

II-189 フミン質の成分分類と活性炭吸着特性

川崎製鉄 正会員 谷口和彦

北海道大学工学部 正会員 松井佳彦 亀井翼 丹保憲仁

1. はじめに

活性炭吸着処理における除去対象成分の内、量的主体をなし他の微量成分の吸着に大きく影響を及ぼすフミン質は分子量や化学的性質の異なる成分の混合体で、多成分としての扱いが必要である。これまでもフミン質を疑似多成分系として扱い、微量成分のフミン質存在下における吸着性の評価法が提案されている。本研究ではフミン質の回分式平衡吸着実験を行い、分子量と親・疎水性等を評価指標として多成分系としてのフミン質の吸着性を評価するための成分のカテゴリー分類を試みた。

2. 実験方法

試料水としてフミン質を含む北村泥炭地水を0.2μmMFでろ過した水と凝集沈殿処理した後0.2μmMFでろ過した水を用いて、一定初期濃度で投入活性炭量を変化させた回分式振とう操作を吸着平衡になるまで行なった。活性炭粒径はCALGON社のF400を篩径22~26μmに粉碎、分級したものを用い、振とう時間は凝集処理水で2週間、未凝集水で2ヶ月である。吸着平衡に達した試料を図-1の手順で分析し吸着特性を調べた。濃度の指標は紫外部260nmの吸光度(E260)を基本とした。

3. 成分分類

図-1の手順中で分子量分布とC18カラム通水により分類される親・疎水性区分が活性炭添加量と共に変化することから、これらの性質が吸着性に大きく関与すると予想された。図-2は活性炭添加量と未凝集水の各分子量区分ごとの除去率の変化を示したもので、低添加量では低分子量成分が卓越的に除去され、強吸着性と考えられる。各分子量区分は図-3のHPLCクロマトグラムに対応している。図-4は各活性炭添加量試料のC18カラムによる分析結果で、C18通過成分(親水性成分)に比べて、C18吸着-有機溶媒回収成分(疎水性成分)は少ない添加量で選択的に除去され、吸着性が強い成分と考えられる。そこで、C18カラム通水と分子量分布測定を多段に組み合わせることによって、フミン質を分画分類した結果が表-1,2である。

4. 吸着等温線

これらの結果を基に各構成成分の吸着性を各々についての吸着等温線で表現することを試みる。単成分の吸着等温式をFreundlich式、競合吸着関係はIAS理論で表現すると、多成分の回分式吸着過程は式(1)で表される。

$$c_{i0} = m q_i - \frac{q_i}{\sum_{j=1}^N \frac{q_j}{n_j K_i}} \left(\sum_{j=1}^N n_j q_j \right)^{n_i} \quad (1)$$

ここで、 c_{i0} :成分iの初期濃度(mol/l)、 c_i :成分iの平衡濃度(mol/l)、 q_i :成分iの平衡吸着量(mol/g)、 n_i :成分iのフロイントリッヒ吸着等温式の冪係数(-)、 K_i :成分iのフロイントリッヒ吸着等温式の係数(mol^{1-1/n_i}l^{3/n_i}/g)、 N :被吸着質の成分数(-)

フロイントリッヒ吸着等温式の冪係数 n_i は連続式の実験結果を基に表-3,4の様に設定し、図-5,7中の○印の全E260濃度($\sum c_i$)と活性炭添加量の関係が実験値と一致するような係数 K_i を多次元探索法で求めたところ表-3,4の様になり低分子量、疎水性成分から順次強吸着

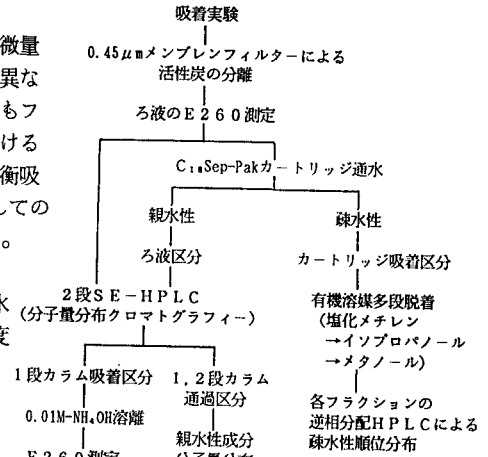


図-1 水中成分のカテゴリー分類のフロー

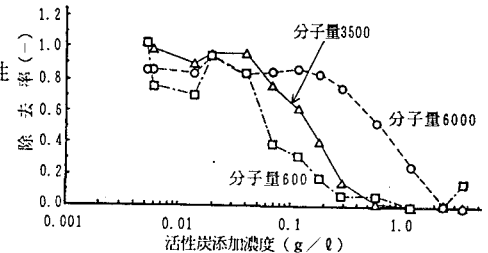


図-2 分子量別の吸着平衡除去率

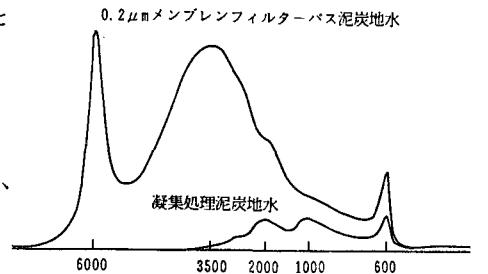


図-3 試料水中有機成分の分子量分布

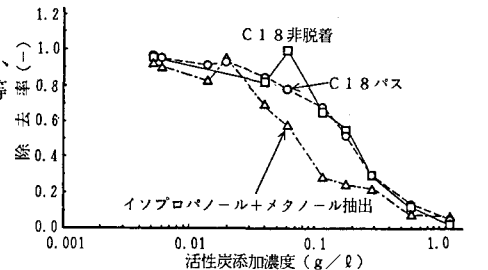


図-4 親・疎水性別の吸着平衡除去率

表-1 泥炭地フミン質を構成する成分の存在割合（％）

親・疎水性	みかけ	分子量6000	分子量3500	分子量600
親水性(C18通過)		10.40	52.65	1.95
疎水性(C18吸着・有機溶媒回収)		3.20	16.20	0.60
C18吸着・有機溶媒未回収		0.00	15.00	0.00

表-2 凝集処理泥炭地フミン質を構成する成分の存在割合（％）

親・疎水性	みかけ	分子量2000	分子量1000	分子量600
親水性(C18通過)		20.71	21.21	13.07
疎水性(C18吸着・有機溶媒回収)		16.94	17.35	10.69

表-3 泥炭地フミン質を構成する成分のFreundlich吸着等温線の係数(モル濃度)

	みかけ	分子量6000	分子量3500	分子量600
n		5	5	3
K	親水性(C18通過)	8.09×10^{-3}	4.14×10^{-4}	2.26×10^{-2}
	疎水性(C18吸着・有機溶媒回収)	1.46×10^{-3}	1.23×10^{-3}	7.37×10^{-3}
	C18吸着・有機溶媒未回収	—	6.63×10^{-4}	—

表-4 凝集処理泥炭地フミン質成分のFreundlich吸着等温線の係数(モル濃度)

	みかけ	分子量2000	分子量1000	分子量600
n		3	3	3
K	親水性(C18通過)	8.55×10^{-3}	8.67×10^{-3}	2.26×10^{-2}
	疎水性(C18吸着・有機溶媒回収)	8.61×10^{-3}	8.69×10^{-3}	7.37×10^{-3}

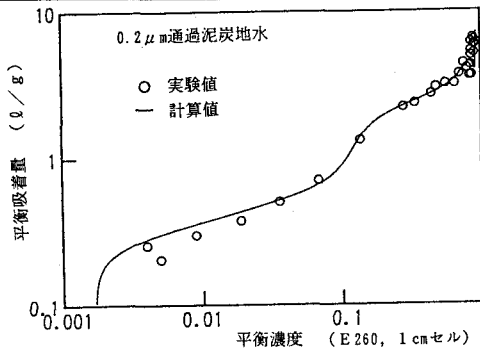


図-9 吸着等温線

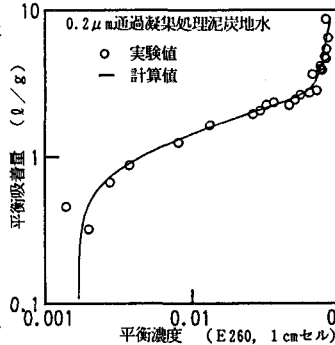


図-10 吸着等温線

性となる。式(1)の計算は、E260がフミン質の質量濃度にはほぼ比例しているの、元素分析結果に基づく式(2)の関係より単位をモル濃度に変換して行った。

$$c_i = 0.05E_i/M_i \quad (2)$$

E_i : 紫外部260nmの1cm吸光度、 M_i : 分子量(g/mol)

また、図-5、6、7、8中の破線は求められた競合吸着式により、各分子量、親・疎水性画群ごとの平衡濃度の計算したもので、良くフミン質内部の組成の変化を良く表現している。未凝集水、凝集処理水の結果を吸着等温線として描くと図-9、10となる。

5. まとめ

フミン質を構成する成分をその分子量(HPLC)、と親・疎水性(C18カラム)に基づき分類して、IAS理論を用いて多成分として活性炭吸着性を表現することを提案した。フミン質を構成する成分は1μmol/lの濃度レベルでジオスミンなどの臭気物質やTPNなどの農薬に比べて低吸着性であるが、その中でみかけ分子量600の低分子量で疎水性成分が同程度の吸着性を有する。

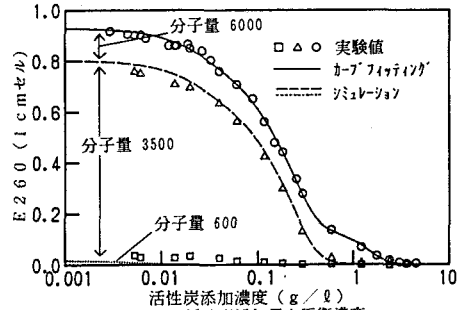


図-5 活性炭添加量と平衡濃度(0.2μm通過泥炭地水)

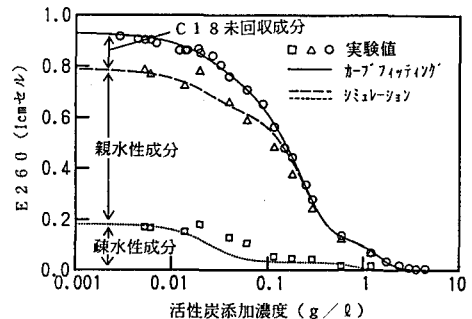


図-6 活性炭添加量と平衡濃度(0.2μm通過凝集処理泥炭地水)

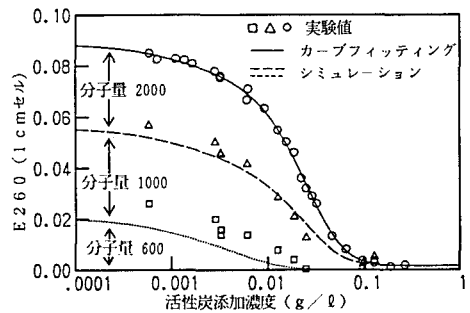


図-7 活性炭添加量と平衡濃度(0.2μm通過凝集処理泥炭地水)

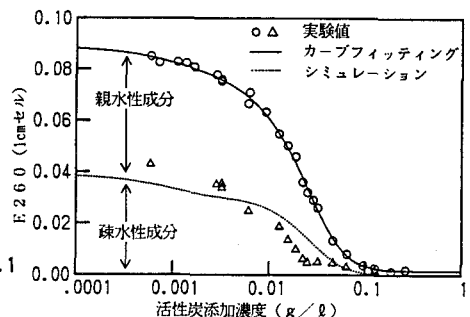


図-8 活性炭添加量と平衡濃度(0.2μm通過凝集処理泥炭地水)