粒状活性炭による廃水処理の可能性

R. S. Joyce and V. A. Sukenik 米国厚生省公衆衛生院用廃水部

清 浦 雷 作・浦 野 紘 平 訳

訳 者 序 文

近年、用水不足や社会的要請から、廃水も処理後の水が再使用できる程度の高度な処理方法が研究されている。ここで紹介する活性炭吸着法もその一つであり、紙パルプ廃水に対する応用も一部で研究されはじめている。本報告は平衡吸着量測定、カラム試験、活性炭再生試験、腐食試験、経済的評価など活性炭吸着法の廃水処理への適用性を検討する方法の実例を示したもので、今後、多く行なわれると考えられる各種の産業廃水に対する適用試験に際しても参考となる点が多いであろう。

概 要

粒状活性炭の固定床によって ABS (洗剤) を含む都市下水中の多くの有機物を除去できることがわかった。2 次処理水の COD は 12~20ppm になり、ABS はほぼ完全に除去された。活性炭の使用限界として ABS 破過濃度 0.5ppm をとると、向流式で 3.8m³ の水を処理するのに必要な活性炭は 450 グラム以下であった。経済的に処理を行なうには活性炭を再生使用しなければならないが、水蒸気と空気の中で加熱処理する再生法が技術的に可能であることが認められた。活性炭の再生をして 1 日あたり 38,000m³ の水の活性炭処理を行なう際的全費用は 3.8m³ あたり 10 セント以下となると考えられた。

緒 言

従来の廃水処理法では水溶性汚染質を完全に除去することは困難であった。無機物は大きく問題にはならないが、高度の微生物処理水でも 50~150ppm の有機物を含んでいる。本研究の目的は 2 次処理水中の有機物を経済的に粒状活性炭の塔によって除去する方法を確立することである。

活性炭が廃水中の有機物を吸着することには疑いはないが、この目的で粒状活性炭塔を用いることが経済的であるかどうか、活性炭の再生使用ができるかどうかの研究はあまりなされていなかった。洗剤のアルキ

ルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) のような、めんどろな有機物が、活性炭の再生に際して能力を低下させ繰返し使用を妨げる可能性があった。

最近になって活性炭の吸着性を最も経済的に利用できる固定床の高さ、廃水の流速や熱再生その他の活性炭再生使用の可能性が研究されはじめた。研究には実際の廃水と類似の濃度や成分のものを選ぶ必要がある。また、ABS が活性炭の再生に対して害になりそうな代表的な汚染質と考えられるから、まずこの ABS 溶液の除去を研究し、ついで 2 次処理場排水のカラム試験を行なった。

今後の研究課題

以下のことが本計画の将来の研究方向として推奨される。

1. 追加実験室研究で活性炭上への残余 COD 吸着の可能性を判定すると同時に COD の非吸着率の予備的知識をえる。

2. もし残余 COD が完全に、または一部水溶性有機物に原因するなら、同じく実験室で初期試験より長い滞留時間の実排水カラム試験を行ない、滞留時間と COD 除去率の関係を求める。

3. 循環使用試験を行ない、実排水によって交互に消耗され、熱再生された粒状活性炭の不溶性灰分蓄積とその活性炭の吸着能力への影響を調べる。

4. 活性炭の吸着容量を最大限利用する吸着装置を設計するため、カラム試験で活性炭層の入口端が 2 次処理排水中の有機物で飽和される流量の正確な値を求める。

5. 2 次処理排水のろ過前処理が必要かどうかを決めるため、懸濁固体の活性炭吸着や圧損に対する影響を調べる。

6. 最も経済的に実施できる吸着装置の型を選び、現在のベンチスケール実験のデータを基にできるだけ早くパイロットプラントを設計する。このパイロットプラント設計は、経済性を考慮した吸着装置の型の評価ができるよう十分可変的なものでなければならない。

実験

試料

活性炭 市販液相用活性炭の平均的能力を持つピッツバーグ粒状活性炭 3 種を用いた。

ABS Assoc. Am. Soap and Glycerine Products Inc. 製 標準 ABS 試料を全試験に用いた。

等温線測定

装置 Spex Mixer Mill (鋼製容器と鋼製ボールによる粉砕器), Burrell “Wrist-Action” 振とう機, 500ml と 1500ml の栓つきエルレンマイヤーフラスコ, プフナーロートとフィルター, フラスコ, Whatman No. 3 のろ紙, 分析用微量天秤。

操作 選んだ粒状活性炭を Spex will で 325 mesh 95% 通過に粉砕した。10~200 mg の試料炭をエルレンマイヤーフラスコ中の 500 または 1500 ml の ABS 溶液に添加し, これに栓をして 2 時間振とう攪拌した後, 液をろ過してろ液中の ABS を定量した。

50 ppm ABS 溶液に 100 mg の粉砕活性炭を加え, 0.5, 1, 2, 4 時間後の ABS 吸着量を測定した予備的吸着速度試験によって, 2 時間以後は実験誤差範囲内で 4 時間の場合と同じになることが示された。

ABS の初濃度は 1.3 から 54.9 ppm の範囲を用いた。活性炭を入れないで同じ操作をしたブランク試験を各等温線測定ごとに行なった。各試料の ABS 吸着重量 X は吸着操作後のろ液中, 濃度とブランクとの差から求めた。この値を使用した活性炭の重量 mg で割って単位重量あたりの吸着量 X/m を求めた。

X/m の値を縦軸に, ろ液中残余濃度を横軸に両対数グラフにとり, 各点を最も良く通る直線を引き出した。

ABS 溶液のカラム試験

装置 直径 1 インチのパイレックス管の単位カラムの上下を 1 から $\frac{3}{8}$ インチにしぼったパイレックス管のフランジで接続した。下端のフランジには活性炭層を支える 50 メッシュのステンレスの網をつけた。カラムとポンプとの接続はポリエチレン管でつなぎ, カラムのパイレックス管は迅速とりはずし式 Sentinel 接続器でつないだ。

10 ppm の ABS 溶液を 760 l のタンクに入れ,

Zenith の実験室用定速ギヤーポンプでカラムに送った。

3 種の活性炭を ABS 溶液試験に用いた。以下これを A, B, C 型と示す。これらの市販名は A が Pittsburgh Chem. Co. CAL 型, B が同じく SGL 型, C が MWT 型である。

102, 204, 407 l/min・m² の 3 種の流速, 層の深さは 76~457 cm の範囲で実験を行なった。91.5 cm のカラムに 170 g の活性炭をつめて 76 cm の高さにしたものか, 183 cm のカラムに 340 g の活性炭をつめて 152 cm の高さにしたものを直列につないで降下流操作を行なった。サンプリング口はカラムの接続部にある。

図-1 は 204 l/min・m² で実験を行なったときの装置図である。

操作 1 つのカラムに十分な活性炭を入れて 10 分間水中で煮沸して脱ガスした。活性炭層の高さが水の高さ以上に上がらないような流速の場合には一部水でみたされたスラリーをカラムの中にスプーンで入れた。ABS の 10 ppm 水道水溶液を混合槽に入れ, この溶液を希望の流速でポンプでカラムに送った。各カラムの接続部からサンプリングした液の濃度より各流速で

図 1 ABS 溶液のカラム吸着試験装置
(カラムは 200 l/min・m² の場合)

の破過曲線を求めた。各バッチの ABS 流入濃度は別に測定した。

2 次処理排水のカラム試験

ピッツバーグ郊外の Pleasant Hills 廃水処理場がカラム試験のために選ばれた。これは非常に良く設計

され、効率よく操業されている処理場で1959年から活性汚泥法による2次処理を行ない、1万7千人分の廃水を処理している。流入水はいくつかの洗濯工場の廃水のほかはほとんど全部家庭下水である。この処理場は平均流量11万 m^3/day 、最大流量17万 m^3/day で設計されている。

通常運転の平均流量は設計値の半分くらいである。しかし、試験期間中は2月中旬から4月中旬で雨天が多く、この期間の平均流量は114,000 m^3/day であった。この期間での5日間平均BODは流入水147ppm、流出水7ppmすなわち平均除去率95%であった。

S.S. は平均148ppmから20ppmになり除去率87%であった。

装置 図-2が装置の写真である。

カラムに市販Pittsburgh Chem. Co. 製SGL型活性炭を入れた。各カラムは内径2インチ、長さ183cmのパイレックス管でできている。パイレックス管は2から3/8インチにしぼられたフランジで上下端を接続した。50メッシュのステンレス製の金網が下端のフランジにつけられ、活性炭を支えている。そのようなカラムを4つ直列につなぎ降下流式で操作した。圧力計を

図2 2次処理廃水のカラム試験装置

各カラムの上端につけ、サンプリング口は各カラムの下端接続部につけてある。各カラムは1360gの粒状活性炭が入り、153cmの高さで、合計の高さは610cmとした。

塩素殺菌の前の最終排水を本管から連続的に3/4インチの管で送った。最終排水は92cmの高さの砂ろ過層を通り、直径4インチのパイレックスパイプから208l入りのドラムカンに貯えられてオーバーフローパイプから送られた。砂ろ過は一定時間ごとに最終排水で逆洗できるようにパイプをつないでいる。

ろ過排水は208lのドラムカンに407 $\text{l}/\text{min} \cdot \text{m}^2$ でZenith実験室用定速ポンプによって送られた。ポンプとカラム、カラムとカラムとは銅管で接続した。

操作 ABS溶液でのカラム試験のときと同様にしてカラムに粒状活性炭を充填した。ろ過後の排水を407 $\text{l}/\text{min} \cdot \text{m}^2$ の流速でカラムに送入した。流出水のサンプルは各カラム接続部からとり出し、ABSとCOD濃度を測定した。同様の分析を貯水器中の排水について行なった。初めは揮発性固体の分析も行なったが、それは不規則で不連続的な値を示した。

試験計画の初期はそのつど出入口のサンプルを採取したが、後にはサンプリング方法を変え、24時間分混合したサンプルを採取した。

試験は第4番目のカラム排水水中のABSが0.5ppmになるまで続けた。この点で全系統を止めた。第1番目のカラムをとりはずし活性炭を次に述べる方法で再生した。再生した活性炭は空のカラムにつめて一番うしろに設置し、再び通液した。最終カラムからの排水水のABS濃度がまた0.5ppmになったとき、初め第2番目だったカラムで第1番目になっているカラムをとり、活性炭を再生してうしろに設置した。同様に3回目のサイクルを行なった。

再生試験

回分式循環再生試験 19l入りのビンにNa-ABSの7,000ppm溶液17lを入れ、これに500gの粒状活性炭を投入した。これを6時間攪拌した後、液を出して活性炭をろ過し、十分水ですすいだ。ついで同様にその活性炭を5lビン内の3,400ppmCaCl₂溶液17l中に入れ6時間時折攪拌した。CaCl₂溶液を出し、活性炭をろ過し十分水ですすいだ。乾燥した使用済活性炭は実験室の図-3に示した天秤式炉内で、100gずつ熱再生した。炉はあらかじめ930°Cに加熱しておいて、ニクロムのバスケットに100gの活性炭を入れた。このバスケットを炉内に入れ、天秤の下につるした。再生は見掛け比重がもとに戻るまで続けた。

Ca-ABS中での飽和吸着と熱再生を10回繰り返した。再生炭は時折糖みつとよう素の吸着量を測定した。活性炭を十分再生するために、はじめの活性炭と同じ重さになるまでサイクルをかさねると、再生するのに要する時間が長くなった。

2次処理水浄化に用いた活性炭再生 2次処理水吸着後の活性炭は、容量約3.8lのロータリー炉のパイロットプラントで再生した。温度は930°Cで、34%の水蒸気と66%の空気の雰囲気を用いた。

このような条件では活性炭は14時間でほぼ初めの活性を回復した。再生前後で活性の標準試験を行なっ

図3 秤量式再生実験装置

た。

比較的低温での水蒸気再生試験 ABS 溶液吸着使用済活性炭を2倍の体積の 5% HCl 溶液で逆洗し、水で十分すすいで乾燥した。この試料の 100 g をニクロムバスケットに入れ 510°C に予熱した炉の中にセットした。水蒸気を 3 g/min の速度で炉内を通し、時折バスケットを炉から出して秤量した。再生は見掛け上一定の重量になるまで続けた。また同様に別の 100 g を 345°C で処理し、再生後の標準能力を測定した。

吸着した ABS の遊離酸またはナトリウム塩への転化

1. 10 ppm の ABS を 102 l/min・m² の流速で送入して吸着させたときの、第一番目のカラムの活性炭を十分すすいで乾燥したものについて Ca, Mg, Na の含量を測定した。

2. 使用済活性炭 60 g を内径 3 cm、長さ 24 cm で、内径 5 mm の底部流出口を持ったパイレックス製パーコレーションカラムに入れた。このときの活性炭の高さは 14.4~14.8 cm でグラスウールの栓で支えた。

3. 26 ml/min の流速で 5% 塩酸 1 l をそのカラムに送入した。この流速は 91.5 cm の塔に 204 l/min・m² の速度で送った場合と同じ滞留時間を持つことになる。排出水は 100 ml ずつ採取し、Ca と Mg の含量を測定した。

4. 1 l の排出水を採取した後、1 l の水道水を同じ流速で流した。これも 100 ml ずつ採取し Ca と Mg の含量を測定した。

5. 2.と3.の操作を5%の塩酸の代りに5%の食塩水を用いて行なった。

腐食試験

厚さ 0.073 cm の軟鋼板を 7.69 × 2.98 cm に切った。

これを砂でみがき希塩酸、水、アセトンの順で洗浄し、乾燥して正確に秤量した。これを第4番目のカラムに入れて3日間放置した。その後これを取り出し沸とうしたアンモニア性クエン酸アンモニウム溶液に浸し、ついで水とアセトンで洗浄し乾燥、秤量した。

分析方法

流出水分析

ABS メチレンブルー法

COD 重クロム酸法(全 COD 値は塩化物を補正)

塩化物 電位差法

揮発性固体 全揮発物と固定残さ

カルシウム EDTA 滴定

マグネシウム EDTA 滴定

活性炭分析

見掛け比重 Pitsburg Chemical Co. (PCC) 法

灰分 PCC 法

よう素数 PCC 法

糖みつ数 PCC 法

カルシウム 灰化溶解後 EDTA 滴定

マグネシウム 灰化溶解後 EDTA 滴定

ナトリウム 蛍光分析

結果と考察

等温線測定

等温線の典型的例を図-4 に示す。等温線を吸着液初濃度 C_0 のところまで延長した。 C_0 のところに立てた垂線との交点の縦軸の読みが、濃度 C_0 と平衡になったときの活性炭の ABS 吸着容量を示すことになる。少なくとも活性炭層の入口付近は C_0 の濃度に対してこの平衡吸着状態になっていると考えられる。3種の活性炭について種々の濃度で同様にして求めた値を、表-1 に示した。

活性炭 A と B は液相用活性炭で吸着容量が大きかった。それらはほぼ同じ表面積を持っているけれども、活性炭 A の方が 20 から 50 Å の範囲の細孔の表面積に占める割合が大きい。初濃度 54.9 と 11.6 ppm の ABS についてこれら 2 つはほぼ同じ容量を示してい

図4 活性炭BによるABS吸着等温線

表1 活性炭のABS吸着容量 $(X/m)C_0$

活性炭名	ABS初濃度 (ppm)	$(X/m)C_0$ (g ABS/100gC)
A	54.9	28
B	54.9	32
C	54.9	18
A	11.6	22
B	11.6	21
B	2.0	15
B	1.3	13

る。活性炭CはAやBに比べて表面積が少なく、ABS吸着容量も小さい。すなわち活性炭の表面積の大小がABS吸着に対してまず考慮すべき因子であると考えられる。以下のカラム試験にはすべて活性炭Bを用いた。予備実験でかなり早い流速でも有効にABS吸着が行なえることが示されたので、圧損を最少にするため、比較的大きな8~30メッシュの活性炭をカラム試験に用いた。

ABS溶液のカラム試験

3種の流速での破過曲線を図-5に示した。

102 l/min・m²の流速で76 cmのカラムを直列につないで行った、一連の実験で層の長さの効果は明確に出ている。カラム試験の結果を比較するため、ABS 0.5 ppmの破過点を選んだ。

102 l/min・m²の流速のとき破過点になるまでには、

図5 10ppm ABS溶液吸着破過曲線

第1番目の76 cmカラムから1,500 lまでを採取でき、第2、第3のカラムから各々4,500 l, 8,300 lを採取できた。図-5に示したように他の流速の場合にも、破過点になるまでの液量が層の長さによって著しく増加することは一般的傾向として認められた。どんな流速のときでも、もし層長を76または152 cmのカラムを足して長くすれば、望ましい濃度になるまで処理できる液量は、直線的に増加するだろう。

しかし、このような希薄溶液の場合は測定に非常に長い時間かかるだろう。

破過曲線から計算した値を表-2にまとめた。各流速、層長のとき0.5 ppmの破過点になるまでの流入液量を表示した。単位活性炭重量あたりに吸着したABS重量は破過曲線の積分値から求めた。各カラムの活性炭重量と流通液量から10 ppmの液3,800 lを処理す

表2 10 ppm ABS水溶液吸着のカラム容量 (0.5 ppm 破過点までの容量)

流速 l/min・m ²	層長 cm	通過液量 m ³	ABS吸着量 g/100gC	全吸着量* g/100gC	活性炭使用量 g/m ³
102	76	1.37	8.9	24.0	115
	152	4.60	14.3	20.5	74
	229	8.15	15.9	15.9	63
204	76	0.54	3.1	19.7	317
	152	2.76	8.1	17.7	123
	305	8.30	12.7	12.7	82
407	152	1.26	3.7	14.3	264
	305	5.23	7.7	12.8	130
	457	10.45	10.4	10.4	98

* 第3番目カラム排水が0.5 ppmになるまでの吸着量

るに要する活性炭量を計算した。

また各層長ごとの全 ABS 吸着量も破過曲線の図積分から求められる。すなわち第 3 カラムの排出水が、0.5 ppm になるまでの第 1 カラム、第 1 と第 2 カラムおよび 3 つのカラムによって吸着された ABS 量が求まる。流速 102 l/min・m²、カラム長さ 76 cm ; 204 l/min・m²、152 cm ; 407 l/min・m²、305 cm の各場合にはいずれも 3,785 l の水処理に必要な活性炭は、約 450 g であることが表-2 からわかる。各場合の接触時間は同じである。したがって 457 cm の層で 204 l/min・m² の流速で処理すると 407 l/min・m² で 914 cm の層を通した場合とは接触時間すなわち活性炭必要量は 102 l/min・m²、229 cm 層の場合の 225g/3,800 l と同じであろうと考えられる。

各カラムの流出水が破過点に達してからもカラム内の活性炭はかなりの ABS 吸着能力を残していることを注意しなければならぬ。実際これは表に示した全 ABS 吸着量から明らかである。

たとえば 102 l/min・m² のとき 229 cm のカラムの流出水が破過点に達したとき、はじめの 76 cm は重量で 24 wt% の ABS を、152 cm では 20.5 wt% の ABS を吸着していた。

このことは活性炭を最大吸着量まで利用するには向流式で短い層を直列につないで用いることが有効だということを示している。たとえば 102 l/min・m² のとき、第 3 層の排出水が破過点に達したら、はじめの 76 cm の層をとりはずし、新しいカラムを第 3 層の後につなげば良いことになる。

このような方法を繰り返して行なえば、吸着平衡に近くなった活性炭のみを再生すれば良いことになる。

もっと早い流速のときはさらに層を長くする必要がある。カラム試験で得られた ABS 20~24 wt% の最大容量は約 10 ppm の ABS 濃度に対する等温試験の結果による 22 wt% の値と良く一致している。

2 次処理排水のカラム試験

表-3 に試験結果をまとめてある。610 cm の 4 本の

表 3 2 次 処 理 排 水 カ ラ ム 試 験 結 果

月日	時間	通水量 (gal)	ABS (ppm)					COD (ppm)					揮発性固体 (ppm)				
			Influ- ent	Column No.				Influ- ent	(chloride corrected) Column No.				Influ- ent	Column No.			
				1	2	3	4		1	2	3	4		1	2	3	4
2-13	700	254	8.6	1.7	0.3	0.3	0.2	115.7	81.9	63.7	59.7	56.8	130	125	69	73	106
2-14	900	581	7.3	3.0	0.6	0.2	0.1	82.2	57.6	44.7	38.9	41.5	152	73	85	73	76
2-15	715	863	6.0	3.0	0.6	0.1	0.1	90.6	92.0	60.2	35.6	26.8	130	97	121	88	110
2-16	715	1,156	6.2	3.5	1.0	0.2	0.1	65.8	42.8	34.0	31.4	17.7	122	91	68	73	83
2-19	850	2,038	5.7	3.5	1.1	0.2	0.1	49.2	36.1	23.7	16.1	20.3	118	89	87	95	84
2-21	800	2,550	5.3	3.0	1.4	0.3	0.1	62.0	37.3	29.2	24.1	22.1	97	93	84	57	58
2-23	700	3,132	4.9	3.7	2.2	1.0	0.3	61.2	56.5	31.2	27.6	25.1	138	106	110	110	107
2-26	645	3,904	4.0	2.9	1.6	0.7	0.2	54.7	33.2	28.7	16.9	9.2	119	95	93	87	77
2-28	730	4,430	2.8	1.9	1.2	0.6	0.2	43.6	42.9	20.8	24.6	22.2	80	57	71	66	72
3-2	700	5,008	4.5	2.9	2.0	1.0	0.4	109.1	42.9	28.1	22.7	18.9	145	82	87	57	78
3-5	700	5,880	4.9	3.7	2.8	1.6	0.6	51.5	34.5	26.3	16.1	13.5	110	105	98	88	94
3-9	700	6,220	5.2	2.8	1.6	0.5	0	70.7	47.0	26.4	16.2	9.0	56	54	56	48	36
3-12	700	6,893	3.6	2.2	1.6	0.8	0.1	36.5	13.4	16.3	8.2	12.2	96	83	74	76	75
3-14	700	7,470	3.0	1.8	1.2	0.5	0.1	89.6	41.1	23.6	10.0	3.2	129	106	91	92	93
3-16	730	8,041	3.7	2.7	2.1	1.0	0.2	52.0	40.8	27.6	25.5	17.2					
3-18	700	8,650															
3-19	700	8,928	5.5	4.1	2.9	1.8	0.3	36.0	28.9	24.2	18.7	13.3					
3-20	700	9,243	7.1				0.5	42.7									
3-21	700	9,517	5.7	4.6	2.5	1.4	0.6	54.0	58.5	39.1	35.8	18.0					
3-23	1,330	9,517															
3-24	700	9,757	3.7					24.8									
3-25	700	10,053	4.2					18.3									
3-26	700	10,364	4.3				0.1	58.3					21.2				
3-27	700	10,633	4.6	3.3	2.3	0.9			34.3	20.3	14.2						
3-28	700	10,924	6.0				0.2	63.7									
3-29	700	11,183	6.1	4.2	2.3	0.5		44.3	42.2	24.1	15.2						
3-30	700	11,442	6.3				0.1	41.7					9.7				
3-31	700	11,686	6.1	4.9	3.2	1.1		40.4	28.9	16.3	21.9						
4-1	700	11,925	4.7					33.7									
4-2	700	12,287	3.4					39.0									
4-3	700	12,526	3.4	2.1	1.6	0.8	0.2	34.1	16.4	30.3	9.8						
4-4	700	12,850	4.5				0.3	23.9									
4-5	700	13,117	4.4	3.4	2.6	1.3	0.2	33.3	40.4	17.3	41.5						
4-6	700	13,398	4.7				0.4	36.9									
4-7	700	13,666	5.0	3.9	3.0	1.5	0.5	22.6	25.5	21.9	15.5						
4-8	700	13,926	3.9				0.4	23.0									
4-9	700	14,100	3.4	1.7	1.1	0.6	0.3	25.1	20.7	20.0	14.3

図6 2次処理廃水の破過曲線

カラムで行なったときの ABS, COD の破過曲線を図-6 に示した。図を簡単にするために長さの短い時の曲線ははぶいた。破線で結んだ白丸印は断続的にとった試料についてのものであり、実線で結んだ黒丸は24 時間分を混合した試料についてのものである。

破過点までの通過流量, 流入水と流出水の平均分析値, 2 回カラムを変えたときまでの活性炭必要量を, 表-4 にまとめた。値は排水処理場からの対応する期間の分析の平均値である。

図-6 と 表-4 から明らかのように COD 原因物質の除去は活性炭では完全には行なえない。排出水中に

表 4 $407 \text{ l/min} \cdot \text{m}^2$ での 2 次処理排水
カラム試験のまとめ

カラム試験データ			
サイクル	1	2	3
通過液量 (l)			
平均 COD 出口 (ppm)	70	55	35
平均 COD 入口 (ppm)	20	12	14
平均 ABS 出口 (ppm)	5.5	4.8	4.6
平均 ABS 入口 (ppm)	0.2	0.3	0.2
活性炭使用量 (g/m ³)			
廃水処理場データ			
平均流速 (m ³ /day)			
平均 ABS 原水 (ppm)	154	103	141
平均 ABS 処理水 (ppm)	7	5	7
平均 SS 原水 (ppm)	175	126	135
平均 SS 処理水 (ppm)	21	20	19

も, 12 から 20ppm くらいが残っている。残っている COD 原因物質の究明は行なわなかった。

研究を早く進めるため流速は $407 \text{ l/min} \cdot \text{m}^2$ にすることにした。これは粒状活性炭に対しては通常より多少早い流速である。層の長さを増すか流速を遅くして接触時間を増せば COD 除去率をもっとよくすることもできるだろう。残っている COD の一部は微小活性炭のコロイドか、藻やバクテリアまたは除去されなかった無機物の可能性もある。この分野についてはさらに

詳しい研究が必要である。

また流入水平均 COD も第3サイクルのときは, 35 ppm と第1, 第2のときの各々 70, 55 ppm に比べて非常に低い値となっている。このような変動の原因はすぐにはわからない。排水処理場の処理流速が第3サイクルのとき最大であった。流速の増加か雨水などの流入による水量増加と考えられるので希釈効果が想像できる。しかし希釈は全 COD 除去量の計算にはいらない。

第1, 第2サイクルは一時的なサンプリングで, 第3サイクルには 24 時間分混合したサンプルを用いたから第1, 第2サイクルの平均 COD 値が異常に高かったといえる。しかし午前7時の一時的なサンプリングが最大ピークの値とも考えられない。2 次処理排水中の ABS 濃度は COD に比べて一定である。

これらのデータから, 3.8 m^3 の廃水を処理するのに必要な再生した活性炭量は 225, 374, 297 g と計算された。これらの値は予備的な値である。

正確な値を決めるには平衡が達せられるまでのサイクル試験を続ける必要があるだろう。これには予備的な実験としては時間がかかりすぎる。しかし実廃水について 3.8 m^3 あたりに必要な活性炭量は 450 g 以下であることは確実にいえる。

最終サイクルのとき 2 回流入水と流出水の 5 日間 BOD を測定した。1 回目は 16 から 6 ppm に減り, 2 回目は 4.7 から 2.8 ppm に減った。

経済的評価

活性炭必要量の見積り 前述の結果から ABS 約

5 ppm, COD 約 50 ppm を含む 2 次処理排水に対して ABS は 0.5 ppm 以下, COD は 12 から 20 ppm くらいに, カラム装置で除去できることがわかった。また滞留時間を増すことにより COD 除去率も増すだろうと考えられ, データを外そうとすれば COD 残余量を 5 ppm にするのに必要な滞留時間も推定できる。この外そうは層の長さに対して流出水 COD が対数的に減少するという仮定で行なった。この滞留時間 37 分という値から計算すると $407 \text{ l/min} \cdot \text{m}^2$ では $1,525 \text{ cm}$ となる。

COD の原因物質に対する活性炭の飽和吸着量はわかっていない。この値を求めるため ABS 溶液のカラム試験で, ABS についてわかった関係を COD についても適用した。ABS についての測定値 (表-2) から活性炭の飽和度と滞留時間に対応する層の長さをプロットしてカラム容積を基準に計算すると 15, 22.5 分の滞留時間で各々最大 70, 80% の飽和度となった。故に 37.5 分の滞留時間をもたすと最大約 90% の飽和度が達せられるだろう。

廃水処理場での試験では 3 サイクル後の活性炭必要量は水 3.8 m^3 あたり 297 g であった。この量はサイクルをかさねると疑いなく増すであろうことはすでに注意した。したがって水 3.8 m^3 あたり 450 g という値が妥当な値であろう。カラム容積基準で滞留時間 15 分のカラム試験のときの COD 除去率は 60 から 80% であり 70% の活性炭飽和度であった。滞留時間 37 分で COD 除去率 100%, 活性炭飽和度 60% と仮定すると, 活性炭必要量は水 3.8 m^3 あたり $1 \times 70\% \times 100\% \div 60 = 585 \text{ g}$ くらいとなる。

また迅速再生試験の結果を考えても実際にはもっと活性炭の容量が減ってしまうのではないかと疑問がある。しかし初期の容量の 50% は保たれると仮定する。従って平均活性炭必要量は水 3.8 m^3 あたり $1,170 \text{ g}$ となる。すなわち $3.8 \text{ m}^3/\text{day}$ では 12 ton/day の活性炭が必要ということになる。

比較的大きな装置での粒状活性炭の熱再生では, 再生時のロスが 3 ~ 5% であった。これから新しい活性炭の製造必要量は 1 日 $351 \sim 585 \text{ kg}$ で 235 から 390 ドルになると推定される。

カラム容積基準滞留時間 37 分で 2 次処理排水 $3.8 \text{ m}^3/\text{day}$ を処理するに要する初めの粒状活性炭充填量は 450 ton となりほかに 90 ton の用意が必要だから 540 ton , 36 万ドルとなる。

設備費 2 次処理排水を処理する実用規模の装置の設計に対してはまだ十分なデータがえられていない。排水の性質, 特に水量は吸着装置設計上考えなければ

ならないことである。

今までの知識をもとに $3.8 \text{ m}^3/\text{day}$ の 2 次処理水を連続的に活性炭処理するための処理設備フロースートの一例を図-7 に示した。任意に降下流式固定層を選んだ。これは実用可能な最も簡単な方法であるが, さらに複雑な吸着塔を用いたとしても全処理費は大きくは変わらないと考えられる。

図7 $3.8 \text{ m}^3/\text{day}$ の 2 次処理排水浄化系統図

再生装置は Herreshoff 炉, 使用済活性炭と再生活性炭を貯蔵するタンクおよび使用済活性炭を炉に運び, また再生活性炭を炉から吸着塔に運ぶ補助設備からなっている。これは, 大量の活性炭を処理するためのフロースートを十分詳細に示している。この装置は最も効率良いというわけではないが確実に実用可能な装置として選んだ。装置類の運転と制御は半自動式にすることにした。装置費は用地費, 建設費, 予備費などとの小計の約 30% と計算された。以上から合計費用は $3.8 \text{ m}^3/\text{day}$ の設備で $450,000$ ドル, $3.8 \text{ m}^3/\text{day}$ で $3,375,000$ ドルと計算された。

全処理費 全処理費は上記の費用と人件費などの概算から計算することができる。 $3.8 \text{ m}^3/\text{day}$ と $38 \text{ m}^3/\text{day}$ の処理場についての 1 回の費用を表-5 にまとめた。設備費は寿命 20 年, 利率 5% として計算した。維持と運転のための労働力は 3.8 万と $38 \text{ m}^3/\text{day}$ の設備に対して各々平均 4 人×時間, 8 人×時間となる。

表 5 2 次処理廃水の処理費評価
(ドル/day)

	38,000m ³ /day	380,000m ³ /day
設 備 建 設 費	120	1000
初 期 活 性 炭 費	100	1000
人 件 費・維 持 費	80	160
公 益 事 業 株	125	1000
活 性 炭 補 給 費	235~390	2350~3900
合 計	660~815	5510~7060
3.8m ³ あたりの処理費	0.066~0.082	0.055~0.071

再 生 試 験

回分式循環再生試験 ABS 水溶液のカラム試験に用いた活性炭の分析結果をもとのものと比較すると Na が多少増し, Ca が非常に多くなっていた。これはスルホン酸基と結合していた Na イオンが吸着後に水中の Ca イオンと交換したためと考えられる。Ca イオンは Na イオンよりも不溶性灰分になりやすいと思われる。従って再生試験を簡単にするためには

Ca-ABS を吸着したものについて行なえば良いと思われる。

予備試験では 1,700ppm の Na-ABS 溶液中で吸着した粒状活性炭を水ですすいだものについて、加熱乾燥したものの重量が 17% 増したことを測定した。これは ABS 塩の分子量を 350 と仮定すると、活性炭 1 g あたり約 0.5 ミリ当量の ABS に相当する。回分試験後 3,400ppm CaCl₂ 溶液によって処理した活性炭については、1 g あたり 0.4 ミリ当量の Ca の増加が認められた。これらの結果から回分式方法は活性炭に Ca-ABS を吸着させる実験を簡単にして良いだろう。

表-6 は各サイクルでえられた結果をまとめてあり、表-7 は初めの活性炭と 10 回再生試験を行なった活性炭の性質を示している。

表-7 から 10 サイクル後の活性炭の灰分量は 2 倍になり Na と特に Ca の増量が認められる。直径 28Å 以上の細孔の内部表面積に相関性のある Molasses 数はほとんど変化なかった。一方全面積に相関性のあるよう素数ははっきりと減少した。このような結果から

表 6 回分式再生試験のまとめ

サイクル数	見 掛 け 密 度 (g/cm ³)		ABS 吸着量* (重量 %)	活 性	
	使 用 済 炭	再 生 炭		(molasses 数)	(よう素数)
1	0.565	0.478	16.9	—	—
2	0.530	0.481	10.5	188	905
3	0.570	0.482	16.6	—	—
4	0.542	0.481	12.0	—	—
5	0.548	0.478	13.9	183	704
6	0.537	0.465	13.0	—	—
7	0.520	0.460	12.9	214	682
8	0.516	0.442	12.4	—	—
9	0.503	0.434	13.8	205	653
10	0.489	0.435	12.9	188	588

* 密度の差から計算した

表 7 回分再生試験前後の活性炭の性質

性 質	原活性炭	10回再生後
見掛け密度 (g/cm ³)	0.480	0.435
全 灰 分 (wt%)	5.30	11.90
水溶性灰分 (wt%)	0.03	0.02
酸可溶灰分 (wt%)	0.94	9.55
Ca (wt%)	0.08	2.05
Mg (wt%)	0.05	0.03
Na (wt%)	0.07	0.84
Molasses 数	195	188
よ う 素 数	942	588

活性炭の微細孔がふさがれるのだと考えられる。

10 回再生した活性炭中に酸に可溶の灰分が 9.55% もあったことは驚くべきである。分析を繰り返しても同じ結果がえられた。このことは熱再生後、酸洗することによって水に不溶性灰分の蓄積を避け、再生活性炭の吸着容量を増せると考えられる。

この現象は本研究ではそれ以上追求しなかったが、第 2 次試験計画のはじめに簡単に研究されるだろう。

10 回の再生後の吸着等温線からは、9 ppm の溶液に対して初めの活性炭は ABS 20wt% であったのに比べ 8 wt% の吸着量を示した。

表 8 2 次処理排水浄化試験活性炭の性質

性 質	使 用 済 炭		再 生 炭		原 炭
	Col. 1	Col. 2	Col. 1	Col. 2	
見 掛 け 密 度 (g/cm ³)	0.525	0.528	0.484	0.483	0.480
灰 分 (wt%)	6.07	5.84	6.70	6.82	5.36
Molasses 数	182	203	200	196	195
よ う 素 数	830	824	1,085	1,081	942

このような結果には注意しなければならない。第 1 にこの種の簡便化した試験では、実用した場合に対してどのように比較できるかは明確ではない。第 2 に 1 サイクルごとの平均 ABS 吸着量は 13.5 wt% であった。2 次処理排水試験で再生して使用した活性炭は約 4 wt% の ABS を吸着した。

従って実用した場合には無機物蓄積速度は前述のサイクル試験ほど早くはないと考えられる。また 5 % の新しい活性炭を各サイクルごとに加えることが、吸着剤の質を維持するために必要であろう。すなわち灰分蓄積量の実際量を求める以前に、実際の 2 次処理排水を処理した活性炭の循環再生試験を行わなければならない。

2 次処理排水試験活性炭の再生 これらの試験から使用済活性炭と再生炭の性質を表-8 にまとめた。2 次処理排水試験に使用された活性炭は図-6 に示した破過曲線から推定して、重量で約 4 % の ABS と COD 原因物質不定量を吸着している。この活性炭をもとの活性炭よりいくぶん吸着能が良いくらいに再生することはそう困難でなかったが、灰分増加はこの場合にも認められた。この灰分増加は粒状活性炭のほかの応用のときにもよくみられる現象で、それ自身は警戒しなくてよいが、その最終的吸着容量への影響は単純な再生試験からだけでは評価できない。

比較的低温での水蒸気再生試験 これらの試験は使用活性炭を酸性処理して水蒸気処理再生する方法が可能かどうかを簡単に調べることから始められた。吸着された ABS の塩の形を遊離酸にかえることは吸着質を不安定にし、低温で再生を可能にするだろうと考えられた。

予備試験では水蒸気だけでは不十分で、相当の賦活をするには外部加熱を伴用する必要があることがわかった。345°C と 510°C で行なった酸処理活性炭の試験結果は表-9 に示した。345°C で活性を十分与えるには非常に長時間 (288 分) を要した。

510°C に温度をあげると活性は十分復活しないけれども処理時間は 70 分に減らすことができた。

表 9 ABS 吸着活性炭の酸処理前後と低温水蒸気賦活炭

	使 用 済 炭	再 生 炭	原 炭
炉 温 度 °C	—	510	345
所 要 時 間 min	—	70	288
見掛け密度 g/cm ³	0.594	0.503	0.490
Molasses 数	166	173	208
よ う 素 数	519	845	869

同じ活性炭を実験室の天秤炉で熱再生するのに要する時間は 15 から 20 分であった。345 から 510°C に外部加熱した水蒸気試験は経済的に実用的でないと考えられるので、この研究の線はそれ以上追求しなかった。

吸着 ABS の遊離酸または Na 塩への転換 流速 102l/min・m² で ABS 溶液を吸着させたときの第 1 カラムからの使用済活性炭をすすいで乾燥し、分析した結果、Ca 0.85, Mg 0.05, Na 0.07 wt% であった。使用済活性炭は原重量の約 24 % の ABS を吸着した。ABS 塩の分子量を 350 と仮定すれば、これは 1 g の活性炭に 0.68 ミリ当量吸着したことになる。使用済活性炭の Ca 含量は 0.43 ミリ当量/g で Na は 0.05 ミリ当量/g であったことから吸着した ABS の大部分が Ca 塩の形であると考えられる。

60 g の使用済活性炭に 5 % HCl 1 l を通してえられた結果が図-8 である。流出水中には Ca の 60 %, Mg の全部が含まれていた。この二つの実験はイオン交換機構で Ca や Mg が溶出してきたということを示している。

つぎに 60 g の使用済活性炭に 5 % NaCl 溶液 1 l を通したところ 5 % HCl で行なったときとはほぼ同様の結果をえた (図-8)。流出水の分析から Ca の 55 %, Mg の 50 % が溶出したことが認められた。

さらに HCl 処理後 13 ppm の Ca と 4 ppm の Mg を含む水道水 1 l を通した。酸が除去され 800 ml の流出水は 22 ppm の Ca と 0.7 ppm の Mg を含んでいてイオン交換が可逆的であることが示された。

図 8 ABS-Ca または ABS-Mg 吸着炭からの 5% HCl
または 5% NaCl による Ca と Mg の抽出

これらの実験は ABS の Ca または Mg 塩を遊離酸または Na 塩に変えることが容易にできることを示している。もしこの変化を熱再生の前に行なうならば水に不溶な灰分の蓄積は最小限にできると考えられる。この方向での研究は吸着した ABS を約 50% 以上遊離酸または Na 塩の形に変えにくいため、これ以上継続しなかった。

腐食試験

軟鋼の小片を活性炭とともに 2 次処理水中に 31 日

間接触させたところ、いくぶん凹凸ができた。処理前の重量は 14,210 g で試験後は 12,229 g すなわち重量減少 13.6% であった。これは $1.365 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{day}$ の重量減少に相当する。

軟鋼製の吸着塔をあきらめる以前にさらに追加試験をする必要はあるが内部をコーティングした吸着塔の使用を考慮する必要があることを示している。

(原稿原付 昭 44. 8. 4)

訳文予約購読会員募集

ロバート・エッチ・モッシャー } 編集
デール・エス・ダビス }

“産業紙および特殊紙” 全 4 巻 最新版

キンバリー・クラーク社の開発担当役員モッシャー氏とアラバマ大学のダビス教授が主となって現在第一線で活躍している専門家 25 人に依頼し、各々得意の部門を執筆して、まとめたのがこの本です。

全部で 4 巻で、それは次の通りとなっています。

第 1 巻 生産技術篇

第 2 巻 生産篇

第 3 巻 応用篇

第 4 巻 製品開発篇

なお、第 4 巻は今年刊行されます。

いずれも最新の技術を集めて米国でも類のない本で

す。これを今回翻訳いたしました。

紙業界は加工紙、産業用紙、特殊紙へ大きく伸びようとしている折から、この訳文を座右に置き有効に活用していただけたらと思います。

第 1 巻は 4 月、第 2 巻は本年中、第 3、4 巻は来年刊行の予定です。

第 1 巻 生産技術篇

発行予定 昭和 45 年 4 月

B 5 判 315 頁 図 48, 表 75

頒価 1,000 円 (送料共)

申込みと同時にご送金下さい。

申込先 〒 101 東京都千代田区神田須田町 1-5

新須田町ビル 四国製紙株式会社内

加藤恵美子 (TEL 03-253-6221 代)