

東北大学工学部 正員 堀 岡 正 和

1. はじめに

粘土鉱物の1種である、天然産のアロフェン(膠質土)を、無機酸で処理することによって、硫酸アルミニウムとしての凝集効果と活性ケイ酸としての凝集補助効果を同時に著しく發揮しうる、特異な性質を有する凝集剤を得る。

この論文は、前記した特性を有する凝集剤の製造方法と、この凝集剤の特性ならびに凝集効果についての実験研究結果の概要を報告する。

2. 実験結果の概略

この実験研究をはじめに先だち、筆者は、次のような理想的とも言える凝集剤の製造を思いついた。すなわち、硫酸アルミニウムのような凝集効果と活性ケイ酸のような凝集補助効果を1種の凝集剤で同時に發揮し、しかも、硫酸アルミニウムよりも安価で、同等あるいはそれ以上の凝集効果をもった凝集剤の製造を目的として実験研究をはじめることとした。

原料としては、天然に無尽蔵に存在し、しかも、酸化アルミニウムと二酸化ケイ素が約60%から90%をしめ、酸化アルミニウムと二酸化ケイ素のモル比(SiO_2/Al_2O_3)が約1から3であるところの天然産の粘土鉱物を対象とした。また、粘土鉱物中の酸化アルミニウムと二酸化ケイ素の溶解分離と二酸化ケイ素の活性化のための試薬としては、種々の薬品について試験した。

天然産の粘土鉱物10数種類のものについて、まず、種々の薬品による酸化アルミニウムと二酸化ケイ素の溶解分離と二酸化ケイ素の活性化についての試験結果は、初期の目的を達成するものとして、非晶質で酸化アルミニウムゲルと二酸化ケイ素ゲルを主成分とする、天然産のアロフェンのみが有効であることが発見された。一方、使用した薬品のうちでは硫酸類が良好な成績を示した、硫酸類のうちでも硫酸は、溶解分離、活性化の効果のほかに経済性の点でも最もすぐれていることがわかった。

3. 原料としてのアロフェン

原料として用いたアロフェンは、粘土科学の進歩によって相当に研究されており、研究論文も数多く発表されているが、それらの大方は、アロフェンに関する粘土鉱物学的な基礎研究であり、応用と利用に関する研究は極めて少なく、とりわけ、水処理に関する報告は今のところ見当たらない。

アロフェンに関する研究報告をまとめてみると概略次のようである。

火山国であるわが国には、火山風化物として広い地域に存在している、一般的には鹿沼土、栗土、味噌土、水土、ぼらす、赤はや、おんじなどと称せられるもので、粘土鉱物学的には浮石土、コロイド壤土と言われているものである。地質年代的には比較的に新しい新世代第4紀頃に火山の爆発により降圧し、河川、湖沼底などに堆積して水化分解をうけたために生じた含水バンケイ酸ゲルであることが推定されている。

アロフェンの物理化学的の特性は、産地により多少の相違はあるが、その代表的なものについての物理化学的の特性を Table 1. に、示差熱分析曲線を Fig. 1. に、加熱減量曲線と Fig. 2. に示す。

Table 7. Characteristic of Physical and Chemical of Allophane

Color	True specific gravity	Apparent specific gravity	Porosity (%)	lg. loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Alkali (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Yellow	2.30	0.58	74.75	13.53	4622	3354	248	172	138	140	2.35

アロフェンは、酸化アルミニウムゲルと二酸化ケイ素ゲルよりなる、非晶質の粘土鉱物であるため、酸、アルカリに対して極めて定量的に溶解分離できることが、他の粘土鉱物と非常に異なっており、この性質が凝集剤の原料として有効であることの原因である。

4. 製造方法

天然産のアロフェンを水に（篩）し、100メッシュ以下の微粉末とし、これに1規定前後の硫酸を注加し十分に反応させることにより、アロフェンの主成分である酸化アルミニウムと二酸化ケイ素は溶解分離され、酸化アルミニウムは硫酸アルミニウムとなり、二酸化ケイ素は活性化されて活性ケイ酸ゾルとなり、上層部に硫酸アルミニウム、下層部に活性ケイ酸ゾルの二層に分離される。この反応生成物を凝集剤として使用する場合は、この二層を攪拌混和した状態で使用することによって、硫酸アルミニウムとしての凝集効果と活性ケイ酸としての凝集補助効果の両効果を同時に著しく発揮する液体状の凝集剤を得る。

なお、硫酸アルミニウム相と活性ケイ酸ゾル相とが分離した状態で、硫酸アルミニウム相のみ使用の場合は、市販の硫酸アルミニウムの凝集効果しか発揮されず、また、活性ケイ酸ゾル相のみ使用の場合は、活性ケイ酸ゾルの注加割合が硫酸アルミニウムの量に比較して過剰となり、いずれの場合も反応生成物の有する凝集剤としての性能を十分に発揮し活用することができない。

無機酸のうち硝酸、塩酸および重機酸の混合物について硫酸と同じ試験を行なうた結果は、アルミニウムの溶出量は、硫酸の場合と大体同じ結果を示したが、しかし、凝集効果と経済性の点ではやはり硫酸の方がすぐれている。

また、アルカリ剤類たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどで処理することによつて酸化アルミニウムと二酸化ケイ素は溶解分離されるので、硫酸の場合と同じ試験を行なうたところ、その比較試験の結果は、酸化アルミニウムと二酸化ケイ素の溶解度および凝集効果の点で硫酸の方がすぐれている。また、一方、硫酸の場合は1規定前後の割合に低い濃度で酸化アルミニウムと二酸化ケイ素のほとんどを溶解するのに対して、水酸化ナトリウムの場合は、5規定前後の高い濃度では硫酸と同じ効果があらわれており、同じアロフェンの使用量に対して約5倍の濃度の薬品を使用することになり、経済性の点でも硫酸に比べてはるかに及ばない。

Fig.1. Differential Thermal Analysis Curve of ALLOPHANE

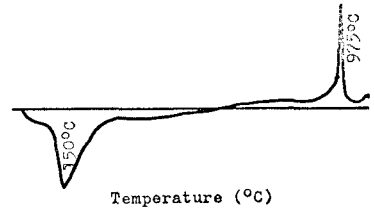
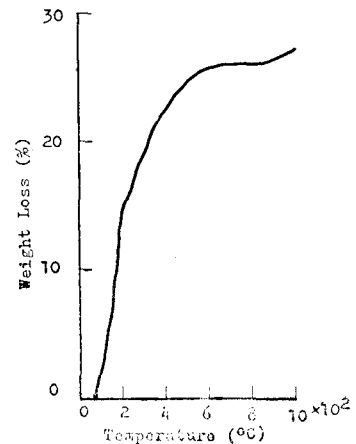
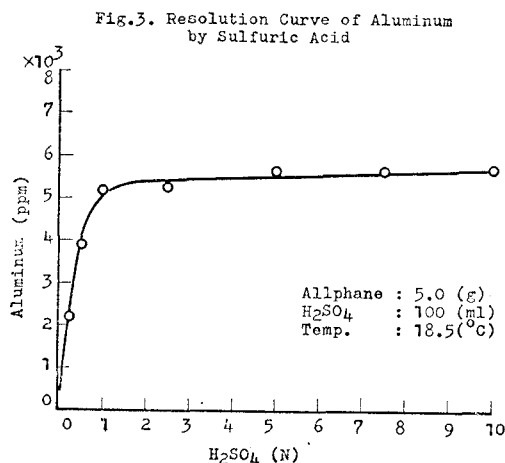


Fig.2. Dehydration Curve of ALLOPHANE



5. 実験結果

実験-1：天然産のアロフェンを水中で軽くすりつぶし、硬い粗粒子と共雑物を除去したのち、これを恒温電気乾燥器で 105° から 110°C で十分に乾燥する。次に、粉碎して 110 メッシュ以下のものを原料として用意する。この原料 5.0 g を 200 ml 用有栓三角フラスコにとり、これに 0.1 、 0.25 、 0.5 、 0.75 、 1.0 、 2.5 、 5.0 、 7.5 、 10 規定のそれぞれの硫酸をおのおの 100 ml 注加する。室温 (18.5°C) で通時振とうして 48 時間後に、それぞれの濃度の硫酸溶液中の溶出されたアルミニウムイオンの濃度を測定して Fig. 3. の結果を得た。この結果によると、アロフェンは 1 規定前後の硫酸で溶解分離され、ほとんど完全に近くアルミニウムイオンとして溶出されることがわかる。 1 規定以上の濃度では徐々に増加しているが、その増加率は非常に小さい、また、 1 規定以下の濃度範囲では急激に減少している。したがって、この試験結果からは、硫酸の濃度は 1 規定前後で行なうのが最も適しているものとする。



実験-2：アロフェンと比較するために、ベントナイト、アタパルジャイト、ケイソー土、バーミキュライト、大谷石、ゼオライト、カオリナイト等の粘土鉱物をそれぞれ 5.0 g 、 1 規定の硫酸 100 ml を用いて、アルミニウムの溶出を試験した結果を Table 2. に示す。アロフェンは他の粘土鉱物に比較して、アルミニウムの溶出が非常に容易であることがわかる、また、凝集効果は、アロフェンに比較して他の粘土鉱物は、はるかに劣っていた。

Table 2. Resolution of Aluminium from Various Clay Minerals with Sulfuric Acid

Clay mineral	Clay used (g)	N-H ₂ SO ₄ used (ml)	Aluminium extracted (mg/l)
Allophane	5.0	100	5190
Vermiculite	"	"	1273
Attapulgite	"	"	131
Diatomaceous earth	"	"	339
Ventonite	"	"	180
Ooyaishi	"	"	740
Zeolite	"	"	353
Kaolinite	"	"	450

実験-3：実験-1と同じ原料 50 g を 1000 ml 用試験瓶にとり、 1 規定の硫酸 1000 ml を注加し、室温 (18.5°C) で通時振とうして 1 、 2 、 4 、 6 、 8 、 10 、 24 、 48 時間後の溶出されたアルミニウムイオンの濃度を測定して Fig. 4. の結果を得た。この結果によると、アルミニウムの溶出が平衡に達した時の濃度を 100% とした場合、 4 時間後におけるアルミニウムの溶出率は約 85% 、 6 時間後において約 92% である。 10 時間以後は余り変化がなく、アルミニウムの溶出に必要な時間は 6 時間前後で十分であることが、この結果からわかる。

アルミニウムの溶出が平衡に達した時の溶液中の酸化アルミニウムと二酸化ケイ素の割合は、使用した原料に対して酸化アルミニウムとして約 28% 、二酸化ケイ素として約 12.5% であった。また、

酸化鉄(Ⅲ)としては、わずかに0.01%であった。

6. 考 察

以上の実験結果から考察して大体次のようなことが言える。この凝集剤の凝集効果は、J.R. Baylisの開発した活性ケイ酸を、硫酸アルミニウムの凝集補助剤として使用した場合の凝集効果に非常によく類似しており、しかも、使用する原料は、火山国であるわが国には良質のものが大量に広い地域に存在しており、安価に入手できること、使用する薬品は1規定前後の硫酸でよいことなど、従来、最

も一般的に使用されている硫酸アルミニウムと比較して、凝集効果の面あるいは経済性の面においても、凝集剤として十分実用化の可能性があることが認められた。

凝集効果について、市販の硫酸アルミニウムと比較試験を行なった結果については、あらまし次のようなことが言える。市販の硫酸アルミニウムと比較して、フロックの形成と生長が早く、かつ、フロックの粒子は大きく、強く、ち密であり、急速に沈降する。また、低濁度および濁度成分を含まない原水に対しても凝集効果がある、これは、この凝集剤自体が凝集の核となりうる成分をもっているものと考え、一方、1°からの低温度の原水に対しても十分に凝集効果を發揮でき、pHの広い範囲において凝集能力をもっている。

活性ケイ酸を凝集補助剤として用いる方法では、活性ケイ酸を凝集剤の注加前に注加するか、後にするか、あるいは同時にする方法が良いと論議されているが、この凝集剤は、凝集剤としての硫酸アルミニウムと凝集補助剤としての活性ケイ酸ゼルの混合物であるため同時に注加されることになり、薬注上の手間がはげける。

この凝集剤は、使用の都度必要に応じて粉末状のアロフェンと硫酸の濃度と量を調整することによって、硫酸アルミニウムと活性ケイ酸の割合を自由に調整することができる。調整後の凝集剤は、長期間の保存によって凝集効果を失なうことはない。

装置の面においても、活性ケイ酸を凝集補助剤として併用する場合に比較するとはるかに簡単であり経済的である。

7. おわりに

以上は、天然産のアロフェンを原料とする、凝集と凝集補助の両効果を有する凝集剤の製造方法とこの凝集剤の特性ならびに凝集効果についての概要であり、検討を加えなくてはならない多くの問題が残されているが、今後、逐次解明していく計画である。

目下、水質の異なる原水についての凝集沈殿効果を実験中であり、将来は、一般産業废水、下水汚水、放射性废水等の凝集沈殿効果と実際の適応性についても、実験研究を実施する計画である。

Fig.4. Resolution Curve of Aluminum by Sulfuric Acid

