

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K06558

研究課題名(和文) 高分子重合したベントナイトによる高性能GCLの開発とその挙動予測法

研究課題名(英文) High quality GCL with polymerized bentonite and the method for predicting its behavior

研究代表者

柴 錦春 (Chai, Jinchun)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号：20284614

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は廃棄物最終処分場遮水ライナーの一種、GCLに用いる高性能重合ベントナイト(PB)の開発とPB-GCLの性能評価である。まず、アクリル酸とアクリルアミド2種類のモノマーを用いる遊離基重合法によるPBの製造法を開発した。天然ベントナイト(UB)と比べ、開発したPBは優れた吸水膨張性、低透水性を有する。また、GCLの利点の一つはその中のベントナイト(UB或いはPB)の吸水膨張によって、現場での局所的な損傷を自己修復する能力を有することである。試験結果により、PB-GCLの自己修復能力はUB-GCLより随分高い。これらの結果によって、開発したPBは優れた遮水材であるといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は高濃度陽イオン溶液中でも高い湿潤膨張性、低透水性重合ベントナイト(PB)の生成技術を開発した。これにより有機化学の環境地盤分野への応用の道を広げている。また、開発したPBを芯材とするGCL(PB-GCL)は優れた遮水性能(低い透水性、高い自己修復能力)を有しているため、安全な廃棄物最終処分の建設に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Geosynthetic clay liner (GCL) is one of the widely used liners in landfills for waste materials. The primary aim of this research is to develop a high-quality polymerized bentonite (PB) to be used as a core of GCLs (PB-GCLs), and to evaluate the performance of the PB-GCLs. First, we developed a method for producing PB by a free radical polymerization method using two types of monomers, acrylic acid and acrylamide. Compared to natural bentonite (UB), the developed PB has higher swelling capacity and lower permeability. One of the advantages of a GCL is that it has a self-healing capacity due to hydration induced expansion of bentonite (UB or PB) in it. The test results indicate that the self-healing capacity of the PB-GCL is much higher than that of the UB-GCL. These results suggest that the developed PB is an excellent barrier material.

研究分野：地盤工学

キーワード：遮水ライナー 重合ベントナイト GCL 透水係数 自由膨張率 自己修復能力

1. 研究開始当初の背景

遮水ライナーは廃棄物最終処分場の重要な組成部分である。ジオシンセティックスクレイライナー (GCL) は、その低透水性及び局部的損傷に対する自己修復能力を有するため、遮水ライナーとして世界中で幅広く利用されている。例えば、アメリカではジオメンブレン (GM) と GCL の複合ライナーは標準的な設計になっている。

廃棄物最終処分場現場の不等沈下及び施工機械のライナー上の走行等により、現実的に GCL の局部的損傷は避けられない。一般的に GCL はこれらの局部損傷を自己修復する能力を持つが、その能力は、GCL の組成部分のベントナイトの吸水膨張量に依存している。高価高濃度陽イオン溶液の場合、ベントナイトの吸水膨張性が低下する。そして、GCL の透水性が増加し、自己修復能力も低下する。しかしながら、最終処分場に入れる生活ごみ (MSW) の焼却灰、工業廃棄物中には多くの 2 価以上の陽イオンが含まれている。したがって、最終処分場周囲の地盤環境を保護するため、高濃度陽イオン溶液に対して、低透水性、高い自己修復能力の GCL の開発が必要である。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究の目的は下記の二通りである。

(1) 高膨張、低透水、耐高濃度陽イオン溶液侵蝕の重合ベントナイト (PB) の合成技術の開発。遊離基重合法 (Free radical polymerization) で天然ベントナイトを高分子ポリマーで処理する。生成した PB の吸水性、膨張性能の測定等により、その性能を評価する。一連の試験結果から、高膨張、低透水、耐高濃度陽イオン溶液侵蝕の PB の合成技術を確立する。

(2) PB による GCL の遮水性能、自己修復能力の評価と予測法の確立。室内モデル漏水試験等により、PB を芯材とする GCL (PB-GCL) の遮水性、自己修復能力における溶液の性質等の影響を定量評価する。試験結果に基づいて、PB の自由膨張率、圧縮性、上載圧力、GCL の厚さ等をパラメーターとする GCL の自己修復能力を予測する方法を提案する。

3. 研究の方法

本研究の内容は新しい PB 材の合成技術の開発と生成 PB 及びその PB を芯材とする PB-GCL の性質・性能評価である。PB の合成に遊離基重合法を用いた。PB の性質評価に自由膨張率 (FSI) 試験、膨潤圧試験と圧密試験を用いた。PB-GCL 性能評価に漏水試験を利用した。以下、PB の合成技術を詳細的に説明する。

3.1 単モノマーによる PB 生成法

(1) 方法と材料

(a) 方法：遊離基重合法。

(b) 材料：

- ベントナイト：アメリカワイオミング州の天然ナトリウムベントナイト (UB)。その液性・塑性限界 ($w_l \cdot w_p$) 及び比重 (G) は表-1 に示す。
- モノマー：アクリレートナトリウム (AA)
- イニシエータ：過硫酸カリウム (KPS)。アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミド) 二塩酸塩 (AAPH)、過硫酸カリウム (KPS)、および過硫酸ナトリウム (NaPS) 4 つの中から、一番効果的なものが選ばれた。
- 溶媒：蒸留水

(2) 重合手順

- (a) アクリル酸ナトリウムモノマー (AAs) を合成する。まず、アクリル酸 (AA) 溶液に炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 溶液を混合する。 Na_2CO_3 の量を、式 (1) に示すように化学反応によって決定する。



- (b) 水酸化ナトリウム (NaOH) を加えて、AAs 溶液の pH 値を 7 に調整する。
(c) モノマーの 20% のイニシエータを AAs 溶液に溶解する。
(d) ベントナイトを蒸留水に混合し、ベントナイトスラリーを作製する。
(e) ベントナイトスラリーとイニシエータを入れた AAs 溶液と混合する。混合率は、モノマー：ベントナイト：蒸留水 = 1：10：250。
(f) 混合溶液をシエンクラインに接続された重合チャンバーに移し、窒素を 30 分間通過させることにより混合溶液から酸素を除去する。
(g) 酸素を除去した後、混合溶液の温度を 65°C 以上に上げ、2.5 hr 重合させ、PB を生成する。
(h) PB 製品を 105°C で炉乾燥する。乾燥した PB を粉碎し、200 番のふるい ($< 75\mu\text{m}$) を通過する粉末を PB 材として使用する。

単モノマーにより生成した PB を **PB-1** と記し、その液性・塑性限界等は表-1 に示す。試験した溶液は蒸留水 (DI-Water) と 0.6 M NaCl 溶液であった。

表-1 天然ベントナイト (UB) と重合ベントナイト (PBs) の液性・塑性限界等の値

溶液	材料								
	UB			PB-1			PB-2		
	G (-)	w_l (%)	w_p (%)	G (-)	w_l (%)	w_p (%)	G (-)	w_l (%)	w_p (%)
蒸留水	2.65	621	47	2.62	546	48	2.46	1005	-
0.6 M NaCl		142	31		267	45		395	-

3.2 ダブルモノマーによる PB 生成法

ダブルモノマーの場合、方法と基本手順は単モノマーによる PB 生成法と同じであるが、以下の 2 点を変更した。

- (1) モノマーとして、アクリル酸 (M1) とアクリルアミド (M2) の 2 種類を用いた。 $M_1/M_2 = 0.5$ 。
(2) イニシエータの量を減らし、モノマーの 0.5% にした。単モノマーの場合、イニシエータは重合反応に関わったが、ダブルモノマーの場合、純粋なイニシエータ機能を働いた。

ダブルモノマーにより生成した PB を **PB-2** と記し、その液性・塑性限界等も表-1 に示す。

4. 研究成果

4.1 PBs の水理性質

(1) PB-1 の水理性質

- (a) 自由膨張率 (FSI)。PB-1 の FSI は UB より明確に増えた (表-2)。特に 0.6 M NaCl 溶液の場合、2 倍以上増えた (9 ml/2g から 21 ml/2g に)。

(b) 膨潤圧。膨潤圧試験において、供試体と圧力計からなるシステムの高さは固定したが、圧力計そのものの変形により供試体の厚さも少し変化した。理想的な定体積条件で膨潤圧を測定したかったが、定体積に近い条件で行った。蒸留水と 0.6 M NaCl 溶液での UB と PB-1 の膨潤圧の比較は図-1 に示す。同じ条件で PB-1 の膨潤圧は UB より約 30%高い。

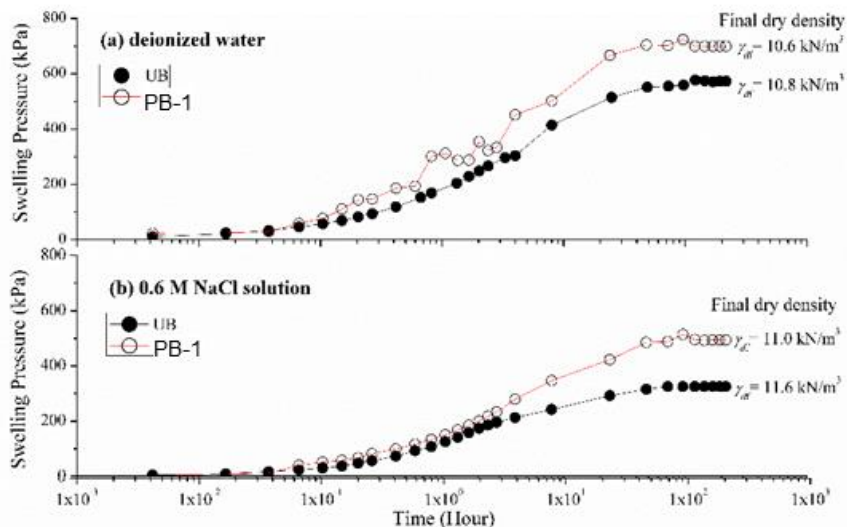


図-1 UB と PB-1 の膨潤圧比較

表-2 UB と PBs の自由膨張率 (FSI)

溶液	FSI (ml/2g)		
	UB	PB-1	PB-2
DI-Water	25 - 41#1	34#2	220#3
0.6 M NaCl	9 - 14	21	30

#1 下限値は天然のまま、上限値は不純物を取り除いた場合。
 #2 天然ベントナイトの場合。
 #3 不純物を取り除いたベントナイトの場合。

(c) 透水係数。圧密試験結果から計算した間隙比と透水係数の関係を図-2 に示す。図中蒸留水と 0.6 M NaCl 溶液の結果以外に 0.6 M CaCl₂ の結果も含んでいる。同じ間隙比で PB-1 の透水係数は UB より 1 - 2 桁小さいことが分かる。

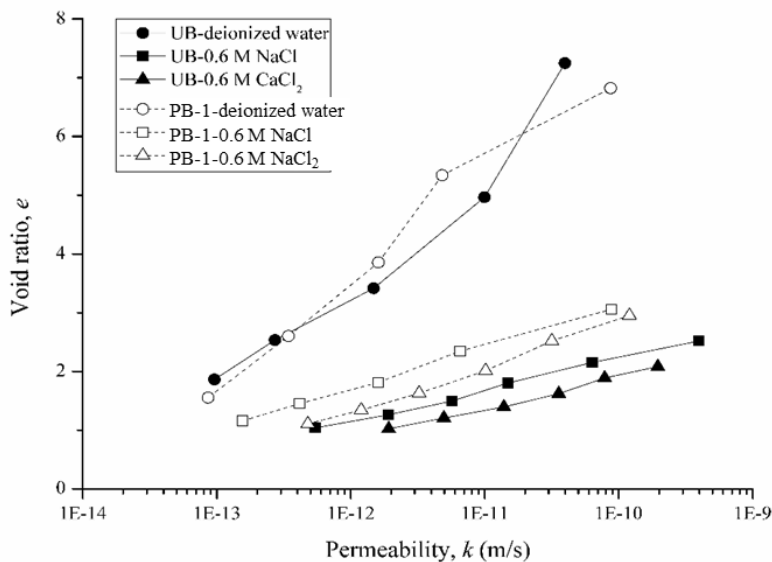


図-2 UB と PB-1 の透水係数比較

(2) PB-2 の水理性質

(a) 自由膨張率 (FSI)。PB-2 の自由膨張率も表-2 に示す。蒸留水の場合、UB と比べ FSI は 5 倍以上増えた。PB-2 の場合、不純物を除いた UB を使ったので、直接 PB-1 と比較できないかもしれないが、PB-2 の自由膨張率は遥かに高いことがいえる。

(b) 膨潤圧。PB-1 の膨潤圧 (図-1) と比べると、PB-2 の膨潤圧が高い。蒸留水の場合、PB-1 の最終膨潤圧は約 700 kPa (乾燥体積重量 1.06 g/cm₃) であるが、PB-2 は約 900 kPa (乾燥体積重量

1.08g/cm³)。

(c) 透水係数。同じ間隙比で PB-2 の透水係数は PB-1 より小さい。ただし、その差は間隙比の減少に伴って減少した。

4.2 PB-GCL の性質

(1) PB-1-GCL の自己修復能力

PBs の透水係数は UB より小さいので、損傷がない PB-1-GCL の遮水性能は UB-GCL より良い。本研究は主に漏水試験により GCLs の自己修復能力を検討した。GCL 上の損傷穴修復率 (α) は下記のように定義する。

$$\alpha = \frac{A_1}{A_{hole}} \quad (2)$$

ここで、 A_{hole} は損傷穴の面積、 A_1 は自己修復した面積 (漏水試験後測定)。損傷穴直径 20 mm において、蒸留水の場合、UB-GCL と PB-1-GCL 共に損傷穴を自己修復できたが、0.6 M NaCl 溶液の場合、UB-GCL はほぼ修復できなかったが、PB-1-GCL の場合約 76% の損傷穴が修復された。また、GCL の自己修復能力に溶液の pH 値が影響を及ぼす。UB-GCL では浸食性溶液 (pH < 2; pH > 11) の場合、自己修復率は明確に低下したが、PB-1-GCL では試験した pH = 1 - 13 の全範囲で修復率に pH 値の影響がなかった。

(2) PB-2-GCL の自己修復能力

PB-2-GCL の自己修復率は PB-1-GCL よりも良い。20 mm の損傷穴、0.6 M NaCl 溶液の場合、PB-1-GCL の自己修復率は約 76% であったが、PB-2-GCL の場合、約 90% になった。

(3) GCLs 自己修復率予測法

単位面積当たり GCL 中の UB 或いは PB の乾燥質量、使用溶液における UB 或いは PB の液性限界と膨張指数、局部損傷の寸法 (円形の直径、長方形の幅と長さ)、GCL 上の上載圧力等をパラメーターとする GCL の自己回復率 (α) 予測法を提案した。

天然ベントナイトを用いた GCLs の自己修復能力に関する試験結果が文献中幾つか報告された。本研究で提案した予測法による予測値は報告された実測値と概ね一致している。また、本研究で行った PB-2-GCL の自己修復率試験結果について、同じように予測値と実測値が概ね一致している。

(4) GCLs の水和特性

工場で製造された GCL 中のベントナイトは、粉末または粒状の形態である。現場に GCL を設置した後、GCL 中のベントナイトは、その下の土層から水を吸引することによって水和する。ベントナイト、そして、GCL の透水係数は、ベントナイトの水和の程度に大きく影響される。水和含水比が高い程透水係数が低い。

真砂土 : 有明粘土 = 2:1 で混合した含水比 22.2% の土を用いて、室内 GCLs 水和試験を行った。土の間隙水が蒸留水と 0.1 M NaCl 溶液の場合、PB-2-GCL の水和含水比が UB-GCL の約 2 倍、透気係数 (透水係数と比例) は UB-GCL より約 4 桁小さいことが分かった。従って、現場で PB-2-GCL は UB-GCL より優れた遮水性能が発揮できると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nie Ji Xiang, Tanaka Ryoga, Chai Jin Chun	4. 巻 1003
2. 論文標題 Effect of Polymerization on the Swelling Properties of a Sodium Bentonite and its Mechanism	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 228 ~ 232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/MSF.1003.228	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jixiang Nie, Jinchun Chai	4. 巻 144
2. 論文標題 Swelling Behavior and Permeability of Polymerized Bentonite with Due Monomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advances in Sustainable Construction and Resource Management, Lecture Notes in Civil Engineering 144, Hazarika et al. (eds.)	6. 最初と最後の頁 501 ~ 509
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/978-981-16-0077-7_43	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Prongmanee, N., Chai, J.-C.	4. 巻 5
2. 論文標題 Performance of Geosynthetic Clay Liner with Polymerized Bentonite in Highly Acidic or Alkaline Solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering	6. 最初と最後の頁 Article 26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40891-019-0177-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chai, J.-C. and Prongmanee, N.	4. 巻 48
2. 論文標題 Barrier properties of a geosynthetic clay liner using polymerized sodium bentonite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Geotextiles and Geomembranes	6. 最初と最後の頁 392-399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.geotexmem.2019.12.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Prongmanee, N, Chai, J.-C. & Shrestha S.	4. 巻 20
2. 論文標題 Effect of cations on consolidation and permeability of polymerized bentonite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Lowland Technology International	6. 最初と最後の頁 297-304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chai, J.-C., Shen S.-L. & Geng, X.-Y.	4. 巻 36
2. 論文標題 Effect of initial water content and pore water chemistry on intrinsic compression behavior	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Marine Georesources & Geotechnology	6. 最初と最後の頁 1 - 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/1064119X.2018.1445146.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Prongmanee, N, Chai, J.-C. & Shen, S.-L.	4. 巻 未定
2. 論文標題 Polymerized bentonites and their hydraulic properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials in Civil Engineering, ASCE	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002442	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Prongmanee, N, & Chai, J.-C.	4. 巻 32
2. 論文標題 Effect of shape of damage hole on self-healing capacity of GCL	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Geosynthetics Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 59 - 64
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中 良芽, 轟 集祥, 柴 錦春
2. 発表標題 陽イオン溶液中重合・天然ペントナイトの物理および膨張特性比較
3. 学会等名 土木学会西部支部研究発表会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 東郷 悠人・齋藤 昭則・PRONGMANEE NUTTHACHAI・柴 錦春
2. 発表標題 GCLの自己修復力における損傷形状の影響
3. 学会等名 土木工学会西部支部研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計2件

国際研究集会 Spring International Conference on Material Sciences and Technology, MST-S 2020; Kunming; China; 14 August 2020 through 16 August 2020; Code 243209	開催年 2020年～2020年
国際研究集会 Advances in Sustainable Construction and Resource Management, Fukuoka, Japan	開催年 2021年～2021年

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------