



Title	フロック形成におよぼす凝集条件について
Author(s)	丹保, 憲仁; 穂積, 準
Citation	衛生工学, 16, 37-47
Issue Date	1968-12
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/36196
Type	bulletin (article)
File Information	16_37-48.pdf



[Instructions for use](#)

フロック形成におよぼす凝集条件について

丹 保 憲 仁 *
穂 積 準 **

The Effects of Coagulation Conditions on the Floc Particle Growth

Norihito TAMBO
Hitoshi HOZUMI

It is the purpose of this study to investigate the effects of coagulant dosages and pH values of the system on the floc growth. By this study, it is revealed that the larger the average diameters of micro-flocculi are the better the floc growth. The average diameters of micro-flocculi are governed by such factors as the concentration and species of aluminum hydroxide complexes.

1. はじめに

現今の水処理方式中、最も多用されている凝集処理は、急速攪拌とフロック形成攪拌の2つの段階で行なわれる。急速攪拌の段階では短時間に強い攪拌を与えて添加薬品を均一に分散させて加水分解を一様に速やかに生じさせ、その結果生成した正コロイドと天然に存在している負コロイド粒子との間に界面電氣的反応を進行させ、粒子表面の電位（ゼータ電位）を下げ、粒子相互間の衝突合一を可能にする。この急速攪拌の段階では界面電氣的反応の終了と平行してフロック形成が一部進行してはば一様な微小フロックが形成される。次のフロック形成段階では、比較的弱い攪拌を与えて前段階で生成した微小フロック粒子相互間の衝突合一を促進し、固液分離の可能な大径にまで成長をうながす。

フロック形成段階におけるフロックの成長の基本式は次式で与えられる。

$$\frac{dn}{dt} = -24 \pi \beta \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu}} d^3 n^2 \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 n ; 単位体積当りのフロック個数 [1/cm³]

ϵ_0 ; 単位時間に単位体積中で失われる有効攪拌エネルギー [erg/cm³ sec]

μ ; 粘性係数 [g/cm³ sec]

β ; 比例定数

d ; フロックの直径 [cm]

フロック形成の初期においては、急速攪拌によって形成された微小フロック（初期粒子）同士の衝突によってまず2倍大粒子が形成され、次いで衝突合一の進行とともに3倍大粒子、4倍大粒子等々を形成する種々の大きさの粒子間の衝突合一が行なわれる。単位時間に単位体積当り生ずる i -倍粒子と j -倍粒子間の衝突は式-2で示される。

* 上水工学講座助教授 工博

** 大学院博士課程3年 工修

$$\begin{aligned} \frac{dn_{ij}}{dt} &= -24\pi\beta\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu}}\left(\frac{1}{2}d_i + \frac{1}{2}d_j\right)^3 n_i n_j \\ &= -3\pi\beta\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu}}d_1^3\left(i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}}\right)^3 n_i n_j \dots\dots\dots(2) \end{aligned}$$

ここで、 d_1 ; 微小フロックの直径 [cm]

d_i, d_j ; それぞれ、 i - 倍粒子、 j - 倍粒子の直径 [cm]

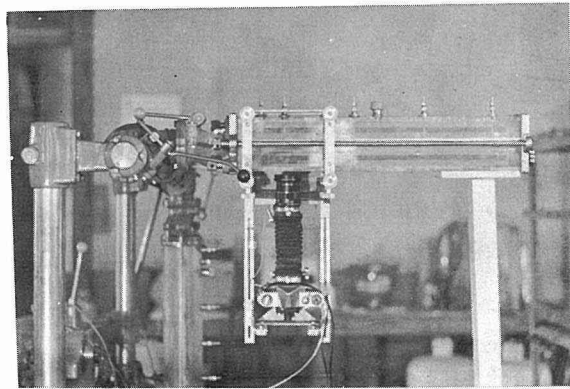
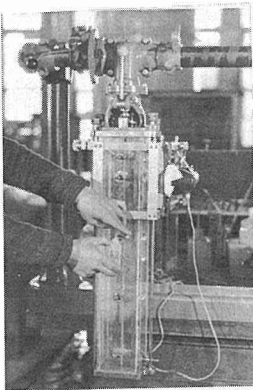
式一2から解るように、フロックの成長速度におよぼす微フロック径 d_1 の影響はその3乗に比例し、極めて大きな影響を次のフロック形成段階におよぼす。急速攪拌を終了した微フロックの大きさは、十分に攪拌継続時間が与えられたならば、急速攪拌下における強い剪断破壊力に対してフロックの結合を維持するフロックの強度によってきまってくる。この結合力（剪断破壊に対する抵抗力）は、原水の水質、凝集剤、フロック形成助剤の種類とその添加量、凝集系のpH等の凝集条件によって異なってくるものと考えられる。

そこで、筆者らは凝集剤として最も多用されている硫酸アルミニウムを用い、注入量および系のpHを変化させた実験を行ない、これらの凝集条件がフロック形成におよぼす影響を写真解析とピペット法による沈降分析によって検討した。

2. 実験装置, 方法

i. 実験装置

実験装置は写真1, 2に示すようなもので、1)反応沈降槽部, 2)フロック撮影装置からなっている。



反応沈降槽部：写真1のような北大衛生理学型ジャーテストに応用部品として角型反応沈降槽を取り付けたものである。角型反応沈降槽は、横断面が10cm×10cm、長さが60cmの亚克力樹脂製の角型槽である。槽中心に厚さ3mm、幅1cm、長さ50cmの2枚の攪拌翼を軸中心から3cmの位置に取り付けた攪拌軸が挿入されている。反応沈降槽の前面には注水、注薬用の口、空気流通用コックがあり、上端から10, 25, 40, 55cmの位置に沈降分析のための採水用コックが4個付されている。採水用コックには攪拌翼を損傷せずに槽の中心付近から採水ができるように、軟質ビニールチューブが内部に突出して付されている。また、反応沈降槽は目的に応じて水平および垂直位置に固定できるようになっている。

フロック撮影装置；フロック撮影装置はフロックの寸法および個数を知るための接写撮影を行なう

目的のもので、写真2に示すように、カメラ固定装置と撮影具からなっている。カメラ固定装置は軽量のアルミニウム材でつくられており、4個の締付け金具によって反応沈降槽に固定される。カメラはガイドによって反応沈降槽から任意の位置に固定できる。撮影具としてはアサヒペンタックスS3にベローズを介して55mm、F18のレンズを付したものをを用い、反応沈降槽背面の内側2cmのところにあるフロックを撮影するように調整した。焦点合せを正確にし、かつフロック寸法を知るために、内側2cmの位置に長さ10cmの目盛尺を固定して予備実験を行ない、フロック撮影の条件を予め設定した。運動中のフロックを明確に写すために反応沈降槽を暗幕で覆って外光を遮断し、ストロボライトの光を巾10mmのスリットを通して送り、高コントラストのミニコピーフィルムを用いて明瞭な写像をうるよう工夫した。フロックの寸法と単位体積当りの個数を求めるために現像したフィルムを投影機にかけて一定倍率に拡大投影した。平均的なフロック個数が得られるような位置に一定面積の紙片2枚置き、その紙片上に写しだされた明瞭なフロックについて一方向のフロックの寸法を測り、寸法の個数分布を求めた。測定したフロック個数は焦点深度を考慮して次式 n によって単位体積当りの個数に換算した。

$$n = \frac{\bar{n}}{A} \times \frac{1}{F}$$

ここで、 n ; 単位体積当りのフロック個数 [$1/cm^3$]

\bar{n} ; 2枚の紙片上に写しだされたフロック個数〔無次元〕

A ; 紙片2枚の合計面積 [cm^2]

F ; 同一撮影条件において求められた焦点深度 [cm]

ii. 実験方法

フロック形成攪拌中にフロックの上下方向の分級が行なわれないように、反応沈降槽を水平位置にしてフロック形成攪拌を行なった。沈降分析は攪拌終了後垂直位置に静置して行なわれた。予備実験の結果、反応沈降槽を水平にした状態でフロックが沈澱しない最低の攪拌速度が35rpmであったので、本実験ではフロック形成攪拌速度をすべて35rpmとした。

硫酸アルミニウム注入率、10, 20, 30, 50, 80ppmの各々について、通常の凝集処理のpH範囲であるpH7.0~8.0の間でpHを種々変化させて実験を行なった。高い硫酸アルミニウム注入率の場合には、pH7.0以下でもフロック形成が行なわれたが、フロックが下部に沈積し、pH7.0以下では実験が不可能であった。

個々の実験の手順は概略次のようである。①反応沈降槽を水平位置にした状態で蒸留水を5ℓ程度注入し、濁度が50ppmとなるように白陶土を加える。②アルカリ度を高めるため重炭酸ナトリウム ($NaHCO_3$) を50ppm加えた後、0.2規定の苛性ソーダ溶液を凝集剤添加後のpHが予期した値となるように加える。③注水、注薬用の口をしめて200rpmの急速攪拌を行なって完全に混和する。④その後、所定量の硫酸アルミニウムを注入し、再び蒸留水を加えて全量を6ℓとする。⑤手早く注水、注薬用の口および空気流通用コックを閉じ、写真撮影のための暗幕をかけ、200rpmの急速攪拌を10分間行なう。⑥急速攪拌後、直ちに变速して35rpmのフロック形成攪拌を60分間行なう。⑦フロック形成攪拌開始後30分までは5分間隔で、それ以後は10分間隔で写真撮影を行なう。⑧写真撮影が終了すると直ちに暗幕を外し、攪拌を続けつつ反応沈降槽を垂直位置に戻し、攪拌翼をとめて空気流通用コックを開き、沈降開始時の濁度測定用サンプルを15ccずつ各採水用コックよりとる。⑨以後、6, 12, 20, 30, 45, 60, 90, 120分静置時のサンプルを各採水口から採取する。採水を行なうたびに懸濁液表

面が低下し、各採水用コックの水深が変化するので、水深補正のために水表面低下を反応沈降槽の側面にとりつけた目盛尺でその都度読みとっておく。⑩ 120分沈降を終えた後、槽内の pH を測定する。

濁度測定用試料を激しく攪拌振とうしてフロックを完全に破壊した後、積分球式濁度計を用いて濁度の測定を行なった。なお、本実験期間中の水温の変化は10～13℃で、沈降開始時と終了時の水温の変化は±0.5℃以内であった。

3. 実験結果

図-1, 2, 3, 4 および 5 は各々硫酸アルミニウム注入率が10, 20, 30, 50, 80 ppm の場合の種類の pH におけるフロックの成長の様子を横軸にフロック形成攪拌時間を、縦軸にフロック群の平均径をとって描いたものである。

この実験下ではいずれの注入量、 pH においても攪拌継続時間が30～40分程度までフロックの成長は進むが、それ以上ではフロックの成長はほとんどみられず、平衡状態に達している。しかしながら長時間の攪拌を与えてもフロックは一樣な大きさにまで成長しているのではなく、ある粒度分布をもっていることが測定された。これはフロック形成の際の有効攪拌エネルギー消費量 ϵ_0 [$erg/cm^2 \cdot sec$] の局所的な分布が存在するためであると考えられる。有効攪拌エネルギー消費量 ϵ_0 [$erg/cm^2 \cdot sec$] は攪拌翼付近でいちじるしく大きく、攪拌翼から離れた位置では小さい。このために大規模な循環水流にのって攪拌翼近傍に持ち来たらされたフロックは強い剪断力を受けて破壊され、再び周辺に到って再成長するといった、破壊と合一が繰り返されている動的平衡状態にあるものと思われる。

表-1 は各々の実験の攪拌継続時間40分におけるフロック粒度組成を示したものである。硫酸アルミニウム注入率10, 20, 30 ppm の場合には最大頻度径（粒度度数分布が最大である粒径）は0.1 mm で同じであろうが、注入率が増すにつれて小さな粒子の数が減じて大きな粒子の占める割合が高くなっている。更に硫酸アルミニウム注入率が50 ppm に増大すると最大頻度径は0.15～0.20 mm と大きくなり、注入率80 ppm では最大頻度径は0.1 mm と再び小さくなっていく。系の pH を変化させた場合にも注入率と粒径の関係は同様の変化を示している。 pH が7.0から7.7へと増大するにつれて大きな径の粒子の存在する割合は増してくる。

図-6 は硫酸アルミニウム注入率と pH の関係を見るために硫酸アルミニウム注入率をパラメーターとして、横軸に系の pH を、縦軸に攪拌時間40分におけるフロックの平均径を示したものである。系の pH によってフロックの平均径は若干異なり、最適 pH 7.7では pH 7.0の場合のほぼ1.1倍程度大きくなっている。硫酸アルミニウム注入率が10, 20 ppm でフロックの平均径は0.1 mm 前時、注入率30 ppm で0.11～0.13 mm 、50 ppm では0.15～0.17 mm と大きくなり、過剰注入率80 ppm では再び小さくなり、0.13～0.14 mm 前後となっている。最適の硫酸アルミニウム注入率50 ppm における粒径は白陶土濁度50 ppm に対してフロック間の結合を維持するための所要最低量の水酸化アルミニウム重合物を与える注入率と考えられる10 ppm の場合の1.5倍となっており、硫酸アルミニウム注入率によるフロック径の変化は pH によるフロック径の変化よりも大きく表われてくる。図-7 は北海道大学自家用地下水（地下水）に白陶土50 ppm を懸濁させたものを供試水としてフロック形成攪拌を大型槽で5.5 rpm で行なった実験結果である。蒸留水を用いた場合と同様に地下水を用いた場合も硫酸アルミニウム注入率50 ppm のときのフロックの径は10 ppm のときのフロック径の1.5倍となっている。したがって、この2つの実験において結合剤として使用する水酸化アルミニウムの重合物はフロックの成長に同程度

の関与をしているものと思われる。一方 pH の効果は若干異なり、地下水を用いた場合には最適のフロック形成の生ずる pH は 8.0 と高く、 pH 8.0 におけるフロック径は pH 7.0 におけるフロック径の 1.3 倍程度で、蒸留水を用いた場合よりも pH の影響が大きい。

このように硫酸アルミニウム注入率、 pH によってフロックの最終成長径が異なることは次のように説明することができよう。粘土粒子のゼータ電位が凝集のための臨界値 $\pm 15 mV$ 前後になれば、ファン・デア・ヴァールスの吸引力による粒子相互間の結合が可能となるが、衝突合一によってフロックが成長してある径を越えると、乱流による剪断破壊力がファン・デア・ヴァールスの吸引力よりも大きくなり、破壊を生じてフロックは一定の大きさ以上には成長しえない。もし正荷電を有した水酸化アルミニウムの重合物が相当量存在する場合にはこれら重合物が粘土粒子表面の一部に吸着されるのみで十分に荷電中和の効果を示し、残余の背面の正荷電は同時に他の粘土粒子に吸着して、粘土粒子は中間に水酸化アルミニウム重合物を架橋物質としてはさんだ形で集塊成長していく。このような集塊現象にあっては、ファン・デア・ヴァールスの吸引力の外にクーロン力が働き、粒子相互間の結合力が著しく強化されるために、剪断破壊に対する抵抗力が高まり、最大成長時のフロックの寸法は大きくなる。

しかしながら、硫酸アルミニウム注入率が 80 ppm の場合のように結合剤として働く水酸化アルミニウム重合物の量が過剰と考えられるほどになると、正荷電の重合物が負荷電の粘土粒子表面の大部分を覆ってしまうために、粘土表面上に露出した負荷電部分は少なくなってしまう結果、正に荷電した粒子間のファン・デア・ヴァールス力による集塊現象となり、結合アルミニウム効果を示すクーロン力による補強が弱められる。そこで水酸化重合物が粘土粒子表面を完全に覆ってしまう場合には 2 個もしくはそれ以上の粘土粒子に対する水酸化アルミニウム重合物の同時吸着という形での補強は全く期待できなくなり、粒子相互の結合を維持する力はファン・デア・ヴァールスの吸引力のみとなる。このために硫酸アルミニウムが過剰に注入されると、臨界ゼータ電位以下における正荷電粒子相互の正凝集となり、フロックはかえって大きくなりえないものと考えられる。過剰注入量の場合には、フロックが絞り具合の悪い綿状を呈し、あたかも水酸化アルミニウム重合物の中に粘土粒子がとりかこまれたような形をなしていることが観察される。この状況を模式的に描くと図—8 のようである。

一方、 pH がフロックの成長に関与してくるということについては次のように考えられる。 $Al_3(OH)_6^{3+}$ 、 $Al_3(OH)_2^{2+}$ 、 $Al_3(OH)_4^{2+}$ などの水酸化アルミニウムの重合物の種類およびそれらの存在比は添加した硫酸アルミニウム濃度、系の pH 、酸化還元電位等によって異なり、フロックの成長はこれら水酸化重合物の種類による結合力の相違および重合物の存在比によって異ってくるものと思われる。また、原水中に存在する溶存イオン類はアルミニウムと反応して種々の形の水酸化アルミニウム重合物を形成するため、蒸留水を用いた場合と地下水を用いた場合のフロック形成におよぼす pH の影響に相違が生じたものと考えられる。

図—9, 10, 11, 12, 13 は各々の硫酸アルミニウム注入率について攪拌継続時間に伴う粒子総数の減少を示したものである。通常フロック形成にあっては衝突合一が進むにつれて様々の大きさの粒子が出現し、これら粒子間の衝突の組み合わせによってフロックの粒度組成が変化するので、これら粒径別に粒子群の消長を正確に求めなければ、正しいフロック形成速度を得ることはできない。しかし、本実験における写真撮影装置ではこれら粒子の消長を正確に知るだけの精度を得ることができなかった。そこで、式—1, 2 で示されるようにフロック個数の減少が個数についての 2 次反応であ

ることに着目して、フロック総数の減少を次のような簡単な2次式で置きかえて、フロック形成速度が凝集条件によってどのように異なっているかについて概略の検討を加えた。

$$\frac{dn}{dt} = -Kn^2 \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 n ; 単位体積中のフロック総数 [$\%_{cm^3}$]

K ; フロック形成速度係数 [cm^3/sec]

式-3を初期条件 $t=t_0$ で、 $n=n_0$ を用い、積分して式-4をうる。

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = Kt \dots\dots\dots(4)$$

n_0 ; 初期条件における単位体積中の粒子個数 [$\%_{cm^3}$]

上式によって図-9~13を $1/n$ と t の關係に描き直したものが図-14~18である。攪拌時間30~40分程度まではかなり良好な直線關係を示し、通常型のフロック形式が簡単な2次式で近似できる。図より各硫酸アルミニウム注入率におけるフロック形成速度係数を求めると、注入率10ppmで $K=1 \times 10^{-7}$ 、50ppmでは $K=2 \times 10^{-7}$ (cm^3/sec)となり、注入率10ppmの場合に比べて50ppmの場合のフロック形成速度係数は約2倍となっている。

このことは次のように考えられる。もし急速攪拌終了時における微小フロック群の体積濃度 $n_0 d_0^3$ が一定であればフロック形成速度係数は変化しない。しかしながらフロックは衝突合一して成長する際に間隙水として周囲の水をとりこみ、密度を減ずるとともにフロック群の体積濃度は増大する。したがって一定の原水濁度条件下においてもフロック群の体積濃度はフロックの大きさによって異なってくる。本実験において硫酸アルミニウム注入率によってフロック形成速度係数が変化したのは急速攪拌の段階における微小フロックの大きさが水酸化アルミニウム重合物の量によって支配され、その結果微小フロック群の体積濃度が異なったためと考えられる。1例として顕微鏡測定によって求めた、系のpH 7.7、硫酸アルミニウム注入率30および50ppmの場合の急速攪拌直後の微小フロックの組成を示すと表-2のようである。注入率30ppmの場合には10 μ 前後の微小フロックが最も多く、50ppmの場合には20 μ 前後の微小フロックも相当数存在し、平均粒径はそれぞれ13.0、15.5 μ で、注入率50ppmの微小フロック径は30ppmの場合の1.2倍程度大きくなっており、硫酸アルミニウム注入率によって微小フロック群の体積濃度が変化していることを示している。

図-19は沈降分析によって求めた時間累積百分率曲線から、全濁質量の50%および90%が水深55cmを沈澱するに要した時間 $t_{50\%}$ 、 $t_{90\%}$ を縦軸に、系のpHを横軸にとり、硫酸アルミニウム注入率をパラメーターとして示したものである。硫酸アルミニウム注入率を増大していくと、 $t_{50\%}$ 、 $t_{90\%}$ は小さくなり、50ppmでこれらの値は最小となり、過剰注入率80ppmでは再び大きくなっている。同様にpH 7.0からpH 7.7に近づくにつれて粒子群の沈降性は良くなり、さらにpHが高くなると沈降性は悪くなる。これらは写真解析の場合と全く同様の結果を示すものである。

4. 要 約

以上の実験結果を要約すると次のようである。

結合剤として働く水酸化アルミニウム重合物は剪断破壊に対するフロックの抵抗力を増大させ、一

定の攪拌条件下において成長しうるフロック径を大きくする。しかしながら、フロック形成のための水酸化アルミニウム重合物の量が過剰に存在する場合にはその結果は悪くなる。水酸化アルミニウム重合物はフロック形成攪拌の段階のみならず、急速攪拌の段階においても界面電氣的反応を終了し、粒子間の衝突合一が可能になったならば、結合剤として働く。したがって急速攪拌の段階において形成される微フロックは強い攪拌強度下の剪断破壊力と平衡した状態の最大粒径にまで成長しているものと考えられ、次段階のフロック形成はこの微フロックの大きさによって支配される。したがって、凝集剤の量、原水水質、系の pH といった凝集の化学的因子は最終的にはフロックの強度といった形に集約されてフロック形成の速度、成長度を支配することとなる。

注入率 (ppm)	pH	粒 径 度 数 分 布 (%)				
		0.05 mm	0.100 mm	0.150 mm	0.200 mm	0.250 mm
10	7.4	37.7	46.5	14.0	0.8	0.8
	7.7	28.9	43.0	17.5	8.8	1.8
20	7.2	31.9	42.5	17.7	7.1	0.9
	7.7	27.7	39.6	22.8	6.9	2.9
30	7.0	23.5	40.2	22.5	7.8	5.9
	7.3	21.2	49.5	18.2	6.6	4.4
	7.6	19.1	42.6	17.0	14.9	6.4
	8.1	27.5	35.3	23.5	11.7	2.0
50	7.0	7.2	23.5	33.7	25.5	10.0
	7.4	0	21.1	44.7	25.0	9.2
	7.7	0	15.2	35.9	37.0	12.0
	8.2	2.1	21.1	35.8	27.4	13.7
80	7.1	22.6	33.0	21.7	10.1	7.6
	7.5	16.3	36.0	27.9	11.6	8.1
	8.1	15.5	34.0	31.1	20.7	8.7

表-1 最大成長時のフロックの粒度分布

注 入 量 (ppm)	粒 度 分 布 (%)				平均粒径 (μ)
	10 μ	20 μ	30 μ	40 μ	
30	73.5	22.7	2.4	1.4	13.0
50	54.6	38.3	4.7	2.4	15.5

表-2 微フロックの粒度分布

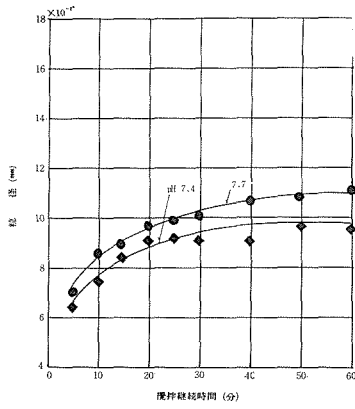


図-1 硫酸アルミニウム注入率10ppm

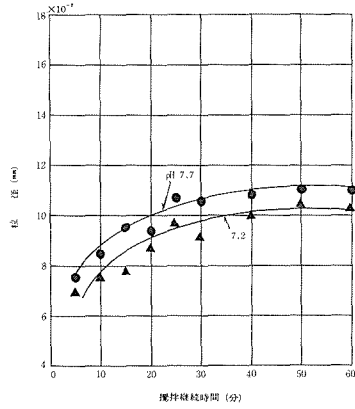


図-2 硫酸アルミニウム注入率20ppm

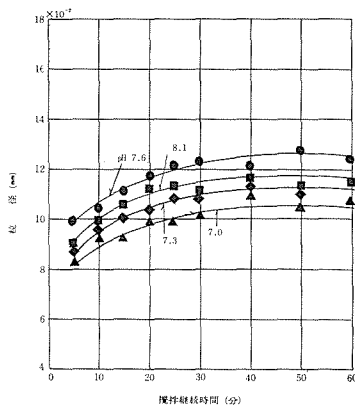


図-3 硫酸アルミニウム注入率30ppm

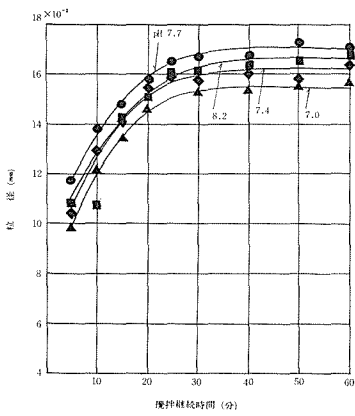


図-4 硫酸アルミニウム注入率50ppm

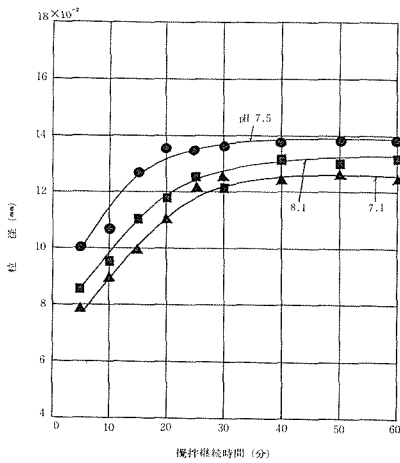


図-5 硫酸アルミニウム注入率80ppm

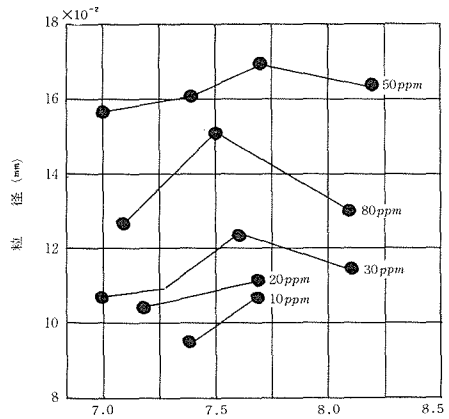


図-6 最大成長時の
フロックの平均径 (蒸留水)

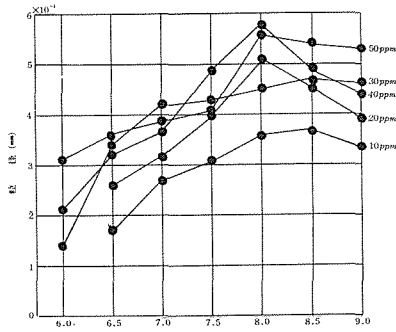


図-7 最大成長時の
フロックの平均径 (地下水)

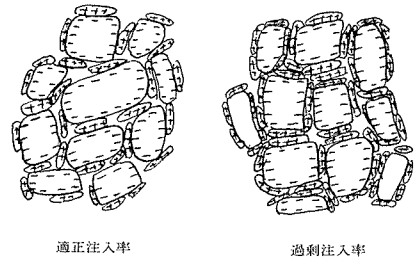


図-8 結合状態の模式図

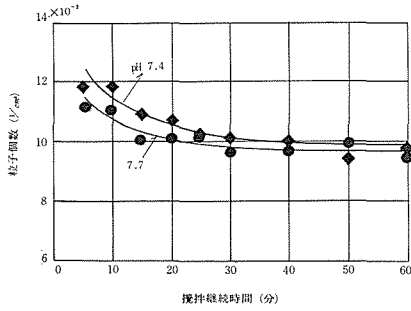


図-9 硫酸アルミニウム注入率10ppm

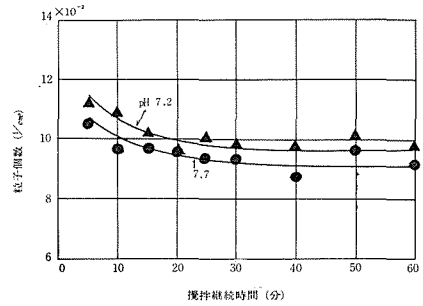


図-10 硫酸アルミニウム注入率20ppm

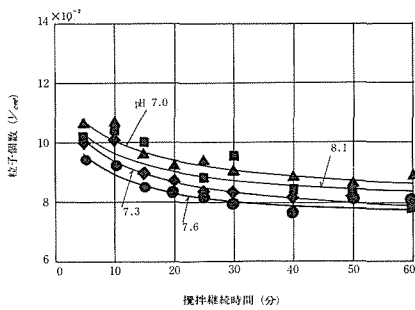


図-11 硫酸アルミニウム注入率30ppm

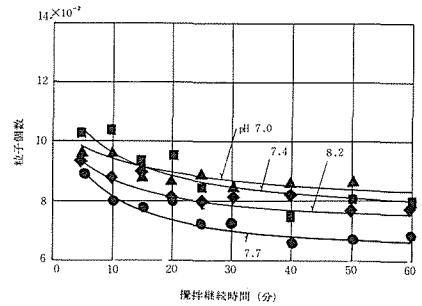


図-12 硫酸アルミニウム注入率50ppm

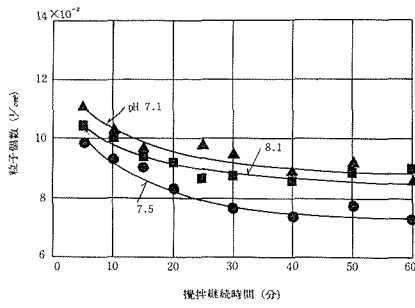


図-13 硫酸アルミニウム注入率80ppm

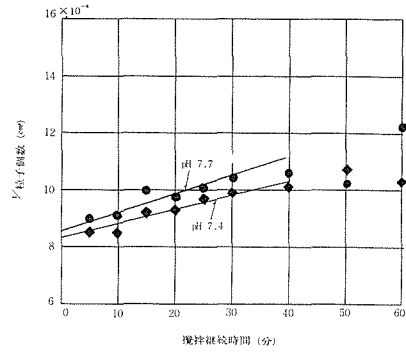


図-14 硫酸アルミニウム注入率10ppm

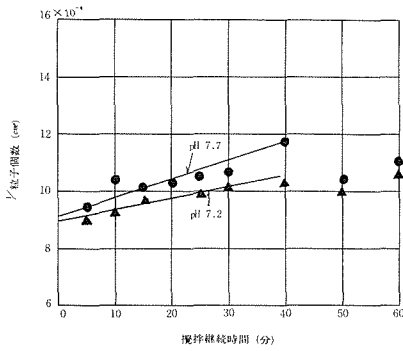


図-15 硫酸アルミニウム注入率20ppm

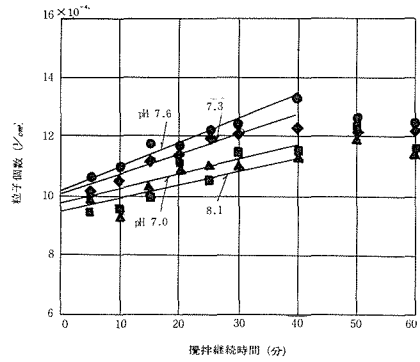


図-16 硫酸アルミニウム注入率30ppm

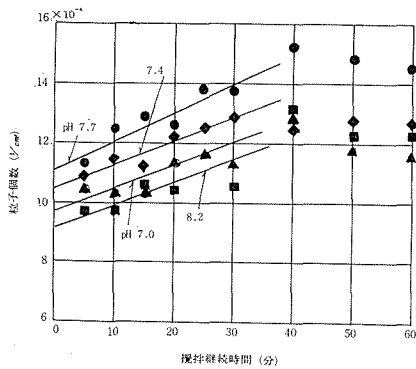


図-17 硫酸アルミニウム注入率50ppm

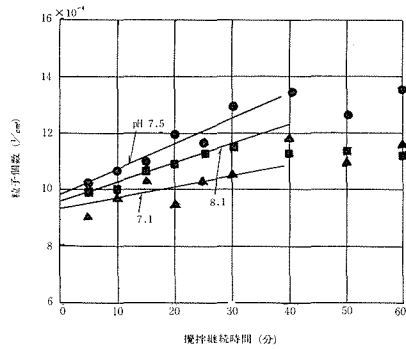


図-18 硫酸アルミニウム注入率80ppm

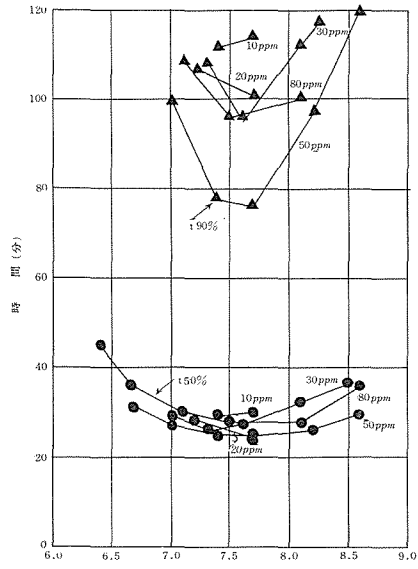


図-19 所要累積時間