

平成 25 年度無給電坑廃水処理事業所に関する亜鉛等水質改善のための調査 結果概要

1 調査目的

亜鉛の暫定排水基準が平成 23 年 12 月 10 日再度 5 年間延長されたが、pH 管理が難しく、亜鉛の一律排水基準 2 mg/L を達成することが困難と考えられる無給電坑廃水処理場でも、延長期間内に処理排水中の亜鉛濃度を下げる努力が求められている。

平成 25 年度調査においては、安全で、経済的で、かつ、より低い pH で処理排水中の亜鉛濃度を下げる方法の立案を目指して、3 つの事業所において、現地調査及び室内試験により、処理原水等に関する基礎データ（処理原水中の亜鉛の溶存状態、pH と亜鉛濃度の関係、ポリ硫酸第二鉄を添加した場合の pH と亜鉛濃度の関係）の取得と検討を行った。

2 調査内容

排水基準に適合する水素イオン濃度（pH）内で、処理排水の亜鉛（Zn）の濃度を排水基準値以下に低減する方法を検討するため、本年度の調査内容は、以下のとおりである。

2-1 基礎データ収集

(1) 溶存状態の把握

対象 3 鉱山の原水を採取し、全試料分析のほかに、0.45 μm のメンブランフィルターのろ液、及びキレート樹脂を充填したカートリッジ（エムポアキレート等）で捕捉して硝酸で溶出させた液の水質分析を行い、Zn の存在形態（全亜鉛、溶存態亜鉛、及び遊離イオン態亜鉛）量比を把握した。

分析項目は、pH、電気伝導度（EC）、酸化還元電位（ORP）、Zn、Cd、Fe とする。

(2) 処理原水の pH と亜鉛濃度の関係

(3) 硫酸鉄等を添加した場合の pH と亜鉛濃度の関係

2-2 基礎データを用いた処理方法の検討

基礎データから、より低い pH で処理水中の亜鉛（カドミウム）の濃度を下げる検討を行い、次年度以降の現地試験の実施計画を策定する。

3 試験結果

(1) 処理原水及び処理水の分析

処理原水及び処理水の現地測定結果および水質分析結果を表 1 に示す。なお、SS（懸濁物質）中の亜鉛濃度は、全亜鉛と溶存亜鉛の差を計算したものである。

表 1 処理原水及び処理水分析結果

鉱山	試料	採取日	pH	EC (mS/m)	ORP (mV)	水温 (℃)	Zn (mg/L)				Fe (mg/L)	Cd (mg/L)
							全	溶存	キレート	SS中		
Y	原水	H25.9.27	3.8	110.5	661	14.1	6.8	6.8	6.8	0.0	0.53	0.04
	処理水	H25.9.27	7.5	44.9	450	15.6	2.3	2.2	2.2	0.1	0.06	0.04
	処理水	H25.10.18	7.2	42.9	391	11.7	3.3	2.6	2.6	0.7	0.59	0.05
K	原水	H25.9.28	4.1	20.8	667	13.7	4.0	3.9	3.9	0.1	1.1	0.03
	処理水	H25.9.28	6.3	20.6	576	14.2	3.2	3.1	3.1	0.1	0.40	0.02
	処理水	H25.10.18	6.9	-	-	-	1.5	1.4	1.4	0.1	0.19	0.01
S	原水	H25.10.5	3.7	37.6	610	12	3.9	3.7	3.5	0.2	0.08	0.02
	処理水	H25.10.5	7.7	25.0	345	14	2.4	1.9	1.9	0.5	0.02	0.01

(2) 処理原水の pH と亜鉛濃度の関係

各鉱山の処理原水ごと、NaOH の添加量ごとに中和を行い中和ろ液を得た。鉱山各々の pH と亜鉛濃度に関する試験の結果を図 1 に示す。

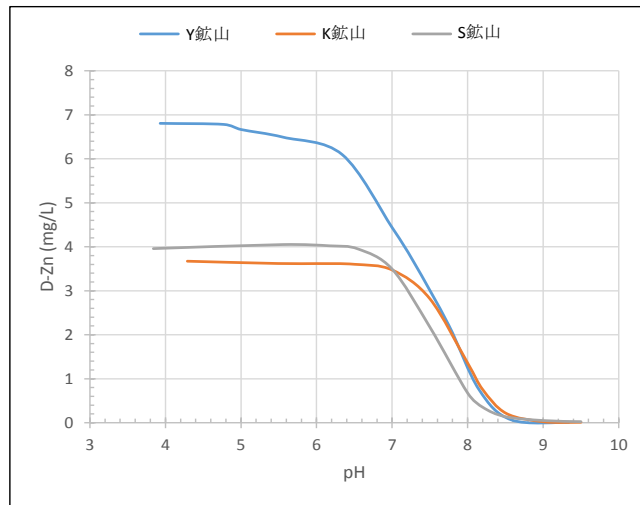


図 1 pH と亜鉛濃度に関する試験結果

(3) 硫酸鉄等を添加した場合の pH と亜鉛濃度の関係

各鉱山の処理原水に鉄系無機凝集剤としてポリ硫酸第二鉄（溶液、ポリテツ）を 100、200、300、500mg/L 添加し、およそ 7~8 の pH（7、7.5、8、8.2 の 4 水準）で中和した。各鉱山の処理原水ごと、ポリテツの添加量ごと、中和 pH と亜鉛濃度の関係を把握した。その結果を図 2 に示す。

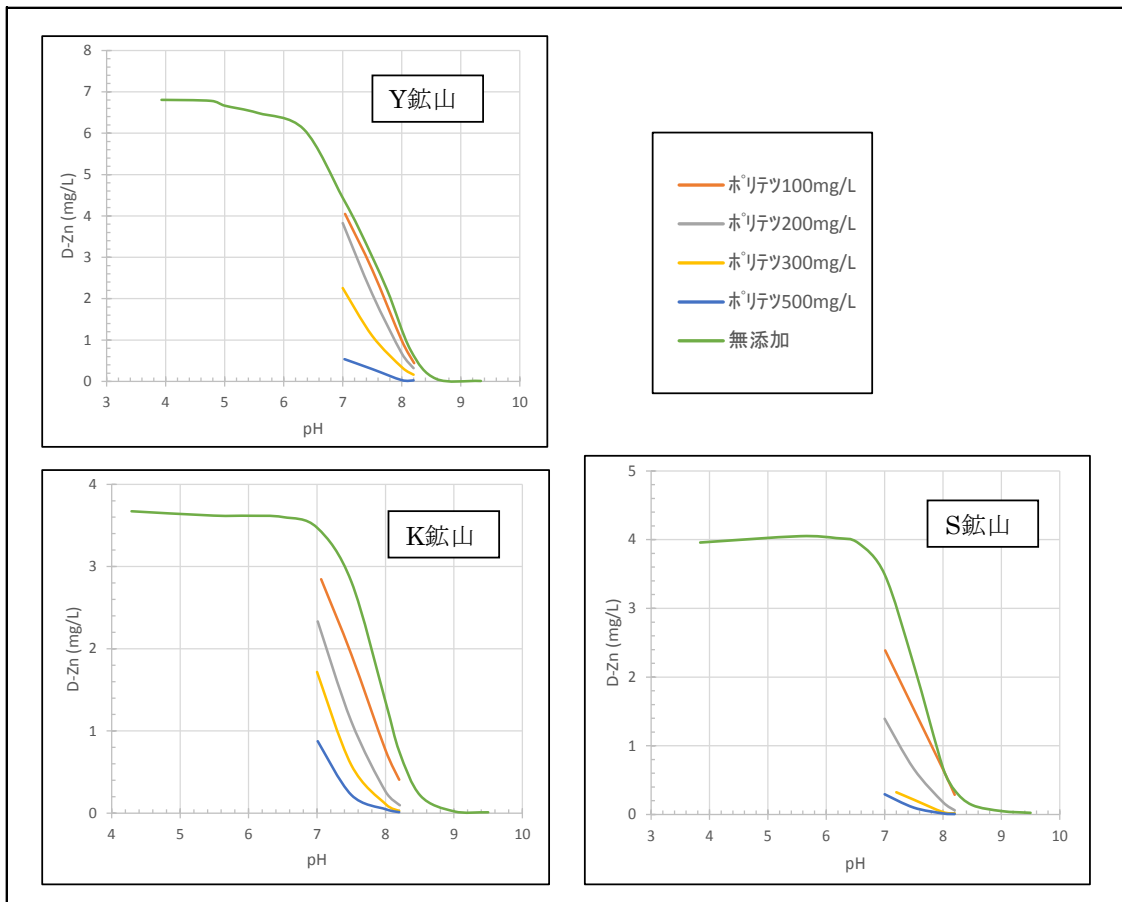


図 2 処理原水のポリテツ添加試験結果

4 調査の成果と課題

4-1 処理原水及び処理水の水質

- どの鉱山についても処理原水の亜鉛の大部分は溶存態であった。また、処理原水の溶存亜鉛とキレートで抽出された亜鉛はほぼ同等であったので、溶存亜鉛の大部分は、 Zn^{2+} のイオン態で現存していると考えられる。
- 同じ鉱山であっても処理水の亜鉛濃度は変動することが分かる。原因の一つはSS量の変動であり、SS量は水量や沈降に係る雨・風などの自然条件の影響を受ける。また、これらの鉱山は無給電で坑廃水の処理を行っているので、中和pHが安定し難いので溶存亜鉛濃度も変わり、全亜鉛（SS中の亜鉛＋溶存亜鉛）濃度が変動する。したがって、処理水の亜鉛濃度の制御には、中和pHの安定化と、中和により発生するSSの確実な沈降分離が重要である。
- 処理水の溶存亜鉛とキレートで抽出された亜鉛は同じ値であったので、処理水中に残存する溶存亜鉛は全て Zn^{2+} のイオン態で現存していると考えられる。
- 処理原水において亜鉛と同程度の鉄が予め含有されている場合は、中和時に新たに鉄系無機凝集剤を添加しなくても、元々含有している鉄との共沈作用で亜鉛を除去し易いケースがある。今回の調査対象鉱山の処理原水は、鉄の含有量がどれも少ないので、処理原水にアルカリを加えるだけの単純中和では亜鉛を低pHで除去し難いと考えられる。

4-2 無給電での坑廃水処理方法の検討・立案

(1) 対象鉱山の坑廃水処理の現状

現状ではT-Zn<2mg/Lを必ずしも満足していない。D-Znを低減させるため、かつ、SSが残ってもT-Znを低減させるため、鉄塩の添加、亜鉛の共沈除去が効果的な方法と考えられる。

(2) 鉄系無機凝集剤を用いた坑廃水処理

一般的な鉄系無機凝集剤として、ポリ硫酸第二鉄と塩化第二鉄がある。ポリ硫酸第二鉄は塩化第二鉄に比較して、処理pHの安全性が高い、腐食性が低い、アルカリの消費量が少ないことから、鉄系無機凝集剤としてはポリ硫酸第二鉄が推奨される。

(3) 鉄系無機凝集剤の添加量

今回の調査の対象鉱山では、無給電でpHの調整を行っていてこれは変動するので、排水基準の上限や下限付近を中和pHの目標値に設定できない。

このような坑廃水の処理場では、中和pH=7.5において溶存亜鉛濃度を1mg/L以下が、常識的な中和条件と考えられる。試験結果からは、各鉱山のポリ硫酸第二鉄添加条件の目安は以下のようになる。

- Y 鉱山 ポリ硫酸第二鉄を 500mg/L 添加 (Fe として 55mg/L 添加)
- K 鉱山 ポリ硫酸第二鉄を 300mg/L 添加 (Fe として 33mg/L 添加)
- S 鉱山 ポリ硫酸第二鉄を 200mg/L 添加 (Fe として 22mg/L 添加)

(4) 鉄系無機凝集剤の導入で想定される問題点

- コスト増：ポリ硫酸第二鉄の添加とそれに伴う苛性ソーダの消費量増、殿物の増加。
- 薬剤の保管：ポリ硫酸第二鉄の凝固防止のため、貯槽や配管を保温材で巻く等の対策が必要。
- 処理反応時間：場所の制約から薬剤添加位置と排水口までの距離が短い場合、十分な反応時間の確保が難しい。

以上