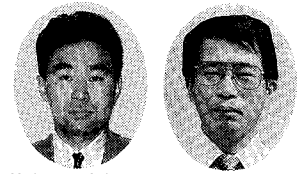


多段流動床式活性炭吸着装置 『マルチアクトス』 (商標登録出願中)

Multistage Fluidized-bed Activated Carbon Treatment System "Multi-ACTS"



技術開発本部 研究開発部
野田 晃
Akira Noda
(環)技術部 製品開発課
栞田 耕 平
Kohei Masuda

Multi-ACTS, multistage fluidized-bed activated carbon treatment system, has been on the market since April 1993, in response to the demands of advanced treatment of waste water. Multi-ACTS has many advantages compared with conventional fixed-bed type activated carbon treatment system, such as less consumption of activated carbon, stabilized quality of treated water, easy operation and maintenance and so on. This paper introduces the results of pilot test of Multi-ACTS on the waste water from coking plant. Further, by the use of it's data, we have estimated the overall capacity coefficient of adsorber on each stage and examined the simulation method of assuming concentration of treated water by continuous stirred tank reactors model.

まえがき

1994年度を目標年度として1991年より推進されている第3次総量規制に見られるように、水質規制は年々強化されつつある。それに伴って、各水処理メーカーは廃水の高度処理技術の開発に力を注ぐようになり、技術力の進歩にも目ざましいものが見られる。

活性炭吸着法は、高度処理技術の1つとして昔から知られている技術であるが、活性炭費用によるランニングコストの問題から敬遠される場合が多かった。しかし、活性炭の性能向上、多段流動床式活性炭吸着装置の出現、さらに前述したような状況により、改めて活性炭吸着法が脚光を浴びるようになってきた。

多段流動床式活性炭吸着装置は、固定床式と比較して活性炭の消費量が少ないこと、活性炭供給量を制御することによって処理水の水質を維持出来ること、運転管理が容易なことなどの多くの利点があることから、最近、固定床式

に代わって数多く用いられるようになってきている。

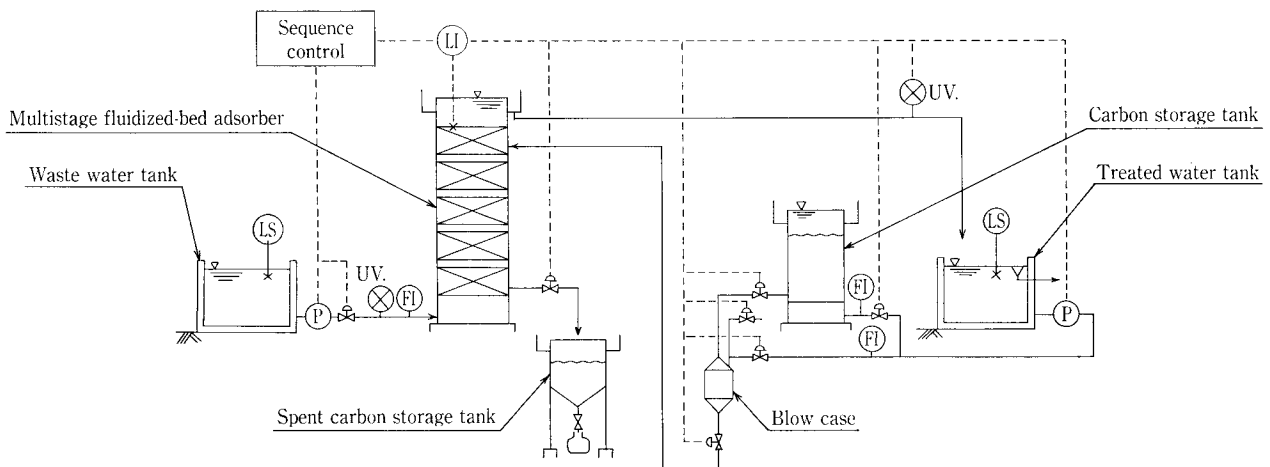
当社は、千代田化工建設(株)より多段流動床式活性炭吸着装置 (CT-242) の実施権を1991年10月に得て、それ以後、商品化のための実証テストを実施してきたが、そのテストも無事終了したことから1993年4月より商品名『マルチアクトス (Multi-ACTS)』として販売を開始した。

本報では、『マルチアクトス』の紹介と、その実証テスト結果、さらに、そのテストデータを用いた各段における総括容量係数 KLa 及び処理水濃度予測のためのシミュレーション方法について検討した結果を報告する。

1. 多段流動床式活性炭吸着装置『マルチアクトス』

1.1 マルチアクトスのプロセスフロー

第1図にマルチアクトスの標準的なフローを示す。吸着塔は一塔多段式であり、廃水中の汚濁物質は、トレイで仕切られた各段において流動している活性炭によって吸着除



第1図 マルチアクトス (Multi-ACTS) のプロセスフロー
Fig. 1 Flow diagram of Multi-ACTS

第 1 表 粒状活性炭の物性

Table 1 Properties of granular activated carbon

	Multi-ACTS	Fixed bed type
Mesh size [mesh]	20/40	8/32
Mean particle diameter [mm]	0.55	1.25
Uniformity coefficient [-]	1.40	1.65
True density [g/cm ³]	2.00	2.01
Mean particle density [g/cm ³]	0.80	0.77
Bulk density [g/cm ³]	0.49	0.47
Total pore volume [cm ³ /g]	0.75	0.77
Specific surface area [m ² /g]	1 150.0	1 120.0
Surface area out of particle [cm ² /g]	136.4	62.3
Iodine adsorptive capacity [mg/g]	1 050.0	1 077.0

去される。廃水は、吸着塔下部より流入し、上向流で各段の活性炭と接触後、処理水としてオーバーフローする。活性炭は、圧送タンク法などのスラリー輸送手段を用いて最上段（1 段目）に供給された後、順次下段方向へ移送され、吸着能力の低下した老炭が最下段より抜き出される。活性炭の最適供給速度は、あらかじめ室内テストにより決定するが、この供給速度を変えることによって原水の濃度変動にも対応することが出来る。

また、これら一連の操作は、ほぼ連続自動運転システムになっているので、運転管理は非常に簡単であり、大幅な省力化が可能となる。

1. 2 マルチアクトスの利点

マルチアクトスと固定床式で使用する標準的な活性炭の物性比較表を第 1 表に示す。一般的に、水処理で用いる活性炭は、材質は石炭系で、形状はハンドリングが容易で再生可能な粒状炭を用いる場合が多く、このことは両形式において共通している。最も大きな相違点は、粒径が異なることであり、固定床式では、圧損の問題から活性炭の粒径をあまり小さく出来ないのに対し、マルチアクトスでは、流動床式であるので小粒径（20/40メッシュ）の活性炭を使用することが出来る。実廃水における活性炭吸着は、粒内の拡散が律速となることが多いので、粒径が小さい程、粒子外表面積が大きくなり、吸着速度も増大するため、マルチアクトスの大きさをコンパクトにすることが可能となる。

また、マルチアクトスの最も大きな利点は、活性炭の持つ吸着能力を十分に使いきることが出来る点にある。固定床式吸着塔の工学的設計手法は、一定形の吸着帯が形成されるという概念を用いているが、この吸着帯は吸着され易い系（フロイントリッヒ型吸着等温線の傾きが小さい）でのみ形成され、難吸着性の廃水では吸着帯は形成されずに伸びていくので設計が困難となり、吸着能力を使いきっていない活性炭を抜き出すことが多くなる。それに対して、マルチアクトスは、最下段より吸着能力の低下した活性炭のみを徐々に抜き出していくため、活性炭の使用効率が高く、活性炭の消費量を低減することが出来る。

マルチアクトスは、その他にも数多くの利点を有しているが、主なものとして次の点が挙げられる。

第 2 表 マルチアクトスと固定床式の経済比較

Table 2 Economical comparison between Multi-ACTS and fixed bed type

《Conditions of case study》		
Adsorption isotherms	: $q=0.15C^{2.0}$	
Concentration of wastewater	: $C_0=30[\text{mg}/\ell]$	
Concentration of treated water	: $C_t=20[\text{mg}/\ell]$	
Flow rate of wastewater	: $F=5\,000[\text{m}^3/\text{d}]$	
《Results of case study》		
	Multi-ACTS	Fixed bed type
【Adsorber】		
Specification	$\phi 3\,600 \times 6$ stages	$\phi 4\,400 \times 4\,000$ H × one column × two columns
【Activated carbon】		
Amount of holding[ton]	16	55
Amount of consumption [kg/d]	403	651
Coefficient of utilization[%]	90	55

【マルチアクトスの利点】

- ①小粒径の活性炭を使用するため、吸着速度が大きく、かつ活性炭の利用効率も高い。
- ②活性炭は、常に廃水と向流接触状態にあり、また、デッドスペースの少ないトレイ構造により、接触効率が低い。
- ③活性炭の供給量を調整することによって、原水濃度が変動しても処理水の水質を維持できる。
- ④活性炭の利用効率が高くとれるため、ランニングコストを低減できる。
- ⑤一塔多段式であり、吸着速度が大きいので、装置がコンパクトになり設置面積を削減できる。
- ⑥流動床式であるので、原水中の汚濁物質による閉塞がなく、固定床式のような逆洗設備が不要である。
- ⑦運転管理が容易である。

1. 3 マルチアクトスと固定床式との経済比較

マルチアクトスと従来の固定床式との経済比較をするために、ある対象廃水を仮定して条件を設定し、それぞれの装置設計を行った。その条件及び試算結果の詳細を第 2 表に示す。

今回対象とした廃水の場合、マルチアクトスは固定床式と比較して、活性炭保有量は1/3以下、活性炭消費量は2/3以下という結果となり、経済的にかなり有利なことがわかる。また、装置の大きさもかなりコンパクトになっており、敷地面積は削減されることになる。

2. 実証テスト

マルチアクトスは、既に千代田化工建設(株)によって6機の納入実績があり(サラブレッド242 (CT-242)), 現在でも数カ所で順調に稼働中であるが、当社では、販売を開始する前に次のようなパイロットテストを実施した。

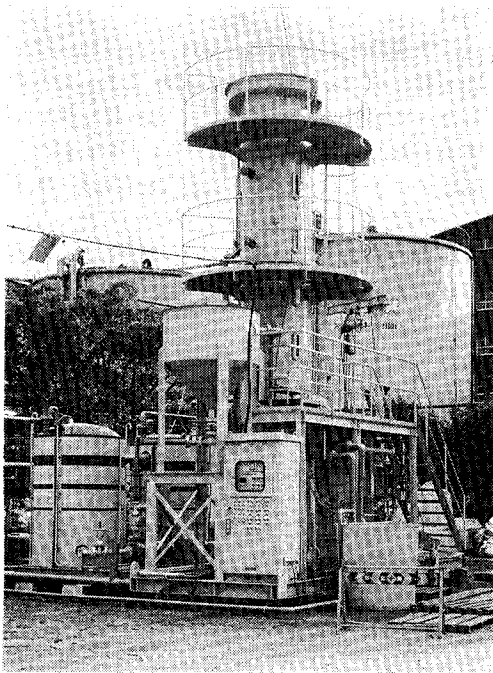


写真 1 パイロット装置
Photo. 1 Pilot plant of Multi-ACTS

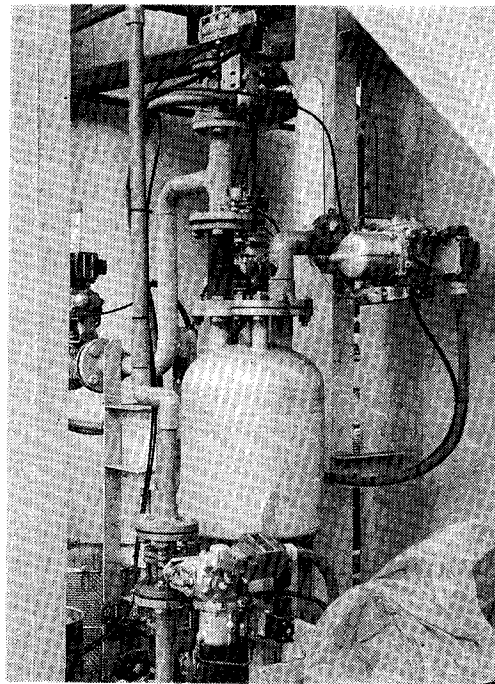


写真 2 圧送タンクの外観
Photo. 2 Outside view of blow case

2. 1 実施期間

1992年11月～1993年1月

2. 2 対象廃水

コークス炉からの排水（安水）を、活性汚泥、沝過した処理水を対象廃水とした。

安水 → 活性汚泥 → 沝過 → マルチアクトス

2. 3 装置仕様（写真1）

2. 3. 1 使用活性炭

第1表に示される物性の活性炭を用いた。

2. 3. 2 吸着塔

形式：縦型円筒形

塔径：φ1150

塔高：7950 H

段数：5段

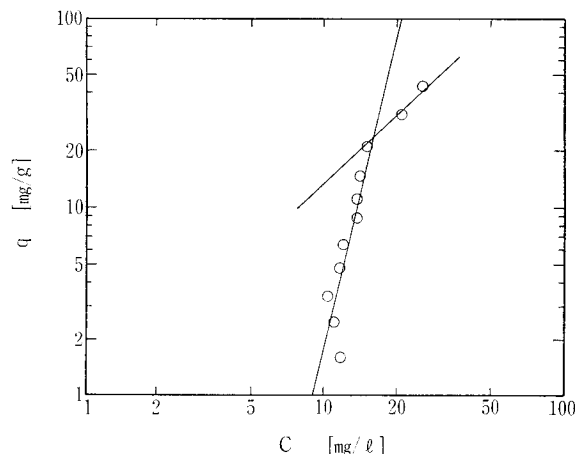
2. 3. 3 活性炭供給方法

活性炭の供給方法には、エジェクター法、スラリーポンプ法及び圧送タンク法などがあるが、本テストでは、活性炭の摩耗が少なく、計量槽としても用いることが出来る圧送タンク法を採用した（写真2）。

2. 4 テスト条件

対象廃水について、あらかじめ室内テストとして吸着等温線の測定と通水カラムテストを行い、吸着特性を調べた。

吸着等温線は、静的な吸着特性として、平衡吸着量を把握する目的で測定される。吸着等温式には、数種類の型が知られているが、液相吸着系の場合はフロイントリッヒ型で整理されることが多い。



$C_0 = 48.2 \text{ [mg/l]}$
Temp. = 25°C

第2図 フロイントリッヒ型吸着等温線
Fig. 2 Adsorption isotherms by Freundlich type

【フロイントリッヒ型吸着等温式】

$$q = k \cdot C^{*n} \quad (1)$$

ここで、 q : 吸着量 [mg/g]

C^* : 平衡濃度 [mg/l]

k, n : フロイントリッヒ式の係数

今回の対象廃水の吸着等温線は、第2図に示したように屈折型であり、次式のような2本のフロイントリッヒ型の吸着等温式で近似される。

$$\text{低濃度側} : q = 2.7 \times 10^{-6} \times C^{*5.8} \quad (2)$$

$$\text{高濃度側} : q = 5.1 \times 10^{-1} \times C^{*1.4} \quad (3)$$

フロイントリッヒ型吸着等温線において、係数 n の値は両対数グラフの傾きを表しており、この値が1以下の時は、低濃度でも吸着量が大きく、活性炭吸着法は効果的であるが、2以上の時は、濃度が低くなるに従って吸着量が著しく低下するので効果的ではない。言い換えると、屈折点濃度 C_x は現実上の処理できる限界濃度を表していると言える。本廃水の場合、低濃度側の直線の傾きは、5.8と非常に大きく、屈折点濃度 $C_x=15.6$ [mg/ℓ] 以下に処理水濃度を下げるのは難しいと考えられる。

また、通水カラムテストは、動的な吸着特性、すなわち、吸着速度の指標として総括容量係数 KLa を測定し、吸着塔の段数を推定するために行う。その KLa 推算法の詳細については既に報告したとおりである¹⁾。

以上のような室内テストの結果に基づいて、パイロットテストの運転条件は、第3表で示される条件に設定した。ここで、活性炭の供給量は、吸着等温線測定結果の屈折点を考慮して、目標処理水濃度を 20 [mg/ℓ] に設定して決定した。

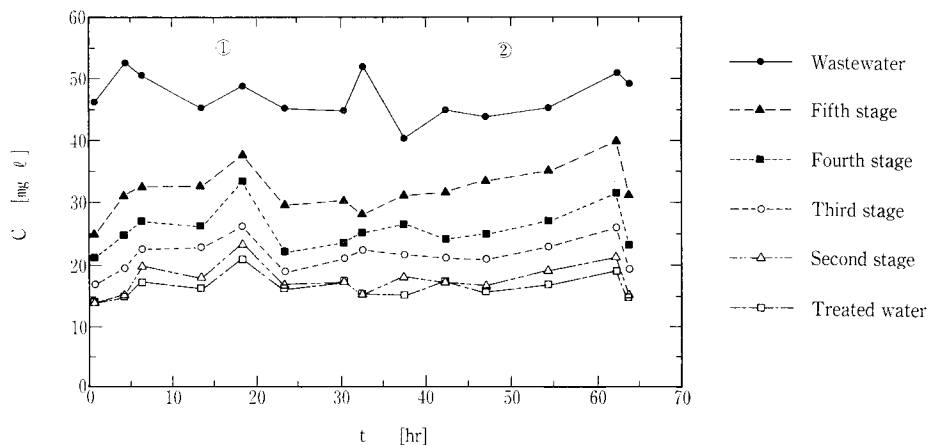
2.5 テスト結果

活性炭の移送及び連続自動運転については、当社の技術研究所内において既にテスト済みで（1993年7月～10月の約4カ月間にわたって活性炭移送について同装置を用いて確認テストを実施した）、運転操作上のチェックは終わっていたため、今回のテストでは、数日間の予備運転後、実廃水の通水を開始した。

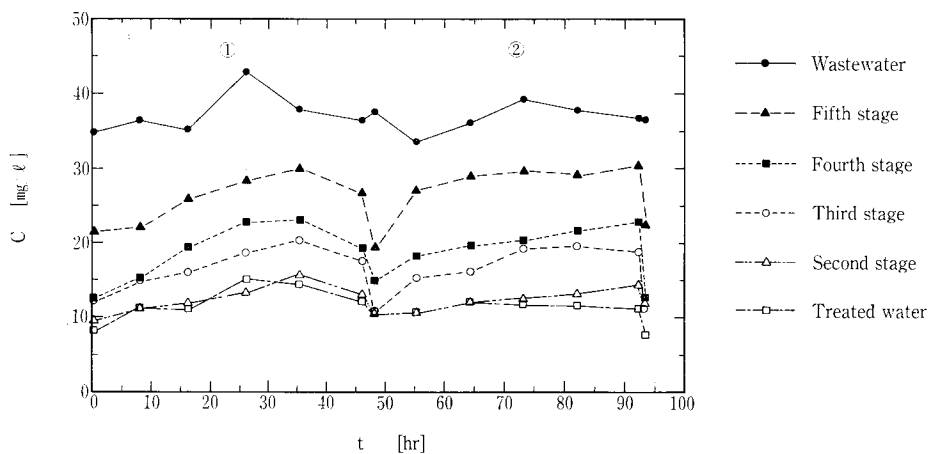
原水、2～5段目の出口及び処理水（1段目出口）濃度の経時変化を第3、4図に示した。水質規制の指定項目は

第3表 パイロットテストの運転条件
Table 3 Operating conditions of pilot plant

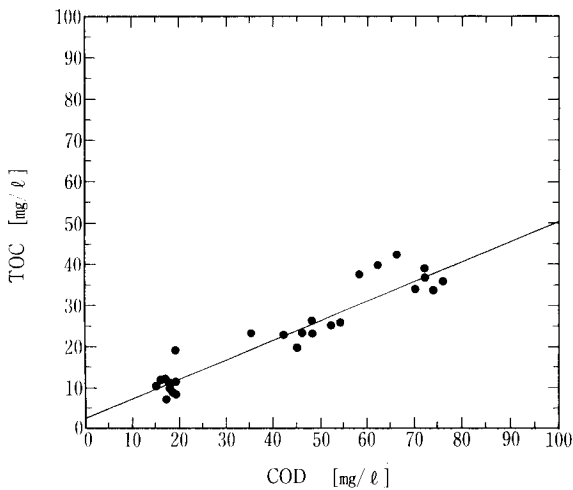
	run 1	run 2
Linear velocity[m/h]	20	15
Feeding rate of waste water[m ³ /d]	499	374
Holding of activated carbon[kg/stage]	296	327
Feeding rate of activated carbon[kg/d]	229	171
Interval between transportations of activated carbon[hr]	31	46



第3図 各段濃度の経時変化 (run 1 LV=20 [m/h] の場合)
Fig. 3 Time courses of concentration in each stage



第4図 各段濃度の経時変化 (run 2 LV=15 [m/h] の場合)
Fig. 4 Time courses of concentration in each stage



第5図 TOCとCODの関係
Fig. 5 Relationship between TOC and COD

CODであるが、分析の容易さからTOCによって評価した。また、TOCとCODには、第5図のような関係がある。

通水開始後、LV=15[m/h] のテストでは約46時間、LV=20[m/h] のテストでは約31時間で段間移送（パルス）操作を行っており、そのパルスを行くまでは各段濃度は徐々に上昇する傾向があり、パルス直後に通水開始時の状態に戻っている。その後、各段濃度は再度上昇し、この動作が繰り返される。しかし、処理水濃度は、どちらの空塔速度においても目標処理濃度の20[mg/ℓ]以下に維持されており、室内テスト結果より決定した活性炭供給量が適当であったことを示している。

3. 多段吸着塔における各段のKLaの検討

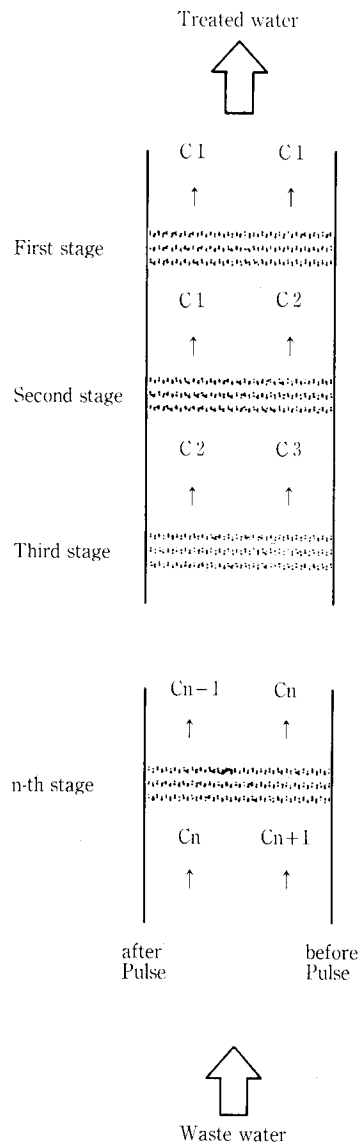
活性炭の吸着速度は、液本体と活性炭粒子内の濃度差を推進力として、次の式で近似される場合が多い。

$$\rho \cdot \frac{dq}{dt} = KLa(C - C^*) \quad (4)$$

- ここで、C : 液本体濃度 [mg/ℓ]
- C* : 吸着量 q に対する平衡濃度 [mg/ℓ]
- q : 吸着量 [mg/g]
- t : 時間 [hr]
- ρ : 活性炭層密度 [g-AC/ℓ]
- KLa : 総括容量係数 [1/h]

総括容量係数 KLa は、活性炭の吸着量 q が大きくなるに従って小さくなると言われており²⁾、最下段の最も古い活性炭は吸着速度が小さいはずであるが、テスト結果では、第3、4図に見られるように、最下段の濃度低下幅が最も大きくなっている。

この現象を考察するために、各段出口濃度の測定データを基にして、次のような考え方で各段ごとの KLa の推算を行ってみた。



第6図 パルス前後の各段濃度仮定
Fig. 6 Concentration of each stage before and after transportation (Pulse) of activated carbon

1.1節においてプロセスの説明をしたように、最上段(1段目)より供給された新しい活性炭は、ある間隔(パルス間隔)で下段方向へ一段ごとに段間移送し、最終的に最下段より抜き出される。この段間移送時の流体及び活性炭の下降流がプラグフローであると仮定すると、パルス前後における各段濃度は第6図のようになる。また、吸着塔の各段を完全混合槽として、各段濃度と吸着量がパルス前後の平均値であると仮定すると、第n段における物質収支と吸着速度式は、次のようになる。

第4表 各段のKLa 推算結果

Table 4 Estimated results of KLa on each stage in adsorber

	KLa [1/h]	
	run 1 (LV=20 [m/h])	run 2 (LV=15 [m/h])
First stage	5.2	3.5
Second stage	9.1	14.3
Third stage	13.8	32.2
Fourth stage	14.0	22.0
Fifth stage	36.4	35.1

《物質収支式》

$$W \cdot \frac{\Delta qa}{\Delta t} = F \cdot \frac{(C_{n+1} - C_n - 1)}{2} \quad (5)$$

《吸着速度式》

$$\rho \frac{\Delta qb}{\Delta t} = KLa \left(\frac{C_n + C_{n-1}}{2} - \frac{C^*n + C^*n-1}{2} \right) \quad (6)$$

ここで, C : 液本体濃度 [mg/l]

C* : 吸着量 q に対する平衡濃度 [mg/l]

(ただし, $q = \sum_{n=1}^n \Delta qn$)

Δq : 各段における吸着量 [mg/g]

t : 時間 [hr]

W : 1段あたりの活性炭保有量 [g]

F : 通水量 [l/h]

ρ : 活性炭層密度 [g/l]

KLa : 総括容量係数 [1/h]

ただし, 添字 n は段数を表す。

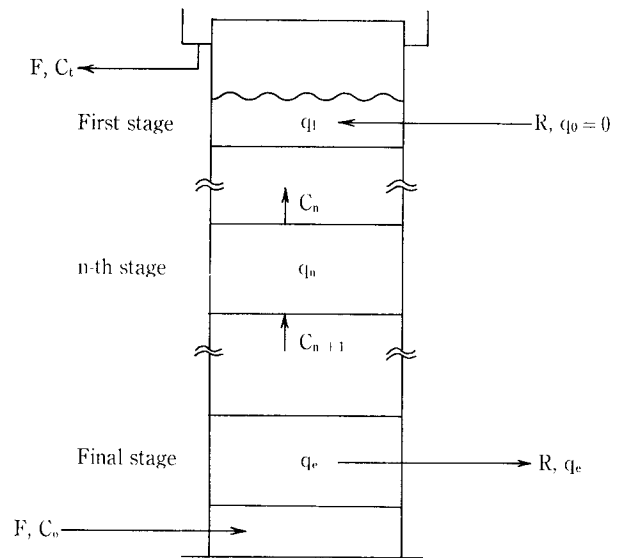
また, Δt を一段分の活性炭が供給されるパルス間隔時間 Tp とすると, 活性炭供給量 R は次式となる。

$$R = \frac{W}{Tp} \quad (7)$$

この R と Tp を用いて, (5), (6)式を変形すると,

$$\Delta qa = \frac{F(C_{n+1} - C_n - 1)}{2R} \quad (8)$$

$$\Delta qb = \frac{KLa}{\rho} \left(\frac{C_n + C_{n-1}}{2} - \frac{C^*n + C^*n-1}{2} \right) \times Tp \quad (9)$$



第7図 完全混合槽列モデル

Fig. 7 Continuous stirred tank reactors model

(8), (9)式による各段の吸着量が, $\Delta qa = \Delta qb$ となるように試行錯誤法を用いて, KLa を最上段より順次決定していく。

各段濃度のデータ及び各段の KLa を推算した結果を第4表に示す。推算結果からわかるように, LV=15 と 20 [m/h] のどちらの場合もよく似た傾向があり, 最上段(新炭)の KLa が最も小さく, 最下段(老炭)の KLa が最も大きくなっている。これは, 吸着量の大きい老炭ほど KLa は小さいという見解と矛盾した結果であるが, この原因は, 実廃水が多成分系であることによると考えられる。すなわち, 吸着塔の下部より流入された廃水は, 多成分中の易吸着性成分から選択的に吸着され, 最上段に達するころには難吸着性成分だけが残存するため, 第6表のような KLa の傾向となるのである。

このように, 実廃水のような多成分系の場合, 各段の成分組成が変化していくため, 各段ごとの KLa を推定することは非常に困難である。そこで, 塔全体での平均的な KLa を, 室内テストより推定し, その値を段数決定のためのパラメータとして用いることにした。

4. 推定した KLa を用いた処理水濃度のシミュレーション

室内テストより推定される KLa を, パラメータとして段数を決定することの妥当性を検討するために, 処理水濃度のシミュレーション法を考案した。

第7図のように, 多段流動床式吸着塔を完全混合槽モデルと仮定すると, 第n段の物質収支と吸着速度式は次のようになる。

《物質収支式》

$$V \cdot \frac{dC_n}{dt} = F(C_{n+1} - C_n) + R(q_n - q_{n-1}) - W \cdot \frac{dq_n}{dt} \quad (10)$$

《吸着速度式》

$$\frac{dq_n}{dt} = \frac{KLa}{\rho} (C_n - C^*_{n}) + \frac{R}{W} (q_n - q_{n-1}) \quad (11)$$

ここで、 V : 流体容積 [ℓ]
 F : 通水量 [ℓ/h]
 C_{n+1} : n 段の入口濃度 [mg/ℓ]
 C_n : n 段の出口濃度 [mg/ℓ]
 R : 活性炭供給量 (= 抜き出し量) [g/h]
 q_n : n 段の活性炭の吸着量 [mg/g]
 q_{n-1} : $n-1$ 段の活性炭の吸着量 [mg/g]
 W : 活性炭充填量 [g]
 t : 時間 [hr]
 KLa : 総括容量係数 [1/h]
 C^*_{n} : 吸着量 q_n に平衡な吸着量 [mg/ℓ]

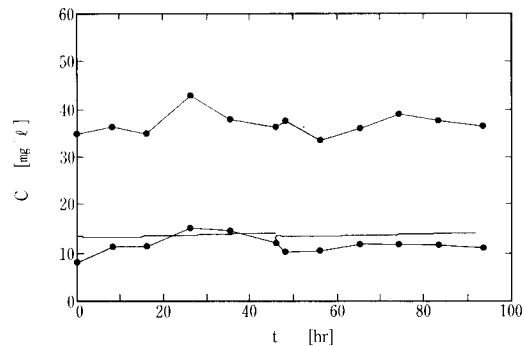
(ただし、 $q_n = \sum_{i=1}^n dq_n$)

ρ : 活性炭層密度 [g/ℓ]

実際のシミュレーションは、(10)、(11)式を差分の形に直して、通水開始直後を $t=0$ として逐次計算を行う。ただし、最上段のみ最初は空の状態からスタートし、一定の供給速度 R で充填していき、パルス直後には、通水開始時の状態にもどるものとする。また、二段目から最下段は、パルス間には段間の活性炭移送が起こらないとすると(10)、(11)式のアンダーライン部は省略できる。

その計算例を第8図に示す。ただし、 KLa の値には、室内テストより推算した値を用いた。

シミュレーション結果は、テストデータと良く一致しており、本シミュレーション法及び室内テストから得た KLa 値が妥当であることを示している。現実の KLa は、塔軸方向に廃水の種類によって複雑な挙動を示すと考えられるため、推定することは困難であるが、室内テストから



第8図 処理水濃度のシミュレーション結果 (run 2 LV=15 [m/h] の場合)

Fig. 8 Simulated result of treated water

推定した平均的 KLa を用いて段数を決定しても、実用上問題ないと言える。

むすび

以上、当社が1993年4月より販売を開始した多段流動床式活性炭吸着装置『マルチアクトス』の紹介を中心に、本装置の実証テスト及びそのテストデータを基にした各段の総括容量係数 KLa 、処理水濃度のシミュレーション方法の検討結果について報告した。

実証テストは、満足できる処理結果が得られ、また、それらはマルチアクトスを最適設計するための貴重なデータとすることができた。

各段の KLa は、多成分系の実廃水の場合、各段ごとに成分組成が変動するために、塔軸方向の KLa を正確に推定することは非常に困難であるが、実用上は室内テストより推定した平均的な KLa で評価して問題ない。

また、今回行ったシミュレーション法は、原水濃度や活性炭供給量の変動した場合への応用ができることから、本装置の運転管理の手法として役立つと考えられる。

今後、さらに水質規制の強化が予想されることから、活性炭吸着装置の活躍する場面も多くなると予想されるが、従来の固定床式に代わってマルチアクトスが環境保護に大いに役立つであろうと期待している。

〔参考文献〕

- 1) 野田ほか：神鋼パンテック技報, Vol. 36, No. 1, (1992).
- 2) 後藤忠一ほか：日本化学会誌, No. 8, (1976).