



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	浄水スラッジ循環法の有効性に関する研究-pHに伴うPAC分子量の動きと凝集効果-
Author(s)	海老江, 邦雄; 尹, 泰漢; 李, 宰昊 他
Description	第6回衛生工学シンポジウム (平成10年11月5日 (木) -6日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 6 水処理 2 . 6-4
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 216-221
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7352
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-6-4_p216-221.pdf



6-4 浄水スラッジ循環法の有効性に関する研究

— pH に伴う PAC 分子量の動きと凝集効果 —

北見工業大学 工学部 海老江 邦雄
同 上 尹 泰漢
同上大学院博士後期課程 李 宰昊
同上大学院博士前期課程 林 田 武志

1. ま え が き

浄水処理に伴って発生する沈殿スラッジは、年間 37.5 万トンにも上る。このスラッジは、加圧脱水や天日乾燥された後、約 35% は園芸用やセメント原料として再利用されているが、過半の約 60% は埋立て処分されている。最近は、埋立て地の確保が次第に窮屈になっており、新しい再利用法の開発が強く求められている。

浄水スラッジ循環法とは、薬品沈殿池スラッジの一部を活性化処理した後、凝集段階で再使用することによる水処理法であり、同法の有効性については、既に海老江らが確認している。

本論では、凝集剤として PAC (Poly-Aluminum Chloride) を用いた場合における同法の基本メカニズムを解明するために、前半では、RI 検出機付きの高速液クロ (HPLC) を用いて、pH3~5 の酸性領域における PAC の分子量分布の動きとそれが凝集に及ぼす影響について評価した。また、後半では、活性化処理を繰り返し受けた PAC の分子量変化とそれに伴う凝集力などについて検討している。

2. 実 験

2. 1 PAC の分子量分布の測定

本論では、凝集剤として道内の浄水場で多用されているノースパック (PAC : Al_2O_3 含有率 10.5%) を使用した。PAC の一般式は $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ (但し、 $1 \leq n \leq 5$ 、 $m \leq 10$) で示される。

PAC の分子量については、RI 検出機付きの高速液体クロマトグラム (HPLC) で測定した。分析には TSKge1G2000SW_{XL} (排除限界分子量 $1 \times$

10^5) 充填カラムを用いた。また、溶離液としては HPLC 用蒸留水を使用し、流量は 0.7 または 0.8 ml/min とした。PAC は pH に伴って溶解度が大きく変わるので、カラムの閉塞を防ぐために、溶離液の pH については HCl または NaOH によって分析試料と同一の値に調節して使用した。

分子量の検量線作成に用いた標準物質としては、平均分子量 20,000、10,000、7,500、2,000、1,000、200 の 6 種類の PEG (Polyethylene Glycole) を使用した。なお、HPLC にかかる試料については、全て分析前に $0.45 \mu m$ メンブランフィルターでろ過した。

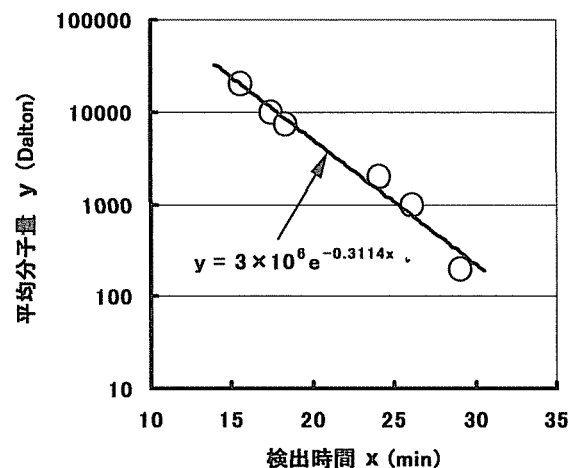


図1 標準物質 (PEG) の検出時間と分子量

図1は、標準物質の平均分子量とその検出時間との関係を示している。分子量 20,000 の PEG は 15.54 分、分子量 7,500 と 1,000 の PEG は各々 18.36、26.12 分に検出されるなど、検出時間 (X) と平均分子量 (y) の間には次の関係式(1)が得られた。

$$y = 3 \times 10^6 e^{-0.3114x} \dots\dots\dots (1)$$

また、標準物質の検出時には、pHに伴う変動が認められなかったため、全ての試料の分子量はこの式から算定された。

2. 2 ジャーテストおよび水質分析方法

北見工業大学水道水（深井戸水）に、表1に掲げる所定量のカオリン、フミン酸を加えて、それらをジャーテスト用の試料とした。また、同表のPAC注入量および最適凝集pHのもとで、急速攪拌5分(120rpm)、緩速攪拌10分(40rpm)、沈殿30分間の条件でジャーテストを行なった。

ジャーテスト前後の試料の濁度については、積分球式濁度計(SEP-PT205D型)、また、色度(390nm)およびアルミニウム濃度(オキシシ法)については、吸光光度計(UV-1200型、SHIMADZU社)を使用して測定した。

表1 模擬原水の調整および最適凝集pH

	カオリン 原水	フミン酸 原水
カオリン注入率 (mg/l)	40, 50	—
フミン酸注入率 (mg/l)	—	4, 8
PAC注入率 (mg/l)	15, 20	15, 20
最適凝集pH	6.5~6.8	5.0~5.5

3. 実験の結果と考察

3. 1 pH変化に伴うPACの分子量の動き

アルミニウムのイオン種は溶液のpHによって大きく影響される。また、PACの主成分はアルミニウムであるから、溶液のpH変化によってPACのイオン種、すなわち、分子量が変化すると予測される。そこで、最初に、溶液のpHに伴うPACの分子量の動きを検討した。

約1%のPAC溶液(pH3.8)を調整した後、1N-HClと1N-NaOHを使ってpH3.0から5.0まで、pHを0.5間隔で変化させた試料を、前述のHPLCを用いて定性分析した結果を図2に示す。まず、各試料のピーク検出時間については、pH3では16.54分と18.48分とに出現したので、式(1)か

らこれらのピークの分子量は、それぞれ約17,000と9,000となった。

また、pH3.5のピークは、pH3.0における2つめのピークと殆ど同じ時間に1つだけ出現した。このことはPACのpHを3.0から3.5に上げるとPAC中の分子量約17,000の核種は全て分子量約9,000の核種に変化したことを意味する。さらに、pH4.0におけるピーク検出時間19.18分はpH3.5とほぼ同じ時間であり、この間ではPACが変化しなかったものと考えられる。

それに対し、その後pHを4.5まで上げると、ピーク検出時間はpH4.0より大幅に遅い29.84分となり、分子量が著しく小さな約270の核種に変化している。pH4.0~4.5間では、PACが徐々に凝析する状況が確認されたが、pHを4.5以上に上昇させると、その変化は急激に進行して、白色フロックの形成が見られた。それを0.45μmのメンブランフィルターでろ過した後、ろ液のアルミニウム濃度を測定したところ、アルミニウムは検出されなかった。したがって、この低分子の物質はアルミニウム系の核種とは考えられず、その同定については、今後の検討課題である。

以上のことから、PACの分子量は、溶液のpHが3.0から3.5の間、および4.0から4.5の間で大きく変わることが明らかになった。また、本実験で用いたRI検出器は、溶離液と溶液(溶

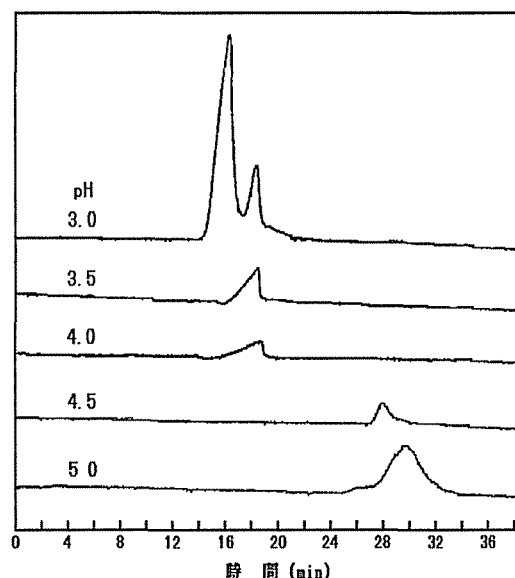


図2 pH変化に伴うPAC分子量の動き

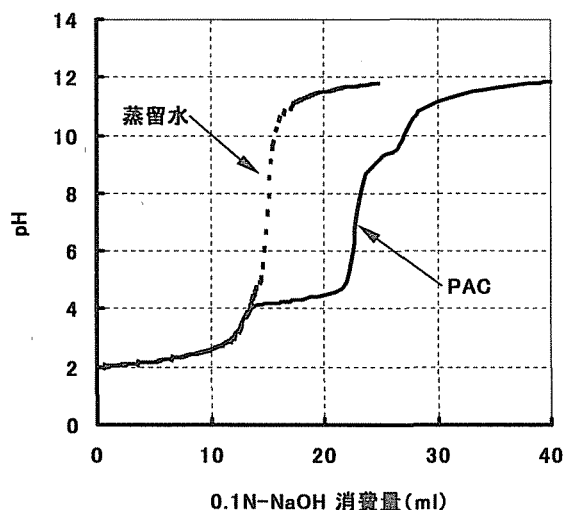


図3 PACと蒸留水のNaOHによるpH滴定曲線

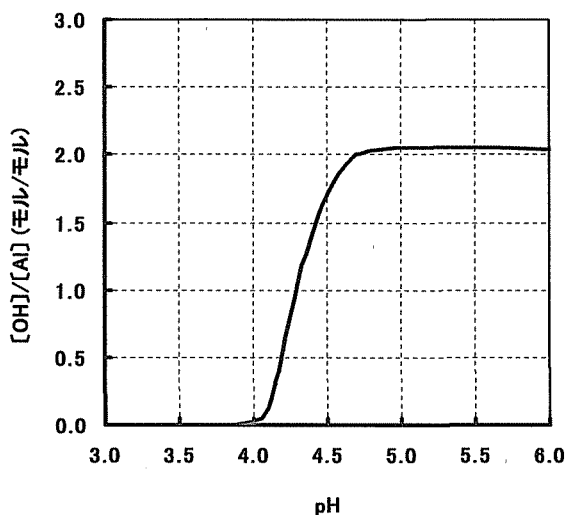


図4 PACのpH変化に伴うOHとAlのモル比

離液+溶存物質)の密度に起因する光屈折率の差に応答するので、濃度が同じでもピーク面積が異なることがある。本実験では、溶離液のpHを0.1N-HClを用いて各試料のpHと一致するように調整したので、分析ごとに溶離液の密度が異なった。したがって、単純にピーク面積から濃度を決定することはできない。

つぎに、PACの分子量がpH4.0と4.5の間で大きく変わった原因を、pHとアルカリ消費量との関係で調べた。

図3は、約25°Cの室温で、濃度約1000ppmのPAC溶液(Al≒50mg/l)と蒸留水とをそれぞれ0.1N-HClを用いてpH2まで下げた後、0.1N-NaOHを用いてpHを徐々に上昇させて行った際

のpHとNaOH注入量との関係を示したものである。NaOH消費量については、pH4.0以下では蒸留水とPAC溶液とは殆ど同じであったが、pH4.0を越えるとPACの緩衝能力が大きい領域に入るためにPAC溶液のNaOH消費量が大きくなった。図で欠けられるように、PAC溶液の場合には、緩衝領域の変曲点がpH4.3と9.3付近にあり、この領域でPACの相変化が起こることが推測される。pH4.3付近で、白色フロックが形成されることは上述した通りである。

図4は、この適定曲線をもとに、横軸にpH、縦軸にPAC中のAlと反応したOH量をモル比で示したものである。ここで、アルミニウム量は、PAC溶液中の値、アルミニウムと反応した各pHにおけるOH量は、PAC溶液の滴定時と蒸留水の滴定時に注入したOH量の差である。OHとAlのモル比はpH4.0以下では殆ど0であり、pH4.5以上は約2であった。即ち、pH4.0とpH4.5の間でOH/Alは2程度増加しており、PAC分子量が大幅に変動したことの一証左となっている。

3.2 PACの分子量分布が水処理に及ぼす影響

PAC分子量の変化に伴う凝集力を調べるために、表1の条件でジャーテストを行った。図5は、カオリン懸濁液とフミン酸溶液を対象に行ったジャーテストの結果を、注入するPACのpHと、上澄水濁度または色度との関係で示したものである。

濁度の動きから見ると、注入PACのpHが低いほど上澄水濁度は低くなっており、pH3.0~4.0およびpH4.5~5.5のいずれの領域においても差は小さいが、pH4.0と4.5の間では大きな落差が認められる。また、このような傾向は、フミン酸溶液の場合にも明確である。その一例を、フミン酸8mg/l(色度約80度)溶液をPAC20mg/lで凝集させた場合で見ると、残留色度はpH4.5では69.7度、pH4.0では33.0度となっており、その差は36.7度にも上っている。これは除去率約37%の差に相当している。

以上、PACのpH3.0~4.0では処理水の水質に殆ど差が決められないことから、PACの分子量17,000と9,000の核種には凝集力に差がないも

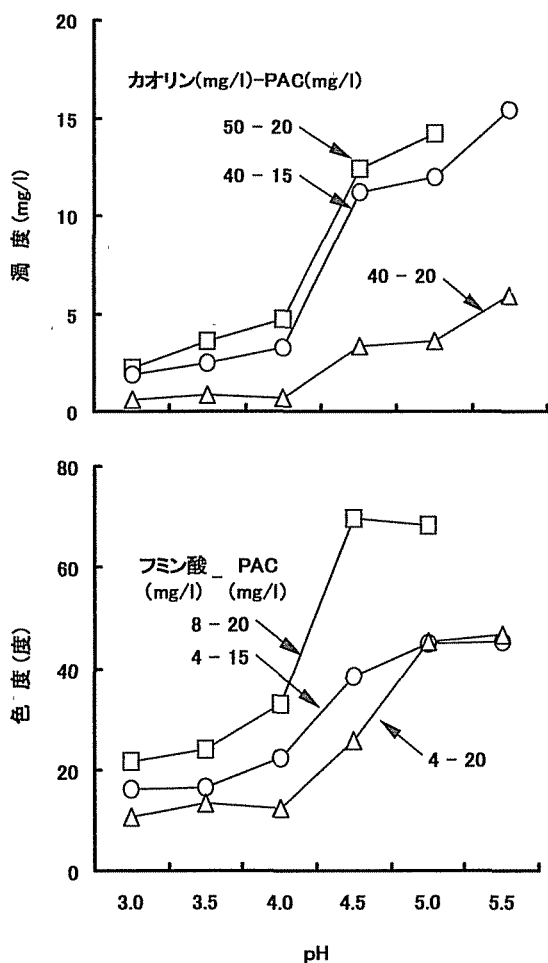


図5 PACのpHに伴う凝集力

のと考えられる。しかしながら、分子量 9,000 の核種のみが存在する pH4.0 と PAC がフロック化する pH4.5 との間には凝集力に非常に大きな差が出現することが分かった。このことから浄水スラッジの活性化処理時の pH は 4.0 以下に設定すべきことが示唆される。

3.3 新規 PAC とフロック形成後活性化処理した PAC の凝集力の比較

ここでは、新規の PAC の凝集力と、と一旦 pH6.0 でフロック化させた後活性化処理した PAC の凝集力とを所定の pH 下において比較した。

試料の調整はつぎのように行った。最初に、1%の PAC 溶液 (pH3.8) を調整し、それを 2 分した。その 1 つには、HCl または NaOH を注入して、pH3.0 から 6.0 まで 0.5 間隙の pH を持つ一連の試料を作った。もう 1 つには、NaOH を加えて一挙に pH を 6 まで上げてフロック化させた後、

HCl を注入して pH を低下させながら pH6.0 から 3.0 までに、同様な pH0.5 間隙の一連の試料を調整した。これら 2 組の PAC 試料を用いて、カオリン懸濁液とフミン酸溶液の凝集実験を行った結果を図 6 に示す。

上澄水濁度と色度については、いずれの PAC を用いても、全ての pH 試料で同様の処理結果を示している。また、pH4.0 以下における除去率はいずれも高く、両者の間に有意差は認められない。さらに、いずれの PAC においても、3.2 の結果と同様に、PAC の pH が 4.0 と 4.5 の間における除去率の落差は大きく、PAC の pH を 4.0 以下に調整することの大切さが再確認された。

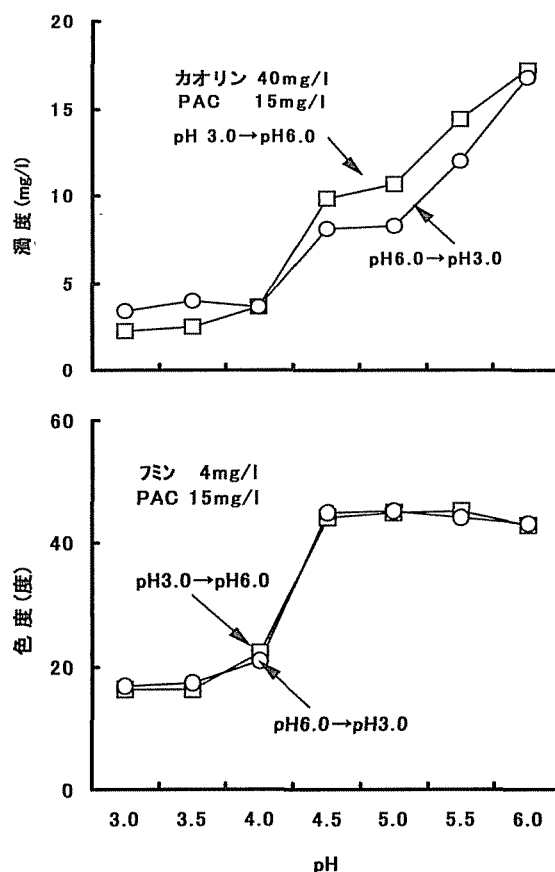


図6 新規の PAC と活性化処理後の PAC の凝集力

3.4 活性化処理の繰返しに伴う PAC の分子量分布の動きと水処理効果

浄水スラッジ循環法においては、沈殿スラッジは系内で繰返し循環使用されることが考えられる。既に、海老江・李は、カオリン系、フミ

ン酸系およびカオリン・フミン酸系スラッジの繰返し使用に伴う劣化をジャーテスターを用いて評価している。

ここでは、フロックの活性化処理⇄フロック形成の繰返しに伴う PAC 分子量分布の動きを、前述の HPLC を用いて、また、凝集力についてはジャーテスターを用いて検討した。すなわち、約 1% の PAC 溶液を、3.3 で述べたのと同様に、一挙に pH6 に上げてフロックを形成させた後、0.1N-HCl を用いて pH3 へ戻して活性化させることを 4 回繰返し、各回ごとに pH3 で PAC の一部を採取し、HPLC で分子量分布を測定するとともにジャーテストを行った。

図 7 の (1) は、PAC 分子量の動きを示している。新規 PAC については、2 つのピークが認められる。そのうち、前のピークの最大値の出現時間については、活性化処理を繰返しても殆ど同じである。後段のピークについては、活性化処理の繰返し回数の増加に伴ってピーク面積が増加するとともに、ピーク最大値の出現時間は徐々に遅くなっている。しかしながら、ピークの立ち上がり開始時間には何ら変化が認められない。このことは、活性化処理を繰返し

ても、PAC 中の二つの核種の分率が変化するだけであって、これら以外の核種には変化しないことを意味している。各ピークに対応する核種の分子量は、先に算出したように、前段のピークは分子量約 17,000、後段のピークは分子量約 9,000 に対応すると考えられる。ここで、前段のピーク面積が相対的に大きかった新規の PAC においては、2 つのピークが図 2 におけるよりも明確に分離されていない。その原因は、図 7 の測定においては分析流量が 0.1ml/min 増加した 0.8ml/min で分析したためと考えられる。また、これらのクロマトグラムを細かく見ると、活性化の繰返し回数の増加に伴って、分子量約 17,000 の核種が徐々に減少するのに対し、分子量 9,000 の核種が徐々に増加する様子が認められる。このことは、分子量 17,000 の核種は活性化処理の繰返しによって、分子量 9,000 の核種に徐々に変化して行くことを示している。

この点を確認するために、HPLC にフラクションコレクターを付けて、分離液を一定量ずつ分取してアルミニウムを分析した結果を図 7 の (2) に示す。これらを見ると、アルミニウムピークの検出時間は、RI 検出機のピークの検出時間とほぼ一致している。また、検出されたアルミニウムの総量は、注入量の約 96% で、いずれの場合にも殆ど同じであった。このことから、活性化処理を繰返すと、2 つの核種の割合は変化するが、いずれにしても、新規 PAC の核種である分子量 17,000 と分子量 9,000 の核種に戻ることが確認された。また、活性化処理の繰返しに伴ったピーク面積が増加したのは、後者の核種の密度が大きかったためと考えられる。単位量あたりのピーク面積が大きいためである。

次に、カオリンを 50mg/l、PAC を 20mg/l 注入した試料を、新規 PAC と活性化処理を繰返した PAC を用いてジャーテストした場合の濁度残留率は、前者では 6.5%、後者では 2.4~6.4% となり、大きな差はない。また、フミン酸 8mg/l 溶液に、新規 PAC と活性化処理を繰返した PAC を 20mg/l 注入した場合のジャーテスト後の色度残留率を見ると、前者で 46.0%、後者で 42.7~51.8% となり、活性化処理の繰返しによる

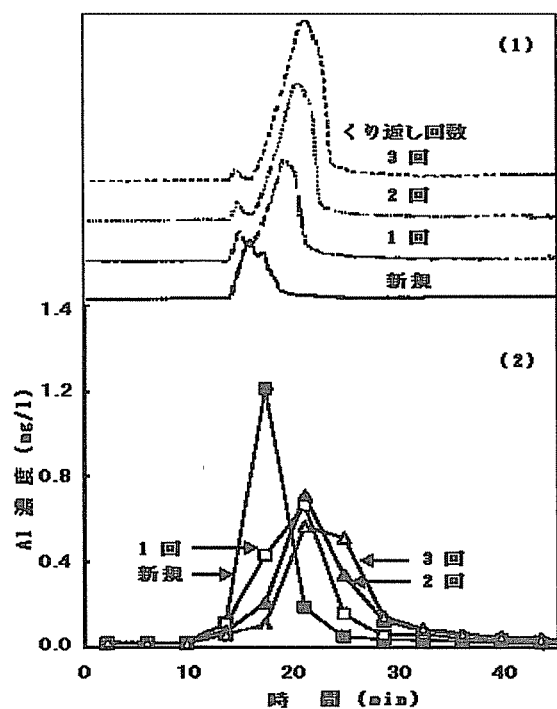


図 7 活性化の繰返しに伴う PAC 分子量とアルミニウム濃度の動き

凝集力には有意な差や傾向は認められなかった。すなわち、今回の HPLC の結果から推測されたように、PAC については、少なくとも 4 回活性化処理を繰り返しても、新規 PAC と殆ど同じ凝集力を持ち、劣化しないことが確認された。

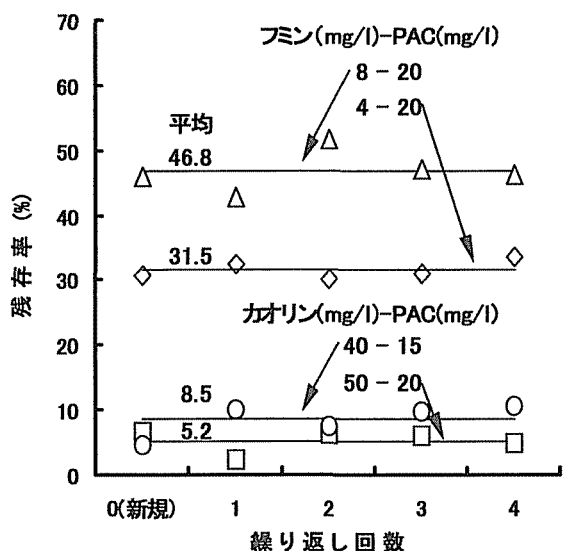


図8 活性化の繰り返しに伴う PAC の凝集力

4. ま と め

今回の研究によって、以下のような知見が得られた。

- 1) PAC の分子量は、pH3.0 では約 17,000 と 9,000 の 2 つの核種から成るが、pH3.5 では、分子量 17,000 の核種は消失して 9,000 の核種に推移することが分かった。さらに、pH 4.0~4.5 においては、フロック形成が起こり、PAC の性状が大きく変わるなどが明らかになった。
- 2) PAC の分子量に伴う凝集力を pH を変えて調べたところ、新規 PAC 中の分子量 17,000 と 9,000 の核種には凝集力に殆ど差はないが、pH が 4.5 へ上昇すると、凝集力が著しく低下することが分かった。
- 3) 新規 PAC 中で優占していた分子量 17,000 の核種は、活性化処理を繰り返すと、徐々に分子量 9,000 の核種に変化すること、さらに、そのような変化が起こっても PAC の凝集力は劣化しないことが分かった。

- 4) 浄水スラッジ循環法の実用化にあたって最も重要なスラッジの活性化処理 pH については、今回の研究から、pH4.0 以下に調整すべきであることが明らかになった。

5. あとがき

今後は、実際の浄水スラッジを用いて、本論から得られた知見の有効性を検証するとともに、沈殿スラッジに含まれる濁質の助剤効果について評価したいと考えている。

最後に、実験の遂行にあたっていろいろとご示唆いただいた北見工業大学化学システム工学科 山岸先生、山田先生に感謝の意を表す。

< 文 献 >

- 1) 海老江 邦雄・李 宰昊：第 3 回北海道大学衛生工学シンポジウム、pp. 171-176、1997. 11.
- 2) 海老江邦雄ら：第 48 回全国水道研究発表会講演集、pp. 68-69、1997. 6.
- 3) 海老江 邦雄・内田 淳：土木学会北海道支部論文報告集、第 53 号、pp. 676-679、1997. 2.
- 4) 富田伴一ら：水処理技術、pp. 13-19、Vol. 36、No. 4、1995. 4.
- 5) 岐津 英明ら：第 45 回全国水道研究発表会講演集、pp. 148-149、1994. 5.
- 6) 久保 靖：顔料、第 35 巻、第 2 号、Vol. 35、No. 2、pp. 2179-2191、1991.
- 7) 饗庭 喜和ら：水道協会雑誌、第 407 号、pp. 7-11、1968. 8.
- 8) Naeem Qureshi and Rickard H. Malmberg：*Jour. AWWA*、pp. 101-108、1985. 10.
- 9) Steven K. Dentel and James M. Gossett：*Jour. AWWA*、pp. 187-198、1988. 4.
- 10) 武田 福隆：水処理技術、Vol. 8、No. 10、pp. 1-8、1967. 10.
- 11) 丹保 憲仁：水道協会雑誌、第 361 号、pp. 2-12、1964. 10.
- 12) 丹保 憲仁：水道協会雑誌、第 365 号、pp. 25-37、1965. 4.