

II-120 不溶性アルミニウムの生成量に関する検討

東北工業大学 正会員 今野 弘

1. はじめに

凝集剤として用いられているアルミニウムは、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) を生成させ、これが懸濁性粒子の除去に重要な役割を果たすが、一方では、ろ過水中へのアルミニウムの流出による健康上の問題なども指摘されている。水酸化アルミニウムの生成量と生成領域について、Sullivan¹⁾らは、独自にモノマーアルミニウム錯イオンの平衡定数を求めており、これらは、丹保ら²⁾の得た実験値に近い $\text{Al}(\text{OH})_3$ の存在する pH 領域を与えている点で興味深い。そこで、Sullivan らの得た平衡定数を再検討し、また pH の次に重要な因子であるアルカリ度を考慮して $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成量を理論的に求めて検討した。

2. 水酸化アルミニウムの存在領域

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成量は、アルミニウムの化学種 (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$) の平衡を考え、その平衡定数を用いて計算する事ができる。結果的には、

$$\text{Al}(\text{OH})_3 = \frac{A \ell_T}{\frac{10^{-3\text{pH}}}{Q_3} + \frac{10^{-2\text{pH}} Q_1}{Q_3} + \frac{10^{-\text{pH}} Q_2}{Q_3} + 1 + \frac{10^{\text{pH}} Q_4}{Q_3} + \frac{10^{2\text{pH}} Q_5}{Q_3}}$$

という式に導かれる。(なお、 $Q_1 \sim 5$: 平衡定数、 $A \ell_T$: アルミニウム濃度) この式からわかるように、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成量は、平衡定数と pH に大きく左右されることになる。さて $Q_1 \sim 5$ として、Sullivan らの得た値を用いた計算結果は、丹保らの実験結果と厳密には一致していない。そこで Sullivan らの値を第 1 近似値として、丹保らの実験データに合致するよう試行法により、 $Q_1 \sim 5$ を捜し出した。最終的に得られた 5 つの平衡定数を用いた各 pH での水酸化アルミニウムの存在比と、丹保らの実験結果を合わせて示したのが、図-1 である。図からわかるように丹保らの実験値をよく再現しているといえる。

図-1 に示した硫酸アルミニウム濃度に対してたとえば Q_3 は 3 つの値を有するので、それをアルミニウム濃度との関係で整理したのが図-2 である。この結果、 $Q = b C^a$ の関係があることがわかり、 $Q_1 \sim 5$ について回帰分析し、結果を表 (r: 相関係数) にまとめた。この関係式を利用すると、任意のアルミニウム濃度に対する平衡定数を算定することができる。それを利用して計算した水酸化アルミニウムの存在比の pH による変化状況を図-3 に示した。この図-3 から水酸化アルミニウムの存在する pH 領域と、硫酸アルミニウム量の違いによる領域の拡大傾向がわかる。一例として pH が 6 から 7 における存在比の状況を示したのが、図-4 である。この結果によると、水酸化アルミニウムが最も生成される pH 値は、硫酸アルミニウム濃度が 5 mg/l では、pH=6.4 であるのが、硫酸アルミ

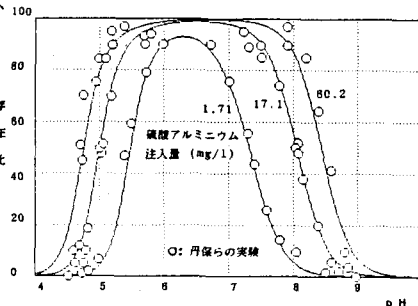


図-1 丹保²⁾らの結果との比較

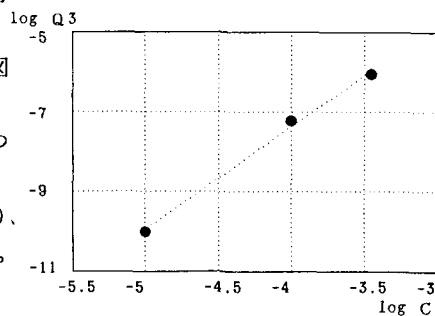


図-2 $\log Q_3$ と $\log C$ との関係

表 Q と C の関係の回帰式

Q	b	a	r
Q1	962	2.59	1.00
Q2	1.98×10^{-7}	0.96	1.00
Q3	7.35×10^{-10}	1.44	1.00
Q4	1.60×10^{-23}	0.26	0.99
Q5	2.25×10^{-31}	0.10	1.00

$Q = b C^a$ Q : 平衡定数
 C : Al (mol/l)

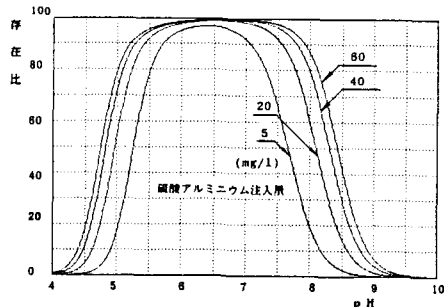
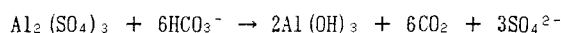


図-3 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 濃度による違い

ニウムの増加にしたがって、pH値は大きく（アルカリ側に）なり、100mg/ℓでは、pHが6.8程度となることがわかる。別な観点からみると、原水のpHが、このピーク値からはずれるほど、溶解性アルミニウムが増加し、ひいては水中にアルミニウムの流出する割合が多くなることを示している。

3. 水酸化アルミニウム生成量とpH、アルカリ度との関係

水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ は、水中のアルカリ分と次の反応の量的関係に基づいて生成される。



この関係からいうと $Al(OH)_3$ 生成量は、アルカリ度が高くなるほど、 $Al_2(SO_4)_3$ 注入量が多くなるほど増加傾向を示すが、アルカリ分が消費されると、それ以上は増加せず、一定値を示すし、またアルカリ量が大量に存在する系でも、 $Al_2(SO_4)_3$ 量が少なければ、 $Al(OH)_3$ は注入された $Al_2(SO_4)_3$ に対応する分のアルカリ分を消費して所定量のみ生成することになる。水酸化アルミニウムの生成量について、アルカリ度が50mg/ℓの場合を一例として、計算結果を図-5に示した。水酸化アルミニウムは、前述のpH領域で硫酸アルミニウムの濃度の増加に応じて増加する。しかし、この場合で硫酸アルミニウム60mg/ℓ以上になると、反応式からもわかったように、生成量は頭打ちとなり、増加しない。次に図-6は、硫酸アルミニウムが50mg/ℓの時、アルカリ度の増加に対する水酸化アルミニウムの生成量を示したものである。アルカリ度の増加に合わせて生成量が増えるが、この硫酸アルミニウムの条件では、アルカリ度が50mg/ℓ以上になると、それ以上は生成しない。実験結果の一例として、図-7を示した。実験条件は、凝集剤添加前のpH: 7.0、アルカリ度: 50mg/ℓで、攪拌時間は2分以上、生成量はガラス繊維ろ紙(GC90)でろ過して、SSとして算定した。○は、凝集剤添加後に初期pHに調整した結果であり、●は、pH調整しなかった結果である。また、実線は、理論計算の結果である。いずれも理論値とは一致せず、凝集剤量が少ないときには、理論値より小さく、多い凝集剤量では、理論値を越えた。pHを調整しないケースでの理論値をはるかに越える理由、pH調整をしたケースでは、硫酸アルミニウムが50mg/ℓまで実験的には、ほとんど不溶性アルミニウムが生成されていない理由など、理論では説明できない点が課題として残っている。

4. おわりに

水酸化アルミニウムの生成量に関して、平衡定数と $Al_2(SO_4)_3$ 量との関係などで新たな知見が得られた。しかし、実験値との適合性には問題が残り、今後検討を要する。なお、計算の一部は、本学土木工学科4年荒井伸之君によるところが大きい。記して謝意を表します。

参考文献1) Sullivan J. H. Jr. and J. E. Singley : Reaction of Metal Ion in Dilute Aqueous Solution

;Hydrolysis of Aluminum, p. 1280-1287, Jour. of AWWA, Nov. 1968

2) 丹保、伊藤:天然有機着色水の凝集に関する電気泳動的研究, p. 38-50, 水道協会雑誌, No. 508, 1977

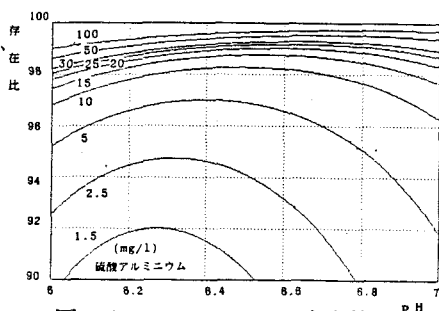


図-4 pH:6~7での存在比

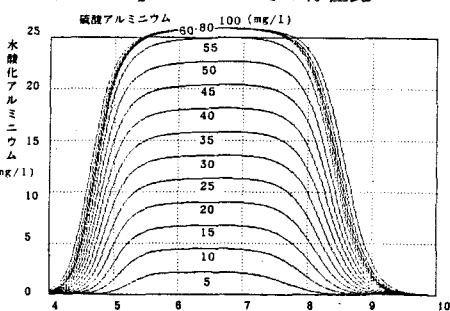


図-5 生成量とpH (アルカリ度:50mg/ℓ)

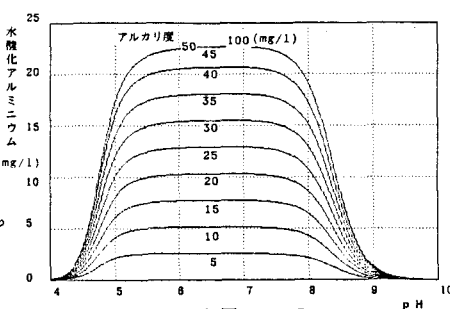


図-6 生成量とpH
($Al_2(SO_4)_3$:50mg/ℓ)

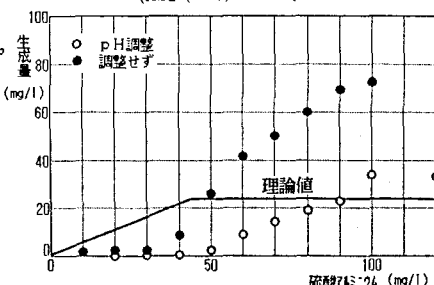


図-7 生成量と $Al_2(SO_4)_3$ 濃度