

工場廃水に関する研究—XII*

石灰および海水による有機性廃水の処理

赤 築 敬 一 郎

Studies on the Foul-water Drained from Factories—XII.
Treatment of the Organic Wastes with Lime and Sea Water

By

Keiichiro SYAZUKI

The present investigation was undertaken to see how to remove the floating matters contained in the organic wastes with lime and a sea water. The samples used were a coal-gas and an alcohol-fermentation waste diluted by three times with a distilled water.

The results obtained are as follows:

1. When the proper amounts of a sea water and lime were added in the wastes, the coagulated floc of magnesium hydroxide is formed and soon settles out leaving a clear supernatant fluid.
2. The settling velocity of the floc is found to depend on the additional amounts of coagulators, above all, that of lime.
3. The proper amounts of a sea water and 3% lime-milk necessary for treating per liter of the wastes are about 500 ml and about 45 ml respectively.
4. The removal rate of the floating matter is in the range from 80% to 90%.
5. The amounts of the settled floc after one hour are about 300 ml per liter of the mixture of wastes and coagulators.
6. In the case of an alcohol-fermentation waste, the settling velocity of floc at $t^{\circ}\text{C}$ (v mm/minute) is given by the next formula.

$$v = 0.4t + 3$$

7. The minimum area of horizontal section in the upper part (S cm) and the minimum volume (B l) of the vertical settling tank are calculative by the following formulae.

$$S = \frac{167 V}{v}$$

$$B = AVT$$

※ 水産大学校研究業績 第418号, 1964年1月21日 受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 418
Received Jan. 21, 1964

Note : V is volume of inflowing water into the settling tank (l /hour),
 v settling velocity of floc (mm/minute), A volume of floc
settled per liter of inflowing water (l) and T interval between
discharge of the settled floc (hour).

結 言

沈澱および濾過法によって除去できないような微細な浮游物やコロイド物質を含んだ工場廃水の処理には一般に化学薬剤添加による凝集沈澱法が行なわれている。これに関しては RIFFENBURG & ALLISON¹⁾, ELIASSEN & SCHULHOFF²⁾, Mc CARTHY³⁾, BEEBE⁴⁾, BASS & EVANS⁵⁾ など多くの業績があり、硫酸鉄、塩化第二鉄、硫酸バン土、石灰、アルギン酸ソーダ、活性珪酸などの薬剤を適当に組み合わせた種々の方法が報告されているが、多量の廃水を処理する場合には薬剤使用量が莫大となり工場の経済的負担が大きく、処理が常時完全に施されない場合もあると考えられる。

著者は種々な薬剤を用いて醸造工場および石炭ガス工場廃水の凝集沈澱処理を試みた結果、海水・石灰法が他の方法に比べてそんな色のない処理効果を示すことを認めたので、この方法に関して詳細な検討を行ないフロクの沈降速度に及ぼす諸因子の影響、海水および石灰の添加適量、廃水中の浮游物除去率などを明らかにし、また簡単な垂直流式処理装置を用いて中間工業試験を行ない実際の処理を行なう場合に必要の処理槽の大きさについて吟味した。本邦においては工場の多くが海岸または河口に位置するから海水の入手が容易であり、また本法は経済的にも有利であると考えられるので、ここに結果を報告する。

材料および方法

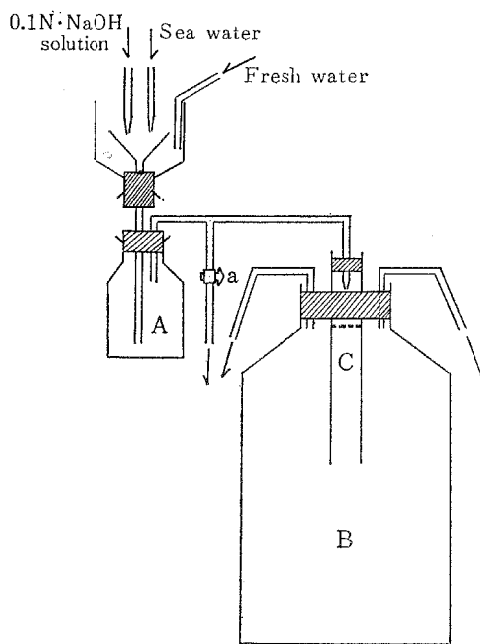


Fig. 1. Apparatus used for the experiment.
A : Mixing tank B : Settling tank

供試廃水および凝集薬剤 アルコール蒸留廃液 (不溶解物質 4130 ppm, C. O. D. 9960 ppm) および石炭ガス水洗廃水 (不溶解物質 582 ppm, C. O. D. 887 ppm) を蒸留水で3倍に稀釈したものを試水とし、3%石灰乳および海水 (Cl 18.52 g/l) を凝集剤に用いた。

フロクの沈降速度の測定方法 供試水と海水を適当な割合で混合したものを2l容ビーカーに入れ、これに石灰乳を添加し直ちに攪拌器で3分間ゆっくり攪拌する。ビーカーの内容物を1lのメスシリンダーに1000 ml 目盛線まで静かに注入して静置する。暫くすると水酸化マグネシウムのフロクが懸濁した液とその上部にできる清澄液とはかなり明瞭な境界を示すようになるから、この境界面がシリンダーの各100 ml 目盛線を通過する時刻を記録し、沈降距離と所要時間からフロクの沈降速度 (mm/分) を算出した。

分析方法 供試水および処理後の水の浮游物は硝子フィルター (3 G 4) 法, C. O. D. は富山・

末富法⁶⁾で定量した。

中間工業試験 供試実験装置は第1図に示すようなもので、混和槽Aおよび沈澱槽Bはそれぞれ0.5 l および 10 l 容硝子瓶、Cは内径3 cm、長さ20 cm の硝子管である。水道水、海水および 0.1 N 苛性ソーダ溶液（石灰乳の代用）を一定量ずつ混和槽に流下し、混合液を硝子管を通じて沈澱槽に導入する。沈澱槽に流入する水量を活栓 a で調節し流入水量とフロックが沈澱槽の上端より流出し始めるまでの時間との関係を調べた。

結果および考察

1. フロックの沈降状態

試水と海水を 2 : 1 の容量比で混合したものに石灰乳を 3% 容添加した場合のフロックの沈降状態は第2図に示す通りで、その沈降曲線は供試水の種類によって多少の差異があるけれども、一般に第1期（1000~950 ml 目盛り線）の沈降速度は遅く、特に表水面下約 1 cm 迄の沈降に長時間を要する。第2期（950~500 ml 目盛り線間）の沈降速度は第1期に比べて著しく速く、ほぼ等速度である。第3期（500 ml 目盛り線以下）の沈降速度はフロックが沈下するにつれて次第に遅くなる。

2. フロックの沈降速度に及ぼす諸因子の影響

石灰乳添加量 試水と海水を 2 : 1 の容量比で混合したものに石灰乳を種々の容量比率で添加して 15°C における第1期および第2期のフロック

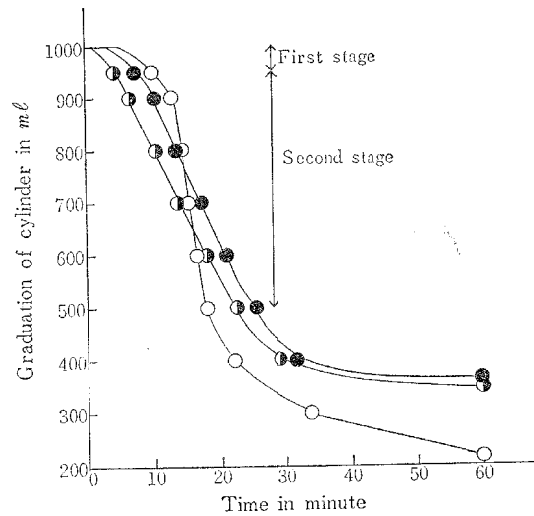


Fig. 2. Settling curves of floc.

○ : Fresh water, ◐ : Coal-gas waste
● : Fermentation waste
Remarks : Sample water : Sea water = 2 : 1
Sample water + Sea water : 3% lime-milk = 100 : 3

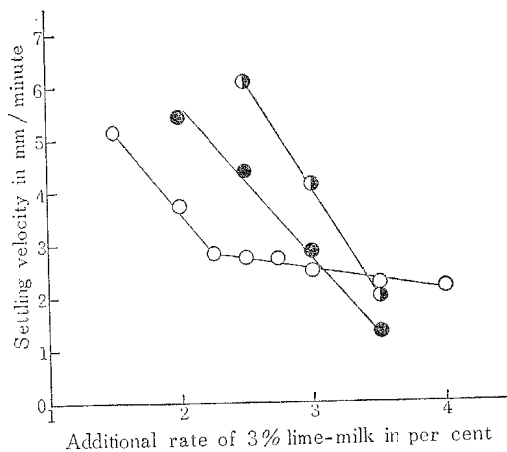


Fig. 3. Effect of additional rate of lime-milk on settling velocity of floc at first stage.

○ : Fresh water
◐ : Coal-gas waste
● : Fermentation waste

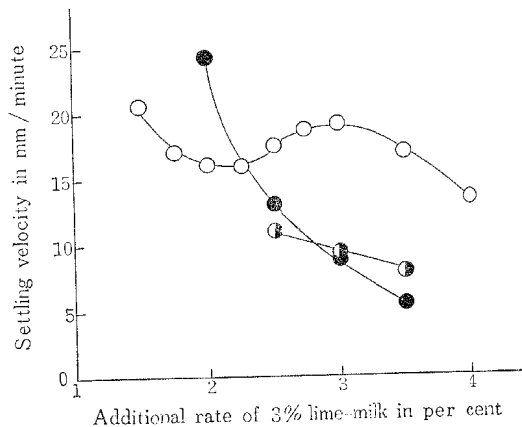


Fig. 4. Effect of additional rate of lime-milk on settling velocity of floc at second stage.

○ : Fresh water
◐ : Coal-gas waste
● : Fermentation waste

沈降速度を調べ、その結果をそれぞれ第3図および第4図(前頁)に示した。第1期の沈降速度は石灰乳の添加量が多くなるにつれて遅くなり、廃水の場合には両者間に直線関係が認められる。第2期の沈降速度に及ぼす石灰乳添加量の影響は醸酵工場廃水に対しては著しい。

石灰乳添加率が4%以上になると廃水中での第1期の沈降速度が極端に遅くなり、また2%以下になると生成したフロックの一部が急沈し一部が上層液中に比較的長時間残留するようになるから懸濁液と清澄液の境界面が不明瞭になる。

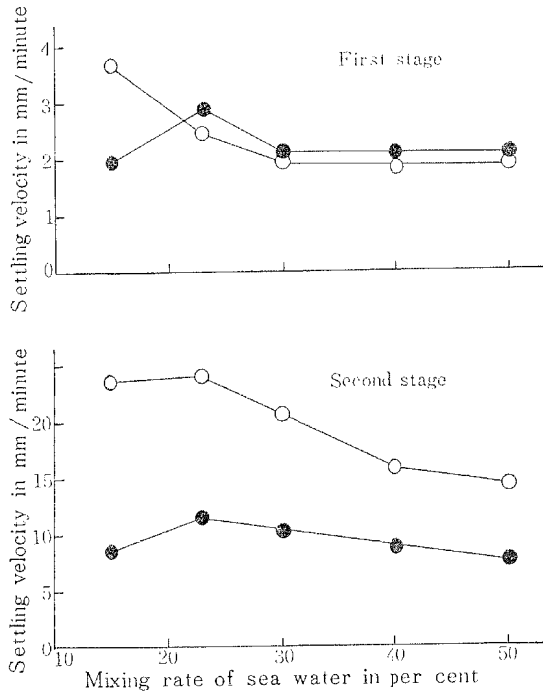


Fig. 5. Effect of mixing rate of sea water on settling velocity of floc.
○ : Fresh water, ● : Fermentation waste

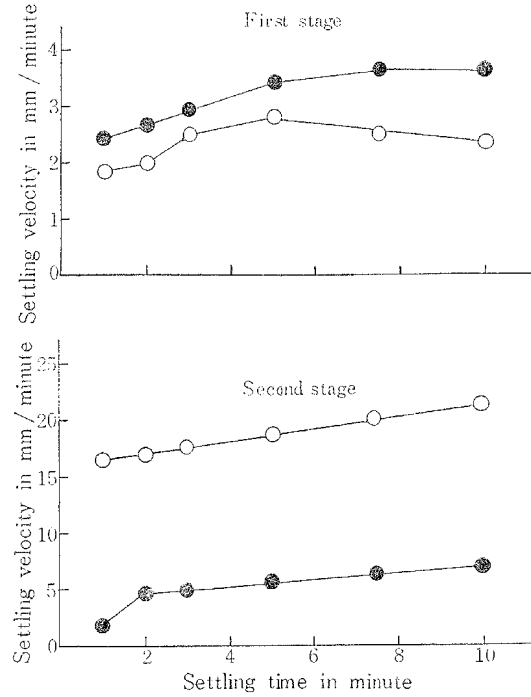


Fig. 6. Effect of stirring time on settling velocity of floc.
○ : Fresh water, ● : Fermentation-waste

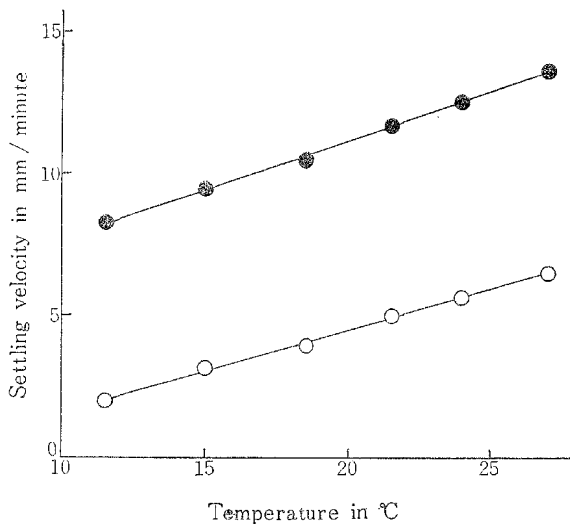


Fig. 7. Effect of temperature on settling velocity of floc.
○ : First stage, ● : Second stage
Remark : Sample water is a fermentation waste.

海水混合率 試水に海水を種々の容量比で混合し、これに石灰乳を3%容添加してフロックの沈降速度に及ぼす海水混合率の影響を調べた結果は第5図に示す通りである。海水混合率が25~60%の範囲においては、フロックの沈降速度は第1期2~3 mm/分、第2期6~9 mm/分で著しい影響は認められない。

しかし海水混合率が25%以下では生成するフロックが少ないため清澄な上層液が得られなかった。

攪拌時間 試水と海水を2:1の容量比で混合した液に石灰乳を3%容添加し、攪拌時間を1~10分間の範囲に変えてフロックの沈降速度と攪拌時間の関係を調べた結果は第6図に示す通りである。沈降速度は長く攪拌するにつれて少しずつ速くなるが、15分間攪拌した場合はフロックの一部

が沈降せずに上層水中に残るようになる。これは生成したフロックが長時間の攪拌によって破壊され小粒子になるためと考えられる。

温度 前もって種々な温度に加熱したアルコール醗酵廃水と海水を 2:1 の容量比で混合し、これに石灰乳を 3%容添加して後に恒温水槽中で攪拌、静置しフロックの沈降速度と温度の関係を調べた。第7図は10~30°C の範囲における両者の関係を示すもので、温度が高くなるにつれて沈降速度は速くなり両者間には直線関係が認められる。本実験条件下では温度 $t^{\circ}\text{C}$ における第1期および第2期の沈降速度をそれぞれ v_1 および v_2 mm/分 とすれば次式が成立する。

$$v_1 = 0.27t - 1, \quad v_2 = 0.4t + 3$$

しかし水温 35°C 以上においてはフロックの沈降速度が著しく速いため清澄な上層水がえられなかった。

3. 浮游物および C. O. D. の減少率

試水と海水を 2:1 の容量比で混合した液に石灰乳を種々な容量比で添加し、15°C において 30 分間静置後上層液を採取して浮游物および C. O. D. を定量した結果は第1表および第2表に示す通りである。

Table 1. Results of treatment for an alcohol fermentation waste.

Lime-milk added (%)	Insoluble matter in a supernatant fluid (ppm)	C. O. D. in a supernatant fluid (ppm)
0	908	2320
2.0	786	2180
2.5	152	2000
3.0	96	1970
3.5	64	1930

Remark: The rate of a sea water mixed in the waste is 33% in volume.

Table 2. Results of treatment for a coal-gas waste.

Lime-milk added (%)	Insoluble matter in a supernatant fluid (ppm)	C. O. D. in a supernatant fluid (ppm)
0	124	202
2.5	52	162
3.0	25	122
3.5	12	82

Remark: The rate of a sea water mixed in the waste is 33% in volume.

醗酵工場廃水の場合は、石灰乳添加率 2% ではフロックの沈降速度が速く透明な上層液がえられず浮游物の減少率が低い。2.5% 添加率以上では顕著な処理効果を示し、特に浮游物の減少が著しい。C. O. D. の減少率は 14~17% で比較的低いが、石灰乳添加前に濾過した液の C. O. D. は 2060 ppm であったから不溶解物質に起因する C. O. D. はほとんど大部分が除かれたと考えてよい。

石炭ガス水洗廃水の場合は、石灰乳添加率が 2.5% では処理が不充分であるから 3% 以上の石灰乳を添加する必要がある。供試石炭ガス水洗廃水はアルコール蒸留廃水に比べて浮游物および C. O. D. の濃度が低いので C. O. D. の減少率が高く、また処理液中に残る浮游物量も少ない。

浮游物および C. O. D. の減少率は石灰乳の添加量が多くなるにつれて高くなるが、3% と 3.5% 添加区の間には顕著な差がないから経済的には 3% 石灰乳の添加適量は 3% 容と考えられる。

4. 沈澱物量に及ぼす石灰乳添加量の影響

試水と海水を 2 : 1 の容量比で混合した液に石灰乳を種々な容量比率に添加し、15°C で静置した場合における適当な時間後の沈澱物量を第 8 図に示した。沈澱物量は石灰乳添加率が高くなるにつれて多くなり、静置 1 時間以後には両者間に直線関係が認められる。また沈澱物量は静置時間が長くなるにつれて減少するが、1 時間以後の変化は僅少である。従って沈澱物の除去は石灰乳を添加して後 1 時間以後に行なえばよく、この場合の沈澱物量は石灰乳添加率 3 % 区で 300 ml/l 以下となる。

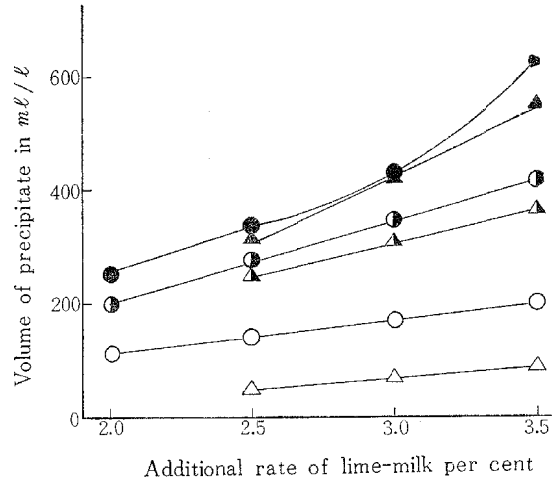


Fig. 8. Relationship between additional rate of 3% lime-milk and volume of precipitate per liter of the mixture of waste and sea water.

Leaving time (hour) Fermentation waste Coal-gas waste
 0.5 ● ▲
 1 ◐ △
 24 ○ △

5. 凝集剤添加適量の検討

供試廃水に対する凝集剤添加適量は上述の実験結果よりみて、海水混合率 25~35%、3%石灰乳添加率 2.5~3% の範囲であると考えられるが、アルコール醗酵工場の蒸留廃液は粘度が高く多量の浮遊物を含んでいるため上記の凝集剤添加適量で処理を施しても清澄な上層液がえられなかった。濃厚な蒸留廃液だけが処理対象になる場合は稀釈前に処理を施せば廃液量が少なく設備上極めて有利であると考えられるので、海水および石灰乳の添加量を種々と変えて処理実験を行なった。

フロックの沈降速度が適当で清澄な上層液が得られた場合の廃液と凝集剤添加量の組み合わせを示すと第 3 表の通りで、海水混合率が 50% 以下では石灰

Table. 3. Proper combinations of coagulators and concentrated fermentation waste for obtaining a clear supernatant fluid.

Waste	(ml)	500	400	330	250
Sea water	(ml)	500	600	670	750
3% lime-milk	(ml)	40	35	30	25

乳添加率を高くしてもフロックが沈降せず処理不能であり、また海水混合率が高くなるにつれて石灰乳添加適量が少なくなる。

このような結果を示すのは海水の混合量が多くなるにつれて試液の粘度および浮遊物含量が減少するためと考えられる。石灰乳添加率 2.5~3% で処理目的を達成するためには濃厚廃水を海水で 3~4 倍に稀釈しなければならないから、濃厚な蒸留廃液をそのまま処理することは設備および消耗薬剤費の点で有利とはいえない。

6. 垂直流式沈澱槽の検討

第 1 図の装置を用いて水道水、海水および 0.1N 苛性ソーダ混合液の流入量 (V l/時) とフロックが槽の上端より流出し始めるに要する時間 (T 時間) の関係を調べた結果は第 9 図に示す通りで、T は V が多くなるにつれて短くなり、V が 25 l/時以下では両者間にほぼ反比例関係が認められ T · V ≒ 50 が成立する。

フロックは沈澱槽中に充満して後に流出し始めるから、廃水処理する場合には T は流入液 1 l 当りのフロック沈澱量 ($A l$) および V に反比例し、沈澱槽の大きさ ($B l$) に正比例すると考えられる。従って T は次式によって算出できる。

$$T = \frac{B}{A \cdot V} \dots \dots (1)$$

V が 45 l /時以上になるとフロックは槽底に沈澱しないで短時間で流出するようになるが、これはフロックの第 2 期沈降速度 (v_2 mm/分) が槽内水の上昇流速 (v_0 mm/分) よりも遅くなるためと考えられる。従って垂直流式沈澱槽で本処理を行なう場合には v_2 が v_0 より大きいことが必要となる。 v_0 は流入水量に比例し、沈澱槽の断面積 (S cm^2) に反比例するから $v_0 \cdot S = 167 \cdot V$ が成立する故、処理目的を達成するためには (2) 式が成立するように沈澱槽上部の断面積を算出すればよい。

$$S > \frac{167 \cdot V}{v_2} \dots \dots (2)$$

今、100 m^3 /時のアルコール醸酵工場廃水を海水混合率 33%、3%石灰乳添加率 3%、温度 15°C の条件で処理を行ない、2 時間毎に沈澱物を槽底より排除する場合には $V = 154,500$ l /時、 $A = 0.3$ l 、 $T = 2$ 時間、 $v_2 = 9$ mm/分であるから、このとき必要な沈澱槽の最小容量 ($B l$) および最小上部断面積を (1) および (2) 式より算出するとそれぞれ 92,700 l および 2,870,000 cm^2 である。

摘 要

- 1) 海水および石灰を用いてアルコール醸酵工場および石炭ガス工場廃水の浮遊物を除く方法に関する基礎実験を行なった。
- 2) フロックの沈降速度に及ぼす海水混合率、石灰乳添加率、温度および攪拌時間の影響を明らかにした。
- 3) 海水混合率は 33%、3%石灰乳添加率は 3% が適当であり、この条件下における浮遊物除去率は 80~90%、フロックの沈澱量は 2 時間後に 25~30% 容である。
- 4) 垂直流沈澱槽の最小容量 ($B l$) および断面積 (S cm^2) はそれぞれ (1) および (2) 式によって算出できる。

$$B = A \cdot V \cdot T \dots \dots (1), \quad S = \frac{167V}{v} \dots \dots (2)$$

但し、 V は沈澱槽に流入する水量 (l /時)、 A は流入水量 1 l 当りのフロック沈澱量 (l)、 T は沈澱物を槽底より排除する間隔 (時間)、 v はフロックの第 2 期沈降速度 (mm/分) である。

文 献

- 1) RIFFENBURG, H.B. and W.W. ALLISON, 1941: Treatment of Tannery Wastes with Flue Gas and Lime. *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 801—803.

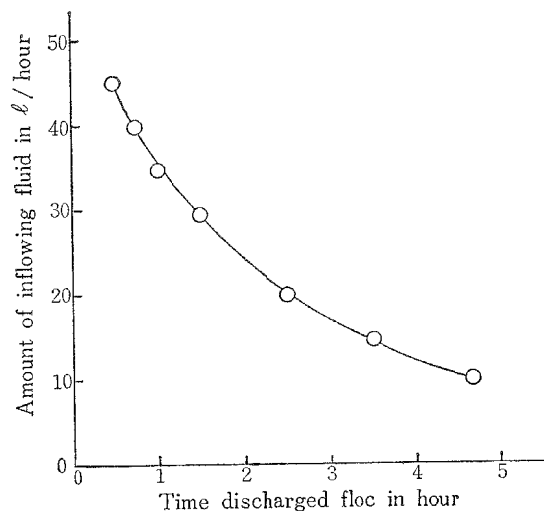


Fig. 9. Relationship between the amount of inflowing fluid and the time of initial discharge of floc.

- 2) ELIASSEN, R. and H.B. SCHULHOFF, 1943 : Laundry-Waste Treatment by Flotation. *Water Works and Sewage*, **90**, 418—421.
- 3) McCARTHY, J.A., 1949 : A Method for Treatment of Wool Scouring Wastes. *Sewage Works J.*, **21**, 75—83.
- 4) BEEBE, A.H., 1953 : Soluble Oil Wastes Treatment by Pressure Flotation. *Sewage and Ind. Wastes*, **25**, 1341—1342.
- 5) BASS, J.H. and R.R. EVANS, 1951 : Sedimentation and Flocculation Equipment for Treatment of Industrial Wastes. *Sewage and Ind. Wastes*, **23**, 1523—1532.
- 6) 富山哲夫・末富寿樹, 1937 : 水の微量分析法に関する研究—III. 過マンガン酸加里消費量の一新微量定量法について. *水産研究誌*, **32**, 624—634.