

千葉製鉄所冷間圧延工場の含パーム油廃水処理について

Treatment Method of Waste Water Containing Palm Oil

田 中 誉 典*

Takayoshi Tanaka

Synopsis :

Lubricant and water are indispensable for the operation of cold-reduction mills. This article relates the treatment of oily waste water generated from the rolling plant at Chiba Works when palm oil is used as lubricant. The treatment process is divided into the waste treatment line and the waste oil treatment line. The former incorporates floatation, sedimentation and filtration methods, and the latter uses sulphuric acid and caustic soda. The treated water is recirculated for re-use, and the waste oil is also reused in rolling process after being treated. Waste oil beyond recovery is made into fatty acid. These treatments of waste water and oil not only foestall public pollution but also have proved to be quite profitable.

1. ま え が き

薄鋼板などの冷間圧延には潤滑油と冷却水は欠かせないものである。潤滑油としてパーム油が使用され、使用後オイルセラーなどに回収され、その一部は物理的あるいは化学的処理により再生パーム油として使用されていたが、まだ相当の有効成分が含まれているにもかかわらず、その大部分は廃棄処分されていた。またパーム油は圧延油として使用されるときは、比較的多量に使用されるので、再生してもその処理費用がぼう大になり、廃棄処分するにしても、公害、環境衛生の面で問題があり、いずれにしてもなかなか困難な面が多い。また一方パーム油を含む廃水処理は圧延工程上の大きな一つの問題として解決が要求され、コスト面および産業廃棄物処理上きわめて有効かつ

経済的になしうる技術の開発が望まれていた。当社千葉製鉄所では早くからこれらの問題に鋭意とりくんできた。その結果含パーム油廃水を能率よく再生し、かつ処理するとともに精製脂肪酸回収もできる処理方法を開発した。以下に本処理方法と当社千葉製鉄所冷間圧延工場の含パーム油廃水の水処理およびパーム油再生装置の運転状況の概要について紹介する。

2. 全体フローシート

全体のフローシートは図1に示す。図からわかるように大きくわけて水処理ラインと廃パーム油再生処理ラインにわかれている。水処理方式は、浮上分離、沈降分離、ろ過方式であり、廃パーム油再生処理は硫酸処理（硫酸、苛性ソーダ使用）方式を採用している。

* 千葉製鉄土建部水道課水道掛長

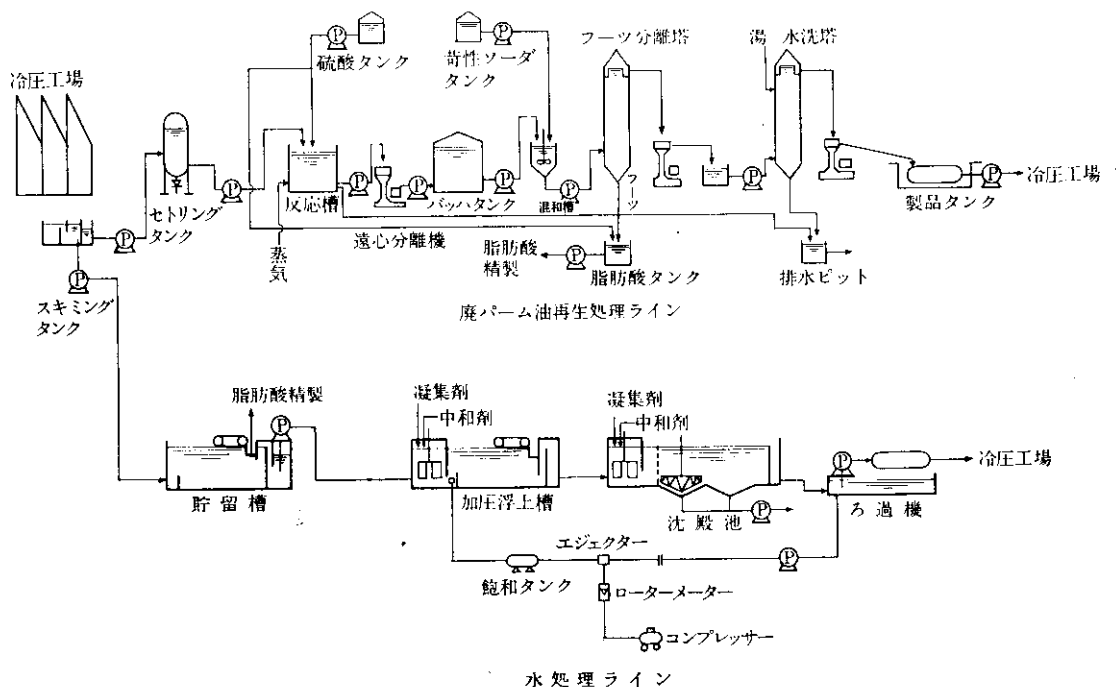


図1 全体フローシート

まず冷間圧延工場からの廃パーム油を含む廃水は、圧延工場地下にあるスキミングタンクに流入させ、そこで比重差により廃水と廃パーム油に分離される。次に廃水は貯留槽に、廃パーム油はセトリングタンクに送られる。貯留槽に送られた廃水中にはまだ相当の油脂分を含むため、ここでも再びパーム油を自然浮上させる必要がある。この浮上させたパーム油は再生パーム油原料または精製脂肪酸原料となる。次に貯留槽を出た廃水は加圧浮上槽に送り凝集剤、中和剤を添加し、加圧浮上させ、さらに沈殿池に送り再び凝集剤、中和剤を添加し、沈殿処理を行なったのちろ過機を通し水を回収し循環使用できるようにしている。

セトリングタンクに送られた廃パーム油はまだ相当量の水分を含んでいるので、これをセトリングタンク内で可能な限り除去したのち反応槽に送り硫酸処理して鉄粉、スケールなどの不純物を除去し、湯で洗滌し遠心分離機にかけバッハタンクに送り貯留する。次に混和槽に送り苛性ソーダを加え、次のフーズ分離塔でフーズ（カルボン酸ナトリウム塩）を分離し、さらに水洗塔で洗滌後遠心分離機で水を除去し再生パーム油とする。フー

ツ分離塔から出てきたフーズは、脂肪酸タンクで硫酸を加え脂肪酸にし真空蒸留して精製脂肪酸としている。

3. 水処理

3.1 理論

上に述べたように水処理の方式は浮上分離、沈降分離、ろ過方式である。以下簡単にこれらの原理について述べる。

(1) 浮上分離

浮上分離とは、液体中に浮遊する粒子に気泡を接着させることによって、みかけ比重を小さくし表面に浮上させて固液分離する方法である。

図2に示すように水中の固体粒子に気泡が付着している場合、接触点における力の平衡から次の式が成立する。

$$\delta_{gs} - \delta_{gl} = \delta_{gl} \cdot \cos \alpha$$

ここに

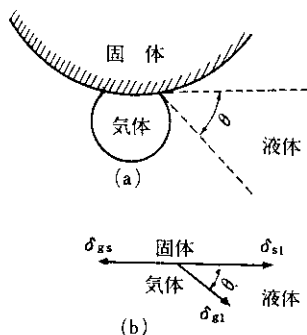


図 2 3 相系に存在する界面張力

δ_{gs} : 気相と固相との間の界面張力

δ_{sl} : 固相と液相との間の界面張力

δ_{gl} : 気相と液相との間の界面張力

α : 接触角

$(\delta_{gl} - \delta_{sl}) / \delta_{gl}$ が小さいと、接触角 α は大きく固体は水にぬれにくく疎水性で、その逆の場合には固体内水にぬれやすく親水性であるという。

水中で気泡と粒子が接着し、気液固の界面が平衡を保つとき系の前後において界面自由エネルギーの減少をとまなう。このとき系においてなされる仕事 W は次の式で与えられる。

$$W = \delta_{gl} + \delta_{gs} - \delta_{sl} = \delta_{gl} (1 - \cos \alpha)$$

この式が気泡と粒子の接着の強さをしめす

表 1 気泡導入法

分類	気泡導入法	型式
気泡接触型	空気吹込法	多孔板空気吹込型
		エアリスト型
	機械攪拌法	機械攪拌型
		機械攪拌空気吹込型
		ポンプ型
	流体圧法	カスケード型
		噴射ポンプ型
気泡析出型	電解法	
	真空法	
	加圧法	
	ふっとう法	
	化学反応法	
	発酵法	
	その他	

尺度で、 α が 0 であれば $W=0$ となり、接着は安定せず、 α が大きいほど疎水性で W は大きく接着は安定する。

気泡をつくる方法は表 1 に示したように種々あるが、廃水処理で最も一般的なものは気泡析出型加圧法である。気泡析出型加圧法

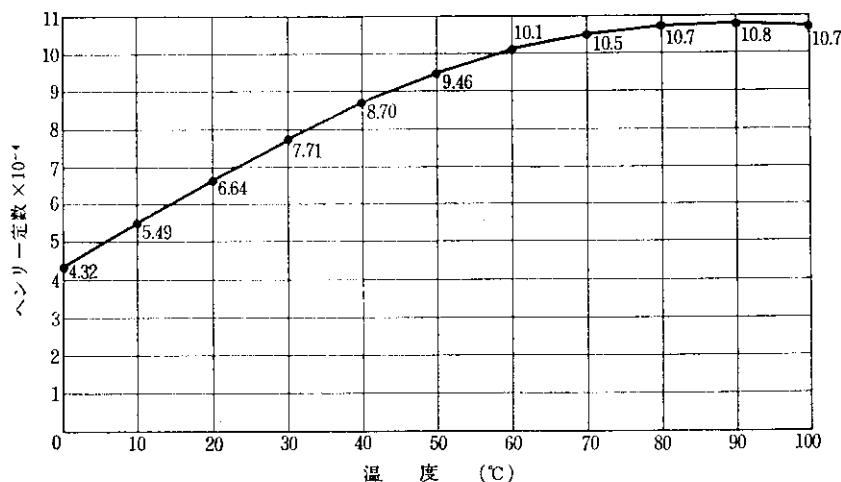


図 3 空気の水に対するヘンリー定数

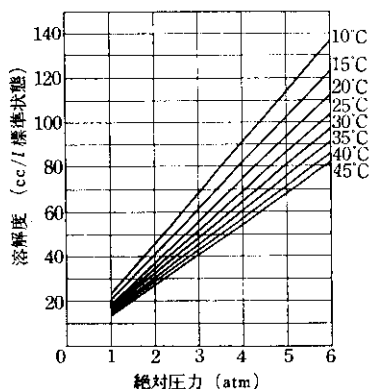


図4 絶対圧力と空気溶解度の関係

は、水への空気の溶解度は圧力に正比例するというHenryの法則を応用したものである。加圧して空気を溶解させた水を大気圧まで減圧すると溶解空気は大気圧の溶解空気量にもどるので、加圧時の溶解量との差だけの空気は粒子を核として析出し気泡となる。この場合凝集剤を添加して微粒子やコロイドを凝集させ、大きなフロックを生成させると、気泡の包含および安定により、図3の定数を用い、Henryの法則をつかって水への空気の溶解度を計算した結果を図4に示す。

(2) 沈降分離

沈降分離とは液体中に浮遊する粒子を比重差を利用して分離するもっとも普遍的な方法で、広く濁水の処理に使われている。沈殿池内では一般に Reynolds 数 vd/ν (d は粒子の直径、 ν は動粘性係数、 v は粒子の沈降速度) が1.9以下で層流域にあたるため、浮遊粒子を球形と仮定すればストークスの式が成立し、単粒子の沈降速度は次式により求められる。

$$v_0 = \frac{2}{9} \frac{(\rho' - \rho)}{\mu} g r^2$$

ここに

- v_0 : 沈降速度 (cm/sec)
- ρ' : 粒子の密度 (g/cm^3)
- ρ : 媒体の密度 (g/cm^3)
- μ : 媒体の粘性係数 ($\text{g/cm} \cdot \text{sec}$)
- g : 重力の加速度 (cm/sec^2)
- r : 粒子の半径 (cm)

上記は単粒子の沈降速度をあらわすものであるが、一般の場合には各粒子が多量に同時に沈降するので、単粒子の沈降のときの力以外に干渉力を考慮しなければならない。干渉沈降の公式は種々あるが、現在のところ普遍的公式はない。なお通常は濁水に凝集剤を添加して液中の浮遊粒子を凝集し大きなフロックに成長させて分離を促進する。

3.2 浮上分離試験および沈降分離試験

実装置の加圧浮上槽での薬注前の水および加圧浮上槽で処理された水を採用してピーカーテストを行なった結果を述べる。使用器具は Ebara Jar Tester 4 連式 1000 cc ピーカーである。

(1) 浮上分離試験

加圧浮上槽の薬注前の水すなわち貯留槽の出口から水を採用し、薬注量および加圧水量を変化させ、ピーカーテストで検討した結果は以下のものであった。

薬注量	M.I.C (水沢化学製固形含鉄バンド)
	Na_2CO_3
	30~50 ppm
	30~50 ppm

加圧水々量 216 cc/l

(ここで使用した加圧水は実装置の飽和タンク出の加圧水注入パイプから分岐して取り出したもので、実装置の沈殿池処理水を 3kg/cm^2 ゲージ圧に加圧し空気溶解させたもので、実際の空気溶解度は Henry 法則で計算した値の 55% 程度である)

フロック上昇速度 120 mm/min

原水濁度 120~220度

処理水濁度 25~60度

(濁度測定は日本工業規格 JIS K 0102 工業排水試験方法 6 項によった。)

実装置の加圧浮上槽で上記の薬注量で薬注した水を採用し、実装置の加圧水を用いて、加圧水々量、処理水濁度、上昇速度の関係をピーカーテストで調べた結果を図5に示す。

(2) 沈降分離

試験実装置加圧浮上槽で処理された水の一部を採用し、1000 cc のピーカーに取り薬注しジャーテスターで急速攪拌 3min、緩速攪

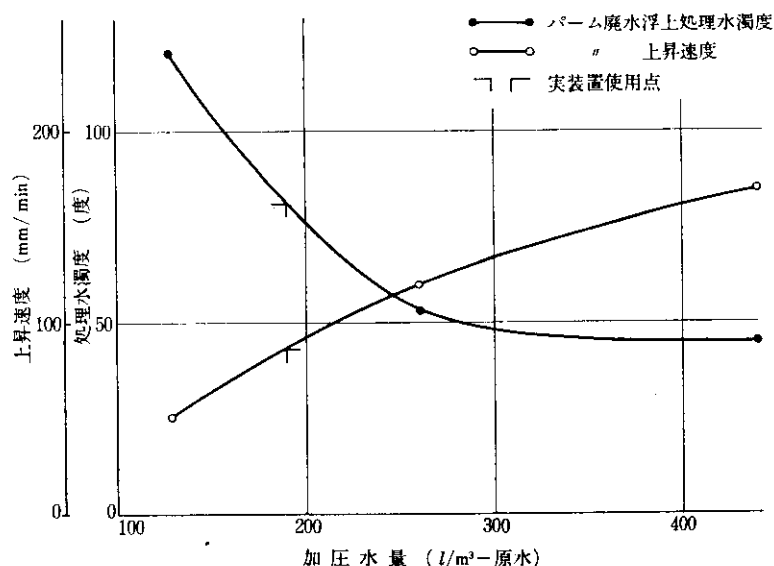


図 5 加圧水々量と処理水濁度、上昇速度の関係

表 2 沈降分離試験結果

活性シリカ注入量 (ppm)	攪拌条件	定速沈降速度 (mm/min)	静置 5min 後濁度
0	急速攪拌 3 min (120rpm)	5	40 度
2		10	15 "
3	緩速攪拌 10 min (40rpm)	30	13 "
4		40	10 "

活性シリカ；ケイ酸と硫酸を混合し、活性シリカにする。これは沈降促進剤である。

原水濁度 51度

薬注量 { M.I.C 20 ppm
Na₂CO₃ 20 ppm

拌 10min おこなって沈降速度、静置 5min 後の濁度を測定した結果は表 2 のようであった。

3.3 水処理装置の操業状況

以下に 1200m³/h の処理能力を有する水処理装置の操業状況について簡単に述べる。

(1) 加圧浮上槽

本装置の型式は長方形横流型で 3 槽あり、鉄筋コンクリート製で大きさは、幅 5 m × 長さ 25 m × 深さ 4.4 m である。原水、浮上条件および薬注条件は以下のとおりである。

(a) 原水

水量 320m³/h (1 槽あたり)
 水質 温度 35°~42°C
 pH 7.0~7.4
 油脂分 40~100 ppm
 M アルカリ度 45~56 ppm
 (CaCO₃ として)

(b) 浮上条件

浮上分離速度 80 mm/min
 分離槽滞留時間 44 min
 加圧水圧力 3kg/cm²(ゲージ圧)
 加圧水々量 60m³/h(1 槽あたり)

(c) 薬注条件

M.I.C 27~78 ppm

Na₂CO₃ 14~77 ppm

以上のような操業条件で行なったときの加圧水吐出空気量, 処理水々質およびスカム(浮渣)成分は以下のとおりである。

加圧水吐出空気量 26 cc/l (28°C)

処理水々質

温度 32°~40°C

pH 5.9~7.2

油脂分 20~30 ppm

濁度 35~65度

Mアルカリ度 40~80 ppm

スカム(浮渣)成分

油脂分 10.5%

ガム状のもの 5.1%

固形物 1.9%

水分 83.5%

なおスカムは1日放置しておくと水分67%程度になる。

(2) 沈殿池

沈殿池の型式は横流式で, 池は3つあり鉄筋コンクリート製で大きさは, 幅10m×長さ40m×深さ4.3mである。操業条件および処理水々質を以下に示す。

(a) 原水

水量 380 m³/h (1池あたり)

水質 加圧浮上槽処理水

(b) 沈降条件

沈降速度 26 mm/min

沈殿池滞留時間 135 min

(c) 薬注条件

M.I.C 20 ppm

Na₂CO₃ 13~20 ppm

活性シリカ 2 ppm

(d) 処理水々質

pH 6.6~6.9

油脂分 4~5 ppm

濁度 10~15 ppm

Mアルカリ度 50~52 ppm

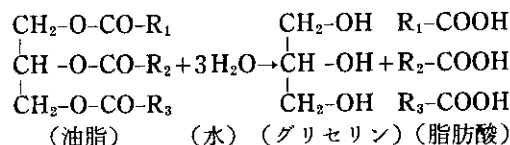
4. 廃パーム油処理

廃パーム油処理には再生パーム処理と精製脂肪酸処理があるが後者は今回省略し前者について記述する。精製脂肪酸は廃パーム油を脂肪酸とグリセリンに分解し真空蒸溜してできるものである。

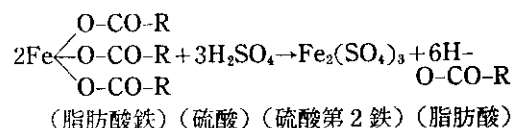
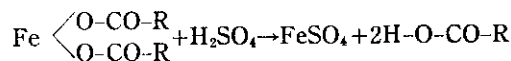
4.1 理 論

冷間圧延工場で使用されたパーム油は, 一部加水分解し脂肪酸が多くなり鉄と反応し脂肪酸鉄になっているものがある。したがって廃パーム油中には不純物として鉄粉, 酸化鉄, 脂肪酸鉄が含まれている。

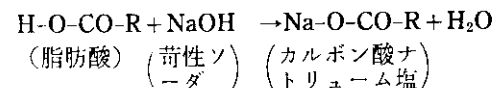
油脂の加水分解反応式は



この変質した廃パーム油に硫酸を注入し, 温度を上げて油中の不純物と反応させ油の粘度を下げると, 比重差により油脂, スラジ, 水溶液に分離する。硫酸と鉄粉, 酸化鉄などの不純物は下記のような反応をおこす。



このようにして分離した油は脂肪酸が多く酸価が高いので苛性ソーダを添加し, 次の反応によって脂肪酸を一部カルボン酸ナトリウム塩として分離する。



4.2 硫酸処理および苛性ソーダ添加

反応槽中の硫酸処理では、硫酸注入量、加熱温度、加熱時間、反応槽中の静置時間が問題である。また混和槽中の苛性ソーダ添加では苛性ソーダ添加量および濃度が問題である。以下にこれらの因子についてピーカーテストで検討した結果について述べる。

4.2.1 硫酸処理

(1) 硫酸注入量、加熱温度

原油（油脂分44～60%，水分およびスラジ分40～56%）に濃硫酸を添加し95°～100°Cで20min間保持した後4時間静置したときの濃硫酸添加量（vol %）と分離油酸化の関係を図6に示す。酸価が高いと収率が悪くなるので5%以下の濃硫酸量であることが必要である。硫酸処理分離油の酸価と酸価8mg KOHの製品をつくる場合の損失パーセントとの関係を図7に示す。次に濃硫酸添加量と処理油中のFeOとの関係を図8に示す。硫酸添加量

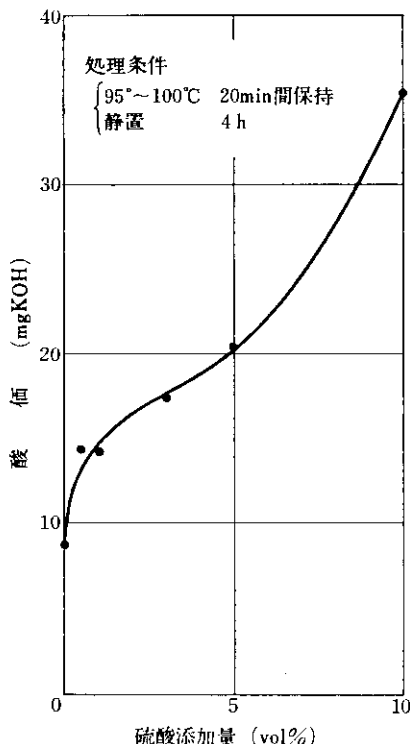


図6 硫酸添加量と酸価の関係

が1%より少ないと硫酸処理油中のFeOは急激に増加している。したがって硫酸添加量1%以上必要であることがわかる。以上の結果より硫酸添加量は1%以上、5%以下が妥当であると考えられる。なお加熱温度は95°C以下では処理不可能に近く、95°～100°Cが妥当であった。

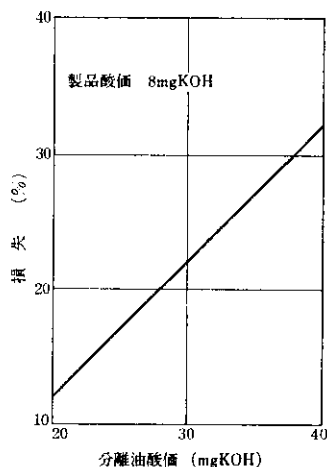


図7 分離油酸価と油損失の関係

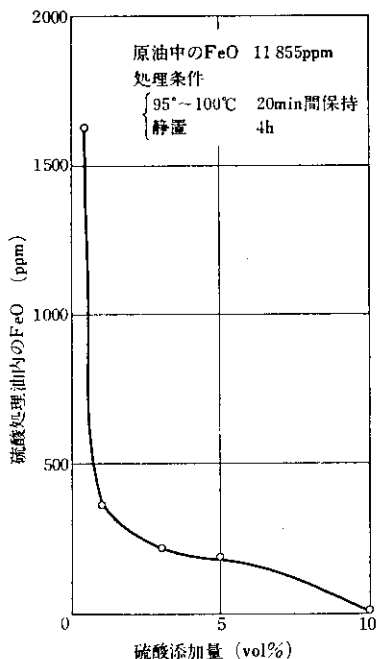


図8 硫酸添加量と硫酸処理油内のFeOとの関係

(2) 加熱時間

硫酸添加量を3%とし、加熱時間を変化させ、4 h 静置したときの分離油の酸価と分離油中の鉄分 (FeO として) を測定し結果を図9、図10に示す。生蒸気で直接油温を上げると時間とともに急に酸価が上昇するが、本実験ではピーカーに油を入れ石綿アスベストを

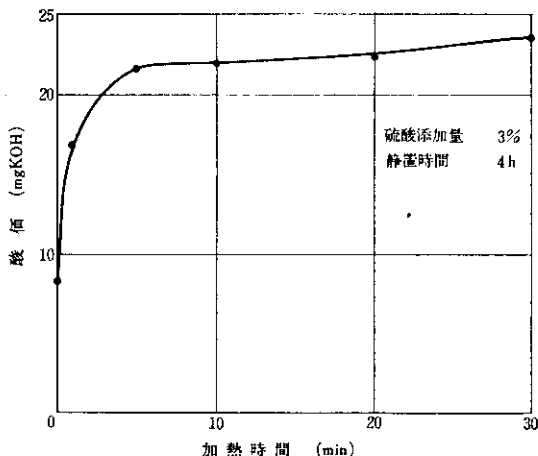


図9 加熱時間と酸価の関係

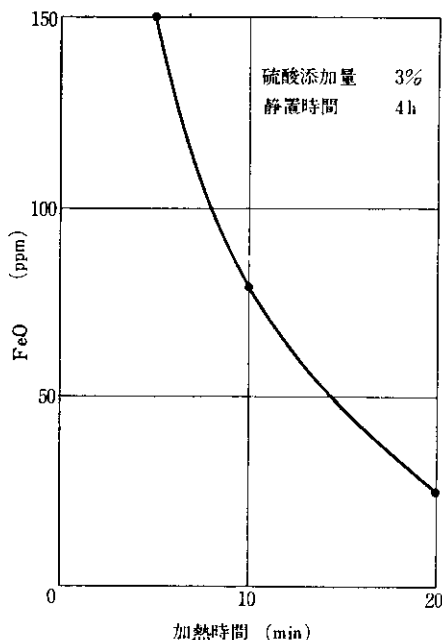


図10 加熱時間と FeO の関係

通して加熱したので、時間の経過とともにあまり酸価の上昇は顕著でなかった。FeO は加熱時間とともに減少する。したがって加熱時間は大体 10~20 min が妥当である。

(3) 静置時間

硫酸添加量 3%，加熱温度 95°~100°C で 20 min 間保持後静置時間と分離油中の FeO の関係を図11に示した。これは 500 cc のピーカー試験の結果であり、静置時間 4 h で十分であることがわかるが、実装置では容器が深くなるので十分検討して決めなければならないであろう。

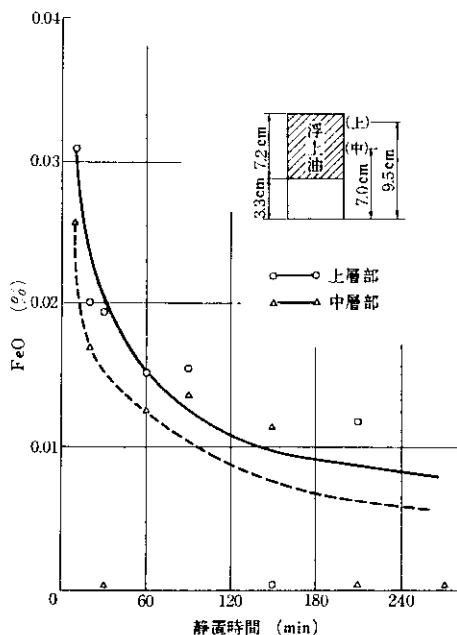


図11 静置時間と FeO の関係

4.2.2 苛性ソーダ添加

(1) 苛性ソーダ濃度

種々の濃度でテストした結果、濃度10%が適切であることがわかった。濃度が適切でないといと収率が悪く場合によっては油が駄目になってしまうことがある。

(2) 苛性ソーダ添加量

酸価を測定して理論的に下げようとする酸

価にするための添加量を計算し苛性ソーダを注入するとよい。理論計算と実際はほぼ一致する。苛性ソーダ添加時の油温は 60°C が妥当であった。

4-3 パーム油回収装置の操業状況

再生パーム油月産能力 70 m³ の主装置について記述する。

(1) 反応槽

硫酸処理して油を分離する装置である。

材質 SUS32

主寸法 1900 mmφ×3010 mm×3 基

操業状況

硫酸添加量 2% (原油にたいし vol %)

煮沸時間 10 min

静置時間 12 h

注: 原油成分

油脂分 15~30%

水およびスラジ 70~85%

(2) 混和槽

苛性ソーダを添加して酸価を下げる装置である。

材質 SS41

主寸法 500 mmφ×1000 mm×1 基

操業状況

原油酸価 18~40 mg KOH

苛性ソーダ添加量 酸価が 8~10 mg KOH になるよう添加する

(3) フーツ分離塔

混和槽で苛性ソーダ添加によりできたフーツ (カルボン酸ナトリウム塩) を油脂から比重差により分離する塔で、塔上部から油脂、下部からフーツを抜取る。

材質 SS41

主寸法 1060 mmφ×6500 mm×1 基

(4) 水洗塔

油脂中にはフーツが、まだ多少残っているので塔内で油脂を向流水洗する。

材質 SS41

主寸法 1060 mmφ×6500 mm×1 基

(5) 遠心分離機

最終的に脱水して再生パーム油とする。

仕様 5900 rpm, 400 V

型式 6D0-F (日立製作所製)

数量 2 台

表 3 規格表

項 目	規 格	
	新 油	再 生 油
酸 価 (mg KOH)	10±5	max 15
けん化価 (mg KOH)	200±10	min 180
沃 素 価 (g I)	50±10	50±10
FeO (wt %)	—	max 0.05
抗乳化性 (20 cc/sec)	—	5'00"~8'00"
水 分 (wt %)	max 0.5	max 0.5
不けん価物 (wt %)	max 1.0	max 3.0
粘 度 (c.st at 50°C)	28±4	28±4
融 点 (°C)	38±5	38±5

表 4 再生油分析値

年 月 日	酸 価 mg KOH	けん化価 mg KOH	FeO %	抗乳化性 20 cc/sec
昭和 48 年 3 月 1 日	8.3	168	0.010	7'20"
" " 8 日	8.4	171	0.006	6'30"
" " 11 日	9.8	180	0.012	6'38"
" " 12 日	10.7	169	0.008	7'16"
" " 13 日	9.4	175	0.010	6'13"
" " 19 日	7.1	171	0.010	7'22"
" " 22 日	9.9	181	0.010	5'04"
" " 23 日	9.3	177	0.008	5'33"
" " 27 日	13.0	171	0.010	7'16"
" " 30 日	9.9	179	0.008	7'41"

4.4 品 質

本装置により回収された再生パーム油は新パーム油と同程度の品質が得られた。現在再生パーム油が新油同様使用できるよう規格を決めて運転管理している。参考までに規格を表3に示す。また実際の事例を表4に示す。けん化価が規格の値より低いが生延性には問題がないようである。規格表にあげている項目で表4にあげていないものは、平常問題がない項目で生延性が悪くなったりほかに問題が生じたときにそのつど必要に応じて必要項目を測定するようにしている。

5. 結 び

千葉製鉄所冷間圧延工場の6スタンドタンデム

ミル（圧延能力50 000t/月）の含パーム廃水の水処理装置とパーム油再生装置について述べた。水処理方法は、加圧浮上、沈殿、ろ過法であり、1 200 m³/hの水を回収し水源の削減に貢献しているとともに放流水がないので公害上理想的な型である。廃パーム油処理は硫酸、苛性ソーダで処理する方法で約50 m³/月のパーム油を再生し月間400万円程度の利益をあげている。本実験を続けるにあたり、水処理では荏原インフリコ㈱研究所の諸氏に助言をいただき、廃パーム油処理では日広産業㈱野々山光金氏の努力に負うところが多く心から感謝の意を表する。

