

ゼオライトコンクリートの水質浄化性能に関する研究

○九州大学大学院 学生会員 小川賢太郎 九州大学大学院 フェロー 松下博通
九州大学大学院 正会員 陶 佳宏

1. はじめに

近年,各地の河川や湖沼,海域などで,富栄養化による水質悪化が発生しており,その原因物質である NH_4^+ , PO_4^{3-} の除去対策が必要となっている。多孔質材料であるゼオライトはテクト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,イオンを吸着することができる。本研究では,このようなイオン吸着能に着目し,ゼオライトコンクリートによる NH_4^+ , PO_4^{3-} の除去性能について検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合条件

表-1に使用材料,表-2に配合条件を示す。ゼオライト(粉体)はセメント質量に対して外割で使用し,水セメント比はすべて一定とした。なお,本実験では供試体をセメントペーストで作製した。また,ゼオライトは吸水性が高く絶乾状態で使用すると,ペーストの流動性を確保するための水分を吸収してしまい,所要のコンシステンシーが得られなくなる。よって,予備試験の結果より,補正水量は天然ゼオライト(密度 2.30g/cm^3 , 平均粒径 $15\mu\text{m}$)は質量に対して 73%, 人工ゼオライト(密度 2.57g/cm^3 平均粒径 $10\mu\text{m}$)は 60%とした。

2.2 NH_4^+ 除去性能試験

まずバッチ式試験として,一辺 5mm の立方体にカットしたゼオライトコンクリート 8 個を濃度 1mol/l の $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液に沈積し,18 時間振とうした。振とう後の固体中の NH_4^+ 濃度をアンモニウム電極によって測定することにより, NH_4^+ 除去量を求めた。次にカラム法試験として,一辺 5mm の立方体にカットしたゼオライトコンクリート 60 個を入れた直径 20mm のガラス管に濃度 50mg/l の $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液を 100ml/h で流し,流出した溶液の NH_4^+ 濃度を 30 分おきにアンモニウム電極によって測定した。またバッチ式試験として,ゼオライト単体の CEC(陽イオン交換容量)も測定した。

2.3 PO_4^{3-} 除去性能試験

まずバッチ式試験として,一辺 5mm の立方体にカットしたゼオライトコンクリート 4 個を濃度 50mg/l の KH_2PO_4 水溶液に沈積し振とうし,1 時間,24 時間,48 時間振とう後の KH_2PO_4 水溶液の PO_4^{3-} 濃度をモリブデン青吸光度法(JIS K 0102)に準じて測定し,原液濃度との差より PO_4^{3-} 除去量を求めた。次にカラム法試験として,一辺 5mm の立方体にカットしたゼオライトコンクリート 20 個を入れた直径 20mm のガラス管に KH_2PO_4 水溶液を 100ml/h で流し,流出した溶液の PO_4^{3-} 濃度を 30 分おきにモリブデン青吸光度法に準じて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 NH_4^+ 除去性能試験

NH_4^+ 除去試験のゼオライト単体の CEC 測定結果を表-3 に示し,ゼオライトコンクリートによるバッチ式試験の結果を図-1,カラム法試験の結果を図-2 に示す。ここで図-2 の NH_4^+ 除去率は,流入濃度と流出濃度の差の流入濃度
キーワード:天然ゼオライト,人工ゼオライト, NH_4^+ 除去, PO_4^{3-} 除去

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	板谷産天然ゼオライト
	Ca型人工ゼオライト
混和剤	高性能減水剤 (高縮合芳香族スルホン酸塩系)

表-2 配合条件

ゼオライト	ゼオライト 混入率(%)	水セメント比 (%)
なし	0	25
天然ゼオライト	5	
	10	
	15	
	20	
人工ゼオライト	5	
	10	
	15	
	20	

表-3 ゼオライト単体の CEC

種類	CEC(meq/100g)
天然ゼオライト	292
人工ゼオライト	196

に対する割合である。なお表中に用いる記号は、天然ゼオライトを10%混入した場合(NZ-10)と示す。

図-1に示すように、ゼオライト混入率の増加に伴い、CECも増加した。また天然ゼオライトを混入したコンクリートのほうが、人工ゼオライトを混入したコンクリートよりもCECは高くなった。これは表-3に示すように、試験に用いたゼオライトそのもののCECが人工ゼオライトよりも天然ゼオライトのほうが高かったことに起因するものと考えられる。また、図-2に示すように、 NH_4^+ 除去率は時間とともに低下するが、ゼオライトを混入することで NH_4^+ 除去率、 NH_4^+ 除去持続時間ともに増加していることがわかる。

3.2 PO_4^{3-} 除去性能試験

PO_4^{3-} 除去試験のバッチ式試験結果を図-3、カラム法試験結果を図-4に示す。ここで図-4の PO_4^{3-} 除去率は、流入濃度と流出濃度の差の流入濃度に対する割合である。図-3に示すように PO_4^{3-} 除去量はゼオライト混入率によらず、攪拌時間が長くなると大きくなる。この実験では、攪拌時間は48時間までしか行っていないが、24時間から48時間にかけて除去量に伸びがあることより、除去能力は48時間以降も持続できると考えられる。水溶液中の PO_4^{3-} はセメントペーストから溶出する Ca^{2+} と結びつき難溶性のリン酸カルシウムを生成することによって除去される¹⁾。従って、攪拌時間が長くなると、セメントペースト中の Ca^{2+} の溶出量が増加したため、 PO_4^{3-} 除去量も増加したと考えることができる。しかし、図-4に示すように、ゼオライトを混入した場合、 PO_4^{3-} 除去率、 PO_4^{3-} 除去時間ともに無混入と比較して低下している。これはコンクリート中に天然ゼオライトを混入した場合、天然ゼオライトが Ca^{2+} を吸着してしまうため、コンクリートから溶出する Ca^{2+} が減少し、 PO_4^{3-} 除去能力が低下したと考えられる。図-3のバッチ式試験の結果を見るとゼオライト混入率の増加に伴う PO_4^{3-} 除去能力の低下は見られない。これは天然ゼオライトに吸着された Ca^{2+} と KH_2PO_4 水溶液中の K^+ がイオン交換し、 Ca^{2+} を離脱する割合がカラム法試験に比べてバッチ式試験のほうが多いためと推測される。

4. 結論

- (1) ゼオライトコンクリートによる NH_4^+ 除去量は、ゼオライト混入率の増加に伴い増加し、ゼオライトを混入することによる NH_4^+ 除去持続時間の増加も確認された。
- (2) ゼオライトコンクリートによる PO_4^{3-} 除去量は、攪拌時間の増加に伴い増加することが確認された。 PO_4^{3-} 除去にはセメントペーストから溶出する Ca^{2+} が大きく関与しており、セメントペースト自体が PO_4^{3-} 除去性能を有していると考えられる。

参考文献：1) 松下博通, 北條純一, 徳永雄司, 江頭正之:ゼオライトを混入したモルタルによる PO_4^{3-} 除去と NH_4^+ 吸着, セメントコンクリート論文集, No.55, pp.142-148, 2001

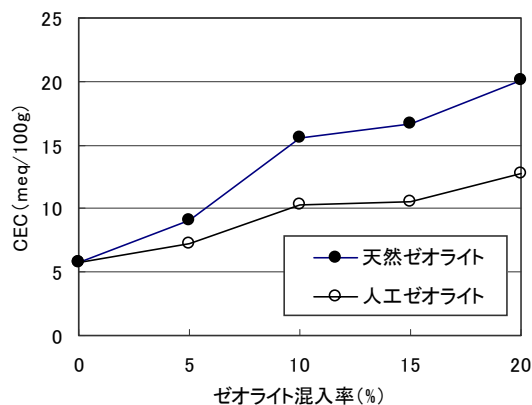


図-1 ゼオライトコンクリートのCECとゼオライト混入率の関係

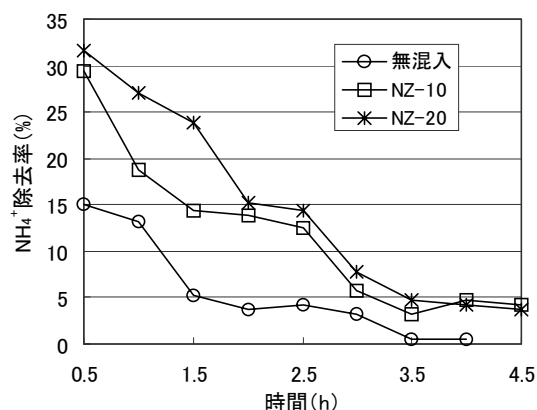


図-2 NH_4^+ 除去率と時間の関係（天然）

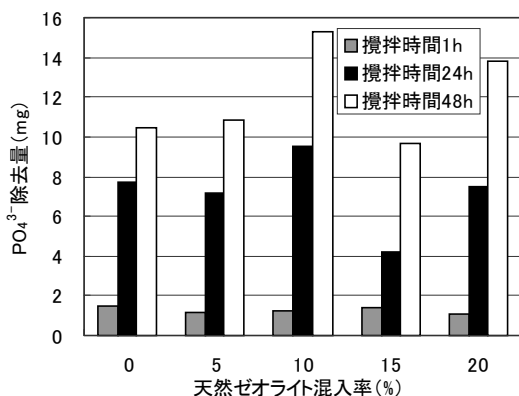


図-3 PO_4^{3-} 除去量とゼオライト混入率の関係

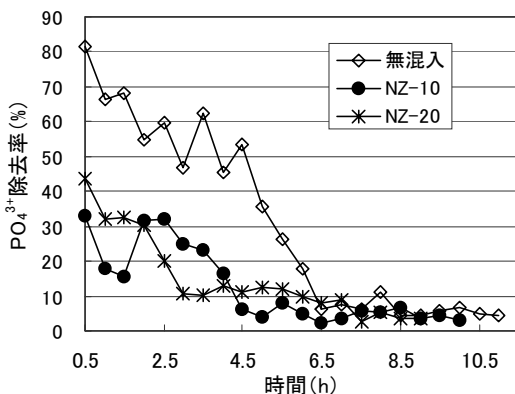


図-4 PO_4^{3-} 除去率と時間の関係