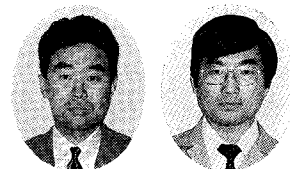


# 多段流動床式活性炭吸着装置

## Multistage Fluidized-bed Activated Carbon Adsorption Equipment



技術開発本部  
野田 晃  
Akira Noda  
佐藤 栄 祐  
Eisuke Sato

The progress of advanced treatment technology of waste water is strongly required because of strengthening of water quality control and a demand of reuse by the insufficiency of water resources.

This paper introduce multistage fluidized-bed activated carbon adsorption equipment and describe adsorption characteristics of activated carbons for a optimum design on the process of waste water treatment. Further the breakthrough curve is simulated in use of the measured adsorption isotherms and the fixed overall capacity coefficient. The curve express the adsorption characteristics without consideration of contact efficiency.

### まえがき

排水規制の強化、水不足に伴う再利用の要請などにより、排水の高度処理技術の進歩が強く望まれている。活性炭吸着は、その高度処理技術の主要な一つであり、最近では生物活性炭（BAC）や繊維活性炭（ACF）など応用技術の開発も行われている。

活性炭吸着塔の形式には、固定床、膨張床、移動床、及び流動床があるが、固定床式の吸着操作は解析法、設計法とも既に確立されており、当社でも多くの実績を持っている。多段流動床式活性炭吸着装置は、出現して開発が進むにつれて、敷地面積が小さい、活性炭保有量が少ない、さらに、活性炭を効率よく使用できるなどの理由から多く用いられるようになってきた。

当社でも、従来の固定床式に加え多段流動床式活性炭吸着装置の研究を行ってきたが、今回活性炭の吸着特性のデータを用いた各段の吸着破過曲線のシミュレーション方法を検討したのでその結果を報告する。

### 1. 多段流動床式活性炭吸着装置

#### 1.1 従来の固定床式と多段流動床式

工学的手法による固定床式吸着塔の解析法は、吸着され易い系において一定形の吸着帯が形成されるという概念を用いている。しかるに、工場排水などによく見られる多成分系の吸着されにくい排水では、一定形の吸着帯が形成されないため、固定床式では層高が高く活性炭の利用効率が悪くなっていく。

また、流動床式が最近まで利用例が少なかったのは、ショートパスなどの影響により吸着不十分のまま系外に流出される活性炭の存在によって効率が悪くなってしまい、処理精度の点でも固定床式に及ばないとされていたこと、さらに確立された解析法や設計法が無かったことに原因がある。唯一利用されていたのは、排水に浮遊固体が多く含まれるため層が閉塞する危険があり、溶解成分のみの吸着が

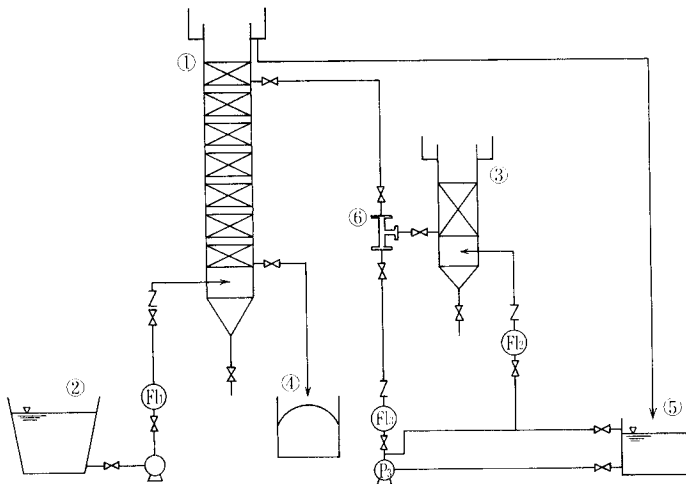
目的である場合に限られていた。

理想的な吸着装置とは、常に一定の処理水を得ることができるものであり、そのためには吸着塔の処理水側には常に新炭に近い十分な吸着能力を持つ活性炭が存在し、さらに、活性炭の消費量を削減するために吸着能力を十分使い切った活性炭を原水側から抜き出すことが必要である。この条件を満たし、上記の固定床や流動床が持つ欠点を解決するのが多段流動床式である。多段流動床式には、次のような利点がある。

- (1) 多段にすることによって活性炭のショートパスを防ぐことができる。
- (2) 活性炭の逆混合を防止して排水と活性炭の接触効率を向上させる。
- (3) 敷地面積を小さくできる。
- (4) 活性炭の抜き出しおよび供給が連続的に行えるため、吸着塔内の活性炭保有量が少ない。
- (5) 活性炭の吸着能力を十分使い切れるので、活性炭の消費量が少ない。

#### 1.2 多段流動床式活性炭吸着装置のプロセス

第1図に多段流動床式活性炭吸着装置の一般的なフローシートを示す。この装置は、一塔多段式の吸着塔で、排水中の汚濁物質は各段の流動した活性炭によって接触除去される。また、流動床式の活性炭吸着装置には、20~40メッシュの粒状活性炭が使用される場合が多い。簡単に排水と活性炭のフローを説明すると、排水は、吸着塔の底部より流入し、上向流で活性炭と接触後塔頂部より処理水として取り出され、活性炭は、最下段の吸着能力が無くなった老炭から水位差を利用してスラリー状で抜き出し、段間移送を行った後、塔頂部に新炭を供給する仕組みになっている。排水の処理はほぼ連続的に、全自動運転で行うことができる。



① Adsorption column ② Waste water ③ Carbon storage tank  
④ Spent carbon storage tank ⑤ Treated water tank ⑥ Ejector

第1図 多段流動床式活性炭吸着装置  
Fig. 1 Multistage fluidized-bed activated carbon adsorption equipment

## 2. 吸着破過曲線のシミュレーション

活性炭の吸着特性を把握することは、流動床式吸着塔の設計および安定運転を行う上で重要であるが、それらを調べる方法として、吸着等温線と通水カラムテストによる吸着速度の測定が広く行われている。しかし、原水濃度や空塔速度など多種多様な操作条件において実験することは、かなりの労力と時間を要する。そこで、当社では吸着モデルを考え、破過曲線をシミュレーションする方法を開発した。

### 2.1 吸着モデル

第2図に、吸着モデルの物質収支の概念図を示す。流体は栓流、充填剤は完全混合状態とし、さらに、吸着速度過程は線形推進力の仮定が成立すると、層内の微小区間の $d_z$ における流体内および吸着剤内での物質収支より次式が導かれる。

流体内；

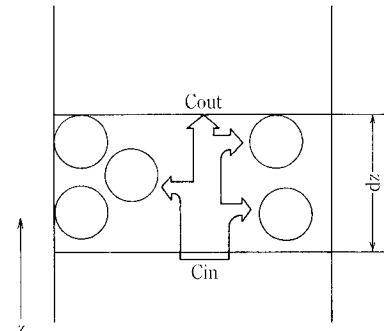
$$u \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} + \varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = -K_{La}(C - C^*) \quad (1)$$

吸着剤内；

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = K_{La}(C - C^*) \quad (2)$$

ここに、  
 $C$  : 流体内濃度 [kg/m<sup>3</sup>]  
 $C^*$  : 濃度基準の平衡濃度 [kg/m<sup>3</sup>]  
 $u$  : 空塔速度 [m/s]  
 $Z$  : 塔軸方向の位置 [m]  
 $t$  : 時間 [s]  
 $K_{La}$  : 濃度基準の総括容量係数 [1/s]  
 $\varepsilon$  : 空隙率 [-]  
 $\rho$  : 真密度 [kg-AC/m<sup>3</sup>]  
 $q$  : 吸着量 [kg/kg-AC]

また、吸着量 $q$ と平衡濃度 $C^*$ の間には、Freundlich型の吸着等温式が成り立つものとする。



第2図 吸着モデルの概念図  
Fig. 2 Schematic adsorption model

$$q = kC^{1/m}$$

ここで、 $k$ ,  $m$  は定数である。

初期および境界条件は、次のように表される。

$$\begin{aligned} t=0, Z=0: & C=C_0, C^*=0 \\ t=0, Z>0: & C=C^*=0 \\ t>0, Z=0: & C=C_0 \end{aligned} \quad (3)$$

### 2.2 総括容量係数 $K_{La}$ の推定

このシミュレーションを行う際、空隙率、活性炭充填量、空塔速度などは実験の操作条件として既に決まっており、総括容量係数  $K_{La}$  は、通水カラムテストより得られる破過曲線と吸着等温線のデータから推定することができる<sup>1,2)</sup>。次にその手順の概要を示す。

- (1) 破過曲線より、任意の時間 $t$ における吸着量 $q$ を求める。
- (2) 吸着等温線からそれぞれの $q$ に対する $(C - C^*)$ を決定する。
- (3) 単位時間当りの吸着量の増加量を、破過曲線より次式を用いて求める。

$$\frac{dq}{dt} = \frac{F \cdot \int_0^{t+\Delta t} (C_0 - C) dt}{W \Delta t} \quad (4)$$

ここに、 $C_0$  : 原水濃度 [kg/m<sup>3</sup>]

$F$  : 流量 [m<sup>3</sup>/s]

$W$  : 活性炭充填量 [kg-AC]

- (4) 一方、吸着速度式は次式が成立すると仮定すれば、 $K_{La}$  が決定できる。

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho \cdot \frac{dq}{dt} = K_{La}(C - C^*) \quad (5)$$

また、吸着等温線の測定と通水カラムテストは、次の方法に従って行った。

### 2.3 吸着等温線の測定

吸着等温線実験は、JIS K1474の方法に準拠して測定され、平衡吸着量 $q$ は、次式によって算出できる。

第 1 表 使用した活性炭の諸物性

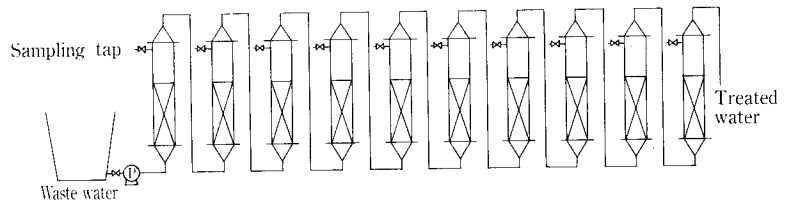
Table 1 Properties of applied activated carbon

Items	Typical values of properties
Packed density [kg-AC/m <sup>3</sup> ]	462
Iodine adsorptive capacity [kg/kg-AC]	1.062
Hardness number [%]	96.2
Average grain diameter [m]	5.5×10 <sup>-4</sup>
Total pore volume [m <sup>3</sup> /kg-AC]	9.0×10 <sup>-4</sup>
Real specific gravity [-]	2.1
Mesh size	20/40

第 2 表 吸着カラムの諸元

Table 2 Specifications of the adsorption columns

Column	<ul style="list-style-type: none"> <li>Material; polyvinyl chloride</li> <li>Inside diameter; 0.5 m</li> <li>Height of columns; 1.3 m</li> </ul>
Activated carbon	<ul style="list-style-type: none"> <li>Packed weight; 0.35 kg-AC/column</li> </ul>
Waste water	<ul style="list-style-type: none"> <li>Artificial waste water (Domestic cleanser diluted)</li> </ul>



第 4 図 通水カラムテストのフロー

Fig. 4 Columns test equipment

第 3 表 通水カラム吸着実験条件

Table 3 Operational conditions of columns test

No. of experiment	Concentration of waste water	Linear velocity
	Co, [kg/m <sup>3</sup> ]	LV, [m/s]
1	0.06	4.2×10 <sup>-3</sup>
2	0.09	4.2×10 <sup>-3</sup>
3	0.06	5.6×10 <sup>-3</sup>
4	0.06	6.9×10 <sup>-3</sup>

$$q = \frac{L(C_0 - C^*)}{W} \quad (6)$$

ここに、L : 供試水量 [m<sup>3</sup>]  
 Co : 試料初期濃度 [kg/m<sup>3</sup>]  
 C\* : 平衡濃度 [kg/m<sup>3</sup>]

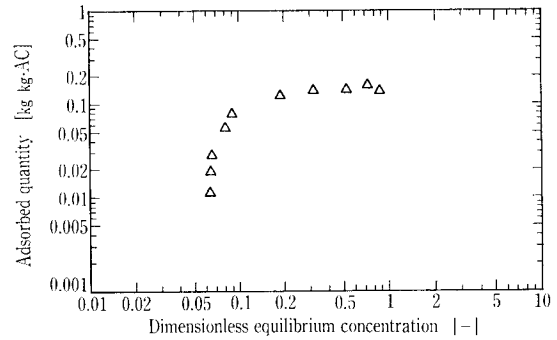
平衡濃度 C\* と q との間には、Freundlich 型の吸着等温線が成立する。

今回の実験では、試料原水として家庭用洗剤の希釈液を人工排水に用い、COD濃度の吸着等温線を求めた。また、使用した活性炭の諸物性を第 1 表に示す。

第 3 図に、吸着等温線の一例を示す。ただし、グラフの横軸は試料初期濃度によって除した無次元濃度である。吸着等温線が 2 本の直線で表されることは、本試料内に難吸着成分が存在していることを示唆しており、単一成成分でないことがわかる。屈折点は、原水中に含まれる難吸着成分の割合を表している。

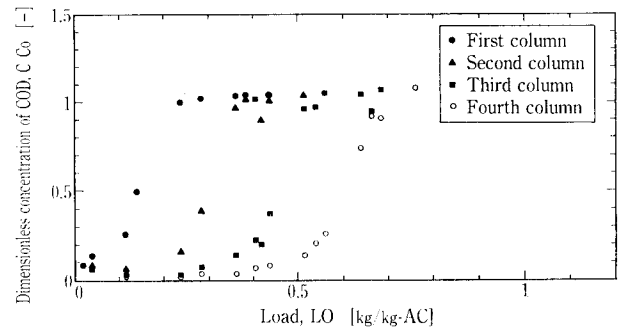
#### 2. 4 通水カラムテストによる吸着速度の測定

実験装置の簡単なフローを第 4 図に示す。また、カラムの諸元を第 2 表に示す。吸着カラムは多段式で、各段ごとにサンプリング口を取り付け、一定濃度の原水を一定の流速で通水し、各塔出口水濃度の経時変化を測定する。原水



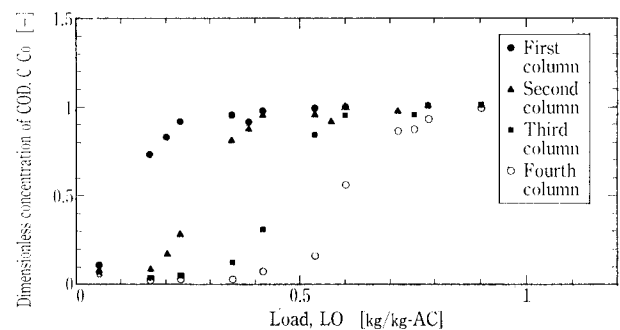
第 3 図 吸着等温線 (Co=0.06 kg/m<sup>3</sup>)

Fig. 3 Adsorption isotherms



第 5 図 多段吸着塔の破過曲線 (Experiment NO. 1)

Fig. 5 Breakthrough curve of multistage adsorption columns



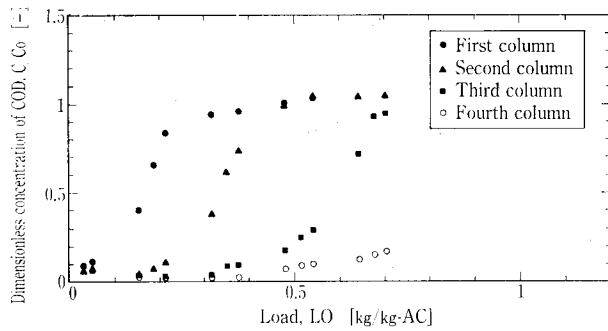
第 6 図 多段吸着塔の破過曲線 (Experiment NO. 2)

Fig. 6 Breakthrough curve of multistage adsorption columns

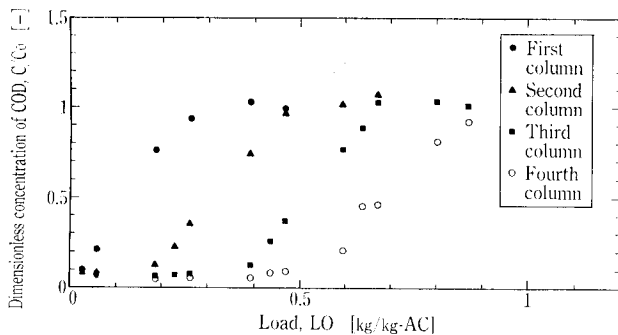
には吸着等温線測定実験と同じ洗剤希釈液を用いた。

今回の実験では、原水濃度と空塔速度の吸着量におよぼす影響を調べた。実験条件の詳細を第 3 表に示す。

第 5 ~ 8 図に、各条件で得られた第 4 塔めまでの破過曲線を示す。ただし、縦軸は原水濃度によって除した各段出口水の無次元濃度、横軸は、次式で表される流入負荷量である。



第7図 多段吸着塔の破過曲線 (Experiment NO. 3)  
Fig. 7 Breakthrough curve of multistage adsorption columns



第8図 多段吸着塔の破過曲線 (Experiment NO. 4)  
Fig. 8 Breakthrough curve of multistage adsorption columns

$$LO = \frac{C_0 \times t}{\rho \times (1 - \varepsilon) \times \tau} \quad (7)$$

ここに、LO: 流入負荷量 [kg/kg-AC]

$\tau$ : 滞留時間 [s]

また、これらのグラフから次式を用いて図積分することによって各塔の吸着量を算出することができる。

$$q = \int_0^{LO_B} (1 - C/C_0) dLO \quad (8)$$

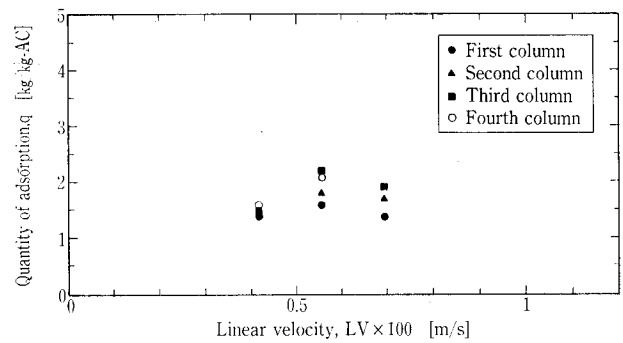
ここに、 $LO_B$ :  $C=C_0$  時の流入負荷量 [kg/kg-AC]

第9図に、空塔速度の吸着量に及ぼす影響を示す。実験NO. 1, 3, 4を比較すると、各塔とも空塔速度  $5.6 \times 10^{-3}$  m/s (20m/h) 付近が最も吸着効率がよいことがわかる。また、実験NO. 1, 2の比較による原水濃度による影響は、本実験条件範囲では各塔ともほとんどなかった。

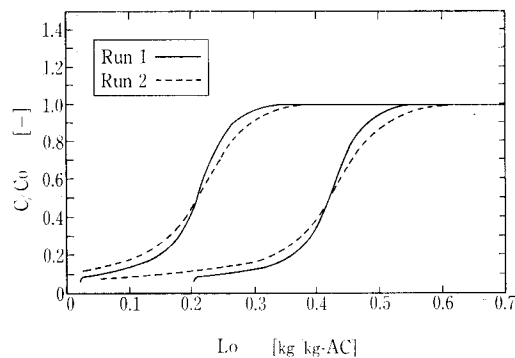
## 2.5 シミュレーション

式(1), (2)で表される連立偏微分方程式を、差分法による数値計算によって解けば破過曲線が得られる。

2.4節において総括容量係数  $K_{La}$  の推定法を述べた方法よりわかるように、 $K_{La}$ は活性炭の飽和度とともに変化すると考えられるが、今回は  $K_{La}$ を一定と仮定して原水濃度と空塔速度の変化による影響を検討した。シミュレーションに用いたデータを第4表に、シミュレーションによって得られた破過曲線を第10図に示す。ただし、縦軸は無次元濃度、横軸は流入負荷量である。



第9図 吸着量の空塔速度による影響  
Fig. 9 Effect of linear velocity on quantity of adsorption



第10図 シミュレーションによる破過曲線  
Fig. 10 Simulated breakthrough curve

第4表 シミュレーションデータ

Table 4 Simulation data

	Run 1	Run 2	Run 3
Concentration of waste water [kg/m <sup>3</sup> ]	0.06	0.09	0.06
Linear velocity $\times 10^3$ [m/s]	4.2	4.2	6.9
Void fraction [-]	0.853	0.853	0.890
【Common data】			
Height of fluidized bed [m/stage]	0.57		
$K_{La}$ [1/s]	$5.56 \times 10^{-2}$		
Adsorption isotherms (Low concentration side)	$q = 1.09 \times 10^4 (C/C_0)^{1/0.162}$		
Adsorption isotherms (High concentration side)	$q = 0.192 (C/C_0)^{1/2.18}$		

### 2.5.1 原水濃度による影響

原水濃度に関係なく破過曲線は全く一致しており、通水カラムテストでの結果と同じであった。原水濃度が高くなると、吸着速度は大きくなるが、破過するまでの時間が短くなるためである。しかし、これは原水に含まれる各成分の割合は同じであると仮定したため、実排水については多成分系の場合が多いので、原水濃度が大きくなったとき難吸着成分のみが増加し各成分の割合が変化することも考慮しなければならない。

### 2.5.2 空塔速度による影響

空塔速度の変化による影響を考える場合、空塔速度によって活性炭層の展開率が変化するので、その時の空隙率を考慮してデータを入力した。第10図より、空塔速度が大き

いほど吸着される速度が遅くなっている（破過曲線の傾きが小さい）ことがわかる。 $K_{La}$  が一定の場合、空塔速度が大きければ空隙率は大きくなり、接触時間も短くなることを考慮するとこの結果は妥当であると考えられる。しかし、上記の結果にかかわらず活性炭単位量当りの全吸着量は、空塔速度によってほとんど差はない。

## 2.6 考察

実験で得られた破過曲線と、シミュレーションによる破過曲線の挙動を議論するには、吸着現象そのものに少し触れる必要があるようである。一般に、吸着現象は次の3段階を経て進行する。

第1段階：液本体から吸着剤—流体界面に到達する。

第2段階：吸着剤の細孔内を拡散する。

第3段階：内部表面で吸着され平衡に達する。

通常は第2段階が支配的であるが、吸着され易い物質や希薄物質の吸着では、第1段階の影響も大きい。空塔速度の増加などによって接触効率が良くなると、第1段階の支配が弱くなっていくため、吸着速度が大きくなる。しかし、ある程度まで大きくなると支配が第2段階に移るため、それ以上空塔速度を大きくしても吸着速度は増加せず、接触時間が短くなる分だけ吸着効率は悪くなってしまふ。そのため、活性炭の吸着能力を十分に使い切らない内に出口水濃度が原水濃度に達してしまうため、見かけの吸着量が減少してしまうことが推測される。

通水カラムテスト結果とシミュレーション結果を比較すると、原水濃度による影響はどちらも見られないが、空塔速度による影響については、実験では空塔速度  $5.6 \times 10^{-3}$  m/s (20m/h) 付近で最も吸着量が大きかったが、シミュレーションでは空塔速度によって吸着量は変わらなかった。これは、シミュレーションでは、 $K_{La}$  を一定にして接触効率の考慮がなされていないためと考えられ、操作条件における  $K_{La}$  の推算法を確立することは今後の課題である。

## むすび

本文中でも述べたように、シミュレーションを完全なものにしていくには、データを蓄積して吸着現象を試行錯誤をしながら、接触効率を考慮した総括容量係数  $K_{La}$  の推算法を確立していく必要がある。コストの高い活性炭の消費量を少なくするには、活性炭の吸着能力をどこまで使い切るかが重要なポイントとなることから、より精度の高いシミュレーションを行えることは将来必要となってくると思われる。今後は、これらの問題点を解決して定量的な議論を行い、実排水に見られる多成分系への適用を進める予定である。

## 〔参考文献〕

- 1) 後藤忠一ほか：環境技術, Vol. 9, No. 9 (1980), p. 693.
- 2) 後藤忠一ほか：環境技術, Vol. 10, No. 8 (1981), p. 608.