

水処理用活性炭循環式吸着再生装置

Recycling Adsorption Plant of Activated Carbon for Advanced Wastewater Treatment

活性炭吸着水処理装置は廃水中の溶存有機物の高度処理には不可欠であり、近時その需要も増大している。しかし、従来方式では、使用済み活性炭の再生、繰返し使用の結果ランニングコストは非常に高いものとなっていた。そこで我々はこのランニングコストの大幅低減を目的とし、活性炭吸着装置と再生装置とを併設して活性炭を連続循環使用する方式をとりあげ開発に着手した。この方式で、日立プラント建設株式会社は連続式多段流動層吸着塔、及び低温加熱酸化再生法による内熱式流動再生炉の開発に成功し、かつこれらを製品化した。この結果ランニングコストは、処理水量 $300\text{m}^3/\text{h}$ 以上の場合、活性炭再生費を含め従来方式に対して約30%前後にすることが可能となった。

小池彬之* Koike Yoshiyuki

須磨昭吾* Suma Shôgo

1 緒 言

近年、水資源の不足が一段と深刻化するとともに、総量規制など産業廃水の環境汚染に対する規制がしだいに厳しさを増している。廃水処理では廃水中の溶存有機物を除去する場合が最も多いが、従来から用いられている生物処理法は一般にはCOD-Mnがおよそ20ppm以下の低濃度廃水には不適である。したがって、廃水中の溶存有機物の濃度が上述以下の場合の高度処理には、対象有機物の範囲が広く、また微量でも処理可能な活性炭吸着法が現状では他の処理法に比べて最も優れているとされている。

従来、水処理用活性炭吸着装置としては、固定層式吸着塔が多く用いられていた。また、活性炭は高価でありこれを使い捨てにすることが経済的観点から許されないため、通例、使用済み活性炭の再生を活性炭メーカーへ委託し、繰返し使用していた。しかし、この委託再生費用が新品価格の7割程度となるため、水処理ランニングコストを非常に高くしているのが実情であった。

そこで我々は、このランニングコストの大幅低減を目的とし、吸着装置と再生装置とを併設し使用済み活性炭をプラントサイトで連続再生して循環使用する方式の活性炭水処理装置をとりあげ開発に着手した。まず吸着塔としてイニシャルコストの低減及び設置面積の縮小を指向し、活性炭の供給及び排出を連続して行なう連続式多段流動層吸着塔を開発した。更に、再生炉として再生炭の均質化並びに燃料費及びイニシャルコストの低減を指向し、低温加熱酸化再生という新方式で活性炭の連続再生を行なう内熱式流動再生炉を開発した。これらによって活性炭を循環使用する水処理システムが完成された。以下、このシステム、吸着塔、再生炉、処理水コストなどについて概要を述べる。

2 システム

2.1 フローダイアグラム

この活性炭水処理装置は、図1の標準フローダイアグラムに示すように、主として吸着塔、再生炉及びこれらを結ぶ活性炭移送装置によって構成される。

原水(二次処理水)は、連続式多段流動層吸着塔の底部へ

連続供給され、順次各棚段を通過して上昇し、各棚段上で活性炭の流動層を形成すると同時に、その活性炭により溶存有機物が吸着処理され、頂部から処理水として連続流出する。一方、活性炭は塔最上段へ連続定量供給され、順次各棚段の溢流管を通過して下段へ移動し、最下段の排出管から使用済み活性炭(吸着炭)として連続排出される。排出吸着炭は、処理水を駆動水とする水-水エゼクタによって再生装置へ移送される。

この吸着炭は遠心脱水機により脱水後再生炉へ連続定量供給され、内熱式流動再生炉内で加熱ガスと直接流動接触し、乾燥、再生の連続過程を経て溢流管から再生炭として連続排出される。再生炭は損失分を補充し、吸着炭の場合と同様、水-水エゼクタによって吸着塔へ返送される。再生炉から出た排ガスは脱臭、除塵など無害化処理し、大気中へ放出される。

2.2 適用活性炭

流動層式吸着装置に適用される活性炭に要求される特性としては、吸着性能が良いことは当然であるが、特に、繰返し使用に十分耐えるために耐摩耗性及び機械的強度に優れていること、形状が球形に近いこと、粒径が比較的小さく、かつ流動中分級を生じさせないため粒径分布が広くないことなどが望ましい。これらの観点から、今回は石油系球状活性炭に属するクレハビーズ活性炭(BAC-MP)を用いた。この活性炭のメーカー規格を表1に示す。なお、この活性炭の水中振盪試験法による摩耗量は0.5%以下である。

3 連続式多段流動層吸着塔

3.1 多段流動層吸着塔の利点

一般に多段流動層吸着塔には他方式に比べ次のような利点がある。

(1) 吸着速度が比較的大きい。

流動吸着であるために吸着の律速因子である活性炭粒子外部表面の液境膜抵抗が小さいことから吸着速度が大きくなる。

(2) 塔内の活性炭の滞留量が少ない。

吸着速度が大きいため活性炭と水との接触時間、すなわち活性炭の塔内滞留時間を短くできる。したがって、塔内の活

* 日立プラント建設株式会社

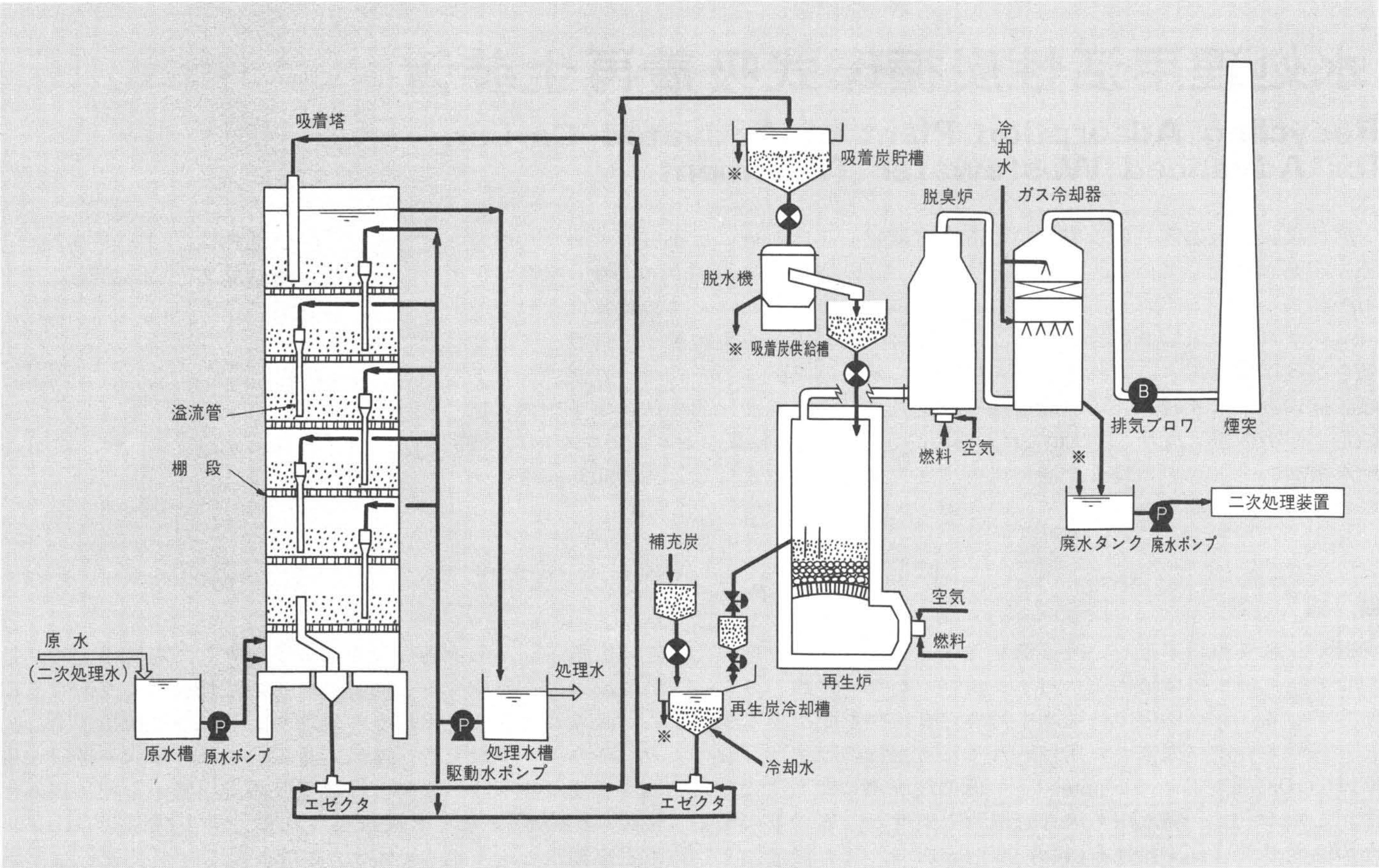


図1 標準フローダイヤグラム 主として吸着塔、再生炉及びこれらを結ぶ活性炭移送装置から成る。

性炭の滞留量が少なくできる。

(3) 塔が小形かつ立体的である。

塔内の活性炭の滞留量が少なく、また構造は上下多段方式であるため、塔が小形かつ立体的となる。

したがって、設置面積が小さい。

3.2 塔構造

連続式多段流動層吸着塔は縦形円筒形の器内の上下方向に水の通過上昇可能な2段以上の棚段をもっている。各棚段には段上の活性炭を下段へ溢流させるための溢流管が複数本設置されている。次に、日立プラント建設株式会社の活性炭溢流管と棚段の構造について述べる。

(1) 活性炭溢流管¹⁾

図2に示すように、活性炭溢流管として通常の直管を用いた場合に、溢流管の下端～上端間の管外静圧損失と管下端

断面の動圧との和に相当する、一定高さの活性炭静止層を管内に存続させることができれば、水が管内を上昇することはない。したがって、活性炭が管上端から管内を重力によって落下することが可能となり、また落下に伴って落下量と同量管外へ排出されることになる。すなわち、理論的には活性炭の連続溢流が可能となる。しかし、この活性炭静止層を安定

表1 BAC-MP(流動床用)規格 BACとはクレハビーズ活性炭を、MPとは中サイズ、COD指標有機物吸着用を意味する。

項 目	性 状	備 考
形 状	球	—
平均粒径 (mm)	0.46±0.04	—
0.25mm以下 (wt %)	2 以下	—
0.59mm以上 (wt %)	10以下	—
充填密度 (g/cc)	0.58±0.03	空気中最密充填
沃素吸着量 (mg/g)	850以上	I ₂ 平衡濃度1,000ppm測定
カラメル脱色率(%)	70以上	JIS K-1470
乾燥減量 (wt %)	2 以下	JIS K-1412(包装時水分)

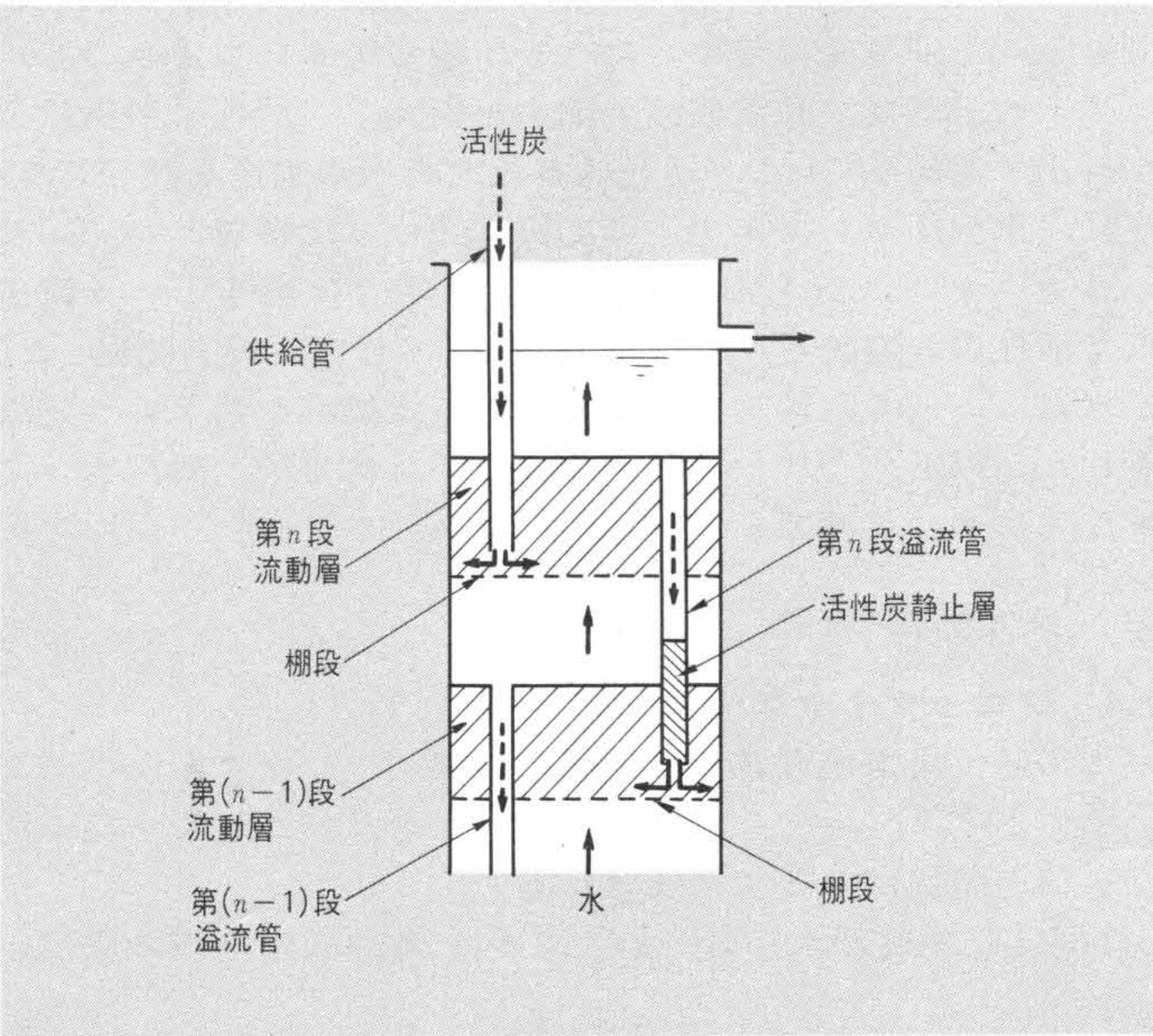


図2 活性炭の溢流原理 溢流管内に所要高さの活性炭静止層高が存続すれば、活性炭は重力により連続溢流することを示している。

して存続させることは、所定の溢流量を得るには、気相流動層の場合のように溢流管の下端にオリフィス板を設けても不可能である。

そこで日立プラント建設株式会社は、図3に示すように、水-水エゼクタを溢流管中間部に組み込んで、活性炭をエゼクタの吸入水に同伴させ下段へ強制流下させる方式を採用している。したがって、活性炭の連続溢流が非常に安定しており完全な連続式多段流動層を形成している。なお、溢流管エゼクタの駆動水としては、図1に示すように処理水を用いる。また、各段の溢流管のサイズ、本数及び配置は各活性炭粒子の流動層内での滞留時間が平均化するように設計されている。

(2) 棚段

塔棚段構造として基本的に次の条件が必要と考えられる。

- (a) 活性炭の流動むらが少ない。
- (b) 長期の運転に対しても浮遊固形物(SS)、気泡などに起因する閉塞がない。
- (c) 通水停止時、活性炭が下段へ落下しない。

このような観点から日立プラント建設株式会社の棚段は、図4に示すように、平板にストレーナを適切なピッチで配列した構造を採用している。図5に示すように、活性炭の流動膨張倍率は水の通常空塔速度25m/hではおよそ2.3となっており、その流動状態は良好でかつ持続が可能である。

3.3 吸着塔の性能と基本計画法

一般に塔断面積を S 、流体流量を G 、流動層高を H_f 、流動層容積を V_f とすれば、吸着塔の段効率 η は次式で表わされる。

$$\eta = 1 - e^{-\frac{K_{fav} \cdot V_f}{G}} \dots \dots \dots (1)$$

$$(V_f = S \cdot H_f)$$

ここで、 K_{fav} は一般に物質移動容量係数と呼ばれ、単位流動層容積当たり、単位時間当たり、単位濃度差(流体の濃度と活性炭の吸着量に平衡な濃度との差)当たりの物質の移動量を表わす。物質移動容量係数は $\text{kg-COD}/\{\text{m}^3 \cdot \text{h} \cdot (\text{kg-COD}/\text{m}^3)\}$ などの単位をもち、吸着塔の性能を示すものとして極めて重要である。段効率は実験的に求められるから、物質移動容量係数は(1)式から逆に計算できる。図6に物質移動容量係数の実測例を示す。

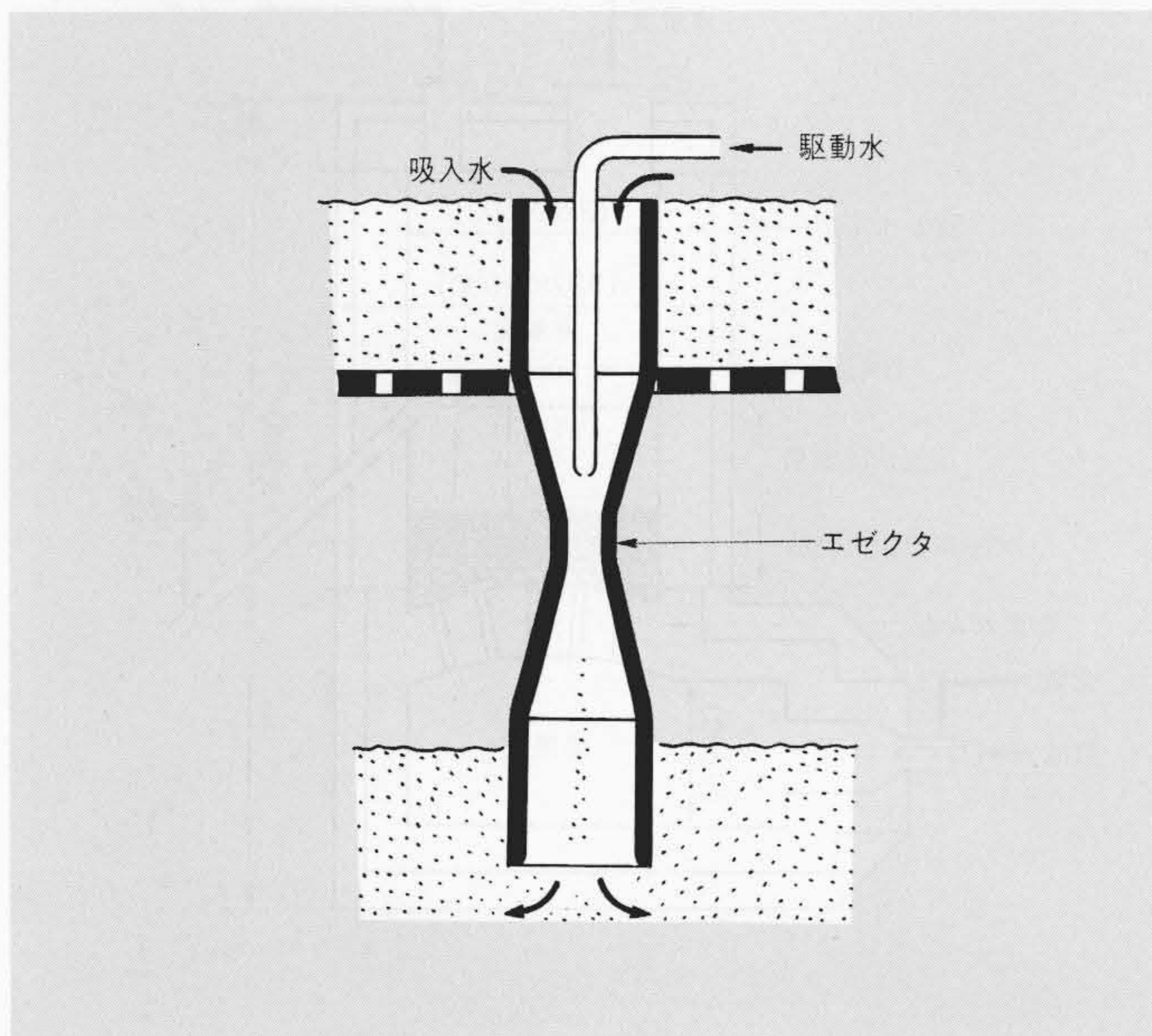


図3 活性炭溢流管 水-水エゼクタにより活性炭を吸入水に同伴させ、強制溢流させている。

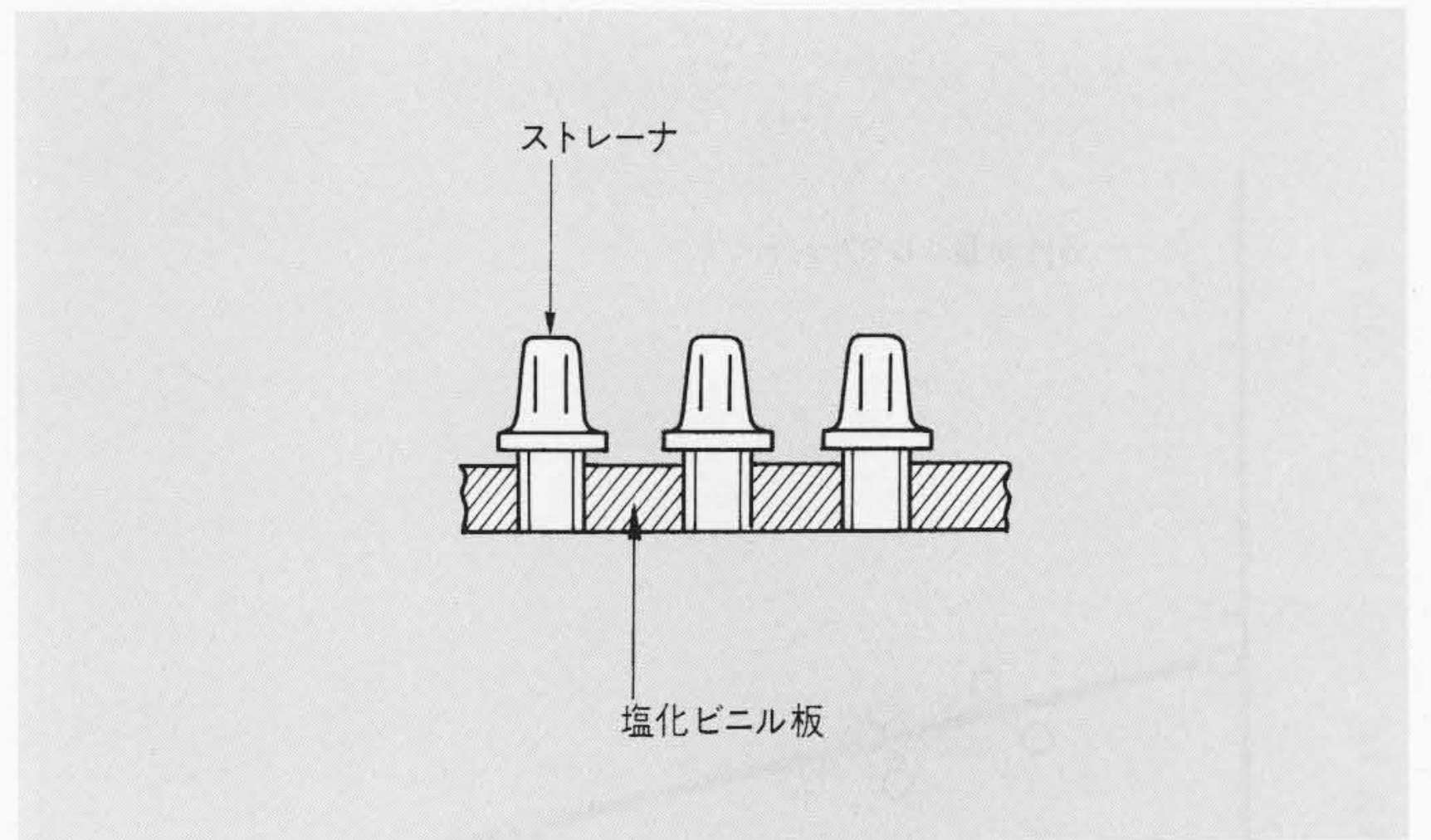


図4 棚段 ストレーナスリット部においてSSなどによる目詰まりがなく、しかも段上の活性炭の流動状態は良好であり、かつ運転停止時活性炭が下段へ落下しない。

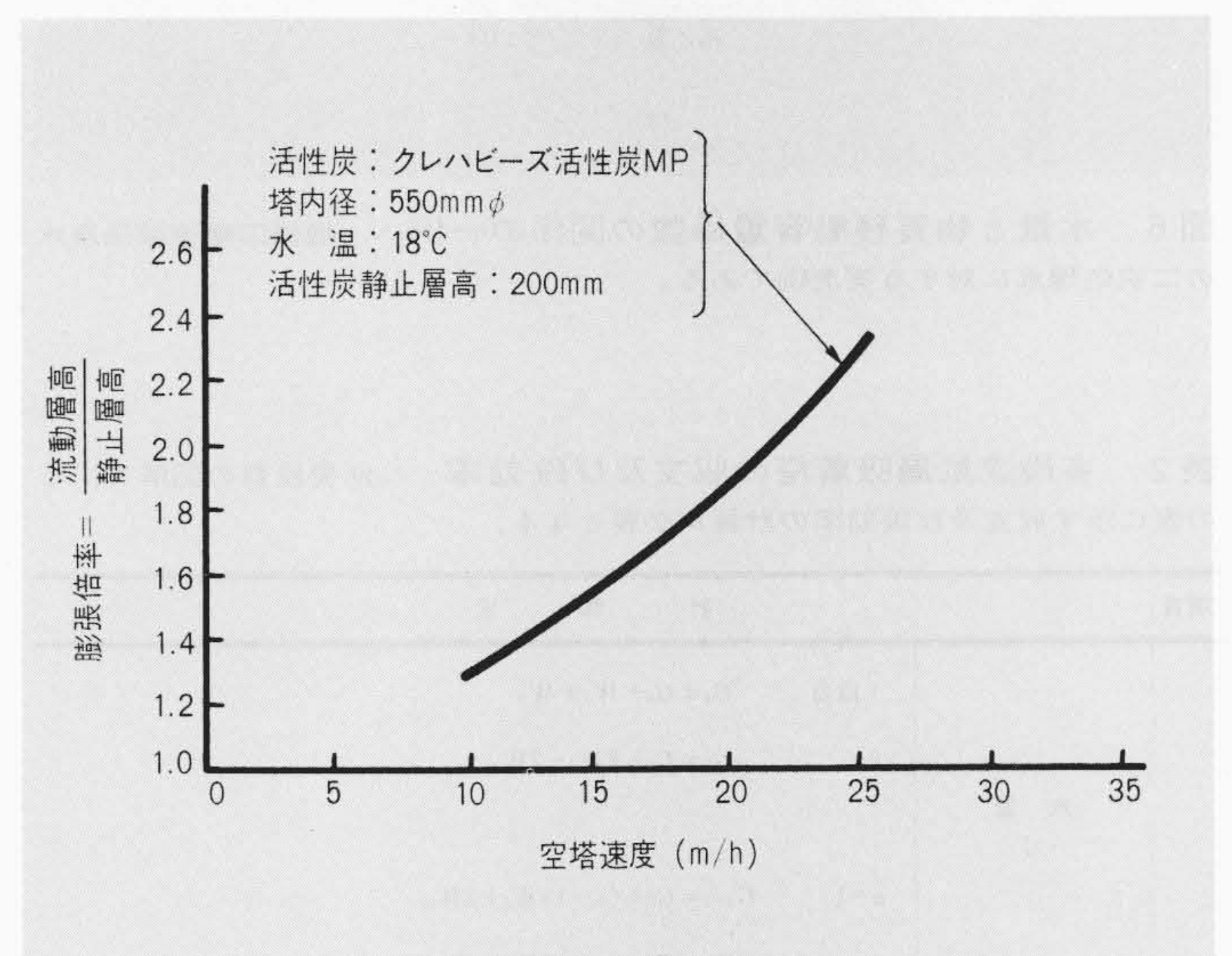


図5 活性炭流動層膨張倍率 活性炭の流動状態の良否を示すパラメータの一つである。

日立プラント建設株式会社のようなエゼクタ式活性炭溢流管を用いた連続式多段流動層吸着塔の流動層通過水量は、原水量(G_0)のほかにエゼクタの駆動水量(W_J)と吸入水量(W_a)とを伴う。したがって、所要段数はあらかじめ実験により求めた前述図6のような水量(G)-活性炭量(L)-物質移動容量係数の関係、吸着等温線及び表2に示す諸収支並びに段効率から、図7に示すように図解により求める。

4 内熱式流動再生炉

4.1 低温加熱酸化再生法とその特長

流動化法による「低温加熱酸化再生法」は通商産業省工業技術院北海道工業開発試験所の技術指導の下に、日立プラント建設株式会社が開発した新しい活性炭再生法である^{2)~4)}。石油系球状活性炭(クレハビーズ活性炭)に対しては、重量収率はほぼ97%、性能回復率はほぼ100%であり、この再生法の適用が十分可能であることを実証済みである。800℃以上の高温で水蒸気により賦活再生を行なう一般の「高温加熱水蒸気再生法」に対し、この「低温加熱酸化再生法」は500℃前後の比較的低い再生温度で、酸素濃度7~8%の再生雰囲気中の酸素により被吸着物質(主として有機物)だけを直接酸化除去する再

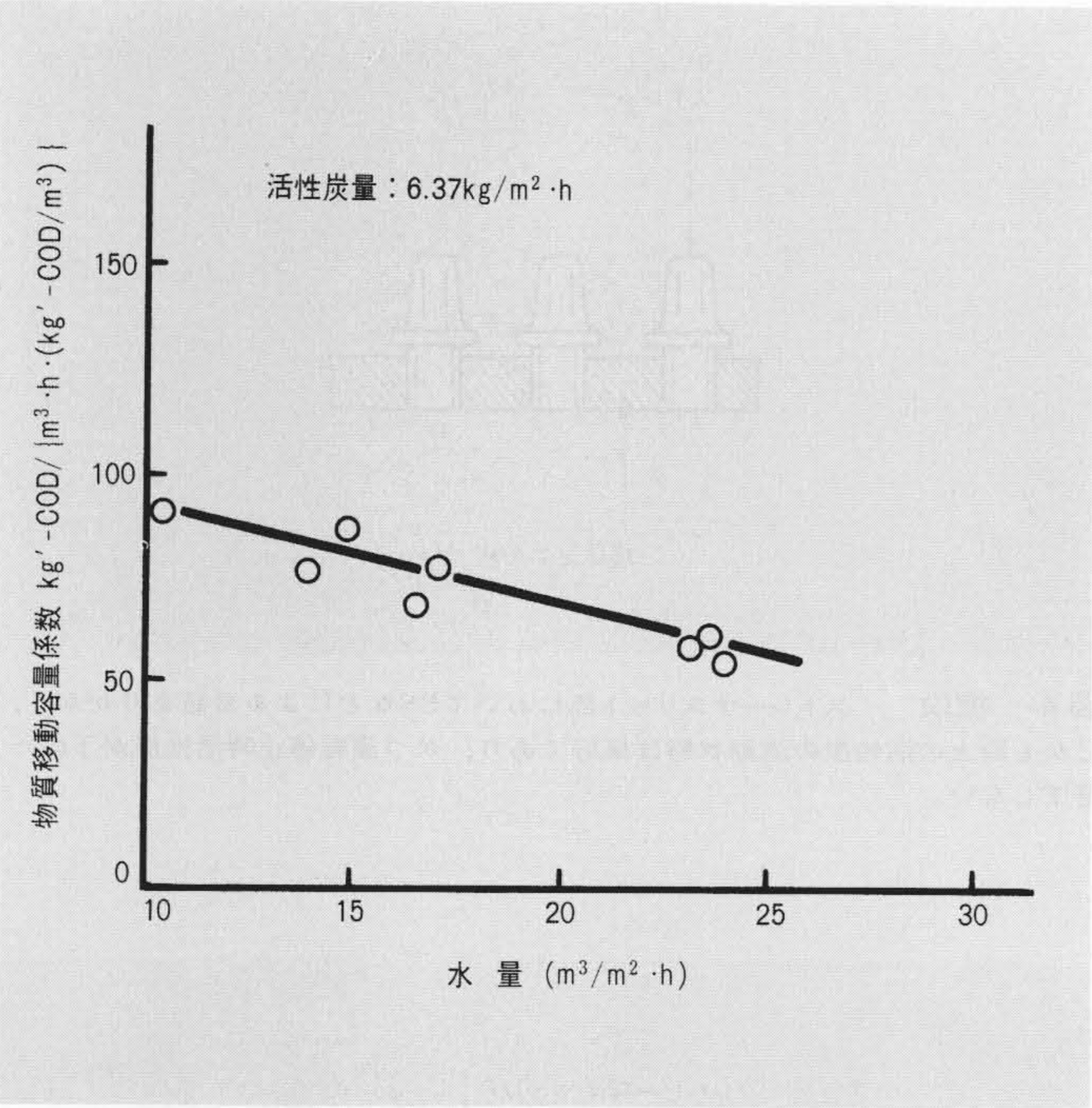


図6 水量と物質移動容量係数の関係の一例 機械工場塗装系廃水の二次処理水に対する実測例である。

表2 多段流動層吸着塔の収支及び段効率 所要段数の図解で、この表に示す収支及び段効率の計算が必要となる。

項目	計 算 式
収	1 段目 $G_1 = G_0 + W_J + W_a$
	2 $G_2 = G_0 + 2W_J + 2W_a$
	$\vdots$
	$n-1$ $G_{n-1} = G_0 + (n-1)W_J + 2W_a$
支	n $G_n = G_0 + (n-1)W_J + W_a$
	1 段目 $C_{b1} = \frac{G_0 \times C_0 + W_J \times C_n + W_a \times C_2}{G_0 + W_J + W_a}$
	2 $C_{b2} = \frac{(G_0 + W_J + W_a) \times C_1 + W_J \times C_n + W_a \times C_3}{G_0 + 2W_J + 2W_a}$
	$\vdots$
支	$n-1$ $C_{b(n-1)} = \frac{(G_0 + (n-2)W_J + W_a) \times C_{n-2} + (W_J + W_a) \times C_n}{G_0 + (n-1) \times W_J + 2W_a}$
	n $C_{bn} = \frac{(G_0 + (n-1)W_J + W_a) \times C_{n-1}}{G_0 + (n-1)W_J + W_a} = C_{n-1}$
段	1 段目 $G_1/L = \frac{W_a + W_J + W_a}{L} = \left(\frac{G}{L}\right)_1$
	2 $G_2/L = \frac{G_0 + 2W_J + 2W_a}{L} = \left(\frac{G}{L}\right)_1 + \frac{W_a}{L} + \frac{W_J}{L}$
	$\vdots$
	$n-1$ $G_{n-1}/L = \frac{G_0 + (n-1)W_J + 2W_a}{L} = \left(\frac{G}{L}\right)_1 + \frac{W_a}{L} + \frac{(n-2)W_J}{L}$
効	n $G_n/L = \frac{G_0 + (n-1)W_J + W_a}{L} = \left(\frac{G}{L}\right)_1 + \frac{(n-2)W_J}{L}$
率	1 段目 $\eta_1 = \frac{C_{b1} - C_1}{C_{b1} - C_1^*}$
	2 $\eta_2 = \frac{C_{b2} - C_2}{C_{b2} - C_2^*}$
	$\vdots$
	n $\eta_n = \frac{C_{bn} - C_n}{C_{bn} - C_n^*}$

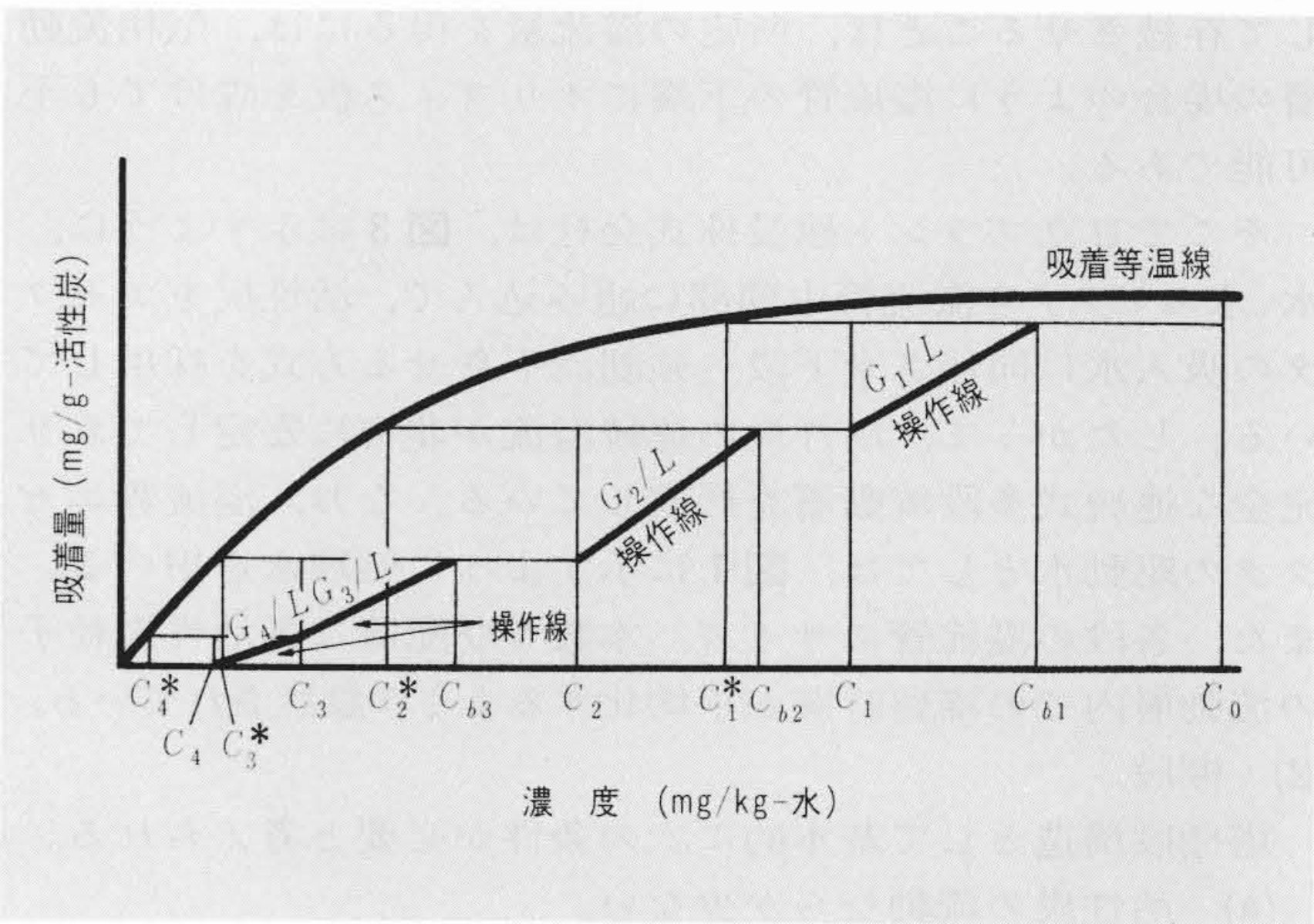


図7 多段流動層吸着塔所要段数の図解による求め方 所要段数を仮定し、最上段から階段作図を行ない。試行錯誤により所要段数を決定する。

生法である。
このように「低温加熱酸化再生法」は再生温度が低いことと、水蒸気再生での水性ガス反応が吸熱反応であるのに対し、被吸着物質の酸化反応が発熱反応であることから、燃料消費量の大幅低減が可能となる。また再生炉の形式を内熱式流動層炉とすれば、いっそうの燃料消費量低減及び炉のコンパクト化が図れる。

4.2 炉 構 造

日立プラント建設株式会社の再生炉は前述の「低温加熱酸化再生法」による内熱式の連続再生炉であり、活性炭の流れ(水平方向)と加熱ガスの流れ(鉛直方向)がクロスするいわゆるクロス・フロー形の単段流動層炉である。図8にその構造と使用材料の概要(ただし、同図中括弧内は15kg-活性炭/hの試作炉の概略寸法)を示す。

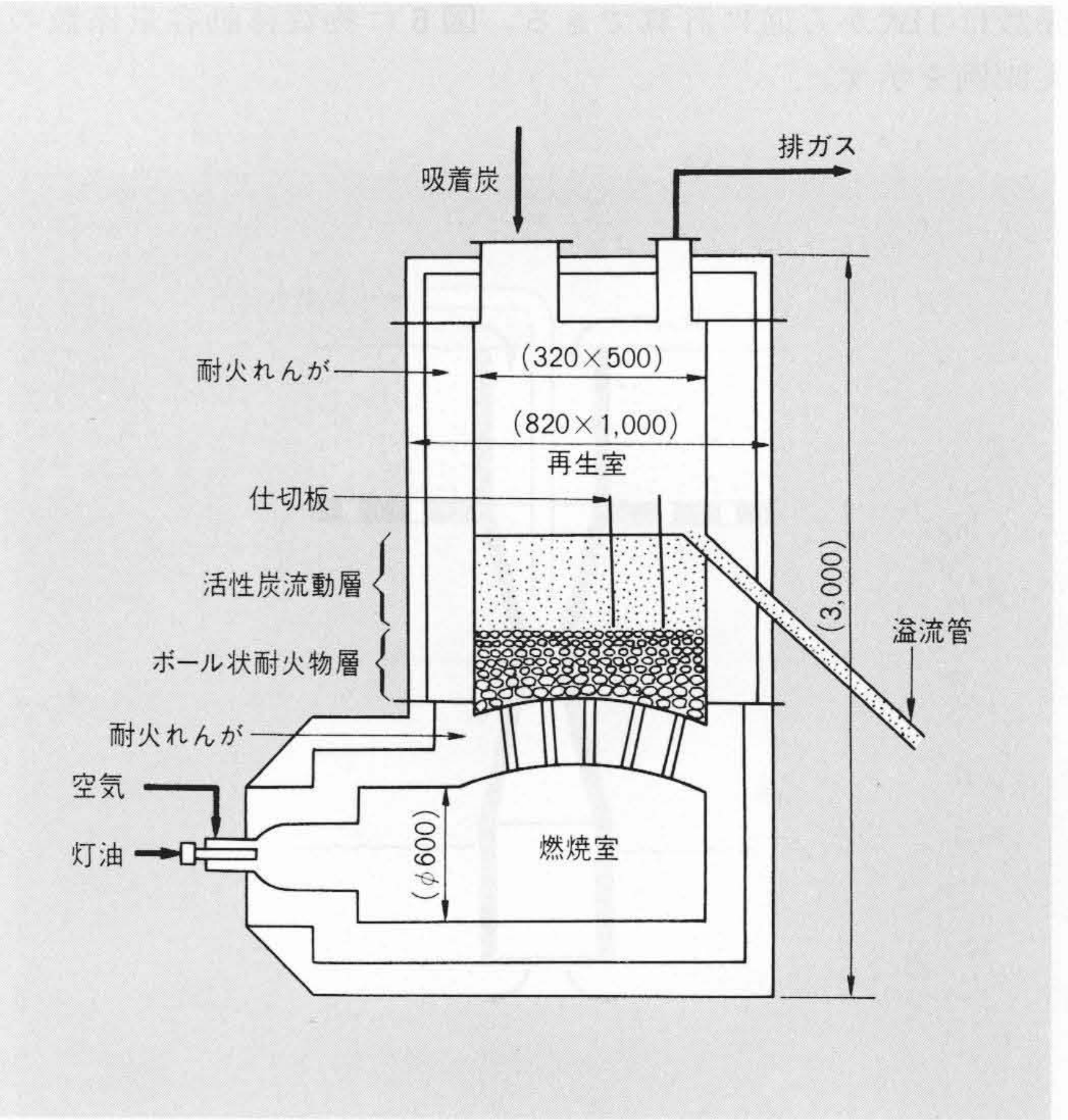


図8 再生炉の構造 円筒形の燃料燃焼室と直方形の活性炭再生室とを一体とした単段の内熱流動層炉である。

(1) 炉体

図8に示すように円筒形の燃料燃焼室と直方形の活性炭再生室とを一体構造としている。各室はそれぞれおよそ900～1,100℃、500～600℃の使用温度に耐えられるようにSK38及びSK36程度の耐火れんがを主要構成材料としている。

(2) 棚段

燃料燃焼室と活性炭再生室とを区分する棚段は、耐火れんがが製多孔アーチ上にボール状の耐火物層を複数敷いた構造としている。ボール状の耐火物層は加熱ガスの整流を行なうとともに、運転停止時棚段上の活性炭が燃焼室へ落下することを防止するために設けられているものである。

(3) 炉床仕切板

再生活性炭の均質度の向上を図り、流動層内の活性炭の流れを「押し出し流れ」に近づけるために炉床仕切板を設け、活性炭のパスを長くしている。乾燥部と再生部との境界として仕切板を1枚入れ、更に再生部を数区画に仕切っている。

(4) 再生済み活性炭の溢流管

再生済み活性炭を炉外へ溢流させる溢流管は、図9に示すように、グランドシール方式により突き込み高さを可変としている。したがって、活性炭の流動層高すなわち滞留時間(再生時間)の調節が可能である。

(5) 炉床面積

加熱ガスの空塔速度が活性炭の流動に適切な範囲となるように全炉床面積を定めており、また乾燥部と再生部との面積比はそれぞれの所要熱量比とはほぼ等しくしている。

4.3 再生炉の性能と基本計画法

再生炉の性能は再生炭の重量収率、再生炭の吸着性能、かさ密度、比表面積、細孔分布などの回復率並びに再生炭の硬度及び粒径分布から評価される。なお、重量収率は次式で表わされる。

$$Y = \frac{W_R}{(W_V + W_Q) \rho_B / \rho'_B} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

ここに、Y：重量収率(%)

W_R ：再生炭重量(g)

W_V ：新炭重量(g)

W_Q ：被吸着質の重量(g)

ρ_B ：新炭みかけ密度(g/cc)

ρ'_B ：吸着炭みかけ密度(g/cc)

パイロット・プラントでの重量収率と吸着性能との測定の一例を図10に示す。

再生条件(温度、時間、加熱ガス中の酸素濃度及び加熱ガスの流速)は活性炭の種類、処理対象廃水の水質(被吸着物質の種類)及び吸着量によって異なる。また被吸着物質の中には酸化発熱量の大きいもの、あるいは小さいもの、酸化反応により塩類を生成して活性炭細孔内に残留し性能回復を妨げるものなどがある。したがって、処理対象の廃水を吸着処理した吸着炭試料を作り、基礎実験により最適再生条件、その他の所要条件を求め、再生炉の設計及び全体プロセスの計画を行なう必要がある。

5 制 御

5.1 吸着塔における水量及び濃度の変更対策

一般の多段流動層吸着塔で、原水量(G_0)、原水濃度(C_0)、及び処理水濃度(C_n)の条件をそれぞれ変更した場合の操作線の移動を図11(a)～(c)に示す。同図及び(1)式から原水水量、原水濃度などの条件変更、排水水質の上乗せ規制に対しては段数(n)を増加することなく、活性炭循環量(L)及び流動層高(H_f)を増(減)することにより容易に対応可能であることが分かる。

5.2 再生炉における自動制御

(1) 再生温度と加熱ガス中の酸素濃度

活性炭再生温度の制御は再生炭出口温度を検出し、燃料油量を調節して行ない、同時に過剰空気率が常に一定となるように燃焼用空気量を調節して、燃焼ガス(加熱ガス)中の酸素

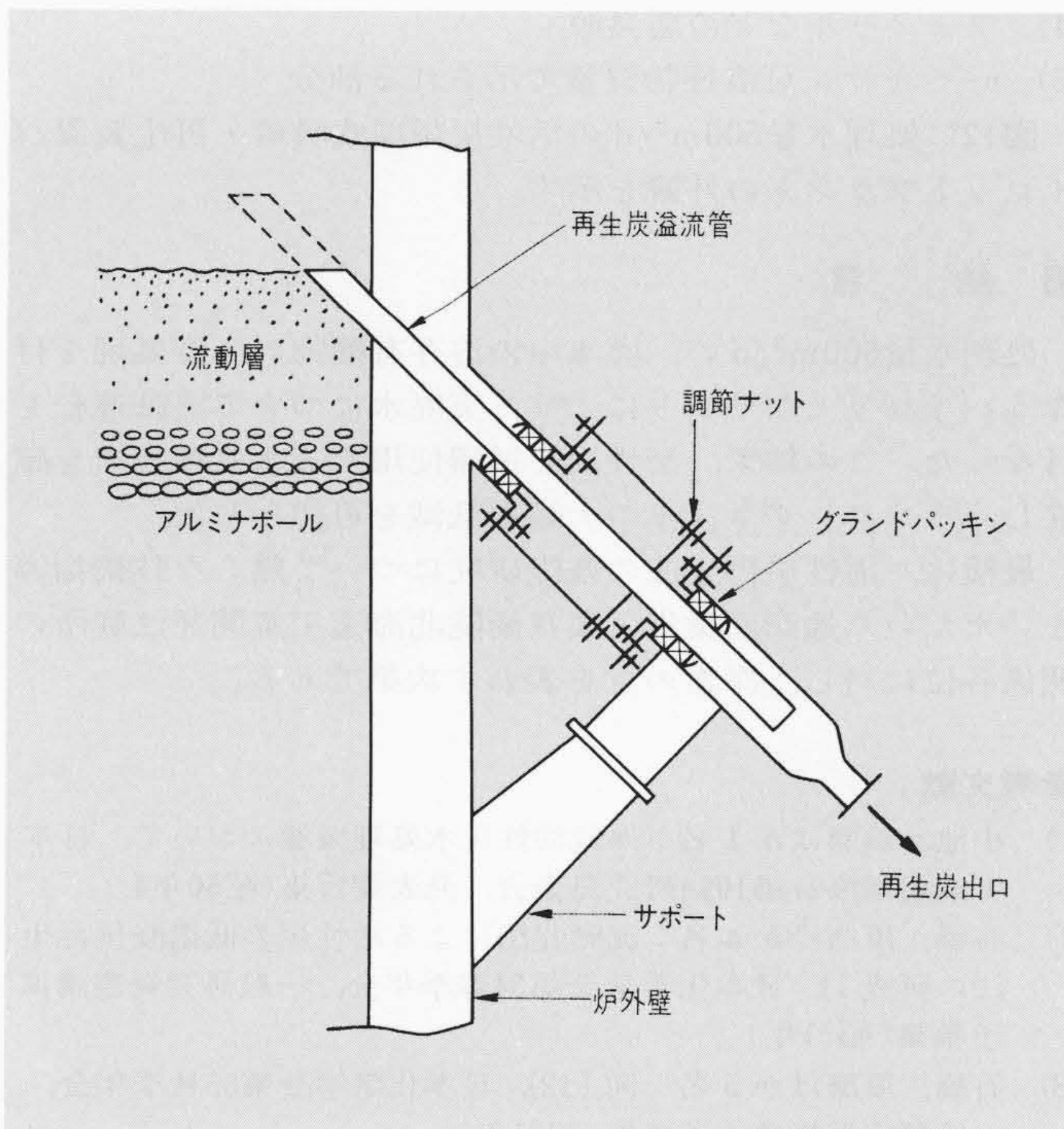


図9 再生炭溢流管 流動層高(再生時間)の調節は溢流管を上下にスライドさせて行なう。

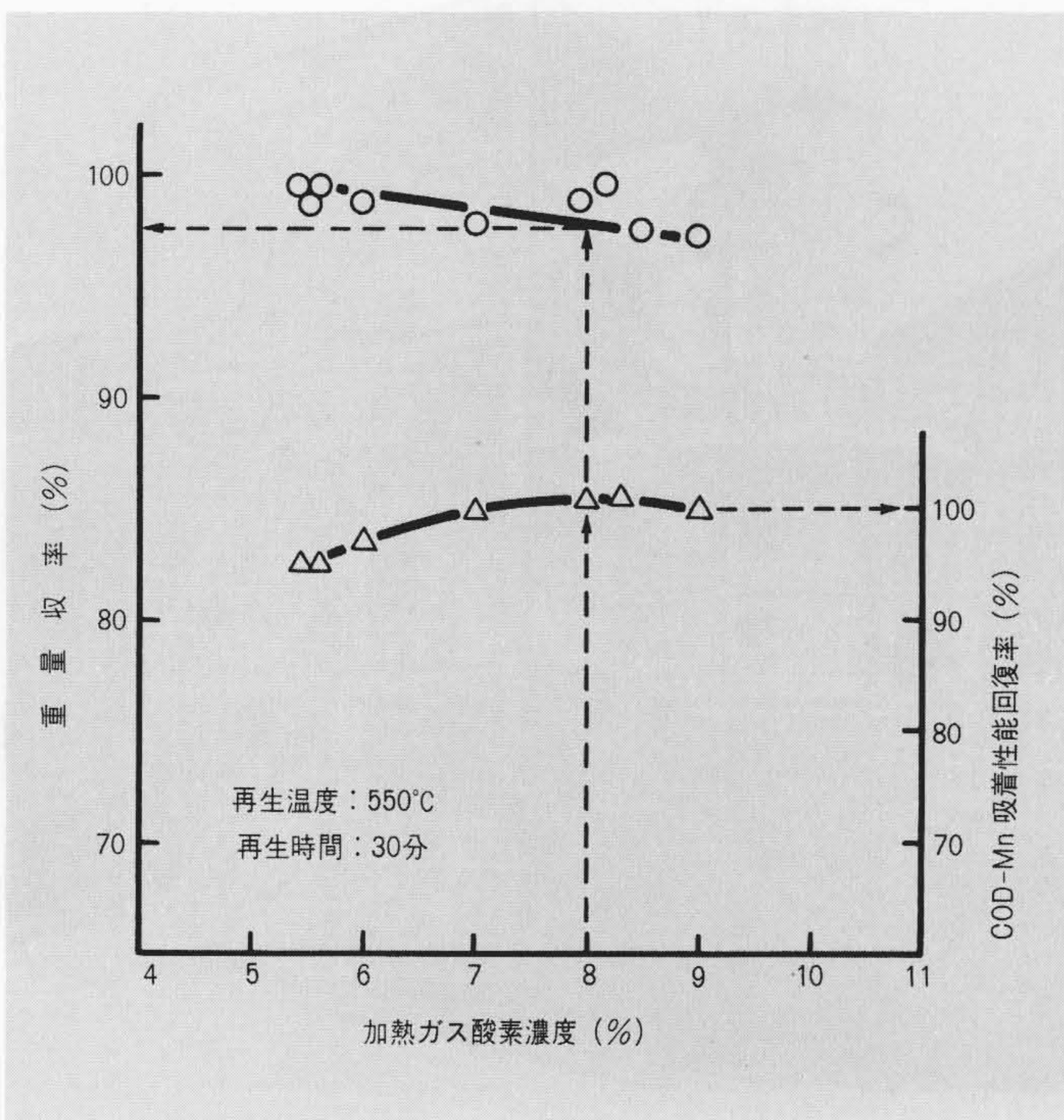


図10 再生炭の重量収率と性能回復率 供試使用済み活性炭は、機械工場含油系廃水の二次処理水を高度処理したものである。

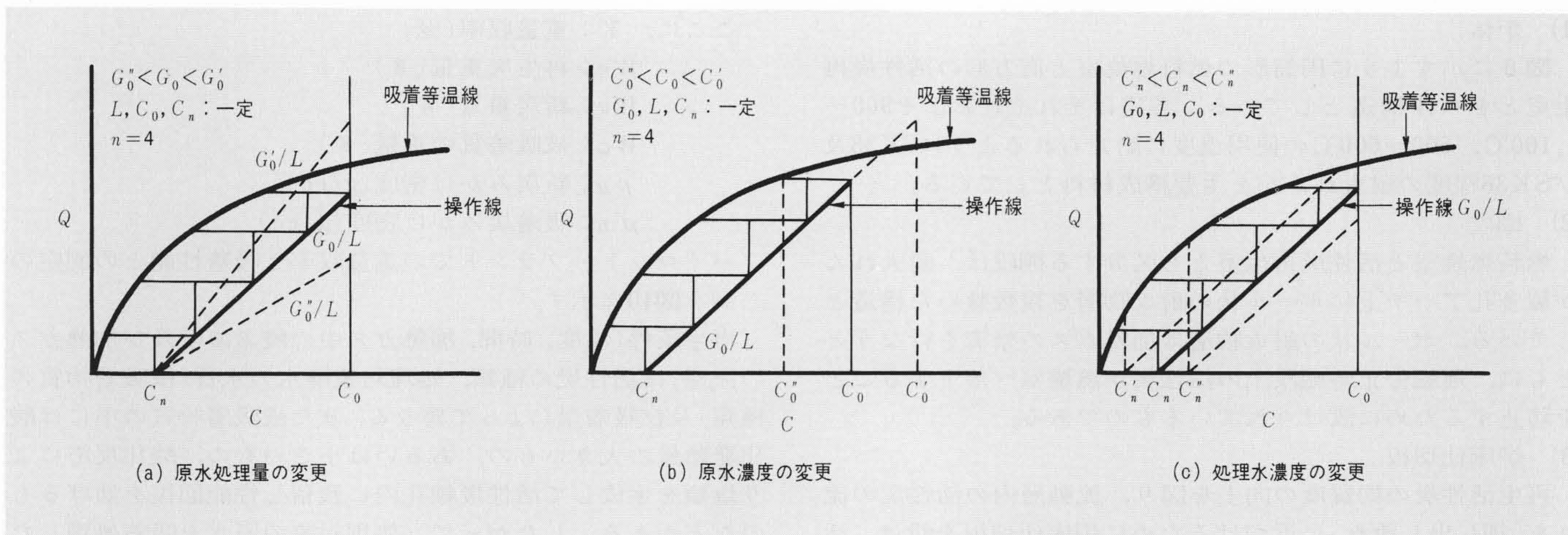


図11 運転条件による操作線の移動 便宜上、便覧などに示されている基本的図解法に従っている。

濃度の制御を行なっている。再生温度の外乱要素として最も大きいものは活性炭の含水率の変動である。しかし、この再生装置では遠心脱水機を採用しているため、活性炭スラリー濃度のいかにかわらず再生炉へ供給される活性炭の含水率はほぼ一定である。この結果、再生温度の制御精度としては設定値±5℃程度となっている。

(2) 炉内圧

燃料油の燃焼を安定させるためには、再生炉排ガスをブロワにより吸引し、燃焼室内を若干負圧に保つ必要がある。燃焼室内の圧力制御は棚段下の圧力を検出し、調節弁によりブ

ロワの排ガス吸引量を調節して行なっている。

6 ランニングコスト

図1の標準フローダイヤグラムに従い、通常の産業廃水を対象としてランニングコスト(電力費、燃料費、用水費、補充活性炭費、労務費、補修費及び設備償却費を含む)の試算を行なった。この結果、処理水量としておよそ300m³/h以上であれば従来法の約3/4前後で活性炭処理が可能であることを確認した。

7 適用

この活性炭循環式吸着・再生装置は、産業廃水あるいは下水中の下記物質などの高度処理に適用される。

- (1) COD(化学的酸素要求量), BOD(生物化学的酸素要求量)により指標される溶存有機物
- (2) ABS(Alkyl Benzene Sulfonate)など洗剤
- (3) 染料や着色源となる有機性物質
- (4) フェノールなどの悪臭源
- (5) n-ヘキサン可溶性物質で示される油分

図12に処理水量500m³/dの活性炭循環式吸着・再生装置パイロットプラントの外観を示す。

8 結 言

処理水量500m³/dの、廃水中の溶存有機物の高度処理を行なうパイロットプラントにより、実廃水について実証運転を行なった。この結果、活性炭を循環使用する水処理技術確立し、ランニングコストの大幅な低減を可能とした。

最後に、活性炭再生法の基礎研究について熱心な技術指導をいただいた通商産業省工業技術院北海道工業開発試験所の関係各位に対し、深謝の意を表わす次第である。

参考文献

- 1) 小池, 須磨ほか1名: 連続活性炭水処理装置について, 日本工業用水協会第10回研究発表会, 発表要旨集(昭50年)
- 2) 石橋, 須磨ほか4名: 流動化法による活性炭の低温酸化再生法の研究(1), 日本化学学会第34春季年会, 一般研究発表講演予稿集(昭51年)
- 3) 石橋, 須磨ほか5名: 同上(2), 日本化学学会第35秋季年会, 一般研究発表講演予稿集(昭51年)
- 4) 石橋, 佐分利ほか4名: 同上(3), 日本化学学会第35秋季年会, 一般研究発表講演予稿集(昭51年)

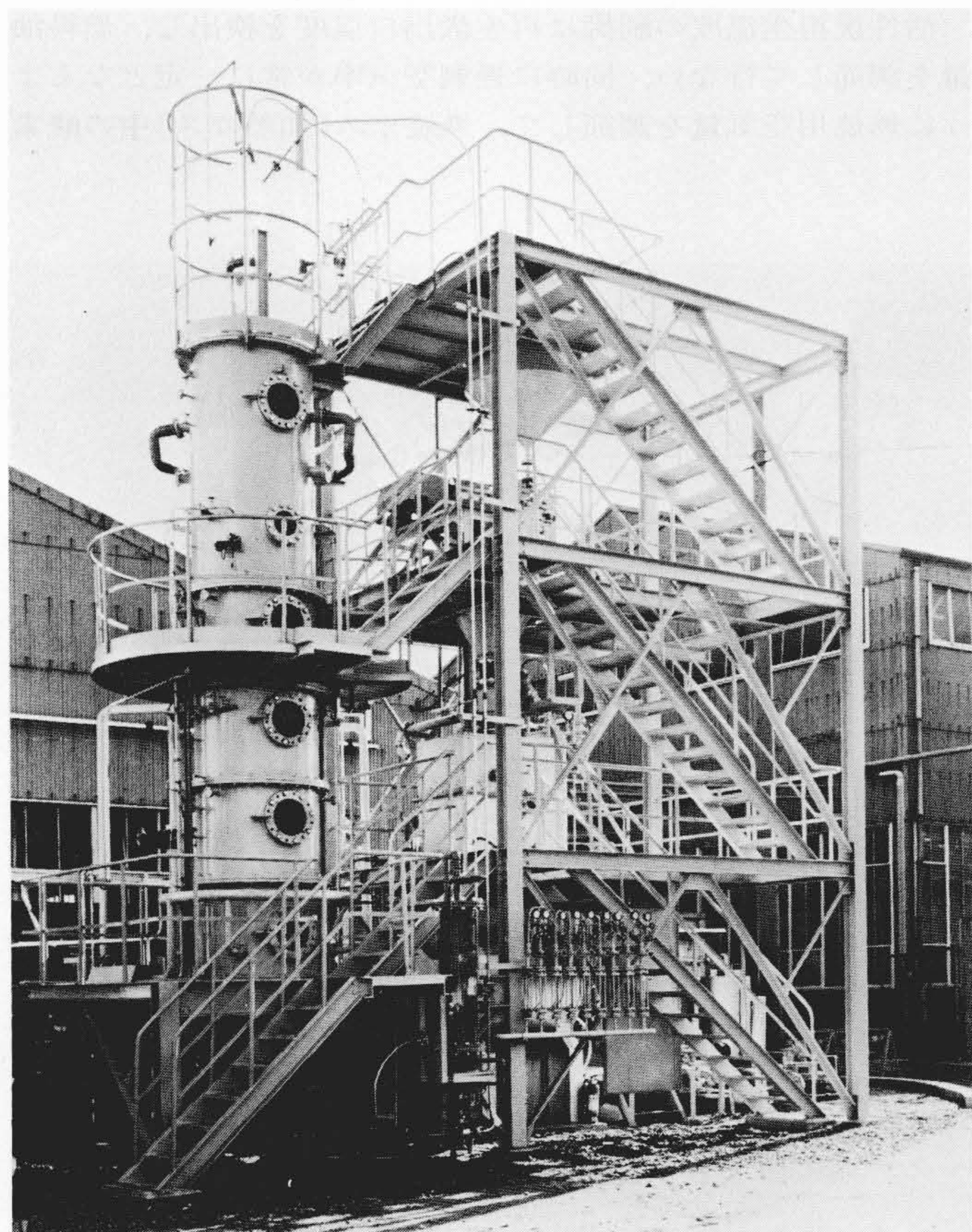


図12 パイロットプラント(500m³/d) 吸着塔の内径は1,000mmφ, 容量は500m³/d, 再生炉容量は360kg/dであり, フローは図1の標準フローダイヤグラムに準じている。