

II-491

マイクロカラム法による活性炭のフミン酸吸着能の評価

岐阜大学大学院 学生員○菅沼 優巳

(株)クボタ 正 員 宇留野 尊広

岐阜大学流域環境研究センター 正 員 湯浅 晶

1. はじめに

近年、水道の水源水質の悪化に伴う異臭味や有機物を除去するために活性炭固定層吸着処理プロセスの導入が図られている。実際に使用する際、使用する粒状活性炭の吸着能力を把握しておく必要がある。

本研究では、被吸着質にフミン酸を使用し、現在市販されているいくつかの粒状活性炭についてマイクロカラム試験を行い、フミン酸の破過曲線により活性炭の吸着能力の評価を行い、マイクロカラム試験が試験方法として適切であるかどうか検討した。

2. 吸着モデル

固定層吸着プロセスは以下の式(1)～(3)に示されるように、押し出し流れモデル、粒内表面拡散モデル、及び活性炭粒子外表面における境界条件により記述することができる。

$$u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_b \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left[r^2 \cdot \frac{\partial q_r}{\partial r} \right] \quad (2)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{6D_s}{d_p} \cdot \left(\frac{\partial q_r}{\partial r} \right)_{r=d_p/2} \quad (3)$$

ここで、以下のような無次元変数を導入する。

$$R = \frac{r}{(d_p/2)} \quad (4) \quad q_R = \frac{q_r}{q_0} \quad (5)$$

$$\overline{C} = \frac{C}{C_0} \quad (6) \quad \overline{q} = \frac{q}{q_0} \quad (7)$$

$$\xi = \frac{z}{L} \quad (8) \quad \theta = \frac{t}{T} = \frac{t \cdot \rho_w \cdot u}{\rho_b \cdot L} \quad (9)$$

式(4)～(9)の無次元変数を用いると、式(1)～(3)はそれぞれ式(10)～(12)のようになる。

$$\frac{\partial \overline{C}}{\partial \xi} + N_1 \cdot \frac{\partial \overline{q}}{\partial \theta} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial q_R}{\partial \theta} = \frac{N_2}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \cdot \left[R^2 \cdot \frac{\partial q_R}{\partial R} \right] \quad (11)$$

$$\frac{\partial \overline{q}}{\partial \theta} = 12N_2 \cdot \left(\frac{\partial q_R}{\partial R} \right)_{R=1} \quad (12)$$

$$\text{ただし、} N_1 = \frac{q_0 \cdot \rho_w}{C_0} \quad (13)$$

$$N_2 = \frac{D_s \cdot T}{d_p^2} \quad (14)$$

$$T = \frac{\rho_b \cdot L}{\rho_w \cdot u} = \frac{M_A}{\rho_w \cdot Q} \quad (15)$$

ここで、C:固定層空隙中の溶液濃度[g/cm³]、q:活性炭吸着量[g/g-AC]、q_r:粒子内部における吸着量[g/g-AC]、t:時間[sec]、z:層深、固定層の入り口からの距離[cm]、r:粒子中心からの距離[cm]、u:空塔流速[cm/sec]、ρ_b:活性炭充填密度[g-AC/cm³-bed]、D_s:粒内表面拡散係数[cm²/sec]、d_p:活性炭粒径[cm]、Q:通水流

量[cm³/sec]、A:固定層断面積[cm²]、L:固定層厚[cm]、ρ_w:水の密度[cm³]、C₀:流入濃度[g/cm³]、q₀:C₀に平衡な吸着量[g/g-AC]、M_A:活性炭充填量[g]

式(10)～(12)に示されるように、破過曲線C(1, θ)は吸着平衡固液分配パラメータN₁と吸着速度パラメータN₂に支配される。流入原水濃度が変わらない限りは、固定層吸着装置の規模を変えてもN₁とD_sの値は一定である。したがって固定層吸着装置の規模を変えた場合の破過曲線C(1, θ)が変わらないようにするためには、N₂の値を一定にするつまり、T/d_p²の値が一定になるように固定層吸着装置をスケールアップ/ダウンすればよいことになる。

3. マイクロカラム試験の概要

本実験では、表1に示するような実規模の活性炭固定層吸着装置の操作条件を想定して、式(14)におけるT/d_p²の値が同一となるようにマイクロカラムの操作条件を設定した。マイクロカラムを用いた実験では、実規模実験に要する時間の1/100で同一の破過曲線が得られる。

次に実験装置について説明する。あらかじめ調整しておいたフミン酸水溶液（和光純薬製フミン酸330gを1N-NaOH10Lに溶解させ、18N-H₂SO₄を用いてpH4.0～4.5に調整する。その後、分離孔径50μmのフィルターでろ過した。このろ過水に1N-NaOHを用いてpH6.5前後に調整し、pH7.4のリン酸緩衝液1Lに対してろ過水20Lの割合で混合し、最後に孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過したものを保存原液とした。実験の際には約1/5に希釈したものを実験用原水とした。）を定流量チューブポンプにより、実験用活性炭（粒径0.074から0.149mm）を充填したテフロン製マイクロカラム（内径4mm、長さ約5cm）に下向流で一定流量で通水した（ただし、フミン酸水溶液を通水する前に一昼夜蒸留水を通水して活性炭を完全に湿潤させた）。

表1 固定層吸着装置の操作条件

	実規模	マイクロカラム
カラム内径		0.4 cm
固定層厚L	100 cm	1.9 cm
活性炭粒径 d _p	0.11 cm	0.011 cm
活性炭充填量 M _A		0.108 g
流速 u	5 m/hr	9.54 m/hr
流量 Q		2.0 cm ³ /min
空塔滞留時間	12 min	0.12 min
空間速度 S V	5 1/hr	500 1/hr
活性炭充填密度 ρ _b	0.45 g/cm ³	0.45 g/cm ³
T / d _p ²	446 min/cm ²	446 min/cm ²

ただし、T = M_A / ρ_w · Q

ρ_w: 水の密度

4. 実験結果

(1) 紫外外部吸光度（E260）の破過曲線

本節では、紫外外部吸光度（E260, 1cmセル）を水質指標とした破過曲線の測定結果を示す。新炭Cについてマイクロカラム試験を2回行って、破過曲線の再現性が高いことを確認した。

新炭4種類の破過曲線を図1に示す。図1では活性炭によって吸着能力に大きな差があることが示される。新炭の吸着能力は、 $B > A \geq C > D$ の順に優れており、特にEが優れ、Gが劣っていることが顕著に表れている。

1回目再生炭4種類の破過曲線を図2に示す。1回目再生炭の吸着能力は $C = A \geq B > D$ の順に優れており、ここでもまた、Dが特に劣っていることが明らかである。また、Eは新炭の場合ほど優れてはいない。

表2は制御目標値を $C/C_0 = 0.6$ （約6.7mg-TOC/L）とした場合の各活性炭寿命を表している。表2より、活性炭Dは高度浄水処理用活性炭としてふさわしくないことが明らかである。

本研究では、各活性炭の吸着能力を短期間に評価できるようにフミン酸濃度を約11[mg-TOC/L]という高濃度で実験を行った。そのため、実際の高度浄水処理における流入水よりもかなり大きな値ではあるが、寿命の長短から見た活性炭の善し悪しの順位は変わらない。

(2) E260とTOCの相関

カラム流出水の、水質指標E260とTOCの相関を図3に示す。図3に示されるように、新炭A, B, CについてのE260とTOCの相関はほぼ一致しており、TOC1[mg/L]を切片とする直線相関となることが示されている。

5. おわりに

高度浄水処理用の粒状活性炭の吸着性能を短期間に評価することを目的としてマイクロカラム試験を行い、各活性炭のフミン酸吸着性能を比較評価した。その結果、活性炭Dは他の活性炭A, B, Cに比べて著しく早く破過が生じ、高度浄水用の粒状炭として不適切であることが明らかになった。

表2 $C/C_0 = 0.6$ に達するまでの通水倍率及び通水時間

	通水倍率 θ (kg-water/kg-AC)	マイクロカラム 通水時間(min)	実規模通水時間 (day)
新炭A	2635	137	9.88
新炭B	4813	250	18.05
新炭C	2343	120	8.78
新炭D	382	19	1.43
1回目再生炭A	2322	122	8.71
1回目再生炭B	1676	87	6.29
1回目再生炭C	2190	113	8.21
1回目再生炭D	358	19	1.34

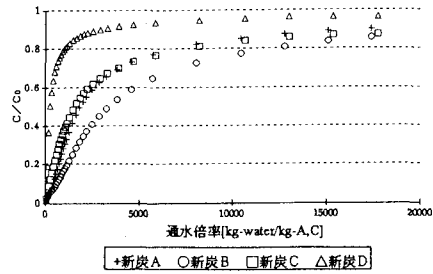


図1 新炭のE260破過曲線

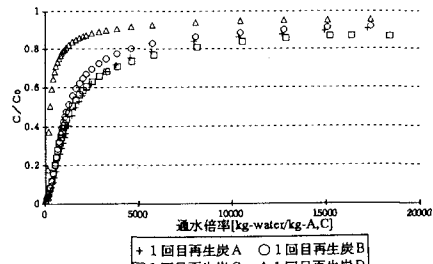


図2 1回目再生炭のE260破過曲線

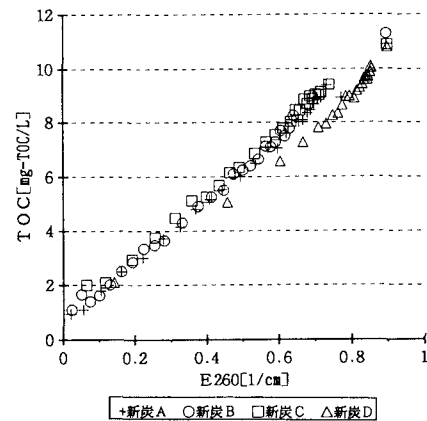


図3 E260とTOCの相関（新炭）

フミン酸の濃度指標として用いた紫外外部吸光度（E260）とTOCは非常によい直線相関を示したことから、測定しやすいE260を水質指標として十分に用いることができると考えられる。