

凝集における陰イオンの化学吸着形態に関する実験的研究

小笹 泰*

Study of coordination position of anion to AL octahederal layer

Hiroshi Kozasa*

Abstract : Researching on a mole rate of adsorbed anions to AL and adsorbing competition among several anions, inferred SO_4^{2-} is bidentate adsorption to AL of 6-membered AL ring in aluminum octahederal layer and H_2PO_4^- is monodentate. The other side. Silicic acid is not competing to H_2PO_4^- and SO_4^{2-} , so that it seems that silicate react to aluminum octahederal like kaolinite,

1、はじめに

ALCl_3 又は $\text{AL}(\text{NO}_3)_3$ を加水分解(凝集)し SO_4^{2-} を添加すると、ゼータ電位が 20mv 程度に低下し¹⁾、凝集粒子が $1 \mu\text{m}$ の大きさになる PH が 6.9 から 4.9 に下がり²⁾、至適凝集 PH が低 PH 側に拡張する。Baylis³⁾ は自然水の方が蒸留水で作った人工原水より凝集性が良いことに気づき活性ケイ酸の研究を始めたが、ケイ酸を添加すると至適 PH は低 PH 側にシフト⁴⁾する。

水処理の教科書にはこのメカニズムの説明がされていないが、コロイド理論に従えば加水分解により生成した AL 水酸化物に SO_4^{2-} や $\text{Si}(\text{OH})_4$ が化学吸着し、粒子の表面特性が変化した結果と容易に推察できる。

筆者はこれまで“凝集の化学形態に関する研究(未発表⁵⁾⁻¹³⁾”において、化学工学、コロイド学、土壌化学、結晶化学、界面化学、熱力学理論等に依拠して凝集文献データを解析し、薬品凝集(硫酸アルミニウム)は次のように進行すると考えた。

- ①水に注入された凝集剤溶液は攪拌により細分化され、攪拌強度に応じた大きさの液滴となって水に混和する。
- ②この液滴と水相の境界に形成される拡散的界面で、水相に向かって拡散する AL の単核モノマー(ALSO_4^+)が PH の上昇により過飽和状態に陥り、AL 水酸化物結晶となる。
- ③この AL 水酸化物の最小のものは AL 六員環とされているが、PH が連続的に上昇する拡散的界面で起こる加水分解の場合、一挙にギブサイトの単位層となっている AL 八面体六員環シートが生成すると考えられる。
- ④この AL 八面体単結晶は大きさが 5~10nm の一次元コロイドで、単位胞となっている六員環の平均 AL 数はハニカム構造の為 6 個でなく 4 個である。
- ⑤AL 八面体シートの AL 座に 1/3 の空席があるため六員環の 4 AL 中 2 AL が水酸基 $\text{AL}(\text{OH})_2$ をもつ。
- ⑥この $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基は典型的な変異荷電で、低 PH 域では H^+ を付加し $\text{AL}(\text{OH}_2)^+$ となる為、2AL あたり +1 の電荷をもち、+200mv 前後のゼータ電位(輸送法)を発現する。
- ⑦AL 八面体シート結晶は 2 つのタイプの AL を区別すると、 $[\text{AL}(\text{OH})_3 * \text{AL}(\text{OH})_2 * (\text{OH})_2]_n$ と表せる。
- ⑧凝集剤が硫酸アルミニウムの場合、拡散的界面で共存する SO_4^{2-} が直ちに二座配位し、電荷を中和するためゼータ電位は 20mv 程度に低下する。この残余のゼータ電位は、AL 八面体シート端面の $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基に起因すると考えられる。
- ⑨この硫酸塩は $[\text{AL}(\text{OH})_3 * \text{AL}(\text{OH})_2 * (\text{SO}_4)_{1/2}]_n$ と表される。
- ⑩ SO_4^{2-} の配位で電荷が低下した AL 八面体シート単結晶は激しく凝集し、10nm~0.45 μm 又は 1 μm 程度の空隙の多い多結晶粒子となる。
- ⑪この凝集粒子がブラウン運動により水相に移動すると、様々な陰陽イオンに遭遇し、配位子 SO_4^{2-} と OH^- 、 H_2PO_4^- 、 F^- 等の間で配位子置換反応が起こる。
- ⑫ OH^- との置換は高 PH 側のゼータ電位のピーク PH で完了し、塩基度 3.5 の純粋な水酸化アルミニウム粒子になる。
- ⑬下水のリン除去モル比 $=[\text{除去 P}]/[\text{薬注 AL}]$ は常に 0.5 となるのでリン酸は単座配位と推察される。
- ⑭水道の水質年報を解析し多種類の陰陽イオンが凝集過程で減少していることを確認した。その中で特に減少量の多いイオンは溶性ケイ酸(オルトケイ酸)で、除去モル比の最大値は 0.6 にも達していた(この AL 水酸化物は AL の 60% の Si を含んでいることを意味する)。
- ⑮またデータ解析の結果、溶性ケイ酸は SO_4^{2-} と吸着競合していないことも明らかになった。溶性ケイ酸の吸着サイトは六員環の $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基ではなく、カオリナイトと同じ様に AL 八面体に縮合すると推察される。
- ⑯イモゴライトやアロフェンの Si は Si-O-Si 結合をもたず単量体となっている。吸着した溶性ケイ酸が単量体な

*建設工学科土木環境工学専攻

ら Si-OH 基をもつことになる。Si-OH 基の酸性度常数は 6.8 ± 0.2 又は 7.2 とされているので、実凝集では吸着した Si のもつ Si-OH 基が凝集粒子の等電点を低 PH 側にシフトさせ、同時に Si-OH 基同志又は Si-OH 基と AL-OH 基の間のオレーション反応が粒子間の結合力になっている可能性がある。

⑰一方、ブラウン運動により凝集剤液滴の拡散的界面に進入した濁質粒子は、単核モノマーから AL 八面体まで様々な AL 化学種と接触する。

⑱正電荷をもつ AL 化学種が静電引力で負電荷の濁質粒子に吸着する場合(外圏錯体)は、電荷が中和されるだけで逆転しない。しかし多くの観察結果によれば、低 PH 側で電荷の逆転がみられる(この電荷は PH 依存性なので粒子溶液の PH をあげていくと等電点を経て最後は負電荷になる)。従って、AL 化学種は濁質粒子の電荷サイト等の反応部位に化学結合する。この反応の起こる拡散的界面の PH は水相に比べ十分に低いので、吸着した AL のもつ水酸基は $AL(OH)_2^{2+}$ となり濁質粒子の電荷が逆転する。

⑲AL 化学種と濁質粒子の間に化学反応が起こるためには、互いの反応サイトが鍵と鍵穴のようにピッタリと一致しなければならない。カオリナイトの陽イオン交換サイトとなる Si 四面体シート端面の Si-OH 基を例にすると、この OH 基は AL 八面体シート端面を挟んで縞模様になっており、表面には凹凸もある。ここに多核錯体が化学吸着できるとは到底思えない。化学吸着する AL 化学種は多核錯体ではなく、限りなく単核モノマーに近い。

⑳正電荷濁質粒子と負電荷のままの濁質粒子が接近すると、静電引力が働きヘテロ凝集が起こる。この解釈が正しければ、薬品凝集の急速性の合理的な理由となる。

㉑既往の凝集理論では、電荷を中和された濁質粒子が反発力を失い集塊すると説明されている。しかし、電荷をもたない粒子の凝集速度式であるスモルコフスキー解を適用すると、粒子数が半分になる時間は日～年になってしまう。ウィルス为例示した Weber は、200 日という計算結果をみて、微生物は水酸化アルミニウムのフロックに包み込まれて沈殿するとした。だが、スモルコフスキー解はコロイド粒子の種類を問わない。従って Stumm and Morgan の濁水粒子(6 日)、エベレットの粒子一般、「土のコロイド現象」の粘土(2 日)もすべて Weber と同じ様にスウィープ凝集と見なさざるを得なくなる。

㉒多核錯体説はあくまで推測の産物で、その根拠とされる Matijevic の 4 価の多核錯体 $Al_8(OH)_{20}$ は、粘土化学の AL 水酸化物の最小単位は AL 六員環をとする見解と合致しない(六員環が 2 なら AL は 10 個となる)。また Matijevic の同一論文の 2 つの実験データを突きあわせると、4 価とした多核錯体の凝結価は脱塩水中の AgI ゼルに Al^{3+} を注入したときの凝結価と等しい。Matijevic の研究は松野(大正 7 年)や槌田(1953)の凝結価の研究、Matijevic が引用している Sillen の多核錯体六員環説と比べると粗雑のそりを免れない。そもそも、AL 八面体六員環は Bragg や Pauling らが 1930～40 年代に X 線回析や荷電子理論により構造決定した科学的なもので Sillen はそれを踏襲している。

さて $H_2PO_4^-$ は水酸化アルミニウムの表面 OH 基、即ち六員環の $AL(OH)_2$ 基に反応¹⁴⁾する。従って、 $H_2PO_4^-$ を添加してジャーテストを行い、陰イオンの吸着競合関係を調査すれば、それぞれの陰イオンの吸着サイトが推測できる。また該当イオン濃度を高くし飽和吸着モル比を計算すれば、配位座数をほぼ確定できる。逆に、これらの結果を先に述べた AL 八面体シートに対する陰イオンの理論吸着モル比と比較すれば、加水分解で生成する AL 化学種が AL 八面体シートであるか否か検証できる。更にゼータ電位を測定すれば、吸着した陰イオンが官能基をもつか否か、間接的に知ることができる。

表 1、試水の水質

区分	バンド	PH	$H_2PO_4^-$	SiO_2	SO_4^{2-}	F^-
①薬注 2 倍	50ppm	7.35	0.169	5.33	32.6	0.108
②リン添加	25ppm	7.40	3.61	4.97	25.5	0.11
③通常凝集	25ppm	7.43	0.23	4.97	25.5	0.108

そこで今回は試行的な試みとして、 $H_2PO_4^-$ 添加等いくつかの実験を行い、陰イオンの吸着サイトと配位形態を推察すると共に、 Al^{3+} の加水分解で生成する AL 化学種が筆者の提案する $[AL(OH)_3 \cdot$

$AL(OH)_2 \cdot (OH)_2]_n$ と矛盾しないか検証した。ジャーテストの対象とした原水は淀川河川水(大阪市庭窪浄水場原水)で凝集剤は硫酸アルミニウムを用いた。

2、実験 1 (薬注率 2 段階、リン酸添加)

$H_2PO_4^-$ と硫酸アルミニウム添加後の試水の水質は表 1 で、2 列目に示した薬注率でジャーテストを行い、孔径 $0.45 \mu m$ でろ別して求めた吸着モル比の結果を図 3 にまとめた。以下結果に対する考察を箇条書きする。

2-1、AL 水酸化物多結晶の構造

硫酸アルミニウムの場合、AL 八面体シート単結晶には SO_4^{2-} が配位しているが、図 3 より SO_4^{2-} と配位子交換によりリン酸がモル比で 0.4 前後吸着していることがわかる。従って、リン酸は凝集体内部の AL 八面体シート結

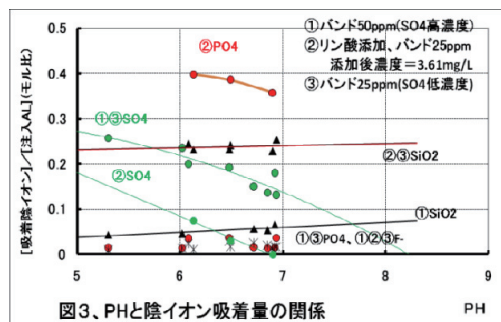


図 3、PH と陰イオン吸着量の関係

晶のすべての表面に到達できたことになる。これより、凝集粒子は熟成した水酸化アルミニウムのように AL 八面体シート同士が固く密着したものではなく、空隙の多いカードハウスの様な構造をしているものと推察される。

2-2、SO₄²⁻の配位座と飽和吸着モル比

H₂PO₄⁻を添加した②は無添加の①③に比べ SO₄²⁻の吸着モル比が 0.15 も減少している。従って SO₄²⁻は H₂PO₄⁻と吸着競合関係にあるので、その配位座は AL 八面体シートの六員環の AL(OH)₂と考えて良い。

また競合するリン酸イオン濃度が低い②③の低 PH 側の最大吸着モル比が 0.25 となっているので、SO₄²⁻は二座配位と推察される。二座配位なら SO₄²⁻は OH 基をもたないので、高濃度の SO₄²⁻を添加してもゼータ電位が逆転しない¹⁾という事実と合致する。

2-3、リン酸の吸着

実験した PH 7 以下のリン酸の存在形態は H₂PO₄⁻なので、P は表面 OH 基、即ち AL 八面体シートの六員環の AL(OH)₂に配位したと考えられる。AL 八面体シートの六員環(単位胞)の AL は 4 個で、一つおきの AL に 2 OH 基がある。従ってリン酸が単座配位すると理論最大吸着モル比は 0.5、二座配位すると 0.25 となる。

P は低 PH 側に吸着量が増加し、「土壌に対する P の収着は PH=3~4 で最大値をもつことが多い」とされているが、PH=5 付近の最大吸着モル比が 0.4 と 0.25 よりも大きいので単座配位と考えて良い。

単座配位の場合、吸着した H₂PO₄⁻は電離しなくても -0.5 の電荷を発現するが、リン酸基をもつイオン交換樹脂の操作 PH やリン酸が解離剤として使われていること等より、凝集 PH 域では P-OH 基が電離している可能性が高い。

2-4、溶性ケイ酸の吸着サイト

リン酸を添加した②と無添加の③を比較すると、溶性ケイ酸の吸着はリン酸の影響を受けていないことがわかる。従って、溶性ケイ酸の吸着サイトは六員環の AL(OH)₂ではない。

しかし薬注率が 2 倍、即ち SO₄²⁻濃度の高い①の吸着量は著しく低くなっている。③の PH=6 をみると SO₄²⁻の吸着比が 0.2 で、溶性ケイ酸は 0.23 である。SO₄²⁻の結合で AL 八面体の OH 基には 0.1 の配位座しか残っていないので、SO₄²⁻と溶性ケイ酸の吸着座は同じではない。SO₄²⁻により溶性ケイ酸の吸着が阻害される理由は、吸着競合以外に求めなければならない。筆者の考えを述べると、凝集剤が硫酸アルミニウムの場合、薬滴の拡散的界面で AL 八面体シートに SO₄²⁻が配位しシート端面に AL(OH)₂⁺がのこる。この電荷に対する対イオンは SO₄²⁻である。一方、溶性珪酸(オルトケイ酸)の酸性度常数は 9.46 なので、中性 PH では基本的に Si(OH)₄の形態で、一部しかイオン化していない。しかも実験①の溶性ケイ酸濃度は SO₄²⁻よりかなり低い。このため電離した溶性ケイ酸 Si(OH)₃O⁻は SO₄²⁻濃度が高くなると拡散電気二重層から追い出され、AL 八面体単結晶表面に接近できないと推察される。

2.5 吸着モル比から計算 AL 濃度

AL 八面体の OH 基に H₂PO₄⁻が単座、SO₄²⁻が 2 座配位すれば、両者の薬注 AL に対する飽和吸着モル比は 0.5、0.25 となるので、吸着モル比を 2 倍、4 倍し加算すれば、薬注 AL 量(1 で表される)に対する被吸着 AL 比が求められる。図 4 はその結果で、リン酸の添加の有無に関わらず、PH=6 付近で計算値が 1 となっている。これよりリン酸と SO₄²⁻が同じ配位座であることが再確認できる。

2-6、吸着の PH 依存性と吸着形態

AL(OH)₂基に対する SO₄²⁻とリン酸の配位反応は、O⁻の AL⁺への求核又は親核反応と考えられるが、この実験のリン酸の場合は SO₄²⁻との配位子置換反応である。

また陰イオンの配位反応は OH⁻と競合するので、吸着量は高 PH 側に向かって減少する。図 4 でリン酸イオンも硫酸イオンも弧を描いた曲線になっている理由は、OH⁻の濃度を対数(PH)にしている為である。

一方、溶性ケイ酸の吸着は PH の影響をほとんど受けていない。従って溶性ケイ酸の吸着サイトは OH 基ではない。カオリナイトの構造から推測すると、溶性ケイ酸は AL 八面体と縮合している可能性が高い。

次に SO₄²⁻の全量が解離する PH について考える。まず、離液法で測定したゼータ電位が最大値をとるのは、PH=4.7、8.5 付近である。高 PH 側の最大値に対応する AL 水酸化物の式は、<[AL(OH)₃*AL(OH)₂*(OH)₂]ⁿ>で塩基度[OH]/[AL]は 3.5 である。

一方低 PH 側は、<[AL(OH)₃*AL(OH)₂*(OH)₂]ⁿ>で塩基度[OH]/[AL]は 2.5 である。

この PH が SO₄²⁻の吸着開始点、または解離点と考えられる。

3、実験 2 (SO₄²⁻濃度変化)

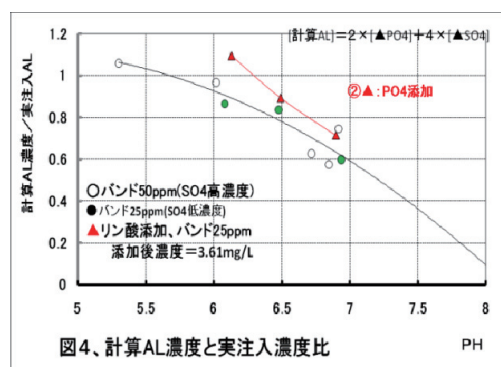


図 4、計算 AL 濃度と実注入濃度比

硫酸アルミニウムの薬注率を変えて SO_4^{2-} 濃度を变化させ、ジャーテスト後に GFB でろ過し差し引きより陰イオン減少濃度を求めた。結果は表 2 に示す通りである。実験に使用した淀川原水の水質は、 $\text{PH}=7.4$ 、リン酸イオン $=0.21\text{mg/L}$ ($2.2\mu\text{M/L}$)、溶性ケイ酸 $=6.29\text{mg/L}$ (同 105)、フッ素イオン $=0.1\text{mg/L}$ (同 5.1)、硫酸イオン $=15.2\text{mg/L}$ (同 158) であった。

表 2、陰イオンの減少濃度 (mg/L)

硫酸バンド	SO_4^{2-}	PH	ΔPO_4	ΔSiO_2	ΔF^-	ΔSO_4
1000	314	5.81	0.18	1.82	0.085	58.0
	3270	6.96	0.19	3.98	0.083	27.7
		7.7	0.19	5.29	0.071	14.8
		9.47	0.18	5.77	0.012	11.3
500	165	4.83	0.16	0.67	0.019	24.9
	1713	6.52	0.17	2.00	0.084	10.1
		7.22	0.18	3.09	0.076	6.0
		9.2	0.19	5.57	0.018	1.3
100	45	5.25	0.15	0.47	0.015	4.76
	470	6.87	0.16	0.96	0.058	1.03
		7.58	0.16	1.65	0.043	0.78
		9.27	0.08	2.02	0.009	0.61
25	23	5.37	0.15	0.42	0.015	1.20
	236	6.87	0.18	0.46	0.027	0.60
		8.05	0.16	0.63	0.012	0.54
		9.49	-0.02	0.25	0.005	0.54

SO_4 は硫酸バンド由来と原水 SO_4^{2-} の合計。上段 mg/L、下段 $\mu\text{M/L}$

4-1、硫酸イオンの吸着特性

図 5 に SO_4^{2-} の吸着モル比 $[\text{SO}_4]/[\text{AL}]$ を示したが、濃度が 14 倍異なっても $\text{PH}5\sim6$ の値はすべて 0.25 程度になっている。この 0.25 が飽和吸着モル比と考えて良さそうである。

また傾向線より吸着モル比は $\text{PH}=8$ 付近でゼロになると思われる。輸送法のゼータ電位曲線を見ると、 ALCl_3 は -200mV のピークから低 PH 側に弧を描くように上昇しているが、 $\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3$ は急である。従って、 $\text{AL}_2(\text{SO}_4)_3$ の $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基に H^+ のが付加するだけでなく、 SO_4^{2-} が化学吸着し負電荷を中和していると考えられる。これよりゼータ電位のピーク PH が SO_4^{2-} の全解離点ではないかと推察される。

3-2、リン酸イオンの吸着特性

原水のリン酸イオンをモル濃度に換算すると、 $2.1\mu\text{M/L}$ となり、薬注率が 25ppm のときの SO_4^{2-} 濃度 $236\mu\text{M/L}$ の 1/100 に過ぎないが、低 PH 側で 85% ($0.18/0.21$) が吸着除去されている。

リン酸の吸着モル比を図 6 に示したが、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるとリン酸 ($\text{PH}<7$ では H_2PO_4^+) の吸着が抑制されていることがわかる。

3-3、フッ素イオン

図 7 はフッ素イオンの薬注 AL あたりの吸着モル比である。原水のフッ素濃度は $5.1\mu\text{M/L}$ で SO_4^{2-} の 1/100 に過ぎないが、最大で 90% 以上が吸着している。またフッ素イオンも SO_4^{2-} と吸着競合していることも確認できる。

3-4、溶性ケイ酸

溶性ケイ酸も図 8 に示す様に、 SO_4^{2-} 濃度が高くなると吸着量が減少している。しかし SO_4^{2-} やリン酸イオンと異なり、 PH が上昇すると吸着量が増加するという特徴をもつ。即ち溶性ケイ酸は OH^- イオンと競合しない。

AL 八面体シートで SiO_2 の吸着サイトとして想定できるのは、シート端面の $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基と粘土鉱物の Si 四面体が縮合している AL 八面体である。

図より溶性ケイ酸の最大吸着モル比は 0.2 で、前出図 3 では 0.23 となっているので、端面の $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基とは考えられない。

OH^- イオンと競合しないことから、吸着サイトは $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基ではない。結晶生成の規則性等から考えると、粘土鉱物と同じ様に Si が AL 八面体と縮合すると考えられる。

この場合、溶性ケイ酸の吸着が SO_4^{2-} により抑制されるメカニズムが問題となる。

表 3 は各薬注率 (上から 1000, 500, 100, 25ppm) の中性 PH 域のデータを一つにまとめたものである。この表が

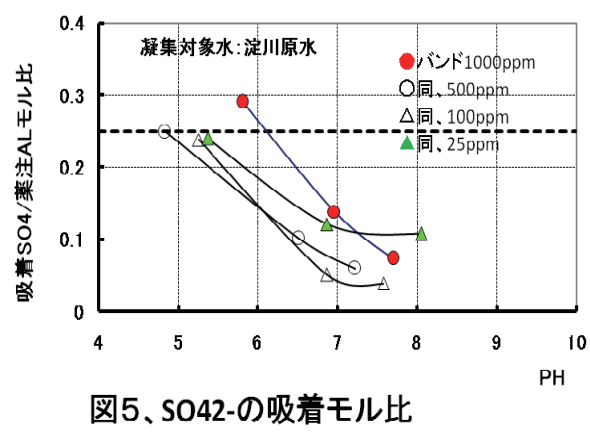


図5、 SO_4^{2-} の吸着モル比

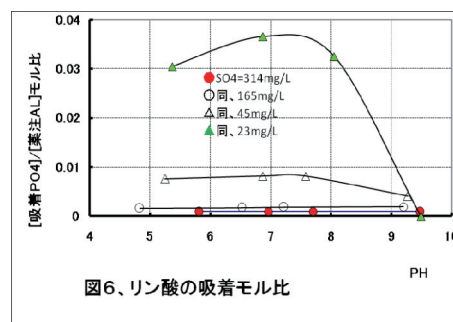


図6、リン酸の吸着モル比

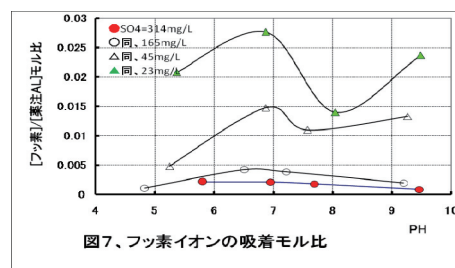


図7、フッ素イオンの吸着モル比

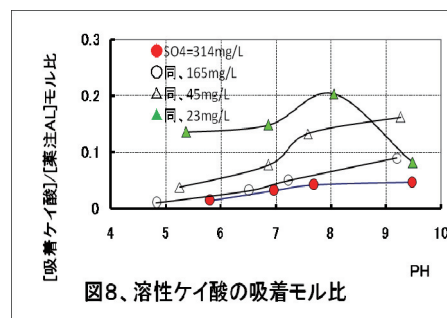


図8、溶性ケイ酸の吸着モル比

ら SO_4^{2-} 濃度と溶性ケイ酸の吸着モル比の関係を求めると図 9 が得られる。

表 3、中性 PH 域の実験結果

PH	水相 SiO_2	SO_4	$[\text{SiO}_2]/[\text{AL}]$
6.96	2.3	314	0.032
6.52	4.3	165	0.032
6.87	5.3	45	0.077
6.87	5.8	23	0.148

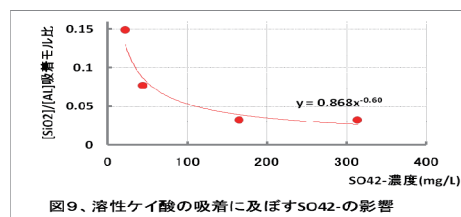


図 9、溶性ケイ酸の吸着に及ぼす SO_4^{2-} の影響

この図 9 から直ちに溶性ケイ酸の吸着が SO_4^{2-} に阻害される原因を特定できないが、コロイド理論を踏まえ一つの解釈を述べると、加水分解で生成した AL 八面体シート硫酸塩の端面の $\text{AL}(\text{OH})_2^+$ 基の対イオンは、 OH^- 、 SO_4^{2-} 及び電離して陰イオンとなった $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ (オルトケイ酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の酸性度常数は 9.5) である。

同一 PH の場合、 SO_4^{2-} 濃度が高くなると $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ は拡散電気二重層から排除され、凝集体内の AL 八面体シートに接近できない。この点に関しては、いずれにしても条件を整えた実験が必要である。

4、実験 3 (4 段階 H_2PO_4^- 添加)

リン酸濃度が 0.32mg/L の原水にリン酸を添加し、1.32mg/L、2.26mg/L、4.16mg/L とした試水を硫酸アルミニウムを用いて、弱酸性～弱アルカリ域でジャーテストし、薬注 AL あたりの陰イオンの吸着モル比を求めた。薬注率は 25ppm である。

硫酸アルミニウム由来の SO_4^{2-} を加算した試水の水質は表 4 の通りである。

表 4、凝集原水の水質

薬注率	PH	H_2PO_4	SiO_2	SO_4^{2-}	F ⁻
原水①	7.2	0.32	4.88	25.05	0.112
1.0 ②		1.32	4.95	25.03	0.108
2.0③		2.26	4.98	25.00	0.108
4.0③		4.16	5.00	24.98	0.111

・ 硫酸アルミニウム：25ppm

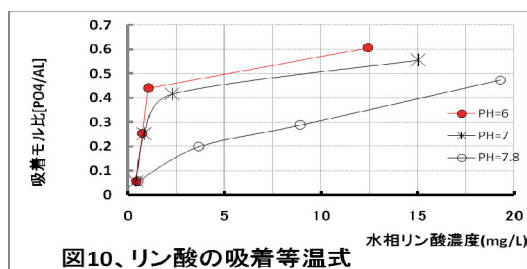


図 10、リン酸の吸着等温式

4-1、リン酸の吸着曲線

水中のリン酸イオンは、PH=6 で主として H_2PO_4^- 、PH=7.2 では H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} が等濃度、PH=8 では主として HPO_4^{2-} である。図 10 は残留リン酸濃度(濃度)とリン酸の吸着モル比の関係である。PH=6、7 のグラフは典型的な Langmuir 型曲線になっている。またリン酸の最大吸着モル比は 0.6 で、AL 八面体シートに単座配位した場合の理論モル比の 0.5 よりも大きい。

「P 吸着の場合、濃度範囲を広くとると適合性を良くするためには 2 組以上の Langmuir 式を組み合わせる必要が出てくるので、その数だけ異なった反応機構が関与している可能性」がある。この吸着等温線は吸着モル比が 0.5 付近より緩やかに増加しているので、六員環の $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基以外に吸着エネルギーの小さなリン酸の吸着サイトが存在している可能性が示唆される。アロフェン粘土粒子は P と反応して開列しやすい $\text{AL}-\text{O}-\text{Si}$ 結合をもち P が吸着すると $\text{Si}(\text{OH})_4$ が溶出するので、この第二の吸着サイトは AL 八面体の Si の縮合部位が想定される。この考えが正しければ、リン酸の吸着モル比が 0.5 を越える場合、リン酸と溶性ケイ酸の間に吸着競合関係が生じるはずである。

なお脱塩水中での AL^{3+} のゼータ電位曲線 (15)(16) は、このリン酸の吸着等温線と瓜二つで、そのゼータ電位は最大値に達する直前まで直線的に増加していることを付記しておく。

4-2、 SO_4^{2-} とリン酸の吸着特性

リン酸吸着比に対し硫酸イオンの吸着モル比をプロットすると図 11 が得られる。

SO_4^{2-} の吸着は PH が高いほどリン酸の影響を強く受けるが、 $[\text{PO}_4]/[\text{AL}]$ が 0.25 よりも高くなると、阻害されなくなるように見える。

リン酸は PH=7.02 以下では主として H_2PO_4^- であるが、それ以上になると HPO_4^{2-} と二価になる。この形態の変化によりリン酸の吸着サイトが変化していることも想定しておかねばならない。

4-3、リン酸と溶性ケイ酸の吸着競合

一方、図 12 の溶性ケイ酸の吸着は SO_4^{2-} とは逆に、 $[\text{PO}_4]/[\text{AL}]$ が 0.25 付近で最大となり、その後減少している。 SO_4^{2-} と併せて考えると、リン酸は低濃度の場合六員環サイトに吸着し、高濃度になると六員環より $\text{AL}-\text{OH}-\text{AL}$ サイトに優先的に結合している様に思われる。

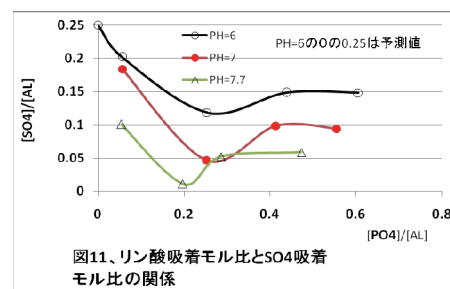


図 11、リン酸吸着モル比と SO_4 吸着モル比の関係

溶性ケイ酸(オルトケイ酸)も PH が上昇すると、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ から $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ となるので、この形態の変化が吸着反応に関係している可能性もある。

4-4、吸着モル比から求めた AL 濃度

SO_4^{2-} は 4 AL あたり 1 個(吸着モル比 0.25)、リン酸は 2 AL あたり 1 個(同 0.5)の比率で AL 八面体シートの AL-OH 基に配位すると考え、 $4 \times [\text{SO}_4] + 2 \times [\text{PO}_4]$ で AL 量を計算すると図 13 が得られる。

原水リン酸濃度が 0.32mg/L と 1.32mg/L は、PH=6 において実際の薬注濃度である $51.85 \mu\text{M/L}$ (25ppm) と一致し、この時のリン酸と SO_4^{2-} の吸着モル比 $[\text{PO}_4]/[\text{AL}]$ 、 $[\text{SO}_4]/[\text{AL}]$ は概ね 0.06, 0.20 と 0.25, 0.12 である。

リン酸濃度が 2.20mg/L と 4.16mg/L は、PH<7 で計算 AL 濃度が実際よりも大きくなる。これはリン酸が AL-OH-AL サイトにも結合していることによる。

4-5、フッ素イオン

図 14、図 15 は PH 及びリン酸の吸着モル比とフッ素イオンの吸着モル比の関係を示したものである。

フッ素イオンは原水濃度が低いので実凝集では問題にする必要はないが、弱酸性域より中性 PH 域で吸着阻害が大きくなっている。この理由も先に述べたリン酸の形態に関係している可能性がある。

5、実験4(リン酸の前・後添加凝集)

H_2PO_4^- の添加を硫酸アルミニウム注入の前、後と変え SO_4^{2-} と SiO_2 の吸着への影響を調べた。初期リン酸濃度は表 5 に示した様に 4.2mg/L で、薬注率は 25ppm とした。

実験結果は表 の通りである。

表 5、凝集原水の水質

薬注順位	PH	H_2PO_4^-	SiO_2	SO_4	F^-
前添加①	7.41	4.2	6.13	24.34	0.103
後添加②	7.44	4.2	6.09	24.74	0.106

・硫酸アルミニウム：25ppm

・ SO_4^{2-} は硫酸アルミニウム由来含む

表 6、実験結果

リン酸前添加				リン酸後添加			
PH	PO_4	SiO_2	SO_4^{2-}	PH	PO_4	SiO_2	SO_4^{2-}
5.74	1.07	5.93	23.72	5.78	2.02	5.96	23.43
6.24	1.11	5.89	24.28	6.31	2.70	5.96	23.60
6.73	1.22	5.97	23.78	6.79	2.83	6.00	23.82
7.04	1.35	6.01	23.63	6.98	2.84	6.08	23.73
7.43	1.52	6.01	24.03	7.49	2.99	5.93	23.73
7.99	2.07	5.93	24.17				

5-1、前添加凝集の結果

前添加の結果を図 16 に示す。

まずわかることは、PH=5.7 の SO_4^{2-} の吸着モル比が 0.12 に過ぎないので、リン酸による吸着阻害が起こっている。また溶性ケイ酸の吸着モル比も実験 1 の 0.22 と比べると低く、他方リン酸の吸着モル比は 0.6 以上なので、溶性ケイ酸も吸着阻害を受けていることになる。

次にリン酸の 6 点のデータを二次曲線で回帰すると、PH=9.5 付近が全量解離点と推察される。この PH 値の信憑性は別にして、 SO_4^{2-} に比べるとリン酸結合の方が OH の攻撃を受けにくいことが示唆される。

5-2、後添加凝集の結果

図 17 は後添加の結果である。PH=5.8 のリン酸と SO_4 の吸着モル比は 0.45 と 0.25 である。これまでの議論を踏まえると、リン酸が六員環の $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基に 0.45 吸着すると SO_4^{2-} の吸着モル比は 0.025 だが 0.25 と飽和吸着している。後添加では SO_4^{2-} は H_2PO_4^- による吸着阻害を受けていない。

一方溶性ケイ酸は図 18 に示す様に、前添加よりも大きな阻害を受けている。従って、吸着されたリン酸(モル比 0.45)は、全量が AL-O-Si 結合部位に吸着されたと考えられる。

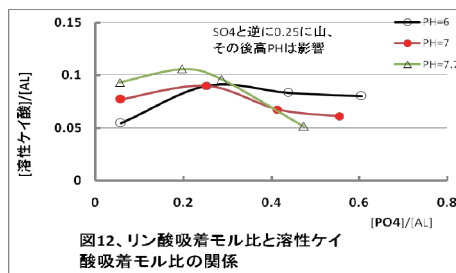


図12、リン酸吸着モル比と溶性ケイ酸吸着モル比の関係

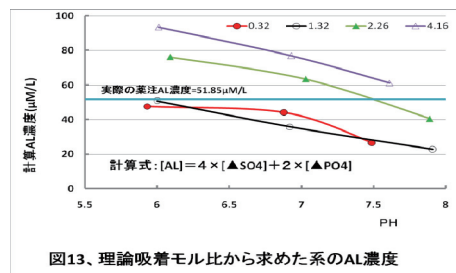


図13、理論吸着モル比から求めた系のAL濃度

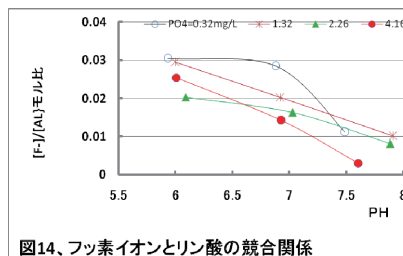


図14、フッ素イオンとリン酸の競合関係

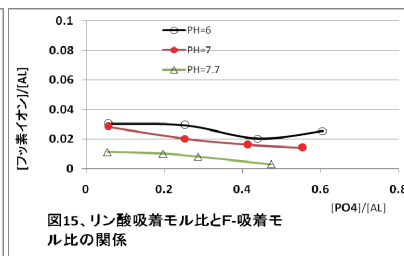


図15、リン酸吸着モル比とF-吸着モル比の関係

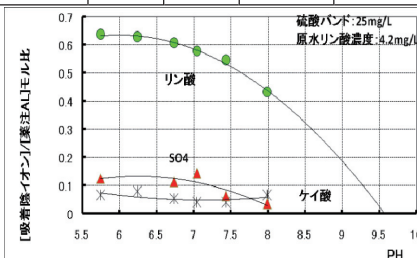


図16、リン酸前添加のPHと陰イオン吸着比の関係

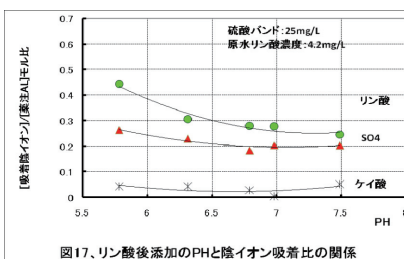


図17、リン酸後添加のPHと陰イオン吸着比の関係

また後添加のリン酸の吸着は、PH の影響をあまり受けていないので、このことから AL-O-AL サイトに結合したことが示唆される。

5-3、 SO_4^{2-} とリン酸の吸着関係

PH=5.8 付近の前添加と後添加の、溶液イオン濃度と吸着モル比を整理すると表 7 となる。

SO_4^{2-} は AL-OH サイトに二座配位し、全サイトに飽和吸着したときの $[\text{SO}_4]/[\text{AL}]$ モル比は 0.25 である。後添加の場合、リン酸は AL-OH サイトの SO_4 と交換せず、0.44 が AL-O-AL サイトに化学吸着した。

前添加の場合は、AL-OH 基に SO_4^{2-} が 0.12、リン酸が 0.26 吸着し、リン酸の AL-O-AL サイトへの吸着量は、全吸着比から 0.26 を差し引いた 0.38 である。

「陰イオンの吸着は、土壌中では実験的に次のような選択制順位がある。 $\{\text{SiO}_2 > \text{PO}_4 > \text{SO}_4 > \text{CL}\}$ 」。その結果、 PO_4 イオン濃度がかかなり低いときでも SO_4 イオンと CL イオンは吸着されないことが多い。 PO_4 イオンが存在しないときは少なくとも PH が 6 以下では CL あるいは SO_4 の正吸着が起こる可能性がある。また CL 吸着は SO_4 イオンの存在によって制限される(Bolt-p103)」。この解説に従えば、吸着態の SO_4 はリン酸と置換されるはずである。

しかし実験事実は置換されていない。

表 7、PH=5.8 の SO_4 、リン酸の吸着モル比

	前添加			後添加		
	SO_4	PO_4	SiO_2	SO_4	PO_4	SiO_2
原水mg/L	23.7	2.0	5.93	23.4	1.1	5.93
AL-OH	0.12	0.26	...	0.26	0	...
AL-O-AL	...	0.38	0.06	...	0.44	0.04

・溶液濃度は mg/L、あとは本文参照

四ッ柳等¹⁷⁾は一部中和したアルミニウム塩をフミン酸溶液に添加すると、最初に多核錯体が生成しフミン酸と反応して凝集沈殿するが、通常アルミニウム塩の場合は、最初からフミン酸が共存するため、 AL^{3+} の加水分解とフミン酸の反応が競争的に起こり、大きな正電荷をもつ多核錯体を形成する可能性は極めて小さいとし、この相違が前者の方が凝集能力が高い理由と考察している。この解釈は加水分解重合の速度は極めて大きいと説明していることより、均一反応論に立った解釈であるが、化学工学によれば凝集剤は液滴となるので、正しいとはいえない。筆者は一部加水分解したアルミニウム塩、例えば PAC 等の凝集性が優れているとする報告も多いが、比較するアルミニウム塩の種類を特定し、どのように優れているか明確にしないと無責任である。なぜなら、硫酸アルミニウムを使用している多くの水道現場でも、凝集は PAC と同じ様に適正に行われているからである。この四ッ柳らのフミン質をリン酸に置き換え、再度硫酸アルミニウムの加水分解機構を整理すると、硫酸アルミニウム液滴の拡散的界面で、主として単核モノマーの 80% を占める $\text{ALSO}_4^{+18)}$ が加水分解し、AL 八面体シート硫酸塩が生成する。

この加水分解ゾーンに水相から OH^- イオン(10^{-7}M/L)とリン酸イオン(約 $5 \times 10^{-4}\text{M/L}$)が拡散してくる。そしてこの OH^- イオンと反応して AL の加水分解と重縮合反応が起こる。加水分解に水相から来た OH^- イオンが関与する以上、ここに当然リン酸も存在するはずである。

加水分解反応物は ALSO_4^{+} なので、最初に AL 八面体シートの $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基に配位する陰イオンは SO_4^{2-} と考えるべきであるが、ここで発想を転換して前添加でもリン酸は半分しか SO_4^{2-} と置換吸着していないと認識すると、この配位子置換反応がアイゲン機構ではないかと推察される。つまり、 SO_4^{2-} はまず外圏錯体で吸着し、その後時間と共に内圏錯体に変化する。この外圏錯体の段階なら、 SO_4^{2-} は容易にリン酸と置換できる。

石橋¹⁶⁾の実験によると、人工原水を硫酸アルミニウムで凝集し Na_3PO_4 を添加すると、同時添加の場合は凝集が全く起こらないが、5秒後添加では凝集阻害は起こっていない。これより、内圏化時間は少なくとも5秒以内と考えることができる。

実凝集で低濃度のリン酸がほぼ 100% 除去されている理由は、実凝集がリン酸前添加に相当すること、及び増減を原水と浄水で比較しているので置換反応時間が十分あることによるとと思われる。

ここで二つ宿題が残る。一つは石橋の実験より、吸着したリン酸は P-OH 基をもち H^+ が解離して負電荷をもつと考えられるが、それを検証することである。二つ目は、下水のリン除去ではなぜ凝集阻害が起こらないかということである。前者についてはゼータ電位の測定が有効である。後者は、P-OH 基が Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等で中和されている可能性があるため、陽イオンの吸着についても量論的な議論が必要である。

5-4、吸着モル比から求めた計算 AL 濃度

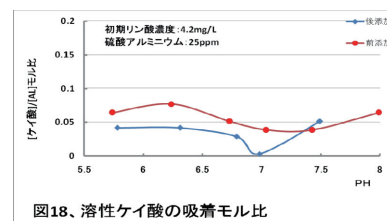


図18、溶性ケイ酸の吸着モル比

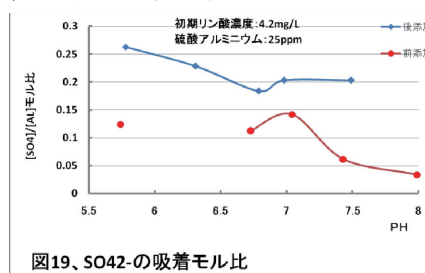


図19、 SO_4^{2-} の吸着モル比

吸着した SO_4^{2-} と PO_4 から換算 AL 量を計算すると図 19 となり、添加順位の差はほとんどなく、実験 3 の初期リン酸濃度が 4.16mg/L (図 13) とほぼ同じ結果になる。またこのケースも低 PH 域の薬注 AL と吸着イオンの比率は 1 : 1 となっている。

一方 AL-O-AL サイトに対する吸着モル比は PH=5.8 において前添加が 0.38、後添加が 0.44 である。P の収着で $\text{Si}(\text{OH})_4$ が放出される式は形式上、 $\text{<ALOSi}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{PO}_4 = \text{ALH}_2\text{PO}_4 + \text{Si}(\text{OH})_4 + \text{OH}^-$ とされているが、形式上の式なので、ここから P と AL の比率を知ることはできない。

6、下水のリン除去モル比

水道の現場の凝集で、洗剤由来のリン酸が凝集阻害物質として問題視されていた時期がある。一方、下水では富栄養化対策等の観点から、リン除去に凝集法が用いられているが、その除去モル比はほとんどの調査例で $\text{AL}/\text{PO}_4=2$ 、即ち吸着モル比 PO_4/AL として 0.5 である。

また、含鉄硫酸アルミニウムの場合¹⁹⁾の除去比を AL と Fe の合計で計算しても吸着モル比は 0.5 で、凝集剤が PAC の場合も 0.5²⁰⁾である。これより PAC から AL 八面体シート結晶が生成し、 Fe^{3+} の加水分解種もシート構造の可能性が高いことが示唆される。

ここで実務的な面に触れておくと、下水のリン除去はリン酸濃度が高いため凝集剤が多量に必要で、汚泥発生量の増加という歓迎できない結果も生じる。実現性はともかく、リン酸を AL-O-AL サイトにも吸着させる工夫ができれば、凝集剤を減らすことができる。また、流入下水中の Fe や AL は凝集剤として必要な Fe や AL 量より多いので、凝集剤のリサイクル技術が開発できれば、凝集剤の補充は必要なくなる。その為にもリンの吸着除去機構の解明が求められる。

7、おわりに

「凝集の化学機構に関する研究」において、 AL^{3+} を加水分解すると六員環を単位泡とする AL 八面体シート単結晶が生成すると推察した。この仮説を検証するため、陰イオン間の吸着競合と薬注 AL あたりの飽和吸着モル比を求め、吸着サイトと配位形態を考察した。その結果 SO_4^{2-} は六員環の $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基に二座配位し、溶性ケイ酸は粘土鉱物と同じ様に AL 八面体に縮合し、リン酸は数 mg/L 以下では八面体の $\text{AL}(\text{OH})_2$ 基に単座配位し、濃度が高くなると溶性ケイ酸型の結合もすると推察した。また実凝集では吸着した溶性ケイ酸の OH 基が電離して水酸化アルミニウムの等電点を中性域にシフトさせるとともに、オレクション反応により微フロックを結合すると推察した。この推測が確かな事実であれば、凝集はアルミニウム塩と溶性ケイ酸による共演と理解することも可能である。吸着後の Si の構造と電荷に関する研究が、実務的に極めて重要と思われる。

参考文献

- 1) AWWA : Water Quality and Treatment, Fifth Edition-p6.31 (1999)
- 2) 池畑他 : 水酸化アルミニウム・アグリゲート生成に及ぼす化学成分の影響、工業用水、第 108 号 (1967)
- 3) John R Baylis, J. Am. Wat. wor. Assoc., 29, 1335 (1937)
- 4) 後藤克己 : 水の凝集処理に対する共存物の影響、水処理技術、Vol.3, No.12 (1962)
- 5) 小笹泰 : 凝集の化学機構に関する研究(1) - 凝集研究の歴史と諸説 - (未発表)
- 6) 小笹泰 : 凝集の化学機構に関する研究(2) - 凝集剤溶液の混和機構 - (未発表)
- 7) 小笹泰 : 凝集の化学機構に関する研究(3) - 多核錯体説に対する疑問 - (未発表)
- 8) 小笹泰 : 凝集の化学機構に関する研究(4) - AL 水酸化物結晶の生成機構 - (未発表)
- 9) 小笹泰 : 凝集の化学機構に関する研究(5) - AL^{3+} の加水分解機構と AL 八面体結晶の構造と電荷 - (未発表)
- 10) 小笹泰 : 凝集の化学機構に関する研究(6) - 凝集過程におけるイオンの吸着実態の解析 - (未発表)
- 11) 小笹泰 : 凝集の化学機構に関する研究(7) - 陰イオンの吸着機構に関する研究 - (未発表)
- 12) 小笹泰 : 凝集の化学機構に関する研究(8) - 濁質粒子に対する AL の化学吸着機構 - (未発表)
- 13) 小笹泰 : 凝集の化学機構に関する研究(9) - 濁質粒子の凝集機構 - (未発表)
- 14) 季刊化学総説 No.4、土の化学 p60 (1989)
- 15) E. Matijevic et al : Detection of metal ion hydrolysis by coagulation III, J. Phys. Chem., 65, 826 (1960)
- 16) 石橋 : 凝集機構の新理論、水道協会誌、第 409 号 p2 (1968.10)
- 17) 四ッ柳他、フミン酸の凝集に対する一部中和したアルミニウム塩の効果、工業化学雑誌、72 巻 8 号 (1969)
- 18) 永山、後藤、四ッ柳 : 多核金属イオンの加水分解機構に関する研究(第 2 報)、旭硝子工業技術奨励会研究報告、12, 403, (1966)
- 19) 村田編著 : 下水の高度処理 p107~、理工図書 (1992)
- 20) 小笹泰-他 : 固着生物法の個液分離に薬注ろ過を用いた超高速処理に関する研究、大阪市下水道技術報告集 No.10, p306、大阪市下水道局 (1990)

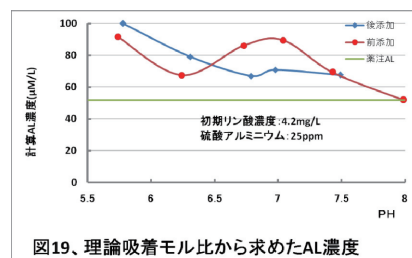


図19、理論吸着モル比から求めたAL濃度