

## 河川の底質汚泥の処理と地盤材料への有効利用

嘉門 雅史・勝見 武

### EFFECTIVE UTILIZATION OF SLUDGE AS CONSTRUCTION MATERIALS BY SOLIDIFICATION

By *Masashi* KAMON and *Takeshi* KATSUMI

#### Synopsis

The object of this paper is to investigate on stabilization of sludge, generated in the works for creating better environments around river in city areas, by using cement group hardening materials. The sludge is in very high water content, containing a large amount of lead (Pb), stinking of ammonia (NH<sub>3</sub>) and hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), and thus it should be disposed as industrial wastes with proper treatment.

In this study, through a compressive test, a leaching test, and odor test newly proposed, it is clarified that the stabilized sludge has a potential of improvement in handling properties and utilization as construction materials, e.g. embankment or subgrade. The contribution of not only Ettringite (3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3CaSO<sub>4</sub> · 32H<sub>2</sub>O) but Calcium Aluminate Carbonated Hydrate (7CaO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaCO<sub>3</sub> · 24H<sub>2</sub>O), which are obscure as reaction products, to strength development for sludge was shown by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopic study.

From the results of this research, the importance to select a suitable stabilizer corresponding to the purpose of improvement is suggested.

#### 1. 緒 言

国連環境開発会議の開催や廃棄物処理法の改正などに示されるように近年の「環境」に関する意識は非常に高まりを示しており、環境問題に対する解決手法が科学技術・政治・経済等の様々の分野から模索されている。中でも廃棄物の処理・処分については、様々の再資源化の手法が提案・確立されつつあるが、廃棄物の排出量の増大や種類・性質の複雑多岐化に追いついていないのが現状である。特に我国では国土の狭隘性と地価の高騰に起因して廃棄物埋立処分地は不足し、大量消費型の生活スタイルが廃棄物の多量化に拍車をかけ、廃棄物の処理処分問題は早急に解決を迫られる課題に浮上している。廃棄物は最終的には地盤が受け入れざるをえない状況にあり、言い換えれば廃棄物問題は埋立処分や有効利用という形で廃棄物を地盤へ還元するものととらえて、建設工学、地盤工学の立場からの解決が求められる問題でもある。このような考え方のもとで、環境地盤工学なる分野において、既存廃棄物埋立地盤の跡地利用のための評価手法の確立や安定化処理技術による廃棄物の地盤材料への有効利用について研究がなされている<sup>1)</sup>。

廃棄物は廃棄物処理法により一般廃棄物と産業廃棄物とに大別され、Table 1 に示す 13 種類に分類される産業廃棄物については事業者が処理処分を義務づけられている。Table 1 は産業廃棄物の種類別の年間排出量と再資源化率を示しているが<sup>2)</sup>、前述のように廃棄物との関わり合いを考えていくべきである建

Table 1. The present condition of generation and recycle of industrial wastes in Japan.

Types of wastes	Generation (1985)		Recycle
	Quantity (kton/year)	Ratio (%)	Ratio (%)
Cinders	2,409	0.8	34.2
Sludge	112,821	36.1	13.6
Waste oil	3,672	1.2	28.0
Waste acid	4,320	1.4	16.1
Waste alkali	923	0.3	24.1
Waste plastic	2,816	0.9	26.5
Waste rubber	78	0.0	14.3
Scrap iron	8,877	2.8	99.5
Scrap glass and ceramic	3,910	1.3	47.9
Animal and vesitable dreg	2,207	0.7	74.5
Waste paper	1,472	0.5	32.4
Waste wood	8,058	2.6	78.6
Waste fiber	98	0.0	33.3
Slag	41,649	13.3	87.9
Waste construction materials	48,948	15.7	15.1
Cattle excrete	62,462	20.0	—
Cattle carcass	96	0.0	—
Dust	6,224	2.0	58.2
Others	1,230	0.4	—
Total	312,271	100.0	—

設事業からの廃棄物発生量は多量であり、汚泥と併せればその排出量は産業廃棄物全体の半分にも達している。近年の環境問題への意識の高まりは、都市内における環境整備事業や再開発事業、防災事業の活発な実施を喚起するものだが、これらの工事から排出する建設残土等は取扱いが困難なものが多いため再資源化率は低く、埋立処分地の寿命を縮めているのが現実である。特に、都市土木工事に伴って発生する残土・廃泥水、航路や治水安全の確保および環境浄化のため浚渫される港湾、河川、湖沼域の底質汚泥は、非常な流動性を呈するなど処理処分が困窮しているのが現状である。

一例として河川浄化事業において発生する浚渫汚泥を取り上げる。建設省の直轄あるいは補助による河川浄化事業費のうちの、河川浚渫事業費・浚渫土量・浚渫土量単位当たりの事業費の経緯をまとめたものが Fig. 1 である<sup>3)</sup>。河川浄化事業費は1985年以降徐々に増加しており、最近5年間で約1.5倍にもなっている。浚渫事業量は10年間ほぼ横ばい状態であるが、浚渫事業費はこの5年間でやはり1.3倍ほど膨れ上がっており、単位事業量当たりの費用で考えれば浚渫汚泥の処理処分の単価が増加していることが示唆される。都市域港湾・河川の底質汚泥の場合、下水処理水や事業所からの排水の流入による悪臭物質や重金属、油分含有に対しての適正な対処が求められ、取扱いの改善のために固化処理や脱水処理を必要とする場合も多い。特にセメント系固化処理については、発現強度や重金属の固定能といった安定処理効果の面から、このような底質汚泥への適用が有効と考えられている。有機物を含有しているためコロイドを形成した汚泥は、粒度やコンシステンシーといった物理的性質以上に、含有する有機物が汚泥の脱水処理効果や固化処理効果に影響を及ぼすものと考えられる。汚泥中の有機物については、フミン酸がその代表的なものとして挙げられ、汚泥中の重金属の存在とフミン酸の含有とに相関があること<sup>4)</sup>、汚泥の固化処理においてはフミン酸が固化反応の阻害因子であることが明らかにされている<sup>5)</sup>。セメント系固化材の使用により汚泥の安定処理効果は向上されることが報告されており<sup>6)</sup>、さらに廃棄物の有効利用という観点から、廃棄物を組み合わせて作られた固化材の汚泥安定処理への適用性も確認されている<sup>7), 8), 9), 10)</sup>。

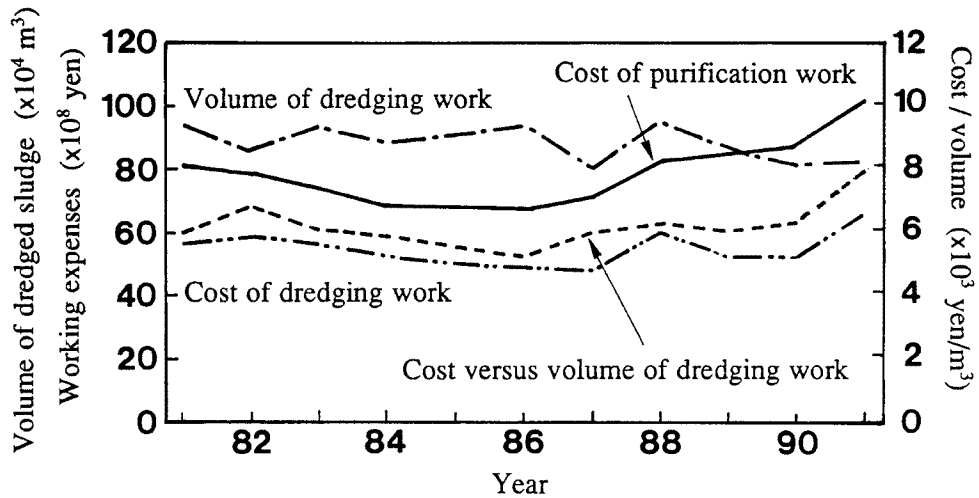


Fig. 1. The changes on the purification work in rivers by the Ministry of Construction.

本研究は、大阪市内のある河川の底質汚泥を取り上げ、セメント系固化材による安定処理の有効性の確認とその考え方を示すものである。当該河川は長年にわたり都市排水、下水処理排水の流入を許してきた結果、河川環境は悪化しており、対象汚泥も悪臭物質であるアンモニア、硫化水素や鉛を含有し、含水比も400%以上と非常に高く適切な処理処分が求められるものである。さらに、固化処理された汚泥について、道路や盛土等の地盤材料への適用性を検討し、その付加価値を確認する。

## 2. 試料および実験概要

### 2.1 試料

実験に供した汚泥は大阪市内某河川よりエクマンバージュを用いて採取された堆積物で、深度2mまでの上層汚泥である。その物理定数をTable 2に、化学性質をTable 3に示す。シルト分と粘土分の合計が98%以上という粒度組成をもつ試料土は含水比約430%で、軟弱土というよりむしろ液状土または泥水と表現すべきものである。数週間の放置によっても土粒子の沈降による相分離は起こらず、初期の様な泥水状を保持して安定している。この安定した土粒子の分散状態は、25%という強熱減量値が示す汚泥の有機物の高含有によるものと考えられる。すなわち、土粒子懸濁液中(汚泥)の親水性の有機物(有機コロイド)は、粘土表面に吸着を行って土粒子を被覆、水膜を形成し、それによって汚泥は全体として親水コロイドの性質を帯びて、土粒子の分散状態を保持することによる。対象汚泥中の有機物としては動植物起源のフルボ酸、フミン酸等腐食が挙げられるが、特に親水コロイドであるフミン酸が多量に含まれていると判断できる。

対象汚泥のX線回折分析によると、一次鉱物として石英、雲母の存在が確認された。粘土鉱物についてはイライト、クロライト等の回折ピークが明瞭

Table 2. Physical properties of sludge used.

Water content	(%)	430.3
Wet density	(g/cm <sup>3</sup> )	1.105
Specific gravity		2.324
Consistency		
Liquid limit	(%)	215.5
Plastic limit	(%)	76.2
Plasticity index	(%)	139.3
Grain size distribution		
Sand fraction	(%)	1.6
Silt fraction	(%)	62.4
Clay fraction	(%)	36.4
Ignition-loss	(%)	24.1

Table 3. Chemical compositions of sludge used.

pH		8.1
Chemical composition		
SiO <sub>2</sub>	(%)	67.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%)	26.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(%)	4.8
CaO	(%)	1.4
Pb	(mg/kg)	216
Cr(Cr <sup>6+</sup> )	(mg/kg)	<2
As	(mg/kg)	13.4
S	(mg/kg)	2930
N(NH <sub>3</sub> )	(mg/kg)	905
Leachate composition		216
Pb	(mg/l)	< 0.02
Cr(Cr <sup>6+</sup> )	(mg/l)	< 0.04
As	(mg/l)	< 0.005
Gas content		
H <sub>2</sub> S	(mg/kg)	2240
NH <sub>3</sub>	(mg/kg)	727
Extraction of n-hexane	(mg/kg)	3970

で、その他カオリナイトやパーミキュライトも存在すると考えられた。

環境影響指標については、n-ヘキサン抽出物が約4000 mg/kgであり、廃油で汚染されていることを示している。硫化水素やアンモニアガス量が多く、嫌気性領域で悪臭を発するものである。悪臭防止法で定められている敷地境界線における規制基準の範囲、アンモニアについての1~5 mg/kg、硫化水素についての0.02~0.2 kg/mgを満足するためには、それぞれ150倍、10000倍の希釈を要することになる。有害物質の中では鉛の含有量が際だって大きい、実際に問題となるのは溶出量であり、原土からの溶出量は環境庁が排水について定めている基準値以下で、さらにセメント系固化処理により溶出量は低減されることが予想される。

固化材は普通ポルトランドセメント（以下HCと略す）の他に石膏、ステンレススチールスラグ、高炉セメントB種をTable 4に示す配合で調合したセメント系固化材を使用した。一般のヘドロ、軟弱土用市販固化材は、セメントに高炉セメント、石膏等を調合して、水和物の一種であるエトリンガイトの生成を促進させたものが多い<sup>1)</sup>が、本研究ではそれらの影響を別々に考察するため表に示す配合による。石膏は、エトリンガイト水和物の生成により軟弱土、ヘドロの処理に有効とされているものであり<sup>5)</sup>、高炉セメントB種は普通ポルトランドセメントよりアルミナ分が多く、粉末度が高いため水和反応が長期にわたって持続すると考えられている。また、ステンレススチールスラグはステンレス鋼を製鋼する際に排出される電気炉還元スラグで産業廃棄物に分類されるものであるが、ヘドロのセメント系固化において強度発現促進への寄与が確かめられている<sup>8)</sup>。

## 2.2 実験概要

本研究は、汚泥の物理的性質、化学成分の調査結果に基づいて、固化材との混合により作製、養生された供試体の一軸圧縮試験による強度発現特性の追跡を行い、一軸圧縮試験後の破壊試料についてX線回折分析と電子顕微鏡観察による反応生成物質の同定、溶出試験と臭気試験による環境影響特性の把握を実施するものである。

### (1) 供試体の作製と一軸圧縮試験

供試体の作製は土質工学会基準「安定処理土の締固めをしない供試体作製方法」(JSF T 821-1990)

Table 4. The mixtures and the chemical composition of stabilizers used.

Type	Mixtures (%)				Chemical composition (%)				
	Cement	Gypsum	PBFSC	S-slag	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>
HC	100	—	—	—	22.1	5.0	3.0	63.8	2.0
HCS	95	—	—	5	22.0	5.3	3.2	62.1	1.9
HCG	90	10	—	—	19.9	4.5	2.7	61.3	7.3
HCL	50	—	50	—	24.1	6.7	2.6	59.3	2.0

PBFSC : Portland blast-furnace slag cement (B)

S-slag : Stainless-steel slag

に準拠して行った。まず、所定量の固化材と水をソイルミキサーのボールに入れスプーンなどで直ちに攪拌し、固化材水比1:1のミルクを作成する。このボールに予め計量された所定量の汚泥を投入し、ソイルミキサーにより約5分間の混練を行う。次に、前もって底部および内壁にビニールを当てて用意されたモルタル用二つ割りモールド（直径5 cm, 高さ10 cm）に混合試料を充填し、モールドをゴムラバーを敷いたコンクリート床に打ちつけて振動を加え、試料内の気泡の除去を行った。試料は5回に分けて充填し、その都度振動により気泡を除去した。充填後は供試体からの水分の蒸発を防ぐためにモールドの上面をビニールで覆い、恒温恒湿室（室温20℃, 湿度90%）にて所定期間養生した後、モールドからの脱形、成形を経て、土質工学会基準「土の一軸圧縮試験方法」（JSF T 511-1990）に準拠してひずみ速度1%/minの条件にて一軸圧縮試験を行った。

軟弱土の改良効果や産業廃棄物の固化処理の効果は一軸圧縮強さ（ $q_u$ ）で評価されることが多い。改良目標強度は固化処理の目的や方法によって異なるが、本研究で用いた汚泥に関しては以下のように設定された目標値が関連すると考えられる。

- (a) 固化処理汚泥の運搬性能の改善  
0.3～0.5 kgf/cm<sup>2</sup>以上とされる場合が多い。
- (b) 固化処理汚泥上の重機作業性、走行性の確保  
0.5～1.0 kgf/cm<sup>2</sup>以上とされる場合が多い。
- (c) 汚泥の固化処理による原位置固化（流出、悪臭の防止）  
1.0 kgf/cm<sup>2</sup>以上と考えられている。
- (d) 路床材、盛土材への利用  
条件にもよるが1.0～2.0 kgf/cm<sup>2</sup>以上とされる場合が多い。
- (e) 路盤材への利用

セメント安定処理の場合、材令7日強度が上層路盤で30 kgf/cm<sup>2</sup>、下層路盤で10 kgf/cm<sup>2</sup>、石灰安定処理の場合、材令10日強度で上層路盤で10 kgf/cm<sup>2</sup>、下層路盤で7 kgf/cm<sup>2</sup>とされている。

さらには、対象土のように浅層改良を目的とする場合、固化後の再掘削等の作業のしやすさも重要であり、長期強度の抑制も求められることが多い。これらは例えば $q_{u90} < 2q_{u28}$ や $q_{u90} < 3$  kgf/cm<sup>2</sup>などと設定される。ただし、 $q_{u28}$ 、 $q_{u90}$ はそれぞれ材令28日および90日における一軸圧縮強さである。また、平成2年に厚生省より通達された「建設廃棄物処理ガイドライン」では、泥状の状態で流動性を呈する掘削土砂は産業廃棄物に分類される汚泥として取り扱うよう指導がなされ、これに対する判定基準として一軸圧縮強さ0.5 kgf/cm<sup>2</sup>以下という指標が提示されている。さらに、配合設計を行うにあたっては、室内試験と現場との強度比（だいたい0.30～0.65とされることが多い）を考慮する必要がある。

## (2) X線回折分析と電子顕微鏡観察

軟弱土や廃棄物のセメント系固化処理における強度発現は、固化材の水和反応やポズラン反応により処理土の空隙が水和物で充填されたり土粒子同志の絡み合いやセメンティングにより構造骨格が強化されることによる。この強度発現に貢献する水和反応生成物質は珪酸石灰水和物、アルミン酸石灰水和物、ゲーレンイト水和物、アルミン酸硫酸石灰水和物などが知られており、固化材のセメント鉱物である珪酸石灰、アルミン酸石灰や、固化材に調合されたアルミナ分、石灰分、対象土から溶出するシリカ、アルミナ分との反応により生成することが明らかとなっている。当然のことながら固化材および処理土の種類や状態によってこれらの反応生成物の生成状況は異なり、処理土の改良効果への寄与の形態も様々であるため、反応生成物の同定と処理効果への影響を検討することは配合設計や品質管理に重要である。X線回折分析法、電子顕微鏡観察、示差熱分析法などによりこれらの生成物の同定を行いうることが明らかとなっている。

本研究では一軸圧縮試験後の破壊試料についてX線回折分析と電子顕微鏡による観察を行い、反応生成物の同定を行った。X線回折分析は理学電機（株）製RAD-B型のX線回折装置を使用し、Cuター

ゲット, Ni フィルターを用いて入力エネルギー 40 kV, 20 mA の条件にて行った。電子顕微鏡観察には、炭酸化の防止のため真空デシケータ内で試料を乾燥し、成形後試料台に装着、金蒸着を施し、日本電子(株)製 JSM-840 型の走査型電子顕微鏡を用いて行った。

### (3) 溶出試験

対象試料は鉛 (Pb) の含有量が非常に多く、セメント系固化処理における鉛の挙動と安定処理効果への影響を知ることが望まれる。一般的に重金属類は Cr を除いて (石灰) アルカリ性で水酸化物を形成して固定される傾向にあり<sup>12)</sup>, また、水和生成物であるエトリンガイトの重金属固定能も明らかにされているなど<sup>13)</sup>, セメント系安定処理では重金属の溶出は問題にならないと考えられている。しかしながら、対象試料のような高含水状態の汚泥に対しての、セメント系固化材の重金属固定効果の確認は重要で、さらには新種の固化材の適用も想定しているため安定処理混合物の溶出特性を検討することは不可欠である。また、重金属のうちクロム (Cr) や銅 (Cu) などはセメント系固化反応におけるエトリンガイトの生成を促進するが、鉛は含有量が多い場合水和生成反応を阻害することが知られており<sup>14)</sup>, 汚泥の鉛含有による固化反応への影響を前節の反応生成物の同定と併せて考察することも重要である。溶出試験の実験方法は有害廃棄物の埋立処分に関して環境庁告示第 13 号に定められているが、本研究では以下に示す手順で検液の作成と化学分析を行った。

実験には材令 7 日と 28 日の一軸圧縮試験終了後の破壊試料を用いた。2 mm ふるいにより粉碎した試料を 30 g 計量して直ちにイオン交換水 250 g に浸し、攪拌機による 3 分間の攪拌後、一日以上放置する。懸濁液をろ過によって固液を分離しその溶液を検液とした。検液は堀場製作所 (株) 製簡易 pH メータによる水素イオン濃度 (pH) の測定と、島津製作所 (株) 製 AA-640-13 型の原子吸光度計による Pb 量の測定に供した。Pb の測定は、測定波長 237 nm, 空気-アセチレンフレームを用いて行った。

### (4) 臭気試験

対象試料はアンモニア (NH<sub>3</sub>) および硫化水素 (H<sub>2</sub>S) のガスが大量に発生するものであり、固化処理後の水替えや掘削などによる悪臭公害が懸念されるものである。硫化水素についてはセメント系固化により硫化石灰への化学変化を生じるなどして、硫化水素ガスの刺激臭は消失すると考えられている。一方、アンモニアガスについては石灰アルカリ性により臭気が増大される傾向にあるので、室内試験において固化処理による臭気特性への影響を把握し、臭気低減を考慮した配合設計が望まれる。

悪臭公害については、悪臭防止法により 8 種類の悪臭物質とその濃度規制が定められている。悪臭物質の測定法には機器測定法および官能測定法があるが、感覚的な不快性、嫌悪性を主体とすること、原因が不明確であったり多成分が複合していることから、機器測定法の測定結果と被害感覚とが必ずしも一致しないという問題点がある。

本研究では、次亜塩素酸ソーダを用いた官能試験方法を提案し、臭気特性の主観的な定量表現を試みた。次亜塩素酸ソーダはその化学的酸化作用により製薬工場等での脱臭剤として用いられているものである。すなわち、次亜塩素酸ソーダの滴下によって含有アンモニアが亜硝酸 (NO<sub>2</sub>) および硝酸 (NO<sub>3</sub>) に酸化され、アンモニア臭気が減少していくことを利用して臭気特性の評価を行うものである。

実験には材令 7 日および 28 日の一軸圧縮試験終了後の破壊試料を用いた。2 mm ふるいにより粉碎した試料を 50 g 計量し、直ちにポリエチレン製のビニル袋 (縦 240 mm, 横 160 mm) に密封して、実験の準備とする。実験は、ポリエチレンのビニル袋を開いて臭気の程度を五感嗅覚により確かめた後、次亜塩素酸ソーダ溶液を 1 ml ずつ滴下するごとに袋の外から試料をよく混合し、臭気を確認する。臭気は以下に示す 5 段階の臭気レベルを設けて、それぞれの臭気レベルに達する次亜塩素酸ソーダ滴下量を求めた。

- (a) 袋を遠く離しても臭う。(激臭)
- (b) 袋を近づけると臭う。(強臭)
- (c) 袋の口で強く臭う。(弱臭)
- (d) 袋の口で弱く臭う。(微臭)

(e) 臭わない。(無臭)

この臭気レベルは前述の官能試験法で環境庁が採用している六段階臭気強度表示 (0 (無臭), 1 (やっと微かに感じる臭い), 2 (楽に感じる弱い臭い), 3 (明らかに感じる強い臭い), 4 (強い臭い), 5 (耐えられないほど強い臭い)) の0から4に概ね一致するものと考えられる。なお、環境庁による官能試験法ではかき窓式無臭室において調香師が感知することと定められており、2.5～3.5に対応する濃度が悪臭防止法施行令で定められた敷地境界線における規制基準と一致するといわれている<sup>15)</sup>。本研究の臭気試験が官能試験法と異なる点は各臭気レベルに達するまでの次亜塩素酸ソーダの滴下量を求めているところにあり、それによって以下のような特徴を持つものと考えられる。

(a) 人間の主観に基づいた臭気特性を数値評価しうること。

(b) 六段階臭気強度では区別の難しい臭気特性の違いを把握することが可能であり、これにより材令の経過や固化材の違いによる臭気特性の把握を行いうること。

(c) 次亜塩素酸ソーダは現場で消臭剤として用いられることもあり、実際の消臭効果の確認にもつながること。

(d) 試験方法が簡単であり、経済的であること。

### 3. 安定処理汚泥の強度発現特性

#### 3.1 強度発現特性と強度予測

Table 5 に安定処理汚泥の一軸圧縮強さを示す。また、Fig. 2 に一軸圧縮強さと固化材添加量の関係を、Fig. 3 に一軸圧縮強さの経時変化を添加量別に示す。

HC による処理土は、添加量 180 kg/m<sup>3</sup> で材令 7 日一軸圧縮強さ 0.5 kgf/cm<sup>2</sup> 以上を確保し、取扱いの改善性が達成される。また、道路用材料としての適用を考えた場合、有機質土の一軸圧縮強さと CBR 値との関係式

Table 5. The compressive strengths of stabilized sludge.

Type of Stabilizer	Stabilizer content(kg/m <sup>3</sup> )	Compressive strength (kgf/cm <sup>2</sup> )				q <sub>u28</sub> /q <sub>u7</sub>	q <sub>u90</sub> /q <sub>u7</sub>	q <sub>u90</sub> /q <sub>u28</sub>
		7 days	14 days	28 days	90 days			
HC	180	0.62	1.31	1.70	2.99	2.72	4.82	1.76
	220	0.79	1.86	2.65	3.34	3.35	4.22	1.26
	260	1.29	2.85	3.60	4.96	2.79	3.85	1.38
	300	1.73	3.48	4.83	6.92	2.80	4.00	1.43
HCG	180	0.64	0.88	1.40	2.20	2.19	3.44	1.57
	220	1.11	1.73	1.86	3.16	1.67	2.85	1.70
	260	1.28	1.82	2.93	3.94	2.29	3.08	1.35
	300	1.82	2.58	3.49	5.04	1.92	2.77	1.44
HCS	180	0.61	1.01	1.55	2.23	2.56	3.66	1.44
	220	0.75	1.88	2.41	3.82	3.19	5.09	1.59
	260	1.20	1.82	2.95	5.10	2.45	4.25	1.73
	300	1.78	3.08	4.41	5.95	2.47	3.34	1.35
HCL	180	0.25	0.91	2.34	3.83	9.38	15.32	1.64
	220	0.87	2.20	4.57	6.70	5.25	7.70	1.47
	260	1.09	2.20	5.80	9.80	5.32	8.99	1.69
	300	2.03	4.88	10.75	13.73	5.29	6.76	1.28

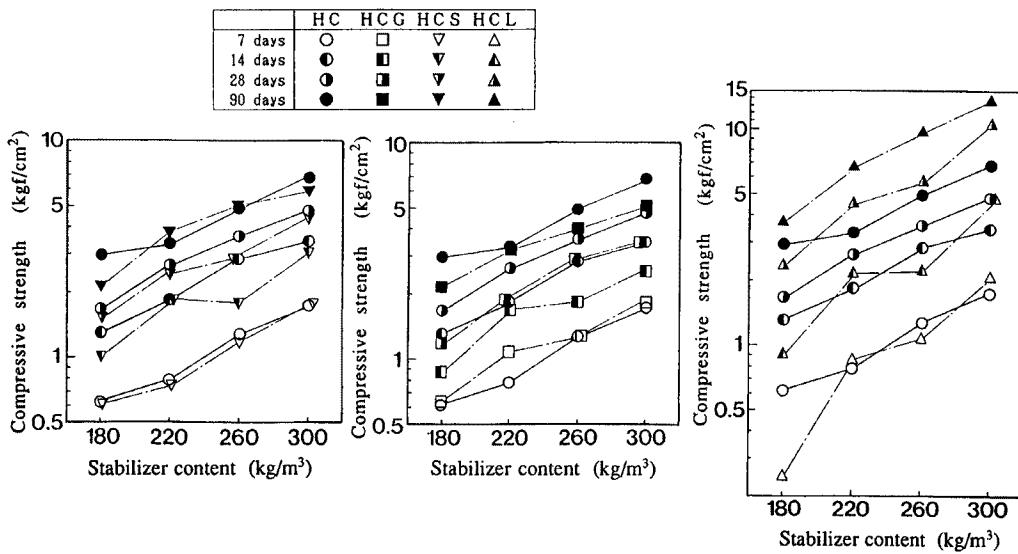


Fig. 2. The relationship between compressive strength and stabilizer content of stabilized sludge.

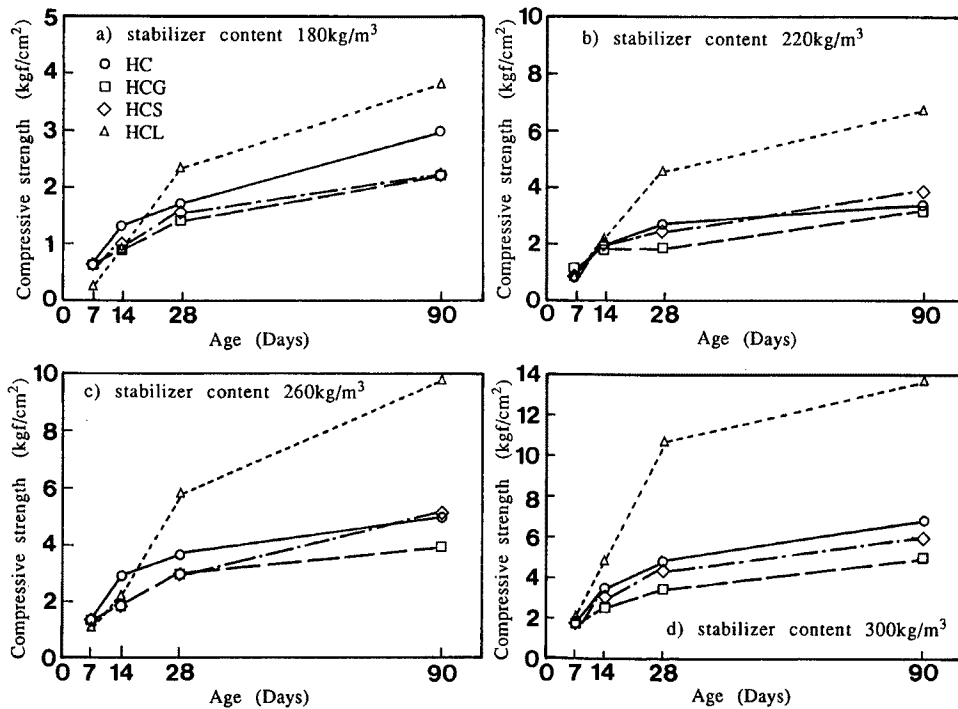


Fig. 3. The strength-time curves of stabilized sludge.

$$CBR = 6.7q_u - 3.6 \dots\dots\dots (1)$$

より試算すると一軸圧縮強さが 1.0 kgf/cm<sup>2</sup>以上のとき CBR は約 3 と推算できるが、添加量 240 kg/m<sup>3</sup>での基準を達成できる。一方、長期強度については、材令 90 日で 3 kgf/cm<sup>2</sup>以上の強度が発現してしまい再掘削などが困難になると考えられる。Fig. 2 によると添加量と一軸圧縮強さの関係はそれぞれの材令に



において片対数紙上でほぼ線形関係で、材令の経過とともに強度は増加するもののその傾きは保たれたままである。

HCGによる処理土は材令7日ではHCによるものより発現強度が期待でき、添加量180 kg/m<sup>3</sup>以上で運搬性能の改善や重機走行性の確保が、添加量220 kg/m<sup>3</sup>以上で盛土材や路床材への利用が考えられる。材令7日以降の強度の伸びは少なく、材令90日においても一軸圧縮強さは5 kgf/cm<sup>2</sup>以下であり再掘削等の問題は少ないと判断できる。HCGによる処理土の $q_{u90}/q_{u7}$ や $q_{u28}/q_{u7}$ は4種類の固化材の中で最も小さい値を示しており、初期強度の発現と長期強度の抑制という観点から非常に有効な固化材である。改良目標強度が $q_{u7} > 1$  kgf/cm<sup>2</sup>および $q_{u28} < 3$  kgf/cm<sup>2</sup>と設定された場合、他の3種類の固化材はこの条件を満たす配合が得られないのに対し、HCGを用いるとおよそ220～260 kg/m<sup>3</sup>の範囲の添加量で改良目標を満足する。一軸圧縮強さと添加量の関係が片対数紙上で線形関係が保たれるのはHCによる処理土の場合と同様であり、その傾きもほぼHCと等しいと考えられる。

HCSによる処理土も材令7日ではセメントとほぼ同等の改良効果を示しており、HCGと同様の添加量で取扱いの改善や盛土、路床材への適用が可能である。長期強度はHCGほどではないが、セメント単味によるものよりも若干抑制されていると考えられ、表4に示す $q_{u90}/q_{u7}$ 、 $q_{u28}/q_{u7}$ の値もHCよりも低い値を示している。一軸圧縮強さと添加量の関係は、HCおよびHCGによるものと同様の傾向が示されている。

HCLによる処理土は全般的に発現強度が高いのが特徴で、特に長期材令になるほど強度は伸び、添加量が高いほどその傾向は強い。添加量の強度発現への影響も大きく、例えば材令7日の場合添加量300 kg/m<sup>3</sup>では2 kgf/cm<sup>2</sup>以上の一軸圧縮強さを発現している一方、添加量180 kgf/cm<sup>3</sup>では一軸圧縮強さは0.3 kgf/cm<sup>2</sup>にも満たない。したがって、Fig. 2の一軸圧縮強さと添加量の関係は、他の3種類の固化材によるものと比較して傾きが急となっている。このことは、汚泥の取扱いの改善性や起重機走行性の確保が早急に求められるような場合には、他の3種類の固化材を使用する場合よりも固化材量が260 kg/m<sup>3</sup>以上を多くするため不経済であり、また、現場での混合精度によっては発現強度にむらが生じやすく、改良目標を確実に達成することが難しいことを示すものである。材令の経過による強度の増加も著しく、 $q_{u90}/q_{u7}$ や $q_{u28}/q_{u7}$ は他の3種類と比較して非常に大きな値を示しており、長期強度の抑制という観点からはその適用に疑問がもたれる。しかしながら、材令14日以降の発現強度の高さを活かして、盛土材や路床材への利用や地盤に支持力が求められる場合での汚泥改良処理には非常に有効な固化材であるといえる。

安定処理を現場に適用する場合、目標強度の達成度の確認や再工事のしやすさを考慮した長期強度の予測と管理は重要である。長期材令強度の増加の程度は前掲のように $q_{u90}/q_{u7}$ や $q_{u28}/q_{u7}$ などを求めることによって評価されたりするが、安定処理土の発現強度が双曲線関数的あるいは指数関数的に増加するという考えに基づいた強度予測手法、品質管理手法も提案されている<sup>16)</sup>。本研究でも、双曲線関数型、指数関数型への強度発現特性の回帰分析を行い、Table 6に示す結果を得た。回帰曲線の一例をFig. 4に示す。双曲線関数式は、

$$q_u(t) = q_{uf} \cdot t / (t + a) \dots\dots\dots (2)$$

に回帰するものであり、単回帰式

$$1/q_u(t) = (a/q_{uf}) \cdot (1/t) + (1/q_{uf}) \dots\dots\dots (3)$$

により線形回帰を行う。ただし、 $q_u(t)$ は材令 $t$ における発現強度を表す。 $q_u = q_{uf}$ は双曲線の漸近線を示すことから、推定値 $q_{uf}$ は予想最終強度を表すと解釈できるのがこの回帰式の特徴である。また、もう一つの推定値 $a$ は各材令における予想最終強度への達成率を決定しており、強度増加傾向の評価に用いるものである。すなわち、 $a$ 値が低いほど最終予想強度に収束するのが早くて初期材令強度と長期材令強度の比が高く、逆に $a$ 値が高いほど長期強度が増加する傾向を示すといえる。指数関数式は、

$$q_u(t) = q_{u1} \cdot t^b \dots\dots\dots (4)$$

に回帰するもので、単回帰式

Table 6. The regressive coefficient for the estimate of strength development of stabilized sludge.

Type of Stabilizer	Stabilizer content(kg/m <sup>3</sup> )	Expression 1 <sup>1)</sup>			Expression 2 <sup>2)</sup>		
		q <sub>uf</sub>	a	R <sup>2</sup>	q <sub>u1</sub>	b	R <sup>2</sup>
HC	180	4.99	47.6	.9788	0.233	0.584	.9478
	220	7.72	58.0	.9515	0.365	0.531	.8366
	260	8.64	37.8	.9565	0.621	0.490	.8463
	300	11.36	37.6	.9813	0.754	0.518	.9156
HCG	180	2.37	19.8	.9714	0.248	0.493	.9882
	220	3.17	12.9	.9504	0.554	0.358	.9579
	260	4.63	18.8	.9847	0.567	0.448	.9572
	300	5.41	14.1	.9905	0.883	0.396	.9866
HCS	180	2.98	27.1	.9995	0.254	0.502	.9582
	220	9.59	78.0	.9520	0.301	0.593	.8889
	260	6.03	28.9	.9890	0.407	0.571	.9925
	300	8.11	24.4	.9956	0.830	0.460	.9309
HCL	180	-2.11	-62.0	.9403	0.047	1.045	.8971
	220	-51.81	-406.6	.9703	0.241	0.786	.9057
	260	-131.58	-844.9	.9903	0.225	0.877	.9465
	300	-909.09	-3021.0	.9705	0.618	0.742	.8748

Expression 1:  $q_u = q_{uf} \cdot t / (t + a)$

Expression 2:  $q_u = q_{u1} \cdot t^b$

R<sup>2</sup>: Coefficient of correlation

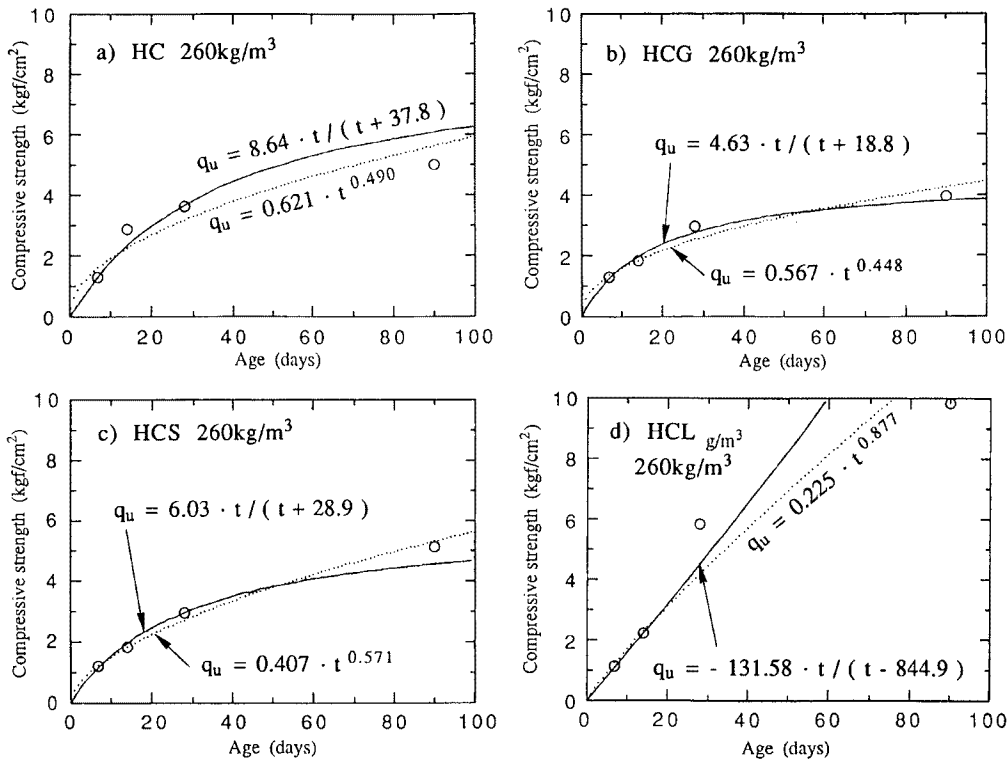


Fig. 4. The regression curve of strength-time of stabilized sludge.

$$\log(q_u(t)) = \log(q_{u1}) + b \cdot \log(t) \dots\dots\dots (5)$$

により線形回帰を行う。推定値  $q_{u1}$  は材令 1 日における強度を示していることになる。双曲線式における  $a$  値と同様、放物線式の推定値  $b$  値も安定処理土の強度発現特性を示すものと考えられる。 $b$  値は一般的に 0～1 の範囲にあるが、この値が大きければ長期強度の伸びが大きく、小さければ長期強度が抑制されることを示す。

表によれば、相関係数は双曲線関数式、指数関数式の場合それぞれ 0.95 および 0.85 以上で、これらの回帰式適用の妥当性が示されている。ただし、HCL による処理土の強度発現特性を双曲線式で回帰分析した場合、双曲線の漸近線に対して強度—材令曲線が第二象現に存在するため回帰係数  $q_{uf}$  が負の値となっている。短期強度の発現に比べて長期強度が増加し過ぎる場合の双曲線関数式の適用は問題であることを示している。 $a$  値は添加量や発現強度によらず固化材ごとの特性値となっており、固化材の強度発現特性を評価しうる指標として考えることができる。 $a$  値によれば、HCG や HCS は HC よりも長期強度と比較した初期強度の発現率が高いことが明らかである。また、HCS の添加量 220 kg/m<sup>3</sup> のものは他の添加量レベルと比較して  $q_{uf}$  および  $a$  が突出しており、配合実験が不適切であったことがわかる。

一方、指数関数式の  $b$  値も強度発現特性の評価の指標として固化材ごとに特徴づけられ、HCG の  $b$  値は最も低くて長期強度が抑制される傾向が、HCL のそれは最も高く初期強度と比較しての長期強度が高いことが示される。しかしながら、強度発現特性が若干異なると考えられる HC と HCS の  $b$  値による評価は難しいようである。

以上の二つの式型による回帰分析の結果、実験を行った添加量のレベル (180～300 kg/m<sup>3</sup>) では、強度発現特性は固化材の種類だけに依存しており、添加量や発現強度の違いによらないことが明らかである。対象試料の強度発現特性は固化材の種類の影響を受け、双曲線関数式や指数関数式によりその特性の評価を行うことができると考えられる。

### 3.2 その他の力学特性

安定処理汚泥の変形係数については、一軸圧縮強さと同様の傾向が示されている。一軸圧縮強さと変形係数の関係を図示すると Fig. 5 の結果が得られた。一軸圧縮強さと変形係数の間に直線関係があるとして相関係数を求めると  $r = 0.807$  で、相関関係が認められ、両者の関係式は

$$E_{50} = 183.2q_u - 70.0 \dots\dots\dots (6)$$

が得られる。一般的なセメント系安定処理土の  $E_{50}-q_u$  関係を比較した場合、対象試料は一軸圧縮強さに対する変形係数の値が小さいといえるようである。対象汚泥は高含水状態で間隙部が大きいので、発現強度に対しての変形能が大きいと考えられる。

一軸圧縮強さと破壊ひずみの関係を Fig. 6 に示す。一般的なセメント系安定処理土の破壊ひずみは、一軸圧縮強さが 5 kgf/cm<sup>2</sup> 以下の強度では通常の土と同様にかなりばらつき、強度が増加するのにしたがって脆性的な傾向が著しくなり、10 kgf/cm<sup>2</sup> 以上の一軸圧縮強さでは破壊ひずみは 0.5～1.0% の範囲に近付くといわれている。対象汚泥については、0.5～5.0 kgf/cm<sup>2</sup> の範囲において破壊ひずみは 1.0～2.0% の範囲におさまっており、破壊ひずみのばらつき

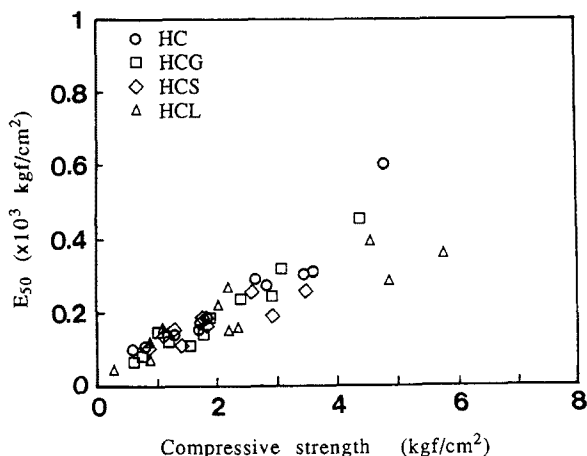


Fig. 5. The relationship between modulus of elasticity ( $E_{50}$ ) and compressive strength of stabilized sludge.

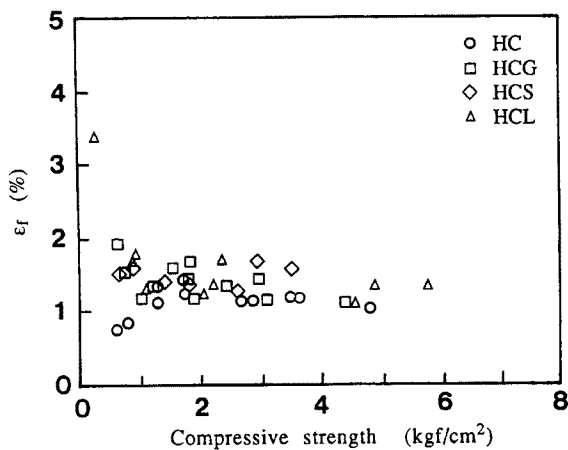


Fig. 6. The relationship between breaking strain ( $\epsilon_r$ ) and compressive strength of stabilized sludge.

は少ないといえる。また、HCによる処理土の場合、他の固化材と比較して破壊ひずみが小さく脆性的傾向が高いといえる。

### 3.3 固化による反応特性

Fig. 7 に安定処理汚泥の X 線回折図を示す。X 線回折により同定されるセメント類の水和生成物、ポゾラン生成物として珪酸石灰水和物、アルミン酸石灰水和物、アルミン酸硫酸石灰水和物などが挙げられるが、対象試料についてはアルミン酸硫酸石灰水和物であるエトリンガイト ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) と炭酸化アルミン酸石灰水和物 ( $7\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) の生成が確認された。

エトリンガイトは、その化学式が示す通り多量の水を結晶水として取り込むことが可能であるこ

とから、軟弱土のセメント系安定処理においては含水比の低減と土粒子相互の絡み合いを助長し、強度発現に貢献すると考えられている。さらには、ヘドロのような有機物含有量の多い対象土の場合、他の水和物と比較して有機物による生成への阻害が少ないとされている。これらの考え方に基づいて、現在の軟弱土、ヘドロ用の市販セメント系固化材はエトリンガイト生成促進を目的として配合が決定され、品質が開発されている。したがって、本研究のような高含水比有機質土のセメント系安定処理による強度発現はエトリンガイトの生成によるところが大きいと予想される。

Fig. 8 に処理土のエトリンガイトの X 線回折強度と一軸圧縮強さの関係を示す。HCG 処理土については、エトリンガイトの生成量と発現強度とに線形関係を見いだすことができる。固化材に配合された石膏分の存在によりエトリンガイトの生成が促進され、間隙水の結晶内への取り込みによる含水比の低下と固質量の増加、さらにはエトリンガイト結晶の絡み合いによる構造骨格の強化が強度発現として表れたと考えることができる。しかしながら、他の 3 種類に固化材による処理土は、エトリンガイトの生成量と発現強度とに相関関係を見いだせない。対象試料のような高含水比泥土の処理の場合、構造骨格の強化や結晶の絡み合いよりもまず、間隙水が水和物に結晶水として取り込まれることが安定化するための第一条件と考えられ、エトリンガイトと同等の働きをする水和物が存在すると考える必要がある。

Fig. 9 に処理土の炭酸化アルミン酸石灰水和物の X 線回折強度と一軸圧縮強さの関係を示す。エトリンガイト生成量と発現強度とに相関がなかった HC、HCS、HCL の 3 種類の固化材による処理土は、炭酸化アルミン酸石灰水和物の回折強度が一軸圧縮強さと線形関係を持ち、この水和物の生成が何らかの形で強度発現に寄与していると考えられる。一方、エトリンガイトの X 線回折強度と発現強度とが線形関係にあった HCG による処理土は、炭酸化アルミン酸石灰水和物の X 線回折強度と一軸圧縮強さとに相関はみられず、強度発現はエトリンガイトのみの生成に依存していると考えられる。

炭酸化アルミン酸石灰水和物は、その存在と X 線回折分析による同定手法が最近確認された化合物である。したがって、生石灰安定処理土の長期材令試料についてその生成と効果が確認されている他<sup>17)</sup>、この生成物を取り扱った研究例は希少である。これまで取り上げられることのなかったような生成物が生成した(あるいは同定された)原因としては、対象土が含水比約 430% でセメント系安定処理としては特殊な状態であることが第一に考えられる。すなわち、エトリンガイトの  $\text{CaSO}_4$  が  $\text{CaCO}_3$  に置き代わったともとらえることができる炭酸化アルミン酸石灰水和物の生成には、多量の  $\text{CaCO}_3$  あるいは  $\text{CO}_2$  が必要であり、間隙水中の溶解二酸化炭素の存在が高含水比であるため無視しえないほどの影響を持つためと

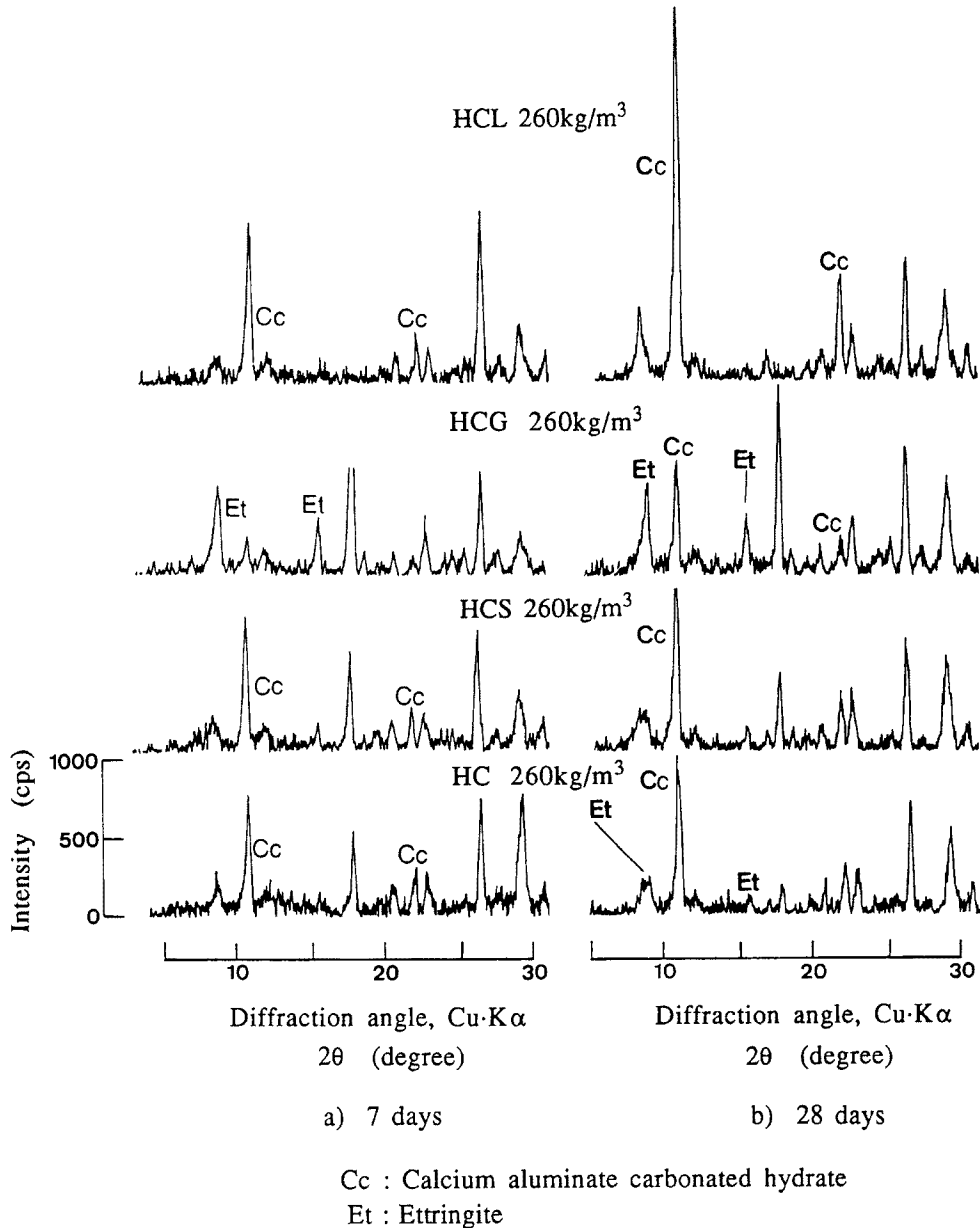


Fig. 7. XRD patterns for stabilized sludge.

考えられる。

エトリンガイトと炭酸化アルミン酸石灰水和物の生成は固化材の化学組成に起因するものである。Table 7 に各々の生成物の組成の質量百分率を示すが、エトリンガイトと比較した場合、炭酸化アルミン酸石灰水和物の生成には炭酸分の他に多量なアルミナ分が必要である。したがって、アルミナ分の多いHCLによる処理土は炭酸化アルミナ酸石灰水和物の生成量が最も多い。一方、HCGのように石膏分が存在する場合は、固化材中のアルミナ分はまずエトリンガイトの生成に消費されてしまい、炭酸化アルミン酸石灰水和物は生成しないと考えられる。エトリンガイトは含有石膏分の反応により養生初期に生成されてしまうが、炭酸化アルミン酸石灰水和物は前述のように炭酸根が間隙水中より補給されて生成すると

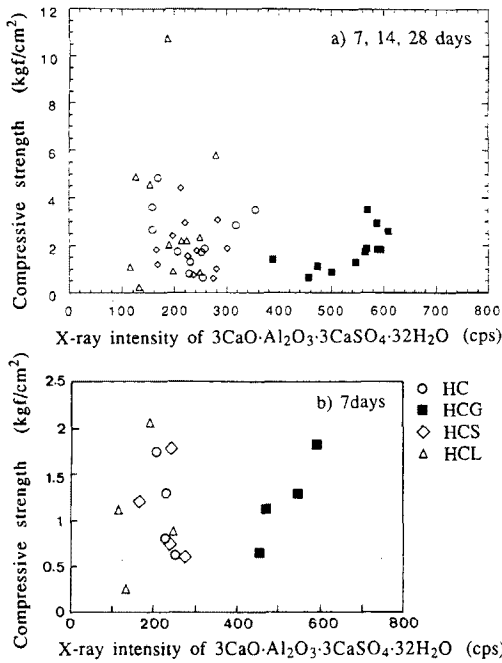


Fig. 8. The relationship between X-ray intensity of Ettringite and compressive strength of stabilized sludge.

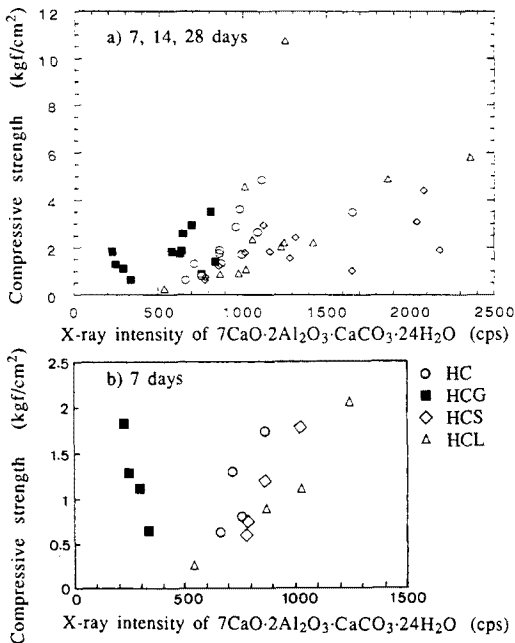


Fig. 9. The relationship between X-ray intensity of Calcium aluminate carbonated hydrate and compressive strength of stabilized sludge.

考えられるため、その生成反応は材令初期から長期にわたる可能性がある。したがって、HCあるいはHCSによる処理土のように比較的長期強度が抑制される場合もあれば、HCLによる処理土のように炭酸化アルミン酸石灰水和物の生成が長期材令まで継続することにより長期強度が非常に増加するケースもみられ、強度管理の困難性を生じると考えられる。

安定処理土の電子顕微鏡写真を **Photo. 1** に示す。HCGによる処理土は、処理土中の空隙が径  $0.5\mu\text{m}$  以上、長さ  $10\mu\text{m}$  近くの針状結晶のエトリンガイトの絡み合いにより充填されているのが認められ、含水比の低下と固質量の増加、構造骨格の形成により強度発現をもたらしていると解釈できる。一方、HCあるいはHCLによる処理土は、エトリンガイトと考えられる針状結晶はみられるものの長さ  $2\sim 3\mu\text{m}$  と微細であり、土粒子の表面を被覆しているにすぎず、空隙の充填には至っていない。代わりに、炭酸化アルミン酸石灰水和物と考えられる六角板状の結晶が空隙部に生成して空隙充填の役割を果たしており、HCGによる処理土におけるエトリンガイトと同様の働きを担っていると考えられる。

以上より、対象土についてはエトリンガイトまたは炭酸化アルミン酸石灰水和物の生成が空隙水を結合水として取り込み、含水比低下により土粒子の移動を拘束し、その後のセメンティングが容易な状態を形成して強度発現をもたらしているとまとめることができる。また、強度発現特性から考えた固化材の選択に関しては、石膏分の添加によりエトリンガイトの生成を促進し、含有アルミナ分の水和反応を初期に完結させて、炭酸化の影響による長期材令強度の過剰な増加を抑制しようとの考え方が可能である。

Table 7. The composition of chemical compounds in reaction products.

Reaction products	Composition of compounds (%)				
	CaO	CaSO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Ettringite (3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3CaSO <sub>4</sub> · 32H <sub>2</sub> O)	13.3	32.4	—	8.6	45.7
Calcium aluminate carbonated hydrate (7CaO · 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · CaCO <sub>3</sub> · 24H <sub>2</sub> O)	34.4	—	8.8	18.9	37.9

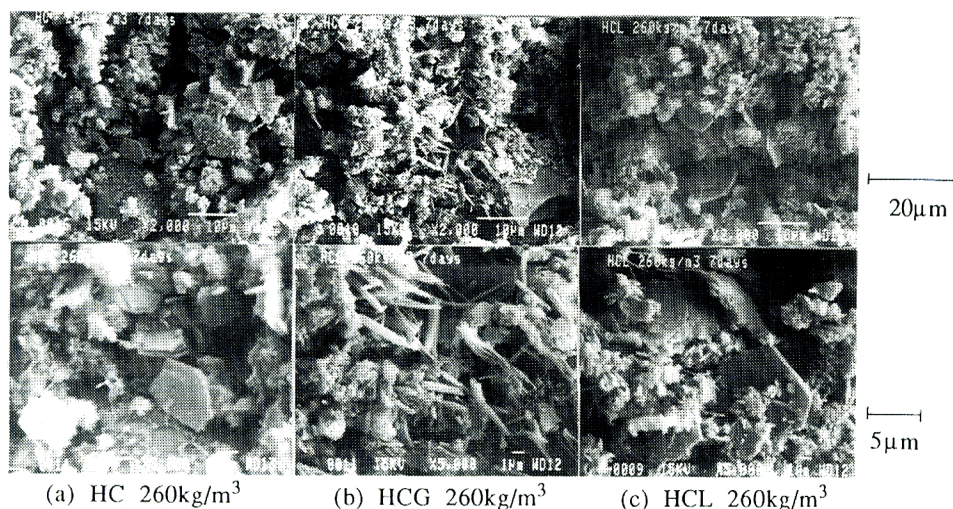


Photo 1. SEM micrographs of stabilized sludge at 7 days.

#### 4. 汚泥のセメント系安定処理による環境影響特性

##### 4.1 溶出特性

溶出試験の結果を **Table 8** に示す。鉛 (Pb) の溶出量は非常に低く、材令 7 日と 28 日を比較すると材令の経過にともない溶出量が抑制される傾向にあると考えられる。同じ要領で検液を作成した原汚泥と比較した場合、材令 7 日試料で溶出量が增大するものが一例 (HCS, 180 kg/m<sup>3</sup>) みられるのを除いて、溶出量は全て低減されておりセメント系固化による Pb 固定効果が明らかである。また、試験方法は異なるものの、Pb の環境基準値である下水の水質基準 1 ㎍以下や有害水底土砂の判定基準 1 mg/l 以下を十分に満たすものである。

有害物質を含む安定処理での流出防止のための改良目標としては一軸圧縮強さで 1 kgf/cm<sup>2</sup>以上との目安が考えられている。対象試料の実験結果では、固化材の添加率と溶出量との相関はみられず、したがって強度発現との関連も薄い。むしろ、溶出特性は使用した固化材の種類によって異なっており、固化材それぞれに特徴的な反応特性と関係していると予想される。HCL あるいは HCS といったスラグ系の固化材の Pb 溶出量が低く、HC, HCG の順に溶出量が增大する傾向にある。

セメント系固化における重金属固定の原因については、(1) 置換固溶効果、(2) 水酸化物沈澱効果、(3) 吸着効果などが考えられている。置換固溶効果とは、セメント類の水和物の一つであるエトリングイトが、重金属を含む原子団をそのまま結晶構造中に置換固溶することである。しかしながら、対象試料

Table 8. The leachate characteristics of stabilized sludge.

Type of Stabilizer	Stabilizer content (kg/m <sup>3</sup> )	Leachate Pb (ppm)		pH	
		7 days	28 days	7 days	28 days
HC	180	0.2	0.1	12.3	12.2
	220	0.1	0.1	12.3	12.5
	260	0.1	0.1	12.3	12.4
	300	0.1	0.2	12.4	12.4
HCG	180	0.2	0.1	12.5	12.3
	220	0.1	0.1	12.5	12.4
	260	0.3	0.2	12.4	12.5
	300	0.2	0.1	12.6	12.5
HCS	180	0.8	0.0	12.3	12.4
	220	0.1	0.2	12.5	12.5
	260	0.1	0.1	12.5	12.5
	300	0.0	0.0	12.5	12.5
HCL	180	0.2	0.1	12.1	11.6
	220	0.0	0.0	11.7	11.7
	260	0.0	0.0	12.1	11.6
	300	0.0	0.0	12.1	12.0

Untreated sludge: Pb 0.3ppm

についてはエトリンガイトの生成量が最も多かった HCG 処理土の Pb 溶出量が最も多く、置換固溶効果の影響は少ないと考えられる。水酸化物沈澱効果は、セメント系固化材の使用により水酸化物イオン濃度 (OH<sup>-</sup>) が増大して液相がアルカリ性を呈し、水中に溶存している金属イオン (M<sup>+</sup>) が M<sup>+</sup>+OH<sup>-</sup>→MOH の反応によって水酸化物を形成し沈澱するものである。生成した水酸化物は溶解度が低いため液相中に溶け出す金属イオンの濃度を大幅に減少して、無害化に貢献できると考えられている。処理土より作成した検液の pH は Table 8 に示す通り pH 値 11.5～12.5 の高アルカリ性を保っており、水酸化物沈澱効果の影響は充分に考えられる。吸着効果は、セメントの水和物の生成によって処理土の内部に固質量が増加し、その表面が著しく増大することによって結晶の表面および内部への吸着容量が増え、重金属イオンの吸着による固定効果が進行するものとの考え方である。前節で述べたように、処理土中は水和反応が進行してエトリンガイトや炭酸化アルミン酸石灰水和物などの水和物が固質量の増加と空隙の充填をもたらしている。したがって、対象試料の Pb 固定化は主に水酸化物沈澱効果と吸着効果によってもたらされているとの解釈が可能である。

検液の液性については、前述の通り概して pH 12 前後の高アルカリ性を示しており、現場への適用に際してはセメント系安定処理によるアルカリ二次公害が懸念されるものである。しかしながら、底質の原位置固化処理の場合、施工地点の周囲にフェンスを張り巡らすことによってヘドロやセメントの流出防止と、周辺へのアルカリ拡散の抑制が可能であることが示されており、さらには石灰アルカリ性は凝集沈澱効果等により水域環境の浄化にも貢献すると考えられ、対象汚泥のセメント系安定処理による原位置固化は有効であると考えられる。さらには、水替え後、安定処理汚泥を路床等に利用し上部構造物を施工していく場合は、覆土等の対応策によりアルカリ公害の防止が可能である。HCL 処理土の pH が他の処理土と比較して若干低い、高炉セメント中の遊離石灰量が少ないためと考えられる。

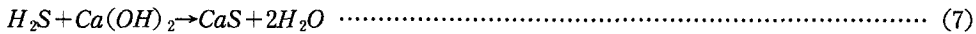
#### 4.2 臭気特性

硫化水素 (H<sub>2</sub>S) ガスの腐卵臭とアンモニア (NH<sub>3</sub>) ガスの刺激臭を発生する対象汚泥は、固化材との混



合時にはアンモニア臭を強烈に発し、硫化水素ガス臭は消失した。養生後の試料も混合時と同様に、アンモニア臭は残存しているものの硫化水素の腐卵臭は認められなかった。一般的にヘドロのセメント系処理による硫化水素あるいはアンモニア等の悪臭物質の挙動は、硫化水素については石灰アルカリ性によってほぼ完全に脱臭され、アンモニアについてはアンモニウム塩類がアルカリ領域で分解されてアンモニアガスを発生するため、悪臭は増大する傾向にある。この挙動は、セメント系、石灰系固材に共通する特性で、固化材の種類による違いはないと考えられている。

硫化水素ガス除去のメカニズムは、汚泥中の硫化水素の大部分が固化材を混合した処理土がアルカリ性になることによる酸化還元電位の上昇によって亜硫酸イオン (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) あるいは硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) に酸化、除去され、その残りの大部分も、



の化学反応によって無臭の硫化カルシウムに変化することによると説明できる。一方、アンモニアの挙動については、原汚泥のアンモニウムイオンは 905 mg/kg (アンモニアガス換算値 1164 mg/kg) で、原土中のガス量が 727 mg/kg であることから、原土中のアンモニウムイオンの約 60% がガスであり、残りの 40% がイオンとして土中のアンモニウム塩類に含まれていることになる。固化材を添加することにより処理土間隙水の pH は上がり、次の平衡関係、



は右に移行し、残存アンモニウムイオンはガスへ変化され、特有の刺激臭が増加されたと考えられる。処理土固化体に含まれるこのアンモニアガスは一度に発生するわけではないが、処理土の再掘削や運搬時等の多量のガス拡散による悪臭公害も危惧されるため、臭気特性の検討は重要である。また、アンモニアの臭気挙動は固化材の種類によらないとされているが、対象試料についてはアンモニア臭気特性は固化材の種類や添加量によって異なっており、その挙動の追跡は有意義と考えられる。

本研究で提案した次亜塩素酸ソーダによる官能試験法による安定処理汚泥の臭気特性を **Table 9** に示す。表中の数字の 0 は次亜塩素酸ソーダを滴下しない処理土そのものの臭気レベルの列に位置しており、試験者や臭気段階の設定は異なるものの環境庁の定めた官能試験法による臭気評価とほぼ同等と考えることができる。環境庁の定めた官能試験法での 2.5 ~ 3.5 に対応する濃度が悪臭防止法での敷地境界線における規制基準と一致すると考えられているが、対象試料はこの条件を満たすものと考えられる。

次亜塩素酸ソーダを滴下しない処理土の臭気は無臭から強臭の 4 段階にわたっており、これによって安定処理土の臭気特性を評価することも十分に可能である。

しかしながら、各臭気レベルに達するまでの次亜塩素酸ソーダを臭気の評価値として用いれば、無臭レベルでは 11 段階にまで細分されることになり、より詳しく臭気特性を把握することが可能となる。消臭するまでの次亜塩素酸ソーダ滴下量が処理汚泥の実際の臭気強さを正しく反映しているのかどうか本試験方法の重要な問題点の一つであるが、感覚的に臭気の強いものほど消臭までの次亜塩素酸ソーダ滴下量が多いという結果が得られ、臭気段階表示のみでは区別しえない臭気特性の違いも評価できたものと考えている。

**Fig. 10** に無臭段階に達するまでの次亜塩素酸ソーダの滴下量と、固化材添加量の関係を示す。消臭するまでの次亜塩素酸ソーダ滴下量は材令 28 日試料の方が 7 日試料よりも少なく、材令の経過にともない発生臭気が減少していくと考えられる。固化材の種類による臭気特性の違いも明

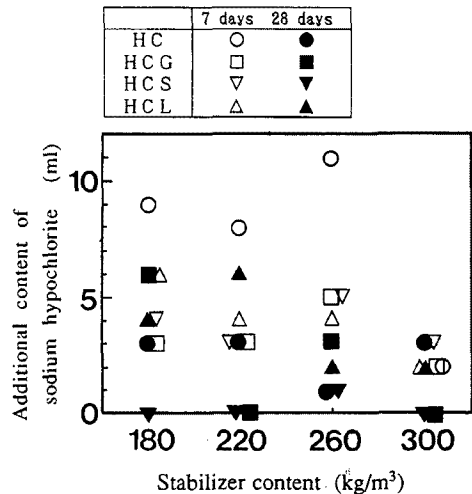


Fig. 10. The characteristics of odor of stabilized sludge.

Table 9. The characteristics of odor of stabilized sludge.

Type of Stabilizer	Stabilizer content(kg/m <sup>3</sup> )	Asing (day)	Ordorless	Slight odor	Feeble odor	Sharp odor	Heavy odor
HC	180	7	9	6	0		
	220		8	3	0		
	260		11	7	0		
	300		2	1	0		
	180	28	3	0			
	220		3	0			
	260		1	0			
	300		3	0			
HCS	180	7	4	3	1	0	
	220		3	2	0		
	260		5	3	1	0	
	300		3	1	0		
	180	28	0				
	220		0	0			
	260		1	0			
	300		0				
HCG	180	7	3	0			
	220		3	0			
	260		5	2	0		
	300		3	0			
	180	28	6	0			
	220		0				
	260		3	0			
	300		0				
HCL	180	7	6	2	0		
	220		4	0			
	260		4	3	0		
	300		2	0			
	180	28	4	3	0		
	220		6	3	0		
	260		2	0			
	300		2	0			

By the additional content (ml) of sodium hypochlorite till reaching the upper odor level

瞭であり、材令7日におけるセメント処理土のアンモニア臭気が他の処理土と比較して明らかに強く、HCG、HCS、HCLといったセメント系固化材の臭気低減への有効性が明らかである。特に、HCSは材令28日臭気が次亜塩素酸ソーダ滴下量にして0~1mlであり、処理土そのものがほぼ無臭で消臭対策が不要であることを示している。

Fig. 11 に処理汚泥の一軸圧縮強さと消臭までの次亜塩素酸ソーダ滴下量の関係を示す。前述の通り悪臭物質を含むセメント系安定処理での臭気封じ込めの改良目標としては一軸圧縮強さが1 kgf/cm<sup>2</sup>以上とされている。対象試料の場合、HCを除いたHCG、HCSおよびHCLによる処理土は一軸圧縮強さの増加にともない臭気が若干減少する傾向にあるものの、一軸圧縮強さが1 kgf/cm<sup>2</sup>以上という改良目標も臭気封じ込めの目安にはならないことがわかる。むしろ、処理土の臭気特性を支配するものは発現強度や固化材の添加量ではなく、固化材の種類と考えられ、セメント安定処理の適用にあたっては室内試験により固化

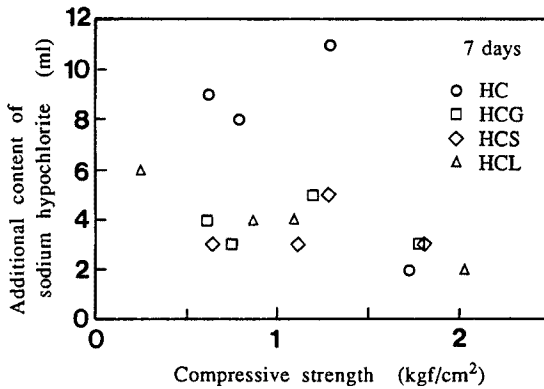


Fig. 11. The relationship between odor characteristics and compressive strength of stabilized sludge.

材の持つ消臭効果を把握することが重要である。アンモニア消臭のメカニズムとしては(1) pHの低下による間隙水へのアンモニア溶解度の上昇, (2) 処理土—固化材—水系の各種反応にともなうアンモニアの酸化, (3) 処理土, 水和物へのアンモニウム塩の固定などが考えられる。処理土の検液の pH には差異がないこと, セメント処理土の臭気発生が他の固化材処理土の臭気発生よりも著しいことなどから, 対象試料についてはセメント系固化材に配合した石膏分, スラグ分などが前述のアンモニアの酸化や固定に寄与し, 臭気低減に貢献したと考えることができる。

## 5. 結 論

本研究は, 近年の廃棄物問題の現状の中でも, 特に都市再開発事業や環境浄化事業にともない発生量の増大している汚泥の処理処分の現実を直視し, 従来固化処理の対象とはなりえなかった高含水比の河川底質汚泥のセメント系固化材による安定処理効果の検討を行い, 取扱いの改善性や地盤材料への有効利用の可能性を確認したものである。このような汚泥の場合, 取扱い改善や地盤材への利用のためには強度特性のみならず溶出問題や悪臭問題といった環境影響特性の把握も必要であるが, 重金属固定化や悪臭封じ込めの機構については不明な点も多く, 経験的あるいは実験的な手法, 考え方に頼らざるを得ないのが現実である。

現在, 浚渫汚泥の処理はもちろんのこと, 地下掘削工事の泥水工法にて排出される廃泥水の処理は困窮を極めている。このような廃泥水は本研究で扱った汚泥と成因, 状態は異なるものの, 同じ高含水比汚泥としてとらえることによって, 本研究で得られた知見を廃泥水の処理の一手法に反映しようと考えている。

本研究で得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) 対象とした汚泥は含水比約 400% と超軟弱で, コロイド状態を呈しており, ほとんど沈降分離しないものである。さらには, 鉛の含有やアンモニア, 硫化水素ガスの発生による悪臭など環境衛生上問題を持つものである。

(2) 対象とした汚泥のセメントおよびセメント系固化材による安定処理効果が確認された。固化効果は固化材の種類によっても異なるが, 概ね添加量 200 kg/m<sup>3</sup> で汚泥の取扱いの改善を果たし, 添加量 300 kg/m<sup>3</sup> で路床, 埋立等の地盤材料への有効利用が考えられるものである。

(3) 強度発現特性は固化材の種類と深い関連があり, 指数式型あるいは双曲線式型の強度予測回帰式を用いてその特性を把握することができた。使用した 4 種類の固化材のうち, ステンレススラグ含有固化材および石膏含有固化材は長期強度抑制型で一般的な汚泥の処理や浅層改良に適しており, 一方の高炉スラグ含有固化材は長期強度増進型であり, 現場状況や施工条件に適合した固化材の選択法が考えられる。

(4) エトリンガイトと炭酸化アルミン酸石灰水和物の二つの水和物の生成が, 安定処理汚泥の強度発

現に貢献していると考えられる。これらは相補完しあって、処理土の含水比の低下と固質量の増加、空隙の充填と土粒子構造骨格の絡み合いの強化をもたらしている。炭酸化アルミン酸石灰水和物に関する研究例は非常に少なく、この生成物の生成機構に関するさらなる研究が必要である。

(5) Pbの溶出量はセメント系安定処理によって抑制される傾向にある。溶出特性は固化材の種類によって異なり、Pb固定化を目的とする場合はスラグ系の固化材の使用が有効と考えられる。また、Pb固定化の原因としては水酸化物沈澱効果や吸着効果などが考えられるが、今後の研究に待つところが多い。

(6) 本研究で提案した次亜塩素酸ソーダを用いた官能試験法は、簡便であるにもかかわらず処理土の臭気特性を詳しく把握することができ、アンモニア臭気試験として非常に有効と考えられる。また、処理土の臭気特性は固化材の種類に支配され、臭気封じ込めにはセメント単味よりもセメント系固材の使用が効果的であった。これは、セメント系固材に配合したスラグ分や石膏分がアンモニア分の酸化や固定に寄与したと予想されるものである。

(7) 固化材ごとに異なる強度発現特性、溶出特性、臭気低減特性を持つため、配合設計にあたっては固化材の特性を活かすことが重要なポイントである。一般的な底質汚泥の処理を想定した場合、強度発現特性と環境影響特性の双方の考慮が必要であり、本研究によればステンレススラグ含有固化材の利用は非常に有効で、産業廃棄物であるステンレススラグの有効利用という観点からも有意義なものと考えられる。

なお、本研究の遂行にあたり多大な御協力を頂いた京都大学工学部土木工学教室技官 井田末義氏、および京都大学大学院生 今西秀公氏に深謝の意を表するものである。

#### 参考文献

- 1) 嘉門雅史：環境創造のための地盤工学の役割，第3回環境工学連合講演会講演論文集，1988，pp. 9-12.
- 2) 環境庁編：環境白書（平成元年度版），大蔵省印刷局，1989.
- 3) 佐藤克英：平成3年度河川浄化事業について，ヘドロ，社団法人底質浄化学会，No. 51，1991，pp. 8-10.
- 4) 平田静子：広島県広湾堆積物中の重金属と有機物，日本化学会誌，No. 10，1979，pp. 1316-1321.
- 5) 喜田大三・久保 博・岡田芳樹：土中のフミン酸が土質改良効果に及ぼす影響，土木技術資料，26-8，1984，pp. 405-410.
- 6) 嘉門雅史・友久誠司・澤 孝平：セメント系固材によるヘドロの安定処理に関する研究，材料，第38巻，第432号，1989，pp. 114-119.
- 7) Kamon, M. and S. Nontananandh: Stabilization of Dredged Sludges Using Chemical Additives, Proc., 2nd Int. Simp. on Environmental Geotechnology, Shanghai, China, Vol. 1, 1989, pp. 401-412.
- 8) Kamon, M. and S. Nontananandh: Contribution of Stainless-Steel Slag to the Development of Strength for Seabed Hedoro, Jour., JSSMFE, Vol. 30, No. 4, 1990, pp. 63-72.
- 9) Kamon, M. and S. Nontananandh: Combining Industrial Wastes with Lime for Soil Stabilization, Journal of Geotechnical Engineering Division, ASCE, Vol. 117, No. 1, 1991, pp. 1-17.
- 10) 榎場重正・川村満紀・鳥居和之：排煙脱硫石膏および高炉水砕スラグを使用した安定処理土における反応生成物と強度特性，土木学会論文報告集，No. 320，1982，pp. 77-88.
- 11) 社団法人セメント協会：セメント系固材による地盤改良マニュアル，1985，pp. 22-28.

- 12) 環境管理設備事典編集委員会：廃棄物処理・資源化ハンドブック，産業調査会，1986，p.304.
- 13) Kauko Kujala: Stabilization of Harmful Wastes and Muds, Proc., 2nd Int. Simp. on Environmental Geotechnology, Shanghai, China, Vol.1, 1989, pp.540-548.
- 14) Tashiro, C., J. Oba and K. Akama: The Effects of Several Heavy Metal Oxides on the Formation of Ettringite and the Microstructure of Hardened Ettringite, Cement and Concrete Research, Vol.9, 1979, pp.303-308.
- 15) 福田基一・木村 允・早野延男・中西 弘・松田好晴：環境工学概論，培風館，1980.
- 16) 嘉門雅史・友久誠司・Supakij Nontananandh: 石灰・セメント系安定材を用いた各種廃棄物処理・処分の高度化，第34回土質工学シンポジウム「21世紀の土質工学を考える」発表論文集，1989，pp.333-340.
- 17) 下田正雄・山本敏郎・中村貞夫・岡田能彦：生石灰表層安定処理土の長期耐久性，第25回土質工学研究発表会，1991，pp.1931-1932.