

(9) 高度浄水処理における活性炭のDBS吸着性能の変化

Changes of Adsorption Ability of Activated Carbon for
Dodecylbenzenesulfonic Acid in Advanced Water Treatment

亀屋隆志*, 桃井清至*, 浦野紘平**, 波田達也**, 大垣眞一郎***

Takashi KAMEYA, Kiyoshi MOMONOI, Kohei URANO
Tatsuya HADA and Shinichiro OHGAKI

ABSTRACT; River water which was pretreated by coagulation sedimentation was supplied to the apparatus that were packed with three kinds of granular activated carbons (GACs), and changes of adsorption abilities of the GAC for dodecylbenzenesulfonic acid (DBS) were investigated. Cumulative TOC removals by adsorption effect were asymptotic to a constant value. Adsorption isotherms of DBS for the virgin and the used GACs were approximated by Freundlich equations. Adsorption ability of F400 for DBS decreased much in the beginning, because pore volume of F400 decreased in the same period. It was clarified that the Freundlich equation constants of k and n decreased in proportion to the pore volume decreases.

KEYWORDS; Activated carbon, advanced water treatment, adsorption, dodecylbenzenesulfonic acid

1. はじめに

粒状活性炭(GAC)を用いた浄水処理は、異臭味物質や界面活性剤をはじめとする合成化学物質および塩素処理にともなう有機ハロゲン化合物類(TOX)の生成原因となるフミン質などの水道原水中の主たる有機物成分を除去するための最も有効な高度浄水処理方法として近年多くの研究が行われている^{1)~3)}。特に、GAC表面に形成する生物膜による分解効果(生物膜効果)と、GACに一度吸着した有機物が分解除去される生物再生によって吸着効果が長期間持続する、いわゆる生物活性炭(BAC)の機能が注目されている^{4)~13)}。BAC装置の設計や運転管理の最適化を行うには、これらの有機物除去効果が長期的にどう変化するかを明らかにする必要がある。特に、GACの寿命に関わる吸着性能の低下の原因を明らかにし、その変化を的確に把握することや、フミン質などが吸着して活性炭の吸着性能が低下するにつれ、原水中に含まれる微量の有害有機物の吸着性能がどのように変化するかについても明らかにする必要がある。しかし、河川水などの実際の水道原水をBACで長期間処理した場合の有機物吸着性能の変化や活性炭細孔容積の減少などの関係についてはほとんど報告がない。そこで、本研究では、凝集沈殿した実河川水を長期間連続通水したベンチスケール装置あるいはミニカラム装置内の2種類3銘柄の石炭原料のGACの吸着性能の変化について、微量有害有機物の代表として水処理用活性炭の吸着性能試験でしばしば使われる陰イオン界面活性剤のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)を用いて調べ、積算TOC除去量や細孔容積減少量の変化との関係を解析した。

2. 実験

2.1 試料

(1) 粒状活性炭

本研究では、2種類3銘柄の石炭原料のGAC、F400、TL830およびS81を使用した。F400とTL830は、米国Calgon社製の石炭原料の破砕形GACであり、市販粒径が異なる以外は基本的に同じ種類のGACである。S81は、三菱化学社製の石炭原料の破砕形GACで、基本的な物性はF400やTL830と類似している。それぞれの新炭について有機物の吸着に大きく関与する直径20nm以下の細孔容積は、F400およびTL830で0.59mL/g-AC、S81で0.61mL/g-ACとほぼ等しい。

* 長岡技術科学大学環境建設系 (Dept. of Civil & Environ. Eng., Nagaoka University of Technology)

** 横浜国立大学工学部物質工学科 (Dept. of Safety & Environ. Eng, Yokohama National University)

*** 東京大学工学部都市工学科 (Dept. of Urban Eng., The University of Tokyo)

ベンチスケール装置では、TL830とS81を市販粒径0.84~2.00mm(平均1.41mm)のまま用いた。ミニカラム装置では、F400とS81をそれぞれ0.50~0.71mm(平均0.61mm)と1.19~1.41mm(平均1.30mm)にふるったものを使用した。GACは、微粉炭を水洗した後、水中で減圧脱気によって細孔内の空気を追い出してから使用した。

(2) カラム通水実験試料水

カラム通水実験の試料水は、相模川下流の神奈川県寒川浄水場の沈砂池を通した原水を凝集沈殿処理して用いた。すなわち、ベンチスケール実験では、原水に水道用ポリ塩化アルミニウムを高濁度時を除いて約2.0mg- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ となるよう添加し、急速攪拌7min、緩速攪拌7min、沈殿槽滞留時間120minで凝集沈殿処理を行った水を試料水とした。また、ミニカラム実験では、原水を浄水場から概ね2週間ごとに実験室に持ち帰り、ポリ塩化アルミニウムを Al_2O_3 換算で2.0mg/L程度添加して攪拌した後、4時間以上静置して凝集沈殿を行い、砂ろ過の代わりに東洋ADVANTEC社製のNo.1とNo.5Cのろ紙を重ねて吸ろ過した水を試料水とした。このとき、試料水は4℃の冷蔵庫で有機物が生分解しないように保管したが、採水日の天候や季節の変化などにより水質変動があり、全実験期間中の試料水のTOC濃度は、ベンチスケール実験で0.55~2.9mg-C/L(平均約1.2mg-C/L)、ミニカラム実験で0.54~2.2mg-C/L(平均約1.1mg-C/L)であった。

2.2 装置および方法

(1) 通水カラムおよび通水条件

通水実験に用いたベンチスケール装置とミニカラム装置をFig.1(a)(b)に示す。ベンチスケール装置は、内径5.1cm、長さ200cmの塩化ビニル樹脂製であり、この中にGACを高さ90cm充填し、試料水を平均空筒線速度210m/d、空筒接触時間6minで通水した。充填層の逆洗は、BAC処理水を用いた水洗浄と空気洗浄の併用で1日1回の頻度で行った。一方、ミニカラム装置は、内径12mmのアクリル樹脂製で、活性炭あるいは砂を8cm充填した。また、これらの前段に気泡や懸濁物質の流入を阻止するためのガラスウールを充填したプレカラムを接続して15℃の水槽に設置し、試料水を平均空筒線速度92m/d(=6.4cm/min)、空筒接触時間1.25minで通水した。このとき、プレカラムでのTOC除去量はわずかであったため、プレカラム出口での濃度を活性炭カラムへの入口濃度みなして、除去率その他の算出を行った。

(2) DBS吸着等温線の測定方法

DBSの吸着等温線は、日本水道協会規格JWWA K113 水道用粉末活性炭試験方法のABS価の試験方法に準じて測定した。300mL共栓付き三角フラスコに粉末活性炭を10~50mg採り、DBS溶液100mLを加え、密閉した後、20℃の恒温振とう器で24時間等温吸着させた。この際、活性炭への吸着量が5~200mg/g-AC程度となるようにDBS溶液の初濃度 C_0 を5~80mg/Lとした。その後、孔径0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、粉末活性炭を除去したろ液のDBS濃度を測定した。DBS濃度は、10mmまたは50mmの石英セルを用いて波長220nmでの吸光度(A_{220})を測定し、検量線と比較して求めた。なお、純水を用いたブランク試験も同様に行って補正した。

(3) 細孔容積の測定方法

使用前と使用途中の活性炭の細孔容積分布はPorous Material Inc.社製BET Sorptometerを用いて窒素吸着法で測定した。この装置は、一定容積のチャンバー内に活性炭と窒素を入れ、窒素の沸点96.1Kにおける吸着

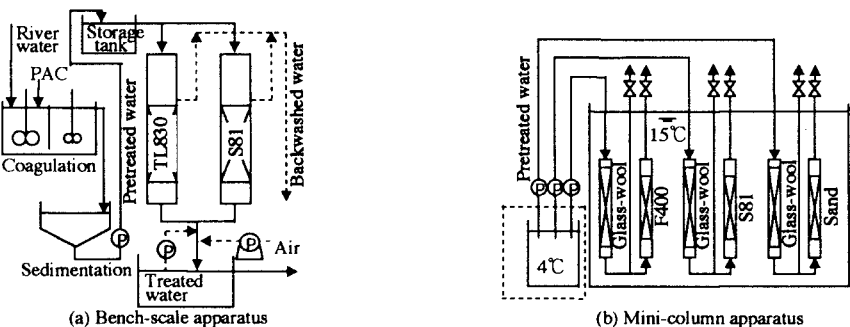


Fig.1 Experimental apparatus

または脱離での圧力と吸着量の変化が測定でき、毛管凝縮理論に基づく修正Kelvin式を用いたCranston-Inkeyの方法(C.I.法)で細孔容積分布が計算される。なお、測定に供する活性炭は、あらかじめ110℃の乾燥器中で3時間以上十分に乾燥させ、さらに装置内で110℃の加熱真空脱気による前処理を行ったが、同一の活性炭を繰り返し測定した結果から、これらの乾燥方法による細孔の変化はほとんどないことを確認した。また、一般的に活性炭の細孔容積と表示される値は、どの程度までの大きさの細孔の容積かによって値が異なるので、本研究では吸着に大きく関与する直径20nm以下の細孔容積とし、その変化を解析することにした。

3. 結果と考察

3.1 連続通水実験でのTOC除去量の変化

凝集沈殿後河川水をベンチスケール装置で処理したときの積算TOC除去量を(1)式で求め、その経日変化をFig.2に示す。

$$\text{積算TOC除去量} = \sum \frac{(C_e - C_o) \cdot F \cdot \Delta t_i}{W} \quad (1)$$

(mg-C/g-AC) Δ t_i W

ただし、 C_e と C_o はカラムの出口と入口のTOC濃度(mg-C/L)、 F は流量(L/d)、 Δt_i は測定間隔(d)、 W は活性炭充填量(g-AC)である。積算TOC除去量は、通水初期の約1年は3~4mg-C/g-AC・d程度の速度で増加したが、その後、増加速度が低下した。なお、TL830とS81の活性炭による大きな違いはみられなかった。

このとき、流入水中の有機物のほとんどが孔径0.45 μmのメンブレンフィルターを通過する溶解性物質であり、また、逆洗淨排水中の有機物量がTOCの流入量に比べてわずかであったことから、BACにおいて水中のTOC成分は吸着効果と生物膜効果によって除去されたと考えられる。ここで、活性炭表面に付着する生物膜の濃度がろ過砂に付着する生物膜の濃度とほぼ等しい⁴⁾⁵⁾⁷⁾ことが報告され、また別報において本実験と同じ河川水凝集沈殿処理水を長期間連続通水した後のBACと砂での生物膜効果はほぼ等しいことが明らかになっている¹³⁾ので、活性炭と砂とのTOC除去量の差を活性炭の吸着効果によるTOC除去量とみることができる。そこで、F400および砂を充填したミニカラム装置に凝集沈殿後の河川水を通水したときの各除去効果による積算TOC除去量の経日変化をFig.3に示す。活性炭の全効果による積算TOC除去量は、ベンチスケール装置の場合とほぼ同じ速度で増加した。一方、砂の生物膜効果による積算TOC除去量は、通水開始からほぼ直線的に増加した。この両者の差から求めた活性炭の吸着効果による積算TOC除去量¹³⁾は、通水が進むにつれて次第に頭打ちになり、接触時間1.25minの本実験カラムの活性炭では約1年で吸着効果がほとんど失われたことがわかった。

3.2 長期間使用後の活性炭のDBS吸着等温線

使用後の活性炭を装置内から取り出してDBS吸着等温線を測定した。このとき、使用炭にあらかじめ吸着している有機物の脱離量は測定液中のDBS濃度に比べてかなり小さく、無視することができた。ベンチスケール装置で凝集沈殿後の河川水を1260日間通水して約300mg-C/g-ACの有機物を除去したTL830およびS81に対するDBS吸着等温線を新炭との比較でFig.4に示す。

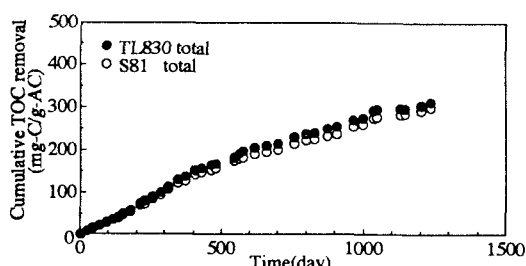


Fig.2 Changes of cumulative TOC removal in bench-scale apparatus for advanced water treatment ($\theta=6$ min)

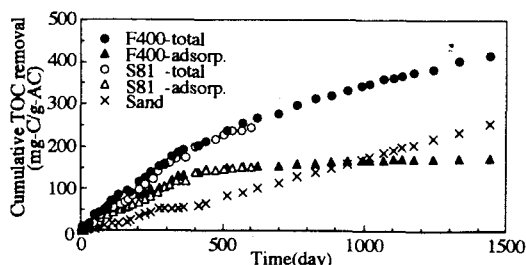


Fig.3 Changes of cumulative TOC removal in mini-column apparatus for advanced water treatment ($\theta=1.25$ min)

TL830とS81の新炭および1260日使用炭のいずれに対しても吸着等温線は両対数で直線関係となり、Freundlich式で整理することができた。1260日使用炭は新炭に比べてDBS吸着性能が大きく低下し、Freundlich式のk値やn値が大幅に低下することがわかった。例えば、DBS濃度が1mg/Lの場合、S81の新炭では約107mg/g-AC吸着できるのに対し、1260日間使用炭では約29mg/g-ACしか吸着できず、DBS吸着性能が約73%も低下したことになる。同じく、TL830の新炭では約115mg/g-AC吸着できるのに対し、1260日使用炭では約20mg/g-ACしか吸着できず、DBS吸着性能が約83%も低下したことになる。

ここで、Freundlich式のk値は、液濃度が1（単位濃度）のときの吸着量に相当するので、吸着量と液濃度の単位によって変化する値であることから、その絶対値には意味がないが、同じ単位で表した場合には、異なる吸着剤や吸着質についての単位濃度付近での吸着場の多少を比較することができる。したがって、本研究におけるk値は、液濃度1mg/Lのときの吸着量、すなわち吸着場の多少を表している。また、k値の単位にn値が含まれることから、k値とn値は独立因子ではなく、一般にn値が小さくなればk値も小さくなる関係にある。Uranoら¹⁴⁾は、Freundlich式のn値は、吸着剤（活性炭）の吸着ポテンシャル分布に関係し、n値が大きいくほど吸着ポテンシャルの高い吸着場の割合が高いことを表し、また、一般に吸着質の分子径に近い大きさの細孔ほど吸着ポテンシャルは高くなると報告している。これより、ベンチスケール実験において凝集沈殿後の河川水を1260日以上に及ぶ長期間通水した後のTL830やS81では、吸着ポテンシャルが高い小さめの細孔の大部分がフミン質などの河川水中の主たる有機物で埋められたため、Fig.4に示したようにDBSのような吸着性が比較的高い有機物に対しても吸着性能が著しく低下したものと考えられた。

3.3 吸着効果による積算TOC除去量との関係

フミン質などの吸着によるDBS吸着性能の変化を詳しくみるため、Fig.3の結果で吸着効果がある程度残存していると考えられる時期に凝集沈殿後の河川水を通水したミニカラム装置から取り出したF400およびS81についてDBS吸着等温線を測定した結果をFig.5およびFig.6に示す。

また、このときのFreundlich式のk値およびn値の経日変化をFig.7に示す。S81ではk値やn値が通水開始当初から通水日数にほぼ比例して緩やかに低下したのに対し、F400ではk値やn値がわずか10日程度の短期間に大きく低下し、その後は通水日数にほぼ比例して緩やかに低下したことがわかった。また、吸着効果による積算TOC除去量とk値およびn値との関係をFig.8に示す。Fig.7と同様に、F400ではTOC除去量が少ない吸着初期にk値およびn値が大きく低下することがわかった。

3.4 細孔容積減少量との関係

凝集沈殿後の河川水を通水したミニカラム装置内のF400およびS81について直径20nm以下の細孔容積の減少量の経日変化をFig.9に示す。F400では、吸着による積算TOC除去量がごく少ない約10日間というかなり短い期間に20nm以下の細孔容積が約0.05mL/g-ACも減少した。これに対し、S81では、100日間使用しても

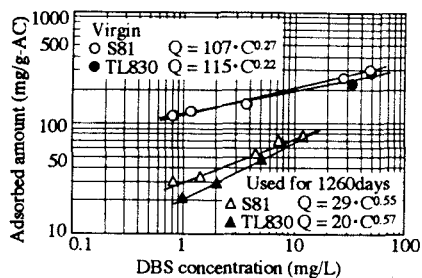


Fig.4 Adsorption isotherm of DBS on TL830 and S81 used in bench-scale apparatus (15°C)

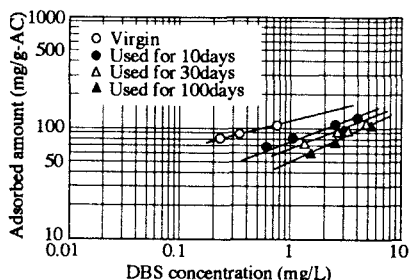


Fig.5 Adsorption isotherm of DBS on F400 used in mini-column apparatus (15°C)

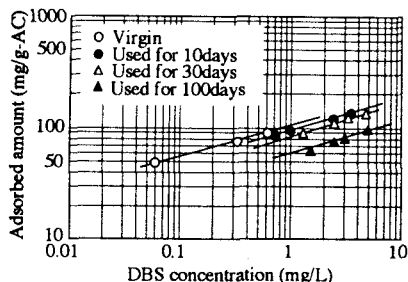


Fig.6 Adsorption isotherm of DBS on S81 used in mini-column apparatus (15°C)

20nm以下の細孔容積が約0.04mL/g-ACしか減少しなかった。また、ごく初期の期間を除くと、F400とS81ともに細孔容積が通水日数にほぼ比例してほぼ同じ速度で減少しており、このためF400とS81のTOC除去性能が長期間ほぼ等しかったと考えられた。この、F400の細孔容積が吸着初期に大きく減少した理由は、少量の蓄積物によって細孔の入口の一部が閉塞されてしまうためと考えられる¹¹⁾。したがって、細孔閉塞を引き起こすような分子量の大きめのフミン質などの処理を目的とする場合には、このような活性炭の細孔構造変化と吸着性能低下との関係を十分把握しておくことが必要であると考えられた。

また、凝集沈殿後の河川水を通水した活性炭に対する細孔容積減少量とDBS吸着等温線のk値やn値との関係をFig.10に示す。この結果、k値やn値は、直径20nm以下の微小細孔の容積減少量 ΔV (mL/g-AC)にほぼ比例して減少することがわかった。これを式表示すると、F400とS81についてそれぞれ以下ようになる。

$$k = 110 - 800 \Delta V ; n = 4.5 - 28 \Delta V : F400$$

$$k = 105 - 800 \Delta V ; n = 3.7 - 22 \Delta V : S81$$

これらより、フミン質などの有機物が活性炭に吸着することによって細孔が埋められDBSが吸着するための空間が失われることによってDBSの吸着性が大きく低下することが実験的に確かめられた。すなわち、活性炭の20nm以下の微小細孔の容積がフミン質などの水道原水中の主たる有機物の吸着によって減少すると、DBSをはじめとした微量有害有機物の吸着容量が低下して除去性能が大きく低下することがわかった。また、この細孔容積減少の機構は活性炭によっても異なり、吸着性能の低下に違いを生じさせる一因となることが明らかになった。したがって、長期間使用する生物活性炭での微量有害有機物の吸着性能を、未使用の新炭に対するフミン質などの混在する単純な2成分系混合液の吸着等温線などから評価することはできないと考えられた。

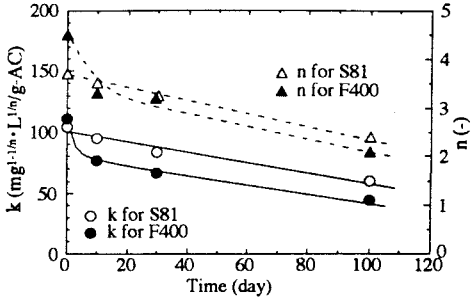


Fig.7 Changes of Freundlich equation constants k and n for F400 and S81 used in mini-column apparatus

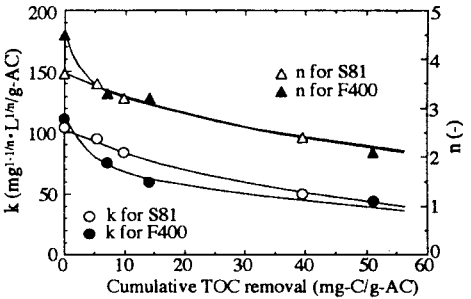


Fig.8 Relations between cumulative TOC removal by adsorption effect and Freundlich equation constants k and n for F400 and S81 used in mini-column apparatus

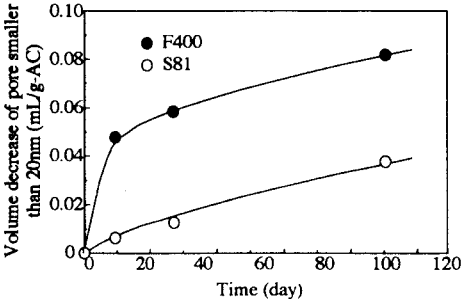


Fig.9 Changes of volume decrease of pore smaller than 20nm in diameter for F400 and S81 used in mini-column apparatus

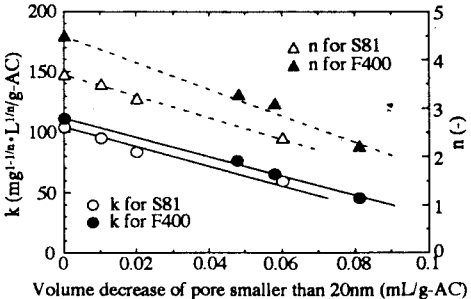


Fig.10 Relation between volume decrease of pore smaller than 20nm in diameter and Freundlich equation constants k and n for F400 and S81 used in mini-column apparatus

4. まとめ

本研究では、凝集沈殿した実河川水を2種類の石炭原料のGACを充填したベンチスケール装置とミニカラム装置で連続処理した場合の活性炭について、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)を用いてその吸着性能の変化を積算TOC除去量や細孔容積減少量の変化との関係から解析し、以下の結論を得た。

- 1) 活性炭カラムに凝集沈殿後の河川水を通水すると、全体での積算TOC除去量は増加し続けるが、吸着効果による積算除去量は次第に頭打ちになり、空筒接触時間1.25minでは約1年で吸着能力がほぼ失われた。
- 2) 使用後の活性炭に対するDBS吸着等温線が、Freundlich式で整理することができ、DBSの吸着性能が通水日数とともに大きく低下することが明らかになった。
- 3) 使用後の活性炭に対するDBS吸着等温線のFreundlich式の k 値や n 値が、直径20nm以下の細孔の容積減少量にほぼ比例して低下することが明らかになった。
- 4) F400では、河川水中の有機物がわずしかし吸着していない通水開始直後の短期間に、細孔容積が大きく減少したため、 k 値や n 値が大きく低下したことがわかった。すなわち、S81との比較から、細孔容積減少の機構は活性炭によっても異なり、吸着性能の低下に違いを生じる一因となることが明らかになった。

以上のように、BAC処理におけるフミン質などの主たる有機物の積算TOC除去量と細孔容積減少量との関係および細孔容積減少量と各種微量有害有機物の吸着性低下との関係を明らかにしておけば、BAC処理による微量有害有機物の除去効果が予測でき、適切な運転管理や再生サイクルの決定ができると考えられる。

参考文献

- 1) 浦野紘平, 渡部茂樹, 岩瀬葉子, 藤江幸一: 有機ハロゲン前駆物質の分子量と粒状活性炭の固定床吸着性能, 水質汚濁研究, Vol.14, pp.451-459, 1991.
- 2) Sorial G.A., Suidan M.T., Vidic R.D. and Brenner R.C.: Effect of GAC characteristics on adsorption of organic pollutants, Water Environ. Research, Vol.65, pp.53-57, 1993.
- 3) 谷口光臣, 藤好紘一郎, 服部和夫, 堀真佐司, 湯浅晶, 中野重和: 大阪府における高度浄水処理用粒状活性炭の仕様に関する調査, 水道協会雑誌, Vol.65, No.11, pp.33-46, 1996.
- 4) Maloney S. W., Bancroft K., Pipes W.O. and Suffet I.H.: Bacterial TOC removal on sand and GAC, Jour. of Environ. Eng., Vol.110, pp.519-533, 1984.
- 5) 黒沢義乗, 真柄泰基, 武藤暢夫: 生物活性炭による有機性汚染物質の除去, 水質汚濁研究, Vol.11, pp.590-598, 1988.
- 6) 浦野紘平, 岩瀬葉子, 藤江幸一: モデル表流水の生物活性炭処理効果, 水環境学会誌, Vol.15, pp.593-599, 1992.
- 7) Nishijima W., Tojo M., Okada M. and Murakami A.: Biodegradation of organic substances by biological activated carbon - Simulation of bacterial activity on GAC, Water Sci. and Technol., Vol.26, pp.2031-2034, 1992.
- 8) Carls M.A., Heffernan K.M., Ziesemer C.C. and Snyder E.G.: Comparison of two GACs for adsorption and biostabilization, Jour. AWWA, Vol.86, No.3, pp.91-102, 1994.
- 9) 西嶋渉, 金于伉, 江藤英司, 岡田光正: 活性炭に対する吸着性及び生分解性に基づく溶存有機物の分画, 水道協会雑誌, Vol.65, No.4, pp.25-30, 1996.
- 10) 王建中, 迫田章義, 鈴木基之: クロマト法による生物活性炭層における有機物の挙動の検討, 化学工学論文集, Vol.22, pp.317-325, 1996.
- 11) Kameya T., Hada T. and Urano K.: Changes of adsorption capacity and pore distribution of biological activated carbon on advanced water treatment, Water Sci. and Technol., Vol.35, No.7, pp.155-162, 1997.
- 12) 亀屋隆志, 浦野紘平, 皆川欽一, 大垣眞一郎: 河川水の生物活性炭処理における凝集沈殿処理の効果と長期間処理性能, 水道協会雑誌, Vol.66, No.8, pp.19-28, 1997.
- 13) 亀屋隆志, 桃井清至, 浦野紘平, 大垣眞一郎: 生物活性炭による河川水からの有機物除去効果の長期変化, 水環境学会誌, Vol.20, No.8, pp.526-531, 1997.
- 14) Urano K., Koichi Y. and Nakazawa Y.: Equilibria for Adsorption of Organic Compounds on Activated Carbons in Aqueous Solutions. 1. Modified Freundlich Isotherm Equation and Adsorption Potentials of Organic Compounds, Jour. Colloid and Interface Science, Vol.81, pp.477-485, 1981; 2. Generalization and a Prediction Method of Adsorption Isotherms, Jour. Colloid and Interface Science, Vol.86, pp.43-50, 1982.