

廃水中の有機物の活性炭による除去の研究

Studies on Removal of Organic Contaminants from Waste Water by Activated Carbon

河添邦太郎*・鈴木康夫*・杉山衣世子*

Kunitaro KAWAZOE, Yasuo SUZUKI and Iseko SUGIYAMA

廃水中に含まれる有機物は活性汚泥などの生物処理によりその大部分は除去されるが、さらに高度の除去を行なうには他の処理法の併用が必要となる。このような残存微量有機物の除去方法としては活性炭による吸着除去がもっとも効果的であり、産業廃水、都市下水などを対象に実施の段階に入りつつある。また今後のCOD総量規制などの事態に対する有効な処理法としても関心を持たれている。しかしながら廃水毎に溶存する有機物の質と量が異なり多数の成分を含むので、現状では廃水毎の個別の試験に基いてスケールアップしパイロット試験を行なうなど、装置・プロセスの一般的な設計法は確立されていない。そのため筆者らは数種の工場廃水と純物質の水溶液を対象に吸着研究を行ない、設計法、活性炭の物性の影響、再生条件などの諸問題を検討している。それらの結果について一部報告したい。

1. 吸着条件と処理水の破過曲線

1.1 破過曲線

廃水処理においては通常、粒状活性炭の充填層に廃水を通す方式がとられるが、この場合通水の接触時間をどのように選ぶかによって装置の大きさが決まり、処理水の水質、活性炭の再生量なども影響される。接触時間の影響を示す破過曲線のデータを図1、図2に示した。図1の原水は化学工場廃水を活性汚泥処理し

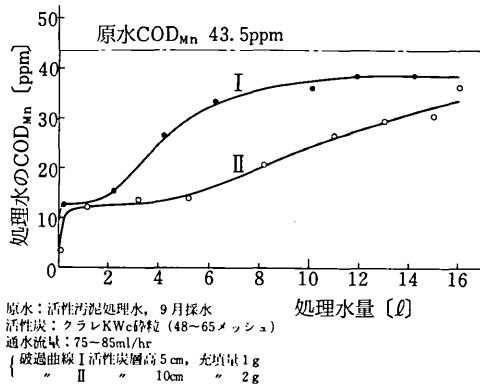


図1 廃水の活性炭処理における破過曲線

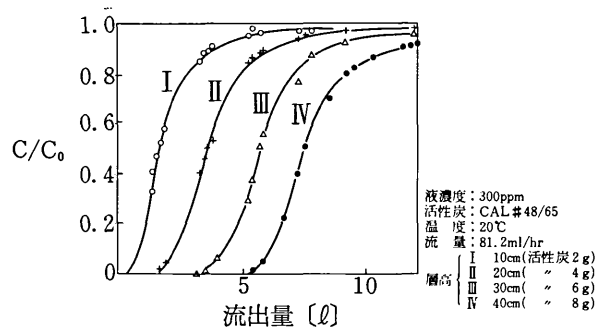


図2 iso DBSの吸着破過曲線

た水で、活性炭層から流出する処理水のCOD_{Mn} (過マンガン酸カリによる化学的酸素要求量、以下有機物の量としてこれを使用)の経時変化を示す。このようにCOD除去率は60~80%程度であることが多い。図2は有機物質が単一成分の場合の例としてiso DBS (ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ABS洗剤の一種)の水溶液の場合の出口の濃度変化を示した。

図1の工場廃水の場合は多種類の有機物を含み、殆んど吸着されないもの、良く吸着されるもの、分子が大きく吸着速度の遅い物質など多種多様のためこのような破過曲線になるものと考えられる。なおこの実験では活性炭として市販の10~32メッシュのものを砕いて48~65メッシュを使用し、活性炭の単位容積当りの通水量SV (接触時間の逆数)を大きくして、実験時間の短縮を図っている。実際の場合は市販品が原粒のまま使用されるので、SVを小さくとり、このため大量の活性炭を使用し吸着時間も長い。図1のような小型実験から実装置の場合が推算できれば好都合である。

1.2 活性炭のdosage (原水当りの使用量)

廃水処理では処理水のCOD値が一定限度に達すると通水を止めて活性炭を再生し、再使用する。再生は活性炭を加熱し、吸着有機物質を分解、ガス化燃焼せしめて除く方法がとられるので、再生費用は水処理コストの相当部分を占める。そのため原水の単位量当りの活性炭の使用量つまり再生必要量の推定は重要である。

吸着の打ち切り点は、(1)処理水のCODが一定値に達した時点、あるいは(2)その時点までの流出処理水の平均のCODが一定値に達した時期、の両者が考えられるが

* 東京大学生産技術研究所第4部

ここでは後者を取り、図1から処理水当りの活性炭使用量を計算する。そうして同一の処理水の平均COD値に関して活性炭使用量と接触時間の関係をプロットすると図3のようなになる。このデータは廃水の水質の悪い時期のものであるが、処理水の水質向上が相当犠牲を伴なうものであることを端的に物語っている。なお実装置におけるdosageと接触時間、水質の3者の関係も常にこの様な関係にあるので、活性炭の粒度の違い

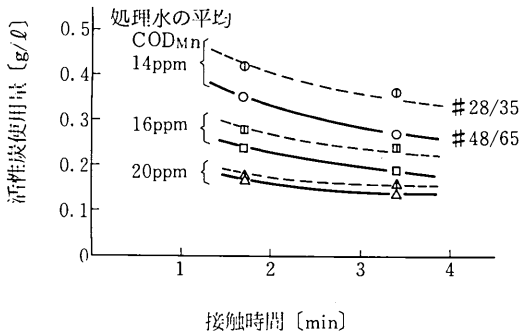


図3 活性炭使用量と接触時間

を接触時間で補えば再生必要量の推算ができる。

1.3 粒径と接触時間

図3は活性炭の粒径、接触時間、活性炭使用量の3者の関係を示すが、#28/35と#48/65の粒径比は丁度2:1であり、それに対し接触時間2:1で活性炭使用量はほぼ等しくなっている。つまり、ここでは粒径の1乗に比例して接触時間を長くとるべきことを示している。

この点はまず吸着に伴なう粒子内の吸着分子の拡散速度からすれば相似の状態は粒径の2乗で成立すると考えられる。他方理想的に活性炭の充填層内で局所的に常に液と粒子が平衡にあるような場合(平衡吸着¹⁾)、粒径は破過曲線に関係しない。廃水処理においては吸着され易いものから吸着するという傾向にあるためマクロに見れば理想的な平衡吸着に比較吸近いのではあるまいか。また実験では粒径が互いに細かい点もあり1乗という結果が出て来たものと推察される。

したがって実装置の原粒の場合の必要接触時間を図3のようなデータから外挿する際、1乗よりも大きくする必要はあろうが2乗の必要はなく、1乗近辺の値が適当であろうと結論される。この点については現場のデータと比較検討したいと考えている。

1.4 吸着平衡と破過曲線

図4に廃水およびDBS水溶液の吸着等温線を示した。200メッシュ以下の粉碎活性炭を原水に加え、振盪して平衡に達した時の液濃度を測定し、原水濃度との差

からそのときの吸着量を算出している。水側の残留COD量と活性炭のCOD吸着量の関係は図でみると大体直線になる。一般に溶液吸着ではFreundlich式

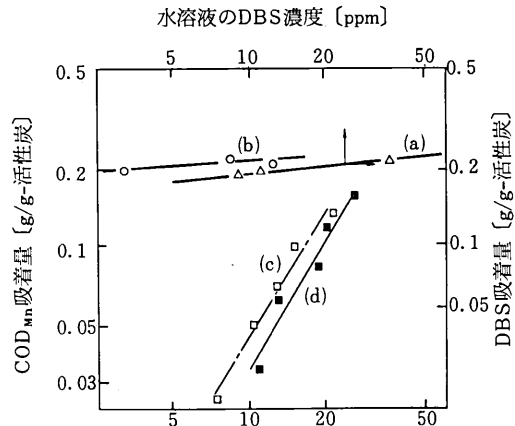
$$q = kc^{1/n} \dots\dots\dots(1)$$

が近似的に成立することが多い。廃水においても同様であるが、しかし廃水によって(1/n)が1より大きい場合、1より小さい場合が見られる。ここにqは吸着量、cは液濃度、k,nは定数である。単一成分の吸着では多くの場合(1/n) < 1で、多成分系の廃水では(c), (d)のように(1/n) > 1になるのが普通である。吸着されにくい成分を含むためと解釈される。

このような吸着等温線とその系の吸着破過曲線を比較して見ると次のような事実が判かる。

まず(1/n) > 1の場合は図1のごとくだらだらと濃度の上がる曲線で、(1/n) < 1の場合は図2のごとくS字型のシャープな曲線である。食品廃水(b)の場合も同様な曲線が得られている。したがって吸着等温線から活性炭充填層の破過曲線の形状をあらかじめ知ることができる。

単一成分の吸着の場合は平衡吸着の検討からこのような形状になり破過曲線の概算も可能であることは知られていたが¹⁾、多成分系でも同様であることは注目に値しよう。単一成分の場合 constant pattern法の精度が比較的良く、破過曲線を数値計算的に求めることの必要性は少ない。しかし多成分系の場合の上記の推算はやや粗く、数値計算が必要になるように思われる。



水溶液の残留COD_{Mn}量 [ppm]
 (a) △ nDBS, CAL
 (b) ○ 食品工場廃水, ツルミGL-30 (原水16.7ppm)
 (c) □ 化学工場廃水, クラレKWc (原水34.6ppm)
 (d) ■ 化学工場廃水, クラレKWc (原水43.6ppm)

図4 吸着等温線

厳密な推算には多成分系の平衡と粒内拡散係数の解明が必要であることは述べるまでもないことであろう。

なお単一成分の図2の場合はカラムIVでは大体一定形の破過曲線となっている。このような constant patternは粒内拡散抵抗と平衡関係から生じるもので、この曲線より粒内拡散係数 D_i を算出することができる。²⁾結果の一部を表1に示した。

表1 吸着における粒内拡散係数(液濃度基準)
 $D_i \times 10^7$ [cm²/sec]

A. n・DBS-CAL

濃度範囲	20°C	40°C	60°C
0→300 ppm	4.6	7.7	15.5
0→50	5.0	7.4	13.7
0→10	8.0	7.5	—
50→150	4.9	5.2	—

B. iso・DBS-CAL (20°C)

0→300 ppm	1.2
0→50	1.6
0→10	3.0

この D_i (液濃度基準)に関しDBSについてはほぼ

$$D_i = \frac{\epsilon_a}{\tau} D_L \dots \dots \dots (2)$$

の関係が種々の活性炭について成立するようである。ここに ϵ_a はマクロ孔の細孔率、 D_L は液相における拡散係数で、屈曲係数 τ は活性炭により多少異なる値をとるが大体2~4程度と考えられている。³⁾DBSの D_i の測定値から(2)式により τ を求めると、やはり2~4の妥当な数値が得られ、したがって(2)式が成立するものと考えた。分子量の大きい物質については表面拡散の寄与が少なく、もっぱらマクロ孔拡散で粒内に入るため(2)式が成立するものと思われる。液相の粒内拡散係数の推算に上式が使えることを示す。

2. 吸着による活性炭の細孔容積の変化

2.1 測定について

廃水中の有機物を吸着すると活性炭のミクロな細孔に分子が入り細孔容積は減少する。ミクロ孔がすべて吸着分子で満され、大きい細孔の壁の表面が分子で覆れると活性炭の吸着量は飽和に達する。これが活性炭にかける負荷の最大値であろう。液濃度が低い場合はここまで行かず、濃度に応じて細孔の満される状態、壁への吸着量は変化する筈で、その測定結果を次に示す。

[図5] ……CALにDBSを吸着させた場合の吸着量による細孔分布の相違を累積曲線で示した。半径100Å以上の細孔分布は殆んど変化しないので100Åを基準にとり、それより細かい細孔の積算値を半径に対して

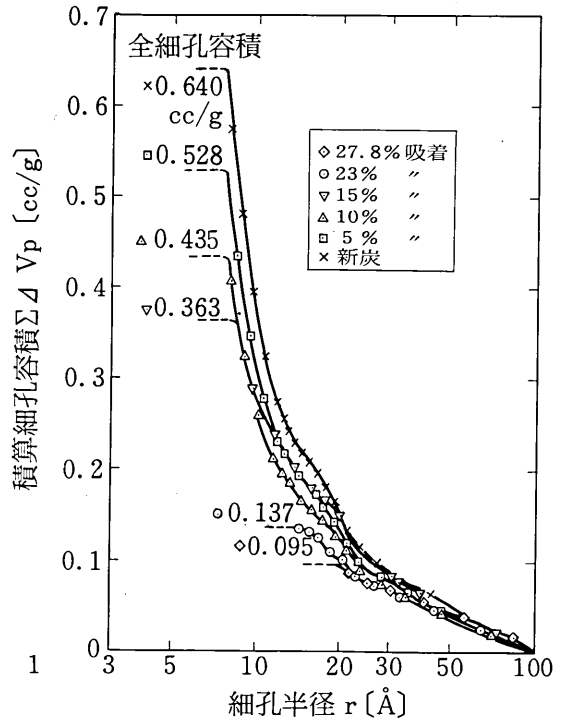


図5 吸着による活性炭の細孔変化 (DBS吸着-CAL)

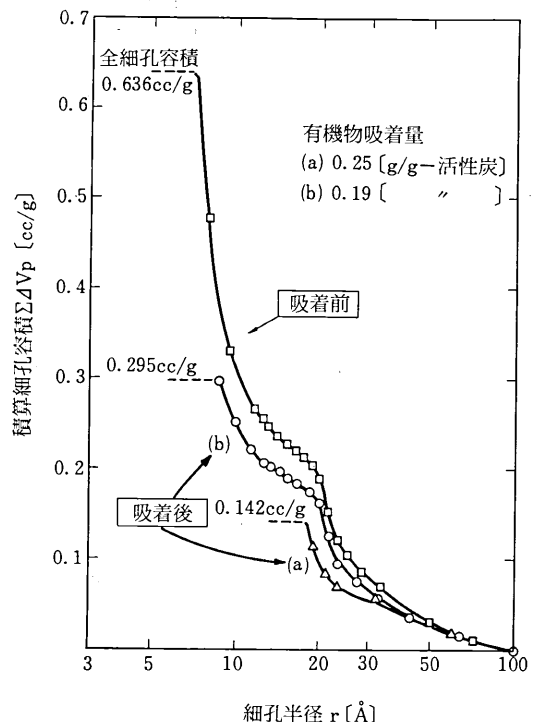


図6 廃水中の有機物吸着による活性炭(KWc)の細孔変化

ロットしている。測定にはCarlo Erba社のソーブトマチックを用い液体窒素温度における窒素の吸脱着等温線を求め、脱着曲線から分布を算出している。

〔図6〕……図1の廃水を用いCOD物質を吸着した活性炭の細孔分布を新炭の細孔分布と比較した。吸着された有機物の量は乾燥時の嵩比重から求めた。COD吸着量としては原水と処理水のCODの差から求めて(a)0.19, (b)0.15 [gCOD/g—活性炭]であった。有機物の重量は図中示すように(a)0.25, (b)0.19 [g/g—活性炭]であって、COD_{Mn}量の約1.25倍の数値となるが、別に測定された原水、処理水のTOCの値がCOD_{Mn}の約1.1倍の比例関係にあるので、この対応は良いと言えよう。なお付言すれば、この吸着実験では活性汚泥処理水を凝沈、濾過してSS分を除いた原水を使用しているので粒子の重量増加即ちマイクロ孔吸着量と見做せるが、実装置ではSS分の粒子表面への附着、微生物のマクロ孔における増殖などがあるので、マイクロ孔の吸着量は粒子の重量増加よりかなり少ないであろう。

2.2 考察

図5によればDBSの吸着量の増加と共に細孔の全容積は減少している。このデータは同一活性炭で吸着量を逐次増やして測定したのではなく別々に調製している。元の活性炭の細孔分布のばらつきが含まれている。したがって吸着量によりどの程度細孔容積が減少するか厳密には見れないが、同一活性炭で吸着量を増やして測った他の結果などから、DBS吸着量5%当り全細孔容積が0.09~0.1cc/g減少すると見做して良さそうである。またBET表面積は200m²/g程度減少し、これらの数値は活性炭の種類によりそう変わらない結果となっている。

また細孔容積の減少は小さい孔の方が顕著で、吸着によって小さい孔からvolume filling的に吸着量が増え、半径10Å、ついで15Å、20Åの細孔と満されてゆく。同時に大きい細孔では壁への分子の吸着で半径が小さい方にずれてゆく。飽和に達しても大体半径20Åの細孔は残るようで、吸着層の厚みを入れると新炭の半径25Å程度以下の小さい孔は吸着によって塞がれうると考えて良いようである。

結論的には最大の負荷量は半径25Å以下のマイクロ孔容積に対応すると見做して良いと思われる。このように活性炭にかけうる物質負荷量は細孔特性に関係するが、この結論は活性炭の選定に指針を与えるものと思う。

上記の吸着による細孔容積の減少は吸着相の密度がかなり小さいことを意味するが、吸着量が増えて半径10~15Åの細孔が満される状態ではこの密度がやや増加する傾向にある。

なお図6のように廃水中の多成分系の有機物吸着でも、吸着量による細孔の減少率は図5のDBSとほぼ同様な数字である。したがって一般的に最大の吸着量は細孔分布から推算できるとして良いと思われる。

3 むすび

以上廃水処理の実際のデータを示すと共に、プロセス設計の観点から考察を行った。得られた結論を要約すると、

1) 10~60ppm程度のCOD物質を含む廃水の活性炭処理に際しては、まず計画段階でここに述べたような手法で細かい粒子による破過曲線を求め、活性炭のdosage, 必要接触時間を検討すると、これに基づき再生槽の大きさ、吸着槽の活性炭充填量などの概算が可能になり、処理コストの算定も出来る。更に粗い推算は吸着等温線からも可能である。

2) 活性炭のdosageは使用する活性炭のマイクロ孔の細孔分布が関係し、活性炭の有機物負荷容量は細孔半径25Å以下の細孔容積にほぼ比例する。その負荷量は大体において細孔容積0.1cc/g当り5~6%程度である。

今回は二つの問題について成果を報告した。再生条件と細孔回復率の問題、多成分系吸着平衡などについては次の機会に報告したい。なお実験に協力された白石、三谷の両君に謝意を表する。(1975年1月27日受理)

文献

- 1) 河添：最近の化学工学, 83 (1950)
- 2) 河添・福田：化学工学, 29, 374 (1965)
- 3) 河添・杉山：化学工学, 30, 1007 (1966)
- 4) 河添・川井：表面, 4, No. 2, 75 (1966)