

ケイ酸カルシウム水和物による硫化水素の吸着機構に及ぼす C/S 比および Al 置換の影響

新潟大学 工学部建設学科

○鶴木翔

斎藤豪

株式会社エコ・プロジェクト 研究所

高橋正男

新潟大学 工学部建設学科

佐伯竜彦

1. はじめに

生コン工場のミキサーやアジテーター車を洗浄する際に発生する洗い水や戻りコン、残コンなどの処理により発生する生コンスラッジは、年間発生量が約 300 万 m^3 と見積もられ、そのほとんどが埋立処分されているのが現状である。しかし、埋立処分場の不足に伴い処理費用が増大していることや、産業副産物利用の観点から、生コンスラッジの有効利用が強く望まれている。

そのため、現在までに多くの研究がなされ、生コンスラッジには硫化水素吸着能力があることが明らかになってきている。しかし、強アルカリ性で六価クロムを含むことから取り扱いが難しいため、硫酸鉄塩やシリカ、アルミナ化合物を含む Fe-Si-Al 系の酸性固化材を添加し、中性化処理を行うことによって、六価クロムの還元とともに硫化水素吸着能力を向上させる方法が提案されている。図 1 に活性炭、山砂、生コンスラッジの中性化処理土について静的硫化水素吸着試験を行った結果を示す。図より、生コンスラッジの中性化処理土は活性炭以上の硫化水素吸着能力を示し、短時間でほとんどの硫化水素を吸着していることがわかる。そのため、中性化処理した生コンスラッジは覆土材としての有効利用が検討されている。特に産業廃棄物処分場では CaSO_4 などの硫酸塩を含む廃棄物(石膏ボードなど)の受け入れなどから硫酸イオンが高濃度で存在するため、硫化水素ガスが発生しやすく、硫化水素吸着能力の高い中性化処理した生コンスラッジ土の利用が強く望まれている。

以上のように中性化処理した生コンスラッジは高い硫化水素吸着能力を示すが、その吸着機構については不明な点が多い。生コンスラッジ中には、ケイ酸カルシウム水和物(以下 C-S-H とする)をはじめとしたセメント水和物を多く含んでいるため、吸着機構においても影響を及ぼしているものと予想されるが、硫化水素の吸着状態や吸着量といった機構の解明には至っていない。また、C-S-H の CaO/SiO_2 mol 比(以下 C/S 比とする)が変化すると、結合水量や比表面積などが変わることが既往の研究より明らかになっているが、それらの変化が硫化水素の吸着量にどのような影響を及ぼすかは未だ検討されていない。加えて、上記、酸性固化材中の Al を含んだ C-A-S-H の吸着量および吸着機構に関する検討も未だ

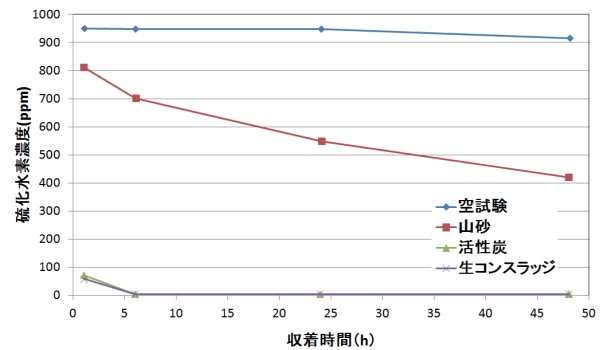


図 1 静的吸着試験による硫化水素の吸着量

行われていない。

そこで本研究では生コンスラッジの主成分である C-S-H に着目し、Al の有無や C/S を変化させた C-S-H を合成した後、硫化水素の吸着実験を行い、結晶および凝集構造の変化や比表面積などの観点から、硫化水素の吸着機構に及ぼす C-S-H の C/S 比および Al 置換の影響について検討を行った。

2. 実験概要

2. 1 試料作製および硫化水素吸着試験

C-S-H および C-A-S-H は純薬を用いてゾルゲル法により合成した。C/S 比は 0.8、1.0、1.25、1.5 の 4 種類とし、Al/Si 比を 0.05、0.10 とした C-A-S-H も C-S-H と同様の C/S 比で作製した。合成した C-S-H および C-A-S-H は、温度 110°C のもと乾燥させ恒量とし、同試料を用いて硫化水素の動的・静的吸着試験を行い、吸着性能評価を行った。

2. 2 硫化水素吸着機構解明のための分析項目

硫化水素の動的・静的吸着試験前後の試料を用いて、XRD および熱重量分析を行い、水和物の構造変化と水和物量の評価を行った。また FT-IR による原子結合状態の評価を併せて行った。加えて、水蒸気吸脱着試験による吸脱着等温線を得ることで、水和物微細構造の評価および BET 理論による比表面積の算出を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 硫化水素吸着量に及ぼす C/S 比および Al/Si 比の影響

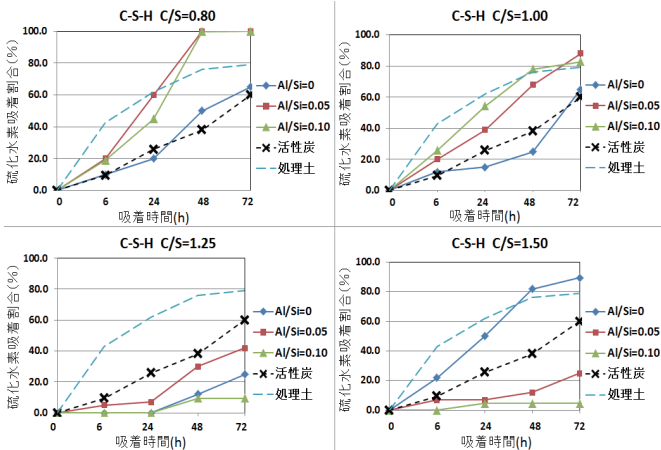


図 2 静的硫化水素吸着試験による硫化水素の吸着割合

図 2 に静的吸着試験による C-S-H および C-A-S-H の硫化水素吸着割合の経時変化を示す。参考のため活性炭および中性化処理した生コンスラッジ土のデータも併せて付記する。中性化処理した生コンスラッジ土は、水洗を行わずに、110°Cで乾燥した後、300°Cにて焼成を行ったものを使用した。また、縦軸に硫化水素吸着割合 (%) を、横軸に吸着時間 (h) を示した。これより、C/S 比が低下すると吸着量が増加することがわかる。また Al を添加させた場合にも、硫化水素吸着量は概ね増加する傾向となり、BET 比表面積が大きい活性炭 (約 1120m²/g) と比較しても吸着性能が大きく向上した。この理由を説明するべく、水蒸気吸脱着及び比表面積の測定を行った。

3. 2 C/S 比および Al/Si 比の違いによる水蒸気の吸脱着挙動および比表面積の変化

図 3 に C/S 比毎に Al/Si 比を変化させて行った水蒸気吸脱着試験の結果を、図 4 に C/S 比毎に Al/Si 比を変化させ求めた比表面積の結果を示す。図 3 より、同一の C/S 比では Al/Si 比の増加に伴って、特にメソ孔の吸着量が増加し、全吸着量も増加する傾向が見られるのに対し、比表面積の結果(図 4)を見ると、同一の C/S 比では Al/Si 比を変化させても比表面積に大きな差が見られなかった。そのため、Al 置換による吸着量の増加は、比表面積の増加といった物理的要因ではなく、C-S-H の表面性状の変化が主要要因であると推察される。C-S-H において Al は、bridging 位置の Si 四面体で、Si⁴⁺→Al³⁺ の同型置換を生じさせ²⁾、置換した AlOH 基には Ca²⁺ が吸着した AlOCa⁺ サイトが多く生じるため、陰イオン吸着サイトが多く生成されることにより吸着量が増加したものと考えられる。このことは、硫化水素の吸着サイトとしても働くため、硫化水素吸着量の増加に繋がったものと考えられる。

4. まとめ

本研究では生コンスラッジの主成分である C-S-H に

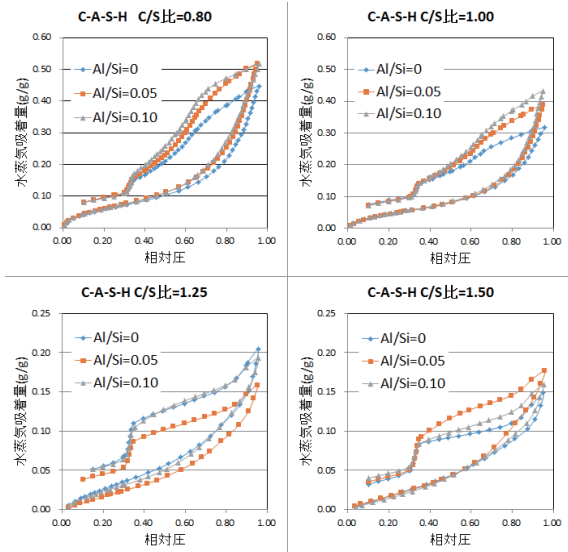


図 3 水蒸気吸着試験

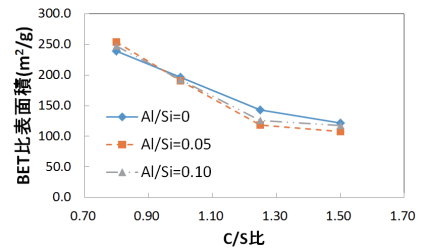


図 4 C-A-S-H の比表面積

着目し、Al の有無や C/S 比を変化させた C-S-H を合成した後、硫化水素の吸着実験を行い、結晶および凝集構造の変化や比表面積などの観点から、硫化水素の吸着機構に及ぼす C-S-H の C/S 比および Al 置換の影響について検討を行った。その結果、C/S 比の低下により、C-S-H 比表面積が増加し、硫化水素吸着量は増加した。また、Al を添加することで C-S-H の表面性状が変化し、AlOCa⁺ の吸着サイトが生じることで硫化水素吸着量が増加したものと考察した。

【参考文献】

- 1) 中村明則ほか: ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン、硫酸イオンおよびリン酸イオンの収着、日本化学会誌、No.6、pp.415-420、1999
- 2) Richardson, I. G.、Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume、Cement and Concrete Research、34(9)、1733-1777、2004