

固定層活性炭吸着における組成未知有機物群の破過の定量的予測

岐阜大学大学院 ○学生員 李 富生 岐阜大学流環研 正 員 湯浅 晶
岐阜大学工学部 正 員 松井佳彦 岐阜大学大学院 渡辺智洋

1. はじめに

著者らは、組成未知の有機物群を構成する成分の吸着特性の違いを考慮し、多成分の視点に立って、有機物全体の平衡吸着容量特性と固定層吸着過程を定量的に表現する方法をそれぞれ提案し、その妥当性を起源、時期、前処理条件が異なる実際の用廃水中の有機物の回分式吸着実験とマイクロカラム実験より検証した。そこで、本研究では、琵琶湖水の内圧型中空系 UF 膜濾過処理後水に残留する低濃度の有機物と細孔分布などの物性が異なる活性炭の組合系における同有機物の吸着特性の定量的評価を行い、提案した方法の適用性をパイロットスケール実験レベルで検証すると共に、有機物の吸着除去性に及ぼす活性炭の種類や充填層厚さの影響を検討した。

2. 実験

ラージカラム実験は、琵琶湖水を原水とする長浜市小坂浜浄水場に設置した UF 膜濾過プラントに活性炭固定層カラムを後置した処理プロセスを用いて行われた。膜濾過水タンク内に貯留された膜処理水を定量ポンプを用いて細孔分布などの物性が異なる 3 種類の粒状活性炭(Carbon-A, B, C と称す)を充填したカラム(直径 5cm, 充填層厚さ 150cm)に下向流方式で通水した。活性炭の充填量と通水量はそれぞれ 1355g と 500mL/min であった。

3. 数値解析

有機物全体の破過挙動の数値解析は、押し出し流れを考えた各構成成分の物質収支式と液境膜抵抗を考慮した液境膜・表面拡散と細孔拡散の並列粒内拡散モデルに基づいて行われた。有機物全体は吸着性を持つ 5 成分 ($i=1\sim5$) に代表され、それぞれの成分の平衡吸着容量特性は理想吸着溶液理論に基づく IAST-Freundlich 式によって表すこととした。各成分の吸着等温線係数(K_i と $1/n_i$; $1/n_i=1/n$)及び初期濃度割合(C_{i0}/C_{T0})は、予め琵琶湖水の UF 膜濾過水を対象にした回分式吸着実験から得られた有機物全体の合計吸着等温線を吸着強度による分割方法^{1,2)}に基づいて解析することにより求められた。吸着速度特性関係の各拡散係数は、液境膜物質移動係数(k_f)は Sherwood 数(Sh_f)、Shmidt 数(Sc_i)、Reynolds 数(Re)の関数とする Wilson-Geankoplis の相関式に、Wilke and Chang の式によって推定された各成分の分子拡散係数(Dm_i)を代入して求めた。各成分の細孔拡散係数(Dp_i)は Dm_i と活性炭の空隙率(ϵ_p)及び屈曲率(τ)の関数として式(1)から推定した。また、各成分の表面拡散係数(Ds_i)は著者ら提案した Ds_i と K_i 及び分子量(Mw_i)の関係式(2)から求めた²⁾。ただし、 Dm_i と Ds_i の推定に必要な各成分の Mw_i は、有機物全体の分子量の範囲が比較的狭いため(1400~3800g/mol)、その平均分子量 (2700g/mol) とした。

$$D_{p_i} = \frac{\epsilon_p \cdot Dm_i}{\tau} \tag{1}$$

$$D_{s_i} = \alpha \cdot K_i^\beta \cdot Mw_i^\gamma \tag{2}$$

ここで、式(2)中の係数 β と γ は表面拡散係数の吸着強度と分子量への依存性を表すものであり、それぞれ $\beta=-2.4$, $\gamma=-0.15$ である。係数 α は溶媒の性質、特にイオン強度の影響を反映するものであり、各活性炭の屈曲率(τ)と共に、それぞれの活性炭の微細炭を充填したマイクロカラム(直径 0.4cm, 充填層厚さ 1.0cm, 通水量 1.64mL/min)の実験結果を固定層吸着過程の数式モデルによって再現することから探索した。

4. 結果と考察

表 1 に UF 膜濾過水中の有機物の分割結果を示す。そ

表1 有機物の吸着強度による分割結果

<i>i</i>	K_i	C_{i0}/C_{T0}	<i>i</i>	K_i	C_{i0}/C_{T0}
Carbon-A ($1/n = 0.333$)					
1	0.95	0.035	4	11.45	0.238
2	2.18	0.238	5	26.24	0.035
3	5.0	0.454	合計		1.000
Carbon-B ($1/n = 0.333$)					
1	0.95	0.035	4	11.45	0.238
2	2.18	0.238	5	26.24	0.035
3	5.0	0.454	合計		1.000
Carbon-C ($1/n = 0.435$)					
1	0.78	0.035	4	41.44	0.238
2	2.92	0.238	5	156.1	0.035
3	11.0	0.454	合計		1.000

[記: $K_i : (\text{cm}^{-1})^{1-1/n_i}/(\text{g/L})$]

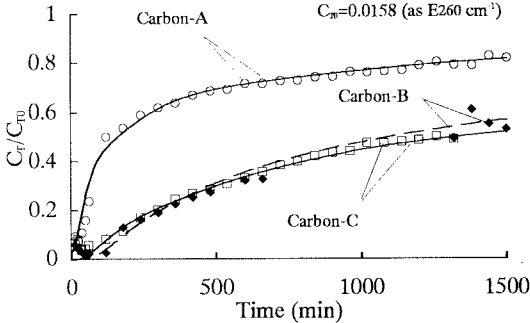


図1 マイクロカラムにおける有機物全体の破過の再現

それぞれの構成成分の吸着等温線係数から、有機物全体の平衡吸着容量特性は活性炭AとBより、活性炭-Cの方が優れていることがわかる。マイクロカラムの破過曲線を図1に示す。活性炭-BとCより、活性炭-Aの方が有機物全体の破過が顕著であること、また、いずれの活性炭の場合でも、解析結果は実験結果を精度よく再現していることが示された。探索された係数 α は活性炭によらず $\alpha=1.0 \times 10^{-10}$ と一定であり、これは著者らが指摘したように同係数は主に溶媒のイオン強度に依存することを証明している。活性炭の屈曲率(τ)の探索値は活性炭Aの方が大きく、 $\tau=5.1$ であったのに対し、活性炭BとCの方が小さく、それぞれ $\tau=2.7$ と $\tau=1.4$ であった。これは、活性炭Aの方で低分子の吸着に有効な孔径の小さい細孔が発達しているのに対し、活性炭Cの方では、フミン質の吸着に有効な3nm以上の孔径の大きいものが多いという細孔構造と分布の違いに関連したものであると考えられる。

表2 各構成成分の表面拡散係数など

i	1	2	3	4	5
Carbon-A					
$D_{si} (\times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec})$	3400	470	64	8.8	1.2
$D_R=1.64 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{sec}); k_R=0.0034 (\text{cm}/\text{sec})$ (マイクロカラム)					
$k_R=0.0011 (\text{cm}/\text{sec})$ (ラージカラム)					
Carbon-B					
$D_{si} (\times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec})$	3400	470	64	8.8	1.2
$D_R=3.71 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{sec}); k_R=0.0052 (\text{cm}/\text{sec})$ (マイクロカラム)					
$k_R=0.0014 (\text{cm}/\text{sec})$ (ラージカラム)					
Carbon-C					
$D_{si} (\times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec})$	5600	230	9.7	0.4	0.017
$D_R=4.56 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{sec}); k_R=0.0061 (\text{cm}/\text{sec})$ (マイクロカラム)					
$k_R=0.0015 (\text{cm}/\text{sec})$ (ラージカラム)					

吸着速度特性関係の各係数の推定値を表2に、これにより予測したラージカラムにおける有機物全体の破過曲線を図2に示す。原水水質の変動に対応して実測結果に上下の激しい変動はあったものの、流出率の傾向は平均流入濃度を基にしたシミュレーション結果によって表現されている。各成分の吸着挙動から求めた活性炭固定層内における有機物全体の濃度分布の経時変化を図3に示す。吸着速度が比較的速い成分($i=1$)においては定形に近いような吸着帯の形成は確認されたものの、有機物全体については、吸着が進行するにつれて吸着帯が次第に拡大し、定形な吸着帯が形成される以前に破過が既に開始している。活性炭処理効率(一定の流出率に達するまでの単位活性炭重量に対する累積処理水量)を高めるためには、充填層厚を大きくすることが有効であると図4により示唆された。

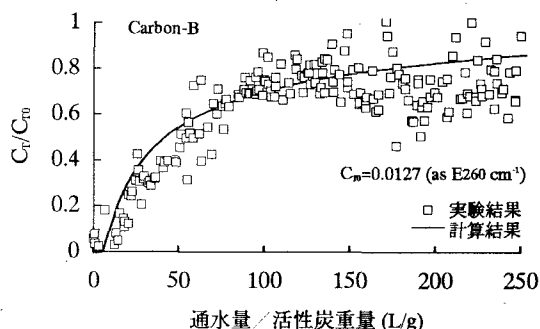


図2 ラージカラムにおける有機物全体の破過の予測

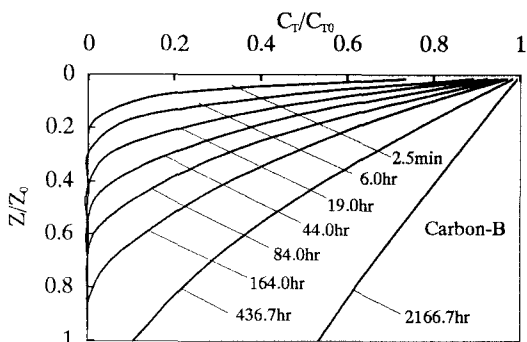
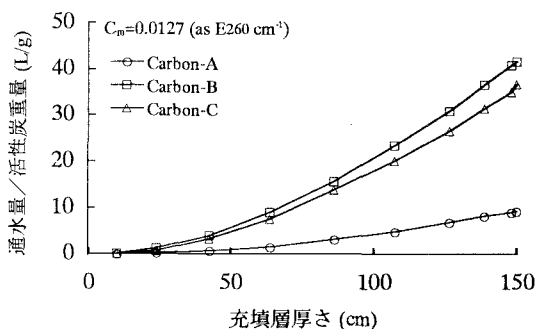


図3 ラージカラムにおける有機物全体の吸着帯の経時変化

図4 活性炭処理効率に及ぼす充填層厚さの影響
(全体の流出率が0.5に達するまでの累積処理水量を基準)

5. まとめ

細孔分布が異なる活性炭による琵琶湖水のUF膜濾過水の吸着特性を検討し、既に提案した組成未知有機物群の吸着特性の評価手法は実規模の吸着処理装置の設計や操作条件の決定に適用可能であることがパイロットスケール実験レベルで確認された。

【参考文献】

- 1) Yuasa A., F. S. Li, Y. Matsui and K. Ebie : Proc. of 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conf., Vol. 2, pp. 1387-1394, 1997, Seoul.
- 2) 李富生：組成未知の有機物群の活性炭吸着特性に関する研究，岐阜大学学位論文，1998.1.