

VII-6

砂ろ過による濁質の高効率分離に関する基礎的研究

—PACで被覆した砂層における粒子除去の動き—

北見工業大学 フェロー 海老江 邦 雄
 尹 泰 漢
 学生会員 李 宰 昊
 村 田 憲 治

1. ま え が き

わが国の急速ろ過法による処理水量は、緩速ろ過法よりも圧倒的に多く、全体の94.3%を占めている。このような状況になった最大の理由は、急速ろ過法が凝集・ブロック形成という粒子の粗大化プロセスを持っており、多様な水質の水源に適用することができるためと考えられる。

最近では、クリプトスポリジウム原虫などによる感染症の抑制などを目的に、処理水濁度の管理目標が0.1度以下と定められた。これによって、浄水処理工程における最終段の分離装置であるろ過工程が以前にも増して重要になった。

ろ過池における濁質の分離効率、濁質の表面とろ材である砂または既抑留物の表面との界面化学的相互作用に大きく依存している。従来、濁質の表面性状については、凝集剤注入率、pH、ゼータ電位などを指標に調整されてきたが、ろ材表面については専らその熟成を待つだけで、積極的に改善策を講ずることはなかった。昨今、ろ過水水質を向上させる上で、ろ層熟成までの初期漏出期における濁質の流出を抑制することが重要な課題となっている。特に低濁原水をろ過する場合には、ろ層が熟成するまでに長時間かかるので、初期漏出期における濁質の流出抑制が重要となる。そのためには、ろ材表面性状を把握するとともに適正に調整することが必要となってきた。

本論は、ゼータ電位、すなわち、アルミニウム付着量を指標として、PACによる砂ろ材表面の被覆による濁度分離効率の改善方法について検討したものである。ここでは、ろ材表面のゼータ電位改善に伴う濁度分離効果については、ろ過水濁度およびろ過水中に含まれる濁質粒子の粒径分布の動きから評価した。

2. ろ過装置と実験方法

2.1 実験装置

図1は、今回用いた実験装置の概要である。ろ過筒には有効径0.61mm(均等係数1.39、比重2.60)の砂を深さ60cm(空隙率44.3%)に充填した。この砂ろ材については、実験の再現性を高めるために、実験の都度、1N-HCl溶液に約30分間浸漬させた後に、その前後における水のpHに差がなくなるまで洗浄を繰り返した。その後、さらに蒸留水で一度洗ってから105°Cで乾燥させた。そのように前処理した砂をろ過筒に充填させた

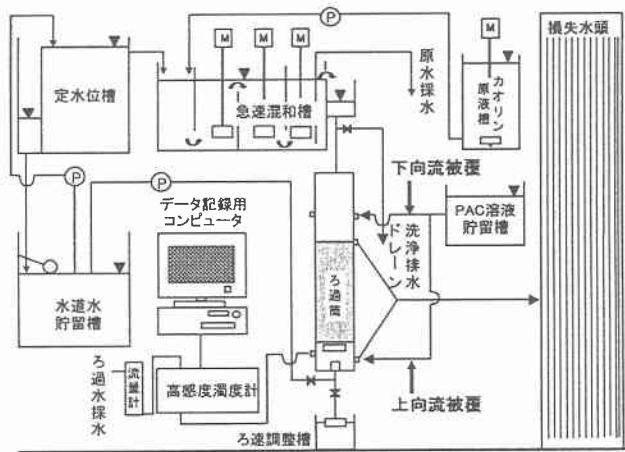


図1 ろ過装置模式図

An Experimental Study on Improving the Effluent Water Quality by Using PAC-Coated Filters by Ebie Kunio, Yoon Tae-Han, Lee Jae-Ho and Murata Kenji

後、ろ層を十分に膨張させながら30分間の逆流(膨張率2倍、流速120cm/min)を行って完全に成層化させたその後、北見工業大学水道水(深井戸水)にカオリン1mg/lを注入した懸濁水をろ速120m/dayで所定時間のろ過を行った。PACの被覆については、同水道水を加えてpH約5に調整したろ層空隙の2倍量のPAC溶液を、ろ過開始前に、ろ層の上または下から流速80m/dayで通過させることによって被膜形成させた。この間、PAC溶液が大きな水酸化物フロックを形成しないように、PAC調整槽内を約160rpmで急速攪拌しながら通液した。

2.1 濁度およびアルミニウム濃度の測定方法

ろ過前後における試料の濁度については、高感度濁度計(ZYU、富士電機社)を用いて測定した。また、Al濃度(オキシソ法)の測定には、吸光光度計(UV-1200型、SHIMADZU社)を使用した。

砂表面に被覆されたAlの定量にあたっては、ろ層各部から採取した砂を硫酸を加えてpH2.0に調整した蒸留水中に容れて溶出させ、ろ紙ろ過した後のろ液について分析を行った。この場合、砂自身からのAl溶出による誤差を小さくするために、pH2.0の溶液との接触とろ紙ろ過は1分以内に終了させた。

2.3 砂ろ材表面のゼータ電位測定と測定方法

砂ろ材表面のゼータ電位測定には、図2に掲げる装置を用いた。測定方法としては、実験で得られた試料を円筒状セル(φ14×50mm)に充填した後、水温と電気伝導度を測定しておいた蒸留水を上向きに通水させる。その際に生じたPURGEバルブ開放前後の流動電位(E_1 , E_2)と圧力(P_1 , P_2)を次のHelmholtz-Smoluchowski式に代入して、ゼータ電位の値を算出した。

$$\zeta = 1.15 \cdot 10^{10} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon} \cdot \frac{K}{R} \cdot \frac{E_1 - E_2}{P_1 - P_2}$$

ここで、 ζ :ゼータ電位(mV)、 η :流動水の粘性係数(g/cm²・sec)、 ε :流動水の誘電率(-)、K:導電率セル定数(1/cm)、R:流動水の抵抗(Ω)。

3. 結果および考察

3.1 被覆時におけるPAC溶液のpH

PACの主成分であるアルミニウム核種は、溶液のpHによって変化することが知られている。また、砂表面にはpH依存のシラノール基とアルミノール基などがあり、溶液のpHによって表面の荷電状態が変化する。したがって、PAC被覆時のpHに伴う砂表面の荷電状態を調べておくことが必要となる。

図3は、水道水を加えて調整した50mg/l(Alとしては約2.5mg/l)のPAC溶液のpHを2~10に調節した後、砂20gを入れて約2時間接触させた後にゼータ電位を測定した結果である。砂のゼータ電位は、pH4.0~6.0間のPAC溶液中においてのみかなり上昇する結果となった。また、図4は、Sullivanらが6種類のAl核種を仮定し、

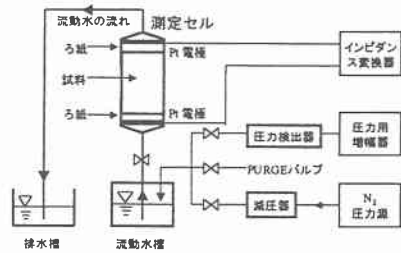


図2 流動電位の測定装置

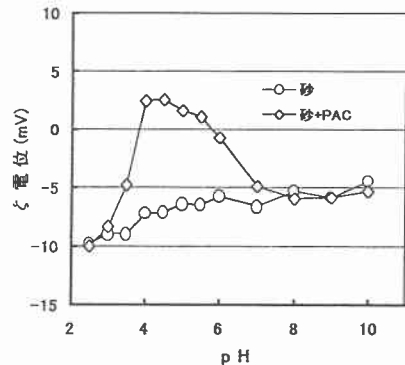


図3 PAC被覆溶液のpHと砂のゼータ電位の動き

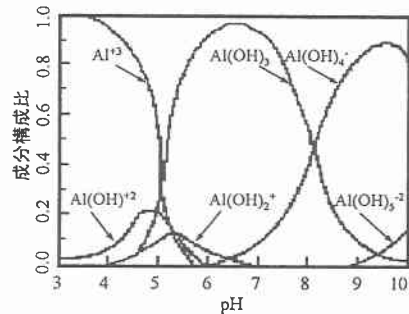


図4 pHに伴うアルミニウム核種の存在比

pHに伴うその存在比を計算した結果である。これを図3のゼータ電位の上昇との関連で見ると、ゼータ電位の改善は $Al(OH)^{+2}$ と $Al(OH)_2^+$ の2核種の存在領域とよく一致している。砂表面のゼータ電位の上昇は正に帯電したAl水和物による影響が大きいと判断されることから、この結果は妥当と考えられる。また、ガラス懸濁液にPACを注入後、pHに伴う懸濁粒子のゼータ電位を測定した今野らの実験結果においても同様に認められる。これらのことから、被覆に使用するPAC溶液のpHとしては、正に帯電しているアルミニウム水和物核種が最も多くなるpH5.0付近を採用することにした。

3. 2 被覆後におけるろ層のAlとゼータ電位の分布

上述の方法によってPACをろ材表面に被覆した際のろ層深さ方向のAl抑留率と抑留量を表1と図5に、その際のゼータ電位の動きを図6に掲げる。最初に、表1のAl抑留率を見ると、PAC溶液の濃度によって多少変化するが、高濃度の溶液を用いた場合ほど高い抑留率となり、PAC濃度20mg/l以上において90%から100%程度となった。また、図5から、ろ層

深さ方向のAl抑留量については、いずれにおいても流れの上流部(下向流被覆の場合はろ層上部、上向流被覆の場合はろ層下部)ほど高い濃度でAlが抑留されている。すなわち、下向流被覆では、ろ層上部の5cm間に約50%が、上向流被覆ではろ層底部の5cm間に約30%のAlが抑留されている。抑留されたAlのうち、砂表面の荷電調節に関わったAlは、砂表面と直接化学的に結合したものと考えられる。そのようなAlと水酸化物フロックとして砂表面や空隙内に捕捉されたAlとを正確に区別することは難しいが、PAC80mg/l溶液で下向流被覆した後、約1分間、ろ層膨張率約50%(流速約120cm/分)で逆洗し、その後、ろ層のAlを分析したところ、ろ層の深さによって多少変動していたが、平均すると抑留Alの約54%が残留していた。

図6の被覆前後におけるろ層のゼータ電位の動きを見ると、被覆前にはろ層上部と底部の砂のゼータ電位はそれぞれ-6.1mV、-3.4mVとなり、上部は下部より3mVほど低かった。この電位の差は、砂のサイズによる鉱物組成の違いによる表面荷電密度や粒径による表面積の差に起因していると推測される。また、PAC被覆によるゼータ電位の改善傾向とその程度については、基本的には上述したAl抑留量に比例した電位の上昇傾向が認められる。すなわち、下向流被覆ではろ層上部が、上向流被覆ではろ層下部の電位上

表1 PAC被覆に伴うろ層深さ別のAl抑留率(%)

下向流被覆					上向流被覆					
ろ層深さ (cm)	PAC 5mg/l	20	40	80	80*	ろ層深さ (cm)	PAC 5mg	20	40	80
0~5	48.5	51.9	57.2	55.0	42.8	0~30	2.6	6.6	14.5	15.6
5~10	10.9	18.2	12.2	15.4	57.7	30~40	4.6	10.1	6.3	10.5
10~20	16.7	11.3	9.2	15.7	73.5	40~50	19.2	21.1	16.2	18.9
20~30	7.5	3.7	7.6	7.4	64.9	50~55	25.2	22.9	21.8	20.4
30~60	1.1	7.2	12.7	8.7	33.3	55~60	29.8	27.9	36.0	28.0
計(%)	83.8	92.2	98.8	102.1	154.4**	計(%)	81.5	88.7	94.8	93.3

*: 被覆されたAl% **: 平均

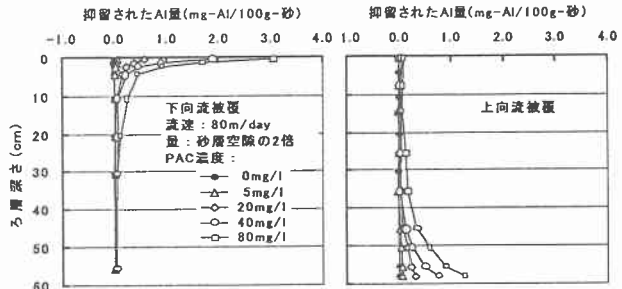


図5 PAC被覆に伴うろ層深さ別のAl抑留分布

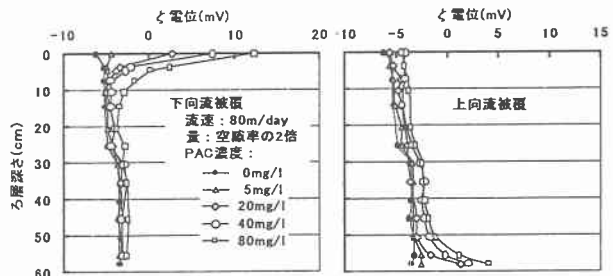


図6 PAC被覆に伴うろ層深さ別の砂のゼータ電位

昇が最も大きい。またその程度は、通過させた PAC 溶液の濃度が高いほど大きく、深い部分まで改善されている。PAC 通水方向に関わらず、PAC5mg/l で被覆した場合を除けば、いずれも上流側のろ層において、ろ材のゼータ電位は負から正に変わっている。

3. 3 ろ過水濁度と濁質の除去傾向

図 7 は、種々の条件におけるろ過の経過に伴う濁度除去率の動きを示している。ろ過水質は、ろ過開始から数分間は被覆時のろ層内水が流出するため、被覆方向によって大きく異なる。すなわち、上向流被覆の場合には、ろ層の下部にフロック化した AI が多量に捕捉されるので、ろ過開始時に AI の流出量が多くなる。それに伴って流出濁度は高くなっている。例えば、上向流被覆時と下向流被覆時の差が最も大きくなった PAC80mg/l の場合には、ろ過開始 1 分間のろ過水平均濁度は、下向流被覆の場合 0.03mg/l であったが、上向流被覆の場合には 1.29mg/l となった。この際の AI 濃度は、それぞれ 0.06mg/l と 3.86mg/l となっており、濁質の

分離効率を高めるためには、PAC の被覆方向、その後におけるろ過方向などが重要となることが分かった。

さらに、図 7 から、PAC を被覆していない場合 (PAC0mg/l) には、除去率は全体的に低いが、ろ過の経過に伴って徐々に上昇している。これは、ろ材表面にカオリン粒子が捕捉されるに伴ってろ材表面が徐々に粗くなり、粒子の捕捉効果が高まったためと考えられる。また、PAC を被覆した場合には、ろ過初期の濁質除去率は高いが、いずれの被覆方向で被覆した場合にも、ろ過時間の経過とともに徐々に低下している。このことは、ろ過初期には、ろ材表面のゼータ電位が負から正に変わっているので、負に帯電しているカオリン粒子を効果的に捕捉する。しかしながら、ろ過が進行し、ろ材の表面がカオリン粒子で被覆されるにつれて、当然のことながら、後続のカオリン粒子の分離効率は低下していく。これらのことから、PAC の被覆による濁質除去率の改善率については、表 2 に示すように、ろ過が進行するにつれて徐々に低下している。しかしながら、PAC20mg/l 以上で被覆した場合には、被覆方向に関わらず、いずれにおいても、ろ過初期には約 30% (流出濁質量基準の改善率では 85~90%)、4 時間平均で約 20% (同じく、流出濁質量基準の改善率では 60%) 程度ろ過水濁度が改善されており、この種の被覆方法がろ過水質の改善に有効であることを立証している。また、今回の実験ではカオリン 1mg/l を注入した原水を対象としたが、さらに低濁な原水を対象としたろ過においては、ろ層の成熟に要する時間が長くなるので、被覆によるろ過水質の改善率はより大きく、より長く続くものと推測される。

3. 4 ろ過の経過に伴う濁質の粒径分布の動き

PAC 被覆の有無に伴う粒径別濁質の除去傾向を図 8 から図 10 に示した。全体的な除去傾向は 7.0 μ m 以上の粒子径を除けば、濁質の除去傾向と類似している。PAC20mg/l 以上で被覆した場合、ろ過初期には 1.0~7.0 μ m の粒子の除去率は 0.5~1.0 μ m 粒子とほぼ同じか、やや高い。しかしながら、ろ過が長くなるにつれて、この傾向は逆転している。また、こうした除去率の差が出るまでの時間は、PAC 被覆時の濃

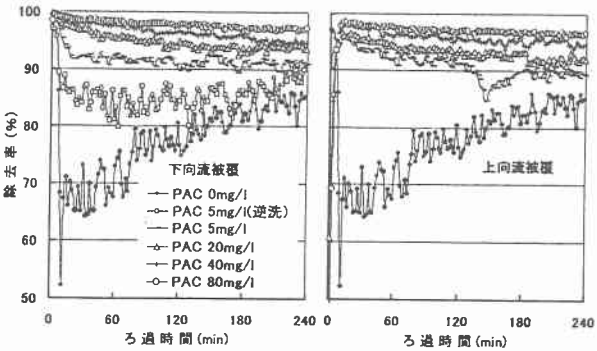


図 7 ろ層の PAC 被覆に伴う濁質除去率の動き

表 2 ろ過時間の経過と濁度除去の改善率(%)

ろ過時間 (min)	PAC 5(mg/l)		20		40		80	
	下向	上向	下向	上向	下向	上向	下向	上向
7~36	25.6	27.4	30.2	28.8	31.1	30.5	31.6	31.0
37~66	21.5	22.2	25.5	24.3	27.4	26.4	28.1	27.4
67~96	16.7	17.4	20.5	19.5	22.4	21.7	23.3	22.8
97~126	13.9	14.3	17.1	16.2	19.2	18.5	20.6	19.8
127~156	11.3	8.0	13.8	12.9	16.0	15.2	17.5	16.8
157~186	8.7	7.2	11.5	10.5	13.6	13.0	15.2	14.8
187~216	7.2	5.9	10.2	8.0	11.1	11.7	13.4	12.9
217~240	6.3	5.1	9.7	7.8	10.4	10.3	12.8	12.2
平均	13.9	13.4	17.3	16.0	18.9	18.4	20.3	19.7

度が高いほど、すなわち、Al 被覆密度が高いだけでなく被覆された砂層厚が大きいほど長くなっている。砂表面の帯電状態が濁質除去の卓越因子となるろ過初期には、砂表面は PAC の被覆によって正に帯電しており、負に帯電している濁質粒子は、表面電荷密度が高いほど選択的に除去され易い。しかしながら、ろ過時間が長くなって抑留濁質表面が後続粒子の抑留の卓越因子になる頃には、既抑留濁質もその後抑留される濁質も負に帯電しているため、表面電荷密度が大きい粒子ほど反発され易くなると考えられる。それゆえ、ろ過の経過に伴う $1.0\sim 7.0\mu\text{m}$ 粒子と $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 粒子の除去率の動きは、前者が後者より強く負に帯電しているためではないかと推測される。また、 $7.0\mu\text{m}$ 以上の径を持つ粒子の除去率がろ材表面の被覆の有無に関わらず最も高いのは、表面電荷密度の影響よりも篩い作用による除去が効いたためと考えられる。このことは、被覆しない場合のろ過結果と PAC 5mg/l で被覆した後に、逆洗で砂層に捕捉されている Al 水酸化物フロックを除去した後のろ過結果とを比較することによって明らかになる。すなわち、これらにおけるろ層空隙率はほぼ同じであるが、PAC で被覆した場合には、先に見たように、表面電位が改善されている。それゆえ、 $0.5\sim 7.0\mu\text{m}$ 粒子の除去は PAC で被覆した場合の方が相当増加しているが、 $7.0\mu\text{m}$ 以上の粒子はほぼ同じである。

表 3 は、ろ過水中の濁質の粒径分布をまとめたものである。まず、原水中の濁質の粒径分布は $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 径が

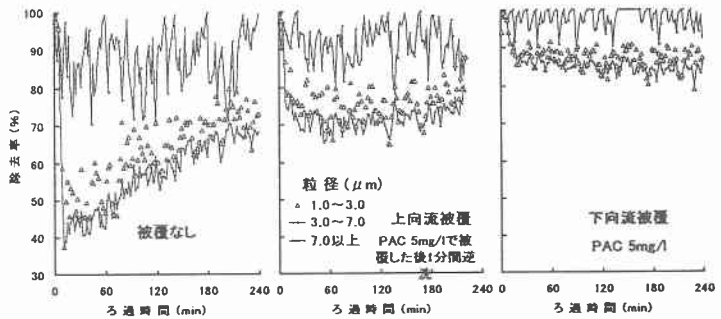


図 8 PAC による被覆と粒径別の除去率 (1)

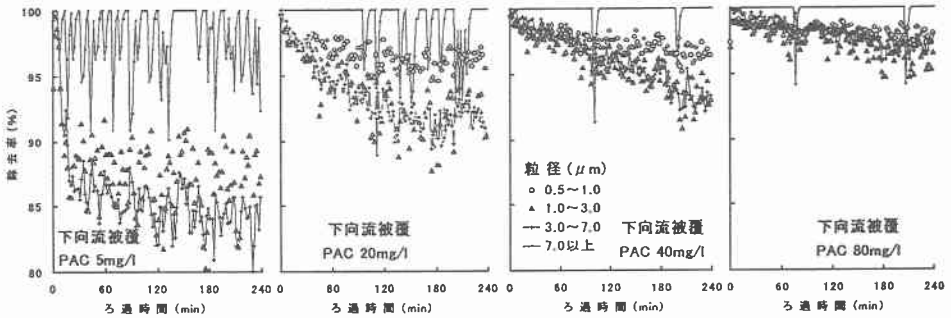


図 9 PAC による被覆と粒径別の除去率 (2)

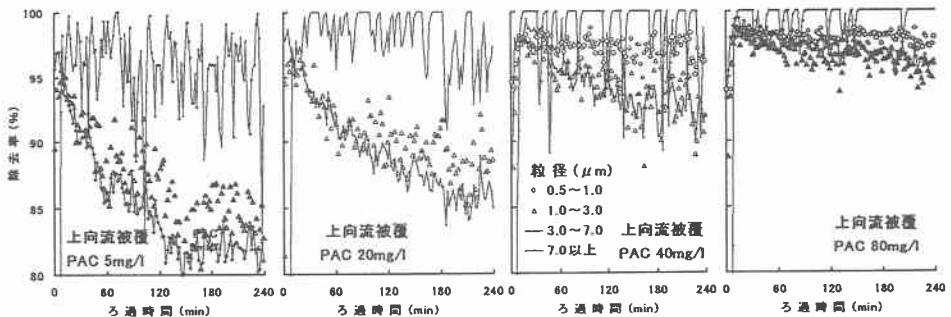


図 10 PAC による被覆と粒径別の除去率 (3)

95.82%、95.82%、1.0~3.0 μm 径および3.0~7.0 μm 径がそれぞれ3.69%と0.48%であった。これらに対し、被覆しなかった場合には、ろ過水中の濁質の粒径分布は、ろ過初期では、0.5~1.0 μm 径が90.38、1.0~3.0 μm 径および3.0~7.0 μm 径がそれぞれ8.57%と1.02%となっており、小さい方の2つの径の粒子割合は原水よりも2倍以上増加している。ろ過が進行しても、この割合はほとんど変わっていない。一方、PACで被覆した場合には、ろ過初期における粒径分布は原水とほぼ同じであるが、ろ過が進行するにつれて0.5

表3 ろ過水濁質の粒径分布(%)

ろ過時間 (min)	PAC 20 (mg/l)			40			80					
	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上				
7~36	94.83	4.73	0.44	0.00	95.58	4.14	0.28	0.00	95.45	4.33	0.22	0.00
37~66	92.61	6.50	0.89	0.00	94.60	4.90	0.51	0.00	95.22	4.45	0.33	0.00
67~96	92.05	6.98	0.97	0.00	93.93	5.49	0.58	0.00	94.75	4.80	0.44	0.00
97~126	91.93	7.07	0.99	0.01	93.05	6.23	0.71	0.01	94.47	4.96	0.57	0.00
127~156	91.33	7.69	0.97	0.01	93.39	5.82	0.79	0.00	93.79	5.56	0.64	0.00
157~186	91.18	7.81	1.01	0.00	92.31	6.81	0.87	0.00	93.54	5.86	0.60	0.00
187~216	91.37	7.53	1.09	0.01	92.21	6.86	0.92	0.00	92.81	6.49	0.70	0.00
217~246	90.71	8.12	1.18	0.00	91.94	7.05	1.01	0.00	92.88	6.46	0.66	0.00
平均	92.00	7.05	0.94	0.00	93.38	5.91	0.71	0.00	94.11	5.36	0.52	0.00

ろ過時間 (min)	PAC 0 (mg/l)			40			80					
	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上	0.5~1.010~3.030~7.070以上				
7~36	90.38	8.57	1.02	0.03	94.80	4.83	0.35	0.02	94.93	4.72	0.35	0.01
37~66	92.11	7.01	0.86	0.01	93.21	6.12	0.65	0.02	93.82	5.70	0.47	0.01
67~96	92.24	6.75	1.00	0.01	92.17	6.90	0.93	0.00	93.42	5.97	0.60	0.00
97~126	91.99	7.13	0.87	0.01	91.65	7.21	1.13	0.01	92.79	6.59	0.63	0.00
127~156	92.69	6.51	0.78	0.01	90.94	7.98	1.07	0.01	92.58	6.64	0.78	0.01
157~186	92.27	6.85	0.87	0.01	90.87	8.03	1.09	0.01	92.22	6.95	0.83	0.00
187~216	92.79	7.21	0.91	0.00	90.11	8.57	1.30	0.01	91.72	7.37	0.90	0.00
217~246	92.06	7.04	0.88	0.00	90.61	8.29	1.09	0.01	91.99	7.23	0.77	0.00
平均	92.60	6.58	0.81	0.01	91.80	7.24	0.95	0.01	92.93	6.40	0.67	0.00

~1.0 μm 径の粒子の割合が減って、1.0~3.0 μm 径および3.0~7.0 μm 径の粒子割合が徐々に増加している。抑留された濁質の荷電はその後の粒子の除去に影響することから、ろ過が進行するにつれて、ろ過水中の粒径分布はろ層を被覆しない場合の分布に徐々に接近している。また、その接近速度は、被覆時のPAC濃度が高いほど遅れている点などは、被覆に伴うろ過メカニズムを示唆する現象として興味深い。

4. 結 論

本論における実験的研究から、以下のような知見が得られた。

- 1) PAC溶液による砂表面のゼータ電位の上昇は、Alの核種中、Al(OH)⁺とAl(OH)₂⁺が多く存在するpH4~6の領域で起こる。
- 2) PAC被覆に伴うAlのろ層内抑留量は、水流の上流部(下向流被覆ではろ層上部、上向流被覆ではろ層下部)に集中した。また、ゼータ電位の改善傾向とその程度については、ろ層におけるAl抑留量に比例して上昇するという相関性の高い傾向が認められた。
- 3) ろ材表面を少量のPACで被覆することによって、ろ層熟成段階における濁質流出を大幅に抑制することが可能であった。
- 4) PAC被覆をしない場合とした場合において、ろ過水中の濁質の粒径分布を比較したところ、ろ材表面の荷電状態は濁質除去に深く関わっており、被覆しない場合には流出し易かった粒子についても、PAC被覆によるろ材表面の電位調節によって除去されている。
- 5) 以上のことを総合すると、ろ材表面のPACによる被覆は、ろ過における濁質分離効率を向上させる上で有効であることが明らかになった。特に、上向流被覆法より下向流被覆法が良好であり、今後、凝集性粒子などを対象にその有効性をより詳細に立証して行きたいと考えている。

< 参 考 文 献 >

- 1) 海老江邦雄：急速ろ過ろ層における抑留濁質の挙動(I)、水道協会雑誌、第493号、pp.25~46、1975
- 2) 海老江邦雄：急速ろ過ろ層における抑留濁質の挙動(II)、水道協会雑誌、第498号、pp.15~37、1976
- 3) A. Amirtharajah：The interface between filtration and backwashing, Wat.Res., Vol.19, No.5, pp.581~588, 1985
- 4) Kelly O. Cranston and Appiah Amirtharajah：Improving the initial effluent quality of a dual-media filter by coagulants in backwash, Journal AWWA, Vol.79, pp.50~63, 1987