2－3 ポリシリカ鉄凝集剤を用いた濁質・フミン質の凝集沈殿処理
－ 鉄・シリカ比による検討 －

東 義洋（水道機工） 長谷川 孝雄 （水道機工）
江原 康浩（水道機工）

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、凝集剤に含まれるアルミニウムと若年性痴呆症や内蔵疾患との関連性に対する懸念などが加わって、より高効率の浄水処理が強く求められている[1),2)]。さらに、平成16年4月からは、これまで快適水質項目の目標値であったアルミニウムが水質基準値になることが決まっている。

このような状況のもとで、最近はアルミニウム系凝集剤の代替として鉄系凝集剤が注目されている。欧米では鉄系凝集剤の単独使用もしくは有機性ポリマーとの併用法[3),4)]が広く採用されているのに対し、わが国では、鉄系凝集剤の浄水処理への使用実績は殆ど皆無の状況にある。このような中で、塩化第二鉄に平均分子量20～50万ダルトン程度の重合ケイ酸を組み合わせたポリシリカ鉄凝集剤(以下、PSIと表す)がPACの代替凝集剤の一つとして期待されている。同凝集剤は、強力な凝集・フロック形成能を示し、PACよりも大きく重いフロックを形成する。それに加え、塩化第二鉄と重合ケイ酸との組み合わせモル比(鉄・シリカ比)を処理対象水質に合わせて自由に調整することが出来るなどの特長を持っている。PSIの凝集性に関する研究は数多く報告[5),6)]されてきているが、鉄・シリカ比が処理性に及ぼす影響については、いまだ十分に検討さ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における鉄・シリカ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、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。同水の過去3年間の平均水質を表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・沈澱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(H9～11年度)

項目		最高値	最小値	平均値
水温	(℃)	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
$KMnO_4$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

項目		No.1	No.2
水温	(℃)	16.7	4.71
濁度	(度)	33.3	9.3
色度	(度)	7.27	7.49
pH値	(－)	0.305	0.250

凝集試験は、1Lビーカーに原水1Lを入れた後に凝集剤を注入し、急速撹拌(回転数：150rpm×5分間)に続いて緩速撹拌(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・シリカ比(モル比)を1:0.5(以下、PSI-050)、1:1(以下、PSI-100)、1:3(以下、PSI-300)、1:5(以下、PSI-500)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。Fe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。

3. 実験結果および考察

3. 1 PSIの凝集pH域

最初に、PSIの鉄・シリカ比と凝集pH域の関係について検討した。図1に一例として、表2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、注入率はほぼ最適

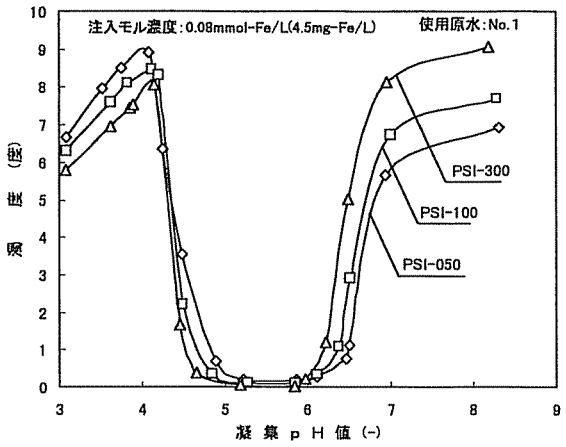

図1　凝集pHに伴う処理水濁度の動き

と推測される0.08 mmol-Fe/L (4.5mg-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-300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以上の領域では鉄・シリカ比が小さな場合ほど、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pH6.0以上の場合とは異なり、鉄・シリカ比が小さな場合ほど、早い段階で濁度が上昇した。なお、今回の実験結果と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は凝集pH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、この領域内では、鉄・シリカ比が最も大きいPSI-300における色度が最も低く、濁度と同様の傾向が認められた。pH4およびpH7付近において、原水より処理水の方が高い色度を示したのは、凝集剤に由来する鉄が残留し、この鉄が発色したためである。この残留鉄については、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な凝集pH域はpH5.0～6.0の範囲内にあること、鉄・シリカ比が小さい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に対する最適な凝集pH域は、pH4.0～6.0の範囲内にあることが確認された。

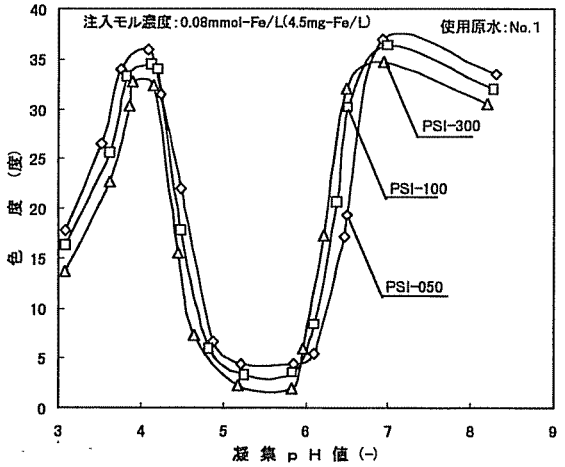

図2　凝集pHに伴う処理水色度の動き

3. 2 鉄・シリカ比と処理性

PSIにおける鉄・シリカ比により最適な凝集pH域が異なることは前述した。ここでは、鉄・シリカ比が処理性に与える影響をより明確にする目的で、重合けい酸を含まない塩化第二鉄の処理性を含めて検討した。PSIは、PSI-050、-100、-300、-500の4種類とし、凝集pHは前述した最適域内における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 (5.0mg-Fe/L)を採用した。

図3は、鉄・シリカ比に伴う上澄水中の濁度と色度の動きを示している。同図から、鉄・シリカ比が大きいほど濁度は低くなる傾向を示し、塩化第二鉄とPSI-500の両者を比較すると、後者は前者よりも94.7%も濁度除去が改善されている。また、塩化第二鉄について凝集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

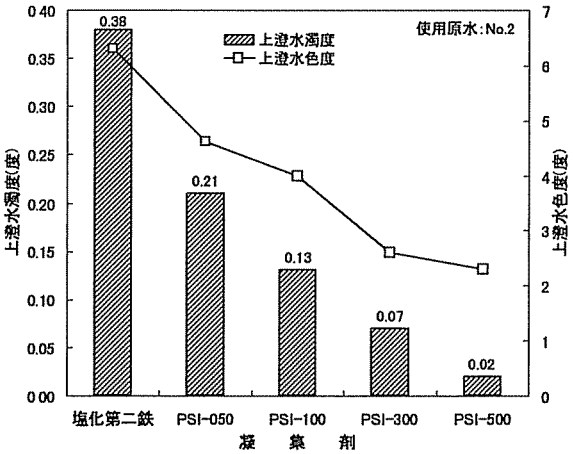

図3　PSI中の鉄・シリカ比と処理性

のフロックが残留していた。他方、鉄・シリカ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、鉄・シリカ比が大きいほど色度も低くなる傾向を示した。塩化第二鉄と PSI-500 の両者を比較すると、前者に対して後者は 63.5%も色度除去が改善されている。よって、濁度および色度除去に関しては、鉄・シリカ比が大きい PSI ほど優れていることがわかった。

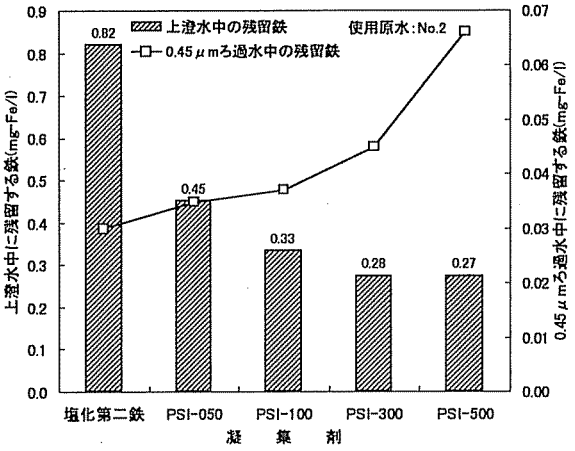

図4　PSI 中の鉄・シリカ比と処理性

図4は、鉄・シリカ比に伴う上澄水中の鉄濃度とこれを 0.45μm ﾒﾝﾌﾞﾚﾝﾌｨﾙﾀｰでろ過したろ水中の鉄濃度の動きを示している。同図において、上澄水中の鉄濃度が最も高かったのは塩化第二鉄の場合であったが、鉄・シリカ比が大きくなるに伴い上澄水中の鉄濃度は低下する傾向を示した。また、前述の図3における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、上澄水中の色度の大半は凝集剤に由来する鉄であることが伺える。よって、鉄・シリカ比が大きい PSI を用いることにより、凝集由来の残留鉄の濃度は低く抑えることが可能となる。

他方、0.45μm ﾒﾝﾌﾞﾚﾝﾌｨﾙﾀｰでろ過したろ水中の鉄濃度については、図4より上澄水中の残留鉄の傾向とは異なり、鉄・シリカ比が小さい PSI ほど多く鉄が残留する結果となった。PSI 中のケイ酸のほとんどはポリマー形態であるが、ごく一部はモノマー形態で存在していると考えられる。このケイ酸モノマーと鉄イオンが反応して 0.45μm 以下のシリカ鉄コロイドが形成され、ろ水中に検出されたことが推測される。しかしながら、検出

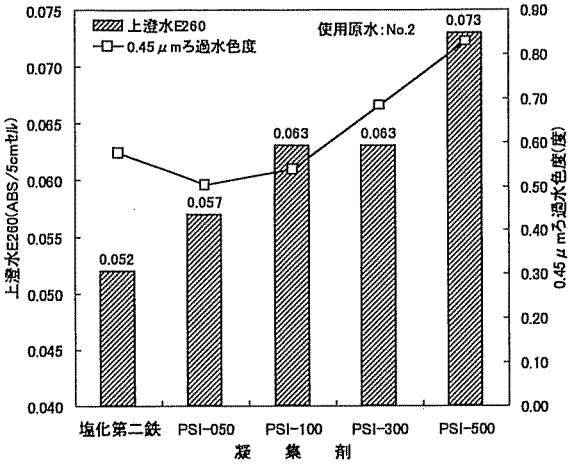

図5　PSI 中の鉄・シリカ比と処理性

された濃度は上澄水中に残留した鉄濃度に比べて 1/10 程度と極めて低い値であった。

図5は、E260 と 0.45μm ﾒﾝﾌﾞﾚﾝﾌｨﾙﾀｰでろ過したろ水中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塩化第二鉄において最低値をとり、鉄・シリカ比が大き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、PSI 中の重合ケイ酸の割合が大きくなるに伴い荷電中和能力は減少し、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 中のシリカ注入濃度と処理性

PSI 中の鉄・シリカ比が大きくなると、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 注入時のシリカ濃度に着目し、処理水の濁度および E260 の除去性について評価を行った。なお、原水には表2の No.1 を用いた。

まず、図6に示した処理水中の濁度は、いずれの鉄注入濃度においても、シリカ注入濃度が増加するが、鉄の注入濃度が 0.07mmol-Fe/L(3.9mg-Fe/L)の場合には、シリカ注入濃度を 8.0mg-Si/L 以上としても処理水濁度は改善されていない。それに比べ、鉄の注入濃度が 0.08mmol-Fe/L(4.5mg-Fe/L) の場合には、シリカ注入濃度が 8.0mg-Si/L 以上で処理水濁度はさらに低下した。このことは、PSI 中のシリカ濃度、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、

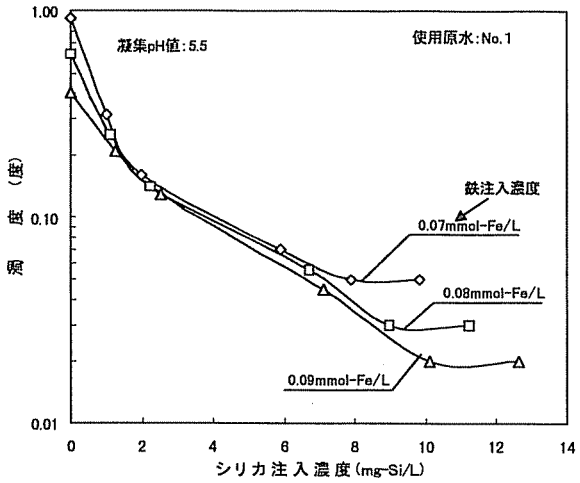

図6　シリカ注入濃度に伴う濁度の動き

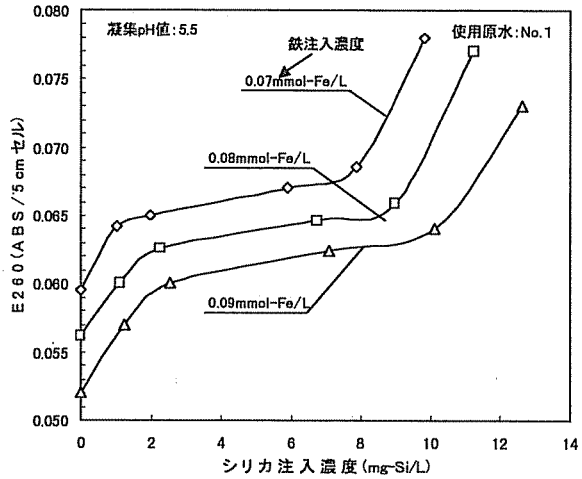

図7　シリカ注入濃度に伴うE260の動き

重合ケイ酸を荷電中和させるのに必要な塩化第二鉄も増加させることを示唆している。

ついで、図7のE260については、いずれの鉄注入濃度においても、シリカ注入濃度が増加するほどE260の残留割合が大きくなった。このことは、E260の除去性向上に作用するのはPSI中の塩化第二鉄であり、重合ケイ酸は逆に除去性を低下させることにつながることを意味している。

4. ま と め

本論では、濁質およびフミン質が共存する河川表流水を対象にして、PSIの鉄・シリカ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) 河川表流水を対象としたPSIによる濁度および色度の最適凝集pH域はpH5.0～6.0、E260についてはpH4.0～6.0であった。

2) 最適凝集pH域は鉄・シリカ比が小さいPSIほど中性域に移行した。

3) 鉄・シリカ比が大きいPSIを用いた場合ほど、濁度およびPSIに由来する色度の上昇を低く抑えることができ、PSI由来の鉄の残留割合も低くなった。

4) E260については、鉄・シリカ比が小さいPSIを用いた場合ほど効果的に除去することができた。

以上、PSIの鉄・シリカ比は、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性評価であったが、その後に配置される砂ろ過池の処理性を含めて、適切な鉄・シリカ比を決定することが必要と考えられる。

なお、本実験で得られた最適凝集域は、PSI注入率を0.08mmol-Fe/Lに設定した場合における結果であり、注入率をさらに増加させれば最適凝集域は中性域に広がることが予想される。今後、このPSI注入率に伴う最適凝集域の変化については、ゼータ電位の観点から詳細な検討を行っていこうと考えている。

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萩下隆係長および北見工業大学上・下水道工学研究室のみなさまに感謝の意を表す。

【 文　　献 】

1) Crapper, D. R., Krishnan, S. S., et al: Brain Aluminum Distribution in Alzheimer's Disease & Experimental Neurofibrillary Degeneration, Science, pp.511-513

2) Letterman, R. D and Driscoll, C. T: Survey of Residual Aluminum in Filtered Water, J. AWWA, Vol.84, No.4, pp.154-158

3) Committee Report: Survey of Polyelectrolyte Coagulant Use in the United States, Jour. Environ. Engrg. Div., ASCE, pp.21-37

4) Morris, J. K. and Knocke, W. R.: Tempera- ture Effects on the Use of Metal-Ion Coagulants for Water Treatment, Jour. AWWA, pp.74-79

5) 長谷川孝雄、鬼塚卓也ら：第39, 40,41回全国水道研究発表会講演集、pp.107～109, pp.90～92, 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