

## 工場廃水に関する研究

## 第8報 石炭ガス工場廃水の処理に就いて\*

赤 築 敬 一 郎

Studies on the Foul-water Drained from Factories.

## 8. Treatment of the Waste Liquor from Coal-gas Plants

By

Keiichiro SYAZUKI

The present paper deals with the removal of phenols contained in the waste liquor from coal-gas plants by the treatment with active carbon. The results obtained are as follows:

1. The volume of the waste liquor which can be treated with active carbon is affected by the concentration of phenols in the waste liquor, velocity of filtration of the waste liquor, size of active carbon, etc.
2. The proper velocity of filtration per ton of active carbon is found to be 20—30 m<sup>3</sup>/hour.
3. The proper size of active carbon is found to be 0.5~1mm in diameter.
4. One ton of active carbon used in treatment can be recovered with 50 m<sup>3</sup> of benzene.
5. The absorptive power of recovered active carbon does not decrease with the increase of number of recovery.
6. The minimum quantity of active carbon for the treatment (X tons) can be calculated by the next formulas.

$$X = \frac{V}{\frac{B}{M}} \dots\dots(1) \quad B = \frac{24}{T + t} \dots\dots(2) \quad T = \frac{V}{S \cdot X} \dots\dots(3)$$

Note: V is the volume of the waste liquor (m<sup>3</sup>/day). M is the volume of the waste liquor which can be treated with 1 ton of recovered active carbon (m<sup>3</sup>). B is the maximum number of the treatment per day. T is the hour of one treatment. t is the hour of one recovery of active carbon. (about 2 hours). S is the velocity of filtration of waste liquor per ton of active carbon (m<sup>3</sup>/hour).

※ 水産講習所研究業績 第236号, 1957年7月25日 受理

## 緒 言

石炭を乾溜してガスやコークスを製造する工場では石炭ガス水洗工程に於いて多量の石炭酸類を含んだ廃水が発生し、これを処理せずに河川、浅海等に排棄することは衛生及び水産上有害である。<sup>1)~3)</sup> この種廃水の処理に関しては蒸気蒸溜法、<sup>4)</sup> 溶媒抽出法、<sup>5)~9)</sup> 活性炭吸着法<sup>10)~11)</sup> 生物化学的方法等<sup>12)~13)</sup> 多数の業績が報告されているが、我が国に於いては実際に処理を施している工場が少ない。この理由としては、従来の研究は欧米の大工場を対象としたものが多く、その結果をそのまま中小工場に適用するのが困難であり、又設備費に多額の費用を要する事等が考えられるので、著者は一般的に実用出来る簡易な方法及び様式を検討するため各種処理方法に関する基礎的実験を行つた。本文では活性炭により廃水中の石炭酸を吸着除去する方法についての実験結果を報告し、更に処理上の一般的様式に関して吟味した。

## 実験方法及び結果

### 1. 試料、装置及び方法

供試液は石炭酸溶液及び東洋鋼板株式会社下松工場鉄板焼鈍用石炭ガス洗滌廃水（石炭酸類含量420mg/L）を使用し、活性炭は和光製粒状炭を粉碎、篩分けしたものを実験に供した。

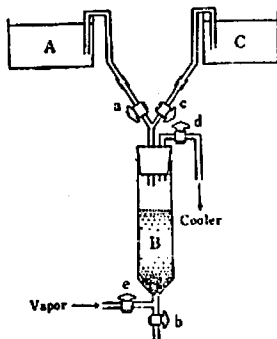


Fig. 1. Apparatus used in the experiment  
 A : Sample-reserver.  
 B : Adsorption-tower containing 10g. of active carbon.  
 C : Benzene-reservoir.  
 a, b, c, d, e : Stopcock.

実験装置は第1図に示す通りで、先ず試液溜槽Aより吸着塔B（活性炭10gを充填した内径2cmの硝子管）に試液を滴下し炭層を濾過した処理液を200cc毎に採取してその石炭酸濃度を定量し、活性炭粒の大きさ、濾過速度及び試液の石炭酸濃度の処理に及ぼす影響を検討した。次いでベンゼン溜槽CよりB（石炭酸を充分吸着させた活性炭を充填）にベンゼンを滴下し活性炭に吸着された石炭酸を抽出し炭層を濾過したベンゼンは100cc毎に採取してその石炭酸含量を測定し、抽出に要するベンゼン量を調べた。更にベンゼン洗滌を終えたBに活栓eより蒸気を吹込み活性炭に吸着されたベンゼンをdを通じて除去した。最後に同じ活性炭に処理及び再生（ベンゼン抽出後蒸気洗滌）を交互に施し再生活性炭の石炭酸吸着力の変化を検討した。尚試液及びベンゼンの濾過速度は活栓eで調節し、石炭酸の定量は前報<sup>14)</sup>の通りに行つた。

### 2. 試液の濾過速度

粒径1~2mmの活性炭を充填した吸着塔に500mg/L石炭酸溶液を種々な速度で濾過させた場合の処理液の石炭酸濃度の変化は第2図に示す通りである。活性炭10g当りの処理可能液量（石炭酸が殆んど検出されない濾過液量）は濾過速度100~150cc/時で約1.1L、200~300cc/時で約0.8L、500~600cc/時で約0.2Lを示し濾過速度の早くなるにつれて少なくなり1000cc/時以上では処理目的を達することが出来ない。

### 3. 活性炭粒の大きさ

500mg/L石炭酸溶液を200~300cc/時の速度で種々な大きさの活性炭を充填した吸着塔に濾過させた場合の処理液の石炭酸濃度の変化は第3図に示す通りである。処理可能液量は炭粒

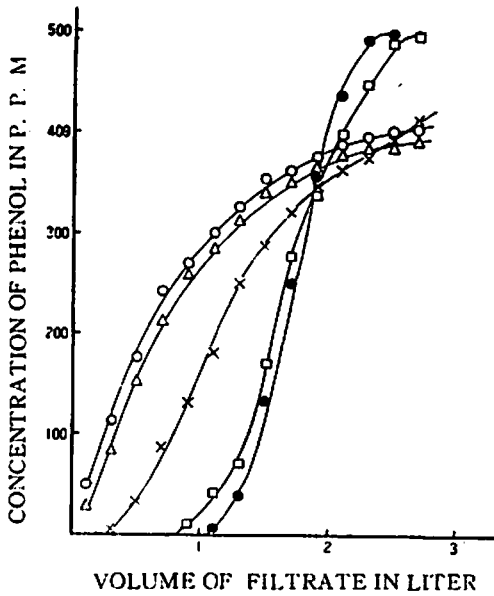


Fig. 2. Changes in the concentration of phenol in 500 p. p. m. phenol solution filtered through active carbon having 1-2mm in diameter at various velocity of filtration.

Velocities of filtration per 10g. of active carbon (cc/hour).

- 100~150    □ 200~300    × 500~600  
 △ 1000~1200    ○ 1500~1700

径 0.5~1mm で約 1.6L, 1~2mm で約 0.8L, 2~4mm で約 0.1L を示し活性炭の小さいほど多くなる。

#### 4. 試液の石炭酸濃度

500mg/L, 750mg/L 及び 1000mg/L 石炭酸溶液を粒径 0.5~1mm の活性炭を充填した吸着塔に 200~300cc/時の速度で濾過させた場合の処理液の石炭酸濃度の変化は第4図に示す通りである。処理可能液量は試液の石炭酸濃度の高いほど少なく両者の間にはほぼ反比例関係が認められる。

#### 5. 活性炭の再生に要するベンゼン量

500mg/L 石炭酸溶液を 3L 濾過させた吸着塔にベンゼンを 1000cc/時の速度で滴下し、下端より流出するベンゼン中の石炭酸を定量した結果は第5図に示す通りである。活性炭に吸着された石炭酸は 500cc のベンゼンで約 80% が抽出、除去され、1000cc 以上のベンゼン中には殆んど石炭酸が検出されない。

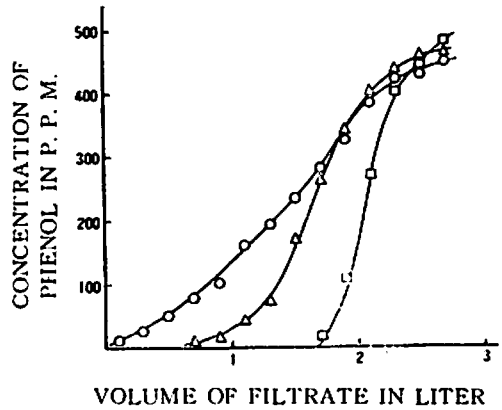


Fig. 3. Changes in the concentration of phenol in 500 p. p. m. phenol solution filtered through various size of active carbon at 200-300 cc/hour of velocity of filtration.

Diameters of active carbon.

- 0.5~1mm    △ 1~2mm    ○ 2~4mm

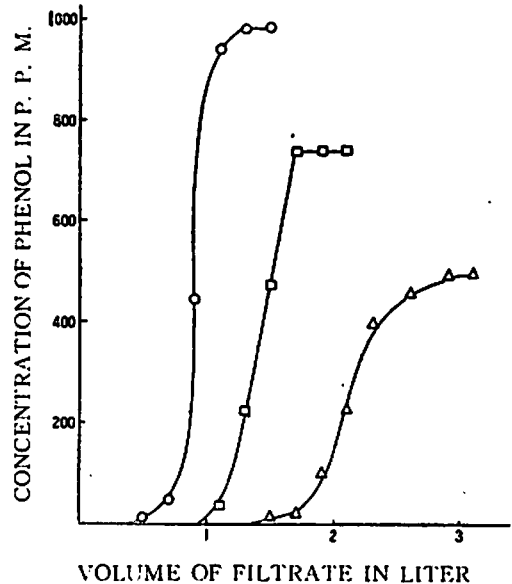


Fig. 4. Changes in concentration of phenol in various concentration of phenol solution filtered through active carbon having 0.5mm-1mm of diameter at 200-300 cc/hour of velocity of filtration.

- △ 500 p.p.m.    □ 750 p.p.m.    ○ 1000 p.p.m.

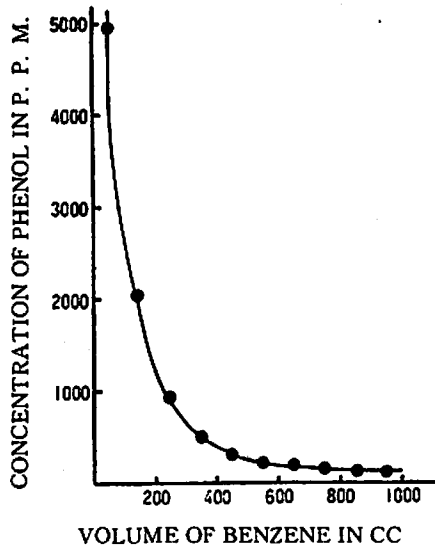


Fig. 5. Changes in concentration of phenol in benzene used for recovery of active carbon.

廃水で約1.0Lである。新しい活性炭の処理可能液量は石炭酸溶液と廃水とはほぼ等しく約1.6Lであるから再生活性炭の石炭酸吸着能力は石炭酸溶液で約81%、廃水で約62.5%に低下する。

考 察

本処理は実験結果より第7図のような系統図によつて実施することが出来るが、この場合に必要な資材としては活性炭、ベンゼン、苛性ソーダ及び蒸気が主なもの

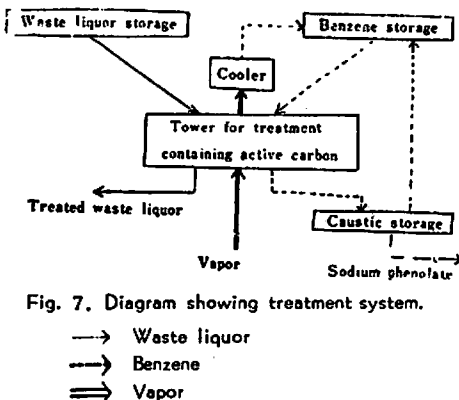


Fig. 7. Diagram showing treatment system.

- Waste liquor
- Benzene
- ⇒ Vapor

ベンゼン洗滌を終えた塔に蒸気を通じて洗滌した際に蒸気と共に溜出するベンゼンは5~6ccである。

6. 再生活性炭の吸着力能

0.5~1mm 径活性炭を充填した吸着塔に 500 mg/L 石炭酸溶液又は石炭ガス洗滌廃水を 200cc~300cc/時の速度で濾過させる処理操作とベンゼン 0.5L での抽出及び蒸気洗滌とによる活性炭再生操作を同一吸着塔に対して 10 回繰返し各回毎に処理液の石炭酸濃度の変化を調べた。新しい活性炭, 第1回及び第10 回目の再生活性炭の場合に於ける処理液の石炭酸濃度の変化は第6 図に示す通りである。

再生活性炭の石炭酸吸着能力は再生回数に関係なく第1回と第10 回目の間にも殆んど差が認められず, 平均処理可能液量は石炭酸溶液で約1.3L,

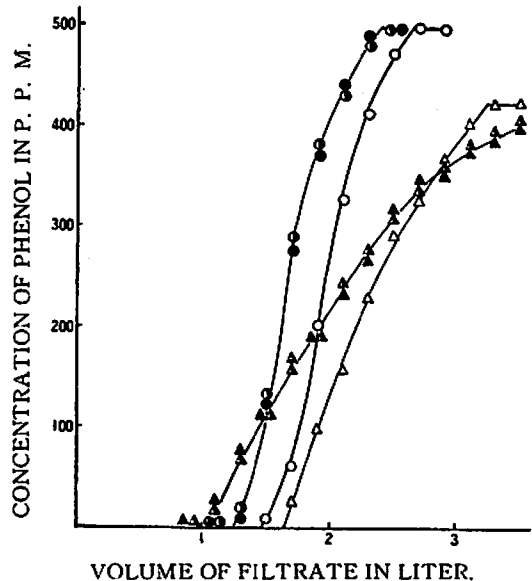


Fig. 6. Changes in concentration of phenol in 500 p. p. m. phenol solution and the waste liquor from coal-gas plants filtered through new and recovered active carbon.

- | Sample                       | Active carbon used      |
|------------------------------|-------------------------|
| 500 p. p. m. phenol solution | ○ new                   |
|                              | ● 1st recovered carbon  |
| Waste liquor                 | △ new                   |
|                              | ▲ 1st recovered carbon  |
|                              | ● 10th recovered carbon |
|                              | ▲ 10th recovered carbon |

のである。これらの中で特に活性炭は高価であるから品質及び価格を充分吟味する必要があり、又最小必要量を算定することは経済的に重要である。実験結果の示す如く活性炭の石炭酸吸着力には限度があり一定量の廃水を作用させるとそれ以後は急激に衰えるから一定時間毎に再生を施す必要がある。1日にB回ずつ処理及び再生操作を行う場合には活性炭の必要量(X屯)は次式によつて求めることが出来る。

$$X = \frac{V}{\frac{B}{M}} \dots\dots\dots(1)$$

上式に於いて、Vは廃水量 ( $m^3$ /日)、Mは活性炭1屯当りの処理可能液量 ( $m^3$ ) である。Mは活性炭の品質によつて異なるのは勿論であるが、その他活性炭の大きさ、濾過速度、廃水の種類等の影響を受けるのは実験結果よりみて明らかである。活性炭粒は小さいほどMが多くなるが余り微小な場合は濾過速度が遅くなり大量の廃水を処理するのが困難であり、又廃水中の浮遊物が間隙を塞ぐ恐れがあるから粒径は最小0.5~1mm程度が適当と考えられる。濾過速度は遅いほどMが多くなるから廃水量を考慮して活性炭1屯当り  $30m^3$ /時以下になるように適当に調節する必要がある。再生活性炭の石炭酸吸着能力は新活性炭に比べてかなり低下し、その低下率は廃水の種類によつて差がある故、Mは処理を施す廃水に対する再生活性炭の実測値を採用しなければならぬ。又同じ工場の廃水でも時間的な成分変化を示すから適当な期間中の平均成分濃度を測定しておく必要がある。以上の点に注意してMを実験により測定すると(1)式に於てVは既知数であるから活性炭の必要量Xは処理回数Bに反比例することになる。

処理回数は作業上適当に定めてもよいが活性炭は高価であるから経済的には処理回数を出来る限り多くして活性炭の必要量を少なくする方が有利である。1日間に可能な最大処理回数Bは1回の処理に要する時間をT時間、活性炭の再生に要する時間をt時間とすれば次式から求められる。

$$B = \frac{24}{T + t} \dots\dots\dots(2)$$

活性炭の再生に要する時間はベンゼン抽出に約0.5時間、蒸気洗滌に約0.5時間及びその他の雑作業に0.5~1時間、合計して約2時間あればよい、即ち  $t = 2$  と置いてよい。又処理時間は濾過速度S ( $m^3$ /屯・時) に反比例し、1回に処理する廃水量  $V/B$  ( $m^3$ ) に比例するから次の関係が成立する。

$$T = \frac{V}{S \cdot X} \dots\dots\dots(3)$$

上記した(1)、(2)、(3)式よりV、M及びSを既知数として実際の処理上に必要なX、B及びTを算定することが出来る。本実験に使用した活性炭(粒径0.5~1mm)の供試廃水に対するMは  $S = 25$  ( $m^3$ /屯・時) に於いて約  $100m^3$  であるから、Vを  $500m^3$ /日とすれば  $X = 1.25$  屯、 $B = 4$  回、 $T = 4$  時間となる。

次に活性炭の再生には  $50m^3$ /屯のベンゼンを必要とするが、実際にはベンゼンは循環、精製して繰返し使用出来るし、又蒸気洗滌の際に溜出するベンゼンは  $0.5 \sim 0.6m^3$ /屯であるが、これも回収して再使用出来るから損耗するベンゼンは極く少量と考えられる。尚ベンゼンによつて抽出された石炭酸類の回収に関しては種々の方法があるが、本処理を実施するに当つてはこれに就いても検討する必要がある。

## 摘 要

1. 石炭ガス工場廃水の活性炭処理法に関する基礎的実験を行い、処理上の一般的様式に就いて検討した。
2. 活性炭の処理可能液量は廃液の種類及び石炭酸濃度、濾過速度、活性炭の大きさ等によつて影響される。
3. 活性炭の大きさは粒径0.5~1mmが適当である。
4. 濾過速度は活性炭1屯当り20~30m<sup>3</sup>/時が適当である。
5. 活性炭の再生に要するベンゼンは50m<sup>3</sup>/屯である。
6. 再生活性炭の石炭酸吸着能力は再生回数に関係なくほぼ一定である。
7. 供試活性炭の供試廃水に対する処理可能液量は炭粒径0.5~1mm、濾過速度25m<sup>3</sup>/時に於いて約100m<sup>3</sup>/屯である。
8. 活性炭の最小必要量(X屯)は下記の式によつて算定することが出来る。

$$X = \frac{V}{M} \dots\dots\dots(1)$$

$$B = \frac{24}{T+t} \dots\dots\dots(2)$$

$$T = \frac{V}{S \cdot X} \dots\dots\dots(3)$$

但し、Vは廃水量 (m<sup>3</sup>/日)、Mは再生活性炭の処理可能液量 (m<sup>3</sup>/屯)、Bは1日間の最大処理回数 (回)、Tは1回の処理に要する時間、(時間)、tは活性炭の再生に要する時間 (約2時間)、Sは濾過速度 (m<sup>3</sup>/屯・時) である。

## 文 献

- 1) 高安 三次：1955. 工業薬品の魚族に及ぼす影響に関する試験 (第2報). 北海道立水産孵化場試験報告, 20 (1, 2), 259-281.
- 2) 高安 三次：1955. 常呂川の水質汚濁 (其の二). 魚と卵, 5月号, 30-41.
- 3) BELDING, D. L. 1927. Toxicity Experiments with Fish in Reference to Trade Waste Pollution. *Trans. Amer. Fish. Soc.*, 57, 100-114.
- 4) HATCH, B. F. 1929. Phenol Recovery and Treatment Works of the Hamilton Coke and Iron Company. *Ind. Eng. Chem.*, 21, 431-433.
- 5) CRAWFORD, R. M. 1926. Elimination and Recovery of Phenols from Crude Ammonia Liquors. *Ind. Eng. Chem.*, 18, 313-315.
- 6) CRAWFORD, R. M. 1927. Elimination and Recovery of Phenols from Crude Ammonia Liquors. *Ind. Eng. Chem.*, 19, 168-169.
- 7) CRAWFORD, R. M. 1927. Elimination and Recovery of Phenols from Coke-Plant Ammonia Liquors. *Ind. Eng. Chem.*, 19, 966-968.
- 8) KAISER, R. H. 1955. Dephenolizing of Waste and Other Liquors by Centrifugal Counter-current Solvent Extraction. *Sewage and Industrial Wastes*, 27, 311-320.
- 9) TUPHOLME, C. H. 1933. Tri-cresyl Phosphate as Solvent for Phenol Recovery from Gas-Plant Effluents. *Ind. Eng. Chem.*, 25, 303-306.
- 10) PARKES, D. W. 1927. Removal and Recovery of Phenols from Ammonia Sulphate Still Effluents. *J. Soc. Chem. Ind.*, 46, 288-289.
- 11) SIERP, F. 1933. Removal of Phenols from Crude Ammonia Liquor by Activated Carbon. *Gas-u. Wasserfach*, 76, 105-108.
- 12) 柴田 三郎：1942. 工業廃水. 東京.
- 13) ELDRIDGE, E. F. 1942. *Industrial Waste Treatment Practice*. New York.
- 14) 赤築敬一郎・早山萬彦：1957. 工場廃水に関する研究, 7. 笠川湾に及ぼす廃水の影響に就いて. 本報告, 6 (2), 249-254.