活性炭による排水処理

浦 野 紘 平*

Waste Water Treatment by Activated Carbon

Kohei URANO*

I. 緒 言

活性炭は、1920年代に米国で上水の異臭味除去に用いられ、わが国でも1962年以来、各地の浄水場などで用いられてきた¹⁾。一方、下水や産業排水等の処理には、1960年頃から米国で試験的に用いられ、特殊な有害物質の除去や有機物質の回収などに実用されてきた。

活性炭による排水処理法は主に溶存有機汚染物質を除去するための方法である。排水中には、一般に雑多な汚染物質が混在している場合が多く、その浄化方法は種々の汚染物質を除去できるものでなければならない。このような理由もあって、従来、有機汚染物質を含む排水は、主に活性汚泥法などの微生物処理法で処理されてきた。しかし、微生物処理法には、一般に処理時間が長くなり、大きな設置面積を要すること、水質、水量の変動に対して適応速度が遅く、毒物の混入に弱いこと、最適条件の制御が困難なこと、処理水の水質に限界があり、将来の環境基準を必ずしも満足できないこと、後処理の困難な余剰汚泥を出すことなどの問題点がある。これに対して活性炭処理法は、適用範囲が広いこと、水質、水量の変動に対して強く、良質の処理水が安定して得られること、設置面積も小さく、制御も容易なこと、とくに粒状活性炭による排水処理では汚泥の発生量が非常に少ないことなどの利点があり、活性炭による排水処理法はこれらの利点を生かす目的に使用される²⁻⁵⁾。たとえば、微生物処理法では除去しにくい汚染物質を除去したい場合、処理水水質を非常に良くしたい場合、設置面積や汚泥処理等のために微生物処理法を実施できないか、微生物処理法の負荷を軽減したい場合などに利用される。と

くに最近、排水の高度処理⁶⁾、クローズドシステム化の要求が強まり、活性炭による排水処理法が注目され、その適用範囲は今後大幅に増加するものと予想されている。ここでは、まず活性炭とはどのようなものかを解説した後、これを用いた排水処理方法の現状を紹介、さらにこの処理法のキーポイントともいえる活性炭の再生方法について述べる。

II. 活性炭の種類と物性

1. 活性炭の種類 活性炭とは、炭素を主成分とする多孔質体の総称で、骨格構造は微細な黒鉛類似結晶のミセルが集合したものと考えられているが、単なる炭素微結晶の集合体ではなく、酸素や水素を含む活性基をもつ高分子化合物とも考えられる。活性炭は表1のように多くの種類がある。これらのうち排水処理には、おがくずを原料として塩化亜鉛または水蒸気で賦活(活性化)

表1 活性炭の種類

分類方法	種 類	
原 料	木 質 系	ヤシガラ、木材、おがくずなど
	石 炭 系	泥炭、亜炭、かつ炭、歴青炭など
	そ の 他	石油ビッチ、合成樹脂、各種有機質廃物など
賦活方法	薬 品 賦 活	塩化亜鉛、硫酸塩、リン酸など
	ガ ス 賦 活	水蒸気、炭酸ガス、空気など
	そ の 他	薬品と水蒸気の併用など
形 状	粉 末 炭 (200メッシュ以下)	塩化亜鉛賦活炭、ガス賦活炭
	粒 状 炭 (ガス賦活炭)	破碎炭、円筒形炭、球形炭など
用 途	気 相 用	溶剤回収、排煙脱、硫黄臭除去、クロマト剤など
	液 相 用	精糖、医薬、工業薬品、醸造、油肥、浄水など
	そ の 他	触媒、添加物など

* 横浜国立大学工学部安全工学科 ()

* Yokohama National University, Faculty of Engineering ()

された粉末炭, またはヤシガラ, かつ炭, 歴青炭, 石油ピッチなどを原料として水蒸気で賦活された8~40mesh程度の破砕形や球形の粒状炭が用いられている。

2. 活性炭の物性 活性炭の物性については, 日本工業規格で粉末炭⁷⁾の乾燥減量, 塩化物と鉄の含有率, 強熱残分, pH, および粒状炭⁹⁾の粒度, かたさ, 着火点, 乾燥減量などの測定方法が定められ, 日本水道協会規格⁹⁾にも粉末炭の乾燥減量, ふるい残分, pH, 比導電率, 塩化物や鉛, 亜鉛, ヒ素の含有率などの測定方法が定められている。しかし, これらの物性測定法にはいくつかの問題点があり, 一応の目安として考えるべきであって, 実際にはこのほかに粉末炭の沈降特性やろ過特性, あるいは粒状炭の真密度, みかけ密度, 充てん密度, 空孔率, 内部表面積, 細孔分布, 通水抵抗, 逆洗膨張率などの諸物性が測定されている。とくに細孔分布は活性炭の吸着能力と密接な関係にある大切な物性値である。活性炭には直径数 μ 以上の巨大孔と数百 $\text{\AA}$ ~数千 $\text{\AA}$ の中間孔および数 $\text{\AA}$ ~数百 $\text{\AA}$ の微小孔があり, 巨大孔および中間孔は活性炭のかたさや吸着速度に影響すると考えられるが, 最も大切な吸着容量は吸着表面に寄与率の大きな微小孔の量と分布に支配される^{10,11)}。しかし, 微小孔の分布を測定するのに従来用いられてきた窒素吸着法は, 液体窒素などの特殊な寒剤を要すること, 測定時間が長く, 測定に熟練を要すること, 計算方法がきわめて煩雑で, しかも最も大切な直径30 $\text{\AA}$ 以下の超微細孔の計算に誤差が多くなることなどの問題点があり, 活性炭研究の遅れの原因となってきた。著者はこれに代る方法としてメタノール吸着法を提案し¹²⁾, 自動迅速測定装置を考案した¹³⁾。活性炭の諸物性値の例を表2に, メタノール吸着法で測定した微小孔分布の例を図1に

図1 活性炭の微小孔分布例(粒状炭)

示す。図1のように, 一般にヤシガラを原料とした活性炭は直径30 $\text{\AA}$ 以下の細孔のみが多いが, 石炭類を原料とした活性炭では細孔分布の幅が広く, 直径20~80 $\text{\AA}$ の細孔が多い。

III. 活性炭の吸着能力

1. 吸着容量 活性炭の吸着能力の試験法については, 日本工業規格⁷⁾に粉末炭のカラメルとメチレンブルーの脱色力の試験法が定められ, 日本水道協会規格⁹⁾にも粉末炭のフェノール, ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)およびメチレンブルーの吸着能力の試験法が定められている。しかし, これらは粉末炭の吸着能力を簡便に判別する方法の一つとして提出されているものと考えるべきであり, 実用に際してはさらに使用目的に応じた試験を行なわねばならない。

吸着能力は一般に吸着容量(平衡吸着量)と吸着速度を測定して評価する必要がある。水中での吸着容量は一定温度で比較され, Freundlichの吸着等温式 $Q = kC^{1/n}$ で整理されることが多い。ただし, Q は単位吸着剤量あたりの吸着量, C は液濃度, k と n は定数であり, このような関係の一例を図2に示す。活性炭に水中の溶質(汚染物質)が吸着されることは, 活性炭表面が水よりも強く溶質を引きつけるということである。したがって, 概して水との親和力の小さい, 溶解度の小さなものほど吸着されやすい¹⁴⁾。たとえば, 大部分の有機化合物, とくに分子量が大きく, 疎水基の大きな有機化合物は吸着されやすいが, 溶解度の大きな無機塩類はあまり吸着されない。このような関係については著者が各種のベンゼンモノ置換体¹⁵⁾, 安息香酸置換体¹⁶⁾, 糖やアミノ酸¹⁷⁾, 分子量の異なるポリエチレングリコール¹⁸⁾, ある

表2 活性炭の諸物性例

試料 ^{a)}	A	B	C
乾燥減量(%)	8.1	2.3	1.5
pH	5.8		
着火点(°C)		390	450
かたさ(%)		92	96
充てん密度(g/cm³)		0.41	0.59
みかけ密度 ^{b)} (g/cm³)		0.80	0.91
真密度 ^{c)} (g/cm³)		2.1	2.0
表面積 ^{d)} (m²/g)	1,060	1,210	720
粒度(%)		98.8	98.2
塩化物(%)	0.01		
鉄(%)	0.02		

注 a) Aは粉末炭, BとCは粒状炭

b) 水銀で測定した密度

c) ヘリウムで測定した密度

d) メタノール吸着法で測定した表面積

図2 吸着等温線例 (25℃)

いは強酸、強塩基、それらの塩および重金属塩¹⁹⁾などの吸着性について報告しているので参照されたい。また、吸着性の小さいものでも溶解度を小さくする方向に pH などを変えると吸着されやすくなる場合もある^{20,21)}。また、吸着性は活性炭の細孔分布とも相関性があり、ヨウ素の吸着量は内部表面積と、ABS やリグニンの吸着量は微細孔分布との相関性があることが認められている^{10,22)}。とくに、小さな細孔が多いヤシガラ系活性炭は内部表面積が大きい、リグニンのような大きな吸着質の吸着量は少なくなることが認められている。

2. 吸着速度 一般に水中での吸着速度は気相での吸着速度に比べて非常に遅いが、粉末炭では吸着速度は実用上問題にならない程度に早いので、前述した規格^{7,9)}のように吸着容量に近い値を求めることで吸着能力を評価することができる。しかし、粒状炭では常温で数週間吸着させても平衡に達しない場合もあり^{11,21)}、吸着容量と同時に吸着速度を検討する必要がある。一般に粒状活性炭での吸着では、溶質が活性炭粒子内を拡散する速度が全体の吸着速度を支配することが多いので、著者は Boyd らが粒内拡散律速状態でのイオン交換速度について提出した式を次式のようにして吸着速度に適用し、粒内拡散係数で吸着速度の概略を評価することを提案してきた²²⁾。

$$F = Q_t / Q_\infty = 6 \sqrt{D_i t} / \sqrt{\pi} R$$

ただし、 Q_t 、 Q_∞ は t 時間後および平衡時の吸着量、 R は吸着剤の半径、 D_i は固体濃度基準の粒内拡散係数である。なお、上式は吸着初期に適合する近似式であり、厳密な研究には別の式を使用する必要がある、また、粒内拡散係数は厳密には濃度や吸着量によって変化する

が、同一条件で比較すれば吸着速度の相対的な評価には十分使用できる。水中の汚染物質濃度に近い数十 ppm の吸着質を吸着する場合の粒内拡散係数は $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値となることが多く、概して大きな吸着質ほど吸着速度が遅い²³⁾。

以上に述べたことは単一成分を含む場合の説明であり、排水のように多成分の汚染物質を含む場合についての研究は少なく^{24,25)}、不明な点も多いが、多成分の場合についても以上に述べたことから吸着性を類推することは可能であり、このような基礎知識をもとに排水の種類に応じた活性炭の選定と装置の設計を行なう必要がある。

IV. 活性炭による排水処理の現状

1. 下水処理 前述のように、活性炭による水処理法は、従来、粉末炭による上水の間けつ処理などに実用されてきたが、微粉末の飛散、水との分離、沈殿活性炭の後処理または再生などに問題が多く、下水や産業排水のように連続処理を必要とする場合には粉末炭に代り、粒状炭による処理法が主流になってきた²⁻⁵⁾。今後も、上述の問題点が解決されるまでは、粒状炭による処理が主流になると思われる。粒状炭による水処理法は、1960年頃から米国で下水の高度処理、再利用を目的として試験され始め、その後も米国で下水処理を中心に発展してきたので、まずこれを紹介し、産業排水処理を考えるための参考としたい。

米国における下水の高度処理の現状を表3に示す^{26,27)}。米国ではすでに $10 \text{ 万 m}^3/\text{day}$ 程度の処理が実施され、 $100 \text{ 万 m}^3/\text{day}$ という大規模な処理の計画、設計が進められている。現在稼働中のものでは、湖水の水質保全を目的とした South Lake Tahoe の例が有名である²⁸⁻³⁰⁾。この処理施設のフローシートを図3に示す。ここでは活性汚泥処理後の下水を石灰で凝集沈殿してリン酸分を除去した後、空気アンモニアをストリッピングし、炭酸ガスで中和後、ろ過した水を粒状炭約24トンが入った移動床式活性炭塔8基に上昇流 SV 1~2/hr で並列に通して処理し、石灰および活性炭は多段炉で再生し、繰り返し使用している。各処理工程の水質の例を表4に示す。最終処理水は非常に良質のものとなっている。このプロセスは、微生物処理後の下水を処理する、いわゆる3次処理プロセスの代表的な例であるが、著者が

表 3 アメリカにおける主な下水の活性炭処理プラント

稼働中	ガーランド, テキサス	11 万 m ³ /日
	タホ湖, カリフォルニア	2.8 万 "
	ビスカタウェイ, メリランド	1.9 万 "
	コロラドスプリングス, コロラド	1.1 万 "
建設中	クリーブランド, オハイオ	19 万 m ³ /日
	ロッキンリバー, オハイオ	3.8 万 "
	マールボロ, マサチューセッツ	2.3 万 "
	ハットフィールド, タウンシップ, ペンシルバニア	1.9 万 "
設計中	ブループレインズ, ワシントン D.C.	114 万 m ³ /日
	アレクサンドリア, バージニア	20 万 "
	オコクアン, バージニア	5.7 万 "
	オレンジカカウンティ, カリフォルニア	3.7 万 "
計画決定済	デトロイト, ミシガン	114 万 m ³ /日
	ルイスビル, ケンタッキ	40 万 "
	デンバー, コロラド	38 万 "
	タムパ, フロリダ	23 万 "
	ナイアガラフォールズ, ニューヨーク	18 万 "

昨年訪れた際には、石灰スケールとストリップング効果などに問題があり、改造中であった。また、活性炭塔も移動床上昇流式というのは特異で、操作の安定性や活性炭のロスなどから他のプロセスではほとんど固定床下降流式が採用されている。また、活性汚泥法には種々の問題点があるので、1968 年頃からこれを行わずに石灰な

どで凝集沈殿した後、口過を行なった下水を直接活性炭処理する物理化学的処理 (PCT) プロセスが提案され³¹⁾

表 5 各処理法の経済性比較例

処理量 (mgd)	0.1	0.5	1.0	10.0	100
建設費 (1,000 \$)					
物理化学的処理法					
予備処理	4	10	15	65	250
凝集沈殿	10	30	52	400	3,200
口過	20	57	90	410	1,900
活性炭吸着	100	250	380	1,600	6,800
塩素殺菌	3	9	15	70	320
合計	137	356	552	2,545	12,470
他の処理法					
一次処理	80	220	350	1,750	9,000
活性汚泥処理	100	310	550	3,100	20,000
活性汚泥処理と三次処理	230	647	1,072	5,510	31,900

運 転 費 (¢/1,000 gal)

物理化学的処理	58	36	29	16	10
一次処理	21	14	12	7	4
活性汚泥処理	31	22	19	11	7
活性汚泥処理と三次処理	87	56	47	26	16

(注) 1 mgd ≡ 3,800 m³/day, 10⁶ gal = 3.8 m³, ¢/1,000 gal ≡ 0.81 円/m³

表 6 38,000 m³/day 下水処理の経費例

項 目	\$/MG
建設費 (\$ 1,670,000; 15 yr@4%)	41.00
動力費 (1 ¢/kWh)	8.50
人件費 (4 人)	15.00
維持費	5.00
活性炭再生費	
光熱水量費	2.50
新炭補給費 (10%)	11.00
合 計	83.00

図 3 Tahoe における下水の三次処理設備フローシート

表 4 Tahoe での下水処理試験水質

水 質	原 水	活性汚泥処理水	凝集沈殿処理水	活性炭処理水
BOD (mg/l)	200~400	20~40	<1	<1
COD (")	400~600	80~160	30~60	3~16
TOC (")	—	—	10~18	1~6
SS (")	160~350	5~20	0.2~3.0	<0.5
濁 度	50~150	30~70	0.2~3.0	<0.5
PO ₄ (mg/l)	15~35	25~30	0.1~1.0	0.1~1.0
ABS (")	2~4	1.1~2.9	1.1~2.9	0.002~0.5
大腸菌 (MPN/100 ml)	15,000,000	150,000	15	<2.2
色 度	高	高	10~30	<5
臭 度	有	有	有	無

(注) 米国での COD は重クロム酸カリによる測定値で日本の過マンガン酸カリによる COD 値の約2倍程度になる。

³³⁾、クリーブランドやロッキーリバー³²⁾、

³³⁾などで大規模な実用化が進められつつある。この場合には BOD 5~15 ppm 重クロム酸カリ法による COD 15~50 ppm, SS 1~10 ppm 程度の処理水質を目標としており、通常の活性汚泥処理水と上述した3次処理水との中間程度の水が得られることになるが、工業用水等に再使用することは十分可能であり、経済的であるとされている。3次処理や物理化学的処理の経済性についての報告はいくつも出されているが^{34,35)}、その一例を表5に示す。また3次処理費の内訳の例を表6に示す³⁶⁾。運転費の中では活性炭の補給費がかなり大きな比率を占め、性能を低下させずに収率よく活性炭を再生することが重要なことがわかる。

日本での活性炭による下水処理は1970年から3年半にわたって、東京都南砂町浄水場で行なわれた1,500 m³/dayの3次処理試験が最初であり、また最も長期の大規模試験である^{37,38)}。この試験の成果は、基礎知識からスケールアップの例や経済性評価までを加えて詳細にまとめられている⁶⁾。なお、この試験の成果をもとに東京都が下水を工業用水とする50,000 m³/dayの実用施設を建設中であり⁶⁾、これをきっかけに各地で同様の試験研究が行なわれ、実用化計画が検討されている。

2. 産業排水処理 活性炭による産業排水処理は下水処理ほど大規模には実施されていないし、とくに詳細な報告が出されているものは少ないが、食塩電解工場³⁹⁾、洗たく工場⁴⁰⁾、食品工場⁴¹⁾、ガス・コークス製造工場⁴²⁾、パルプ工場^{43~48)}などのほかに、有機合成化学に関連ある工場でも石油精製工場^{49~52)}繊維^{53,54)}、染色工場^{55~58)}、染料合成工場⁵⁹⁾、界面活性剤合成工場、医薬、農薬製造工場^{49,60~62)}、高分子合成工場^{49,63,64)}、総合化学工場⁶⁵⁾などの排水の処理が検討され、一部で実用化されているのでそのいくつかを紹介する。

石油精製工場の排水の処理には比重差を利用したオイルセパレーターで大部分の油分を除き、活性汚泥処理後、沈澱、ろ過した水を活性炭処理する方法が適するといわれてきた。しかし、石油精製工場排水は栄養素のバランスが悪く、また有毒物質を含むことや用地難などあって微生物処理がやりにくく、最近では活性汚泥処理を行わずにオイルセパレーター処理水の懸濁物質を除いた後に直接活性炭で処理する方法が採用されてきた。たとえば、米国のAtlantic Richfield社ではオイルセパレーター、凝集浮上処理した重クロム酸カリ法 COD 250~450 ppmの排水を図4に示すような活性炭25トン

図4 Atlantic Richfield社の石油精製廃水処理設備フローシート

つめた固定床吸着塔12基、SV約1/hrで処理しCOD 37 ppm以下としている^{49,50)}。日本でも九州石油大分製油所⁵¹⁾、興亜石油大阪製油所⁵²⁾などを初め、このような石油精製工場排水の物理化学的処理の実用化がつつぎと進められてきている。

繊維・染色工場排水中には懸濁物質のほかに界面活性剤、染料、糊などを含み、一律に活性炭処理が適するとはいえないが、適切な前処理と組み合わせれば活性炭処理が適用できる場合も多いと考えられる。たとえば、米国のHollytex Carpet Mills社では約200 ppmの染料等を含む排水を図5に示すようなフローシートにした

図5 Hollytex Carpet Mills社の染色廃水処理設備フローシート

がって、活性炭25トンをつめた移動床で1,900 m³/dayの処理を行ない、処理水の80%を循環再使用している^{55,56)}。また、Stephen Leedom Carpet社でもほぼ同様の処理が検討され⁴⁹⁾、日本でも紅三社足利工場⁵⁸⁾をはじめとする数カ所の染色工場での実施例がある。また合成繊維工場排水についても活性汚泥処理後の高度処理に利用されている^{53,54)}。

染料合成工場排水中には水銀を含む場合もあり、フェノール類などをはじめ毒性のある汚染物質を含み、着色もあってかなり汚染度が高く、しかも活性汚泥処理などでは十分な処理ができないことが多く、最近になって活性炭による処理が検討され、日本でも発表はないが、実施例が出てきた。今のところ小規模ではあるが、この種の排水には活性炭処理が適するのでさらに実施例が多く

なると予想される。

医薬、農業製造工場排水中には毒性物質が含まれていることも多いので、除去率が高く、良質の処理水が得られる活性炭処理法が適している。2,4D や MCPA を製造している米国の Rhodia 社では、16 トンの活性炭をつめた上昇流式吸着塔2基、SV 約 0.2/hr で約 350 m³/day の処理を行なっている⁶⁹⁾。英国でも同様の実施例があり⁶¹⁾、日本でも発表はないが、数社で活性炭処理を行なっている。

高分子合成工場では回分式装置で製造を行なっていることも多く、間欠的に濃厚な排水が出されるため、微生物処理に支障をきたすことも少なくない。そこで製造プロセスの近くで活性炭処理を行なう方法が採用されている。たとえば、Georgia Pacific 社では 1968 年から SS 1,400 ppm、フェノール類 2,500 ppm を含む濃赤色の排水を 図 6 に示されるような装置によって SV 約 0.2/hr で約 200 m³/day 処理し、活性炭を熱アルカリで再生し

図 6 Georgia Pacific 社の合成樹脂廃水処理設備フローシート

ている^{63,64)}。日本でも同様の工場の排水処理試験が行なわれている²⁰⁾。また、総合石油化学工場でも冷却水を除いたプロセス排水を活性汚泥処理した後に活性炭処理する方法が検討されている⁶⁵⁾。日本でも、国の補助のもとに東燃石油化学社川崎工場で活性汚泥処理後の排水について、SV 1.3/hr で約 500 m³/day の処理実験が行なわれている。このほか、数社で 100~1,000 m³/day 程度の処理試験が行なわれている。

V. 活性炭の再生方法⁶⁶⁾

1. 再生方法の種類 水処理に使用された活性炭の最も確実な再生方法は、水蒸気存在下で 700~1,000°C の高温に加熱する方法である。このような厳しい条件で再生されているのは、水中からの吸着汚染物質の中には比較的大きなものがあ、低温では完全に脱離せず、また高温に加熱しても吸着物質の一部が炭化して活性炭表面に残ることがあるので、水蒸気などの適量の酸化性ガスを加えてこの炭化物を分解し、活性化する必

要があると考えられているためである。すなわち、水処理活性炭を加熱再生する場合には、乾燥（水分の蒸発）、焙焼（吸着物質の揮発、熱分解および炭化）、賦活（炭化物の酸化分解および活性化）の三つの過程を考える必要があるといわれている。

水処理用活性炭の再生方法としては、加熱法のほかに薬品法が実用されている。活性炭の水中での吸着能力は、温度、pH、その他の条件によって変化する。したがって、吸着しやすい条件で水処理を行ない、吸着しにくい条件の再生液で吸着物質を脱離させることが可能である。この方法は、容易に変化させられる条件によって吸着性が大きく変化する、脱離再生液中の汚染物質濃度が著しく大きくなり、さらに脱離再生液が何らかの方法で利用、または無害化されなければ実用価値は少ない。この方法の実用例としては、前述した Georgia Pacific 社のフェノール排水処理炭の熱アルカリ再生がある^{63,64)}。この場合には充てん層の約 2.5 倍量の 50% 熱アルカリ液で汚染物質の 89% を脱着し、脱離液を再処理または再利用している。著者もフェノール樹脂合成釜廃液処理炭について同様の再生が可能であることを示した²⁰⁾。その他、発表はないが、日本の染料合成工場で染料中間体排水を活性炭処理し、アルカリ再生を行なっている例がある。

またごく最近、湿式空気酸化⁶⁷⁾、電解酸素酸化⁶⁸⁾あるいは微生物分解⁶⁹⁾などによる再生方法が提案されているが、これらは小規模試験が行なわれている段階で大規模な実用化にはまだかなりの時間が必要と考えられる。

2. 加熱再生法の条件 粉末炭でも粒状炭でも水処理に使用された活性炭の再生方法の主流は加熱再生法であるが、粉末炭の加熱再生法には活性炭自体の酸化分解や飛散による収率および性能の低下、2 次公害の発生などに関する問題点があり⁶⁶⁾、活性炭の再生利用は当面粒状炭を中心に進むものと考えられる。しかし、粒状炭の加熱再生法についても Pomona⁶⁹⁾ や南砂町^{6,38)} で下水の 3 次処理に使用された活性炭の再生実績の報告がある程度で、詳細な研究は少ない。加熱再生の条件としては再生ガスの組成や活性炭との接触状態、昇温速度、最高温度および加熱時間などがあり、最適条件は活性炭の種類、汚染物質の種類および吸着量によって異なると考えられる。著者は、下水の 3 次処理に用いられた活性炭について、吸着量があまり多くない場合には、水蒸気などの酸化性ガスによる高温での賦活を行なわなくても吸着能力が完全に回復することを示し、酸素による活性炭自身の酸化分解による重量減少速度式を検討し⁷⁰⁾ また、再生によって鉛、亜鉛、水銀などが大気中に放出される可能性がある⁷¹⁾ ことなどを明らかにした。産業排水に関

しても、染料合成工場排水の物理化学的処理に使用された活性炭を例に、再生の難易が吸着量によって大きく異なり、吸着量が少なければ下水処理活性炭と同様、容易に完全な再生ができるが、吸着量がある程度以上大きくなると再生条件を種々変化させても十分な再生ができないことを明らかにした⁷²⁾。さらにパルプ排水の物理化学的処理に使用された、吸着量が等しい活性炭の最適加熱再生条件を検討し、活性炭の種類によって再生の難易が異なり、酸化分解速度もかなり相異なることを示し

た⁷³⁾。これらの研究はいずれもガスと活性炭との接触が十分良い状態のごく少量の再生に関するもので、収率もほぼ 100% にすることができる。赤松ら⁷⁴⁾は小型のロータリーキルンを用いてパルプ排水処理に用いた活性炭の再生試験を行ない、収率約 94% で吸着能力は新炭より向上することなどを報告している。吸着能力が向上するのは、活性炭の比較的大きな細孔が増加したためと考えられるが、繰り返し再生した場合には収率や硬度の低下をきたす可能性があり、また排水の種類が変化した場合には必ずしも吸着能力が向上するとは限らない。Pomona での再生実績の報告⁶⁹⁾でも、2 回以上再生すると吸着性能が低下するとされ、また Joyce ら⁷⁵⁾も ABS 吸着活性炭の繰り返し再生を行ない灰分の蓄積などによる吸着能力低下を報告している。しかし、活性炭の種類や使用条件、再生条件などを選べば、数回の繰り返しでは性能低下がほとんどないようにすることは可能と考えられる。

3. 加熱再生装置 活性炭の加熱再生装置には、縦型多段炉、ロータリーキルン、移動床炉、流動炉、輸送炉などある。粉末炭は流動炉や輸送炉で再生する方法が検討されている⁶⁹⁾が、前述したような問題点が残されている。粒状炭は、米国では主に縦型多段炉で再生されている⁶⁹⁾。縦型多段炉は汚泥や塵介の焼却炉などにも使用されているもので 図 7 (a) に示すように炉内に投入される活性炭を回転アームで下へ落しながら加熱する装置であり、乾燥、焙焼、賦活の 3 過程を各段で分けて制御できること、設置面積が比較的小さいことなどの長所があるとされているが、内熱式でもあり、装置が複雑な

(a) 縦型多段再生炉例

(b) ロータリー再生炉例

(c) 移動床再生炉例

図 7 各種粒状活性炭再生炉例

めに温度やガス組成の制御がやや難しく、安定した操業には熟練を要するといわれている。また、断続的運転を行なうことは困難と考えられる。これに対してロータリーキルンは設置面積がやや大きくなるが、装置が単純で故障しにくく、とくに外熱式のロータリーキルンを用いれば活性炭の種類に応じた最適条件の制御が容易であり⁶⁹⁾、断続的運転も可能であるといわれている。このほかに図7(c)に示したような移動床炉あるいは流動炉も使用されている。これらは設置面積が小さく、効率的な再生ができるが、最適条件の制御や安定した操業には、やや高度な技術を要すると思われる。

VI. 結 言

以上、活性炭による排水処理について、活性炭に関する基礎知識から、この排水処理法の実施例および活性炭の再生方法について論じた。排水は単一の処理法で完全に浄化することは困難なことが多いので、前後処理とどのように組み合わせるかが大切になるが、このような点については紙面の都合などであまり述べなかった。また、活性炭による排水処理技術は現在発展しつつある技術で、大きな可能性をもっているとともに、不明確な点も少なくない。この可能性と問題点の一つ一つの詳細についても不十分な点が多々あると思われるが、文献6)をはじめ各引用文献を参照し、補足して頂くことによって、本稿が活性炭による排水処理技術を環境汚染の防止に十分に役立てて頂くための一助となれば幸である。

(昭和50年1月14日受理)

文 献

- 寺田弘, 公害防止産業 **1971** No. 11, 76
- 浦野紘平, 公害 **5** 234 (1970); **6** 2, 72 (1971)
- 浦野紘平, 産業公害 **8** 286, 351 (1972)
- 北川睦夫, 水処理技術 **12** 73 (1971)
- P.G. Hager, P.B. Reilly, *J. Water Poll. Control Fed.* **42** 794 (1970)
- 浦野紘平ほか『廃水高度処理技術』日本工業用水協会 (1975)
- 日本規格協会, JIS K 1470 (1967)
- 日本規格協会, JIS K 1412 (1958)
- 日本水道協会, JWWA K 113 (1968)
- 浦野紘平, 玉島一雄, 日化第30春季年会 予稿集 741 (1974)
- 浦野紘平, 杉山公一, 飯塚敏樹, 小森正樹, 水処理技術 **16** 71 (1975)
- 浦野紘平, 工化 **73** 1911 (1970)
- 浦野紘平, 杉山公一, 飯塚敏樹, 小森正樹, 水処理技術 **15** 1159 (1974)
- J.S. Matson, H.B. Mark, Jr., "Activated Carbon" Marcel Dekker Inc. (1971)
- 浦野紘平, 玉島一雄, 渡辺誠一, 日化第32春季年会予稿集 881 (1975)
- 小森正樹, 中井敏博, 浦野紘平, 日化 **1974** 1795
- 浦野紘平, 小林義男, 西村寧, 矢永洋一郎, 水処理技術 **16** 123 (1975)
- 浦野紘平, 小林義男, 西村寧, 日化投稿中
- 宗内誠人, 浦野紘平, 小林義隆, 日化第30春季年会予稿集 742 (1974)
- 浦野紘平, 日化 **1972** 1190
- 壁谷洋, 藤井利郎, 久保隆晶, 木村裕, 浦野紘平 紙バ技協誌 **26** 125 (1972)
- 浦野紘平, 工化 **73** 1921 (1970); 工業用水 No. 154, 38 (1971)
- 浦野紘平, 日化第24年会予稿集 835 (1971)
- 浦野紘平, 林卓治, 日化第32春季年会予稿集 882 (1975)
- D.M. Giusti, R.A. Conway, C.T. Lawson, *J. Water Poll. Control Fed.* **46** 947 (1974)
- D.G. Stephan, R.B. Schaffer, *ibid.* **42** 399 (1970)
- 清水博, オルガノハイライト **22** 54 (1973)
- R.L. Culp, *J. Water Poll. Control Fed.* **35** 799 (1963)
- R.L. Culp, R.E. Roderick, *ibid.* **38** 147 (1967)
- R.L. Culp, *J. Amer. Water Works Assoc.* **60** 84 (1968)
- W.J. Weber, Jr., C.B. Hopkings, R. Bloom, Jr., *J. Water Poll. Control Fed.* **42** 83 (1970)
- J.L. Rizzo, R.E. Schade, *Water and Sewage Works* **116** 307 (1969)
- R.V. Villiers, E.L. Berg, C.A. Brunner, A.N. Masse, *ibid.* Reference No., R-62 (1971)
- D.R. Evans, J.C. Wilson, *J. Water Poll. Control Fed.* **44** 1 (1972)
- A.E. Cover, C.D. Wood, *Water and Sewage Works Reference No.*, R-90 (1970)
- J.D. Parkhurst, F.D. Dryden, G.N. McDermott, J. English, *J. Water Poll. Control Fed.* **39** No. 10, R70 (1967)
- 綾日出教, 本山厚, 舟木満夫, 工業用水 No. 189, 52 (1974)
- 浦野紘平, 工業用水 No. 190, 38 (1974)
- J.E. Browning, *Chem. Eng.* Feb. 21, 36 (1972)
- B.L. Rosenthal, J.E. O'Brien, G.T. Joly, A. Cooperman, *Wastes Eng.* **34** 352, 365 (1963)
- 吉川肇, 公害 **8** 31 (1973)
- 古田正幸, 川榮敏英, 田中正雄, 水処理技術 **15** 369 (1974)
- 生源寺延, 産業公害 **7** 501 (1971)
- Water and Waste Eng.* **8** No. 9, E8 (1971)
- D.R. Smith, H.F. Berger, *J. Water Poll. Control Fed.* **40** 1575 (1968)
- L.J. Thibodeaux, D.R. Smith, H.F. Berger, *Chem. Eng. Progr. Symposium Series* **64** 178 (1968)
- T.J. Tofflemire, L.J. Hetling, W.W. Shuster, *J. Water Poll. Control Fed.* **45** 2166 (1973)

- 48) J.C. Haug, M.G. Hardie, *J. Sanitary Eng. Div.* **97** SA 4, 467 (1971)
49) J.L. Rizzo, *Water and Sewage Works* **118** 238 (1971)
50) H.M. Wilson, *Oil and Gas J.* **69** April 19, 184 (1971)
51) 山崎久夫, 産業公害 **10** 1583 (1974)
52) 野口浩作, 石油学会誌 **15** 582 (1972)
53) 立本英機, 嶋田吉英, 北川睦夫, 水処理技術 **15** 659 (1974)
54) W.J. Day, *Southern Eng.* **85** 56 (1967)
55) W.H. Phipps, *Water and Waste Eng.* **7** No. 5, C-22 (1970)
56) *Water and Sewage Works* **116** 489 (1969)
57) L. Weiner, *Tribune CEBEDEAU* **18** 440 (1965)
58) 豊田環吉, 化学工場 **9** No. 9, 65 (1965)
59) A.N. Khoroshavin, I.V. Kataeva, T.A. Zaitseva, L.S. Zhdakhina, *Uch. Zap. Perm. Gos. Univ.* No. 175, 57 (1967) (USSR), C.A. **71** 33224v (1969)
60) J.W. Eichelberg, J.J. Lichtenberg, *J. Amer. Water Works Assoc.* **63** 25 (1971)
61) D.H. Sharp, *Brit. Chem. Eng.* **6** 107 (1961)
62) W.J. Weber, Jr., J.P. Gould, "Advances in Chemistry Series" No. 60, *Am. Chem. Soc.* (1966)
63) *Chem. Eng.* **1969** October 20, 60 (1969)
64) M. Gould, J. Taylor, *Chem. Eng. Progr.* **65** No. 12, 47 (1969)
65) *Environ. Sci. and Tech.* **6** 200 (1973)
66) 浦野紘平, 化学工学 **37** 677 (1973)
67) W. Burant, Jr., T.J. Vollstadt, *Water and Sewage Works* **120** No. 11, 42 (1973)
68) C.A. Rodman, E.L. Shunney, *Water and Waste Eng.* **8** No. 9, E-18 (1971)
69) A.J. Juhola, F. Tepper, Robert A. Taft Water Research Center Rept. TWWRC-7 (1969)
70) 浦野紘平, 日化 **1972** 975
71) 浦野紘平, 中村賢治, 下水道協会誌 **10** No. 114, 19 (1973)
72) 浦野紘平, 古屋富明, 日化 **1975** No. 5
73) 浦野紘平, 古屋富明, 日本工業用水協会第9回研究発表会要旨 128 (1974)
74) 赤松勲, 上嶋洋, 日化 **1973** 1333
75) R.S. Joyce, V.A. Sukenik, *PB* 168839 (1964)

書 評

理論有機化学(構造編)

中 川 正 澄 編
490 ページ; 4,300 円
化学同人発行

本書は、10年前に刊行された解説理論有機化学(続)(化学増刊21)を、構造有機化学の発展に応じて増補改訂したものである。

内容は次のようである。1. 構造有機化学の成立とその進展(中川正澄), 2. 分子軌道法(中島威), 3. 加溶媒分解における隣接基効果(宗行龍之助, 谷田博), 4. 2-ハロシクロヘキサノンの構造とその決定法(大木道則), 5. コンホメーションの解析——シクロヘキサノン誘導体を中心として——(松浦輝男), 6. π 塩基が関与する分子内相互作用(岩村秀), 7. ベンゼンの異性体(中川正澄), 8. 共役系小, 中環状化合物(村田一郎), 9. 共役系大環状化合物——芳香族性を中心として——(中川正澄), 10. アセチレンから誘導される有機移遷金属錯体の構造(茵頭健吉), 11. かご型分子(吉越昭), 12. カテナンとロータキサン(中川正澄)。

補足すると, 6. ではパラシクロフェンのトランスア

スラー相互作用についても述べられ, 7. では Dewar ベンゼン, Ladenburg ベンゼン, ベンズバレンが取り扱われ, 8. では 3-, 4-, 5-, 7-, 8-, 9-員環に分類して, それらのカチオン, アニオンも含めて, 芳香族性の見地から要領よく解説され, 11. と 12. では, 主に合成法の観点からまとめられている。

編集者も述べているように, 執筆者が興味をもっているか, あるいは自身で研究している分野を取り上げているので, それぞれのトピックスが比較的平易に, 要領よく解説されている。しかし, 中にはかなり高度の内容を含んでいるものもある。

本書により, 構造有機化学の現状および今後の発展のさせ方を学びとることができると期待される。

別巻の理論有機化学(反応編)(湯川泰秀編)とともに読むことをすすめる。(N. I.)