

セメント硬化体中における重金属の固定形態

広島大学大学院 河合研至

広島大学大学院 松村健司

広島大学大学院 ○田野彰一

1. はじめに

近年のセメント・コンクリート分野における環境負荷低減に向けた動きや、設計法の性能照査型への移行に伴い、今後廃棄物等のコンクリート材料への有効利用は一層促進するものと予想される。しかしながら、廃棄物等の中には重金属をはじめとする有害物質が存在する可能性があるため、将来コンクリート構造物からの重金属溶出といった二次的環境問題の発生が懸念される。

そこで、本研究ではコンクリート構造物に対する重金属の適切な溶出評価方法の確立の為、コンクリートからの重金属溶出の重要な因子であると考えられるセメント硬化体中における重金属の固定形態について考察を行なった。

2. 実験概要

2.1 試料

意図的に重金属を添加したセメントペーストを作製し、粉碎したものをそれぞれの分析の試料とした。

セメントは普通ポルトランドセメント、練混ぜ水は、水道水中のイオンの影響を避けるため純水を用いた。重金属は銅、亜鉛、鉛の3種類に着目し、それぞれセメント量の外割で1%を添加した。セメントペースト作製時に、銅は試薬の塩化銅二水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を練混ぜ水に溶解させ、亜鉛及び鉛は、試薬の塩化亜鉛(ZnCl_2)及び塩化鉛(PbCl_2)を粉体のまま、セメントペーストに添加した。また、水セメント比は0.3、0.4、0.5の3種類とした。以下、記号でCu3=(銅を添加した W/C=0.3 の試料)の様に表記する。作製したセメントペーストはプラスチック容器に充填させ、室温 20℃、相対湿度 90%で 28 日間封緘養生を行なった。

2.2 実験方法

X線回折分析、熱分析及び走査型電子顕微鏡(以下、SEM)による観察を行ない、セメント硬化体中における重金属の固定形態についての検討を行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 X線回折分析

Cu3、Zn3 及び Pb3 の X 線回折分析の結果を図-1に示す。重金属の添加量がそれぞれセメント量の 1%と少ないため、重金属の化合物を明確に同定することは困難であった。

Cu3 においては、銅の化合物を明確に同定することはできないが、水酸化銅を示す回折角の位置にピークが認められた。そこで、銅はセメント硬化体中で水酸化銅の形態で存在するものと仮定し、標準添加法を用いて水酸化銅の量を定量することにした。そして、定量値より得られる銅の量と添加した銅の量とが等しければ、銅は水酸化銅の形態で固定されている可能性が大きいと考え得る。

図-2に標準添加法により得られる Cu3 における水酸化銅の検量線を示す。縦軸は水酸化カルシウムと水酸化銅の回折線強度比で、横軸は水酸化銅の標準添加量である。これより、セメントペースト試料に含有される水酸化銅

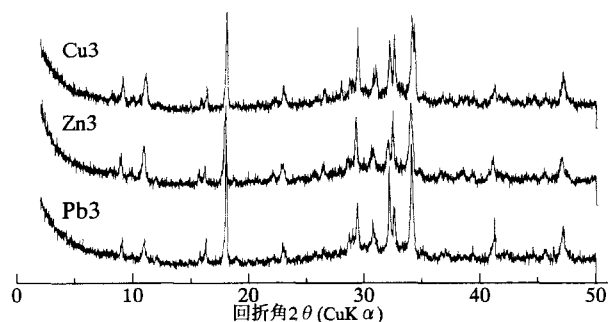
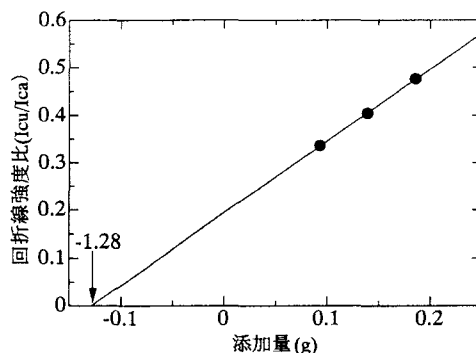


図-1: Cu3,Zn3,Pb3 の X 線回折図

図-2: Cu3 における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の検量線

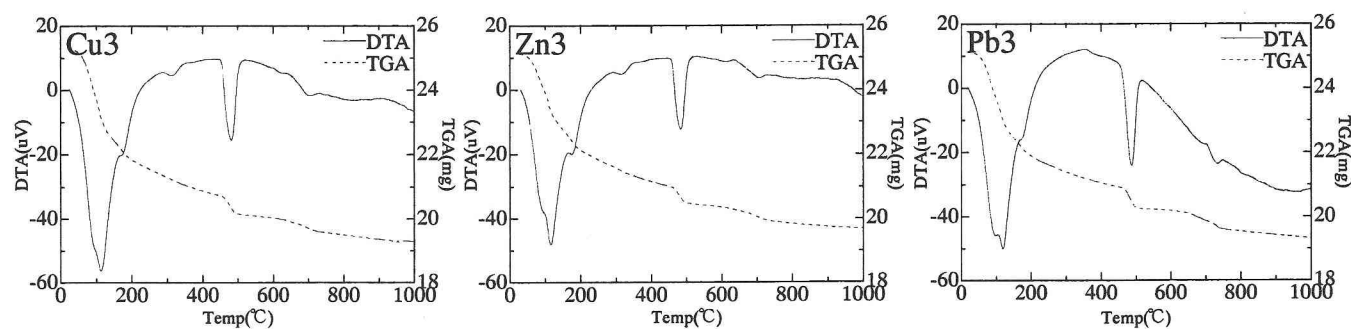


図-3: Cu3、Zn3、Pb3 の熱分析結果

の割合は約 1.28%であることがわかる。したがって銅原子は試料全体の約 0.83%を占めることになる。一方、実際に添加した銅の全体に対する割合は 0.76%であるから、定量値と実際の添加量はほぼ等しく、銅はセメント硬化体中で水酸化銅の形態で存在する可能性が大きいものと考えられる。

亜鉛及び鉛については、X 線回折分析ではセメント硬化体中での存在形態を明らかにすることはできなかった。

3. 2 熱分析

図-3に Cu3、Zn3、Pb3 の熱分析の結果を示す。Cu3 と Zn3 には大きな差異はないが、Pb3 の DTA の結果は他に比べて特徴的な結果となっている。したがって、鉛は銅、亜鉛とは異なる形態でセメント硬化体中に固定されるものと考えられる。ただし、図-3のような結果からその化合物を特定することはできなかった。

3. 3 走査型電子顕微鏡による観察

図-4に SEM による観察写真を示す。まず Cu3 においては重金属無添加のペーストでは観察できない粒状の化合物が見られる。この粒状の結晶をエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (以下、EDX)により元素分析した結果、銅が多く存在することがわかったため、これが銅の化合物ではないかと考えられる。EDX の結果が化合物組成を決定付けられるものではなかったため、銅が水酸化銅と

して固定されているか否かを確認することはできなかったが、田代らの論文¹⁾によると粒状の結晶が水酸化銅であるとされており、水酸化銅での固定の可能性は大きいと考えられる。

Zn3 は、針状結晶のものが多く存在していたのが特徴といえる。この針状結晶を EDX により元素分析した結果、塩素が検出されなかったため、添加した化合物即ち塩化亜鉛の形態で固定される可能性は小さいと考えられる。しかし、EDX により亜鉛を含む化合物の組成を同定することはできなかった。

Pb3 についても針状結晶が見られ、それを EDX により元素分析をした結果、鉛においても塩化物の形態で固定されていないことがわかった。しかし、鉛を含む化合物の組成を同定することはできなかった。

4. まとめ

以上の結果から、銅はセメント硬化体中に水酸化銅の形態で固定される可能性が大きく、亜鉛及び鉛は塩化物の形態では固定されないことがわかった。

参考文献

- 1) 田代忠一・大国公久・三野勝司/Ca₃SiO₅ の水和およびそのモルタル硬化体の微細構造におよぼす重金属酸化物の影響, セメント技術大会 32, pp. 82-85, 1978

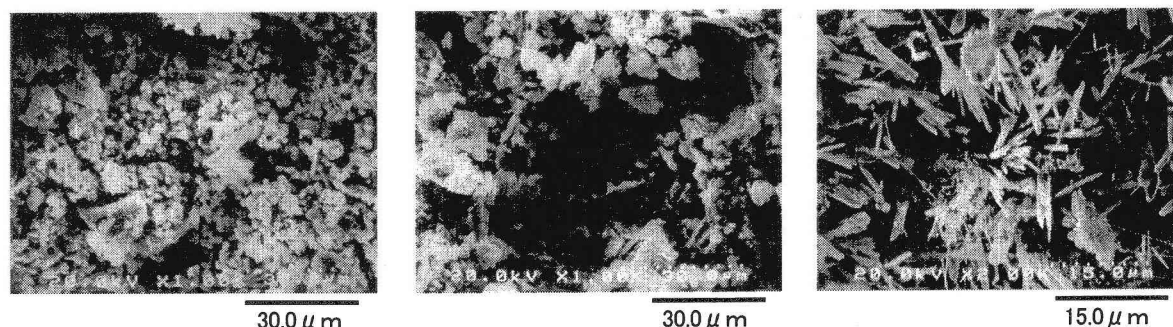


図-4: SEM 写真(左: Cu3、中: Zn3、右: Pb3)