## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 7 日現在

機関番号: 5 1 6 0 1 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2012~2016

課題番号: 23760509

研究課題名(和文)凝集阻害対策と高効率処理を目指したキトサンを主成分とする凝集助剤の開発

研究課題名(英文) Development of chitosan-coagulation aid for inhibition of coagulation and high efficiency treatment

研究代表者

高荒 智子(Takaara, Tomoko)

福島工業高等専門学校・都市システム工学科・准教授

研究者番号:80455112

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文):本研究は,自然由来で安全な多糖質キトサンを凝集補助剤として用いることで、凝集処理効率が低下する原水に対しても凝集剤の使用量を増加させることのない浄水処理を目指している。本研究では,一般的なアルミ系凝集剤と併用処理を行った場合の凝集効率が,概ね30%程度上昇することを明らかとした。処理能力10万トン以上の浄水場では,凝集阻害による薬品消費量が問題であることから,キトサンの凝集阻害による使用薬品量の削減は有効であると考えられた。

研究成果の概要(英文): Coagulation-sedimentation is an essential process in many drinking water treatment plants. However, it is difficult to determine the optimum amount of coagulant to add because the coagulation reaction rate generally depends on the quality of the raw water. The purpose of the present study was to investigate the use of chitosan, a safe natural polysaccharide, as an efficient coagulation-sedimentation aid. The effect of chitosan-coagulation aid was evaluated by Jar test. The results indicated that Chitosan promotes flocculation of solids and cuts the usage of coagulant by approximately 30%.

This suggests that chitosan may be effective for treatment of water with a high level of turbidity due to heavy rain, and for inhibiting coagulation by algae. In particular, the use of chitosan is promising for reducing costs in plants treating more than a hundred thousand tons of water per day.

研究分野: 水処理工学

キーワード: 凝集沈殿 浄水処理 キトサン 凝集補助剤 凝集阻害

### 1.研究開始当初の背景

浄水処理において根幹を担う凝集沈殿処理は,これまで長年に渡り水源における藻類増殖や原水の水質変動などによる処理障害を受けてきた。特に,近年は異臭味問題や凝集阻害の原因となる藻類の大量増殖や,集中豪雨による原水の急激な高濁度化など,凝集沈殿処理のコントロールが難しくなるケースが多い。

#### 2.研究の目的

浄水処理における凝集沈殿処理は,後段のろ過プロセスや高度処理プロセスの効果に影響を与える。そのため,凝集沈殿処理の不良は,浄水処理システム全体処理効率を左右する重要なプロセスともいえる。一般的に藻類細胞などによる凝集阻害や原水の水質変動に対しては凝集剤を増量して対応する方法が主流であり,発生汚泥や処理コストの増加や残留物質の懸念などの副次的な問題を招いている。

本研究は,水道原水が藻類増殖や高濁度 下などの影響を受けた際に,凝集剤注入率 を上げることなく安定した処理効率を得ら れるための方法として,凝集剤と併用して 使用する凝集補助剤の活用を提案している。 中でも,自然由来で安全性の高い多糖質キ トサンに着目し,浄水処理レベルの原水に 対するキトサンの凝集補助剤としての有用 性を評価することを目的としている。

## 3.研究の方法

キトサンの凝集補助作用を検討するため, 凝集剤として一般的に使用されているポリ 塩化アルミニウム(PAC)による凝集実験を行った。凝集実験はジャーテスターを用いて原 水 500mL に対して行った。PAC 添加と同時 に急速撹拌(120rpm)を 1 分間行い,その後す ぐに緩速撹拌(60rpm)を 10 分行った.凝集補 助剤としてキトサンを使用する場合にはより 0.5mg/L になるように緩速撹拌開始と同時 添加した.緩速撹拌後は 10 分間静置をする ことによりフロックを沈殿させ,上澄水を回 収し,残留濁度,pH,アルカリ度の値から処 理効果を評価を行った。

## (1)溶媒の選択

濁度 20NTU, pH 6.8~7.0 の人工原水に対して凝集実験を行った。キトサン溶液の溶媒は,それぞれ 1%酢酸,1%塩酸,1%硫酸,ポリ塩化アルミニウム溶液とした。

## (2)原水水質の変化に対する凝集補助効果・水温

水温変化に伴うキトサンの凝集効果を把握するために,水温を変えた人工原水(10 , 25 , 30 )に対し, PAC による凝集実験を行った。

#### • pH

凝集反応は pH に影響されやすいことから,pH変化に伴うキトサンの凝集補助効果

について検討した.

#### ・濁度

浄水処理の原水は,季節や気象,藻類などの生物によって濁度変化が著しい。ここでは,原水濁度とキトサンの凝集補助効果の関係を把握するため,低濁度(10NTU)から高濁度(84NTU)の原水に対して凝集実験を行った

#### ・水源

水源(水質)の違いに対するキトサンの凝集補助作用の変化を把握するために河川水およびダム湖水に対する凝集実験を行った。使用した水の水質は表1に示すとおりである。ダム湖水では,凝集阻害の原因藻類として知られる Microcystis aeruginosa が増殖しており,濁度は藻類細胞に起因する。それぞれの水の水質は以下の通りである。

表1 各試水の水質

		湖沼水	河川水
рН	-	9.16	7.15
濁度	(NTU)	7.18	4.55
アルカリ度	(mg/L)	13	30
TOC	(mg/L)	4.28	-

## (3)薬品使用量および発生汚泥の削減効果 およびキトサンの処理水への残留性

培養した藻類に対する凝集沈殿処理において,凝集剤使用量および発生汚泥の削減効果を調べるため、Microcystis aeruginosaを含む人工原水を用いた凝集実験を行った。Microcystis aeruginosa(NIES-87)は国立環境研究所から購入し,MA 培地にて純水培養した。培養した細胞は,生理食塩水を用いた遠心分離にて洗浄を行い,細胞外細胞外有機物や培地成分を取り除いた。回収した藻類細胞を懸濁物質として原水を作成し,凝集実験を行った。また,キトサンの残留によるろ過処理への影響を検討するため,処理水のSTIを評価した。

### 4.研究成果

#### (1) キトサン溶液に適した溶媒

キトサンは,一般的に水には溶解せずに酢酸などの酸性溶液に溶解する。浄水場で使用する場合は,作業性や薬品管理のし易さの点考慮する必要があり,浄水処理で使用が認められる溶媒を選定することが必要である。ここでは,キトサンを溶解させる溶媒として適した薬品を選定した。

実験の結果,表2に示すように酢酸と塩酸でキトサンの溶解が認められたが,同じ酸性の溶液でも硫酸とPACへは溶解しなかった。また,凝集実験の結果では,塩酸を溶媒としたキトサンは,酢酸を溶媒とした場合と同等の処理が観察され,凝集沈殿処理に適した薬品であることが確認された。塩酸は,浄水処

理において酸剤として使用が認められている薬品であり、キトサン溶液の溶媒として塩酸を用いることは、現場での作業性や薬品管理の点からみても有利であると考えられた。 以後、キトサンの溶液は塩酸を使用することとした。

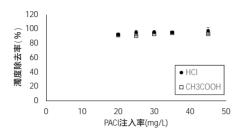


図1 キトサン溶液の溶媒の違い による凝集処理効果の変化

## (2)原水水質の変化に対する凝集補助効果・水温

低い水温では水の粘性度が高くなり,撹拌によるPACとカオリン粒子の接触が十分に行われなかったため,処理効率が低下した。水温10 の原水に対してキトサンとPACの併用処理を行った結果,キトサン溶液を添加した場合,PACのみの場合よりもすべてのPAC添加率で効果的に濁度除去が達成されていることから,キトサンの作用によって低水温の条件下でも凝集処理が良好に行われたことが観察された(図2).また,PAC添加率10 mg/Lでも濁度2NTU以下の上澄水が得られており,キトサンとPACの併用処理によって従来よりも効率的な凝集沈殿処理を行えることが分かった.

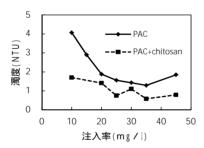


図2 低水温の原水に対する 凝集実験後の上澄水濁度.

#### Ηα・

図3に原水pHと残留濁度の関係を示した. どちらの処理においても,pH6~8の原水において除去率にして 80%を越える処理が行えた.しかし,pH4~6の原水の処理においては,除去率 20%未満を示し,十分な凝集効果が得られなかった.これはpH4~6の原水ではPACが作用するpH領域を越えていたため,水酸化アルミニウムによる微小フロックが形成されず,キトサンの凝集補助効果が発揮されなかったからではないかと考えられた.このことから,キトサンの凝集

補助作用のPHの至適範囲はPACのそれと同様に pH6~8 付近であることが示された。また,キトサンを凝集補助剤として使用すると処理効果は PAC のみの処理の場合に比べて上昇する傾向があるが,これは PAC によるフロック形成が前提条件にあり,PAC によって形成されたフロックがなければ凝集補助効果は発揮されないことが示された。

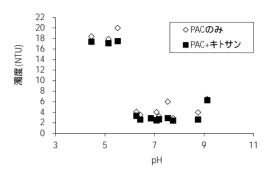


図3 原水の pH と上澄水濁度の関係.

## ・濁度

PAC のみ及び PAC とキトサンの併用処理のどちらの凝集実験の場合でも,原水濁度の増加に伴って,濁度除去率の上昇が確認された,また,どちらの凝集実験でも 26NTU 以上の原水濁度において,90%以上の濁度除去率を示すことができたが,原水濁度 10NTU では PAC のみの処理では 83%の濁度除去率に留まり,比較的低い処理効率を示した.これは,希対に成長できなかったことが理由であると判した場合は,フロックの成長が促進された.一方で,キトサンを凝集補助剤として添加した場合は,フロックの成長が促進されたことで十分な濁度除去が得られたと考えた.

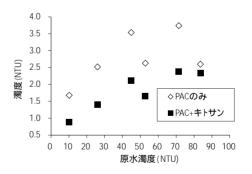


図 4 原水濁度変化に対する 凝集実験後の上澄水濁度.

#### • 水酒

図5は河川水およびダム湖水に対する凝集実験結果を示す。ダム湖の凝集沈殿処理において,キトサンを用いると凝集阻害を引き起こす Microcysits aeruginosa が含まれていたのにもかかわらず,PAC10mg/L で上澄水濁度が2NTUまで低減した。PACのみの処理の場合,同等の処理水を得るためにはPAC20mg/L

の凝集剤を必要することから,キトサンの凝 集補助効果によって 50%の薬品使用量を削 減可能であるこが示された。一方,河川水に おいてはダム湖水よりも多くの凝集剤を必 要とした。これは,河川水の pH が低く,凝 集剤やキトサンの添加によって pH が更に低 下し,凝集性を有するアルミニウム種が生成 しづらい状況になったためと予想された。ま た,河川水を用いた凝集実験では,キトサン の凝集補助の効果よりも PAC のみの処理効果 の方が強く表れた。このことより, キトサン は処理対象とする懸濁物質の成分やイオン 量など水質を左右する因子に影響されやす いことが示唆された。凝集阻害を引き起こす 藻類を効率よく凝集沈殿させたことから,凝 集阻害に対する措置としての有効性が確認 された。

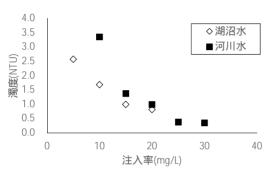


図 5 ダム湖水および河川水に対する凝集 処理効果.

# (3)薬品使用量および発生汚泥の削減効果およびキトサンの処理水への残留性

図 6 は, 培養した Microcyst is aeruginosa 細胞存在下における凝集沈殿処理結果を示 す。いずれのPAC注入率の場合においてもPAC のみを使用した時よりキトサンを凝集補助 剤として添加した場合の方が、濁度が低くな る傾向が観察された。PAC のみによる処理で 十分な凝集沈殿効果が見られたのは 70mg/I の注入率の場合で 1.57NTU であった。この時 の濁度除去率は、84.3%に相当する。キトサ ンを併用した場合は、PAC 注入率 50mg/I で同 等の凝集効果を発揮したことから、PAC の使 用量を約30%削減した。キトサンは、鎖状の 構造を持ち、微小フロックを架橋する作用が あるため、PAC の架橋作用をキトサンに代替 させることで凝集剤の使用を削減できたと 考えられた。 凝集阻害は、1 日 10 万トンレベ ルの処理能力を持つ大型の浄水場で発生す る場合がある。その場合、1ヶ月の処理とし て想定すると、凝集剤約 30%の削減率は 2.0 トンの削減量に相当する。これより,大型の 浄水場でキトサンによる薬品の使用量の削 減は有効ではないかと予想された。前述した, 凝集阻害を引き起こす Microcystis aeruginosa 存在下のダム湖水に対しては、 50%程度の凝集剤注入率の削減がみられたが 今回は30%の削減を示した。この理由として は,藻類細胞の増殖期の違いと細胞外有機物

および細胞表面有機物の寄与が考えられる。 藻類に対する凝集沈殿処理は,藻類の増殖期 よって差が生じる報告がある。今回の実験で は,定常期後期~死滅期に当る細胞を対象に 実験を行ったことから,細胞の集塊崩れ分散 しやすい状態で,より凝集しにくい条件であ ったことが考えられた。また,今回は細胞外 有機物を取り除いていることから,水中のイ オン量が自然水よりも低く,荷電中和しにく い状況であったことが予想された。

図7はPAC注入率に対するSTIの値を示している。STIとは吸引ろ過で上澄水を液体と固体に分離するのに要した時間から算出される残留物の指標である。つまり、STIが1を超えるほど沈殿処理水の残留も多く、後段のろ過プロセスに負荷を与える可能性が予想される。今回の結果では、PAC40mg/LからPAC 50 mg/L の時にわずかに1を超えたものの、著しい上昇は見られなかった。そのため、後段のプロセスに影響を与えるほどのキトサンの残留性はないと考えられた。

また,発生汚泥量に関して検討したところ,30%の凝集剤使用量の削減は,沈殿汚泥の容量としては殆ど変化が見られなかった(図8)汚泥削減率に関しては,実験室レベルで評価することは困難であることから,プラントレベルでの検討が必要である。

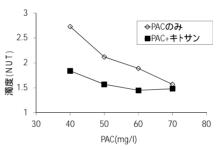


図 6 培養藻類細胞に対する凝集処理効果.

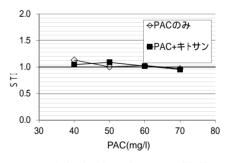


図7 凝集沈殿処理水の STI 測定値.

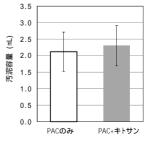


図8 凝集沈殿後の 発生汚泥容量

5 . 主な発表論文等 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

[雑誌論文](計0件) [学会発表](計4件)

多糖類キトサンの凝集補助剤としての効 高荒智子 日本水環境学会東北支部研究発表会 2017 年 2 月

凝集補助剤キトサンに関する濁度および pH の至適範囲 佐藤優樹,<u>高荒智子</u> 土木学会東北支部技術研究発表会 2016 年 3 月

浄水処理におけるキトサンの凝集補助効果 と有用性 <u>高荒智子</u>, 舟山あかり 日本水道協会全国水道研究発表会 2013 年 10 月

浄水処理におけるキトサンの凝集補助剤としての有用性 舟山あかり,<u>高荒智子</u> 土木学会東北支部技術研究発表会 2013 年 3 月

[図書](計0件) [産業財産権] 出願状況(計0件) 取得状況(計0件) 〔その他〕 ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

高荒 智子(Tomoko Takaara)

福島工業高等専門学校 都市システム工学 科 准教授

研究者番号:80455112