

# 層状複水酸化物を用いた シールド濁水処理技術の実績

大野 睦 浩

建設工事現場において、水処理は必要不可欠な付帯工事となる。近年工事にとまなう環境への影響についての関心も高まり、シールド工事などにとまなない搬出される排水が環境に与える影響についても充分配慮する必要がある。排水規制については平成13年に水質汚濁法による一律排水基準が策定され、ほう素、ふっ素などの陰イオンについても厳しい排水基準が設定された。

本稿では層状複水酸化物を利用した排水処理技術として、シールド工事などの排水中に含まれるほう素、ふっ素、砒素、六価クロムなどの陰イオン処理実績について報告する。

キーワード：シールド、濁水処理、地下水、土壌、層状複水酸化物、ほう素、ふっ素、ひ素

## 1. はじめに

21世紀に入り人々の環境への関心が益々高まるとともに、環境基準や排出基準などの規制も強化されてきている。

しかしながら、近年規制物質に追加された、ふっ素、ほう素などの有害陰イオンについては未だ有効な対策が確立しておらず、排出規制の強化も暫定的に延期されている状況にある。

ほう素、ふっ素及び硝酸性窒素については、人体への健康被害を防ぐことを目的に、平成11年に、WHO飲用水質ガイドラインや水道水水質基準等を参考に、環境基準が設定された。

これを受けて、ほう素、ふっ素及び硝酸性窒素それぞれに関する排水基準についても検討がなされ、ほう素及びその化合物：10 mg/l以下、ふっ素及びその化合物：8 mg/l以下、という一律排水基準が設定された（平成13年7月施行）。

平成11年 環境基準設定

平成13年7月 一律排水基準設定（水質汚濁防止法）  
ほう素及びその化合物：10 mg/l以下  
ふっ素及びその化合物：8 mg/l以下  
アンモニア、アンモニウム化合物、硝酸化合物および硝酸化合物：100 mg/l以下

40業種について3年の期限で暫定排水基準を設定

平成16年7月 26業種について、さらに3年間暫定

措置を延長

平成19年7月 5業種については一律排水基準へ移行、12業種については暫定排水基準値を強化して延長、2業種については暫定排水基準を一部物質について強化して延長、残る7業種については現行の暫定排水基準値のまま延長

平成22年7月 6業種については一律排水基準へ移行、残る15業種については引き続き3年を期限に暫定排水基準を設定する

平成25年7月 暫定排水基準が設定されている15業種のうち、2業種については一般排水基準へ移行、残る13業種については暫定排水基準値を強化して延長又は現行の暫定排水基準値のまま延長

## 2. 排水処理技術の現状

### (1) 凝集処理

長時間放置しても沈まない排水中の粘土質の粒子をコロイド粒子と呼ぶ。排水中のコロイド粒子の表面はマイナスに帯電し、お互いに反発しあって、いつまでも沈降しない。ところが凝集剤で電氣的に中和すると、凝集して大きなフロックとなり、水に沈むようになる。主な凝集剤の種類を表1に示す。

①無機系凝集剤は、微粒子の表面電荷を中和して凝集させる。

表一 凝集剤の種類

項目	区分	名称	使用 pH
無機系	アルミ系	硫酸アルミニウム	6 ~ 8
		ポリ塩化アルミニウム	6 ~ 8
	鉄系	塩化第二鉄	9 ~ 11
有機系	陰イオン系	アルギン酸ナトリウム	6 以上
		CMC ナトリウム塩	6 以上
	陽イオン系	第 4 級アンモニウム塩	6 以上
	非イオン系	ポリアクリルアミド類	6 以上

②有機系凝集剤は、分子量 100 万以上の高分子物質で、架橋作用によりフロックを粗大化させる。

### (2) 砂ろ過

排水処理では、粒度が一定の砂や無煙炭（アンスラサイト）などを圧力容器に充填して、濁水のろ過を行う。

砂ろ過では砂（直径 500 μm）のすき間（100 μm）より小さな粒子を捕捉される。これはふるいによるろ過効果に加えて吸着、沈殿などの作用などが複合して作用した結果と考えられる。

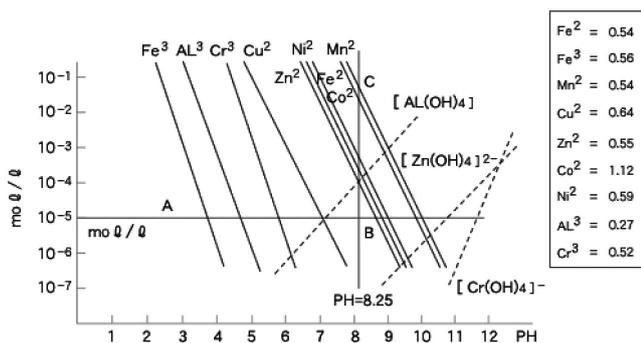
砂のみを充填した単層ろ過では、懸濁物質の捕捉に使われているのは砂の表面だけである。これに対して上部に粒径の大きいアンスラサイトなどを充填し、下部に粒径が小さく比重の重い砂を充填し二層ろ過にすると、同じ容積の砂ろ過よりも多くの懸濁物質を捕捉できる。

砂ろ過では捕捉された懸濁物質を定期的に逆洗浄し、外部に排出する。

### (3) 重金属処理

重金属を含む排水は水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムなどを加え pH をアルカリに調整すると、金属イオンが水酸化物として析出し、水から分離できる。

図一 1 は金属イオンの溶解度と pH の関係である。図のように、いずれの金属イオンも pH を高くすると濃



図一 1 金属イオンの溶解度と pH

度が低下する。ただし、亜鉛やクロムは pH を上げると再び溶解する。

表一 2 は、金属水酸化物の溶解度積である。水に溶けにくい水酸化物は、陰、陽両イオンのモル濃度の積を用いて表すことができる。これを溶解度積 (Ksp) といい、数値が小さいほど水に溶けにくいことを表す。水酸化第一鉄 Fe (OH)<sub>2</sub> と水酸化第二鉄 Fe (OH)<sub>3</sub> を比較すると水酸化第二鉄のほうがはるかに水に溶けにことが分る。

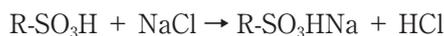
表一 2 金属水酸化物の溶解度積

水酸化物	溶解度積 Ksp
Al(OH) <sub>3</sub>	1.1 × 10 <sup>-33</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	5.5 × 10 <sup>-6</sup>
Cd(OH) <sub>2</sub>	3.9 × 10 <sup>-14</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	2.0 × 10 <sup>-16</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	6.0 × 10 <sup>-31</sup>
Cu(OH) <sub>2</sub>	6.0 × 10 <sup>-20</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	8.0 × 10 <sup>-12</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	7.1 × 10 <sup>-40</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	1.8 × 10 <sup>-11</sup>
Mn(OH) <sub>2</sub>	1.9 × 10 <sup>-13</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>	6.5 × 10 <sup>-18</sup>
Pb(OH) <sub>2</sub>	1.6 × 10 <sup>-7</sup>
Sn(OH) <sub>2</sub>	8.0 × 10 <sup>-29</sup>
Zn(OH) <sub>3</sub>	1.2 × 10 <sup>-17</sup>

金属硫化物の溶解度積は水酸化物よりはるかに小さく、金属イオンのより効率的な除去が期待できる。ただし、硫化物の沈殿物は粒子が細かく沈降性が悪いいため、先に記載のポリ塩化アルミニウムやポリ硫酸鉄などの無機系凝集剤の併用となる。

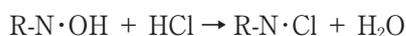
### (4) イオン交換樹脂

イオン交換樹脂は水中からイオン成分を除去する合成樹脂である。イオン交換樹脂には陽イオンを吸着する陽イオン交換樹脂と陰イオンを吸着する陰イオン交換樹脂がある。たとえば NaCl を含んだ水を陽イオン交換樹脂を充填した容器に通水すると、



のように Na<sup>+</sup> と H<sup>+</sup> が交換し、HCl になる。

この酸性水を陰イオン交換樹脂を充填した容器に通水すると、



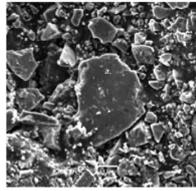
となり塩分が除去され純水が得られる。

● LDHの一般的な化学式



(Mは金属陽イオン、

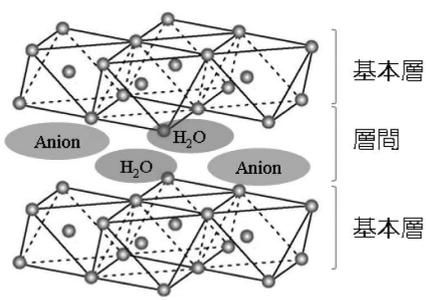
Anは1価または2価の陰イオン)



NLDH 凝集粒子のSEM写真

20μm

●: II 価 or III 価の金属イオン  
●: OH<sup>-</sup>



LDHの構造

図一 層状複水酸化物 (LDH) の化学式と構造

3. 層状複水酸化物の特徴

通常の排水処理過程ではふっ素やほう素は、200 ppm 程度までは消石灰法などの従来の技術で処理可能である。

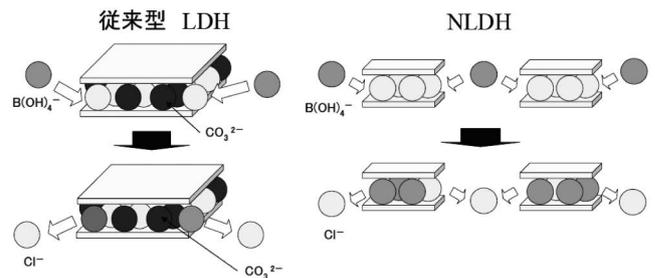
今回の一律排水基準では、規制対象の低濃度領域への安価で簡便な処理技術がないことが延長の一因である。

従来型の層状複水酸化物 (LDH) (図一 2 参照) が陰イオン吸着性能を有することは古くから知られていたが、陰イオン交換性能が低く、排水処理への適応は困難であるとされていた。

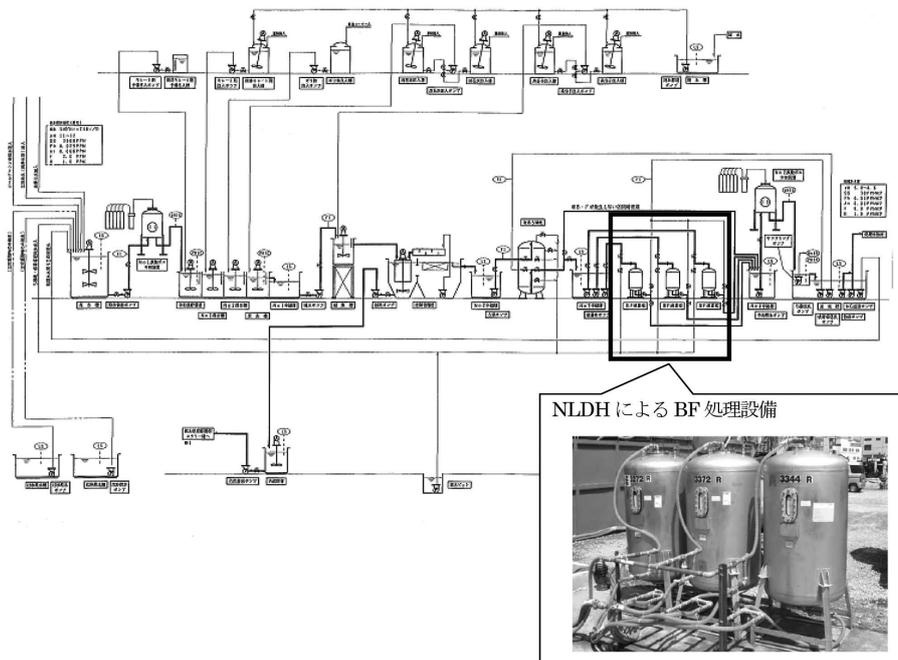
従来型の LDH は炭酸への選択性が非常に高く、放置していると、安易に空気中の炭酸ガスと反応し、目的である陰イオンへの交換性能を弱める原因となっていた。

図一 3 に示すとおり、従来の材料である LDH は結晶が大きく、層間でのイオン交換の性質が卓越し、炭酸イオンを選択的に取り込むため、製造段階あるいは保管中に多くの炭酸イオンを取り込むためゲスト層の一部のみがほう素など目的のイオンと入れ替わるのみで、陰イオン吸着能は極めて小さい。

一方本技術である NLDH は結晶が小さく、層間の



図一 3 従来型 LDH と NLDH の比較



図一 4 層状複水酸化物 (NLDH) によるシールド濁水処理フロー

表-3 層状複水酸化物 (NLDH) によるシールド濁水処理結果

採取年月日	計量結果						定量 下限値	地下水 基準値
	9/10		9/11		12/1			
試料	原水	処理水	原水	処理水	原水	処理水		
pH	9.1	7.8	7.3	7.8	8.5	7.8		
SS (mg/L)	1,300	3	280,000	3	39,000	10	1	
濁度 度	660	1.3	30,000	2.5	16,000	10	0.2	
鉛 (mg/L)	0.058	不検出	3.2	不検出	0.51	0.001	0.001	0.01 mg/L以下
砒素 (mg/L)	0.018	不検出	6.7	0.001	0.15	0.002	0.001	0.01 mg/L以下
フッ素 (mg/L)	0.41	0.13	0.94	0.62	3.4	0.34	0.08	0.8 mg/L以下
ホウ素 (mg/L)	0.41	0.10	3.9	0.60	2.2	0.45	0.01	1.0 mg/L以下

性質より端面の性質が卓越することによって、炭酸イオンの選択性が弱まり、大気中ではほとんど取り込まないことから、ゲスト層の多くがほう酸など目的の陰イオンと入れ替わるため陰イオン吸着能が向上する。

#### 4. 層状複水酸化物による排水処理実施例

わが国の土壤汚染対策は「直接摂取によるリスク低減」と「間接摂取によるリスク低減」の観点から行われています。このうち、後者は有害汚染物質が地下水を介して拡散することが多いことから、地下水を適切に処理することでリスクの低減を図るものである。

地下水浄化におけるNLDHの適用は、図のように揚水井戸等によって地上に上げられた地下水をNLDH吸着塔に通水することで有害陰イオンを除去するものであり、従来の凝集沈殿方式に比べてスラッジが発生しない、複数の有害陰イオンを同時に吸着除去できる等の優位性がある。

次に示すのは、泥水シールド工事における濁水処理工程で発生する排水中に含まれる有害重金属類の除去をNLDHで行う例である。図-4に示すフローでは、シールド工事排水処理の一般的な処理の後段にB-F処理として層状複水酸化物による吸着処理を実施した。

この濁水処理設備による処理の結果表-3のとおり、ふっ素ほう素砒素を地下水基準以下に処理することができた。

#### 5. おわりに

わが国の地盤中には、砒素、ほう素、ふっ素、鉛等の有害物質が自然的原因で存在することが明るみになるケースが多く報告されていることから、国土交通省では「建設工事で遭遇する地盤汚染マニュアル」を策定している。これらの有害物質を除去する方法としては凝集沈殿方式が一般的であるが、低濃度領域でのほう素、ふっ素は除去が難しいとされている。排水中の低濃度ほう素、ふっ素の処理技術は今後社会における大きな課題となると考えられる。

JICMA

#### 《参考文献》

- 1) 大野陸浩・梶本崇・松方正彦・山崎淳司 (2007) 第51回粘土科学討論会講演要旨集 204-205.
- 2) 松方正彦・山崎淳司・大野陸浩・梶本崇 (2007) 第39回化学工学会研究発表講演要旨集 272.
- 3) 松方正彦・山崎淳司・大野陸浩・梶本崇 (2007) 分離技術会年会 [2007] 予稿
- 4) 和田洋六 水処理技術の基本と仕組み

#### 【筆者紹介】

大野 陸浩 (おおの むつひろ)  
日本国土開発(株)  
土木本部 技術営業部  
NLDH 事業グループ  
グループリーダー

