



Title	無機高分子凝集剤とその凝集機構
Author(s)	鬼塚, 卓也; 長谷川, 孝雄; 王, 暁昌 他
Description	第1回衛生工学シンポジウム (平成5年11月17日 (水) -18日 (木) 北海道大学学術交流会館) . 6 水処理 . 6-8
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 1, 225-230
Issue Date	1993-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7455">https://hdl.handle.net/2115/7455</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	1-6-8_p225-230.pdf



6 - 8

無機高分子凝集剤とその凝集機構

○鬼塚 卓也 (水道機工)                      長谷川孝雄 (水道機工)  
王   暁昌 (西安冶金建筑学院)          橋本 克紘 (水道機工)  
丹保 憲仁 (北海道大学)

1. はじめに

近年、水道水源の有機物等による汚染が進行し、浄水分野において様々な問題が生じてきている。塩素処理過程では、トリハロメタンなどの有機塩素化合物の生成が問題となっていることから、この有機塩素化合物の前駆物質の除去が重要となっている。前駆物質を効果的に除去するためには硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウム等の無機凝集剤に比べさらに凝集性能の高い凝集剤の適用が必要となる。有機高分子凝集剤の浄水処理への適用が考えられるが、我が国では、毒性を有するなどの懸念から、その使用が制限されている。

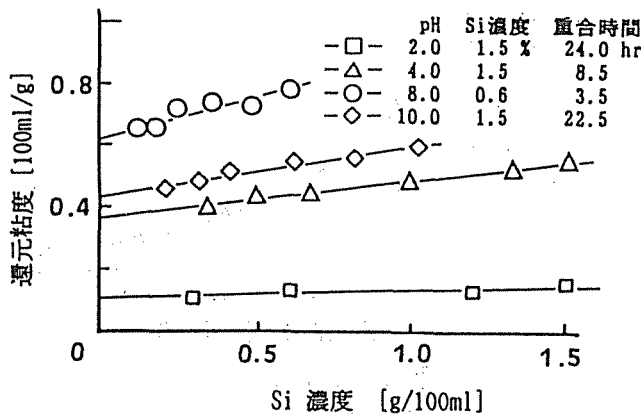
筆者らは、無機化学物質で高分子を形成するケイ酸に着目し、高度に重合させたケイ酸に金属塩を導入した無機高分子凝集剤を提案し、さまざまな研究を行ってきた<sup>1) 2) 3) 4)</sup>。本凝集剤の平均分子量が約200,000 Daltonに達すること、従来の凝集剤に比べはるかに高い凝集性能を有していることを明らかにした。さらに、本凝集剤によるフロック粒子を対象に電気移動実験を行い、電気化学的特性を明らかにした。

本報告では、本無機高分子凝集剤の概要について述べ、カオリンやフミン酸を対象とした凝集フロックの電気移動度やジャーテストの結果に基づき、凝集機構について検討する。

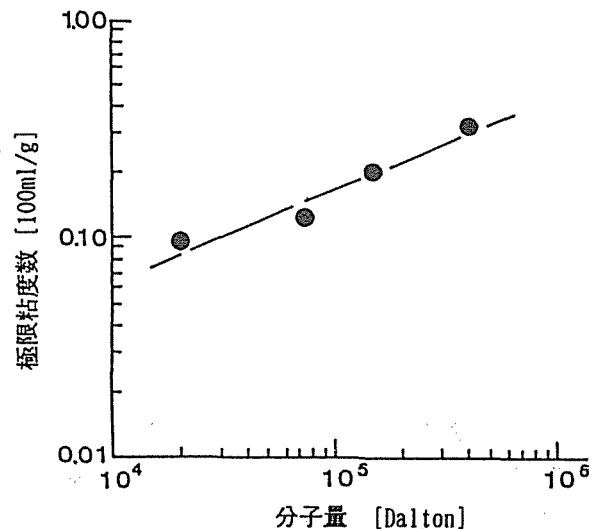
2. 無機高分子凝集剤について

2-1 凝集剤の概要

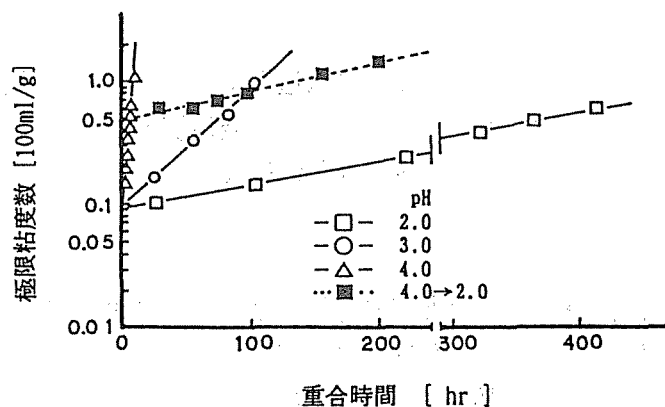
さまざまな条件で重合させたケイ酸のSi濃度と還元粘度の関係を示したのが〔図-1〕である。各重合条件毎に切片と勾配の異なる直線群が得られており、各重合ケイ酸の極限粘度数が求められる。また、限外ろ過膜による凝集剤の分子量分画を行い、累積分子量分布から通過率50%の分子量を平均分子量として、極限粘度数と平均分子量の関係を示したのが〔図-2〕である。グラフより明らかなように、極限粘度数と平均分子量との間に、直線の関係 (Staudingerの関係) が認められ、ケイ酸の重合度の指標として極限粘度数を用いることとした。



〔図-1〕 ケイ酸溶液のSi濃度と還元粘度



〔図-2〕 平均分子量と極限粘度数



〔図-3〕 極限粘度数の経時変化

種々のpHでケイ酸の重合時間に対する極限粘度数の変化を片対数グラフに示したのが〔図-3〕である。いずれも直線が得られ、pHの相違により、勾配は大きく異なっている。pH4.0ではケイ酸の重合が急速に進み、ゲル状態に至る。しかし、図に示したように、例えば、始めにpH4.0で重合させた後、pH2.0に調整すると、当初よりpH2.0で重合させた場合とほぼ同一の勾配の直線が得られ、高い重合度でゲル化時間を著しく遅延できている。

上述の方法で安定化を図った高分子の重合ケイ酸に水中で多価カチオンを形成する金属塩(例えばアルミニウム塩、鉄塩)を導入することにより無機高分子凝集剤が調製される。以下、アルミニウム塩を導入して得られた本無機高分子凝集剤をSIA、鉄塩を導入して得られた本無機高分子凝集剤をSIFとする。

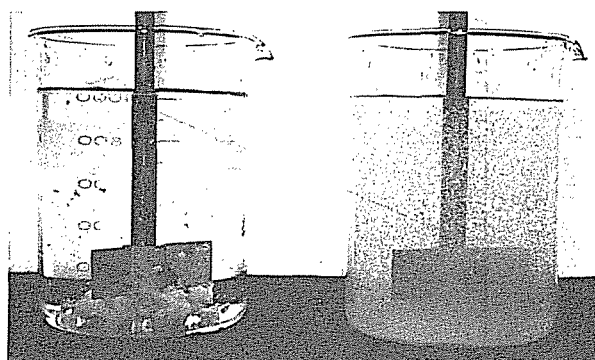
## 2-2 凝集効果

### 1) 濁質の凝集

カオリンを対象に、ジャーテストを行い、凝集効果をポリ塩化アルミニウム(PAC)と比較した。〔図-4〕は比較ジャーテストを写真撮影した一例である。SIAを用いると、120 mg/lの比較的高い原水濁度では、僅か90secの緩速攪拌でフロックの形成がペレット凝集領域に到達している。

### 2) 色度成分の凝集

市販フミン酸を苛性ソーダで溶解させたフミン酸溶液を蒸留水に添加して得られる着色水を対象に、ジャーテストを行い、凝集効果をPACと比較した。結果を〔図-5〕に示す。いずれ

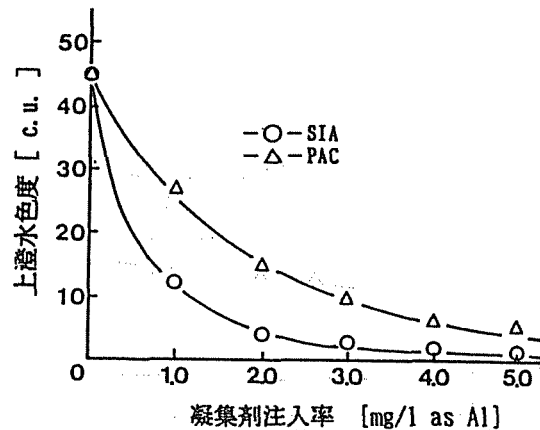


SIA

PAC

原水濁度120 mg/l、凝集剤注入率5.4 mg/l(as Al)  
急速攪拌120rpm、90sec、緩速攪拌30rpm、90sec

〔図-4〕 SIAの凝集効果



急速攪拌120rpm、5min、緩速攪拌30rpm、15min、静置時間5min

〔図-5〕 色度成分の凝集効果

の凝集剤注入率においても、SIA による上澄水色度はPAC による場合より大きく低下しており、SIA を用いることによつて有機色度成分の凝集を著しく改善することができる。

### 3) 藻類の凝集

珪藻類（主にCyclotella）を多量に含む印旛沼水を対象にPAC との比較を行った。凝集剤注入率に対する上澄水濁度の変化を〔図-6〕に示す。本凝集剤による上澄水濁度はいずれの凝集剤注入率でもPAC の場合より低下している。また、上澄水中の残留藻類個数は凝集剤注入率 $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  (as Me)でPAC の場合は約1,200 細胞/ml であるのに対し、SIA の場合、約900 細胞/ml、SIF の場合、約700 細胞/ml であった。

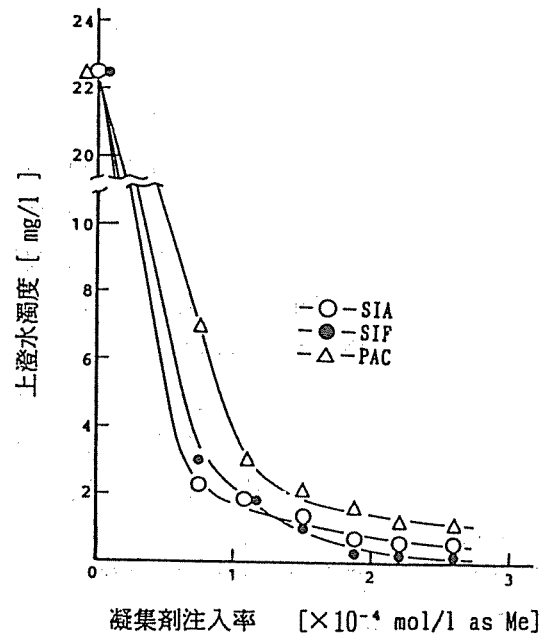
### 2-3. 凝集pH

本凝集剤の最適凝集pHを検討するために、蒸留水に $\text{NaHCO}_3$ 、カオリンを添加して濁度 $75 \text{ mg/l}$ に調整した加濁水および $\text{NaHCO}_3$ 、フミン酸溶液を蒸留水に添加して色度 $65 \text{ c.u.}$ に調整した着色水を試水とし、pHを変化させてジャーテストを行った。凝集剤はSi:Al のモル比が3:1 のSIA を用い、凝集剤注入率はカオリン凝集の場合 $1.0 \text{ mg/l}$  (as Al)、フミン酸凝集の場合 $3.0 \text{ mg/l}$  (as Al)とし、pHは、 $0.1\text{N-HCl}$ および $0.1\text{N-NaOH}$ で調整した。攪拌は急速 $120\text{rpm}$ 、5分、緩速 $30\text{rpm}$ 、15分で、攪拌終了後、5分間静置し、上澄水の残留濁度および残留色度をそれぞれ測定した。

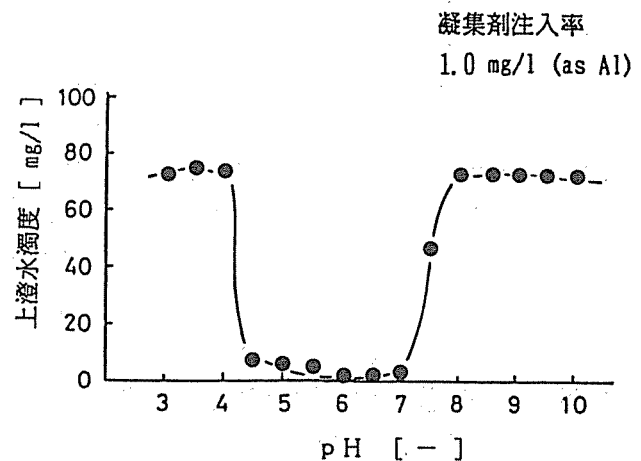
〔図-7〕にカオリン凝集の場合のpHに対する上澄水濁度の変化を、〔図-8〕にフミン酸凝集の場合のpHに対する上澄水色度の変化をそれぞれ示す。カオリン凝集の場合、pHが4.5 から7.0 の範囲で上澄水濁度が著しく低下し、フミン酸凝集の場合、pHが5.0 から6.0 の範囲で上澄水色度が著しく低下している。

### 3. 電気移動度の測定

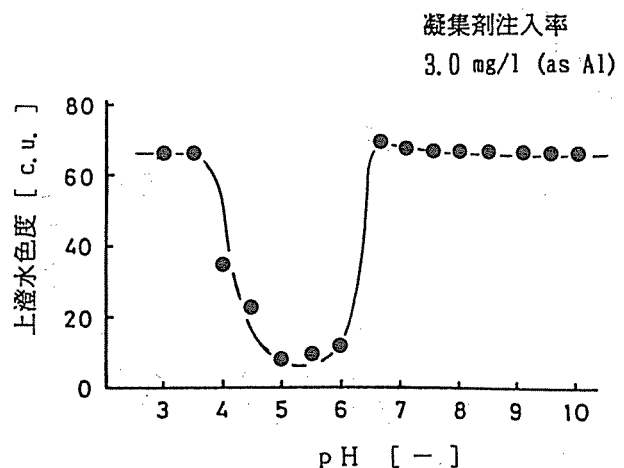
特徴的な凝集効果を有する本凝集剤の凝集機構を検討する目的で、上述の最適凝集pHの検討結果に基づき、pH5.0 と6.0 について、



〔図-6〕 藻類の凝集効果



〔図-7〕 凝集pHと上澄水濁度



〔図-8〕 凝集pHと上澄水色度

①カオリン単独、②フミン酸単独、③カオリン・フミン酸の共存 の3種類の原水を対象に凝集剤注入率を変化させた凝集粒子の電気移動度を測定した。

### 3-1 実験方法

蒸留水にカオリン (ASP170、米国Engerhard 社製) とフミン酸(H161、東京化成工業(株)製) を単独あるいは同時に添加し、①濁度80mg/l、②色度55 c.u. ③濁度80mg/lおよび色度55 c.u. の3種類の試水を得た。凝集剤はSi:Alのモル比が3:1のSIAを用い、アルカリ度は、いずれもNaHCO<sub>3</sub>で30mg/l (as CaCO<sub>3</sub>)に調整した。ジャーテストは試水にSIAとpH調整剤(0.1N-HCl および0.1N-NaOH)を添加し、pHを調整した後、120rpm、3分間の急速攪拌を行った。この急速攪拌終了時点で、凝集粒子の一部を採取した。引き続き、30rpm、7分間の緩速攪拌を継続した後、5分間静置し、上澄水を採取した。さらに、フミン酸を添加した試水については上澄水を0.45μmのメンブレンでろ過した。急速攪拌時の凝集粒子の電気移動度の測定にはゼータ電位計 (Laser Zee Meter Model 501, Pen Kem 社製) を用いた。上澄水濁度は濁度計(SEP-PT-501D, 日本精密光学(株)製) で、上澄水およびメンブレンろ過水の色度は色度計(Model TC-205 セントラル科学(株)製) でそれぞれ測定した。

### 3-2 実験結果

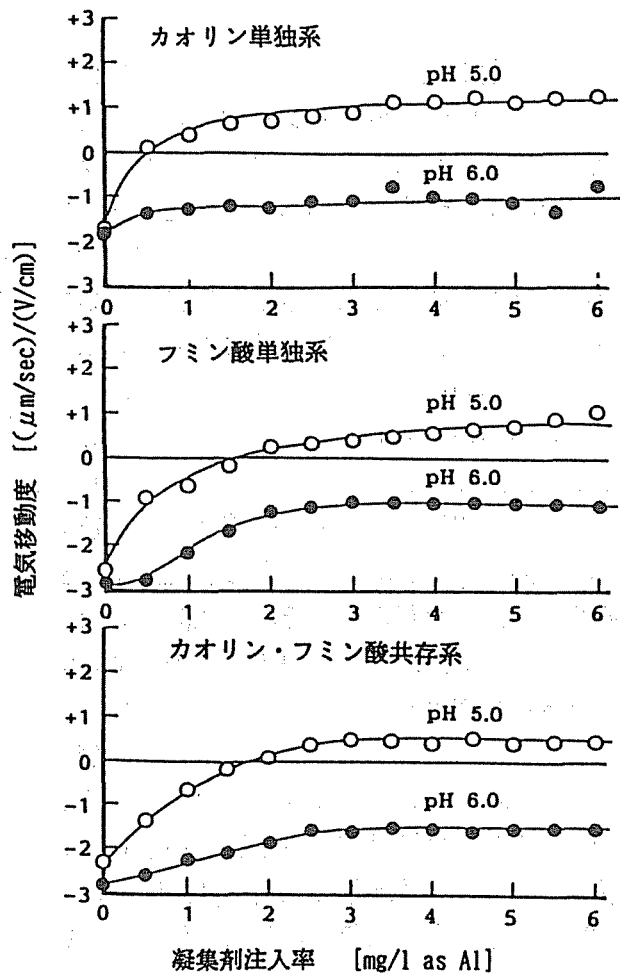
#### 1) 凝集粒子の電気移動度

〔図-9〕は3種類の試水について、凝集剤注入率に伴う凝集粒子の電気移動度の変化を示したものである。

いずれの場合も、pH5.0では、凝集剤注入率の増大に伴い、電気移動度は負荷電から正荷電へと荷電の逆転が生じている。等電点を示す凝集剤注入率はカオリン単独系で0.5 mg/l (as Al)、フミン酸単独系で1.5 mg/l (as Al)、カオリン・フミン酸共存系で2.0 mg/l (as Al)である。これに対し、pH6.0では、凝集剤注入率を増大させても荷電の逆転は生じなく、凝集剤注入率の増大に伴い、電気移動度はカオリン単独系およびフミン酸単独系の場合、 $-1 (\mu\text{m}/\text{sec})/(\text{V}/\text{cm})$ 、カオリン・フミン酸共存系の場合、 $-1.5 (\mu\text{m}/\text{sec})/(\text{V}/\text{cm})$ の一定値になっている。

#### 2) カオリン単独系の凝集

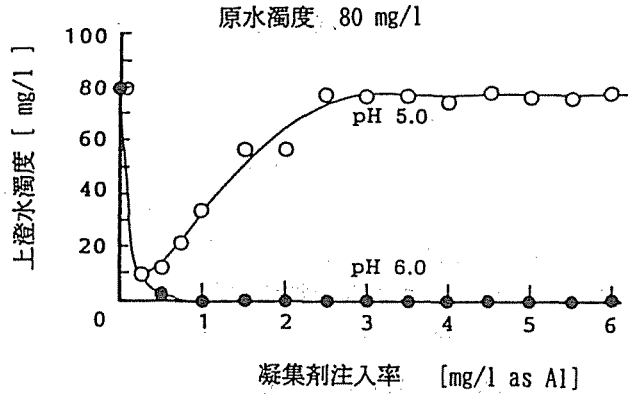
凝集剤注入率に伴う上澄水の残留濁度の変化を〔図-10〕に示す。pH6.0では凝集剤注入率が0.5 mg/l (as Al)で濁度はほぼ除去されている。さらに、凝集剤注入率を増大させても上澄水濁度の上昇は認められない。一方、pH5.0では等電点近傍で上澄水濁度は最も低下し、その後、上澄水濁度は上昇する。この上澄水濁度の上昇は前項で得られた電気移動度の測定結果から、凝集粒子の荷電が $+1 (\mu\text{m}/\text{sec})/(\text{V}/\text{cm})$ 以上で、再安定化が生じることによると考えられる。



〔図-9〕 凝集剤注入率に伴う電気移動度

### 3) フミン酸単独系の凝集

フミン酸について、上澄水および0.45 $\mu$ mメンブレンろ過水の残留色度を〔図-11〕に示す。pH6.0では凝集剤注入率が1.0 mg/l (as Al)を超えると上澄水の色度が著しく低下する。メンブレンろ過水も同様である。一方、pH5.0では凝集剤注入率が1.0から3.0 mg/l (as Al)の範囲で上澄水色度が最も低下し、さらに、凝集剤注入率を増大させると上澄水色度は再び上昇するが、ろ過水色度は低下する。これは、前項の凝集粒子の電気移動度の測定結果から、凝集粒子の電気移動度が+1 ( $\mu$ m/sec)/(V/cm)以上になると、凝集粒子の再安定化が生じると考えられ、凝集粒子が微細化されていると考えられる。

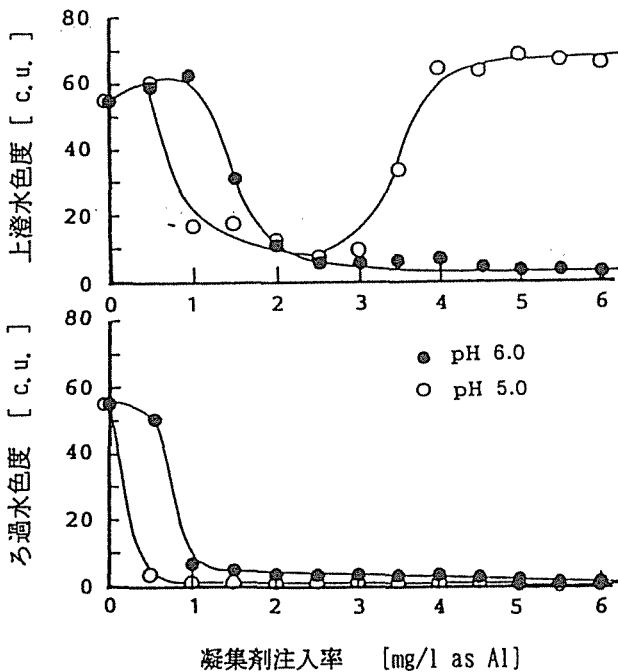


〔図-10〕凝集効果（カオリン単独系）

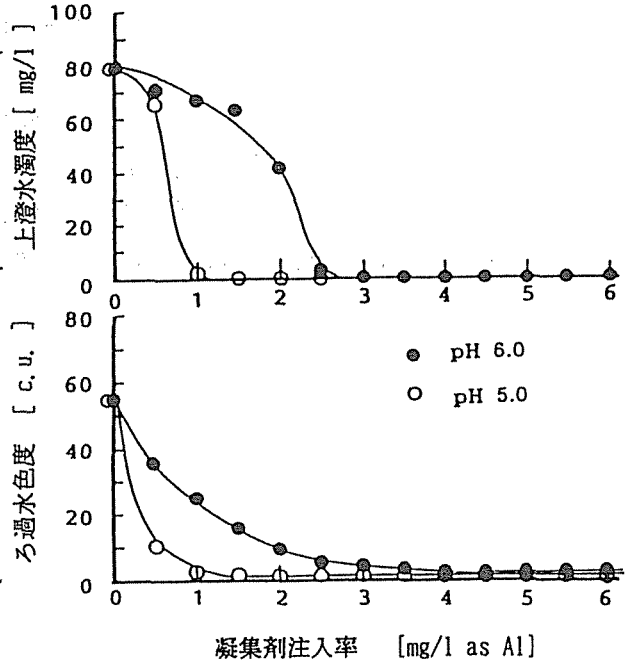
### 4) カオリン・フミン酸共存系の凝集

カオリンとフミン酸の共存系では、上澄水濁度と0.45 $\mu$ mメンブレンろ過水色度とを測定した。結果を〔図-12〕に示す。pH6.0および5.0の何れのばあいも凝集剤注入率の増大に伴い上澄水濁度は著しく低下し、pH6.0では凝集剤注入率2.5 mg/l (as Al)で、pH5.0では凝集剤注入率1.0 mg/l (as Al)でほとんど0 mg/lに到達する。ろ過水色度についても、pH6.0および5.0共に、凝集剤注入率の増大に伴い急激に低下する。カオリンとフミン酸が共存しているため、ジャーテスト上澄水の色度の測定は行わなかったが、カオリンとフミン酸が共にフロック化されて、実際には上澄水色度は濁度とともに低下している。

pH5.0では、カオリン単独、フミン酸単独の場合、いずれも凝集剤注入率がある値を超えると、上澄水濁度および色度は上昇するのに対し、カオリンとフミン酸が共存しているこの系で



〔図-11〕凝集効果（フミン酸系）



〔図-12〕凝集効果（カオリンとフミン酸の共存系）

は低下する。これは、電気移動度の測定結果より、凝集粒子の電気移動度が凝集剤注入率を増大させても $+0.5$  ( $\mu\text{m}/\text{sec}$ )/( $\text{V}/\text{cm}$ )にとどまっていることから、この領域では、凝集粒子の再安定化は生じないためと考えられる。

#### 4. 凝集機構の考察

上述のジャーテストおよび凝集粒子の電気移動度測定結果を基に、SIAの凝集機構を以下のように考察する。SIAを試水に添加すると、瞬時に、アルミニウムの加水分解が生じ、共存する負荷電の重合ケイ酸と「アルミニウム加水分解イオン・重合ケイ酸コンプレックス」を形成する。(アルミニウムの加水分解イオンは正荷電で、その高さはpHにより変化し、pH6.0の場合よりpH5.0の場合が高い。)アルミニウム加水分解イオンは重合ケイ酸よりはるかに多く存在するので、このコンプレックス形成に関与しないアルミニウム加水分解イオンが共存する。

- (1) カオリン単独系では、このアルミニウム加水分解イオンがカオリン粒子の負荷電を中和し、荷電中和されたカオリン粒子と「アルミニウム加水分解イオン・重合ケイ酸コンプレックス」が結合する。
- (2) フミン酸単独系では、アルミニウム加水分解イオンがフミン酸の負荷電を中和して、オルガノアルミニウムを形成する<sup>5)</sup>。このオルガノアルミニウム生成物と「アルミニウム加水分解イオン・重合ケイ酸コンプレックス」が結合する。
- (3) カオリン・フミン酸共存系では、アルミニウム加水分解イオンとフミン酸によるオルガノアルミニウム生成物が形成され、これと「アルミニウム加水分解イオン・重合ケイ酸コンプレックス」がカオリンをスイープフロキュレーションする。

#### 5. おわりに

今後、上記の凝集機構をさらに明確にする研究を継続していく。

#### 6. 参考文献

- 1) Hasegawa, T. et al., Proc. International Conference of Water & Wastewater, Beijing, 63(1989)
- 2) Hasegawa, T. et al., Wat. Sci. Tech. Vol.23, Kyoto, 1713(1991)
- 3) Hashimoto, K. et al., Water Supply, Vol. 9, Jonkoping, S65(1991)
- 4) Hasegawa, T. et al., Proc. 6th World Filtration Congress, Nagoya, 67(1993)
- 5) Tambo, N. and Wang, X. C., Water SRT-Aqua Vol.42, No. 4(1993)