

PS灰造粒物による閉鎖性海域における 底質環境改善技術の開発

DEVELOPMENT OF SEDIMENT PURIFICATION TECHNOLOGY WITH GRANULATED PAPER SLUDGE ASH IN ENCLOSED SEAS

久保田健¹・五十嵐学²・増田龍哉³・滝川清⁴・

志村吉彦⁵・寺澤一雄⁶・小野寺勇雄⁷・福岡大造⁸

Ken KUBOTA, Manabu IGARASHI, Tatsuya MASUDA, Kiyoshi TAKIKAWA,
Yoshihiko SHIMURA, Kazuo TERASAWA, Isao ONODERA and Taizou FUKUOKA

¹学生会員 熊本大学大学院 自然科学研究科 (〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1)

²正会員 工修 熊本大学研究員 沿岸域環境科学教育研究センター (同上)

³正会員 博(工) 熊本大学特任助教 大学院先導機構 (同上)

⁴フェロー 工博 熊本大学教授 沿岸域環境科学教育研究センター (同上)

⁵日本製紙株式会社 技術本部 (〒100-0003 東京都千代田区一ツ橋1-2-2)

⁶日本製紙株式会社 技術本部 (同上)

⁷日本製紙株式会社 技術研究所 (〒114-0002 東京都北区王子5-21-1)

⁸有限会社福岡建設合材 (〒866-0895 八代市大村町348)

In enclosed seas, environmental degradations as red tide and anoxic water occur recently. The bottom sediment pollution with one of their causes brought about the habitat environmental degradation. Granulated paper sludge ash, which was developed for the improvement of bottom sediment quality, had characteristic of lightness and porousness. As a result of the laboratory work, the material had no hazardous chemical substance and durability for external force, but it had alkaline, and high-pH which accompanied the duration of alkali in a solvent had been continued through the laboratory work and field test in Ariake Bay. For the measure of this problem, it was suggested that the material on finer granularity had control a rise in pH.

Key Words : *Dredged Soil, enclosed seas, Paper Sludge Ash, sediment, tidal flat*

1. はじめに

近年全国の閉鎖性海域では、赤潮の頻発化、生物相の変化とその種数・個体数の減少等の環境悪化に伴う諸現象が顕在化してきており、大きな問題となっている。これらは、海岸線の人工化や干潟の埋め立て等による自浄作用の衰退、及び泥化・嫌気化による底質環境の悪化等が原因と考えられている。特に底質環境の悪化は、直接的にも間接的にも生物生息環境の悪化につながると考えられている。

以上の背景から、著者らは閉鎖性海域における底質及び生物生息環境改善の促進を目的に、PS (Paper Sludge) 灰造粒物を開発した。PS灰造粒物は、産業廃棄物であるPS灰と浚渫土を混合し、造粒化したものである。本来利用用途が少なく、処分されていた産業廃棄物同士を有効活用した材料であるとともに、汚濁底泥の除去及び底質環境改善に寄与

するものと考えられる。また、PS灰造粒物は軽量・多孔質であり、粒径を調節することが可能であるため、様々な用途に応じた有効利用法が考えられる。

本研究では、底質環境改善技術の開発のための基礎的な研究として、PS灰造粒物の物理的、化学的な特性を把握することを目的として、室内試験及び現地実証試験を行った。

2. PS 灰及び浚渫土の諸特性

(1) PS 灰

a) 概要

紙の製造工程では、製紙原料のうち紙にできなかった微細繊維や、古紙混入異物等からなる大量の排水処理汚泥が発生する。この汚泥は Paper Sludge と呼ばれる産業廃棄物であり、2007 年は全

国で年間 356.4 万トン発生している¹⁾。その内再資源化率は 60.3%であり、PS を燃料としてバイオマスボイラーや廃棄物ボイラーで焼却して減容化を図り、併せて熱エネルギーを回収利用している。この焼却処理された物質が PS 灰と呼ばれ、紙のリサイクル率が増加するほど PS 灰も増加し、現在はセメント原料、土壌改良材、建設用ボード等の土木材料への再利用が進められている²⁾。しかし、大部分は依然として埋め立て処分されており、新たな処分場の確保も難しいことから、有効な再利用法の検討が急がれている。

b) 諸特性

今回使用したPS灰は、日本製紙株式会社八代工場から排出されたもので、その粒子は100 μm のものが主体の粉体状である(図-1)。PS灰を構成する主要成分は、排出時期によって比率が異なるものの、酸化カルシウム(CaO)、二酸化珪素(SiO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)がそれぞれ約3割前後である(表-1)。すなわち、PS灰にはポズラン反応を活性化させる物質(石灰、アルミナ、シリカなど)の含有比率が高く、土質改良効果が高い。また、「海洋汚染及び海洋災害の防止に関する法律」に則った、各有害物質の溶出試験及び含有試験では、いずれも基準値を下回っており安全性が確認された。

(2) 浚渫土

a) 概要

現在日本各地の港湾では、港湾機能の維持ならびに、船舶の大型化、港湾機能の高度化のニーズに対応して、航路の拡幅・増深等の目的で浚渫事業が実施されている。また、湖沼や内湾等の閉鎖性水域においては、底泥からの栄養塩や重金属の溶出対策として浚渫が行われている。このように浚渫事業は、港湾機能の維持・整備や環境保全を目的として行われているため、今後も継続される方向にある。浚渫事業によって発生する浚渫土は全国で年間3300万 m^3 にも及び³⁾、軟弱な粘性土である場合が多く、利用用途が制限されている。そのため、様々な減容化やリサイクルが進められているものの、多くは海面埋め立て処分され、一部は外洋に投棄されている。しかし近年、海洋環境保全を目的として、「廃棄物その他の物の投棄による海洋汚染の防止に関する条約」や「再生資源の利用の促進に関する法律」が締結・施行され、従来の処分法による浚渫土の処分は困難な状況となっている。このような背景から、PS灰と同様に有効な再利用法の検討が急がれている。

b) 諸特性

今回使用した熊本港航路維持浚渫土の物性を表-2に示す。一般的な浚渫土と同様に泥分が主体であり、高含水比の軟弱土であることが分かる。浚渫土は、場所によっては重金属汚染が危惧されることがあるが、熊本港航路維持浚渫土は、PS灰と同様に「海洋汚染及び海洋災害の防止に関する法律」に則った、

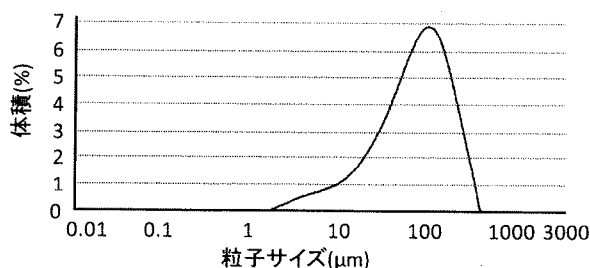


図-1 PS灰の粒度分布

表-1 PS灰の化学組成

組成(%)	排出時期	
	2007年9月	2008年1月
CaO	35.3	32.4
SiO_2	35.0	35.8
Al_2O_3	21.1	23.5
MgO	3.7	3.3
SO_3	1.7	1.6
Fe_2O_3	0.9	1.0
TiO_2	0.9	0.9
P_2O_5	0.6	0.8
K_2O	0.3	0.2
Na_2O	0.2	0.1
その他	0.4	0.4

表-2 熊本港航路維持浚渫土の物性

粒度分布(%)	礫分	0
	砂分	1.1
	シルト分	76.5
	粘土分	22.4
含水比(%)		127.3
コーン指数		13
土粒子密度(g/cm^3)		2.638

各有害物質の溶出試験及び含有試験では、いずれも基準を下回っていた。

3. PS灰造粒物

PS灰造粒物は、PS灰・浚渫土・固化助剤(生石灰)を所要量計量し、ミキサー内で加水しながら攪拌・混練することで造粒化した。本章では、PS灰造粒物の配合条件、形状維持性能及び安全性に関する検討結果を示す。

(1) 配合条件の検討

配合比の最適化を図るため、PS灰配合量、生石灰配合量の影響を検討した(表-3)。その結果、PS灰の配合量の増加と共に強度が向上する傾向が見られ、乾重量比での配合比70以上でほぼ一定となった。また、生石灰の配合量に関しても、配合量の増加と共に強度・粒径2mm以上の割合が高くなる傾向が見られ、配合比5以上でほぼ一定となった。最終的なコストと強度を考慮し、処方⑧の配合比(PS灰:浚渫土:生石灰=70:30:5)を選定した。写真-1にPS灰造粒物を示す。造粒時の水分については、今回は

40%程度が最適であったが、排出時期によって異なるPS灰の性状が造粒性に影響を与えることから、造粒性を見ながら水分を調整する必要がある。

(2) 諸特性

配合条件の検討で得られた知見を元に、室内試験・現地実証試験で使用するためのPS灰造粒物を製造した。その物性を表-4に示す。PS灰造粒物は前述の通り粒径2mm以上のものが主体であり、暴露試験では5週間経過時にも粒状を維持することが確認された。また、6時間の振とう試験においても粒状を維持したことから、海域での使用時に想定される、波浪等の外力及び海水への浸漬に対する耐久性も有しているものと考えられる。なお、「海洋汚染及び海洋災害の防止に関する法律」に則った、各有害物質の溶出試験及び含有試験では、いずれも基準を下回り、PS灰造粒物の安全性が確認された。

4. 生物毒性試験

PS灰造粒物の生物に対する安全性の確認のため、OECDガイドラインに則った生物毒性試験を2009年5月に実施した。その結果、高pHによる生物の生存個体数の減少が問題となったため、pH上昇対策として流水洗浄試験、海水浸漬試験による検討を行った。pH上昇対策後、その対策効果を確認するため、対策済みの材料を用いて生物毒性試験を2009年6月に再び実施した。

(1) 生物毒性試験概要

a) 試験対象生物

本試験では、生物毒性試験で一般的に用いられるヒメダカに加え、熊本港周辺干潟に生息する生物の代表種として、ヤマトオサガニ、アサリ、シラタエビ及びボラ（稚魚）の計5種を選定した（表-5）。

なお、ヒメダカは購入したものを使用し、その他の生物は熊本港近傍の干潟上にて採取した。

b) 試験方法

試験に際しては、試験対象生物の生息に最適な条件として、シラタエビ、アサリ、ヤマトオサガニの水槽には干潟採取砂・泥を、ボラ（稚魚）、ヒメダカの水槽にはそれぞれ海水・淡水のみを投入した条件（①対照区）を設定し、その他にPS灰造粒物を投入した条件（②試験区1）、浚渫土を投入した条件（③試験区2）を設定した。以下に試験手順を示す。

①各材料（PS灰造粒物、浚渫土、干潟採取砂・泥）を各水槽の底に平坦になるように敷設した。なお、ヤマトオサガニの水槽には、いずれの条件の水槽においても1:4の勾配を持たせて各材料を敷設し、試験液の量を減らし干出地と冠水地を造ることで生息環境を再現した。

②材料投入後、材料に対して淡水または海水を1:2の割合で入れ、エアレーションを48時間連続で行い、試験液を調整した。なお、第2回試験時には、試験日程の都合上、調整期間を24時間に短縮した。

③試験対象生物は採取後、淡水または海水を投入した容器にて、48時間エアレーションしながらじゅん化した。なお、第2回試験においては、試験液の調整時と同様に期間を24時間に短縮した。

④各材料と試験液の入った水槽に生物をそれぞれ10個体ずつ投入し、試験を開始した。なお、シラタエビについてはじゅん化期間中に死亡する個体が見られたため、対照区のみ8個体で試験を開始した。

⑤試験期間中は試験液の交換を行わず、生物の状態を試験開始3、24、48、72及び96時間後に観察し、同時に試験液の水質（水温、溶存酸素濃度、pH）を測定した。また、試験期間中は給餌を行わず、エアレーションを緩やかに実施しながら行った。

表-3 PS灰・生石灰配合量の検討

		PS灰配合量の影響				生石灰配合量の影響					
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
配合比	浚渫土	45	40	30	20	30	30	30	30	30	30
	PS灰	55	60	70	80	70	70	70	70	70	70
	生石灰	5	5	5	5	0	1	3	5	7	9
粒度分布	2mm以上(%)	63.7	68.0	66.8	53.0	55.0	55.4	58.8	66.8	66.7	71.6
圧縮強度(N)		6	8	11	10	2	3	8	11	12	10



写真-1 PS灰造粒物

表-4 PS灰造粒物の物性

物性項目		物性値
造粒物の水分(%)		38-39
粒径 2mm 以上(%)		87.9
粒度分布（詳細） (%)	9mm 以上	17.3
	5-9mm	37.5
	2-5mm	33.1
	2mm 以下	12.1
圧縮強度(N)		30.6

表-5 試験条件一覧

試験日	使用生物	試験液の種類	試験液の量(kg)	材料	材料の量(kg)
第1回 (5月)	シラタエビ	海水	10	干潟採取砂・泥	5
				PS灰造粒物	5
				浚渫土	5
第1回 第2回	アサリ	海水	10	干潟採取砂・泥	5
				PS灰造粒物	5
				浚渫土	5
第1回 第2回	ヤマトオサガニ	海水	5	干潟採取砂・泥	5
				PS灰造粒物	5
				浚渫土	5
第2回 (6月)	ボラ (稚魚)	海水	10	なし	0
				PS灰造粒物	5
				浚渫土	5
第2回 (6月)	ヒメダカ	淡水	15	なし	0
				PS灰造粒物	5
				浚渫土	5

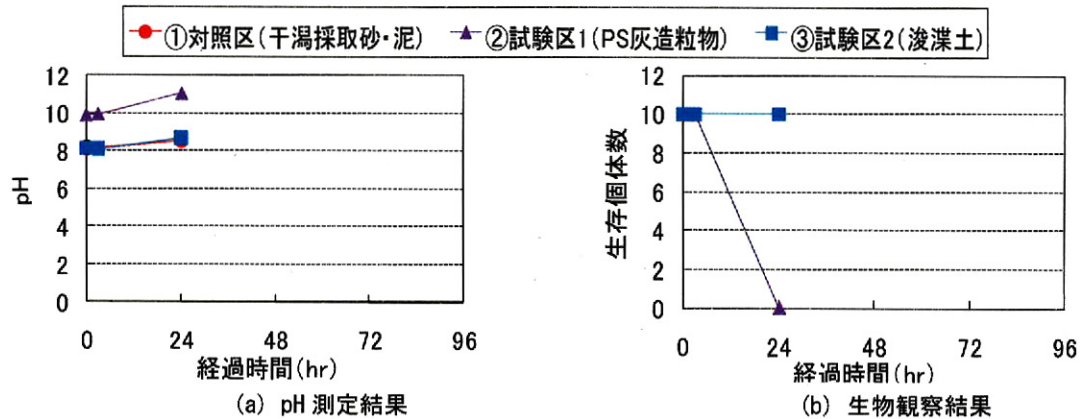


図-2 第2回生物毒性試験結果 (ボラ (稚魚))

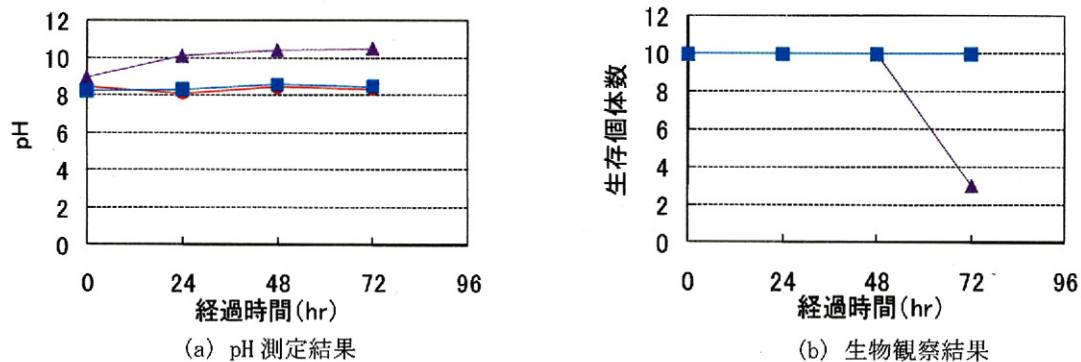


図-3 ボラ (稚魚) の再試験結果

(2) 試験結果

第1回試験では、PS灰造粒物を投入した水槽においてPS灰造粒物からのアルカリ分の溶出が原因と考えられる高pH (10~11) による生存個体数の減少が他水槽に比べて顕著に見られた。この結果を受け、流水で24時間洗浄したものを空气中で24時間養生させ、浸漬試験を行った。その結果、pHは8.5前後を示した。この理由として、流水で洗浄したことによりアルカリ分が流出したことが考えられる。また、空气中の二酸化炭素によりアルカリ分が中和された可能性が考えられる。

pH上昇対策を施したPS灰造粒物を用い、第2回生物試験を実施した。生存個体数の減少が特徴的であったボラ (稚魚) の試験結果を図-2に示す。第1回生物毒性試験同様、高pHの影響から、いずれの生物についてもPS灰造粒物を投入した条件の水槽では、生存個体数が0~3と、他の条件の水槽 (9~10) と比較して低い傾向が見られた。魚類であるヒメダカ及びボラ (稚魚) に関しては、試験開始後24時間で全個体の死亡が確認された。

以上の結果を受け、新たなpH上昇対策を検討するため、流水で洗浄したPS灰造粒物を更に海水中で48時間暴露したものを用い、ボラ (稚魚) による再試

験を実施した。生物観察結果及びpHの測定結果を図-3に示す。PS灰造粒物を投入した条件の水槽においても、試験開始48時間後までは死亡する個体は確認されず、最終的な生存個体数の減少が第1回・第2回試験と比較して少なかった。pHに関しては、PS灰造粒物を投入した条件の水槽では、他条件の水槽での値（8.14～8.59）と比較して高い値（8.79～10.53）を示す傾向が見られた。しかし、第2回生物試験での各生物の水槽におけるpHの結果と比較すると、その上昇速度は抑制されていた。

(3) 考察

いずれの生物毒性試験の結果から、PS灰造粒物からのアルカリ分の溶出が原因と考えられる。高pHによる生物の生存個体数の減少が、他の条件の水槽と比較して顕著に見られた。一方で、第2回生物毒性試験結果から、洗浄後のPS灰造粒物では試験開始初期のpH上昇は抑制され、更にボラの再試験結果から、海水に48時間暴露させたことによるpHの上昇速度抑制効果が認められた。

アルカリ分の溶出は、PS灰造粒物の固化中に水和反応によって生じる水酸化カルシウムが主要な要因と考えられる。また、PS灰造粒物中に残存する生石灰が水と反応し、再び水酸化カルシウムが生成される。水酸化カルシウムは、それ自体がアルカリ性を呈することからpH上昇に影響していることが示唆される⁴⁾。

以上より、PS灰造粒物を洗浄及び海水に暴露させることによって、PS灰造粒物に海水が浸透しアルカリ分が溶出する。しかし、海水が内部に浸透するには時間を要するため、短時間では表層部分からのみ溶出していることが考えられる。pH上昇対策後のPS灰造粒物では、試験開始初期こそpH上昇が抑制されるものの、時間の経過とともに海水がPS灰造粒物の内部にまで浸透してアルカリ分の溶出が継続し、pHが上昇したことが考えられる。

今回の生物毒性試験では、材料と試験液の割合は実際の海域と異なり、試験液の交換も行わないという生物にとっては過酷な条件の中で実施した。海水交換が常時行われる実際の海域では、アルカリ分の溶出が生物に与える影響は小さいと考えられる。

5. 現地実証試験

(1) 試験概要

a) 試験区

PS灰造粒物の干潟造成材料としての特性を把握するため、PS灰造粒物を熊本港近傍のエコテラス護岸に投入し、2009年8月より現地実証試験を開始した。試験区の位置図を図-4に示す。エコテラス護岸は、堤防の前面に防災機能だけでなく、生物生息機能や親水機能を持たせるために、生物生息環境や親水利用等に配慮した護岸である。試験では護岸内下段の

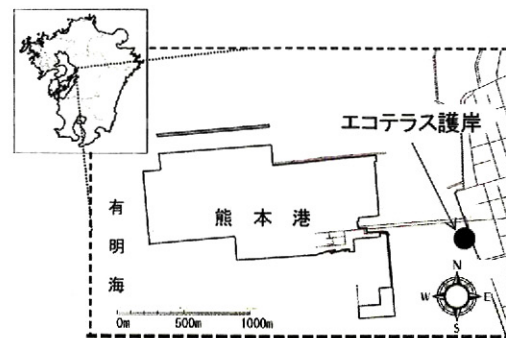


図-4 試験区の位置図

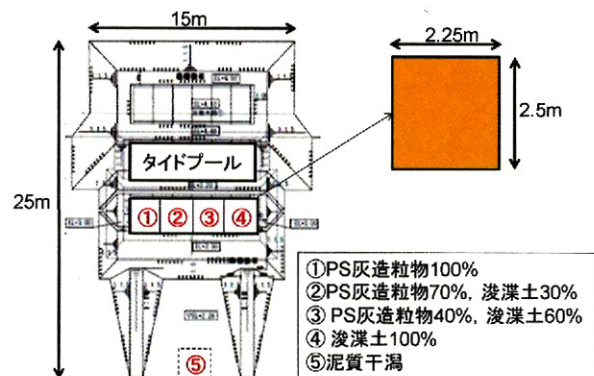


図-5 エコテラス護岸調査地点

表-6 調査項目

		項目	測定・分析方法
水質	現地測定	pH	ポータブル pH 計 TOADKK WM-22EP
	底質	pH	ポータブル pH 計 TOADKK WM-22EP
底質	現地測定	ORP (mV)	ポータブル ORP 計 TOADKK RM-20P
	現地測定	コーン支持力 (9.8N/cm ²)	コーンペネトロメーター
	室内分析	含水率 (%)	底質調査方法Ⅱ. 3
	室内分析	TN, TC (mg/g・dry)	ジェイ・サイエンス社製 CN マクロコーダー JM1000CN
		粒度組成	レーザー回折/散乱式 粒度分布測定 HORIBA LA-320

潮汐によって干出するテラス干潟（地盤高TP+2.50m）を使用した。試験では、室内実験と同様の前処理を行ったPS灰造粒物を用い、浚渫土との混合割合を0%、40%、70%、100%に変化させた4つの区画と、対照区として護岸前面干潟の区画（地盤高TP+2.28m）の計5区画（図-5）を設定した。各区画とも5.625m²（2.5×2.25m）の面積であり、区画①～④には、深さ約30cmまで材料を投入した。

b) 調査項目及び方法

調査は表-6に示す水質・底質項目を対象に行った。底質調査は、ステンレス製コアサンプラーを用い、各区画1回、深さ約30cmのコア試料を採取した。採取したコア試料は脱形後、上層（7～13cm）、中層

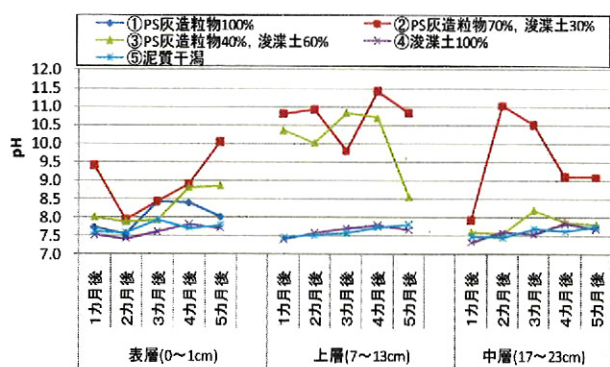


図-6 pHの経時変化

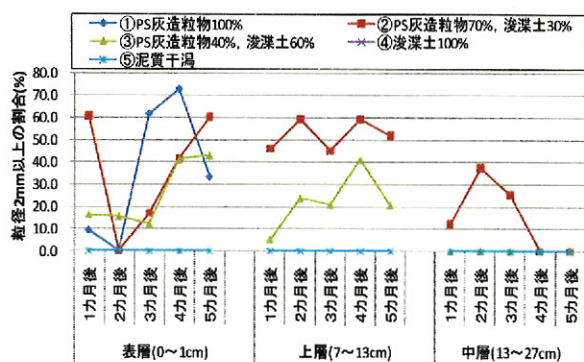


図-7 粒径2mm以上のPS灰造粒物の割合

(17～23cm)に区分し、表層(0～1cm)については直接採泥して、計3層を各種の底質分析試料とした。なお、区画①はPS灰造粒物100%の区画で、地盤が固化しコアが採取できないため、表層の採泥のみ行った。

(2) 調査結果

pHの測定結果を図-6に示す。PS灰造粒物100%の区画①では表層のみの測定となったが、3ヵ月後及び4ヵ月後調査を除き、区画④及び対照区である区画⑤と同程度の値(7.55～8.02)を示した。区画②、③においては、各層とも比較的高い値(7.54～11.42)を示す傾向が見られ、そのばらつきも大きかった。また、PS灰造粒物の混合割合の高い区画②程、比較的高い値(7.93～11.42)を示す傾向が見られた。区画④、⑤ではpH7台という傾向は5ヵ月間の調査を通して変わらず、値のばらつきも比較的小なかった。以上より、PS灰造粒物からのアルカリ分溶出が継続し、底質中の間隙水のpHに影響を与えていることが示唆される。なお、区画②、③に溜まった表層水の値(8.00～8.20)は対照区の値(7.62～8.01)と比較して大きな差は見られなかった。

(3) 考察

区画②、③では各層ともpHが比較的高い値を示したが、これは浚渫土を混合したことにより透水係数が小さくなり、泥深方向に海水が浸透しにくい状況が生じ、間隙の海水交換が阻害されたため、アルカリ分が流出せず、pHが上昇したことが考えられる。

また、採取した分析試料に含まれる粒径2mm以上

のPS灰造粒物の割合(図-7)が影響していると考えられる。粒径の大きなPS灰造粒物程、含有アルカリ分が多く、接水表面積が小さいためその溶出も長期に亘るためである。実際、pHと区画②、③における分析試料中の粒径2mm以上の割合の相関係数は、表層で0.94、上層で0.52、中層で0.84と、表層及び中層で特に高い値を示した。なお、中層の値は砂層の混入している区画②を除外して算出した。以上より、調査日毎のpHのばらつきは、採取した試料に含まれる粒径2mm以上のPS灰造粒物の割合によって生じると考えられる。区画内のpHは地点によってばらつきがあり、粒径の大きなPS灰造粒物が密集している場所ではpHが高い値を示すことが示唆される。

以上よりPS灰造粒物の粒径を小さくすることによって、含有アルカリ分を減少させ、接水表面積を大きくすることで、内部に海水が浸透するまでの時間を短縮させ、アルカリ分の溶出を早期に終了させることでpH上昇を抑制することが可能と考えられる。

6. おわりに

浚渫土砂を主材料としたPS灰造粒物は有害物質を基準値以上含まない安全な材料であり、外力に対する耐久性も確認された。一方、生物毒性試験の結果からPS灰造粒物からのアルカリ分の溶出が要因と考えられる高pHが問題となり、現地実証試験の調査結果からも溶出が継続していることが確認された。このため、実用化に際しては更なるpH上昇対策の実施が必要であり、固化助剤の再検討等が考えられるが、PS灰造粒物の粒径を小さくすることによってpH上昇を抑制することができる可能性が示唆された。また、酸性化した土壌等のアルカリ性材料が必要な場所に適用する等の有効利用法が考えられるため、今後状況に応じた使用方法の検討も併せて行う予定である。

謝辞：本研究の一部は、文部科学省科学技術振興調整費重要課題解決型研究等の推進「有明海生物生息環境の俯瞰型再生と実証試験(平成17～21年度)」の補助金によるものであり記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 日本製紙連合会：2008年度「環境に関する自主行動計画(廃棄物対策)」
- 2) 城戸優一郎、西本聡、佐藤厚子、別紙正信(2005)：石炭灰、PS灰の土木材料としての検討、地盤工学会。
- 3) リサイクルソリューション：調査研究紹介、2-11建設発生土・浚渫土砂全般について
- 4) 嘉門雅史、勝見武、大山将：セメント安定処理土のアルカリ溶出特性とその制御、京都大学防災研究所年報、第38号B-2、1995