

論文 球形ポーラスコンクリートによる窒素・リンの低減効果に関する研究

中 新弥*1・谷貝 有紀*2・安部 良介*3・岡本 享久*4

要旨: 本研究では、球形ポーラスコンクリートの製造方法の確立およびその水質浄化機能を把握するため、まず、空隙率試験から配合上の粗骨材単位容積の見直しを行った。続いて、人工水を用いた水質実験により $\text{NH}_4^+\text{-N}$ および $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度の低減効果の把握を試みた。その結果、空隙率試験により得られた実測の嵩容積と設計との比を粗骨材単位容積に乗じることで、設計に近い空隙率を得ることができた。また、ポーラスコンクリートは、セメントペーストから溶脱する Ca^{2+} による浄化機能を持つことがわかった。さらに、画像解析により球形ポーラスコンクリートの空隙構造を把握することで、供試体がもつ吸着効果を定量的に示した。
キーワード: ポーラスコンクリート, 空隙率, 水質浄化, 富栄養化原因物質, カルシウムイオン, 画像解析

1. はじめに

湖沼や池などの閉鎖水域においては、工業排水や農業排水による重金属などの有機物質の流入や、家庭からの生活排水による窒素やリンの流入により、富栄養化状態となってアオコが発生するなどの環境問題が近年顕在化し、その解決が望まれている。

このような背景を受け、ポーラスコンクリートの利用が検討されてきた。ポーラスコンクリートは連続もしくは独立した空隙を多く含み、日本においては植物基盤や生物の生息空間に用いられることもしばしばあり、近年の環境問題に対する関心の高まりと共に注目を集めているエコマテリアルの一つである。また、日本ではポーラスコンクリートを利用した水質浄化に関する研究も多くなされておられ、接触材として球形ポーラスコンクリートを用いた水質浄化実験¹⁾や、空隙率および骨材粒径の違いによる水質浄化性能の把握²⁾も行われてきた。しかしながら、ポーラスコンクリートを生物付着担体として利用する研究が多く、コンクリートそのものが持つ、リン・窒素の低減メカニズムを明らかにした例は少ない。よって、筆者らはこれまでに、ポーラスコンクリートとゼオライトを併用した水質浄化材を提案し、琵琶湖南湖の水を対象として、富栄養化原因物質(窒素・リン)の浄化性能について実験的に検討を行ってきた^{3),4)}。その結果、セメント系材料から溶脱するカルシウムイオンがリンや窒素の低減効果に寄与している可能性を見出した。

そこで本研究では、まず、設計通りの空隙率を得るために、球形ポーラスコンクリートの製造方法について検討した。続いて、セメントペーストからのカルシウムイオンの溶出に伴う富栄養化原因物質の浄化作用の把握を行った。さらに、画像解析を用いて球形ポーラスコンク

リートの空隙構造把握を試み、窒素やリンを低減するために必要な球形ポーラスコンクリートの個数を算定する方法についての検討も行った。

2. 球形ポーラスコンクリート供試体の作製

2.1 使用材料

表-1 に配合表を、表-2 に使用材料を示す。セメントには普通ポルトランドセメントを使用し、骨材には JIS A 5005(コンクリート用砕石 1305 A)から微粒分を水で取り除き、それを表乾状態としたものを用いた。また、ゼオライトは秋田県二ツ井町で採掘されたクリノプチノル系天然ゼオライトを用いた。なお、ゼオライトはコンクリート中に練り混ぜずに使用しているため、配合中には記載していない。

表-1 配合表

W/C (%)	空隙率 (%)	単位量 (kg/m ³)			
		水 W	セメント C	粗骨材 G	混和剤 SP
20	25	63	317	1512	2.53

表-2 使用材料

セメント	普通ポルトランドセメント 密度: 3.15g/cm ³
骨材	JIS A 5005 (コンクリート用砕石 1305 A) 粒径: 5~13mm, 表乾密度: 2.68g/cm ³ 実積率: 58.6%
混和剤	高性能 AE 減水剤 密度: 1.065g/cm ³
ゼオライト	天然ゼオライト, 粒径: 3~7mm 比表面積: 20~26m ² /g

*1 立命館大学大学院 理工学研究科環境都市専攻 (学生会員)

*2 立命館大学大学院 理工学研究科環境都市専攻 (学生会員)

*3 立命館大学 理工学部環境システム工学科

*4 立命館大学 理工学部環境システム工学科教授 工博 (正会員)

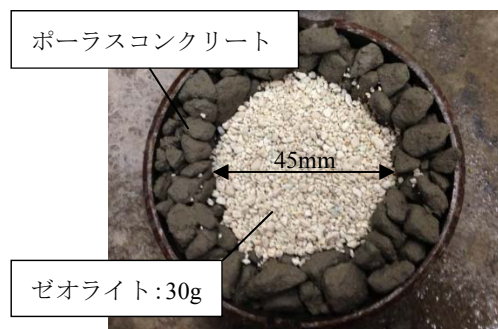


写真-1 供試体断面写真

2.2 作製方法

ポーラスコンクリートの練り混ぜ方法は、ペースト先練りとし、セメントおよび水を投入後 180 秒まで練り混ぜた後、骨材を投入してさらに 90 秒間練り混ぜた。なお、ポーラスコンクリートの練り混ぜには、容量 30L のオムニミキサを使用した。練り上がったコンクリートは、直径 100mm の半球型の鋼製型枠 2 つにそれぞれ打設し、表面をコテで仕上げた後、両型枠を突き合わせ、球形のポーラスコンクリートとした。また、ゼオライトを混入したポーラスコンクリートは、上記の方法により打設した後、それぞれの中心部分に直径 45mm のくぼみを作り、そのくぼみにゼオライトを 30g 設置した(写真-1 参照)。

2.3 空隙率の測定

ポーラスコンクリートの水質浄化機能には空隙率が大きく影響するため、設計通りの供試体を作製するには、供試体の設計空隙率と実測空隙率の関係を把握しておく必要がある。ここでは、空隙率を文献⁵⁾に示されている容積法を用いて測定した。なお、本文中に示す空隙率は、全空隙率である。

(1) 設計空隙率と実測空隙率との関係

図-1 に、実験によって得られた空隙率と配合上の設計空隙率の関係を示す。なお、測定値の平均、最大・最小の範囲を同図に示している。図より、実測空隙率は設計空隙率よりも大きくなった。これは、セメントペーストの混入により実積率分の粗骨材が入らず、粗骨材単位容積が減少したためであると考えられる。

(2) 粗骨材単位容積の見直しによる空隙率の調整

上記の考察を踏まえ、粗骨材単位容積に関して配合を見直した上で空隙率試験を行うこととした。具体的には、上記で得られた実測空隙率から本供試体の嵩容積を算出し、設計における嵩容積との比を粗骨材単位容積に乘じ、空隙率を調整する方法である(表-3 参照)。これより得られた配合表を表-4 に、空隙率試験の結果を図-2 に示す。図中には調整前の結果を併せて示している。図より、実測値のばらつきは小さく、かつ実測値と設計値との差は、図-1 におけるそれよりも小さくなっている。

以上のことから、設計と実測の嵩容積比から粗骨材単

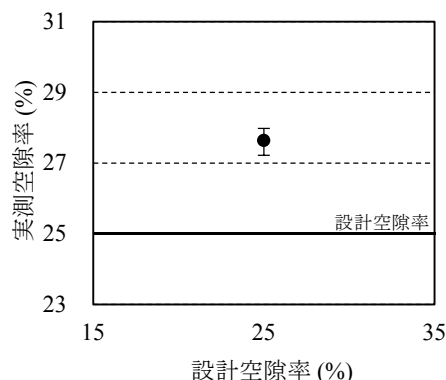


図-1 設計空隙率と実測空隙率の関係

表-3 実測空隙率により算出した嵩容積比の結果

	空隙率 (%)	単位容積 (L/m ³)			嵩容積	嵩容積比
		水 W	セメント C	粗骨材 G		
設計	25.0	63	101	586	1000	0.97
実測	27.6*	63	101	586	1026	

[注意] *: 球形ポーラスコンクリート 9 体の平均値

表-4 粗骨材単位容積を見直した配合表

W/C (%)	空隙率 (%)	単位量 (kg/m ³)			
		水 W	セメント C	粗骨材 G	混和剤 SP
20	25	63	317	1474	2.53

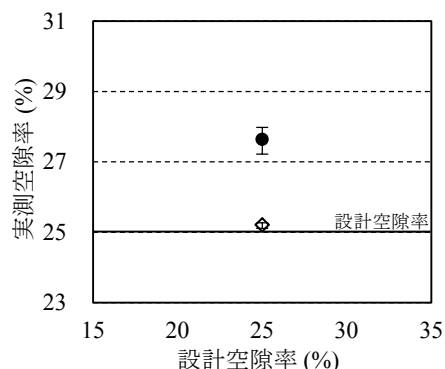


図-2 配合調整後の実測空隙率結果

位容積を見直すことで、設計に近い空隙率を得ることができた。

3. 水質浄化試験

3.1 実験装置

実験装置は、図-3 に示すように縦 254mm、横 398mm、高さ 280mm の水槽に、表-5 に示すように、アンモニア態窒素 (NH₄⁺-N) 10mg/L、リン酸態リン (PO₄³⁻-P) 4.0mg/L に調整した人工の試験水を 20L 供給した。供給した試験水は循環させず、滞留状態とし、槽内は水温 20℃ に設定

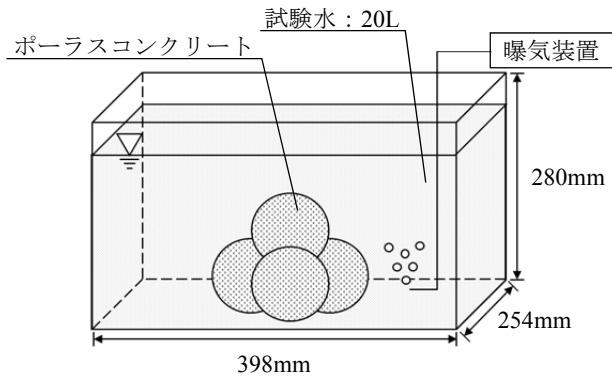


図-3 水質実験装置の概要

して行った。また、生物膜が発達した場合、酸素不足になる可能性があるため、酸素を供給するためにエアープンプにより 0.8mg/L の曝気を行った。

3.2 実験条件

球形ポーラスコンクリート供試体は、表-6 に示すようにゼオライトを混入せず、アルカリ性の低下の有無で 2 種類、またゼオライトを混入し、アルカリ性を低下させた 1 種類の計 3 種類の供試体を用い、各条件 4 個を一組として設置した。なお、供試体のアルカリ性低下のために、材齢 2 日からあらかじめ水道水に 2 週間ほど浸漬したものをを用いている。また、Case.4 は、供試体を浸漬せず、試験水のみを滞留させた。

3.3 測定項目と試験方法

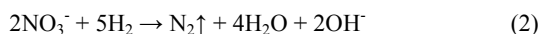
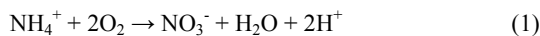
表-7 に試験水の測定項目および試験方法を示す。測定は、アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2^-\text{-N}$)、硝酸態窒素 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$) およびリン酸態リン ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) を週 2 回測定した。また、供試体を浸漬後の試験水の pH 値を定期的に測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 球形ポーラスコンクリートの浄化機構の把握

(1) 亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2^-\text{-N}$) および硝酸態窒素 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$)

図-4 に $\text{NO}_2^-\text{-N}$ および $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度の経時変化を示す。図中に示す経過日数 0 日は、供試体を浸漬する前の初期値である。これより、どの実験条件においても、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ とともに、14 日間での増加はほぼ確認できなかった。一般に、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の除去は、好気条件で、亜硝酸菌によって $\text{NO}_2^-\text{-N}$ に、さらに硝酸菌によって $\text{NO}_3^-\text{-N}$ に酸化される。この反応式は、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の $\text{NO}_3^-\text{-N}$ までの酸化を考えると式(1)のようになる。この $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は嫌気条件下で、脱窒菌の働きにより、式(2)のように窒素ガスに還元される。



しかし、本実験では、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ および $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度の増加

表-5 試験水の組成

	化学式	mg/L
グルコース	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	1.65×10^3
硫酸アンモニウム	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.72×10^3
塩化ナトリウム	NaCl	4.18×10^2
塩化カルシウム	CaCl_2	2.78×10^2
硫酸マグネシウム	MgSO_4	2.50×10^2
リン酸水素二カリウム	K_2HPO_4	1.70×10^3
リン酸二水素カリウム	KH_2PO_4	4.20×10^2
炭酸水素ナトリウム	NaHCO_3	1.05×10^5

表-6 実験要因とその組合せ

Case.No.	空隙率 (%)	供試体数 (体)	検討項目	
			ゼオライトの混入	アルカリ性の低下
Case.1	25	4		
Case.2				○
Case.3			○	○
Case.4	試験水のみ			

[注意] 表中の○は実験したものを示す。

表-7 測定項目および試験方法

測定項目	試験方法
亜硝酸態窒素	ナフタルエチレンジアミン法
硝酸態窒素	高速液体クロマトグラフィ
全窒素	水酸化ナトリウムペルオキシソニ硫酸カリウム分解法による紫外線吸光度法
アンモニア態窒素	全窒素濃度から亜硝酸・硝酸態窒素濃度を引くことにより算出
リン酸態リン	モリブデン酸青吸光度法

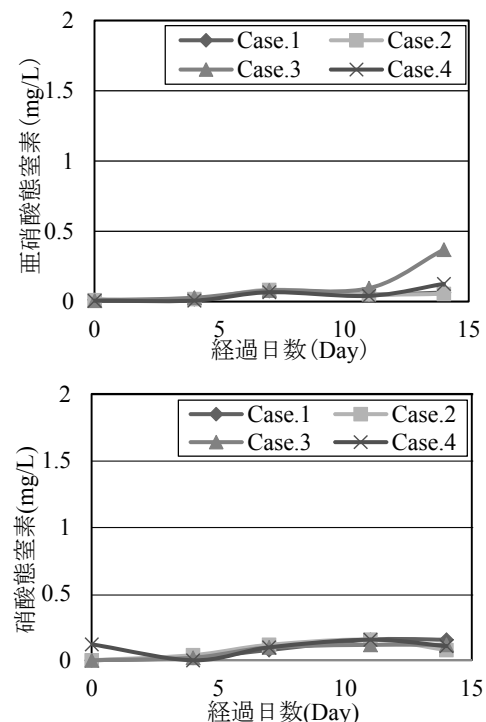


図-4 亜硝酸態窒素および硝酸態窒素濃度の経時変化

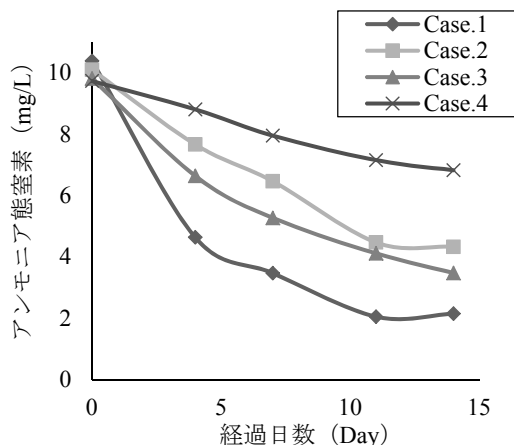


図-5 アンモニア態窒素濃度の経時変化

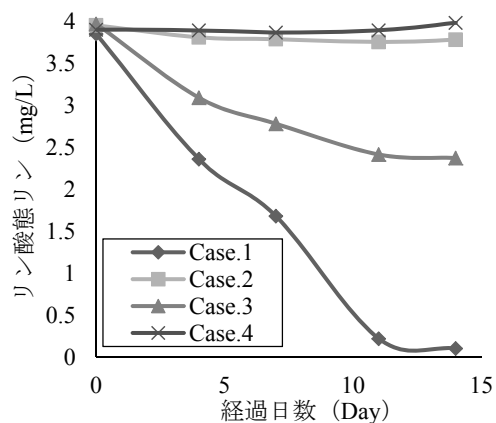


図-6 リン酸態リン濃度の経時変化

がほぼ確認できなかったことから、上記の硝化・脱窒反応が起こっていないと考えられる。

(2) アンモニア態窒素 (NH₄⁺-N)

図-5にNH₄⁺-N濃度の経時変化を示す。図中に示す経過日数0日は、初期値であり、供試体を設置する前の値である。図より、Case.1~4においてNH₄⁺-N濃度の減少傾向が確認できた。特に、Case.1では、14日目において、2.1mg/Lまで濃度の減少が見られた。NO₂⁻-NおよびNO₃⁻-N濃度の結果(図-4参照)より、硝化・脱窒反応が起きていないことから、セメントペーストから溶脱するカルシウムイオン(Ca²⁺)がNH₄⁺-Nと反応し、ポーラスコンクリート内部でイオン交換反応が起こっている可能性が考えられる。また、Case.2とCase.3を比較すると、Case.2において、14日目の濃度が4.3mg/Lに対し、Case.3では3.5mg/Lまで減少している。これは、ポーラスコンクリートにゼオライトを混入することで、この吸着効果によって、差異が見られたと考えられる。

(3) リン酸態リン (PO₄³⁻-P)

図-6にPO₄³⁻-P濃度の経時変化を示す。図中に示す経過日数0日は、供試体を浸漬する前の初期値である。これより、Case.1とCase.3において濃度の減少が確認できた。Case.1については、供試体のアルカリ性を下げないことから、ポーラスコンクリートから溶脱するCa²⁺と水中のPO₄³⁻-Pによる、晶析脱リン反応が働いていることが要因として考えられる⁶⁾。これは、Case.2, 4において、PO₄³⁻-P濃度の減少が確認できなかったことから、溶脱したCa²⁺が試験水中で効果を発揮している証拠となる。また、Case.3においては、ポーラスコンクリート内部に設置されたゼオライトにより、PO₄³⁻-Pが物理吸着されたと考えられる。

(4) pH値

図-7にpHの経時変化を示す。経過日数0日は、供試体を浸漬する前の初期値である。試験水のpH値の

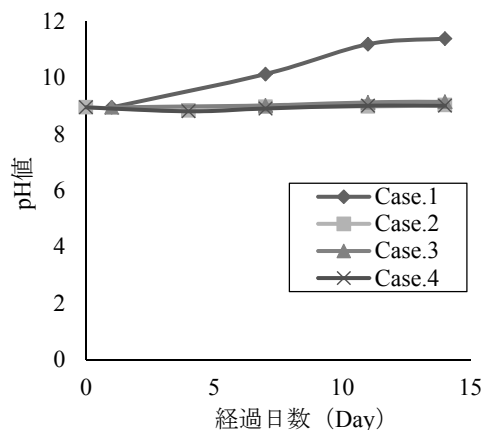


図-7 pH値の経時変化

初期値は、8.95であった。Case.1において、ポーラスコンクリート浸漬後からpH値の上昇が見られた。14日目においては、11.39まで上昇が確認できた。pH値の低下を行ったCase.2, 3では、pH値の上昇がなかったことから、Case.1では、セメントの水和反応によるCa²⁺の溶脱が起こっていると確認できる。

4.2 球形ポーラスコンクリート供試体の水質浄化作用の評価

NH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-P濃度において、Case.1で最も高い低減効果を示した。さらに、pH値の経時変化より、Case.1において、セメントペースト中の未水和セメントが試験水と水和反応を起こし、pH値の上昇が確認できている。つまり、ポーラスコンクリートにはセメント中に含まれるCa²⁺とNH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-Pの化学反応により、これらの値を吸着除去する性能を持つことがわかる。また、ゼオライトの併用は、NH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-P濃度の低減に効果がみられるものの、ポーラスコンクリートそのものがもつ吸着性能よりも低いことがわかる。

表-8 各断面における二値化画像

打設面からの距離 (mm)	40	80	120	160	200
解析ソフトによる 二値化画像 (黒色部が空隙部分)					

5. 画像解析による供試体の空隙構造の把握

ここでは、既往の研究⁷⁾を参考に、ポーラスコンクリートの空隙構造の把握を試みた。具体的な手順としては、まず、2章で作製した粗骨材単位容積を見直した球形ポーラスコンクリート供試体と同じ配合で円柱ポーラスコンクリート供試体を製作した。これを輪切りにして画像解析を行うことにより、各断面における空隙数、空隙面積、空隙周長および空隙表面積を算出するとともに、供試体単位体積当たりの全空隙表面積（空隙比表面積）を推定した。最後に、円柱供試体の空隙比表面積から球形供試体の全空隙表面積を推定し、球形ポーラスコンクリートの空隙構造を把握した。以下にその詳細を示す。

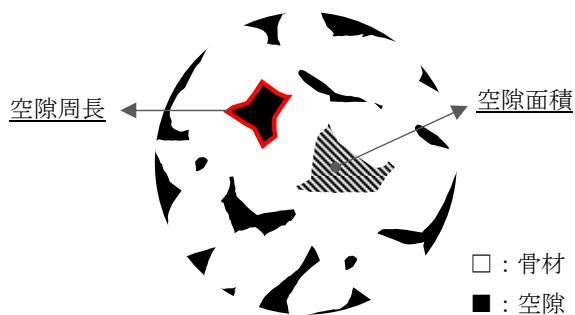


図-8 二値化画像の模式図

5.1 円柱ポーラスコンクリート供試体の概要

直径 100mm、高さ 200mm の円柱ポーラスコンクリート供試体を作製し、空隙部分にフレッシュなホワイトセメントペースト（W/C：80%）を充填した。ポーラスコンクリートの使用材料および配合は、水質浄化試験で利用したものと全て同じである（表-2、表-4 参照）。

5.2 画像解析による円柱ポーラスコンクリートの空隙数、空隙面積、空隙周長および空隙表面積の算出

画像解析を行うにあたり、作製した円柱ポーラスコンクリート供試体を打設面から 40mm 間隔にコンクリートカッターで切断した。その後、5 分割に輪切りされた各切断面を撮影し、画像解析ソフトにより二値化処理を行った。各切断面で得られた二値化画像を表-8 に示す。図中の白色が粗骨材および結合材部分を示し、黒色が空隙（ホワイトセメントペースト）部分となっている。表に示す二値化画像から、「空隙数」、「空隙面積」、「空隙周長」および「空隙表面積」を算出した。それぞれの用語の定義を概説するため、図-8 に切断面を二値化した際に得られる画像の模式図を示す。「空隙数」は、図中の閉鎖している黒色部分の総数であり、空隙 1 個の面積を「空隙面積（図中の網掛け部分）」とした。また、「空隙周長」は、空隙 1 個の周囲の長さ（図中の赤色部分の長さ）と定義した。空隙が輪切り区間（40mm）において均一であると仮定し、「空隙周長」に「輪切り区間（40mm）」を乗じて、これを「空隙表面積」とした。得られた結果を表-9 に示す。なお、表中の「空隙面積」および「空隙周長」は、平均値を示している。

表-9 各断面における空隙数、空隙面積、空隙周長および空隙表面積

打設面からの高さ (mm)	空隙数 (個)	平均空隙面積 (mm ²)	平均空隙周長 (mm)	空隙表面積 (mm ²)
40	54	33	41.1	88700
80	57	35	36.2	82600
120	80	20	26.7	85400
160	60	31	34.1	81900
200	36	69	62.2	89600

表-10 全空隙表面積および空隙比表面積

円柱ポーラスコンクリートの全空隙表面積 (mm ²)	428200
単位体積当たりの空隙比表面積 (mm ² /mm ³)	0.273
球形ポーラスコンクリートの全空隙表面積 (mm ²)	142806

5.3 球形ポーラスコンクリートの空隙構造の把握

表-10 に、「全空隙表面積」および「空隙比表面積」をそれぞれ示す。円柱ポーラスコンクリートの「全空隙表面積」とは、表-9 に示す空隙表面積の総和である。一方、「空隙比表面積」とは、円柱供試体単位体積当たりの全空隙表面積であり、円柱ポーラスコンクリートの「全空隙表面積」を直径 100mm、高さ 200mm の円柱の体積で除したものである。さらに、直径 100mm の球の体積（523599mm³）を「空隙比表面積」に乘じ、本研究で用いた球形ポーラスコンクリートの「全空隙表面積」を推定した。これより、球形ポーラスコンクリートの「全空隙表面積」は 142806mm² を得る。なお、この値は空隙を円柱と見立てて算出したものであり、およその値である。

表－11 Case.1におけるNH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-Pの吸着量計算結果

	経過日数	濃度(mg/L)	吸着濃度(mg/L)	吸着量(mg)
NH ₄ ⁺ -N	0日	10.39	8.24	165
	14日	2.15		
PO ₄ ³⁻ -P	0日	3.85	3.75	75
	14日	0.10		

表－12 球形ポーラスコンクリート供試体1個あたりの吸着量および単位面積当たりの吸着量

	球形ポーラスコンクリート1個当たりの吸着量(mg)	単位面積当たりの吸着量(mg/mm ²)
NH ₄ ⁺ -N	41.20	2.9×10 ⁻⁴
PO ₄ ³⁻ -P	18.74	1.3×10 ⁻⁴

6. 球形ポーラスコンクリートのNH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-Pの吸着効果および湖沼適用へ向けての必要個数の算出

4章では、人工の試験水中にアルカリ性の低下を行っていないCase.1の供試体を4体設置した場合、NH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-P濃度がCa²⁺によって低減することを確認した。一方、5章では、画像解析により、球形ポーラスコンクリートの空隙構造（全空隙表面積）を把握した。

そこで本章では、両者の結果を踏まえて、球形ポーラスコンクリートが持つ浄化作用を定量化し、実際の閉鎖水域と考えられる湖沼へ適用する場合の供試体必要個数の算出方法について検討を行った。

表－11にNH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-Pの吸着量をそれぞれ示す。表中に示す濃度は、4章のCase.1の水質分析結果（図－5および図－6における経過日数0および14日目のそれぞれの値）である。吸着濃度は、経過日数0日目の値から14日目の値を差し引くことで求めている。吸着量は、吸着濃度に水量20Lを乗じて算出した。以上より、この表に示す吸着濃度および吸着量は、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-Pともに、球形ポーラスコンクリート4個当たりの結果である。

続いて、NH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-Pの各吸着量を球形ポーラスコンクリート個数（4個）で除すことにより、「球形ポーラスコンクリート1個当たりの吸着量」を求めた。さらにこの値を球形ポーラスコンクリートの「全空隙表面積」で除すことにより、「単位面積当たりの吸着量」を算出した。得られた結果を表－12に示す。

以上のことから、本研究で提案した球形ポーラスコンクリートを用いて実際の湖沼におけるNH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-Pを低減させる際は、対象湖沼の水容積、湖沼のNH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-P濃度をあらかじめ調査することにより、湖沼の水質浄化を実施する前の段階で、球形ポーラスコンクリートの必要個数を事前に試算することが可能である。

7. まとめ

本研究で得られた結論を以下に示す。

- (1) 球形ポーラスコンクリートの空隙率に関して検討した結果、設計と実測の高容積比から粗骨材単位容積を見直すことで、設計に近い空隙率を得ることができた。
- (2) 球形ポーラスコンクリートは、セメント中に含まれるCa²⁺が溶脱することにより、NH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-Pを吸着除去する性能を持つ可能性があることを明らかにした。
- (3) 画像解析により、球形ポーラスコンクリートの空隙構造（空隙表面積）を明らかにした。空隙構造と水質浄化試験により得られた結果から、球形ポーラスコンクリートが持つ吸着効果を定量的に示した。
- (4) 対象湖沼の水容積、湖沼のNH₄⁺-NおよびPO₄³⁻-Pの初期値をあらかじめ調査することにより、湖沼の水質浄化を実施する前の段階で、球形ポーラスコンクリートの必要個数を試算する方法を提案した。

参考文献

- 1) 近藤義春, 石丸寛, 加藤司郎, 金子文夫: 多孔質コンクリートを用いた公園せせらぎ水の浄化実験, 土木学会第49回年次学術講演会, pp.1290-1291, 1994.9
- 2) 水口裕之, 宮島崇, 服部眞門, 宮川恒夫: 連続空隙を持つポーラスコンクリートの水質浄化機能に及ぼす空隙寸法および空隙率の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.19, No.1, pp.1045-1050, 1997
- 3) 谷貝有紀, 内田慎哉, 中新弥, 岡本享久: 球形ポーラスコンクリートとゼオライトを併用した水質浄化材のリン・窒素の低減効果に関する基礎研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.1684-1689, 2014
- 4) 中新弥, 谷貝有紀, 内田慎哉, 岡本享久: ポーラスコンクリートを基材とした水質浄化材によるリン低減効果に関する研究, 土木学会第69回年次学術講演会, V-309, pp.617-618, 2014.9
- 5) 日本コンクリート工学協会: ポーラスコンクリートの設計・施工法の確立に関する研究委員会報告書, 2003.5
- 6) 佐藤周之, 野中資博, 佐藤利夫, 桑原智之: 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) 梶尾聡: ポーラスコンクリートの配合設計法と空隙性能に関する研究, 首都大学東京大学博士論文, pp.126-132, 2008