

(II) 熱力学エントロピーによる水処理の評価に関する研究

国立公害研究所

"

"

○田井 慎吾

内藤 敦子

合田 健

1. 水処理におけるエネルギーとエントロピーの流れ

資源、エネルギー源の乏しいわが国は、第2次世界大戦終結（1945年）後の荒廃から世界に類のない高度経済成長を遂げた。しかし、その裏で環境汚染という高価な経済成長の代価を支払ってきた。これは、資源から製品を作る過程で発生する廃棄物に十分な注意を払わなかった結果であり、廃棄物、廃熱などの量、質を評価する総合的な尺度を考えるべき時期に来ている。たとえば、鉄鉱石を精錬する際には石炭あるいは石油を燃焼させる。その際に鉱さい、廃ガス、廃熱が発生するが、この製鉄プラントの評価には生産された鉄の量と、必要とする燃料の量、すなわち、エネルギー原単位が用いられ、廃棄物は考慮されない。これは水処理にもいえることであるが、環境問題を考えるうえでは、発生する廃棄物、廃水、廃熱の側からそのプロセスを評価することも必要である。

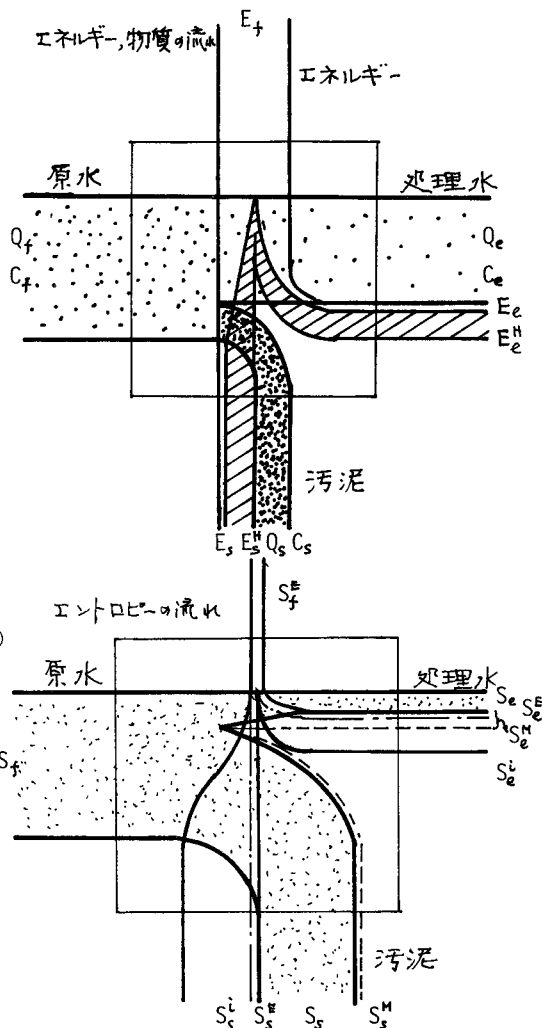
図-1に水処理の分離操作を例に、上段にエネルギーと物質の流れを、下段にエントロピーの流れを模式的に示した。一般に行なわれる水処理の評価は原水中に含まれる除去目的物質あるいは包括的なBOD、CODの除去率 $(C_f - C_e)/C_f$ 、原水量と処理水量の比 (Q_e/Q_f) 、あるいは処理水量当りの使用エネルギー (E_f/Q_e) によっている。加えられたエネルギーが熱に変わった $(E_f \rightarrow E_f^H)$ あるいは E_f^S とか発生汚泥量当りの使用エネルギー (E_f/Q_s) あるいは発生汚泥量当りの処理水量 (Q_e/Q_s) といった見方はしない。

これに対してエントロピーの流れによると、処理水の組成と量、汚泥の組成と量、廃熱などが、このプロセスでどのくらい増加したかをエントロピーという1つの尺度で表現することができる。すなわち、エントロピーの増加分当りの処理水量 $(Q_e/\Delta S)$ 、あるいはエントロピーの増加分当りの付加エネルギー $(E_f/\Delta S)$ という評価が可能となる。また、水処理は増加した水のエントロピーを減少させることであるといわれるが、この減少分は分離操作の場合、混合の熱力学関数によって求めることができるし、このエントロピーの減少を得るために生成する内部エントロピーは不可逆過程の熱力学によって知ることができる。

2. 廃水、処理水、汚泥のエントロピー

水に浮遊物質を含まない場合には溶液として扱い化学熱力学によってエントロピーを求めることができ

図-1 エネルギー、物質、エントロピーの流れ



る。一定温度，一定圧力において n_1 モル， n_2 モル…… n_s モルの 1 ～ s の成分の溶液（モル分率を X_1 ， X_2 ， X_3 ，…… X_s とする）の熱力学状態関数を

$$f = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_s) \quad \dots\dots 1$$

とすると， f は一次の同次関数であるから Euler の定理によって

$$f = \sum n_i \cdot f_i \quad \left(\text{ここに } f_i = \left(\frac{\partial f}{\partial n_i} \right)_{T, P} \text{ で部分モル量} \right) \quad \dots\dots 2$$

で表わされる。したがって，溶液 1 モル当りの自由エネルギーとエントロピーはモル分率 X_i を用いて

$$\bar{G} = \sum X_i \cdot \mu_i \quad \dots\dots 3$$

$$\bar{S} = \sum X_i \cdot s_i \quad \dots\dots 4$$

ここに， $\bar{G}$ ；溶液 1 モル当りの自由エネルギー

μ_i ；溶液中の i 成分の化学ポテンシャル（ギブスの自由エネルギーに対する部分モル量）

$\bar{S}$ ；溶液 1 モル当りのエントロピー

s_i ；溶液中の i 成分の部分モルエントロピー

で表わされる。ところで溶液の構成成分 i の純物質の化学ポテンシャルを $\mu_i^\bullet$ とすると，混合しない場合の全物質についての自由エネルギーは $\sum X_i \cdot \mu_i^\bullet$ である。したがって，混合することによる自由エネルギーの変化（混合の自由エネルギー）は

$$\Delta \bar{G}^M = \bar{G} - \sum X_i \cdot \mu_i^\bullet = \sum X_i \cdot (\mu_i - \mu_i^\bullet) \quad \dots\dots 5$$

ここに， $\Delta \bar{G}^M$ は溶液 1 モル当りの混合の自由エネルギー

である。さらに，理想溶液において一定の温度，圧力で純物質 i ，1 モルがモル分率 X_i の溶液になる場合の自由エネルギーの変化は $\mu_i - \mu_i^\bullet = RT \ln X_i$ （ここに， R は気体定数， T は絶対温度）であるから，5 式は

$$\Delta \bar{G}^M = RT \sum X_i \ln X_i \quad \dots\dots 6$$

と書きあらためることができる。一方， P — V 仕事のみの熱力学ポテンシャルの示量変数に関する偏微分と示強変数との関係から，自由エネルギーとエントロピーの間には

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \dots\dots 7$$

の関係があるから，溶液 1 モル当りの混合のエントロピー（ $\Delta \bar{S}^M$ ）は

$$\Delta \bar{S}^M = -R \sum X_i \ln X_i \quad \dots\dots 8$$

となる。したがって溶液 1 モル当りのエントロピーは

$$\bar{S} = \sum X_i \cdot \dot{S}_i - R \sum X_i \ln X_i \quad \dots\dots 9$$

ここに， $\dot{S}_i$ は構成成分 i の純物質のエントロピー（絶対エントロピー）

非理想溶液の場合は活量 a_i と活量係数 $\gamma_i = a_i / X_i$ を定義することによって非理想溶液の 1 モル当りのエントロピーは

$$\bar{S} = \sum X_i \cdot \dot{S}_i - R \sum X_i \ln a_i - RT \sum X_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \quad \dots\dots 10$$

で与えられるが希薄溶液の場合は理想溶液と同じ9式で表わされる。

ところで、理想溶液と非理想溶液との間の熱力学状態関数の差は熱力学過剰関数 (thermodynamic excess function) と呼ばれ、自由エネルギー、エントロピー、エンタルピーの過剰関数は $\Delta \overline{G}^E$, $\Delta \overline{S}^E$, $\Delta \overline{H}^E$ で表わされる。理想溶液の混合のエンタルピーは

$$\Delta \overline{H}^E = -T^2 \frac{\partial (\Delta \overline{G}^E / T)}{\partial T} = -T^2 R \frac{\partial (\sum X_i \ln r_i)}{\partial T} = 0 \quad \cdots \cdots 11$$

である。さらに、一定の圧力での熱力学第1法則 $dQ=dH$ 、および自由エネルギーとエントロピーの関係 $\Delta \overline{S}^E = (\Delta \overline{H}^E - \Delta \overline{G}^E) / T$ から、混合した場合の混合熱を測定することによって希薄溶液として扱えるかどうかを知ることができる。図-2にNaCl溶液を作り、これを純水で希釈したときのNaCl濃度と混合熱すなわち過剰の混合のエンタルピーをプロットした。NaClの場合は、 0.1mol/l までは希薄溶液として扱うことができることがわかった。したがって通常の塩分濃度の廃水、処理水、などは十分に希薄溶液として扱うことができる。

さて、廃水、処理水などは希薄溶液として扱えることはわかったが、多成分系であり、その成分をすべて明らかにし、モル分率を知ることが不可能である。そこで、8式を簡易的に求めることを考える。すなわち、多成分を一括して浸透圧計で溶質のモル数を求めることによって8式で混合のエントロピーを求めることができる。すなわち、希薄溶液の場合の溶質のモル数と浸透圧の関係は

$$\pi = n R T \quad \cdots \cdots 12$$

で表わされる。表-1に生活廃水処理場の流入下水と2次処理水のミリポアフィルター (5 μ) の濾液についての蒸発残留物濃度、浸透圧、モル分率および混合のエントロピーを示した。

また、9式における絶対エントロピーは

$$\dot{S}_i = \Delta S_i = \int_{T_a=0}^{T_b} C_{p_i} d \ln T \quad \cdots \cdots 13$$

ここに C_{p_i} は定圧モル熱容量 ($\text{J/K}\cdot\text{mol}$) によって図-3のように図積分によって求めることができる。水の 298.16K における絶対エントロピーは $67.02\text{J/K}\cdot\text{mol}$ であるから、溶質一定量をとって熱量計から定圧モル熱容量温度変化とから溶質の絶対エントロピーを求めることができる。したがって、浸透圧計によって求めた混合のエントロピーとから9式によって廃水、処理水などのエントロピーを知ることができる。しかし、溶質をできるだけ分析することがのぞましいわけで、たとえばゲルクロマトグラフィーで、分子量分布を求め、これを用いてエントロピーを知ることができる。表-2に分子量の異なるポリエチレングリコール4種の、オゾン酸化および活性炭吸着における混合のエントロピーの変化を示した。

図-2

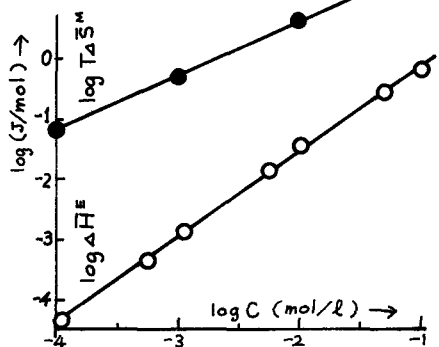


表-1 廃水の混合のエントロピー

	T.S.	π	∇_w	X_{solute}	$\Delta \overline{S}^M$
	(mg/l)	(J)	(10^{-4})	(10^{-2})	$\nabla_k \text{ mol}$
Y処理場	流入水	467	27.3	1.98	1.40
	処理水	442	19.8	1.44	1.18
O処理場	流入水	570	42.1	3.06	2.32
	処理水	453	22.3	1.62	1.31

図-3

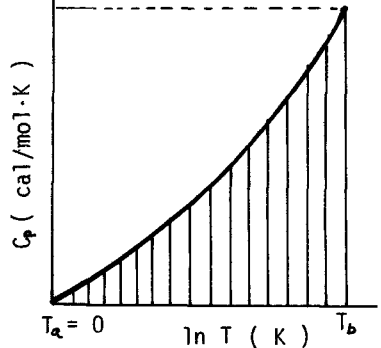


表-2

	Feed	O ₃	AC	O ₃ +AC
TOC(mg/l)	400	327	282	206
C (")	732	598	516	397
$\Delta S (\times 10^3 \text{ g/s})$	2.28	2.05	1.99	1.92

3. 水処理による原水のエントロピーの変化

(1) 分離操作の場合

水処理は沈殿、浮過、透過、遠心分離など重力あるいは圧力などによって水と水に含まれる物質を分離することを基本とする。いま図-4のように原水、処理水、汚泥がそれぞれ溶液であるとすると、原水1モルが、処理水Aモル、汚泥(1-A)モルに分離された場合のエントロピーの減少は

$$\Delta \bar{S} = A \bar{S}_2 + (1-A) \bar{S}_3 - \bar{S}_1 \quad \dots\dots 14$$

ここに、 $\Delta \bar{S}$; 原水1モル当りのエントロピーの減少

$\bar{S}_1, \bar{S}_2, \bar{S}_3$; 原水, 処理水, 汚泥の1モル当りのエントロピー

で表わされる。これに9式を用いると純物質によるエントロピーは差引されるから、エントロピーの減少は混合のエントロピーによって表わされる。

すなわち、原水1モル当りのエントロピーの減少は

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S} &= A \Delta \bar{S}_2^M + (1-A) \Delta \bar{S}_3^M - \Delta \bar{S}_1^M \\ &= -R \{ A \sum X' \ln X' + (1-A) \sum X' \ln X' - \sum X \ln X \} \quad \dots\dots 15 \end{aligned}$$

ここに、 $\Delta \bar{S}_1^M, \Delta \bar{S}_2^M, \Delta \bar{S}_3^M$; 原水, 処理水, 汚泥の1モル当りの混合のエントロピー

X_i, X'_i, X'_i ; 原水, 処理水, 汚泥のモル分率

で表わされる。

(2) 反応操作の場合

中和、酸化など化学反応のエントロピーの変化は、図-5のように原水1モルに対して薬剤Bモルが添加され、(1+B)モルの処理水が生成されたとすると、原水1モル当りエントロピーの変化は大気中に逃散するものを除いて

$$\Delta \bar{S} = (1+B) \bar{S}_5 - B \bar{S}_4 - \bar{S}_1 \quad \dots\dots 16$$

ここに、 $\bar{S}_1 = \sum X_i \cdot \bar{S}_i - R \sum X_i \cdot \ln X_i$

$\bar{S}_4 = \sum X_j \cdot \bar{S}_j - R \sum X_j \cdot \ln X_j$

$\bar{S}_5 = \sum X'_i \cdot \bar{S}_i + \sum X'_j \cdot \bar{S}_j + \sum X'_k \cdot \bar{S}_k$

$-R (\sum X'_i \cdot \ln X'_i + \sum X'_j \cdot \ln X'_j + \sum X'_k \cdot \ln X'_k)$

i, j, k ; 原水, 薬剤, 処理水を表わす

で表わされる。

4. 水処理における内部エントロピー生成

物質の拡散、化学反応、などによる散逸関数 (dissipation function) は

$$\phi = \mathbf{J}_i \cdot \text{grad} (-T) + \sum \mathbf{J}_i \cdot \text{grad} (-\mu_i) + J_{\text{ch}} \cdot A \quad \dots\dots 17$$

ここに、 ϕ ; 散逸関数

$\mathbf{J}$; エントロピーの流束 (flux) (ベクトル)

図-4 分離操作

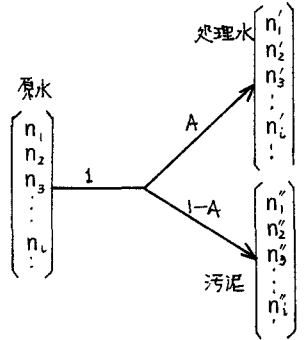
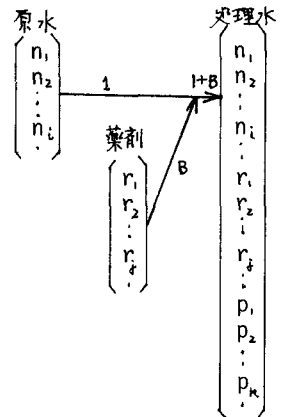


図-5 反応操作



$\mathbf{J}_i$; i 成分の物質の流束 (ベクトル)
 J_{ch} ; 化学反応速度
 A ; 化学親和力
 $\text{grad}(-T)$; 温度の勾配
 $\text{grad}(-\mu_i)$; i 成分の化学ポテンシャルの勾配

で表わされる。

(1) 分離操作 (膜透過) における内部エントロピー生成

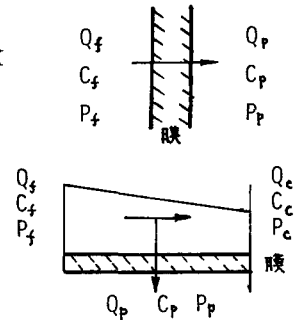
浸透膜法は水溶液中の物質を浸透圧以上の圧力をかけて、化学ポテンシャルの違いを利用し水と溶質を分離するものである。温度一定で化学反応がないとすると散逸関数は

図-6

$$\phi = \sum \mathbf{J}_i \cdot \text{grad}(-\mu_i) \quad \dots\dots 18$$

となる。ここで図-6のように膜の厚さを ΔX とし、膜の厚さ方向で $0 \sim \Delta X$ の範囲で積分すると、単位膜面積当りの散逸関数は

$$\begin{aligned}
 \phi &= \int_0^{\Delta X} \phi \, dx = \int_0^{\Delta X} \sum \mathbf{J}_i \cdot \text{grad}(-\mu_i) \\
 &= \sum J_i \cdot \int_0^{\Delta X} \frac{d\mu_i}{dx} \cdot dx \\
 &= \sum J_i \cdot \Delta\mu_i
 \end{aligned}$$



となる。なお、 x 方向のみを考えるのであるからベクトル表示は必要でない。

水と溶質 1 種の場合の散逸関数は

$$\phi = Q_p \cdot \left(\frac{P_f + P_c}{2} \right) + 2RT \cdot Q_p \cdot C_p \left(\frac{C'_f + C_c - 2C_p}{C'_f + C_c + 2C_p} \right) \quad \dots\dots 19$$

ここに、記号は図-6のとおりであるが、 C_f と C'_f は $C_f = (C'_f + C_c) / 2$ である。

で表わされる。また、内部エントロピー生成の時間変化 (内部エントロピー生成速度) と散逸関数の関係は

$$\phi = T \frac{d_i S}{dt} \quad \dots\dots 20$$

である。

(2) 反応操作

17式において化学反応のみの場合の散逸関数は、 $\phi = J_{ch} A$ である。この式で化学親和力 A は

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = - \sum \nu_i \cdot \mu_i = - \sum \nu_i \cdot \dot{\mu}_i - \sum \nu_i \cdot RT \ln X_i = \dot{A} - \sum \nu_i \cdot RT \ln X_i \quad \dots\dots 21$$

ここに、 ν_i ; 化学量論係数、 ξ ; 反応進行度、 $J_{ch} = d\xi/dt$ 、 $\dot{A}$; 標準化学親和力で与えられる。一方、反応速度は、開放系において、滞留時間が反応が平衡に達するよりも十分に長いとす

ると $J_{ch} = J_{ch_1} - J_{ch_2}$ (ここに、 J_{ch_1} は右向の反応速度、 J_{ch_2} は左向の反応速度) であるから、反応を

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \cdots + \nu_j R_j \rightleftharpoons \nu_{j+1} R_{j+1} + \cdots + \nu_c R_c \quad \cdots 22$$

とすると、反応速度は

$$J_{ch} = J_{ch_1} - J_{ch_2} = \frac{\overrightarrow{K} X_1^{\nu_1} \cdots X_j^{\nu_j}}{X_1^{\nu_1} \cdots X_j^{\nu_j} + \overleftarrow{K} \frac{X_{j+1}^{\nu_{j+1}} \cdots X_c^{\nu_c}}{X_1^{\nu_1} \cdots X_j^{\nu_j}}} \quad \cdots 23$$

で表わされる。

5. 逆浸透膜法におけるエントロピーの変化

国立公害研究所において研究廃水の活性炭処理水を逆浸透膜法で脱塩している。この逆浸透膜法における原水のエントロピーの減少と内部エントロピー生成との関係を表－3に示した。

また、同じく海水の淡水化の場合の原水エントロピーの減少と内部エントロピー生成の関係も表－3に示した。

表－3 逆浸透膜法におけるエントロピーの変化

	C_f mol/l	C_p mol/l	A	ΔS g·cm ³ /sec ² ·mol·K ×10 ²	$\frac{\Delta S}{\Delta t}$ g/sec ² ·K	Φ g/sec ² ·K ×10 ³	$\frac{diS}{dt}$ g/sec ² ·K	$\frac{diS}{dt} + \frac{\Delta S}{\Delta t}$ g/sec ² ·K
Waste Water(Spiral)	6.26×10 ⁻³	0.38×10 ⁻³	0.400	- 1	- 0.9	15.39	51.3	50.4
(Spiral)	0.531	0.005	0.175	-2,657	-28.5	12.18	40.8	12.3
Sea Water(HollowFiber)	0.513	0.005	0.165	-2,178	- 2.4	1.06	3.6	1.2
(HollowFiber)	0.513	0.005	0.315	- 973	- 0.7	1.31	4.4	3.7
(Tublar)	0.410	0.043	0.549	-8,480	-19.3	7.27	24.4	5.1

6. 要 約

廃水、処理水などは溶解性物質であっても高分子有機化合物からイオンまで多種、多様な物質を含んでいる。このような場合のエントロピーを求める方法として

- ①、一定粒子径以上の物質を除いた検水の蒸発残留物質濃度を求め、一方浸透圧から平均分子量を求めることによって混合のエントロピーを求める。
 - ②、さらに、この蒸発残留物質の定圧モル熱容量を熱量計によって求め、その熱容量の温度変化とから絶対エントロピーを求める。
 - ③、廃水、処理水などの検水のゲル透過法によって求めた分子量分布からモル分率を知り、混合のエントロピーを求める。さらに、各分子量ごとの溶質の絶対エントロピーを②と同様に求める。
 - ④、このようにして求めた、絶対エントロピーと混合のエントロピーとから⑨式によって廃水、処理水等のエントロピーを求める。
- ことを提案した。

また、水処理におけるエントロピーの変化を求める方法として、分離操作と反応操作に分けて

- ①、分離操作の場合の廃水のエントロピーの減少は混合のエントロピーのみから求めうる。
 - ②、反応操作の場合には、薬剤が添加された場合を示した。 反応生成物が水であったり大気中に散逸するような場合には減少することもあるが、一般には未反応物質も残るため処理水のエントロピーの方が増加することが考えられる。
 - ③、分離操作の例として逆浸透膜法による脱塩を示した。 海水の淡水化の方がエントロピーの増加が小さく、廃水の脱塩より望ましいと思われるが、脱塩水質も考慮する必要がある。
- ことを示した。 浮遊物質を含む場合のエントロピーをどう求めるか、生物処理のような複雑な反応を含む場合の内部エントロピー生成をどう求めるかなどが今後の課題として残る。