

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K15127

研究課題名（和文）原水と凝集剤特性が凝集後残存する微小粒子の構成成分・物理化学特性に及ぼす影響

研究課題名（英文）Effects of raw water and coagulant characteristics on the composition and physico-chemical properties of meso-particles remaining after coagulation

研究代表者

丁 青 (DING, QING)

中央大学・研究開発機構・機構助教

研究者番号：70837476

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,600,000円

研究成果の概要（和文）：浄水処理で多用される凝集技術では、凝集後に残存する微小なメソ粒子（20-500 nm）の制御が課題となっている。メソ粒子が荷電中和される凝集条件は後段の膜ろ過や砂ろ過の負荷を軽減できるが、国内の市販凝集剤ポリ塩化アルミニウムは、浄水場で用いられている中性pHにおいてはメソ粒子を荷電中和できない。

本研究で検討した結果、凝集剤の添加量によってメソ粒子の構成が異なることが分かった。中性pHにおいてメソ粒子が荷電中和できない原因は、原水または凝集剤由来のメソ粒子はどちらも負に帯電するためであることが明らかになった。今後は、メソ粒子を荷電中和できる中性pHにおいても正に帯電する凝集剤の開発が必要となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、メソ粒子の構成成分・物理化学特性を検討し、それらの凝集機構は既存の凝集機構とは異なることを示した。この結果は、既存の凝集理論を拡張し、メソからミリまでのすべての粒子を包含するような、新しい凝集理論の確立に有意義なものである。また、本研究の成果は、浄水処理における凝集-砂ろ過/膜ろ過プロセスの制御に参考になる。

研究成果の概要（英文）：In drinking water treatment, it is important to control the meso-particles (20-500 nm) remaining after coagulation, since neutralization of meso-particles could improve the performance of the subsequent membrane filtration or sand filtration after coagulation. However, polyaluminum chloride, a commercially available coagulant in Japan, cannot neutralize meso-particles at the neutral pH normally used in water purification plants.

In this study, the results showed that the composition of meso-particles differed depending on the amount of coagulant addition. The reason why meso-particles cannot be charge-neutralized at neutral pH was found to be that meso-particles derived from raw water or coagulant are both negatively charged. In the future, it will be necessary to develop a coagulant that is positively charged at neutral pH, which can neutralize the meso-particle charge.

研究分野：土木環境システム

キーワード：メソ粒子 膜目詰まり ゼータ電位 バイオポリマー 凝集剤

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1)浄水処理で多用される凝集技術では、凝集後に残存する微小な粒子の制御が課題となっている。凝集後に残存する微小な粒子が膜目詰まりに寄与するほか、砂ろ過から溶出し、配水管内で沈降・堆積する可能性も危惧されている。これらの堆積はバイオフィーム形成の促進に繋がる可能性もあることから、微小な粒子の溶出をできる限り低減しうる運転方法の導入が望ましい。上述した理由より、凝集過程で発生する微小な粒子の制御は、安全・安心な上水を提供する上で、重要な課題である。

(2)我々は過去に凝集 - 膜ろ過プロセスの制御指針を検討する中で、これまでに注目されてこなかった 20 nm から 500 nm までの凝集によって発生する微小な粒子を「メソ粒子」と新たに定義して、メソ粒子の挙動が膜ろ過の目詰まり、および砂ろ過の溶出量に大きく影響を与えることを示しており、特にメソ粒子が荷電中和される条件において、膜目詰まりが抑制され、かつ砂ろ過においても粒子の溶出量が低減できることを明らかにしている。しかし、「攪拌条件」、「原水」、「凝集剤」がメソ粒子の挙動にそれぞれどのように影響を与えるのかを検討した結果、国内で市販されている凝集剤ポリ塩化アルミニウム(塩基度 50%程度の PACI、以後 PACI-50)を用いた場合には、メソ粒子は酸性 pH 側 (pH<5.5) で荷電中和できるが、中性 pH においてはどれだけ凝集剤を注入しても荷電中和できないことが明らかとなった。このことから、メソ粒子の荷電中和には既存の凝集理論で説明できないメカニズムがあると考えられる。メソ粒子の凝集メカニズムを明らかにするためには、メソ粒子の構成成分、発生メカニズムおよび荷電特性について明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

(1)本研究では、凝集後に残存するメソ粒子を分画し、その構成成分を調べると共に、分画したメソ粒子の物理化学的特性、凝集剤特性がメソ粒子の物理化学的特性に与える影響について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

(1)市販の凝集剤 PACI-50 で 2 種類の河川表流水を用いてジャーテストを行った。凝集 pH は 5~8 の 4 条件、凝集剤の注入量は 0~5 mg-Al/L の 6 条件で変化した。3 min 急速攪拌の後に 3 min 静置して、上澄水を採水した。上澄水を遠心分離 (3000 rpm, 10 min)、1.0 と 0.5 μm の膜でろ過することで、メソ粒子画分のみを含むサンプルを回収した。メソ粒子画分を回収した後、ゼータ電位計 (ZEECOM) を用いて凝集後のメソ粒子のゼータ電位を測定した。メソ粒子画分中の有機成分、即ち有機高分子バイオポリマー (BP) は液体クロマトグラフィー (HPLC-SEC) により分離した後に、有機炭素検出器 (OCD) により測定した。メソ粒子画分中の Al 濃度は HPLC-SEC により分離した後に、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) により測定した。これにより、メソ粒子中の有機と無機成分の比によって、メソ粒子の構成成分を検討した。

(2)河川表流水 200 L を採水し、連続遠心分離によって 1.0 μm の懸濁成分を除去した後、さらに限外ろ過膜 (孔径 20 nm) を用いたダイアフィルトレーションろ過によりメソ粒子より小さい成分を除去し、メソ粒子のみを含む「メソ粒子画分」を得た。また、原水の性質の違いによる影響を抑制するため、調整した後の原水に塩化カルシウム二水和物、塩化ナトリウムを添加することで、元原水のような電気伝導度やアルカリ度を調整した。次に、前述と同様なジャーテストを行い、生成したメソ粒子を分離・回収して、メソ粒子画分の有機/無機比、ゼータ電位を測定した。これにより、原水中のメソ粒子画分が凝集後に残存するメソ粒子の物理化学特性に及ぼす影響を検討した。

(3)蒸留水に炭酸水素ナトリウム、塩化カルシウム二水和物、塩化ナトリウムを添加することで、pH・アルカリ度および電気伝導度が河川水と同等な人工原水を作成した。3 種の市販 PACI (塩基度 50%、54.5%、70%; 以後 PACI-50、PACI-54.5、PACI-70) および塩基度 80% のアルミニウムクロロハイドレート (ACH) で前述と同様なジャーテストを行い、凝集剤由来のメソ粒子を分離・特性評価をした。これにより、凝集剤が凝集後に残存するメソ粒子の物理化学特性に及ぼす影響を検討した。また、pH-stat 滴定により各凝集剤の化学量論 (OH/Al) を算出し、各凝集剤由来のメソ粒子のゼータ電位との関係を検討した。

4. 研究成果

(1) 2 種類の河川表流水の凝集後に残存するメソ粒子のゼータ電位を調べた結果、ほとんどの凝集条件下でメソ粒子のゼータ電位は負電荷であり、荷電中和が困難であることが明らかとなった。しかし、同程度の負電荷のゼータ電位を示しても、凝集後に残存するメソ粒子の主成分は凝集条件によって全く異なることが明らかになった (図 1)。原水中に含まれる BP 濃度に対して、

凝集剤が過少添加の場合はBPがメソ粒子の主成分として残存する一方、凝集剤が過剰添加の場合は凝集剤を起源とするAIコロイドがその主成分として残存することが明らかになった。

(2)河川表流水中の「メソ粒子画分」を分離して特性を評価した結果、これらの「メソ粒子画分」はBPにより構成され、pH5とpH7においては負に帯電することが明らかになった。河川表流水より分画した「メソ粒子画分」で調整した原水を凝集後に残存するBP濃度とメソ粒子のゼータ電位を図2に示す。凝集剤添加量が増加するに伴い、残存するメソ粒子のゼータ電位はpH5では-15 mVから+20 mVに上昇した一方、pH7では-20 mVから-10 mVまでの上昇に留まった。凝集剤が過少添加条件時は、残存するBPの濃度は低減過程にあり、メソ粒子のゼータ電位は両凝集pHで添加量0 mg-AI/Lの場合と大きく変化せず負電荷を帯びていた。このことから、過少添加条件時に残存するメソ粒子の主成分は原水に元々存在した負電荷のBPであると考えられる。最適添加量時には、pH5では残存するメソ粒子が荷電中和され一方、pH7では負電荷のまま残存している。更に添加量を増やした過剰添加条件時は、pH5で残存するメソ粒子は正電荷(+20 mV)を維持していた。原水に存在するメソ粒子は負電荷であるため、正電荷を示すメソ粒子の主成分は凝集剤の加水分解後に残存したAIコロイドであると考えられる。しかし、pH7では過剰添加条件時も負電荷(-10 mV)を維持して残存しているため、中性付近のpHでは添加した凝集剤自身が負電荷のメソ粒子を生成していることが示唆された。

(3)人工原水を用いて4種類の凝集剤でジャーテストを行った後に残存するメソ粒子のゼータ電位を図3に示す。pH5およびpH6では、使用した凝集剤に関わらずメソ粒子は正電荷を示した。pH6以下であれば凝集剤添加量を増加させることで凝集対象原水に存在する負電荷のメソ粒子を荷電中和できると考える。一方、pH7ではACHを除き、塩基度に関わらずPACIは負電荷のメソ粒子を生成することが分かった。そのため、負電荷のメソ粒子を生成する凝集剤を使用した場合は、pH7においてメソ粒子の荷電中和が困難となることが示唆された。また、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析(SEM-EDX)結果により、pH7ではゼータ電位の全く異なるPACIとACHから生成したメソ粒子中の無機成分はどちらもAI以外のピークは確認されなかった。以上の結果より、凝集剤由来のメソ粒子の構成元素はAIであると推測される。

(4)pH7においてPACIを起源とするメソ粒子が負に帯電している原因を検討するため、pH-stat滴定により各凝集剤の化学量論(OH/AI)を算出した。化学量論はpHの影響を受け、酸性pHからアルカリ性pHになるにつれてその値は大きくなる。理論上、OH/AI(0 OH/AI 4.0)が3.0未満の場合は正電荷の化学種である一方で、3.0より大きい場合は負電荷の化学種である。凝集剤の化学量論と、それを生成起源とするメソ粒子のゼータ電位との関係を図4に示す。pH6ではメソ粒子のゼータ電位と化学量論間に高い相関関係があった($r^2=0.97$)一方、pH7ではそれらの相関は著しく低下した($r^2=0.18$)。この結果から、PACIが生成するメソ粒子のゼータ電位に、化学量論・塩基度が与える影響は極小であり、各凝集剤のゲル化特性等がメソ粒子のゼータ電位に影響すると考えられる。

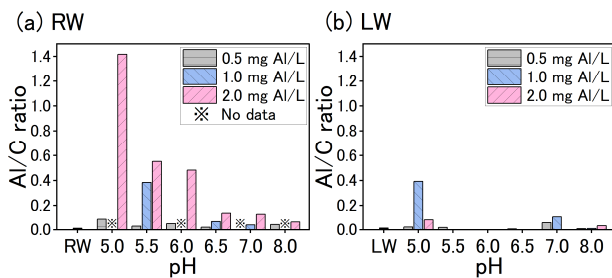


図1 2種類河川表流水凝集後に残存するメソ粒子の構成成分(AI/C比) 原水中BP濃度:0.1 mg-C/L(RW) 0.3 mg-C/L(LW)

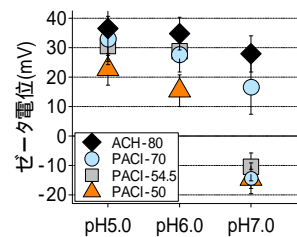


図3 塩基度が異なる凝集剤が生成するメソ粒子のゼータ電位

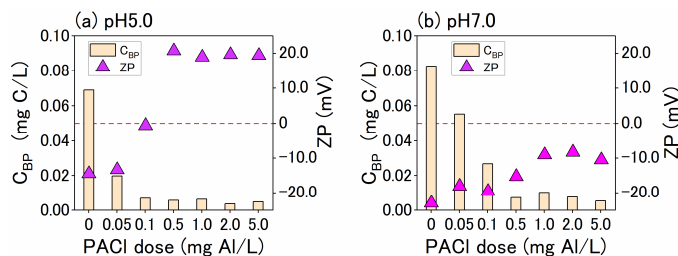


図2 河川表流水より分画した「メソ粒子画分」で調整した原水をpH5とpH7で凝集後に残存するBP濃度とメソ粒子のゼータ電位

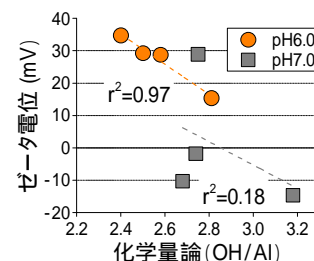


図4 各凝集剤の化学量論(OH/AI)とそれを生成起源とするメソ粒子のゼータ電位との関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ding Qing, Ochiai Kosuke, Yamamura Hiroshi	4. 巻 611
2. 論文標題 In situ and online monitoring of the chemical cleaning efficiency by solid-phase fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy (SPF-EEM)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 118296 ~ 118296
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.memsci.2020.118296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Qing Ding, Danru Zhao, Naoki Murata, Nobuhiro Aoki, Hiroshi Yamamura
2. 発表標題 Applying pre-ozonation to reduce the low molecular weight fraction that plays a cross-linking role between meso fraction and membrane surface
3. 学会等名 The 13th International Symposium on Southeast Asian Water Environment（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丁青
2. 発表標題 凝集 - 砂ろ過における残留微粒子数と残留AIの低減
3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丁青
2. 発表標題 フロック特性による凝集 - 膜ろ過の制御
3. 学会等名 第37回ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Qing Ding
2. 発表標題 Coagulation characteristics of colloids indicating irreversible membrane fouling in coagulation-MF membrane filtration process
3. 学会等名 The International Membrane Science & Technology Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丁 青、濱田 祐綺、山村 寛、渡辺 義公
2. 発表標題 凝集 - 膜ろ過における可逆的ファウリングに寄与するフロック特性の解明
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Qing Ding, Hiroshi Yamamura, Keisuke Takiguchi, Taro Oe, Yoshimasa Watanabe
2. 発表標題 Composition of meso-particles in pre-coagulation using PACl
3. 学会等名 The 9th International Water Association (IWA) Membrane Technology Conference & Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計1件

国際研究集会 The International Membrane Science & Technology Conference	開催年 2020年～2020年
----------------------------------------------------------------------	--------------------

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------