

粘土系コロイドとフミン質コロイドとの二成分系の凝集

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

筆者らは、主たる水道原水である地表水中に存在し、上水過程における一般的な処理対象物質である粘土系濁質と有機着色成分から成る二成分原水の凝集機構について検討を加えて来た。前報¹⁾では、粘土系濁質としてはカオリン、有機着色成分としてはフミン質のうち除去困難な低分子量のフルボ酸から成る二成分原水の凝集について報告し、カオリンの凝集は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。本報では、同様の二成分原水を用いてその凝集機構についてさらに実験的検討を加えるとともに、フルボ酸と同じく代表的な有機着色成分である比較的分子量の大きいフミン酸とカオリンから成る二成分原水についても検討を加えた。

2. 実験方法

フルボ酸供試原液として市販の腐養土の浸出水を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。フミン酸供試原液は腐養土にアルカリ・酸処理を施して得たフミン酸の粉末を適当量の0.1N-NaOHに溶解させた後ろ過したろ液を用いた。実験手順は前報と同様である。

3. 実験結果及び考察

初期カオリン濁度を100ppmに固定し、共存フルボ酸濃度を0～10ppmの範囲で変化させた二成分原水を作成し、凝集剤注入率20、40、60、80ppmの4条件で凝集実験を行い、共存フルボ酸の変化に伴うカオリンの凝集パターンの相違を求めた。図-1、2はその結果の一部を例示したものである。図-1に示されるようにカオリン単成分原水の場合、最適凝集pH域(カオリン除去率95%以上のpH領域)は6.3～8.1で、pH6.3以下はカオリンの凝集沈殿があまり進行していない領域(貧凝集域)である。共存フルボ酸濃度が1ppmの場合、pH5.7～7.6とpH4.6付近の2つの最適凝集pH域とpH4.7～5.7の貧凝集域が存在し、共存フルボ酸が2ppmになると貧凝集域はpH4.8～5.2と狭くなり、さらに共存フルボ酸が3ppmになるとpH5.0付近においてもカオリン残留率はほぼ0となり貧凝集域は消失する。また図-2では、カオリン単成分原水の凝集では残留率が95%に達する最適凝集pH域は存在しないが、0.5ppmの微量なフルボ酸の共存により最適凝集pH域が6.3～7.3と4.7付近の領域に発現する。図-1、2における貧凝集域は、共存するフルボ酸が低い場合には二成分原水はカオリン単成分原水に類似し、pH5.0付近で凝集が進行しにくいというカオリン単成分原水

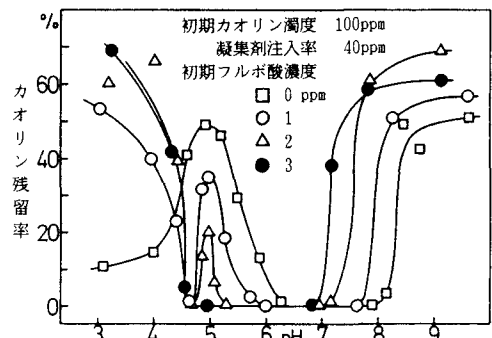


図-1 共存フルボ酸濃度とカオリンの凝集パターンの関係

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

の凝集特性が現れているためと考えられる。

図-3～6は最適凝集pH域と共存フルボ酸濃度との関係を凝集剤注入率ごとに求めて、カオリンの凝集に及ぼすフルボ酸の影響を示したものである。二成分系におけるカオリンの最適凝集pH域の上限は共存フルボ酸濃度の増加とともに低pH側へ移り、フルボ酸など有機着色成分の最適凝集pH域とされる5.0付近²⁾に近づく。一方、最適凝集pH域の下限は共存フルボ酸濃度によってそれほど大きく変化しない。また、初期フルボ酸濃度が低い場合には2つの最適凝集pH域の間に貧凝集pH域が存在し、凝集剤注入率の増大とともに貧凝集pH域はしだいに狭まり、高凝集剤注入率では貧凝集域は存在しなくなり最適凝集pH域は1つとなる。

次に、初期カオリン濁度を25ppmとし、初期カオリン濁度と凝集剤注入率、初期フルボ酸濃度の比を図-3の場合と同じにしてカオリンの凝集パターンを求めて比較した。この場合の凝集パターンは図-3のそれと著しく相違し、図-6の○印に示されるように初期カオリン濁度100ppm、凝集剤注入率20ppmにおける結果に一致した。このことは、二成分系において共存するカオリン濁度の多少にかかわらず、凝集剤注入率と初期フルボ酸濃度の比がカオリンの凝集パターンを大きく支配していることを示すものである。

以上の事より、二成分系の凝集機構について次のように推察することができよう。水中に注入されたアルミニウムは水中の水酸基と加水分解重合し、系のpHに応じて様々なアルミニウム種となる。pH4.5～5.0付近で溶解性が荷電中和能力の高い正荷電アルミニウム種が多く発現し、この種が有機着色成分の凝集には最も有効とされ、またpH7.0付近で大型で不溶性の架橋能力を有するアルミニウム種が多く発現し、この種がカオリンなど粘土成分の凝集には最も有効とされている。³⁾ 二成分系の凝集では、まず系内に存在する前述の溶解性アルミニウム種がフルボ酸と反応してその集塊が進行・不溶化し、あたかも架橋能力を有する不溶性アルミニウム種が系内に新たに生成されたかのようになる。次にその不溶性アルミニウム種と同様の作用を有するフルボ酸微小フロクがカオリンと反応し、カオリンの架橋・集塊形成に大きく貢献する。一方、系内に存在する不溶性アルミニウム種もフルボ酸と反応するも

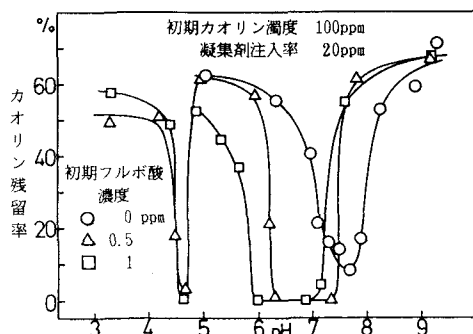


図-2 共存フルボ酸濃度とカオリンの凝集パターンの関係

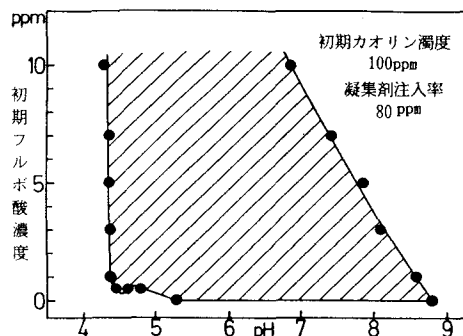


図-3 カオリン除去率95%に達するpH領域と共存フルボ酸濃度の関係

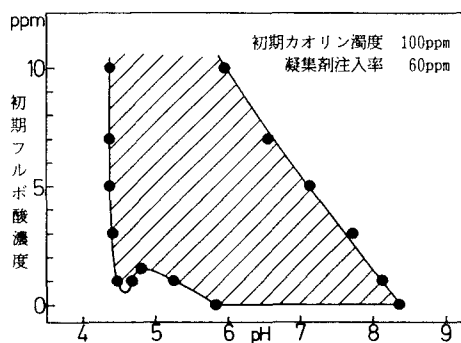


図-4 カオリン除去率95%に達するpH領域と共存フルボ酸濃度の関係

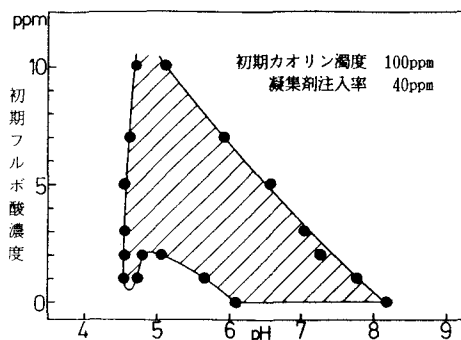


図-5 カオリン除去率95%に達するpH領域と共存フルボ酸濃度の関係

の、その反応はフルボ酸が大型の不溶性アルミニウム種の周囲に吸着して粒子表面を覆う形態となる。これによってアルミニウムはカオリンとの反応を妨げられるため、前者とは逆にあたかも架橋能力を有する不溶性アルミニウム種が減少したかのようになる。したがって二成分系におけるカオリンの凝集パターンは、架橋能力を有するフルボ酸微小フロックの生成を支配する、共存フルボ酸の濃度とフルボ酸の凝集に有効な溶解性アルミニウム種の存在条件(系のpHや凝集剤注入率)によって大きく影響されることになると思われる。図-6において2つの実験条件に対するカオリンの凝集パターンが一致することや、図-3においてフルボ酸の共存によりカオリンの凝集沈殿が著しく進行したpH領域が生じることは、この機構によって説明し得る。

次に、フルボ酸とアルミニウムとをまず反応させた後カオリンを添加した場合の凝集パターンを求め、二成分系の凝集パターンと比較した。図-7、8はその結果を示したものである。図-7はフルボ酸残留率を示したもので、両者ともpH4.8付近で最も低下しフルボ酸単成分原水の場合と同じ結果となっている。図-8はカオリン残留率を示したもので、二成分原水におけるカオリンの最適凝集pH域は4.4~4.9であるのに対し、カオリンを後から添加した場合のそれはpH4.3付近となり若干低pH側に移行し、フルボ酸の最適凝集pH域でカオリン残留率はあまり低下しない。これは、二成分系ではアルミニウムとの反応によって生成されたフルボ酸微小フロックはカオリンに対してただちに架橋作用をなすのに対し、カオリンを後から添加した場合にはそれ以前にフルボ酸フロックが成長し過ぎて粗大化し、カオリンの架橋に有効に作用し得なくなったことによるものと考えられる。また、カオリンを後から添加した場合にpH4.3付近で残留率が最も低下したのは、生成されるフルボ酸微小フロックが大型フロックにまで成長し得ず、かえってカオリンの架橋に適したものとなっていることによるものと考えられる。

次に、カオリンとフミン酸から成る二成分原水の結果について述べる。図-9は濃度25ppmのフミン酸溶液に対し凝集剤を注入せずカオリンを0、50、100、200、400ppm添加して攪拌、静置、ろ過した後のろ液のフミン酸濃度を示したものである。カオリン添加量を増加

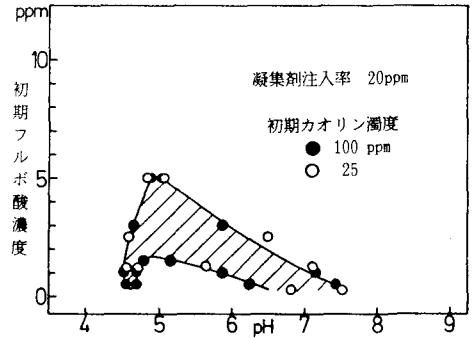


図-6 カオリン除去率95%に達するpH領域と共存フルボ酸濃度の関係

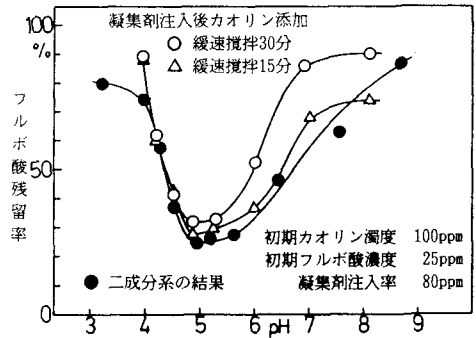


図-7 凝集操作の相違によるフルボ酸残留率の変化

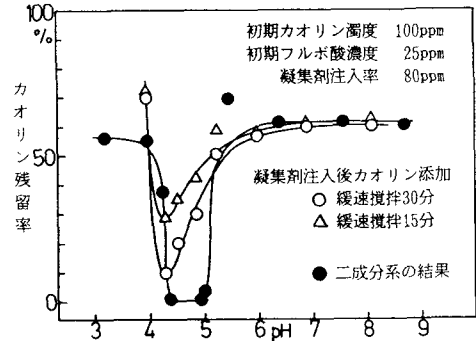


図-8 凝集操作の相違によるカオリン残留率の変化

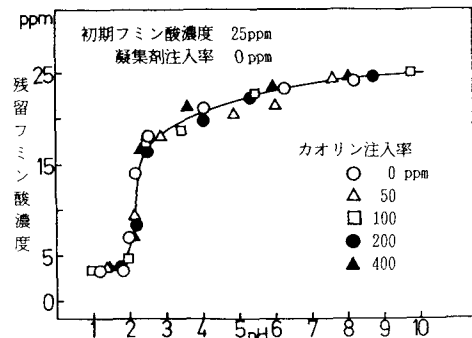


図-9 カオリン粒子によるフミン酸の吸着実験

させてもフミン酸濃度に有意な差は生じず、フミン酸のカオリン粒子への吸着はほとんど無いものと考えられる。

図-10は二成分系においてフミン酸濃度3、10、15 ppmの場合のカオリンの凝集パターンを示したものである。カオリンの最適凝集pH域は共存フミン酸濃度の増加に伴い若干低pH側に移るものの、凝集パターンに大きな相違は見られない。

図-11、12は共存フミン酸濃度25ppmにおけるフミン酸とカオリンの凝集パターンを示したものである。二成分系におけるフミン酸の凝集パターンはフミン酸単成分におけるそれにほとんど一致しており、フミン酸の凝集特性はカオリンの共存の有無による影響を受けないものと考えられる。また、二成分系におけるカオリンの凝集パターンは単成分原水の場合に比べて最適凝集pH域の上限がpH8.1からpH7.2へと低pH側に移り、pH6.2以下に存在していた貧凝集域は消失している。このカオリンの凝集特性の変化傾向はフルボ酸が共存する場合のそれに類似しており、共存フミン酸はフルボ酸の共存の場合と同様の機構によってカオリンの凝集に影響を与えているものと考えられる。しかし、図-10、12の結果より、カオリンの最適凝集pH域の低pH側への推移はフルボ酸の共存の場合よりも小さい。フミン酸はフルボ酸より比較的分子量が大きいために容易に凝集され易くフミン酸の最適凝集pH域の上限がフルボ酸よりも高pH域に至るため、⁴⁾ ⁵⁾ カオリンの最適凝集pH域はあまり低pH側へ移らないものと考えられる。

4. あとがき

フルボ酸・フミン酸とカオリンが共存する系の凝集特性について実験的に検討した。今後、共存系の凝集における各成分の挙動についてさらに検討していくこととしたい。

参考文献

- 1) 木村、穂積、吉田：土木学会北海道支部論文報告集、46号、1990.2
- 2) 丹保憲仁：水処理における凝集機構の基礎的研究(Ⅱ)、水道協会雑誌、367号、1965.4
- 3) 丹保憲仁：新体系土木工学 88 上水道、技報堂出版、1983
- 4) 穂積、杉山：土木学会北海道支部論文報告集、43号、1987.2
- 5) 穂積、杉山：土木学会北海道支部論文報告集、44号、1988.2

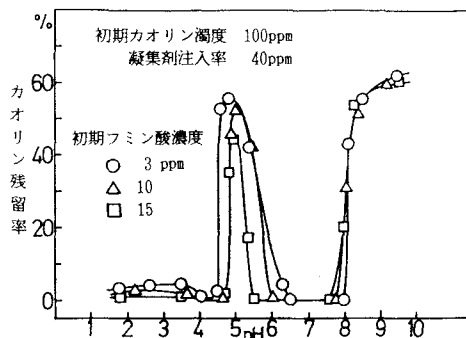


図-10 共存フミン酸濃度とカオリンの凝集パターンとの関係

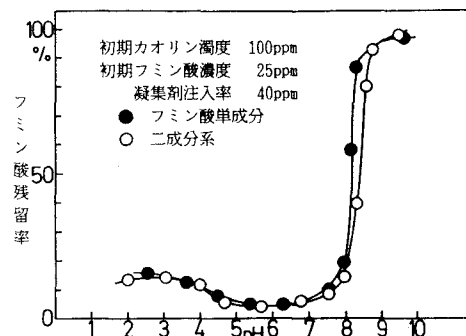


図-11 単成分原水と二成分原水におけるフミン酸の凝集パターン

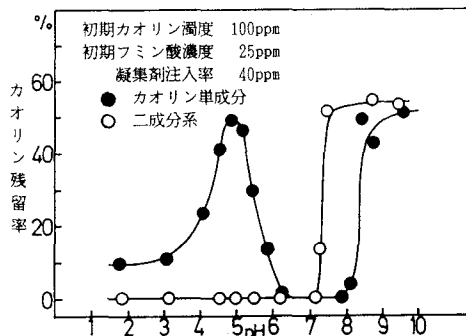


図-12 単成分原水と二成分原水におけるカオリンの凝集パターン