

# 石油化学廃水中の溶解有機物質の除去の研究

"Studies on Removal of Dissolved Organics from Petrochemical Effluents"

河添 邦太郎\*・鈴木 康夫\*・杉山 衣世子\*

Kunitaro KAWAZOE, Yasuo SUZUKI and Iseko SUGIYAMA

## 1. はし が き

現在化学工場、石油・石油化学工場などの排水は活性汚泥処理あるいは活性炭処理などが加えられ、有機物質に関して環境基準を充足する水質で放流されている。しかしながら環境基準の総量規制への移行の段階において、また水再利用の目的に対してはさらに高度の除去を行う必要がでてくる。一般に溶解有機物質の除去には活性汚泥法などの生物処理と活性炭吸着法が実用上可能な手段と考えられるが、両者の除去特性には若干相違があり、相補的な性格もある。そこで単独で処理を行うよりも両者を直列的に組合せることにより、より経済的に高度の処理を行うことが可能である。その場合の負荷配分や操作条件はどうあるべきかというようなプロセス設計の観点から本研究は行われている。その一環として石油化学工場のプロセス廃水、すなわちアルカリ洗浄などに使用された、各種有機物質を高濃度に含む廃水を対象に研究を行ない、とくに活性炭吸着について負荷容量、操作条件などを検討したのでその概要を報告したい。

プロセス廃水は通常活性汚泥処理の後他の各種の比較的汚染物質の少ない排水と一緒に総合排水として放出される。表1<sup>1)</sup>はプロセス廃水の活性汚泥処理水の一例で排水の再生利用の参考値として工業用水の平均値も示されている。本研究ではこのような活性汚泥処理水を用いて活性炭による吸着実験を行った。

## 2. 活性炭カラムによる排水処理の研究

### 2.1 処理水のCOD値

活性炭カラムに廃水を通した場合の出口の濃度は処理水量と共に変化する。この過程を実用的に通常使われる粒度、接触時間で実験した場合を図1に示した。図1では、それぞれ層高は異なるが流速は同一にとってその流出液のCODを測定したものであり、単一成分の結果<sup>3)</sup>と非常に異なる。次にこの層高の異なるカラム実験の結果を横軸として活性炭単位重量当りの処理量あるいはカラム容積〔Bed Volume〕の倍数として処理量を取り、それに対する出口水質の関係として整理し直すと図2のようで初期部分を除きSV〔単位時間の流量/活性炭カ

表1 活性汚泥処理水および工業用水の水質

|                               |                       | 活性汚泥処理水   |       | 工業用水 |
|-------------------------------|-----------------------|-----------|-------|------|
|                               |                       | 範 囲       | 平均値   |      |
| pH                            |                       | 7.8~8.2   | 8.0   | 6.77 |
| 透視度                           | cm                    | 5 ~ 30⊕   | 13    |      |
| Oil (IR)                      | ppm                   | 4 ~ 15    | 6     |      |
| (n-H)                         | "                     | 1⊖~2      | 1     |      |
| 懸濁物質                          | "                     | 5 ~ 60    | 20    |      |
| 全蒸発残留物                        | "                     | 2000~5000 | 3,000 | 174  |
| 全硬度                           | ppm CaCO <sub>3</sub> | 40~100    | 60    | 77.1 |
| COD (Mn)                      | ppm                   | 40~120    | 60    | 2.3  |
| (Cr)                          | "                     | 140~200   | 150   |      |
| BOD <sub>5</sub>              | "                     | 10~100    | 40    |      |
| Phenol                        | "                     | 0.01~0.15 | 0.02  |      |
| S                             | "                     | —         | 0.01  |      |
| NH <sub>3</sub>               | "                     | 0~70      | 20    |      |
| NO <sub>2</sub>               | "                     | —         | nega. |      |
| Na                            | "                     | 1200~2000 | 1,700 | 10.0 |
| Cr (total)                    | "                     | —         | 0.1⊖  |      |
| Fe                            | "                     | —         | 0.2   | 0.2  |
| Cu                            | "                     | —         | 0.1⊖  |      |
| Co                            | "                     | —         | 0.1⊖  |      |
| Cl <sup>-</sup> イオン           | "                     | —         | 120   | 19.8 |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | "                     | 10~300    | 20    |      |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | "                     | 400~600   | 500   | 37.7 |
| DO                            | "                     | 0~2       | 1⊖    |      |

注：⊕以上⊖以下

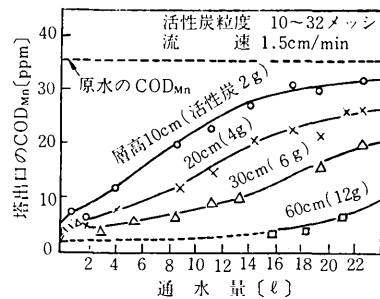
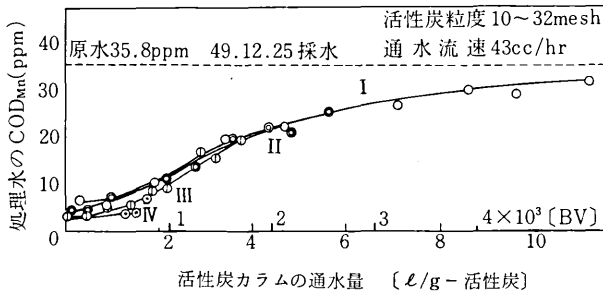


図1 活性汚泥処理水の活性炭処理における破過曲線

ラム容積〕にかかわらず一本の線に乗ってくる。

すなわち廃水のような多成分の場合には吸着され易いものが層の入口の方に吸着し、吸着されにくいものは吸

\* 東京大学生産技術研究所 第4部



| 曲線 | 活性炭充填量合計 | SV                   |
|----|----------|----------------------|
| ○  | 2 g      | 9.0 hr <sup>-1</sup> |
| ⊙  | 4 g      | 4.5 hr <sup>-1</sup> |
| ⊚  | 6 g      | 3.0 hr <sup>-1</sup> |
| ○  | 12 g     | 1.5 hr <sup>-1</sup> |

図2 活性炭処理の破過曲線に対するSVの効果  
(活性炭 #10~32メッシュ)

着性の強い物質によって置換されて層の先の方に進み現象が起こる。その結果しだいに各成分は吸着性の強いものから強さの順序で活性炭層に分布し、通水量の増加と共に層内をそれぞれ異なる固有の速度で進行して、図2のごとき結果が得られるものと思われる。つまりマクロに見ると多成分の平衡吸着<sup>3)</sup>に近い状況にあるため初期部分を除き接触時間(SVの逆数に相当する)の差が現れないものと思われる。さらに初期部分については、原水中に低級アルコール、有機酸、アルデヒドなど親水性で吸着量の少ない物質、分子が大きく活性炭のミクロ孔に入らない物質、粒内への拡散速度が遅く吸着されにくい物質などが種々含まれ、これらの成分が初期に漏出するものと想像される。これらの物質の除去に対してはSVの影響が現れるものの十分な除去は経済的に不可能で、むしろ他の対策が考えられるべきであろう。

2.2 原水の単位量当りの活性炭必要量 (dosage)

廃水処理では処理水のCODが一定限度まで達すると運転を止めて活性炭を抜き出し、再生し、再び用いる。再生の費用は水処理のうちかなりの部分を占めるために原水の単位容積当りの活性炭必要量の推定は重要である。本研究では吸着サイクルの打ち切り点は処理水のCODの積算の平均値が一定値に達した時点をとるものとの前提で dosage の検討を行った。

図3は図1、図2の結果を積算平均濃度と活性炭必要量の関係に換算したもので出口平均濃度が大きい場合いずれの接触時間においても一つの線に収束してくる。これは図2からも自明のことであるが、排水濃度14~15ppm以上が許容されるところの原水の吸着処理では接触時間にはほとんど関係なく出口水質から活性炭必要量は決定される。処理水の濃度を数ppmのように低く保たねばならない場合には接触時間が大きく dosage に影響

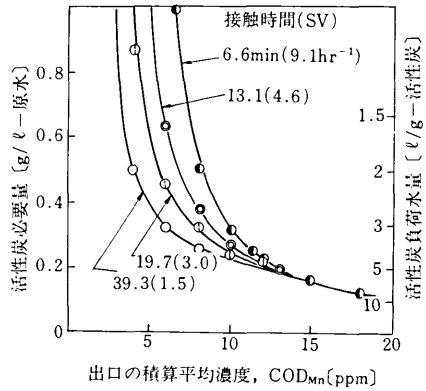


図3 出口の積算平均濃度と活性炭必要量あるいは活性炭への負荷水量との関係

するが、除去率が65~70%程度で良い場合は原水当りの活性炭使用量はほとんど変わらないので接触時間を短くとり装置を小さくした方が経済的ということになる。

工場における各種プラントの稼動、休停止に伴いプロセス廃水の水質は時期的に相当激しく変動するが、他の時期の活性汚泥処理水においても活性炭処理の結果は同様な傾向を示した。また工場現場において並行的に活性炭処理のパイロットプラント実験<sup>1)</sup>(活性炭塔寸法1.8mφ、充填層高3m、2塔直列、通水量500m<sup>3</sup>/日(SV1.3~1.4hr<sup>-1</sup>), 1回の実験における活性炭塔の連続通水期間は40~50日で5回運転)が行われたが、このパイロットにおいてもSVの影響は余り顕著に出ていない。

次にこのパイロット実験における処理水水質のデータをCOD除去率の形で活性炭の負荷量(COD吸着量)に対しプロットした結果を図4に示した。活性炭層に原水を通すと図1、図2のように通水量の増加と共に活性炭

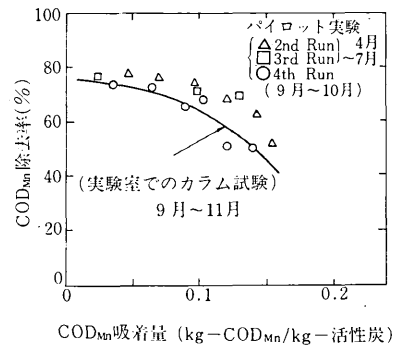


図4 COD除去率とCOD吸着量  
(パイロットデータと実験室データ)  
(注)パイロットプラントではリード塔とガード塔を直列に通水しているので実験室のカラムデータとの比較のためこの図ではガード塔活性炭とリード塔活性炭の平均吸着量に対し、ガード塔の流出水におけるCOD除去率をプロットした。

炭の COD 吸着量は増加し、同時に出口の COD 濃度は増して除去率は低下するが、この図で見ると同時期のパイロットプラントの数値と実験室のカラム実験結果は良い対応を示している。図の結果はカラムテストにより活性炭 dosage は十分把握できること、しかし原水水質の変動により相当影響されることなどを示している。このパイロットプラントによる長期の連続運転を通して吸着打切り時の活性炭の負荷量は大体 0.22 [kg COD<sub>Mn</sub>/kg-活性炭] 程度で (図4の吸着量はリード塔, ガード塔の平均), これは図3のデータにおける活性炭負荷水量 5~6 [1/g-活性炭] に対応し、また使用活性炭の細孔容積にも対応する数値<sup>2)</sup>である。活性炭の物性から活性炭必要量を概算できるといえよう。

さらにこの活性炭の吸着容量は汚染有機物が親水性、あるいは小さい分子でない限りあまり有機物質の濃度には依存しないので、ある程度前処理を経た低濃度排水の経済的な仕上げ処理として活性炭処理は有効である。

以上のごとく dosage の検討から、(1)多成分の廃水処理では SV を大きくとれる場合がある。(2)低濃度の水処理にとくに活性炭の特性は生かされる、などの知見が結論として得られた。

2.3 処理水のゲルクロマトグラフィーによる溶存物質の破過挙動の考察

上記のように吸着においては活性炭層に各成分が吸着性の順序に配列し、強い成分が弱い成分を置換する形で吸着が進行し、時間の経過と共に吸着性の強い成分が順次出口処理水中に現れてくると考えられるので、処理水中の溶解有機物質の分子量分画をゲルクロマトグラフィーによって試み、各成分の流出状況を検討した。図5は活性炭処理における比較的初期活流出水と原水をゲルクロマトグラフィーで比較したものである。溶存物質の量が活性炭処理水では原水よりも少なく、各分画の TOC 値

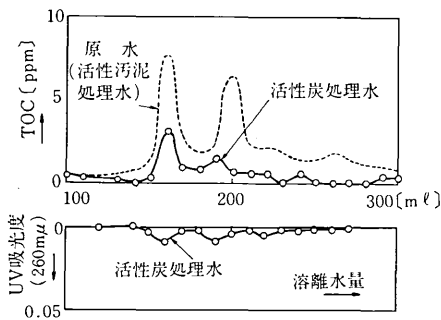


図5 ゲルクロマトグラムによる活性炭処理効果の検討  
 { 原水の TOC : 29.6ppm  
 活性炭処理後の TOC : 7.0ppm }

は低くなっている。ゲルクロマトグラフィーの実験条件は次のようである。

ゲル: Sephadex G-15      サンプル量: 10ml  
 カラム径: 2.6 cm      1分取: 10ml  
 ベッド長: 57cm      溶離液: イオン交換水  
 溶離液流量: 30 ml/hr

上記条件ではゲル中に入らぬ Blue Dextran 2000 のピークは溶離水量が 110 ml 当りであり、溶離水量の増加と共に逐次分子量の小さい成分が流出し、ゲル細孔中に完全に拡散する小分子は溶離水量 250 ml 付近にピークが現れる。この図より原水中の有機物は第1画群として 150~160 ml 付近に流出してくるもの、第2画群として 200 ml 付近、第3画群として 220~280 ml 付近に流出するもの3群にわけられる。活性炭処理水では第2画群、第3画群が良く除去されているが、第1画群の除去率はやや劣るようで、分子量の大きい物質に対する除去率がやや悪いということであろうか。UV 値を見ると、原水の UV が測定されていないのでこの場合はあまり明瞭ではないが、傾向としては芳香族物質は良く除去されるようである。

つぎに図6に示す吸着破過曲線は、図1、図5の実験に使用した原水を凝集沈澱にかけ相当期間経過したものを活性炭層を通して処理した結果である。処理水の TOC

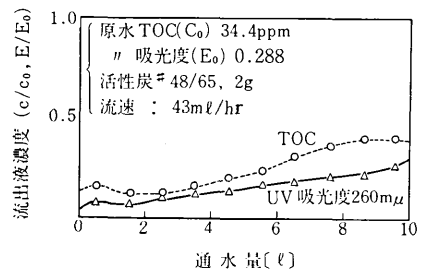


図6 活性炭層による吸着処理—流出液の TOC, UV 吸光度の変化

と UV の変化から見ると芳香族よりも他の有機物質が早く活性炭カラムから流出し、芳香族が置換し追出す形で吸着が進むことを示す。この処理流出水を 1ℓ ずつ分割採取し減圧で水分を蒸発させ液量で 5 倍に濃縮した後のゲルクロマトグラフィーの結果を図7に示した。濃縮の前後の UV, TOC の比較から濃縮の過程で各成分が一樣に濃縮されず、成分によっては揮発することが認められた。したがって図7のゲルクロマトグラフィーの結果は吸着除去の効果に濃縮によるロスの影響が加わっており、TOC の変化は吸着処理の効果必ずしも十分反映していない。これに対し芳香族の残存液への濃縮は比較的定量的で、UV の変化は芳香族に対する活性炭の効果

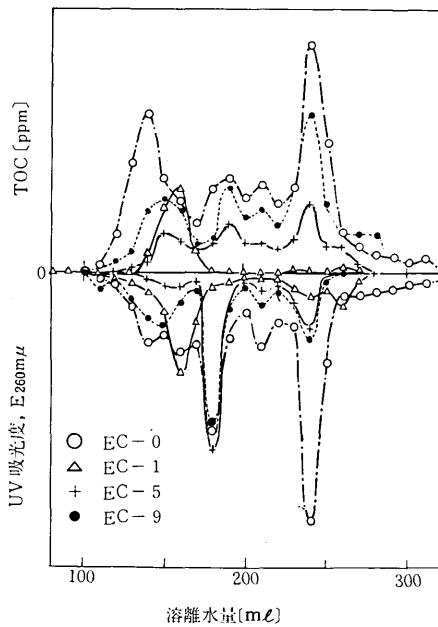


図7 活性炭処理の流出液組成のゲル  
クロマトグラフィーによる検討  
EC0 … 原水濃縮液  
EC1 … 流出範囲0~1ℓの濃縮液  
EC5 … “ 4~5ℓ “  
EC9 … “ 8~9ℓ “

を反映していると考えられる。UVで見ると溶離水量120~200 mlの範囲におけるピークは逐次移動しており2.1節に述べた置換吸着の様相がうかがえる。

なお参考までにサンプル水のTOC値とCOD値を図8に示した。含まれる物質の種類、濃度が相当異なることを示す。

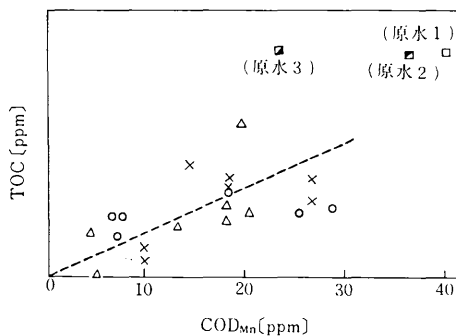


図8 原水および各種の活性炭処理水のTOC値とCOD<sub>Mn</sub>値

### 3. 活性汚泥処理と活性炭処理との比較

活性炭吸着ではまず吸着分子の持つ化学的特性によっ

て吸着性が左右され低分子量で親水性の強いものほど吸着量が少なくなる。<sup>4)</sup> また芳香族系統の物質は吸着され易い。しかし巨大分子はマイクロ孔に入らず細孔の分子篩作用も影響する。これに対し活性汚泥処理では有機物の生分解性が問題であり生物処理の難かしいものの例も色々報告されている。<sup>3)</sup>

石油廃水に対する活性汚泥処理と活性炭処理の効果を見たのが図9である。処理前後の溶質成分の変化をゲルクロマトグラフィーにより分子量分画を行って検討した。図9(a)より活性汚泥処理では溶離水量160 ml付近に原水

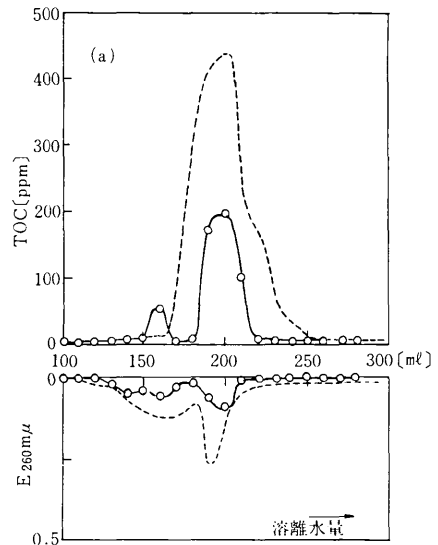


図9(a) ゲルクロマトグラムによる処理効果の検討

○— 活性汚泥処理後  
--- 処理前の原水(プロセス廃水)

にはない微生物の代謝、あるいは分解生成物と思えるものが生成する。これは図9(b)が示すように活性炭で除去される。なお原水に対して活性炭を十分使用した場合、

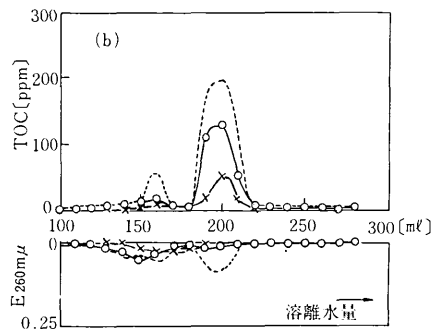


図9(b) ゲルクロマトグラムによる処理効果の検討

○— 活性炭処理後(活性炭量0.25 g/100 ml)  
×— 活性炭処理後(“ 2.0 g/100 ml)  
--- 処理前の原水(プロセス廃水の活性汚泥処理水)

活性炭処理は活性汚泥処理と同程度の処理水水質を与える(図9(c))が、処理コストから見れば当然活性汚泥処理の方が有利になる。<sup>6)</sup>

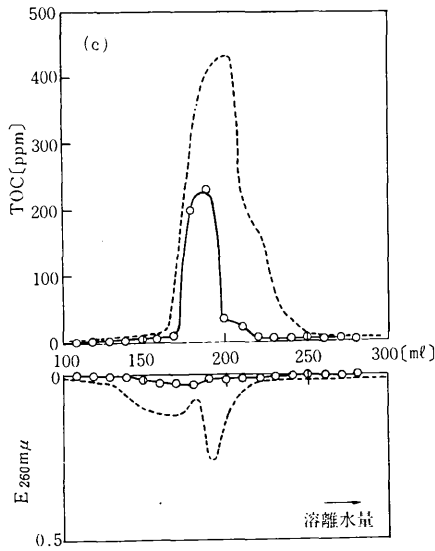


図9(c) ゲルクロマトグラムによる処理効果の検討

○— 活性炭処理後(活性炭量9.6g/100ml)  
 --- 処理前の原水(プロセス廃水)

結局これらのことから、活性炭処理は農薬工場排水など有害物質に対しては重要な処理方式であるが、一般

的な有機物質除去法として見た場合には微量の残存有機物質、TOCで例えば10~30ppm程度の有機物質を含む廃水を高度に処理する目的に適している処理プロセスといえよう。

#### 4. まとめ

石油化学工場のプロセス廃水を対象に有機汚染物質の除去システムの検討を試みた。多成分の有機質を含むため吸着物質の挙動の解明などは不十分であるが、(1)吸着操作条件、(2)活性炭処理の特性、(3)活性汚泥処理との関連などの問題について定性的ながら結論が得られたように思われる。

最後に、試料の提供その他種々援助を受けた造水促進センターならびに東燃石油化学(株)に対して感謝の意を表し、また白石、長原の両君に対しても謝意を表す。  
 (1977年1月19日受理)

#### 参考文献

- 1) 河添: 造水技術 1, 17 (1975)
- 2) 河添ら: 生産研究 27, 104 (1975)
- 3) 河添: 化学工学 39, 414 (1975)
- 4) Lawson C. T.: J. WPCF, 46, 947 (1974)
- 5) 矢部ら: 東京都公害研究所年報, 124 (1972)
- 6) Sawyer, G. A.: Chem, Eng., July 24, 120 (1972)

## 東京大学生産技術研究所報告刊行予告

第26巻 第5号

原島文雄・稲葉博・坪井邦夫・伊藤俊彦著

### 全電気式自動車自動操縦システムの 最適設計に関する研究 (和文)

自動車を自動操縦させる試みは従来から行なわれていたが、近年自動車交通の行きづまりを打開するため新しい交通システムがいくつか提案され、一部は実用化の段階にある。この一方式である自動・手動の二つの制御を可能とするデュアルモードシステムが注目されている。また高速道路の発達にともなって操縦者の負担軽減、安全性の強化、さらには車の限界性能試験に対する自動化の要求が高まりつつある。しかしながら従来の自動操縦装置は着脱が容易でなく、保守点検が面倒であるばかりでなく、制御性能にもいくつかの問題がある。この意味から信頼性の高い実用性のある自動操縦装置の開発が期待されている。

本報告は道路上に設置された誘導ケーブルと車の相対位置を検出し、これによって所定のコースを自動走行させる操縦制御装置、ならびに車速・ブレーキ制御装置の各操作機に直流モータを採用した全電気式自動車自動操縦システムに関するものである。

本文は自動操縦システムの概要と制御の面とくにむずかしいとされている操縦制御系の設計にカルマン・フィルタと最適制御理論を適用した最適設計の手法、さらには本システムによる実車試験の結果と実用的な応用について述べたものである。本文第1章では従来行なわれていた自動操縦装置の研究と本研究の必要性ならびに目的を述べ、第2章では本システム全体の構成、操縦、車速・ブレーキ各制御装置の構成と動作、無人走行時の無人誘導システムを、第3章は操縦制御系の設計にカルマン・フィルタと最適制御理論を用いた最適設計の手法を明らかにし、さらに第4章では、実用車による各種走行試験の実測例を、第5章では本操縦システムによる実用的な応用に具体例をあげて説明した、また第6章では本報告の要約として、その特徴をあげ、本操縦システムが実用的に優れたものであることを明らかにしている。  
 (1977年3月下旬発行)