

ゼオライトを混入したモルタルによるイオン除去

九州大学大学院 学生会員 徳永 雄司 九州大学大学院 フェロー 松下 博通
 鹿島(株) 非会員 江頭 正之 九州大学大学院 正会員 佐川 康貴

1 はじめに

近年、各地の河川、湖沼、海域などで富栄養化による水質悪化が発生しており、その起因となる PO_4^{3-} や NH_4^+ の除去対策が必要となっている。ゼオライトは結晶性のアルミノ珪酸塩を基本ユニットとする三次元網目構造であり、空洞内に陽イオンを包含している。空洞内の陽イオンは、強く保持されておらず空隙を自由に移動でき、水溶液中において容易に他の陽イオンと交換する機能を有している。本研究では、このようなゼオライトの陽イオン交換能に着目し、天然ゼオライトおよびフライアッシュを原料とした人工ゼオライトを混入したモルタルによる PO_4^{3-} の除去および NH_4^+ の吸着について検討を行なった。

2 実験概要および結果

2.1 使用材料および配合

表-1 に使用材料を示し、表-2 に配合条件を示す。なお、モルタル供試体は寸法 4×4×16cm の角柱供試体とした。また、ゼオライトおよび細骨材の前処理として、天然ゼオライト (以下 NZ) は質量に対して 61% 吸水させ、人工ゼオライト (以下 AZ) は質量に対して 60% 吸水させた。また、細骨材は表面乾燥飽水状態とした。

表-1 使用材料

材料	名称
セメント	普通ポルトランドセメント
ゼオライト	天然ゼオライト
	人工ゼオライト
細骨材	海砂 (0.3-0.6mm)
混和剤	高性能減水剤 (高縮合芳香族スルホン酸塩系)

2.2 PO_4^{3-} 除去性能試験

環境水中におけるリンはリン酸態リンとして存在しており、本研究では濃度 5mg/l の KH_2PO_4 水溶液を用いて、リン酸溶液中における各種モルタルのリン酸除去性能について実験を行った。試験方法は、濃度 5mg/l の KH_2PO_4 水溶液 50ml にモルタル 2g もしくはゼオライト粉末 1g を入れ 24 時間攪拌し、攪拌後の水溶液中の減少した PO_4^{3-} の物質量を測定することによりモルタルおよびゼオライトによる PO_4^{3-} 除去量を求めた。

表-2 配合表

ゼオライトの種類	ゼオライト混入率 (%)	水粉体比 (%)
無混入	0	25
天然ゼオライト (NZ)	5	
	10	
	15	
	20	
人工ゼオライト (AZ)	5	
	10	
	15	
	20	

図-1 にゼオライト混入率とモルタル 2g による PO_4^{3-} 除去量の関係を示し、図-2 にゼオライトを混入したモルタルの PO_4^{3-} 吸着機構を示す。

KH_2PO_4 水溶液にモルタルを沈積した場合、モルタルから溶出する Ca^{2+} と溶液中の PO_4^{3-} が反応し、不溶性のリン酸カルシウムが生成することで溶液中の PO_4^{3-} が除去される。しかし、モルタルにゼオライトを混入した場合、図-1 より、ゼオライト混入率が 5%、10% ではゼオライト混入率の増加に伴い PO_4^{3-} 除去量は減少した。この原因として、ゼオライトはモルタル中において Ca^{2+} を吸着するため、モルタルから溶出する Ca^{2+} が減少し、その結果 PO_4^{3-} 除去量が減少したものと考えられる。なお、本研究で使用した人工ゼオライトは前処理として Ca^{2+} を吸着させているため、モルタル中において Ca^{2+} の吸着量が少なく、ゼオライト混入による PO_4^{3-} 除去量の減少量が少なかったものと考えられる。

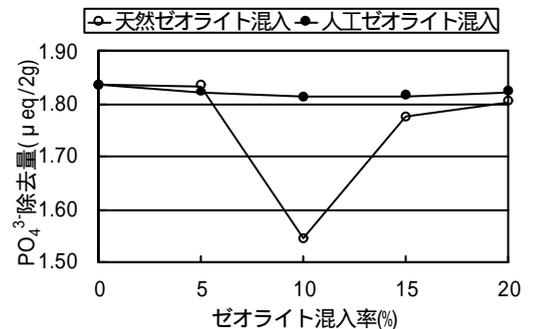


図-1 ゼオライト混入率とモルタル 2g による PO_4^{3-} 除去量の関係

一方、ゼオライト混入率が 15%、20% ではゼオライト混入率の増加に伴い PO_4^{3-} 除去量は増加した。その原因

キーワード：天然ゼオライト、人工ゼオライト、 PO_4^{3-} 除去、 NH_4^+ 吸着

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1 TEL 092-641-3131 内線 8654 FAX 092-642-3271

として以下のことが考えられる。ゼオライトはモルタル中において Ca^{2+} で飽和する。 Ca^{2+} で飽和したゼオライトを pH が 11 以上の KH_2PO_4 水溶液中に沈積した場合、ゼオライト近傍において容易にリン酸カルシウムを生成する。したがって、図-2 に示すように、 KH_2PO_4 水溶液がモルタルに浸透した場合、ゼオライトは包含している Ca^{2+} を離脱しリン酸水溶液中の K^+ を吸着する。離脱した Ca^{2+} はリン酸水溶液中の PO_4^{3-} と反応し、ゼオライト近傍においてリン酸カルシウムが生成する。すなわちモルタルが PO_4^{3-} を吸着したことになる。ゼオライトの混入率を高めるとモルタル中におけるゼオライト粒子の分散個数が増え、ゼオライトが吸着した Ca^{2+} と PO_4^{3-} が反応し易くなる。したがって、ゼオライトの混入率を 15%、20% と増加させた場合、 PO_4^{3-} 除去量が増加に転じたものと考えられる。

2.3 NH_4^+ 吸着性能試験

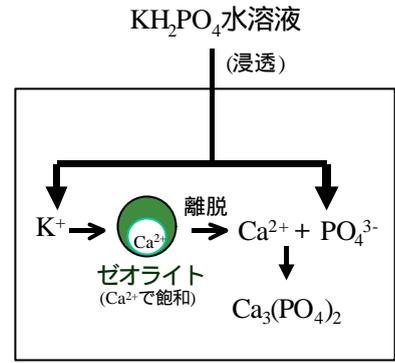
環境水中における窒素はアンモニウム態窒素として存在している。そこで本研究では、ゼオライトを混入したモルタルの NH_4^+ 吸着能を定量するために、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液に沈積したモルタルの NH_4^+ 吸着量を求めた。試験方法は、上記アンモニウム溶液 20ml に対し 2g のモルタルを入れ、18 時間振とうし、振とう後の固体中における NH_4^+ 濃度をアンモニウム電極によって測定し、 NH_4^+ 吸着量を求めた。なお、ゼオライト単味における NH_4^+ 吸着性能の定量についても同様の試験方法を用いた。

図-3 にゼオライト混入率とモルタル 2g による NH_4^+ 吸着量の関係を示し、図-4 にモルタル中におけるゼオライトの NH_4^+ 吸着量とゼオライト混入率の関係を示す。

図-3 に示すようにゼオライト添加率の増加に伴いモルタルの NH_4^+ 吸着量は増加した。また、NZ 粉末を添加したものは、AZ 粉末を添加したものに比べ NH_4^+ 吸着量は高くなった。また、図-4 に示すようにモルタル中におけるゼオライトの NH_4^+ 吸着能は低下することが確認された。この原因として以下のことが考えられる。表-4 に示すように NH_4^+ 吸着量は AZ 粉末より NZ 粉末の方が高かった。また、ゼオライト混入率の増加に伴いモルタルの吸水率は増加し、NZ を混入したモルタルの方が吸水率が高く NH_4^+ の浸透が容易であったためだと考えられる。

4 まとめ

- (1)ゼオライトを混入したモルタルの PO_4^{3-} 除去量はゼオライト混入率に伴い変化することが確認された。また、天然ゼオライトが有する PO_4^{3-} 吸着能はモルタル中において増加するものと考えられる。
- (2)ゼオライトを混入したモルタルの NH_4^+ 吸着量はゼオライト混入率の増加に伴い増加するが、ゼオライトが有する NH_4^+ 吸着能はモルタル中において低下することが確認された。



モルタル供試体
図-2 ゼオライトを混入したモルタルの PO_4^{3-} 吸着機構

表-3 ゼオライト粉末およびモルタル中における NZ の PO_4^{3-} 吸着量

	PO_4^{3-} 除去量 ($\mu\text{eq/g}$)
天然ゼオライト粉末	0.54
人工ゼオライト粉末	0.91
モルタル中の天然ゼオライト (混入率15%)	1.92
モルタル中の天然ゼオライト (混入率20%)	1.62

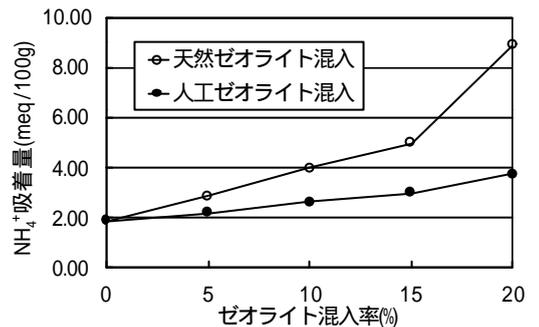


図-3 ゼオライト混入率とモルタル 2g による NH_4^+ 吸着量の関係

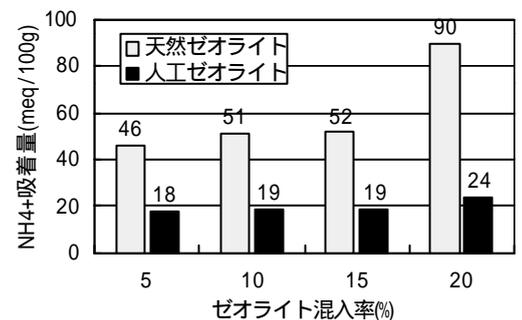


図-4 モルタル中におけるゼオライトの NH_4^+ 吸着量とゼオライト置換率の関係

表-4 ゼオライト粉末の NH_4^+ 吸着量

	吸着量 (meq/100g)
NZ粉末	292
AZ粉末	196