



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	パイプ廃水により汚濁された水の凝集処理に関する研究
Author(s)	丹保, 憲仁; 磯村, 秀武
Citation	衛生工学, 12, 53-68
Issue Date	1966-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/36181
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_53-68.pdf



パルプ廃水により汚濁された水の 凝集処理に関する研究

丹 保 憲 仁
磯 村 秀 武

A Coagulation Study of Waters Contaminated
by a Pulp Waste.

Norihito TAMBO
Hidetake ISOMURA

It is one of the most important problems of water resource engineering in Hokkaido to process waters contaminated by pulp and paper mill waste. It is the purpose of this coagulation to determine optimum dosages of coagulants and optimum pHs for treatments to attain desired color and COD reductions.

1 は し が き

北海道における水資源の水質保存上、パルプ廃水による汚染は他の2、3の問題と共に重要なものである。パルプ廃液で汚濁を受けた河川が飲料水、或いは工業用水として使用される際、また、その河川の魚類の保存という観点からも、何んらかの処理を施してから河川に放流しなくてはならない現状となつていことにかんがみて、その処理法の一つとして凝集沈澱処理をとりあげた。本研究ではクラフトパルプ廃液を試料とし、凝集剤に硫酸アルミニウムと硫酸第二鉄を使用して、凝集処理を行なう場合の至適条件を求めたものである。

2 実験に使用したクラフトパルプ廃水

試料は旭川国策パルプのクラフトパルプ蒸解釜からの廃液である。原液の主な分析結果は表1に示す如くである。

表 1

項 目	濃 度
pH	12.0
COD	120,000 ppm
色 度	300,000度
全蒸発残留物	172

また、Milli Pore Filterを使用して粒径分析を行なった結果は表 2 の如くである。

表 2

フィルターサイズ	色 度 除 去 率
3 0 0 m μ	1 5.1 %
1 0 0 m μ	4 8.7
5 0 m μ	7 6.3
1 0 m μ	7 8.0

試 料 $1/1000$ 希釈
吸引圧力 6 0 0 mmHg

表 2 の結果よりクラフトパルプ廃液の着色粒子はコロイド粒子の径の範囲にあり、その大部分が 5 0 ~ 3 0 0 m μ の径であると思われる。これを他のパルプ廃液の粒径分析の結果と比較してみる。表 3 は王子製紙春日井工場のクラフトパルプ廃液について行なった結果であり、表 4 は旭川国策パルプの S. P 廃液 についての実験結果である。

表 3

フィルターサイズ	色 度 除 去 率
3 0 0 m μ	1 3.9 %
1 0 0 m μ	2 5.5
5 0 m μ	8 1.1
1 0 m μ	8 4.3

王子製紙春日井工場 K. P 廃液
 $1/1000$ 希釈, 吸引圧力 6 0 0 mmHg

表 4

フィルターサイズ	色 度 除 去 率
3 0 0 m μ	0 %
1 0 0 m μ	1 5.9
5 0 m μ	1 9.0
1 0 m μ	2 3.8

旭川国策パルプ S. P 廃液
 $1/1000$ 希釈, 吸引圧力 6 0 0 mmHg

この結果より、S. P 廃液は K. P 廃液より小さい粒子によつて着色しており、大部分が 1 0 m μ 以下であつて、S. P が K. P に比較して凝集処理が困難である原因の 1 つはこの点にあるように思われる。

3 実 験 方 法

3. 1 実 験 操 作

実験は前記のクラフトパルプ蒸解釜よりの濃廃原液を 5 0 , 1 0 0 , 5 0 0 , 1 0 0 0 倍の 4 段階に希釈して行なった。凝集剤として硫酸アルミニウムと硫酸第二鉄を用いた。各希釈倍率について凝集剤の注入量を硫酸アルミニウムは 3 段階、硫酸第二鉄は 2 段階に分けて実験を行なった。まず、ビーカーに 1 0 0 0 ml の試水を取り 0. 1 N または 1 N の HCl か NaOH にて pH 調整を行ない、凝集剤を一定量だけ注入する。その後直ちにジャーテスターで攪拌を行なった。初めの 5 分間は急速攪拌として 1 4 0 rpm, 次の 1 5 分間はフロック形成のための緩速攪拌を 4 0 rpm で行なった。

その後 3 0 分間静置し、上澄水を東洋濾紙 No. 5 A により濾過し、その濾液の吸光度を光電比色計により測定し、ビーカー内に残つた試料についてゼーター電位, COD, 電気伝導度, pH, 水温を測

定した。

3.2 有機物の測定指標

有機物の指標としては、ほぼ有機物量に比例した値を示すものとしてCODと色度を選んだ。^①

a CODの測定

CODの測定には酸性直火10分法を用い、上澄水について測定を行なった。

b 色度の測定

色度標準溶液としては日本水道協会の上水道試験法による白金コバルト法を用いた。光電比色計の波長は本上水工学講座で色度測定に常用している390mμを使用し、平間式光電比色計の5cmセルを使用した。有機着色水はpHにより色度が著しく変化するので図1よりpH7の際の色度に換算して色度を示した。この比色計の色度検量曲線は図2に示す如くである。

図1 pHの影響によるクラフトパルプ廃水の吸光度曲線

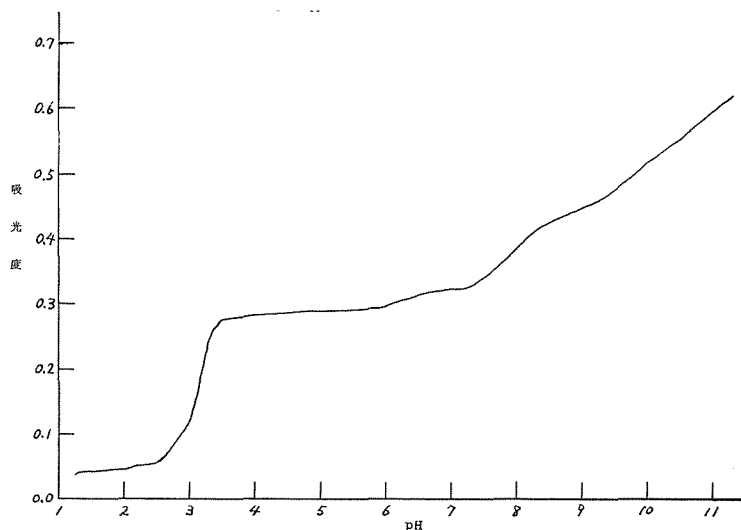
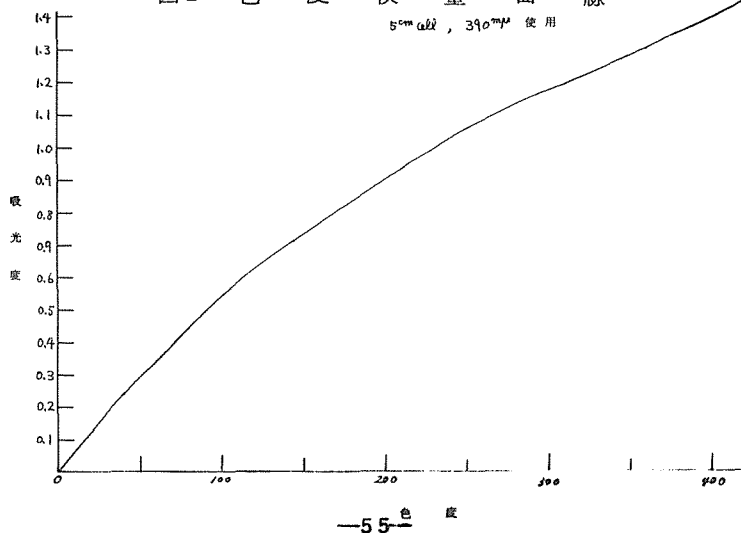


図2 色度検量曲線

5cmセル, 390mμ 使用



3.3 ゼーター電位の測定

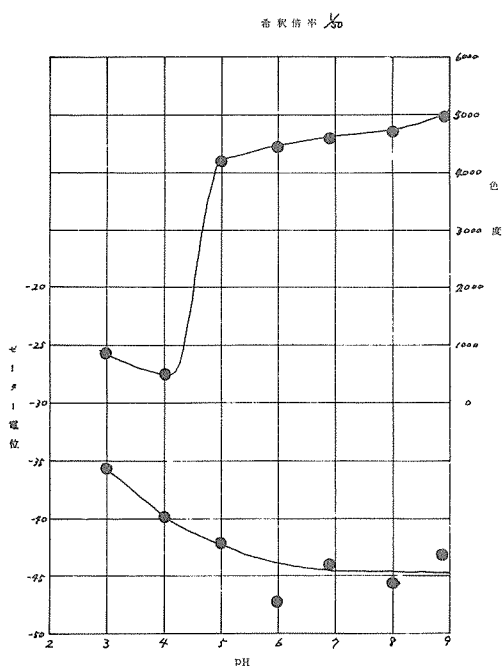
ゼーター電位の測定には試料の濃度が低い場合には顕微鏡電気泳動法、濃度が高い場合にはチゼリユウス電気泳動法を使用した。

4 実験結果

4.1 原液のpHによるゼーター電位と色度変化

原液のpHによるゼーター電位と色度変化は図3に示すようなものである。これは日立製作所チゼリ

図 3



リュウスの泳動装置を使用し、原液を蒸留水で50倍に希釈して測定を行なった。この図よりゼーター電位はpH 5以上では、ほぼ一定の値の-45 mV位であるがpH 5以下では徐々にゼーター電位が上昇し、pH 3では-35.7 mVの値を示している。一方色度はpH 9からpH 5までは5000度から4200度と徐々に下降線をたどるがpH 4で500度、pH 3で810度と急激に低い値を示している。これはpHを低下させるために使用した塩酸により、凝集が起つたものと考えられるがこの理由は明白でない。

4.2 硫酸アルミニウムによる凝集結果

図4, 5, 6は原液を1000倍に希釈し、注入量を50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, とした時の実験結果である。ゼーター電位は、いずれもpH 5.0からpH 5.1で最高となり、100 ppm, 150 ppm 注入の際は電位の反転がみられ、100 ppm では等電点がpH 4.9とpH 5.2, 150 ppm ではpH 4.8とpH 5.6でみられた。色度除去率はpH 5.0からpH 5.5附近で最もよく、

95～97%程度である。COD除去率は良いところで50～57%の値を示し、その除去率の曲線は色度除去率とよく似た傾向を示している。また、色度、COD共に除去率が悪くなるのはpH 3.8以下となつた場合であり、pHの高い側では注入量の増加によつて、凝集範囲が広がり、150 ppm 注入した時はpH 6.2でも凝集し、この時のゼーター電位は-14.9 mVである。

図7, 8, 9は原液を500倍に希釈し、注入量を150 ppm, 200 ppm, 250 ppmとした時の実験結果である。ゼーター電位はpH 5.0もしくは5.1で最高の値を示し、色度COD除去率もそのpH附近で良い結果を得ている。また200 ppm 注入ではpH 4.7とpH 5.3, 250 ppm 注入ではpH 4.7とpH 5.4で等電点となつている。

色度除去率は、等電点附近で97%の値を示し、COD除去率は63～67%の値である。なお色

図 4

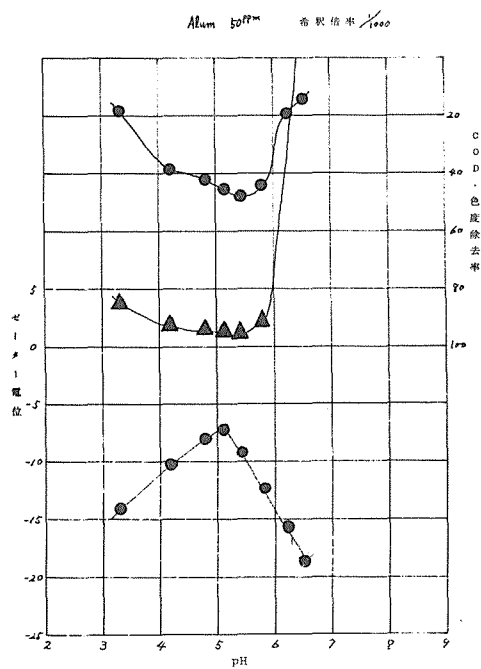


図 5

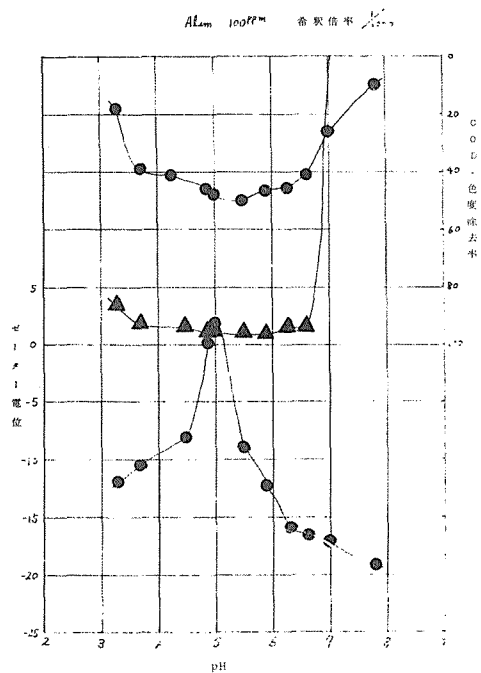


図 6

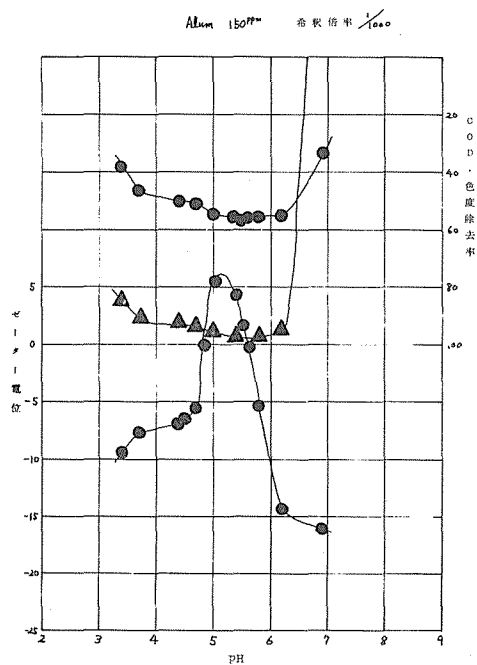


図 7

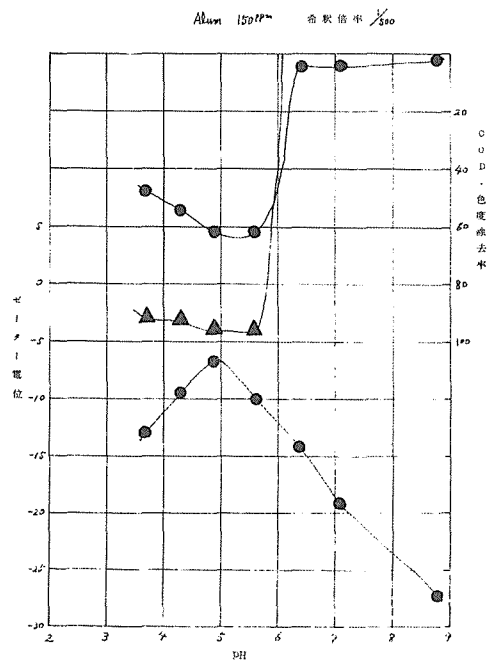


図 8

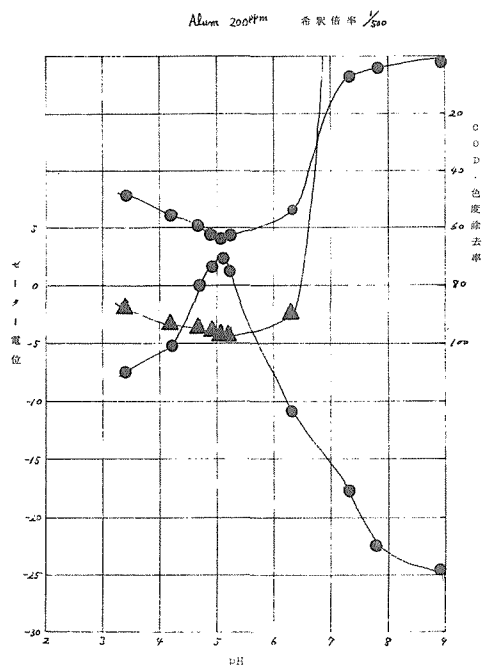


図 9

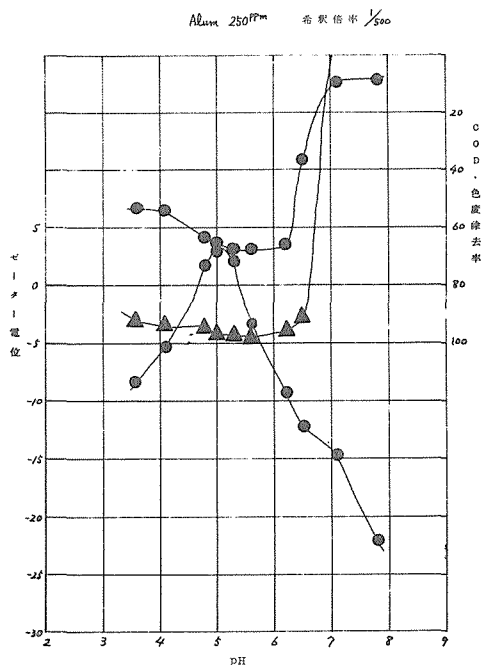
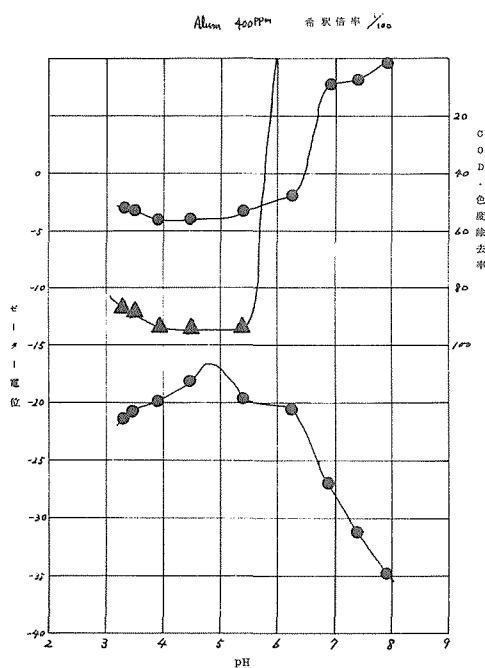


図 10



度とCODの除去率のグラフは似た形を描いている。

図 10, 11, 12は原液を100倍に希釈し、注入量を400ppm, 500ppm, 700ppmとした時の実験結果である。この注入量では、いずれもゼータ電位の反転はないが、1000倍, 500倍希釈の時と同じ傾向を示している。色度除去率は95%程度、COD除去率は400ppm注入では55%、500ppmでは60%、700ppm注入では67%の値を示しているが、凝集範囲は、1000倍, 500倍希釈の時より狭くpH 3.8からpH 5.5の間である。

図 13, 14, 15は原液を50倍に希釈し、注入量を1000ppm, 1500ppm, 3000ppmとした時の実験結果である。この注入量ではゼータ電位の反転はない。また凝集範囲も狭く、pH 4からpH 5.5の間であり、色度除去率は1000ppmでは95%、1500ppmでは96%、3000ppmでは97%となっている。COD除去率は1000倍,

図 1 1

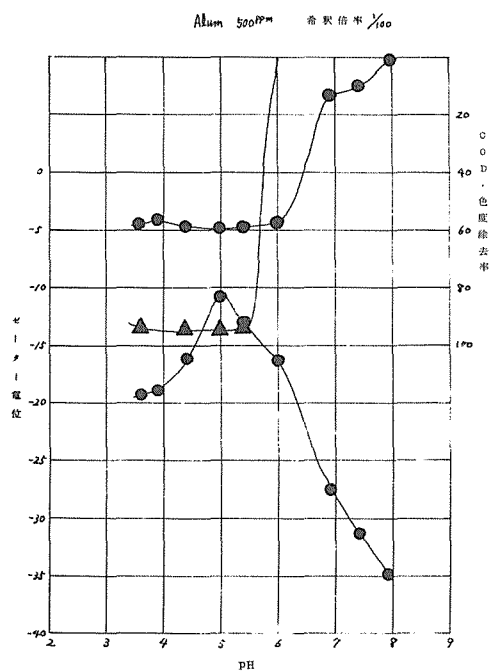


図 1 2

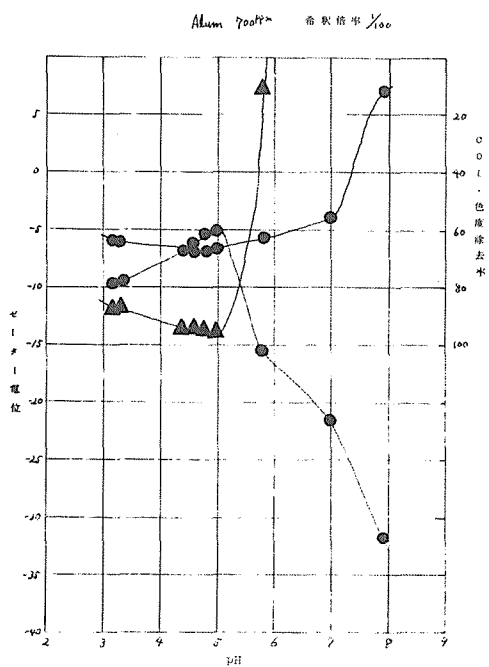


図 1 3

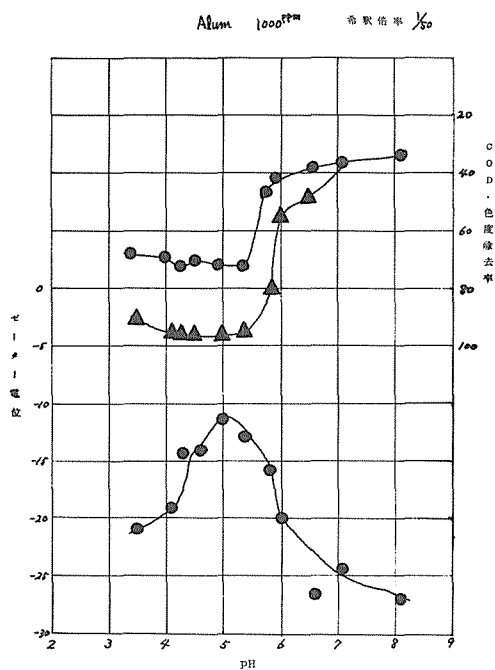


図 1 4

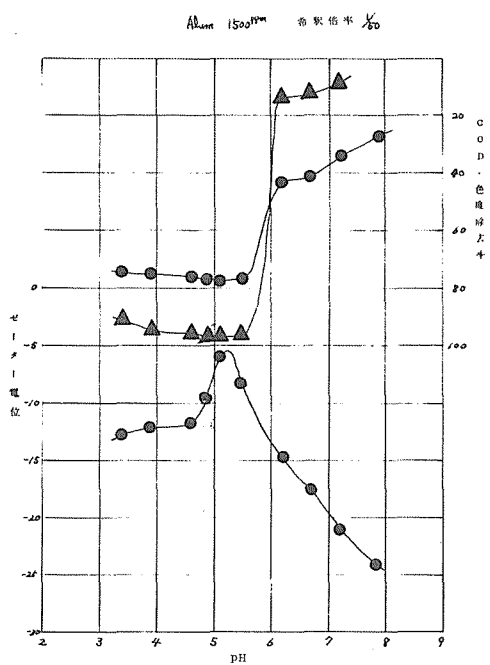
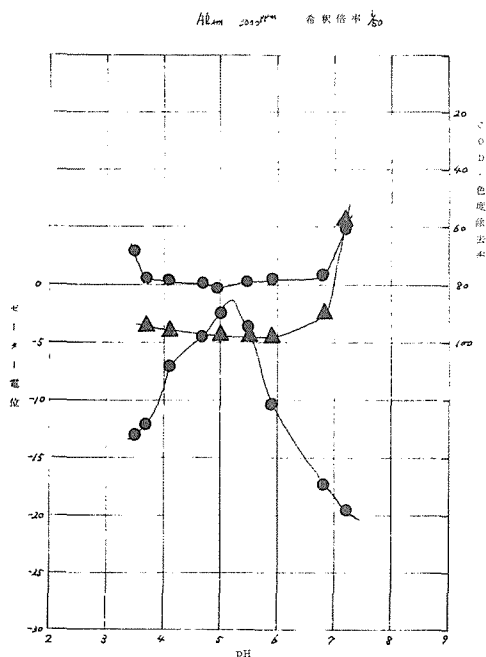


図 15



500倍, 1000倍希釈した時と同じであるが, 色度に比してCOD除去率の増加が目立つた。

4・3 硫酸第二鉄による凝集結果

図 16, 17は原液を 1000 倍に希釈し注入量を 100 ppm, 150ppm とした時の実験結果である。ゼータ電位は pH 3.5 で最高となり, 100 ppm 注入では -13.1mv, 150 ppm 注入では -8.5 mv を示している。COD除去率は pH 4.3 から pH 4.5 附近で最もよく 50~62% 程度であり, その除去率の曲線の形は硫酸アルミニウムを注入した時と似た傾向を示している。色度除去率は pH 4.5 附近で最もよく, pH 4.5 附近をピークとして急激に悪くなっている。色度除去率は良いところでは 80~85% を示している。

図 18, 19は原液を 500 倍に希釈し, 注入量を 200 ppm, 250 ppm とした時の実験結果である。ゼータ電位は 200 ppm では pH 3.9 で

図 16

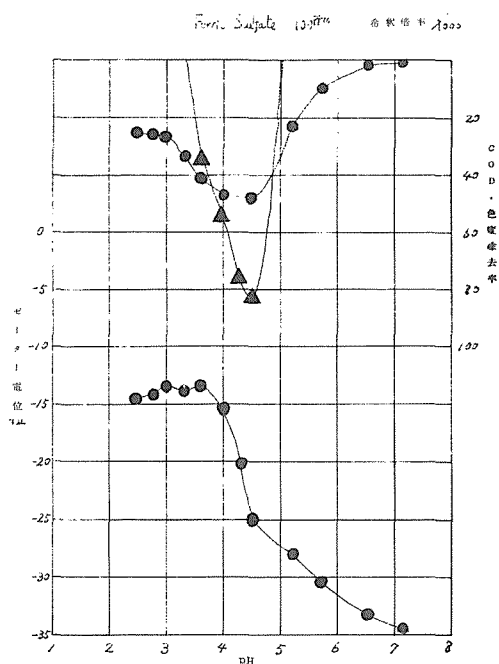


図 17

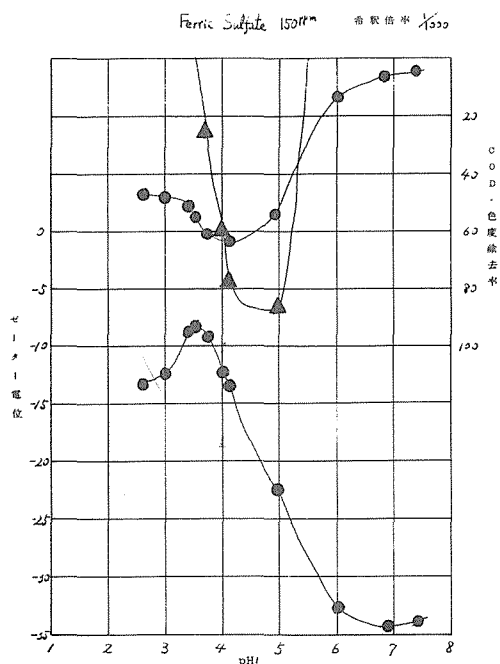


図 1 8

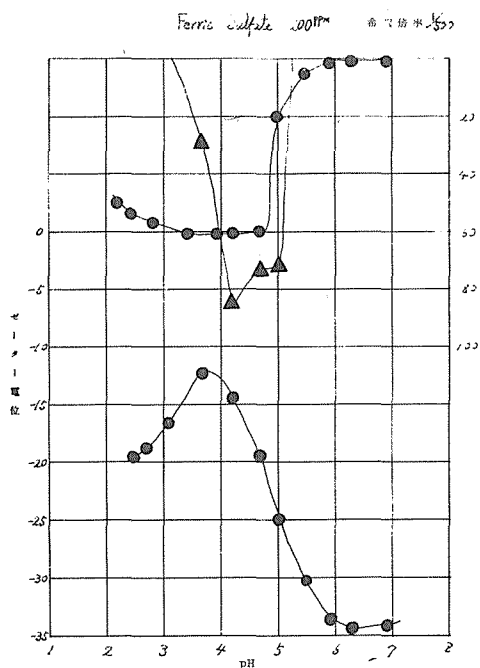
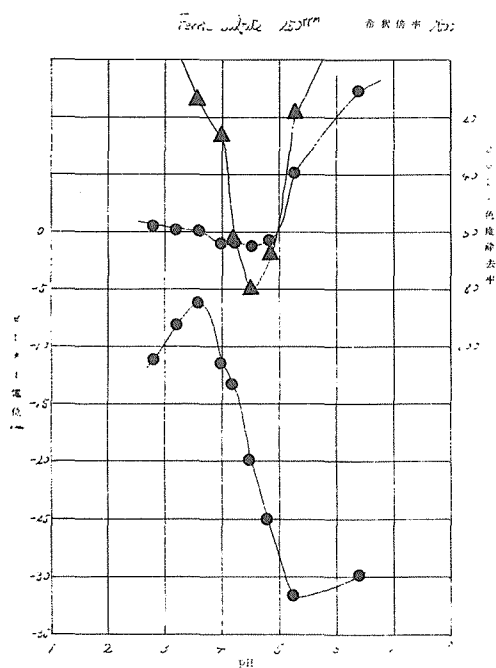


図 1 9



—12.5mv と最高になり、250ppmではpH 3.6で—6.1mvで最高になり、注入量を増すことにより、ゼータ電位の最高を示すpHの値がpHの低い方向に移動していることがみられる。COD除去率は60～65%の値を示し、pH 3からpH 4.8の間で凝集している。これに比して色度除去率はpH 4.5で最もよく、その凝集範囲は非常に狭い。除去率は80～85%の値を示している。

図20、21は原液を100倍に希釈し、注入量を1000ppm、2000ppmとした時の実験結果である。ゼータ電位はpH 3付近で最高の値を示し、1000ppm注入した時は—5.7mv、2000ppm注入した時は—5.3mvとあまりゼータ電位の増加は認められない。COD除去率は80～85%を示し、色度除去率も80～85%を示している。色度除去率はpH 4.5付近で最もよく、pH 4にずれても、pH 5にずれても、その値は著しく悪くなっている。これに比してCOD除去率はpH 2付近からpH 4.8まで、ほぼ一定の値を示し、pH 4付近で最もよくなっている。

図22、23は原液を50倍に希釈し、注入量を1500ppm、3000ppmとした時の実験結果である。ゼータ電位は1500ppm注入では—1.55mv、3000ppm注入では—5.5mvとなっている。COD除去率は70～85%の値であり、色度除去率は87%となっている。またゼータ電位がpH 6.8で—3.7mvの値となりpH 8.1で—3.48mvと再び上昇した。COD除去率、色度除去率ともに1000倍、500倍、100倍希釈した時と同様な傾向を示している。

图 2 0

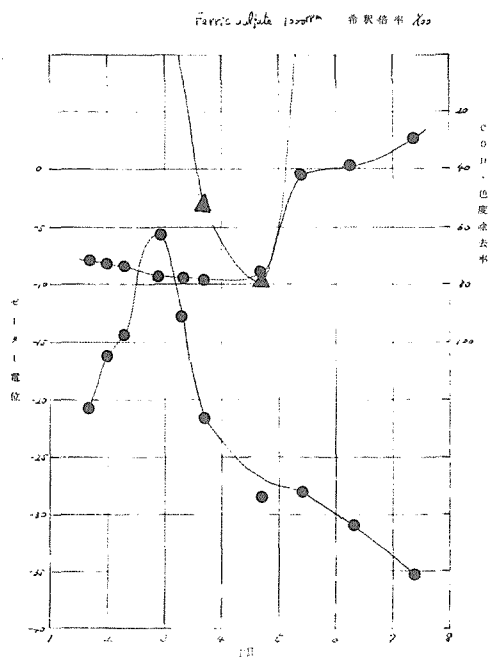


图 2 1

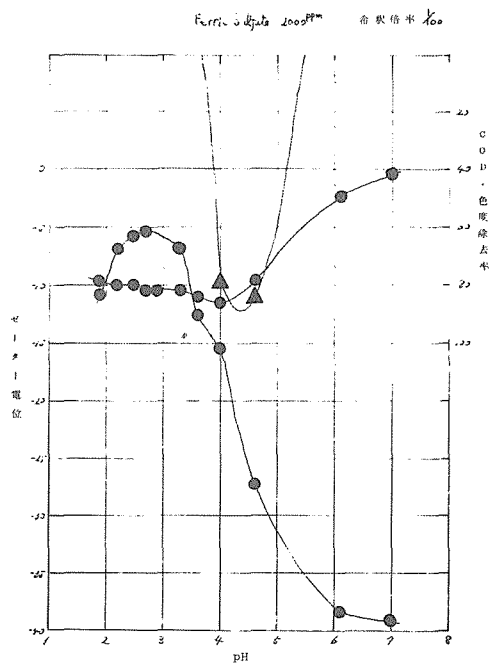


图 2 2

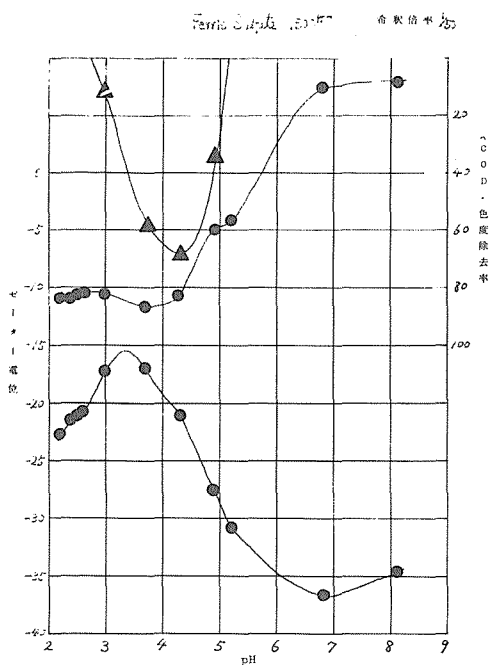
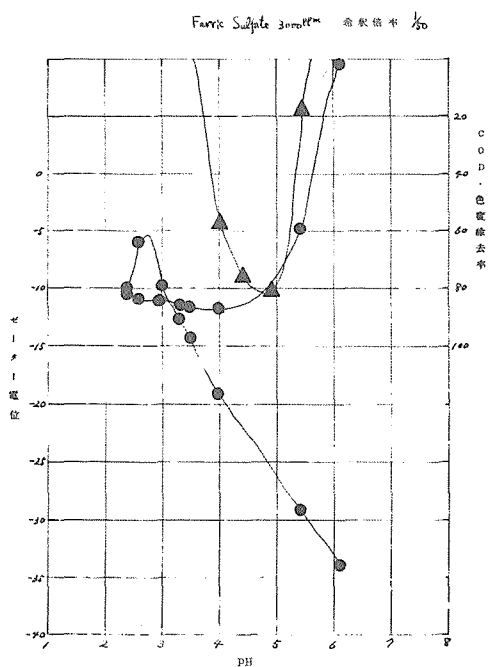


图 2 3



4.4 pH 滴定曲線

図 2 4 はクラフトパルプ廃水の滴定曲線であり、pH 2.7 から pH 3.3 の間に緩衝能力が認められるが、0.1 N HCl の影響であり、はつきりしたことは解らない。また、ほぼ蒸留水の滴定曲線に近いことが解る。図 2 5 は蒸留水に硫酸アルミニウムを、250 ppm 注入した時の滴定曲線であり pH 4 から pH 5.3 に強い緩衝能力があり、この領域で Al^{3+} から $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ 等への加水分解反応が行なわれると思われる。図 2 6 はクラフトパルプ廃水に硫酸アルミニウムを 250 ppm 注入した時の滴定曲線であり、pH 5 附近に緩衝能力があり、硫酸アルミニウムと有機物の反応のためと思われる。図 2 7 は蒸留水に硫酸第二鉄を 250 ppm 注入した時の滴定曲線であり、pH 2.7 から pH 3.3 の間に強い緩衝能力がある。図 2 8 はクラフトパルプ廃水に硫酸第二鉄を 250 ppm 注入した時の滴定曲線であり、硫酸第二鉄の滴定曲線の影響が強くでていることが解る。

図 2 4 クラフトパルプ廃水の滴定曲線

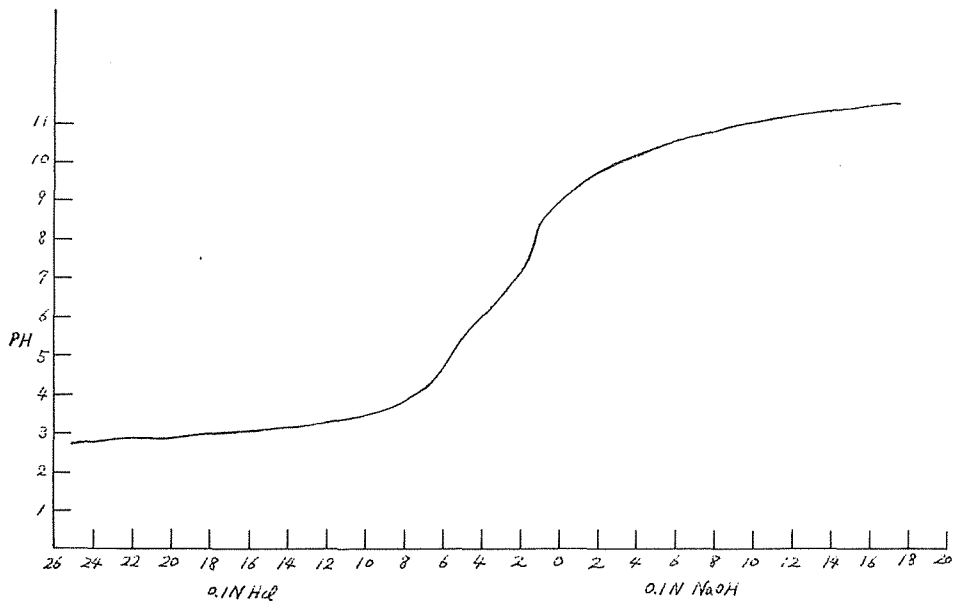


図 2 5 蒸留水に Alum を 250 ppm 注入した時の滴定曲線

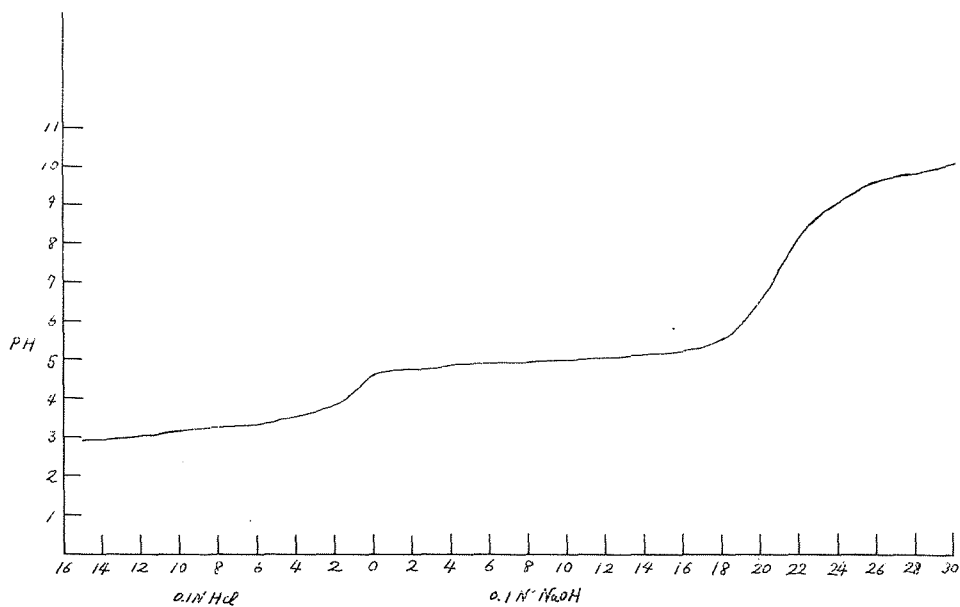


図 2 6 クラフトパルプ廃水に Alum を 250 ppm 注入した時の滴定曲線

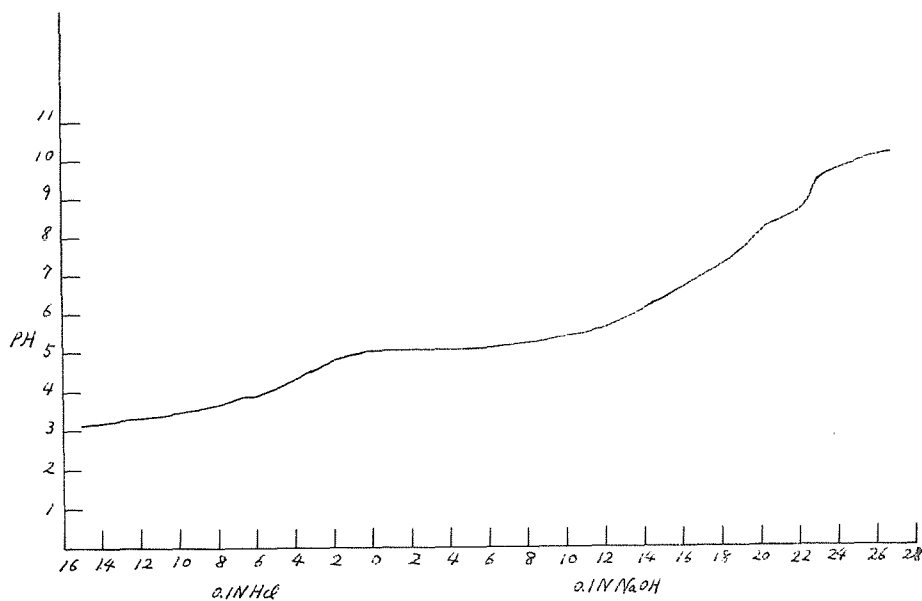


図 27 蒸留水に Ferric Sulfate 250 ppm を
注入した時の滴定曲線

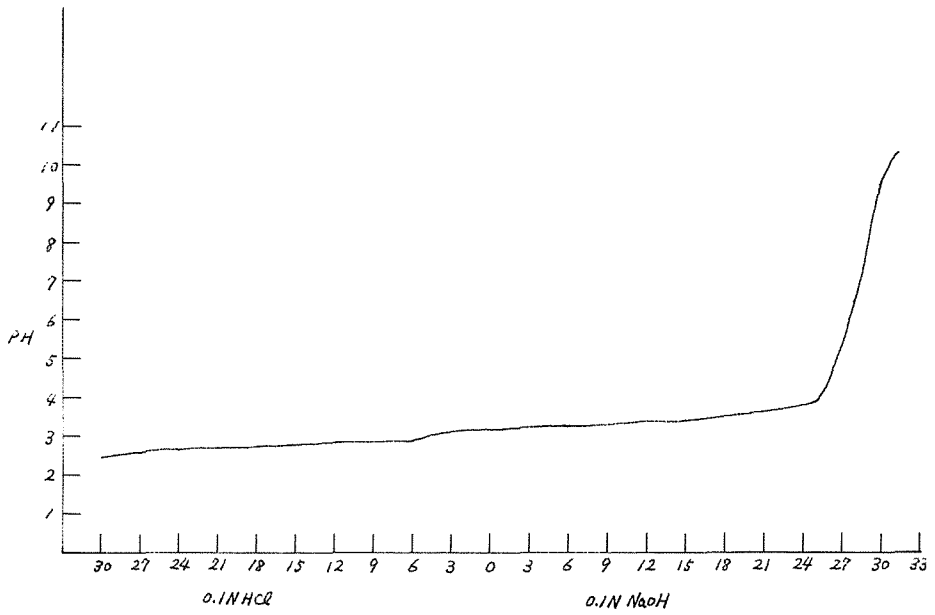
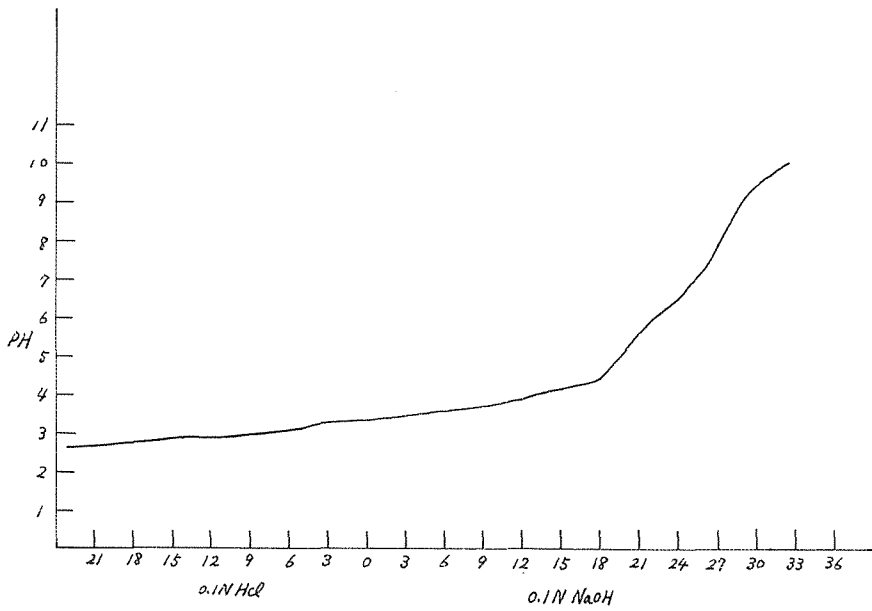


図 28 クラフトパルプ廃水に Ferric Sulfate
250 ppm を注入した時の滴定曲線



5 考 察

原液の pH によるゼーター電位と色度との変化をみると、pH を下げるために注入した HCl が低 pH で反応して凝集を起しているようである。その傾向は pH 5 以下で著しくなり、色度は pH 4 で原液の 90% の除去率を示した。しかしこれは一般に考えられている正凝集とは性質の異なるものと考ええる。ちなみに、この実験の原液は 50 倍希釈したものである。また、試料の吸光度曲線を求めるために 2000 倍に希釈を行なった際にも pH の低い側では液の白濁がみられたが、フロックを形成して上澄水を作るようなことはみられなかった。大蔵の実験によるとフミン酸類を主とする天然の有機着色水は、pH を低くすると色度が低くなるが、それに NaOH を加えて pH を高くすると再び色度が高くなるという事を報告している。⁽²⁾ また、Moore によると電解質を加えると、この効果によつて、非電解質の溶解度が減少すると報告している。⁽³⁾ 以上の様に有機着色水は pH により色度を変化し、また濃度が高くなると、凝集現象を起すなど、複雑な変化がある。着色物の構造がはつきりしない現在では、実際どのような反応が pH により起つているかは解らない。実験データより特定の pH について原液 1CC に対する硫酸アルミニウムの注入量とゼーター電位の関係を求めてみると、いずれの場合も、注入量の増加により、ゼーター電位は減少し、これによるとゼーター電位は濃度に関係なく色度成分の絶対量に関係する傾向を示している。また、pH が 4.5, 5.0, 5.5 においては、他の pH の時に比較して注入量の増加によりゼーター電位が急激に上昇している。一方除去率からは濃度が高い方が原液 1CC に対して同注入量を加えた場合、良い除去率を示している。

実験を行なった pH の範囲内におけるクラフトパルプ廃水の凝集パターンを pH の帯域別に示すと次のようである。

a 硫酸アルミニウム

(1) $\text{pH} \leq 4$

この領域では、ゼーター電位は常に負側にあつて、正の値をとることはない。色度除去率は 80 ~ 90% の値を示し、COD 除去率は濃度が低いときは、40% 程度であるが、濃度が高くなると 70 ~ 80% の値を示している。これは、HCl の影響によるものと思われる。

(2) $4 < \text{pH} \leq 5.1$

pH 4.5 附近から pH の増加にともなつて、ゼーター電位は急激に増大し、pH 5.0 ないし pH 5.1 でいずれも最高のゼーター電位を示し、注入量の多い時は、第一の等電点がこの範囲にある。COD 除去率色度除去率は pH の高い側で最も良い結果を与えている。

(3) $5.1 < \text{pH} \leq 6$

この領域ではゼーター電位は、pH の増大とともに低下していく。注入量が多い場合は、第二の等電点がこの領域でみられる。COD 除去率、色度除去率は(2)に次いで良いが、ゼーター電位が正の値とならない場合は全てこの pH の範囲内で凝集範囲が終つている。

(4) $6 < \text{pH} \leq 8$

この領域でもゼーター電位は pH の増大とともに低下していき(3)の場合よりも緩やかな曲線を描いている。COD 除去率、色度除去率で良い結果は得られていないが、注入量を増し、ゼーター電位の反転があると pH の低い側でも凝集をしている。

b 硫酸第二鉄

硫酸第二鉄は pH によつて領域を分けて検討するのには変化が多いので、次に硫酸アルミニウムと比較してみをことにした。硫酸アルミニウムと硫酸第二鉄を同一試料に同 ppm 注入した場合最高のゼーター電位は、硫酸アルミニウムの方がいずれの実験結果からも $10\text{ mV} \sim 12\text{ mV}$ 高い値となつてゐる。COD 除去率はやや硫酸第二鉄の方が良い結果を得たが大い違いではない。色度除去率において硫酸第二鉄は pH 4.5 附近のみにしか良い結果を与えず、pH 3 とか、pH 5 では、試料より色度が増す傾向がみられ、これは第二鉄の色が試料に加わつたためである。硫酸アルミニウムを同一試料について注入量を増していくと、ゼーター電位の最も高い値を示すのは、常に pH 5.0 もしくは pH 5.1 であり、処理結果もその附近でよく、凝集範囲が高い pH 側へと広がっていく。このことは注入量の増加によりゼーター電位が上昇するからであるが、pH の低い側では凝集範囲が pH 3.8 以下には下らないことがみられる。これは、硫酸アルミニウムの滴定曲線からも硫酸アルミニウムの水和反応の形に関係があるのではないかと考える。一方、硫酸第二鉄は、pH の高い側に凝集範囲を広げると同時に、わずかつつではあるが、pH の低い側にも凝集範囲を広げ、ゼーター電位の最も高い値を示す pH の値が注入量の増加により pH の低い側に移動していく傾向がみられた。また、硫酸第二鉄のゼーター電位のピークが pH 3.0 から pH 3.8 の間にあり硫酸アルミニウムの如く一定しておらず、水中における構造が硫酸アルミニウムより更に複雑であると思われる。従来硫酸第二鉄の方が硫酸アルミニウムより凝集効果が良いと言われてきたが、これらの実験結果からは、硫酸アルミニウムの方がよく、これも同 ppm で比較した場合であるので等量の鉄とアルミで比較すると問題にならぬほど悪いことになる。

6 結 論

- 1) クラフトパルプ廃水のコロイドの粒径は主に、 $30\text{ m}\mu \sim 300\text{ m}\mu$ に分布しており、天然の有機着色水や S・P 廃水は、これより小さく $3\text{ m}\mu \sim 100\text{ m}\mu$ の範囲に広く分布しているので、クラフトパルプ廃水の方が凝集を起しやすい範囲にある。
- 2) クラフトパルプ廃水のようなリグニンが、その着色原因であり BOD の高いようなコロイド性の着色水を凝集処理を行なつた場合、凝集剤に硫酸アルミニウムを使用する時は、pH を 5.0 もしくは pH 5.1 で処理を行ない、硫酸第二鉄を使用する時は、pH を 4.5 附近で処理するのが最適である。
- 3) 臨界ゼーター電位が硫酸アルミニウムでは $\pm 14\text{ mV}$ 以内にあることが認められた。
- 4) 凝集剤と有機コロイドとは相互に反応を起し、ゼーター電位が上記の範囲にあれば、凝集剤の注入量の多い方がよい凝集結果を得る。
- 5) クラフトパルプ廃水処理には、硫酸アルミニウムの方が硫酸第二鉄よりよい凝集結果を得た。

参 考 文 献

1. 泥炭地水中のフミン酸類の定量法
永山政一・後藤克巳・四ツ柳隆夫
工業用水 1963 No. 61 P 24
2. 工業用水の化学と処理 大蔵武
日刊工業新聞社 P 70
3. 物理化学(下) W. J. Moore 著 藤代亮一訳
東京化学同人 P 492