

北海道大学工学部教授 正会員 丹保憲仁  
北海道公害防止研究所 正会員 ○伊藤英司

## はじめに

著者等はすでにアルミニウム凝集剤の反応系として最も単純な系である水・アルミニウム系での電気泳動的研究をおこない、各PH領域におけるアルミニウム凝集剤の形態、及びその界面電気的特性を明らかにした（図-1参照）。ここで、天然有機着色水等の凝集はその界面電性の中和が第I型支配因子となり電気的性質の変化が典型的に観察されることが期待できるため、天然有機着色水・アルミニウム系における粒径分布と易動度を測定し、その色度成分の凝集機序について考察をおこなった。

## 2 試料の性状

天然有機着色水の試料として石狩泥炭地蒲津地点の地表水を用い孔径0.45μのメンブランフィルターで沪過したものを利用した。各PHにおけるアルミニウム種と色度成分が各々独立に存在し、その合成によって凝集が生じる機構を明確にするため等量混合法を採用した。試料を蒸留水で約2倍（フミン酸類5ppm）に希釈したものについてその性状を表-1に示す。

\*注(1) 分子量はゲル沪過分画法により決定した。参考図-1に示す。（セファデックスゲルG-15、カラムΦ2.3cm×84cm、押出し速度15ml/min）

\*注(2) イオン強度Iは(1)式で示される。 $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$  (1)

\*注(3) 天然有機着色水中に含まれる全鉄は1.14ppmであるが陽イオン交換樹脂（Dowex50W-X4 100~200メッシュ）には吸着されず、陰イオン交換樹脂（Dowex1-X2 200~400メッシュ）に吸着されたことより鉄はフミン酸類と一緒に結合して安定に存在している。（塩酸酸性で解離する鉄については発表時におこなう）

\*注(4) イオン界面気の厚さ $s = 1/\kappa(ccm)$ は式(2)より求められる。

(2)  $s = \sqrt{\frac{D}{Kt}}$   
ここで、 $D$ : 単価電荷、 $K$ : 水の誘導率、 $t$ : 絶対温度、 $\kappa$ : 同種イオンの水中における単位体積中の個数( $/cm^3$ )、 $c_i$ : 同種イオンのイオン濃度

\*注(5) また、この度成が不溶化することにより、DLVO理論の電気二重層の概念（参考図-2）に基づき、色度成分の凝集ゼータ電位を試みた。すでに丹保は測定し得る唯一の界面で凝集電位を凝集の理論的参考値をあてることになっていた。ここで相互作用エネルギー $(E_i)$ 、運動エネルギー $(E_k)$ を式(4)、(5)に示す（参考図-3）。

(4)  $E_i = \frac{-AD}{2} \ln \left[ \left( +\exp(-4H) \right) - \frac{A^2}{6} \left( \frac{4}{H+4R^2} + \frac{2R^2}{H+2R^2} \right)^2 \ln \left( \frac{H+2R^2}{H+4R^2} \right) \right] (erg) / KAT$

(5)  $E_k = \frac{1}{2} Kt \left( 20^\circ C \text{ で } 6.073 \times 10^{-4} \text{ erg} \right)$

ここで、 $H$ : 2個の粒子間の最短距離(cm)、 $A$ : 粒子の半径(cm)、 $D$ : スターラー層とゲイ層の境界面電位(erg)、 $R$ : ロンドン・ファン・デアワールス定数、 $t$ : 水の誘導率、 $\kappa$ : イオン界面気の厚さの逆数( $/cm$ )、 $K$ : ポルツマン定数、 $T$ : 絶対温度、また、ゼータ電位 $(\zeta)$ は式(6)で示される。

(6)  $\zeta = E_i - E_k \times \frac{2}{A^2 + R^2} (mV)$

$E_{imax} < E_k$ が凝集現象を進行させる必要条件であることをより、(4)、(5)、(6)式を用いて定義されるスターラー層（界面距離）をパラメータとし、凝集ゾーンと非凝集ゾーンの関係を算定した。この算定結果

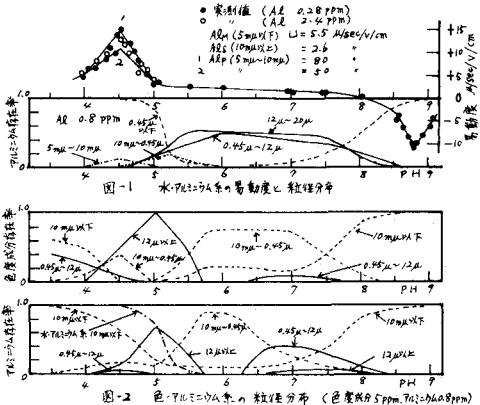


図-1 水-Alミニウム塩の易動度と粒径分布

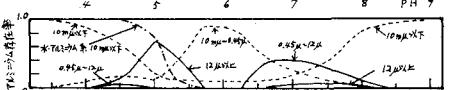
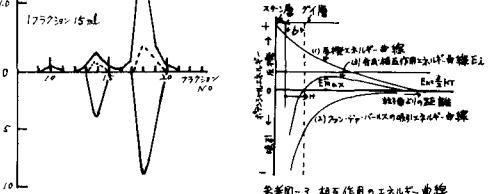
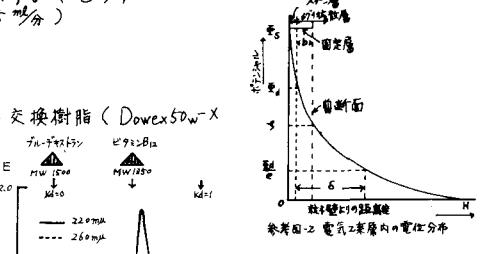


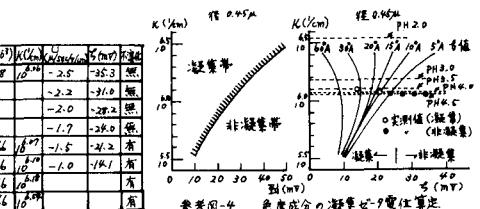
図-2 色-Alミニウム塩の粒径分布（色度成分5ppm, pH 7.0 to 8.0 ppm）

表-1

PH	7.20
電気二重層	99.65 μm/cm
色度成分(フミン酸類)	5 ppm
分子量(ゲル沪過分画)	ビーグ MW 1000
イオン強度 *注2	
Ca <sup>2+</sup> 3.20 ppm Mg <sup>2+</sup> 3.90 ppm K <sup>+</sup> 12.2 ppm	
K <sup>+</sup> 2.30 ppm SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 10.9 ppm HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 33.7 ppm	
Cl <sup>-</sup> 12.0 ppm NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 0.33 ppm	
全鉄 1.14 ppm *注3	
イオン界面気の厚さ *注4	9.96 μm K=10 <sup>10</sup> /cm
凝聚ゼータ電位 *注5	20 mV/kg



参考図-1 ゲル沪過分画



参考図-4 色度成分の凝聚ゼータ電位算定

に表一二に示した各PHでのゼータ電位の実測値をプロットした参考図-4により色度成分の不溶化が生じるゼータ電位はほぼ $20\text{ mV}$ 強であり、各値は $10\text{ A.U.}$ 程度であることが知られた。

### 3 色・アルミニウム粒子の粒径分布と易動度

孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを透過した着色水にアルミニウムを変量加えた場合の色・アルミニウム複合成分の粒径分布、易動度を次のような実験で求めた。蒸留水とマグネチックスターラーで攪拌しながらアルミニウムを一定量添加し、塩酸又は水酸化ナトリウムを加え、所定のPHにしたものを同じPHの着色水とを等量混合し5分間攪拌し測定に供した。粒径分布は各種孔径のフィルター透過液の色度成分、アルミニウム濃度を測定し求めた。その結果は図-2のようである。ここで、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターを透過した濃度の割合を透過度とする。図-3に色度成分ヒアルミニウムの透過度と易動度の結果を示す(易動度は電気泳動輸送管によって測定した。参考図-5に示す)。また、広範囲なアルミニウム添加量の場合についての結果は図-4のようである。

### 4 考察、ならびに、結論

色度成分ヒアルミニウム種の溶解・不溶解性両領域にわたる個々の成分の独立性質と凝集物の三者の完全な実測値を基に色度成分凝集の機序について考察をおこなった。ここで、不溶化の特性に応じて酸側よりPH領域を幾つかに分解し、その領域における凝集パターンの要因について検討をおこなった。その結果を記述する。

- 1)  $\text{PH} < 4$ : アルミニウムはすべてモノマーでありそのほとんどは色度成分の拡散層に存在する。(したがって、色度成分が不溶化してもアルミニウムは溶解性のまま存在する。)
- 2)  $\text{PH} \approx 4.5$ : 多大な正荷電量を有する第Iの溶解性重合アルミニウムが生成され(粒径 $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、易動度 $50 \sim 80\mu\text{m}^2/\text{cm}$ )、これよりマーアを中心とした凝集核(見掛け上正の荷電を示す。モノマーのアルミニウムは拡散層に存在する)が電気二重層の相互作用によって合一し、色度成分は不溶化する。
- 3)  $\text{PH} \approx 5.0$ : 第IIの溶解性重合アルミニウムが生成され(粒径 $0.45\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$ 、易動度 $3\mu\text{m}^2/\text{cm}$ 程度)、このポリマーによる凝集核(表面は見掛け上負に荷電しておりこの粒子の表面にモノマーのアルミニウムが吸着されている)と前述の凝集核とが合一(荷電が逆で粒径が違うヘテロ凝集)、さらに若干の不溶性重合アルミニウムの存在により結合能力が加わり最小の添加アルミニウム量で色度成分は不溶化する。
- 4)  $6 < \text{PH} < 8$ : 色度成分の負荷電量を中和し凝集ゼータ電位内にとどめるにあたりアルミニウム量を添加することによってアルミニウムは不溶性アルミニウムの形態を保持(え、この表面に色度成分が吸着され不溶化が生じる。同一の凝集ゼータ電位では色度成分を吸着保持する能力はアルカリ側へ行くにつれて低下する)。

### 5 おわりに

従来、色度成分の凝集に関する考察はアルミニウム添加による生成フロックの易動度測定という間接的手法によることが余儀なくされてきたが、上記のPH帯域別の凝集パターンの記述によって溶解性重合アルミニウムヒ不溶性重合アルミニウムによる色度成分の凝集パターンの相違が直接的な資料をもとに明確にされた。

- (参考文献)
- 1) 伊藤英司、丹保憲仁: 第29回土木学会学術講演集Ⅱ部 558 1976  
伊藤英司、丹保憲仁: 全国公害研会誌 1 1976
  - 2) 丹保憲仁: 水道協会雑誌 367 1965
  - 3) 丹保憲仁: 水道協会雑誌 361 1964