

(11) 逆洗浄を行なう活性炭吸着固定床の破過過程の解析

北海道大学工学部 ○ 湯浅 晶
北海道大学工学部 丹保 憲仁
川崎重工 業 平田 茂英

1. はじめに

活性炭吸着処理では吸着されやすさを示すものとして、吸着等温線と境界・粒内拡散係数といったそれぞれ平衡論と速度論上の指標が用いられている。実装置の吸着能力は装置の運転条件によって異なり、それぞれの条件における破過曲線で吸着能力が判断されることになる。そこである運転条件における破過曲線を求めようとして、パイロットプラントによる長期間の通水実験やシミュレーションによる予測が行なわれる。実際の処理では懸濁質の産生や微生物の発生・増殖によるろ層の閉そくが生じるので、定期的な逆洗浄を繰り返しながら吸着操作が継続される。したがってシミュレーションによってあらかじめ実装置の能力を評価しようとするならば、逆洗による活性炭ろ層の混合を考慮した計算方法を確立しなければならない。

本研究では、ろ層の混合により生じるろ層の吸着能力の変化を表現するモデルを提示し、実際の水処理において最も吸着速度の大きいグループに属するフェノールと、最も吸着速度の小さいグループに属するDBSを用いて実験を行なって、提示したモデルの有用性を検討した。吸着速度の大小の両極端についてシミュレーションが成立すれば、通常の処理条件についてはほぼ実用しうるものと考えられる。

2. 逆洗混合による吸着特性の変化のモデル

種吸着質と活性炭の種類によって定まる吸着等温線や粒内拡散係数といった純粋な意味の吸着特性は、逆洗混合によって変化するものではない。したがって残された吸着容量は平衡論的な観点では低下しない。しかし破過パターンは図1に示されるように逆洗混合によって大きく変化する。

図2は逆洗直前の吸着層の名深さにおける活性炭の粒内吸着量分布を示すものである。このような種々の活性炭が逆洗によってほぼ一様に混合するものと考えられる。そこで逆洗後の種々の吸着量をもった粒子が混在した状態でのろ層の吸着特性を、図3に示すような仮想粒内吸着量分布を持つ一種類の平均的な活性炭に等置できると仮定する。図3のように等置した活性炭の粒内吸着量分布 $q^*(r)$ は、逆洗直前の粒内吸着量分布 $q(r, z)$ を全層深にわたって式-(1)のように平均化して与えられ、粒子への取込量 Q^* は式-(2)で計算されるものとする。

$$q^*(r) = \int_0^Z q(r, z) dz / Z \quad (1)$$

$$Q^* = \int_0^Z Q(z) dz / Z = \frac{3}{R^3} \int_0^Z q^*(r) r^2 dr \quad (2)$$

また粒子の表面 ($r=R$) における溶液濃度は $q^*(r=R)$ に平衡な濃度 C_i としてあらわされ、逆洗後通水を再開した時の吸着ろ層内の溶

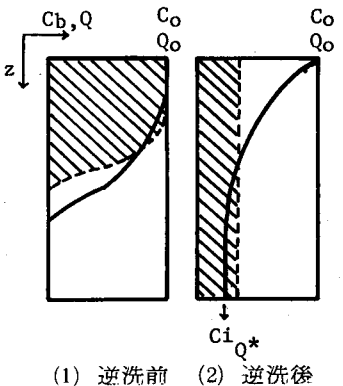


図1 逆洗による吸着層内の溶液濃度分布(実線)と吸着量分布(破線)の変化

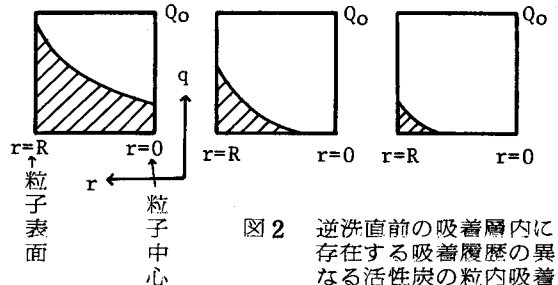


図2 逆洗直前の吸着層内に存在する吸着履歴の異なる活性炭の粒内吸着量分布

液本体濃度 C_b は図 1 (2) に示すようにろ層の出口にいくにしたがって C_i に漸近することになる。

通水再開後の時間経過とともにろ層内吸着量分布の変化は、層深 z に応じて図 4 に示すように推移するであろう。吸着帯 ($C_o > C_b > C_i$) における任意の層深 z では C_b が徐々に増加し、図 4 (1) のように変化する。吸着帯の先端以深では $C_b \approx C_i$ であるため吸着量 (取込量) の増加はほとんどないけれども、粒内拡散のために粒内吸着量分布は図 4 (2) のように変化していく。この場合、 $q(r=R)$ が低下するのにともなって C_i が減少するために、外部溶液濃度 C_b も図 5 に示すように低下してくる。やがて吸着帯の先端がろ層出口 ($z=Z$) に達すると、 $z=Z$ における粒内吸着量分布は図 4 (3) のような変化をたどり、逆洗後の破過曲線は一般に図 6 のように示されよう。ただし図 6 の (a~b), (b~c), (c~d) の各期間の長さは、粒内拡散速度の大小によって大きく異なる。

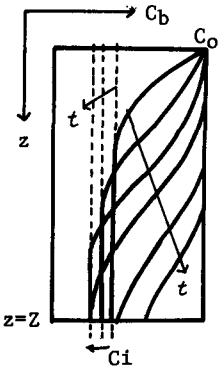


図 5 逆洗後のろ層内溶液濃度分布の経時変化

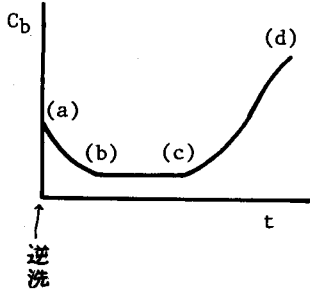


図 6 逆洗後の破過曲線

3. 基礎式とシミュレーション方法

固定層物質収支式 $u \cdot \partial C_b / \partial z + \rho_b \cdot \partial Q / \partial t = 0$ --- (3)

境界拡散式 $\rho_b \cdot \partial Q / \partial t = k_f \cdot a_v \cdot (C_b - C_{r=R})$ --- (4)

粒内拡散式 $\partial q / \partial t = (D_s / r^2) \cdot \partial (r^2 \cdot \partial q / \partial r) / \partial r$ --- (5)

シミュレーションは既報¹⁾の方法によった。ただし、溶液のろ層内濃度分布 $C_b(z)$ と、各層深での粒内吸着量分布 $q(r,z)$ に応じて、計算の刻み幅 $\Delta r, \Delta z$ を自動的に変化させた。時間刻み Δt も段階的に変化させて計算の精度を高めた。

4. フェノールによる実験

4-1. 逆洗なしの通水実験

実験条件を以下に示す。活性炭：太洋化研 BAC (32~35mesh, 平均径0.46mm), 充填密度 $\rho_b = 0.56 \text{ g/cm}^3$, 空塔流速 $u = 10 \text{ cm/min}$, フェノール流入濃度 $C_o = 100 \text{ mg/l}$, 活性炭層厚 $z = 10, 20, 30, 50, 60 \text{ cm}$, カラム径 1.55 cm , 恒温 12.5°C 。

実験結果とシミュレーション結果を図 7 に示す。シミュレーションには、別の固定層吸着実験により

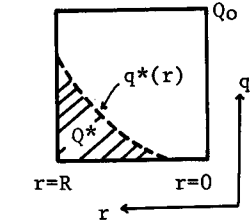


図 3 逆洗直後の仮想粒内吸着量分布

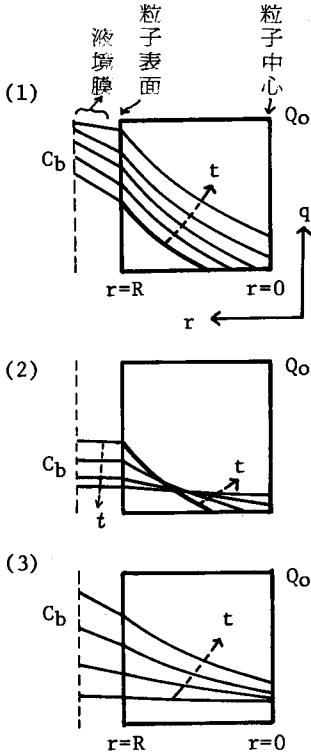


図 4 逆洗後の各層深における粒内吸着量の経時変化 (分布)

求めた吸着等温線(図8)を用いた。膜物質移動係数は既報¹⁾の方法で測定した値 $k_f = 13 \text{ cm/hr}$ を用いた。残る速度因子である粒内表面拡散係数を種々仮定して計算し、実験値と照合して $D_s = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{hr}$ を得た。

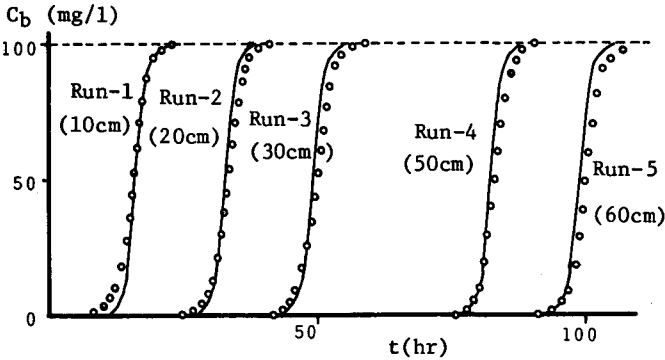


図7 Phenol の固定層吸着の破過曲線 (プロットは実験値, 実線はシミュレーション)

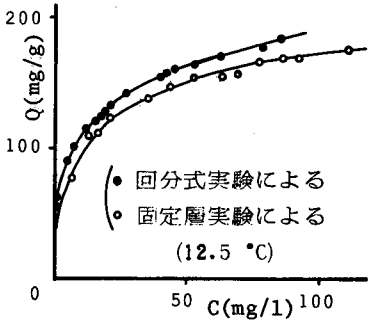


図8 DBS の吸着等温線

4-2. 混合活性炭層通水実験

ある濃度で通水してすでに破過を終え、その流入濃度に対する平衡吸着量に達した活性炭と、全く吸着履歴のない新鮮な活性炭を種々の割合に混合してカラムに充てんし、通水実験を行った。表1に混合条件を示す。他の条件は4-1と同じである。

表1中のRun-6~10は2種類の活性炭

を混合し、Run-11では3種類の活性炭を混合している。このような混合によって、図9(1)に示すような吸着履歴が異なる活性炭が同一層に混在することになる。シミュレーションに際してはこのような活性炭の混在する層を2.で提示したモデルにしたがって図9(2)に示すような1種類の活性炭層に置きかえてあらわすこととする。

図10に実験とシミュレーションの結果を示す。実験結果に見られる通水初期の漏出の部分を除いて、シミュレーションと実験の結果は良好な一致を示している。

この初期のわずかの漏出は、考えるべき時間のスケールが長くなってくると無視できる現象といえよう。

図7に示したRun-1と図10のRun-6~9は活性炭の全層厚が10~50cmと異なるが、新鮮な活性炭の量はいずれも層厚10cmに相当する量であり、平衡論上の残存吸着容量は同じである。しかしながら破過曲線の形がおおの異なる、層の混合によって実際の吸着能力が低下することが示されている。

表-1 活性炭の混合条件

	活性炭の混合割合	全層厚
Run-6	Fresh 10cm + Spent($C_0=100\text{mg/l}$) 10cm	20cm
Run-7	Fresh 10cm + Spent($C_0=100\text{mg/l}$) 20cm	30cm
Run-8	Fresh 10cm + Spent($C_0=100\text{mg/l}$) 30cm	40cm
Run-9	Fresh 10cm + Spent($C_0=100\text{mg/l}$) 40cm	50cm
Run-10	Fresh 10cm + Spent($C_0=32\text{mg/l}$) 10cm	20cm
Run-11	Fresh 10cm + Spent($C_0=32\text{mg/l}$) 10cm + Spent($C_0=100\text{mg/l}$) 20cm	40cm

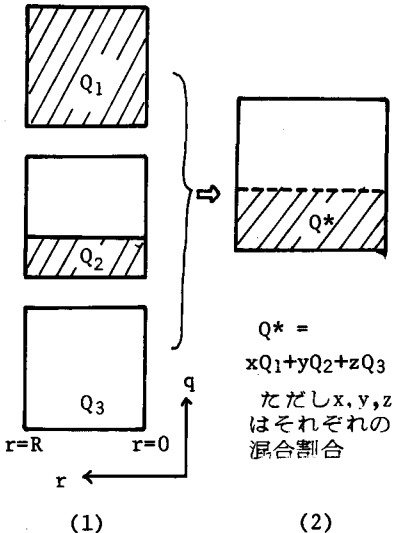


図9 4-2の実験(Run6~11)における活性炭混合のモデル化

4-3. 逆洗混合を行なう通水実験

層厚 60 cm の活性炭カラムを用い、定期的 (12 hr サイクル) に逆洗混合をする通水実験を行なった。12 時間ごとに通水を中断し、カラムの転倒を15分間程度くりかえしてカラム内の活性炭を十分に混合して通水を再開した。他の条件は4-1. と同じである。

このような実験と、2. で提示したモデルに基づくシミュレーションの結果を図11に示す。両者は非常によく一致しており、本モデルの有用性を示している。図11に示された各サイクルにおける逆洗後の破過パターンが平坦であることは、図6に示した一般的な破過パターンにおいて (a~b) の間隔が非常に短かく、(b~c) の時間が十分に長いために次の逆洗時刻までは (c~d) が現われてこないために生じたものと考えられる。これは粒内拡散速度の大きい場合の典型的な破過パターンと考えてよい。

図7の Run-5 ($z = 60$ cm, 逆洗なし) と図11 ($z = 60$ cm, 12 hr ごとに逆洗) を比較すると、逆洗混合が破過曲線を大きく変え、早期に破過が始まることを示している。

4-4. 逆洗の時間間隔の影響

逆洗サイクルを 2, 8, 12, 16, 24, 32, 48 hr としてシミュレーションを行ない、破過曲線に及ぼす逆洗サイクルの長短の影響を調べた。他の条件は4-3. と同じである。

結果を図12に示す。また各混合時刻直前の流出濃度をプロットして長時間にわたる破過曲線を相互比較したものを図13に示す。

図12, 13から明らかなように、フェノールのように吸着速度が非常に大きく、一般に固定層吸着が有効に運用できる場合でも、逆洗混合をひん繁に行なうような運転をすると破過が早まり、逆洗の時間間隔が極端に短くなると完全混合タンクの破過パターンに近づいてくる。

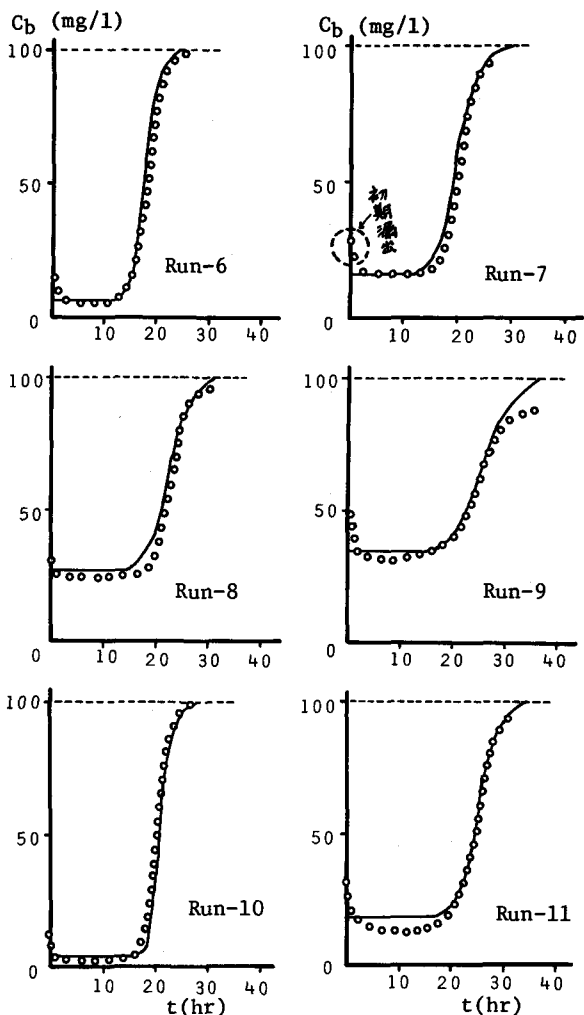


図10 混合活性炭による Phenol の固定層吸着の破過曲線 (実線はシミュレーション)

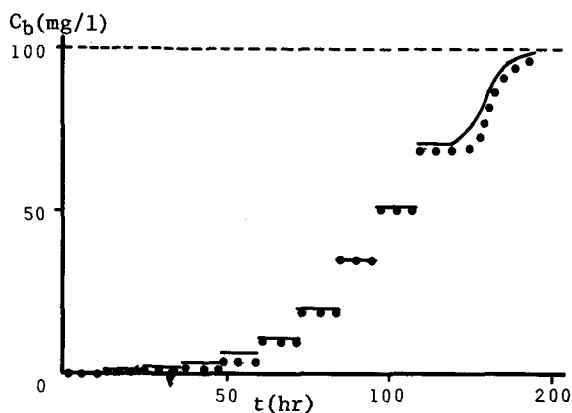


図11 12時間ごとに逆洗する Phenol の固定層吸着の破過曲線 (実線はシミュレーション)

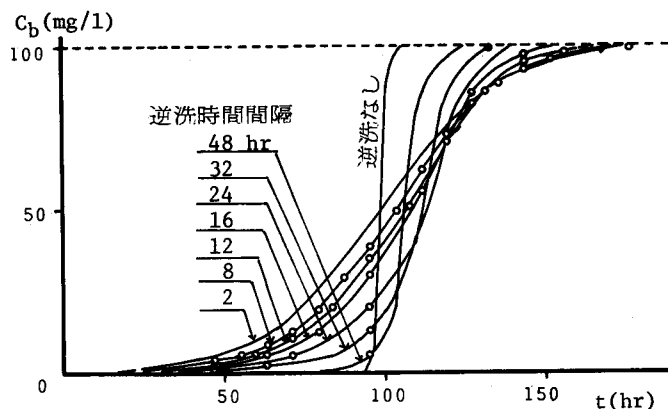


図13 フェノールの固定層吸着の破過曲線に及ぼす逆洗時間間隔の影響

5. D B S による実験

界面活性剤である D B S (Na 塩) の 50 mg/l 溶液を原水として、4. と同じ活性炭を層厚 20, 40, 60 cm に充てんしたカラムを用いて、逆洗混合のない場合と、定期的 (5 hr ごと) に逆洗混合をする場合の通水実験を行なった。ここで逆洗混合には、カラムから活性炭を取り出してピーカー中でかくはん混合し、再び充てんする方法を採った。他の条件は 4-1. と同じである。

実験結果を図14, 15に示す。図から明らかなように、逆洗混合を行なうことによって流出濃度の周期的変動があらわれる。しかしながら総体的には、逆洗混合のない場合の破過曲線と重なりあっている。

D B S のように粒内拡散速度が小さい場合には、平均的には逆洗混合による影響をほとんど受けずに破過が進行していくものと考えられ、フェノール (粒内拡散速度が大きい) の場合には著しい影響を受けていたのと特徴的に異なる。

逆洗をしない場合の D B S の固定層吸着についてのシミュレーション結果と実験値を照合した結果、整合性に多少の不満が残るものの粒内表面拡散係数は $D_s = (4 \sim 6) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{hr}$ と評価された。

そこでこの値を用いて、5 hr ごとに逆洗をくり返す場合についてシミュレーションを行なった。結果を図16に示す。これは図14, 15に示した実験の結果をよく再現しており、提案したシミュレーション法が実用しうることが確かめられた。

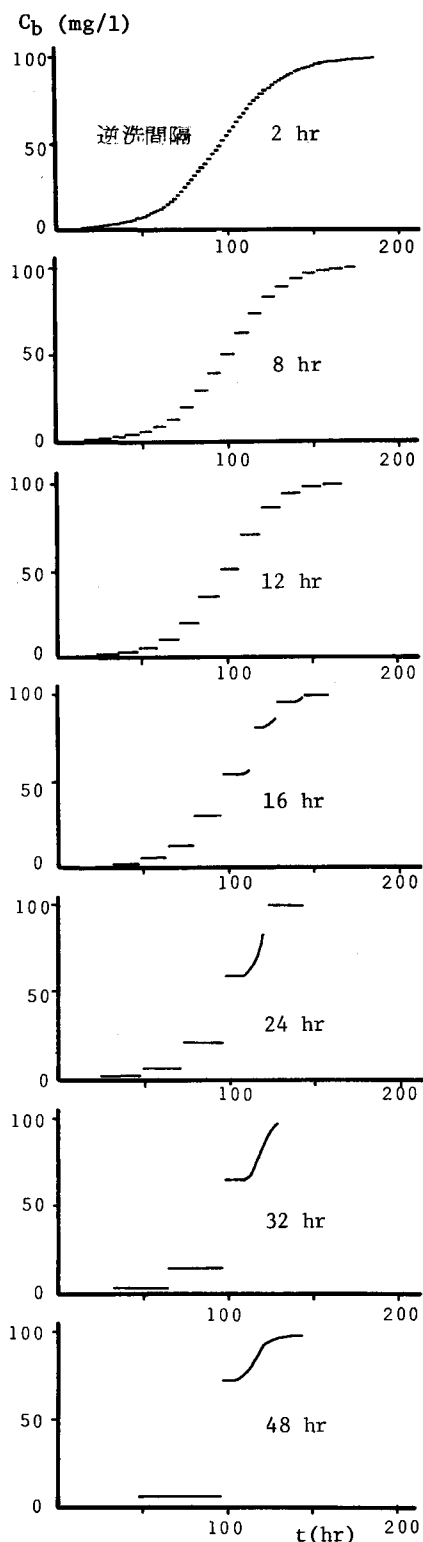


図12 Phenolの固定層吸着の破過曲線に及ぼす逆洗時間間隔の影響 (シミュレーション)

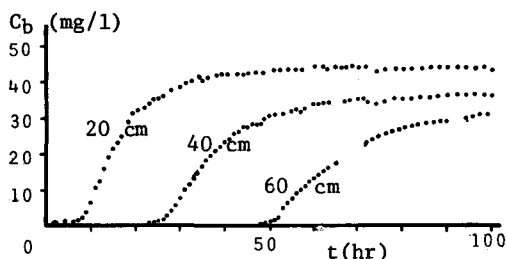


図 1 4 逆洗をしないDBS吸着固定層の破過曲線 (実験値)

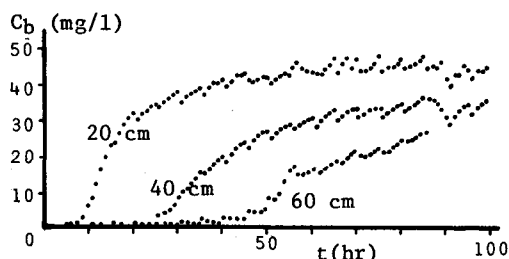
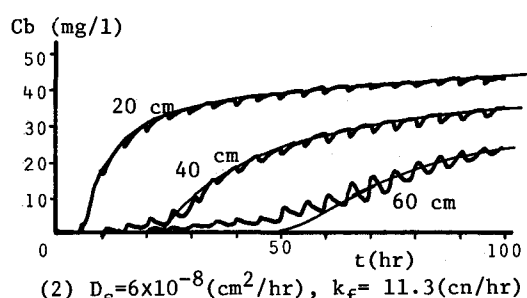
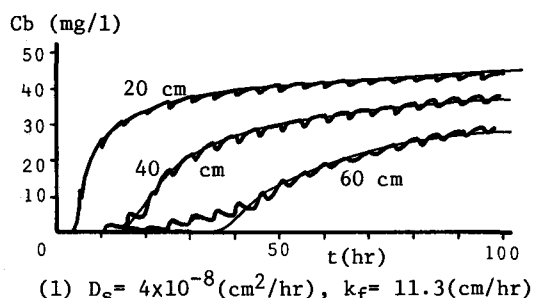


図 1 5 12時間ごとに逆洗するDBS吸着固定層の破過曲線 (実験値)



$$q \text{ (mg/g)} = \frac{0.46 \times 280 \times C \text{ (mg/l)}}{1 + 0.46 \times C \text{ (mg/l)}} \quad (\text{回分式実験で求めた吸着等温線})$$

図 1 6 DBSの固定層吸着破過曲線のシミュレーション
(太線: 12 hr ごとに逆洗, 細線: 逆洗なし)

6. まとめ

DBSは活性炭粒子内での拡散が非常に遅く、今回用いた活性炭では $D_s = (4 \sim 6) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{hr}$ という非常に小さな値を示した。したがって吸着現象は粒内拡散が支配的となる。そこで吸着のごく初期を除くと吸着速度は一般に小さく、回分式吸着では長い接触時間にわたって溶液濃度が徐々に低下していく現象を示し、また固定層吸着においては図 1 4 に示されるように急速に破過が開始するものの、ある一定の濃度に達した後の流出濃度の増加はゆるやかであり、わずかな吸着力を持続させながら長時間を経て完全破過に至る。このようなことからDBSの場合には、吸着床内の上層部と下層部における取込み速度(単位時間・単位活性炭量当りの吸着量)の差異は極めて小さく、逆洗混合の有無によって層全体としての吸着能力にはあまり影響が出ないものと定性的に説明することができる。

一方フェノールの場合には吸着速度が非常に大きいことが特徴である。しかしながら吸着量が増加するのにとともに、取込み速度は初期の値よりも著しく減少する。したがって逆洗直前の吸着床内における上層と下層の取込み速度の差異は大きい。上層には吸着量が増加したために「取込み速度が小さくなった」活性炭が存在し、下層には「取込み速度の大きい」新鮮な活性炭が存在していて、ろ床からの流出濃度は後者の有する高い吸着能力に規定されている。しかし逆洗によって両者が混合した結果、層全体として両者を平均した「中間的な取込み速度」の活性炭ろ床となり、それに応じて流出濃度は大きく変化する。その結果、フェノールのような粒内拡散速度の大きい物質の場合には、逆洗の有無・逆洗の時間間隔といった運転上の条件によって破過のパターンが大きく左右されることになる。