

## 論文 セメント硬化体からの重金属溶出機構に関する実験的検討

田野 彰一<sup>\*1</sup>・河合 研至<sup>\*2</sup>・石田 剛朗<sup>\*3</sup>

**要旨**：コンクリートの環境側面に重金属の溶出があるが、その溶出機構は明確ではないため適切な溶出評価ができていないのが現状である。本研究では、意図的に重金属を添加したセメントペースト試料を用いてタンクリーチング試験を行い、セメント硬化体からの重金属の溶出機構について検討した。その結果、タンクリーチング試験における重金属溶出機構は、濃度勾配による拡散が支配的であることが考えられるが、溶媒である pH4 の硝酸溶液などの影響も可能性として考えられる。

**キーワード**：重金属溶出、溶出機構、セメント硬化体

### 1. はじめに

近年では環境負荷低減に向けて廃棄物・産業副産物などをコンクリートに有効利用する動きが高まっている。しかし、廃棄物などの中には重金属類を多量に含有するものもあることから、廃棄物をコンクリートにリサイクルすることでコンクリート構造物から重金属が溶出し、周辺環境の汚染を発生させる懸念がある。したがって、廃棄物等をリサイクルする場合には、重金属溶出を適切に評価できる溶出評価システム<sup>1)</sup>の確立が必要である。

現在、コンクリート分野ではセメント硬化体からの重金属溶出の評価ツールとして、環境庁告示 13 号試験や環境庁告示 46 号試験が用いられることが多い。しかし、これらはそれぞれ廃棄物、土壌を対象としたものである<sup>2)</sup>ため、コンクリート構造物からの重金属溶出を適切に評価できるか否かについての検討が必要である。また、コンクリートの主材料であるセメントは元来重金属を固定する能力が高いことから、コンクリートからの溶出挙動は焼却灰などの廃棄物や土壌からの溶出挙動とは異なることが予想される。したがって、コンクリートからの重金

属の溶出機構を明らかにした上で、コンクリート構造物からの重金属溶出の評価方法を検討すべきであるといえる。

そこで本研究では、意図的に重金属を添加したセメントペーストを試料に用いて 100 日間のタンクリーチング試験を行い、重金属の溶出機構に関する検討を行なった。

### 2. 実験概要

#### 2.1 使用材料及び試験体の作製

本研究では、重金属を多量に含むコンクリートを想定し、意図的に重金属を添加したセメントペーストを作製した。

セメントペーストの水セメント比は 40% とし、セメントには普通ポルトランドセメント、練混ぜ水には重金属以外のイオンの影響を少なくする目的でイオン交換水を用いた。表 1 に使用した普通ポルトランドセメントの微量成分含有量を示す。また、着目した重金属は銅、亜鉛及び鉛の 3 種類であり、それぞれ試薬の硝酸銅三水和物( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸亜鉛六水和物( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸鉛( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )を用いた。硝酸塩を用いた理由は、練混ぜ水に完全に溶解

\*1 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻 (正会員)

\*2 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻助教授 工博 (正会員)

\*3 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム専攻助手 修士(工学) (正会員)

表-1 使用した普通ポルトランドセメントの微量成分含有量 (mg/kg)

V	T-Cr	Cr <sup>6+</sup>	Cu	Zn	As	Pb	Cd
82	58	6.1	103	326	17	21	2.0

させた状態で添加することで試料の均質性を高めるためである。また、各重金属の添加量はそれぞれセメントに対して外割で1%massとした。この添加量は、煤塵等の廃棄物に含まれる重金属量を考慮し、将来的にコンクリートに含まれる最大量を予測して決定した。

また、練混ぜ後はブリーディング水の発生による水セメント比の低下や材料分離を防ぐため、ある程度凝結が進むまで定期的に練り返すことで均質性を保持した。その後、4cm×4cm×4cmの型枠に打ち込み、気温20℃、湿度90%RHの室内で28日間封緘養生を行なった。

以下、銅を添加した水セメント40%の試験体であればCu40のような記号で表すこととする。また、重金属を添加していないものはOPC40と表記する。

## 2.2 タンクリーチング試験

図-1に示すようにポリエチレン製タンクにpH4の硝酸溶液を入れ、その中に2.1で作製した一辺が4cmの立方体のセメントペースト試験体を浸漬し、タンクを完全に密閉した状態で静置した。液固比は5(ml/g)で、浸漬開始後0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 25, 36, 49, 64, 81, 100日目に溶媒を全量交換し、交換した溶液を分析溶液とした。

尚、本研究におけるタンクリーチング試験の試験条件は、オランダの公定溶出試験であるNEN7345を参考に決定した<sup>2)</sup>。またオランダにおいてNEN7345は、拡散現象に支配された溶出挙動を把握するための試験として位置づけられている。

## 2.3 分析方法

### (1)濃度分析

溶液の濃度分析は原子吸光光度計により行い、測定元素はCu, Zn, Pb, Ca, K, Naとした。

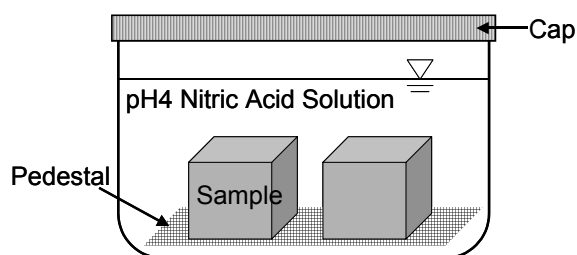


図-1 タンクリーチング試験模式図

### (2)細孔構造の評価

硬化体の細孔構造が重金属溶出に及ぼす影響を調べるため、2.1のセメントペースト試料を5mm程度の大きさに粉碎し、水銀圧入式ポロシメーターを用いて約0.003~500μmの範囲の細孔径分布を測定した。

### (3)化合物の同定

浸漬による試験体の変質状況を調べる目的でX線回折分析を行い、セメント水和物及び二次化合物の同定を行なった。試料はメノウ乳鉢により微粉碎した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 細孔構造の影響

図-2に材齢28日目の初期試料の細孔径分布測定の結果を示す。初期試料において主として径が約0.012~0.13μmの範囲(領域I)と約0.13~3μmの範囲(領域II)に細孔分布のピークが見られる。OPC40と各重金属を添加した試料とを比較すると、Cu40及びZn40では領域Iの細孔量がOPC40より多く、またCu40においては領域IIの細孔量がOPC40と比べて小さくなっており、Cu40及びZn40は全体として細かい細孔が多くなっている。これに対してPb40はOPC40と類似した分布になっており領域IIの細孔量が多い。このような重金属による細孔構造の違いは、重金属を添加することでセメントの水和反応が阻害もしくは促進されたために生じたものと考えられる。本研究において練り返し

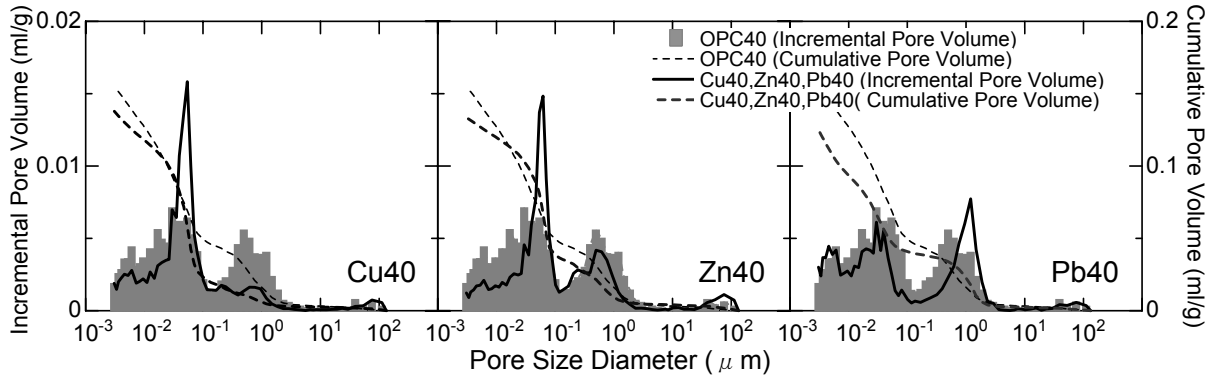


図-2 初期試料の細孔径分布測定結果

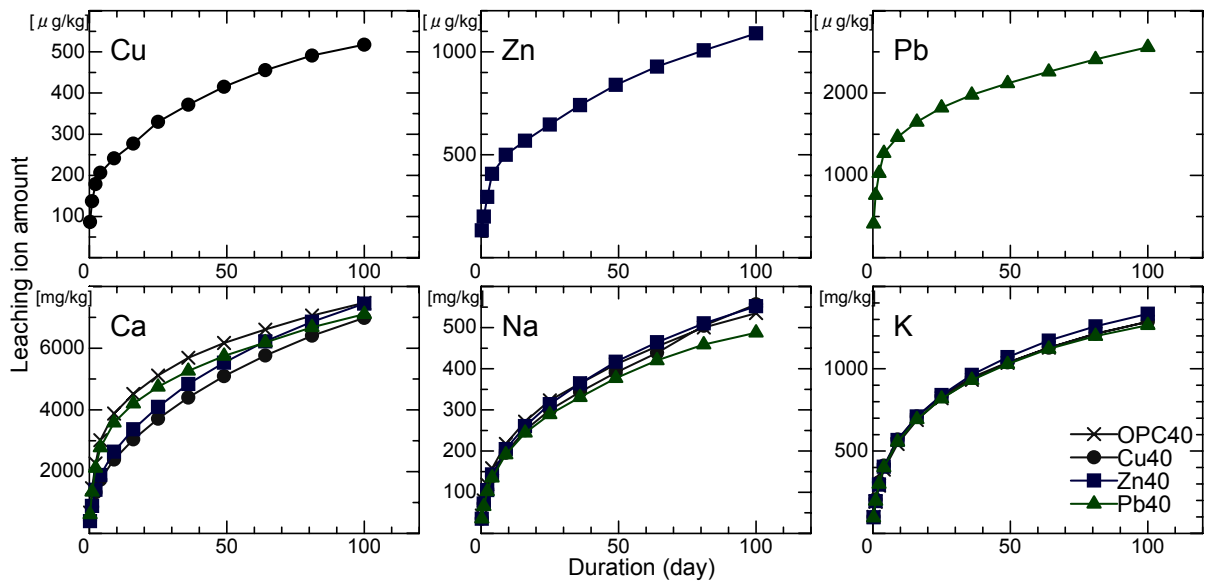


図-3 累積溶出量の経時変化

に要した時間は、OPC40 が 3 時間、Cu40 が 2 時間、Pb40 が 32 時間であり、また Zn40 については繰り返しを要さなかったことから、Cu や Zn はセメントの水和反応を促進させ、Pb は水和反応を遅延させると考えられる。

図-3 は各イオンの単位質量当たりの累積溶出量の経時変化である。Ca に注目すれば OPC40 と Pb40 は試験開始後の増加量が Cu40 や Zn40 より大きく、試験初期の溶出量の立ち上がりが異なっていることがわかる。そこで図-2 の細孔径を  $3\mu\text{m}$  以上、 $0.13 - 3\mu\text{m}$  (領域 II)、 $0.012 - 0.13\mu\text{m}$  (領域 I)、 $0.012\mu\text{m}$  以下の 4 つに区分し、それぞれの細孔空隙量と初期の Ca 溶出量の関係を図-4 に示すように整理した。これより細孔空隙量が大きくなるにつれて溶出量が増加しているのは  $0.13 - 3\mu\text{m}$  (領域 II)、 $0.012\mu\text{m}$  以下の径の細孔空隙であり、これらの細孔空隙が初

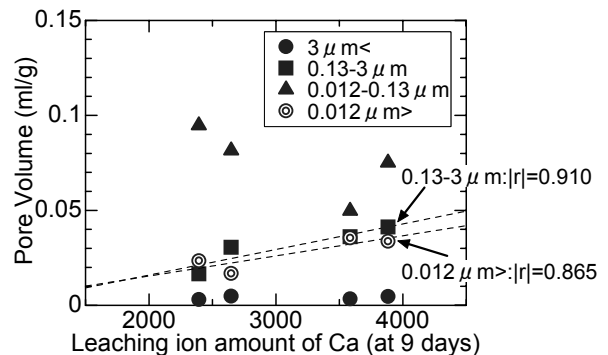


図-4 9日目までの Ca 溶出量と細孔量との関係

期の Ca 溶出に影響を及ぼすものと考えられる。したがって、図-3 における OPC40、Pb40 の Ca 溶出量の急な立ち上がりは、水和反応が Cu40 や Zn40 と比べてゆっくりと進んだことにより生じた領域 II の細孔空隙が影響したものと考えられる。

重金属イオンについてみると、Pb の累積溶出

量変化はCuやZnに比べてやや立ち上がりが急になっていることから、Caの溶出と同様に領域IIの細孔空隙がPbの初期溶出挙動に影響を及ぼした可能性が考えられる。

また、図-2より重金属を添加することですずれの試料においても、総細孔量が添加しないものに比べて少なくなっており、緻密化したことがわかる。しかしながら、図-3においてNaやKの累積溶出量の経時変化からは緻密化したことによる影響が顕著には見られないことから、緻密化による溶出挙動への影響はそれほど大きくはないと考えられる。ただし、長期的に見た場合にはCaの溶出が進行することで細孔構造が変化し、重金属やNa、Kの溶出挙動に影響を及ぼす可能性もあるため、さらに長期的な検討も必要である。

また、本研究では練混ぜ水に試薬の重金属塩を溶解させた状態で重金属を添加したが、実際には廃棄物はセメントや骨材の代替として用いられるため、必ずしも練混ぜ水に溶解した状態で重金属がコンクリート中に添加されるわけではない。したがって、本研究では重金属が細孔構造に影響を与えることが確認されたが、実際の廃棄物を混入させたものとの比較を行うことが重要である。

### 3.2 溶出成分の溶出率

各イオンの100日目における溶出率を表-2に示す。NaやKのような細孔溶液中に溶解しやすいアルカリイオンは100日目で含有量の半分以上が溶出した。これに対して重金属イオンの溶出率はいずれもかなり小さくほとんど溶出していないといえる。このことから重金属はセメント硬化体中で難溶性化合物の形成や吸着などにより安定な状態で固定されていることが推測される。

### 3.3 累積溶出量による溶出機構の検討

表-2の溶出率からすると重金属の溶出は100日程度の試験日数では、表面の比較的浅い部分からの溶出であると考えられる。既往の研究から<sup>3)</sup>も、重金属の溶出には試験体内部の濃

表-2 100日間の各イオンの含有量に対する溶出率(%)

	Heavy Metal	Ca	Na	K
OPC40	-	2.29	51.6	60.2
Cu40	0.0073	2.19	53.6	61.5
Zn40	0.0151	2.33	53.2	63.8
Pb40	0.0361	2.21	46.5	59.9

度勾配を駆動力とした拡散よりも表面部分の湧き出しの影響の方が大きいという結果を得ている。そこで、ここでは試験体が比較的緻密であり供試体内部における重金属イオンの拡散は容易には起こらないと考え、比較的浅い表面部分からのみ拡散によって溶出すると仮定すると、フィックの第二法則により、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

が支配方程式となる。ここに、 $C$ は濃度( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )、 $t$ は時間(s)、 $x$ は距離(m)、 $D$ は硬化体中における拡散係数( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )である。また、この場合の初期及び境界条件は、

$$C(x,0) = C_0 \quad (x \geq 0) \quad (2)$$

$$C(x,0) = 0 \quad (x < 0) \quad (3)$$

$$C(0,t) = 0 \quad (t \neq 0) \quad (4)$$

である。ここに、 $C_0$ は硬化体内部の初期濃度( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )である<sup>4)</sup>。尚、式(3)は実際の試験で定期的に溶媒を交換するため、硬化体表面部の濃度は常に $0(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$ に近い値となると仮定したものである。

これらを解くと時間 $t$ までの累積溶出量 $M$ (mg)は、

$$M = 2C_0 S \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (5)$$

となる。ここに $S$ は試験体の表面積( $\text{m}^2$ )である。式(5)からわかるように、重金属溶出が拡散支配であるならば累積溶出量が時間の1/2乗に比例する。

そこで、図-4の時間軸を1/2乗にしたものを図-5に示す。試験開始から4日目以降の累積溶出量変化に着目すると、比較的良好的な直線性が見られることから、4日目以降については

溶出が表面部における一次元的な拡散によるものであると判断することができる。また、4日目より前で累積溶出量が急増していることについては、比較的移動しやすい溶媒との境界付近の細孔空隙からの溶出及び表面部分に付着した溶解性塩の溶出(表面洗浄)<sup>5)</sup>が影響したものであると思われる。このことは、モルタル試験体を用いて検討した既往の研究<sup>6)</sup>の結果と一致しているため、セメント硬化体からの重金属溶出は拡散支配である可能性が大きいと思われる。

しかし一方で、本研究で行なったタンクリーチング試験における溶媒交換間隔は、時間軸を1/2乗したときの交換間隔を一定としたものであるため、累積溶出量と時間の1/2乗が比例関係になる条件は、各交換溶液の濃度が一定であることである。したがって、溶出が拡散支配されたものではなく、酸による表面部分の溶解など別の要因に支配される場合でも、溶液交換毎に溶出量が一定になっていれば溶出が拡散支配であるといえるため、誤った判断をしかねない。しかしながら、コンクリートからの溶出が拡散支配であるか否かということは溶出量予測をする上で極めて重要であるため、交換間隔を変えるなどしてさらなる検討が必要である。

### 3.4 試料表面部における変質

100日間浸漬した試験体をオイルカッターにより切断し、その断面を観察した写真を図-6に示す。溶媒と接する表面近傍に厚さ約0.3mm程度の変質部分が確認された。ここで、この変質部及び比較のため健全部についてX線回折分析を行って生成物の同定を行なった(図-7)。その結果、健全部では水酸化カルシウムや、ケイ酸カルシウム水和物(CSH)などの回折ピークが確認されたのに対し、変質部においては水酸化カルシウムの回折ピークは消失し、わずかながら炭酸カルシウムのピークが確認された。これは溶媒中で試験体表面部からのカルシウムの溶出と溶媒に溶解した炭酸による炭酸化が複合的に生じたものと考えられる。すなわち、細孔溶液中のカルシウムは徐々に溶出するため、溶

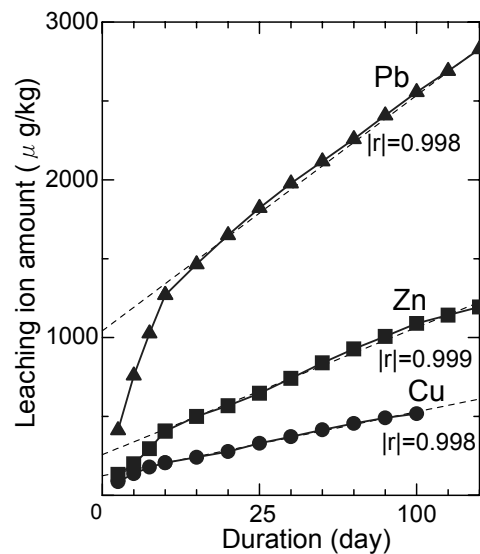


図-5 時間の1/2乗と累積溶出量の関係

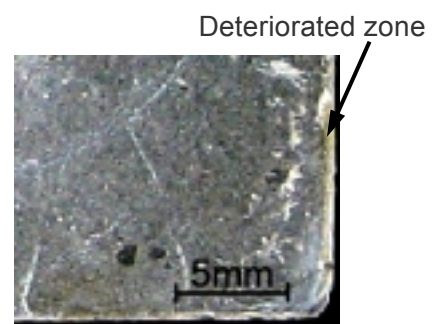


図-6 浸漬後の試験体断面写真(OPC40)

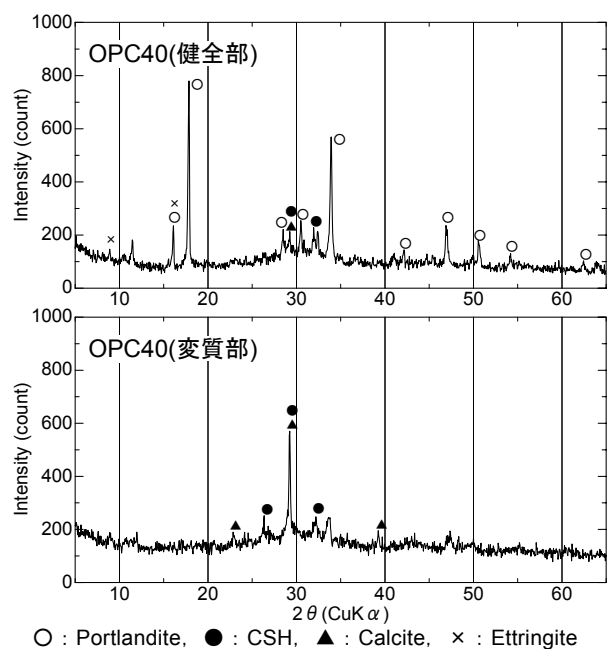


図-7 X線回折分析結果

出したカルシウムを補うために固相の水酸化カルシウムが溶解した。それと同時に、タンクは密閉していたが溶媒中にはわずかに二酸化炭素が溶存しており、それが試験体内に侵入して炭

酸化を引き起こしたと思われる。さらに本研究の場合は溶媒の硝酸の影響も考えられる。すなわち、硝酸により固相の水酸化カルシウムやCSHが溶解され、一時的に試験体表面部近傍のカルシウム濃度は高くなるが、その後硬化体中のアルカリイオンなどの内部から表面部への拡散移動によりpHが上昇しカルシウムが過飽和な状態となるために炭酸カルシウムが生じやすい状態になったとも考えられる。したがってpH4とはいえ硝酸溶液は試験体に大きな影響を与え得ると考えられる。但し、炭酸化したとしても炭酸カルシウムには重金属吸着能があると報告<sup>7)</sup>から、溶出機構が変化する可能性はあるが炭酸化が直ちに重金属溶出に結びつくものではないと思われる。

### 3.5 重金属溶出機構について

以上の結果からタンクリーチング試験におけるセメント硬化体からの重金属溶出機構は、(a)濃度勾配を駆動力とした拡散による溶出である可能性が大きいと考えられるが、(b)溶媒である硝酸溶液によりセメント水和物が溶解されることで、セメント水和物中に封じ込められていた重金属が溶出することや、(c)硬化体表面部が炭酸化され、炭酸カルシウムにより吸着されること、さらには既往の研究<sup>8)</sup>であったような(d)重金属溶出のpH依存性のために、溶液交換直後の低pH時に重金属が多量に溶出することなども重金属溶出に影響すると考えられる。

今後は、これらがそれぞれどの程度重金属溶出に影響を与えるのかをさらに追究する必要がある。また、コンクリート構造物からの溶出は、構造物が置かれる環境によっても溶出機構が異なる可能性がある上、供用期間からいって100年程度の長期間を想定しなければならないため、タンクリーチング試験がコンクリート構造物の実態を表すものであるか否かについての検討も必要である。

## 4. まとめ

本研究の範囲内で得られた結論を以下にまと

める。

- (1)重金属を可溶性塩として添加することにより、細孔構造が緻密化することがわかった。また、添加した重金属により材齢28日目における細孔構造に差異が生じ、これがCaや重金属の初期溶出に影響を与える可能性がある。
- (2)タンクリーチング試験におけるセメント硬化体からの重金属溶出機構としては、濃度勾配による拡散が支配的であると考えられた。また、溶媒であるpH4の硝酸溶液による硬化体表面部の溶解や炭酸化、重金属溶出のpH依存性なども溶出に影響する可能性があると考えられた。

## 参考文献

- 1) 松村健司ら：材料評価システムにおける環境汚染評価方法に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.27, No.1, pp.835-840, 2005
- 2) エコセメント製品の重金属類溶出試験に関する検討委員会報告書，廃棄物学会，2000.3
- 3) 河合研至ら：コンクリートに添加した重金属の長期溶出挙動，セメント・コンクリート論文集，No.58, pp.636-641, 2004
- 4) 寺島泰：円柱状および直方体セメント硬化体中有害物質の溶出機構とその解析方法、第3回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.575-578, 1992
- 5) 肴倉宏史ら：利用形態に応じた拡散溶出試験による廃棄物溶融スラグの長期溶出量評価，廃棄物学会論文誌，Vol.14, No.4, pp.200-209, 2003
- 6) 河合研至ら：コンクリートからの重金属溶出の長期予測に関する研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.59, pp.311-316, 2005
- 7) 小林仁美ら：炭酸カルシウムへの2価重金属イオンの吸着挙動，分析化学，Vol.53, No.2, pp.731-738, 2003
- 8) 河合研至ら：各種溶出試験におけるモルタルからの重金属溶出挙動，セメント・コンクリート論文集，No.56, pp.128-133, 2002