

活性炭通水試験による有機性排水の検討

—精製糖工場総合排水について—

Activated Carbon Column Test of Organic Pollutants in Wastewater

— On the Wastewater from Sugar Refinery —

鈴木基之*・多田敬幸*・河添邦太郎*

Motoyuki SUZUKI, Yoshiyuki TADA and Kunitaro KAWAZOE

1. はじめに

精製糖工場排水は一つの代表的な食品工場排水として有機物を多量に含んでいる。我々は先にこの排水について、製造プロセスからの工程排水の負荷と特性¹⁾および各工程排水の処理方法の検討²⁾を行い報告した。さらに本報告では総合排水中の有機物の長期間にわたる観測および、活性炭処理試験の意味で工場排水溝に流通型活性炭処理試験装置を設置し、連続通水試験を行い、一定期間後に活性炭を取り出して、吸着されている有機物の概略の性状を検討する方法によって、時時刻々と変化する排水中の積分的な性質と、活性炭を処理に用いる場合に予想される問題点を抽出することを試みた結果を示すことにする。

2. 実験装置および方法

図1に活性炭処理試験装置(濁川理化工業k. k. 製作)の概略を示す。精製糖工場において工場排水溝より連

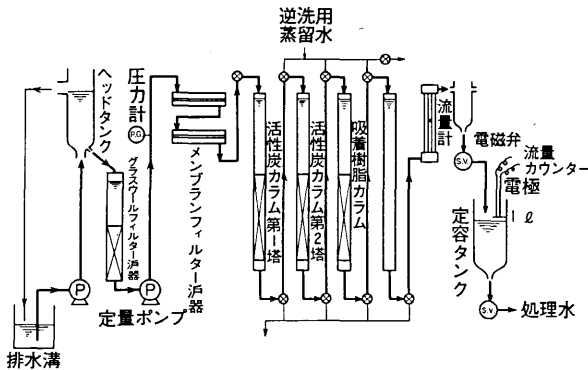


図1 流通型活性炭処理試験装置概略

続的に採水し、その一部をガラスウール・フィルターで粗大SS分をろ過した後、1.0 μ 、0.45 μ メンブレンフィルター(日本ミリポア)により2段ろ過する。続いてこの溶解性有機物を活性炭(CAL #14/30)各40g充填した活性炭塔を2塔通して吸着除去し、さらに無

*東京大学生産技術研究所 第4部

極性のAmberlite XAD-4を100cc充填した吸着樹脂塔を通して処理した。通液速度は8 ℓ /日で定量ポンプで調節した。SVは第1塔について約4であった。総処理量は1 ℓ 毎に計数する型の定容流量計で自動的に計量した。ここで活性炭塔を2塔用いたのは、通常吸着塔において生じる入口部、出口部の吸着有機物の差を調べるためである。

処理前後の排水および活性炭吸着物質を調べるために以下の測定を行った。まず、熱重量分析(TGA)、クロロホルム抽出およびエタノール抽出を行い、抽出物については赤外分光分析(IR)を行った。ここで、吸着量は処理前後の活性炭について乾燥重量を測定し、その差から算出した。抽出にはソックスレー抽出器を用い、抽出終点は蒸発冷却された溶媒の色の変化から決定した。抽出後の活性炭について溶媒を充分に飛ばすために、乾燥機で長時間乾燥し、活性炭については重量変化とTGAを測定している。

3. 実験結果

1) 処理水の濃度変動(図2)

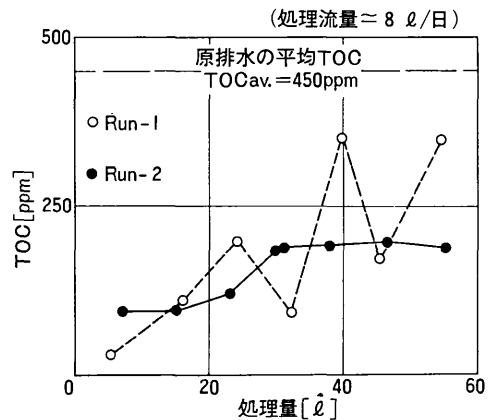


図1 処理水のTOC変動

Run-1はRun-2に比べてTOC濃度変動が激し

いが、これは装置の運転トラブル等により目標水量の処理試験に長期間を要したため安定した結果が出なかったものと思われる。Run-2は装置を改良した後、同一条件で実験した結果である。図中の原排水の平均TOC=450ppmという値は、排水の経時変化が大きいため各工程排水の調査^{1),2)}から得た推算平均値である。

2) 処理TOC量と活性炭への吸着量 (表1)

表1 処理TOC量と吸着量

実験	処理TOC量 [g]	吸着量 [g]	
		第1塔	第2塔
Run-1	15.8	第1塔	4.80
		第2塔	3.30
Run-2	17.0	第1塔	5.27
		第2塔	3.69

処理TOC量は原排水の平均TOCと処理水TOCの差から算出した。吸着量は処理TOC量の50%程度であり、残りの有機物は吸着樹脂による吸着量が高々数% (メタノール抽出物量として)であったことから、グラスウール、メンブランフィルターによる濾過によって、TOCを発現するSS分、有機性コロイド等の物質が除去されているものと考えられる。これは各工程排水の混合による性状変化に起因している。

3) 抽出結果 (表2)

表2 抽出減量 (Run-1)

CAL新炭基準

抽出	第1塔		第2塔	
	抽出減量 [mg/dry A. C. -g]	抽出率 [%]	抽出減量 [mg/dry A. C. -g]	抽出率 [%]
クロロホルム抽出	26.5	22.1	69.3	84.0
エタノール抽出	32.7	27.3	72.8	88.2
クロロホルム抽出後 エタノール抽出	47.4	39.5	5.0	6.1

活性炭に関する検討は全てRun-1によるものである。表2の値は活性炭(使用前)の重量基準で示してある。第1塔では、クロロホルム、エタノール各単独抽出で25%程度しか抽出されていないが、第2塔では、大部分抽出され、溶媒による相違はほとんどない。さらに両塔の大きな違いは、第1塔においてクロロホルム抽出した後の活性炭をエタノール抽出した場合、初

期吸着量の40%近くが抽出されたことであり、あるいはクロロホルム抽出物が除去されることによりエタノール抽出されやすい物質が出現したとも考えられる。

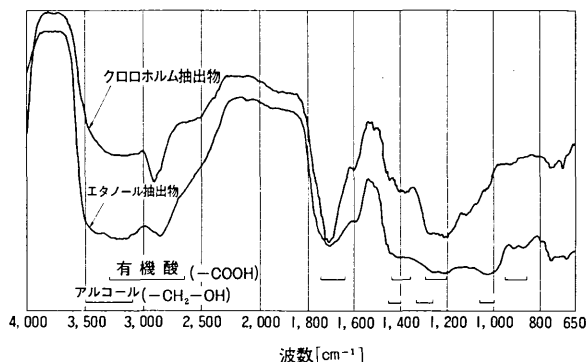


図3 第一塔抽出物の赤外分光スペクトル(Run1)

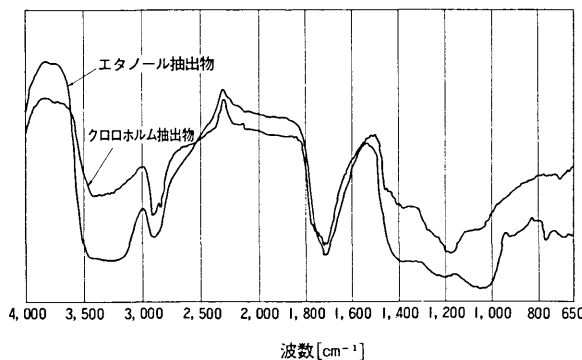


図4 第二塔抽出物の赤外分光スペクトル

両塔に共通していることは、クロロホルム抽出物に有機酸類が多く、エタノール抽出物にはアルコール類が多いことである。相違点は、第2塔の方が赤外吸収ピークが鋭いことで、吸着成分数が第1塔より少ないと思われる。また、第2塔では1600CM⁻¹における吸収がみられなかった。

4) 熱分解 (TGA)

図5 (第1塔), 図6 (第2塔) に熱分解曲線を、初期吸着量q₀ (表1の吸着量を活性炭単位重量当りに換算した値)で正規化して示す。昇温速度は6℃/min.である。この図で重量変化開始点における1.0との差が抽出除去された割合を示している。重量変化は200℃前後では熱脱着による変化、300~400℃においては有機物の熱分解一低分子化による脱離と考えられる。

第1塔では、クロロホルムおよびエタノール抽出各

研究速報

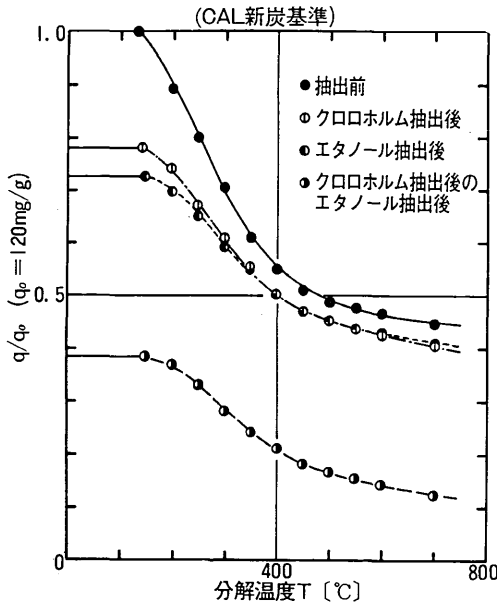


図5 熱分解曲線 (Run-1, 第1塔)

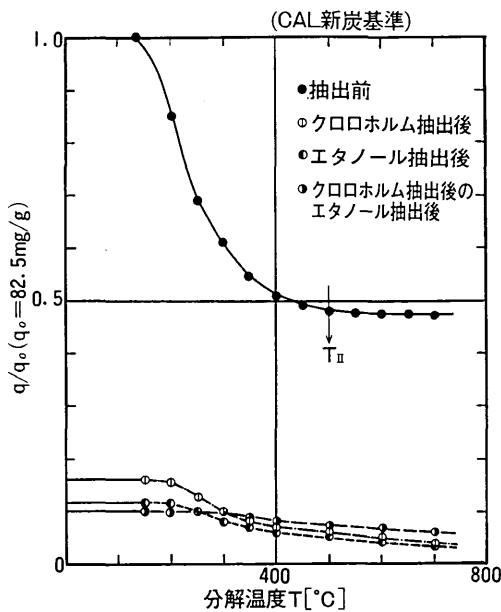


図6 熱分解曲線 (Run-1, 第2塔)

残留物の内50%程度が700°Cでも残留し、抽出前と変わらないことから、この物質は抽出されにくく熱分解しにくい高沸点有機物であると考えられる。ただし、前述のとおりこの内70%程度は吸着のされ方によって抽出されにくくなった物質であろう。第2塔では、抽出前に700°Cで50%近く分解せずに残留している物質は抽出によりほとんど除去され、また、低沸点有機物につい

ても抽出によってほとんど除去された。

ここで、初期重量変化と高温部の重量変化とを区別する示標として、図6に示すように熱分解終了温度と見られる温度 T_{II} を求めた。これらを表3に示す。 T_{II} は、第1塔では抽出前後の相違はなく、 T_{II} 前後の熱分解物質は抽出に対してタフである。第2塔では抽出により100°C程度低下したことから、この種の熱分解性物質が抽出されたといえる。

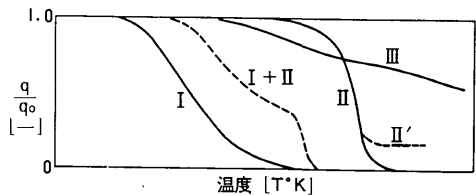
表3 T_{II} (Run-1)

サンプル	T_{II} [°C]	
	第1塔	第2塔
抽出前	500	500
クロロホルム抽出	500	420
エタノール抽出	500	400
クロロホルム抽出後 エタノール抽出	520	400

5) 熱脱離-熱分解パターン

前述の如く、一般に熱分解を行った場合、例えば、低沸点揮発性有機物は初期に熱脱離し、一方、非揮発性有機物は熱分解から炭化さらにガス化される。従って、TGA曲線から熱脱離-熱分解パターンが、吸着物質の種類によって区別できる。

鈴木ら³⁾によると、単一有機物吸着活性炭の窒素気流中のTGAからこれらのパターンが区別されているが、排水処理後の活性炭には種々の有機物が吸着されており、単一の場合の組合せパターンになると思われる。鈴木らのパターンの概略を図7に示す。ここで、パターンIは低沸点有機物 (例えば、ペンタン、ベンゼン等)



の熱脱離の形であり、パターンIIは有機物の熱分解による低分子化で脱離する形である (例えば、PEG等)。パターンIIIは熱分解後の残渣が残留する形である (例えば、フェノール等)。かりにこれらと比較すると、第1塔では抽出前後共にパターンIまたはパターンIIになるものが主で、高温部においてはパターンIIIに近いといえる。すなわち、脱離性、分解性、高残留性の有

機物が共存していることが明らかであり、抽出された物質もこの混合物と見られる。一方、第2塔では、抽出前でパターンIおよびパターンIII(高温部)が支配的であるが、抽出後ではパターンIIの傾向もみられ、抽出残留物は熱分解で低分子化して脱離する物質と思われる。

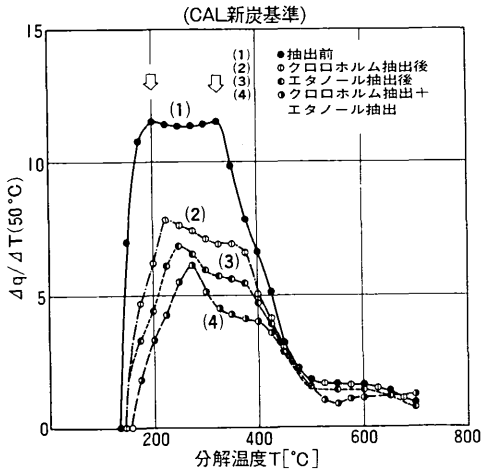


図8 微分熱分解曲線(Run-1, 第1塔)

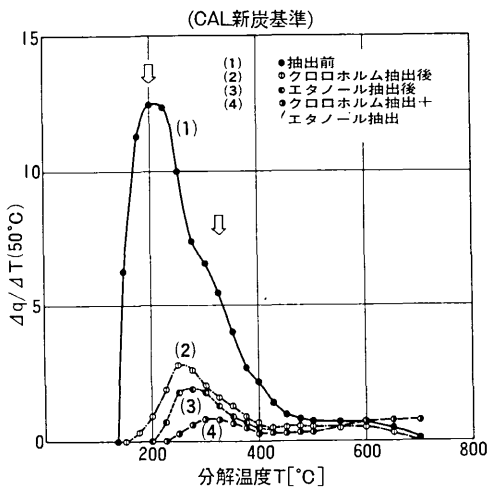


図9 微分熱分解曲線(Run-1, 第2塔)

さらに現象を明確にするために、TGA曲線の微分曲線を求めたものを図8, 9に示す。抽出前の活性炭(図8, 9の曲線(1))については両塔とも250°C程度までは同じ変化割合であるが、第2塔では250°C以後重量減少量が急激に小さくなったことから、熱分解性の物

質は少ないことが解る。抽出物について検討するには、抽出前および抽出後の各微分熱分解曲線の差をとってみるのが有効であろう。この例を図10に示す。200°C

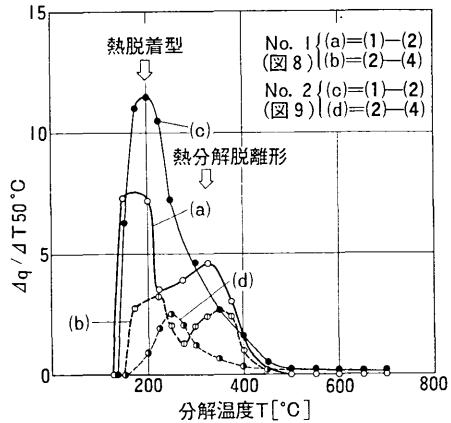


図10 抽出による微分熱分解曲線の変化の例

前後にピークを有する物質は、熱分解する前に熱脱着により活性炭から離れていく有機物と考えられ、300°C前後のピークは、熱分解により一部低分子化して脱離する物質と推定される。このことから、第1塔における抽出物は、この両者を含み、第2塔では熱分解型の有機物は余り吸着されておらず、また少量吸着されているものも抽出されていないようである。第1, 第2塔ともクロロホルム抽出後にエタノール抽出される物質は、微分熱分解曲線が高温側にずれることから、より高沸点成分であろうと推測される。

6) 水蒸気気流中のTGA

これまで有機物の吸着の様相について述べてきたが、活性炭処理の場合その再生まで含めて考えることが必要であるので、ここでは代表的な加熱再生の条件決定において注意すべき点を調べるために、水蒸気気流中のTGAと窒素気流中のTGAとを比較・検討した。図11にその比較を示す。使用前活性炭基準で考えると、第1塔では初期重量変化が同じであるが、650°C前後から水蒸気反応性により炭化有機物のガス化傾向が大になった。一方、第2塔では初期重量変化が窒素気流中に比べて速く、低沸点有機物には水蒸気により脱離され易い有機物が多く、水蒸気による置換効果とみられる。また、650°C以後では第1塔よりガス化の傾向が小さく、さらに、500~650°C間で変化する物質は水蒸気不活性のようである。

以上のように、吸着物質に対して水蒸気反応性に相違がみられたことから、さらに検討して再生条件の決定を行うことが必要である。

研究速報

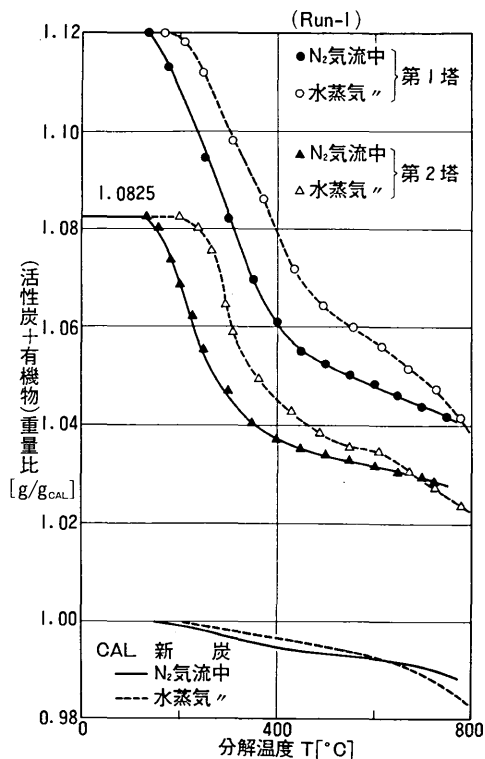


図11 N₂中と水蒸気中のTGAの比較

4. 結論

以上、精糖工場排水を用いた通水試験後の活性炭を検討した結果、

(P. 29よりつづく)

来の結果^{5) 6)}と一致している。

低密度比の場合は、焼結体の機械的性質に対して、密度の方が酸素含有量より大きな影響を及ぼしている。

5. おわりに

チタン抵抗焼結体の酸素含有量を分析した結果、適切な条件で焼結したチタン焼結体の酸素含有量が、空气中焼結にもかかわらずきわめて低いことが見出された。また、抵抗焼結体の機械的性質の変動が酸素含有量から説明できることがわかった。

本研究の酸素分析に御協力いただいた三菱金属鉱業(株)中央研究所小原邦夫氏に深く感謝いたします。

(1975年10月28日 受理)

- (1) 活性炭のカラム処理では、吸着が進むにつれて、塔入口部において高沸点有機物(すなわち、熱分解性、高残留性、揮発性有機物等)により、低沸点有機物および易抽出性有機物が置換されて、順次塔出口部へ進行する。
- (2) 熱分解曲線が吸着物質によっていくつかのパターンに区別でき、吸着物質の特性を知ることができる。
- (3) 窒素気流中および水蒸気気流中のTGA曲線の比較から、この場合、第1塔の吸着物質は650℃前後から水蒸気により炭化有機物のガス化傾向が大となる。一方、第2塔の吸着物質は、初期重量変化が大きいことから、水蒸気により脱離され易い低沸点有機物が主である。
- (4) 例えば、微分熱分解曲線が第1塔のような形(図8)のときは、水蒸気等による再賦活を含む再生が必要であるが、第2塔のような形(図9)のときは、溶媒再生あるいは加熱再生のような簡単な方法も検討に値すると思われる。

などが解った。

(1975年11月6日 受理)

参考文献

- 1) 鈴木, 多田, 河添: 生産研究, 27, (2), (1975)
- 2) 多田, 鈴木, 河添: ibid, 27, (8), (1975) 等
- 3) 鈴木, MISC, 河添: 化工協会第9回秋季大会発表要旨 F203 (1975, 10, 18)

参考文献

- 1) 原善四郎, 明智清明, 藤森直治, 吉沢徹夫: 生産研究, 27 (1975), 198.
- 2) 原善四郎, 明智清明, 吉沢徹夫: 生産研究, 27 (1975), 442.
- 3) W. Hohmann: Powder Metallurgy International, 6 (1974), 66.
- 4) 新保力: 金属, 42 (1972), No. 17, 61.
- 5) 例えば美馬源次郎編: 非鉄金属材料(金属工学講座9), 朝倉書店, (1959), 152.
- 6) 例えば V.A. Pavlov: Poroshkovaja Metallurgija, No. 5 (137), (1974), 44.