

CAS材による工場廃水等の処理

吉田 勲*・猪迫 耕二*・有田 健一郎**

平成11年6月25日受付

*鳥取大学農学部生存環境学講座

**リョウビミラサカ株式会社

Treatment of Industrial Wastewater by CAS

Isao Yoshida*, Koji Inosako* and Kenichiro Arita**

*Department of Environmental Science, Faculty of Agriculture, Tottori University, Tottori 680-8533, Japan

**Ryobimirasaka Co., Mirasaka-cho, Hiroshima729-4200, Japan

The carbonated aluminate salts (CAS) is a new coagulant which has the following features. a) The flocculation by the CAS is rapid, b) the adjustment of pH is unnecessary.

In this study, treatment of several wastewater discharged from plants such as tofu, noodles, soy sauce, pulp, and stock raising, was examined with the use of the CAS. In the first place, the proper amount of the CAS was determined for these wastewaters respectively. Secondly, the performance was judged by Removal rate of COD. The performance of treatment was very high compared to the results in case of the use of the usual chemicals. The results are summarized as follows: 1) Removal rates of COD, T-P, SS and T-N are 85-100%, 98-100%, 90-100%, and 15-70% respectively. 2) The quality of the treated water is stable to variations of the wastewater quality.

(Received 25 June 1999)

Keywords: carbonated aluminate salts, coagulant, industrial wastewater

はじめに

現在、様々な工場から、性質の異なる産業廃水が多量に排出されている。鉱業を除く第二次産業の紙・パルプ工業、化学工業、鉄鋼業、食品工業、繊維工業の5業種からの廃水は、工場廃水全体の8割を占め、これが河川や湖沼などに流れ込み、富栄養化や異臭問題を引き起こし、我々の生存環境に影響を及ぼしている。

このような廃水は種々の有機物を含むばかりではなく、経時的にも水質が変動するものが多いので、それぞれの廃水に対して、適正な処理法を開発しなくてはならない。しかも、これらの廃水は凝集沈殿法によって処理される場合が多く、その処理性能は凝集剤の特性にかかっている。したがって、従来の凝集剤よりも短時間で容易に効率よく処理を可能にする凝集剤の開発が求められている。本研究では、近年開発された凝集剤(炭酸アルミネート

系塩材，以後 CAS 材と略）を用いて，種々の廃水処理を行った成果を報告する。

CAS 材

CAS 材とは，用途別に応じて使用される数種類の薬剤の総称である。CAS 材は水処理だけでなく，固化処理にも有効であるが，本研究では，水処理についてのみ報告する。

CAS 材は，①無機系で，高濃度の汚水でも容易に処理することができる，②反応は超速効性で，短時間の攪拌で強固なフロックをつくることができる，③臭いや着色も消える，④pH 調整は不要，などの特徴を有する。第 1 表に CAS 材の主な種類とその特徴を示す。

実験方法

1. 試料水

本研究では，豆腐，麺類，醤油などの食品製造工場からの廃水や，古紙再生紙廃水，畜産廃水，建設現場で出るベントナイト廃水および鉄分を含む排水 7 種類の廃水を処理した。

2. 最適添加量の決定方法

これらの廃水を処理するに当たり，それぞれの廃水ごとに各薬剤の最適添加量を決定する必要がある。最適添加量の決定は，コストを考慮して少量になるようにした。実験では，原水および処理水はろ過処理した水を用いた。

ろ過処理した理由は，CAS 材で処理したフロックの沈降性能は一般に良好であるものの，油分などを含んでいると浮上したり，添加条件が良好でない場合は小さい

第 1 表 本実験で使用した CAS 材の種類と効果

| 薬品名 | 効果 |
|------|---|
| MA | 中性の無機物質の液体で，油分，デンプン，たん白質等が含まれている場合に添加すると効果が得られる。 |
| MB | アルカリ性の無機物質の液体で，MA または KC と組み合わせることによって，小さなフロックを形成する。 |
| MCA | 窒素成分の除去効率を向上させるために添加する水溶性カルシウム |
| GA | 無機物質の液体で除濁・除臭効果があり，塩素を含む。しかし，添加しすぎると COD が上昇するので注意が必要。 |
| BK | フロック形成助剤，脱水性を良くする。 |
| CS | 無機物質の粉体，フロック形成剤。 |
| POKS | 炭酸カルシウム，酸化アルミ等を組み合わせた無機物質の粉体で，強力な凝集沈殿剤であるので，少量の添加で大きなフロックを形成する。 |

フロックが浮上し，上澄み液の採水が困難になることなどがあるからである。各薬剤の添加量が最適か否かの判定は COD で行った。ここでは，一例として，豆腐廃水に対する最適添加量決定方法を示す。最適添加量は以下のようにして行った。

実験 1：MA の最適量を仮決定する。

実験 2：MA の添加量を固定し MB の最適量を決定する。

実験 3：MA，MB の添加量を固定して GA の最適量を決定する。

実験 4：MA，MB，GA の添加量を固定して BK の最適量を決定する。

実験 5：窒素除去のため，MA，MB，GA，BK の添加量を固定して MCA の最適量を決定する。

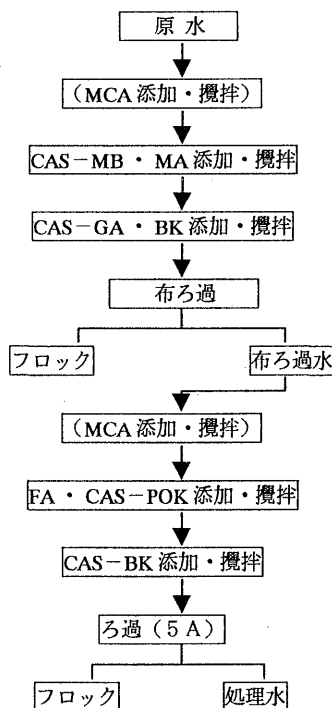
実験 6：実験 1～実験 5 で得られた布ろ過水に POK を添加して最適量を決定する。

実験 7：POK の添加量を固定して，BK の最適量を決定する。

実験 8：POK，BK の添加量を固定して，FA の最適量を決定する。

実験 9：POK，BK，FA の添加量を固定して，MCA の添加量を決定する。

実験では，1ℓビーカーに原水を 500ml 分取し，薬剤



第 1 図 豆腐廃水の処理手順

を添加して攪拌後、布でろ過をし大きな浮遊懸濁物を取り除く。この布ろ過水にもう一度、薬剤を添加し攪拌終了後 No. 5A のろ紙でろ過して処理水としこの水質を測定した。処理の流れを第1図に示す。

攪拌装置は、ジャーテスター（MJS-6、宮本製作所）を使用し、攪拌子には塩ビ製の十字型羽根を用いた。一枚の羽根の形状は一辺 2.5cm の正方形であり、厚さは 2mm であった。CAS 材は凝集作用が非常に速いので、攪拌を激しく行う必要がある。そこで、フロック同士の衝突回数を増やし、より大きなフロックが生成されるように、ビーカーに 2枚の抵抗板を対角線上に取り付け、水の流れに変化を持たせて攪拌を行った。板の形状は、たて 5 cm、よこ 2 cm、厚さ 2 mm の長方形とした。

結果と考察

1. 最適添加量

それぞれの実験結果を第2～10図に示す。なお、ここでは、指標として COD を選び、COD 除去率は次式で求めた[1]。

$$R = \frac{C_s - C_t}{C_s} \times 100 \quad (1)$$

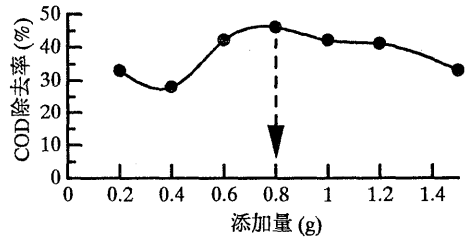
ここで、 C_s ：ろ過原水の COD(mg/l)、 C_t ：処理水の COD、 R ：COD 除去率(%)である。

第2図に実験1の結果を示す。図より、0.4gの時、低い値を示したが、その後は除去率 40～50%前後の値となった。MA を多量に添加するとフロックは大きいものが出るが、pH が上昇していく傾向があるので、最適量を 0.8g とした。

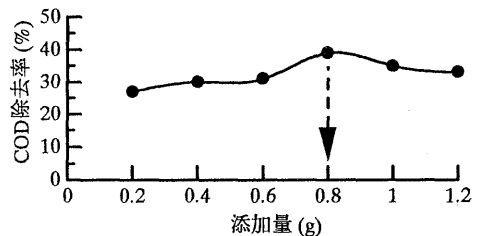
第3図に実験2の結果を示す。30～40%の COD 除去率であったが 0.8g のときに高い値を示したので MA と同じ 0.8g を最適量とした。MA や MB は、油分・でんぷん・たん白質などが含まれている場合に添加すると効果が得られるが、廃水の種類によっては、MA だけや MB だけでも処理することができる。二つをあわせて添加するような時には pH の上昇を考慮しながら添加量を決めていく必要がある。

第4図に実験3の結果を示す。結果は、添加量を多くするに従って除去率は低下したが、2.5g を境に pH や COD が上昇する傾向が認められた。また、3.0g 以上では塩素臭が顕著であった。これらのことから、2.5g を最適量とした。

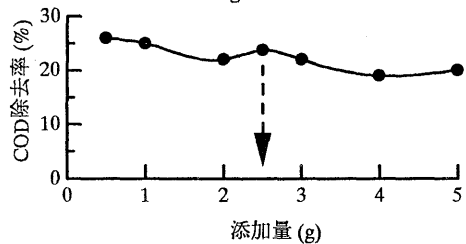
第5図に実験4の結果を示す。結果は、4g をピークに山型となり COD 除去率も高い値を示したので 4g を最適とした。第6図に実験5の結果を示す。MCA は窒素除去を目的とする時に添加する薬剤で、最適量の決



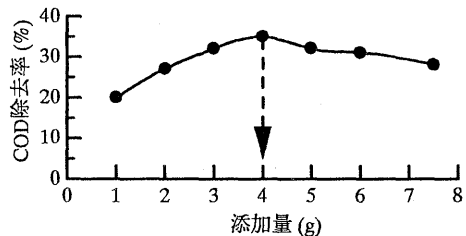
第2図 MA添加量とCOD除去率の関係



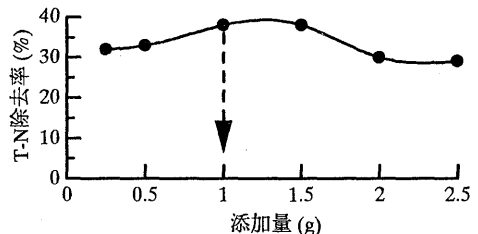
第3図 MB添加量とCOD除去率の関係
MA=0.8g



第4図 GA添加量とCOD除去率の関係
MA=MB=0.8g

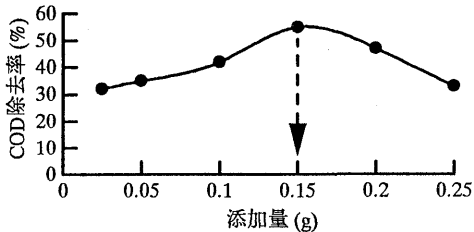


第5図 BK添加量とCOD除去率の関係
MA=MB=0.8g, GA=2.5g

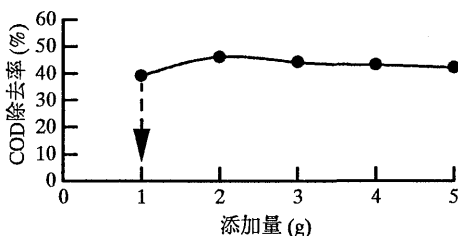


第6図 MCA添加量とCOD除去率の関係
MA=MB=0.8g, GA=2.5g, BK=4g

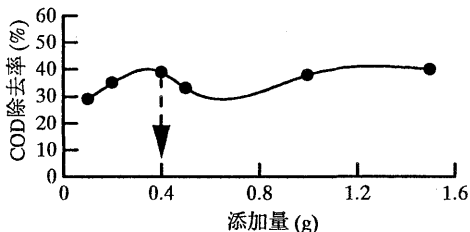
定には、判定要素として窒素の除去率を使用した。MA, MB, GA, BK の添加量は固定しておく。結果は、窒素除去率はMCA が 1.5g まで上昇するが、それ以降は減少する傾向が見られた。また、1.5g 以上では、薬剤が溶けきらずに残ってしまうので、1g を最適値とした。



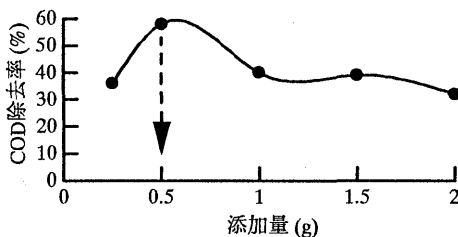
第7図 POKS添加量とCOD除去率の関係
MA=MB=0.8g, GA=2.5g, BK=4g
MCA=1g



第8図 BK添加量とCOD除去率の関係
MA=MB=0.8g, GA=2.5g, BK=4g
MCA=1g, POKS=0.15g



第9図 FA添加量とCOD除去率の関係
MA=MB=0.8g, GA=2.5g, BK=4g
MCA=1g, POKS=0.15g, BK=2g



第10図 MCA添加量とCOD除去率の関係
MA=MB=0.8g, GA=2.5g, BK=4g
MCA=1g, POKS=0.15g, BK=2g, FA=0.4g

第7図に実験6の結果を示す。POKS は、布ろ過水に添加するものである。実験1～5までの最適値で処理を行った試料水に、薬剤を添加して最適値を決定していく。結果は、0.15g をピークに山型となったので 0.15g を最適値とした。

第8図に実験7の結果を示す。POKS の 0.15g は固定。結果は、全体的に 40%前後の除去率を示したが、添加量の少ない 1g を最適値とした。

第9図に実験8の結果を示す。POKS, BK の値は固定。結果は、添加量が増加するにつれて、除去率も増加していった。しかし、添加量が増加しても 40%前後の除去率となり、多く添加しても効果はあまりないと考え、添加量の少ない 0.4g を最適値とした。

第10図に実験9の結果を示す。一度目の添加である程度の効果があったので、その添加量よりも少なくすむのではないかと考え、窒素除去率の高い値を示した 0.5g を最適値とした。この結果、豆腐廃水に対する薬剤の最適値は、(MA0.8g, MB0.8g, GA2.5g, BK4g, MCA1g, FA0.4g, BK2g, POK0.15g, MCA0.5g) となった。最適値の他に、薬剤の添加順も重要となってくるが、それについても検討を行った結果、豆腐廃水の添加順は、(MCA), MB, MA, GA, BK, (MCA), FA, POKS, BK となった。これは、COD 除去率やフロックの大きさに決定したものである。添加順については、廃水ごとに多少の違いがあるので、それぞれについて検討を行う必要がある。第2表に、実験の結果得られた各廃水に対する薬剤の最適添加量をまとめている。数値は試料水 500ml に対する添加量(g)で表している。

第2表 各廃水に対する薬剤の最適添加量(g/500ml)

| | 薬剤 | 豆腐 | 麺類 | 醤油 | 再生紙 | 畜産 |
|---------------------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| 原水 に 添 加 | MA | 0.8 | 1.5 | — | — | 2.0 |
| | MB | 0.8 | 1.0 | — | — | 1.5 |
| | GA | 2.5 | 3.0 | 4.0 | 3.0 | 5.0 |
| | BK | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 7.0 | — |
| | KC | — | 0.7 | — | 0.6 | 1.2 |
| | CS | — | — | — | 0.5 | — |
| | POKS | — | — | 0.1 | — | — |
| 布 ろ 過 水 に 添 加 | MCA | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 3.0 |
| | FA | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.5 | — |
| | MA | — | — | 3.0 | — | 0.5 |
| | MB | — | — | 1.5 | — | 0.5 |
| | GA | — | — | 2.0 | 1.0 | 2.5 |
| | BK | 2.0 | — | — | — | — |
| | KC | — | — | — | — | 0.6 |
| | POKS | 0.15 | 0.1 | — | 0.1 | — |
| | MCA | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |

2. 各廃水の処理結果

第 11 図に第 2 表に示す 5 種類の排水についての処理結果を示す。

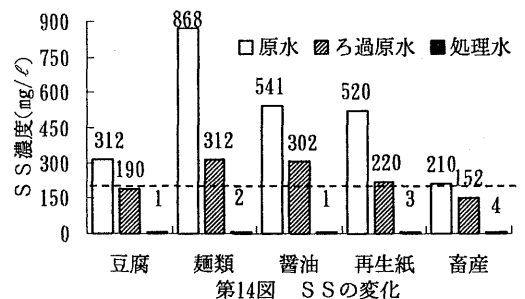
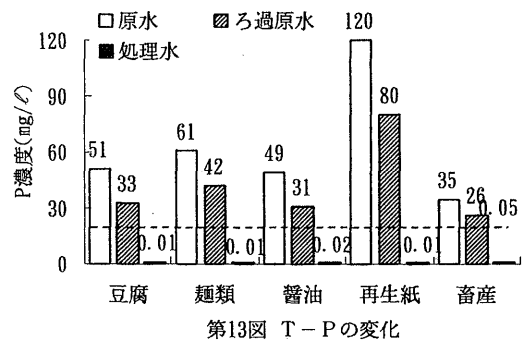
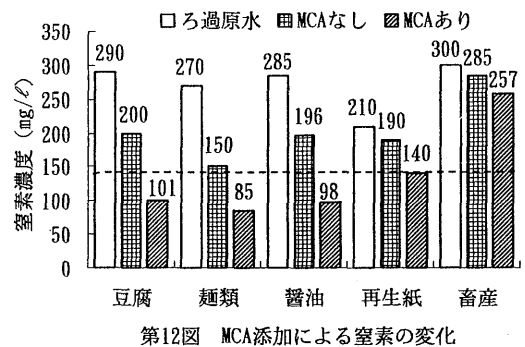
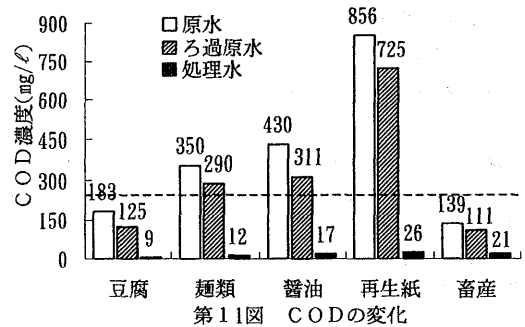
各廃水の、原水、ろ過原水、処理水について比較を行った。ろ過原水とは、薬剤を加えず原水を布でろ過したものである。破線は排水基準の 160mg/l を表している。原水の COD は、130~860mg/l の間の汚濁水であったが、CAS 材で処理した結果 10~30mg/l となり、原水に対する除去率も 85~97% と高い値を得ることができた。処理水の pH も 6.8~7.3 前後となり、基準を満たすことができた。CAS 材はフロックの生成が非常に安定しており、処理水の pH は中性で、フロックが溶解しにくくなり、高い除去率を得ることができたと考える。

薬剤を添加しすぎると処理水中に残ってしまい濁りの原因になることがある。したがって、測定値に影響してくるので添加しすぎないように注意する必要がある。

ところで、既往の研究成果[1, 3, 4]から、従来の CAS 材による処理では、窒素を除去できないことは明らかであった。そこで、本研究では、Ca を主成分とする MCA を新たに投入し、窒素の除去を試みた。ここでは、ろ過原水に MCA を添加したものと MCA を添加しないもので比較を行った。その結果は、第 12 図にまとめている。図より、食品製造工場からの廃水に対しては、排水基準値を満足する良い結果が得られた。凝集剤は、一般に濁度の高い水の方が凝集しやすく[2]、フロックの沈降性も速いことが知られているが、MCA を添加しない窒素の除去率は最大でも 28% と低い値になり、従来の窒素除去率から考えると MCA 添加により、ある程度の効果が得られることが示された。しかし、未だ十分な除去成績とは言い難い。今後も窒素除去に関しては、研究を重ねる必要がある。

第 13 図はリンの処理結果を示す。各廃水の、原水、ろ過原水、処理水で比較を行った。破線は、排水基準の 16mg/l を表している。今回行った浮遊懸濁物質の多い工場廃水からでも、0.01 や 0.02mg/l などの低い値を得ることができ、除去率も 98% 前後の高い値を示した。

第 14 図に SS の処理結果についてまとめている。各廃水の、原水、ろ過原水、処理水で比較を行った。破線は、排水基準の 200 mg/l を表している。濃度の高い原水に対しても安定した処理能力が得られ、除去率は平均で 98% を得ることができた。原水中の浮遊物は、水酸化アルミニウム製のフロックによって包囲され、比重が重くなり、フロックとともに沈降するため高い除去率が得られたと考える。この、フロックの生成は、アルカリ度によって左右されるが、CAS 材の中に含まれるカルシウムがアルカリ度を補充したため、濃度の高い汚濁水に対



しても、十分対応でき安定した処理水が得られた。

3. 建設現場での排水処理

大阪府枚方市の渚処理場で拡張工事を行ったところ、湧水が排出し、この水に含まれる鉄分が酸化して茶褐色の水が都市域を流れ環境を悪化させることが予想された。そこで、CAS 材を使って処理したところ、原水に 28 mg/l 含まれていたが、処理後には 0.46 mg/l と減少し、茶褐色の水問題は解決された。また、CAS 処理に伴って発生した沈殿土に含まれる量および、沈殿土を CAS で固化したものについて水による溶出試験をおこなった。その結果をも第3表に示す。表から、CAS は鉄分の除去、沈殿物の固化だけでなく、ヒ素、亜鉛などの除去にも有効であることが伺える。

この他、掘削工事の側壁崩壊防止に注入するベントナイト泥水の処理や汚泥などの軟弱物質固化にも応用できる。

おわりに

本研究では、これまで処理が困難であるとされていた種々の工場廃水に CAS 材を適用し、その処理性能について検討を加えた。その結果、次の点が明らかになった。

- 1) 今まで、処理が困難であると考えられていた、製紙廃水、食品製造工場廃水についても、COD、T-P、SS について安定、かつ十分な処理成績が得られる。
- 2) MCA は窒素除去に関してある程度の効果を示し、食品工場からの廃水に対しては、排水基準値以下の値を得ることができる。

以上の結果と、CAS 材による処理の速さおよび安定性とを勘案すれば、CAS 材は汚濁廃水処理に十分、有効であるといえる。

しかし、窒素の除去に関していえば、MCA 添加によってある程度の効果はあったが、畜産や再生紙廃水では、ほとんど効果は見られなかった。他の高度処理との組み合わせによる処理を行うなど、更なる窒素除去法を

第3表 淀川左岸流域地下水道渚処理場地下水のCAS 材による改善 (pH 以外の単位は(mg/kg))

| | 地下水 | CAS 材による処理水 | 発生フロックの沈殿土 | 水による沈殿土からの溶出 |
|------|-------|-------------|------------|--------------|
| T-Fe | 28 | 0.46 | 27,000 | 0.02> |
| Cd | 0.01> | 0.01> | 4.3 | 0.001 |
| As | 0.01 | 0.01> | 2.8 | 0.01> |
| Cu | 0.02> | 0.02> | 4.6 | 0.02> |
| Pb | 0.01> | 0.01> | 16 | 0.005 |
| Zn | 0.26 | 0.03 | 140 | 0.02 |
| pH | 7 | 7.6 | 8.3 | 6.8 |

CAS 添加量：湧水 1ℓに MB 0.5g+MA1g+KC 0.5g+BK 1g

検討する必要がある。また、工場廃水には多種多様なものがあるので、それらについても CAS 材が適用できるかを調べる必要がある。

今後、CAS 材を用いて各種の汚泥の固化について研究する予定である。

最後に、本研究を行うにあたり、(合)三星化学 脇村嘉郎氏には CAS 材を提供していただいた。ここに記して謝意を表す。

引用文献

- 1) 猪迫耕二・吉田勲：生下水の直接浄化における炭酸アルミネート系塩材の最適添加量について、鳥大農研報，51：25-30(1998)
- 2) 環境技術研究会編：下水・廃水・汚泥処理ガイドブック，理工新社，東京(1983) pp.208-237
- 3) 菅野昭弘，吉田勲，猪迫耕二：炭酸アルミネート系塩材の汚水処理への適用，農業土木学会中四国支部講演要旨：233-235(1995)
- 4) 吉田勲・猪迫耕二・菅野昭弘：炭酸アルミネート系塩材による水環境改善，鳥大農研報，51：1-8(1998)