

ゼオライトコンクリートによる NH_4^+ 吸着と PO_4^{3-} 除去

九州大学大学院 学生会員 徳永雄司 フェロー 松下博通
 非会員 北條純一 正会員 鶴田浩章
 正会員 陶佳宏 学生会員 小川賢太郎

1. はじめに

近年、環境保全の観点から河川、湖沼、沿岸域などの水圏の富栄養化を可能な限りくい止めようという機運が高まっており、その原因物質である NH_4^+ 、 PO_4^{3-} の除去処理方法が研究されている。多孔質材料であるゼオライトは空洞内に陽イオンを包含しており、空洞内の陽イオンは水溶液中において容易に他の陽イオンと交換され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、ゼオライトコンクリートによる NH_4^+ の吸着と PO_4^{3-} の除去について検討を行った。

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、細骨材、粗骨材は使用していない。また前処理として、天然ゼオライト(以下 NZ)は質量に対して73%、人工ゼオライト(以下 AZ)は60%吸水させて使用した。

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	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)

2.2 NH_4^+ 吸着性能試験

まずバッチ式試験として、一辺 10mm の立方体にカットしたゼオライトコンクリート 2 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^+ 吸着量を求めた。次にカラム法試験として、一辺 10mm の立方体にカットしたゼオライトコンクリート 15 個を入れた直径 20mm のガラス管に 50mg/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 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 NH_4^+ 吸着量も測定した。

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 (NZ)	5	
	10	
	15	
	20	
人工ゼオライト (AZ)	5	
	10	
	15	
	20	

表-3 ゼオライト単体の NH_4^+ 吸着量

種類	NH_4^+ 吸着量 (meq/100g)
天然ゼオライト	292
人工ゼオライト	196

2.3 PO_4^{3-} 除去性能試験

まずバッチ式試験として、一辺 10mm の立方体にカットしたゼオライトコンクリート 1 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 10mm の立方体にカットしたゼオライトコンクリート 5 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。昨年度の PO_4^{3-} 除去試験では濃度 5mg/l の KH_2PO_4 水溶液を用いて実験を行ったが、除去量の差が小さすぎてゼオライトの効果がわかりにくい部分があったため、今回は KH_2PO_4 水溶液の濃度を高くして実験を行った¹⁾。

3. 実験結果および考察

NH_4^+ 吸着試験のゼオライト単体によるバッチ式試験の結果を表-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^+ 吸着率とは、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。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 と示すこととする。

図-1 に示すように、ゼオライト混入率の増加に伴い、 NH_4^+ 吸着量も増加した。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 NH_4^+ 吸着量は高くなった。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 NH_4^+ 吸着量が、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^+ 吸着率は時間とともに低下し、5%程度に収束するものと考えられる。またゼオライトを混入することで NH_4^+ 吸着率、 NH_4^+ 吸着持続時間ともに伸びていることがわかる。

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-} 除去率とは、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。

KH_2PO_4 水溶液にコンクリートを沈積した場合、コンクリートから溶出する 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。図-3 に示すように、時間が経過するにしたがい Ca^{2+} が溶出し、 PO_4^{3-} 除去量が増加することとなる。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-} 除去時間ともに低下している。これは次のように考えることができる。今回 PO_4^{3-} 除去性能試験には天然ゼオライトを用いた。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+} が減少する。そのため PO_4^{3-} 除去能力が低下してしまうのである。図-3 のバッチ式試験の結果を見ると PO_4^{3-} 除去能力の低下は見られないが、これは天然ゼオライト中の Ca^{2+} と KH_2PO_4 水溶液中の K^+ がイオン交換し Ca^{2+} を離脱することでリン酸カルシウムを生成し、 PO_4^{3-} が除去されたためと考えられる¹⁾。

4. まとめ

- (1) ゼオライトコンクリートによる NH_4^+ 吸着量は、ゼオライト混入率の増加にともない増加し、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) PO_4^{3-} 除去にはコンクリートから溶出する Ca^{2+} が大きく関与しているが、天然ゼオライトを用いた場合には天然ゼオライトが Ca^{2+} を吸着してしまい、コンクリートのもつ PO_4^{3-} 除去能力を低下させる可能性があることがわかった。

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)

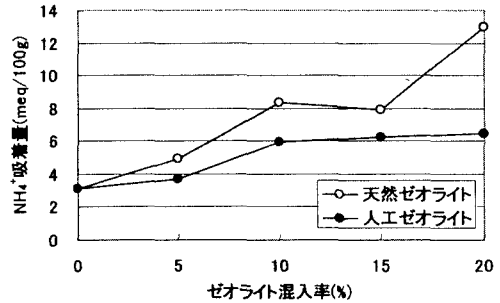


図-1 ゼオライトコンクリートによる NH_4^+ 吸着量とゼオライト混入率との関係

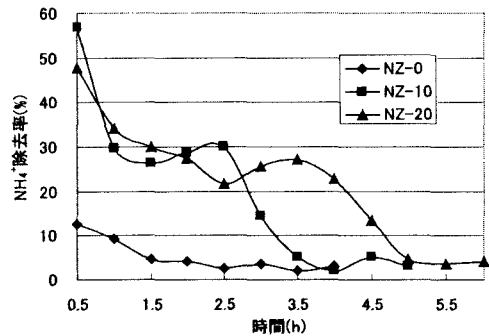


図-2 NH_4^+ 除去率と時間の関係

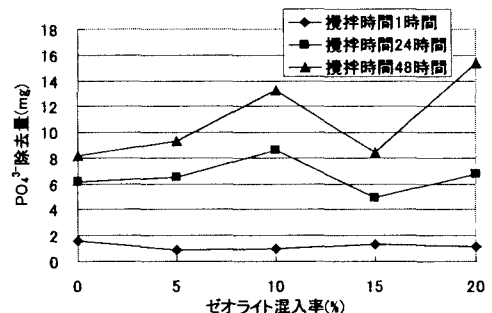


図-3 ゼオライトコンクリートによる PO_4^{3-} 除去量とゼオライト混入率の関係

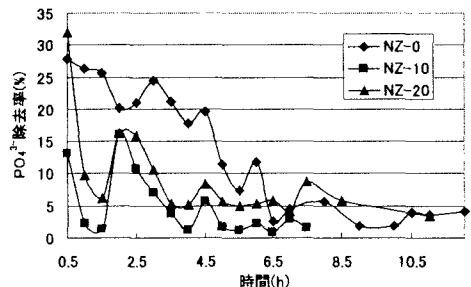


図-4 PO_4^{3-} 除去率と時間の関係