

2. 凝集に関する2, 3の化学的要因について

東北大学工学部土木工学科 松 本 順一郎

//

中 村 文 雄

1 緒 論

現在のところ、コロイドの安定性や凝集機構に関しては、電気2重層理論を主体にした説明が強調されているが、実際の用廃水処理においては、コロイドの凝集が水温、攪拌、コロイドの粒径、pH、共存物、アルカリ度、凝集剤など多くの要因により、直接、間接の影響をうけると考えられる。そこで、筆者等は、凝集に影響を与える化学的要因として、系のpH、アルカリ度、共存物を選び、筆者等の実験研究、および文献調査の結果にもとづいて、これらの要因の凝集におよぼす影響および、凝集機構においてはたす役割について、検討を行なう。

2 共存物の影響

凝集沈澱における共存物の影響についての研究は、従来、多くの研究者によってなされてきており、コロイドの安定性が共存しているイオンの種類、および、量、すなわち、水中にすでに存在しているイオン類、鉱物組成、添加する電解質の種類および量によって大きく影響されると云うことは、かなり以前から、指摘されてきたことである。

共存陰イオンの影響については、硫酸¹⁾²⁾⁶⁾³²⁾³³⁾、タンニン酸³²⁾、酒石酸³²⁾、ケイ酸¹⁾²⁾³⁾⁶⁾、アルギン酸³⁾⁴⁾⁶⁾、フミン酸⁶⁾、リン酸²⁾¹⁶⁾³²⁾、サルチル酸¹⁶⁾、塩酸²⁾、ピロリン酸¹⁶⁾、重炭酸²⁾⁵⁾、シュウ酸¹⁶⁾、などについての報告があるが、これらの陰イオンはいずれも、凝集pH範囲を酸性側に移行、拡大させる傾向がある。筆者等は、蒸留水にケイ酸²⁾、リン酸、塩酸、硝酸、重炭酸、を添加して、これらイオンの塩化第2鉄による凝集処理への影響を調べた結果、これら陰イオンは、程度の差はある

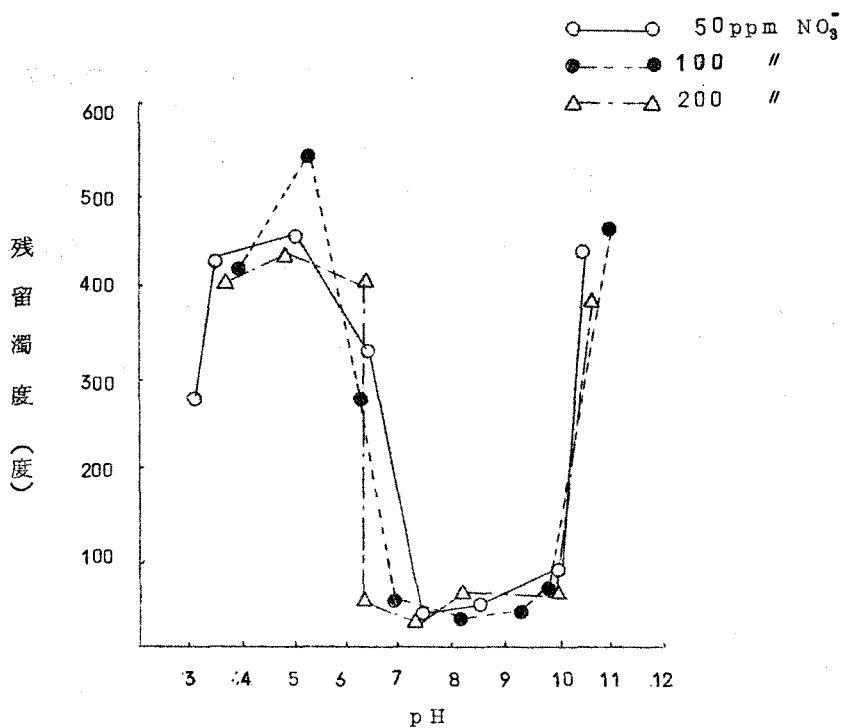


图 - 1

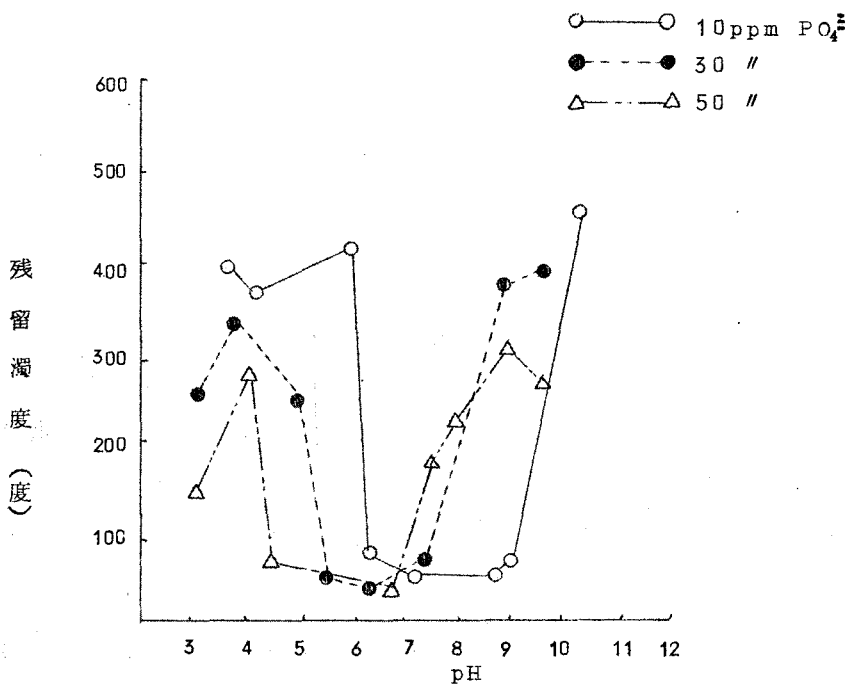


图 - 2

が、いずれも凝集pH範囲を酸性側に移行、拡大させる傾向があることを認めた。

陰イオンの作用機構については、物理的立場と化学的立場とがあるが、Buswell は“陰イオン吸着”と云う言葉を用いて、物理的な説明を行なっているが、¹⁶⁾Stumm 等は、リン酸、シュウ酸などのアルカリ滴定の実験から、化学的相互作用の重要性を説き、化合物形成イオンとしての配位は陰イオンが存在すれば、OH⁻イオンが結晶格子内に入る率が少なくなるし、また、陰イオンが結合した化合物は溶解度が変化するので最適凝集pHが変化してくるとしている。いずれにしても、2～3の特殊な陰イオンには、化学的相互作用が重要であり、凝集剤として用いる金属イオンに対して、配位性の弱い陰イオンの場合には、2重層の縮縮の方が凝集に重要であることが推定される。¹⁶⁾

陽イオンについての報告例は、比較的少なく、²⁾⁶⁾³³⁾⁶⁾¹⁸⁾Ca⁺⁺、Na⁺についての実験がある。これらイオンの凝集への影響は認められないと云う報告と、アルカリ側に凝集pH範囲が移行、拡大すると云う報告があるが、地下水にCa⁺⁺を添加して塩化第2鉄で凝集を行なわせた筆者等の実験では、凝集範囲がアルカリ側に拡大することが認められた。²⁾

また、陽イオン性高分子凝集補助剤を添加した実験では、³⁾⁴⁾¹⁰⁾¹⁷⁾凝集をおこすに必要な凝集剤の量が減少している。すなわち、凝集pH範囲がアルカリ性側に移行している。

一般に、最適pH範囲は陰イオン濃度の増大により、酸性側に移行、拡大し、陽イオン濃度の増大により、アルカリ性側に移行拡大する傾向が認められる。²⁰⁾そして、その移行、拡大の程度は、化学反応性、イオンの原子価などによって大きく影響される。⁹⁾¹⁶⁾たとえば、共存イオンの原子価の影響としては、Schulze-Hardyの法則に示されるように、(1価：2価：3価＝1：10：700～1000)原子価数が増大するにつれて、凝集におよぼす効果は

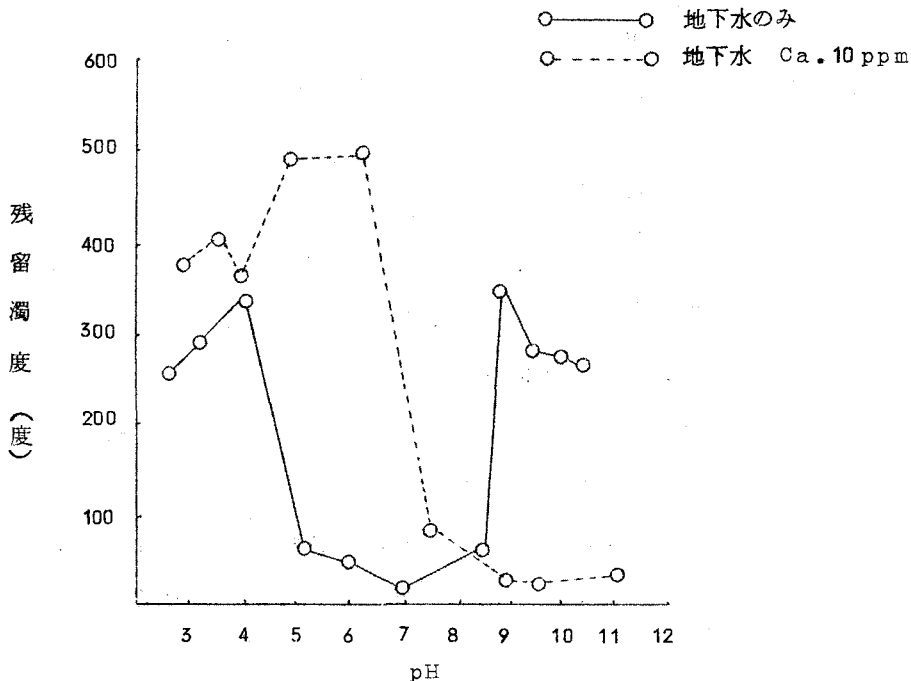


図- 3

大きくなる。この関係は、図- 1 と図- 2 をみるとき明らかである。また、原子価と関連して、懸濁している粘土粒子のイオン交換容量の問題があるが、イオン交換容量が大きいほど、凝集をおこすに必要な凝集剤の量、すなわち、粘土の負電荷を中和するのに必要な陽イオン量が増大することが報告されている。¹³⁾²²⁾

共存物の凝集におよぼす効果をち電位の立場からみれば、陽イオンは、粘土粒子、色素などの負電荷を中和し、陰イオンは正に帯電した金属イオン⁸⁾ (hydroxyd Sol) を中和して、ち電位を低下させる。Water ford 浄水場では、表流水を方解石とバンドで処理すると- 10 ~ - 20 mv のフロック³⁴⁾ができ、陽イオン性高分子、凝集補助剤 (Nalco 600) を添加するとき粒子のち電は+ 4 ~ + 8 mv に変化し、更に、この系に、陰イオン性補助剤を添加するとき粒子ち電位が、- 2 ~ - 8 mv に変化することをみている。

筆者等は，陽イオン合成高分子凝集補助剤と陰イオン性凝集補助剤としてアルギン酸ソーダ水を用いて，原水pHがアルカリ性の粘土懸液1を凝集処理したときの実験で，陰イオン性高分子凝集補助剤が，⁴⁾電位の等電点をアルカリ側に，アルギン酸ソーダは，逆に酸性側に移行させることを認めた。

(図-5 参照)

以上のことから，最適の凝集条件を確立するためには，水中に存在する共存物の影響を考慮に入れなければならないことが明らかである。³²⁾

3 系のPH

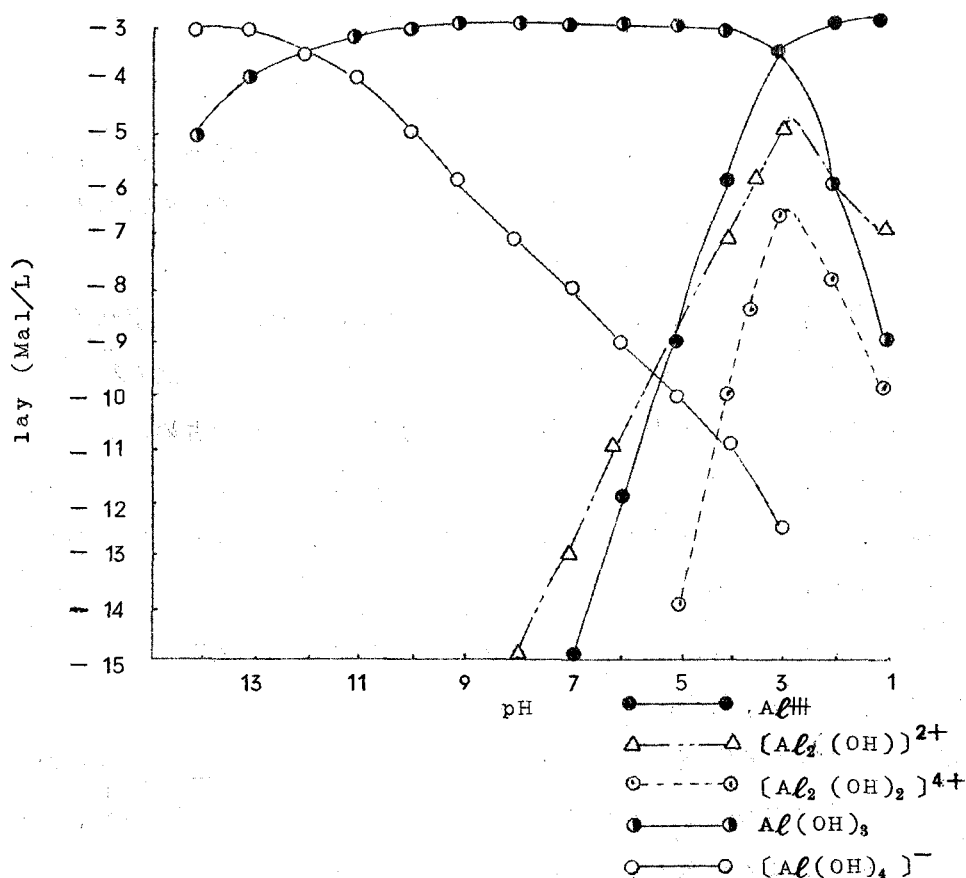


図 - 4

凝集沈澱における系のpHの重要性が指摘されてから久しい。すなわち、pHは、凝集剤の必要量やフロック生成度に変化をあたえ、金属イオンの加水分解反応に含まれる酸、塩基平衡に影響をおよぼし、生成された醋酸の溶解度¹⁶⁾に影響をあたえ、コロイド粒子のち電位³⁰⁾、および、フロックの形質¹⁶⁾³¹⁾に影響をおよぼす。

Stumm¹⁶⁾が述べているように、系のpHは凝集剤金属の加水分解における酸塩基平衡、錯塩の溶解度⁴⁾に直接的な影響をおよぼすが、筆者等は、既存の水酸化アルミニウムの平衡定数を用いて、 10^{-3} Mの $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ が系の内に存在する場合の、各pHにおける各化学種のモル濃度を試算し、図-4を得た。

Matejevich²¹⁾はpH 4~7の間に $[Al(OH)_2]^4+$ が存在していると報告しているし、水酸化アルミニウムの平衡系はかなり複雑であるから、図-4の各pHにおける系の化学種の濃度は、そのままに伝えていないかもしれないが、定性的な説明の手段にはなり得ると思う。図-4から、pH 4~9の範囲内では、 $Al(OH)_3$ が圧倒的に多く、このpH範囲からはずれるにしたがって、 $Al(OH)_3$ の濃度が低下して行き、酸性側においては Al^{3+} 、アルカリ性側では $[Al(OH)_4]^-$ または $[Al_2(OH)_6]^{2-}$ が大部分を占めることが示される。また、粘土コロイドのち電位に関与すると思われる多価陽イオンの化学種は、pH=7以下において徐々に増してきて、pH=3付近から再び減少傾向をたどると推定される。

すなわち、系のpHは、添加した凝集剤の加水分解の結果生成された多価の化学種、および、その濃度を規制することが示される。

凝集をおこすpH範囲として従来報告されているものには、実に多くの変動がある。その内のいくつかを挙げてみると、次のようになる。¹¹⁾ 5.1, 3~10¹²⁾, 5~7²⁵⁾, 4.6~5.8²⁷⁾, および 5.8~7.5²⁸⁾などである。

共存イオンの項で述べたように、原水pHを10~4の範囲内で変動させ

た粘土懸液について，高分子補助剤の効果を調べたところ図-5を得た。

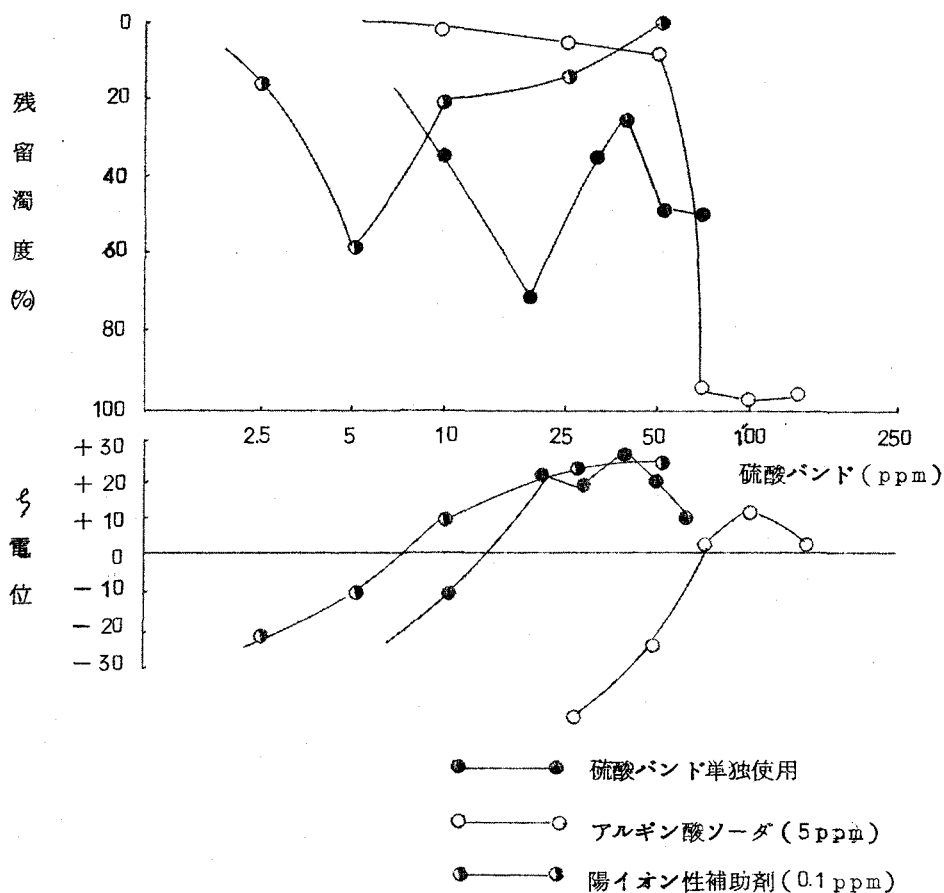


図 - 5

すなわち，初期 $pH=9$ の原水では，陽イオン性補助剤は硫酸バンド添加の必要性の少ないところ（アルカリ性域）で，逆にアルギン酸ソーダは，硫酸バンド添加量の大きい点（酸性域）で良好な凝集を起した。

¹⁶⁾ Stumm は荷電の反転機構を次式で示している。

$R(\text{COO})_n^{n-} + m\text{Me}^{m+} \rightleftharpoons R(\text{COO})_{n-m}\text{Me}_m^{(n-m)-}$ 。ここでは Me は金属イオンを示す。したがって，アルギン酸ソーダを粘土と硫酸バンドの系に添加する

と、生成されている多価イオンとの間に上記の反応が行なわれ、ある pH 値における系の (+) 電位が相対的に低下し、(+) 電位への逆転は、多価イオンが増大するより低い pH のところで行なわれ、したがって、補助剤としての効果も系が酸性であるとき大きくなり、また、陽イオン性補助剤の場合には、同じような理由から、等電点がアルカリ性側に移行し、アルカリ側で、より効果を示すと推定される。いま、かりに、補助剤を共存イオンとして考えるとき、共存物の項で述べたように、陰イオンが酸性側に、陽イオンがアルカリ性側に凝集範囲を移行、拡大させる理由、および、過去において報告されている最適 pH 値が多様に変動している理由が理解できるように思われる。上述のように、系の pH は、凝集剤の加水分解生成物の濃度および溶解度を規制し、加水分解生成物と系の共存物との間に電位の中和反応がおこり、系の平均荷電量すなわち、電位が変化し、凝集がおこることになる¹⁶⁾。また、見方を逆にすれば、系に存在する共存物によりフロック形成度が支配されてくる⁸⁾¹⁰⁾¹³⁾¹⁶⁾²⁹⁾ものであり、すべての水に共通な最適 pH は、存在しないと結論できる。したがって、凝集の最適 pH とは、凝集とイオン交換および加水分解生成物要求量（共存物）との平衡が、pH の加減により最高に保たれたときの pH¹³⁾であると云える。

次に、図-4 から明らかなように、pH は、生成した $Al(OH)_3$ の溶解度に影響をおよぼし、pH = 11 以上、および pH = 3.5 以下では、不溶性のものはほとんど存在しない。筆者等は、 Na_2CO_3 , 40ppm、粘土 (15me/100g) 100ppm の系に $Al_2(SO_4)_3$ 添加量を増大して行なったときの濁度除去率と生成されたフロックの重量を調べて図-6 を得たが、pH 3.7 付近以下になると可視的フロックは全くなり、濁度除去率は零になり、コロイドの電位は (-) になることが認められた。凝集剤の効果に関しては、3 価の Al^{+++} , Fe^{+++} がコロイドの電位を低下させるのに効果があると云う立場と、凝集剤の加水分解生成物がより効果的であると云う説とがある³⁴⁾³⁵⁾。pH 4 以下にお

いては、 Al^{+++} が多量に存在するにかかわらず、(図-4 参照) 図-6 に示されるように濃度除去率が零になり、コロイドの電位が(+)になると言う事⁷⁾ 実は、加水分解生成物の効果が大であることを示すものと考えられる。丹保⁷⁾ karfman 等は、boy droxyd Sol は撰択的吸着の基礎として役立つものであるが、PH=4 以下となると、アルミナフロックの溶解性が増大し、この基礎の消失により、粒土ミセルのみもとの状態にもどるために沈澱除去率が低下するのであると述べている。

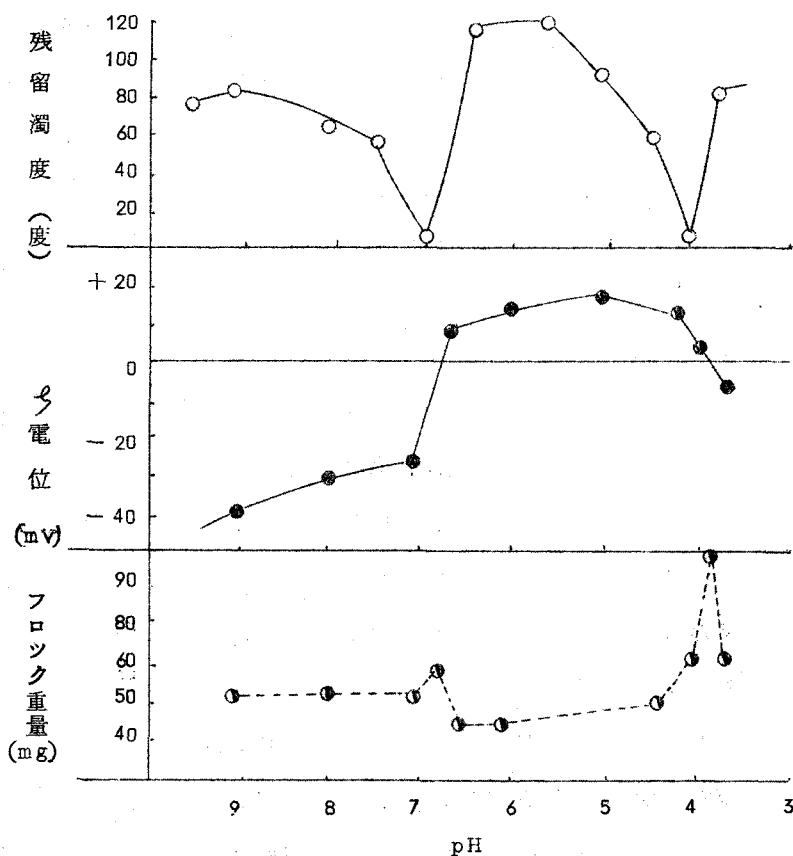


図 - 6

4. アルカリ度

硫酸バンドは、水中のアルカリ成分と反応して、水中の不純物を機械的に除去するフロク性沈澱物を形成する。⁸⁾³⁵⁾ その反応は、単に酸の滴定で決定されるような、アルカリ度によるものではない可能性はあるが、¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ 一般につぎのように示される。 $Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2$ 、すなわち、水中のアルカリ成分の量が、凝集剤の加水分解生成物の量を規制することになる。したがって、アルカリ成分の量によって著しく、浄化が規制され、実際に、適当なアルカリ成分が存在しなければ凝集が生起しないことになる。¹³⁾ Baylis²⁵⁾ は地表水の凝集実験から、良好な凝集は、アルカリ度がわずかに残留しているところで生起していると述べている。したがって、アルカリ度が極めて低い水进行处理の場合には、アルカリ度の添加が必要になる。¹¹⁾²³⁾ しかし、アルカリ度がほとんど存在しない水でも、アルギン酸⁴⁾ソーダ、³⁾⁶⁾ ケイ酸を添加すれば凝集がおこることもある。

一般に、系のアルカリ度が増大していくにつれて、凝集剤の必要量は増大する。³⁾⁵⁾¹³⁾²⁴⁾ (図-7 参照)⁵⁾

炭酸塩と重炭酸塩とは、凝集剤の加水分解の際に生ずる H^+ と反応するところいわゆる、緩衝作用を有するが、筆者等の実験では、 $PH=6.5$ 付近に高い緩衝作用があることが示されている。したがって、系のアルカリ度が増大すれば、凝集に必要な硫酸バンド量が増大する結果、加水分解生成物が¹⁶⁾増大し、高アルカリ度の水は、低アルカリ度の水より濁度除去率が¹⁸⁾増大することになる。(図-7 参照)

次に、アルカリ成分が低濃度のときには、 $PH=7$ および 4 を中心としたところに2つの凝集帯が形成されるが、高濃度になってくると、2つの凝集帯が1つになり、 $PH=3\sim9$ の広い PH 範囲に凝集が生起するようになる。

(図-7 参照)

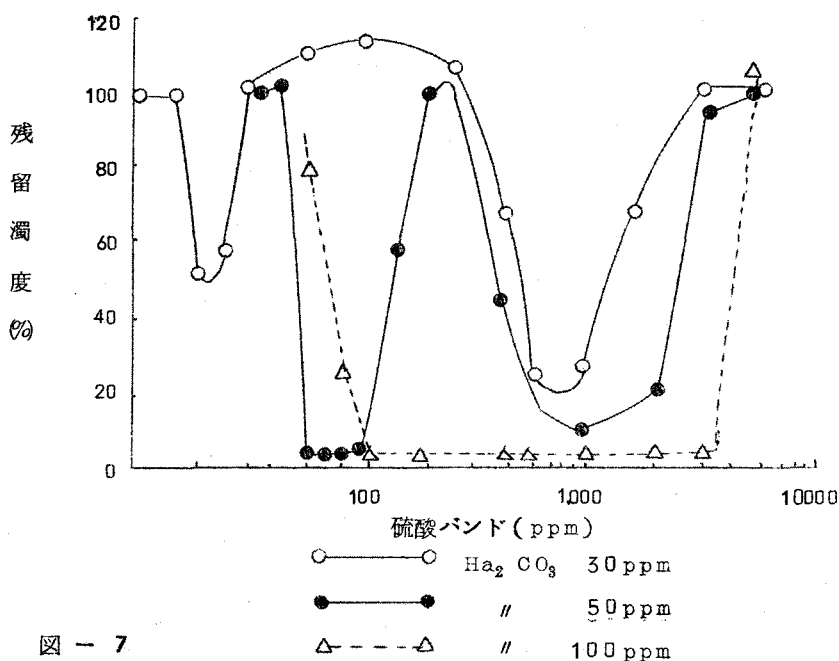


図 - 7

13) Langelier は、アルカリ度を一定にして、系の粘土のイオン交換容量を高くして行くと、同じような傾向が現われると述べている。Kanfman⁸⁾ は系のアルカリ度とイオン交換容量との間に一定の関係があることを示している。

2つの凝集帯から1つの凝集帯を形成する傾向は、系の内に存在しているアルカリ成分により著しく異なってくる。⁵⁾ 3つのアルカリ度のイオン型である、 OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} の三者のうち、 OH^- は NaOH として30ppm, CO_3^{2-} は Na_2CO_3 として100ppmで一つの凝集式を形成するが、 HCO_3^- は、 NaHCO_3 として100ppm存在しても一つにならない。この効果の機構については、まだ十分な考察がなされていないが、アルカリ成分の反応性、および、緩衝容量と関係があるものと推察される。

参 考 文 献

- 1) 松本順一郎：“下水及び汚泥の薬品凝集処理について”水処理技術。
v 1, № 5 5
- 2) 松本順一郎，中村文雄：“放射性廃液処理に関する実験的研究第3報”
空気調和衛生工学，第37巻 2号，102(1963)
- 3) 松本順一郎，中村文雄：“用水処理における凝集補助剤使用に関する実験的研究”工業用水，61, 16, (1963)
- 4) 松本順一郎，中村文雄：“用水処理における凝集補助剤使用に関する実験的研究第2報”(投稿中)
- 5) 松本順一郎，中村文雄：“水処理における凝集剤使用に関する研究”土木学会第20回年次学術講演会概要集，第Ⅱ部 (1965)
- 6) 大蔵 武：“水酸化アルミニウムの凝集に対する共存物の影響”工業用水，52, 32, (1963)
- 7) 丹保憲仁：“水処理における凝集機構の基礎的研究(Ⅳ)”水道協会雑誌。
№ 365, 25, (1965)
- 8) Kaufman, W. J. : “Colloid chemistry in water Treatment”
USAEC, NYO-1571 (1951)
- 9) Black, A. P. : “Basic Mechanism of flocculation in the
clarification of Turbid water” Jour. AWWA 52,
492, (1960)
- 10) Black, A. P. : “Electrophoretic studies of Turbidity Removal by Coagulation with Aluminum sulfate”
Jour. AWWA 53, 438. (1961)
- 11) Black, A. P. : “Electrophoretic studies of Coagulation
for Removal of organic color” Jour. AWWA 53, 589.
(1961)

- 12) Black, A. P. : "Electrophoretic studies of Coagulation and flocculation of River sediment with Aluminum Sulfate" Jour. AWWA 57. 354, (1965)
- 13) Langelier, W. F. : "Mechanism of flocculation in the clarification of turbid water" Jour. AWWA 51. 163, (1949)
- 14) Langelier, W. F. : "Flocculation phenomena in Turbid water Clarification" ASCE Proceeding 78. (1952)
- 15) Langelier, W. F. : "Coagulation of water with Alum by prolonged Agitation. Eng. N. R. 86. 924. (1925)
- 16) Stumm, W. : "Chemical aspect of Coagulation" AWWA 54. 971. (1962)
- 17) Cohen, J. M. : "Natural and Synthetic polyelectrolytes as Coagulant aids" AWWA 50. 463. (1958)
- 18) Kim, W. : "Cation exchange Capacity and PH in the Coagulation process" AWWA 57. 327. (1965)
- 19) Hopkins, E. S. : "Composition of Alum floc in mixing Basin" AWWA 18. 405. (1924)
- 20) Comp. T. R. : "Effect of Temperature on the Rate of flocc formation" AWWA 32. 1913. (1940)
- 21) Matyevic, E. : "Determination of metal ion hydrolysis by Coagulation" Jour. Poly chem. 65. 826. (1961)
- 22) Pilopovich, J. B. : "Electrophoretic Studies of water Coagulation" AWWA 50. 1467. (1958)
- 23) Hatfield, W. : "Hydrogen ; on concentration and Soluble Alum ion in filter plants effluents"

AWWA 16. 554. (1924)

- 24) Burdick, C. H. : "Experiment in Application of Alum in Coagulation. WW Eng. 1629(1929)
- 25) Baylis, J. R. : "The use of Acid in water purification and Importance of Hydrogen ion Concentration. AWWA 15. 365. (1923)
- 26) Bedford : Effect of Hydrogen ion Concentration of the flocculation Value of chromic acid and Alum oxide" Am. Chem. Soc. 55. 3953. (1933)
- 27) Catlet. : "Optimum Hydrogen ion concentration for Coagulation of Various waters" AWWA 16. 887. (1924)
- 28) Nalite, A. G. : "Floc formation Studies in water purification" Ind. Eng. Cham. 25. 1110. (1933)
- 29) Larson, T. E. : "Sign of the charge on colloidal particle of Hydrous Alumina" Ind. Eng. cham. 32. 132. (1940)
- 30) Groham, R. P. : "The Reactivity of hydrous Alumina toward acid" J. am Cham Soc 69. 816. (1947)
- 31) Helmholty : "Effect of PH on flocculation of Ferric-oxid Sol" J. am cham Soc. 53. 49. (1931)
- 32) Peterson, B. H. : "Effect of Salt on the Rate of Coagulation and optimum precipitation of Alum floc" Ind. Eng Cham. 20. 51. (1928)
- 33) Bartow, E. : "Formation of floc by Aluminum Sulfate" Ind Eng Cham. 25. 811. (1933)

- 34) The Univ. of Michigan : "Coagulation of water for filtration" Continued Education Service.
- 35) Sawyer, C. N. : "Chemistry for sanitary Engineers "
- Megraw-Hill Book, Company.