

# 工場廃水に関する研究

## 第3報 金属工場酸洗廃液の新処理法に就いて (1)\*

赤 築 敬 一 郎

Studies on the Foul-Water Drained from Factories.

### 3. A New Method on Treating the Acid-Pickling Waste Liquor from Metal Plants. (1)

By

Keiichiro Syazuki

The present paper deals with a new method on treating the acid-pickling waste liquor from metal plants. The procedure is as follows:

1. Add concentrated sulfuric acid to the waste liquor, to precipitating the crystal of ferrous sulphate.
2. After the crystal settled perfectly, separate the upclear solution from the crystal.
3. Dilute the separated solution with water, and use again the diluted solution as the acid-pickling liquor.

This experiment was carried out to see temperature and the quantity of added concentrated sulfuric acid affecting the results of the treatment.

The proper quantity of concentrated sulfuric acid was about 10% at high temperature and about 5% at low temperature. With this treatment, the author could remove about 50% of ferrous sulfate out of the waste liquor, and recover 60% of free sulfuric acid.

## 緒 言

金属工場に於いては鉄板酸洗工程で多量の硫酸第一鉄及び遊離硫酸を含む廃液を生ずる事を第2報<sup>1)</sup>で述べた。此種廃液の処理として従来より石灰中和法及び蒸発乾固法<sup>2)</sup>が行われて居るが、前者は多量の石灰、後者は莫大な熱量を要し、又両者共廃液に含まれる0.5mol/l内外の遊離硫酸を未利用のまま排棄損失する等の経済的不利、缺点がある。

著者は此種廃液が硫酸第一鉄の飽和溶液である点に着目し、濃硫酸を加えて共通イオン $\text{SO}_4^{2-}$ を増加させて廃液中の硫酸第一鉄を結晶析出させ、処理液を結晶と分離し適当に稀釈後再び酸洗液として回収使用する循環処理法(第1図)を試み、処理温度、濃硫酸添加量並びに処理結果につき種々検討を行い従来の方法に比して優る結果を得たので、茲に報告する。

\* 水産講習所研究業績 第87号。

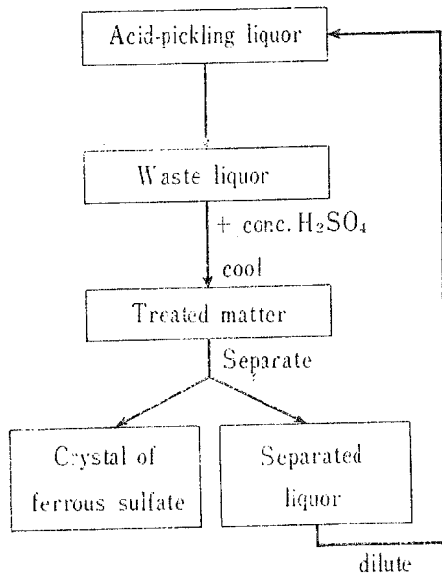


Fig. 1. Method of treating the waste liquor.

## 実験及び結果

実験には東洋鋼鉄株式会社下松工場酸洗廃液( $\text{Fe}$  1.76mol/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.49mol/l) 及び17.14 mol/l の濃硫酸を使用した。

**実験 I.** 本実験は第1図に示した処理法の可否を明らかにする目的で行った。

廃液 1000ccに濃硫酸を加え  $15^\circ\text{C}$ 内外の室温迄放冷した後激しく攪拌し結晶を完全に析出させ、処理液を傾斜分離し、処理液は一定量を秤取し $\text{KMnO}_4$  滴定法により  $\text{Fe}^{2+}$  濃度を定量し、結晶は乾燥濾紙上で充分脱水乾燥して全重量を秤量した。之等の実験値は第一表に示す通りである。

Table 1. Results of the treatment.

Conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ added (%)	0	5	10	15
$\text{Fe}^{2+}$ in treated liquor (mol/l)	1.38	1.08	0.83	0.72
Crystal obtained (gr/1)	134	200	254	280

**実験 II.** 本実験は処理温度及び濃硫酸添加量と処理液の  $\text{Fe}^{2+}$  濃度及び分離液量との関係を明らかにする目的で行った。

廃液 1000ccに濃硫酸を0%~20% 加え  $1^\circ\text{C}$ ~ $33^\circ\text{C}$ の各種温度の恒温槽中で放冷し、結晶が完全に析出した後分離、処理液の  $\text{Fe}^{2+}$  濃度及び容量を測定した。その結果は第2及び第3表に示す通りである。

Table 2. Concentration of ferrous ion in the separated liquor obtained by the treatment (mol/l).

Conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ added (%)	0	5	7.5	10	12.5	15	20
Temp. ( $^\circ\text{C}$ )							
1.0	1.10	0.76	0.66	0.75	0.42	0.37	0.32
7.0	1.22	0.86	—	0.66	—	0.51	—
13.5	1.34	1.02	0.95	0.79	0.72	0.64	0.56
16.5	1.42	1.15	—	0.92	—	0.81	—
20.0	1.60	1.25	1.19	1.06	0.99	0.95	0.87
22.5	1.66	1.41	—	1.19	—	0.98	—
28.5	1.76	1.55	1.48	1.38	1.29	1.25	1.12
33.0	1.76	1.63	—	1.50	—	1.42	—

Table 3. Volume of the separated liquor obtained by the treatment of 1000 ml waste liquor (ml).

Conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ added (%)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	33.0	28.5	22.5	20.0	16.5	13.5	7.0	1.0
0		1000	1000	966	952	900	872	831	793
5		1050	1032	958	905	883	834	790	767
10		1092	1021	950	916	872	834	797	775
15		1110	1051	968	944	902	856	820	788
20		1160	1073	1000	985	937	894	855	818

## 考 察

東洋鋼鋅下松工場に於いては、酸洗液の  $\text{Fe}^{2+}$  及び硫酸濃度が夫々約  $1.8\text{mol/l}$  及び約  $0.5\text{mol/l}$  になると酸洗作業を中止し、その約半量を廃液処理場に送り新に稀硫酸を加えて  $\text{Fe}^{2+}$  及び硫酸の濃度を夫々約  $0.9\text{mol/l}$  及び約  $1.5\text{mol/l}$  として作業を再開して居る。従つて本処理によりほぼ同成分の酸洗液が回収出来るなら第1図の循環処理法が可能になると思考される。

第1表に示す如く、廃液に濃硫酸を添加すれば多量の結晶が析出し処理液の  $\text{Fe}^{2+}$  濃度が減少する。処理液の  $\text{Fe}^{2+}$  濃度は温度が低い程、又濃硫酸添加量が多い程小さ値を示し(第2表)、分離液量は温度が低い程何れも少量となる(第3表)。之等は本廃液が硫酸第一鉄の飽和溶液であり、冷却による溶解度の低下及び濃硫酸添加による共通イオン  $\text{SO}_4^{2-}$  の増加に起因して液中の硫酸第一鉄が結晶として析出した結果であると思われる。第2表及び第3表の実験値より分離液中  $\text{Fe}^{2+}$  量を算出すると第4表の通りとなる。

Table 4. Content of ferrous ion in the separated liquor obtained by the treatment 1000 ml waste liquor (mol).

Conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ added (%)	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	33.0	28.5	22.5	20.0	16.5	13.5	7.0	1.0
0		1.76	1.76	1.60	1.52	1.28	1.17	1.01	0.87
5		1.71	1.60	1.35	1.14	1.02	0.85	0.68	0.58
10		1.63	1.41	1.13	0.97	0.80	0.66	0.53	0.44
15		1.58	1.31	0.95	0.89	0.73	0.55	0.42	0.29
20		—	1.09	—	0.86	—	0.50	—	0.26

分離液は更に稀釈され再び酸洗液として回収使用されるが、酸洗工程に於ける酸洗液の減量を約3割と見做すと常に一定量の廃液を得るには、回収酸洗液量が原廃液の約1.4倍になる様に稀釈すべきである。従つて稀釈調製した回収酸洗液の  $\text{Fe}^{2+}$  濃度を  $0.9\text{mol/l}$  以下するには分離液中の  $\text{Fe}^{2+}$  は  $0.9\text{mol} \times 1.4$  即ち  $1.26\text{mol/l}$  以下であれば良い事になり、第4表より見て  $15^{\circ}\text{C}$  以下では濃硫酸を加えなくても処理目的を達するが、回収酸洗液は  $\text{Fe}^{2+}$  濃度が小さいで程長時間酸洗に使用出来て有利である点より考えると、 $15^{\circ}\text{C}$  以上では勿論の事、低温度でも濃硫酸を多く加える方が良い。然し処理液中の硫酸量を廃液中及び添加した硫酸量より算出すると第5表の如くになり余り多量の濃硫酸を加えると回収酸洗液の硫酸濃度が過大となり循環使用出来なくなる虞れがある。

Table 5. Total content of sulfuric acid in the treated liquor.

Conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ added (%)	0.0	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	20.0
Free $\text{H}_2\text{SO}_4$ (mol)	0.49	1.35	1.78	2.20	2.64	3.05	3.92

回収酸洗液換言すれば分離処理液中の硫酸量 ( $N_2\text{mol/l}$ ) は、原廃液量を  $1000\text{cc}$ 、硫酸第一鉄結晶の比重及び分子量を夫々  $1.89$  及び  $278$  とすれば次式により算出する事が出来る。

$$N_2 = N_1 \times \frac{V_1}{V_2} \dots\dots (1), \quad V_1 = 1000 + v - \frac{X}{1.89} \dots\dots (2),$$

$$X = (M_0 - M_1 \times \frac{V_1}{1000}) \times 278 \dots\dots (3)$$

但し、 $M_0$  及び  $M_1$  は夫々原廃液及び処理液の  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{mol/l}$ 、 $V_1$  及び  $V_2$  は夫々処理液及び分離液の容量  $\text{cc}$ 、 $v$  は濃硫酸添加量  $\text{cc}$ 、 $X$  は析出結晶量  $\text{gr}$ 、 $N_1$  は分離液中の硫酸量  $\text{mol}$  とする。

上式に第2及び第3表の実験値 ( $M_0$ ,  $M_1$ ,  $V$ , 及び  $V_2$ ) と第4表の計算値  $N_1$  を代入して  $N_2$  を算出表示すると第6表の通りである。回収酸洗液の硫酸濃度を 1.5mol/l 内外にするには分離液中の硫酸量は  $1.5 \times 1.4$  mol 即ち 2.10 mol 以下でなければならない。分離液の硫酸量が小さい場合は稀釈する際に適量の硫酸を加えればよい。回収酸洗液の硫酸濃度の点から見ると第6表より濃硫酸添加量は 10% 迄となる。

Table 6. Content of sulfuric acid in the separated liquor obtained by the treatment of 1000 ml waste liquor (mol).

Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> added (%) \ Temp. (°C)	33.0	28.5	22.5	20.0	16.5	13.5	7.0	1.0
0	0.49	0.49	0.49	0.48	0.47	0.46	0.45	0.44
5	1.35	1.33	1.29	1.27	1.24	1.21	1.17	1.15
10	2.16	2.14	2.07	2.02	1.98	1.91	1.87	1.82
15	2.99	2.98	2.84	2.78	2.72	2.66	2.59	2.54
20	—	3.72	—	3.41	—	3.33	—	3.24

更に本処理法では処理液と結晶とを分離する際にその一部は結晶に附着残留する。此の不分離処理液中の硫酸は回収出来ず損失する事となる。損失硫酸量を第5表と第6表の硫酸量の差より算出すると第7表の如くなる。損失硫酸量は温度が低い程、又濃硫酸添加量が多い程大きな値を示す。之は不分離処理液量が析出結晶量に比例する為と考えられる。損失硫酸量は少ない方が望ましい故、15°C 以下の低温時には濃硫酸添加量は 10% より 5% が適当である。

Table 7. Content of sulfuric acid in the inseparable liquor obtained by the treatment of 1000 ml waste liquor (mol).

Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> added (%) \ Temp. (°C)	33.0	28.5	22.5	20.0	16.5	13.5	7.0	1.0
5	0.00	0.02	0.06	0.08	0.11	0.14	0.18	0.20
10	0.04	0.06	0.13	0.18	0.22	0.29	0.33	0.36
15	0.06	0.07	0.21	0.27	0.33	0.69	0.46	0.51

以上の如く、本処理法に於いては濃硫酸添加量は 15°C 以下では 5%、15°C 以上では 10% が適当であり、その平均処理結果を概算すると、回収酸洗液の Fe<sup>2+</sup> 及び硫酸の濃度の平均値は夫々約 0.6mol/l 及び約 1.5mol/l となり、廃液 1000cc 当りの損失硫酸量は平均約 0.2mol となる故廃液中の硫酸第一鉄を約 50% 除去し、又遊離硫酸を約 60% 回収する事が出来る。

尙本法を実施するに当つては、鋼板中の不純成分 (Cu, Mn) が循環処理過程で濃縮され酸洗上悪影響を及ぼす虞れもある故、之れに関しては今後詳細な検討を加えたい。

## 摘 要

(1) 金属工場酸洗廃液中の硫酸第一鉄を濃硫酸の添加により析出除去し、処理液を結晶と分離後適当に稀釈して再び酸洗液として回収使用する新処理法を創案吟味した。

(2) 濃硫酸添加量は低温では 5%、高温では 10% が適当である。

(3) 廃液中の硫酸第一鉄を約 50% 除去し、又遊離硫酸の約 60% を回収し得る。

最後に本研究に際し、試料の御送付並びに研究費の御援助を賜つた東洋鋼板株式会社に対し深謝の意を表す。

文 献

- 1) 赤築敬一郎：1953. 金属工場廃水の有害成分と水質汚濁に就いて，工場廃水に関する研究，第2報，農林省水産講習所報告 3 (2) ,75~79..
- 2) E. F. ELDRIDGE : 1942, Industrial Waste Treatment Practice. New York (柴田三郎 訳：1948 工場廃水処理, 275~728, 東京)