

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

桑原 智之* 佐藤 利夫* 野中 資博*
 山本 広基* 相崎 守弘* 福田 康伴**

Phosphorous Removal from Urban River Using Concrete Blocks Mixed with Hydrotalcite Compounds

Tomoyuki KUWABARA*, Toshio SATO*, Tsuguhiro NONAKA*,
 Hiroki YAMAMOTO*, Morihiro AIZAKI* and Yasutomo FUKUDA**

* Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, 1060 Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690-8504, Japan

** Izcon Co., 1778-1 Ootsu, Izumo, Shimane 693-0011, Japan

Abstract

Concrete blocks with phosphorous adsorption ability have been developed to remove non-point source phosphorous from rivers and canals. The concrete blocks were prepared by mixing cement with a hydrotalcite compound (HT) that has high selectivity and large phosphorous adsorption capacity. The concrete blocks (test pieces) with various the filling ratios of 85, 90 and 95% were prepared using fresh concrete, and the result of the slump test was 0 cm. Also, the compressive strength and phosphorous removal capacity were investigated fundamentally. The results showed that the compressive strength of all the test pieces was above $18\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ and they were sufficiently strong for use as laying blocks. For a test piece with a low filling ratio, phosphorous was removed by Ca^{2+} and for a test piece with a high filling ratio, phosphorous was not removed by ion exchange. However, these results suggest that high strength and high phosphorous adsorption ability are compatible with each other, which can be controlled by regulating the mix proportion. Furthermore, field tests were conducted using large concrete blocks containing HT (HT specimens). The results showed that phosphorous was adsorbed at the uppermost layer of the HT specimens. In the tests, the break-through of phosphorous adsorption occurred three months later and the average removal rate for such break-through was $3.69\text{mg P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.

Key words: phosphorous removal, non-point source, concrete material, phosphorous resource, hydrotalcite compounds

1. はじめに

近年、閉鎖性水域における著しい富栄養化が問題となっている。富栄養化を抑制するためには窒素・リンの削減が不可欠であるが^{1, 2)}、窒素・リンの除去を目的とする高度処理は一部の下水処理施設に導入されているだけであり、生活排水由来の窒素・リンの大部分は未処理のまま放流されているのが現状である。一方、近年になり農業に使用される大量の肥料に由来する窒素・リンや降雨により森林や住宅地から流出する窒素・リンも閉鎖性水域における富栄養化の大きな要因として注目され、このような発生源を特定できない窒素・リンの負荷、すなわちノンポイント負荷の削減も重要視されている^{3~7)}。したがって、窒素・リンを除去するためには中・小規模排水処理施設への高度処理の導入を急ぐとともに、窒素・リンが受水域である湖沼や内湾等に到達する流路となっている河川や水路において窒素・リンを効果的に除去する手段を確立する必要がある。著者らは、これまで河川や水路での直接浄化に用いる浄

化材の一つとして、コンクリートにMg-Al-Cl型ハイドロタルサイト化合物^{8~12)} (HT) を配合したリン吸着コンクリートの開発を行ってきた^{13, 14)}。その結果、HTを配合したポーラスコンクリート (POC; 空隙率20~30%) はHTのイオン交換により低濃度から高濃度のリン酸イオンに対し、中性域のpHにおいて高いリン除去能力を有すること、圧縮強度は $10\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ 以下と低かったが、配合の調整により強度の維持が可能であることを明らかにした。しかし、リン吸着性能の持続性の検討および植生重視型POCの設計基準強度である $10\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ を達成できる配合設計の決定には至らなかった。また、HTを配合した普通コンクリート (NOC; 空隙率0%) は、圧縮強度は高かったが、リン吸着能力は低く、短期間で水質改善効果を期待できるものではなかった。しかし、リン吸着コンクリートにおける実用性として、強度とリン吸着能力を併有することが重要であり、この両方の機能が発揮される必要があると考えた。

そこで本研究は、リン吸着コンクリートの実用性を高めるため、まず強度の改善を行うことにした。前報において

* 島根大学生物資源科学部 〒690-8504 松江市西川津町1060

** 株式会社イズコン 〒693-0011 出雲市大津町1778-1

導かれた高いリン吸着能力を有するHT-POCの配合設計を改良し、圧縮強度が実用に適した強度である $10\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ を達成することを目的に配合設計を行った。具体的には細骨材（粒径 $0\sim 0.6\text{mm}$ ）の配合量を増加し、スランプゼロ（単位水量が少なく、流動性が非常に低い：超固練りと同義）のコンクリートになる配合とした。POCは充填率、すなわち空隙率により強度が変化するため¹⁵⁾、細骨材の配合量を変えることで充填率を数段階に設定し、強度への影響を評価した。本報は、効率化を図るための製造方法である即時脱型製法により供試体を作製し、実用に適した強度を有するHT配合コンクリートの配合設計を検討した結果、配合設計がリン吸着能力とリン吸着機構に及ぼす影響を評価した結果、および大型供試体を都市河川に浸漬した野外実験の結果を併せて報告するものである。

2. 方 法

2.1 小型供試体の作製方法

Table 1に本実験に使用した小型供試体の配合を示す。Table 1より、圧縮強度に対する充填率の影響を評価するため、HT配合量を一定にし、各供試体の細骨材の配合量をそれぞれ変えることにより充填率を約85, 90, 95%にしたHT①, HT②, HT③を試作した。また、細骨材量の多いHT①のコントロールとしてcont①を、細骨材量の少ないHT②, HT③のコントロールとしてcont②を普通ポルトランドセメント（OPC）を用いて作製した¹⁴⁾。Table 1の各供試体の上段に示す配合に従い、セメント、骨材、HT等を混合し、さらに均一化するため空練りを30秒間行い、これに水を加えて2分間練り混ぜた。次いで、Table 1の各供試体の下段に示す配合に記した充填率になるようにフレッシュコンクリートを型枠に充填し、パイコン万能機（桜井建材産業（株））を用いて振動加圧により締固めを行い、24時間静置後脱型、材齢14日まで標準養生した。充填後の各材料の配合量はTable 1に示す各供試体の下段の通りである。強度試験にはJIS A 1132に準拠した直径10cm、高さ20cmの円柱供試体を用い¹⁶⁾、リン吸着試験には $10\times 10\times 40\text{cm}$ の角柱供試体を作製し、これを $4\times 4\times 10\text{cm}$ の大きさに切断して用いた。

Table 1 Mixture proportion of concrete blocks and mortar blocks
The upper rows show the designed mix proportion and the lower rows show the actual mix proportion considering the filling ratio

Specimens	Filling ratio (%)	W/C*1 (%)	unit weight ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)					
			Water	Cement	HT	S0.6*4	G15*5	AD*6
HT①	100	43.6	141	322*2	97	954	896	1.13
	95.2		134	307*2	92	908	853	1.08
cont①	100	36.9	121	328*3	0	1091	945	0.89
	90.8		110	298*3	0	991	858	0.80
HT②	100	39.8	119	299*2	100	468	1485	1.08
	84.9		101	254*2	85	397	1261	0.92
HT③	100	42.4	127	299*2	100	648	1273	1.07
	89.9		114	269*2	90	583	1144	0.97
cont②	100	30.4	100	330*3	0	550	1575	0.89
	84.9		85	280*3	0	467	1337	0.76
Large HT specimen	100	43.3	130	300*3	100	649	1276	1.08
	80.0		104	240*3	80	519	1021	0.86

*1 Water-Cement ratio *2 Blast-Furnace Slag Cement *3 Ordinary Portland Cement *4 Sand (grain size of $0\sim 0.6\text{mm}$) *5 Gravel (grain size of $5\sim 15\text{mm}$) *6 Additive (lubrilith 100)

なお、本実験で作製した即時脱型供試体の空隙は散在するものであり、POCのような連続空隙にはならなかった。また、平均空隙径は切断面を実測した結果、2mm程度（最大5mm）の空隙が多く存在した。

2.2 大型供試体の作製方法

Table 1に野外実験に使用した大型供試体の配合を示す。大型供試体は小型供試体HT③の配合を基に作製した。小型供試体と同様に各種材料を逆流式ミキサー（千代田技研工業（株））により約 0.3m^3 を練り混ぜた後、型枠に充填し、型枠バイブレーターおよびハンドバイブレーターを用いて締固め、即時脱型した後、気中養生を行った。Fig. 1に大型供試体の模式図を示す。大型供試体は大きさが $1.0\times 1.5\times 0.27\text{m}$ 、上部の形状は波形である。大きさに関しては、対象河川の幅が4m、水深が0.4mであることから、大型供試体が常に水面下にあるようにするためと設置作業の難易から決定した。波形の形状に関しては、供試体表面積を大きくするとともに、大型供試体内部に水が浸透しやすい形状として、水流に対して角度をつけた。なお、型枠への充填率は小型供試体HT③と同様に約90%を目標に行ったが、実際には作業性の問題から80%までしか充填できなかった。したがって、大型供試体の強度試験は同配合設計で充填率を80%、JIS A 1132に準拠した直径10cm、高さ20cmの円柱供試体を作製して行った¹⁶⁾。また、コンクリート二次製品は通常OPCを用いて作られていることから、リン吸着コンクリートを大型供試体へ初めて適用した本実験でもOPCを用いた。

2.3 強度試験

作製したすべての供試体について3個体ずつJIS A 1108に準じた圧縮強度試験を行い、強度を評価した¹⁶⁾。

2.4 小型供試体のリン吸着試験方法

実験はすべてバッチ法により行った。初期濃度がリンとして $77.43\text{mg P}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $10\text{mg P}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $1\text{mg P}\cdot\text{l}^{-1}$ のリン酸水溶液（ NaH_2PO_4 水溶液）2lをビーカーに入れ、 $6\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ および $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaOH水溶液を用いてpH 7に調整した後、各供試体をそれぞれ浸漬し、マグネチックスターラーを用いて48

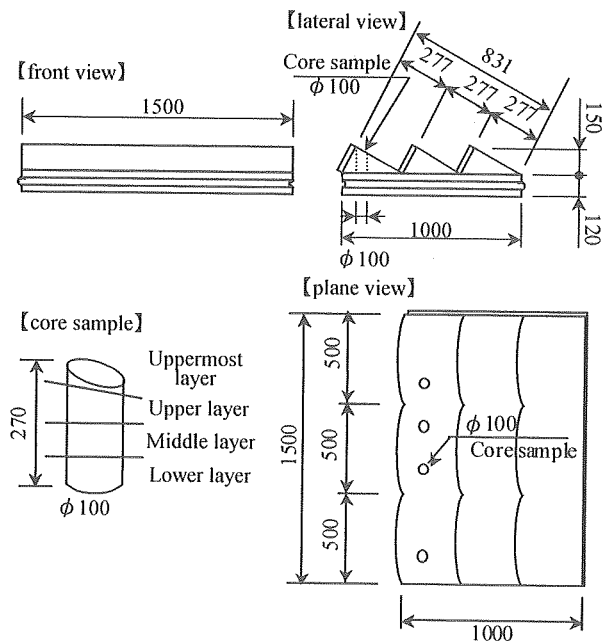


Fig. 1 The detail view of the large HT specimen for the field test

時間、室温25°Cにて攪拌した。各供試体のリン酸イオン吸着量は、経時的にリン酸水溶液の一部を採取し、孔径0.45 μmのメンブランフィルターを用いてろ過した後、ろ液中のリン酸イオン濃度、塩化物イオン濃度およびpHを測定した。測定はJIS K 0102¹⁷⁾ に準じて行った。

2.5 大型供試体による野外実験方法

大型供試体は島根県内にある二級河川に沈設した。Fig. 2の大型供試体配置図に示すように、1.0×1.5×0.27mの大きさの供試体10個と0.5×1.5×0.27mの供試体5個を常に水面下になるように沈設した。

実験期間は2002年8月から2003年1月までとし、定期的に河川水質測定を行うとともに供試体に吸着されたリン量を定量した。

河川水採取地点は、Fig. 2に示すように大型供試体沈設部から5m上流部をst. 1、大型供試体沈設部最上流部をst. 2、大型供試体沈設部最下流部をst. 3とした。水質測定項目は試料採取時、現場にて水温、pH、電気伝導度 (EC)、溶存酸素濃度 (DO) を携帯用 水質測定器 (堀場製作所 (株) 水質チェッカーU-10) を用いて測定するとともに透視度 (Transparency) を測定した。採取した河川水は冷暗所で保存するとともに速やかに浮遊物質 (SS)、生物化学的酸素要求量 (BOD)、溶存態有機炭素 (DOC)、溶存態無機炭素 (DIC)、全窒素 (T-N)、溶存態全窒素 (DT-N)、全リン (T-P)、溶存態全リン (DT-P)、アンモニア態窒素 (NH₄-N)、亜硝酸態窒素 (NO₂-N)、硝酸態窒素 (NO₃-N)、リン酸態リン (PO₄-P)、塩化物イオン (Cl⁻)、硫酸イオン (SO₄²⁻) を測定した。なお、測定方法はJIS K 0102¹⁷⁾ および河川水質試験方法 (案) 1997年版¹⁸⁾ に準じて測定した。

供試体に吸着されたリンの定量には、大型供試体にコア状に穴を空け、そこに差し込んだ直径10cm、高さ27cmの円柱供試体を用いた (Fig. 2)。円柱供試体を1ヶ月に1回、3ヶ月後まで採取し、ブラシを用いて洗浄した後、上面の表層1 cm部分 (以下、最上層とする) と残りの円柱供試体を深度ごとに3分割 (以下、上層・中層・下層とする) した。得られた各層の供試体を60°Cで24時間乾燥させた後、骨材ごと破碎、粉末状にした。粉末状にした試料を105°Cで4時間乾燥させた後、JIS R 5202に準じたポルトランドセメントの化学分析方法¹⁹⁾ に従って試料を溶解した後、JIS K 0102¹⁷⁾ によりリン量を定量した。

また、HTに吸着されたリン量を定量するため、1ヶ月後

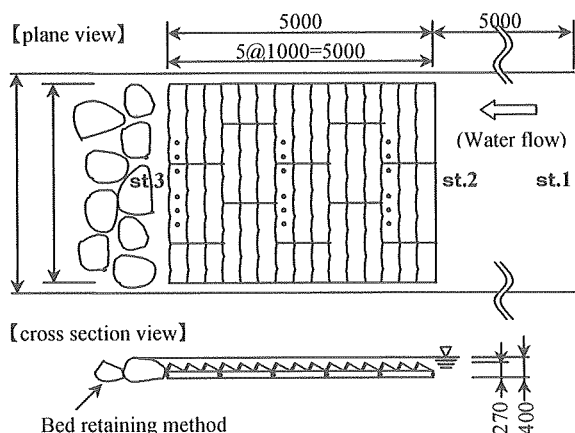


Fig. 2 The layout of the large HT specimens for the field test

から5ヶ月後まで円柱供試体の最上層の試料について以下の方法により測定した。すなわち、上記と同様に円柱供試体上層部を粉碎・乾燥させた試料2gを5mol・kg⁻¹ NaOH水溶液50mlに懸濁させ、25°C、120rpmで4時間振盪し、HTからリン酸イオンを脱離させた。振盪後、孔径0.45 μmのメンブランフィルターを用いてろ過したろ液中のリン酸イオン濃度を測定し¹⁷⁾、リン吸着量に換算した。なお、5mol・kg⁻¹ NaOH水溶液をリン酸イオン脱離液としたのは、HTからのリン酸イオンの回収と吸着能力の再生を検討したKAWAMOTOらの報告¹²⁾ を基に、吸着能力の再生を考慮せずリン酸イオン脱離率が最も高くなるように脱離液を検討した結果、5mol・kg⁻¹ NaOH水溶液が最も脱離率が高かったからである。この濃度はKAWAMOTOらの報告にある0.50mol・kg⁻¹ NaOH水溶液の10倍濃度に相当する。

3. 結果および考察

3.1 小型供試体の強度試験結果

Fig. 3に材齢14日目における各供試体の圧縮強度を示す。POCを護岸に用いる場合の設計基準強度として、植生重視護岸であれば10N・mm⁻²、強度重視護岸であればJIS規格で定められるコンクリートを積みブロックとして使用する場合の強度²⁰⁾ と同様に18N・mm⁻²が適用できる¹⁵⁾。Fig. 3に示したように、HT①、②、③の圧縮強度はそれぞれ40.5、21.1、24.2N・mm⁻²であり、いずれの配合設計により作製した供試体においても積みブロックとして使用可能な強度を有することが明らかになった。したがって、スランプレオのコンクリートにより作製した供試体は、充填率を85~95%にした場合には強度基準値を十分に達成するとともに、POC以上の強度¹⁴⁾ を有することが明らかとなった。

また、HT①はコントロール供試体を含めた他の供試体よりも高い強度が得られた。これはHT①の充填率が95.2%と高いため、NOCと同程度の強度¹⁴⁾ が得られたと考えられた。

3.2 小型供試体のリン吸着試験結果

3.2.1 77.43mg P・l⁻¹リン酸水溶液を用いたリン吸着試験結果

Fig. 4に77.43mg P・l⁻¹リン酸水溶液中に各供試体をそれぞれ浸漬したときのリン酸イオン濃度の経時変化を、Fig. 5にこのときの塩化物イオン濃度の経時変化を、Fig. 6にpHの経時変化を示す。Fig. 4より、HT①とcont①のリン吸着量、吸着速度は同程度であり、HT②とcont②ではリン吸着量、吸着速度ともにcont②が優れており、HTを配合するこ

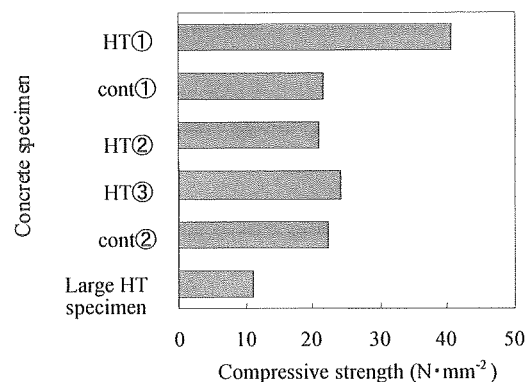


Fig. 3 The mean compressive strength of each specimen after water curing for 14 days

とによるリン吸着能力の向上は認められなかった。また、HT③は全ての供試体に比べリン吸着速度、吸着量ともに優れていた。したがって、HTを配合することによりリン吸着能力の向上が認められたのはHT③だけであった。

Mg-Al-Cl型HTは層間中の塩化物イオンと液相のリン酸イオンがイオン交換することによりリンを吸着するため、塩化物イオン濃度の増加はHTのイオン交換能が機能していることの指標の一つとなる。Fig. 5より、HT③は塩化物イオンが経時的に増加しており、配合したHTのイオン交換能が機能したことが分かる。一方、HT①とHT②では塩化物イオンの溶出量が少ないことから、HTのイオン交換能が機能していないことが示唆され、HT①とHT②におけるリン除去はセメント成分の一つであるカルシウムイオンとリン酸イオンがアルカリ性下で反応し、水に不溶性のリン酸カルシウムとして析出あるいは供試体へ吸着して除去されたと考えられたが、両者のリン除去量は異なった。

このことについて、HT①は細骨材の配合量が多く、充填率が高いため (Table 1) 空隙が減少し、配合したHTとリン酸水溶液との接触率が低下したことによりHTのイオン交換能が機能しなかったと考えられた。また、コンクリートからはカルシウムイオンが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の形態で溶出するため²¹⁾、pHの上昇はカルシウムイオンが溶出していることを示すといえる。Fig. 6より、HT①はpHが低いことからカルシウムイオンの溶出量が少なかったことが示唆され、同時にリン酸カルシウムの生成には適さないpHでもあったことから、カルシウムイオンによるリン除去量も少なかったと考えられた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出量が少なかった原因はHT①の充填率が高かったためと考えられた。これは、HT①のコントロールであるcont①のpHが上昇していないことから (Fig. 6)、充填率が高い場合はpHの上昇が起こらない、すなわち $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出が抑制されると示唆された。

一方、HT②は充填率を低くしたため (Table 1)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出し、pHが上昇したことでリン酸カルシウムが生成しやすい状況になったと考えられた。さらに、攪拌初期からpHが上昇し始めたことから、HTのイオン交換反応によりリンが吸着される前に溶液中でリン酸カルシウムが生成したため、HTのイオン交換能が阻害されたと考えられた。cont②のリン除去量がHT②を上回った原因は、Fig. 6よりcont②のpHの上昇がHT②よりも速く、値も高かったことからcont②は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出量がHT②よりもさらに多かったと考えられ、リン除去量も多くなったと推察される。これは、Table 1よりHT②に比べcont②においてセメントが多く配合されていることが原因と考えられた。

また、HT③はHT②よりも充填率が高いため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶出が少なくなり、リン酸カルシウムが生成しにくかったと考えられた。また、細骨材の配合量が少なかったことで空隙が確保され、HTとリン酸水溶液とが接触し、HTのイオン交換によりリンが除去されたと考えられた。

以上の結果より、HTを配合したスランブゼロのリン吸着コンクリートは充填率にリン吸着性能が影響されたが、このような強度を確保するための配合設計であっても、HTのイオン交換能を発揮するリン吸着コンクリートを作製することが可能であることが明らかになった。また、充填率の低いHT②のリン除去はカルシウムイオンによるものであると結論づけられ、充填率によりリン除去機構が異なってくることを示唆された。しかし、pHの上昇を伴う

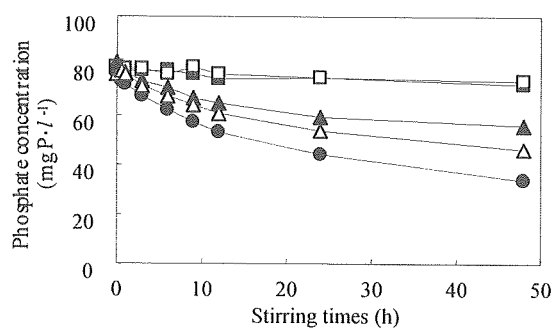


Fig. 4 Changes in phosphate concentration with HT①(■), cont①(□), HT②(▲), HT③(●) and cont②(△) in the 77.43 mg $\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ phosphate aqueous solution

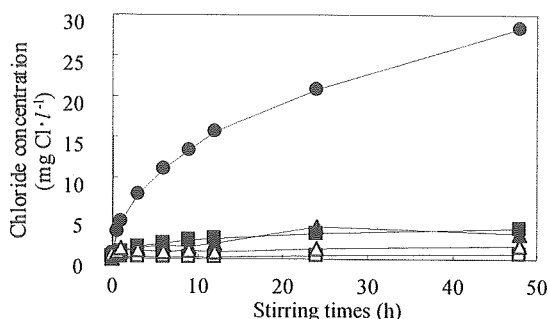


Fig. 5 Changes in chloride anion concentration with HT①(■), cont①(□), HT②(▲), HT③(●) and cont②(△) in the 77.43 mg $\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ phosphate aqueous solution

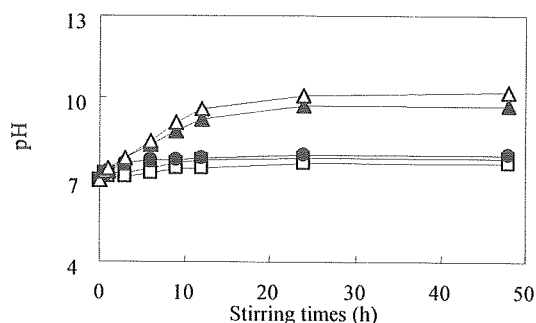


Fig. 6 Changes in pH value with HT①(■), cont①(□), HT②(▲), HT③(●) and cont②(△) in the 77.43 mg $\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ phosphate aqueous solution

バッチ試験と異なり、実河川・水路ではpHが上昇することは考えられないため、さらに充填率が低い配合設計であってもHTのイオン交換能が発揮されると予想される。したがって、今後は一定の強度と高いリン吸着能力を併有する実用性の高いリン吸着コンクリートの作製ができることが示唆された。

3.2.2 10mg $\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ および1mg $\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ リン酸水溶液を用いたリン吸着試験結果

低濃度リン酸水溶液を用いたリン吸着試験については、3.2.1節のリン吸着試験の結果を踏まえて、リン吸着コンクリートブロックとして利用できる可能性が高いHT③について行った。

Fig. 7に10mg $\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ リン酸水溶液中に、Fig. 8に1mg $\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ リン酸水溶液中にHT③を浸漬したときのリン酸イオン濃度の経時変化を示す。各リン濃度条件において、HT③のリン吸着能力は高く、低濃度でも良好なリン吸着機能を発揮することが明らかとなった。また、Fig. 9に10mg $\text{P}\cdot\text{l}^{-1}$ リン酸水溶液中にHT③を浸漬したときのpHの経時変化を

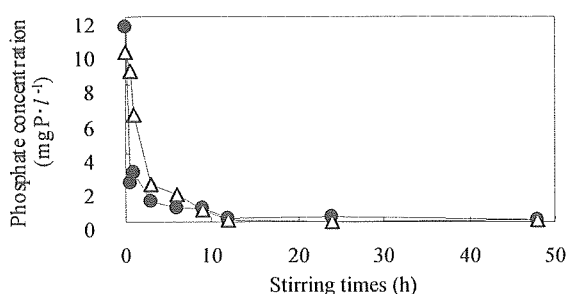


Fig. 7 Changes in phosphate concentration with HT③(●) and cont②(△) in the 10 mg P·l⁻¹ phosphate aqueous solution

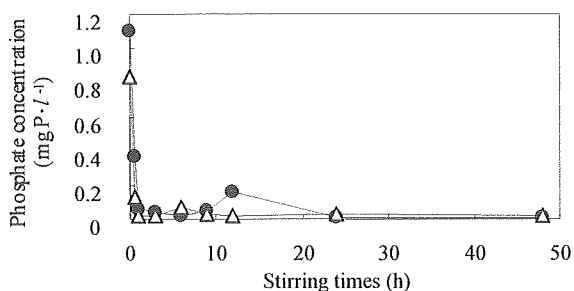


Fig. 8 Changes in phosphate concentration with HT③(●) and cont②(△) in the 1 mg P·l⁻¹ phosphate aqueous solution

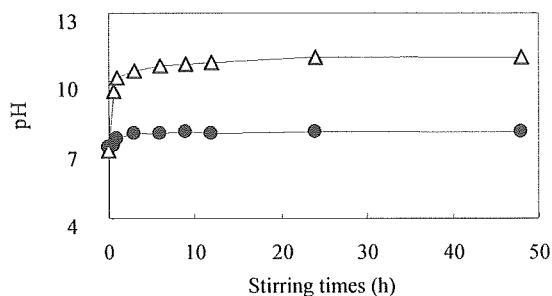


Fig. 9 Changes in pH value with HT③(●) and cont②(△) in the 10 mg P·l⁻¹ phosphate aqueous solution

示す。Fig. 9より、HT③のpHがほぼ中性付近で一定であることから、HT③のリン除去が晶析脱リンではないことは明らかであり、さらに環境水中においてもpHを上昇させる可能性が低いことが示された。以上の結果から、HT③はリン濃度が低い河川や水路等においても十分にリン吸着能力を発揮し、ノンポイント負荷対策に資する直接浄化材として有望であると考えられた。

3.3 大型供試体による野外実験結果

3.3.1 強度試験結果

大型供試体は3.2節のリン吸着試験の結果、HTがイオン交換能を発揮したHT③の配合を基に作製した (Table 1)。

Fig. 3に材齢14日目における大型供試体の圧縮強度を示す。Fig. 3より、大型供試体の圧縮強度は、小型供試体に比べ低く、11.2N·mm⁻²であった。これは、充填率が80%と低く、小型供試体に比べ空隙率が高くなったこと、セメントにHTと相性が良い微粉高炉スラグセメントを用いていないことが考えられた。しかし、HTを配合したPOCよりも強度が高く¹⁴⁾、また既存のPOC^{15, 22)}と同等の強度を有していたことから、実河川に沈設し、実河川水中でのリン吸着能力の評価を行うことができると判断された。

3.3.2 河川水質

Table 2に河川水質の測定結果を示す。全測定項目においてst. 1からst. 2、さらにst. 3にかけて水質の変化はほとん

どなかった。本実験において除去対象としたリンについても、T-P、DT-P、PO₄-Pいずれも濃度変化はほとんどなく、リン吸着コンクリートのリン除去効果を水質から判断することはできなかった。これは、流速が約30cm·s⁻¹と速く、供試体沈設区間である5mを通過するのに17秒程度であったこと、すなわち河川水と供試体との接触時間が短かったことが原因と考えられた。また、供試体の空隙が連続的でなかったことから、河川水が主に供試体の表面を流下し、供試体内部まで浸透しなかったこと、すなわち河川水と供試体との接触頻度が低かったことも原因と考えられた。

3.3.3 大型供試体のリン吸着量

Fig. 10に実験開始3ヶ月後までの円柱供試体のリン含有量の経月変化を示す。実験開始前の円柱供試体(以下、ブランクとする)のリン含有量は309mg P·kg⁻¹であり、浸漬前にすでに相当量のリンを含有していたことがわかった。なお、この円柱供試体に含有するリンは、大型供試体の各種配合材料のリン含有量を調べた結果、砂や砂利などの骨材に由来していた。実験開始1~3ヶ月後におけるそれぞれの円柱供試体のリン含有量は最上層、上層、中層、下層の順で多かった。したがって、下層には河川水が浸透していない可能性が示唆され、河川水と供試体との接触頻度がリン吸着能力に大きく影響することが考えられた。また、最上層のリン含有量は実験開始1~3ヶ月後においてそれぞれ381, 406, 432mg P·kg⁻¹であり、徐々に増加したが、他の層では経月的なリン含有量の増加は認められなかった。したがって、短期間でリン吸着能力を発揮するのは最上層のみであることがわかった。

Fig. 11に実験開始5ヶ月後まで浸漬した円柱供試体における最上層のリン吸着量を示す。円柱供試体最上層の1~3ヶ月後までのリン吸着量はそれぞれ5.240, 11.24, 17.46mg P·kg⁻¹であり、経月的にリン吸着量は増加していた。この結果は、円柱供試体を溶解して定量したリン含有量 (Fig. 10)と同様な傾向を示したが、増加量は明らかに少なかった。Fig. 10に示す円柱供試体のリン含有量には、HTに吸着されたリンや供試体に付着したリン酸カルシウムなどすべてのリンが含まれている。一方、Fig. 11はリン酸イオン脱離液によりHTからリン酸イオンを脱離させ、ろ液中のリン濃度を測定したため、リン酸カルシウム等の懸濁態リンは含まれず、イオン交換により吸着されたリンのみが示されている。これらの結果より、大型供試体のリン除去はリン酸カルシウムとしての除去が大部分を占めたものと考えられた。大型供試体の充填率は80%と低く、室内実験の結果より充填率の低い供試体はCa(OH)₂の溶出が多くなることから、大型供試体ではカルシウムイオンによりリンが除去される確率が高くなる。しかし、流水中であるためpHの上昇は空隙内部でしか起こらず、そこで生成したリン酸カルシウムが大型供試体空隙内に蓄積したと考えられた。また、小型供試体と異なり、充填率が低いことから空隙が確保され、さらに溶液のpHが上昇するバッチ試験とは条件が異なり、HTのイオン交換能も発揮されたと推察された。また、3ヶ月以降5ヶ月後までリン吸着量はほとんど増加しなかったことから、最上層におけるHTによるリン吸着は見かけ上3ヶ月で破過に達したと考えられた。

実験開始3ヶ月後までのリン吸着量を平均すると1ヶ月あたり5.82mg P·kg⁻¹、すなわち0.188mg P·kg⁻¹·d⁻¹とな

Table 2 Water quality of st.1 and st.2 or st.3 in experimental river, st.3 located lower stream of the large HT specimen

	st.1		st.2		st.3	
	Ave.	(min. ~ max.)	Ave.	(min. ~ max.)	Ave.	(min. ~ max.)
pH	6.88	(6.20 ~ 7.68)	6.88	(6.18 ~ 7.69)	6.90	(6.30 ~ 7.72)
EC (mS·cm ⁻¹)	0.321	(0.182 ~ 0.529)	0.320	(0.182 ~ 0.508)	0.310	(0.181 ~ 0.489)
DO (mg·l ⁻¹)	5.65	(2.82 ~ 6.50)	5.52	(3.01 ~ 6.19)	5.70	(3.20 ~ 6.27)
Temp. (°C)	18.37	(8.9 ~ 28.7)	18.36	(8.9 ~ 28.7)	18.41	(9.1 ~ 28.6)
SS (mg·l ⁻¹)	17.16	(12.30 ~ 22.68)	16.08	(9.90 ~ 22.60)	15.25	(9.10 ~ 20.20)
Transparency	37.6	(13.6 ~ 44.3)	38.2	(13.6 ~ 44.1)	38.8	(12.4 ~ 44.9)
BOD (mg·l ⁻¹)	5.26	(3.08 ~ 6.69)	4.86	(3.50 ~ 6.19)	4.64	(3.16 ~ 5.75)
DOC (mg C·l ⁻¹)	4.01	(3.09 ~ 5.62)	3.66	(2.49 ~ 5.47)	3.93	(2.48 ~ 6.74)
T-N (mg N·l ⁻¹)	5.57	(1.22 ~ 10.57)	6.17	(1.22 ~ 10.74)	5.72	(1.32 ~ 11.50)
DT-N (mg N·l ⁻¹)	4.73	(1.17 ~ 7.93)	4.15	(1.11 ~ 7.31)	4.46	(1.07 ~ 8.09)
NH ₄ -N (mg N·l ⁻¹)	0.79	(0.24 ~ 1.18)	0.81	(0.28 ~ 1.09)	0.77	(0.23 ~ 1.28)
NO ₂ -N (mg N·l ⁻¹)	0.13	(0.03 ~ 0.25)	0.13	(0.04 ~ 0.21)	0.13	(0.03 ~ 0.20)
NO ₃ -N (mg N·l ⁻¹)	0.41	(0.31 ~ 0.59)	0.40	(0.31 ~ 0.59)	0.40	(0.27 ~ 0.61)
T-P (mg P·l ⁻¹)	0.248	(0.161 ~ 0.475)	0.252	(0.147 ~ 0.475)	0.250	(0.154 ~ 0.475)
DT-P (mg P·l ⁻¹)	0.112	(0.050 ~ 0.200)	0.095	(0.050 ~ 0.133)	0.096	(0.053 ~ 0.155)
PO ₄ -P (mg P·l ⁻¹)	0.054	(0.019 ~ 0.083)	0.055	(0.022 ~ 0.077)	0.054	(0.027 ~ 0.073)
SO ₄ ²⁻ (mg SO ₄ ·l ⁻¹)	36.61	(18.38 ~ 44.78)	36.53	(18.60 ~ 45.51)	35.66	(18.79 ~ 43.23)
Cl (mg Cl·l ⁻¹)	44.33	(15.31 ~ 108.11)	43.44	(15.38 ~ 102.29)	44.44	(15.49 ~ 87.56)
DIC (mg C·l ⁻¹)	13.88	(11.16 ~ 17.18)	13.85	(11.35 ~ 17.25)	13.78	(11.47 ~ 16.46)

り、供試体の表面積を単純に Fig. 1 の平面図で表した $1.0 \times 1.5\text{m} = 1.5\text{m}^2$ とすると、見かけの体積密度が理論上では約 $1965\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ であることから、大型供試体 1 ブロック当たりの表層のリン吸着量は $5.54\text{mg P}\cdot\text{block}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ となり、リン吸着速度は $3.69\text{mg P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ と算出された。

川本らの報告によると、HT の飽和吸着量は $1\text{mg P}\cdot\text{l}^{-1}$ のリン濃度条件において $1.43\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ であり⁹⁾、粒状化した HT をカラム法でリン除去に用いた場合、極低リン濃度域 ($0.01\sim 0.28\text{mg P}\cdot\text{l}^{-1}$) かつ複数の共存陰イオンが高濃度で存在する汽水域において、HT は粒状化したときの飽和吸着量である $61.7\text{mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ の $1.17\sim 2.48\%$ に相当するリンを吸着したとしている¹¹⁾。本実験で用いた大型供試体には HT が最上層に $800\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 配合されていることから、飽和吸着量は $35\text{g P}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上と算出され、このうち 2% がリン吸着に預かるとすると潜在的に $700\text{mg P}\cdot\text{m}^{-2}$ のリン吸着容量を有すると考えられた。したがって、本実験では沈設後 3 ヶ月で見かけ上破過に達したと判断したが、3 ヶ月時点でのリン吸着量は $343\text{mg P}\cdot\text{m}^{-2}$ であり、リン吸着容量の半分程度しか吸着していないことから、3 ヶ月経過以降も徐々にリン吸着量が増加することが予想できる。すなわち、円柱供試体のリン含有量は最上層、上層、中層、下層の順で多かったことから、供試体上部より徐々にリン吸着が行われていることが示唆されており、大型供試体内部においてもまったくリンが吸着されていないわけではなく、河川水が上層から下層に浸透するとともにリン吸着量が増加していくことが想定できる。結果的にスランブゼロのコンクリートを用いて作製したリン吸着コンクリートブロックは、表層では浸漬後 3 ヶ月間は速いリン除去能力を発揮し、3 ヶ月以降はリンを徐々に除去する能力を発揮することが示唆された。これより、リン吸着コンクリートブロックは河川や水路等の長区間に設置することでノンポイント負荷に対する直接浄化材として機能するとともに、今世紀中にも枯渇が懸念されているリン資源²³⁾ のストックヤードとしての役割を果たすことが期待される。

今後、さらにリン吸着コンクリートのリン除去能力を向上させるためには、リン吸着に寄与する HT の割合を

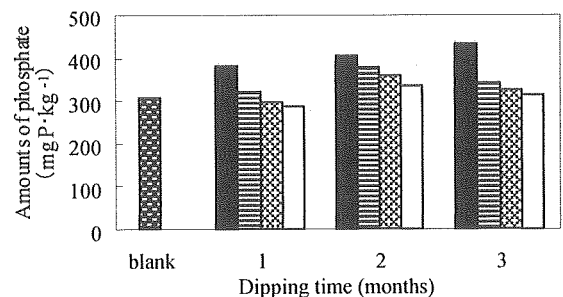


Fig. 10 Amounts of phosphorous in the uppermost layer (■), upper layer (□), middle layer (▨) and lower layer (▩) with borrow HT core samples after 1, 2 and 3 months, respectively

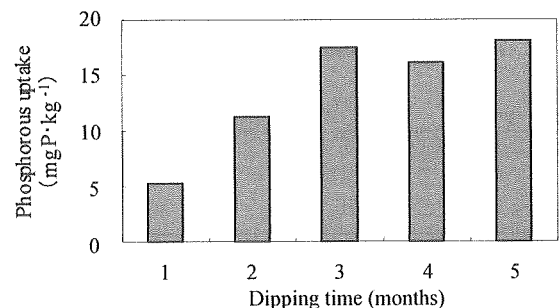


Fig. 11 Removal amounts of phosphorous in the uppermost layer with borrow core samples after 1 to 5 months, respectively

増加させ、HT のリン吸着能力を引き出すための工夫が必要である。本報および前報¹⁴⁾の結果より、リン吸着コンクリートのリン除去能力は、配合した HT と水との接触頻度が重要な因子になると考えられた。したがって、本実験結果よりスランブゼロのコンクリートであれば空隙を有しても強度を確保することができるため、充填率を下げるによりコンクリート自身の透水性の向上が可能であり、さらにコンクリート表層付近に HT を集中させて配合するなどの組成・構造的な改良により、リン吸着コンクリートのリン吸着能力をさらに向上できると考えられる。なお、カルシウムイオンによるリン除去を安定した機能として期待する場合、空隙内部の pH を制御する必要があり、現時点では困難と考える。

スランブゼロのコンクリートは強度が確保されている

ため、大きさや形を考慮すれば設置や回収が容易に行えることから、止水性が要求される小河川や水路等の既存の構造物にブロック状や板状などの形に成型した HT 配合コンクリートをはめ込んで使用することでリン吸着水質浄化材としての役割が期待できる。また、河川護岸では客土流出を防ぐため、土砂吸出しを防ぐ不織布をコンクリートの下に敷くことや河川水の堤体への進入を防ぐ目的で遮水シートを設置するなど既存の施工方法¹⁵⁾に従うことで、空隙を増大した HT 配合コンクリートを河川護岸に使用することが可能であると考えられ、リン吸着能力を有する植生護岸としての役割が期待できる。

(原稿受付 2003年 7月 7日)

(原稿受理 2003年12月 5日)

4. ま と め

リン吸着コンクリートの強度の向上を目的に、スランプレゼロのリン吸着コンクリートを、充填率を変えて作製した。

その結果、いずれの供試体においても圧縮強度は $18\text{N}\cdot\text{mm}^2$ 以上であり、積みブロックとして利用可能な強度を有することが明らかになった。一方、リン吸着能力は充填率に影響され、充填率が低いと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶出し、リン酸カルシウムとしてリンが除去され、逆に充填率が高いと HT のイオン交換能が機能しないことが明らかになったが、充填率を調整することにより、HT のイオン交換能が発揮することも明らかになった。

大型供試体を用いた野外実験の結果、リン吸着は主に最上層1cm部分から進行することがわかった。また、最上層が除去したリンのうち、イオン交換によるものは少なく、その多くはリン酸カルシウムの形態であったと推察されたが、コンクリート空隙内部のpHの制御は困難であるため、安定したリン除去を行うためにはHTの添加が有効であり、そのリン吸着能力をさらに引き出す工夫が必要であると言える。最上層のリン吸着能力は3ヶ月で見かけの破過に達し、この期間中の平均リン吸着速度は $3.69\text{mg P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ であった。

以上の結果より、配合をスランプレゼロになるように設計したHT配合コンクリートは、実用可能な強度とHTのイオン交換によるリン吸着能を併有することが明らかになったことから、より実用に適したリン吸着コンクリートとしての利用が期待できる。

5. 今後の方針

リン吸着性能は一概ではなく、対象用途に応じたリン吸着性能の付与が重要である。例えば、今回作製したリン吸着コンクリートは、リン吸着期間が短かったことから、構造物の一部として使用する場合には、現在の強度を維持しつつコンクリートの耐用年数を考慮したリン吸着能力を付与する必要がある。また、交換を前提として使用する場合には、持続性よりも短期間で水質改善が期待できる速いリン吸着速度を重要視する必要がある。したがって、今後はリン吸着コンクリートの実用性のうち、もう一つの課題であるリン吸着能力に関して、使用方法と合わせて、それに適したリン吸着能力を発現するリン吸着コンクリートを検討していく必要があると考える。

謝 辞

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)の助成を受けて行われたことをここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 稲森悠平, 藤本尚志, 須藤隆一 (1993) 水界生態系に及ぼす影響からみた排水処理における窒素・リンの同時除去の必要性, 用水と廃水, **35**, 19-26.
- 2) 稲森悠平, 野田尚宏, 須藤隆一 (2001) 循環の時代を踏まえた窒素, リン回収と資源化技術の動向, 資源環境対策, **37**, 141-146.
- 3) 和田彦彦 (1980) 非点源負荷の定量と流出管理 (1) 非点源負荷の大きさと定量, 環境技術, **9** (11), 847-853.
- 4) 國松孝男 (1985) 農耕地からのN, P負荷 (その1) 環境技術, **14** (1), 114-119.
- 5) 國松孝男 (1985) 農耕地からのN, P負荷 (その2) 環境技術, **14** (2), 195-202.
- 6) 國松孝男, 吉良竜夫 (1986) 山林からの栄養塩の流出と対策, 水処理技術, **27** (10), 721-730.
- 7) 武田育朗, 國松孝男, 木原康孝, 森也寸志 (2002) 茶園小流域からの窒素, リン, CODの排出負荷量の推定, 水環境学会誌, **25** (9), 565-570
- 8) 佐藤利夫, 砂山俊二, 鈴木喬, 大久保彰 (1998) 無機イオン交換体・吸着体の特性を利用した多機能性水質浄化材による浄化槽処理水の殺菌と水質改善, 浄化槽研究, **10** (2), 15-25.
- 9) 川本有洋, 大久保彰, 佐藤利夫, 鈴木喬 (1999) 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, **22** (11), 875-881.
- 10) 川本有洋, 大久保彰, 佐藤利夫, 生越学, 鈴木喬 (1999) リン酸イオン高選択性Mg-Al-Cl型ハイドロタルサイト 'TPEX' を用いた浄化槽処理水からのリン除去, 浄化槽研究, **11** (2), 27-35.
- 11) 川本有洋, 鈴木喬, 佐藤利夫, 大西昇一 (2002) 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, **56** (4), 309-317.
- 12) Ariumi KAWAMOTO, Takashi SUZUKI, Nobutoshi KIBA and Toshio SATO (2003) Regeneration and Reuse of Hydrotalcite-Like Anion Exchanger with High Selectivity to Phosphate Anion, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **10**, 167-172.
- 13) 野中資博, 阿部公平, 桑原智之, 佐藤利夫 (2003) コンクリート塊による水処理とその再資源化, 農業土木学会誌, **71** (4), 321-324.
- 14) 桑原智之, 佐藤利夫, 野中資博, 山本廣基, 相崎守弘, 福田康伴 (2003) 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, **26** (7), 423-429.
- 15) 社団法人先端建設技術センター編 (2001) ポーラスコンクリート河川護岸工法の手引き, 138pp., 株式会社山海堂, 東京.
- 16) 古木守靖 (2002) コンクリート標準示方書 (標準編), 471pp., 土木学会, 東京.
- 17) 日本規格協会 (1997) JISハンドブック10 環境測定, 1822pp., 日本規格協会, 東京.
- 18) 建設省建設技術協議会水質連絡会, 財団法人河川環境管理財団 (1997) 河川水質試験方法 (案) 1997年版 - 試験方法編一, 1036pp., 技報堂出版株式会社, 東京.
- 19) 社団法人セメント協会 (1999) セメント規格がわかる本 - JIS解説書 - JIS R 5202:1999 - 「ポルトランドセメントの化学分析法」編一, 100pp., 社団法人セメント協会, 東京.
- 20) 日本規格協会 (2002) JISハンドブック11 土木 I コンクリート製品, pp.72, 日本規格協会, 東京.
- 21) 土木学会コンクリート委員会 化学的侵食・溶脱研究小委員会編 (2003) コンクリート技術シリーズNo.53 コンクリートの化学的侵食・溶脱に関する研究の現状, 72-75, 社団法人土木学会, 東京.
- 22) 岡本享久, 安田登, 増井直樹, 佐藤文則 (1998) ポーラスコンクリートの製造・物性・試験方法, コンクリート工学, **36** (3), 52-62.
- 23) 梅垣高士, 金村聖志 (2001) 廃棄物中のリン分の利用, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **8**, 262-267.