

II-45

粘土系コロイドと有機着色コロイドとの二成分系の凝集について

室蘭工業大学 学生員 木村 孝司

室蘭工業大学 正 員 穂積 準

室蘭工業大学 正 員 吉田 英樹

1. はじめに

有機着色成分は、主たる水道原水である地表水中に粘土系濁質と共存している。特に北海道においては泥炭地層が広く分布しており、腐食の分解生成物であるフミン酸、フルボ酸などの有機着色成分を含んでいる。これらフミン質は、浄水過程において注入される塩素と反応して発癌性のトリハロメタンを生成することが知られており、大きな問題となっている。トリハロメタン低減のための最良の方策は前駆物質であるフミン質を除去することであり、その除去法としては凝集処理が有効とされている。

フミン酸、フルボ酸単独原水の凝集特性について^{1) 2)}は既に報告した。ここではフミン質のうち除去しにくい低分子量のフルボ酸と、代表的な粘土系濁質のカオリンから成る二成分原水の凝集特性について報告する。

2. 実験方法

フルボ酸供試原液として市販の腐葉土（北海道産泥炭）を蒸留水に約一週間浸した後、有機着色成分の溶出液を1.0 μ mメンブレンフィルターでろ過したろ液を用いた。濁質供試原液として市販のカオリンを用いて懸濁液（濁度1000ppm）を作成した。

実験手順は次のようである。①フルボ酸原液とカオリン原液を1 ℓ ビーカーに所定濃度となるように混合させた原水に、凝集剤として硫酸アルミニウムを所定の注入率となるように添加する。②HCl溶液及びNaOH溶液を用いてpH調整を行う。③ジャーテスターにより急速攪拌（120r. p. m.）を5分間行い、次いで緩速攪拌（50r. p. m.）を30分間行う。④30分間静置後上澄水を採り、以下の方法でフルボ酸残留濃度、カオリン残留濁度を測定する。ろ液のフルボ酸濃度は上澄水を0.45 μ mメンブレンフィルターでろ過した後吸光光度計を用いて測定する。測定時のpHは10である。カオリン濁度は上澄水のpHを10程度に調整した後積分球式濁度計を用いて測定する。pHを非凝集領域である高pH域に調整することによってカオリン濁度測定に及ぼすフルボ酸フロックの影響を除くことができると考えられ、以下のような実験を行ってこの点を確認した。濃度を段階的に変化させたフルボ酸単独溶液に硫酸アルミニウムを注入しフルボ酸フロックを生成させた後、十分に攪拌し溶液を一様にしてからその一部を採りpHを10程度に上げてフルボ酸濃度を測定した。図-1はその結果を示したもので、原水と凝集・解体後のフルボ酸濃度はほぼ一致しておりフルボ酸フロックは非凝集pH域では元の単体粒子にまで解体

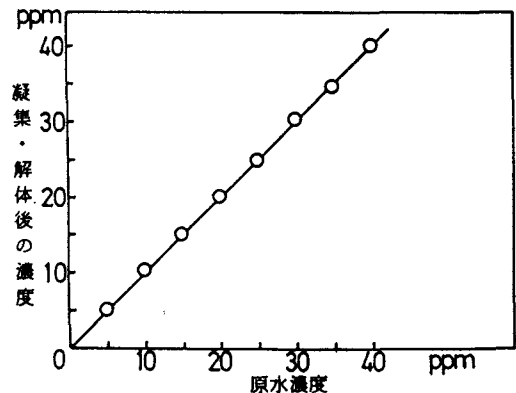


図-1 原水と凝集・解体水の関係

Coagulation of Binary Colloid Solution Composed of Clay and Fulvic Acid with Aluminum Sulfate by Takashi KIMURA, Hitoshi HOZUMI and Hideki YOSHIDA

されていることを表している。次に濁度を段階的に変化させたカオリン単独懸濁液にフルボ酸を適当量共存させてカオリン濁度を測定した。図-2はその結果を示したものでカオリン濁度は共存するフルボ酸の影響を受けないことを表している。以上の結果から残留カオリン濁度の測定は前述の方法によった。

3. 実験結果及び考察

図-3はフルボ酸濃度25ppm、カオリン濁度100ppmの原水をそれぞれ作成し、定注入率・変pH法で凝集実験を行った結果を示したものである。フルボ酸原水ではpH4.5~5.0付近の領域で残留率が50%程度と最も低下している。一方カオリン原水ではpH6.5~8.0付近で残留率がほぼ0%となり、このpH領域で凝集沈殿効果は著しく高い。硫酸アルミニウムによる最適凝集pH域はフミン質などの天然有機着色成分の場合は5.0付近³⁾カオリンなどの粘土系濁質の場合は7.0付近⁴⁾とされておりこれにほぼ一致する結果が得られた。尚、カオリン残留率がpH5付近から低pH側で急に低下しているが、これは水中のOH⁻イオン濃度が低下してカオリン粒子のゼータ電位が低下し、粒子が不安定化することによる自己凝集作用によるものと考えられる。

カオリン濁度を100ppmに固定しフルボ酸濃度を25、20、15、10ppmと変化させた4種類の二成分原水を作成し、それぞれに硫酸アルミニウムを40、60、80ppm注入して凝集実験を行った。図-4、図-5はその結果の一部を例示したものである。図-4、図-5より明らかなようにフルボ酸残留率はpH5.0付近で最も低い値を示している。カオリン残留率もpH5.0付近で最も低い値を示し、生成フロクを肉眼で観察するとカオリンフロクはフルボ酸フロクと類似の淡褐色を呈している。

このことはフルボ酸とカオリンが一体となったフロクが形成されていることを示すものである。カオリン単成分の場合の最適凝集pH域である7.0付近ではカオリン残留率は著しく高く、凝集沈殿が進行していない。従ってフルボ酸の凝集は共存するカオリンに影響を受けないが、カオリンの凝集は共存するフルボ酸に大きな影響を受けると考えられる。

フルボ酸単成分溶液の最適凝集pH域である5.0付近でフルボ酸とカオリンの合体フロクが生成され

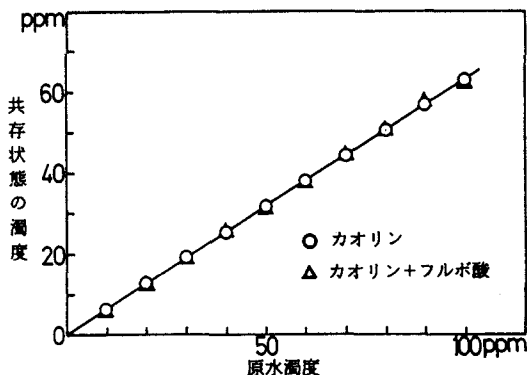


図-2 カオリン濁度に及ぼす共存フルボ酸の影響

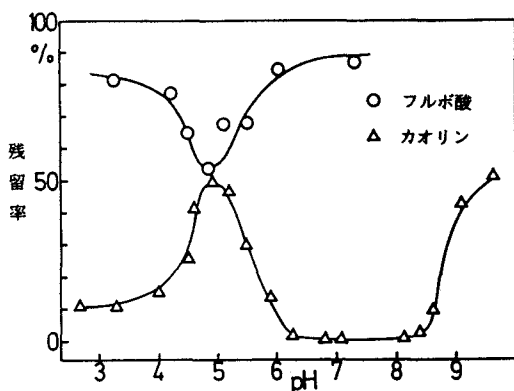


図-3 単成分原水の凝集パターン

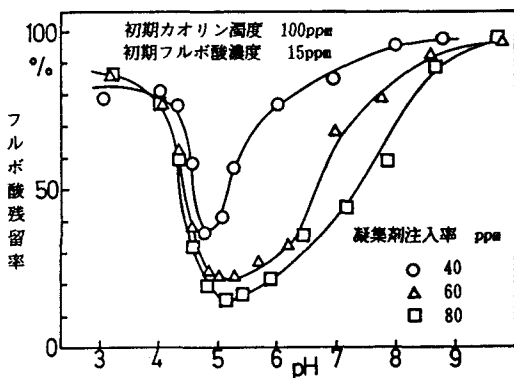


図-4 二成分原水におけるフルボ酸の凝集パターン

ることについては、次のような機構が考えられる。

i) カオリンとフルボ酸が共存する系においてはカオリンの粒子表面にフルボ酸粒子が吸着し、粒子表面がフルボ酸で覆われてしまうためにカオリンの凝集は水中のアルミニウムとフルボ酸との間の反応によって支配される。⁵⁾

ii) 水中のアルミニウムはまずフルボ酸に優先的に作用し、フルボ酸の微小フロックを形成した後そのフロックがカオリン粒子間の架橋作用、あるいは比較的大きくなったフルボ酸フロックとカオリン粒子との間の架橋作用を発揮することによってフロックの成長が促進される。⁶⁾

そこでこの点を確かめるためにまず最初にかオリン粒子によるフルボ酸の吸着実験を行った。濃度25ppmのフルボ酸溶液にかオリンを0、50、100、200、400ppm添加し、硫酸アルミニウムを注入せず攪拌、静置して原水中のフルボ酸濃度を測定した。図-6はその結果を示したものである。カオリン無添加と添加した場合はフルボ酸濃度が最大で1ppm程度相違しており、僅かにフルボ酸が減少している。しかしながらカオリン添加量を大幅に変化させてもその減少量はほとんど変わらない。したがってカオリン粒子表面にフルボ酸が吸着されるとは言いがたく、i)のような凝集機構は考えにくい。図-6の結果はpH低下によるフルボ酸の自己凝集が共存するカオリン粒子によって若干影響されることによると推測される。

次にフルボ酸と硫酸アルミニウムとを反応させた後にカオリンを添加した場合と、カオリンと硫酸アルミニウムとを反応させた後にフルボ酸を添加した場合について凝集パターンを求めてみた。図-7はその結果を示したものである。前者のカオリン残留率は二成分系の凝集におけるカオリン残留率に類似し、後者のカオリン残留率はカオリン単独成分の凝集におけるそれに類似している。

したがって二成分系ではii)の凝集機構が卓越しているものと考えられる。また図-5における硫酸アルミニウムの注入率の変化に伴うカオリン残留率の相違は、ii)の凝集機構によって説明し得る。すなわち硫酸アルミニウム40ppmでは水中のアルミニウムは主にフルボ酸微小フロックの生成に費やされカオリン粒子同士を架橋するまでには至らないが、硫酸アルミニウムを60、80ppmと増加させるとフルボ酸微小フロックの生成がある程度達成されるに至り、そのフロックがカオリン粒子の架橋作用に大きく貢献

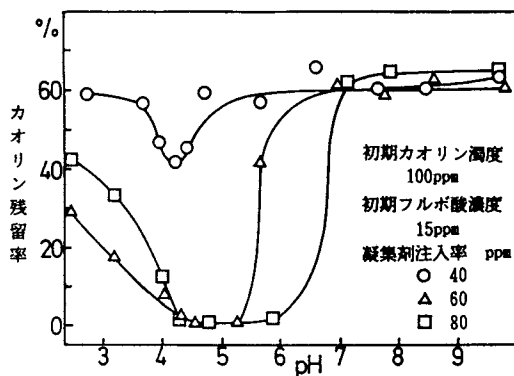


図-5 二成分原水におけるカオリンの凝集パターン

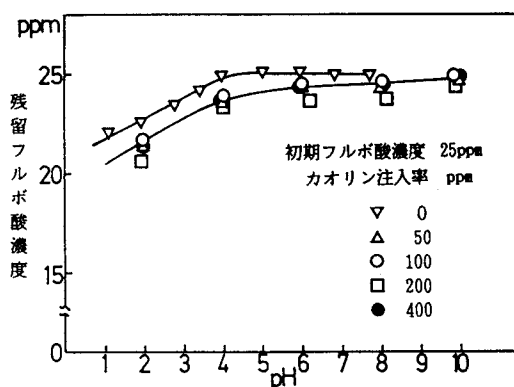


図-6 カオリン粒子によるフルボ酸の吸着実験

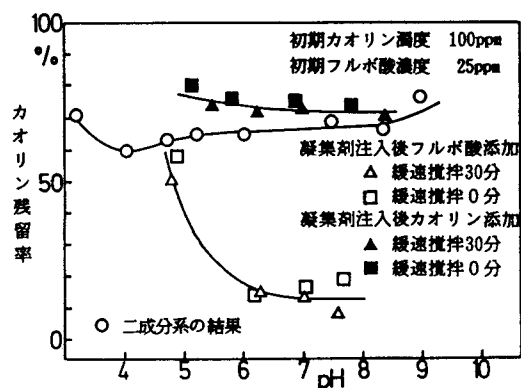


図-7 凝集操作の相違によるカオリン濃度の変化

するためと考えられる。pH 5 付近以上の領域でカオリン単独の場合よりも二成分系の方がカオリン残留率が高いのも、アルミニウムとフルボ酸とが優占的に作用すると考えられる。⁷⁾ 図-5 で pH 5 以後のカオリン残留率が急激に立ち上がるのに対して図-4 ではフルボ酸残留率が比較的緩やかに上昇するものこのことによるものと判断される。

図-8、9、10 は共存するフルボ酸濃度の変化に伴う二成分系におけるカオリンの凝集パターンの相違を示したものである。共存フルボ酸 1 ppm の場合にはカオリン単独の場合の凝集パターンに近く、最適凝集 pH 域は 6.0~7.6 である。共存フルボ酸 2 ppm になると最適凝集 pH 域は 5.0~7.0 と低 pH 側に移り、さらに共存フルボ酸濃度が増大すると最適凝集 pH 域の下限は pH 5.0 付近で変化せずその上限はさらに低 pH 側に移りフルボ酸単独の場合の凝集特性に近づく。図-8、9、10 は二成分系の凝集においてはカオリンに対して僅かのフルボ酸の存在が各成分の凝集に大きな影響をもたらすことを示している。

4. あとがき

フルボ酸とカオリンが共存する系の凝集について実験的検討を加え、カオリンの凝集が共存するフルボ酸によって大きく影響されることを示した。今後はゼータ電位を求めるなどして二成分系の凝集機構についてさらに検討を重ねて行きたい。

参考文献

- 1) 穂積、杉山：土木学会北海道支部論文報告集、43号、1987. 2
- 2) 穂積、杉山：土木学会北海道支部論文報告集、44号、1988. 2
- 3) 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、365号、1965. 2
- 4) 丹保健仁：水処理における凝集機構の基礎的研究(Ⅳ)、水道協会雑誌、367号、1965. 4
- 5) 石橋多聞：電子顕微鏡による凝集機構の解明、水道協会雑誌、513号、1978. 7
- 6) 丹保憲仁：新体系土木工学 88 上水道、技報堂出版、1983
- 7) 海老江、天野：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)、土木学会北海道支部論文報告集、43号、1987. 2

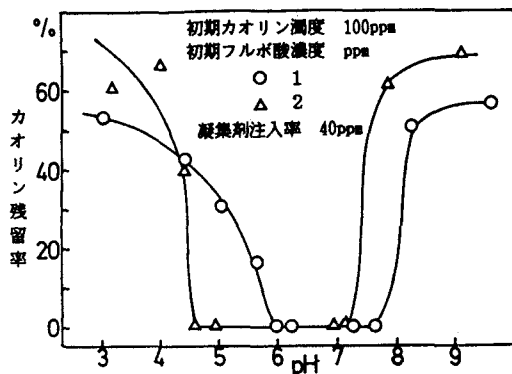


図-8 共存フルボ酸の濃度とカオリンの凝集パターンの関係

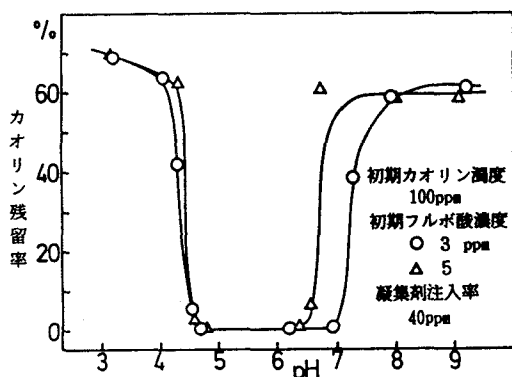


図-9 共存フルボ酸の濃度とカオリンの凝集パターンの関係

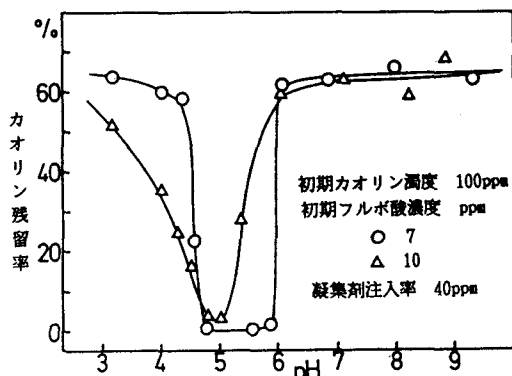


図-10 共存フルボ酸の濃度とカオリンの凝集パターンの関係