

# 豚ふん素堀池汚泥の固化に関する基礎的研究

土手 裕<sup>1)</sup>・関戸知雄<sup>2)</sup>・高階卓哉<sup>3)</sup>・後藤吉史<sup>4)</sup>

## Fundamental study on solidification of excavation sludge of cattle manure

Yutaka DOTE<sup>1)</sup>, Tomoo SEKITO<sup>2)</sup>, Takuya TAKASHINA<sup>3)</sup>, Yosifumi GOTOU<sup>4)</sup>

### ABSTRACT

In order to use excavation sludge of cattle manure and fly ash of coal power generation plant as construction materials, solidification of them with cement and water glass was investigated. The result showed that  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{NO}_3\text{-N}$  were kept in the solid. Over 40 % of cement addition the elution concentrations of  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{NO}_3\text{-N}$  were less than 0.6 and 4 mg/L, respectively. The result of leaching test indicated that the elution concentrations of Se and Cr at 40 % of cement addition and 0.1 of the ratio of water glass/cement could meet the Environmental Quality Standards for Soil Contamination.

### Key Words:

Excavation sludge, Coal fly ash, Solidification, Nitrogen contamination, Heavy metals

## 1. はじめに

近年、地球温暖化や化学物質による環境汚染問題が深刻化しており、持続可能な循環型社会形成が叫ばれるようになってきている。これは畜産経営においても同様で、大規模化にともなう家畜ふん尿による地下水汚染が問題視されている。我が国で発生する家畜排泄物は年間約9,000万トンにもおよび、その8割が農地利用される一方、約1割は野積み・素掘りといった不適切な管理が行われてきた<sup>1)</sup>。そこで、平成16年11月1日家畜排泄物法が完全施行され、家畜ふん尿の素堀貯留や野積みの解消が図られるようになったが、既存の素堀池の浄化が問題となっている。

一方、国内の石炭火力発電所から発生する石炭灰は約800万トン(平成11年度)であり、そのうち約80%が再利用(セメント原料やコンクリート用混和材、土地造成材等)され、20%は埋め立てとして処分されている<sup>2)</sup>。全ての石炭灰を資源化できてはいないのが現

状であり、エネルギー消費の伸びに伴う発電量の増加から発生量は増加傾向にあるだけに、新たな利用方法の開発が求められている。その方法の一つとして、石炭灰をセメントにより固化して、土木資材として利用する技術が開発されている<sup>3)</sup>。

そこで本研究では、石炭灰を利用して素堀池の汚泥を固化し土木資材として利用することにより、素堀池の浄化及び石炭灰の有効利用を同時に行うための基礎的な研究として、最初に汚泥を用いないで作成した固化物へのアンモニアの吸着特性および固化によるアンモニア、硝酸の溶出抑制を評価した。次に、実際の汚泥を用いて固化を行い、窒素化合物および重金属(セレン、クロム)の溶出抑制能を評価した。

## 2. 石炭灰固化実験

### 2.1 はじめに

ここでは、固化物に対するアンモニアの吸着能および固化によるアンモニア及び硝酸の溶出抑制効果を検討するために、窒素源として汚泥を用いずに、試薬を

1) 土木環境工学科 助教授

2) 土木環境工学科 助手

3) 工学部 技術職員

4) 土木環境工学専攻大学院生

用いて実験を行った。吸着能としてアンモニアのみを検討した理由は、3章で示すように実際の汚泥中の可溶性窒素のほとんどがアンモニアとして存在しているためである。

## 2.2 実験方法

### 1) 吸着実験について

固化は、水 1L、石炭灰 1kg、水ガラス 30g、普通ポルトランドセメント0あるいは100gの比率になるように乳鉢に加えてよく混合した後、ビニール袋に入れてデシケーター内で養生を1、2、4週間行った。養生後の固化物は乳鉢で良く砕き（セメントを用いた場合には目開き2mmの篩を通過する大きさ）、吸着実験に用いた。

吸着実験は、500mLのポリ瓶に塩酸でpHを調整した塩化アンモニウム溶液を300mLと固化物30gを加え、200rpmで一時間振とうさせて行った。振とう後pHを測定するとともに、0.45 $\mu$ mのメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過によりろ液を得た。塩化アンモニウム溶液のpHはろ液のpHが7あるいは11になるように調整した。塩化アンモニウム溶液のアンモニア性窒素は、100~10000mg/Lに調整した。

吸着実験に用いた塩化アンモニウム溶液およびろ液のアンモニア性窒素は多項目水質測定機（HACH、DR2000）により分析を行った。固化物については、含水率を測定した。

### 2) 溶出抑制実験について

固化物は、窒素溶液200mL、石炭灰200g、水ガラス6g、高炉セメント40gをすり鉢に加えてよく混合した後、ビニール袋に入れてデシケーター内で1週間養生を行った。その後1週間風乾した後、目開き2mmの篩を全量通過するように粉碎した。窒素溶液は塩化アンモニウムあるいは硝酸ナトリウムを用いて、アンモニア性窒素あるいは硝酸性窒素が200mg/L、2000mg/Lの濃度になるように調整した。

溶出試験は、固化物50gに蒸留水500mLを加え、振とう機により200rpmで2時間振とうした後、0.45 $\mu$ mのメンブレンフィルターにより吸引ろ過した。ろ液中のアンモニア性窒素あるいは硝酸性窒素濃度を多項目水質測定機（HACH、DR2000）で測定した。

固形物中の窒素量は、固化物50~200mgをアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム分解-紫外線吸光度法

により測定した。

## 2.3 実験結果と考察

### 1) 吸着実験について

吸着平衡時のpHの範囲は、設定pH=7の場合で7.5~8.9、設定pH=11の場合で8.2~11.2であった。平衡濃度と吸着量の間には直線関係がみられ、ヘンリー型の吸着等温線が得られた。吸着等温線の相関係数は、セメントを加え養生を1、2週間行い設定pH7としたときに0.4以下で相関は良くないが、それ以外の場合では0.9以上で良い相関が見られた。

吸着等温式のヘンリー定数k(L/kg)を図1に示す。kは養生時間1、2週間よりも4週間の方が大きくなった。また、セメントを加えない方がkは大きくなり、吸着平衡pHが11よりも7の方がkは大きくなった。

吸着実験のL/s比(溶液体積(mL)/固形物重量(g))が10、初期濃度を $C_0$ 、平衡濃度をCとすると、 $C/C_0=1/(1+K/0.01)$ である。本実験で得られたkの最大値は約0.003であるので、これを代入すると、 $C/C_0=0.76$ が得られる。よって、本実験で作成した固形物のアンモニア吸着能力は低いと判断される。

### 2) 溶出抑制実験について

溶出抑制実験の結果を表1に示す。アンモニア性窒素については0.5~2%の溶出率で非常に低い値となった。このことからアンモニア性窒素の多くは固形物の固化中に不溶化すると考えられる。なお、吸着実験結果から得られたヘンリー定数kの最大値である0.003(L/kg)を用いて計算した吸着量は、アンモニア性窒素濃度2000mg/Lの場合で $6 \times 10^{-4}$ mg/kgであり、含有量の0.5%に相当することから、アンモニア性窒素は吸

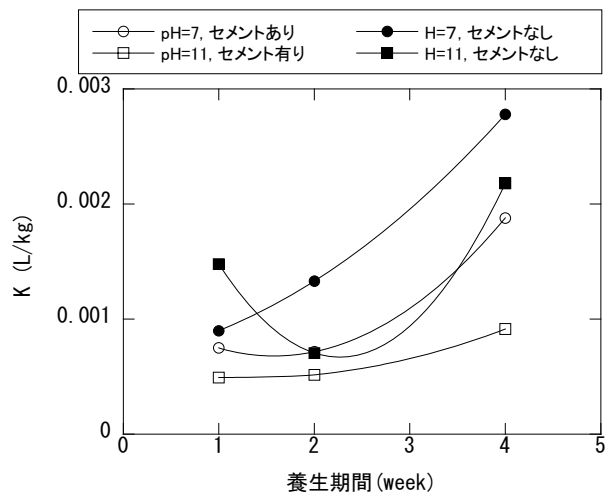


図1 ヘンリー係数k

表1 溶出率

窒素化合物	固化物作成用窒素溶液中濃度 (mg-N/L)	固化物中N含有量 (mg-N/kg-dry)	溶出量 (mg/kg-dry)	溶出率 (%)
塩化アンモニウム	200	0.22	0.001	0.005
	2000	0.12	0.002	0.02
硝酸ナトリウム	200	0.175	0.098	0.56
	2000	1.62	1.11	0.69

着以外のメカニズムにより溶出が抑制されていると考えられる。

硝酸性窒素については、60-70%の溶出率であることから硝酸性窒素の多くは固形物の固化による溶出抑制は受けずに、可溶性のままであるといえる。

なお、アンモニア性窒素 2000mg/L を用いて作成した固化物中の窒素含有量が、硝酸性窒素 2000mg/L を用いて作成した固化物よりも低い値になっているのは、固化物中の pH が高いために養生および風乾中にアンモニア性窒素が揮散したためと思われる。

## 2.4 まとめ

アンモニア性窒素については、固化物への吸着量はわずかであった。固化する際の水に含まれるアンモニア性窒素の大部分が固化によって不溶化することが分かった。硝酸性窒素については 60-70%が不溶化せずに溶出することが分かった。

## 3. 汚泥固化実験

### 3.1 はじめに

本実験では実際の素堀池汚泥を用いて固化実験を行い、汚泥濃度、セメント添加率、水ガラス添加率などの固化条件が窒素の溶出に及ぼす影響を明らかにする。また、石炭灰に含まれるセレンの溶出抑制の条件を明らかにする。

### 3.2 実験方法

#### 1) 汚泥および石炭灰について

実験に用いた汚泥は、平成 17 年に A 県 B 町において採取された豚ふん尿貯留池汚泥(以下、汚泥と呼ぶ)で

ある。2回に分けて採取を行った。6月に採取したものを汚泥 A、11月に採取したものを汚泥 B とする。また、汚泥 A は原液あるいは 20 倍希釈して固化実験に用いたのでそれぞれ、汚泥 A-1、汚泥 A-2 と呼ぶ。汚泥は採取後、目開き 2mm の篩により汚泥中の狭雑物を取り除き、冷蔵庫にて保存した。

汚泥中の水溶性成分は、汚泥を 3000rpm で 20 分間遠心分離を行い、上澄水を 0.45  $\mu$ m のフィルターでろ過して得られたろ液を分析に用いた。

実験に用いた石炭灰は C 社から提供してもらった。

#### 2) 固化および溶出実験方法

固化は、汚泥に石炭灰および高炉セメントを所定量順次加えたのち、3号水ガラスを所定量加えてよく混合した。混合物をビニール袋に入れ、水を張ったデシケーター内で1週間養生させた。養生後、所定期間風乾後、2mm の篩を全量通過するよう破砕して、溶出実験及び分析に用いた。

溶出実験は環境庁告示 46 号法に従って行った。

#### 3) 分析方法

汚泥ろ液中および溶出液中のアンモニア性窒素はインドフェノール青法、亜硝酸性窒素はジアゾ化法にて測定した。硝酸性窒素はイオンクロマトグラフィー (DIONEX QIC ANALYZER、カラム : DIONEX AS4A) により分析した。全窒素は T-C・T-N 分析器 (SHIMADZU TOC-V) を用いて分析した。重金属 (セレンおよびクロミウム) はフレイムレス原子吸光法 (HITACHI Z-2000) により測定した。

汚泥および固化物の全窒素はアルカリ性ペルオキシ二硫化カリウム分解-紫外線吸光度法にて測定した。汚泥、固化物および石炭灰中の重金属は硝酸過塩素酸法により固形物を分解後上記の方法で測定した。

### 3.3 実験結果と考察

#### 1) 汚泥性状

実験に用いた汚泥を表 2 に示す。汚泥 A-1 よりも汚泥 B の方が窒素含有量に対して水溶性窒素の割合が高かった。また、いずれの汚泥も水溶性窒素の大部分 (85% 以上) がアンモニア性窒素であった。亜硝酸性窒素はほとんど含まれていなかった。セレン含有量はごくわずかであった。

表2 使用した汚泥性状

	汚泥A-1	汚泥B
含水率 (%)	90	97
pH	6.99	7.42
水溶性NH <sub>3</sub> -N (mg/kg-dry)	24,900	43,700
水溶性NO <sub>3</sub> -N (mg/kg-dry)	120	170
水溶性NO <sub>2</sub> -N (mg/kg-dry)	0.04	0.13
水溶性全窒素 (mg/kg-dry)	29,500	47,900
窒素含有量 (mg/kg-dry)	92,300	61,300
Se含有量 (mg/kg-dry)	3.4	1.2
Cr含有量 (mg/kg-dry)	29	43

表3 窒素溶出濃度 (汚泥 A-1)

セメント添加率 (%)	水ガラス添加率 (%)	NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	T-N (mg/L)
0	0	5.4	21
0	5	4.1	29
0	10	3.9	88
10	0	4.0	25
20	0	5.9	35
30	0	3.4	27

## 2) 実験結果

### a) 汚泥 A-1

図2に汚泥A-1を用いて固化した試料の溶出試験結果のうち、アンモニア性窒素と風乾時間の関係を示す。なお、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素は検出されなかった。アンモニア性窒素は風乾時間が長くなるにつれて減少し、4日目以降はほぼ一定となった。減少の原因として、溶出液のpHは10.7以上と高かったことからアンモニア性窒素がアンモニアガスとして大気中に揮散したと考えられる。このため、窒素に関する考察では、汚泥A-1を用いた実験では風乾時間4日以上データを、汚泥A-2、Bを用いた実験では風乾時間を1週間とした。

表3に窒素の溶出濃度を示す。セメント添加率によらずアンモニア性窒素は3~6 mg/L、全窒素は20~90 mg/Lの範囲であった。アンモニア性窒素は全窒素の4~30%であり、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素は検出されなかったため、全窒素の大部分は有機態窒素であることが分かる。固形物中の全窒素に対する溶出率を表3-3に示す。アンモニア性窒素の溶出率は3%程度でほぼ一定であったが、全窒素の溶出率は10~60%で、全窒素

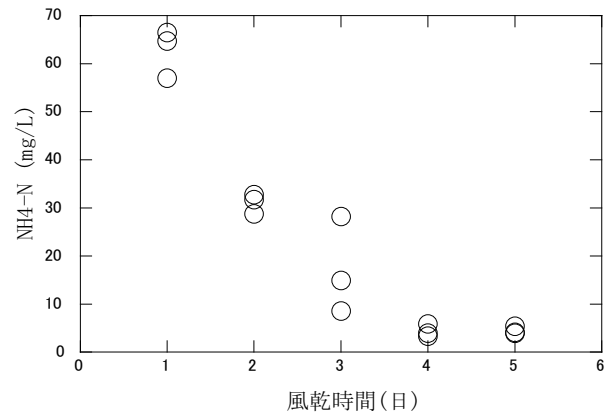


図2 アンモニア濃度と風乾時間

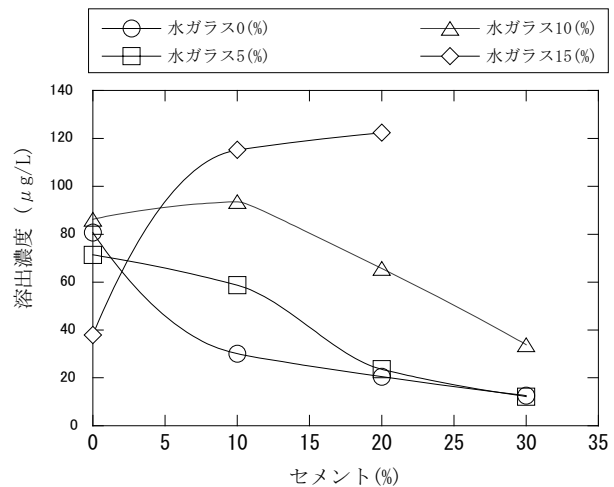


図3 Seの溶出濃度 (汚泥 A-1)

の溶出率はセメントあるいは水ガラスの添加率の増加に従って溶出率が増える傾向にあった。

図3にセレンの溶出濃度を示す。水ガラス添加率15%を除いてセメント添加率が増加するに従いセレン濃度も減少した。また、セメント添加率10%以上では水ガラス添加率が増えるに従ってセレン濃度が増加する傾向が見られた。セレンの土壤環境基準濃度は0.01mg/Lであるが、全ての条件で満足しなかった。

図4にクロムの溶出濃度を示す。六価クロムの土壤環境基準濃度は0.05mg/Lであり、セメント添加率30%で水ガラス添加率5%以上の2サンプル以外全て満足した。クロムは原子吸光で測定しているため正確には全クロムとしての濃度であるので、基準を超えた2サンプルも六価クロムとしては基準を下回る可能性がある。

### b) 汚泥 A-2

次に汚泥A-1を20倍希釈して得られた汚泥A-2を用いた固化物の溶出試験結果について述べる。アンモニ

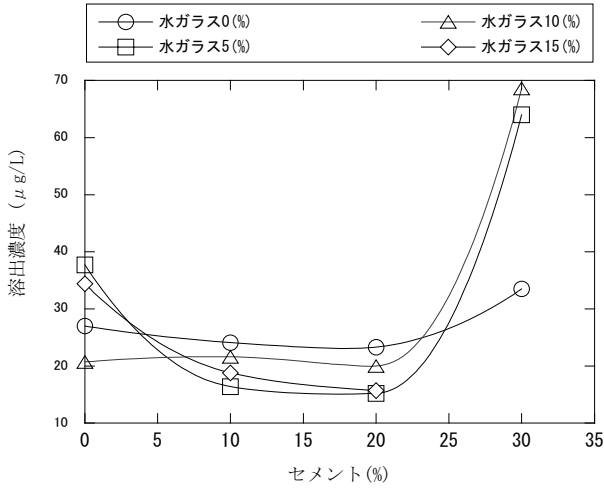


図4 Crの溶出濃度(汚泥A-1)

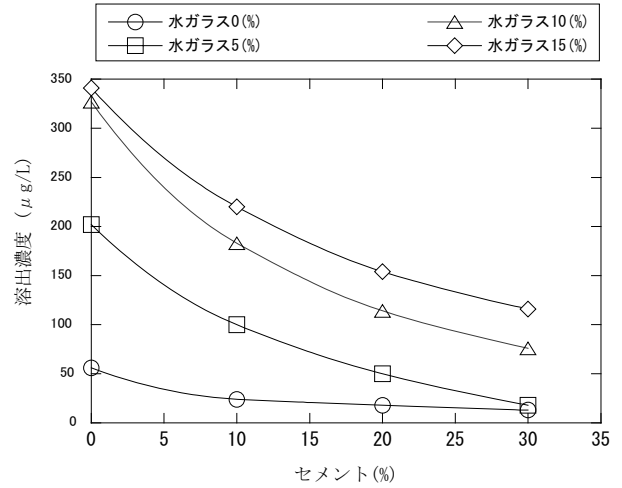


図5 Seの溶出濃度(汚泥A-2)

ア性窒素は最大で0.3mg/Lであり、いずれの条件でも低い溶出濃度であった。硝酸性窒素、亜硝酸性窒素はともにすべての条件で検出されなかった。全窒素については、セメント添加率0%、水ガラス添加率15%で1.2mg/Lであった以外は、0.3-0.6mg/Lの範囲にあった。アンモニア性窒素、全窒素ともに、セメント・水ガラス添加量の影響は明確ではなかった。

図5にセレンの溶出濃度を示す。セレンの土壤環境基準濃度は全て満足しなかった。セメント添加率が増加すればするほどセレン濃度は低くなることが分かった。また、水ガラス添加率が少なければ少ないほど、セレン濃度も低下した。よって、セメント添加率が多く、水ガラス添加率が少ない程、セレンの溶出抑制に効果があると思われる。

図6にクロムの溶出濃度を示す。土壤環境基準を5条件(セメント添加率が0%・水ガラス全ての4条件とセメント添加率10%で水ガラス添加率10%の1条件)以外の条件で満足した。セレンと同じように、セメント添加率の増加とともにクロムの溶出濃度が低下し、水ガラス添加率が少なければ少ないほど、溶出濃度が低下する傾向であった。

c) 汚泥 B

汚泥 B を用いてセメント添加率を40、50%、水ガラス添加率を0~10%で固化した試料の溶出試験結果を述べる。アンモニア性窒素は0.6mg/L以下、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素は不検出、全窒素は4mg/L以下の非常に低い溶出濃度であった。窒素に関する土壤汚染の基準はないが、全窒素の溶出濃度が地下水環境基準以下になっていることから、セメントを40%以上添

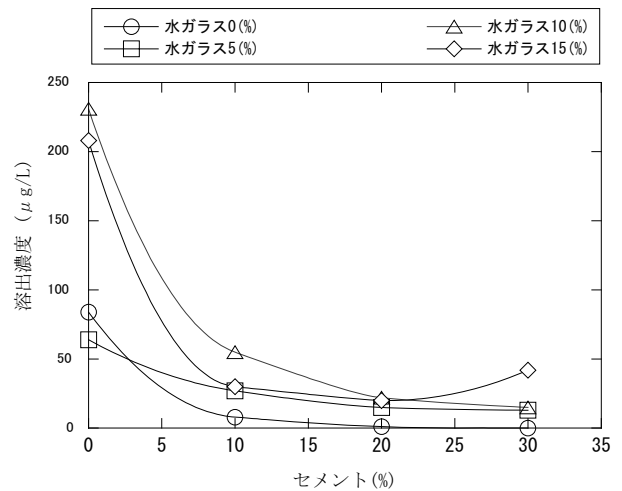


図6 Crの溶出濃度(汚泥A-2)

加することで、固化物の地下水汚染を防ぐことできると考えられる。なお、アンモニア性窒素、全窒素ともに、セメント・水ガラス添加量の影響は明確ではなかった。

図7にセレンの溶出濃度を示す。セメント添加率40%以上、水ガラス添加率5%以下で土壤環境基準を満足することができた。汚泥 A と同様、セメント添加率が増加したり、水ガラス添加率が低下すると溶出量は低下した。

クロムについてはデータを示さないが、すべての条件で土壤環境基準を満足した。

3) 考察

a) 窒素について

汚泥 A をそのまま用いた試料(汚泥 A-1)の全窒素溶出濃度と、汚泥 A を20倍希釈して用いた試料(汚泥 A-2)の全窒素濃度を20倍した値を比較した結果を図

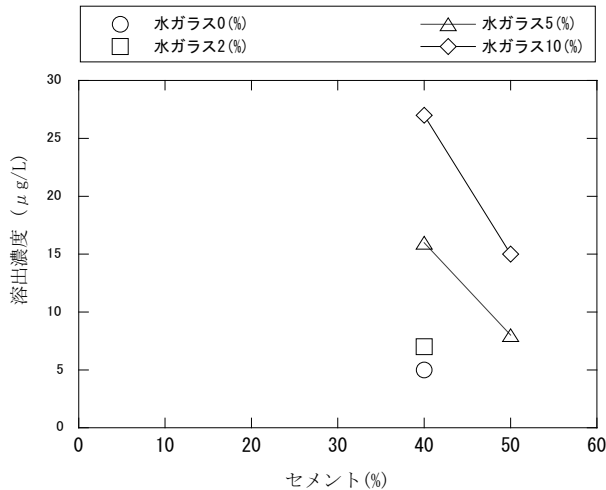


図7 Seの溶出濃度(汚泥B)

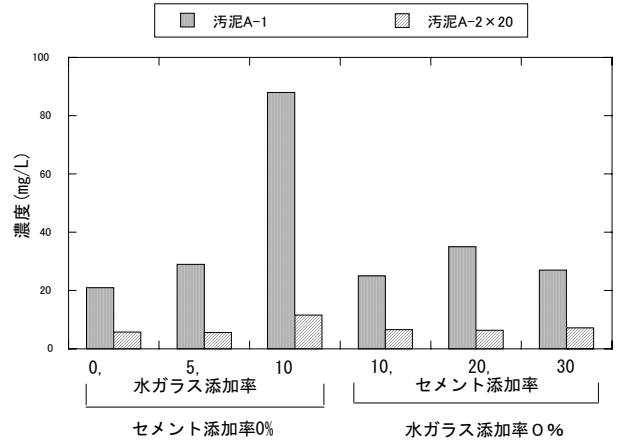


図8 希釈効果(全窒素)

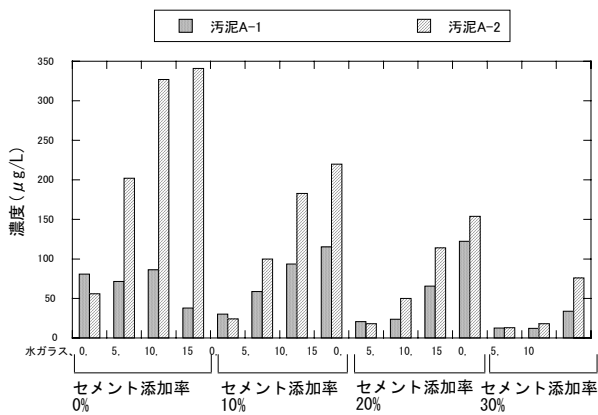


図9 希釈効果(Se)

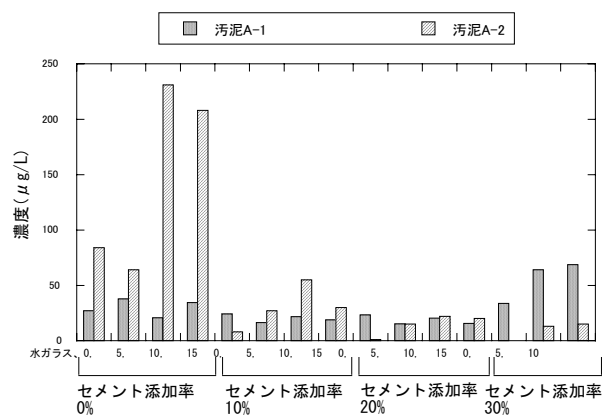


図10 希釈効果(Cr)

8に示す。汚泥A-2の溶出濃度が汚泥が希釈されただけで減少しているのであれば、溶出濃度を20倍することで汚泥A-1の結果と同程度の値になると考えられる。しかし、図からは汚泥A-2を用いた試料の溶出濃度を20倍しても汚泥A-1を用いた場合の試料の溶出濃度よりも遙かに小さい。このことから、なるべく薄い溶液を固化した方が溶出抑制効果が大きいと言え、実際には、素堀池汚泥をある程度浄化して窒素濃度を低くした汚泥を固化することが望ましいと言える。

b) 重金属について

汚泥A-1及び汚泥A-2を用いた固化物溶出液中のSe濃度の比較を図9に、クロム濃度の比較を図10に示す。セレンについては、ほとんどの条件で汚泥A-1を用いた方が溶出濃度が低くなった。水ガラス添加率0%の条件のみ汚泥A-2を用いた方が溶出濃度が低くなった。クロムについては、セメントを添加しないと、汚泥A-1を用いた方が濃度が低くなったが、セメント添加率を上げると水ガラス添加率の低い条件ほど低いセメント

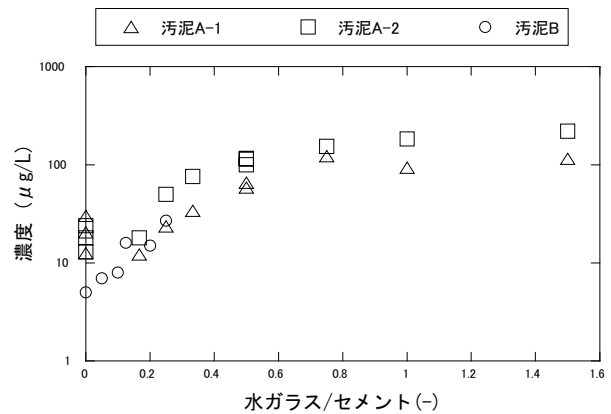


図11 水ガラス/セメント比(Se)

添加率で汚泥A-2の方が溶出濃度が低くなった。

セレンについて、セメント添加率に対する水ガラス添加率(水ガラス/セメント比)の影響を検討した結果を図311に示す。水ガラス/セメント比が0.6以下では水ガラス/セメント比が小さくなるにつれてセレン濃度も低くなり、0.1以下では土壤環境基準を満足した。水ガラス/セメント比が0の場合は、セメント添加率0-30%(汚泥A-1、A-2)では土壤環境基準を超えたが、

セメント添加率 40%以上 (汚泥 B) では土壤環境基準を満足した。よって、セレンが土壤環境基準を満足する固化条件は、セメント添加率 40%以上であり、水ガラス/セメント比 0.1 以下である。なお、クロムの溶出濃度は水ガラス/セメント比の影響は受けなかった。

### 3.4 まとめ

固化物からのアンモニアの揮散があるので固化物を 4 日以上大気にさらすことで、固化物中の揮発しやすいアンモニアを除去することができた。

セメント添加率が 40%以上ではアンモニア性窒素 0.6mg/L 以下、全窒素 4mg/L 以下になり、固化物からの窒素負荷は大きく抑制できることが分かった。この条件では水ガラスの影響は見られなかった。また、なるべく薄い溶液を固化した方が窒素の溶出抑制効果が大きくなるので、素堀池汚泥をある程度浄化して窒素濃度を低くした汚泥を固化することが望ましいと言える。

セレンが土壤環境基準を満足する固化条件は、セメント添加率 40%以上で水ガラス/セメント比 0.1 以下である。また、セメント添加率が大きくなるほど、また水ガラス/セメント比が小さくなるほど溶出濃度が低下することが分かった。

クロムはセメント添加 40%以上で土壤環境基準を満足することができた。

## 5. おわりに

家畜ふん尿素堀池汚泥と石炭灰をセメント及び水ガラスで固化し、土木資材として利用するための基礎的研究として、石炭灰のみ固化した実験と、素堀池汚泥と石炭灰を固化した実験を行った。その結果、アンモニア性窒素、硝酸性窒素ともに、固化による溶出効果が大いことがわかった。また、セメント添加率が 40%以上では固化物からの溶出濃度が、アンモニア性窒素 0.6mg/L 以下、全窒素 4mg/L 以下になり、固化物からの窒素負荷は大きく抑制できることが分かった。また、セメント添加率 40%以上で水ガラス/セメント比 0.1 以下でセレンおよびクロムについて土壤環境基準を満足することができた。

### 謝辞

本研究で用いた汚泥はアースアイプラッツ株式会社から提供して頂いた。ここに記して感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) <http://www.maff.go.jp/chikukan/1.manure.html>
- 2) <http://www.enecho.meti.go.jp/info/committee/010928b.htm>
- 3) 小口深志、重金属汚染土の原位置不溶化処理に関する研究、資源処理技術、Vol. 41、No3、pp. 107-113 (1994)