産業副産物を利用した土の固化技術に関する研究*

栗 原 宏 武**

Study on Soil Stabilization by means of the Formation of Ettringite
with Industrial By-Products

Hirotake KURIHARA

The mechanism of soil stabilization by the formation of ettringite was investigated in this study. Based on the results of a series of experimental studies, it has become clear that the mechanism depends on the physical and chemical activities in process of ettringite formation in soil, which are mainly the decrease of water content caused by the fixation a large quantity of pore water in soil as water of cristallization and the increase of the effective stress given to the soil particles by its formation. The components necessary to form ettringite are widely available. Especially it makes economical to use some kinds of industrial by-products contained the active components for this reaction.

1. は じ め に

近年、産業副産物を適宜組み合わせることによって、エトリンガイトを生成させ、土を安定させる技術が実用に供されるようになってきた。

即ち、産業副産物中のアルミナ (Al_2O_3)、石灰 (CaO) 及び石膏 (CaSO_4) と水 (H_2O) との反応生成物であるエトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) を土中で効率良く生成させれば、土を固化・安定処理することが可能となる技術である。特に、上記反応組成からも判るように、反応には多量の水を結晶水として固定する機能を有することから、軟弱土あるいは高含水性の土の安定処理に有利となると言われている。しかし、当該反応による土の安定処理即ち、固化のメカニズムについては、未だ明確にはなっていないのが現状である。そこで、エトリンガイトの生成反応による土の固化機構について、実験研究的に解明を図るべく一連の実験を実施したので、その結果と若干の検討を加えたものについて以下に紹介する。

2. エトリンガイト生成反応について

エトリンガイトは化学組成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ で表されるが、天然鉱物としても産し、結晶構

造は六方晶系で晶癖は針状、柱状、硬度2.0～2.5、比重1.77、無色透明である。また、結晶水の75%は110°Cで失われ200°Cで2～3分子程度となるが、再水和性を有している。土中にて生成したエトリンガイトの顕微鏡写真を写真-1に示す。

このエトリンガイトを土質安定処理分野へ活用しようと試みたのは、有泉等の研究に端を発すると言ってよく、以後、筆者らをはじめ多くの研究者によって、研究が進められている。エトリンガイト生成素材としては、アルミナ源では土中のアルミナ成分は勿論のこと、高炉スラグ、石炭灰、赤泥、製紙スラグ及び電気炉ダスト等のア

写真-1 土中に生成したエトリンガイトの電子顕微鏡写真

* 平成6年6月16日本会第92回例会において発表

** 鹿島建設技術研究所
平成6年4月28日受理

表-1 エトリンガイト素材についての評価結果（アルミナ源）

分析項目 素材名		化 学 分 析 値						活性度 判 定
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Ca O	Mg O	SO ₃	
ア ル ミ ナ 源 素 材	関東ローム (アロファン質土)	% 27.6	% 12.9	% 32.8	% 0.8	% 3.16	% —	有 A
	関東ローム (ハロイサイト質土)	28.5	13.2	31.9	0.5	1.3	—	有 A
	メタカオリン (製紙用調整材)	38.4	0.3	45.3	0.05	0.25	—	有 A
	ベントナイト (モンモリロナイト)	12.4	0.15	68.6	0.04	0.76	—	有 C
	高炉スラグ (新日鉄（株）産)	13.7 14.6	0.2 0.3	34.0 34.8	40.7 42.1	6.7 7.1	0 0.1	有 A
	石炭灰 (四国電力（株）産)	30.5	5.8	52.5	2.8	1.1	0.7	有 B
	赤泥 (日軽金（株）産)	18.2 20.5	41.8 45.4	12.1 13.6	2.0 2.8	—	—	有 A
	電気炉ダスト (上越電炉（株）産)	1.08	0.87	91.09	4.60	1.13	—	有 A
	製紙スラグ (大昭和（株）産)	52.64	2.26	36.53	0.53	3.20	—	有 B
	陶土残渣 (瀬戸地方産)	3.5 8.7	0.2 1.8	62.2 70.2	0.1 0.2	0.5 0.9	—	有 B
	各種産業廃棄物 (アルミナ触媒等)	—	—	—	—	—	—	有 C

表-2 エトリンガイト生成素材についての評価結果（石灰源）

分析項目 素材名		化 学 分 析 値					活性度 判 定
		CaO	MgO	CO ₂	不純物	強熱減量	
石 灰 源 素 材	生石灰	97.10	0.98	2.66	0.50	—	有 A
	消石灰（工業用）	72.51	2.78	0.42	0.79	23.83	有 A
	カーバイト滓	71.30	—	0.001	0.03	—	有 A
	転炉滓	33.50	8.09	—	1.05	3.00	有 C
		40.21	9.45		4.98	7.12	
	セメントクリンカー	64.74	1.53	0.76	30.39	0.76	有 A

表-3 エトリンガイト生成素材についての評価結果（石膏源）

分析項目 素材名		化 学 分 析 値					活性度 評 価
		Ca ²⁺ (%)	Mg ²⁺ (%)	Na+ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	CaSO ₄ ・2H ₂ O (%)	
石 膏 源 素 材	石膏（無水、半水、二水）	22.1～ 24.9	0	0	52.4～ 56.5	94.8～ 99.6	有 A
	各種脱硫石膏	20.7～ 21.9	0.0～ 0.2	0.1～ 0.5	54.8～ 55.6	95.0～ 99.4	有 A
	各種副産硫酸塩	—	—	—	50.0～ 55.2	—	有 A

ルミナ成分が活用でき、石灰源としては工業用石灰の他、カーバイト滓、転炉滓等の副産物が、また石膏源としては排煙脱硫石膏が有効である。これらの素材の化学成分とエトリンガイト生成反応に対する反応性を実験的に評価した結果も併せ、表-1～3に示した。これらの表からも明らかのように、当エトリンガイト生成材には産業副

産物の活用が可能であることも大きな特長である。

3. エトリンガイト生成による土の固化機構について

エトリンガイトは写真-1からも判るようにそれ自身は針状の結晶鉱物で、ポルトランドセメントのゲル状水

和物の様に土粒子を接着、結合する機能は持たない。しかし、土中でエトリンガイトを生成させると、その生成量に応じて、数 kgf/cm^2 から数十 kgf/cm^2 の圧縮強さを付与できることが既に、知られている。そこで、この固化機構について、エトリンガイト生成の理論化学反応式からみた固化機構と実際に固化した試料のせん断試験あるいは圧密試験結果等からみた固化機構について検討を試みた。

まず、エトリンガイトは前述の様に、アルミナ、石灰、石膏及び水の4成分から構成されるが、その成分比を模式的にまとめてみると、図-1に示すように表される。図から判るように、エトリンガイトは質量比で46%、体積比で73%と、水の占める割合が多いのに特徴付けられ

る。

エトリンガイト生成過程において各素材は、比重が変化するため、体積変化をきたす。アルミナ、石灰及び石膏は比重が小さくなり、体積増となるが、水は逆に体積減となる。

この生成反応を土中で起こさせた時の成分比を模式的に示すと図-2のようになる。この図からも判るように、土（汚泥）の初期含水比が仮に150%であったとすると、100gのエトリンガイト生成材の添加により、約24%の含水比低下となる。さらに、エトリンガイトがそのまま生成すると仮定すると、100gのエトリンガイトの固形分に対し、約85gの水を結晶水として固定することになり、それによる含水比の低下が約27%となる。この間、

エトリンガイト (Ettringite) 生成材の比重 : 1.74

エトリンガイト示性式 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$									
生成素材	化学式	比重	分子量			重量比		体積比	
			分子量	個数	総量	百分率 (%)	水分比	百分率 (%)	水分比
石 灰	CaO	3.37	56	3	168	13	1.0	6	1.0
アルミナ	Al ₂ O ₃	2.60	102	1	102	8		3	
石 膏	CaSO ₄	2.50	136	3	408	33		18	
水	H ₂ O	1.00	18	32	576	46	0.85	73	2.70

エトリンガイト生成材の比重 : 1.74

図-1 エトリンガイト生成材の成分比説明図

全体の体積変化が起こらないと仮定すると、その間隙比は3.98から2.32となる。このように、土中でエトリンガイトを生成させると、土中の自由水を結晶水として固定するとともに、その間隙比を大幅に減少させることになる。このような物理・化学的な構成成分の変化過程で固化するものと思われる。

この性状変化を固化前後の供試体のせん断特性の面からみてる。せん断試験は三軸圧縮試験を実施したが、試験結果の一例を図-3に、またせん断試験結果得られる粘着力 (C), 内部摩擦角 (φ) の変動で整理したのが図

-4である。

これらの図から判るように、エトリンガイトの生成による固化土の応力～ひずみ関係からは、あたかも正規圧密粘土あるいは暖い砂のせん断特性に近似しており、固化に伴うせん断強度の増加成分としては、粘着力 (C) 成分の増加によるところが大きいことを示している。

次に、固化試料の圧密特性について調べた。その結果の一例を図-5に示した。試験結果によれば、固化土の $e \sim \log p$ 曲線には明確な圧密降状応力 (py) が現われ、それ以降の圧密荷重に対しては、未処理土とはほぼ同じ圧縮

含水比150%汚泥+固化剤100kg 混合の物性			
土 性	混合前の汚泥	混合直後	エトリンガイト生成後
含 水 比 W (%)	150	126	99
湿潤密度 ρ_t (g / cm³)	1.330	1.375	1.401
乾燥密度 ρ_d (g / cm³)	0.532	0.608	0.704
間 ゲ キ 比 e	3.98	3.23	2.32

エトリンガイト $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O})$

図-2 汚泥中のエトリンガイト生成材比率

図-3 エトリンガイト固化土の三軸圧縮試験結果

指数 (Cc) にて圧密が進行する傾向を呈することが判る。

以上のことから判断すると、エトリンガイトの生成による固化機構は、まず、処理対象土中の間隙水を結晶水として固定すると同時に、間隙中に複雑に絡み合った形態でエトリンガイトの結晶が成長し、土粒子間隙を減少させるとともに、土粒子間応力を付与し、対象土を圧密改良してせん断強度を増大させるものと考えられる。このことは、エトリンガイト生成時の拘束条件が固化強度に大きな影響を及ぼすことも予想される。そこで、加圧力を与えた時の固化性状をみたのが図-6で、この図から、固化土の強度は拘束圧に比例して大きくなることが判る。従って、厚さを有する固化処理土では、自然堆積土の場合と同様に、自重圧により、深さ方向に強度が大きくなる傾向を示すものと思われる。

4. 固化土の工学的性質について

①エトリンガイト生成素材の組み合わせと配合設計

エトリンガイト生成による土の固化処理の概略機構については、前述の通りであるが、土の安定処理の実用に供するためには、各素材の組み合わせ及びその配合設計の基礎資料が必要となる。そこで、種々の素材について実験的に配合検討を行った結果、エトリンガイトの生成による固化処理においては、その生成量が多くなるに従って、固化強度は大きくなる傾向にあり (図-7 参照)、生成量は各素材の添加量に比例することが判る。

また、各素材の適正配合については、その判定指標として一軸圧縮強さ (qu) を取挙げ検討したが、その結果は図-8 に示すように、各素材の種類には関係なく、高

記号	処理土	粘着力 C (kgf/cm ²)				内部マサツ角 φ				
		0	10	20	30	0	10	20	30	40
①	シルト固化化	◎	○			◎				
②	充てん材	◎	○		○	◎	○			◎
③	路床・路盤材	◎	○	○					○	◎
④	産廃固化化	◎					○	○	◎	

注) ◎印は処理前の値

○印はエトリンガイトによる固化処理後の値

図-4 固化に伴う c, φ の変化

図-5 固化土の圧密試験結果

強度を与えるのはアルミナ源：石灰源：石膏源=4:3:3の比率と言えそうである。

②固化土の工学的性質

エトリンガイト生成材の配合量と一軸圧縮強さとは図

図-6 加圧力と一軸圧縮強さとの関係

→9に示すような関係にあり、アルミナ源の種類によって、強度発現傾向は異なる。また、強度の発現傾向は図-10に示すように、材令とともに徐々に強度は増大し、

図-7 エトリンガイトの生成量と一軸圧縮強さとの関係

図-8 各素材の配合量と一軸圧縮強さとの関係

ある材令で、一定値に落ち着く傾向にある。この傾向は図中にも併記したが、次式にて表現できるようである。

$$qu = \frac{t}{\alpha + \beta t} \quad \begin{array}{l} qu: \text{一軸圧縮強さ} \\ t: \text{材令}, \alpha, \beta: \text{定数} \end{array}$$

固化土の一軸圧縮強さと変形係数 (E_{50}), CBR あるいは透水係数 (k) との関係は図-11~13に示すような結果になる。これらの関係は、従来からの固化材である普通ポルトランドセメントによる固化土の特性とほぼ近似した傾向にあると言えよう。

また、エトリンガイトの生成反応は水溶性の化学反応であり、当然温度の影響を受けることが予想される。そこで、養生温度の差異による強度の発現傾向について、

図-10 材令と一軸圧縮強さとの関係

試験結果の一例を図-14~15に示す。

養生温度を変化させると同一配合条件にも拘らず、強度の発現傾向及び絶対値に差異がみられ、温度が高い程度強度の発現も早くかつ大きくなる。これは、エトリンガイトの生成反応即ち化学反応速度が温度に依存し、生成量に差異が生じるためと想定される。そこで、材令28日における養生温度毎の最終強度に対する強度発現率をまとめてみると次のようになる。

図-9 各素材の配合量と一軸圧縮強さとの関係

図-11 一軸圧縮強さと変形係数との関係

図-12 一軸圧縮強さと CBR との関係

図-14 一軸圧縮強さと養生温度との関係

図-13 一軸圧縮強さと透水係数との関係

図-15 養生温度変化に伴う強度発現傾向

写真-2 長期材令供試体の電子顕微鏡写真

図-16 長期材令強度試験結果

養生温度 °C	40	20	10	5
強度発現率	0.90	0.85	0.49	0.37

以上のように、エトリンガイト生成反応を活用する安定処理法では、養生温度の影響を顕著に受け、特に低温時の初期生成反応が遅く、以後の伸びも小さい点については実用に際しての重要な留意点となろう。

次に、エトリンガイト生成材にて固化した供試体について、約10年間に亘ってその物性の変動を調べたが、その結果の一例として、一軸圧縮強さの変動を図-16に示す。この図は標準養生条件（20°C）における強度の長期変動を図示したものであるが、この図から判るように、強度は比較的早期（約1年程度）に最終強度の大半が発現し、以後僅かに漸増する傾向を示し、長期に亘っても強度低下あるいは劣化の兆候は見られず、安定した様相を呈していることが判る。この経時変化は供試体内部の電子顕微鏡写真（写真-2）でも観察され、材令初期に1μm程度の微細なエトリンガイトが土粒子間に生成しているのが伺える。このエトリンガイトは材令とともに数μmまで成長するが、ほぼ6ヶ月程度からは変化せず固化土の微視的構造も長期的に安定していると言える。

5. 当該技術の特長と応用分野について

エトリンガイトの生成を活用した固化技術を従来の普通ポルトランドセメント等の固化技術と比較すると、以

図-17 エトリンガイト生成利用技術の適用分野

下のようなことが言えよう。

- ①エトリンガイト生成時に多量の自由水を結晶水として取り込み、固定することができ、高含水土の安定処理等には有利となる。
- ②上記の特性を生かすと、初期含水比の大きい（流動性の良い）モルタル等充填材への適用に有利である。
- ③エトリンガイトの結晶中に重金属の一部を取り込む能力があり、有害重金属含有汚泥の固化等に有利となる。
- ④エトリンガイトの生成反応は温度の影響を顕著に受けるが、有機物等の存在は固化反応への影響はない。
- ⑤エトリンガイトの生成反応は各成分の水溶性反応であり、普通セメント程攪拌混合性の影響を受けない。
- ⑥エトリンガイトは条件によっては、必ずしも安定した鉱物とは言えないが、常温で地中にあり、しかも過剰の石膏（石灰）分があれば、特に問題とはならない。
- ⑦エトリンガイトの生成反応と普通ポルトランドセメントの水和反応は共存可能であり、相乗効果もある。

以上の様に、エトリンガイト生成反応を利用した固化技術は、従来の固化材に無い特性も有しており、図-17に示す分野への適用が可能と判断される。

6. お わ り に

当該技術は我が国独自の技術として、既に軟弱地盤の安定処理、地下空洞充填あるいは有害重金属含有汚泥の固化処理技術等の分野で実用に供され、多くの実績を納めているが、今後さらに発展していくものと思われる。