

用水処理における凝集剤使用に 関する実験的研究

東北大学工学部 中 村 文 雄
白 井 仁 志
和 仁 郁 夫

I 緒 論

水の凝集沈澱処理は上水および工業用水等の処理法として重要なものである。しかも、凝集沈澱処理過程が、pH、酸度、アルカリ度、共存イオン、凝集剤の種類および量、懸濁粘土、攪拌条件、等の数多くの因子により直接、間接の影響を受けるので、その作用機構の複雑さの故に水質および条件の変動に対する処理法の実際的一般法則は確立していない現状である。凝集現象にに影響を与える諸因子のうち、個々のものの作用機構およびその影響度を知ることにより、凝集機構を理解し、さらに、実際の水処理に際しての一般法則の指標を得ることが出来ると考えられるが、今回はアルカリ度を取りあげてみた。

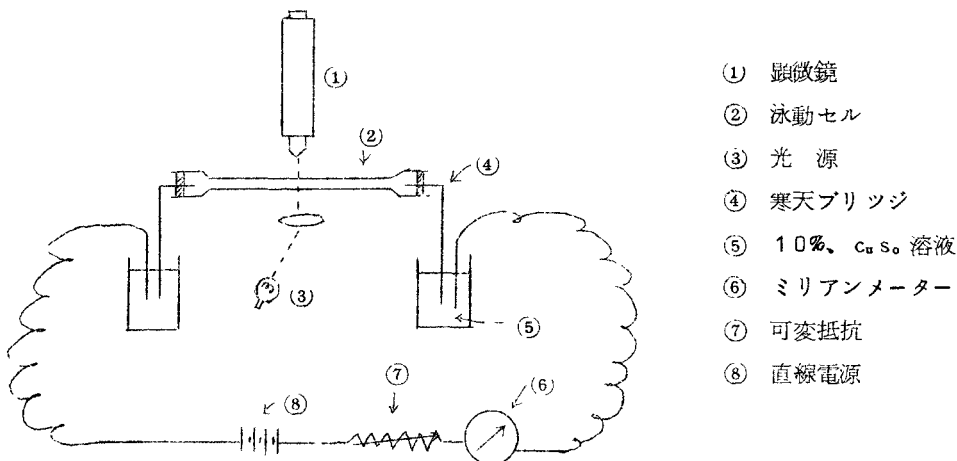
アルカリ度は、その重要性が指摘されて久しいが、作用機序については不明な点が多い。したがって、アルカリ度のイオン型およびその濃度の凝集沈澱におよぼす影響について明らかにする為一連の実験をおこない、結果を得たので、その概要を報告する。

II 実 験 方 法

凝集に関与する共存イオンの影響を少なくするために蒸留水を用い、これに八木山粘土 100 ppm を添加して作成した人工濁水に所定のアルカリ及びアルギン酸ソーダを添加したものを試水とした。八木山粘土は表面下 1~2 m の土で、風乾石軽径 30 μ 以下に篩い分けしたものをを用いた。塩基交換容量は 15 me/100g 位で Kaolinite に相当し、塩基交換容量としては高いものではない。また、粘土の添加によるアルカリ度の増加は認められなかった。

用いたアルカリ度の型は炭酸アルカリ度 ($\text{CO}_3^{=}$)、重炭酸アルカリ度 (HCO_3^{-})、水酸基アルカリ度 (OH^{-}) の 3 種で、試薬はそれぞれの Na 塩の 1 級および特級試薬を用いた。又、近年補助凝集剤として利用されているアルギン酸ソーダをアルカリの代りに用いたが、特級試薬を用いたので、通常整精の段階に入つて来ると云われているアルカリ成分の混入は認められず、アルギン酸ソーダ添加によるアルカリ度の増大は全く無視出来るものであつた。

上記の人工濁水を6連のシアテスターにおいて急速攪拌60rpm—3万間、緩速攪拌30rpm—27万間をおこない、30万間沈殿静置後の上澄水について、pH、残留濁度、アルカリ度を測定し、あわせてコロイドのち電位を測定した。なお、コロイドのち電位については、松本、丹保らの文献に詳しいが、測定法の略図を下图に示す。



Ⅲ 実験結果

図1～図4は3種のアルカリおよびアルギン酸ソーダの除濁効率およびち電位におよぼす影響を示したものである。

Na_2CO_3 に例をとれば、 Na_2CO_3 、10ppm では凝集は生起しないが、 Na_2CO_3 30ppm になると pH 7 および pH 4 を中心とした附近において凝集をおこすことが認められる。

Na_2CO_3 濃度の増大につれ、pH 7 附近の凝集帯は硫酸アルミニウム添加量の多い方向に移行し、更に凝集範囲が拡大し濁度除去率も増大する傾向を示す。

Na_2CO_3 150ppm になると、2ヶ所の凝集帯が1ヶの広い凝集帯を形成するようになる。このことは凝集をおこす pH 域が Na_2CO_3 濃度の増大と共に酸性域に拡大してゆき、遂には pH 7～pH 4 の範囲で凝集が生起することを意味している。——(図5参照)——

一方、ち電位についてみると(図1～図4)、硫酸アルミニウム添加量の増大と共に、⊖から⊕に逆転し、⊕15～25mv を最大値にして再び 0mv に収斂していく傾向を示す。また、その等電点は、前に指摘した通りアルカリ度の増大と共に硫酸アルミニウム添加量の多い方向に移行する傾向がある。このことは凝集現象とち電位との間に密接な関係があることを推察させるが、また、pH をち電位についての関係をプロットするとき(図6)、ち電位の等電点はアルカリ度の変動、硫酸アルミニウム量の変動に拘らず常に pH 7 および pH 4 附近にあり、第Ⅰ凝集帯(pH 7 附近)および第Ⅱ凝集帯(pH 4 附近)の pH 値と一致しておることが認められ、

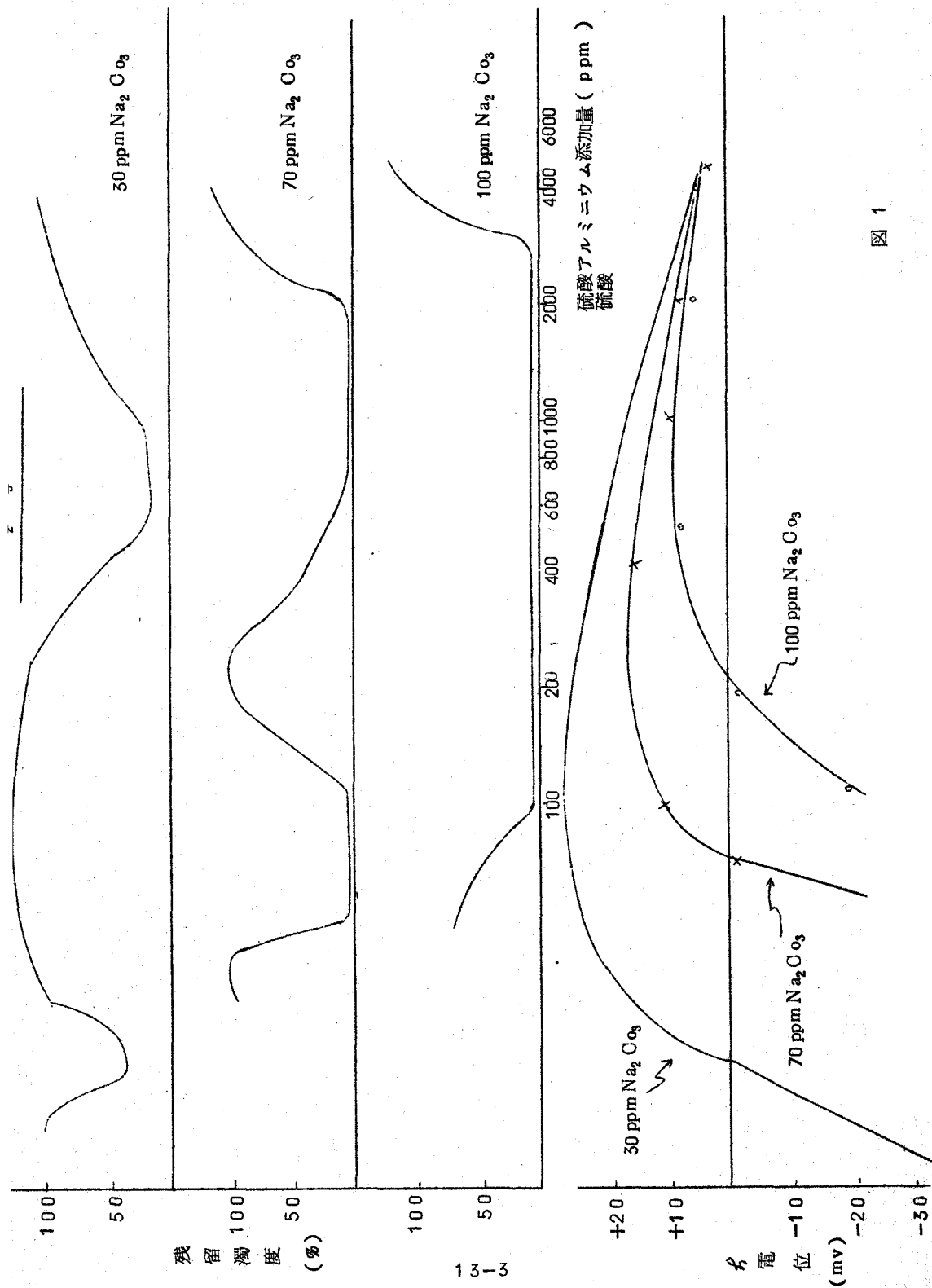


図 1

図 2

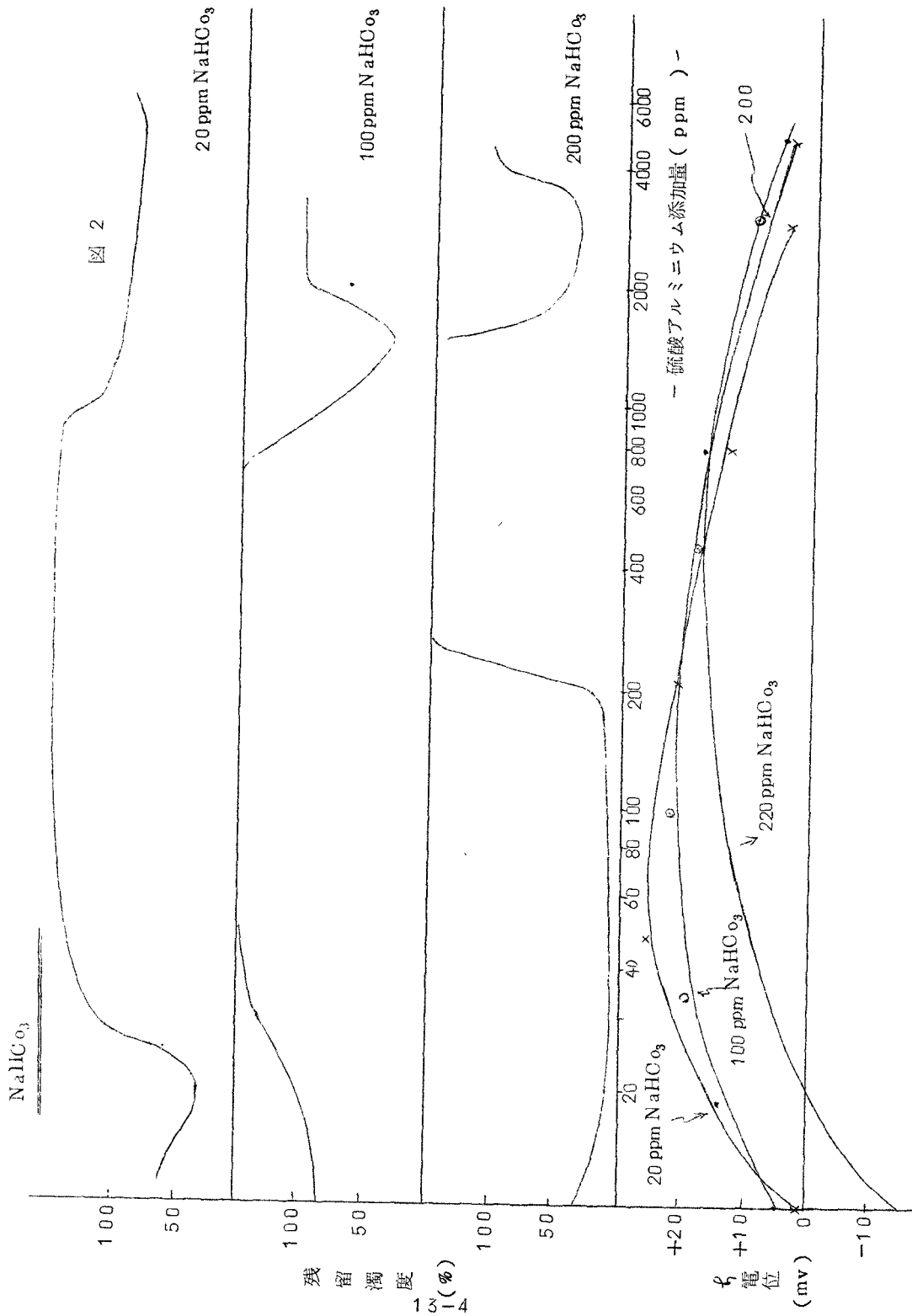
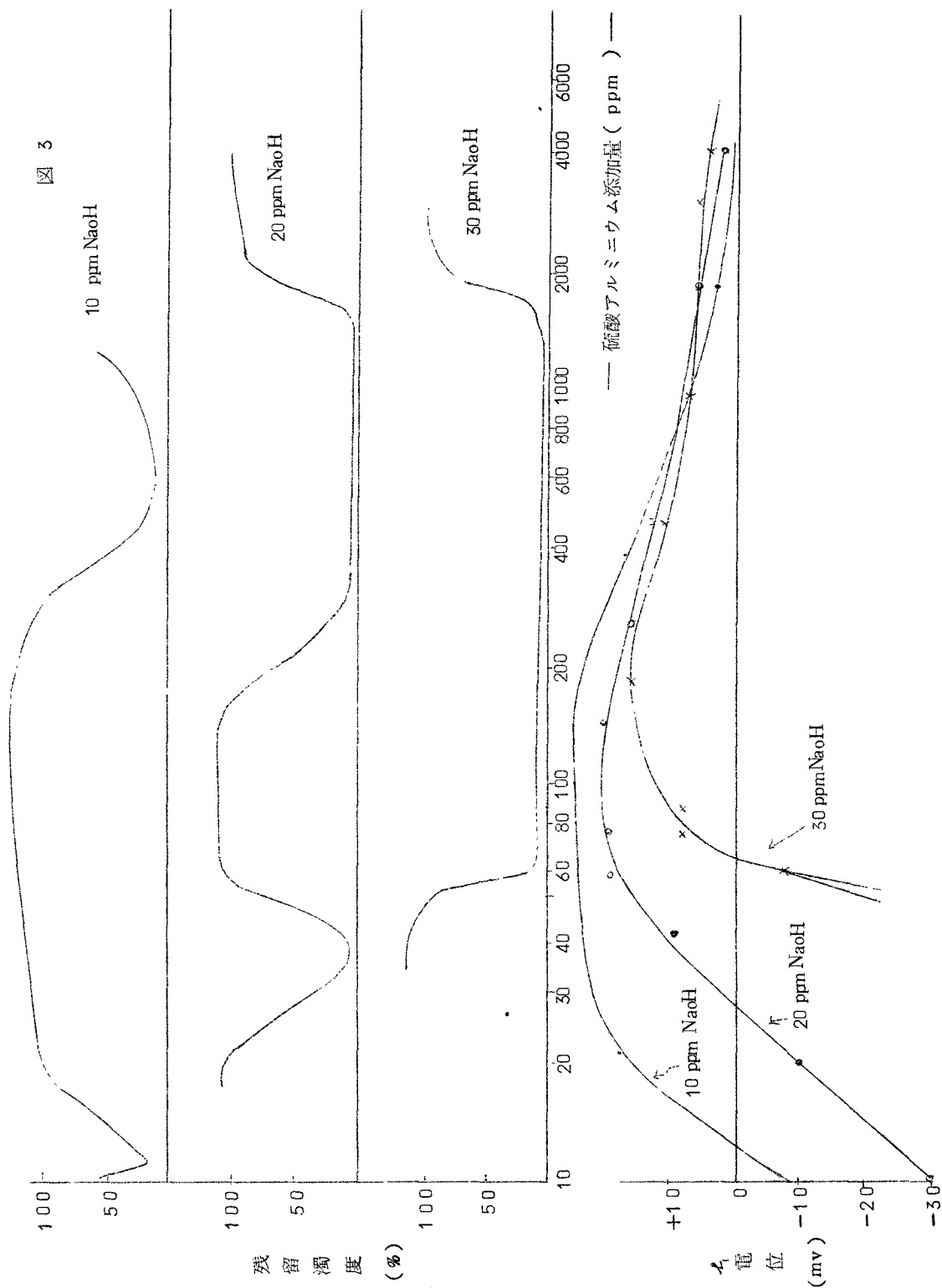
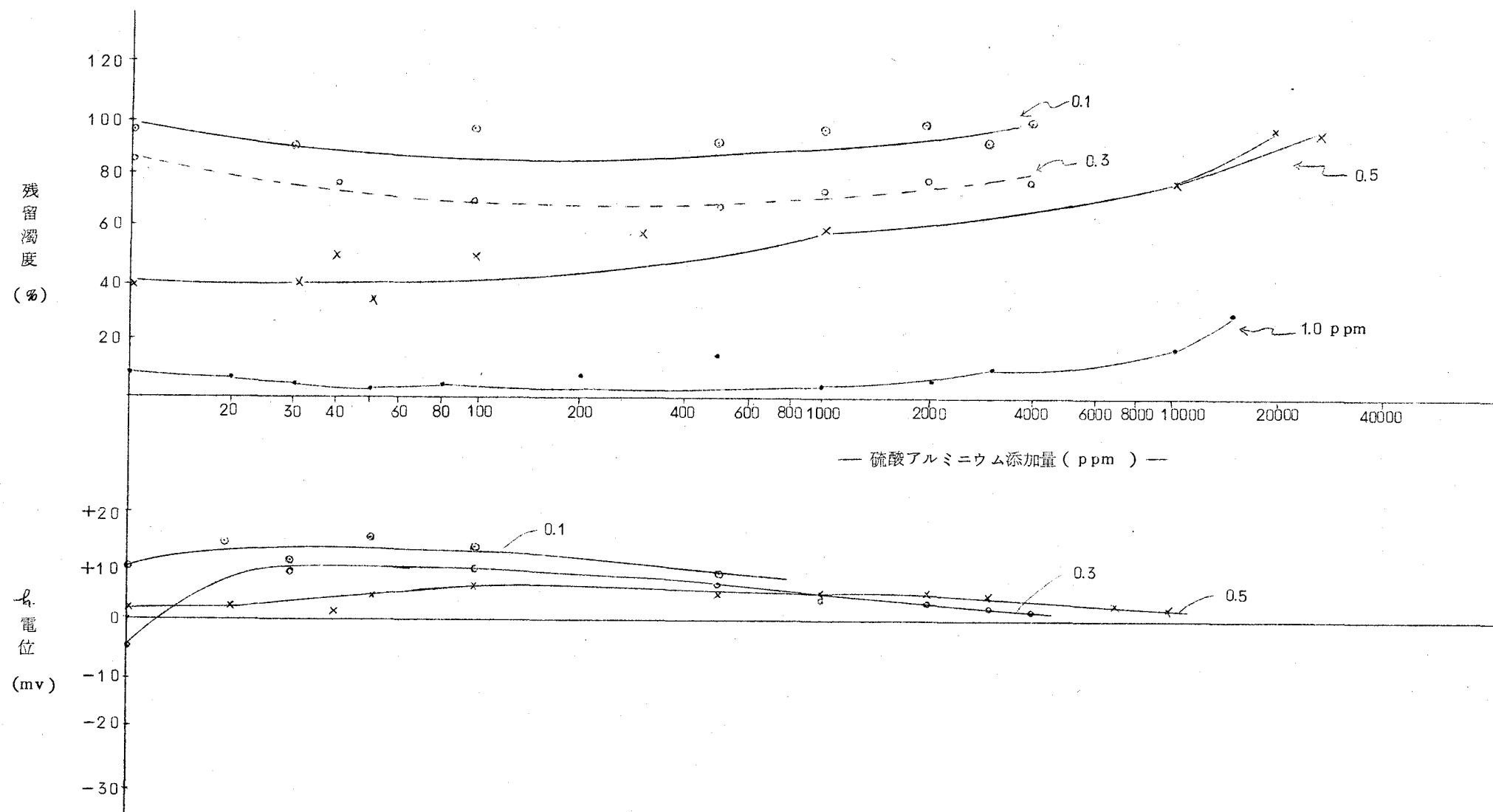
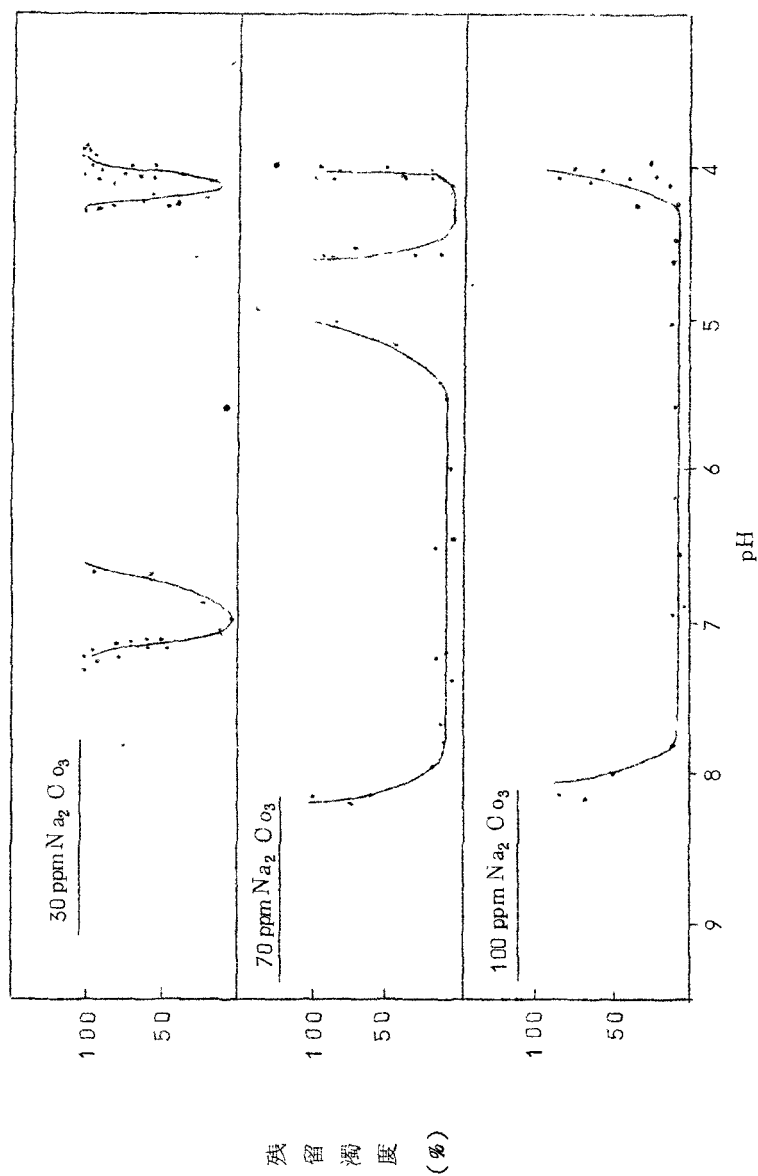


図 3



アルギン酸ソーダ





pHと残留濁度との関係

このことからもち電位が凝集機構の重要な因子であることが考えられる。

HCO_3^- 、および OH^- の凝集効果は上述の CO_3^{2-} の効果とはほぼ同様な傾向を持ち、2つの凝集帯がその濃度の増大と共に範囲の広い1つの凝集帯を形成する傾向を示めす。ただ3種のアルカリ型による凝集効果のいちじるしい差は上記の様なパターンを示めすに至るに必要なアルカリ濃度の差となつて現れて来ている。即ち、 NaOH では、その30 ppm で、 NaCO_3 は既述の様に150 ppm で2つの凝集帯が1つのものになるのに反し、 NaHCO_3 では200 ppm 添加しても1つの凝集帯を形成するに至らないのである。

アルギン酸ソーダの効果は図4に示めす通り極くわずかな添加量で硫酸アルミニウムと共に単独で凝集を生起するが、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- と異つて、2つの凝集帯が現れず、添加濃度が1 ppm 以下になると硫酸アルミニウム0～30,000 ppm の範囲内では、除濁効果はほぼ平行線的に漸減していく傾向が見られた。

電気2重層説は凝集現象を次の様に説明している。コロイドは核を中心とした2重のイオン層により囲れており、その結果生起する電位により安定性を保持しているが、電位（ ψ 電位）があるレベル以下に低下すると万子間の吸引力の卓越の結果凝集が生起するのであり、その電位の低下は主としてCounter ion の吸着によるものであるとしている。

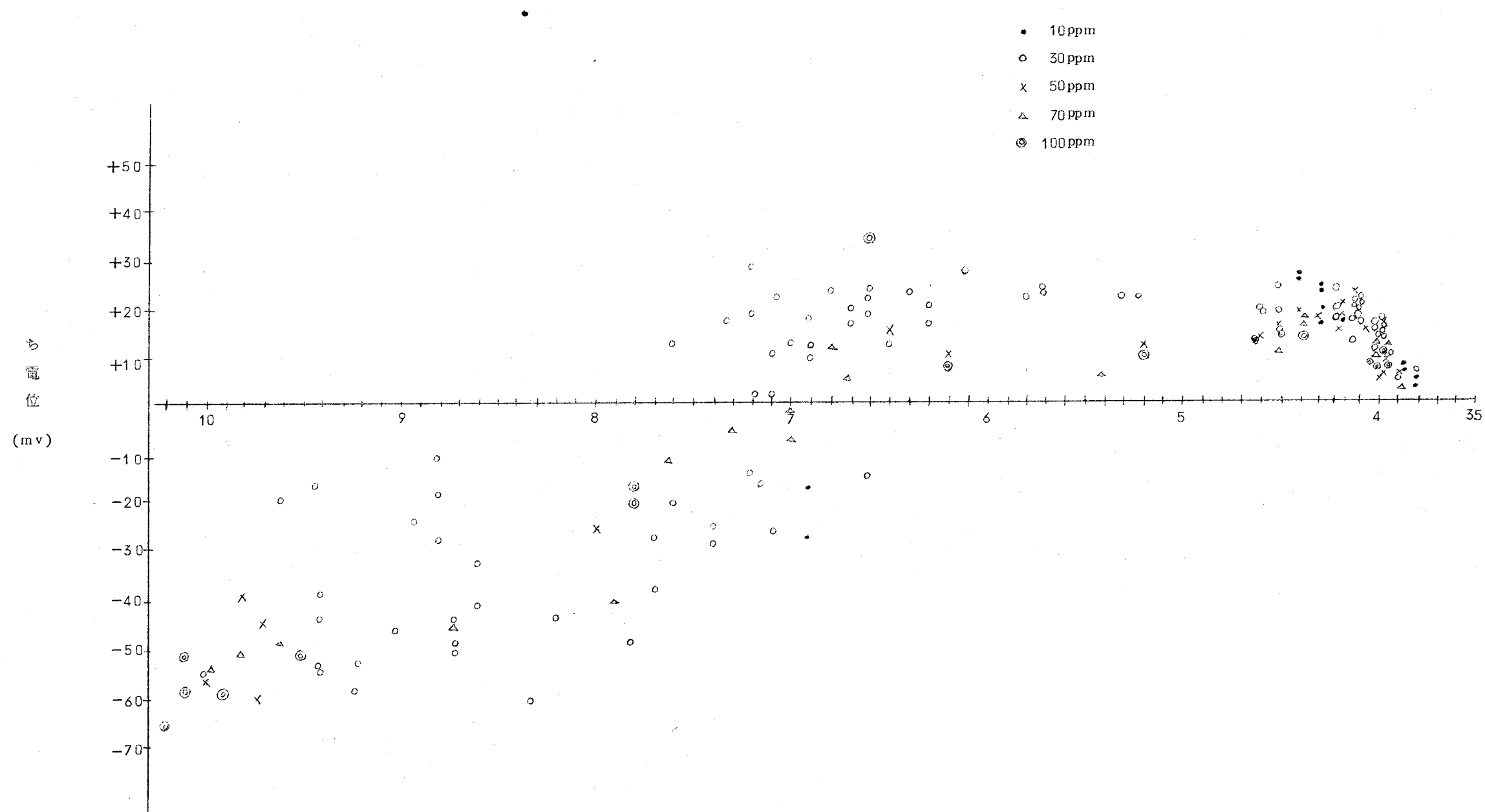
この考えを我々の実験結果に導入するとき、3種のアルカリタイプによる凝集パターンを説明することは出来ると思う。

即ち、添加した硫酸アルミニウムの加水万解により生じた3価のアルミニウム (Al^{+++}) がコロイド表面に吸着され、 ψ 電位の $\oplus$ 方向への変化がおきるが、同時に相対的に増大して来る2価の硫酸根 (SO_4^{--}) による中和が進行し、 $\oplus$ 電位のある最大値をとつた後には遂に $\oplus$ 電位の低下を来す。（図1～図4参照）。

また、等電点となる pH 値が7および4であることは系の H^+ 濃度と密接な関係にあることを示めすものであり上記のことを裏づけするものと思う。（図6参照）

図 6

Na_2CO_3 の添加に於ける pH と m との関係

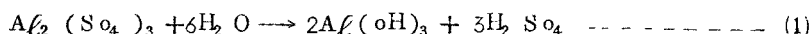


臨界電位については、40～20mv、13mv、20～30mv、15～25mv等の報告があるが、仮りに、ほぼ15mvにその臨界電位を設定するとき、我々の実験値に現れたち電位の変動値から、2つの凝集帯が1つのものになつていく様相を説明出来るものであろうし、従来報告されているように、pH 7附近において最適な凝集が生起すると云う事実も説明出来るものと思う。

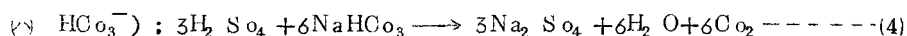
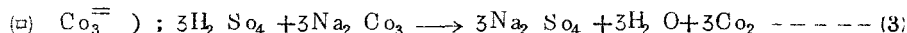
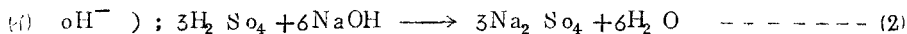
ただ、pH 4附近において、コロイドのち電位が臨界電位内にあるにもかかわらず凝集がおこらなくなると云うことは水酸化アルミニウムの溶解度等を同時に考慮する必要性を推定させるものである。

次に、アルカリ度のタイプにより、ある凝集パターンを示すに必要なアルカリ度添加量が異つて来ると云うことについては下記の反応を考えることにより一応の定性的な説明は可能であると思う。

即ち、硫酸アルミニウムが加水分解して



生成した硫酸が各アルカリと反応して

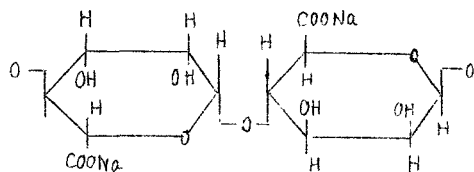


上記の(1)～(4)の反応が進行するものとすれば、 $Al_2(SO_4)_3$ 1g万子に対し、 $NaOH$ 6g万子(240g)、 Na_2CO_3 3g万子(318g)、 $NaHCO_3$ 6g万子(504g)が必要となることになる。

また、同様にして、pH 7附近の凝集帯がアルカリ度の増大と共に硫酸アルミニウム添加量の多い方向に移行していくこと、および、ち電位の等電点も同様な傾向を示すことも反応(1)～(4)から、硫酸アルミニウムがアルカリにより消費されると考えることにより説明出来るものと思う。しかし、これが定量的な説明になり得ないのは上記の(1)～(4)以外の平衡が系の内に存在することを推定させるものである。

次にアルギン酸ソーダは既述の様に3種のアルカリと異つた凝集効果を示す。ことに添加量の減少にともない平行線的に濁度除去率が減少していくことはアルギン酸ソーダの効果の大きな特色である。アルギン酸ソーダは下に示す様なマロン酸重合体で、カルボキシル基をもつた高分子電解質である。

したがつて、電位の中和に対し、ポリイオンとして作用することは、その微少な添加量により除濁効率が改善されると云うことにより推定されるが、同時に沈殿性が良く、濁度除去率が漸減し



ていくと云う事実は、単に凝集を起しうるまで電位を低下させる以外に粒子への吸着が容易におこなわれ、粒子間に架橋し急速に粒子を大きくする架橋作用があることを示すものである。

IV 結 論

- (1) アルカリ度の凝集効果は、その濃度の増大により 2 ツの凝集帯が範囲の広い 1 ツの凝集帯を形成するようになることである。
- (2) アルカリ度のタイプによる差はある凝集パターンを示すに至るに必要なアルカリ度の濃度の差となつている。
- (3) アルギン酸ソーダはその微少の添加量で除濁効率が改善され、1 ppm 以下になると除濁効率が漸減していくことが認められた。
- (4) 経済的、効果的な凝集沈澱処理をおこなうには添加すべきアルカリのタイプおよび量、補助凝集剤の選択が必要である。