

電気化学工業 俣

正会員

養 巖

正会員

○安藤 哲也

小俣 勝之

1. まえがき

河川や港湾に堆積している多量の高含水ヘドロを処理する実用的な手段の一つとして、最近セメントによる固形化工法が各方面で応用あるいは検討されている。しかしながら、ヘドロの土質化学的観点からのセメントによる固形化機構解明の為の研究は極めて乏しい。又、一方、粘土分の多い高含水ヘドロは固形化が難しく、混合セメント量も多く必要とし実用面においても経済性の点に未だ問題が残されている。一般の堆積ヘドロは砂以外に多くのシルト及び粘土から成り、これらに種々の重金属あるいは有機性汚濁物質が含まれ、これらが水中に懸濁している。特に、ヘドロ中の粘土は、極めて微粒子であって、かつ、含まれる粘土鉱物も1種類でなくて構造および化学組成も違いがあり、その化学的特性も異なることから、セメントの硬化が含有重金属類や有機物によって影響されるばかりでなく粘土類によっても著しく影響を受けることが当然考えられる。

本報告は、港湾ヘドロに比べて粘土分が多く固まり難い高含水河川ヘドロを中心に、ヘドロ中の粘土鉱物を示し、次いでセメントとヘドロとの反応性及び、火山灰土の安定処理に有効とされるカルシウム・サルフォ・アルミネート水和物^{1),2)}の生成を促すヘドロ固結助材の効果について基礎的に検討した結果をまとめたものである。

2. 試験方法

2-1 実験材料

- (1) 供試ヘドロ6種類： 都内河川ヘドロA, B. 関西の港湾ヘドロC, D. 関東地方の沼ヘドロE (セメント固化困難), F (固化容易)
- (2) セメント 普通ポルトランドセメント, 超早強ポルトランドセメント
- (3) ヘドロ固結助材 (以下KSと呼ぶ) 電気化学工業製

KSは、特殊加工石膏、カルシウム・アルミネート系鉱物粉末、及び無機塩類より成り、セメントに併用して、ヘドロ中に $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (エトリンガイト) を生成させる材料。

2-2 実験方法

- ヘドロの固化試験： ヘドロに対し、7~30重量%のセメント系材料をそれと等量の水に分散後、ヘドロ中に混ぜ小型攪拌羽根にて500rpmの回転にして10分間練り混ぜ、JIS R5201の $4 \times 4 \times 1.6\text{cm}$ 型枠に採取した材令1週間迄は型枠拘束し、上部はガラス板で覆い20℃封緘養生とした。材令1週間以後は脱型後、ポリエチ袋内にて封緘養生。
- 軸圧縮強度測定： $4 \times 4 \times (4 \sim 5)\text{cm}$ の供試体を1mm/分の加圧変形速度にて圧縮強度測定した。
- ヘドロ中の水分量の測定： ヘドロ中の水分の測定は、一般には110℃における減量で求めているが、ヘドロ中の有機物等の影響も考慮し、本実験では、近赤外吸収スペクトル法にて求めた。ヘドロをエタノール中に分散させ、その後の上澄液を採取し、 1.94μ の吸光度を測定し、エタノール中の水の検量線から水分量を求め、ヘドロ中の水分の割合を出した。
- X線回折分析： 試料をエタノールに浸漬後、真空(約 10^{-2}mmHg)乾燥し、粉碎後測定試料とした。
- 赤外吸収スペクトル： ヘドロを120℃乾燥後、KBr法にて測定
- 走査型電子顕微鏡による観察： 試料をエタノールに浸漬後、真空乾燥し、破断面にカーボン及び金蒸着。

3. 試験結果と考察

3-1 ヘドロの分析

本実験に用いた代表的な河川ヘドロ A, B, 港湾ヘドロ C, D, 沼ヘドロ E, F について、水分（含有率）及び有機物類の含有量測定、ヘドロ中固形分の X 線回折分析を行ないその内容を検討した。又、一部のヘドロについては、赤外吸収スペクトル測定も行った。

表-1 に示されるように高含水ヘドロを選んだ為、いずれのヘドロも 60% 以上の含水率となっている。900℃ 灼熱残渣を無機物として、先に定量した水分量を加えた残りを有機物類として求めた値は予想以上に小さく 1 番多いものでも沼ヘドロ E の 5.8 重量% である。ヘドロ固形分の X 線回折を図-1 に示す。A~F を通じ 2θ ($\text{Cu-K}\alpha$) = 26.6° の石英によるピーク以外に、 $20^\circ \sim 35^\circ$ 付近に低結晶質粘土鉱物であるアロフェンと思われるブロードなピークがある。 27.9° の回折ピークは斜長石によるものであろう。C, D は港湾ヘドロである為、NaCl によるピークがある。E と F の $6^\circ \sim 13^\circ$ のピークは緑泥石とハロイサイトによるものと推定される。E と F の違いは、E にクロライトおよびハロイサイトが多いことである。

図-2 の赤外吸収スペクトルからも、 $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ にアロフェンと思われる吸収が見られ、特に E には 3700 cm^{-1} 附

近に鋭い吸収があり、結晶性粘土の存在を示している。これらのことから、特に注目すべきことは、各ヘドロを通じ、低結晶性の粘土鉱物が多量に含まれていることである。粘土は、一般にセメントの水和反応に際し、セメントから水和溶出するカルシウムイオンと反応し、セメントの硬化を悪化させると見られる場合が多いが、本実験においてヘドロ中に存在している低結晶性粘土鉱物は、反応性を有するアルミナ・シリカゲルと考えることができ、逆に、水硬性素材の一部として、その化学的特性を充分に把握し、当然、ヘドロの固化反応に寄与させるべく検討すべきものである。この場合、特に、粘土鉱物中の反応性 Al 分は、セメント系材料との反応が速い為、その水和性状を調節することが、ヘドロ固化に際し、重要なポイントとなる。

3-2 セメントによるヘドロの固化

含水率の高いヘドロをセメントで固化させる場合、まず最初に考慮しなければならないことは、水分をできるだけセメント系水和物の形で結晶に取り込むことであり、特にヘドロに対するセメント量及びセメントの粉末度は大きく影響すると思われる。ヘドロ 3 種を用い、普通セメン

表-1 各種ヘドロの分析

	河川ヘドロ A	河川ヘドロ B	港湾ヘドロ C	港湾ヘドロ D	沼ヘドロ E	沼ヘドロ F
水分 (含水率%)	81.0	82.0	87.6	77.8	60.5	66.5
有機物質 (%)	2.0	4.0	測定せず	測定せず	5.8	3.8

注) F は E とほぼ同一地域

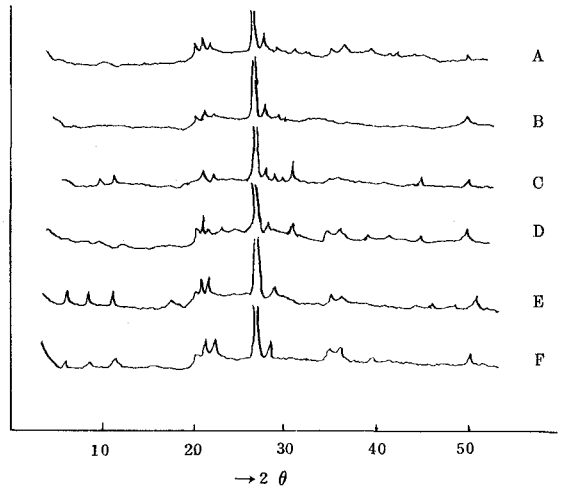


図-1 X線回折図

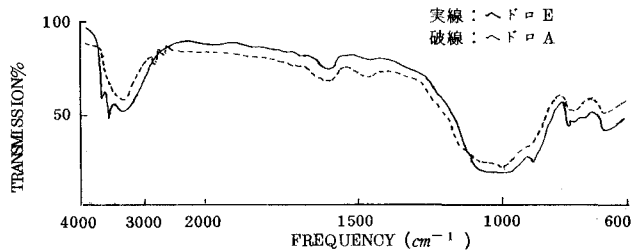
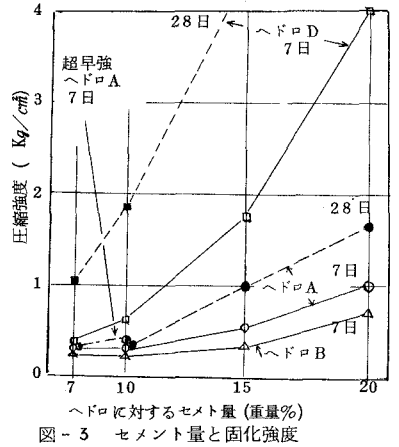


図-2 赤外吸収スペクトル図

トを7~20%、一部超早強セメント7、10%添加し強度を求め、図-3に示した。普通セメントに比較し、反応性の良い超早強セメントはやや効果が認められるが限界があるようで、水中微粉砕セメントを用いた場合も同様な結果であった。それに対し、普通セメント量を増加させた場合、10%以上では少量の増加でも強度増進は著しい、特に海ヘドロで含水率のやや低いヘドロDはこの傾向が強い。普通セメントを用いたヘドロ固化体のX線回折の結果によれば、結晶性の悪いカルシウム・シリケート水和物は全く確認できない。又、ヘドロによっては、ヘドロ中の粘土鉱物の Al 分と、セメントとの反応水和物と思われる $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ が顕著に現われ、又、少量のエトリンサイトも生成している。



3-3 ヘドロ固結材KS配合セメントによるヘドロの固化

ヘドロ中の粘土鉱物との反応を期待し、石膏系ヘドロ固結材

材KSをセメント中に混合して普通セメントの代表的水和物であるカルシウム・シリケート系水和物と共に、エトリンサイトを多量に生成せしめ、ヘドロ固化物の強度増進を目的とする試験を行なった。KS配合率の強度に与える影響は図-4に示される。KSのセメントに対する内割配合率で20%迄は確実に強度増加して行くが、30%ではヘドロの種類によって、若干極大値より低下するものもある。又、KSをセメントと同量用いる試験も行なったが硬化性状は悪く、普通セメント水和物とエトリンサイトの生成量のバランスが重要と考えられる。KSの最適配合率は15~25%と見られる。

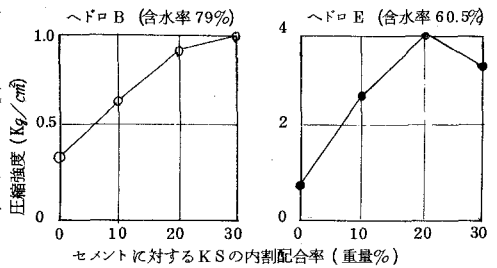


図-4 ヘドロ固結材KS配合率と強度

材令に伴う強度発現性状を図-5に示す。ヘドロに対するセメント系材料の混合率は全て10%である。全体にKS配合セメントは普通セメント単独に比較し、大きな強度増加が見られる。材令に伴う強度の変化はセメント単独、KS配合セメント双方共、順調に増加している。

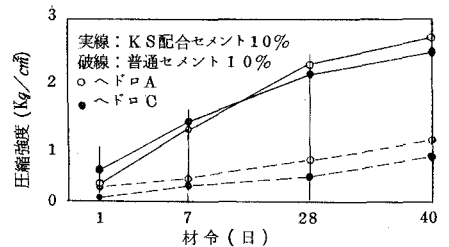


図-5 材令に伴う強度発現

3-4 各種ヘドロによる強度発現の違い

表-1に示される6種類のヘドロについて、普通セメント単独及び、KS配合セメントを用いた材令7日強度を測定したところ、表-2に示すように、強度発現に大きな差が認められた。各ヘドロ固化物に共通する傾向としてヘドロ中の水分量により、強度が左右されるようである。しかしKS配合セメントを用いた場合は、ヘドロA、B、C、Dに見られるように水分量の影響は少なくなる。ヘドロDはやや砂が多いようであり、水分がA、Bと大差ないにもかかわらずセメント単独で強度が高い。

表-2 各種ヘドロの強度発現

ヘドロ	材令7日強度(Kg/cm²)	
	普通セメント	KS配合セメント
A	0.24	1.05
B	0.32	0.90
C	0.15	1.24
D	0.68	1.03
E	0.81	4.05
F	1.84	6.80

表-3 X線回折用試料

試料	ヘドロE	ヘドロF	セメント	KS	水
CT-1	—	—	100	—	50
CT-2	—	—	80	20	50
E-1	100	—	10	—	10
E-2	100	—	8	2	10
F-1	—	100	10	—	10
F-2	—	100	8	2	10

又、沼ヘドロE、Fについては、ヘドロの採取地域は同じであるにもかかわらず、固化強度は極端に異なる。これらの点について詳しく調べる為に、セメント水和物、KS配合セメント水和物とヘドロ固化物についてX線回折分析を行ない、水和硬化反応を考察した。

表-3にセメント水和物、ヘドロ固化物の配合を示し、対応する

図-6に水和材令7日のX線回折チャートを示す。

図-6から明かなように、ヘドロ固結助材KSを添加したCT-2、E-2、F-2にエトリンガイトが多量に生成する。又、ヘドロ固化物のE-2、F-2中のエトリンガイトはCT-2より多量に生成し、粘土鉱物の回折ピークが、図-1のヘドロE、Fに比較し少なくなり、粘土鉱物中のAl分が水和反応してエトリンガイトを生成している様子を示している。ヘドロを混ぜていないセメント水和物CT-1、-2には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が多量に生成しているが、エトリンガイトを生成しているCT-2には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ はやや少ない。又、ヘドロを混合した場合には、全く $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は存在しなくなる。末水和セメントの回折ピーク(C_3S , $\beta\text{-C}_2\text{S}$)は、CT-1よりKSを配合したCT-2の方が小さくなる事から、KSを添加する事によって水和反応がより進むものと思われる。

ヘドロEとFの強度発現の差についが推察を試みたが結論は得られなかった。固化容易なヘドロFは水分がやや多いが、有機物等は少なく、セメント系材料の水和には有利と見られる。又、ヘドロ中の粘土分のX線回折からは、Eは結晶質の粘土鉱物が多く、Fは低結晶質のアロフェンが多いとすると、エトリンガイト形成にはFが良いと思われるが、ヘドロ水和物E-2、F-2のエトリンガイト生成量に差は見られなかった。

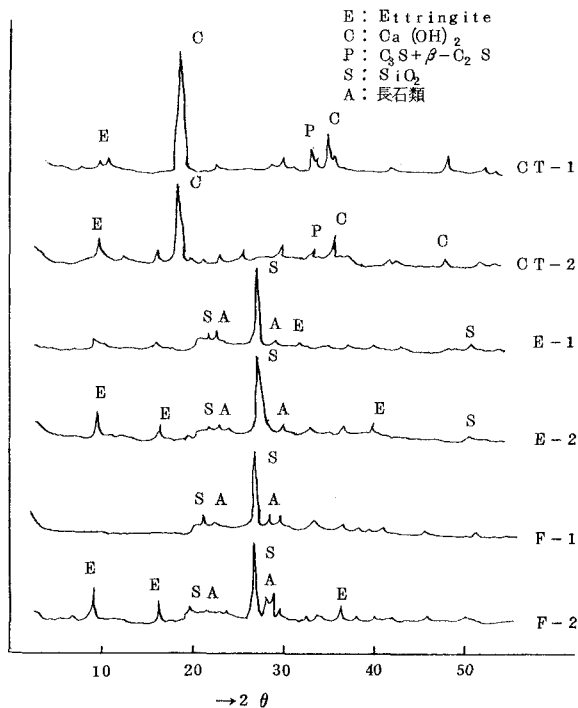


図-6 X線回折図

4. まとめ

高含水ヘドロとセメントとの反応性について検討した実験の範囲内から次の事が云えるものと思われる。

- (1) 我が国における代表的河川、沼、港湾ヘドロの種類を調べた結果、各々のヘドロを通じて石英の他、粘土鉱物であるアロフェン、ハロサイト等が含まれている。又、同じ地域のヘドロであっても、採取場所によってヘドロの成分が異なり、セメント固化後の強度もかなり相違する場合がある。
- (2) ヘドロ中の低結晶性の粘土鉱物は、明らかにセメントと反応し、特にヘドロ固結助材KSを用いた場合、KS中の過剰の石膏、セメントからのCa分、粘土中のAl分により多量のエトリンガイトが形成され、ヘドロ固体の強度は相当増進する。
- (3) 河川ヘドロを中心とする高含水ヘドロを普通セメントで固化させる場合、材令1週間で $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧縮強度を得る為には、10%以上のセメント量添加を必要とするものが多いが、ヘドロ固結助材を併用した場合は、2~3倍の強度が得られるのでセメント量の低減も充分可能である。

終りに、本実験に際し、ヘドロ実験試料の提供をいただいた東亜道路協技術研究所、並びに、ヘドロ中の粘土鉱物について貴重な御意見をたまわった早稲田大学大塚良平先生に深謝いたします。

<参考文献>

- 1) 有泉；土木技術資料4-2，pp64~71(1962)
- 2) 有泉，深澤他；第10回土質工学研究発表会要旨 pp999~1002