

II-188 バックグラウンドとしてのフミン質存在下における微量成分の固定層吸着過程の簡易計算法

北海道大学工学部 学生員 重田猛 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

水源水質の低下に伴い新たに導入が図られつつある高度浄水処理プロセスの中で、固定層活性炭吸着処理はT H M前駆物質、臭気物質、界面活性剤や微量の有害成分の除去を主目的としている。浄水処理における吸着処理の特徴の一つは被吸着成分の内、量的主体をなすフミン質と微量の有害成分間の競合吸着関係を扱わなければならないことにある。本研究は吸着のバックグラウンド成分としてのフミン質存在下における微量成分の固定層吸着破過過程の簡易計算法について提案する。

2. 吸着等温線

フミン質が吸着量の大多数を占め、他の微量有害成分の吸着より影響をほとんど受けないと仮定すると、フミン質によって影響を受ける微量成分の吸着等温線は式(1)で表される。ここで、フミン質を構成する各成分の単成分吸着等温線はフロイントリッヒ式(各構成成分の冪係数 n_i は同一を仮定)で表され、吸着競合関係はI A S理論で表現した。

$$q_P = \left(\frac{n_P K_P}{n_F} \right)^{\frac{n_P}{N}} \left(\sum_{j=1}^N q_j \right)^{1-\frac{n_P}{N}} E_T^{\frac{1-n_P}{N}} C_P = \left(\frac{n_P K_P}{n_F} \right)^{\frac{n_P}{N}} \left(\sum_{j=1}^N K_j^{\frac{n_P}{N}} \beta_j \tau_j \right)^{1-\frac{n_P}{N}} E_T^{\frac{1-n_P}{N}} C_P \quad (1)$$

ここで、 q_P :着目している微量成分のモル吸着量(mol/g)、 n_P :微量成分のフロイントリッヒ吸着等温式の冪係数(-)、 K_P :微量成分のフロイントリッヒ吸着等温式の係数($\text{mmol}^{1-1/n_P} \text{cm}^3/n_P/\text{g}$)、 C_P :微量成分のモル濃度(mol/l)、 q_j :フミン質のj成分の吸着量(mol/g)、 n_F :フミン質のフロイントリッヒ吸着等温式の冪係数(-)、 K_i :フミン質の成分iのフロイントリッヒ吸着等温式の係数($\text{mmol}^{1-1/n_i} \text{cm}^3/n_i/\text{g}$)、 τ_i :フミン質の成分iの紫外外部吸光度でみた成分比(-)、 β_i :フミン質の成分iのモル濃度と紫外外部吸光度の換算係数(mol/l)、 E_T :紫外外部吸光度でみたフミン質濃度(-)、 N :フミン質の構成成分数(-)

式(2)より微量成分の吸着量はバックグラウンドとなるフミン質濃度の $(1-n_P)/n_F$ 乗と微量成分濃度自体に比例することが分かる。

一般の有害微量成分はフミン質より分子量が小さく、活性炭のより小さい細孔まで吸着の為に利用可能と推定される。そこで、有害成分の吸着可能な表面積の内フミン質と競合しない部分の細孔部分の比率を ϕ とすると、式(1)の吸着等温線は式(2)のように修正される。

$$q_P = \frac{n_P K_P}{n_F} \sum_{j=1}^N K_j^{\frac{n_P}{N}} \beta_j \tau_j^{\frac{n_P}{N}} E_T^{\frac{1-n_P}{N}} C_P + \phi K_P C_P \quad (2)$$

ここで、 ϕ :着目する有害成分の吸着可能な表面積の内フミン質と競合しない部分の比率(-)

フミン質の成分比が一定の時に式(2)は式(3)のように係数をまとめて表現される。

$$q_P = K_{CG} E_T^{\frac{1-n_P}{N}} C_P + \phi K_P C_P \quad (3)$$

ここで、 G_T :吸光度を吸着質の濃度単位としたときのフミ

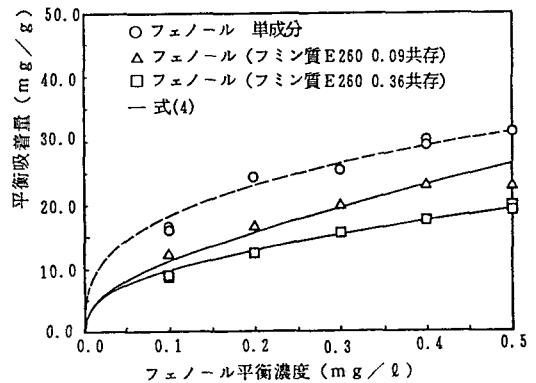


図-1 フェノールの吸着等温線

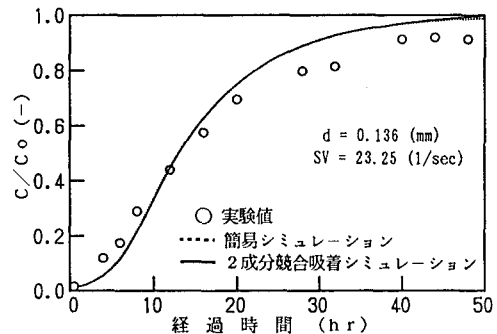


図-2 フェノールの破過曲線

流入 F_i : Q 0.2mg/l $D_{sp}=2.0 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{sec}$
フミン質 E260=0.35 $D_{sf}=1.5 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$

ン質の吸着量(Q/g)、 K_{cg} 、 K_{cc} :

係数

図-1は微量成分としてフェノール、バックグラウンドフミン質として泥炭地水の凝集処理水を用いたときの、固定層吸着法(成分比を一定にする為)で得られた吸着等温線を示す。破線はフェノール単成分の吸着等温線であり、実線が ϕ 、 K_c を変数としたときの式(3)のカーブフィッティング結果で、フミン質との吸着競合関係を良く表現している。このとき ϕ は0.525となった。フェノールの分子量は94、泥炭地水の凝集処理水の見かけ分子量は600で推定分子径は各々4.5Å、8.3Åとなり、活性炭F400の細孔径分布の測定結果に照合すると、 ϕ として0.5程度の値はほぼ妥当なものと考えられる。

3. 固定層吸着過程

図-2の実線は、フミン質を仮に単成分と仮定し微量成分のみの細孔利用比 ϕ を導入したIAS理論を使った2成分競合吸着等温式である式(4)、(5)、(6)を使って計算した、フミン質の存在下における固定層吸着過程のフェノールの競合吸着破過曲線である。ここでは簡単の為、凝集処理後のフミン質を単成分として扱っている。

$$c_P = \frac{q_P}{q_P + q_F} \left(\frac{n_F q_F' + n_F q_F}{n_F K_F} \right)^{n_F} \quad (4) \quad c_F = \frac{q_F}{q_P + q_F} \left(\frac{n_F q_F' + n_F q_F}{n_F K_F} \right)^{n_F} \quad (5) \quad q_P = q_P' + \phi K_F c_P^{n_F} \quad (6)$$

ここで、 c_F :フミン質濃度(mol/l)、 q_F :フミン質吸着量(mol/g)、 q_P' :フミン質と競合する部分のフェノール吸着量(mol/g)

固定層の吸着動力学モデルとして液境膜-表面拡散モデルを使った。表面拡散係数は実験データ(フェノールとフミン質の破過曲線)に合うように設定した(フェノール $D_s=2.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、フミン質 $D_s=1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$)が過去に得られた値に近い値となった。図-3、4はこのときの吸着帯の変化と、フミン質の活性炭表面濃度の変化を示したものである。両図を比較すると、フミン質の吸着速度が遅いためフェノールの吸着帯はほとんど常に活性炭の外表面がフミン質に付いて吸着平衡に達している領域を遅れて通過することが分かる。活性炭粒内の物質移動を表面拡散モデルで表現すると、内部の吸着量は外表面の吸着量の拡散移動によって起こることになり、最大の内部吸着量は外表面の吸着量に等しい。図-3、4よりフェノールの吸着における活性炭外表面吸着量はフミン質が平衡吸着に達した状況下で生じると仮定できるので、吸着等温線における式(3)におけるフミン質濃度 E_T を流入濃度 E_{T0} で近似して粒内拡散を計算することが可能と考えられる。このとき式(3)は単成分の吸着等温線と同一の扱いができて簡単に固定層の破過曲線を計算することができる。図-2の点線はこの近似解法を用いた結果で実験値と厳密解とも良く一致しこの簡易計算法の妥当性がうかがわれる。

4. まとめ

吸着速度の遅いバックグラウンド成分の存在下における微量成分の吸着等温線を仮想単成分系とし固定層吸着過程を扱うことを提案した。この方法によって簡単化された固定層吸着プロセスの動力学式は現象を記述するのに十分な精度を持つ。今回の実験、計算条件は表-1の様に実際の固定層吸着装置と吸着の動力学的に相似な関係にあり実装置の解析に適用可能と考える。

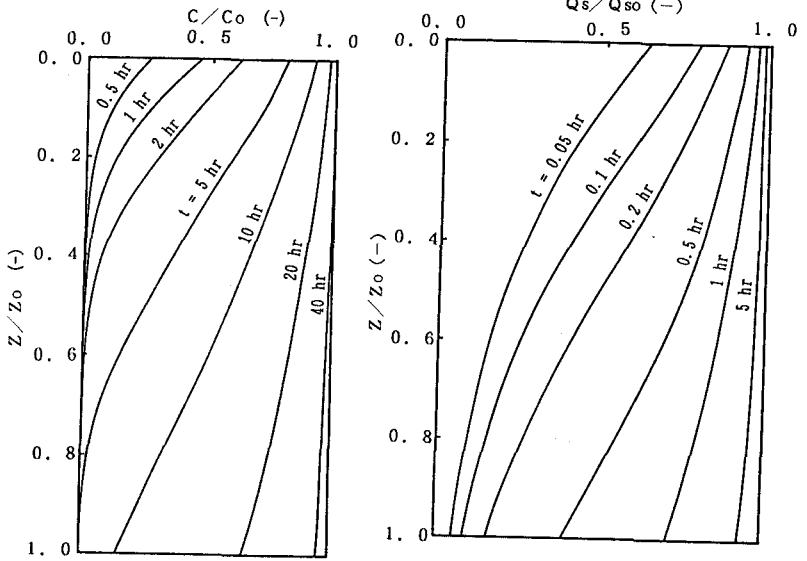


図-3 フェノールの吸着帯の経時変化(濃度分布)

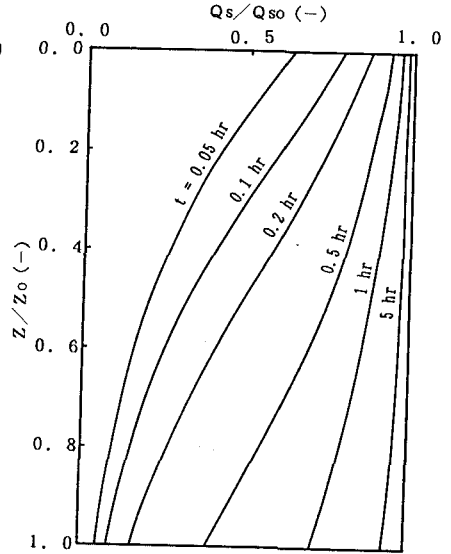


図-4 フミン質の吸着帯の経時変化(活性炭粒子表面の吸着量)

表-1

	カラム実験	実装置
SV (hr ⁻¹)	1395	6~25
活性炭粒径(mm)	0.136	1~2