研究ノート

活性炭による石油系油分含有排水の処理*

立 本 英 機**, 北 川 睦 夫***

Treatment of Oily Water with Activated Carbon*

by Hideki Tatsumoto** and Mutsuo Kitagawa***

Summary: An activated carbon was used for removal of a trace amount of dissolved oil in the waste water from the petroleum refinery. The oily water was tested by a batch method and also a continuous method of percolation through granular bed. Commercially available activated carbons were used in both methods.

The following results were obtained:

- 1) Almost all kinds of activated carbons used were found to be the dissolved oily substances capable of removing for practical purposes.
- 2) The adsorptive capacities of the activated carbons depend remarkably upon the pH value of the oily water and effective pH values for adsorption were found to be 6-8.
- 3) In the case of the oily water tested here, the order of breakthrough points of their adsorptive capacities on activated carbons was BOD, COD, *n*-Hexane extracts and phenols.

1 緒 言

従来、石油系油分含有排水の処理は、重力式油水分離法と活性汚水法の併用が行われている。近い将来、水の再利用という立場からさらに高次な処理法を計画・付設しなければならない事態に達することが予想される。

一方、活性炭は疎水性吸着剤であり、より低濃度からの溶質の吸着に顕著な効果を示すことから、微量油分の除去に有効な方法であると考えられる。石油精製工場排水の特徴から最終的に活性炭吸着法が優位を占めている¹⁾、実施例からも明らかである^{2)~4)}。しかし、排水における活性炭による吸着現象が複雑なこともあって、必ずしも十分な処理効果が得られていない場合がある^{1), 5)}。

本研究は、石油系微量油分含有排水の活性炭吸着処理を目的として、吸着平衡、吸着速度および連続通液試験などの基礎実験を行い、二、三の知見を得たので以下に詳しく報告する。

2 実 験

2.1 試 料

活性炭はすべて市販のガス賦活粉末活性炭 (SC)、塩化亜鉛賦活粉末活性炭 (ZC)、粒状活性炭 (GC) およびヤシガラ活性炭 (YC) を選び、粉末活性炭は 250 メッシュ以下、粒状活性炭は 325 メッシュ以下にそれぞれ粉砕し、105~110°C で 3 時間乾燥して用いた。それらの性状は既報の方法⁶⁾に準じ、Table

Table 1 Comparison of Adsorptive Capacities and Other Properties of Commercial Activated Carbons

	ZC ^{*1}	SC ^{*2}	GC ^{*3}	YC ^{*4}
A·C Methylene Blue (mg/g)	284	273	247	236
A·C Iodine (mg/g)	1,420	1,360	940	960
A·C Benzene (%)	—	—	20	22
Specific Surface Area (m ² /g)	1,360	1,280	890	970
Total Pore Volume (ml/g)	1.212	1.592	0.972	0.997

注: ^{*1} ZnCl₂ Activated Carbon (Powder)

^{*2} Steam Activated Carbon (Powder)

^{*3} Granular Activated Carbon (Water Grade Carbon)

^{*4} Activated Coconut Shell Charcoal.

A·C = Adsorptive Capacity.

1 に示した。試料検水は蒸留水 500 ml に市販の A 重油、スピンドル油および灯油を選んで、マイクロシリンジ (1 μl=0.85 mg) で適加し、ミキサーで 10 分間かきまぜたものを使用のつと調製した。また実際例は、石油精製工場排水の活性汚水処理水を用いた。その性状は Table 4 に示した。

2.2 分 析

積分球式ポイック型濁度計 (日本精密光学製 SEP-PT 型) による比濁法および油分濃度計 (堀場製 OCMA-100 型) による四塩化炭素抽出赤外線分析法に準じた。方法は既報^{7), 8)}に基づいた。水質分析は工場排水試験方法⁹⁾に準じた。

2.3 吸着平衡の測定

内容 300 ml の共栓付き三角フラスコのおのおのに、油分濃度として 20 mg/l の各試料検水 100 ml をとり、これに所定量の活性炭を加え、24 時間かきまぜながら接触混和させたのち、活性炭を分離した。つぎに残液中の油分濃度を測定した。同様にして空試験を行い油分濃度の補正をし、活性炭 1 g 当りの吸

* 昭和 50 年 6 月 6 日受理

** 千葉工業大学 (275 千葉県習志野市谷津)

Chiba Institute of Technology (Narashino, Chiba 275)

*** 大阪市立工業研究所 (530 大阪市北区北扇町)

Osaka Municipal Technical Research Institute (Kitaogi-machi, Kita-ku, Osaka 530)

着量を算出した。試験中の液温度は $25 \pm 2^\circ\text{C}$ で行った。

2.4 見かけ上の吸着速度の測定

吸着速度測定装置¹⁰⁾を用い、油分濃度として 20 mg/l のスピンドル油および A 重油のおのおのを 250 ml とし、活性炭 50 mg/l を加え、時間の経過により所定時間毎に採取し、直ちに活性炭を分離したのち既報¹⁰⁾の方法に準じて測定した。活性炭は 4 種類を用いた。

2.5 吸着量に及ぼす pH の影響

緩衝液を用いて所定の pH 値に調節した油分濃度 20 mg/l の A 重油およびスピンドル油のおのおの 100 ml に、平衡吸着量の約 $1/10$ の吸着量を推定し、活性炭懸濁液 20 mg/l を 50 ml 加えて 24 時間かきまぜたのち、活性炭を分離し、油分濃度を測定した。なお、緩衝液の調節はフタル酸水素カリウム、塩酸、水酸化ナトリウム、りん酸水素カリウムを用いた。

2.6 吸着量の測定

活性炭を 325 メッシュ以下に粉碎し、 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ で 3 時間乾燥後、ガラス板上に 1 g を精ひょうし、これにあらかじめひょう量してある、十分静置した澄明のアミノ油 (酸価 $2 \sim 3$) を入れたひょう量びんから、油を鋼製のヘラで混合しながら、堅いパテ状になるまで添加した。吸油量は、ひょう量びんの重量差から使用量を求め、活性炭 1 g 当りの油の cc 数で表した。

2.7 石油精製工場排水の活性炭吸着処理

2.7.1 平衡吸着量の測定

石油精製工場排水の活性炭汚泥処理水を、内容 300 ml の共栓付きフラスコにとり、これに所定量の活性炭を投入し、2.3 で述べたと同様の操作を行い、分離液について COD の測定をした。吸着量は活性炭 1 g 当りの COD の吸着量で mg/g で表示した。

2.7.2 粒状活性炭による連続通液試験

既報¹⁰⁾の装置を用い、カラムに粒状活性炭 (GC) を 50 g 充てんし、室温で線流速 4.5 m/hr で上向流方式による通液を行い、所定の経時時間毎に処理水の水質測定を行った。

3 結果および考察

3.1 吸着量に及ぼす pH の影響

吸着量に及ぼす pH の影響を A 重油およびスピンドル油について調べた結果をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示した。A 重油系では、ヤシガラ活性炭 (YC) が pH 6 のとき 980 mg/g と最大吸着量を示し、続いて塩化亜鉛賦活粉末活性炭 (ZC) が pH 7 のとき 930 mg/g であった。一方、スピンドル油系ではガス賦活粉末活性炭 (SC) が pH 7 のとき 960 mg/g と最大吸着量を示した。傾向的には、A 重油系では pH の範囲により著しく吸着量の増減が認められるが、スピンドル油系では比較的一様な吸着量を示した。また、pH の値によっては乳化現象も認められたので、良好な吸着量を示す pH の範囲は $6 \sim 8$ が妥当である。

3.2 吸着平衡と吸着速度

活性炭の液相吸着は、吸着平衡と吸着速度で説明されることは既述してきた¹¹⁾。とくに水処理においては、Freundlich 式が常用され、それによる成果も報告した^{12), 13)}。

活性炭と試料検水の 24 時間接触時の残存濃度と単位重量当りの吸着量を求め、Freundlich 等温吸着線を作成すると Fig.

○: ZC ●: SC ◐: GC ●: YC
Fig. 1 Relationship between pH and Adsorption Capacity on A-Heavy Oil

○: ZC ●: SC ◐: GC ●: YC
Fig. 2 Relationship between pH and Adsorption Capacity on Spindle Oil

○: ZC ●: SC ◐: GC ●: YC
Fig. 3 A-Heavy Oil Adsorption Isotherm

○: ZC ●: SC ◐: G ●: YC
Fig. 4 Kerosene Adsorption Isotherm

○: ZC ●: SC ◐: GC ●: YC
Fig. 5 Spindle Oil Adsorption Isotherm

3~5 が得られ、A 重油-ヤシガラ活性炭系を除くと、傾向的に同じような様相を示した。Table 2 は、各系における Freundlich 式の k と $1/n$ の値を示したものである。 k の値は、A 重油-ヤシガラ活性炭系の 4.88×10^{-13} を除くと 0.493~1.550 となり、

$1/n$ の値は A 重油-塩化亜鉛賦活粉末活性炭系およびヤシガラ活性炭系の 1.17, 13.98 を除くと、すべて 1 以下の値となった。河添¹⁴⁾ は Freundlich 式の $1/n$ と k の値に関し、1 成分系においては $1/n$ の値が 0.1~0.5 の範囲にあるときは吸着しやすく、 $1/n > 2$ のときは吸着しにくいと述べている点に注目すると、実験を行った範囲内の活性炭-油分系では、全体的に吸着しやすい傾向を示した。実測値から約 1 g/g という油分の吸着量から判断すると、 $1/n$ の値を無視しても、個々の吸着量が大いので活性炭処理は可能であると考えられる。従来の染料溶液¹⁰⁾、水銀化合物水溶液¹²⁾、低級脂肪酸水溶液¹³⁾などの吸着のように、活性炭と被吸着物との系に比べると実測値は著しく吸着量が多い。これは活性炭が疎水性物質の吸着を選択的に行い、むしろ吸着よりも収着といった現象が強いと思われる。

一方、活性炭 50 mg/l、被濃度 20 mg/l の試料検水 250 ml を用い、見かけ上の吸着速度を測定した結果、粉末活性炭系は 30 分内外で 100% (終濃度 19.8 mg/l 以上) 近く、また粒状活性炭系は 80 分で 95% (終濃度 19.0 mg/l 以上) 以上の吸着除去率を示した。一般に吸着速度は粒子内拡散と粒子-液体間物質移動に影響され、とくに前者の効果は粒径という要因が大きく作用する。今、粒状活性炭 GC、YC は粉末活性炭 ZC、SC よりも粒径を細かく調整したにもかかわらず、粉末活性炭系が粒状活性炭系よりも見かけ上の吸着速度が速い。その理由のひとつとして、活性炭の炭素構造¹⁶⁾、とくに高次構造はカーボンブラック様構造と木炭様構造の混合状態にあり、原料、賦活方法によって高次構造が変わってくるが、粉末活性炭はカーボンブラック様構造部分が多く、被吸着物質間の浸透拡散が比較的速く起こり、しかも表面積や細孔容積が大きい。それに対し粒状活性炭は木炭様構造部分が多く、被吸着物質間の浸透拡散は遅く、表面積や細孔容積も小さいといった特徴がある。こうしたことから、炭素構造の面から判断すると、Soft Carbon である粉末活性炭が Hard Carbon である粒状活性炭に比べて、油分の活性炭内部表面への浸透拡散速度が大きいためであると考えられる (Fig. 6, 7)。また、吸油量を調べた結果、塩化亜鉛賦活粉末活性炭 (ZC)、ガス賦活粉末活性炭 (SC) の値はそれぞれ

Table 2 The Values of k and $1/n$ in the Freundlich Equation for the System on an Activated Carbon and Trace Amounts of Dissolved Oil in Water at Equilibrium

Activated Carbon Used Adsorbate	ZC		SC		GC		YC	
	k [g/g]	$1/n$ [—]	k [g/g]	$1/n$ [—]	k [g/g]	$1/n$ [—]	k [g/g]	$1/n$ [—]
A-heavy Oil	0.807	1.17	0.537	0.69	1.191	0.71	4.88×10^{-13}	13.98
Spindle Oil	0.805	0.61	0.930	0.71	0.520	0.81	1.550	0.44
Kerosene	1.043	0.79	1.322	0.71	0.493	0.85	1.265	0.66

○: ZC ●: SC □: GC ■: YC
Fig. 6 Rate of Spindle Oil Adsorption

○: ZC ●: SC □: GC ■: YC
Fig. 7 Rate of A-Heavy Oil Adsorption

1.25, 1.07 となった。一方、粒状活性炭 (GC) およびヤシガラ活性炭 (YC) の値はそれぞれ 0.89, 0.72 となり、粉末活性炭の方が大きいことから炭素構造に起因する影響が大きいと考える (Table 3)。

3.3 石油精製工場排水の活性炭吸着処理の検討

3.3.1 COD による吸着平衡

石油精製工場排水は特殊な排水を除いて、一般に COD 成分が BOD 成分に比べて多く、硫化物や油分を含んでいるのが特徴である。先に述べたように、油分の活性炭吸着については可能性が大きい。しかし、COD 成分の除去については、活性炭吸着が困難な場合も見いだしている¹⁷⁾、実際の活性汚泥処理水について検討した。Fig. 8 および Fig. 9 に図示したように、いずれの活性炭とも Freundlich 等温吸着線の様相から、低濃度

Table 4 Properties of Oil Refinery Wastewater

pH	8.3
SS (mg/l)	7
COD (mg/l)	38.4
BOD (mg/l)	4.9
Phenols (mg/l)	1.2
n-Hexane extracts (mg/l)	3.7

○: ZC □: SC
Fig. 8 COD Adsorption Isotherm

Table 3 Oil Sorption by Commercial Activated Carbon

	ZC	SC	GC	YC
Oil Sorption (ml/g)	1.25	1.07	0.89	0.72

Fig. 9 COD Adsorption Isotherm

では吸着能が低く、高濃度では著しく高い吸着能を示し、しかも傾きが異なる直線を描くことができた。一般に活性炭と被吸着物質との系において、Freundlich 等温吸着線は直線的に図示されるが、排水のように複雑多岐な個々の成分が一部 COD としての指標で表される吸着物質成分となるので、吸着の様相が活性炭と被吸着物質間および被吸着物質相互間の引力などの要因と排水中では個々の分子が集合した、いわゆる多成分的要因とが重なり合って、このような現象を示したものと推定される。

3.3.2 連続通液試験

排水のように多成分系からの活性炭吸着は、吸着の様相が複雑なので、その取扱いが困難であることは橋本¹⁸⁾、北川¹⁹⁾らが述べており、著者らも実際例^{20), 21)}からその事実を認め、連続通液試験を行うことによりその吸着の様相を知ることが最も妥当な方法であると考えた。Fig. 10 に連続通液試験の結果を示した。COD, BOD, *n*-ヘキサン抽出物質およびフェノール類の漏出までの処理量はそれぞれ 210 l, 180 l, 220 l および 340 l の前後であった。個々の被吸着物質によって漏出の状態が異なるので、あらかじめ処理対象物質を定める必要があることを認めた。

4 結 論

石油系微量油分含有排水の処理に活性炭吸着法を応用するには、被吸着物質や使用活性炭の種類により、吸着量が異なるし、また処理すべき物質によっても量的な違いが認められた。

△: BOD ○: COD □: *n*-Hexane extracts ●: Phenols
Initial concentration COD: 38.4 mg/l, BOD: 4.9 mg/l,
Phenols: 1.2 mg/l, *n*-Hexane extracts: 3.7 mg/l
Activated carbon used: Granular Activated Carbon
(Water Grade)

Activated carbon dosage: 50 g (16×30 mesh)

Rate flow (Linear Velocity): 4.5 m/hr

Fig. 10 Break-through Curves of COD, BOD, Phenols and *n*-Hexane Extracts

謝 辞

本研究を進めるに当たり、幾多の御助言を頂いた京都大学教授 岩井重久博士、同大学助教授 北尾高嶺博士に深甚の謝意を表す。また試料を提供して頂いた極東石油(株)に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 岩崎光彦, 伊東倫夫, 用水と廃水, 17, (7), 831 (1975).
- 2) ジョウジ・P. サットン, 元村勝公, 田中正雄, 住友重機械技術, 20, (58), 76 (1972).
- 3) Rizzo, J.L., *Water & Sewage works*, 118, (8), 238 (1971).
- 4) 野口浩作, 石油誌, 15, (7), 582 (1972).
- 5) 沼崎浩一, 用水と廃水, 17, (8), 992 (1975).
- 6) 立本英機, 嶋田吉英, 北川睦夫, 下水道協会誌, 12, (131), 58 (1975).
- 7) 砂原広志, 公害, 4, (2), 49 (1969).
- 8) 斎藤俊英, 萩原一芳, 小篠善雄, 大工試季報, 24, (1), 49 (1973).
- 9) JIS-K-0102, 工場排水試験方法, (1971).
- 10) 立本英機, 豊田環吉, 満淵 泉, 北川睦夫, 水処理技術, 10, (11), 29 (1969).
- 11) 北川睦夫, 水処理技術, 11, (11), 53 (1970).
- 12) 立本英機, 豊田環吉, 満淵 泉, 北川睦夫, 水処理技術, 10, (12), 11 (1969).
- 13) 立本英機, 有賀真一郎, 嶋田吉英, 北川睦夫, 水処理技術, 13, (6), 31 (1972).
- 14) 河添邦太郎, “吸着”, 「新化学工学講座」, VI-36, 20 (1957) 日刊工業新聞社.
- 15) 中野重和, 林 勝巳, 北川睦夫, 水処理技術, 15, (8), 41 (1974).
- 16) 北川睦夫, 澁粉糖技術研究会報, 29, 50 (1964).
- 17) 立本英機, 嶋田吉英, 北川睦夫, 下水道協会誌, 12, (130), 42 (1975).
- 18) 橋本健治, 水処理技術, 13, (2), 37 (1972).
- 19) 北川睦夫, 化学工場, 17, (12), 10 (1973).
- 20) 立本英機, 嶋田吉英, 北川睦夫, 水処理技術, 15, (7), 45 (1974).
- 21) 立本英機, 北川睦夫, 環境技術, 4, (4), 234 (1975).