

II-187 高速ミニカラム法による固定層吸着過程の評価

北海道大学工学部 学生員 川瀬悦郎 正会員 松井佳彦
正会員 丹保憲仁 亀井翼 谷口和彦

1. はじめに

浄水処理における吸着処理では多種多様な成分を対象とするため、それらの間の競合吸着関係を必ず扱う必要がある。このような多成分系の吸着過程について吸着平衡、速度に関する基礎データを基にした多成分吸着現象の解析が難しい状況にある。そのため設計に際しては時間と費用が大きくかさむパイロットプラント実験に大きく頼って数値を求めている。本研究は、HPLC用の機器を固定層吸着実験用に用いて微細粒径の粉末活性炭を充填した微小カラムを用い、吸着過程の相似則に基づく実吸着過程の迅速評価法に付いて検討する。

2. 実験装置

HPLC用の高圧定流量ポンプを用い、微細粒径の活性炭を充填した従来のHPLCカラムよりも小さいステンレス製のミニカラム(内径2.00mm、長さ9.80mm)(図-1)に、20℃の恒温試料水を一定流量で流す。カラムから流出した試料水はUV検出器を通り、連続的に紫外部の吸光度(波長260nm、E260)が測定される。UV検出器を通過した試料を分取採水しTOCを測定する。ミニカラムは活性炭を乾式充填法に必要な充填密度になるように軽くたたきながら充填し、カラムのままで精製水中で活性炭内の空気を減圧脱気し一昼夜放置後使用する。ミニカラムとの相似性の検討を行う実験装置(ラージカラム実験装置)はガラス製圧入式カラム(内径1.0cm、長さ30.0cm)を用いた。活性炭はCALGON社のF400をミニカラム用としては篩径22~26 μ mに、ラージカラム用活性炭は300~355 μ mに粉碎、分級したものを使用した。フミン質を多く含む空知郡北村の泥炭地水を硫酸アルミで凝集処理をしたものと未処理のものの2種類の試料水を用いた。

3. 吸着プロセスの相似律

実際の活性炭吸着固定層をスケールダウンしたミニカラムで吸着性の評価を行う場合、各吸着段階に付いてその相似率が保持される必要がある。吸着速度として押し出し流れで表面拡散律速を仮定した固定層吸着プロセスを記述する動力学モデルより式(1)の無次元数が得られる。

$$N_i = \frac{uR^2}{LD_{s,i}} \frac{C_{o,i}}{\rho_b Q_{o,i}} \quad (1)$$

ここで、 u :通水速度(空筒速度)(cm/sec)、 R :活性炭粒子半径(cm)、 L :活性炭層厚さ(cm)、 ρ_b :活性炭充填密度(g-A.C./cm³-bed)、 $D_{s,i}$:成分 i の表面拡散係数、 $C_{o,i}$:成分 i の流入濃度(mmol/cm³)、 $Q_{o,i}$:流入濃度に平衡な吸着量(mmol/g-A.C.)

単成分の吸着等温式としてFreundlich式、多成分溶液における競合吸着関係に付いてIAS理論を適用し、各成分に付いてのFreundlichの冪係数 n_i が同一($n_1=n_2=\dots=n_N$)と仮定すると式(2)が得られる。したがって、成分比が同一の時式(2)中の $C_{o,i}/Q_{o,i}$ は流入濃度 E_r のみの関数となる。

$$\frac{C_{o,i}}{Q_{o,i}} = K_i^{-n} \left(\sum_{j=1}^N K_j^{-n} B_j \gamma_j \right)^{\frac{n-1}{n}} E_r^{-\frac{n-1}{n}} \quad (2)$$

ここで、 n :Freundlich吸着等温式の冪係数(-)、 K_i :成分 i のFreundlich吸着等温式の係数(mmol^{1-1/n}/g^{1/n})、 γ_i :流入濃度の成分 i の紫外部吸光度のみ成分

比(-)、 B_i :成分 i のモル濃度と紫外部吸光度の換算係数(mol/l)、 E_r :流入濃度(紫外部吸光度)

4. 活性炭粒径が異なる場合の固定層吸着過程の相似性

相似律式(1)に基づいて操作条件が実プラントに一致するよう、表-1に示すように実験条件を決定した。レイノルズ数もほぼ一致するので液境膜の物質移動に付いての相似則もほぼ満足する。また、充填層の理論段数も同様に問題となるほどの差はない。式(1)より実験時間は粒径の2乗に比例して短縮される。表-1に実プラントの1年に相当する理論上の実験時間を書き加えた。ここに示したミニカラム法を用いることによって

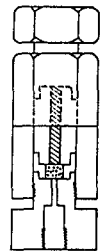


図-1 ミニカラム

表-1 実験条件

	ミニカラム	ラージカラム	実装置
活性炭粒径(cm)	22~26 $\times 10^{-4}$	300~355 $\times 10^{-4}$	0.1
流量(ml/min)	6.75	18.5	—
かさ密度(g/cm ³)	0.474	0.478	—
カラム径(cm)	0.20	1.00	—
層厚(cm)	0.98	20.0	200
空筒速度(cm/sec)	3.58	0.393	0.418
S. V. (l/sec)	3.65	0.0196	0.00209
層厚/粒径(-)	410	613	2000
レイノルズ数	0.86	1.28	4.17
時間スケール	5(hr)	39(day)	1(year)

実験時間を非常に短縮できることが分かる。また、この程度の時間であれば試料も2g程度と少量ですみ、固定層吸着における凝集などの前処理の効果も固定層で簡単に実験可能である。

実験結果を図-2, 3に示す。ここで、図の横軸は活性炭単位重量当りの通過流量で表した。TOCでみた場合、測定結果に若干の差があるが、ミニカラムとラージカラムの破過曲線は似た形状である。260nmの紫外外部吸光度(E260)の結果では、ミニカラム、ラージカラムの破過曲線はほぼ一致している。但し、ラージカラムでの破過曲線が破過後期に若干下側にある。この理由として以下の2つが考えられた。①活性炭の篩分け分級にともなう吸着容量の違い、②ラージカラムの有機成分の生物分解の為(ミニカラムでは通水速度が早く実験時間も短いので生物分解の影響はない)。原因①の場合、式(1)中の Q_0 が異なると考え、各成分に付いて小粒径活性炭の大粒径活性炭に対する平衡吸着量の減少率を各成分について一律に0.821として実験すると図-3の点線となり良く一致する。

5. 流入濃度が異なる場合の固定層吸着過程の相似性と吸着等温式

試料水の成分比が一定で濃度のみが異なる場合、式(1)に式(2)を代入して相似率を作る。ここでは、ろ層深さ、活性炭粒径を一定の条件下で、Freundlichの係数 n が未知なので、通水速度を変えて濃度の異なる試料に付いて実験を数回行い破過曲線が一致する条件があるかどうかを調べる。試料は1/1、1/2、1/5に希釈した凝集処理水、未凝集水を用いた。

凝集処理水の結果を図-4に示す。図より両試料水に付いて良く一致する条件が存在し、このときの探索実験の適合条件より、Freundlichの係数 n を求めると、凝集処理水に付いては $n=3$ 、未凝集水に付いては $n=5$ と求められた(図-5)。一方高速ミニカラムで凝集処理水の長時間の破過曲線を計測しその結果を積分して平衡吸着量を一点求め、吸着等温線を描くと図-6となる。この方法は多成分溶液の破過曲線が相似形であることを利用して固定層の吸着等温線を得る方法としても有用と考える。

5. まとめ

HPLC用の高圧定流量ポンプ、UV検出器などを転用し微細粒径の活性炭を充填した固定層で、少量の試料で破過曲線が極短時間で得られることを確認した。その際、吸着の動力学式と吸着平衡式から誘導される無次元数を一致させること

によって大規模の装置と相似な破過曲線を得ることができる。若干の違いは活性炭の分級操作に伴う吸着容量の差、または生物分解によるものと思われる。また、成分比が一定で濃度の異なる試料の破過曲線間の相似条件より簡便に固定層の吸着等温線を求める方法を提案した。

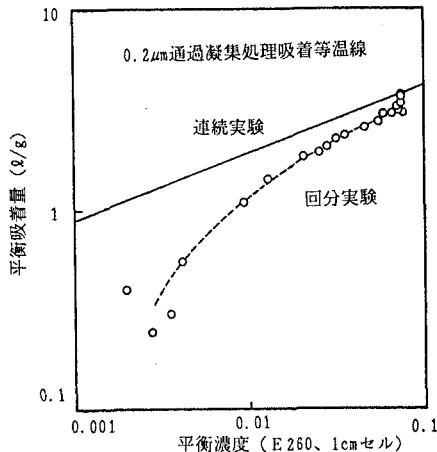


図-6 吸着等温線

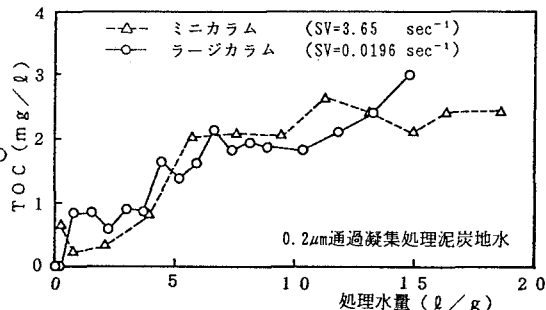


図-2 破過曲線の比較

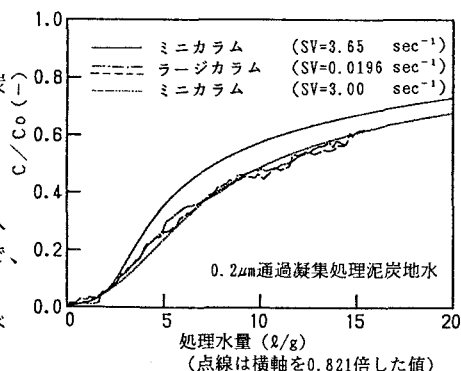


図-3 破過曲線の比較

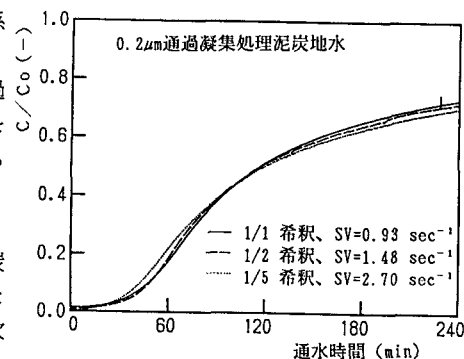


図-4 原水濃度の異なる試料間の破過曲線の比較

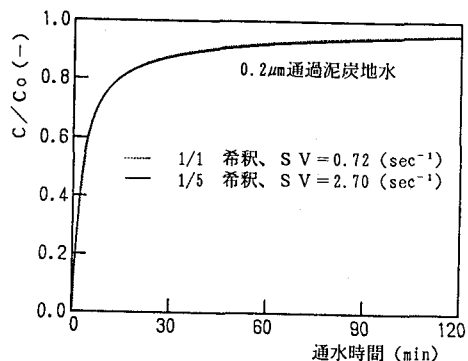


図-5 原水濃度の異なる試料間の破過曲線の比較