工場廢水の淨化方法に関する研究—I.

酸添加処理によるアルカリパルプ廢液の除毒方法

河 辺 克 巳 ・ 富 山 哲 夫

(福岡県福岡水産試験場)

(九大農学部水産化学第一教室)

Studies on Purification of Industrial Waste—I.

Detoxication of alkali pulp waste by an acid treatment

Katsumi KAWABE and Tetuo TOMIYAMA

A study has been made of purifying the alkali pulp waste liquor by treatment with chemicals. It has been shown that aluminium sulfate can remove effectively the oxidizable matters with the increase of its concentration. The removal of oxidizable matters can also be achieved without aluminium sulfate by the addition of enough hydrochloric acid as to bring pH of the waste liquor to 4~5 (Fig. 1.). The extent of removal was increased with lowering pH value and raising temperature of the waste liquor (Figs. 3 and 4). In order to estimate the amount of acid required for purification of the waste, the titration curve has been made (Fig. 2). The determination has also been made of the change in color intensity during the titration with hydrochloric acid (Fig 5).

I. 緒 言

製紙工場廢水の内で最も毒性が強いと考えられるのはパルプ廢液であつて、この種廢液の毒性については従来次のような研究がある。(1) 流出短繊維が受水区域の底床に沈積して魚類の産卵或いは餌料の場を悪化させ、また同時に沈降堆積する他の有機物質と共に嫌気性細菌の繁殖を助長し、その嫌氣的生産物であるメタンガス、炭酸ガスなどが水質を悪化させる¹⁾、(2) 蒸解の際使用する硫化ソーダが廢液中で種々の形となつて毒性を示す^{2) 4)}、(3) 特にクラフト並びにアルカリパルプ廢液に含まれる多量の苛性ソーダによつて受水区域の pH が上昇する³⁾、(4) 多量の有機物を含有し、その分解に伴つて起る水中溶存酸素の欠乏、硫化水素の二次的発生^{1) 3)}が起る、(5) 廢液の高度の着色に対する魚類の嫌忌性³⁾、更に(6) コロイド物質の主成分と考えられる樹脂酸その他の有機物がもっている一次性毒物^{4) 5)}、——などが指摘されている。

またこのような毒性を持つ廢液の処理又は廢液中の薬品の回収についての研究も多数行われている。しかし、薬品の回収には設備費に多額の費用を要し、この研究で対象としているような小工場では困難な場合が多く、このような工場では特に簡単な設備と方法とで毒性を除去することが望まれる。そこで効果的な方法として報告されている処理方法の主なものを文献から拾つてみると次のようになる。(1) 廢液を稀釈後空気を吹込んで自然酸化を促進し、或いは更に下水等を混入して好気性細菌の繁殖を助け、廢液の生物化学的酸素要求量を減少させる方法^{6)~9)}、(2) 活性珪酸塩或いはこれと硫酸添加を併用した時凝集するコロイド物質を濾過又は沈澱させ、B.O.D.の減少を図る方法^{8)~10)}、(3) 石灰、硫酸アルミナ、過塩化鉄、硫酸マグネシウム等の金属塩類を加えた時生ずる凝固物を沈降させ、或いは廢液に酸添加して pH を下げる前処理とこれらを併用する方法^{11)~13)}、(4) 直接酸を添加した後長時間沈澱池に放置し、又は濾過する方法^{11) 12)}、(5) 或いはこれ等の方法を組合せて行ふ方法——などがある。

これ等の方法が処理の対象としているのは、主として浮遊物質並びに多量の有機物質及び硫化物であつて、これ等の減少率から処理効果を判定している。

本研究では福岡県斎藤紙業 K. K. のアルカリパルプ廃液を試料とし、上記の処理方法の二、三を検討し、更に酸添加のみによる処理方法を種々の観点から検討したところ、この方法により最初述べた諸毒性の大部分が除去され、また追つて報告するような一次的有機性毒物の除去も可能な事がわかり、実用化についての可能性も認められたので、その方法並びに結果を報告する。

II. 実験結果及び考察

本実験の試料は前記の工場に於て、亜硫酸法で未蒸解のノットを原料とし、加圧アルカリ蒸解した時のパルプ廃液である。その主な分析値を Table 1. に示す。

Table 1. Analytical data of sample tested.

Dry matter	4.42 %
Ash	1.25 %
Oxygen consumed from KMnO_4	28,300 cc. 0.1N $\text{KMnO}_4/1$.
Iodine consumed	5,200 cc. 0.1N I/1.
Color	Blackish brown
Odour	Terpen-like
pH	>11.5

1. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加の効果

廃液 100cc. に対し 10 % 硫酸アルミナの添加量を変えた場合、或いは添加量を 8 cc. とし pH を調節した場合について沈澱の分離模様、濾液のヨード消費量をみた結果を Table 2, 3 及び 4 に示した。こゝにヨード消費量は次の如く定量したものである。10 倍稀釈の試水 10 cc を三角コルベンにとり、20 % NaOH 1 cc. 及び

Table 2. Removal of organic matter by addition of aluminium sulfate.

Sample	10 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 18 H_2O added (cc./100 cc.)	pH	Seperation of precipitate	Filtrate	
				Iodine cons. (cc. 0.1 N Iodine/cc.)	Decrease in oxidizable matter (%)
1	0	11.5	—	5.50	0
2	2	9.2	—	5.42	0.4
3	4	9.0	—	5.00	7.9
4	6	8.4	—	5.10	4.6
5	8	6.8	±	3.08	43.6
6	10	5.4	+	1.47	73.2
7	12	4.8	++	0.97	82.2

Table 3. Effect of pH on removal of organic matter with aluminium sulfate.

Sample	10 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 18 H_2O added (cc./100 cc.)	Acid or alkali added (cc./100 cc.)	pH	Decrease in oxidizable matter (%)	Precipitation
1	8	20 % NaOH 0.4	10.0	44.5	Colloidal
2	8	" " 0.2	8.5	37.6	
3	8	None	6.8	43.8	Jelley-like
4	8	36 % H_2SO_4 0.2	6.2	63.0	Filtrable

0.1N ヨード 10cc. を加えてよく振盪し、室温に 40 分放置した後 10 % KI 1 cc. と 20 % H_2SO_4 1.5 cc. とを加えた時遊離したヨードを 0.1N ハイポで滴定し、盲検値との差を以てヨード消費量とした。なお、本定量法によるヨード消費量と過マンガン酸カリ消費量とからそれぞれ酸添加処理前後に於ける処理率を計算比較したところ、後者が約 10 % 大であつた。

Table 4. Effect of adjusting pH on flocculation of organic matter.

Sample	10 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 18 H_2O added (cc./100 cc.)	36 % H_2SO_4 added (cc.)	pH	Precipitation	Separation of ppt. after 1 day
1	8	0	6.8	+	—
2	8	0.06	6.7	++	—
3	8	0.12	6.5	++	+
4	8	0.18	6.3	++	+
5	8	0.24	6.2	++	+
6	8	0.30	6.0	++	+
7	8	0.40	5.4	++	+

Table 2～4の結果から判るように、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加或いは $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加後に酸を加えて pH 7 以下に下げると、多量の沈澱を生じ有機物の除去率は大きく、その沈澱の分離は pH が降る程よかつた。また $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の代りに FeCl_3 を試みても同様の沈澱が得られ、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と併用してみたが沈降速度に大きい影響がなかつた。また沈澱の沈降を促進するため石灰の添加等も試みたが、室温では著るしい効果はみられなかつた。

2. 酸添加のみによる pH 調整の効果

実験 1 の結果をみると、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加後 pH を下げると多量の有機物を吸着した沈澱が得られるが、その沈澱はゼリー状であるために沈降や濾過が遅く、また薬品の所要量を考慮すると工業的には成立し難い。依つて、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を用いることなく試料の pH を調整するのみでどの程度有機物を沈澱しえられるかにつき吟味してみた。

(1) 濾液のヨード消費量の減少

酸を添加するのみでも $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加の場合と同様の沈澱が得られ、Fig. 1 に示すようにその濾液のヨード消費量も pH の降下と共に低くなり、充分の効果が認められる。しかし pH 5.5 以上ではゼリー状沈澱の濾過が困難であつた。他方 pH 4.5 附近から更に pH を下げても処理率の上昇は僅かであつた。

(2) 滴定曲線

次に pH 降下に要する酸の添加量をみる為に酸による滴定曲線を求めた。Fig. 2 でわかるよう

Fig. 1. Decrease in organic matter of the filtrate due to acid-treatment. At room temperature, (●), and at 100°C, (○),

Fig. 2. Titration curve of the waste with hydrochloric acid.

Fig. 3. Changes in rate of filtration due to adjustment of pH of the treated waste. The filtration was carried out at room temperature with filter paper, total volume of the waste being 10 cc.

に pH 7 から 5 までは緩衝能は比較的小であるのに対し pH 4.5 より低い範囲にはかなり強い緩衝能がみられた。従つて処理率を向上させるに必要な酸の経済的添加量は pH を 4.5 にするための必要量とすべきである

(3) pH と濾過速度との関係
原廃液の 10 cc. に 20% HCl の種々の量を加え pH を 5.8, 5.0, 4.2, 3.4, 1.6 に夫々調整してよく

振盪し、沈澱を完全にしてから直ちに同質の円型濾紙で濾し、それぞれの濾過速度を測定し

た。Fig. 3 に示すように pH を下げると共に濾過速度は著るしく上昇した。いま処理試料を 50 % (5 cc.) 濾過するに要する時間の逆数により濾過速度比を求めてみると pH 5.0 の時を 1 とすれば pH 4.2, 3.4, 1.6 で夫々 2.6, 4.9, 7.0 となり、他方 pH 5.8 では濾過困難であつた。

(4) pH と濾液の色との関係

種々の pH で処理した時、その濾液の色は処理時の pH が降下するにつれて淡くなり、pH 2.5 迄は赤褐色から次第に淡黄色に変化し pH 2.5 以下では呈色はあまり減少しなかつた (Fig. 4)。この傾向は濾液のヨード消費量の傾向と似ているが、色の変化程にはヨード消費量の変化はみられないし、また低い pH で処理した濾液に

Fig. 4. Change in color intensity of the filtrate by changing pH in the acid-treatment. At room temperature (●); at 100°C. (○)

Fig. 5. The relation between intensity (-log T) and dilution of the waste.

Fig. 6. Changes in rate of filtration depending on difference in temperature and pH. At room temperature, (●); at 100°C. (○).

Fig. 7. Change in rate of sedimentation with variation of pH, temperature, agitation and concentration of sample waste. A : Effect of pH and agitation. B : Effect of steaming after treating at room temp. and pH 4.6. C : Effect of variation of concentration at pH 4.5~5.0 and 80°C. D : Effect of passing live steam for 1 min. after treating at varying pH and 65°C (3-times diluted sample).

アルカリを加えて再び pH をあげると褐色味を帯びてくることから見て、pH により呈色を異にする多価フェノールの着色も含まれていることがわかる。

なお Fig. 5 は濾液の色度を原廃液の色度と比較するために、原廃液の稀釈倍率と $420 m\mu$ に於ける Optical density との関係をみたものである。これを Fig. 4 と対照すると、pH 5, 4 及び 3 の濾液の呈色は原廃液の呈色のそれぞれ 2.7%, 2% 及び 1% に減少していることがわかる。

3. 酸添加の際に於ける加熱の影響

前実験から pH を下げると有機物の沈降並びに濾過速度、濾液の呈色などの点で好結果を得たが、pH をあまり下げずに沈澱を完全にし、しかも濾過速度を上げることが望ましい。依つて温度を上昇した場合の効果を検討した。

酸添加の際に廃液を予め沸騰水中で温めるか或いは添加後沸騰水中で振盪攪拌することを試みたところ、常温処理の場合にゼリー状を呈した沈澱が粒状の粘性の少い沈澱となり、濾過速度も飛躍的に上昇した。(Fig. 6)。たゞ、Fig. 1 及び 4 に示すように加熱した場合には有機物の処理率が 7~8% 低く、濾液の色も多少濃いが、これらは別に報告する毒性試験の結果からみると無視することができる。

4. 沈降速度についての二、三の実験結果

酸添加時の pH, 温度、攪拌速度及び試料の濃度を変えた場合に於ける沈澱の沈降速度の変化を 500 cc. ビーカーで処理試験を行つた結果は Fig. 7 のようであつた。これによると沈降速度に対しては、(1) pH を低下した場合の効果は著るしいが、攪拌速度を変化した場合の効果は殆んどなく、(2) pH 4.6 では蒸氣を通じて温度を上昇する程効果は大きく、(3) 廃液の濃度が小さい程速度が大となるが、稀釈倍率程の上昇はなく、(4) 蒸氣を通ずる効果は pH 5 以下で急激に大となることが明かとなつた。

Ⅲ. 要 約

1. 有機物の大部分は硫酸アルミナの添加により除かれる。この場合 pH が低い程、沈降並びに濾過速度は大きい。
2. 酸のみを添加し pH を 4.5~5.0 とすれば、約 80% の有機物を除去できる。この場合加熱すれば沈降並びに濾過速度が著るしく上昇する。
3. 廃液の中和滴定曲線を求めた結果では、pH 7 より pH 5 迄の緩衝能は pH 4.5 以下のそれより小であつた。

本研究は福岡県の委託研究費により実施したので、ここに謝意を表する。

Ⅳ. 文 献

- 1) 柴田三郎：高知市周辺及伊野町周辺の産業廃水と公共水汚濁に関する調査報告，高知県水産課，(1954)。
- 2) 柴田三郎訳：工業廃水処理，コロナ社刊，(1949)，PP. 189~205。
- 3) H. W. GEHM：Forest Product Research Soc.，Preprint No. 195, 6, (1952)。
- 4) W. M. Van Horn, J. ANDERSON, and MAX KUTZ：Inst. of Paper Chem., Appleton, Wis., *Tappi* 33, 209~12, (1952)。
- 5) H. JÄNEFELT：Finnish Timber J., 21, 686~92, (1939)。
- 6) K. G. TROBECK：Pulp and Paper Mag. Can., 53, No. 3, 225~9, (1952)。
- 7) E. N. HERNERS, J. D. FRAME, and C. N. SAWYER：Sewage and Industrial Waste, 24, 496~507, (1952)。
- 8) H. H. GEHM：Sewage Works J., 19, 827~9, (1947)。
- 9) W. A. NOGGIO and H. W. GEHM：Sewage and Ind. Waste, 25, 305~10, (1953)。
- 10) R. C. MERRIL：Ind. Eng. Chem., 40, 1355~9, (1948)。
- 11) W. W. HODGE and P. F. MORGAN：Sewage Works J., 19, 830~62, (1947)。
- 12) M. CHENE, C. DEISSENBERG, and N. LION：Ann. Inst. Polytech., Genoble, 45~53, (1952)。
- 13) C. R. HARIHARA IYER, R. RAJAGOPALAN, and S. C. PILLAI：Science and Culture, 17, 382~3, (1952)。