

Ⅶ-12

天然着色水の処理に関する研究

北海道工業大学 ○学生員 大越 安吾
 北海道工業大学 正員 宇土澤 光賢
 北海道工業大学 正員 木内 伸洋

1はじめに

上水道に用いられている原水には少なからずフミン酸・フルボ酸等天然着色成分が含まれている。これらは単なる着色成分というだけではなくトリハロメタン前駆物質であり、残留塩素濃度0.1mg/Lを義務づけられている上水道では可能な限り除去することが求められる。現在我が国の上水道システムは大半が急速濾過システムを採用しており比較的大きな分子量であるフミン酸は凝集処理過程でその大部分を除去される。上水の凝集処理で使用が認められている凝集剤は陽イオン系凝集剤ではアルミニウム系・鉄系凝集剤で陰イオン系凝集剤では天然生成物であるアルギン酸ソーダ等となっている。フミン酸はゼータ電位が負の領域にあるため、陰イオン系の凝集剤を単独で使用しても何ら効果がない。現行では、アルミニウム系凝集剤とりわけPACの使用が顕著である。イオン価数の大きい凝集剤は凝集作用が非常に良いという利点がある半面、原水のpH、アルカリ度、温度等により作用領域が変動するため、適切な凝集処理を行うためには原水の監視が必要不可欠である。

近年、アルツハイマー病発病の遠因としてアルミニウムの経口摂取が指摘されている。アルミニウム化合物を動物の脳内に注入すると、てんかんを起こしたり、脳内に神経原繊維変化に類似する症状を生じることが古くから知られていた。また、1970年代には長年にわたり透析を受けている患者の間で透析痴呆と呼ばれる記憶障害が多数発症していたが、透析液に使われたアルミニウムを含む水道水の使用を止め、副作用防止のためのアルミ製剤の服用を止めたところ、透析痴呆の発症が止んだ。これらの事はアルミニウムは人体に何らかの毒性があることを想像させる。しかしながら、アルミニウムと痴呆の関係を立証した生理学研究が乏しく、統計による経験的数値のみがアルミニウムの毒性を示唆するものである。

人体に対するアルミニウムの最低許容量濃度は明確な研究結果が無いため、日本の水道では快過水質項目で0.2mg/L以下と定められているが、これは順守義務の無いガイドラインである。これに比べてアメリカやドイツなどの欧米では0.05mg/L以下と低く設定されている。飲料水中のアルミニウム濃度とアルツハイマー病の相関関係は世界各国で統計が取られているが、各国で手法が違うためデータの比較は一概にすることは難しいが、0.2mg/L以上の高濃度地域は発症率が

通常の1.5倍以上を示す傾向にある。また、水に溶けているアルミニウムを経口摂取すると1%が血液に入るという研究も見過ごすことはできない。オランダでは水道水中のアルミニウムとアルツハイマー病との相関を重視しアルミニウム系の凝集剤から鉄系の凝集剤に切り替えた。しかし、鉄系の凝集剤は不適切な凝集処理を行うと処理水が着色されるという欠点がある。

図-1はフミン酸濃度20mg/Lの水溶液を硫酸第一鉄で凝集を行ったときのFeイオンの残留率である。

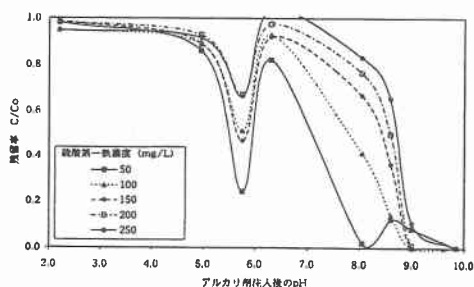


図-1 pHと凝集剤残留率

A study on the treatment of natural colored water
 by Ango OHKOSHI, Kohken UTOSAWA, Nobuhilo KIUTI

凝集は急速攪拌100R.P.Mで10min、緩速攪拌30R.P.Mで30min、静置60min、pH調整には炭酸水素ナトリウムと塩酸を使用した。

残留 Fe^{2+} イオンはpH5.8前後で軽い低下を示した後pH8.5以降急激に低下した。これは、 Fe^{2+} イオンの不溶解領域の境界がpH8前後に存在するためである。図-2、3はこの凝集のフミン酸の残留率である。図-2は上澄み水をNo.131の紙で濾過いたもので、図-3は上澄み水を0.45 μ mメンブレンフィルターで濾過したものを定法にて測定したものである。図-2で残留率が特に低い領域は硫酸第一鉄濃度が150mg/L以上でpHが8.6~9.0に顕著に表れている。pHが9.0以上になると残留率が急激に高くなっているが、これはフロックに付着しているフミン酸錯体が溶解していると考えられる。図-3では凝集剤濃度が100mg/L以上、pH9.0までの領域で残留率が低く保たれている。凝集剤の消費量から推測するにpH5.8より酸性側ではフミン酸は酸による凝析沈澱により、pH5.8よりアルカリ側では凝集剤による凝集沈澱によって低い残留率となっていると考えられる。また、硫酸第一鉄濃度50mg/LのデータからはpH5.8の領域で急激な残留率の低下を示しているが、これは溶存している Fe^{2+} イオンがアルカリ分と結合して水酸化鉄とはならず、フミン酸と結合して有機錯体を形成し、コロイド状に成長したためと考えられる。凝集剤残留率、フミン酸残留率からフミン酸除去に適している領域はpH9.0、凝集剤濃度100~200mg/Lである。この領域の処理水のpHは図-4から6.60~7.25とほぼ中性である。しかし、残留 Fe^{2+} イオン濃度は2.0~6.0mg/L程度残留し、凝集フロックの大部分を水酸化鉄が占めているため、脱水性に難があること、生成したフロックは条件次第で再溶解の可能性があると、などの不利益な問題がある。これらの事を踏まえて、本研究では鉄系凝集剤を用いた処理法として天然着色成分に対するフェライト共沈法の可能性を検討した。

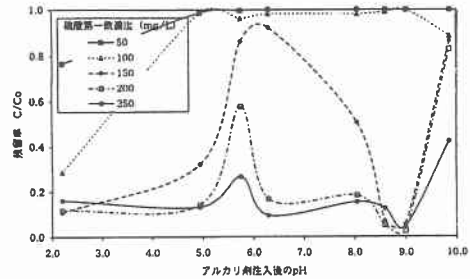


図-2 pHとフミン酸残留率 (No.131ろ紙)

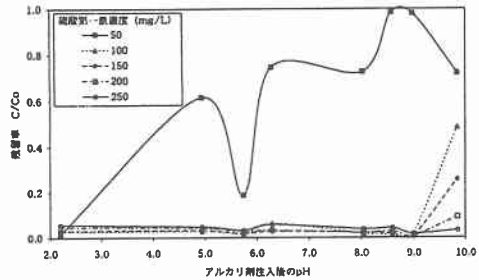


図-3 pHとフミン酸残留率 (0.45 μ mフィルター)

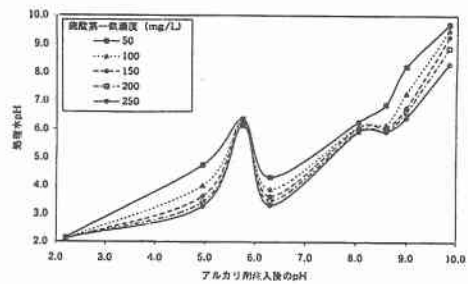
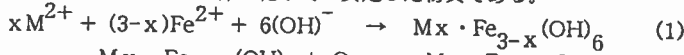


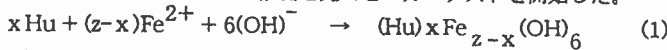
図-4 処理水pH

2. 実験概論

第一鉄イオンを含む水溶液にアルカリを加え、熱を加え、エアレーションを行うとマグネタイトが生成する。マグネタイトはスピネル型の酸化鉄であり、強磁性体であり化学的に安定した物質である。また、重金属イオンを含む水溶液に3倍以上の第一鉄イオンを加え、上記の処理を行うとスピネル型のフェライトが生成する。この生成物も強磁性体で化学的に安定した物質である。



このフェライト共沈法は重金属含有廃水の処理に非常に有効である事はよく知られている。本研究では以下の推測を元に実験を始めた。フミン酸は複数の官能基を持ち金属イオン、特にFeイオンと錯体形成する傾向がある。このため、古くから除鉄の観点からは不都合であった。この錯体は鉄コロイド又は塩基性鉄錯イオン： $[Fe_n(OH)_m(Hu)_x]^{y\pm}$ として安定に存在している。このフミン酸錯体に上記の処理を適用するとき以下のような反応が起こるとの推測を元にピーカーテストを開始した。



3. 実験手順

ピーカーテストでは、フミン酸濃度20mg/Lの水溶液1000mlに硫酸第一鉄を0~1000mg/Lの割合で注入し、水酸化ナトリウムをpH7.0,8.5,10.0となるように注入した。注入後、流量0.159L/secの空気で酸化曝気を15min行い、30min静止後各種の分析をした。分析項目は濁度、pH、色度(420nm)、残留フミン酸、残留Fe²⁺、磁性の有無である。

4. 実験結果及び考察

図-5、6は上澄み水をNo.131のろ紙で濾過した処理水を、図-7は0.45μmメンブレンフィルターで濾過したものを使用した。図-5は硫酸第一鉄濃度に対するフミン酸の残留率の変化を示した。各pH間に極端な差は見られず、硫酸第一鉄の注入量に従うように残留率も低下している。硫酸第一鉄濃度が500mg/L前後から残留率がほぼ平行状態となっている。図-6は硫酸第一鉄濃度に対する色度(420nm)の吸光度の変化を示した。硫酸第一鉄濃度が300mg/L以上からpH7.0の色度が低くなっている。これはFe²⁺イオンが水酸化鉄や酸化鉄にならず、Fe²⁺や塩基性鉄錯イオンとして容存していると考えられる。図-7は硫酸第一鉄の注入濃度と残留率を表したものである。フミン酸残留率の低い領域である硫酸第一鉄濃度400~1000mg/L間でのFe²⁺イオンの残留はpH7.0に顕著に見られる。pH8.5においても僅かながら残留が確認された。pH10.0では残留は確認されなかった。

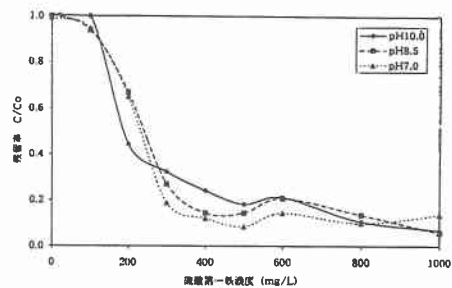


図-5 硫酸第一鉄濃度とフミン酸残留率

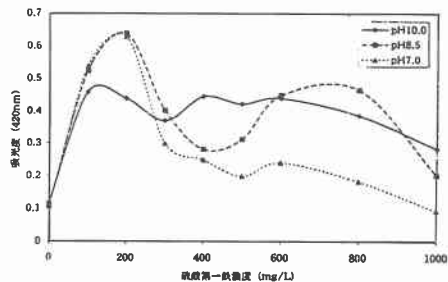


図-6 硫酸第一鉄濃度と色度

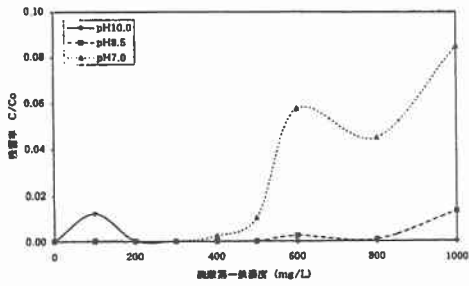


図-7 硫酸第一鉄 注入濃度と残留率

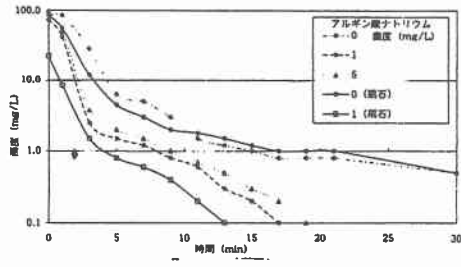


図-9 フェライトフロック沈降テスト

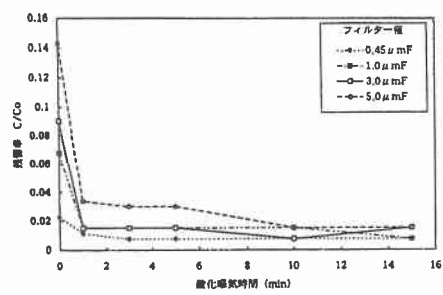


図-8 酸化時間差によるフェライト生成能

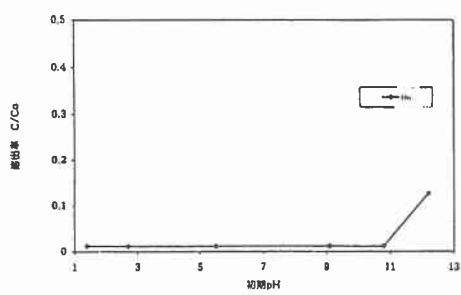


図-10 フミン酸溶出テスト

図-5、6、7、からフェライト生成の最適条件は硫酸第一鉄濃度500mg/L、pH10.0、と判断し、図-8、9、10の実験を行った。

図-8では酸化曝気時間の差によるフロック成長の変化を表した。フロック粒度は0.45~5.0μmメンブレンフィルター四種類を通過した処理水をフミン酸残留率で表した。すべての処理水で酸化は1分ほどで平衡状態に入った。ただし、5.0μmのグラフは10~15分まで緩やかな傾きを示している。これはフロックの成長を意味するものである。また、重金属処理のフェライト生成ではフロックの平均粒径が0.01~0.05μmである。粒径の大きさに100倍以上のひらきがある。これは、フミン酸の複数の官能基が酸化鉄と結合し、フロックの核となっている可能性を示している。

図-9は上記の最適条件で生成したフロックで沈降テストを行った。沈降筒は直径12cm、高18cm、採水口は底部から2.5cm、処理水1Lを入れたときの高さは8.5cmとなる。フェライト処理のあと、処理水を沈降筒に入れ急速攪拌5min、緩速攪拌

10minとし、緩速攪拌終了時を沈降テスト開始時とし、濁度を測定した。また、急速攪拌時にアルギン酸ソーダを注入し比較をした。生成されたフロックには磁性があるため沈降筒の底部に表面時速密度3500Gのネオジウム磁石4枚を設置し比較測定した。アルギン酸を添加したフロックは20min以内に濁度が0.1mg/Lまで低下した。特にアルギン酸を添加し底部に磁石を設置したデータは、測定開始時の濁度が他の自然沈降に比べて良好であった。図-10はビーカーテストから回収したフロックを用いてフミン酸の溶出テストのグラフである。フミン酸の溶出は初期pH12.2のときに10%ほどの溶出が認められた。

5.結論

フミン酸除去に対するフェライト共沈法の適用は凝集沈澱法に比べ薬品使用量が増えるが、フロックから再溶出の可能性が低く、Feイオンの残留率が鉄系凝集沈澱に比べてはるかに低く、磁気によるフロック除去が可能のため沈澱・濾過の負荷を少なくすることができる。