

吸着強度と分子量の分布による組成未知有機物群の組成分類

岐阜大学大学院 ○学生員 李 富生
 岐阜大学流環研 正 員 湯浅 晶
 岐阜大学工学部 正 員 松井佳彦
 岐阜大学大学院 学生員 渡辺智洋

1. まえがき

用・廃水中の有機物は物理・化学的な性質が異なる様々な有機成分から構成されている。水処理の各工程における有機物の除去性を検討する場合には、有機物全体は勿論、各構成成分の挙動をも明確にすることが重要となる。しかしながら、それぞれの成分の性質の違いを完全に反映できる有機物群の組成分布を実測するのは困難であるため、その挙動を解明するまでには至っていない。そこで、本研究では、活性炭吸着は水中有機物除去の仕上げ役を担う上で有効であることと、構成成分の分子量の違いが水処理効率に及ぼす影響が大きいことから、数種類の用・廃水中有機物の活性炭による平衡吸着特性を吸着強度及び分子量分布との関連性から検討し、これらに基づいた有機物群の組成分類法の提案を試みた。

2. 実験

実験原水としては北海道空知郡北村の泥炭地水、岐阜県各務原市のし尿処理場の生物処理水とその凝集処理水を用いた。各種の原水を蒸留水で希釈し、3段階の初期濃度に調整し、pHを7.0に調整した後、0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、ろ液を回分吸着実験に供した。活性炭は粉碎したFiltrisorb-400を用いた。水質指標は波長260nmの吸光度(E260)を用いた。試料水中有機物の分子量分布は高速液体クロマトグラフ(日立カラム GL-W520-X; 長さ450mm, 直径10.7mm, 分画分子量6000 Dalton以下)によって測定された。

3. 数値解析

試料水中有機物は、吸着強度(Freundlich 吸着定数-K)が K_i ($i=1, 2, \dots, N$)、分子量が Mw_j ($j=1, 2, \dots, M$)のものから構成されているとすると、有機物全体は $M \times N$ 個の成分に分割され、各成分の初期濃度割合($R_{i,j}$)は表1に示すマトリックスのようになる。ある平衡状態下における同一の吸着強度を持つ成分群の合計残留率(r_i)と同一の分子量を持つ成分群の合計残留濃度(C_j)との関係は次式で与えられる。

$$C_{T0} \sum_{i=1}^N R_{i,j} r_i = C_j \quad (j=1, 2, \dots, M) \quad (1)$$

式(1)の適応条件としては式(2)-(5)が掲げられる。

$$0 \leq R_{i,j} \leq 1 \quad (2) \quad \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N R_{i,j} = 1 \quad (3)$$

$$C_{T0} \sum_{i=1}^N R_{i,j} = C_{j0} \quad (4) \quad C_{T0} \sum_{j=1}^M R_{i,j} = C_{i0} \quad (5)$$

各成分の初期濃度割合 $R_{i,j}$ は、式(1)-(5)の連立方程式の解として求められ、解の算出に必要な平衡吸着点データ数は $[(M \times N - 1 - M - N) / M]$ 個となる。各平衡吸着点における C_j は実測の分子量分布に基づいた分割によって得られた。

$$\sum_{k=1}^N \frac{C_{k0}}{C_i/C_{i0} \left(\frac{K_i}{K_j} \right)^n + 1} = \left[\frac{W}{V} K_i \right]^{n-1} \left[\left(\frac{C_i}{C_{i0}} \right)^{-1} - 1 \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (6)$$

また、同一の平衡吸着点における r_i は吸着強度による分割方法¹⁾によって決定された Freundlich 吸着定数 K_i と C_{i0}/C_{T0} を用いて理想吸着溶液理論(IAST)から導かれた式(6)から求めた。

表1 式(1)-(5)に関する $R_{i,j}$ のマトリックス

$i \backslash j$	1	2	...	$N-1$	N	C_j
j	$C_{i=1}$	$C_{i=2}$	...	$C_{i=N-1}$	$C_{i=N}$	
1	$R_{1,1}$	$R_{2,1}$	...	$R_{N-1,1}$	$R_{N,1}$	$C_{j=1}$
2	$R_{1,2}$	$R_{2,2}$	...	$R_{N-1,2}$	$R_{N,2}$	$C_{j=2}$
...	...	...	...	...	...	...
$M-1$	$R_{1,M-1}$	$R_{2,M-1}$	...	$R_{N-1,M-1}$	$R_{N,M-1}$	$C_{j=M-1}$
M	$R_{1,M}$	$R_{2,M}$	...	$R_{N-1,M}$	$R_{N,M}$	$C_{j=M}$

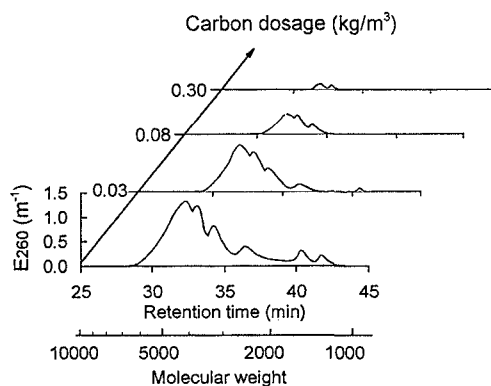


図1 泥炭地水中有機物の分子量分布の変化

キーワード: 活性炭, 吸着, 分子量分布, 組成分布, 吸着強度, 理想吸着溶液理論

連絡先: 〒501-11 岐阜市柳戸1番1; 岐阜大学流域環境研究センター; Tel: (058) 293-2084; Fax: (058) 293-2062.

ここで、 C_{T0} ：有機物全体の初期濃度； $R_{i,j}$ ：各成分の初期濃度割合； C_{j0} ：同一の分子量を持つ成分群の合計初期濃度； C_{i0} ：同一の吸着強度を持つ成分群 i の合計初期濃度； r_i ：成分群 i の合計残留率 ($r_i = C_i/C_{i0}$)； C_i ：成分群 i の合計平衡濃度； W ：液相容積 V に添加した活性炭の重量； K_i ：成分群 i の吸着強度

4. 結果と考察

図1は、吸着処理前後における泥炭地水中有機物の分子量分布を示している。それぞれのピークは同一の分子量を持つ成分から構成されているとすると、有機物全体は6つのグループに分画され、それぞれの分画の分子量と初期濃度割合、及び活性炭の添加量の増加に伴う除去パターンは表2と図2に示される。泥炭地水中有機物は分子量が1200～4100 Daltonのものから組成され、分子量の小さいものの方が見かけ上優れた吸着性を持つことが示される。吸着強度による分割方法¹⁾によって決

表2 同一の吸着強度を持つ成分群の分子量と濃度割合

j	MW_j	C_{j0}/C_{T0}	j	MW_j	C_{j0}/C_{T0}
1	4100	0.451	4	2400	0.127
2	3800	0.193	5	1400	0.040
3	3200	0.173	6	1200	0.016

表3 同一の分子量を持つ成分群の吸着強度と濃度割合

i	K_i	C_{i0}/C_{T0}	i	K_i	C_{i0}/C_{T0}
1	37.6	0.027	4	224.1	0.233
2	68.2	0.233	5	406.2	0.027
3	123.6	0.479	Total		1.000

K_i と $1/n$: Freundlich定数； K_i [$\text{m}^3/(\text{kg}/\text{m}^3)$]； $1/n = 0.273$

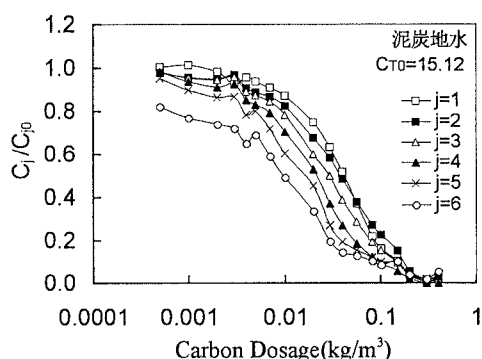


図2 同一の分子量を持つ成分群の吸着挙動

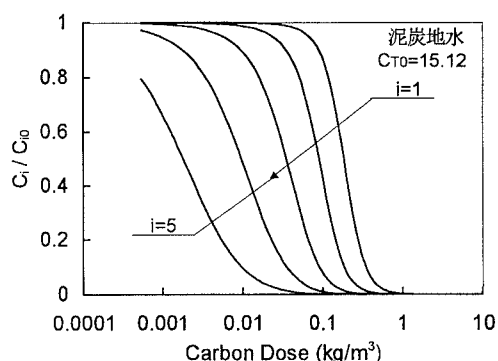


図3 同一の吸着強度を持つ成分群の吸着挙動

定された同一の吸着強度を持つ成分群の K_i と C_{i0}/C_{T0} 、及び吸着挙動を表3と図3に示す。吸着強度の小さい成分群に比べると、吸着強度の大きい成分群が優先的に除去されている。これらの結果を基にして求められた有機物全体の初期組成分布を図4に示す。分子量の一番小さいグループ($j=6$)は主に吸着性の強い成分から構成されているものの、他のグループは吸着強度が異なる2成分以上から構成されている。中間的な吸着強度を持ち、分子量が比較的大きい成分が全体有機物の大半を占めている。他の2種類の原水については、泥炭地水の場合と類似した結果が得られた。凝集処理水中有機物の全体的な吸着性は未凝集のものより高く、これは凝集処理によって、分子量が大きく吸着強度が比較的小さい成分が多く除去されたためであることが示された。

5. まとめ

吸着強度と分子量の両方の分布による組成未知有機物の組成分類法を提案した。これに基づいて、3種類の原水中有機物の組成分布を求めることができた。この方法は、起源や組成が異なる用・廃水中有機物の組成分布や吸着効果を比較する上で有用であり、また吸着機構の解明への新たな方向性を示すものでもある。

「参考文献」：1) Yuasa A., Li F. S., Matsui Y. and Ebie K. (1996): *Environ. Engng. Res.*, JSCE, Vol. 33, pp.123-132；2) Yuasa A., Li F. S., Matsui Y. and Ebie K. (1997): *6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference*, Korea (in print)；3) Li F. S., Yuasa A. and Matsui Y. (1997): *97' China-Japan-USA Symposium on Advanced Adsorption Separation Science & Technology*, China (in print)

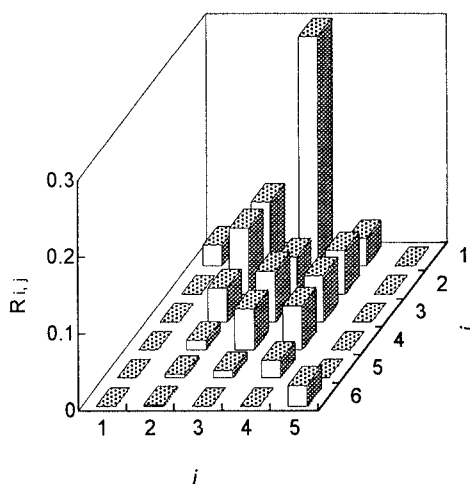


図4 泥炭地水中有機物の組成分布