

論文 リン吸着コンクリートのリン酸イオン除去性能に関する基礎的研究

佐藤 周之^{*1}・野中 資博^{*2}・佐藤 利夫^{*3}・桑原 智之^{*4}

要旨 : Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイト (HT) は水中でのリン酸イオンに対して高選択的吸着性および大交換容量を持つ無機材料である。本研究では HT とセメントを複合化し、リン吸着コンクリートという新たな機能性セメント系材料の基礎的性能評価を行った。その結果、セメント系材料と HT を複合化しても、HT のリン酸イオン吸着能力は有効であることが明らかとなった。また、リン吸着セメント系材料のリン吸着機構には、セメントペーストから溶脱するカルシウムイオンと水中のリン酸イオンにより生じる晶析脱リン反応と、HT のイオン交換によるリン吸着反応の二つが同時に働くことがわかった。

キーワード : 水質浄化, リン吸着コンクリート, ハイドロタルサイト化合物, イオン交換

1. はじめに

我が国の水環境改善のための本格的な政策的取り組みは 1958 年に制定された旧水質二法に始まる。以後、水質汚濁防止法、環境基本法と段階的な法整備が為されてきており、各種排水規制や水質保全対策の結果、公共用水域における水質は改善されつつある。ところが、河川や湖沼域の環境基準達成率は横這い状態が続いており、その原因としては面源負荷の増加が挙げられる。このような河川や湖沼域の水環境改善対策としては、発生源対策型と目標基準対策型がある¹⁾。しかし、面源負荷の増加を鑑みるに、抜本的な水環境問題の解決には、目標基準値を設定し、点源・面源負荷の両方を削減する総合的な流域水管理システムの構築が必要と考えられる。

水環境中のリンは富栄養化現象の発生要因となる植物プランクトンの増殖の制限因子となるため、2000 年には第五次水質総量規制制度に新たに規制項目として加えられた。そして水環境中からのリン除去法については、これまでに様々な研究が為され、実用化に向けての技術も数多く提案されてきた。この中で特定汚染源(点

源)のように集約的なリン除去が可能な場所については、処理能力、コスト、発生する汚泥、メンテナンス等の部分で少なからず課題が残るものの、薬品凝集や晶析等の物理化学的除去法や、微生物や水生植物等による生物学的除去法が確立されつつある²⁾。しかし、不特定汚染源(面源)から河川等に流出するリンの除去法については、近自然型工法等による自然浄化能力の強化に頼った対策が大部分を占め、積極的なリン除去対策技術が確立されつつあるとは言い難い。

本研究では、流域水管理を念頭に置き、水環境におけるリンの点源・面源負荷対策技術の開発を目的としたリン吸着セメント系材料の機能および性能の基礎的評価を行う。ここで、リン吸着コンクリートとは無機質イオン交換体である Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイト(以下、HT とする)をセメント系材料と複合化したものの総称と定義する。HT はリン酸イオンに対して高選択的吸着性および大交換容量を持ち、リン酸イオン濃度に関わらず高いリン吸着能力を示す^{3),4)}。したがって、リン吸着コンクリートは点源負荷対策と同時に、面源負荷対策としても機能

*1 島根大学 生物資源科学部地域開発科学科研究員 博士(農学) (正会員)

*2 島根大学 生物資源科学部地域開発科学科教授 農学博士 (正会員)

*3 島根大学 生物資源科学部生態環境科学科教授 工学博士

*4 島根大学 生物資源科学部生態環境科学科研究員 博士(農学)

表-1 供試体の名称, 配合および実験条件

供試体の名称		W/(C+HT) (%)	W (g)	C (g)	HT (g)	バッチ法に用いた 供試体の質量 (g)
Control	Cont100	50.0	250	500	-	2.510
	Cont200					1.676
HT100		50.0	500	500	500	5.004
HT200		50.0	750	500	1000	5.004

を果たすと考えられる。本論では、このリン吸着コンクリートの吸着機能を発揮する要素がセメントと HT の複合部分であるセメントペーストであることに注目し、そのリン吸着機構およびリン吸着性能を検証する。

2. 実験方法

2.1 供試体の作製および試料の準備

実験にはセメントペーストを用いた。使用した材料は普通ポルトランドセメント, Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイトおよび水道水である。作製した供試体の名称および配合を表-1に示す。セメントペーストの作製はセメントの物理試験方法 (JIS R 5201-1997) に則り、機械練りを行った。成型にはモルタル型枠を利用した。24 時間湿気箱内に静置し、材齢 7 日まで水中養生を行い、その後、長さ×幅×高さが 4×8×0.5cm となるように薄片供試体を切り出し、乾燥機にて 50℃で 24 時間乾燥させた。

2.2 リン吸着実験

リン吸着実験はバッチ法により実施した。リン酸水溶液の作成にはリン酸二水素ナトリウム (NaH₂PO₄) を用い、初期濃度 10mg-P/l, pH7 に調整した水溶液を用意した。

浸漬する供試体質量の決定に際しては、特にセメントから溶出するカルシウムイオンの影響に配慮した。セメント水和物からのカルシウムイオンの溶出は、コンクリートの中酸化あるいは炭酸化と直接的関連性を持つ溶脱現象として知られており⁵⁾、溶存態リン酸イオンが存在する水中にセメント系材料を浸漬すると、溶脱するカルシウムイオンとリン酸イオンによりリン酸カルシウムが晶析することが報告されている⁶⁾。

ただし、この反応は水中の pH に影響を受け、特に高アルカリ条件下であるほどリン酸カルシウムの晶析が起こりやすいことが明らかになっている⁷⁾。そこで、複合化した HT のリン吸着性能の明確化を目的として、比較する供試体同士に含まれるセメントは同量となるように切断して用いた。このことで、セメント水和物から溶脱するカルシウムイオン量を同量にし、かつ pH の上昇が同程度となると考えられた。表-1に示す Cont100, Cont200 のバッチ法に用いた供試体の質量は、それぞれ HT100 および HT200 のセメント質量に対応するものである。

所定質量の各試料を、先述のリン酸水溶液各 1000ml に浸漬し、室温 20℃の一定条件下で 48 時間までマグネティックスターラーにより攪拌した。その間、経時的にリン酸水溶液の一部を採取し、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過し、ろ液中のリン酸イオン濃度、塩化物イオン濃度、硫酸イオン濃度、pH を JIS K 0102-1997 に準じて測定した⁸⁾。なお、塩化物イオンを測定した理由は、HT の構造特性による。HT は層状構造を持ち、ホスト層の間のゲスト層に塩化物イオンが予め挿入されている。そして、HT がリン酸イオンと接触すると、ゲスト層の塩化物イオンがリン酸イオンと交換されるため、塩化物イオンの経時変化を把握することで、HT の機能の有無が確認できると考えられる。

2.3 使用材料のリン含有量の検討

セメント系材料との複合化に際しては、セメント等の使用材料にリンが含まれているため、使用材料中のリンが HT の吸着能に及ぼす影響を明確化しなければならない。そこで、ポルトランドセメントの化学分析法 (JIS R 5202-1997)

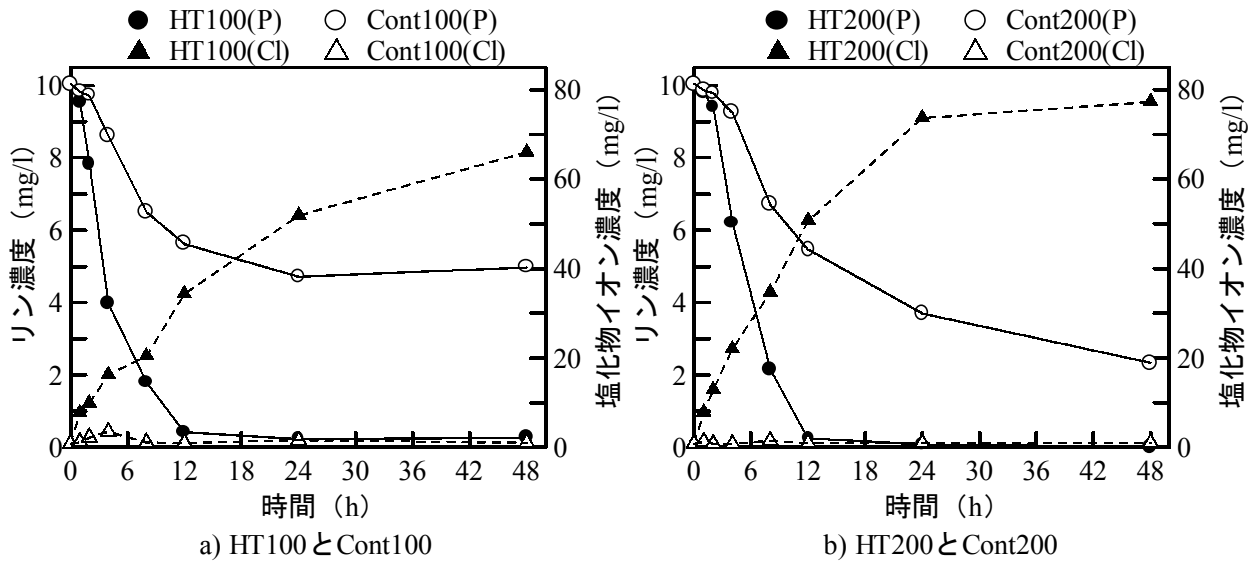


図-1 各供試体のリン濃度, 塩化物イオン濃度の経時変化

に準じ⁹⁾, 材料 1g を塩酸に溶解させ, リン含有量およびリン酸イオンの溶出条件を検討した。

3. 結果と考察

3.1 リン吸着実験結果

HT100 とそのコントロールのリン濃度および塩化物イオン濃度の経時変化を図-1 a) に示す。HT100 のリン濃度は, 攪拌開始から 12 時間後には大部分がなくなっている。一方, Cont100 のリン濃度は, 攪拌開始後 24 時間までは減少傾向にあるが, それ以降はほぼ平衡に達している。Cont100 には HT が配合されていないことから, このリン濃度減少はカルシウムイオンの溶脱による晶析脱リンであると考えられる。HT100 のセメント量は Cont100 と等量であることから, HT100 においても当然晶析脱リン作用は生じているはずである。しかし, 晶析による脱リン量以上のリン減少量が HT100 にはあることから, HT のイオン交換によるリン吸着も同時に起こっていたといえる。塩化物イオン濃度の経時変化からは, Cont100 からの溶出量は増加が見られないが, HT100 からの溶出量は増加傾向にある。したがって, セメントペーストに複合化した HT においてもイオン交換によるリン吸着が機能していることが確認できる。

HT200 とそのコントロールのリン濃度および

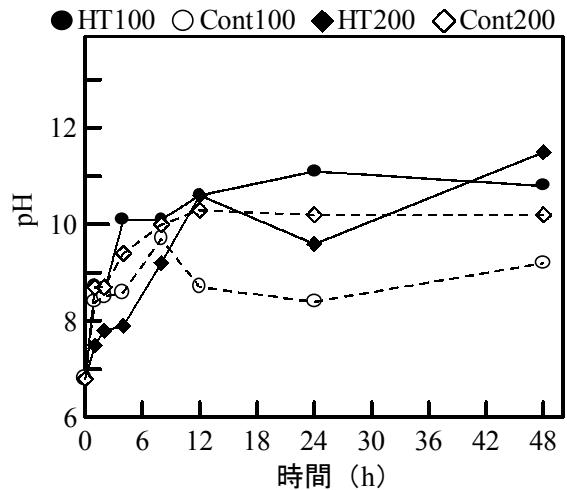


図-2 各リン酸水溶液の pH の変化

塩化物イオン濃度の経時変化を図-1 b) に示す。Cont200 と HT200 のリン濃度および塩化物イオンは, それぞれ Cont100 および HT100 と同じ傾向を示す。しかし, 塩化物イオンの増加量は HT200 の方が HT100 のものよりも多くなっていることから, より活発に HT によるイオン交換が行われたと考えられる。

一方, Cont100 および Cont200 のリン濃度を比較すると, Cont200 の方が浸漬した供試体重量が小さいにも関わらず, 攪拌開始から 48 時間経過後もリン濃度は減少傾向にあることがわかる。先述したように, 晶析脱リン反応には pH の影響が大きいことから, リン酸水溶液の pH に差が生じていたことが考えられる。そこで, 各供試体

表－2 各供試体のリン吸着量と吸着能力の比較

供試体名称	含有する HT 量 (g)	最大吸着能力* (mg)	HT が吸着したリン量 (mg)	HT の利用率** (%)
HT100	1.668	93.51	5.204	5.57
HT200	2.224	124.68	5.212	4.18

*最大吸着能力は、HT 粉体利用時の最大吸着量

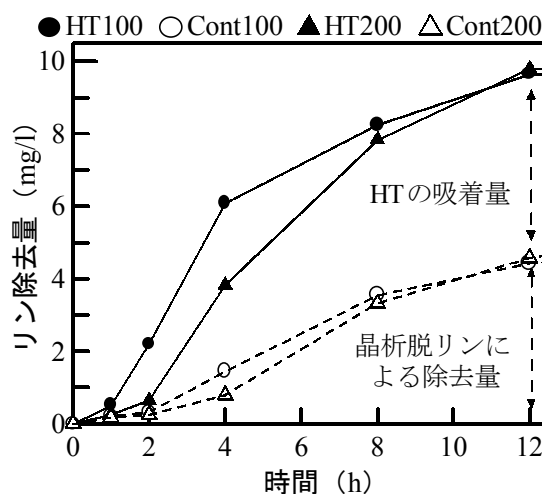
** (HT の利用率) = (HT が吸着したリン量) / (最大吸着能力) × 100

を浸漬したリン酸水溶液の pH の経時変化を図－2に示す。全ての供試体において pH は上昇しており、概ね攪拌開始から 12 時間までの間に上昇し、その後は平衡となる傾向にある。HT100 と HT200 の攪拌開始から 48 時間後の pH はおよそ 11 であり、Cont100 と Cont200 の pH はそれぞれ 9 と 10 である。したがって、コントロール間にリン減少量の差が生じた直接的原因の一つには、この pH の差が影響したことが一因と考えられるが、pH に差が生じた原因については今後検討する必要がある。

3.2 リン吸着量の評価

HT を単体でリン吸着実験に使用した場合、10mg-P/l のリン酸水溶液における飽和吸着量は約 27.9mg-P/g である³⁾。そこで、バッチ法の結果を用いて、セメントに複合化した HT のリン吸着量の解明を試みた。各供試体のリン除去量の経時変化を図－3に示す。なお、図－1の結果から、HT100 および HT200 のリン濃度は攪拌開始から 12 時間でほぼ除去されていることから、HT によるリン吸着量の検討は攪拌開始後 12 時間とした。まずコントロールについて比較してみると、浸漬した供試体質量に関わらず晶析脱リン量はほぼ等しいことがわかる。つまり、セメントペーストの場合、初期のカルシウムイオン溶出量はセメント質量や水との接触面積等に影響を受けるのではなく、周囲のカルシウムイオン濃度に影響を受けることが考えられる。

リン除去量の大きな差は HT100, HT200 であっても見られない。ただし、HT100, HT200 に含まれるセメントペースト部からの晶析脱リン量は先述の理由からほぼ等しいといえる。した



図－3 リン除去量の比較

がって、HT100 および HT200 が攪拌後 12 時間までに吸着したリン量は、それぞれのコントロールが除去したリン量を減じたものとなる。各供試体のリン吸着量、吸着能力を比較した結果を表－2に示す。本実験において実際にリン吸着に使用された HT のリン吸着能力は約 4~6% であり、僅かであることがわかる。本実験はバッチ法であったため確認には至らなかったが、残りの HT の吸着能力は、継続的にリン酸水溶液と接触することにより発揮すると考えられる。

図－3 および表－2 の結果から、以下の点が推察できる。セメント系材料に HT を複合化した場合には、単体で使用するよりもイオン交換による吸着速度が遅くなるという点である。この原因には、セメント系材料と HT を複合化した場合の組織構造が挙げられる。セメントの水和反応は HT を包み込む形で進行するため、セメントペースト部分の水の浸透し易さ、つまり透水係数が HT の水との接触頻度を支配する。ここで、図－3 のセメントペーストによる晶析脱リン速

度と HT の吸着速度を比較すると、攪拌開始から 4 時間以降、ほぼ同じ除去率を示していることがわかる。したがって、HT をセメント系材料に複合化した場合の特性として、長期に渡るリン吸着能力を発揮することが予測される。

続いて、溶出する塩化物イオン濃度を用いて、イオン交換されたリン量の把握が可能なかを検討した。リン酸イオンの陰イオン価数は周囲の pH に影響を受け、1 価から 3 価の間で変動する³⁾。しかし、一定水量中にセメント系材料を浸漬するような場合、経時的に pH が増加するため、イオン交換が生じた時のリン酸イオンの価数を特定することは困難である。そこで、HT がイオン交換したリンは、すべて 2 価のリン酸イオン態とした。塩化物イオン濃度とリン除去量の関係を図-4 に示す。本来であればリン除去量と塩化物イオン濃度は図中に示す等価線上に来るはずである。しかしながら、塩化物イオン濃度のほうがリン除去量よりも大きい値を示していることがわかる。この原因としては、以下の二つが考えられる。まず、HT のリン酸イオン吸着を阻害するその他の陰イオンの存在である。これは、図-1 に示す塩化物イオン濃度の経時変化において、リン吸着終了後（攪拌開始から 12 時間後以降）も塩化物イオンが増加傾向を示すことからいえる。続く原因は、練り混ぜ段階においてセメント中に元来含まれるリンの溶出が起り、HT が予めリンを吸着していたため実験時に塩化物イオンも溶出し、結果として塩化物イオン濃度が大きくなったと考えられる。

3.3 HT の吸着能に及ぼす陰イオンの影響

HT の陰イオンの選択系列は、炭酸イオン>リン酸イオン>硫酸イオン>塩化物イオン>亜硝酸イオン>硝酸イオンの順になる³⁾。そこで、各供試体から溶出する上記の陰イオンのうち、塩化物イオンよりも選択性の高い硫酸イオンの検出結果を図-5 に示す。Cont100 および Cont200 では継続的に硫酸イオンが溶出しているが、HT100 および HT200 については、硫酸イオン濃度が低くなっている。特に、両者とも 48 時間後

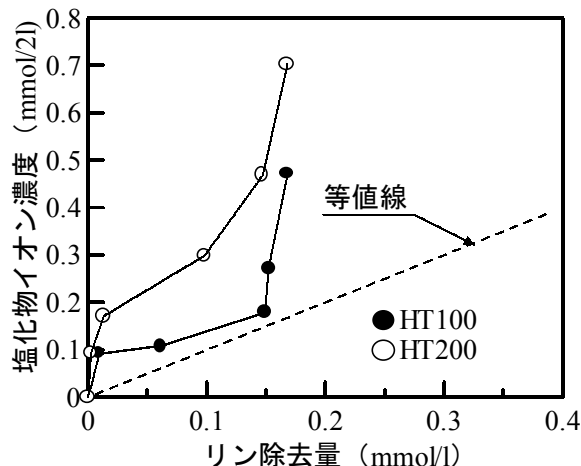


図-4 HT のイオン交換反応の検討

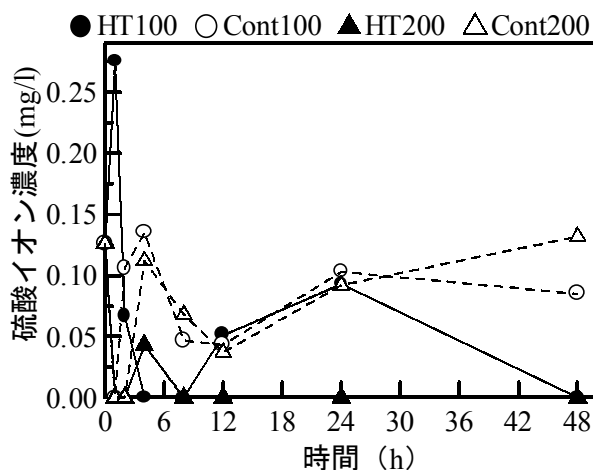


図-5 硫酸イオン濃度の経時変化

には検出されないことから、硫酸イオンによるイオン交換が HT で生じ、その結果、除去すべきリンがなくなっても塩化物イオンが増加したことが明らかとなった。このことも、HT がセメント系材料中で効果を発揮している証拠となる。

3.4 セメント中のリンが HT の吸着能に及ぼす影響

HT を複合化してリン吸着コンクリートを作製する場合、使用材料中のリンの挙動が HT の機能に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、本実験に使用した普通ポルトランドセメントに含まれるリン量を測定した。その結果、セメント 1kg あたり 1337mg のリンが含まれていることがわかった。セメントからのリンの溶出が考えられるのは練り混ぜ段階である。セメントの水和に際しては、非常に高アルカリ条件になるこ

とから、pH12の水酸化ナトリウム水溶液にセメントおよびセメント水和物を浸漬し、溶出するリン量を測定した。その結果、セメント 1kg 当りのリン溶出量は、未水和のもので 96.7mg、水和物で 145.5mg のリン溶出量が認められた。したがって、リン吸着コンクリートの作製にあたっては、予め使用材料のリン含有量を評価し、できる限りリン含有量の少ない材料を選定する必要があることがわかった。

以上の結果から、リン吸着コンクリートの基礎的性能が確認された。よって、今後は実用に即した水環境修復材料としてのリン吸着コンクリートの研究開発を進める予定である。

一方で、コンクリートを取り巻く近年の情勢変化としては、構造設計の性能照査型体系への移行に応じた構造材料の性能設計への移行がある。リン吸着コンクリートという機能性材料の開発は、水環境の汚濁防止という目的に即した構造材料の選択肢を広げるとともに、コンクリート系材料の資源循環利用における新たな展開をも可能にする。すなわち、リン吸着コンクリートの直接的な利用目的が汚濁環境水中でのリン除去であるとしても、それ自体がリン資源のストックヤードとも考えられることから、貧栄養化した海域へ藻礁としての移設や植生基盤材への転用といった二次的利用、回収・破碎後のリン資源回収や緑農のための土壌改良材への再利用、さらには破碎後のコンクリートの骨材資源としての有効利用等が可能となる。今後の研究展開では、循環型社会形成への貢献も含め、諸機能・諸性能の検討を進める予定である。

4. まとめ

本研究により得られた知見を以下にまとめる。

- (1) HT をセメント系材料と複合化すると、HT のイオン交換能力によるリン吸着性能を持った複合材料の作製が可能である。
- (2) リン吸着コンクリートのリン吸着性能は HT の吸着能力とセメントペーストから溶脱するカルシウムイオンによる晶析脱リン反応

の二つの機構が存在する。

- (3) セメント系材料と複合化した場合の HT のリン吸着速度は、HT 単体で利用した場合の吸着速度よりも遅くなる。
- (4) HT をセメント系材料に複合化するにあたっては、使用材料中のリン量および使用条件下でのリン溶出について検討する必要がある。

【謝 辞】

本研究の遂行にあたり、多大なる御協力を頂いた本研究室専攻生の石川悟氏に深く感謝いたします。また本研究は、文部科学省都市エリア産学官連携促進事業（宍道湖・中海エリア）の助成を受けて実施されたことをここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 大垣眞一郎，吉川秀夫：流域マネジメントー新しい戦略のためにー，技報堂出版，2002
- 2) 金子光美，河村清史，中島淳：生活排水処理システム，技報堂出版，1998
- 3) 川本有洋ほか：リン酸イオン高選択性無機層状イオン交換体を用いた排水からのリン除去，水環境学会誌，Vol.22，No.11，pp.15 - 21，1999.11
- 4) 川本有洋ほか：ハイドロタルサイト様イオン交換体による汽水域からのリン除去，日本海水学会誌，Vol.56，No.4，pp.309-317，2002.4
- 5) 土木学会：コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状，コンクリート技術シリーズ 53，土木学会，2003.6
- 6) 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，Cement Science and Concrete Technology，No.55，pp.142-147，2001
- 7) 石橋康弘ほか：多孔質コンクリートによる水質浄化におけるカルシウムイオン溶出の影響，無機マテリアル，Vol.4，pp.110-118，1997
- 8) 日本規格協会：JIS ハンドブック 10 環境測定，日本規格協会，1997
- 9) (社)セメント協会：セメント規格がわかる本ーJIS R 5202-1999「ポルトランドセメントの化学分析法」ー，(社)セメント協会，1999