

用廃水中有機物群の組成分類と活性炭 吸着特性に関する研究

李富生¹・湯浅晶²・松井佳彦³

¹正会員 博士(工学) 岐阜大学助手 工学部土木工学科 (〒501-1193 岐阜市柳戸1番1)

²正会員 工博 岐阜大学教授 流域環境研究センター (〒501-1193 岐阜市柳戸1番1)

³正会員 博士(工学) 岐阜大学教授 工学部土木工学科 (〒501-1193 岐阜市柳戸1番1)

用廃水に普遍的に存在するフミン質のような組成未知の有機物群に対して有機物全体の回分吸着等温線と分子重量分布クロマトグラムを測定し、理想吸着溶液理論(IAST)から誘導した競合吸着モデル (IAST-Freundlich モデル) を用いて解析することにより、吸着強度と分子重量の分布に基づいた組成分類と吸着特性を評価する方法を提案した。この解析評価方法は従来の評価手法に比べて解析作業が簡単化されており、組成未知の混合有機物群の組成を定量的に把握し、有機物群全体あるいはその分子重量画分の平衡吸着容量特性を評価する上で有効であることを実証した。また、この解析評価方法を適用することにより、凝集やオゾン酸化などの処理プロセスが有機物群の吸着特性に及ぼす影響を組成分布の変化に基づいて合理的に解釈できることを明らかにした。

Key Words : organic matter, composition, competitive adsorption, molecular weight distribution, adsorptive strength

1. はじめに

河川、湖沼などの自然水系には、自然の腐葉土や泥炭層から溶出するフミン質、下水処理プロセスで除去されない生物難分解性有機物や生物代謝廃物、季節的に混入する農薬などの微量汚染物質が存在している。農薬のような微量汚染物質を別にすれば、流域の水環境に普遍的に存在するフミン質のようなバックグラウンド有機物 (BOM) の大半は、浄水処理過程に用いられる塩素と反応して発ガン性・変異原性の高い有機塩素化合物を生成する前駆物質である。流域水質環境の保全、特に水道水源のリスク軽減の観点から考えると、下水処理や浄水処理においてこのような有機物を十分に除去することが望ましい。活性炭吸着処理は有機物の高度処理技術の中で最も有効な処理手段として評価され、従来の水処理プロセスに付加した形で適用する例が急増している。

バックグラウンド有機物は分子構造などの性状が特定できない組成未知の混合有機物群である。吸着性の違いによって構成成分間に競合吸着が起り、その結

果、回分吸着実験で得られる有機物全体の平衡吸着特性 (回分吸着等温線) は単成分系の場合と異なり、初期濃度条件に大きく左右される¹⁾⁻⁹⁾。特定の微量汚染物質の除去を高い水準に維持しながらバックグラウンド有機物を除去するためには、それに適した活性炭を選定することが必要なのは勿論のこと¹⁰⁾⁻¹²⁾、バックグラウンド有機物の性状や除去性に基づいた組成分類法と平衡吸着特性の評価・予測手法を構築して、処理対象の用廃水に適した吸着処理操作条件を決定することが重要である。

Frick and Sontheimer⁴⁾はバックグラウンド有機物の回分吸着等温線の形状に着目して有機物全体を、吸着しない、吸着性が弱い、吸着性が強い、という3つの成分に分類し、理想吸着溶液理論 (IAST)¹³⁾から誘導した競合吸着のIAST-Freundlichモデル¹⁴⁾に基づく解析を行って各成分の初期濃度と Freundlich 吸着等温線係数 (K と $1/n$) を探索し、有機物群の組成と吸着等温線の定量的評価を行った。この方法は、構成成分の吸着特性の違いを考慮して組成未知有機物群に競合吸着理論を適用した先駆けであり、実際の用廃水中有機物の組成特

定や平衡吸着容量特性の表現に応用されてきた^{3), 8), 9)}。しかしながら、探索すべきパラメータは最低6つあり、吸着性を持つ有機物を3成分以上に分ける場合にはさらに増えるので、解析作業や吸着係数の解釈が著しく困難になることが指摘されている³⁾。

一方、フミン質を主とする水中のバックグラウンド有機物は多種多様な化学構造の成分によって構成されているので、特定の性質に応じてそれらを厳密に分類して水処理における除去性を検討するのは非常に困難である。これまでに、フミン質の分子サイズがその除去性を大いに左右するといった有意義な知見^{5), 6), 10)}が得られている。

このようなことを背景として、本研究では数種類の用廃水中有機物を対象とした回分式吸着実験を行って有機物全体の吸着等温線データを測定し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって分子量分布クロマトグラムを測定し、IAST-Freundlichモデルによる解析を行って吸着強度と分子量に基づいた有機物群の組成分類と吸着特性の表現を試みた。

2. 実験

(1) 試料水

泥炭地水(北海道空知郡北村で採取), 屎尿処理場の生物処理水とその凝集処理水(岐阜県各務原市で採取)を試料水として用いた。ただし、凝集処理は塩化第二鉄を主凝集剤としたものである。また、生物処理水と凝集処理水は1995年7月に採取した生物処理水-Iと凝集処理水-I、及び1996年10月に採取した生物処理水-IIと凝集処理水-IIと称すことにする。

これらの試料水中に含まれている懸濁物質や弱酸性領域に析出しやすいフミン質などを除去するために、各試料水をpH5.5付近に調整して30分間攪拌後に孔径1.0 μm と0.2 μm のメンブランフィルターを順次用いてろ過を行った。このように前処理した試料水を純水(逆浸透・活性炭吸着・イオン交換処理)で3段階の初期濃度に希釈し、pHと電気伝導度を調整¹⁵⁾⁻¹⁸⁾してから再度0.2 μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を回分吸着実験用の試料水とした。

また、オゾン処理の影響を評価するため、8ヶ月程度冷蔵保存した前処理済みの生物処理水-IIを0.2 μm のメンブランフィルターでろ過し、その希釈液(生物処理水-IIIと称す)10Lに対してオゾン処理(オゾン濃度9.76mg-O₃/L-air, 空気流量1L-air/minで曝気)を行った。紫外外部吸光度E260の残留率が約70%と50%になるまで酸化処理した試料水をそれぞれオゾン処理水-Iとオゾン処理水-IIと称し、回分吸着実験用の試

表-1 試料水の水質概要

試料水		E260 (m ⁻¹)	TOC (mg/L)	pH	EC (mS/m)
泥炭地水	原水	30	9.1	7.5	68.8
	P1	7.5	2.3	7.0	68.8
	P2	15.1	4.3	7.0	68.8
	P3	29.8	8.6	7.0	68.8
生物処理水-I	原水	230	105.7	7.9	464
	B1	12.2	5.5	7.0	92.8
	B2	22.2	9.7	7.0	92.8
	B3	44.5	19.8	7.0	92.8
凝集処理水-I	原水	64.2	31.1	6.0	562
	C1	11.4	5.8	7.0	399
	C2	22.9	10.8	7.0	399
生物処理水-II	原水	260		8.1	508
	B1	10.6		7.0	81.3
	B2	20.6		7.0	81.3
	B3	41.3		7.0	81.3
凝集処理水-II	原水	79.4		6.0	600
	C1	10.1		7.0	300
	C2	19.8		7.0	300
	C3	38.6		7.0	300
生物処理水-III	原水	106	43.8	7.2	238
	B1	12.9	5.8	7.0	238
	B2	25.6	11.2	7.0	238
	B3	51.1	18.6	7.0	238
オゾン処理水-I	原水	70.3	37.9	7.4	238
	O1	17.6	9.5	7.0	238
	O2	35.2	19.3	7.0	238
オゾン処理水-II	原水	53	35.4	7.4	238
	O1	18.4	13.0	7.0	238
	O2	35.5	23.4	7.0	238
	O3	53	35.4	7.0	238

凝集処理水-IとIIはそれぞれ生物処理水-IとIIを処理したもののオゾン処理水-IとIIは生物処理水-IIIを処理したもの
P, B, C, O: 吸着実験用試料水(原水または原水の希釈水)

料水とした。

これらの実験用試料水の水質概要を表-1に示す。

(2) 活性炭

粒状活性炭(Filtrisorb-400; Calgon Co., USA)を純水中に浸漬して煮沸し、冷却後に純水による洗浄を繰り返して微粉炭を取り除いた。これを105°Cで乾燥した後でボールミルを用いて粉碎し、標準篩いを用いて粒径75-150 μm の活性炭を回収した。回収した活性炭を純水で繰り返し洗浄して微粉炭を取り除いてから105°Cで乾燥させ、さらに、全量が45 μm 以下になるように粉碎した活性炭を回分式吸着実験に供した。

(3) 回分式平衡吸着実験

回分式吸着実験は、有機物の初期濃度が一定の試料

水に対して活性炭添加量を変えていく方式で行った。活性炭の添加量は0.0005~5g/Lの範囲に設定した。実験室内の湿気を含んだままで保存した粉末活性炭の所定量を秤りとして反応器(500mlの三角フラスコ)に移し入れ、事前に測定した活性炭の含水率から反応器中の活性炭の乾燥重量を算出した。活性炭の添加量が少ない0.0005~0.004g/Lと0.005~0.04g/Lの範囲では、それぞれ正確に調整した0.5g/Lと2.5g/Lの活性炭懸濁液をマグネチックスターラーで攪拌しながらマイクロピペットを用いて所定量の懸濁液をすばやく採取して反応器に移し入れた。いずれの場合にも、反応器を105°Cで一晩乾燥して水分を取り除いてから実験に供した。

次いで、試料水200mLを200mLのメスフラスコで秤りとして反応器に移した後、直ちにテフロンシートをのせてからゴム栓を被せ、20°Cの恒温室内で回転振動機を用いて7日間攪拌した。予備実験より、有機物の吸着は7日間で平衡状態に達することを確認した。攪拌を停止してから反応器を数時間静置し、上澄液150mL程度を0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過し、ろ液を波長260nmにおける紫外外部吸光度(E260)と全有機炭素(TOC)の測定に供した。

泥炭地水及び生物処理水-IIとその凝集処理水-IIについては、吸着処理の前と後の試料水のHPLC分子量分布クロマトグラムを測定した。使用した充填カラムは日立製作所GL-W520-X(長さ=450mm,直径=10.7mm),移動相溶媒はリン酸緩衝液(0.02M-Na₂HPO₄+0.02M-KH₂PO₄)であり、流量0.5mL/minの条件で通水して、分光光度計(島津製作所SPD-10AV)により検出した。ただし、クロマトグラム上の保持時間と分子量の関係は、平均分子量が6000, 2000, 1000, 500Daltonのポリエチレングリコール(PEG6000, PEG2000, PEG1000, PEG500)を指標物質としてTOCの測定より求めた。

3. 数値解析

(1) 吸着等温線の表現と吸着強度による組成分類

多成分系有機物群の平衡吸着特性を評価する理想吸着溶液理論(IAST)を基礎式とし、吸着強度に基づく代替組成分布を導入することにより、有機物群全体の合計吸着等温線の表現・予測及び組成特定を試みた。有機物群を数個の仮想成分に代表させ、各仮想成分*i*(*i*=1, 2, ..., *M*; *M*は成分総数)の単成分系吸着等温線がFreundlich式に従うものとし、また、Freundlich指数1/*n*は全成分同じであるとみなすと、吸着平衡状態における各構成成分の残留率 C_i/C_0 と活性炭添加量 W/V の

関係はIAST-Freundlichモデル¹⁾により次式で表される。

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

ただし、 K_i は各仮想成分*i*のFreundlich係数である。

また、有機物全体の合計吸着量 q_T と合計平衡濃度 C_T の関係を表す回分吸着等温線は次式で与えられる。

$$\sum_{i=1}^M \frac{C_{i0}/(C_{T0} - C_{non})}{(q_T/K_i)^{1/n} \cdot 1/(C_{T0} - C_{non}) + 1 - (C_T - C_{non})/(C_{T0} - C_{non})} = 1 \quad (2)$$

ただし、

$$C_{T0} = \sum_{i=1}^M C_{i0} + C_{non}$$

$$C_T = \sum_{i=1}^M C_i + C_{non}$$

$$q_T = \sum_{i=1}^M q_i$$

Freundlich指数1/*n*は有機物全体の回分吸着等温線の初期濃度依存性を表しており、後述の図-1~図-6の実験結果に示されるように、初期濃度 C_{T0} が高くなるにつれて回分吸着等温線の位置が規則的にシフトする現象を表現する指標である^{2),20),21),22)}。回分吸着における有機物群全体の残留率 C_T/C_{T0} が一定(たとえば0.5)の点における吸着量 q_T が $C_{T0}^{1/n}$ に比例して増加するといった性質は、フミン酸などの多成分系有機物群に共通して観察される特徴であり^{2),21),22)}、図-1~図-6などに示される実測の回分吸着等温線から各試料水中の有機物群の1/*n*の値が明確に算出する²⁾。このような回分吸着等温線の特徴を再現するためには、構成成分の単成分系吸着等温線がいずれもFreundlich型で表され、かつ、Freundlich指数1/*n*が同一値であるとする仮想成分による解析法が有効である(必要条件ではないが十分条件である)ことが示されている²⁰⁾。

有機物全体の回分吸着等温線の形状は仮想成分のFreundlich係数*K*の分布に大きく左右される。*K*の分布として簡単のため、二等辺三角形分布、非等辺三角形分布、一般正規分布、対数正規分布の4種類を想定し、それぞれの分布形について様々なパラメータ値を仮定して式(2)によるシミュレーションを行い、実測の回分吸着等温線との適合性を検討した。その結果、二等辺三角形分布、非等辺三角形分布、一般正規分布の場合には実測回分吸着等温線の形状の再現が困難であり、対数正規分布の場合に最も良く適合すると判断した。

吸着性を有する仮想成分の吸着強度(Freundlich係数*K*)の分布が対数正規分布に従うとすると、Freundlich係数が*K*の仮想成分の存在確率*f*は次式で表される。

$$f = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{[\log_{10}(K/K_M)]^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3)$$

ただし, $\log_{10}K$ の分布の平均値と標準偏差はそれぞれ $\log_{10}K_M$ と σ で表される。

$\log_{10}K$ の分布範囲($\log_{10}K_M \pm 3\sigma$)を M 等分して, それぞれの分割幅の代表値を成分 i の Freundlich 係数 K_i とする. M 個の仮想成分の K_i と初期濃度中の存在比率 $C_{i0}/(C_{T0}-C_{non})$ はそれぞれ式(4), (5)で与えられる。

$$K_i = K_M \cdot 10^{\left(\frac{i-M+1}{2}\right) \frac{6\sigma}{M}} \quad (4)$$

$$\frac{C_{i0}}{C_{T0}-C_{non}} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{3(2i-M)}{\sqrt{\pi}M}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{3(2i-M-2)}{\sqrt{\pi}M}\right) \right] \quad (5)$$

ただし, C_{non} は非吸着性成分の濃度を表す。

各試料水中の非吸着性成分濃度 C_{non} の値は, 図-1~図-6 に示される回分吸着等温線の実測データより, 活性炭添加量が高い領域における漸近濃度から算定した。また, 吸着性成分の特性値 (K_M , σ , 及び $1/n$) は, 実測平衡濃度 $C_{T(obs)}$ と式(2)による計算値 $C_{T(cal)}$ の差の合計 (式(6)で定義) が最小になるように探索した。

$$Er = \frac{1}{2N_D} \sum_{k=1}^{N_D} \left(\left| \frac{C_{T(obs,k)} - C_{T(cal,k)}}{C_{T(obs,k)}} \right| + \left| \frac{C_{T(obs,k)} - C_{T(cal,k)}}{C_{T(obs,k)}} \right| \right) \quad (6)$$

$$\text{ただし, } C_{T(obs)} = \frac{1}{N_D} \sum_{k=1}^{N_D} C_{T(obs,k)}$$

(2) 吸着強度と分子量分布による組成分類

実測の有機物群のクロマトグラムをピークの出現位置に応じて N 個の画分 ($j=1, 2, \dots, N$; N は画分総数) に分けるものとする。また, それぞれの画分は(1)で述べた吸着性が異なる M 個の成分 ($i=1, 2, \dots, M$) から成ると考える。その結果, 有機物全体は吸着強度と分子量が異なる $M \times N$ 個の要素 (i, j) により構成される混合体として扱うこととする。

各要素 (i, j) の初期濃度を $C_{0(i,j)}$ とすると, 全成分合計の初期濃度に対する各要素の存在割合 $R_{0(i,j)}$ は次のように表される。

$$R_{0(i,j)} = C_{0(i,j)} / C_{T0} \quad (7)$$

$$C_{T0} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N C_{0(i,j)} \quad (8)$$

同一の吸着強度を持つ成分 i の初期濃度 C_{i0} , また同一の分子量を持つ画分 j の初期濃度 C_{j0} はそれぞれ次のように与えられる。

$$C_{i0} = \sum_{j=1}^N C_{0(i,j)} \quad (9)$$

$$C_{j0} = \sum_{i=1}^M C_{0(i,j)} \quad (10)$$

同様に, ある活性炭添加量で吸着平衡に達した場合の各要素 (i, j) の平衡濃度を $C_{(i,j)}$ とすると, 成分 i の平衡濃度 C_i と画分 j の平衡濃度 C_j の関係はそれぞれ次のように表される。

$$C_i = \sum_{j=1}^N C_{(i,j)} \quad (11)$$

$$C_j = \sum_{i=1}^M C_{(i,j)} \quad (12)$$

同一の吸着強度を持つ成分 i に属する各要素は同じ平衡吸着特性を示すので, 当該成分中の各要素 j の存在割合は次式で示すように吸着の前後で変化しない。

$$C_{(i,j)} / C_i = C_{0(i,j)} / C_{i0} \quad (13)$$

以上の式から, 任意の吸着平衡状態における分子量画分 j の平衡濃度 C_j は, 成分 i の残留率 C_i/C_{i0} と組成要素 (i, j) の初期存在割合 $R_{0(i,j)}$ によって次式のように関係づけられる。

$$C_j = \sum_{i=1}^M C_{(i,j)} = C_{T0} \sum_{i=1}^M R_{0(i,j)} \cdot \frac{C_i}{C_{i0}} \quad (14)$$

有機物群の初期組成係数 $R_{0(i,j)}$ は, C_j と C_i/C_{i0} を与えることによって推定される。各画分の平衡濃度 C_j はそれぞれの活性炭添加量に対応する実測の分子量分布に基づいた分割によって算定した。

各成分の残留率 C_i/C_{i0} は式(1)によって算出した。ここでは, 各原水の第2の試料水(P2, B2, C2)の実験結果を基に, 式(15)~式(18)の条件で式(14)による C_j の計算値と実測値との差が最小になるように $M \times N$ 個の未知数 $R_{0(i,j)}$ を探索した。その際に必要とする活性炭添加量の設定総数は $((M \times N - 1 - M - N)/M)$ 個である。次いで, 探索された $R_{0(i,j)}$ 値を用いて, 他の試料水(P1 と P3, B1 と B3, C1 と C3)の各成分残留率 C_i/C_{i0} を式(14)に代入することにより, これら試料水中の各分子量画分の平衡吸着特性を予測した。

$$0 \leq R_{0(i,j)} \leq 1 \quad (15)$$

$$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M R_{0(i,j)} = 1 \quad (16)$$

$$C_{T0} \sum_{i=1}^M R_{0(i,j)} = C_{j0} \quad (17)$$

$$C_{T0} \sum_{j=1}^N R_{0(i,j)} = C_{i0} \quad (18)$$

また, 初期組成分布に基づいて, 同一の吸着強度を持つ成分 i の分子量組成分布 ($C_{0(i,j)}/C_{i0}$), 同一の分子量を持つ画分 j の吸着強度組成分布 ($C_{0(i,j)}/C_{j0}$) 及び吸着の進行に伴う有機物群の組成変化, すなわち活性炭添加量の増加に伴う組成要素の残留率 $R_{(i,j)}$ の変化を, それぞれ式(19), 式(20), 式(21)を用いて計算することができる。

表-2 平衡吸着特性を表す諸係数の探索値など

試料水	指標	K_M	σ	$1/n$	C_{non}/C_{T0}	Er (%)
泥炭地水	E260	123.6	0.22	0.27	0.0	2.5
	TOC	37.0	0.40	0.35	0.035	4.9
生物処理水-I	E260	122.0	0.42	0.33	0.018	7.9
	TOC	42.5	0.43	0.35	0.021	5.7
凝集処理水-I	E260	149.1	0.32	0.34	0.030	6.7
	TOC	48.5	0.35	0.37	0.004	5.7
生物処理水-II	E260	130.1	0.34	0.24	0.006	4.0
凝集処理水-II	E260	165.2	0.32	0.25	0.020	3.5
生物処理水-III	E260	134.5	0.34	0.25	0.004	4.0
	TOC	50.5	0.36	0.25	0.032	7.0
オゾン処理水-I	E260	96.7	0.41	0.26	0.009	3.8
	TOC	37.5	0.45	0.33	0.036	5.3
オゾン処理水-II	E260	67.1	0.43	0.29	0.018	3.4
	TOC	28.5	0.50	0.34	0.050	13.0

$K_M: m^{1/n} / (g/L)$ (E260の場合), $(mg/g) / (mg/L)^{1/n}$ (TOCの場合)

$$\frac{C_{0(i,j)}}{C_{i0}} = R_{0(i,j)} \cdot \frac{C_{T0}}{C_{i0}} \quad (19)$$

$$\frac{C_{0(i,j)}}{C_{j0}} = R_{0(i,j)} \cdot \frac{C_{T0}}{C_{j0}} \quad (20)$$

$$R_{(i,j)} = \frac{C_{(i,j)}}{C_{T0}} = R_{0(i,j)} \cdot \frac{C_i}{C_{i0}} \quad (21)$$

4. 結果と考察

(1) 有機物群の吸着等温線と吸着強度による組成分類
吸光度(E260)とTOCの両指標による有機物群の回分吸着等温線を泥炭地水、生物処理水及び凝集処理水の場合を例にして図-1～図-6に示す。実験結果と計算結果はそれぞれ記号と実線で表している。

図-1～図-6の実験データに示されるように、いずれの原水においても有機物群全体の回分吸着等温線は初期濃度によって異なり、単成分系のように初期濃度に依存せず一本化される特徴がないことから、これらの有機物群は多成分の混合体として扱う必要があることが明らかである。このような吸着挙動は多成分系有機物群の吸着処理後の液相組成が活性炭添加量や初期濃度によって異なり、その組成に応じて平衡吸着量が左右されることに起因するものである^{20)~22)}。

表-1の各試料水について有機物群の平衡吸着容量特性を表す諸係数(K_M , σ , $1/n$)の探索結果と式(6)で計算した誤差 Er を表-2に示す。図-1～図-6の各図において、これらの探索値と式(2)に基づいて描いた吸着等温線は実測データを良好に表現しており、誤差 Er は表-2に示すように数%程度と小さい。このことは3.(1)節で提案した方法が組成未知有機物群の回分吸着等温線を解析するのに有効であることを示している。

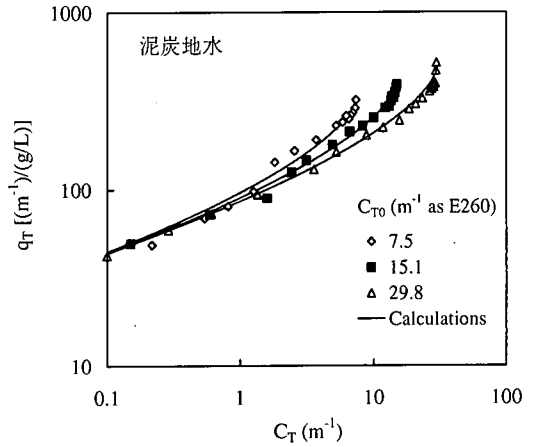


図-1 泥炭地水の回分吸着等温線 (E260指標)

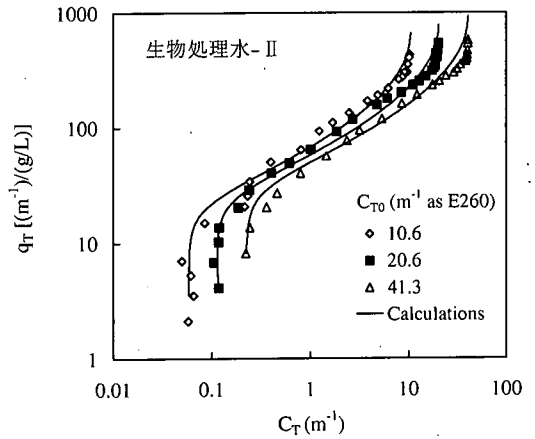


図-2 生物処理水の回分吸着等温線 (E260指標)

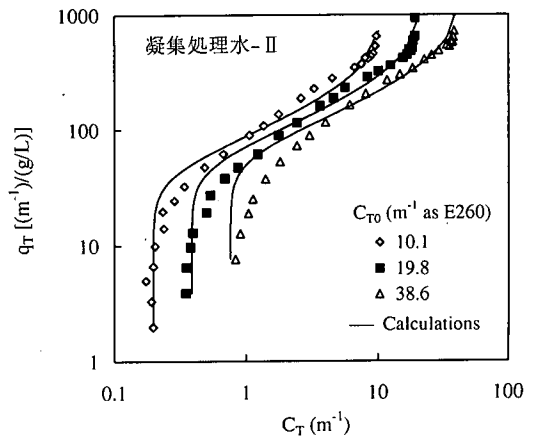


図-3 凝集処理水の回分吸着等温線 (E260指標)

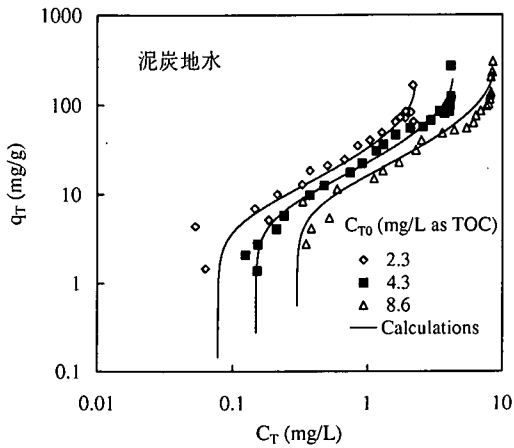


図-4 泥炭地水の回分吸着等温線 (TOC指標)

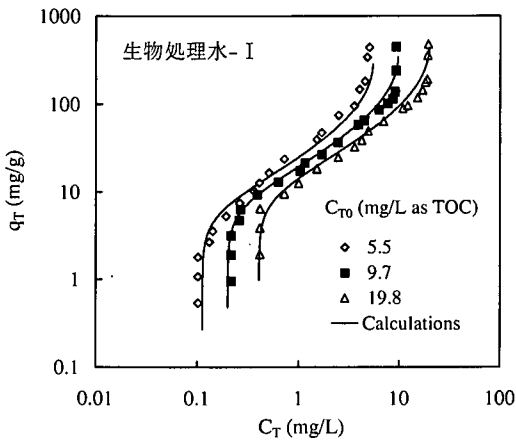


図-5 生物処理水の回分吸着等温線 (TOC指標)

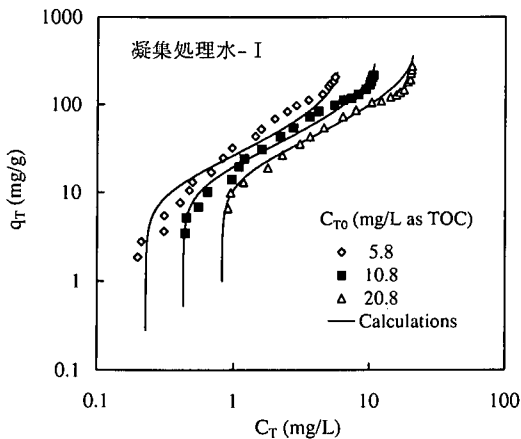


図-6 凝集処理水の回分吸着等温線 (TOC指標)

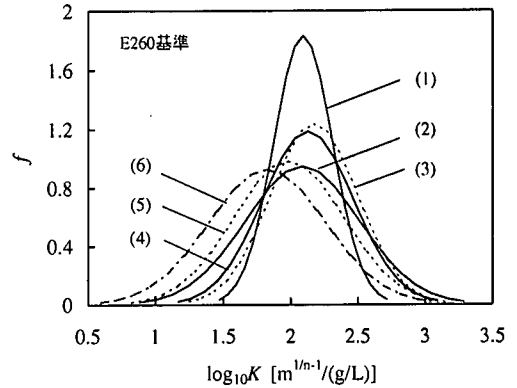


図-7 有機物群の Freundlich 係数 K の分布 (E260基準)
 (1) 泥炭地水, (2) 生物処理水-I, (3) 凝集処理水-I
 (4) 生物処理水-III, (5) オゾン処理水-I, (6) オゾン処理水-II

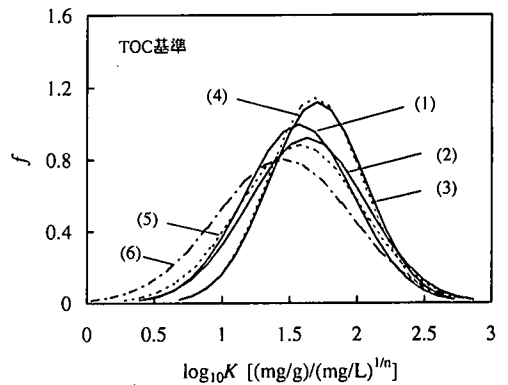


図-8 有機物群の Freundlich 係数 K の分布 (TOC基準)
 (1) 泥炭地水, (2) 生物処理水-I, (3) 凝集処理水-I
 (4) 生物処理水-III, (5) オゾン処理水-I, (6) オゾン処理水-II

IAST-Freundlich モデルにおける構成成分の Freundlich 係数 (K_i と $1/n_i$) と濃度割合 (C_{i0}/C_{T0}) をランダムに探索する従来の手法^{3),4),7),8)}に比べると、構成成分の Freundlich 定数 (K) に対数正規分布を仮定することによって探索解析が容易になった。また、特定された諸係数に基づいて様々な用廃水中の有機物群の吸着性を比較することや、凝集やオゾン酸化などの前処理プロセスが有機物群の吸着性に及ぼす影響を合理的に解釈することが可能となった。

K_M と σ の探索結果と式(3)に基づいて描いた有機物群の吸着強度 K の分布例を図-7と図-8に示す。 K の分布幅が広いことは、構成成分の吸着性の差異が大きいことを意味している。図-7の E260 基準でみると、生物処理水に比べて泥炭地水は K の分布幅が狭い。しかし、図-8の TOC 基準でみると、生物処理水と泥炭地水はほぼ同様な K の分布幅を示しており、生物処理水中に残留する有機物群は自然由来のフミン質とほぼ同様な吸着性をもつことが示唆される。

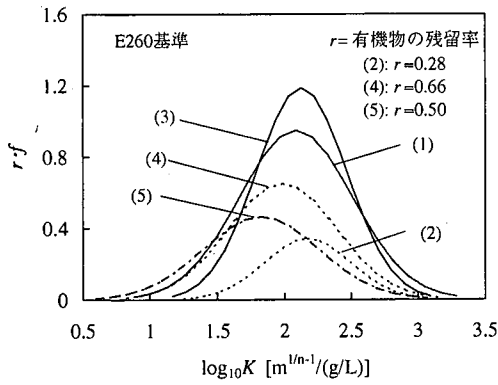


図-9 凝集・オゾン処理によるFreundlich係数 K の分布変化
(1) 生物処理水-I, (2) 凝集処理水-I
(3) 生物処理水-III, (4) オゾン処理水-I, (5) オゾン処理水-II

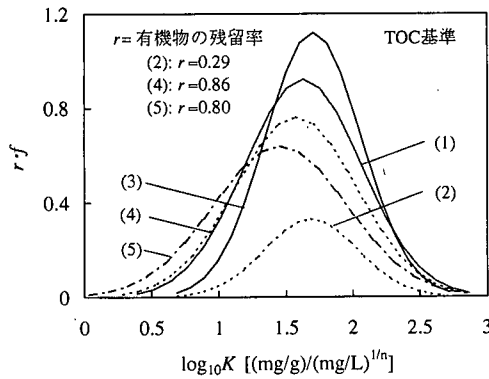


図-10 凝集・オゾン処理によるFreundlich係数 K の分布変化
(1) 生物処理水-I, (2) 凝集処理水-I
(3) 生物処理水-III, (4) オゾン処理水-I, (5) オゾン処理水-II

生物処理水に対して凝集処理とオゾン処理を行ったことによる有機物群の吸着性の変化を図-9と図-10に示す。ただし、図の縦軸中の r は、凝集処理あるいはオゾン処理による有機物残留率、すなわち、原水(生物処理水)濃度に対する凝集処理あるいはオゾン処理後の濃度の比率を表している。図-9と図-10に示されるように、凝集処理によって有機物は吸着強度の広範囲にわたって除去されるが、吸着性の強い成分よりも吸着性の弱い成分の除去量がやや多く、凝集処理後の吸着強度分布が K の大きい方向にシフトしており、表-2に示すようにE260とTOCの両指標とも有機物の平均的な吸着強度 K_M がやや増加している。

凝集処理によるE260除去率とTOC除去率は約30%と一致しており、凝集処理によって有機物が水中から除去されたことが明らかである。しかしオゾン処理の場合には、E260除去率が34~50%であるのに比べてTOC除去率が15~20%と小さいことから、オゾン酸化による分子構造の変化に伴って有機物の一部

表-3 吸着強度による有機物群の組成分類結果

i	泥炭地水		生物処理水-II		凝集処理水-II	
	K_i	C_{i0}/C_{T0}	K_i	C_{i0}/C_{T0}	K_i	C_{i0}/C_{T0}
1	37.6	0.035	0.0	0.006	0.0	0.020
2	68.2	0.238	19.7	0.035	29.0	0.034
3	123.6	0.454	50.6	0.237	69.3	0.233
4	224.1	0.238	130.1	0.452	165.2	0.445
5	406.2	0.035	334.9	0.237	394.9	0.233
6			861.5	0.035	942.8	0.034
1/n	0.27		0.24		0.25	

K_i : $m^{1/n}/(g/L)$

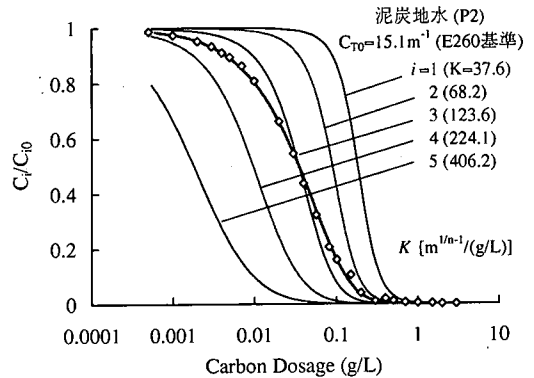


図-11 有機物群全体及びその構成成分の吸着挙動
(有機物群全体の◇実験結果, 一計算結果)

がE260を発現しなくなるものの、有機物として水中に残存していることを意味している。図-9のE260基準でみると吸着強度 K が高い成分のかなりの割合が減少して、一部分が K の小さい成分に変換されている。また、図-10のTOC基準でみると、吸着強度 K の高い成分濃度が減少して K の小さい既存成分の濃度が増えるだけでなく、原水中には存在していなかった吸着性のさらに弱い成分が新たに生成されている。これらのことから、オゾン酸化による有機物の分子構造の変化に伴って活性炭細孔表面に対する親和性が減少したことが推察される。

本研究で用いた試料水の場合には、有機物群の回分吸着等温線を良好に再現するためには、吸着性を持たない成分1個と吸着性を持つ成分5個の合計6個が必要であり($M=6$)、これ以上に仮想成分数を増やしても回分吸着等温線の計算結果にはほとんど差異が認められなかった。ただし、図-1のように吸着性を持たない成分が存在しない場合には、吸着性を持つ成分5個のみ($M=5$)でよい。

このような仮想成分の組成解析(E260基準)の例を表-3に示す。また、回分吸着における活性炭添加量の増加に伴って有機物群全体の残留率と各成分残留率を式(1)に基づいてシミュレーションした例を図-11に示

表-4 分子量分布による有機物群の組成分類結果

j	泥炭地水		生物処理水-II		凝集処理水-II	
	Mw	C _p /C _{T0}	Mw	C _p /C _{T0}	Mw	C _p /C _{T0}
1	4100	0.451	4000	0.213	3500	0.109
2	3800	0.193	3400	0.222	2600	0.235
3	3200	0.173	2600	0.246	1700	0.196
4	2400	0.127	1600	0.083	1000	0.046
5	1400	0.040	1300	0.034	600	0.079
6	1200	0.016	800	0.024	un-re.	0.337
7	-	-	600	0.007	-	-
8	-	-	un-re.	0.171	-	-

Mw: 分子量 (Dalton), un-re.: 未回収分

す。活性炭添加量の増加につれて吸着強度の高い成分から順次に吸着強度の低い成分へと除去されていくことが示されている。

(2) 分子量による有機物群の分画と吸着特性の比較

吸着処理前後における有機物群の HPLC クロマトグラムの変化を泥炭地水(P2)と生物処理水-II(B2)を例にして図-12 と図-13 に示す。いずれの試料水も分子量が異なる有機物群により構成されていることが示される。吸着処理前の試料水に対するクロマトグラムのピークの谷間を境界として有機物全体をいくつかの分子量グループに分類すると、泥炭地水は6個(j: 1~6, N=6), 生物処理水-IIは7個、凝集処理水-IIは5個の分子量グループに分類された。ただし、生物処理水-IIとその凝集処理水-IIの場合には、HPLC 充填カラムに一部の有機物が抑留されて回収できなかったため、これを分子量不明の未回収画分として成分数に追加した。

吸着処理前の各画分の見かけ分子量とその存在割合を表-4 に示す。見かけ分子量はクロマトグラムのピークの保持時間を、あらかじめ測定した分子量指標物質の平均分子量とその保持時間の関係式に代入して算出した。生物処理水の有機物未回収画分の割合が 17.1% であるのに比べて、その凝集処理水の有機物未回収画分の割合は 33.7% と高い。しかし、凝集処理による有機物 (E260) の除去率は約 70% であり、生物処理水-IIの未回収画分有機物濃度が 44.5(1/m) であるのに比べて凝集処理水-IIの未回収画分有機物濃度は 26.6(1/m) に減少している。すなわち、生物処理水中の未回収画分有機物の約 40% が凝集処理によって除去されたことを示唆している。ただし、凝集処理による液中イオン強度の増加や凝集剤金属塩の残留などが、凝集処理後の残存有機物の HPLC 充填剤に対する親和性に変化をもたらす可能性も考えられる。

表-4 より、泥炭地水と生物処理水中の有機物群の分子量はそれぞれ 1200~4100 Dalton と 600~4000 Dalton の範囲であり、後者の方がより小さな分子量の成分を

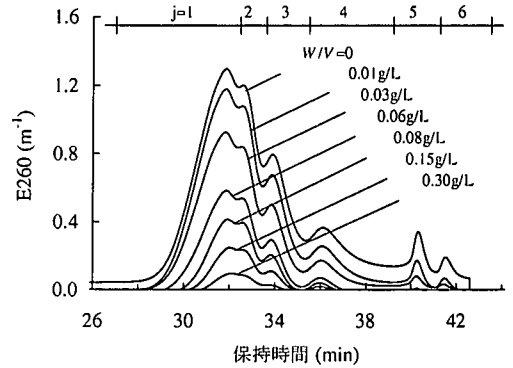


図-12 泥炭地水(P2)中有機物群のHPLCクロマトグラム

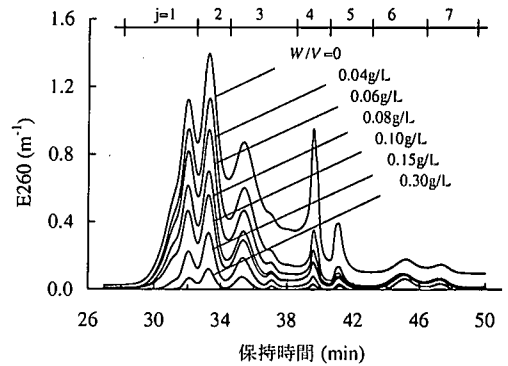


図-13 生物処理水-II (B2) 中有機物群のHPLCクロマトグラム

含むことが示される。また、生物処理水を凝集処理することにより、分子量の大きい画分が多く除去され、有機物の分子量の範囲が若干狭まったことが示されている。

図-12 と図-13 に示されるように、いずれの試料水でも活性炭添加量の増加に伴い全ての分子量画分にわたって吸着除去されている。吸着除去の優先順位に着目すると、図-12 の泥炭地水の場合には分子量が小さい画分が優先的に吸着除去され、活性炭添加量の増加につれて順次に分子量の大きい画分が除去されていくことが示されている。このような傾向は、限外フィルターによって分画したフミン質の各画分についての回分吸着実験の結果、分子量が小さいほど吸着容量が大きいという指摘^{5),6),10)}と一致する。

図-13 の生物処理水の場合でも活性炭添加量が少ない場合には分子量の小さい画分が優先的に除去されている。しかしながら、活性炭添加量の増加につれて順次に分子量の大きい画分が除去されていく一方で、低分子量画分 j=6 (みかけ分子量 800 Dalton) と j=7 (みかけ分子量 600 Dalton) が完全に除去できずに残存することが示されている。また、生物処理水の凝集処

理水の場合も、高い活性炭添加量において低分子量画分 $j=5$ (みかけ分子量 800 Dalton) が残存した。これらのことは、生物処理水中の有機物の低分子量画分には吸着性の高い成分と小さい成分が混在していることを示唆している。有機物の吸着性は必ずしも分子量だけに左右されるわけではなく、親水性や疎水性あるいは活性炭表面への親和性といった物理化学的性質にも左右されると考えられる。

分子量排除 HPLC により得られたクロマトグラムからいくつかの分子量グループに分類する場合には、クロマトグラムのピークの谷間を境界として分画するのが合理的である。しかし、図-12 と図-13 及び表-4 に示されるように、試料水が異なればクロマトグラムのピーク出現位置が異なるのが一般的であり、分画数や各画分の平均分子量に統一性を欠いている。このことは種類の異なる試料水と比較する上では必ずしも合理的ではない。クロマトグラムのピーク出現位置にかかわらず、保持時間あるいは見かけ分子量に応じて規則的な分画を行うと、種類の異なる試料水と比較するうえで都合がよいと考えられる。そのためには分子量分画 HPLC の標準的な操作条件と分画方法が確立されることが望ましい。

(3) 吸着強度と分子量による有機物群の組成分類と吸着に伴う組成の変化

各試料水中の有機物群の吸着強度と分子量のマトリックス組成を 3.(2)節で示した方法に基づいて計算した結果を図-14~図-16 に示す。原水の種類によらず、有機物群は様々な組成要素から構成されている混合体であることが明らかである。一般には、どの分子量画分も吸着強度の異なる複数の成分から構成されており、また、同一の吸着強度の成分も分子量が異なる複数の成分から構成されていることが示されている。

平衡吸着容量から見た吸着性が同じ成分であっても、分子量が異なる要素の吸着速度特性は異なってくることが考えられる。また、分子量が同じでも平衡吸着特性が異なる要素があるのは、活性炭による有機物の吸着除去性は有機物の分子量のみでなく、分子構造、親水性や疎水性、活性炭表面への親和性といった有機物の総合的な性状に左右されるためであると考えられる。著者らは HPLC クロマトグラムに基づいて分割した分子量画分をそれぞれ一定の吸着強度を持つと仮定して IAST-Freundlich モデルによって解析したところ、画分間の競合吸着特性を十分に解釈することができなかった。このことは、図-14~図-16 に明示されたように、同一の分子量画分に対してもその構成成分の吸着強度には差異があり、各画分もさらに多成分の混合体として扱う必要があることを示唆している。

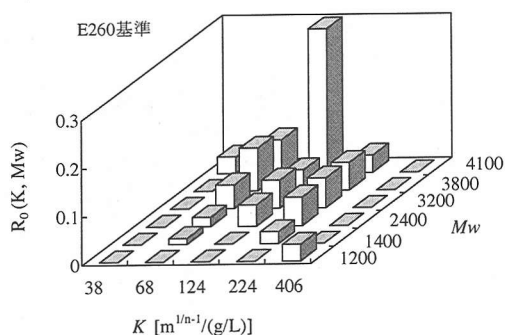


図-14 泥炭地水中有機物群の組成分布

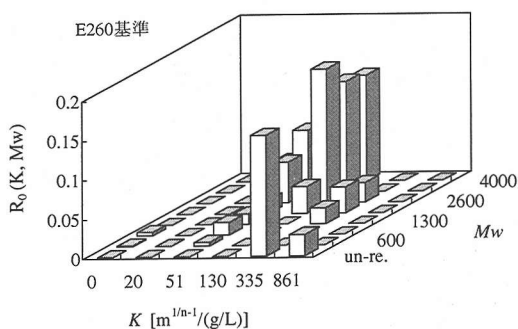


図-15 生物処理水-II 中有機物群の組成分布

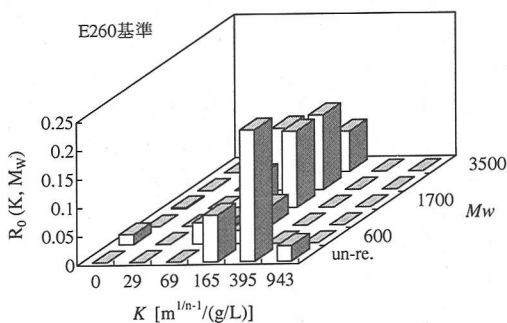


図-16 凝集処理水-II 中有機物群の組成分布

試料水中の有機物群の初期組成分布マトリックスが決定されると、式(1)に基づく連立方程式を解いて、さらに式(19)~(21)を用いることにより、任意の活性炭添加濃度で処理した場合の組成の変化を計算することができる。活性炭吸着により泥炭地水中の有機物の組成分布が変化する例を図-17(a~d)に示す。活性炭を添加していない初期組成(図-14)と比較すると、活性炭添加量が少ない場合には分子量が小さく吸着強度が大きい要素が優先的に除去され、活性炭添加量が高くなるにつれて分子量が大きく吸着強度が小さい要素が順次除去されていく様子が明確である。

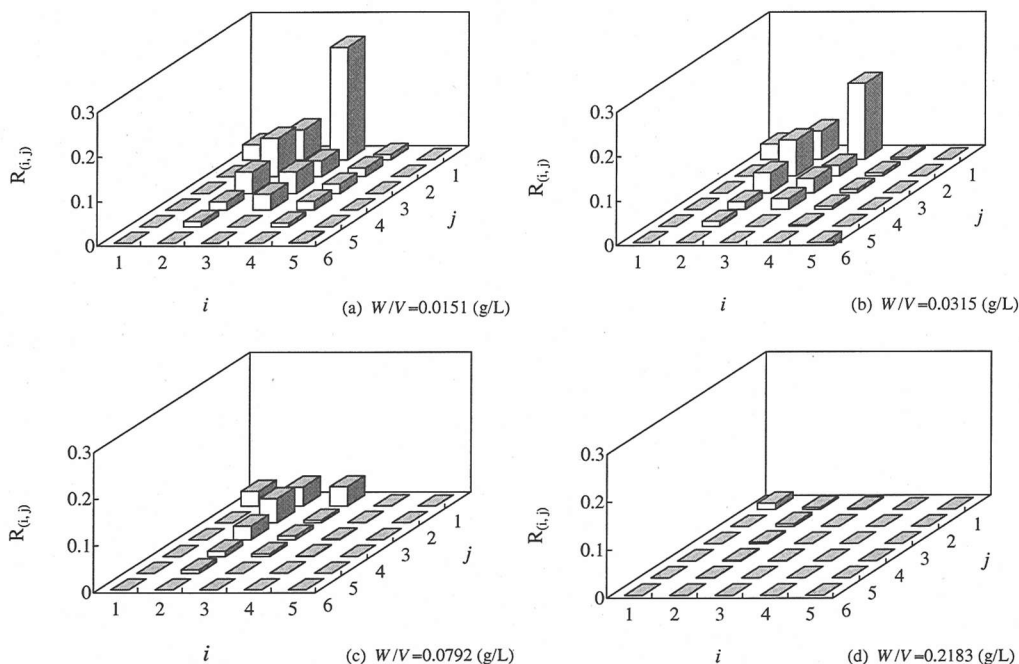


図-17 泥炭地水中有機物群の組成分布と活性炭添加量の関係 (試料水P2)

有機物群の分類結果(図-14～図-16 と表-3)と式(1)及び式(14)に基づき、分子量画分の平衡吸着特性を予測した例と実測結果を図-18～図-20 示す。いずれの試料水の場合にも、各画分の計算結果は実験結果とよく一致している。このようなバックグラウンド有機物の吸着除去特性のほか、例えば有機物の分子量とトリハロメタン (THM) の生成能の関連性や、有機物の分子量と凝集除去性の関連性を把握しておけば^{24),25)}、本研究で提案した手法を応用することにより、凝集・沈殿・急速ろ過に活性炭吸着を付加した高度浄水処理システム全体における THM 低減効果を予測することが可能になると考えられる。

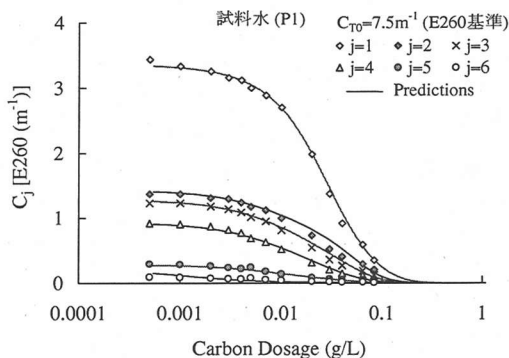


図-18 泥炭地水の各分子量画分の吸着挙動

5. まとめ

本研究で得られた知見は以下のようである。

IAST-Freundlich モデルに基づいて、組成未知有機物群の吸着強度による組成分類法と有機物全体の回分吸着等温線の定量的評価手法を提案し、その適応性を実際の用廃水の吸着実験結果により検証した。この手法を用いることによって、組成未知有機物群の吸着強度から見た組成分布を比較したり、任意の初期濃度下における有機物群の平衡吸着容量特性を定量的に評価したりすることが可能となる。

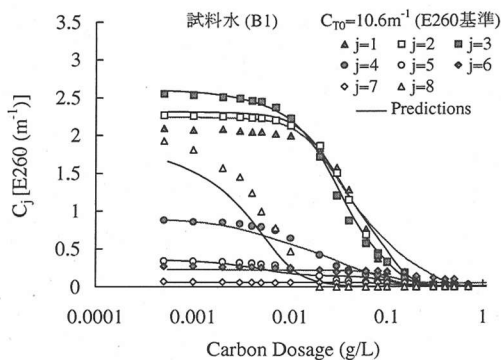


図-19 生物処理水-IIの各分子量画分の吸着挙動

泥炭地水, し尿処理水の生物処理水とその凝集処理水及びオゾン処理水の吸着強度分布を比較した。有機物全体の平均的な吸着強度は, 凝集処理水, 生物処理水, 泥炭地水, オゾン処理水の順に低くなっている。生物処理水を凝集処理することにより有機物は吸着強度の広範囲にわたって除去されるが, 吸着性の強い成分よりも吸着性の弱い成分の方がやや多く除去される。また, オゾン処理を行うと吸着強度 K が高い成分の割合が減少し, 吸着強度 K の低い成分が生成される。

吸着強度と分子量分布に基づいた組成マトリックス分類法を提案した。泥炭地水, 生物処理水とその凝集処理水, 及び, それらの活性炭吸着処理水について高速液体クロマトグラフに基づく分子量分画を行って, 有機物群の吸着特性を分子量分布の視点から検討した。また, 吸着の進行に伴う有機物群の吸着強度と分子量分布に基づく組成マトリックスの変化を定量的に評価し, 各分子量画分の活性炭吸着平衡特性を良好に予測できることを検証した。

記号

i : 吸着強度により分類した BOM の組成成分 ($i=1-M$)

j : 分子量分布により分類した BOM の画分 ($j=1-N$)

(i, j) : 吸着強度と分子量に基づいた BOM の組成要素

$C_{0(i, j)}$: BOM 要素の初期濃度

$C_{(i, j)}$: BOM 要素の平衡濃度

C_{T0} : BOM の合計初期濃度

C_{i0} : 成分 i の初期濃度

C_{j0} : 分子量画分 j の初期濃度

C_{non} : 吸着されない成分の濃度

C_i : 成分 i の平衡濃度

C_j : 分子量画分 j の平衡濃度

C_T : BOM の合計平衡濃度

$C_{T(obs, k)}$: BOM の合計平衡濃度の実測値

$C_{T(cal, k)}$: BOM の合計平衡濃度の計算値

$C_{T(obsm)}$: BOM の合計平衡濃度実測値の平均値

K_i : 成分 i の Freundlich 定数

K_M : 吸着定数 K の平均値(対数正規分布の最頻値)

$1/n_i$: 成分 i の Freundlich 指数

$1/n$: BOM の Freundlich 指数

f : Freundlich 定数 K の確率分布関数

q_i : 成分 i の平衡吸着量

q_T : BOM の合計平衡吸着量

$R_{0(i, j)}$: BOM 要素の初期濃度割合

W/V : 活性炭添加量 (W : 活性炭重量, V : 試料水容積)

σ : $\log_{10} K$ の標準偏差

N_D : 合計平衡濃度実測値の総数

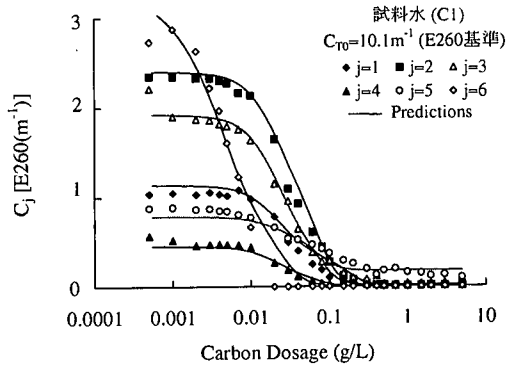


図-20 凝集処理水-II の各分子量画分の吸着挙動

参考文献

- 1) Crittenden, J. C., Luft, P., Hand, D. W., Oravitz, J. W., Loper, S. W. and Ari, M.: Prediction of multicomponent adsorption equilibria using ideal adsorbed solution theory, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 11, pp. 1037-1043, 1985.
- 2) 湯浅晶: フミン酸の活性炭吸着等温線に関する研究, 水道協会雑誌, 第 62 巻, 第 706 号, pp. 38-46, 1993.
- 3) Harrington, G. W. and DiGiano, F. A.: Adsorption equilibria of natural organic matter after ozonation, *Jour. AWWA*, Vol. 81, pp. 93-101, 1989.
- 4) Frick, B. R. and Sontheimer, H.: Adsorption equilibria in multicomponent mixtures of known and unknown composition, *Treatment of Water by Activated Carbon*, American Chemical Society, pp. 247-268, 1983.
- 5) Summers, R. S. and Roberts, P. V.: Activated carbon adsorption of humic substances: 1) Heterodisperse mixtures and desorption, *Jour. Colloid and Interface Science*, Vol. 122, pp. 367-381, 1988.
- 6) Summers, R. S. and Roberts, P. V.: Activated carbon adsorption of humic substances: (2) Size exclusion and electrostatic interactions, *Jour. Colloid and Interface Science*, Vol. 122, pp. 382-397, 1988.
- 7) Kilduff, J. E., Karanfil, T., Chin, Y. P. and Weber, W. J. Jr.: Adsorption of natural organic polyelectrolytes by activated carbon: A size-exclusion chromatography study, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, 1336-1343, 1996.
- 8) Smith, E. H.: Bench-scale tests and modeling of adsorption of natural organic matter by activated carbon, *Water Res.*, Vol. 28, 1693-1702, 1994.
- 9) Karanfil, T., Schlautman, M. A., Kilduff, J. E. and Weber, W. J. Jr.: Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon. 2. Influence of dissolved oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, No. 7, pp. 2195-2201, 1996.

- 10) Lee, M. C., Snoeyink, V. L. and Crittenden, J. C.: Activated carbon adsorption of humic substances, *Jour. AWWA*, Vol. 73, No. 8, pp. 440-446, 1981.
- 11) 海老江邦雄, 李富生, 湯浅晶: 活性炭によるフミン質及び微量有害有機成分の吸着特性, *水道協会雑誌*, 第 64 卷, 第 732 号, pp. 38-48, 1995.
- 12) Ebie, K., Li, F. S., Azuma, Y., Yuasa, A. and Hagishita, T.: Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water, *Water Res.*, Vol. 35, No. 1, pp. 167-179, 2001.
- 13) Radke, C. J. and Prausnitz, J. M.: Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions, *Amer. Inst. Chem. Eng. Jour.*, Vol. 18, pp. 761-768, 1972.
- 14) Crittenden, J. C., Luft, P. and Hand, D. W.: Prediction of multicomponent adsorption equilibria in background mixtures of unknown composition, *Water Res.*, Vol. 19, No. 12, pp. 1537-1548, 1985.
- 15) Randtke, S. J. and Jepsen, C. P.: Chemical Pretreatment for activated carbon adsorption, *Jour. AWWA*, Vol. 73, pp. 411-419, 1981.
- 16) 李富生, 海老江邦雄, 東義洋, 湯浅晶, 萩下隆, 松井佳彦: 水の pH が凝集後に残留するフミン質の活性炭吸着特性に及ぼす影響, *水道協会雑誌*, 第 69 卷, 第 11 号, pp. 9-19, 2000.
- 17) 海老江邦雄, 李富生, 東義洋, 萩下隆, 高畑征夫: フミン質の活性炭吸着に及ぼす共存イオン Ca の影響, 第 46 回全国水道研究発表会講演集, pp. 142-143, 1995.
- 18) Ritchie, G. S. P. and Posner, A. M.: The effect of pH and metal binding on the transport properties of humic acids, *Jour. Soil Science*, Vol. 33, pp. 233-243, 1982.
- 19) 李富生: 組成未知の有機物群の活性炭吸着特性に関する研究, 岐阜大学学位論文, 1998.
- 20) 湯浅晶: 多成分系原水的全成分合計量の吸着等温線の無次元化モデル, *土木学会論文集*, No. 473/II-24, pp. 93-102, 1993.
- 21) Yuasa, A., Li, F. S., Matsui, Y. and Ebie, K.: Evaluation of the overall adsorption isotherm of background organics on activated carbon, *Proc. of 10th IWSA-ASPAC Regional Conference and Exhibition*, Vol. 2, pp. 542-551, 1996.
- 22) Yuasa, A., Li, F. S., Matsui, Y. and Ebie, K.: Adsorption equilibria of multicomponent organic mixtures of unknown composition, *環境工学研究論文集*, 第 33 卷, pp.123-132, 1996.
- 23) 松井佳彦, 亀井翼, 丹保憲仁, 谷口和彦: フミン質の成分分類と活性炭吸着特性, *水環境学会誌*, 第 16 卷, 第 7 号, pp. 497-506, 1993.
- 24) Rest, C., Hoehn, R., Knocke, W. and Novak, J.: The removal of specific molecular weight fractions of trihalomethane precursors by alum coagulation, *Proc. AWWA Conference*, pp. 417-440, 1983.
- 25) Schnoor, J. L., Nitzschke, J. L., Lucas, R. D. and Veenstra, J. N.: Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 13, pp. 1134, 1979.

(2000. 4. 12 受付)

COMPOSITION CLASSIFICATION AND ACTIVATED CARBON ADSORPTION OF ORGANIC MATTER IN WATER AND WASTEWATER

Fusheng LI, Akira YUASA and Yoshihiko MATSUI

An approach to evaluate the composition of background organic matter (BOM) in accordance with the adsorbability and the molecular weight (MW), and that to mathematically describe the adsorption equilibrium of BOM onto activated carbon were developed. The approaches were based on BOM's batch adsorption isotherm data and MW distributions, as well as the IAST-Freundlich model, and were confirmed to be effective in quantitatively evaluating the composition and the adsorption isotherms of the total BOM and its MW fractions. Compared to previously proposed methods, the approaches required less computer search and the effects of coagulation and ozonation on the adsorption of BOM could be easily and reasonably interpreted.