



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	発電用高圧ボイラー用水の前処理に関する研究：石狩川水系北海道電力滝川火力発電所を例としての有機汚染の処理
Author(s)	丹保, 憲仁; 犬島, 和男
Citation	衛生工学, 14, 67-99
Issue Date	1967-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/36187
Type	departmental bulletin paper
File Information	14_67-99.pdf



発電用高圧ボイラー用水の前処理に関する研究

(石狩川水系北海道電力滝川火力発電所

を例としての有機汚染の処理)

丹 保 憲 仁*

犬 島 和 男**

Coagulation and Ion Exchange Studies to Remove Organic Pollutants. (As a Pretreatment of Feed Water Purification Systems for High Pressure Power Plant Boilers)

Norihito TAMBO

Kazuo INUJIMA

Removal of organic pollutants which heavily deteriorate demineralizing ion exchange resins are studied. Organic matters in raw waters such as pulp wastes and humic acids adsorbed on anion exchange resins decrease the exchange capacities severely and make impossible to regenerate. Thus the removal of those matters prior to the final ion exchange processes are required. Chemical coagulation and adsorptive ion exchange are applied for this purpose.

Jar tests and pilot plant tests with "Accelerator" of 30m³/day of the capacity are carried. With accurate controls of coagulation pHs (pH 5.0 for aluminum salts, pH 4.0~5.0 for iron salts), good removals of the C. O. D as high as 60% or more are performed.

Macromolecular anion exchange are used as preparatory organic matter removal process for desalting final ion exchanges. Among many M. R. resins Amberlite IRA-904 and Duolite ES-111 showed good results.

With the combination of the coagulation and M. R. anion exchange resin treatments almost 75% organic matters (C. O. D) are removed and final ion exchange resins are protected effectively.

*上水工学講座助教授 工博

**元上水工学講座所屬 大学院修士課程学生

現久保田鉄工株式会社水道研究所, 工修

1 ま え が き

近年の火力発電用ボイラーはその効率の向上のため高圧化の一途をたどり、 150Kg/cm^2 を超えるものが続々と完成し、遂に臨界圧ボイラーの出現を見るようになって来た。ボイラーが高温高圧化すればするほどその用水に対する質的要求度は高くなって来る。それに反して用水源の汚染は益々激しく、原水水質と要求水質間のギャップは益々大となつて来、在来の処理のみでは充分の効果をあげ得られなくなり、また同一効果をうるに要する単価が急増するに至り、何等かの手段を講じなければならぬ点が随所に発現している。これらの内特に面倒なものの一つが原水中に混入した有機汚染物質が急速にイオン交換樹脂を劣化させる現象である。

現在地表水を原水とするボイラー用水の処理に用いられるフローダイアグラムは図-1のようなものが一般である。

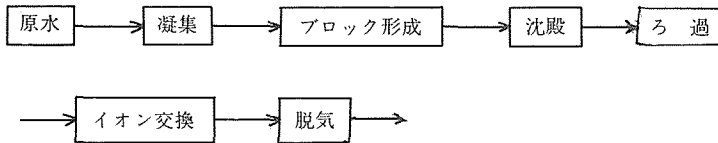


図 - 1

ボイラー用水処理の際、原水中の不純物で除去の対象となるものとして、濁り、色度構成成分、陽イオン、陰イオン、溶存塩類、溶存ガス、油脂、特に除去し難い珪酸類、有機高分子等がある。これらをその寸法によつて大別し、応用可能な処理法と対比してみると図-2の概念図のようである。

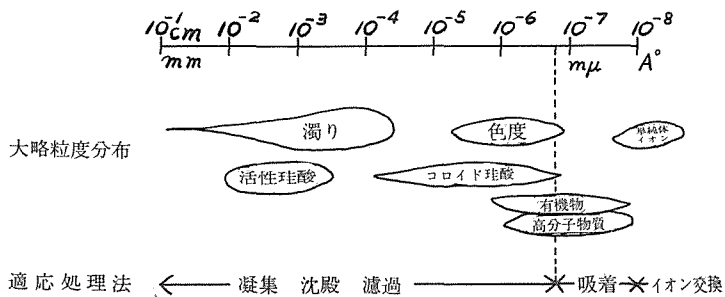


図 - 2

清浄な地表水の場合、脱塩イオン交換を最終処理とするボイラー用水処理にあつては、イオン・塩類以外で除去を要するものはいずれも数ミリミクロン以上のもので、凝集処理の適用範囲内のものである。もしこれら原水を直ちにイオン交換体に通すとイオン交換のみでなく、いわゆる物理吸着によつて交換樹脂表面が覆われ、通常の再生サイクルでは殆んど再生を見ず、短時間で樹脂を使用不能に

してしまふ。このような場合には前処理として凝集沈澱、砂濾過を行なうことによつて数 $m\mu$ 以上の粒子をすべて取り除き、樹脂の再生間隔、寿命を両方共著しく延ばす事が可能になる。

しかしながら最近のように、地表水が都市下水、工場廢水等による有機物質等の重汚染を受けるようになってくると、凝集沈澱、濾過のシステムでは除くことの出来ないミリミクロン以下の粒子で、且つ脱塩型イオン交換処理でうまく脱着の出来ぬ成分が大きな部分を占めるようになり、在来の前処理を更に強化する必要が生じてきた。このことは溶存成分に対する要求がより低い都市上水道においてさえ、在来のいわゆる懸濁質を対象とするフローダイヤグラムのみでは充分の水質を確保出来ず、A. B. S., 有機物質除去のために活性炭処理を併用せざるを得なくなつたことと軌を一にする。

これらの有機汚染が石狩川水系でも見られるようになり、上流区間の汚染の主たる源である旭川附近の都市下水、工場廢水の影響を最も強く受ける滝川火力発電所もこの対策に工夫をこらしている。

イオン交換樹脂の急速な劣化、再生不能の原因が前処理としてのアルミニウム、鉄塩を用いての凝集処理を効率良く行ない得ないミリミクロン程度以下の有機物がイオン交換樹脂表面へいわゆる物理吸着等によつて生じたためであるならば、凝集処理後にこれらの微少粒子群を吸着除去する段階をはさむことによつて、脱塩用イオン交換樹脂の有効な作用を持続することができるであろう。

そこで著者等是有機汚染を受けた河川原水を使用する場合の脱塩イオン交換のための前処理について検討を加えた。

実験は北海道電力滝川火力発電所内に設置した $30\text{ m}^3/\text{日}$ の処理能力を持つパイロットプラントを用いて昭和39年8月より40年3月までの8ヶ月にわたり、またこれと平行して当北海道大学工学部衛生工学科上水研究室において昭和39年6月より40年4月まで11ヶ月にわたつて行なわれた。

2 石狩川水質の概況

石狩川は本州の淀川、江戸川等に比較すれば未だその汚染度は低く、用水源としての質的価値も高いと考えられるが、これとてもパルプ廢液、洗炭廢水、泥炭地浸出水、澱粉工場廢水の流入を受け有機物汚染の総負荷量は大きなものとなつてきている。これら汚染源の内、実験を行なつた滝川附近で最も強く河川水質の劣化に作用していると考えられるパルプ廢液はその製造工程によつて性質を異にするが、石狩川の場合亜硫酸パルプ(S. P.)および硫酸塩法パルプ(K. P.)の廢液が主であり、いずれもリグニン・スルホン酸を含みその着色の主成分となつている。またこれらの廢液は多量の還元糖を含むために高いB. O. D.を示す。同じような着色を示すフミン酸類はB. O. D.をほとんど示さず、この点大きな差異を有する。石狩川は泥炭地帯よりの水を受け入れるためにフミン質を併うことが推定される。事実、滝川火力発電所での測定によると全鉄量が1 ppm前後であり、その内で第1鉄が80~90%を占め、これがフミン酸類によつて保護された有機鉄であることを示唆している。また交換樹脂を通過させた際に、鉄が陰イオン交換樹脂にほとんど集ることからも負荷電を持つたフミン酸等と結合した有機鉄の存在が推論される。

これらの原水中に存在すると考えられる有機着色物質の粒径分析をミリポアフィルターを用いた吸引濾過分級で行なつたところ表一1~5のようであつた。

表一 国策パルプ旭川工場K.P. 廢液

フィルター孔径	色 度 除 去 率
3 0 0 $m\mu$	1 5. 1 %
1 0 0 $m\mu$	4 8. 7 %
5 0 $m\mu$	7 6. 3 %
1 0 $m\mu$	7 8. 0 %

表一 2 王子製紙春日井工場K.P. 廢液

フィルター孔径	色 度 除 去 率
3 0 0 $m\mu$	1 3. 9 %
1 0 0 $m\mu$	2 5. 2 %
5 0 $m\mu$	8 1. 1 %
1 0 $m\mu$	8 4. 3 %

表一 3 国策パルプ旭川工場S.P. 廢液

フィルター孔径	色 度 除 去 率
3 0 0 $m\mu$	0 %
1 0 0 $m\mu$	1 5. 9 %
5 0 $m\mu$	1 9. 0 %
1 0 $m\mu$	2 3. 8 %

表一 4 石狩泥炭地水

フィルター孔径	色 度 除 去 率
3 0 0 $m\mu$	0 %
1 0 0 $m\mu$	2 0. 6 %
5 0 $m\mu$	2 5. 8 %
1 0 $m\mu$	2 9. 0 %

表一 5 フロリダ沼沢地水

フィルター種類	フィルター孔径	色 度 除 去 率
メンブレンフィルター	1 0 $m\mu$	1 3. 0 %
セ ロ フ ア ン 膜	4. 8 $m\mu$	8 7. 5 %
コ ロ ジ オ ン 膜	3. 5 $m\mu$	9 1. 0 %

表一 1は国策パルプ旭川工場のK.P. 黒液，表一 2は王子製紙春日井工場のK.P. 黒液，表一 3は国策パルプ旭川工場のS.P. 黒液を各々1,000倍に希釈し，600 mmHg で吸引濾過した結果である。表一 4は石狩泥炭地水を，表一 5は米国フロリダ州の沼沢地水を吸引濾過したもののである。

これらの結果，K.P. 廢液中の粒子は殆んどが10 $m\mu$ 以上の径を持ち，S.P. 廢液，泥炭地水中の粒子に比して大きな径を示す。天然有機着色水の測定例では3.5～10 $m\mu$ にはとんだの粒径分布が集中している。実験の示すところによれば条件を適当に選ぶことによつて，このいずれもが凝集可能であつた。しかしながらS.P. 廢液は効果的な凝集処理が難かしく，アルミニウム塩で凝集させ難い範囲の微小粒子($m\mu$ 以下)を相当量に含むものと思われる。これはK.P.，S.P. 廢水，天然着色水の粒度分布の傾向を概観することによつて推測されるものである。

石狩川の滝川地点における近年の水質の推移を北電滝川火力発電所の資料より引いて示すと表一 6のようである。昭和40年冬期にC.O.D.($KMnO_4$ 法)値が半減するに至つたのは石狩川A地区の水質基準の制定により上流に位置する国策パルプ旭川工場が積極的に汚染物質の処分対策を講じ，その製造工程をS.P. からK.P. に転換する等を計り排出するS.P. 廢液総量を基準の範囲内におさえるべく努力したためと考えられる。

北海道電力滝川火力発電所の経験によると，イオン交換樹脂に異物が吸着し，その再生が困難にな

表一六 石狩川(滝川地点)水質表(昭和37.5~40.2)

年 月	p H	シリカ SiO ₂ ppm	電気伝導度 μV/cm	濁 度	色 度	全 硬 度 CaCO ₃ ppm	鉄 Fe ppm	硫酸イオン SO ₄ ²⁻ ppm	C. O. D. ppm	アルカリ度 CaCO ₃ ppm
昭和 37. 5	6.7	17.9	99	179		26.4	1.03		12.5	15.7
8	6.9	26.6	94	340		39.6	1.99		13.4	21.4
12	6.8	24.2	140	102		56.1	1.18		31.1	26.4
38. 1	6.9	30.8	150	48		60.2	0.79		35.1	28.2
2	6.9	32.8	160	69		62.4	0.66		34.6	27.8
5	6.8	15.2	112	234	94	36.1	1.35	33.2	9.9	15.3
8	6.7	24.1	104	275	101	40.7	1.80	24.7	12.1	21.3
12	6.8	17.5	127	80	100	49.0	0.74	26.6	23.5	26.7
39. 1	6.8	26.5	147	40	123	62.6	0.70	37.1	34.8	26.6
2	6.6	14.8	164	68	135	53.9	0.75	33.8	42.5	28.4
5	6.7	17.0	111	250	99	38.5	1.64	23.0	10.9	16.3
11	6.9		97	140	100		0.78		10.0	26.0
12	7.0		100	135	105		0.75		12.5	30.0
40. 1	7.0		100	85	103		0.79		16.5	34.5
2	7.0		100	76	109		0.81		18.0	32.0

つてくるのは、河川原水の C. O. D. 値が 20 PF_m を越えた場合とされている。

表一六より明らかなように、C. O. D. 値の増加に伴う他成分の増加がほとんど見られないところから、冬期濁水に伴う有機成分濃度の相対的上昇がその主たる原因であろうと推定される。そこで本研究では河川中の C. O. D. 発現物質の除去を主眼目として、凝集沈澱処理、前置イオン交換処理（仮称）によつてどの程度まで全脱塩イオン交換の前処理が可能であろうか、運転至適条件がどう云つた点にあるかを見出すのを主眼目として実験的研究を行なうこととした。

3 凝集処理実験

3-1 実験目的

前述のように石狩川に混入している有機汚染物質（C. O. D. 発現物質）は K. P. 廢液、S. P. 廢液、泥炭地水等が主なものであると推定され、脱塩イオン交換の前処理としてはこの 3 者に濁質を加えた 4 つの物が処理の主対象となると考えられる。これらの除去を凝集沈澱法で行なうことについて著者等の研究室でも幾つかの報告を行なつているが、¹²⁾ここでは K. P.、S. P. 廢液の混入を予想した個々の凝集パターンを明らかにし、これらの合同したものと考えられる石狩川原水の凝集特性を明らかにしようとするものである。

そこで、K. P.、S. P. 兩廢液を希釈としたものと石狩川水を用いてジャーテストを行ないバッチ試験による凝集特性を確め、最後にアクセレーターを用いた現場における試験によつてこれを更に検討した。

3-2 凝集実験の方法

3・2・1 使用機械・器具

- (1) ジャーテスター：エバラインフィルコ製 4 連式
- (2) 実験用アクセレーター：エバラインフィルコ製、スラリー循環型、公称処理能力 $30 \text{ m}^3/\text{d}$ 、急速攪拌槽を前置し自動排泥装置定量注薬ポンプ付き
- (3) 顕微鏡電気泳動装置一式：双眼顕微鏡（オリンパス光学製、光源装置付）、電源装置（島津パウリ電源装置）、石英ガラス製電気泳動セル（内厚 1 mm 、内幅 1 cm ）、寒天電極。
- (4) pH メーター：堀場製作所ポータブル型一点補正式
- (5) 電気伝導度計：東亜電波製ポータブル温度補正なし
- (6) 光電比色計：日立製作所製

3・2・2 使用薬品

(1) 凝集剤

硫酸アルミニウム $\{ \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} \}$ 1% 溶液、（ジャーテスト用：試薬特級、アクセレーター用：水沢化学水道用固形）

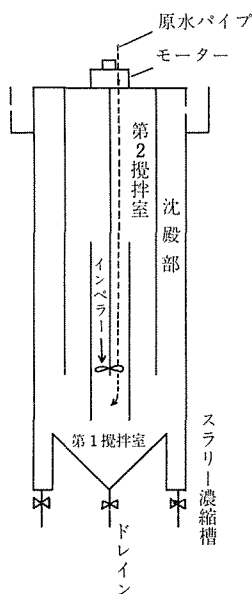
塩化第 2 鉄 $(\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O})$ 1% 溶液、（ジャーテスト用：試薬特級、アクセレーター用：北海道ソーダー製 37% 液体）

(2) pH 調製剤

苛性ソーダー（ジャーテスト用：1 N または 0.1 N 溶液試薬特級、アクセレーター用：1% 溶液、

工業用)

塩酸 (ジャーテスト用: 0.1 N溶液, 試薬特級, アクセレーター用1%溶液, 工業用)



アクセレーター略図

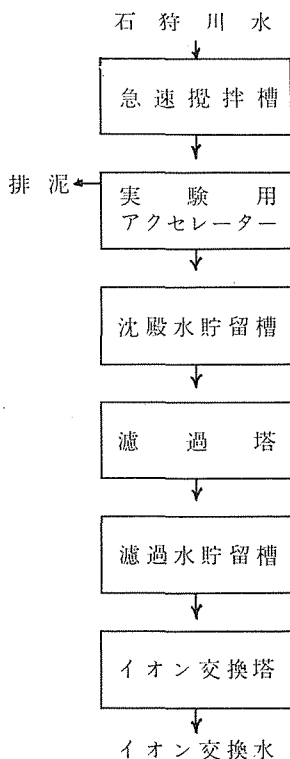


図-3 アクセレーター-イオン交換
実験フローシート

その他の条件: スラリー濃度, 汚泥時出間隔は一定せずフロックがキャリオーバーしない条件で運転を行なった。

砂濾過: ポンプ加圧濾過法により 10 l/min (150 m/d) で濾過を行なった。

3.2.4 実験操作

(1) ジャーテスト

試水 1 l をビーカーに採り, pH調整剤を所要量添加後 140 r.p.m. で5分間攪拌し, ついで 100 r.p.m. で攪拌しながら凝集剤を添加し直ちに 140 r.p.m. に速度をあげる。 100 r.p.m. に速度を下げて注薬を行なったのは, 薬品注入遅れによる効果の差を出来るだけ小さくするためである。 140 r.p.m. で5分間攪拌し, 攪拌停止後直ちにゼータ電位測定用サンプルを採取し, ゼータ電位の測定を開始する。停止後3分間静止し, 上澄水を採水して各試験に供した。

(2) アクセレーター運転による試験

あらかじめ8時間程度与えられた注薬条件で運転を行ない, スラリー濃度をその条件で出来るだけ

3.2.3 実験条件

(1) ジャーテストによる S. P., K. P. 凝液処理実験。

原水: 国策パルプ旭川工場 S. P., K. P. 黒液を C. O. D. 120 PPm 前後に蒸留水で希釈したものを使用した。

攪拌条件: 急速攪拌 140 rpm 5分, 緩速攪拌 40 rpm 15分, 静止沈降30分。

注薬条件: 予め pH調整剤を加え, 凝集剤を添加し反応後の pHが所定の値となるようにした。

(2) ジャーテストによる石狩川水の処理実験。

原水: 石狩川水 (滝川地点) 表-6 参照, 攪拌条件等は(1)に同じ。

(3) アクセレーター運転による石狩川水の処理実験 (図-3 参照)

原水: 石狩川水 (滝川地点)

処理流量: $0.9\text{ m}^3/\text{h}$ ($21.6\text{ m}^3/\text{d}$)

攪拌条件: 急速攪拌 200 rpm 3分, フロック形成攪拌 18 rpm 約40分,

上げてスラリー吐出量を調整し、キヤリオーバーをしないぎりぎりの線に保つ。更に1%の苛性ソーダまたは、1%の塩酸でpHを微コントロールし、1時間半スラリー馴化を行ない、後に測定を開始する。採水は第1次攪拌室水(スラリー)、沈澱後水、濾過水について行ない、注薬は定量ポンプを用いて急速攪拌槽上部から行なつた。スラリー濃度の測定は第2次攪拌室上部から100 mlのメスシリンダーに採水し、10分間沈降容積の百分率で求めた。実験は昼間のみとし、毎朝実験開始にあつて15分間攪拌のみを行なつた後注薬、通水を開始した。攪拌の停止は原水の通水を停止してから10分後とした。実験開始前の攪拌は沈澱したスラリーを再び懸濁させるためのものであり、通水停止後の攪拌は流入した原水を充分に槽内の水になじませるためのものである。濾過は実験期間を通じて連続的に行なわれた。

3・2・5 測定項目

測定を行なつた項目は次の9つである。

(1)水温、(2)pH、(3)pH 4.3アルカリ度(上水試験法による)、(4)濁度(比濁計による)、(5)色度(J. I. S工業用水試験法による)、(6)C. O. D.(高温酸性直火10分過マンガン酸カリウム法による)、(7)鉄の定量(上水試験法による)、(8)界面動電位(顕微鏡式電気泳動法による)、(9)電気電導度

3・3 ジャーテストによるS. P. 廢液混入水の凝集実験

3・3・1 凝集剤に硫酸アルミニウムを用いた場合

凝集剤に硫酸アルミニウムを用いた場合のジャーテストの結果は図-4, 5のようである。これらは凝集剤注入量をパラメーターとした($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ として100~600 ppm)フロックスの

図-4, 5はS. P. 混入水の硫酸アルミニウムによる凝集(ジャーテスト)

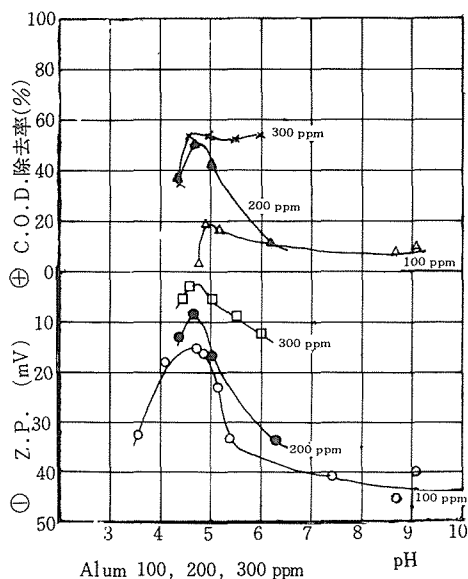


図 - 4

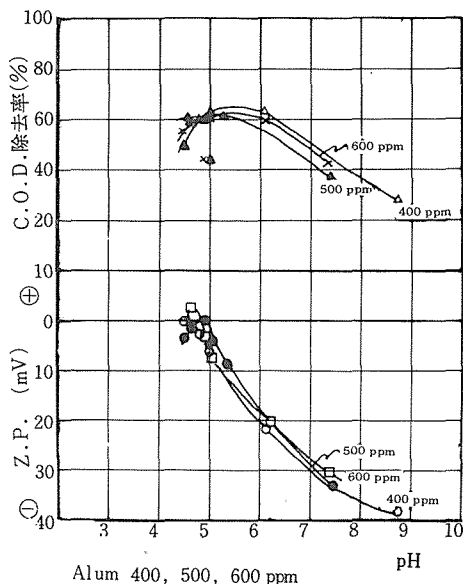


図 - 5

ゼーター電位、凝集反応後の pH, C. O. D. の除去率間の関係を示すものである。

これらの実験結果から、硫酸アルミニウムの注入量にかかわらず、ゼーター電位のピークが pH 4.8 から 5.0 の間にあり、C. O. D. の除去率もここで最高値を示している。

良好な凝集を生ずるにはゼーター電位が大略 $\pm 12 \sim 13 \text{ mV}$ の範囲内に入なければならぬことを丹保¹⁾ は報告しているが、この場合にも大略この関係が認められる。硫酸アルミニウム添加量 100 ppm では未だポテンシャルが凝集域に充分入りえぬために良好な除去を得難く、200 ppm と 100 ppm の間で pH を至適の 5.0 附近に調整すれば始めて良好な凝集を見出しうることが示唆される。

これは S.P. 廢液中の粒子が非常に小さく、かつ -55 mV ²⁾ にも及ぶ (果面移動法で測定されたもの) 高い絶対値を持った負のゼーター電位を示しているので、総負荷電の中和に要する凝集剤量が非常に多量になつたためと思われる。

また凝集条件をいかに変えても C. O. D. の最大除去率が 60% 程度に止つていることから、凝集処理で除きうる下限以下の粒径の粒子が 40% 程度も混在していることを推測させる。

また高注薬量で pH が中性点附近になると、ゼーター電位が 20 mV 附近でも C. O. D. 除去が見られるが、これはアルミニウムの加水分解が高濃度では急速に進み、大量の低荷電のアルミニウム水酸化物の重合体が生成して、アルミニウムのみでフロクを形成し、それに相当量の色度構成成分が吸着除去されたためと考えられ、いわゆる正凝集 (Ortho Coagulation) ではなく吸着凝集 (Peripheral Coagulation) が生じているためとも考えられる。

これらの結果、S.P. 廢液の凝集では全懸濁粒子がアルミニウム塩による凝集作用の及ぶ領域の中に入っていないので、いかに十分な凝集条件を求めても C. O. D. で 60% 程度しか除きえない。また至適凝集 pH はミリミクロン程度の微粒子で一般にあらわれる 5.0 附近であることも確認された。

3.3.2 凝集剤に塩化第2鉄を使用した場合。

凝集剤として塩化第2鉄を使用した場合のジャーテストの結果は図-6, 7 のようである。

ゼーター電位のピークの現われる位置は、pH 3.5 とアルミニウムの場合に比して 1.5 pH 低い点であり、薬品経済の点から見て、pH 3.5 乃至 4.0 が最も有利な凝集 pH と考えられる。

凝集剤の注入量が 200 ppm の場合、pH が 4 附近に除去率の明瞭な谷が観測された。これは谷の左側の低い pH 側で正凝集が生じ、右方の高い pH 側では加水分解の進行で低荷電の粒子が自己集塊し、それに C. O. D. 発現物質が吸着した領域と見ることが出来る。凝集剤の添加量が増え、水中の鉄イオン濃度が大となると加水分解が低い pH でも急速に進行するようになり、正凝集領域の増大が高注入量で高 pH 側へと進んで行くのと相まつて、注入量 300 ppm 以上ではこの谷は消滅したものと考えられる。

3.4 ジャーテストによる K.P. 廢液混入水の凝集実験

3.4.1 凝集剤に硫酸アルミニウムを用いた場合。

凝集剤に硫酸アルミニウムを用いた場合のジャーテストの結果は図-8, 9, 10 のようである。

この場合、同じ程度の C. O. D. を有する原液の凝集処理に必要なアルミニウム量は S.P. 廢液の場合に比して $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ となり、K.P. 廢液粒子の大きさが S.P. 廢液のそれに比して大きいであろうこと

図-6, 7はS. P. 混入水の塩化第2鉄による凝集(ジャーテスト)

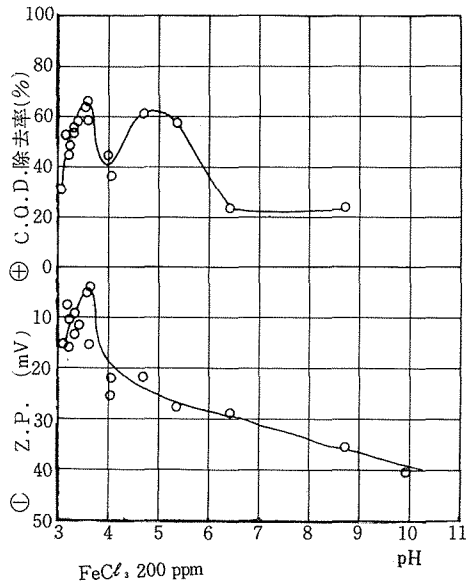


図 - 6

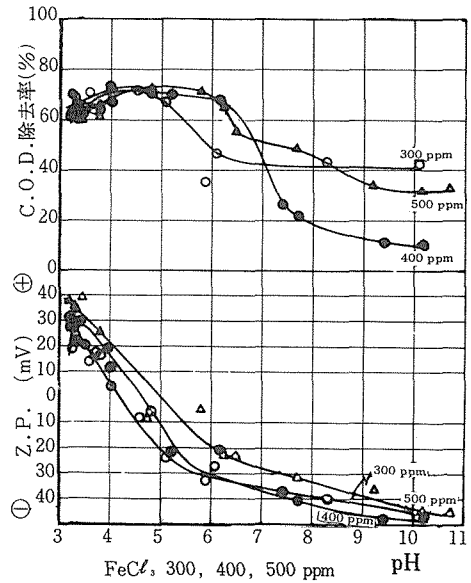


図 - 7

図-8, 9, 10はK. P. 混入水の硫酸アルミニウムによる凝集(ジャーテスト)

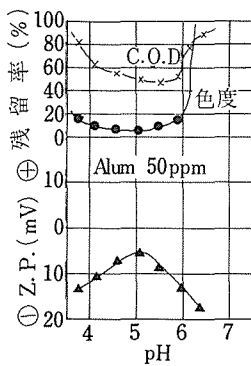


図 - 8

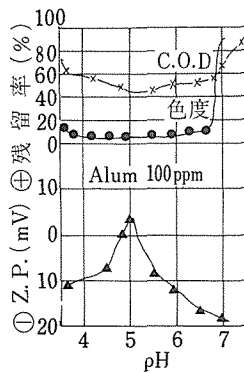


図 - 9

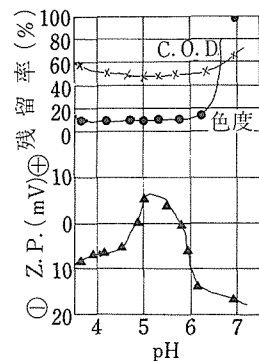


図 - 10

を推論させる。凝集最適pHは5.0附近であり、S. P. 凝液の場合と同様に微懸濁質の典型的な凝集特性を示している。色度が殆んど100%除去されているのにC. O. D.は60%しか除去されず、パ

ルプ廢液中には色度を発現しない大量の有機成分のあることを示している。この場合も高pH側に若干の吸着凝集（仮称）が見られ、この傾向は色度除去よりもC. O. D.除去に顕著に現われるが、凝集剤の注入率がS. P. 廢液の場合に比して相当小さいのでその絶対値は小さい。

3.4.2 凝集剤に硫酸第2鉄を用いた場合。

凝集剤に硫酸第2鉄を用いた場合のジャーテストの結果は図-11, 12のようである。

図-11, 12はK. P. 混入水の硫酸第2鉄による凝集（ジャーテスト）

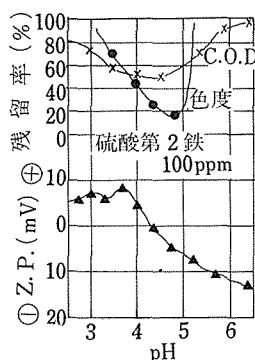


図 - 11

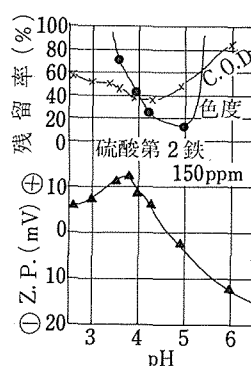


図 - 12

硫酸第2鉄は硫酸アルミニウムに比してゼーター電位を変化させる能力が劣り、100 ppm を添加しても正凝集を生ずる臨界の-12~-13 mV 附近には達しない。しかし吸着凝集は塩化第2鉄の場合と同様にpH 5附近のゼーター電位の低い所でも生じている。これは凝結したアルミニウムの囲りに負コロイドが吸着され、粒子は負コロイドによつて正荷電をマスクされ大きな負荷電を示すものである。もしアルミニウム粒子が凝折時 (Precipitation) に大きな粒径を示せばそれに伴つて粒径の増大分だけ高い臨界ゼーター電位を示すようになる。この実験例は周辺凝集 (吸着凝集 Peripheral Coagulation) の一例と考えられる。この実験によれば硫酸第2鉄は凝集剤としての価値が硫酸アルミニウムに比して低いと考えられる。

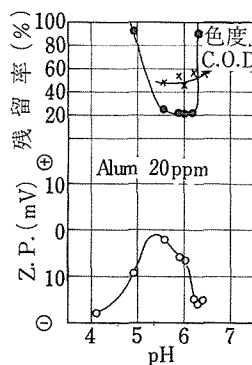
3.5 ジャーテストによる石狩川水の凝集実験

3.5.1 硫酸アルミニウムを凝集剤として用いた場合。

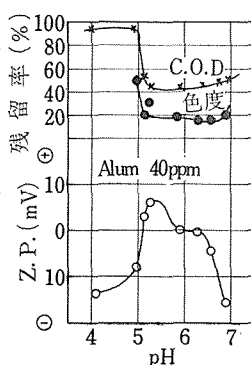
ジャーテストによる石狩川水の凝集実験の結果は図-13~18に示すようである。

注薬量は20 ppm から140 ppm の間とした。いずれの場合も凝集はアルミニウムが急速な加水分解を生ずるに至るpH 5.0よりも高いpH側に見られる。C. O. D.除去と色度の除去は殆んど同じような傾向を示しているが、色度は90~95%と殆んど除去されているのに反しC. O. D. は60%程度が最大である。これは前にパルプ廢液単独の実験においてみられたものと全く同傾向で除去しえないのは無色の糖類等の有機物であろうと考えられる。この実験結果からアルミニウムを凝集剤として使用する石狩川水の凝集はpH 5.0~6.0附近で行なうのが最も良く色度を除きえて有効である。

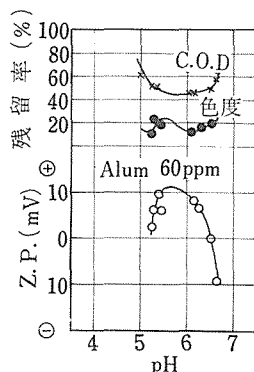
図一 13～18は石狩川水の硫酸アルミニウムによる凝集（ジャーテスト）



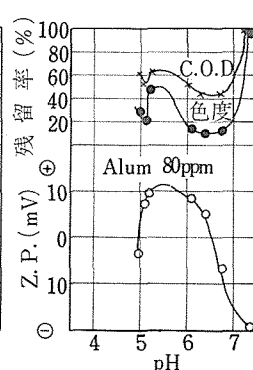
図一 13



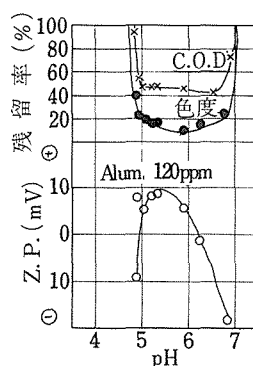
図一 14



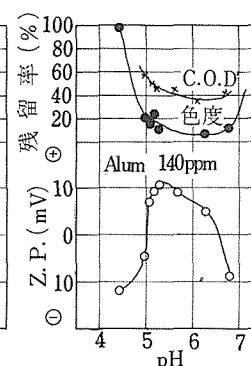
図一 15



図一 16



図一 17



図一 18

凝集剤の注入量が大きくなってくると凝集領域中でも多少とも周辺凝集の期待出来る高pH側により良い除去が期待出来るようである。河川水中には粘土系の粗懸濁質が共存しているのこれらの除去との兼ね合いを取る上からも高めにpHを動かす必要がある。これらとの共沈によつてもC. O. D., 色度の若干の除去が見られるであろう。

3・5・2 塩化第2鉄を凝集剤として用いる場合。

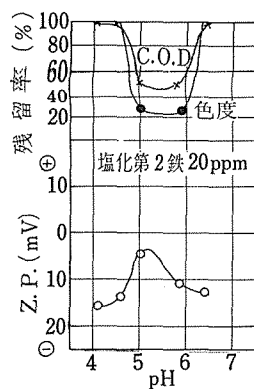
塩化第2鉄を凝集剤として用いた場合のジャーテストによる石狩川水の凝集のパターンは図

一 19～23のようである。

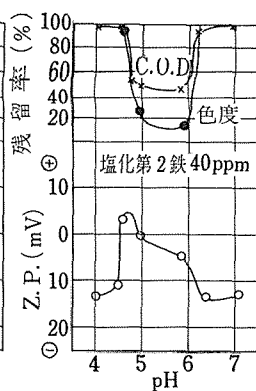
ゼーター電位のピークは注入量が増大するにつれてpH 5.0からpH 4.0附近へと移動して行く。

C. O. D.の除去率は硫酸アルミニウムを用いた場合と殆んど同程度であるが僅かに（数%）良好である。図一 24～28は注入した鉄の残留する割合を示したもので、良好な凝集を示す範囲では全く残留を認めない。凝集のパターンは高pH側で周辺凝集（Peripheral Coagulation）の影響がわずかに見られるが、ゼーター電位が±12～13mVの範囲内で凝集を生じている。添加量60ppmの所で凝集域が2つに分離しているのは臨界ゼーター電位の考え方によつて良く説明される。凝集領域と残留鉄量が無い領域が殆んど一致していることは充分注目に値する。このように良好な凝集の行なわれる領域で残留鉄を生じないことは、続く濾過、イオン交換処理に対してはなほ都合である。

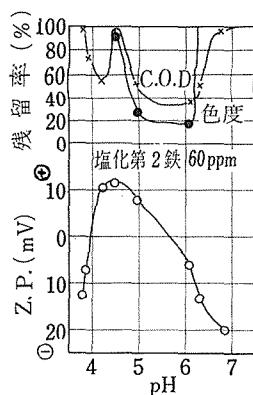
図一 19～28は石狩川水の塩化第2鉄による凝集（ジャーテスト）



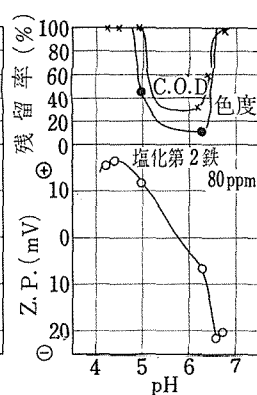
図一 19



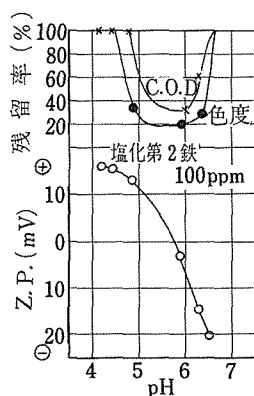
図一 20



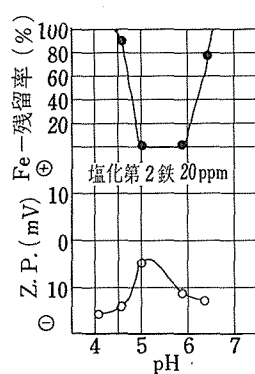
図一 21



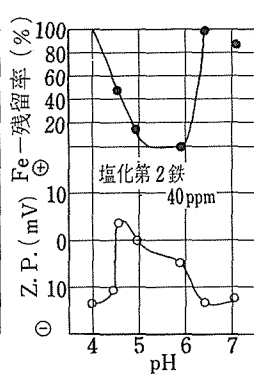
図一 22



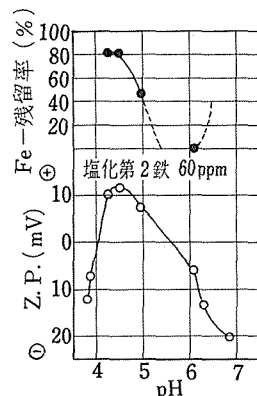
図一 23



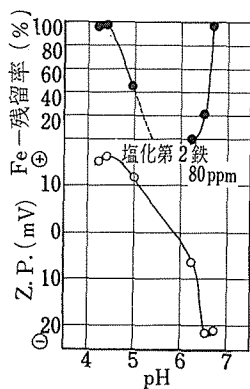
図一 24



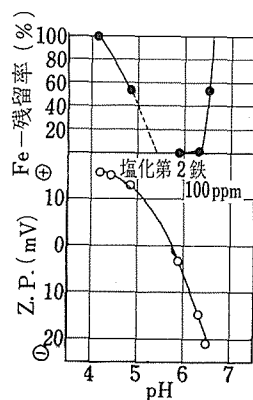
図一 25



図一 26



図一 27



図一 28

これらの結果を総合すると、硫酸アルミニウム処理の場合より僅かでも良いから除去率を上げることを要求される場合を除いて、その価格高をおしてまで鉄塩を使用する一般的な特長は無いと考えられる。

3-6 アクセレーターによる石狩川水の凝集処理実験

3・6・1 硫酸アルミニウムを凝集剤として用いた場合。

硫酸アルミニウムを凝集剤として用いた場合の凝集実験の結果は、図一 29～35に示すよ

うである。

図-29～35は石狩川の硫酸アルミニウムによる凝集(アクセレーター)

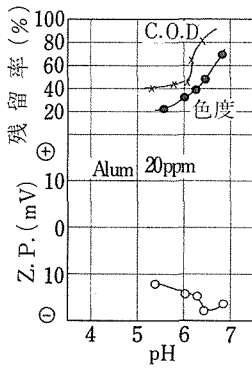


図-29

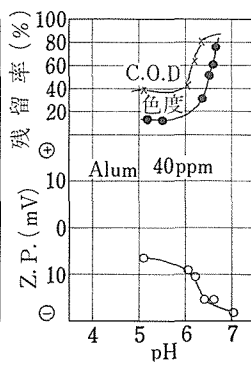


図-30

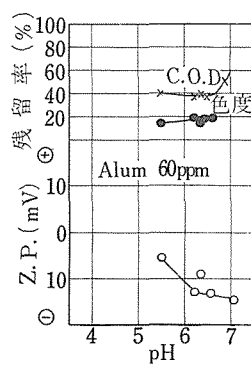


図-31

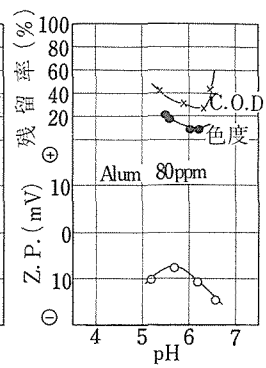


図-32

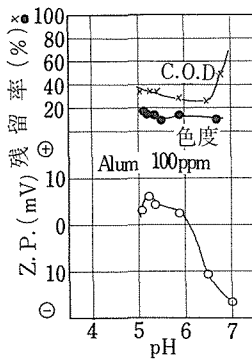


図-33

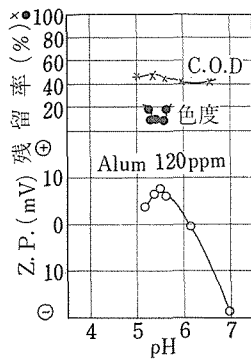


図-34

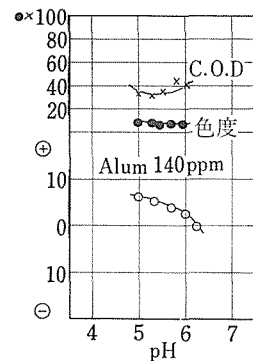


図-35

ジャーテストの場合とはほぼ同様のパターンを得たが、同一注薬量の場合のゼータ電位はジャーテストの場合に比して相当低く出ている。アルミニウムは与pHで急速に加水分解を生じマイクロフロクを形成するが、この加水分解はマイクロフロクの形成と共に止まるものではなく、その後ゆつくりと時間と共に進行して行く。凝集現象を支配するゼータ電位はマイクロフロクの形成の時点で測られるのが普通で、パッチ式ジャーテストでは遅くとも1～2時間以内に電位の測定が行なわれる。この場合の測定値はほとんど急速な加水分解を終了した時のアルミニウムの性質を示している。しかし、スラリー中ではフロクの寿命が数時間から数十時間に及ぶものが大半を占め、所定のpH下でも極めてゆつくりとした加水分解を継続した結果、かなり低い荷電のものになっている。このようにしてスラリー中のフロクの界面動電位はいつでも凝集時のものよりも低く出てくる。スラリーはフロク³⁾

形成の際に吸合母体としてのみ働くのであるから、凝集の機構は非接触形のもので何れも変ることが無い。

アクセレーターは通常 15～20% のフロクク体積率で運転されており、その場合の攪拌部の平均滞流時間は 40 分程度である。接触フロクク形成理論からアクセレーターでの極限の除去率は次式によってあらわされる。⁴⁾

$$T/T_0 = e^{-1.8V \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu}} \bar{t}}$$

ここで、

T_0 : マイクロフロクク化される着目汚染成分濃度 (単位は任意)

T : 攪拌槽平均滞流時間内で母フロククに吸合されえなかつたもの (単位は T_0 に同じ)

V : 母フロクク体積率 (無次元, 小数表示)

ϵ_0 : 攪拌強度指標で単位時間に単位体積の攪拌槽内流体中で失われるフロクク形成に有効なエネルギー消費量 ($\text{erg}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$)

$\bar{t}$: 攪拌槽の平均滞流時間 (sec)

今 V は約 10～20% であるから安全側の 10% = $0.1 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ of liquid, ϵ_0 を $10^{-8} \text{ erg}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$, 滞流時間を 30 min とすると

$$\begin{aligned} T/T_0 &= e^{-1.8 \times 0.1 \times \sqrt{\frac{10^{-8}}{0.01}} \times 30 \times 60} \\ &= e^{-1.324} = 0.05 \end{aligned}$$

となり、99.5% の除去をうることになる。そこで本実験においてもマイクロフロククさえ出来れば後は母フロククのキャリオーバーの無い沈澱条件を選べばジャーテストによつて得られたと同じ処理結果が得られることが推定され、実験においても確かめられた。

3.6.2 塩化第2鉄を凝集剤として用いた場合。

実験の結果は図-36～41 に示すようである。ジャーテストによつて示された結果と殆んど変わらないことは硫酸アルミニウムによる場合と同じである。色度除去においてアルミニウムと全く差が認められないが、C. O. D. 除去率においては若干すぐれている。残留鉄も pH 5～6 で処理を行なう限りにおいて全く問題にならない。

3.7 凝集実験結果の要約

これらの資料からアルミニウムは pH 5.0～6.0, 鉄も残留鉄の問題を考へて pH 5.0～6.0 の範囲で凝集を行なうことによつて少なくとも 60%, 最高 70% 程度までの C. O. D. 発現物質の除去と、ほとんど 100% に近い色度除去が石狩川原水に対して期待出来ることが明らかとなつた。

除去率において塩化第2鉄の方が若干の優秀性を示すが、通常の場合その差は経済性をも考へ合わせると有意ではない。

このようなほぼ完全な凝集処理を行なうと、次のイオン交換の段階において問題となるのは、C. O. D. 発現物質の約 30～40% を示す無色の残留成分 (多分糖類) である。

図-3 6～4 1は石狩川水の塩化第2鉄による凝集（アクセレーター）

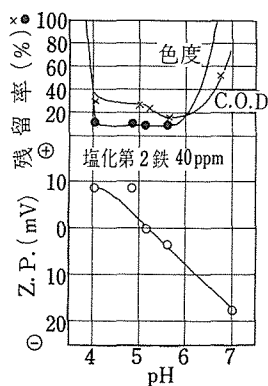


図-3 6

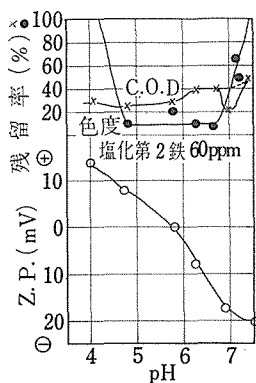


図-3 7

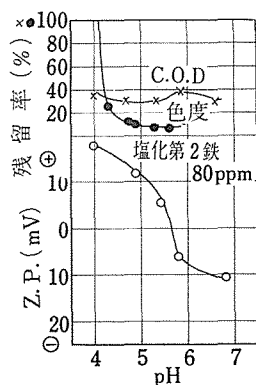


図-3 8

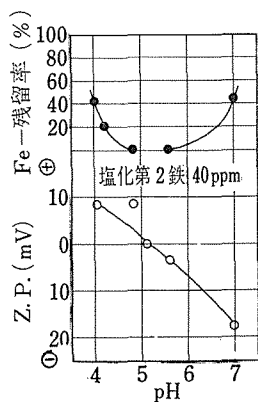


図-3 9

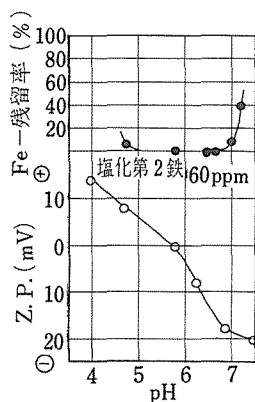


図-4 0

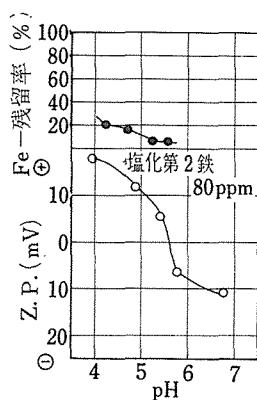


図-4 1

4 脱塩イオン交換の前処理としてイオン交換を用いる処理

4・1 実験の目的^{5,6,7,8,9,10)}

従来の脱塩用イオン交換樹脂、特にアニオン樹脂は有機汚染を受けた原水処理する際に著しい交換容量の低下と処理水質の悪化をもたらし、更生の困難さによつて樹脂寿命の著しい短縮を示した。これは従来の樹脂がゲル型で、樹脂孔が30～20μ以下と非常に小さいことに大きな原因があると考えられる。これは、有害有機物質が一般に高分子状態で存在するために小さな樹脂孔を通して樹脂内部にまで拡散してゆくことが出来ず、樹脂表面に吸着されるものが大部分となつて樹脂内部の交換基が働かず、交換容量のいちじるしい低下を示すものと考えられる。また樹脂孔内に入ることか出来たとしても再生の際の分離が同じように困難なために劣化を早めていた。また吸着には静電的な力、ロン

ドン・ファン・デア・パールスの力などが働いているが、その定量的な評価は難かしいにしても一旦吸着されると大きな分子ほど離れ難くなることは容易に想像される。このことからして、例えばイオン交換がある程度有効であるとしても、前もって凝集処理を行なつて、除きうる大きな径のものは樹脂処理に行かぬようにすべきである。

近年巨大網状樹脂 (Macroreticular Resin, M.R. 樹脂) が開発されてきた。これは、有機物質除去に有効に活用されうるのであろうと推定される種々の特性を有しているので、M.R. 型アニオン交換樹脂を用いてのパルプ廢液混入原水処理の実験を試みた。

ここで参考のためにゲル型の樹脂とM.R. 型樹脂の問題となる性質の簡単な比較をしておく。

ゲル型樹脂：母体構造は数%~10%のジビニール・ベンゼン (Divinyle-Benzene, D. V. B.) で立体的に結合 (架橋) された高分子電解質ゲルで、その構造のもつ孔は直径にして5~20 Å程度と云われている。この孔はゲルの水による膨潤性によつて生ずるもので、樹脂を乾燥させると消滅してしまう。製造する時にはイオン交換樹脂の大部分を占めるスチレンとD. V. B.の系においては、単量体を均一に溶解して懸濁重合させて樹脂をうる。この方法で得られるイオン交換樹脂は均質ゲル構造を有し、D. V. B.の含有量によつて樹脂母体の3次元構造を支配する架橋度が変化して樹脂の孔径が決る。

M.R. 型樹脂：母体構造は強固な多孔性網目構造を有する高分子である。スチレン・D. V. B.系のM.R. 樹脂を例にとると、スチレンとD. V. B.の共重合の時第3の溶体を添加して行なう。この液体はスチレン・D. V. B.の単量体と均質な溶液を作るが、溶媒作用が無く且つ化学的に不活性で、重合が進むにつれて、単量体に溶解していたものが溶解度の減少によつて共重合体から分離すると云つた液体放逐現象を生ずる。このようにして合成された不透明な共重合体の粒子内部には顕微鏡的な孔網が残る。この構造のもつ孔径は200~100 Å以上と云われ、ゲル構造の一部を構成するものではないので、乾燥しても消滅することはない、アルミナや骨炭などの吸着剤と似た真の多孔構造である。

4・2 実験に使用した樹脂とその諸性質

実験には次の10種類の樹脂を使用した。アンバーライトI. R. A. 904, アンバーライトI. R. A. 93, デュオライトA-101-D, デュオライトA-102-D, デュオライトES-111, デュオライトA-7, ダウエックス11, ダウエックス21K, アスミット259N, レグアチットMP500。

これらの樹脂の諸性質は表-7のようである。

またこれらの樹脂に対して貫流容量を次のような方法で測定した。

(a) 強塩基性樹脂の場合。①1.5N-NaOH 溶液をS.V.4で流出液中にCl⁻が検出されなくなるまで通す。Cl⁻の検出は硝酸銀溶液を用いる。②S.V.4で純水300mlを通し、次にS.V.10で純水を用いて洗滌し、流出液がメチールオレンジに対して中性になるまで続ける。③0.1N-NaCl 溶液をS.V.8で通す。流出液中にCl⁻が大量に洩出して来たら直ちに通水を止める。④それまでに通水したNaCl溶液量を測定し、貫流容量を計算する。

(b) 弱塩基性樹脂の場合。①市販時の型がOH型の場合、まず1~2N-HCl 溶液を充分に通す。②洗滌後、1N-NaOH 溶液300mlをS.V.4で樹脂に通水する。③S.V.4で純水300ml

表 - 7 イオン交換樹脂の諸性質

性 質 樹 脂 名	アンバーライト IRA 904	アンバーライト IRA 93	レパチット MP 500	アスミット 259 N	デュオライト ES-111	デュオライト A-101-D	デュオライト A-102-D	デュオライト A-7	ダウエックス 11	ダウエックス 21K
型	MR	MR	MR	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル
塩 基 性	強	弱	強	強	強	強	強	弱	強	強
市 販 時 の 型	cl	OH	—	cl	cl	cl	cl	OH	cl	cl
交 換 基	$-N-(CH_3)_3 \times$	$-N(CH_3)_2$	第4級アン モニウム塩基	第4級アン モニウム塩基	第4級アン モニウム塩基	$-N(CH_3)_2 \text{ cl}$	$-N(CH_3)_2$ (C_2H_4OH)	$-NH(R)$	$-N(CH_3)_3 \times$	$R-R_3Ncl$
形 状	球 状	"	"	"	"	"	"	細 粒	球 状	"
市販時密度 (g/l)	672	608	700~750	—	755	704	721	—	622	721
水分含有率 (%)	56~62	46~54	—	—	65	50~55	45~50	—	50~60	57.2
粒 子 の 大 き さ	有効径 0.40~0.50mm	" 0.44~0.50	" 0.3~1.50	メッシュ 16~30mesh	—	メッシュ 16~50	" 16~50	" 16~50	" 20~50 16~20	" 16~20 20~50 50~100
総 交 換 容 量	0.7 ($\frac{me}{ml}$ wet resin)	1.45 "	4.0 ($\frac{me}{ml}$ dry resin)	0.45 ($\frac{me}{ml}$ wet resin)	1.0 "	1.4 "	1.4 "	2.5 "	1.24 "	1.25 "
最高操作温度 (℃)	60 (OH型)	100 (")	70	80	100 (cl型) 38 (OH型)	60 (OH型) 100 (cl型)	40 (OH型) 100 (cl型)	40	50 (OH型) 150 (cl型)	50 (OH型) 150 (cl型)
有 効 PH 範 囲	0~12	0~7	0~14	3~9	—	0~14	0~14	0~7	0~14	0~14
膨 脹 率 %	cl → OH 5~10	OH → cl 30~45	OH → 負荷 7~10	—	—	—	—	—	cl → OH 25~40	cl → OH 20

を通水し、次に S. V. 10 で洗滌し、流出液がメチールオレンジに対して中性になるまで続ける。

④ 0.1 N-HCl 溶液を S. V. 10 で通水し、流出液をフェノールフタレンを指示薬として中和滴定する。別に塩酸原液を同じ方法で中和滴定し両方の滴定に要した 0.1 N-NaOH 溶液量の差を求めらる。

その結果次のような貫流容量の測定値が得られた。

アンバーライト IRA 904	0.35 meq/ml
アンバーライト IRA 93	1.33
デュオライト A-101-D	0.95
デュオライト A-102-D	0.98
デュオライト ES-111	0.75
デュオライト A-7	1.16
ダウエックス 11	0.97
ダウエックス 21K	1.10
レヴァチット MP500	0.43
アスミット 259N	0.39

4-3 実験の種類

実験は次の3つの場合について行なわれた。

(1) 国策パルプ旭川工場 S. P. 黒液を酸性直火 10 分法の KMnO_4 消費量から求めた C.O.D. が 50 ppm となるように札幌市水道水でうすめたものを原水として、凝集沈澱を行わずに樹脂を通した場合にどのような有機物除去効果 (C.O.D. 除去効果) が期待出来、また再生効果とその持続がどのようになるかについて検討を行なうことを主とした実験。この実験に使用した陰イオン交換樹脂は次の8種類である。アンバーライト IRA 904、および 93、デュオライト A 101 D, A 102 D, ES 111 および A-7、ダウエックス 11 および 21 K である。

(2) 同上の原水を凝集沈澱させた後イオン交換樹脂を通した場合について次の4つの樹脂について検討した。アンバーライト IRA 904、デュオライト ES 111、アスミット 259 N、レヴァチット MP 500

(3) 石狩川水 (滝川地点) を原水とし、北海道電力滝川発電所に設置した前述のアクセレーター処理水を原水した場合の実験。使用樹脂はアンバーライト 904、デュオライト ES 111、ダウエックス 11 である。原水は凝集剤として硫酸アルミニウムを加え実験日の最適条件で凝集を行なつて得た。pH はほとんど中性から微酸性である。

4-4 S. P. 凝液を用いたイオン交換実験

4-4-1 実験装置および操作

実験装置の概略は図-42 のようである。樹脂 300 ml を内径 2.5 cm 長さ 100 cm のカラムに充填した。流量調節はサイフォンとサイフォン末端のスクリュ・コックによつた。原水タンクは定圧で、したがって定流量で流出が出来るようになつている。

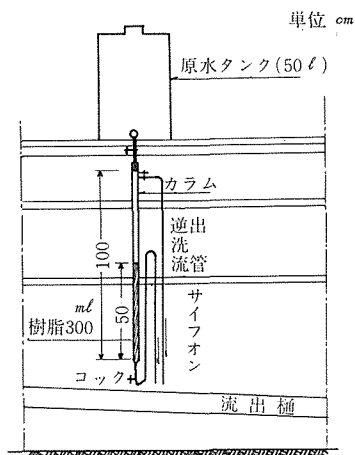


図-42 イオン交換実験装置

実験の操作は次のように行なわれた。

1) 原水の調整

S.P. 廢液を水道水でC.O.D.にして50 ppm になるように希釈する。

2) 樹脂を数日間純水中で膨潤させたものを300 ml カラムに充填する。

3) 再生条件

強塩基性樹脂には再生剤としてNaClを、弱塩基性樹脂にはNaOHを使用した。その他の再生条件は次のようである。①逆洗は純水を用いて行なう。逆洗の切りは溢流水の混濁を肉眼で認めなくなつたときとする。逆洗流速は樹脂層の膨脹が50～80%位の範囲にあるように選んだ。

②再生レベルは強塩基型に対しては純度95%以上の工業用食塩を用い200g as 100% NaCl/l-Rで、また弱塩基型では99.99%以上の苛性ソーダ60g as

100% NaOH/l-Rとして用い。通薬条件は強塩基型では10% NaCl溶液をS.V. 4で30分間、弱塩基型では3% NaOH溶液をS.V. 4で30分間とした。③押し出しは純水を用いてS.V. 4で15分間行なつた。④洗滌は純水を用いてS.V. 10で1時間とした。

これら諸操作の温度条件は強塩基性樹脂では60℃、弱塩基性樹脂では40℃とし、洗滌のみは常温で行なつた。

4) 通水(処理)条件

通水速度はS.V. 10とし、24時間通水をもつて1サイクルとした。

5) 試料採水時間および試験項目

処理水の採水時間は4時間おきとした。試水に対しては次の様な試験を行なつた。C.O.D., 色度, pH, および電気伝導度。

4・4・2 希釈S.P. 廢液のイオン交換処理実験データ

実験は8サイクルにわたつて行なわれた。図-43～50は各サイクル別に各々の種類の樹脂が総通水量の増加と共に吸着率をどのように変えて行くかを、横軸に1 lの樹脂当りの累積通水量(通水倍率) l/l-Rをとり、縦軸に累加平均吸着量を採つて描いたものである。累加平均吸着量は次のようにして算出される。

$$\text{累加平均吸着率} = \frac{\int_0^R (\text{吸着C.O.D.}) d(l/l-R)}{\int_0^R (\text{流入したC.O.D.}) d(l/l-R)} \times 100$$

ここで、

R: 通水開始後の通過水量(l/l-R)

図-43~50は稀釈S.P. 液の有機物吸着率

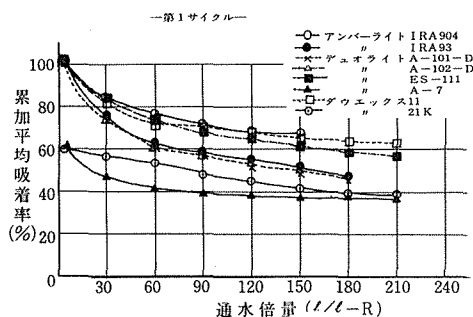


図 - 4 3

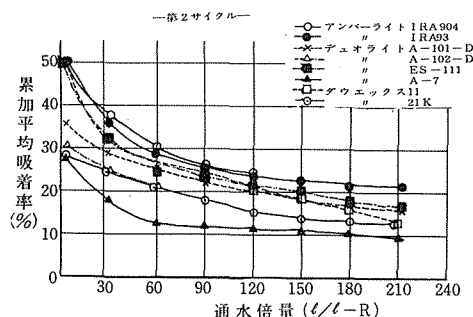


図 - 4 4

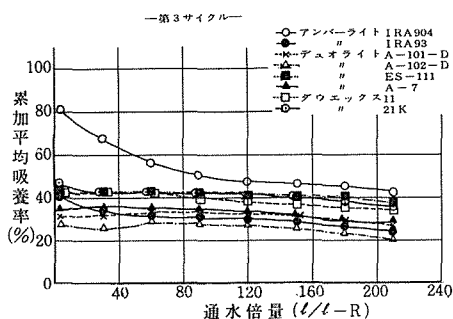


図 - 4 5

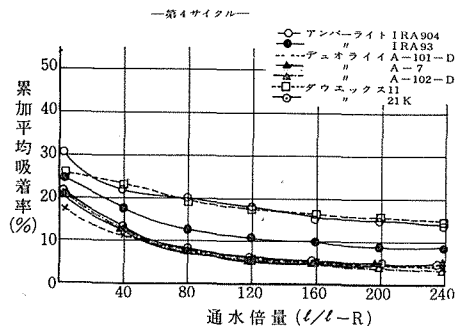


図 - 4 6

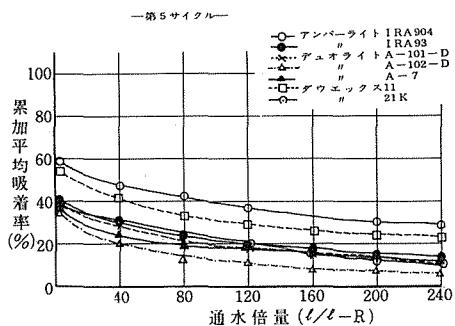


図 - 4 7

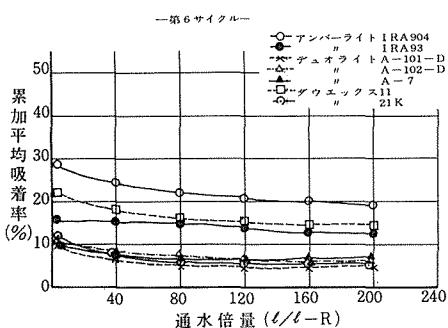


図 - 4 8

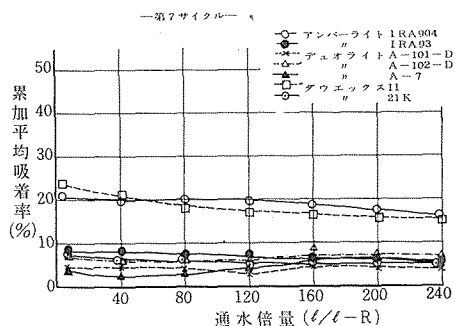


図 - 49

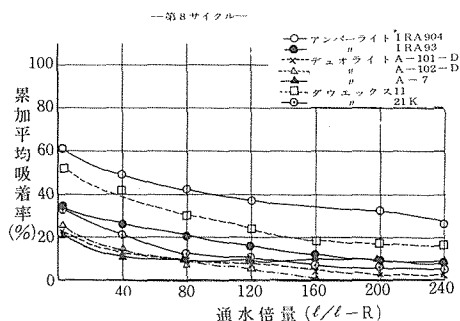


図 - 50

図-51~58は上記の図-43~50を各樹脂の各サイクルの進行に伴う劣化の状態を表わすように書き直したものである。

図-59~66は各サイクル別に各々の種類の樹脂が通水倍量の増加と共にどのような色度除去を示すかを描いたものである。

図-67~74は各サイクル別に各々の種類の樹脂から流出する水のpHが通水倍量の増加と共にどのように変化して行くかを示すものである。

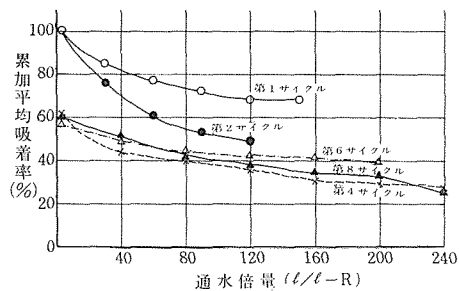


図-51 アンバーライトIRA904による稀釈S.P.廃液の有機物吸着率

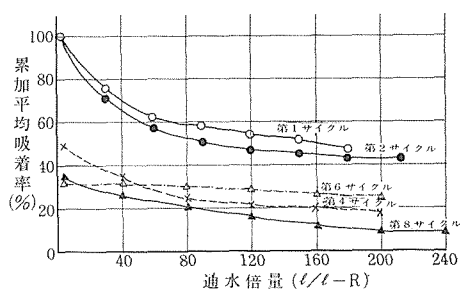


図-52 アンバーライトIRA93による稀釈S.P.廃液の有機物吸着率

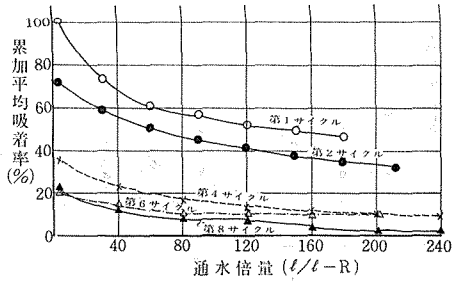


図-53 デュオライトA-101-Dによる稀釈S.P. 廢液の有機物吸着率

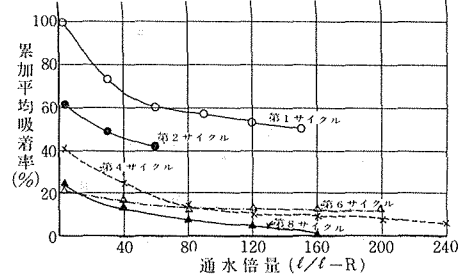


図-54 デュオライトA-102-Dによる稀釈S.P. 廢液の有機物吸着率

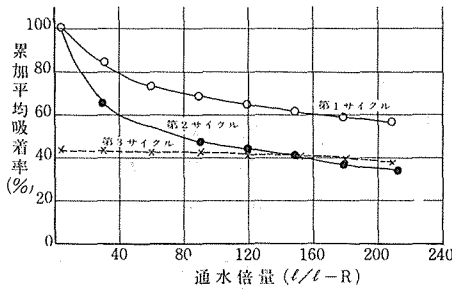


図-55 デュオライトE S-111による稀釈S.P. 廢液の有機物吸着率

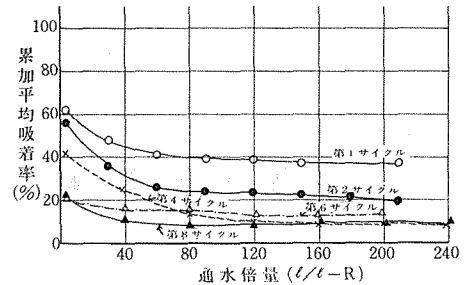


図-56 デュオライトA-7による稀釈S.P. 廢液の有機物吸着率

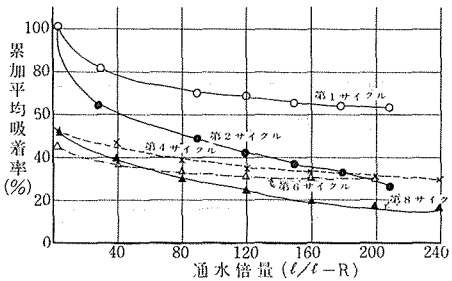


図-57 ダウエツクス11による稀釈S.P. 廢液の有機物吸着率

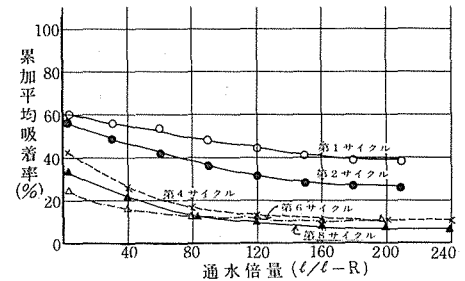


図-58 ダウエツクス21Kによる稀釈S.P. 廢液の有機物吸着率

図 - 59 ~ 66 は稀釈 S. P. 廢液の色度除去

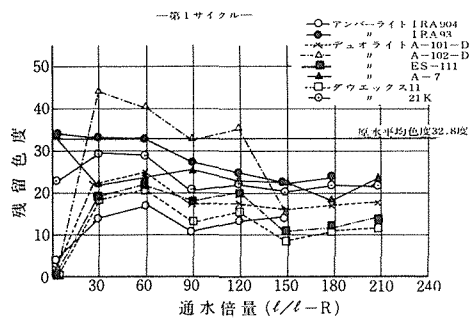


図 - 59

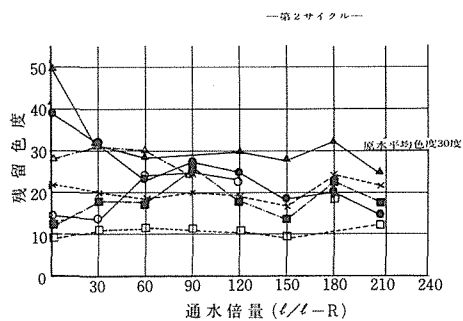


図 - 60

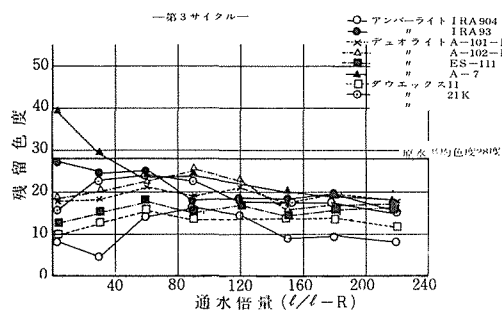


図 - 61

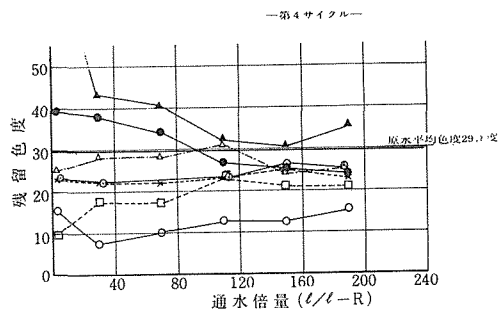


図 - 62

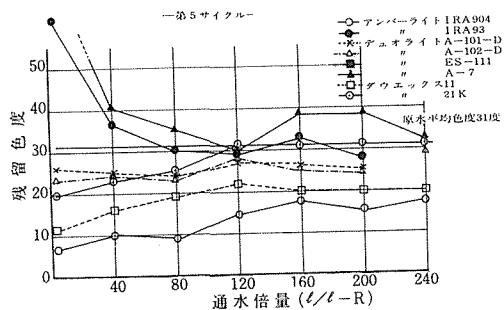


図 - 63

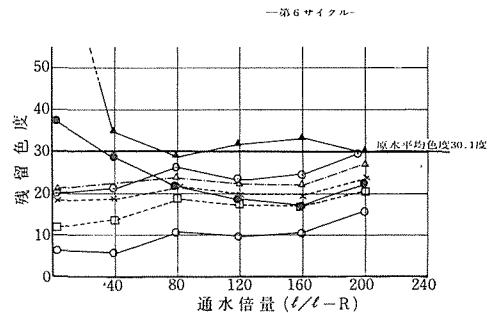


図 - 64

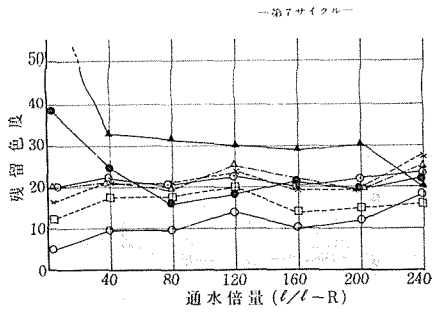


図 - 65

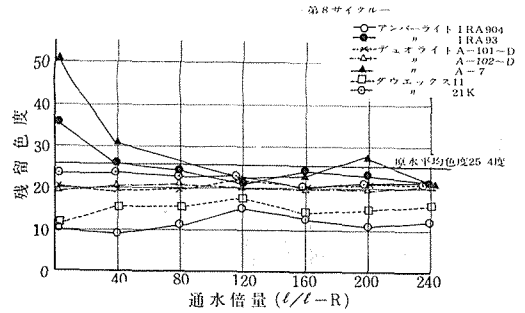


図 - 66

図 - 67~74 は稀釈 S.P. 廢液の pH の変化

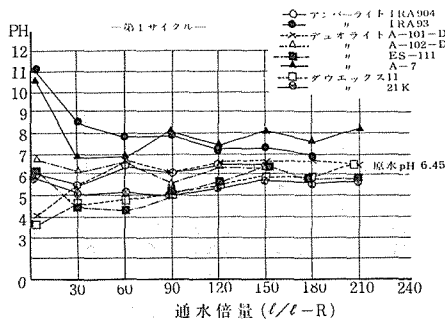


図 - 67

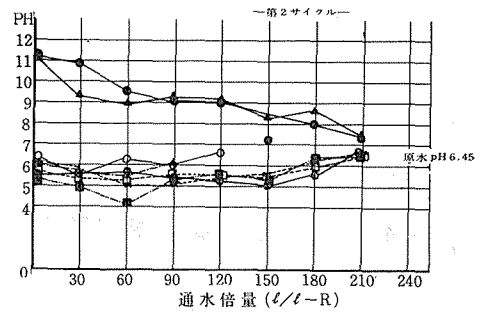


図 - 68

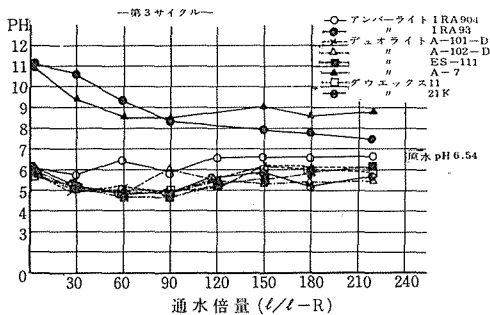


図 - 69

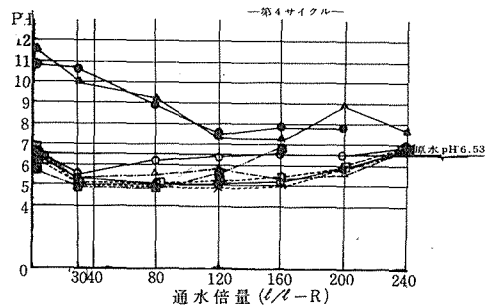


図 - 70

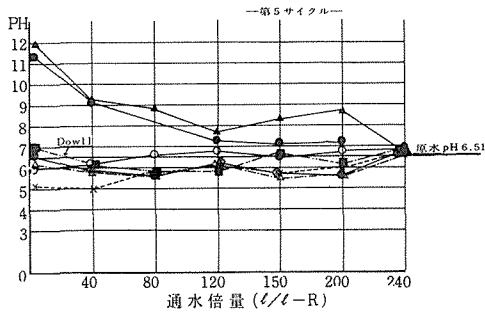


図 7 1

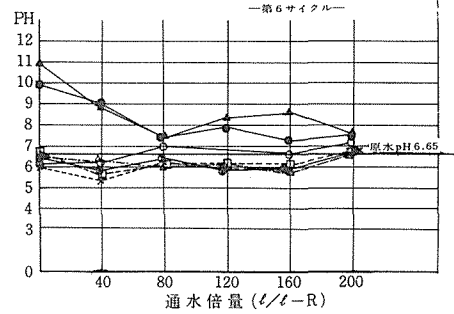


図 7 2

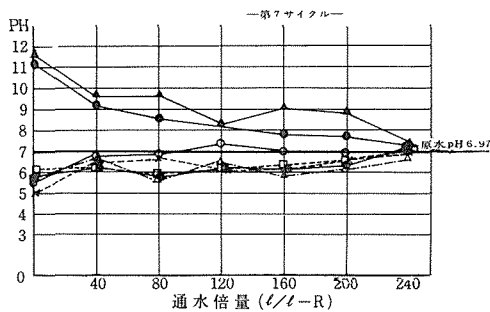


図 7 3

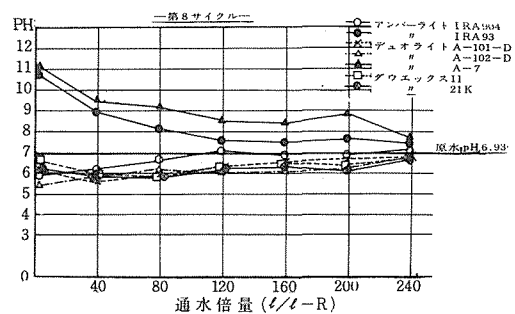


図 7 4

図-7 5は第8サイクル終了後の再生時における溶離液の脱着の経時変化を縦軸にC.O.D., 横軸に再生剤通液倍量をとつて描いたものである。横軸の0~2 ($\ell/\ell-R$)の区間は通液, 2~3 ($\ell/\ell-R$)の部分を押出してある。この場合の1フラクションは150 mlである。

図-7 6は第8サイクルの再生後の洗滌流出液の電気伝導度の経時変化を見たものである。縦軸には電気伝導度 ($\mu\Omega/\text{cm}$) を対数でとり, 横軸には経過時間を普通目盛にとつてある。

これらの実験の内, デュオライト E S-111は目づまりのため途中で通水不能となり, 第3サイクルで実験を打ち切つた。

4-4-3 結果の要約

原水を凝集処理せずにそのままイオン交換樹脂で処理した実験についての前掲のデータを要約すると次のようである。

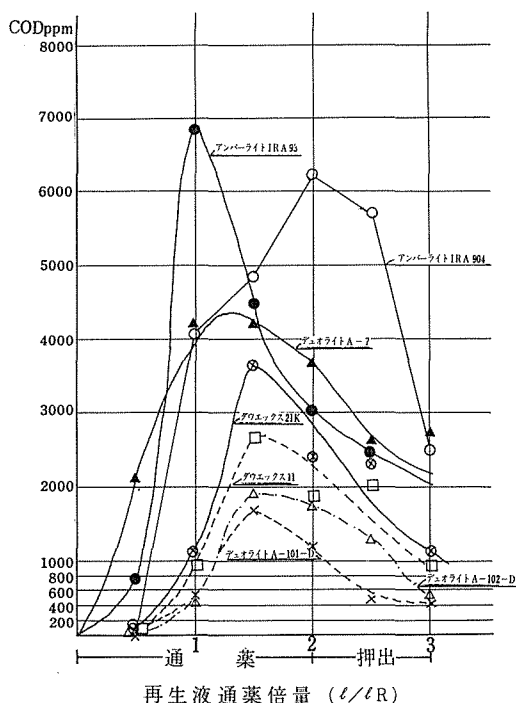


図-7 5 第8サイクル終了後の再生時におけるCOD脱着の経時変化

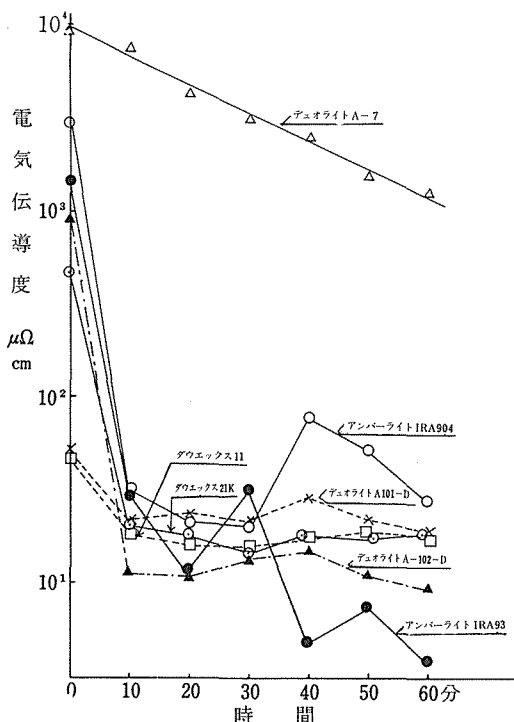


図-7 6 第8サイクルの再生後の洗浄流出液の電気伝導度の経時変化

a) 有機物質 (C.O.D.) の除去効果, 樹脂の劣化の程度。(図-4 3～5 8 参照)

第1サイクルではいずれも非常に良い除去率を示しているが、第4サイクルまで回を重ねる毎に除去能力は段階的に低下していく。(図-4 3～4 6)。第4サイクルに達した時の吸着率はアンバーライトIRA 90 4とダウエックス11が漸く30%を保っている外はすべて10%程度にまで低下してしまふ。(図-4 6)アンバーライトIRA 90 4, ダウエックス21 K, デュオライトA 7は第4サイクル以後安定した吸着率を示すようになる。(図-5 1, 5 6, 5 7)デュオライトA101 D, A 1 0 2 Cはサイクルを重ねる毎に更に吸着率が低下し急速に劣化してしまふ。(図-5 3, 5 4)アンバーライトIRA 9 3, ダウエックス11も漸次吸着率が下つており、更にサイクルを重ねると一層劣化が進むものと予想される。(図-5 2, 5 7), 第8サイクルにおける吸着率を見るとアンバーライトIRA 90 4は他の樹脂に比べて著しく良い吸着率を示しており、通水終点でも26%の吸着率を持つている。(図-5 1)次いでダウエックス11の17%が良い、他はいずれも10%以下となる。

これらの樹脂の内、最も高い除去率をあげるアンバーライトIRA 90 4の除去率は吸着、脱着が安定平衡に達したと考えうる第4サイクル以後30%程度の除去率を安定に保ち以後劣化を見せない。

アンバーライトIRA904と同じM. R. 弱塩基樹脂であるIRA93は期待されるような除去能を示さなかつた。

デュオライトDS-111は第3サイクル後樹脂層に目づきを生じ通水不能となつて実験を打切つたが、有機物除去率が非常に良く、第3、第4サイクル附近ですでに安定状態に近づいてゐると推定出来るので、凝集沈澱等の前処理によつてはほぼ完全に懸濁質を取り除いた場合には有効な除去効果の維持が期待される。

b) 色度除去、(図-59~66参照)

色度除去においてもアンバーライトIRA904、ダウエックス11が他の樹脂に比べて優れた効果を示した。第8サイクルを例にとるとアンバーライトIRA904は50%前後、ダウエックス11は40%前後の除去率を示したが、他の樹脂は20%以下であつた。(図-66)

アンバーライトIRA93とデュオライトA-7の色度が原水色度より非常に高い値を示すのはこれらの樹脂が弱塩基性樹脂で再生剤としてNaOHを用いたので流出液に水酸イオンが含まれpHが高くなつたものと思われる。

c) 流出水のpH。(図-67~74)

アンバーライトIRA93、デュオライトA-7はNaOH再生の為め流出液中にOHイオンが含まれるのでpHが高くでてくる。食塩を再生剤として使用している強塩基性樹脂の流出液は各サイクルとも原水より低いpHを示し、通水時間が長くなるにつれて次第に原水のpHに近づいて行く。

d) 溶離液より見た脱着性。(図-75)

溶離液のC.O.D.を通薬倍率との関係で見ると、通薬倍量が1~2($l/l-R$)の所に最大の流出を示すピークが集中している。流出水150mlを1フラクションとしたので、このフラクションを更に小さくすると更に鋭いピークが出現するものと思われる。アンバーライトIRA904は吸着量、脱着量が共に大きく、その有効性を示している。

ダウエックス11の脱着量が以外に少ないこと、アンバーライトIRA93やデュオライトA-7が相当の脱着性を示しながら吸着除去率がさほど良くない点については、実験方法と共に更に検討を要する。

e) 洗滌水の電気伝導度の経時変化(図-76)

第8サイクル終了時に参考資料として1回だけ行なつた実験である。純水を用いて1時間洗滌を行なうと、最終的な洗滌水の電気伝導度はデュオライトA-7を除いて $3 \times 10^4 \mu\Omega/cm$ 以下となるが、デュオライトA-7のみは $1.26 \times 10^3 \mu\Omega/cm$ と云つた大きな値を示し洗滌効果のほとんどない事を示している。この原因は有機汚染を受けた弱塩基性樹脂を苛性ソーダーを用いて洗滌する場合、再生時に脱着されずに残存した有機物の弱酸性基部分がNa塩となり、このNa塩が加水分解を徐々に行ないナトリウムを溶出しこれが苛性ソーダーとして洗滌水中に溶け出ると云つた機構で説明されよう。このために生ずる洗滌時間および洗滌水量の増大は厄介な問題である。しかし、同じ弱塩基性の樹脂であるM. R. 型のアンバーライトIRA93は強塩基性樹脂と同じように洗滌され、電気伝導度も小さくなつてゐる。この点からは優れた樹脂であると云えよう。

4・5 稀釈S・P.廃液を凝集沈澱処理した後の前置イオン交換処理

4・5・1 実験装置および操作

凝集は $60 \times 60 \times 60 \text{ cm}$ の角型バッチ式フロツキュレーターにC.O.D.で50 ppm になるように予め稀釈調整したS・P.廃液を入れ、硫酸アルミニウムを120 ppm 注入して急速攪拌、フロツク形成、沈澱、砂濾過を行なつて後小型ポンプでイオン交換樹脂筒上の原水タンクに送つた。以下のイオン交換の装置、操作はすべて前述のものと同じである。

凝集処理後の原水のpHは5.05～5.25の範囲であり、C.O.D.は38.5～29.2 ppm の間であった。pHが5.0に近附くにつれてC.O.D.除去率は高く5.05では42%を示したが、5.25では23%に止まつた。

実験は5サイクルにわたつて行なつた。使用した樹脂は前述の試験で良好な結果を示したアンバーライトIRA904、良好な有機物除去を示しながら濾床閉塞のため使用不能となり、微懸濁質の凝集処理を経れば有効に作用するであろうと期待されるデュオライトES-111、更にアンバーライトIRA904と同じような働きを持つであろうと推定される強塩基性M. R. 樹脂レヴアチットM.P. 500とデュオライトES-111に類似したアスミット295Nの4種類である。

4・5・2 実験データ

凝集条件を完全にコントロールすることがこの実験では難かしく凝集後のpHが5.05～5.25とばらつき、そのために除去率にもばらつきを見た。各サイクルの凝集後の水質は表-8のようである。

表 - 8 凝 集 処 理 後 の 原 水 の 水 質

サイクル	凝 集 後 pH	C. O. D	色 度	電気伝導度
1	5.25	38.5 ppm	17.5度	4.415 $\mu\text{S/cm}$
2	5.25	39.0	15.0	3.442
3	5.06	29.2	4.0	3.575
4	5.10	32.8	18.0	3.780
5	5.14	33.6	18.0	3.635

図-77～81は各サイクル別に各々種類の樹脂が通水倍量の増加と共に吸着率をどのように変えて行くかを横軸に1ℓの樹脂当りの累積通水量（通水倍量）ℓ/ℓ-Rをとり、縦軸で累加平均吸着量をとつて描いたものである。

図-82～85は上記図-77～81を各樹脂毎にサイクルの進行に伴う劣化状態をあらわすように書き直したものである。

第3サイクル以後、交換筒流出水はほとんど完全な脱色が見られた。pHが多少高めのサイクル1, 2の場合は残留色度が2～4度に及んだ。この点からサイクル4, 5の色度発現物質の型は凝集処理によつて1, 2のものと若干変化していたのではないかと推定される。

図-77～81は稀釈S.P. 凝液の凝集処理後の有機物の吸着率

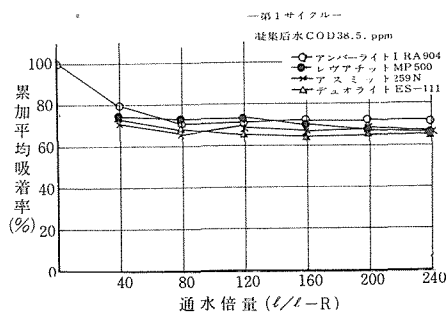


図 - 7 7

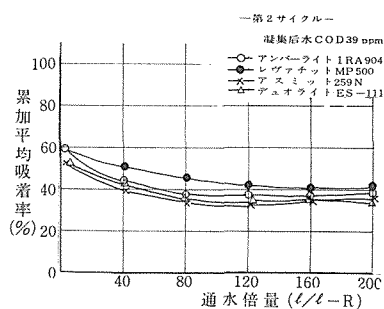


図 - 7 8

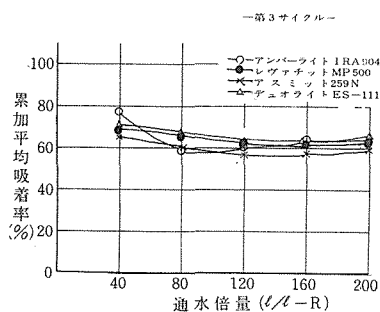


図 - 7 9

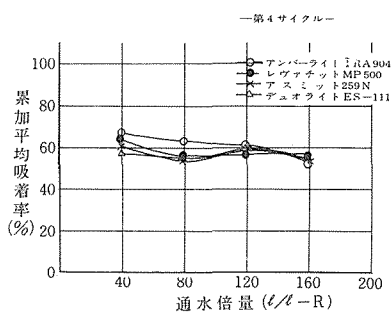


図 - 8 0

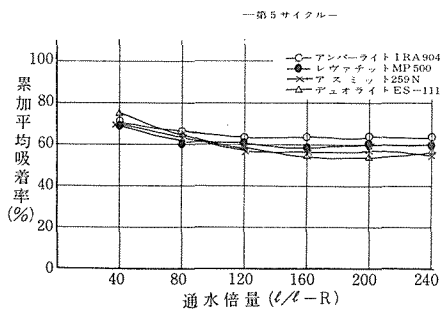
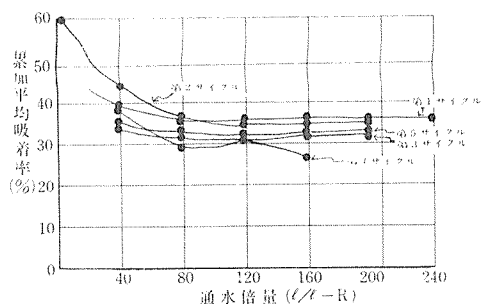


図 - 8 1

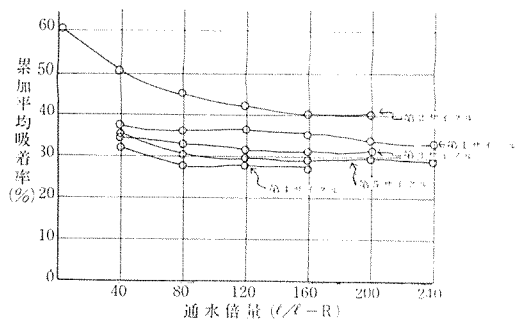
4.5.3 結果の要約

第1, 2サイクルと若干の劣化を見せているが, 第3サイクル以後はいずれの樹脂もほとんど安定した性能を示している。4種類の樹脂共大略30～35%除去率の点で定常状態となり安定した吸着, 膨着を示す。この状況を凝集沈殿処理をしない場合の実験結果と比較してみると次のような3つの特徴が見出されている。

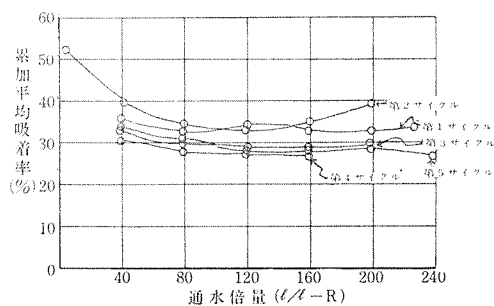
- 1) 除去率が低いこと: アンバーライト I RA 904で比較してみると, 凝集沈殿を行なった場合35%, 行なわぬ場合は8サイクルでも



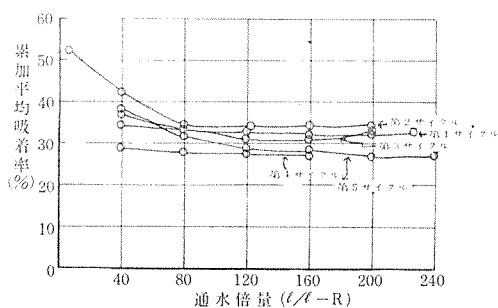
図一 8 2 アンバーライトIRAによる
稀釈S. P. 凝液の凝集処理後
の有機物吸着率



図一 8 3 レジアチットMP500による
稀釈S. P. 凝液の凝集処理後
の有機物吸着率



図一 8 4 アスミット259Nによる稀
釈S. P. 凝液の凝集処理後の
有機物吸着率



図一 8 5 デュオライトBS-111に
よる稀釈S. P. 凝液の凝集処
理後の有機物吸着率

40%以上である。これは着色成分が比較的良く吸着されることを示すもので、凝集沈澱により着色成分の大半を除いてしまった残りのC.O.D.発現物質は原水中のC.O.D.発現物質の平均的な吸着されやすさより、若干難吸着であることを示している。

2) サイクルの進行に伴う劣化の度が少ないこと：30～35%程度の除去率を示す吸着、脱着を続けても各樹脂共ほとんど劣化を示さず、良好な凝集沈澱、濾過を先行させれば常に30%程度の有機物除去率を期待しうることを示している。

3) 同一サイクルで通水倍量の増大に伴う劣化の少ないこと：通水倍量240 l/l-R程度になっても吸着率はほとんど低下せず、非凝集原水の場合といちじるしい対象を示した。貫流点までの実験は行なわなかったが、240倍では全く劣化がなく、そのサイクルで処理出来る限度は相当に高い。貫流点までの実験を更に行なうことが必要である。

これらの実験結果のみからは4種類の樹脂の優劣はつけ難く、ほぼpH 5.0附近の弱酸性凝集すみパルプ廢水混入水に対しては30～35%程度C.O.D.除去率を保証しうる。しいて云うならばアンバーライトIRA 904, レヴアチットMp 500の2種のMR樹脂がほぼ数%程度他の2種類に比して高い効率をあげうると云える。

4・6 石狩川原水をアクセレーターで凝集沈澱処理した後の前置イオン交換処理

4・6・1 実験装置および操作

実験は前述のアクセレーターによる凝集実験で述べた同一の装置を用いて処理した原水を一度タ

ンクに貯溜し、イオン交換樹脂筒に連続注水して実験を行なつた。使用した樹脂はアンバーライトIRA 904, デュオライトES-111, ダウエックス11の3種類である。イオン交換筒の通水, 再生条件は前述の実験と同様である。

実験は通水63時間の第1サイクル, 30時間の第2サイクルの2回のみ行なつた。以後原水水質が前年度までの石狩川水に比して著しく良好で、凝集後のC.O.D.が10ppm前後にしかすぎず劣化が見られないので実験を打ち切つた。

4・6・2 実験データ

図-86～87は横軸に通水倍量, 縦軸に累加吸着率をとつて第1, 第2サイクルの除去の様子を示したものである。

4・6・3 結果の要約

原水の水質が良好でC.O.D.発現物質の濃度が20ppm以下であり、凝集沈澱, 砂濾過によつてその50～60%以上もが除去されるので、残留C.O.D.はもはや樹脂の劣化を来すには充分でない。このようなC.O.D.としては薄い原水に対してイオン交換を行なうと吸着率も70～80%に及び、600ℓ/ℓ-R程度まで用いてもほとんど

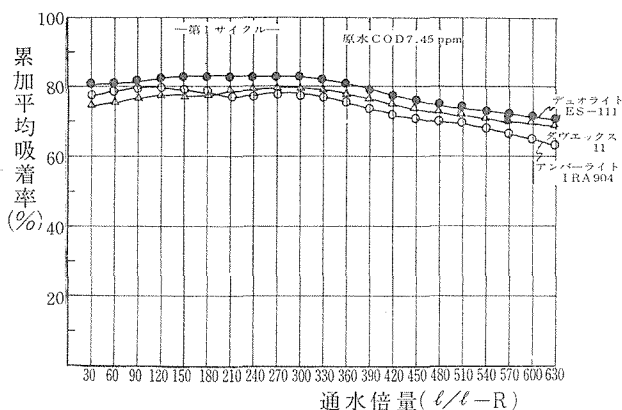


図-86 石狩川水をアクセレーターで凝集沈澱処理した後の有機物吸着率

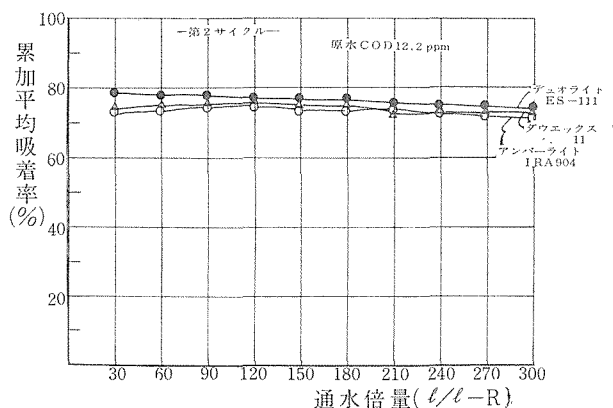


図-87 石狩川水をアクセレーターで凝集処理した後の有機物の吸着率

劣化を見ない。凝集され、微懸濁質を含まないこの様な低いC.O.D.原水の場合、デユオライトES-111が最も良好な成績をあげ、ダウエックス11、アンバーライトIRA904がそれに次いでいるが、その差は除去率にして3%程度にすぎない。

5 む す び

これら実験の結果、第1段階にpHを充分にコントロールした凝集処理を行ない、第2段で強塩基性MR樹脂等を用いる前処理を行なうことによつて、C.O.D.50 ppm 程度までのパルプ廢液等の有機汚染は75%程度まで除去され、全脱塩用イオン交換樹脂のいちじるしい劣化は防ぎうることが明らかとなつた。

各段階の至適処理条件は前項の各節に述べたようであるが、凝集処理が全除去の60%を占め、その成否が0.1 pHを問題とするデリケートなものであることを考えるとそのpH自動制御を検討しなければならない。但し、アクセレーターのような既成母フロクの緩衝作用のある条件下では制御の困難は幾分減ぜられる。

石狩川水の汚染が昭和39年度冬期の程度であれば第1段階の運転条件を厳密にすることで第2段を省くことが出来よう。河水の清浄度の上昇と共に上記の除去率は85%程度まで上るものと推定される。

本研究を行なうに当り全面的な御援助を得たエバラインフィルコKK、実験場所、試料の御提供をいただいた北海道電力KKに厚く御礼申しあげます。またイオン交換の実験に力をつくしていただいた本学科卒業生高谷幸秀氏（現千葉県開発局工業用水道部）の御苦勞に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 丹保憲仁, 水処理における凝集機構の基礎的研究, (I), (II), (III), (IV), 水道協会雑誌 361, 363, 365, 367号, 昭39, 10, 12, 昭40, 2, 4
- 2) 丹保・礎村, パルプ廢水により汚染された水の凝集処理に関する研究, 衛生工学12号, 昭40
- 3) Ludwig, K.W., et al, Cation-Exchange Capacity and pH in the Coagulation Process, J. A. W. W. A., Vol. 57, No. 3, March 1965
- 4) 丹保憲仁, フロク形成過程の基礎的研究(III), 水道協会雑誌, 282号, 昭41.7
- 5) オルガノ商会, Organo Hilite Vol. 13, No. 1
- 6) Kunin, R., Element of Ion Exchange, p8~22, Reinhold (1960)
- 7) 清水博, イオン交換樹脂, 共立出版
- 8) 本田稚健, イオン交換, 南江堂
- 9) 濱山・山辺, イオン交換樹脂, 日刊工業新聞社
- 10) イオン交換技術の現況, 日本用水 4巻8号 昭39.7