

工場廃水に関する研究

第10報 酸性廃水の石灰石処理に就いて*

赤築敬一郎・鬼塚正光

Studies on the Foul-Water Drained from Factories.

10. Treatment of Acidic Waste Liquor with Limestone.

By

Keiichiro SYAZUKI and Masamitsu ONIZUKA

In order to determine the optimum velocity of filtration of waste liquor and the minimum quantity of limestone necessary for the treatment of the waste liquor, we have made basic experiments on the treatment of acidic waste containing sulfuric acid with limestone. The waste liquor used in our experiments is shown in Fig. 1. The results obtained are as follows:

- 1) The optimum velocity of filtration, in other words, the maximum volume of waste per hour that can be treated with 1 kg of limestone depends on the size of limestone, the concentration of sulfuric acid in the waste and the temperature of the waste liquor (Fig. 2, Fig. 3 and Fig. 4).
- 2) The proper size of limestone to be used is about 1 g in weight.
- 3) The proper concentration of sulfuric acid in the waste is below about 1×10^{-2} N.
- 4) The quantity of sulfuric acid to be neutralized with 1 kg of limestone is about 0.6 kg.
- 5) When 1 g of limestone and 8×10^{-3} N sulfuric acid in the treatment, the optimum velocity of filtration per 1 kg of limestone (V l/hour) can be calculated by the following formula. $V = 1.3 + 0.07 T$

Note: T is the temperature of waste liquor ($^{\circ}\text{C}$).

- 6) The minimum quantity of limestone to be used at the beginning of the treatment (W kg) and the decreased quantity of limestone per day in it (w kg/day) can be calculated by the following formulae.

$$W = \frac{V}{v} \qquad w = 0.04 MV$$

Note: M is the concentration of sulfuric acid in the waste (g/l).

V is the volume of the waste (l/hour).

* 水産講習所研究業績 第273号, 1959年7月21日 受理

緒 言

金属鉱山，化学工場，金属加工場等から発生する酸性廃水の処理には苛性ソーダ，生石灰，ソーダ灰，石灰石等の化学薬剤による中和法が施されているが，これらの薬剤は価格，反応力，取扱法等に夫々一長一短があり処理を施す廃水の種類及び量に応じて適当なものを撰択する必要がある。^{1)~5)} 石灰石は安価で取扱が比較的簡単な点では有利な中和剤であるが，反応速度が遅く，又廃水中の夾雑物や処理中に生成する CaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の如き難溶性物質により石灰石面が覆われて酸中和能力が減退するため廃水の種類によっては余り良好な処理効果が得られず失敗する場合もある。本法が不成功に終るのは石灰石の反応力，廃水中の障害物質等に関する吟味が不十分な結果と考えられるので，著者等はこれらに関する基礎実験を行い，単位石灰石量に対する廃水処理適量及びそれに及ぼす廃水の酸濃度，温度，石灰石の大きさ等の影響を明らかにし，更に処理中の生成物質による障害，石灰石の最小必要量及び消耗量等について検討を加えた。

材料及び方法

実験に使用した石灰石の組成は Ca 36.2%，Mg 0.65% (CaCO_3 に換算すると 92.5%) のもので，これを適当な大きさに砕き，ほぼ同じ大きさの石を撰別して1個当りの平均瓦数を求めて石灰石の大きさとした。試液は硫酸溶液，試液中の夾雑物質には硫酸第一鉄を用いた。

実験装置は第1図に示す通りで，A及びBは高安の考案した一定量の試液を流下させる装置⁶⁾，Cは石灰石1kgを充鎮した中和槽，Dは先細の硝子管，Eは恒温槽，aは活栓，bは目盛線である。実験操作は先づaを開きBよりCの目盛線まで試液を流下させた後，aを適当に調節してC内の液面が常にb線を保つようにした。試液の温度はEにより，又試液の石灰石層濾過速度はDによって調節した。Dからの流出液は1分間ずつ数回採取して，その容量及び酸濃度を測定した。試液濾過速度は石灰石1kg当りのL/時，又酸濃度はキンヒドロン電極法で求めたpHより換算した水素イオン濃度（以下 $[\text{H}^+]$ で表わす）で示した。

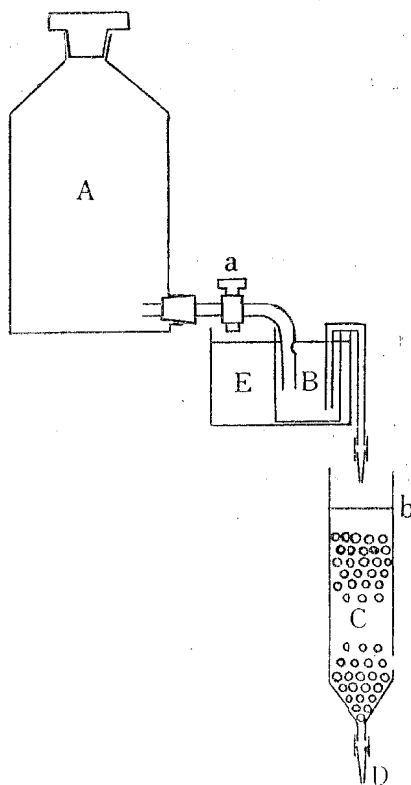


Fig. 1. Apparatus used in the experiment.

- A, B: Sample-reserver
- C: Neutralization-tank
- D: Glass-tube
- E: Water-tank of constant temperature
- a: Stop-cock
- b: Graduation

結果及び考察

1. 試液の濾過速度と処理液の $[\text{H}^+]$ との関係

15°C に於いて，大きさ2.5 g 及び 0.75 g の石灰石

の入った中和槽に $1.91 \times 10^{-2} N$ の硫酸溶液を種々な速度で濾過させた場合の濾過速度と濾過液即ち処理液の $[H^+]$ との関係は第2図に示す通りである。濾過速度が遅くなるに従い処理液

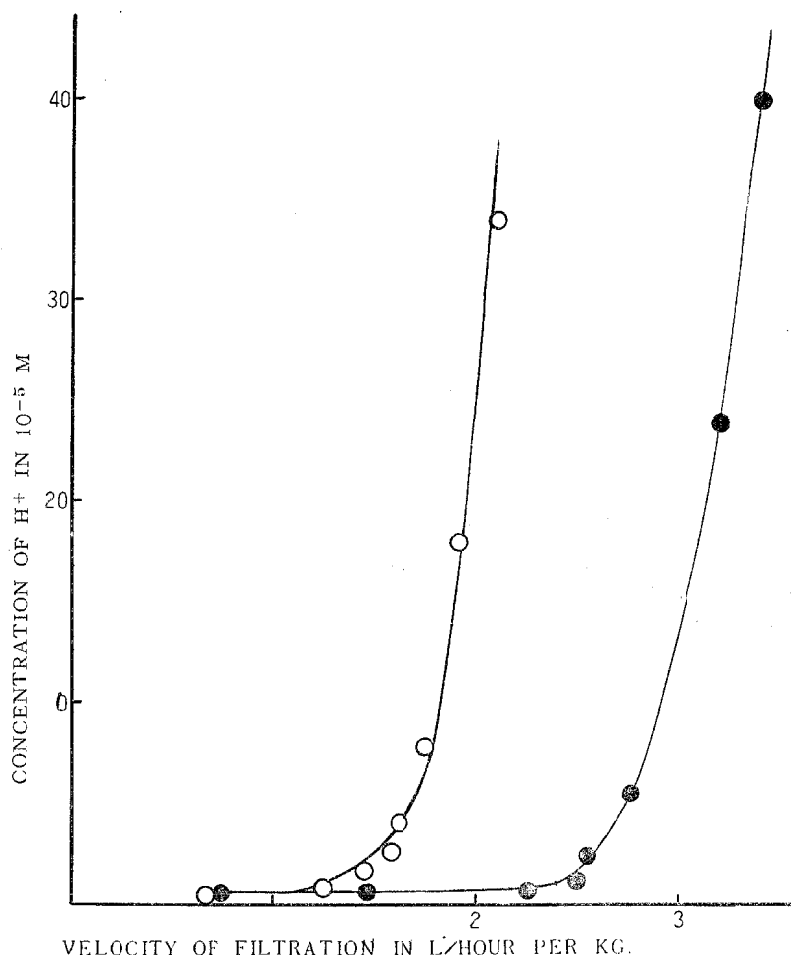


Fig. 2. Relation between the concentration of H^+ in filtrate and the velocity of filtration per 1kg of limestone at $15^\circ C$ and $1.91 \times 10^{-2} N$ sulfuric acid.

size of limestone used(g)
 ○—○ 2.5 ●—● 0.75

の $[H^+]$ は急激に低下するが、約 $5 \times 10^{-6} M$ になるとそれ以後の変化は僅少で、濾過速度が過少になっても微酸性を維持する。従って処理液の $[H^+]$ が $5 \times 10^{-6} M$ を示すようになると試液中の遊離硫酸は完全に中和されたと見てよい。それ故この時の濾過速度は処理可能な最大濾過速度即ち濾過適量と考えることが出来る。本実験条件下に於ける試液濾過適量は石灰石の大きさ 2.5g 及び 0.75g で夫々 1.3 L/時及び 2.4 L/時を示し、石の大きさによりかなり変化する。濾過適量は石灰石の大きさの外に、試液の酸濃度、温度等の影響を受けるものと考えられるので以下これらについて検討を行った。

2. 濾過適量に及ぼす石灰石の大きさの影響

$25^\circ C$ に於いて、種々な大きさの石灰石を入れた中和槽に $[H^+]$ が $1.81 \times 10^{-2} M$ 及び $8.07 \times 10^{-3} M$ の試液を濾過させた場合の濾過適量と石灰石の大きさとの関係は第3図に示す通り

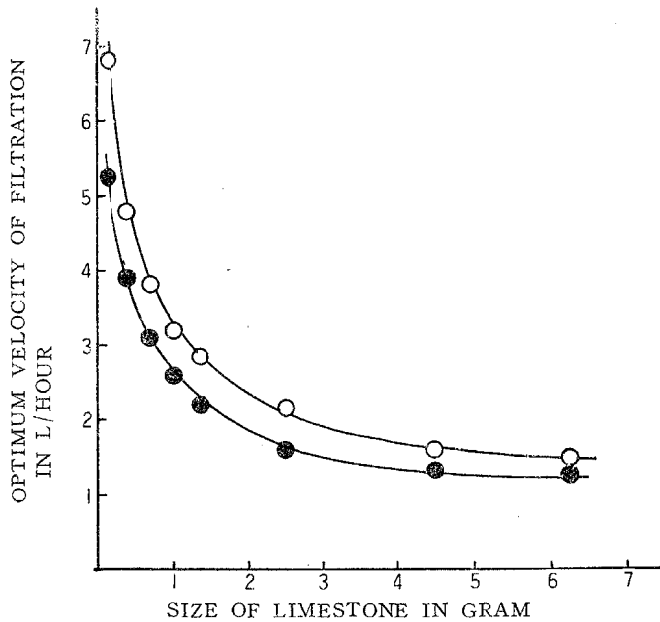


Fig. 3. Effect of size of limestone on the optimum velocity of filtration at 25°C.
Concentrations of sulfuric acid used
○—○ $8.07 \times 10^{-3} N$ ●—● $1.81 \times 10^{-2} N$

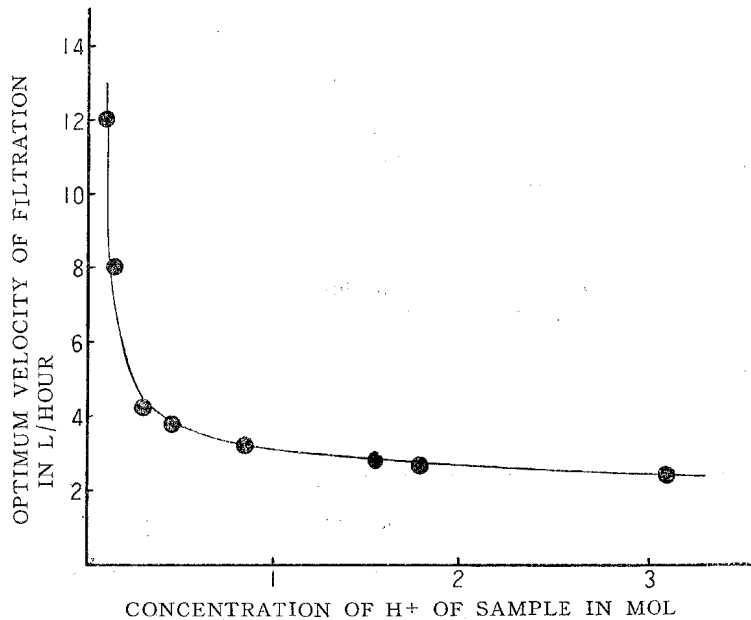


Fig. 4. Effect of the concentration of H^+ in sample on the optimum velocity of filtration at 25°C.
The filtration was carried with 1kg of 1g limestone.

である。濾過適量は石灰石の小さくなるに従い多くなるが、この変化は石灰石の大きさ0.5g以下で特に急激となる。従って石灰石が小さいほど多量の廃水処理が出来るので中和槽は小規模ですみ経済上有利であるが、連続的に廃水処理を行う場合に余り石灰石が小さいと石灰石の消耗が大きく処理液の $[H^+]$ を一定に保つための操作が困難となる。経済及び操作上からみると石灰石の大きさは1g内外が適当だと考えられる。

3. 濾過適量に及ぼす試液の $[H^+]$ の影響

25°C に於いて、大きさ1gの石灰石を入れた中和槽に種々な濃度の濾酸溶液を濾過して、試液の酸濃度と濾過適量との関係を調べた結果は第4図に示す通りで、濾過適量は試液の $[H^+]$ の低くなるにつれ増加する。その変化は試液の $[H^+]$ が $3 \times 10^{-3} M$ 以下では急激であるが、それ以上の濃度では僅少である。従って廃水を一定濾過速度で連続的に処理する場合、廃水の $[H^+]$ が $3 \times 10^{-3} M$ 以上であれば或る程度の時間的変化をしても処理液の $[H^+]$ には余り影響を及ぼさないと思われる。

4. 濾過適量に及ぼす温度の影響

種々な温度に於いて、大きさ1gの石灰石を入れた中和槽で $8.27 \times 10^{-3} N$ の硫酸溶液を濾過した場合の温度と濾

過適量との関係は第5図に示す通りである。濾過適量は温度の高いほど多くなり、両者の関係は直線で表わされ、温度を $T^{\circ}C$ 、濾過適量を v L/時とすれば本実験条件下では(1式)が成立す。

$$v = 1.3 + 0.07 T \dots\dots\dots(1)$$

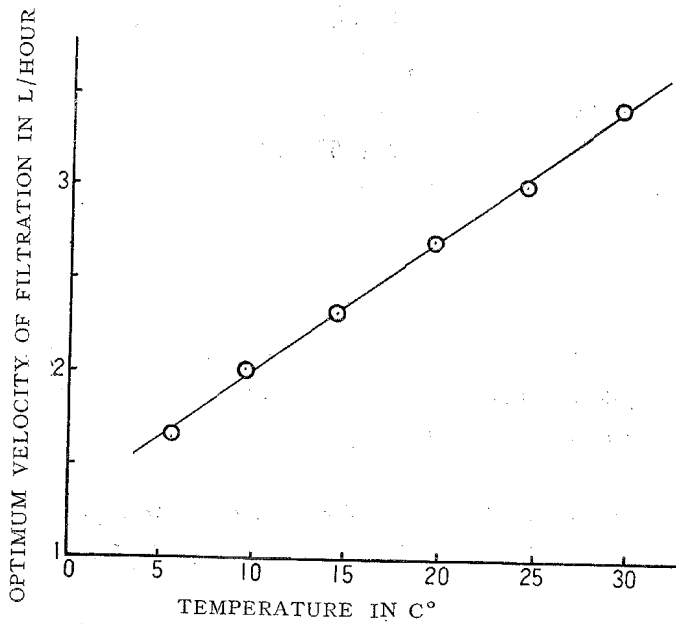


Fig. 5. Effect of temperature of sample on the optimum velocity of filtration.

The filtration of $8.27 \times 10^{-3}N$ sulfuric acid was carried with 1 kg of 1 g limestone.

5. 処理液の $[H^+]$ の時間的变化

$25^\circ C \pm 1^\circ C$ に於いて、 $4.37 \times 10^{-3}N$ 、 $8.50 \times 10^{-3}N$ 及び $1.55 \times 10^{-2}N$ の硫酸溶液を大きさ 1 g の石灰石を入れた中和槽に第4図に示した濾過適量即ち夫々 3.7 ± 0.1 L/時、 3.1 ± 0.1 L/時及び 2.8 ± 0.1 L/時で長時間濾過させた場合の処理液の $[H^+]$ の時間的变化は第6図に示す通りである。処理液の $[H^+]$ は何れも時間の経過するにつれて高くなり、特に試液の $[H^+]$ が $1.55 \times 10^{-2}M$ のときは変化が急激で廃水を連続的に処理することが困難である。試液の $[H^+]$ が $4.37 \times 10^{-3}M$ 及び $8.50 \times 10^{-3}M$ の場合は24時間以内の処理液の $[H^+]$ の変化は殆

んど差がなく $5 \times 10^{-6}M$ より $2 \times 10^{-5}M$ までほぼ直線的に徐々に高くなるから24時間の連続処理は可能である。処理液の $[H^+]$ が次第に高くなるのは全石灰石量が中和反応で消費減少

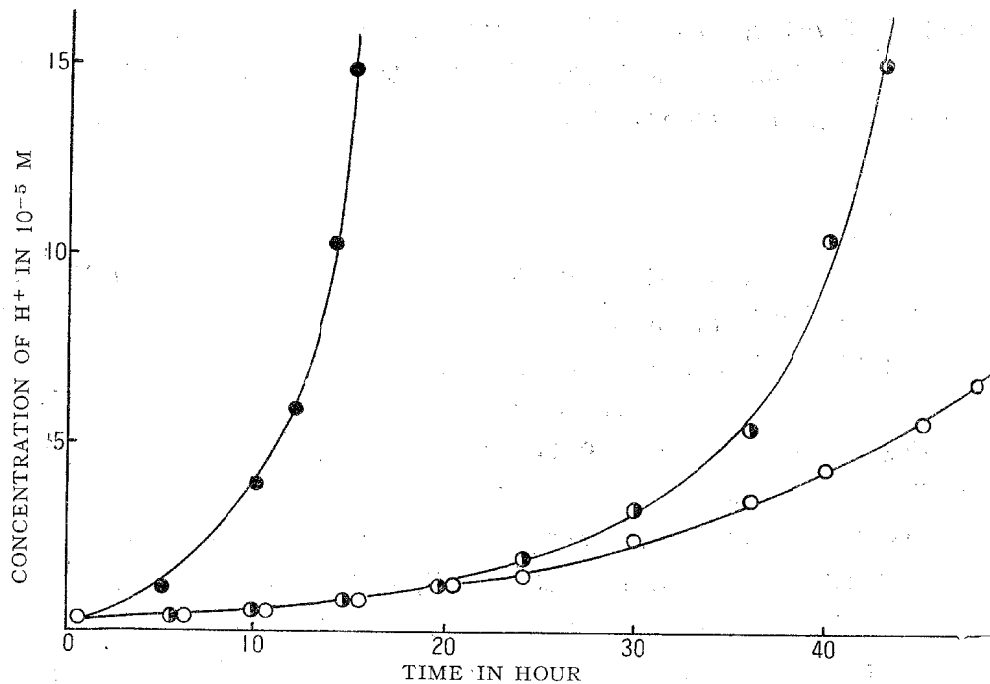


Fig. 6. Changes in concentration of H^+ in filtrate filtered through 1 kg of 1g limestone at $25^\circ C \pm 1^\circ C$

Concentrations of sulfuric acid used
 ○—○ $4.37 \times 10^{-3}N$ ◐—◐ $8.50 \times 10^{-3}N$ ●—● $1.55 \times 10^{-2}N$

するからであるが、24時間以内の変化が僅少なものは全石灰石量の減少による処理能力の低下と石灰石の大きさが小さくなることによる処理能力の向上とが、或る程度の平衡を保つ結果と考えられる。24時間以後に処理液の〔H⁺〕の変化が大きくなるのは、上記平衡が破れ濾過速度が濾過適量に比べて過大となる結果であり、又試液の〔H⁺〕が $1.55 \times 10^{-2} \text{M}$ の場合に於ける処理液の〔H⁺〕の激変は上記の平衡破壊のみが原因とは考えられず、中和反応によって生成して硫酸カルシウムの影響と推察される。

6. 石灰石の硫酸中和量

25°C±1°Cに於いて $8.5 \times 10^{-3} \text{N}$ の硫酸溶液を大きさ1gの石灰石を入れた中和槽に3.1±0.1L/時の速度で連続濾過させ24時間毎に石灰石の減量、全処理液量及び処理液の〔H⁺〕を測定し、これらの実測値より中和した硫酸量を算出した結果は第1表に示す通りである。石灰

Table 1. Quantities of decreased limestone and neutralized sulfuric acid per day of the treatment.

Date	1	2
Concentration of sulfuric acid in the waste (N)	8.5×10^{-3}	8.5×10^{-3}
Concentration of H ⁺ in filtrate (M)	9.0×10^{-6}	9.2×10^{-5}
Decreased limestone (g)	52.8	40.0
Volume of filtrate (l)	74.5	74.5
Neutralized sulfuric acid (g)	31.0	30.7

石1kgの中和する硫酸量、即ち第一表の中和硫酸量を石灰石減少量で除した商は、第1日は0.588kg第2日は0.768kgである。本実験に使用した石灰石の有効成分、即ちCaCO₃は約92.5%であるから石灰石1kgの理論的硫酸中和量は約0.90kgである。実測値は理論値に比べて第1日は65.4%、第2日は85.3%と何れも小さいが、これは処理液中に過剰の石灰石が溶解した結果と思われる。

7. 反応生成物の影響

25°C±1°Cに於いて、 $1.55 \times 10^{-2} \text{N}$ 及び $9.05 \times 10^{-3} \text{N}$ の硫酸溶液並びに $9.05 \times 10^{-3} \text{N}$ の硫酸溶液に硫酸第一鉄を500mg/L溶解した溶液を1gの大きさの石灰石を入れた中和槽に濾過適量即ち夫々2.8L/時、3.0L/時及び3.0L/時の速度で濾過させ、一定時間後に減少しただけの石灰石を新しく添加して濾過を再開し、石灰石添加前後の処理液の〔H⁺〕の変化を調べた。その結果は第2表に示す通りである。 $9.05 \times 10^{-3} \text{N}$ 硫酸溶液では24時間後に50gの石灰石を添加し30分後に測った処理液の〔H⁺〕は最初の処理液の〔H⁺〕にほぼ復するから石灰石の中和能力に何の変化もなく反応生成物の影響は認められない。しかし $1.55 \times 10^{-2} \text{N}$ 硫酸溶液を12時間濾過後に40gの石灰石を添加し、30分後に測った処理液の〔H⁺〕は、最初の処理液の〔H⁺〕に復さず添加直前の〔H⁺〕に比べて僅か低くなるに過ぎない。この結果よりみて古い石灰石は殆んど酸中和能力を失っていることが明らかである。実際に古い石灰石面は厚い被膜で覆われており、この被膜により石灰石と硫酸の反応が障害を受けるもので、又この被膜は反応によって生成した難溶性のCaSO₄が析出附着したものと考えられる。 $9.09 \times 10^{-2} \text{N}$ の硫酸溶液を長時間濾過した石灰石では酸中和能力が低下せず、又かかる被膜も石面に認められない

Table 2. Effects of products and impurities.

Concentration of sulfuric acid in the waste (N)		9.05×10^{-3}	9.05×10^{-3}	1.55×10^{-2}
Concentration of ferrous sulphate in the waste (mg/l)		0	500	0
Time of experiment(hour)		24	24	12
Quantity of limestone added(g)		50	50	40
Concentration of H^+ in filtrate (M)	Initial	5.39×10^{-6}	5.44×10^{-6}	5.22×10^{-6}
	Before addition of limestone	3.80×10^{-5}	3.87×10^{-5}	1.05×10^{-4}
	After addition of limestone	5.57×10^{-6}	5.60×10^{-6}	9.20×10^{-5}

から、硫酸カルシウムの障害を受けずに廃水を連続して処理するためには、廃水の硫酸濃度を $1 \times 10^{-2}N$ 以下に調節することが必要である。

次に試液が夾雑物として硫酸第一鉄を含む場合は石灰石面は次第に赤褐色に変化するが、処理液の $[H^+]$ の時間的変化は同濃度の硫酸溶液の場合と大差がなく、又24時間後に新しい石灰石を添加し30分後に測った処理液の $[H^+]$ も最初の $[H^+]$ に復する。従ってこの場合に生成する赤褐色の析出物即ち水酸化第二鉄は石灰石面に附着しても、その被膜層の厚さが硫酸カルシウム層に比べて薄く、又不完全なためか石灰石の酸中和能力には殆んど影響を及ぼさない。尚中和槽より流出直後の処理液の硫酸第一鉄濃度は 450 mg/L で試液に比べて 50 mg/L だけ減少していた。

8. 石灰石の最小必要量及び添加量の検討

廃水を連続処理する場合に、中和槽の大きさを支配するところの最小石灰石必要量及び毎日新しく添加する石灰石量を決定することが重要である。先ず最小石灰石必要量 W kgは廃水量を V L/時、濾過適量を v L/時とすれば次式(2)で算出される。

$$W = \frac{V}{v} \dots \dots \dots (2)$$

v は上記実験結果より明らかな如く石灰石の組成及び大きさ、廃水中の硫酸濃度、液温等の影響を受けて変化する故、これらの要因は出来る限り一定に保つ必要がある。石灰石は前記したように1号内外のものを使用し、又廃水中の酸濃度が随時間的に多少変動するときは平均濃度を求め、 $1 \times 10^{-2}N$ 以上の場合は稀釈すればよい。廃水温はかなりの年変化を示し一定に保つことが困難であるが、温度 T と v との間には $v = b + 0.07 T$ なる関係があるから、一定温度で v を実測し b を求めておくと任意の温度に於ける v は容易に決定出来る。

次に毎日新しく添加する石灰石量 w kg は廃水の硫酸濃度を Mg/L 、石灰石 1 kg 当りの硫酸中和量を m kg とすれば次式(3)で計算出来る。

$$W = \frac{24 \cdot M \cdot V}{1,000m} \dots \dots \dots (3)$$

m は石灰石の組成によって異なるが炭酸カルシウムとして90%以上の有効成分を含む石灰石では約0.6kgであるから、この値を(3)式に代入すると $W = 0.04 M \cdot V$ となる。今、 $V = 2,000$ L/時、 $M = 4.2$ g/L ($8.5 \times 10^{-3}N$) の廃水を25°C 及び5°C で1gの大きさの石灰石を用いて処理する場合の W は夫々7,150 kg 及び12,000 kg となり、又は w は32 kg である。

摘 要

- 1) 硫酸溶液を用いて酸性廃水の石灰石処理に関する基礎実験を行った。
- 2) 処理液の $[H^+]$ は試液の濾過速度 (石灰石 1 kg 当りの L/時) が或る値より遅くなると $5 \times 10^{-6} M$ 以下の微酸性を維持するから、一定条件下では処理可能な最大濾過速度即ち濾過適量が存在する。
- 3) 濾過適量は石灰石の大きさ、試液の $[H^+]$ 、温度等の影響を受けて変化する。
- 4) 石灰石の大きさは 1 g 内外が適当である。
- 5) 試液の $[H^+]$ が $1 \times 10^{-2} M$ 以上になると石灰石面に $CaSO_4$ が沈着し石灰石の酸中和力が阻害される。
- 6) 石灰石の大きさ 1 g、試液の $[H^+]$ $8 \times 10^{-3} M$ ならば濾過適量 (v L/時) と温度 ($T^\circ C$) との間には $v = 1.3 + 0.07 T$ なる関係が成立する。
- 7) 石灰石 1 kg 当りの硫酸中和量は約 0.6 kg である。
- 8) 廃水を連続的に処理する場合に最初に必要な最小石灰石量 W kg 及び毎日新しく添加する石灰石量 w kg は次式によって算定出来る。

$$W = \frac{V}{v}, \quad w = 0.04 M \cdot V$$

但し、 V は廃水量 (L/時)、 M は廃水中の硫酸濃度 (g/L)、 v は石灰石 1 kg 当りの濾過適量 (L/時) である。

文 献

- 1) ELDRIDGE, E. F. : 1942. Industrial Waste Treatment Practice. New York.
- 2) GURNHAM, C. F. : 1955. Principles of Industrial Waste Treatment. New York.
- 3) GEHM, H. W. : 1944. Neutralization of Acid Waste Water with an Up-Flow Expanded Limestone Bed. *Sewage Works Jour.*, **16**, 104—120.
- 4) HOAK, R. D. : 1950. Acid Iron Wastes Neutralization. *Sewage and Ind. Wastes*, **22**, 212—221.
- 5) TULLY, T. J. : 1958. Operating Problems of Industrial Wastes Treatment Plants. III. Waste Acid Neutralization. *Sewage and Ind. Wastes*, **30**, 1385—1390.
- 6) 高安 三次 : 1955. 工業薬品の魚族に及ぼす影響に関する試験 (第 2 報). 孵化場試験報告, **10**, 259—281.