

水中ABSの活性炭吸着に関する研究

岐阜大学

正員 湯浅 晶

//

学生員 O岩田 尚也

1. まえがき 上下水処理において水中の微量有機物を除去するのに活性炭吸着が有効であり、国内外の試験設備・実用設備でその処理効果が高く評価されている。吸着性能の評価法としてメチレンブルー脱色力・フェノール価・ABS価が測定されているが、これらは平衡論的な吸着性能である。しかし、恒常的な水処理に用いられる粒状活性炭吸着処理では、効率的な活性炭利用のために吸着速度特性をも評価することが重要である。活性炭の利用効率・交換頻度は吸着速度の遅い有機物（一般に分子量が大きい）の破過に支配されることから、吸着速度性能を評価するための試験用有機物として、吸着速度の遅いことが知られているDBS（ドデシルベンゼンスルホン酸）が適していると考えられる。本報は、DBSと粒径の異なる活性炭（同一銘柄）とによる回分吸着実験を行ない、吸着速度の指標とされる粒内（表面）拡散係数の算出法とその測定精度について検討したものである。

2. 実験条件 使用した活性炭は石油ピッチ系球状炭（呉羽化学BAC）、被吸着質はn-DBS（和光純薬、衣料用合成洗剤試験用）である。活性炭を表1に示す粒径範囲にふるい分け、各粒径について平衡吸着試験と吸着速度試験を行なった。

表1 活性炭の粒径範囲

粒径範囲(mm)	代表径 d_p (mm)	記号
0.25 ~ 0.297	0.273	●
0.297 ~ 0.35	0.324	■
0.35 ~ 0.42	0.385	▲
0.42 ~ 0.50	0.460	○
0.50 ~ 0.59	0.545	★
0.59 ~ 0.71	0.650	×
0.71 ~ 0.84	0.775	☆

(1) 平衡吸着実験 初期濃度10~150mg/lのDBS溶液300ml（500ml三角フラスコ）中に、10g/lの活性炭懸濁液3ml（ただし、活性炭を粉碎し、粒径74 μ m以下にふるい分けたものを使用）を添加し、回転振盪機（160rpm）で吸着実験を行なった。1日、1週間、2週間後に採水し、0.45 μ mメンブランで活性炭を濾別後、波長224nmで吸光度を測定しDBS濃度を算出した。

(2) 吸着速度実験 初期濃度50mg/lのDBS溶液3lに活性炭1.5g（あらかじめ水中で脱気済）を添加し、図1の装置を用いてマグネチックスターラーで1000rpmで攪拌した。適当な時間間隔で採水し濃度の経時変化を測定した。

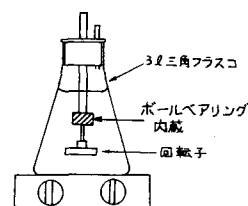


図1. 吸着速度実験装置

3. 実験結果 平衡吸着実験により求めた2週間後の吸着等温線を図2に示す。粉碎前の活性炭粒径の影響は特に見られず、バラツキが大きいもののフロイントリヒ型の等温線で表わすことができる。1週間後のデータは2週間後とほぼ同じであるが、1日後のデータは未だ平衡には達していなかった。吸着速度実験結果を図3に示す。ただし、時間軸として、 τ/d_p^2

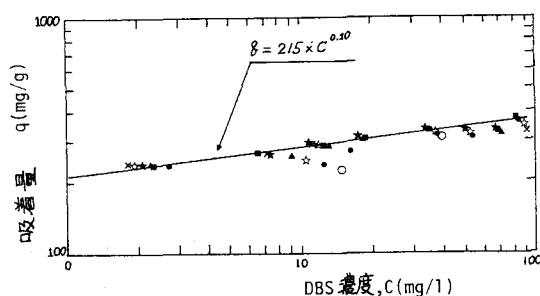


図2 吸着等温線 (20°C)

$[\text{min/mm}]$ を採っている(d_p は活性炭粒径代表値)。このように、各粒径の吸着速度実験結果が一本の濃度減少曲線上にほぼ収束していることは、吸着速度が粒内拡散に支配されていることを示している。

4. 粒内表面拡散係数の算出 粒内拡散律速下の回分吸着過程は次式で表わされる。ただし粒内拡散過程として吸着量基準の表面拡散を考える。

$$dQ/dt = (3/r_p) \int_0^{r_p} (r^2 \partial g / \partial t) dr = -\frac{1}{m} \frac{dC}{dt} \quad \text{--- ①}$$

$$\partial g / \partial t = (D_s / r^2) \partial / \partial r (r^2 \partial g / \partial r) \quad \text{--- ②}$$

$$g = f(C) \quad \text{at} \quad r = r_p \quad \text{--- ③}$$

$C[\text{mg/l}]$: 被吸着質濃度, $Q[\text{mg/g}]$: 吸着量

$g[\text{mg/g}]$: 粒内吸着量 $g(r)$, $r[\text{cm}]$: 粒内位置

$r_p[\text{cm}]$: 活性炭粒子半径, $D_s[\text{cm}^2/\text{sec}]$: 表面拡散係数

$f(C)$: 吸着等温式, $m[\text{g/l}]$: 活性炭添加量

無次元時間 $T_s = D_s \cdot t / r_p^2$ を採用して上式を書きかえ、吸着速度実験と同じ条件を入力として与えて、数値計算を行い、無次元時間 T_s に対する濃度減少曲線 $[C \text{ 対 } T_s \text{ 曲線}]$ を得る。これと、実験結果から得た濃度減少曲線 $[C \text{ 対 } t/d_p^2 \text{ 曲線, 図3の実線で示す}]$ を対比し、いくつかの時刻における $D_s = [r_p \cdot \Delta T_p / \langle \Delta t \rangle]$ を算出する。

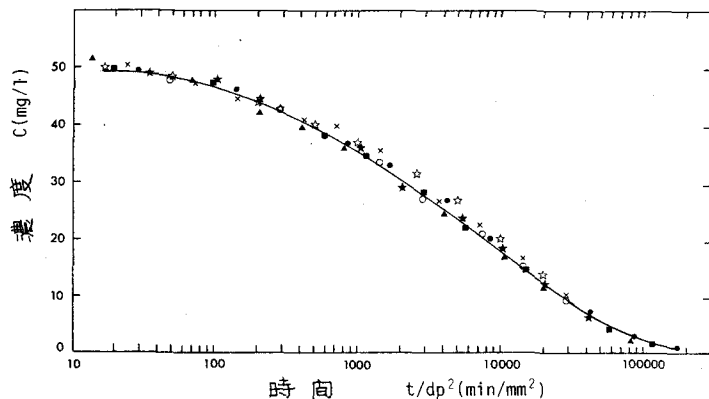


図3 吸着速度実験結果

図4に D_s 値の算出結果(プロットと実線)を示す。表面拡散係数 D_s は一定値とはならず、吸着の進行につれて減少することが示される。図4の実線は使用した活性炭の平均的な D_s の減少傾向を示している。

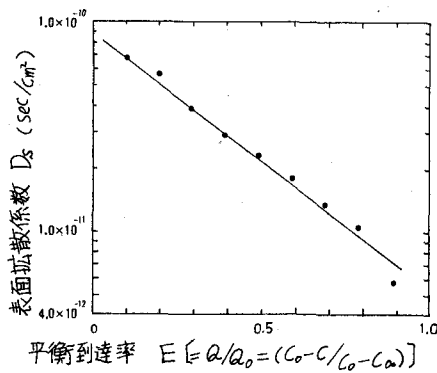


図4 吸着の進行に伴う表面拡散係数の減少

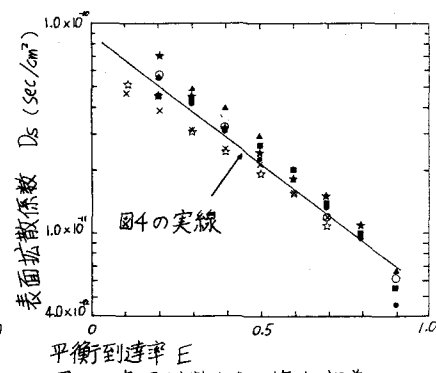


図5 表面拡散係数の算定誤差

これに対して、各粒径毎の速度実験結果(C 対 t 曲線)から直接 D_s を算出した結果を図5に示す。活性炭粒径の大小が D_s 値の大小に一定の傾向を与えておらず、図5のバラツキは実験誤差範囲と考えられる。また、この D_s 値算定誤差は吸着初期ほど大きくなることを示される。

5. あとがき 粒内拡散係数 D_s に対する活性炭粒径の順序立った影響はみられない。しかし、単一粒径を用いた一回の吸着速度実験から算出される D_s の誤差は大きい。したがって実際には相当の粒径分布を有する活性炭の吸着速度指標としての粒内拡散係数 D_s (吸着の進行による D_s の減少傾向を含めて)を求めるためには、粒径別の複数の吸着速度実験を行なって図3に示したような平均化を行なうことが必要であろう。

参考文献 1) 湯浅・丹保, 水協誌 No.520, pp.14~32

2) 湯浅・丹保, 水協誌 No.584, pp.15~29