

II-28 有機性高分子凝集剤による濁質の凝集特性に関する検討

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

浄水処理用の凝集剤¹⁾としては、古くは粉末または固形硫酸アルミニウムが広範に使用されていたが、昭和30年頃から取扱いの容易な液体硫酸アルミニウムに移行し、その後、昭和39年頃ポリ塩化アルミニウム(PAC)が開発されるに及び、特に低アルカリ、低水温原水の除濁にも威力を発揮する凝集剤として注目され、現在では、このPACが最も多用されている。

ところが、最近、さらに優れた性能を有する各種の有機性高分子凝集剤が開発され、欧米諸国を始めとして浄水処理に使用されるようになってきた。日本では、下水の汚泥処理に対しベルトプレス脱水機との併用の形で多くの実績を有するが、浄水処理に対しては安全性の観点から未だ許可されていない。しかしながら、原水水質の悪化など種々の問題を抱えている我国においても、有機性高分子凝集剤に対する関心は次第に高まり、浄水処理への適用について本格的に検討を要する段階にきているのではなからうか。

本論は、急速ろ過に対する有機性高分子凝集剤の効果を検討するに先立ち、有機性高分子凝集剤によるカオリン濁質の凝集特性について検討したものである。

2. 有機性高分子凝集剤の使用と効果

有機性高分子凝集剤はカチオン系、アニオン系、ノニオン系に大別されるが、製造元およびブレンド割合の異なった極めて多種多様な製品が市販されている。水処理においては、原則として、カチオン系有機性高分子凝集剤は濁質粒子の荷電中和用として、また、ノニオン系とアニオン系の場合は架橋作用によるフロック形成促進剤として用いられている。

表1 有機性高分子凝集剤の効果

米国水道協会水質(凝集・ろ過)部会の報告によれば²⁾、米国各地の浄水場で使用されている有機性高分子凝集剤の種類は、カチオン系のみが55%、カチオン系とノニオン系、アニオン系またはその両方との併用が18%、アニオン系のみが12%、ノニオン系のみが15%であり、その注入場所(152施設)は急速混和部40%、施設流入部(Plant Intake)20%、ろ過池流入部16%などとなっている。さらに、これら浄水場の平均原水濁度は約10度(tu)、注入率は急速混和部など(115施設)に対して平均0.4mg/l、ろ過池流入部(45施設)に対して平均0.1mg/lであるという。

1	・難凝集性の原水の処理に有効である
2	・フロック強度・密度大となり、沈殿後水が改善される
3	・ろ過継続時間が延長し、ろ過水濁度が低下する
4	・凝集剤注入後のpH調整が不要か僅少である
5	・溶解性アルミナのろ層通過量と配水系での凝析の抑制
6	・溶解性アニオン量の増加が僅少である
7	・汚泥発生量の減少、脱水性の改善、埋立て処分が容易
8	・凝集剤関係の経費が節約され経済的となる

これら有機性高分子凝集剤の効果は³⁾、表1で見られるように、従来の水処理法を一変させるほど大きなものである。これに対し、有機性高分子凝集剤の有害性については種々指摘されており、K.E.Biesingerらは⁴⁾、微生物を対象にバイオアッセイを行い、一般にカチオン系は強い毒性を示しその程度は化学構造によること、また、アニオン系有機性高分子凝集剤やある種の粘土は解毒効果を持つことなどを明らかにしている。また、J. Mallevialleらは⁵⁾、フランス国内で使用されているアニオン系有機性高分子凝集剤(copolymer of acrylamide and sodium acrylate)は、製品中にアクリルアミドなどの不純物を含んでいること、この凝集剤注入の後にオゾン処理や塩素処理をすると、酸化分解などされた低分子成分が増加し、結果として水中のTHM、TOX、TOCなどの増加につながると指摘している。

3. JAR TEST の条件・方法など

本論におけるJar Testは、6連のJar Testerを用いて回分式で行った。実験用原水として本学水道水を用い、これに予め調整しておいたカオリン（マグネチックスターラーで30分混和後、濃度 1000 mg/l）50mg/l と所定量の凝集剤を注入した。Jar Testの条件として急速混和（100rpm）5分間、緩速混和（40 rpm）10分間、沈殿20分間を採用した。原水pHの調整には0.1N-HClまたは0.1N-NaOH 溶液を使用した。Jar Test後に採取した試料はpH、濁度（積分球式濁度計）、Al（オキシソ法、吸光光度計）、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。濁度とゼータ電位測定用の試料は事前に超音波発生装置を用いてフロックを微粉砕した。

なお、今回の実験には、PACのほかK社製の3種類の有機性高分子凝集剤（カチオンK（カチオン度約80%、推定分子量 900万）、アニオンA（アニオン度約20%、1,400万）およびノニオンN（アニオン度約5%、1,200万））が使用された。

4. 有機性高分子凝集剤の凝集効果

1). 原水pHを中性付近に保ちつつ、前述の3種類の高分子凝集剤の注入率を変えてJar Testした結果を図1（鎖線：K, N, A）に掲げる。アニオンAとノニオンNでは殆んど凝集効果は認められなかった。カチオンKでは0.1mg/l近辺が最適注入率で30%程度の除去率を示したが、その後、注入率の増加とともに除去率は低下している。カチオンKで若干の除濁効果が認められたのはカオリン粒子が負に帯電していたためと考えられる。

2). カチオンK 0.1mg/l、アニオンA 0.3mg/lまたはノニオンN 0.1mg/lと固定し、pHを変えたJar Testの結果を図1（実線：K, N, A）に掲げる。全体として除去率は低く、また、pHが変動しても殆んど変化は認められなかった。3種類の中で最も低濁となったのはカチオンKの場合であり、上澄水濁度はpH 6~6.5付近で38.5mg/l程度、またpH 9以降でも除濁は進みpH 9.7で36.0mg/lとなった。

3). 原水pHを変動させ、2種類の有機性高分子凝集剤を併用（6通り中、良い結果が期待される3通り）したJar Testの結果を図1（実線：K+A, K+N, N+A）に掲げる。この場合、有機性高分子凝集剤の注入については、急速混和開始時と混和時間が半分（2.5分）経過した時点（前段、後段の2段注入方式）とで加えた。その結果、いずれの組み合わせにおいても有機性高分子凝集剤を単独で使用した場合よりも濁度は低下している。最も良い結果を示したのは（K+A）の場合であり、除去率は40%弱程度、pH5以降ではpHによる変動は殆んどなかった。

4). Jar Testでビーカー底に沈降したフロックは、いずれの場合にも、有機性高分子凝集剤のみが凝固したと思われる直径2~5mmの大きく密実なフロックだけであった。これはカオリン粒子が微細である上、有機性高分子凝集剤自身が速やかにフロック化してしまうため、カオリン粒子が十分に捕捉されずに終わってしまったものと考えられる。それゆえ、有機性高分子凝集剤の凝固を遅らせる目的で流れ場の攪はん強度を高めたり、有機性高分子凝集剤注入前にPACなどを注入してカオリンをマイクロフロック化しておくなどが有効であろうと推測される。

5. PACと有機性高分子凝集剤併用時の凝集効果

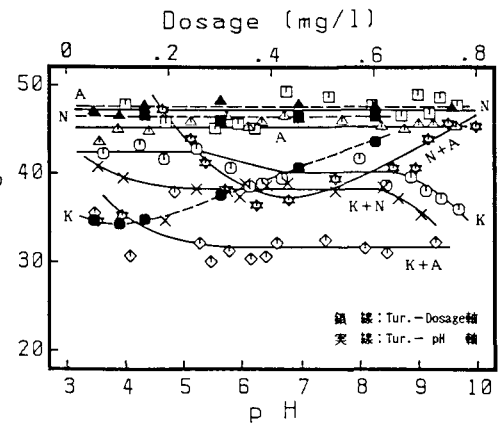


図1 有機性高分子凝集剤によるJAR TEST

1) . pH変動下で、PAC注入率をパラメータとしたJar Testの結果を図2に掲げた。同図で見ると、低pH領域では殆んど凝集しないが、pH5.5 付近から凝集が進行して急激に上澄水濁度は低下しpH 6~7 付近に最適凝集領域が出現している。また、凝集剤注入率の増加とともに最低濁度は次第に低下し、同時に、凝集領域がアルカリ性側へ広がる傾向を示した。さらに、アルカリ性領域の上澄水濁度はPAC注入率を上昇させると顕著に低下し、pH9 以降ではCa、Mg等によると見られる凝集が進行している。

2) . 図2の諸条件におけるゼータ電位の測定結果を図3に掲げた。カオリン粒子そのもののゼータ電位はpH 4~9.4 まで -30~-36mV と緩やかに低下しているのに対し、PACを注入するとpH 4.5~5 の範囲で +10~+20mV のピークとなり、それ以後pH 6 付近で等電点を通してpH 7 まで急激に低下している。その後のアルカリ性領域における低下は緩やかでありカオリン粒子自身のゼータ電位と大差ない。PAC注入率を 5mg/lにするとカオリン粒子のゼータ電位は、酸性側で大幅に上昇するが、PAC注入率をさらに増加させてもゼータ電位の上昇は僅かであった。アルカリ性側におけるゼータ電位はPAC注入率の増加に伴う変動は殆んど認められなかった。最適凝集領域におけるゼータ電位は 0~-30mV となったが、凝集領域のゼータ電位が通常言われている値⁶⁾より低下したのは、超音波でフロックを微粉碎した際にカオリン粒子表面に付着していたAlが剝離したものと考えられる。

3) . 前段でPACを、また、後段で有機性高分子凝集剤を注入してJar Testを行い、PACと有機性高分子凝集剤併用時の凝集特性を検討した。PAC注入率は 5 または10mg/lとし、カチオンK、アニオンA、ノニオンNの注入率はいずれのPAC注入率においてもそれぞれ 0.1, 0.1, 0.3mg/l とした。これらの結果を図4と5に掲げる。酸性領域では、図3で見られるように、PACの注入によってカオリン粒子のゼータ電位が通常の至適範囲周辺の値をとっているにもかかわらず、上澄水濁度の減少は僅かであり、PAC単独時に比べて有機性高分子凝集剤併用による有意な効果は認められない。また、

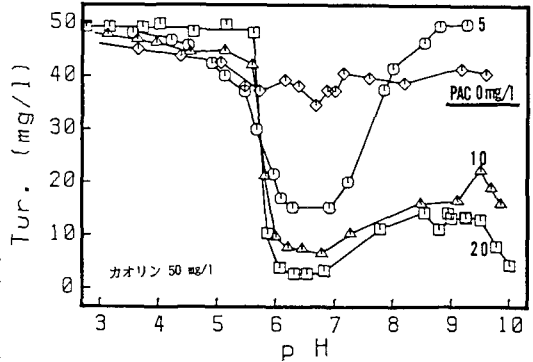


図2 PAC単独注入時のJAR TEST

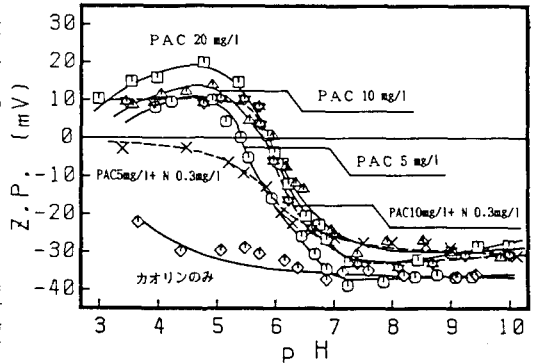


図3 粒子のゼータ電位の動き

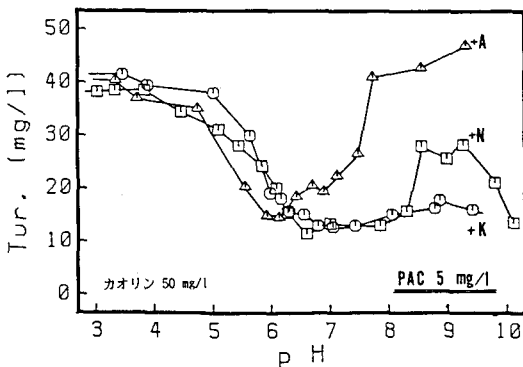


図4 (PAC 5 mg/l + 有機性高分子凝集剤)

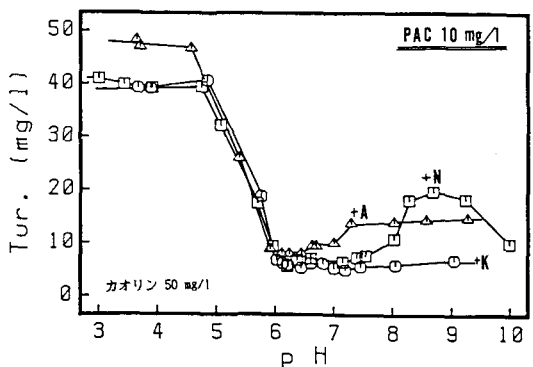


図5 (PAC 10 mg/l + 有機性高分子凝集剤)

最適凝集領域と最低濁度には殆んど影響していない。さらに、アルカリ性領域においては、PAC注入に伴うゼータ電位の変動は僅かであるが、カチオンK併用注入時の上澄水濁度は低下し、凝集領域がアルカリ性側に大きく広がっている。しかしながら、いずれにしても最適凝集領域における除濁は、前段で注入したPACに強く支配される様子が認められた。

4) . PACと有機性高分子凝集剤との併用では、ノニオンN併用時の除濁効果が他の有機性高分子凝集剤より僅かに良かったので、急速混和の前段でPAC 5または10mg/l、後段でノニオンN 0.3mg/lを注入してpH変動下で前述の2段注入方式によるJar Testを行い、ノニオンNのゼータ電位への影響について調べた。図3においてPACとノニオンN併用時(2本の鎖線)とPAC単独注入時とを比較してみると、(PAC 5mg/l+ノニオンN)併用時ではPAC 5mg/l注入時のゼータ電位よりも、酸性側では10mV程度の低下、アルカリ性側では数mV程度の上昇を示し、全体としては変動幅が小さくなっている。それに対し、PAC 10 mg/lとノニオンN併用時はPAC 10mg/l注入時のゼータ電位と比較して有意な差異は認められなかった。

表2 分散分析の結果(フロックのゼータ電位)

因子	自由度	分散	F検定	純効果	寄与率
ノニオンN	1	68	**	-311	-0.9%
PAC	1	21903		21525	60.3%
PAC+ノニオンN	1	108		-270	-0.7%
誤差	36	378		14745	41.3%

さらに、中性領域でノニオンN 0.3mg/lの注入がフロックのゼータ電位に影響するか否かを、4原水条件(カオリン50mg/l、PAC 7.5または15mg/l、ノニオンN 0または0.3mg/l)にてそれぞれ繰返し10回のJar Testを行い、その都度、粒子のゼータ電位を測定した。得られたデータを分散分析した結果を表2に示す。F検定ではPAC注入率の変動のみが1%で有意となり、この因子の変動に対する寄与率(二元配置法)は60.3%となった。このように、中性領域ではノニオンNを0.3mg/l注入してもフロックのゼータ電位は変化しないことが明らかになった。

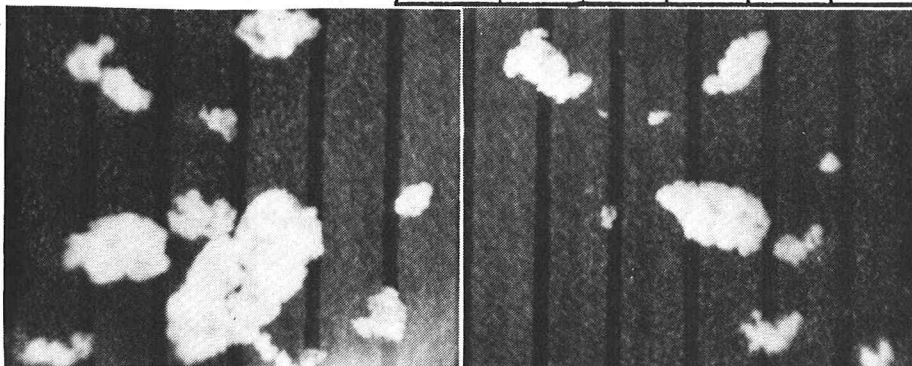


写真1 PAC 10 mg/l (1目盛 1 mm) 写真2 PAC 10 mg/l+ K 0.1 mg/l

5) . PAC単独およびPACと有機性高分子凝集剤併用のJar Test

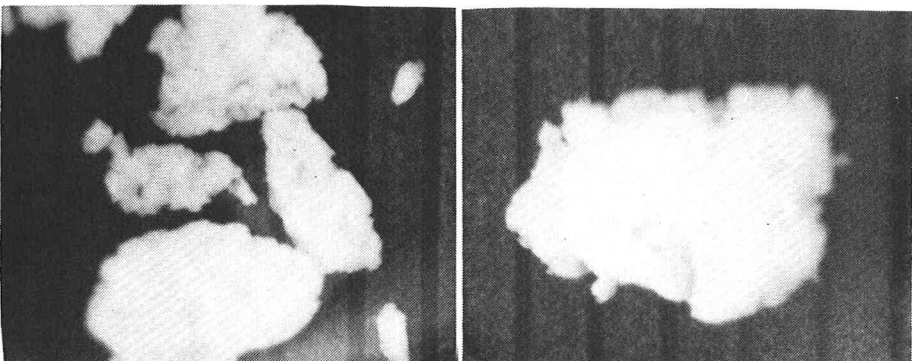


写真3 PAC 10 mg/l+ A 0.1 mg/l 写真4 PAC 10 mg/l+ N 0.3 mg/l

でビーカー底に沈降したフロックの実体顕微鏡写真を写真1~4に掲げる。カチオンK併用時のフロックとPAC単独時のフロックとは外見的に非常に類似していた。これに対し、アニオンA併用時とノニオンN併用時は非常に密実で大きなフロックが形成されたが、それらの密度を次のようにして測定した。すなわち、

- (1) 駒込めピペットを用いてフロック1個をスライドグラス上に移し、実体顕微鏡で径を測定する。
- (2) その後、スライドグラスを沈降管（直径14.5cm，長さ約1.6mの透明ガラス製）内の水に浸してガラス面からフロックを剝離の後，沈降させる。
- (3) 沈降管内の所定の1m間隔を沈降する時間をストップウォッチで測定し，沈降速度を計算する。
- (4) フロック形状を球と仮定してStokesの沈降速度式を展開し，水中における有効密度を求める。

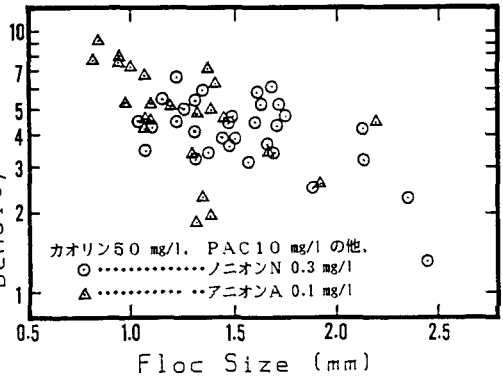


図6 フロックの径と有効密度

このようにして求めた径と有効密度の関係を図6に掲げた。アニオンA，ノニオンN併用時の両フロックの径と密度との関係は似かよっており，丹保・渡辺⁷⁾によって報告されているアルミニウムフロック（AL/T比 1:60 および 1:12）の密度に比して5～10倍程度大きい。

6. 直接ろ過におけるノニオンNの効果

PACを凝集主剤，ノニオンNを凝集助剤として併用した場合，ノニオンNがろ過にどの程度影響するかを実験的に検討した。実験用ろ過筒（断面は矩形で50cm²，長さ120cm）に珪砂（有効径0.62mm，均等係数1.31）を空隙率44.3%で60cm厚さに充填し，予め調整されたろ過原水（本学水道水，カオリン20mg/l，PAC7.5mg/l，ノニオンN 0，0.15または0.30mg/l）をろ速120，240または360 m/日でろ過し，損失水頭，原水とろ過水の濁度，ろ層内抑留量を測定した。図7より損失水頭はろ速の上昇とともに増加するがノニオンNの併用の場合にはPAC単独時より一層顕著に発生している。ろ過水平平均濁度は，PAC単独の場合，ろ速の上昇とともに高濁化して行くが，ノニオンN併用時にはろ速が上昇しても殆んど差はなく清澄であった。また，抑留濁質量は，表3から明らかなように，ノニオンN併用時には注入率が高くなるほど，また，ろ速が遅くなるほど上層抑留の傾向を示した。こうした一連の結果から，ノニオンNは凝集段階ではそれほど大きな効果を示さなかったが，ろ過段階では

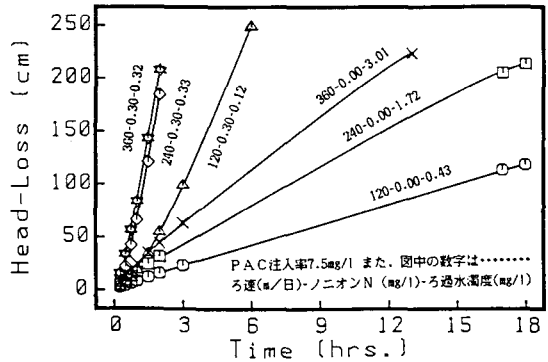


図7 各種条件下における損失水頭等の動き

表3 濁質抑留率の動き（珪砂 0.62 mm）

ろ速 (m/d)	ノニオンN (mg/l)	ろ層各部の抑留率 (%)				総抑留量 (mg)
		0~5 cm	5~10cm	10~30cm	30~60cm	
120	0.00	48.6	27.0	23.4	1.0	8528
	0.15	68.6	24.4	6.2	0.8	7033
	0.30	90.9	2.3	2.7	4.1	2324
240	0.00	28.1	19.0	36.7	16.3	16829
	0.15	52.7	23.8	22.7	0.8	11666
	0.30	86.5	2.2	5.2	6.1	1515
360	0.00	26.8	17.9	38.3	17.1	18493
	0.15	62.4	22.5	14.1	1.0	8487
	0.30	89.4	2.8	3.5	4.4	2335

損失水頭，ろ過水濁度，濁質の抑留分布などに極めて顕著な差異を発生させた。これは，当然の事ながら，形成されたフロックの径と密度の増大に起因するものと考えられる。今後，有機性高分子凝集剤併用のろ過を検討するにあたっては，そうした特性を踏まえ，さらに注入率，注入点，ろ材の大型化，特に二層ろ過の採用，最適洗浄方法などを検討して行くことが必要と考える。

7. ま と め

浄水処理への適用を前提として、有機性高分子凝集剤、ならびに、PACと有機性高分子凝集剤との併用時の凝集特性について実験的に検討した。その結果、有機性高分子凝集剤のみのJar Testレベルでは十分な凝集効果は得られなかった。PACと有機性高分子凝集剤併用のJar Testでは、上澄水濁度の動きはPAC単独時とほぼ同様であったが、形成されたフロックは大型で、その密度はアルミニウム単独フロックの数倍から10倍にも達し、非常に粘着性であった。これを直接ろ過したところ、損失水頭の発生は顕著であったが、同時にろ速を上昇させて清澄なる過水が得られた。今後は、この強い上層抑留の傾向を緩和させる方向でろ過と洗浄の両方法について検討して行くことが必要であろう。

8. 謝 辞

本研究の実験遂行にあたっては、本学土木工学科上下水道工学研究室の学生に協力いただいた。ここに記して謝意を表す。また、本研究は、昭和62年度文部省科学研究費補助金（一般研究C）の助成を受けて実施されたものであることを付記する。

参 考 文 献

- 1) 藤原 啓助：浄水技術，水道協会雑誌，No.637，1987.10.
- 2) Committee Report on Survey of Polyelectrolyte Coagulant Use in the United States, JAWWA, Vol.74, No.11, Nov.1982
- 3) J.A.Beardsley：Use of Polymers in Municipal Water Treatment, JAWWA, Vol.65, No.1, Jan.1973
- 4) K.E.Biesinger & G.N.Stokes：Effect of synthetic polyelectrolytes on selected aquatic organisms, Journal WPCF, Vol.58, No.3, March 1986
- 5) J.Mallevialle, A.Bruchet & F.Fiessinger：How Safe Are Organic Polymers in Water Treatment?, JAWWA, Vol.76, No.6, June 1984
- 6) 丹保 憲仁：水処理における凝集機構の基礎的研究（1），水道協会雑誌，No.361，1964.10.
- 7) 丹保・渡辺：アルミニウムフロックの密度に関する研究，水道協会雑誌，No.397，1967.10.