

## (22) 活性炭吸着固定層の装置設計・運転条件と処理効率の関係について

北海道大学工学部 ○湯浅 晶  
 " 丹保 憲仁

**1. はじめに** 活性炭吸着による有害物質の除去能力を平衡論的見地から評価する上で吸着等温線は重要な意味をもつが、実際の固定層吸着処理においてこの平衡論上の吸着能力がどの程度まで生かされるかは、吸着装置の設計・運転条件に大きく依存する。吸着速度が大きい場合には定形吸着帯が早く完成し、しかも吸着帯の長さが短かく吸着帯完成後は一定の速度で固定層中を移動するので破過曲線の予測は簡単であり、複数の吸着固定層を完全なメリーゴーランド方式で運転することにより活性炭の利用効率を平衡吸着量限界まで高めることが容易となる。しかし吸着速度の遅い物質を処理する場合には定形吸着帯の完成が遅くかつ長大になるためメリーゴーランド式の運転法を実用的に採り得ず、吸着装置の設計・運転条件によっては活性炭利用効率が大幅に減少する。したがって活性炭の粒径・層厚・通水速度等の因子が処理効率（活性炭利用効率）におよぼす影響を比較・検討した上で、処理装置の適切な設計・運転条件を選ぶことが必要である。本論文では、吸着速度が大きく異なる典型的な試料としてフェノールとDBSを例にとり、適切な設計・運転条件を選定する手順について論ずる。

### 2. 基礎式

吸着等温線  $q = A \cdot c^B$  (フロイントリヒ式) ... (1)

固定層物質収支式 (非定常)  $u \frac{\partial C_b}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial Q}{\partial t} = 0$  ... (2)

(定形吸着帯完成後)  $C_b/C_0 = Q/Q_0$ ,  $Q_0 = A \cdot C_0^B$  ... (2')

吸着速度式  $\rho_b \cdot \frac{\partial Q}{\partial t} = k_f \cdot a_v \cdot (C_b - c_{r=d/2})$  ただし  $a_v/\rho_b = 6/(\rho_s \cdot d)$  ... (3)

粒内拡散式 (細孔拡散モデル)  $\rho_s \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = (D_p/r^2) \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial c}{\partial r})$  ... (4)

(表面拡散モデル)  $\frac{\partial q}{\partial t} = (D_s/r^2) \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial q}{\partial r})$  ... (4')

ただし  $u$ : 通水速度,  $z$ : 層深,  $C_b$ : 流体濃度,  $Q$ : 吸着量,  $\rho_s$ : 活性炭みかけ密度,  $\rho_b$ : 活性炭充てん密度,  $d$ : 活性炭粒径,  $a_v$ : 層体積あたり粒子表面積,  $r$ : 粒内位置,  $c$ : 粒内濃度,  $q$ : 粒内吸着量,  $D_p$ : 細孔拡散係数,  $D_s$ : 表面拡散係数,  $k_f$ : 境界物質移動係数,  $C_0$ : 流入濃度,  $t$ : 時間

計算に必要な因子は表1に示すとおりである。 $k_f$ の値は $u$ と $d$ の関数として計算でき<sup>1), 2)</sup>,  $D_p$ あるいは $D_s$ と吸着等温線はあらかじめ回分式吸着実験やミニカラムによる固定層吸着実験によって決定しておかねばならない。定形吸着帯の長さは(2')式を境界条件として(3), (4) or (4')式を解いて得られる<sup>3), 4)</sup> 非定常下での固定層内の濃度分布の経時変化は

(2), (3), (4) or (4')式の連立式を解いて得られる。一般に計算時間が長くなるので近似解法を含めて多くの研究者が解析例を示している。<sup>1), 5), 6)</sup> 本論文では、先に提示した方法<sup>1)</sup>により計算した。

表-1

操作因子	速度特性値	平衡特性値
$u$	-----> $k_f$	$A, B$ (等温線)
$d$		
$C_0$	$D_p$ or $D_s$	

### 3. フェノールの固定層吸着

吸着固定層におけるフェノールの境界物質移動係数  $k_f$  は(5)式により求めることができる<sup>1)</sup>。今回は水温15°Cとして計算した(自由拡散係数 $D_f$ はWilke-Changの式<sup>7)</sup>による)。活性炭(太平洋化研BAC,  $\rho_s = 0.87 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_b = 0.56 \text{ g/cm}^3$ , 層空間率 $\epsilon_b = 0.36$ )への吸着速度は比較的大きく、粒内拡散機構は細孔拡散モデルでよく表現できる( $D_p = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} = 0.072 \text{ cm}^2/\text{hr}$ )<sup>1)</sup>。

実用的な活性炭サイズと通水速度の範囲で  $\frac{k_f}{u/\epsilon_b} \left( \frac{v}{D_f} \right)^{2/3} = 1.92 \left( \frac{d \cdot u / \epsilon_b}{v} \right)^{2/3} \dots (5)$

を図1, 2に示す。ただし吸着帯の長さは $C_0$ に対して5%~95%の濃度の区間で示している( $Z_5^{95}$ )。

定形吸着帯の移動速度は  $V_0 = \frac{u \cdot C_0}{\rho_b \cdot Q_0} \dots (6)$  であるから、定形吸着帯の長さは

$Z_5^{95} = v_0 \cdot t_5^{95} \dots (7)$  で表わされる。ただし  $t_5^{95}$  は流出濃度が  $0.05C_0$  から  $0.95C_0$  に増加するに要する時間である。吸着速度が境膜物質移動のみに支配される場合には、

$$(2'), (3) \text{ 式より } \frac{\partial(C_b/C_0)}{\partial T_f} = \frac{C_b}{C_0} - \left( \frac{C_b}{C_0} \right)^{1/B} \dots (8)$$

$$\text{ただし } T_f = k_f \cdot a_v \cdot \left( \frac{C_0}{\rho_b \cdot Q_0} \right) \cdot t$$

となり、吸着速度は無次元時間  $T_f$  に支配される。したがって定形吸着帯長は (6), (7), (8) および (3), (5) 式より

$$Z_5^{95} = \frac{u}{k_f \cdot a_v} (T_f)_5^{95} \propto u^{2/3} \cdot d^{5/3} \cdot (T_f)_5^{95} \dots (9)$$

となり、 $u^{2/3} \cdot d^{5/3}$  に比例する。また粒内拡散律速(細孔拡散)の場合には(4)式より

$$\frac{\partial(q/Q_0)}{\partial T_p} = \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \cdot \left( R^2 \frac{\partial(c/C_0)}{\partial R} \right) \dots (10)$$

$$\text{ただし } T_p = \frac{4 D_p}{d^2} \cdot \frac{C_0}{\rho_s \cdot Q_0} \cdot t, \quad R=2r/d$$

となり吸着速度は無次元時間  $T_p$  に支配され、したがって定形吸着帯長は (6), (7), (10) 式より

$$Z_5^{95} = \frac{u \cdot C_0}{\rho_b \cdot Q_0} \cdot \frac{\rho_s \cdot Q_0 \cdot d^2}{4 C_0 D_p} (T_p)_5^{95} \propto u \cdot d^2 \cdot (T_p)_5^{95} \dots (11)$$

となり、 $u \cdot d^2$  に比例する。これらと図 1, 2 の計算結果 ( $Z \propto u^{(0.81 \sim 0.89)} \cdot d^{(1.8 \sim 1.9)}$ ) を比較すると、フェノールの吸着速度は境膜物質移動と粒内(細孔)拡散の両方の影響を受ける領域にあり、流速  $u$  が大きいほど  $k_f$  が大きくなる分だけ定形吸着帯での空間時間 ( $Z/u$ ) が短くなることが示される(図 3)。

これらの結果から、粒内拡散の影響はあるけれどもフェノールの定形吸着帯は短かく ( $d=0.1 \sim 0.2$  cm の活性炭を用いければ 高流速  $u = 300 \sim 500$  m/day でも  $Z_5^{95} \leq 1$  m), メリーゴーランド方式による効率のよい運転が可能である。

なお (9), (11) 式から明らかなように、流入濃度  $C_0$  は定形吸着帯の長さには影響しない。(図 4)

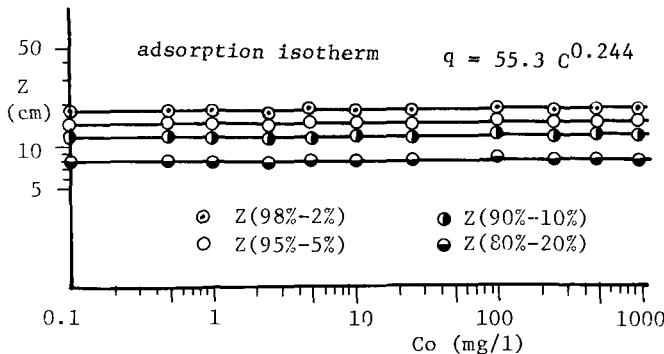


Fig. 4 Effect of  $C_0$  on constant-pattern adsorption zone length (phenol,  $u=150$  m/day,  $d=0.1$  cm)

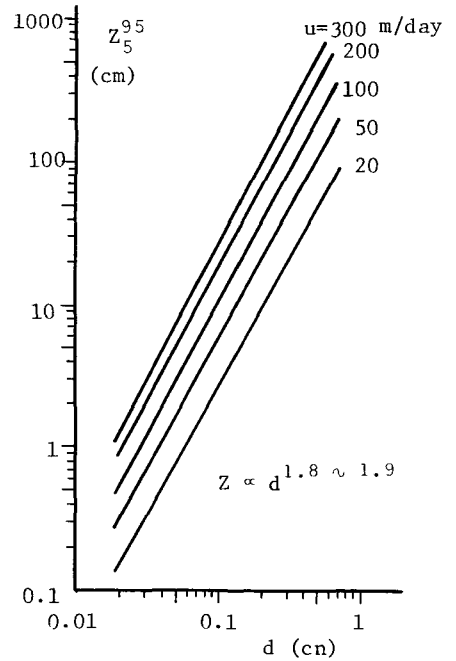


Fig. 1 Effect of particle size on constant-pattern adsorption zone length (Phenol,  $C_0=100$  mg/l)

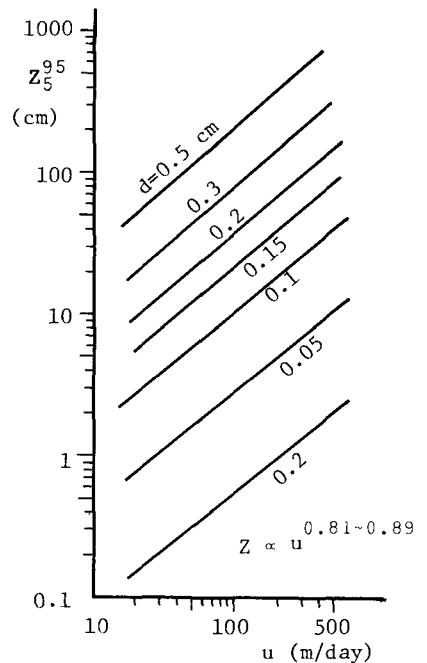


Fig. 2 Effect of LV on constant-pattern adsorption zone length (Phenol,  $C_0=100$  mg/l)

#### 4. DBS の固定層吸着

吸着固定層における DBS の境膜物質移動係数  $k_f$  は

$$\frac{k_f}{u/\epsilon_b} \left( \frac{v}{D_f} \right)^{2/3} = 2.16 \left( \frac{d \cdot u / \epsilon_b}{v} \right)^{-2/3} \dots (12)$$

により計算することができる<sup>1)</sup>。また活性炭(太洋化研BAC)への吸着速度は非常に遅く、粒内拡散機構は表面拡散モデルでよく表現することができる( $D_s = 1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec} = 5.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{hr}$ )<sup>1)</sup>。

図5は定形吸着帯の長さにおよぼす  $D_s$  の影響を示したものであり、DBSの吸着速度は粒内(表面)拡散律速の領域にあることが示される。

##### 4-1. 定形吸着帯の長さにおよぼす $d, u, C_0$ の影響

活性炭サイズ、通水速度、流入濃度が DBS の定形吸着帯におよぼす影響を計算した結果を図6, 7, 8に示す。

吸着速度が粒内拡散(表面拡散)に支配される場合には(4)

式より 
$$\frac{\partial(q/Q_0)}{\partial T_s} = \frac{1}{R^2} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial(q/Q_0)}{\partial R} \right) \dots (13)$$

ただし  $T_s = \frac{4 D_s}{d^2} \cdot t$

となり、吸着速度は無次元時間  $T_s$  に支配される。したがって定形吸着帯長は(6), (7), (13), (2)式より

$$Z_5^{95} = \frac{1}{4 \cdot \rho_s \cdot A \cdot D_s} \cdot u \cdot d^2 \cdot C_0^{1-B} (T_s)_5^{95} \dots (14)$$

となり、 $u \cdot d^2 \cdot C_0^{1-B}$  に比例する。

DBSの場合には図5に示されるように  $D_s$  が非常に小さく、図6, 7, 8に示されるように定形吸着帯が長大になる。このような吸着速度の遅い物質をメリーゴーランド方式で運転しようとするならば、通常の固定層吸着で用いられる活性炭サイズ( $d =$

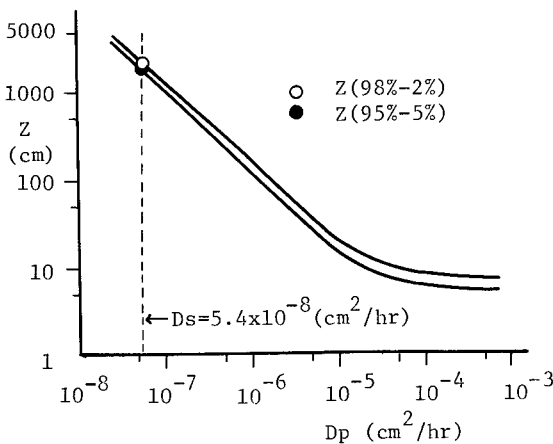


Fig. 5 Effect of  $D_s$  on constant-pattern adsorption zone length (DBS,  $C_0 = 47.5 \text{ mg/l}$ ,  $d = 0.092 \text{ cm}$ ,  $u = 144 \text{ m/day}$ ,  $k_f = 10.3 \text{ cm/hr}$ ,  $q = 158 \text{ C}^{0.13}$ )

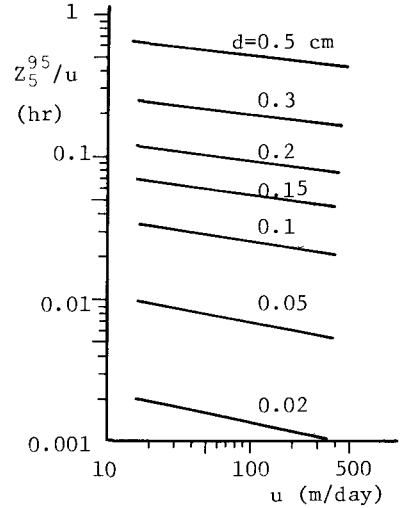


Fig. 3  $Z/u$  vs.  $u$  (Phenol,  $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ )

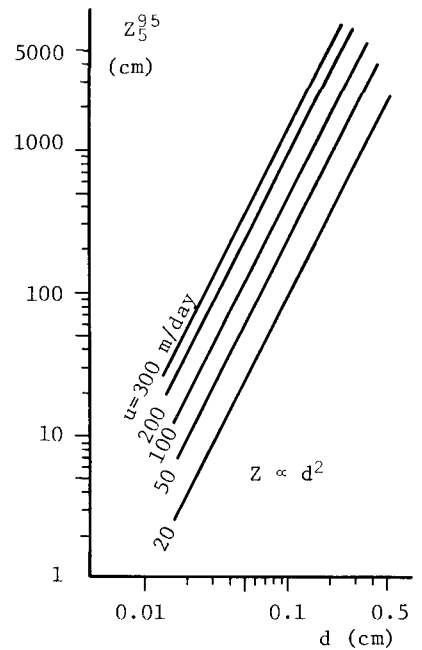


Fig. 6 Effect of particle size on constant-pattern adsorption zone length (DBS,  $C_0 = 10 \text{ mg/l}$ )

0.1~0.2 cm程度)では通水速度をかなり小さくしなければならない。また高流速で運転しようとするれば粒径の小さな活性炭を用いなければならないので圧力損失が増大し、固定層吸着よりもむしろ流動層による吸着方式を採用することを検討しなければならないと思われる。

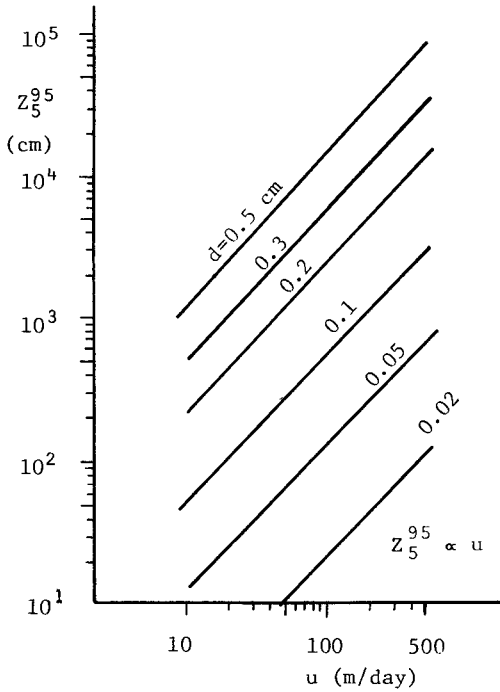


Fig. 7 Effect of LV on constant-pattern adsorption zone length (DBS, Co=10 mg/l)

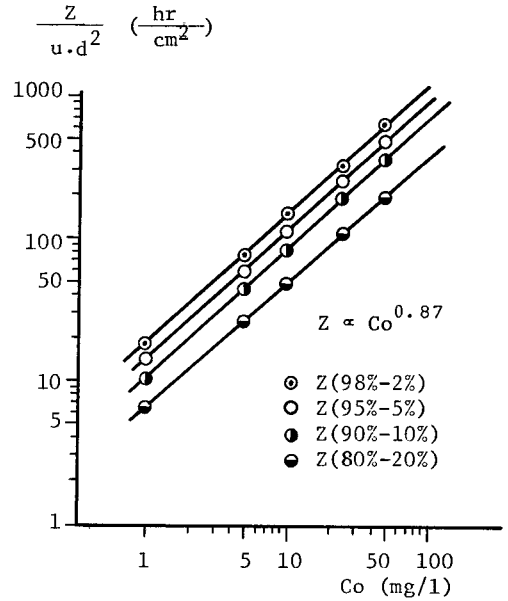


Fig. 8 Effect of Co on constant-pattern adsorption zone length, DBS

#### 4-2. 非定常吸着の破過時間におよぼす u, d の影響

固定層吸着の運転がメリーゴーランド式ではなく、吸着層一塔ごとに個別運転される場合には、流出濃度が規制値に達した時点で運転を打ち切り活性炭を回収・再生することになる。流入濃度 Co に対する規制濃度の点(破過点, 吸着帯先端)が固定層中を移動してゆく様子(図 9 に示すような Z-t 関係)がわかれば、ある運転条件 (u, d, Z) 下の吸着固定層の破過時間を知り、あるいは希望する処理継続時間に対して必要な運転条件を知ることができる。

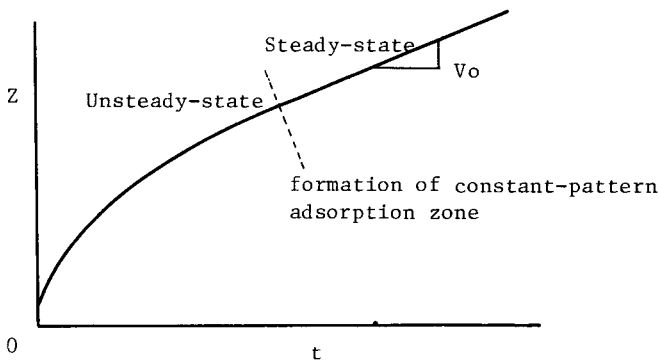


Fig. 9 Travel of Break-point

非定常下における吸着固定層物質収支式(2)において、吸着速度項  $\rho_b(\partial Q/\partial t)$  は流速  $u$  の影響を受けない(4-1で明らかである)ので、層厚  $Z$  の固定層の破過時間  $t_b$  は、図10に示すように 空間時間  $Z/u$  ( $SV$  の逆数)との関係として整理することができる。

図 11 は  $Z/u$  対  $t_b$  の関係におよぼす粒径  $d$  の影響を計算した結果であり、粒径が小さくなって吸着速度が大きくなるにしたがい定形吸着帯の完成が早くなり  $Z = V_0 \cdot t_b$  の直線関係に近づく。逆に粒径が大きくなればなるほど定形吸着帯が完成するはるか以前に破過してしまうため、活性炭利用効率は著しく減少する。

このように非定常吸着においては破過時間におよぼす粒径の影響は大きく、粒

径が小さくなるほど破過時間が一定値 ( $t_b = Z/V_0 = \frac{Z/u}{C_0/Q_0}$ ) に近づき、活性炭利用効率は平衡論上の吸着能力限界にまで高まる。しかし粒径が小さくなればなるほど通水に要する圧力損失が大きくなることを考えれば不必要に小さな粒径を選ぶべきではない。したがって、図 12 の斜線部に示されるような、活性炭利用効率と装置運転効率上の最適領域が存在することになる。たとえば  $u=150$  m/day,  $Z=10$  m ( $Z/u=1.6$  hr) で  $C_0=10$  mg/l の DBS を浄水処理規制値 0.5 mg/l 以下にする運転の場合、 $d=0.2$  cm 以上の活性炭では 粒径が大きくなるにつれ処理継続時間(換言すれば活性炭利用効率)は対数的に減少

し、一方  $d=0.05$  cm 以下の活性炭では処理継続時間はほとんど変わらずに 圧力損失のみが増加するので装置運転上不利となる。したがって  $d=0.05\sim 0.1$  cm の範囲の活性炭を選ぶべきであることが示される。この図 12 に示される最適領域によって、希望する処理継続時間に対して選定すべき活性炭サイズと 層厚・流速の組み合わせが与えられることになる。

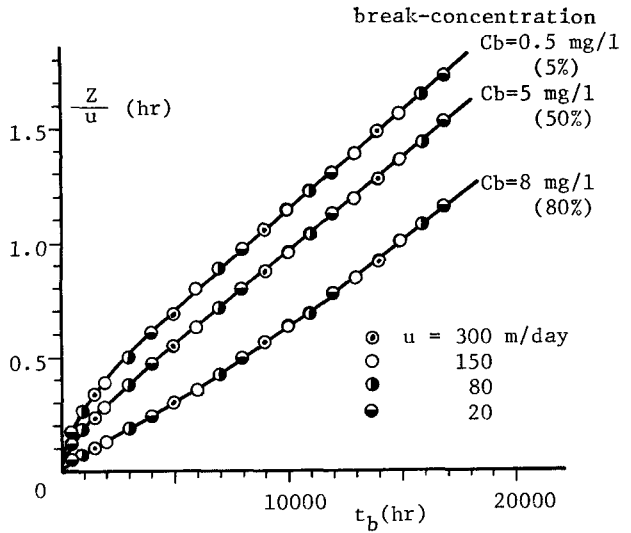


Fig.10 Position of break-point vs. time (DBS,  $C_0=10$  mg/l,  $d=0.1$  cm)

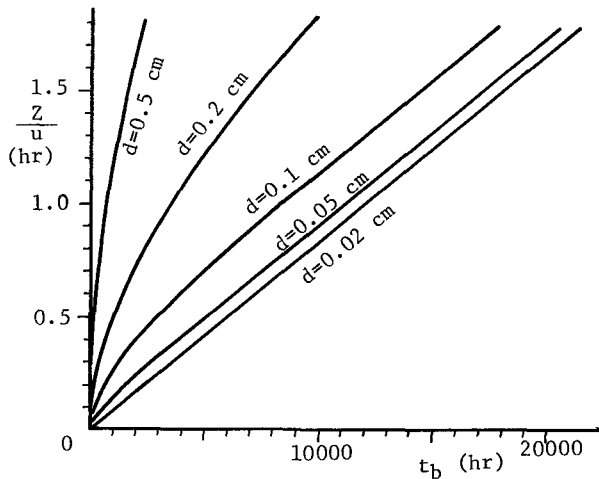


Fig.11 Effect of particle size on the position of break-point (DBS,  $C_0=10$  mg/l,  $C_b=0.5$  mg/l at break-point)

#### 4-3. 非定常吸着の破過時間におよぼす

##### Co の影響

流入濃度  $C_0$  が高くなるにつれ平衡吸着量  $Q_0$  は増加するが、一方 吸着帯が長くなり(図8)かつその移動速度も大きくなる((6)式)。そこで非定常運転における破過時間におよぼす流入濃度の影響を計算した例を図 13 に示す。ただし破線は  $t=0$  の時点から  $V_0$  ((6)式)で破過点が移動する場合の  $t_b$  と  $C_0$  の関係である。この図より 運転条件 ( $u, d, Z$ ) によっては  $C_0$  が増加するほど定形吸着帯完成に要する時間が大きくなり 定形吸着帯が完成するはるか以前に破過がおこることになる。また  $C_0$  が大きくなればなるほど、破線に近づく(すなわち活性炭の利用効率を高める)に必要な層厚  $Z$  が大きくなること示される。

したがって流入濃度と規制濃度に合わせて、4-2. で示した手順で図 12 のような最適領域を求めることが必要となる。

#### 5. おわりに

有害物質を活性炭により吸着処理するのに必要な固定層装置の大きさは、活性炭と処理対象物質間の平衡特性・速度特性のほかに通水速度・粒径・流入濃度といった操作条件に大きく依存する。そこで装置設計にあたっては

(1) 常識的な操作条件の範囲で活性炭利用率の高いメリーゴーランド方式の運転が可能であるかどうかをまず検討し、吸着速度が遅い場合には

(2) 極端な操作条件を採用してまでもメリーゴーランド方式を採って活性炭利用率を高めるか、あるいは

(3) 活性炭利用率を多少犠牲にしても常識的な操作条件で非定常運転をするか、を検討しなければならない。本論文では(3)の場合でも 活性炭利用率上と操作効率上の最適領域が存在することを具体的な例によって示した。

なお、吸着速度の遅い物質を処理するにあたっては、小粒径・高流速で操作しうる流動層吸着あるいは粉末炭による回分吸着といった操作法との比較をおこなう必要もあり、今後の研究課題としたい。

参考文献. 1) 湯浅 他: 第33回土木学会年講, 第2部, p167(昭53), 2) Wilson 他: Ind. Eng. Chem. Fund., Vol.5, p9(1966), 3) Hall 他: ibid., Vol.5, p212(1966), 4) Hashimoto 他: J. Chem. Eng. Japan, Vol.9, p388(1976), 5) Hashimoto 他: ibid., Vol.10, p27(1977), 6) Carter 他: Trans. Instn. Chem. Engrs., Vol.44, T253(1966), 7) Wilke 他: J. A I Ch E, Vol.1, p264(1955)

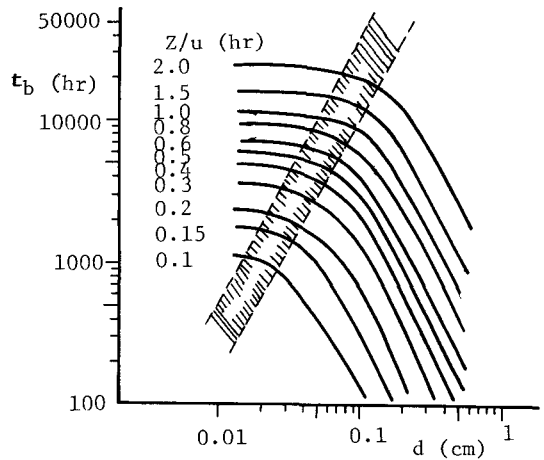


Fig.12 Effect of particle size on break-time ( DBS,  $C_0=10$  mg/l,  $C_b=0.5$  mg/l at break-point )

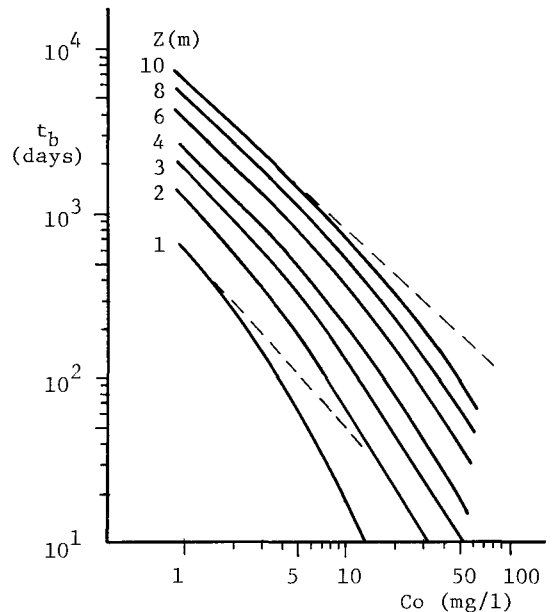


Fig.13 Effect of  $C_0$  on break-time ( DBS,  $u=150$  m/day,  $d=0.1$  cm,  $C_b=0.5$  mg/l at break-point )