鉄鋼業における排水処理

— 1978. 1. 23 受理 —

住友金属工業(株)* 勝見俊三, 長沢忠彦

1. はじめに

わが国の水質汚濁の状況は、昭和45、46年をピークに年々改善されてきた。昭和50年度では、カドミウム、水銀、有機リンなど人の健康にとって有害な物質については、ほぼ環境基準を達成しているが、BOD (Biochemical Oxygen Demand, 生物化学的酸素要求量) や COD (Chemical Oxygen Demand, 化学的酸素要求量) などの生活環境の保全に関する項目については、環境基準を達成した水域の割合は、河川では 57.1%, 湖沼では 38.6%, 海域では 72.4% であり、環境基準の早急な達成は、なお困難な状況にある。

瀬戸内海については、昭和48年、瀬戸内海の自然環境を保全するために、「瀬戸内海環境保全臨時措置法」が制定、施行された。同法の日玉ともいえる産業排水の COD 負荷量を47年当時の $\frac{1}{2}$ に削減するという目標については、昭和51年11月時点で目標を大きく上まわり、目標削減量の 132% を達成しているが、これは産業系排水における水質改善努力の成果の一例である。しかし、瀬戸内海をはじめとする公共用水域の水質の改善ははかばかしくなく、特に瀬戸内海、東京湾、伊勢湾などの閉鎖性水域においては拡散が悪く、その上周辺地域の都市化が進むことにより、汚濁がさらに進行することが懸念されるとして、水質総量規制制度の設定が検討されている模様である。産業界の水質浄化対策が大幅に進められてきたにもかかわらず、これら水域の水質の改善が顕著に見られないのは、下水道整備立遅れによる生活系排水の水質汚濁寄与率が高いことや、河川等による上流府県からの流入汚濁負荷、養殖漁業に伴う自家汚染などに起因するものといわざるを得ない。

鉄鋼業においては、各種工程で大量の冷却水が使用され、また多数の大型集塵機の設置により大量の集塵水が発生するが、水質汚濁の防止には早くから多大の努力が払われてきた。特に昭和46年、水質汚濁防止法が施行されて以来、各都道府県で条例により上乗せ基

準が設定され、さらに自治体と企業間の公害防止協定において、COD などの総量規制が導入されるなど厳しい規制が実施され、これに対処するため対策を実施してきた。このため昭和50年までに水質汚濁防止対策に投資した金額は、鉄鋼業全体で約 1,500 億円に達する²⁾。この結果、排水の水質は大幅な改善を見、COD の負荷量についても図1の例に示すように、現状は昭和46年当時に比べ、工場負荷量、工場負荷量原単位 (=工場負荷量/粗鋼生産量) とともに大幅に低減してい

図 1-A 工場負荷量

図 1-B 工場負荷量原単位
(工場負荷量/粗鋼生産量)

図 1 COD 負荷量の推移

*環境管理部大阪市北区中之島3-2-18

図 2 一貫製鉄所の主要製造工程と汚濁水

表 1 工 程 別 の 汚 濁 水 の 特 徴

工 程	汚 濁 排 水	主 要 汚 濁 項 目	備 考
原料ヤード	散水・ヤード排水	SS	散水・雨水等による着色汚濁水
コークス炉	安水	フェノール(COD), シアン	石炭乾留時の留出・凝縮水
	集じん排水	SS	装炭車, ガイド車, 消火塔での集じん排水
高 炉	ガス洗浄排水	SS	高炉ガス洗浄時の集じん排水
転 炉	ガス洗浄排水	SS	転炉ガス洗浄時の集じん排水
分 塊	圧延排水	SS, 油分	ロール冷却, スケール洗浄排水
熱 延	圧延排水	SS, 油分	ロール冷却, スケール洗浄排水
冷 延	含油排水	油分, SS	圧延油中にエマルジョン化した油分を含む
	酸洗排水	pH, SS, 油分	酸洗工程で発生する強酸性排水
	電解清浄排水	pH, SS	電解清浄工程で発生するアルカリ性排水
	メッキ排水	pH, SS	メッキ槽更新廃液等で金属塩を含む

る。また現在では、全ての製鉄所において、排水口地先海域の環境基準が達成されている。

以下に鉄鋼業における排水処理の状況について紹介する。

2. 鉄鋼排水の性状

鉄鋼業は用水多消費型産業であるといわれてきた。原料から製品に至るまでのいくつもの製造工程で、加熱と冷却が繰り返されるために、大量の冷却水を使用する。また、大容量の集塵機を多く設置しているため集塵水も大量に使用する。しかし、近年用水事情の逼迫、地下水汲み上げ規制に対応し、さらに、水質汚濁負荷量の低減を目的として、高度な排水処理を行ない、処理水を循環使用することにより排水量の大幅な低減を行なっている。製品の洗浄や冷却に使用されるいわゆる直接水には淡水が使用され、主として工業用水によっているが、平均回収率80数％、新鋭製鉄所では90数％となっている。発電ボイラーのコンデンサーをはじめ、高炉炉体等生産設備の間接冷却水には海水が使用され、汚濁物質が付加されることなくほとんど一過性で排出される。

一貫製鉄所における代表的汚濁物質は、原料関係、高炉、転炉などの集塵機で発生する鉱石粉や酸化鉄粉のSS (Suspended Solids、浮遊物質)、鋼板や鋼管の圧延工程で発生する油分 (ノルマルヘキサン抽出物質)、コークス炉から発生する安水中のCOD などである。図2および表1に各種排水の発生箇所を示す。

粗鋼 1,000 万 t / 年 クラスの大規模製鉄所においては、用水使用量は、淡水約 200 万 t / d、[海水約 200 万 t / d であるが、このうち汚濁排水は、淡水の約 10 %、即ち 20 万 t / d であり、一過性排水の海水と併せて約 220 万 t / d 程度の排水量となっている。排水口におけるSS濃度は、平均 30ppm 以下、油分平均 3ppm 以下、COD 平均 15ppm 以下であり、COD 工場負荷量は 4~5 t / d 程度となっている。

3. 排水処理技術

前述の鉄鋼業における代表的な汚濁物質について、その処理技術を以下に紹介する。

3.1 SS 処理

SS の主要汚濁源は、コークス製造、製鉄、製鋼各工程の集塵設備であるが、この中でも最も SS 濃度

図3 転炉ガス集じん排水処理フローシート

の高い製鋼工程の転炉ガス集塵排水の処理法について紹介する。

転炉は、高炉で作られた銑鉄に純酸素を吹き込んで精錬し、鋼を製造する設備であるが、精錬の際に発生するガスは次のような処理を行なって利用している。

A. 転炉直上の廃熱ボイラーでガスを燃焼させて蒸気を回収し、排ガスは除塵後放散させる。(燃焼式)

B. ガスは燃焼させずにそのまま冷却除塵して、加熱炉などの燃料ガスとして回収する。(非燃焼式)

いずれの方式でも、一般に湿式集塵機が用いられ、微細な鉄粉からなるダストが集塵水中に捕えられSSとなる。集塵排水は凝集沈殿処理を行ない、冷却塔で冷却されて再び集塵用水として循環再使用される。非燃焼式の場合の集塵排水処理フローシートを図3に示す。一般に、一次集塵機、二次集塵機ともベンチュリースクラバーが用いられている。集塵排水は、クローズドシステムで処理されており、処理水は、二次集塵機で使用され、そのまま一次集塵機の集塵用水となる。一次集塵機からの排水は、酸化鉄を主成分とする微細なダストを平均 3,000ppm 程度含んでおり、その濃度は転炉の操業に応じて変動する。ダストは転炉の吹錬時に集中的に発生するので、ピーク時にはSS濃度が数万ppmにも達する。集塵排水中には 100μ 以上のダストが5%程度含まれているので、処理設備の閉塞やオーバーロードを防止する目的で、凝集沈殿処理を行なう前に、これらの粗粒ダストを除去するためのダストセパレータを設置している。粗粒ダスト

表2 転炉ガス集じん排水の分析例

	SS (ppm)	油分 (ppm)	pH	ランゲリア指数*
処理前	10,210	<1	8.5	—
処理後	17	<1	8.8	⊕1.4

*ランゲリア指数…スケール析出傾向を現わす指数で⊕になるとスケールが析出しやすい。

を除去された排水は、凝集沈殿槽に送られるが、吹錬時に排水温度がかなり上昇し、沈殿槽内で対流が起こり沈降しにくくなるため高分子凝集剤を注入し、フロックを形成させ、沈降速度を高めている。凝集沈殿槽のオーバーフロー水は冷却塔で冷却され集塵用水として再利用される。

沈殿したダストは通常 80～85% の含水率で取り出され、濃縮槽で 70～75% の含水率まで濃縮される。このダストスラッジは脱水性が悪いので、廃棄処分するためには脱水機として高性能の真空脱水機や加圧脱水機で脱水する必要がある。ただし、最近ではこのスラッジを鉄源として有効利用するダスト還元鉄製造設備が開発され、高炉原料として再使用する製鉄所が増えつつある。処理水の分析例を表2に示す。

スケールトラブルには十分な配慮が必要であり、通常スケール防止剤（分散剤）を使用している。一般に転炉ガス洗浄水の用水原単位は、7～9m³/製品-t となっている。

3.2 油分処理

油分の主要汚濁発生源は分塊、熱延、冷延などの各

図 4 冷延含油排水処理フローシート

圧延工程および製管工程であるが、この中でも冷延工程からの排水の油分が最も高いので油分処理の例として冷延含油排水処理法を紹介する。

冷延工程は熱延鋼板を素材として冷延鋼板（厚さ 0.1～3.2mm）を製造する工程で、一般には酸洗、冷間圧延、電解清浄、焼鈍、調質圧延の一連の工程を総称している。この中でも冷間圧延工程では

- A. 圧延時の塑性変形により発生する熱の冷却
- B. ロールと鋼板の焼付きの防止
- C. ロールの熱分布の適性維持
- D. 圧延の潤滑

などの目的でエマルジョン化した圧延油（油分 1,000～8,000ppm）を一過式に使用している場合が多く、油分濃度が高いので慎重な処理を要す。一般的には図 4 に示す処理が行なわれており、以下に簡単にフローの説明を行なう。

A. 調整槽 処理設備に流入した含油排水中の油分は、浮上分離槽の負荷低減のためあらかじめ分離除去する必要がある、調整槽で油分の自然浮上を行なっている。浮上油は焼却されることが多いが、最近では再生利用の動きも活発である。

B. 凝集槽 pH コントロールのための薬注と無機凝集剤によるエマルジョンブレイクを急速攪拌槽（300～400rpm）で行ない、有機凝集剤によるフロック形成、粗大化を緩速攪拌槽（20～60rpm）で行なっている。

C. 浮上分離槽 凝集槽で成長したフロックは加圧

表 3 冷延含油排水の分析例

	pH	SS (ppm)	油分 (ppm)
処理前	7.0～8.0	80～600	1,000～8,000
処理後	6.0～8.5	20～45	4～8

浮上法*によって浮上し、スカムコレクターによって掻き寄せられ除去される。通常、処理水をより清澄にするため 2 段加圧浮上方式がとられ、発生したスカムは脱水処理後焼却される。

D. 最終中和槽 浮上分離処理水の pH は凝集剤の最適 pH 範囲によって決まるので、最終中和槽で pH 調整を行ない放流または再利用される。処理水の分析例を表 3 に示すが、油分については 99% 以上の除去率となっている。また冷間圧延の用水原単位は 0.2～0.7m³/製品 t の範囲にある。

3.3 COD 処理

鉄鋼業において COD 濃度の高い排水としては、第一にコークス製造工程で発生する安水があげられ、このほかには冷延工程で発生する含油排水や酸洗排水などがある。安水はコークス炉で石炭を乾留してコークスを製造する際に、石炭中の水分、湿分および結晶水が留出するものであり、石炭装入重量の 10%前後が安水として発生する。この安水は、COD を 3,000 ppm 程度含んでおり、そのほかに SS、油分、フェノール、シアン、アンモニアなどを含んでいる。

冷延工程の含油排水中の COD の原因物質としては、圧延油として使用する動植物油の有機成分が考えられ、酸洗排水では溶解塩類などの無機成分が考えられる。ここでは COD 処理の例として安水処理の概要を紹介する。

*空気を多量に溶解させた高圧水を常圧下に開放して微細な気泡を発生させ、これを懸濁物に浮着させ浮上させる処理法

図5 安水処理フローシート

現在、国内の全製鉄所で安水の処理に活性汚泥処理方式が採用されている。安水処理の代表的なフローシートを示すと図5のようになる。フローについて説明すると、安水はアンモニアなどのアルカリ分を高濃度を含みアルカリ性であるので、後段の活性汚泥処理を安定させるため中和槽で中和される。安水の性状はコークス炉の操業に応じて変動するので、変動幅を小さくするため、均一化を目的として調整槽を設け、通常8時間程度の滞留時間をもたせている。コークスフィルターでは、SS、油分などが除去され希釈混合槽に送られる。アンモニアやフェノールは、原液のままでは活性汚泥処理にとって好ましくないの、工水または海水で数倍に希釈し、さらに栄養源としてのリン酸塩を注入混合している。曝気槽は通常10時間程度の滞留時間をもたせており、MLSS*4,000ppm、フェノール負荷 0.2kg/kg-MLSS・d 位の値で運転されている。沈殿槽で汚泥が沈殿させられ、一部は返送され、余剰汚泥は濃縮、脱水され通常焼却されている。これらのプロセスにより、COD 濃度は 100ppm 程度にまで処理される。最近では、処理水の水質をさらに向上させるため、最後段に汙過設備を設置するところが増えてきており、さらに凝集沈殿処理を行なっているところ

*Mixed Liquor Suspended Solid, 活性汚泥濃度

もある。また、アンモニアを除去するために、前段にアンモニアストリッパーを設置してアンモニアを除去している例もある。

安水処理への活性汚泥法の適用は、昭和47、48年頃から急速に普及してきたが、微生物による処理法であるため水温や水質の変動に対しては、十分な管理が必要であり、管理不十分な場合には種々のトラブルが発生することもある。トラブルの代表的な例はバルキングであり、何らかの理由で汚泥が浮上、流失し処理水の水質が悪化する。この原因としては、

- A. 硝化作用により生成される亜硝酸の汚泥に対する毒作用
 - B. 硝化・脱窒作用により発生する N_2 気泡の汚泥への付着による浮上
 - C. 糸状菌の発生による汚泥の浮上
- などが考えられ、これを防止する必要がある。

4. 高次処理技術の研究

鉄鋼業では、以前から淡水の回収率の向上と水質汚濁物質の排出量の低減のため、種々の排水処理技術を開発、採用してきたが、さらに新しい高次排水処理技術の研究、開発に取り組んでいる。その一例として(社)日本鉄鋼連盟が(財)造水促進センターと協力して行なった「鉄鋼工場廃水再利用実験」の結果³⁾につい

図 6 安水高次処理フローシート

て概要を紹介する。

本実験は、水使用の合理化および環境保全に寄与することを目的に、鉄鋼業の各工程からの排水のうち最も COD 汚濁負荷量の大きいコークス炉の安水の高次処理技術の開発のために行なわれたもので、無希釈による活性汚泥処理および活性汚泥処理設備の前後段に設置した数種の高次処理設備による排水処理が特徴である。実験設備のフローは図 6 のとおりであり、各装置について簡単に説明すると、

タール除去装置

コークスフィルターによりタールなどの油分、コークス粉、石炭粉などの SS を除去する。

アンモニア除去装置

安水中のアンモニアを pH を上げることによりフリーアンモニアに変換させて、高温下で空気と向流接触させて除去する。

活性汚泥装置

アンモニアをあらかじめ除去しているので、無希釈で処理を行なう。(従来法では 4～5 倍に希釈していた。)

凝集沈殿装置

可溶性シアン化合物を不溶性の錯化合物とし、SS とともに除去する。

砂ろ過装置

アンスラサイトと砂の複合濾材で SS を除去する。

オゾン酸化装置

オゾンの強い酸化力を利用して、色、COD、シアンなどを除去する。

活性炭吸着装置

本実験フローの最終処理過程であり、前段までに処理したものをさらに色、COD などを除去し、良質な処理水を得る。

本実験は昭和 49 年度から昭和 50 年度にかけて行なったものであるが、全処理設備をフローに沿って運転したのは昭和 50 年度のみであった。このうち昭和 50 年 11 月には種々の装置の運転条件が最良となった。以下に各項目ごとに装置の運転結果の概要を報告する。

pH

原水の pH は平均 9.3 で変動は少ない。一方、凝集沈殿後の pH は目標の 6 に対しかなり変動した。

COD

活性汚泥装置入口の COD は 2,500～4,200ppm であったが、活性汚泥装置で 80% 以上除去され好調時には 90% が除去された。凝集沈殿および砂ろ過においても若干除去される。一方、オゾン処理装置では 10～30% の除去率しか得られず期待された程の効果はなかった。除去率をさらに上げるためにはより大量のオゾンが必要と思われる。活性炭処理による除去率

は 70~90% を示し、入口濃度が 150ppm 以下であれば目標値とした 50ppm 以下となることが確認された。

SS

原水の SS は 160~940ppm と変動が大きいですが、タール除去装置で 80% 以上の除去率が得られた。活性汚泥処理後は、汚泥の流出があるため 25~610ppm と SS 濃度が増加かつ上昇した。この SS は凝集沈殿、砂戸過でかなり除去され、さらに活性炭吸着を経て平均濃度 5ppm まで処理された。

油分

原水の油分は 130~200ppm と高いが、タール除去装置で 60% 以上除去され、凝集沈殿処理後は 1ppm 以下となった。

アンモニア

原水のアンモニアは 4,500~4,900ppm と高濃度であり、アンモニア除去装置で 150~990ppm（除去率 80~96%）まで除去されたが後段の各装置ではほとんど除去効果は見られなかった。

色

原水は安水特有の褐色を呈しているが、凝集沈殿処理後は黄褐色となる。活性炭処理後は無色となったが、放置するとうすい黄褐色となった。

以上、安水の高次処理実験の結果について簡単に述べたが、本実験結果から見ても高次処理技術はまだまだ改善の余地が多く、実用化にはなおかなりの時間を

要するものと思われる。

5. む す び

鉄鋼業の排水について現状の処理技術および高次処理の試験例の概要を紹介した。製鉄所において排出される汚濁物質については、各種排水の性状に適した処理技術が開発され、実施されてきた。その結果、水質汚濁の防止と用水循環率の向上に多大の成果を上げている。今後の一般的な問題として、技術的課題を挙げれば、活性汚泥処理のより安定した運転のためのダイナミックコントロール技術の開発、排水流量計や COD 濃度計などの自動連続測定器の開発・実用化、水域における汚濁物質などの拡散シミュレーション手法の確立、赤潮の発生機構の解明とその防止対策など、水処理およびその周辺には多くの問題が残されている。閉鎖性水域をはじめとする公共用水域の水質をさらに改善し、環境基準を完全に達成し、維持するためには、これら技術の開発を急ぐとともに、下水道普及率の向上をはかり生活系排水による汚濁を低減するなど、広く国民的理解と協力の上に立つ施策が不可欠である。

文 献

- 1) 環境庁編，昭和52年版環境白書，172（1977）
- 2) 三菱総研，地域別公害防止施設ストック額に関する調査，85（1977）
- 3) (財)造水促進センター，昭和50年度鉄鋼工場廃水再生利用実験報告書，（1976）

Waste Water Treatment in the Steel Industry

by Syunzo Katsumi and Tadahiko Nagasawa
(Sumitomo Metal Ind., Ltd.)

SYNOPSIS:—The water quality of the sea, river and lake is being improved year by year. However, the environmental standards such as COD, BOD, etc. in some closed water areas have not been attained completely yet. Therefore, it is now under consideration to adopt the Total Pollutants Regulation of the Water by the government.

On the other hand, in the steel industry the utmost efforts for water pollution control have been made. As the results of these efforts, water treatment processes such as coagulation-sedimentation, air-floatation and activated sludge were adopted, so that the excellent success for the improvement of water quality and the reutilization of circulating waste water was obtained. Further, in 1975 the pilot plant for the treatment

of the coke oven gas liquor and the reutilization of circulating waste water was constructed and various trials were carried out. From these test results, various knowledges for the treatment technologies in future were obtained.

In order to attain and follow the environmental standards of water quality, the improvement of treatment technologies is a matter of course, and also the town sewer systems by the government should be spreaded more far and wide. Of course, for these performances, understanding and cooperation of the people are indispensable.

会 告

第 8 回 安 全 公 害 シ ン ポ ジ ウ ム

共催 日本化学会ほか

期 日：昭和53年6月8日（木），9日（金）

会 場：日本化学会4階講堂〔東京都千代田区神田駿河台 1—5〕

電 話 東京（03）295-4079（直通）

参加費：無料

内 容：Ⅰ．建設に関する安全工学

Ⅱ．有害物質・有害環境に関する安全工学

Ⅲ．システムの信頼性と安全性（人間を含む）

Ⅳ．電気に関する安全工学

Ⅴ．機械・装置・器具に関する安全工学

Ⅵ．火災・爆発に関する安全工学

連絡先

〒101 東京都千代田区神田駿河台 1—5 社団法人 日本化学会内

第8回安全工学シンポジウム実行委員会（電話：東京（03）292-6161）