

石膏粉末添加による建設発生汚泥の中間処理プロセスにおける凝集特性の向上について

景山隆弘¹, 井上雄貴², 赤木寛一³, 毛利光男⁴

- 1 元早稲田大学大学院創造理工学研究科建設工学専攻
- 2 早稲田大学大学院創造理工学研究科建設工学専攻
- 3 早稲田大学理工学術院
- 4 清水建設株式会社・エンジニアリング事業本部土壌環境事業部

概 要

中間処理プラントで行われている建設発生汚泥の凝集沈殿工程において、自然由来砒素の溶出と多くの中間処理施設で用いられている高分子凝集剤に毒性を持つ未反応のモノマーが含まれていることが懸念されている。そのため、中間処理後の建設発生汚泥の再利用が困難となることがある。本研究では、セメント由来の高い pH の建設発生汚泥における砒素の溶出抑制と高分子凝集剤添加量を削減する事を目的に、凝集沈殿工程において高分子凝集剤と無機凝集剤を併用し凝集効果を補助する材料として二水石膏粉末を使用した。その結果、二水石膏粉末を添加することにより自然由来の砒素の溶出抑制と凝集性能の向上が確認された。

キーワード：二水石膏，高分子凝集剤，ゼータ電位，砒素，溶出抑制

1. はじめに

近年地下構造物が多く存在する大都市圏では、大深度地下の有効利用により、中央新幹線をはじめとする多くのシールドトンネル工事が計画されている¹⁾。特に、関東地方では、有楽町層や上総層などに代表される自然由来の砒素を比較的多く含有する地盤²⁾³⁾があるため、シールド掘削工事で発生する建設発生汚泥(以下、建設汚泥とする)は、砒素濃度が土壤環境基準を上回るケースが多い⁴⁾⁵⁾⁶⁾。土壤環境基準を超過する建設汚泥に関しては、管理型処分場で埋め立てるか、土壤汚染対策基本法に準拠した対策が必要となる。しかし、前者は、近年の管理型処分場の逼迫により困難であり、後者では砒素の溶出を抑制する技術開発が必要とされている⁴⁾⁷⁾⁸⁾。

砒素の溶出抑制をする際に、シールド工事、特に泥水式シールドでは、大量の建設汚泥が長期にわたって発生するため、コストが低く効率的に砒素の溶出を抑制することが重要となる。溶出抑制化の方法としては、通常砒素含有建設汚泥に鉄粉やキレート剤等の添加が挙げられる⁴⁾⁸⁾⁹⁾が、常松ら¹⁰⁾によると pH10 以下の自然由来砒素含有土壤に二水石膏(以下、石膏とする)を添加することで、砒素の溶出が抑制されるとしている。

ただし、建設汚泥には、セメントが含まれることが多く、pH が 10 以上となることがある。そのため、セメントを建設汚泥に添加することによる高い pH の条件下でも、石膏添加による砒素溶出抑制効果があるか検討する必要がある。

る。

また、泥水式シールド工法の建設汚泥処理は、中間処理と呼ばれ一次処理と二次処理に分かれる。主に振動ふるい等を用いた一次処理で粒径 75 μm 以上の礫・砂の粗粒分と 75 μm 未満のシルト・粘土の細粒分に分離され、粗粒分は一次処理土として排出される。そして、細粒分は二次処理として凝集や脱水処理が行われる。特に、細粒分は砒素等を吸着しやすい性質を有しており、二次処理において溶出抑制の処理が行われる⁹⁾¹¹⁾。

溶出抑制処理と同時に、二次処理では、凝集沈殿工程が用いられることが多く、細粒土は高分子凝集剤や無機凝集剤等を用いて脱水ケーキと処理水に分離される。この際に用いられるアニオン系高分子凝集剤は、毒性を持ち、かつ土壤吸着性の小さい未反応のモノマーが含まれる¹²⁾ことが懸念される。また、比較的低い濃度での生物への影響を指摘する報告もある¹³⁾¹⁴⁾。

このため、高分子凝集剤の添加量を減らしつつ、所要の凝集性能を保つ新たな中間処理プロセスが求められている。その解決策のひとつとして、環境負荷が比較的小さい無機凝集剤を併用することにより、高分子凝集剤の量を減らす方法がある。

しかし、単独で無機凝集剤を添加した場合では凝集性能が劣るため、凝集性能を向上させる補助材が必要となる¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。既往の研究より、石膏が泥水の凝集に効果があることが分かっている¹⁸⁾¹⁹⁾。

以上を踏まえて、本研究では、建設汚泥処理を想定した

室内実験において、凝集剤の補助剤として添加した石膏により、セメント由来の pH10 以上の汚泥においても自然由来の砒素の溶出を抑制することへの効果と凝集性能の向上が見られたことを報告する。

また、泥水式シールドを含む多くの建設汚泥には Na 型ベントナイトが含まれることが多く²⁰⁾²¹⁾、高分子凝集剤の架橋構造を維持しにくい²²⁾等により凝集沈殿工程に悪影響²³⁾を与えることがある。

そこで、自然由来砒素を含む都内現場発生土と合わせて、Na 型ベントナイト含有量を変化させた模擬サンプルにも、石膏を補助剤として添加することで、凝集性能の向上を確認した。

2. 既往の研究

2.1 建設汚泥の中間処理、最終処分プロセス

建設汚泥は、一般的に、中間処理、最終処理処分の二つのプロセスを経て処分される²⁴⁾。これを図 1 に示す。



図 1 建設汚泥の中間処理、最終処分プロセス

2.1.1 中間処理プロセス

建設汚泥の凝集沈殿工程は、中間処理工程で用いられる。中間処理施設で実施される中間処理プロセスは大きく、1) 搬入、2) 中間処理、3) 出荷の 3 つの各段階に分けられる。1) 搬入は、建設現場から運び込まれた建設汚泥を受け入れ、処理に移す工程、2) 中間処理は、高分子凝集剤、脱水機および石灰系固化剤などを用いる中間処理工程、3) 出荷は、固化した汚泥を最終処分または再利用を目的として外部に運び出す工程を示す。

中間処理工程において必要とされる要素技術は、表 1 にまとめたとおりである。

表 1 建設汚泥の中間処理施設と適用される要素技術²⁵⁾

中間処理施設	適用される要素技術
施設全体	濃縮，消化，調質
汚泥の脱水施設	脱水
汚泥の乾燥施設	乾燥
汚泥の焼却施設	脱水，固形化

また、表 1 にある調質とは、汚泥中に多く含まれる分離しにくい結合水や表面付着水、あるいは内部水を薬品や熱によって分離しやすくする操作で、汚泥性状を変化させて、脱水効果を高めるために行われる²⁶⁾。

2.1.2 凝集剤

(1) 無機凝集剤

懸濁粒子、特に粘土コロイドは、表面電荷や同形置換等により汚泥懸濁スラリー中において、負電荷を帯びている。無機凝集剤は、 Fe^{3+} や Al^{3+} などの多くの正電荷を持っているため、懸濁粒子の電荷が中和され静電気反発力が低下する。同時に、懸濁粒子間には分子間力が働いているため、懸濁粒子の衝突時に凝結する。よって、無機凝集剤は図 2(a), (b)に示すようなプロセスで懸濁粒子の凝結作用を生じる。

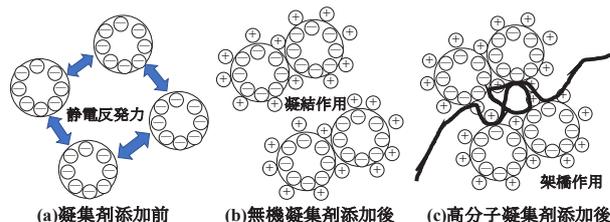


図 2 凝集過程¹⁶⁾

土木分野における無機凝集剤として、PAC（ポリ塩化アルミニウム）と硫酸バンド（硫酸アルミニウム）を使用することが多い。

しかしながら、PACや硫酸バンドは、液性が酸性であるため添加時に汚泥懸濁スラリーの pH が低下する。そのため、処理時排水の pH を監視し、必要に応じて石灰等により中和処理を行う必要があるとされている¹⁴⁾。

(2) 高分子凝集剤

高分子凝集剤は、巨大分子鎖にイオン性基等を持つ化学構造を有している。汚泥懸濁スラリーの高分子凝集剤による凝集機構としては、懸濁粒子をつなぐ架橋構造によるものが考えられる。架橋構造は、図 2 (c) に示すように高分子凝集剤の一本の高分子鎖が複数の懸濁粒子に吸着することで、ブロックを大きくし懸濁粒子を凝集沈殿させる²⁷⁾²⁸⁾。

また、無機凝集剤と併用することで、より良い凝集効果が得られる。使用する高分子凝集剤のイオン性は、使用用途により決まる。基本的な高分子凝集剤は、イオン性基により表 2 のように区分される。

建設工事では塩基性排水の凝集沈殿処理に利用するため、主に表 2 のようにアニオン性の高分子凝集剤を用いている。

表 2 高分子凝集剤のイオン性と用途²⁸⁾

イオン性	用途
アニオン性	主に中性、塩基性排水の凝集沈殿処理に使用
ノニオン性	酸性排水の凝集沈殿処理に使用
カチオン性	主に汚泥の脱水に使用
両性	汚泥中の有機物含量が多い、又は腐敗等がある汚泥の脱水に使用

2.2 凝集の機構

2.2.1 凝集、懸濁粒子の粒径とゼータ電位の関係

懸濁粒子の沈降現象については、単一粒子の沈降速度を求める式として通常ストークスの式²⁹⁾が適用される。

$$v_t = D_p^2 g(\rho_s - \rho_w) / 18\eta \quad (1)$$

v_t : 沈降速度 (cm/s)

ρ_s : 土粒子の密度 (g/cm³)

ρ_w : 水の密度 (g/cm³)

D_p : 粒径 (cm)

η : 流体の粘度 (kg/(m・s))

式(1)より、粒径が大きいほど、沈降速度は速くなり、懸濁スラリーの凝集沈殿性能が上がる事が分かる。よって、凝集沈殿工程においては、懸濁粒子の粒径を大きくすることが求められる。

しかしながら、実際の懸濁粒子の沈降速度は、一般的に密度、凝集体を構成する粒子の種類、粒度分布、粒子が間隙率の異なる凝集体を構成する事などによって変化するため、理論的に求めることは困難とされている。

萬・北川³⁰⁾によると、カオリナイトと Na 型ベントナイトに関して、アルカリ領域においてゼータ電位と粒径に相関性があることが分かっている。また、塩化カルシウム添加量が増加すると、溶解するカルシウムイオン（以下、Ca²⁺とする）によりゼータ電位の絶対値が低下し、粒径が大きくなる事が分かっている。そのため、式(1)より、粒子の沈降速度が増加して懸濁液の凝集沈殿性能が向上することになる。

また、赤江³¹⁾によると、消石灰や炭酸カルシウム等のカルシウム塩の中でも pH の低下も小さいため安全で効果的な凝集剤は、石膏であるとしている。

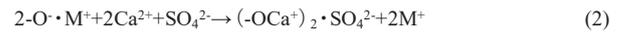
2.3 石膏添加による自然由来砒素の溶出抑制メカニズム

常松ら¹⁰⁾によると、石膏添加による土壌中の自然由来砒素の溶出抑制メカニズムとして、以下に示すような砒酸カルシウムの土粒子表面への吸着現象が考えられている。

まず、石膏を添加することにより、溶液中に Ca²⁺が発生する。土粒子は、Ca²⁺を含む二価の陽イオンとの選択吸着性を持つ。特に、Ca²⁺に対しては、土粒子表面の水酸基と外圏錯体形成をだけでなく内圏錯体形成をし、大きな親和性を有することが分かっている。土粒子は、通常負の電荷を持つので、拡散電気二重層による静電的斥力が発生するため、負の電荷を持つ砒酸イオンは通常粒子表面に近づくのが困難である。

そこで、石膏を添加することにより、土粒子の拡散電気二重層の厚さが小さくなり、砒酸イオンが粒子表面に近づくことが可能となる。このとき、砒酸イオンは粒子表面の水酸基と吸着した Ca²⁺による正荷電と、内圏型の二座表面錯体を形成して吸着する。以上より、石膏添加に伴って溶出した Ca²⁺によって土粒子表面において以下の化学反応

が発生する。また、-O-は、水酸基を示す。



なお、M⁺は土粒子の周りに発生する拡散電気二重層を構成する不特定の二価陽イオンである。式(2)、(3)は、これらと Ca²⁺との陽イオン交換反応を表している。また、以下の化学反応も発生する。



式(4)、(5)は土粒子表面の水酸基サイトの未解離部分の化学反応である。式(2)~(5)の化学反応によって、土粒子表面の負電荷を減少させ、かつ式(2)、(4)の反応により、-OCa⁺サイトが生成することによって、砒酸イオンが土粒子に吸着する。この場合の化学反応式は、式(6)の通りである。



以上より、石膏添加による土壌中の自然由来砒素の溶出抑制のメカニズムとして大きな影響を与えるのは、砒酸カルシウムの土粒子表面への吸着現象によるものであることが示されている。

ただし、常松ら¹⁰⁾による試験では、pH が 10 以下の土壌によるものであり、建設汚泥にはセメントが含有することが多く、pH が 10 以上となることがある。pH がより高い条件下では、土粒子の負電荷が大きくなり、砒酸イオンの脱着しやすくなる³²⁾³³⁾ため、石膏添加により溶出抑制の効果があるか検討する必要がある。

3. 石膏を添加した建設汚泥の凝集沈殿工程について

3.1 実験概要

3.1.1 実験試料

今回の実験で使用した試料を表 3 に示す。本研究では、東京都内の現場より採取した現場発生土サンプルと、市販のカオリン粘土 (TA カオリン) に高い保水性を有する Na 型ベントナイト粘土 (クニゲル V1) を混合し、配合割合を調節し塑性指数を変化させた混合試料をスラリー状にしたサンプルを使用した。カオリンと Na 型ベントナイトの乾燥質量比は、表 3 に示すように 9:1, 8:2, 7:3 の 3 種類とした。

また、建設汚泥にセメントが含まれることが多いため、実験ではすべてのサンプルに高炉セメント B 種を添加して pH を調整した。添加量は、すべてのサンプルに対して、0.8g/L とした。「土質試験の方法と解説」³⁴⁾による試験方法を用いて、表 4 に pH 調整前の各試料の液性限界、塑性限界、塑性指数などの物性値とスラリー含水比を示す。サンプル D は、風乾した試料を用いた。

なお、既往の研究³⁵⁾において、pH 調整後の試料の塑性指数は今回の実験で設定した pH の範囲では変化しないことが確認されている。

表 3 実験試料

試料の種類	サンプル名称	カオリン:ベントナイト質量比	初期含水比 (%)	初期 pH
カオリン・Na 型ベントナイト混合試料	サンプル A	9:1	0.9	8.00
	サンプル B	8:2	1.5	8.56
	サンプル C	7:3	2.1	8.89
東京都内現場発生土試料	サンプル D		2.2	9.05

表 4 サンプルの物性

	サンプル A	サンプル B	サンプル C	サンプル D
液性限界 w_L (%)	64.19	93.70	120.72	118.96
塑性限界 w_p (%)	26.83	25.42	27.32	53.28
塑性指数 I_p	37.36	68.28	93.40	65.68
加水後の含水比 (%)	10000.9	10001.5	10002.1	10002.2
50%粒径 (mm)	0.0042	0.0065	0.0070	0.030
高炉セメント B 種添加後 pH	12.20	12.23	12.25	12.30
無機凝集剤添加後 pH	10.10	10.12	10.15	10.20
強熱減量 (%)				9.74

3.1.2 二水石膏

今回使用した石膏は、市販の二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)である。石膏溶解度については、サーモサイエンティフィック社製のイオンクロマトグラフィー ICS-90 (ダイオネクス) を用いて測定した。表 5 に示すように、純水に対する石膏の飽和溶解度は、2.6g/L (0.015mol/L) であった。

また、石膏は純水に添加後、急速攪拌 (120rpm, 5 分) と緩速攪拌 (60rpm, 20 分) を行い溶解させ、イオンクロマトグラフを用いて Ca^{2+} の測定を行った。攪拌条件は、実験方法 3.2 と同様であるため、溶解時間も凝集試験と同じである。水温は、 $20^\circ\text{C} \pm 2$ の条件とした。表 5 より、石膏の溶解時間は、凝集沈殿実験における石膏添加後の攪拌時間以下であることを確認している。

表 5 石膏の溶解度

石膏添加量(g/L)	石膏由来の実含有量(Ca^{2+} mol/L)
0	0
1	0.00552
2.6	0.0149
10	0.0150

3.2 実験方法

各サンプルに対する石膏添加量の影響を検討するために、1000mL メスシリンダーを用いて凝集沈殿試験を行った。凝集沈殿試験では、汚泥サンプル懸濁液で観察された固液界面の高さの測定開始からの時間的な変化を示す固液界面沈降量 (以下、沈降量とする) および沈降速度、そして上澄み液の濁度測定を行った。攪拌速度は、既往の研究³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾を参考にした。

沈降量は、懸濁液をメスシリンダーに移し、気液界面(水面)を沈降量 0mm とし、そこからの距離で測定した。図 3 に示すような沈降量と時間の関係を表す沈降曲線を描き、沈降速度は、初期の攪拌による誤差を減らすため、攪拌後 5~15 秒における沈降曲線の傾きを採用した。

上澄み液の濁度は、HANNA instruments 社製の HI 93703 を用いて測定した。

また、ゼータ電位は、Malvern Panalytical 社製のゼータサイザーナノ Z を用いて測定した。

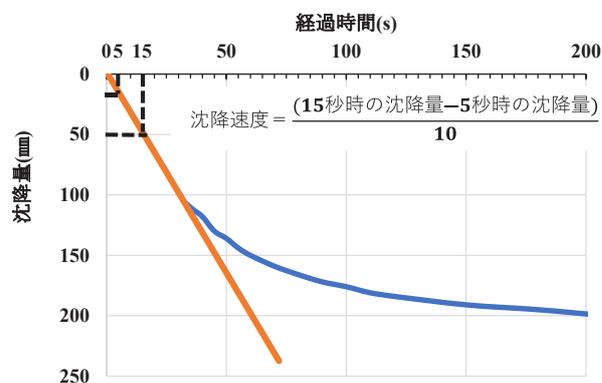


図 3 沈降速度の定義

また、石膏添加による影響を定量的に評価するために、無機凝集剤添加後にゼータ電位の測定を行った。

以下に、ゼータ電位、沈降速度と濁度に関する実験手順を示す。

- 1) Na 型ベントナイトを三日間で十分に吸水させた。(温度 20°C 一定, 常圧)
- 2) 水 1000mL に対して、カオリン・Na 型ベントナイトの混合サンプル、または現場発生土サンプル 10g を添加し、汚泥懸濁スラリーを作成した。
- 3) pH 調整剤 (高炉セメント B 種) を添加した。
- 4) 石膏と無機凝集剤を添加した。
- 5) 急速攪拌 (120rpm) を 5 分間、緩速攪拌 (60rpm) を 20 分間行った。
 - a) ゼータ電位測定時
 - b) 沈降速度測定時
- 6) 汚泥懸濁スラリーを 1000mL メスシリンダーに移し、高分子凝集剤を添加した。

- 7) メスシリンダーを 10 回振り、凝集を促し、攪拌を終えた瞬間を 0 秒として汚泥懸濁スラリーの沈降量を測定した。
- c) 濁度測定時
- 6) 汚泥懸濁スラリーを 1000mL メスシリンダーに移し、高分子凝集剤を添加した。
- 7) メスシリンダーを 10 回振り、凝集を促し、攪拌を終えた瞬間を 0 秒として、上澄み液の濁度測定 (15 秒ごと) を 150 秒間行った。

3.3 実験条件

実験条件は、表 6 の通りである。

表 6 実験条件

石膏の種類	二水石膏
石膏添加量 (g)	0, 1, 2.6, 10
pH 調整剤	高炉セメント B 種
pH 調整剤添加量 (g)	0.8
pH 調整剤添加後 pH	12.2~12.3
無機凝集剤	PAC
無機凝集剤添加量 (g)	1.0
無機凝集剤添加後 pH	10.10~10.20
高分子凝集剤	アニオン系
高分子凝集剤添加量 (%)	0.01 or 0.03
水 (mL)	1000
水温 (°C)	20±2.0

3.4 実験結果

3.4.1 使用する凝集剤

(1) 高分子凝集剤

図 4 は、高分子凝集剤添加量と沈降速度を表す。

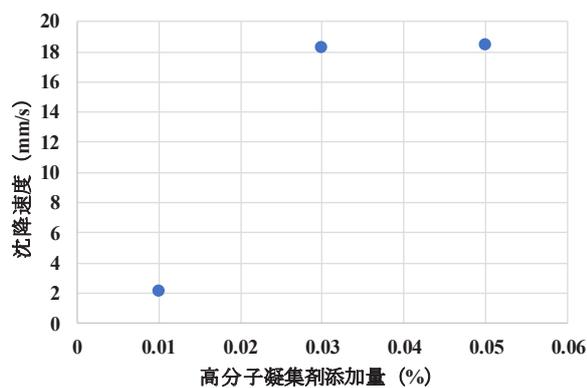


図 4 高分子凝集剤添加量と沈降速度

図 4 より、高分子凝集剤添加量は、別途行ったサンプル A の凝集実験の結果をもとに沈降速度がほぼ一定になる最適添加量 0.03%と、またそれより添加量の低い 0.01%と決定した³⁵⁾。なお、凝集実験の実験方法、実験条件は、それぞれ 3.2, 3.3 に従う。pH は 10.1 で、水温は 20°C であった。本論文で使用する高分子凝集剤添加量は、水 1000mL に対する凝集剤乾燥質量の割合を百分率で表示したものである。

(2) 無機凝集剤

図 5 は、無機凝集剤の種類と沈降速度を表す。

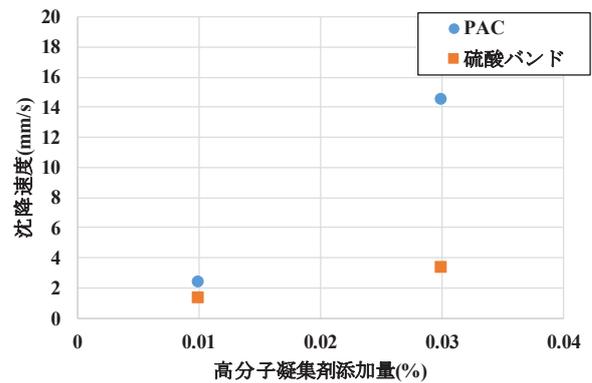


図 5 無機凝集剤の種類と沈降速度

無機凝集剤添加量は、無機凝集剤添加後の pH が 10.5 以上の際、高分子凝集剤を添加しても沈降速度結果に大きなバラつきが生じたため、すべてのサンプルにおいて pH が 10.5 以下の pH10.10±0.1 になる 1.0g/L を用いた。実験方法、実験条件は、それぞれ 3.2, 3.3 に従う。試験試料は、サンプル A を用いて、試験を行った。

無機凝集剤には、大きく PAC と硫酸バンドの二種類あるが、図 5 より pH10.10~10.20 において、凝集沈殿性能が良い PAC を用いた。本論文で使用する無機凝集剤添加量は、水 1000mL に対する凝集剤液体質量で表したものである。

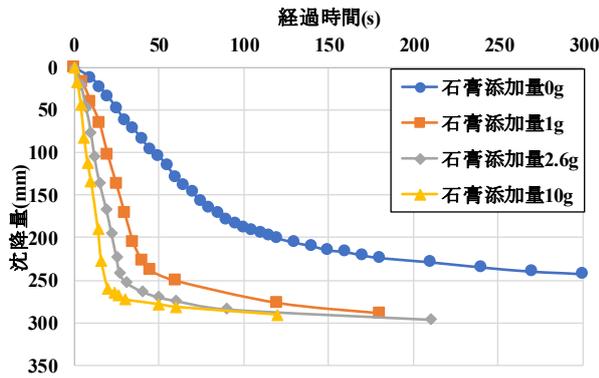
3.4.2 沈降速度と濁度の観点による凝集沈殿特性

本研究では、石膏添加が汚泥懸濁スラリーの凝集沈殿特性に及ぼす影響を検討した。凝集沈殿試験における沈降量と経過時間の関係を図 6 に、図 7 に石膏添加量に応じた沈降速度の変化を示した。また、上澄み液の濁度試験の結果を図 8 に示す。

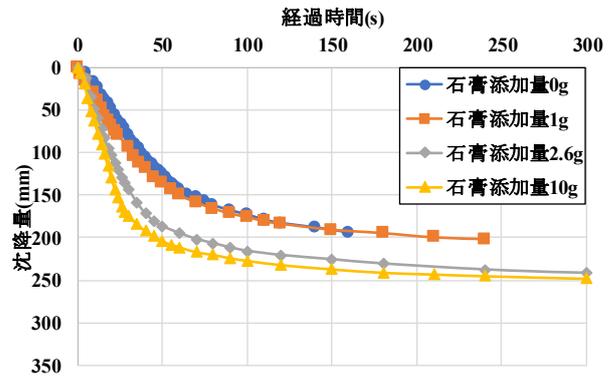
図 7 より、石膏添加量 2.6g の沈降速度が石膏添加量 0g の沈降速度より、高分子凝集剤添加量 0.01%では 5 倍程度、高分子凝集剤添加量 0.03%では 2 倍程度速くなった。

また、図 7 の高分子凝集剤添加量 0.01%時のサンプル A~C の比較より、Na 型ベントナイトの配合割合が大きくなると、沈降速度が遅くなるのがわかる。これは、Na 型ベントナイトの膨潤によるフロック密度の低下が発生すること、そしてチキソトロピーにより凝集が生じづらいことに起因すると考えられる。フロック密度の低下や凝集が進まず見かけの粒径が大きくなるので、沈降速度が低下することは、式(1)から理解することができる。

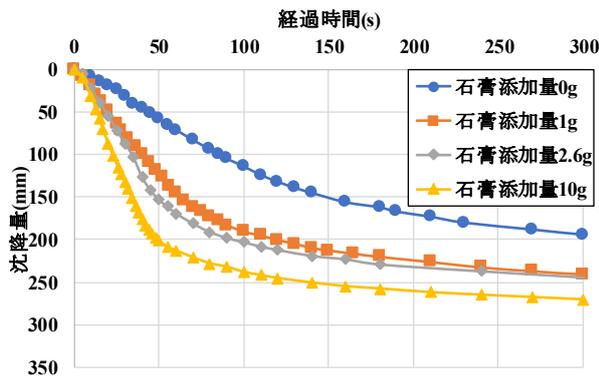
また、図 6 の(f)では、沈降速度が速いため、石膏添加による経過時間での沈降量の変化が見にくくなった。特に、石膏添加量 2.6g と石膏添加量 10g のサンプルは、経過時間 15 秒以前の 12 秒程度で沈降が完了した。



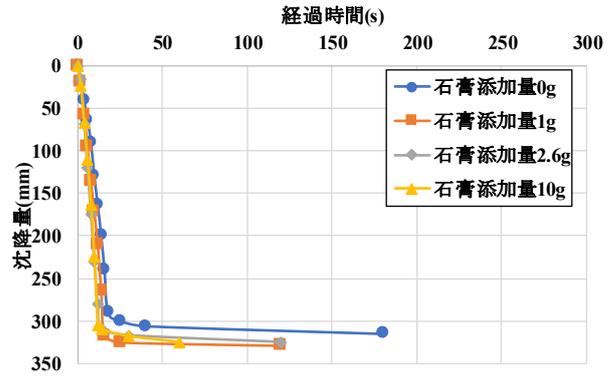
(a) サンプル A の沈降量 (高分子凝集剤添加量0.01%)



(e) サンプル C の沈降量 (高分子凝集剤添加量 0.03%)

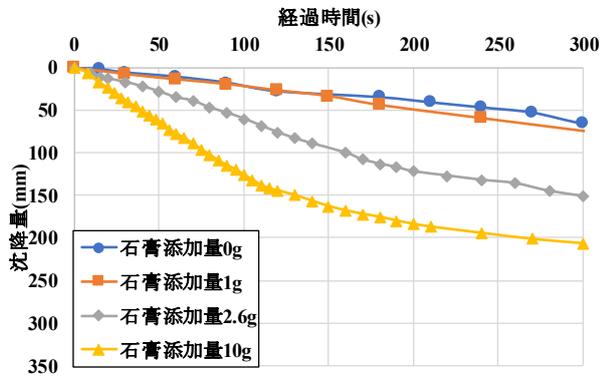


(b) サンプル B の沈降量 (高分子凝集剤添加量 0.01%)



(f) サンプル D の沈降量 (高分子凝集剤添加量 0.03%)

図 6 各サンプルの沈降量の時間的変化



(c) サンプル C の沈降量 (高分子凝集剤添加量0.01%)

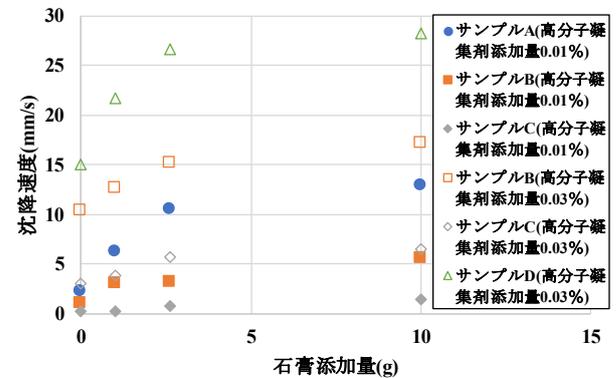
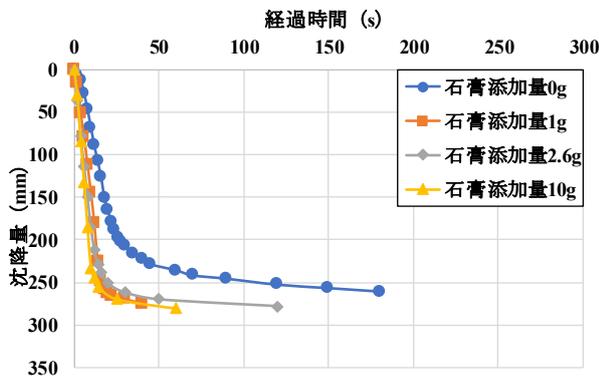


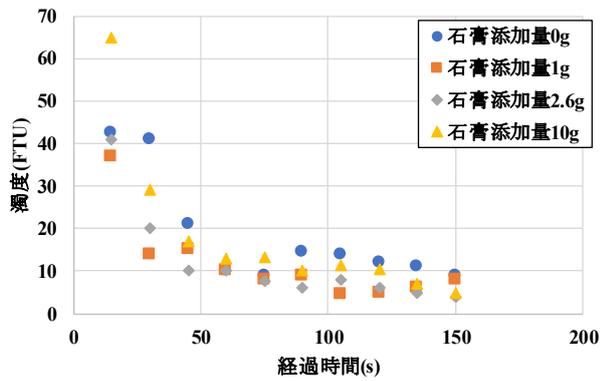
図 7 各サンプルの沈降速度と石膏添加量の関係



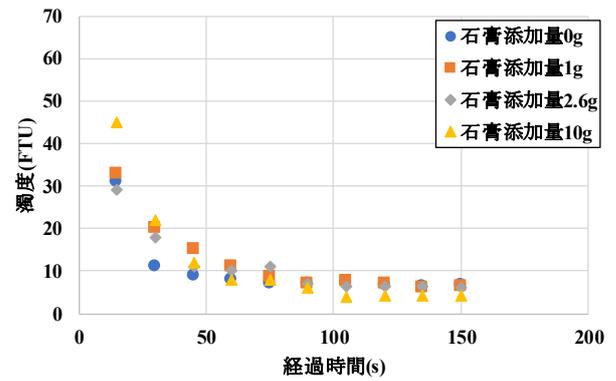
(d) サンプル B の沈降量 (高分子凝集剤添加量 0.03%)

そのため、石膏添加量 2.6g と石膏添加量 10g のサンプルに対しては、沈降速度算出において、経過時間 5 秒と 12 秒での沈降量の差を用いた。

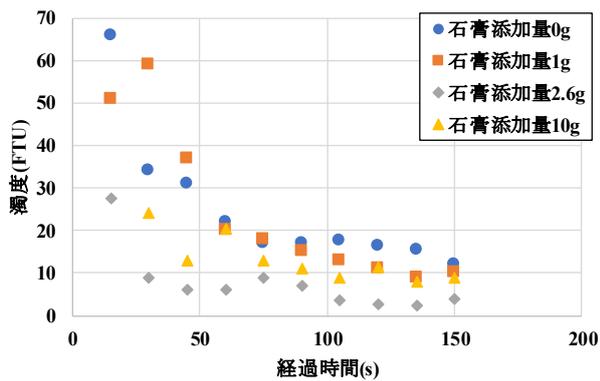
図 7 より、サンプル D は、石膏添加量 0g のサンプルにおいても沈降速度が速いが、石膏添加により沈降速度が向上しているため、石膏が凝集の補助剤として有効であることが推定される。



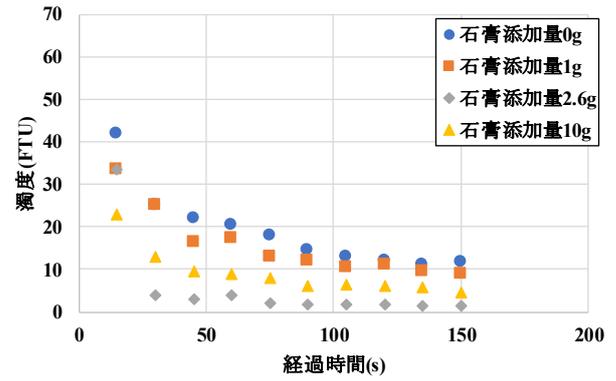
(a) サンプル A の濁度 (高分子凝集剤添加量0.01%)



(c) サンプル C の濁度 (高分子凝集剤添加量 0.03%)

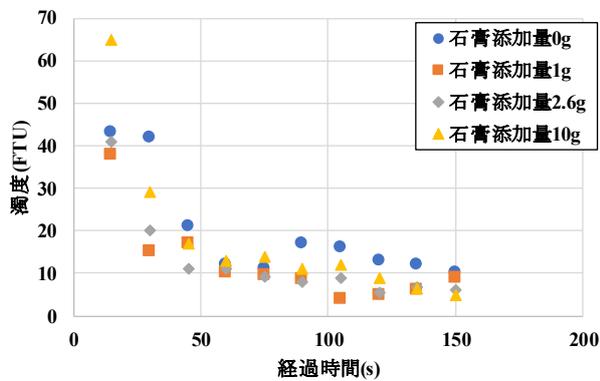


(b) サンプル B の濁度 (高分子凝集剤添加量 0.01%)

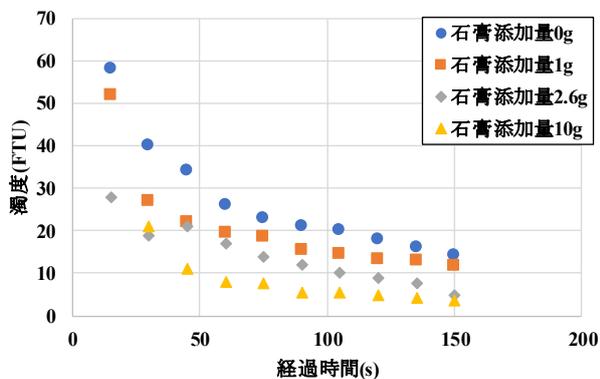


(f) サンプル D の濁度 (高分子凝集剤添加量0.03%)

図 8 各サンプルの濁度の時間的変化



(e) サンプル C の濁度 (高分子凝集剤添加量0.01%)



(d) サンプル B の濁度 (高分子凝集剤添加量 0.03%)

図 8 の(a)~(f)より、どのサンプルにおいても、150 秒時点の濁度が、石膏を 2.6g 添加することにより、添加 0g と比較して半分程度になった。

また、図 8 の(f)以外のサンプルにおいて、経過時間 15 秒時点で、石膏添加量 10g の濁度が一番高い値を示している。これは、過剰量の石膏を添加しており、上澄み液に石膏の溶解残りが存在しているためと考えられる。特に、(b)と(d)に関して、15 秒時点で濁度が 100 以上を示したため削除してある。ただし、図 8 の(f)に関して、図 6 の(f)より、石膏添加量 10g のサンプルは、経過時間 15 秒時点で粗大なフロックにおいて沈降が完了している。そのため、石膏添加量 10g のサンプルは、溶解残りの石膏の沈降も完了し濁度が低くなったと考えられる。

また、石膏を溶解度以上 (10g) 添加した場合にも、初期濁度値には、悪影響を与えるが、150 秒経過時においては、飽和量添加した場合の値と大きな差が生じなかった。

3.4.3 ゼータ電位に基づく凝集性能評価

(1) 実験概要

2.2 で述べたように、懸濁液の凝集沈殿過程には懸濁液のゼータ電位が密接に関係しているので、懸濁液への石膏添加によりゼータ電位がどのような影響を受けるのかを実験的に調査した。実験手順は、3.2 に述べたとおりである。

(2) 石膏添加がゼータ電位に及ぼす影響

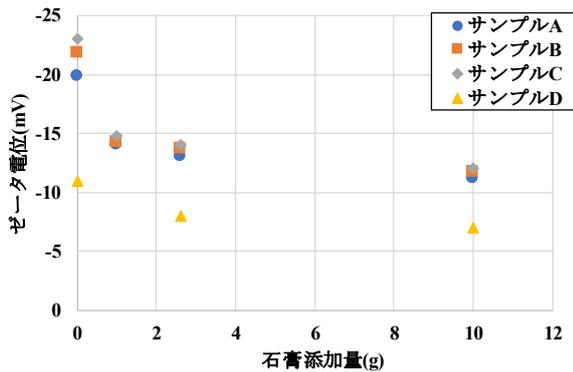


図 9 石膏添加量とゼータ電位の関係

図 9 は、石膏添加が懸濁液のゼータ電位変化に及ぼす影響を示したものである。図 9 より、どのサンプルにおいても石膏添加により懸濁液のゼータ電位の低下が見られることが確認できる。これは、石膏の主成分である硫酸カルシウムが溶解し、二価の Ca^{2+} が発生したことに起因すると考えられる。 Ca^{2+} は、カオリナイトや Na 型ベントナイトをはじめとする土粒子に吸着することが分かっており、これが表面負電荷を中和する³⁹⁾⁴⁰⁾。そのため、表面電荷を近似的に示すゼータ電位の低下が生じたと考えられる。コロイド分散系の安定性を評価する DLVO 理論の観点では、前述のように粒子表面電位差すなわちゼータ電位が低下することで、凝集しやすくなるとされている。今回の実験結果より、石膏添加と凝集性能に関係性があることが確認できる。

また、石膏を溶解度以上 (10g/L) 添加した際、ゼータ電位の低下が確認されたが、臼井・下飯坂⁴¹⁾によると、pH10 付近の石膏のゼータ電位は、-10mV 以上である。ゼータ電位測定は、各ゼータ電位のピークを平均化した値を用いているため、溶解せずに解け残った石膏が影響を与えたと考えられる。

(3) 石膏添加による懸濁粒子の凝集機構

石膏添加による懸濁粒子間の凝集現象を DLVO 理論⁴²⁾⁴³⁾に基づいて、考察する。本実験で使用した粘土は、層状ケイ酸塩であるため一次元の平板問題⁴⁴⁾として検討する。

以下の計算において、便宜的に無機凝集剤、高分子凝集剤や特異吸着の影響については無視するものとし、石膏添加が拡散電気二重層に与える影響のみを考慮する。

また、ゼータ電位は表面電位を擬似的に表すものであり、固定層を考慮しない表面電位は、イオン種やイオン濃度に影響を受けないと考えた。そして、通常石膏添加による pH の低下が発生するが、石膏を純水に対して溶解度 (2.6g/L) で添加すると pH6 程度であった。そのため、本研究で用いた pH10 付近では石膏による pH への影響を無視できると考え表面電位を石膏添加量 0g 時のゼータ電位として計算した。

DLVO 理論によると、帯電二表面間の全エネルギーは、拡散電気二重層の斥力と分子間力の引力のエネルギーの総和 U_t で表せる。

$$U_t = U_{vdw} + U_{el} \tag{7}$$

引力 U_{vdw} は、以下の通りである。

$$U_{vdw} = -A/12\pi h^2 \tag{8}$$

ここで、

A: ハマカー定数

h: 粒子間の距離 (nm)

となる。

ハマカー定数は、各微粒子の種類によって決定する。本計算過程において、 $3.1 \times 10^{-20} \text{J}$ (カオリナイト)、 $2.2 \times 10^{-20} \text{J}$ (Na 型ベントナイト) を用いる⁴⁵⁾。斥力 U_{el} は、以下の通りである。

$$U_{el} = (64\gamma^2 n_\infty kT / \kappa) \times \exp(-\kappa H) \tag{9}$$

ただし、

$$\gamma = \tanh(ez\psi_s / 4kT)$$

$$\kappa = \sqrt{e^2 \sum_i z_i n_\infty / \epsilon kT}$$

とする。

ここで、

i: イオン種

n_∞ : イオン種の溶液中の個数濃度

z_i : イオン種の価数

e: 電気素量 ($=1.60 \times 10^{-19}$)

k: ボルツマン定数 ($=1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$)

T: 絶対温度 (K)

ψ_s : 表面電位 (\approx ゼータ電位)

ϵ : 絶対誘電率 ($=6.95 \times 10^{-10}$)

H: 粒子表面からの距離 (nm)

とする。

また、 κ の逆数は、長さの次元を持ちデバイ長と呼ばれる。デバイ長は、拡散電気二重層の電位が e の逆数 (1/e) 倍に低下するのに要する距離を意味し、一般的に拡散電気二重層の厚さを示す指標となっている。 Ca^{2+} は、価数が二価であるため、ナトリウムイオンと比較して、デバイ長が $1/\sqrt{2}$ 倍になる。そのため、石膏添加によって、粒子間に働く斥力の範囲が小さくなる。ゆえに、石膏添加により、 Ca^{2+} が増加することで、斥力 U_{el} が低下する。

一方で、引力は溶液中のイオン種やゼータ電位に依存しないので、凝集しやすくなる。

本計算過程において、 ψ_s は図 9 より得られる石膏添加量 0g の時のゼータ電位である $\psi_s = -23 \text{mV}$ を用いる。(8), (9) より、全エネルギー U_t は、

$$U_t = (64\gamma^2 n_\infty kT / \kappa) \times \exp(-\kappa H) - A/12\pi h^2 \tag{10}$$

となる。

この式(10)により得られる U_t と平板間距離 H の関係をカオリナイトの場合に図示した結果を図 10 に、Na ベントナイトの場合に得られた結果を図 11 に示す。イオン濃度や価数が増えることで、極大値 U_t が負をとる場合は、分子間力により凝集すると考えられる。

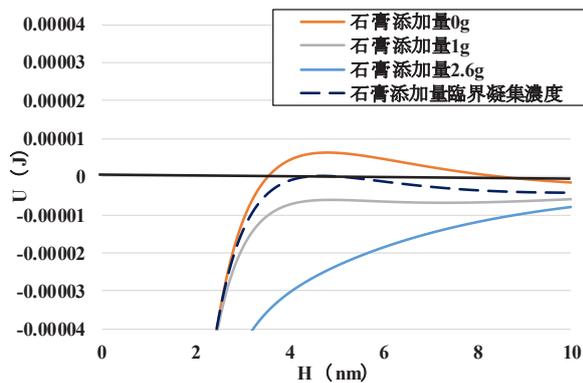


図 10 石膏添加量と全エネルギー曲線 (カオリナイト)

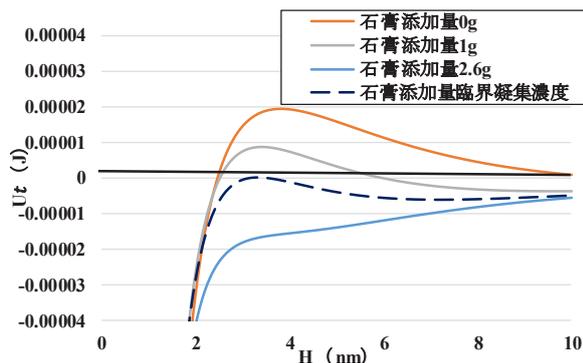


図 11 石膏添加量と全エネルギー曲線 (Na 型ベントナイト)

図 10 より、カオリナイトは、石膏を 1g 添加することで、図 11 より、Na 型ベントナイトは、石膏を 2.6g 添加した時に、分子間力の卓越による凝集が生じると考えられる。図 11 より、Na 型ベントナイトの割合が大きくなると、より多くの石膏添加が必要になると考えられる。そのため、図 7 において Na 型ベントナイトの割合が増加するにつれて、石膏添加量増加による沈降速度がより大きく改善する理由として考えられる。

また、図 10、図 11 のように、溶液中の石膏添加量が多くなると、二粒子間の全エネルギーが低下していく。添加量がある塩濃度 C を超えると、全エネルギーが負となり、急速な凝集が生じる。そのときの塩濃度 C は、臨界凝集濃度 C_c とよばれる。図 10、図 11 のように、石膏添加量を臨界凝集濃度で添加すると、点線のように極大値が 0 の値になり、急速に凝集が起こる。 C_c は、以下の通りである。

$$C_c = 2.13 \times 10^5 \varepsilon^3 (kT)^2 \gamma^4 / A e^6 z^6 N_a \quad (11)$$

式(11)に、表面電位として、今回の用いた試料のゼータ電位である -23mV を用いると、Na 型ベントナイトとカオリナイトは、それぞれ $C_c = 1.44(\text{g/L})$ 、 $C_c = 0.72(\text{g/L})$ となり、石膏を C_c で与えられる臨界凝集濃度以上添加した場合、懸濁液粒子表面において急速な凝集が発生する結果となる。よって、図 10、図 11 に示すように、カオリナイト同士の凝集においては 1g 以上添加、Na 型ベントナイト同士の凝集において石膏を飽和溶解量である 2.6g 以上添加したとき、石膏添加による凝集性能向上が期待できることがわかる。

同様の理由により、現場発生土であるサンプル D においても、石膏添加により凝集が発生し、凝集性能の向上が生じたと考えられる。

4. 石膏添加による凝集沈殿物からの自然由来重金属溶出抑制効果

4.1 実験概要

ここでは、既往の研究において砒素の溶出抑制に寄与しているとされている石膏を現場試料に加えて凝集沈殿工程を行うことによって、石膏が無機凝集剤の補助剤としてだけでなく、砒素の溶出抑制に及ぼす影響について検討した。

また、現行の環境庁告示 46 号に基づく溶出試験は、アルカリ条件下ではなく、中性条件下であるため、中性条件を用いた。

4.2 実験方法

溶出試験の流れは、以下の通りである。1)~3)について、環境庁告示 46 号の規定に従って行った。4)~8)については、JIS K 0102 に従って行った。

- 1) 凝集沈殿試験で得た凝集沈殿物試料 (単位 g) と溶媒 (純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が 5.8 以上 6.3 以下となるようにしたもの) (単位 mL) とを体積比 10% の割合で混合させた。
- 2) 調整した試料液を常温 (おおむね 20°C)、常圧 (おおむね 1 気圧) で振とう機 (あらかじめ振とう回数を毎分約 200 回に、振とう幅を 4cm 以上 5cm 以下に調整したもの) を用いて、6 時間連続して振とうさせた。
- 3) 試料を 30 分静置後、毎分 3000 回転で 20 分間遠心分離した後の上澄み液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とした。
- 4) 検液をビーカーに入れ、 HNO_3 を 1mL 入れた後、加熱煮沸を行った。
- 5) 放冷した後、100mL ポリ容器に移し入れた。
- 6) インジウム In (1 $\mu\text{g/mL}$) を 1mL 加えた。
- 7) 水を入れて重量法によって全て 100mL とした。
- 8) ICP-MS により定量、In 内標準法を行った。

4.3 実験試料

表 7 に、X-ray Fluorescence (XRF) による現場発生土の化学組成分析結果を示す。表 7 に関して、1%未満の酸化物は省略した。試料は、粉末プレス法を用いて 50kPa の圧力で 1 分間プレスした。XRF 試験装置は、Rigaku 社の ZSX Primus2 を使い、ホウ素以降の元素を測定した。なお、砒素は微量であるため検出されなかった。

表 7 現場発生土の化学組成 (質量%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
46.21	21.70	13.34	7.32	3.82	1.73

4.4 実験条件

実験条件は、表 8に示す通りである。

表 8 実験条件

サンプル D(g)	10
石膏の種類	二水石膏
石膏添加量 (g)	0, 1, 2.6, 10
pH 調整剤	高炉セメント B 種
pH 調整剤添加量(g)	0.8
pH 調整剤添加後 pH	12.2~12.3
無機凝集剤	PAC
無機凝集剤添加量 (g)	1.0
無機凝集剤添加後 pH	10.10~10.20
高分子凝集剤	アニオン系
高分子凝集剤添加量 (%)	0.01 or 0.03

4.5 石膏添加による砒素溶出抑制効果

石膏添加によって、凝集沈殿物からの砒素の溶出濃度がどのように変化するかを見るため、凝集沈殿工程の際に石膏を添加した場合と、比較のために石膏を添加しなかった計 4 サンプルの凝集沈殿物において溶出試験を行った。図 12 に、石膏添加量を変化させたときの砒素溶出量の試験結果を示す。全ての計算結果は、乾燥土壌単位質量当たりの溶出量 E_{uni} として算出する。溶出量は、以下の式(12)で求めた。

$$E_{uni} = EV / m_s \quad (12)$$

ここで、

E:溶出濃度(g/L)

V:溶液体積(L)

m_s :凝集沈殿物に含まれる土壌の乾燥質量(g)

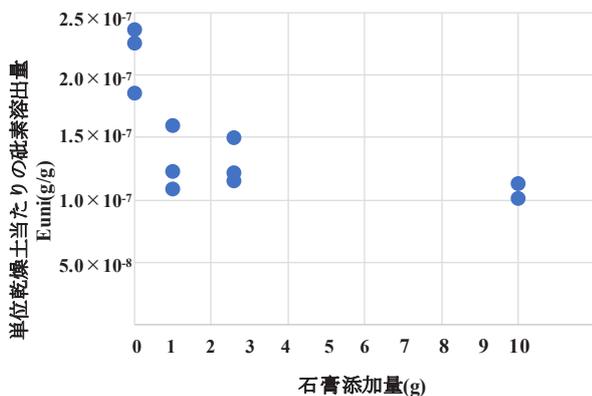


図 12 石膏添加量と単位乾燥土当りの砒素溶出量

図 12 より、石膏添加量によって砒素溶出量に顕著な差が見られた。これは、2.3 で述べたように石膏添加によって凝集沈殿物からの砒素の溶出抑制効果が得られたといえる。石膏添加量 1g 以上添加することで、添加量 0g と比較して、単位乾燥土当りの砒素溶出量が 1/2 程度に低下した。また、石膏添加量 1g と 2.6g では、ばらつきを考慮すると、単位乾燥土当りの砒素溶出量に差が生じていない。これにより、石膏添加は凝集沈殿過程における無機凝

集剤の補助剤として作用するだけでなく、凝集沈殿物からの砒素の溶出抑制効果も期待できることが確認できた。

5. 結論

本研究により、建設汚泥の中間処理における凝集沈殿過程における石膏添加の効果に関して以下の知見が得られた。

- 1) セメント含有による高い pH のカオリン・Na 型ベントナイトの混合粘土を汚泥サンプルとして用いたサンプルに石膏を添加することにより、沈降速度が 2 倍以上に上昇するとともに上澄み液の濁度値は半分以下に低下する。
- 2) 凝集性能を低下させる Na 型ベントナイトの割合の大きい汚泥サンプルにおいても、石膏添加により凝集性能が向上した。
- 3) 東京都内から採取された現場土試料に石膏を添加した際にも、カオリンと Na 型ベントナイトの混合粘土サンプルと同様の結果が得られ凝集性能の向上が確認された。
- 4) 石膏添加により凝集性能が向上する要因は、石膏の添加に伴い懸濁液のゼータ電位の絶対値が低下することで、土粒子同士の反発が軽減されるためである。
- 5) 石膏添加により、凝集性能が向上することは、DLVO 理論によって把握できた。
- 6) 凝集沈殿工程において石膏を添加することで、凝集性能の向上だけでなく、土壌中の砒素の溶出抑制に対しても効果があることが確認された。
- 7) 砒素の溶出量が増加するセメント含有による高い pH の建設汚泥に対して、石膏を添加することで、砒素溶出量が 1/2 程度に低下することが確認できた。

謝辞

本研究の実施に当たり、早稲田大学大学院修士課程在学中に病に倒れて帰らぬ人となった堀田翔平さんの優れた知見と実行力なしには、この研究の成果の多くが得られることがなかったことを記して、感謝の言葉とする。

参考文献

- 1) 国土交通省：大深度地下使用法を適用した事例、http://www.mlit.go.jp/toshi/daisei/crd_daisei_tk_000014.html, (参照 2019.09.22).
- 2) 木村理聡, 武本敏男, 中山俊雄, 松村真人：5. 沖積層の重金属類含有量(その 4), 平成21年度土木技術支援・人材育成センター年報, pp. 295-298, 2009.
- 3) 中山 哲：東京低地部地盤での自然由来の重金属類含有量(総括編), 平成24年度土木技術支援・人材育成センター年報, pp.233-238, 2012.
- 4) 三浦俊彦, 高田尚哉, 中村哲, 足立邦靖, 守屋洋一, 日笠山徹巳：鉄粉を利用した砒素汚染土壌の洗浄無害化技術, 大林組技術研究所報, No.77, pp. 1-7, 2013.
- 5) 建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニユ

- アル検討委員会：建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル(暫定版), pp.10-18, 2010.
- 6) 北岡幸：自然由来の重金属等に係る調査及び対策について, 地球環境, Vol.15, No.1, pp. 23-30, 2010.
- 7) 山本達生, 岩田将英, 野田兼司, 須江まゆ, 増田昌昭, 河野浩之：自然由来ヒ素汚染土壌の分離浄化処理工法の開発, 前田技術研究所報, Vol.57, p. 7, 2016.
- 8) 設楽和彦, 毛利光男, 石鍋誠一, 江口崇, 山本千絵, 田中仁志：泥水式シールド一体型の自然由来砒素汚染土壌浄化技術の実証と性能評価, 地盤工学会誌, Vol.11, No.4, pp. 315-325, 2016.
- 9) 浅井靖史, 小林正典, 山崎将義, 石渡寛之, 佐藤靖彦：砒素等汚染シールド泥水の浄化技術の開発, 西松建設技報, VOL.39, pp. 1-6, 2016.
- 10) 常松哲, 植松えり子, 齋藤謙一, 田村紘基：石膏粉添加による土壌中の自然由来ヒ素の溶出抑制とその機構, 農業農村工学論文集, No278, pp. 63-72, 2012.
- 11) 鶴岡佑樹, 伊藤浩：鉄粉を用いた自然由来重金属汚染細粒土の浄化技術の検討, 東急建設技術研究所報, No. 42, p. 85, 2016.
- 12) 財団法人 化学物質評価研究機構：CERI 有害性評価書 アクリルアミド, CERI 有害性評価書, 2007, 31p.
- 13) 田端健二, 石橋矩久：魚類に及ぼすアニオン性ならびにノン性ポリアクリルアミド系高分子凝集剤の亜急性毒性, 水質汚濁研究, 第7巻, 第6号, pp. 361-368, 1984.
- 14) 独立行政法人土木研究所：建設汚泥再生利用マニュアル, 大成出版社, 2008, 298p.
- 15) 鈴木守：高子凝集剤の利用, 高分子, 21(11), pp. 586-591, 1972.
- 16) 川村和明：高分子凝集剤の開発と今後の展望, 高分子, 51巻, 7月号, pp. 504-507, 2002.
- 17) 内山策郎, 谷口正浩：天然高分子凝集剤"メイプロフロック", 紙パ技協誌, 25(2), pp. 83-85, 1971.
- 18) 赤江剛夫, 後藤光喜, 石黒宗秀：農地土壌の分散凝集特性とその影響要因について, 農業土木学会集, No219, pp. 63-70, 2002.
- 19) 安池慎治, 下垣久：石膏ボード廃棄物のリサイクルに関する現状調査・分析-脱石膏需要に及ぼす今後の影響推定-, 電力中央研究所研究報告書, V04019, p. 14, 2005.
- 20) 坪井広美, 田中隆利, 相川徳尚, 野本雅：砂礫土地盤での大断面泥土圧シールドにおける切羽添加材の計画と施工結果, 西松建設技報, VOL.24, pp. 37-42, 2001.
- 21) 鬼形正伸：ベントナイトの特性とその応用, 粘土科学, 46巻, 2号, pp. 131-138, 2007.
- 22) 谷原紘一, 中川雅直：高分子凝集剤によるベントナイト懸濁液の凝集におよぼす交換性陽イオンの影響, 日本化学会誌, 1975 巻, 5号, pp. 790-795, 1975.
- 23) 飯塚芳雄, 橋本修左：建設工事から発生する泥水の処理・処分について, 粉体工学会誌, 15巻, 5号, pp. 283-291, 1978.
- 24) 国土交通省：平成 24 年度建設副産物実態調査結果参考資料, http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/region/recycle/pdf/fukusanbutsu/jittachousa/H24sensusekka_sankou.pdf, 2014, (参照 2019.09.22).
- 25) 阪本廣行, 山本博之, 大原直：建設汚泥のリサイクルについて, 廃棄物学会誌, Vol.12, No.3, pp. 150-160, 2001.
- 26) 郷田昭一：汚泥の濃縮・脱水技術の現状, 粉体工学会誌, 38(3), pp. 177-183, 2001.
- 27) 特許庁：平成 17 年度 標準技術集水処理技術, 1-2-1 凝集剤, pp. 12-22, 2006.
- 28) 阿久根頼一, 鳥居芳典：高分子凝集剤, 有機合成化学協会誌, 36 巻, 4号, pp. 314-317, 1978.
- 29) 谷本照巳, 星加章：大阪湾と江田内湾における懸濁粒子の沈降速度, 海の研究, 3巻, 1号, p. 16, 1994.
- 30) 萬康明, 北川靖夫：動電音響法による粘土鉱物のゼータ電位に吸着イオン種が及ぼす影響, 粘土科学, 第41巻, 第3, pp. 128-134, 2002.
- 31) 赤江：代掻き濁水の凝集沈降剤の検索と施用法の検討-代掻き濁水のカルシウム塩添加による凝集沈降浄化法 (2) -, 土壌の物理性, 第64号, pp.45-52, 1992.
- 32) Manning, B.A. and S. Goldberg: Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface, Environ. Sci. Technol., 31, pp. 2005-2011, 1997.
- 33) 高橋良, 垣原康之, 原淳子, 駒井武：堆積岩からの砒素の溶出過程と風化に伴う溶出量の変化, 地質雑誌, 第117巻, 第10号, pp. 566-578, 2011.
- 34) 地盤工学会:土質試験の方法と解説, 2009, 901p.
- 35) 赤木寛一, 毛利光男, 田中仁志, 石田聖一：土の塑性指数と pH に着目した土壌洗浄における凝集沈殿・脱水プロセス管理, 土木工学会論文集 G, Vol62, No3, pp. 359-368, 2006.
- 36) 加藤俊雄, 内山恵, 新生健太郎, 亀井翼, 眞柄 泰基：鉄-シリカ無機高分子凝集剤の特性に関する研究, 衛生工学シンポジウム論文集, 第 8 回衛生工学シンポジウム, pp. 217-220, 2000.
- 37) 市原真紀子, 西尾孝之：上水道からの凝集剤回収法とそのリン除去能の検討, 水環境学会誌, Vol.34, No.12, pp. 183-189, 2011.
- 38) 井出哲夫：水処理工学—理論と応用—第二版, 技報堂出版株式会社, p. 67, 1993.
- 39) 和田 信一郎：土壌中における重金属類の動態, 地球環境, Vol.15, No.1, pp. 15-21, 2010.
- 40) 喜田大三：土の分散・凝集, 日本土壌肥料学会誌, 第33巻, 第8号, pp. 397-404, 1962.
- 41) 臼井進之助, 下飯坂潤三：懸濁液の凝集と分散について, 環境資源工学, 1959巻, 第11号, pp. 5-11, 1959.
- 42) 社団法人日本化学会：コロイド化学 I -基礎及び分散・吸着-, 東京化学同人, 1995, 418p.
- 43) 大島広行：微粒子の分散・凝集メカニズムとその評価—DLVO 理論の完全理解, ハマカー定数・ゼータ電位の評価方法, ポテンシャル曲線の作成法, 情報機構, pp. 21-29, 2011.
- 44) 足立泰久, 岩田進午：土のコロイド現象, 学会出版センター, 2003, 451p.
- 45) Bruce Eric Novich and Terry Arthur Ring: Colloid Stability of Clays Using Photon Correlation Spectroscopy, Clays and Clay Minerals, Vol.32, No.5, p. 404, 1984.

(2018. 10. 16 受付)

Enhancement of flocculation performance during the intermediate treatment process of a construction sludge using gypsum powder

Takahiro KAGEYAMA¹, Yuki INOUE², Hirokazu AKAGI³ and Mitsuo MOURI⁴

- 1 Graduated Department of Civil and Environmental Engineering, Graduate School of Waseda University
- 2 Department of Civil and Environmental Engineering, Graduate School of Waseda University
- 3 Faculty of Science and Engineering, Waseda University
- 4 Soil Remediation Division, Engineering Headquarters, Shimizu Corporation

Abstract

During the coagulating sedimentation process of a construction sludge conducted in an intermediate treatment plant, polymeric flocculants are frequently used. However, since it is concerned with the toxicity of unreacted monomers included in the polymer coagulant, it is difficult for a construction sludge treated with a polymer flocculant to be accepted at the final disposal site. In order to reduce the amount of polymer flocculants to be added, the gypsum powder is employed as a material to assist the flocculation by combining a polymer coagulant with an inorganic coagulant during the coagulation sedimentation stage. Consequently, it was confirmed that the electric zeta potential of the clay slurry suspension was decreased by the addition of the gypsum powder and the aggregation performance was highly improved. In addition to this, it was confirmed that the addition of a gypsum powder to a sludge generated at a construction site including an arsenic material reduced the elution of an arsenic material originating from nature. It is expected for the employment of a gypsum powder to prevent the elution of naturally derived arsenic material from the soil generated by the underground construction.

Key words: gypsum, polymer coagulant, zeta-potential, arsenic, control of elution