

論文 イオン交換樹脂によるモルタル中の塩化物イオンの吸着挙動

角田 敦*1・真田 修*2・睦好 宏史*3・欒 堯*4

要旨: 近年塩害が深刻となり、多くの鉄筋コンクリート構造物の補修・補強が必要となっている。このような状況で、環境負荷が小さくより安全で扱いやすく、安価な補修材料が要求されている。本研究では純水製造装置などに広く使用されているイオン交換樹脂をモルタルに混合し、硬化したモルタルからイオン交換樹脂を回収し、吸着した全アニオンを分析して塩害の原因となるモルタル中の塩化物イオンを吸着除去可能かどうか検証した。さらに塩害を受けた鉄筋コンクリート構造物の補修材として適用可能かどうかも検討した。

キーワード: 塩害, イオン交換樹脂, アニオン, 遠心分離, キャピラリー電気泳動法, EPMA

1. はじめに

近年鉄筋コンクリート構造物の劣化による耐震性, 安全性, 使用性の低下に関する問題が深刻化してきている。その原因の一つとして、塩害があげられる。鉄筋コンクリート構造物の塩害防止方法を系統的に考え、**図-1**に示した。この中で、新たな塩害防止方法として安全で、低コストのイオン交換樹脂の適用に着目した。

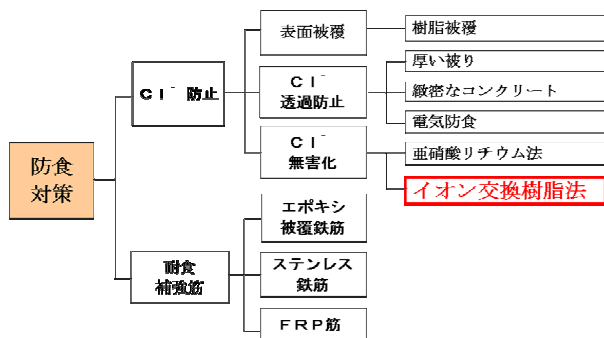


図-1 塩害防止方法

既往の研究^{1,2,3)}によりイオン交換樹脂をモルタルに混合した供試体を塩水中に浸漬すると、次が確認されている。

- (1) イオン交換樹脂を混合したモルタルの場合、表層部に多くの塩化物イオンが検出され、内層は少ない。浸漬時間とともに、表層部の塩化物イオン量は飽和し、内層部の塩化物イオン増加速度が速い。
- (2) イオン交換樹脂を混合しないモルタルの場合、浸漬時間とともに、表層部の塩化物イオン量は次第に増加するが、イオン交換樹脂を混合したモルタルと比較して内層部はゆっくり増加する。

また別の研究^{4,5)}で、既存の鉄筋コンクリート構造物の塩害を受けた部分のモルタルを除去し、新たにイオン交

換樹脂を混合した樹脂モルタルを貼り付けたとき、既存のモルタルに存在する塩化物イオンが貼り付け側に存在するイオン交換樹脂に吸着されるかどうかを試験している。具体的には、塩水を使用して硬化させた樹脂モルタル上にイオン交換樹脂を混合した樹脂モルタルに純水を混ぜて硬化させた時、EPMA (電子線マイクロアナライザ) 分析により、イオン交換樹脂側硬化モルタルへ塩化物イオンが移動することが確認されている。

純水製造装置に適用されるイオン交換樹脂の場合、アニオンの吸着序列はイオン分子量の大きさに従い、硫酸イオン(SO₄²⁻) > 硝酸イオン(NO₃⁻) > 塩化物イオン(Cl⁻)の順である。セメント中には硫酸カルシウムが多く存在するので、モルタル混練中や硬化後にイオン交換樹脂が選択的に硫酸イオンを吸着し、塩害の原因となる塩化物イオンを吸着できない可能性がある。

このような背景から、硬化モルタル中に存在するイオン交換樹脂を回収し、イオン交換樹脂に吸着した全アニオンを分析することにより、イオン交換樹脂の吸着挙動を直接検証することが可能と考え、硬化モルタル中のイオン交換樹脂の分離方法の確立を目指した。本稿では、イオン交換樹脂を混合した硬化モルタルを粉碎・濾過し、乾燥粉末試料とした後、試料を乾燥クロロホルム中で遠心分離することにより、比重の違いから軽いイオン交換樹脂を浮上させ、イオン交換樹脂を硬化モルタル中から分離することを試みた。この分離方法を用いて、硬化モルタルからイオン交換樹脂を回収し、回収したイオン交換樹脂に吸着している全アニオンを定量し、イオン交換樹脂が塩害防止に有効かどうか検証した

イオン交換樹脂は**図-2**のように分類⁶⁾される。本研究で使用したイオン交換樹脂は、アニオン吸着性能の高い強塩基性イオン交換樹脂I形を適用した。一般に使用

*1 (有) 文殊工学医学研究所 工博 (正会員)

*2 中日本高速道路(株) 東京支社環境・技術管理部 工博 (正会員)

*3 埼玉大学 大学院 理工学研究科教授 工博 (正会員)

*4 埼玉大学 大学院 理工学研究科助教 工博 (正会員)

されているイオン交換樹脂は直径が約 1mm の粒状(写真-1)であるが、本研究ではコンクリート圧縮強度を保持でき、イオン交換樹脂の吸着効果の増大等を目的に粉末状に加工して使用した。粉末は 300 μm のふるいを通った粒子(写真-2)とした。

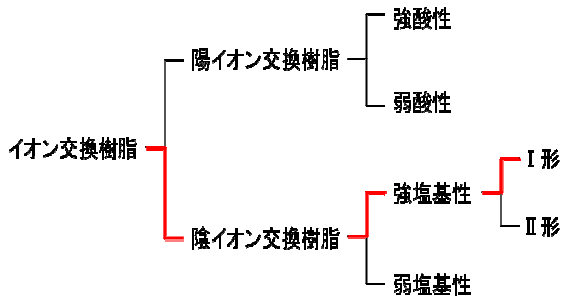


図-2 イオン交換樹脂の分類



写真-1
市販のイオン交換樹脂



写真-2
粉砕したイオン交換樹脂

図-3はイオン交換樹脂の骨格である。イオン交換樹脂はスチレンとジビニルベンゼンを共重合させ、共重合体を化学的に4級アンモニウム化して製造される。

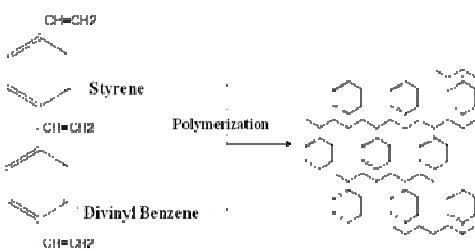


図-3 イオン交換樹脂の骨格

図-4は塩化物イオン(Cl-)がイオン交換樹脂に吸着するメカニズムである。イオン交換樹脂に導入した4級アミノ基に結合した水酸基(OH)に代わって塩化物イオンが結合することにより、塩化物イオンが固定化される。吸着と同時に水酸基(OH)が脱離するので、コンクリート内部のアルカリ性が保持される。すなわち、

イオン交換樹脂が有効に作用すると、塩害に直接関与する塩化物イオンを固定化し、同時にコンクリート内部のアルカリ度が保持される二重の効果が期待される。

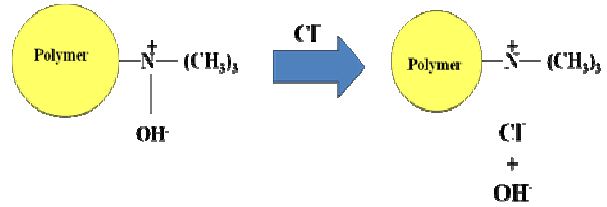


図-4 イオン交換樹脂の吸着挙動

2. 塩水乾湿繰り返し試験の場合のイオン交換樹脂吸着挙動

2.1 セメント材料

本研究では、セメント、砂、粉末ポリマーなどの必要成分を調整混合したプレミックスタイプのポリマーセメントを使用した。配合割合は表-1のとおりである。

表-1 ポリマーセメントモルタル配合割合

イオン交換樹脂体積混入量	水	ポリマーセメント	イオン交換樹脂
%	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
3	315	1692	35

ポリマーセメントモルタルの練り混ぜ手順は次のとおりである。計量したポリマーセメントモルタルとイオン交換樹脂を混合し、60秒間空練りした。その後、純水を加えて60秒間練り混ぜ、容器についたモルタルをかき落とし、もう一度60秒間練り混ぜた。その後、モルタルを10×10×40cmの型枠に打設し脱型するまで1日間、供試体からの水分の蒸発を防止するために表面をフィルムで覆った。脱型後の養生期間は28日間とし、養生環境は20℃の恒温で湿潤状態とした。

養生終了後、10×10×40cmの供試体を図-5に示したように、コンクリートカッターで4等分にカットした。供試体を2日間乾燥させた後、浸漬面(10×10cmの面)以外の面をエポキシ樹脂で被覆した。

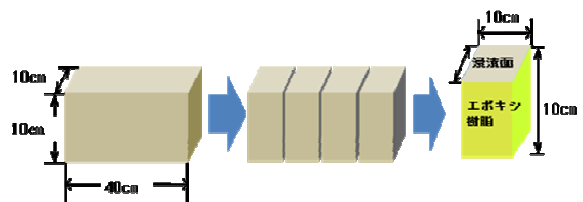


図-5 供試体の製作方法

2.2 供試体の乾湿繰り返し処理

濃度 10% の NaCl 水溶液による乾湿繰り返し試験を実施した。乾湿繰り返し試験のサイクルは、浸漬 1 日間、乾燥 6 日間とし 7 日間を 1 サイクルとした。乾湿繰り返し試験は、28 日 (4 サイクル)、56 日 (8 サイクル)、84 日 (12 サイクル)、315 日 (45 サイクル) とした。

2.3 供試体の粉砕と濾過

乾湿繰り返し試験終了後、供試体を乾燥状態にした後にコンクリートカッターを用いて、浸漬面から 10mm 毎に切断し、0~10、13~23、26~36、39~49mm の四種類とした。鉄乳鉢を用いて約 5mm 以下に砕いた後に、更に粉砕用ミルを用いて粉砕した。その後ポリマーセメントモルタルに含まれるポリプロピレン繊維を除去するために、149 μ m のふるいに 2 度通し通過した粒子を試料とし乾燥して密閉保存した。

2.4 硬化モルタル中のイオン交換樹脂分離方法

イオン交換樹脂の比重 (1.16) とポリマーモルタルの比重 (約 2.02) の間の比重を持つ溶媒中に、イオン交換樹脂混和ポリマーモルタルを粉砕した粉末を投入して遠心分離すれば、イオン交換樹脂は浮上し、ポリマーセメントモルタルは沈殿するという仮説を立てた。遠心分離に適用できる溶媒に必要な特性は次のとおりである。

1. イオン交換樹脂の比重 (1.16) とポリマーセメントモルタルの比重 (約 2.02) の間の比重を有する溶媒
2. イオン交換樹脂に影響しない非水系溶媒
3. 遠心分離中に分解しにくい溶媒
4. 粘度が低く、蒸発しやすい溶媒

これに最も適している溶媒がクロロホルムで、その比重は 1.48 である。図-6 に遠心分離試験によるイオン交換樹脂分離方法の流れを示した。遠心分離条件は回転数 2000rpm で 10 日間とした。

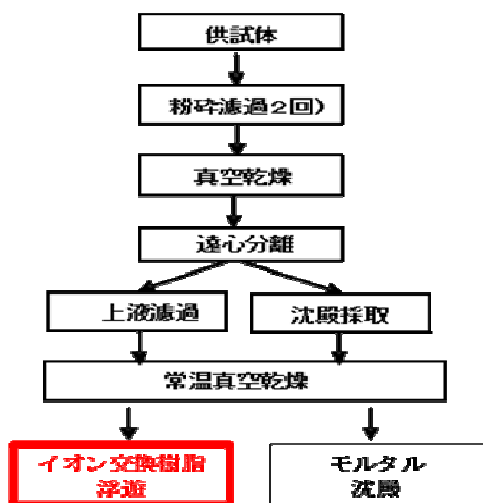


図-6 遠心分離によるイオン交換樹脂分離方法の流れ

しかしながら、クロロホルムは高温又は紫外線の影響下で水分が存在するとゆっくり分解し、塩化水素を発生するおそれがある。試験に供するイオン交換樹脂を含む粉末や分離液のクロロホルムに微量の水分が存在すると、塩化物イオン (Cl⁻) が生成し、イオン交換樹脂に吸着する可能性がある。そのため、試験に供するイオン交換樹脂を含む粉末を真空乾燥した。また、乾燥したクロロホルムを使用した。直射日光はもちろん蛍光灯などの光に当たることも極力避けた。分離したイオン交換樹脂や沈殿したモルタルを乾燥し、クロロホルムを蒸発させる場合も、室温暗所で真空乾燥した。さらに、イオン交換樹脂やモルタルがクロロホルムと接触する時間を必要最小限にした。写真-3 に使用した主な分析機器を示した



写真-3 (a) 遠心分離機



写真-3 (b) 遠沈管と濾過装置

2.5 試験結果

(1) 遠心分離法によるイオン交換樹脂の回収

イオン交換樹脂の回収率は 6 割~7 割であり、100% ならなかった。その理由は、粉砕したポリマーセメントモルタルからイオン交換樹脂が外れなかったために遠心分離後にクロロホルム溶液上層部に浮上しなかったこと及び遠心分離後遠沈管上部に付着したイオン交換樹脂を完全に回収できなかったためと考えられる。回収できたイオン交換樹脂と回収できなかったイオン交換樹脂の性能に差がないと推定されるので、分離したイオン交換樹脂は全体を代表できると考えられる。この方法を用いれば、硬化したポリマーセメントモルタル中に存在するイオン交換樹脂を分離し、イオン交換樹脂に吸着しているアニオンを直接分析することが可能になった。

(2) 全アニオンの定量方法

全アニオンの分離・定量方法はキャピラリー電気泳動法分析装置を用いた。図-7 は分析装置の概略図である。左右二つの容器及びキャピラリーに泳動液 (緩衝溶液) を満たし、サンプル側に分析対象溶液を入れ、サンプル

側容器にマイナス電圧を、アニオンの移動先側容器にプラス電圧を印加し、アニオンを移動させ、アニオンの移動速度の差から全アニオンを分離し、検出器で定量することができる。

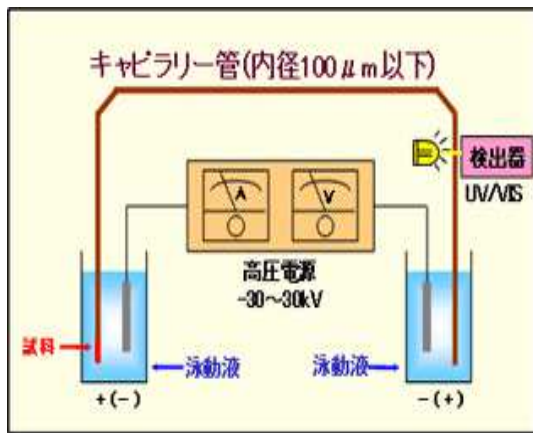


図-7 キャピラリー電気泳動法分析装置⁶⁾

(3) 測定結果と考察

硬化ポリマーセメントモルタルから回収したイオン交換樹脂を1規定50mlのNaOH溶液に1週間浸漬し、吸着していた全アニオンを脱着してサンプル溶液とした。検出した全アニオンの濃度を表-2に示した。表中の「<50」は測定結果が測定限界以下であることを示す。

表-2 全アニオンの分析結果

処理 日数	表面からの 位置	アニオン濃度		
		硫酸	硝酸	塩化物
日	mm	mg/l	mg/l	mg/l
28	0-10	<50	<50	840
	13-23	81	<50	450
	26-36	87	<50	350
	39-49	100	<50	440
56	0-10	<50	<50	740
	13-23	<50	<50	710
	26-36	83	<50	430
	39-49	<50	<50	730
84	0-10	<50	<50	800
	13-23	<50	<50	860
	26-36	68	<50	700
	39-49	<50	<50	460
315	0-10	<50	<50	1200
	13-23	<50	<50	900
	26-36	<50	<50	730
	39-49	<50	<50	760

この測定結果から、イオン交換樹脂に吸着したアニオンの大部分は塩化物イオンであることが確認された。すなわち、硬化モルタル中では、従来から水処理技術では定説とされてきたイオン吸着の序列が成立しないことを意味している。これを考察すると次のとおりである。

従来のイオン交換樹脂の主な用途は電力や化学・食品工業等に供給する水の脱塩である。イオン交換樹脂側から見ると、イオン交換樹脂の周囲には無限の自由水が存在するので、溶解度の低い塩でも溶解し、イオンとして存在する。この場合には、従来から言われている吸着の序列があり、 $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ である。従って SO_4^{2-} が存在すると Cl^- の吸着は不利となる。

これに対して、混練中のモルタルや硬化したモルタル中では自由水が少なく、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ として溶解性の極めて低い塩となっていて、 SO_4^{2-} はほとんど存在しないのでイオン交換樹脂に吸着しない。塩害の原因となる $NaCl$ や $CaCl_2$ は水に対する溶解性が高いので溶解して、 Cl^- となってイオン交換樹脂に吸着すると考えられる。

表-2の塩化物イオン濃度と抽出液量及び回収したイオン交換樹脂の質量をもとに、イオン交換樹脂に吸着した塩化物イオンを $NaCl$ として計算し、イオン交換樹脂に対する質量割合を示したのが、図-8である。この図より、表層にあるイオン交換樹脂は短時間のうちに飽和吸着（約12%）に達する。この場合、硬化したポリマーセメントモルタルに対する重量比は0.25%に相当する。内層でも経過時間とともに吸着量が多くなり、315日で飽和吸着に近づくことが確認された。

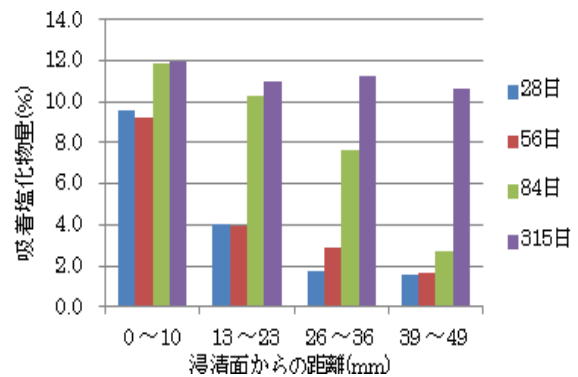


図-8 吸着塩化物量(浸漬時間の比較)

3. 逆拡散試験の場合のイオン交換樹脂吸着挙動

3.1 試験の目的

過去の研究^{4,5)}で、既存の鉄筋コンクリート構造物の塩害を受けた部分のモルタルを除去し、新たにイオン交換樹脂を混合した樹脂モルタルを貼り付けた時、除去しきれなかった塩化物イオンの挙動を、モデル試験で確認している。具体的には、塩水を使用して硬化させた樹脂モルタル上にイオン交換樹脂を混合した樹脂モルタルを純水で硬化させたとき、塩化物イオンがイオン交換樹脂側硬化モルタルへ移動することがEPMA（電子線マイクロアナライザ）を使用して確認されている。本試験の目的は、純水で硬化させた樹脂モルタル中のイオン交換樹脂

を回収し全アニオンを抽出して、イオン交換樹脂の吸着挙動を確認することにある。

3.2 セメント材料

表-3 にモルタルの配合を示す。塩分含有側の NaCl の単位量を 4.11kg/m^3 (10%NaCl 水溶液に相当) とし、補修側のイオン交換樹脂の単位量を 35kg/m^3 (体積含有率として 3%) とした。

表-3 モルタルの配合割合 (kg/m^3)

供試体	単位量 (kg/m^3)			
	C	W	S	IER
補修用-PCM 使用	799	315	874	35

PCM : ポリマーセメントモルタル

C : ポリマーセメント

IER : イオン交換樹脂

3.3 モルタル供試体の製作方法

モルタル供試体の形状を図-9 に示した。

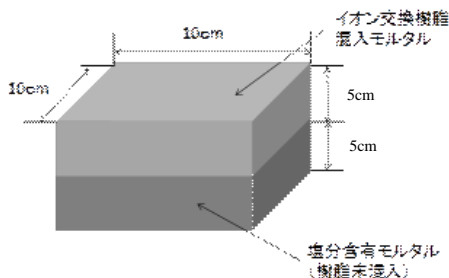


図-9 供試体の形状

作製手順は塩分含有ポリマーセメントモルタルを打ち込んだ後脱型するまで供試体からの水分蒸発を防止するために、表面を市販されている食品保存用ラップ（以下「ラップ」という）で養生した。脱型後、強度発現を確保するために表面をラップで覆って湿潤状態で 28 日間養生させ、供試体を再び型枠に戻し補修用モルタルを打ち込んだ。打継ぎ時、界面を金ゴテで平滑にならした後にプライマーを塗布した。補修用モルタル打設後の強度発現を確保するため、材齢 28 日時点までは供試体からの水分蒸発を防止するために表面をラップで養生し、その後 20°C 、60%の湿度に保たれた室内にて気中養生した。

140 日経過した供試体 D1-E を打継面で破壊し、イオン交換樹脂側の硬化モルタルを 2.5 (1) 遠心分離法によるイオン交換樹脂の回収と同様にイオン交換樹脂を分

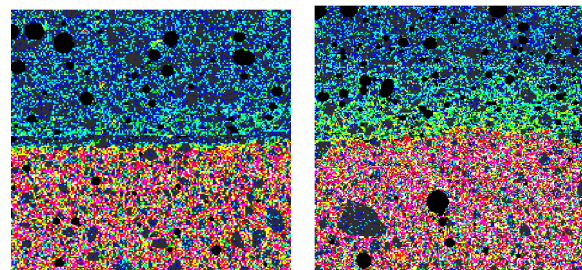
離した。2.5 (2) 全アニオンの定量方法と同じ手法で全アニオンを分析した。分析結果は表-4 のとおりである。イオン交換樹脂に吸着したアニオンの主成分は塩化物イオンであることが確認された。また、打継面から近い層に存在するイオン交換樹脂の塩化物イオン吸着割合（塩化物イオンを NaCl に換算したときの質量/イオン交換樹脂質量の割合）が高いことが確認された。

表-4 打継試験で吸着したアニオン分析結果

打継面からの距離	回収イオン交換樹脂	硫酸イオン濃度	塩化物イオン		
			濃度	NaCl としての質量	イオン交換樹脂吸着割合
mm	g	mg/L	mg/L	mg	%
0-15	0.174	<50	510	4.19	2.41
18-33	0.209	<50	440	3.62	1.73

3.4 EPMA 観察結果との対比

写真-4⁵⁾ は補修側にポリマーセメントモルタル (PCM) を使用した供試体の EPMA による分析で得られた Cl の分布を示す。写真-4 (a) はイオン交換樹脂を含有させていない供試体での画像を示し、写真-4 (b) はイオン交換樹脂を 35kg/m^3 含有させた供試体での画像を示している。各図とも、打継面を中心とした 1 辺が 2cm の正方形の範囲の観察結果を示し、塩化物含有モルタルは下半分、補修用モルタルは上半分の面である。イオン交換樹脂を含有させなかった供試体 (D0-E) に比べ、イオン交換樹脂を体積率 3% 含有させた供試体 (D1-E) の方が、画像上半分への暖色系色彩の広がりが大きい。すなわち、塩化物イオン含有モルタル側からイオン交換樹脂を含む補修用モルタル側へ塩化物イオンが拡散していることが可視化され確認されている。この写真結果と表-4 のイオン交換樹脂に吸着した全アニオン分析結果は傾向として一致することが分かった。



(a) 供試体 D0-E

(b) 供試体 D1-E

写真-4 EPMA 結果

4. 結論

(1) イオン交換樹脂に吸着している全アニオンを定量するため、硬化樹脂モルタル中のイオン交換樹脂を回収する方法として、クロロホルムを使用した遠心分離方法を採用した。クロロホルム中で比重差を利用することにより、粉末化した硬化樹脂モルタル中の比重の軽いイオン交換樹脂は浮上し、比重の重いモルタルは沈殿した。これにより、硬化樹脂モルタル中のイオン交換樹脂を回収する方法を確立した。

(2) この回収方法を用いて、塩水乾湿繰り返し試験した供試体中のイオン交換樹脂を取り出し、吸着した全アニオンを分離定量した。その結果、硬化モルタル中のイオン交換樹脂に吸着するアニオンは大部分が塩化物イオンであることが確認された。セメントに由来する硫酸イオンは塩化物イオンの吸着を阻害しないことが確認された。塩水乾湿繰り返し面から近い層に存在するイオン交換樹脂は塩水乾湿繰り返し回数が増えると、最大吸着容量まで塩化物イオンを吸着した。深い層のイオン交換樹脂においても乾湿繰り返し回数の増加とともに塩化物イオンの吸着量が増加することが明らかとなった。すなわち、イオン交換樹脂が塩害防止対策として有効であることが化学的に検証された。

しかし、コンクリート構造物の表面が傷み、外部から水分が透過しやすい場合には、イオン交換樹脂が外部から塩化物イオンを呼び込むという危険を内在していることも確かである。本法を採用する場合、構造物の表面状態を良好に保持することが重要となる。

(3) 逆拡散モデル試験として、塩水で硬化した樹脂モルタルの上に、樹脂モルタルを純水で硬化させた供試体中に存在するイオン交換樹脂を回収し、イオン交換樹脂に吸着した全アニオンを分析した。この結果より、塩化物イオンが打継した近傍の硬化モルタル中のイオン交換樹脂に吸着していることが確認された。この測定結果は、EPMA で断面観察した結果と傾向が一致していることが確認された。すなわち、イオン交換樹脂が塩害を受けたコンクリート構造物の補修材として有効であることが化学的に検証された。

(4) グラウト材にイオン交換樹脂を混合するとプレスレス鋼材の腐食防止にも有効と考えられ、現在研究中である。

謝辞

本研究に当たり、オルガノ株式会社の山中弘次氏、伊藤美和氏、荻野修大氏にはイオン交換樹脂の専門家として様々な助言を頂きました。

参考文献

- 1) 敷地俊洋, 睦好宏史, 角田 敦, 杉原 亮: イオン交換樹脂によるコンクリート中の塩化物イオン吸着効果に関する研究, 土木学会第 65 回年次学術講演会, V-209, pp.417-418, 2010. 9
- 2) Sanada O., Gunasekara C.M., Mutsuyoshi H. and Inoue N.: Experimental Study on New Repair Mortar with Ion-Exchange Resin Admixture to Absorb Chloride in Concrete Structures. International Congress on Durability of Concrete (ICDC), 2012. 7
- 3) Gunasekara C.M., Mutsuyoshi H., Sanada O. and Sumita A.: High Durable Concrete Using High Strength Concrete and Ion-Exchange Resin Against Chloride Attack, International Congress on Durability of Concrete (ICDC), 2012. 7
- 4) 真田修, M.P.C.M.Gunasekara, 井上喜仁, 睦好宏史: イオン交換樹脂による塩化物イオンの拡散抑制効果に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.742-747, 2012. 7
- 5) 真田修, 睦好宏史, 斉藤勇樹: イオン交換樹脂混入モルタルが塩化物の拡散および鋼材の腐食に与える効果, コンクリート工学年次論文集, Vol. 36, No.1, pp. 868-873, 2014. 7
- 6) オルガノ株式会社: イオン交換樹脂その技術と応用とキャピラリー電気泳動法により基礎編, 1985