HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウム－ゼラチン系凝集剤によるカオリン懸濁液の凝集
Author(s)	月村, 梨乃; 関, 秀司; 丸山, 英男
Citation	北海道大学水産科学研究彙報, 73(2), 47-53
Issue Date	2023-12-15
DOI	10.14943/bull.fish.73.2.47
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/90929
Type	bulletin (article)
File Information	bull.fish.73.2.47.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北 大 水 産 彙 報
73(2), 47-53, 2023.
DOI 10.14943/bull.fish.73.2.47

アルミニウム－ゼラチン系凝集剤によるカオリン懸濁液の凝集

月村　梨乃[1)]・関　　秀司[2)]・丸山　英男[2)]

(2023 年 8 月 4 日受付，2023 年 8 月 21 日受理)

Flocculation of Kaolin Suspension by Aluminum-Gelatin Composite Flocculant

Rino TSUKIMURA[1)], Hideshi SEKI[2)] and Hideo MARUYAMA[2)]

Abstract

The flocculation ability of aluminum-gelatin (Al-GL) composite flocculant was examined with kaolin suspensions as functions of Al concentration (C_{Al}), GL concentration (C_{GL}) and pH. The flocculation performance was evaluated in terms of supernatant clarity or clarification efficiency (CE) on jar-test. Under the condition at $C_{Al} < 2.0$ mM and pH 7 ± 0.5, the ratio, C_{Al}/C_{GL}, was the major factor affecting the flocculation performance of Al-GL composite flocculant. CE increased sharply with increasing C_{Al}/C_{GL} at $C_{Al}/C_{GL} < 20$ mmol/g, and decreased gradually at $C_{Al}/C_{GL} > 20$ mmol/g. CE increased sharply with increasing pH from pH 4 to pH 5, and decreased sharply with pH from pH 8 to pH 9. Based on the experimental results and the calculated distribution of hydrolysis products of Al(III), the flocculation mechanism of kaolin by Al-GL composite flocculant was discussed.

Key words : Biodegradable flocculant, Flocculation, Gelatin, Aluminum, Kaolin

緒　　言

産業排水処理において，懸濁物質 (Suspended Solids, SS) の除去は必須の分離単位操作である。日本では環境省が日平均排水量 50 m^3 以上の工場や事業場を対象に「一律排水基準」を制定しており，SS の基準値は 200 mg/L 以下となっているが，さらに厳しい「上乗せ排水基準」を条例で定めている自治体もある。

産業排水の SS 除去において凝集法は簡便で有効な固液分離操作である。凝集処理に用いる凝集剤には，ポリ塩化アルミニウムやポリ塩化鉄に代表される無機凝集剤と，ポリアクリルアミドに代表される合成高分子凝集剤がある (Yang et al., 2013)。一般に，合成高分子凝集剤は無機凝集剤より高性能であるが，難分解性で自然環境に長期にわたって残留する。加えて，ポリアクリルアミド製品に残る未反応のモノマー (アクリルアミド) には発がん性 (Arryanto and Bark, 1992 ; Bolto and Gregory, 2007 ; Dearfield et al., 1988 ; Hasegawa et al., 1990 ; Lattemann and Höpner, 2008) や神経毒性 (Rudén, 2004) があるため，わが国では「水道施設の技術的基準を定める省令」の「浄水又は浄水処理過程における水に注入される薬品等により水に付加される物質の基準値」によって 0.05 μg/L 以下に厳しく規制されている。

このような背景から，安全性の高い生分解性凝集剤の開発研究が活発に行われており，デンプン，セルロース，キトサンなど，生物素材を原材料とした凝集剤が報告されている (Shogren, 2009 ; Rojas-Reyna et al., 2010 ; Ghimici et al., 2010 ; Kemppainen et al., 2016)。著者らも，大豆タンパク質，卵白アルブミン，乳製カゼインなどの比較的安価なタンパク質を原材料とした凝集剤の開発に取り組み (Seki et al., 2010 ; Seki and Suzuki, 2003 ; Seki et al., 2004 ; 関ら，2009)，2003 年には特許 (鈴木・関，2003) を取得した。

SS は一般にマイナスに帯電しているので，互いに反発して凝集することなく安定に分散している。通常の凝集処理では，まず SS に無機凝集剤を加えて小さな凝集体とした後に，さらに高分子系凝集剤を加えて凝集体を大きく成長させて速やかに沈降させる。よって，凝集剤には SS に吸着するためのプラス電荷と，粒子間の反発力を超えて架橋し，凝集体を大きく成長させるためのサイズが求められる。SS 粒子間の静電気的な反発力の原因となる粒子表面の電気二重層の厚さは約 1 nm である。一方，タンパク質や多糖などの天然高分子は分子サイズが数 nm から数十 nm であり，電気二重層を越えて粒子間を架橋するのに十分な大きさを有している。しかし，天然高分子には等電点が pH 4-5 にあるものが多く，これより高い pH ではマイナス電荷となるので SS に吸着できない。そこで，タンパク質や多糖類のアニオン性基を化学修飾して等電点を高 pH にシフトさせ，中性でプラス電荷となるように

1) 北海道大学大学院水産科学院水産資源開発工学講座
(*Laboratory of Marine Chemical Resource Development, Graduate School of Fisheries Sciences, Hokkaido University*)
2) 北海道大学大学院水産科学研究院水産資源開発工学分野
(*Laboratory of Marine Chemical Resource Development, Faculty of Fisheries Sciences, Hokkaido University*)

改変した生分解性凝集剤が報告されているが (Li et al., 2015 ; Laurichesse and Avérous, 2014 ; Sand et al., 2010 ; Dong et al., 2014 ; Mishira et al., 2012)，従来の化学合成品より製造コストが高いため，いまだ実用に至っていないのが現状である (Kurane et al., 1994 ; Salehizadeh and Yan, 2014)。

本研究では，安全で低コストかつ原材料の入手が容易で使用法が簡便な生分解性凝集剤として，金属カチオンとバイオポリマーを併用した凝集剤の可能性について検討した。具体的には，金属カチオンとしてアルミニウム (ミョウバン)，バイオポリマーとしてゼラチンを用いた。これらを選択した最大の理由は，いずれも食品添加物として認可された安全な物質なので，上水処理にも利用可能であると考えたからである。

アルミニウム－ゼラチン系凝集剤の性能を，カオリン懸濁液をモデル系として凝集実験における液相の清澄度によって評価した。アルミニウム濃度，ゼラチン濃度および pH を実験変数とした凝集実験を行い，これらの実験変数が本凝集剤の性能に与える影響と，その凝集機構について詳細に検討した。

試薬と実験方法

試薬

凝集剤として硫酸アルミニウムカリウムミョウバン 12 水和物 (富士フイルム和光純薬株式会社製，一級) とゼラチン (富士フイルム和光純薬株式会社製，一級)，pH 調整剤として炭酸ナトリウム (富士フイルム和光純薬株式会社製，特級) と 1 M 塩酸 (関東化学株式会社製，容量分析用)，被凝集粒子としてカオリン (白陶土，関東化学株式会社製) を用いた。その他の試薬は，特記しない限り富士フイルム和光純薬工業株式会社製の特級試薬を使用し，すべての試薬調製と実験に蒸留水を用いた。以下では，アルミニウムを Al, ゼラチンを GL, pH 調整剤を PH と略記する。

実験方法

凝集実験は以下の手順で行った。まず，カオリンを蒸留水に 12 時間以上浸漬し細孔内部まで水を浸透させた。この懸濁液をジャーテスタで撹拌しながら，Al 溶液，PH 溶液および GL 溶液を加えて全容を 100 mL とし，150 rpm で 5 分撹拌した後に撹拌速度を 50 rpm に下げてさらに 5 分撹拌した。この懸濁液を 100 mL メスシリンダーに移し，1 分間静置した後に深さ 10 cm から 3.5 mL の試料を採取した。これに数滴の 1 M 塩酸を加えてよく降り混ぜ，凝集体を再分散させた後に 700 nm における吸光度 A_{700} を測定した。Al 溶液と GL 溶液を加えずに同じ手順で行った対照実験の吸光度を A_0 とし，次式から算出した清澄度 (Clarification efficiency, CE) によって凝集効果を評価した。

$$\mathrm{CE} = 1 - A_{700}/A_0 \qquad (1)$$

結 果 と 考 察

カオリンの物性と粒度分布

カオリンの入手元である富士フイルム和光純薬工業株式会社の公表データによると，その主成分は SiO_2 が 45%, Al_2O_3 が 40% である。また，ゲーリュサック型比重瓶 (ピクノメータ) を用いて測定した真密度は 2,610 kg/m^3 であった。

カオリンの粒度分布は，北海道立工業技術センターに日機装株式会社製 MICROTRAC Version 11 による測定を依頼した。頻度分布曲線を Fig. 1a に，通過率曲線を Fig. 1b に示す。本研究に用いたカオリンの粒度分布幅は 0.60 μm から 21.1 μm，モード径 (最大頻度径) は 2.87 μm，メディアン径 (50% 粒子径) は 4.40 μm であった。

後述する凝集実験の対照実験における A_0 値，すなわち，凝集剤を加えていないカオリン懸濁液を 1 分間静置した後に深さ 10 cm から採取した試料液の吸光値は，静置前のよく撹拌した懸濁液と同じ値であった。次式のストークス式を用い，カオリンと水の密度差 $\Delta\rho$ を 1,610 kg/m^3, 水の粘度 μ を 1.0×10^{-3} Pa·s，重力加速度 g を 9.81 m/s^2 として，カオリンの最大粒子 (直径 D = 21.1 μm) の終末沈降速度 u_t を算出すると 3.91×10^{-4} m/s となる。

$$u_t = \frac{\Delta\rho g D^2}{18\mu} \qquad (2)$$

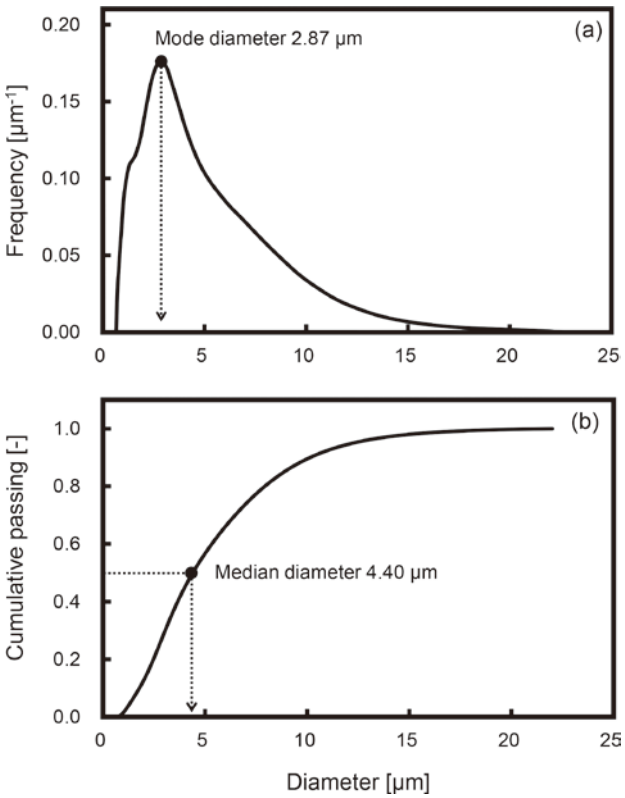

Fig. 1. Size distribution curves of kaolin, (a) frequency, (b) cumulative passing.

よって，懸濁液を静置した直後に液面にあった最大粒子が，試料採取点である深さ 10 cm に達するまでに 4 分以上を要するため，その間，A_0 値は変化しないことになる。

Al 溶液，GL 溶液および PH 溶液の添加方法と凝集効果

凝集実験では，カオリン懸濁液に Al 溶液，GL 溶液および PH 溶液を添加する。そこで，まず，これらの最適な添加方法について検討した。Fig. 2 は，Al 溶液＋PH 溶液＋GL 溶液の順 (●)，GL 溶液＋Al 溶液＋PH 溶液の順 (□)，Al-GL 混合液＋PH 溶液の順 (△)，および Al-GL-PH 混合液 (○) を添加した結果である。この実験は，カオリン濃度 3.0 g/L，Al 濃度 1.0 mM，pH 7±0.5 において，GL 濃度を実験変数 (0-0.1 g/L) として行った。結果，Al 溶液＋PH 溶液＋GL 溶液の順に添加した場合に清澄度が最も高く，特に GL 濃度が 0.025 g/L 以下でその差が顕著であった。よって，これ以降の実験では，Al 溶液＋PH 溶液＋GL 溶液の順に添加することとした。

Al 溶液と GL 溶液の添加量と凝集効果

カオリン濃度 3.0 g/L，pH 7±0.5 において，Al 濃度 (C_{Al}) と GL 濃度 (C_{GL}) を実験変数として行った凝集実験の結果を Fig. 3 に示す。結果は示さないが，$C_{Al} = 0$ とした実験では凝集効果が認められなかった。また，$C_{GL} = 0$ とした実験では，凝集体が生じ液相が透明であることが目視で確認できたが，凝集体が小さく沈降速度が遅いため清澄度による評価は低かった。

Fig. 3 を見ると，Al 濃度 0.5，1.0，2.0 mM では GL 濃度 0.025 g/L で清澄度が最大の約 0.9 となったが，さらに GL 濃度を上げると低下した。清澄度の低下度合いは Al 濃度 0.5 mM が最も顕著で，GL 濃度 0.1 g/L で清澄度が 0.4 まで低下した。Al 濃度 1.0 mM と 2.0 mM は清澄度の低下度合いが同程度で，GL 濃度 0.1 g/L まで清澄度 0.7 以上を維持した。一方，Al 濃度 3.0 mM の場合は実験を通して清澄度が 0.2 を超えることがなかった。

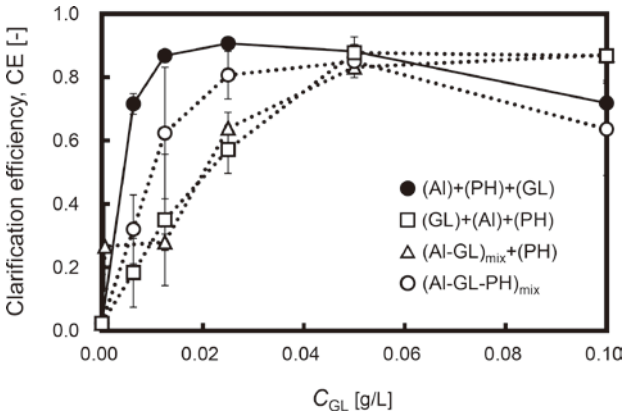

Fig. 2. Flocculation of kaolin suspension by Al-GL composite flocculant. Effect of the order of addition of aluminum (Al), gelatin (GL), and sodium carbonate as pH adjuster (PH) on the clarification efficiency (CE). Concentrations of kaolin and aluminum were 3.0 g/L and 1.0 mM, respectively. The subscript "mix" means a preliminary mixed solution.

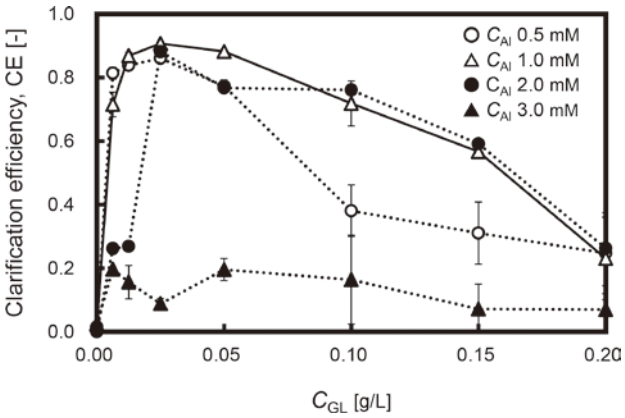

Fig. 3. Flocculation of kaolin suspension by Al-GL composite flocculant. Effect of the concentrations of Al (C_{Al}) and GL (C_{GL}) on the clarification efficiency at pH 7 ± 0.5. The concentration of kaolin was 3.0 g/L.

以上の結果から，Al 濃度 0.5 mM では GL 濃度 0.025 g/L 以上で Al 不足，Al 濃度 1.0 mM と 2.0 mM では GL 濃度 0.1 g/L 以上で Al 不足，Al 濃度 3.0 mM では全 GL 濃度範囲で Al 過剰となって清澄度が低下したと考えられる。

そこで，Al 濃度 0.5，1.0，2.0 mM では，GL に対する Al のモル比 (C_{Al}/C_{GL}) が凝集効果に影響を及ぼす主要因であると考え，Fig. 3 の横軸を C_{Al}/C_{GL} に替えて再プロットした結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 では，Fig. 3 とは逆に x 座標が原点に近いほど GL 濃度が高くなっている。Fig. 4b は，Fig. 4a の C_{Al}/C_{GL} が 200 mmol/g 以下の範囲を拡大したグラフである。Fig. 4 においても，Al 濃度 3.0 mM の清澄度は他と異なる挙動を示した。一方，Al 濃度 0.5，1.0，2.0 mM では，C_{Al}/C_{GL} が 20 mmol/g 以下において C_{Al}/C_{GL} とともに清澄度が上昇し，特に Al 濃度 0.5 mM と 1.0 mM の清澄度が非常によく似た挙動を示した。

清澄度と pH

カオリン濃度 3 g/L，Al 濃度 1.0 mM，GL 濃度 0.025 g/L において，pH を実験変数として行った凝集実験の結果を Fig. 5 に示す。清澄度は pH 4-5 で上昇し，pH 5-8 で清澄度 0.8 以上の幅広いピークを示した。しかし，pH 8-9 で急激に低下し，pH 9 以上ではほぼ 0 となった。また，この実験では清澄度が 1.0 に到らなかったが，静置時間を延長すると pH 5-8 で清澄度がほぼ 1.0 となった。この結果から，pH 5-8 においてカオリンの凝集体は生じているが，凝集体の 10-20% が沈降速度 1.67 mm/s (10 cm/min) 以下の小凝集体であるため，静置後 1 分で試料採取点の深さ 10 cm に到達できなかったと推察される。

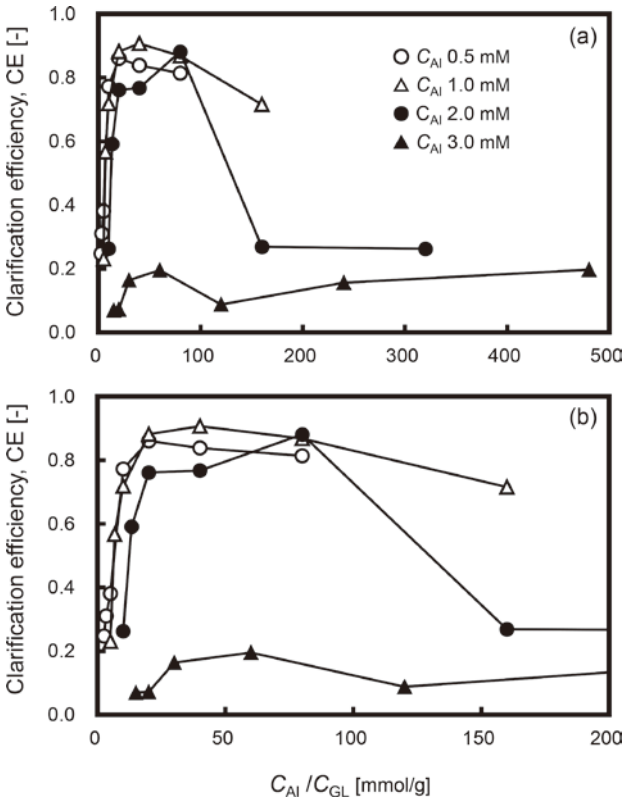

Fig. 4. Replot of Fig. 3 as a function of molar ratio of Al to GL, C_{Al}/C_{GL}. Fig. 4b is a partial enlarged view of Fig. 4a.

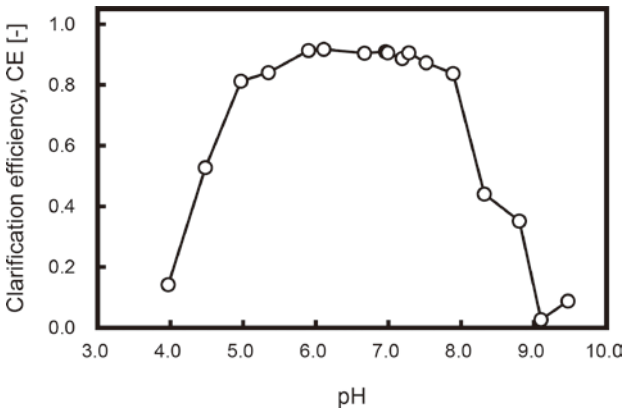

Fig. 5. Flocculation of kaolin suspension by Al-GL composite flocculant. Effect of pH on CE. The concentrations of Al, GL, and kaolin were 1.0 mM, 0.025 g/L, and 3.0 g/L, respectively.

pH による Al の溶存形態の変化と凝集効果

カオリンの電荷ゼロ点 (PZC) は pH 3-4 (Garrido et al., 1997 ; Sancheza, 1990), GL の等電点 (IEP) は pH 4-5 (Karim and Rajeev, 2009) にあるので，pH 5 以上ではいずれもマイナスに荷電する。加えて，GL 溶液と PH 溶液だけでは凝集が起きなかったことから，Fig. 5 における pH 8 以上での清澄度低下の原因が, GL にあるとは考えにくい。一方, Al は pH によって，Al^{3+}，$AlOH^{2+}$，$Al(OH)_2^+$，$Al(OH)_3$，$Al(OH)_4^-$，$Al_2(OH)_2^{4+}$，$Al_3(OH)_4^{5+}$，$Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ などの多価陽イオンや陰イオンの溶存形態をとることが知られている。このことから，pH による清澄度の変化は Al の溶存形態の変化が主たる原因であると考えた。

Al 溶存種の生成反応を以下に示す。

$$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+ \quad (3)$$

$$Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + 2H^+ \quad (4)$$

$$Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \quad (5)$$

$$Al^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + 4H^+ \quad (6)$$

$$2Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \quad (7)$$

$$3Al^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+ \quad (8)$$

$$13Al^{3+} + 28H_2O \leftrightarrow Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+} + 32H^+ \quad (9)$$

式 (3)-(9) の平衡関係と Table 1 示した平衡定数を用い，系中の全 Al 濃度を Fig. 4 と同じ 1.0 mM として算出した Al 溶存種の分布曲線を Fig. 6 に示す。各 Al 溶存種の分布率は，溶存種としてのモル分率ではなく，Al を基準としたモル分率で表した。酸性域では，pH 4-5 にかけて主たる溶存種が Al^{3+} から $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ に入れ替わり，これが pH 7 までほぼ 100% を占める。アルカリ性域では，pH 7 以上で減少する $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ に替わって $Al(OH)_3$ と

Table 1 Stability constants for hydrolysis products of Al(III).

Products	log K
$AlOH^{2+}$	−4.97
$Al(OH)^{2+}$	−9.90
$Al(OH)^3$	−15.36
$Al(OH)_4^-$	−23.36
$Al_2(OH)_2^{4+}$	−7.70
$Al_3(OH)_4^{5+}$	−13.94
$Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$	−99.10

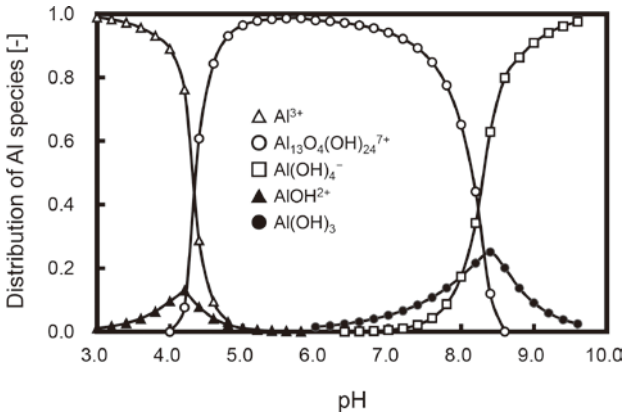

Fig. 6. Distribution of hydrolysis products of Al in 1.0 mM Al(III) solution.

$Al(OH)_4^-$ が増加し，pH 9 以上では $Al(OH)_4^-$ がほぼ 100% となる。

Fig. 5 の清澄度 (○) および Fig. 6 の $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ (破線) と $Al(OH)_3$ (点線) のモル分布曲線を重ねて Fig. 7 に示す。酸性域では，pH 4-5 における清澄度と $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ のモル分率の上昇傾向がよく一致した。しかし，アルカリ性域では，清澄度は pH 7.5-9 で低下したが，$Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ のモル分率はそれより低い pH 6.5-8.5 で低下した。そこで，$Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ と $Al(OH)_3$ はともにカオリンと逆のプラス電荷をもつため，これらのモル分率を加算した結果 (実線)，pH 7.5-9 における清澄度の低下傾向とよく一致することがわかった。

液相における Al の存在形態についてさらに検討するために，Al 溶液と Al-GL 混合液だけの近紫外部 (400 nm) の吸光度 (A_{400}) を pH 4-10 において測定した結果を Fig. 8 に示す。Al 濃度と GL 濃度は，凝集実験と同じ 1.0 mM および 0.025 g/L とした。また，凝集効果と A_{400} の関連を比較検討するために，Fig. 5 の清澄度のデータ (○) も併せて示した。Fig. 8 において，特に注目すべき結果は以下の 3 点であると考えた。

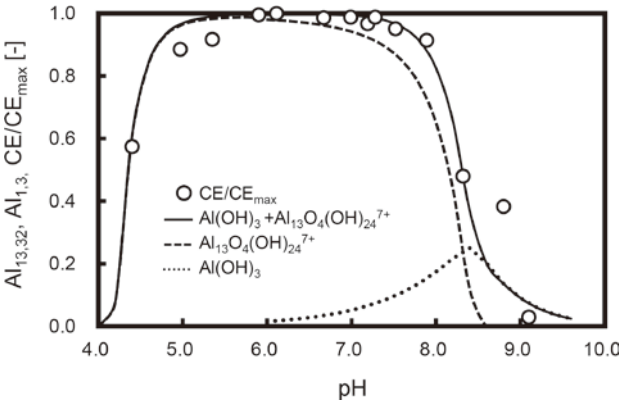

Fig. 7. Comparison of CE shown in Fig. 5 and the calculated distribution curves of Al(III) hydrolysis products shown in Fig. 6.

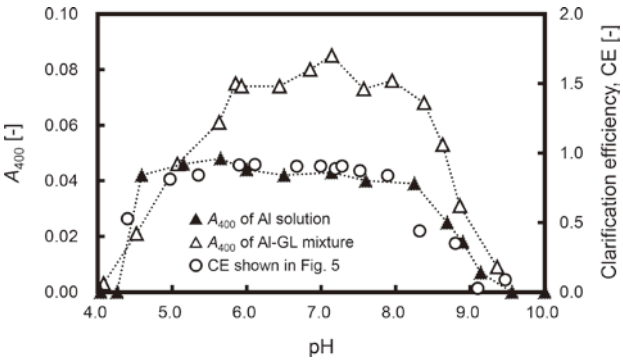

Fig. 8. Comparison between A_{400} of Al solution (▲), A_{400} of Al-GL mixture (△) and clarification efficiency shown in Fig. 5 (○). Concentrations of Al and GL were 1.0 mM and 0.025 g/L, respectively.

① Al 溶液と Al-GL 混合液の A_{400} が pH 5-8 で幅広いピークを示した。
② Al 溶液の A_{400} と清澄度がよく一致した。
③ Al-GL 混合液の A_{400} は Al 溶液の A_{400} の約 2 倍であった。

Al-GL 系凝集剤によるカオリンの凝集機構

ここでは，Fig. 8 の結果に基づいて Al-GL 系凝集剤によるカオリンの凝集機構を考察する。結果①は，pH 5-8 において近紫外線を減衰させる懸濁物質が生成していることを示している。水中の Al は式 (3)-(9) の溶存態だけでなく, gibbsite とよばれる難溶性の α-$Al(OH)_3$ としても存在し，その溶解度積 K_{SP} は 1.92×10^{-32} mol^4/L^4 である。

$$K_{SP} = \left[Al^{3+}\right]\left[OH^-\right]^3 \qquad (10)$$

式 (10) を用いた計算によると，Al^{3+} として溶存できる濃度は pH 4.0 では 1.92×10^{-2} mol/L であるが，pH 5.0 で 1/100 の 1.92×10^{-5} mol/L となり，pH 5.5 では 6.07×10^{-7} mol/L まで低下する。A_{400} の測定に用いた Al 溶液の濃度は 1.00×10^{-3} mol/L であり，溶解積による計算結果と勘案すると，pH 5-8 における A_{400} のピークは gibbsite の生成によるものと推察される。

結果②については，次のように解釈した。Al 化合物は水処理の現場において，PAC (ポリ塩化アルミニウム) や硫酸バンド (硫酸アルミニウム) の名称で凝集剤として汎用されており，その有効 pH 範囲 (pH 5-9) が Al 溶液の A_{400} のピーク範囲 (pH 5-8) とよく一致する。Table 2a に pH 4-10 におけるカオリン，gibbsite，GL の荷電状態と主たる Al 溶存種，Table 2b に PAC と Al-GL 系凝集剤の凝集効果を示す。灰色の網掛け部分は凝集剤の有効 pH 範囲であり，ここではカオリンはマイナス，gibbsite はプラスの電荷を有し，Al は主に $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ として溶存している。これらのことから，GL がなくても pH 5-9 ではマイナス電荷のカオリンにプラス電荷の gibbsite と $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ が吸着することで凝集が起きると推察される。

結果③については，次のように解釈した。Al-GL 系凝集剤によって生成した凝集体は，Al 溶液を単独で添加した場合より明らかに大きく，沈降速度が速いことが目視で確認できた。ここまでの考察から，上述の「pH 5-9 において生成する小凝集体」の表面は，gibbsite と $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ に覆われてプラス電荷を有していると考えられる。一方，後から加えた GL は pH 5 以上でマイナス電荷を有するので，これが小凝集体に架橋吸着することにより，凝集体が大きく成長し沈降速度が上昇したと推察される。

さらに，ここまでの考察から，Fig. 2 における「Al 溶液＋PH 溶液＋GL 溶液の順に添加した場合に最も凝集効果が高い」という結果 (●) も説明できる。Al-GL 系凝集剤によるカオリンの凝集では，まずカオリンに gibbsite と $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ が作用することで小凝集体が生じ，これを

Table 2 Charge status of kaolin, gelatin and hydrolysis products of Al(III).

a) Charge status of kaolin, GL and Al species

	PZC or IEP	pH<4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH>10
Kaolin	3 - 4	⊕	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
$Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$	4 - 5	none	⊕	⊕	⊕	⊕	none	none
$Al(OH)_3$		none	none	none	none	non-ion	non-ion	none
Gibbsite or α-$Al(OH)_3$	8.5 - 9	none	⊕	⊕	⊕	⊕	⊖	⊖
GL	4 - 5	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖

⊕: positive charge, ⊖: negative charge, none: negligible small

b) Optimal pH for flocculation

Flocculation	pH<4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH>10
PAC	×	○	○	○	○	△	×
Al-GL	×	○	○	○	○	×	×

GL が架橋することで凝集体が大きく成長する。よって，Al 溶液＋PH 溶液＋GL 溶液の順が最も効果的であることは明らかである。

同様に，「GL 溶液＋Al 溶液＋PH 溶液の順に添加すると最も凝集効果が低い」という結果 (□) についても以下のように説明できる。カオリンと同じマイナス電荷の GL はカオリンに吸着せずに液相に残る。ここに Al 溶液を加えると Al はカオリンと GL の両方に結合するので，その後で pH を調整し gibbsite と $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ が生成したとしても，GL にはすでに Al が結合しマイナス電荷が減少しているので，小凝集体を強く架橋することができないと考えられる。

参 考 文 献

Arryanto, Y. and Bark, L.S. (1992) Reineckate ions as a precipitant for the determination of trace amounts of polyacrylamides in potable waters. *Anal. Chem. Acta*, **263**, 119-129.

Bolto, B. and Gregory, J. (2007) Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res.*, **41**, 2301-2324.

Dearfield, K.L., Abernathy, C.O., Ottley, M.S., Brantner, J.H. and Hayes, P.F. (1988) Acrylamide : its metabolism, developmental and reproductive effects, genotoxicity, and carcinogenicity. *Mutat. Res.*, **195**, 45-77.

Dong, C., Chen, W. and Liu, C. (2014) Flocculation of algal cells by amphoteric chitosan-based flocculant. *Bioresour. Technol.*, **170**, 239-247.

Garrido, L.B., Volzone, C. and Torres Sanchez, R.M. (1996) OH-Al polymers and HMP adsorption on kaolinite : experimental conditions and viscosity of deflocculated suspensions. *Colloids Surf. A*, **121**, 163-171.

Ghimici, L., Constantin, M. and Fundueanu, G. (2010) Novel biodegradable flocculanting agents based on pullulan. *J. Hazard. Mater.,* **181**, 351-358.

Hasegawa, R., Naitoh, K., Kawasaki, Y., Aida, Y., Momma, J., Saitoh, M., Nakaji, Y. and Kurokawa Y. (1990) Acute and subacute toxicity studies on 2,3-dichloropropionic acid and chlorinated polyacrylamide in rats. *Water Res.*, **24**, 661-666.

Karim, A.A. and Rajeev B. (2009) Fish gelatin : properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocoll.*, **23**, 563-576.

Kemppainen, K., Suopajärvi, T., Laitinen, O., Ämmälä, A., Liimatainen H. and Illikainen, M. (2016) Flocculation of fine hematite and quartz suspentions with anionic cellulose nanofibers. *Chem. Eng. Sci.*, **148**, 256-266.

Kurane, R., Hatamochi, K., Kakuno, T., Kiyohara, M., Hirano, M. and Taniguchi, Y. (1994) Production of a bioflocculant by *Rhodococcus erythropolis* S-1 grown on alcohols. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58**, 428-429.

Laurichesse, S. and Avérous, L. (2014) Chemical modification of lignins : Towards biobased polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1266-1290.

Lattemann, S. and Höpner, T. (2008) Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. *Desalination*, **220**, 1-15.

Li. H, Cai, T., Yuan, B., Li, R., Yang, H. and Li, A. (2015) Flocculation of both kaolin and hematite suspensions using the starch-based flocculants and their floc properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 59-67.

Mishira, S., Rani, G. and Sen, G. (2012) Microwave initiated synthesis and application of polyacrylic acid grafted carboxymethyl cellulose. *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2255-2262.

Rojas-Reyna, R., Schwarz, S., Heinrich, G., Retzold, G., Schütze, S. and Bohrisch, J. (2010) Flocculation efficiency of modified water soluble chitosan versuscommonly used commercial polyelectrolytes. *Carbohydr. Polym.*, **81**, 317-322.

Rudén, C. (2004) Acrylamide and cancer risk-expert risk assessments and the public debate. *Food Chem. Toxicol.*, **42**, 335-

349.
Salehizadeh, H. and Yan, N. (2014) Recent advances in extracellular biopolymer flocculants. *Biotechnol. Adv.*, **32**, 1506-1522.
Sancheza, R.M. (1990) Filtration as a method of isoelectric point (IEP) determination. *Mat. Chem. Phys.*, **26**, 173-180.
Sand, A., Yadav, M., Mishra, D. and Behari, K. (2010) Modification of alginate by grafting of N-vinyl-2-pyrrolidone and studies of physicochemical properties in terms of swelling capacity, metal-ion uptake and flocculation. *Carbohydr. Polym.*, **80**, 1147-1154.
Seki, H. and Suzuki, A. (2003) Flocculation of diatomite by methylated egg albumin. *J. Colloid Interface Sci.*, **263**, 42-46.
Seki, H., Suzuki, A., Shinguh, M. and Maruyama, M. (2004) Flocculation of diatomite methylated milk casein in seawater. *J. Colloid Interface Sci.*, **270**, 359-363.
関　秀司・平井絵梨・小路康弘・丸山英男 (2009)　エチルエステル化卵白アルブミンによる珪藻土の凝集．化学工学論文集，**35**, 66-69.
Seki, H., Maruyama, H. and Shoji, Y. (2010) Flocculation of diatomite by a soy protein-based bioflocculant. *Biochem. Eng. J.*, **51**, 14-18.
Shogren, R. (2009) Flocculation of kaolin by waxy maize starch phosphates. *Carbohydr. Polym.*, **76**, 639-644.
鈴木　翼・関　秀司 (2003)　新規な凝集剤およびこれを用いた水処理法．特許番号 3440054 号