

II-410

フミン質共存下における微量有害成分の活性炭吸着特性

北海道大学工学部 正会員 松井佳彦 亀井翼 丹保憲仁
住宅都市整備公団 正会員 重田 猛

1. はじめに

浄水過程における吸着処理では、被吸着成分の中でフミン質が量的に大きな存在割合を示すことから、フミン質の共存下で微量有害成分の平衡吸着関係や吸着速度がどのように変化するかが実質的な議論の対象となる。本研究では、新しい活性炭とフミン質と吸着平衡に達した活性炭（プレロード活性炭）を用いて、フミン質の微量成分の吸着に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

フミン質を含む試料水として泥炭地水を凝集処理したものを用いた。微量有害成分として農業のシマジンとダイアジノンおよび低沸点有機塩素化合物のテトラクロロエチレンと四塩化炭素を選定し、純水と凝集処理泥炭地水に溶解し実験に用いた。シマジンとダイアジノンの濃度は逆相分配クロマトグラフィーによって、テトラクロロエチレンと四塩化炭素はガスクロマトグラフィーによって測定した。活性炭はF400を篩径22~26 μm に分級した新しい活性炭と、その活性炭をカラムに充填し凝集処理泥炭地水を通水してフミン質で吸着平衡に達したプレロード活性炭を用いた。

吸着実験は吸着等温線を求めるための回分式実験と連続式のカラム実験を行った。プレロード活性炭を用いる場合は、通水した泥炭地凝集処理水と同一試料に有害成分を溶解したものを用いた。連続式のカラム実験は、固定層吸着過程に関する相似率によって実装置をスケールダウンしたマイクロカラム法で行った。

3. 実験結果と解析

(1) 破過曲線： 図-1に凝集処理泥炭地水と凝集処理泥炭地水中にシマジンが共存する場合の破過曲線を示す。図-2はシマジンが単成分として存在している場合と凝集処理泥炭地水に存在する場合の破過曲線である。シマジンの破過はフミン質が存在することによって早まるが、フミン質の破過曲線はシマジンの存在によって影響を受けない。したがって、シマジンとフミン質の競合吸着においては、シマジンの吸着に対するフミン質による一方向的な影響のみを考えれば良いと考えられる。

(2) 吸着等温線： 図-3に新しい活性炭とプレロード活性炭に対するシマジンの平衡濃度と平衡吸着量の関係を示す。プレロード活性炭を作成した際の通水した試料水中のフミン質濃度が高いほどシマジンの平衡吸着量が減少している。また、フロイントリッヒ式の指数は、新活性炭とプレロード活性炭についてあまり変化していないようである。そこで、フミン質が吸着することによって単純に有害成分が吸着可能な部分が減少すると仮定する。さらにフミン質の連続式操作の吸着等温線においてフロイントリッヒ式の指数を3とすると、その減少率はフミン質濃度の1/3乗の関数

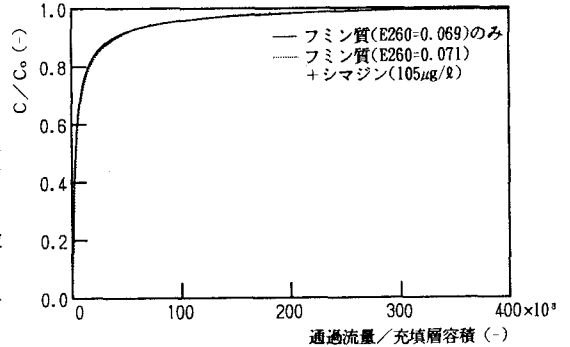


図-1 フミン質の破過曲線

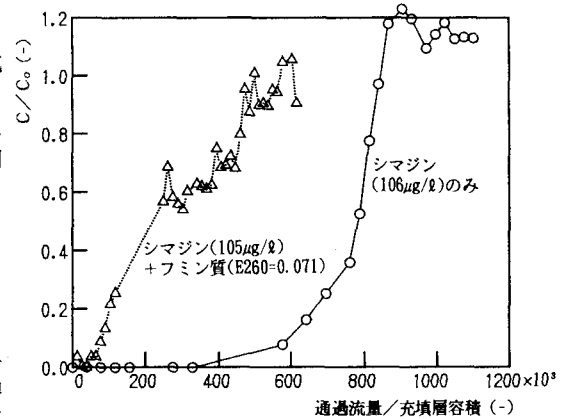


図-2 シマジンの破過曲線

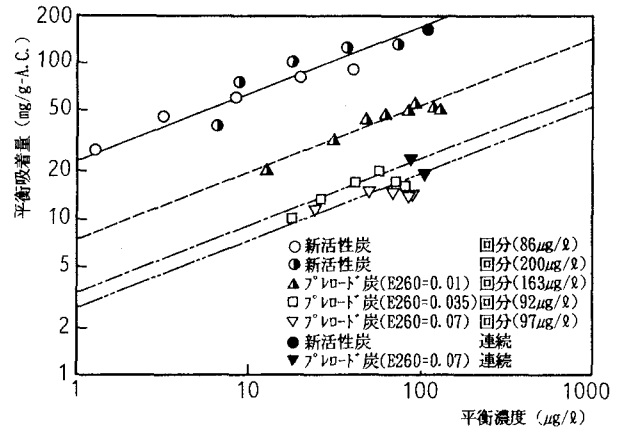


図-3 シマジンの吸着等温線

とすることができる。したがって、プレロード活性炭の吸着等温式は式(1)のように表現される。

$$q_A = K_{AH} C_A^{1/N} = \text{func}(C_H^{1/3}) \times K_A C_A^{1/N} \quad (1)$$

ここで、 q_A :有害成分の平衡吸着量(mg/g)、 C_A :有害成分の平衡濃度(mg/l)、 K_A :有害成分のフロイントリッヒ式の係数((mg/g)/(μg/l)^{1/N})、 K_{AH} :プレロード活性炭の有害成分のフロイントリッヒ式の係数((mg/g)/(μg/l)^{1/N})、 N :有害成分のフロイントリッヒ吸着等温式の指数(-)、 C_H :プレロード活性炭の平衡フミン質濃度(E260)

そこで、シマジンとダイアジノン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素の結果について、 K_{AH}/K_A と $C_H^{1/3}$ をプロットする図-4となった。農業のシマジンとダイアジノンは低沸点の有機塩素化合物のテトラクロロエチレンと四塩化炭素に比べてフミン質の吸着による吸着容量の減少が大きい。

(3) 吸着速度: シマジンの固定層吸着実験の破過曲線から粒内拡散速度の推定を行った。吸着等温式として、(2)で提案したようにフロイントリッヒ型を用い、液境膜と細孔拡散(F-Pモデル)または表面拡散(F-Sモデル)で吸着過程を表現した。液境膜物質移動係数はWilson-Geankoplis式を用いて求め、残る細孔拡散係数または表面拡散係数を、破過曲線の実測値と計算値間のパラメータ探索によって求めた。図-5にシマジンの新しい活性炭を用いた場合の単成分についての破過曲線の実験値とF-Sモデルによる計算値を示す。F-Pモデルでは細孔拡散係数が液中の分子拡散係数よりも小さい値となり、表面拡散が粒内拡散の卓越因子と考えられる。図-6はプレロード活性炭を用いたときのフミン質共存下におけるシマジンの破過曲線を示す。図中の○印は実験結果で、実線と点線はそれぞれF-SモデルとF-Pモデルにおける計算値である。F-Pモデルの細孔拡散係数は、液中の分子拡散係数から推定される値より小さい値となり、F-Sモデルでは新しい活性炭に比べて表面拡散係数が著しく低下している。したがって、フミン質の吸着による表面拡散係数の低下、もしくは活性炭粒内の物質移動が表面拡散から細孔拡散へ移行しと考えることによって簡単に現象を説明することができそうである。しかしながら、詳細に結果を比較すると、実験データでは通水開始初期から数10%以上の濃度流出が見られるのに対し、どちらのモデルもこの現象を表現していない。通水開始時の流出率に大きく関与する液境膜物質移動係数は予め吸着した成分と無関係で変化しないと想像されるので、活性炭粒内の吸着量や粒内拡散速度の活性炭半径方向の不均一性などが関与しているものと推論される。

4. まとめ

1) フミン質の存在下で有害成分の吸着性は低下するが、フミン質の吸着は有害成分より影響を受けない。2) フミン質が吸着した活性炭では、新しい活性炭に比べて、有害成分の吸着容量はフミン質の吸着量(平衡濃度)が増加するとともに低下する。その傾向は四塩化炭素とテトラクロロエチレンに比べてシマジンやダイアジノンは大きい。3) フミン質が吸着することによって、有害成分の吸着速度は著しく低下し、特に液境膜または活性炭外表面付近の粒内の拡散移動速度の低下が推定される。

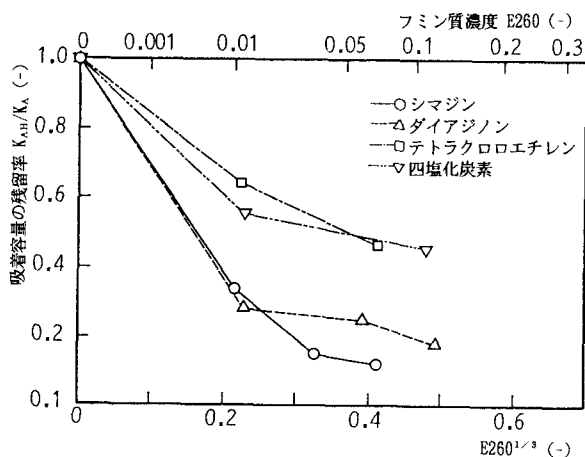


図-4 フミン質の吸着による有害成分の活性炭吸着容量の低下

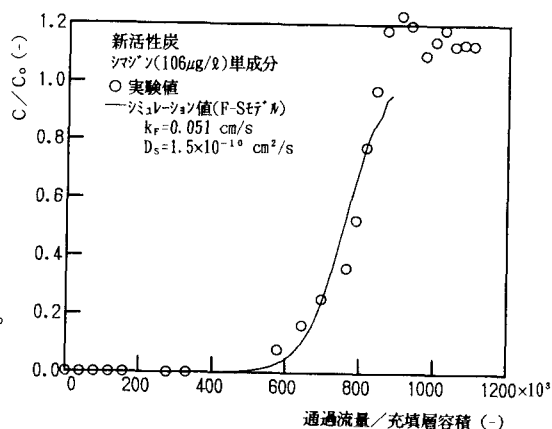


図-5 シマジンの破過曲線

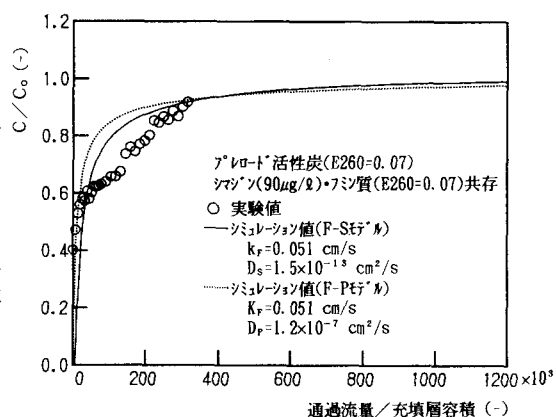


図-6 シマジンの破過曲線