

# 1 3 置換法を取入れた無機排水処理の最適化について

冠地 敏栄

Study for the optimization of inorganic waste water treatment by the substitution process

KANCHI Toshie

The waste water containing heavy metals is mainly treated by the hydroxide and the coagulation process. On December 11 2011, new effluent standard is going to be set. However, in the plating plant etc. the new regulation may not observed for chemicals added for the purpose of the stabilization of metal ions. About zinc which new effluent standard are applied to, it is an important problem to be removed stably.

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.

A real wastewater of two establishments in Hiroshima prefecture was used for examinations.

As a result, for the waste water from one establishment, 2 mg/L or less were able to control the density of zinc by the substitution process to which Ca was added to the waste water.

キーワード：無機排水、置換法、カルシウム、石膏

## 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、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に添加される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 23 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の処理は、県内の管理型最終処分場での理立が最も安価な方法である。しかし、この処分場は増設・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。

そこで本研究では、汚泥を増加させることなく、処理水中の濃度が排水基準以下となる条件の検討を、県内湿式表面処理事業場からの 2 種類の実廃水を用い、Ca 剤などの添加による置換法を取入れたビーカ試験で行った。更に、処理に用いる薬剤費を軽減するため、資源化技術の開発が必要となっている廃石膏を Ca 剤としてを用いる試験も行った。

その結果、1 事業場の廃水について石膏などの Ca 剤を添加する置換法により、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ことを確認した。

## 2 試料と実験方法

### 2.1 試料

亜鉛クロムめっきを行う事業場 (A) および亜鉛ニッケルめっきを行う事業場 (B) の排水処理施設の調整槽からポリビンに採取、冷蔵保存して試験に用いた。

廃石膏粉は、使用済み廃石膏ボードを乳鉢で破碎し、目開き 1.0 mm のふるいにかけたものを用いた。

高分子凝集剤は、各事業場の排水処理で使用されている溶剤をポリビンに採取、冷蔵保存して試験に用いた。

容器は、硝酸浸漬洗浄したものを用いた。

### 2.2 測定方法

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、原子吸光分光光度計 (AA-830 (株) 島津製作所) または ICP-AES (ICPS-100V (株) 島津製作所) で測定した。pH は、pH 計 (HM-20P 東亜ディーケーケー (株)) 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 沈殿試験

500ml ビーカに試料 300ml を分取、塩化カルシウム、塩化第二鉄、アルミン酸ナトリウムまたは廃石膏粉をそれぞれ所定の濃度で溶解し、攪拌機で攪拌 (200rpm) しながら、1 N 水酸化ナトリウムまたは (1+9) 硫酸で pH を調整、そのまま 3 分間攪拌後、析出物を 5A ろ紙でろ過した。

## 2.4 pH 確認試験

500ml ビーカに試料 300ml を分取, 塩化カルシウムまたは塩化第二鉄を溶解した。この試料を攪拌機で攪拌 (200rpm) しながら, 1 N 水酸化ナトリウムを添加, そのまま 3 分間攪拌後, 2 ml 採取し, 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) で析出物をろ過した。pH が 10 を超えるまで水酸化ナトリウムの添加を繰り返した。

## 2.5 凝集条件確認試験

2.4 と同様に処理した試料に高分子凝集剤を添加し, 3 分攪拌, 回転数を 50 rpm に落とし更に 10 分攪拌後, 10 分静置し上澄 2 ml 採取した。高分子凝集剤添加量の合計が 0.5 ml/l を超えるまで操作を繰り返した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 試料の水質

試料は A で 3 回, B で 4 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 多く含み, Fe の濃度・変動も大きかった。このため, 処理条件の検討は試料 A, B それぞれについて行なった。

表 1 試料の水質

試料	pH	Zn	Cr	Fe	Ca
		mg/l (mmol/l)			
A	1.4~1.6	68~120 (1.0~1.9)	26~38 (0.50~0.74)	30~43 (0.53~0.76)	130~140 (3.3~3.5)
B	1.5~2.7	300~420 (4.5~6.4)	12~24 (0.24~0.46)	94~640 (1.7~14)	10~25 (0.24~0.63)

### 3.2 沈殿試験結果

水酸化物法による Zn の不溶化に最適な pH は 9.0~10.5 といわれている<sup>1)</sup>。そこで, 試料 A について塩化カルシウムを添加して Ca 濃度を変化させ, pH9 に調整した時の処理水質を測定したところ, 図 1 のとおりであった。

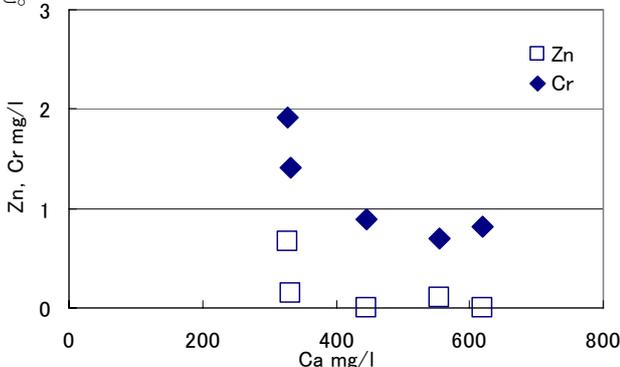


図 1 処理水への Ca 濃度の影響 (試料 A, pH9)

Ca を 400 mg/l (10 mmol/l) 以上とすると Zn, Cr とも

に 1 mg/l 以下となった。塩化カルシウムの代わりに廃石膏粉を用いた場合も同様の結果となった。

汚泥量は図 2 のとおりで Ca が 600 mg/l (15 mmol/l) 以下では増加がなかった。また, pH 調整前後で, Ca 濃度の減少は 100 mg/l 未満ではほぼ変化がないことから汚泥への Ca の移行はほとんどないと考えられる。

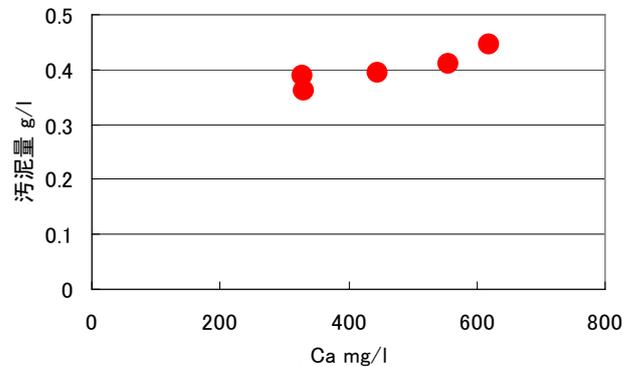


図 2 汚泥量への Ca 濃度の影響 (試料 A, pH9)

試料 B については, pH9 では処理水の Zn が 2 mg/l 以下とならなかった。そこで pH を 10 まで上げ, Ca 濃度も 2000 mg/l (50 mmol/l) まで上げたが, 図 3 のとおり Zn は, Ca 濃度を 1000 mg/l (25 mmol/l) 超えたところで減少しなくなり, 2 mg/l 以下とならなかった。

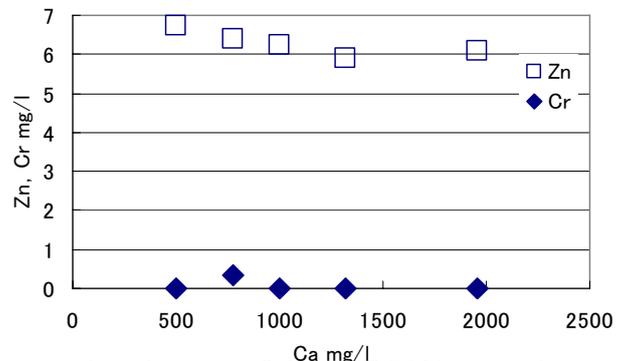


図 3 処理水への Ca 濃度の影響 (試料 B, pH10)

このため, 塩化カルシウムに替え塩化第二鉄またはアルミン酸ナトリウムを 25 mmol/l 相当 (Fe 1400 mg/l, Al 680 mg/l) 添加し比較したところ, 図 4 のとおり Fe 添加系で, Zn が 2 mg/l まで低下した。

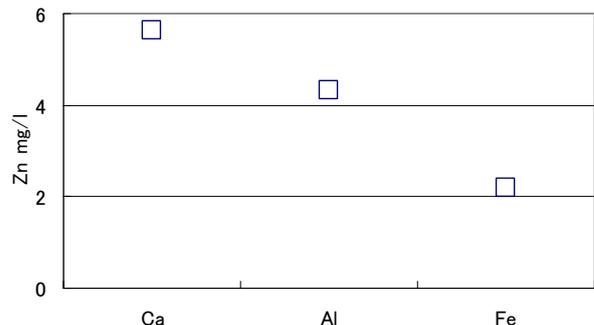
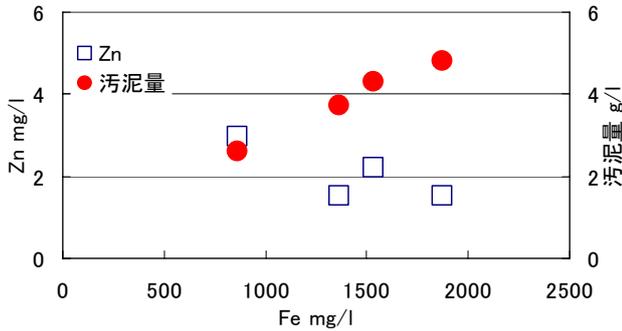


図 4 処理水への陽イオンの影響 (試料 B, pH10)

更に Fe の量を変化させたところ、**図5**のとおり、Fe 濃度が 1400 mg/l (25 mmol/l) 以上で処理水 Zn が 2 mg/l になったが、汚泥量は Fe 濃度にもない増加した。



**図5 処理水、汚泥量への Fe 濃度の影響**  
(試料 B, pH10)

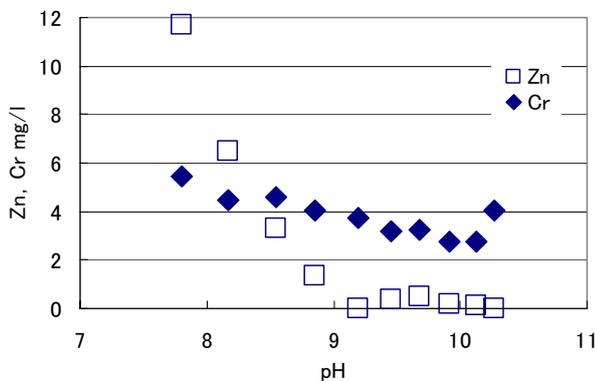
なお、**図5**の Fe 濃度は pH 調整前のもので、pH 調整後の処理水中の Fe 濃度は全て 2 mg/l 未満となり、排水基準(10 mg/l 以下)を達成していた。

### 3.3 pH 確認試験結果

Zn は両性金属のため pH が高くなると再溶解することが知られており、また pH が高くなると汚泥量が増加する傾向も確認された。このことから、処理水中の Zn を 2 mg/l 以下としつつ、汚泥量も抑えるために最適な pH 範囲を確認するための試験を行った。

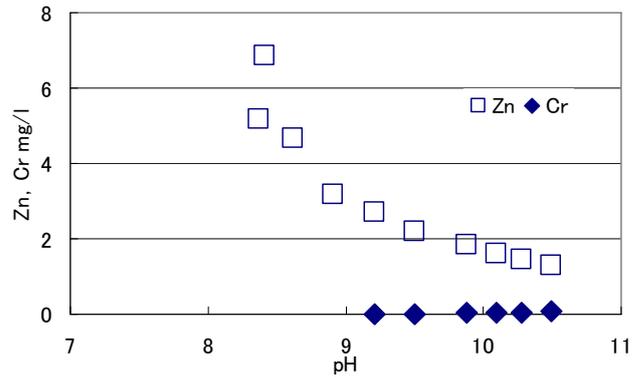
試料 A について Ca 濃度を 300 mg/l 以上に調整し pH を変化させたところ、**図6**のとおり pH9~10 の範囲で Zn および Cr の濃度が最小になった。

なお、Cr が排水基準の 2 mg/l を超過しているが、これは析出物の一部が粒径 0.45 μm 未満のためシリンジフィルターから流出したと思われる。



**図6 pH の影響(試料 A, Ca300 mg/l 以上)**

試料 B については Fe 濃度を 1300 mg/l 以上に調整し pH を変化させたところ、**図7**のとおり pH10 以上で Zn が 2 mg/l 以下となった。



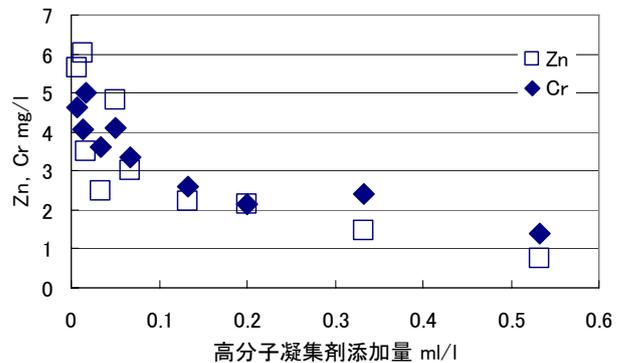
**図7 pH の影響(試料 B, Fe1300 mg/l 以上)**

### 3.4 凝集条件確認試験結果

排水処理では不溶化した析出物を沈殿などにより処理水から除去させる必要がある。排水処理施設では滞留時間を 10 分以上(安全を見て通常 20 分以上)とった沈殿槽に処理水を移送し、上澄みを越流させている。

**3.2, 3.3** では Zn の不溶化の条件を確認したが、10 分間の静置で上澄みの Zn 濃度は 2 mg/l 未満にならなかった。そこで、沈降性を向上させるために必要な高分子凝集剤の量を確認する試験を行った。

試料 A に A 事業場で使用されている高分子凝集剤を添加していくと、**図8**のとおり添加量の増加にもない、Zn, Cr ともに濃度が減少し、高分子凝集剤を 0.4 ml/l 以上となるよう加えることで Zn, Cr ともに 2 mg/l 以下となった。



**図8 高分子凝集剤の影響**  
(試料 A, Ca300 mg/l 以上, pH9)

試料 B では、B 事業場で使用されている高分子凝集剤を 0.3 ml/l 加えところ Zn, Cr ともに 2 mg/l 以下となった。

2 つの高分子凝集剤の種類および濃度ならびに使用 pH が異なるため、添加量の比較はできない。しかし、どちらの高分子凝集剤も汚泥量に影響のない添加量で沈降を促進することを確認した。

### 3.5 考察

Zn を 1~2 mmol/l 程度含む試料 A については、Ca 濃度を 10 mmol/l 以上、pH を 9~10 に調整することで、溶存 Zn, Cr を 2 mg/l 以下にできた。また、Ca 濃度を 15 mmol/l 以下に調整すると、汚泥量も増加しなかった。

これは、試料 A 中の Zn, Cr の不溶化を阻害する物質が、Ca と作用することで、Zn と Cr の不溶化と Ca の溶存を促進したためと考えられる。ただし、10 分以内に不溶物を沈降させるには、高分子凝集剤を添加する必要があった。

なお、廃石膏粉を Ca 剤として用いても同様の結果が得られており、廃石膏を利用することで薬剤費用の軽減が期待できる。

一方、Zn を 4 mmol/l 以上含む試料 B については Ca を添加しても溶存 Zn は 2 mg/l 以下にならず、Fe 濃度を 25 mmol/l 以上、pH を 10 以上に調整する必要があった。また、汚泥量は Fe の濃度に比例し増加した。

このことから、試料 B 中の 2 価イオンの不溶化を阻害する物質の効果が試料 A より強く、Ca との作用だけでは、溶存 Zn を 2 mg/l 以下にできなかったと考えられる。

更に、添加した Fe は 3 価であり試料中の阻害物質の影響を受けず不溶化、この Fe の析出物に取り込まれる

形（共沈）で溶存 Zn が取り除かれたと考えられる。

なお、試料 B に含有される重金属の量が試料 A より多いことから、阻害物質の含有量も試料 B で多くなっていると推測される。水酸化カルシウムの溶解度は 15 mmol/l であるが、試料 B では、Ca 濃度を 50 mmol/l まで上げ pH を 10 以上にしても Ca 濃度の大きな減少および汚泥量の増加がなく、試料 A よりも Ca の溶存が促進されている。このことも試料 B に含まれる阻害物質が試料 A よりも多いことを示唆している。

## 4 結 言

2 事業場の実廃水を用いて、Ca による置換法、Fe による共沈法による Zn, Cr 除去に関する知見を得ることができた。

特に、亜鉛クロムめっきを行う A 事業場廃水では、Ca 濃度および pH の最適化により、既存排水処理施設で汚泥を増やすことなく放流水中の Zn, Cr 濃度を 2 mg/l 以下とできる可能性があることを確認した。

## 文 献

- 1) 中央環境審議会水環境部会資料 4-4, 2006. 4. 28