

地盤改良におけるセメント硬化不良の原因と対策

根岸敦規^{*1}・足立有史^{*2}・グエン ホン ソン^{*3}・山田 実^{*4}・北山博之^{*5}

盛土の崩壊や軟弱地盤の変状を未然に防止するために、セメントを混合して強度不足の地盤を改良することが広く行われている。本研究の対象となった地盤は、20世紀前半に鉱山から産出した捨石、鉱さいが集積されている「かん止堤」(集積場)であり、改正された耐震基準を満足するために地盤改良の必要性が生じた。想定したセメント添加量の試験練りにおいて、改良土が設計強度に達しないという問題が生じ、調査の結果、盛土中の亜鉛が原因で硬化不良を起こしていることが判明した。亜鉛の不溶化により硬化不良を防げることが確認できたため、種々の重金属不溶化剤を用いて検討した結果、硫化水素ナトリウムを添加して改良することが施工性、経済性も含め最適であることが判明した。

キーワード：セメント改良, 硬化不良, 重金属, 亜鉛, 不溶化剤, 硫化水素ナトリウム

1. まえがき

研究対象とした「かん止堤」(集積場)には16世紀から20世紀にかけて主に銀山として操業した日本有数の鉱山から集積した捨石および鉱さいが埋め立てられている。主な鉱石鉱物は黄銅鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、錫石、鉄重石で、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、錫、タングステン、ヒ素などの重金属が含有されている¹⁾。なお、鉱さい中には、選鉱で採取できなかったこれらの重金属が存在し、鉱山休止から長期間が経過した後の現在でも、浸透水には、基準を超える重金属が含まれるため、排水処理を継続している。

かん止堤とは鉱さい等を安定的に集積するための堤防の役目を果たす構築物である。本研究対象は、砂を主た

る築堤材料とする土かん止堤に該当するものである。かん止堤および集積場の安定度は、「鉱業上使用する工作物等の技術基準を定める省令の技術指針(内規)」²⁾、および、「捨石-鉱さいたい積場建設基準及び解説」³⁾において、以下の基準を満足する必要がある。

- ①レベル1地震動に対して、すべり安全率1.2以上
- ②レベル2地震動に対して、下流の重要構造物に重大な被害を生じさせないこと。
- ③被害防止措置として滑動量を抑制する場合には、滑動量0.5m未満を満足すること。

図-1に地盤改良対象場所の地質断面を示す。上記の基準を満足させるために、図-1に示すように当該地盤において一軸圧縮強さを、原地盤強度(100kN/m²未満)から改良箇所により、上段部:1,000kN/m²以上、下段部(上

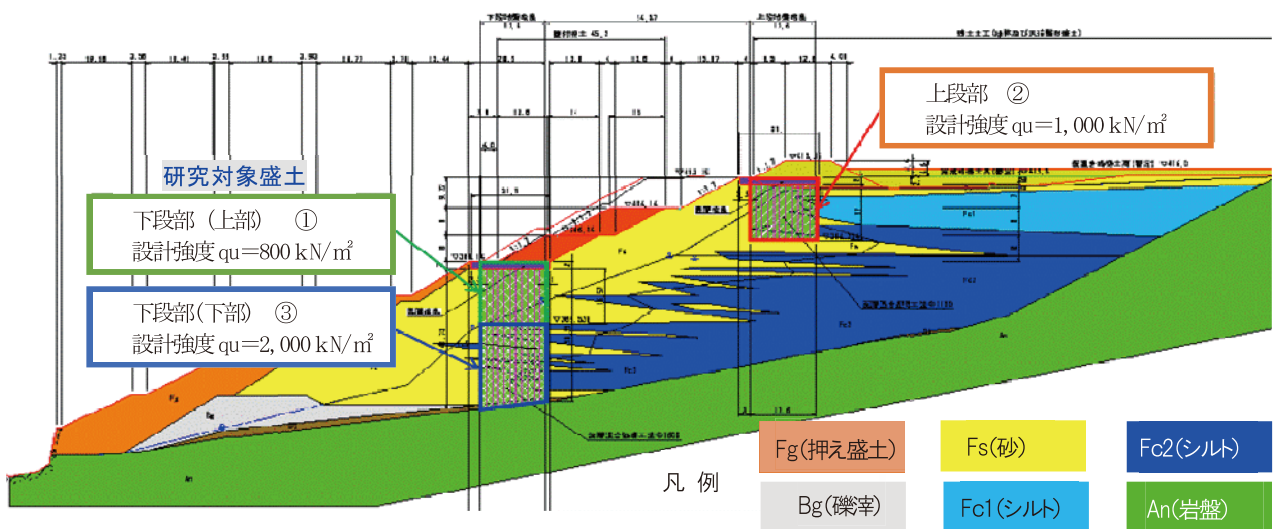


図-1 かん止堤地盤改良対象地質断面(下段部(上部)①が研究対象土)

*1 先端・環境研究部 *2 土木研究部 *3 技術第二部 *4 大阪支店 *5 三菱マテリアル株式会社

部) : 800kN/m²以上, 下段部 (下部) : 2,000kN/m²以上にする必要があったため, セメントによる改良を実施することとした。当該地盤に対するセメント添加量を決定するために, 改良対象土を用い, 配合試験を実施したところ, 下段部 (上部) の砂 (設計強度 0.8MN/m²) において, 硬化不良が認められた。今回, この硬化不良原因の推定と硬化不良土に対する改良手法を検討したので, 報告する。

2. 硬化不良の原因

2.1 セメントの硬化阻害要因

コンクリート硬化遅延剤の既往の研究^{4)~8)}から, セメント改良土の硬化不良の原因として考えられるのは, 無機物である銅, 鉛, 亜鉛などの重金属と有機物である砂糖に代表される多糖類の存在である。

セメントの初期の硬化反応には少量添加されている石膏が寄与しており, 式 (1) のようにアルミネート相 (C₃A) と石膏との反応によって, 水和反応と同時にアルミネート相の表面に析出する針状結晶のエトリンガイトによって硬化が進行する。また, セメント中のエーライト (C₃S), ビーライト (C₂S) は, 式 (2), 式 (3) に示すように, 水和物のほかに水酸化カルシウムを生成する。

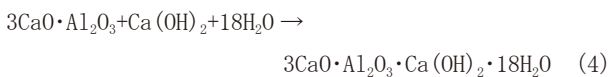
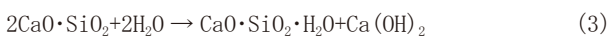
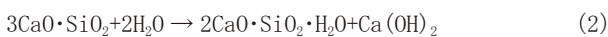
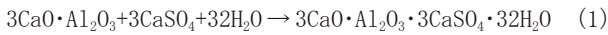


表 - 1 に各種金属の硫酸塩, 水酸化物の溶解度を示す。

表 - 1 各種金属の溶解度

金属	溶解度 (g/100g 水)	
	硫酸塩	水酸化物
カルシウム	0.255	0.173
銅	32.0	5.20×10^{-4}
鉛	3.84×10^{-3}	1.72×10^{-6}
亜鉛	53.8	1.62×10^{-4}

鉛は硫酸イオンと反応して, 石膏より溶解度の小さい不溶性の硫酸鉛を生成し, 式 (1) で示される初期硬化に必要な硫酸イオンを消費するため, 硬化不良を引き起こす原因となる。銅, 鉛, 亜鉛は水酸イオンと反応し, 水酸化カルシウムより溶解度の小さい化合物を生成す

る。その際, 式 (4) に示されるようにアルミネート相 (C₃A) の反応に必要な水酸化カルシウムの生成を阻害するために, 硬化を遅らせる作用があると考えられる。一方, 多糖類の場合は, Ca(OH)₂ との反応で生じるカルシウム錯塩の存在において硬化不良が生じる。これは, 硬化過程で必要となる水酸イオンの供給が断たれるためと考えられる。セメントと亜鉛の反応は, 鉛と異なり, 硫酸イオンと不溶性の化合物は生じないが, 水酸化物として不溶化物を生成する。土中の亜鉛がすべて水酸化物に置き換わると, 水酸化イオンが関与するセメントの水和反応は進行することになる。この現象のみ生じる場合は, 亜鉛による硬化不良は考えられるが, 指定材齢における硬化不良の原因とは考えにくいので, 別の硬化阻害機構の存在が疑われた。

2.2 亜鉛によるセメントの硬化阻害

図 - 2 に銅, 鉛, 亜鉛の pH による溶解度曲線を示す。銅はアルカリ側では難溶性の水酸化物で存在する一方, 鉛と亜鉛は pH = 10 付近で難溶性の水酸化物が生じ, 溶解度は最小になるが, さらに pH が上昇すると再溶解し, 鉛酸イオン, 亜鉛酸イオンで存在することがわかる。これは鉛, 亜鉛が両性金属であるため, その性質によるものである。

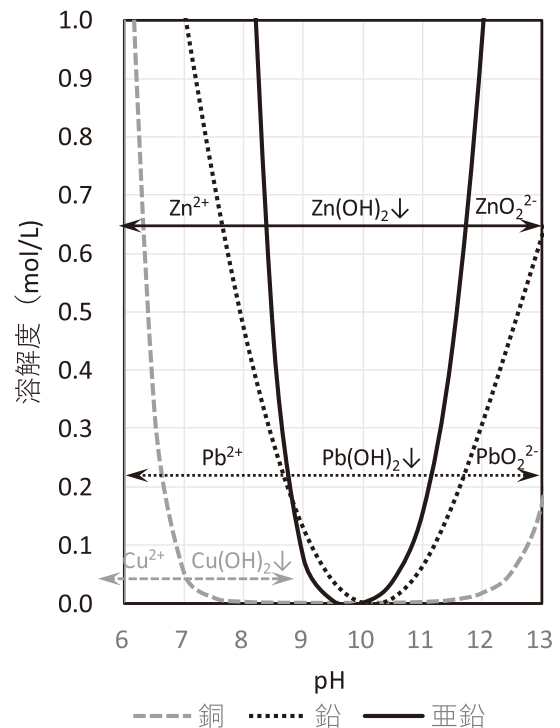


図 - 2 各種金属の溶解度曲線

セメントの水和反応液中の pH は生成する水酸化物により、一般的に 12 ～ 13 の高アルカリ側に位置する。図 - 1 における改良対象下段部（上部）（以下①と記す）、上段部（以下②と記す）、下段部（下部）（以下③と記す）の盛土中の銅、鉛、亜鉛の含有率（酸化物換算）を表 - 2 に、溶出量分析結果を表 - 3 に示す。表 - 3 に示すように、硬化に影響を与える銅、鉛、亜鉛の溶出量は硬化不良を起こした対象土①（砂質）において、含有量の合計が 1% を超え、このうち、亜鉛の溶出量が 0.5mg/L を上回っていた。

表 - 2 改良対象土の各種金属の酸化物含有量

対象土	含有率（酸化物換算）（%）			
	銅	鉛	亜鉛	合計
①（砂質）	0.238	0.107	0.690	1.035
②（砂質）	0.222	0.053	0.414	0.689
③（シルト）	0.118	0.088	0.350	0.556

表 - 3 改良対象土からの各種金属の溶出量

対象土	溶出量（mg/L）			pH
	銅	鉛	亜鉛	
①（砂質）	0.008	0.008	0.555	7.48
②（砂質）	0.002	0.002	0.528	7.71
③（シルト）	N. D.	0.005	N. D.	7.72

表 - 4 改良土からの各種金属の溶出量（σ 7）

対象土	溶出量（mg/L）			pH
	銅	鉛	亜鉛	
①（砂質）	0.012	0.224	0.554	11.90
②（砂質）	0.007	0.148	0.101	11.96
③（シルト）	0.007	0.338	N. D.	11.97

表 - 4 に対象土に対し実施したセメント改良試験において 7 日後の各種金属の溶出量分析結果を示す。表 - 4 に示すように硬化不良を起こした対象土①（砂質）において、亜鉛の溶出量が多くなっていることが判明した。セメントが硬化する領域（pH = 12）では図 - 2 から、鉛酸イオンが約 0.3mol/L、亜鉛酸イオンが約 1.0mol/L と多く存在するため、この亜鉛酸イオンがセメントの硬化に影響を及ぼしていることが示唆された。

セメント硬化過程で生じた珪酸カルシウム水和物（CSH ゲル）と亜鉛酸イオン（ZnO₂²⁻）は式（5）のように CSH ゲルの表面に付着した水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）と反応して亜鉛酸カルシウム 2 水和物（CaZn₂(OH)₆・2H₂O）を生じる。



生成した亜鉛酸カルシウム 2 水和物は水に不溶でかつ、式（4）に示すように、アルカリ刺激によりセメントの硬化を促進させる水酸化カルシウムの生成を阻害する。さらに、亜鉛酸カルシウム 2 水和物は、初期のセメントの水和反応で生成された CSH の表面を覆うように生成されるため、それ以降の水和反応が妨げられると考えられる。

以上のことから、今回の硬化不良の原因は、土に含有している亜鉛イオンとアルカリとの反応によって生じた亜鉛酸カルシウム 2 水和物が、セメントの硬化を妨げたためであると判断した。

3. 亜鉛による硬化不良の対策検討

セメント改良による硬化不良土において、その主原因は改良対象土の亜鉛と判明したので、硬化不良原因を除去するために亜鉛の溶出量低減薬剤の検討を実施した。

3.1 亜鉛の溶出量低減薬剤の検討

亜鉛のセメントとの反応を抑制するために、セメントと亜鉛が反応する前に亜鉛の溶出を抑制すれば、セメント硬化に寄与する水酸化カルシウムの生成が促進されることになる。まず市販されている重金属不溶化剤を用いて、その有効性を確認した。次に一般的な土と異なり、アルカリ状態になるセメント改良土中においても亜鉛と反応して不溶性の硫化亜鉛を生成する薬剤として、硫化水素ナトリウム（NaHS）を用いて、その有効性を確認した。その際、取扱いのし易さや、経済性も勘案し、フレーク状、液体状の硫化水素ナトリウム（NaHS）薬剤を用いて不溶化効果の試験を実施した。表 - 5 に検討対象土である硬化不良を起こした対象土①（砂質）の物性を示す。また、表 - 6 に溶出量低減薬剤として検討した不溶化剤の物性を示す。

表 - 5 改良対象土①（砂質）の物性

含水比（%）	湿潤密度（g/cm ³ ）	乾燥密度（g/cm ³ ）	粒度組成（%）			pH	強熱減量（%）
			礫	砂	細砂		
18.8	2.061	1.735	0	77	23	6.8	3.08

表 - 6 亜鉛不溶化剤の物性

不溶化剤	主成分	状態	pH	粘度（mPa·s）
市販 A（10%）	高分子系	水溶液	11.5	8.7
市販 B（1%）	// +NaHS	水溶液	11.3	23
NaHS（75%）	NaHS	フレーク	強塩基性	-
NaHS（25, 30%）	NaHS	水溶液	10 以上	6

(1) 試験方法

表-7に市販の薬剤に対する不溶化試験の配合を示す。不溶化剤は改良対象土重量比で2.0%添加，セメントは高炉B種を用い，添加量は300kg/m³，水セメント比は100%とした。

表-7 不溶化試験の配合

不溶化剤	添加量 (%)	セメント量 (kg/m ³)	水 (kg/m ³)
無添加	0	300	300
市販A	2.0	300	300
市販B	2.0	300	300

(2) 試験結果

試験結果を表-8に示す。市販A薬剤では，無添加と同様に硬化不良が確認された。市販B薬剤では材齢7日で若干の硬化不良は認められたものの，材齢28日では硬化が確認された。市販A薬剤に含まれる高分子系薬剤の主成分はジエチルジチオカルバミン酸塩であり，その効果はpHに依存することが文献⁹⁾に述べられている。すなわち亜鉛と結合した薬剤の溶解度は，pH=8で最小になり，pHの上昇と共に増大するため，セメント改良土のように高pH領域では十分に不溶化されず，硬化不良になったと考えられる。

市販B薬剤にもジエチルジチオカルバミン酸塩が含まれており，長期的な安定性に問題が生じる恐れがあるため，アルカリ領域でも硫化水素ナトリウムに着目して検討することとした。

表-8 市販薬剤の不溶化試験結果

不溶化剤	pH		亜鉛溶出量 (mg/L)		供試体の状態※ (材齢7→28)
	σ7	σ28	σ7	σ28	
無添加	11.90	11.97	0.554	0.176	×→×
市販A	11.92	12.00	0.743	0.514	×→×
市販B	11.94	11.81	1.028	0.076	△→○

※供試体の状態の凡例：○：硬化，△：やや硬化，×：硬化不良

3.2 亜鉛の硫化物による溶出量低減の検討

表-6に示したように，重金属の硫化物による固定化に対する不溶化剤として主に用いられる薬剤は，硫化水素ナトリウム(NaHS)である。硫化水素ナトリウムはフレーク(75%)と水溶液(25%, 30%)として販売されている。フレーク状の硫化水素ナトリウムは，土への添加に際し，水を加えて水溶液とする必要があるのに対して，水溶液の硫化水素ナトリウムは，現場で取扱い易い

ため，本検討には硫化水素ナトリウム25%溶液を用いることとした。最適な添加量を決定するために，セメント量と硫化水素ナトリウムの添加量を変化させて試験を実施した。

(1) 試験方法

本試験では3.1と同様に表-5に示した物性の土を用いた。表-9に本試験における配合を示す。原土以外の水セメント比は100%とした。硫化水素ナトリウムは，25%水溶液製品を用い，混練水は現場で実際に使用される沢水を用いた。混練時には，硫化水素ナトリウムと空気の反応により有毒な硫化水素ガスが生じる恐れがあるので，ガス検知管を用い，作業環境のモニタリングを実施した。

表-9 NaHSによる不溶化試験の配合

試験体	NaHS 添加量 (wt%)	セメント添加量 (kg/m ³)	測定項目※
原土	0	0	XRF, AA
無添加	0	200	〃, 強度
0.1-1	0.1	100	〃, 強度
0.1-2	0.1	200	〃, 強度
0.1-3	0.1	300	〃, 強度
0.2-1	0.2	100	〃, 強度
0.2-2	0.2	200	〃, 強度
0.2-3	0.2	300	〃, 強度
0.3-1	0.3	100	〃, 強度
0.3-2	0.3	200	〃, 強度
0.3-3	0.3	300	〃, 強度

※測定項目凡例：XRF：含有量測定，AA：溶出量測定

(2) 試験結果

表-10に試験結果を示す。目標強度を上回った配合と材齢に青色ハッチングを施している。亜鉛の溶出量に関して，原土およびセメントのみでの改良土においては，それぞれ0.425mg/L，0.416mg/Lと硬化不良の指標の0.5mg/Lに近い値であった。室内試験の材齢28日(σ28)の目標強度を1,600kN/m²に設定したが，これは安全率を2として改良対象土の設計強度の800kN/m²を2倍にしたものである。目標強度を満足したケースは，表-9中の0.2-3，0.3-2，0.3-3の試験体(赤太線囲み)のみであった。また，180日以降に目標強度に達したのは，0.2-2，0.3-1の試験体(青点線囲み)のみであった。表の最右欄に示したように，それ以外の配合においては，強度の若干の伸びは認められるが，360日を経過しても，目標強度の13.3～21.1%程度しか発現しなかった。

表-10 硫化水素ナトリウムによる不溶化試験結果

試験体	NaHS 添加量 (wt%)	セメント 添加量 (kg/ m ³)	亜鉛 含有量 (%)	溶出量 (mg/L)		一軸圧縮強度 (kN/ m ²) (N=3 の平均値)					σ 360 での 目標強度比 (%)
				σ 28	σ 360	σ 7	σ 28	σ 90	σ 180	σ 360	
原土	0	0	2.11	0.425 (初期値)		-	-	-	-	-	-
無添加	0	200	2.06	0.416	-	39.2	74.4	-	-	-	-
0.1-1	0.1	100	2.09	0.210	0.066	61.4	84.9	128	160	260	16.3
0.1-2	0.1	200	2.04	0.116	0.057	58.4	99.8	147	171	213	13.3
0.1-3	0.1	300	1.78	0.091	0.107	35.0	85.8	120	155	271	16.9
0.2-1	0.2	100	2.32	0.104	0.035	136	194	225	230	338	21.1
0.2-2	0.2	200	2.06	0.038	0.046	189	445	934	3,008	3,235	202.2
0.2-3	0.2	300	2.17	0.072	0.051	286	4,060	5,673	5,759	9,684	605.3
0.3-1	0.3	100	2.19	0.189	0.038	446	1,477	1,592	2,007	2,213	138.3
0.3-2	0.3	200	2.23	0.105	0.077	1,053	2,697	2,906	3,711	4,071	254.4
0.3-3	0.3	300	2.00	0.084	0.083	1,169	2,798	3,196	4,071	7,641	477.6

凡例 ■ : 目標強度以上, □ : 材齢 28 日で目標強度以上, □ : 材齢 180 日で目標強度以上

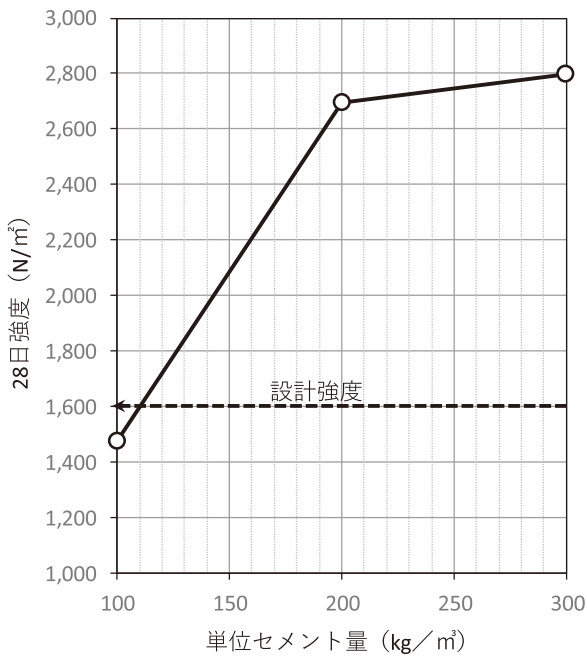


図-3 NaHS 0.3%添加時の単位セメント量と 28 日強度の関係

経済性に関しては配合試験結果から得られた薬剤の添加量と排出土の産業廃棄物処理費用より検討した。材齢 28 日において、目標強度を満足した 3 配合 (試験体 0.2-3, 0.3-2, 0.3-3) において、セメント添加量とそれに伴う産業廃棄物の排土量などを考慮して、硫化水素ナトリウムの添加量を 0.3% に設定した。またセメント量は、図-3 に示すように、目標強度を満足する添加量 100kg/m³~200kg/m³ の比例配分で求め、得られた 108kg/m³ から安全側を見て、120kg/m³ の配合で改良する

ことを提案した。なお、混練時の作業環境を確認するために実施した硫化水素ガス濃度測定は、作業環境基準の 10ppm 未満を満足する結果であった。

4. あとがき

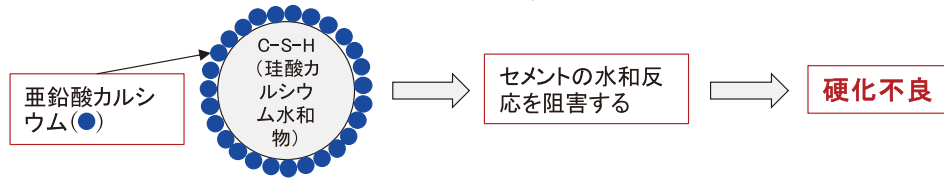
本工事におけるセメント改良土の硬化不良の原因としては、対象土に含まれているセメント遅延効果のある銅、鉛、亜鉛などの重金属であると考えられた。さらに、いくつかの試験の結果、セメント改良体のアルカリ環境における亜鉛の挙動に起因していることが明らかとなった。

亜鉛の不溶化剤については、現場での取扱いのし易さや経済性を考慮して、硫化水素ナトリウムをセメントと同時に添加して改良することが最適であることが明らかになった。硬化の阻害効果と硫化水素ナトリウムによる硬化不良抑制効果の模式図を図-4 に示す。

今後は、現場での品質管理手法として、硫化水素ナトリウムの添加量を簡易的に測定するために、下水道の水質検査に用いられる、溶存硫化物検査キットを用いる方法を提案しており、現場に適用して、データを蓄積している段階である。

また、本現場で地盤改良に用いられる深層混合改良掘削機は地盤への改良材の投入・混合に伴い機械の掘削軸に螺旋状の排出翼が取り付けられており、掘削深度に対応した改良土の一部が、迅速に排出できる機構となっている。そのため、排土中のセメント成分、重金属成分、硫化物濃度を迅速に把握することで、改良体の品質を推定することができる。写真-1 に下層部地盤改良状況を示

- ① セメント中のカルシウムと水酸化亜鉛が反応してできる亜鉛酸カルシウム(●)がセメント水和物C-S-Hを覆うように生成されることで、その後の水和反応を阻害する。



- ② 硫化水素ナトリウムが亜鉛イオンと反応し硫化亜鉛を生成する(亜鉛酸カルシウムの生成はない)ため、亜鉛酸カルシウムがC-S-Hを覆うことなく、水和反応に影響を与えない。

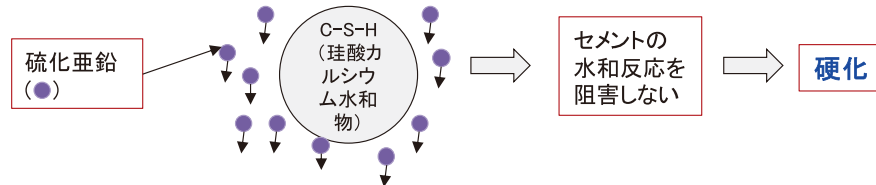


図-4 硬化不良のメカニズムと不溶化剤の効果

す。施工時には、掘削改良時の排土に含まれている水分を抽出し、その中に含まれている、pH、溶存硫化物濃度、亜鉛イオン濃度などを現場で迅速に分析し、改良体の硬化状況を推定するためのデータの蓄積を図っている。これら品質管理手法に関しては別報で報告する予定である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、宇部三菱セメント(株)大阪土質試験室の方々には膨大な試験を実施していただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 田中 威, 森 洋, 佐々木 薫: 生野鉱山の地質 鉱床, 特に金銀鉱床について, 鉱山地質, Vol. 21, No. 106, pp. 162-173, 1971
- 2) 経済産業省: 鉱業上使用する工作物等の技術基準を定める省令の技術指針 (内規), 平成 24 年 11 月
- 3) 通産省立地公害局: 捨石 - 鉱さいたい積場建設基準及び解説, 昭和 57 年 12 月
- 4) 竹内徹, 長瀧重義: 超遅延剤を用いたコンクリートの特性, コンクリート工学, Vol. 37, No. 11, pp. 9-19, 1999
- 5) 上中一真, 齊藤忠, 藤井隆史, 綾野克紀: モルタルの凝結に銅化合物および亜鉛化合物が与える影響, セメント・コンクリート論文集, Vol. 68, No. 1, pp. 164-170, 2014
- 6) 中原万次郎, 笠井順一, 宮川継男, 青木繁樹, 国友義和, 門倉利夫: ボルトランドセメントおよび焼セッコウの凝結におよぼす銅, 亜鉛, 鉛などの化合物および

砂糖の影響, Gypsum & Lime, No. 41, pp. 25-32, 1959

- 7) Werner Lieber: Supplementary Paper II-22 The Influence of Lead and Zinc Compounds on the Hydration of Portland Cement, Proceedings of The Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement Tokyo, 1968
- 8) 下坂建一, 田中久順: セメントの諸物性に及ぼす酸化亜鉛の影響, 宇部三菱セメント 研究報告, No. 6, pp. 1-9, 2007
- 9) 橋本茂: ジエチルジチオカルバミン酸による重金属処理, 全国公害研会誌, Vol. 4, No. 1, pp. 11-16, 1979



写真-1 下層部地盤改良状況

Causes and countermeasures for poor cement hardening in ground improvement

Atsunori NEGISHI, Yuji ADACHI, Nguyen Hong Son, Minoru YAMADA and Hiroyuki KITAYAMA

In order to prevent the collapse of embankments and the deformation of soft ground, cement is mixed to improve ground with insufficient strength. The target ground of this study was an earth dam in which rubble and slag produced from mines in the first half of the 20th century had been deposited as landfill, and it became necessary to improve the ground in order to satisfy the revised seismic standards. In the mixing test of the amount of specified cement added, there was a problem that the improved soil did not attain the design strength. As a result of the analysis, it became clear that zinc contained in the soil caused poor curing. It was confirmed that the decrease in strength can be prevented by insolubilizing zinc. As a result of investigating the insolubilizing effect of various heavy metal treatment agents, it was clarified that adding sodium hydrogen sulfide at the same time as cement to improve the hardening is optimal for workability and economy.