

高度浄水処理の生物活性炭による硝化・吸着特性

(株)明電舎 ○藤生昌男、津倉 洋
島崎弘志、月足圭一

1. はじめに

著者らは、室内で連続通水型高度浄水処理実験装置（ ω ン処理と活性炭処理の組み合わせ処理）を試作し、浄水場の凝集沈澱処理水を想定した人工沈澱水を供試原水として、 ω ン処理および活性炭処理による除去特性について研究¹⁾してきた。本報では、連続通水実験条件下での生物活性炭（BAC）処理での硝化特性と温度依存性および活性炭層内での硝化特性について検討し、また、BACの吸着特性を評価する上で基本となる新炭による吸着特性を市販 γ -PAAを用いて各水質指標による吸着特性の違いを3種類の活性炭に対して比較実験を行い、BACの吸着特性とその効果について検討したので報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 高度浄水処理室内実験装置

本室内実験装置は、3系列の処理過程からなり、 ω ン処理水を通水する固定床の γ -PAA系活性炭処理塔（AC1）、石炭系活性炭処理塔（AC2）と人工沈澱水を直接通水する固定床の石炭系活性炭処理塔（AC3）からなる。現在通水継続日数は700日に達している。人工沈澱水には、塩化アンモニウムをアンモニア窒素（ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ）濃度で0.5mg/l、経過日数400日以後1.0mg/lになるよう添加した。本実験に使用した人工沈澱水は、凝集沈澱処理した腐葉土抽出水を脱塩素水で希釈し濃度調製したものである。また、かび臭物質として2-メルカプトフェノール（2-MIB）を所定量添加した。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度はイオンクロマトグラフィーにより測定し、その他の水質分析は85年版上水試験方法によった。装置仕様と処理条件を表1に示す。

2.2 吸着特性試験方法

γ -PAAを被吸着物質として、 γ -PAA系活性炭と2種類の石炭系活性炭の吸着等温線を求め吸着特性を評価した。 γ -PAA溶液の調製および活性炭粉砕方法と吸着試験方法を以下に示す。[γ -PAA溶液調製方法]：粉末 γ -PAA（東京化成製）1gを1N NaOH 100mlで溶解後、0.45 μ mメンブランフィルによりSSを取り除いたものを原液とした。これを試験時に0.1N H_2SO_4 でpH 7.0 $\pm$ 0.2に調整し、精製水でDOC濃度が50mg/lとなるように希釈し実験に供した。[活性炭粉砕方法]：各活性炭を ω - γ -PAAにより、標準ふるい44 μ mで95%以上通過するまで十分粉砕した。この粉砕活性炭を、150℃で3時間乾燥しデシケーター中で放冷したものを実験時に秤量して使用した。[吸着試験]：粉砕活性炭を0.1~5.0gまで5種類秤量し、これをそれぞれ濃度調製した γ -PAA溶液100mlを入れた200ml容量のバィアル瓶に添加し、窒素ガスで空気を ω - γ -PAA後設定温度20℃の恒温振とう器により24時間吸着平衡に達するまで振とうした。振とう終了後0.45 μ mメンブランフィルにより活性炭を取り除き、ろ液の色度、 COD_{Cr} 、溶解性有機炭素（DOC）、トリハロメタン生成能（THMFP）を分析し、吸着等温線を求め各種活性炭の吸着特性検討した。

3. 実験結果と考察

3.1 生物活性炭の硝化特性

処理塔内の活性炭に硝化菌が固定化され硝化反応が定常に達するのに、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 除去の経日変化と亜硝酸性窒素（ $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ）の発現状態から判断すると、実験

表1 連続通水処理装置の仕様と処理条件

	装置仕様	処理条件
オゾン処理	反応槽容量：50 l 散気管： ω - γ -PAA円筒管 (8 ϕ $\times$ 20Lcm)	ω ン注入率：1~10 mg/l ω ンガス流量：1.5~3 l/分 接触時間：8~10 分
活性炭処理	おみ寸法：3.8 ϕ $\times$ 200Lcm 活性炭充填高：100cm 処理方式：固定床 活性炭種類： γ -PAA系粒状破砕炭 (平均粒径 0.9~1.1mm) 石炭系粒状破砕炭 (平均粒径 1.5~1.7mm)	SV：1.2~4.2 l/hr AC1系： ω ン γ -PAA系（ γ -PAA系） AC2系： ω ン γ -PAA系（石炭系） AC3系：活性炭単独（石炭系） 洗浄方法 洗浄時期は損失水頭より判断 空気洗浄5分 逆洗洗浄10分

開始後AC1, AC2, AC3でそれぞれ、約80日、約90日、約70日を要した。これ以降を硝化特性の検討対象とし、生物活性炭処理における硝化特性について検討した。

硝化速度の反応特性および温度依存性を検討するにあたり、生物活性炭における硝化反応場が充填活性炭全体にわたるものとして NH_4^+-N に関する物質収支式を次式で表した。

$$V \cdot (dC_e/dt) = Q(C_i - C_e) - R_N \cdot V \cdots (1)$$

ここで、 V : 活性炭充填容積 (ℓ)、 C_i, C_e : 各々生物活性炭流入、流出 NH_4^+-N 濃度 (mg/ℓ)、 Q : 処理流量 (ℓ/min)、 R_N : 生物活性炭層全体に対する硝化速度 ($\text{mg}/\ell \cdot \text{min}$)

活性炭処理で NH_4^+-N 除去率がほぼ80~90%で安定した処理が行われていたことより、定常状態を仮定すると、式(1)は次式のように変形できる。 $C_i/C_e = 1 + R_N \cdot \theta / C_e \cdots (2)$ ここで、 θ : ($=V/Q$) 接触時間 (min)

処理水温 t ($^{\circ}\text{C}$) の温度範囲を 20°C を中心に3分割し、これをパラメータとして式(2)に基づきAC2の処理結果について (C_i/C_e) と ($1/C_e$) との関係を表したものが図1である。平均水温 t_1, t_2, t_3 ($t_1 < t_2 < t_3$) に対する直線近似式を求めると、その直線の傾き ($R_N \cdot \theta$) は処理水温の上昇にともない傾きが大きくなる傾向にあり、一般的な反応速度と反応温度との関係と一致する。本実験では、図1に示すように硝化特性が式(2)で表現できることから硝化速度を0次反応で近似できると考えられる。そこで、硝化速度 R_N の値は、式(2)を変形して、 $(C_i - C_e) = \Delta C$ とおけば式(3)から求めることができる。 $\Delta C = R_N \cdot \theta \cdots (3)$

式(3)より ΔC と θ との関係を図2に表し、その近似式の傾きからAC2の R_N を求めた。式(3)から求めた R_N の値は、AC1では $t_1=16.5, t_2=20.2, t_3=23.3$ の各温度 ($^{\circ}\text{C}$) でそれぞれ、 $8.34 \times 10^{-3}, 1.10 \times 10^{-2}, 2.23 \times 10^{-2}$ ($\text{mg}/\ell \cdot \text{min}$)、AC3では $t=19.7$ で 2.84×10^{-2} ($\text{mg}/\ell \cdot \text{min}$) の結果が得られた。硝化速度と処理水温との関係を、水温 20°C 基準の硝化速度により $R_{N(t)} = R_{N(20)} \cdot \Theta^{(t-20)}$ 式で表すために、 ΔC と θ との関係をプロットした図3の直線の傾きから温度係数 Θ をもとめると、AC1, AC2はそれぞれ1.16、1.17となりほぼ等しい値となる。また、AC3も同程度の値になるものと推測できる。すなわち、AC1からAC3につれて同一温度での R_N が増加しているのは、硝化菌の硝化反応速度 r_N を一定と考えると硝化菌量 X_N はAC3が一番大きいと考えられる。また、AC1, AC2, AC3の水温の影響は同程度であると考えられる。

活性炭層内流下方向における NH_4^+-N の変化を、処理塔の流入・流出部および流下方向20, 60cmの4箇所から試料を採取し測定したところ、活性炭上端~流下方向20cm (活性炭充填部分の20%) までの硝化速度が大きく、これよりも下方部分での除去速度に比較し20倍程度の差があった。この結果から、活性炭層の全体に硝化菌が分布しているが、特に層上部に多く存在しているものと考えられる。

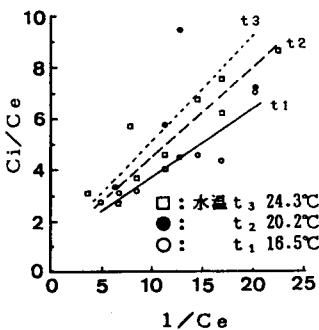


図1 C_i/C_e と $1/C_e$ との関係 (AC2)

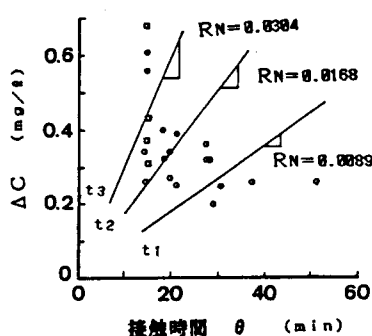


図2 ΔC と接触時間 θ との関係 (AC2)

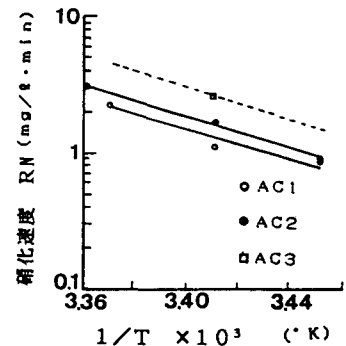


図3 硝化速度と水温との関係

3.2 生物活性炭の吸着特性

生物活性炭(BAC)処理において、THMPF等被吸着物質の破過寿命がBAC効果により長くなることが知られている。この現象は、活性炭表面でトリハメチン前駆物質が微生物代謝と活性炭吸着の両作用により除去されているためと考えられる。活性炭がBAC化したときの性能評価に対する基礎検討として、BAC化していない新炭

についてフミン酸の吸着等温試験を行った。石炭系活性炭Aとヤシ殻系活性炭Cについて、DOC、COD_{Cr}、色度、THMPFの4指標で吸着等温線を求めたのが図4である。本図からわかるように、4指標すべてにおいて石炭系がヤシ殻系を上回る特性を示した。色度以外の3指標は1/nが2前後の傾きを示すが、色度は1/nが1以下となり低濃度から高濃度領域まで効果的な吸着除去が可能となることがわかる。DOC、COD_{Cr}、THMPFの3指標は高濃度領域では高い吸着能力を示すが低濃度領域では吸着容量が大きく減少する傾向を示す。

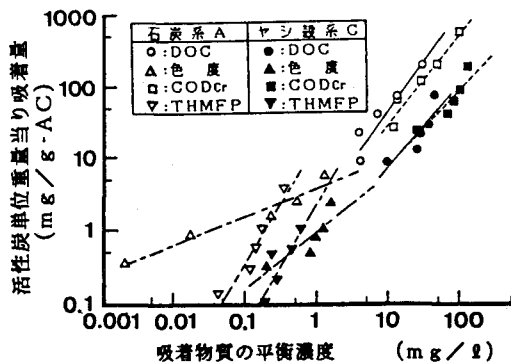


図4 各指標の吸着等温線

4指標の吸着等温線をフントリヒ式 ($Q = kC^{1/n}$; Q : 吸着量、 C : 平衡濃度) で近似して、係数 k 、 $1/n$ と、所定の吸着物質濃度を90%除去するのに必要な活性炭量を表す吸着価を活性炭種類ごとにそれぞれの指標について求めたのが表2である。色度は活性炭3種類とも $1/n < 1$ となり、特に石炭系活性炭(A, B)では $1/n < 0.5$ となりヤシ殻系よりも高い吸着特性を示している。COD_{Cr}とDOCの吸着特性は、石炭系(A, B)ではDOCの方がCOD_{Cr}よりも吸着されやすく、ヤシ殻系(C)では両指標は同程度の吸着能力を示す。また、4指標の吸着能力の違いを吸着価から推定すると、色度が一番吸着されやすく、DOC、COD_{Cr}と続き、THMPFが一番吸着されにくい結果となった。

THMPFの吸着除去特性は、石炭系の活性炭Aの吸着価を1とすると活性炭BはAの6.6倍、活性炭CはAの10.7倍の活性炭量が必要であり、色度等の3指標よりも吸着速度の遅いTHMPFが律速因子となることがわかった。そこで、2年間運転中の高度浄水処理実験装置を用いて行ったTHMPF除去実験の結果を図5に示す。フミンによる前処理を行ったAC1(ヤシ殻系C)、AC2(石炭系B)と前処理なしのAC3(石炭系B)の各THMPF積算吸着量を比較してみると、人工沈澱水についても石炭系の方がヤシ殻系よりも高い吸着能力を示した。なお、通水倍率50000における流入濃度に対する流出濃度比は、AC1~3で約0.7以下であり破過に達していない状態であった。以上の結果から、THMPFの活性炭飽和吸着量は1mg/g ACよりは小さいと考えられ、相当量が生物活性炭による効果であると推定できる。

4. おわりに

本報では、生物活性炭処理の定常硝化過程特性および有機物の活性炭吸着特性について検討し、以下の結果が得られた。1) 本実験による硝化過程は0次反応で近似でき、 R_n は石炭系がヤシ殻系よりも大きく、その温度係数はAC1, 2とも約1.16の値であった。2) 3種類の活性炭に対して、DOC、COD_{Cr}、THMPF、色度の吸着等温線を求め、THMPFが他の3指標よりも吸着されにくいことを吸着価を用いて説明し、生物活性炭によるTHMPF除去効果が大きいことを示した。

<参考文献>1) 月足, 島崎, 津倉, 藤生; 「人工沈澱水のフミン・活性炭処理実験(II)」

第42回全国水道研究発表会講演集, p160-162(1991)

表2 活性炭種類の吸着特性係数

活性炭種類	吸着物質	k	1/n	吸着価
石炭系A	DOC	2.97	1.220	3.5
	COD _{Cr}	1.53	1.278	7.1
	THMPF	18.25	1.840	18.5
	色度	3.88	0.388	2.3
石炭系B	DOC	2.13	1.340	5.4
	COD _{Cr}	1.84	1.249	5.8
	THMPF	62.70	2.253	109.7
	色度	3.81	0.318	2.9
ヤシ殻系C	DOC	0.48	1.194	21.3
	COD _{Cr}	0.63	1.085	15.1
	THMPF	2.44	1.730	178.5
	色度	0.98	0.838	9.2

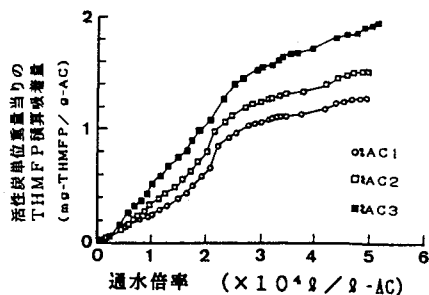


図5 THMPF積算吸着量と通水倍率との関係