

Hydrolysis of Polyaluminum Chloride and its Effect on Coagulation Performance: Role of Inorganic Ions

Hokkaido Univ. Grad. Eng. (Current affiliation: Tokyo Engineering Consultants Co., Ltd.) OYize Chen*,

Hokkaido Univ. Fac. Eng. Yoshihiko Matsui, Nobutaka Shirasaki, Taku Matsushita

* chen-y@tokyoengicon.co.jp

ポリ塩化アルミニウムの加水分解とその凝集性能に及ぼす影響：無機イオンの役割

○陳芸澤（北海道大院・工、現所属：（株）東京設計事務所）、松井佳彦、白崎伸隆、松下拓（北海道大院・工）

1. Introduction

Application of poly-aluminum chloride (PACl) coagulant is a popular mode of water treatment worldwide because of the high capacity of PACl to neutralize charge [1]. However, the selection of a proper PACl still requires empirical information and field testing. It is widely recognized that even PACls with the same property sometimes performs differently depending on the water to be treated. However, little attention was paid to the effect of water quality on PACl coagulation. In this study, in order to clarify the effect of water ion components on PACl coagulation, the correlation between PACl hydrolysis and its coagulation performance was first investigated. Then, the different hydrolysis acceleration ability of inorganic ion components in the raw water was investigated, which revealed the effects of water ion component on PACl coagulation.

2. Materials and methods

2.1. PACls and waters

Two commercially available PACl products, HB (High basicity, 70%) -PACl and NB (Normal basicity, 50%) -PACl, were used in this study. Natural waters (different in ion components) were used in Section 2.2 and 2.3. Artificial ionic waters contained different SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , and NO_3^- concentration was prepared for investigating effect of inorganic ion on accelerating hydrolysis in Section 2.3.

2.2. Coagulation-flocculation experiments

These experiments were conducted in rectangular plastic beakers. The mixing intensity varied in time order to simulate the process in the treatment plants [2]. In these experiments, the growth of floc size was measured by a particle size analyzer. The time until the D50 (median diameter) of floc particles grew to 500 μm was used as an index of floc formation rate. The pH was kept to 7.0 or 7.5 in experiments. The dose of PACls varied from 1.5 to 3.5 mg-Al/L.

2.3. Hydrolysis-precipitation rate test

During the mixing, portions of water were withdrawn from the beaker at the pre-determined time and filtered through a 10- μm pore size membrane filter [3,4]. The Al concentrations in the filtrate were measured by ICP-MS. The time required to reduce the Al concentration in the filtrate fourfold from the initial concentration was calculated, and this one-quarter concentration time was used as the index of the rate of PACl hydrolysis-precipitation.

3. Results and discussion

As shown in Fig. 1, when the rate of floc formation was slow (a

long time was required for the floc to grow to a size of 500 μm), the one-quarter concentration time was long (the rate of PACl hydrolysis-precipitation was slow). The rates of floc formation, which depended on the type of coagulant (HB-PACl or NB-PACl) and dose, water quality (ion components), and pH, were correlated to the rates of PACl hydrolysis-precipitation ($R^2 = 0.614$). Hydrolysis of Al species was therefore found to be an important factor for floc formation.

As shown in Fig. 2, the ability of inorganic ions to hydrolyze Al species follows: $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^-$. Natural organic matter (NOM) also affected PACl hydrolysis, cations had little effect on PACl hydrolysis (data not shown). The SO_4^{2-} was ~ 200 times more effective than Cl^- and NO_3^- in hydrolyzing PACl. It was also >6 times more effective than HCO_3^- . This effectiveness was only partly explained by the modified Schulze-Hardy rules [5], which suggested charge neutralization mechanism is insufficient to explain hydrolysis. Within monovalent anions, HCO_3^- was about 11 times more effective than NO_3^- and Cl^- , which can be explained by the consumption of alkalinity in the hydrolysis process [6]. Moreover, these ions interacted additively to enhance PACl hydrolysis. Their overall effect is strongly correlated with PACl hydrolysis (data not shown).

4. Conclusion

The PACl floc formation in coagulation-flocculation was highly correlated with its hydrolysis-precipitation rate, which was highly affected by the ion components in water. The overall effects of ions can be a useful metric of coagulation effectiveness.

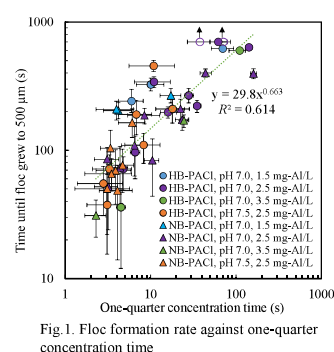


Fig.1. Floc formation rate against one-quarter concentration time

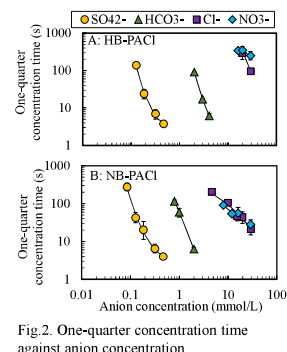


Fig.2. One-quarter concentration time against anion concentration

References [1] Edzwad, 2011, McGraw-Hill Edu. [2] Nakazawa *et al.*, (2018) *Water Res.*, 138, 160-168. [3] Chen *et al.*, (2020) *Water Res.*, 183, 116093. [4] Matsui *et al.*, (2013) *Sep. Purif. Technol.*, 119, 58-65. [5] Rakshit *et al.*, (2021) *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 626(May), 127084. [6] Bratby, 2016, IWA Publishing.

ポリ塩化アルミニウムの加水分解とその凝集性能に及ぼす影響: 無機イオンの役割

○陳芸澤(北海道大院・工、現所属:(株)東京設計事務所)、松井佳彦、白崎伸隆、松下拓(北海道大院・工)

1. はじめに

ポリ塩化アルミニウム (PAC1) 凝集剤は、荷電中和能力が高い A1 種を持つため、世界中で広く使用されている [1]。しかしながら、適切な PAC1 の選択には依然として現場の経験と現地試験が必要である。同じ特徴を持つ PAC1 であっても、処理対象の水によって性能が異なることがあることは広く認識されている。しかしながら、凝集原水水質が PAC1 の凝集に与える影響はまだ十分に解明されていない。本研究では、水中のイオン組成が PAC1 の凝集に与える影響を明らかにするために、PAC1 の加水分解とその凝集性能との相関関係を調査した。その後、原水中の異なる無機イオンによる PAC1 の加水分解に対する促進能力を調査し、水中イオン組成が PAC1 の凝集性能に与える影響を明らかにした。

2. 実験方法

2.1. 凝集剤と実験用原水

本研究では、市販品である 2 種類の PAC1 製品、HB (高塩基度、70%) -PAC1 と NB (通常塩基度、50%) -PAC1 を使用した。節 2.2 および 2.3 では、イオン成分が異なる自然原水を使用した。節 2.3 では、無機イオンが加水分解に対する影響を調べるために、異なる SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、および NO_3^- 濃度を含む人工的なイオン調整水を使用した。

2.2. 凝集沈殿実験

凝集沈殿実験は、長方形のプラスチックビーカーで実施した。実浄水場での処理プロセスを再現するために、時間経過に応じて攪拌強度を調整した [2]。凝集沈殿実験では、フロックサイズの成長を粒子径分析装置で測定した。フロック形成速度の指標として、フロックの D50 (粒子径中央値) が 500 μm になるまでの時間を使用した。凝集 pH は 7.0 または 7.5 に維持した。PAC1 注入率は 1.5, 2.5, 3.5 mg-A1/L を使用した。

2.3. 加水分解実験

攪拌中、既定時間にビーカーからサンプルを取り、10 μm の孔径メンブレンフィルターでろ過した [3, 4]。ろ過液中の A1 濃度を ICP-MS で測定した。A1 濃度を初期濃度の 1/4 までに減少させるのに必要な時間を計算し、この時間を PAC1 の加水分解速度の指標とした。

3. 結果と討論

Fig. 1 に示したように、フロック形成速度が遅い場合 (フロックの D50 が 500 μm になるまで長い時間がかかる)、濃度を 1/4 まで減少するのに必要な時間も長くなる (PAC1 の加水分解速度が遅い) ことが分かった。フロック形成の速度は、PAC1 の種類 (HB-PAC1 または

NB-PAC1)、注入率、水質 (イオン組成)、および pH により変化するが、PAC1 の加水分解速度と相関関係がある ($R^2 = 0.614$)。したがって、PAC1 中 A1 種の加水分解はフロック形成に影響する重要なファクターであることが明らかになった。

Fig. 2 に示したように、無機イオンが A1 種の加水分解を促進する能力は、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- \gg \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^-$ の順であることが分かった。天然有機物 (NOM) も PAC1 の加水分解に影響を与えるが、陽イオンは PAC1 の加水分解にほとんど影響を与えない。 SO_4^{2-} は Cl^- および NO_3^- に比べて約 200 倍強い加水分解促進能力を持ち、 HCO_3^- に比べても約 6 倍強いことが分かった。この結果は、荷電中和メカニズムの裏付けとなる修正された Schulze-Hardy Rule [5] のみで PAC1 加水分解の解釈ができないことが示唆された。一価陰イオンでは、 HCO_3^- は NO_3^- および Cl^- に比べて約 11 倍強い加水分解促進能力を持っている。これは、 HCO_3^- が加水分解によりアルカリ源として消費されるためと解釈できる [6]。さらに、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- と NOM による総合効果は相加的關係にあり、変換係数を計算すると、硫酸イオン相当濃度で表すことができる。硫酸イオン相当濃度は、PAC1 の加水分解及びフロックの形成速度と強い相関関係を持っている。

4. 結論

凝集沈殿過程における PAC1 によるフロック形成は、水中のイオン成分による影響が強い PAC1 の加水分解速度と強く相関している。凝集水中 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- と NOM による総合効果は、PAC1 の凝集性能を予測する指標の 1 つである。

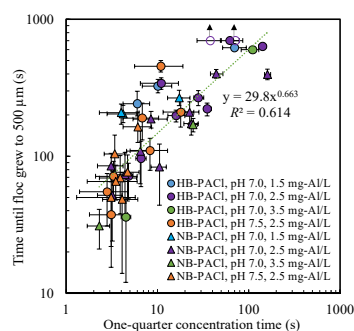


Fig. 1. Floc formation rate against one-quarter concentration time

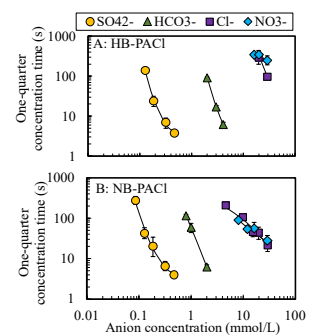


Fig. 2. One-quarter concentration time against anion concentration

参考文献 [1] Edzwad, 2011, McGraw-Hill Edu. [2] Nakazawa *et al.*, (2018) *Water Res.*, 138, 160-168. [3] Chen *et al.*, (2020) *Water Res.*, 183, 116093. [4] Matsui *et al.*, (2013) *Sep. Purif. Technol.*, 119, 58-65. [5] Rakshit *et al.*, (2021) *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 626(May), 127084. [6] Bratby, 2016, IWA Publishing.