

II-27 濁質と色コロイドを含む原水の直接ろ過に関する研究(1)

北見工業大学 正 員 海老江 邦 雄
北見工業大学 学生員 天 野 重 己

1. ま え が き

河川表流水を水源とする浄水場において、最も一般的な処理対象物質は粘土系濁質である。しかしながら、特に北海道においては、低温な泥炭層が広域に分布¹⁾しており、粘土系濁質とともに泥炭層から浸出するフミン酸などの有機着色物質を含む表流水源が多い。この種の有機着色物質は、単に水を着色させるだけでなく、塩素消毒に伴って人体に有害なトリハロメタンを発現させるため、浄水処理段階において十分に低減化しておくことが望まれる。

粘土系濁質や有機着色物質の凝集やそのメカニズム^{2)~4)} また粘土系濁質の直接ろ過における諸挙動⁵⁾ に関しては、これまで多数の成果が報告されている。それに対し、粘土系濁質と有機着色物質とを同時に含む原水の直接ろ過に関しては、J. K. Edzwald ら⁶⁾、M. R. Collins ら⁷⁾などによる若干の報告例があるのみで、個々の成分の挙動に関してはいまだ不明の点が多い。このような二成分含有原水を対象にしたろ過実験を本格的に行なうにあたっては、事前に粘土系濁質と有機着色物質とを分離して定量する手法を確定しておくことが不可欠である。

本報では、粘土系濁質としてカオリンを、また、有機着色物質としてフミン酸を用い、吸光光度計と積分球式濁度計を主用した二成分の分離定量手順の検討過程と、得られた手順をジャーテスト後の上澄水に適用した結果について報告する。

2. 二成分分離定量手順の検討

カオリンとフミン酸とを任意の量で含む試料から個々の成分を分離して定量する手順を確定するために、次の項目について順次検討した。

1) カオリンとフミン酸の検量線：

カオリン原液（マグネチックスターラーで30分混和、濁度1000mg/l）とフミン酸原液（フミン酸を0.1%NaOH溶液に加えて60℃、60分間で溶解後、0.3μmのメンブレンフィルターでろ過、濃度 500mg/l）とからそれぞれ所定濃度のカオリン懸濁液とフミン酸溶液（pHは吸光度が安定する13とした）とを調整し、これらのHaze値（濁度指標、 $K=T_d/T_p$ 、 T_d =拡散透過光量、 T_p =平衡透過光量）と吸光度（色度指標、波長390nm）とを測定して、結果を図1に掲げた。

また、最小二乗法によって原点を通る直線

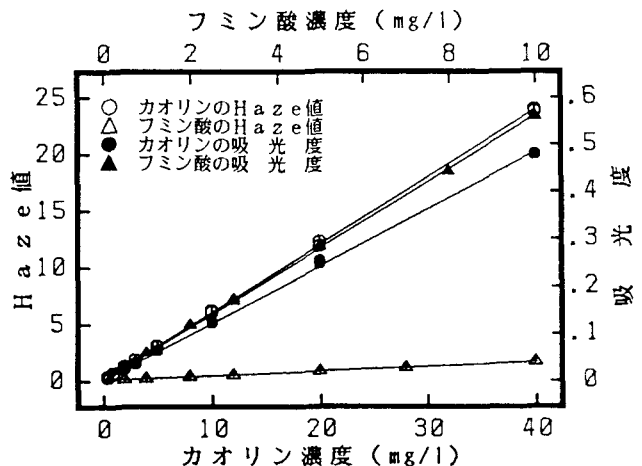


図1 検量線

回帰式を求めたところ次の諸式を得た。

$$K(k) = 6.01 \times 10^{-1} \times C_k \text{ ----- (式1)}$$

$$A(k) = 1.20 \times 10^{-2} \times C_k \text{ ----- (式2)}$$

$$K(h) = 1.62 \times 10^{-1} \times C_h \text{ ----- (式3)}$$

$$A(h) = 5.59 \times 10^{-2} \times C_h \text{ ----- (式4)}$$

K: Haze値

A: 吸光度

(k): カオリン

(h): フミン酸

Ck: カオリン濃度(mg/l)

Ch: フミン酸濃度(mg/l)

このように、いずれの成分もH a z e値と吸光度の両方を発現しているため、二成分試料から一成分を定量するにあたっては、他の成分の影響を排除して置かなければならない。さらに、感度については、フミン酸の吸光度がカオリンの約5倍、カオリンのH a z e値がフミン酸の約4倍と大幅に相違している。したがって、感度の低い方の成分濃度が他方に比して相当低い場合には、二成分を分離定量する必要はない。しかしながら、個々の成分の濃度が同程度である場合には、各成分の定量に際して感度の高い方の測定法を採用すべきことが示唆される。

また、今回の二成分試料の分離定量にあたって（式2）は使用しなかった。

2) 二成分試料におけるH a z e値の加算性：

二成分試料については、最初にH a z e値を測定し、続いて、3)～5)の手順に従ってカオリン除去後の吸光度をもとにフミン酸濃度を確定することとなる。その後、1)で定めた検量線を用いて確定したフミン酸濃度に相当するH a z e値を得、最初に測定した二成分試料のH a z e値から差し引いてカオリン濃度を確定することを考えている。このようにH a z e値の差からカオリン濃度の決定が可能であるためには、カオリンとフミン酸の任意濃度のH a z e値に単純な加算性が認められることが前提となる。

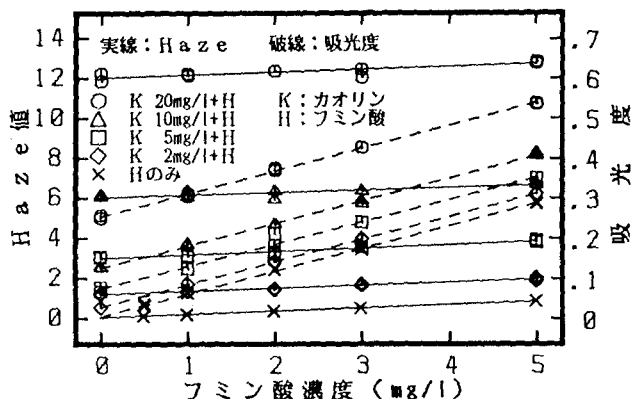


図2 二成分試料の各測定値

そこで、カオリン（2, 5, 10, 20mg/lの4段階）とフミン酸（0, 1, 2, 3, 5mg/lの5段階）の濃度を变えた20種類の二成分試料を調整(pH13)し、それぞれのH a z e値を測定した。その結果を図2に示す。図2における直線は、最小二乗法によって算出した直線回帰式に基づいて描かれている。これより、二成分試料とフミン酸のみの試料とを比較すると、その傾きはいずれのカオリン濃度においても一定であり、その間隔は濃度の増加分に比例して広がっている。すなわち、二成分試料のH a z e値は一成分試料の測定値を単純に加算することによって得られることを示している。したがって、例えば、カオリン20mg/lまたフミン酸5mg/lを含む試料のH a z e値はそれぞれ12.0, 0.8であるから、各成分をこれらと同濃度を含む二成分試料のH a z e値はそれぞれを加算した12.8になるということであり、実験結果もこれと良く一致している。

なお、図2には吸光度の測定結果（破線）も併せて示したが、H a z e値と同様の加算性が確認された。

3) 各成分の遠心分離効率：

1)で指摘したように、いずれの成分もH a z e値と吸光度の両方を発現するので、二成分試料から個々の成分濃度を正確に決定するにあたっては、いずれか一方の成分を除去しておくことが必要である。そこで、おもにカオリンの除去を目的に、遠心分離機を用いて各成分の分離効率を検討してみた。

最初に、本学水道水にカオリンを20mg/l注入

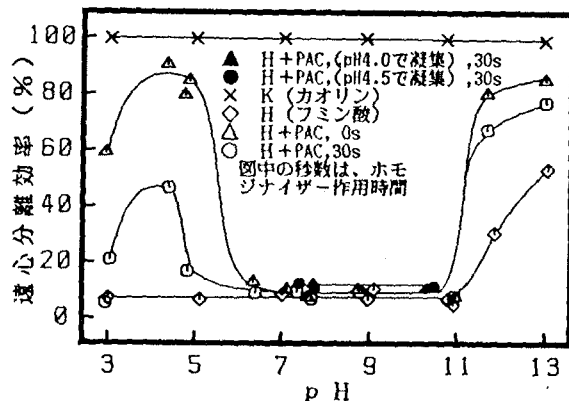


図3 粒子の遠心分離効率

し、pH調整（3～13）の後、回転数 3000rpm（遠心加速度 1600G相当）で10分間（分離効率は5分以上でほぼ一定であった）の遠心分離を行った。その結果、図3（×印）で見られるように、非凝集性のカオリン粒子の場合には、どのpHにおいても、ほぼ100%（99.2～99.8%）分離されている。

続いて、フミン酸5mg/lを含む試料で同様の遠心分離を行ったところ、溶媒に蒸留水を用いた時にはpHの全領域で分離効率は5～6%程度であったが、これを本学水道水に代えると、pH3～11における分離効率は約7%、また、pH11を越えると次第に上昇して行き、pH13では55%程度となった。これは、本学水道水の場合、pH11以上においてはCa、Mg 等による凝集が起こったためであり、フミン酸を含む試料の遠心分離は、非凝集領域で検討しなければならないことを示唆している。

4) フミン酸フロクの粉碎と遠心分離効率：

二成分試料のpHがフミン酸の凝集領域にある場合、カオリンに加えてフミン酸フロクも遠心分離されてしまうこととなり、正確に各成分の定量ができない。そこで、凝集領域で形成されたフミン酸フロクがホモジナイザーによってどの程度粉碎され、遠心分離効率が低く抑えられるかを検討した。すなわち、本学水道水にフミン酸5mg/lとPAC20mg/lとを注入し、pHを変えたジャーテスト（急速混和：100rpmで10分間、緩速混和：40rpm で20分間）した。その後、所定時間（0、5、10、20、30 秒）ホモジナイザーでフミン酸フロクを粉碎し、3）と同条件で遠心分離を行った。図3（○、△印）の結果を見ると、凝集領域であるpH3～5では、ホモジナイザーを使用しない時に最高の88%の分離効率となったが、20秒間粉碎した時（30秒間でも不変）には45%と著しく低下している。しかしながら、この領域では一度凝集したフミン酸フロクをホモジナイザーのみでは完全には粉碎されないことが明らかになったので、凝集領域であるpH4と4.5 でフロク形成した試料中に微量のNaOH溶液を加え、pHを非凝集領域である 7.5～11に調整して30秒間のホモジナイザーで粉碎したところ、図3（▲、●印）に示したように、分離効率は11%となった。フミン酸フロクについては、これ以上微細化して分離効率を低下させることはできないと考え、この分離効率を遠心分離されるフミン酸量として二成分分離定量の際に補正することとした。

5) pH変化に伴うフミン酸の吸光度補正：

フミン酸溶液の吸光度はpHに伴って変化することが知られている。フミン酸5mg/lを含む試料のpH変化に伴う吸光度を図4に示した。これらの吸光度データから最小二乗法を用いて直線回帰式（式5）を得た。

$$A = 7.93 \times 10^{-3} P + 1.74 \times 10^{-1} \quad (\text{式5})$$

A：吸光度、P：pH

その結果、フミン酸溶液の吸光度は、平均するとpHが1高くなれば4%程度増加することが理解できる。1）におけるフミン酸吸光度の検量線は吸光度が安定なpH13で作成してあるので、溶液のpHが異なる場合の吸光度については、式5と1）の結果より次式を導き、この式に基づいて補正を行なった。

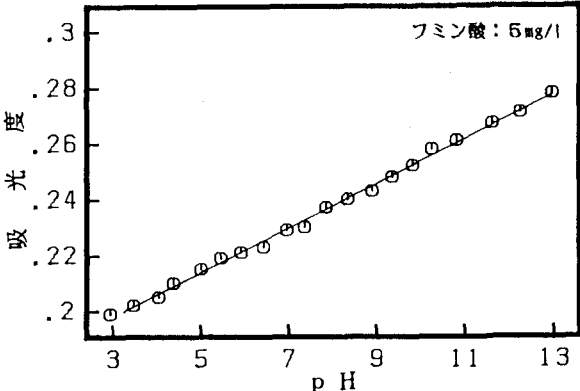


図4 フミン酸吸光度とpHの関係

$$A(pH13) = \frac{2.77 \times 10^{-1} A}{7.93 \times 10^{-3} P + 1.74 \times 10^{-1}} \quad (\text{式6})$$

なお、試料のpH変化に伴うH a z e値には有意な動き認められなかった。

6) 二成分試料中の各成分の分離定量：

以上の検討結果に基づいて、二成分の分離定量手順を図5のように定めた。

フミン酸濃度の算出にあたっては、二成分試料のH a z e値を測定の後、試料のpHを 8.5～9.5 に調整し、ホモジナイザーで30秒間粉碎の後、遠心分離する。その後、上澄水のpHと吸光度を測定し、pHによる吸光度補正（6式）と遠心分離される11%のフミン酸に相当する吸光度を加算の後、吸光度検量線（4式）からフミン酸濃度を決定することとなる。

以上の式をまとめると次式を得る。

$$C_h = \frac{5.57A}{7.93 \times 10^{-3}P + 1.74 \times 10^{-1}} \quad \text{---- (式7)}$$

ただし、A、Pは前記の通り、それぞれ吸光度、pHを示す。

また、カオリン濃度の算出にあたっては、決定されたフミン酸濃度に相当するH a z e値（式3）と当初測定しておいたH a z e値との差から検量線（式1）を用いてカオリン濃度を決定することとなる。

以上の式をまとめると次式を得る。

$$C_k = \frac{K - 1.62 \times 10^{-1} C_h}{6.09 \times 10^{-1}} \quad \text{----- (式8)}$$

ただし、KはH a z e値を示す。

この手法の精度を検討することを目的として次のような実験を行った。すなわち、カオリン（2、20mg/l）とフミン酸（1、3、5mg/l）の濃度を変えた二成分試料を作成し、これにPACを20mg/l注入した後、ジャテスターを用い、pH4の下で凝集させる。次に、この試料の全量について、二成分分離定量手順にしたがい定量を行なった。その結果を表1に掲げる。

これより、試料中のフミン酸濃度が低い場合には誤差が9%と若干大きくなるが、それ以外の条件では誤差が2～3%程度であり、通常の現象解析には十分適用しうる精度と考えられる。

図5 二成分分離定量手順

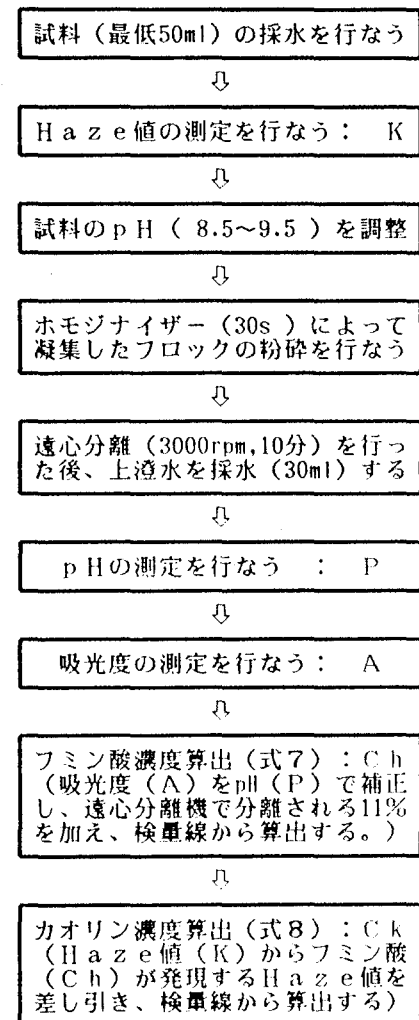


表1 二成分分離定量における精度

試料濃度 (mg/l)		測定結果 (mg/l)		誤 差 (%)	
カオリン	フミン酸	カオリン	フミン酸	カオリン	フミン酸
20.0	5.00	19.3	4.85	3.5	3.0
20.0	3.00	19.5	3.00	2.5	0.0
20.0	1.00	19.8	1.09	1.0	9.0
2.0	5.00	2.0	4.83	0.0	3.4
2.0	3.00	1.9	3.00	5.0	0.0
2.0	1.00	2.0	1.07	0.0	7.0

3. ジャーテスト後の上澄水への適用

1) ジャーテストの条件など：

本学水道水にカオリン20mg/l、フミン酸 5mg/l (pH7で色度34度)、カオリン20mg/l+フミン酸 5mg/lを加えた3種類の原水を調整し、これにPAC20mg/lを注入してジャーテスト(急速混和：100rpmで5分間、緩速混和：40rpmで20分間、沈殿20分間)した。その後上澄水を採水してpH、濁度、ゼータ電位(ブリッグスセルを用いた顕微鏡電気泳動法)などを測定した。なお、濁度とゼータ電位の測定前に、ホモジナイザーをそれぞれ5、15秒間使用し、フロックを粉砕しておいた。

2) カオリンとフミン酸のジャーテスト：

図6において、カオリン懸濁液を対象としたジャーテストでは、pH5程度までは20%弱の除去率であったが、その後、pHの上昇に伴って急速に凝集が進行し、pH5.8以降で95%以上の除去率を示す凝集領域が出現している。この領域で形成されたフロックは濃い白色を呈し沈降は非常に速やかであった。

他方、フミン酸溶液ではpH3.8～5で除去率40%強となる凝集領域が現われている。フミン酸のフロックは、緩速混和中においては十分に成長せず、それに続く沈殿過程において、緩速混和の慣性力で生じている緩い回転流で徐々に薄茶色のフロックを形成して行った。しかしながら、密度が小さいため固液分離は予想外に進行しなかった。

3) 二成分試料のジャーテスト：

ジャーテスト後、上澄水中の各成分の残留濃度を図5の手順にしたがって算出し、その結果を図6に掲げた。同図中の破線は、二成分を分離しないで直接Haze値と吸光度を測定して得た残留率を示しているが、今回の上澄水においては、フミン酸の残留率が大幅に補正される結果となった。

最初に、カオリン残留率の動きについては、pH5以下はカオリンの凝集領域ではなく、フミン酸の凝集領域であるにもかかわらず、残留率は5%程度と著しく低くなっている。したがって、形成されたフミン酸の比較的微細で軽いフロックが、何らかの作用でカオリン粒子を取り

込んで密度を高め、急速に固液分離が進行したものと推測される。それに対し、pH6以上における残留率は、カオリン単独試料の場合よりも顕著に悪くなっている。これについては、図7(□、△印)においてフミン酸単独のフロックと二成分試料のフロックとはほぼ同一のゼータ電位をとっていることから、カオリンに比べて粒子が小さく表面積が大きいフミン酸粒子表面に相当量のアルミニウムが配位されてしまい、カオリン粒子の荷電が十分に調整されなかったことが原因と考えられる。

他方、フミン酸の残留率の動きについては、pH5以下で20%程度となり、フミン酸単独試料の60%程度

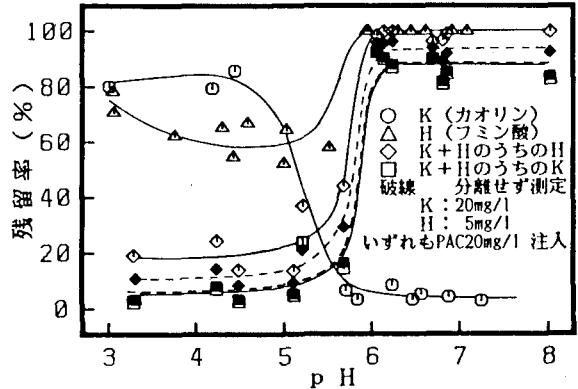


図6 カオリン・フミン酸のジャーテスト

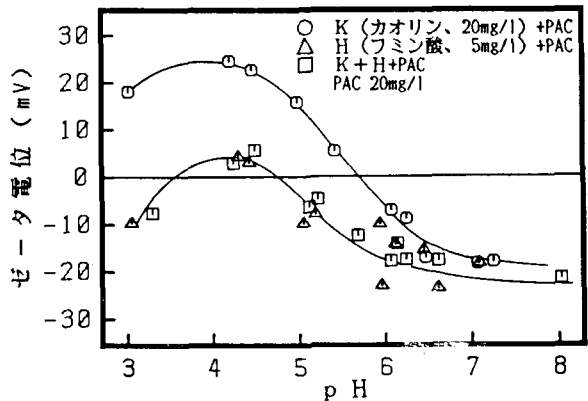


図7 ゼータ電位の動き

と比べると非常に低下している。この理由としては、先に述べたようなカオリンとの共沈効果が現われたものと考えられる。また、pH 6 以上におけるフミン酸の残留率は、フミン酸単独試料の場合と同様であり凝集・フロック形成は起こしていない。

以上、カオリンとフミン酸とを含む二成分試料のジャーテストによって、カオリン粒子の除去がフミン酸の凝集挙動に強く影響される様子が明らかになった。

4. あ と が き

本報では、粘土系濁質と有機着色物質とを同時に含む原水を対象にした直接ろ過の研究を開始するに先立って、カオリンとフミン酸との二成分を含む原水から個々の成分を分離定量する手法を実験的に検討した。その結果、吸光光度計、積分球式濁度計、遠心分離機などを用いることによって、通常の現象解析に十分適応可能な精度を持つ分離定量法を確定することができた。

今度は、この手法を適応することによって、二成分含有原水を対象にした直接ろ過における原水、ろ過水および抑留物質に含まれる各成分の詳細な挙動を明らかにするとともに、最適な凝集剤の使用法および最適なる過と洗浄の条件などを探って行きたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 林 猛雄：北海道における泥炭地水の処理、水道協会雑誌、No.364, 1965.1.
- 2) 丹保 憲仁：水処理における凝集機構の基礎的研究(Ⅲ)、水道協会雑誌、No.365, 1965.2.
- 3) 丹保 憲仁：水処理における凝集機構の基礎的研究(Ⅳ)、水道協会雑誌、No.367, 1965.4.
- 4) 丹保・伊藤：天然有機着色水の凝集に関する電気泳動的研究、水道協会雑誌、No.508, 1977.1.
- 5) 海老江邦雄：急速ろ過ろ層における抑留物質の挙動(Ⅰ)、水道協会雑誌、No.493, 1975.10.
- 6) J. K. Edzwald, et al: Organics, Polymers and Performance in Direct Filtration,
Journal of Environmental Engineering, Vol.113, No.1, 1987.2.
- 7) M. R. Collins, et al: Evaluation of Factors Affecting Performance of Direct Filtration,
Journal of Environmental Engineering, Vol.113, No.2, 1987.4.
- 8) 日本水道協会、上水試験法