

石油化学工場におけるプロセス廃水の処理

Waste Water Treatment for Hydrocarbon Processing
Industry Plants of the Tokuyama Petrochemical Co., Ltd.

石井 昭三*
Shōzō Ishii

山田 一雄*
Ichio Yamada

南 任宏志*
Hiroshi Nanto

水口 保**
Tamotsu Mizuguchi

塚原 伸一郎**
Shin'ichirō Tsukahara

湯山 健一**
Ken'ichi Yuyama

要 旨

公害は、社会生活の再生産を妨害するだけでなく、自然の再生産をも妨害する。周知のとおり、各種公害の中で産業廃水の問題は重大である。

産業廃水は、産業の種類、工程などの相違により、水質が非常に複雑多岐にわたるので、処理装置もきわめて多様性があり、画一的基準ができにくい。

徳山石油化学株式会社の廃水は、エチレンを原料とする石油化学工場のプロセス廃水である。この廃水は、比較的高濃度の有機性廃水で、温度が高く、処理しにくいとされているブタノールやアセトアルデヒドの製造工程よりの廃水を含んでいる。

廃水処理装置は、活性汚泥法による生物学的処理を行なうもので、プロセス廃水を処理して無害化するものである。

本稿は、各種産業廃水処理のうちの一例として、室内実験より現地運転までの概要を述べる。

1. 緒 言

最近の十数年における石油化学工業の発展は、まことにめざましく、次々に製造法の転換が行なわれ、各所にコンビナートが形成され、大規模化が実施された。

このような石油化学工場の取り扱う原料、中間体および製品は、有機物質であり、水に対する溶解度の大きなものが多い。

有機性廃水は、放流先の公共水域で酸素を消費し、水の溶存酸素を減少させるなどの現象を生ずるので、工場廃水への有機物質の混入を極力減らすようじゅうぶんに配慮した製造工程を用いているが、若干のものが流出することは避けられない現状である。

一般に石油化学工場のプロセス廃水に含まれる有機物質の除去は、物理的あるいは、化学的処理方法では限界のあるものがあり、それらは、現在のところ、生物学的処理方法が最も有効とされている。

徳山石油化学株式会社は、エチレンを原料とし、中間体としてアセトアルデヒド、製品として酢酸、酢酸エチルおよびブタノールを製造している。このほかエチレンと酢酸より酢酸ビニルの製造も行なっている。

工場の規模は、アセトアルデヒドの年産量として6万トンである。昭和39年の建設当初は、廃水に対し中和を主体とする簡易処理を行なっていたが、放流先海域の水質規制の実施に先だち、基礎的調査と実験を進め、さらに高度の処理を行なうことを計画した。

この計画に基づき、昨年、活性汚泥法による生物学的処理装置を完成し、運転調整を終了して目下稼働中である。

本装置は、処理しにくいといわれるブタノール製造工程よりの廃水を含む高濃度有機性廃水を浄化するもので、ここにその成果を報告し、ご参考に供する次第である。

2. 石油化学工場廃水と活性汚泥法による生物学的処理

活性汚泥法による生物学的処理は、有機性廃水が酸素の存在のもとに連続的に循環している活性汚泥（フロック状の生物性増殖体）

と混合接触し、有機物質を分解除去するものである。その主体は、エアレーションによる活性汚泥の生成増殖と沈殿による汚泥の沈降分離である。

廃水の有機物質は、エアレーションタンクで活性汚泥を構成する好気性微生物の代謝作用を受ける。

代謝作用では、有機物質が食料物質となり、その一部が生物体内で酸化され、生物の生活作用（成長と再生産）に必要な原動力を発生しつつ最終生成物としてCO₂やH₂Oなどの汚濁性のない物質に分解される。残りの食料物質は、原形質に変化し、酵素を介して生物体の成長のために使われ活性汚泥となる。これらは、有機質のまま汚濁性があるが、微生物の生死にかかわらず沈殿池で容易に沈降分離により除去される。

このような微生物の群落は、石油化学工場のプロセス廃水のような異質な有機質に対しても、新しい細胞組織を合成させるのに不足している少量の元素(栄養源)を添加すれば、ある時間遅れを経て自己変化したのち適応し、同化する能力を持つことができるようになる。しかし、有機質によっては、その除去速度が実用にならぬほどおそいこともあり、また、石油化学プロセスで用いられる各種触媒中の重金属などのように微量でも生物活動を阻害する物質が、廃水中に混入するような場合も、活性汚泥法に著しい影響を与えることがある。

石油化学工場のプロセス廃水を活性汚泥法により処理した例は、まだ比較的少ないようである。その実施例も工場の製造工程と製品が異なるため、廃水の成分に差があり、本件と同一水質のものを見いだすことは、ほとんど困難のように思われる。したがって適切な計画と設計を行なうには、実際のプロセス廃水を用いて実験を行ない、確実な指針を得る必要があった。

3. 室内処理実験

処理装置の実施計画と設計に先だち、実際のプロセス廃水を用いて、活性汚泥法による連続処理実験を行なった。これにより、基本的なデータを得ると同時に実験によって得られた処理水を用いて、生物による毒性試験を実施し、処理水の安全性を確認した。

* 徳山石油化学株式会社

** 日立プラント建設株式会社

3.1 供試サンプルの水質

供試サンプルは、実験継続中数回にわたり採取した。水質分析の結果は、そのつど違っているが、その一例を示せば、表1のとおりである。

3.2 実験条件

連続処理に用いた実験装置は、図1のとおりで、廃水貯留タンク、送水ポンプ、エアレーションタンク、散気器、汚泥分離タンク、返送汚泥ポンプおよび沈殿タンクよりなる。エアレーションタンクの有効容積は、4lである。

- (1) エアレーションタンクへの投入廃水は、あらかじめ中和し、pHを7前後とした。
- (2) 投入廃水の濃度の調整には水道水を用いた。
- (3) 添加栄養源としては、Nには $(NH_4)_2SO_4$ 、Pには $(NH_4)_2HPO_4$ 、PとKには KH_2PO_4 をそれぞれ溶液として用いた。
- (4) 種汚泥には、下水終末処理場の活性汚泥を使用し、投入廃水濃度を漸増させながら馴養した。
- (5) エアレーションタンクの水温をほぼ一定温度に保つよう自動加温を行なった。

3.3 処理実験結果

連続処理実験での活性汚泥の馴養と予備試験終了後の実験結果の一部を示せば、表2のとおりである。

- (1) プロセス廃水は、比較的高温で排出されるので、処理前に冷却せねばならぬが、エアレーションタンクの水温を逐次上昇させ、処理可能な水温の限度を求めた。40℃付近で急激に除去率が低下し、次第に悪化する傾向が見られるので、37℃を限度と定め、実験を37℃以下で行なった。
- (2) 栄養源としては、無添加も試みたが、数日にして除去率の著しい低下がみられ、実用には不相当と思われた。N、P、KのうちKは無添加でも支障ないようであるが、Pも無添加とし、Nのみにすると、活性汚泥の凝集性が悪くなり処理水の濁りが増す傾向がみられた。

表1 供試サンプルの水質分析例

pH	2.98
Mn-COD (ppm)	1,640
Cr-COD (ppm)	5,130
酸度 (ppm)	1,595
アルデヒド類 (ppm)	1,080

注：1. Mn-COD~ $KMnO_4$ 法による化学的酸素要求量
 2. Cr-COD~ $K_2Cr_2O_7$ 法による化学的酸素要求量
 3. 酸度~ $CH_3\cdot COOH$ として

表2 連続処理実験結果

実験経過日	投入廃水				エアレーションタンク					処理水			
	pH	Mn-COD (ppm)	BOD ₅ (ppm)	栄養源	水温 (°C)	COD容積負荷 (kg/m ³ ·d)	MLSS (ppm)	SVI	汚泥返送率 (%)	Mn-COD (ppm)	COD除去率 (%)	BOD ₅ (ppm)	BOD除去率 (%)
3	7.09	488	732	N, P, K	31.7	0.900	5,832	144	100	67.5	86.2	12.8	98.2
12	7.88	440	650	N, P, K	35.2	0.871	5,276	150	100	67.4	84.8	15.3	97.6
14	7.70	540	873	N, P, K	36.9	1.07	8,204	112	100	81.6	84.9	15.0	98.2
22	6.48	650	1,003	N, P	33.8	1.288	8,104	110	100	101.0	84.5	18.2	98.1
23	6.83	630	855	N, P	33.5	1.250	8,408	109	100	90.8	85.6	18.0	97.9
29	7.10	738	1,005	N, P	34.8	1.461	9,186	99	100	95.2	87.1	19.2	98.1
32	7.48	756	1,100	N, P	32.0	1.495	9,180	95	100	113.7	85.0	23.8	97.7
49	7.25	608	880	N, P	33.5	1.204	6,484	99	50	110.5	81.8	32.0	96.4
52	6.73	757	1,042	N, P	32.6	1.500	7,684	51	50	136.0	82.0	12.4	98.7

注：(1) COD容積負荷~一日あたりのエアレーションタンク1m³あたりのCOD量
 (2) MLSS~エアレーションタンク内混合液中の浮遊物の量
 (3) SVI~エアレーションタンク混合液を30分間静置した時に、1gの活性汚泥浮遊物の占める容積をml数で示す。

実験時のN、Pの添添加量は、除去Mn-COD:N:P=100:5:1に見合うようにした。

(3) エアレーションタンクにおけるMn-CODの容積負荷と除去率の関係は、図2に示すとおりである。

(4) 汚泥の増殖による余剰量は、大略除去Mn-COD量の50%程度である。

3.4 処理水の急性毒試験

JIS, K-0102工場排水試験法(1964)に定める方法に従い、実験で得た処理水を用いてTLm96(96時間経過時の半数生存限界濃度)を求めるための予備試験を行なった。

予備試験では、48~96時間で大部分の魚が生き残る最高濃度と、24時間で大部分の魚がへい死する最低濃度を求めることになっているが、処理水5種、Mn-COD 34~160 ppmをそのまま用い、117

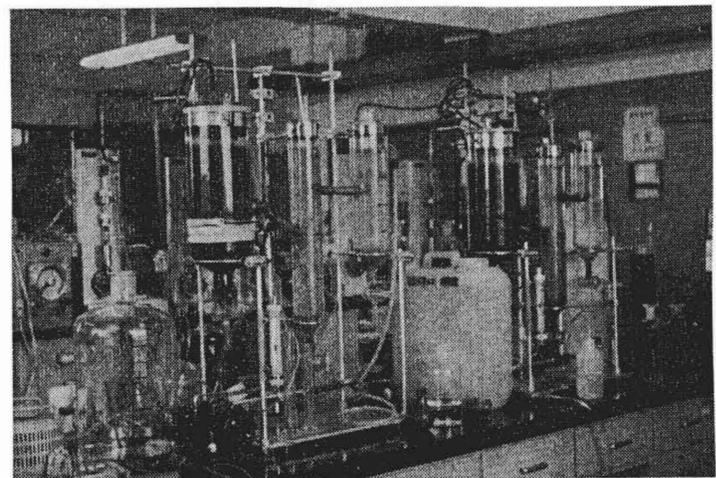


図1 室内連続実験装置

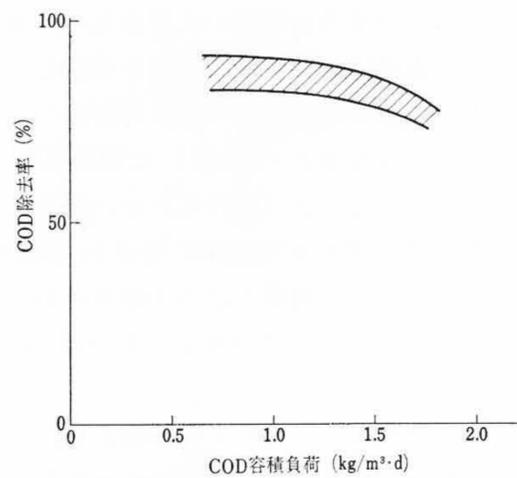


図2 COD容積負荷と除去率

表3 廃水処理装置の設計データ

負 荷 Mn-COD 量	4,530 kg/d
負 荷 BOD ₅ 量	約 10,000 kg/d
廃 水 の pH	約 3
廃 水 の 温 度	約 76°C
処 理 水 の Mn-COD	70 ppm 以下
処 理 水 の BOD ₅	20 ppm 以下
処 理 水 の SS	30 ppm 以下
処 理 水 の pH	5.8~8.6

表4 散気筒のデータ

材 質	フェノール樹脂結合珪砂	
寸 法	75φ×50φ×500 l	
特 性	粒 子 径	590~840 μ
	孔 径	250~450 μ
	抗 折 力	100 kg/cm ² 以上
	吸 水 率	20~30%
性	か さ 比 重	約 1.6
	通 気 抵 抗	190 mmAq±10% (風量 300 l/min)
	重 量	約 2 kg

注：通気抵抗は、浸漬5時間の飽水状態にて、20°Cの水に管心を水深100mmとし、水平に設置して測定した。

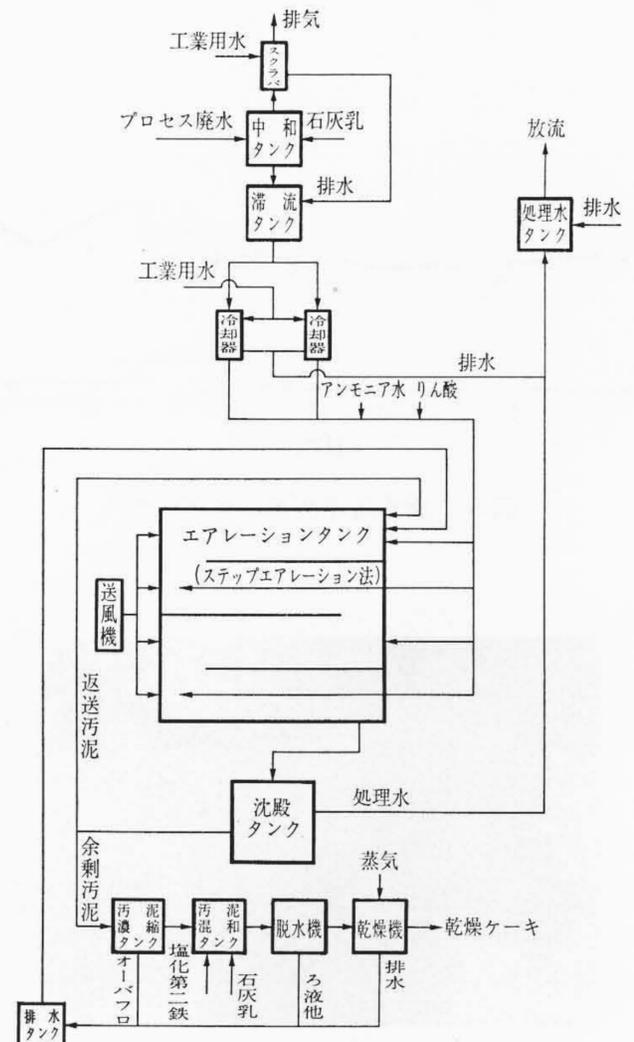
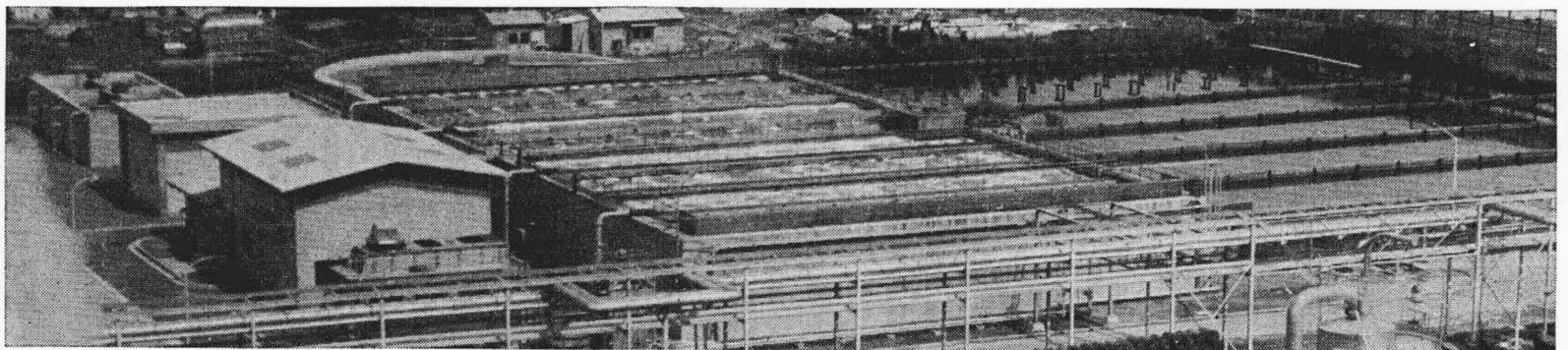


図3 廃水処理装置フローシート



(中和タンク関係は別置)

図4 廃水処理全体

~144時間経過しても金魚に全く異状がなかった。したがって、この程度に処理したのものには、TLm 96で表わせる毒性は存在しないと推定できる。

4. 廃水処理装置

廃水処理装置の設計は、内外の石油化学工場および類似廃水排出工場の実績を参照しながら^{(1),(2)}、室内連続実験で得た知見を基礎として行なった。

装置の設計データは表3に、処理のフローシートは図3に示すとおりである。全体の外観は、図4に示すとおりである。

装置について特に配慮した点をあげれば、次のとおりである。

(1) 本廃水は、エアレーションタンクに投入されるまで、多少の刺激性のある臭気を有するので、中和タンク、滞流タンクを密閉に近い構造とした。

水位変動に伴う排気は、スクラバを介して脱臭したのち、排出するようにした。

(2) 廃水が比較的高濃度の有機性廃水なので、エアレーションタンク内の酸素供給量の分布と溶存酸素の保持をできるだけ一様にし、高い除去率を確保するためステップエアレーション方式と

した。

(3) エアレーションタンクの散気方法としては、廃水が比較的高温なので、気液接触がより確実と思われる片側散気旋回流式高圧エアレーション法を用い、散気体には、表4に示す酸素吸収効率の大きい散気筒を使用した。

(4) エアレーションタンクのMLSSの値を適当に大きくしたほうが高負荷に耐えやすいので、沈殿タンクの回転形汚泥かき寄せ機のスクレーパをかき寄せ効率の良い対数渦線形とし、返送汚泥の濃度を高めるようにした。

(5) 余剰汚泥の脱水機は、ベルト形真空脱水機とし、通気性が良好で比較的取扱いやすいポリプロピレン製のろ布を用いた。

(6) 脱水汚泥は、これを有効利用するため、徳山石油化学株式会社の技術により、特殊乾燥装置を用いてさらに乾燥するようにした。この方法は、焼却法に比べ非常に経済的と思われる。

5. 処理成績

運転開始にあたり、エアレーションタンクの種付けを行なうため、タンク有効容積の約15%量の活性汚泥を徳山市下水処理場より運搬して投入した。

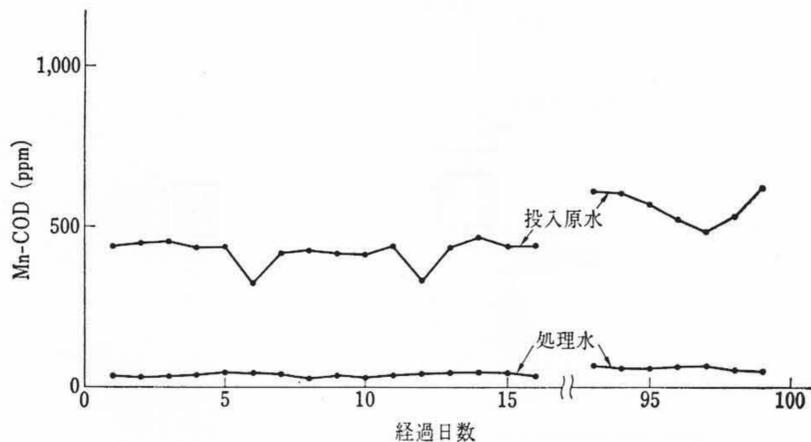


図5 廃水処理装置の処理成績

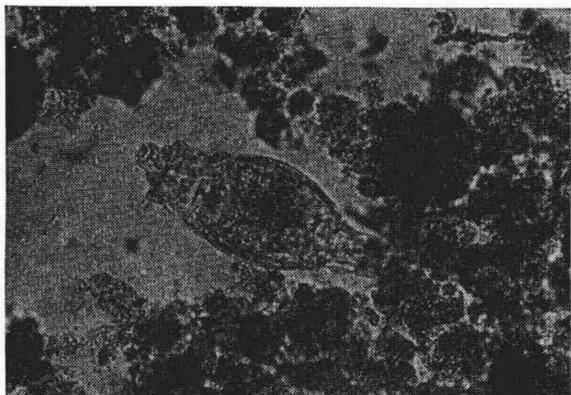


図6 活性汚泥の顕微鏡写真 (×600×1/2)

栄養源の添加をじゅうぶんにしないながら、低負荷より順次負荷を高めるよう廃水を投入して活性汚泥の馴養を行なった。

馴養をおえ、定常状態に達したのちの処理成績は、図5のとおりであり、その時期の活性汚泥の顕微鏡写真は図6に示すとおりである。

バクテリアとして Zooglea, 原生動物として繊毛虫類が見られることは、ほかの活性汚泥の場合と同じである。

6. 結 言

石油化学工場のプロセス廃水の一例につき報告した。本例の場合、ブタノール製造工程よりの廃水が混入されていることにより、安定した処理の維持がどのように妨げられるかということが、大きな命題の一つであった。

結果からみて、廃水サンプルによる実験によりよく確かめ、実際の廃水の質と量の変動状況に対し確実な認識を持てば、あまり問題がないように思われる。

本装置により処理された処理水は、さらに冷却水排水などと混合し、放流後の公共海域での希釈を考慮に入れなくても、本工場の排水のみで自然による水の自浄作用が生じる程度にまで希釈するなど慎重な配慮を行なっているので、公共海域を汚染したり、公害を引き起こさないことが確認された。

このような努力と配慮により、良好な自然環境を保全して維持することは、企業が地域社会と協調して並立して行くための必要な条件となっているようである。

最近、各種産業の有機性廃水を活性汚泥法により処理する例が急速に増している。活性汚泥法は、現在のところ実用的な方法として、最も確実なものと思われるが、大きなエアレーションタンクを必要とすることが欠点である。

これを改善するための研究は、種々考えられているようである。既にわれわれも基礎的研究に着手しているが、直接酸素を使用する活性汚泥法が、エアレーションタンクの能力向上の手段としてアメリカの下水処理場で試みられている。

今後いっそうこのような方向の努力を続けていかねばならぬと考える。

終わりに本件を全般にわたってご指導いただいた通産省工業技術院東京工業試験所、植松主任研究官、徳山石油化学株式会社、相原副社長および装置の実現と試験にあたり、種々有益なご助言と熱心なご協力をいただいた関係各位に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) L. Jaeschke, K. Trobisch. Hydrocarbon Processing, Vol. 46, No. 7, 111 (1967)
- (2) 塚原：産業機械, No. 186, p. 46 (1966)