

ドロンパによる濁水中の懸濁物の凝集

(株)アステック技術開発研究所 主席研究員
九州大学名誉教授
和田 信一郎

1. はじめに

ホームページではドロンパなどの凝集剤による濁水中の懸濁物の凝集作用を「荷電中和」という、よく使われている言葉で説明しています。しかし、この説明は正確ではありません。ここでは、濁水中の懸濁物の凝集作用についてもう少し詳しく、正確に説明します。そのためにまず、濁水中の懸濁物質（濁質）の正体について説明し、その次に懸濁粒子が安定に分散している理由と、凝集を促進するための一般的な方法を説明し、最後にドロンパによる凝集の機構とその特徴について説明します。

凝集について基本的なことをご存知の方は1~3をとばして4からお読みください。

2. 濁水中の懸濁物質の正体

水（ここでは主として河川水や池水）が濁って見えるのは、水を通ってくる光が水の中に懸濁している粒子で散乱されるからです。その粒子が大きければすぐに沈んで水は透明になります。しかし、懸濁粒子が小さい場合にはなかなか沈まず、長期間水中に浮遊します。このような粒子の大きさは、直径がおおよそ1 μm から0.001 μm の範囲にあります。このような粒子はコロイド粒子とよべれます。また、コロイド粒子がバラバラになって水中に浮遊していることを「分散している」といいます。

コロイド粒子にはいろいろな種類があります。例えば牛乳では、水にタンパク質や脂肪からなるコロイド粒子が分散しています。河川や池の濁水の場合には、分散しているコロイド粒子の大部分は土の微細粒子です。このほか、微生物も含まれます。図1は、ある濁水に分散していたコロイド粒子の電子顕微鏡写真です。少量の濁水を取り、それを乾燥して電子顕微鏡で観察したものですから、多くの分散粒子は集合し、もとの分散状態ではありませんが、大きさや形はわかります。まず大きさですが、大部分の粒子は1 μm よりもはるかに小さいことがわかつてきます。次に形ですが、長さが0.1 μm から0.5 μm 程度の棒状の粒子がみられます。そのほかの粒子は不規則な形をしています。粒子が重なっている部分では、重なった粒子が透き通って見えています。これは、これらの粒子が非常に薄い板状だからです。

多くの研究によって、濁水中に分散しているこのような粒子は「層状ケイ酸塩鉱物」に分類される鉱物粒子であることがわかっています。粘土の主成分でもあるため、「粘土鉱物」ともよべれます。

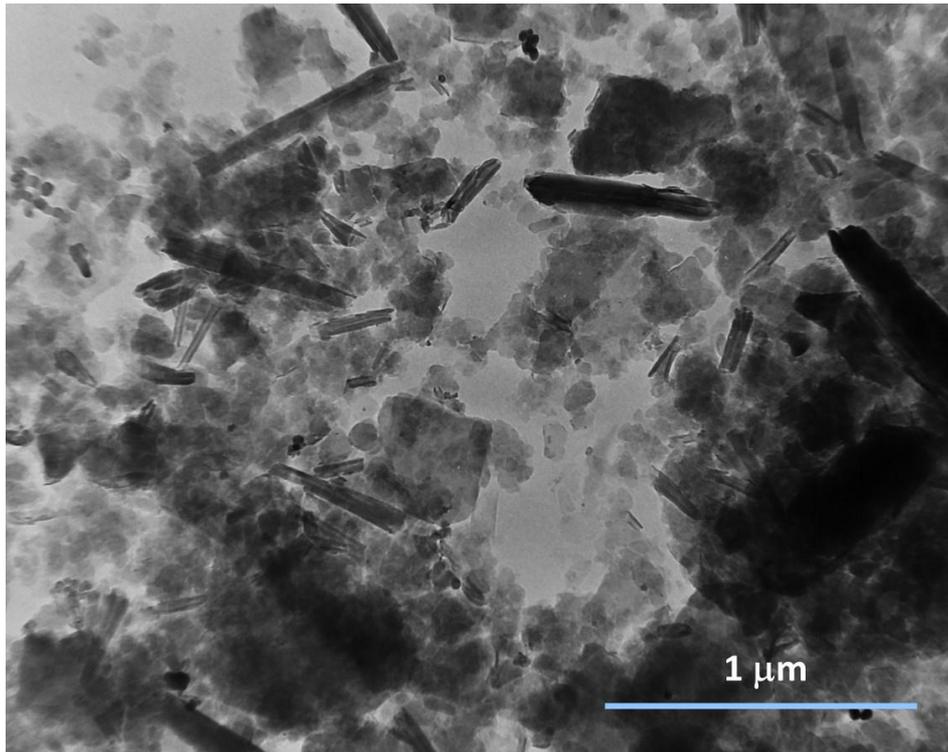


図 1. 濁水中に分散していた粒子の電子顕微鏡写真.

3. 濁水中のコロイド粒子がなかなか沈降しない理由

3.1 粒子が小さいこと

コロイド粒子がなかなか沈降しないのにはいくつか理由があります。第1の理由は、粒子が非常に小さいことです。粘土鉱物の密度は平均して 2.6 g/cm^3 程度です。水の密度が 1 g/cm^3 ですから、密度は水よりもはるかに大きいのです。しかし、小さいために作用する重力が小さく、その割に水の中を沈降するときの抵抗が大きく、結果としてごくゆっくりしか沈降しません。たとえば直径が 2 μm の粘土鉱物粒子の沈降速度は1日当たり $20\sim 30 \text{ cm}$ 程度です。

直径がその $1/10$ になると、沈降速度は1日あたり 0.5 cm 以下になります。自然界では、水の流れのない池でも、風や温度差による対流などで水は攪拌されていますので、実質的にはほぼ永久に沈降しないこととなります。

3.2 粒子が電荷を帯びていること

水に流れがなく静止している場合でも、水を構成する水分子は激しく運動しています。その影響を受けて懸濁しているコロイド粒子もランダムに運動しています。2つのコロイド粒子がこの運動の結果接触すると、粒子間にはファンデルワールスカという強い力が働き、くっついたままになります。このようなことが繰り返されると、個々のコロイド粒子は大きな集合体になります。大きな集合体になると、沈降するときの水の抵抗よりも重力が卓越するようになり、速やかに沈降します。このプロセスを凝集といいます。そしてこのプロセスを促進するのが凝集剤であり、ドロンパもその1つです。個々のコロイド粒子

が凝集してできた集合体は、「凝集体」とか「フロック」などとよばれます。

しかし、濁水中のコロイド粒子である粘土鉱物は粒子自体がマイナスの電荷を帯びています。そのため、コロイド粒子が接近すると、ファンデルワールス力が働く前に静電的な反発力が働き、粒子は接近できません。その結果として、凝集と凝集粒子の沈降が著しく妨げられているのです。

3.3 電荷を帯びていると凝集しにくい本当の理由

上の節の最後の文の説明は、凝集現象や凝集剤の説明でよく見かけます。しかしこれはかなり粗っぽい説明です。ここでは、もう少し正確に説明したいと思います。図 2 は負電荷を帯びた粘土鉱物粒子の模式図です。板状粒子の断面と思ってください。実際には電荷は両面にありますが、図を簡単にするため片面（右側）だけ描いています。

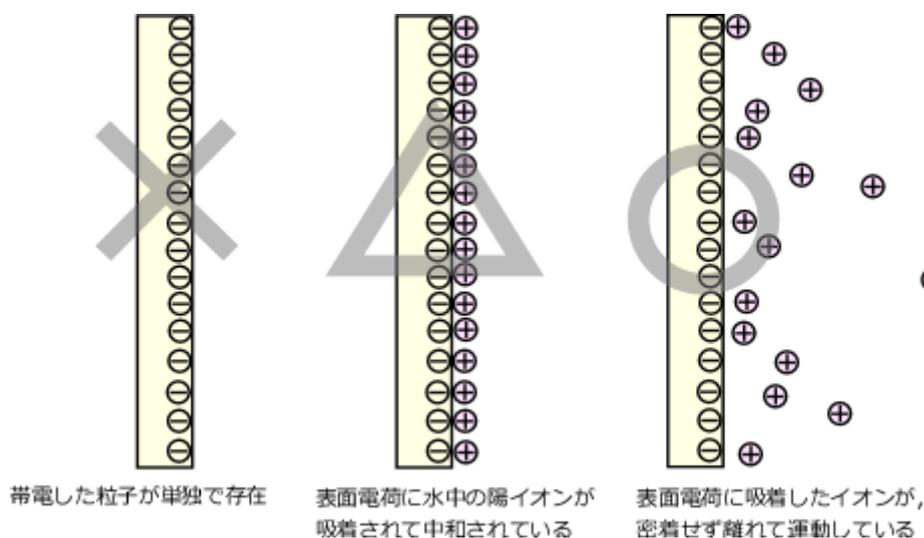


図 2. 負に帯電した粒子。左：帯電した粒子が単独で存在。中：帯電した粒子の電荷部分に陽イオン（普通の濁水中ではナトリウムイオンやカルシウムイオン）が吸着されている。右：吸着されている陽イオンが引力圏内で運動している。

図 2 の左の図は、負電荷を持つ粒子が単独で存在している様子を示します。もし粒子が水中にこのような状態で懸濁しているのなら、接近すると反発力が働きます。しかし、このような存在状態はあり得ません。なぜなら、負の電荷があれば、（水中では）溶存している陽イオンがそれに引き寄せられて吸着するからです。その様子を示すのが図 2 の中の図です。粒子の持つ負電荷に陽イオンが引き寄せられて吸着しています。粒子全体としては電氣的に中性になっています。もしこのような状態であれば、接近しても電氣的な反発力は働かず、粒子同士が衝突すれば凝集します。吸着しているイオンの種類によってはこのような状態はあり得ます。しかし、普通の濁水中で懸濁粒子に吸着している陽イオンの大半はナトリウムイオンやカルシウムイオンです。その場合にはこのような状態にはなりません。

実は、負電荷を持つ懸濁粒子の状態として、最も普通なのは図 2 の右の図の状態です。表面の負電荷

に対応して陽イオンが吸着しています。しかし吸着イオンの大部分は、表面にぴったりくっついているのではなく、引力圏にありながらも、ある程度離れてランダムに運動しています。もちろん、陽イオンの存在度は表面近くが最も高く、離れるにしたがってだんだん低くなります。これは、溶液中の陽イオンがランダムに動き回ろうとする傾向と、表面との間の静電引力が釣り合った状態ということになります。表面付近に分布する陽イオンの層を「拡散層」といいます。

このような粒子が接近するときの様子を図3に示します。左が接近前、右が接近後です。接近すると2つの粒子間の拡散層が重なることになり、その領域の陽イオン濃度は非常に高くなります。いわゆる浸透圧の高い状態です。このような場合、外側から濃度の高い領域に水が侵入して薄めようとする作用が働きます。水が浸入する圧力によって、粒子のそれ以上の接近は阻止されます。濃度の高いところに水が移動して薄めようとするのは、キュウリやダイコンを濃い塩水につけると、野菜から塩水に水が移動するのと同じことです。

以上が、電荷を持つ濁水中の粒子が接近すると反発力が働き、凝集が妨げられる本当の理由です。

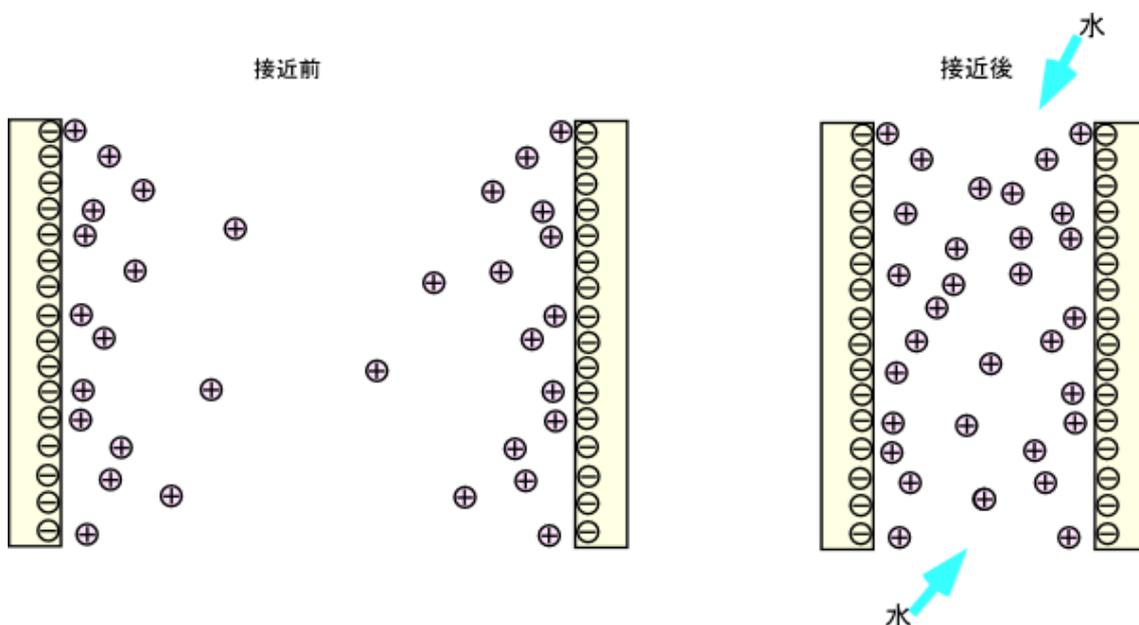


図3. 陽イオンの拡散層を持つ2つの粒子が接近するときの様子。左：接近前、右：接近後。

4. 懸濁粒子の凝集を促進する方法

懸濁粒子が安定に存在する理由がわかりました。凝集させるには、安定な分散状態が保たれないようにすればいいのです。そのためにはいくつかの方法があります。ドロンパを加えることもその方法の1つです。ドロンパの作用機構はあとで詳しく説明することにし、まず安定な分散状態が保たれないようにする方法、つまり凝集を促進する方法全般について説明します。

4.1 多価陽イオンを加えて拡散層を薄くする

図 2 (中) に示すように, 吸着イオンが懸濁粒子表面にぴったりと吸着すれば, 粒子全体は中性になり, 接近しても反発力が働きません. 表面の単位電荷と吸着イオンとの間の引力は吸着イオンの価数に比例しますので, 価数の大きな陽イオンを吸着させればこの状態に近くなります. 通常の吸着陽イオンの状態は図 2(右)のような状態ですので, 価数の大きな陽イオンを濁水に加えると, 価数の大きな陽イオンが, もとあった吸着陽イオンを押しつけて吸着し, その結果拡散層は薄くなります.

この効果は, 陽イオンの価数が 3 以上で著しくなりますので, アルミニウムイオン (Al^{3+}) がよく用いられます. 具体的には硫酸バンド (硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)) が代表的なものです.

価数がさらに大きくなると効果がさらに増します. PAC とよばれる非常に有名で高機能な凝集剤は 3 価のアルミニウムイオン (Al^{3+}) と 7 価の水酸化アルミニウムイオンクラスター ($\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}^{7+}$) の混合溶液です. 後者の 7 価のイオンは懸濁粒子の表面にぴったりくっつき, 拡散層はほとんどなくなります. その結果, 粒子の凝集が促進されます.

4.2 塩濃度を高くして拡散層を薄くする

普通の濁水中の懸濁粒子に吸着しているイオンは 1 価のナトリウムイオンや 2 価のカルシウムイオンなどであり, 図 2 (右) のように拡散層を形成しています. 拡散層は, 陽イオンが表面付近に濃縮された層です. 濃度の高いところには濃度のより薄いところから水が浸入して薄めようとする作用が働きます. 拡散層とは, 静電的引力によって吸着イオンができるだけ表面近くに濃集しようとする傾向と拡散層の外側から拡散層に水が浸入しようとする傾向が釣り合った状態で落ち着いているわけです.

ですからもし, 濁水に大量の塩 (たとえば塩化ナトリウム) を加えて濃度を高くすると, 逆に拡散層から水が外に出ていくこととなります. そうすると拡散層は薄くなり, 粒子同士はより接近できるようになり, 凝集する確率が上がります. この現象は, 河川の濁水が海に流入するときなどに起こります. 塩濃度の低い河川水中で安定に分散していた粒子が, 塩濃度の高い海水に流入すると, 上で説明した機構で凝集して沈降するのです.

この現象は, 高校の化学教科書では「凝析」または「凝結」と書かれています. しかしどの教科書にもそのメカニズムはほとんど書かれていません.

4.3 反対符号の電荷を持つコロイド粒子を加える

同じ表面電荷を持つコロイド粒子同士が接近すると, どうしても図 3 (右) のような状態になります. 表面の電荷量に見合った量の反対符号のイオンはどうしても表面の近くに拘束されるので, 拡散層は重なり, その部分のイオン濃度は高くなります. 表面電荷と重なった拡散層を合わせた部分 (図 4 の赤枠部分) では正負の電荷のバランスがとれていなければならないからです. 陽イオンが粒子間から抜け出して遠くに出て行ってしまうわけにはいきません.

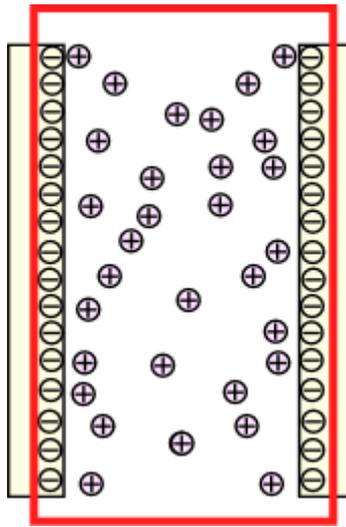


図 4.重なった拡散層と表面電荷はバランスがとれていなければならない。

しかし反対の表面電荷を持つ粒子同士が接近するときには様子が違います。図5（左）は、負の表面電荷を持つコロイド粒子と正の表面電荷を持つコロイド粒子が接近しつつあるときの様子です。そして右は拡散層が重なるまで接近した時の様子です。拡散層が重なると粒子と粒子の間のイオン濃度が高くなります。しかし、今度は陽イオンと陰イオンが入り混じった状態ですので、外側から水が浸入するまでもなく、陽イオンと陰イオンが対になって外に出ていけば高濃度状態は解消されます。そして、粒子表面と粒子間の電荷のバランスは保たれます（図5（右））。こうして粒子同士はいくらでも接近することができ、究極の状態としては、一方の粒子の負電荷ともう一方の粒子の正電荷が中和しあって粒子は凝集します。このように、異種のコロイド粒子が相互に凝集することをヘテロ凝集といいます。

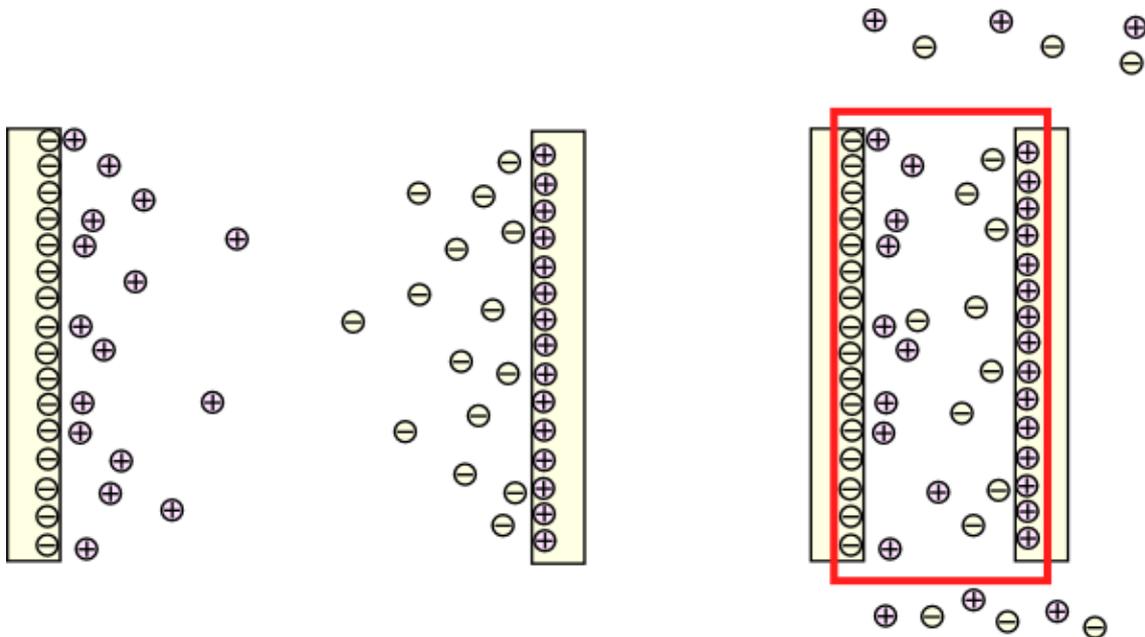


図 5. 反対符号の電荷を持つコロイド粒子が接近するときの様子。左：接近前，右：拡散層が重なるまで接近したときの様子。

この機構を利用した凝集促進法として、合成高分子化合物（高分子凝集剤）を使用した凝集処理法があります。合成高分子凝集剤としては負電荷を持つもの（ポリアクリル酸ナトリウム等）、電荷を持たないもの（ポリアクリルアミド等）、正電荷を持つもの（塩化ジメチルアミノメチルメタクリレート等）等があります。凝集剤として使われているのは、これらの高分子化合物の、分子量が数百万から一千万くらいのもので多いですが、これらに含まれる高分子化合物の分子は（測り方によって異なりますが）長さが数マイクロメートル程度になります。立派なコロイド粒子です。

河川や池の濁水中に懸濁している粘土鉱物のように、表面電荷が負のコロイド粒子に対しては正電荷を持つ高分子が非常に有効です。前述したように、高分子凝集剤は、長さが数 μm 以上の極細の繊維で（陽イオン性高分子の場合）その上に多数の正電荷が固定されています。河川などの濁水中の粘土鉱物コロイドの大きさは図1に示したように、 $1\mu\text{m}$ よりもはるかに小さいことが多いです。ですから、1分子の高分子は多数の粘土鉱物コロイドをくっつけた凝集体を作ります。高分子がコロイド粒子間を架橋するわけです。

このような凝集体は、それどうしが凝集することもできます。この結果、ちょうどゆるくまとった綿くずのような凝集体ができます。そのなかには大量の水が含まれますので、凝集体の密度は水と大差なく、サイズは大きくてもなかなか沈まないというようなことも起こり得ます。このような問題を避けるため、高分子凝集剤は、多価の陽イオンの塩溶液や前述のPACなどと併用されることが多いのです。まずPACなどを加えてコロイド粒子同士を凝集させておき、その後に高分子凝集剤を加えます。そうするとある程度発達した大きな凝集体が高分子で架橋されることになり（図6）、より密な凝集体が得られます。

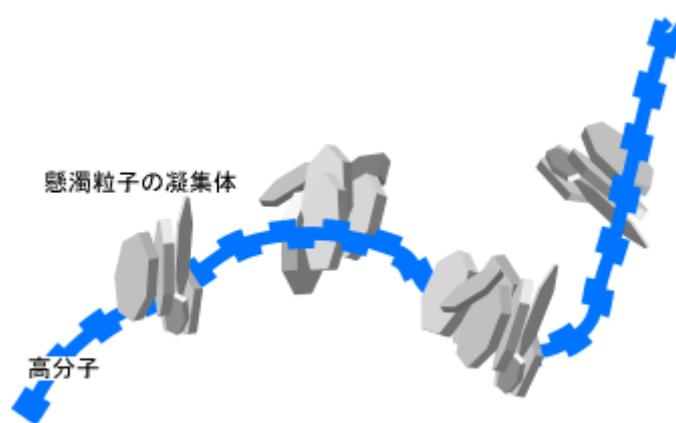


図6. 懸濁粒子の凝集体を高分子が架橋している様子の模式図。

5. ドロンパの凝集作用

5.1 ドロンパとは

ドロンパは(株)アステックが開発した、TRP-Aiという製品番号を持つ凝集材の愛称です。原料は天然の風化火山灰（火山灰土壌）です。原料土に水を加え、含まれる粒子をよく分散させることによって製造

しています。ドロンパの製造では原料をまるごと用います。水以外には、必ずしも性質が一定でない天然の土壌を原料としているため、pH 調節用にごく少量の食品添加物を使用しています。

火山灰からできた土と、花崗岩や安山岩などの火成岩からできた土には大きく異なる点があります。それは火山灰土壌には、図 1 に示した層状の鉱物があまり含まれず、それよりもっと小さい超微粒子の鉱物が含まれることが多いことです。しかもこれらの鉱物の表面では、弱酸性においては正電荷が卓越していることが大きな特徴です。

5.2 ドロンパによる濁水の凝集機構

ドロンパに含まれるコロイド粒子が正に帯電しているということから、もうドロンパによる濁水の凝集機構はお分かりだと思います。それは、濁水中の負電荷をもつ層状鉱物（たとえば図 1）と正電荷をもつドロンパの成分との間のヘテロ凝集です。面白いことに、火山灰土には、超微粒子だけでなく繊維状の鉱物も含まれていて、どちらも正電荷を帯びています。ですから、ドロンパに含まれる超微粒子と粘土鉱物のヘテロ凝集によってできた凝集体が、繊維状鉱物によって架橋され、さらに大きな凝集体が出来上がり、速やかに沈降します。ドロンパは、多価陽イオンと陽イオン性高分子の混合物のような作用をされると考えられます。たとえば PAC と陽イオン性の高分子凝集剤を併用したときのような作用といえます。負に帯電した粘土鉱物が分散した濁水にドロンパを添加したときにできる凝集体は図 7 に示すようなものではないかと考えられます。

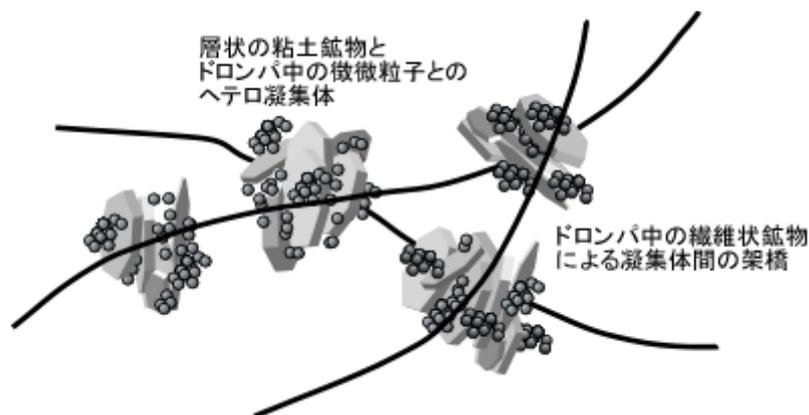


図 7. ドロンパ添加でできる凝集体のイメージ図。

実際、粘土鉱物が懸濁した濁水にドロンパを添加するとかなり大きな凝集体ができます。図 8 は、赤色土の中の粘土粒子が分散してできた濁水に PAC（上）とドロンパ（下）を加えて凝集させたときにできる凝集体の写真です。PAC を加えてできる凝集体よりもドロンパを加えてできる凝集体の方がかなり大きいことがわかります。これは繊維状鉱物による凝集体間の架橋の効果によると考えられます。

PAC によって凝集させ、さらに高分子凝集剤を加えると図 8 の下の写真程度の大きさ、あるいはもっと大きな密な凝集体を作ることができます。しかし、ドロンパを使用すると、単独でこの程度の凝集体が

できます。

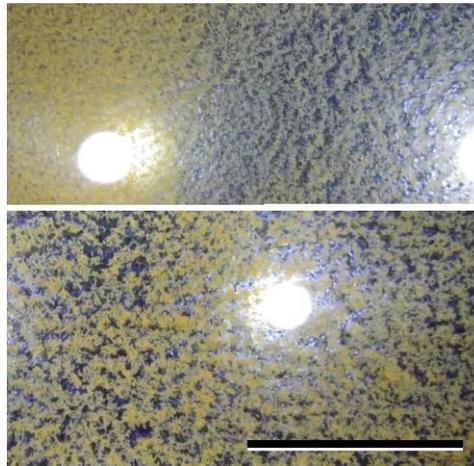


図 8. 粘土鉱物の濁水に PAC (上) とドロンパ (下) を加えたときにできる凝集体. スケールは上下共通で 1 cm. 写真中の白点は照明の LED の反射.

4.2 で、塩濃度を上げると凝集が促進される理由を説明しました。どの程度の塩濃度で凝集が始まるかは、コロイドの種類によって異なります。実は、ドロンパは塩濃度にかかなり敏感です。河川水や池水には海水と比べるとはるかに濃度は低いものの (1/100 程度)、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムなどの塩類が含まれています。ドロンパは、その程度の塩濃度でもそれ自身が凝集する傾向があります。濁水中の粘土鉱物とのヘテロ凝集に加えて、ドロンパ自身が凝集するため、一層大きな凝集体が形成されると考えられます。

6. ドロンパ使用の利点

6.1 天然物であること

ドロンパは天然物です。構成成分から見ると火山灰土地帯ならどこにでもある土です。河川や池などの、天然の濁水にドロンパを加えて凝集沈殿させた沈殿物もまた天然物とみなすことができます。そのため、(条例上問題なく、その現場での水処理目的にかなうなら) 沈殿物は河川や池の底に放置することも可能です。また、回収した沈殿物は、処分場に搬入することなく、埋め戻し材として利用することもできます。実際、ダム工事に伴う濁水処理において、沈殿物を河川の底に沈めたまま残置した例もあります。また、砂利加工場における濁水処理において、沈殿池から回収した沈殿物は資材として販売されている例もあります。

6.2 処理水の pH や EC(電気伝導率)などに影響しないこと

ドロンパの第 2 の利点は処理水の水質をほとんど変化させないことです。また、高濃度の塩類を含んでいませんので、処理水の電気伝導率 (EC) にもほとんど影響しません。図 9 はダム湖の濁水に 150 mg/L の割合でドロンパを添加したあとの pH (左) と EC (右) の時間変化の測定結果です。白丸が原水、茶色

丸がドロンパ添加水を示します。pHについては、添加後30時間以内に2点だけ原水より高い測定値がありますが、それ以外は原水とドロンパ処理水のpHの差はほとんどありません。ドロンパはpH調整剤（食品添加物）を使って弱酸性に調節されていますが、添加量がごくわずかですので、処理水を酸性化しないことがわかります。ECについても、原水とドロンパ処理水の差はありません。この図には示しませんが、同じ割合でPACを添加した場合には、処理水のpHは5.9~6.1となり、ECは0.06~0.08 mS/cmになりました。

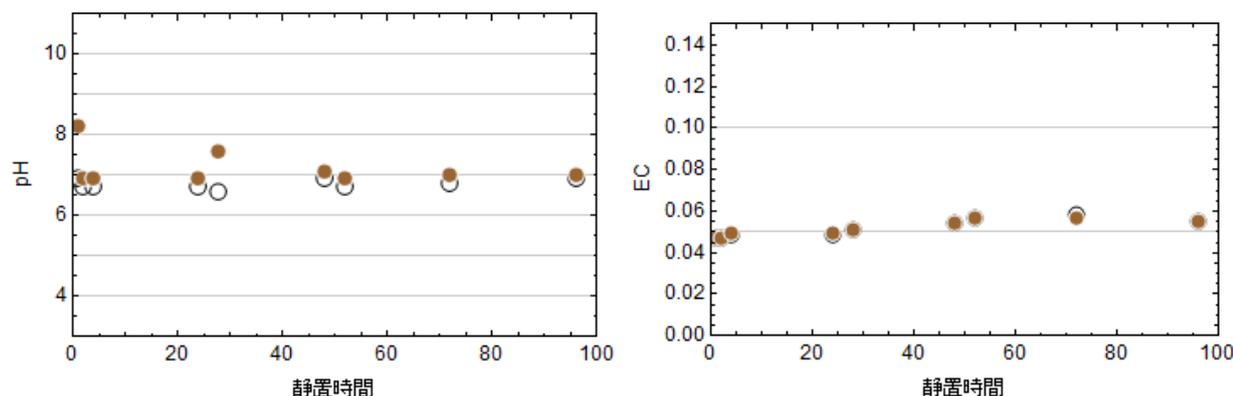


図9. はダム湖の濁水に150 mg/Lの割合でドロンパを添加したあとのpH(左)とEC(右)の時間変化。白丸が原水、茶色丸がドロンパ添加水。

この試験ではpHやECを含む26項目のヒトの健康に関する環境基準および5項目の水産用水基準に関する分析も行いましたが、無処理の水と比較してドロンパ処理の水質が悪化した項目は皆無でした。そればかりか、無処理水に0.098 mg/L含まれた全リンはドロンパ処理水では不検出となりました。これは、ドロンパの主要成分である火山灰の風化物が大きなリン吸着能を持つためと考えられます。

6.3 生物毒性がないこと

さらに、魚類はもちろん、ミジンコなどの水生生物にも影響しません。前節で述べた試験を行ったダム湖の濁水でヒメダカを1週間順化飼育し、150 mg/Lの割合でドロンパを加え、その後3週間、ヒメダカの生死と症状を観察した実験によると、3週間の生存率は100%で、異常な行動などの症状は見られませんでした。なお、この実験では、1日に1回ずつ、飼育槽の水を攪拌して底に沈んだ凝集物を巻き上げるという操作もしております。

ドロンパは、農業用水路やため池の水から懸濁物を除去して養液栽培(水耕栽培)用の培地を調製するためにも用いることができます。この場合、凝集させた懸濁物は農地に還元できると好都合です。その適否を判断するため、水田の作土に2%の割合でドロンパを混合し、イネ(ヒノヒカリ)の栽培試験を行いました。肉眼観察ではドロンパ散布による生育状況への影響(葉色、草丈、莖数)は見られませんでした。また2年間の平均玄米収量は、ドロンパ散布区で590 kg/10a、対照区で515 kg/10aとなり、ドロンパ散布区の方がやや多いという結果になりました。

6.4 使用法が簡単であること

使用法が簡単であることもドロンパの長所です。ドロンパはスラリー状で供給されますので、そのままあるいは、水で希釈して処理対象水に添加・攪拌するという簡単な操作で使用できます。使用前に時間をかけて溶解する必要はありません。また、ドロンパは労働安全衛生法、毒物及び劇物取締法、消防法、化学物質管理促進法（PRTR 法）、船舶安全法、航空法、海洋汚染防止法、水質汚濁防止法、水道法などの法律に非該当の製品です。ドロンパ取り扱い者の資格は要りません。

加えて、ドロンパは過剰に添加した場合の問題が少ないという特徴もあります。PAC や高分子凝集剤の場合には、過剰に添加するとかえって凝集しにくくなることがあります。これは、PAC やイオン性高分子が懸濁粒子に多量に吸着すると、懸濁粒子の元の電荷とは反対符号の電荷を帯びるようになるからです。一方ドロンパは、添加量を多くしても懸濁粒子に多量に吸着して表面電荷を反転させることはありません。もちろん過剰に添加すると、懸濁粒子と凝集しなかったドロンパ粒子は残存します。しかし、5.2 で説明したように、普通の水質の河川水や池水に投入すると、ドロンパ自体が次第に凝集して沈殿する傾向があります。ですから、濁水の凝集に適正量以上に投入しても、ドロンパ成分は処理水に残存しにくいのです。ドロンパ使用に際しては、ほかの凝集剤と同様、処理対象水を用いて適正投入量を決定してから添加すべきですが、やや過剰に投入しても問題が少ないと言えます。



兵庫県姫路市岩端町 107-4

TEL : 079-298-6666

FAX : 079-298-6161

HP : <http://www.astec-geo.co.jp/>