II—22　水ガラス混入濁水の凝集処理

室蘭工業大学　正　員　穂積　準
学生員　高崎　正広

1．はじめに

建設工事に伴って発生する排水は、水質汚濁防止法による排水基準が適用されないこともあって、従来は未処理のままあるいは簡便な処理を施した後放流されてきたが、工事排水による水質汚濁、水棲生物や農作物への影響が懸念されるため、現在では条例・協定等により規制を受けることが多くなり、これを満すための処理が必要となっている。建設工事排水は通常現場の地質・骨材洗浄に由来する土砂にセメントなど混入したものであるが、止水、地盤強化を目的として薬液注入工法、掘削、ボウリングに泥水工法などを伴う場合にはさらに使用薬材が混入してくる。注入工法に使用される薬液は建設省の暫定指針発表以後は水ガラス系のものに限られ、現在最も広く用いられている懸濁液型注入材は水ガラスとポルトランドセメントからなるＬＷ－1号と、これにベントナイトを加えたＬＷ－2号である。また、工事用泥水としてはベントナイトを主材とするものが多く用いられている。

このような建設工事排水において主として問題になるのは懸濁物質、ｐＨ、ケイ酸塩及び建設機械から漏出する油分である。本研究では、このうち懸濁物質の除去を目的としてセメント系及びベントナイト系懸濁液ならびにこれら懸濁液に水ガラスが混入した排水の凝集処理に関して、系のpHと凝集剤注入量を変化させた場合の凝集パターンについて検討を加えた。また、懸濁粒子のゼータポテンシャルを測定し、界面動電学的立場からその凝集機構について検討した。

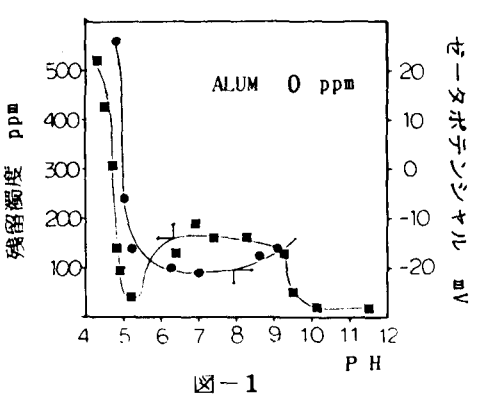
2．実験方法

ポルトランドセメントとベントナイトをそれぞれ1000 ppmとなるように水道水に添加した懸濁液及びこれらに水ガラスを500～3000 ppmの範囲で所定量添加した懸濁液を供試液とし、凝集剤として硫酸アルミニウムを用いて実験を行なった。実験手順は次のようである。(1)供試懸濁液に凝集剤を所定量注入し、0.1N、1NのHCl溶液とNaOH溶液を用いてpHが予期した一連の値となるように調整する。(2)ジャーテスターにより140 rpmの急速攪拌を5分、50 rpmの緩速攪拌を30分行なった後、(3)30分間静置後の上澄水の残留濁度とpHを測定する。(4)再び170 rpmの急速攪拌を行ってフロックを破壊し、そのゼータ電位をブリックス・セルを用いて顕微鏡電気泳動法により測定する。なお、水ガラス添加懸濁液の場合には上澄水の溶解性ケイ酸をモリブデン黄法で測定した。

3．実験結果と考察

3－1　水ガラス無添加懸濁液

図1～3は、1000mg/lのポルトランドセメント懸濁液に凝集剤をそれぞれ、0、20、40 ppm添加し、系のpHを変化させた場合の上澄水濁度と粒子のゼータ・ポテンシャルを示したものである。凝集剤無添加の場合にはpH 4.0付近から残留濁度が急激に減少しpH 5.2付近で極小値を示し、さらにpHが高くなると残留濁度が高くなり、pHが9.3以上になると残留濁度は25 ppm程度の著しく低い値を示す。今、濁度除去率90%以上すなわち残留濁度が100ppm以下となる領域を至適凝集域とすると、凝集剤無添加の場合には2つの至適凝集域がpH 5.2付近とpH 9.0以上のところに存在する。この凝集域における粒子のゼータ・ポテンシャルの下限は－15 mV程度である。この値は通常の



図－1

低濁度カオリン懸濁液の凝集における臨界ゼータ・ポテンシャルの下限と一致している。凝集剤無添加の場合の2つの至適凝集域の発現は次のように考えられる。本実験で用いたポルトランドセメントの化学組成は表－1のようでCaOが63%程度、Al_2O_3が5.9%、Fe_2O_3が2.7%含まれている。高pHにおける凝集はセメント中の$3CaO \cdot SiO_2$及び$2CaO \cdot SiO_2$が水と以下のように反応して、

$$2(3CaO \cdot SiO_2) + 6H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 3Ca(OH)_2$$

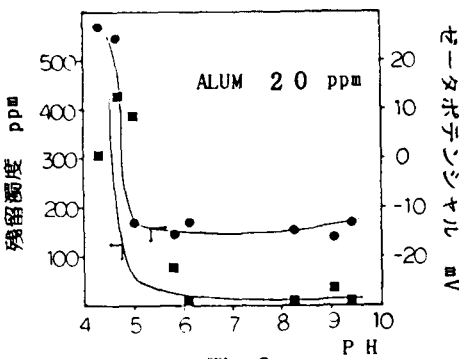
$$2(2CaO \cdot SiO_2) + 4H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + Ca(OH)_2$$

生成される$Ca(OH)_2$の凝集作用によるものと考えられる。一方、pH5付近における凝集はセメントから溶出したAl_2O_3、Fe_2O_3によるものと考えられる。3価のアルミ塩と鉄塩はそれぞれpH4～5及びpH3～4において重合化が進行し、アルミ塩ではpH4.5～5.0、鉄塩ではpH3.5～4.0付近で最も高い正荷電を有する水酸化重合物、つまり負荷電粒子に対する荷電中和能力の最も高い重合物種が生成され、また、それぞれpH5～8及びpH4～7付近まで負荷電中和能力は弱いが負荷電粒子同士を結合せしめる架橋作用を増す不溶性の5付近における至適凝集はこれら重合物による荷電中和と架橋作用によってもたらされるものと考えられる。[1)～4)] 凝集剤を20、40 ppm添加した場合には、図－2、3に示されるように凝集剤無添加の場合のpH6～9の濁度曲線の山の部分がつぶれpH5以上の全域が至適凝集域となる。セメント懸濁液の凝集においてはセメント中に凝集剤として作用するAl、Fe、Ca、Mgといった成分が多量に含まれており、これら物質の溶出に伴う凝集効果を補う少量の凝集剤を注入すれば良好な集塊現象が進行するものと考えられる。

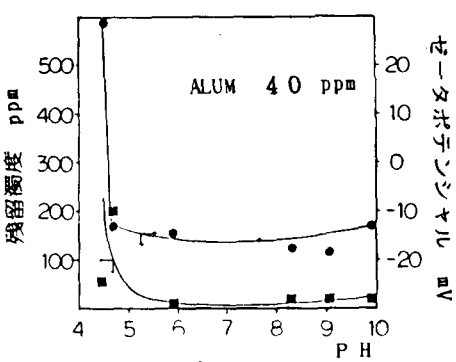
図－4～7は、1000mg/ℓのベントナイト懸濁液に凝集剤をそれぞれ0、10、20、40 ppmを添加し系のpHを変化させた場合の上澄水濁度と粒子のゼータ・ポテンシャルを示したものである。ベントナイトでは、凝集無添加の場合、pH5以下で残留濁度は若干低い値を示しているがpH全域において800 ppm程度の一様な高濁度となっており至適凝集域は存在しない。凝集剤を10 ppm添加すると至適凝集域がpH5.3付近に発現し、凝集剤注入率20 ppmではpH6.7以下、さらに注入率40 ppmではpH7.0以下の領域が至適凝集域となり、凝集剤添加量が増大するにつれてその凝集域が中性付近まで拡大していく。この場合の至適凝集域における粒子のゼータ・ポテンシャルは－15～－20

化学成分(%)		普通
強熱減量	0.5	ポルトランドセメント
不溶存分	0.1	
SiO_2	21.8	ケイ酸率＝ 2.53
Al_2O_3	5.9	アルミナ鉄比
Fe_2O_3	2.7	＝ 2.19
CaO	63.4	石灰飽和度＝88.9
MgO	2.8	
SO_3	1.8	水硬率＝ 2.04

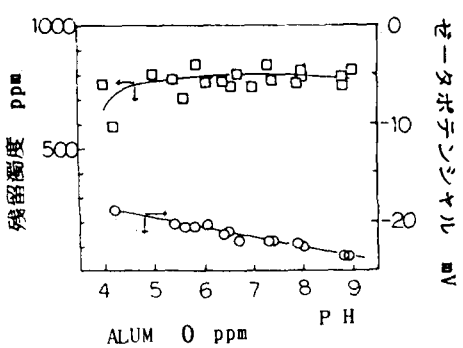
表－1　セメントの化学成分



図－2



図－3



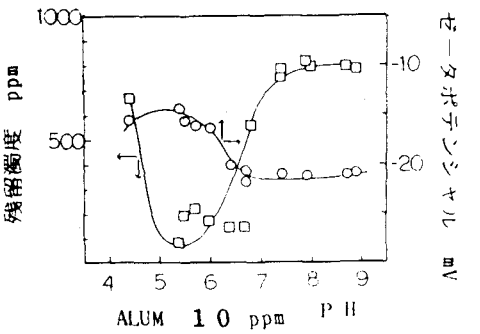
図－4

mV の範囲にあり、ゼータ・ポテンシャルが－1.5mV 以下でも良好な濁度除去が見られ、セメント懸濁液の場合とは異った結果を示している。両者の相違は以下のように考えられる。ベントナイトはモンモリロナイトを主成分とする薄片状の粘土鉱物で、その上下平面部分の負荷電によって全体としては負のゼータ・ポテンシャルを示すが、薄片の縁部分の結晶端破面には Al－OH 基が露出しており、低 pH では、

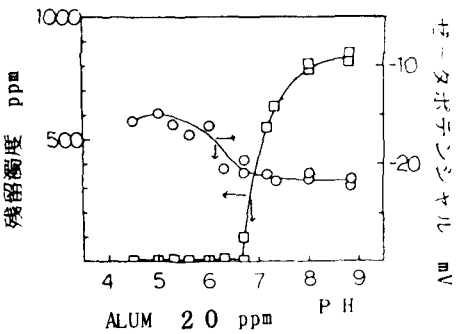
$$Al-OH + H^+ \rightleftarrows Al-OH_2^+$$

の反応によって縁部分では正荷電を有している。[5] したがって、低 pH では薄片の平面部分の負荷電と縁部分の正荷電との間にクーロン力が作用して粒子相互の結合がなされる。図－4 の低 pH における残留濁度の減少はこのことによるものであろう。凝集剤注入率1.0 ppm における pH 5.3 付近の至適凝集域の発現は粒子相互の結合力を補強する水酸化アルミニウム重合物による架橋作用によるものと考えられる。また、同注入率で pH 4.3 において－1.5mV 程度のゼータ・ポテンシャルを示しているにもかかわらず、残留濁度の大幅な減少がみられないのは架橋作用をなす水酸化重合物が不足するためであると考えられる。凝集剤注入率2.0、4.0 ppm では架橋作用をなす水酸化アルミニウム重合物量が増大するため低 pH 側においても良好な集塊現象が進行するとともに至適凝集域が高 pH 側に拡大していくものと考えられる。ベントナイト系懸濁液の凝集の場合には、水酸化アルミニウム重合物による荷電中和よりはその架橋作用による結合力の補強が重要な役割を果しているものと考えられる。

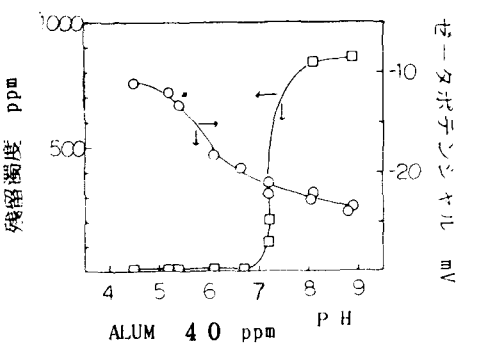
次にセメントとベントナイト懸濁液の凝集パターンについて比較する。図－8 は90%以上の濁度除去率を得るに必要な凝集剤注入量と pH の関係を示したものである。図の縦軸は濁度1 ppm 当りの凝集剤添加量で表わした。セメント懸濁液では、注入比0（凝集剤注入率0 ppm）の凝集域は pH 5～5.5 及び pH 9 以上で凝集剤を添加した場合の凝集域は pH 5 以上の全領域である。ベントナイト懸濁液では所要凝集剤注入比の下限は0.01でこの注入量で凝集処理を行なう場合には pH を5.3 に厳密にコントロールする必要がある。注入比0.01以上では凝集域の下限の pH はおよそ4.0で、その上限は注入比の増大とともに高 pH 側に拡大していくが、その限界は pH 7.7 程度までで、それより高 pH 側では良好な濁度除去は期待できない。ベントナイト懸濁液ではセメント懸濁液より凝集域の下限の pH が pH 1 程度低いが、全体としてはセメント懸濁液の凝集域の方が大きく、その処理に当っては pH コントロールをほとんど必要と



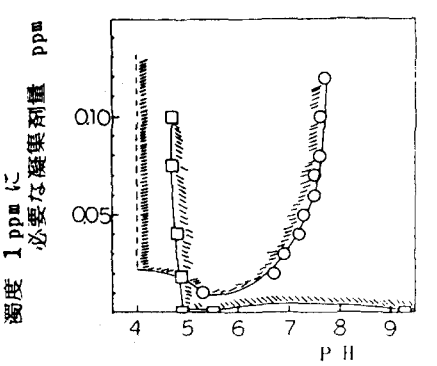
図－5



図－6



図－7



図－8

しない。ベントナイトとセメントをともに含むような懸濁液を凝集処理する場合にはベントナイト粒子を除去するために図－8 のハッチした範囲内で pH コントロールする必要がある。

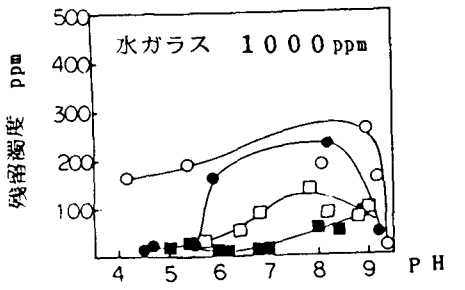
3－2　水ガラス添加懸濁液

図－9 、10 はセメント懸濁液にそれぞれ水ガラスを 1000、3000 ppm 添加し、凝集剤注入率を種々変化させた場合の残留濁度と pH の関係を示したものである。水ガラス 1000 ppm 添加懸濁液の場合、凝集剤注入率 0 ppm では至適凝集域は pH 9 以上の高 pH 域に 1 つだけ存在し、水ガラス無添加の場合とは大きく相違する。凝集剤を注入すると pH 9 以上の高 pH 域のほかに低 pH 側にもう 1 つの凝集域が発現し、凝集剤注入率の増大とともに低 pH 側の至適凝集域の幅が拡がり、凝集剤注入率 400 ppm では図－2、3と同様に全 pH 域が至適凝集域となる。水ガラス 1000 ppm 添加した場合には pH 全域が至適凝集域になるに要する凝集剤量は水ガラス無添加の場合の約 20 倍である。ケイ酸は Al、Feのイオンまたはそれらの水酸化物と結合して多核のヒドロキソ錯体を生成する性質を有し、水ガラスと水酸化アルミニウムまたは Al イオンと次のような反応を生ずる。[6)]

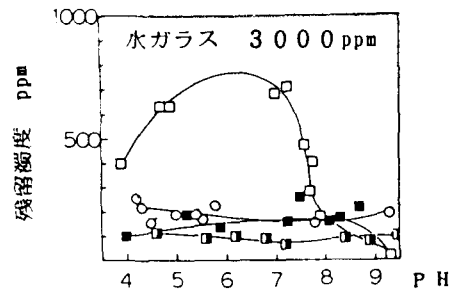
$$Na_2O \cdot nSiO_2 + n\left[Al^{3+} + 3(OH)^-\right]$$
$$xAl \cdot ySi \cdot z(OH) + SiO_2 + Al(OH)_3 + NaOH$$

なお、$xAl \cdot ySi \cdot z(OH)$ が生成されるのではなく単に SiO_2、$Al(OH)_3$ との共沈ゲルが生成されるとも言われている。いずれにしても水ガラスが存在すると添加した Al の相当量がケイ酸との反応に使われるので、水ガラス無添加の場合に比して所要凝集剤量が増大するものと考えられる。水ガラス 3000 ppm 添加懸濁液では、凝集剤注入率 500 ppm 程度までは高 pH 域にしか至適凝集域は存在しない。凝集剤注入率 1000 ppm では pH 全域がほぼ至適凝集域となっているが、さらに凝集剤注入率が 1500 ppm に増大すると全 pH 域にわたって残留濁度が 200 ppm 程度となり、全 pH 域が至適凝集域からはずれる。凝集剤注入率 1000 ppm の場合、30 分静置後の上澄水は若干乳白色を呈し、注入率 1500 ppm では上澄水は著しく白濁することが観察された。上記の結果はこのことによるものである。ケイ酸の一部は Al の加水分解生成物との共沈殿もしくはその表面に吸着されて除去されるが、一部は Al－Si 重合物を形成して白濁成分となり、逆に残留濁度を高めるものと考えられる。

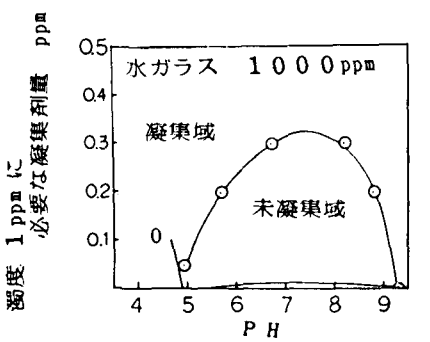
図－11は 90％以上の濁度除去率を得るに必要な濁度 1 ppm 当りの凝集剤添加量と pH の関係を水ガラス添



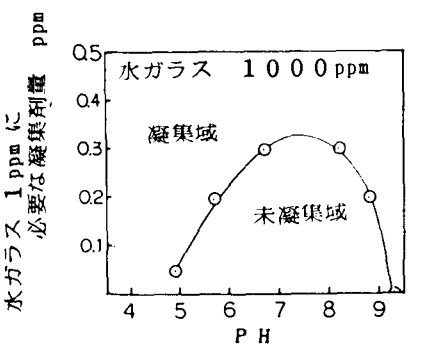
図－9



図－10



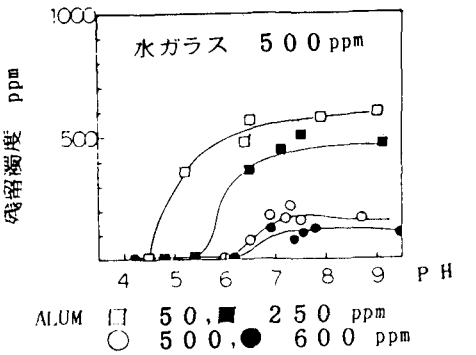
図－11



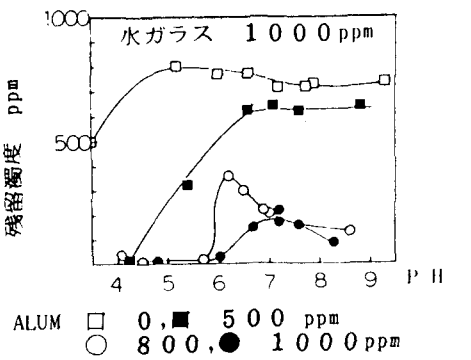
図－12

加量を0及び1000 ppm の場合について示したものである。水ガラス添加懸濁液では無添加の場合に比して所要最小凝集剤注入比が0～1.5倍程度となり、凝集pH域が狭ばまっていることを表わしている。同様に、図－12は水ガラス1000 ppm 添加懸濁液について縦軸に水ガラス1 ppm 当りの凝集剤添加量を取って至適凝集域を示したもので、曲線は所用最小注入比を表わす。

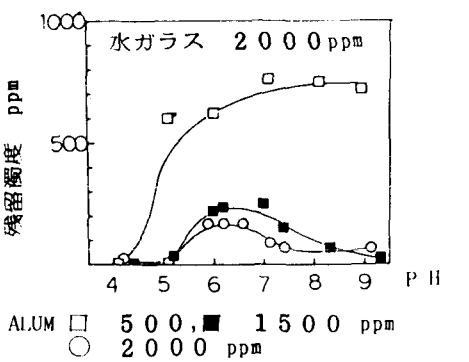
図－13～15はベントナイト懸濁液に水ガラスをそれぞれ500、1000、2000 ppm 添加した場合の各凝集剤注入率における残留濁度と pH の関係を示したものである。水ガラス500 ppm 添加懸濁液では至適凝集域は pH 4～4.5に存在し、凝集剤注入量の増大とともに残留濁度曲線の山がしだいにつぶれ、至適凝集域が pH 4～6.2程度まで拡大する。水ガラス1000ppm 添加懸濁液の場合もほぼ同様の結果を示して、水ガラスを2000 ppm 添加した場合と同様の傾向を示すが、至適凝集域の上限は pH 5程度となりその幅が pH 1程度小さくなる。また、水ガラス混入懸濁液の場合、高pH側で部分的な凝集が生じ、濁度曲線は pH 6～7に極大値をもつ上に凸の曲線となり、高 pH側にも至適凝集域が発現する。ケイ酸は pH 8～9の間で最も重合化が進行し、この重合ケイ酸塩と Al とが反応して Al－Si ゾルが形成され共沈殿する。このとき、ベントナイト粒子がその表面に付着する場合には図－13～15に示されるように高 pH域において残留濁度が減少するであろう。ベントナイトそのものは通常の凝集処理においては凝集補助剤として使用されることもあり、その表面の荷電状態の性質によって Al－Si ゾルの凝集沈殿を促進することも考えられる。図－13～15の高 pH側に凝集域が発現することに関しては複雑な現象によることも考えられ、今後なお検討を加えるつもりである。図－16、17 はベントナイト懸濁液に水ガラスを3000 ppm 添加した場合の各凝集剤注入率における残留濁度と粒子のゼータ・ポテンシャル及び pH の関係を示したものである。凝集剤注入率の増大にともなう残留濁度曲線の変化は図－13～15の結果と同様である。この場合のゼータ・ポテンシャルは pH が増大するとともに負側に大きくなっていき、凝集剤注入率500、1000 ppm ではほぼ同じ値を示し、凝集剤注入率が2000、3000 ppm に増大するにつれてその変化の幅は小さくなる。至適凝集域におけるゼータ・ポテンシャルの下限は図－1～3の場合と同じく－1.5 mV程度であり、ベントナイト懸濁液のみの場合とは異った結果を示している。この理由に関しては現在のところ明確でなく、上記高 pH側における凝集域の発現と合せて検討する必要があろう。



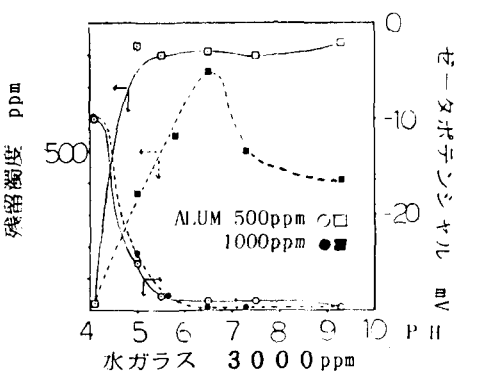
図－13



図－14

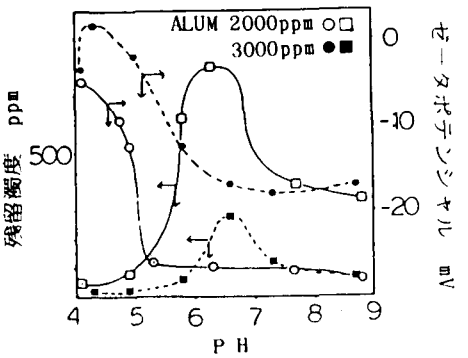


図－15

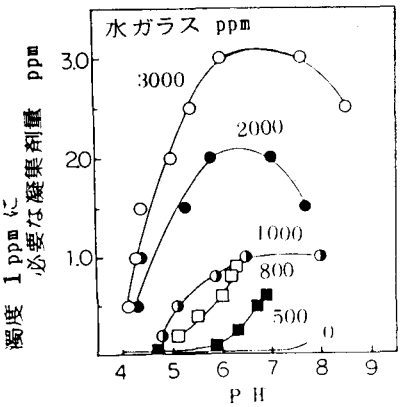


水ガラス 3000ppm
図－16

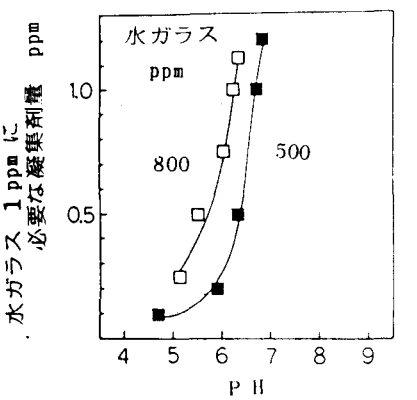
図－18は至適凝集を得るに必要な濁度／ppm当りの凝集剤添加量とpHの関係を示したものである。水ガラス500、800ppmの場合は所要最小注入比が無添加の場合に比して低pHで3～10倍、6付近では30～40倍程度大きくなり、pH 6.5～7.0以上では良好な凝集は期待できないことを示している。水ガラス添加量が1000 ppm以上では所要最小注入比曲線はpH 6.5～7.5付近に極大値をもつ上に凸の曲線となり、このpH範囲では所要凝集剤量は著しく大きくなる。同様に、図－19、20は縦軸に水ガラス／ppm当りの凝集剤添加量を取って至適凝集域を示したものである。水ガラス500、800 ppm添加の場合には図－18と同様の傾向を示している。水ガラス1000 ppmの場合も図－18と同様の傾向を示すが所要最小注入比曲線は水ガラス添加2000、3000 ppmの曲線に近づく。水ガラス添加2000及び3000 ppmでは、最小注入比は高pH域では相違するが、pH 7以下ではほぼ同一の曲線で表わされる。pH 7以下では、水ガラス添加量が増大するとともに水ガラス／ppm当りの所要凝集剤量は増大していくが、水ガラス添加量が2000 ppm以上の高濃度では、ほぼ一定の値を示すものと考えられる。



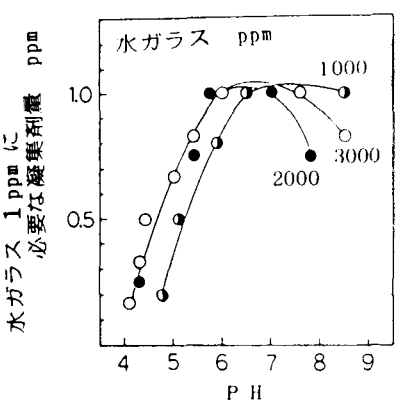
図－17



図－18



図－19



図－20

4．あとがき

セメント系及びベントナイト系懸濁液の凝集機構について検討を加え、両懸濁液ではその凝集パターンが著しく相違し、前者ではpH 4.5ないし5以上の全pH域が至適凝集域となるに対し、後者では至適凝集域の上限はpH 7.0程度であることを示した。また、水ガラスが混入した場合には所要凝集剤量が著しく増大すること、とくに、ベントナイト系懸濁液に水ガラスが混入した場合には至適凝集pH域がベントナイトのみの場合と異なること等について示した。今後、さらに検討を進めるとともに水ガラスの除去に関しても検討を加えることとしたい。

(参考文献)

1) 丹保憲仁：水道協会誌，365号，p25～37，(1965)，367号，p13～20，(1965)

2) 丹保憲仁，伊藤英司：水道協会誌，508号，p38～50，(1977)

3) W. Stumm and J. J. Morgan：Jour. A. W. W. A., vol. 54, No. 8, p971～994, (1962)

4) E. Matijevic and L. J. Stryker：Jour. Colloid and Interface Sci., 22, p68～77, (1966)

5) 後藤俊男著：粘土鉱物学，岩波書店，(1974)

6) 坪井直道著：薬液注入工法の実際，p39，鹿島出版，(1980)