

II-55

無機及び高分子凝集剤によるフルボ酸の凝集

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

北海道に広く分布している泥炭地帯の地表水等に含まれているフミン酸、フルボ酸などの有機着色成分は、濁質成分とともに浄水の主たる除去対象成分としてその凝集機構などについて研究されてきた。従来、色度除去の目的は水道水を利用する際の不安感、不快感などの解消などであったが、水道水の微量有機汚染問題の発端となるトリハロメタン問題が起き、フミン酸、フルボ酸はトリハロメタン前駆物質として水道水の安全性の根幹に係わる問題物質の1つとして認識されるようになった。トリハロメタン制御の最良の方法は塩素添加以前に前駆物質を除去することであり、そのための有効な方法の1つとして凝集と活性炭吸着処理、さらにはオゾン処理との併用が挙げられる。この場合、前段の凝集処理において前駆物質をできるかぎり除去することが望ましく、凝集処理の限界などについて明らかにしておく必要がある。

筆者らはフミン酸、フルボ酸の凝集性について比較し、フミン酸は凝集性が極めて良く97~98%程度除去可能であるが、フルボ酸は凝集性が悪く、凝集剤として硫酸アルミニウムを用いた場合の除去限界は90%程度であることを示した¹⁾。本報では、難凝集性着色成分であるフルボ酸を対象として、高分子凝集剤と無機凝集剤による凝集性状の相違について比較検討した。また、実験に用いる供試水について若干検討を加えた。

2. 供試水及び実験方法

2-1 供試原水

市販のピートモスを用いて次の2種類の供試水を作製した。使用ピートモスは当別産のもので、有機物含有量は乾燥基準で76%、有機物中のフミン酸類は20%である。

供試水-I (フルボ酸強制抽出水) : 一般に広く用いられている常法に準拠して本供試水を作製した。ピートモス100gを1N-NaOH溶液1ℓに浸してフミン酸類を抽出した後、不溶解残渣を濾別し、濾液に塩酸を加えてpH1.0としてフミン酸を析出させて沈澱分離し、さらに1.0μmメンブレンフィルターで濾過し、濾液を供試原液とする。本供試原液のフルボ酸濃度はおよそ400mg/ℓで、抽出後直ちに希釈して実験に用いる。

供試水-II (フルボ酸自然浸出水) : ピートモスを15ℓ容器に1/2程度入れ、蒸留水を満たしてよく攪拌した後、1週間暗所に放置して有機着色成分を溶出させ、1.0μmメンブレンフィルターで濾過し、濾液を供試原水とする。この濾液のフルボ酸濃度は20~40mg/ℓで、フミン酸が10%程度含まれている。

2-2 実験方法

高分子凝集剤として毒性のない分子量数万以上の天然のカチオン性凝集剤キトサン、無機凝集剤として硫酸アルミニウムを用いてジャーテストを行った。実験手順は次のようである。供試原水を1ℓビーカーにとり、HCl, NaOH溶液を用いてpHを調整し、次いで凝集剤を所定量注入し、120rpmの急速攪拌を5分、50rpmの緩速攪拌を30分を行い、30分以上静置沈澱後0.45μmメンブレンフィルターで濾過し、濾液のフルボ酸濃度とpHを測定する。なお、供試原水中には0.45~1.0μmの粒子が1~4%程度存在するが、この量を無視し、0.45μm以下の溶解性成分が0.45μm以上に成長したことをもって凝集したものとみなした。

3. 実験結果と考察

3-1 強制抽出水と自然浸出水の凝集性の比較

まず初めに、凝集剤として硫酸アルミニウムを用いて強制抽出水と自然浸出水の凝集性を比較した。図-

1はpH変化に伴う両供試水の残留フルボ酸濃度の変化を示したものである。両供試水の凝集パターンは大きく相違し、後述する最適pH5.3付近では自然浸出水の凝集性は強制抽出水に比して著しく悪い。図-2は最適凝集pH5.3における両供試水の凝集率とALH比（添加 Al^{3+} 濃度／フルボ酸初期濃度）の関係を示したものである。両者の凝集率の相違はALH比0.2以下では25～50%にも達する。したがって、自然水中のフルボ酸の凝集性を検討するのに際して酸・アルカリによって抽出・分離したフルボ酸水溶液を用いることは誤った判断を下すことになる。

両供試水の凝集性の相違は次のようなことによるものと考えられる。フルボ酸強制抽出水はフミン酸類の抽出に際して大量のNaOHを使用するため、Na濃度は極めて高い。 Na^+ のような1価イオンは通常の濃度では凝集現象に影響を及ぼすことはほとんどないが、高濃度になると所謂電気二重層の厚さを減じ凝集現象に影響を及ぼす。本実験の強制抽出水の Na^+ 濃度は通常の河川水に比して 10^2 倍程度高く、強制抽出水中の帯電粒子の電気二重層の厚さは自然河川水の場合の1/10程度となる。強制抽出水は一昼夜放置すると沈澱を生ずるが、これも同様の理由によるものと考えられる。また、強制抽出水では自然浸出水に比してより大量の易凝集性成分が付加され、両供試水の凝集性の相違をもたらす要因として寄与するといったことも考えられる。

図-1, 2の結果から、以後の実験ではより実際に近いフルボ酸自然浸出水を用いることとする。

3-2 フルボ酸の最適凝集pHと凝集pH域

図-3, 4はそれぞれ凝集剤として硫酸アルミニウムとキトサンを用いた場合のフルボ酸の凝集パターンを示したものである。硫酸アルミニウムの場合残留フルボ酸濃度はpH5.3～5.4付近で最小となり、一方、キトサンの場合残留フルボ酸濃度はpH4～5の領域でほぼ一定の最小値を示し、フルボ酸の最適凝集pHは両凝集剤で異なる。図-5は同一条件下において両凝集剤によるフルボ酸の凝集パターンを比較したものである。キトサンは硫酸アルミニウムに比して凝集効果が高く、また、その凝集pH域は著しく広い。図-6は両凝集剤の凝集pH域を50%の凝集率の得られるpH域を例にとって示したものである。50%凝集pH域は硫酸アルミニウムでは注入率80mg/lでpH4.6～7.3程度であるが、キトサンでは低注入率40mg/lにおいてもpH3～7.6となっており、凝集pH域は高低両pH

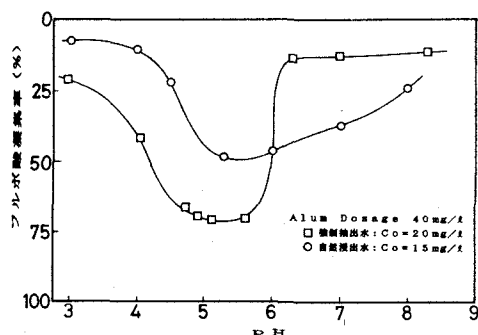


図-1 フルボ酸供試水の凝集パターンの比較

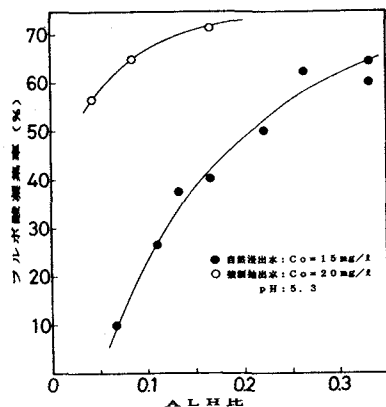


図-2 フルボ酸供試水の凝集性の比較

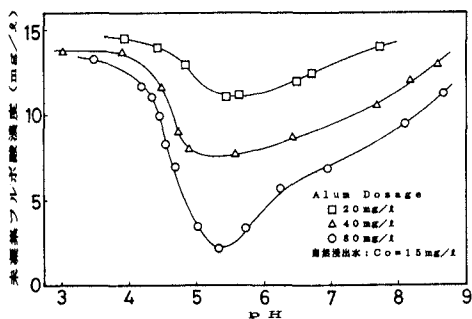


図-3 硫酸アルミニウムによる自然浸出フルボ酸の凝集パターン

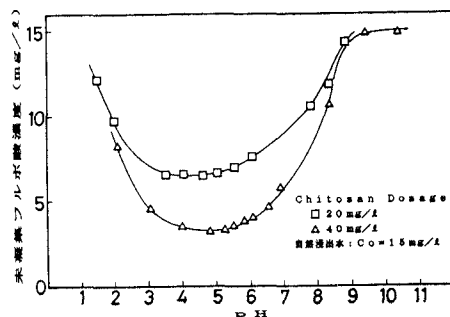


図-4 キトサンによる自然浸出フルボ酸の凝集パターン

側へ拡大している。なおここでは50%凝集域を用いて比較したが、高凝集率でも凝集pH域自体は狭くなるものの、その変化傾向はほとんど変わらない。

両凝集剤によるフルボ酸の凝集機構は次のように考えられる。凝集剤として添加されるアルミニウムは加水分解によって種々の形態の溶解性、不溶性水酸化重合体となり凝集機構を発揮するが、重合化の過程でフルボ酸官能基と化学反応を起こして結合し、このフルボ酸結合重合物が0.45 μm 以上にまで粗大化するか、または、結合重合物の界面動電位が凝集臨界動電位の範囲内に持ち来されているときにはこれら重合体粒子相互間で凝集が進行することによって、フルボ酸の不溶化がもたらされるものと考えられる。このため、硫酸アルミニウムでは不溶性の水酸化重合物が急激に増大し、しかもその界面動電位が比較的低い値となるpH5.3付近が最適凝集pHとなり、これよりpHが低くなると重合アルミニウム量が極端に減少し未結合のフルボ酸が相当量残留し、また、高pHになるにつれてフルボ酸の界面動電位は負側に大きくなるとともにアルミニウム重合物の界面動電位も低下するのでフルボ酸の凝集率は低下する。一方、キトサンは連鎖状高分子物質で、そのカチオン性の解離アミノ基とフルボ酸のアニオン性の解離基（カルボキシル基、フェノール性OH基など）との反応によってフルボ酸を吸着し、その表面電荷を中和し、さらに、分子間架橋作用によってフルボ酸を不溶化する。フルボ酸はpH3以上では負電を帯びているので広範なpH域に渡って凝集粗大化されるが、高pHになるとアミノ基の解離が抑えられてカチオンとしての機能が弱まる結果、フルボ酸の凝集率は低下するものと考えられる。また、キトサンでは極めて多数のアミノ基が等間隔に分子鎖上に存在するので、低注入率においても高い凝集率が得られる。

3-3 最適凝集pHにおける凝集率

図-7は初期濃度の異なるフルボ酸供試原水のpHを最適pH5.3に固定し、硫酸アルミニウム注入率を変化させた場合の凝集率の変化を示したものである。同様に、図-8はキトサンを用いた場合の最適凝集pH (pH $\approx$ 4.6)

におけるフルボ酸凝集率と凝集剤注入率の関係を示したものである。両凝集剤とも凝集率70~80%程度までは凝集率の向上は急激であるが、さらに凝集剤注入率を増大させると凝集率の向上は緩慢となる。硫酸アルミニウムでは凝集率は凝集剤注入率の増大とともに一定値に漸近していくが、キトサンでは凝集率はある注入率で最大となり、さらに凝集剤注入率を増大させると凝集率は次第に低下する。硫酸アルミニウムの場合フルボ酸との反応によって生成されたフルボ酸-アルミニウム結合重合体相互間の凝集粗大化に際して未凝集のフルボ酸を吸着し、また、アルミニウムが過剰に注入されると水酸化アルミニウム自体が粗大化し、そ

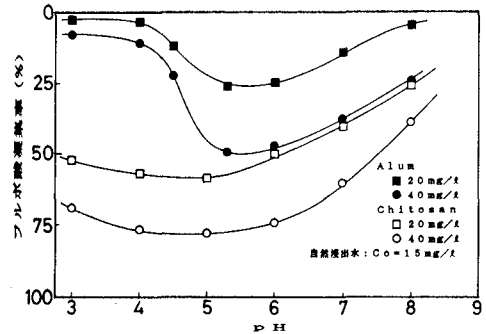


図-5 硫酸アルミニウムとキトサンによる凝集パターンの比較

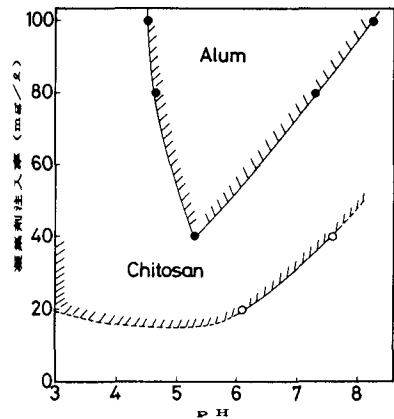


図-6 硫酸アルミニウムとキトサンのフルボ酸50%凝集pH域の比較

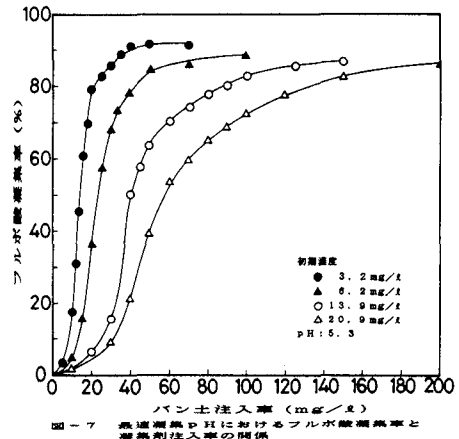


図-7 最適凝集pHにおけるフルボ酸凝集率と凝集剤注入率の関係

の粗大重合体にフルボ酸が吸着されるので、フルボ酸の不溶化がわずかながら進行する。キトサンの場合、適切な注入率下では分子鎖状に存在する活性基にフルボ酸がモザイック的に結合し、この結合フルボ酸とフルボ酸を結合していない他の高分子セグメントの活性基との間に静電的引力が生じて凝集が進行するが、過剰注入率下ではフルボ酸未吸着の活性基が相対的に多くなり、高分子セグメント相互の静電的吸引力が弱まり、また、高分子凝集剤自体は親水性が強く保護コロイド的な機能を発揮して粒子を分散安定化させるので、凝集率の低下をもたらす。

図-9は硫酸アルミニウムとキトサンの凝集効果をほぼ同一初期濃度の供試原水について比較したものである。前述したように、総じてキトサンの凝集効果は高いが、特に低注入率において両凝集剤の効果は著しく相違し、例えば注入率40mg/lの場合硫酸アルミニウムでは凝集率は35%程度であるが、キトサンでは75%にも達する。また、キトサンでは過剰注入現象がみられるが、硫酸アルミニウムではそのような現象はみられず、高注入率下では硫酸アルミニウムの凝集効果はキトサンのそれよりも高くなる。いずれの凝集剤の場合もフルボ酸の凝集には一定の限界が存在し、その凝集限界は90%程度であると判断される。この限界凝集率を得るためには硫酸アルミニウムではキトサンの2倍程度の注入率を必要とする。

3-3 化学量論関係の検討

これまで有機着色成分の初期濃度と最適凝集剤注入率の間に一定の化学量論関係が存在することが報告されている^{2,3)}。そこで、この点に関して若干の検討を加えてみた。図-10は系のpHを5.30に固定して所定の凝集剤を注入した場合のフルボ酸凝集率と初期濃度の関係を示したものである。上記の化学量論関係が存在する場合には図-10の凝集率と初期濃度の関係、及び、図-7、

8の凝集率と凝集剤注入率の関係はともに直線となるはずであるが、いずれの結果も直線関係を示さない。したがって、通常言われる化学量論関係は厳密なものではなく近似的なものと考えられる。

4. あとがき

無機及び高分子凝集剤を用いてフルボ酸の凝集について検討し、両凝集剤による凝集パターンとその凝集効率の相違及びフルボ酸の凝集限界を示すとともに、凝集の化学量論関係について若干の検討を加えた。

<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, pp.301~304, (1987), 44号, pp.341~344, (1988)
- (2)EIZWALD, J.K., HAFF, J.D. & BOAK, J.W.; Jour. Envir. Engrg Div-ASCE, Vol.103, EE6, pp.989-1000(1977)
- (3)HALL, E.S. & PACKHAM, R.F.; Jour. AWWA, Vol.57, No.9, pp.1149-1166(1965)

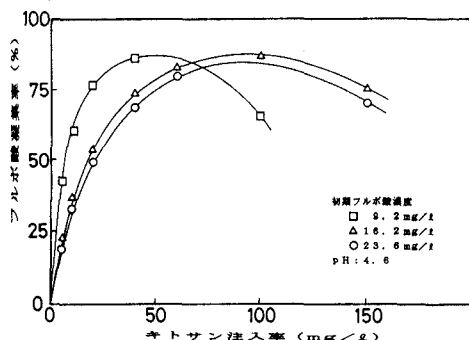


図-8 最適凝集率におけるフルボ酸凝集率と凝集剤注入率の関係

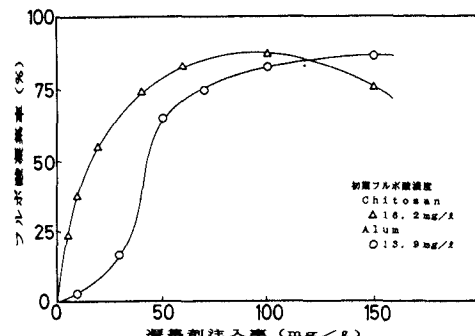


図-9 硫酸アルミニウムとキトサンの凝集効率の比較

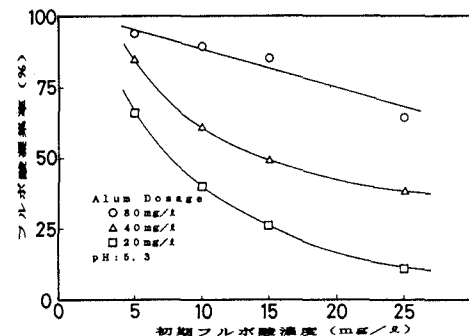


図-10 フルボ酸初期濃度と凝集率の関係