

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289134

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

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

研究代表者

半井 健一郎 (Nakarai, Kenichiro)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10359656

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：有害物質(重金属, 放射性物質)の処理や処分におけるセメント系材料の利用技術に関して, コンクリート工学・地盤工学・環境化学の観点から総合的な検討を行った。セメント系材料におけるCsの挙動を分析し, 特にウッドチップ混入ポーラスモルタルに関しては, セシウムのフィルターとしての機能性を評価した。重金属汚染土壌の不溶化処理について, カルシウム/マグネシウム系複合材料による効果を検証した。ベントナイトとセメントからなる人工バリアにおいて, 粘土の間隙水組成とカルサイトの生成, 塩化物イオンの拡散に及ぼす閉塞効果を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Waste management for hazardous materials such as heavy metal and radioactive waste was investigated based on concrete engineering, geotechnical engineering and environmental chemistry. In the study on Cesium behavior in cementitious materials, for example, filter function of mortar with wood-chip aggregate was evaluated with contaminated solutions. For the heavy metal solidification/immobilization, the effect of cement-magnesium binder was verified. In the engineered barrier system consisting cement and bentonite, clogging effect by calcite precipitation at the interface was deeply discussed.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：土木材料 コンクリート 地盤 水環境 有害物質

### 1. 研究開始当初の背景

環境問題や資源枯渇問題を解決し、持続可能で安全・安心な社会を構築することは、現代の科学者・技術者の責務である。特に当時の日本では、東日本大震災によって発生した大量の災害廃棄物の処理、とりわけ放射能汚染物質の扱いが喫急の課題となっていた。

低環境負荷社会への取り組みや有害物質への対応は、近年、精力的に取り組まれてきた課題である。建設材料の中核をなすコンクリートと地盤の分野間では、再生品を含めた材料のやり取りはすでに数多く行われているが、分野間での知識の伝達はほとんど行われておらず、各材料の特徴が十分に活用されていない。たとえば、ウッドチップや廃瓦などは、材料固有の特徴を生かした配合と用途によって、複合材料としての性能を向上させられる可能性がある。各種要因が複雑に絡み合う環境問題や資源枯渇問題の解決のための材料活用技術開発と関連研究を実質的に展開するためには、従来の学術体系を超えた連携が必要不可欠である。

### 2. 研究の目的

コンクリート工学・地盤工学・環境化学の体系的統合によって問題解決型の学術的枠組みを再構築し、有害物質（重金属、放射性物質）の処理や処分による環境保全および環境修復を実現するためのセメント系材料の高度利用技術を開発する。

以下には本研究期間で達成を目指した具体的課題を示す。

#### (1) 各種材料を用いたセメント系複合材料における有害物質の挙動把握

産業廃棄物や災害廃棄物の処理・処分、さらには利活用の促進のためには、環境負荷低減という側面に加え、性能向上などの付加価値が求められる。本研究では、有害物質の処理や処分への適用の観点から、まず材料単体としての有害物質の吸着能を定量的に測定する。その上で、各種材料の組み合わせによって、セメント系材料の高性能化を図る。

#### (2) セメント系材料と地盤材料の組み合わせによる有害物質の封じ込め技術の開発

セメント系材料による有害物質（重金属、放射性物質）の封じ込め技術の高度化とその評価を行う。重金属に関しては、特にセメント系材料による不溶化および吸着を検討対象とし、土壌の物理化学特性を踏まえた対策技術の高度化を行う。時間スケールの影響に着目し、環境作用によるセメント水和物や重金属の形態変化を考慮した時間依存挙動を、逐次抽出法による化学形態分析により明らかにする。また、放射性物質に関しては、人工バリアにおける物質移行遅延効果技術を対象とし、ベントナイトとセメント系材料からなる複合システムの全体系の高度化を行う。

### 3. 研究の方法

以下の課題を設定し、研究を行った。

#### (1) 廃瓦を活用したセメント系材料の検討

廃瓦をコンクリート用骨材として活用することを目的に、廃瓦コンクリートの性能向上、あるいは、津波によって発生した災害廃瓦のように塩分を含有した場合の影響を検討するため、塩分を含有した廃瓦あるいは練混ぜ水に塩水を用いたコンクリートを作製した。含有させる塩分濃度を変化させたいうで、強度や剛性、収縮、空隙構造、水和生成物などの経時的な変化を測定し、分析を行った。

#### (2) ウッドチップを活用したセメント系材料の検討

ウッドチップを再生利用したセメント系材料として、ウッドチップ混入ポーラスモルタル(WPM)の放射性セシウム(Cs)に対する吸着機構を、閉鎖カラム内でのCs吸着性能の再現性、熱重量分析によるCaの形態予測、X線回折分析によるCaの形態分析、Cs吸着WPMの赤外吸収スペクトルによる官能基分析、WPM(および構成材料としてのウッドチップとモルタル)に吸着したCsの化学形態分析から検討した。

#### (3) セメント系材料中のセシウム(Cs)の挙動における炭酸化影響の検討

原子力発電所の事故に伴って放出した放射性物質のコンクリート構造物中での挙動を分析した。特に、炭酸化および骨材種類の影響を検討した。炭酸化影響の検討においては、あらかじめ炭酸化処理を行ったモルタルあるいはセメントペーストを用い、乾湿繰り返し条件における塩化セシウムの浸透挙動を分析した。また、セメントペーストの粉末を用い、Csの吸着挙動の分析を行った。

#### (4) セメント系材料を利用した地盤材料における検討

建設時に発生する掘削土や廃棄物埋立地盤中における重金属をセメント系材料の活用によって封じ込めるため、重金属の不溶化特性に関して、屋外曝露試験、ライシメータ試験、各種溶出試験等によって評価を行った。特に、長期的な溶出挙動の解明を目的として、系におけるpHや酸化還元状態の変化、共存イオンの存在、炭酸化の進行が重金属の存在形態に及ぼす影響を分析した。

#### (4) セメント系材料・地盤材料による有害物質の封じ込め技術の開発

建設時に発生する掘削土に含まれる人為・自然由来重金属や放射性セシウムによって汚染された廃棄物や土壌を対象として、セメント系材料、粘土系材料の活用によって適切に封じ込めるための各種実験的検討を実施した。重金属の溶出特性について、屋外曝

露試験，ライシメータ試験，各種溶出試験等によって評価を行った。また，セメント系材料による不溶化特性については不溶化処理と屋外曝露による存在形態の変化，セメント系材料，粘土系材料を利用した吸着層による封じ込め効果については，共存イオンの存在が吸着特性に及ぼす影響を分析した。

#### (5)放射性廃棄物処分施設におけるセメント系材料と粘土系材料の境界領域における検討

放射性廃棄物処分施設における，セメントペーストとベントナイトからなる人工バリアの安定性を検討した。異種材料の接触によって生じる化学的な勾配に伴い発生する境界面の変質に関して，熱分析や EPMA による元素分布測定，X 線回折などによって詳細に分析した。特に，ベントナイトに炭酸ナトリウムを事前混合しておくことによって，界面におけるカルサイトの沈澱を促進した。単に化学的な分析に留まらず，閉塞効果の検討を含めることし，塩化ナトリウム水溶液の浸漬によって，塩分浸透の観点から検討を行った。また，炭酸ナトリウムを混合した場合のベントナイト単体の基礎物性の変化として，膨潤性能を，接触試験の前後の試料を用いた一定拘束圧条件における膨潤率の観点から分析した。

### 4. 研究成果

#### (1)廃瓦を活用したセメント系材料の検討

廃瓦骨材に粗骨材の一部を置換することで，内部養生効果によってコンクリートの圧縮強度が増大した。また，塩分を混合することで，セメントの水和が促進された。これら従来から確認されていた知見に加え，廃瓦骨材と塩分を併用した場合には，両者の相乗効果により，圧縮強度がさらに増大し，早期脱型した場合でも十分な強度発現が得られることが示された。なお，廃瓦骨材と塩分を併用すれば，塩分量規制値内のごく少量の塩分混合であっても，大きな効果が得られた。

空隙構造と圧縮強度には，廃瓦や塩分を混合した場合でも高い相関があり，両者を併用した場合には，空隙構造が密になって圧縮強度が向上したものと説明できた。

廃瓦と塩分を併用した場合には，初期の反応促進によって自己収縮は増大するものの，乾燥収縮は大幅に抑制された。これは，蒸気圧降下によるものと考えられた。

#### (2)ウッドチップを活用したセメント系材料の検討

セシウム (Cs) に対するウッドチップポラスモルタル (WPM) の吸脱着特性について，ブロック試験体ではなく，粉碎 WPM をカラムに充填し，一定流量条件下で Cs の吸脱着特性を調査したところ，Cs の吸脱着が重金属

(例えば，銅) とは明確に異なることが突き止められた。

WPM に対する吸着容量は，銅が  $4.4 \times 10^{-4}$  mol/g なのに対し Cs が  $3.1 \times 10^{-6}$  mol/g であった。また，水溶液に含まれる金属イオン (pH6) の WPM の吸着速度は，銅に対し Cs は 3 倍程度速いことが分った。

赤外吸収スペクトルにより Cs イオンは WPM 内の OH 基にイオン交換吸着していることが分った。

WPM に吸着している Cs はイオン交換的吸着しており，その吸着速度は Cu イオンより早いことが分った。

WPM からの Cs の溶脱は，イオンサイズが近似している  $K^+$  と  $NH_4^+$  が有効であることが分った。

以上より，Cs イオンは重金属イオンとは異なり，コンクリートや土壌内での不溶化が生じない。従って，高効率なコンクリートや土壌による Cs イオンの吸着機能を向上させるためには，リグニンを含む廃材やその焼却灰等，イオン交換作用の増長する材料の付与が必要であると結論付けることができた。

また，実際の施工現場において Cs や重金属の溶出特性は，実験室レベルとは異なることから，オンサイトでの分析技術の開発と導入を積極的に行うことで，本研究の有用性はより強固に実証されるものと判断された。

#### (3)セメント系材料中のセシウム (Cs) の挙動における炭酸化影響の検討

炭酸化を受けていない場合には，Cs の吸着量は小さく，浸透深さは大きくなった。また，その後水の作用を受けると Cs のほとんどは外部に溶出した。

炭酸化が進行した場合は，炭酸化していない場合と比べ，多くの Ca がセメント系材料の内部へ侵入し，吸着量も多くなった。一方，乾湿繰り返しの影響をあまり受けず，水の作用による溶出量は少なくなった。

上記の浸透試験では，炭酸化の有無によって浸透量や吸着量に違いがみられたが，粉末試料を用いた吸着試験では吸着量の違いを確認することができなかった。これは，炭酸化領域における吸着量の pH 依存性を示唆するものと考えられた。

#### (4)セメント系材料を利用した地盤材料における検討

重金属の移動性について，特に，長期的な溶出挙動の解明を目的として，系における pH や酸化還元状態の変化が重金属の存在形態に及ぼす影響を，重金属の存在形態の分析によって解明した。

砒素の不溶化処理メカニズムに着目し，鉛等のカチオンと比較した不溶化メカニズムの差異，不溶化材の化学組成が及ぼす影響を明らかにした。

自然由来の重金属等の吸着・不溶化特性に及ぼす主要な共存イオンの検討を行った結

果,例えば Na 型ベントナイトによる放射性物質の吸着には従来指摘されていたカリウムイオンに加え,カルシウムイオンの影響も同程度大きいことを明らかにした.さらに,溶脱や炭酸化といった環境作用を受けた際の脱着・再溶出のポテンシャルを室内促進試験により明らかにした.

ヒ素は炭酸化によって溶出しにくい Fe 吸着態に転換するが,砂質土においては併せて水溶性態が増加し,溶出性が高くなる.一方,鉛は土質を問わず不溶化处理により交換性態の割合が低下し,炭酸化による影響もないことが明らかになった.

#### (4) セメント系材料・地盤材料による有害物質の封じ込め技術の開発

掘削土に含まれる自然由来の重金属の溶出特性について,特に,長期的な溶出挙動の解明を目的として,系における pH や酸化還元状態の変化が重金属の存在形態に及ぼす影響を,重金属の存在形態の分析によって解明した.

セメント系材料による砒素の不溶化处理メカニズムに着目し,鉛等のカチオンと比較した不溶化メカニズムの差異,不溶化材の化学組成が及ぼす影響,炭酸化による pH 低下が不溶化効果に及ぼす影響を明らかにした.ヒ素は炭酸化によって溶出しにくい Fe 吸着態に転換するが,砂質土においては併せて水溶性態が増加し,溶出性が高くなる.一方,鉛は土質を問わず不溶化处理により交換性態の割合が低下し,炭酸化による影響もないことが明らかになった.

吸着層による自然由来の重金属等やセシウムの吸着・不溶化特性に及ぼす主要な共存イオンの検討を行った結果,例えば Na 型ベントナイトによるセシウムの吸着には従来指摘されていたカリウムイオンに加え,カルシウムイオンの影響も同程度大きいことを明らかにした.さらに,溶脱を受けた際の脱着・再溶出のポテンシャルを室内試験により明らかにした.

#### (5) 放射性廃棄物処分施設におけるセメント系材料と粘土系材料の境界領域における検討

炭酸ナトリウムを混合したベントナイトとの接触によるカルサイトの生成には,混合量ではなく混合率が起因し,十分な閉塞効果を得るには,ある一定量以上のカルサイトの生成が必要であることが示された.また,その十分な量のカルサイト生成を得るには,ベントナイトへの炭酸ナトリウムの混合率が2%以上であると推測された.

また,ベントナイトの膨潤性能は,炭酸ナトリウムの混合率が増加するに従い低下するが,混合した炭酸ナトリウムがセメント系材料との接触によって消費されると,膨潤性

能は回復した.

以上より,カルサイトによる閉塞効果およびベントナイトの膨潤性能の維持の両立を果たすには,ベントナイトに混合した炭酸ナトリウムが消費されると仮定すると,混合率が2%の場合,効果が大きいことが示唆された.

今後,スイス PSI との国際的な共同研究によって,界面における物理・化学的な変質状況をより詳細に分析するとともに,数値解析によって現象を再現し,メカニズムを定量的に解明する.

#### 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7件)

- 1) 乾徹,片山真理子,勝見武,高井敦史,嘉門雅史:屋外暴露試験による自然由来重金属を含有する岩石の長期溶出挙動評価,材料,査読有,63(1),2014,pp73-78.
- 2) 横山勇気,半井健一郎,嶋倉ちづる,鯉淵清:飽和水酸化カルシウム水溶液作用下における無機材料混合ベントナイトの膨潤挙動,地盤工学ジャーナル,査読有,Vol. 10, No. 1, 2015, pp45-55.
- 3) Nguyen, C.L., Inui, T., Ikeda, K., and Katsumi, T., Aging effects on the mechanical property of waste mixture in coastal landfill sites, Soils and Foundations, 査読有, 55, 2015, pp1441-1453.
- 4) Kenichiro Nakarai and Tomomi Yoshida: Effect of carbonation on strength development of cement-treated Toyoura silica sand, Soils and Foundations, 査読有, Volume 55, Issue 4, 2015, pp857-865.
- 5) Masanobu Mori, Kenta Kotaki, Fumi Gunji, Naoyuki Kubo, Shizusa Kobayashi, Tsukasa Ito, Hideyuki Itabashi, Suppression of cadmium uptake in rice using fermented bark as a soil amendment, Chemosphere, 査読有, 148, 2016, pp487-494.
- 6) Masanobu Mori, Koji Nakano, Masaya Sasaki, Haruka Shinozaki, Shiho Suzuki, Chitose Okawara, Manuel Miró, Hideyuki Itabashi, Dynamic leaching and fractionation of trace elements from environmental solids exploiting a novel circulating-flow platform, Talanta, 査読有, 148, 2016, pp617-625.
- 7) 山中翔太,半井健一郎:廃瓦と塩分を併用したコンクリートの圧縮強度に及ぼす早期脱型の影響,コンクリート工学年次論文集, 査読有, 38 巻, 2016.7, 印刷中.

[学会発表](計11件)

- 1) Inui, T., Katsumi, T., Takai, A., and Kamon, M., Evaluating the long-term leaching characteristics of heavy metals in excavated

- rocks, 18th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering - Challenges and Innovations in Geotechnics, 2013.9.2, Paris France.
- 2) Inui, T., Katsumi, T., Takai, A., and Kamon, M., Factors affecting heavy metals leaching from excavated rocks with natural contamination, Coupled Phenomena in Environmental Geotechnics -From Theoretical and Experimental Research to Practical Applications-, 2013.7.1, Torino Italy.
  - 3) Nakarai, K., Shibata, M. and Sakamoto, H., Calcium leaching of cement paste in contact with bentonite mixed with carbonate for engineered barrier system, Fourth International Symposium on Life-Cycle Civil Engineering (IALCCE2014), 2014.10.19, Tokyo Japan.
  - 4) 小塚健祐, 半井健一郎, 小川由布子, 河合研至：炭酸ナトリウム混合ベントナイトと隣接したセメント系材料のイオン浸透性, 第 68 回セメント技術大会講演要旨 2014, pp.100-101, 2014.5, ホテルメトロポリタン(東京都豊島区)。
  - 5) 半井健一郎, 柴田真仁, 坂本浩幸：炭酸塩混合ベントナイトと隣接したセメントの溶脱と炭酸カルシウムの生成, 土木学会第 69 回年次学術講演会講演概要集, CS9-033, pp.65-66, 2014.9, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)。
  - 6) 山中翔太, 半井健一郎：廃瓦と塩分の併用によるコンクリートの初期強度増進と収縮低減, 土木学会第 69 回年次学術講演会講演概要集, V-321, pp.1207-1208, 2014.9, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)。
  - 7) Ikuto Hiratsuka, Masanobu Mori, Ken-ichiro Nakarai, Toru Inui, Hideyuki Itabashi, Adsorption of cesium ion onto woodchip-mixed porous mortar, The 8th Asia Pacific Symposium on Ion Analysis, 2015.9.1, Chiba Japan.
  - 8) Kin-ichi Tsunoda, Shoichi Aizawa, Masanobu Mori, Shunji Abe, Yuiko Ito, Kyuma Suzuki, Yumi Yuasa, Shun Watanabe, Hajime Arai, Hideki Tanaka, Toshihiro Kuge, Seiichi Nohara, Yoshitaka Minai, Yukiko, Okada, Seiya Nagao, Radiocesium Contamination in Lake Onuma on Mt. Akagi after the FDNPP Accident, The 8th Asia Pacific Symposium on Ion Analysis, 2015.9.1, Chiba Japan.
  - 9) Seo, A., Inui, T., Takai, A., Katsumi, T., et al., Effects of pH and anions on arsenic sorption of the soil enhanced by calcium/magnesium stabilizing agent, 14th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering, 2015.5.21, Montreal Canada.
  - 10) Inui, T., and Katsumi, T., Geotechnical

issues for developing coastal waste landfill, Tokyo Metropolitan University Kenkyukan Project Work Shop, 2015.12.1, Tokyo Japan, Invited lecture.

- 11) 重田空哉, 半井健一郎, 小川由布子, 河合研至：セメントペースト中のセシウム移動における炭酸化および乾湿繰返しの影響, 第 70 回セメント技術大会, 2016.5, ホテルメトロポリタン(東京都豊島区)。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究分担者：

森 勝伸 (Mori Masanobu)  
 群馬大学・大学院理工学府・准教授  
 研究者番号：70400786

乾 徹 (Inui Toru)  
 京都大学・地球環境学堂・准教授  
 研究者番号：90324706

### (3) 連携研究者

前川 宏一 (Maekawa Koichi)  
 東京大学・大学院工学系研究科・教授  
 研究者番号：80157122

河合 研至 (Kawai Kenji)  
 広島大学・大学院工学研究院・教授  
 研究者番号：90224716

板橋 英之 (Itabashi Hideyuki)  
 群馬大学・大学院理工学府・教授  
 研究者番号：40232384

勝見 武 (Katsumi Takeshi)  
 京都大学・地球環境学堂・教授  
 研究者番号：60233764