

オゾン処理による用廃水中有機物の活性炭吸着性分布の変化

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

1. はじめに

オゾン処理は水道水中の微生物や病原菌などの生物によるリスクを低減化する上で、有効なプロセスである。その反面、水中の有機物の大半を占めるフミン質との化学反応により、有害物質を生成するとともに、有機物の分子構造を変化させ、凝集や活性炭吸着による有機物の処理効率に影響を及ぼすことが報告されている。活性炭吸着処理への影響に関しては、これまでの実験的検討によりいくつかの現象をつかむことはできたものの、解明には至っていない。

そこで、本研究では、活性炭吸着処理の前処理としてオゾン処理を導入した後の試料水に対して、回分式吸着実験を行い、得られた実験結果を理想吸着溶液理論に基づいて解析することにより、有機物を構成する成分の吸着強度の変化を定量的に評価し、オゾン処理の活性炭吸着特性への影響を明らかにした。

2. 実験

2.1 試料水と活性炭

実験用原水は、各務原市のし尿処理場の生物処理水を 0.2 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、蒸留水で E260=1.0(cm⁻¹)に希釈したものとオゾン濃度 9.76mg-O₃/L-Air で E260 が 70%程度になるまで酸化処理したものの2種類とした。吸着実験の直前に、各種の保存原液を蒸留水で3段階の初期濃度に調整し、pH と電気伝導度を調整した後、0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液を実験用試料水とした。表1は生物処理水とそのオゾン処理水の水質を示している。活性炭は粉碎した Filtrasorb-400 (Calgon Corporation)を用いた。

表-1 試料水の水質

試料水		E260 (cm ⁻¹)	TOC (mg/L)
生物処理水	A	0.129	5.8
pH=7.0	B	0.256	11.2
EC=238mS/m	C	0.511	18.6
オゾン処理水	A	0.176	9.5
pH=7.0	B	0.352	19.3
EC=238mS/m	C	0.703	37.9

※オゾン処理前：E260=1.059 (cm⁻¹), TOC=37.9(mg/L)

2.2 実験方法

回分式吸着実験は、有機物の初期濃度を一定とし、活性炭添加量を変えて行う。活性炭添加量は 0.0005～5g/L の範囲に設定した。試料水 200mL をメスフラスコで量りとりて反応器に移して密栓し、振盪機を用いて 20℃の恒温室で7日間攪拌する。攪拌停止してから、数時間静置後に上澄み液 150mL を 0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過して活性炭を分離し、ろ液を水質分析に供した。水質指標は、波長 260nm における紫外外部吸光度 (E260) 及び全有機炭素 (TOC) を用いた。

3. 解析方法

単成分系の吸着等温線が Freundlich 式に従うとき、理想吸着溶液理論より多成分系における各成分の吸着等温式は導かれ、各成分と成分全体の物質収支より、全成分における合計吸着等温線は式 (1) のように表される。ただし、吸着定数 $1/n$ は成分によらず一定であると仮定する。

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

ここで、 K_i :成分*i*の Freundlich 定数、 n : Freundlich 定数； C_{i0} :各成分の初期濃度； C_{T0} :成分全体の初期濃度； C_T, q_T :成分全体の平衡濃度と平衡吸着量； N :成分数

多成分系原水中の各成分の存在割合は、吸着強度 (Freundlich 定数 K_i) に対して対数正規分布していると仮定する。このとき、多成分系原水の吸着特性は Freundlich 指数 $1/n$, K_i の幾何平均値 μ と幾何標準偏差 σ によって規定され、式 (1) により描くことができる。これらの3つの係数は、式(1)による計算結果と実験結果との照合から探索した。

4. 結果と考察

図 1,2 は生物処理水とそのオゾン処理水の E260 を基準とした全成分の合計吸着等温線の計算結果と実験結果を表している。実験結果はマークで、計算結果は実線で表している。計算結果は有機物全体を吸着性を持つ 21 成分と吸着しない 1 成分の計 22 成分($N=22$)に分割した場合のものである。いずれの場合においても、計算値と実験値はよく一致している。オゾン処理前後における吸着成分の K_i と C_i/C_{i0} の関係を図 3 と図 4 に示す。E260 の場合、オゾン処理によって吸着定数(K_i)が大きい成分の割合が少なくなり、その減少分の約 30% は水中から完全に除去され、残りの一部は K_i の小さい成分に変換されている。TOC の場合、E260 を 30% 程度除去したオゾン処理条件では減少がみられなかったものの、既存の K_i の小さい成分の割合が高くなると共に K_i のさらに小さい成分が新たに生成している。水質指標によらず、オゾン処理は有機物全体の吸着定数 K_i の低下と吸着指数 $1/n$ の増加をもたらすことが明らかである。これは、オゾンの酸化力によって、有機

物の分子構造及びその化学的な性質の変化と活性炭細孔内表面の被吸着質に対する親和性の変化などが関与したことになるものと推測される。こうしたオゾン処理による有機物の量的、質的变化の有機物の吸着特性への影響は決定した処理前後の有機物の K_i と n を用いて式(1)に基づいたシミュレーションから定量的に評価することができる。その結果を図5と図6に示す。オゾン処理前については、オゾン処理前の試料水とオゾン処理後の濃度まで希釈したものに対する解析結果をプロットしている。図5よりオゾン処理前後において領域Ⅰではオゾン処理による濃度の低下、領域Ⅱでは吸着性の低下による影響が大きいことがわかる。図6において、領域Ⅰではオゾン処理によって吸着性のよい成分が生成されたため、オゾン処理後の平衡吸着量 q_T は若干高い値を示しているものの、領域Ⅱではオゾン処理後に残留する有機物の吸着特性が著しく低下している。

5. まとめ

オゾン処理前後の試料水中有機物の吸着特性の変化は、E260 の場合では濃度の低下と構成成分の吸着性の変化、また、TOC の場合では、吸着性の変化によるものであることが明らかになった。

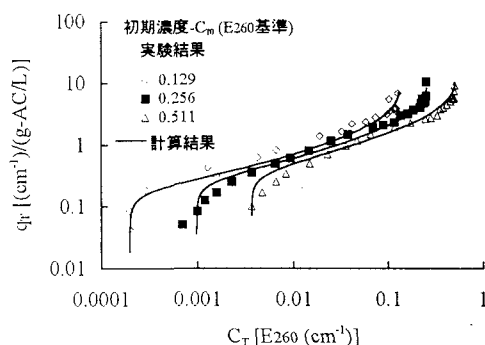


図1 生物処理水の合計吸着等温線

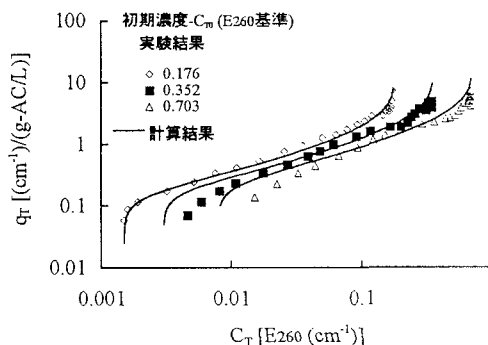


図2 オゾン処理水の合計吸着等温線

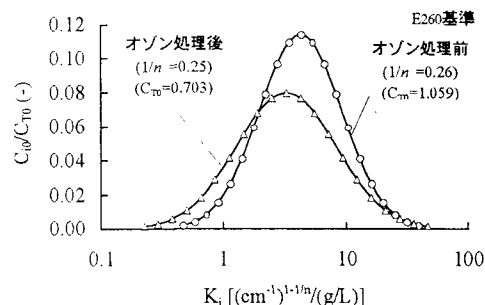


図3 オゾン処理前後における K_i の分布と $1/n$ の変化

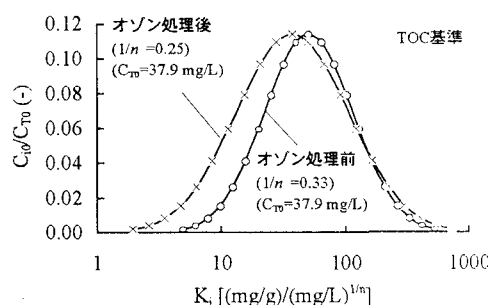


図4 オゾン処理前後における K_i の分布と $1/n$ の変化

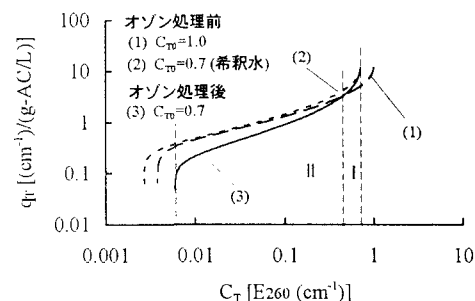


図5 オゾン処理前後の合計吸着等温線の比較

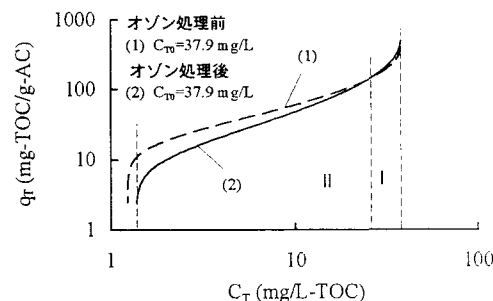


図6 オゾン処理前後の合計吸着等温線の比較