

汚泥処理に関する研究 (その3)

川原 浩 土田 稔 遠藤 郁夫
(早稲田大学理工学部教授)

はじめに

前報^Dでは下水汚泥・しゅんせつ汚泥を対象として汚泥の固化化とその固化体からの重金属類の渗出について検討した。これら汚泥は有機物含有量が高く、重金属類の含有量が比較的低い汚泥であって、その固化化と安全性を検討するにあたっての固化体強度は、有機物含有量をファクターとしてC/S(dry)によって一次的に決めることができた。また汚泥を固化化するに必要な最小セメント量は乾燥汚泥1kgあたりセメント5~7kgであり、また、固化すれば重金属類の渗出はほとんどないことがわかった。ただし、ブリージング液中には、固化体濃度の 10^{-3} の濃度として、Cd, Pbが含まれること等が得られた。

今年度は、汚泥中の重金属類がさらに高いレベルにあり、かつその処分が問題となっている電気メッキ業の排水処理汚泥を対象に、その固化化の条件と固化体からの重金属類の渗出について検討を加えた。

1 固化化について

(1) 試料

試料は都内にある電気メッキ業の排水処理汚泥5種で、使用したセメントは早強ポルトランドセメントである。それらの成分を表1, 2に示した。

(2) 試験方法

試料とセメントをC/S(C:セメント重量-gr, S:汚泥容積- m^3)=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0の比率でコンクリートミキサーに投入し、練り混ぜた後、三連型枠を用いて20°C恒温恒湿室で養生した。養生後固化体4cm×4cm×16cm 3本を4.5ℓ淡水および海水に浸漬させた。

(3) 結果と考察

σ_{28} とW(含水率)の関係を図1~5に、 σ_{28} とC/S dryの関係を図6~9に、 σ_{28} とC/Wの関係を図10~13に示す。

これらの図から σ_{28} を規定するものはC/S dry, C/Wであることがわかる(しかし、今回の実験では汚泥中

表1 汚泥中の含有濃度 ($\mu\text{g}/\text{gr}$ 湿泥)

試料 No.	シアン	T-Hg	Cd	T-Cr	Pb	Zn	Fe	n-ヘキサン抽出物質*	水分(%)
1	0.12	0.02	0.3	11,200	15	24,800	4,240	0.51	77.9
2	0.01	0.77	0.1	23,240	212	6,328	1,690	0.01	72.9
3	0.02	0.12	0.2	8,120	102	453	1,230	0.46	65.4
4	0.80	0.03	1.7	3,840	177	8,803	44,240	0.06	72.6
5	98.0	11.9	0.7	10,500	78	24,500	7,000	—	86.1

* mg N-ヘキサン抽出物質/gr 湿泥

表2 セメント中の含有濃度 ($\mu\text{g}/\text{gr}$ 乾泥)

試料	Cd	Pb	As	Cr	Cu	Zn	備 考
A	0.9	60	28	190	125	95.9	普通ポルトランドセメント
B	2.3	99	56	51	94	570	早強ポルトランドセメント
C	0.9	135	9	42	179	1,490	〃

図1 σ_{28} と含水率の関係
(汚泥 No. 1)

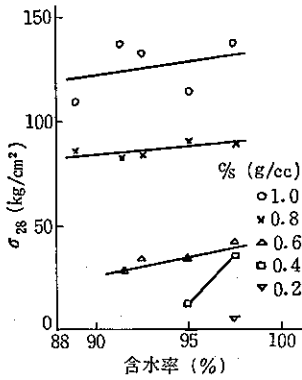


図2 28日強度 σ_{28} と含水率との関係 (汚泥 No. 2)

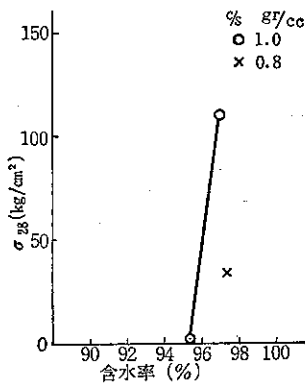


図3 σ_{28} と含水率の関係
(汚泥 No. 3)

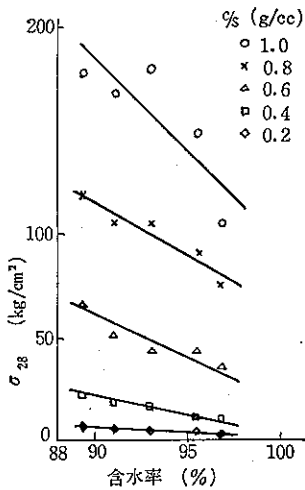


図4 σ_{28} と含水率の関係
(汚泥 No. 4)

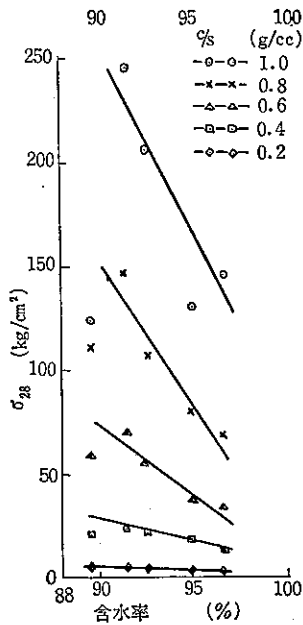


図5 σ_{28} と含水率との関係
(汚泥 No. 5)

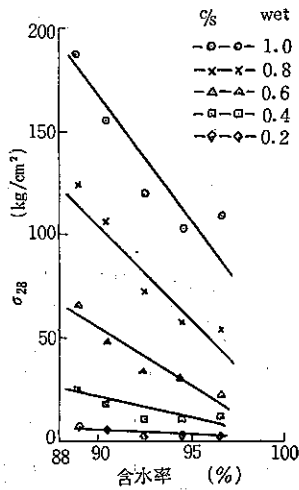


図6 σ_{28} と C/S dry の関係
(汚泥 No. 1)

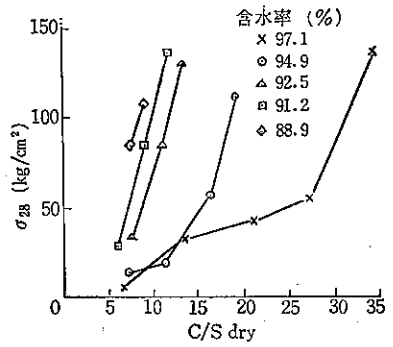


図7 σ_{28} と C/S dry の関係
(汚泥 No. 3)

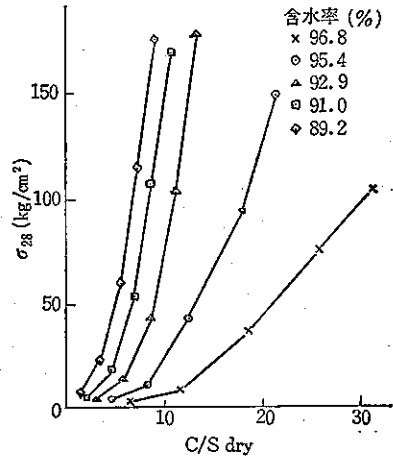


図8 σ_{28} と C/S dry の関係
(汚泥 No. 4)

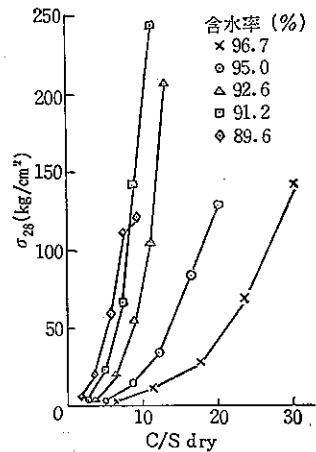


図9 σ_{28} と C/S dry の関係
(汚泥 No. 5)

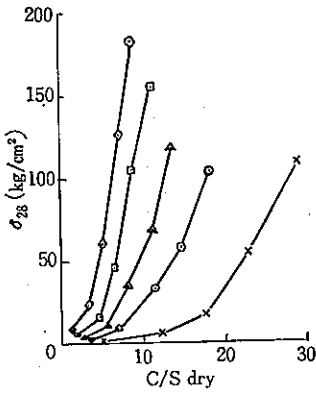


図10 σ_{28} と C/W の関係
(汚泥 No. 1)

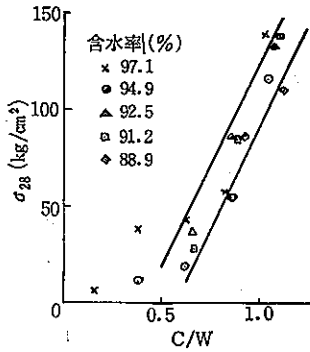


図11 σ_{28} と C/W の関係
(汚泥 No. 3)

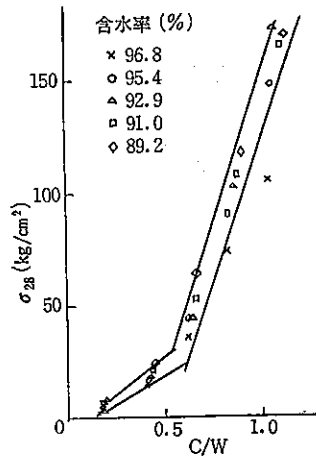


図12 σ_{28} と C/W の関係
(汚泥 No. 4)

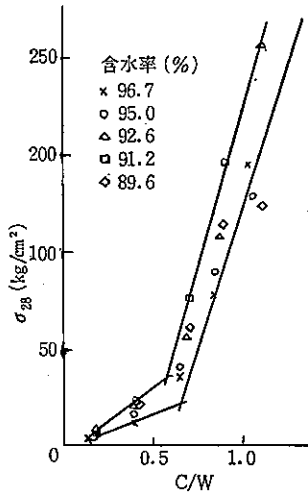


図13 σ_{28} と C/W の関係
(汚泥 No. 5)

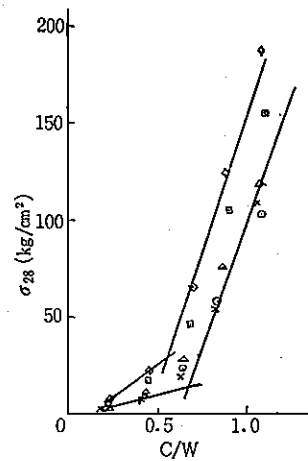
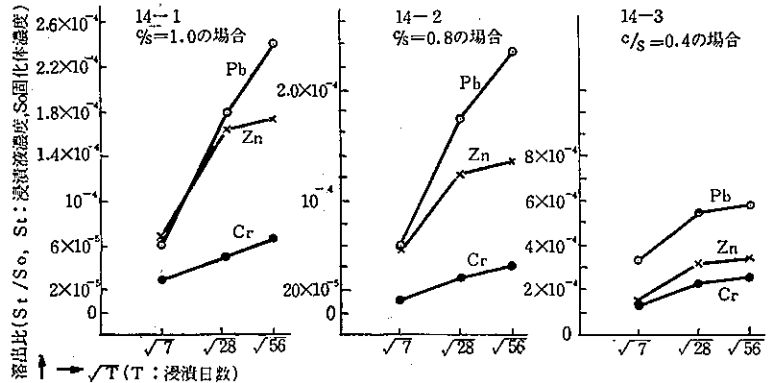


図14 Pb, Zn, Cr の溶出比との関係



に汚過砂や金属くず等が含まれていたもので、 σ_{28} と C/S dry の関係はあまり意味をもたない。) σ_{28} と C/W との関係のみと次の式で表わすことができる。

$$C/W=1.1 \sim 0.6$$

$$\sigma_{28}=260 C/W-161 \sim 323 C/W-141$$

$$C/W=0.6 \sim 0.2$$

$$\sigma_{28}=28 C/W-4 \sim 88 C/W-15$$

$$C/W=0.2$$

$$\sigma_{28}=3 \sim 10$$

但し、C : セメント重量、W : 汚泥含水量、 σ_{28} : kg/cm²

このことから所定の強度を発現させるために必要なセメント量を求めることができる。一方、これらの実験例の中でも固形化しないものや、強度の発現性が特異的なものが見られた。これは試料中に含まれている有機物、とりわけn-ヘキサン抽出物質の濃度が大きく影響しているものと思われた。

2 重金属類の溶出形態について

溶出試験結果を表3に示す。セメント固化体からの溶出は基本的には拡散型と考えられており、次式によって表わされている。

$$S_t/S_0=2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{F}{V} \cdot \sqrt{T}$$

S_t : 浸出液中の物質濃度

S_0 : 固化体中の物質濃度

D : 拡散係数 (cm²/day)

F : 固化体表面積

表3 滲出試験結果

(浸漬水：純水)

項目	シアン			総水銀 ppb			カドミウム ppb			総クロム ppm			鉛 ppb			亜鉛 ppm			鉄 ppm			n-ヘキサン抽出物質		
	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4
C/S	0.2	—	—	0	0	0	0.14	1.03	1.08	0.48	0.48	0.31	32	62	65	0.15	0.13	0.10	0.19	0.94	0.19	—	—	—
	0.4	—	—	0	0	0	0.37	0.16	0.27	0.48	0.48	0.90	17	28	35	2.80	3.30	0.25	0.19	0.38	0.28	—	—	—
	0.6	—	—	0	0	0	0.35	0.14	0.10	0.35	0.41	0.48	73	49	54	0.10	0.05	0.15	0.38	0.25	0.00	—	—	—
	0.8	—	—	0	0	0	0.04	0.27	0.30	0.35	0.28	0.21	38	31	31	1.80	0.20	0.05	0.00	0.16	0.00	—	—	—
	1.0	—	—	0	0	0	0.08	0.14	0.12	0.00	0.17	0.28	26	50	123	0.15	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00	—	—	—

V：固化体容積

T：浸漬期間 (day)

これらに従って整理したものが表4、図14である。この図において、溶出比 S_t/S_0 と \sqrt{T} が直線にのるとは認められないので、重金属類の溶出が拡散型であると

考えにくい。図15に各 C/S と Cr, Pb, Zn の溶出速度を示した。

この図は単位表面積、単位時間あたりの溶出比の変化図である。この図から、Cr, Pb, Zn とほぼ同じ曲線を描いていることがわかり、 $\Delta N/M_0$ は時間とともに減

図15 各 C/S と Cr, Pb, Zn の単位表面積・単位時間当たり溶出比の変化

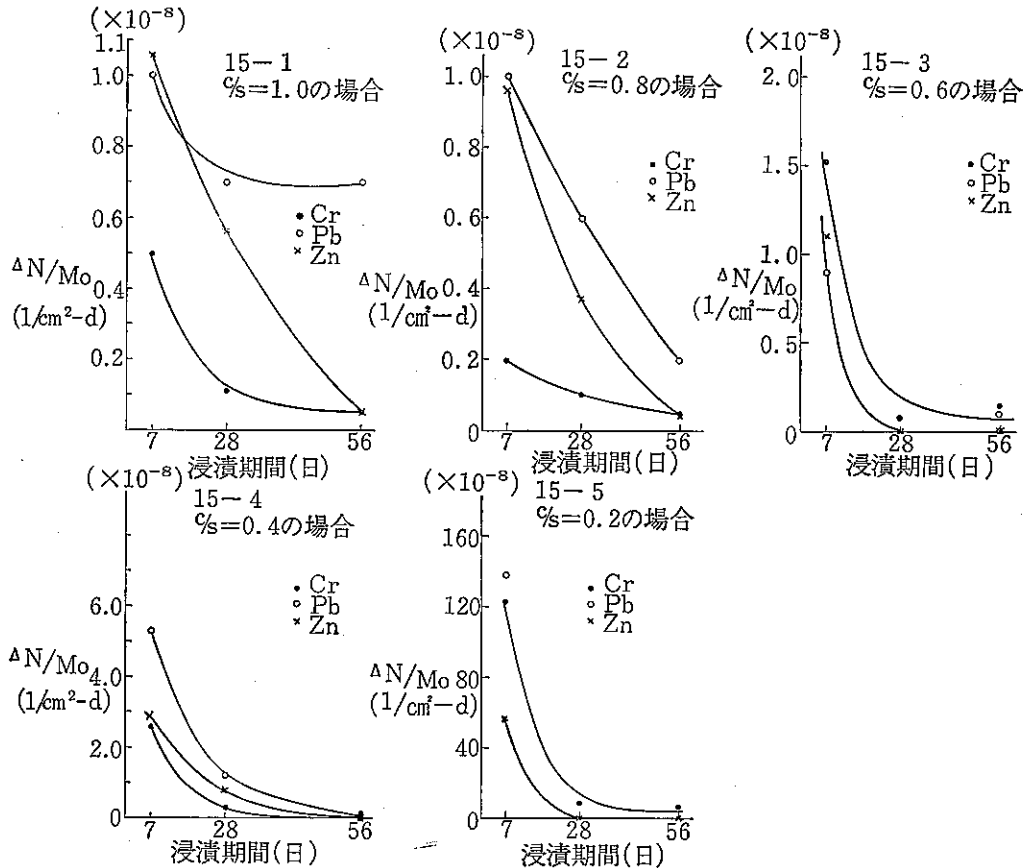


表4 Cr, Pb, Znの溶出比

C/S	day	Cr	Pb	Zn
1.0	7	3.01×10^{-5}	0.60×10^{-4}	6.44×10^{-5}
	28	5.07	1.80	16.54
	56	6.36	2.41	17.64
0.8	7	1.23	0.59	5.81
	28	3.10	1.75	12.60
	56	4.25	2.34	13.62
0.6	7	9.18	0.56	6.7
	28	10.67	〃	〃
	56	14.41	1.12	〃
0.4	7	15.77	3.22	17.28
	28	21.67	5.38	31.83
	56	24.61	5.91	33.67
0.2	7	743	83.2	341.9
	28	908	〃	342.5
	56	1070	83.8	343.4

表5 単位表面積・単位時間当たりの溶出比変化量 (1/cm²・d)

C/S	浸漬期間(日)	Cr	Pb	Zn
1.0	7	0.50×10^{-8}	0.10×10^{-7}	1.06×10^{-8}
	28	0.11×10^{-8}	0.07×10^{-7}	0.56×10^{-8}
	56	0.05×10^{-8}	0.07×10^{-7}	0.05×10^{-8}
0.8	7	0.20×10^{-8}	0.10×10^{-7}	0.96×10^{-8}
	28	0.10×10^{-8}	0.06×10^{-7}	0.37×10^{-8}
	56	0.05×10^{-8}	0.02×10^{-7}	0.04×10^{-8}
0.6	7	1.52×10^{-8}	0.09×10^{-7}	1.11×10^{-8}
	28	0.08×10^{-8}	—	0.00
	56	0.15×10^{-8}	0.01×10^{-7}	0.00
0.4	7	2.61×10^{-8}	0.53×10^{-7}	2.86×10^{-8}
	28	0.33×10^{-8}	0.12×10^{-7}	0.86×10^{-8}
	56	0.12×10^{-8}	0.02×10^{-7}	0.08×10^{-8}
0.2	7	123×10^{-8}	13.8×10^{-7}	56.5×10^{-8}
	28	9.09×10^{-8}	—	0.03×10^{-8}
	56	6.70×10^{-8}	0.00	0.04×10^{-8}

少して、28日前後で曲線の変化率に大きな変化が見られる。このことは、初期には表面からの拡散溶出も起こるが、28日前後以後は表面の溶解、はくりに基づく溶出が支配的であることを示す。そして、この溶解・はくりの速度を求めると表6のようになる。

表6 溶解速度係数 (cm/d)

C/S	浸漬期間(日)	Cr	Pb	Zn
1.0	7	3.8×10^{-6}	0.77×10^{-5}	8.14×10^{-6}
	28	0.84×10^{-6}	0.54×10^{-5}	4.30×10^{-6}
	56	0.38×10^{-6}	0.54×10^{-5}	0.38×10^{-6}
0.8	7	1.54×10^{-6}	0.77×10^{-5}	7.37×10^{-6}
	28	0.77×10^{-6}	0.46×10^{-5}	2.84×10^{-6}
	56	0.38×10^{-6}	0.15×10^{-5}	0.31×10^{-6}
0.6	7	11.7×10^{-6}	0.69×10^{-5}	8.52×10^{-6}
	28	0.61×10^{-6}	—	0.00
	56	1.15×10^{-6}	0.08×10^{-5}	0.00
0.4	7	20.0×10^{-6}	4.07×10^{-5}	22.0×10^{-6}
	28	2.53×10^{-6}	0.92×10^{-5}	6.60×10^{-6}
	56	0.92×10^{-6}	0.15×10^{-5}	0.61×10^{-6}
0.2	7	945×10^{-6}	106×10^{-5}	434×10^{-6}
	28	69.8×10^{-6}	—	0.23×10^{-6}
	56	51.5×10^{-6}	0.00	0.31×10^{-6}

$$d = \frac{\Delta N}{M_0} \cdot V$$

但し、V：固化体容積 (cm³)

$\Delta N/M_0$ ：単位表面積、単位時間当たりの溶出比変化量 (1/cm²・d)

これらのことから、Cr, Pb, Znの溶出速度はきわめて遅く、表面物質=セメントペーストの溶出速度 (Cr₂O₃溶解・はくり等による) に支配され、セメント水和物の結合が高く水和物結晶に伴って溶出するとされる³⁾と同一型と思われる。セメント水和物との結合形態の問題は、例えばCr₂O₃においてCr₂O₃液中にセメントを投入し、その処理をしようとする場合、Cr₂O₃の減少がセメント中の灼熱減量の増加に律速されるという実験結果からセメント中のAl³⁺のCr³⁺、Fe³⁺との置換、あるいは吸着があるのではないかと推定が出されている⁴⁾。

これらのことから、Cr, Zn, PbおよびHg等はこれら重金属類が溶解するpH領域以外においてはセメント固化体の溶解・はくりに伴ってセメント水和物と共に、あるいは、セメント水和物そのものの中に存在する状態で「はくり」してくる形態をとって外固水中に移行してくるものと思われる。

3 重金属類の浸出と配合の関係

表4に示した結果を配合との関係からみると C/S と溶出比は強い関係があることを示している。C/S=0.4~1.0の範囲では溶出に大差なく 4×10^{-4} 以下であり、C/S=0.2の場合の約 1/40 である。このことから固化体が崩壊する状態のもとでは（水圧によるひび割れ、あるいは化学的侵食等による。）、セメントは固化剤としての役割りよりも重金属類の溶解を防ぐアルカリ剤、吸着剤、あるいはイオン交換剤の役割りへ変化してしまっていることを示している。

4 まとめ

過去3年間の汚泥の固化の研究から、しゅんせつ汚泥、下水汚泥、メッキ汚泥の固化の条件と固化させる上で留意しなければならないことは大体明らかとなった。これらをまとめると次のとおりである。

① しゅんせつ汚泥、下水汚泥など重金属類の含有濃度が低いものは固化体としての形状が保てれば $-\sigma_{28}$ で 3 kg/cm^2 —重金属類は浸出しない。

② そのための配合は以下の式で求まる。

有機物含有率 (%) (C/S=0.2~0.6)

$$20 \sim 45 \quad \sigma_{28} = -11 + 65 C/S$$

$$45 \sim 60 \quad \sigma_{28} = -7.0 + 45 C/S$$

但し、C：セメント重量、S：乾泥重量

③ 最小セメント量は 5~7 kg/乾泥 kg である。

④ メッキ汚泥の場合、固化体としての形状を保っている範囲では Cr, Pb, Zn とも溶解速度係数 $4 \times 10^{-5} \text{ cm/d}$ で溶出するであろうことが推定された。

⑤ 固化化させるための配合は以下の式で求まるが、固化化させることそのもの問題として有機物、とくに n-ヘキサン抽出物質等の除去方法の確立を急がなければならない。

C/W

$$0.2 \sim 0.6 \quad \sigma_{28} = aC/W - b \quad (a=28 \sim 88 \quad b=4 \sim 15)$$

$$0.6 \sim 1.0 \quad \sigma_{28} = a'C/W - b'$$

$$(a' = 260 \sim 323 \quad b' = 141 \sim 161)$$

但し、C：セメント重量、W：汚泥含水重量

参考文献

- 1) 川原浩ほか「汚泥処理に関する研究(その2)」東京都公害研究所年報, 136 (1972)
- 2) 原子力安全研究協会, 固体廃棄物処理処分専門委員会報告書, 10 (昭和47)
- 3) 寺島ほか「セメント固化体中 ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co の溶出機構について」土木学会論文報告集, 51(第201号)
- 4) 田代忠一ほか「ポルトランド・セメントによる Cr^{+6} の処理について」山口県商工指導センター研究報告 第5号