

凝集機構に影響を及ぼす水酸化アルミニウムに関する二、三の考察

東北大学工学部 学生員 ○ 鈴木裕之

〃 正 員 佐藤敦久

〃 学生員 永山達也

1 はじめに

急速ろ過における濁質除去機構の卓越因子として、ろ材と懸濁粒子相互の凝集作用を考えることができる。佐藤・今野¹⁾らはヘテロ凝集理論を適用してろ過機構の解明にあたり多くの成果を得てきているが、分散域での機構及び実験値との適合性などにまだ若干の問題を残している。その理由のひとつに凝集剤として添加されるアルミニウム塩の水溶液中で示す挙動に不明の点が多いことが挙げられる。そこで本報告は、モデルを単純化し純水中に硫酸アルミニウムを加えた場合のアルミニウムイオンの性質を予リソ法、電位差滴定法、電気泳動法を用いて考察したものである。

2. 実験方法

i) 予リソ法 蒸留水に硫酸アルミニウム [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 5, 10, 20 ppm] を添加して2分間攪拌し更に塩酸または水酸化カリウムを滴下して10分間攪拌し所定の pH としたものを試料とした。アルミニウムの分析は四ッ桙²⁾らが提案した予リソ法を参照し、単核錯体(モノマー)、比較的安定な多核錯体(安定ポリマー)、解重合しやすき多核錯体(不安定ポリマー)の三種に分別定量した。

ii) 電位差滴定法 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ として 20 ppm の硫酸アルミニウム溶液を対象として 0.1 規定水酸化カリウム溶液で滴定し pH を測定した。

iii) 電気泳動法 輸率測定に用いられる Hittorf 法³⁾に基づく移動度測定法を採用した。アルミニウムの初期濃度を C_0 (ppm)、 t 秒間電気泳動後の容量 V (cm^3) の電極室の平均濃度を C (ppm)、管路の断面積を A (cm^2) とし電極間距離、電位差をそれぞれ d (cm)、 E (volt) とすれば、移動度 u は次のように示される。

$$u = V(C - C_0)d / AC_0tE \quad (\text{cm}^2/\text{sec}/\text{volt}/\text{cm})$$

上式により i) の予リソ法と同じ試料 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 20 ppm] の移動度を測定した。

3 実験結果及び考察

予リソ法によるアルミニウム錯体の容存状態分析から得られた pH と各錯体の存在率との関係を図-1 に示した。pH 4~5 ではモノマーが 80~90% の存在を占め残り 10~20% は安定ポリマーである。pH 5 付近からモノマーは急激に減少しこれに代わりそれまで存在しなかった不安定ポリマーが急増する。pH 6~7 における各錯体の存在率はそれぞれモノマー 10% 弱

安定ポリマー 20% 前後、不安定ポリマーが 70~80% である。更に pH が 7 を越える付近から再び不安定ポリマーが減少し始め代わってモノマーが急増する。そして pH 8 以上では不安定ポリマーは存在しなくなり、モノマーが 80~90%、安定ポリマーが 10~20% の存在率を示す。これまで中性領域におけるアルミニウムは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ に代表される熱力学的に安定な水酸化アルミニウムが 100% の存在を占めモノマー可

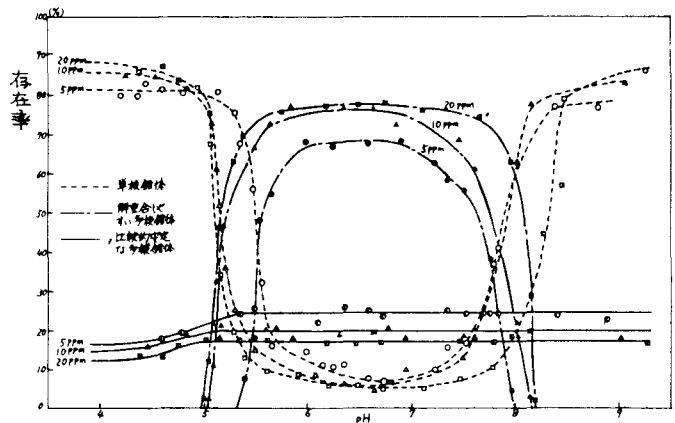
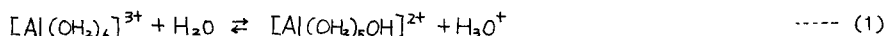
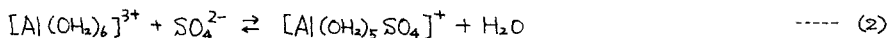


図-1 pH とアルミニウム錯体の存在率の関係

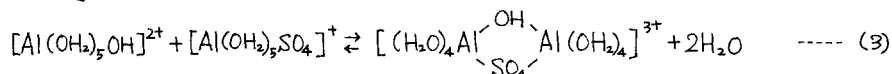
なわち溶解性のものは全く存在しないとされており、逆に pH 5 以下及び pH 8 以上では溶解性アルミニウムのみ存在すると思えるが一般的であった。例えば、丹保・伊藤⁴⁾は溶解性・不溶解性を 0.45 μ m フランフィルター・通過・不通過で定義しているが、このため中性領域で生ずる不溶性アルミニウム(ポリマー)がフィルターを目詰りさせ溶解性成分の通過を妨げるのではないか。また、pH 5 以下及び 8 以上における安定ポリマーは巨大化せずにフィルターを通過するのではないか。ところで pH 6~7 付近でほとんどの存在を占め通常の凝集処理で有効な働きをすると思われる不安定ポリマーが、アルミニウム濃度の増加に伴って存在する pH 領域を広げる傾向が見られる。これは次のように考えることができる。アルミニウムイオンは配位水を解離して水素イオンを生じさせる。



硫酸イオンが共存するとアルミニウムイオンと結合した錯体を生ずる。



(1), (2) の反応が進行すれば



(3) の反応が進行すれば反応(1)の平衡も移動してより多くの水素イオンが生じその結果 pH は低下する。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の濃度が高い程(1)の反応は数多く起こると考えられ従って pH がより低下することになる。また、アルカリ側の広がりには、溶解陰イオンとして硫酸イオンが共存していると滴定曲線が塩化物イオンだけを含む場合に比較して高い pH を示す (pH 7 以上の溶液) ことが知られていることから、硫酸イオンがアルミニウムイオンに結合しそれと当量の水酸化物イオンが余り溶液の pH を高くするためと考えることができこれも高濃度程反応が数多く起こり pH がより上昇することになる。図-2 に pH 滴定曲線及びアルミニウム錯体の平均的移動度と pH の関係を示した。滴定曲線から $[\text{OH}^-]/[\text{Al}]$ 比が 1 になるまでは溶液の pH が少し上昇するが $[\text{OH}^-]/[\text{Al}]$ 比が 2.0 になるまで pH はほとんど変化しない。更に $[\text{OH}^-]/[\text{Al}]$ 比が当量点を越え 4 付近で再び pH 変化が小さくなる。これらは $[\text{OH}^-]/[\text{Al}]$ 比が 1, 2, 4 であるアルミニウムのヒドロオクソ錯体が主に生成することを示している。次に pH と移動度の関係を見ると溶液中のイオン種は pH 7 以下及び 7 以上でそれぞれ陽電荷・陰電荷をもつことが明らかであり、従って等電点は pH 7 にある。pH 4~5 に存在

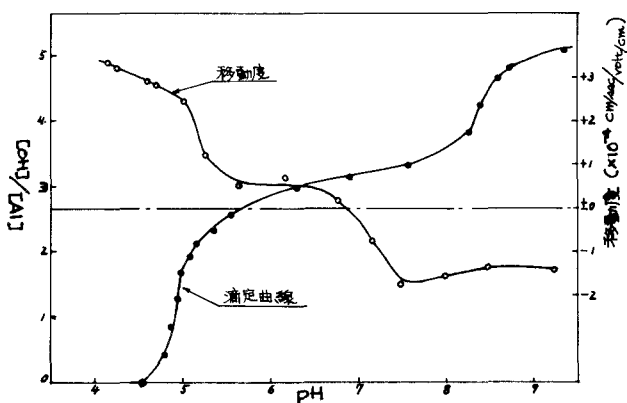


図-2 電位差滴定曲線、移動度と pH の関係

するポリマーは正の高電状態にあり、一オ中性付近の不安定ポリマーは低電状態であるが pH 7 付近で符号が逆転することから正電と負電の二種のポリマーに分別でき、凝集に有効なのは正電の不安定ポリマーと考えることができならば最適凝集 pH 領域は 6~7 と考えられる。以上、アルミニウム塩の挙動は極めて複雑であり本実験でもわずかな知見が得られたにすぎないが凝集機構の解明に避けることのできない問題である。今後、濁質を含む系でのアルミニウムの性質にも検討を加えて行きたい。

1) 佐藤・今野・土木学会論文報告集, 302号, p.43~, 1980

2) 四ッ柳・後藤・和山: 日化誌, 88巻/2号, p.1282~, 1967

3) Wall Stent・Andrejcin: J Phys Colloid Chem, 54, 979, 1950

4) 丹保・伊藤・水崎誌, 508号, p.38~, 1977