

機関番号：51601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06562

研究課題名(和文)埋立処分場排水管のスケール閉塞抑制方法の開発

研究課題名(英文)Mitigation of scaling problem in drainage pipes for landfill basin

研究代表者

車田 研一 (Kurumada, Kenichi)

福島工業高等専門学校・化学・バイオ工学科・教授

研究者番号：80273473

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：埋立処分場からの浸出水を系外へ排出し処理設備へ送るまでの排水管内壁には硬質スケールが発生し遂には閉塞事象を誘引する。実際に現場で採取されたスケールを観察したところ、樹脂製配管の内壁を精確に象った純カルサイトがほぼ一定の時間間隔で剥離してできた彎曲鱗片が高曲率スポットに堆積しその後それらが強固に相互結着して閉塞がおこることがわかった。管内壁での核発生・剥離した遊離断片の相互結着とともに配管内での恒常的な微生物代謝による炭酸塩晶析(MICP)に因る。浸出水が排水管へ流入する前に集中的にMICPを誘起し、管内での硬質スケール形成を遅滞させる手法の開発とさらに解決すべき問題点の明確化をおこなった。

研究成果の概要(英文)：Landfill sites suffer cloggings in the drainage pipes with hard scales which grow rapidly after beginning the operation. The outside appearance of the scale sampled at the actual landfill site reflects the formation scheme of the hard solid scales where they are constituted from millimeter-thick flakes firmly agglomerated with each other. It also suggests that those hard flakes nucleate on the surface of the inner surface of the drainage pipe whose predominant constituent is PVC. As indicated by related previous works, the scale is almost purely from calcite. The scanning electron microscope observation revealed the hard scale to form via microbially induced calcite precipitation. The inner wall of the drainage pipe provides nucleation sites due to the preferable surface properties for the bacteria to dwell on after being transferred there by the water flow from the landfilled soil. The alternative nucleation sites should be provided for retarding the in-pipe growth of the scale.

研究分野：化学工学，環境工学，流体力学，応用生物化学工学，界面応用工学，晶析，核発生，水質管理

キーワード：埋立処分場降雨浸出水，排水管系統内壁，不溶塩由来硬質スケール形成，樹脂表面上核発生サイト，彎曲鱗片析出，鱗片相互結着起因管内完全閉塞，恒常的微生物代謝活動起因不溶性炭酸塩晶析，配管系統流入前集中型不溶塩晶析除去方法

1. 研究開始当初の背景

2011年3月の震災以降、未曾有の津波災害におそわれた福島県浜通り地域では、急増した復興建設需要により産業廃棄物の埋め立て処分の需要が劇的に増加した。従前よりすでに上昇傾向にあった産業廃棄物の処分コストのさらなる増加は、この地域の復興事業の早期の推進の阻害要因になり、数年来社会問題化している。処分コストのこれ以上の上昇をとめるには、埋め立て処分対象を厳選することにより既存・運用中の処分場自体の使用期間を延長することにくわえ、長期にわたる処分場の使用および管理期間中の維持管理コストの低減が、重要かつ有効な要素であることは論を俟たない。本研究では当初主としてこの部分に着目し、まずは問題の発生要因を明らかにすることを第一の目標点に定めて研究に着手した。

年間をたうじて降水量の多い日本において、処分地の長期管理上、大量の雨水の定常的な系外への排水が必須の技術的課題である。雨水の流入自体を直接に阻止する手段はないので、土中へ浸透してきた雨水を谷間に建設された処分地の底部で集中的に回収し、排水管で処分地の外へ水を排出する以外に実行可能な手段はない。排水管で回収された浸出水は、遠いばあいは処分地自身からは数kmも離れた排水処理施設へパイプ輸送される。この大規模な排水管路の建設費は多大であり、その耐用年数の増大は上記の維持管理コストの低減には甚大な寄与をすることが期待される。

廃棄物処分地からの底部浸出水は処分地に埋め立てられているさまざまなものの組成を反映し、複雑な組成の混合物であり、さらに肉眼で確認されるほどのサスペンデッド・ソリッド(S.S.)を含んでいる。このことは、上記の排水管路系統においてどこかの処分場においても高い確率で発生する管閉塞のトラブルの要因はきわめて複合的な側面を有するはずだという予想を誘引し、結果として、その主要因の特定を阻んできた。

そこで筆者は現場での管閉塞の実際状況を克明に観察し、その現象の形態上の特徴からその主要因を推測したうえで有効な閉塞の遅延の手段を考案することの重要性を痛感した。管閉塞の原因となっているものはその外的な様態からみてもあきらかに砂泥のような単純な水への混合物の塊ではない。まず管内で発生していることを解明する必要があると考え、閉塞を生じさせている固体をサンプリングしたうえで種々の適切な理化学的な試験をおこない、見いだされた諸般の特徴から閉塞の機構をモデル化したうえで、閉塞発生の時間的な遅延のための合理的な手法を構築する必要がある。本研究で対象にした現象は、実験室において管理された状況で発生するものではなく、実際の、多くの未知の物質や季節変化を含む物理的な状況を包含した複雑な系でのそれであり、実際にそ

のサイトで発生する排水管閉塞現象を克明に観察し、状況を理解・把握する必要があった。

2. 研究の目的

実際に処分地での排水管の閉塞状況を現象として克明に観察し、複数の特徴的な要素から、管閉塞の原因を推測することを企図した。さらに、推測された閉塞機構に適合した対策(閉塞発生の時間的遅延のための処置手段)を考案し、その有効性をまず実験室レベルで証明する必要がある。つづいて、その手法を実際の処分地サイトで実際に運用するためのスケールアップ手段を考案し、その実地試験への具体的な道すじをつけることを目的とする。管閉塞の問題は、その要因現象が管内でおこるところにある。要因物質が上流側ですでに形成され、それが排水管内で蓄積されることにより管閉塞が発生するわけではない。排水管内という物理的な条件が管閉塞へつながる固体物質の発生に直接的にかかわっていることを前提に、管閉塞の機構の描像を提示することが必要である。

また、研究を実際にすすめるうちに、当該地域においては建築系の廃棄物として廃コンクリートや廃モルタルが多く産出されていることがわかってきた。それらの素材が処分地に大量に埋め立てられると、後続の研究の過程において明らかになってきたある化学的な機構(MICP, microbially induced calcite precipitation)により、上記の排水管路系統の閉塞トラブルの要因を助長する可能性が明らかになった。そこでそれらの大量に算出される無機系の建築系の廃棄物を、埋め立て処分以外の方法で処置し、可能であれば構造材料として再利用する手段を考える必要がある事情が浮上した。(とくに今後数十年にわたり継続的に産出されうる廃炉サイトからのコンクリート・モルタル系廃棄物の適切な処置および有効利用の問題がある。)メルトダウン・アクシデントの状況を考えると、それらは長い時間の高温履歴をうけて熱劣化している可能性が考えられ、その影響を実証的に予備検討しておくことが急務として要求された。廃棄物処分にかかわる社会的費用の低減という意味でも関連性および有用性のある課題であるため、とりくんできた処分地での排水管の維持管理問題にくわえ、廃コンクリート・廃モルタルの有効利用をみすえたフイージビリティ・スタディーとして、硬化セメント材料への苛烈な高温環境がその機械的な強度へおよぼす影響を詳細に検証することを企図した。また、機械的な強度の変化の要因としての高温被曝硬化セメント固体中の微細構造の変化を、真密度や窒素の吸脱着等温線、熱重量変化の測定などに代表される基本的な理化学手法を利用することにより明らかにし、強度の推移との対応関係を概観することにより、それらの材料の最重要なパフォーマンス・パラメーターである構造的

な因子を明らかにすることを企図した。

3. 研究の方法

(1)福島県いわき市に実際に所在する産業廃棄物管理型最終処分場の降雨水起因の浸出水の移送管の閉塞状況を実際に観察し、さらに採取した硬質スケール試料の各種の理化学的キャラクタリゼーションをおこなった。得られた結果を総合的に考察し、硬質スケールの微構造を電子顕微鏡法により観察し、その特徴的なマイクロモルフォロジーや多孔型の構造上の特徴から硬質スケールを形成する主たる化学成分であるカルサイト晶がMICP(微生物の生命活動代謝による不溶性炭酸塩カルサイトの晶析)由来であることを推測した。その推測された過程を促進する可能性が高い代替核生成促進材料(産業廃棄物由来)を援用する手法を検討した。

(2)汎用モルタルを所定の温度で日単位の長時間にわたり加熱した供試体の圧縮強度を実測し、その熱劣化の程度と、対応する特徴的の微構造の出現・成長の対応の把握をおこなった。さらに、土中や水中への長期間の埋没・浸漬の影響を、主に圧縮強度の変化の視点から考察した。

4. 研究成果

(1)常時大量の水が流れる管に遍く発生する問題として、管内スケールの形成が挙げられる。とりわけ水の汚濁の程度が高い場合にはスケールの発生と成長はともに速く、これを遅らせることができれば装置系のランニングコストの低減への効果は絶大である。我々は2014年度から埋立処分場の降雨水浸出水の排水管内で発生する硬質スケールの生成抑制を目的に本研究を開始した。処分土層からの浸出水の濁度が高いため、当初は流下する固形物(SS, suspended solids)の附着・堆積の継続的な発生がスケール形成の主要因である可能性を考えていたが、SSの化学成分はスケールのそれとはまったく一致しない。実際に現場で形成されたスケールを採取するなどして調査を進めた結果、硬質スケールの形成は完全に微生物の代謝活動に因り発生する二酸化炭素が浸出水中に溶解しているカルシウムイオンと化合してできる炭酸カルシウムに起因することが明らかになった。これは通常MICP(microbially induced carbonate precipitation)とよばれる自然発生過程である。採取されたスケールは例外なく管の内壁の曲面をかたどった湾曲薄片から成っており、これはスケールの核発生がつねに樹脂製の排水管の内壁上でおこることを示唆している(Fig. 1)。



Fig. 1 (Left) The drainage pipe ($\phi=150\text{mm}$) for the leachate from the landfill site is clogged with hard scale only 5 years after the beginning of the operation. (Right) All the flakes consisting of the scale collected at the exit of the drainage pipe have the same curvature as that of the inner wall of the pipe, which shows that the solid scale nucleates on the inner wall of the pipe. (Bottom) The incipient stage of the formation of the hard scale has the appearance of small black dots attached to the inner wall of the drainage pipe.

内直径 150mm の配水管の閉塞は、この炭酸カルシウム薄片の成長(円管中心方向への厚さの増大)により直接発生するのではない。Fig. 1 右上写真に示されるように、内壁面上で形成された薄片は、その厚さが 1.5mm から 2mm に到った時点で管内流のために管壁から剥離し流下する。多くの薄片は管出口から排出されるが、一部は管内の固形物の堆積がおこりやすいスポットに蓄積する。各薄片が隙間なく重なるのではなく、その向きはランダムであるが、ほぼ点接触にちかいような位置関係であっても薄片の固着は強固であり(Fig. 2)、完全に一体化しており叩くと金属音がする。

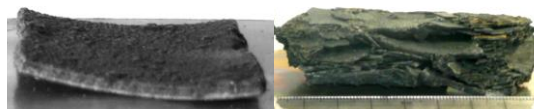


Fig. 2 (Left) A constituent piece of the hard scale which has the same curvature of the drainage pipe indicating that it peeled off the inner wall of the pipe. (Right) The block of the hard scale is observed to be formed of the randomly stacked curved pieces.

X線回折からスケールはカルサイト晶のみから成ることがわかった。この断面をSEM観察すると、Fig. 3のように無数の長孔($\phi 1 \sim 2\mu\text{m}$)が遍在している。

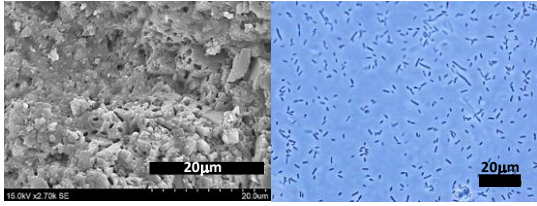


Fig. 3 (Left) The SEM-observed inside structure of the hard scale with the micron-sized pores. (Right) Optical microscope image of the bacteria in the sampled leachate.

これらの長孔の大きさは、ほぼ浸出水中に生息しているバクテリアのそれと一致しており、スケールを構成する炭酸カルシウムは、バクテリア細胞表面で発生することがわかる。(このような炭酸カルシウムの発生機構は、コンクリート壁の亀裂の自己修復機構と共通している¹⁾) スケール表面の SEM 観察をおこなうと、Fig. 3 に示すように、バクテリア細胞が形成するバイオフィームが全体を被覆しており、細胞もバイオフィームに埋もれるかたちで生息しているのがわかる。この表面を静かに水で洗浄すると、バイオフィームが除去され、細胞表面にカルサイトの核発生がおきているのが観察される。



Fig. 4 (Left) The SEM-observed surface of the as-sampled hard scale and (Right) the rinsed surface.

MICP 過程の再現実験をおこなうと、樹脂の表面には相対的に微生物が附着しやすかったことがわかった。このことが、樹脂表面でのスケールの核発生のおこりやすさにつながっていると推測される。

(2)硬化したポルトランドセメントが火災などにより長時間高温に曝されると、その機械的強度が顕著に低下することはよく知られている。それは硬化セメントの強度を主に担保する CSH 成分(ケイ酸カルシウム水和物)の脱水和に因るとされる。この一般的な傾向についてはすでに多くの報告がなされており、いわばセメント物性の常識であるが、バルクセメントに生じる強度低下の程度は各脱水和条件に有意に影響されうる。たとえば Sevón は 500°C 近辺でとくに強度が顕著に低下する可能性を指摘している。その主要因は、コンクリートバルク中での脱水和反応により加速する水蒸気の発生が急激にコンクリートの内圧を上昇させ、結果的に多数の亀裂を生じさせるためだとしている。

メルトダウン事故におけるコンクリートの温度履歴をラボ実験でシミュレートする際に留意すべき点は、日単位という長時間にわたるセメントの高温への曝露と、それにひきつづく連続的水中浸漬である。この二点の特徴的な条件上の要請を充たすため、以下の手順で実験をおこなった。所要量のポルトランドセメント、豊浦標準砂、水を混合し 3、得られたモルタルペーストを $\phi 5\text{cm}$ 、高さ 10cm の円柱型の鋳型に流し込み、これを 20 時間室温に静置して予備固化モルタルを作製した。これらを毎分 1 K で昇温し、24 時間所定温度で加熱処理したのち、毎分 0.5K で徐冷してモルタル供試体を得た。加熱処理温度は 100°C から 50°C 刻みで上限 1000°C まで、19 温度条件を設定した。得られた供試体の圧縮強度を測定した。圧縮歪みを徐々に大きくしていったときに、応力が最大値よりも 2% 小さくなったときに、供試体に圧縮破壊がおきたと判定している。さらに、加熱後の再水和反応が強度の回復におよぼす影響を明らかにするために、加熱後の供試体を 20°C の水中に 28 日間浸漬し、再養生をおこなったものについても、同様の測定をおこなった。また、得られた圧縮強度の結果を供試体の内部微細構造の変化と並行して理解するためにヘリウムピクノメトリーによるみかけ密度と、77k での窒素吸脱着等温線測定した。また、加熱処理温度の変化にもなう相の出現と消失を把握するため、Cu K α の線源 ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) での回折角 10°~80°の範囲で X 線回折強度プロファイルを測定した。Fig. 5 に、横軸の各温度で 24 時間加熱されたモルタルおよびその後 28 日間の再養生を経たモルタルの圧縮強度測定結果を示す。加熱温度の上昇にもなう圧縮強度の漸減傾向は他の研究の結果のそれと一致している。しかし、それに比べて 500°C での圧縮強度の急減と、それ以上の温度域での再水和による強度の回復は実用上考察すべき重要な特徴である。

1. 500°C での強度の急激な低下について
加熱温度が 300~450°C の場合、粉碎されたモルタルの密度は塊状のそれよりも 3~4% 高い。かつ、500°C 以上の温度ではその差は消失し、その後は加熱温度の上昇とともに密度は漸増する。この粉と塊のあいだの密度の差異は、300~450°C ではモルタル内にヘリウム単原子分子もアクセス不可能な孤立空間(閉孔)が形成されることを示している。500°C 以上の温度ではその密度差は見られないことから、500°C 近辺で閉孔が開孔へと遷移することがわかる。窒素吸脱着挙動挙動で、加熱温度 500°C の場合のみにおいてヒステリシスがみられることから、閉孔がナノサイズの開孔へと変化したことがわかる。

2. 500°C 超領域での再水和による圧縮強度の回復
加熱温度が 500°C を超えると再水和による圧縮強度の回復は顕著になり、800°C ではほぼ加熱前の強度まで回復する。500°C 近辺で

モルタル内部にできた閉孔が開孔へ転化し、外から水が浸入し水和反応がおこりやすくなることに起因すると考えられる。セメントの強度を通常状態で担保する CSH が(常温で養生硬化させた場合とくに)結晶状態をとりづらいため、熱劣化そのものを XRD でとらえるのは実際問題としては容易ではない。ただ、500°C超の温度で加熱した試料を28日間再水和した場合、CH相(水酸化カルシウム)の回折ピークが明確に現れ、なおかつそのピークの大小は再水和による圧縮強度の回復の程度の大小と傾向が一致することから、加熱によりいったん脱水した成分が再び水和物になる傾向があることがわかる。しかし900°C以上の領域ではもはや強度の回復はない。この領域では XRD パターンはゲーレンナイトの生成を示しており、これが顕著になる領域では、もはや再水和はおこらない。XRDの結果から判断するに限り1000°Cの加熱でもセメント全体がゲーレンナイトに転化するわけではないが、熱分析の結果は、再水和反応がほぼ消失することを示している。

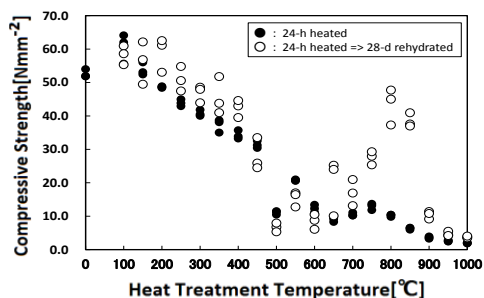


Fig. 5 Dependence of the compressive strength on the temperature for the 24-hour heat treatment for both the specimens before and after the curing by 28-day immersion in water at 20°C. Dependence of the compressive strength on the temperature for the 24-hour heat treatment for both the specimens before and after the curing by 28-day immersion in water at 20°C.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌等論文] (計2件)

(1) K. Kurumada, T. Midorikawa, H. Hayashi, Heat deterioration and rehydration recovery of concrete as a reproductive experiment of the nuclear furnace accident, Proceedings of the 42nd Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES 2017, Singapore "Sustainable and Resilient World in Concrete" ISBN: 978-981-11-4234-5. (Singapore Concrete Institute) p.261-270
<査読>

(2) N. Yamauchi K. Kurumada, Surface hydrophobization of magnetite nanoparticles with polyhexylsilsesquioxane in diethylamine as

reaction solvent, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume 508, 5 November 2016, Pages 178-183, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.041>.

<査読>

[学会発表] (計7件)

(1) 重田, 緑川, 齊藤, 「硬化セメントの初期脱水と自体により誘引される脱水と温度の有意な低下」, 公益社団法人化学工学会第83年会(関西大学, 2018年3月) O302.

(2) 重田, 緑川, 「コンクリート/モルタルの熱劣化の診断因子としての内部微細構造」, 公益社団法人化学工学会金沢大会 2017, C107.

(3) 重田・山口・本郷, 「富栄養化水の排水管スケール閉塞—核発生サイトとしての管内壁—」, 公益社団法人化学工学会金沢大会 2017, C108.

(4) 重田, 緑川, 林, 齊藤, Ouayat Youness, 「ポルトランドセメント材への1000°Cレベルの高温の日単位曝露がおよぼす構造劣化」, 公益社団法人化学工学会第49回秋季大会(名古屋大学, 2017年9月) EA221.

(5) 重田, 尾形, 山口, 本郷, 「埋立層浸出水中のカルシウムイオンの晶析固定化の加速因子」, 公益社団法人化学工学会第82年会(芝浦工業大学, 2017年3月) E307.

(6) Kenichi Kurumada, Kyohei Endo, Hiroyuki Yamaguchi, Kazuhiro Hongo, "Biocementation as the predominant factor for the formation of hard scale in the drainage pipe at a landfill site", 12th Japan-Korea symposium on Materials & Interfaces 2016年11月御殿場市.

(7) S. Suzuki, K. Kurumada, "Potential applicability of bioconsolidation for retardation of diffusional and convective transfer of effluent radioactive species - The technological basis and prospect for actual application -", Research Conference on Post-accident Waste Management Safety (RCWM2016) 7 November, 2016 2016年11月いわき市.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

車田 研一 (KURUMADA, Kenichi)
独立行政法人国立高等専門学校機構
福島工業高等専門学校・教授 (化学工学)
研究者番号：80273473

(3)研究協力者

山口 弘之(YAMAGUCHI, Hiroyuki)
ひめゆり総業株式会社 (福島県いわき市)

本郷 和広(HONGŌ, Kazuhiro)
ひめゆり総業株式会社 (福島県いわき市)

緑川 猛彦(MIDORIKAWA, Takehiko)
独立行政法人国立高等専門学校機構 福島
工業高等専門学校 教授 (土木工学)
(福島県いわき市)

大久保 洋美(ŌKUBO, Hiromi)
独立行政法人国立高等専門学校機構 福島
工業高等専門学校 研究補助員
(福島県いわき市)