モルタルからの重金属溶出の長期予測手法

広島大学大学院　正会員　河合研至
広島県　正会員　○賀谷剛志
広島大学大学院　学生員　松村健司

1. はじめに

セメントコンクリート分野において、フライアッシュや高炉スラグといった産業副産物のコンクリート材料への利用が資源有効利用の観点から行われており、近年ではエコセメントの開発や再生骨材等に関する研究が行われている。また、性能照査型設計法への設計法の移行に伴い、これまで利用できなかった他産業の廃棄物や都市ごみ焼却灰等が材料としての性質を満足すればコンクリート材料へ利用が可能となる。しかしセメント、廃棄物中には重金属が存在しており、コンクリート構造物から重金属等の有害物質が溶出してくる危険性が懸念される。コンクリート構造物は供用期間が長いため、重金属の溶出を長期的に予測することができる手法を検討する必要性がある。

本研究は、重金属を含有させたモルタル供試体を浸せき試験に1年間供し、重金属溶出量を測定した。また、供試体からの重金属溶出を3次元差分法により解析し、実際の溶出挙動との比較検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では重金属を含有させたモルタル供試体を作製し、実験に供した。着目重金属として銅および亜鉛を選定した。セメントには早強ポルトランドセメント（HC)、細骨材には6号および7号珪砂（混合比率は質量比で6号:7号＝40:60)、練混ぜ水には純水を使用した。投入した重金属の量は単位量で8kg/m^{3}とし、供試体作製時に銅は試薬の塩化銅（II）二水和物（$CuCl_2 \cdot 2H_2O$）を練混ぜ水に溶解させ、亜鉛は試薬の塩化亜鉛（$ZnCl_2$）を粉体のまま、モルタルに投入した。モルタルの水セメント比は0.4および0.6とした（以下、それぞれをCu4、Cu6、Zn4、Zn6と記述)。

2.2 実験方法

本研究では、浸せき試験としてタンクリーチング試験を行った。2.1に示したモルタルを用いて4cmの立方体供試体を作製し、pH4の硝酸酸性溶液に浸せきさせた。溶液の容積と供試体の質量の比である液固比は5ml/gとした。0.25、1、2.25、4、9、16、36、64、81、100、256、365日でそれぞれ溶液を採取した。なお、溶液採取量は50mlとし、容器内の溶液量を一定とするため採取した溶液と同量のpH4硝酸酸性溶液を加えた。溶液の分析については原子吸光法により分析溶液中に含まれる重金属濃度を測定した。また、材齢64日には供試体を回収し、供試体の水溶性重金属量をJCI-SC4（硬化コンクリートに含まれる塩分の分析方法）に準用して求めるとともに、供試体の細孔構造を把握するため、水銀圧入法により供試体の細孔容積を測定した。

3. 解析概要

3.1 解析対象

解析対象は浸せき試験に供した立方体供試体とし、供試体の対称性を考慮して図1に示すハッチング部分について解析を行った。解析対象の範囲について、x、y、zそれぞれの方向に100分割、すなわち1つの微小要素が1辺0.2mmの立方体となるように分割し、総要素数は5050個となる。

3.2　解析方法

本研究では、重金属溶出現象を重金属の濃度勾配を駆動力とする拡散現象とみなし、3 次元差分法によって計算を行った。したがって、支配方程式は下式で示される拡散方程式である。なお、初期条件として、溶媒の重金属濃度は 0 mg/mm³ とした。

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2})$$

ここで、C は重金属濃度、D は重金属拡散係数である。

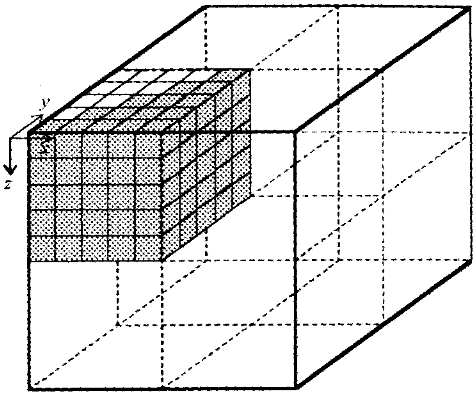

図 1　解析対象の略図

4.　結果および考察

浸せき試験によって得られた重金属溶出量と解析結果をそれぞれ比較したグラフを Cu については図 2 に、Zn については図 3 にそれぞれ示す。なお、ここで図中縦軸の溶出量は、試料質量に対する溶出金属量を表す。

それぞれのグラフを見ると、解析値は実験値を比較的よく表現できていると考えられる。このことから 3.2 で示した式を用いることにより、浸せき試験を解析的に評価することができると言える。

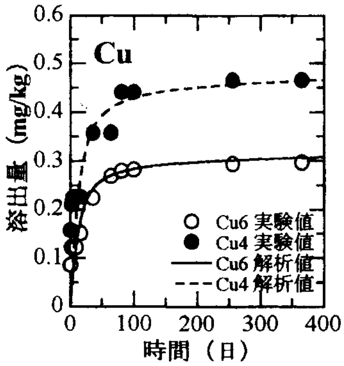

図 2　実験および解析結果

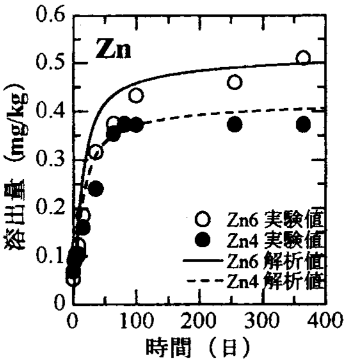

図 3　実験および解析結果

表 1 に解析に用いた重金属拡散係数と供試体内部の重金属濃度の初期条件および水溶性試験結果と細孔容積から計算した水溶性重金属濃度を示す。水溶性重金属濃度は水溶性重金属量がモルタルの細孔中に全て存在しているとして計算したものである。解析に用いた重金属拡散係数は見かけの拡散係数である。初期条件と水溶性重金属濃度を比較すると、Cu、Zn いずれの重金属についても初期条件のほうが大きくなっている。したがって、この結果は経時的には水溶性試験で得られる水溶性重金属量よりも多くの重金属が溶出していることを示している。

表 1　解析条件および試験結果

	重金属拡散係数 cm²/s	初期条件 mg/mm³	水溶性重金属量 mg/g	細孔容積 ml/g	水溶性重金属濃度 mg/mm³
Cu4	0.95×10^{-10}	10.05×10^{-5}	0.004096	0.052	7.878×10^{-5}
Cu6		6.646×10^{-5}	0.003197	0.0771	4.146×10^{-5}
Zn4	0.85×10^{-10}	8.846×10^{-5}	0.000898	0.0596	1.507×10^{-5}
Zn6		10.58×10^{-5}	0.001299	0.0894	1.453×10^{-5}

本研究での解析では、セメントによる重金属の固定や重金属溶出の pH 依存性、他のイオンとの相互関係などは考慮されていない。それらを解析に取り入れることが今後の課題であると考えられる。

5.　結論

重金属溶出の長期的予測をする上で、基本となる支配方程式の妥当性は、実験結果を通じて確認することができた。ただし、本研究の範囲では、実現象を単純化した支配方程式を用いており、その他の要因を考慮した解析的検討が今後必要となる。