

(8) 汙材の界面動電位の測定と汙過におよぼす影響

京都大学工学部 ○尾崎 博明

〃 北尾 高嶺

〃 寺島 泰

1. はじめに

清澄汙過に関する研究は多くの角度から行われているが、汙過現象に関与する因子はさまざまであり、それらが複雑に影響を及ぼしあっているため、数多くの問題が未解明のまま残されている。なかでも、懸濁粒子の汙材への付着機構に関しては、懸濁粒子と汙材の双方の電気化学的な表面性質がそれに関与する一因子と考えられ、界面化学的な手法を用いて汙過現象の解明が試みられている。しかし、界面化学自体が未確立な分野であることもあって、十分な知見が得られていないのが現状である。粒子の界面化学的な性質を定量的に表示する尺度として電気化学的な特性が、とくにそれらのうちで実測可能な指標としてゼータ (ζ) 電位が多用されている。しかしながら、懸濁粒子についてはともかく、汙材の ζ 電位については未だ測定法が確立されているとはいえず、現象を解明するうえで大きな障害となっている。こういった状況を背景に、本研究では流動電位測定装置に工夫を加え、測定条件等の測定法自体に関する検討を加えたうえ、実際に砂やガラスビーズ等の ζ 電位の測定を試みた。そのさい、 ζ 電位の値に変化をもたらすような表面処理を行った砂の ζ 電位も測定し、測定結果の妥当性について、行った表面処理の内容から予想される変化との斉合性に基づいた考察を加えた。また、それによって汙材の ζ 電位の人為的調節を可能とする手法をさぐり、さらに、そういった表面性質を変化させた汙材を含めた各種汙材とカオリン懸濁液とを用いた清澄汙過実験を行い、汙材の ζ 電位が汙過効率におよぼす影響について考察した。

2. 汙材の界面動電位の測定

2-1. 流動電位測定装置および測定法の検討

従来、汙材の界面動電位の測定については一応流動電位法による測定が試みられているものの、電気泳動法による懸濁粒子の測定と比較して研究例が少ない。若干報告されているものについても測定条件に統一性を欠いたり、測定条件の明示がない例も多い。本研究では電極として金製網電極および銀一塩化銀電極と塩橋(寒天橋)を用いた2種の流動電位測定装置を試作し、両者の比較を行うとともに、pH、電解質濃度等の外部条件や充填層厚さ等を変化させて汙材(500~590 μ のガラスビーズ)の ζ 電位を測定することにより、まずこういった諸条件が流動電位に与える影響について検討を行い、流動電位法自体の確立をめざした。

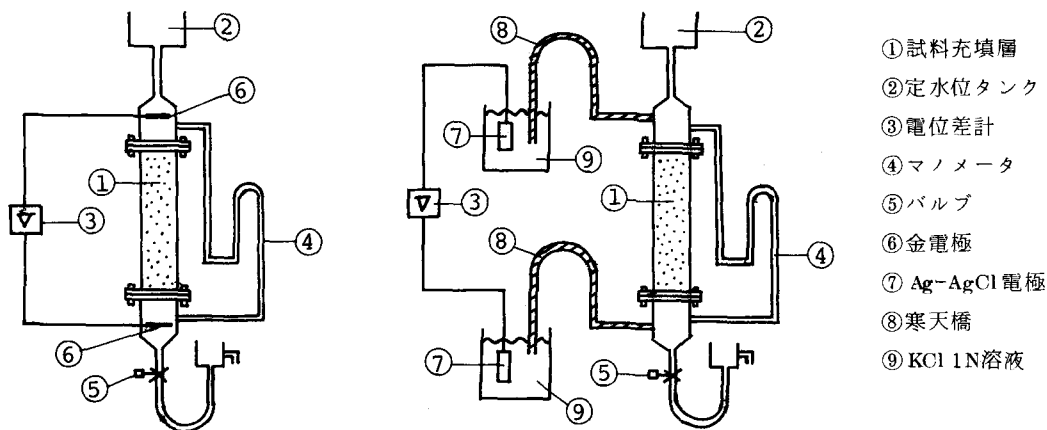


図-1. A. 流動電位測定装置(装置A) 図-1. B. 流動電位測定装置(装置B)

(1) 測定装置および方法

用いた2種の流動電位測定装置の概略図を図-1.A(装置A)と図-1.B(装置B)に示す。装置A¹⁾は試料充填部の径が30mm、長さ200mmの透明アクリル製で、網状の金電極をそれぞれ充填層の両端から少し離して設置しており、入力抵抗の大きい(20M Ω)電位差計に接続されている。装置Bは装置Aと大略は同じであるが、電極にはAg-AgCl(板状)を用い、装置本体から分離して塩橋(寒天橋)²⁾によって接続されている。寒天橋は通常水100g中にKCl7.4g、寒天3gを溶解させたものを、安定化させるため20日間蒸留水中に浸漬したのち使用した。加圧は水頭差で行い、測定中に圧力変動がないように定水位槽を設置するとともに流出口も定水位になるように工夫した。また、圧力損失は閉管式マンメータによって測定した。測定条件は特に明示しないかぎり、充填層厚さ15cm、空隙率37%、電解質溶液(KCl)濃度 5×10^{-4} mol/l、pH5.8等とし、またこれらのうち一条件のみを変化させて ζ 電位を測定し、各条件が ζ 電位におよぼす影響を検討した。試料には20% HClによって洗浄したガラスビーズを用い、装置は通常装置Aによった。圧力損失のはば10cm水柱間隔ごとに流動電位の測定を行い、流動電位と圧力損失との測定結果からつぎのHelmholz-Smoluchowskiの式を実用単位に換算して ζ 電位を算出した。

$$\zeta = 4\pi\eta KE / (DP) \quad (1)$$

ここで、 ζ ；ゼータ電位、E；流動電位、P；圧力損失、K；電導度、 η ；粘性係数、D；誘電率、(単位はCGS)。

(2) 測定結果および検討

1) 電極 2種の装置を用いた流動電位の測定結果の1例を図-2に示す。(1)式において η 、Kは一定であるから、EとPの関係は直線になるはずである。両装置とも測定した圧力損失の範囲では相関係数0.999以上のきわめて高い直線性が認められ、かつ再現性も高く(誤差0~10%程度)、(1)式の適用は十分妥当であった。図-2の二直線が必ずしも原点を通らない理由は電極の表面状態に差があり、それぞれ固有の電位をもつためと思われる。なお、両直線の傾きが約2倍異なるのは、KCl濃度が異なる(装置Aでは 2.5×10^{-4} mol/l、装置Bでは 5×10^{-4} mol/l)ためである。 ζ 電位を算出すると表-1に示すように電極の相違による ζ 電位の変化はあまりみられず、ガラスビーズと砂(酸洗い)の ζ 電位の値も傾向的には妥当である。酸洗いたした砂に関しては、粉砕したのち湯煎した試料³⁾の ζ 電位を顕微鏡電気泳動法により測定したところ、約-50mVの値を得た。流動電位法による値より約20mV低い値となったが、これは粉砕により砂の新しい面が形成されたためと推察され、この結果も当然といえる。したがって、本研究で用いた流動電位測定装置による測定値は、この面からも妥当であると考えられる。

なお、前記のように両電極を用いた汙材の ζ 電位の値はほぼ一致したが、電位差計の応答には顕著な差が認められた。すなわち、装置A(金電極)を用いた場合は電位差計の応答特性から流動電位が安定している場合のみ測定が可能であった。一方、装置B(Ag-AgCl電極)では、経時的な流動電位の変化の追跡が可能であった。これは電極の特性によるものと思われるが、一般的にいて後者の方が使用しやすい。

Ag-AgCl電極と塩橋を用いた流動電位測定装置は、汉材のような粒径の大きな対象についての測定例は筆者の知る限り皆無である。しかしなが

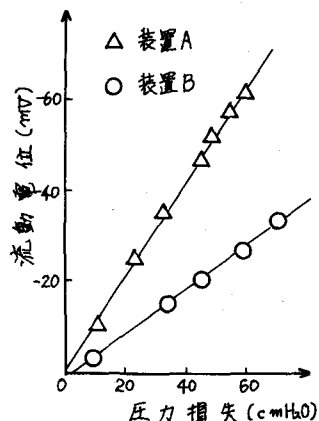


図-2. 圧力損失と流動電位の関係

表-1. 電極の種類と ζ 電位

汉 材	ζ 電位 (mV)	
	金電極	塩 橋
ガラスビーズ	-52.5	-54.1
砂(酸洗い)	-30.5	-33.0

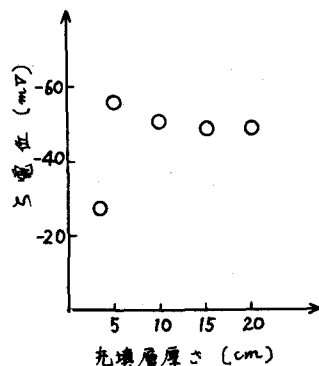


図-3. 充填層厚さと ζ 電位

ら、電極自体の精度がすぐれているうえ流れの影響もうけず、流動電位の経時変化を追跡しやすいという利点を持ち、装置としては非常に有望であると思われる。

2) 充填層厚さ 充填層厚さを変化させて電位を測定したところ、図-3に示すように充填層厚さが5 cm以下で電位の値が急激に減少したが、それ以上では安定した測定値が得られた。変化を生ずる厚さは試料の粒径とも関係するが、ある程度の厚さ以下では完全な層流状態となっていなかったり、試料が十分固定されないといった状況を生じ、層流を前提としている(1)式が適用不可能となるためと推察される。なお本実験には装置Aを用いた。(以下同様)

3) 電解質濃度 電解質としてはKClを用いたが、図-4に示すように電位の絶対値は約 10^{-4} mol/l の濃度で最大値を示した。これはGaudin⁴⁾らが石英を用いて得た結果とはほぼ一致しているが、 10^{-4} mol/l 以下の領域では表面電導が影響し、 10^{-4} mol/l 以上の領域では電気二重層の拡散部分が圧縮されるためと思われる。すなわち、図-4における電解質濃度による電位の変化は、 10^{-4} mol/l 以下では、正しい電位の測定が行われていないことを意味するのに対して、 10^{-4} mol/l 以上では汭材の電位が実際に変化した結果を表わしている。ゆえに図-4の結果により、通常の電位の測定時の電解質濃度としては表面電導がなく、かつ流動電位を測定しやすい $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ を選択した。

4) pH KClを含む電解質溶液の電導度が約 $130 \mu\text{S/cm}$ 、pHが3.6~10の範囲になるように、HClおよびKOHでpH調整を行い、電位を測定した。結果を図-5に示す。電位の絶対値はpHの減少とともに減少傾向を示している。電位のpHによる変化は一般的にみられる現象であるが、水素イオンが試料の電位決定イオンであることによってい

る。

5) 粒径 表-2に示すように測定した範囲では粒径の電位におよぼす影響は認められなかった。

2-2. 汭材の電位の測定

(1) 測定条件および汭材

前節における測定条件の検討から、測定値の安定性と再現性が最良と思われるつぎの条件下で各種汭材の電位を測定した。・KCl濃度： $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ・充填層厚さ：15 cm。・汭材粒径、500~590 μ 、なお、pHは使用した蒸留水の関係から5.3となった。

測定に供した汭材としては、自然砂、酸洗い砂、アンスラサイト等や、酸洗いた砂を界面活性剤やポリマーの水溶液(各300ppm)に浸漬、振盪(以下これを前処理と称す)したものを用いた。酸洗いは20% HClにより行い、酸洗いを行わない場合は蒸留水によって洗浄した。使用した流動電位測定装置はおもに装置Aであるが、電位が経時変化を示す自然砂については装置Bを用いた。

(2) 測定結果および考察

各種汭材の電位の測定値を表-3に示す。予想されるように、自然砂の電位の値(-9.4 mV)は酸洗いた砂のそれ(-30.5 mV)より高い値を示した。たとえば Ives¹⁾は、 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ KCl 溶液中でそれぞれ-17 mV、

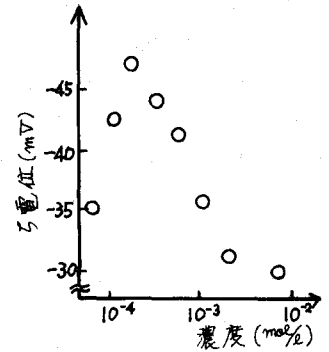


図-4. 電解質濃度と電位

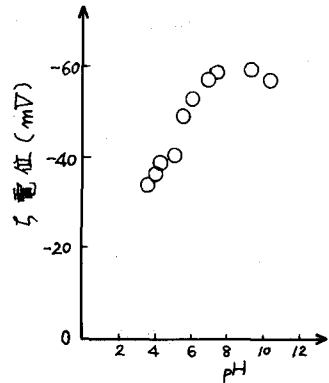


図-5. pHと電位

表-2. 汭材の粒径と電位

汭 材	粒 径 (μ)	電位 (mV)
砂 (酸洗い)	297 ~ 420	-30.0
	500 ~ 590	-30.5
	840 ~ 980	-30.2

表-3. 各種汭材の電位

汭 材	電位 (mV)
ガラスビーズ	-52.5
石 英 砂	-58.9
アンスラサイト	-36.6
自 然 砂	-9.4
酸洗いた砂	-30.5

-27mV の値を得ており、同傾向を示している。酸洗い後の HCl 溶液中からは数十 ppm の Fe, Mn 等が検出された。このことから酸洗いを行うと、 ζ 電位を高める作用をされる砂表面の金属酸化物、あるいは水酸化物が洗い流され、その結果、酸洗いたした砂の ζ 電位が低下するものと考えられる。ガラスビーズや石英砂には、こういった不純物の付着はさらに少ないと思われる、-50mV 以下という低い測定値も当然の値といえる。これらの測定値は他の研

究者の報告と比較して必ずしも一致していないものもあるが、定性的傾向には類似性を認めるとともに、その大小関係も予想される傾向と合致し、さらに前記の粉砕した酸洗いをした砂の電気泳動法による測定値とも比較、検討すると、本研究で得た測定値は妥当なものと考えられる。

また表-4 に、酸洗いたした砂の前処理に用いた各種界面活性剤等と、それらによって前処理した砂の ζ 電位の測定値とを示す。陰イオン性界面活性剤で前処理した砂は前処理しない砂（酸洗いたした砂）よりも ζ 電位の値は低下し、一方、陽イオン性の界面活性剤およびポリマーでは逆に上昇し、とくに後者では強く反転した。前者によって符号が反転するまでに到らなかったのは、砂との吸、脱着力の強弱との関連によるものと推察される。

以上により、これらの界面活性剤およびポリマーは砂の ζ 電位を変化させる能力があることが明らかとなった。また、非イオン性および両性界面活性剤では ζ 電位の変化はほとんどみられなかったが、当然の結果といえる。なお、以上の結果はイオンの特異吸着によって説明が可能であるが、前処理物質の吸着量と ζ 電位の変化量とに関しては検討しなかった。

3. 清澄汙過実験

数種の異なった汙材、あるいはそれらに前処理を施したものをを用いてカオリン懸濁液の清澄汙過を行い、汙過効率を比較、検討した。その主目的は汙材の表面性質が汙過効率におよぼす影響について考察、評価することである。したがって、実験にあたっては汙材の表面性質以外の諸条件はできるだけ同一にするように配慮した。

(1) 実験装置および実験条件

実験は充分攪拌、混合したカオリン懸濁液をヘッドタンクに導き、そこから汙過筒へ流下させる方式による。汙過筒は直径 30mm、充填部長さ 50mm のアクリル製を用いた。

懸濁粒子には半井化学社製のカオリン（カオリン A）と米国 Fisher 社製の酸洗いたしたカオリン（カオリン B）を用いたが、粒径の大きい部分を除去するため、その懸濁液を特製ふるい（ステンレス製 600mesh）によって吸引汙過した。この操作によりカオリン粒子の大きさはほぼ 20 μ 以下になった。なお、カオリンの粒径はコールターカウンターによって測定した。実験に用いた懸濁液は、蒸留水に上記のカオリンを約 20 ppm になるように添加し、さらに KCl を 5×10^{-4} mol/l 加えて調整した。なお、カオリンの ζ 電位を電気泳動法で測定したところ、カオリン A は -23.7 mV、カオリン B は -31.1 mV であった。

汙材には自然砂等の各種汙材や、酸洗いたした砂を界面活性剤やポリマー水溶液（各 300ppm）に浸漬し、蒸留水で軽く洗浄したものをを用いた。界面活性剤等は前出のものと同様であるが、さらに Di-Octyl Sulfosuccinic Acid Sodium Salt (DSA…陰イオン性) を加えた。

実験は表-5 に示す各汙材を用いて、Run 1～8、Run 12～14 についてはカオリン A を、Run 9～11 についてはカオリン B を懸濁質として使用し、つぎのような条件で行った。・温度：19 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C、・汙速：180 $\frac{ml}{min}$

表-4. 前処理による ζ 電位の変化

前処理に用いた物質	ζ 電位 (mV)
なし	-30.5
Cetyltrimethylammonium Chlorid (+) (CTA)	-15.2
Ethyleneimine (+)	+28.0
Polyoxyethylene Lauryl Alcohol Ether (X) (Brij)	-33.1
Laurylbenzen Sulfonic Acid Na Salt (-) (LBS)	-46.0
Lauryldimethyl Betaine ($\pm$)	-29.2

(+)陽イオン性 (-)陰イオン性 (X)非イオン性 ($\pm$)両性

。 汚層厚さ：5 cm，。 汚材粒径：840～980 μ (Run 1～11)，500～590 μ (Run 12～14)，。 空隙率48 % (Run 1～11)，39 % (Run 12～14)。なお，実験中の測定項目は圧力損失と懸濁粒子の入口濃度(C_i)，出口濃度(C_o)であるが，前者は閉管式マノメータにより，後者は積分球式濁度計によった。また，汚材径を比較的大きくしたのは，ふるい効果等による懸濁粒子の捕捉量をできるだけ抑制するためである。

(2) 実験結果および考察

汚材の表面性質等が汚過効率におよぼす影響を定量的に表現するために，初期汚過係数による比較と比捕集量による比較の2方法を用いることとした。初期汚過係数 λ_o は， $-\frac{\partial C_o}{\partial L} = \lambda_o C$ であらわされる岩崎の式より導いた(2)式により，また比捕集量 λ は物質収支式より導いた(3)式により求めた。

$$\lambda_o = -(1/L) \ln(C_o/C_i) \quad (2)$$

$$\bar{\sigma} = (U_o C_i L) \int_0^t (1 - C_o/C_i) dt \quad (3)$$

ここで，L；汚層厚さ， U_o ；近より速度，t；汚過継続時間，である。 σ ， λ_o の上に記した符号 $\bar{\sigma}$ は σ ， λ_o の双方とも汚層内分布をもつので，汚層全体の平均値であることを示す。

表-5に各実験の初期汚過係数の値を示す。また，Run 1～8について，単位面積あたりの懸濁粒子流入量と比捕集量との関係を図-6に示す。

図-6において，Run 1(自然砂)とRun 2(酸洗いた砂)を比較すると，前者の方が比捕集量 $\bar{\sigma}$ の値が大きい。同様に，Run 1あるいはRun 1，Run 2とRun 3，Run 6とを比較するとあとの2者の方が $\bar{\sigma}$ は大である。これを表-3，表-4の汚材の ζ 電位の値と比較すると，この値がプラスの値をとるかあるいはプラスの値に近い方が $\bar{\sigma}$ が大きくなっていることがわかる。同様のことを初期汚過係数によって比較したのが図-7である。やはり，汚材の ζ 電位がプラス側にかたよる方が λ_o の値は大きくなっている。これは汚材の ζ 電位がプラス側にかたよる方が，負に帯電しているカオリンの付着に有利であるためと思われる。⁵⁾

一方，Run 4のように自然砂を陰イオン性界面活性剤で処理した場合はRun 1(自然砂)と比較して $\bar{\sigma}$ の値は若干小さくなったが，Run 8のように酸洗いた砂を陰イオン性界面活性剤により前処理した場合はあまり変化が認められなかった。これはある程度強く負に帯電した汚材には前処理段階で陰イオン性の界面活性剤が吸着されにくいためと思われる。またRun 5(非イオン性，自然砂を前処理)，Run 7(両性，酸洗いた砂を前処理)については前処理の効果は認められず， ζ 電位測定の結果と良好な対応を示した。

また，カオリンBの懸濁液にピロリン酸ナトリウム($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$)を約20 ppmだけ添加し，リン酸塩の影響を調べたところ図-8に示すような結果を得た。

表-5. 用いた汚材と初期汚過係数(λ_o)の値

Run	汚材の種類	$\lambda_o(1/cm)$
1	自然砂	0.046
2	酸洗いた砂	0.028
3	酸洗いた砂をCTA(+)で前処理	0.089
4	自然砂をLBS(-)で前処理	0.030
5	自然砂をBrijexで前処理	0.049
6	酸洗いた砂をEthyleneimine(+)で前処理	0.108
7	酸洗いた砂をLDB(+)で前処理	0.028
8	酸洗いた砂をDSA(-)で前処理	0.026
9	自然砂	0.089
10	自然砂	0.008
11	酸洗いた砂をCTA(+)で前処理	0.004
12	ガラスビーズ	0.045
13	石英砂	0.065
14	自然砂	0.075

Run10,11の懸濁液にはピロリン酸Naを添加，()内記号は表-4と同じ

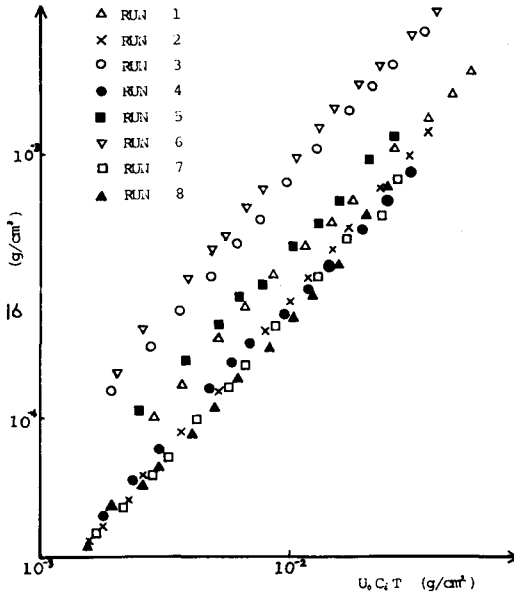


図-6. 単位面積あたりの懸濁粒子流入量と比捕集量の関係

ピロリン酸ナトリウムを添加した Run10では無添加のRun 9と比較して極端に比捕集量が低下し、 λ_0 の値も1桁小さい値となった。コールターカウンターにより原水中のカオリンの粒度分布を測定すると、ピロリン酸ナトリウムを添加した場合は図-9のように粒径の小さい方にかたよっていた。したがって、リン酸塩を加えた場合の汙過効率の低下を粒子等の ζ 電位で説明することは必ずしも妥当ではなく、実際は粒子径の変化がかなり寄与しているものと推察される。また、図-6の場合と同様に、酸洗いたした砂を陽イオン性界面活性剤で前処理したRun 11では比捕集量は増加した。

このほか、汙材としてガラスビーズや石英砂を用いて同様の実験を行ったが、自然砂と比較すると $\bar{\sigma}$ の値はガラスビーズが一番小さく、他の二者にはあまり相違がなかった。この結果は、初期汙過係数や比捕集量が汙材の ζ 電位のみでは完全に説明できず、むしろ、形状や粗さなどの物理的な表面性質にも大きく依存することを示すものである。

4. まとめ

汙材の ζ 電位の測定法の確立をめざし、かつ実測するとともに、汙材の ζ 電位が汙過効率におよぼす影響を明らかにする目的で実験をすすめ、以下の様な知見を得た。

- 1) 流動電位法によって汙材の ζ 電位を実測し、安定性と再現性の高い値を得るとともに、その値は予想される傾向と一致した。
- 2) 流動電位測定装置の電極部には、金電極を用いるよりAg-AgCl電極(塩橋)を用いる方が ζ 電位の経時変化等の追跡に有利である。
- 3) 界面活性剤やポリマーによる処理は砂の ζ 電位を変化させる。変化の傾向はそれらのイオン性に対応する。
- 4) 汙材の電気化学的な表面性質が汙過効率に影響をおよぼすことが一部の例外を除いて明らかとなった。
- 5) 汙過効率の変化は汙材の ζ 電位の値から予測される結果とはほぼ定性的に一致した。
- 6) 汙過効率は汙材の物理的な表面性質にも依存する。

今後の課題として、 ζ 電位測定装置や測定条件のさらに詳細な検討や、 ζ 電位と汙過効率との定量的な関係づけを行う必要がある。

最後に、本研究遂行に当り有益な助言を賜った、岡山大学工学部、田里伊佐雄助教授に深謝致します。

〔参考文献〕 1) Ives, K.J., Proc. Soc. Wat. Treatm. Exm., 5, 93(1966).

2) 吉沢四郎, 電気化学実験法, いずみ書房(1964).

3) 篠原ら, 水道協会雑誌, NO. 492, 9(S50).

4) Gaudin et. al., Min. Eng. 7, 66(1955).

5) Loganathan et. al., 6, 336(1975).

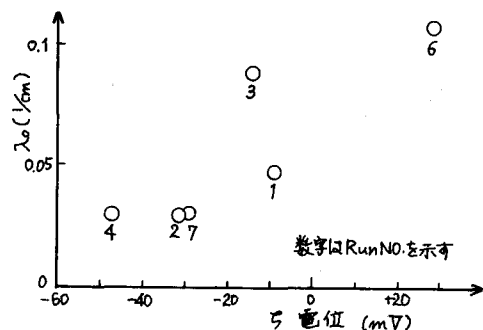


図-7. 汙材の ζ 電位が初期汙過係数におよぼす影響

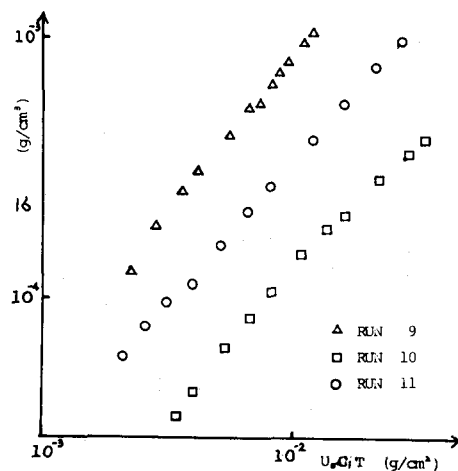


図-8. 単位面積あたりの懸濁粒子流入量と比捕集量の関係

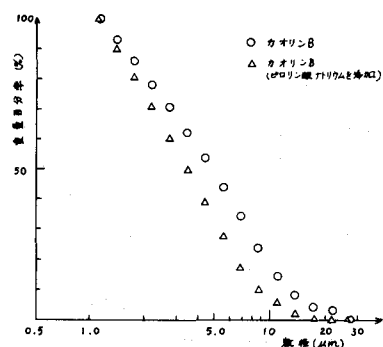


図-9. カオリンの累積分布曲線