

はじめに

活性炭あるいは石炭等を用いて六価クロムを除去する場合、吸着剤の吸着容量は pH に大きく依存する。この場合、pH が 2 以下である酸性状態において極めて良好であるが、pH 2 以下の強酸性下では六価クロムは活性炭によって還元される反応が生じる。つまり、この pH の領域では物理的な吸着作用と化学的な還元反応が同時に進行すると言えよう。酸性の環境における吸着現象は、初期濃度が 100 mg/l 程度の Cr(VI) 程度以下である場合には、Freundlich や Langmuir の双方の吸着等温式によって良好に表現される。そこで、まず吸着現象に係る要因として初期濃度、活性炭の投入量、pH 等を選別して回分式の試験を行い、Langmuir の b 値について検討し、次に六価クロムが除去される速度について検討した。

試験結果および考察

ツルミコール活性炭 (48~100 mesh) を用いた一連の吸着試験の結果について、Langmuir の吸着等温式を基に吸着エネルギーの係数 b の値について検討し、これをまとめて図-1 に示した。

この図から、b の値は、pH 2.5 の場合には最大値を示し、更に初期濃度によっても大きく影響され、初期濃度が高い場合には小さく、低いと大きい値を示す傾向が認められる。また pH が 2.5 以下の強酸性側では b 値は著しく小さく、pH が 2.5 以上では徐々に減少する傾向が示されている。使用する吸着剤の粒径も b 値に影響を与え、たとえば粒径 20~40 mesh のものを用いた場合に比較して、粒径 100~200 mesh の細粒度のものを用いると b 値は数倍大となる傾向が認められた。このことは Langmuir の吸着等温式を b について解けば理解される。

Langmuir の吸着等温式は、理論的には気相吸着における吸着速度と脱離速度とが平衡状態にある場合について求めたもので、b 値は各々の係数の比の意味を持つことになる。反応速度係数の温度効果を示す Arrhenius の活性化エネルギーの理論を用いれば、 $b \propto e^{-\Delta H/RT}$ となり、b は吸着エネルギーの係数を意味する。このことから、活性炭の細孔内部における被吸着物質の拡散を無視しバルク相からの活性炭表面への物質の移動をマクロ的に除去反応と見なし速度係数を求め、初期濃度が及ぼす影響について検討してみた。

pH 2.5 以上では活性炭は六価クロムに対して陰イオン交換剤に類似した特性を示す。この現象を化学反応式で示すと、 $\text{Cr(VI)} + \text{C}^* + \text{H}^+ \xrightarrow{k} \text{C}^* \cdot \text{Cr(VI)}$ となり、 C^* は活性炭を、 $\text{C}^* \cdot \text{Cr(VI)}$ は六価クロムが活性炭に吸着されている形態を示している。この反応には水素イオンが関与しているため、これを H^+ 表わしている。Cr(VI) が $\text{C}^* \cdot \text{H}^+$ の各々の成分の濃度の減少速度と $\text{C}^* \cdot \text{Cr(VI)}$ の増加速度は次々の関係式で示される。
$$-d\text{Cr(VI)}/dt = -d\text{C}^*/dt = -d\text{H}^+/dt = d\text{C}^* \cdot \text{Cr(VI)}/dt$$
 また Cr(VI) の減少速度と反応物質の濃度変化との関係は一般式として次のように示される。
$$-d\text{Cr(VI)}/dt = K[\text{Cr(VI)}]^n[\text{C}^*]^m[\text{H}^+]^p$$
 活性炭による六価クロムの吸着除去は pH が上昇するに従って滴定装置を用いて適当濃度の水素イオンを滴下して pH を常に一定に保てば、指定した pH では $[\text{H}^+]$ がほぼ一定とみなし得る。 C^* の濃度変化は直接には定量不可能であるため、これを速度係数に含めると、
$$-d\text{Cr(VI)}/dt = k[\text{Cr(VI)}]^n, \quad k = K[\text{C}^*]^m[\text{H}^+]^p$$
 となり、バルク相に残存する六価クロムの濃度変化を経時的に定量することによって k と n についてその相関性を検討し得る可能性がある。この結果を図-2 および 3 に示した。

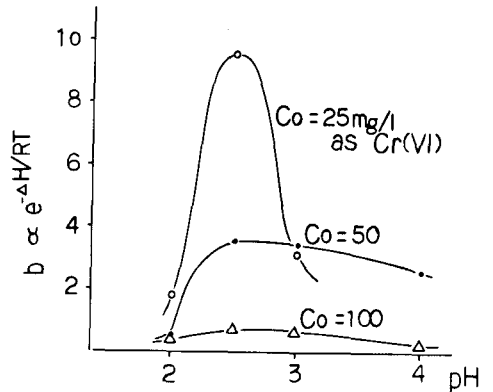


図-1 吸着エネルギー b と pH との関係

初期濃度 C_0 を 10 ~ 50 mg/l の間を3段階にとり、 $-dCr(VI)/dt \equiv -\Delta Cr(VI)/\Delta t$ とし除去速度を求め、対応する残存六価クロムの濃度との関係の一例を図-2に示した。この図から各初期濃度に対応した n の値が算出され、これを用いて係数 K が計算される。この場合の活性炭の投入量は 1 gm/l ぞ、水温は約 20℃ である。図-2 から $-dCr(VI)/dt \propto [Cr(VI)]^n$ であることが分る。これを積分してその関係式に六価クロムの経時濃度変化をプロットすれば、その直線の勾配から n が算出される。活性炭の投入量も様々に変えた場合についても同様に試験し、その各々の場合における n の値を $\log \Delta Cr(VI)/\Delta t - \log Cr(VI)$ のグラフから算出し、前述と同じく速度係数を求めた。初期濃度と投入量について様々な初期条件を与えた場合の K と n との関係を整理解すると、図-3の結果が得られた。

この結果から、反応速度係数 K は $K = 70.2 \times 10^{2n}$ なる式で表され、従って六価クロムの除去速度は

$$-dCr(VI)/dt = 70.2 \times 10^{2n} [Cr(VI)]^n$$

となる。 n は六価クロムの初期濃度の関数で表され、例えば活性炭の投入量 $C^* = 1 \text{ gm/l}$ の場合には $n_0 = 1.65 + 0.030 C_0$ である。このことから、六価クロムの除去あるいは活性炭による吸着量の増加速度は初期濃度に依存していることが分る。

図-4は除去速度係数 K と活性炭の投入量 C^* との関係を示した。すなわち、 $K = K' [C^*]^m \cdot [H^+]^p$ の関係から $K = K' [C^*]^m$ 、 $K' = K [H^+]^p$ の関係を仮定して K' と m との相関性をみると、 $K' = 45.1 \cdot m^{-6.3}$ となった。六価クロムの除去速度係数に活性炭の物理的性状を加えた場合には

$$-dCr(VI)/dt = 45.1 \cdot m^{-6.3} [Cr(VI)]^n \cdot [C^*]^m$$

となる。

むすび

以上に述べたように、Langmuir 吸着等温式の吸着エネルギーの係数は、被吸着物質の初期濃度と使用する吸着剤の物理的ならびに化学的性質の影響を受けると考えられる。

最後に本試験研究に協力をしていただいた日本大学理工学部土木工学科学生、梶 茂美、鹿島 敏夫、久保田 弘道の諸君に感謝します。

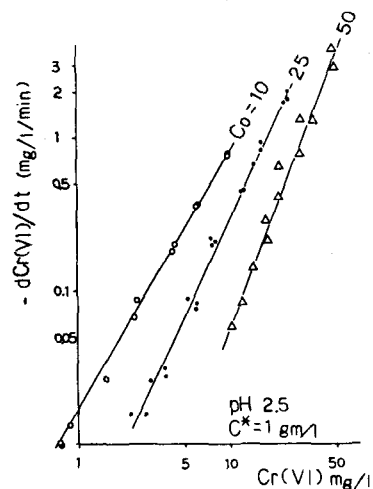


図-2 除去速度と初期濃度

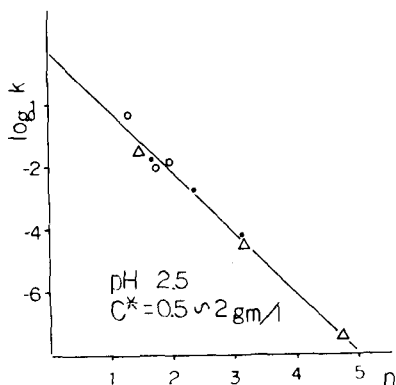


図-3 K と n の関係

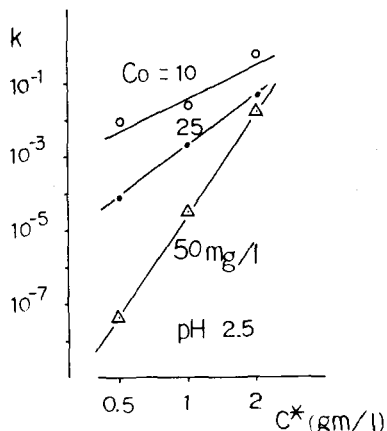


図-4 速度係数と投入量の関係