

平成22年 4月19日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19404011

研究課題名（和文） 黄河沈積泥砂の総合利用システム基盤構築に関わる学術調査

研究課題名（英文） Investigation of system construction utilizing the Yellow River sediments

研究代表者

石田 秀輝（ISHIDA HIDEKI）

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：10396468

研究成果の概要（和文）：

世界で最も沈積泥砂含有量の多い河川である黄河の泥砂を再生利用するために、泥砂のキャラクタリゼーションを行った。黄河の沈積泥砂は、流域によらず表面から1 m程度の深さまでは、化学組成はほぼ一定であり、重金属の溶出はほとんどなかった。泥砂と消石灰と混合、あるいは、泥砂の仮焼成型体に水熱反応を施すことで、ケイ酸カルシウム水和物が生成し、20 MPa以上の曲げ強度を示した。泥砂を再生資源として用いた固化体は黄河の防波堤や建築材料への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：

The Yellow River is worldwide well-known for its high sediment concentration. In this study, we investigated a potential utilization of the riverbed sediments as a raw material for synthesis of bricks and building constructions. Hydrothermal solidification of the riverbed sediments was carried out under saturated steam pressure at 343-476 K for 24 h by calcium hydrate introduction or using the calcined sediments. The flexural strength of the solidified sediments reached over 20 MPa. The hardening mechanism of the hydrothermally solidified sediments consisted in formation of calcium silicate hydrates during the reaction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	12,700,000	3,810,000	16,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木環境システム

キーワード：環境材料、環境対応、土木環境システム

1. 研究開始当初の背景

黄河は主流の長さが約5500 km、中国西部

青海省の山岳地帯を源流域として多くの省を經由し東方に流下して渤海に注いでいる。

黄河は世界で最も沈積泥砂含有量が多い河川となっており、1トン当たり35kgもの泥砂を含んでいる。この泥砂の1/4は河道に堆積し、河南省以下(約400キロ)では比高4-6mの天井川になり、過去2000年間で1500回余りの氾濫洪水発生の原因となっている。1950年から1985年までの間に、年平均16億トンの泥砂が黄河に流入、下流の川底に堆積された泥や砂の量は4億トン/年に達している。この年間の沈積泥砂の1/10を原料として水熱法によりブロックに変換できれば、約1000万トン・年のセメント(日本の年間セメント生産量の1/7)が節約できることが試算されている。従来、中国国内でもほとんど試みられなかった沈積泥砂の地理的、位置的な変化を鳥瞰的視点で見ることが必要であり、このフィールドワークによって沈積泥砂の工業原料としての価値を初めて明らかにすることが出来ると考えている。

黄河の沈積泥砂のキャラクター化を明らかにし、これを利用した黄河自体の防波堤、建築材さらには新しい環境機能材料の製造など、黄河沈積泥砂の総合利用システムの提案を行うことは、莫大な自然廃棄物(泥砂)の再生利用ができ、かつ地球環境視点からも資源・エネルギー及び二酸化炭素の大幅削減にも極めて効果的である。

2. 研究の目的

最も堆積が進んでいる河南省より下流域約400kmの主に簡易ボーリングによるフィールド調査により黄河沈積泥砂の無機、有機、重金属組成の変化やその変化律速因子を明らかにする。建築・建設資材(黄河防波堤材、流域建築資材など)として工業的に利用できる汎用的な原料処理法とそれを用いた材料の水熱固化方法を明らかにする。新しい機能材料(水質浄化材などの環境機能材料)としての可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 黄河沈積泥砂の分析

黄河の沈積泥砂の実地調査を2007年夏季に実施した。黄河を銀川：寧夏回族自治区(上流域)、潼関：陝西省(中流域)、鄭州：河南省(下流域)の3つの領域に分類し、それぞれの採取場所において、3箇所表面層と1m掘削した内部層の2種類を沈積泥砂として回収した。銀川、潼関、鄭州で採取したサンプルをそれぞれY、T、Zとし、表面層のものをU、1m掘削した内部層のものをLと表記する。泥砂の化学組成は蛍光X線分析により決定した。また、泥砂からの重金属の溶出性を評価するために、環境庁告示第13号、および、46号に従い、リーチング試験を行い、溶出したイオン濃度を誘導結合プラズマ質量分析により測定した。

(2) 黄河沈積泥砂の固化

各流域における黄河沈積泥砂のキャラクター化結果より、黄河中流域の潼関周辺で採取した堆積泥砂を、粉碎等を行うことなく出発原料として使用した。泥砂の固化には、低環境負荷プロセスである水熱処理を用いた。水熱処理による固化体の作成では、成型体の粒子間を反応析出物で充填することが重要となる。本研究では、水熱処理中に泥砂との反応を促進させるために消石灰を添加した。消石灰の最適添加量を決定するために、10~40 mass%の範囲で消石灰を泥砂に添加した混合物を20 MPaで圧縮成形することで成型体を得た。得られた成型体を200℃の飽和水蒸気圧下で12時間水熱固化を行い、得られた水熱固化体の曲げ強度を評価した。

水熱固化メカニズムを検討するために、消石灰を20 mass%添加した成型体において、200℃の飽和水蒸気圧下で水熱処理時間を変化させた試料を作成し、X線分析(XRD)、水銀圧入法を用いた細孔径分布測定、曲げ強度試験、走査型電子顕微鏡(SEM)により分析を行った。

4. 研究成果

(1) 黄河沈積泥砂の分析

表1に各流域における化学分析結果を示す。流域によらず、化学組成はほぼ同じであった。また、表面層から、深部1m程度までの範囲においても化学組成はほぼ同じであることが明らかとなった。表2に泥砂のリーチング試験結果により得られた溶液の重金属イオン濃度を示す。各流域において、溶出したCr、As、Se、Cd、Hg、Pb各濃度はほぼ一定であり、中国における土壌に対する環境基準値以下であり、泥砂からの重金属の溶出は非常に低かった。これらの結果より、本研究で採取し

表1. 採取した泥砂の化学組成 (mass%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
YU	63.6	10.9	3.5	7.3	2.2	2.2	2.2
YL	63.1	11.3	3.6	7.2	2.3	2.3	2.0
TU	68.6	11.0	3.1	5.4	1.6	2.3	2.3
TL	65.5	11.4	3.5	6.1	1.9	2.3	2.3
ZU	66.5	11.1	3.5	5.9	1.8	2.2	2.2
ZL	68.6	10.8	3.3	5.4	1.6	2.2	2.2

表2. 採取した泥砂から溶出した重金属イオン濃度 (mg/L)

	Cr	As	Se	Cd	Hg	Pb
YU	0.0004	0.011	0.0009	ND	ND	0.0003
YL	0.0005	0.010	0.0009	ND	ND	0.0006
TU	0.0005	0.011	0.0011	ND	ND	0.0002
TL	0.0010	0.012	0.0010	ND	ND	0.0015
ZU	0.0011	0.012	0.0012	ND	ND	0.0018
ZL	0.0006	0.012	0.0013	ND	ND	0.0007

た異なる3箇所の流域における泥砂においては、化学組成や重金属の溶出について大きな違いはなく、安全で採取場所に寄らず汎用性の高い再生資源として考えられる。

(2) 黄河沈積泥砂の固化

泥砂に消石灰を所定量添加した成型体を200℃の飽和水蒸気圧下で12時間水熱処理した試料の曲げ強度を図1に示す。泥砂単体では水熱処理による強度発現は見られなかった。泥砂への消石灰の添加量が20 mass%までは、水熱固化体の曲げ強度は増加し、その後消石灰の添加量が増加しても、水熱固化体の曲げ強度はほぼ一定であった。

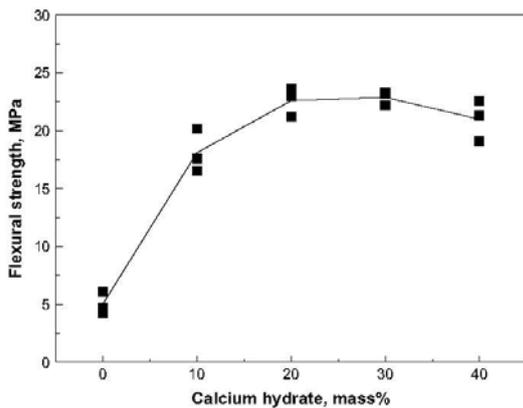


図1. 成型体中の消石灰添加量が水熱固化体の曲げ強度に及ぼす影響(■: 測定値)

図2に異なる消石灰添加量で合成した水熱固化体のXRDパターンを示す。泥砂のみでは、水熱処理によるXRDパターンの変化は見られなかった。一方、消石灰を添加し、水熱処理することにより、結晶性ケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトに帰属されるピークが新たに見られたことから、水熱固化体の強度発現には、トバモライトの生成が重要であると考えられる。また、消石灰の

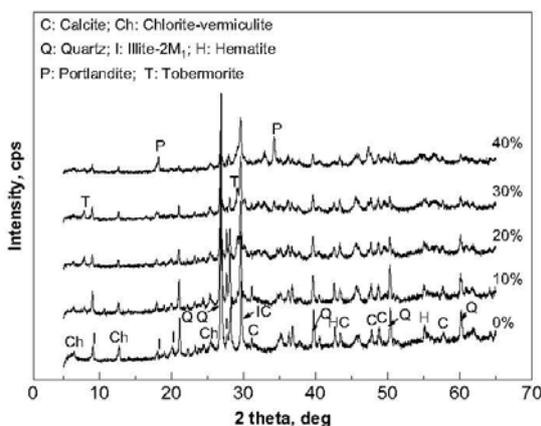


図2. 異なる消石灰添加量で合成した水熱固化体のXRDパターン

添加量が30 mass%以上では、水熱処理後においても消石灰に帰属されるピークが見られた。消石灰の添加量が過剰になると、水熱固化体中に消石灰が残留することにより、強度を低下させる要因になる恐れが考えられる。以上より、泥砂への消石灰の添加量は、20 mass%が最適であると思われる。

泥砂への消石灰添加量を20 mass%とした成型体の水熱処理時間を制御し、泥砂の水熱固化メカニズムを検討した。図3に所定の水熱処理後の水熱固化体のXRDパターンを示す。水熱反応8時間までは水熱固化体の曲げ強度は急激に上昇(20 MPa以上)し、その後、12時間までは曲げ強度は一定であったが、24時間後には曲げ強度は低下する傾向にあった。

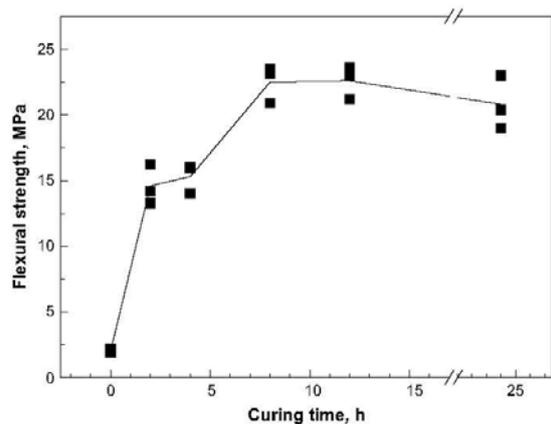


図3. 水熱処理時間が水熱固化体の曲げ強度に及ぼす影響(■: 測定値)

この要因を考察するために、各水熱処理時間におけるXRD分析を行った結果を図4に示す。水熱処理8時間後までに、石英、消石灰に帰属するピークが減少した。その他の結晶に帰属するピークに大きな変化は見られなかった。水熱処理8時間以降のXRDパタ

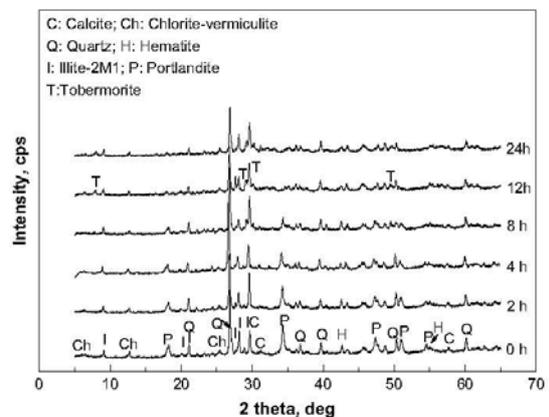


図4. 水熱処理時間前後の水熱固化体のXRDパターン

ーンにおいて、トバモライトに帰属されるピークが新たに見られた。これより、石英と消石灰が水熱処理中に反応し、 Ca^{2+} イオン、 Si^{4+} イオンが溶出することで、トバモライトに対する過飽和度が増加したために、トバモライトが析出したと考えられる。水熱処理12時間後と24時間後のXRDパターンには大きな違いは見られなかった。

水熱固化体中の細孔容量や細孔径分布は、その強度に大きな影響を及ぼすと思われる。水銀圧入法により測定した成型体の水熱固化前後の細孔径分布を図5に示す。成型体では、泥砂と消石灰の粒子間に起因する0.01~1 μm の範囲にブロードな細孔分布を有する。水熱処理4時間後までに、石英や消石灰の溶解により、0.3 μm 付近にピークを持つ成型体よりもシャープな細孔径分布となった。水熱処理8時間以降では新たに0.02 μm 付近にピークが現れ、バイモーダルな細孔径分布となった。水熱処理24時間では、0.3 μm 付近に存在したピークが見られなくなった。水熱処理8時間以降において、曲げ強度が最大値を示すこと、および、水熱処理24時間後では、マクロ細孔容量が減少するにも関わらず、さらなる強度発現は見られなかったことから、トバモライトの生成に伴う、0.02 μm 程度の微細細孔の形成が強度発現に重要な役割を担うと考えられる。

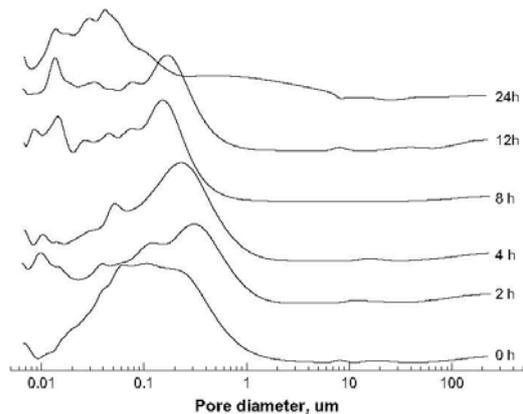


図5. 水熱処理時間前後の水熱固化体の細孔径分布曲線

図6に水熱処理12、24時間後の水熱固化体の破断面のSEM写真を示す。水熱処理12時間後の水熱固化体では、トバモライトと思われる微細な析出物が均一なサイズで観察される。水熱処理24時間後の水熱固化体では、3 μm 程度に成長した棒状の析出物が観察された。水熱処理時間が長くなることで、析出物が粗大化したために、外部から応力が、粗大化した析出物に集中することにより、曲げ強度が低下したと考えられる。

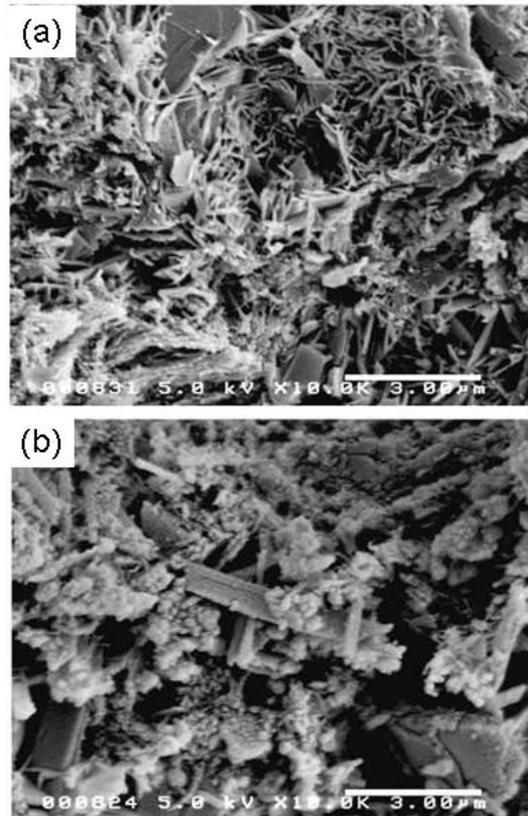


図6. 水熱処理12(a)、24(b)時間後の水熱固化体の破断面のSEM写真

黄河の沈積泥砂は流域によらず、化学組成がほぼ一定であり、重金属の溶出も見られないことから、再生資源としての新たな可能性を見出した。また、泥砂と消石灰との混合物の成型体に飽和水蒸気圧下での水熱処理を行うことで、20 MPa以上の曲げ強度を具備させることができ、その水熱固化メカニズムを明らかにした。このような水熱固化体を黄河の防波堤や建築材料への応用することで、黄河沈積泥砂を用いた総合利用システム基盤の構築が期待できる。

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)

[雑誌論文] (計6件)

1. Z. Jing, L. Zhou, X. Ran, E. H. Ishida, "Hydrothermal Solidification of the Yellow River Sediment", American Institute of Physics, 査読有, 2010年, 印刷中
2. L. Lu, Z. Jing, Z. Wang, X. Pan, E. H. Ishida, "Hydrothermal Synthesis of Porous Materials from Loess", American Institute of Physics, 査読有, 2010年, 印刷中
3. L. Lu, Z. Jing, X. Pan, X. Ran, E. H. Ishida, "Hydrothermal Synthesis of loess

porous materials”, New Building Materials, 査読有, 2010年, 印刷中

4. X. Ran, Z. Jing, X. Pan, L. Lu, H. Maeda, E. H. Ishida, “Analysis of properties of the Yellow River silt and hydrothermal solidification of silt into building materials”, Materials Reviews, 査読有, 2010年, 印刷中
5. Z. Jing, F. Jin, N. Yamasaki, H. Maeda, E. H. Ishida, “Potential utilization of riverbed sediments by hydrothermal solidification and its hardening mechanism”, Journal of Environmental Management, 査読有, Vol. 90, 2009年, 1744-1750
6. Z. Jing, F. Jin, N. Yamasaki, E. H. Ishida, “The potential utilization of sediment of river in hydrothermal solidification process”, American Institute of Physics, 査読有, Vol. 898, 2007年, 197-200

[学会発表] (計 2 件)

1. Z. Jing, X. Ran, H. Ishida, “Hydrothermal Solidification of the Yellow River Sediments”, 2nd International Symposium on aqua science, water resource and low carbon energy, 2009年12月9日, Sanya China
2. L. Lu, Z. Jing, X. Pan, X. Ran, H. Ishida, “Hydrothermal Synthesis of porous materials from loess”, 2nd International Symposium on aqua science, water resource and low carbon energy, 2009年12月8日, Sanya China

[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：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 秀輝 (ISHIDA HIDEKI)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：10396468

(2) 研究分担者

前田 浩孝 (MAEDA HIROTAKA)
東北大学・大学院環境科学研究科・助教
研究者番号：20431538

(3) 連携研究者

()

研究者番号：