

II-29 フミン質の凝集・吸着について

室蘭工業大学 正 員 穂積 準

同 上 学生員 杉山 真人

1. はじめに

浄水処理におけるフミン酸、フルボ酸などの有機着色成分の除去は、単に色を除くという事のみならず、トリハロメタン前駆物質の除去という観点からの検討が必要となり、現在国内外で多くの研究報告がなされている。なかでも現行の急速ろ過システムの根幹をなす凝集処理に関しては、トリハロメタン前駆物質の除去効果、処理性または凝集機構などがかなり以前から論じられている。北海道大学の研究グループのゲルクロマトグラムを用いた研究報告によれば、凝集処理が有効であるのは比較的分子量の大きな有機成分であり、小さな分子量を持つフルボ酸に対しては、活性炭による吸着が必要であるとされている。

著者らは前報においてフミン酸を対象として凝集実験を行ない、フミン酸の凝集性は極めて良く、活性炭を併用することにより100%近い除去が可能である事を示した。本報では、腐葉土からの浸出水を用いて主としてフルボ酸の凝集性について同様の検討を加えた。また、凝集剤注入率の増加に伴う除去の進行を観ると共に、ブロックの大きさの分布を調べ検討を加えた。さらに凝集処理を補完するという意味で粉末活性炭による吸着実験を行なった。得られた若干の知見を報告する事としたい。

2. 実験方法

実験供試液として腐葉土を蒸留水に一定期間浸し、有機着色成分を溶出させたものを用いた。この際、溶出液中の濁質を除くために1.0 μ メンブランフィルターを用いてろ過した。尚、供試原水のpHは4.8である。凝集実験は1 l ビーカーを用いたジャーテスターにより行なった。実験手順は次のようである。供試液をHCl 及びNaOHを用いてpH調整を行ない、硫酸アルミニウムを所定の注入率となるように添加、5分間の急速攪拌と30分間の緩速攪拌を行ない、静置後、上澄水をNo.5A のろ紙でろ過し、さらに5.0 μ 、3.0 μ 、1.0 μ 、0.45 μ 、0.1 μ のメンブランフィルターを用いて順次ろ過した後、常法に従ってろ液の濃度を測定する。活性炭吸着実験では、凝集後、ろ液に粉末活性炭を所定量添加しジャーテスターにより12時間攪拌した後、0.45 μ メンブランフィルターにて活性炭を分離し、ろ液の濃度を測定した。

3. 実験結果と考察

1) 供試原水 図-1は、実験供試液のpHを変化させた時に1.0 μ 、0.45 μ 、0.1 μ のメンブランフィルターを通過する着色成分の割合を示したものである。供試浸出液のpH 4.8以上ではその粒度組成は変化しないが、pHを酸性側に变化させると0.1 μ 以下の粒子の存在割合が減少し1.0 μ 以上の粒子が出現する。一般に腐食酸はpH < 1において沈澱するものをフミン酸、沈澱しないものをフルボ酸として区別されるが、いま0.45 μ 以上の粒子を便宜的に不溶性成分とみなすと、本実験に用いた溶液中には、およそ10%程度のフミン酸が含まれていると考えられる。

2) 凝集効率 1.0 μ メンブランフィルターを通過した実験供試液を用いて着色成分の除去性の評価を行なった。

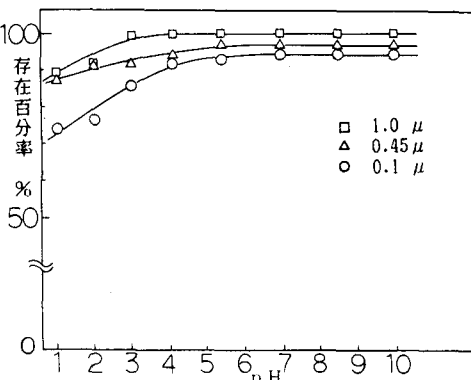


図-1 pHの変化による着色成分の粒度組成の変化

0.45 μ フィルターを通過するものを溶解性着色成分とみなし、これが凝集剤によって0.45 μ 以上に成長した事をもって凝集したものとみなした。尚、供試液中には0.45 $\sim$ 1.0 μ の間の粒子が1 $\sim$ 4%程度含まれるが実験の都合上この量を無視し、供試液及び凝集処理液の着色成分の濃度は0.45 μ フィルターでろ過した後、測定した。図-2は、初期濃度15mg/lの供試液に対して凝集剤注入率を20、40、80、100mg/l注入し、系のpHを変化させた場合の除去率を示したものである。従来の研究報告に観られるように弱酸性側のpH 5.3 $\sim$ 5.4付近で最も除去率が高い結果となっている。図-3、4はpHを最適pH 5.3に固定し初期濃度、凝集剤注入率を変化させた場合の結果を示したものである。除去率70 $\sim$ 80%程度までは凝集剤注入率の増大と共に除去率の向上は急激であるが、さらに凝集剤を増大させると除去率の向上は緩慢となる。全体としては、変曲点を持つ曲線を描き、90%程度の一定の除去率に漸近していく。

図-5は縦軸に単位アルミニウム当りの除去量を、横軸にALH比（着色成分の初期濃度に対する A_{194} としての凝集剤濃度の比で、大きな値をとる程、凝集剤注入率が大きくなる）をとり、図-3の曲線を描き直したものである。単位アルミニウム当りの除去量はALH比の増大と共に大きくなり、あるALH比において最大となり、その後はALH比の増大と共に再び小さくなってゆく。図-5はあるALH比においてアルミニウム1mg/l当りの凝集効率は最大となる事を示している。また、有機着色成分の初期濃度の増大と共にピークの発現するALH比は小さくなりそのピーク値は大きくなる。すなわち、初期濃度が大きくなる程アルミニウム1mg/l当りの凝集効率は増大する。ALH比 >0.5 では初期濃度に寄らずアルミニウム1mg/l当りの凝集効率はほぼ同じとなる。ALH比 $=0.5$ における除去率はいずれの初期濃度においても概略80%程度であり、これ以上の除去率を得る場合にはアルミニウム1mg/l当りの凝集効果は同じとなる。図-5の結果は前報で示したフミン酸の場合と同じ傾向を示している。しかしながらその凝集効率には大きな相違がある。すなわち、フミン酸に比してフルボ酸ではピークが発現するためには大きなALH比が必要で、さらに単位アルミニウム当りの除去量の最大値はおおよそ1/4 $\sim$ 1/5程度の値となっている。以上の事は、フミン酸と

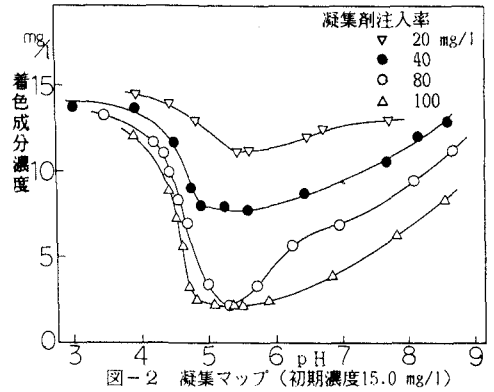


図-2 凝集マップ (初期濃度15.0 mg/l)

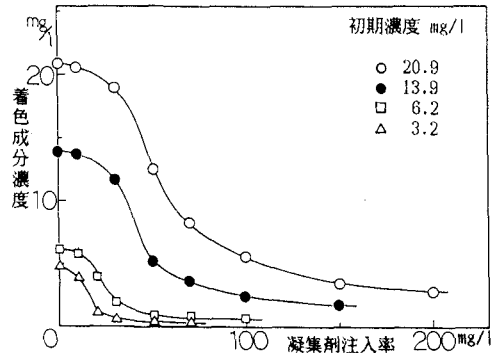


図-3 最適pHにおける凝集処理結果

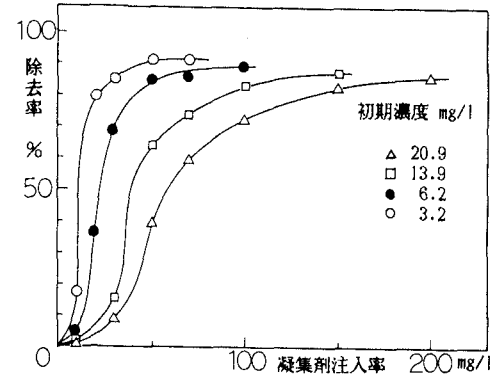


図-4 最適pHにおける凝集除去率

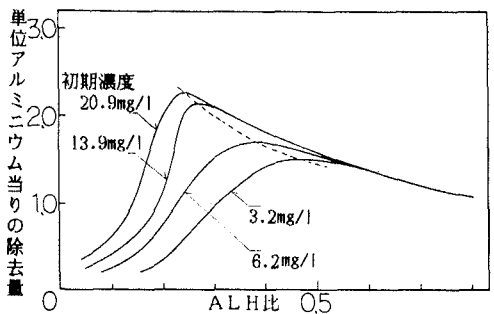


図-5 単位アルミニウム当りの除去効率

フルボ酸の凝集性の違いを示しているものと考えられる。

3) 凝集剤注入率の増加に伴うフロックの成長について
次に、系のpHと凝集剤注入率を変化させた場合の生成フロックの粒度について得られた結果を示す。図-6は初期濃度15 ppm、凝集剤注入率100 mg/lの条件下で系のpHを変化させた場合の結果を示したものである。pH 4.5以下では種々の大きさのフロックが存在するが、最適pH付近の4.5~5.5では 0.1μ 以下の未凝集粒子とNo5Aろ紙上に残留するフロックとの2成分のみとなり、中間の大きさの粒子は存在しない。pH>6ではNo5A残留フロックはほとんど存在せず生成フロックの大半は寸法の小さな中間の大きさのフロックで、生成率もpHの増大とともに次第に小さくなる。これは、pH 4.5~5.5では荷電中和能と架橋作用能の高いアルミニウムの水酸化重合物が充分存在するため、このpH域では粒子の粗大化が進行し、一方、pH>6では荷電中和と架橋の両作用をなす水酸化重合物種が減少するため、粒子が粗大化しない事によるものと考えられる。また、高pH域では水流せん断力に対する抵抗の弱いアルミニウムの水酸化重合物を核とするフロックが生成されるものと考えられる。

図-7は最適pHにおいて凝集剤注入率を変化させた結果で、図-8 a~hは図-7の結果より求めた各凝集剤注入率における着色成分の粒径分布を示したものである。図-8 aは供試液の粒度分布を表わす。凝集剤注入率10 mg/lでは凝集はほとんど生じていないが、注入率を増していくに従ってより大きなフロックへと成長していく様子が認められる。凝集剤注入率100 mg/lに至って 0.1μ 以下の成分とNo5A上に留まる成分に2分され中間の大きさの粒子はすべて粗大化されて存在せず、さらに凝集剤注入率を増大させるとNo5Aろ紙残留成分が増大し、 0.1μ 以下の粒子の存在割合は減少するが、その減少率は極めて小さい。この傾向は初期濃度を変えた同様の実験の際にも認められ、 0.1μ 以下の粒子の減少率はおよそ90%留りである。高注入率下における 0.1μ 以下の粒子の減少率のわずかな増大は、中間のサイズのフロックが存在しないことを考え合わせると、スィープ（吸着型）フロックによる吸着作用によるものであると考えられる。

4) 未凝集成分の吸着について

図-9は濃度25mg/lの供試原水及びこれに凝集剤を30~200 mg/l注入し、最適pHで凝集処理した試験水に活性

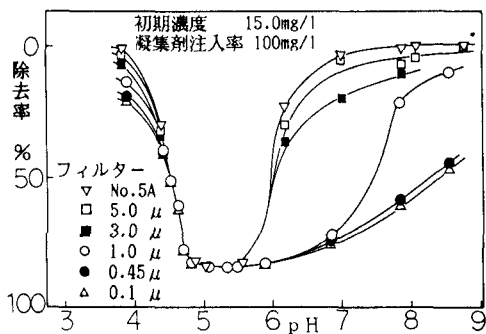


図-6 pHの変化に伴う凝集による
粒度組成の変化

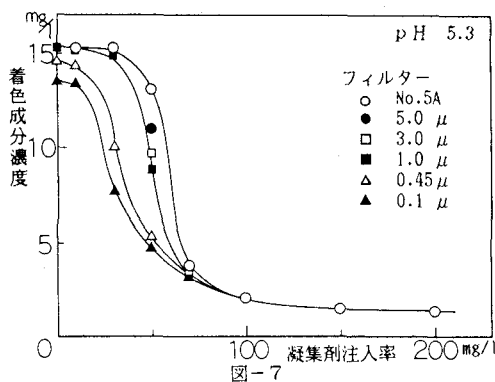


図-7

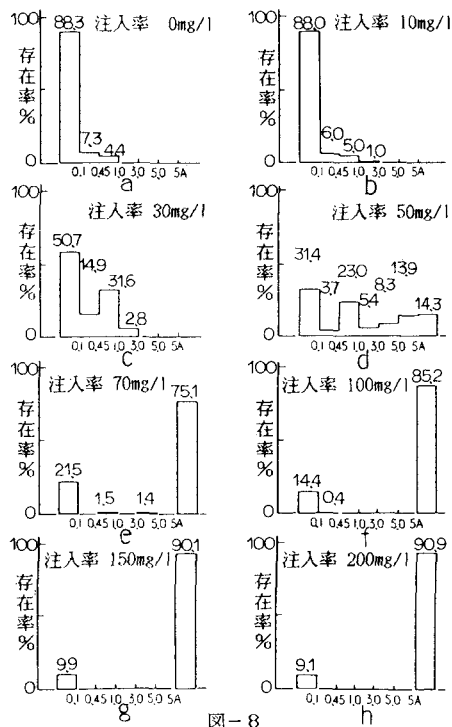


図-8
凝集剤注入率の増加による
粒度組成の変化 (図-7,8)

炭を添加して吸着処理を行った場合の結果を示したものである。凝集剤注入率200 mg/lでは活性炭無添加の凝集のみの場合の除去率は89%程度でこれに活性炭を200 mg/l添加した場合の総合除去率は99%で着色成分はほとんど除去し得る。この場合の活性炭吸着処理における除去率は90%程度である。凝集剤注入率100 mg/lの場合、同一の総合除去率99%を得るためには活性炭添加率を500 mg/lに増大させる必要があり、凝集剤注入率100 mg/l以下ではさらに大量の活性炭を添加しなければ、凝集剤注入率200 mg/lの凝集のみの場合の除去率に達しない。図-10は各凝集剤注入率下における凝集処理水に活性炭を50、100、300、500mg/l添加した場合の活性炭吸着処理における除去率を示したものである。凝集剤注入率の高い凝集処理水程、後続の活性炭吸着処理における除去率は大きくなる。図-11は供試原水と凝集限界に達したと考えられる凝集処理水に対して活性炭吸着を行なった場合の吸着等温線を示したものである。吸着等温線はいずれもフロイントリッヒ式で近似できるが、この場合も凝集処理によって粗大成分を除く事により、その吸着性が向上している。以上の事から、凝集・活性炭吸着併用処理においても凝集処理によって着色成分をできるだけ除去する事が得策であると考えられる。

4. あとがき

フルボ酸を主成分とする腐葉土浸出水を用いて凝集・活性炭吸着による処理性について実験的検討を加えた。フルボ酸の場合も凝集と活性炭吸着併用処理によってフミン酸と同様に100 %近い除去が可能である。ただし、フルボ酸では単位アルミニウム当りの除去効率はフミン酸と同様のパターンを示すが、その除去効率は著しく低く、高凝集剤注入率を必要とし、凝集処理における除去率も低く最大90%留りである。このため、後続の活性炭吸着処理に大きなウェイトがかかり、所要活性炭量も大きくなる。今後は、高分子凝集剤などによる凝集フロックの粗大化について検討することとしたい。

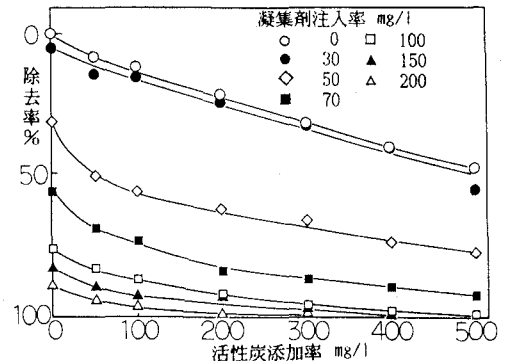


図-9 凝集・活性炭吸着併用実験の結果

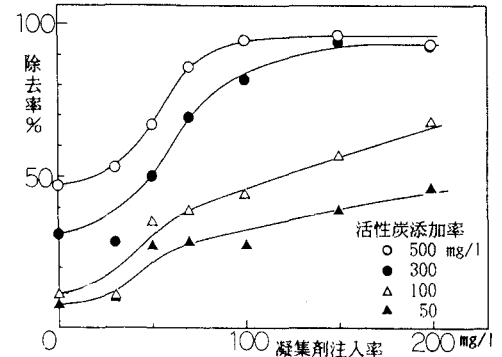


図-10 活性炭吸着による除去率

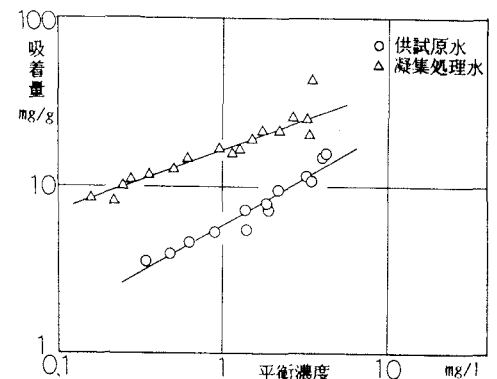


図-11 原水・凝集処理水の吸着等温線

- 参考文献 1)丹保憲仁、亀井翼；水道協会誌 530号 p8～18、1978.11
 2)丹保憲仁、亀井翼、西村正、福士憲一；水道協会誌 532号 p37～44、1979.1
 3)穂積、杉山；土木学会北海道支部論文報告集 43号 p301～304、1987.2
 4)日本分析化学会北海道支部編；水の分析 第3版 化学同人
 5)丹保憲仁；水道協会誌 365号 p25～37、1965.2