

II-30 フミン酸の凝集・吸着について

室蘭工業大学 正会員 穂積 準
小樽市役所 正会員 佐藤文俊
○室蘭工業大学 学生員 杉山真人

1. はじめに

最近、分析技術の発達などにより、微量有機成分による水道水の汚染が次第に顕在化し問題視されつつある。その中で、トリハロメタンが発癌性物質の一つであることが確認され、大きな問題として取り上げられている。トリハロメタンは水道原水中に存在する天然の有機着色成分を前駆物質とし、これを前塩素処理や消毒のために添加されている塩素との反応によって生ずるもので、代表的な前駆物質として北海道に広く分布している泥炭地水の主成分であるフミン酸・フルボ酸が挙げられている。現在、北海道では水道水中に生ずるトリハロメタンは許容限界濃度を下廻っているため、大きな問題となっていないが、トリハロメタン生成の潜在性は大きいものと考えられる。トリハロメタンの低減化の最も効率の良い方法は塩素添加以前に前駆物質をできるだけ除去することであり、その除去法としては凝集処理とこれを補完する活性炭吸着処理の組み合わせが有効とされている。そこで、まず前駆物質のうちフミン酸を取り上げ硫酸アルミニウムによる凝集処理の効果及び活性炭による吸着処理の効果について検討を加えた。得られた若干の知見について報告することとしたい。

2. 実験方法

市販のフミン酸をPH:12.5 の条件で蒸留水に溶解し、上澄水を供試原水としてジャーテスターを用いて実験を行なった。

凝集実験の手順は次のようである。①1 l ビーカーに所定濃度のフミン酸供試液を加え、HCl 溶液及びNaOH溶液を用いてPH調整を行なう。②所定の注入率となるよう硫酸アルミニウム溶液を添加する。③ジャーテスターにより、急速攪拌を5分間行ない、次いで緩速攪拌を30分間行なう。④30分間静置後、上澄水をNo5Aのろ紙でろ過する。⑤ろ液のフミン酸濃度を常法に従って測定する。⑥引き続き吸着処理を行なう場合にはろ液に活性炭を所定量添加し、緩速攪拌を2時間行なう。⑦次いで0.45 μ メンブランフィルターでろ過し、ろ液のフミン酸濃度を測定する。

また、フミン酸供試液のPHを種々変化させ、メンブランフィルターを用いて各PHにおける0.45 μ 以下のフミン酸成分の存在割合を求めると共に、顕微鏡電気泳動法によりフミン酸のゼータポテンシャルを測定した。

3. 実験結果と考察

図-1 は実験供試液のPHを種々変化させた後、メンブランフィルターでろ過して求めた0.45 μ 以下のフミン酸成分の存在割合を示したものである。PH:4.0 以上では0.45 μ 以下のフミン酸成分の存在割合はほぼ一定でおよそ85~87%程度であるが、PH:4.0以下では0.45 μ 以下の成分は急激に減少し、低PHになるにつれて不溶成分が増大している。図-2 は同様の実験供試液のPHを変化させ顕微鏡電気泳動法により求めたフミン酸のゼータポテンシャルを示したものである。フミン酸のゼータポテ

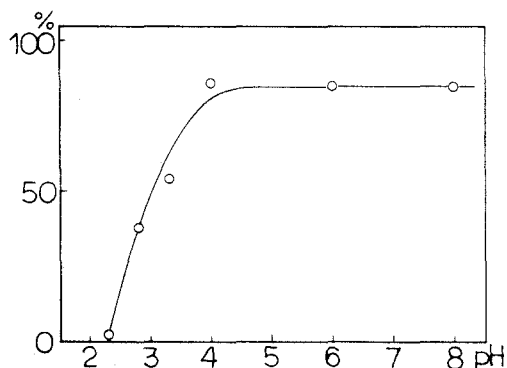


図-1 0.45 μ 以下のフミン酸成分の割合

ンシャルはPH7～5の領域で-40～-50mVでPH5以下では低PHになるにつれてゼータポテンシャルは小さくなり、PH:3.0では-22mVで不溶成分が80%に達するPH2.5付近では概略±15mVである。フミン酸・フルボ酸を主成分とする泥炭地水中の有機着色成分の凝集臨界ゼータポテンシャルは濁度成分の場合と同様に±15mV程度とされている。¹⁾ 従って図-1の低PH域における不溶成分の急激な発現はゼータポテンシャルの低減による凝集作用によるものと考えられる。以下に述べる凝集実験ではゼータポテンシャルの測定を行っていないが、その最適凝集域においては凝集フロックのゼータポテンシャルは±15mV以内に持ち来たされているものとみなして差し支えないものと考えられる。なお、図-2のゼータポテンシャルは0.45μ以上のフミン酸成分に対するもので溶解成分のゼータポテンシャルは測定していないので、実験供試液全体としての界面動電氣的性質を表わすものではない。

図-3はフミン酸濃度20ppmの供試原液に硫酸アルミニウムを10,15,20,40ppm添加し系のPHを種々変化した場合の残留フミン酸濃度を示したものである。図-4は図-3の結果から求めた各硫酸アルミニウム注入率におけるフミン酸の除去率とPHの関係を示したものである。また、図-5は縦軸に次の様に定義したALH比、横軸にPHを取り、それぞれ95,90,85,80%の除去率を得るための凝集域を示したものである。

$$ALH比 = \frac{Al^{3+} \text{としての凝集剤添加濃度}}{\text{フミン酸濃度}}$$

これらの図から明らかなように、凝集剤注入率の増大に伴って最適凝集域が高低両PH側に拡大してゆく。例えば95%の除去率の得られるPH域についてみると、硫酸アルミニウム注入率10ppm (ALH比=0.04) ではPH 4.7～4.8、注入率15ppm (ALH比=0.06) ではPH 4.4～5.4、注入率40ppm (ALH比=0.16) ではPH 4.1～6.7と拡大してゆく。図-5の結果から判断して、本実験の最適PHは4.7～4.8程度と考えられる。3価のアルミニウムイオンは水酸基OH⁻と反応して加水分解重合化し系のPHに応じて種々の形態の水酸化アルミニウム重合物が生成され、PH 4.5～5.0でAl₈(OH)₃₀といった最も高い荷電中和能力を持つ水酸化アルミニウム重合物が存在し、また不溶性の水酸化重合物が出現する自然水中の色度成分は水酸化アルミニウムが最大の荷電中和能力を持ち、かつ架橋作用を

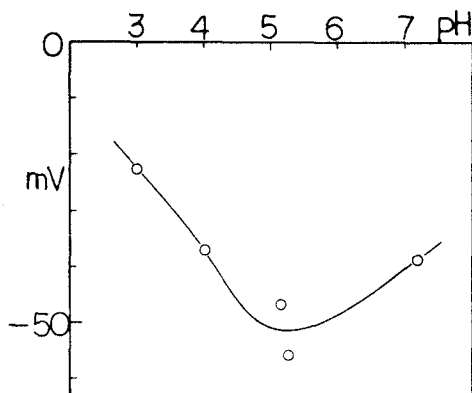


図-2 ゼータポテンシャルとPHの関係

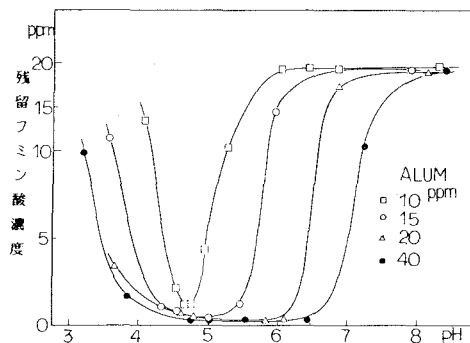


図-3 凝集パターン
(フミン酸初期濃度20ppm)

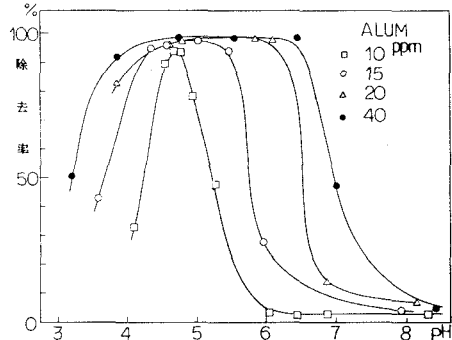


図-4 フミン酸除去率とPHの関係

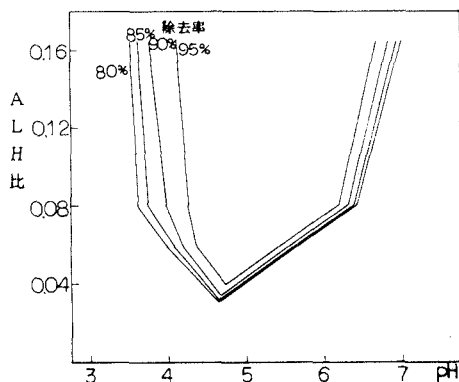


図-5 除去率と凝集域

なす不溶性の水酸化重合物が出現し始めるPH付近で最も良く凝集粗大化するとされている。²⁾ 上述の結果はこのことを表わしていると考えられる。ただし、本実験で用いた市販のフミン酸と自然水中の着色成分の凝集パターンを比較すると、前者では凝集剤注入率の増大に伴う至適凝集PH域の低PH側への拡大域が大きく、また、より低い凝集剤注入率で高い除去率が得られている。これは本実験で用いたフミン酸は荷電中和能力及架橋作用の小さい水酸化アルミニウムによっても容易に凝集する性質を有していることによるものである。図-1において0.45 μ 以下の成分の存在割合がPH4以下で急激に減少しまた、図-2においてゼータポテンシャルが低PHになるにつれて小さくなっており、易凝集性フミン酸であることを示している。

図-6~9はそれぞれフミン酸濃度5,12.5,25,50ppmの供試原液のPHを最適PH 4.8に固定し、硫酸アルミニウム注入率を変化させた場合の残留フミン酸濃度および除去率の変化を示したものである。図-6~9の結果を用いてそれぞれ95,90,85,80 %の除去率を達成するためALH比と初期フミン酸濃度との関係を求めると、図-10に示すようである。図-10から明らかなように、ある一定の除去率を得るためのALH比は初期フミン酸濃度の増大と共に大きくなる。逆にALH比が一定の場合、その除去率は初期フミン酸濃度の増大と共に大きくなる。すなわち、初期フミン酸濃度が低い水ほど処理効率は悪くなることを示している。また、初期フミン酸濃度が25~30ppm以上では一定の除去率を得るために必要なALH比はほぼ一定で、所要の除去率を得るに要する凝集剤注入率は初期フミン酸濃度に比例することを表わしている。

図-11は縦軸に凝集剤として添加したアルミニウム(Al^{3+})1ppmあたりに除去されたフミン酸濃度、横軸にALH比をとって、ALH比に伴うアルミニウムの凝集効果の変化を示したものである。単位アルミニウム量当たりの除去フミン酸量はALH比の増大と共に大きくなり、あるALH比で最大となり、その後は次第に小さくなる。ALH比が0.20~0.40以上では初期フミン酸濃度によらずほぼ一定値を示し、この領域ではアルミニウム1ppmあたりの除去能力は一定となる。また図-11の破線で示されるように、初期フミン酸濃度の減少と共に単位アルミニウム量当たりの除去フミン酸量の最大値は減少し、かつ、その最大値の発現するALH比は大きくなる。すなわち、アルミニウム単位量当たりの凝集力は初期フミン酸濃度

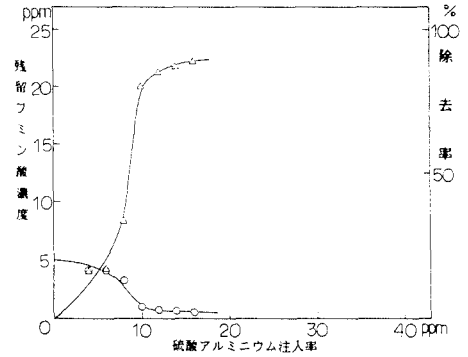


図-6 フミン酸初期濃度 (5 ppm)

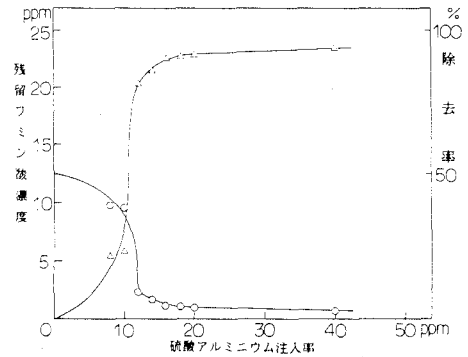


図-7 フミン酸初期濃度 (12.5 ppm)

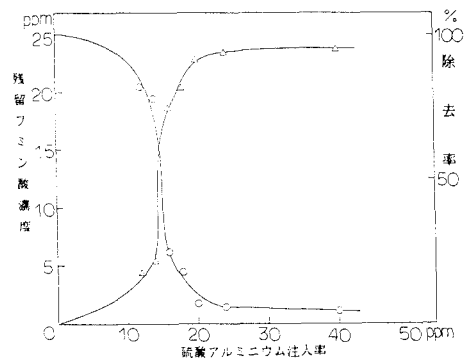


図-8 フミン酸初期濃度 (25 ppm)

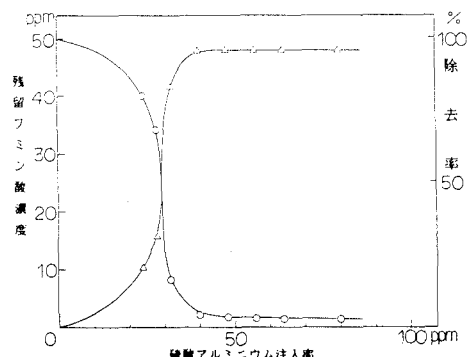


図-9 フミン酸初期濃度 (50 ppm)

によって相違し、初期フミン酸濃度の増大と共により大きな凝集効果を発揮する。アルミニウムの凝集剤としての機能は荷電中和と架橋の両作用によるものであるが、図-11の結果はフミン酸濃度の増大と共に架橋に要するアルミニウム量が相対的に小さくなることによるものと考えられる。

図-12は初期フミン酸濃度100ppmの供試液に硫酸アルミニウムを40ppm 注入し、系のPIIを4.8 に固定して凝集沈澱させ、その上澄液に種々の濃度の活性炭を添加した場合の残留フミン酸濃度及び活性炭そのものによる除去率を示したものである。残留フミン酸濃度は活性炭添加量と共に減少し、活性炭添加量100ppmでおよそ0.2ppmでその除去率は92%である。この場合の凝集沈澱後の上澄液の残留フミン酸濃度は2.5ppmで凝集処理によるフミン酸の除去率は97.5%である。したがって、活性炭のフミン酸吸着能力は高いけれども、(凝集処理+活性炭吸着処理)全体でみれば、活性炭による効果は除去率を1~2%程度増大させるにすぎない。本実験で用いたフミン酸の大半は凝集処理によって除去可能な比較的分子量の大きなものと考えられる。図-13は図-12の残留フミン酸濃度を吸着平衡濃度 C_e として、活性炭1gあたりのフミン酸吸着量 q (mg/g)と C_e の関係を両対数グラフにプロットしたものである。 q と C_e の関係は両対数グラフ上でほぼ直線で近似され、この場合もフロイントリッヒ型の吸着等温線が適用できるものと考えられる。

4. あとがき

フミン酸の凝集・活性炭吸着による処理性について実験的検討を加え、フミン酸の至適凝集PII域と初期フミン酸濃度との関係および初期フミン酸濃度によるアルミニウム単位量当たりの凝集効果の相違などについて示した。また本実験で用いたフミン酸は凝集処理によって90%以上除去可能な極めて高い凝集性を有し、活性炭処理を併用することによって100%近い除去が可能であることを示した。今後はフミン酸と並んでトリハロメタン前駆物質と言われるフルボ酸などの凝集・活性炭吸着特性について検討を加えることとしたい。

引用文献

- 1) 丹保憲仁、伊藤英司；水道協会誌 508号 p38~50 ,1977.1
- 2) 丹保憲仁；水道協会誌 367号 p13~20 ,1965.4

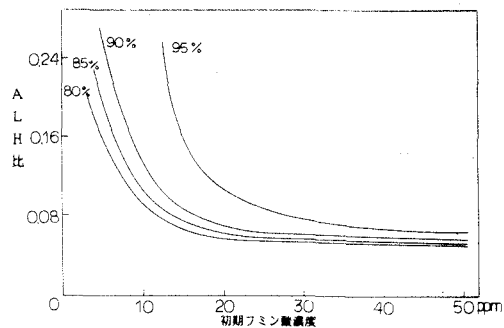


図-10 ALH比・初期フミン酸濃度と除去率との関係

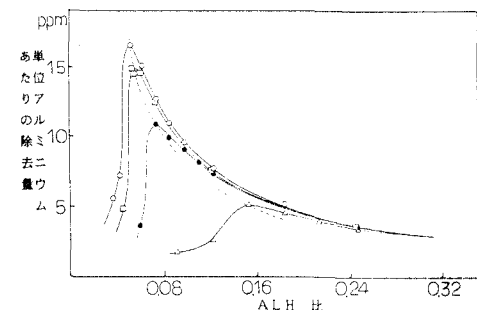


図-11 初期フミン酸濃度の変化にともなう凝集効果の変動

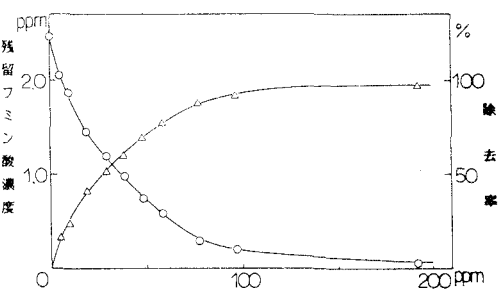


図-12 凝集処理後の活性炭吸着の一例

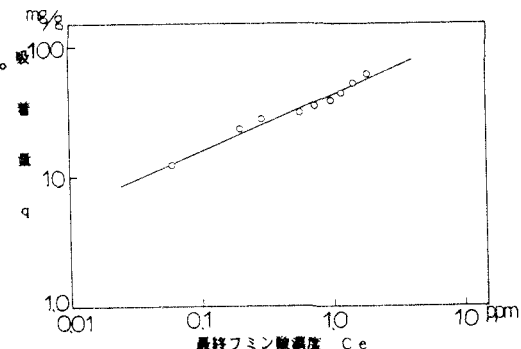


図-13 凝集処理水の活性炭による吸着等温線