

工場廃水に関する研究

第2報 金属工場廃水の有害成分と水質汚濁に就いて*

赤 築 敬 一 郎

Studies on the Foul-Water Drained from Factories.

2. On the Harmful Components and the Water Pollution of the Foul-Water Drained from the Metal Plants.

By

Keiichiro SYAZUKI

The harmful components and the water pollution of the foul-water drained from the metal plants were investigated at Kudamatu Plant, Tōyōkōhan Co. The results obtained are as follows:

1. The chief harmful components in the foul-water are ferrous sulfate and sulfuric acid resulted from the acid-pickling processes.

2. The foul-water sampled at the drainage mouth contains 1.0×10^{-3} mol/l — 2.5×10^{-3} mol/l of ferrous sulfate, and indicates 2.6—3.0 of the pH value.

3. The foul-water diluted by more than twenty times immediately after drainage is harmless for the aquatic life.

4. The water pollution at Kudamatu Bay is found in the range of one square kilometer from the drainage mouth.

緒 言

金属工場廃水は無機性廃水として各地に於いて水質汚濁に関する問題を惹起せしめて居る。著者は山口県内海水産試験場の依頼により山口県下の二、三の金属工場廃水を調査する機会を得たが、各工場ともほぼ同様の結果を示した。本報に於いては東洋鋼鋸下松工場廃水の有害成分及びその水質汚濁に就いて報告する。

本調査に際し種々御協力を賜つた山口県内海水産試験場並びに東洋鋼鋸株式会社下松工場研究室の諸氏に対し深謝を呈する。

廃水中の有害成分

東洋鋼鋸下松工場に於ける作業工程の大略を示すと次の通りである。

材料鉄板→材料酸洗→圧延→黒酸洗→焼鈍→白酸洗→鍍金→ブリキ

此等諸工程中廃液の生ずるのは主に酸洗工程である。各酸洗工程に於いて鉄板は第1、第2槽で稀硫酸により酸洗され表面に附着した黒色酸化鉄が除去され、次いで第3槽で水洗され

*水産講習所研究業績 第86号

る。原料鉄板中の不純物 (Cu, Mn 等) は Fe に比べて極めて微量であり (第1表), 従つて酸洗廃液中の有害成分は主に硫酸第一鉄及び遊離硫酸と思考される。

Table 1. Impurities in raw steel-plate.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cu
Content (%)	<0.10	tr.	<0.45	<0.05	<0.04	<0.35

酸洗槽に於いては, 酸化鉄及び鉄は硫酸と作用して硫酸第一鉄を生成する故にその濃度は漸増し, 反対に硫酸濃度は漸減する筈である。かゝる酸洗槽液成分の変化を検討する為に黒酸洗槽液を一定時間毎に採取しKMnO₄法によりFe²⁺を定量した (第1図)。第1槽は約10時間毎に, 第2槽は約15時間毎に槽液の約半量が10%硫酸と置換されるのでFe²⁺濃度は第1槽0.8~2.0mol/l, 第2槽1.1~1.8mol/lの範囲で変化を示す。槽液を100倍に稀釈して比色法

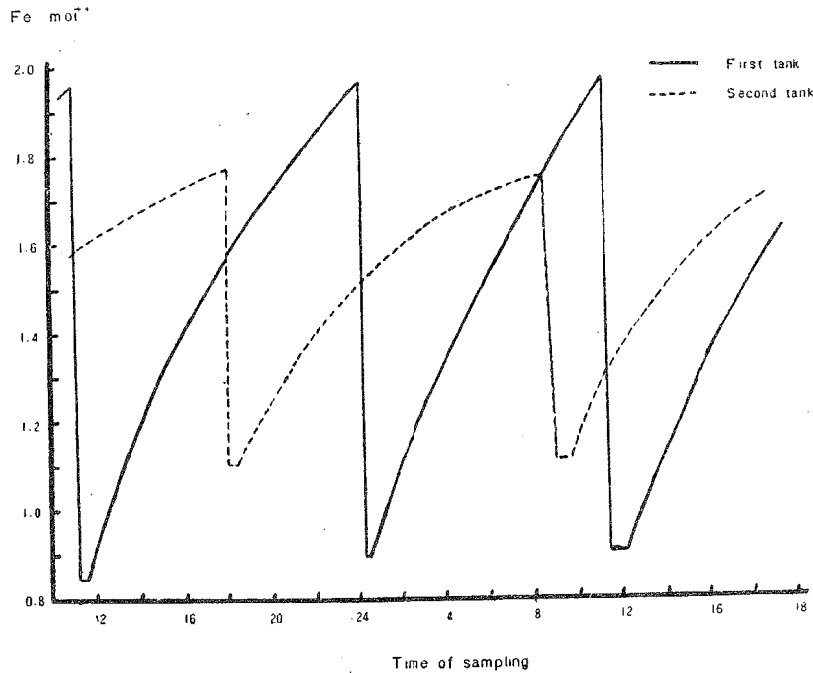


Fig. 1. Changes of ferrous ion in the liquor of the acid-pickling tanks.

によりpHを測定した結果では2.2~2.6の範囲で両槽液とも変化を示した。此等の酸洗槽廃液は排棄される事なく処理場に送られ蒸発乾固法により完全に処理されて居る。第3槽即ち水洗槽では常に新しい水が注加され溢れた廃水は排水路に流入する。水洗槽液のFe²⁺濃度及びpHは夫々 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.7 \times 10^{-2}$ mol/l及び2.8~3.0の範囲で変化し, その成分濃度は第二槽液の約1/100である (第2表)。工場の排水口で採取した廃水中のFe²⁺濃度及びpHは夫々 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ mol/l及び2.6~3.0の範囲で, Fe²⁺濃度は水洗槽液の約1/10である (第3表)。黒酸洗以外の酸洗槽液のFe²⁺濃度は, 材料酸洗では黒酸洗とほぼ等しく, 白酸洗では約1/2である (第4表)。

本工場に於ける1日当りの排水量 (約4,000屯) より毎日排棄される硫酸第一鉄及び硫酸を概算すると夫々約1屯及び約0.2屯となる。

Table 2. Changes of Fe^{++} and pH in the liquor of the water-washing tank.

Time of sampling (hrs)	0	2	3	5	7	8	9	10
Fe^{++} 10^{-2} mol/l.	1.00	1.03	1.19	1.35	1.50	1.60	1.65	1.70
pH	2.8	2.8	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

Table 3. Changes of Fe and pH in the foul-water sampled at drainage mouth.

Time of sampling (hrs)	0	2	3	5	7	8	9	10
Fe^{++} 10^{-3} mol/l.	2.53	1.91	1.52	1.49	2.53	2.28	2.30	2.50
pH	2.6	3.0	3.0	2.6	3.0	3.0	3.0	3.0

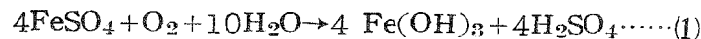
Table 4. Changes of Fe^{++} (mol/l) in the liquor sampled at the acid-pickling tanks.

Name of the acid-pickling process	No. of tank	Time of sampling (hrs)			
		0	2	5	8
Material	1	1.89	0.78	1.31	1.58
	2	1.81	1.17	1.37	1.62
	3	1.58×10^{-2}	0.98×10^{-2}	1.26×10^{-2}	1.46×10^{-2}
White	1	0.19	0.36	0.44	—
	2	0.14	0.28	0.36	—
	3	0.57×10^{-2}	0.62×10^{-2}	0.64×10^{-2}	—

淡、海水で稀釈した場合の廃水成分の変化

廃水及び硫酸第一鉄溶液を水道水及び海水で稀釈し適当な時間後に稀釈液の Fe^{++} を $KMnO_4$ 法、pHを比色法で定量し、之等の変化を調べた(第5表)。

pHの変化 稀釈直後に硫酸第一鉄溶液の pH が酸性化するのはその加水分解に基因し、又廃水の場合酸性化の著しいのは遊離硫酸を含む為である。稀釈後時間の経過につれ pH が若干低下するのは下記反応により硫酸が新生した為と思考される。



稀釈後2~3時間以降はpHの低下は殆ど認められないが、これは上記反応が平衡に達した為と考えられる。16倍に稀釈した時はpHの低下は少く24時間後には逆に上昇する。

Fe^{++} の変化 廃水の稀釈率が大きい区を除けば Fe^{++} 濃度は何れも稀釈後漸減する。即ち10~30分後に赤褐色コロイド状物質を生じ、2~3時間後にはその一部は器底に沈澱し、24時間後には上澄液は無色透明となり、硫酸第一鉄では15区、廃水では16区には殆ど Fe^{++} を検出しない。之は(1)の反応により Fe^{++} が Fe^{++} に変化し、新生した難溶性 $Fe(OH)_3$ がその溶解積を満足するまで赤褐色の沈澱として析出する為と思われる。海水で稀釈した場合が淡水に比して Fe^{++} の減少が大きく、又廃水が硫酸第一鉄溶液に比して Fe^{++} の減少が小さいのは $Fe(OH)_3$ の析出がpHにより影響を受ける為と考えられる。

その他の変化 pH及び Fe^{++} の変化以外に水中溶存酸素が(1)の反応により当然消費され10mgの Fe^{++} が Fe に変化する際1ccの O_2 を必要とするから Fe^{++} の変化量より。即ち消費された O_2 を察知し得る。夏季には水中溶存酸素量が少いから O_2 の変化も重要である。上記実験結果より見て供試廃水 (Fe^{++} 148mg/l, pH 2.6) は排出直後20倍以上に稀釈さ

Table 5. Changes of Fe (mol/l) and pH in the foul-water and ferrous sulfate solution after dilution.

Water used for dilution	Sample	Dilution rate	Time after dilution (hour)					
			0		1		24	
			pH	Fe ⁺⁺	pH	Fe ⁺⁺	pH	Fe ⁺⁺
Sea water	Foul-water	1	2.6	148.0	2.6	148.0	2.6	148.0
		1/2	3.2	90.4	3.2	90.4	3.2	90.4
		1/4	6.1	50.6	6.1	49.5	5.9	39.2
		1/8	6.8	31.9	6.6	25.9	6.6	6.0
		1/16	7.4	14.5	7.0	9.4	7.2	0.0
	FeSO ₄ solution	1	6.0	145.0	6.0	121.0	5.0	112.0
		1/2	6.8	72.0	6.4	62.2	6.2	37.2
		1/4	7.0	42.8	6.5	27.8	6.6	6.0
		1/8	7.1	20.9	7.0	8.4	7.0	0.0
		1/16	7.6	12.0	7.6	2.4	7.8	0.0
Fresh water	Foul-water	1/4	3.0	76.0	3.0	76.0	3.0	76.0
		1/2	4.2	41.4	4.2	41.1	4.1	39.9
		1/8	6.2	25.4	6.0	15.2	6.0	3.2
		1/16	6.3	15.2	6.5	9.7	6.8	0.0
		1/∞						
	FeSO ₄ solution	1/2	6.8	71.2	6.4	56.8	5.4	41.1
		1/4	6.8	40.1	6.6	28.4	6.0	13.9
		1/8	7.0	22.4	6.6	13.9	6.4	0.0
		1/16	7.0	13.6	6.8	6.0	6.8	0.0
		1/∞	7.1	0.0	7.1	0.0	7.1	0.0

れいば水棲生物に対しほぼ安全であると思はれるが、若し濃厚酸洗廃液（第1図）を未処理のまま排棄すれば甚だ危険であると推定される。

下松湾に於ける汚濁状態

調査方法 調査は昭和26年4月6日に第2図に示す14地点につき実施した。採水は北原式中層採水器を使用して表層及び底層から採水した。採泥には Ekman-Birge 採泥器を用い、深

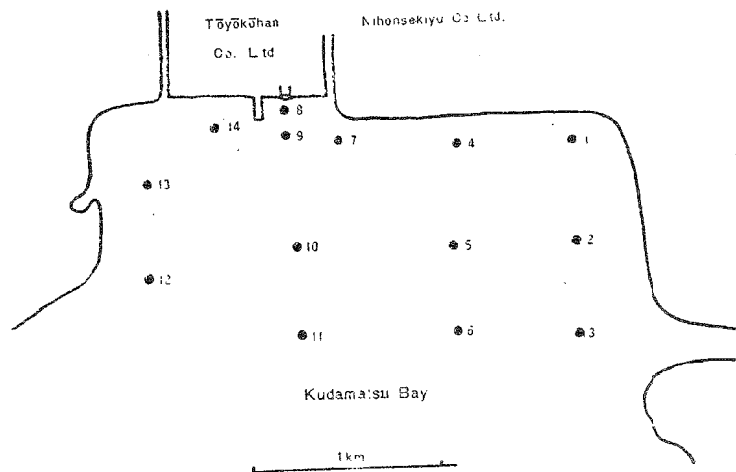


Fig. 2. Showing the stations of sampling.

取した泥は管瓶に入れ底層水を充して密栓した。水のpHは比色法、Feはロダン鉄法¹⁾、泥の

Feは重量法、硫化物は富山・神崎法²⁾で定量した。

結果及び考察 調査結果は第6表に示す通りである。

Table 6. Sea water and bottom deposits obtained from the stations shown in Fig. 2.

St.	Sea water of surface layer			Sea water of bottom layer			Bottom deposits			
	Temp. (°C)	pH	Fe (mg/l)	Temp. (°C)	pH	Fe (mg/l)	Total sulphidee (%)	Loss on ignition (%)	Fe (%)	Depth (m)
1	13.4	8.2	tr.	12.5	8.2	tr.	0.946	6.22	23.8	7
2	12.8	∕	∕	12.4	∕	∕	0.638	11.70	37.0	13
3	12.7	∕	∕	12.2	∕	∕	0.005	2.95	12.6	19
4	12.8	∕	∕	12.6	∕	∕	0.118	6.45	28.8	12
5	12.8	∕	∕	12.2	∕	∕	0.272	9.12	35.2	11
6	12.9	∕	∕	12.6	∕	∕	0.160	8.60	31.0	9
7	13.1	8.0	1.2	12.7	8.0	0.5	1.502	8.90	45.5	9
8	14.2	7.4	3.5	13.2	8.0	2.2	0.396	1.86	100.1	4
9	13.4	7.8	1.5	12.8	8.2	0.6	0.073	7.50	40.5	8
10	13.3	8.0	0.6	13.0	8.2	0.2	0.138	9.20	43.7	10
11	13.0	8.2	tr.	12.5	∕	tr.	0.045	3.60	30.9	15
12	13.3	8.0	∕	12.9	∕	∕	0.132	8.50	38.6	8
13	14.1	7.8	0.7	12.2	∕	0.3	0.098	3.15	39.7	8
14	13.1	7.8	1.2	12.5	8.1	0.8	0.146	13.14	38.1	9

水質 排水口より一平方km以内の海水は赤褐色を呈し他の地点に比してpHが低く7.1~8.1, Feは多く0.2~3.5mg/lで明らかに本廃水による汚漬が認められるが, 汚漬状態が余り著しくないのは前記稀釈実験より見て本廃水が排出直後40~50倍に稀釈される為であろう。

底質 排水口より1平方km以内の底土中には多量の赤褐色夾雑物が混在しFeの含量多くSt.8で100%, 排水口より1kmの地点で40%内外を示す。灼熱減量は最大13.14%を示すが10%以下の地点が多く, 硫化物は最大1.502%を示すがSt.1及び2にも多量に検出される事より隣接する日本石油工場廃水の影響もあると考えられる。

摘 要

- (1) 本廃水の有害成分は主に鉄板酸洗工程より生ずる硫酸第一鉄及び遊離硫酸である。
- (2) 排水口で採取した廃水は硫酸第一鉄を $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 含有し, pHは3.0~2.6を示す。
- (3) 本廃水は排水直後に20倍以上に稀釈されれば水棲生物に対しほぼ安全であるが, 濃厚酸洗廃液を未処理のまま排棄すれば甚だ危険である。
- (4) 下松湾に於ける汚漬範囲は排水口より約1平方km以内である。

文 献

- 1) 三宅 泰雄: 1949. 水質分析, 小山書店, 東京, 144~147.
- 2) 富山哲夫・神崎瑞夫: 1951. 底土に含まれる硫化物の少量定量法, 日本水産学会誌, 17 (4), 115~121.