

II-409 活性炭吸着における濃度と拡散係数について

国立公衆衛生院 正員 伊藤雅喜 真柄泰基

1. はじめに

現在、水道で問題となっている有機物は、異臭味原因物質等の微量溶解性有機物とフミン質に代表される生物難分解性有機物に分けられよう。通常、生物難分解性有機物は mg/l のオーダーで水中に存在し、微量有機物は $\mu\text{g/l}$ 以下の濃度レベルである。生物難分解性成分の単成分としての取り扱いの可能性についてはすでに報告してある¹⁾。一方、微量成分の吸着性についてはまだ不明な部分が多く、昨年度の報告では数百 $\mu\text{g/l}$ の実験結果を表すために表面拡散係数を数十～数百(mg/l)での実験で得られたものより、2オーダー小さい値を用いる必要があった²⁾。本研究では微量有機物の低濃度領域での吸着を予測するために吸着等温線、拡散係数と濃度の関係について検討した。

2. 実験方法と解析

活性炭はFiltrisorb-400を粉砕し、粒径を $0.149\sim 0.177\text{mm}$ に揃えたものを用いた。吸着質はフェノールを用い、初期濃度 $0.5\sim 500(\text{mg/l})$ の範囲で実験を行なった。

実験はすべて回分式で行なった。吸着平衡実験は各初期濃度に対し活性炭添加量を10種類ほど用意し、恒温振盪培養器で振盪した。振盪時間は52時間とした。吸着速度実験は各初期濃度に対し2段階の活性炭添加量を用意し、所定の時間振盪後、メンブレンフィルターで活性炭を濾別し濃度を測定した。実験はすべて 20°C の恒温で行なった。

吸着等温線はLangmuir型、Freundlich型で整理し、広い濃度レベルでの適用性について検討した。吸着速度実験の結果は、湯浅・丹保の液境膜・表面拡散モデル、または液境膜・細孔拡散モデル³⁾を用いて計算を行ない、境膜物質移動係数、表面拡散係数、細孔拡散係数を求め濃度、吸着量との関係について検討した。

3. 吸着等温線

各初期濃度別に求まる吸着等温線はLangmuir型、Freundlich型のどちらで表わしても大きな差はなかった。

しかしLangmuir型吸着等温線は各初期濃度別に得られた飽和吸着量、Langmuir定数が大きく変化し、広い濃度範囲での適用はできない。一方、Freundlich型吸着等温線は各初期濃度別に得られた係数がほぼ一定であったため、全領域におけるデータをプロットしたものが図-1である。 $0.003\sim 500(\text{mg/l})$ の範囲のデータをよく表わしており初期濃度の違いによる吸着量の

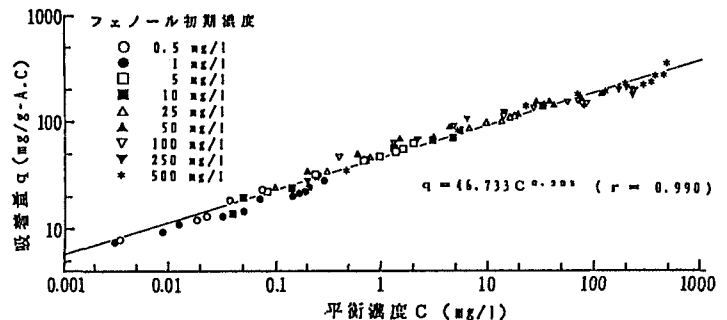


図-1 フェノール・フロイントリッヒプロット

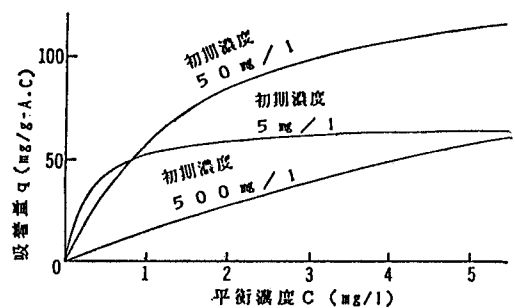


図-2 低濃度における吸着等温線の違い

差もない。Langmuir式が吸着に關与する活性炭表面の均一性を仮定しているのに対し、Freundlich式は吸着エネルギーの分布を仮定しているため、この結果のように幅広い濃度範囲ではFreundlich型がよく適応するものと考えられる。図-2には初期濃度の異なる実験で得られたLangmuir型吸着等温線の低濃度の部分を示したものである。高い初期濃度で得られた吸着等温線ほど低濃度側で吸着量を小さく与える。従って、Langmuir型吸着等温線は実験を行なった濃度範囲によって、得られた等温線の使用できる

範囲が限定されることになる。また低濃度での吸着量を予測するためにはFreundlich型吸着等温線の方が、より確からしい値を与えるものと考えられる。

4. 拡散係数

活性炭への吸着過程を活性炭粒子外部の境膜での物質移動と粒内の拡散過程とし、粒内拡散過程を細孔表面の吸着量勾配による表面拡散、または細孔内の濃度勾配による細孔拡散とした。各モデルで吸着速度を計算した結果の一例を図-3に示す。吸着後半で若干の違いを生ずるが、ほとんど差はなかった。先に得られたFreundlich型吸着等温線と吸着速度実験の結果より得られた、境膜物質移動係数、表面拡散係数、細孔拡散係数と初期濃度の関係を、それぞれ図-4、5、6に示す。境膜物質移動係数は攪拌強度の指標となるもので外部溶液の濃度に無関係であり、どちらのモデルを用いても同程度の値が得られた。表面拡散係数は初期濃度の違いによって大きく変化し、初期濃度が低いほど小さくなる。一方、細孔拡散係数は初期濃度の違いによる変化の傾向は認められなかった。これは表面拡散が吸着質が細孔表面上に吸着した状態での移動を考えているため、各濃度（吸着量）に対応する吸着エネルギーの違いが表面拡散係数にきくためであり、細孔拡散は細孔内の液相での拡散を考えるため、濃度（吸着量）に依存しないものと考えられる。

各初期濃度別に得られたLangmuir型吸着等温線を用いて表面拡散係数を求めたところ、Freundlich型吸着等温線を用いた場合とほとんど同じ値となり、吸着等温線の形が拡散係数の算出に与える影響はなかった。

5. まとめ

初期濃度の大きく異なる吸着実験を行ない吸着等温線、拡散係数と濃度の関係を調べ、低濃度領域での吸着を考える場合の問題を明らかにした。

Langmuir型吸着等温線を用いる場合には、適用する濃度範囲を限定しておく必要がある。一般的には低濃度領域での吸着量の推定にはFreundlich型吸着等温線の方がよいであろう。

拡散過程を表す境膜物質移動係数、細孔拡散係数は濃度（吸着量）に依存しないが、表面拡散係数は濃度が低い（吸着量が少ない）ほど小さくなる。表面拡散モデルを用いる場合、吸着を行なう濃度によって用いる拡散係数を変えなければ適切な装置を設計することができない。

参考文献

- 1) 丹保・亀井・伊藤、土木学会 第40回年講
- 2) 伊藤・丹保・小西、土木学会 第42回年講
- 3) 湯浅・丹保、水協誌 第520号

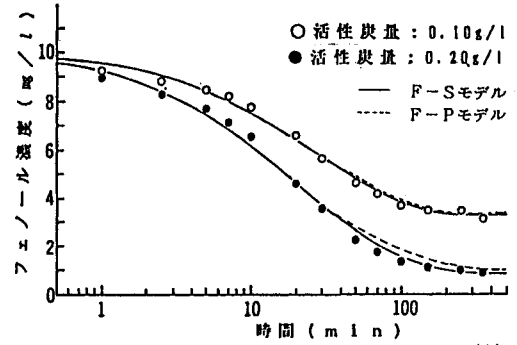


図-3 フェノール吸着速度（初期濃度 10 mg/l）

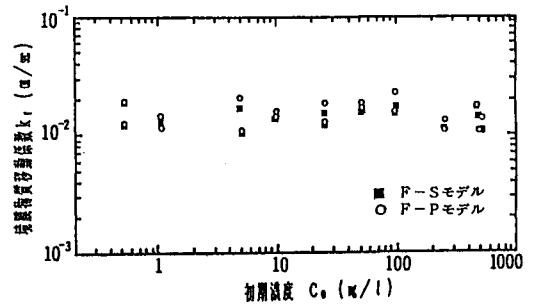


図-4 初期濃度と境膜物質移動係数の関係

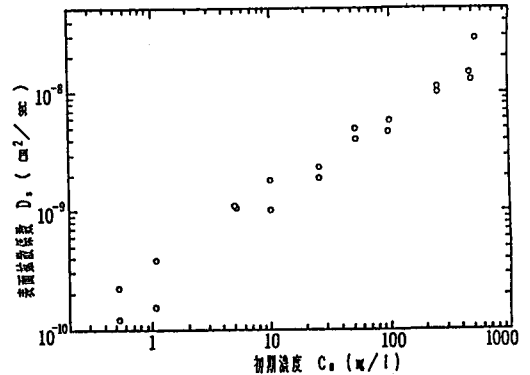


図-5 初期濃度と表面拡散係数の関係

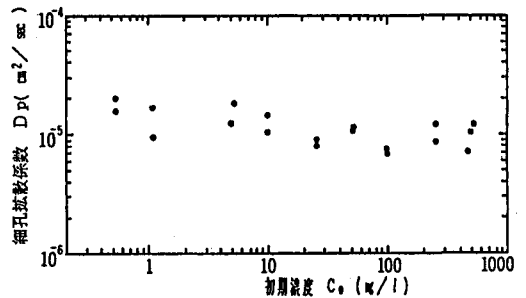


図-6 初期濃度と細孔拡散係数の関係