

分子量の異なる水中有機物の活性炭吸着特性と細孔変化

長岡技術科学大学 正会員 亀屋隆志
 同上 正会員 桃井清至
 オリエンタル建設 正会員 木村大吉
 横浜国立大学工学部 浦野紘平

1. はじめに

活性炭吸着を用いた高度浄水処理に関連して、フミン質などの分子量の異なる有機物が活性炭細孔内に吸着することにより引き起こされる吸着性能の低下については不明な点が多い。そこで本研究では、細孔分布の異なる代表的な3種類の水処理用粒状活性炭に対する分子量既知の多糖類やタンパク質、界面活性剤などのモデル有機物の吸着等温線と有効粒内拡散係数を測定し、吸着容量と吸着速度に及ぼす細孔分布の影響を幅広い分子量範囲で明らかにするとともに、その理由を活性炭の細孔変化との関係から考察した。

2. 実験方法

【粒状活性炭】石炭原料のS81とF400およびヤシ殻原料のHC30Eを用いた。各活性炭の細孔分布を図1に示す。所定の粒径にふるい分け水洗した活性炭を110℃のN₂雰囲気中で精製した後、純水中で減圧脱気して使用した。

【有機物試料】表1に示す分子量数百～数十万までの幅広い範囲の5種類の有機物を用いた。いずれも水に比較的良く溶けるものだが、低温でミセル化するものは電解質のNaClを約0.1wt%添加して完全に溶解させた。これらの水溶液100mLを300mL三角フラスコに入れ、初濃度が炭素換算で20～50mg-C/Lとなるように設定した。

【吸着平衡実験】80×100mesh(0.15～0.18mm, 平均0.16mm)にふるい分けた活性炭を10～500mg投入し、生分解の影響がないように4℃の低温恒温槽内で振とうし、あらかじめ吸着平衡に十分到達することを確認した吸着時間48h後の液濃度を全有機炭素(TOC)計で測定して、平衡濃度と平衡吸着量を求めた。

【吸着速度実験】24×32mesh(0.50～0.71mm, 平均0.61mm)にふるい分けた活性炭を200～500mg投入し、4℃の低温恒温槽内で振とうしながら、所定の時間ごとに少量の液をサンプリングして液濃度をTOC計で測定し、Boydらの近似式により有効粒内拡散係数D_eを求めた。

$$\ln(1-F^2) = \ln[1 - (Q_t/Q_\infty)^2] = -\pi \cdot D_e \cdot t / R^2$$

【細孔分布測定】有機物の吸着前後の活性炭の細孔容積を窒素吸着法により測定した。

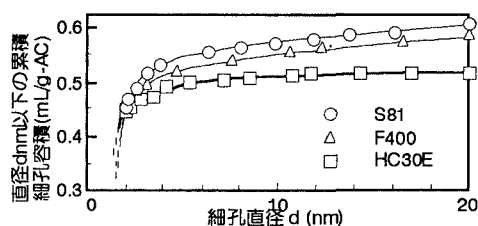


図1 使用した活性炭試料の累積細孔容積分布曲線

表1 使用したモデル有機物の分子量と分子径

	分子量Mw	球形換算分子径d (nm)*
DBS	348	1.01
マルトヘプタオース	1,152	1.54
イヌリン	5,000	2.51
ミオグロビン	17,800	3.83
フェリチン	440,000	11.2

*密度ρとMwから $d=0.147(Mw/\rho)^{1/3}$ により算出した値。

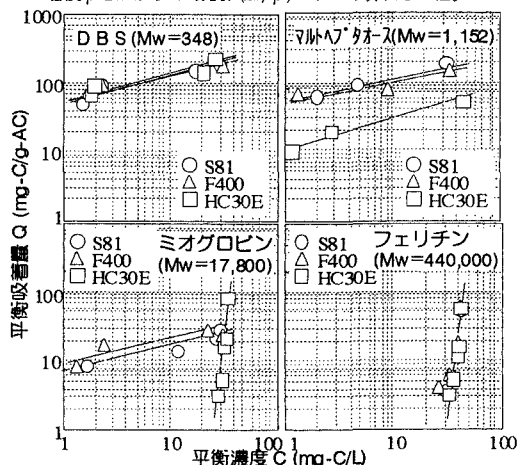


図2 細孔分布の異なる活性炭への吸着等温線の例(4℃)

キーワード：活性炭，液相吸着，細孔容積，高度浄水処理

連絡先：〒940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1 TEL:0258-47-9623 FAX:0258-47-9600

3. 実験結果と考察

3.1 吸着等温線

吸着等温線の例を図2に示す。いずれの場合も平衡濃度 C と平衡吸着量 Q との関係が両対数で直線となり、Freundlich式 ($Q=k \cdot C^{1/n}$) で近似できた。このときの分子量と n 値や k 値との関係を図3、図4に示す。分子量が小さいDBSやマルトヘプタオースなどでは n 値が1以上で C と Q との関係は上に凸の曲線平衡となったが、分子量の増加とともに吸着容量が低下し、分子量が極端に大きいフェリチンでは n 値が1以下で C と Q との関係は下に凸の曲線平衡となった。また、大きめの細孔が少ないHC30Eでは、大きめの細孔もあるS81やF400に比べて、有機物の分子量が小さいところで吸着容量が低下した。

3.2 有効粒内拡散係数

吸着量が少ない初期においては $\ln(1-F^2)$ と吸着時間 t との関係が直線近似することができたので、Boydらの近似式を適用して有効粒内拡散係数 De を求めて表2に示す。有機物の分子量が数百から数十万と幅広い範囲に変化しているにもかかわらず、 De はほとんど差なかった。細孔構造が類似しているS81とF400では、いずれの有機物でも De が $10^{-8} \sim 10^{-9} (\text{cm}^2/\text{s})$ 程度ではほぼ等しかったが、この両者に比べて、大きめの細孔が少ないHC30Eでは De がいずれも $10^{-9} \sim 10^{-10} (\text{cm}^2/\text{s})$ 程度と1オーダー程度小さい値となった。

3.3 細孔変化

有機物の吸着量とともに吸着前後で活性炭細孔容積の減少量を測定し、この両者の比から、有機物の単位吸着量あたりの細孔占有体積を求めて図5に示す。分子量の大きな有機物が吸着すると、サイズの侵入できない小さめの細孔を閉塞させるため、吸着量に比べて細孔容積が大きく減少し、細孔占有体積が増加した。

4. まとめ

本実験で用いた代表的な水処理用活性炭について、分子量が数百～数千より大きくなるにつれて吸着容量が低下することがわかった。また、分子量の大きな有機物が少量吸着することで小さめの細孔が閉塞され、細孔容積が大きく減少することがわかった。これらの傾向は、3nm程度以上の大きめの細孔が少ない活性炭ほど強く、フミン質などの有機物の除去率に大きく影響することが確認された。

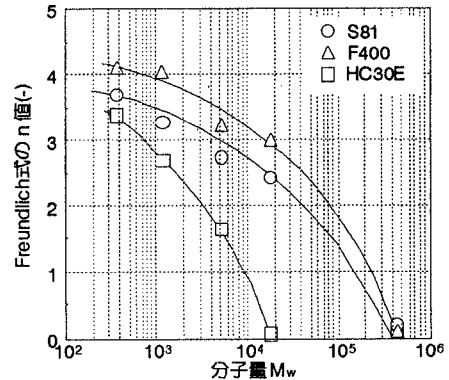


図3 モデル有機物の分子量と n 値との関係

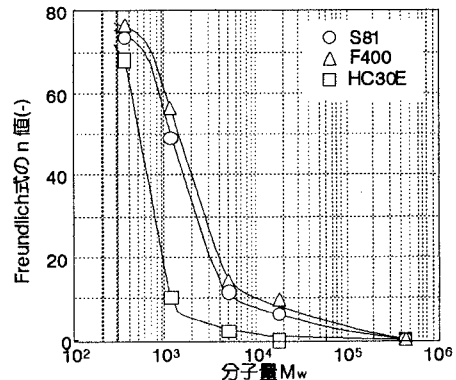


図4 モデル有機物の分子量と k 値との関係

表2 各活性炭での有効粒内拡散係数 De (cm^2/s)

	S81	F400	HC30E
DBS	2.5×10^{-8}	2.7×10^{-8}	3.9×10^{-9}
マルトヘプタオース	1.8×10^{-8}	1.7×10^{-8}	6.6×10^{-9}
イヌリン	1.1×10^{-8}	1.4×10^{-8}	8.8×10^{-9}
ミオグロビン	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-8}	1.7×10^{-10}
フェリチン	5.2×10^{-8}	4.5×10^{-8}	5.5×10^{-9}

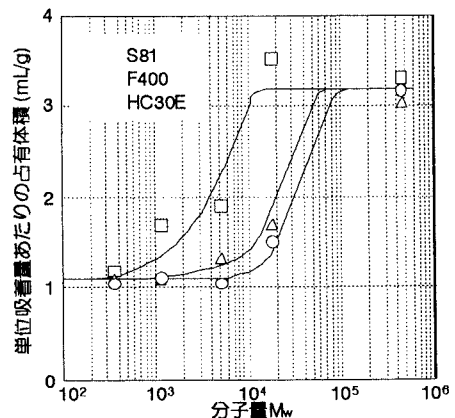


図5 単位吸着量あたりの細孔占有体積