

論文 リン吸着コンクリートの諸特性に関する実用化研究

佐藤 周之^{*1}・野中 資博^{*2}・佐藤 利夫^{*3}・阿部 公平^{*4}

要旨: リン吸着コンクリート (P-CON) とは, セメントを結合材とし, Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイト化合物 (HT) を複合化することでリン酸イオン除去機能を付与した新たな材料であり, その目的は, 水環境問題で富栄養化の発生要因となるリンを除去し, 水環境の修復を図ることである。本研究では, 即時脱型製法を用いて P-CON を作製し, その際の充填率が圧縮強度, 透水係数, リン除去性能に及ぼす影響を評価した。その結果, HT がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響, 充填率と圧縮強度, 透水係数, リン除去性能の関係について明らかにし, P-CON を水環境中で使用する際の最適充填率を決定することができた。

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, 即時脱型製法

1. はじめに

汚染の進んだ水環境を修復するには, 流域単位の水管理という概念が必要である。汚染の原因には, 大別して特定汚染源 (点源) と不特定汚染源 (面源) がある。前者に対しては, 例えば 2004 年の下水道法施行令の改正に伴い, 従来の施設に応じた放流水質基準の設定を, 目標とする計画放流水質に応じた水質管理へと結びつけるという新たな動きが既に始まっている¹⁾。しかし, 後者に対する取組みとしては, 礫間接触酸化法や植生浄化法を代表とする直接浄化技術しかない。しかし, これらの除去能力・効果に関しては, 基本的な除去能力が低いことや環境条件等の影響を受けること, さらに, 最も水環境の修復において重要となる水質汚濁物質の系外排出が困難であるといった課題を持つ²⁾。近年の面源負荷の増加を鑑みるに, その具体的対策を可能とする技術開発は喫緊の課題といえる。

筆者らはこれまでに, 流域水環境管理の実現に向けた取組みとして, 水環境汚染指標の一つであるリンを吸着・除去が可能な水環境修復資材の開発を進めている。特徴としては, リン酸

イオンに対して高い選択性と大交換容量を持つ無機質層状構造の Mg-Al-Cl 型ハイドロタルサイト化合物 (以下, HT とする) を複合利用している点である。さらに, リンが水環境中では汚染物質として扱われているが, 資源的観点からは枯渇の危惧される有限資源であり, 日本では 100% 海外からの輸入に依存する有価の資源である。したがって, 単に水環境中からのリンの吸着・除去のみでなく, これを再資源化することでリンの循環利用体系の構築を目指している。

現在までのリン吸着コンクリート (以下, P-CON とする) に関する研究成果の要約を以下に記す。まず, 基礎的なリン除去性能の評価をセメントペーストにて行い, セメント材料と複合化しても HT のリン除去性能が発揮されることを確認した³⁾。続いて, コンクリートへの適用性を評価すべく, AE コンクリート, ポーラスモルタル, ポーラスコンクリートを作製して検討した結果, ポーラス系において最大のリン吸着量を示した⁴⁾。これらの知見を基に, 製法的な改良として即時脱型製法を導入し, HT の最適な配合量が 100kg/m^3 であることを明らかにした。さ

*1 高知大学 農学部生産環境工学科助教授 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 鳥取大学 大学院連合農学研究科 修士 (生物資源科学) (正会員)

表-1 コンクリートの配合

供試体名称	W/C (%)	s/a (%)	充填率 (%)	単位量 (kg/m ³)					
				W	C	HT	S	G	AD
Control	36.9	55.0	—	121	328	—	1091	945	0.89
Cont90			90	109	295	—	982	851	0.80
Cont85			85	103	279	—	927	803	0.76
Cont80			80	97	262	—	873	756	0.71
Cont75			75	91	246	—	818	709	0.67
P-CON	42.9	53.0	—	142	331	100	953	895	1.16
HT90			90	128	298	90	858	806	1.04
HT85			85	121	281	85	810	761	0.99
HT80			80	114	265	80	762	716	0.93
HT75			75	107	248	75	715	671	0.87

らに汚染の比較的進んだ都市河川に P-CON を浸漬してリン吸着試験を実施した結果、P-CON の面源対策用の水環境修復資材としての実用性について定性的な評価が達成された⁵⁾。

そこで本研究では、P-CON の実用化に向けた更なる取組みとして、即時脱型製法で作製する P-CON への要求性能を圧縮強度、透水性、リン除去性能とし、これらの定量評価を行った。

2. 実験方法

2.1 供試体の作製

実験には、即時脱型製法により充填率を 75, 80, 85, 90%とした HT を配合していない Control 供試体シリーズおよび HT を配合した P-CON 供試体シリーズを用いた。作製した全ての供試体の示方配合を表-1に示す。なお、充填率とは、表-1に示す Control および P-CON の基本配合を基に、一定容積に充填する質量を計算し、空隙率を操作した値と定義する。使用材料は、普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm³)、細骨材 (S): 島根県仁多産の山砂 (表乾密度 2.56g/cm³)、粗骨材 (G): 島根県古志産の砕石 1505 (表乾密度 2.71g/cm³)、HT: 富田製薬製 (平均粒径 22.1 μm, 密度 1.98g/cm³)、混和剤: 減水剤 (榊エヌエムビー社製ルブリリス 100)、水: 地下水である。供試体の作製にあたってはパン型強制練り

ミキサーを使用し、各バッチの練り混ぜ量は 30 リットルとした。コンクリートはゼロランプの硬練りである。供試体は全て φ10cm の円柱供試体とし、圧縮強度試験用は高さ 20cm、透水試験およびリン除去性能評価用は高さ 10cm となるよう万能式成型機とハンドバイブレータを用いて加圧・振動締固めを行った。24 時間静置した後、恒温水槽内で標準養生を行った。

2.2 測定項目および方法の概要

圧縮試験は材齢 14 日に JIS A 1108 に則って各供試体 3 本ずつ行った。透水試験はマルイ製の透水・透気試験装置により、水圧 0.1MPa にてアウトプット法で実施した。なお、透水試験装置に使用できる円柱供試体の高さが 4cm であったため、供試体は全て所定の高さに切断し、更に側面全体にシリコンコークを塗布してコンクリート中を水が完全に通過するようにした。

リン吸着実験の対象は P-CON のみとし、回分法 (バッチ法) により実施した。リン酸水溶液にはリン酸二水素ナトリウム (NaH₂PO₄) を用い、初期濃度 10mg-P/dm³、pH7.0 に調整した水溶液 1dm³ を用意した。その中に P-CON の各供試体のうち、モルタル部分のみ約 5g となるように切断したものを浸漬した。モルタル部分のみとしたのは、基本的にリン酸イオンの吸着を担うのは粗骨材ではなく、HT を含むモルタル部分である

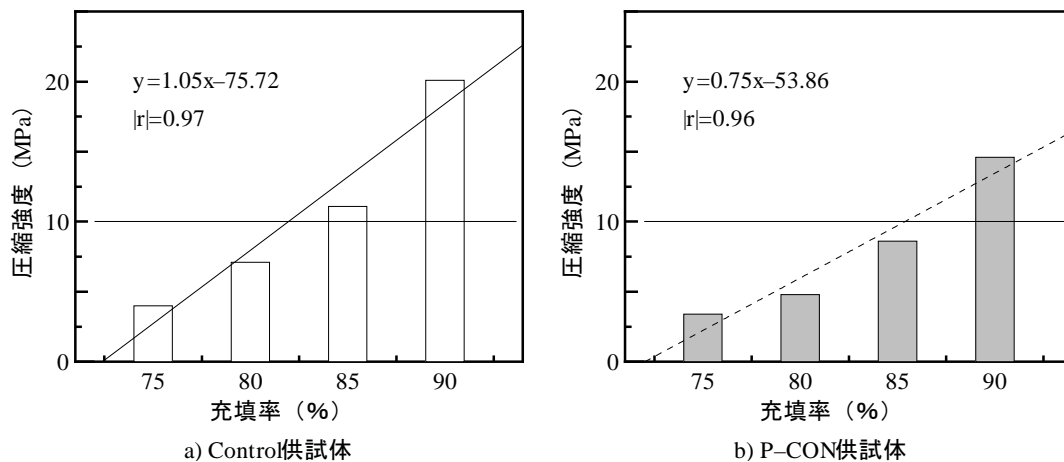


図-1 Control および P-CON 供試体の充填率と圧縮強度の関係

からである。実験は室温 20℃の一定条件下で 336 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、pH を JIS K 0102-1997 に準じて測定した⁶⁾。なお、塩化物イオンは層状構造を持つ HT の層間に挿入されている陰イオンであり、HT のイオン交換が行われれば塩化物イオンが放出されるため、その濃度を評価すれば HT の機能の発現を確認できることになる。

3. 結果と考察

3.1 圧縮強度試験結果

材齢 14 日における Control 供試体および P-CON 供試体の圧縮強度試験結果をそれぞれ図-1 a), b)に示す。表-1 に示すように、両者の配合において単位セメント量はほぼ一定であり、P-CON における HT は細骨材および粗骨材との置換である。しかし、P-CON 供試体の圧縮強度を Control 供試体と比較すると、P-CON 供試体は充填率に関わらず Control 供試体よりも低い圧縮強度を示す。HT 自身はマグネシウム、アルミニウムを構成元素とする無機物であるため、強度発現に影響することはないと考えられる。しかし、HT は微粉末であるため、所要のワーカビリティを確保するには Control 供試体よりも単位水量を増やす必要が生じる。つまり、P-CON 供試

体の圧縮強度低下の原因は、水セメント比の上昇によるものといえる。

Control 供試体および P-CON 供試体の両者において、当然のことであるが、充填率が小さくなると発現する圧縮強度は小さくなることが確認できる。ここで、P-CON を先述した面源負荷対策用資材として利用することを想定すると、河川や幹線排水路を対象とした護岸工に用いる資材としての利用が挙げられる。「ポーラスコンクリート護岸工法の手引き」によれば、護岸としての安全性を確保しつつ植生を重視するコンクリートの強度は、図-1 中の実線で示す 10N/mm²以上である⁷⁾。図-1 より、Control 供試体であれば充填率 85%以上であり、P-CON 供試体であれば充填率が 85%を超えなければならない。ただし、本実験は材齢 14 日に実施した圧縮強度試験結果であることから、P-CON 供試体においても 4 週強度であれば、Control 供試体と同様に充填率 85%程度で、植生重視型の護岸用資材としての適用が可能と考えられる。

また、充填率と圧縮強度の関係を近似することができれば、予め所要の圧縮強度を得るための充填率を求めることができる。この充填率と圧縮強度の関係を表す近似式を考える際に、近似式を二次曲線とすると、供試体の種類に関わらず相関係数は 0.99 となる。しかし、実験結果から、充填率が 75%以下では強度発現がほとんど無いと予測されるため、両者の関係は負の相

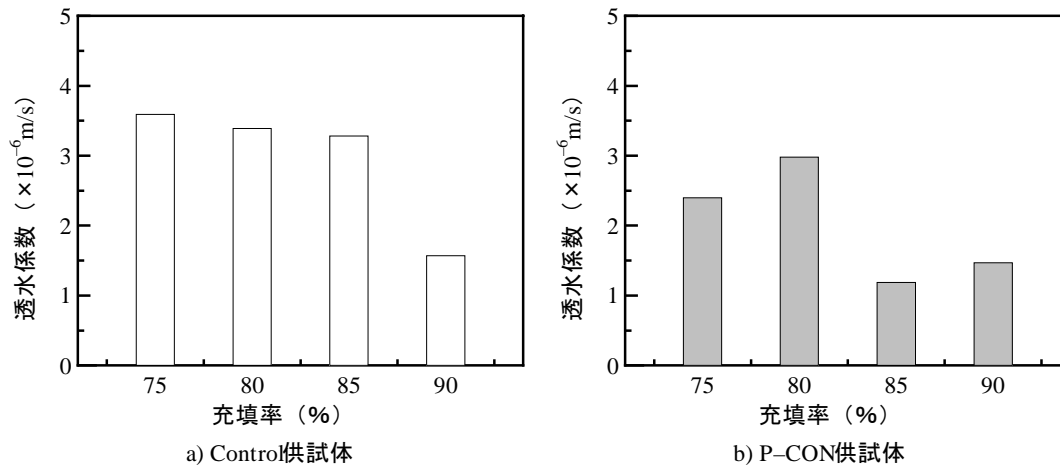


図-2 Control および P-CON 供試体の充填率と透水係数の関係

関を持つ直線近似が妥当と言える。そこで、両者の直線近似式および相関係数 $|r|$ を以下に示す。

・ Control 供試体

$$y = 1.05x - 75.72 \quad (|r|=0.97) \quad (1)$$

・ P-CON 供試体

$$y = 0.75x - 53.86 \quad (|r|=0.96) \quad (2)$$

ここに、 y : 圧縮強度 (MPa), x : 充填率 (%) である。特に式(2)を用いることにより、所要の圧縮強度を持つ P-CON の作製が可能になる。

3.2 透水試験結果

透水係数の算出には以下の式を用いた。

$$k = \frac{Q \times L}{A \times H} \times 10^{-3} \quad (3)$$

ここに、 k : 透水係数 (m/s), Q : 単位時間当たりの流出量 (mm³/s), A : 供試体の断面積 (mm²), L : 供試体の高さ (mm), H : 圧力水頭 (mm) である。水セメント比にもよるが、一般的な水密性の高いコンクリートの透水係数は $10^{-11} \sim 10^{-13}$ 乗程度とされる⁸⁾。しかし、全ての供試体において、透水係数は 10^{-6} 乗オーダーであり、極めて高い透水性を持つことが確認できる。

Control 供試体では、充填率 85% 以下ではほとんど透水係数が変わらず、充填率 90% でほぼ半分程度の透水係数となった。充填率 85% 以下で透水係数がほぼ変化しなかった理由は、透水係数がコンクリート供試体中の連続空隙の多寡よりも、連続空隙の存在そのものに大きく影響を受けるためと考えられた。また、充填率 90% で

は透水係数が小さくなったことから、充填率 85% 以上の領域においては連続空隙の多寡、あるいは連続空隙径の影響が卓越したと考えられる。

一方、P-CON 供試体の透水係数は、Control 供試体と同じオーダーではあるが、全体的に Control 供試体よりも小さく、また充填率 85% では充填率 90% のものより小さい透水係数を示した。この原因は、HT という微粉末を加えることにより水粉体比が増加し、一種のフィルター効果を発揮することで、コンクリート全体としての緻密化が進んだと考えられる。

以上の結果から、即時脱型製法を用いた各種供試体の透水係数は充填率の影響をあまり受けず、一律して 10^{-6} 乗オーダーで推移することがわかった。

3.3 リン除去実験結果

バッチ法による各種 P-CON 供試体のリン除去性能試験結果を図-3 に示す。なお、時間軸は対数で示している。各供試体とも、充填率に関わらず経時的にリン濃度が減少することがわかる。同時に、塩化物イオン濃度も増加傾向を示すことから、各供試体中の HT がイオン交換によりリンを吸着していることが確認できる。また、既に報告した HT を混入したセメントペーストでは、同濃度のリン酸水溶液に同重量を浸漬したが、24 時間でリンをほぼ完全に除去した³⁾。当然、両者は同質量であっても配合条件が異なるため単純な比較はできないが、各種 P-CON 供

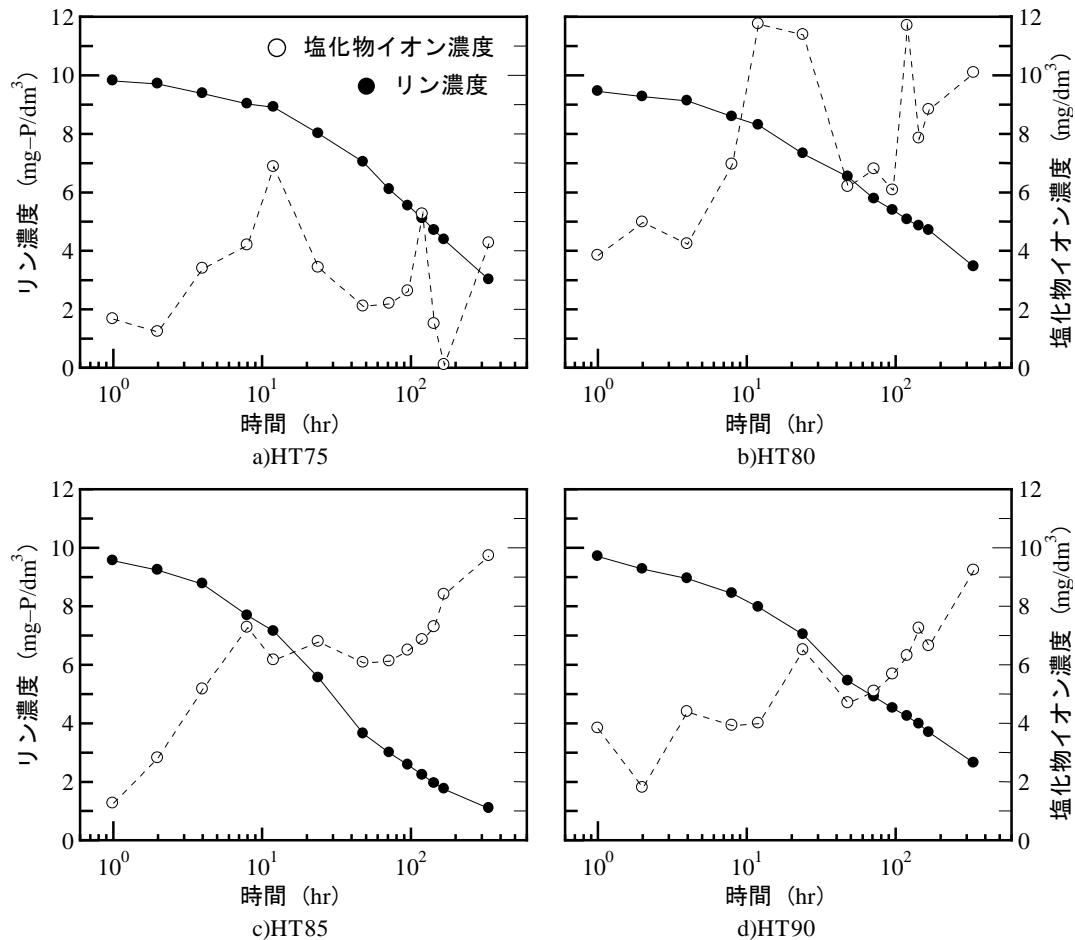


図-3 各種 P-CON のリン除去性能

試体のリン除去速度は非常に緩やかなこと、P-CON は低濃度のリン酸水溶液であっても着実にリン除去を続けることが示された。

本実験における最終的なリン濃度は、HT75、HT80、HT90 においてほぼ同程度であったのに対し、HT85 のリン濃度が最も低下する結果となった。P-CON を水環境中で使用する場合、HT のリン除去機構からも環境水と HT を含むモルタルマトリックス部分との接触が重要になると考えられる。そのためには、コンクリートの組織構造が粗であり、コンクリート中を水が通過しやすいこと、すなわち透水係数を大きくする必要があったと考えられた。しかし、前節の結果からも推察できるように、透水係数で表現される「透水性」とはあくまでも「水の通過しやすさ」であり、本実験の結果からも透水係数の違いがリン除去性能に及ぼす影響は小さいと考えられた。これが HT85 を除く各種 P-CON におい

て透水係数およびリン除去性能に差が無かった原因と考えられる。一方、HT85 では透水係数が最も小さかったにもかかわらずリン除去性能が最も高かったことから、即時脱型製法にて P-CON を作製する上では最適の組織構造を作り出す充填率である可能性があり、今後、更にこの点を解明する必要がある。また、P-CON の実用化に向けた新たな課題としては、先述したように環境水と HT の接触頻度の向上がある。そのためには、コンクリート組織内部への「水の浸入しやすさ」、すなわち「浸潤性」に注目した組織構造の改質を進める必要がある。つまり、P-CON に親水性の多孔質材料を併用利用するなどして浸潤性を高めるような作製技術が必要といえる。

3.4 P-CON の環境負荷への影響

コンクリートは一般に高アルカリ性を示す。したがって、P-CON を面源負荷対策用資材として利用する場合には、環境水をアルカリ条件と

しないか、その環境への負荷を予め評価する必要がある。そこで、各供試体の pH の経時変化を 図-4 に示す。生活環境の保全に係る環境基準において、河川および湖沼における pH は、 図-4 中に実線で占めず 8.5 以下と規定されている²⁾。しかしながら、本実験ではバッチ法という閉鎖性の条件で行った実験であったにも関わらず、全ての P-CON 供試体において pH は上昇するが、最終の 336 時間経過後であっても基準値である 8.5 には達していない。本実験では完全な閉鎖系の水環境を再現したといえるが、現実の水環境は少なからず開放系である。したがって、P-CON から溶出するアルカリは、直接的に自然界の環境負荷となる危険性が少ないといえる。

4. まとめ

本研究では、特に水環境汚染の原因となる面源負荷への対策用資材として、即時脱型製法で作製した P-CON の実用化研究を行った。得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 即時脱型製法により P-CON を作製する場合、充填率を操作することにより所要の圧縮強度を得ることができる。
- (2) 植生重視の護岸ブロックに必要な圧縮強度に適する P-CON の充填率は 85% 以上である。
- (3) 即時脱型製法で作製するコンクリートの透水係数は充填率の違いをほぼ受けず、 10^{-6} (m/s) オーダーで推移する。
- (4) P-CON のリン除去性能は極めて緩やかであるが、低濃度のリン酸イオンであっても吸着が可能である。
- (5) 圧縮強度、透水係数、リン除去性能を総合的に評価すると、充填率 85% が最も優れている。
- (6) P-CON から溶出するアルカリ成分が水環境への負荷となる危険性は低い。

【謝 辞】

本研究の遂行にあたり、多大なる御協力を頂いた島根大学生物資源科学部研究員の桑原智之氏に深く感謝いたします。また本研究は、文部科学省都

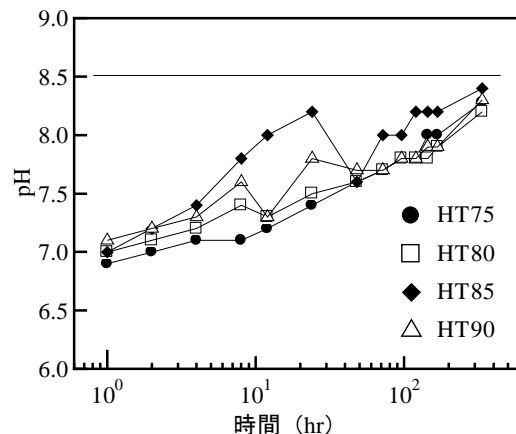


図-4 各種 P-CON 供試体の pH の経時変化

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) 加藤聖：水処理施設の構造基準と放流水質基準，下水道協会誌，Vol.41，No.496，pp.25-28，2004.2
- 2) 本橋敬之助：水質浄化マニュアル 技術と実例，海文堂出版，pp.139-184，2001.9
- 3) 佐藤周之ほか：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.1419-1424，2004.7
- 4) 桑原智之ほか：ハイドロタルサイト化合物を配合したコンクリートブロックによるリン除去，水環境学会誌，第 26 巻，第 7 号，pp.423-429，2003.7
- 5) 桑原智之ほか：ハイドロタルサイト化合物を配合したコンクリートブロックによる都市河川からのリン除去，水環境学会誌，第 27 巻，第 2 号，pp.109-115，2004.2
- 6) 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
- 7) (財)先端建設技術センター：ポーラスコンクリート河川護岸工法の手引き，山海堂，pp.9-43，2001.4
- 8) 村田二郎：コンクリートの水密性とコンクリート構造物の水密性設計，技報堂出版，pp.35-40，2002.5