

(12) 活性炭処理における生物の役割

東京大学工学部 綾 日出 教

1. 活性炭処理における生物作用のモデル

下水処理水のように、生物分解可能な有機物を含む水を粒状活性炭によって処理する場合、生物によるスライムが生成するとともに、吸着平衡式によって示される量よりも多くの有機物を除去することはよく知られている。この現象は生物再生として知られているが、現象を定量的にあつかうモデルの適切なものは作られていない。わずかに、Maqsoodらによるモデルが知られている¹⁾。しかし、このモデルは、式の一部に次元の誤りがあり、しかも、生物膜の反応速度が0次反応としてあつかわれている。従って、通常の反応速度定数は用いられず、層高が十分に大となると液相濃度は負になり得ることになる。

粒状活性炭層中の生物活動は液相基質濃度について一次反応となり、活性炭内濃度と無関係であるとするモデルが最も単純なものであろう。活性炭粒子表面を被っている生物膜中を基質が拡散しながら移動し、生物と反応しながら活性炭表面に達して吸着されるとするモデルも考えられる。前者を生物共存モデル、後者を生物膜一次反応モデルと名付けることとする。

1-1. 生物共存モデル

活性炭層における物質収支式に生物の除去の項を加える。層高方向の拡散を無視するものとする。物質収支は、

$$F \frac{\partial C}{\partial h} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} + R = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 F ；空塔流速 (m/hr)， C ；液相基質濃度 (—)， h ；層高 (m)， ε ；空隙率， t ；時間 (hr)， ρ ；活性炭比重 (—)， q ；活性炭吸着量 (—)， R ；除去速度 (1/hr)

生物による除去速度は一次反応に従うとし、活性炭粒子の表面に均一に生物層が付着しているものとする。生物層の厚さが空隙率に与える影響を無視し、同時に曲率も無視すれば、

$$R = -\frac{6}{d} (1 - \varepsilon) \delta K_f \cdot C = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 d ；活性炭粒径 (mm)， δ ；生物層厚さ (mm)， K_f ；生物反応速度定数 (1/hr)

活性炭固相の吸着速度式は簡便のため一般に用いられる近似式を用い、等温吸着平衡式は、同様に一般的な Freundlich 式を用いる。

吸着速度式

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_p D_p (q_s - q) = \frac{60}{d^2} D_p (q_s - q) \quad \dots\dots\dots (3)$$

吸着平衡式

$$q = k C^{\frac{1}{n}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 D_p ；有効粒内拡散係数 (m²/hr)， q_s ；活性炭表面の吸着量 (—)， K_p ， n ；定数

本モデルでは、活性炭表面を被う生物層内の基質濃度は液相の濃度 C と同じであるとしており、次式が成立する。

$$q_s = k C_s^{\frac{1}{n}} = k C^{\frac{1}{n}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

次のように置きかえて、各式を無次元化する。

$$X = \frac{C}{C_0}, \quad Y = \frac{q}{q_\infty}, \quad T = \frac{t}{t_D}, \quad D = \frac{q_\infty}{C_0} \cdot \frac{\rho (1 - \varepsilon)}{\varepsilon},$$

$$Z = \frac{h}{t F}, \quad K = \frac{60 D_F D \bar{t}}{d^2}$$

ここに、 C_0 ；液相初期濃度， q_∞ ； C_0 に対する平衡吸着量， $\bar{t}$ ；空塔接解時間 (hr)， D ；分配率
無次元化された活性炭層の物質収支式は次のようになる。

$$\frac{D}{\varepsilon} \frac{\partial X}{\partial Z} + \frac{\partial X}{\partial T} + D \frac{\partial Y}{\partial T} + \frac{6(1-\varepsilon)\delta}{\varepsilon d} D \bar{t} K_f X = 0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = K(Y_s - Y) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$Y_s = X_s^{\frac{1}{n}} = X^{\frac{1}{n}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここに、 X_s ， Y_s ；活性炭表面における液相，固相の値

1-2 生物膜一次反応モデル

活性炭表面を被う膜内の基質濃度の基本式は次式で示される。

$$D_f \frac{\partial^2 C_f}{\partial r^2} = K_f C_f \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここに、 D_f ；生物層内拡散係数 (m^2/hr)， C_f ；生物層内基質濃度 (—)， r ；活性炭粒子を球と仮定した時の中心からの距離 (m)

$\partial C_f / \partial r$ について解く。

$$\left(\frac{\partial C_f}{\partial r} \right)^2 = \frac{K_f}{D_f} \cdot C_f^2 + \text{const.} \quad \dots\dots\dots (10)$$

活性炭表面 $r = d/2$ におけるフラックスは、

$$(1-\varepsilon) \rho \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{6(1-\varepsilon) D_f}{d} \frac{\partial C_f}{\partial r} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$r = d/2$ において $C_f = C_s$

$$\text{const.} = \frac{1}{D_f K_f} \left(\frac{\rho d}{6} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \right)^2 - \frac{K_f}{D_f} C_s^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

正号をとり、(10)式をまとめると、

$$\frac{\partial C_f}{\partial r} = \sqrt{\frac{K_f}{D_f}} \sqrt{C_f^2 - C_s^2 + \left(\frac{\rho d}{6\sqrt{D_f K_f}} \frac{\partial q}{\partial t} \right)^2} \quad \dots\dots\dots (13)$$

境界条件は $r = d/2$ において $C_f = C_s$ ， $r = d/2 + \delta$ で $C_f = C$ であり、(13)式を解いて、 C_f を消去する。 $\partial q / \partial t$ について整理すれば、

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{6\sqrt{D_f K_f}}{\rho d} \left\{ \frac{2e^{\sqrt{\frac{K_f}{D_f}} \cdot \delta} \cdot C - (e^{2\sqrt{\frac{K_f}{D_f}} \delta} + 1) C_s}{e^{\sqrt{\frac{K_f}{D_f}} \delta} - 1} \right\} \quad \dots\dots\dots (14)$$

活性炭表面を被う生物層の表面を通過する基質量は、次式で示される。

$$\frac{6(1-\varepsilon)}{d} \frac{\partial C_f}{\partial r} \Big|_{r=\frac{d}{2}+\delta} = R' \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$R' = \frac{6(1-\varepsilon)\sqrt{D_f K_f}}{d} \sqrt{C^2 - C_s^2 + \left(\frac{\rho d}{6\sqrt{D_f K_f}} \frac{\partial q}{\partial t} \right)^2} \quad \dots\dots\dots (16)$$

活性炭層の物質移動式は、次式で示される。

$$F \frac{\partial C}{\partial h} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + R' = 0 \quad \dots\dots\dots (17)$$

(14)式を、同様に無次元化する。(17)式は無次元化して書きかえる。

物質収支式は次のようになる。

$$\frac{D}{\varepsilon} \frac{\partial X}{\partial Z} + \frac{\partial X}{\partial T} + \frac{BD}{A^2-1} \left\{ (A^2+1)X - 2AX_s \right\} = 0 \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = \frac{B}{A^2-1} \left\{ 2AX - (A^2+1)X_s \right\} \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = K(Y_s - Y) \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$Y_s = X_s^{\frac{1}{n}} \quad \dots\dots\dots (21)$$

$$\text{ここに； } A = e^{\sqrt{\frac{K_f}{D_f}} \delta}, \quad B = \frac{6(1-\varepsilon) \bar{t} \sqrt{D_f K_f}}{\varepsilon d},$$

1-3. 生物再生

吸着ずみの活性炭を放置すると、基質が溶脱して再度生物に取り込まれ、活性炭の吸着容量は回復する。この現象は生物再生と言われ、一部では実用されている。この現象は物質収支式(6),(18)より、第一項を除くことで示される。

生物共存モデル

$$\frac{\partial X}{\partial T} + D \frac{\partial Y}{\partial T} + \frac{6(1-\varepsilon) \delta}{\varepsilon d} D \bar{t} K_f X = 0 \quad \dots\dots\dots (22)$$

生物膜一次反応モデル

$$\frac{\partial X}{\partial T} + \frac{BD}{A^2-1} \left\{ (A^2+1)X - 2AX_s \right\} = 0 \quad \dots\dots\dots (23)$$

他の収支式は同じでよい。

1-4. 平衡処理水水質

活性炭層の通水時間が十分に長くなると、液相濃度、活性炭吸着量および生物による除去量が平衡に達し、時間的な変動はなくなる。各モデルの物質収支式において、時間に関係する項をすべて0とすれば、平衡状態の基本式が得られる。

生物共存モデル

$$\frac{\partial X}{\partial Z} + \frac{6(1-\varepsilon) \delta \bar{t} K_f}{d} X = 0 \quad \dots\dots\dots (24)$$

生物膜一次反応モデル

$$\frac{\partial X}{\partial Z} + \varepsilon B \frac{(A^2-1)}{(A^2+1)} X = 0 \quad \dots\dots\dots (25)$$

Xは、活性炭層入口 Z=0 において X=1 である。

活性炭層の出口は Z=1 であるから、平衡処理水濃度は、

生物共存モデル

$$X_{Z=1} = e^{-\frac{6(1-\varepsilon) \delta K_f \bar{t}}{d}} \quad \dots\dots\dots (26)$$

生物膜一次反応モデル

$$X_{Z=1} = e^{-\varepsilon B \frac{A^2-1}{A^2+1}} \quad \dots\dots\dots (27)$$

2. モデルの評価

2-1. 両モデルの差

共存モデルは、生物層内の基質濃度は高いので生物反応量は大きい。生物膜モデルは、 $C > C_f$ となり、生物反応量は小さい上に、 C_s と平衡にある q_s も当然小さく、固相の吸着速度も遅いこととなる。

各モデルは比較的容易に数値計算が可能である。計算諸元は次の通りである。

$\rho(1-\varepsilon)/\varepsilon$; $\rho(1-\varepsilon)$ の値は、充填密度によって示され、通常 $0.45 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ 程度である。従って、 $\rho(1-\varepsilon)/\varepsilon$ は大略 1 程度とみてよい。

D ; 平衡吸着式より求められるが、 $20,000 \sim 40,000$ 程度と考えられる。

δ ; 活性炭層が生物によって閉塞状態になり通水困難になった時には、当然生物量は大きい、逆流洗滌後の状態が最小であろう。通水開始後しばらく経過し、十分に生物が付着した活性炭層を洗滌すると、層高は 4～5% 膨張する。活性炭粒子を球と仮定し、最密状態で同程度膨張したとすれば、粒子表面の膜厚さは、 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ となる。

D_f ; $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec} = 3.6 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{hr}$ を用いる。

K_f ; $0.1 \sim 0.3$ (1/日) とし、 $0.01 \sim 0.03 \text{ hr}^{-1}$ とする。

D_p ; 有効粒内拡散係数は、 $10^{-8} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値が多い。 $10^{-8} \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{hr}$ とする。

d ; 平均粒径 $0.8 \sim 1.0 \text{ mm}$ である。

なお、生物層の密度は約 1 g/cm^3 とする。

生物活動量を大きく示すには、液相濃度が大きくなるようにすればよい。活性炭の吸着速度を小さくするものとする。図-1 に一例を示す。

$$n = 1, D = 20,000$$

$$\bar{t} = 0.5 \text{ hr}, \delta = 20 \mu\text{m},$$

$$D_p = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{hr},$$

$$d = 0.001 \text{ m}, K_f = 0.01 \text{ 1/hr}$$

両モデルの間の差はきわめて小さい。特に長期間使用によって生物の作用が大きく影響するような場合には、両者の差はほとんどないとしてよさそうである。生物活動量は生物共存モデルで代表させることができ、より簡単である。

2-2. 破過曲線の形

下水処理水などの多成分系の等温吸着平衡式では、 $n < 1$ であり、しばしば両対数グラフ上で大きな勾配となる。しかし、吸着できない最小残留濃度を初期濃度から除いて吸着可能な物質のみの平衡式に補正してみると、勾配は小さくなり、より $n = 1$ に近くなることが認められる。

高度処理において普通の示様となっている $\bar{t} = 0.5 \text{ hr}$ において、 D_p が大きい場合、吸着初期において X はきわめて小さく、

$T \div 0.5$ において、 X は 0.5 に近い値をとることになり、その後は X は急激に大きくなってしまふ。

シュミレーションによって確認される特徴的な事項は、逆流洗滌によって活性炭が完全に混合されても、処理水質はほとんど変化しないことである。このことは、実際にも認められ、洗滌前後の処理水質に有意の差はなかった。この現象はシュミレーションにおいて、生物の存在の有無に関係がなく存在する。従って、実用上は多段の接触塔による処理は必要ではなく、一段処理でよいと言える。

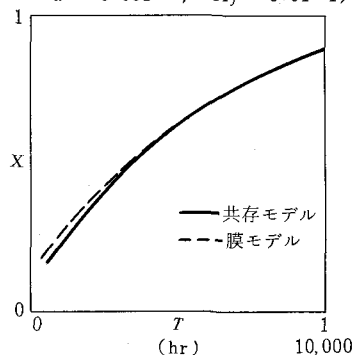


図-1 両モデルの比較

2-3. 平衡処理水質

実際の処理において、2-2 で述べたような破過の状態はみられず、分配率で示される値よりも大きな除去量がみられる。この平衡濃度は、(26), (27) で示されるように、 D , D_p といった活性炭の吸着特性に無関係なものである。

図-1における値によって、生物共存モデルで得られる平衡濃度は、

$$X_{2=1} = 0.9934$$

であり、生物による除去量はきわめて小さなものである。しかも、この量は液相濃度が最も大きい場合であるからモデルの条件下では最大の生物活動量の場合である。図-1における両モデルの差は、生物の作用よりも生物膜の拡散速度による差と考えた方がよいようである。

実際上は、生物の反応量ははるかに大きいはずであり、活性炭の種類によってかなりの差が認められている。生物の作用が大きいことは、活性炭層が嫌気性になりやすいことでもわかり十分な逆流洗滌を行って生物膜をできるだけ除いた場合でも溶存酸素の消費量は大きい。嫌気性の状態は回復することはない。活性炭自身も酸素と反応するが、長期にわたる通水でも反応が継続するとは思えない。

説明として、生物量がきわめて大きいと考えることもできる。しかし、下水処理水の場合のように、空塔接触時間30分において、除去率60～70%で継続した水質となる条件は、生物反応量が、千倍以上でなければならない。従って、活性炭粒子外にある生物の量と液相中の基質を主として反応の対象とするモデルでは不十分と考えられる。

3. 活性炭粒子内の反応が存在するとする仮説

3-1. 触媒作用

粒子外に存在する生物による除去のみでは生物再生現象を説明できないのであれば、粒子内部で何らかの反応が起っていると考えるべきではない。活性炭は触媒として多くの方面に使われている。液相では、残留塩素の除去や六価クロムの除去は代表的な例である。一部の有機物において、代謝の容易な物質へ変換されている可能性はあり得るだろう。

3-2. 酵素の固定

酵素は一般に分子量が大きいため、粒内拡散速度は小さいと考えられるが、吸着は行なわれるはずである。液相中の体外酵素が活性炭に吸着されて一種の固定化酵素となり、液相より活性炭内へ拡散移動してくる有機物および吸着された有機物を代謝可能な物質へ分解する。この際、活性炭内の酵素濃度および基質は、液相よりも高濃度であり、反応量は単なる液相と生物間の反応よりもはるかに大きいことは十分に考えられる。反応生成物は移動して生物によって代謝されることになる。

体外酵素のみならず、細胞の破壊により液相中に出た細胞内物質も活性炭中に濃縮されるであろうから、活性炭そのものが、疑似生物として働く可能性も十分にある。

3-3. 活性炭粒子内の生物による反応

活性炭は多孔質であり、粒子の内部まで微生物が侵入している可能性がある。活性炭中に水が浸入し得る細孔容積は、硬質粒状炭において、 $0.6 \sim 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

水銀圧入法によるマクロ孔の分布は活性炭の銘柄によって大幅に異なっている。孔径 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔の容積は、 $0.2 \sim 0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度である。細菌が浸入し得る容積は、活性炭層単位体積当たり、10～20%存在することになる。この値は生物量としては十分な量であろう。

しかし、単に十分な量の生物量が存在するだけでは、活性炭銘柄によって除去量が異なることの説明にはならない。活性炭粒子内に取り込まれた基質濃度が高ければ反応量が大きくなるであろう。現に多孔質の材料、未賦活の造粒炭あるいはDの小さい活性炭は除去率が小さいし、Dの大きな活性炭は明らかに長期にわたる高除去率が持続している。さらに、吸着座の孔径の分布の幅が小さいヤシガラ炭と、分布幅の大きな炭種では、後者の方が秀れていることから、吸着できる物質の幅が大きいためのみならず、酵素の固定化および濃度の効果の存在も可能性として考えられる。

活性炭における生物作用は、粒子内部に浸入している生物によって主として行なわれているとする仮定においては、嫌気性となった活性炭層は負荷を下げない限りいくら洗滌して生物膜を除いても好気性とならないことが説明できる。嫌気性となった場合、処理水質が悪化するが、吸着困難な有機酸やアルコール類の分解生成物が脱離するためとすることができる。

活性炭内部の生物反応は固相内反応に近いものだろう。その反応は、液相からの基質の移動速度あるいは固相基質濃度が律速するものと考えられる。活性炭内の細孔は生物層で満たされているだろうから、基質の拡散速度は液相により満たされている場合よりも小さいであろう。下水処理水の場合、層高当りの除去量は一定しているような傾向がしばしば見出される。このことから活性炭内の反応量に限界があり、液相濃度に無関係な0次反応となっている可能性もある。低負荷の場合はある程度液相濃度に支配されている。

4. その他の生物による影響

活性炭粒子表面に生成している生物膜は、粒径を大きくしている。このため、初期の層高より層の洗滌後の層高は大きくなる。通水抵抗も変化するが、一番影響が大きいのは、流動層とした場合の膨張率が変わることである。吸着物により活性炭粒子の単位重量は一般に大きくなるものと考えられるが、実際には生物膜により粒子径は大きくなって軽くなってしまう。このため、新炭による流動条件の設定を行なうとより大きく膨張し、活性炭の流失をまねく。

5. まとめ

活性炭粒子外に存在する生物によって、活性炭処理の長い需命および生物再生現象を説明するため、二種のモデルを提案した。これらのモデルでは全く説明ができないことが判明した。

活性炭粒子内の生物量の存在を仮定し、吸着によって高濃度となっている基質との反応を仮定することによって高い生物反応量の説明ができることを示した。大きな活性炭内基質濃度つまり分配率の高い活性炭ほど高い処理能力が持続できることが説明できそうである。この反応量は何らかの律速条件があると考えられる。また、この仮説は、高度処理に適した活性炭銘柄の選定法に一つの方向を与えることができるかも知れないと考えている。

多成分系の吸着および生物反応に対し、単純なモデルによってシュミレーションを行なうことは問題が多い。しかし、精密なモデルでも説明ができないほど実際の現象との差が大きいと考えられるのでこの程度のモデルでも十分であると思う。

1) R. Maqsood, A. Benedek, JWPCF, Oct. 1977

2) 廃水高度処理技術, 日本工業用水協会, 1975