

が盛んになされている。反応槽内の汚泥濃度を高く保持できる利点から、滞留時間を短縮しても処理が可能であるが、微量の化学物質の除去に滞留時間や汚泥濃度などの操作因子や完全な懸濁物質の除去がどのように関わっているかは明らかではない。

そこで、本研究では、水相-汚泥相の二相モデルを活性汚泥での物質の挙動を表すモデルとして採用することにより、処理場の汚泥滞留時間や汚泥濃度などの操作因子がエストラジオールなどの多少水溶性を持っている物質の除去に与える影響についてシミュレーション解析した。さらに、完全な懸濁物質の除去の効果や MLSS 濃度を高く設定できる効果をシミュレーションで示すことにより、膜分離活性汚泥法の微量物質の除去への有効性を明らかにした。

## B. 研究方法

本研究の解析対象物質を天然エストロジェンの 17 $\beta$ -エストラジオール(E2)、E2 の副生成物の一つであるエストロン(E1)、合成エストロジェンの 17 $\alpha$ -エチニルエストラジオール(EE2)、代表的な環境ホルモンであるビスフェノール A(BPA)の 4 物質とした。対象物質の物性値を表 1 に示す。

本研究では活性汚泥処理槽内での水相と汚泥相での対象物質の挙動を分けて考えて、二相間の分解、吸着、脱着を反応速度論的に考慮した二相挙動モデルを提案する(図 1)。水相内をフミン質相、フミン質以外の溶存有機物質相、遊離体相の 3 つに分けて、汚泥相とあわせて四相での挙動モデルが提案されているが、フミン質の組成、構造などが明らかになっていないため、本論文では「水相」とまとめて定義した。図 1 中で  $C_w$  は水相中での内分泌かく乱物質濃度、 $C_s$  を単位 MLSS 当たりの活性汚泥相中での内分泌かく乱物質濃度とする。吸着平衡が有限の速度で達成されることをモデル化して、水相と汚泥相間の吸着速度定数を  $k_b$  と定義し、吸脱着の平衡状態に達したときの内分泌かく乱物質の分配係数を  $k_p$  と定義する。また、活性汚泥微生物による内分泌かく乱物質の

分解速度定数を  $k_1$  とする。予備実験で水相からの分解が無視できるほど小さいことを確認しているため、モデルでは汚泥相のみからの分解を考えた。また、対象物質のヘンリー定数は、揮発性を示す限界となる条件である  $1.0 \times 10^3$  [atm $\cdot$ m<sup>3</sup>/mol]程度と比べてはるかに小さく、揮散する量が極めて少ないと考えることができるため、モデルには組み込まないこととした。ここでは図 1 を数式化するにあたり、吸脱着現象についてはフロイントリッヒの非平衡タイプの 1 次の吸着等温式を用い、活性汚泥相からの分解を 1 次反応とすると水相、活性汚泥相についてそれぞれ以下の式を立てることができる。

水相での挙動

$$\frac{d(\beta C_w)}{dt} = -k_b(k_p C_w - C_s)X \quad (1)$$

活性汚泥相での挙動

$$\frac{d(C_s X)}{dt} = k_b(k_p C_w - C_s)X - k_1 C_s X \quad (2)$$

ここで、 $C_w$ :水相中での内分泌かく乱物質濃度 [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]、 $C_s$ :単位 MLSS 当たりの活性汚泥相中での内分泌かく乱物質濃度 [ $\mu\text{g}/\text{gMLSS}$ ]、 $X$ :混合液浮遊物質濃度(MLSS) [ $\text{gMLSS}/\text{l}$ ]、 $\beta$ :混合液-水相体積補正係数、 $k_b$ :吸着速度定数 [ $\text{hr}^{-1}$ ]、 $k_p$ :水相-活性汚泥相分配係数 [ $\text{l}/\text{gMLSS}$ ]、 $k_1$ :分解速度定数 [ $\text{hr}^{-1}$ ] である。

式(1)中の  $\beta C_w$  は、 $C_w$  が水相の容積あたりの濃度であるため、それを活性汚泥処理槽内の混合液容積あたりの濃度に変換するために補正係数  $\beta$  を掛けている。式(2)中の  $C_s X$  は、 $C_s$  が単位 MLSS 当たりの濃度であるため、それを活性汚泥処理槽内の容積あたりの濃度に変換するために MLSS 濃度  $X$  を掛けている。式(1)、(2)中の  $k_b(k_p C_w - C_s)X$  は吸脱着による水相-汚泥相間の物質交換を表す項である。式(2)中の  $k_1 C_s X$  は 1 次反応による分解項である。

図 1 の二相モデルを E2 から E1 への酸化を考慮した拡張モデルを図 2 に示す。水相-汚泥相間の物質の交換は図 1 のモデルと同様であるが、汚泥相中で E2 が E1 と他の未知物質に分解すると考

え、他の未知物質に分解する速度を  $k_1^{E2}$  [hr<sup>-1</sup>]、E1 に(酸化)分解する速度を  $k_2^{E2}$  [hr<sup>-1</sup>]とする。図 2 の拡張モデルを数式化すると、4 元連立微分方程式となる。E1, E2 の場合が式(1), (2)と異なるのは、E2 と E1 の交換を表す  $k_2^{E2} C_s^{E2} X$  の項が付け加えられている点である。E1 の生成は E2 の活性汚泥相中の濃度に依存し、1 次反応であると考えた。

これまでに活性汚泥処理槽内の化学物質の挙動を表すモデルとして、本研究では水相と汚泥相の物質交換を考慮した二相モデルを基にした完全混合型の標準活性汚泥法(図 3)と膜分離活性汚泥法(図 4)の除去モデルを考えた。

図 3,4 中で、 $Q$ :下水流量、 $C_{wo}$ :流入水の水相中の内分泌かく乱物質濃度、 $C_w$ :活性汚泥反応タンク内水相中での内分泌かく乱物質濃度、 $C_{so}$ :流入水の懸濁物質中の単位 SS 重量あたりの内分泌かく乱物質濃度、 $C_s$ :活性汚泥反応タンク内汚泥相中の単位 MLSS 当たりの内分泌かく乱物質濃度、 $V$ :反応タンクの容積、 $X$ :混合液浮遊物質濃度 (MLSS)、 $X_i$ :流入水中の浮遊物質濃度、 $X_e$ :処理水中の浮遊物質濃度、SRT:汚泥滞留時間とした。

二相モデルで流入水濃度から処理水濃度を求める際に、流入水、処理水、余剰汚泥の物質収支を考慮する必要がある。全体が定常状態に達したとして、全体の物質収支を水相、汚泥相のそれぞれについて立式し、表 2 に示した定数値から SRT を計算し、汚泥引き抜き量を決定した。

東京都内の下水処理場の活性汚泥を人工下水で馴致した活性汚泥を用いて、対象物質(E2, E1, EE2, BPA)の分解過程を調べた。室内に容量 20l のバイオリクターを作成し、常にエアレーションを行い、水温を一定(15°C)にした。t=0[hr]の時に人工下水 10l を流入させ、t=23[hr]でエアレーションを停止し、上澄み液 10l を捨て、t=24(=0)[hr]に再び人工下水 10l を流入させる 24 時間連続運転を行った。実験開始時(t=0[hr])に E2, EE2, BPA(20g/l アセトン溶液 1m<sup>3</sup>)を人工下水と一緒に流入させた。時間毎に活性汚泥混合液のサンプリングを行い(1 回のサンプリング量は 80ml)、遠心分離後の上澄み液をガラス繊維ろ紙

(分画径 1 $\mu$ m)でろ過した物を水相分、残さを活性汚泥相分とした。対象物質の濃度は、環境庁のマニュアル<sup>15)</sup>に従って、ジメチル誘導体化の後 GC/MS によって測定した。二相モデルを用いて、連立微分方程式(1)~(6)を数値解析的に解き、実験値との残差二乗和が最小になるようにカーブフィッティングを行い、各パラメータ( $k_b$ ,  $k_p$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ )を推定した。3 回実験を行い、それぞれの実験で推定したパラメータの平均値を表 3 に示す。また E1 の  $k_b$  は 10[hr<sup>-1</sup>]以上と推定されたため、計算の都合上  $k_b=10$ [hr<sup>-1</sup>]とした。

### C. 研究結果

対象物質の流入水  $C_{wo}$  の条件を E2=100, E1=0, EE2=100, BPA=100 とし処理水濃度のシミュレーションを行った。余剰汚泥に吸着して系外に排出される量は、E2 と E1 の合計でも 0.2%~1.2% 程度となり、生分解量に比べて極めて小さく、除去のほとんどが生分解によるものであることがわかった。処理水中の濃度は E2 に対して E1 の占める割合が大きく、MLSS 濃度や HRT を増加させることによって処理能力を向上させた場合にも E1 の処理水中の残留率は高かった。例えば、MLSS=1,000[mg/l]で HRT を 3[hr]から 8[hr]に増加させた場合、E2 の処理水中の濃度は 57%低減するが、E1 の低減率は 31%となる。また、MLSS 濃度を増加させた場合にも E1 の濃度の低減率が小さいことがわかった。

EE2 は他の物質と比較して除去率が小さく、大部分が処理水に含まれてしまうが、ここでは余剰汚泥への吸着の割合が他の物質に比べて高く、除去の 1 割から 4 割を占めていた。これは汚泥に吸着したもののうち、他の物質の場合はそのほとんどが生分解されるが、EE2 は分解速度が小さく、吸着した EE2 がそのまま余剰汚泥として排出されるためであると考えられる。BPA の除去率の内訳は E2 の場合と同様、生分解が除去の主因であった。

膜分離活性汚泥法では懸濁物質を完全に除去することができる。標準活性汚泥法では処理水中

に浮遊物質が残留することを考慮して、SS 吸着分濃度についても評価することにし、処理水中の  $SS:X_E=10[\text{mg}/\text{l}]$  とした。計算結果の一例を表 4 に示す。SS 吸着分濃度 ( $C_s X_E$ ) は水相中濃度  $C_w$  に比べて極めて小さいことがわかった。そのため処理水中での E2, E1, EE2, BPA のほぼ全量が水相内に存在し、SS への吸着量は無視できるほど小さく計算された。このことから精密な固液分離をする膜分離活性汚泥法での SS 流出阻止の内分泌かく乱物質除去に及ぼす効果は極めて小さいと予想できる。また、筆者らは中空糸精密ろ過膜での、汚泥が膜面に付着することによるエストラジオール類の捕捉効果を評価する実験を行っているが、効果が顕著ではなく、さらに検討を要する段階であるため、ここでは計算に含めなかった。

しかしながら、膜分離活性汚泥法には活性汚泥を高濃度で反応槽内に保持できるという利点がある。処理方法の違いによる処理水濃度の比較を行うために、i) 標準活性汚泥法の一般的な運転条件として、 $MLSS=1,000[\text{mg}/\text{l}]$ ,  $HRT=8[\text{hr}]$  の場合、ii) 純酸素曝気を採用している滞留時間の短い処理場の運転条件として、 $MLSS=2,000[\text{mg}/\text{l}]$ ,  $HRT=3[\text{hr}]$  の場合、iii) 膜分離活性汚泥法の運転条件として、 $MLSS=10,000[\text{mg}/\text{l}]$ ,  $HRT=3[\text{hr}]$  の場合の 3 つの方法で計算を行った(表 5)。純酸素法と標準法を比較すると僅かではあるが純酸素法の処理水濃度が高い計算結果となった。また膜分離法は  $HRT=3[\text{hr}]$  と短い滞留時間ではあるが、 $MLSS=10,000[\text{mg}/\text{l}]$  と高汚泥濃度で運転できると仮定したため、他の 2 法に比べて高い除去効果を得ることのできる計算となった。

#### D. 考察

本研究のシミュレーションの妥当性について、ここでは、実際の処理場での測定値と比較して検討する。

E2 の処理水中の濃度について、流入水濃度を 100 として、国土交通省の 47 の下水処理場の調査では E2(ELISA 法)の処理水濃度の中央値は 34 である。辻村らの下水処理場の調査によると、

E2(LC/MS 法)の処理水濃度は同じく流入水濃度を 100 として 8.3 である。中村らの団地下水処理場の調査によると、E2(LC/MS 法)の処理水濃度は同じく 6.1 である。東京都の小台処理場の調査では E2(LC/MS 法)の処理水濃度は流入水濃度を 100 として 67.9 である。本研究のシミュレーションでは E2 の処理水濃度は 7.9( $HRT=8[\text{hr}]$ ,  $MLSS=1000[\text{mg}/\text{l}]$  の場合)となった。辻村ら、中村らの調査結果は本研究の結果と一致するが、国土交通省、東京都の調査とは一致しなかった。この原因として、国土交通省の調査結果は ELISA 法での測定濃度であるため、処理水中の残存率を高く評価している可能性がある。また、国土交通省、東京都の調査とも微量化学物質に対して除去性能の低い結果を含んでいる可能性も挙げられる。本研究では流入水中で E2 のおよそ 10 倍の濃度で存在する E2 抱合体の流入を考えていないため、処理途中で E2 抱合体の一部が E2 に分解する影響もあると考えられる。

BPA の処理水中の濃度について、流入水濃度を 100 として、国土交通省の調査<sup>9)</sup>では BPA の初沈流出水濃度の中央値は 40、処理水濃度の中央値は定量下限値未満となり、流入した BPA の 6 割が初沈で除去されている結果が得られている。辻村らの下水処理場の調査によると、BPA の処理水濃度は流入水濃度を 100 として 40.1 である。東京都の小台処理場の調査では BPA の処理水濃度は同じく 63.2 となっている。本研究のシミュレーションでは BPA の処理水濃度は、流入水濃度を 100 として 31.3( $HRT=8[\text{hr}]$ ,  $MLSS=1000[\text{mg}/\text{l}]$  の場合)となった。本研究のシミュレーションでは、 $C_{s0}=0$  と仮定することにより対象物質の流入を全て溶存態とし、初沈の寄与分を無視したため BPA の汚泥への移行分を過小に評価している可能性があるが、辻村ら、東京都の調査結果は本研究の結果とおおむね一致する。ただし、国土交通省の調査結果は、処理水濃度が定量下限値未満となっているため、単純に比較することは困難である。

東京都の小台処理場の調査結果から余剰汚泥に吸着する量を計算した。発生汚泥量を処理水あ

たり  $0.12[\text{kg}/\text{m}^3]$ として計算した。E2(LC/MS 法)の流入量を100としたときの余剰汚泥に吸着する量は2.4, BPAの流入量を100としたときの余剰汚泥に吸着する量は10.1となった。E2, BPAとも、余剰汚泥に吸着する量が小台処理場の運転条件(HRT=5[hr], MLSS=1000[mg/l])に合わせた本研究でのシミュレーション結果より高くなる計算となった。この原因の一つとして、流入固形分に吸着した量を見逃した影響を考慮することができるが、いずれにしても、汚泥へ移行する E2, BPA は流入水の 10%程度あるいはそれ以下である。本研究では汚泥処理工程を考えていないが、汚泥への移行が少ないことから考えて、下水処理場で余剰汚泥の脱水ろ液の返流水が、流入下水中の E2, BPA の濃度を大きく増加させることはないと考えられる。

Takigami らのし尿処理場の調査によると、流入してきた E2 のうち汚泥処理へ引き抜かれるものは 30%ほどであるという結果が得られている。汚泥系への移行が少ないとする本研究のシミュレーション結果との大きな差の原因として、し尿処理では流入固形物質が多いこと、し尿処理は下水処理に比べて高負荷で処理されていることなどが挙げられ、Takigami らの結果を単純に通常の下水处理に拡張して考えるわけにはいかない。

以上、総合して、本研究のシミュレーションで得られる、処理水水質、汚泥への移行量は、初沈で除去される固形分に付着した E2, BPA などを考慮すれば妥当な範囲にあると考える。

実験により推定したモデルパラメータについて、物質ごとの  $k_p$  と  $\text{Log } K_{ow}$ (表 1)の大小関係はおおむね一致しており、疎水性の溶質がより固形分へ吸着する関係を示している。さらに、東京都の小台処理場の調査結果から E2 の  $k_p$  を計算し、パラメータ値の妥当性を調べた。水-汚泥間の平衡状態を仮定し、返送汚泥中の E2 濃度と処理水中の E2 濃度(いずれも LC/MS 法)から求めた結果、 $k_p=0.395[\text{l}/\text{gMLSS}]$ となり、表 3 の結果と比べてオーダーが一致していることが確認できる。

モデルパラメータの推定実験は、実際の処理場

の流入水濃度より高い  $1[\text{mg}/\text{l}]$ で行っているが、水溶解度(表 1)に比べて低い濃度で実験しており、分解が 1 次反応に従う範囲なら影響がないと考えた。しかしながら、汚泥性状の違い(実際の処理場の活性汚泥と実験室の馴致汚泥の違い)による各パラメータ値の変化を筆者らは確認しており、フミン質の影響、MLSS 濃度の違いによる分解速度の変化、反応槽内水温の違いがパラメータ値に及ぼす影響等と併せて今後検討する必要がある。また、3 回の実験の推定値のばらつきも見逃し得ないため、今後さらに検討を要する。

## E. 結論

本研究では、活性汚泥処理槽内の内分泌かく乱物質の水相と汚泥相間の吸脱着・汚泥相での生物分解を反応速度論的に考慮した二相挙動モデルを構築し、 $17\beta$ -エストラジオール(E2)、エストロン(E1)、 $17\alpha$ -エチニルエストラジオール(EE2)、ビスフェノール A(BPA)の投与分解試験により求めたパラメータを用いて、膜分離活性汚泥法でのこれらの溶質の分解挙動をシミュレーションした。得られた結論は以下の通りである。

- (1) E2 は MLSS 濃度が大きくなるに従って、除去率は向上し HRT 毎の除去率の差が小さくなった。EE2 は、今回用いたパラメータ値では操作条件の MLSS 濃度や HRT を大きくしても、除去率は最大でも 38%(SRT=∞の場合)となり、EE2 の除去に限界がある計算となった。
- (2) 除去効果の内訳を計算したところ、E2, E1, EE2, BPA の汚泥への吸着は少なく、生分解される量が処理水濃度の差になった。また E2 を処理した場合の処理水中の濃度は E2 に対して E1 の占める割合が大きく、MLSS 濃度や HRT を増加させることによって処理能力を向上させた場合にも E1 の処理水中の残留率は高くなった。
- (3) 標準活性汚泥法での処理水濃度に対する SS 吸着分濃度は極めて小さく、そのため処理水中での E2, E1, EE2, BPA のほぼ全量が水

相内に存在し, SS への吸着量は無視できるほど小さいという結果が得られた。このことから精密な固液分離をする膜分離活性汚泥法での SS 流出阻止の内分泌かく乱物質濃度低減に対する効果は極めて小さいことが示された。しかし, 膜分離活性汚泥法の高 MLSS 濃度での運転が可能であるという利点を活用すれば, 短い滞留時間でも効果的に内分泌かく乱物質を除去することが示された。

F. 健康危険情報

なし。

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

菊田友弥, 浦瀬太郎, 下水処理に精密な固液分離を適用することの内分泌かく乱物質の除去に対する効果, 土木学会年次学術講演会, 57, VII-149, 2002.

浦瀬太郎, 菊田友弥, 活性汚泥処理におけるエストロジオール類の水/汚泥間分配および分解のモデル化, 環境化学討論会講演要旨集, 11, 646-647, 2002.

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表1 解析対象物質の物性値

化合物名	略称	組成式	分子量	ヘンリー定数(25℃)*	水溶解度(25℃)*	Log $K_{ow}$ *
				[atm·m <sup>3</sup> /mol]	[mg/l]	
17β-エストラジオール	E2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272.39	3.64 × 10 <sup>-11</sup>	3.6	4.01
エストロン	E1	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	270.37	3.8 × 10 <sup>-10</sup>	30	3.13
17α-エチニルエストラジオール	EE2	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296.41	7.94 × 10 <sup>-12</sup>	11.29	3.67
ビスフェノールA	BPA	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228.29	1 × 10 <sup>-11</sup>	120	3.32

\*SRC PhysProp Database, <http://esc.syrres.com/>

表2 代表的な  $S_0$ ,  $Y$ ,  $k_d$  の値<sup>14)</sup>

$S_0$ [mgBOD <sub>5</sub> /l]	150
$Y$ [mg/mgBOD <sub>5</sub> ]	0.6
$k_d$ [d <sup>-1</sup> ]	0.06

表3 パラメータの推定結果

	$k_b$ [hr <sup>-1</sup> ]	$k_p$ [l/gMLSS]	$k_1$ [hr <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [hr <sup>-1</sup> ]
E2	3.653	0.621	1.033	5.590
E1	>10	0.255	0.906	—
EE2	2.661	0.477	0.034	—
BPA	2.840	0.548	0.600	—

表4 SS 残留の有無の処理水濃度への影響

	流入水	$C_w$	$C_s$	$C_s X_E$	標準法	膜分離法
	$C_{w0}$				処理水	処理水
E2	100	7.9	1.7	0.02	7.9	7.9
E1	0	26.3	7.0	0.07	26.3	26.3
EE2	100	86.2	40.5	0.40	86.6	86.2
BPA	100	31.3	14.1	0.14	31.4	31.3

HRT=8[hr], MLSS=1g/l, 標準法の処理水中のSS=10mg/lとして計

表5 処理方法の違いによる処理水濃度の比較

		(i) 標準法	(ii) 純酸素法	(iii) 膜分離法
条件	MLSS [mg/l]	1,000	2,000	10,000
	HRT [hr]	8	3	3
	SRT [d]	4.76	3.33	83.33
	流出SS [mg/l]	10	10	0
	流入水	処理水	処理水	処理水
E2	100	7.9	10.2	2.2
E1	0	26.3	30.4	10.3
EE2	100	86.6	88.8	67.3
BPA	100	31.4	37.8	11.0

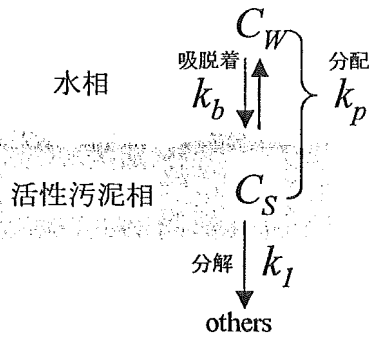


図1 二相挙動モデル

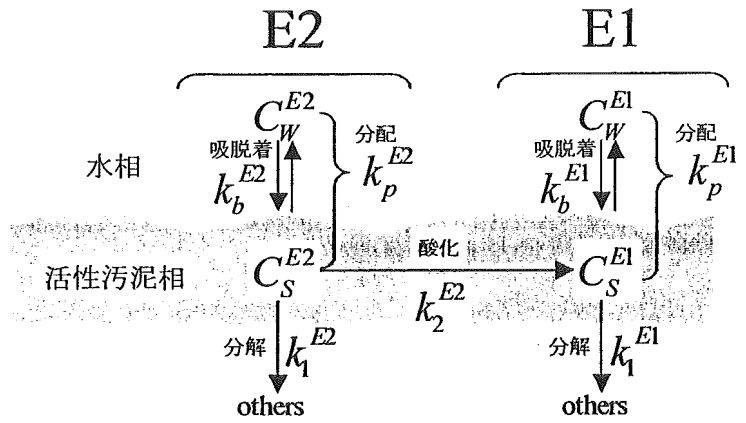


図2 E2からE1への酸化を考慮した二相挙動モデル

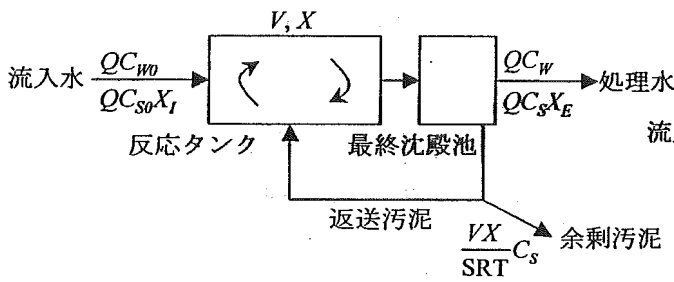


図3 標準活性汚泥法のフロー

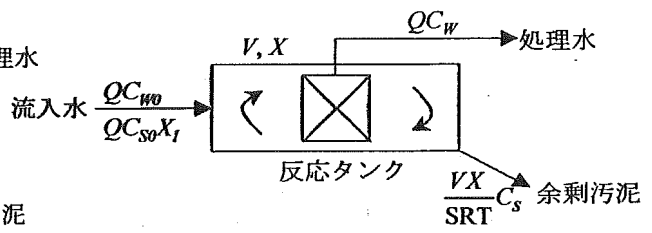


図4 膜分離活性汚泥法のフロー

物理化学的作用を利用した高度水処理技術の開発

分担研究者 亀屋 隆志 横浜国立大学大学院助教授

研究要旨

水道原水に低濃度で混入する可能性の高い 6 価クロム、ヒ素、セレンを水道水質基準値以下の低濃度まで確実に除去し、凝集剤等の薬剤の投入量を削減して効率的に処理する方法として、活性アルミナを用いた吸着法に着目し、高性能活性アルミナ吸着剤の選定や共存物影響を考慮した吸着平衡の解析、カラム吸着性能の解析について検討した。

A. 研究目的

水道水質基準が定められている 6 価クロム、ヒ素、セレンは、水中ではアニオンの形態で存在する場合が多く、溶解度が高いため、水道原水に混入しやすいが、毒性が強いため、現在ではそれぞれ、 $0.05\text{mg}\cdot\text{Cr}/\text{L}$ 、 $0.05\text{mg}\cdot\text{As}/\text{L}$ 、 $0.05\text{mg}\cdot\text{Se}/\text{L}$  といった厳しいレベルでの管理が行われている。これらの中で、特にヒ素は、天然の鉱物中に含まれているため、世界各地の水道水源で問題となっている場合も少なくない。また、6 価クロムおよびセレンについては水源水質の汚染事例はあまり報告されていないが、その幅広い用途から、様々な排水中に含まれていることが知られている。そのため、現在の排水処理においては、凝集沈殿法によって処理されている場合が一般的であるが、沈殿物が生成しにくい基準値の低濃度付近では、凝集剤を多量に投入して除去する必要があるために莫大な薬剤費が必要になったり、除去率が基本的には溶解度で決定されるため、低濃度での除去効率が悪化する。これらの 6 価クロム、ヒ素、セレンによる水道リスクを回避するためには、安心した水源に頼ることは言うまでもないが、地域の水源事情等により基準値レベルの 6 価クロム、ヒ素、セレンが混入する場合には、これらを低濃度でも確実に除去する方法が求められる。

これに対し、高価なイオン交換樹脂やキレート樹脂を用いる方法が研究開発段階あるいは一部の産業排水等への適用が試みられているが、吸着剤があまりに効果であるといった問題点がある。そこで、本研究では、安価な活性アルミナを用いた吸着法に着目し、高性能活性アルミナの選定や、共存物影響を考慮した吸着平衡の解析、カラム吸着性能の解析を行った。

まず、吸着剤の選定においては、水中クロム、ヒ素、セレン除去用の吸着剤を選定するため、多孔質の高性能活性アルミナを用いることとし、細孔分布等から吸着容量が大きく、粒径が小さいことで吸着・脱離速度が大きいと考えられる市

販の活性アルミナを選定した。また、リン除去に有効なことがすでに知られている硫酸アルミニウム添着活性アルミナを調製して、合わせて検討を行った。その際、水中のクロム、ヒ素、セレン除去に十分な吸着容量があることが重要であると考えて、吸着容量の比較を行うとともに、吸着容量が大きくても脱離・再生をして繰り返し使えなければ吸着剤を使い捨てにしなければならず、その分コストがかかってしまうため、脱離性の検討も合わせて行った。さらに、吸着速度が小さくすぎるとその分吸着装置が大きくなってしまうため、吸着速度も検討した。

次に、吸着平衡の解析においては、共存物による吸着量の低下の解析を行い、排水または環境水中に一般的に含まれる共存物のうち、どれが最も吸着量に影響するかを式化することによって定量的に明らかにして任意条件下での吸着量を予測計算できるようにする。その検討方法として、活性アルミナへの水中クロム、ヒ素、セレンの吸着がアニオン交換であるとして多成分系アニオン交換等温式の妥当性の検討を行うこととする。まず、各アニオンにおける吸着がアニオン交換であり、最大吸着容量がアニオン交換容量として一定値で表されるかを確認し、また、共存アニオンの濃度を変化させたときに多成分系アニオン交換等温式で表すことができるかを検討した。

さらに、活性アルミナカラムにおける吸着除去の最適化のための解析方法の検討では、任意の流量の排水を処理するための吸着除去装置を正確に設計できるようにするため、カラム内での物質移動を微小層高の完全混合反応層が多段直列に積み重なったと仮定した多段均一層列モデルで解析することとした。その際、平衡濃度の算出においては、共存物影響を考慮した吸着平衡式を導入した。ここで、さらにアニオンの吸着量を最も低下させる水酸化物イオンの流出濃度を正確に予測するため、活性アルミナからの脱離の他に水素イオンとの中和、アニオン自身の緩衝作用の検討もした。



## B. 研究方法

### 1. 活性アルミナ

活性アルミナはアニオンの吸着容量、吸着速度および実用化の際のコストを考慮して、ある程度の細孔径分布を持ち、粒径が 0.9mm と他の活性アルミナより小さく、比較的安価で大量生産できる ALCOA 製の CPN を用いることにした。この活性アルミナの物性を表 1 に示す。また、この活性アルミナに硫酸アルミニウムを添着させた、硫酸アルミニウム添着活性アルミナについても調べた。

表1 活性アルミナの物性値

銘柄		CPN	
化学組成	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.1	
	NaO	0.3	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	
	[wt%] SiO <sub>2</sub>	0.02	
形状		破砕状	
比表面積	[m <sup>2</sup> /g]	300	
粒径	[mm]	0.59-1.2	0.25-0.35
充填密度	[g/L]	780	850

### 2. 試薬

対象物質である 6 価クロム、ヒ素、セレンのうち、6 価クロムは二クロム酸カリウム、ヒ素は和光純薬(株)製の亜ヒ酸ナトリウムおよびヒ酸水素二ナトリウム、セレンは亜セレン酸ナトリウムおよびセレン酸ナトリウムの特級試薬を用いた。表 2 に対象物質の物性を示す。共存アニオンとして用いた炭酸水素イオン、塩化物イオンは和光純薬(株)の炭酸水素ナトリウムおよび塩化ナトリウムを用い、硝酸イオンと硫酸イオンは純正化学(株)の硝酸カリウムおよび硫酸カリウムの特級試薬を用いた。また、pH 調整に用いた塩酸は関東化学の有害金属測定用を、水酸化ナトリウムは和光純薬(株)製の特級試薬を用いた。一方、硫酸アルミニウム添着活性アルミナを作成する際の硫酸アルミニウムには和光純薬(株)製の特級試薬の硫酸アルミニウム(14~18 水和物)を、硫酸には和光純薬(株)製の特級試薬を用いた。

表2 6価クロム、ヒ素、セレンの物性値

	試薬	構造式	分子量	溶解度(25℃)
			[g/mol]	[g/100g-水]
6価クロム	二クロム酸カリウム	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294.2	13
ヒ素	亜ヒ酸ナトリウム	NaAsO <sub>2</sub>	130.9	—
	ヒ酸水素二ナトリウム	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub>	185.9	29.3
セレン	亜セレン酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	172.9	47.2
	セレン酸ナトリウム	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	188.9	37.1

※「—」は溶解度の値なし

### 3. 回分吸着平衡実験

各アニオンの吸着量を広い濃度範囲で作成していろいろな共存物による吸着量の低下を定量的に算出するために、簡易な回分での吸着平衡実験を行った。まず、短時間で平衡状態にするためにアルミナ粒径は 0.075mm 以下に破砕して 110℃で

恒量化したものをを用い、25℃の恒温振とう槽内で横振とうさせた。ただし、共存アニオンのひとつである水酸化物イオン、つまり pH を一定として実験を行い、2 日以上振とうさせた後の pH が設定値の±0.2 としたところで平衡に達したとみなした。その後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過した後のろ液を分析用の試料として液相中の濃度を測定した。そして、平衡吸着量を次式を用いて液相濃度変化から算出した。

$$Q = (C_0 - C) V/W \quad \dots (1)$$

Q : 平衡吸着量(mg-A/g)

V : 液量(L)

C<sub>0</sub> : 液相の初期濃度(mg-A/L)

W : アルミナ重量(g)

C : 液相の平衡濃度(mg-A/L)

この際、回分吸着平衡実験では初期条件の設定方法により得られる試験結果が異なる場合が生じやすいが、本研究では、以下の点に十分留意して、実験方法を統一することにより、実験誤差が生じにくいようにした。

- ①初濃度は溶解度が上限となる。
- ②液量は 300mL で十分振とうが可能な 100mL からマヨネーズ瓶を用いることで振とうできる 1000mL の範囲とした。
- ③アルミナ重量は天秤で容易に測定できる 0.02 から恒温振とう槽で振とうできる 5g の範囲とした。
- ④初期濃度と平衡濃度の比つまり C/C<sub>0</sub> が大きい場合には平衡濃度の分析誤差の影響が(1)式において吸着量に対して大きく影響するため、等温線が大きくばらついてしまう可能性があり、一方、C/C<sub>0</sub> が大きすぎる場合には平衡に達する時間が長くなってしまったり、平衡吸着量の実験誤差によって平衡濃度が大きく変化してしまう場合がある。

以上より、回分吸着平衡実験の成立要件として、平衡濃度が初期濃度の 10~50% の範囲に入ることとし、これに合うように、初濃度、液量およびアルミナ重量を決定した。

なお、6 価クロム、ヒ素、セレンが水中でアニオンの形態をとるため、水酸化物イオンの共存影響を受ける。このため、吸着等温線は pH 一定の条件で測定することとしたが、硫酸アルミニウムを添着していない活性アルミナにこれらの有害アニオンが吸着すると溶液の pH はアルカリ側に変動し、逆に、硫酸アルミナ添着活性アルミナにこれらの有害アニオンが吸着すると溶液の pH は酸性側に変動する。特に、実験開始から半日の間に溶液中の pH が大きく変化するため、回分吸着実験開始直後は約 3 時間に 1 回程度

の pH 調整を行うこととした。

#### 4. 分析方法

6 価クロム、ヒ素、セレンは ICP 発光分光分析計 (JOBIN YVON 製 JY 138) を用いて分析した。ただし、測定濃度によって測定方法を変えなければならず、6 価クロムは 0.04mg/L 未満の場合は超音波ネブライザーを用い、亜ヒ酸、ヒ酸と亜セレン酸は 0.2mg/L 未満の場合には水素化物発生装置を用いた。しかし、セレン酸は 0.2mg/L 未満の低濃度の場合には水素化物発生装置では測定ができないため、イオンクロマトグラフを用いた。また、共存アニオンである炭酸水素イオンは shimadzu 社製の TOC-500 を用い、硫酸イオンの測定は、高濃度であるため、イオンクロマトグラフを用いた。

#### 5. 吸着等温式の解析方法

アニオン交換は広義の意味においては吸着現象の中に含むことができる。水中における吸着現象を解析する場合には Freundlich 式が用いられることが多い。しかし、実際の環境水中には目的のアニオンの交換を妨害する物質が存在し、 Freundlich 式はその妨害物質の影響を表すことができない。また、 Freundlich 式には吸着容量という概念がなく、高濃度側でのアニオン交換等温線を正しく表すことができない。

そこで本研究では環境水中の多成分系でのアニオン交換を解析するため、以下に示す多成分系アニオン交換等温式を用いて解析することとした。

$$Q_A = \frac{Q_{\max}}{1 + \left( \frac{C_B^{n_B}}{K_B^A} + \frac{C_C^{n_C}}{K_C^A} + \dots \right) \cdot \frac{1}{C_A^{n_A}}} \quad \dots (2)$$

$Q_A$ : A 成分の平衡吸着量 [meq/g]

$C_A$ : A 成分の平衡濃度 [meq/L]

$Q_{\max}$ : 最大アニオン交換容量 [meq/g]

$n_A, n_B$ : 吸着定数 [-]

$K_B^A$ : 成分 B に対する成分 A の  
選択係数 [(L/meq) $^{n_A - n_B}$ ]

$Q_A$  が非常に小さいときは(2)式は近似的に(3)式で表すことができる。

$$Q_A \doteq (Q_{\max} \cdot K_B^A / C_B^{n_B}) \cdot C_A^{n_A} \quad \dots (3)$$

すなわち、共存アニオン濃度  $C_B$  が一定の場合には Freundlich 型の吸着等温線で近似でき、 $n_A$  はアニオン交換等温式を低濃度域の両対数グラフにプロットした場合の傾きとなる。また、 $Q_A$  が十分大きい場合には、 $Q_{\max}$  に漸近するため共存アニオ

ン濃度  $C_B$  の影響はほとんど受けなくなる。

これらの多成分系のアニオン交換式が実際の等温線を表すことができるかを以下の①～④の手順で検証することにした。

- ①各アニオンの等温線が高濃度で頭打ちになるところで  $Q_{\max}$  を決定する。
- ②(3)式から低濃度域での等温線の傾き  $n_A$  を決定する。
- ③様々なアニオン A について共存アニオン B の影響を調べ、ひとつの共存アニオン B についての吸着係数  $n_B$  を決定する。
- ④各アニオン A とアニオン B の任意の組み合わせにおいて適用可能な選択係数  $K_B^A$  を決定する。

#### C. 研究結果

##### 1. 高性能吸着剤の選定

市販の活性アルミナおよび硫酸アルミニウムを添着させた活性アルミナについて、吸着容量、吸着速度および脱離性の観点から検討した。

##### 1.1 吸着容量の比較

図 1～5 に活性アルミナ(未添着アルミナ)および硫酸アルミニウムを添着させたアルミナ(添着アルミナ)へのクロム酸、亜ヒ酸、ヒ酸、亜セレン酸、セレン酸の等温線の比較を示す。なお、図 1-a～図 5-a は重量単位、図 1-b～図 5-b は mol 単位で示す。なお、これらアニオンの未添着アルミナおよび添着アルミナへの吸着容量を比較するため、吸着除去装置の適用場面を想定してクロム、セレンでは排水基準値の 10 倍、ヒ素では環境基準値の 10 倍での吸着容量を比較した。クロム酸については 6 価クロムの排水基準値 {0.5mg-Cr/L (9.6×10<sup>-3</sup>mmol-Cr/L)} の 10 倍の濃度 {5mg-Cr/L (9.6×10<sup>-2</sup>mmol-Cr/L)} での吸着容量は、未添着アルミナで 8.8mg-Cr/g (0.17mmol-Cr/g)、添着アルミナで 1.4mg-Cr/g (2.7×10<sup>-2</sup>mmol-Cr/g) であり、未添着アルミナの方が有利であった。亜ヒ酸についてはヒ素の環境基準値 {0.01mg-As/L (1.3×10<sup>-4</sup>mmol-As/L)} の 10 倍の濃度 {0.1mg-As/L (1.3×10<sup>-3</sup>mmol-As/L)} での吸着容量は、未添着アルミナで 0.36mg-As/g (4.8×10<sup>-3</sup>mmol-As/g)、添着アルミナで 0.080mg-As/g (1.1×10<sup>-3</sup>mmol-As/g) であり、クロム酸と同様に未添着アルミナの方が有利であった。一方、ヒ酸については、ヒ素の環境基準値 {0.01mg-As/L (1.3×10<sup>-4</sup>mmol-As/L)} の 10 倍の濃度における吸着容量は、未添着アルミナで 19mg-As/g (0.26mmol-As/g) で、添着アルミナで 25mg-As/g (0.33mmol-As/g) であり、添着アルミナの方がやや高い値となったが大きな差ではなかった。また、亜セレン酸についてはセレンの排水基準値 {0.1mg-Se/L (1.3×10<sup>-3</sup>mmol-Se/L)} の 10 倍の濃度での吸着容量は、未添着アルミナおよび添着アルミナともに 16mg-

Se/g(0.20mmol-Se/g)となった。セレン酸については、セレンの排水基準値{0.1mg-Se/L( $1.3 \times 10^{-3}$ mmol-Se/L)}の10倍濃度での吸着容量は、未添着アルミナで7.0mg-Se/g( $8.9 \times 10^{-2}$ mmol-Se/g)、添着アルミナで0.30mg-Se/g( $3.8 \times 10^{-3}$ mmol-Se/g)であり、未添着アルミナの方が有利であった。

## 1.2 脱離性の比較

1.1より、クロムおよびセレンについては添着によって吸着容量が増加しなかったため未添着アルミナのみで再生使用するのに十分な脱離量が得られるかどうかを検討した。また、ヒ素に関しては、亜ヒ酸では未添着アルミナ、ヒ酸では添着アルミナの方が吸着容量が大きかったことより、ヒ素を吸着除去する場合には水中での亜ヒ酸とヒ酸の存在比によって吸着剤を変える必要があることが考えられたため、未添着アルミナと添着アルミナの両方で脱離量を比較することとした。

クロム酸の通液時間による積算脱離率の変化を図6に、未添着アルミナおよび添着アルミナによる亜ヒ酸およびヒ酸の積算脱離率の違いを図6~7に、亜セレン酸、セレン酸の通液時間による積算脱離率の変化を図8~9に示す。この結果からこの充填高さでは、クロム酸、亜セレン酸、セレン酸は1M水酸化ナトリウム水溶液を20分程度通液すれば100%近く脱離できた。これに対し、亜ヒ酸は、同じ条件で通液した場合、未添着アルミナでは50%までしか脱離しなかったが添着アルミナは脱離率が85%まで上昇した。同様に、ヒ酸も同じ条件で未添着アルミナでは脱離率が20%程度までにしかならないの対して、添着アルミナでは3.5倍増の70%程度まで脱離できることが確かめられた。

## 1.3 吸着速度の比較

未添着アルミナおよび添着アルミナでヒ酸の液相濃度の経時変化を図10に、吸着量の経時変化を図11に示す。未添着アルミナにアニオンを吸着する際には水酸化物イオンを放出することから後述するようにアニオン交換しており、添着アルミナはアニオンを吸着する際に水素イオンを放出することからアニオン交換ではないといえる。これより、添着アルミナは吸着反応が律速となって未添着アルミナよりも吸着速度が小さく考えられたが、0~0.5日までの液相濃度および吸着量の経時変化が未添着アルミナと添着アルミナにおいてどちらもほぼ等しかったことから、いずれも粒内拡散が律速であると考えられた。

## 2. 吸着平衡の解析

### 2.1 アニオン交換容量の測定

#### (1)未添着活性アルミナ

各アニオンの高濃度域での吸着量は当量単位で表したときにどのアニオンにおいてもほぼ等しい値で頭打ちになるはずである。そこで、各アニオンについて高濃度域での吸着等温線を測定することによりアニオン交換容量 $Q_{max}$ を求めることとした。pH4、6、9での各アニオンの高濃度域の等温線を図12~14に示す。共存アニオンとなる水酸化物イオン濃度の高いpH9では各アニオンの吸着量が低下するため、アニオンの濃度が高くなっても吸着量が頭打ちに至ることはないが、水酸化物イオン濃度の低い弱酸性側のpH4および6では、アニオンとしての存在割合が非常に小さい亜ヒ酸を除くアニオンは、高濃度域でいずれも吸着量が0.6meq/g付近で頭打ちになることが確かめられた。

#### (2)硫酸アルミニウム添着活性アルミナ

吸着性の良いヒ酸は、未添着アルミナと同程度の吸着量であり、高濃度域での等温線は0.6meq/g付近で頭打ちとなった。一方、亜ヒ酸においては、イオン解離している割合が非常に小さいため、アニオンの種類による最大吸着容量 $Q_{max}$ を調べることができなかった。

## 2.2 共存アニオン濃度による $n_A$ の違い

### (1)未添着活性アルミナ

上記において測定された活性アルミナのアニオン交換容量 $Q_{max}$ を0.6meq/gとして、2成分系アニオン交換等温式の適用性を検討するため、各アニオンの低濃度域における両対数グラフでの直線性とその傾き $n_A$ について調べた。まず、共存アニオンの濃度による影響を調べた。図15~16に排水および環境水中でのpH範囲においてイオン価数が変化しない亜ヒ酸( $AsO_2^-$ )とセレン酸( $SeO_4^{2-}$ )の等温線の $n_A$ の変化を示す。亜ヒ酸はアニオンの形態でほとんど存在しないpH4からほぼ完全にイオン化しているpH12でも $n_{As(m)}$ は0.60、セレン酸はほぼ2価で存在しているpH4~9で $n_{Se(v)}$ が0.40と一定値として表すことができた。

### (2)硫酸アルミニウム添着活性アルミナ

イオン価数が変化しない亜ヒ酸においてpHを4~9と変化させて等温線を作成した。これより、未添着アルミナへの吸着と同様に $n_{As(m)}$ を0.60とすることによって共存アニオンの濃度によらず $n_{As(m)}$ は一定値とみなしてよいことがわかった。

## 2.3 イオン価数による $n_A$ の違い

### (1)未添着活性アルミナ

次に、イオン価数による $n_A$ の変化を調べた。図17~19にpH4~9でイオン価数が1価から2価へ変化するクロム酸、ヒ酸、亜セレン酸の等温線の $n_A$ の変化を示す。これより、クロム酸の $n_{Cr}$ は0.60、ヒ酸の $n_{As(v)}$ は0.50、亜セレン酸の $n_{Se(v)}$

は 0.55 と一定値として表すことができた。

かった。

## (2)硫酸アルミニウム添着活性アルミナ

イオン価数が増えるヒ酸イオンについてイオン価数による  $n_{As(V)}$  の検討を行った。これより、添着アルミナへのヒ酸の吸着は選択性が大きいため pH を 4.6, 9 と変えて等温線を作成しても明確に  $n_{As(V)}$  を求めることができなかった。

### 2.4 水酸化物イオンの $n_{OH}$

#### (1)未添着活性アルミナ

共存アニオンである水酸化物イオンの  $n_{OH}$  が各アニオンの種類によって変化するかを検討した。各アニオンのアニオン交換における水酸化物イオンの影響を図 20～図 24 に示す。これより、どのアニオンにおいても  $n_{OH}$  は 0.50 で一定値であることが確かめられた。

#### (2)硫酸アルミニウム添着活性アルミナ

共存アニオンである水酸化物イオンの  $n_{OH}$  が亜ヒ酸およびヒ酸でのアニオンの種類によって変化するかを検討した。水酸化物イオンの  $n_{OH}$  について亜ヒ酸およびヒ酸で検討した。これより、 $n_{OH}$  を 0.40 とすることで亜ヒ酸とヒ酸の水酸化物イオンの影響を 2 成分系アニオン交換等温式で表すことができると考えられた。

### 2.5 多成分系での適用性の確認

#### (1)未添着活性アルミナ

塩化物、硝酸イオンの影響について、多成分系アニオン交換等温式を用いて解析した結果を図 25～図 27 に示す。これより、複数の共存イオンの影響を考慮した 3 成分系アニオン交換等温式で表せることがわかった。2 成分または 3 成分の式において得られた値を表 3 に示す。

#### (2)硫酸アルミニウム添着活性アルミナ

イオンの存在割合が小さい亜ヒ酸について環境水中に存在する塩化物、硝酸、硫酸、炭酸水素イオンを共存させて影響があるかどうかを検討した。塩化物、硝酸、硫酸の影響を図 28 に、炭酸水素イオンの影響を図 29 に示す。これより、環境水中に存在する程度の濃度では、これらのアニオンは亜ヒ酸の吸着量に影響しな

## D. 考察

### 1. 高性能吸着剤の選定

#### 1.1 吸着容量の比較

クロム酸、亜ヒ酸、セレン酸については、未添着アルミナの吸着容量の方が添着アルミナに比べて大きく、クロム酸、亜ヒ酸では 4 倍程度、セレン酸では 14 倍程度も大きかった。一方、ヒ酸では未添着アルミナの方が添着アルミナよりも吸着容量は 1.3 倍程度とやや大きくなったが他に比べて大きな変化ではなく、亜セレン酸とともに未添着アルミナおよび添着アルミナでほぼ同程度の吸着容量となることがわかった。

添着によって吸着容量が増加したアニオンは、最も吸着容量が大きかったヒ酸だけであり、したがって、硫酸アルミニウム添着によって吸着容量が増加するには少なくとも亜セレン酸以上の吸着容量が必要であることが考えられた。一方、前任者のリンの研究においても硫酸アルミニウム添着活性アルミナによってリン酸の吸着容量が増加する結果が得られていたが、リンもヒ酸と同程度の吸着容量であることがわかった。

#### 1.2 脱離性の比較

活性アルミナに対する選択性が高いヒ酸および亜ヒ酸は、活性アルミナに硫酸アルミニウムを添着させて使用することにより、脱離率が大幅に向上することが明らかになった。未添着の活性アルミナに比べて硫酸アルミニウム添着アルミナの方が脱離率が増加した理由として、それぞれのアルミナへの有害アニオンの吸着機構が異なることが考えられる。すなわち、未添着活性アルミナでは、主に、亜ヒ酸は亜ヒ酸アルミニウム  $Al(AsO_2)_3$  として、ヒ酸はヒ酸アルミニウム  $AlAsO_4$  として吸着しており、 $AlAsO_4$  は水に不溶であるという性質から一度吸着してしまうと溶解しにくくなるため脱離率が小さくなったのではないかと思われる。 $Al(AsO_2)_3$  についても同様なことが起こっ

表3 各アニオンの未添着アルミナでの多成分系アニオン交換等温式のパラメータ

対象物質	アニオン	$n_A$ [-]	共存アニオン I	$n_I$ [-]	$K_I^A$ [(L/meq) $^{n_A-n_I}$ ]
6価クロム	クロム酸	0.60	$OH^-$	0.50	0.0080
			$Cl^-$	0.55	30
			$NO_3^-$	0.50	30
			$SO_4^{2-}$	0.30	0.35
ヒ素	亜ヒ酸	0.60	$OH^-$	0.50	0.20
	ヒ酸	0.50	$OH^-$	0.50	0.10
セレン	亜セレン酸	0.55	$OH^-$	0.50	0.035
	セレン酸	0.45	$OH^-$	0.50	0.0030

たのではないかと思われる。それに対して、添着アルミナは硫酸イオンも結合に関与しているために  $\text{Al}(\text{AsO}_2)_3$ 、 $\text{AlAsO}_4$  よりは溶解度が増加したことによって脱離率が上昇したのではないかと考えられた。

また、亜ヒ酸においては、吸着容量では未添着アルミナの方が大きく、脱離量の方では添着アルミナの方が大きかったことからアルミナを繰り返し使用することを考え、吸着・脱離した後の吸着容量を比較してどちらのアルミナを用いるのがよいかを検討した。亜ヒ酸のみが pH6、環境基準値の 10 倍の濃度で流入してきたとすると、脱離後の吸着容量は以下のようになる。ただし、脱離率は 1 度脱離した後は毎回 100%脱離できるものと考えた。

[各アルミナの脱離後吸着容量]  
= $[\text{新品アルミナの吸着容量}] \cdot [\text{脱離率}]$

[未添着アルミナの脱離後吸着容量]  
= $0.36[\text{mg}\cdot\text{As}/\text{g}] \cdot 0.50[-]$   
= $0.18 [\text{mg}\cdot\text{As}/\text{g}]$

[添着アルミナの脱離後吸着容量]  
= $0.080[\text{mg}\cdot\text{As}/\text{g}] \cdot 0.70[-]$   
= $0.068[\text{mg}\cdot\text{As}/\text{g}]$

これより、亜ヒ酸のみの吸着除去においては繰り返し再生を考慮しても未添着アルミナによる吸着除去が有効であることがわかった。

### 1.3 吸着速度の比較

吸着速度については、活性アルミナの添着による化学的な性質のではなく使用する活性アルミナの粒径や通水速度を適切に決めることにより、最適化を行えると考えられたので、水中クロム、ヒ素、セレン除去用の活性アルミナを決定する際には吸着容量と脱離量が大きいものを選定すればよいことがわかった。

## 2. 吸着平衡の解析

### 2.1 アニオン交換容量の測定

未添着の活性アルミナについては、各アニオンの活性アルミナへの吸着は、水酸化物イオンなど共存アニオンとの競争を伴うアニオン交換であると考えられ、アニオン交換容量  $Q_{\text{max}}$  は各アニオンによらず、活性アルミナの種類によって決まる一定値であることが確かめられ、今回用いた活性アルミナでは  $0.6\text{meq}/\text{g}$  付近であった。

一方、硫酸アルミニウム添着活性アルミナにおいては、吸着性の小さい亜ヒ酸では最大吸着量が明確に測定できなかったが、(3)式において  $Q_{\text{max}} \cdot K_{\text{B}}^{\text{A}}$  により、吸着容量の大きさを比較検討することは可

能と考えられた。

### 2.2 共存アニオン濃度による $n_{\text{A}}$ の違い

未添着の活性アルミナについて、 $n_{\text{A}}$  は共存アニオンである水酸化物イオンの濃度によって変化しない、各アニオン固有の一定値であることが確かめられた。

また、硫酸アルミニウム添着活性アルミナについても、未添着の活性アルミナと同程度の  $n_{\text{A}}$  値とみなせることがわかった。

### 2.3 イオン価数による $n_{\text{A}}$ の違い

未添着の活性アルミナについて、 $n_{\text{A}}$  はイオン価数によらない一定値であることがわかった。各アニオンの  $n_{\text{A}}$  の小さい順、つまり排水及び環境水付近の低濃度域において吸着容量が大きく低下しない方からの順は、セレン酸<ヒ酸<亜セレン酸<亜ヒ酸 $\approx$ クロム酸となり、セレン酸は他のアニオンに比べて低濃度域でも大きく吸着量が低下しないことがわかった。

また、添着活性アルミナについては、ヒ酸イオンについて検討したところ、ヒ酸イオンの選択性が大きいために、イオン価数による影響が明確に現れず、このため、未添着アルミナへの吸着と同じ値である 0.50 を用いることにした。

### 2.4 水酸化物イオンの $n_{\text{OH}}$

未添着の活性アルミナおよび硫酸アルミニウム添着活性アルミナのいずれにおいても、 $Q_{\text{max}}$ 、 $n_{\text{A}}$ 、 $n_{\text{OH}}$  を等温線から算出し選択係数  $K_{\text{OH}}^{\text{A}}$  を決定することにより、2 成分系アニオン交換等温式を用いて各アニオンの任意の pH および任意の濃度におけるアニオン交換量が計算できることがわかった。なお、 $n_{\text{OH}}$  は未添着アルミナの  $n_{\text{OH}}$  と異なるが、これは添着アルミナの場合には水酸化物イオンの他に硫酸イオンも共存するため、未添着アルミナの場合よりも共存アニオンによる影響を受けやすいためであると考えられた。

### 2.5 多成分系での適用性の確認

未添着の活性アルミナについては、3 成分系アニオン交換等温式が適用可能であることが示された。対象としているアニオン同士で選択係数を比較するとクロム酸およびセレン酸が低く、さらにそのクロム酸について塩化物、硝酸イオンに対するクロム酸の選択係数が 30 と非常に大きく、塩化物および硝酸イオンはこれらアニオンの吸着除去には影響がないことがわかった。しかし、硫酸イオンに対するクロム酸の選択係数は、塩化物および硝酸イオンに対するクロム酸の選択係数の  $1/100$  と小さいが、水酸化物イオンに対する選択係数よりも 100 倍も大きいことから硫酸イオンは排水中に含まれる程度の濃度域ではアニオンの吸着除去に

大きく影響することがわかった。

また、硫酸アルミニウム添着活性アルミナにおいては、水酸化物イオン以外の塩化物、硝酸、硫酸、炭酸水素イオンの影響は小さいことから多成分系の式では表す必要がないことが明らかとなった。以上より、添着アルミナにおいても亜ヒ酸、ヒ酸の吸着量に最も影響するのは水酸化物イオンであることが確認できた。

#### E. 結論

##### 1. 高性能吸着剤の選定

キレート樹脂等と比べて、かなり安価な活性アルミナを用いることにより、クロム、ヒ素、セレンのを確実に除去する吸着処理が可能であることが示された。この際、クロム酸、亜セレン酸、セレン酸、すなわち、水中のクロムおよびセレンの吸着除去に用いる活性アルミナとしては、未添着アルミナが有効であることがわかった。また、活性アルミナに対する選択性が高いヒ酸および亜ヒ酸は、活性アルミナに硫酸アルミニウムを添着させて使用することにより、脱離率が大幅に向上することが明らかになったが、その改善度合いと添着によるシステムの複雑化を比較した場合、特に、亜ヒ酸では必ずしも添着アルミナを使用する必要はないものと考えられた。したがって、実際には、原水中でのヒ酸と亜ヒ酸の存在割合を十分に考慮して、亜ヒ酸の存在割合が大きい場合には未添着アルミナの方が、ヒ酸の存在割合が大きい場合には添着アルミナの方が有効であると考えられた。

##### 2. 吸着等温式の解析

共存物影響を考慮した多成分系アニオン交換等温式の適用の可否を検討したところ、未添着の活性アルミナにおいては、水酸化物イオンを主な共存イオンとした2成分系等温式で整理できることが確かめられ、実際の共存条件、この場合は特に原水の任意の pH 条件において活性アルミナ吸着剤の性能を予測できるとともに、的確な pH 制御を行うことにより活性アルミナ吸着剤を効率的に利用可能であることが示された。

#### F. 健康危険情報

安価な活性アルミナを用いることにより、水道原水中に含まれる有害なクロム、ヒ素、セレンを基準値以下の低濃度まで確実に効率的に除去可能であると考えられる。

なお、活性アルミナから溶け出すアルミ成分は、そのもの自体が極わずかであること、中和処理により大部分が沈殿除去されることから、水道原水の処理に活性アルミナを使用すること自体は健康に大きな被害を及ぼす可能性はほとんどな

いものと考えられる。

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表 (未定)

##### 2. 学会発表

(1) 亀屋隆志、佐藤智幸、小林剛、浦野紘平：活性アルミナ吸着カラムからの有害アニオンの脱離特性、第36回日本水環境学会年会講演集、p208 (2003)

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

##### 1. 特許取得

(未定)

##### 2. 実用新案登録

(予定なし)

##### 3. その他

(特になし)

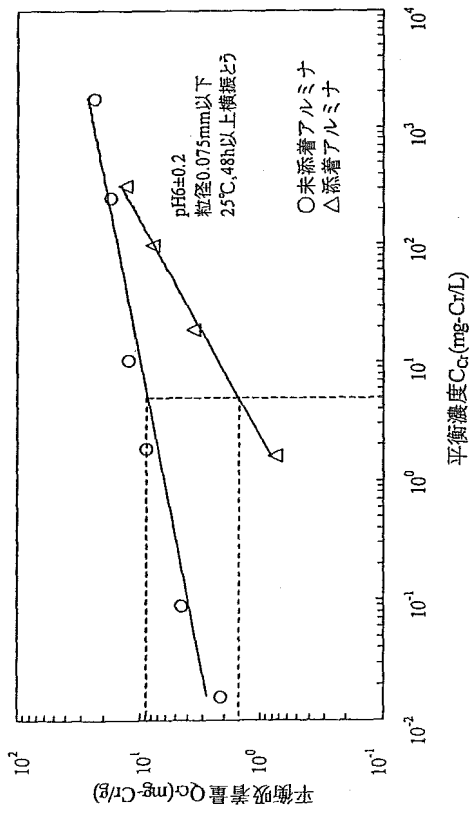


図1-a 未添着と添着アルミナへのクロム酸の等温線の比較(重量単位)

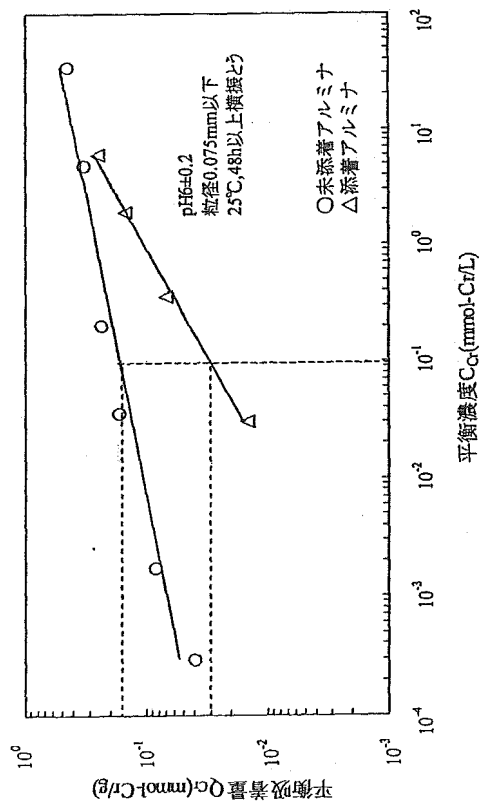


図1-b 未添着と添着アルミナへのクロム酸の等温線の比較(mol単位)

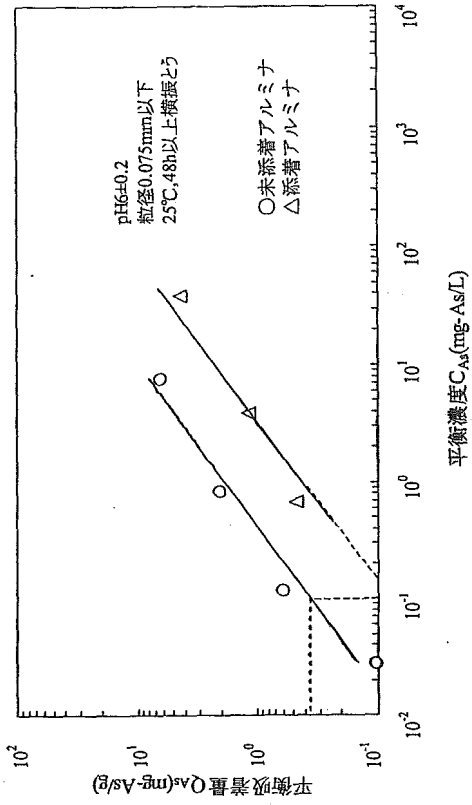


図2-a 未添着と添着アルミナへの亜ヒ酸の等温線の比較(重量単位)

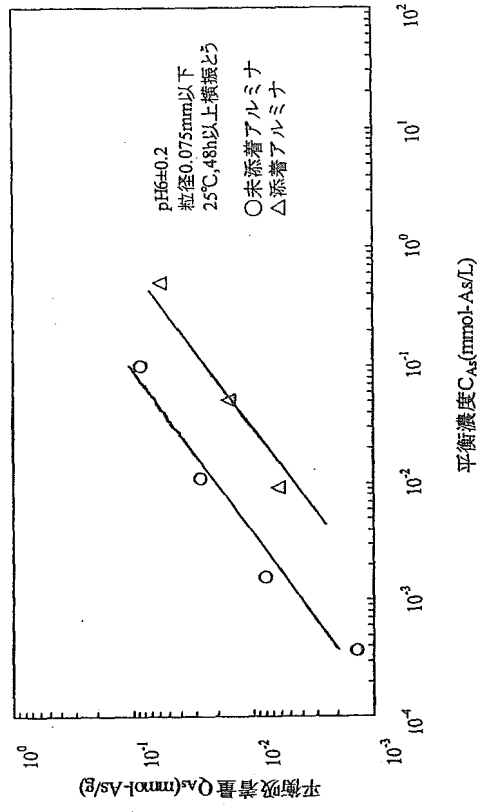


図2-b 未添着と添着アルミナへの亜ヒ酸の等温線の比較(mol単位)

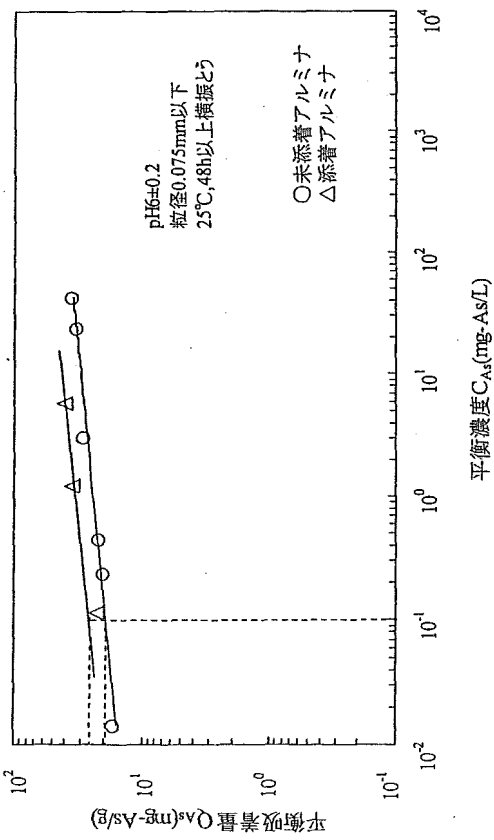


図3-a 未添着と添着アルミナへのヒ酸の等温線の比較(重量単位)

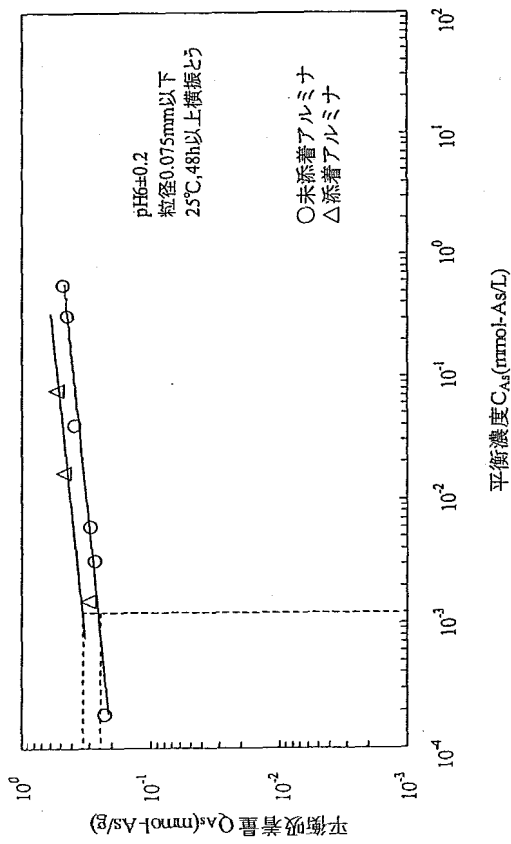


図3-b 未添着と添着アルミナへのヒ酸の等温線の比較(mol単位)

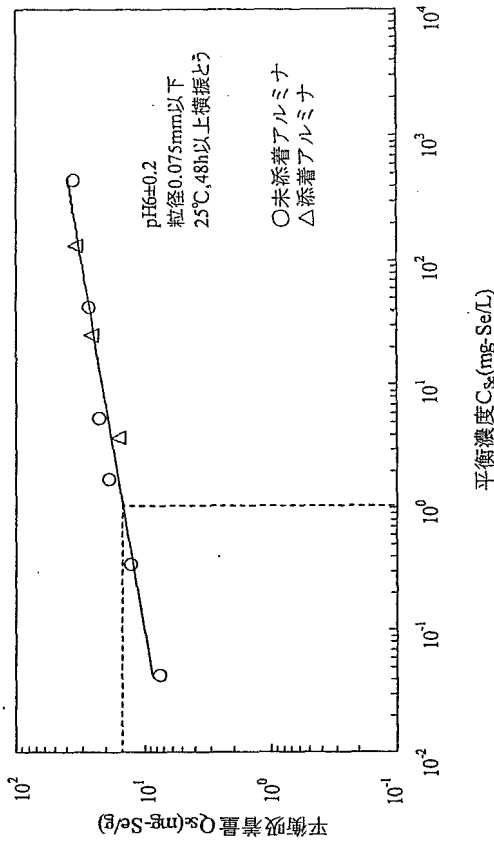


図4-a 未添着と添着アルミナへの亜セレン酸の等温線の比較(重量単位)

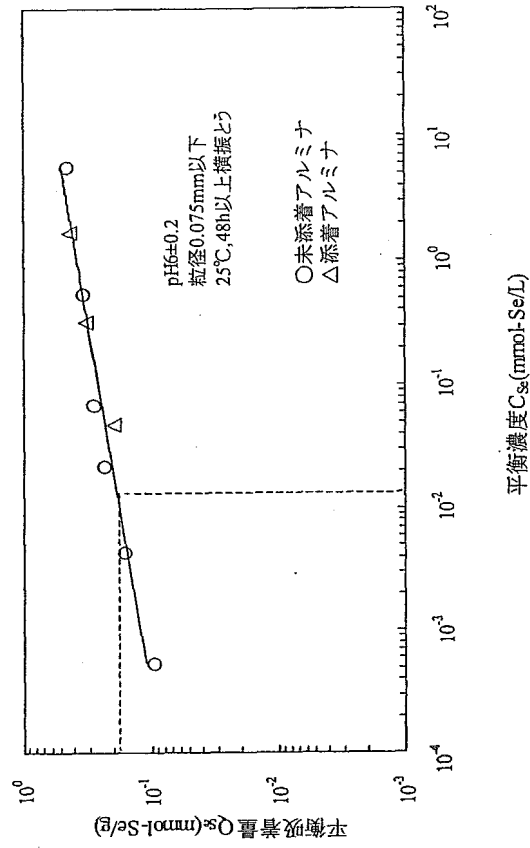


図4-b 未添着と添着アルミナへの亜セレン酸の等温線の比較(mol単位)



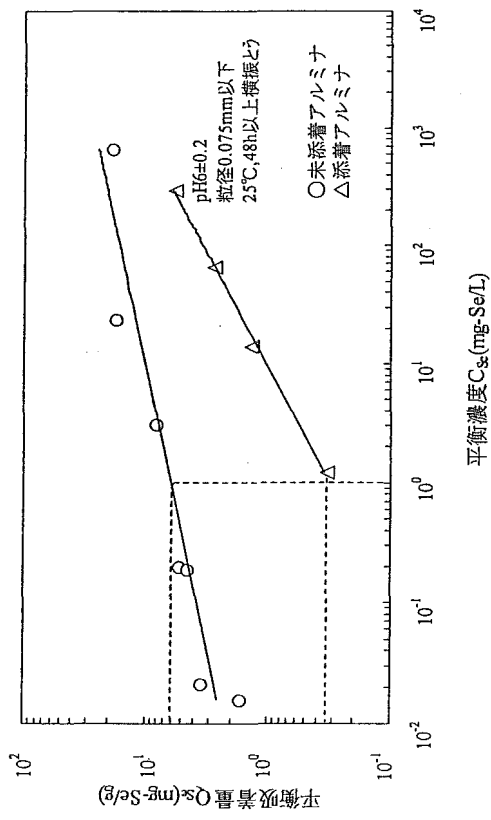


図5-a 未添着と添着アルミナへのセレン酸の等温線の比較(重量単位)

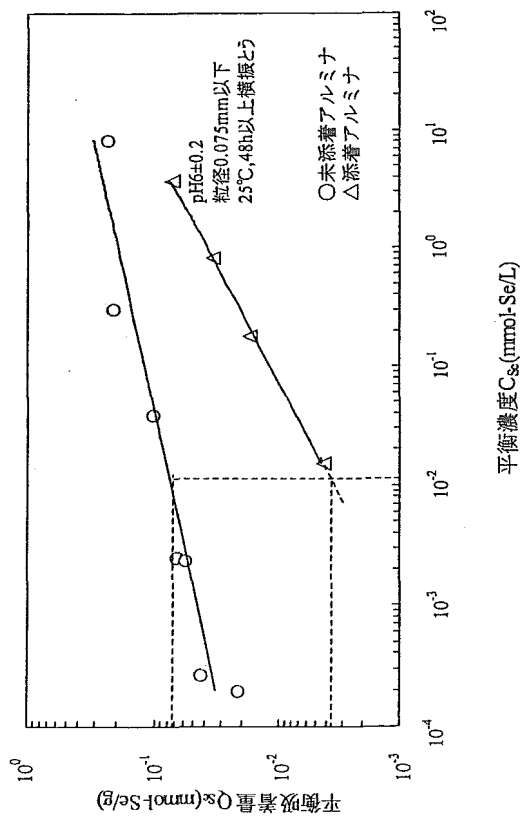


図5-b 未添着と添着アルミナへのセレン酸の等温線の比較(mol単位)

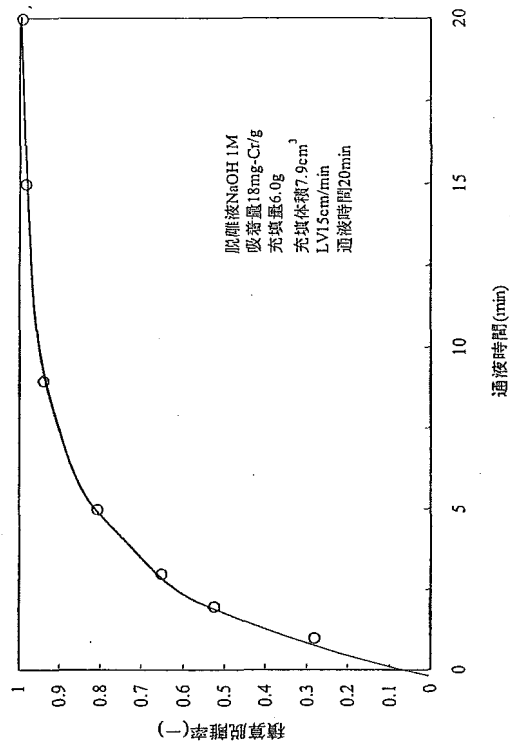


図6 クロム酸の通液時間による計算脱離率の変化

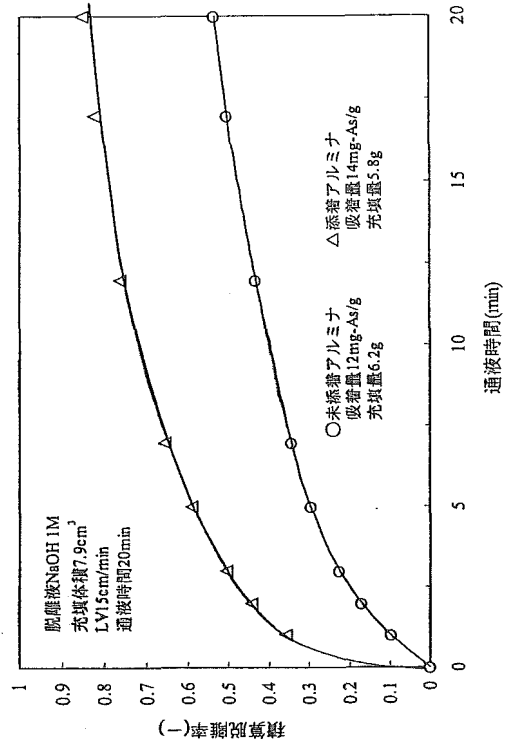


図7 未添着および添着アルミナによる亜ヒ酸の計算脱離率の違い

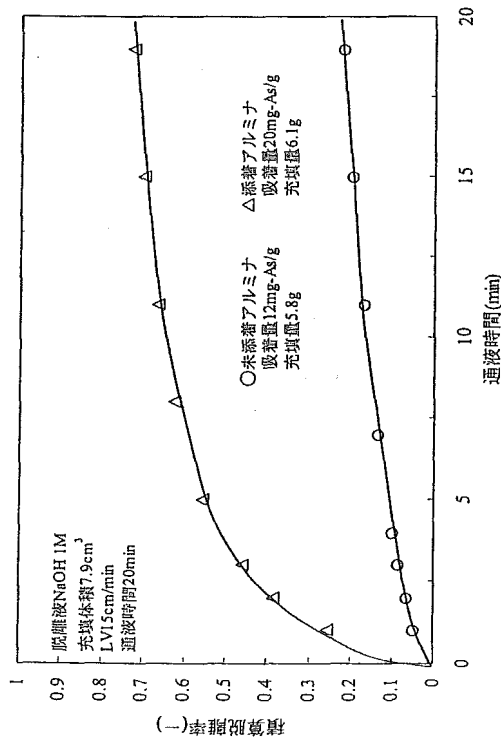


図8 未添着および添着アルミナによるヒ酸の積算脱離率の違い

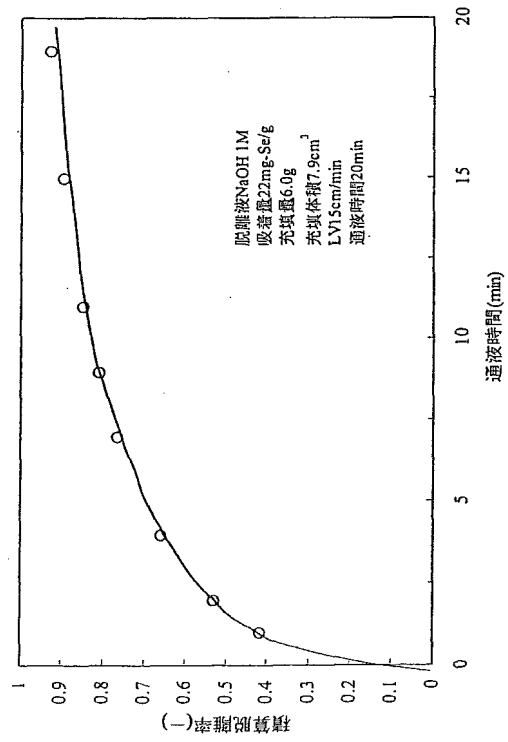


図9 亜セレン酸の通液時間による積算脱離率の変化

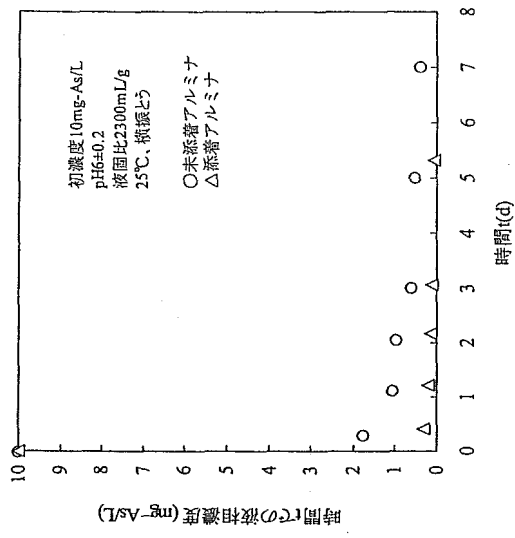


図10 添着および未添着アルミナへのヒ酸の液相濃度の経時変化

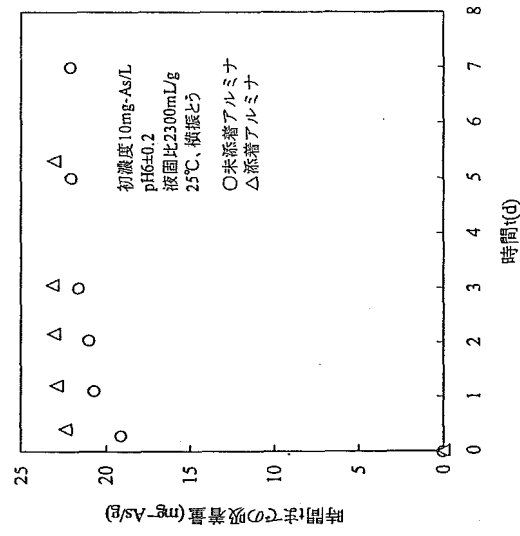


図11 添着および未添着アルミナへのヒ酸の吸着量の経時変化

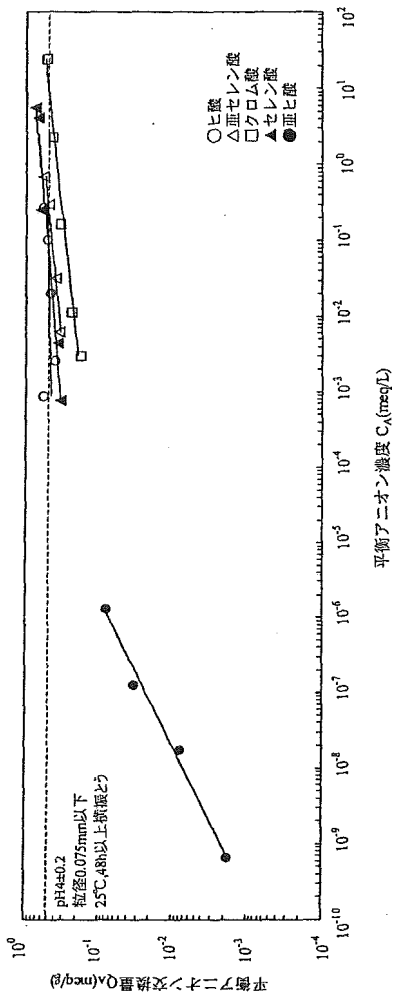


図12 pH4での未添着アルミナへの各アニオンの等温線

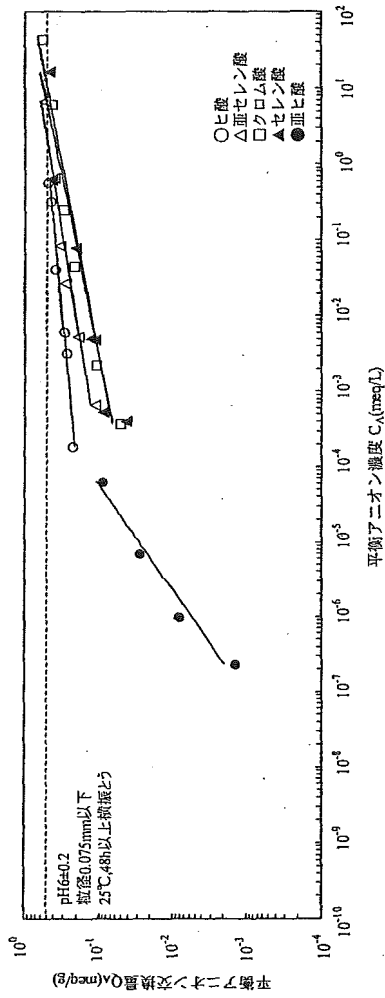


図13 pH6での未添着アルミナへの各アニオンの等温線

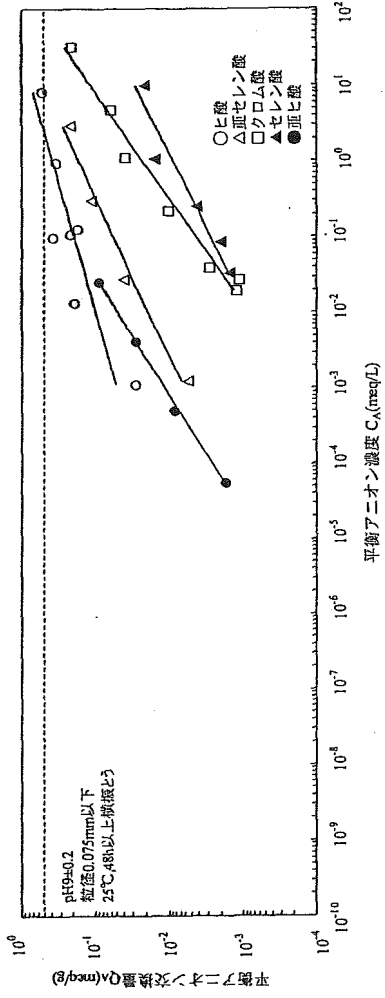


図14 pH9での未添着アルミナへの各アニオンの等温線

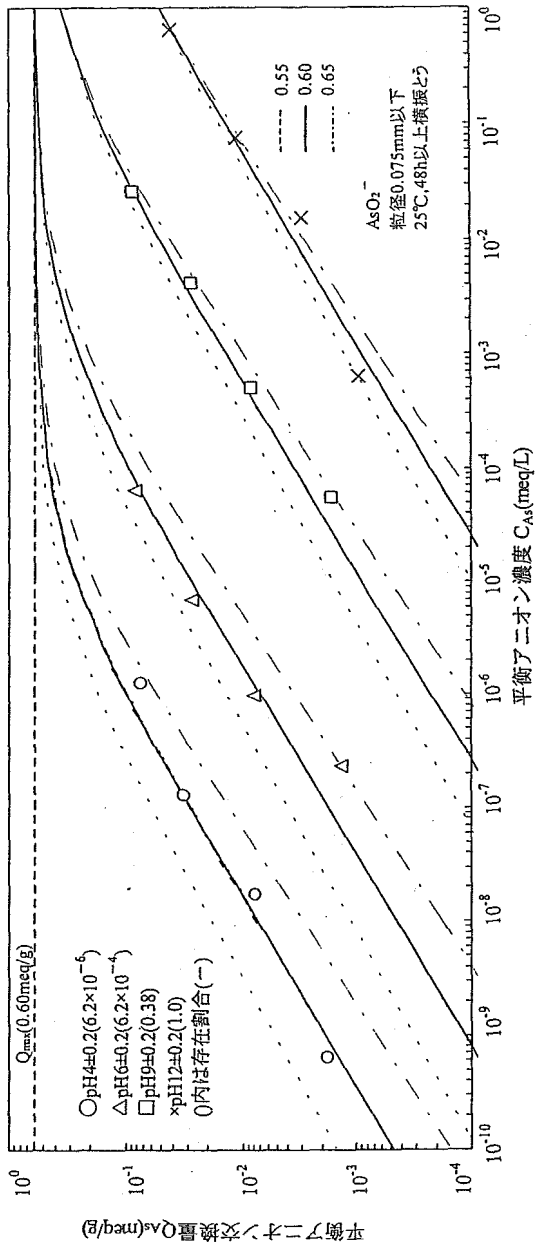


図15 未添着アルミナへの亜ヒ酸のアニオン交換における水酸化物イオンによる $n_{\text{As(III)}}$ の変化

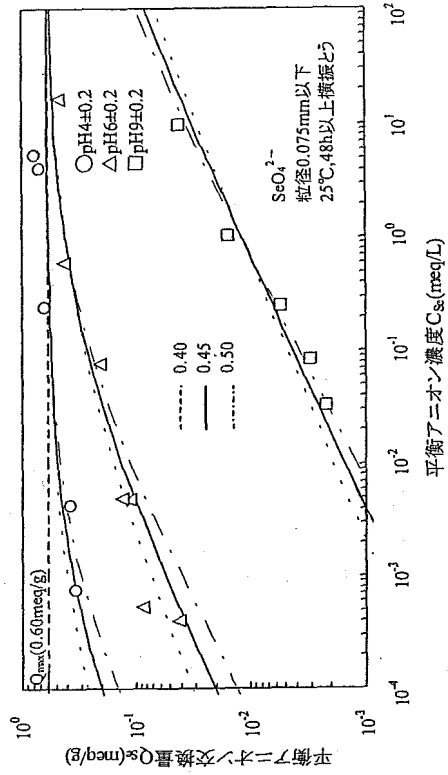


図16 未添着アルミナへのセレン酸のアニオン交換における $n_{\text{Se(VI)}}$ の変化