〈論 文〉

2 波長の吸光度変動を利用した凝集過程の検出法に関する研究

松 井 佳 彦* 丹 保 憲 仁* 阿 部 和 之*
大 戸 時 喜 雄** 財 津 靖 史**

Dual Wave Length Photometric Dispersion Analysis for the Dynamic Monitoring of Coagulation Process

Yoshihiko MATSUI*, Norihito TAMBO*, Kazuyuki ABE*,
Tokio OHTO** and Yasushi ZAITSU**

* Department of Sanitary Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8, Kita 13, Kita-ku, Sapporo 060 Japan

** Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd., 2-2-1, Nagasaka, Yokosuka 240-01 Japan

Abstract

The use of an online floc size measurement technique assessing the progress of a coagulation process would provide various improvements for the efficient operation and would give a strong hand to deeper scientific understanding of the coagulation phenomena. In this paper, the authors propose an optical method to evaluate the progress of heterogeneous aggregation of suspended particles and aluminum coagulant by way of dual wave length light transmittance through flowing suspension. By this method, the concentration of 3 kinds of components evaluated in a coagulation process such as original suspended matters, precipitating aluminum hydroxide and colloidal aluminum hydrolysis species can be measured separately by way of the mean values of ultraviolet and near-infrared extinction, and the root mean square value and the correlation coefficient of their fluctuation. Sweep coagulation process of a kind of Sephadex gel particles with aluminum precipitates was analyzed by the use of authors' newly developed photometer based on their theory. The result proved the effectiveness of the method as a detector of coagulation process.

Keywords: coagulation, micro-floc, monitoring, adsorption, dual-wave length

1. はじめに

凝集機構に関する多くの研究は平衡状態近傍における懸濁粒子の存在状態、生成フロクの集塊状態、ならびに凝集反応系の水質を測定することなどによって行われてきた^{1)~4)}。しかしながら、凝集は本来凝集剤と被凝集成分の反応を伴うダイナミックな現象であるから⁵⁾、過渡段階の凝集現象に関する情報を的確に把握

することができればその機構の解明やモデル化をより的確なものとするができる。これまで、連続計測しうる情報は限られており、凝集反応の速度に比べて応答が遅いこと、操作の煩雑なこと、高価なことなどのため、凝集反応についての計測例はほとんどの場合粒度情報に限られている^{6)~11)}。近年になってフローセルを流過する懸濁水の透過光強度の相対的変動強度を測定して、懸濁質の凝集の程度を容易に検出する方法

* 北海道大学工学部衛生工学科 〒060 札幌市北区北13条西8丁目

** 富士電機総合研究所応用装置研究所 〒240-01 横須賀市長坂2丁目2番1号

(PDA, Photometric Dispersion Analyzer) が提案され、凝集現象の検出器としての有効性が確認されている^{12)~16)}。

本研究では、複数の凝集成分を含む試料液の流れに波長の異なる2種類の光を照射して、測定対象となる各凝集成分に特有もしくは支配的な吸収や散乱を生じさせる波長の透過光量を同時に測定し、添加された凝集剤の加水分解反応とその生成成分を含む複数成分の凝集の進行状態を経時的に解析することを試みた。

2. 計測理論

2.1 吸光度変動と相関係数

Fig. 1 に示すようにフローセル中を通過する懸濁水の吸光度は、懸濁粒子の微視的局在化により懸濁粒子の個数が測定部中でランダムに変動することにより、その平均値の回りでゆらぐ。これまでに吸光度の変動の大きさを示す RMS (root mean square) 値が粒子の集塊の程度を示す指標となることが知られている^{17), 18)}。

ここで、凝集に関与している成分(凝集剤を含めて)が複数あるとき、それぞれの成分に特有もしくは支配的な吸収や散乱を生じさせるような複数(ここでは2つ)の波長に関してフローセルで計測される吸光度の時間平均と変動成分を考える。2つの異なる波長 λ_1 と λ_2 の2種類の光の懸濁成分 a と b について吸光(散乱)係数をそれぞれ (α_1, β_1) , (α_2, β_2) とするとそれぞれの波長の吸光度は次のように表される。

$$E_1 + e_1 = \alpha_1(C_a + c_a + C_{ab} + c_{ab}) + \beta_1(C_b + c_b + C_{ba} + c_{ba}) \quad (1)$$

$$E_2 + e_2 = \alpha_2(C_a + c_a + C_{ab} + c_{ab}) + \beta_2(C_b + c_b + C_{ba} + c_{ba}) \quad (2)$$

ここで、 E_1 : 波長 λ_1 で計測される平均吸光度(-), e_1 : 波長 λ_1 で計測される吸光度の変動成分(-), E_2 : 波長 λ_2 で計測される平均吸光度(-), e_2 : 波長 λ_2 で計測される吸光度の変動成分(-), C_a, c_a : 成分 a の平均濃度とそのフローセル中の変動量(-), C_b, c_b :

Fig. 1 General scheme of the dual wave length photometric dispersion analyzer (DPDA)

成分 b の平均濃度とそのフローセル中の変動量(-), $C_{ab}, c_{ab}, C_{ba}, c_{ba}$: 成分 a, b のヘテロ凝集体におけるそれぞれの成分 a, b の平均濃度とそのフローセル中の変動量(-)

各波長の吸光度変動の分散と2波長の共分散は、式(3), (4), (5)で表される。

$$\overline{e_1^2} = \alpha_1^2(\overline{c_a^2} + \overline{c_{ab}^2}) + \beta_1^2(\overline{c_b^2} + \overline{c_{ba}^2}) + 2\alpha_1\beta_1(\overline{c_{ab}^2} \cdot \overline{c_{ba}^2})^{1/2} \quad (3)$$

$$\overline{e_2^2} = \alpha_2^2(\overline{c_a^2} + \overline{c_{ab}^2}) + \beta_2^2(\overline{c_b^2} + \overline{c_{ba}^2}) + 2\alpha_2\beta_2(\overline{c_{ab}^2} \cdot \overline{c_{ba}^2})^{1/2} \quad (4)$$

$$\overline{e_1 \cdot e_2} = \alpha_1\alpha_2(\overline{c_a^2} + \overline{c_{ab}^2}) + \beta_1\beta_2(\overline{c_b^2} + \overline{c_{ba}^2}) + (\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1)(\overline{c_{ab}^2} \cdot \overline{c_{ba}^2})^{1/2} \quad (5)$$

ここで、上線—は平均を表す。

例えば、2種類の懸濁性の被凝集成分が過不足なく相互に凝集・集塊している場合 ($C_a = C_b = 0$), 式(6)で求められるそれぞれの成分に対応する特有な波長の吸光度の変動成分間の相関係数は1に近くなる。

$$r = \overline{e_1 \cdot e_2} / (\overline{e_1^2} \cdot \overline{e_2^2})^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 r : 2つの波長で測定される吸光度の変動成分間の相関係数(-)

ヘテロ凝集体が存在しないとき ($C_{ab} = C_{ba} = 0$), r は式(7)で表される。

$$r = \frac{(\alpha_1\alpha_2\overline{c_a^2} + \beta_1\beta_2\overline{c_b^2})^2}{((\alpha_1\alpha_2\overline{c_a^2})^2 + (\beta_1\beta_2\overline{c_b^2})^2 + (\alpha_1^2\beta_2^2 + \alpha_2^2\beta_1^2)\overline{c_a^2} \cdot \overline{c_b^2})^{1/2}} \quad (7)$$

ここで、波長 λ_1, λ_2 の吸光係数ベクトル (α_1, β_1) , (α_2, β_2) を互いにできるだけ独立に設定することにより、非凝集時の相関係数を1以下の低い値とすることができる。このとき、相関係数が1を下回る場合は、吸光特性の異なる2種類の懸濁成分の存在が想定される。ただし2つの成分の寸法が著しく異なる系では、ゆらぎがもつばら大径の粒子群によって発生し必ずしも相関係数が1よりもはるかに少ない値とならぬ場合もある。したがって、反対に2つの成分にそれぞれ特有な独立の2つの波長の吸光度の変動成分間の相関が高いとき、吸光度の変動を示すような懸濁性の両成分はすべてヘテロに凝集または集塊していると考えられる。

2.2 ヘテロ凝集状態の解析

さらに、水中成分を次の計測に用いた2種類の波長に対する散乱(吸光)の性質から、3成分に分類して考える。その上で、それぞれの成分の濃度を、2つの波長の示す平均吸光度と、変動成分の2乗平均の平方根(RMS)、2波長の吸光度の変動成分間の相関係数より算出することを試みる。

1: 全波長(紫外部から近赤外部)に散乱(吸光)を示す懸濁成分

2：短い波長（紫外部）にのみ散乱（吸光）を示す懸濁成分

3：短い波長（紫外部）にのみ散乱（吸光）を示す溶解性成分

一般に長い波長にのみ吸収・散乱を示す成分は少ないと考えられる。近赤外部の吸光度は成分1により、また紫外部の吸光度は成分1, 2, 3により影響を受ける。

紫外部と近赤外部の波長の吸光度の変動成分の相関係数は次式で表現される。

$$r_{LS} = \frac{\overline{e_L e_S}}{E_{Lrms} E_{Srms}} \quad (8)$$

ここで、 r_{LS} ：2つの波長で計測される吸光度の変動成分の相関係数（-）、 e_L , e_S ：近赤外部，紫外部の吸光度の変動成分（-）、 $\overline{e_L e_S}$ ：近赤外部，紫外部の吸光度の変動成分の共分散（-）、 E_{Lrms} , E_{Srms} ：近赤外部，紫外部の吸光度の変動成分の2乗平均値の平方根（RMS）（-）

希薄系を想定すると成分1と2のフローセル中の存在は独立と考えられるので¹⁸⁾、

$$\overline{e_L e_S} = \overline{e_L (e_{S1} + e_{S2})} = \overline{e_L e_{S1}} \quad (9)$$

ここで、 e_{S1} , e_{S2} ：成分1と2の示す紫外部の吸光度の変動（-）

また、成分1の示す紫外部の吸光度変動は近赤外部のそれと同期しているので相関係数は1を想定できる。

$$\frac{\overline{e_L e_{S1}}}{E_{Lrms} E_{S1rms}} = \frac{\overline{e_L e_S}}{E_{Lrms} E_{S1rms}} = 1 \quad (10)$$

ここで、 E_{S1rms} ：成分1の示す紫外部の吸光度の変動成分の2乗平均値の平方根（RMS）（-）

したがって、式(8), (9), (10)より、

$$E_{S1rms} = r_{LS} E_{Srms} \quad (11)$$

一方、懸濁成分1の粒子個数と紫外部と近赤外部の吸光度について式(12)の関係が成立する^{17), 18)}。

$$\frac{E_{S1m}}{E_{S1rms}} = \frac{E_{Lm}}{E_{Lrms}} = \nu_1^{1/2} \quad (12)$$

ここで、 E_{S1m} ：成分1の示す紫外部の平均吸光度（-）、 E_{Lm} ：近赤外部の平均吸光度（-） ν_1 ：フローセル中の濁質成分1の平均粒子個数（-）

式(12)に式(11)を代入して E_{S1m} について書き改めると、

$$E_{S1m} = r_{LS} E_{Srms} \frac{E_{Lm}}{E_{Lrms}} \quad (13)$$

式(13)から紫外部に吸収を示す成分の内（成分1, 2, 3）、近赤外に散乱を示す懸濁成分（成分1）の吸光度を算出することが可能となる。

次に成分2の示す吸光度について考える。紫外部の吸光度変動の分散は成分1と2によるものに分けられる。

$$E_{Srms}^2 = E_{S1rms}^2 + E_{S2rms}^2 \quad (14)$$

ここで、 E_{S2rms} ：成分2の示す紫外部の吸光度の変動成分の2乗平均値の平方根（RMS）（-）

成分2の粒子個数は式(12)と同様に式(15)の形で示すことができる。

$$\nu_2^{1/2} = \frac{E_{S2m}}{E_{S2rms}} \quad (15)$$

ここで、 E_{S2m} ：成分2の示す紫外部の平均吸光度（-）、 ν_2 ：フローセル中の濁質成分2の平均粒子個数（-）式(15)に式(11), (14)を代入して整理すると式(16)を得る。

$$\nu_2^{1/2} = \frac{E_{S2m}}{\sqrt{1 - r_{LS}^2} E_{Srms}} \quad (16)$$

吸光度の変動は懸濁性成分によって生じることを考えて、フローセル中の懸濁性成分1, 2の平均個数と紫外部の吸光度の時間平均値とRMSの間に次の関係が成立する¹⁹⁾。

$$\begin{aligned} \frac{E_{S1m} + E_{S2m}}{E_{Srms}} &= \frac{C_1 \nu_1 + C_2 \nu_2}{(C_1^2 \nu_1 + C_2^2 \nu_2)^{1/2}} \\ &= \frac{\nu_1 + K_{12} \nu_2}{(\nu_1 + K_{12}^2 \nu_2)^{1/2}} \end{aligned} \quad (17)$$

ここで、 C_1 , C_2 ：成分1, 2の粒子の光散乱（吸収）面積（cm²）、 K_{12} ：成分1, 2の紫外部波長の散乱（吸収）断面積の比（ $= C_2/C_1$ ）

式(17)に式(12), (16)を代入すると、

$$\frac{E_{S1m} + E_{S2m}}{E_{Srms}} = \frac{\left(\frac{E_{Lm}}{E_{Lrms}}\right)^2 + \frac{K_{12}}{(1 - r_{LS}^2)} \left(\frac{E_{S2m}}{E_{Srms}}\right)^2}{\left\{\left(\frac{E_{Lm}}{E_{Lrms}}\right)^2 + \frac{K_{12}^2}{(1 - r_{LS}^2)} \left(\frac{E_{S2m}}{E_{Srms}}\right)^2\right\}^{1/2}} \quad (18)$$

したがって、懸濁成分1, 2の粒子散乱面積の比を仮定することによって、 E_{S2m} を未知数として計測値を代入した式(18)を解き、成分2の紫外部吸光度を求めることが可能となる。 K_{12} が1の時は式(18)は式(19)のように簡単な形をとる。

$$E_{S2m} = \left(\frac{1}{r_{LS}} - r_{LS}\right) E_{Srms} \frac{E_{Lm}}{E_{Lrms}} \quad (19)$$

相関係数が1の時は成分2の存在がなくなるのは自明である。紫外部の波長が成分1, 2の両方に感度を示すので相関係数が0ということは考えられない。

成分3の溶解性の紫外部吸光度は計測される紫外部吸光度より成分1, 2の吸光度を減じて求めることができる。

$$E_{S3m} = E_{Sm} - E_{S1m} - E_{S2m} \quad (20)$$

ここで、 E_{S3m} ：成分3の示す紫外部の平均吸光度（-）、 E_{Sm} ：紫外部の平均吸光度（-）

このようにして、2つの波長を用いて吸光度を同時計測することによって、それらの示す平均吸光度と変動成分の2乗平均の平方根(RMS)、2波長の吸光成分

の変動成分間の相関係数を求め、式(13)、式(18)または(19)、式(20)を用いて、水中成分を懸濁性と溶解性の3成分にわけて、それぞれの濃度を紫外部の吸光度として推算することが可能となる。ここで、各成分を分ける境界は、絶対的なものでないことに留意して計測結果を読む必要がある。例えば、成分1の粒径が大きいときは、溶解性成分との境界も大きくなるであろう。より正確には2つの波長における懸濁成分の吸光（散乱）特性の違いに対する効果も考察に加味する必要がある。

3. 実験装置と実験および解析方法

3.1 実験装置

Fig. 2に模式的に示すような装置を用いて回分式の凝集実験を行った。装置は攪拌槽、フローセル部、計測器とデータを記録解析するパーソナルコンピュータより構成される。計測器内のキセノンランプから出る紫外部から近赤外部に至る広いスペクトル範囲の光をレフレクターによって集光し、収束させた後、石英ファイバーを通してフローセルを流通する試料水に照射する。透過光は受光用の多芯のファイバーケーブルによって伝送され2系統に分離後それぞれ本体内の透過波長帯域の異なる830nmと255nm干渉フィルターを介して各波長を取り出しフォトダイオードで光電変換し、透過光強度に対応した各々の出力電圧を得る。

フローセルの光路長は10mmに設定した。試料水は脈動がほとんどないバイモルポンプで $200\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ で循環した。攪拌槽の容量は5 lと大きくし、ポンプによるブロックの破壊の影響を相対的に少なくするようにした。

3.2 実験方法

懸濁性成分としてSephadex gel G-15粒子（粒径40～120 μm ）（セファデックス）と紫外部に吸収を示す

Fig. 2 Arrangement of coagulation study with the dual wave length photometric dispersion analyzer (DPDA)

溶解性成分として泥炭地着色水（北海道空知郡北村）を用い、水道水（活性炭処理、0.2 μm M.F. Pass）で種々の濃度に希釈混合した試料の硫酸アルミニウムによる凝集過程の検討を行った。一般には懸濁成分としてカオリンなどの粘土を使うところであるが、粒径が小さすぎて開発段階にある本測定装置では吸光度変動を測定しえなかったため、粗懸濁体でありかつ水中密度が小さい等の理由でセファデックスを選択し測定結果の実験的確認を行うこととした。

注）現在測定装置の改良によって、粘土系懸濁質に対応できる状態になりつつある。

凝集剤（硫酸アルミニウム）またはpH調整用NaOHが添加され、凝集が開始された前後の数分間にわたり、フローセルにおける830nmと255nmと透過光強度の連続的な計測を行い、その平均値、吸光度変動のRMS、2波長間の吸光度変動成分の相関係数の時間変化を算出する。この場合は、数分間にわたる凝集現象の進行を計測する事を目的としているので、データの連続性に重点を置き、サンプリング数を1チャンネル当り16000点とし連続的に計測を行い、得られた透過光強度をAD変換して記録し、全データの測定終了後に解析を行った。サンプリング周波数と時間はセファデックス粒子系が100Hzで2分40秒、セファデックス粒子+泥炭地着色水系が50Hzで5分20秒である。連続計測された透過光強度のデータについて、計算の始点を100点ずつずらしながら、連続した500点のデータを1グループとして、吸光度の平均値、RMS、相関係数を計算した。

このとき交流（変動）成分のピーク間で約3ないし4点のAD変換出力をもつこととなり、今回の解析に対して100Hzのサンプリング周波数は十分の分解能を持つ。初期の出力設定電圧は0.2 μm メンブレンフィルター通過の蒸留水で9.5V程度になるようにアンプの増幅率で調整した。攪拌の回転数は50, 100, 150, 200rpmであり、それぞれのG値は29, 81, 149, 229 sec^{-1} である。

4. 実験結果と考察

Fig. 3は硫酸アルミニウムを蒸留水に添加した際の溶（懸濁）液の各pHにおける紫外部（UV, 255nm）と近赤外部（NIR, 830nm）の散乱（吸光）を示したもので、pH 5～8で紫外部に大きな散乱を示すが、近赤外では散乱（吸光）が見られない。pHが4～5を越えるとアルミニウムの重合（polymerization）が進行し、6付近で重合・不溶化が最大に達し、8～9で再溶解するという過去の知見と^{20)～25)}、紫外部の散乱強度の変化パターンがほぼ一致することより、255nmの透過光

Fig. 3 Extinction of aluminum solution

Fig. 4 Variation of light intensity (DC output) and pH during coagulation process with elapsed time

強度の変化を連続的に計測することによりアルミニウムの重合・不溶化の過程を知ることができる。

Fig. 4 にセファデックス系における凝集剤添加後の透過光強度と pH の変化を示す。セファデックス濃度は $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、アルミニウム濃度は $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ である。回転数 200rpm で攪拌しつつ、予め pH 調整用の NaOH を添加し、グラフ上の 0.5 分の点で硫酸アルミニウムを加える (添加時間約 10 秒)。添加開始約 10 秒ほどで pH が中性に近づき、紫外部 (255nm) の透過率の低下が生じ、アルミニウムが重合・不溶化したことを知る。Fig. 5 は紫外部と近赤外部の吸光度の変動成分の RMS の変化と相互の相関係数の変化を示したものである。

2.2 の解析法により、各懸濁成分の示す紫外部吸光度を分離した結果を、全紫外部吸光度の時間変化と共に Fig. 6 に示す。セファデックス粒子のみの懸濁系でも機器の光源系ノイズのためこの計測器の結果では相関係数が 1 を下回るため、このような単一系における相関係数が 1 となるような一次補正をして計算を行っ

Fig. 5 Variation of root mean square value of fluctuating 255nm and 830nm extinction and their correlation with elapsed time

Fig. 6 Variation of UV-sensitive compounds with elapsed time

た。実線は全成分による紫外部の吸光度、破線は式(13)によって計算されるセファデックス粒子およびそれと凝集しているものの吸光度を示す。凝集剤添加前では懸濁成分はセファデックスのみであるから実線と破線がほぼ一致し、吸光度で約 0.005 に相当する量がセファデックスによるものである。凝集剤添加後試料全体のアルミニウムの加水分解のため吸光度が増加するが、そのほとんどは懸濁質 (セファデックス粒子) と結合せず、不溶性のアルミニウム水酸化物として小さい粒径のまま存在していることが推定される。1~1.5 分で破線の吸光度が若干増加し、不溶性アルミニウム水酸化物の一部がセファデックス粒子と結合したことを示す。このとき、添加されたアルミニウムは加水分解後 1 分程度攪拌が継続された処で十分に不溶化が進行し、セファデックス粒子と結合するに至ると考えられ、スウィープ型の凝集が進行していると考えられる²⁶⁾。粒径によって散乱係数が変化するので、吸光度が不溶化した水酸化アルミニウム濃度を正確に示すわけではないが、約 30% 弱のアルミニウムがセファデックス粒子に付着していると推定される。また、近赤外部の

RMS の増加がみられないことからアルミニウムと結合したセファデックス粒子同士はほとんど集塊していないと考えられる。Fig. 7, 8 は攪拌回転数を変えて同じ薬品注入条件で行った実験結果について、紫外部吸光度発現成分の組成を解析した結果である。攪拌強度が低いほど平衡状態ではより高い割合でセファデックス粒子とアルミニウムが結合していると考えられる。

また、式(19)を用い、粗懸濁体で単独で存在しているアルミニウム量を求め、Fig. 6, 7, 8 中の実線と破線の間の、点線以下で示した。この計算では、散乱断面積比 K_{12} の仮定値によって粗懸濁性と考える寸法の境界は変わるが、相对比较は可能である。今回の実験の範囲内では傾向的な差異は見られなかった。

次に、粗懸濁粒子と着色有機成分の2成分系を想定し、試料水として泥炭地水とセファデックス粒子の混合水を用いた実験について示す。Fig. 9 にセファデックス濃度 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、着色有機成分濃度が紫外部255 nm 吸光度 E255 (1 cm セル) で0.02、添加アルミニウム濃度 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合の紫外部吸光度発現成分の組成の変化を示す。攪拌回転数は100rpm である。硫酸アルミニウム、水酸化ナトリウムはグラフ上の時間0.5分、1分の位置で添加された。有機着色成分は紫外部に大きな吸収を示すため、アルミニウムの添加前は溶解性の紫外部吸光度が高い。同一攪拌条件の Fig. 6 と比較すると破線で示されるセファデックス粒子と付着したアルミニウム量が少なく、点線と破線間で示されるブロック化したアルミニウム量が多いことが知られる。これはアルミニウムが加水分解過程でフミン質と結合して不溶化したことによるものと思われる。点線で示される従来の計算に際して散乱(吸光)断面積比 K_{12} を1とした。アルミニウム水酸化物のみの粒子がみかけ吸光断面積が小さいと想定されるが、その場合も Fig. 6 の点線が破線に接近し、上述の結果を支持す

る。

5. おわりに

凝集過程にある複数の成分を含む試料液の流れに波長の異なる光を同時に照射して、各凝集成分に特有なもしくは支配的な吸収や散乱を生じさせる波長の透過光量を同時計測し、凝集剤を含む複数成分の凝集の進行状態を経時的に解析することを試みた。2波長の吸光度の平均値、変動成分の標準偏差、相関係数より、水中成分を長波長に散乱を示す懸濁性成分、短波長にのみ吸収・散乱を示す懸濁性成分(不溶化水酸化アルミニウム等)、短波長に吸収を示す溶解性成分(水酸化アルミニウムコロイド等)の3成分に分けて、各々の濃度を紫外部の吸光度として推算する方法を提案した。提案された計測理論に基づいて製作された機器を用いて、粗懸濁質(セファデックス粒子)とアルミニウム水酸化物がスウィープ型で凝集する実測例として取り上げ、計測方法の有効性を説明した。

散乱(吸光)断面積比 K_{12} の設定を含めた解析法の展開と測定機器の精度(S/N比の改善等)を上げること

Fig. 8 Variation of UV-sensitive compounds with elapsed time

Fig. 7 Variation of UV-sensitive compounds with elapsed time

Fig. 9 Variation of UV-sensitive compounds with elapsed time

によって、粘土系などの実際の小粒径懸濁質の凝集過程をアルミニウムの重合・不溶化の進行を含めて評価し、凝集の機構を明らかにする研究を進めたい。さらに本論で提案した方法は、計測波長数の増加、広域化や散乱光などの2次光の使用によって、より多様な成分の混合系での凝集過程に拡張応用可能と考える。

謝 辞

最後に本研究を行うに当たり、2波長計測器の試作に多大のご高配をいただいた富士電機総合研究所、特に伊藤晴夫、星川寛、平岡睦久氏のご尽力に厚く感謝いたします。また、有機成分の光学特性についてご教示いただいた当研究室亀井翼助教授に深謝いたします。

(原稿受付 1991年1月16日)

(原稿受理 1991年4月25日)

記 号

C_a, c_a : 成分 a の平均濃度とそのフローセル中の変動量 (—)
 C_b, c_b : 成分 b の平均濃度とそのフローセル中の変動量 (—)
 $C_{ab}, C_{ab}, C_{ba}, C_{ba}$: 成分 a, b のヘテロ凝集体におけるそれぞれの成分 a, b の平均濃度とそのフローセル中の変動量 (—)
 C_1, C_2 : 成分 1, 2 の粒子の光散乱 (吸収) 面積 (cm^2)
 e_L, e_S : 近赤外部, 紫外部の吸光度の変動成分 (—)
 e_{S1}, e_{S2} : 成分 1 と 2 の示す紫外部の吸光度の変動 (—)
 e_{LeS} : 近赤外部, 紫外部の吸光度の変動成分の共分散 (—)
 e_1 : 波長 λ_1 で計測される吸光度の変動成分 (—)
 e_2 : 波長 λ_2 で計測される吸光度の変動成分 (—)
 E_{Lm} : 近赤外部の平均吸光度 (—)
 E_{Sm} : 紫外部の平均吸光度 (—)
 E_{S3m} : 成分 3 の示す紫外部の平均吸光度 (—)
 E_{S2m} : 成分 2 の示す紫外部の平均吸光度 (—)
 E_{S1m} : 成分 1 の示す紫外部の平均吸光度 (—)
 E_{S2rms} : 成分 2 の示す紫外部の吸光度の変動成分の 2 乗平均値の平方根 (RMS) (—)
 E_{S1rms} : 成分 1 の示す紫外部の吸光度の変動成分の 2 乗平均値の平方根 (RMS) (—)
 E_{Lrms}, E_{Srms} : 近赤外部, 紫外部の吸光度の変動成分の 2 乗平均値の平方根 (RMS) (—)
 E_1 : 波長 λ_1 で計測される平均吸光度 (—)
 E_2 : 波長 λ_2 で計測される平均吸光度 (—)
 K_{12} : 成分 1, 2 の紫外部波長の散乱 (吸収) 断面積の比 ($=C_2/C_1$)
 r : 2 つの波長で測定される吸光度の変動成分の相関係数 (—)
 r_{LS} : 2 つの波長で計測される吸光度の変動成分の相関係数 (—)
 v_1 : フローセル中の濁質成分 1 の平均粒子個数 (—)
 v_2 : フローセル中の濁質成分 2 の平均粒子個数 (—)
 上線—は平均を表す。

参 考 文 献

- 1) 日本水道協会 (1982) 水道維持管理指針, 日本水道協会。
- 2) 日本粉体工業技術協会編 (1982) 凝集工学, 日刊工業技術社。
- 3) 土木学会編 (1977) 衛生工学実験指導書, 土木学会。
- 4) A.W.W.A. (1981) Proceedings AWWA Seminar on Coagulation and Filtration; Back to the Basics, American Water Works Association.
- 5) Overbeek J.Th.G. (1977) Recent developments in the understanding of colloid stability, *Journal of Colloid and Interface Science*, 58, 408-422.
- 6) 中村文雄 (1974) 凝集剤注入量の決定方式に関する研究 (III), 水道協会雑誌, 第 482 号, 2-15.
- 7) 宇治貞宏, 松岡譲, 住友恒 (1976) フロックの連続測定法に関する研究, 土木学会第31回年次学術講演会講演集 II, 452-453.
- 8) Sakurai, M. and Hrano, Y. (1978) Kinetic study of coagulation of dispersed micro-cellulose by waiting time method, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 11 (1).
- 9) Lawler, D.F., Izurieta, E. and Kao, Chein-Ping (1983) Change in particle size distributions in batch flocculation, *Journal of American Water Works Association*, 75, 604-612.
- 10) Francois, R.J. (1987) Aging of aluminium hydroxide flocs, *Water Research*, 21, 523-532.
- 11) Dentel, S.K. and Kingery, K.M. (1989) Theoretical principles of streaming current detection, *Water Science and Technology*, 21, 443-453.
- 12) Gregory, J. and Nelson, D.W. (1984) A new optical method for flocculation monitoring, solid-liquid separation (J. Gregory, ed.), pp.172-182, Ellis Horwood, Chichester.
- 13) Brown, G.M., Gregory, J., Jackson, P.J., Nelson, D.W. and Tomlinson, E.J. (1985) An on-line monitor for flocculation control, in instrumentation and control of water and wastewater treatment and transport systems, (R. A. R. Drake, ed), Pergamon, pp.239-245.
- 14) Ditter, W., Eisenlauer, J. and Horn, D. (1982) Laser optical method for dynamic flocculation testing in flowing dispersion, in the effect of polymers on dispersion properties (Th. F. Tadros ed.), pp.323-342, Academic Press.
- 15) Eisenlauer, J. and Horn, D. (1985) Fibre-optic sensor technique for flocculation dose control in flowing suspensions, *Colloids and surface*, 14, 121-134.
- 16) Matsui, Y. and Tambo, N. (1990) Online floc size evaluation by photometric dispersion analyser, *Water Supply*, 8, 71-78.
- 17) Gregory, J. (1985) Turbidity fluctuations in flowing suspensions, *Journal of Colloid Interface Science*, 105, 357-371.
- 18) 松井佳彦, 丹保憲仁 (1990) 凝集制御のためのフロック径のオンライン計測 (I) —解析法の理論的考察—, 水道協会雑誌, 664, 12-19.
- 19) 松井佳彦, 丹保憲仁, 阿部和之, 財津靖史, 大戸時喜雄, 2 波長の吸光度変動を用いた有機着色成分の凝集沈澱除去の評価, 水道協会雑誌投稿中。
- 20) 大蔵武 (1959) 水の凝集処理, 工業用水, 6, 6-19.
- 21) Sullivan Jr, J.H. and Singley, J.E. (1968) Reactions of metal ions in dilute aqueous solution: Hydrolysis of aluminium, *Journal of American Water Works Association*, 60, 1280-1287.

- 22) Hundt, T.R. and O'Melia, C.R. (1988) Aluminium-fulvic acid interactions: mechanism and applications, *Journal of American Water Works Association*, **80**, 176-186.
- 23) Bottero, J.Y., Cases, J.M., Fiessinger, F. and Poirler, J.E. (1980) Studies of hydrolyzed aluminium chloride solutions. 1. Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, **84**, 2933-2939.
- 24) Clark, M.M., David, R. and Wiesner, M.R. (1987) Effect of micromixing on product selectivity in rapid mix, *Proceedings 1987 American Water Works Association Annual Conference*, Kansas City, Mo., 1957-1975.
- 25) Stol, R.J., Van Helden, A.K. and Bryuyn, P.L. (1976) Hydrolysis-precipitation studies of aluminium (III) Solutions, 2. A Kinetic study and model, *Journal of Colloid and Surface Chemistry*, **57**, 115-131.
- 26) Amirtharajah, A. and Mills, K.M. (1982) Rapid-mix design for mechanism of alum coagulation, *Journal of American Water Works Association*, **74**, 210-216.

論 文 要 旨

2 波長の吸光度変動を利用した凝集過程の検出法に関する研究

松井 佳彦* 丹保 憲仁* 阿部 和之* 大戸時喜雄** 財津 靖史**

* 北海道大学工学部衛生工学科 ** 富士電機総合研究所応用装置研究所

〈水質汚濁研究 Vol. 14 No. 8 (1991) pp.539～546〉

凝集機構の解明やモデル化に際して、凝集の進行過程を的確に把握することが肝要である。本稿では、凝集過程にある複数の成分を含む試料液の流れに波長の異なる光を同時に照射して、各凝集成分に特有なもしくは支配的な吸収や散乱を生じさせる波長の透過光量を同時計測し凝集剤を含む複数成分の凝集の進行状態を経時的に解析することを試みた。2 波長の吸光度の平均値、変動成分の標準偏差、相関係数より、水中成分を長波長に散乱を示す懸濁性成分、短波長にのみ吸収・散乱を示す懸濁性成分（不溶化水酸化アルミニウム等）、短波長に吸収を示す溶解性成分（水酸化アルミニウムコロイド等）の3成分に分けて、各々の濃度を紫外部の吸光度として推算する方法を提案した。提案された計測理論に基づいて製作された機器を用いて、粗懸濁質（Sephadex 粒子）がアルミニウム水酸化物により Sweep 型で凝集される過程を実測例として取り上げ、計測方式の有効性を説明した。

安東ダムと安東ダム上流河川水質のシミュレーションモデル

徐 裕徳* 朴 永圭* 岡田 光正** 鈴木 基之***

* 韓国嶺南大学校工科大学環境工学科 ** 広島大学工学部 *** 東京大学生産技術研究所

〈水質汚濁研究 Vol. 14 No. 8 (1991) pp.547～555〉

安東ダムの水質は点のおよび面的汚濁源によって汚染され、富栄養化の現象が利水上で問題視されている。安東ダムの水質保全のために、外部汚染源の削減および内部汚染を抑制する総合的対策を検討する必要がある。そこで、本研究では、安東ダムの富栄養化への対策と制御法を合理的に選定するために、簡単な河川と潮水の物質循環モデルを構築し、点のおよび面的汚濁源の発生負荷量の積算結果と水域の諸元を入力することにより、水質の予測を試みた。

河川モデル式による計算値の水質と測定値の水質はよく再現しているが、湖沼モデル式による水質推定値は再現性があまりよくない。

今後の安東ダムの水質の保全のためには、各排水区域の点的汚染源を処理すると同時に安東ダムへの流入水の窒素とリンを除去するべきものである。