

# 県産資源活用による水処理用吸着剤の開発に関する研究

## — 製糖副産物を原料とする呈色廃水処理用吸着剤の製造 —

化学室 比嘉三利  
官城周子  
平良直秀  
大城哲哉\*

### 1. はじめに

現在、上水道の原水及び工業用水の高度処理として活性炭等による吸着処理が広く行われている。この活性炭による吸着処理は操作が容易であること、また安定した水質が得られることが長所である反面、高価なため、経済的な面で限られた分野のみしか活用されてなく、一般の産業廃水の処理にはほとんど用いられていない。

今後、一層厳しくなると予想される水質規制への対応のため、製糖業の製糖蜜廃液、染色業の染色廃液等、難生分解性有機物（着色物質等）を含有する産業廃水の高度処理としての吸着剤の需要が増えることが考えられる。従って、既製の活性炭に代替する有効かつ経済的な廃水処理用の吸着剤の開発を図り、これまで適用困難であった分野への用途の拡大が緊要な課題として位置づけられる。

このような背景のもとで、本研究では地域の資源を活用した廉価で効果的な水処理用吸着剤の開発を図るため、本県の基幹産業である製糖工場から産出する製糖副産物のバガス並びにその燃焼ばいじんのシンダーを出発原料とした呈色廃水処理用の吸着剤の製造を試みた。その方法として原料の物理化学的特性及び吸着剤の製造条件について検討した。また試作吸着剤を既製の活性炭と比較して、その効果の評価を行うとともに、糖蜜廃液の脱色への適応化試験を行い、その有効性を認めたので、その結果を報告する。

### 2. バガスとシンダーの物理化学的特性

吸着剤の原料の品位は、その製造条件、用途、価格等を左右する重要な因子となっている<sup>1)</sup>。そこで本研究における吸着剤の原料であるバガスとシンダーの物理化学的性状について調べた。

分析測定方法はJWWA 水道用粉末活性炭試験方法、AWWA 活性炭試験方法及びJIS石炭類及びコークス類の工業分析法に準じて行った。またX線回折の測定はX線回折装置（島津製作所）で行い、灰分の組成分析は高周波プラズマ（ICP）発光分析装置（島津製作所）、熱重量減量測定は示差熱天秤熱膨脹計（理学電気工業）、比表面積は比表面積測定装置（島津製作所）でそれぞれ行った。

#### 2. 1 バガス

サトウキビの搾汁（抽出）粕はバガスと称され、このバガスは約2%前後の残留糖分と約50%の

\*）西崎中学校（沖縄県糸満市）

水分を含んだ状態で原料処理量の約24%の割合で産出するといわれている。ちなみに1991年度の原料処理量は約117万トンであるので、バガスの産出量は約28万トンとなる。現在、バガスのほとんどが製糖工場のボイラー発電機の燃料として利用されている。

### 2. 1. 1 バガスの成分

バガスの分析結果は表1に示すように有機物の含有量が多く、また表2のようにこの有機物の主成分はセルロースとペントサン（ヘミセルロース）及びリグニンで構成されている。

| 表1 バガスの性状 (%) |      | 表2 バガスの成分 <sup>1)</sup> (%) |      |
|---------------|------|-----------------------------|------|
| 水分            | 10.6 | セルロース                       | 53.9 |
| 有機物           | 87.5 | ペントサン                       | 26.5 |
| 灰分            | 1.9  | リグニン                        | 20.5 |
|               |      | 灰分                          | 1.6  |

### 2. 1. 2 バガスの粒度分布

粒度分布の測定はロータップ型ふるい振とう機を用い、バガスをふるい分けすることによって行った。その結果を図1に示す。この図からバガスの繊維は長さ2mm前後の長繊維と長さ0.5mm前後の短繊維の混合物であることが考えられる。一般にバガスには長繊維と柔繊維があることが知られ<sup>2)</sup>、この柔繊維はピス（髓）と称されている。

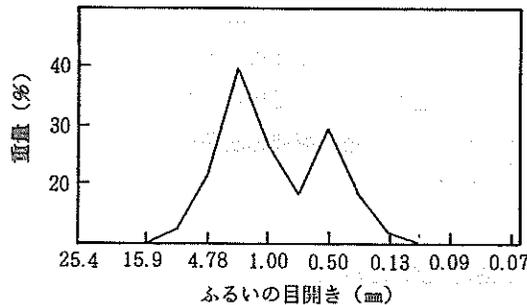


図1 バガスの粒度分布

### 2. 1. 3 バガスの熱分解特性

バガスの加熱分解の様相を知るため、示差熱天秤熱膨脹計を用い、空気中で10℃/分の昇温速度で加熱を行った場合の熱重量減量曲線を図2に示す。この結果から340℃と430℃付近に発熱ピークが認められ、この温度域での熱重量減量が最も大きく、約480℃付近では熱分解がほぼ終了する。また長繊維と短繊維のそれぞれの単独試料の場合もほぼ類似の熱重量減量曲線を示した。

この熱分解性は後述するバガスの炭化物製造の重要な指針となる。

### 2. 2 シンダー

バガスの燃焼過程で発生するばいじんはシンダーと称され、外觀は黒色粉末状である。このシン

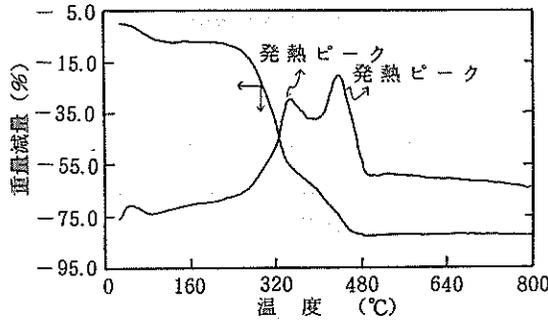


図2 バガスの熱重量減量曲線

ダーはマルチサイクロン（遠心力集塵装置）並びに電気集塵装置で捕集され、県内の製糖工場から約5～6千トン／年の産出量があると推定されている。現在、そのほとんどがそのままあるいは他の製糖副産物（フィルターケーキ）等と混合して土壌改良材として畑地還元されているが、さらに付加価値の高い有効利用が望まれている。

4箇所の製糖工場から採取したシンダー（試料名をそれぞれ、DS、CS、HS、KSする。）について物理化学的性状を調べた。

### 2. 2. 1 シンダーの粒度分布

写真1はシンダーの顕微鏡写真の一例であるが、比較的粗い棒状粒子と微細な粒子が観察され、シンダーはこれらの粒子の混合物で構成されている。そこで湿式ふるい法によるふるい残分（%）を測定して、シンダーの粒度分布を調べた結果を図3に示す。この図から各試料の粒径は300～45 $\mu$ mに幅広く分布している。その中でも75 $\mu$ m（200メッシュ）未満の粒子は全体の約60%を占め、比較的微細な粒子が多い。

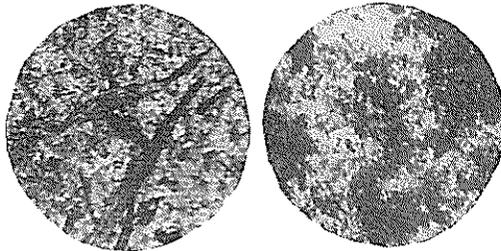


写真1 シンダーの顕微鏡写真

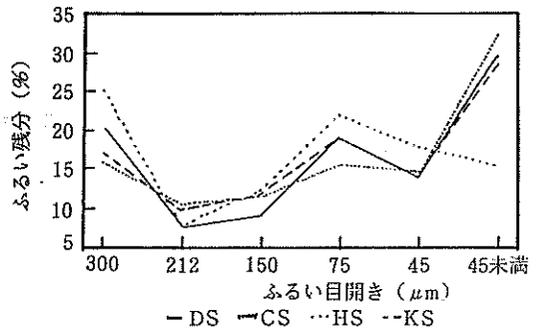


図3 シンダーの粒度分布

### 2. 2. 2 シンダーの見かけ比重

見かけ比重は約0.6～0.7を示し、軽量で飛散し易いため、製糖工場ではシンダーを水で湿らせた状態で回収している。

### 2. 2. 3 シンダーからの無機成分等の溶出量

一般に水処理用吸着剤の選定にあたっては被処理液の水質に影響を与える程の溶解性物質を含ん

ではならないとされている。シンダーの一般性状及び無機成分等の溶出試験結果をそれぞれ表3、表4に示す。

表3 シンダーの一般性状

| 項目<br>試料名 | 見かけ比重 | 乾燥減量<br>(%) | pH    | 電気伝導率<br>( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 塩化物<br>(%) |
|-----------|-------|-------------|-------|--------------------------------------|------------|
| DS        | 0.639 | 2.64        | 10.62 | 1,197                                | 1.34       |
| CS        | 0.702 | 3.98        | 9.80  | 1,499                                | 1.07       |
| HS        | 0.660 | 5.60        | 9.77  | 446                                  | 0.17       |
| KS        | 0.605 | 5.65        | 9.82  | 648                                  | 0.41       |

表4 シンダーの無機成分の溶出試験結果

| 項目<br>試料名 | 各pHにお<br>ける溶出量 |      |      |      |      |       |      |      |      |       |       |        |
|-----------|----------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|--------|
|           |                | As   | Zn   | Cd   | Pb   | Mn    | Fe   | Cr   | Cu   | Mg    | Na    | K      |
| DS        | pH7            | 1.49 | 0.52 | ND   | 0.23 | 0.25  | 2.06 | 0.15 | 0.17 | 1,920 | 637   | 23,100 |
|           | pH4            | —    | 2.75 | 0.18 | 0.16 | 96.30 | 0.73 | 0.02 | 0.05 | 4,750 | 1,020 | 36,400 |
| CS        | pH7            | 1.99 | 1.27 | ND   | 0.22 | 1.45  | 0.84 | 0.05 | 0.06 | 713   | 874   | 26,000 |
|           | pH4            | —    | 1.56 | 0.02 | 0.06 | 17.50 | 1.30 | 0.02 | 0.06 | 3,500 | 1,190 | 42,600 |
| HS        | pH7            | 0.48 | 0.57 | ND   | 0.16 | 0.40  | 1.25 | 0.02 | 0.11 | 613   | 200   | 10,800 |
|           | pH4            | —    | 1.40 | 0.02 | 0.07 | 93.80 | 0.53 | ND   | 0.05 | 2,500 | 377   | 13,000 |
| KS        | pH7            | 0.48 | 0.67 | ND   | 0.21 | 0.63  | 1.14 | 0.01 | 0.15 | 1,080 | 275   | 16,400 |
|           | pH4            | —    | 0.22 | 0.02 | 0.20 | 70.00 | 0.61 | 0.02 | 0.08 | 3,880 | 448   | 24,800 |

(mg/kg)

— : 欠測 ND : 検出限界以下

表5 水道用粉末活性炭の選定基準値

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| pH                                | 4~11  |
| 電気伝導率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 900以下 |
| 塩化物 (%)                           | 0.5以下 |
| As (mg/kg)                        | 2以下   |
| Cd (mg/kg)                        | 1以下   |
| Pb (mg/kg)                        | 10以下  |
| Zn (mg/kg)                        | 50以下  |

各試料のpHは9.7~10.6の強アルカリ性を示し、塩化物濃度及び電気伝導率はそれぞれ、0.2~1.3%、440~1,400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。試料DSとCSの場合は塩化物濃度と電気伝導率が表5に示した水道用粉末活性炭の選定基準値以上の値であり、溶出無機成分が多いことが考えられるので吸着剤の用途によってはその改質を図る必要がある。

また、各試料からのヒ素等の重金属溶出量は微量であり、問題はなかった。一方、図4は各試料の溶出無機成分のレーダーチャートを示したものであるが、Na（ナトリウム）、K（カリウム）及びMg（マグネシウム）等アルカリ金属類の溶出量が高いことが示された。

以上の結果から、無機成分等の溶出量は各製糖工場のシンダーに若干の差異がみられた。

2. 2. 4 シンダーのX線回折の結果

図5はシンダーのX線回折図の一例であるが炭素結晶物とともにケイ酸（ $\text{SiO}_2$ ）と塩化カリウム（ $\text{KCl}$ ）の結晶物質のピークが認められる。 $\text{KCl}$ の結晶物質は前述の塩化物濃度及びアルカリ金属の含有量が高いことと符合すると思われる。

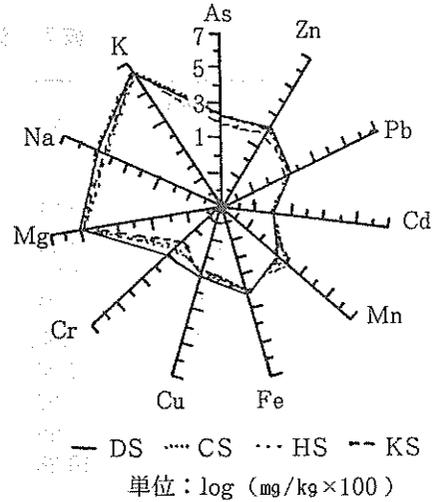


図4 溶出無機成分のレーダーチャート

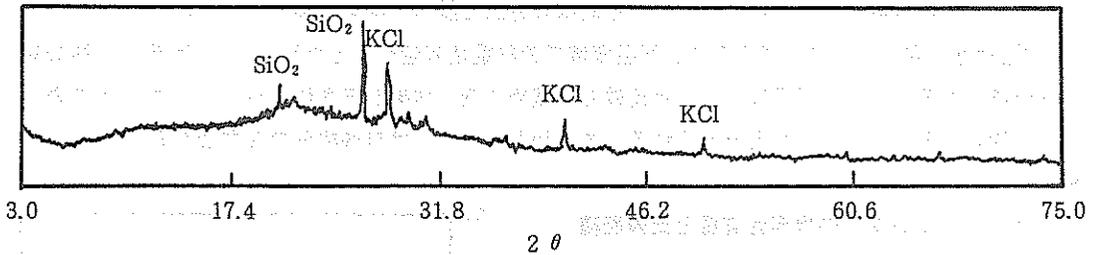


図5 シンダーのX線回折図

2. 2. 5 シンダーの灰分組成

各試料の灰分量の測定結果を表6に示す。灰分量は約70~80%で全般的に高い値であった。一般に吸着剤の灰分は吸着機能に影響することが知られ、通常、灰分量は少ない方が望ましいとされている<sup>9)</sup>。従って、シンダーの場合、その低減を図る必要があると考えられる。

次に灰分組成は表7の結果から、 $\text{SiO}_2$ の含有量は約70~80%で最も高く、また $\text{P}_2\text{O}_5$ （五酸化リン）の含有量も高いことが特徴になっている。

表6 シンダーの工業分析値（%）

| 試料 | 水分  | 灰分   | 揮発分 | 固定炭素 |
|----|-----|------|-----|------|
| DS | 2.6 | 74.7 | 7.3 | 15.4 |
| CS | 3.7 | 84.0 | 7.4 | 4.9  |
| HS | 5.2 | 69.4 | 6.8 | 18.6 |
| KS | 5.3 | 69.6 | 6.2 | 18.9 |

表7 シンダーの灰分組成 (%)

| 試料<br>項目                       | DS    | CS    | HS    | KS    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 73.73 | 67.71 | 70.31 | 79.72 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.54  | 3.32  | 1.81  | 1.92  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.71  | 1.90  | 1.11  | 1.09  |
| CaO                            | 5.62  | 9.22  | 3.81  | 4.79  |
| MgO                            | 2.93  | 2.59  | 2.13  | 2.83  |
| K <sub>2</sub> O               | 2.00  | 1.01  | 1.94  | 1.41  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.60  | 0.34  | 0.58  | 0.40  |
| MnO                            | 0.09  | 0.09  | 0.06  | 0.09  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 10.38 | 9.83  | 8.04  | 9.73  |

2. 2. 6 シンダーの熱分解特性

シンダーの熱分解特性について、バガスと同様な方法で調べた結果を図6に示す。

470℃付近に発熱ピークが認められ、同温度域での熱重量減量が大となり、550℃付近では熱分解がほぼ終了する。熱重量減量はバガスと比較して極めて低い結果が示されるが、このことは両者の化学的性状の差異によるものと考えられる。すなわちシンダーは無機成分の含有量が高く、有機物量が少ないと推察される。

2. 2. 7 シンダーの炭素含有量と比表面積

吸着剤の製造において原料中の未燃炭素の含有量は極めて重要である。表6は各試料の固定炭素量を調べた結果であるが、これからわかるように固定炭素量は約5~20%と各試料間に差異がみられたが、全体的に低い値で、骨炭の炭素含有量程度であった。

また各試料の細孔構造の目安となる比表面積は表8に示すように48~122 m<sup>2</sup>/gであった。

一般に活性炭が高い吸着能を示すのは活性炭内部の細孔構造に起因し、この細孔特性は吸着特性に結び付く最も重要な因子とされている。通常活性炭の比表面積は500~1,000 m<sup>2</sup>/gを示すとされ、これと比較するとシンダーの比表面積は極めて小さい値である。

また、図7は固定炭素量と比表面積の関係を示したものである。この図より比表面積は概ね固定炭素量の増加とともに高くなる傾向を示し、同様に

吸着能の指標であるヨウ素吸着力も固定炭素量の増加により、高くなる傾向を示すことがわかる。

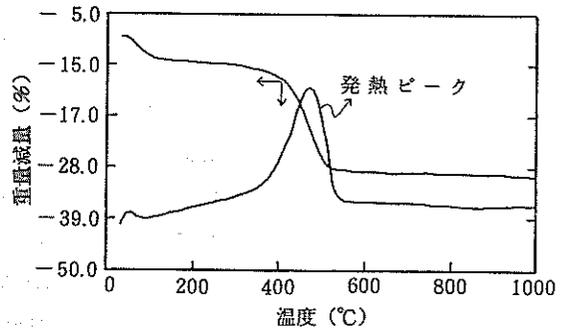


図6 シンダーの熱重量減量曲線

表8 比表面積

| 試料 | 比表面積 (m <sup>2</sup> /g) |
|----|--------------------------|
| DS | 62                       |
| CS | 48                       |
| HS | 122                      |
| KS | 98                       |

このシンダー中の固定炭素量は各製糖工場のボイラー発電機でのバガスの燃焼効率により大きく左右されることも考えられるが、上記の結果から、吸着剤への利用にあたっては固定炭素量が多い程有利であると考えられる。

以上のバガス及びシンダーの物理化学的性状の結果から、バガスは有機物量が高く、灰分量は低い、シンダーは灰分量が極めて高いことが示された。このことは製糖工場のバガスの燃焼炉での燃焼過程でバガス中の無機成分等が濃縮された状態で混入し、両者間の物理化学的性状に顕著な差異がでていることが考えられる。

### 2. 3 シンダーの化学性状改質

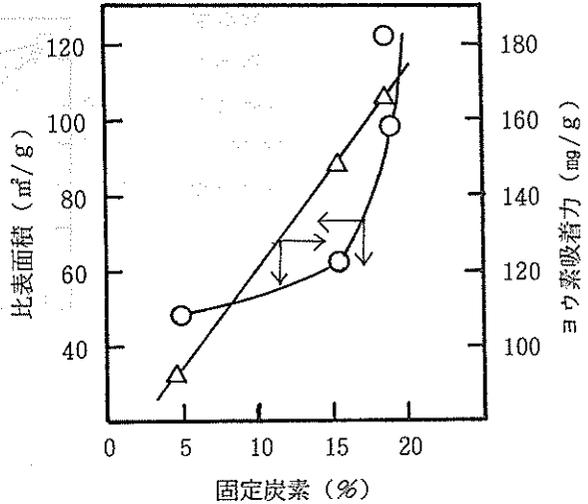
これまでの結果から、シンダーはケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ ) 及びアルカリ金属類等 (Na, K, Ca) の無機成分の含有量が高く、炭素含有量が低いことが特徴である。そこで、シンダー中の無機成分の低減と炭素の歩留まりの向上を目的として、①水洗浄処理、②塩酸処理、③フッ化水素酸処理について検討した。なお、無機成分の除去効果は灰分量の測定により評価を行った。

#### 2. 3. 1 試験方法

ビーカー (100ml) にシンダー 1 g を取り、これに処理溶液 (純水、塩酸溶液、フッ化水素酸溶液) を一定量 (20ml) 添加し、マグネットスターラーで10分間攪拌し、無機成分を溶出させた後、No. 5 C 濾紙で濾過した。なお、塩酸及びフッ化水素酸処理の場合は濾紙上の残渣を数回純水で洗浄し、残渣の灰分量を常法により測定した。

#### 2. 3. 2 無機成分等の除去効果

結果は表9と図8に示す。



○：比表面積 △：ヨウ素吸着力

図7 固定炭素量と比表面積及びヨウ素吸着力の関係

表9 塩酸、フッ化水素酸処理区における灰分、固定炭素及びヨウ素吸着力

| 実験区            | 灰分 (%) | 固定炭素 (%) | ヨウ素吸着力 (mg/g) |
|----------------|--------|----------|---------------|
| 対照             | 74.4   | 15.4     | 160           |
| 塩酸 (1 N) 処理    | 69.3   | 20.4     | 196           |
| 塩酸 (3 N) 処理    | 71.8   | 21.2     | 205           |
| フッ化水素酸 (1%) 処理 | 69.2   | 22.4     | 134           |
| フッ化水素酸 (3%) 処理 | 55.9   | 33.3     | 210           |
| フッ化水素酸 (5%) 処理 | 44.5   | 39.0     | 247           |

水洗浄処理の場合、灰分の減少率は低く、無機成分等の溶出は極めて少ないことが推察される。塩酸処理の場合は約25%の灰分減少率を示し、水洗浄処理と比較して大幅な無機成分の除去効果が得られる。また、塩酸処理において、塩酸濃度を変えて(1N、2N、3N)行ったが各濃度間の灰分の除去効果に顕著な差異はみられなかった。

またフッ化水素酸処理による灰分減少率は水及び塩酸処理の場合と比較して高い値を示す。このことはSiO<sub>2</sub>の除去効果が高いことによると考えられる。

### 2. 3. 3 シンダー中の固定炭素量の変化

塩酸、フッ化水素酸処理を行った試料の固定炭素量(%)は灰分の減少に伴い相対的に増加した。すなわち対照(未処理)の固定炭素量は約15%であるのに対し、塩酸処理の場合、固定炭素量は約20%となり、固定炭素の歩留まりが向上する。一方、フッ化水素酸処理の場合の固定炭素量は約30~40%で、対照の約2倍以上の値を示し、その含有率は高くなる。また、両実験区における固定炭素とヨウ素吸着力の関係は図9に示すように両者間に正相関の関係がある。

以上の結果から、塩酸及びフッ化水素酸処理によりシンダー中の無機成分等の低減が図られ、固定炭素の含有率が向上することが示された。特にシンダーはSiO<sub>2</sub>の含有量が高いことから、その除去にはフッ化水素酸処理が有効であるが同法はフッ化水素酸の取扱や廃液処理対策の問題があり、実用的には塩酸処理法が有利であると考えられる。

## 3. 吸着剤の製造

バガス及びシンダーの物理化学的特性の結果を踏まえ、吸着剤の製造条件について検討した。

### 3. 1 バガスの炭化試験

炭化とは有機物(炭素質物質)を加熱して、有機物中の非炭素成分(酸素、水素、窒素、硫黄等)

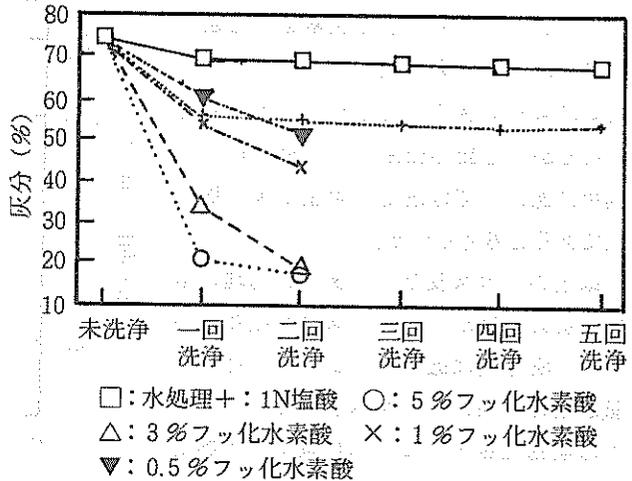


図8 水・塩酸及びフッ化水素酸処理における灰分の変化

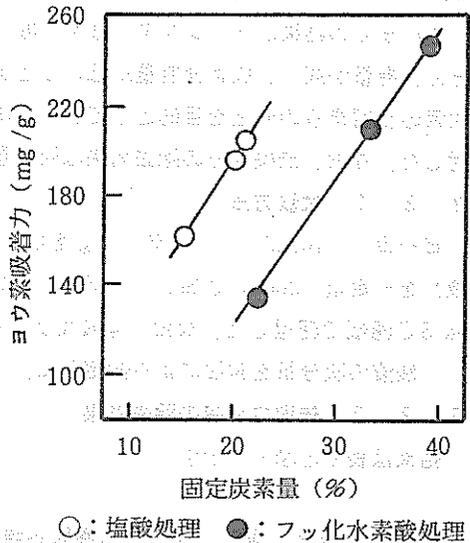


図9 塩酸・フッ化水素酸処理における固定炭素量とヨウ素吸着力の関係

を減少させ、その後続く賦活反応(炭化物の活性化)に適した炭素質材料を得ることであり<sup>1)</sup>、吸着剤の製造において重要な工程である。そこでバガスの最適炭化条件について検討した。

実験に供したバガスは製糖工場から採取後、数カ月間室内で風乾したものを使用した。最適な炭化温度を決定するため、幾つかの試料を用いて、300~800℃の間で炭化温度を変えて行った。以下に実験操作の概略を述べる。まず、蓋付金属製容器(ステンレス)にバガスを150g入れ、容器をマッフル炉に挿入した。次に炭化温度を設定し、400℃までは2℃/分、それ以上の温度は5℃/分の速度で昇温し、各所定温度で30分間保持した後、容器を取り出し、急速に冷却して炭化物を得た。

### 3. 1. 1 バガスの炭化温度と炭素含有量及び収率

結果は表10と図10に示す。

各炭化温度における固定炭素量は約40~80%を示し、固定炭素量は炭化温度300~500℃までは急速な増加を示すが、500~800℃間ではその増加は緩慢であった。また炭化物の収率は炭化温度を高くするに伴い減少する傾向がみられ、300℃で約50%を示すのに対し、500℃以上では約20%台で推移し、数%の差があるだけで収率に大きな変化はみられなかった。この要因として炭化温度500℃以上ではバガス中の揮発成分の分解反応がほぼ定常状態になり、その温度以上での炭化物の収率に顕著な差異がでてこない

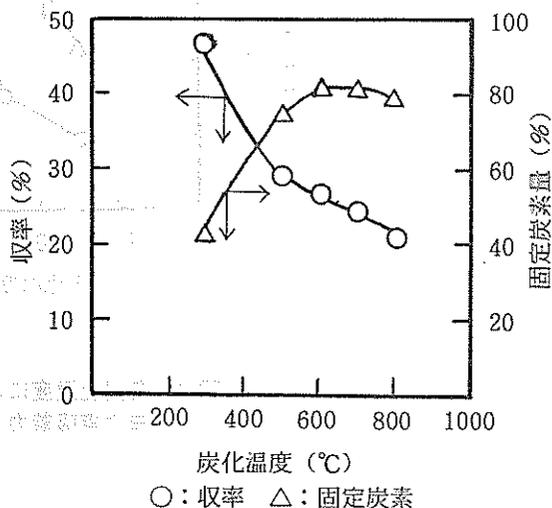


図10 炭化温度と収率及び固定炭素量

表10 炭化温度における炭化物収率と工業分析値 (%)

| 炭化温度 (°C) | 収率   | 水分  | 灰分  | 揮発分  | 固定炭素 |
|-----------|------|-----|-----|------|------|
| 300       | 47.0 | 6.0 | 3.9 | 47.5 | 42.6 |
| 500       | 29.2 | 6.5 | 6.6 | 11.5 | 75.5 |
| 600       | 26.7 | 6.2 | 7.7 | 4.4  | 81.5 |
| 700       | 24.3 | 6.3 | 7.8 | 5.2  | 80.7 |
| 800       | 20.2 | 6.1 | 9.2 | 7.5  | 76.8 |

ことが考えられる。このことは500℃以上での各炭化物中の揮発分の含有率に大きな差異がないことから推察される。

### 3. 1. 2 バガス炭の固定炭素量とヨウ素吸着能

各炭化温度における固定炭素とヨウ素吸着力の関係を図11に示す。このヨウ素吸着力は炭化物の

細孔構造と関連することが考えられるが、本実験では概ね固定炭素量の増加に伴いその吸着力は高い傾向を示した。

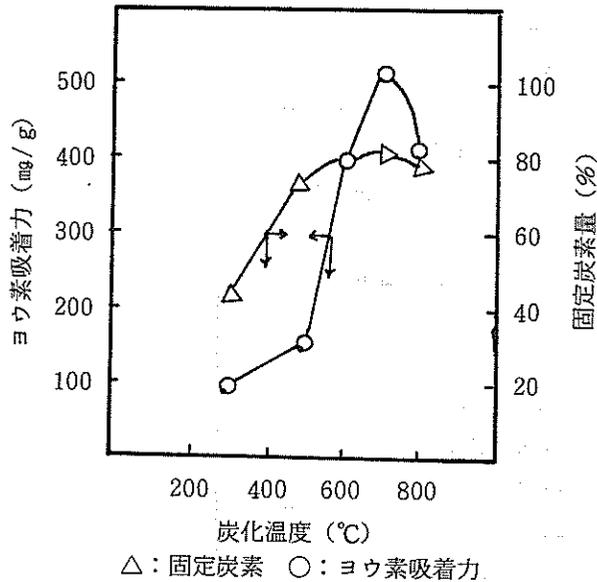


図11 各炭化温度における固定炭素量とヨウ素吸着力

以上のバガスの炭化試験から炭化物の固定炭素量及び収率を考慮すると、バガスの炭化条件として温度500~600℃が適正であると考えられる。

### 3. 2 バガス炭化物及びシンダーの成型法

一般に水処理用吸着剤はその形状から粉末炭と粒状炭に分類される。その中で粒状炭は粉末炭と比較して取扱が容易であり、また再生して反復使用が可能であることが利点のため広く用いられている。そこで、バガス炭化物及びシンダーの粒状炭の成型についてコールタール及びピッチをバインダー（粘結剤）に用いた成型法を検討した。

#### 3. 2. 1 バガス炭及びシンダーの成型試験方法

ロールミルで微粉碎したバガス炭化物及びシンダーと市販のコールタール（固定炭素：約10%）を重量比で1:0.5（試料：タール）及び1:0.6（同）に混合し、電熱器上で弱く加熱しながら混和を行った後、加圧成型機で約250kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ、径25mm×厚さ4mmの円盤状のペレットに成型した。成型ペレットは前述の炭化試験と同様な方法で500℃の温度まで徐々に加熱して揮発分を揮散させて炭化を行った。なお、バインダーとしてコールタールとピッチの混合物を用いた場合の比率は試料（1）：タール（0.25）：ピッチ（0.25）とした。

#### 3. 2. 2 バガス炭及びシンダーの成型ペレットの性状

試作ペレットの性状を表11、またその外観を写真2にそれぞれ示す。吸着能に関連する固定炭素は成型前のシンダーが約19%を示すのに対し、成型後は約30%を示し、固定炭素量は増加した。このことはバインダー（コールタール）が炭化され、固定炭素量が増加したためと考えられる。

表11 試作ペレットの性状

| 試料   | 混合比<br>(試料:タール) | 固定炭素<br>(%) | 硬 度 |
|------|-----------------|-------------|-----|
| バガス炭 | 1 : 0.5         | 72.0        | 軟   |
| シンダー | 1 : 0.6         | 32.0        | やや硬 |
|      | 1 : 0.5         | 31.7        | やや軟 |
|      | * 1 : 0.5       | 27.7        | 〃   |

\* : タール (0.25) + ピッチ (0.25)

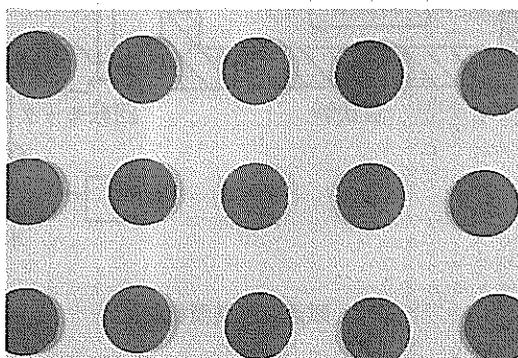


写真2 試作ペレット

一般に粒状炭は連続使用に伴う摩耗に耐える機械的強度が重要となっている。そこで、試作ペレットの破碎による定性的な方法で硬度を調べた。その結果、シンダー成型炭の場合、試料の混合比が小さいほどすなわちタール量が多いと硬度が増すことがわかった。一方、バガス成型炭の硬度は低く、シンダー成型炭と比較して軽量で軟質であった。この要因は両者の無機成分等の含有量の差異によることも考えられる。また、バインダーにコールタールとピッチの混合物を用いた場合もコールタールのみの場合と比較して成型炭の強度に大きな変化はみられなかった。

試作成型炭の強度は後述する賦活により焼き締まり、幾分か改善されるが、さらにこの機械的強度を向上させることは重要だと考えられる。

なお、試作成型炭は形状が大きいため、そのままでは実用的でないので、破碎して、粒度をそろえたものを以後の賦活の試料に供した。

### 3. 3 賦活試験

成型炭化物はそのままでは吸着力が弱く、実用的でないため、吸着能向上のための賦活を行う必要がある。

賦活とはガスによる炭素の酸化反応で炭化物の表面を侵食させることによって炭化物の微細孔構造をより発達させ、多孔質の吸着炭を製造することをいう<sup>3)</sup>。

賦活ガスとしては水蒸気、二酸化炭素及び酸素が用いられ、通常反応温度は800~1,000℃の範囲

で行われている。本実験では賦活ガスに水蒸気を用い、バガス炭化物及びシンダーの賦活法について検討した。

### 3. 3. 1 賦活装置及び試験方法

賦活装置は石英製回転式回転炉で、試料室の内容積は1ℓである。その装置の概略を図12、また外観は写真3に示す。

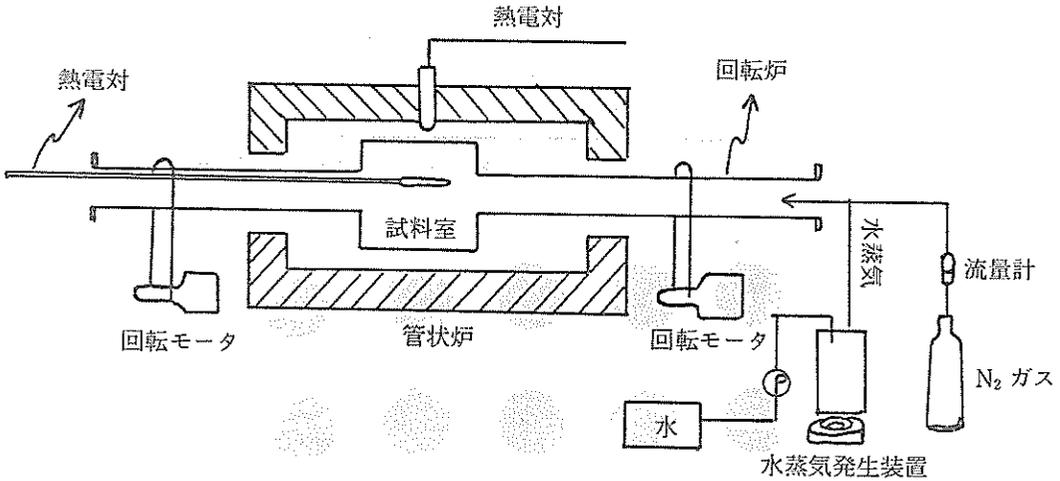


図12 賦活試験装置概略図

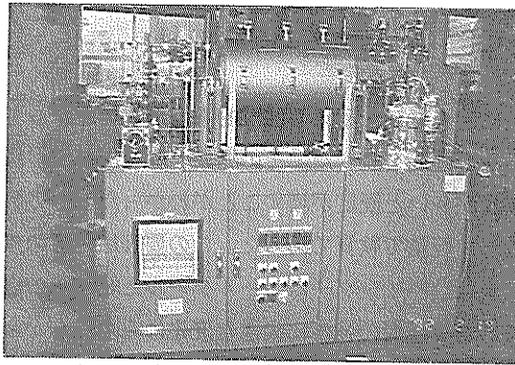


写真3 賦活試験装置外観

賦活方法は、まず炉に試料（粒径0.5mm～5mmの破碎炭）を50～100g入れ、2rpmで炉を回転させ、窒素ガスを300ℓ/分の速度で通気しながら炉を所定の温度に上げた。その後、蒸気発生装置から発生する水蒸気を窒素ガスと共に炉内に通気し、所定の時間反応させた後、再び窒素ガスだけに切り変えて炉を冷却し、賦活炭を得た。

### 3. 3. 2 賦活炭の性状

賦活においては①賦活温度、②水蒸気量、③賦活時間が重要な因子となることが知られている<sup>9)</sup>。

本実験では賦活温度を600~900℃、水蒸気量は0.5~2 gH<sub>2</sub>O/g・試料/hr (以後g/g・hrで示す)、また賦活時間は1~3時間に設定して行った。

表12 賦活試験結果

| 試料                          | 賦活温度<br>(℃) | 賦活時間<br>(hr) | 水蒸気量<br>(g/g・hr) | 炭素収率<br>(%) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | ヨウ素吸着力<br>(mg/g) | メチレンブルー<br>脱色力(ml/g) |
|-----------------------------|-------------|--------------|------------------|-------------|-----------------------------|------------------|----------------------|
| シン<br>ダ<br>ー<br>賦<br>活<br>炭 | 800         | 1            | 0.5              | 56.7        | 129                         | 309              | 20                   |
|                             | 800         | 2            | 0.5              | 67.7        | 174                         | 321              | 20                   |
|                             | 800         | 1            | 1.0              | 68.5        | 134                         | 222              | 10                   |
|                             | 800         | 2            | 1.0              | 49.1        | 154                         | 351              | 20                   |
|                             | 800         | 3            | 1.0              | 34.2        | 146                         | 241              | 30                   |
|                             | 600         | 2            | 2.0              | 89.9        | 30                          | 93               | <10                  |
|                             | 700         | 2            | 2.0              | 81.0        | 99                          | 184              | <10                  |
|                             | 800         | 2            | 2.0              | 39.8        | 157                         | 238              | 30                   |
|                             | 900         | 2            | 2.0              | 0.4         | 38                          | 60               | <10                  |
| バ<br>ガ<br>ス<br>賦<br>活<br>炭  | 800         | 1            | 0.5              | 85.9        | 411                         | 689              | 20                   |
|                             | 800         | 2            | 0.5              | 77.9        | 496                         | 736              | 40                   |
|                             | 800         | 1            | 1.0              | 80.5        | 423                         | 783              | 40                   |
|                             | 800         | 2            | 1.0              | 68.6        | 548                         | 864              | 80                   |
|                             | 800         | 3            | 1.0              | 62.5        | 675                         | 888              | 140                  |
|                             | 800         | 2            | 2.0              | 61.2        | 641                         | 838              | 110                  |
|                             | 900         | 2            | 2.0              | 32.1        | 1,215                       | 1,166            | 180                  |

(1) 賦活炭の吸着特性

賦活試験結果を表12に示す。

① シンダー賦活炭

賦活温度、水蒸気量及び賦活時間とヨウ素吸着力との関係をそれぞれ図13、14、15に示す。

賦活温度とヨウ素吸着力の関係をみると、賦活温度800℃までは温度の上昇に伴いその吸着能は高くなる傾向を示すが、温度900℃での吸着能は極めて低下した。また水蒸気量の変化に対するヨウ素吸着力の場合、水蒸気量1 g/g・hrにおける吸着能が最も高かった。また賦活時間とヨウ素吸着力の関係をみると、賦活時間2時間において最大の吸着能を示し、以後時間の延長とともに吸着能は低下する。

一方、賦活炭の比表面積は30~150 m<sup>2</sup>/gであり、賦活条件により差異がみられた。600℃と900℃における賦活炭の比表面積は図16に示すように小さい値であった。

また、図17は比表面積とヨウ素吸着力の関係を示したものであるが、この図から吸着能は比表面積の増大とともに高い傾向を示し、賦活による比表面積の増大が吸着能の向上を図る上で重要であるといえる。

以上の結果から、シンダー炭の最適賦活条件は賦活温度が800℃、水蒸気量1 g/g・hr、賦活

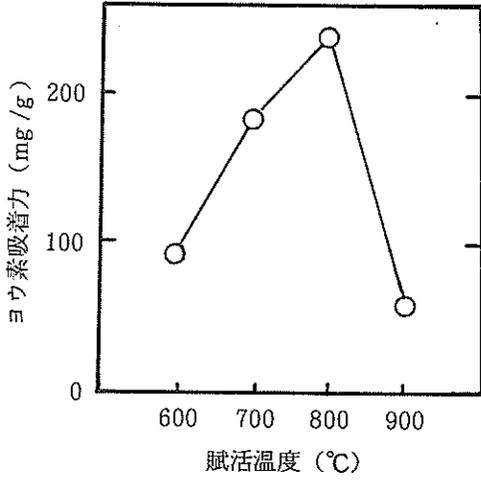


図13 賦活温度とヨウ素吸着力

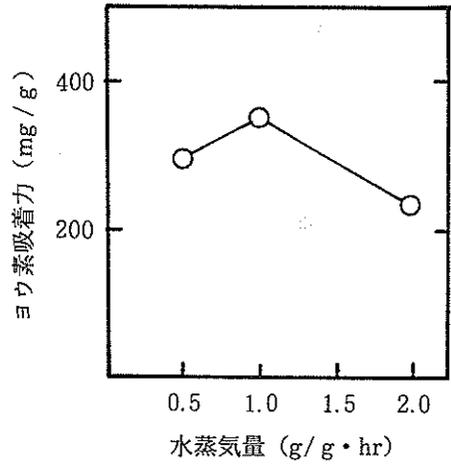


図14 水蒸気量とヨウ素吸着力

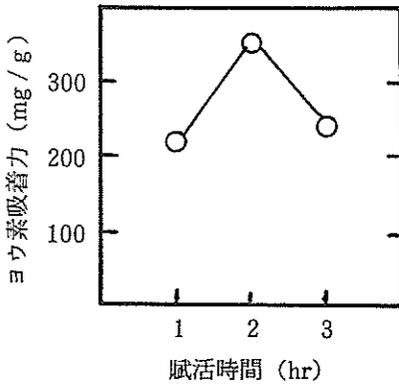


図15 賦活時間とヨウ素吸着力

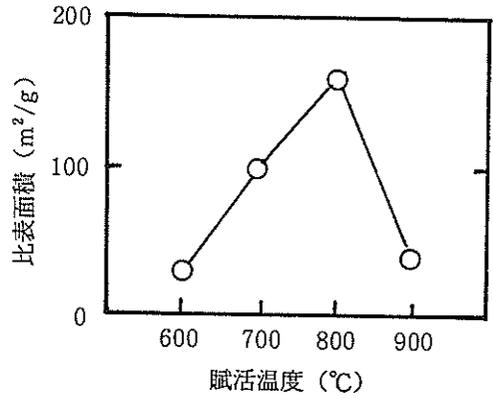


図16 賦活温度と比表面積

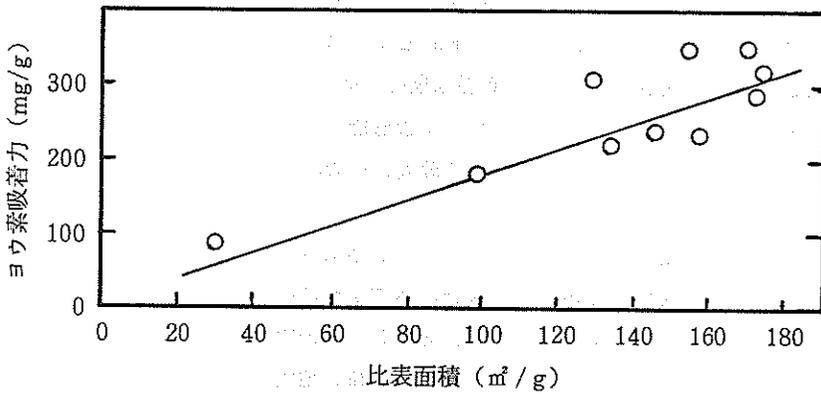


図17 比表面積とヨウ素吸着力の関係 (シンダー賦活炭)

時間2時間であると考えられる。その条件での賦活性炭のヨウ素吸着力及び脱色力の指標となるメチレンブルー脱色力はそれぞれ351mg/g、20ml/gを示し、賦活前のシンダーの約2倍の吸着能を有する賦活性炭が得られた。

② バガス賦活性炭

バガス賦活性炭のヨウ素吸着力及びメチレンブルー脱色力の吸着能は、賦活温度、水蒸気量の増加に伴って高くなる傾向を示し、賦活温度900℃（水蒸気量2 g/g・hr、賦活時間2時間）ではヨウ素吸着力、メチレンブルー脱色力はそれぞれ1,160mg/g、180ml/gを示し、吸着能に優れた賦活性炭が得られた。

比表面積は約410~1,200 m<sup>2</sup>/gを示し、シンダー賦活性炭のその約10倍の値であった。また、比表面積とヨウ素吸着力及びメチレンブルー脱色力の関係は図18と図19に示すように比表面積の増大

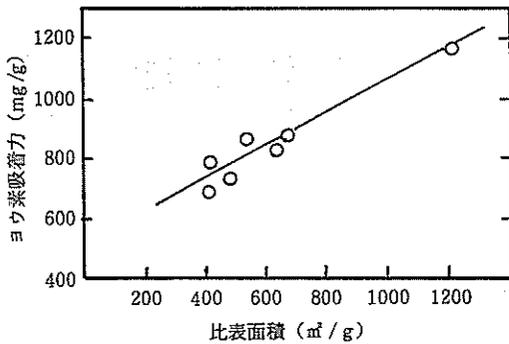


図18 比表面積とヨウ素吸着力の関係 (バガス賦活性炭)

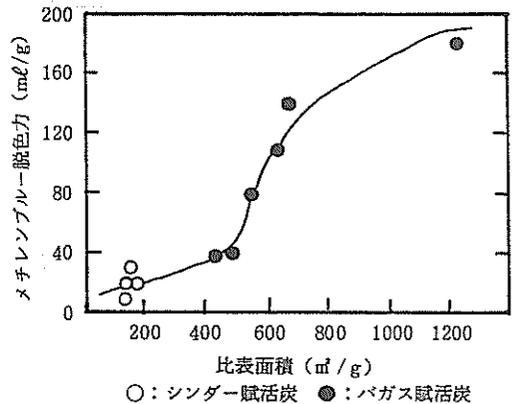


図19 比表面積とメチレンブルー脱色力の関係

に伴ってその吸着能は高い傾向を示した。

バガス賦活性炭の比表面積及び吸着能はシンダー賦活性炭と比較して極めて高い結果が示されているが、このことは両者の物理化学的性状（固定炭素量、灰分等）の差異によると思われる。

以上の結果から、バガス炭はシンダー炭と異なり、賦活条件により、種々の高い吸着能を有する賦活性炭が得られることが分かった。とりわけ、賦活温度900℃（水蒸気量2 g/g・hr、賦活時間2時間）での賦活性炭は最も高い吸着能を示す。しかしながら、吸着剤の製造上の経済性等を考慮すると、賦活温度800℃、水蒸気量0.5~1 g/g・hr、賦活時間1~2時間で得られた賦活性炭の場合でも水処理用の吸着剤としては十分使用可能と考えられ、その賦活条件が適正であると考えられる。

(2) 賦活性炭の炭素収率

炭素収率は吸着能に関連し、重要な因子である。また、吸着剤の製造においては収率が高くかつ吸着能が優れていることが経済的に有利となる。

ここで、炭素収率は賦活性炭の残存炭素量を賦活前の炭化物中の固定炭素量で除して表わした。

図20はシンダー賦活性炭の炭素収率と賦活温度の関係を示したものであるが、賦活温度の上昇に伴い収率は低下する傾向を示している。温度800℃における収率が約40%であるのに対し、900℃では

1%以下の低収率で、賦活炭はほとんど灰分だけが残りに、前述の吸着能の低下の要因になったとも

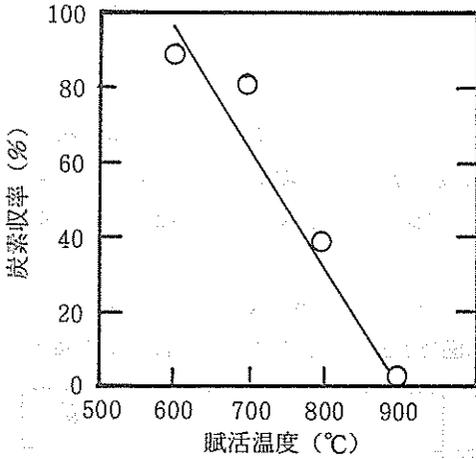


図20 賦活温度と炭素収率の関係  
(シンダー賦活炭)

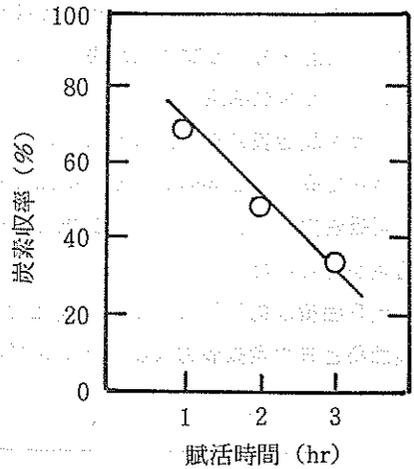


図21 賦活時間と炭素収率の関係  
(シンダー賦活炭)  
(温度800°C、水蒸気量1g/g·hr)

考えられる。また、図20の直線関係から単位温度あたりの炭素減少率を求めると0.3%/°Cとなる。次に炭素収率と賦活時間の関係は図21に示す。

一般に炭素のガス化、燃焼反応において見かけの重量減少速度は炭素の重量について0次または1次式が成立することが知られ、植物系原料の場合は0次で、次式で表わされる<sup>3)</sup>。

$$-dw/dt=k \quad (1)$$

ここで、w：炭素量、t：賦活時間、k：重量減少速度定数である。

本実験でも炭素収率と賦活時間は直線関係を示し、その勾配から重量減少速度定数を求めると、 $k=20/\text{hr}$ となる。

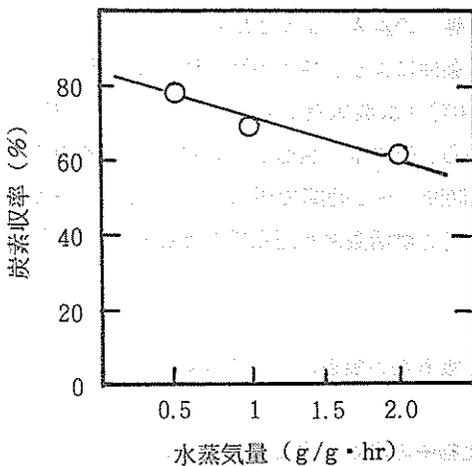


図22 水蒸気量と炭素収率  
(バガス賦活炭)

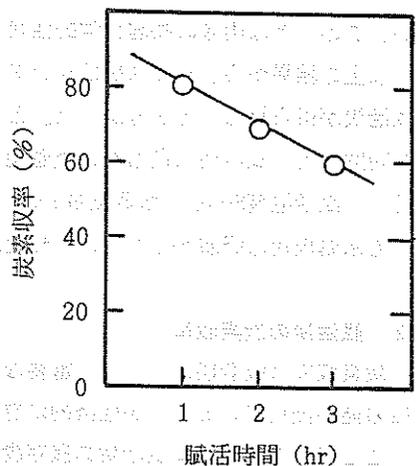


図23 賦活時間と炭素収率  
(バガス賦活炭)

バガス賦活性炭の炭素収率と賦活温度、賦活時間及び水蒸気量の関係を図22、図23、図24にそれぞれ示す。

炭素収率は賦活温度800℃では約60%であるが、温度900℃では約30%に半減し低くなった。水蒸気量の変化に対する炭素収率は水蒸気量の増加により低下する傾向を示した。また、炭素収率と賦活時間の関係はシンダー賦活性炭と同様に0次反応式が適応でき、重量減少速度定数kは10/hrとなる。

それはシンダー賦活性炭のそれと比較して小さな値であった。炭化物の重量減少速度は賦活反応速度に関連する要素となり、k値が大きい程賦活反応は速くなると考えられている<sup>4)</sup>。通常、賦活反応速度は遅い方が吸着能の高い吸着剤が製造できることが知られ、また、原料中の灰分は炭素の酸化反応に触媒作用を及ぼし、反応速度を著しく増大させることが知られている<sup>3)</sup>。従って、この結果からシンダー炭はバガス炭と比較して灰分の含有量が多いため、賦活反応速度が速いことが考えられる。

以上の結果から、炭素収率は賦活条件に左右され、特に賦活温度と賦活時間がその収率に大きな影響を与えることが示された。

(3) 塩酸処理賦活性炭の性状

シンダー炭は灰分量が高いため賦活反応に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、塩酸処理による無機成分の除去を行った後賦活した賦活性炭の性状について調べた。

シンダー破砕炭100gに塩酸(1N)を2.8添加し、往復振とう機で30分間振とうを行い、無機成分を溶出させた後、数回水洗いし、100℃で乾燥した破砕炭を賦活試料に供した。

賦活は賦活温度800℃、水蒸気量1g/g・hr、賦活時間1~2時間の条件で行った。その結果

表13 塩酸処理賦活性炭の性状

| 賦活温度<br>(℃) | 賦活時間<br>(hr) | 水蒸気量<br>(g/g・hr) | 炭素収率<br>(%) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | ヨウ素吸着力<br>(mg/g) | メチレンブルー<br>脱色力(ml/g) |
|-------------|--------------|------------------|-------------|-----------------------------|------------------|----------------------|
| 800         | 1            | 1                | 66.8        | 173                         | 298              | 20                   |
| 800         | 2            | 1                | 61.3        | 170                         | 353              | 30                   |

を表13に示す。

塩酸処理賦活性炭のヨウ素吸着力は賦活2時間で約350mg/gを示し、同一条件で賦活した未処理炭と比較して吸着能はほぼ同じであるが、炭素収率は約60%であり、未処理炭より高い値であった。

一般に炭素と水蒸気の反応に対し、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)等の無機成分は触媒作用をし、その反応速度を高めることが知られている<sup>3)</sup>。前述したように、この反応速度を遅くすることが賦活においては極めて重要であり、反応速度に影響を及

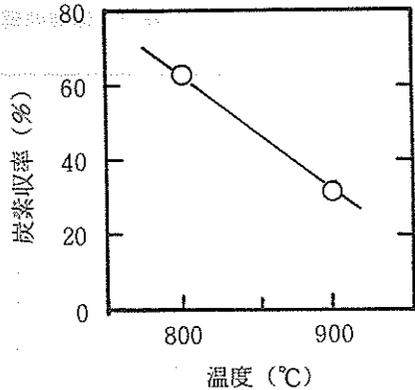


図24 賦活温度と炭素収率 (バガス賦活性炭)

表14 塩酸処理による灰分中の無機成分の変化 (%)

| 項 目                            | 未 処 理 炭 | 塩酸処理炭 |
|--------------------------------|---------|-------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.71    | 1.04  |
| MgO                            | 2.93    | 0.86  |
| CaO                            | 5.62    | 0.82  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.60    | 0.28  |
| K <sub>2</sub> O               | 2.00    | 0.44  |
| MnO                            | 0.09    | 0.05  |

ばす無機成分等の低減を図る必要がある。

本実験でも表14に示すように、塩酸処理により灰分中のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の無機成分が減少したため、賦活反応速度が遅くなり、吸着能が良好でかつ炭素収率の高い賦活性炭が得られたと考えられる。

この結果からシンダー炭は賦活の際、塩酸処理による効果がみられ、未処理炭と比べて炭素収率での優位性が認められた。

#### (4) 混合賦活性炭の性状

これまでの結果から、シンダー賦活性炭の吸着機能はバガス賦活性炭のそれと比較して劣ることが示された。この要因は両者間の炭素含有量と灰分量の差異によると考えられる。すなわち、シンダー賦活性炭の炭素含有量はバガス賦活性炭の1/3であるのに対し、逆に灰分はバガス賦活性炭の6倍であるためだと考えられる。そこで、シンダー炭の吸着能の向上を図るため、シンダーとバガス炭の混合による効果について検討した。

シンダーとバガス炭を重量比で1 : 1 (シンダー : バガス炭) 及び1 : 2 (同) に混合し、成型を行い、その破碎炭について賦活を行った結果を表15に示す。

混合賦活性炭は同一条件で賦活したシンダー賦活性炭 (単独) と比べ、吸着能、比表面積とも高い値を示し、またバガス炭の混合比率が増す程、吸着能は高い傾向を示す。この要因として、図25に示すように混合賦活性炭は単独賦活性炭の約2~3倍の固定炭素の含有率を示すことが認められることから、この炭素分の増量により吸着能が向上したと考えられる。

この結果から、シンダーの吸着機能の向上をはかる一手段として、他からの炭化物の補給が有効

表15 混合賦活性炭の性状

| 混合比<br>(シンダー :<br>バガス炭) | 賦活温度<br>(°C) | 賦活時間<br>(hr) | 水蒸気量<br>(g/g·hr) | 炭素収率<br>(%) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | ヨウ素吸着力<br>(mg/g) | メチレンブルー<br>脱色力 (ml/g) |
|-------------------------|--------------|--------------|------------------|-------------|-----------------------------|------------------|-----------------------|
| 1 : 1                   | 800          | 1            | 1                | 80.2        | 283                         | 525              | 30                    |
| 1 : 1                   | 800          | 2            | 1                | 67.6        | 356                         | 600              | 60                    |
| 1 : 2                   | 800          | 1            | 1                | 76.4        | 364                         | 640              | 50                    |

であると思われる。例えば、その補強用炭化物の一つとして本県で多量に廃棄される木くず（年間産出量約4万5千トン<sup>9)</sup>の炭化物の活用が考えられる。なお、補強炭化物の添加にあたっては、吸着剤の目的、用途に応じてその混合比率の増減を図る必要があると考えられる。

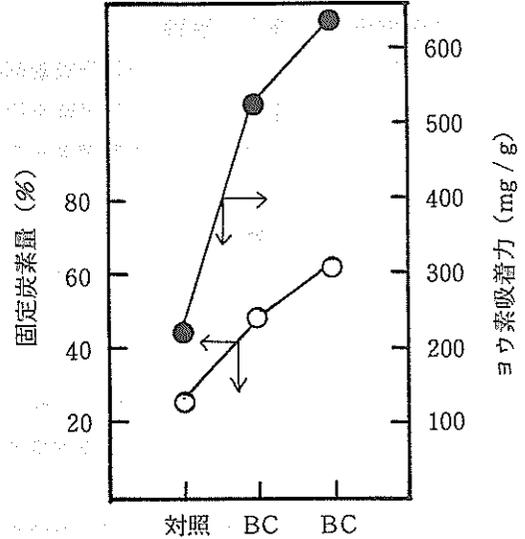
(5) 市販活性炭との性能比較

本実験で得られたシンダー賦活性炭及びバガス賦活性炭の吸着特性を市販の水道用粉末活性炭と比較すると表16のとおりとなる。

pHは活性炭がほぼ中性であるのに対し、シンダー賦活性炭及びバガス賦活性炭はアルカリ性を示した。

バガス賦活性炭の比表面積は活性炭とほぼ同じ大きさであり、またメチレンブルー脱色能等の吸着能も活性炭と同性能を示した。

一方、シンダー賦活性炭は活性炭と比較すると比表面積は1/7と小さく、ヨウ素吸着力、メチレンブルー脱色力はそれぞれ活性炭の1/3、1/9



BC (バガス炭とシンダー混合)

図25 バガス炭とシンダー混合による固定炭素量とヨウ素吸着力の関係

表16 吸着能比較表

| 項目       | pH   | 固定炭素 (%) | 比表面積 (m <sup>2</sup> /g) | メチレンブルー脱色力 (ml/g) | ヨウ素吸着力 (mg/g) |
|----------|------|----------|--------------------------|-------------------|---------------|
| シンダー賦活性炭 | 9.75 | 19.7     | 154                      | 20                | 351           |
| バガス賦活性炭  | 9.76 | 75.7     | 1,215                    | 180               | 1,166         |
| 活性炭      | 7.49 | 73.9     | 1,130                    | 190               | 987           |

とその吸着能は低い値であった。このようにシンダー賦活性炭の吸着能が劣る要因として、シンダー賦活性炭の固定炭素量が活性炭及びバガス賦活性炭のそれぞれの約1/4の程度であるためと考えられる。ただし、今回比較対象に用いた活性炭は水処理用としては高品位のものであり、これと比較するとシンダー賦活性炭の性能は低い値であるが、本研究は廃水処理用の吸着剤の製造が狙いであり、この観点からは幾分性能が低くても十分活用できると考えられる。また、バガス賦活性炭については、その優れた吸着特性から水処理分野への利用だけでなく、高品位の吸着剤として他分野（例えば食品用）への用途拡大も可能だと考えられる。

#### 4. 着色廃水への適応化試験

バガス及びシンダーから製造した試作吸着剤の製糖蜜廃液を対象とした脱色効果について検討した。また、市販の活性炭についても同試験を行い、その効果の比較評価を行った。なお、脱色試験は回分接触法（被処理液に吸着剤を懸濁させる方法）で行った。

##### 4. 1 実験方法

###### 4. 1. 1 試料の調整法

バガス賦活性炭及びシンダー賦活性炭は振動ミルで微粉碎したものを使用し、また市販の活性炭（粉末状）はそのまま使用した。

###### 4. 1. 2 供試糖蜜廃液

実験にはA製糖工場の糖蜜廃液を使用した。この廃液は糖蜜をイオンクロマト法で脱塩処理した後蔗糖分を回収する過程で排出され、廃液量は約5,000 m<sup>3</sup>/年で、現在海上投棄する方法で処分されている。

糖蜜廃液の外観は黒褐色を呈し、還元糖類を多量に含有するためBOD（生物化学的酸素消費量）

表17 糖蜜処理水の水質

|            |       |
|------------|-------|
| 外 観        | 黒 褐 色 |
| 透視度 (cm)   | 5     |
| pH         | 8.26  |
| COD (mg/l) | 425   |
| TOC (mg/l) | 578   |
| BOD (mg/l) | 10    |

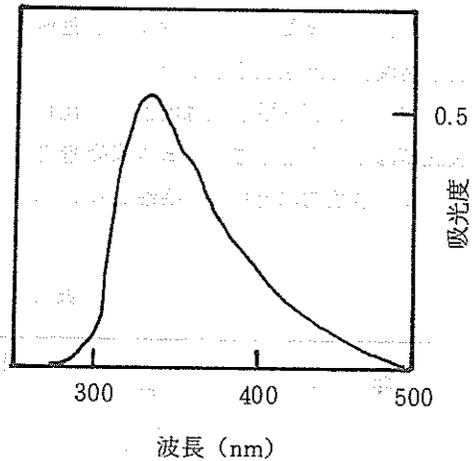


図26 糖蜜処理水の最大吸収波長

値は約25万mg/lを示し、極めて汚濁が高い。従って、吸着法での直接処理が困難であるので、その250倍希釈液（BOD値約1,000mg/l）を回分式活性汚泥処理方式で処理し、静置して汚泥を分離した上澄み液を以後の実験での供試原水（以後糖蜜処理水とする）とした。

糖蜜処理水の外観は原液と同様、黒褐色を呈し、また水質は表17に示すようにBOD値は10mg/lを示すのに対し、TOC（有機体炭素量）値は約570mg/lと高い値を示す。TOC値が高い要因としては難生分解性の着色物質の影響が考えられる。

糖蜜廃液の着色物質の組成についての一定の知見はないが、カラメル物質、メラノイジン及び鉄ポリフェノール化合物等の色成分が推定されている<sup>6)</sup>。また糖蜜処理水の最大吸収波長は図26に示すように紫外部波長の340nm付近であった。

###### 4. 1. 3 回分接触法による脱色試験方法

三角フラスコ（100ml）4個に糖蜜処理水を20ml、25ml、30ml、35mlと段階的に採り、各々の液

量に試料を所定量（バガス賦活性炭と活性炭は0.5g、シンダー賦活性炭は5g）添加し、往復振とう機で200回／分の振とう条件で30分間振とう攪拌を行った後、Na5Cろ紙で濾過した。脱色効果は濾過水について肉眼観察を行うとともに、波長340nm（ $E_{340}$ ）での吸光度を測定し、相対吸光度（脱色後

表18 脱色試験結果

| 液量    | 試料 | シンダー賦活性炭<br>(5g) | バガス賦活性炭<br>(0.5g) | 市販活性炭<br>(0.5g) |
|-------|----|------------------|-------------------|-----------------|
| 20 ml |    | 無色               | 無色                | 無色              |
| 25 ml |    | 〃                | 〃                 | 〃               |
| 30 ml |    | 微黄色              | 微黄色               | 微黄色             |
| 35 ml |    | 黄色               | 微黄色               | 微黄色             |

※原水：黒褐色

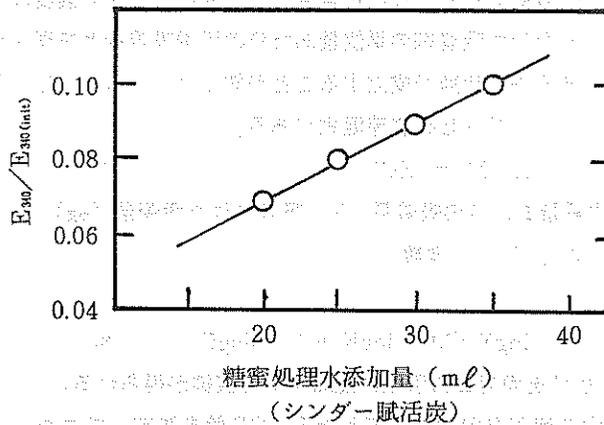


図27 液添加量と脱色効果

の吸光度／脱色前の吸光度： $E_{340}/E_{340(\text{init})}$ ）で評価を行った。

#### 4. 2 脱色力特性

結果は表18、図27、図28及び図29に示す。

肉眼観察による脱色効果は、各試料とも液量25mlまではほぼ無色透明であった。また液量に対する相対吸光度の関係はほぼ直線で近似でき、ここで微黄色に呈色する脱色率90%を得るのに必要な単位吸着剤あたりの処理液量を求めると、シンダー賦活性炭及びバガス賦活性炭ではそれぞれ7ml/g、56ml/gとなる。この数値が大きい程脱色力が高いことを示し、同試験における市販の活性炭は54ml/gとなり、バガス賦活性炭は市販活性炭とほぼ同等の高い脱色力を示す結果が得られた。

一方、シンダー賦活性炭はバガス賦活性炭の約8分の1の脱色能を示し、同試料間におけるメチレンブルー脱色能とほぼ整合する結果が得られた。

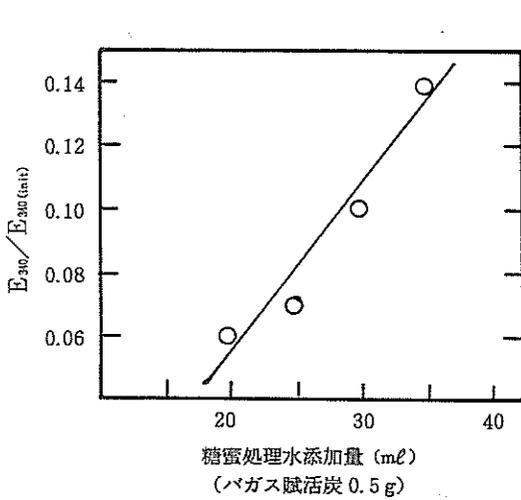


図28 液添加量と脱色効果

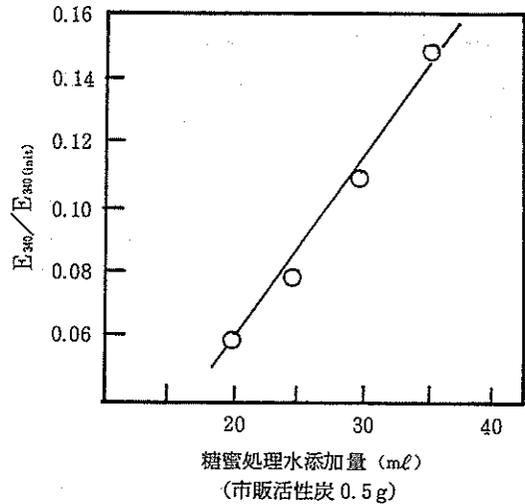


図29 液添加量と脱色効果

次に吸着処理の場合、吸着剤に吸着された物質濃度と残された水中の濃度はある一定の関係で平衡を保つとされている。すなわち吸着剤の単位重量あたりの汚濁吸着量と処理された水の汚濁濃度との間には一定の温度下である平衡状態が成立することが知られている<sup>1)</sup>。この関係を表わす代表的なものとして次式のプロントリッヒ吸着等温式がある。

$$X/M = KC^n \quad (2)$$

ここで、 $X/M$ ：単位重量あたりの吸着量、 $X$ ：吸着された汚濁量 (mg)、 $M$ ：吸着剤の重量 (g)、 $C$ ：処理水の濃度 (mg/ℓ)、 $K$ 、 $n$ ：定数

(2)式を書き改めると

$$\log X/M = \log K + 1/n \log C \quad (3)$$

となる。よって  $X/M$  と  $C$  を両対数方眼紙に点綴すると直線が得られる。

本実験での処理溶液中の残存有機物の目安となる TOC 値を測定してプロントリッヒ吸着等温

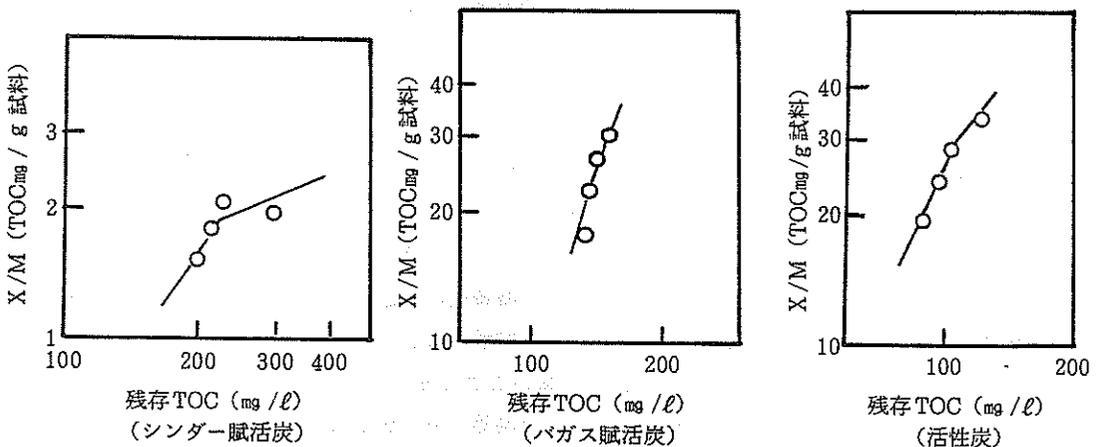


図30 TOC 吸着等温線

式にあてはめてみると図30のとおりとなる。各吸着剤ともある濃度域で屈折点を示す吸着等温線が得られた。直線の勾配 ( $1/n$ ) は小さい程吸着能が良好なことを示すとされ、このことから、バガス賦活性炭及び活性炭の場合は残存 TOC 濃度  $100\text{mg}/\ell$  付近での吸着能は低くなることを示し、またシンダー賦活性炭は残存 TOC 濃度  $200\text{mg}/\ell$  前後での吸着能が低く、両者と比較してその吸着能は劣る結果が示された。

また直線の勾配 ( $1/n$ ) は  $1/n < 1$  で吸着され易く、 $2 < 1/n$  では吸着されにくいことが知られている<sup>8)</sup>。本実験での吸着等温線の  $1/n$  は  $1.6 \sim 2.8$  を示し、糖蜜処理水は難吸着性成分の含有量が多いことが推察される。

以上、バガス及びシンダーから製造した吸着剤を用い、糖蜜廃液の脱色への適応化について検討した結果、シンダー及びバガス賦活性炭とも脱色効果が認められた。とりわけ、バガス賦活性炭は市販活性炭と遜色のない脱色力を示した。

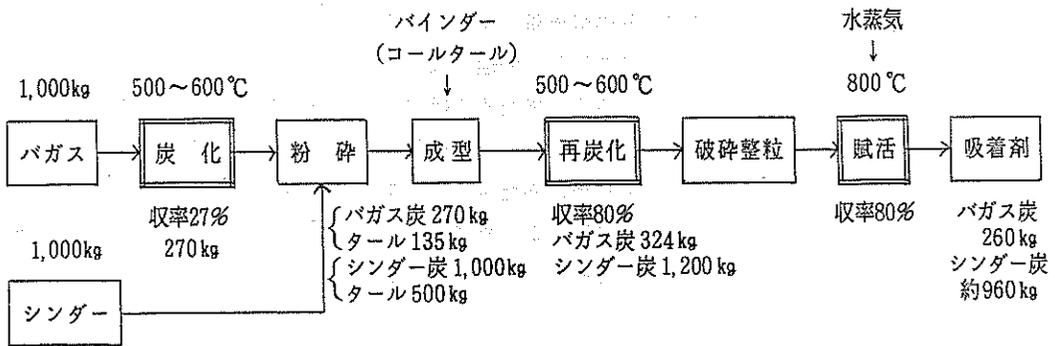


図31 吸着剤の製造フローシートと物質収支

## 5. 吸着剤の製造フローシート

これまでの実験結果から、バガス並びにシンダーを出発原料とした吸着剤の製造フローシートを作成すると図31のとおりである。各工程の内容を以下に示す。

- ① 炭化工程—バガス炭化物の製造工程で炭化温度は  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  に設定。
- ② 粉碎工程—炭化物を微粉碎して均一化する。
- ③ 成型工程—粉碎炭とバインダー（コールタール）を重量比で  $1 : 0.5$ （粉碎炭：タール）に混和し、加圧成型する。
- ④ 再炭化工程—成型炭を加熱してバインダーの揮発分は揮散させ炭化を行う。炭化温度は  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  に設定。
- ⑤ 破碎整粒—成型炭を破碎して粒度をそろえ、賦活用原料炭にする。
- ⑥ 賦活工程—温度  $800^\circ\text{C}$  で炭化物と水蒸気を反応させ多孔質の炭化物を製造する。

ここで、バガスとシンダーの各原料  $1,000\text{kg}$  から製造できる吸着剤の量を実験で得られた収率をもとに算出すると、バガス吸着剤は約  $260\text{kg}$ 、またシンダー吸着剤は約  $960\text{kg}$  となる。シンダー吸着剤

はバガス吸着剤と比較して製造歩留まりが高い結果が示されたが、この要因として、シンダーは炭化工程が不要であること、また灰分量が多いことによると考えられる。

## 6. まとめ

製糖副産物のバガス及びシンダー（ばいじん）を原料とした水処理用吸着剤の開発を目的に物理化学的特性試験並びに吸着剤の製造試験を行い、次の結果を得た。

### 〔I〕バガス及びシンダーの物理化学的特性

- 1) バガスは有機物含有量が高く、吸着剤の原料として有効である。またバガスは長繊維と短繊維で構成されているが、吸着剤としては両者の混合物が利用できる。
- 2) バガスは温度約340～430℃での熱重量減量が大きく、熱分解性が高い。シンダーは470℃付近での熱分解性が高いが、その熱重量減量は小さく、バガスと異なる熱分解性を示す。
- 3) シンダーは粗い棒状粒子と微細な粒子の混合物であり、75 $\mu$ m（200メッシュ）未満の微細粒子が多い。
- 4) 各製糖工場のシンダーに無機成分の溶出量の差異がみられるが、ヒ素等の重金属溶出量は水道用粉末活性炭の選定基準値内の値を示し、問題はない。
- 5) シンダーの灰分量は約70～80%と高く、またその組成はケイ酸（SiO<sub>2</sub>）が主体である。
- 6) シンダーの固定炭素量は約5～20%で、また比表面積は48～122 $\text{m}^2/\text{g}$ を示す。固定炭素量は骨炭のそれに等しいが、吸着剤への利用にあたっては固定炭素は多いことが有利となる。
- 7) シンダーは塩酸及びフッ化水素酸処理により無機成分の低減が図られ、フッ化水素酸処理の効果は大きい、実用的には塩酸処理が適していると考えられる。

### 〔II〕吸着剤の製造試験

- 1) バガスは炭化温度500～600℃で炭化物収率約27～29%、固定炭素含有率約75～80%の炭化物が得られる。
- 2) バガス炭及びシンダーの成型法として、バインダーにコールタールを用い、加圧成型することにより、成型炭の製造が可能である。成型炭の強度は低く、その改善は課題である。
- 3) バガス炭は水蒸気賦活により種々の比表面積と吸着能を有する賦活性炭が得られ、市販の活性炭と遜色のない吸着剤の製造が可能である。
- 4) シンダー炭は水蒸気賦活により比表面積及び吸着能の改善が図られ、賦活前と比較して約2倍の吸着能を有する賦活性炭が得られる。
- 5) シンダー炭は塩酸処理後、水蒸気賦活することにより、未処理炭と比較して吸着能及び炭素収率の高い賦活性炭が得られ、塩酸処理の効果が認められる。
- 6) シンダー炭とバガス炭の混合賦活性炭はシンダー単独賦活性炭より吸着能の高い結果が示され、従って、シンダー炭の吸着機能を高める手段として、他からの炭化物の補給が有効である。
- 7) バガス及びシンダー賦活性炭による製糖蜜廃液の脱色試験では、バガス賦活性炭は市販活性炭と同等の脱色能を示し、またシンダー賦活性炭も脱色効果が認められた。
- 8) 実験結果を踏まえ、バガス及びシンダーを出発原料とした吸着剤の製造フローシートを作成した。

## 7. おわりに

地域の資源を活用した水処理用吸着剤の開発を目的として、製糖副産物のバガス並びにシンダー(ばいじん)を原料とした吸着剤の製造法について検討した結果、バガスからは高性能の吸着剤の製造が可能であり、またシンダー吸着剤はバガス吸着剤と比較して物理化学的性状が異なるため、吸着機能は劣ることが示されるが、廃水処理用の吸着剤として有効であることが認められた。

バガスは吸着剤の原料として有望であるが、現在、製糖工場の主要なエネルギー源として利用され、余剰バガス量は少なく、従って、吸着剤への利用にあたっては、その原料確保が課題となる。一方、シンダーはバガスの燃焼過程での廃物であり、現在、そのほとんどが畑地還元されているだけで、その有効利用法の確立が課題であり、シンダーの水処理用吸着剤としての用途開発によりその付加価値が高められると考えられる。

次に、製糖工場の糖蜜廃液は海上投棄による処分が行われているが、近年の地球的規模の環境汚染問題で近々、その投棄も不可能になることが予想され、その処理対策が緊要な課題として位置づけられる。従って、同廃液の有効かつ経済的な脱色処理法の開発が関連業界から望まれている。

このような背景の中で本研究が呈色廃水の脱色技術の開発並びに製糖副産物の高付加価値化を図る上での一助となれば幸甚である。なお、本研究は平成3年度技術開発研究費補助金事業(共同研究)として実施したものである。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、ご指導を賜った工業技術院微生物工業技術研究所応用生物部三上栄一郎長に深く感謝申し上げますとともに、試料の提供等でご協力をいただきました関連業界に厚くお礼を申し上げます。

また中小企業庁指導部技術課、沖縄総合事務局通産部商工課には技術開発研究費補助事業としてご指導、御鞭撻を賜り深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 「熱帯、亜熱帯の未利用植物資源の多目的高度利用システムに関する研究」(財)地域産業技術振興協会(昭和57年3月)
- 2) 廃棄物の処理・再利用編集委員会編 廃棄物の処理再利用 建設産業調査会 108 (1973)
- 3) 炭素材料学会編: 活性炭—基礎と応用 講談社 (1989)
- 4) 野田良男、山田勝利、石橋一二 「木質系廃棄物の利用法に関する研究(1)」 産業公害 26(5) 21~27 (1990)
- 5) 沖縄県環境保健部編 環境白書(平成2年度年次報告) 沖縄県(1992)
- 6) 日本精糖工業会編: 糖蜜ハンドブック 日本精糖工業会 104 (1967)
- 7) 洞沢 勇: 排水の物理化学的処理 産業用水調査会 112~117 (1965)
- 8) 井出哲夫編著: 水処理工学 技報堂 396~397 (1976)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。