

凝 集 剤 の 研 究

東北大学工学部 正員 堀 岡 正 和

わが国における凝集沈殿による水処理方法は、硫酸アルミニウムによる方法が普遍的に採用されており、まことに旧態依然たるものがある。ところが近年使用源水の水質の悪化により、従来技術をしては、とうてい不可能な状態になりつつあることはいふまでもない事実であり、新しい凝集剤の研究開発、水処理装置の改良と技術の向上は、今後、ますます積極的に推進されるべきであると考えらる。

1936年に、J. R. Baylis (米国) が、凝集補助剤として活性ケイ酸の著しい効果を発表して以来まことに久しいものがある。J. R. Baylis はこの論文 (Part I. Introduction and Method of Conducting Test) の冒頭に "Coagulation" という題目の重要性は長い討論に値するものであると述べている。この論文については、大規模な実験と浄水場での実際使用によって、その効果は実証され多くの研究論文が報告されている。わが国においても上水道および産業废水处理について追試され、その効果がわが国の水質についても卓越した凝集補助剤としての効果のあることが報告されている。一方、活性ケイ酸はケイ酸ナトリウムの希釈溶液に硫酸、炭酸ガス、塩素、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウムなどのいずれか一つを加えて、数時間養生しなくてはならないので、活性化の方法が非常にめんどうであり、この大きな欠陥が、著しい効果があるにもかかわらず今日なお一般的に使用されていないことの理由であることも報告されている。そこで筆者はこの欠陥を解決するための研究がたから、この卓越した活性ケイ酸の効果を新しい凝集剤に求めるために長年にわたって実験研究を重ねてきた。

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発揮し、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つ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類を対象とした。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。

試験結果の概要は大体次のようであった。

天然産の粘土鉱物類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、天然産のアロフェソ (膠質土) のみが有効であることが窺見された。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経済性の点でも最もすぐれていることがわかった。

製造方法について述べると次のようである。

まず、天然産のアロフェンを水に（懸）し100メッシュ以下の微粉末とし、これに1規定前後の硫酸を加し充分に反応させることによって、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發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發揮されず、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發揮し活用することができない。

無機酸のうち硝酸、塩酸および有機酸類の混合物について硫酸と同じ試験を行なった結果は、アルミニウムの溶出量は硫酸の場合と大体同じ結果をしめしたが、しかし、凝集効果とコストの点では、やはり硫酸の方がすぐれていた。また、アルカリ剤類たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等で処理することによって酸化アルミニウムと二酸化ケイ素は溶解されるので、硫酸の場合と同じ試験を行なったところ、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。すなわち、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、pHの調整とコストの面で硫酸にはるかにおよばない。

この凝集剤の凝集効果は、J.R. Baylis の開発した活性ケイ酸と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良く類似しており、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各地に存在しており、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コストの面においても、凝集剤として十分実用化の可能性が認められた。

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、それらの大半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らない。

アロフェンについて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、一般的には底沼土、栗土、味噌土、水土、ぼらす、赤ぼや、おんじなどと呼ばれられるもので、粘土鉱物学的には浮石土、フ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新しい新世代第4紀頃火山の爆発により降灰し、河川、湖沼底などに堆積して水化分解を受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物理化学的特性をTable 1.に示差熱分析曲線をFig. 1.に、加熱減量曲線をFig. 2.に示す。

Table 1. 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	46.22	33.54	2.48	1.72	1.38	1.40	2.35

アロフエンは、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、アルカリに対しては極めて容易に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もあるわけである。

次に、実験結果の1部を示す。

実験例-1：天然産のアロフエンを水中で軽くすりつぶしたのち、硬い粗粒子と共雑物を除去し、これを恒温電気乾燥器で105°から110℃で十分に乾燥する、次に、粉碎して100メッシュ以下のものを原料として用意する。この原料5.0gを200ml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それぞれ100ml注加する。室温(18.5℃)で通振振とうして48時間後に、それぞれの濃度の硫酸溶液中に溶出されたアルミニウムイオンの濃度をキレート滴定法により、Cu-PAN指示薬を用いて、0.01M-EDTA標準溶液で滴定してFig. 3の結果を得た。この結果によると、アロフエン中のアルミニウムは1規定前後の硫酸で完全に近く溶出される。1規定以上の濃度では徐々に増加はしているが、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考えらる。

実験例-2：アロフエン以外の粘土鉱物であるベントナイト、アタパルジヤイト、サイソーエ、バーミキュライト、大谷石、ゼオライト、カオリナイト等をそれぞれ5.0g、1規定硫酸100mlを用いてアルミニウムの溶出を試験した結果、アロフエンは他の粘土鉱物と比較して、アルミニウムの溶出が非常に容易であった。また、凝集効果は、アロフエンと比較して他の粘土鉱物は、はるかに劣っていた。

実験例-3：実験例-1と同じ原料50gを1000ml用試薬びんにとり、1規定の硫酸1000

Fig.1. Differential Thermal Analysis Curve of ALLOPHANE

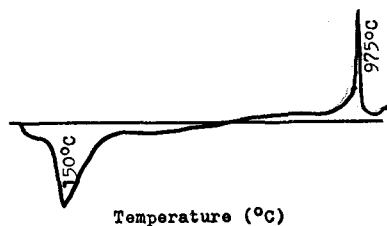


Fig.2. Dehydration Curve of ALLOPHANE

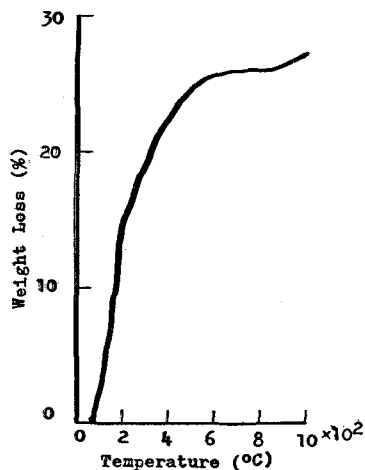
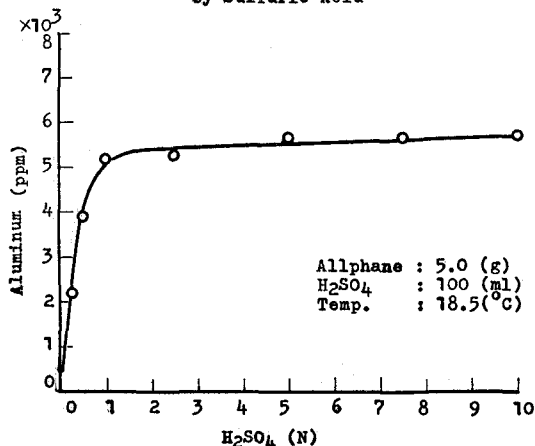


Fig.3. Resolution Curve of Aluminum by Sulfuric Acid



D-4

ml を注加し室温 (18.5°C) で適時振とうして 1、2、4、6、8、10、24、48 時間後のそれぞれについて溶出されたアルミニウムイオンの濃度を実験例-1 と同じ方法で滴定して Fig. 4. の結果を得た。この結果によると、4 時間後において約 85%、6 時間後において約 92% のアルミニウムを溶出しており、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試験結果からわかる。

アルミニウムの溶出が平衡に達したものの溶液中の酸化アルミニウムと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 0.01% であった。

一方、アルミニウムイオン濃度は 6040 ppm であった。

この凝集剤の凝集効果を、市販の硫酸アルミニウム単独使用の場合に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、ち密となり沈殿効果を促進する。また、低濃度および濃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°C からの低温の原水に対しても十分に凝集効果を発揮でき、pH の広い範囲で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、あるいは同時に注加するか良いとが論議されているが、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との混合物であるため同時に注加されることになり、薬注上の手間がはぶける。装置の面では、硫酸アルミニウムと活性ケイ酸を使用する場合は、硫酸アルミニウムの貯蔵槽、溶解槽、ケイ酸ナトリウムの貯蔵槽、希釈槽、硫酸の貯蔵槽、活性ケイ酸の反応槽、希釈槽等が必要を装置として考えられる。この凝集剤の場合は、硫酸の貯蔵槽と希釈槽、原料として規定前後の硫酸との混和反応槽のサマエのために装置が非常に簡単である。また、この凝集剤は、使用の都度必要に応じて粉末状アロフェンと硫酸の割合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量を加減することが可能である。調整後の凝集剤は長期間の保存によって凝集能力を失なうことはない。

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、今後、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逐次解明していく計画である。

目下、水質の異なる原水に対する凝集沈殿効果についての実験を実施中であり、将来は、一般産業廃水、下水汚水、放射性廃水等の凝集沈殿効果と実用的な適用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

