

酸性抗廃水によるセメントペーストの化学的劣化に関する一実験

An experiment on chemical deterioration of cement paste by acid mine drainage

北海道大学大学院環境創生工学専攻 ○学生員 藤井謙一 (Kenichi Fujii)
北海道大学大学院環境創生工学専攻 正 員 佐藤清彦 (Yasuhiko Sato)

1. はじめに

コンクリートは様々な環境下で使用される材料であるが、過酷な環境に曝露されると劣化が顕在化する。コンクリートの主な劣化機構として、中性化、塩害、凍害、化学的劣化が挙げられる。その中でも酸性環境下におけるコンクリートの化学的劣化は、温泉地、鉱山跡地などで深刻な問題となっている。

硫酸や硫酸塩によるコンクリートの化学的な劣化に関する研究¹⁾²⁾³⁾はこれまで数多くなされているが、硫酸と硫酸塩が同時に作用する環境下でのコンクリートの劣化メカニズムに関する研究は皆無に等しい。

そこで本研究は、硫酸と硫酸塩が共存する酸性坑排水によるコンクリート劣化のメカニズムを明らかにするための基礎的な実験を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究ではセメントペーストを使用した。セメントペーストは早強ポルトランドセメントを使用し、水セメント比（以下 W/C）は 50% で作製した。曝露するために使用した溶液は、旧幌別硫黄鉱山から排出される処理前の酸性坑排水である。使用した酸性坑排水の成分表を表-1 に示す。

表-1 酸性坑排水成分

pH	T-Fe*(mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	As(mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
1.8	345	301	9	2350

※T-Fe:全鉄濃度

2.2 実験供試体

本研究では、まず 40×40×160 mm の角柱のペーストを打設した。打設後 24 時間湿潤養生した後に脱型した。脱型後 10 日間水中養生を行い、湿式コンクリートカッターにて 2×20×40 mm に切断し、これを実験供試体として使用した。

2.3 曝露方法

本研究では曝露期間を 3 時間、6 時間、12 時間、1 日、3 日、5 日、10 日とし、各期間に 2 つの供試体を曝露した。曝露期間中、溶液をマグネティックスターラーにて攪拌した（図-1）。なお、本研究では、溶液の成分変化とセメントペーストの成分変化の両面から劣化機構を検討することを目的としているため、溶液の交換は行わなかった。



図-1 実験状況

2.4 測定項目

坑廃水によるセメントペーストの劣化をより詳しく考察するために、曝露供試体と曝露溶液それぞれを化学分析した。以下に調査・分析項目を示す。

(1) 外観観察及び質量変化

変色状況や断面欠損状況を目視により調べ、絶乾状態での質量変化を調べた。

(2) 曝露溶液の硫酸イオン濃度

曝露終了後、曝露溶液の硫酸イオン濃度を陰イオンクロマトグラフィー⁴⁾⁵⁾で測定した。

(3) 曝露溶液の pH

曝露終了後、曝露溶液の pH を pH センサーにより測定した。

(4) 供試体の水酸化カルシウム濃度

曝露終了後、曝露したセメントペースト中の水酸化カルシウム及び炭酸カルシウム濃度を TG/DTA⁶⁾にて測定した。

3. 結果と考察

3.1 外観と質量変化

外観の変化写真と質量変化を図-2、図-3 に示す。曝露直後から供試体表面に茶褐色の物質が析出した。この物質は溶液中にある硫酸鉄とセメントペースト中のカルシウム化合物が反応して生成された水酸化鉄（III）であると考えられる。水酸化鉄（III）は茶褐色の物質である。また、溶液の pH が 7 以上である 3 日後以降は茶褐色の物質の上に白色の物質が析出した。これは供試体中の水酸化カルシウムと溶液中の硫酸、硫酸鉄が反応し、生成された石膏であると考えられる。

質量変化は曝露 3 日以降の質量が増加した。水酸化カルシウム 1mol から石膏 1mol が生成され、水酸化カルシウムの式量は 74.09g/mol であり、石膏は 136.14g/mol である。このため供試体質量が増加したものと考えられる。

3.2 曝露溶液の硫酸イオン濃度

曝露期間による曝露溶液中の硫酸イオン濃度の変化を図-4 に示す。曝露期間 12 時間までは硫酸イオン濃度が比較的速く減少していき、1 日目以降は曝露初期の段階と比べると緩やかな減少で、曝露期間に対しほぼ直線的に減少していくという結果が得られた。これは、1 日目までは硫酸と硫酸鉄に含まれる硫酸イオンが反応し、1 日目以降は硫酸鉄が消費されたため反応が緩やかになったと考えられる。

3.3 曝露溶液の pH、水素イオン濃度

曝露期間による曝露溶液中の pH と水素イオン濃度の変化を図-5、図-6 に示す。水素イオン濃度変化は曝露期間 1 日まで急速に減少する結果が得られた。この結果と 3.3 の結果から 1 日目までは硫酸と硫酸塩による反応が同時に起こっていると考えられる。また、pH が曝露期間 2 日目、3 日目の間に 7 以上になっているが、硫酸イオン濃度はそれ以降も減少し続けていることから、硫酸イオンによる反応が酸よりも遅く、

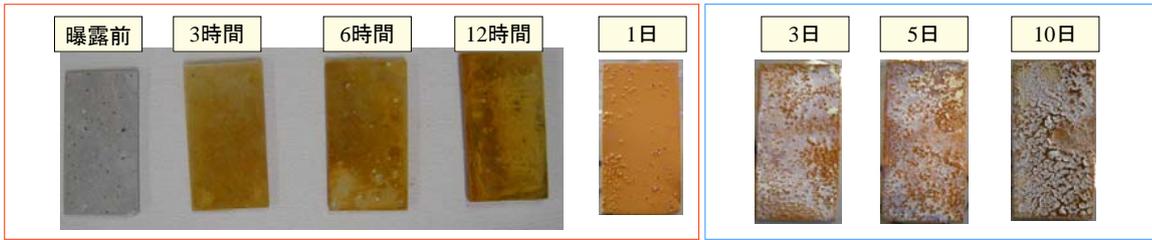


図-2 供試体写真

持続することがわかる。

3.4 供試体の水酸化カルシウム濃度

曝露期間による供試体中の水酸化カルシウム濃度の変化を図-7に示す。また、硫酸イオン濃度の変化の全てが水酸化カルシウムとの反応により起こったと仮定した時の水酸化カルシウム濃度変化を図-7中に青線で示す。溶液とセメントペースト中の水酸化カルシウムの反応は次の式(1)、(2)であると考えられる。



この2式から水酸化カルシウム量(mol)の変化は硫酸イオン量(mol)の変化と等しいことがわかる。その変化量から水酸化カルシウム濃度(重量%)の変化を計算した。実験結果と計算結果から、曝露1日以降の水酸化カルシウム濃度が計算値と大きく異なる。これは水酸化カルシウムが化学反応のみで減少しているのではなく、溶液中に溶脱していると考えられる。また、水素イオン濃度が激しく変化している1日目までは溶脱が起らず、水素イオン濃度の変化が緩やかになった1日目以降に溶脱が激しく起こると考えられる。

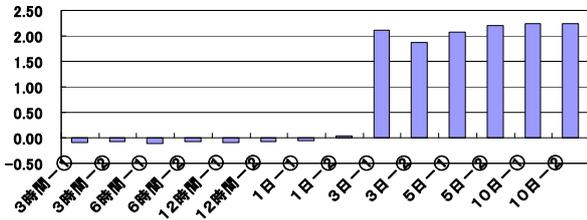


図-3 質量変化

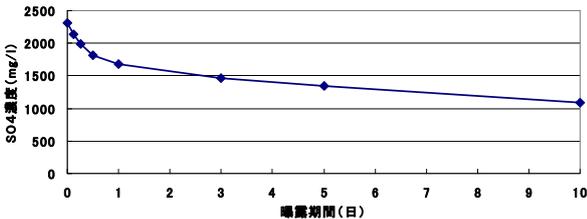


図-4 硫酸イオン濃度の変化

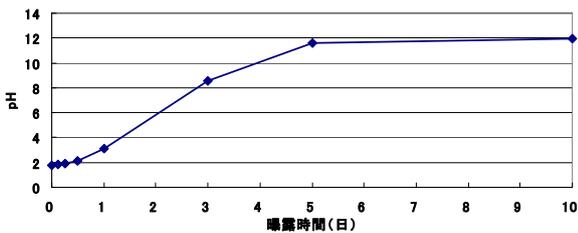


図-5 pHの変化

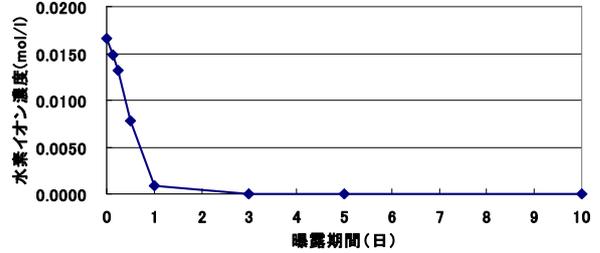


図-6 水素イオン濃度の変化

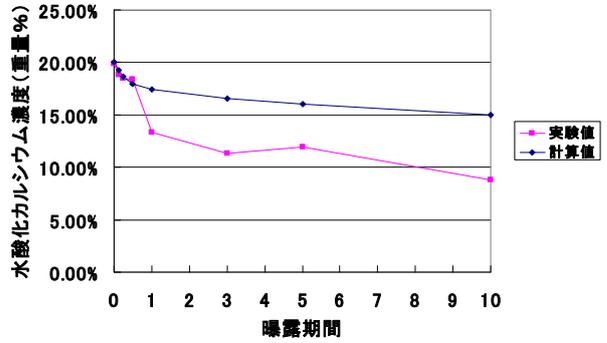


図-7 水酸化カルシウム濃度の変化

4. まとめ

- (1) 硫酸と硫酸塩が共存する溶液中でのセメントペーストの劣化は、酸による劣化と硫酸塩の反応の後に硫酸イオンによる劣化が見られることが確認された。
- (2) セメントペースト中の水酸化カルシウムは溶液中の水素イオン濃度が激しく減少している時は溶脱が起らず、水素イオン濃度の減少が穏やかになると激しい溶脱が起こることが確認された。

参考文献

- 1) 宮本慎太郎：セメント硬化体の硫酸劣化メカニズムに関する基礎的研究、コンクリート工学年次論文集、vol.30, No.1, 2008
- 2) 社団法人セメント協会：コンクリートの耐久性、pp.101-120, 2002
- 3) 藏重勲：硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性、コンクリート工学年次論文集、vol.22, No.1, 2000
- 4) 日本工業規格：イオンクロマトグラフ分析通則, JIS K 0127, 2001
- 5) 小林一輔：コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法, 森北出版, pp.95-140, 1998