

Ca(OH)₂を溶脱させたセメント硬化体中における 重金属の拡散及び吸着に関する研究

広島大学大学院工学研究科 学生会員 ○高谷隼人
広島大学大学院工学研究科 学生会員 菊地博満
広島大学大学院工学研究院 正会員 河合研至

1. はじめに

近年、環境問題が深刻視され、多くの産業種において環境負荷低減、循環型社会の確立に向けた方策が取られており、コンクリート分野においても都市ごみや産業副産物の有効活用などが行われている。しかし、産業廃棄物等には、重金属や環境ホルモンなど人体に悪影響を及ぼす物質が多く含有されており、これらの物質は基本的には熔融や焼却といった高温処理段階において廃棄物中に固定される場合が多いが、コンクリートに利用した場合に溶出する可能性は皆無とはいえない¹⁾。よって、環境負荷低減を目的とした廃棄物等の有効活用にあたり、実際にそれらを有効活用した場合のそれらが環境に及ぼす影響やその安全性が保証されなければならない。また、同時にその安全性を適切に評価できる評価方法の確立も必要となっている。

以上の背景から、コンクリートからの重金属溶出に着目し、重金属を多量に含む産業廃棄物・副産物をコンクリート材料として利用した場合のコンクリートを想定し、重金属溶出の長期予測手法、及び、その評価手法の確立を目指す。その第一段階として重金属の溶出機構を明らかにするため、Ca(OH)₂を溶脱させたセメントペーストを用いて拡散、吸着について実験的に検討・考察を行うことにより、セメント硬化体中における重金属の溶出挙動を把握することを研究の目的とした。なお、本研究では、重金属として、鉛、銅、亜鉛に着目した。

2. 実験概要

2.1 試験体概要

W/C=0.50, 0.80, 1.0 で寸法が 40mm×40mm×160mm の角柱セメントペーストを作製し、打設後 24 時間で脱型し、室温 20℃、相対湿度 90%の養生室において 28 日間封緘養生を行った。封緘養生したのは、水分との接触による重金属の溶出を防ぐためである。その後、試験体を純水に浸し、12 時間毎に純水を交換することで Ca(OH)₂を溶脱させた。溶脱については熱分析により確認した。溶脱前後の試料に含まれる Ca(OH)₂量を表-1に示す。



図-1 拡散試験装置

2.2 実験方法

(1) 拡散試験

本試験ではイオン移動の駆動力として、濃度勾配により重金属の拡散を検証した。本試験装置は、セメントペーストをオイルカッターにより厚さが約 1.5mm になるようスライスし、試験体中を拡散する重金属イオンを検出する側（以下検出側とよぶ）と、重金属を含む溶液で満た

表-1 溶脱前後の試料の Ca(OH)₂量

	Ca(OH) ₂ 量(%)		
	溶脱前	溶脱後	
W/C	溶脱前試料	拡散用試料	吸着用試料
0.50	14.304	0.284	1.731
0.80	14.510	0.905	0.592
1.0	15.312	0.539	0.617

す側（以下重金属側とよぶ）の2つのセルの間に作製した試験体を挟み込む形状のものである（図-1）。検出側の溶液には純水を、重金属側の溶液にはそれぞれの重金属の硝酸塩を用いた。重金属側のセルから試験体内部を拡散し、検出側のセルまで通過した重金属イオン濃度を、重金属側と検出側の溶液の濃度変化量が定常状態になるまで定期的に測定した。溶液の濃度測定は、原子吸光光度計を用いて行った。

(2) 吸着試験

吸着試験は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶脱前、溶脱後の試料に対して行った。溶脱前の試料では、20gの純水に粉碎した健全なセメントペースト 1g を加え、溶出するイオンが平衡状態に達するように 10 時間攪拌した。その後、各重金属の硝酸塩水溶液を 1ml 添加し、さらに 6 時間攪拌した。攪拌後、その溶液を吸引ろ過し、得られたろ液の濃度測定を行った。溶脱後の試料では、粉碎した健全なセメントペーストを液固比が 20 となるように純水に加え、10 時間攪拌した。攪拌後、吸引ろ過したろ液 20g に粉碎した溶脱後のセメントペースト 1g を加え、そこへ各重金属の硝酸塩水溶液を 1ml 添加し 6 時間攪拌した。攪拌後、その溶液を吸引ろ過し、得られたろ液の濃度測定を行った。

硝酸塩水溶液の濃度は、鉛は 0.5, 1, 2, 4, 8, 10, 12, 16, 20, 25g/l の 10 種類、銅、亜鉛は 5, 10, 15, 20, 50, 75, 100, 150g/l の 8 種類で行った。銅、亜鉛での重金属濃度が低いのは、試験時の沈殿を防ぐためである。ここで、温度変化による pH の変動を防ぐため、室温 20°C の条件下で試験を行った²⁾。

3. 実験結果

3.1 拡散試験結果

図-2、図-3 にそれぞれ重金属側、検出側の溶液中の Cu 濃度の積算変化量を水セメント比別に示す。Cu については溶脱させたとの水セメント比の試験体においても定常状態には至らず、実効拡散係数の算出を行うことはできなかった。検出側の変化は初期段階においては大きいですが、それ以降は緩やかであることから、Cu が重金属側から検出側に拡散したというのではなく、セメントに含まれる微量成分が溶出したと考えられる。

また、水セメント比別にみると、水セメント比が低いほど重金属側の減少量、検出側の増加量が高くなっていることが分かる。これは水セメント比が低い方が単位体積当たりにはセメント量が多くなり、それに伴いセメントに含まれる Cu の微量成分が多いため、検出側に多く溶出したと考えられる。今後長期的な試験を行い、溶脱による影響を見ていく必要がある。

次に W/C=0.80 における重金属側、検出側溶液中の Pb 濃度の積算変化量を図-4 に示す。図-4 より、試験開始後 63 日目から重金属側と検出側の変化量が等しくなり、平衡状態に達したため実効拡散係数を算出することができた。W/C=0.80 にお

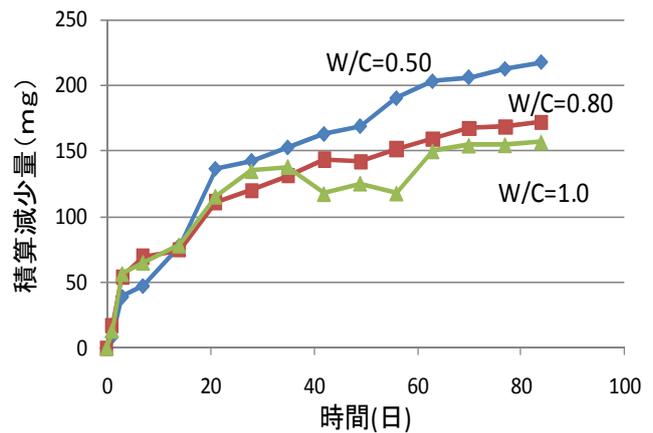


図-2 重金属側溶液中の Cu 濃度の積算減少量

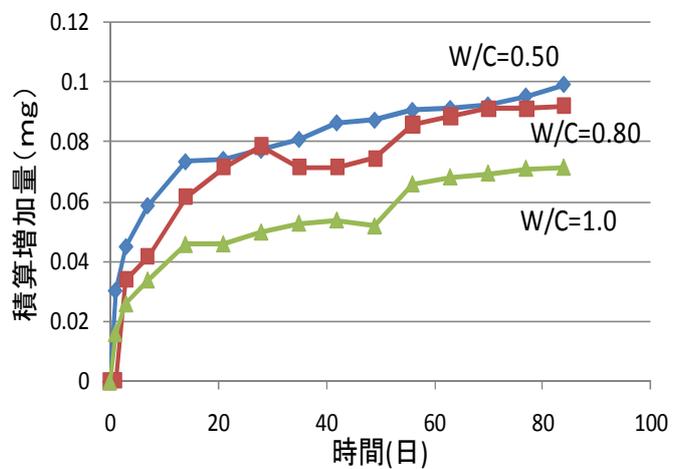


図-3 検出側溶液中の Cu 濃度の積算増加量

る Pb の実効拡散係数は $1.01 \times 10^{-10}(\text{cm}^2/\text{s})$ となった。また、 $W/C=1.0$ の場合も同じような結果となり、Pb の実効拡散係数は $1.05 \times 10^{-10}(\text{cm}^2/\text{s})$ で、両者はほぼ一致する値となった。拡散係数のオーダーが $10^{-10}(\text{cm}^2/\text{s})$ よりセメント硬化体中での Pb の移動性は非常に低いといえる。

3.2 吸着試験結果

まず、溶脱前後における $W/C=0.80$ の試験体についての Cu の平衡濃度と吸着量の関係を図-5 に示す。Cu、Zn においては実験結果がばらついた値が得られた。これは両重金属とも、沈殿を抑制する状況下では、添加できる重金属濃度が非常に小さいためであると考えられる。また、溶脱前後及び水セメント比別にみても吸着量にあまり違いは見られなかった。溶脱前、溶脱後のいずれの試料を用いた実験でも、重金属濃度は等しくなるよう低く設定したため、吸着量の違いはみられなかったが、今後は添加する重金属溶液の濃度を変えて再度検討する必要がある。

次に、溶脱前後における $W/C=0.80$ の試験体についての Pb の吸着等温線を図-6 に示す。Pb においては溶脱前、溶脱後共にフロイドリッヒ型の吸着等温線に分類され、溶脱により吸着量が大幅に増加していることがわかる。これは溶脱によって水和生成物の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減少するとともに、同じく水和生成物のカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の Ca も溶解し、シリカゲル ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) に変化したためだと考えられる。シリカゲルは多孔質構造 (細孔構造) を持ち表面積が広いから、これにより吸着量が増加したと考えられる。

一般にフロイドリッヒ型の吸着は、ファンデルワールス力による物理吸着であり、吸着速度は速く、理論的には不均質表面に対する吸着現象を表したものである。液相吸着の場合は、固体表面と吸着質の間の相互作用がある程度大きい場合に吸着曲線がフロイドリッヒ型となる。実験結果より溶脱前試料において Pb はまさに不均質表面に対して物理吸着したといえる。

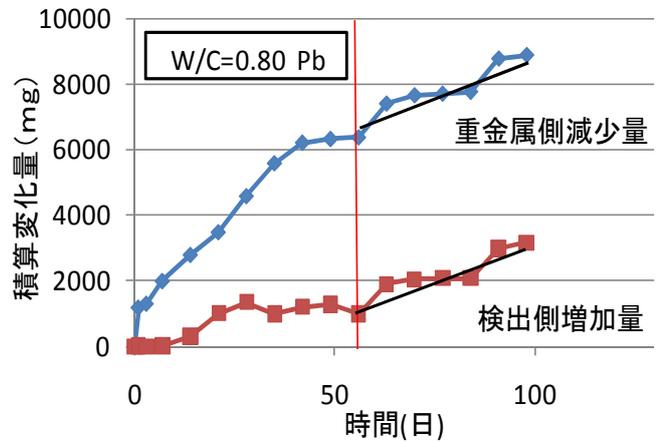


図-4 $W/C=0.80$ における Pb の積算変化量

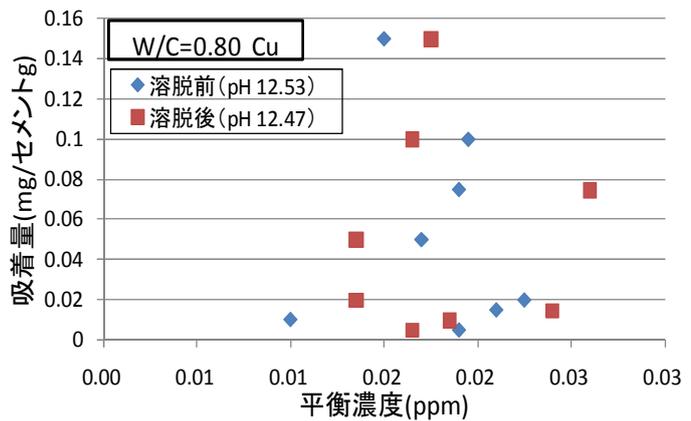


図-5 $W/C=0.80$ における Cu の平衡濃度と吸着量の関係

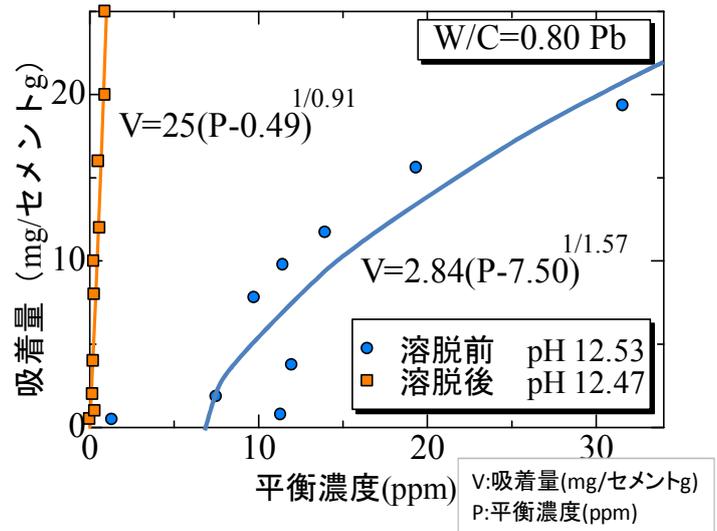


図-6 $W/C=0.80$ における Pb の吸着等温線

4. 結論

拡散試験結果より, Pb において W/C=0.80 及び 1.0 の試験体での実効拡散係数はそれぞれ, $1.01 \times 10^{-10}(\text{cm}^2/\text{s})$, $1.05 \times 10^{-10}(\text{cm}^2/\text{s})$ となり, ほぼ同一の値を得た。拡散係数のオーダーが $10^{-10}(\text{cm}^2/\text{s})$ より、セメント硬化体中における Pb の移動性は低いと考えられる。

吸着試験結果より, 溶脱させたセメントペーストは Pb においてフロインドリッヒ型の吸着等温線に分類でき, 溶脱前と比較して吸着量は大幅に増加した。

参考文献

- 1) 土木学会：コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題，土木学会(2003)
- 2) 宮本祐輔：セメント硬化体中における重金属の拡散・吸着，セメント・コンクリート論文集, No.61,pp.123~128(2007)