<論 文>

多成分系廃水のみかけの吸着平衡に関する考察

A Study on the Apparent Adsorption Equilibria of Multicomponent Solution

中 野 重 和*・林 勝 己*・北 川 睦 夫**
 Shigekazu NAKANO Katsumi HAYASHI Mutsuo KITAGAWA

Abstract

Measurement of adsorption isotherm of wastewater-adsorbent system is widely utilized as an examination method of adsorption treatment. But the adsorption equilibria, expressed by COD or TOC which are the overall indices of organic wastewater, do not characterize the system, because they depend on the conditions of operating variables such as the amount of adsorbent introduced and the initial concentration of adsorbate. These phenomena were caused by the change of the composition of organics during adsorption. Adsorption equilibria of two component solution and dyeing works wastewater on activated carbon were measured to check these phenomena as examples. Two extremes of apparent isotherm relations determined for these cases are defined here, one of which characterizes the adsorbability of organics present in the solution tested, while the other shows the possible concentration change by means of adsorption on activated carbon. The effect of pretreatment on activated carbon adsorption of dyeing work wastewaters was investigated by use of two extremes of apparent isotherms.

1. 緒 論

廃水中に含まれる成分の数は多く、その内容も不明であることが多いので、廃水と吸着剤に関する吸着平衡関係は BOD, COD, TOC といった総括的な濃度指標によって表現され、その結果は 1 成分系の吸着平衡とみなして取扱われることが多い。この場合、廃水中には種々の吸着されやすさをもつ有機物が存在するために、ひとつの吸着系(廃水～吸着剤)に関していく通りものみかけの吸着平衡関係がもとめられる¹⁾。たとえば、中井²⁾は廃水中の有機物を吸着性成分と非吸着性成分とからなるとみなすことにより“吸着等温線”が吸着剤量や液量などに依存し、廃水と吸着剤によって一義的に定まる特性値ではないことを指摘している。ここでは、廃水のように多成分からなる系の吸着平衡関係は総括的な濃度指標で表示すると一般にどのように表現されるかについて、特に吸着前後の有機物組成の変化に着目して考察し、得られた吸着平衡関係の評価方法についても検討を加えた。

本文では、総括的な濃度指標として TOC、吸着剤として活性炭を用いる場合について考えるが、吸着質が多成分からなり、吸着剤に選択吸着性があれば、他の総括的な濃度指標や吸着剤を用いても、同様の考え方が可能である。

2. みかけの吸着平衡関係

2.1 吸着平衡関係の操作変数依存性

廃水の吸着平衡関係は、一定温度における平衡濃度と吸着量の関係として吸着等温線によって表わされる。吸着量 q (mg-C/g-炭) と平衡濃度 C_e (mg-C/l) との間には物質収支から次の関係がある。

$$q = V(C_0 - C_e) / W \quad (1)$$

ここに、 C_0 : 初濃度 (mg-C/l), W : 活性炭添加量 (mg), V : 液量 (ml) である。一般に、回分吸着法あるいはカラム吸着法によって、測定時の操作変数 C_0 , W , V を任意にえらぶことにより、 C_e と q との関係が得ら

*大阪市立工業研究所 530 大阪市北区扇町2-1-1 Osaka Municipal Technical Research Institute, 2-1-1 Ohgimachi, Kita-ku, Osaka 530, Japan

**活性炭技術研究会 530 大阪市北区扇町2-1-1 大阪市立工業研究所内 Association of Activated Carbon Research, 2-1-1 Ohgimachi, Kita-ku, Osaka 530, Japan

れ吸着等温線がもとめられる。JIS や ASTM などの活性炭に関する公定試験法によれば、液相での吸着等温線は、濃度 C_0 、液量 V の溶液に対し、 W を順次変化させることにより測定することが定められている²⁾。1 成分系の吸着では、操作変数によらずひとつの吸着系に対してひとつの吸着等温線がもとまるが、廃水のような多成分系の吸着では、TOC で平衡関係をあらわすと、吸着前後の吸着質組成変化を無視することになるので、その結果はいくともおりにも得られるが、この点を以下にやや詳しく検討した。

ある多成分系廃水の TOC 濃度が C_0 で、 n 個の成分 $C_1, C_2, \dots, C_n$ からなるものとし、各成分の濃度はいずれも等しく、吸着されやすさ（以後本文では吸着性とよぶことにする）は $C_1, C_2, \dots, C_n$ の順に低くなり、 C_n は非吸着成分であるとする。また、対象とする廃水あるいは成分の吸着性に関する性質を $\{ \}$ の記号で表わすことにする。

$$C_0 = C_1 + C_2 + \dots + C_n \quad (2)$$

$$C_1 = C_2 = \dots = C_n \quad (3)$$

$$\{C_1\} > \{C_n\} > \dots > \{C_n\} \quad (4)$$

通常液相でよく用いられる測定方法を、操作変数の選び方によって、Table 1 に示すように分類し、主として回分吸着法について、 $I_{so}W$ と $I_{so}C_0$ によって等温線を測定する場合の平衡関係の相違について検討する。

$I_{so}W$ による場合、初濃度 C_0 の廃水を容量 V だけとり、活性炭を W_j ($j=1, 2, \dots, m$) 加えたとき、平衡濃度 C_e^j 、吸着量 q^j が得られたとすると、上記の仮定から次の諸関係が成立する。

$$q^j = V \cdot (C_0 - C_e^j) / W_j \quad (5)$$

$$C_{e1}^j < C_{e2}^j < \dots < C_{en}^j \quad (j=1, \dots, m) \quad (6)$$

$$C_{ei}^1 \geq C_{ei}^2 \geq \dots \geq C_{ei}^m \quad (i=1, \dots, n) \quad (7)$$

$$\{C_e^j\} \equiv \{C_{e1}^j, C_{e2}^j, \dots, C_{en}^j\} \quad (8)$$

(6) 式から明らかなように、平衡液の組成はもとの液の組成に比して、吸着性の高い成分がよりよく吸着され

Table 1 Classification of the method of adsorption isotherm measurement

Method	Name	Operating variables	
		variable	constant
Batch	$I_{so}W$	W	C_0, V
	$I_{so}C_0$	C_0	W, V
	$I_{so}V$	V	C_0, W
Fixed bed Column	$I_{so}C_0$	C_0	W, V
	$I_{so}C_0V$	C_0, V	W
	$I_{so}C_0WV$	C_0, W, V	

るため、吸着性の低い成分をより多く含むものとなっている。したがって、液の吸着性について次の関係が成立する。

$$\{C_0\} > \{C_e^j\} \quad (9)$$

$W \rightarrow \infty$ のときは、

$$C_e^j = C_{en}^j \quad (10)$$

$$= C_n$$

$$\{C_e^j\} = \{C_n\} \quad (11)$$

また $W \rightarrow 0$ のときは

$$C_e^j = C_0 \quad (12)$$

$$\{C_e^j\} = \{C_0\} \quad (13)$$

となる。

一方、 $I_{so}C_0$ による場合、初濃度は C_0 から lC_0 まで順次希釈により変化する。活性炭量 W_j 、液量 V のとき、各 kC_0 ($k=1, 2, \dots, l$) に対する平衡濃度を ${}^kC_e^j$ 、吸着量を ${}^kq^j$ とすると、 $I_{so}W$ に対応して次の諸関係が成立する。

$${}^kC_0 = a_k C_0 \quad (14)$$

$$\{{}^kC_0\} = \{C_0\} \quad (15)$$

$${}^kq^j = V({}^kC_0 - {}^kC_e^j) / W_j \quad (16)$$

$${}^kC_{e1}^j < {}^kC_{e2}^j < \dots < {}^kC_{en}^j \quad (k=1, \dots, l) \quad (17)$$

$${}^lC_{ei}^j > {}^{l-1}C_{ei}^j > \dots > {}^1C_{ei}^j \quad (i=1, \dots, n) \quad (18)$$

Fig. 1 Equilibrium relationship of multi-component system

$$\{^k C_e^j\} = \{^k C_{e1}^j, \dots, ^k C_{en}^j\} \quad (19)$$

$$\{^k C_0\} > \{^k C_e^j\} \quad (20)$$

ここに、 a_k は液濃度を段階的に希釈したときの濃度 $^k C_0$ の C_0 に対する比率を表わす ($0 < a_k < 1$)。

$W \rightarrow \infty$ のときは

$$^k C_e^j = a_k ^k C_{en}^j \quad (21)$$

$$= a_k \cdot C_n$$

$$\{^k C_e^j\} = \{C_n\} \quad (22)$$

また、 $W \rightarrow 0$ のときは

$$^k C_e^j = ^k C_0 \quad (23)$$

$$= a_k C_0$$

$$\{^k C_e^j\} = \{C_0\} \quad (24)$$

となる。以上の関係を Fig. 1 に示した。

$I_{so}W$ と $I_{so}C_0$ によると測定結果を比較すると、活性炭添加量がともに W_j のとき、次の関係にある。

$$C_e^{j'} \geq ^k C_e^j \quad (25)$$

等号が成立するのは $C_0 = ^k C_0$ のときである。また不等号のとき、各平衡液の組成は C_e^j のほうが吸着性の高い成分がより多く残っているから、

$$\{C_e^{j'}\} \geq \{^k C_e^j\} \quad (26)$$

となる。また、 $I_{so}W$ と $I_{so}C_0$ による測定において、みかけの平衡濃度が等しくなる条件

$$C_e^{j'} = ^k C_e^j \quad (W_{j'} > W_j) \quad (27)$$

が存在するが、このとき

$$\sum_{i=1}^{\infty} C_{eti}^{j'} = \sum_{i=1}^{\infty} ^k C_{eti}^j$$

$$C_{en}^{j'} = C_n$$

$$^k C_{en}^j = ^k C_n = a_k \cdot C_n$$

$$C_{en}^{j'} > ^k C_{en}^j$$

$$\therefore \sum_{i=1}^{n-1} C_{eti}^{j'} < \sum_{i=1}^{n-1} ^k C_{eti}^j$$

となり、平衡液の吸着性を比較すると $I_{so}W$ における方が小さい。

$$\{C_e^{j'}\} < \{^k C_e^j\} \quad (28)$$

みかけの平衡濃度が等しいとき、平衡液の吸着性にそれぞれ差があるので、吸着量は次の関係にある。

$$q^{j'} < ^k q^j \quad (29)$$

このように、多成分系溶液では、吸着前後で溶液の吸着性は変化し、その変化の仕方が $I_{so}W$ と $I_{so}C_0$ ではそれぞれ異なるため、得られた等温線は一般には一致しない。(27), (29) 式より明らかなように、みかけの平衡濃度が等しいとき、 $I_{so}W$ より $I_{so}C_0$ によって測定した方が吸着量は大きくなる。 $W \rightarrow 0$ および $W \rightarrow \infty$ の状態では、 $I_{so}W$ と $I_{so}C_0$ において平衡液の吸着性は一致するが、その濃度は異なる。

一方、カラム吸着法は、通常固定床破過曲線を利用して吸着量を算出することを意味するが、たとえば、Table

1 における $I_{so}C_0V$ による方法では、平衡濃度（出口濃度）が初濃度（入口濃度）に等しい条件で平衡吸着量がもとめられるので、吸着前後における溶液の有機物組成の変化はみられない。

$$^k C_e^j = ^k C_0 \quad (30)$$

$$\{^k C_e^j\} = \{C_0\} \quad (31)$$

この条件は、回分吸着法において $W \rightarrow 0$ としたときの $I_{so}C_0$ に相当する。この方法は $I_{so}C_0$ と比較すると、みかけの平衡濃度が等しくなる条件

$$^k C_e^j = ^k C_e^{j'} \quad (^k C_0 > ^k C_0) \quad (32)$$

において、(左辺：回分法 $I_{so}C_0$, 右辺：カラム法 $I_{so}C_0V$) (28) 式の場合と同様の考え方により、次の関係が成立する。

$$\{^k C_e^j\} < \{^k C_e^{j'}\} \quad (33)$$

したがって、みかけの平衡濃度が等しいときの吸着量は、 $I_{so}C_0$ より $I_{so}C_0V$ により測定した方が吸着量は大きくなる。

$$^k q^{j'} < ^k q^j \quad (34)$$

以上にみられるように、代表的な測定方法について平衡関係が操作変数の選び方に依存することを明らかにしたが、実際に廃水の吸着等温線の測定方法として利用されている方法には、回分吸着法による $I_{so}W$ の方法が多く^{4)~6)}、 $I_{so}C_0$ による方法や⁷⁾、カラム吸着法による $I_{so}C_0V$ あるいは $I_{so}C_0VW$ の方法（ミニカラム法⁸⁾ と称される）などがある。 $I_{so}V$ による方法は、回分吸着法において、活性炭濃度が変化することに相当するが、実験スケールが変化するので、あまり利用されることはない。

その他の測定法としては、染色の分野において無限浴を用いて吸着平衡が測定される例がある¹¹⁾。これは $C_0/W \rightarrow \infty$ を意味し、液濃度変化は無視されるので $I_{so}C_0$ において $W \rightarrow 0$ とする場合に相当する。また岡崎ら¹²⁾ は、多成分系廃水を対象とした微分吸着操作を提案している。この操作は、回分法における多回吸着操作に相当するもので、 $\{^1 C_0\} > \{^2 C_0\} > \dots > \{^n C_0\}$ なる条件で測定することになる。

2.2 吸着平衡関係の存在範囲 ($I_{so}P$ と $I_{so}Q$)

吸着平衡関係の測定操作は、このように従来とくに区別することなく用いられてきた面があるが、平衡濃度と吸着量の関係は TOC で表現すると、それぞれの操作変数の選び方に依存し、一義的には定まらないことが明らかとなった。また、測定操作にかかわらず平衡濃度と吸着量が一致するのは、 $W \rightarrow 0$ すなわち $C_e = C_0$ のときの吸着量 $q = q_0$ の条件だけであり、ここでとりあげているような吸着系では、 (C_0, q_0) のみが操作変数の選び方にかかわらず決定される特性値であるということができ

る。

また、総括的濃度指標で表現された吸着平衡関係を、1成分系の吸着と同様にして扱うには、吸着前後で溶液の有機物組成（以後本文では水質とよぶことにする）に変化がないように測定すべきである。このことは、吸着等温線の定義から考えて当然であり、この条件を満たす測定方法には回分吸着法 $I_{so}C_0$ ($W \rightarrow 0$) あるいはカラム吸着法 $I_{so}C_0V$ ($C_e = C_0$) がある。

これらの方法によって得られた等温線は、他の測定方法に比較して平衡液の吸着性は最も高いので、(29)、(34)式より明らかなように、みかけの平衡濃度が等しいときその吸着量は最も大きくなる。このみかけの等温線を $I_{so}P$ とよぶことにする。 $I_{so}P$ は、平衡液の水質がつねにもとの液の水質に等しい等温線であり、対象とした廃水自体のもつ吸着性を表わす関係であるといえる。

一方、(29)、(34)式から明らかなように、みかけの平衡濃度が等しいとき、 $I_{so}W$ によって測定した吸着量が最も小さい。濃度 C_0 において測定した $I_{so}W$ を $I_{so}Q$ とよぶことにすると、 $I_{so}Q$ はもとの液に対する吸着剤添加による濃度減少曲線に相当し、 W_j ごとにそれぞれ水質の異なる平衡液に対する吸着量の関係を示すものである。 $I_{so}Q$ は、実際の吸着操作においてしばしば基礎的データとなる関係であり、慣用上、吸着等温線とよばれているが、このような点から正しい意味での等温線ではなくみかけの等温線のひとつである。

このように、ある廃水と吸着剤からなる吸着系についてのみかけの吸着等温線のひろがりには、(C_0, q_0) を起点とし、2本の曲線 $I_{so}P$ と $I_{so}Q$ によって囲まれる領域で

Fig. 2 Adsorption isotherm of two component solution indicated by TOC (25°C)
●: phthalic acid only

あることが示されたが、以下では、2成分溶液および染色廃水についてこれらの関係を実験的に確認し、さらにこれらの関係を利用して吸着特性を評価することを試みた。

3. 実験的検討

3.1 2成分溶液

500 mg-C/l のフタル酸と50 mg-C/l のメタノールからなる2成分混合溶液について25°Cにおける活性炭A（石炭系、表面積1140 m²/g、粒径200メッシュ～350メッシュ）に対する吸着等温線を次に示す方法にしたがって測定した。混合溶液を段階的に希釈し、550, 110, 55 mg-C/l となるように調整した液をそれぞれ100ml ずつ共栓付三角フラスコにとり、これに活性炭を0.025, 0.05, 0.075, 0.10 g となるように正しく加え、空試験も含めた全試料を24時間振とう攪拌したのち、ガラス繊維濾紙で濾別し濾液のTOC濃度を測定した。フタル酸のみの溶液についても吸着等温線を同様にして測定した。

Fig. 2にその結果を示したが、 $I_{so}W$ が3本、 $I_{so}C_0$ が4本得られたことになる。フタル酸の吸着は、フロイドリッヒ型の吸着等温線式で表わされることが知られており、メタノールはフタル酸に比してその吸着量は1/10⁴以下であり、実質的にはほとんど吸着されないとみなすことができる⁹⁾。

このような2成分系の測定結果は、すでに一部明らかにされているが^{2), 10)}, Fig. 2に示すように吸着等温線は、濃度—吸着量の座標軸上で面的なひろがりを示した。 $I_{so}W$ ではみかけの等温線の勾配が $I_{so}C_0$ におけるよりも大きくなり、 W が増加するに従い平衡濃度は非吸着成分であるメタノールの濃度に近づき、等温線は急に濃度軸側に折れ曲る曲線となる。一方 $I_{so}C_0$ では、 W が増加するにしたがい、そのみかけの吸着量は小さくなる傾向を示した。

Fig. 3 Region of adsorption isotherm of two component solution indicated by TOC
—— Adsorption isotherm on phthalic acid

Fig. 2において各 $I_{so}W$ を平衡濃度 C_0 のところまで外挿し、各 C_0 における吸着量を結ぶことにより $I_{so}P$ を得た。 $I_{so}P$ と $I_{so}Q$ をこの吸着系に対して示したものが Fig. 3 である。フタル酸とメタノールの 10:1 の混合溶液に対する活性炭への吸着等温線として、この吸着系を拡張すると、そのみかけの吸着等温線の存在範囲は $I_{so}P$ で示される曲線よりも下の領域全体にひろがることになる。また、 $I_{so}P$ はフタル酸の吸着等温線を 550/500 だけ平行移動したものに相当している。なお、この例では、 $C_e > 3 \cdot C_n$ の範囲では $I_{so}W$, $C_0/W > 10^3$ の範囲では $I_{so}C_0$ はそれぞれ両対数軸上でほぼ直線関係にあるとみなせるので、濃度範囲を限定すれば、これらのみかけの吸着等温線はフロイドリッヒ式を適用して整理することがで

きるが、その定数はいく通りも定まり当然吸着系を代表するものとはならない。

3.2 染色廃水

染色仕上加工工程からの廃水 (TOC=680 mg-C/l) についても、3.1 と同様にして、回分吸着法により 25°C における吸着等温線を測定した。 $W_i=0.05 \sim 1.20$ g, $^kC_0=168 \sim 680$ mg-C/l, $V=100$ ml に対し数本の $I_{so}W$ と $I_{so}C_0$ を得た。その結果を Fig. 4 に示したが、 $I_{so}W$ と $I_{so}C_0$ は $C_e \sim q$ の座標上でひろがりを示し、その傾向は 2 成分溶液の場合と類似したものであった。

3.1 と同様にして各 C_0 に対する $I_{so}W$ を C_0 まで外挿することにより $I_{so}P$ をもとめ、 $I_{so}P$ と $I_{so}Q$ によって定められるこの吸着系の平衡関係のひろがりをも Fig. 5 に示した。このときの $I_{so}P$ はほぼフロイドリッヒ式で表わすことができ、その定数は $K=76$ mg-C/g, $1/n=0.31$ となり、この廃水がかなり高い吸着性をもつことを示している。

一方 $I_{so}Q$ は $I_{so}P$ とはかなり様相が異なり、もとの液は 170 mg-C/l 以下には吸着除去し難いことが示されている。 $I_{so}Q$ は濃度減少曲線であるので、回分法 1 回吸着操作においては、基礎的な平衡関係データとなりうるが、多回吸着や多段階吸着操作においては、これ以外の平衡関係をもとめる必要がある。この染色廃水の場合、 $I_{so}P$ と $I_{so}Q$ によって示される領域が相当に広いが、このことは、この廃水中に含まれる成分の吸着性に関する分布が広範囲にわたっていることを示していると考えられる。

3.3 みかけの吸着平衡関係の応用例

本節では、ある吸着系に対して $I_{so}P$ と $I_{so}Q$ を測定することにより、従来測定されていた吸着等温線では必ずしも明らかでなかった廃水の吸着特性をより一歩進んだ形で評価しうることを、活性炭吸着に対する前処理の効果をしらべた例について検討した。

Fig. 6 は、3.2 に示した染色排水の活性炭吸着処理に対する前処理の効果をしらべるために測定した $I_{so}Q$ である。前処理法として Table 2 に示す条件により、凝集沈殿と生物酸化を行った。

一般に、対象とする処理方法に対する前処理が適当であったか否かの判断は、

*外挿の方法：各 $I_{so}W$ を(35)式で示される非吸着成分を含むフロイドリッヒ式で表わし、非線型最小自乗法¹³⁾によりパラメータ K , $1/n$, C_n を決定し、 $C_e = ^kC_0$ における吸着量 kq_0 をもとめた。(k=1, 2, ..., l)

$$q = K(C_e - C_n)^{1/n} \quad (35)$$

Fig. 4 Adsorption isotherm of dyeing works waste water indicated by TOC (25°C)
*: Adsorption quantities extrapolated to kC_0

Fig. 5 Region of adsorption isotherm of dyeing works wastewater indicated by TOC

Fig. 6 Adsorption isotherms for evaluating the effects of pretreatment on activated carbon adsorption (25°C)

○ raw wastewater ($C_0=680$ mg-C/l)
 ▲ treated by coagulation ($C_0=316$ mg-C/l)
 ■ treated by biological oxidation
 ($C_0=249$ mg-C/l)
 * Adsorption quantities extrapolated to C_0

Table 2 Conditions of pretreatment for activated carbon adsorption

method	change of conc. (mg-c/l)	content
Flocculation	680	Alum 300 ppm as Al
	↓	Polymer S1 ppm
	316	Conditions of jar tester: 180rpm 3min. 30rpm 20min.
Biological oxidation	680	Activated sludge (acclimated for 8 days) MLSS 2,500
	249	ppm: Aerated for 48 hrs.

(1) 濃度低下 (TOC の減少)

(2) 水質変化 (吸着性の改善)

の2つの要因にもとづいて行なう必要がある、活性炭吸着処理に対しては()に示した効果があらわれることによって、その前処理が適当であると判断することができる。Fig. 6によると、前処理によってそれぞれ濃度低下の効果が、凝集沈殿は、 $I_{so}Q$ の勾配が原液のそれとあまり変化がないことから、水質改善の効果は少ないと考えられる。一方、生物酸化は、 $I_{so}Q$ の勾配が原液に比して小さくなっていることから、水質改善の効果もあらわれていると考えられる。

$I_{so}P$ を 3.2 と同様の方法で、それぞれの廃水について測定し、 $I_{so}P$ と $I_{so}Q$ によって吸着平衡関係の存在範囲を示したものが Fig. 7 である。 $I_{so}P$ によって前処理の効果を比較すると、 $I_{so}Q$ によって比較した場合と異なり、原水の吸着性が高く、吸着性は凝集沈殿処理水、生

Fig. 7 Regions of adsorption isotherms of dyeing works wastewater and its treated waters

A: raw wastewater
 B: treated by coagulation
 C: treated by biological oxidation

物酸化処理水の順に低くなっている。すなわち、 $I_{so}P$ は (2) の吸着性に関する評価を、 $I_{so}Q$ は (1) の濃度減少に関する評価を与える平衡関係であるとみなすことができる。

Fig. 7 によれば、染色廃水中に含まれる吸着性の高い成分は、凝集沈殿によってはあまり除去されないが、生物酸化によってある程度除去され、吸着性の低い成分についても、生物酸化によって除去されていることがうかがえる。いいかえると、原廃水中に含まれていた有機物の吸着性に関する広範な分布は、前処理として生物酸化を行なうことにより、吸着性が比較的類似した成分からなる分布におきかえられたことになる。この場合、濃度低下の効果でも生物酸化は、凝集沈殿よりもすぐれているが、吸着性に関する有機物の分布を小さくするという意味で吸着性の改善にも効果があり、活性炭吸着の前処理操作として、(1)および(2)の両面で凝集沈殿よりすぐれていると考えることができる。ただし、原水に比して $I_{so}P$ が低くなっている点は望ましいとはいえない。

このように、 $I_{so}P$ と $I_{so}Q$ をひとつの吸着系に対して測定することにより、廃水中の有機物の吸着による濃度減少と吸着性のようすを知ることができ、前処理法の評価にひとつの知見を与えることができた。このほかにも、この方法は、廃水の吸着処理に適した活性炭の選択や、活性炭の再生性能の評価などにも応用することができる。

以上、廃水の吸着等温線の測定における操作変数依存性およびみかけの吸着平衡関係の評価方法について、実例をあげて論じてきたが、そのなかでも、平衡濃度 C_0 のときの吸着量を外挿法によってもとめること、希釈による影響、水質指標によって吸着性の評価が異なること

などの点は今後の検討課題であり、みかけの吸着速度についても同様の考え方をすすめることができるとと思われる。1成分の吸着であっても、その吸着質に特異的な分析法を用いなければ、解離や会合など広い意味での吸着前後の水質変化を無視することになり、ここで述べたことと同様の取扱いが必要となる場合があると思われる。

4. ま と め

多成分の有機物の水溶液である廃水についての吸着平衡関係を BOD, COD, TOC といった総括的な濃度指標によって表示する場合、測定時の操作変数の選び方により等温線が濃度—吸着量の座標軸上で面的なひろがりをもつことを示した。これは吸着前後に生じる液の有機物組成(水質)変化を無視したため起る現象であり、濃度低下と水質変化を考慮して、みかけの等温線の存在する範囲を、ひとつの吸着系に対して $I_{so}P$ および $I_{so}Q$ としてあらわす方法を提案し、2成分溶液および染色廃水についての適用例を示した。

$I_{so}P$ は廃水—吸着剤からなる系において吸着性をあらわし、 $I_{so}Q$ は廃水の濃度減少の過程を示す。この両者を測定することにより、廃水中の有機物の吸着特性を評価することができ、その応用例として染色廃水の活性炭吸着処理に対する前処理法の比較を行なった。

なお、本研究を行なうにあたり、有益なる御教示ならびに御助言をいただいた京都大学教授宗宮 功博士に深く感謝の意を表します。

(原稿受理: 昭和54年4月5日)

—引用文献—

- 1) 中井敏博: “指標表示の吸着特性” 化学工学論文集 **3**, 637 (1977)
- 2) 浦野紘平: “活性炭を用いた水処理技術の現状と課題” 工業用水 **232**, 33 (1978)
- 3) 北川睦夫編: “活性炭水処理技術と管理” 日刊工業新聞社 (1978) 69
- 4) 鈴木基之, 多田敬幸: “パルプ排水処理システムの研究” 工業用水 **233**, 22 (1978)
- 5) Hsieh, J.S. et al.: “Batch adsorption kinetics in sewage-activated carbon”, Proc. ASCE. **SA4**, 505 (1971)
- 6) 後藤忠一, 土屋 充, 美坂康有: “活性炭の吸着特性に対する廃水中の高分子量成分の影響” 日化 **1975**, 2005
- 7) 中井敏博, 他: “染料合成工場排水の吸着処理(I)” 水処理技術 **19**, 1, 31 (1978)
- 8) 丹保憲仁, 福士憲一: “下水性有機成分のフェノール吸着に対する阻害” 水道協会誌 **18**, 28 (1977)
- 9) 中野重和, 林勝己, 北川睦夫: “活性炭による水溶液からの有機化合物の吸着” 水処理技術 **17**, 11, 39 (1976)
- 10) 橋本升: “活性炭吸着塔による石油精製・石油化学廃水処理” 工業用水 **233**, 4 (1978)
- 11) 黒木宣彦: “染色理論化学” 槇書店 (1966) 73
- 12) 岡崎守男ら: “多成分廃水吸着特性の簡易表現” 化学工学協会第43年会, 名古屋 (1978)
- 13) 化学工学協会編: “化学工学プログラミング演習” 培風館 (1976) 136