

1 はじめに

筆者らは、先に重合ケイ酸を主体とした新しい無機高分子凝集剤を提案するとともに、金属による荷電中和と重合ケイ酸の架橋作用が相乗して凝集に作用し、カオリン等の懸濁粒子についてはベレット凝集が可能なことやフミン酸等の微コロイドに対しても高い凝集性能を示すこと等を報告した¹⁾。さらに、分子量分画や電気泳動実験などを実施して平均分子量が 10^5 オーダーであることや常用の凝集pH領域でカチオンとして作用する事等を明らかにし、凝集フロックのゼータ電位を測定してその凝集機構を検討した^{2), 3)}。実用的な観点からは、輸送や貯蔵、注入等の面で有効成分濃度をできるだけ高めることが重要であるが、有効成分濃度の向上はゲル化時間の短縮につながり、既報の調製方法では限界があった。

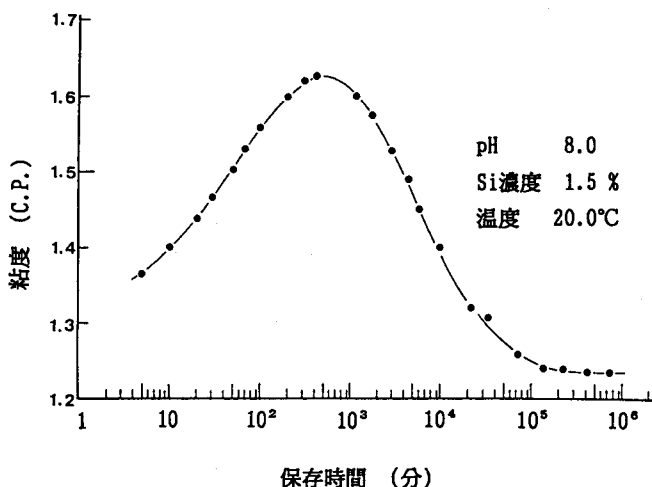
そこで本研究では、有効成分濃度の向上と保存安定性の改善を目的とした検討を行い、中性から弱アルカリに至るpH領域でのケイ酸の重合過程を長時間追跡した結果、高度に重合したケイ酸が更に安定に存在する条件を見いだした。この条件で調製した凝集剤は、有効成分濃度の向上や保存安定性の向上に著しい改善をみることができ、閉鎖系水域で夏季に発生した藻類に対しても極めて高い処理効果が認められた。

2 中性から弱アルカリ性領域でのケイ酸の重合

ケイ酸モノマーの溶解度は溶液のpHにより大きく異なる。既報では¹⁾強酸性領域で高度に重合したケイ酸が安定に存在する事を示した。中性から弱アルカリ性のpH領域では、ナトリウムの存在下ではケイ酸は短時間でゲル化するが、ナトリウムが存在しない系ではケイ酸のゲル化時間は大幅に遅延される⁴⁾。そこで、中性から弱アルカリ性のpH領域でナトリウムが存在しない系でのケイ酸の重合過程の進行を追跡した。

市販水ガラス3号品(SiO_2 濃度28.5%、 Na_2O 濃度9.6%)を蒸留水で希釈し、 Si 濃度1.5%としたケイ酸溶液を、内径5cmのアクリル製濾過筒に充填した層厚30cmのH型陽イオン交換樹脂層を通過させた。このケイ酸溶液を1N-NaOHでpH8.0に調整して20°Cの恒温槽中に保存した。このケイ酸溶液を時間経過毎に分取し、その粘度をオストワルド粘度計で測定した。結果を【図～1】に示す。ケイ酸溶液の粘度は、pH調整後、急激に上昇するが、時間の経過とともに徐々に低下し、やがて一定の値となる。粘度が一定となったケイ酸の極限粘度数は0.29[100ml/g]で、平均分子量は約280,000[g/mol]であった。

次いで、同様の方法でナトリウムを除去した Si 濃度が2.0%および4.0%のケイ酸溶液を1N-NaOHでpH7.0から10.0に



【図～1】 弱アルカリ領域におけるケイ酸の重合過程

調整した。これをオートクレーブで温度120℃、ゲージ圧1kg/cm²の条件で30分間処理し、24時間放冷した。放冷後のケイ酸の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ法で測定した。結果を【図～2】に示す。濃度毎に異なる2本の直線で回帰でき、ケイ酸の重合度が濃度やpHを変数として調整できることを示している。

3 凝集剤の安定性

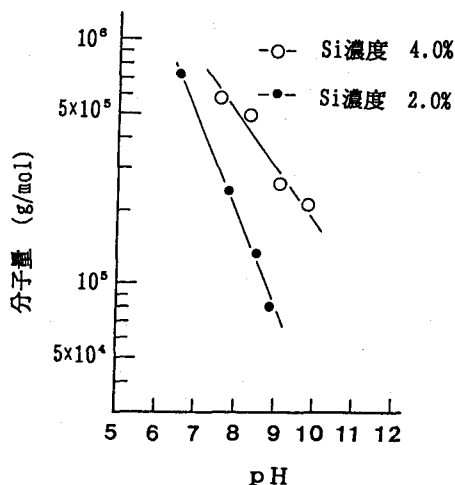
上述の結果に基づき、得られた極限粘度数0.37[100ml/g]の重合ケイ酸に塩化アルミニウムを溶解し、シリカとアルミニウムのモル比 (Si:Al) 3:1、有効成分濃度 (SiO₂+Al₂O₃) 10.0%のシリカ-アルミニウム系無機高分子凝集剤 (SIA-N) を調製した。同様に、塩化第2鉄を溶解して、モル比 (Si:Fe) 3:1、有効成分濃度 (SiO₂ + Fe₂O₃) 10.0%のシリカ-鉄系無機高分子凝集剤 (SIF-N) を調製した。

この様にして調製した無機高分子凝集剤の保存に対する安定性を、既報の凝集剤¹⁾と比較して検討した。既報の凝集剤は、水ガラス水溶液を塩酸で中和し、pH調整して安定化を図った極限粘度数0.36[100ml/g]の重合ケイ酸溶液に塩化アルミニウムあるいは塩化第2鉄を有効成分濃度 (SiO₂+Me₂O₃) 4.0%、モル比 (Si:Me) が3:1となるように溶解して調製し、それぞれ SIAおよび SIFとした。

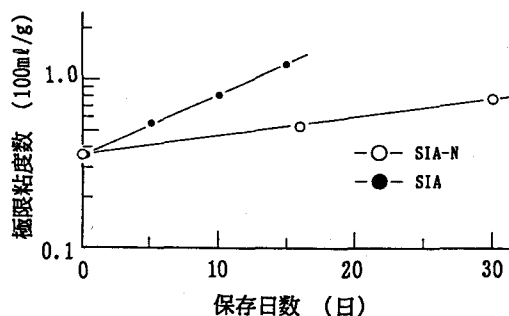
得られた4種の凝集剤を20℃の恒温槽に保存し、時間経過毎に分取し極限粘度数を測定した。結果を【図～3】および【図～4】に示す。本研究に基づき調製した重合ケイ酸を用いた凝集剤は、導入した金属がアルミニウム、鉄のいずれの場合も既報の凝集剤に比べ安定性が飛躍的に向上していることが確認できた。ちなみに、塩化第2鉄を導入したSIF-Nは、調製後2年半を経過した現在も安定に保存されており、凝集性能の劣化も認められない。

4 藻類の凝集

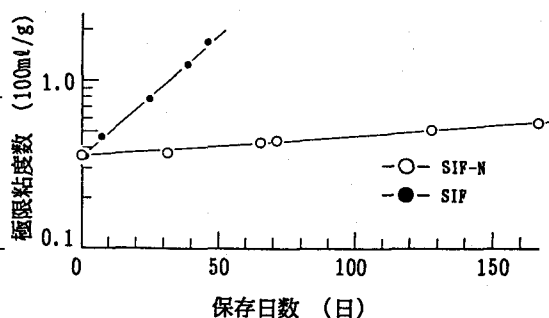
夏季に藻類が大量に発生した河口湖水を対象にジャーテストを行った。原水はpH 9.2、濁度10.0度、アルカリ度41.1 mg/l(as CaCO₃)、生物細胞数6.7×10⁴ Cell/mlであった。凝集剤には、硫酸アルミニウムと本研



【図～2】 重合ケイ酸の分子量



【図～3】 SIAの安定性



【図～4】 SIFの安定性

究によって得られたシリカと金属のモル比(Si:Me)が5:1のシリカーアルミ系(SIA-N-5)およびシリカー鉄系(SIF-N-5)無機高分子凝集剤を単独あるいは硫酸アルミニウムと併用して用いた。ジャーテストは120rpmの急速攪拌を1分、30rpmの緩速攪拌を5分間行い、5分間静置後の上澄水を採取して濁度、生物細胞数および藻類分布を測定した。濁度は周波数40KHzの超音波ホモジナイザーで5分間処理して積分球式濁度計で測定し、生物細胞数は次亜塩素酸ソーダを5%添加して5分間振盪した後、藻類分布はホルマリンを1%添加して固定した後、それぞれ顕微鏡下で計数した。

結果を【表～1】に示す。

【表～1】 藻類のジャーテスト

凝集剤および注入率 (mg/l as Me)				濁度 (度)	生物細胞 数 (Cell/ml)	藻類分布(コロニー/ml)				
凝集剤 1	注入率	凝集剤 2	注入率			藍藻類	緑藻類	珪藻類	鞭毛藻類他	計
—		—		10.0	6.7×10^4	875	1275	2475	175	4800
硫酸アルミニウム	3.0	—		0.6	2100	27	54	63	17	161
SIA-N-5	3.0	—		0.0	300	4	4	13	3	24
SIF-N-5	6.0	—		0.0	300	3	7	12	2	24
硫酸アルミニウム	2.0	—		1.6	5000	65	70	150	25	310
硫酸アルミニウム	2.0	SIA-N-5	0.5	0.1	500	6	15	20	5	46
硫酸アルミニウム	2.0	SIA-N-5	1.0	0.0	300	4	8	20	0	32
硫酸アルミニウム	2.0	SIF-N-5	1.0	0.1	500	7	18	20	3	48
硫酸アルミニウム	2.0	SIF-N-5	2.0	0.0	300	5	3	13	1	22

結果から明らかな様に、本研究に基づき調製した無機高分子凝集剤は、藻類の除去に極めて有効である事が認められる。また、使用に際しては、単独で用いて良好な処理効果が得られるほか、硫酸アルミニウムに僅かの量を併用しても処理効果を著しく向上させる事が確認できた。

5 おわりに

本報告では、高い有効成分濃度で長期間にわたって安定に保存できる重合ケイ酸を主体とした無機高分子凝集剤の新しい調製方法を提案した。得られた凝集剤によって、凝集の困難とされている藻類に対しても、高い処理効果を得ることができた。これ迄の一連の研究は、重合ケイ酸を主体とした無機高分子凝集剤が実用化の段階に至った事を示している。

引用文献

- 1) 長谷川孝雄、鬼塚卓也ほか、新しい無機高分子凝集剤、第25回衛生工学討論会講演集、pp.123～125
- 2) T.Hasegawa, K.Hashimoto, et al., Characteristics of metal-polysilicare coagulants, Wat. Sci. Tech. Vol. 23, Kyoto, pp. 1713～1722, 1991
- 3) 長谷川孝雄、鬼塚卓也ほか、新しい無機高分子凝集剤の研究(Ⅱ)、第41回全国水道研究発表会講演集 pp.287～289
- 4) Iler, R.K., The chemistry of silica, John Wiley & Sons Inc., New York, 1979