

II-569 水中有機物の活性炭吸着等温線に及ぼす吸着履歴の影響

岐阜大学工学部 学生員○浅田 真一
岐阜大学工学部 正 員 湯浅 晶
岐阜大学工学部 正 員 東海 明宏

1. はじめに

活性炭吸着処理は、きわめて微細で生物化学的に安定な有機物などの除去手段として水処理の中で広く使用されている。近年、多成分系原水の吸着平衡理論としてIAS理論(Ideal Adsorbed Solution Theory: 理想吸着相溶液理論)が応用されるようになってきている。本研究では、この理論を用いて組成を仮定した多成分系原水を完全混合流通反応装置により連続吸着処理をした場合のシミュレーションを行う。各成分および全成分合計量の破過曲線を求め、破過特性について検討することを一つの目的とする。また、破過曲線でのいくつかの通水量の時点で取り出した活性炭をプレロード(吸着履歴をもつ)活性炭と呼び、このプレロード活性炭と新品活性炭の残存吸着能力の比較を行うことを目的として、完全混合回分反応装置による回分吸着平衡試験のシミュレーションを行う。各成分および全成分合計量の吸着等温線を求め、新品活性炭とプレロード活性炭の吸着等温線を比較することにより原水中の各成分および全成分合計量の吸着能力に及ぼす吸着履歴の影響を検討することを二つの目的とする。

2. 研究方法

① IASTによる連続通水カラム吸着の解析

I) 連続通水処理シミュレーションの4つの仮定

a). 吸着カラムは完全混合流通反応槽であり、b). カラム内での吸着反応速度は非常に大きく、カラム内での濃度と吸着量は吸着平衡関係にあるとする。成分*i*の物質収支式は次のようになる。

$$M \frac{dq_i}{dt} = Q (C_{0i} - C_i) \quad (1)$$

c). 各成分の単成分系吸着等温線はFreundlich式で表される。

$$q_i = k_i (C_i)^{1/n_i} \quad (2)$$

d). 各成分の競合吸着平衡関係はIAST(理想吸着相溶液理論)で表される。

$$C_i = \frac{q_i}{\sum q_j} \left[\frac{1}{k_i n_i} \sum (n_j q_j) \right]^{n_i} \quad (3)$$

ここに、 q_i :成分*i*の活性炭吸着量[μmol/g-A.C.]、 C_{0i} , C_i :それぞれ成分*i*の流入濃度、流出濃度[μmol/L]、 n_i , k_i :Freundlich定数、 M :活性炭量[g-A.C.]、 t :時間[hr]、 Q :流量[L/hr]とする。

組成を仮定した原水について、式(3)を $\theta = Q \cdot t / M$ とし陽形式で差分化し、各時刻ステップ毎を式(1),(3)による非線形連立方程式をNewton-Raphson法により線形近似する。これをLU分解法(クラウト法)を用いて解くことにより破過曲線のシミュレーションを行った。

II) 計算条件の設定

吸着性の異なる様々な有機成分の組成を仮定した原水を表1に示す。 X_i の値を多くの有機化合物にみられるような10~2000[μmol/g]の範囲で設定し、 n_i の値は0.2~0.5の範囲でランダムに設定した。成分番号*i*の値が増加するにつれて、おおむね吸着性が強くなるように設定し、各成分の流入濃度 C_{0i} は5.0[μmol/L]とした。数値計算の時

刻みは $\Delta\theta$ ($Q \cdot \Delta t / M$)=0.5[L/g-A.C.]とした。

② 回分吸着等温線に及ぼす吸着履歴の影響の検討

I) 回分吸着試験シミュレーションの3つの仮定

a). 完全混合回分反応槽であり、成分*i*の物質収支式は次のようになる。

$$q_i^* - q_{pi} = (C_{0i} - C_i^*) \frac{V}{M} \quad (V/M \neq 0) \quad (4)$$

これ以外の仮定は連続通水処理のシミュレーションの仮定におけるb).式(2)、c).式(3)と同様である。

ここに、 q_{pi} , q_i^* :それぞれ成分*i*の初期吸着量、平衡吸着量[μmol/g-A.C.]、 C_{0i} , C_i^* :それぞれ成分*i*の初期濃度、平衡濃度[μmol/L]、 n_i , k_i :Freundlich定数、 M :活性炭量[g-A.C.]、 V :容積[L]

組成を仮定した原水について、式(3),(4)による非線形連立方程式をNewton-Raphson法により線形近似し、破過曲線のシミュレーションと同様な計算方法で吸着等温線のシミュレーションを行った。

II) 計算条件の設定

原水の組成は表1と同様のものとする。図1の破過曲線のいくつかの通水量の時点で活性炭を取り出すことを想定し、この活性炭をプレロード活性炭とする。その時点における活性炭の各成分の吸着量分布 q_{pi} を吸着履歴とする。 $C_t = \sum C_i$ 、 $C_{t0} = \sum C_{0i}$ とするとプレロード活性炭は $C_t/C_{t0} = 0.41, 0.62, 0.85$ となる3つの時点で取り出した活性炭であり、この活性炭をPC₁, PC₂, PC₃とする。新品活性炭についてはそれぞれNC、 $q_{n,i}$ とする。以上のように設定して、活性炭添加量0~10[g/L]で新品活性炭とプレロード活性炭の回分吸着平衡のシミュレーションを行った。

3. 結果と考察

① 破過曲線のシミュレーション結果

模擬原水の全成分合計量の破過曲線を図1に示し、各成分の破過曲線を図2に示す。図1に示すように、多成分が競合吸着した結果、単成分の破過曲線ではよくみられるS字状のカーブとは異なり、早期に破過が開始して流出濃度が急上昇するものの、その後は流出濃度が徐々に増加するといった形を示している。図2に示すように、成分番号*i*=1のように吸着性の非常に弱い成分は通水初期からほとんど吸着されずに流出する。成分番号*i*=1, 10, 13では流出濃度/流入濃度比(C_i/C_{0i})が1を超える現象を示している。これは吸着性の強い成分の流入により、一度活性炭に吸着していた成分が脱着したことを示している。実際ではこの現象は成分番号*i*=1~15以下の成分に生じた。成分番号*i*=17のように吸着性の強い成分では典型的なS字状の破過曲線を示している。

② 吸着等温線のシミュレーション結果

○各成分の吸着等温線

1). 新品活性炭とプレロード活性炭を比較すると、いずれの成分もプレロード活性炭の方が除去率が悪くなることが、図3に示される。

2). 各成分の吸着性によっては脱着が起きる。この脱着が生じるかどうかは初期濃度 $C_{0,i}$ に対する平衡吸着量 $q_{a,i}$ と初期吸着量 $q_{p,i}$ との比、 $R_{q,i} (=q_{a,i}/q_{p,i})$ の値により、以下のように判別しうる。

$R_{q,i} < 1$ の場合には脱着が起きる。

$R_{q,i} > 1$ の場合には脱着が起きない。

3). 図4に示すように脱着が生じる場合の吸着等温線は点A、C、Bを通り、生じないときは点A、Bを通る。それぞれの点は次のように求めることができる。

点A : $M/V=0$ の場合。 $C_{0,i}$ を式(3)に代入する。

点B : $M/V=\infty$ の場合。 $q_{p,i}$ を式(3)に代入する。

点C : 成分 i の濃度、吸着量ともに初期条件のまま変化しない点である。吸着等温線に対し操作線が接線（図中のm）となったときに与えられる。

なお、点Bは活性炭添加量を無限に添加したときの平衡

表1 各成分のFreundlich定数 K_i 、 $1/n_i$ と初期濃度 $C_{0,i}$

i	K_i	$1/n_i$	$C_{0,i}$	i	K_i	$1/n_i$	$C_{0,i}$
1	5.0	0.50	5.00	11	150.0	0.50	5.00
2	10.0	0.30	5.00	12	200.0	0.40	5.00
3	15.0	0.50	5.00	13	300.0	0.20	5.00
4	20.0	0.40	5.00	14	400.0	0.40	5.00
5	30.0	0.20	5.00	15	500.0	0.30	5.00
6	40.0	0.40	5.00	16	600.0	0.20	5.00
7	50.0	0.30	5.00	17	800.0	0.40	5.00
8	60.0	0.20	5.00	18	1000.0	0.30	5.00
9	80.0	0.40	5.00	19	1500.0	0.50	5.00
10	100.0	0.30	5.00	20	2000.0	0.30	5.00

※ K_i ($\mu\text{mol/g}$)、 $C_{0,i}$ ($\mu\text{mol/L}$)

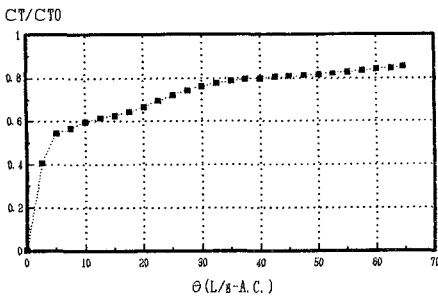


図1 全成分合計量の破過曲線

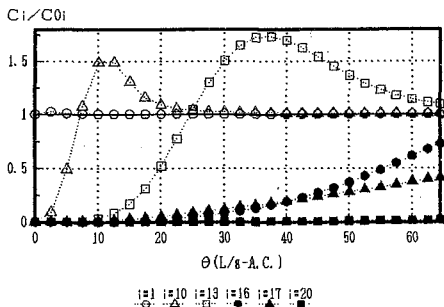


図2 各成分の破過曲線

濃度であり限界除去濃度 $C_{L,i}$ である。

○全成分合計量の吸着等温線

新品活性炭と比較するとブロード活性炭の方が除去が悪い。また、吸着履歴が大きくなるほど限界除去濃度も悪化する。

4. おわりに

破過曲線のシミュレーションにより、各成分の吸着性の強弱と破過パターンの関連性について明かにし、とくに吸着性の弱い成分の反応槽内での一時的な過剰吸着現象とその後の脱着現象について明らかにした。吸着等温線のシミュレーションでは、新品活性炭とブロード活性炭による各成分および全成分合計量の吸着等温線を比較した結果、吸着等温線の変化パターンと各成分の吸着性の強弱の関係について明らかにすることができた。

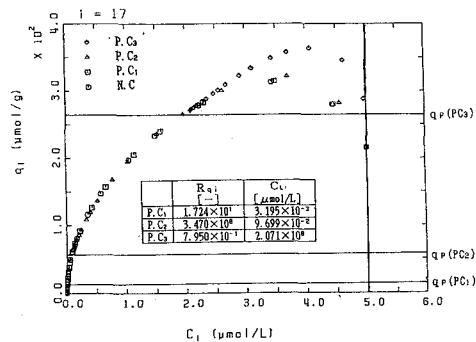
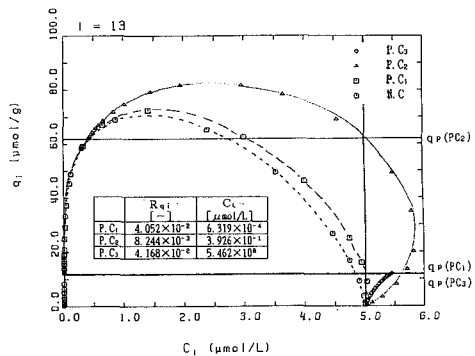


図3 成分番号i=13, 17の吸着等温線

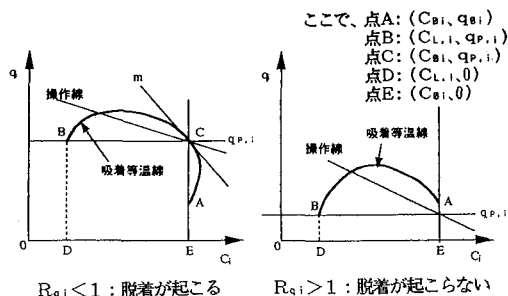


図4 各成分の吸着特性がおよぼす吸着等温線の影響