

1. はじめに 浄水処理において凝集現象の第1段階と考えられるのが懸濁粒子へのアルミニウムイオンの吸着である。従って凝集機構の解明にはアルミニウムイオンの吸着特性を把握することが最も基本的であり重要なことである。そこで懸濁粒子のモデルとしてガラス微粉を用いてアルミニウムの吸着実験を行ない、その凝集作用について検討した。

2. 実験方法 蒸留水に酸洗浄済のガラス微粉を懸濁させ(500 ss-mg/l), NaClでイオン強度を 10^{-3} に調整したものを原水とした。硫酸アルミニウムを所定量注入して10分間の攪拌を行なった試料の懸濁粒子のζ-電位および上澄水のAl濃度と注入量の差から吸着量を測定する。ただし試料ができるまでは、pHスタートでpH7を維持し、また水道水放流による恒温槽($13.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$)中で行なった。さらに50 ss-mg/l(ガラス微粉), イオン強度 10^{-3} (NaCl)の原水に硫酸アルミニウム(10 mg/l)を直接添加法および等量混合法¹⁾の2種の方法で注入し各pHにおけるζ-電位と沈殿除去率(ここでは凝集の進行の程度を示す指標と考えた)を測定した。

3. 実験結果および考察

3-1. 吸着特性 アルミニウムイオンのガラス微粉への吸着等温線を図-1曲線Aに示した。ただし注入したアルミニウムは全て重合度10のポリマーとして存在すると仮定した。図の等温線は典型的なLangmuir型を示している。初期濃度, 平衡濃度を C_0, C とすれば被覆率 θ は次式で表わすことができる。

$$\theta = (C_0 - C) N_A \langle n \rangle / n_s S_0 \quad (1)$$

ここに N_A はAvogadro数, $\langle n \rangle$ は吸着したセグメント数の平均, n_s, S_0 はそれぞれガラス微粉の単位面積当たりの吸着サイト数および全表面積である。(1)式で $n_s \times S_0 / N_A$ として次に示されるLangmuir型吸着等温式

$$\theta = KC / (1 + KC) \quad (2)$$

に代入すると次式が得られる。

$$C/C_0 - C = \{\omega / k\} \cdot \{C + 1/k\} \quad (3)$$

ここに K は吸着係数である。図-1直線Bは(3)式に基

づいて描かれたものであり
 $\omega/k = 8.4 \times 10^5$
 $K = 2.0 \times 10^7$
が得られた。
ここで、今回のガラス微粉の比表面積を
 $5.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$

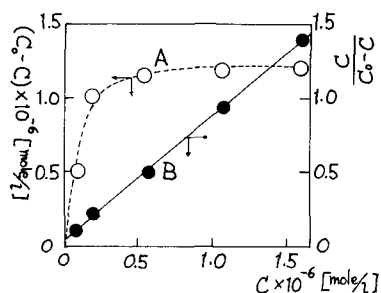


図-1 吸着等温線

とすれば $n_s = 1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ となるが、一般にLangmuir型では $\langle n \rangle = 1$ と考えられるので $n_s = 1.3 \times 10^{13} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ 。

図-2は(2)式に $K = 2.0 \times 10^7$ を代入して本実験における θ と C の関係を示したものである。今回の実験で得られた平衡濃度の最小値は 0.014 mg/l (as Al)でありこの程度の値が検出限界である(図-2点P)。しかし点Pでの被覆率は既に 0.52 とかなり高い値を示している。これはアルミニウムイオンの吸着反応が強力に迅速のために、添加アルミニウムは直ちに単核イオンのまま大部分がガラス微粉に吸着して被覆率を高め、吸着できずに残ったアルミニウムがめわかにポリマーとして存在するためと思われる。

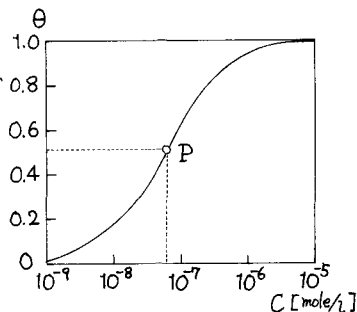


図-2 θ vs C

3-2. ζ-電位との関連性 アルミニウムイオンがStern層でLangmuir型の単分子層吸着を行なうならば、アルミニウム濃度 C と懸濁粒子のζ-電位との間に次の一連の関係式が成立する²⁾。ただしDebye-Hückel近似を用いる。

$$\zeta = \zeta^* + k_1 R_2 C / (1 + k_1 C) \quad (4)$$

$$k_1 = \frac{18}{1000} \exp(-29/RT) \quad (5)$$

$$R_2 = (2000 \pi kT / \epsilon \epsilon_0 N_A)^{1/2} \cdot N(z/z_0) \quad (6)$$

$$(d\zeta/d\log C)_{\zeta=0} = -2.303 \zeta^* [1 + \zeta^* k_2] \quad (7)$$

$$1/C_0 = -k_1 [1 + R_1/\zeta^*] \quad (8)$$

ここに ΔG : 吸着自由エネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度, k : Boltzmann 定数, ε : 水の誘電率, N_A : Avogadro 数, N : 吸着最大数, C_0 : 等電点での Al 濃度であり, C_i とは無関係塩の濃度, イオン価を示し, また ζ^* はアルミニウム添加前の ζ -電位である。これらの式を用いて ζ -log C 曲線を解析すると吸着特性を示す $\Delta G, N$ が求められる。

図-3 はアルミニウム濃度とガラス微粉 (曲線 A) およびカオリン (曲線 B) の ζ -電位との関係を示したものである。ただしガラス微粉の無関係塩として NaCl ($C_i=10^{-3}$), カオリンには NaHCO_3 ($C_i=10^{-3.7}$) を用いている。これらの曲線に (4)~(8) 式を適用して $\Delta G, N$ を求めた結果を表-1 に示す。ガラス微粉・カオリンいずれの N 値も 10^{14} のオーダーであり妥当な値といえる。特にガラス微粉の場合は先に示した吸着等温線により

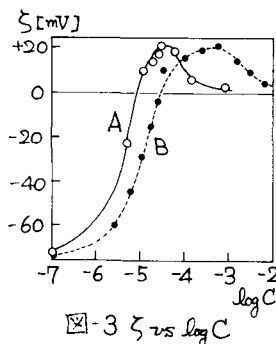


図-3 ζ vs log C

表-1 アルミニウムの吸着特性値

	ガラス微粉	カオリン
ζ^* [mV]	-74.1	-74.4
$(\frac{d\zeta}{d \log C})_{\zeta=0}$ [%]	84	54
C_0 [mole/l]	741×10^{-6}	2.69×10^{-5}
N [cm ²]	6.84×10^{14}	2.44×10^{14}
ΔG [kcal/mole]	9.07	8.91

$n_s = 1.3 \times 10^{13}$ (cm⁻²) を求めており両者の一致性が認められよう。また通常の吸着自由エネルギーは物理吸着 (Van den Waals 力による) の場合は 5 kcal/mole 以下、化学吸着 (化学結合力による) ならば 10~100 kcal/mole 程度といわれている。³⁾ 従ってアルミニウムイオンの吸着は物理吸着というよりもアルミニウムイオンと懸濁粒子表面に存在するイオン基との間の化学結合による吸着と考えられる。

3-3. アルミニウムイオンによる凝集 図-4 は、アルミニウム注入法の違いによる ζ -電位および凝集除去率と pH の関係を示したものである。直接添加法と等量混合法の差異はいわゆる水酸化アルミニウムが系内でできたかあるいは予めできていたかである。図でいずれの場合の凝集除去率も微アルカリ性領域で最大値を示しており、しかもこれは $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ と考えられる単核の水酸化物イオンが増加し始める pH 領域と一致し

ている。すなわち凝集には単核の水酸化物イオンの適度の存在が有効であると考えられる。また両者の ζ -電位がほぼ一致していることからアルミニウムイオンの吸着は注入法に依らず同程度に起こることがわかる。しかしながら等量混合法の除去率の最大値は恒量添加法のそれに比較して著しく劣っている。これは凝集の原動力と考えられるアルミニウム水酸物イオンによる架橋作用がアルミニウムの添加に伴ない直ちに働出し短時間で終結するためと考えられる。従って予め調整されたアルミニウム溶液中では水酸化アルミニウム同士の架橋が完了してしまい、その後で懸濁粒子に急合するために凝集の大きな進展はあまり望めない。

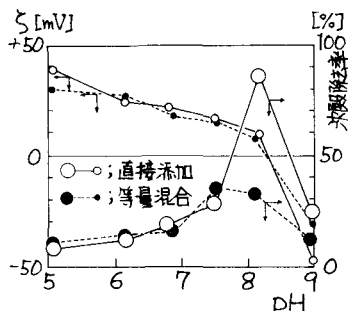


図-4 アルミニウムの注入法の違いによる ζ -電位、凝集除去率と pH の関係

以上のようなことから中性 pH 領域におけるアルミニウムイオンによる凝集を次のように考察できる。

- i) 懸濁系に添加されたアルミニウムイオンは加水分解重合反応を起こし平衡状態に移行し熱力学的に安定化 (実際には準安定化) しようとする。
- ii) 準安定化が完了する間 (数分程度) に懸濁粒子と衝突したアルミニウムイオンは粒子表面に吸着しその表面に存在するイオン基と化学的に結合し安定化する。
- iii) 懸濁粒子に衝突する機会のなかったアルミニウムイオンは重合しポリマーとして存在する。
- iv) アルミニウムイオンの吸着が進んだ粒子の表面電荷は低下して粒子相互の静電的反発力が弱まり、粒子同士の衝突確率は高まる。
- v) 衝突する際に単核の水酸化物イオンがある程度存在するとこれが粒子間に架橋結合をもたらす。

4. 結論 アルミニウムイオンによる凝集現象はアルミニウムイオンの化学吸着による懸濁粒子の表面改質とこれらの粒子間に働く単核の水酸物イオンの架橋作用に基づく凝集に化学的な反応である。

- 1) 伊藤・丹保, 北海道公害防止研究所所報, 2, 169 (1975)
- 2) 北原・森田, 界面電気現象 (共立出版) 34 (1972)
- 3) 森田・玉井, 表面および界面 (共立出版) 72 (1973)