

動燃開発事業団

北海道大学工学部

正員

福原英夫

高桑哲男

丹保憲仁

1. はじめに 本報では、難生物分解性溶存有機物処理の主旨と考えらるる吸着処理をとりあげ、その設計・運用のための基礎としての細孔内拡散律速モデルの適合性を検討し、現象の進行を支配する拡散係数と等温吸着式の定数をバッチ試験によって算出する方法について述べる。

## 2. 細孔内拡散律速モデル<sup>1)</sup>

(1) 粒子内物質収支式——活性炭粒子を球状とみなし、時間 $t$  [sec], 中心からの距離 $r$  [cm] での濃度を $C$  [mg/l], 吸着量を $q$  [mg/kg-a.c.] とすれば, 粒子内の物質収支は式(1)のように書かれる。

$$E_s \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_s \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{E_s \cdot D_i}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \cdots (1)$$

ただし,  $E_s$  = 粒子内空隙率,  $\rho_s$  = 粒子みかけ密度 [g-a.c./cm<sup>3</sup>-a.c.],  $D_i$  = 細孔内拡散係数 [cm<sup>2</sup>/sec]。

(2) 吸着等温式——このモデルでは, 式(1)の $C$ と $q$ は瞬時に可逆的な吸着平衡に達し, その関係は吸着等温式によって表現できると仮定している。たとえば, Langmuir 式を適用すると,  $q = b \cdot K \cdot C / (1 + K \cdot C) \cdots (2)$  となる。ここで,  $b$  = 飽和吸着量 [mg/kg-a.c.],  $K$  = 定数 [l/mg]。

(3) 初期条件と境界条件——バッチ式吸着の場合, 外部溶液の初期濃度を $C_0$  [mg/l], 活性炭添加量を $M$  [kg-a.c./l], 粒子半径を $a$  [cm] とすると, 初期条件は,  $C = 0$  ( $t = 0, 0 \leq r < a$ ),  $C = C_0$  ( $t = 0, r = a$ )  $\cdots (3)$  であり, また境界条件は次式となる。

$$\frac{C_0 - C|_{r=a}}{M} = \frac{3}{a^3} \int_0^a \left( \frac{E_s}{\rho_s} \cdot C + q \right) \cdot r^2 \cdot dr \quad \cdots (4)$$

(4) 無次元化—— $T = D_i \cdot t / a^2 \cdots (5)$ ,  $R = r / a$ ,  $C^* = C / C_0$ ,  $q^* = (\rho_s / E_s) \cdot q / C_0$ ,  $K = K \cdot C_0$ ,  $\beta = (\rho_s / E_s) \cdot b / C_0$  とおいて式(1)~(4)を無次元化すると,

$$\frac{\partial C^*}{\partial T} + \frac{\partial q^*}{\partial T} = \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \cdot \frac{\partial C^*}{\partial R} \right) \cdots (6) \quad q^* = \frac{\beta \cdot K \cdot C^*}{1 + K \cdot C^*} \cdots (7)$$

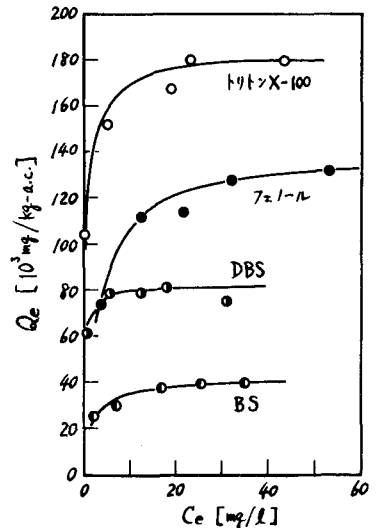
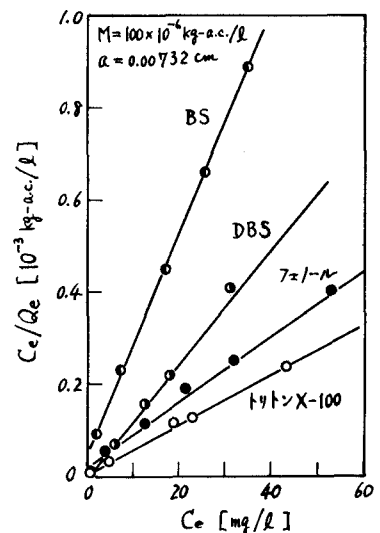
$$C^* = 0 \quad (T = 0, 0 \leq R < 1), \quad C^* = 1 \quad (T = 0, R = 1) \quad \cdots (8)$$

$$1 - C^*|_{R=1} = 3M \cdot (E_s / \rho_s) \cdot \int_0^1 (C^* + q^*) \cdot R^2 \cdot dR \quad \cdots (9)$$

(5) 数値積分——粒子を $R$ 方向に8等分割し, Crank-Nicolson法<sup>2)</sup>で式(6)を差分化する。また式(7)をNewton法で1次化し, 式(9)の積分項にSimpson公式を適用すると, 9元の連立1次方程式となる。これを還元解法<sup>3)</sup>によって1元(すなわち比例式)に減少させて解く。

## 3. 実験

活性炭としてT社製粒状活性炭( $\rho_s = 0.72$  g-a.c./cm<sup>3</sup>-a.c., 細孔内表面積 850 m<sup>2</sup>/g-a.c., 細孔容積 0.88 cm<sup>3</sup>/g-a.c., 平均細孔径 4 Å)を粉碎し, 100~48 mesh の区間で5段階に分級して使用した。吸着質にはトリトンX-100, ドデシルベンゼンスルホン酸(DBS), ベンゼンスルホン酸(BS), フェノールの4種を用いた。実験手順は,

図-1  $Q_e$ - $C_e$  曲線図-2  $C_e/Q_e$ - $C_e$  曲線

所定の初期濃度とした2ℓの溶液に調整ずみの活性炭を添加して吸着反応の始点とし、以後は160 rpmで撹拌しつつ随時試料を採取して外部溶液濃度Cを紫外部吸光度法で定量した。なおpHは7、水温は恒温水槽で(25±1)℃に保った。

#### 4. 結果

(1) Langmuir式の適合性——各吸着質の初期濃度 $C_0$ を変えたときのC- $t$ 曲線から、トリトンX-100では92, DBSでは124, BSでは21, フェノールでは4時間後に平衡に達したとみなしたので、この平衡濃度 $C_e$ と平衡吸着量 $Q_e = (C_0 - C_e)/M$ をプロットすると図-1のようである。これをLangmuirプロットすると図-2となり、この図から本実験の吸着等温線はLangmuir式で十分に表現できることがわかる。最小自乗法によって計算した式(2)の定数 $b$ ,  $K$ を表-1に示す。

表-1  $b$ ,  $K$ ,  $D_i$ の値

| 吸着質       | $b$<br>[ $10^5 \text{ mg/kg-ac}$ ] | $K$<br>[ $\text{l/mg}$ ] | $D_i$<br>[ $10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ] |
|-----------|------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------|
| トリトンX-100 | 1.808                              | 1.961                    | 1.3                                         |
| DBS       | 0.816                              | 4.38                     | 0.40                                        |
| BS        | 0.419                              | 0.477                    | 3.3                                         |
| フェノール     | 1.405                              | 0.300                    | 9.7                                         |

(2) 粒径の影響——粒径を変えて吸着速度に及ぼす効果を調べた例を図-3, 4に示す。式(5)からわかるように、図-3の横軸 $\sqrt{t}/a$ に変換すると粒径の違いによる効果が消去できるはずである。図-5において、5本の曲線はほぼ一致したとみなすことができ、このことから細孔内拡散律速モデルの適合性が裏づけられる。

(3) 細孔内拡散係数 $D_i$ の算出——表-1の $b$ ,  $K$ を用い、前述の数値積分法によって得られた $C^*/|R_r|$ - $T$ 曲線と実験によるC- $t$ 曲線のCと $C^*/|R_r|$ を対応させ、このときの $t$ と $T$ を式(5)に代入して $D_i$ を求める。その結果は表-1に示すとおりである。また図-5には、これらの $D_i$ を用いたときの計算値(実線)と実験値(プロット)を比較した数例を示してある。

なお、数値計算には北海道大学大型計算機センターのFACOM 230-60を使用した。

[参考文献] 1) Weber, W. J., Jr.; Water Resources Research, Vol. 1, No. 3 (1965), 2) Crank, J. and Nicolson, P.; Proc. Cambridge Phil. Soc., xliii (1947), 3) 高桑哲男, 水道協会雑誌, 第422号(1969)。

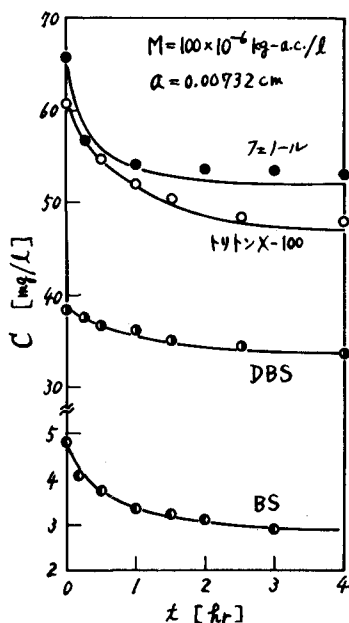


図-5 C- $t$  曲線

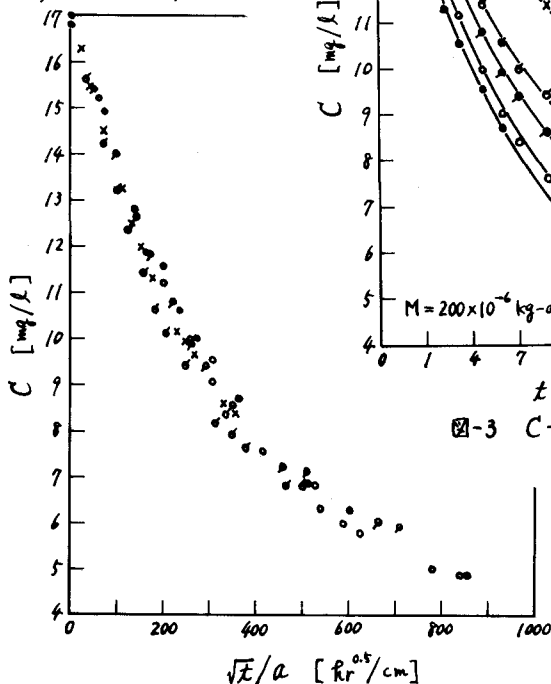


図-4 C- $\sqrt{t}/a$  曲線

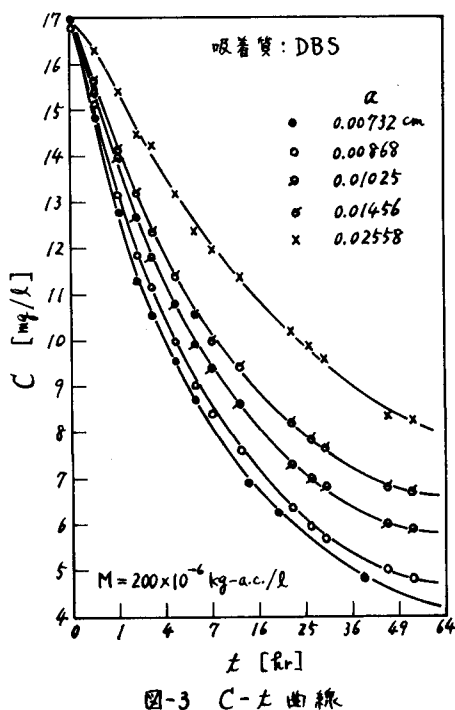


図-3 C- $t$  曲線