

K. P. 廃水の凝集沈澱に関する実験

新 田 忠 雄

1. 緒 言

パルプ工場廃水の影響、被害について漁業関係の問題が多く、そのため工場誘致問題は各地において難関に遭遇している状態にある。廃水処理の上からいえば K. P. ならば大丈夫だというのが工業関係者の常識として考えられているのであるが、実際に安全なはずの K. P. 廃水も流れ出した状態を見ては漁業関係から廃水の無色化を要求されることになる。

パルプ廃水の問題点がBODにあるとすることは少くとも臨海工業においては適当なこととはいえ、対象を漁業にとるならば、無色化を理想とすることは当然であって、幸い、K. P. 廃水の無色化について全く方法がないわけではない。水産庁漁業調整二課のパルプ廃水処理において、この方法が現われているように思うし、また通産省が工業化補助を行なっている。王子製紙春日井工場の試験も成功しているようである。別のケースとして人絹廃水の利用による廃水処理は可能だと考えられその実験を行なってきたので、その結果を取まとめることとする。この実験は星出恒夫君の助力により行なったことであり、同君の御助力を感謝する次第である。

2. 実験並びに検討

2.1 K. P. 廃水の性質

K. P. 廃水としてはT. 工場廃水を使用した。

2.1.1. PH並びにCOD

月 日	PH	COD
8.18	7.4	115ppm
9.20	8.9	169.6

この工場には、別の廃水口があって、9.20採取した廃水にはCOD535.2ppmと60.4ppmのがあった。

2.1.2. 滴定曲線

(i) 9月20日の廃水による廃水 50cc.に $\frac{N}{100}$ H₂SO₄を滴加した。

酸の量 (cc)	0.5	1	1.5	2.5	4.0	5.5	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0
PH	8.2	7.4	6.8	6.5	5.9	5.2	4.9	4.1	3.9	3.7	3.5
備 考											白濁

(ii) 8月18日の廃水による酸側 $\frac{N}{50}$ H₂SO₄を滴加、また廃水に等量の海水を入れ $\frac{N}{50}$ NaOHを

滴加した。なお、酸またはアルカリ添加後沈澱を生じた上澄液のCODを示す。

酸 滴 加 (cc)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
PH	7.4	6.3	3.7	3.0	2.8	2.6
			白濁			
アルカリ滴加(cc)	0	0.2	0.4			(Oは海水と混合した液)
PH	7.5	9.4(白濁)	10.2			

上澄液のCOD	廃水	酸処理	海水及びアルカリ添加上澄（濃度 $\frac{1}{2}$ ）
115ppm	63	46	

T工場の廃水のCODは以前189ppmとして報告したことがある。今ここで115ppm, 169.6ppm等の廃水が得られているし、これらの点から大体この工場の廃水中の有機物量が分る。

(ii) に現われているように、酸を加え、または廃水を海水と混合しアルカリ性を少し強くすると白濁し、着色物質は分離される。この上澄のCODを見るとやはり多くの有機物を残しているようであるが、色は全くなくなるようである。

K. P. 廃水の沈澱する条件はA. P. 廃水と比べてあまり差がないようである。これはK. P. もやはりアルカリによる木材の蒸解という点では差がないことだといえるからである。この実験では一部K. P. 廃水を用いているが主としてA. P. 廃水を使用した。勿論その結果はK. P. ではないけれどもK. P. とほとんど違はないことだと考えている。

2.2 廃水の沈澱に関する実験

2.2.1 海水との混合による沈澱

これまで、K. P. 廃液またはA. P. 廃液を海水と混合して沈澱を生じることを見ていたが、8月18日にとって来たK. P. 廃液は海水と混合しても沈澱しない。海水はアルカリを加えることにより沈澱を生ずるのであるが、廃液に見られる沈澱はリグニンが、海水と混合して沈澱するのではなく、むしろ海水のアルカリによる沈澱に伴って沈澱が起るのであろうと考えられた。

(i) 海水にアルカリを入れると白色沈澱を生じる。(2.1.1表) 生じる沈澱はMg, Ca等の水酸化物の沈澱でアルカリに応じて沈澱量は多いようである。

2.1.1表 海水に対し $\frac{1}{2}$ 量アルカリ添加

NaOH 濃度		2 N	N	N/2	N/4	N/8	N/16	N/32	N/64	
5時間後の凝集物の高さ	上ズミ	6.9cm	7.0	6.8	7.6	7.1	7.5	7.6	6.8	
	沈澱	3.3	2.1	1.8	1.5	1.0	0.7	0.3	0	
備 考		添加後直ちに白色沈澱を生ず						1夜放置沈澱		

(ii) A. P. 廃液に酸を加えると沈澱する。その沈澱物はアルカリに溶解する。海水にそのリグニンのアルカリ溶液を入れると沈澱を生じる(2.1.2表)(2.1.3表)。

2.1.2表 廃液の硫酸沈澱物のNaOHにより溶解と、海水と混合し生じる沈澱

溶解に用いたNaOH濃度		2 N	N	N/2	N/8	N/32	N/50	N/100	N/150	N/200	N/300
溶解程度		すぐ溶ける	"	"	溶ける	"	"	やや悪い	時間がかかる	不溶	"
海水と混合		6.7	6.7	7.5	7.1	7.0	6.9	6.7	6.8	5.3	5.7
上ズミ沈澱		4.2	3.9	4.4	2.0	1.4	1.0	0.7	0.5	微	0
			白濁沈澱			白黄色沈澱		淡褐色沈澱			

これらの実験を通じて、考えられることはリグニンは沈澱剤があると容易に沈澱しやすく、アルカリによる海水中のCa, Mg等の沈澱はリグニンに対する沈澱剤として働かし、効果があることが分る。

2.2.2 廃水を加酸により沈澱させる実験

A. P. 廃液を沈澱させるに必要な酸の量を求めてみた。このA. P. 廃液は、COD1497ppmで5~10倍に稀釈して用いた。(2.2.1表)

2.1.3表

A. P. 廃液の硫酸沈澱物0.1gをNaOH30ccにとかしその4ccを海水4ccと混合した

溶解に用いたNaOH濃度	N	N/2	N/8	N/32	N/50	N/100	N/150	N/200	N/300	*
4時間後沈澱の高さ	4.6	2.8	2.3	1.6	1.5	0.6	0.5	tr	tr	1.1
沈澱開始状態	直ちに沈澱					2~3時間後		4時間		1~2時間
沈澱終了状態	4時間					10時間		3時間		
上澄の色	黄	無色	黄	無	無	浮游物少し残る	"	"	"	"

備考 *同時に行った。A. P. 廃液そのものを海水と混合

2.2.1表

A. P. 廃液を沈澱させるに要する硫酸

使用 A. P. 液	必要硫酸量 (N/10)	PH	上澄のCOD
A. P. 廃液 稀釈水	cc		ppm
50cc + 200cc	9.5	3.5	
100 + 400	19.4	3.5	87.23
50 + 350	11.4	3.3	63.28
50 + 450	12.9	3.2	51.15
原液			1497

この結果で分ることはPH3.2~3.5でよく沈澱し、その時の硫酸は200~130ppm位である。

2.2.3 廃水に人絹廃水を添加する実験

(i) TB工場人絹廃水を一応分析した。

	H ₂ S	酸またはアルカリ	PH	COD
混合廃水	5.35ppm	5mg/L	4.8	
酸廃水	1.6l	1.16g/L	2.0	82.98ppm
アルカリ廃水		44mg/L	10.2	

これは直接分析したのではなく目安として聞いたところでは廃水の組成は酸(700~1,000mg/L) アルカリ(Na₂S 100mg/Lで硫黄はNa₂S_{1.5}→1.7の形にある)ということである。

(ii) A. P. 廃液と人絹、酸廃液を加えていくとやはり一定の酸性になったとき沈澱をおこす。(2.3.1表)(2.3.2表)

2.3.1表

A. P. 廃液と人絹廃液の混合

A. P. 廃液	人絹酸廃液	状態	PH	2日後	
5cc	5cc	沈澱	3.3		上澄無色
6	4	"	3.9		"
6.5	3.5	濁り10分後沈澱	4.5		"
6.75	3.25	濁る	5.2	沈澱する	淡黄濁色
7	3	"	5.6	沈澱せぬ	黄色
8	2		6.8	"	淡褐色
9	1		7.2	"	"
9.25	0.75		7.3	"	"

備考 人絹酸液は硫酸0.713g/L

(iii) A. P. 廃液に加える酸廃液の硫酸量はA. P. 5倍稀釈液(COD150ppm)400ccを沈澱させるのに硫酸S. F. 廃液(0.72g/Lの酸を含む)89ccを要し、これは160.20ppmの硫酸に相当すると計算される。

2.3.2表 A. P. 廃液と人絹廃液の混合

A. P.	人絹	混合後30分		1昼夜後
7	3	濁		沈澱せぬ
6.75	3.25	"		沈澱
6.7	3.3	"	11時間後 沈澱少量 沈降	"
6.6	3.4	褐色沈澱		"
6.5	3.5	"	"	"

備考 人絹酸液は1.16g/Lの酸

(iV) A. P. 廃液に人絹廃水の混合後のものを加えたらどうかと考へてみた。唯、この実験では実際の人絹廃水でなく硫酸及び硫化ソーダ、混合液を使用し色々条件を変えたが、あまりよい結果を得なかつた。(2.3.3表) うまくいかなかつたのは代用としてつくつた人絹廃液が満足でない理由だと思はれる。

2.3.3表 $\left. \begin{matrix} \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{Na}_2\text{S} \end{matrix} \right\}$ 白濁液をA. P. に混合

Na ₂ S	酸	A. P. 廃液	沈澱に要する白濁液	上澄液	PH
20g/IL	0.27g/IL	10倍稀釈300cc	92cc	わずかに白濁が残る	3.7
"	1.77 "	"	17cc	沈澱は薄橙色	2.9
4 g/IL	0.1g/IL	10倍稀釈200cc	250cc	H ₂ SO ₄ 濃度が低いため沈澱凝集悪い 上澄液白濁	3.6
		Na ₂ S 8gをA.P.10倍の稀釈液400ccに溶解	33% H ₂ SO ₄ 6.1ccで沈澱	上澄淡黄色	3.2
4 g/IL	1.2g/IL	10倍稀釈400cc	55cc	微黄色 白濁	2.8
50g/IL	0.38 "	" 300cc	100cc	白濁	3.5
50g/IL	2.05g/IL	10倍 300cc	23cc	白濁、前実験のH ₂ SO ₄ 0.38に比し濁度小	2.9
0.5 "	0.58 "	" 150	50cc	Na ₂ S+H ₂ SO ₄ の白濁せず さらにH ₂ SO ₄ 50cc添加後、白濁	3.0
		10倍稀釈 300ccにNa ₂ S 2g溶解	1.3H ₂ SO ₄ 1.2cc N/10 33.7cc	白濁	3.5

(V) 人絹廃液の混合とA. P. 廃液の混合を組合せた。アルカリ液とA. P. をまぜ、これに酸液を加えると、酸・アルカリを混合したのでA. P. 廃液を入れることの差は現われなかつた。

(Vi) 人絹の酸液だけを加えて沈澱させることは出来るが、混合廃液のPHは、A. P. を沈澱させるに必要なPHを保つとはいえないので、一応沈澱させたものを若し他の液と混合したとき、再び溶出するかどうかをたしかめることとした。

A. P. の酸による沈澱物は、PH4よりも中性に近よると若干溶出していくことが現われた。

(Vii) この実験では、A. P. 廃液のみ使用したが、K. P. についても同様だといえるけれど、念のため、K. P. 廃液に人絹酸液を加えたが、沈澱を生ずることが見られた。

以上のように、A. P. 廃液は人絹酸液で沈澱し、沈澱に必要な酸の量は、(iii)にあるので160ppmとなっているが、酸液自身の酸は1,000~700ppmであることから、容易にこれらの操作が行えることはいえると思う。

2.2.4 ハルブ廃水の沈澱と鉄の関係

A. P. 廃水はPHを酸性にして、凝集することは前にも述べたことであるが、これについて、この凝集は鉄による(水産庁・漁業調整第二課資料)とされているので、その点を考へてみることにした。鉄を凝集剤として使用することは周知の事実で、この凝集には多く石灰を加え微アルカリ性で行われる。唯、鉄塩の滴定

曲線は緩衝価の大きいPH 3~4から過ぎて中性に近づくとき凝集しはじめることがあるのでPH4付近で鉄が凝集することはあり得ることである。そこで廃水に鉄を加えて二・三の実験をこころみた。

(i) A. P. 廃液に塩化第二鉄を加え生ずる沈澱についてしらべてみた (2.4.1表) (2.4.2表) (2.4.3表)

2.4.1表 鉄を加えたA. P. 廃液を沈澱させる硫酸量				2.4.2表 鉄を加えA. P. 廃液を沈澱させるに要する硫酸量		2.4.3表 鉄を加えA. P. 廃液と沈澱させる	
FeCl ₃ 量	混入酸量	必要硫酸量	PH	FeCl ₃	必要硫酸量の合計	Fe量	状態
75ppm	50.6ppm	50.2ppm	3.6	60ppm	90.88ppm	104ppm	凝集が非常に早い
45	30.4	85.1	3.6	50	105.73	72	無添加に比べると凝集はよい
30	20.2	91.9	3.6	35	137.00	36	
15	10.1	118.2	3.2	18.3	137.15		
0	0	149.5	3.3				

これを見ると鉄が少ないと効果がなく、また鉄があるときPHはいくらか高くして沈澱し、従って酸の必要量は幾分少なくてすむ。また凝集に鉄を加えたのは少しは早いようである。

(ii) このように鉄を加えることが有利なら、酸液に鉄屑を溶解させればよいと考えて、鉄を入れてその溶解度をしらべたが、かなりの時間がかかりそうである。(2.4.4表)(2.4.5表) ただこれは鉄屑の形を変えれば、さらに能率は上るかもしれない。

2.4.4表 鉄の溶解度
(375mg/Lの硫酸300ccに2.4cm×4.5cmの鉄板1枚を浸漬して溶解する鉄の量)

浸漬時間	20分	40分	1時間	1.5時間	2時間	2.5時間	3時間
溶出量	1.5mg/300cc	2.7	3.6	4.8	6.6	9.0	11.4

2.4.5表 鉄の溶解度
(375mg/Lの硫酸300ccに2.4cm×4.5cmの鉄板二枚を浸漬)

浸漬時間	20分	40分	1時間	1時間20分	1時間40分
溶出量	8.1mg/300cc	12	15	18	21

2.3 沈澱設備を利用した処理

廃水処理もビーカー中で行ない静置させただけでは実際の応用上の見通しもたぬものと考えて大型の沈澱処理を考えた。

2.3.1 まず、人絹廃水を実験室的につくる必要があると思われたのではじめにその検討を行った。人絹廃液の濃度を基礎にした液について混合沈澱を色々試みた。うまく凝集せぬためPHを変えたりZnSO₄の混入を調節するとか、アルカリ液のSの量を変える等色々考えたが、結局かなり濃度を濃くしてやっと廃液の混合による白色沈澱をつくり、その分離をさせることが出来た。

	基準として考えた濃度	実験液の濃度
酸H ₂ SO ₄	700~1000mg/l	2500mg/l
Na ₂ SO ₄	3000mg/l	7500mg/l
ZnSO ₄	100mg/l	400mg/l
アルカリNa ₂ S	100mg/l	1000mg/l
Sの量	Na ₂ S _{1.5} ~1.7	Na ₂ S _{1.05}

2.3.2 実験装置は次の如きものを使用した。この実験では比濁計(富山式)により験液と原液の濁りとを比較して浄化度とした。

(i) 細長い水槽で箱の前は攪拌機をつけ静かに攪拌し、その先を静かに流すこととし全滞流時間を6時間とした。しかしあまりよくは沈澱しなかった。(3.2.1表~3表) (第1図)

3.2.1表 廃水処理試験——人絹廃液
(装置第1図 滞流時間6時間)

条 件	流出口	第二攪拌槽
操 作 中	55	70
操作停止後1時間放置	50	65
“ 4時間 “	25	
“ 13.5時間 “	12	—

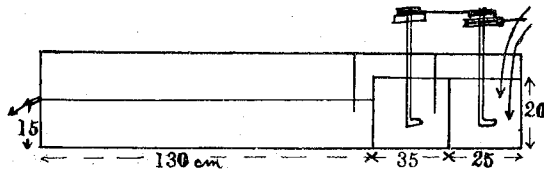
3.2.2表 A. P. 廃水酸処理
(装置第1図 滞流時間6時間)

A. P. (COD 254ppm) 酸 (硫酸 330ppm, ZnSO ₄ 50ppm) (Na ₂ SO ₄ 1000ppm, (濃度は混合液中の濃度以下同じ))	
操作中の流出液	85
1 夜 放 置	35

3.2.3表 A. P. 廃水酸処理
(装置第1図 攪拌翼を大にす。滞流6時間)

A. P. (COD 254ppm) 酸 (硫酸 400ppm, FeCl ₃ 45ppm) (Na ₂ SO ₄ 1200ppm, ZnSO ₄ 64ppm)	
操作中の流出液	70

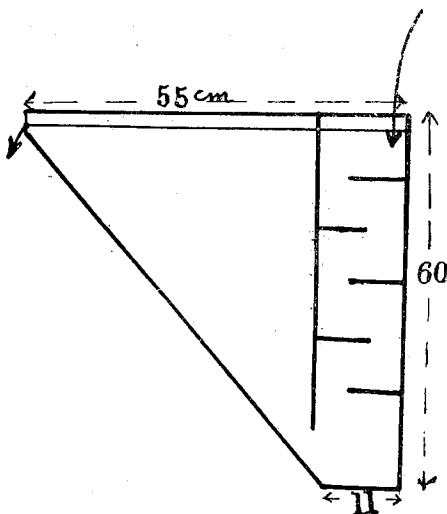
第1図



3.2.4表 A. P. 廃水酸処理
(装置第2図 滞流4時間)

A. P. (COD 254ppm) 酸 (硫酸 400ppm, ZnSO ₄ 64ppm) (Na ₂ SO ₄ 1200ppm)	
操作中の流出液	60

第2図



(ii) 次に急速凝集沈澱装置と同じような効果を考えて三角形の水槽をつくった。廃水は底から順次上昇すると共に、面積の拡大に伴って上昇流速も落ちる構造とした。(3.2.4表)(第2図)しかしこれも充分な結果とはならなかった。

(iii) ガラス水槽の底から廃水が上昇する装置をつくってみた。(第3図)しかしこれもよい結果とはならなかった。結極(ii)(iii)を通じて上昇距離の少ないことが問題と思われたので次の実験を考えた。

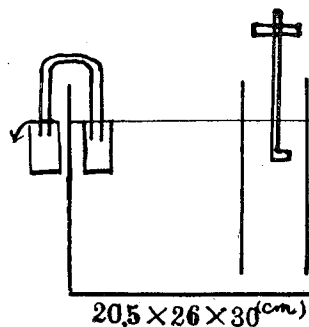
(iv) 直径4.6cmのポリエチレン管で高さを1cm半位とることとした。この中に、細い管を底まで下げて底から廃水を入らせた。(第4図)これは一応うまくいき沈澱物の分離はよく行われた。(第5図)(3.2.5~8表)

3. 実験結果の考察

K. P. 工場の廃水処理について色々の実験をこころみた。この結果を整理してみると

(1) アルカリ処理によるパルプ廃液は酸あるいは S. F. 廃水により沈澱させることが出来る。

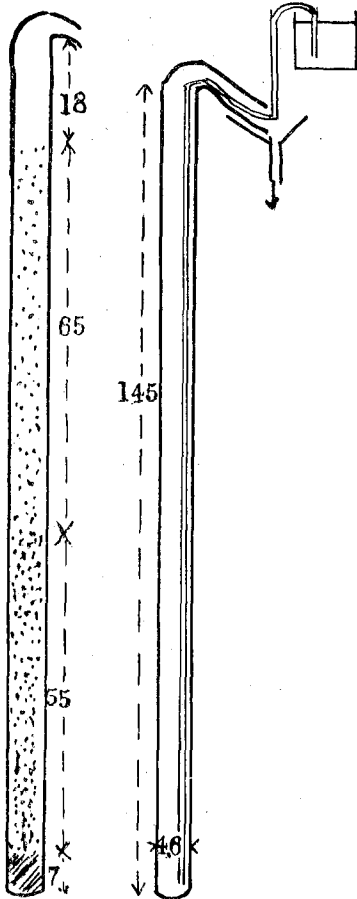
第3図



(2) パルプ廃液の沈澱はPH4付近ではじまるがPH3.5以下にしてやることは必要でありその量はCOD300ppmで200ppm位の

第4図

第5図



3.2.8表

人絹廃水, A.P. 廃水処理
(装置第4図 3台滞流約3時間)

	流出開始後30分	流出開始後1時間半
1. A.P. (COD 254ppm) + 酸 (H_2SO_4 400ppm, Na_2SO_4 1200ppm, $ZnSO_4$ 64ppm)	36	35
2. A.P. (COD 254ppm) + 人絹混合廃水 (酸2500ppm硫, 酸他)	18	21
3. 人絹(酸(2500ppm硫酸他) + アルカリ (1000ppm Na_2S) 及びS)	18	18

備考 三台の流量は一定していない。

酸が必要である。

- (3) 人絹廃液の酸を用いて沈澱させることは可能であり、またスプの白濁が加わったときには分離がいくぶん早いように思われた。但しPHは所要PHに下げる必要があり、PHが下らなるとよく分離しない。人絹廃液には酸が充分あるから分離は可能である。
- (4) 酸性におけるバルブ廃液の沈澱は、リグニンの凝集して生じるものと考えるが、若し鉄があるとその分離がPHの幾分高いPHで行われ、また沈降は幾分早いように思われる。
- (5) 沈澱中にバルブ屑があるときには勿論沈澱物と共に分離される。
- (6) 沈澱を上昇流により分離する実験は比較的よく行われ、バルブの加酸により生じた凝集物または人絹廃液を加えて生じた凝集物の分離は人絹廃液自体の凝集物の分離よりもよほど容易であると思われる。

3.2.5表

A.P. 廃水酸処理
(装置第4図 滞流約3時間)A.P. (COD 254ppm) 酸(H_2SO_4 400ppm, $ZnSO_4$ 64ppm, Na_2SO_4 1200ppm, Fe 50ppm)

測定時	浄化度	流量
14.40	25	110cc/5分
15.10	25	70
15.40	30	130
16.10	35	210

3.2.6表

A.P. 廃水酸処理
(装置第4図 滞流約3時間)A.P. (COD 254ppm) 酸(H_2SO_4 400ppm, $ZnSO_4$ 64ppm, Na_2SO_4 1200ppm)

測定時	浄化度	流量
13.00	30	
13.30	40	80cc/5分
14.00	40	130
14.30	40	130
15.00	35	95

3.2.7表

人絹廃水処理
(装置第4図 滞流約3時間)酸(H_2SO_4 2500ppm, ZSO_4 400ppm) アルカリ(Na_2S 1000ppm, S 20ppm)

測定時間	浄化率	流量
14.45	17	55cc/5分
15.15	14	45
15.45	14	40
16.15	25	165