

## 水処理における使用済み活性炭の再生

Regeneration of Spent Granular Activated Carbon Used in Waste Water Treatment

河添邦太郎\*・大沢利男\*

Kunitaro KAWAZOE and Toshio OSAWA

## 1. はしがき

工場廃水・下水においては従来の処理に加えて、さらに凝集沈殿、濾過、活性炭吸着などの高度の処理を加える例が最近増して来ており、また上水道においても、湖沼水を原水とする場合、藻臭の除去を主目的として、また河川水である場合によってABSなどの有機物の対策として活性炭吸着が使用されるようになってきている。このような水処理において活性炭を使用する場合、通常粒状の活性炭を使用し、吸着量の増加によって吸着能力が低下するとこれを高温において再生し、繰返し使用する。この再生における活性炭の性能回復の状態ならびに再生に伴う活性炭のロスが水処理コストの上で大きな比重を占める。このため再生条件と活性炭の性能回復、再生ロスなどの関連を明らかにすべく本研究を行っている。ここにその一部を報告したい。

## 2. スペントカーボンと再生過程

このような使用済み活性炭（以下スペントカーボン）の状態について触れると、元来活性炭には原水中の濃度に応じた平衡な吸着量が存在するが、通常の水処理操作ではそれ以下の吸着量の状態で加熱再生されることが多い。水溶液中の濃度が一成分の場合は液濃度に応じた平衡吸着量や濃度を上げて最大に達する飽和吸着量などが比較的はっきりしているが、廃水のように多成分であるとその辺を明確に求めることは難しい。しかし一般的には有機物質を20~30wt%吸着した活性炭は単一成分であろうと多成分であろうと吸着の場となるミクロな細孔が満たされてほとんど吸着能力を失う。

このようなスペントカーボンは装置から取り出され、脱水され、酸素の少ない雰囲気の下に昇温、水蒸気により再生される。昇温過程において揮発性の物質や熱分解により低分子化する物質は大体500°C位までに脱離する。個々の物質による結果からすると、前者の例として比較的低分子の炭化水素類、脂肪族アルコール、有機酸などがあり、後者の例としてPEGなどがある。PEGでは昇温と共に低分子化、環化などが認められ

るが、同時にCO、CO<sub>2</sub>なども発生し活性炭の脱酸素に起因する変化と考えられる。一方昇温過程で分解カーボンを生成し、それが細孔中に残留し吸着を阻害する種類の吸着物質もある。その例として、吸着状態のフェノール類は、昇温により一部は揮発するものの、一部は脱酸素による縮合、脱ガスを経て、最終的にカーボンとして活性炭上へ残留することが認められている<sup>2)</sup>

廃水の処理に使用されたスペントカーボンでは多成分の有機物質を吸着しており、昇温過程で一部分解カーボンが残留するのが普通である。この分解カーボンは700~750°C以上になると水蒸気、CO<sub>2</sub>などとの反応が顕著となり、その結果ガス化して除かれる。このとき同時に活性炭自身も細孔表面が水蒸気と反応し消費されるが、分解カーボンと活性炭の基質のカーボンとではガス化の反応速度などに差があり、通常は分解カーボンの方が大きいと考えられている。そこで750~900°Cで水蒸気などの酸化性ガスを含むガスにより適当な時間活性炭を処理すると、活性炭自身の反応ロスを低く抑え、分解カーボンのみが反応で除かれ、活性炭の細孔は回復、吸着性能も回復する。このような観点から本研究では、A.加熱処理（常温から900°CまでHe気流中で昇温処理）とB.水蒸気処理（水蒸気分圧32%のHe気流中での処理—850°Cで1時間）とを分けて、まず加熱処理による細孔の回復状態をBET表面積、半径100Å以下の細孔の容積分布などにより求め、ついで水蒸気処理による変化を調べた。通常の工業的再生装置ではこのような昇温加熱工程と水蒸気による賦活工程がはっきり分離しておらず、昇温加熱工程が水蒸気を含む雰囲気中で行なわれるので、昇温中の活性炭表面酸化物の増加、600~700°Cにおける表面酸化物の脱離、有機物質の分解による脱ガスと分解カーボンの水性ガス化反応などの諸々の反応が併行して逐次的に起こる。したがって実際の再生では本研究の結果とやや異なる面もあるものと思われる。

## 3. 実験装置、方法、試料など

## 3・1 実験装置・方法

再生実験はスペントカーボン約1gを直径13mmφの石英管に詰め、流量20ml/minのヘリウム気流中で行った。前述のようにA.加熱処理をまず行い、細孔の状態を調べ、ついでB.水蒸気処理を加えてまた細孔の状態

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

を調べるといふ方法をとっている。加熱処理は5°C/minの昇温速度により900°Cまで加熱処理し、水蒸気処理の実験は850°Cまで加熱(昇温速度10°C/min)した後、850°Cに保ってヘリウム気流中に水蒸気を導入(水蒸気分圧32%)し、1時間のスチーム処理を行った。

それぞれの再生処理前後における細孔分布の測定にはCarlo Erba社のソープトマチックを用い、液体窒素温度における窒素の吸脱着等温線を求め、脱着曲線からDollimoreの方法<sup>3)</sup>によって半径200Å以下の細孔の分布を算出した。

また反応管からの流出ガスはオートサンプラーによりサンプリング、ガスクロに一定時間間隔で供給し、ガス組成を求めた。この結果加熱昇温時および再生処理時に試料から発生するCO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>量などが測定されているがこれは別の機会に報告したい。

3・2 活性炭試料

再生に使用したスペントカーボンの吸着条件、物性について以下に簡単に記す。

i) 浄水実験のスペントカーボン

浄水実験では印旛沼原水を凝集沈殿、砂濾過した後活性炭処理を行っている。活性炭処理により臭気(藻臭)成分などを除去し、breakする前に活性炭を抜き出し再生を行っている。活性炭はFiltrisorb 200(CALGON社製、コールベースの粒状炭)で再生前の活性炭の負荷は活性炭の充填量の約25,000倍の通水量であり、すなわち約50ℓ/gの通水となっている。通水条件はSV=10で4ヶ月通水(逆洗週1回)を行っており、嵩比重から求めた吸着量は約10wt%である。

ii) 廃水再生利用実験のスペントカーボン

石油化学工場の廃水再生利用実験の原水はプロセス廃水を活性汚泥処理した後、砂濾過して使用している。活性炭処理装置は2塔直列の固定層で充填量は約7m<sup>3</sup>(約3トン)/槽、通水量は20トン/hr(SV=1.5hr<sup>-1</sup>)である。その3rd Run<sup>4)</sup>の吸着実験後取り出された

スペントカーボンを使用した。原水のCOD<sub>Mn</sub>は30~70ppmで、このRunの積算通水量は約20,000m<sup>3</sup>で、活性炭(コールベースの粒状炭クラレKWc)の吸着量は約20%wtである。

なお新炭、吸着炭の物性を表1に示す。

4. 実験結果と考察

浄水処理活性炭と石油化学廃水処理活性炭との再生実験において、前処理としてHCl処理を行った場合、前処理を何も行わなかった場合について、それぞれ加熱処理、スチーム処理の前後の重量減少率、BET表面積、半径100Å以下および10Å以下の累積細孔容積を表2に示した。また新炭について同様な処理を行った結果も表2に示した。なお、表面積、累積細孔容積は最初の活性炭の重量を基準にとっている。つまり細孔の絶対量の変化を表わす方法をとっている。図1、2はそれぞれの活性炭の細孔の回復を重量減少率に対して表わしたものである。スペントカーボンのHCl処理では1N-HClに1昼夜浸漬し、その後水洗を行っている。

4・1 加熱処理実験についての考察

図1、2に示したように浄水処理、石油化学廃水処理の活性炭とも900°Cまでの加熱処理によって、吸着物質の多くが分解脱離ガス化し、表面積、細孔ともかなりの回復がみられる。HCl処理を行った場合には、HCl洗浄することによりまず若干の有機物、無機物が除去され、細孔が一部回復している。その後の加熱処理で

表1 新炭, 吸着炭の物性

	浄水処理活性炭		石油化学廃水処理炭	
	新炭	吸着炭	新炭	吸着炭
細孔容積 [cc/g] (半径100Å以下)	0.412	0.332	0.643	0.311
BET表面積 [m <sup>2</sup> /g]	900	710	1,200	420
メチレンブルー吸着量 [%]	120	70	222	85
沃素価 [mg/g]	877	670	1,232	322
ベンゼン吸着量 [%]	—	—	38.5	16.0
嵩比重 [g/cc]	0.55	0.58	0.415	0.544

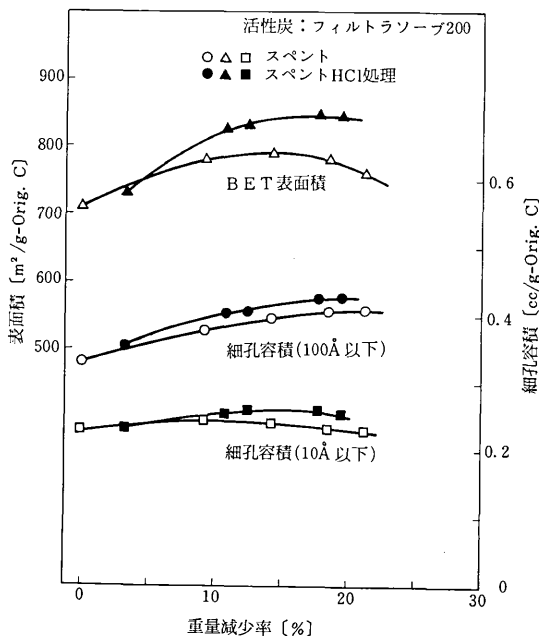


図1 浄水処理活性炭(フィルトラソープ200)の再生における表面積, 細孔容積の変化

表2 BET表面積, 細孔容積の変化

	処 理 法	重量減少率 [%]	BET表面積 [m <sup>2</sup> /g-orig.C]	細孔容積 [cc/g-orig.C]	
				100 Å 以下	10Å 以下
F200 スペント	処 理 前	—	711	0.332	0.229
	加 熱 処 理 後	9.2	780	0.379	0.246
	ス チ ーム 処 理 ① 後	14.2	791	0.397	0.239
	ス チ ーム 処 理 ② 後	18.4	782	0.408	0.232
	ス チ ーム 処 理 ③ 後	21.2	760	0.409	0.230
F200 スペント HCl処理	処 理 前	3.3	757	0.356	0.232
	加 熱 処 理 後	10.9	856	0.403	0.254
	ス チ ーム 処 理 ① 後	12.5	860	0.407	0.260
	ス チ ーム 処 理 ② 後	17.2	877	0.428	0.259
	ス チ ーム 処 理 ③ 後	19.6	874	0.427	0.254
F200 新 炭	処 理 前	—	903	0.412	0.288
	加 熱・スチーム処理後	6.1	926	0.431	0.289
KWc スペント	処 理 前	—	511	0.311	0.137
	加 熱 処 理 後	14.0	891	0.462	0.266
	ス チ ーム 処 理 ① 後	21.6	888	0.481	0.261
	ス チ ーム 処 理 ② 後	28.7	853	0.493	0.252
KWc スペント HCl処理	処 理 前	5.5	693	0.393	0.205
	加 熱 処 理 後	15.4	918	0.477	0.282
	ス チ ーム 処 理 ① 後	20.4	926	0.496	0.289
	ス チ ーム 処 理 ② 後	26.1	930	0.505	0.283
KWc 新 炭	処 理 前	—	1,195	0.643	0.375
	加 熱・スチーム処理①後	7.8	1,224	0.658	0.373
	スチーム処理②後	12.5	1,228	0.656	0.361

- KWc新炭のみ, スチーム処理は90分である.
- F200スペントHCl処理, KWcスペントHCl処理の重量減少率は, HCl処理前の重量基準である.

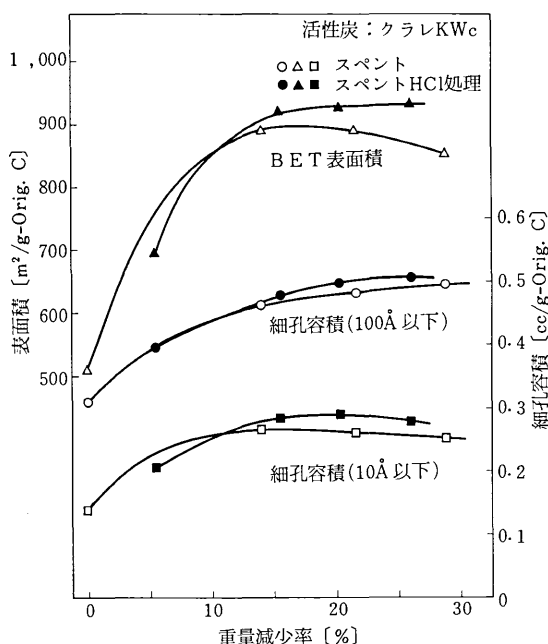


図2 石油化学廃水処理活性炭の再生における表面積, 細孔容積の変化

は, この処理を行わないものに比べて回復が著しい。加熱処理までの重量の減少をみるとHCl処理したスペントカーボンの方が重量減で約1.5%程大きく, 加熱処理では除かれない種類の吸着物質, 主に無機物質がHCl洗浄によって除去されているものと思われる。なお浄水処理スペントカーボンの加熱処理前の吸着量は約10%であり, 加熱処理による重量減も10%程度, 石油化学廃水処理のスペントカーボンでは処理前の吸着量が活性炭の重量当り約20%, 加熱処理による重量減はスペントカーボン当たり約15%である。いずれも加熱処理により吸着物質の大部分は除去されるように思われる。ただ石油化学廃水の場合は加熱処理によって残留する物質が若干存在するように見受けられる。

4・2 水蒸気処理実験についての考察

図1, 2の水蒸気処理を1時間ずつ行ったときの重量減少率とBET表面積, 細孔容積の関係をみると, 前処理(HCl処理)を行わないスペントカーボンでは, 水蒸気処理を繰返し行っていくにつれて, 半径100Å以下の細孔は増加の傾向にあるが, BET表面積, 半径10Å以下の細孔容積の回復は更打ちになり, ついで減少しはじめる。これに対し, HCl処理を行ったスペン

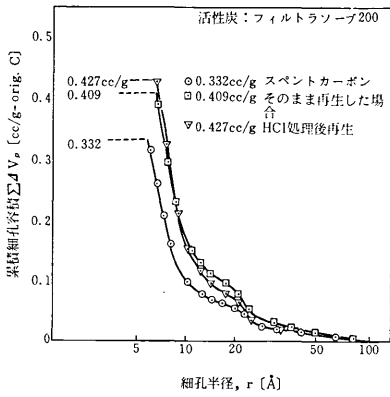


図3 浄水処理活性炭の再生における細孔容積の変化

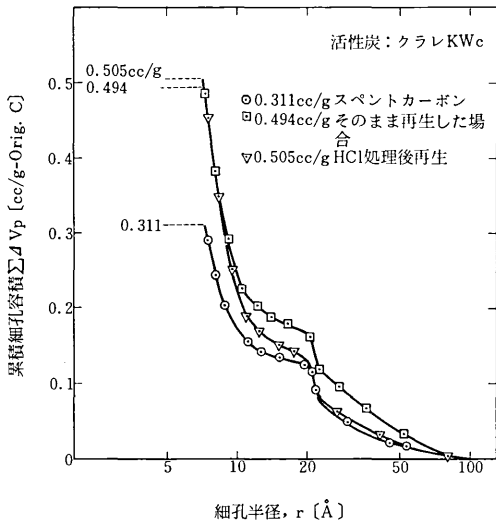


図4 石油化学廃水処理活性炭の再生における細孔容積の変化

トカーボンには BET 表面積, 細孔容積とも回復がよく, 細孔は特に半径 $100\text{\AA}$ 以下のミクロ孔の回復がよい. 図3, 4に半径 $100\text{\AA}$ 以下の細孔容積の分布のスチーム処理による変化を示したが, 前処理を行わない場合は小さな細孔の大きい細孔への拡大が認められ, これによって BET 表面積が減少すると思われる. HCl処理を行ったスペントカーボンでは再生により特に $20\text{\AA}$ 以下の細孔が新炭の状態までほぼ回復することが認められる. これはHCl処理によって吸着物質中の無機物が除去され, 活性炭の水蒸気との反応性が低下すること(無機物質の触媒作用の消失), また無機物質の除去により水蒸気が細孔内部にまで拡散し, 細孔内に残留する分解カーボンと反応し, ミクロ孔が元どおりになるためと思われる. 前処理を行わない場合には無機物の触媒作用により, 活性炭のミクロ孔の反応性が高く, 分解カーボンと並行してミクロ孔壁が水蒸気と反応して細孔径が拡大するものと考えられる. なお重量減少率と水蒸気処理時間との関係からも同様のことがいえる.

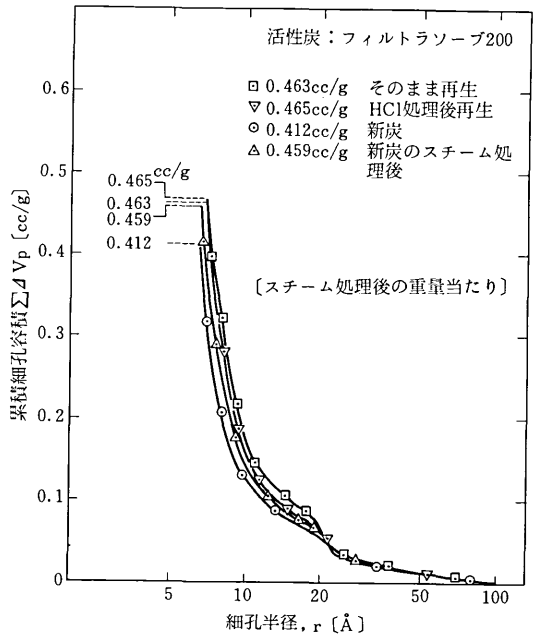


図5 浄水処理活性炭のスチーム再生における細孔容積

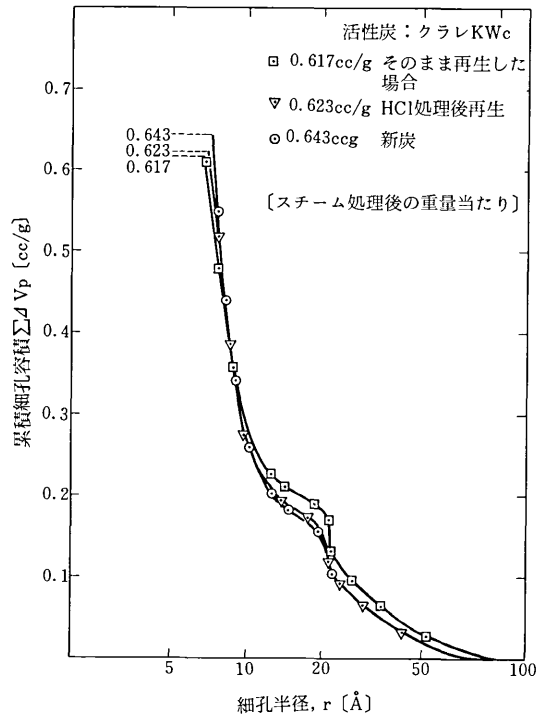


図6 石油化学廃水処理活性炭のスチーム再生における細孔容積

図5と図6においては新炭と水蒸気処理を1回行った活性炭との細孔容積を比較した。重量の減少率からほぼ最適条件で再生されたと思われる活性炭を新炭と比較してみた訳で、細孔容積は水蒸気処理後の重量当たりをとっている。図5では新炭のFiltrisorb 200を水蒸気処理したものも比較のため示した。両図とも再生炭のうちHCl処理後の再生炭は新炭に近い細孔分布を示しているが、前処理を行わなかった再生炭は20~100Åの細孔の多い分布となっている。

#### 4・3 再生条件について

(1) 大凡、半径20Å以下の細孔は吸着に有用であるが、20Å以上の細孔は吸着の量にそれ程寄与しない。したがってHCl処理をしない場合の再生炭の以上のような変化は再生ごとに性能が低下することを示し、かつまた強度の上からいっても望ましいことではない。細孔の回復状況からみる限り、再生前のHCl処理は良い結果を与えるといえる。Juhola<sup>9)</sup>の結果も同様の傾向を示している。

(2) 実験に使用した2つのスペントカーボン<sup>9)</sup>は質的に異なるが、何れも再生に関してはinertな雰囲気での単なる加熱処理だけでは不十分で、水蒸気雰囲気における処理も必要であるといえる。

#### 5. む す び

以上の実験を通じ、使用済み活性炭の再生に必要な条件、処理温度、スチーム量、滞留時間などがある程度明らかになったが、それと共に、無機物質の影響を少なくし、あるいはその再生阻害作用を除くような、例えばここに示したHClによる前処理のごとき何らかのプロセスが必要であろうということも判明した。ここでは細孔の回復のみを問題にしたが、再生炭の液相吸着による性能評価なども今後併用してさらに最適再生条件についての検討を行いたいと考えている。

最後に実験に協力された松下秀明、長原好伸の両君に謝意を表する。  
(1976年2年9日受理)

#### 文 献

- 1) 河添, 鈴木, 杉山: 生産研究, 27, No. 3, 6 (1975)
- 2) H. Seewald: Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray (Dez. 1974)
- 3) D. Dollimore, G. R. Heal: J. Appl. Chem., 14, 109 (Mar. 1964)
- 4) 河添: 造水技術, 1, No. 1, 17 (1975)
- 5) A. J. Juhola: "Optimization of the Regeneration Procedure for Granular Activated Carbon" (July 1970)

