

鉄系凝集剤による河川表流水中の濁質・フミン質の凝集沈殿処理

Effectiveness of Iron Based Coagulants in Removing Turbid and Humic Substances in Surface Waters

北見工業大学工学部 フェロー 海老江 邦 雄 (Kunio Ebie)
北見工業大学大学院 学 生 員 東 義 洋 (Yoshihiro Azuma)
北見工業大学工学部 ○学 生 員 山 木 暁 (Satoru Yamaki)
北見工業大学大学院 浅 香 博 則 (Hironori Asaka)

1. ま え が き

わが国では、PAC 等のアルミニウム系凝集剤が伝統的に多用されてきたが、健康上の問題などから、代替凝集剤の開発および選定が急務となっている。それらの中で、鉄シリカ系無機高分子凝集剤（以下、PSI）は、PAC の代替凝集剤のひとつとして期待されている。この凝集剤は、重合ケイ酸溶液中で塩化第二鉄を組み合わせたものである。また、同凝集剤における特徴は、これらに含まれるシリカと鉄の構成モル比を処理対象水質に合わせて変化させることができる。PSI の凝集性に関する研究は数多く報告^{1)~9)}されているが、シリカと鉄の構成モル比が処理性に及ぼす影響については、いまだ十分な検討が行われていないのが現状である。

本論では、寒冷地河川表流水を対象にして、PSI 中のシリカと鉄の構成モル比が濁質およびフミン質の処理性にどのように影響するかについて、広く用いられてきた従来のジャーテスト法に基づいて検討した。その結果、いくつかの知見が得られたのでここに報告する。

2. 実験方法および条件

実験には、北見市広郷浄水場に導水された常呂川表流水を使用した。同水の H9～H11 年度における平均水質を表-1 に示す。同表より、水温は低水温期に 1℃以下まで低下し、フミン質由来の色度が年間を通して高い値で推移している。また、夏期には原水 pH が 9.0 付近まで上昇することもあり、凝集・沈殿処理を行う上で相当難しい原水と考えられる。表-2 は、今回の凝集試験に用いた河川表流水の原水水質を示している。

表-1 常呂川の平均原水水質(H 9～11 年度)

項 目	最高値	最小値	平均値
水 温 (°C)	26.0	0.6	8.4
濁 度 (度)	1820	0.6	13.8
色 度 (度)	2843	1.6	18.0
pH 値 (—)	9.2	6.6	7.4
KMnO4 消費量 (mg/L)	169.9	4.3	12.3
Ca・Mg 等 (mg/L)	52.8	22.5	29.8
鉄 (mg/L)	0.403	0.039	0.108
マンガン (mg/L)	0.028	0.004	0.010

表-2 実験に用いた原水水質 (No.1～No.3)

項 目	No.1	No.2	No.3
濁 度 (度)	16.7	4.71	12.32
色 度 (度)	33.3	9.3	20.2
pH 値 (—)	7.27	7.49	7.45
E260 (ABS/5cm 切)	0.305	0.250	0.452

凝集試験は、広く採用されている従来のジャーテスト法により行った。すなわち、1L ビーカに原水 1L を入れた後に凝集剤を注入し、急速攪拌(回転数:150rpm×5 分間)に続いて緩速攪拌(回転数:40rpm×10 分間)を行った。その後、10 分間静置させ、処理水を採取して水質分析に供した。凝集剤としては、塩化第二鉄と PSI とを使用した。PSI については鉄：シリカのモル比を 1：0.5(以下、PSI-0.5)、1：1(以下、PSI-1)、1：3(以下、PSI-3)、1：5(以下 PSI-5)に調整した 4 種類を、pH 調整剤には硫酸(1+40)と水酸化ナトリウム(0.4w/v%)を用いた。鉄については、1,10-フェナントロリンによる吸光光度法で分析した。フロック粒子のゼータ電位については、ジャーテスト試験終了後の試料水を用い、これを急速攪拌でフロックを破壊した後に顕微鏡電気泳動装置を用い、一定距離を進むフロック粒子の泳動時間からゼータ電位を求めた。

3. 実験結果および考察

3. 1 PSI の最適凝集域

最初に、PSI の最適凝集域について検討した。図-1 に一例として、表-2 中の No.1 を用いた場合における凝集 pH 値に伴う処理水濁度の動きを示した。なお、注入濃度はほぼ最適と推測される 0.08mmol・Fe/L を選定した。同図より、いずれの PSI においても、pH5.0～6.0 で濁度は低く推移しており、この pH 領域において PSI-3 が最も優れた処理性を示している。一方、pH5.0～6.0 を除く pH 領域においては、いずれの PSI を用いた場合にも急激に濁度は上昇し、pH6.0 以上の領域ではシリカの構成モル比が小さい場合ほど、濁度は低くなる傾向にあった。また、pH5.0 以下の領域における処理傾向は pH

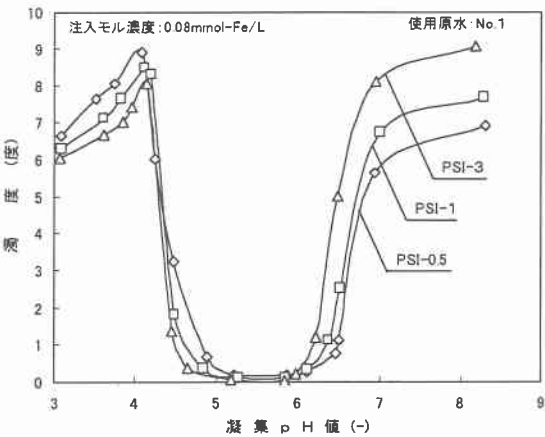


図-1 凝集 pH に伴う処理水濁度の動き

6.0 以上の場合は異なり、シリカの構成モル比が小さい PSI ほど早い段階で濁度が上昇した。これらの結果から、濁質に対する最適凝集域は、いずれのモル比の場合にもほぼ pH5.0～6.0 の範囲内にあったが、最適凝集域を外れた場合における処理性に多少の違いが認められた。最適凝集域は、カオリン模擬原水を用いた既往の実験⁵⁾で指摘している最適凝集域とは僅かに異なっている。その原因としては、今回使用した原水中には濁質の他にフミン質が共存しており、このフミン質が凝集 pH に影響したものと考えられる。

つぎに、図-2 は、試料水の pH 値に伴う処理水色度の動きを示したものである。いずれの PSI においても pH5.0～6.0 の範囲内で色度は低く推移している。また、この pH 領域内では、シリカの構成モル比が最も大きい PSI-3 における色度が最も低く、濁度の場合と同様の傾向が認められた。しかしながら、僅かではあるが、濁度の場合より最適凝集域が狭くなっ

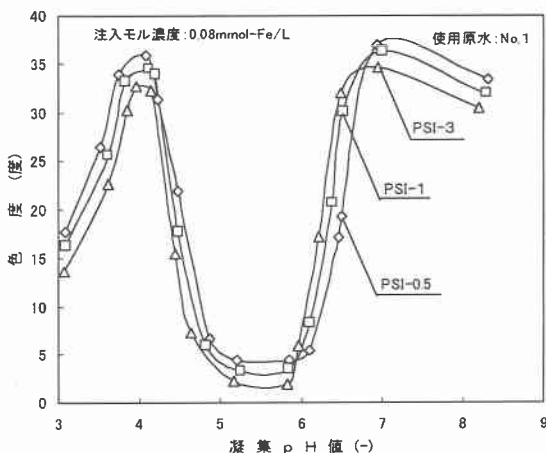


図-2 凝集 pH に伴う処理水色度の動き

ている。pH 4 および pH 7 付近において、原水より処理水のほうが高い色度を示したのは、凝集剤に由来する鉄が残留したためと考えられる。この鉄の残留については、詳しく後述したい。

以上の結果より、PSI の濁質および色度に対する最適凝集域は pH5.0～6.0 の範囲内にあること、シリカの構成モル比の小さい PSI ほど最適凝集域は中性域に移行することが明らかになった。また、同様の実験において、E260 の最適凝集域は、pH4.0～6.0 の範囲内にいることが確認された。

3.2 PSI 中の鉄とシリカの構成モル比と処理性

PSI における鉄とシリカの構成モル比により最適凝集域が異なることは前述した。ここでは、PSI 中の鉄とシリカの構成モル比が処理性に与える影響をより明確にする目的で、重合ケイ酸を含まない塩化第二鉄(以下、PSI-0)の処理性を含めて検討した。凝集剤としては PSI-0、0.5、1、3、5 の 5 種類とし、凝集 pH は前述した最適凝集域内における pH5.5 とした。また、原水としては表-2 中の No.2 を用い、凝集剤の注入濃度としては 0.09mmol・Fe/L を採用した。

図-3 は、シリカの構成モル比が異なる PSI における処理水中の濁度と色度の動きを示している。同図から、PSI 中のシリカの構成モル比が高いほど濁度は低くなる傾向を示し、PSI-0 と PSI-5 の両者を比較すると、後者は前者よりも 94.7% も濁度の除去性が改善されている。また、PSI-0 について凝集

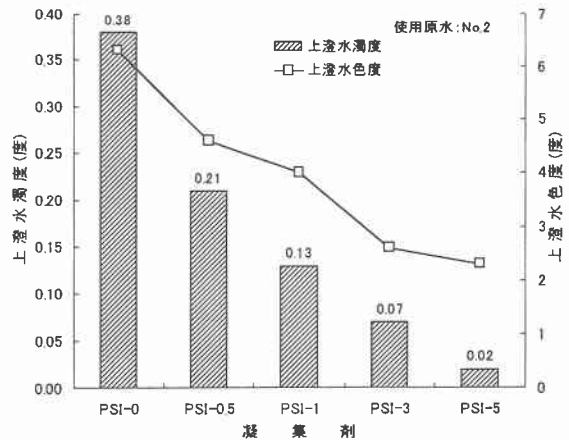


図-3 PSI 中のシリカ構成モル比と処理性

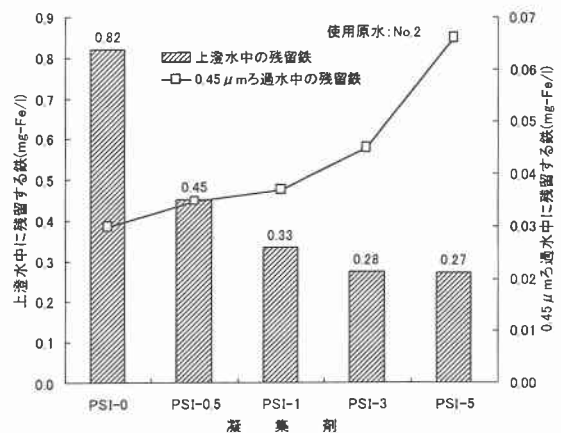


図-4 PSI 中のシリカ構成モル比と処理性

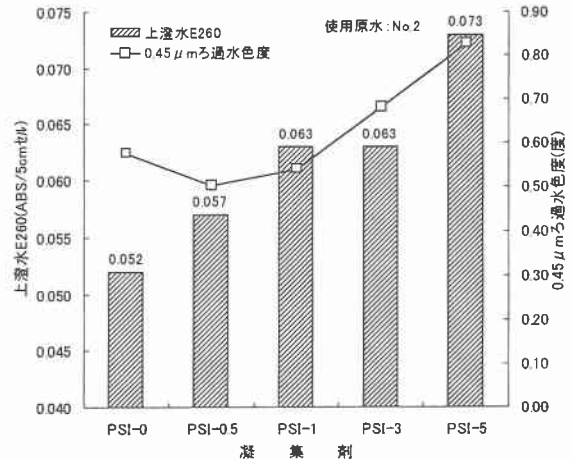


図-5 PSI 中のシリカ構成モル比と処理性

ならびにフロック形成を観察した結果、形成されたフロックの大半は非常に沈降性が悪く、静置後の処理水中にも多くのフロックが残留していた。他方、シリカの構成モル比が大きくなるほどフロック径は大きくなり、非常に沈降速度の速いフロックが形成された。また、色度と濁度の低下傾向には非常に高い相関があり、シリカの構成モル比が高いほど色度も低くなる傾向を示した。PSI-0 と PSI-5 の両者を比較すると、前者に対して後者は 63.5% も色度の除去性が改善されている。よって、濁度および色度除去に関しては、シリカの構成モル比が高い PSI ほど優れていることがわかった。

図-4 は、シリカの構成モル比が異なる PSI における処理水中の鉄濃度と 0.45 μm メンブタンフィルターろ過水中の鉄

濃度を示している。同図において、最も処理水中に鉄が多かったのはPSI-0の場合であったが、シリカの構成モル比が大きくなるに伴い処理水中の鉄濃度は低下する傾向を示した。また、先に図-3で述べた濁度および色度の動きと非常に高い相関を示したことから、処理水中の色度の大半は凝集剤に由来する鉄であることが推測される。よって、シリカの構成モル比が大きいPSIを用いることにより、凝集剤に由来する鉄の残留を低く抑えることが出来ると考えられる。さらに、 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルター過水中に含まれる鉄については、処理水中の鉄の傾向とは異なり、シリカの構成モル比が高いPSIほど高い濃度で存在することが明らかとなった。PSI中のケイ酸は、大半が重合ケイ酸であるが、ケイ酸モノマーの形態のものも一部ある。したがって、凝集剤中のケイ酸モノマーと鉄イオンが反応して生成された $0.45\mu\text{m}$ 以下のシリカ鉄コロイドがろ過水に検出されたためと考えられる。しかしながら、残存する濃度としては、処理水中に残留する鉄濃度と比較しても1/10程度と低く、極めて低濃度であった。

図-5は、PSIのモル比に伴う処理水中のE260と $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルター過水の色度を示している。同図における両者は、先に示した図-3の濁度および色度の場合と全く異なる傾向を示している。すなわち、重合ケイ酸を含まないPSI-0において最も低い値を示し、シリカの構成モル比が高くなるに伴い残留濃度が高くなっている。この原因は、PSIの主成分である塩化第二鉄はフミン質に対して強い荷電中和能力を発揮するが、アニオン性である重合ケイ酸が高い濃度で共存する場合には、フミン質に対する塩化第二鉄の荷電中和能力が減少し、相対的にE260の除去性が低下したためと考えられる。

3.3 PSI中のシリカ濃度と処理性

PSI中のシリカの構成モル比が大きくなると、処理水中の濁度および色度の除去性は向上し、逆にE260の除去性は低下することは前述した。ここでは、PSI中のシリカ濃度に伴う処理性に着目した。なお、原水としては表-2中のNo.1を用いた。

図-6に示した処理水の濁度は、いずれの鉄注入濃度に対してもシリカ濃度が増加することに伴い低下する傾向を示している。しかしながら、鉄の注入濃度が 0.07mmol-Fe/L の場合には、シリカ濃度を 8.0mg-Si/L 以上としても処理水濁度は改善

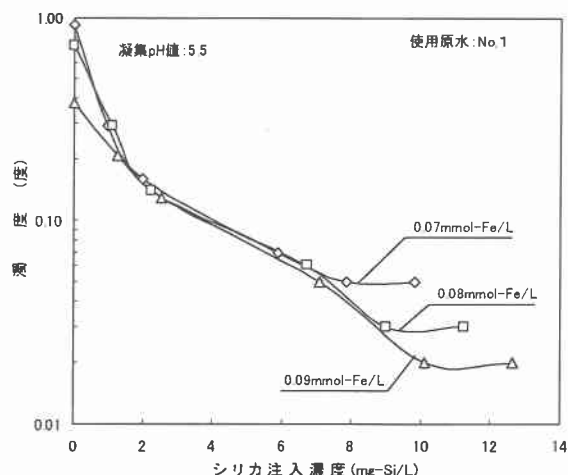


図-6 シリカ濃度に伴う濁度の動き

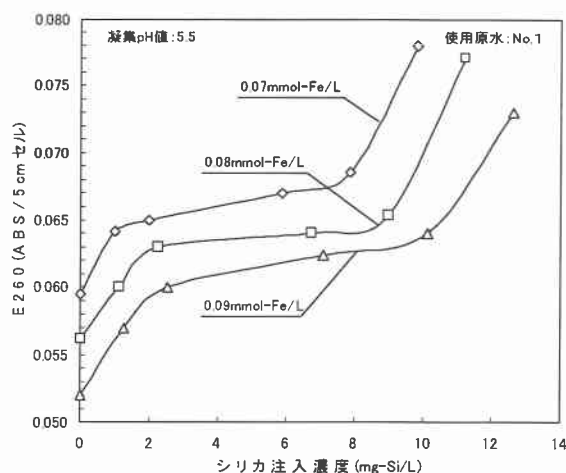


図-7 シリカ濃度に伴うE260の動き

されていない。それに比べ、鉄の注入濃度が 0.08mmol-Fe/L の場合には、シリカ濃度が 8.0mg-Si/L 以上でも処理水濁度はさらに低下した。このことは、シリカ濃度、すなわち、重合ケイ酸濃度を増加させて濁度除去効果を向上させることは、重合ケイ酸を荷電中和させるのに必要な塩化第二鉄濃度を増加させることを示唆している。

図-7のE260については、いずれの鉄の注入濃度であっても、シリカの注入濃度が増加するほどE260の残存割合が大きくなった。また、鉄の注入濃度が高いほどその割合は低くなった。

3.4 処理後の残留色度成分の粒径分布とゼータ電位

図-8、9は、PSI-3と塩化第二鉄で処理した水を孔径 0.45 、 1.0 、 5.0 、 $10\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、ろ過水の色度と注入モル濃度との関係を示している。この場合の原水としては、表-2中のNo.3を用いた。

まず、図-8のPSI-3における残留色度成分の粒径分布についてみると、 0.04 および 0.06mmol-Fe/L では $0.45\mu\text{m}$ 以上の色度成分粒子が増加している。これは凝集剤中の鉄に由来する色度が大半を占め、凝集およびフロック形成が十分に進行しなかったことを意味している。しかしながら、 0.08mmol-Fe/L ではいずれの粒径の色度成分粒子も低下し、中間粒子($0.45\sim 10\mu\text{m}$)および溶解性色度成分($0.45\mu\text{m}$ 以下)の占める

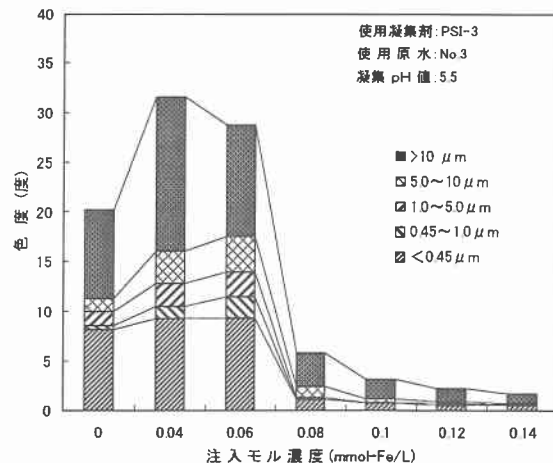


図-8 注入濃度に伴う残留色度の粒径分布の動き

割合が小さくなる。0.08mmol-Fe/L以上では、残留する各粒径の色度成分粒子の動きは緩慢に推移している。

図-9の塩化第二鉄を用いた場合には、PSI-3の場合とは異なり、0.04および0.06mmol-Fe/Lでは10 μ m以下の色度成分粒子が増加し、特に0.45 μ m以下の粒子による色度上昇が顕著である。これは、凝集剤由来の残留鉄によるものと判断される。また、0.10mmol-Fe/L以上においては、注入濃度の増加に伴う各粒径の色度成分粒子は僅かに減少しているものの、10 μ m以上の色度成分粒子の残留量には殆ど変化が認められなかった。これは、塩化第二鉄で形成されたフロック径は非常に小さく、沈降性が悪いことを示しており、残留した10 μ m以上の色度成分の大半は凝集剤由来の鉄であることが明らかとなった。

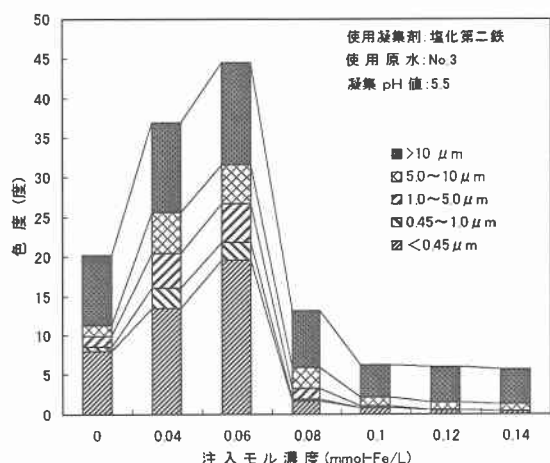


図-9 注入濃度に伴う残留色度の粒径分布

つぎに、図-8および9において形成されたフロックのゼータ電位の動きを図-10に示す。塩化第二鉄およびPSI-3のいずれを用いた場合にも注入濃度の増加に伴ってフロックのゼータ電位は上昇するが、前者は後者よりゼータ電位を大きく上昇させることが分かった。この原因としては、PSI-3中の鉄塩は、濁度および色度成分だけでなく、凝集剤を構成する重合ケイ酸の荷電中和にも消費されたためと考えられる。いずれの凝集剤においても処理性が良好となった0.08mmol-Fe/Lにおけるフロックのゼータ電位は、PSI-3が-17mV付近、塩化第二鉄が-16mV付近であった。

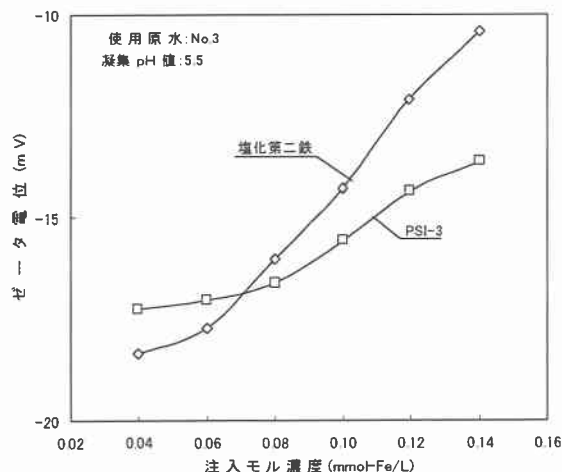


図-10 注入濃度に伴うゼータ電位の動き

4. ま と め

本論では、河川表流水を対象にして、PSI中のシリカと鉄の構成モル比が処理性に与える影響について検討を行い、次のような諸知見を得た。

- 1) PSIによる濁度および色度除去の最適凝集域はpH5.0~6.0、E260についてはpH4.0~6.0であった。また、シリカの構成モル比が小さいほど最適凝集域は中性域に移行した。
- 2) シリカの構成モル比が高いPSIを用いた場合ほど、濁度および凝集剤に由来する色度の上昇を低く抑えることができ、併せて、凝集剤由来の鉄の残留割合も低くなった。
- 3) E260については、シリカの構成モル比が低いPSIを用いた場合ほど効果的に除去することができた。
- 4) PSI-3および塩化第二鉄を用いた場合には、最適な注入条件で凝集沈澱処理を行うことにより、0.45 μ m以下の色度成分粒子を効果的に除去することが出来た。また、塩化第二鉄を用いた場合には、最適な注入条件においても、PSI-3を用いた場合よりも10 μ m以上の色度成分粒子の残留割合が大きくなった。
- 5) PSI-3はゼータ電位が-17mV以上の濁質粒子、塩化第二鉄は同-16mV以上の濁質粒子に対して、良好な処理性を示した。

以上、PSIに含まれる鉄とシリカの構成モル比は、濁質およびフミン質等の処理性に大きく影響することを明らかにした。今回は、凝集沈澱のみによる処理評価であったが、その後に配置される砂ろ過池の処理性を含めて、適正な鉄とシリカの構成比を決定することが必要と考えられる。

5. あと が き

一連の実験に協力いただいた北見市広郷浄水場の高畑征夫係長および萩下隆係長に感謝の意を表す。

【 文 献 】

- 1) T.Hasegawa et.al: International Conference on Water & Wastewater., A New Inorganic Polymer Coagulation
- 2) T.Hasegawa et.al: Water Nogoya 89 ASPAC IWSA., New polysilicic acid coagulation and their properties
- 3) 長谷川孝雄、鬼塚卓也ら：第39回全国水道研究発表会講演集、pp.107~109
- 4) 長谷川孝雄、鬼塚卓也ら：第40回全国水道研究発表会講演集、pp.90~92
- 5) 長谷川孝雄、鬼塚卓也ら：第41回全国水道研究発表会講演集、pp.287~289
- 6) 横山正一郎、長谷川孝雄ら：第25回水質汚濁学会講演集、pp.214~215
- 7) 石橋多聞ら：用排水管理業書No.3、凝集沈澱、工学図書
- 8) 海老江邦雄、李富生ら：環境工学研究論文集、第32巻、pp.9~18、1995.
- 9) 海老江邦雄、天野重己：水道協会雑誌、第59巻、第4号、第667号、pp.2-9、1990.