DHSリアクターを用いた トルエンガスの連続処理特性

中村 将一郎¹・田村 英輔²・谷川 大輔¹・長野 晃弘²・山口 隆司^{1*}

¹長岡技術科学大学大学院 環境システム工学専攻 (〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

²三機工業株式会社 (〒242-0001 神奈川県大和市下鶴間1742-7)

* E-mail: ecoya@vos.nagaokaut.ac.jp

VOC (Volatile Organic Compounds) は、大気中で気体状となる有機化合物であり、人体や環境に悪影響を与える浮遊粒子状物質及び光化学オキシダントの原因物質の一つとして知られている。これらの対策として改正大気汚染防止法が施行され、低濃度VOCの商品開発やVOC処理装置の導入が進められている。そこで、本研究室が廃水処理装置として開発したDHS (Down-flow Hanging Sponge) リアクターのVOCガス処理への適応性を評価するため、VOCの1種であるトルエンガスを用いて連続処理実験を行った。本実験範囲でのDHSリアクターの限界負荷は約13 g-C・m⁻³・hr⁻¹であり、トルエンガス除去率は80%を達成した。この結果から、DHSリアクターはガス処理へ適応可能であることが明らかになった。

Key Words : toluene, VOC, DHS Reactor, SV, G/L Ratio

1. はじめに

VOC (Volatile Organic Compounds) は大気中で気体状となる有機化合物であり¹⁾、トルエン、キシレン等約 200 種の物質が含まれている。VOC は塗料・印刷等に溶剤として広く使用されている反面、人体や環境へ悪影響を与える浮遊粒子状物質及び光化学オキシダントの原因物質の一つとして知られている。我が国では、浮遊粒子状物質や光化学オキシダントによる健康被害が多数報告されていることから、VOC 排出量の削減に向けて 2004 年 5 月に大気汚染防止法が改正され、2006 年 4 月に施行された。この改正法は、VOC 排出量削減目標値として 2010 年度までに 2000 年度比で 3 割程度と定めている。また、改正法の特長として VOC 排出量「50 トン/年」に相当する大規模施設に対しては直接法規制、中小規模施設に対しては自主的抑制への取り組みを促す「ベストミックス」を採用していることが挙げられる²⁾。環境省の調査によると 2010 年度の VOC 排出量は 2000 年度比で 44%削減されており、目標は達成されている³⁾。しかしながら、この要因として景気後退が続いたことがあげられる。そのため、景気回復と共に VOC 排出量が増加に転じることが懸念されている。また、中小規模施設の自主的取り組みが予想以上に成果

を上げていたという報告があり、更なる自主的取り組みの拡大が予想されている⁴⁾。

現在の主な VOC 処理法は燃焼法である。燃焼法は高い分解率を示す反面、高額な維持コスト、広大な敷地面積の確保といったデメリットを有するため、中小規模施設における VOC 処理に適応困難であると考えられる。そのため、処理装置のさらなる選択肢が必要となる⁵⁾。生物処理法は装置がコンパクト、低ランニングコスト、低環境負荷といった特長を持っているため、燃焼処理装置の設置が難しい施設においても容易に導入することができる。そのため、生物処理法は VOC 処理技術の一つとして注目されており、国内外において実用化の実績がある。しかしながら、長期的な処理性能の安定性、設置面積の縮小、微生物の増殖による担体の目詰まり等の課題があげられており⁶⁾、今も研究・開発が進められている。

VOC ガスの生物処理は、VOC ガスの水への溶解、溶解した VOC ガスの微生物による分解、のステップで行われる⁷⁾とされている。本研究室が廃水処理装置として開発した DHS (Down-flow Hanging Sponge) リアクターは散水濾床方式であり、充填担体にスポンジを用いることで、微生物を高濃度に保持できる。通気圧損が低い、余剰汚泥を著しく抑制できるといった特長を有している⁸⁾。そのため、VOC ガス

の生物処理装置として利用可能であると考えられる。そこで、DHS リアクターをガス処理に適した場合の基礎的知見の収集を行った。まず、DHS リアクターを用いた場合における VOC ガスの水への溶解率を調査するため汚泥を植種していない担体を用いて溶解性確認実験を行った。また、担体に汚泥を植種し、423 日間の連続処理実験を行うことで、DHS リアクターの VOC ガス処理性能を確認した。連続処理実験の中で、容積負荷、ガスと液体の流量比 (Gas/Liquid : G/L 比)、気液接触方向が除去速度 (Elimination Capacity : EC) に与える影響について調査した。

2. 実験装置及び実験方法

(1) 実験装置

本実験に使用したスポンジ担体の仕様を表 1 に示す。スポンジの材質はポリウレタンであり、その周りにポリエチレン製のケーシングを装着させた。本実験に使用した DHS リアクターの並流タイプを図 1-(a) に、向流タイプを図 1-(b) に示す。DHS リアクターは高さ 1m×直径 0.2m のステンレス製カラムを用い、室温 25 (±2) °C に調節した屋内に設置した。DHS リアクターの高さ 0.7m までスポンジ担体を充填し、担体充填部のカラム容積 22L、スポンジ容積 9.5L とした。また、担体充填部は図 1 に示すようにステンレス製のカゴで 3 つのコンパートメントに区切り、各コンパートメントに同量のスポンジ担体を充填した。

DHS リアクターには、連続的にトルエンガスと栄養塩水を供給した。リアクターへ供給するトルエンガスは 1000ppmC (w/v) とした。トルエンガスは 25 °C のウォーターバスに設置した洗浄瓶内のトルエン溶液を曝気して発生させたトルエン飽和ガスと所定量の空気を混合することで調製した。スポンジ担体への水の供給は、リアクター上部に設置した散水器をモーターで回転させて散布する方法とした。なお、散水した水は微生物の生育に必要な栄養

塩を添加して実験に供した。栄養塩は、窒素源として塩化アンモニウム (NH₄Cl)、リン源としてリン酸二水素カリウム (KH₂PO₄) とリン酸水素二カリウム (K₂HPO₄) をモル比 4 : 6 で混合したものを用いた。栄養塩水の濃度は流入トルエンガスの炭素量に対して C:N:P=300:5:1 (w/w) となるように調整した⁸⁾。また、pH 調整剤として、重炭酸ナトリウムを加えた。

(2) 運転条件

a) 溶解性確認実験

溶解性確認実験は、活性汚泥を植種していないスポンジ担体を用いた。表 2 の条件で栄養塩水を連続的に散水して 1〜3HRT 以上経過させ、担体が十分に浸潤したことを確認した後にトルエンガスを供給した。

流入及び流出トルエンガス濃度は連続的にモニタリングした。データ採取にはデータロガーを用い、30分間5秒間隔で記録した。流出水はトルエンガス濃度の測定終了時に U 字管からサンプリングし、流出水の TOC (Total Organic Carbon) を測定した。溶解率は、流出水の TOC を流入トルエ

表 1 スポンジ担体の仕様

担体
	担体	
スポンジ	材質	ポリウレタン
	セル径 (mm)	φ 0.89
	サイズ (mm)	長さ 33×高さ 33×奥行き 33
	空隙率 (体積%)	98.5
ケーシング	材質	ポリエチレン
	サイズ (mm)	外径 φ 33×内径 φ 29×高さ 33

図 1 リアクター概略図 (a)並流 (b)向流

表 2 溶解性確認実験運転条件

	SV(hr ⁻¹)	G/L比	気液接触方向
条件1	17	4800～19200	並流,向流
条件2	50	4800～19200	並流,向流
条件3	100	4800～19200	並流,向流

表 3 EC 確認実験運転条件

	SV(hr ⁻¹)	G/L比	気液接触方向	日数(日)
立上期間	17	1200	並流,向流	0～120
条件1	17	4800～19200	向流	121～209
条件2	17	4800	並流	210～229
条件3	100	4800	並流	230～254
条件4	50	4800	並流	255～279
条件5	50	4800～19200	向流	280～343
条件6	27	4800	向流	344～361
条件7	24	4800	向流	362～406
条件8	120	4800	向流	407～423

ンガスの炭素量で除した値を百分率 % (w/w) で表記した。
 流出水のサンプリング後に担体を取り出し,担体含水率を測定した。担体含水率は,スポンジ担体を3つのコンパートメントから5つずつ採取して測定した。なお,含水率は(1)式から算出し,コンパートメント毎に平均値を求めた。

$$u = (S_w - S_D) \div (S_w - NR) \times 100 \quad (1)$$

u : スポンジ含水率 (%)

S_w : 栄養塩水を浸潤させたスポンジ+ケーシングの重量 (g)

S_D : 乾燥スポンジ+ケーシングの重量 (g)

NR : ケーシングのみの重量 (g)

b) EC確認実験

EC確認実験は,下水を処理している活性汚泥を植植したスポンジ担体を用いた。表3にEC確認実験の運転条件を示す。条件1～8は,空間速度 (Space Velocity : SV) を17～120hr⁻¹と変更させることで容積負荷を調整し,ECの確認を行った。なお,条件1及び条件5では,G/L比を4800～19200と変更し,G/L比とECの関係について確認した。また,条件1と2,条件4と5では,SVとG/L比一定条件で気液接触方向のみを変更し,この影響について確認を行った。

流入及び流出トルエンガス濃度は,連続的にモニタリングした。データ採取にはデータロガーを用い,3～4時間5秒間隔で記録した。流出水はトルエンガス濃度の測定終了時にU字管からサンプリングし,流出水のTOCを測定した。また,流入及び流出ガス中のCO₂を測定した。流出ガスCO₂濃度と流入ガスCO₂濃度の差から生成CO₂を算出し,トルエンの酸化分解の有無を確認した。

担体保持汚泥量の分析は下水道試験方法に準拠した⁹⁾。

(3) 分析方法

流入及び流出トルエンガス濃度は,FID式VOC計 (VMS-1000F,Shimadzu) を使用して測定した。流出水TOCは触媒酸

表 4 溶解性確認実験の結果

溶解率は平均値,括弧内の値は

標準偏差,ND は定量限界以下を示す。

	G/L比	SV(hr ⁻¹)	溶解率(%)
向流	19200	17	0.21(0.01)
		50	ND
		100	0.01(0.01)
	14400	17	0.44(0.01)
		50	ND
		100	0.14(0.00)
	9600	17	0.28(0.02)
		50	ND
		100	0.01(0.01)
並流	4800	17	ND
		50	ND
		100	ND
	14400	17	0.09(0.01)
		50	ND
		100	ND

図 2 栄養塩水線速度とスポンジ含水率の影響

化式TOC計 (TOC-V, Shimadzu) を用いて測定した。流入及び流出ガス中のCO₂は,非分散形赤外線吸収法マルチガス分析計ユニット (VA-300,HORIBA) を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

(1) 溶解性確認実験結果

a) G/L比及び気液接触方向と溶解率の関係

表4に溶解性確認実験の結果を示す。表4より本実験範囲内では,溶解率は0.5%未満であり,G/L比や気液接触方向を変更させても溶解率に有意な差が現れなかった。トルエンは疎水性物質として知られており,水への溶解度は最大で0.5g・L⁻¹ (25℃) である¹⁰⁾。以上の結果,本実験においてトルエンガスはスポンジ担体に浸透している栄養塩水

へ溶解させることが非常に困難であることが明らかになった。

b) 栄養塩水線速度とスポンジ含水率の関係

図2に栄養塩水の線速度(リアクター断面積当たりの栄養塩水の流量)とスポンジ含水率の関係を示す。栄養塩水線速度が $8.3 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{hr}^{-1}$ 以上であれば、スポンジ含水率はコンパートメント③で70%以上、コンパートメント②と①では80%以上で安定する結果が得られた。以上の結果より、スポンジ含水率を安定的に維持するためには、栄養塩水線速度を $8.3 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{hr}^{-1}$ 以上とする必要があると示唆された。但し、担体含水率と担体湿潤部表面積の関係把握やその制御は処理性能に大きく寄与すると考えられるため、今後検討が必要である。

(2) EC確認実験結果

a) 連続運転結果

DHSリアクターの連続運転結果を図3に示す。その結果、容積負荷 $13 \text{ g-C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1}$ 以下の条件において、トルエン除去率は概ね80%以上を示した。容積負荷 $20 \text{ g-C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1}$ 以上では除去率は50%程度、 $50 \text{ g-C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1}$ 以上では除去率は30%程度であった。なお、溶解率が0.5%未満にも関わらず、汚泥を植種した場合にトルエン分解が可能なのは、水に溶解したトルエンを微生物が即座に分解し、気液界面に濃度勾配が生じることで再度トルエンの溶解が起こるという一連の反応が連続的に反応槽内で起こっているためと考えられる。

また、リアクター内の汚泥量は条件1〜2において、約 $10000 \text{ mg-VSS} \cdot \text{L-sponge}^{-1}$ であったが、その後負荷の上昇と

図3 DHS リアクターの連続処理実験結果

(a)SV,容積負荷(b)ガス濃度及び除去率(c)スポンジ容積当たりのSS,VSS 濃度
(c)の値は3 サンプルの平均値,エラーバーは標準偏差を示す。

ともに経日的に増加し、約20000mg-VSS・L-sponge¹で安定していることが確認できた。しかし、菌体の増殖により担体充填部が閉塞することで、微生物とガスの接触効率低下が起こると報告されている^{11),12)}。担体充填部の閉塞に伴い、リアクターの圧力損失が高まることが予想されたが、DHSリアクターの圧力損失は全条件において20Pa程度で安定していた。そのため、約20000mg-VSS・L-sponge¹と高濃度の汚泥を保持したにも関わらず、汚泥増殖による目詰まりはなく、接触効率にも影響がなかったと考えられる。

b) 炭素収支

各条件の炭素収支を図4に示す。全条件下で、トルエンガス除去量(流入トルエンガスと流出トルエンガスの差)は流出水TOCと生成CO₂の和と釣り合う結果となった。流出水TOCはトルエンガス除去量と比較すると3%未満であり、残りは生成CO₂であった。このことから、流入トルエンガスは液中に溶解して流出するのではなく、CO₂まで分解されていることを確認できた。

c) 容積負荷とECの関係

容積負荷とECの関係を図5に示す。本実験のECは(2)式より算出した。

$$V = (A_{Win} - A_{Wout}) \div Q \quad (2)$$

$$V: EC(g-C \cdot m^{-3} \cdot hr^{-1})$$

$$A_{Win}: \text{流入炭素量}(g-C \cdot hr^{-1})$$

$$A_{Wout}: \text{流出炭素量}(g-C \cdot hr^{-1})$$

$$Q: \text{リアクターのカラム容積}(0.022m^3)$$

図5より、本実験における最大除去速度(Elimination Capacity Maximum: ECmax)は22 g-C・m⁻³・hr⁻¹であった。しかし、ECmaxは過剰な負荷を与えて運転した際に得られる値であるため、より実用的な指標である限界負荷(Critical Load)を求める必要がある¹³⁾。本実験における限界負荷とは除去率80%以上を得られた最も高い容積負荷のことを示す。SVの変化によって負荷を調整した本実験における限界負荷は約13 g-C・m⁻³・hr⁻¹であり、コンポストや木材チップ、ピート等を担体としてトルエンガス処理を行った既報の限界負荷5.5～36.5 g-C・m⁻³・hr⁻¹¹²⁾⁻¹⁴⁾の範囲内の値を示した。そのため、DHSリアクターはガス処理に適応することが可能であると考えられる。しかし、VOC生物処理装置の課題⁹⁾を達成するためには、より高い限界負荷が望まれる。そのため、DHSリアクターについても担体形状の最適化、SVやガス濃度の適応範囲等について検討していく必要がある。

d) G/L比とECの関係

G/L比とECの関係を図6に示す。条件1において、G/L比19200のECは他のG/L比のECより若干低い値を示した。条

図4 炭素収支

値は平均値、エラーバーは標準偏差を示す。

図5 容積負荷とECの関係

値はG/L4800時の平均値、エラーバーは標準偏差を示す。

件5において、ECはG/L比に関わらずほぼ一定の値を示した。条件1におけるG/L比19200の栄養塩水の線速度は $8.3 \times 10^{-4} m \cdot hr^{-1}$ 以下、G/L比4800～14400の栄養塩水の線速度は $8.3 \times 10^{-4} m \cdot hr^{-1}$ 以上であった。また、条件5は全てのG/L比で栄養塩水の線速度 $8.3 \times 10^{-4} m \cdot hr^{-1}$ 以上であった。

以上の結果から、栄養塩水線速度がECへ影響を与える可能性が示唆される。但し、本報では汚泥植種後の担体における栄養塩水線速度と含水率の関係について確認していない。また、溶解性確認実験同様、担体含水率と担体湿潤部表面積の関係が処理性能に与える影響も明確ではない。そのため、汚泥植種後の担体におけるこれらの関係性について詳細な検討が必要であると考えられる。

e) 気液接触方向とECの関係

気液接触方向とECの関係を図7に示す。図7より、向流、並流のどちらにおいてもECに変化がないことから、ECは気液接触方向による影響を受けないことが明らかとなった。

図 6 G/L 比と EC の関係
値は平均値,エラーバーは標準偏差を示す.

図 7 気液接触方向と EC の影響
値は平均値,エラーバーは標準偏差を示す.

4. まとめ

連続処理実験において,DHSリアクターは限界負荷約 $13 \text{ g-C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1}$,トルエン除去率80%以上を達成できた.DHSリアクターの限界負荷は既報の範囲内であるため,DHSリアクターはVOCガス処理へ適応可能であることが明らかになった.しかし,更なる処理能力の向上が望まれるため,担体含水率と担体湿潤部表面積の関係性把握や制御,担体形状の最適化等が必要であると考えられる.また,DHSリアクターは,汚泥増殖による担体充填部の閉塞が起こらないことを確認できた.

参考文献

- 1) 環境省,改正大気汚染防止法,(第二条第四項関係),2004
- 2) VOC 排出インベントリ検討会,VOC 排出インベントリについて,2012
- 3) 鶴岡洋幸,平野輝美,秋元英郎,清水隆男,沖津修,VOC 処理技術の社会・経済・環境への影響評価,創造工学研究所,2011
- 4) 樋口能士,上原真哉,杉山仁,ガス状トルエンの処理を対象とした新規生物脱臭装置の開発,におい・かおり環境学会誌,Vol.37, No.2, pp110-121, 2006
- 5) 樋口能士, 西田耕之助,大迫政浩,松井三郎, 充填塔型生物脱臭装置の設計基準及び操作条件の考え方, 環境技術, Vol.24, No.8, pp41-50, 1995
- 6) Madan Tandukar, A.Ohashi, H.Harada, Performance comparison of a pilot-scale UASB and DHS system and activated sludge process for the treatment of municipal wastewater, Water Research, Vol.41, pp2697-2705, 2007
- 7) 高橋優信,山口隆司,上村繁樹,大橋晶良,原田秀樹,発展途上国に適応可能なエネルギー最小消費型の下水処理プロセスの開発~スポンジ担体散水ろ床 (DHS-G3) リアクター処理特性~, 環境工学研究論文集, Vol.41, pp175-186, 2004
- 8) Furukawa A., Inada K., Nakamura S., Kawakami S., Hatamoto M.,Takahashi M., Yamaguchi T., Tamura E. and Nagano A.: Biological Treatment Process for VOC Containing Wastewater Using Closed DHS Reactor, 4th IWA-ASPIRE Conf.Exhib. Proceedings, pp328, 2011
- 9) 日本下水道協会,下水道試験方法(上巻),1997
- 10) David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition, 2007-2008
- 11) Cox & Deshusses, Chemical Removal of Biomass Waste Air Biotrickling filters:Screening of Chemicals of Potential Interest, Water Research, Vol.33, No.10, pp2383-2391, 1999
- 12) 森田康敬, 港良介, 樋口能士, 中島淳, 生物脱臭装置を用いた塗料排気に含まれる混合 VOC の処理, J.Japan Association on Ordor Environment, Vol.42, No.2, pp145-153, 2011
- 13) Deshusses, Johnson, Development and Validation of a Simple Protocol To Rapidly Determine the Performance of Biofilters for VOC Treatment, Environmental Science Technology, Vol.34, No.3, pp461-467, 2000
- 14) Yonghui Liu, Xie Quan, Yazhi Zhao, Shuo Chen, Huimin Zhao, Removal of ternary VOCs in air streams at high loads using a compost-based biofilter, Biochemical Engineering Journal, Vol.23, pp85-95, 2005

(2012.5.25 受付)

Performance of DHS Reactor for Treatment of Toluene Gas

Syoichiro NAKAMURA¹, Eisuke TAMURA², Daisuke TANIKAWA¹,
Akihiro NAGANO², Takashi YAMAGUCHI¹

¹Dept. of Environmental Systems Engineering, Nagaoka University of Technology

²Sanki Engineering Co., Ltd.

Volatile organic compounds (VOC) is emitted from contaminated air streams and causes adverse effect for environment and human health. In this study, a highly efficient treatment system for VOC was developed using down-flow hanging sponge (DHS) reactor. Toluene in the form of gas was fed to DHS reactor as a VOC source. DHS reactor achieved more than 80 % of carbon removal with $13 \text{ g-C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1}$ as critical loading rate.