

凝集沈澱によるフミン質の処理性向上に関する基礎的検討

Basic Study on Enhancing the Treatability of Humic Substances
by Coagulation and Sedimentation

北見工業大学 フェロー 海老江 邦 雄 (Kunio Ebie)
 同上 学生員 ○田 村 繁 生 (Shigeo Tamura)
 同上 学生員 木 村 大 介 (Daisuke Kimura)
 同上 川 口 倫 由 (Toshiyuki Kawaguchi)
 同上 学生員 安 藤 直 哉 (Naoya Ando)

1 ま え が き

急速ろ過システムにおける代表的な処理対象物質は、色度成分及び濁度成分である。凝集沈澱による濁度成分の処理に関して、著者らは、動的集塊化現象の解明、急速攪拌強度の適正化による処理性改善¹⁾などの研究成果を報告している。しかしながら、色度成分については、最適凝集pH域が濁質と異なっていること、形成されるフロックは濁質由来のフロックより低密で脆弱であることなど²⁾から、沈澱及びろ過による処理性は一般に濁質に比べて低いようである。更に、ろ過池を通過したフミン質の一部は、塩素消毒によってトリハロメタン生成につながるなどから、その成分の処理性向上は浄水処理分野における重要な課題である。

北海道を始め、我が国には泥炭土壌が広く分布しており、フミン質を高濃度で含む河川が多い。また、フミン質の処理には、従来、凝集剤を多量に注入してスウィープ凝集に頼る方法が採用されてきた。しかしながら、これまでの方法では残留する凝集剤量が多くなるために、ろ過抵抗が大きい、即ち、ろ過継続時間が短くなることほか、発生汚泥量が増加することで深刻な最終処分の問題を引き起こしている。

本論では、フミン質の基本的な凝集沈澱処理性を明らかにした後、濁質処理の場合と同様に、急速攪拌強度の上昇がフミン質の処理性改善に有効であるか、また粒子カウンタを用いて集塊化現象の進行過程について検討した。それらの実験で得た知見を以下に報告する。

2 実 験

1) 実験条件及び実験装置

原水には本学水道水を膜ろ過したものを使用した。また、水温 20±1℃に調整した原水に、フミン質原液（濃

度=2518mg/l)を加えてその濃度を 0.43mg/l(≒色度 10 度)に調整したものを試料水とした。なお、フミン質原液については、1N-NaOH 中に市販のフミン酸（和光純薬）を所定量を加えて一昼夜 60 度に加熱攪拌した後、ろ紙でろ過したものである。凝集剤としては、アルミニウム系の PAC (Al₂O₃ 含有率 10.5%、化学式 [Al₂(OH)_nCl_{6-n}]_m、ここで、1≤n≤5、m≤10)を、pH 調整剤としては 0.1N-NaOH 及び 0.1N-HCl を使用した。

凝集沈澱実験においては、試料水の pH (4.5~7.5) を調整した後、所定量 (0~75mg/l) の PAC を注入し、所定の急速・緩速で攪拌 (G_R 値 150~1,500、T_R 値 5min、G_S 値 20sec⁻¹、T_S 値 20min) を行った後、20 分間静置した。

それらの実験には、図 1 に示す矩形水槽及び攪拌機、粒子カウンタ（富士電機システムズ製：ZVM 型）³⁾⁴⁾、ポンプ及びデータ記録用 PC で構成される回分式凝集実験装置を用いた。この装置の最大の特徴は、通常のジャーテスターでは出すことのできない大きな G 値 (3,900sec⁻¹ 程度)を出すことができる点にある。なお、実験に採用した攪拌強度 G 値 (sec⁻¹) については、(1) 式から算出した。

$$G = \sqrt{\frac{C \cdot v^3 \cdot \sum(B \cdot H)}{2 \cdot \gamma \cdot V}} \quad \cdots (1)$$

ここで、C:攪拌係数 (1.5 を採用)、B:攪拌翼幅 (m)、H:攪拌翼高さ (m)、v:攪拌翼の周辺速度 (m/sec)、γ:動粘性係数 (m²/sec)、V:攪拌槽の容量 (m³) である。

凝集沈澱終了後に試料水を採取し、色度、濁度、STR 及びろ過水色度 (φ0.45 μm のメンブランフィルターでろ過)を測定した。また、集塊化現象の進行過程を把握することを目的に凝集実験を行った。すなわち、所定の急速攪拌強度のもとで所定量の凝集剤を試料水に注入し、その直後から試料水中の粒子の径別の個数濃度 (測定径 1~3、3~7、7~10、10~15、15~20、20~30 及び >30 μm の 7 つの径の領域)の経時変化を 60 及び 120 分経過するまで 10 秒間隔で測定した。

2) STR の算出方法

STR については、写真 1 に示す吸引ろ過装置を用いて、試料水

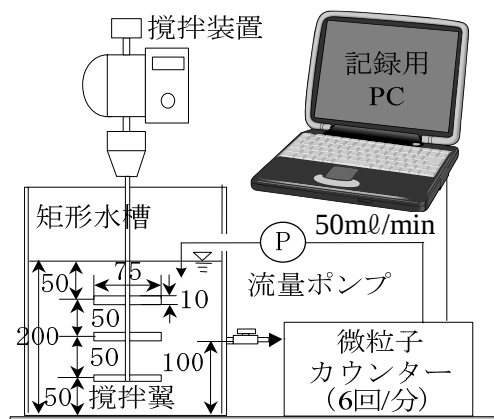


図 1 回分式凝集実験装置の構成図 (mm)

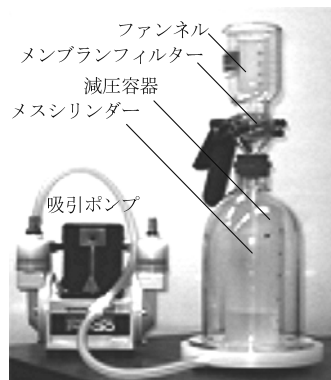


写真 1 吸引ろ過装置

500ml及びそれと同温で等量の蒸留水を吸引するに要した時間を、つぎの式(2)に代入して算出した。STRとは、試料水に残留する凝集剤量に起因するろ過抵抗の大きさを間接的に表し、凝集沈澱の処理性を評価する有効な指標である。

$$STR = \frac{\text{試料水 500mlの吸引時間(sec)}}{\text{蒸留水 500mlの吸引時間(sec)}} \quad \cdots (2)$$

3 実験結果及び考察

1) PAC 注入率の上昇に伴うフミン質の処理性

図2は、PAC 注入率0から75mg/ℓへと上昇させた場合の凝集沈澱処理性を凝集pHをパラメーターとして示したものである。PAC 注入率0mg/ℓの場合には、沈澱処理水の色度とそれをろ過した処理水の色度との差は僅か1.2度(10.3度-9.1度)であった。また、そのときのSTRはほぼ1.0であるから、殆どのフミン質は処理されずに残っていたことになる。それに対して、PAC を注入した場合には、いずれのpHにおいても、フミン質の凝集・集塊化が進行し、ろ過水色度は低下している。すなわち、高いpH域(6.0~7.5)における処理性はPAC 注入率の上昇に比例しているが、低いpH域(4.5~5.5)ではPAC 注入率30及び50mg/ℓ辺りで処理性が最も低下(色度はピーク値)している。STRの動きを見ると、高いpH域ではPAC 注入率の上昇に伴い低下しているが、低いpH域の値は極めて高い値である。いずれにしても、それらの沈澱処理水水質は、pH6.5辺りで最良の処理性を示している。

ろ過水色度の動きを見ると、沈澱処理水の傾向と大きく異なり、いずれのpHにおいてもPAC 注入率の上昇に伴って、またpHが低いほど低下している。したがって、ろ過水水質はpH4.5において最も良好となった。しかしながら、pH4.5とpH6.5とにおける処理性の差は僅かであることから、形成されたフロックのSTRを低下させる方法が明らかになれば、凝集pHとして6.5付近の採用が望ましい。いずれにしても、pHが低くなるにつれて析出した凝集剤粒子の径が小さくなり、フミン質を捕捉する表面積が増加したことが処理性向上につながったのであろう。

表1は、ろ過水色度の処理性が最低及び最高になった

pH4.5及び6.5のもとで、PAC 注入率の上昇に伴うSTR及びろ過水色度の動きを示している。pH6.5の場合、PAC 注入率を上昇させて行くと、STRの上昇を抑えつつろ過水色度をpH4.5とほぼ同程度にまで低下させ得る。しかしながら、STRはその値が最も下がったPAC 注入率30mg/ℓにおいてもいまだに3.5と高い値である。濁質処理の場合には、 G_R 値を適正值まで上昇させることによって、同様に、凝集剤析出物は小さくなって総表面積が増加するとともに、微フロック密度もまた上昇した。そこで、つぎに色度成分の処理性改善を目的に G_R 値を上昇させる方法の適用を試みることにした。

表1 PAC 注入率の上昇に伴う沈澱水のSTR及びろ過水色度

PAC (mg/ℓ)	STR (-)		ろ過水色度 (度)	
	pH4.5	pH6.5	pH4.5	pH6.5
10	4.8	6.2	0.7	1.0
20	8.1 69.5	4.2 (32.5)	0.5 (20.0)	0.8 (19.3)
30	19.0 295.6	3.5 (43.3)	0.4 (35.6)	0.7 (35.0)
50	38.0 693.5	3.6 (42.8)	0.3 (48.5)	0.5 (50.1)

注) カッコ内及び下線はPAC10mg/ℓの水質を基準とした低下及び上昇率を示す

2) G_R 値の上昇に伴うフミン質の処理性

図3は、PAC 注入率を20mg/ℓと固定し、 G_R 値を上昇させた場合の凝集沈澱後の処理性をpHをパラメーターとして示している。いずれの水質項目についても、またいずれのpHにおいても、 G_R 値を150sec⁻¹から上昇させていくと低下し、濁質処理の場合と同様に、濁度は G_R 値450sec⁻¹で、また色度、STR及びろ過水色度は、それよりも高い G_R 値750sec⁻¹で最低となった。しかしながら、全体的に沈澱処理水水質の変動に対しては、 G_R 値よりもpHの寄与が大きいためであり、特に低pH域においては、 G_R 値の上昇による変動幅は小さい。それらの中で G_R 値の寄与が一番大きいろ過水色度においては、いずれのpHにおいても、 G_R 値の上昇による処理性の改善効果が現れており、上述

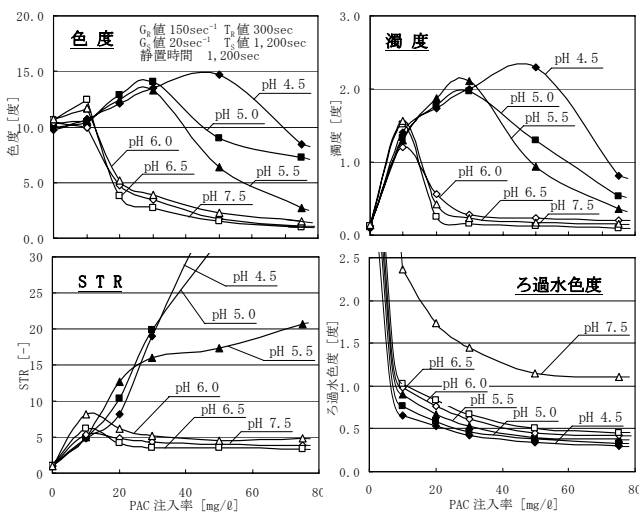


図2 PAC 注入率の上昇に伴うフミン質の処理性

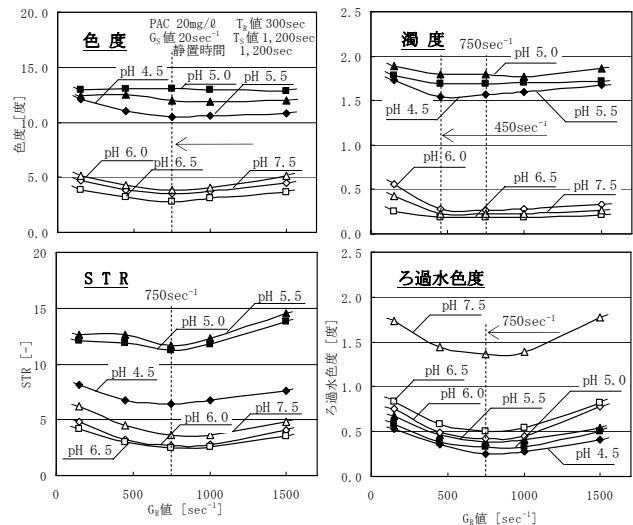


図3 G_R 値の上昇に伴うフミン質の処理性

のように、 G_R 値 750sec^{-1} で最も低いろ過水色度になった。

表 2 は、PAC 注入率 20 及び $50\text{mg}/\ell$ において、 G_R 値を上昇させた場合の pH4.5 と 6.5 とにおける処理性をまとめたものである。pH6.5 において、 G_R 値が 150sec^{-1} で、PAC 注入率が $50\text{mg}/\ell$ のろ過水色度と 750sec^{-1} で $20\text{mg}/\ell$ の場合のろ過水色度とを比較すると、処理性は 38.2、39.8% とほぼ同等であったが、STR の処理性は 15.2、40.6% となっており、 G_R 値の上昇による処理性改善が表れている。これは、 G_R 値の上昇によって凝集剤析出物の小径化による表面積の増加及び微フロックの高密度化が進んで沈澱処

表 2 PAC 注入率と G_R 値の上昇とによる処理性の比較

PAC (mg/ℓ)	G_R 値 (sec^{-1})	STR (-)		ろ過水色度 (度)	
		pH4.5	pH6.5	pH4.5	pH6.5
20	150	8.1	4.2	0.5	0.8
		38.0 <u>368.2</u>	3.6 (15.2)	0.3 (35.6)	0.5 (38.2)
20	450	6.7 (17.6)	3.0 (27.7)	0.4 (33.0)	0.6 (29.3)
	750	6.4 (21.2)	2.5 (40.6)	0.3 (51.3)	0.5 (39.8)
	1000	6.7 (16.9)	2.5 (39.4)	0.3 (48.3)	0.5 (34.9)

注) カッコ内及び下線は PAC $20\text{mg}/\ell$ ・ G_R 値 150sec^{-1} の水質を基準とした低下及び上昇率を示す

理性が高まったものであろう。

G_R 値 150 から 750sec^{-1} への上昇によって、フミン質粒子及びろ過に大きな影響を与える STR は大幅に改善されている。しかしながら、本節の実験結果では、いまだ望ましいとされている STR2.0 以下にはなっていない。前節の結果を踏まえると、PAC 注入率の上昇及び G_R 値の上昇の併用によって、更なる STR 及びろ過水色度の改善を図ることが可能であろう。

3) 急速攪拌時間の経過に伴う粒子個数濃度の動き

急速攪拌強度 (比較的に弱い G_R 値 150 及び前節で最適となった G_R 値 750sec^{-1}) 及び 3 つの pH (4.5、6.0、7.5) でフミン質の凝集・集塊化実験を行った。

図 4 及び表 3 は、それらの実験結果を示している。始めに、前節までにおいて採用した T_R 値 5min における最低の pH4.5 における粒子個数濃度は、 G_R 値 150sec^{-1} の場合、いずれも、凝集剤注入直後と変わらずほぼ平衡状態である。それらの中で、径 $1\sim3\mu\text{m}$ の個数濃度は PAC 注入時からほぼ変わらず $3,200\sim3,300$ 個程度である。同様の状況を pH6.0 で見ると、PAC 注入後に一旦減少していた粒子数が急上昇に転じ、ピーク辺りで 6,400 個、更に pH7.5 の場合には、ピークから減少し安定化に達する途中の 4,200 個辺りであった。

ろ過水色度が良好であった G_R 値 750sec^{-1} の場合には、

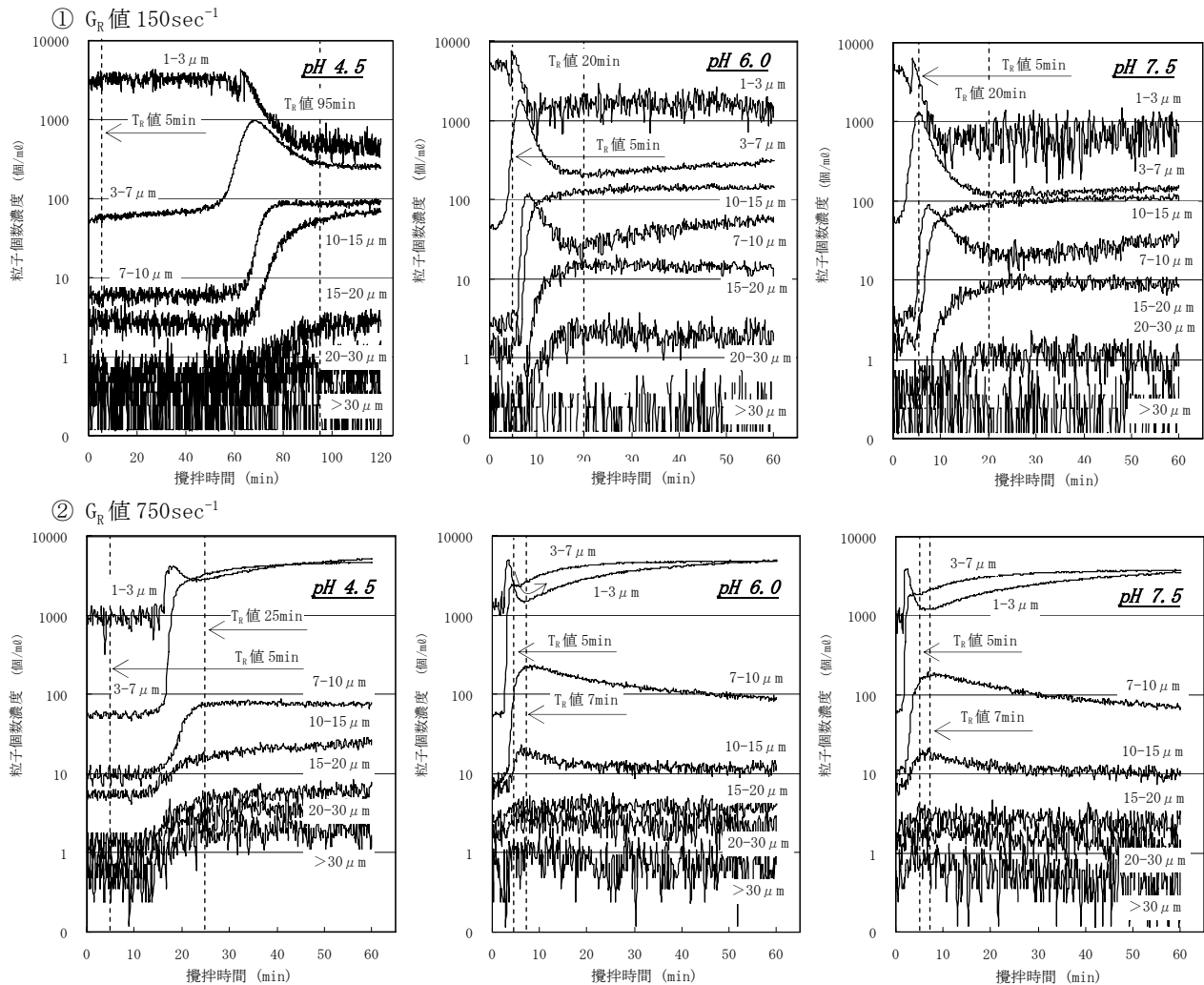


図 4 ① G_R 値 150 及び② 750sec^{-1} におけるフミン質粒子の集塊化挙動

表3 各測定時間における粒径別個数濃度 (個/ml)

G _R 値 (sec ⁻¹)	粒子径 (μm)	pH 4.5	pH 6.0	pH 7.5
		0min→5min→安定時	0min→5min→安定時	0min→5min→安定時
150	1~3	3296→3235→613	4004→6392→1357	3971→4244→570
	3~7	52.4→58.9→284	52.6→754→209	81.1→1211→122
	7~10	5.9→5.3→85.6	5.5→3.9→26.1	7.1→9.1→24.4
	10~15	2.9→2.9→53.7	3.2→1.8→124	3.4→1.9→88.8
750	1~3	958→955→2853	1349→1901→1518	974→1308→1225
	3~7	54.5→54.9→3299	55.9→2327→2671	63.2→1900→2079
	7~10	9.4→9.9→72.9	7.7→147→224	10.8→147→179
	10~15	5.4→5.3→15.9	6.7→15.5→17.9	7.0→16.6→19.7

pH4.5ではPAC注入直後とほぼ変わらないものの、pH6.0及び7.5では、ピークから最小値に達するまでの中間及び直前付近となっている。また、1~3μmの個数は、pH4.5を除いて、pH6.0では1,900個、pH7.5では1300個となり、凝集剤注入直後より増加している。それは、G_R値の上昇によって、集塊化の開始及び進行時間が短くなったと同時に、凝集剤析出物の小径化による表面積の増加によって、径1μm以下であったフミン質及び微フロックが、1μm以上の計測可能な微フロックへと集塊化したためであろう。また、沈澱やろ過による除去が容易な径7~10μm及びそれを超える大きな径の粒子数が大幅に増加している。しかしながら、いずれのG_R値及びpHにおいても、径1~3μmの粒子の集塊化はいまだ安定化領域に入っていない。

各条件における集塊化が安定するまでの時間に着目すると、G_R値150sec⁻¹の場合には、pH4.5、6.0及び7.5では95、20及び20minとなり、前述のT_R値5minより4倍以上の長い時間が必要となる。しかしながら、G_R値を750sec⁻¹に上昇させると、その時間は25、7.5及び7minへと大幅に短くなっている。また、その時間における径1~3μmの粒子個数濃度をPAC注入直後と比べると、G_R値150sec⁻¹の場合、pH4.5、6.0及び7.5で600(81.4%)、1400(66.1%)及び600(85.7%)に減少し、750sec⁻¹では2900(198.0%)、1500(12.5%)及び1200(25.8%)に上昇している。これは、G_R値150sec⁻¹の場合には、攪拌強度が小さいため、径1μm以下から1~7μm以上に推移する粒子数が少ないこと、及び750sec⁻¹の場合、強い攪拌のために集塊化する粒子数が多くなっている。特に3~7μmの粒子が大幅に増加した。

前節までに採用した測定時間T_R値5minの場合には、いずれの径の粒子個数も変動がなく、集塊化が安定するまでの時間が最も遅いpH4.5で、最良のろ過水色度を示した。これは、凝集剤注入直後から径1~3μm及びそれ以上の粒子個数が平衡状態のときに、pH6.0及び7.5よりもフミン質の集塊化が進行するが、T_R値5minでは、その集塊物の径が小さくて沈澱で処理することが難しく、ろ過に大きな負担をかける浮遊性集塊物になっているためと考えることができる。

4 ま と め

- 1) 比較的弱い攪拌 (G_R値150sec⁻¹) のもとでは、PAC注入率を上昇させることによって、いずれのpHに

おいても、ろ過水色度の低下を図ることができ、pH4.5で最良の結果となった。しかしながら、沈澱水の色度、濁度及びSTRは悪く、特にSTRは非常に高い値を示したことから、沈澱処理性が最も高かったpH6.5のもとでPAC注入率を上昇させてフミン質の処理を図ることが良好と考える。しかしながら、残留凝集剤量や発生汚泥量の増加などの問題が随伴して起こる。

- 2) 濁質の凝集沈澱処理の改善に有効であったG_R値の上昇は、フミン質が対象の場合、僅かな改善効果しか現れなかった。比較的大きな改善効果が確認できたろ過水色度の場合、最適G_R値は750sec⁻¹であった。また、PAC注入率とG_R値の上昇とを併用することによって、STR及びろ過水色度の更なる低下が可能であろう。
- 3) フミン質の集塊化にとって、T_R値5minは短すぎる。即ち、T_R値5minは、比較的弱いG_R値150sec⁻¹の場合、測定可能な最小粒径1~3μmの集塊化が開始する直前、または進行の前半部分に対応しており、安定化までには程遠い。G_R値750sec⁻¹の場合にも、T_R値5minはいまだ安定化領域までには至っていない。しかしながら、G_R値を上昇させることで、その集塊化の開始、進行及び安定化開始時間を短縮化させることはできよう。
- 4) 安定化開始時まで急速攪拌を行えば、沈澱及びろ過で容易に処理可能なフミン質フロックが増加した。また、低いpHでは、フミン質の集塊化が遅いため、T_R値5minでは沈澱処理が難しく、残留してろ過に大きな負担をかけることとなる。

【 参 考 文 献 】

- 1) 海老江 邦雄・東 義洋・山木 暁：凝集沈澱の処理性改善に関する基礎的研究 -G_R値の上昇による濁度とSTIの低減化-、水道協会雑誌、第816号、pp.11~21、2002年
- 2) Brian A. Dempsey: The Coagulation of Humic Substances by means of Aluminum Salt, Jour. AWWA, Vol. 76, No. 4, pp. 141~150、1984年
- 3) 海老江 邦雄・一戸 正憲・山口 太秀・川口 倫由：急速攪拌が沈澱処理水に残留する粒子数に及ぼす影響、第56回全国水道研究発表会講演集、pp.124~125、2005年
- 4) 松井 佳彦・小川 和延・丹保 憲仁：PDAと微粒子カウンタを用いた最適急速攪拌条件に関する研究、水道協会雑誌、第715号、pp.42~49、1994年