

# ベントナイト質汚泥の加熱による性状変化

THERMAL PROPERTIES AND TRANSFORMATION OF BENTONITE SLUDGE

宇野泰章\*・向畦地和憲\*\*

by Yasuaki Uno and Kazunori Mukaiazechi

## 1. はじめに

建設分野において掘削用泥水や地中連続工法、シールド工法等に広く使用されているベントナイトはスメクタイトを主成分とする粘土である。通常使用済みのベントナイト泥水は回収され反復利用されるが、不純物の混入やスメクタイトの層間陽イオンの溶脱等により次第に性質が劣化するため一定期間後には廃棄される。この廃棄泥水には重金属等の有害成分は含まれていないが、主成分であるスメクタイトが水中で著しく分散し水質汚濁の原因となる。このため産業廃棄物に指定されており、そのままの形で通常の埋め戻し材等に使用することはできない。スメクタイトの廃棄泥水の分散を抑制し、処理を容易にするためには、セメント、生石灰、石膏などの添加により固化する方法と、加熱処理によりスメクタイトを非膨潤性の鉱物に変化させる方法が考えられる。ここでは後者の方法について検討した。スメクタイトの加熱変化については Bradley and Grim(1951)<sup>1)</sup>、Grim and kulbicki(1961)<sup>2)</sup>、宇野他(1986)<sup>3)</sup>、(1992)<sup>4)</sup>等の研究があり、高温生成物の分析は Uno et al(1987)<sup>5)</sup>が行っている。また、ベントナイト廃棄泥水の有効利用については喜田他(1981)<sup>6)</sup>、溝上他(1993)<sup>7)</sup>、高崎他(1996)<sup>8)</sup>、石川他(1997)<sup>9)</sup>等の報告があるが、ベントナイトの加熱処理物の化学組成および鉱物組成と力学的特性の関係についてはその詳細が充分明らかにされていない。

著者らはベントナイト廃棄物を路盤材等の資源として再利用するための基礎的データを得るため、スメクタイトを主成分とする粘土試料を加熱処理し水中で膨潤・分散しない固化体を作成することを試みた。さらに加熱に伴う反応生成物、とくに 800°C 以上における高温生成物の組成とその固化体の一軸圧縮強度との関係について検討を加えた。

## 2. 試料および実験法

組成の異なる 2 種のベントナイト質粘土試料(A, B)を用いた。試料の鉱物組成と粒子の形状を調べるため、偏光顕微鏡観察を行なった。ここで用いた試料は微粉末形状であり、また水中で膨潤するスメクタイトを多量に含み、顕微鏡観察用の研磨薄片を作成するのは困難であるため、粉末試料を直接浸液に浸して観察を行なった。用いた浸液の屈折率は 1.555 であり、これは石英の屈折率( $\omega=1.544$ 、 $\epsilon=1.553$ )よりやや高い値である。従って分散染色法により試料中の石英を判別するのに適している。鏡下での観察はオープンニコル及び直交ニコルで比較し、さらに分散染色法により上記の浸液中での発色状態を観察した。

ベントナイト試料に含まれる交換性陽イオンを schollenberger 法に基づく陽イオン分析法により定量し、合わせて CEC 測定を行なった。試料 500mg を石英砂と混合してクロマト管中に充填し、1 N 酢酸アンモニウム溶液により試料中の交換性陽イオンを交換浸出させ、この浸出液中の陽イオンを分析した。さらに試料に吸着されたアンモニウムイオンを 10% NaCl 溶液により浸出させ、蒸留法によりアンモニウムイオンを定量して、CEC の値を求めた。また、上記の試料とは別に粘土試料 500mg を水中に分散させ、ガラス電極 pH メータによりこの懸濁液の pH を測定した。

ベントナイト試料中の石英、長石などの共存鉱物の定量は螢石 ( $\text{CaF}_2$ ) を内部標準物質として添加し、X線回折法により行なった。

一般にベントナイトに含まれるスメクタイトは層間に Na イオンを有するものが多いが、中には Ca を相当量含むものがあり、また地下水に海水ないしそれに近い塩水が混入した条件の下ではスメクタイトの層間の Na が Mg, Ca など 2 価のイオンに置換されるため、1 価イオンに対して 2 価イオンの濃度が相対的に高くなる。このようにスメクタイトの層間イオンの組成は変化に富み、またそれに応じて熱的性質が顕著に異なることが知られている。加熱による状態変化や反応生成物に対する層間イオンの影

\* 名古屋工業大学教授 工学部社会開発工学科  
(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

\*\* 福山市役所道路課  
(〒720-8501 福山市東桜町 3-5)

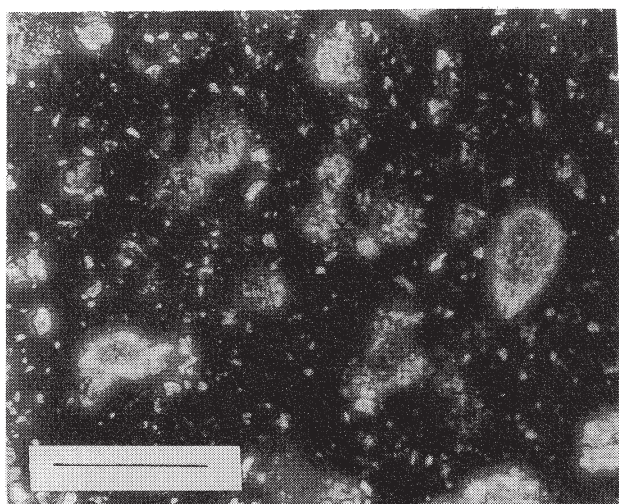


写真1 試料Aの分散染色写真(スケールは0.1mm)

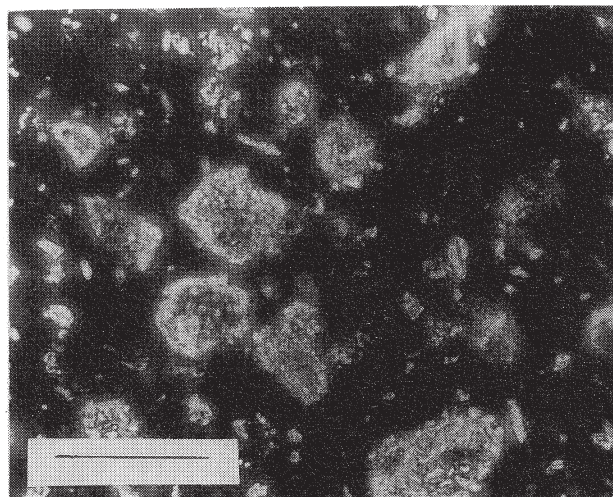


写真2 試料Bの分散染色写真(スケール同左)

響を知るために、NaCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、KClの各1規定水溶液中に試料を浸してNa、Ca、Mg、Kの単一の層間陽イオンを有する試料を作成した。以上の各試料と未処理の試料について、示差熱分析を行い熱的な状態変化を調べ、さらに各試料を300～1100℃まで100℃間隔の温度にそれぞれ1時間加熱し、X線回折法により高温生成相を調べた。またスメクタイト加熱物の復水による層間隔の変化を調べるため、300℃、500℃、800℃、1100℃に加熱し常温まで冷却した後、水浸した試料の底面間隔をX線回折法により測定した。

鉱物組成と力学的特性の関係を調べるため、各試料を珪砂(30～50 mesh)と混合し成形体を作成した。粘土試料と珪砂及び水の混合比は重量比で2:2:1とし、十分混合したものを密閉容器中で一昼夜保持し、円柱状に成形した。この成形体を300℃、500℃、800℃、1100℃に各1時間加熱した後常温まで冷却し一軸圧縮試験機により、強度を測定した。また同じ試料を放冷後24時間水浸し復水させたものについても、同様の測定を行った。

### 3. 粘土試料の分析結果

粘土試料の顕微鏡観察結果を写真1～2に示す。試料A、Bを比較すると、試料Aは粘土粒子が細か

く、一方試料Bは粗大な粒子が多い。共存するシリカ鉱物はAは石英が多く、分散染色法で青白く発色するため容易に識別できる。試料Bにはクリストバライトの微粒子が多く含まれている。

各試料の交換性陽イオンとCECの測定値を表1に示した。CECの値は両者とも70meq/100g前後の値であり、これはスメクタイトの含有量にして約60%程度に相当する。試料AはNaが主成分であり、ついでCaが多く、少量のMgを含んでいるが、Kは微量である。試料BはCaおよびMgが主成分であり、Naが少なく、Kは試料Aの場合と同様微量である。すなわち、試料Aはアルカリ金属、特にNaが主体であり、試料Bはアルカリ土類(Ca、Mg)が相対的に多く、層間イオンの組成に差異があることが明らかである。さらに著しい特徴は、前者は交換性陽イオンの総和がCEC値を大きく上回り、層間イオンの他に過剰のイオン(可溶性イオン)を吸着しているのに対して、後者はイオンの総和がCEC値を下回っていることである。pHについては、試料Aより試料Bの方が低い値を示しており、この試料ではCEC値に対するイオンの不足分は水素イオンで補われていることを示唆している。

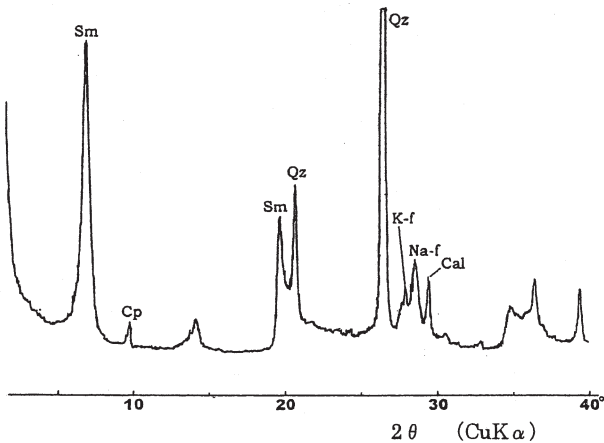
各試料(未処理)のX線回折パターンを図1、2に示す。図よりいずれの試料もスメクタイトを多く

表1 ベントナイトの交換性陽イオンとCEC

試料	交換性陽イオン meq/100g							pH
	Na	Ca	Mg	K	Total	CEC	Δ	
A	61.6	34.9	6.2	1.1	103.8	67.0	36.8	9.8
B	6.5	28.9	15.4	1.5	52.3	74.8	-22.5	8.6

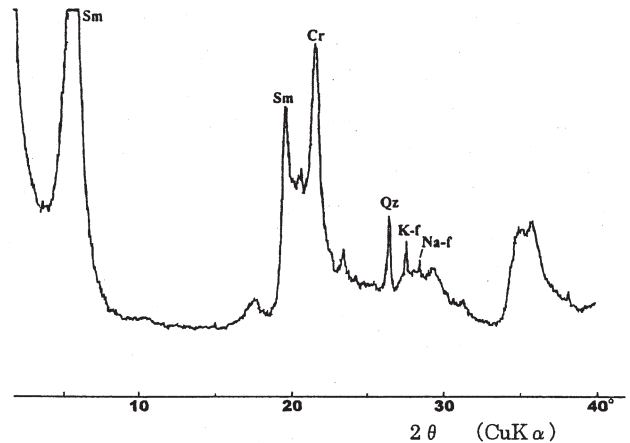
含んでいる事が分かる。鉱物組成はほぼ同様であるが含有量には若干の差異があり、特に石英については試料Aの方が含有量が多い。また、試料Aには少量の斜ブチロル沸石が含まれ、一方、試料Bにはクリストバライトが含まれるのが特徴である。内部標準法により求めた主要鉱物の含有比は、試料Aは石英：18%、ソウ長石：4%、であり、試料Bは石英：

3%、クリストバライト：16%、ソウ長石：1%である。正長石は、どちらもピーク強度が微弱であり、1%以下と判定される。また Li 置換型試料の過熱処理物のX線回折試験 (Greene-Kelly テスト) により、試料Bはスメクタイトの八面体シートの Mg 置換量が多く、層電荷の起源が八面体シートにより大きく依存していることが明らかになった。



Sm: スメクタイト, Qz: 石英, K-f: 正長石 (カリ長石)  
Na-f: ソウ長石, Cp: 斜ブチロル沸石, Cal: 方解石

図1 試料AのX線回折像



Sm: スメクタイト, Qz: 石英, K-f: 正長石 (カリ長石)  
Na-f: ソウ長石, Cr: クリストバライト

図2 試料BのX線回折像

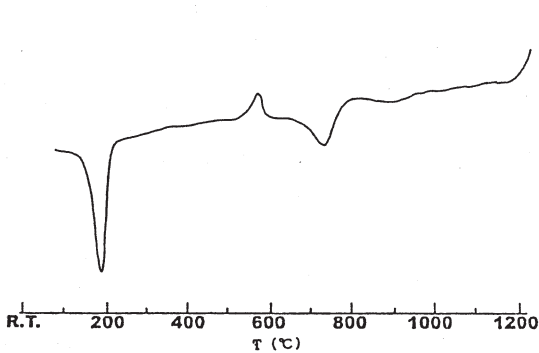


図3 試料A(Na)型のDTA曲線

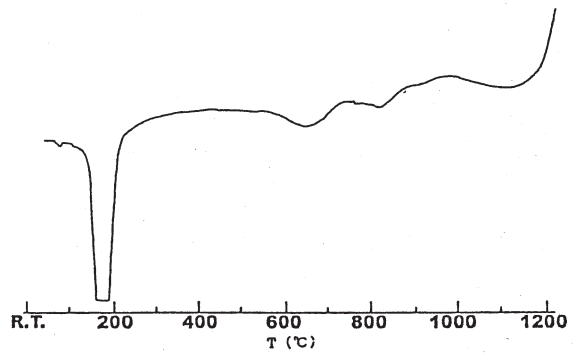


図4 試料B(Na)型のDTA曲線

表2 試料A(Na)型の加熱生成物

	R.T.	600°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Qz	+	+	+	+	+	+	+
Na-f	+	+	+	+	+	+	+
K-f	+	+	+	+	+	+	+
Sm	+	-	-	-	-	-	-
u-Sm	-	+	+	-	-	-	-
Cp	+	+	+	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	+	+	+
Ml	-	-	-	+	-	-	-
Cal	+	-	-	-	-	-	-
Sp	-	-	-	-	-	+	-
Py	+	+	-	-	-	-	-

表3 試料B(Na)型の加熱生成物

	R.T.	600°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Qz	+	+	+	+	+	+	+
Na-f	+	+	+	+	+	+	+
K-f	+	+	+	+	+	+	+
Sm	+	-	-	-	-	-	-
u-Sm	-	+	+	-	-	-	-
Cr	+	+	+	+	+	+	+

+: 存在, -: 検出不可, R.T.: 室温

Qz: 石英, β-Qz: 高温石英型相, Na-f: ソウ長石, K-f: 正長石 (カリ長石)  
Ca-f: 灰長石, Sm: スメクタイト, u-Sm: 無水スメクタイト, Ml: ムライト  
Cp: 斜ブチロル沸石, Cr: クリストバライト, Cal: 方解石 (炭酸カルシウム)  
Sp: スピネル, Cd: コーディエライト, Py: 黄鉄鉱

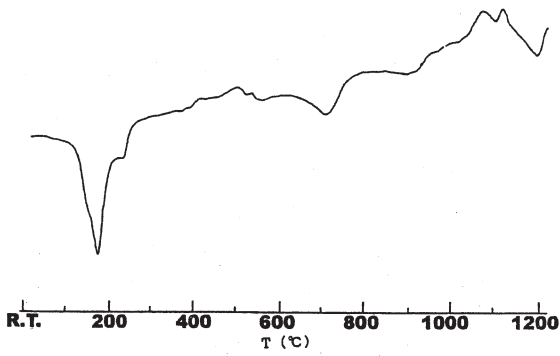


図5 試料A(Ca型)のDTA曲線

表4 試料A(Ca型)加熱物の生成相  
記号は表2に同じ

	R.T.	600℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
Qz	+	+	+	+	+	+	+
Na-f	+	+	+	+	+	+	+
Sm	+	-	-	-	-	-	-
u-Sm	-	+	+	-	-	-	-
Cp	+	+	+	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	+	+	+
Ml	-	-	-	+	+	+	+
Cal	+	+	-	-	-	-	-
Sp	-	-	-	-	-	+	-
β-Qz	-	-	-	+	+	-	-
Py	+	+	-	-	-	-	-

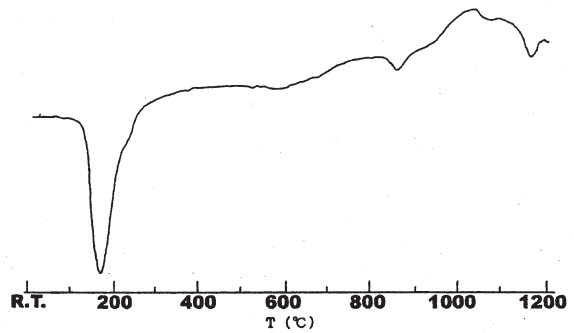


図6 試料B(Ca型)のDTA曲線

表5 試料B(Ca型)加熱物の生成相  
記号は表2に同じ

	R.T.	600℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
Qz	+	+	+	+	+	+	+
Na-f	+	+	+	+	-	-	-
Ca-f	-	-	-	-	+	+	+
Sm	+	-	-	-	-	-	-
u-Sm	-	+	+	-	-	-	-
Cr	+	+	+	+	+	+	+
Ml	-	-	-	+	+	-	-
Sp	-	-	-	-	+	+	+

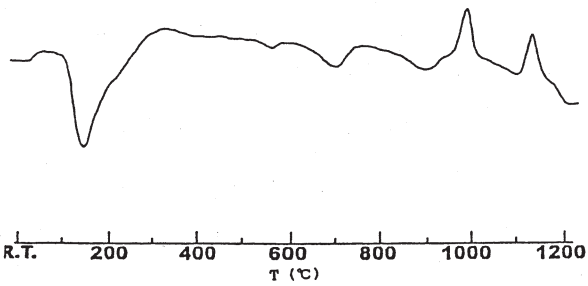


図7 試料A(Mg型)のDTA曲線

表6 試料A(Mg型)加熱物の生成相  
記号は表2に同じ

	R.T.	600℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
Qz	+	+	+	+	+	+	+
Na-f	+	+	+	+	+	+	+
Sm	+	-	-	-	-	-	-
u-Sm	-	+	+	-	-	-	-
Cr	+	+	+	+	+	+	+
Ml	-	-	-	-	+	-	-
Cp	+	+	+	-	-	-	-
Sp	-	-	-	-	-	+	+
β-Qz	-	-	-	+	+	-	-

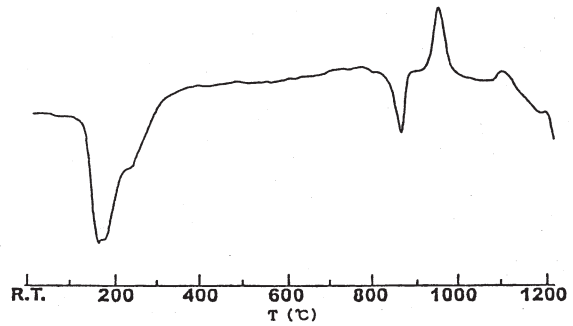


図8 試料B(Mg型)のDTA曲線

表7 試料B (Mg型)加熱物の生成相  
記号は表2に同じ

	R.T.	600℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
Qz	+	+	+	+	+	+	+
Na-f	-	-	+	+	+	-	-
K-f	-	-	-	-	+	-	-
Sm	+	-	-	-	-	-	-
u-Sm	-	+	+	-	-	-	-
Cr	+	+	+	+	+	+	+
Ml	-	-	-	-	+	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-	+
Sp	-	-	-	-	+	+	+
β-Qz	-	-	-	+	+	-	-

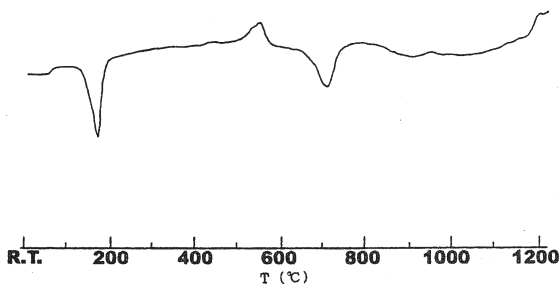


図9 試料A(K型)のDTA曲線

表8 試料A(K型)加熱物の生成相  
記号は表2に同じ

	R.T.	600℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
Qz	+	+	+	+	+	+	+
Na-f	+	+	+	+	+	+	+
Sm	+	-	-	-	-	-	-
u-Sm	-	+	+	-	-	-	-
Cp	+	+	+	-	-	-	-
Py	+	+	-	-	-	-	-

4. スメクタイトの加熱変化と反応生成物

示差熱分析により得られた DTA 曲線には上下にピークが見られるが、上に凸なピークは新しい相の生成に伴う発熱反応を示し、下に凸なピークは吸着水、層間水、構造水の解離やスメクタイトの三層構造の崩壊に伴う吸熱反応を示している。したがって、これらのピークの前後で試料の構造や組成が大きく変化していることが確認できる。図 3~10 に各試料の DTA 曲線を、また表 2~9 にそれぞれの試料の加熱温度における反応生成物の X 線分析結果を示す。

試料A中のスメクタイトは、加熱により層間水を失って層間隔が縮小する。500℃までは室温において再水和し通常の間隔に戻る。しかし、600℃以上の加熱では常温に戻しても無水状態のままであり、再水和しない。また、前節で述べたように原試料中には 10 数%の石英が含まれているが、これとは別に加熱に伴い 900℃以上でβ石英型の相を生ずることが明らかになった。この相の生成は層間イオンを Mg 型にした時に最も顕著である。また Mg 型置換試料では 900℃以上でムライト、1100℃以上でスピネルを生ずる。イオン交換処理をしない試料および Na 型置換試料では、800℃以上で高温型クリストバライトを生成する。一方、Mg 置換型試料ではクリストバライトの生成は 1100℃以上の高温領域であり、生成量もより少ない。

試料Bについてもスメクタイトが加熱後常温で再水和しなくなる温度は、試料Aと同様 500℃前後で

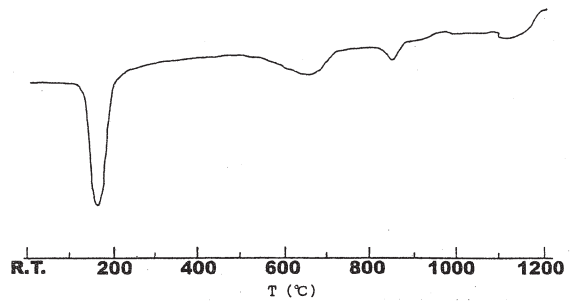


図10 試料B(K型)のDTA曲線

表9 試料B(K型)加熱物の生成相  
記号は表2に同じ

	R.T.	600℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
Qz	+	+	+	+	+	+	+
Na-f	+	+	+	+	+	+	-
K-f	-	-	+	+	+	+	-
Sm	+	-	-	-	-	-	-
u-Sm	-	+	+	-	-	-	-
Cr	+	+	+	+	+	+	+
Sp	-	-	-	+	+	+	+

ある。600℃以上の加熱物は常温に冷却した後も、無水スメクタイトの状態を維持する。900℃以上でムライトが生成するが、これは 1000℃付近で消失し、同時にスピネルが生成して、1200℃付近まで存続する。

スピネルは Mg 型置換試料のみでなく Ca 及び K 置換型試料に共通して生成される。また Mg 置換型試料では 1200℃付近でコーディエライトが生成する。

5. スメクタイトの加熱温度と層間隔

試料A、試料Bを加熱後水浸させ、試料中のスメクタイトの層間隔をX線回折法により測定した結果を図 11 に示す。試料Aは 300℃に加熱後水浸した場合に層間隔が約 12.5Å となり、加熱前の状態に

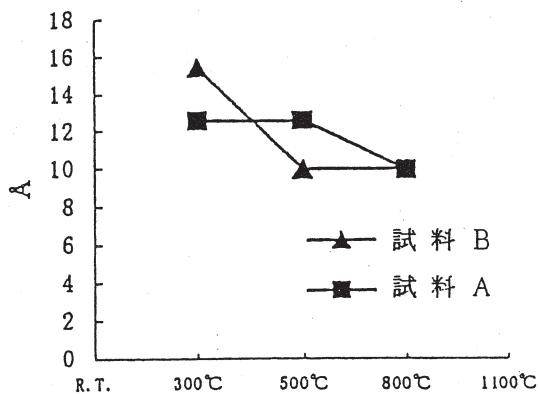


図11 スメクタイトの層間隔の変化

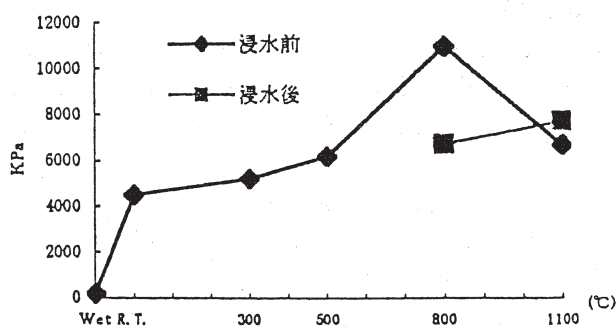


図 12 試料 A の加熱温度と一軸圧縮強度

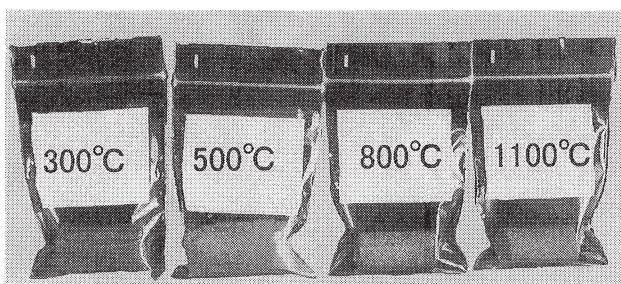
戻っていることが分かる。同様に 500°C に加熱した場合も水浸により完全に復水し、層間隔が約 12.5Å となる。しかし 800°C に加熱したものは水浸しても層間隔は約 9.9Å で、層間が無水状態であることを示している。

一方、試料 B を 300°C に加熱後水浸したものは層間隔が約 15.4Å となり、復水していることが分かる。500°C に加熱した試料では層間隔が約 10Å に縮小し、復水しない。800°C に加熱した試料も同様である。つまり、試料 B の方が試料 A より低い加熱温度で復水性を失うことが明らかになった。

## 6. 一軸圧縮強度

イオン交換処理をしない試料 A、試料 B の供試体の加熱処理物とそれを冷却後水浸させたものの一軸圧縮強度を図 12, 13 に示す。試料 A の圧縮強度は常温・湿潤状態では 170kpa であり極めて低い値であるが、これを室温で乾燥させた試料は約 4500Kpa となり強度が顕著に増大することが分かる。300°C に加熱した試料ではその強度が若干増加し、以後 500°C、800°C への加熱に伴い、強度は顕著に増大する。1100°C に加熱した試料では、800°C に加熱したものよりも強度が減少する。

次にこれらの試料を復水させると、写真 3 (a) に示すように、300°C、500°C に加熱したものは著しくスレーキングを起こし強度測定不能の状態になる。



(a) 試料 A

写真 3 成形体の水浸による形状変化

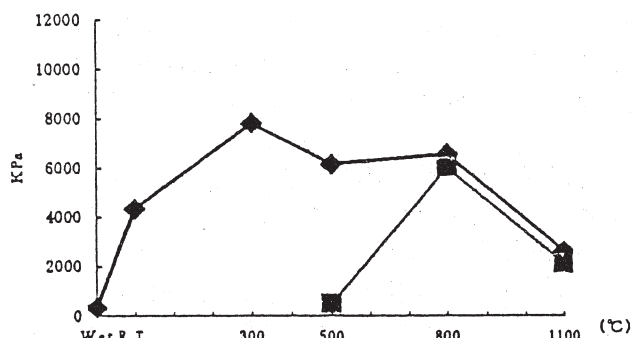


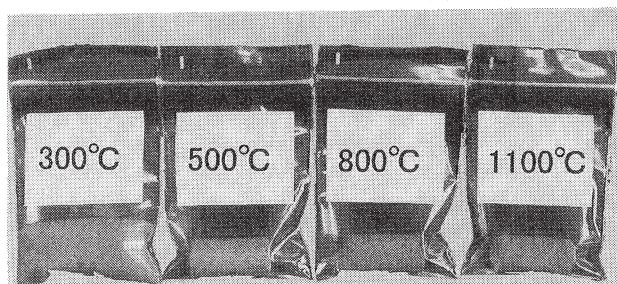
図 13 試料 B の加熱温度と一軸圧縮強度

800°C 加熱でも水浸前よりも強度は低下する。1100°C に加熱後水浸した試料の強度は約 7700KPa で水浸前よりも強度が増大する。

試料 B についても同様に、湿潤状態での強度は極めて低いが、室温で乾燥させることで強度は増大し、さらに加熱によってより大きな強度を示す。ただし、この試料では 300°C に加熱した試料が最大の強度を示し、以後加熱により強度は低下する。加熱後水浸した試料については写真 3 (b) に示すように、300°C に加熱したものはスレーキングを起こすが、500°C に加熱した試料は形体を維持しており強度の測定が可能であった。しかしその強度は加熱前の湿潤状態の強度をわずかに上回る程度であった。800°C に加熱後水浸した試料の強度は約 6000KPa で、水浸前と大差ない値を示した。また 1100°C に加熱後水浸した試料はこれより強度が低下し、約 2100KPa であった。

## 7. 考 察

試料 A および試料 B の示差熱分析の結果より、構造水の解離する温度は試料 A の方が高い。また試料 B は解離に伴う脱水ピークが 550~700°C 付近にわたり 2 段階に別れており、三層構造が部分的に不規則になっていることを示している。三層構造の崩壊に伴う脱水温度は試料 A が 810°C、試料 B が 850°C で試料 A の方がより低い温度で無定型の状態



(b) 試料 B

になる。また、高温における新しい相の生成も試料Aの方がより低い温度で認められる。これらの相変化の関係は、圧縮強度にも影響を与えていると考えられる。

次に各試料の加熱生成物を見ると、800°Cまではスメクタイトが層間水を失い無水スメクタイトの状態になる以外には、鉱物組成に大きな差異はない。ただしスメクタイトが復水する限界温度は試料により異なり、試料Bの方が試料Aより低い温度で復水性を失う。このことは500°Cに加熱後浸水した成形体が試料Aではスレーキングを起こすが、試料Bではこのような現象が見られない事実と対応する。また、加熱試料の圧縮強度について、試料Aの方が試料Bよりかなり高い値を示す事実はスメクタイトの層電荷の値の違いを反映していると考えられる。800°C加熱試料では各試料とも無水スメクタイトの状態であり、三層構造を維持している。しかし、1100°C加熱試料においては構造が崩壊して新しい相を生成している。構造の崩壊により圧縮強度は各試料とも低下するが、水浸後の試料の強度には大きな違いがある。試料Aでは800°C加熱試料は水浸後の強度が水浸前より低下するのに対し、1100°C加熱試料では逆に水浸前より増大する。一方試料Bの場合は、800°C、1100°Cとも水浸後の強度は水浸前と大差ない。この強度変化のパターンの違いは、次の理由に基づくと考えられる。試料Aは原試料に方解石(炭酸カルシウム)を少量含んでいる。したがって、この試料を加熱することにより1100°C以上でセメントクリンカー類似の反応生成物を生じ、これが水和することにより成形体を強固にすると考えられる。

一方、試料Bでは高温生成物の生ずる温度はより高く、また原試料中に方解石等の反応性の高い鉱物を含まないため、高温生成相はクリストバライト等が主体で水浸により強度を増すことはない。

以上のように、原試料中の鉱物組成、及び化学組成が加熱成形体の強度、特に水浸したものの強度特性に大きな影響を与えることが明らかになった。また以上の結果から、水が大量に存在する環境においてスメクタイトを含む粘土を加熱処理により強度特性を向上させるためには、少なくとも800°C以上に加熱する必要があることが明らかになった。

#### 参考文献

- 1) Bradley, W.F. and Grim, R.E): High temperature thermal effects of clay and related materials, Amer. Min., vol. 40, pp.236-247 (1951)
- 2) Grim, R.E. and Kulbicki, G. : Montmorillonite: High temperature reactions and classification, Amer. Min. vol. 46, pp.1329-1369 (1961)
- 3) 宇野泰章・神山宣彦・佐藤満雄・武司秀夫、モンモリロナイトの加熱に伴う高温生成相、鉱物学雑誌、vol. 17、特別号、pp.155-161 (1986)
- 4) Yasuaki Uno, Noriko Kohyama, Mithuo Sato, and Hideo Takesi : Formation of quartz type phases during high temperature reactions of montmorillonites, Proc. 8th Intern. Clay Conf. pp.66-70 (1987)
- 5) 宇野泰章・佐々木孝彦・立松英信 : 水蒸気圧制御下におけるスメクタイトの脱水挙動、粘土科学、vol. 32, pp.129-138 (1992)
- 6) 喜田大三・辻博和 : 各種泥水工法における廃棄泥水の処理と有効利用、土と基礎 vol. 29, pp.57-64 (1981)
- 7) 溝上芳史・原昌弘・柴田泰典・藤井健一: 建設汚泥の熔融処理による土木建築資材への適用、建設用原材料, vol. 3, No.1, pp.35-41 (1993)
- 8) 高崎三晴・福田敏・工藤定実: 汚泥再生資源化システムによる建設用原材料の開発および利用等について、建設用原材料 Vol.6, No.2, pp.20-24 (1996)
- 9) 石川敬久・川口正人・神谷秀博・堀尾正靱: ベントナイト泥水の有効利用のための研究、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.384-386(1997)

(2001年11月30日受付 2001年12月26日受理)