

論文 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

真田 修*1・MP.C.M.Gunasekara*2・井上 喜仁*3・睦好 宏史*4

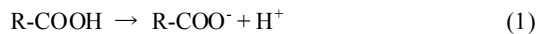
要旨: 近年、塩害地域に位置し、供用後数十年以上経過している鉄筋コンクリート構造物への補修・補強事例が増える中、補修材としての取扱が安全かつ比較的安価な高性能材料が求められている。イオン交換樹脂は一般的には純水製造の過程で使われるが、最近、陰イオン交換樹脂がもつ塩化物イオンの吸着性能が注目されている。本稿は、陰イオン交換樹脂がもつ吸着性能についてイオンの選択性および2種のセメントを比較要因とした化学的分析、陰イオン交換樹脂の断面修復用モルタル中の混和剤としての有効性、EPMA画像での塩化物イオンの拡散状況の観察から、陰イオン交換樹脂による塩化物イオンの拡散抑制効果を論じる。

キーワード: イオン交換樹脂、塩害、塩化物イオン吸着、イオン選択性、自由塩化物、EPMA画像、拡散抑制

1. はじめに

近年、塩害地域に位置し、供用後数十年経過した鉄筋コンクリート構造物の耐久性の低下が懸念される中、合理性を求めた長寿命化対策¹⁾が行われる等、管理者等はコンクリート構造物の健全度のより一層の長期間化に取り組んでいる。一方では、補修材としての取扱がより安全でコスト面でも優位性のある新たな材料が求められている。

本研究は、従来から、純水製造等の過程に多用され、再生可能なイオン交換樹脂の特性・性能に着目し、モルタルあるいは鉄筋コンクリートの混和材としての利活用を目指すものである²⁾。イオン交換樹脂は官能基の種類によって、弱酸性・強酸性・弱塩基性・強塩基性に分類される。例えば、カルボン酸基を官能基とする弱酸性陽イオン交換樹脂は、水中で式(1)のように解離するが、その解離の程度は小さく、イオン交換反応を示す有効 pH 範囲は pH4~14 である。



スルホン酸基を官能基とする強酸性陽イオン交換樹脂は、水中で式(2)のように強く解離し、あらゆる pH 範囲でイオン交換反応を示す。

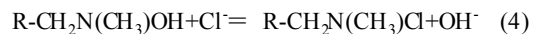


弱塩基性陰イオン交換樹脂は、イオン交換基として第一アミン、第二アミンおよび第三アミンをもったもので、アミンの種類によって塩基度は異なるが、水中での解離

は弱く、イオン交換性が有効であるとされる pH の範囲は 0~9 程度である。また、第四アンモニウム塩基を官能基とする強塩基性陰イオン交換樹脂は水中で式(3)のように強く解離しており、あらゆる pH 範囲でイオン交換反応を示す。



本研究の主な目的は、モルタル中に存在する塩化物イオン(以下、「Cl⁻」という)をイオン交換樹脂によってイオン交換吸着することである。モルタルは pH11~13 程度のアルカリ条件下であるため、本研究に使用するイオン交換樹脂としては、強塩基性陰イオン交換樹脂(以下、「AER」)というを選定することが好ましい。AER のイオン交換反応の一例は式(4)で表される。イオン交換反応は可逆反応であるため、常にイオン交換平衡が成立し、その平衡関係は式(5)で表される。



$$\frac{q_A/q_0}{1-q_A/q_0} = K' \cdot \frac{C_A/C_0}{1-C_A/C_0} \quad (5)$$

q_A : 液相と平衡にある樹脂相の A イオンの濃度

q_B : 液相と平衡にある樹脂相の B イオンの濃度

q_0 : 液相と平衡にある樹脂相の A+B イオンの濃度

C_A : 樹脂相と平衡にある液相の A イオンの濃度

C_B : 樹脂相と平衡にある液相の B イオンの濃度

C_0 : 樹脂相と平衡にある液相の A+B イオンの濃度

K' : 選択係数

*1 埼玉大学 大学院理工学研究科 工修 (正会員)

*2 埼玉大学 大学院理工学研究科

*3 埼玉大学 大学院理工学研究科

*4 埼玉大学 大学院理工学研究科 教授 工博 (正会員)

式(5)中の選択係数 K' は各イオンによって異なり、選択係数が大きいほど、イオン交換吸着しやすいことを表す。AERの各イオンに対する選択性の順位は、一般的に式(6)のように表される。



AERによって Cl^- をイオン交換吸着する場合、硫酸イオン（以下、「 SO_4^{2-} 」という）が存在する環境条件下では、より選択性の高い SO_4^{2-} によって、AERに吸着していた Cl^- が脱着してしまう可能性がある。本論文ではセメント中に含まれる陰イオンの分析を行い、AERの Cl^- 吸着に及ぼす影響を、セメント種別ごとに明らかにした。

また、既に塩化物を含有させたモルタルへ、AERを混入させた断面修復用モルタルを貼りつけた供試体による経時的な全塩化物量の定量を行い、AER混入モルタルによる既設塩化物含有モルタル内の Cl^- を減少させる効果の検証を行った。なお、全塩化物量の定量は、後述する供試体を厚さ 8mm ごとにスライスカットした後 150 μm 未満に微粉碎した試料を準備し、JCI法³⁾による分析方法を用いて実施した。更に、電子線マイクロアナライザ（以下、「EPMA」という）によりAERの有無と Cl^- の拡散状況の相違との関係を可視化することにより、 Cl^- のモルタル内部への拡散現象におけるAERが果たす抑制効果について明らかにした。なお、EPMAとは、電子を照射したとき試料から放出される特性 X線の波長と強度から、照射領域に存在する構成元素を分析する装置である。

2. 分析・試験の概要

2.1 化学的分析の概要

(1) セメントに含まれる陰イオンの分析

セメント中に含まれる各種陰イオンがAERの Cl^- 吸着に及ぼす影響を確認するため、セメントそのものに含まれる陰イオンを分析した。セメントと水を $\text{W/C}=60\%(\text{v/w})$ で混合して手練りし、約 15分後にブリージング水をろ過することで、セメントに含まれるイオンを溶液中に抽出した。得られた溶液に含まれる陰イオンを分析することで、セメントそのものに含まれる陰イオンの定量分析を行った。陰イオンはキャピラリー電気泳動法にて分析した。なお、キャピラリー電気泳動法とは、緩衝液を満たしたキャピラリーと呼ばれる微小細管の末端に試料を注入し、キャピラリーの両末端を緩衝液に浸して高電圧を印加して電気泳動を行うことで、測定対象物質を分離・定量する方法である。また、AER含有率 3.0%(v/v)のモルタルを作製した場合、モルタル中のセメントから溶出する陰イオンが全てAERに吸着されれば、モルタル中のAERのイオン交換容量の何%を占めるのか、試算を

行った。なお、分析に用いたセメントはコンクリート構造物で汎用性が高い早強ポルトランドセメント（以下、「HPC」という）とした。

(2) アルミナセメントに含まれる陰イオンの分析

「2.1(1)」の結果、後述のとおりHPCには Cl^- よりも選択性が高い SO_4^{2-} が含まれていたため、元来 SO_4^{2-} を含有しないセメントであるアルミナセメント（以下、「CAC」という）に着目した。使用したCACの種別はシマンフォンジュ（以下、「CAC-CF」という）とターナルホワイト（以下、「CAC-TW」という）とした。「2.1(1)」と同様に、CACと水を $\text{W/C}=60\%(\text{v/w})$ で混合して練った後、ブリージング水をろ過することで得られた溶液中の陰イオンを分析することで、CACそのものに含まれる陰イオンの定量分析を行った。陰イオンは先述したキャピラリー電気泳動法にて分析した。

(3) CACに含まれるアルミン酸イオンの分析

CACを使用したモルタルはアルカリ環境条件下であり、「2.1(2)」で分析した陰イオンの他に、CACにはCAC由来のアルミニウム（以下、「Al」という）がアルミン酸イオン（以下、「 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 」という）の形態で、一価の陰イオンとして存在し、AERに吸着する可能性がある。そこで、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が存在するかどうか、確認を行った。分析手順は、「2.1(2)」と同様にCACと水を $\text{W/C}=60\%(\text{v/w})$ で混合して練った後ブリージング水をろ過することで得られた溶液を、カラムに充填したAERに通液する過程で、カラム入口溶液と、カラム出口溶液の中に含まれるAlの定量分析を行う流れとした。カラム入口溶液のAlより、カラム出口溶液のAlが少なければ、溶液中のAl成分がAERに吸着されたと言える。溶液中のAlは誘導結合プラズマ発光分光分析（以下、「ICP-AES」という）にて分析した。なお、ICP-AES法とは、誘導結合プラズマによって試料を原子化・熱励起し、これが基底状態に戻る際の発光スペクトルから元素の同定・定量を行う方法である。

(4) AERに対する Cl^- と $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の選択性

「2.1(3)」の結果、後述のとおりCACにはCAC由来の $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が含まれており、AERに吸着することがわかった。 Cl^- に比べ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の選択性が大きければ、より選択性の大きい $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ によって、AERに吸着していた Cl^- が脱着してしまう可能性がある。そこで、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ と Cl^- の選択性の大小を確認した。分析手順は、「2.1(2)」と同様にCACと水を $\text{W/C}=60\%(\text{v/w})$ で混合して練った後ブリージング水をろ過することで得られた溶液に、AERを投入して16時間かく拌（以下、「かく拌①」という）

した。これにより、AERに $\text{Al}(\text{OH})_4$ を吸着させた。次に、その AER を NaCl 溶液に投入して 16 時間かく拌（以下、「かく拌②」という）した。かく拌①終了後、かく拌②開始前およびかく拌②終了後の溶液中の Al をそれぞれ分析することで、 $\text{Al}(\text{OH})_4$ と Cl^- の選択性の大小を判断した。仮に、 $\text{Al}(\text{OH})_4$ に比べ Cl^- の選択性が大きければ、かく拌後の溶液中の Al は増加するという結果に表れる。なお、溶液中の Al は先述した ICP-AES 法にて分析した。

2.2 自由塩化物量の定量のための浸漬試験の概要

既往の研究⁴⁾の成果および「2.1」で示した各種化学的分析結果を元に、含有 AER 量 3% と設定したモルタルを NaCl 溶液に 28 日間浸漬させた後に微粉碎し、24 時間かく拌した後にろ過した溶液を対象に、電位差滴定法にて自由塩化物量を測定した。HPC 仕様モルタルと CAC 仕様モルタルとの違いによる量的な変動を検証することを目的とした。

2.3 AERによるCl⁻の拡散抑制効果検証試験の概要

既往の研究⁴⁾の成果によれば、既設の塩化物含有モルタルへ後打ちされた AER 含有モルタルは、供試体製作後 28 日時点で、既設の塩化物含有モルタル中の Cl^- を移動させて吸着するという現象（以下、「逆拡散」という）を示している。本試験では、既往の研究⁴⁾と同一の供試体における 140 日時点および 330 日時点での全塩化物量を測定し量的変化を把握した。図-1 に供試体概要を、表-1 にモルタルの配合を示す。なお、図-1 に示す 10% NaCl とはモルタルの配合上必要な水量の 10%分を NaCl 溶液に置換した溶液のことを表す。また、全塩化物量の測定には、図-1 の陰イオン交換樹脂混入モルタル側から 1 層あたり 8mm づつコンクリートカッターで切断し、粒子径が $150\mu\text{m}$ 以下となるまで微粉碎することにより調製した試料を用いて、JCI 法による分析³⁾を行った。

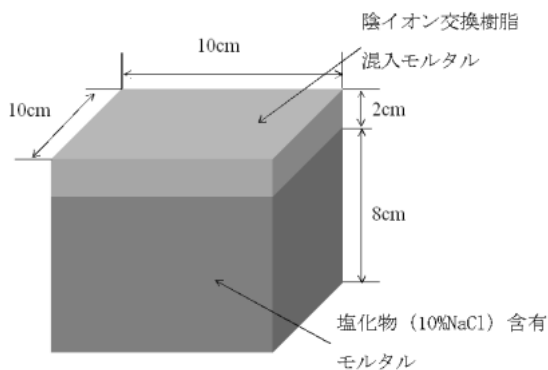


図-1 供試体概要

表-1 モルタルの配合

供試体	単位量 (kg/m ³)				
	セメント	水	細骨材	塩化物量	AER
A1	586	293	1,259	1.2	0
A2	586	293	1,227	1.2	32
A3	586	293	1,259	2.5	0
A4	586	293	1,227	2.5	32

2.4 モルタル中のCl⁻分布のEPMAによる判別

モルタル中の Cl^- に関して、AER の有無による面的な広がり相違を正確に把握するため、EPMA による分析を実施した。供試体種別としては、AER の含有率を 0% および 1% と設定した 2 ケースとし、 Cl^- のモルタル内部への拡散現象における AER による抑制効果を可視化し、判別した。

3. 分析・実験の結果

3.1 分析結果

(1) セメントに含まれる陰イオンの分析

表-2 に分析結果を示す。 SO_4^{2-} が非常に多く含まれており、 Cl^- と NO_3^- は定量下限値以下の低い濃度であった。

表-2 抽出液中の陰イオン濃度

SO_4^{2-} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)
4400	<250	<250

水セメント比が $W/C=60\%(v/w)$ 、 SO_4^{2-} の化学当量が 48.03 であるから、式(7)より、セメント 1g から溶出する SO_4^{2-} は、最大で 0.055meq であることがわかった。

$$(60/100) \times (4400 \times 10^{-6}) / 48.03 \times 10^3 = 0.055 \text{ meq} \quad (7)$$

AER 含有率 3.0%(v/v) のモルタルを作製する場合、モルタルの配合は、表-1 の A2 に相当する。モルタル 1 m³ に含まれる AER は 32kg である。AER の全交換容量 4.0eq/kg-樹脂から、AER 含有率 3.0%(v/v) モルタル 1 m³ が吸着可能な Cl^- は、128eq である。モルタル 1 m³ に含まれるセメントは 586kg であるから、モルタル 1 m³ から溶出する SO_4^{2-} は、最大で 32.2eq である。ゆえに AER 含有率 3.0%(v/v) のモルタル 1 m³ から溶出する SO_4^{2-} が、全て AER に吸着すると仮定すると、 SO_4^{2-} の吸着量は、吸着可能な Cl^- 量 128eq のうち、25% を占めることになる。 Cl^- は SO_4^{2-} が吸着していない官能基に吸着することは容易

だが、既に SO_4^{2-} が吸着している場合には、選択性の大小を考慮すると Cl^- が吸着することは難しいと言える。従って、セメント種別が HPC で AER 含有率 3.0%(v/v) のモルタルの場合、 Cl^- が AER に吸着可能な、いわゆる交換容量としては、最も少ない場合は含有する AER の交換容量の 75% となる。

(2) CAC に含まれる陰イオンの分析

表-3 に分析結果を示す。この結果から、HPC に多量に含まれていた SO_4^{2-} が、CAC の抽出液では定量下限値以下の低い濃度であることがわかった。

表-3 抽出液中の陰イオン濃度

セメント種類	SO_4^{2-} (mg/L)	Cl^- (mg/L)	NO_3^- (mg/L)
HPC	4800	<250	<250
CAC-CF	<250	<250	<250
CAC-TW	<250	<250	<250

(3) CAC に含まれる $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の分析

表-4 に測定結果を示す。この結果から、CAC には CAC 由来の $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が含まれており、AER に吸着することがわかった。

表-4 溶液中の $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 濃度

セメント種類	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (mg/L)	
	AER カラム 入口	AER カラム 出口
CAC-CF	120	0.2
CAC-TW	140	0.2

(4) AER に対する Cl^- と $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の選択性

図-2 に $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ と Cl^- との選択性を比較した分析のフローおよび結果を示す。CAC 由来の $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ の選択性は、 Cl^- よりも小さいことが判明し、仮に初期段階で $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が AER に吸着しても、 Cl^- の AER への吸着には問題がないことが明らかとなった。

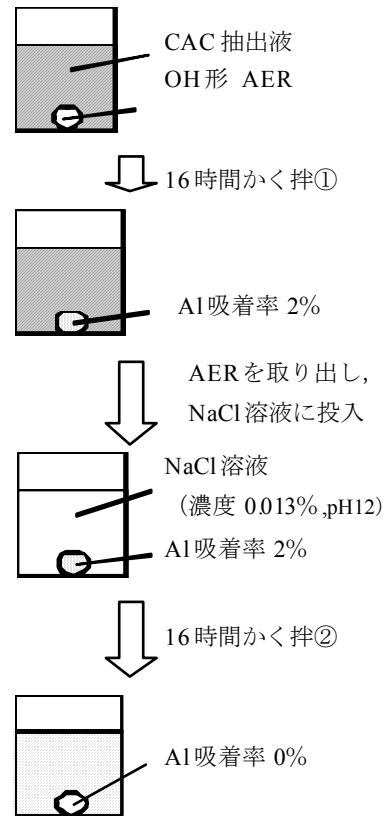


図-2 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ と Cl^- の選択性の比較結果

3.2 自由塩化物量の定量のための浸漬試験の結果

図-3 に、HPC 仕様モルタルおよび CAC 仕様モルタルでの自由塩化物量の結果を示す。「3.1」では、抽出液中の Cl^- 濃度が CAC の場合と比べて HPC の場合の方が大という傾向が得られたが、この傾向と同様に、図-3 では HPC 仕様モルタルの方が CAC 仕様モルタルよりも自由塩化物量が多いという結果を得た。

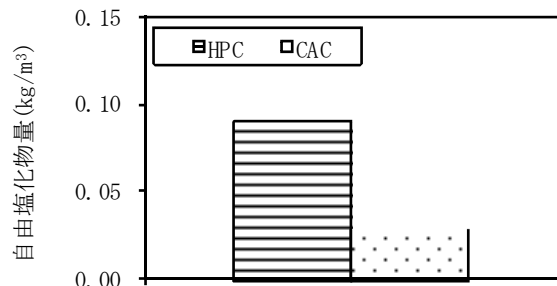


図-3 AER3%混入モルタルでの自由塩化物量

3.3 AER による Cl^- の拡散抑制効果検証試験の結果

図-4 および図-5 に供試体 A1 および A2 での各測定断面位置と全塩化物量との関係を経時的に示す。あらかじめ NaCl 溶液を混入させたモルタル側である「22mm-30mm」および「33mm-41mm」の深さ位置での

全塩化物量の総和が時間経過とともに減少し、断面修復用で AER を含有させたモルタル側である「0mm-8mm」および「11mm-19mm」の深さ位置での全塩化物量の総和が時間経過とともに増加することを定量した。また、AER を含有させなかった供試体と比べ各深さでの全塩化物量値の開きが時間経過とともに大きくなっていることが判明した。

図-6 および図-7 に供試体 A3 および A4 での各測定断面位置と全塩化物量との関係を経時的に示すが、先述した供試体 A1 および A2 での結果と同様な傾向が得られた。AER の有無と、養生日数 140 日時点と 330 日時点での全塩化物量の違いについて、深さ「22mm-30mm」および「33mm-41mm」における全塩化物量の減少量を把握したところ、表-5 に示す結果となった。上述の結果から、AER は断面修復用のモルタルに含有させることにより、既存の塩化物含有モルタルからの Cl⁻ の逆拡散現象をひきおこし、既存の塩化物含有モルタル中の全塩化物量の減少に寄与する特性を持っているものと考えられる。つまり、AER 含有モルタルを補修材として適用する場合、既設 Cl⁻ 含有モルタル側における内部方向への Cl⁻ の拡散を抑制する効果があるものと考えられる。

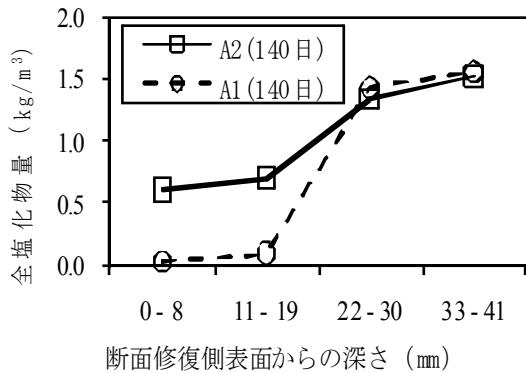


図-4 A1 および A2 での全塩化物量 (140 日)

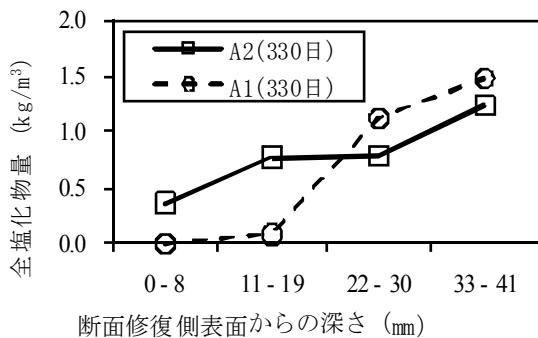


図-5 A1 および A2 での全塩化物量 (330 日)

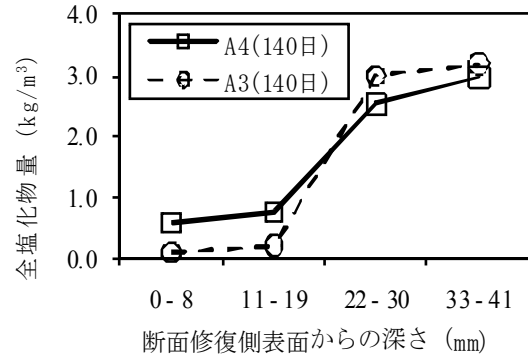


図-6 A3 および A4 での全塩化物量 (140 日)

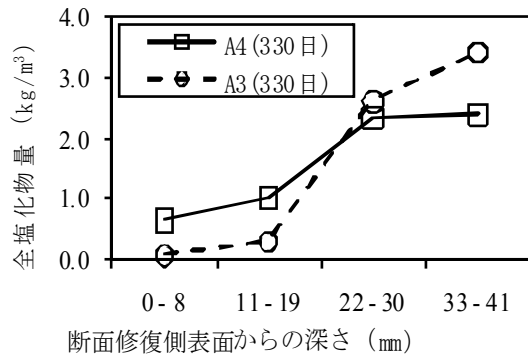


図-7 A3 および A4 での全塩化物量 (330 日)

表-5 AERの有無と全塩化物量差の関係

材齢	供試体	全塩化物量の差 (kg/m³)		
		22mm-30mm	33mm-41mm	計
140 日	A2-A1	-0.091	-0.037	-0.128
	A4-A3	-0.469	-0.239	-0.708
330 日	A2-A1	-0.349	-0.249	-0.598
	A4-A3	-0.274	-1.011	-1.285

3.4 EPMAによる Cl⁻ の面的分布結果

図-8 および図-9 に、供試体作製後 3 ヶ月経過した時点での供試体に関して、EPMA による分析で得られた Cl⁻ の分布を示す。図-8 は AER を含有させていない供試体での画像を示し、図-9 は AER を 1% 含有させた供試体での画像を示している。双方とも分析面は 2cm×2cm と設定しており、供試体の外表面は画像中の白色部の左端である。

AER を含有させなかった供試体に比べ、1% 含有させた供試体の方が、画像右側への白色部分の広がりが小さい、すなわち外表面からの浸透深さが比較的浅いことが可視化され明らかとなった。

その要因としては、NaCl 溶液が外表面から同量で浸透しても AER が含有されている供試体では、Cl⁻ が AER に吸着してその場所に留まるためだと考えられる。Cl⁻ がモ

ルタル内部への浸透および拡散する現象に対して、モルタル内部で生じる AER と Cl^- との吸着によって、 Cl^- の拡散抑制効果を生じさせたものと考えられる。

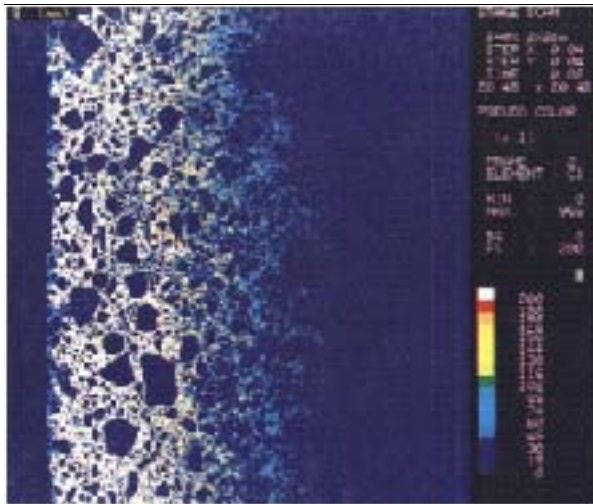


図-8 AER未含有モルタルでのEPMA画像

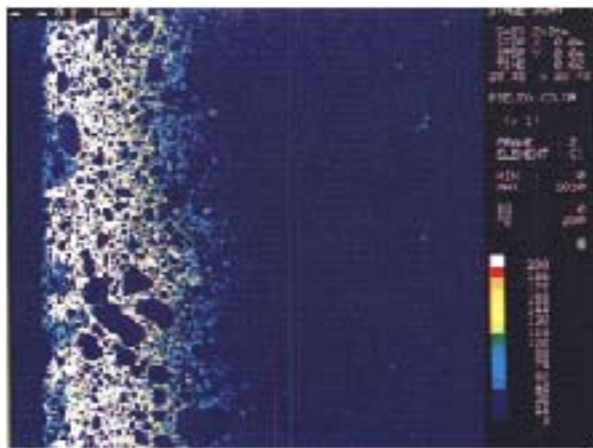


図-9 AERを1%含有させたモルタルでのEPMA画像

4. まとめ

本分析・試験から得られた知見としては以下のとおりである。

- (1) HPC のブリージング水から多量検出された SO_4^{2-} が、CAC のブリージング水では定量下限値以下の低い濃度であった。
- (2) CAC のブリージング水に陰イオン形態の Al が溶解しており、AER に吸着することが判明した。

(3) CAC 由来の $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 成分の選択性は、 Cl^- よりも小さいことが判明し、仮に初期段階で $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が AER に吸着しても、 Cl^- が AER に吸着しようとする反応の上には問題がない。

(4) AER を 3% 混入させた場合の HPC 仕様モルタルと CAC 仕様モルタルにおける自由塩化物量の大小傾向は、化学的分析結果による Cl^- 濃度の大小傾向と一致する。

(5) 塩化物を比較的多く含有したコンクリート構造物の断面修復用モルタルへの混和材として AER の使用を考える場合、 Cl^- を断面修復側のモルタルへ導く逆拡散を促進する働きがあると推測され、塩化物を多く含有したコンクリート側の塩化物量の、定量的に明確な減少を確認できるまでは、概ね 4 ヶ月ほどを要する。

(6) EPMA による分析画像において、AER の有無の違いによる Cl^- の面的な広がりの違いが判明し、AER の含有がモルタル中で生じている Cl^- のコンクリート構造物内部方向への拡散現象に対する抑制効果を生じさせているものと考えられる。

5. 謝辞

本研究の推進にあたり、埼玉大学地域イノベーションセンターの角田教授、株式会社デイ・シイの二戸氏、オルガノ株式会社の中橋氏、ケルネオスジャパンの Mr. Francois-Marie Albertini からは貴重かつ多くの専門的なご指導・ご助言をいただいた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 真田修, 高木真由子, 柳澤博, 竈本武弘: 西湘バイパス RC 橋脚耐震補強における塩害対策の合理化, コンクリート工学, Vol.48, No.2, pp.38-44, 2010.2
- 2) 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
- 3) JCI 規準集(1977~2002 年度)「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法 (JCI-SC4)」, 日本コンクリート工学会, 2004.4
- 4) 井上喜仁, 真田修, 睦好宏史: イオン交換樹脂を混入したモルタルの塩化物イオン吸着性, 土木学会第 66 回年次学術講演会, V-221, pp.441-442, 2011.9