

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：15401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2017

課題番号：15KK0239

研究課題名（和文）コンクリート・地盤・水環境中の有害物質の処理・処分技術の開発（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Technology development for treatment/disposal of hazardous materials in concrete, soil and water(Fostering Joint International Research)

研究代表者

半井 健一郎 (Nakarai, Kenichiro)

広島大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10359656

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 9,400,000円

渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：セメント系 地盤材料の多重人工バリアに関する構造分析と数値解析手法の構築を目的にスイスにあるPSI（ポールシェラー研究所）の廃棄物研究室LESにて研究を行った。ベントナイト中の炭酸イオンとセメントから溶脱したカルシウムの反応によって炭酸カルシウムが生成し、境界面を介した物質移動に影響を及ぼすことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：Cement-clay interaction in engineered barrier of nuclear waste repositories was experimentally and numerically investigated at Laboratory for Waste Management (LES) of Paul Scherrer Institute (PSI) in Switzerland. It was found that calcite precipitation at the cement-clay interface significantly reduced mass transport through the interface.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：コンクリート ベントナイト 放射性廃棄物 拡散試験 中性子ラジオグラフィ

1. 研究開始当初の背景

当時、研究代表者が実施していた科研費基盤研究(B)の研究課題「コンクリート・地盤・水環境中の有害物質の処理・処分技術の開発」では、有害物質による環境汚染の本質的解決に資することを目的とし、セメント系材料中の有害物質の物理化学挙動に関する知識の体系化を、コンクリート工学・地盤工学・環境化学の既存3分野における知識再統合の観点から行っていた。二酸化炭素や炭酸塩、塩化物の作用によるセメント系材料の物性(水和物、二次鉱物生成、空隙構造、強度・剛性など)の変化の影響を含めた、各種有害物質(セシウム、銅、鉛、砒素など)の吸着・浸透・溶出挙動を、吸着試験、浸透試験、溶出試験、屋外暴露試験(ライシメータ試験)などによって分析し、各種挙動を定量的に明らかにするとともに、環境汚染対策へのセメント系材料の有効な活用法を示した。その一方で、詳細なメカニズムの分析や考察の裏付けは必ずしも十分ではなかった。

特に、放射性廃棄物処分施設を対象としたセメント系地盤材料の多重人工バリアに関しては、セメント系材料から溶脱する水酸化カルシウムが隣接する地盤材料(ベントナイト)の変質要因となる問題を取り上げ、その打開策として、ベントナイト側に炭酸塩を混合することによって炭酸イオンを供給する手法と提案し、変質抑制のメカニズムと効果を分析した。界面においては、セメント側からのカルシウムとベントナイト側からの炭酸イオンの反応によって炭酸カルシウム(カルサイト)が生成し、追加的なバリア層となって拡散性を大幅に抑制することが示された。その後の継続的な室内カラム試験の実施によって、炭酸塩の混合濃度と安定性の関係を検証するとともに、炭酸塩混合によるベントナイトの基本性能(膨潤性や透水性)への影響を明らかにするとともに、性能低下抑制策の検討と効果の実証を進めてきた。しかし、ミクロスケールの空隙構造の空間的性状やその中に析出する二次鉱物の詳細についての直接的な分析ができていなかった。

また、地盤とコンクリートの中間的な材料と位置付けられるセメント改良土は、軟弱地盤の改良や重金属汚染の不溶化対策などに活用されるようになってきているが、化学反応に着目した検討が既存研究には少なかった。研究代表者らの研究では、特に大気中の二酸化炭素の影響に着目した分析を進めてきたが、より詳細な化学分析や数値解析による検討が有効であると考えられた。

2. 研究の目的

そこで新たに申請した国際共同研究では、スイス PSI(ポールシェラー研究所)の廃棄物研究室 LES に滞在し、放射性廃棄物処分を専門とする研究者との共同研究を実施し、PSI が所有する加速器中性子源などの分析装置を用いた試料の詳細分析を行って、3 次元

的な組織構造や物質移行挙動の経時的変化の分析を行うことを計画した。加えて、PSI の共同研究者らが開発を行っている数値解析技術を用い、現地で得られた測定結果、および、これまでの研究で得られた実験データの分析を行い、考察を深めることとした。

また、フランス IFSTTAR(運輸・整備・ネットワーク科学技術研究所)の地盤研究室 GERS/SRO も訪問し、地盤分野の専門家との共同研究を実施することにより、鉱物学に基づくセメント改良土の分析を行い、これまでに実施した二酸化炭素の影響を詳細に分析することとした。

3. 研究の方法

放射性廃棄物処分施設の多重人工バリアを対象とした、セメント系材料とベントナイトとの境界部変質問題に関しては、直径 5mm × 長さ 5mm のセメントペーストおよび圧縮ベントナイトの小型円柱試験体を作製し、両者を接触させた。セメントペーストは日本にて普通ポルトランドセメントを用いて作製した。ベントナイトにはギリシャの Milos 産の試料を用い、調湿後に静的に締め固めた。接触後、約 1 ヶ月および約 1 年において、境界部における変質の影響を調べた。まず、トリチウム水(HTO)をセメント側から拡散させることで、複合試験体としての拡散係数を求めた。次に、約 1 年後の複合試験体については、重水(D₂O)をセメント側から拡散させ、その挙動を中性子ラジオグラフィにより連続計測した。さらに、日本で実施した実験を含め、PSI で開発中の地球化学モデル GEMS および物質移動との連成プログラムである OpenGeosys-GEMS による再現を行った。

セメント改良土における二酸化炭素の影響については、水和物の変化や材料強度への影響に着目し、鉱物分析に長けたフランス IFSTTAR の研究者の協力を得て、X 線回折分析(XRD)による母材の鉱物分析や改良土の水和物分析、フランスの Chapelle 試験(NF P18-513)によるポゾラン反応性の定量化、水銀圧入式ポロシメーター(MIP)による細孔径分布測定を行った。

4. 研究成果

放射性廃棄物処分施設の多重人工バリアを対象とした、セメント系材料とベントナイトとの境界部変質問題に関しては、まず、HTO の拡散試験からは、事前のベントナイトへの炭酸塩の混合によって拡散係数が低下する傾向が示された。接触期間の影響については、混合濃度が高い場合には 1 ヶ月において拡散係数の低減効果が確認され、その後は 1 年後までの変化はほとんど認められなかった。これに対し、混合濃度が低い場合には、1 ヶ月時点における拡散係数の低下は軽微で、その後、1 年にかけての拡散係数の低下が確認された。特に混合濃度が高い場合においては、HTO が他端に到達するまでの時間が長く、物

質移行に対する遅延効果が確認された。ただし、いずれの場合においても、無混合と比べた拡散係数の低減効果は数分の1程度に留まり（オーダーが変化するほどではなく）、空隙の閉塞による物質移行の停止までは確認されなかった。これは、ベントナイト中の炭酸イオンとセメントから溶脱したカルシウムが反応して生成される炭酸カルシウムが析出したのが比較的粗大な空隙に限定され、粘土鉱物やセメント水和物中の層間空隙のような微小な空隙には析出しなかったものと推察された。今回はHT0の拡散係数を測定したために層間空隙中も拡散したと思われるが、他の陽イオンや陰イオンでは異なる傾向を示す可能性もある。なお、炭酸塩無混合の場合においては、1年までの変化は確認されなかった。

次に、1年間の接触後に実施したD₂Oの拡散試験の中性子ラジオグラフィの計測結果からは、炭酸塩無混合の場合には典型的な拡散プロファイルを示し、境界面の影響は確認されなかった。それに対し、炭酸塩をベントナイトに事前混合していた場合には、セメントペースト側から拡散したD₂Oがベントナイトとの境界部を超えることができず境界部（セメントペースト側）に溜まっていくことが確認された。この現象は、炭酸塩の混合濃度によらずに確認された。2日間の限定された観察であったため、この後に境界面を超えてD₂Oが拡散していく可能性があるが、炭酸塩混合の効果が明確に示される実験観察結果を得た。なお、拡散試験の前に飽水した試料における含水率から評価された空隙率の分布からは、セメントペーストとベントナイトの境界において空隙率の減少が観察され、炭酸イオンとカルシウムイオンの反応によって生成された炭酸カルシウムの沈殿によるものと考えられた。

さらに、地球化学モデルGEMSおよび物質移動解析プログラムOpenGeosysとの連成解析による検討では、ベントナイトへの炭酸塩の混合によって境界部にカルサイトが析出し、空隙の閉塞が計算され、上記の現象を再現することができた。

一方、セメント改良土における二酸化炭素の影響については、まず、母材の鉱物分析を行い、安定した標準試験用の材料と考えられている豊浦砂においても非晶質のシリカが含まれ、Chapelle試験からある程度のポゾラン反応性を有していることが確認された。このため高温で長期間の養生を行った場合には母材である豊浦砂のポゾラン反応が促進され、有意な強度増加がもたらされることが確認された。養生後のセメント改良土は、外部への自由水の蒸発とともに含水比が低下してサクシオンが増加するとともに、大気中の二酸化炭素との反応によって炭酸化が進行することが確認された。封緘養生や含水比を変化させた試験体の一軸圧縮強度試験の結果から、サクシオン、炭酸化、水和反応、

ポゾラン反応の影響割合を定量的に分析した。母材に粘土分を含む場合にはポゾラン反応の影響が増加するが、炭酸化による強度増加の影響が小さくなった。特に、膨潤性粘土鉱物であるモンモリロナイトを含有する場合には、乾燥に伴い長期強度が減少していく傾向が確認された。これは、初期に湿潤状態にあった試料が乾燥とともに収縮し、また、炭酸化についても水和物のうちC-S-Hの分析をもたらしためと考えられた。

セメント改良土における二酸化炭素との反応、母材となる土の鉱物組成の影響についても地球化学モデルGEMSを用いた検討を行った。炭酸化やポゾラン反応による水和物組成の変化によって固相の体積が変化し、基本的には炭酸化によって空隙率が減少する傾向を示したが、その程度は小さく、単なる空隙率での評価ではなく、空隙構造の議論をすることが必要であることが示された。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

1. Ho, Lanh Si, Nakarai, Kenichiro, Duc, Myriam, Kouby, Alain Le, Maachi, Abdelhak, Sasaki, Takashi, Analysis of strength development in cement-treated soils under different curing conditions through microstructural and chemical investigations. Construction and Building Materials, 2018. 166: pp. 634-646. 査読あり

〔学会発表〕(計2件)

1. 半井健一郎: Let's Go Abroad! (第23回) スイス連邦 二度目のスイス渡航: 今回こそは研究成果を形に, 土木学会誌, 102(11), 2017.11, 36-39
2. Lanh Si Ho, Kenichiro Nakarai, Kenta Eguchi, Takashi Sasaki, Minoru Moriok, Effect of cement types on strength development of cement-treated soils, Geomate 2017, Mie, 21-23 November 2017

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等
ポールシェラー研究所(PSI)・廃棄物研究室
(LES) 年次報告書 Progress Report
Laboratory for Waste Management
Nuclear Energy and Safety Department
2016年:

<https://www.psi.ch/les/AnnualReportEN/2016.pdf>
2017年：
<https://www.psi.ch/les/AnnualReportEN/2017.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

半井 健一郎 (NAKARAI, Kenichiro)
広島大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10359656

(2) 研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

Kosakowski, Georg PD, Dr.

ポールシェラー研究所 (PSI)・廃棄物研究室 (LES)・Senior Scientist

〔その他の研究協力者〕

Churakov, Sergey Prof. Dr.

PSI・LES・研究室長, 教授

Van Loon, Luc Dr.

PSI・LES・グループ長

Gimmi, Thomas Dr.

PSI・LES・Scientist

Prasianakis, Nikolaos Dr.

PSI・LES・グループ長

Hax Damiani, Leonardo

PSI・LES・PhD Student

Kulik, Dmitrii Dr.

PSI・LES・Scientist

Luraschi, Pietro

PSI・LES・PhD Student

Duc, Myriam

IFSTTAR・GERS・SRO・Researcher

Koubyc, Alain Le

IFSTTAR・GERS・SRO・Researcher

Maachi, Abdelhak

IFSTTAR・GERS・SRO・PhD Student