2024.11.30

No.3

技術開発研究所報

掲載内容

ドロンパによる濁水中の懸濁物質の凝集機構

和田信一郎

ASTEC 株式会社アステック 技術開発研究所 発行

解 説

ドロンパによる 濁水中の懸濁物質の凝集機構

和田 信一郎 [1]

[1](株)アステック技術開発研究所

凝集剤による濁水中の懸濁物の凝集作用は「荷電中和」という言葉を用いて表現されることがあるが，この言葉は必ずしも適切ではない．本稿ではまず濁水中の懸濁物の性質，それが安定に分散している理由，その凝集機構についてコロイド科学の基礎に立ち返って説明する．次いで，濁水粒子の凝集を促進するための方法とその原理について解説する．最後に㈱アステックが提供する凝集剤の一つであるドロンパによる濁水の凝集機構とその特徴について述べる．

Key words:　*electric double layer, flocculation, flocculating agent, surface charge, volcanic ash soil*

1.　濁水中の懸濁物質の正体

河川水や池水が濁って見えるのは，水を通ってくる光が，水中に懸濁している粒子によって散乱されるからである．その粒子が大きければすぐに沈んで水は透明になるが，懸濁粒子が小さい場合にはなかなか沈まず，長期間水中に浮遊することになる．このような粒子はコロイド粒子と呼ばれ，粒子の直径はおおよそ 1 μm から 0.001μm である．なお，コロイド粒子がバラバラになって水中に浮遊している状態のことを分散しているという．

コロイド粒子には様々な種類がある．例えば牛乳の場合には，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る．河川や他の濁水の場合は，分散しているコロイド粒子の大部分は土の微細粒子であり，微生物も含まれる．図 1 は，ある濁水に含まれる微細粒子の電子顕微鏡写真である．電子顕微鏡観察においては，少量の濁水を観察用の薄膜の上で乾燥する．その過程で多くの分散粒子は集合してしまうため，分散状態は元のままではないが，大きさや形状を確認することは可能である．大部分の粒子は 1μm よりもはるかに小さく，長さ 0.1~0.5μm 程度の棒状の粒子をはじめ不規則な形状の粒子も見られ，粒子同士が重なっている様子も確認できる．重なっている部分については粒子が透き通って見えているが，これは粒子が非常に薄い板状をしているからである．

濁水中に分散しているこのような粒子は，多くの研究により層状ケイ酸塩鉱物に分類される粒子であることが判明しており，層状ケイ酸塩鉱物は粘土の主成分でもあることから，粘土鉱物ともいわれる．

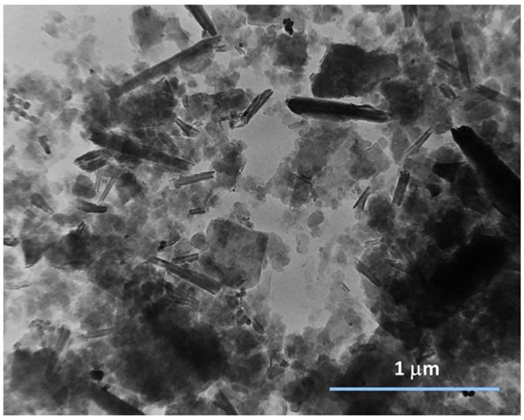

図 1．ある濁水中に分散していた粒子の顕微鏡写真.

2.　濁水中のコロイド粒子が沈降しない理由

2.1.　粒子の大きさ

コロイド粒子が沈降しないのにはいくつかの理由があり，その一つ目は粒子が非常に小さいことである．粘土鉱物の密度は平均して 2.6 g/㎤ 程度であり，水の 1 g/㎤よりはるかに大きい．しかし粒子が小さいので作用する重力も小さい割に水の中を沈降する際の抵抗が大きく，結果として沈降速度が遅くなる．具体的な例を挙げると，直径 2μm の粘土鉱物粒子の沈降速度は 20~30 cm/day 程度である．

粒子の直径がさらに 1/10 となると沈降速度は 0.5 cm/day 以下となる．この程度の大きさになると，水分子の衝突による攪乱も無視できなくなる．また自然界では，水流の無い池でも風や温度差による対流

等で水は撹拌されているため，ほぼ沈降しない．

2.2.　粒子の電荷によって凝集が妨げられる？

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る．その水分子の衝突により，懸濁しているコロイド粒子もランダムに運動する．それらの運動の結果 2 つのコロイド粒子が衝突すると，粒子間にはファンデルワールス力という強い力が働き，接触したままとなる．このような現象が繰り返されると個々のコロイド粒子は大きな集合体となり，沈降する際の水の抵抗より重力が卓越するようになるため，沈降速度は速くなる．このようなプロセスを凝集という．凝集剤はこのプロセスを促進するものであり，弊社資材のドロンパもその 1 つである．なお，個々のコロイド粒子が凝集して形成された集合体は凝集体，フロックなどといわれる．

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る．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気的な反発力が働いてしまうので，粒子同士が接近することはできない．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．

2.3.　凝集が妨げられる本当の理由

前節の最後の段落の文言は凝集現象や凝集剤の説明でよく見かけるものだが，これはあくまで便宜的な説明であり，正確なものではない．こ節ではその理由と，より正確な説明をする．

図 2 は負電荷を帯びた粘土鉱物粒子の模式図である．本来であれば板状である粒子の断面と捉えてもらいたい．また，実際には電荷は両面に存在するが，図を簡略化するため片面(右側)のみの描写となっている．

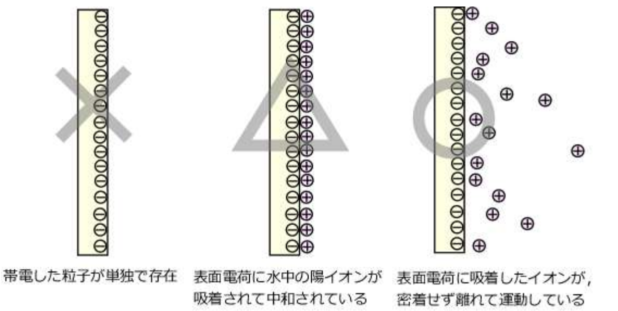

図 2. 負に帯電した粒子. 左：帯電した粒子が単独で存在. 中：帯電した粒子の電荷部分に陽イオン(普通の濁水中ではナトリウムイオンやカルシウムイオン)が吸着されている. 右：吸着されている陽イオンが引力圏内で運動している.

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す．粒子がこのような状態で懸濁しているのであれば，接近すると静電気的な反発力が働くのは当然であるが，実際にはこのような存在状態はありえない．なぜなら，表面に負の電荷があるなら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ある．その様子を示しているのが、図 2 の中央の図である．粒子の持つ負電荷に陽イオンが引き寄せられて表面にぴったり吸着されている．このような状態の場合、粒子同士が接近しても電気的な反発は働かず，粒子同士が衝突すれば必ず凝集する．しかし，吸着イオンがナトリウムイオンやカルシウムイオンである場合には，このような吸着状態にはならない．

実際には，負電荷を持つ懸濁粒子は図 2 の右の図に示されるような状態になっている．表面の負電荷に対応して陽イオンが吸着している．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る．もちろん，陽イオンの存在度は表面付近が最も高く，離れるに従って徐々に低くなる．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であり，表面付近に分布する陽イオン層のことを拡散層という．地球のまわりの窒素分子や酸素分子の分布と似ている．

このような粒子が接近する際の様子を図 3 に示す．左が接近前，右が接近後である．接近すると 2 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る．その結果，それを薄めるべく外側から水が浸入し，結局粒子のそれ以上の接近は妨げられる．

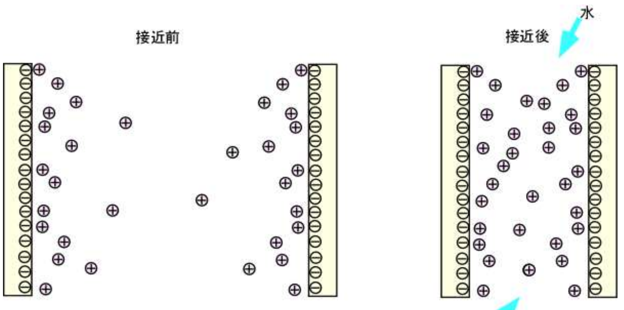

図 3. 陽イオンの拡散層を持つ 2 粒子が接近する際の様子. 左：接近前，右：接近後.

3.　懸濁粒子の凝集を促進する方法と機構

懸濁物質を凝集させるには，安定な分散状態が保たれないようにすればよい．そのためにはいくつか

の方法があり，ドロンパを加えることもその方法のひとつである．ドロンパの作用機構は後段で詳細を解説するが，まずは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する．

3.1.　多価陽イオンを加えて拡散層を薄くする

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する．そのため，価数のより大きな陽イオン(たとえば 3 価のアルミニウムイオン；Al^{3+}) を濁水に加えると，もともと吸着されていた 1 価のイオンや 2 価のイオン（たとえばナトリウムイオンやカルシウムイオン）を押しのけて吸着する．同時に，より表面近くに分布するようになる．つまり吸着イオンの拡散層が薄くなる．図 4 は吸着イオンの価数の違いによる拡散層の広がり方を模式的に示したものである．

図 4 に示すように，拡散層を薄くする効果は陽イオンの価数が 3 以上で著しくなるため，凝集剤としてはアルミニウムイオン (Al^{3+}) がよく用いられる．そのために添加する薬剤としては硫酸バンド(硫酸アルミニウム($Al_2(SO_4)_3$))が代表的である．

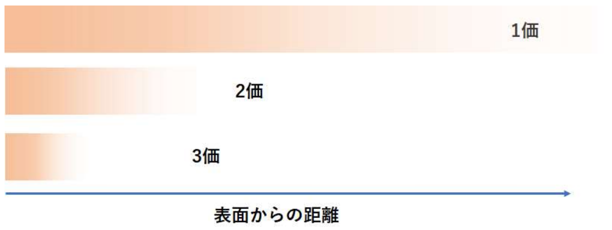

図 4. 吸着イオンの価数と拡散層の厚さの関係の模式図.

PAC と呼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（$Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}{}^{7+}$）の混合溶液である．これらのうち後者の 7 価のイオンは懸濁物質の表面にほとんどぴったりとくっつくため，拡散層がほぼなくなり，粒子の凝集が促進される．

3.2.　塩濃度を高くして拡散層を薄くする

一般的な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) に示すような拡散層を形成している．拡散層では，静電気的引力によって吸着イオンが可能な限り表面近くに濃集しようとする傾向と，拡散層の外側から高濃度の拡散層へ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．そのため，濁水に塩化ナトリウム等の大量の塩を加えて拡散層外部の塩濃度を高くすると，逆に拡散層から外部へ水が出ていく．結果として拡散層は薄くなるため，粒子同士がより接近可能となって凝集する確率が上がる．

この現象は，河川の濁水が海に流入する際によく見られる．塩濃度の低い河川水中で安定分散していた粒子が，塩濃度の高い海水に流入すると，河川水中の拡散層から水が出て行って拡散層が薄くなることで凝集が促進される．なお，この機構は高校化学の教科書では凝析または凝結と書かれている，教科書にはその理由は説明されていないが，その機構は上に説明したとおりである．

3.3.　反対符号の電荷を持つコロイドを加える

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) のような状態となってしまう．表面の電荷量に見合う量の反対符号のイオンは表面付近に拘束されているので，拡散層が重なるとその部分のイオン濃度は高くなる．これは，表面電荷と重なった拡散層を合わせた部分(図 5 の赤枠部分)では正負の電荷同量でなければならないからである．陽イオンがこの領域から抜け出して遠くへ行くことはできない．

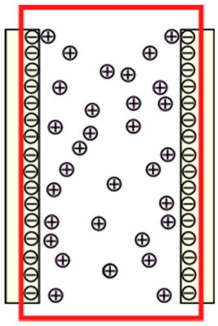
図 5. 重なった拡散層においても表面電荷量と吸着イオン量はバランスが取れていなければならない.

しかし，反対の表面電荷を持つ粒子同士が接近する際は様子が異なる．図 6 (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時の様子である．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るが，この場合は陽イオンと陰イオンが入り混じった状態であるため，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となって外に出ていけば高濃度状態は解消される．その場合でも粒子表面と粒子間の電荷のバランスは保たれ（図 6(右)），粒子同士はいくらでも接近可能である．最終的には一方の粒子の負電荷ともう一方の粒子の正電荷が引き合って粒

子同士は凝集する．このとき静電気力に加えてファンデルワールス力が働くことは言うまでもない．異種のコロイド粒子の凝集はヘテロ凝集といわれる．

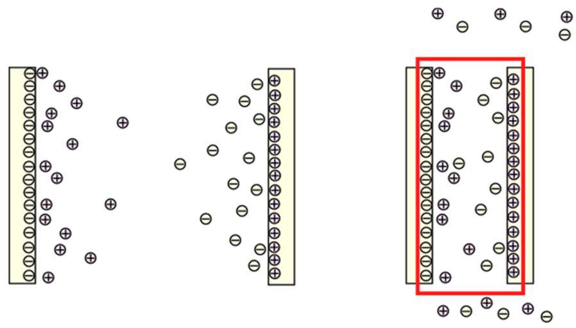

図 6. 反対符号の電荷を持つコロイド粒子が接近する様子. 左：接近前，右：拡散層が重なるまで接近した際の様子.

正電荷を持つコロイドの代表的なものは陽イオン性の高分子凝集剤（塩化ジメチルモノメチルメタクリエート等）である．高分子凝集剤の分子量は数百万から一千万程度で，分子の長さは数μm 程度であり，立派なコロイド粒子である．そして本稿の題材であるドロンパの構成粒子も正の表面電荷をもつコロイドである．

3.4.　その他の機構

濁水処理においては，前述した PAC のような多価陽イオンを含む資材や陽イオン性高分子凝集剤の他，非イオン（ノニオン）性高分子や陰イオン（アニオン）性高分子も有効であり，よく利用されている．非イオン性高分子は電荷をもたないので，負に帯電した濁水粒子と反発することなく，ファンデルワールス力で濁水粒子に付着し，粒子を架橋して大きな凝集体を作ることができる．実際にはこれは単純化のし過ぎであるが，基本的には非イオン性高分子が濁水の凝集促進に有効である理由はこの機構で説明できる．

しかし，陰イオン性高分子の場合，それ自体の負電荷と濁水粒子の負電荷は反発しあい，相互凝集することはないように思える．直感的には理解しにくいが，このような場合でも表面の性質が大きく異なるコロイド粒子間では凝集が起こることが理論的にも実験によっても証明されている．つまり，陰イオン性高分子の電荷は，濁水粒子と同じ負であっても，荷電部位の性質が大きく異なるために凝集剤として機能する．これは，本稿の主題であるドロンパによる凝集機構とはあまり関係ないのでこれ以上は立ち入らない．

4.　実際の濁水処理

前節では濁水中の懸濁粒子の凝集を促進する方法の原理について述べた．それでは実際の濁水処理ではこれらの原理がどのように利用されているだろうか．

実際の濁水処理においては，多価陽イオンを吸着させて拡散層を薄くする，高分子化合物のような性質の大きく異なるコロイドを加える，の 2 つの機構に基づく方法が利用されることが多い．多量の塩類を加えて拡散層を薄くするという機構に基づく凝集は，濁った河川水が海に流入するばあいには起こるが，いわゆる濁水処理において利用されることはほとんどない．

多価陽イオンを吸着させて拡散層を薄くする，高分子化合物のような性質の大きく異なるコロイドを加える，の 2 つの機構に基づく方法はそれぞれ単独で用いても有効である．しかし，併用することでさらに効率が増す．具体的には硫酸バンドや PAC を添加して拡散層を薄くすることによって凝集を促進し，さらに高分子凝集剤を添加する．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（塩化ジメチルモノメチルメタクリエート等）等が用いられる．

まず硫酸バンドや PAC 等を加えることでコロイド粒子同士を凝集させておき，その後に高分子を加える．こうすることで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 7），より大きく密な凝集体が得られる．

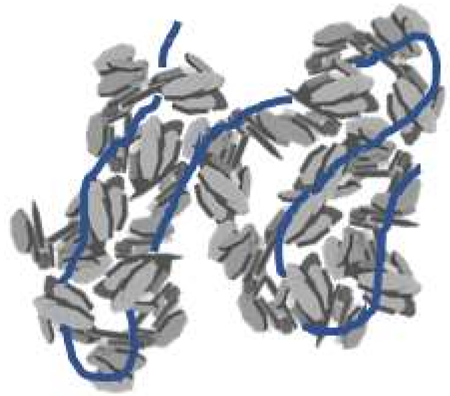

図 7. 懸濁粒子の凝集体を高分子が架橋している様子の模式図

5.　ドロンパの凝集作用

5.1.　ドロンパとは

ドロンパは弊社, (株)アステックが開発した，TRP-Ai という製品コードを持つ凝集剤の愛称である．原

料は天然の風化火山灰（火山灰土壌）であり，原料土に水を加え，含まれる粒子を破壊することなく分散させることによって製造している．このとき，分散した粒子表面の電荷を正にするため，分散液を弱酸性にしている．

火山灰からできた土と，花崗岩や安山岩等の火成岩からできた土には大きく異なる点がある．火山灰土壌には図 1 に示したような板状の鉱物があまり含まれず，それよりもはるかに小さい超微粒子の鉱物が含まれることが多い．加えてこれらの鉱物の表面は，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ある．

図 8 は，ドロンパに含まれる鉱物粒子の表面電荷の pH 依存性を示す．pH が約 6.4 よりも低いときには表面電荷は正である．一方，濁水に含まれる粒子の表面電荷は pH によってある程度変化するが pH が 4～8 では常に負である．

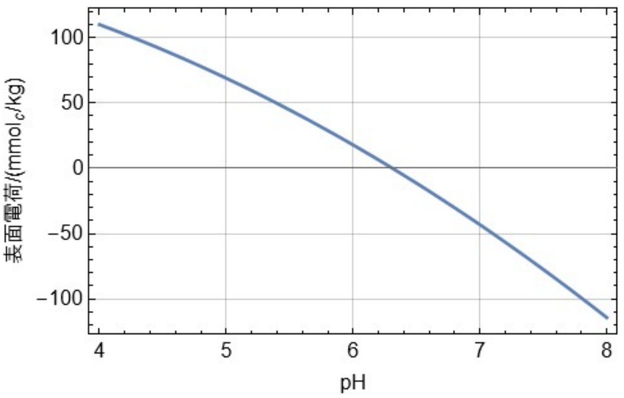

図 8. ドロンパ構成粒子の表面電荷量の pH 依存性.

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，ドロンパの凝集機構については想定がつくと思われる．それは，図 1 に示すような濁水中の負電荷を持つ層状鉱物と，正電荷を持つドロンパ成分間でのヘテロ凝集である．火山灰土には超微粒子だけでなく繊維状鉱物も含まれており，いずれも正電荷を帯びている．そのため，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凝集体が作られ，繊維状鉱物によってそれら同士が架橋されてさらに大きな凝集体となり，速やかに沈降するようになるのである．つまりドロンパは，単独で多価陽イオンと陽イオン性高分子の混合物のような働きをすると言える．具体的な例を挙げるなら，PAC と陽イオン性の高分子凝集剤を併用した時のような作用を指す．負電荷を持つ粘土鉱物が分散する濁水にドロンパを添加した際にできる凝集体は，図 9 に示すようなものではないかと考えられている．

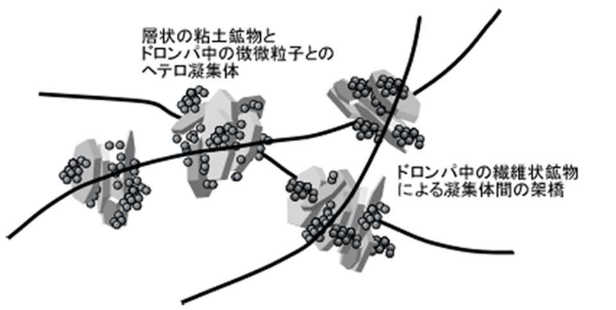

図 9. ドロンパ添加でできる凝集体の模式図

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る．図 10 は赤色土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際にできる凝集体の写真であるが，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分かる．これは繊維状鉱物による凝集体間の架橋の効果であると考えられる．

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く密な凝集体を作ることが可能であるが，ドロンパを使用すると単独でこの程度の凝集体ができる．

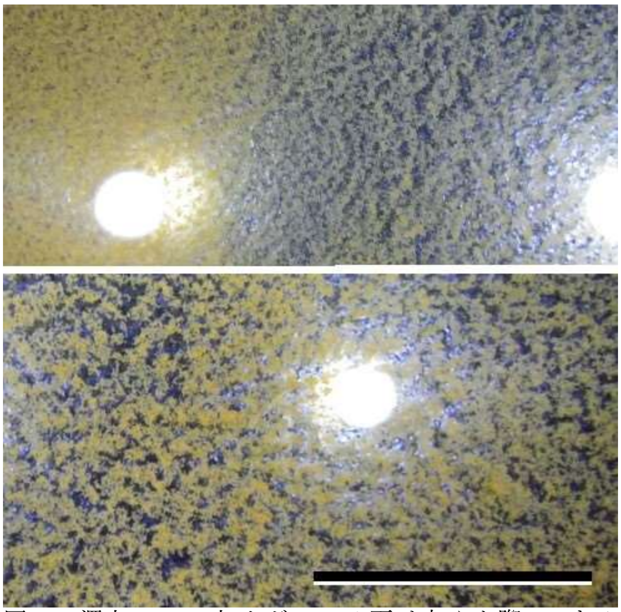

図 10. 濁水に PAC(上)とドロンパ(下)を加えた際にできる凝集体. スケールは上下共通で 1cm. 写真中の白点は照明用 LED の反射.

3.2 で，塩濃度を上げると凝集が促進される機構について解説した．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るが，ドロンパの凝集も塩濃度にかなり敏感である．河川水や池水に

は海水と比較してはるかに濃度は低い（1/100 程度）ものの，カルシウム，マグネシウム，ナトリウム等の塩類が含まれている．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ることから，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ことで，一層大きな凝集体が形成されると考えられる．

6.　ドロンパ使用の利点

6.1.　天然物であること

前述したように，ドロンパは天然物である．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あることから，河川や池等の，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る．そのため (条例上問題なく，その現場での水処理目的に適うなら), 沈殿物は河川や池の底に放置することも可能である．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る．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や，砂利加工場おける濁水処理において沈殿池から回収した沈殿物を資材として販売している例等もある．

6.2.　処理水の pH や EC 等に影響しない

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ある．また，高濃度の塩類を含んでいないことから，処理水の電気伝導率（EC）にもほとんど影響を与えない. 図 11 はダム湖の濁水に 150 mg/L の割合でドロンパを添加した後 pH（上）と EC（下）の時間変化の測定結果である．白丸が原水, 茶色丸がドロンパ添加水を示す. 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となっているが，それ以外は原水とドロンパ処理水の pH の差はほとんどない．ドロンパは，製造時に pH 調整剤(食品添加物)を添加することにより弱酸性に調節されているが，添加量はごくわずかかであるため，処理水を酸性化しない．EC についても，原水とドロンパ処理水に差は見られない．この図には示していないが, 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 となった．

この試験では併せて，pH や EC を含む 26 項目のヒトの健康に関する環境基準及び 5 項目の水産用水準に関する分析も行ったが，無処理の水と比較してドロンパ処理水の水質が悪化した項目は皆無であった．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っていた．これは，ドロンパの主要成分である火山灰の風化物大きなリン吸着能を持つためと考えられる．

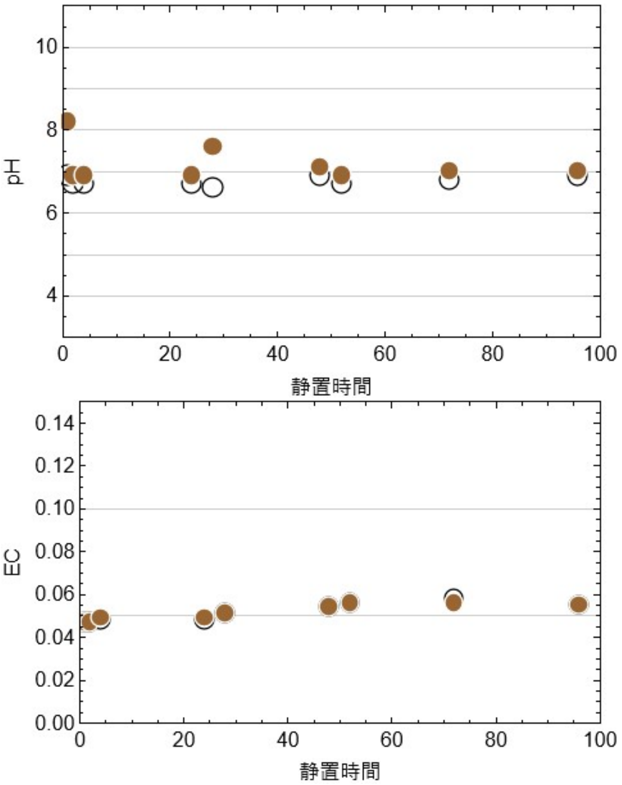

図 11．ダム湖の濁水に 150 mg/L の割合でドロンパを添加した後の pH（上）と EC（下）の時間変化．白丸：原水，茶色丸：ドロンパ添加水．

6.3.　生物毒性がないこと

環境，水質に加え，魚類はもちろん，ミジンコ等の水生生物にも影響しない．前節で述べた試験を行ったダム湖の濁水を用いてヒメダカを 1 週間順化飼育し，150 mg/L の割合でドロンパを加えてから 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, 異常な行動等の症状についても見られなかった．なお，この実験では，1 回/日ずつ飼育槽の水を撹拌して底に沈んだ凝集物を巻き上げるといった操作も行っている．

また，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)用の培地を調整するために用いることも可能である．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ある．その適否を確認するため，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）の栽培試験を行った．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，茎数）は見られず，2 年間の平均玄米収量はドロンパ山散布区で 590 kg/10 a, 対照区で 515 kg/10 a となり，ドロンパ散布区の方がやや多いという結果となった．

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ある．ドロンパはスラリー状で供給されるため，そのまま，あるいは水で希釈して処理対象水に添加・撹拌するという簡単な操作で使用できる．使用前に時間をかけて溶解する必要はない，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，水道法等の法律に非該当であり，取り扱い者に関して資格も必要ない．

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る．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る．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ある．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することはない．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するが，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る．そのため，濁水の凝集に適正量以上に投下しても，ドロンパ成分は処理水に残存しにくいのである．ドロンパ使用に際しては，他の凝集剤と同様，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あるが，やや過剰に添加しても問題は少ないと言える．

Technical report

Published by Astec Co., Ltd.

Technology Development Laboratory

〒671-2244　兵庫県姫路市実法寺 105
TEL：079-267-5575　HP：https://www.astec-geo.co.jp/index.html