

コンクリート廃棄物を利用した水質浄化技術

Water Purification Techniques Using Concrete Waste

飯塚 淳¹, 山崎 章弘²Atsushi Iizuka¹ and Akihiro Yamasaki²

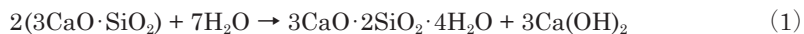
Abstract

Concrete is an essential material for construction and human society, and it is used in large quantities all over the world. Considering achievement of a circular society, it is important to properly treat and reuse various wastes derived from the use of concrete. The hydrated cement part of concrete contains highly reactive alkaline calcium compounds, such as calcium hydroxide, calcium silicate hydrates, and ettringite, which can be used in water-purification methods. This article introduces various fundamental investigations for using concrete waste for water-purification techniques, such as removal of phosphorus, arsenic, and boron.

I. はじめに

コンクリートは、石、木、鉄と並ぶ建築・土木のための代表的な素材であり、世界中で大量に利用されている。コンクリートは、骨材（砂利や砂）、セメント、水等から製造される複合材料である。練り混ぜ時に、セメントが水と反応し、水和反応が進行することで、骨材をバインディングし、全体として機械的な強度を発現している。

重量の割合で見ると、骨材（砂利や砂）がコンクリートの全重量の約7割を占める。残りの約3割がセメント水和物部分である。骨材は、天然の岩石や砂であり、化学的には安定で反応性が低い。一方、セメント水和物部分は強いアルカリ性を示し、様々な化学反応に寄与しうる。建築材料としては、鉄筋と複合して使用されることで、大気中の二酸化炭素（CO₂）等による腐食から鉄筋を保護する役割を担っている。以下に代表的なセメント鉱物の水和反応の一例¹を示す。



セメント鉱物であるケイ酸カルシウムが水と反応し、ゲル状のケイ酸カルシウム水和物（C-S-Hゲル）と、アルカリ性が強く反応性の高い水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）が生成する。また、その他

¹ 東北大学多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University

² 成蹊大学理工学部 Faculty of Science and Technology, Seikei University

の水和鉱物としては、陰イオン交換能を有するエトリンガイト ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 25\text{--}26\text{H}_2\text{O}$) も含有される。コンクリートの重量の約3割を占めるセメント水和物部分には、このような有用な物質が含有されている。

前述のように、コンクリートは世界中で多量に使用されている重要な素材であり、循環型社会の構築を考える上で、コンクリートの利用に由来する各種の廃棄物をより適切に処理、再利用していくことは重要な課題である²⁾。本研究で想定しているコンクリート廃棄物を利用した水質浄化技術は以下のような図で表すことができる。

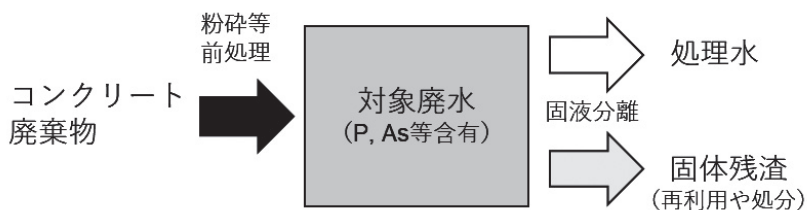


図1. コンクリート廃棄物を利用した水質浄化技術のイメージ

この際、コンクリート廃棄物は前述のような化学的組成であるため、以下のようなメカニズムによって水質浄化性能が発揮されると期待される。

- (1) pH上昇（イオン形態の変化や水酸化物沈殿の生成）
- (2) Caイオン供給（Ca塩の析出）
- (3) エトリンガイトによる陰イオン交換（イオン交換による水中からの除去）

通常の水質浄化技術においては、このような目的のために様々な化学物質や材料（例えば、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や水酸化ナトリウム (NaOH) のようなアルカリ材やその他の化合物、イオン交換樹脂など）が使用されることとなる。コンクリート廃棄物由来の材料を利用して水質浄化が可能であれば、コストや資源の有効活用の観点から望ましいと考えられる。本稿では、このようなメカニズムを利用したコンクリート廃棄物の水質浄化技術への応用に関する取り組みの結果について報告する。

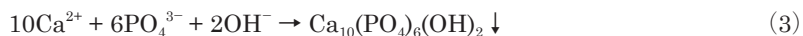
II. コンクリート系材料を利用した水質浄化について

1 水中からのリン (P) 除去

リンは生物の必須元素であり、また、肥料の原料として不可欠な元素である。しかしながら、水中に高濃度に含有されたリンは富栄養化等の水質汚染問題を引き起こすことが知られている。また、一方で、リン資源は遍在しており、我が国でもリン資源の消費量のほとんどを海外からの輸入に依存している。水中のリンを高効率で安価に除去あるいは回収するような技術が求められている。

リン酸イオンを含有する水中にコンクリート系材料を添加した場合には、pHの上昇と水相へのCaイオン供給が行われ、ヒドロキシアパタイト (HAP: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) としてリンを水中

から除去・回収可能であると期待される。この場合の化学反応式を以下に示す。



基礎研究として、リンを含有する下水処理場の汚泥返送水にコンクリートの微粉末を添加したところ、HAPとしてリンを除去可能であることが分かった^{3,4}。また、化学的に不活性である骨材（砂利や砂）の含有率がより低い材料を添加した場合には、より高いリン除去効率が得られた⁴。また、生コンクリートの利用に伴って発生する、コンクリートスラッジと呼ばれる未固化の生コンクリート廃棄物から製造した脱リン材を使用した場合には、リンの除去効率は更に高くなった^{5,6}。これらの知見や成果に基づき、コンクリートスラッジ由来の脱リン剤（PAdeCS®）が国内企業から商品化され、使用されている⁷⁻⁹。

2 水中からのヒ素 (As) 除去

ヒ素は動物やほとんどの植物に対して非常に有毒であり、長期間の曝露によって癌を引き起こす可能性があることが知られている。ヒ素化合物は、非鉄金属産業からの廃水、鉱山からの坑廃水、天然水など、幅広い水性環境に存在する。そのため、効率的で低コストのヒ素の除去方法の開発が求められている。

ヒ素を含有する水中にコンクリート系材料を添加した場合には、リンの場合と同様に、pHの上昇とCaイオン供給が行われ、ヒ酸カルシウムとしてヒ素を水中から除去可能であると期待される。5価のヒ素を含むヒ酸イオン（ AsO_4^{3-} ）の場合のヒ素の除去反応式を以下に示す。



ヒ酸イオンを含有する模擬廃水を調整し、コンクリートの微粉末を添加したところ、ヒ素の除去が可能であることが分かった¹⁰。また、コンクリート微粉末を低温で加熱してから添加した場合には、ヒ素の除去性能に変化が見られたことから、エトリンサイトによるイオン交換もヒ素の除去に関与していることが推測された¹⁰。エトリンサイトは低温でも脱水によって非晶質のメタエトリンサイトを生成することが知られており、この反応がヒ素除去性能の変化に寄与しているものと推測される。

3 水中からのホウ素 (B) 除去

ホウ素は、人間にとって必須の微量栄養素であるが、飲料水を介した過剰量のホウ素の長期摂取は、人間や動物に有害である可能性がある。そのため、産業廃水等からのホウ素の除去を行う必要がある。しかしながら、低濃度のホウ素については既存技術での効率的な除去は困難であることが多く、より効率的で安価なホウ素除去技術の開発が求められている。

ホウ素を含有する模擬廃液に、コンクリート微粉末¹¹やコンクリートスラッジ由来の微粉末¹²を添加したところ、水中のホウ素を除去可能であることが分かった。また、添加前に加熱による前処理を行った場合には、ホウ素除去性能の向上が見られた。コンクリートに含有されるエトリンサイトを用いて、水中のホウ素除去を行った場合^{13,14}には、同様に加熱による除去性能の大幅な向上が見られたことから、コンクリート系材料による水中のホウ素除去のメカニズムは、含有されるエトリンサイトによる陰イオン交換であると考えられた。水中のホウ素は、以下の式のように、ホウ酸（ $\text{B}(\text{OH})_3$ ）とホウ酸イオン（ $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ）の間で平衡状態にあり、pHが約9以上の

アルカリ性の環境下ではホウ酸イオン (B(OH)_4^-) として存在する。



水中にコンクリート系材料が添加されることで、pHが上昇し、ホウ素が陰イオンの形態となり、そのホウ酸イオンがコンクリート系材料中のエトリンガイトの陰イオン交換サイトに取り込まれることで、水中から除去されたものを考えられる。

4 水中からのその他の汚染質の除去

水中の鉛 (Pb) の除去にコンクリート系材料を適用することを検討した¹⁵。反応式 (3) でコンクリート系材料から生成可能な HAP は、陽イオン交換能や陰イオン交換能を有し、水中の Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , F^- 等を除去可能であることが知られている。そこで、コンクリートスラッジ由来の微粉末をリン含有溶液で処理することで、固体粒子表面に HAP を生成させ、その後に鉛含有水溶液に添加することで、水中の鉛の除去を試みた。その結果、水中の鉛を除去可能であることが確認され、除去処理後の固体中には、 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ の存在が確認された。前述のメカニズムに加え、水中に溶存する炭酸イオンも関係した複雑な機構で鉛の除去が生じていることが推測された。

コンクリート系材料は、カルシウムやアルミニウムを多く含有する。コンクリートスラッジから Ca-Al 層状複水酸化物を生成し、水中のホウ素、フッ素、クロムの除去に適用することも検討した¹⁶。

III. 結言

今後、循環型社会の構築を考える上で、コンクリートの利用に由来する各種のコンクリート系廃棄物をより適切に処理、再利用していくことは重要な課題である。本稿では、コンクリート中に含有される反応性の高いアルカリ性のカルシウム化合物を有効利用し、水質浄化技術に応用しようとする試みについて紹介した。コンクリート系材料による水質浄化は、紹介した対象以外にも幅広く考えられる。今後、コンクリート系材料を有効活用することで、様々な汚染質を対象に、効率的で安価な水処理技術が開発されることが望まれる。

利益相反について

本論文に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

参考文献

- 1) 無機マテリアル学会編 1995 『セメント石膏ハンドブック』 東京：技法堂出版株式会社
- 2) Ho, H.J., Iizuka, A. and Shibata, E. 2021. "Chemical Recycling and Use of Various Types of Concrete Waste: a Review." *Journal of Cleaner Production*, Vol. 284, Article:124785: 1-14.

- 3) 茂原 伍郎, 飯塚 淳, 長澤 寛規, 山崎 章弘, 熊谷 一清, 柳沢 幸雄 2009年「コンクリート廃棄物を利用した下水処理施設からのリン資源の回収」『化学工学論文集』第35巻 第1号: 12-19.
- 4) Mohara, G., Iizuka, A., Nagasawa, H., Kumagai, K., Yamasaki, A. and Yanagisawa, Y. 2011. "Phosphorus Recovery from Wastewater Treatment Plants by Using Waste Concrete." *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 44, No. 1: 48-55.
- 5) Iizuka, A., Sasaki, T., Hongo, T., Honma, M., Hayakawa, Y., Yamasaki, A., and Yanagisawa, Y. 2012. "Phosphorus Adsorbent Derived from Concrete Sludge (PAdeCS) and Its Phosphorus Recovery Performance." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 34: 11266-11273.
- 6) 佐々木 猛, 飯塚 淳, 本間 雅人, 吉田 浩之, 早川 康之, 柳沢 幸雄, 山崎 章弘 2014年「コンクリートスラッジ由来の粒状脱リン材 (PAdeCS) による流通系システムによるリン回収」『化学工学論文集』第40巻 第5号: 443-448.
- 7) 大竹 久雄編 2017年「9-2 再利用技術, 9-2-3 コンクリートスラッジの利用」『リンの事典』東京: 朝倉書店
- 8) Iizuka, A., Yoshida, H., and Hayakawa, Y. 2018, "High-Performance Phosphorus Adsorbent Based on Concrete Sludge." In Ohtake, H., and Tsuneda, S. ed. Phosphorus recovery and recycling engineering, Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd.: pp.449-456.
- 9) 佐々木 猛 2021年「コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素の鉱物化と環境浄化材の製造」『化学工学』第85巻 第3号: 192-195.
- 10) Sasaki, T., Iizuka, A., Watanabe, M., Hongo, T., and Yamasaki, A. 2014, "Preparation and Performance of Arsenate (V) Adsorbents Derived from Concrete Wastes," *Waste Management*, Vol. 34, No.10: 1829-1835.
- 11) Iizuka, A., Takahashi, M., Nakamura, T., and Yamasaki, A. 2014, "Boron Removal Performance of a Solid Sorbent Derived from Waste Concrete," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, No. 10: 4046-4051.
- 12) Sasaki, T., Sakai, Y., Hongo, T., Iizuka, A., and Yamasaki, A. 2012. "Preparation of a Solid Adsorbent Derived from Concrete Sludge and Its Boron Removal Performance," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, No. 16: 5813-5817.
- 13) Hongo, T., Tsunashima, Y., Sakai, Y., Iizuka, A., and Yamasaki, A. 2011. "A Comparative Borate Adsorption Study of Ettringite and Metaettringite," *Chemistry Letters*, Vol. 40, No.11: 1269-1271.
- 14) Iizuka, A., Takahashi, M., Nakamura, T., and Yamasaki, A. 2017, "Preparation of Metaettringite from Ettringite and Its Performance for Boron Removal from Boric Acid Solution," *Materials Transactions*, Vol. 58, No.12: 1761-1767.
- 15) Sasaki, T., Sakai, Y., Iizuka, A., Nakae, T., Kato, S., Kojima, T., and Yamasaki, A. 2011. "Evaluation of the Capacity of Hydroxyapatite Prepared from Concrete Sludge to Remove Lead from Water," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, No.16: 9564-9568.
- 16) Hongo, T., Tsunashima, Y., Iizuka, A., and Yamasaki, A. 2014. "Synthesis of Anion-Exchange Materials from Concrete Sludge and Evaluation of Their Ability to Remove Harmful Anions (Borate, Fluoride, and Chromate)," *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 5, No. 4: 298-302.