

II-96

寒冷地における天然有機着色水の活性炭処理に関する検討

北見工業大学 正 員 海老江 邦 雄
 // 学生員 李 富 生
 // // 笠 原 伸 介

1. ま え が き …… 吸着効果は、活性炭の性質、特にその細孔径分布に大きく依存するので、被吸着物質に応じた活性炭の選定が処理水のレベルアップを計る上で重要と考えられる。本論では、細孔径分布の異なる活性炭を用いて、天然有機着色水(原水と凝集・沈澱処理水)および有機ハロゲン化合物含有水の吸着実験を行い、活性炭の細孔径分布がフミン質やそれらの微量有機ハロゲン化合物の吸着に及ぼす影響を吸着容量、吸着速度、処理水中のフミン質の分子量分布などの観点から検討した結果を報告する。

2. 実 験 方 法 …… 活性炭としては、JIS 規格内の基礎特性を持ち、細孔径分布が異なるものを選出した。回分式吸着実験においては、粉碎(325メッシュのふるいで95%通過)後の活性炭を用いた。フミン質を含む試料としては、北見市広郷浄水場の原水(高濃度:フミン質Ⅰと低濃度:フミン質Ⅱ)とフミン質Ⅰの凝集・沈澱処理水(フミン質Ⅲ)とを0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過したものである。有機ハロゲン化合物としては、トリハロメタン測定用標準液に含まれる成分を対象とし、この標準液を希釈して用いた。所定温度〔25℃(フミン質の場合)、または10℃(有機ハロゲン化合物の場合)〕で所定時間の振とう攪拌の後、上澄液を0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過し、ろ液を水質分析に供した。

連続式カラム実験においては、内径 2.5cm、長さ35cmのガラスカラム6本に粒状活性炭を充填(35g, 15cm厚さ)し、空筒速度120, 240m/d で吸着実験を行い、吸着速度や処理水に残留する色度成分の分子量分布などを調べた。さらに、エネルギー分散型X線分析装置を用いて、活性炭表面から約2 μ mの深さまでに存在するNaより原子量の大きな元素について定性、定量分析した。

3. 結 果 と 考 察 …… 浄水処理に用いられる活性炭は、構造や性質が黒鉛に類似する炭素系物質である。細孔径分布は、この微細な黒鉛類似の結晶子の大小、結晶子相互の配位によって異なっている²⁾。図1は、今回の実験に用いた6種類の活性炭(A, B, C, D, E, F)の細孔径分布を示している。この図から、それぞれの活性炭が持っている細孔容積は細孔径によって大きく異なっている様子が認められる。

3.1 フミン質の吸着 …… 図2は、フミン質Ⅰを対象にした吸着等温線の一例を示している。径 30~300 $\text{\AA}$ の細孔を比較的多く持つ活性炭B, Dでは吸着量が多く、細孔容積が15~30 $\text{\AA}$ の領域に集中している活性炭Cでは、吸着量が少なかった。吸着量の一番少ないのは、0~15 $\text{\AA}$ の細孔が発達している活性炭Aであった。このように、細孔径分布と

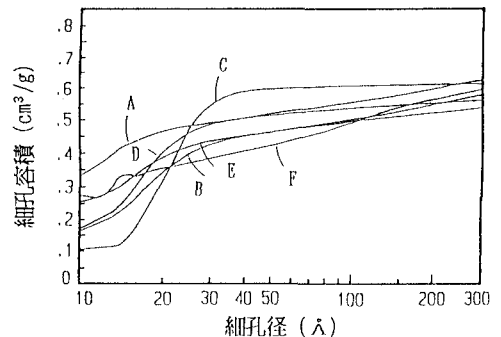


図1 活性炭の細孔径分布

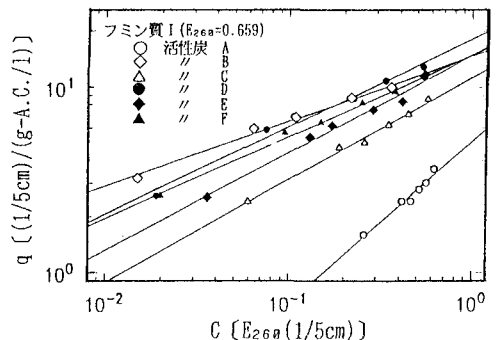


図2 フミン質の吸着等温線

吸着量との相関は非常に大きいことが予測される。以後は、代表的な細孔径分布を持つ活性炭 A, B, Cの実験結果について述べたい。

表1は、これらのフミン質の吸着等温線から算出したフロイントリッヒ吸着定数 k を示している。いずれのフミン質においても、活性炭 Bの吸着効果はAとCよりも大きく、活性炭 Aにおいて最低となった。また、原水と凝集・沈澱処理水の吸着結果を比較すると、いずれの活性炭を用いた場合にも、凝集・沈澱処理水の k が数倍大きかった。つぎに、それぞれのフミン質に対する k とそれぞれの活性炭の細孔径領域と細孔容積との関係を回帰分析し、その結果を表2に示した。フミン質Iに対しては細孔径 30~300 Å、フミン質IIとIIIでは30~100 Åの領域で高い相関係数となっている。したがって、微細孔(30 Å以下)が卓越する活性炭では、フミン質のような分子量の大きな物質を効果的に吸着できないことが分かった。Black ら⁴⁾は着色表流水から抽出したフミン質の径は 35~100 Åの範囲内にあると指摘しているが、今回の実験結果はその指摘を立証する形になっている。図3は、フミン質の吸着において、高い相関係数を示した細孔径における吸着定数と細孔容積との関係をプロットしたものである。フミン質Iの場合の相関は比較的低かった。つまり、活性炭BとDの細孔径 30~300 Åの容積はほぼ同じであるが、 k 値については、Dのほうが23.9%大きかった。そして活性炭 Fでは、同領域での容積はBより41.2%大きいに関わらず、Bとほぼ同じ k 値を示している。これは、以下に述べる化学的性質の違いが一因と考えられる。表3は、エネルギー分散型X線分析装置によって測定された活性炭の灰分の組成である。この表においては、活性炭の成分とその重量割合は活性炭によって大幅に変動している。Si, Al, Fe, Ca, Mg, Cuなどの元素はSiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, CuOのような化合物となって、活性炭の表面、または細孔内部表面に存在し、活性炭の親水性や疎水性の程度に影響しているものと考えられる²⁾。

3.2 有機ハロゲン化合物の吸着

図4は、有機ハロゲン化合物の一例としてクロロホルムの平衡濃度と吸着量の関係を掲げる。また、表4は、今回対象とした5種類の有機ハロゲン化合物の吸着定数を示している。トリク

表1 フミン質の吸着等温式中の定数(25℃)

活性炭	フロイントリッヒ吸着等温式係数					
	フミン質(I) (E260=0.659)		フミン質(II) (E260=0.276)		フミン質(III) (E260=0.091)	
	K	1/n	K	1/n	K	1/n
A	5.030	0.868	5.035	0.456	26.620	0.758
B	14.697	0.352	23.677	0.478	89.682	0.758
C	11.243	0.552	20.136	0.583	56.582	0.792
D	18.210	0.474	-	-	-	-
E	14.840	0.526	-	-	-	-
F	14.942	0.443	-	-	-	-

表2 フミン質の吸着定数 k と活性炭細孔容積との相関性

細孔直径 (Å)	相関係数 (r)		
	フミン質(I)	フミン質(II)	フミン質(III)
~15	-0.186	-0.748	-0.387
15~30	0.020	0.422	0.108
0~30	-0.159	-0.047	-0.311
30~50	0.112	0.526	0.181
0~50	-0.100	0.001	-0.148
50~100	0.229	0.159	0.498
30~100	0.296	0.986	0.938
15~100	0.063	0.500	0.161
0~100	-0.028	0.005	-0.088
50~300	0.347	0.167	0.508
30~300	0.412	0.418	0.774
15~300	0.224	0.724	0.361
0~300	0.187	0.592	0.234

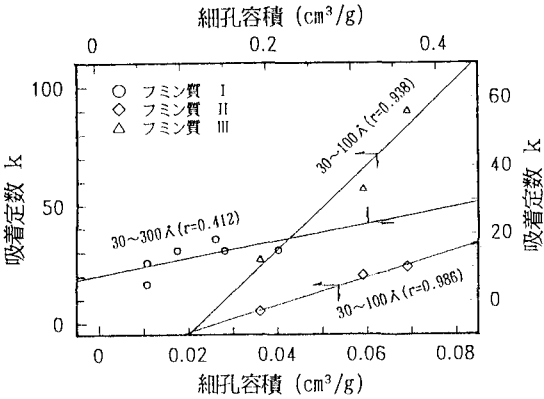


図3 吸着定数 k と細孔容積の関係

表3 活性炭の元素重量割合(エネルギー分散法)

活性炭	元 素 (%)									
	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn
A	4.05	1.28	17.60	14.01	10.49	-	1.35	1.74	36.88	12.57
B	-	-	23.03	26.94	1.27	0.13	0.32	7.47	29.36	11.48
C	0.67	10.14	29.84	21.80	22.97	-	1.02	13.56	-	-
D	-	0.04	21.20	24.97	1.37	0.61	1.03	10.51	34.31	5.96
E	-	19.85	27.82	29.14	7.71	-	-	15.46	-	-
F	17.65	0.04	9.71	13.00	5.17	1.86	1.81	33.38	13.09	4.27

Note: 測定視野数: 15

ロクロエチレンを除いて、分子量が異なるにも関わらず、これらの化合物のkは、フミン質と異なり径15Å以下における細孔容積量の多い活性炭の方が大きく、活性炭A, B, Cの順番であった。さらに、フミン質の吸着の場合と同様に、それぞれの化合物の定数kとそれぞれの細孔径領域にある細孔容積との関係を回帰分析した結果を表5に示した。図5は、これらの化合物を対象に、高い相関係数を示す吸着定数と細孔容積との関係をプロットしたものである。トリクロロエチレンにおいては、細孔径50~100Å、他のすべての化合物では細孔15Å以下の領域で高い相関が得られた。したがって、せいぜい数百程度の分子量しか持たない有機ハロゲン化合物のような有害有機成分の吸着は、フミン質のような分子量の大きいものとは異なり、径15Å以下の細孔が強く関与していることが証明された。

3.3 フミン質の吸着速度と残留フミン質の分子量分布 …… 図6は、A, B, C3種類の活性炭のフミン質の吸着速度を調べた結果である。図に見られるように、それぞれの細孔径分布を持つ活性炭の吸着傾向は類似しているが、フミン質の吸着量の大きい活性炭は、吸着速度が大きく、特に吸着初期における差が大きかった。それぞれのフミン質を含む着色水のカ

ラム吸着実験から
も類似の結果が得られた。図7は、カラム吸着実験における低濃度天然着色水の吸着1時間および20時間後

の残留フミン質の分子量分布を示している。1時間後の分子量分布を見ると、いずれの活性炭を用いた場合にも、分子量の小さい方の領域にあるフミン質は、ほぼ完全に吸着され、活性炭の細孔分布の違いによる差は認められなかった。ところが、分子量10,000付近でのフミン質の吸着においては、径30~100Åの細孔が発達している活性炭の方が大きな効果を示した。20時間後の結果では、吸着の進行に伴い、分子量の広い範囲にわたって、すべての活性炭によるフミン質の吸着率は低くなった。しかしながら、この吸着率の低下は分子量の小さいものより大きいものの方で顕著であった。

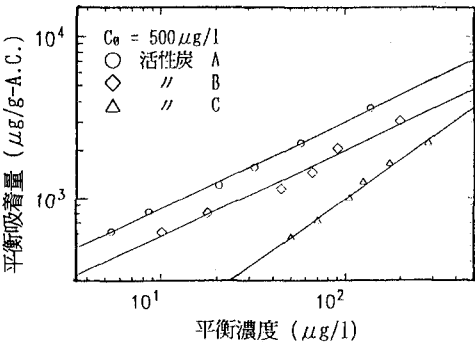


図4 クロロホルムの吸着等温線

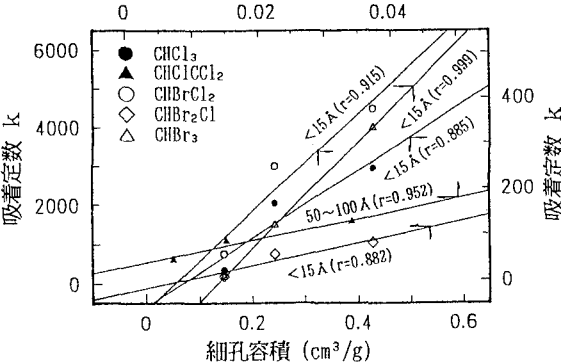


図5 吸着定数kと細孔容積の関係

表4 有機ハロゲン化合物の吸着等温式中の定数(10℃)

活性炭	フロイントリッヒ吸着等温式係数									
	CHCl ₃ (C ₀ =500 μg/l)		CHClCCl ₂ (C ₀ =125 μg/l)		CHBrCl ₂ (C ₀ =250 μg/l)		CHBr ₂ Cl (C ₀ =1000 μg/l)		CHBr ₃ (C ₀ =5000 μg/l)	
	K	1/n	K	1/n	K	1/n	K	1/n	K	1/n
A	244.810	0.543	1070.115	1.313	374.979	0.458	1045.898	0.473	3977.465	0.437
B	166.572	0.539	1563.278	0.800	249.122	0.452	747.270	0.488	1482.005	0.546
C	22.849	0.818	594.953	0.720	58.162	0.651	186.318	0.585	171.722	0.773

表5 有機ハロゲン化合物の吸着定数kと活性炭細孔容積との相関性

細孔直径 (Å)	相関係数 (r)				
	CHCl ₃	CHClCCl ₂	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃
~15	0.885	-0.109	0.915	0.882	0.999
15~30	-0.999	-0.389	-0.998	-0.999	-0.890
30~50	-0.369	-0.999	-0.321	-0.375	-0.091
50~100	-0.987	-0.290	-0.996	-0.986	-0.946
100~300	-0.564	-0.972	-0.513	-0.569	-0.232
300~500	0.198	0.952	0.159	0.203	0.013
500~1000	-0.293	0.093	-0.346	-0.294	-0.638
1000~3000	-0.992	-0.314	-0.999	-0.991	-0.934
3000~10000	-0.655	-0.933	-0.607	-0.661	-0.316
10000~30000	0.190	0.948	0.152	0.195	0.011
30000~100000	0.028	0.759	0.014	0.030	-0.031
100000~300000	-0.902	-0.126	-0.930	-0.898	-0.999
300000~1000000	-0.968	-0.232	-0.984	-0.966	-0.972

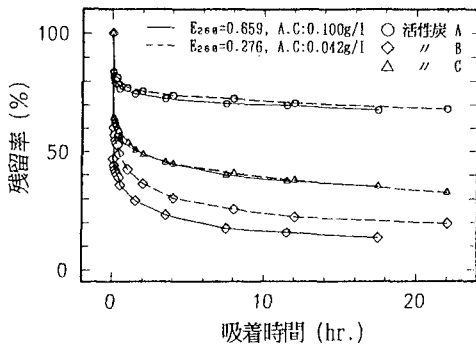


図6 フミン質の吸着速度

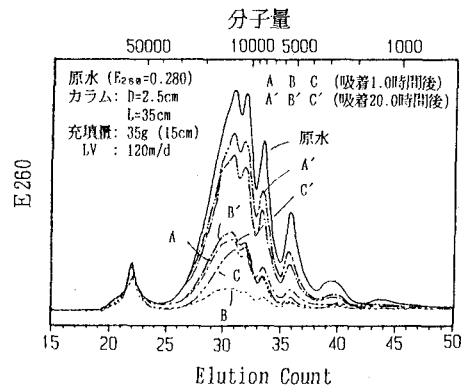


図7 フミン質の分子量分布

特に、活性炭Bの場合には、20時間後においても分子量

の小さいフミン質の漏出はほとんどなかった。これは、分子量の小さいフミン質の細孔拡散速度が速く、優先的に吸着されたためと考えられる。

4. ま と め …… (1) 分子量が数百以上のフミン質、分子量が数百以下の微量有害成分の吸着量は活性炭細孔径がそれぞれ30~100Å、0~15Åの容積量に強く関連している。したがって、被吸着物質の分子量に応じた適切な細孔径分布を持つ活性炭の選定が重要である。(2) フミン質の場合は、分子量が小さいほど活性炭の吸着量が大きく、吸着速度が速い。活性炭によるフミン質の吸着機構としては、初期には広い分子量範囲にわたるフミン質を吸着するが、吸着の進行に伴い、活性炭の吸着可能な表面が凝集・沈澱によって除去される大きな分子量の物質によっても利用されるため、両物質間に競合が起こり、細孔内拡散が速く、分子量が小さいフミン質が優先的に吸着されるものと考えられる。こうしたことから、活性炭の寿命を延長させるには、活性炭吸着の前処理プロセスである凝集・沈澱によるフミン質の除去率を可能な限り高めることが重要と考えられる。

今後は、フミン質と微量有機化合物が共存する条件下で吸着実験を行い、活性炭の細孔径分布がフミン質と微量有機成分との競合特性に及ぼす影響について検討したい。

5. あ と が き …… 最後に、一連の実験に協力いただいた北見市広郷浄水場の高畑征夫係長と萩下隆係員および北見工業大学土木開発工学科上・下水道工学研究室の輪島秀則技官と卒論生池野規晶君に感謝の意を表す。

【 文 献 】

- 1) 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706号，pp.38-46 (1993.7)
- 2) 触媒工学講座，触媒学会編，Vol.10，pp.121 (1978)
- 3) 荻野 圭三 他：表面改質した活性炭繊維による水中に溶存する微量有機物の吸着分離，日本化学会誌(7)，pp.839-843 (1986)
- 4) A.P. Black, et al：Characteristics of Colored Surface Waters, Jour. AWWA, Vol.55, No.6, pp. 753 (1963.1)
- 5) K. Ebie, and F.S. Li：Direct Filtration to Treat Surface Water with High Color Content in a Cold Region, International Conference and Exhibition on Water and Wastewater, ICEWW' 94, July 12-16, 1994, Beijing, China
- 6) J.C. Crittenden, et al：Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria in Background Mixtures of Unknown Composition, Water Res., Vol.19, No.12, pp.1537-1548 (1985)
- 7) 松井 佳彦 他：フミン質共存下における微量有害成分の活性炭吸着特性，水道協会雑誌，第700号，pp.19-29 (1993.1)