

# 1 4 無機排水処理の最適化について（第2報）

冠地敏栄

Study for the optimization of inorganic waste water treatment (2nd Report)

KANCHI Toshie

The waste water containing heavy metals is mainly treated by the hydroxide and the coagulation process. On December 11 2016, new effluent standard is going to be set. However, in the plating plant etc. the new regulation may not be observed for chemicals added for the stabilization of metal ions. About zinc which new effluent standard are applied to, it is an important problem to be removed stably from waste water.

The purpose of this study is to optimize a process of the waste water treatment to observe the new standard without the introduction of new equipments.

As a result, for the waste water that is zinc concentration below 180 mg/l (2.7 mmol/l), zinc concentration were able to control below 2 mg/l by the substitution process to which waste gypsum was added to the waste water. Moreover, issues were overhauled about dissolution of gypsum, sulfide treatment and Fenton method.

キーワード：無機排水、置換法、廃石膏、硫化物法、フェントン法

## 1 緒 言

重金属を含む無機廃水は主に水酸化物法による不溶化および凝集剤を用いた凝集沈殿により処理されている。しかし、様々な機能を要求される湿式表面処理工程からの廃水には、金属イオンの安定化などのための薬剤が含まれており、従来の処理方法では排水基準を遵守できないおそれが出てきている。特に平成 28 年 12 月 11 日からめっき工場などに新排水基準（2 mg/l 以下）が適用される Zn については、その適正処理法の確立が求められている。

また、排水処理の工程から発生する無機汚泥は、県内の管理型最終処分場での埋立が最も安価な処理方法であるが、処分場は増設・新設とも困難な状況となっており、処分費の増大が懸念されている。

そこで平成 22 年度より県内湿式表面処理事業場からの実廃水を用い、汚泥発生量を増加させることなく、処理水中の重金属濃度が排水基準以下となる条件の検討を行っている<sup>1)</sup>。

平成 23 年度は、Ca 剤の添加による置換法により既存の排水処理設備のままで汚泥を増加させることなく新排水基準を遵守する可能性がある A 事業場廃水に対し、薬剤費を軽減するため、廃石膏を Ca 剤として添加する方法の検討を行った。また、置換法の適用が可能な事業場を探索するため新たに C 事業場廃水についても調査した。

更に、平成 22 年度に置換法による効果が確認できなかった B 事業場廃水と新たな C 事業場廃水に対し、硫化ソーダや過酸化水素の添加試験を実施し、硫化物法やフ

ェントン法の課題を整理した。

## 2 試料と実験方法

### 2.1 試料

亜鉛クロメートめっきを行う事業場（A、C）および亜鉛ニッケル合金めっきを行う事業場（B）の排水処理施設の調整槽から廃水をポリ容器に採取、冷蔵保存して試験に用いた。

石膏は使用済み廃石膏ボードを粉砕・分離したもの、硫化ソーダは工業用（Na<sub>2</sub>S として純度 60 %）を蒸留水で 50 g/l となるよう調整したもの、過酸化水素は 35 % 試薬 1 級をそのまま用いた。

容器は、硝酸浸漬洗浄したものを用いた。

### 2.2 測定方法

pH は、pH 計（HM-20P 東亜ディーケーケー（株））で測定した。

検体中の Zn、Cr、Fe、Ca 濃度は、蒸留水で 10～100 倍に希釈、1 %硝酸酸性とした後、ICP-AES（ICPS-100V（株）島津製作所）で測定した。

硫酸イオン（以下「SO<sub>4</sub>」という）は、蒸留水で 100 倍希釈しイオンクロマトグラフィー（DXAQ1110 ダイオネクス（株））で測定した。

有機物量は蒸留水で 10～125 倍に希釈、1 %硝酸酸性とした後、TOC 計（TOC-5000A（株）島津製作所）で測定した。

六価の Cr イオン（以下「六価 Cr」という）は、ジフ

エニルカルバジド法で測定した。

汚泥量は、5A ろ紙でろ過した析出物を、室温で2日以上風乾し計測した。

### 2.3 石膏添加による沈殿試験

500 ml ビーカーに試料 300 ml を分取、200 rpm で攪拌しながら石膏を添加・溶解し、1 N 水酸化ナトリウムまたは(1+9)硫酸で pH を9に調整、そのまま3分間攪拌後、析出物を5A ろ紙でろ過した。

なお、石膏溶解時に1.5 h 攪拌しても粉体が残留する場合は上澄みをデカンテーションで回収し、pH 調整以降の試験に用いた。

### 2.4 石膏溶解性試験

500 ml ビーカーに蒸留水 400 ml を分取、200 rpm で攪拌しながら石膏を添加、2 ml をセルロースアセテート製シリンジフィルター（東洋濾紙(株)径 13 mm, 孔径 0.45 μm, 以下「シリンジフィルター」という）でろ過し、ろ液を検体とした。

なお石膏は粉体のまま、またはガーゼ等の袋に詰めて加えた。

### 2.5 石膏連続溶解試験

ポリエチレン製のう袋を12×15 cm にカットし縫製し直したもの（以下「PE 袋」という）に石膏 70 g(400 mmol 相当)を詰め、5 L ビーカーに入れ、ペリスタポンプで試料 A を 66 ml/min で通水、200 rpm で攪拌した。ビーカーの試料は4 L 溜まったところでペリスタポンプにより 66 ml/min で排出、排出開始から15 min 毎に2 ml をシリンジフィルターでろ過し、ろ液を検体とした。

### 2.6 硫化ソーダ添加試験

500 ml ビーカーに C の試料 300 ml を分取、200 rpm で攪拌しながら 50 g/l 硫化ソーダを 0.5 ml ずつ(0.64 S mmol/l 相当)添加、そのまま3分間攪拌後、pH を測定、2 ml をシリンジフィルターでろ過し、ろ液を検体とした。

### 2.7 過酸化水素添加試験

500 ml ビーカーに試料 B 400 ml を分取、過酸化水素 1 ml 添加し、200 rpm で 2 h 攪拌、その後 2.3 と同様に pH 調整、ろ過を行い、過酸化水素を添加していない系と比較した。

## 3.1 試料の水質

試料は A 事業場で6回、B 事業場で5回、C 事業場で3回採取した。水質は表 1 のとおりで、試料 B は A に比べ Zn を 2~6 倍含み、有機物も 6 倍以上含んでいた。C は A, B に比べ Ca 以外の項目が大きく変動した。

表 1 試料の水質

試料	pH	Zn	Cr	Fe	Ca	有機物
		mg/l (mmol/l)				
A	1.4~2.7	68~120 (1.0~1.9)	21~38 (0.41~0.74)	28~43 (0.50~0.76)	130~190 (3.3~4.7)	31
B	1.0~2.7	300~550 (4.5~8.4)	12~62 (0.24~1.2)	94~800 (1.7~14)	10~200 (0.24~4.9)	210
C	1.9~7.0	180~1500 (2.7~24)	2.3~40 (0.04~0.77)	23~220 (0.41~3.9)	3~12 (0.07~0.32)	-

## 3.2 石膏添加による沈殿試験結果

昨年度の試験では、汚泥量を増やさないためには Ca 濃度を 600 mg/l (15 mmol/l) 以下にすることが必要であった。

石膏の溶解度は 20 °C で 0.21 g/100 cm<sup>3</sup> (15 mmol/l) とされており、めっき廃水のような酸性を示す試料中でも Ca 濃度が 15 mmol/l を超えないことを確認するため、試料 A について石膏添加量を 0~3.5g/l (0~20 mmol/l) に変化させ、ろ液の水質、汚泥量を測定したところ、図 1 のとおりであった。

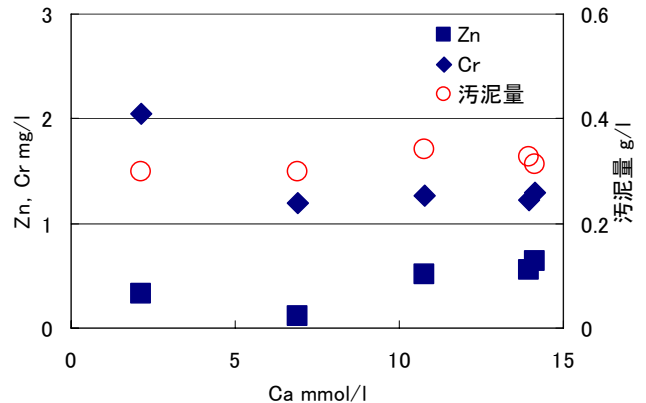


図 1 処理水への Ca 濃度の影響(試料 A, pH9)

調整前の試料の pH は 2.7 であったが、石膏は 2.6 g/l (15 mmol/l) 以上添加では粉体が残留した。

中和前の Ca 濃度は最大 640 mg/l (16 mmol/l) でやや高いが、石膏無添加に比べ汚泥量の増加はなかった。

また、pH 調整前後で、試料中の Ca 濃度の減少は 80 mg/l (2 mmol/l) 未満でほぼ変化がないことから汚泥への Ca の移行は少ないと考えられる。

また Ca の添加により、Zn, Cr とともに 2 mg/l 未満となった。

試料 C についても Ca 濃度が 400 mg/l (10 mmol/l) 以上となるよう石膏を添加したところ、図 2 のとおり調整前試料の Zn 濃度が高いと、ろ過水の Zn が 2 mg/l を超えた。なお、Cr は 2 mg/l 未満となった。

## 3 実験結果および考察

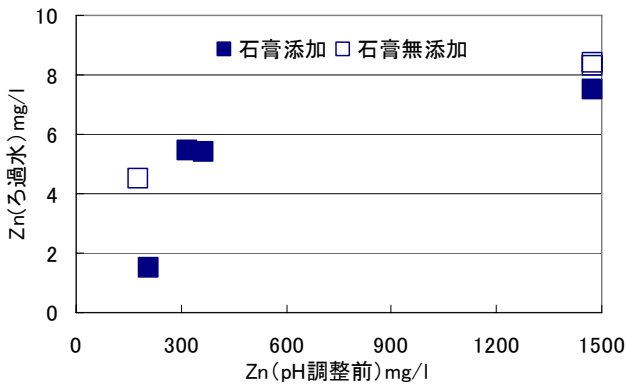


図2 原水濃度の影響(試料C, pH9)

### 3.3 石膏溶解性試験結果

多量の石膏を添加し、長時間攪拌しても Ca 濃度が一定になることを確認できれば、排水処理施設の流量調整槽などに1日に一度、石膏を日排水 1 m<sup>3</sup>当り 10 mmol/l 以上となるよう添加し、廃水と接触させることで、既存施設のまま Ca を用いた置換法による処理の導入の可能性がでてくる。

そこで、蒸留水に石膏を 80 mmol/l 添加し、15 mmol/l 添加した場合と比較した。

また、県内で資源化されている廃石膏ボードは、粉碎後ふるいで紙などと分離された粉体となっており、試験後の未反応石膏回収が困難となる。この回収を容易にするため、袋詰めにするを想定し、ガーゼに石膏を 90 mmol/l 包んで添加する試験も行った。

中性では、検体保管中に Ca 濃度の低下が見られたため、比較しやすいよう図3に SO<sub>4</sub> の濃度で結果を示す。

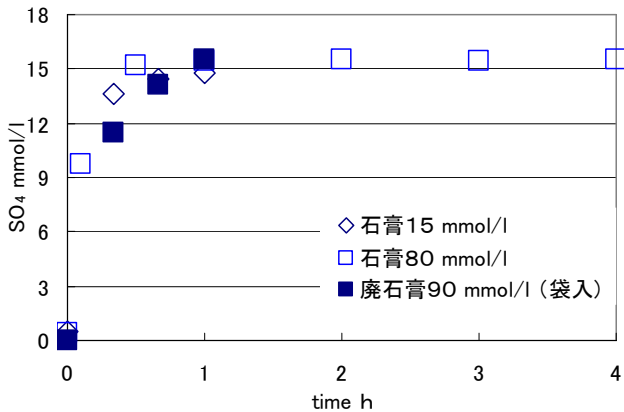


図3 石膏添加による SO<sub>4</sub>濃度の変化

石膏を 80 mmol/l 添加しても Ca, SO<sub>4</sub>ともに1 h で 15 mmol/l まで上昇し、一定になった。

ガーゼなどの袋に包んでも 1 h で 15 mmol/l まで上昇した。

### 3.4 石膏連続溶解試験結果

石膏粉を土のう袋に詰め、流量調整槽などに投入することを想定し、多量の石膏を PE 袋に詰め、5 時間、20 l の通水を行ったところ、図4のとおり Ca 濃度は 16 ~13 mmol/l であった。

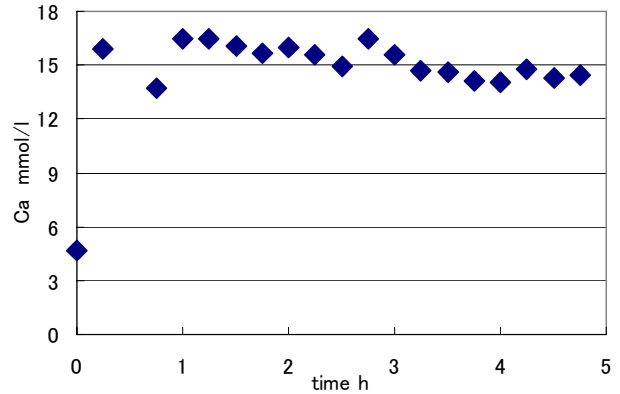


図4 PE袋入り石膏添加による Ca 濃度の変化

袋は、初めビーカー底面でほとんど動かないが、時間の経過とともに浮上し、動きが大きくなった。試験前半で袋の動きが大きくなると、懸濁物が発生した。この懸濁物は沈降性が悪く、排出水に流出した。懸濁物を、蒸留水に加えると速やかに溶解し、SO<sub>4</sub>と Ca が検出された。

### 3.5 硫化ソーダ添加試験結果

置換法の効果のない廃水の処理法として、硫化物法を試みた。

試験に用いた試料は pH7.0, Zn 180 mg/l, Cr 2.3 mg/l, Fe 23 mg/l であったが、硫化ソーダの添加に伴い図5のとおり試料中の Zn 濃度は減少し、処理前の Zn と等量の硫化物イオン (82 mg/l) を添加した時点で 2 mg/l 未満となることを確認した。

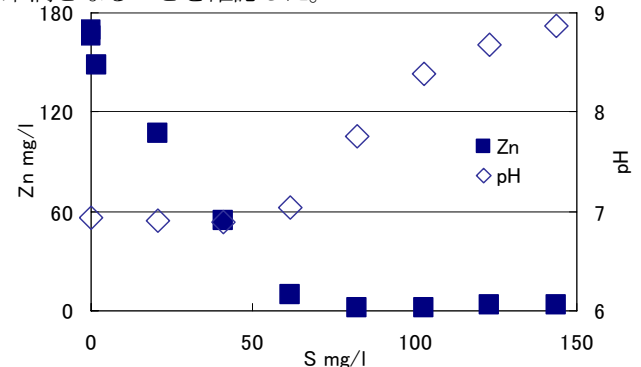


図5 硫化ソーダ添加に伴う Zn 濃度, pH の変化

また、この時点で pH が上昇、硫黄臭が発生し、沈降性の悪い微細な黒色の懸濁物も発生した。

### 3.6 過酸化水素添加試験結果

置換法の効果のない廃水の処理法として、フェントン法を試みた。

有機物量は過酸化水素の有無に関係なく 210 mg/l 程度であった。

沈殿処理後のろ液では、過酸化水素添加の有無に関係なく 140 mg/l 程度になった。

しかし、過酸化水素添加したろ液では六価 Cr が 2 mg/l 以上検出された。

### 3.7 考察

3.2 の結果から Zn を 68～120 mg/l (1.0～1.9 mmol/l) 含む試料 A および 180 mg/l (2.7 mmol/l) 含む試料 C については、石膏を 1.7 g/l (10 mmol/l) 以上添加、pH を 9～10 に調整することで、溶存 Zn, Cr を 2 mg/l 以下にでき、汚泥量も増加しなかった。

このことから、Zn 濃度が 180 mg/l (2.7 mmol/l) 以下であれば、石膏を用いた置換法の適用が可能と考える。

また、石膏を 2.6 g/l (15 mmol/l) 以上加えても Ca 濃度は最大 640 mg/l (16 mmol/l) となり、多量の石膏を添加し、長時間攪拌した 3.3 の結果でも Ca 濃度は最大 16 mmol/l であり、汚泥を増加させることの無い Ca 濃度を維持した。

更に、pH の低い実廃水の通水した 3.4 の結果でも Ca 濃度が 640～520 mg/l (16～13 mmol/l) で安定することを確認した。

3.4 試験の前半で、袋が大きく動くと SO<sub>4</sub> と Ca からなる懸濁物が発生した。懸濁物は、その組成から微細な石膏粉と思われる。実験の前半で懸濁物が発生したのは、大量に石膏が残留した状態では、溶けきらない

微細な石膏が残り、袋の隙間から漏れ出したと思われる。

土のう袋からの微細な石膏の流出を抑えるには、袋の重さと攪拌速度の検討が必要と考える。

次に、置換法の効果のない廃水の処理法として、硫化物法を試みた 3.5 の結果では、除去対象重金属と当量の硫化物イオンを添加すると排水基準以下になったが、当量以上の硫化物イオンを添加すると、硫化水素などの問題が発生した。

またキレートなど不溶化阻害物質の分解を期待しフェントン法を試みた 3.6 の結果では、有機物量の減少を確認できず、更に Cr を含む廃水では、六価 Cr 発生への対策が必要であった。

なお、試料 A と B では有機物量も B が高いことが確認でき、置換法の効果の差は不溶化阻害物質濃度に起因するとした前報の推測を補足することができた。

## 4 結 言

Zn 濃度 180 mg/l (2.7 mmol/l) 以下のめっき実廃水では、廃石膏を用いた Ca による置換法により、汚泥を増やすことなく放流水中の Zn, Cr 濃度が 2 mg/l 以下となることを確認した。

また、石膏の溶解特性について知見を得ることができた。

なお、硫化物法、フェントン法の課題についても確認できた。

## 文 献

- 1) 冠地, 広島県西部工技研究報告, 54(2011), 49-52