

汚泥の固化処理に関する研究 (第5報)

—セメント固化における石膏の助剤としての効果—

喜田大三 炭田光輝
久保博

Studies on Solidification Treatment of Mud (Part 5)
—Effect of Gypsum for Sub-Solidifier in Solidification by Cement—

Daizo Kita Mitsuteru Sumida
Hiroshi Kubo

Abstract

With the purpose of effectively utilizing industrial gypsum and cement together as mud solidifiers, reagent gypsum was first used to confirm the fundamental properties of cement-gypsum solidifier, and as a result the following were found regarding the effects and economy of using industrial gypsum which is a by-product waste of desulfurization. (1) Strength increases greatly through the use of a suitable amount of gypsum together with cement. In such case, the effectiveness of gypsum varies depending on the soil treated with this effectiveness being greater the larger the content of active alumina in the soil. (2) The optimum addition amount of gypsum differs according to the kind of soil and age. (3) In case of soil for which the addition of gypsum is relatively ineffective, the addition of matter such as Kanto loam (volcanic ash soil) which is high in active alumina content makes manifest to the effect of gypsum. (4) Industrial gypsum used as the gypsum has the same effect and behavior as reagent gypsum, and an extremely inexpensive solidifier can be obtained.

概 要

汚泥の固化剤として産業廃棄物石膏をセメントと併用して有効利用するため、まず市販石膏を用いセメント—石膏系固化剤の基本的特性を確認し、つぎに、排脱石膏を用いた場合の効果および経済性について検討し、以下のことが判明した。

(1)セメントに適量の石膏を併用すると、固化強度が著しく増加する。この場合、石膏の効果は対象土に左右され、土中の活性アルミナが多いものほど大である。(2)石膏の最適添加量は土の種類、材令で異なる。(3)石膏が比較的有効でない土には例えば関東ロームのように活性アルミナを豊富に含む材料を加えれば石膏の効果を発揮できる。(4)石膏として排脱石膏を用いた場合、市販石膏と同じ効果、挙動を示し、固化剤は安価になる。なお、本固化剤は特許出願中である。

1. まえがき

建設工事現場で発生する現場発生汚泥や河川、港湾などに推積しているヘドロ等いわゆる高含水軟弱汚泥の固化処理は近年ますます要求が高まりつつある。それにともない、各種固化剤が開発され市販されている。汚泥の固化剤はセメント系、石灰系、瀝青系およびその他に大別され、現在多く使用されているのはセメント系固化剤である。セメント系固化剤はその代表をポルトランドセメントにみられるが、汚泥固化の場合には高含水等のためポルトランドセメントのみでは固化しにくい場合がある。そこで、汚泥用固化剤としてポ

ルトランドセメントの成分のある種のを主体とし凝結促進剤や分散剤を加えポルトランドセメントの長所を生かし短所を補ったもの、また、アルミン酸カルシウムと石膏を主体としたものをポルトランドセメントに混ぜ改良効果を上げるものなどが開発されている。ところが、これら固化剤はけっして安価なものではなく、大量処理が必要な場合には安価な固化剤の開発が望まれる。

そこで、筆者らは安価な固化剤の開発を主眼とし、最近排脱あるいは副生等で生産され供給過多となり、その処理が社会問題となっている石膏の有効利用を考えた。すなわち、高含水軟弱汚泥をセメント—石膏系

固化剤で固化しようとするものである。これはセメントの加水分解で生ずる石灰と石膏および土中の活性アルミナにより Ettringite¹⁾ を主成せしめ処理土中の自由水の固定化と反応生成物による土粒子間の充填に着眼したものである。

ところで、このセメント—石膏系処理に固化対象土を反応物質の一部としているため対象土によって、おのずと効果の相違が考えられる。そこで、本報告ではまず市販石膏を用い関東ローム、荒木田土、TへドロおよびUへドロの4種類の土を対象とし、土によるセメント—石膏系処理の効果の差を明確にするとともに、セメント—石膏系処理が比較的有効でない土についてはセメント—石膏系処理を有効ならしめるためアルミナ源として関東ロームを添加した場合の効果について述べる。さらに、セメント—石膏系固化処理を実際に適用するにあたり、田子の浦港へドロを例に、石膏として産業廃棄物である排脱石膏を用いた場合の固化強度および経済性について調べた。

2. 供試材料と試験法

固化対象土は関東ローム、荒木田土、TへドロおよびUへドロの4種類である。これら対象土の物理的、化学的性質をそれぞれ表—1、表—2に示す。供試土のうち関東ロームおよび荒木田土については過剰の水を加え解膠し自然沈降させ沈殿物を用いた。また、TへドロおよびUへドロの場合も水中沈殿物を用いた。なお、これらの供試汚泥の含水比を表—1に示しているがこの含水比は $pF = -1$ ²⁾ に相当する。

固化剤は主剤として普通ポルトランドセメント（以下セメントという）を使用し、助剤としては2水石膏、半水石膏（それぞれ市販1級品）、市販セメント混和剤AおよびBを使用した。これら固化剤の化学組成を表—3に示す。

供試土	採取場所	固化時の含水比	コンシステンシー			粒度分布			真比重	pH		強熱減量
			LL	PL	PI	粘土	シルト	砂		H ₂ O	KCl	
関東ローム	東京・清瀬市	290	171	70	101	35	42	23	2.68	5.98	5.51	18.3
荒木田土	埼玉・彩戸町	90	44	21	23	38	55	7	2.61	6.83	5.09	5.5
Tへドロ	関東・葉巻港	130	59	35	24	16	48	36	2.57	7.91	7.68	8.9
Uへドロ	関西・河川	290	125	31	94	16	69	15	2.50	7.67	7.54	16.0

表—1 供試土の物理的性質

供試土	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	C	活性アルミナ (2μ>)	SiO ₂ -モル比 Al ₂ O ₃	主要粘土鉱物
関東ローム	31.1	22.3	14.5	0.5	2.1	0.1	1.1	26.6	2.4	アロフェン
荒木田土	58.0	25.5	5.7	0.9	1.9	0.0	0.7	4.6	3.9	モンモリロナイト イライト カオリナイト
Tへドロ	39.4	37.5	9.9	4.6	1.6	0.5	3.6	19.8	1.8	アロフェン カオリナイト モンモリロナイト
Uへドロ	44.8	20.2	6.4	1.6	1.2	2.7	6.7	5.1	3.8	イライト ハロイサイト

表—2 供試土の化学組成 (乾燥基準(%))

固化剤	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ig-loss	insol
普通ポルトランドセメント	21.9	5.2	3.2	64.8	1.4	2.3	0.6	0.5
2水石膏 ¹⁾	—	—	—	32.5	—	46.5	(21.0) ³⁾	—
半水石膏 ²⁾	—	—	—	36.4	—	51.9	(11.7) ⁴⁾	—
助剤 A	0.2	2.6	0.3	37.6	0.0	54.6	—	—
助剤 B	1.5	15.9	0.4	43.9	0.0	37.2	—	—

1, 2)純度100%として計算によって求めた 3, 4)この場合、結晶水を示す

表—3 固化剤の化学組成

一軸圧縮試験は歪制御方式による常法で行なった。その際、所定の含水比に調整した土と固化剤とを完全混合し、試料を5×10cmの型わくに入れ、温度20℃湿度100%の条件で所定期間養生した。

活性アルミナは2μ以下の粘土分について0.5N NaOHで99~100℃2回処理により抽出し³⁾、抽出液についてアルミニウムを定量して求めた。

3. 実験結果と考察

3.1. 市販石膏の効果

関東ローム、荒木田土、TへドロおよびUへドロの4種類の土について、セメント10%と2水石膏あるいは半水石膏で固化した場合の一軸圧縮強度(qu)を図—1に示す。図のように石膏添加の効果はいずれの土においてもみられる。以下、石膏の効果をもとに検討する。

(1) 関東ロームの場合

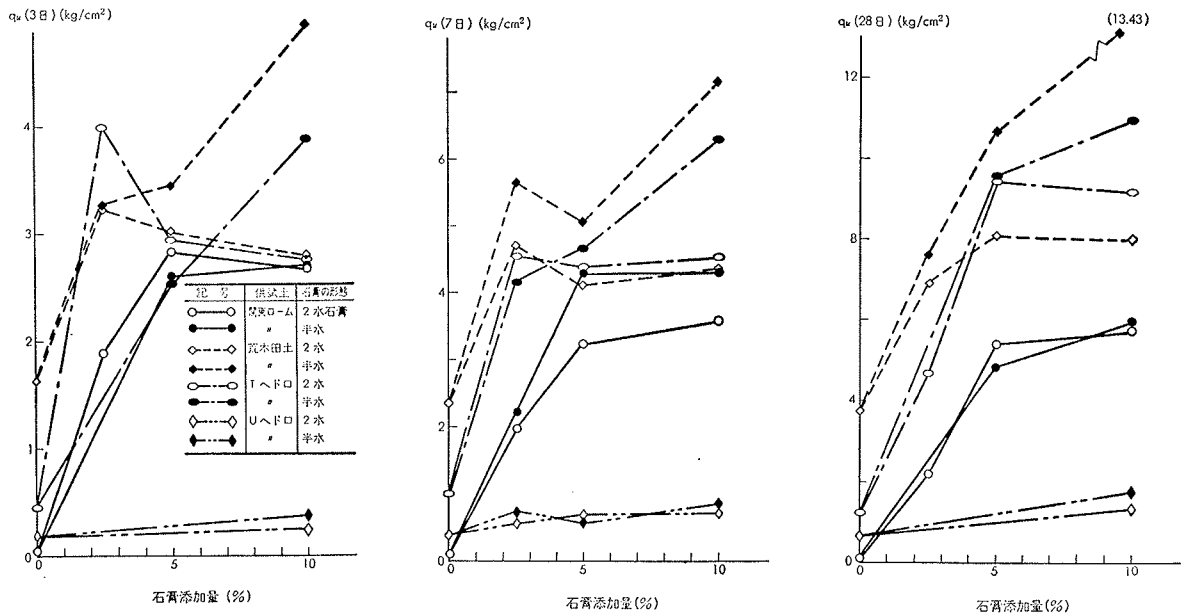
石膏添加量が約5%までは3, 7および28日いずれの材令においても石膏添加量とともに強度が増大する。5~10%の添加では3, 7材令のものもはや強度の伸びはなくほぼ一定である。しかし、28日材令では5%添加より10%添加の方が強度が高い。石膏の形態による差は2水石膏と半水石膏では顕著でない。

(2) 荒木田土の場合

2水石膏の場合、3, 7日強度では2.5%付近に最適添加量があり、それ以上の添加では逆に強度が低下する。しかし、28日強度では約5%の添加まで強度が増加する。半水石膏の場合、添加量5%の7日材令のものを除き各材令とも添加量10%まで強度の増大が認められる。添加量が多い場合、2水石膏に比べ半水石膏の方がよりいっそう効果がある。

(3) Tへドロの場合

2水石膏の場合、3日強度では2.5%付近に最適添加量があり、それ以上の添加では強度は低下する。7日強度では強度増加は添加量が約2.5%までであるが、それ以上の添加においても強度は低下せずほぼ一定である。28日強度では約5%の添加まで強度が増す。半



図一 石膏添加量と強度の関係 (セメント10%)

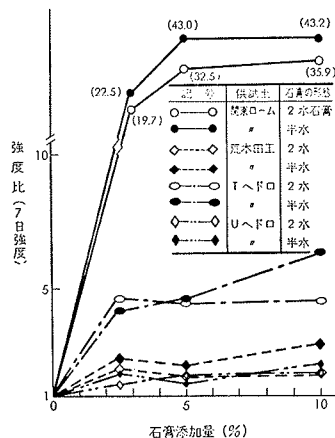
水石膏の場合は各材令とも添加量が10%まで強度の増大が認められる。添加量が10%と多いものは2水石膏より半水石膏の方が効果が大である。

(4) Uへドロの場合

石膏添加の効果は非常に小さい。また、2水石膏と半水石膏との差は明確でない。

上述のように、石膏の添加効果は対象土によって、また、材令によって異なるものである。対象土による効果の違いをよりいっそう明確にするため、図一1におけるセメント10%処理の強度を1とし、それに対する石膏添加時の強度の比を7日材令を例にプロットすると図二が得られる。石膏添加の効果の順位は関東ローム次いでTへドロ、荒木田土そしてUへドロであった。

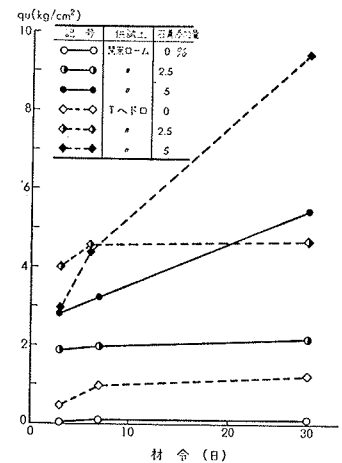
このように石膏添加の効果が土によって著しく異なるのは石膏と反応する成分、とくに活性アルミナ量が土によって異なるため生じたものと思われる。なお、これら4種類の土の粘土分 ($2\mu >$) について活性アルミナ量を定量したところ、表一2に示すように関東ローム、Tへドロ



図二 セメント固化強度に対するセメント-石膏系固化強度の比

で多く荒木田土、Uへドロでは少ない。これは石膏添加効果の順位と対応している。

関東ロームとTへドロにセメント10%と2水石膏を添加した場合における材令と一軸圧縮強度の関係を図一3に示す。石膏添加量が多いものほど長期強度において強度が伸びる傾向にある。一般に、石膏の最適添加量は短期材令では少量で、長期材令では多量となるようである。



図三 材令と強度の関係

2水石膏と半水石膏の添加効果の違いは高添加量において半水石膏の方が比較的效果的であった。これは半水石膏には自硬性があること、また Jones の詳細な研究にみられるように2水石膏と半水石膏とでは Etringite の生成領域が異なる⁴⁾ことなどによるものと思われる。

3.2 市販セメント混和剤AおよびBの効果

混和剤AおよびB (以下助剤A、Bという) はへドロ等を対象としたセメント混和剤である。成分は表一3に示すように石膏成分を主体としアルミナ成分を含有させたものである。これら助剤AあるいはBを添加

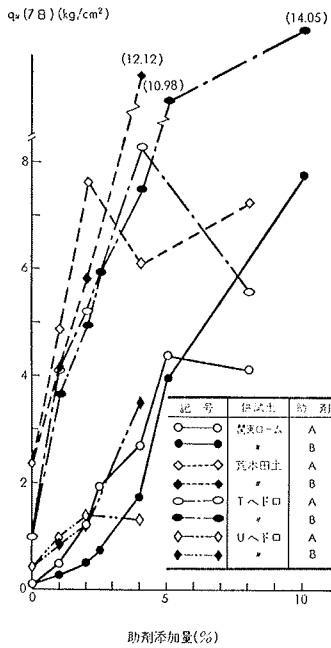


図-4 市販助剤添加量と強度の関係 (セメント10%)

した場合の結果を7日強度について図-4に示す。図のように助剤A, Bの添加効果はいずれの土においても認められ、添加量が2%までは石膏成分の多い助剤Aが助剤Bより効果的である。しかし、2~4%の添加ではUヘドロや荒木田土のように活性アルミナ量が少ない土ではアルミナ成分が多い助剤Bが効果的となる。一方、関東ロームやTヘドロのように活性アルミナ量の多い土では助剤Aの方が効果的である。添加量がさらに多い場合は、いずれの土においても助剤Bの方が助剤Aより効果的となる。なお、3, 28日材令においても概ねこのような傾向が認められた。これらの結果を先の市販石膏を添加した時の結果と比較すると、Uヘドロのような活性アルミナ量の少ない土には石膏に比べアルミナ成分を含む助剤の方が効果的であるけれども、関東ロームのように活性アルミナ量の多い土では石膏のみの添加で十分であることが多く、アルミナ成分を含む助剤のメリットは高添加量の時を除いては認められない。

3.3 アルミナ源としての関東ロームの効果

セメント-石膏系処理が比較的有効でなかった荒木田土について石膏添加の効果をよりいっそう有効にするため、アルミナ源として関東ロームを加えた場合の7日強度を図-5に示す。なお、関東ロームは先の供試土を風乾させたもの ($\omega=30\%$) を、石膏は2水石膏を用いた。図のように石膏を添加しない系に関東ロームを添加したものは強度が低下するが、石膏と関東ロームを添加したものについては石膏のみを添加する以上に強度の増加が認められる。これらのことは28日強度においても、また供試土としてUヘドロを用いた場合にも認められた。上記の事象は次のように説明できる。すなわち、石膏無添加で関東ロームを加えた場合、含水比は低下するけれども、セメントの相対的添加率は低下して強度は低下する。一方、石膏と関東ロームを添加すると、関東ローム中の成分、特に活性ア

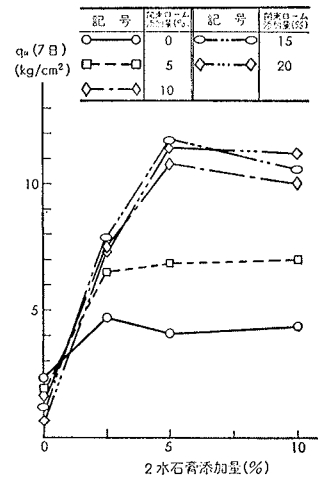


図-5 セメント-石膏系固化剤におよぼす関東ロームの影響 (セメント10%)

ルミナが石膏およびセメント中の水酸化カルシウムと反応することによって石膏のみの添加に比べより多くの Ettringite が生成し強度は増大する。なお、筆者らは特殊アルミナゲルの添加効果は非常に著しく、また鉄ゲルの添加効果も多少認められることを確認し、別に発表する予定である。

4. セメント-排脱石膏固化剤による田子の浦港ヘドロの固化

4.1 はじめに

前述のように、セメントに石膏を併用することによって著しい固化効果が認められた。その際、実用的には産業廃棄物である排脱石膏あるいは副生石膏を使用すれば良い。田子の浦港ヘドロを例に、石膏として排脱石膏を用いた場合の固化強度およびその経済性について検討する。

4.2 ヘドロの性状と使用排脱石膏

ヘドロはWn 313%, LL176%, PL68%, PI 108%, 砂分15%, シルト分27%, 粘土分58%, 真比重2.34, 湿潤密度1.18t/m³, pH(H₂O)8.7, 有機物量24.1%といった非常に微細粒子に富むもので、固化に際しては含水比を330%に調製し使用した。

排脱石膏は現地某社製のもので、乾物として CaO 37.3%, SO₃ 46.9%含有していた。

4.3 実験結果

セメント-排脱石膏添加量と強度の関係を図-6に示す。図示するように、セメントのみでは強度は非常に小さいけれども、セメント量が7.5%以上のとき石膏を併用すると著しく強度が増大する。このように石膏として排脱石膏を用いた場合も市販石膏と同様に大きな効果が認められる。この場合、石膏/セメントの適正比はqu(3日)では約0.4, qu(14日)では約0.6~0.8

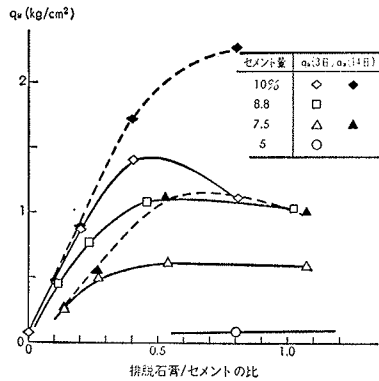


図-6 石膏/セメントの比と強度の関係

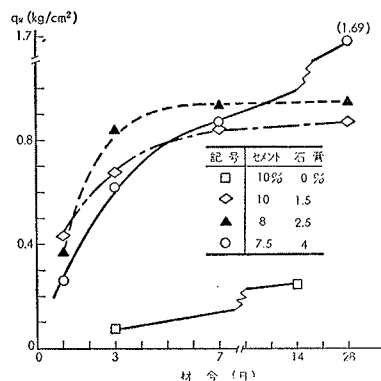


図-7 材令と強度の関係

セメント7.6%と石膏3.3%であり、これはヘドロ1m³当り1020円の材料費となる。したがって、石膏として産業廃棄物石膏を用いることによってセメント-石膏系固化剤は極めて安価な固化剤となる。

最後に、田子の浦港において上記の結果をもとに試験工事を行ない上上の結果を得たことを記しておく。

である。

つぎに、材令の強度の関係を図-7に示す。図のように、セメントのみでは長期間養生しても大きな強度は得られないが、石膏を併用したものは初期強度がかなり高くしかも養生とともに強度が増大する。また、石膏/セメントの比が大きいほど長期強度が高くなる。さらに、石膏を添加した場合の強度増加率は材令3日目が著しく、したがって、固化した汚泥を搬出した場合、固化して搬出までに養生期間として3日間をとることが適切といえる。

田子の浦港ヘドロの場合の強度(3日)と固化剤材料費の関係を図-8に示す。なお、材料費はセメントの単価を1万円/t、石膏の単価を運搬費込みで3千円/t、またヘドロの湿潤密度を1.2t/m³として算出した。

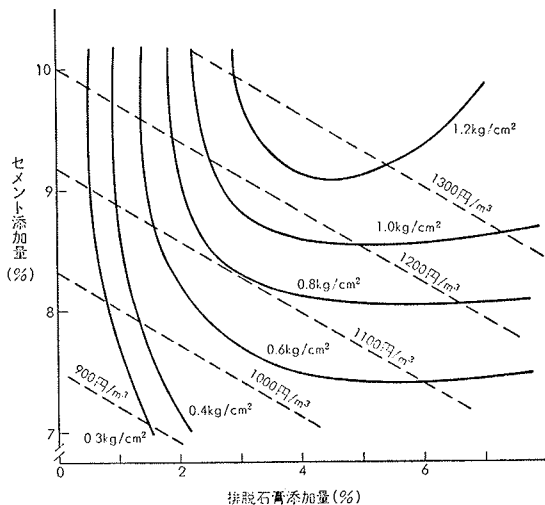


図-8 各添加量における固化強度と材料費の関係

図のように、所定強度を発現させるに必要な材料費は適量の石膏を使用することによって著しく安価となることがわかる。運搬可能な強度として一応 0.3kg/cm²を設定し、安全率を2とすると0.6kg/cm²の強度が必要である。上図によれば、最も経済的な配合は

5. まとめ

汚泥の固化助剤として産業廃棄物である石膏を有効利用するにあたり、対象土として関東ローム、荒木田土、TヘドロおよびUヘドロから調整した4種類の汚泥について固化試験を行ない、その結果を田子の浦港ヘドロに適用し、以下の知見を得た。

(1) 汚泥の固化に際し、石膏はセメントと併用することによって著しい助剤効果を示す。しかし、石膏添加の効果は対象土によって著しく左右され、実験の4種類の土では関東ローム>Tヘドロ>荒木田土>Uヘドロであった。この順位は土中の活性アルミナの含有量の順位と対応する。

(2) 石膏の最適添加量は土の種類によって、また材令によって異なる。一般に、石膏添加量は短期材令では少なく長期材令では多くすると良い。

(3) 石膏の添加が比較的有効でない土では、例えば関東ロームのように活性アルミナを多く含む材料を加えることによって石膏の効果を発揮させる。この場合、石膏と関東ロームを併用した際の助剤としての効果は市販のセメント混和剤に十分匹敵する。

(4) 産業廃棄物石膏も市販石膏と同様に汚泥のセメント固化における有効な固化助剤となる。とくに、産業廃棄物石膏を利用すれば固化剤の材料費は非常に安価となる。

参考文献

- 1) たとえば、R. H. Bouge: Chemistry of Portland Cement, 2nd. Ed. Reinhold Pub. Co. N. Y. (1955)
- 2) たとえば、伊藤: 土壌物理, 養賢堂 (1969)
- 3) Hashimoto, I. and Jackson, M. L.: Clays and Clay Minerals, Vol. 7, (1960), p. 102
- 4) F. E. Jones: J. Phys. Chem., Vol. 48, (1944), p. 356, p. 379; Vol. 49, (1945), p. 344