

# 能代産業廃棄物処理センター浸出水のPb除去方法の検討について

泰良幸男・渡辺 寿

## 要 旨

能代市には、能代石炭火力発電所があり、産業廃棄物として石炭灰が多量に排出されるため、石炭灰の有効利用の研究がなされており、これまで土質改良材、土壤等の固化剤、無機凝集剤及び水処理剤等が開発されている。特に水処理剤については、増田町にある吉乃鉱山において、これまで水酸化マグネシウム-キレート樹脂方式による坑廃水処理を行ってきたが、これに替わる処理方式として開発され、単独処理で維持管理が容易であり、低コストでかつ濁物処理においても天日乾燥により減量化した汚泥をトラック等で搬出が可能であり、全ての面で優れた効果を発揮している。

今回の能代産業廃棄物処理センターの鉛を含む浸出水の処理においては、従来から行っている水硫化ソーダ及び高分子重金属捕集剤に加えて石炭灰についての検討をおこなった結果、石炭灰による処理に優れた効果が得られた。

## 1. はじめに

能代市浅内の能代産業廃棄物処理センターでは、汚水を敷地外に流出させないという地元住民との約束事項に基づき、埋立処分場からの浸出水等の汚水を、これまで焼却炉により蒸発散処理してきたが、倒産によりその機能が停止し処理が不可能となった。

このため、緊急措置として、県が行政代執行により汚水等の処理を行うこととなり、浸出水については、地元能代市との協議により、処分場内の水処理設備で前処理を行った後、同市の公共下水道に導入することとなった。

しかし、この浸出水から排水基準を超える鉛が検出されたため、現場内の予備の凝集沈殿設備（処理量100t/日）等での前処理の実施にあたり、廃棄物対策室から当センターに対し、水硫化ソーダ及び金属キレート剤の使用による効果的な鉛の除去方法について検討を行ってほしい旨の依頼があり、浸出水の性状調査とあわせ次の3方法により室内での予備試験を行い、その結果を本報告書としてとりまとめたものである。

①水硫化ソーダにより硫化鉛（PbS）の不溶物を生成させ除去する方法

②エポロックL-1（高分子重金属捕集剤）により、鉛をキレート結合させ不溶性塩として除去する方法

③FA-MICS（石炭灰）中性タイプにより、浮遊物質を除去することにより鉛も除去する方法

（注）FA=MICS（石炭灰）酸性タイプについては、増田町にある旧吉乃鉱山の抗廃水処理に新しい技術として平成9年度から導入され、成果をあげているものである<sup>1) 2)</sup>。

## 2. 浸出水の性状

鉛の除去試験の実施にあたり浸出水の性状実態を把握するため、平成10年12月8日、平成11年1月5日及び1月20日の各採水検体について、pH、EC、Pb、Feの成分分析を実施したが、その結果は次表のとおりである。

採水日	ろ過状況	pH	EC(mS/cm)	Pb(mg/l)	Fe(mg/l)
H.10.12. 8	未ろ過	7.8	12.6	0.70	9.4
H.11. 1. 5	未ろ過	7.9	11.7	0.36	3.6
	ろ過	8.0	11.3	0.12	1.1
H.11. 1.20	未ろ過	7.8	4.0	0.08	1.6
	ろ過	7.8	3.9	0.04	0.4

（注1）Pb,Feの分析：硝酸+過塩素酸分解、原子吸光光度法

（注2）ろ過用ろ紙：GS25《孔径約1μm》(SS用)

浸出水の性状は、蛍光を発する黒ずんだ緑色（バスクリーン様の色）状態で、浮遊物質が多量に存在しており、不快な臭気があった。

また、試料の成分濃度は、降雪等の影響で採水の都度大きく変動しており、鉛濃度については、12月8日の検体との比較で、1月5日採水のものが約1/2、1月20日採水のもので約1/10と大幅に減少している。

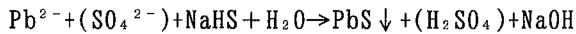
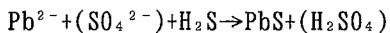
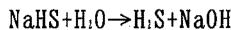
未ろ過とろ過の比較では、ろ過した場合に鉛の量が1/2～1/3に減少しており、このことから、浮遊物質を除去することによりある程度の処理が可能と思われた。

### 3. 鉛の除去試験方法

#### (1) 水硫化ソーダ (NaHS) による方法

水硫化ソーダは、工場、事業場等からの廃液や排水などの比較的高濃度の重金属除去に使用されている。

水硫化ソーダによる硫化鉛の生成反応は次のとおりであるが、同法については平成11年1月5日採水の検体について以下の条件で除去率試験を実施した。



上式より、平成11年1月5日の未ろ過検体の鉛濃度(0.36mg/l)に対するNaHS使用量は0.116mg/l(1.2当量相当)となるが、同値を基準として、各試験試料1000mlにそれぞれ2倍量、20倍量、200倍量、2000倍量、6000倍量相当の水硫化ソーダを加え、3分間攪拌した後、高分子凝集剤(0.1%)1mlを加えて1分間攪拌し、一夜放置後、その上澄み液を分析した。

#### (2) エポフロックL-1 (金属キレート剤) による方法

### 4. 試験結果及び考察

#### (1) 水硫化ソーダ (NaHS) を使用した場合

使用量	pH	EC(ms/cm)	Pb(mg/l)	除去率(%)	Fe(mg/l)
2倍	7.9	11.4	0.18	50	2.2
20倍	7.9	11.4	0.21	42	3.4
200倍	8.0	11.5	0.18	50	3.8
2000倍	8.1	11.6	0.23	37	2.6
6000倍	8.3	11.7	0.13	64	1.1
原水	7.9	11.7	0.36		3.6

エポフロックL-1は水溶性の高分子（平均分子量8～12万）にジチオカルバミン酸基（-NH-CS<sub>2</sub>Na）とチオール基（-SNa）をキレート形成基として持つ高分子捕集剤で、排水中の重金属除去に使用されている。

試験検体に対するエポフロックL-1の添加量は次式によって求められ、鉛濃度0.36mg/lに対する必要添加量は0.57mg/lとなる。

除去率試験は同値を基準に平成11年1月20日採水の各試験試料1000mlにそれぞれ1倍量、10倍量、100倍量、1000倍量相当のエポフロックL-1を加えて10分間攪拌した後、高分子凝集剤(0.1%)1mlを加えて2分間攪拌し、2時間放置後、その上澄みを分析した。

$$\text{エポフロックL-1添加量 (g)} = \frac{\text{試料中の重金属イオン量 (g)}}{165 \times \text{重金属の1当量}} \times (0.9 \sim 1.2) \text{ 当量}$$

[重金属イオンの1当量 = 原子量 (g) / 電荷数]

#### (3) FA-MICS中性タイプ（石炭灰）による方法

FA=MICSは、能代火力発電所から排出される石炭灰を有効利用するため、水処理剤として開発されたものである。酸性タイプは、主に鉱山排水の処理用として開発されたものであり、中性タイプは、河川等の浮遊物質の除去用として使用されている。

鉛の除去試験は、平成11年1月5日（1回目）及び1月20日（2回目）の採水検体について、各試験試料1lにそれぞれFA-MICSを50mg単位で100～300mgの範囲で加えて3分間攪拌後、高分子凝集剤(0.1%)1mlを加えて1分間攪拌し、30分間静置後、その上澄み液を分析した。

水硫化ソーダの処理における適正pH値は6~8の範囲内であるが、試験試料のpHが同値内にあることから、特に調整等は行わなかった。

水硫化ソーダの添加量が多くなるにつれて原水の色が緑色から深緑色に変化したが、フロック形成については目視での変化は見られなかった。

また、一昼夜放置後は、ビーカーの底に黒い沈殿物がみられたが、色の変化等はなかった。

水硫化ソーダによる除去効果については、2000倍量で除去率の低下が見られたが、6000倍相当でPb, Feとも原水の1/3程度になっていることから、これ以上の量添加が必要と考えられる。

なお、水硫化ソーダの使用に当たっては、薬剤そのものに硫黄臭があり、試料への添加後、硫化水素臭の発生があるほか、酸性状態で急激に硫化水素が発生する性質があるので、取り扱いには十分注意する必要がある。

## (2) エポフロックL-1を使用した場合

使用量	pH	EC(mS/cm)	Pb(mg/l)	除去率(%)	Fe(mg/l)
1倍	7.8	3.9	0.08	0	2.1
10倍	7.9	3.9	0.08	0	1.8
100倍	8.1	3.9	0.04	50	0.7
1000倍	8.5	4.1	0.08	0	1.9
原水	7.8	4.0	0.08		1.6

エポフロックL-1処理における適正pH値は、水硫化ソーダと同様6~8の範囲であることから、特にpH調整や前処理は行わなかった。

また、エポフロックL-1処理においては塩化第二鉄や硫酸バンドなどの補助薬剤を使用する場合もあるが、本除去試験ではこれらの薬剤使用効果の検討は行わなかった。

試験結果では、添加量100倍当量でようやくフロックができたが、それ以外の濃度ではフロックの形成

はみられず、鉛濃度についても変化はみられなかった。

特に、今回のようにサンプリングの都度濃度が変動する水質では、適正使用量を常に求めながら使用する必要があり、現場での適正な管理は極めて困難と考えられる。

また、エポフロックL-1は、水硫化ソーダと同様な硫黄臭があり、多量に使用する場合は取り扱いに注意が必要である。

## (3) FA-MICS中性タイプを使用した場合

### (1回目)

使用量(mg/l)	pH	EC(mS/cm)	Pb(mg/l)	除去率(%)	Fe(mg/l)
100	7.9	11.7	0.21	42	2.8
150	7.9	11.5	0.13	64	1.2
200	7.9	11.6	0.10	73	1.1
250	8.0	11.6	0.07	81	0.7
300	8.0	11.7	0.05	86	0.4
原水	7.9	11.7	0.36		3.6

### (2回目)

使用量(mg/l)	pH	EC(mS/cm)	Pb(mg/l)	除去率(%)	Fe(mg/l)
200	8.0	4.0	0.02	75	0.4
250	8.1	4.0	0.02	75	0.2
300	8.2	4.0	0.01	87	0.2
原水	7.8	4.0	0.08		1.6

1回目の試験原水に対するFA-MICS処理では、150mg以上の添加でフロックの形成がみられ、添加量の増加に伴い形成フロックも大きくしっかりしたものとなり、処理水中の鉛濃度も大幅に低下した。

形成フロックは沈降速度が速く、上澄み液も非常にきれいなものとなつたが、色や臭気までの除去はできなかつた。

試験原水に対するFA-MICS使用量は、フロックの形成状況や鉛の排水基準(0.1mg/l)に対する処理後の各濃度から判断し、1000ml当たり250mg程度が適正量と思われる。

2回目の試験原水については、1回目に較べ水質が著しく変化し、非常にきれいな状態になつたことから、低濃度域での処理が可能かどうかの再試験を行なつた。この結果、200mg以上で1回目と同様にフロックが形成され、水質が変化しても十分対応できることがわかつた。

#### 4.まとめ

① 水硫化ソーダ及びエポフロックL-1は、工場、事業所等からの廃液や排水等の比較的高濃度の重金属の除去に使用されているもので、成分が分かっていて濃度がある程度安定したものには有効である。

しかし、今回の処理対象となつた浸出水は、ECが4.0～11.7ms/cmと非常に高く、様々な塩類が溶け込んでいることが予想され、水硫化ソーダやエポフロックL-1のように、化学反応により鉛の不溶物や不溶性塩を生成し除去する薬剤では、このような水質の場合、必要以上に薬剤が消費され不経済であるほか、処理対象となる水質の鉛濃度の変動が激しいため、効率的な処理は極めてむずかしいと思われる。

② 水硫化ソーダ及びエポフロックL-1の様に、硫黄が含まれている処理剤では、多量に使用した場合、未反応の処理剤等により硫化水素が発生し、下水道施設の下水管や生物処理に悪影響を及ぼすことが懸念される<sup>3)</sup>。

③ 処理対象の浸出水の水質は、鉛の量に対して鉄が約10倍量であるが、FA-MICSによる処理では、処理水についてもこの比率は変わらなかつた。また、水硫化ソーダによる処理でも、鉛が減少した6000倍量で鉄の減少が見られ、エポフロックL-1でもフロックが形成された100倍量で同様の傾向がみられることから、鉄の量を測定することにより処理状況をより的確に把握できるものと思われる。

④ 浸出水の前処理用として使用が予定されている

現場内の予備凝集沈澱装置は、1日100tの処理能力を有するが、薬品混和槽及びフロック形成槽の滞留時間がそれぞれ15分、凝集沈澱槽の滞留時間が8時間であり、連続運転をする場合の時間としては、極めて短い時間である。

FA-MICSによる処理では、反応速度が速く沈降性がよいため、1日最大処理量100tの処理が十分可能と思われる。

また、水質の変化に対しても、薬剤の使用量に変動がなく、フロックの形成等の有無や凝集沈澱槽の目視により浄化の判断が可能なことから、管理が容易にできるものと思われる。

⑤ FA-MICSによる一日100t当たりの廃水の処理経費を試算してみると、FA-MICS(40円/kg)を25kg及び高分子凝集剤(750円/kg)を0.1kg使用するものとして、1,075円となるが、水硫化ソーダ及びエポフロックL-1による処理経費に比べ安価である。

なお、FA-MICSは粉体状態で使用するため、同処理剤の使用にあたつては処理装置に計量フィーダーを設置(改良費約3百万円)する必要がある。

⑥ FA-MICS処理により発生する澱物については、試料の量が少なく今回は十分な検討ができなかつたが、圧密性及び水切れが良いため、天日乾燥により水分を除去し、体積の減量化及び固体化を図ることにより、トラック等による搬出が可能になると思われる。

なお、旧吉乃鉱山では、FA-MICS(酸性タイプ)の発生澱物を、天日乾燥により処理し、成果をあげている<sup>2)</sup>。

⑦ FA-MICSの中性タイプは、河川等の浮遊物質除去用に開発されたものであるが、鉛等の重金属の除去用として使用した場合の澱物については、産業廃棄物の溶出試験等のデータがないことから、澱物の埋立処分等にあたつては事前に重金属の再溶出状況について検討しておく必要がある。

#### 参考文献

- 1) (財)秋田県資源技術開発機構:平成8年度吉乃鉱山坑廃水処理方法検討事業施設見直し調査設計業務(平成9年2月)
- 2) (財)秋田県資源技術開発機構:平成9年度吉乃鉱山坑廃水処理施設見直しに係る実証試験業務委託(平成9年9月)
- 3) 普 雅春、白幡 俊和(秋田県中央流域下水道事務所):管渠における硫化水素対策について(平成11年2月)