセメント (密度:3.15g/cm³)、細骨材に砕砂 (密度:2.86g/cm³、吸水率:1.52%)、粗骨材に砕石 (密度:2.95g/cm³、吸水率:0.52%)を使用し、AE剤は変性ロジン酸化合物系、高性能減水剤はポリカルボン酸系とした。

フレッシュコンクリートはJIS A1123によってブリーディング試験を行い材料分離抵抗性を評価した。硬化コンクリートはJIS A1108に準じて圧縮強度を測定した。試験材齢は7日と28日である。

2-3 コンクリートプラント試験

プラント試験は普通コンクリートと高流動コンクリートの配合で行った。フレッシュコンクリートの流動性、充填性はJIS A1115に基づいてスランブ値はJSCE-F503に基づいてスランブフロー値及び空気量はJIS A1128に基づいて試験した。

供試体はφ100×200mmの円柱で、20℃の水中で養生したものと蒸気促進養生したものの2種類を用いた。試験材齢は、蒸気促進養生したものは脱型直後の0日、水中で養生したものは28日である。

2-4 有害性評価

コンクリート二次製品の有害性を評価する方法は定められていないが、産業廃棄物を添加するため安全性を評価する必要がある。環境庁告示46号法に準拠しコンクリートを2mm以下に粉砕した試料の溶出試験を行った。検

査項目は全シアン、カドミウム、鉛、六価クロム、ヒ素、総水銀、セレン、フッ素、ホウ素である。

また、セメントの地盤改良を行う際に問題となった六価クロム⁴⁾の溶出量を測定する方法として提案されたタンクリーチング試験⁵⁾によって評価するとともに、(社)土木学会が提案している硬化したコンクリートからの微量成分溶出試験方法試案⁶⁾によっても評価を行った。

実際に有害成分が土壌の性状にどのような影響を与えるかを確認するため、セイナン工業 (株) 都南工場敷地内の清浄な土壌中に、タンクリーチング法で使用したものと同様の塊状物を供試体として埋立試験を行った。

なお、「土壌の汚染に係る環境基準」に定められている揮発性有機物質 (VOC) については、コープケミカル (株) 宮古工場において汚泥を乾燥及び粒度調整したものを増粘剤として使用するため測定項目から除外した。

3 実験結果及び考察

3-1 増粘剤の試作及び分析

試作品は1日当り夏期で100kg、冬期で40kgの、合計7,000kg程製造した。粉体輸送で問題となる水分量は表2に示すように1%~4.5%のばらつきであった。しかしながらセイナン工業 (株) におけるプラント試験で問題は発生しなかった。増粘剤はコンクリート原料と均一に混ざる為、水分と共に粒度も重要である。9月から毎月1回平均粒径を測定した結果を図1に示す。

表2 試作品の水分量

項目	データ数	平均	標準偏差	最大	最小
水分%	114	2.6	0.8	4.5	1

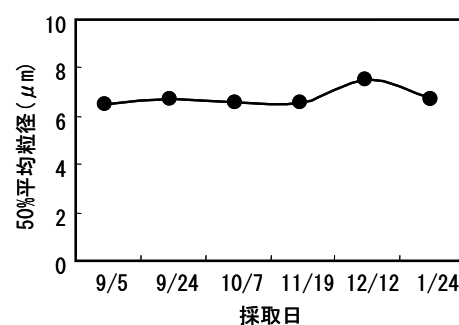


図1 試作品の粒径変動

平均粒径は $6.46 \sim 7.49 \mu\text{m}$ で変動は少なく、コンクリート用増粘剤として利用する上で問題点はないと思われる。

試作品の主要成分の分析結果を表3に示す。排出される汚泥の成分変動が小さいことが分かる。

表3 試作品の化学分析値

分析項目	データ数	平均	標準偏差	最大	最小
CaO	114	49.2	0.8	50.9	47.0
SO ₃	114	4.1	0.8	6.5	3.1
P ₂ O ₅	10	6.3	0.3	7.0	6.0
F	114	23.0	0.9	26.0	21.3
pH	114	7.7	0.1	7.9	7.5

また、試作品の一部で蛍光 X 線分析装置を用いた FP 法による半定量分析を行った結果を表4に示す。試作品には既知の主要構成成分のほかに、微量の Mg、Na、Al、Fe 等も含まれていたが、ばらつきが少なく利用上の問題は生じないと考えられた。

3-2 コンクリート基礎試験

セメントと試作品をそれぞれ単独で用いたペーストの水粉体容積比と降伏値との関係を図2に示す。水粉体容積比 1.7 程度で比較すると、試作品は大きい降伏値を示している。図3は、水粉体容積比と塑性粘度の関係である。同じく、水粉体容積比 1.7 程度で比較すれば試作品の塑性粘度が大きい。このことから試作品はコンクリート増粘剤として作用することがわかる。

圧縮強度試験の結果を図4に示す。試作品を添加した場合、材齢7日における圧縮強度は基準コンクリートにほぼ等しい。また、材齢28日ではフッ化カルシウムの置換率が大きいほど、強度が若干小さくなる傾向にある。

これは、試作品を添加することでセメントの凝結が遅くなり、水がコンクリートから分離するブリーディング量も大きくなったためと考えられる。せっかく粘性を高くしてもブリーディングが発生しては初期の目的を達成できないため、凝結遅延の発生原因について検討した。

3-3 凝結遅延の解決

凝結時間が長くなった原因は、試作品の主成分であるフッ化カルシウムではなく、ケイ素やリンの化合物が、セメントの水和反応で生成する水酸化カルシウムの生成を阻害していることが分かった³⁾。

3-4 コンクリートプラント試験

コンクリートの使用材料を表5に示す。

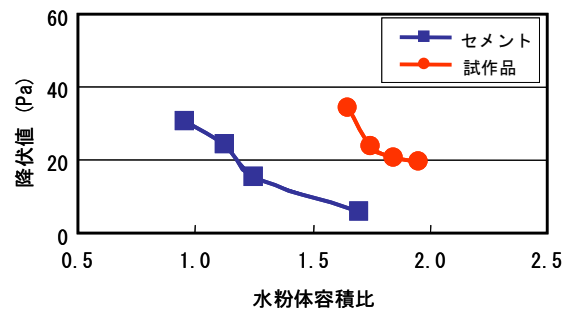


図2 水粉体容積比と降伏値

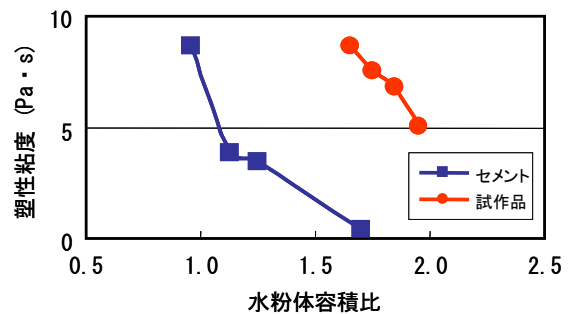


図3 水粉体容積比と塑性粘度

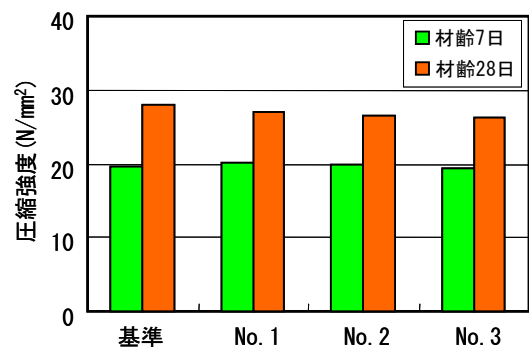


図4 圧縮強度

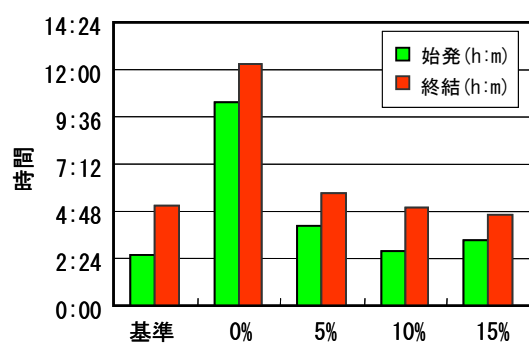


図5 消石灰添加による凝結時間の変化

表4 試作品の蛍光 X 線分析値

成分	データ数	CaO	F	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
平均値 (wt%)		51.5	25.2	12.1	6.2	3.0	0.8	0.4	0.4	0.4
最大値	13	53.0	27.0	13.0	7.0	3.9	1.3	0.5	1.0	0.8
最小値		49.0	24.0	11.0	5.8	2.4	0.6	0.4	0.2	0.3

表5 コンクリート用材料

使用材料	種 類
セメント	普通ポルトランドセメント、比重：3.16
	早強ポルトランドセメント、比重：3.14
	高炉セメントB種、比重：3.04
細骨材	陸砂、比重：2.52、吸水率：1.09、粒径範囲：5～0.15mm、FM：2.84
粗骨材	碎石、比重：2.88、吸水率：0.60、粒径範囲：20～5mm、FM：6.73
高性能減水剤	(株)エヌエムビー、レオビルドSP8N/8000ss標準型Ⅰ種
AE剤	コンクリート空気連行助剤 (株)エヌエムビー、マイクロエア101AE剤Ⅰ種
活性炭	太平化学産業(株)、MA印活性炭、製品規格：食品添加物
試作品	宮古工場排水汚泥乾燥粉体

セメントは、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高炉セメントB種を用途によって使い分けて使用し、高性能減水剤およびAE剤も添加した。なお、活性炭及び試作品を除いて、全ての材料をプラントに使用しているものとした。

表6に普通二次製品用配合を、表7にそのコンクリート試験結果を示した。通常のコンクリート二次製品及び生コンクリートは、フレッシュコンクリートのスランプ値が8cm～12cmで、硬化コンクリートの圧縮強度は一般的に、25～30MPaである。圧縮強度は普通二次製品と遜色ないことから、本配合でプラント運転が可能と判断した。

表6 普通二次製品の配合

配合 No.	単位材料用量 (kg/m ³)						
	セメント	水	粗骨材	細骨材	減水剤	試作品	処理方法
4	346	160	1,093	743	3.81	10	5%消石灰 処理
5			1,094	729		30	5%生石灰 処理
6			1,093	743		10	
7			1,094	729		30	

表7 普通二次製品のコンクリート試験結果

配合 No.	スランプ (cm)	空気量 (%)	硬化後の強度 (MPa)	
			蒸気養生 (材齢28日)	標準養生 (材齢28日)
4	11.0	5.4	43.3	47.3
5	8.5	4.7	42.7	46.7
6	5.0	4.9	30.4	51.1
7	5.0	4.3	32.8	54.0

表8 高流動コンクリートの配合

配合 No.	単位材料用量 (kg/m ³)						
	セメント	水	粗骨材	細骨材	高性能 減水剤	AE剤	処理方法
8	400	168	957	832	7.2	0.02	10
9			965	806			30
10			957	832			10
11			965	806			30
12			957	832			10
13			965	806			30
14			957	832			10
15			965	806			30

表8に単位セメント量、水量及び高性能減水剤、AE剤の使用量を固定して試作品の使用量を変えた高流動コンクリートの配合を示した。添加した試作品は凝結遅延防止のため、消石灰と生石灰を5%と10%加えた4種類である。表9にコンクリート試験結果を示した。目標のスランプフロー値650mm±50mmに対して、全ての配合の測定値が目標の範囲に抑えられたが、目標とする空気量4.5±1.0%を満足できた配合は生石灰を10%添加した試作品を10kg、30kg加えたNo.14、No.15のコンクリートだけだった。

コンクリートの圧縮強度はほぼ空気量と反比例することから、高流動コンクリートでは流動性の他に、空気量を試作品の添加量に合わせて、空気連行助剤であるAE剤、高性能減水剤の添加量によって調整する必要がある。

表9 高流動コンクリートの試験結果

配合 No.	500mm通過/ フロー停止 (単位：秒)	スランプ フロー値 (mm)	空気量 (%)	硬化後の強度 (MPa) (材齢28日)	
				蒸気養生	標準養生
8	4'19"	610×630	7.9	23.7	31.3
9	4'26"	660×660	9.8	22.7	29.8
10	3'27"	610×620	10.5	22.8	—
11	3'34"	630×630	11.5	22.6	—
12	3'17"	600×610	10	18.8	23.9
13	4'30"	620×630	11	16.8	25.8
14	3'21"	630×630	5.2	30	35.2
15	4'26"	640×640	4.7	33.6	44.3

3-5 有害性評価結果

有害性の評価は4種類の方法で行った。試験の種類及びそれぞれの試料を表10に示す。なお、環境庁告示46号法とタンクリーチング試験の両方で、フッ素以外の有害物質が検出されなかったため、土壌への溶出量と土木学会法はフッ素のみを分析した。

環境省告示46号法の溶出試験結果を表11に示す。試作コンクリートからは、土壌環境基準を超過するフッ素が溶出した。フッ素の溶出量と試作品添加量の間に相関がないため、試作品の配合が原因かどうか調査したところ、フッ素はセメントからも溶出することがわかった。このことから溶出基準超過の一因はセメントからのフッ素溶出にあると言える。

表 10 有害性評価用試料と方法

試験方法	試料数	試作品添加量	分析項目	備考
環境庁告示46号法	7	0, 10, 20, 30	重金属等10項目	セメント、砕石、砂 追加
タンクリーチング試験	4	0, 10, 20, 30	重金属等10項目	
土壌への溶出量	4	0, 10, 20, 30	F	
土木学会法	14	0, 10, 20	F	生石灰・消石灰添加混和材追加

表 11 環境庁告示 46 号法による評価結果

(mg/ℓ)									
試料名	CN	F	T-Hg	B	Cd	Cr ⁶⁺	Pb	As	Se
基準	<0.1	0.8	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.02	0.002	<0.001	<0.001
試作品10kg入りコンクリート	<0.1	1.1	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.02	0.001	<0.001	<0.001
試作品20kg入りコンクリート	<0.1	1.3	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.02	0.001	<0.001	<0.001
試作品30kg入りコンクリート	<0.1	0.4	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.02	0.002	<0.001	<0.001
セメント	<0.1	0.5	<0.0005	0.024	<0.001	0.15	0.051	<0.001	0.005
砕石	<0.1	<0.1	<0.0005	0.026	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001
砂	<0.1	<0.1	<0.0005	0.024	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	0.001
土壤環境基準	<0.1	<0.8	<0.0005	<1.0	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.1

表 12 タンクリーチング試験結果

(mg/ℓ)									
試料名	CN	F	T-Hg	B	Cd	Cr-6+	Pb	As	Se
基準	<0.1	0.39	<0.0005	0.012	<0.001	<0.02	0.002	<0.001	0.002
試作品10kg入りコンクリート	<0.1	0.51	<0.0005	0.013	<0.001	<0.02	0.001	<0.001	0.002
試作品20kg入りコンクリート	<0.1	0.63	<0.0005	0.012	<0.001	<0.02	0.001	<0.001	0.001
試作品30kg入りコンクリート	<0.1	0.21	<0.0005	0.011	<0.001	<0.02	0.002	<0.001	<0.001

表 13 土木学会試験試料とフッ素溶出試験結果

(mg/ℓ)											
試料No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配合	試作品添加量(kg)	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
	消石灰量(%)	0	0	5	5	10	10	0	0	0	0
	生石灰量(%)	0	0	0	0	0	0	5	5	10	10
試験結果	24時間後	0.13	0.41	0.09	0.12	0.12	0.22	0.10	0.12	0.12	0.18
	48時間後	0.15	0.21	0.10	0.15	0.11	0.14	0.12	0.19	0.10	0.17
	72時間後	0.20	0.37	0.14	0.23	0.18	0.17	0.12	0.21	0.13	0.23
	96時間後	0.18	0.33	0.15	0.17	0.20	0.17	0.12	0.19	0.13	0.23
平均		0.17	0.33	0.12	0.17	0.15	0.18	0.12	0.18	0.12	0.20

また、セメントからは鉛及び六価クロムが、土壤環境基準を超えて溶出しており、ホウ素がセメント以外の砕石や砂からも検出されている。本試験法がコンクリート試料を2mm以下に粉碎して試験するため、コンクリートを構成する材料が有害であるという結論になる。このことから、本試験でコンクリート製品の有害性を評価することは妥当でないと考えられる。

タンクリーチング法の溶出濃度を表 12 に示す。環境庁告示第 46 号の検定方法に比して、ホウ素の溶出濃度が増加しているが、フッ素の溶出濃度が約 50%に抑えられ土壌の汚染に係る環境基準に合致していることがわかる。

土木学会の溶出試験 10 試料の試験結果を表 13 に示す。試料 1 と 2 は表 12 の試作品 10kg 入りコンクリートと 20kg 入りコンクリートと同じ試料である。この試験方法はタン

クリーチング試験に比べて溶出濃度が 50～60%に抑えられていた。

また、凝結遅延対策のために消石灰及び生石灰を 5～10%を添加した試作品を添加した試料 3～10 のフッ素溶出濃度は無添加の試作コンクリートよりも更に溶出が抑えられていた。汚泥 20kg 入り試作コンクリートでは溶出濃度が 50%以下となった。

有害成分が土壌に溶出するか否かを確認するため、清浄な土壌中に、タンクリーチング法で使用した塊状試料を深さ 20cm に平成 15 年 7 月 15 日～平成 15 年 12 月 16 日の 5 月間埋設した。埋設後 2 週間、2 ヶ月後及び 5 ヶ月後の埋設物の周辺土壌の溶出試験を行ったが、有害成分は検出されなかった。このことから、実使用環境では有害成分が、コンクリートから溶出する可能性は低いと思われる。

4 結 言

本研究開発事業は、肥料製造工場から排出されるフッ化カルシウム汚泥をコンクリート製造時に使用される増粘剤に利用するために、泥状のフッ化カルシウム汚泥を粉体輸送可能な状態に加工する手法とそれを用いた高流動コンクリートの製造技術の開発を行うとともに、汚泥を用いたコンクリート製品について、有害成分の溶出分析を実施した。

その結果、汚泥の改質処理技術及び乾燥、粒度調整技術が確立され、コンクリート二次製品製造工場のプラント試験に増粘剤試作品を提供できた。プラント試験では、各種使用条件に対応できる製品を試作し、コンクリート製品として要求されている作業性、強度及び耐久性など基準を満たした。さらに、「タンクリーチング法」及び「硬化したコンクリートからの微量成分溶出試験方法試案」による検定方法では、溶出濃度が土壤に係る環境基準値以下であることが確認され、試作コンクリートを土壤中に埋設しても有害成分が土壤の性状に影響を与えないことが確認された。

本研究は経済産業省中小企業地域新生コンソーシアム研究開発事業の補助を受けて「フッ化カルシウム汚泥のコンクリート混和材への利用」というテーマで平成14年から2年間セイナン工業（株）が行った。当センターの他コープケミカル（株）宮古工場、岩手大学、岩手県環境保健研究センターが研究テーマを分担した。

文 献

- 1) 佐々木 秀幸, 藤原 智徳, 藤原 忠司, 江 東ほか: コンクリート及びアスファルト混合物への無機系産業廃棄物の利用, 地域研究開発促進拠点支援事業 (RSP) (岩手県) 育成試験成果集, 135-140 (2001)
- 2) 笠井 芳夫, 小林 正几: セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院 (1986)
- 3) 佐々木 秀幸, 江 東, 関 則夫: コンクリート用増粘剤およびコンクリート製品, 特許出願中, 出願番号 2004-127666
- 4) 西村 拓治, 田辺 知子, 山口 栄一: セメント安定処理等土等からの六価クロム溶出試験の結果について, 第24回日本道路会議一般論文集(2), 494-495 (2001)
- 5) 国土交通省: セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験実施要領(案), (2001)
- 6) (社)土木学会: コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題, 丸善 (2003)