

# 泥水工法における泥水管理に関する研究 (第27報)

——ポリマー泥水の変質防止法——

喜 田 大 三      川 地      武  
辻      博      和

## Studies on Control of Slurry for Underground Excavation (Part 27)

——Prevention of Enzymic Degradation of Polymer-base Slurry——

Daizo Kita      Takeshi Kawachi  
Hirokazu Tsuji

### Abstract

Polymer-base slurry for excavation used in diaphragm wall construction is degraded by enzymes in the summer season. Therefore, antiseptics have been used to prevent this enzymic degradation, but the effects of the antiseptics have not been adequate. Basic experiments were thus carried out to develop a new method and the following results were obtained.

(1) Degradation owing to putrefaction of polymer-base slurry is accelerated through contamination by soil. The degradation is characterized by decreases in viscosity and pH, increases in fluid loss, low molecular components, and propagation of bacteria. (2) Antiseptics are effective in retarding complete degradation, but decrease in viscosity at early stages is unavoidable. (3) A relatively effective method of preventing degradation is to maintain the slurry at pH higher than 11, or to use a polymer of a high degree of etherification.

### 概 要

地中連続壁工法における地盤掘削泥水として使用されているポリマー泥水は夏季の施工では腐敗によって性能が低下するので、従来は変質防止剤の添加によって対処してきた。しかし、最近の工事の大型化に伴って腐敗防止を必要とする期間が長くなり、従来の方法のみでは不十分となっている。そこで、新たな腐敗防止法を開発するために一連の基礎実験を行ない以下の知見を得た。

(1) ポリマー泥水の腐敗による性能低下は掘削土の混入によって促進され、粘度、造壁性の低下、pH低下、ポリマーの低分子化、細菌数の増加などが生じる。(2) 殺菌剤などの変質防止剤の添加は泥水の完全劣化を遅延させるが、初期の急激な粘度低下は防止できない。(3) 泥水を pH 11 以上に維持することによって腐敗を防止することが可能であるが、混入する土砂の種類、量によっては高い pH 値を維持することが困難となる。(4) 高エーテル化度のポリマーを用いた泥水は腐敗抵抗性が大きい。

### 1. はじめに

OWS・SOLETANCHE 工法で用いられる掘削泥水は、この数年来ポリマー泥水が主体となっている。この泥水は天然物あるいはその変成物である水溶性高分子（ポリマー）を主体とする。その特長はセメント等による劣化を受けにくいために転用性にすぐれ、廃泥水発生量が少なく、スライム処理が容易であり、また地中壁ジョイン

ト部のマッドケーキが発生しにくいなどの点にある<sup>1)</sup>。一方、この泥水は天然性の有機物を主材とするため使用中に腐敗し、粘度の低下、造壁性の低下（脱水量の増大）、悪臭の発生などが特に夏季の施工時に発生する。この対策として防腐剤、殺菌剤などの変質防止剤が添加されてきたが、効果が充分でないケースも見られる。

一方、最近の地中壁工事は大規模、大深度のものが多くなり、1パネルの施工に要する時間が1週間以上に及

お例も多い。このように施工時間が長くなると掘削孔内の泥水も長時間にわたって安定性を維持する必要があり、その際に泥水の腐敗が問題となる。ポリマー泥水の腐敗現象については以前にも予備的に検討した結果を報告して<sup>2)</sup>いるが、本報ではさらに詳細に検討し、従来の変質防止剤による方法だけでなく、他にも有効と考えられる方法について検討した。その結果、ポリマー泥水の腐敗防止を考慮した調査と品質管理に有用な知見が得られたので報告する。なお、本報では腐敗した泥水の改良、再生についてはふれていない。

## 2. 実験方法

### 2.1. 供試材料

(1) ポリマー いずれも CMC を主成分とするもので一般用の OP-4、耐塩性の OP-6、OP-16、試作品の OP-26、36 を用いた。

(2) ベントナイト 群馬産 250メッシュのもの。

試料土名	採取地と地層*	含水比%	粘土含有率**%	含有鉱物	pH	細菌数/g
シルト A	東京都千代田区 A	53.0	40.0	ハロイサイト クロライト	6.8	$2.2 \times 10^5$
シルト B	川崎市東扇島 A	45.2	37.5	ハロイサイト クロライト	8.1	$1.8 \times 10^6$
シルト C	大阪市福島区 A	48.9	42.0	クロライト モンモリロナイト	7.9	$3.2 \times 10^5$
砂 A	川崎市高津区 D	16.4	2.0	石英、長石	6.8	$3.6 \times 10^4$
砂 B	千葉県袖ヶ浦 D	20.2	4.5	石英、長石	7.8	—
関東ローム	東京都清瀬市 D	125.2	—	アロフェン	6.2	$4.7 \times 10^7$

\*A: 沖積層, D: 洪積層 \*\*2μ以下

表一 供試土の特性

(3) 掘削土 表一に示す各地の掘削土を湿潤状態で用いた。

(4) 変質防止剤 従来用いられているトリアジン系の変質防止剤 A 及び有機窒素イオウ化合物の変質防止剤 B、C を用いた。

### 2.2. 泥水の作成

泥水は水道水に 2.1. の各材料を家庭用ミキサーによって懸濁溶解して作成した。その際の各材料の調合比はポリマー 0.5%、変質防止剤 0.025%、土 10% を基本とした。

### 2.3. 泥水の養生

泥水はポリエチレン製の密封容器に入れ、温度の影響を見る実験以外では 30°C の恒温槽内で養生した。

### 2.4. 測定項目と方法

(1) 粘度 ファネル粘度計 (500 ml) 及び B 型粘度計による。

(2) 造壁性 大林式造壁性試験法により減圧 5 分後の濾液量を測定し、脱水量と表示した。

(3) pH ガラス電極法による。

(4) 濾液の COD 泥水を濾過し、濾液の COD を JIS

K0102の方法によって測定した。

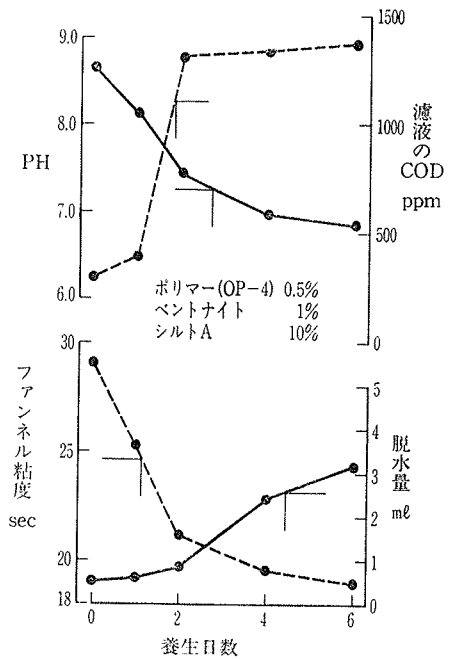
(5) 細菌数 泥水の生菌数を普通寒天培地平板混釈法によって測定し、泥水 1 ml 当りの菌数で示した。

(6) 分子量分布 泥水の濾液をゲルクロマトグラフ法によって分画し、分画液の TOC (全有機炭素) を測定した。

## 3. 実験結果

### 3.1. 泥水の劣化状況

変質防止剤などを添加しない泥水を養生した際の劣化状況を図一に示す。粘度は 2 日で急



図一 ポリマー泥水の経時劣化 (30°C 養生)

激に低下し、

粘度低下が終る頃から脱水量が増大し、造壁性が低下する。このような泥水の性能低下とともに、pH が低下し中性近くになり、また濾液の COD が増大する。pH の低下は泥水の腐敗による炭酸ガスや有機酸の発生を示唆し、COD の増大はポリマーの低分子化や易分解性成分の増大を示唆している。このような劣化現象は工事現場でも見られることがあり、後述する変質防止剤の選定を誤まったり、添加濃度が不十分だったりすると粘度が低下するだけでなく COD が上昇する。濾液の COD は腐敗が生じていない場合は 300 ppm 前後であるが、上述したような場合には、1,000 ppm 近くまで上昇する。

表二に示すように、養生温度は劣化速度に大きく影

混入土濃度	養生温度		
	15°C	20°C	30°C
5%	50日	26日	20日
10%	35日	25日	22日
15%	36日	23日	21日

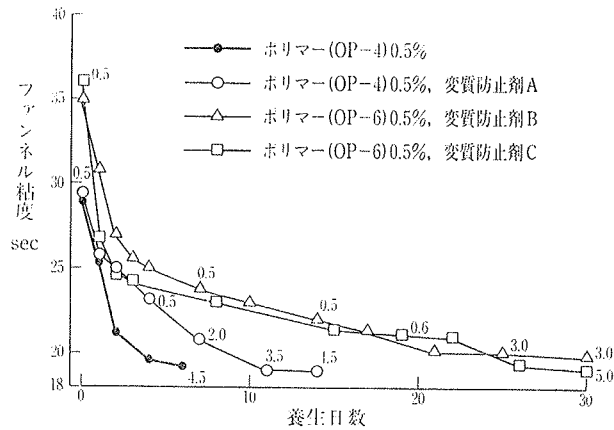
ポリマー: OP-4 0.5%, 混入土: シルト B, 変質防止剤: B 0.025%

表二 劣化防止期間への温度、混入土の影響

響する。表一2は変質防止剤Bを添加した系における完全劣化までの日数すなわち粘度が21秒以下あるいは脱水量が2ml以上となる日数と温度との関係を示している。これによれば、混入土の濃度にもよるが、実験条件の範囲では高温の方が劣化が早い。また、15℃でも徐々に劣化は進行する。表一2には混入土の濃度の影響も示しており、低温条件下では土の混入量が多いほど劣化が促進されるが、高温条件下では土の混入量の影響は少なく、わずかな土の混入によって劣化が生じることを示唆している。

3.2. 変質防止剤の効果

市販の変質防止剤の効果を図一2に例示する。初期の急激な粘度低下は変質防止剤によって防止することはできないが、それ以後の劣化の進行は遅らすことができ、この遅延の程度は変質防止剤の種類によって異なる。図



図一2 変質防止剤添加泥水の粘度変化 (30℃養生, シルトB 10%, 添字は脱水量)

泥 水	10日後	30日後
無 添 加	1420 6.76	—
変質防止剤A 0.025%	1082 7.32	—
変質防止剤B 0.025%	340 7.75	472 7.40
変質防止剤C 0.025%	420 7.30	862 6.92

泥水：ポリマー 0.5%, シルトB 10%

表一3 変質防止剤添加泥水の pH と濾液の COD (上段 COD ppm, 下段 pH)

中には脱水量が記入してあるが、脱水量はファンネル粘度が21秒以下になるまでは1ml以下であり、造壁性は良好である。したがって、変質防止剤は造壁性の低下を遅延する効果をも有する。また、変質防止剤の効果は表一3に示したCODの変化にも見られ、効果のすぐれているB、Cの変質防止剤を添加するとCODの増大が抑制され、ポリマーの低分子化が遅延されることを示唆している。なお、変質防止剤の効果は添加濃度によっても異なるが、最少必要濃度以上であればその効果は濃度

混入土	泥水の初期性状		劣化防止期間
	粘 度	pH	
シルト A	28.2	7.86	25日
シルト B	35.0	7.95	7日
シルト C	30.8	8.72	20日
砂 A	26.0	8.32	27日
砂 B	25.8	8.97	25日
関東ローム	27.4	7.26	50日
無混入土	27.0	8.66	>60日

ポリマー：OP-6 0.5%, 変質防止剤：A 0.025%

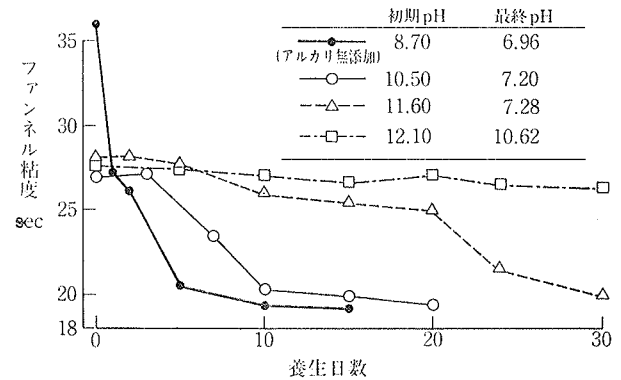
表一4 泥水劣化への混入土の影響

による差が少なかったため、今回の実験では経済性も考慮して0.025% (250 ppm) としている。

変質防止剤の効果は表一4に示すように混入する土の種類によっても異なる。この表は変質防止剤Aを添加した場合の脱水量が2mlを越えるまでの日数を劣化防止日数として表示している。劣化防止日数は関東ローム、砂、シルトの順に短くなり、同じ沖積層シルトでも採取場所によって著しく異なる。この原因には土の細菌含有量やその種類あるいは変質防止剤と土との相互作用などが考えられる。変質防止剤の選択にあたっては混入土の種類についても配慮が必要である。

3.3. 泥水の pH の影響

泥水の劣化が腐敗によるものであれば、腐敗を生じる原因である酵素や微生物の作用を抑制すれば劣化は防止しうる。酵素や微生物の作用はpHに依存するところが大きいといわれるので、泥水にアルカリ性物質を添加してpHを調整して粘度変化を見たものが図一3である。



図一3 アルカリ添加泥水の粘度変化 (30℃養生, シルトB 10%)

アルカリ添加泥水は混練直後の粘度は低くなるが、ある期間を経過するまでは粘度低下が見られず、この期間を過ぎると急激に粘度が低下する。30日養生後も高いpHを維持しているものではほとんど粘度低下が見られない。このように、泥水をアルカリ化した混合の粘度変化は3.2.で述べた変質防止剤を添加した場合のそれとは異なっている。なお、アルカリ化泥水の混練直後の粘度低下はアルカリ自体によるポリマーのコイリング等による

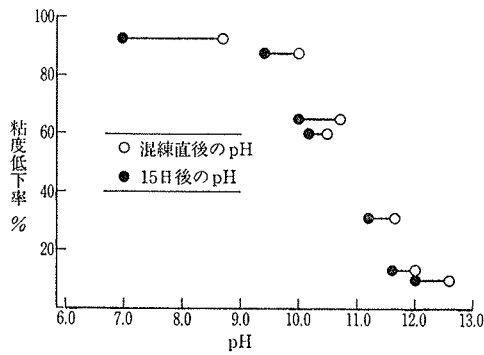


図-4 15日後の粘度低下率と pH の関係 (30°C養生, OP-6, シルト A)

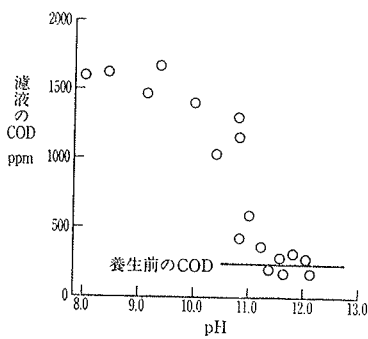


図-5 泥水の pH と濾液の COD との関係 (30°C, 15日養生後, ポリマー-0.5%, シルト B 10%)

ものであろう。図示しないがアルカリ添加泥水の場合にも泥水の脱水量はファンネル粘度が21秒前後に低下した時点ではじめて増大しており、アルカリの添加は粘度低下の防止だけでなく、造壁性の維持にも有効である。

泥水の pH と粘度低下程度を関係を図-4 に示す。この図によれば、pH が11前後を境にして pH がこれより低くなると粘度が著しく低下するので、粘度低下すなわち泥水の劣化を防止するためには、泥水の pH を常に11以上に維持すればよい。また、15日養生後の泥水の濾液の COD も図-5 に示すように、pH 11 以上では増大が抑制されており、ポリマーの低分子化が抑制されていることは明らかである。

このように泥水の pH を高アルカリ側に維持することにより腐敗にもとづく劣化を防止することが可能であるが、泥水の pH を低下させる要素について考慮する必要がある。図-6 に各種の土の混入による pH 変化を示す。砂は混入してもほとんど pH を低下させないが、シルトや関東ロームでは pH 低下が著しい。関東ロームのような酸性の強い火山灰質粘性土は関東地方、

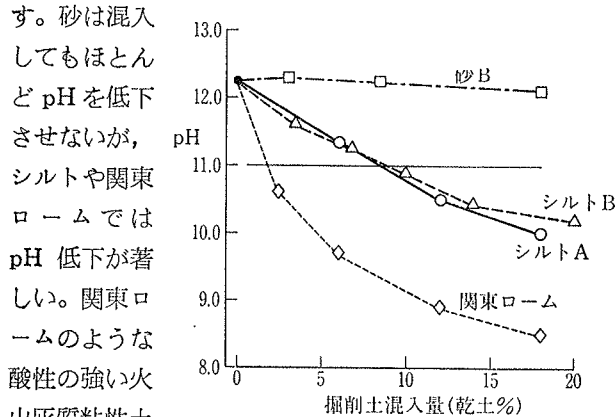


図-6 土の混入による pH 変化

北海道、九州などの台地部に分布しており、これらの地域での施工ではアルカリ化による泥水の腐敗防止は難しいであろう。シルトの場合には泥水への混入程度によってこの方法の適否が決められると思われる、土の混入程度は掘削方式、掘削速度、泥水の転用回数などに影響され

るので、これらの条件を考慮してアルカリ材の添加量や添加頻度を定める必要がある。なお、泥水の pH は大気中の炭酸ガスの吸収によっても低下するが、pH 低下の程度は泥水と大気との接触面積、接触時間や泥水循環の有無などに支配されよう。

### 3.4. ポリマーの品質の影響

ポリマー泥水の腐敗には当然ながらポリマーの種類、品質も関係すると思われる。そこで、CMC を主材とするポリマーで

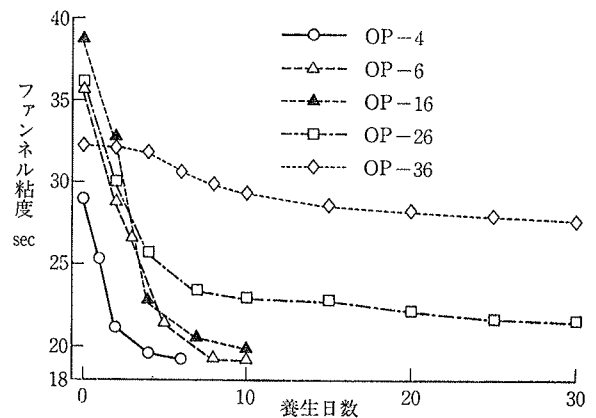


図-7 各種ポリマーの粘度低下状況 (温度30°C, ポリマー-0.5%, シルト B 10%)

エーテル化度の異なるものについて、同一調合で泥水を作成し、この泥水の粘度変化を示したものが図-7 である。図中で番号の大きなものほどエーテル化度が高い。粘度低下の状況は最もエーテル化度の高い OP-36 を除けば類似しており、養生初期に急激に粘度が低下し、その後、OP-26 では緩やかな粘度低下が続くが、30日後にも21秒以上の粘度を維持する。他のポリマー (OP-4~OP-16) では1週間前後で粘度が21秒以下となり、図示しないが脱水量も 2ml 以上となる。一方、OP-36は他のものと異なり、初期の急激な粘度低下がなく、粘度は徐々に低下するが、30日経過後も25秒以上であり、脱水量は増大しない。なお、泥水の pH の初期の値はいずれも 8~9 であり大差はない。このように、エーテル化度の異なるポリマーは劣化状況が異なり、高エーテル化度のポリマーでは腐敗による劣化を受けにくい。

## 4. 考察

### 4.1. 泥水の腐敗、劣化の機構

ポリマー泥水の夏季における経時劣化現象は泥水の腐敗にもとづくことを、泥水の粘度低下、濾液の COD の

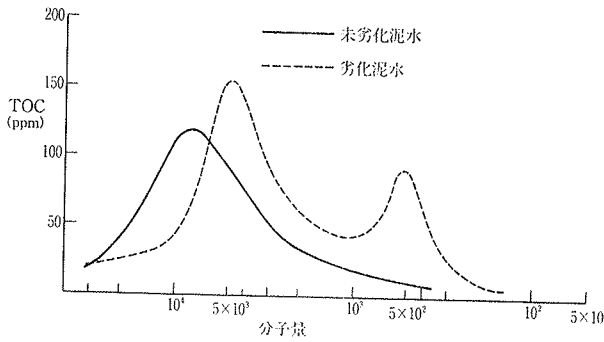


図-8 泥水濾液の分子量分布

上昇, pH の低下などによって明らかにし, その際, ポリマーの低分子化, 加水分解が生じていることを推察した。そこで, ポリマーの低分子化の実態をより明瞭にするために泥水の濾液の分子量分布を測定した。図-8に示すように, 図中の実線は混練直後の未劣化泥水についてのものであり, 点線は劣化泥水のものである。未劣化のものでは分子量  $10^4$  前後にピークを示すものが, 劣化後のものでは  $5 \times 10^3$  前後と  $5 \times 10^2$  前後の2ヶ所にピークを示し, 特に未劣化の泥水では見られない  $5 \times 10^2$  のピークの出現はポリマーの低分子化を明瞭に物語っている。この  $5 \times 10^2$  の分子量は CMC を構成する基本単位のそれに近く, 重合物(ポリマー)の一部はほぼ完全に基本単位まで加水分解されていることを示している。

CMC の低分子化, 加水分解は酸やアルカリによるものとセルロース分解酵素によるものとが知られているが, ポリマー泥水の腐敗, 劣化は後者にもとづくものである。すなわち, 掘削土が混入すると掘削土中の酵素及び細菌の増殖に伴って生産される酵素の作用によって泥水の腐敗, 性能低下が生じていると思われる。

今回の実験で用いた泥水のいくつかについて細菌数を測定した結果を表-5に示す。変質防止剤などを添加していない OP-4 の泥水では混練当初の細菌数が  $10^5$ /ml 前後であるが, 養生に伴って腐敗すると  $10^7 \sim 10^8$ /ml のオーダーにまで増加する。腐敗防止効果の見られた変質防止剤 C 添加泥水, アルカリ化泥水, OP-26 の泥水などでは細菌の増殖が抑制されており, この傾向はアルカリ化泥水で顕著である。なお, 変質防止剤 C を添加すると, その殺菌作用によって10日後には細菌数が減少するが, この場合にも図-2に示したように当初の急激な粘度低下は防止できない。これは, 殺菌剤によって細菌数を減少させることはできても, 当初から土に含まれるセルロース分解酵素の作用を抑制することはできないため, 初期の粘度低下は防止できなかったものと考えられる。

一方, アルカリ材を添加してアルカリ性にした泥水では変質防止剤添加時のような初期の粘度低下も見られな

泥水組成		10日後	40日後
OP-4	0.5%	$3.6 \times 10^8$	$5.7 \times 10^7$
シルト B	10%		
OP-4	0.5%	$2.3 \times 10^8$	$1.5 \times 10^8$
変質防止剤 A	0.025%		
シルト B	10%		
OP-4	0.5%	$3.6 \times 10^6$	$2.6 \times 10^7$
変質防止剤 A	0.025%		
砂 A	10%		
OP-4	0.5%	$3.1 \times 10^6$	$8.1 \times 10^6$
変質防止剤 A	0.025%		
関東ローム	10%		
OP-4	0.5%	$4.3 \times 10^6$	$2.8 \times 10^6$
変質防止剤 B	0.025%		
シルト B	10%		
OP-4	0.5%	$2.8 \times 10^2$	$6.7 \times 10^6$
変質防止剤 C	0.025%		
シルト B	10%		
OP-6	0.5%	$9.1 \times 10^5$	$5.0 \times 10^5$
シルト B	10%		
アルカリ材	0.1%		
OP-26	0.5%	$3.4 \times 10^6$	$1.8 \times 10^5$
シルト B	10%		

単位: 個/ml

表-5 各種泥水の養生後の細菌数 (30°C)

かったが, これはアルカリによって酵素作用が阻害されたことによると思われる。すなわち, 酵素が作用しうる pH 領域は酵素の種類によって異なるが, セルロース分解酵素の最適 pH は  $5 \sim 7^3)$  といわれているので, この酵素は pH が11以上の高 pH 域では作用しないであろう。また, CMC の酵素による加水分解はエーテル化度の増加につれて抑制されるといわれており, 特にエーテル化が高分子内で均一に行なわれたもので酵素作用を受けにくいという<sup>4)</sup>。前述のように粘度低下の少なかった OP-36 では高エーテル化度にするだけでなく, エーテル化を均一に行なっており, このために腐敗による劣化を受けにくいと思われる。

#### 4.2. 泥水の腐敗防止方法

3種の腐敗防止方法の効果を3.で紹介したが, これらのうちいずれを採用するかについては検討を要する。変質防止剤による方法では初期の粘度低下を防止することはできず, 混入する掘削土砂によって適切な変質防止剤が異なる点などが問題となるが, 混入する土砂が事前に判明しており, ある程度の粘度低下が許容されれば変質防止剤による方法も有効である。

pH 調節によって腐敗防止を図る方法は泥水の性能が長期にわたって安定するが, 泥水への掘削土砂混入量が多くなるハイドロフリーズ掘削機で粘性土地盤を掘削する場合などでは高い pH を維持することが困難であろう。また, pH 低下を防止するためにアルカリを多量に添加することはアルカリによる泥水の性能低下を生じること懸念される。したがって, この方法は砂質地盤をバケット方式のケリー掘削機によって掘削する場合に限定されよう。また, この方法の場合アルカリによって劣

化しにくいポリマー(耐塩性ポリマー)を使用する必要がある。

一方、高エーテル化度の CMC を主材とする泥水は掘削土砂の種類や混入量に関係なく腐敗を受けにくく、初期の粘度低下もわずかである。したがって、この方法は最も信頼性の高い腐敗防止法といえるが、特殊なポリマーを用いるのでコスト高となる。

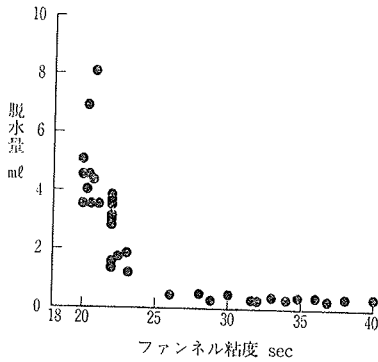


図-9 養生したポリマー泥水の粘度と造壁性の関係

なお、pH 調節による方法、変質防止剤による方法では腐敗防止効果が泥水の品質管理に負う所が大きい。3. で示したように、pH 調節による方法では pH が11以下になると劣化が生じるので、使用中の泥水の pH 管理を入念に行なう必要がある。また、pH 低下の徴候があらわれた際の対処方法についても補給するアルカリの種類、補給方法などを事前に検討しておく必要がある。また、変質防止剤による方法では泥水の粘度と脱水量は図-9 に示す関係にあり、また前出の図-1 から明らかなように、造壁性も低下する完全な劣化状態としないためにはファンネル粘度を21秒以上に維持する必要がある。また、脱水量の管理基準値は従来 5 ml 前後のことが多かったが、ポリマー泥水が腐敗によって劣化する場合には脱水量が 2 ml を越えると急速に増大する。したがって、ポリマー泥水の劣化要因のうち、腐敗が支配的な劣化要因と見られる場合の脱水量の基準値については予防的な見地から 2 ml 前後とした方がよいかも知れない。

## 5. おわりに

ポリマー泥水の腐敗防止方法として従来は変質防止剤による方法が採用されてきたが、より効果的な方法の開

発が望まれている。本報告では、泥水を30℃に養生し腐敗現象を詳細に分析するとともに、新たに開発した pH 調節による方法および高エーテル化度ポリマーによる方法の有効性を検討した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) ポリマー泥水の腐敗により数日の養生で泥水の粘度、造壁性が低下するだけでなく pH の低下、ポリマーの低分子化が生じる。最も劣化の著しいシルトの混入したポリマー泥水では腐敗の進行につれ細菌数が当初の100~1,000倍に増加する。

(2) 変質防止剤による腐敗防止法では混入する土砂によって効果が異なる。腐敗防止効果の見られる場合も養生初期の急激な粘度低下は防止できない。

(3) 泥水の pH を11以上に維持することにより、腐敗は完全に防止できるが、粘性土や火山灰土が多量に混入する場合には高い pH を維持するには多量のアルカリ材の添加を必要とする。

(4) 泥水の主材となるポリマーを高エーテル化度のものとすることによって腐敗を抑制することが可能である。

今後はこれら三種の腐敗防止法、特に新たな二方法を現場に適用した際の問題点を明らかにするとともに、三種の方法の適用ケースを整理する必要がある。又、今回は触れなかった腐敗した泥水の再生方法についても検討が必要と思われる。

## 参考文献

- 1) 喜田, 川地: 高分子, 粘土複合体の泥水工法への適用, 土と基礎, Vol. 28, No. 2, (1980), pp. 23~30
- 2) 喜田, 川地: 泥水工法における泥水管理に関する研究 (第16報), 大林組技術研究所報, No. 9, (1974), pp. 103~110
- 3) 化学大辞典 No. 5, 共立出版, (1963), p. 400
- 4) M. G. Wirick: A study of the Enzymic Degradation of CMC and Other Cellulose Ethers, Jour. of Polymer Science: PART A-I, Vol. 6, (1968), pp. 1965~1974