九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

高圧脱水固化処理による汚染粘土の強度増加と有害物質の溶出低減効果

笠間，清伸
九州大学大学院工学研究院建設デザイン部門

善，功企
九州大学大学院工学研究院建設デザイン部門

陳，光斉
九州大学大学院工学研究院建設デザイン部門

倉富，樹一郎
国土交通省港湾局環境・技術課

https://hdl.handle.net/2324/21963

出版情報：土木学会論文集C. 63 (2), pp.544-552, 2007-06. Japan Society of Civil Engineers
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

土木学会論文集Ｃ　Vol.63 No.2, 544-552, 2007. 6

高圧脱水固化処理による汚染粘土の強度増加と有害物質の溶出低減効果

笠間　清伸[1]・善　功企[2]・陳　光斉[3]・倉富　樹一郎[4]

[1]正会員　九州大学助教 大学院工学研究院建設デザイン部門（〒819-0359 福岡市西区元岡744）
E-mail:kasama@civil.kyushu-u.ac.jp

[2]正会員　九州大学教授　大学院工学研究院建設デザイン部門（同上）

[3]正会員　九州大学准教授　大学院工学研究院建設デザイン部門（同上）

[4]正会員　国土交通省　港湾局　環境･技術課（〒110-8918 東京都千代田区霞ヶ関2-1-3）

本論文では，重金属，トリブチルスズ(TBT)およびトリフェニルスズ(TPT)を含む汚染粘土を対象に，固化材等を混合し高圧で機械脱水を行う手法(以下，高圧脱水固化処理とよぶ)を用いて，汚染粘土の強度特性の改善および汚染粘土中に含まれる有害物質の溶出低減効果を調べた．得られた結論をまとめると以下のようになる．(1) 固化材添加率30%および脱水圧力10MPa以上の作製条件において,10MPaを超える一軸圧縮強度を有する固化処理土を作製できる． (2)高圧脱水固化処理により，汚染粘土からの重金属の溶出を環境基準値以下に低減できる．(3) 高圧脱水固化処理後の汚染粘土からのTBTとTPTの溶出量は，アルカリ性領域において，溶媒のpHの指数関数として表すことができる．

Key Words : *cement mixing, dehydration, strength, leachate, pollutant, sediment*

1. はじめに

近年の廃棄物処分量の増大に伴って，既存の処分場が飽和状態となっていることから，港湾施設の整備や維持に伴って発生する大量の浚渫土砂を効率よく減容化し有効利用する技術が強く求められている．これまで，浚渫粘土に代表される高含水比粘土を比較的小さな圧力で脱水したあと砕いて盛土材[1)2)]や緑地用土[3)]などの地盤材料として利用したり，あるいは溶融圧縮や焼成処理[4)]によりタイルやレンガとしての小型の構造材として用いるなどの試みがなされてきた.

浚渫土砂は，天然由来の土砂も含むが，生活廃水や工場廃水中の浮遊粒子分が流入することから，重金属類や人工合成化学物質を処分の際の判定基準を超えて含有することがある．その中でも，船底防汚塗料や漁網防汚剤として使用されていたトリブチルスズ(TBT)およびトリフェニルスズ(TPT)などの有機スズ系化合物は，野生生物の生殖機能やホルモン代謝への悪影響などをもたらす外因性内分泌撹乱化学物質（環境ホルモン）として認識されており，1998年に環境省が作成した「環境ホルモン戦略SPEED’98」では，人の健康および生態系に重大な影響を及ぼす有害な環境ホルモンとして優先的にリスク評価に取り組む6物質の一つに指定されている．また，2001年には，IMO(国際海事機関)により「TBTを含む有機スズ系船舶用塗料の使用規制に関する条約」が採択されている．このような状況から，浚渫土砂中の有機スズ系化合物の適切な処理方法が必要とされ，例えばドイツのハンブルグ港では，浚渫土砂に含まれるTBTや有機有害物質の削減に向けて，電気化学的酸化作用を利用した研究[5)]が行われている.

このような背景から，著者らは，有害物質を含む浚渫粘土の再資源化・無害化手法として，浚渫粘土に固化材等を混合した直後，高圧で機械脱水するという低コスト機構を用いて，浚渫粘土に含まれる有害物質を不溶化し，かつコンクリートに匹敵する圧縮強度まで改良する環境配慮型のリサイクル技術の開発を行ってきた[6),7)].

本論文では，その基礎的な研究として，重金属類，TBTおよびTPTを含有する浚渫粘土に，「固化材等の混合および高圧機械式脱水」(以下，高圧脱水固化処理とよぶ)を施し，強度特性の改善および有害物質の溶出抑制効果を調べた．また，TBTとTPTの溶出量を低減するための添加剤とその最適な配合条件についても検討した.

表-1 汚染粘土の有害物質の含有量

有害物質名	乾重あたりの含有量	土壌含有量基準*
カドミウム又はその化合物(Cd)	1.45 mg/kg	<150 mg/kg
六価クロム化合物(Cr[VI])	＜0.5mg/kg	<250 mg/kg
鉛又はその化合物(Pb)	476 mg/kg	<150 mg/kg
砒素又はその化合物(As)	9.15 mg/kg	<150 mg/kg
水銀又はその化合物(Hg)	7.77 mg/kg	<15 mg/kg
セレン又はその化合物(Se)	0.33 mg/kg	<150 mg/kg
全クロム(T-Cr)	172 mg/kg	—
トリブチルスズ(TBT)	174 mg/kg	—
トリフェニルスズ(TPT)	56.6 mg/kg	—

*:土壌汚染対策法での土壌含有量基準

表-2 汚染粘土の物理特性

試料名	汚染粘土
液性限界 w_L(%)	85.7
塑性限界 w_P(%)	33.5
塑性指数 I_P	52.2
土粒子密度 ρ_s(g/cm^3)	2.43
強熱減量(%)	15.7

表-3 供試体の作製条件

母　材	汚染粘土
初期含水比	1.5w_L　(w_L:液性限界)
固化材	高炉スラグセメントB種 低アルカリ型セメント(2種類)
固化材添加率(%)	10, 20, 30
載荷圧力(MPa)	5, 10, 15, 20
添加剤	活性炭，ベントナイト， カオリン粘土，ゼオライト
添加剤混合率(%)	10, 30
養生日数(日)	28
養生方法	恒温湿潤養生
強度試験	一軸圧縮試験
溶出試験	資機材等の材質に関する試験 環境庁告示13号および46号

2. 実験概要

(1) 試料の物理特性および有害物質の含有特性

実験には，表-1に示す成分の有害物を含む海成粘土(以下，汚染粘土とよぶ)に凝集沈殿処理を行った後，試料として用いた．ここで，セレンまたはその化合物の含有量は，水素化物発生AAS法により，それ以外の重金属の含有量は，底質調査方法に準じて測定した．トリブチルスズとトリフェニルスズは，外因性内分泌撹乱化学物質調査暫定マニュアルXに準じて測定した．汚染粘土に対する凝集沈殿試験の結果[8]から，粘土に残留するTBTの濃度は凝集剤の添加量に応じて変化することが明らかとなっている．本実験では，鉄シリカ無機高分子凝集材を海水1Lに対して0.3mLの割合で混合した溶媒を用いて凝集沈降処理を行った．表-2に試料の物理特性を示す．高圧脱水固化処理した供試体の溶出試験では，表-1に示した試料が含有する有害重金属の中でも含有量が比較的多かった六価クロム(Cr[VI])，全クロム(T-Cr)，鉛(Pb)，砒素(As)，全水銀(T-Hg)および有機スズ系化合物のトリブチルスズ(TBT)とトリフェニルスズ(TPT)を測定対象とした．現在，TBTとTPTに関する明確な基準値は存在しないが，2001年に環境庁が，水質評価の目安値として，公共水域では，TBTとTPTともに0.01μg/L，船舶ドック等発生源付近水域は0.1μg/Lを示している．

(2) 供試体作製法

高圧脱水固化処理した汚染粘土の強度特性の評価を行うために，高圧機械脱水できるモールドを作製し，固化材添加率と載荷圧力を変化させて固化処理土を作製した．図-1は，供試体作製モールドの概略図である．試料が充填される部分は，内径50mmで高さ250mmの円柱形である．モールドの特徴は，1)供試体の周面および上下面にろ紙を配置することで供試体からの脱水を促進する，

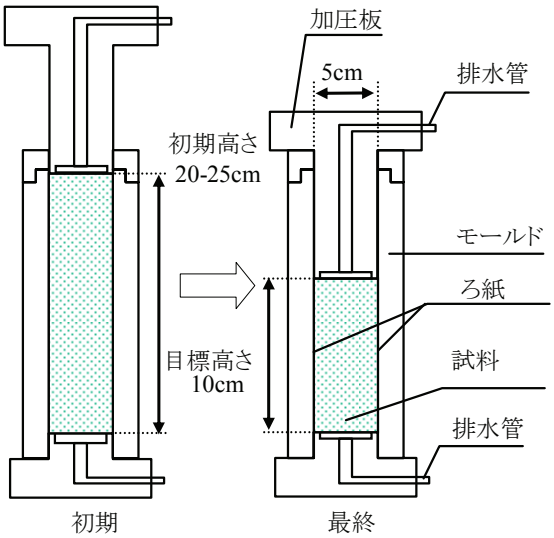


図-1 供試体作製モールド

2)脱水後の試料を一軸圧縮試験の供試体として直接用いることができる点である．表-3に供試体の作製条件を示す．固化材には高炉スラグセメントB種と2種類の低アルカリ型セメントを用いた．2種類の低アルカリ型セメント自体の平均pHは，それぞれ8.0～8.4と9～10であり，図中では「低アルカリ型セメント1」および「低アルカリ型セメント2」として表す．固化材添加率は，母材の乾燥重量に対する比率で10, 20, 30%とした．荷重の載荷方法は，加圧板に一定圧力を載荷して脱水が終了するのを待つ定圧載荷方式を採用し，脱水圧力を5, 10, 15,

20MPaとした．このような実験条件で作製した供試体を恒温湿潤条件で28日養生した後，一軸圧縮試験を行った．

さらに，有害物質の溶出を低減させることを目的として，吸着効果の高いとされる活性炭，ベントナイト，カオリン粘土およびゼオライトを添加剤として混合し供試体を作製した．活性炭は，平均粒径を2mmと850μmの2種類の単一粒径に調整して用いた．ゼオライトは，市販されている平均粒径が2mmの単一粒径で構成される人工ゼオライトを用いた．添加剤の混合率は，対象とする粘土の乾燥重量の10%と30%とした．

(3) 溶出試験方法

供試体からの溶出する有害重金属等を評価するために厚生省告示第 45 号「資機材等の材質に関する試験」を主用な溶出試験方法として採用した．この方法は，水に接する資機材等からの成分の溶出を評価する試験法であり，満足すべき溶出量は「水道施設の技術的基準を定める省令」の別表第二で定められている．これは，高圧脱水固化処理した供試体の用途として，湾岸付近の海中で，消波ブロック等の海洋構造物としての再利用を想定しているため，このような水周りのコンクリートとしての溶出試験を採用した．供試体の寸法は，一軸圧縮試験と同じ直径 50mm で高さ 100mm である．

この溶出試験に加えて，環境庁告示 13 号(汚泥に係わる再生利用の認定の申請書に添付する書類及び図面並びに再生利用の内容等の基準値)および 46 号(土壌の溶出試験方法）による溶出試験も行った．これら 2 つの試験法は，粉砕した供試体に振動を加えた条件での溶出試験のため，有姿状態の供試体でかつ静置条件での溶出特性を調べる資機材等の材質に関する試験より厳しい条件で行う試験法である．

a) 資機材等の材質に関する試験

実験方法を簡単に以下に示す．28日間養生した供試体を1Lの溶媒(pH:7.0±0.1，硬度：45±5mg/L，アルカリ度：35±5mg/L，残留塩素：2.0±0.2mg/L)に浸水させる．供試体を溶媒の中に1日静置した後，1日ごとに溶媒を交換する．また，試験時の固液比は，試験法に準じて溶媒1Lにつき試料の表面積が50cm^{2}以上となるようにした．そして，溶出日数3日目の溶媒を，溶出試験の検液とする．資機材等の材質に関する試験では通常は，3日目の溶媒に対する溶出試験で終了となるが，本研究では，溶出量の時間変化を調べるために，溶出期間6, 9, 12, 15日目まで溶出試験を継続した．ただし，6日目からは，溶媒を3日ごとに各段階で交換することとした．本論文では，溶媒を交換する回数をサイクル数とよぶ．

b) 環境庁告示13号および46号による溶出試験

環境庁告示13号溶出試験では，5mm以下の粒径に粉砕した供試体に，固液比(試料重量1gに対する溶媒体積mLの重量体積比)が10になるように蒸留水(pH:7.8-8.3)を加える(混合液量500mL以上)．その後，常温状態で振とう機(200回転/分)を用いて6時間振とうする．振とう後，

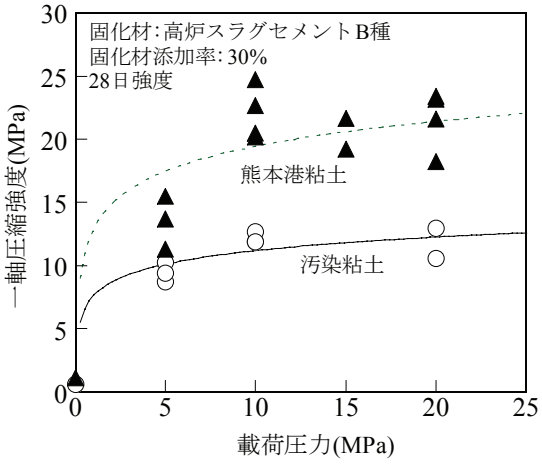


図-2　一軸圧縮強度と載荷圧力

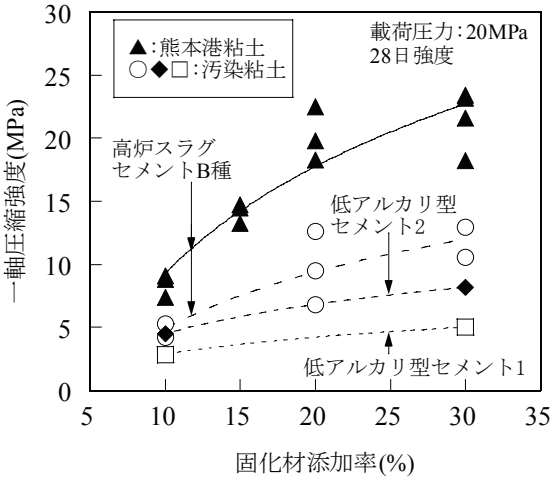


図-3　一軸圧縮強度と固化材添加率

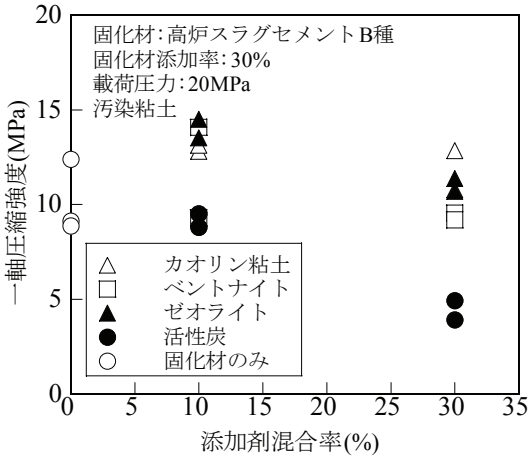


図-4　一軸圧縮強度と添加剤混合率

表-4　重金属の溶出試験結果(3日目)

固化材添加率	添加剤		T-Cr (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Pb (mg/L)	As (mg/L)	T-Hg (mg/L)	pH
0%	0%		$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	8.3
10%	0%		$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	10.4
30%	0%		$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	11.3
	活性炭 (粒径 2mm)	10%	$<1.0\times10^{-2*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	10.1
		30%	$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	10.4
	ベントナイト	10%	$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	10.7
		30%	$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	10.7
	カオリン	10%	$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	10.5
		30%	$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	10.2
	ゼオライト	10%	$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	10.5
		30%	$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	11.1
基準値 (mg/L)	―		―	5.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}	―

*:測定限界値(下限値)

10分以上静置し，上澄み液を分画径1μmのGPS(グラスファイバーフィルター)で吸引ろ過し，検液とした．

環境庁告示46号溶出試験では，2mm以下に粉砕した供試体に，固液比(環境庁告示13号溶出試験と同様の定義)が10になるように蒸留水(pH:5.8-6.3)を加える(混合液量500mL以上)．その後，常温状態で振とう機(200回転/分)で6時間振とうする．振とう後，10分以上静置する．通常は上澄み液を，孔径0.45μmのメンブレンフィルター(有機性膜)で吸引ろ過するが，TBT，TPTが有機性膜に吸着する性質を考慮し，環境庁告示13号と同様の1μmのGPSで吸引ろ過し検液とした．

3. 一軸圧縮強度特性

図-2に固化材添加率が30%の場合の一軸圧縮強度と載荷圧力の関係を示す．固化材は，高炉スラグセメントB種である．図中には，熊本港で浚渫された粘土の試験結果も同様に示している[6),7)]．高圧脱水固化処理した粘土の一軸圧縮強度は，載荷圧力が0～5MPa程度のときに急激に増加し，その後は載荷圧力の増加とともに若干の増加傾向を示した．高強度化の程度に着目すると，高圧脱水を施さず固化処理(30%)しただけの供試体の一軸圧縮強度が平均0.6MPaであったのに対して，高圧脱水固化処理して作製した熊本港粘土と汚染粘土の一軸圧縮強度の最大値は，それぞれ26MPaと12MPaであった．以上のように，高圧脱水固化処理は，軟弱な粘土の高強度化に非常に有効であるといえる．しかしながら，熊本港粘土と汚染粘土の一軸圧縮強度には，約2倍の差があった．これまでの固化処理土の強度に関する研究成果[9)]により，有機物によって固化材の水和反応が阻害され，その結果，固化処理土の強度は，有機物含有量の増加とともに減少することが報告されている．

今回用いた熊本港粘土と汚染粘土の有機物の含有量を示す強熱減量の値が，それぞれ8.8%と15.7%と約2倍の差を示すことから，高圧脱水固化処理した際にも，有機物含有量の増加とともに一軸圧縮強度は減少するものと考えられる．

図-3には，載荷圧力20MPaにおける一軸圧縮強度と固化材添加率の関係を示している．一般的な傾向として，固化材添加率が増加するほど一軸圧縮強度は増加した．しかしながら，その増加率は，粘土と固化材の種類によって異なり，熊本港粘土が汚染粘土よりも大きな増加率を示した．この原因は，上記したように粘土中の有機物の含有量の違いによると考えられる．また，低アルカリ型セメントを用いた汚染粘土の増加率は，高炉スラグセメントB種を用いたものよりも小さくなった．

図-4に一軸圧縮強度と添加剤の混合率の関係を示す．用いた固化材は，高炉スラグセメントB種で，固化材添加率は30%，載荷圧力は20MPaである．今回実験で用いた活性炭を除く添加剤では，添加剤の混合率によらず，固化材のみの強度とほぼ同程度の一軸圧縮強度が得られ，添加剤の混合による強度の低下はみられなかった．しかし，活性炭を添加剤として用いた場合には，混合率が10%までは，ほぼ一定の強度を示すが，混合率30%になると一軸圧縮強度が約50%低下した．したがって，今回の実験から，添加剤の種類によらず10%程度の混合では，高圧脱水固化処理による高強度化は有効であるが，活性炭を30%混合する場合には，強度低下を考慮する必要がある結果となった．

表-5　T-Hg の溶出量の変化

固化材添加率	載荷圧力	添加剤	pH	T-Hg (mg/L)				
				3 日	6 日	9 日	12 日	15 日
0%	20MPa	0%	8.4	$<5.0\times10^{-5*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}
30%	20MPa	0%	11.0	$<5.0\times10^{-5*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	$<5.0\times10^{-5*}$	$<5.0\times10^{-5*}$
基準値(mg/L)	－	－	－	5.0×10^{-5}				

*:測定限界値（下限値）

表-6　環境庁告示 13 号ならびに 46 号による重金属の溶出量(3 日目)

試験方法	固化材添加率	載荷圧力	添加剤	T-Cr (mg/L)	Cr(VI) (mg/L)	Pb (mg/L)	As (mg/L)	T-Hg (mg/L)	pH
環境庁告示 13 号	30%	20MPa	0%	$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	3.0×10^{-3}	$<5.0\times10^{-5*}$	11.4
環境庁告示 46 号				$<1.0\times10^{-2*}$	$<5.0\times10^{-3*}$	$<1.0\times10^{-3*}$	2.0×10^{-3}	$<5.0\times10^{-5*}$	11.3
基準値(mg/L)	－	－	－	－	5.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-4}	－

*:測定限界値(下限値)

4. 溶出特性

(1) 重金属

表-4 に資機材等の材質に関する試験による重金属の溶出量を示す．溶出日数は 3 日，供試体作製時の載荷圧力は，20MPa である．固化材添加率や添加剤の種類・混合率によらず，重金属の溶出を，試験法で示される基準値以下にまで低減した．特に，固化材を混合しない高圧脱水処理のみでも，溶出期間 3 日では重金属の溶出量の低減効果を有した．また，本文中に示していないが，溶出期間の影響に着目すると，溶出日数 6 日，9 日目，12 日目および 15 日目においても，T-Hg を除く重金属では基準値以下まで低減した．しかしながら，**表-5** に示すように，固化材を混合していない場合の T-Hg の溶出量は，溶出日数 9 日以降では基準値以上の溶出量が測定された．内川[10]によれば，固化処理によって，固化材添加による溶媒のアルカリ化に起因した重金属の難溶解化や，固化反応により生成される水和生成物の緻密化による重金属の固定化などが複合して，重金属が不溶化すると報告している．また，固化材を混合しない供試体では，浸水中に吸水膨張が発生し，供試体の一部再泥化が観察された．ここで，供試体の再泥化は，試験期間中の供試体写真による供試体の体積膨張の有無，供試体形状の変化および供試体の崩壊の有無の目視観察より確認した．したがって，高圧脱水と固化処理を併用することで，重金属の溶出低減効果が持続するのは，固化処理による重金属に対する不溶化効果[11)-13)]や供試体の再泥化を防止できることに起因すると考えられる．以上のことから，今回の試験結果では，高圧脱水処理のみによる重金属の溶出低減効果には持続性に限界があり，固化処理と併用することが有効であるといえる．ただし，高圧脱水処理と高圧脱水固化処理の違いについては，対象となる粘土が有する重金属の吸着能力を考慮しつつ，今後さらに検討していく必要がある．

溶出試験法の違いによる重金属の溶出量の変化を調べるために，環境庁告示 13 号と 46 号による重金属の溶出試験結果を**表-6** に示す．これら二つの溶出試験は，資機材等の材質に関する試験より厳しい試験条件であるにもかかわらず，両方の試験法において，今回着目した重金属の溶出量は，基準値よりも 1 オーダー以下の小さい値を示した．つまり，環境庁告示 13 号と 46 号の試験条件のような供試体を粉砕した状態でも，重金属の溶出量の低減効果は有効であるといえる．以上の複数の溶出試験結果から，重金属を含有する粘土に高圧脱水処理，もしくは高圧脱水と固化処理を併用した高圧脱水固化処理を施すことで，重金属の溶出量を基準値以下まで低減することができ，重金属の不溶化に有効であることが明らかとなった．また，今回の試験結果では，高圧脱水固化処理の方が，重金属の不溶化効果により持続性があった．

(2) TBTとTPTの溶出特性

a) 固化材による溶出量の影響

固化材の添加によるTBTとTPTの溶出量の変化を調べるために，**図-5**に固化材添加率とTBT，TPTの溶出量の関係を示す．TBTとTPTの溶出量は，資機材等の材質に関する試験による測定値である．供試体作製時の載荷圧力は，20MPaである．固化材の種類の違いに着目すると，高炉スラグセメントB種を用いた場合の方が，低アルカ

リ型セメントを用いた場合に比べて，より大きな溶出量を示した．また，低アルカリ型セメントを用いた場合については，固化材添加率の増加とともにTBTとTPTの溶出量は，指数関数的に若干増加する傾向を示した．このことから，TBTとTPTの溶出量は，固化材のアルカリ度，つまりpHの大きさに影響していることが示唆されるが，TBTとTPTの溶出量に与えるpHの影響については，後で詳しく考察することにする．

経時的な溶出量の変化を評価するために，**図-6**にTBTとTPTの溶出量をサイクル数に対して示す．固化材は，高炉スラグセメントB種である．固化材を添加した条件では，TBTとTPTの溶出量は，サイクル数によらずほぼ一定値か減少傾向を示した．特に，固化材添加率30%の場合のTPTの溶出量は，サイクル数が2以降に急激に減少した．高圧脱水処理のみでは，サイクル数によらず低い溶出量を保持した．このように，今回行ったサイクル数では，高圧脱水固化処理に比べ高圧脱水処理のみの方がTBTとTPTの溶出量を一定のレベルまで低減させ，その後もそのレベルを保持できることが明らかとなった．

b) 添加剤による溶出量の影響

TBTとTPTの溶出低減を目的として混合した添加剤の効果を評価するために，**図-7**に資機材等の材質に関する試験による溶出量を示す．実験条件は，添加剤の効果だけを評価するために，固化材は混合せず，添加剤のみを30%混合し高圧脱水処理(載荷圧力20MPa)を施したケースである．その中で，TBTとTPTの溶出低減に効果のあったのは，活性炭(平均粒径2mmと850μm)とカオリン粘土であった．特に，平均粒径を850mmとし表面積を増加させた活性炭では，TBTとTPTの溶出を高圧脱水処理のみの条件の約20%まで低減させることができた．活性炭が，溶出低減に効果があった理由として，1)TBTとTPTなどの有機スズ系化合物は，水溶解性が低く脂肪親和特性を有するため，微粒子に吸着する特性があること，2)今回使用した添加剤の中で活性炭は最大の比表面積を有すること，また，3)活性炭が水への溶解度が低い疎水性の物質の吸着に優れていることなどが考えられる．

次に，固化材と添加剤を併用した場合の影響を調べるために，**図-8a)**と**b)**に，それぞれ，添加剤ごとのTBTとTPTの溶出量を示す．固化材添加率は30%，載荷圧力は20MPaである．今回の実験条件の中で，添加剤なしで高圧脱水固化処理を行った場合に比べ，TBTとTPTの両者の溶出量を低減できたのは，活性炭(平均粒径2mm)を30%混合した条件だけであった．特に，TBTの溶出では，活性炭以外の添加剤では溶出量を低減することさえできなかった．また，活性炭以外の添加剤では，添加剤混合率の増加による溶出量の変化には，一般的な傾向はみられなかった．しかしながら，固化材(高炉スラグセメントBを30%)と添加剤(平均粒径2mmの活性炭を30%)を混合することで最も溶出量を低減できた場合でも，高圧脱水処理のみを施した場合に比べて，より大きな溶出量を示した．このことから，固化材混合の有無がTBTとTPTの溶出に支配的に影響していると考えられる．

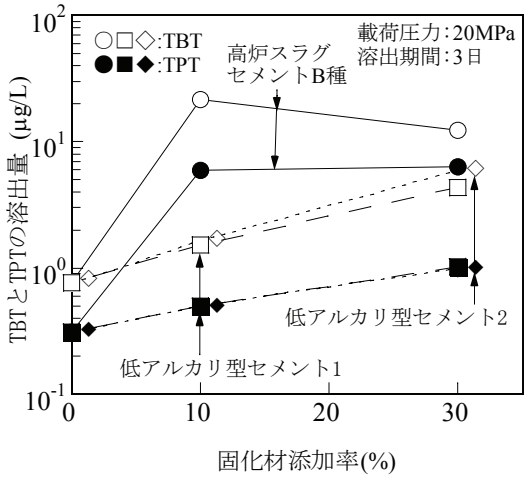


図-5　TBTとTPTの溶出量と固化材添加率

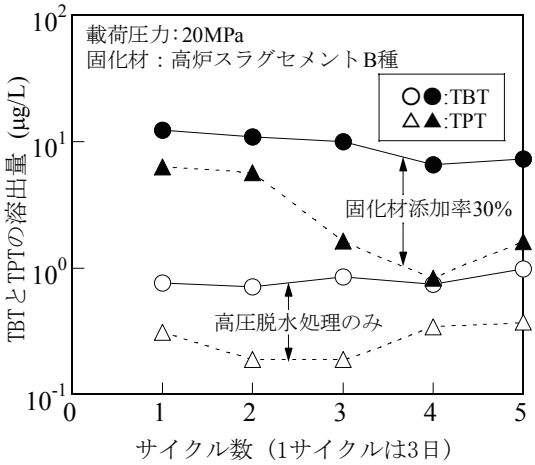


図-6　TBTとTPTの溶出量の時間変化

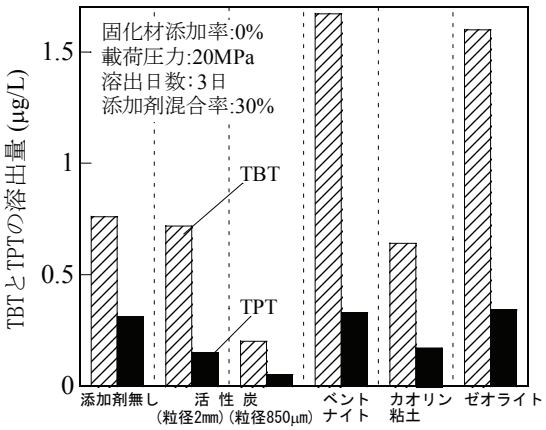
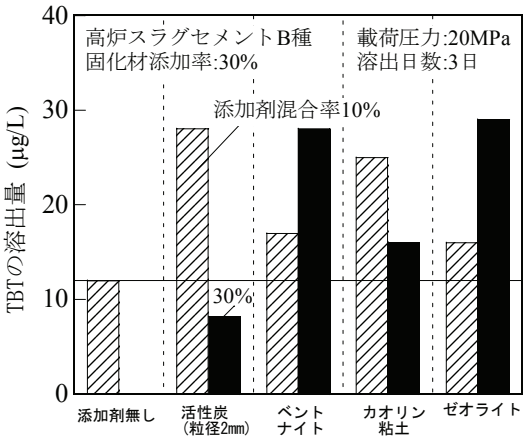
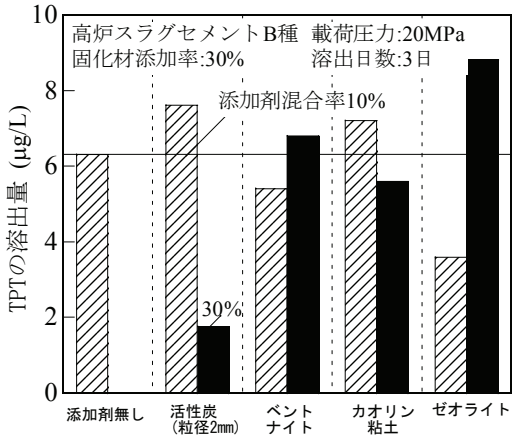


図-7　添加剤によるTBTとTPTの溶出量の低減



a) TBTの溶出量



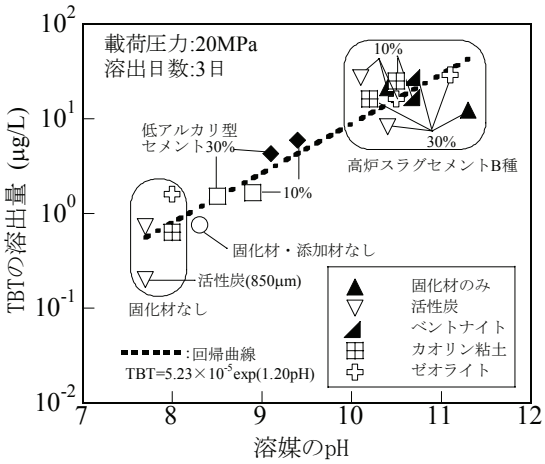
b) TPTの溶出量

図-8　固化材・添加剤の併用時でのTBTとTPTの溶出量

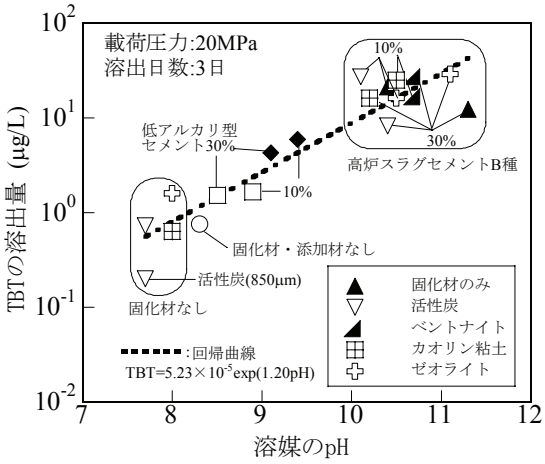
c) pHによる溶出量の依存性

TBTとTPTの溶出量と溶媒のpHとの関係をそれぞれ**図-9a), b)**に示す．Hock[14),15)]によるモンモリロナイトとカオリナイトへのTBTとTPTの吸着試験結果によれば，TBTとTPTの吸着量のpH依存性が報告されており，TBTとTPTの吸着量は中性域で最大になり，アルカリ域では吸着量とpHには直線関係がある．それに対して，今回の試験結果では，添加剤の種類や固化材添加率等の条件により，ばらつきはあるもののpHが増加するとともに，TBTとTPTの溶出量は，指数関数的に増加した．図中には，TBTとTPTの溶出量を，すべての試験結果を用いて作成した近似曲線と指数関数を示している．

固化材添加の有無および固化材の種類に着目すると，TBTとTPTの溶出量は，固化材添加無し，低アルカリ型セメント，高炉スラグセメントB種の順に増加する傾向を示した．つまり，アルカリ性を示す固化材を用いると，溶媒のpHが増加し，結果としてTBTとTPTの溶出量が増加したと考えられる．また，TBTとTPTの溶出量がpHに大きく依存しているため，今回用いた添加剤の効果は，あまり大きく出ていないと思われる．以上のことから，



a) TBTの溶出量



b) TPTの溶出量

図-9　TBTとTPTの溶出量のpH依存性

表-7　溶出試験法の違いによるTBTとTPTの溶出量(3日目)

試験方法	固化材添加率	載荷圧力	TBT (μg/L)	TPT (μg/L)	pH
資機材等の材質に関する試験	30%	20MPa	12.40	6.33	11.3
環境庁告示13号			189	30.2	11.4
環境庁告示46号			146	15.4	11.3

溶媒がアルカリ側の領域では，TBTとTPTの溶出量はpHに依存しており，pHの指数関数として表現することができる．このことは，TBTとTPTを含む汚染粘土を高圧脱水処理する場合に，用いる固化材の種類や添加率の選定に注意する必要があることを示唆している．

d) 溶出試験法の影響

溶出試験法の違いによるTBTとTPTの溶出量の変化を調べるために，環境庁告示13号と46号による溶出試験結果を**表-7**に示す．環境庁告示13号と46号による溶

出量は，資機材等の材質に関する試験結果よりも大きな値を示した．特に，環境庁告示 13 号と 46 号による TBT の溶出量は，資機材等の材質に関する試験結果の 10 倍以上の値が計測された．このことは，環境庁告示 13 号と 46 号の試験条件のような供試体を粉砕した状態での溶出量が増加することを示しており，TBT と TPT を含む汚染粘土は一定の強度を有する固化体として形状を保持することで溶出量が大きく低減できることを示している．

5. まとめ

本論文では，高圧脱水固化処理を用いて，汚染粘土の強度特性の改善および汚染粘土中に含まれる重金属，トリブチルスズ(TBT)およびトリフェニルスズ(TPT)の溶出抑制効果を調べた．得られた結論は，以下のとおりである．

(1) 高圧脱水固化処理は，有害物質を含むような汚染粘土の高強度化に有効である．しかしながら，有害物質の溶出低減を目的として混合した添加剤(活性炭，ベントナイト，カオリン粘土およびゼオライト)の種類によっては，高強度化の効果が低下するものもある．

(2) 資機材等の材質に関する試験，環境庁告示 13 号ならびに 46 号による溶出試験の結果によると，固化材添加率や添加剤の種類・混合率によらず，高圧脱水処理ならびに高圧脱水固化処理を用いて重金属の溶出を，各試験法で示される基準値以下にまで低減することができる．また，高圧脱水処理に比べ高圧脱水固化処理のほうが，重金属の不溶化効果により持続性がある．

(3) TBTとTPTの溶出量は，溶媒のpHに依存しており，アルカリ側の領域では，pHの増加とともに指数関数的に増加する．

(4) 高圧脱水処理を施した場合のTBTとTPTの溶出量は，活性炭およびカオリン粘土を混合することで，高圧脱水処理のみの条件と比べて溶出量を低減することができる．

以上のことから，有機スズ系化合物(TBTとTPT)の溶出量の低減に関しては，処理後の周辺環境や利用目的に応じて，固化材や添加剤の配合を慎重に決定する必要がある．

今後は，具体的な汚染粘土の無害化やリサイクル技術の開発に，力学的な品質や経済的な面を考えながら，本研究成果を活用していきたい．

謝辞：なお，本研究は，国土交通省九州地方整備局下関港湾空港技術調査事務所受託研究(浚渫土砂を利用した高強度構造体の開発研究)および平成16年度廃棄物処理等科学研究費（環境省）：研究課題「海底における有害廃棄物に汚染された底質の安全な処理に関する研究」(研究代表者：神野健二)の成果の一部である．記して，関係者各位には深甚の謝意を表したい．

参考文献

1) 曽我部博, 相原篤郎, 山田清臣, 斎藤聰, 山崎之典: セメント混合・加圧脱水処理による高含水比粘性残土の改良に関する実験的研究, 土木学会論文集, No.540/IV-31, pp.113-122, 1996.
2) 福島伸二, 北島明, 石黒和男, 池田康博, 逆巻克之, 谷茂: 固化処理したため池底泥土の盛土材への適用性の研究, 土木学会論文集, No.666/III-53, pp.99-116, 2000.
3) 田窪祐子, 小口深志: 低温焼成した建設汚泥ケーキの植生用土壌への利用に関する研究,第 35 回地盤工学研究発表会講演集, 2 分冊の 1, pp.1101-1102, 2000.
4) 梶原日出隆, 楠見正之: 濁水処理スラッジを原料としたレンガの製造, 土と基礎, Vol.42, No.10, Ser.No.418, pp.43-46, 1994.
5) Stichnothe, H., Keller, A., Thoming, J., Lohmann, N. and Calmano, W.: Reduction of Tributyltin (TBT) and Other Organic Pollutants of Concern in Contaminated Sediments by means of an Electrochemical Oxidation, Acta hydrochimica et hydrobiologica, Vol. 30, Issue 2-3, pp.87-93, 2002.
6) Kasama, K., Zen, K. and Iwataki, K.: High-Strengthening of Cement-Treated Clay by Mechanical Dehydration, Soils and Foundations, Vol.47, No.2, pp.171-184, 2007.
7) 倉富樹一郎，善功企，陳光斉，笠間清伸，那須智彦: 高圧脱水固化処理を施した浚渫粘土の力学特性，第 49 回地盤工学シンポジウム論文集, pp.111-118, 2004.
8) 杉町仁美，岡峰奈津美，中牟田啓子，神野健二：有機スズ（TBT）を含む海底土の凝集沈殿特性について，土木学会西部支部研究発表会講演概要集，第 2 分冊，pp.B122-B123. 2003.
9) 馬場崎亮一，寺師昌明，鈴木健夫，前川淳，川村政史，深沢栄造：安定処理土の強度に及ぼす影響因子，セメント系安定処理土に関するシンポジウム発表論文集，地盤工学会，pp.20-41, 1996.
10) 内川浩：セメントによる廃棄物，汚泥中の有害物質の固定，セラミックス，Vol.12，pp.103-117, 1977.
11) 青木秀起，石井準一郎，小山誠，村松英樹，守屋雅彦：土を固める原理と応用(7. 循環型社会とセメント産業)，土と基礎，Vol.53，pp.52-57, 2005.
12) 山田哲司，大山将，嘉門雅史：重金属類汚染土壌のセメントによる固化・不溶化処理について，土と基礎，Vol.50 No.10，pp.10-12, 2002.
13) 川地武：汚染地盤対策としての地盤改良技術の適用性，土と基礎，Vol.50 No.10，pp.37-39, 2002.
14) Hock, M.: Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems，Applied Geochemistry 19，pp.323-334, 2004.
15) Hock, M.: Assessment of salinity variations in TBT adsorption onto kaolinite and montmorillonite at different pH levels，Water, Air and Soil Pollution 152，pp.349-362, 2004.

(2006. 6. 13 受付)

STRENGTH PROPERTY AND POLLUTANT ELUTION CHARACTERISTICS OF CONTAMINATED SEDIMENT TREATED BY CEMENT-MIXING AND MECHANICAL DEHYDRATION

Kiyonobu KASAMA, Kouki ZEN, Guangqi CHEN and Kiichiro KURATOMI

Authors have developed a technique, called the cement-mixing and mechanical dehydration (CMD), as one of waste recycling and pollutant stabilization techniques. In order to investigate the strength properties and elution characteristics for contaminated sediments containing heavy metals, tri-butyl tin (TBT) and tri-phenyl tin (TPT), unconfined compression test and a series of elution tests were performed for contaminated sediments treated by the CMD. The main conclusions obtained form this study are as follows; 1) CMD is effective for increasing the unconfined compressive strength of contaminated sediments.2) Heavy metals eluted from contaminated sediment treated by CMD can be satisfied with the Japanese national environmental quality standard. 3) Elution of TBT and TPT can be expressed by an exponential function of the potential of hydrogen, pH, in alkaline pH range.