

東北大学工学部 学生員 鈴木裕之

同上 正員 佐藤敏久

同上 学生員 永山達也

1. はじめに

従来、浄水処理における濁質粒子の凝集に関して、界面電位を主な指標とする電気二重層の理論により多くの研究が報告されているが、実際の現象は極めて複雑でありその理論的な取扱いは難しい。そこで、濁質粒子・凝集剤の単純モデルとしてガラス微粉・硫酸アルミニウムを用い、純水中でこれらが起こす凝集をアルミニウムの加水分解重合に基く化学相互作用に主眼をおき、その機構を実験的に考察したものが本報告である。

2. 実験方法

i) 于ロン法を用いて硫酸アルミニウム溶液中 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 5, 20 mg/l] のアルミニウムをモノマー〔単核錯体〕、不安定ポリマー〔解重合しやすい多核錯体〕、安定ポリマー〔比較的安定な多核錯体〕の三種に分別定量する。

ii) 硫酸アルミニウム溶液 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 20 mg/l] の電位差滴定曲線の作成、及び溶液中のアルミニウムの易動度の測定。ただし、易動度の測定には Hittorf の原理に基く輸送管法を採用した。

iii) 純水中のガラス微粉 [60 mg/l] 及び硫酸アルミニウム [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 20 mg/l] が加えられた場合のガラス微粉のゼータ電位を顕微鏡法により測定する。なお、アルミニウムのゼータ電位も易動度から換算した。

iv) アルミニウムのガラス微粉への付着率の測定。ガラス微粉 60 mg/l, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10, 20 mg/l の溶液を試料とし、混和してから一定時間静置した後、上澄水のアルミニウム濃度の変化から付着率を求める。

3. 実験結果及び考察

水溶液中のアルミニウムイオンは、通常 6 個の水分子を配位した六配位イオン [$\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$] として存在するが、pH の上昇に伴い順次その配位水を解離して、水酸化アルミニウムの次段に至るまでの各段階の重合度をもった塩基性アルミニウムイオンを形成するといわれている。また、硫酸イオンが共存する場合には、アルミニウムイオンとその強い配位子である硫酸イオンが結合した錯体も生ずると考えられる。すなわち、于ロン法により分析される三種の錯体の中で、略記すればモノマーは Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlSO_4^+ などが考えられ、安定ポリマーは代表的には $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ あるいは、硫酸イオンが配位した多核錯体もあり得るだろう。ところで、中性 pH 領域において存在するアルミニウムは熱力学的に安定な $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ と考えられる傾向にあるが、図-1 から、pH 7 付近で存在する錯体はそのほとんどが不安定ポリマーである。ただし、このことは今回の実験のように短い熟成時間の場合にいえることであり、十分な熟成をした硫酸アルミニウム溶液では、当然のことながら $\text{Al}(\text{OH})_3$ などのような安定な錯体が大部分の存在を占めるであろう。いずれにせよ、実際の浄水処理は数分～数十分程度の短い熟成で行なわれており、その際凝集に有効な作用を示すアルミニウムはその存在比から考えると不安定ポリマーであることが予想できる。さらに、電位差滴定曲線と易動度の測定結果(図-2)から検討を加える。まず、滴定曲線から等電点は pH 7 付近にありこのときの $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ 比は 3 であることがわかるが、加えられたアルカリに対する緩衝領域の推定から、主に生成されるヒドロオクソ錯体は $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ 比が 1, 2, 4 のものであり、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ はあまり生成されないと考

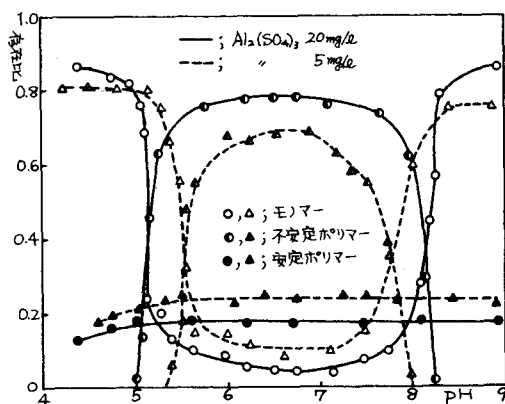


図-1 各アルミニウム錯体の存在比

えられる。これは pH 7 付近で安定な錯体の存在比が 0.2 程度 (図-1) であることと対応している。また、昇動度の結果においても等電点は pH 7 付近に存在するが、他の研究報告にみられるような昇動度の鋭いピークはみられない。アコ錯体と考えられる pH 4 付近の昇動度の絶対値が最大であることから判断して、今回の実験では高荷電状態の重合イオンの生成はなかったとみるべきである。最大の荷電中和作用をもつこの重合イオンは、特に微小コロイド系の凝集に有効な働きを示すとされているが、現在のところその生成条件・存在形態の一部が推定されているにすぎない。図-3 は、純水中におけるガラス微粉及び硫酸アルミニウムが共存する場合のガラス微粉のゼータ電位と昇動度から換算したアルミニウムのゼータ電位を示したものである。ここで通常の浄水処理が行なわれる、例えば pH 7.5 のそれぞれの値を比較する。ガラス微粉・アルミニウムは共に -30mV 前後であり、ゼータ電位を主要因子とする電気二重層理論によれば凝集は起こりにくいと考えられる。ところが共存系でのゼータ電位はほぼ零であり、実際には凝集する。これを吸引作用を示す Van der Waals 力すなわち Hamaker 定数の変化に因るものとすれば説明はつくが、それには多くの理想的仮定を必要とし、複雑な浄水処理の現象への適用は不可能に近い。また、電気二重層理論においてイオン強度 (あるいはイオン雰囲気) の厚さの逆数は重要な因子であるが、これは溶液中のイオンの電荷数及びそのモル量が明らかとなるときに計算できるものであり、硫酸アルミニウム溶液のように中性 pH 領域でそのほとんどが形態不明の多核錯体として存在する場合には求めることができない。ここにおいて、アルミニウム塩を用いた凝集 (実際の浄水処理が行なわれる中性 pH 領域) に関しては、電気二重層の概念と Van der Waals 力に基づくアトロ凝集理論の適用には問題があると考えざるを得ない。そこで化学的作用に着目して凝集の機構を考察してみる。これまで化学的作用は高分子電解質が加えられた場合に架橋作用を示すことにより副次的に働くと考えられている。しかし、硫酸アルミニウムのような電解質でも、ある pH 領域では一種の高分子電解質と考えられる多核錯体として存在する。この多核錯体は懸濁粒子への付着性 (疎水性) が大きくガラス微粉の表面をコーティングしてしまうと考えれば、懸濁粒子独自の性質は失われる。その後は多核錯体同志の凝集として取扱うことができる。つまり水酸化アルミニウムコロイドの生成と同じように考えれば、コロイド粒子が衝突した場合運動エネルギーによって再び離れることがないためには水酸基による架橋が相当数必要であり、コロイド粒子の付近に単核イオンが存在すればこれが間にはいつて結合数を増すと考えられ、その結果、凝集は進行する。このことは、図-4 で微アルカリ性領域での付着率が最大であること、及びこの pH 領域で $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ と思われる単核イオンが増加すること (図-1) から裏付けができる。凝集剤として PAC を用いる場合は当然さらに強い架橋作用が働くと予想され、通常の浄水過程における凝集現象の支配因子はアルミニウムの加水分解重合に基づく化学的相互作用であると結論できよう。今後、さらに実験を重ね、かつ化学的立場からみた凝集現象に理論的な検討を加えて行きたい。

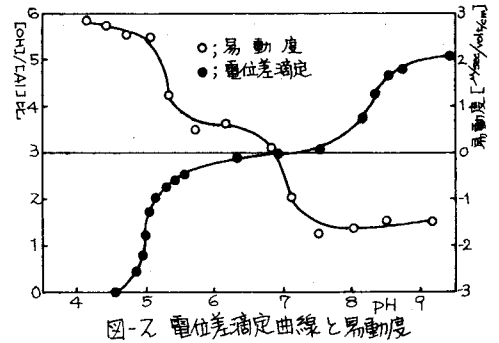


図-2 電位差滴定曲線と昇動度

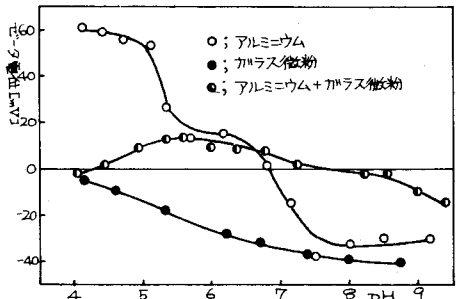


図-3 各系におけるゼータ電位

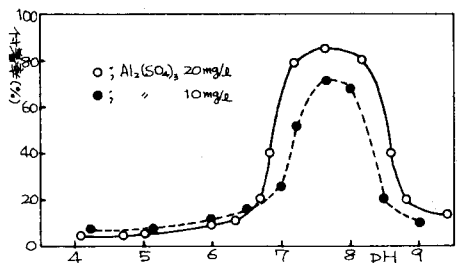


図-4 アルミニウムの付着率

【参考文献】 1). 四浦俊彦, 水, 82, 1282, 1967

2). Wall, Stent, Ondrejcin, J. Phys. Colloid. Chem., 54, 979, 1950

3). 丹保, 伊藤, 水処理, 502, 38, 1977