

工場廃水に関する研究

第6報 金属工場酸洗廃水の処理に就いて*

赤 築 敬 一 郎

Studies on the Foul-water Drained from Factories.

6. Treatment of the Acid-pickling Waste Liquor from Metal Plants.

By

Keiichiro SYAZUKI

In the previous papers the author reported the harmful components of the concentrated acid-pickling and water-washing waste liquor drained from metal plants and on the cyclic method on treating the concentrated acid-pickling waste liquor.

The present paper deals with the movement of impurities in raw iron-plate dissolved into the waste liquor and the supplemental means for cyclic method at high temperature treatment (Fig.1) as well as with the treatment of water-washing waste liquor by means of addition of alkali.

The results obtained are as follows :

1. Impurities as Cu whose electrolytic solution tension is smaller than that of Fe precipitate on the iron-plate immediately after dissolution in the acid-pickling process, while impurities as Mn whose electrolytic solution tension is larger than that of Fe dissolve in waste liquor and its content increase gradually to about $3 \cdot A$ mg/L. Here A is the average content of impurity dissolved in the waste liquor from raw iron-plate in acid-pickling process.

2. When air temperature is higher than 25°C , and evaporation of the waste liquor from 10% to 20% is done before addition of concentrated sulfuric acid in the cyclic method, the ratio of treatment increases.

3. The content of Fe in the outflowing liquor, whose pH value is maintained weak alkali by adjustment of the quantity of added alkali, remains under 20 mg/L and Fe is removed more than 90% out of the water-washing waste liquor.

4. In this treatment about $8 \cdot M \cdot N\text{m}^3$ in capacity, and width : height : length = 1 : 1 : 3 in structure is proper for the tank to be used for precipitating ferrous and ferric hydroxide. Here M and N are the content of ferrous ion (g/L) and the volume of waste liquor (m^3/hour) respectively.

緒 言

金属工場より排棄される濃厚酸洗廃水及び水洗廃水の有害成分に就いては第2報¹⁾, 濃厚

* 水産講習所研究業績 第128号.

酸洗廃水の循環処理法に関しては第3報²⁾で報告したが、濃厚酸洗廃水の循環処理法(第1図)は酸洗過程で溶解する原料鉄板中の夾雑成分が処理回数を重ねるにつれ次第に濃縮されて鉄板酸洗作業上或は鉄板の品質上に悪影響を及ぼす恐れがあり、又高温時には廃液中の硫酸第一鉄の除去率が低く十分な処理効果を収められないので、本文では此等の点に関して検討を加え、更に水洗廃水のアルカリ添加処理法に就いて報告する。

濃厚酸洗廃水の循環処理法の検討

1. 実験材料及び分析方法

実験には東洋鋼板株式会社下松工場酸洗廃水($Fe^{++} 1.524 \text{ mol/L}$, H_2SO_4 , 0.327 mol/L)及び原料鉄板(第1表)を使用し、Cu及びMnは夫々J E S第109号及び第86号³⁾、 Fe^{++} は容量法により定量した。

Table 1. Impurities in raw iron-plate.

Element	Cu	Mn	P	S	C	Si
Content (%)	0.234	0.320	0.038	0.032	0.081	tr.

2. 鉄板夾雑成分の動向

Cuの動向. 10%硫酸を $60^\circ C \sim 70^\circ C$ に保温し粗鉄板を漬け30分~1時間放置して後に鉄板を取揚げ水洗してCuを定量した(第2表)。

酸漬鉄板は表面が黄緑色を呈し酸洗前に比してCuの全含量はほぼ等しいが含有率は増大する。酸漬鉄板を刷毛で磨き黄緑色の物質を除くとCuの全含量は減少し含有率は原料鉄板と等しくなる。又黄緑色の物質は定性試験によりCuなる事を認めた。此等の結果よ

Table 2. Movement of Cu in the acid-pickling process.

Weight of raw iron-plate (g)	Time of acid-pickling (hour)	Cu in acid-pickling iron-plate		Cu in raw iron-plate (mg)
		(mg)	(%)	
5.23	0	12.23	0.234	12.23
4.25	0.5	9.89	0.251	9.94
9.64	0.5	22.34	0.253	22.54
8.52	1.0	19.73	0.286	19.88
9.52	1.0	22.09	0.287	22.28

りCuは硫酸に溶解直後鉄板上に析出する事は明かであり、これはCuとFeの電離溶圧の差に起因するためと思われるから鉄板夾雑物でFeよりも電離溶圧の小さいものはCuと同様に酸洗過程で鉄板上に析出し廃液中には溶存しない。従つて此等の夾雑物は循環処理法上に何等の影響も及ぼさないと考えられる。

Mnの動向. 10%硫酸1Lを $60^\circ C \sim 70^\circ C$ に保温し30g~50gの粗鉄板を漬け1時間毎に鉄板

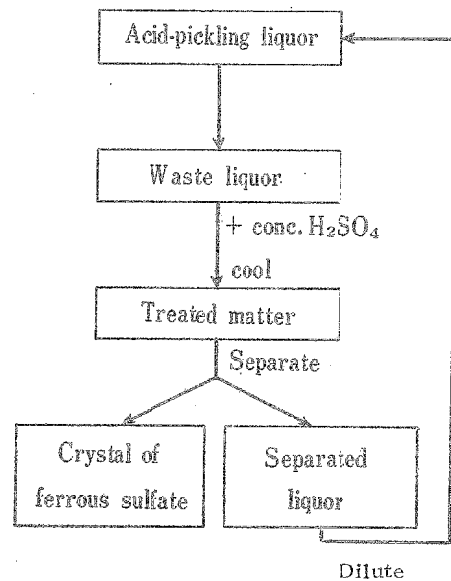


Fig. 1. Cyclic method on treating of the conc. acid-pickling waste liquor.

を入換えて5時間酸洗を続行して後の廃液に濃硫酸を10%添加し室温まで放冷し硫酸第一鉄の結晶を析出させ、結晶と分離した液を稀釈して1Lにし、此れを回収酸洗液として同様な酸洗処理を繰返した。此間各回毎に廃液、分離液及び結晶中のMn及び鉄板溶解量を測定した(第3表)。

Table 3. Movement of Mn in cyclic method on treating

No. of disposal	Fe dissolved (g)	Mn dissolved from iron-plate (mg)	Mn in waste liquor (mg)	Mn in crystal (mg)	Mn in separated liquor (mg)
1	59	189	192	45	150
2	43	138	281	78	212
3	37	118	317	87	232
4	43	138	340	96	240
5	41	131	372	104	266

Mnは酸洗により廃液中に溶解し処理回数を重ねるにつれ次第に濃縮されるが、回収酸洗液のMnの増加は酸洗時に多量のMnが鉄板より溶解するにも拘らず余り著しくない。これは第3表より明かな如く廃液中のMnの一部が処理時に硫酸第一鉄の結晶と共に除去されるためである。此のMn除去量は多くの実験結果からみて廃液のMn濃度に比例し、その20%~30%の範囲である。従つて処理時に除去されるMnと酸洗時に鉄板より溶解するMnとが等量になれば回収酸洗液のMnは一定濃度を保つようになる。酸洗時に溶出するMnの平均量をA(mg/L)、処理時に除去されるMn量を洗液中のMnの平均25%とすれば、回収酸洗液中のMnの濃度は次の如くなる。

処理回数	回収酸洗液のMn濃度 (mg/L)
1	$A(1-0.25)=0.75A$
2	$(0.75A+A)(1-0.25) = A(0.75+0.75^2)$
⋮	⋮
n	$A(0.75-0.75^2+\dots+0.75^n)$

第n回目の()内は初項0.75、項比0.75なる等比級数でnが無限大に於いてはその総和は3となる。従つて回収酸洗液のMnの最大濃度は $3 \cdot A$ である。酸洗過程で溶解する鉄板量は約1mol/L即ち56g/L内外で鉄板中のMn含量は平均0.3%位であるからAは約170mg/Lとなり回収酸洗液のMn濃度は最大値が510mg/Lとなる。Mnと同様にFeよりも電離溶圧の大きい鉄板夾雑成分は処理回数と共に漸次濃縮されるが回収酸洗液中の濃度は夫々一定最大値以上にならない。此の程度の濃度では鉄板酸洗作業上に殆ど影響を及ぼさないと考えられる。

以上の如く鉄板夾雑成分の影響は循環処理法を実施するに当り殆ど考慮する必要はない。

3. 高温時に於ける補助手段

循環処理は溶解度を利用して廃液中の硫酸第一鉄を沈澱除去する方法であるから高温時には充分処理効果が得られない。従つて夏季に於いては処理目的を達するには廃液を冷却或は濃縮する必要があるが、冷却装置には莫大な費用を要する故適當でない。然し濃縮装置は比較的簡単で且つ費用を要しないと思われるのでこれに就いて検討を試みた。即ち廃液1Lを適量だけ蒸発して後に濃硫酸を100cc加え30°Cの恒温槽中に放置し硫酸第一鉄を完全に析出させ、次いで結晶と液を分離し分離液の容量及びFe⁺⁺を測定した(第4表)。

Table 4. Effect of evaporation on ratio of treatment at 30°C.

Ratio of evaporation (%)	Volume of separated liquor (cc)	Fe ⁺⁺ in separated liquor (mol)	Increased Fe ⁺⁺	
			(mol)	(%)
0	11,00	1.524	0.000	0.00
5	980	1.382	0.142	9.32
10	900	1.281	0.243	15.90
20	710	0.962	0.562	36.90
30	560	0.739	0.785	51.50

廃液を濃縮せずに濃硫酸を添加しても全く結晶が析出しないが、蒸発区は何れも硫酸第一鉄が析出しその析出量は蒸発率の増大に伴い漸増する。供試廃液では 20% 蒸発区で硫酸第一鉄の除去率が 36.9% を示し処理目的を達する。本供試廃液の硫酸第一鉄濃度は 1.524 mol/L でやや低く、普通は 1.8 mol/L ~ 2.0 mol/L であるから蒸発率も 10% 程度で充分処理目的を達し得ると考えられる。

水洗廃水のアルカリ処理

1. 実験方法

常時排棄されておる水洗廃水には 1×10^{-2} mol/L ~ 1×10^{-3} mol/L の硫酸第一鉄及び遊離硫酸が含まれるから此等除去するために苛性ソーダ溶液を添加して硫酸第一鉄を難溶性水酸化鉄として沈澱させ、又遊離硫酸を中和した。

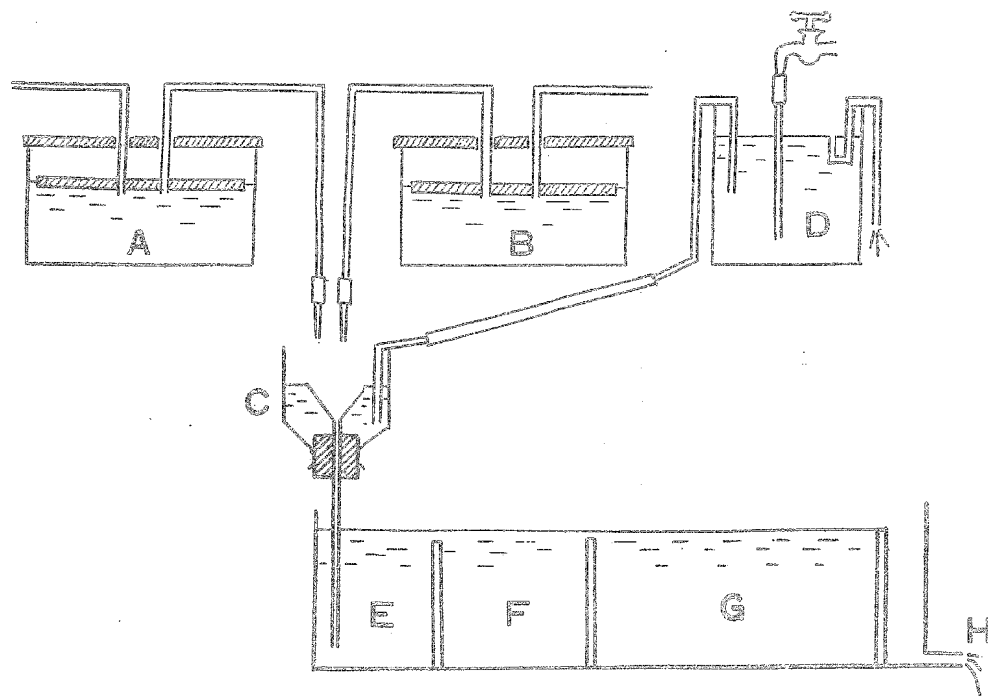


Fig. 2. Apparatus on treating of water-washing waste liquor

- A : Tank of waste liquor,
- B : Tank of sodium hydroxide solution,
- C : Mixer,
- D : Tank of water,
- E, F and G : Settling-tank,
- H : Outflowing-mouth.

実験には第2図に示す如き装置を使用し、A及びB槽には夫々適当な濃度の濃厚酸洗液及び苛性ソーダ溶液を入れ、混和器Cの漏斗上に一定量ずつ滴下し、又水槽Dから一定量の水道水をCに流下させる³⁾。此等の混合液を沈澱槽E、F及びGに流入させ生成した水酸化鉄を沈澱せしめ上澄液をHより排出させる。流水量は一分間に150cc及び100cc.、薬液の混和比は1:30になる様に滴下量を調節して混合時の SO_4^{2-} 及び NaOH の濃度が共に $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 、 Fe^{++} の濃度が約200mg/Lを示すようにした。沈澱槽の大きさは高さ及び巾を15cm、長さはE、F及びGを夫々10cm、15cm及び30cmのものを使用した。

2. 沈澱堆積状態

流水量が150cc/分の場合の実験開始後4時間目の沈澱槽に於ける沈澱堆積状態は第3図に示

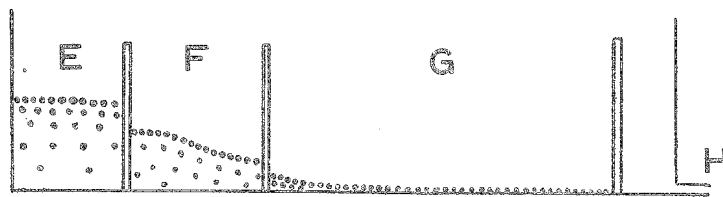


Fig. 3. State of precipitate in settling-tank after 4 hours.

す通りで殆ど大部分がE及びFに沈澱する。又沈澱槽の各区に堆積した沈澱をビーカーに移して2時間静置し各ビーカー内の沈澱の高さを測定した所E、F及びG区は夫々4.3cm、3.4cm及び1.4cmを示した。従つて沈澱量比はE:F:G=3:2.5:1となり約85%強がE区+F区に沈澱する事を認めた。

実験を長時間続行すると沈澱物は先ずE区、次いでF区に充満しその後はG区に多量の沈澱物が侵入し沈澱堆積するが、かかる状態になると沈澱の一部がHからの排水中に混在する為にFeの除去率が低下し処理効果がなくなるので、E及びFの沈澱を除去する必要がある。本実験ではE及びFに沈澱が充満したのは実験開始後17時間目であつたが、E及びFに沈澱の充満するまでの時間は廃水量及び廃水中の Fe^{++} 濃度に反比例し、E及びFの容積に比例するから廃水量及び Fe^{++} 濃度が一定の場合は、E+Fの容積を大きくすれば沈澱除去作業間隔を長くしうるが、沈澱槽を余り大きくするのは設置費及び沈澱除去作業上から余り望しくない。沈澱除去作業は1日1回が適当であり沈澱槽の大きさもこれに合致する様にすべきである。本実験装置ではE+Fの容積は約5L、沈澱の充満に要した時間は17時間、その間に流入した Fe^{++} は約30gであるから Fe^{++} 1kg当り約170Lの水酸化鉄の沈澱がE及びFに堆積する事になり、従つて1日1回の沈澱除去作業を行うに適合する沈澱槽(E+F)の容積は次式により算出する。

$$V' = M \times N \times 0.17 \times 24 = 4 MN,$$

但し、Vは沈澱槽(E+F)の容積(m^3),

Mは廃水の Fe^{++} 濃度(g/L),

Nは廃水量(m^3/hour).

沈澱槽のG区はE+Fと等容積でよいから沈澱槽の全容積(V)は $8 \cdot M \cdot N$ となる。尙沈澱を沈澱させるには槽の長さを長くする必要があるから槽の形は高さ:巾:長さ=1:1:3程度のもので適当であろう。今廃水の Fe^{++} を100mg/L、廃水量を100 $\text{m}^3/\text{時}$ とすれば沈澱槽の全容積は約80 m^3 、高さ及び巾を3m、長さを9mにすればよい。沈澱槽の構造に関しては種

々報告されておるが⁴⁾、実際に設置する時は更に検討する必要がある。

3. 流出液のFe濃度及びpH

実験開始後2時間毎に採取したHからの流出液を等量ずつ混合してFe濃度及びpHを比色法により定量した(第5表)。

Table 5. Content of Fe and pH in the outflowing liquor from settling-tank.

Volume of running water (cc/min)	Fe in outflowing water (mg/L)	pH of outflowing water	Ratio of treatment (%)
100	14.84	7.3	92.6
150	15.61	7.2	92.0

流入液のFe⁺⁺は200mg/L内外であるから沈澱槽で90%以上のFeが沈澱除去される。流出液中の少量のFeも長時間放置すると完全に沈降するが、少量のFe(OH)₃は殆んど水棲生物に影響を及ぼさないからこれを完全に除去するために巨大な或は複雑な沈澱槽を設置する必要はない。又アルカリ添加量は水洗廃水の硫酸第一鉄及び遊離硫酸の濃度と廃水量とから算出して流出液のpHが弱アルカリ性を呈するようにすればFeの除去率を高めうる。

摘 要

1. 金属工場より排棄される濃厚酸洗廃水の循環処理法に於いて酸洗過程で溶解した鉄板夾雑成分の動向及び高温時の補助手段並びに水洗廃水のアルカリ添加処理について検討した。
2. 鉄よりも電離溶圧の小さいCuの如き夾雑物は酸洗過程で溶解直後に鉄板上に析出し、一方鉄よりも電離溶圧の大きいMnの如き夾雑物は廃液中に溶解し処理回数と共に漸次濃厚となるが3・A mg/L以上にはならない。但しAは酸洗過程で溶解する夾雑物量。
3. 高温時の循環処理では濃硫酸添加前に廃液を10%~20%蒸発すると処理度が増す。
4. 水洗廃水に添加するアルカリ量を調節して処理液のpHを弱アルカリ性に保つとFeの90%以上が沈澱除去される。
5. 沈澱槽の容積は約8・M・N m³、形は巾：高さ：長さ=1：1：3が適當である。但し、M及びNは夫々廃水のFe濃度(g/L)及び量(m³/時)である。

最後に本研究に際し、試料の御送付並びに研究費の御援助を賜つた東洋鋼板株式会社に対し深謝の意を表す。

文 献

- 1) 赤築敬一郎：1953. 金属工場廃水の有害成分と水質汚濁に就いて、工場廃水に関する研究、第2報、農林省水産講習所報告、3 (2), 181~185.
- 2) 赤築敬一郎：1953. 金属工場酸洗廃液の新処理法に就いて、工場廃水に関する研究、第3報、農林省水産講習所研究報告、3 (2), 187~191.
- 3) 青木康造・小川政一：1951. 金属迅速分析法、修教社、東京。
- 4) 富山哲夫・井上明：1950. 水族に対する汚濁物質の影響をみる試験装置について、日水誌、15 (9), 487~490.
- 5) E. F. ELDRIDGE: 1942. Industrial Waste Treatment Practice, New York (柴田三郎訳：1948. 工場廃水処理、東京)。