

湖沼などの富栄養化防止のための建設廃材による栄養塩類の削減に関する基礎的研究
Basic examination on reduction of nutrients to prevent eutrophication of lakes and marshes by using
construction waste

合屋重信¹ 山口和彦¹ 吉本国春² 石川邦男³ 撞井静雄⁴
Shigenobu Goya Kazuhiko Yamaguchi Kuniharu Yoshimoto Kunio Ishikawa Shizuo Tukui

ABSTRACT: The basic examination on reduction of phosphorus and ammonia to prevent eutrophication of lakes, marshes and moats, by using construction waste was carried out. Materials used are Autoclaved-light-weight-concrete(ALC) pieces treated and Ooya-ishi pieces made grainy, both of which are construction scrap. As a result of basic examination, it was found that adsorption potential of phosphorus was excellent in ALC treated and that ALC treated also satisfied the immediate effect which was demanded for the phosphorus removal in the stream of waterway. But a problem of pH rise was admitted after the experiment. Effect of phosphorus adsorption of Ooya-ishi was not admitted, but its effect of ammonia was admitted about one-tenth as large as that of Natural-zeolite.

KEYWORDS: Eutrophication, Construction waste, Nutrient, Autoclaved-light-weight-concrete(ALC), Adsorption

1 はじめに

湖沼などの閉鎖性水域の富栄養化防止対策を図るために、リンと窒素に関する厳しい排水規制が行われている。また、こうした一環として底泥中のリン酸態リン（以下「リン」と略す）やアンモニア態窒素（以下「アンモニア」と略す）が水中に溶出してくるのを抑制するために、一部の湖沼では底泥の浚渫も行われているが、浚渫汚泥の処分先の確保に苦慮している。また現在では使用禁止の措置がとられている農薬などの化学物質が長期間にわたって分解せず、底泥中に蓄積残留しているケースが認められる。こうした湖沼では、農薬などの化学物質が湖沼中に拡散しない浚渫法の選定と、浚渫汚泥の処分先の問題など、底泥の浚渫には解決しなければならない多くの課題が残されていることから、底泥から溶出するリンやアンモニアを吸着する資材によって底泥を被覆することも、湖沼などの閉鎖性水域の富栄養化防止にとって有効な対策の一つと考えられる。

また都市に残された貴重な池や沼、城の周りを取り巻くお堀の多くは、富栄養化によって水質汚濁が進行している事例が数多く認められる。こうした水辺空間を親水機能溢れる豊かな生態系として創生していくためには、せせらぎや小水路を通じて流入する栄養塩類を先述の資材によって削減することも有効な対策の一つといえる。

本報告は、湖沼などの底泥から溶出するリンとアンモニアの「溶出抑制」と、せせらぎや小水路を通じて池や沼、さらにはお堀に流入するリンとアンモニアの「削減」を目的として、建設廃材である軽量コンクリ

¹ 東洋大学大学院工学研究科 Graduate School of Engineering, Toyo University

² 東洋大学工学部環境建設学科 Department of Environmental and Construction, Faculty of Engineering, Toyo University

³ (株) 建設技術インターナショナル CTI Engineering International Co., Ltd

⁴ 鶴見コンクリート(株) Tsurumi Concrete Co., Ltd

ート (ALC) 屑を加工した資材と大谷石屑を粒状化した資材によって、湖沼底泥の被覆や、せせらぎや小水路脇などへの設置を念頭においた基礎的検討を行い、いくつかの知見が得られたものである。

なお、軽量コンクリートを用いたリン除去メカニズムは「晶析反応」であるとされており、脱リン処理後の軽量コンクリートの空隙部ではヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) の生成が観察されている^{1), 2)}。本報告の軽量コンクリートを加工した資材のリン除去メカニズムも同様に晶析反応と考えられるが、ここでは広義の吸着反応と呼ぶこととする。

2 資材の種類、成分分析、溶出試験および分析法

2. 1 種類

土木・建築現場から多量に発生する軽量コンクリート屑を加工した資材や大谷石屑を粒状化した資材を試験に供した。なお、天然ゼオライトは、アンモニアを吸着することが知られていることから、参考として比較の対象として試験に供した。

- ・AL-Pc—軽量コンクリートの結晶水を放出させ、藻類などの付着を抑制するために 10%硫酸銅水溶液を含浸させた後、セメントにて造粒して乾燥させたもの。

- ・AL-Pf—軽量コンクリートの結晶水を放出させ、藻類などの付着を抑制するために塩化鉄 10%液で処理した後、セメントにて造粒して乾燥させたもの。

- ・大谷石

- ・天然ゼオライト

2. 2 成分分析

試験に供した AL-Pc、AL-Pf、大谷石、天然ゼオライトの化学成分の分析を行った。

2. 3 溶出試験

湖沼や水路の水中に設置した際、資材からの金属などの溶出程度を把握するために、「埋立処分される金属などを含む産業廃棄物」の溶出試験に基づいて溶出試験を行った。

2. 4 分析法

成分分析は、リガク全自動蛍光 X 線装置にて行った。

溶出試験は、水銀は原子吸光法、その他の項目は誘導結合プラズマ法 (ICP) にて行った。

3 吸着試験操作および水質分析法

3. 1 試験操作

リンとアンモニアの吸着能力の把握は、陽イオン交換容量³⁾の分析法に準じて行った。ここで得られた値は、置換されるリンとアンモニアの量となる。

試験操作は次のとおりである。

(1) リン

- ① 試験容器は 300mL 容のフランビンを用いた。
- ② 蒸留水を窒素でパージして溶存酸素濃度をゼロにした。所定のリン濃度は、リン酸二水素カリウム溶液を用いて行った。
- ③ この水溶液を試験容器に満たし、資材 2 g を添加、蓋をして密閉した。
- ④ 暗室で 25℃ に保ち、スターラで攪拌した。
- ⑤ 24 時間後、ガラス繊維フィルターで直ちに濾過し、その濾液を水質分析に供した。

(2) アンモニア

酢酸アンモニウム溶液を使用して所定のアンモニア濃度に調整した以外は、リンの試験操作と同一である。

3. 2 水質分析法

リンとアンモニアの水質分析は、セントラル科学（株）製の全リン・全窒素計を用いて行った。また水素イオン指数濃度（pH）はガラス電極法、溶存酸素濃度（DO）は隔膜電極法によって水質分析を行った。

4 試験結果と考察

4. 1 成分分析

4 資材の成分分析の結果を表-1 に示す。表-1 によると、AL-Pc、AL-Pf は、原料が軽量コンクリートであることから、ほとんど同一の分析結果が得られた。主たる成分はカルシウムと珪素である。大谷石は、珪素とアルミニウムが多い。天然ゼオライトは、アルミニウムが最も多く、珪素はAL-Pc、AL-Pf、大谷石と比較すると少ない。

4. 2 溶出試験

溶出試験の結果を表-2 に示す。表-2 によると、4 資材ともに、溶出試験に基づく判定基準に適合している。

4. 3 吸着試験

(1) リン

24 時間の吸着試験の結果を図-1 に示す。図-1 によると、試験を行った範囲の平衡リン濃度において、AL-Pc、AL-Pf のリンの吸着能は、石灰炭を転化したリン吸着を目的とした人工ゼオライト⁴⁾よりはるかに高いことが分かる。また、ゲーサイトのリン吸着能を向上させるために二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化アルミ、ゼオライトなどと混合したリン吸着剤⁵⁾と比較しても同程度の吸着能を有している。なおAL-Pc、AL-Pf とも、リンの平衡濃度が 5mg/L 程度以上になると、吸着能が平衡状態に達していることが認められる。

著者らが先に行った⁶⁾リンの吸着試験において、試験に供したカキ殻（未加工の粉末状）の吸着能を図-1 にあわせて示す。図-1 によると、平衡濃度が高いとき、カキ殻の吸着能は AL-Pc、AL-Pf の吸着能にほぼ等しいときも認められる。しかし、平衡濃度が小さい場合は、カキ殻の吸着能は AL-Pc、AL-Pf の吸着能と比較してはるかに小さい。

なお、大谷石と天然ゼオライトには、リンの吸着能はほとんど認められなかった。

(2) アンモニア

表-1 資材の成分分析

成分	(単位: %)			
	AL-Pc	AL-Pf	大谷石	天然ゼオライト
SiO ₂	32.37	33.85	71.96	5.80
Al ₂ O ₃	3.53	3.44	12.02	84.53
Fe ₂ O ₃	1.62	4.54	1.79	0.01
TiO ₂	0.31	-	0.12	0.00
CaO	42.23	41.32	2.22	0.04
MgO	0.60	0.59	0.70	0.08
K ₂ O	0.28	0.06	2.75	0.03
Na ₂ O	0.25	-	2.58	0.76
MnO	0.05	0.07	0.02	0.01
P ₂ O ₅	0.14	0.13	0.02	0.01
強熱減量	9.60	13.21	5.81	8.72

表-2 溶出試験

項目	判定基準	(単位: mg/L)			
		AL-Pc	AL-Pf	大谷石	天然ゼオライト
カドミウム	0.3	<	<	<	<
鉛	0.3	<	<	<	0.025
砒素	0.3	<	<	0.018	0.015
総水銀	0.005	<	<	<	<
セレン	0.3	0.12	<	<	<
クロム	1.5	0.55	0.23	<	<
銅	-	<	0.28	<	0.02
亜鉛	-	0.1	0.075	0.025	0.36
溶解性鉄	-	<	0.015	0.19	28
溶解性マンガン	-	<	<	<	1
ニッケル	-	0.027	0.012	<	<
アルミニウム	-	22	0.17	0.36	38

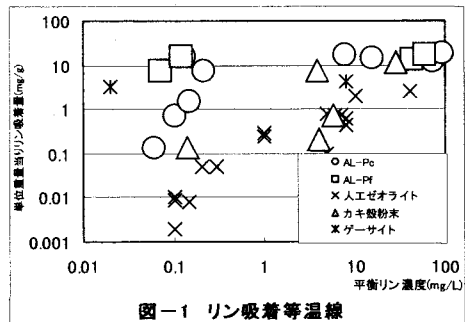


図-1 リン吸着等温線

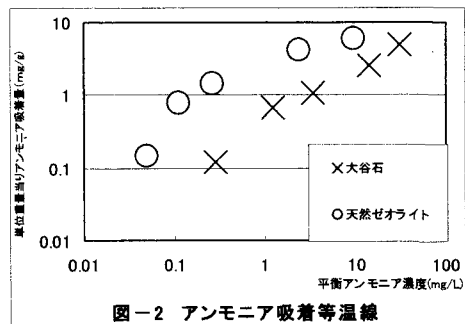


図-2 アンモニア吸着等温線

大谷石のアンモニアの吸着能を天然ゼオライトと比較して図-2に示す。図-2によると、大谷石の吸着能は、天然ゼオライトと比較すると十分の程度であり、アンモニアを吸着させる資材になるとは考えにくい。

なお、AL-Pc、AL-Pf には、アンモニアの吸着能はほとんど認められなかった。

(3) 試験前後の pH の変化

試験前後の pH 値を図-3から図-6に示す。AL-Pc、AL-Pf の図-3 と図-4 によると、リンの設定濃度が 100mg/L 以下のケースでは、実験終了後（24 時間後）の pH 値は 12 程度で強いアルカリ性を示している。試験開始時点と比較すると、「5～6」程度の上昇が認められる。この理由として、試験終了時のリン濃度がほとんど 0mg/L であることから、試験終了時の pH は、資材そのものの pH、すなわち両資材の原料が軽量コンクリートであることと、セメントによって造粒されていることが主な原因と考えられる。

一方、リンの設定濃度が 100mg/L 以上のケースでは、試験終了後の pH 値は 8 程度である。このようなケースでは、試験終了時点において、リンがリン酸二水素カリウムとしてまだ残存しており、その影響が軽量コンクリートが原料であることと造粒に使用したセメントの効果より大きいことがあげられる。

大谷石と天然ゼオライトの場合、アンモニアを対象とした試験結果を図-5 と図-6 に示す。大谷石では、アンモニアの初期設定濃度に関わらず試験開始時点の pH 値は 6 程度であった。試験終了後の pH 値は、アンモニアの設定濃度が高くなるにつれて 10 から 9.5 程度まで低下していた。天然ゼオライトでは、試験前後の pH 値にバラツキは認められるものの 6 から 8 の値を示していた。

4. 4 初期吸着能の把握

(1) リン

試験開始から 4 時間までの初期吸着能について、リンの初期設定濃度が AL-Pc = 110mg/L と AL-Pf = 105mg/L のケースを図-7 にあわせて示す。AL-Pc、AL-Pf において、試験開始から 4 時間経過すると、AL-Pc では 110mg/L から 38mg/L に、AL-Pf で 105mg/L から 41mg/L に、それぞれ 72mg/L から 64

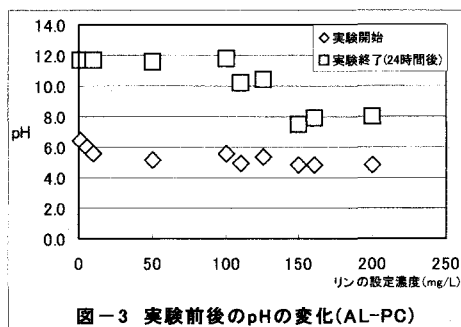


図-3 実験前後の pH の変化 (AL-PC)

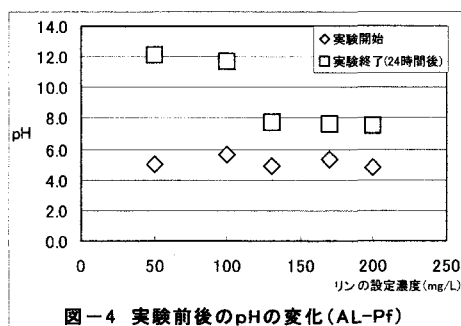


図-4 実験前後の pH の変化 (AL-Pf)

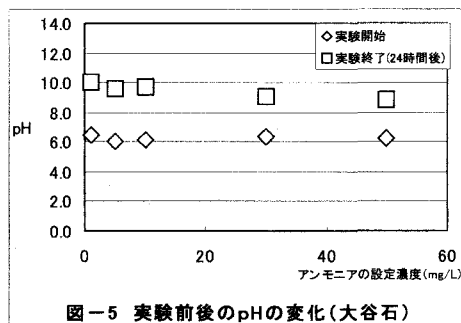


図-5 実験前後の pH の変化 (大谷石)

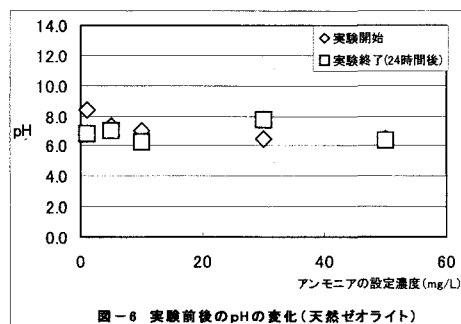


図-6 実験前後の pH の変化 (天然ゼオライト)

mg/L 低下しており、初期吸着能が認められる。

(2) アンモニア

アンモニアの初期吸着能を図-8 に示す。大谷石では、試験開始から4時間経過すると61mg/Lから34mg/Lにまでしか低下していないことから、十分な初期吸着能は認められない。

天然ゼオライトでは、試験開始1時間で56mg/Lから8mg/Lまで低下し、その後の濃度変化はほとんど認められなかった。したがって、初期吸着能がきわめて高いことが分かった。

4. 5 即効性の吸着能の把握

水路の流水中でのリン除去には即効性が要求される。リンの初期設定濃度を5mg/Lと10mg/Lに設定して、リンが30分間にどの程度除去されるか把握するための試験を行った。図-9 は初期設定濃度が5mg/Lのケースであり、AL-Pc が2g (300mL 容のフランビンに対して以下同じ) の場合、試験開始から5分すると、リン濃度は0.4mg/Lにまで減少している。0.5g の場合、試験開始から10分では、5.2mg/Lから1.4mg/Lへ、20分すると0.7mg/Lにまで減少している。0.1g の場合、リン濃度は試験開始からゆっくりと減少し、30分経過しても10%弱程度の減少しか認められない。

リンの初期設定濃度が10mg/Lのケースを図-10 に示す。図-10によると、AL-Pc が2gの場合、試験開始から5分すると、リン濃度は0.6mg/Lにまで減少しており、即効性の吸着能のきわめて高いことが認められる。

なお、AL-Pf は、AL-Pc のケースとほとんど同一の傾向 (定性と定量) を示している。

5 まとめ

湖沼などの底泥から溶出するリンとアンモニアの溶出抑制と、せせらぎや小水路などを通じて池や沼、さらにはお堀に流入するリンとアンモニアの削減を目的として、建設廃材である軽量コンクリート (ALC) 屑の加工物や大谷石屑の粒状化物を用いて、湖沼底泥の被覆、またせせらぎや小水路の脇への設置を念頭においた基礎的検討を行った。その結果、次のことが分かった。

- ① AL-Pc と AL-Pf のリンの吸着能の良好なことが認められた。

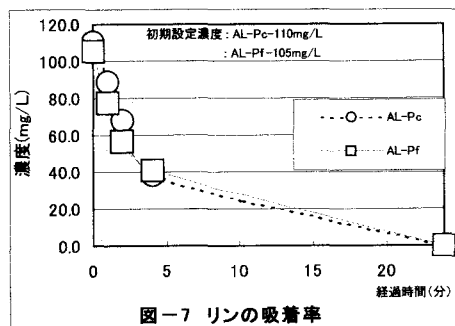


図-7 リンの吸着率

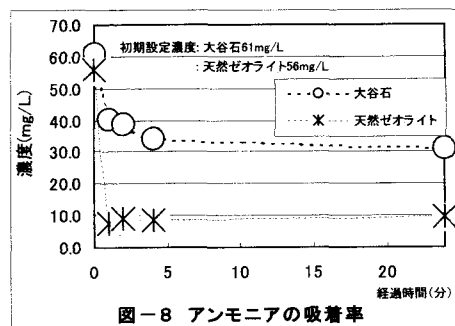


図-8 アンモニアの吸着率

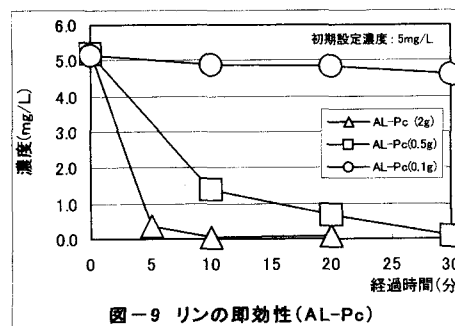


図-9 リンの即効性 (AL-Pc)

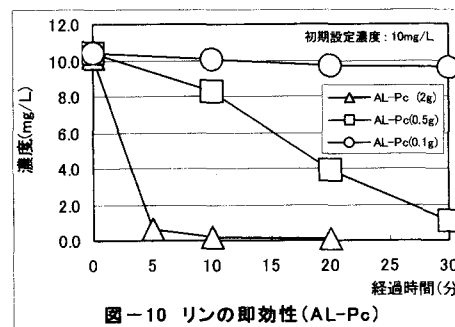


図-10 リンの即効性 (AL-Pc)

- ② 水路の流水中でのリン除去には即効性が要求されるが、AL-Pc と AL-Pf は即効性の吸着能を有していることが認められた。
- ③ しかし、AL-Pc は、AL-Pf とともに適用に際して pH の上昇という問題点が認められた。
- ④ 大谷石のアンモニアの吸着能は天然ゼオライトの十分の一程度である。

今後は、軽量コンクリート廃材の加工法の検討、とくに pH が上昇しない造粒法と即効性などに関する吸着能の向上を目指すとともに、湖沼や水路での実用化を念頭においた整形・加工法などを含む調査・研究を引き続いて行う予定である。

－参 考 文 献－

- 1) 今田和明、荒木宏之、古賀憲一、赤嶺和浩、塚本裕二：ALCのリン除去に関する基礎的研究（Ⅱ）、土木学会第49回年次学術講演会、1994年
- 2) 小島利広、坂本知彦、森山克巳：珪酸カルシウム水和物によるリン除去、土木学会第52回年次学術講演会、1997年
- 3) 日本土壌肥料学会監修：土壌環境分析法、博友社、p. 208～211、1997年
- 4) (財)電力中央研究所：電力中央研究所報告、(石炭灰を転化した人工ゼオライトによる底質浄化の基礎的検討)、U98073、1999年
- 5) 公開特許公報：特開平8-24634、リン吸着剤
- 6) 合屋重信、吉本国春、谷元佳代彦：貝殻などによる底泥からの栄養塩類の抑制に関する基礎的研究、第29回環境システム研究論文発表会講演集、2001年