

用水と廃水

Journal of Water and Waste Vol.57 No.3

2015 3

[報文]

火山灰凝集材による濁水の凝集特性

Coagulation Characteristics of Volcanic Ash Coagulant for Turbid Water

鈴木 祥広* 玄 晓植* 吉野内 謙*
伊藤 健一** 和田信一郎***

本研究では、難沈降性粒子を大量に含むダム貯水池に堆積した土砂を用いて濁水を作成し、火山灰凝集材を用いた凝集沈殿法における処理特性に関する基礎的検討を行なった。火山灰凝集材の最適注入率は原水濁度に依存し、注入率を100~750mg/lの範囲で適切に設定すれば、濁度が1,000~5,000度の超高濁度の濁水に対しても、処理水濁度は2度(カオリン)以下となった。火山灰凝集材の凝集作用は、pH条件によって大きく影響を受け、中性付近から酸性(pH 7.5~pH 3)の広い領域においてきわめて良好に凝集した。ただし、アルカリ性領域では凝集しなかった。これに対して、ポリ塩化アルミニウムの適切な凝集pH条件は、中性付近からアルカリ性の領域であった。このことから、火山灰凝集材の凝集pH条件は、アルミニウム系凝集剤とはまったく異なることがわかった。火山灰凝集材は、注入率を最大で3,000mg/lまで増加しても処理水のpH低下は0.2程度であり、原水のpHとほとんど変化しないため、原水が中性付近から酸性領域であれば、注入率を変量するのみで最適な処理条件が設定できる。しかしながら、火山灰凝集材は、電気伝導度の高い原水に対して最適注入率が高くなり、硫酸イオンと共に存すると著しく凝集が阻害された。また、有機汚濁濃度の高い下水中では凝集しなかった。

以上のことから、火山灰凝集材は、電気伝導度が低く、人為的汚濁負荷の少ない河川の上・中流域の改修・保全事業の現場で発生する濁水の凝集処理にきわめて有効である。

Key words : 火山灰凝集材、注入率、pH領域、凝集阻害

* Yoshihiro SUZUKI, Kanshi GEN, Ken YOSHINOUCHI 宮崎大学工学部 〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1, Faculty of Engineering, University of Miyazaki, 1-1 Gakuenkibanadainishi, Miyazaki-shi 889-2192 Japan
(E-mail:suzuki@civil.miyazaki-u.ac.jp)

** Kenichi ITO, 宮崎大学国際連携センター

*** Shin-Ichiro WADA, 九州大学大学院農学研究院

1. はじめに

河川改修、ダム確砂の浚渫や置砂施工などの事業¹⁾では、作業現場において高濃度の濁水が大量に発生する。濁水には難沈降性の微細粒子が含まれている場合も多く、濁水の処理が問題となっている²⁾³⁾。微細粒子を含む濁水の処理を想定した場合、発生する水量から鑑みると、簡易な装置で大量の処理が可能である凝集沈殿法が最も適当であると考えられる。濁水からの微細粒子を含む浮遊懸濁物の除去法として、アルミニウム系凝集剤(ポリ塩化アルミニウム、硫酸バンド)や鉄系凝集剤(塩化鉄(Ⅲ)、ポリ鉄)を用いた凝集沈殿法が古くから浄水処理や排水処理に広く利用され、技術的・理論的に確立されている。

しかしながら、ダム・貯水池の現場は河川流域の上流に位置するため、水道水質基準の性状に関する項目のアルミニウム及びその化合物(アルミニウムの量に関して0.2mg/l以下)を原材料とするアルミニウム系凝集剤や、わずかな漏出でも河床への着色が危惧される塩化第二鉄等の鉄系凝集剤は、凝集性にはすぐれているものの、その使用に当たっては、河川管理者、ダム管理者および流域住民の理解が得られない場合もある。したがって、ダム・貯水池や公共用水域である河川等の濁水を対象とした場合には、既存の凝集剤やpH調整剤などの薬剤の使用が制限されてきたため、今日においても、凝集沈殿処理に関する知見や情報は乏しいのが現状である。

このような背景において、国土交通省(2004年)は「国民に対して提供するサービスその他の業務の質の向上に関する目標を達成するためとるべき措置」を検討し、具体的な研究計画の項目において天然凝集材による濁質処理技術を研究・開発課題として取り上げた。その成果として、天然土コロイドや火山灰などの天然無機材料を原料とした新規の凝集材が開発されている^{4)~6)}。天然物起源の新規凝集材を利用した凝集沈殿法は、生物と環境にやさしい処理法であるとされ、注目されつつある⁷⁾⁸⁾。ダム・湖沼や河川等の自然開放系の水環境においても、天然物起源の新規凝集材であれば、凝集沈殿処理の薬剤として、その使用が享受

される可能性が高い。

筆者らは、ダムの置砂施工に用いる土砂の洗浄プロセスで発生する濁水の凝集処理において、火山灰と水を原料とした新規の天然凝集材(以降、火山灰凝集材と称する)⁵⁾がきわめて効果的に機能し、研究対象とした宮崎県中部河川流域の濁水管理の目安値である濁度10度以下をほぼ達成できることを報告した⁹⁾。すでに、いくつかの現場において、この火山灰凝集材が利用されている。しかしながら、この火山灰凝集材について、原水濁度の違いによる最適注入率の変化やpHの影響などに関する情報や知見はきわめて乏しい。火山灰凝集材を用いた濁水の簡易凝集処理について検討する過程において、同程度の原水濁度においても、河川の違い、同一河川であっても採取時期の異なる河川水、蒸留水や水道水を用いて人工的に作成した濁水によって、最適注入率と処理性が変動するなどの事象が認められた。

そこで本研究では、難沈降性粒子を大量に含む貯水池に堆積した土砂を用いて濁水を作成し、火山灰凝集材を用いた凝集沈殿法における処理特性に関する基礎的検討を行なった。

なお、各種の薬品を調合して製造される「凝集剤」と区別するため、国土交通省の記述に倣い、天然材料を原料とする場合には「凝集材」と表記することにした。

2. 材料と方法

2.1 土砂と河川水の採取

宮崎県小丸川流域の下流に位置する川原ダム(重力式コンクリートダム、有効貯水量1,200,000m³、流域面積361.80km²、発電、1940年運用開始、九州電力(株)は、堆砂が著しく進行しており、難沈降性粒子を含んだ大量の土砂が堆積している⁹⁾¹⁰⁾。そこで現在、川原ダムでは、流砂系の連続性を回復させる方策として、ダム堆砂を河川に還元する置砂の試験施工が実施されている。この川原ダムの堆砂をモデル土砂として、表面土砂を平面的に約100kg採取し、均一となるように混合し、濁水作成の材料とした。また、川原ダム下流から濁水作成用の河川水を採取した。この流域の河川水質は類型指定AA類型を経年的に満足して

いる。

2.2 火山灰凝集材

火山灰凝集材(TRP-Ai、(株)アステック製、国土交通省新技術情報提供システムNETIS登録No.KK-100082-A)⁵⁾について検討した。火山灰凝集材の原液pHは4.7で弱酸性である。この火山灰凝集材は、熊本県に分布する風化火山灰と天然水を原料とするスラリー状の凝集材である。なお、本実験においては、火山灰凝集材の原液は粘性が高かったことから蒸留水で3倍に希釈して使用した。この火山灰凝集材の製品安全データシート(MSDS)では、ヒメダカによる急性毒性試験において、本凝集材注入率150mg/lの処理水の96時間累積死亡率は0%であった結果が示されており、生物影響は確認されていない。また、火山灰凝集材の比較対照として、ポリ塩化アルミニウム(以下、PAC、旭化成コマース(株)製)を使用した。

2.3 ジャーテスト

所定量の土砂と洗浄用水を転倒混合によって1分間洗浄した後、1時間静置させ、懸濁している上層約3lの濁水を回収して、これを置砂用の土砂を洗浄して発生する濁水の原水とした。土砂と洗浄用水の混合比を調整し、また濁水を洗浄用水で希釈して、原水濁度を25度から5,000度まで変化させてジャーテストを行なった。注入率の検討では、原水500mlを500mlビーカーに取り、ジャーテスター(MJS-8型、株宮本製作所製)を用いて急速攪拌を行ないながら、pHは未調整とし、所定の凝集材注入率(0~3,000mg/l)となるよう凝集材スラリー(凝集材原液を3倍に希釈)を添加した。pHの変化を検討する場合には、原水の濁度を1,000度に調整し、500mlを500mlビーカーに取り、0.1mol/l塩酸または0.1mol/l水酸化ナトリウム水溶液で調整し、原水1,000度における最適注入率となるよう凝集材スラリーを添加した。また、pH変化の検討では、火山灰凝集材とPACと比較するため、既往の知見と予備実験の結果に基づいて濁度1,000度の原水におけるPACの最適添注入率を5mg-Al/lに設定し、火山灰凝集材と同様のジャーテストを行なった。攪拌・静置条件は、急速攪拌(150rpm)5分、緩速攪拌(40rpm)3分、静置時間10分とした。静置後の上澄水約

100mlを採取し、濁度、pH、電気伝導度を測定した。本実験で測定した濁度は、標準物質を精製カオリンとし、積分球式光電光度法の濁度計(三菱化学(株)製、SET-PT-706D型)を用いて測定した。濁度の単位は、度(カオリン)である。本実験では、さまざまな水質条件における火山灰凝集材の凝集特性ならびに最適注入率の検討を目的として、洗浄用水には、蒸留水、水道水、炭酸水素ナトリウム水(NaHCO₃、200mg/l)、および小丸川河川水を用い、凝集沈殿実験を実施した。なお、本実験における最適注入率は、処理水濁度が水道水質基準の濁度2度以下となる最小注入率とし、2度以下とならない実験区では最小濁度のときの注入率とした。

2.4 共存イオンの影響

蒸留水と水道水の違いによって、作成した濁水の火山灰凝集材の最適注入率が大幅に異なり、水道水による濁水のほうが凝集材を多く必要とする。そこで、水道水に含まれる主要な陰イオンである炭酸イオン(炭酸水素イオンも含む)と硫酸イオンが火山灰凝集材と共に存在することによる凝集への影響を検討した。蒸留水に所定量(50mg/l、200mg/l)の炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)または硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)を溶解した水溶液に、カオリン(化学用、和光純薬工業(株)製)を懸濁させて、濁度150度のカオリン濁水を作成した。蒸留水のみのカオリン濁水も作成した。そして、蒸留水、炭酸イオン水、および硫酸イオン水で作成したカオリン濁水について、火山灰凝集材の注入率を165mg/lの一定として、pHの変化による凝集への影響を調べた。また、流入下水(宮崎市A処理場)についても火山灰凝集材とPACの処理性を比較した。ジャーテストの詳細は、2.3と同一である。

3. 結果と考察

3.1 異なる水で作成した濁水における注入率と処理水濁度の関係

図1(a)、(b)に、蒸留水で濁水を作成したときの火山灰凝集材の注入率と処理水濁度の関係を示す。原水濁度が低い25~100度の原水を対象とした場合には、10~50mg/lの少ない注入率で微

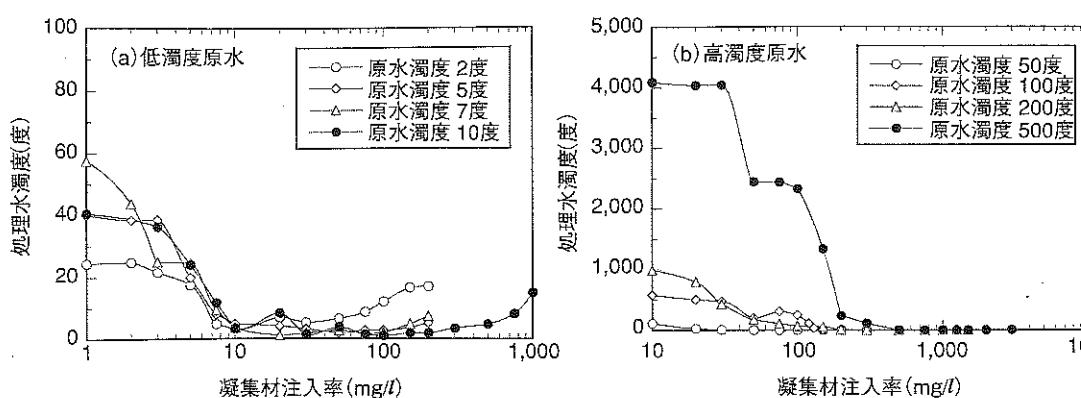


図1 蒸留水で濁水を作成したときの火山灰凝集材の注入率と処理水濁度の関係(pH未調整)

細なフロックが形成され、凝集沈殿する様子が観察された。また、最適注入率の10倍以上の大過剰の注入率では、処理水に濁質が残留し、処理濁度がふたたび上昇した。浮遊粒子の色から推察すると、火山灰凝集材の過剰分が凝集せずに上澄みに残留したと考えられる。一方、500度以上の高濁度の原水では、注入率の増加に伴って良好なフロックが形成され、静置後はフロックが速やかに沈降し、注入率200~500mg/lで効果的に高濃度の濁水を処理できた。火山灰凝集材による凝集沈殿処理において注目すべき点は、処理水のpHが原水とほとんど変わらず(図2)、高注入率の条件においてもpHの調整が不要なことである。従来のPACや硫酸バンド、第二塩化鉄などの凝集剤の原液は強酸性であり、注入率を増加させるとpHが低下するため、凝集に適切なpHの制御や処理水のpH管理に留意しなければならない。

蒸留水の場合と同様にして、水道水、河川水および炭酸水素ナトリウム水で濁水を作成したときの火山灰凝集材の注入率と処理水濁度の関係を検討し、各原水における最適注入率を求めた(表1)。図3には、小丸川水系の河川やダム貯水池の濁水処理における火山灰凝集材の注入率の目安とするため、河川水で作成した原水濁度と最適注入率の関係を示す。蒸留水と河川水の濁度と比較して、水道水による濁水の最適注入率が高くなかった。原水濁度100~5,000度の範囲においては、濁度に依存して最適注入率が上昇することがわかった。また、同一原水濁度の1,000度でみると、炭酸水素

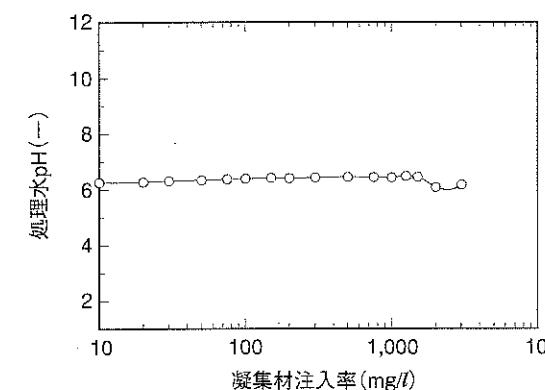


図2 火山灰凝集材の注入率に対する処理水pHの変化

ナトリウム水の場合の最適注入率がもっとも高かった。しかしながら、蒸留水と水道水の原水濁度25~100度では、原水濁度と最適注入率において濁度依存等によって説明できる関係は見出せなかった。PACや硫酸バンドなどの場合、フロック形成に必要な緩速攪拌時間は、(攪拌強度) × (原水懸濁物濃度) × (必要な攪拌時間)の値で説明される¹¹⁾。したがって、攪拌強度が一定で原水濁度が低い場合には、緩速攪拌時間を大幅に長く設定する必要がある。今回の低濁度の原水における最適注入率の増減要因として、ジャーテストの攪拌時間が影響したのではないかと考えられる。

濁水の調製に用いた水の水質が凝集効率に及ぼす影響を検討するため、図4に、種類の異なる水で作成した濁度5,000度の原水における凝集材注

表1 異なる水で作成した濁水における原水濁度に対する火山灰凝集材の最適注入率と処理水濁度の関係

濁水作成に用いた水	原水濁度(mg/l)	最適注入率(mg/l)	処理水濁度(度、カオリン)	処理水pH(−)	電気伝導度(μS/cm)
蒸留水	25	10	3.04	6.65	2.6
	50	50	1.77	6.63	2.4
	75	20	0.88	6.83	3.1
	100	30	1.23	6.54	2.7
	500	50	0.59	6.74	5.2
	1,000	150	1.40	6.50	7.8
	2,000	200	1.87	6.36	12.0
	5,000	750	1.00	6.45	29.0
水道水	25	75	0.16	7.51	173.2
	50	100	0.38	7.36	107.2
	75	150	0.56	7.47	172.7
	100	50	0.25	7.33	113.5
	500	200	0.87	7.49	129.2
	1,000	200	0.97	7.41	131.3
	2,000	750	2.44	7.39	128.8
	5,000	3,000	0.00	7.00	166.9
河川水	25	100	1.52	7.13	101.1
	50	100	1.47	7.11	97.9
	75	100	1.98	7.02	93.4
	100	100	1.60	7.25	96.4
	500	150	0.71	6.77	97.5
	1,000	150	1.03	6.84	108.8
	2,000	300	0.86	6.79	111.4
	5,000	750	1.35	7.03	137.4
NaHCO ₃ 水	1,000	300	0.73	7.79	293.4

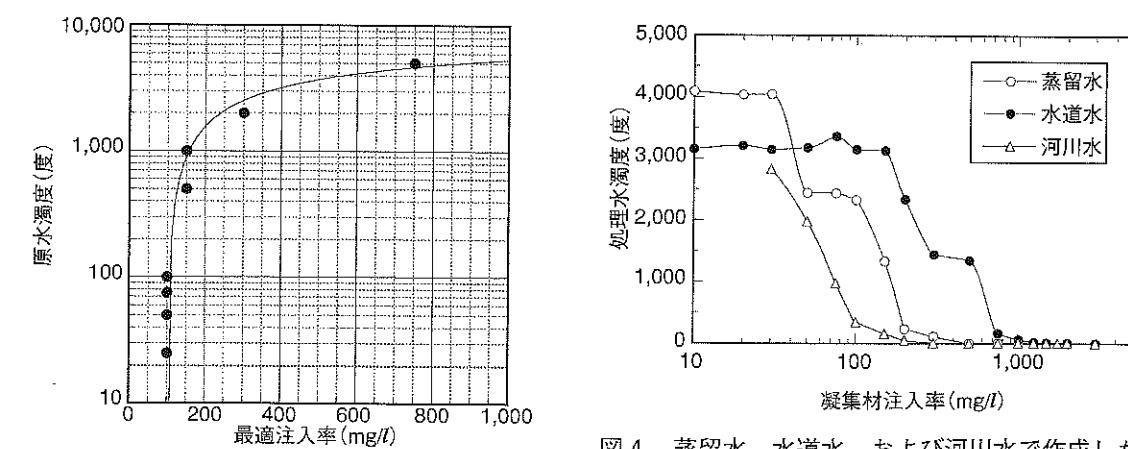


図3 河川水で作成した原水濁度と火山灰凝集材の最適注入率の関係

入率と処理水濁度の関係を示す。河川水による濁水は、低注入率で良好な処理が達成された。一方の水道水による濁水は、高注入率においても凝集し難く、最適注入率は3,000mg/lとなった。そこで、濁水作成に用いた河川水と水道水の電気伝導度を比較すると、それぞれ平均で95.5 μ S/cmと141.5 μ S/cmであり、水道水のほうが高かった。そこで、凝集阻害の要因について、3.3で考察する。

3.2 凝集沈殿における適切なpH範囲

濁水の凝集沈殿処理を行なう場合、使用する凝集剤・凝集材が処理効果を発揮するpH、すなわち適切なpH範囲の情報がきわめて重要となる。そこで、火山灰凝集材とPACについて、pH変化が処理水濁度に及ぼす影響を調べた。図5に、河川水で濁水を作成したときのpH変化と処理水濁度の関係を示す。原水濁度は1,000度、火山灰凝集材とPACの注入率は、それぞれ150mg/lと5mg-Al/lである。火山灰凝集材は、pH 7.4以下から酸性領域の広範囲において、処理水濁度は2度以下となり、きわめて良好な凝集効果を発揮した。しかしながら、pH 7.5からアルカリ性領域では凝集性が著しく低下し、火山灰凝集材はpH 7.5~10の条件においてほとんど凝集しなかった。とくに、pH 7.4とpH 7.5のわずかな違いで処理水濁度が28.7度に上昇し、pH 8.2では121.1度に急上昇した。

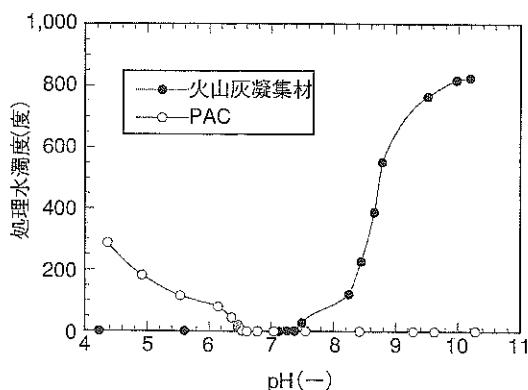


図5 火山灰凝集材とPACにおけるpH変化が処理水濁度に及ぼす影響(河川水濁水(原水)：1,000度、火山灰凝集材：150mg/l、PAC：5mg-Al/l)

これに対してPACは、pH 6.5以下の酸性領域では凝集せず、pH 6.5以上の中性からアルカリ性領域の広範囲において、処理水濁度は2度以下となり、きわめて良好な凝集効果を発揮した。この領域でのPACの凝集性は、既報のアルミニウム系凝集剤の凝集理論と一致する¹²⁾¹³⁾。火山灰凝集材とPACでは、凝集の適切なpH条件がまったく異なることがわかった。河川水と同様にして、蒸留水、水道水、および炭酸水素ナトリウム水で作成した濁水においてもpH変化と処理水濁度の関係を調べた。その結果、火山灰凝集材が凝集効果を発揮するpH条件はいずれもきわめて類似した挙動を示した。すなわち、pH 7.5近傍が凝集領域の臨界点であり、それよりも低いpH(pH 7.5~pH 3)できわめて良好に凝集した。これらの結果から、火山灰凝集材の凝集作用はpH条件によって大きく影響を受け、適切な凝集pH領域は酸性領域から中性付近であり、アルカリ性領域では凝集しないことがわかった。火山灰凝集材の凝集沈殿機構は、粘土鉱物粒子自己凝集のさいに懸濁物を取り込むとされている⁵⁾。したがって、従来のAl塩や鉄塩の荷電中和-架橋作用によるフロック形成とは異なり、pH変化における処理特性に大きな違いが生じたと考えられる。また、別途に開発された火山灰土凝集材(凝集剤とも表記されている)⁴⁾⁸⁾の主要成分であるアロフェンとイモゴライトにおける凝集領域はpH 4.5~7¹⁴⁾あるいはpH 7~9⁸⁾、イモゴライトのみではpH 8~9¹⁵⁾であることが報告されている。火山灰を原料とした凝集材においても、火山灰の鉱物組成や凝集材の作成法の違いによって凝集領域がまったく異なり、凝集特性が大きく異なることが示唆された⁶⁾¹⁶⁾。

九州地方をはじめとして、わが国の大部分の河川のpHは7.5前後であり、人為的な汚濁負荷の少ない上流域では中性から弱酸性を示す場合も多い。本研究で用いた火山灰凝集材の最適な凝集pH領域は、河川のpHと重なるため、これらの河川流域において発生する濁水を処理する場合に使用しやすい。また、処理前後においてpHの変化がないことも使用上望ましい。

3.3 火山灰凝集材の凝集阻害要因

図6に、蒸留水、炭酸イオン水、および硫酸イ

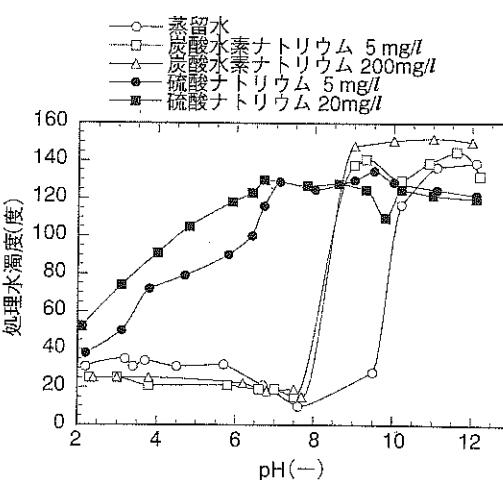


図6 蒸留水、炭酸イオン水(炭酸水素ナトリウム)、および硫酸イオン水(硫酸ナトリウム)でカオリノン濁水を作成したときのpH変化と処理水濁度の関係(原水：150度、火山灰凝集材：165mg/l)

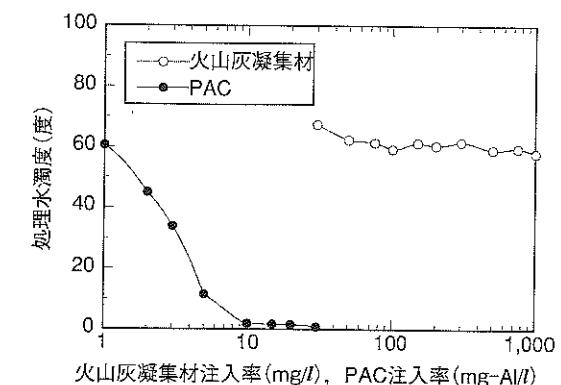


図7 流入下水における火山灰凝集材とPACの注入率と処理水濁度の関係(pH未調整)(原水水質：pH 7.97、濁度 70.6度、電気伝導度1,066 μ S/cm)

作用しなくなったと考えられる。一方のPACは、硫酸イオンの共存によって、pH領域が拡大し処理水濁度も低下するなど、凝集性が著しく向上する¹⁸⁾¹⁹⁾。

つぎに、有機系汚濁排水として下水に対する火山灰凝集材の適用性を検討した。図7に、流入下水における火山灰凝集材とPACの注入率と処理水濁度の関係を示した。火山灰凝集材は、注入率30~1,000mg/lの広範囲において下水中の懸濁物をまったく凝集せず、原水と処理水の濁度はほとんど変わらなかった。注入と同時にゲル状になり、水中に分散しなかった。一方のPACを用いた場合には、注入率10mg-Al/l以上において良好に凝集フロックを形成し、懸濁物を効果的に除去できた。このことから、火山灰凝集材は下水等の有機系汚濁排水の処理に向きであることがわかった。

4.まとめ

河川改修、ダム確砂の浚渫や置砂施工などの事業において発生する濁水の処理において、凝集沈殿処理への利用が期待される火山灰凝集材に着目し、アルミニウム系凝集剤であるPACとも比較しながら、火山灰凝集材の凝集特性に関する基礎的検討を行なった。得られた知見を以下に示す。

1) 原水濁度1,000度における最適注入率は、

蒸留水を用いたときの最適注入率は150mg/l、水道水は200mg/l、重炭酸ナトリウム水は300mg/l、河川水は150mg/lとなった。電気伝導度が低い蒸留水による濁水を比較して、電気伝導度が高い水道水や重炭酸ナトリウム水は最適注入率が高くなった。いずれの濁水の場合においても、原水濁度100~5,000度の範囲においては、濁度に依存して最適注入率が上昇した。

- 2) 火山灰凝集材の凝集作用はpH条件によって大きく影響を受け、中性付近から酸性(pH 4以下)の広い領域においてきわめて良好に凝集し、効果的に濁水が処理できる。ただし、アルカリ性領域では凝集しない。これは、一般的な凝集剤であるPACの適切な凝集pH条件である中性付近からアルカリ性の領域とは、まったく異なる性質である。火山灰凝集材は、注入率を大幅(100~3,000mg/l)に増加しても、処理水のpHは原水のpHとほとんど変化しないため、原水が中性付近から酸性領域であれば、注入率を変量するのみで最適な処理条件が設定できる。
- 3) 火山灰凝集材は、硫酸イオンを50~200mg/l含む濁水では、酸性からアルカリ性に至る広いpH領域において凝集やフロックの形成は認められず、また、火山灰凝集材は硫酸イオンと共にすると著しく凝集が阻害された。火山灰凝集材の凝集阻害要因の1つとして、硫酸イオンとの共存が考えられる。また、火山灰凝集材は、下水等の有機系汚濁排水の処理には適さない。
- 4) 火山灰凝集材は、本研究で対象とした宮崎県小丸川流域のように、電気伝導度の低い、人為的汚濁負荷の少ない河川流域の上・中流域の事業で発生する濁水の処理に対して、凝集効果を發揮する。したがって、火山灰凝集材の利用に当たっては、対象とする原水の水質を把握し、現場の原水を用いて最適注入率を設定することが重要である。

本研究で明らかにしたように、すぐれた凝集性を有する火山灰が存在する。したがって、火山の噴火によって発生する火山灰降下物においても、

水処理の凝集材として有効利用できるものが存在する可能性は高い。

謝 辞

本研究の一部は、国土交通省河川技術研究開発制度(河川砂防技術研究開発公募、河川技術分野)「宮崎県小丸川における置砂施工に用いる土砂の洗浄技術の開発(代表・鈴木祥広、平成22~24年度)」の支援を受けて行なわれたものである。本研究の実施にさいし、国土交通省九州地方整備局宮崎河川国道事務所ならびに九州電力(株)宮崎支店の関係者の方々には多大なご尽力をいただいた。ここに記して謝意を表します。

一参考文献一

- 1) 熊倉朗、末次忠司、野村隆晴、瀬戸楠美、清原正道、佐藤克英：ダム土砂管理の検討に資する全国的なダム堆砂状況の整理(ダム貯水池等の堆砂対策に関する調査研究)，平成20年度ダム水源地環境技術研究所所報，33~43(2008)。
- 2) 大矢通弘、角哲也、嘉門雅史：ダム堆砂の河川還元材利用における環境影響、ダム工学，14(1)4~19(2004)。
- 3) 角哲也、早瀬学、大矢通弘：細粒分を多く含むダム堆砂を河川還元する場合の環境影響の把握、河川技術論文集，11，297~302(2005)。
- 4) 柏井条介、結城和宏：天然凝集材(アロフェン)の濁質凝集効果、ダム技術，No.239，20~28(2006)。
- 5) 尾崎哲二、口船愛、森本辰雄、和田信一郎：火山灰土を原料とする新しい凝集剤の開発、土木学会誌，93(6)52~55(2008)。
- 6) Nga, N. T. H., Ienaga, Y., Mori, Y., Wada, S.-I.: Effects of mineralogy of suspended materials on performance of weathered volcanic ash-based flocculant *Clay Science*, 16(2)33~39(2012).
- 7) 海野仁、箱石憲昭：天然凝集材を用いた濁水処理に関する実験的研究、大ダム、No.218, 90~94(2012)。
- 8) 海野仁、小林幹佳、箱石憲昭：火山灰土凝集剤の凝集・分散特性と貯水池濁水処理への適用、土木学会論文集B1(水工学)，70(4)L_1573~L_1578(2014)。
- 9) 鈴木祥広：置砂施工に用いるダム堆砂の洗浄工程で発生する濁水の簡易凝集処理、用水と廃水，54(8)605~612(2012)。
- 10) 鈴木祥広、出口近士、関戸知雄、塩盛弘一郎、杉尾哲：宮崎県小丸川水系のダム堆積土砂に含まれる難沈降粒子の物理・化学的性状、土木学会論文集G, 65(1)16~25(2009)。
- 11) 丹保憲仁、穂積準、渡辺義公：フロッキュレーターの合理的設計—1. 設計の基礎となる理論—、水道協会雑誌，431(1970年8月号)20~27(1970)。
- 12) 丹保憲仁：水処理における凝集機構の基礎的研究(Ⅲ)—硫酸アルミニウムによる粘土系濁質の凝集—、水道協会雑誌，365(1965年2月号)25~37(1965)。
- 13) 豊田環吉：水処理における無機凝集剤の作用と応用、水処理技術，13(3)15~41(1972)。
- 14) Adachi, Y., Koga, S., Kobayashi, M., Inada, M.: Study of colloidal stability of allophane dispersion by dynamic light scattering, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265(1-3)149~154(2005)。
- 15) Tsuchida, H., Ooi, S., Nakaiishi, K., Adachi, Y.: Effects of pH and ionic strength on electrokinetic properties of imogolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265(1-3)131~134(2005)。
- 16) Nga, N. T. H., Wada, S.-I.: Comparison of allophane and imogolite sols as a flocculating agent for suspended clay particles, *Clay Science*, 16(3)83~88(2012)。
- 17) Rajan, S. S. S.: Adsorption and desorption of sulfate and charge relationships in allophane clays, *Soil Science Society of America Journal*, 43(1)65~69(1979)。
- 18) 饗庭喜和、吉森堯喜、末沢清市：ポリ塩化アルミニウムの性質と凝集特性—凝集特性に及ぼす硫酸イオンの効果、水道協会雑誌，407(1968年8月号)7~11(1968)。
- 19) Wang, D., Tang, H., Gregory, J.: Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of kaolin with PACl: Effect of sulfate ion, *Environmental Science and Technology*, 36(8)1815~1820(2002)。

(原稿受付日：2014年10月27日)

(原稿受理日：2014年12月25日)