界面活性剤含有廃水の処理

西 村 正 人

大阪市立工業研究所 (大阪市北区北扇町38)

Treatment of Waste Water Contaminated with Surface Active Agents

Masato NISHIMURA

(Osaka Municipal Technical Research Institute)

1 はじめに

1960年の前半河川の異常発泡など合成洗剤の公害が大きな社会問題となり、それまで多量に使用されていたアニオン系の側鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) は、ドイツでは 1964 年 10 月に使用禁止となり、アメリカでも 1965 年 7 月に、自主的に ABS より生分解性のよい直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) へとソフト型洗剤に切りかえられ、わが国においても 69 年末 80% 以上ソフト化が行われ、現在では特殊な用途以外には、ABS のような生分解性のよくないハード型洗剤は使用されなくなったために、河川の洗剤による汚染はかなり緩和された¹⁾。しかし最近においては、合成洗剤中に含まれるビルダー成分のリン酸塩による湖沼の富栄養化による藻類の異常発生などの問題がおり、界面活性剤廃水の効果的な処理技術の開発が極めて重要な課題となっている。合成洗剤もさらに生分解性のよい芳香核を含まない不飽和および飽和脂肪族のスルホン酸やアルコールサルフェートのナトリウム塩が研究され、またトリポリリン酸ナトリウムの代わりにニトリロトリ酢酸ナトリウム、含水ポリケイ酸ナトリウム、酢酸オキシジナトリウム、クエン酸ナトリウムなどをビルダーに用いた無リン洗剤の開発も進んでいて、合成洗剤の化学構造と生分解性の関連性もかなり明らかとなってきた。また一方では、合成洗剤廃水の処理技術の開発も急ピッチで進んでいるので、環境に余り大きな負荷を与えない新しい合成洗剤の開発と適切な処理システムの確立によって、解決される日の近いことが期待されている。そこで、ここでは、界面活性剤廃水の最近の新しい処理法とその特色について簡単に紹介する。

2 合成洗剤廃水に適用される処理法

処理法には、廃水中に含まれた状態で、洗剤を分解して無害化する方法と、廃水から分離して濃縮したのち別

途処理する方法とに大別できる。

- 1) 分解無害化…生物処理、酸化分解、光分解など
- 2) 分離—
 - 溶質の移動 (凝集分離、あわ分離、抽出、吸着、イオン交換)
 - 溶媒の移動 (膜ろ過、蒸発)
 →濃縮→分解、焼却、回収再利用

そしてこのような処理においては、除去物質のもつ物理的性質 (分子の大きさ、形状、水中での拡散のしやすさ、熱運動性など) と化学的性質 (分解の難易、極性、ミセル形成、親水性と疎水性など) が重要な影響をもっている。そのほかこれらの除去物質が溶液中に溶存している状態、すなわち、液の pH、温度、濁度、比重、粘度、表面張力、除去物質の濃度、共存する有機物、無機物の種類と濃度などによって、処理効率、大きく左右される。1) の方法は廃水中の汚染物質濃度が 100 ppm 以下の極めて低い場合に一般に用いられ、理想的には炭酸ガスと水にまで分解されることが望ましい。2) の方法は、汚染物質の濃度が大きく回収再利用をめざす場合に適用される。

3 界面活性剤の除去法

除去法には次の方法がある。

- 1) 生物処理…活性スラッジ、散水ろ床、緩速ろ過
- 2) 酸化分解…酸化剤、紫外線、放射線による酸化分解
- 3) あわ分離…浮上分離
- 4) 凝集分離…無機および高分子凝集剤による凝集
- 5) 抽出法…溶剤、イオン交換液
- 6) 吸着処理…酵素、活性炭、合成高分子吸着剤による吸着
- 7) イオン交換…MR 型多孔性イオン交換樹脂による吸着
- 8) 膜ろ過…限外ろ過、逆浸透法

次に各方法とその特色について簡単に記述する。

3.1 生物処理法

3.1.1 活性スラッジ法^{2)~3)}

好気性バクテリアの力をかりて、空気または酸素存在下で、廃水中の有機物を 図-1 に示すような過程で酸化分解する方法で、下水処理に用いられる最も一般的な方法で、活性スラッジフロックを形成するバクテリアは、*Zoogloea*, *Escherichia* sp, *Alkaligenes* sp, *Bacillus* sp, *Pseudomonas* sp, *Corinebacterium* sp, *Nocardia* sp などの 10 種類の原生動物からなっている⁴⁾。その分解過程は 図-1 のようである。

図-1 好気的条件下での生分解過程

活性スラッジ法の BOD 負荷は 0.3 kg/m^2 日で、界面活性剤の除去率は、スラッジの順養期間、種、スラッジ濃度、添加時間や滞留時間で変化するが、ABS では 50~60%、LAS では、80~90% 分解される。非イオン系界面活性剤では、高級アルコール系のものが生分解が容易で、5~6 日間の振とう培養法での生分解度は、 C_{12} アルコールエトキシレートでは、5~6 日で、96.3~98.3%、ノニルフェノールエトキシレートで 94~98.2% である。生分解によって、界面活性剤は、まず親水性部分と疎水性部分に分解し、付加エチレシオキド (EO) 鎖の degradation がおこって、EO 鎖数 2~3 の成分が最大となり、ついで疎水部の酸化分解がおこる。そして次式的ようにオキシカルボン酸を生成する⁵⁾。

陽イオン系のテトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド (TDBA) も活性スラッジ中の微生物 *Pseudomonas* と *Comamonas* などによって生分解をうけ、酸素濃度 5~10 ppm、温度 15~25°C では、除去率はこれらによってほとんど影響されず、73% 前後で、除去率は、スラッジの順化によって大きく影響され、分解中間体として、安息香酸、酢酸、テトラデシルジメチルアミンが生成することが報告されている⁶⁾。

活性スラッジでは、界面活性剤は、スラッジ表面の活性点にまず吸着され、生分解をうけると活性点からはずれ、活性点に再び界面活性剤が吸着され、分解に寄与するという吸着一分解一置換のサイクルが考えられている。また最近では界面活性剤の化学構造と生分解性との関連性についても豊富な情報が得られている⁷⁾。ABS では、アルキル鎖は直鎖状で長い程、また LAS ではフェニル基がアルキル鎖端に近い程、スルホン酸基は、アルキル鎖端から離れている程分解されやすい。アルキル鎖中のメチル基は、生分解性をいく分減少させるが、その

位置は余り重要でなく、第四級炭素をもつ直鎖状アルキル鎖は、鎖が長く鎖端からスルホン酸基までの距離が長い程分解をうけやすいが、鎖端にあると著しく生分解性は抑制される。また分枝したアルキル鎖は、分枝度が大きく鎖端に第四級炭素があると生分解性は著しく減少する。さらにアルキル鎖中の環状基が存在したり、フェニル基が鎖の中央に近い程生分解性は減少するが、シクロヘキシル基は、生分解をうけることが認められていて、最近では、生分解されやすい化学構造をもった界面活性剤の開発が進められている。

3.1.3 緩速ろ過 (散水ろ床)⁸⁾

この方法は、ろ材の表面に *Zoogloea*, 藍藻類, 鉄バクテリアなどの生物ろ膜を形成させて、この生物ろ膜に廃水を接触させることによって、有機物を酸化分解する方法で、BOD 負荷は、 $0.1 \sim 0.2 \text{ kg/m}^2$ 日で、活性スラッジ法よりも小さく、その浄化作用は、図-2 のようになる。

図-2 浄化作用模式図

除去率は、気温、ろ過速度によって変化し、線速度 3~6 m/日で、冬期では ABS 12~36%、LAS 48~64%、夏期では ABS 40%、LAS 85% の除去率を示す。急速ろ過では接触時間が短いため、ほとんど除去されない。

3.2 酸化分解…光と酸化剤

3.2.1 紫外線照射⁹⁾

高圧水銀ランプの 2537 Å の波長の光を利用して、廃水中の有機物を光分解させる方法で、ABS の分解の場合には、pH 5 が最適で、pH 9 以上では処理効率は悪くなり、水温は高い程望ましい。照射時間 15 min で、処理量 $15 \text{ m}^3/\text{hr}$ での所要電力は 80 W 位で、ABS 初濃度 10 ppm の廃水は、0.08 ppm となり、99% 以上分解される。この方法は廃水中に直接水銀ランプを入れて照射するので、廃水中にランプの表面を侵食するようなフッ化物 (HF, NaF, CaF_2 など) が含まれているときや有色の金属酸化物などが含まれていて、光がカットされるような場合には適用できない。ランプの寿命は、5,000 hr の照射で、20% 減光するといわれる。

3.2.2 光酸化法¹⁰⁾…光と酸化剤の併用

この方法は、前記の紫外線照射の際に、酸化剤を共存させて、有機物の光分解をより効率よく行う方法である。酸化剤には、塩素、過酸化水素、オゾン、酸素などが用いられるが、酸化能力の順位は上記の順で、一般に塩素や次亜塩素酸ナトリウムが望ましい。塩素を用いたときには、次式のような反応によって酸化がおこる。

酸化効率は、界面活性剤では $\Delta\text{Cl}_2/\Delta\text{COD}=4.4$ で、100 ppm の COD を除去するのに 440 ppm の Cl_2 が必要ということになる。また酸化反応の速度 H は

$$H = \frac{\text{有機物の存在下での反応速度}}{\text{塩素のみのときの反応速度}} \\ = \frac{\text{塩素のみの分解時間}}{\text{有機物の存在下での分解時間}} = 2.5 \sim 3.0$$

である。 H は大きいほど反応速度は大きく、難分解性の有機物ほど H は小さくなる。この反応では、有機物の酸化とともに塩酸を生成するために廃水はカセイソーダで中和する必要があるのが、食塩が生成するが、これが望ましくないときには、酸化剤として H_2O_2 が用いられる。100 ppm の廃水 1 m^3 の処理費は、電力費、塩素、中和経費を入れて 30 円/ m^3 といわれている。アニオン系および非イオン系界面活性剤処理の一例を次に示す。

アニオン系界面活性剤 (DBS)			非イオン系界面活性剤	
$\text{C}_{12}\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{TOD} = \frac{\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{SO}_3\text{Na}}{48 \times 1/2 \text{O}_2} = \frac{100}{226}$			ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-\text{H}$ $(x=15)$ $\text{TOD} = \frac{\text{C}_{45}\text{H}_{84}\text{O}_{16}}{58 \text{O}_2} = \frac{100}{211}$	
A	B	C	A	B
Cl_2 570 ppm DBS 処理水 60 ppm COD_{Cr} 124 0 COD_{Mn} 12.5 1.8 界面活性剤呈色 <1	Cl_2 300 ppm DBS 処理水 40 ppm COD_{Cr} 82.2 77 COD_{Mn} 8.0 5.6 界面活性剤呈色 <1	Cl_2 200 ppm DBS 処理水 20 ppm COD_{Cr} 44.6 0 COD_{Mn} 5.4 0.6 界面活性剤呈色 <1	Cl_2 400 ppm 104 ppm 処理水 COD_{Cr} 211 → 118 COD_{Mn} 108 → 54 表面張力 (dyne/cm) 52 → 67 n -ヘキサン抽出分 (ppm) 36.5 → 7.2	Cl_2 500 ppm 48 ppm 処理水 COD_{Cr} 118 → 3 COD_{Mn} 56 → 3.2 表面張力 (dyne/cm) 52.6 → 72 n -ヘキサン抽出分 (ppm) 14.6 → 0.5以下

3・2・3 オゾン酸化^{(11)~(15)}

オゾンはフッ素につく強力な酸化力を有するために、オゾン酸化法は、有機物の分解による廃水の浄化に利用され、界面活性剤廃水についても多くの研究がなされている。オゾンによる界面活性剤の分解結果の一例を表-1 に示す。分解に必要なオゾンの ABS に対する割合

表-1 界面活性剤のオゾン分解結果

条件	O_3/ABS	2.5	5	10	15
試料	O_3 試料通気時間 (sec)	8	16	32	45
DBS	分解量 (mg)	2.12	2.46	2.48	2.49
	分解率 (%)	84.8	98.6	99.4	99.8
DS	分解量 (mg)	2.03	2.43	2.47	2.48
	分解率 (%)	81.2	97.4	98.8	99.1
KBS	分解量 (mg)	2.00	2.40	2.47	2.49
	分解率 (%)	80.0	96.0	98.8	99.8

実験条件 { ABS 量 2.5 mg/500 ml (5 ppm)
 オゾン濃度 2.13%
 pH 9

DS: ドデシルスルホネート

KBS: ケリルベンゼンスルホネート

は、原水中の ABS 濃度によって異なるが、90% 以上分解するためには、5 倍量以上必要で、pH 9、温度 30℃ が望ましい。ABS は、オゾン酸化によって、全部完全に炭酸ガスにまで分解されないで、表-2 に示すようにオゾ

表-2 分解生成率

実験番号	O_3/DBS	DBS 分解率 (%)	生成率 (%)			
			オゾン	アルデヒド	CO_2	酸性物質
I (20℃)	0.5	25.0	18.2	14.5	43.2	24.1
	1.0	44.0	10.9	10.3	37.6	41.2
	2.5	56.0	8.1	12.5	50.7	28.7
	5.0	68.0	6.0	12.2	51.6	30.2
II (30℃)	1.0	71.0	23.7	13.9	26.4	36.0
	2.5	83.0	19.4	16.5	36.1	28.0
	5.0	90.0	17.3	18.9	42.3	21.5

ニド、アルデヒド、酸性物質などの中間酸化物が一部生成するので、廃水の pH は酸性に傾き、pH 9 の原水を処理すると、処理水の pH は、7 前後になる。ABS 含有廃水のオゾン処理前後の IR スペクトルの比較検討から、処理水では、カルボキシル基の存在とメチレン結合の減少が認められ、ベンゼン環やアルデヒド等の吸収は弱まり、検出されなくなる。また処理水の紫外スペクトルでは、230 nm、260 nm のベンゼン環の吸収が消失して、環の開環と -CH- 結合の減少が認められ、 C_{12-16} の界面活性剤は、 C_9 以下の有機物に分解され、カルボキシル基も炭酸ガスに変化していることがわかる。このような分解生成物の分析と処理前後の IR、UV スペクトルの変化から、ABS のオゾン酸化による分解機構が推定されている。オゾン発生機のコストは、kg O_3/hr の装置で 2,000 万円で、1 kg のオゾンを製造するのに必要な電力量は、空気を用いたときには、20~30 kWh で、酸素を原料としたときは、その 1/2 となる。20 ppm の廃水処理に必要な電力量は 5 円/ m^3 (0.5 kWh) といわ

れる。100 m³/hr の処理に必要なオゾン発生機のコストは 4,000 万円で、全設備費は、その 1.5~2 倍になる。一般に廃水中の ABS 濃度が低いときには、オゾンによる酸化効率が劣るので、廃水中の ABS を活性炭に吸着させて濃縮したのち、オゾン分解すると、オゾンの必要量は、同じ分解率で 1/6 となり、処理コストも安くなることが報告されている。

3・2・4 放射線照射¹⁶⁾

γ 線などの放射線を用いて、廃水中の有機物を分解させるもので、ABS についても研究されていて、20 ppm までの廃水の場合には、98~99% 分解させるのに 0.5 Mrad の線量が必要で、200 ppm になると 10 Mrad の照射で、92% 分解される。この方法での廃水 1 m³ 当たりの処理コストは 11.4~19 円で、そのうち線源コスト、初期投資額が 90~92% を占める。

3・3 あわ分離^{17)~20)}

界面活性剤を含んだ廃水に空気を吹き込んでできるあわの表面に界面活性剤を吸着させ、浮上させて分離する方法で、界面活性剤の除去によく利用されている。この方法による ABS の除去率は、物理的因子(装置の構造、あわの大きさ、送気速度と原水の供給速度、温度など)と化学的因子(界面活性剤の濃度と種類、pH、目的物質および共存物質の種類と濃度など)によって左右され、除去率、分離速度、濃縮率、処理水中の残存濃度、あわ水の原水に対する減容比が問題となる。通常処理条件としては、液深 1 m、原水流量に対する空気流量は 10 倍、滞留時間 20 min である。図-3 に示すように活性スラッジとあわ分離とを組み合わせた Jenkins の方式がある¹⁶⁾。都市下水中の ABS は、生物処理による暴気中にあわとして浮上分離されるので、この方式によって、下水中の ABS は 92~96% 程度除去される。ABS の除去率は、温度が高く、pH、送気量が大きいほどよく、濃度が低いほど大きい。また pH が 5~7 になると低下するが、カチオン性高分子電解質やペプトン(タンパク質の酸、アルカリ、酵素による部分加水分解物)を添加すると増大し¹⁹⁾、浄化が進むほど除去率はよくなる。

図-3 活性スラッジ法とあわ分離との組み合わせによる Jenkins 方式のフローシート

アメリカでの都市下水の処理結果は、ABS 2.0~3.2 ppm COD 85~195 ppm の下水を空気/液の流量比 3.5~7.5 滞留時間 5~10 min 処理すると、ABS は 0.3~0.5 ppm になり、COD 除去率は 10~45%、カチオン性高分子電

解質を 5~10 ppm 添加すると、COD 除去率は 65% に増加し、生成あわ液量は、供給液量の 1% で、処理コストは 3~5 円/m³ である。また非イオン界面活性剤の NP-10、20 についてもあわ分離による除去が研究されている。そしてある一定の範囲内では、空気量とともに除去率も増大し、気-液流量比は 10 以上で、界面活性剤単位量当たりの送気量は、1.0 l/mg 以上が必要である²⁰⁾。カチオン系界面活性剤では、pH=3 で除去率は最大となり、濃度が小さいときには、あわは不安定となる。

3・4 凝集分離

一般に極性の異なるポリイオン同士は反応して、ポリイオン錯合体をつくり不溶化して凝集する。そこでアニオン系の ABS に、カチオン性高分子凝集剤を添加すると、吸着して除去される²¹⁾。この方法で ABS を除去するためには、当量以上の多量の高分子凝集剤が必要である。ABS 5 ppm を含む廃水に硫酸アルミニウム 80 ppm、カチオン性凝集剤 6 ppm を添加したときの除去率は 91% である。最近多価フェノールと多糖類との縮合物が、非イオン系、カチオン系の界面活性剤の凝集に極めて有効であることが見いだされ、この処理法は、2,000 ppm の重油を含んだ乳化油に対しても処理効率はほとんど変わらず、非イオンの場合には、pH 4~6 で処理液の TOC が最小となり、HLB の増加(エチレングリコール付加モル数の増加)とともに除去率は減少し、除去率は、濃度とともに増大することが認められている²²⁾。この方法は、界面活性剤と同量程度の縮合物が必要で、比較的濃度の高い廃水の処理に適していて、10 ppm 以下の廃水に対しては、余り有効ではない。

3・5 抽出法²³⁾

高分子脂肪族アミン系液状イオン交換体を使用して、ABS を図-4 に示すようなプロセスで、連続的に抽出

図-4 イオン交換液抽出法による ABS の除去プロセス

除去する方法が、洗たく廃水の処理について行われている。1 段抽出で ABS は 1 ppm となり、汚濁物は 50~60% 除去され、イオン交換液は、カセイソーダによって再生される。Laundry shop 等に設置され、設備費は、4,500~5,000 ドルで、洗たく 1 回当たりの処理コストは、2 セントといわれる。

3・6 吸着法

3・6・1 酵素処理²⁴⁾

アニオン系の合成洗剤は、パン酵母によりパッチ法で表-3 に示すように効率よく吸着除去されることが報告

表-3 バン酵母による合成洗剤の除去 (バッチ吸着法)

合成洗剤	原液濃度 (ppm)	処理液濃度 (ppm)	除去率 (%)
DBS	66	2.4	96
	660	28	96
	40,000	10,000	75
SDS (ドデシルアルコール) 硫酸エステル塩	580	37	94
	5,800	1,000	83

されている。酵母タンパク質と錯合体を形成し、除去されるものと考えられる。

3・6・2 活性炭吸着^{29), 25)~26)}

界面活性剤は、活性炭に、疎水性結合、双極子相互作用、水素結合などの Van der Waals 力による物理的吸着によって吸着される。ABS 価は、5 ppm の ABS 水溶液 1 l を 0.5 ppm にするのに必要な活性炭の g 数をもって表され、ABS 価の小さい活性炭ほど吸着性能はすぐれているが、通常粉末活性炭の ABS 価は 2.2~3.5 である。コロンビア炭について 30°C 平衡吸着濃度 $C_0 = 25 \mu\text{mol/l}$ での各種のアニオン界面活性剤の活性炭中の細孔内拡散係数 D_i が求められている。DBS では $0.58 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で、 D_i は、細孔率と孔径の曲率 (3~5) に関係する。粉末炭の場合には、使用量 40~100 ppm で、滞留時間 40~60 min でバッチ法で処理し、粒状炭を用いるときはカラム法で、空間速度 $SV = 3 \sim 15$ 、接触時間 4~20 min で吸着処理される。タホ湖の処理例では、処理能力 30,000 m³/日で、8~30 mesh の粒状活性炭を用い、吸着塔は 8 塔パラレルの移動層式 [3.6 mφ × 7.2 (4.2) m] で、 $SV = 1.3 \sim 4$ で、固液比 30~40 kg/1,000 m³ で処理し、COD 30~60 ppm から 3~16 ppm に、ABS を 1.1~2.9 ppm から、0.05 ppm 以下に処理している。非イオン系界面活性剤も活性炭によく吸着される²⁷⁾。

塩化亜鉛賦活炭は、水蒸気炭よりも吸着量が大きく、EO の付加モル数が一定のとき、アルキル基の炭素数が増加すると吸着量は増大する。吸着量は、平衡濃度 200~600 ppm で 400~500 mg/g で、pH 2~12 の範囲内では、pH による吸着量の変化は認められないが、アルキル基中に不飽和結合が存在すると吸着量は減少する。吸着速度は、EO 付加モル数が増加するとともに減少することが報告されている。またカチオン系のステアリルトリメチルアンモニウムクロリドの活性炭による吸着は、Langmuir 型の吸着を示し、pH とともに吸着量は増大し、150 ppm の平衡濃度での飽和吸着では、ある大きさ以上の細孔しか利用されないためか、細孔分布の小さい活性炭ほど 1 分子当たりの占有面積が大きくなる結果が得られている²⁸⁾。

3・6・3 合成高分子吸着剤による吸着^{29)~30)}

最近種々の細孔分布と表面積および表面極性をもった

多孔性構造を有する合成高分子吸着剤が開発され、いろんな有機物の吸着に使用されている。スチレン-ジビニルベンゼンの多孔性共重合体による界面活性剤の吸着も研究されている。このような非極性吸着剤では、界面活性剤分子の疎水部で吸着がおこる。吸着剤の最適孔径としては、被吸着分子の大きさの約 6 倍がよい。吸着剤の再生には、通常、水に可溶性の低級アルコール、ケトンなどの有機溶媒や、うすい酸、塩基が用いられる。図-5 に

	気孔率 (ml/ml)	表面積 (m ² /g)	平均孔径 (Å)
XAD-1	0.352	100	205
XAD-2	0.430	313	91
EXP 500	0.387	526	44
活性炭	0.680	1,045	38

図-5 スチレン-ジビニルベンゼン系合成吸着剤と活性炭による ABS の Freundlich 等温吸着曲線¹⁹⁾ (25°C)

スチレン-ジビニルベンゼン系の非極性合成吸着剤による ABS の Freundlich 等温吸着曲線を示す。Amberlyst XAD-2 による DBS のカラム法による吸着試験を、吸着剤 3 g を内径 8 mm のカラムに充てんし、11.8 ppm の DBS 溶液を通して行ったところ、空間流速 $SV = 7$ 以下では、DBS の除去率は 99.7% で、流出液の DBS 濃度が 0.5 ppm になるまでに、500 ml の処理が可能であった。その他 XAD-2 は、10,000 ppm の非イオン界面活性剤 Triton X-100 の静的平衡吸着では、乾燥樹脂 1 g 当たり 0.37 g、カチオン界面活性剤 Hyamine 3,500 [ジメチルベンジルアルキル (C_{12-14}) アンモニウムクロリド] の 10,000 ppm 溶液では 0.115 g の吸着量を示すことが報告されている。

3・7 イオン交換法^{31), 32)}

アニオンおよびカチオン界面活性剤は、有機イオンの吸着に適した細孔構造をもった MR 型イオン交換樹脂によく吸着される。ABS は、次式に示すように陰イオン交換樹脂の [R-Cl] 型に、交換吸着される。

その平衡吸着係数 K_{Cl}^{ABS} (選択吸着係数) は、R がトリメチルアミン系 I 型強塩基性樹脂の場合には、

$$K_{Cl}^{ABS} = \frac{[R-ABS]}{[ABS]_s} \cdot \frac{[R-Cl]}{[Cl]_s} = 32,000$$

[], []_s は、樹脂および溶液中の濃度、

温度 25°C, イオン強度 $\mu=0.1$

となり、極めて高い選択吸着性を示し、通常の無機酸による化学再生は困難となる。これは、樹脂の固定解離基と界面活性剤のもつ官能基間の静電的結合以外に、樹脂の疎水部と界面活性剤分子の疎水部との間での疎水性結合も吸着に関与してくることによるものと考えられ、後者の相互作用をゆるめるために、両者の疎水部に対して溶媒和する力の大きい有機溶媒（低級アルコールまたはケトン）を無機酸と併用し、40°~60°C で再生するのが効果的である。樹脂の固定解離基もトリメチルアミンより塩基性の小さいジメチルエタノールアミン系の多孔性樹脂 Duolite A-102 D が最も適切で、100 ppm ABS 廃水を空間流速 20 で通液して、処理液中の ABS 濃度が 1 ppm に達するまでに 600 倍量の処理が可能で、60 g/l-R の吸着量を示す。

また Duolite A-102 D28 l を樹脂塔 [20 cmφ×90 cm] につめ、2 ppm ABS を含む下水を空間速度 16 で処理すると、4,530 m³ の処理が可能である。再生は、塩酸とメタノールの混合溶液（35.8% HCl 3.8 l + 水 38 l + メタノール 56.7 l）で空間速度 4 で行われる。

3・8 膜 ろ 過

3・8・1 限 外 ろ 過

限外ろ過は、10~100 Å 程度の孔径を有する高分子膜を用いて、溶液を加圧下で膜ろ過して、膜の孔径と溶質分子の大きさによってふるい分けて、分画、分別、分離、精製を行う膜分離技術で、最近すぐれた各種の限外ろ過膜が開発されて、物質の分離に利用されるようになった。分子量としては 500~300,000 のものが対象となり、懸濁質、コロイド粒子、エマルションの除去にも利用できる。ろ過圧力は、膜の孔径によって異なるが、通常 0~10 kg/cm² の圧力が用いられる。油水分離にとくに、最近では、限外ろ過が用いられ、界面活性剤を含んだ廃水で、界面活性剤が、多分子会合していたり、あるいは、大きな分子に吸着している場合には、限外ろ過での除去が可能である。しかし、限界ミセル濃度以下で界面活性剤分子が単分子状態で存在する場合には、分子量から限外ろ過法で分離することは困難で、数 Å 程度のイオンをも阻止する逆浸透法が適用される。限外ろ過の模式図（図-6）と油水分離の結果（表-4）を示す³³⁾。

3・8・2 逆 浸 透³⁴⁾

水だけを選択的に透過し、溶質を排除する作用をもった半透膜を用いて、溶液に浸透圧以下の圧力をかけて、溶液から水をしぼり出す方法で、逆浸透法は海水やかん水の脱塩、各種溶液の濃縮、廃水の高次処理によるプロセスのクローズド化などの分野で注目され使用されている。逆浸透法による界面活性剤の排除性や一次処理下水

図-6 限外ろ過による油水分離

表-4 油水混合物の酢酸セルロース膜による分離³³⁾

オイルの種類	原水中のオイル濃度 (ppm)	透過水中のオイル濃度 (ppm)
潤滑油	2,500	1.1
"	10,000	1.3
"	50,000	1.3
原油	2,500	2.4
ジーゼル燃料	2,500	5 ^{a)}
"	10,000	18 ^{a)}
ビルジ水	—	1.5
ろ過ビルジ水	10,000	0.4

a) ベックマン TOC 分析器による

を逆浸透処理したときの ABS の除去率なども研究されている。逆浸透法では、カチオン、アニオン、非イオン系のいずれの界面活性剤に対しても、94% 以上の高い排除性を示す。非イオン界面活性剤においては、限界ミセル濃度以下になると、いくらか溶質排除性の低下が認められる。これは限界ミセル濃度以下では界面活性剤分子は会合していないので、透過する溶質分子は小さくなり、かつ逆浸透膜素材である酢酸セルロースとの親和性が増加するためと考えられる。逆浸透膜をつくるときの熱処理温度が高いほど、膜構造はち密となるので、透水性は減少するが溶質排除性は増加する。表-5~8 に、酢

表-5 カチオン系界面活性剤の除去³⁶⁾ (40 kg/cm²)

界面活性剤		透水速度 (m ³ /m ² ・day)	処理水中の界面活性剤濃度 (ppm)	除去率 (%)
種 類	使用濃度 (ppm)			
オレイルサルフェートナトリウム	100	0.33	10.7	89.3
"	1,000	0.30	58.5	94.2
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	100	0.35	5.3	94.7
"	1,000	0.32	39.7	96.0
ナフタリン・ホルマリン縮合物サルフェートナトリウム	100	0.34	1.2	98.8
"	1,000	0.33	1.2	99.9

表-6 非イオン系界面活性剤の除去⁸⁶⁾ (40 kg/cm²)

界面活性剤		透水速度 (m ³ /m ² -day)	処理水中の界面 活性剤濃度 (ppm)	除去率 (%)
種 類	使用濃度 (ppm)			
NP-9	100	0.32	1.0	99.0
"	1,000	0.30	2.3	99.8
NP-25	100	0.39	21.0	79.0
"	200	0.31	10.1	94.9
"	400	0.33	2.9	99.3
"	1,000	0.39	11.9	98.9

表-7 非イオン界面活性剤の除去⁸⁷⁾

膜：酢酸セルロース，供給液濃度 2g Triton/100g 水， 圧力 (105.5 kg/cm ²)			
膜のアニリング 温度 (°C)	Triton	排除率(%)	生成水の Flux (m ³ /m ² -day)
86	N-128	98.6	1.32
89	X-165	99.1	1.20
90	X-205	99.1	1.20
89	X-305	~100	1.07

表-8 一次処理下水の逆浸透処理 (70.3 kg/cm²)⁸⁸⁾

	原 水 (ppm)	生成水(ppm)	Flux (m ³ /m ² -day)
ABS	0.4	0.02	1.56
	0.8	0.05	1.46
	1.2	0.08	1.26
	1.5	0.10	1.17

酸セルロースによる各種界面活性剤の除去率と一次処理下水の逆浸透処理結果を示す。アニオン系の DBS などは、これと同符号の電荷をもったアニオン系荷電型逆浸透膜（スルホン化ポリジメチルフェニレンオキシド膜）を用いて逆浸透処理すると、同符号電荷による静電的反発によって、99% 以上の高い排除性が得られる。このような荷電型逆浸透膜は、アニオン性の有機イオンを含む有機性廃水の処理に対してすぐれた効果を示し、耐有機汚染性もよいために、今後の発展が期待されている⁸⁹⁾。

4 リン酸塩の除去技術

合成洗剤の中に多量にビルダー成分として配合されている縮合リン酸塩による湖沼の富栄養化が問題となっており、リン酸塩の除去技術が開発され、最近では急速に進んでいる。縮合リン酸塩は、次第に酸化されて正リン酸に変化するの、廃水処理では正リン酸塩となっている。このようなリン酸塩の除去法には、次の方法がある。

- 1) 生物処理…原生質細胞の構成，スラッジへの蓄積
- 2) 化学処理…ライム，鉄，アルミニウムによる沈殿
- 3) イオン交換
- 4) 逆浸透

4.1 生物処理^{40), 41)}

リンは、生物処理において、有機物、窒素とともに微生物の原生質細胞の構成成分として消費され、スラッジ中に蓄積され除去されるので、リンの除去率は、懸濁質粒子の除去率に関係して、5~15% で通常スラッジ中のリン含量は、2.45~3.03% 程度であり、生物処理で得られる最大の除去率は、28% である。しかし返送スラッジ中のリンを酸で除去してから暴気そうにもどすと、リンの除去率は増大し、30 ppm のリンを 90% 以上除去することが可能となり、Texas での生物処理のコストは、37,850~75,700 m³/日の規模で、1,000 ガロン当たり 1 セント以下であるといわれている。生物処理によるリンの除去フローシートを 図-7 に示す。

条件 暴気そうの BOD 負荷 50 lb/100 lb, DO 濃度
タンクの中央 2 mg/l, タンクの流出液 5 mg/l,
Prick なスラッジからの P のストリッピング

図-7 生物処理による P の除去フローシート

4.2 化学処理⁴²⁾

この方法は、ライム処理して、廃水中の重炭酸塩、リン酸塩、マグネシウム塩を次式の反応によって難溶性塩に変化させ沈殿除去する。

式 (1) の反応は、通常 pH 11.5, ライム添加量 350 mg CaO/l, かくはん速度 13 rpm, 反応時間 40 min, 反応そうの固形分濃度 3,000~5,000 mg/l で行われ、難溶性のリン酸カルシウム塩を形成させる。次に過剰のライムは、次式の反応によって、脱カルシウム化され除去される。

この反応は、pH 10, 炭酸ガス 120 mg/l かくはん速度 171 rpm, 15 min 行い、生成した炭酸カルシウムは、Fe⁺³ 5 mg/l 添加し、22 rpm のかくはん下で、凝集沈降させて除去する。この化学処理による方法では、原水のアルカリ度が 100~200 mg/l (CaCO₃ として) のときには、処理水のリン濃度は 0.2 mg/l 以下、アルカリ度が 250 mg/l 以上のときは、0.5 mg/l となりリンの平均除去率は、88~99% となる。

4.3 イオン交換

リン酸塩は、陰イオン交換樹脂による交換吸着によって除去されるが、強塩基性樹脂と中塩基性樹脂を使用する場合がある。

4・3・1 強塩基性陰イオン交換樹脂による処理⁴²⁾

リン酸塩は、強塩基性樹脂 (R-Cl 型) によって、次式のように交換吸着される。

再生は、樹脂の2倍量の10%食塩水を用いて行われ、回生には4N-塩酸とメタノール(1:1)の混合溶液を用い、45℃で樹脂量の10倍量用いる。処理コストは、14~15円/m³である。表-9にDuolite A 102-D [R-Cl型]による下水処理結果を示す。

表-9 Cl形強塩基性陰イオン交換樹脂 Duolite A 102-Dによる下水処理結果
(累計 24,000 l/l-R 処理)

	原水水質 (mg/l)	処理水水質 (mg/l)	除去率 (%)
P	5.6	0.9	84
NO ₃ -N	5.7	1.3	77
ABS	0.47	0.26	45
COD	39	33	16

原水は下水二次処理水を砂ろ過したもので、SV27で通水

4・3・2 MR型中塩基性樹脂 (Amberlite IRA-68 HCO₃型)による処理⁴³⁾

この方法は、中塩基性樹脂のR-HCO₃型を用いて、リン酸塩を吸着除去する。

再生には、アンモニア水を用いて、R-OH型にしたのち、炭酸水でR-HCO₃型にする。再生剤に用いたアンモニアを含む脱着廃液には、石灰を添加してアンモニアを回収再利用する。反応を次式に、この方法のフローシートを図-8に示す。

図-8 中塩基性陰イオン交換樹脂による下水二次処理水中のリン酸塩の除去法

このように再生には、アンモニア水と炭酸ガスとを用

い、これらは回収再利用できるために、再生コストは極めて安価となる。21 mg/l のリン酸塩を含む塩素化下水二次処理水を、樹脂量の3,000倍処理しても、99%の高い除去率を示し、処理水中の濃度は、0.06 mg/l以下となる。

処理コストは、3,800~38,000 m³/日の規模で、約5円/m³（装置償却10年、樹脂3年）で、活性スラッジ処理費7円/m³と合わせた処理費は、12円/m³となる。このプロセスでは、リン酸塩以外に、硝酸根の窒素、ABS、COD、BOD、色素なども同時に除去される。

4.4 逆浸透

酢酸セルロース膜を用いる逆浸透法でのリン酸塩の排除性は、多価イオンのために比較的よく、98~99%の排除性を示す。アニオンの排除性の順位は、次のようである。

二次処理下水の逆浸透による結果の一例を表-10に示す⁴³⁾。都市下水処理水の逆浸透による高次処理の結果が

表-10 二次処理水の逆浸透による処理結果

成分	原水 (ppm)		処理水 (ppm)		脱塩率 (%)
	平均値	変動値	平均値	変動値	
Ca	92	62~160	0.33	<0.1~1.0	>99.6
Mg	20.6	14~31	0.1	0~0.18	>99.5
Na	177	99~310	10.6	7~18.2	94
K	20.6	11~352	1.1	0~2.3	94.7
NH ₃ -N	20.6	8.4~34	1.0	0~1.5	95.1
Cl	159	94~315	8.6	6~15	94.6
SO ₄	422	220~852	1.9	0~6	>99.5
PO ₄	29.8	10.1~95	0.1	0~0.24	>99.7
total COD	45.9	25.6~88.3	1.8	0~5	>96.1
Dis COD	38.1	16.9~72.3	1.5	0~5	>96.1
TDS	1,123	751~1,977	54	7~107	95.2

都市下水の処理費 16~48 円/t

多数報告されているが、一般にリン酸塩に対しては、逆浸透によって、高い排除性が得られている。このプロセスでは、下水中のABSとリン酸塩は、ほとんど完全に近い程度にまで除去することが可能であるため、逆浸透を用いる高次処理法は、極めて注目されているが、現在では、まだ有価物の回収をとまなわない廃水処理にこのプロセスを適用することは高価である。膜の性能と耐久性の向上、汚染対策、膜モジュールの低廉化など、今後技術的發展が期待されている。

5 おわりに

界面活性剤含有廃水の処理法の最近の進歩発展について紹介したが、現在考えられる処理技術は一応出つくした感がある。今後はいかにしてこれらの適切な処理技術

を組み合わせるさまざまな水質をもつ廃水を、経済的にかつ効率よく処理して、水およびできれば有価物を回収再利用し、クローズド化できるような方向にもっていくことによって、環境汚染防止と省資源の両面に寄与できるような処理システムの確立が望まれている。環境に対して余り負担とならない新しい界面活性剤ならびにビルダーの開発と処理技術の進歩発展によって、脱公害社会の出現できる日の一日も早いことを期待して止まない。

(昭和 50 年 5 月 14 日受理)

文 献

- 1) 小島貞男, 用水と廃水, **8**, 90 (1966)
- 2) “用水廃水便覧”, 改訂 2 版 p. 413 (1973) 丸善
- 3) S.K. Banerji, *Journal Water Pollution Control Federation*, **43**, 1125 (1971)
- 4) “水処理実験法”, p. 264 (1971) 日本工業用水協会編
- 5) 大場健吉, 杉山豊司, 第 30 回界面化学部会テキスト (1973)
- 6) B.H. Fenger *et al.*, *Water Research*, **7**, 1195 (1973)
- 7) R.D. Swisher, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 648 (1963)
- 8) 小島貞男, 水処理技術, **11**, 13 (1970)
- 9) “用水廃水便覧”, 改訂 2 版 p. 516 (1973) 丸善
- 10) 小島弥一, *PPM*, **4** (10), 42 (1973)
- 11) 松岡宏昌, 環境技術, **3**, 735 (1974)
- 12) “用水廃水便覧”, 改訂 2 版 p. 516 (1973) 丸善
- 13) 川津嘉美, 大籠一郎, 用水と廃水, **6**, 643 (1964)
- 14) 川津嘉美, 大籠一郎, 用水と廃水, **6**, 778 (1964)
- 15) 堀江正治, *Organo-Hi-Lites*, **22** (1), 8 (1973)
- 16) “用水廃水便覧”, 改訂 2 版 p. 290 (1973) 丸善
- 17) “水処理実験法”, p. 470 (1971) 日本工業用水協会編
- 18) “用水廃水便覧”, 改訂 2 版, p. 197 (1973) 丸善
- 19) 小林, 研, 工業用水, **70**, 35 (1964)
- 20) 和田慎二ら, 工業用水, **163**, 44 (1972)
- 21) 小島貞男, 水処理技術, **5** (6), 1 (1964)
- 22) 萩原一芳, 村上幸夫, 水処理技術, **14**, 581 (1973)
- 23) *Chem. & Eng. News*, **41** (32), 42 (1963)
- 24) 伊藤勉夫ら, 日立評論, **56**, 812 (1974)
- 25) “用水廃水便覧”, 改訂 2 版 p. 290 (1973) 丸善
- 26) 小島貞男, 大工研活性炭研究会資料 No. 9
- 27) 安部郁夫, 北川睦夫, 日本化学会第 30 年会春季年会講演 (1973)
- 28) 安部郁夫, 北川睦夫, 日本化学会第 32 年会春季年会講演 (1975)
- 29) R.L. Gustabson *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Res. and Develop.*, **7**, 116 (1968)
- 30) 野崎正士, *Organo-Hi-Lites*, **42**, 2 (1966)
- 31) R.L. Gustabson *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Res. and Develop.*, **7**, 116 (1968)
- 32) I.M. Abrams *et al.*, *U.S.* 3,123,553 (1964)
- 33) 木村尚史, 化学工場, **18** (3), 9 (1974)
- 34) E. Hindin *et al.*, *Water and Sewage Works*, **116**, 466 (1969)
- 35) 神沢千枝志, 石坂誠一, *J. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2967 (1972)
- 36) 西村正人, 池田幹雄, 未発表データ
- 37) S. Sourirajan *et al.*, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **5** (1), 31 (1966)
- 38) A.R. Hauck *et al.*, *Environmental Sci. Tech.*, **3**, 1269 (1969)
- 39) S.G. Kimura, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **10** (3), 335 (1971)
- 40) J.B. Nesbitt, *Journal Water Pollution Control Federation*, **41**, 701 (1969)
- 41) D.F. Bishop, *Journal Water Pollution Control Federation*, **44**, 361 (1972)
- 42) R. Eliassen *et al.*, *Journal Water Pollution Control Federation*, **39** (10), R 82 (1967)
- 43) Gulf Environmental System Co, Report-Water Renovation of Municipal Effluents by Reverse Osmosis (1972)