砒素を含む硫酸鉄廃液からの鉄の資源化について*

塩 見 津 可**・福 田 勉 丈**

Effective Utilization of Fe in Ferrous Sulfate Drainage Containing As

Tuyosi SIOMI and Katutake HUKUDA

1. 緒 言

重金属イオンを多量に含む硫酸酸性廃水を、安価なカルシウムアルカリで中和して発生する金属水酸化物と石膏の混合殿物から、両者を浮選分離することが捕収剤の選択と浮選機を強発泡性に改良することにより、かなり低コストで可能となった。しかし異った金属水酸化物同志の分離は難しく、これは従来知られている金属水酸化物の溶解度積の差を利用した分別沈殿法によって目的とする金属を沈殿分離する。現在柵原鉍水処理においては第1鉄イオンをバクテリア酸化したのち、炭酸カルシウム中和による分別沈殿法によって鉄分を比較的純粋な中和殿物として回収し、ベニガラ原料およびこれを2次加工して硫酸第2鉄として販売している。しかしこの方法も廃水に砒素が多量に含まれる場合は、これが鉄分と共沈して回収殿物の利用範囲を極めて狭くしてしまう。この砒素の除去方法について次の方法で検討をおこない、かなり良好な結果を得た。即ち砒素を含む硫酸酸性廃水の第1鉄イオンの一部を酸化したのち、炭酸カルシウム中和してFe(III)とAsを共沈分離し大部分のAsを除去する。残りの第1鉄イオンを再び酸化して炭酸カルシウム中和しAsの少い鉄殿物として回収する。この時鉄と同時に析出する石膏は前述の浮選によって分離する。またアルミニウムや未反応炭酸カルシウムは、なるべく混入しないよう中和条件を配慮し混入したものについては酸化水で洗浄除去する。以上の方法で試薬を用いて種種濃度の人工廃水をつくり、バッチによる室内試験をおこなってかなりの好成績を得たので報告する。

2. 金属水酸化物と石膏の浮選分離

2.1 基礎試験

(1) 試薬テスト

鉄殿物と石膏の分離試薬として、カルボン酸類のナトリウム、またはカリ石けんとアミン類について各pHにおける浮遊度試験をおこなった結果を第1図に、使用した試薬量を第1表に示す。第1図に示すように石けん類はFeが浮上し、アミン類は石膏が浮上した。石けん類ではナフテン酸ソーダが、pH 5~6において最も分離精度がよかった。なお浮選元鉍は試薬用硫酸第1鉄を SO_3 10 g/lの溶液とし、これを過酸化水素で酸化後 CaCO_3 粉末でpH 3.1に中和し、上澄液をすてた沈殿物を使用した。

(2) 鉄、石膏の浮選分離

(1)の試験結果にもとづき柵原鉍水からつくった鉄殿物の浮遊度試験をおこなった。結果を第2図および第2表に示す。第2図に示すとおり鉄殿物の浮選分離が可能なのがわかる。しかし浮選濃度が極めて低かったため第2表に示すように試薬量は非常に多い。この浮選元鉍は柵原酸化鉍水を CaCO_3 粉末でpH 2.9に中和し、上澄液を除いたものを使用した。上述の試験によって柵原鉍水の鉄殿物の浮選が可能になったので、柵原鉍水処理場の2次中和殿物をナフテン酸ソーダを捕収剤として浮選試験をおこなった。結果の一例を第3表に、柵原鉍水処理系統を第3図に示す。第3表に示す試験結果において2次中和殿物は、アルミ殿物により鉄を置換しているので、精鉍中のAlが多いが、鉄品位は38.54%、CaOは6.04%となった。浮選精鉍を酸化水で洗浄することにより Fe^{3+} とAlが置換してFe 43%以上の鉄殿物が得られた。なお第3表でわかるように金属水酸化物は鉄と挙動を共にしている。

(3) Al殿物のAl、石膏浮選分離

(2)の試験結果第3表に示すように、ナフテン酸ソーダ

* 昭和52年11月8日日本会第59回例会において発表

** 同和鉍業㈱柵原鉍業所
昭和52年10月1日受理

第 1 表

pH	捕 収 剤	試 薬 使 用 量 (g/t)					
		オ レ イ ン 酸	ナ フ テ ン 酸	オレインリノール アルビチニン酸 の加里石けん	ア ー カ ード T-50	オクタデシル ジアミンアセ テート	ドデシルアミ ンアセテート
4.05	MiBC	306	364	350	168	270	153
	捕 収 剤	1148	3537	3597	666	1338	373
5.1	MiBC	240	196	245	0	102	47
	捕 収 剤	625	1300	2682	370	632	186
6.0	MiBC	100	185	300	102	44	50
	捕 収 剤	425	682	1061	402	313	231

第1図 pH 別、試薬別 Fe CaO 浮遊度試験成績 (試薬用硫酸鉄から造った鉄殿物)

第 2 表

pH	捕 収 剤	試 薬 使 用 量 (g/t)			
		ナフテン酸ソーダ	オレインリノール アルビチニン酸 の加里石けん	オクタデシル ジアミンアセ テート	オクタデシル アミンアセテ ート
4.0	MiBC	4050	3658	1930	4296
	捕 収 剤	29586	32086	5583	2174

第2図 試薬別浮遊度試験成績 (柵原鉱水より造った賸物)

第3図 柵原鉱水処理系統図

を捕収剤とした賸物浮選で Al と石膏もよく分離したので、Al と石膏の浮遊度試験をおこなった。結果を第4図に示す。第4図に示すように pH 5.9 でナフテン酸ソーダ (自家製も含む) により極めて良好な分離成績を得た。浮選元鉱は明ばん液に石膏濃度を高くするために硫酸を加えた後、pH 5.5 になるまで CaCO_3 粉末を加えて90分攪拌、静置後上澄液を除いた賸物を使用した。

2.2 連続浮選試験

基礎試験の結果ナフテン酸ソーダを捕収剤とした鉱水処理賸物の鉄と石膏の分離浮選成績がよかったので第5図に示す試験設備を建設して、連続浮選試験をおこなった。

浮選機は #18 FW 浮選機を用いたが、強攪拌型の浮選機は鉄賸物のフロックが破壊されて浮選機能力の低下と試薬使用量の増大をきたすことがわかったので、同浮選機のインペラ、ガイドベンを改造して発泡性を大きくした。この改造によって浮選能力が増大し、給鉱濃度の増大が可能となった。その結果浮選量は改造前の約10倍となり、また試薬費も回収鉄量 t 当たり 1/3 となった。第6図は柵原鉱水処理場の2次中和賸物を改良型浮選機を使用して連続浮選をおこなった成績である。第6図に示すように浮選精鉱は 2 kg/min 得られた。精鉱の Fe 品位は 31.54% と低いがこれは Al, CaCO_3 が含まれているため、これを適量の酸化水で洗浄することによって Fe 42% 以上の商品価値のある賸物として回収できた。

第 3 表

鉍 種	重 量 (%)	品 位							含 有 量			
		Cu	Zn	Fe	SO ₃	Al	CaO		Cu	Zn	Fe	SC ₃
元 鉍	100.00	0.09	0.05	23.96	28.13	4.11	14.86		0.0887	0.0507	23.9752	28.1342
精 鉍	23.15	0.13	0.05	38.54	13.02	6.08	0.04		0.0308	0.0123	8.9318	3.0151
中 鉍	66.66	0.08	0.05	21.52	30.96	3.83	19.22		0.0548	0.0353	14.3486	20.6075
尾 鉍	10.19	0.03	0.03	6.74	43.98	1.48	33.09		0.0031	0.0031	0.6868	4.4816

鉍 種	含 有 量		分 布 率							条 件 pH	試薬 (ナフテン酸ソーダ)	
	Al	CaO	Cu	Zn	Fe	SO ₃	Al	CaO			試薬量	同沈殿物当り
元 鉍	4.1117	14.8602	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	5.5	kg/t	kg/t
精 鉍	1.4098	0.0093	34.72	24.26	37.24	10.72	34.24	0.06			5.416	33.4
中 鉍	2.5531	11.4790	61.79	69.63	59.89	73.35	62.09	72.25				
尾 鉍	0.1508	3.3719	3.49	6.11	2.87	16.93	3.69	22.69

第 4 図 試薬別浮遊度試験成績 (明ばんから造った Al 殿物)

なお浮選分離で得た鉄殿物は浮選試薬等の影響も考えられるので、日本辨柄工業研究室に依頼して焼成試験をおこない充分ベニガラ原料として使用できることを確認している。さらに試薬使用量、消費電力量を節減するために浮選機の改造を重ねた結果、現在では浮選に要する電力費は、給鉍品位 Fe 27.5%, Al 4.43%, CaO 6.77% で

回収鉄 t 当り 1,180 円 (12 円/KWH), 試薬費 320 円 (143 円/kg) となっている。

以上のとおり金属水酸化物と石膏の浮選分離は技術的に可能であり、経済的にも貯泥ダム償却費、同維持管理費、殿物の送泥費等を考慮すればそれほどコスト高ではない。

3. 脱砒素試験

2の試験によって、金属水酸化物と石膏の浮選分離が可能ながわかったが、中和原水に多量の砒素が含まれている場合は、これが金属水酸化物と共沈して回収殿物の利用範囲を著しく狭くしてしまう。例えば鉄分の大量使用可能な鉄鉍原料として用いる、シンダーを造粒焼成した高炉向けペレットの種々成分の許容品位と同和精鉍の実績の一例を示すと第4表の如くである。第4表の許容品位 $Fe \geq 60\%$ 、 $As \leq 0.05\%$ から $Fe/As \geq 1200$ であり、かなりきびしい数値であることがわかる。そこで砒素と第1鉄イオンを多量に含む硫酸酸性廃水を対象に、

第4表 鉄鋼原料（高炉向けペレット）の許容品位

同和精鉍株式会社資料 昭和52年3月			
成分	許容品位(%)	実績(%)	備考
Fe	60 以上	61.6	5.8%以上可
Cu	0.05以下	0.047	
S	0.05	0.01	
Zn	0.04	0.01	
Al ₂ O ₃	3.00	1.00	
As	0.05	0.045	
P	0.02	0.02(1/50:0.021)	
CaO/SiO ₂ (塩基度)	7.80		明示すること

第7図 脱砒素による鉄分回収処理系統

砒素の除去と鉄分回収について次の試験をおこなった。まず第1鉄イオンの一部を酸化して炭酸カルシウム中和し、砒素の大部分を $Fe(III)$ と共沈分離したのち、残りの第1鉄イオンを再び酸化して炭酸カルシウム中和し砒素分の少い鉄殿物として回収する。この時鉄殿物に混入する石膏分は前述の浮選分離により、アルミニウム、未反応炭酸カルシウム等は酸洗（酸化水で洗う）によって、純度の高い鉄殿物とする。この方法による処理系統の概略を第7図に示す。第7図において脱砒素、鉄分回収の工程は、①1次酸化中和、②2次酸化中和、③分離回収に大別されるが脱砒素試験は①および②についておこなった。

3.1 基礎試験

第7図に示す1次酸化中和における原水の水質、特に Fe 濃度、 As 濃度、 As の形態 ($As(III)$ か $As(V)$) 等が脱砒素効果にどのように影響するか、試薬を用いて人工

第5表 脱砒素試験実験計画表

No	要素	水準		
1	T・Fe	2000	4000	6000 (mg/ℓ)
	Fe(III)/As(III)		30	
	As(III)	20		40 (mg/ℓ)
2	T・Fe	2000	4000	6000 (mg/ℓ)
	Fe(III)/As(III)		60	
	As(III)	10		20 (mg/ℓ)
3	T・Fe	2000	4000	6000 (mg/ℓ)
	Fe(III)/As(V)		45	
	As(V)	13		26 (mg/ℓ)
		Al		200 (mg/ℓ)

中和固定条件

CaCO ₃ 添加量	4.3酸度×1当量
供試CaCO ₃	1級試薬沈降製
攪拌空気量	60 cm ³ /min/cm ²
中和時間	30分
温度	20±2℃
摘要	No. 5C 汙液を分析する

調製試薬一覧

Fe(II)	1級. FeSO ₄ ·7H ₂ O
Fe(III)	// . Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·XH ₂ O
As(III)	特級. As ₂ O ₃
As(V)	1級. Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O
Al	// . Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16~18H ₂ O
摘要	上記試薬を適当な濃度にし、定量採取 pH 2.5 の稀硫酸水で10ℓとする

第6表 脱砒素試験結果

No	処理 No	Asの 形態	Fe(III) As	pH		4.3酸度		8.4酸度		Fe(III) As		T-Fe		Al		As		中和水 Fe/As
				京水	中水	ppm	ppm	ppm	ppm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
1	1	As(III)	30	2.05	4.23	2830	1080	3080	600	1310	1900	1300	220	110	1978	150		2.67
	2			2.10	4.30	*	2680	6050	*	3820	4020	3280	*	90	*	1.78		1.843
	3			2.30	4.35	*	13400	10130	*	5830	6030	5280	*	110	*	0.03		2.606
	4			1.80	4.40	4830	7450	1200	870	2070	780	*	20	40.16	1.17		6.67	
	5			2.60	4.30	*	14800	5150	*	2820	4020	2650	230	70	*	0.06		1.286
	6			*	4.35	*	15400	8740	*	4810	6010	4540	*	110	*	0.35		1.832
2	7	As(III)	60	2.05	4.35	2830	5960	2720	600	1300	1900	1240	210	50	10.03	0.81		1.555
	8			2.15	4.30	*	9680	4450	*	3190	3780	3120	*	90	*	0.89		3.506
	9			2.30	4.35	*	12910	8330	*	5060	5660	4920	200	100	*	1.04		4.731
	10			1.80	4.45	4830	7200	1590	1200	860	2060	780	*	40	19.35	0.66		1.121
	11			1.90	4.60	*	10430	2820	*	2570	3870	2550	210	50	*	0.94		2.723
	12			1.95	4.33	*	12650	8320	*	4530	5730	4350	*	70	*	1.04		4.183
3	13	As(V)	45	2.05	4.30	2830	1210	3020	600	1370	1970	1320	230	80	10.76	0.06		8.3125
	14			2.10	*	*	10050	6550	*	3380	3980	3280	*	90	*	0.012		2.73333
	15			2.15	4.45	*	10030	10230	*	5200	5800	5080	*	110	*	0.010		5.08000
	16			1.80	4.60	4830	1580	1590	1200	2960	2060	770	200	30	24.20	0.030		2.51667
	17			1.90	4.30	*	5360	4560	*	2780	3970	2650	230	40	*	0.031		1.216190
	18			1.90	4.31	*	8720	9720	*	4730	5930	4560	*	50	*	*		2.7143

第7表 人工鉱水の水質（1次酸化中和試験供試水）

pH	4.3 Ax	8.4 Ax	Fe(II)	T-Fe	Al	Ca	As	T-SO ₄	SS
	ppm	ppm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1.75	1.450	4.220	807	807	173	62	5.36	4.070	7

鉱水をつくりバッチによる室内試験をおこなった。実験条件、調整試薬を第5表に、実験結果を第6表に示す。第6表に示す実験結果において、Asの形態の影響はAs(III)よりAs(V)の方が鉄との共沈性がよい。T-Fe濃度の影響は殆んどないが濃度が高くなるに従わずかに残留As量が増加する。残留砒素の鉄との割合は当然ながらFe濃度の高い方がよい。中和pHは大体理論値に近い4.23~4.40の範囲であるがAlの沈殿率にはこの差がかなり影響している。中和水のFe/Asが2次酸化中和で鉄分を回収するうえで最も重要な指標となるが、No. 1の結果(As(III), Fe(III)/As=30)とNo. 2の結果(As(III), Fe(III)/As=60)を比較するとNo. 2が明らかによい。No. 3の結果(As(V), Fe(III)/As=45)は更にNo. 2より良好である。またNo. 1とNo. 2におけるAs濃度の影響は殆んどなくFe(III)/Asに支配されている。全体として中和pH 4.3程度にするとAlが相当沈殿するのでpHは4程度に調整してAlの混入を少なくした方がよいと思われる。以上のとおり第1鉄イオンの一部酸化によってFe(III)/Asを調整してpH 4程度に炭酸カルシウム中和すれば中和水のFe/As $\geq$ 1200を得ることができ、AsがAs(V)ならば一層効果的であることがわかった。

3.2 1次酸化中和、2次酸化中和一貫テスト

3.1の試験に供試した水質より、Fe濃度、As濃度の

やや低い水質の人工鉱水をつくり、1次酸化中和、2次酸化中和試験を一貫しておこなった。尚供試水程度の砒素濃度におけるAs(III)とAs(V)の鉄との共沈効果についても若干の検討を加えた。

(1) 1次酸化中和試験

1次酸化中和試験の供試々料として、第7表に示す人工鉱水を第8表に示す試薬を用いて調整した。第7表に示す人工鉱水の一部をとり、同水中の第1鉄イオンに当量の過酸化水素を加えて12時間空気攪拌したのち、再び第1鉄イオンを測定して未酸化の第1鉄イオン(20mg/l)に当量の過酸化水素を加えて6時間空気攪拌した溶液を酸化水の基準液とした。第7表の人工鉱水と酸化水基準液を所定の割合に混合してFe(III)/Asを変えた溶液各10ℓをつくり第9表に示す実験計画表にもとづき、第8図に示す実験装置を用いてバッチによる室内試験をおこなった。試験結果を第10表に、またFe(III)/AsとAs沈殿率(30分中和水)の関係を第9図に示す。第10表、および第9図において、イ. Fe(III)/Asが大きくなる程Asの共沈効果はよい。ロ. CaCO₃添加量は*4.3Axに対し0.9~1.0当量がよい。ハ. 中和時間は大体10分でAsの大部分が共沈するが30分の共沈率が最も良い。

* 4.3 Ax, 8.4 Ax は4.3酸度, 8.4酸度の略号で、以下文中、図中、表中についても同じ。

第8表 人工鉱水調整試薬一覧表
(1次酸化中和供試水)

成分名	調整試薬	純度	備考
pH	H ₂ SO ₄	1級	
4.3Ax	"	"	
8.4Ax	"	"	
Fe ³⁺	FeSO ₄ ・7H ₂ O	"	
T・F#	"	"	
Al	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・18H ₂ O	"	
As	As ₂ O ₃	特級	NaOHで溶解後H ₂ SO ₄ で酸性とする
Ca	CaCO ₃	特級	
SS	SiO ₂	1級	特級HClで酸処理後水洗乾燥
T・SO ₃	"	"	特に調整せず

第9表 脱砒素実験計画表(1次酸化中和)

試薬		水	準	n
Fe ³⁺ /As	0, 1.5, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5			6
鉄の酸化率	0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 (%)			—
炭酸カルシウム添加量	4.3Axに對し 0.8, 0.9, 1.0 eq			3
中和時間	0, 1.0, 2.0, 3.0 (分)			4
攪拌空気量	6.0cf/min/cf			1
水温	18±2℃			1
攪拌量	1.0 l			1
分析項目	pH, 4.3Ax, 8.4Ax, Fe ³⁺ , TFe, Al, Ca, TSO ₃ , As, SS			10
備考	水質分析は45℃感紙による滴定を使用する			1
計				720

第8図 中和試験装置

第9図 脱砒素試験, Fe³⁺/As と As 沈殿率の関係
(30分中和水質)

(2) 2次酸化中和試験

(1)の1次酸化中和試験において, 脱砒素効果の優れていた条件, Fe(III)/As=45, Fe(III)/As=60 について, 炭酸カルシウム添加量 4.3 Ax×0.9 当量, 中和時間30分の1次中和水をつくり, これを No. 2 濾紙で濾過して供試々料とし, バッチによる室内試験をおこなった。供試々料の水質を第11表に示す。第11表に示す試料の第1鉄イオンに当量の過酸化水素を加え, 12時間空気攪拌して大部分の第1鉄イオンを酸化し2次中和試験の供試々料とした。これ等供試々料について, 第12表に示す実験計画にもとづき, 第8図に示す実験装置を用いて, 2次中和試験をおこなった。実験結果を第13表および第14表に示す。第13表に示す結果において, イ. 特に顕著な現象は, 2次酸化をおこなった際約50%の鉄分が沈殿し, pH がそれぞれ2.60, 2.70と低下し, 砒素の大部分が鉄と共沈していることである。ロ. 中和水質はそれぞれの条件により余り差がみられない。ハ. 鉄と砒素の沈殿率は100%に近い, このことは1次酸化中和水の溶存 Fe/As がそのまま2次酸化中和脱物中の Fe/As に移行しているとみてよい。

第14表に示す2次中和脱物の分析結果において, イ. 生成脱物の鉄品位は条件間の差は殆んどないが, CaCO₃ 添加量の間に多少の差が認められる。ロ. SO₃ の値が鉄

に次いで高いのは, 鉄の沈殿が塩基性塩であることを意味し, この中に石膏としての SO₃ の少いことは, CaO, CaCO₃ の値からもおよそ推定される。ハ. Al の混入率も比較的少ない。ニ. 中和脱物の Fe/As は2次酸化水の Fe/As に支配され Fe(III)/As=45 と Fe(III)/As=60 の差は顕著で前者で約1000, 後者で約1500である。ホ. 砒素の混入率の極めて少ない脱物を得るために工程の複雑化をいとわねば, 2次酸化で析出する沈殿物を分離後中和する方法も考えられる。無論このとき鉄の回収率は減少する。以上の結果を総合した2次中和の好適条件は CaCO₃ 添加量=4.3 Ax×1 当量, 中和時間30分で要求される脱物の Fe/As によって, 1次酸化中和の Fe(III)/As を調整すべきであると言えよう。

(3) As(III) と As(V) の鉄との共沈性の検討

(1)と(2)の脱砒素試験は一応砒素の形態を無視した条件における結果であり, 砒素の形態 (As(III) か As(V)) についてはつかんでいない。特に第1鉄イオンの酸化を過酸化水素でおこなったので, このとき砒素が酸化されている可能性が高い。As(III) と As(V) の鉄との共沈性の違いをしらべるために実験計画を組み次の試験をおこなった。即ち第15表に示す No. 1 と No. 2 の人工鉱水を第16表に示す試薬を用いて調整し, 別に第17表に示す試薬と方法で As(III) と As(V) の基準液をつくり供試々料と

第10表 脱砒素試験成績表(1次酸化, 中和)

No.	Fe ³⁺ / As	依 酸 化 率 %	中 和 時 間 分	pH			4.3 A 平均			8.4 A 平均			T・Fe 平均/l			T・Fe 沈降率%			Fe ²⁺ 平均/l			Al 平均/l			Ca 平均/l			T・SO ₄ 平均/l			As 平均/l			As 沈降率%			SS 平均/l			溶存 Fe/As		
				CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量			CaCO ₃ 添加当量		
				0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0	0.8	0.9	1.0			
1	0	0	0	1.75	1.75	1.75	1.450	1.450	1.450	4.220	4.220	4.224	807	807	807	0	0	0	607	607	607	173	173	173	62	62	62	4,070	4,070	4,070	5.36	5.36	5.36	0	0	0	7	7	7	151	151	151
2			10	2.90	4.25	4.35				2.720	2.610	2.560	"	812	"	"	"	"	"	"	"	162	530	600	650	"	3,940	3,880	"	"	4.88	"	"	9.0	24	18	159	"	151	165		
3			20	3.00	4.35	4.40				"	"	2.410	"	"	"	"	"	"	"	"	"	172	"	161	"	"	"	3,940	3,940	3,870	"	5.13	"	"	4.3	"	"	80	138	"	158	"
4			30	3.15	"	4.45				"	"	2.560	"	"	807	801	"	0	0.7	"	"	169	155	"	"	"	"	3,960	3,950	3,860	"	"	"	"	"	27	71	117	"	157	164	
5	15	10	0	1.80	1.80	1.80	1.580	1.580	1.580	4.220	4.220	4.220	807	807	807	0	0	0	724	724	724	175	175	175	62	62	62	4,070	4,070	4,070	5.36	5.36	5.36	0	0	0	7	7	6	151	151	151
6			10	3.55	4.25	4.40				2.670	2.560	2.310	"	728	722	"	9.8	10.5	"	"	"	167	154	580	640	700	3,930	3,920	3,850	4.80	2.27	2.20	10.4	57.6	59.0	47	311	393	168	321	328	
7			20	"	4.30	4.45				"	2.350	2.210	801	722	716	0.7	10.5	11.3	"	"	"	174	165	147	"	"	"	3,940	3,910	"	4.48	2.15	2.10	16.4	59.9	60.8	39	305	374	179	336	341
8			30	3.60	4.45	4.45				2.610	2.310	"	807	716	711	0	11.3	11.9	"	"	"	172	161	143	"	"	"	3,970	3,880	"	3.75	2.10	2.05	30.0	60.8	61.8	34	291	377	215	341	347
9	30	20	0	1.85	1.85	1.85	1.680	1.680	1.680	4.220	4.220	4.220	807	807	807	0	0	0	647	647	647	175	175	175	62	62	62	4,070	4,070	4,070	5.36	5.36	5.36	0	0	0	7	7	6	151	151	151
10			10	3.50	4.05	4.40				2.610	2.310	2.110	795	649	626	1.5	19.6	22.4	"	635	645	"	169	152	600	650	720	"	3,860	3,820	3.16	1.20	1.14	41.0	77.6	78.7	87	446	610	252	541	549
11			20	3.40	4.25	4.45				2.560	2,210	2.060	"	643	632	"	20.3	21.7	642	"	"	"	162	144	"	"	"	3,940	3,850	3,810	2.83	0.89	1.08	47.2	83.4	79.9	161	526	596	281	722	585
12			30	3.20	4.30	4.45				"	"	2.010	790	"	"	2.1	"	"	"	"	"	156	136	620	680	740	3,910	3,860	3,790	2.59	0.87	0.88	51.7	83.8	83.6	197	492	579	305	739	718	
13	45	30	0	1.90	1.90	1.90	1.800	1.800	1.800	4.220	4.220	4.220	807	807	807	0	0	0	564	564	564	175	175	175	62	62	62	4,070	4,070	4,070	5.36	5.36	5.36	0	0	0	5	7	6	151	151	151
14			10	3.30	3.95	4.30				2.360	2,160	2.060	666	569	553	175	29.5	31.5	"	"	559	174	170	152	630	700	770	3,900	3,850	3,780	1.76	0.95	0.70	67.2	82.3	86.9	368	654	774	378	599	790
15			20	3.35	4.15	4.40				"	2,060	1,960	637	564	558	211	30.1	30.9	558	553	547	"	165	144	650	720	780	3,830	3,800	3,770	1.43	0.52	0.57	73.3	90.3	89.4	429	662	750	445	1,085	979
16			30	"	4.25	4.45				2.310	"	1.910	615	553	553	238	31.5	31.5	"	"	172	158	138	"	730	790	"	"	"	"	0.50	0.48	"	90.7	91.0	460	682	775	430	1,106	1,152	
17	60	40	0	1.90	1.90	1.90	1.890	1.890	1.890	4.220	4.220	4.220	807	807	807	0	0	0	483	483	483	175	175	175	62	62	62	4,070	4,070	4,070	5.36	5.36	5.36	0	0	0	6	8	8	151	151	151
18			10	3.20	3.45	3.95				2.310	2,060	1,960	637	558	496	211	30.9	38.5	"	"	478	173	174	169	650	730	810	3,880	3,830	3,770	1.68	0.82	0.70	68.7	84.7	86.9	414	716	912	379	680	709
19			20	3.25	3.90	4.20				2.210	2,010	1,910	581	496	479	280	38.5	49.6	477	"	"	170	171	158	670	750	830	3,870	"	"	1.39	0.52	0.33	74.1	90.3	93.8	557	835	945	418	954	1,452
20			30	3.30	4.10	4.25				"	1,960	1,850	558	491	"	30.9	39.2	"	"	477	"	166	152	680	760	840	3,830	3,820	3,750	1.11	0.29	0.27	79.3	94.6	95.0	599	840	931	503	1,693	1,774	
21	75	50	0	1.90	1.90	1.90	1.980	1.980	1.980	4.220	4.220	4.220	807	807	807	0	0	0	405	405	405	175	175	175	62	62	62	4,070	4,070	4,070	5.36	5.36	5.36	0	0	0	7	7	7	151	151	151
22			10	3.20	3.30	3.85				2.210	2,010	1,810	581	513	417	280	36.4	48.3	490	"	"	175	173	158	700	760	840	3,850	3,780	3,740	1.48	0.75	0.60	72.4	86.0	88.8	563	828	1,097	393	684	695
23			20	3.25	3.70	4.15				2.110	1,910	"	508	423	412	371	47.6	48.9	490	400	400	174	"	152	710	780	850	3,810	3,790	"	1.28	0.48	0.25	76.1	91.0	95.3	725	976	"	397	881	1,648
24			30	3.30	3.95	4.25				2,060	1,760	1,710	485	417	405	39.9	48.3	49.7	"	"	173	166	147	720	800	870	"	3,780	3,720	0.83	0.36	0.20	84.5	95.1	96.3	769	995	1,118	584	1,604	2,030	

第11表 1次酸化、中和水々質比較表（供試々料）

(CaCO₃ 添加量 = 4.3 A_{As} × 0.9 eq, 3.0分中和)

Fe ²⁺ / As	鉄 酸 化 率	中和時間	pH	4.3A _{As} ㎖	8.4A _{As} ㎖	T・Fe ㎖/ℓ	Fe ²⁺ ㎖/ℓ	Al ㎖/ℓ	Ca ㎖/ℓ	SO ₄ ㎖/ℓ	As ㎖/ℓ	SS ㎖/ℓ
45	3.0%	0分	1.90	1.800	4.220	807	564	173	62	4.010	5.36	7
		3.0	4.10		2.060	570	—	166	722	3.780	0.53	668
60	4.0%	0分	1.90	1.910	4.220	818	496	174	66	4.050	5.40	10
		3.0	4.00		1.910	496	491	162	842	3.890	0.33	787

第12表 2次酸化中和実験計画表

要 素	水	濃 度	n
1 次 酸 化 中 和 水	Fe ²⁺ /As = 4.5	Fe ²⁺ /As = 6.0	2
CaCO ₃ 添加量	4.3A _{As} に 対 し、 0.9、 1.0、 1.1 eq		3
中 和 時 間	3.0分		1
攪 拌 空 気 量	6.0 ℓ/㎖/㎖		1
液 量	1.0 ℓ		1
液 温	15 ± 2℃		1
分 析 項 目			
水	pH、4.3A _{As} 、8.4A _{As} 、Fe ²⁺ 、T・Fe、Al、Ca、T・SO ₄ 、As、SS		10
試 料	Fe、Al、As、CaO、SO ₄ 、SiO ₂ 、CaCO ₃		7
備 考	水質分析は45℃濃度調整、沈降は60℃恒量乾燥分析する。		

第13表 2次酸化および2次中和水々質比較一覧表

(H₂O₂ 酸化、3.0分中和)

(H ₂ O ₂ 投加、3.0 分中)												
1 次	成 分	pH	4.3A _{As} ㎖	8.4A _{As} ㎖	T・Fe ㎖/ℓ	Fe ²⁺ ㎖/ℓ	Al ℓ ㎖/ℓ	Ca ㎖/ℓ	T・SO ₄ ㎖/ℓ	As ㎖/ℓ	SS ㎖/ℓ	
Fe ²⁺ / As	CaCO ₃ 添加量	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	
	2 次 酸 化 水	2.60	610	2060	570	8	166	722	3.780	0.53	634	
45	2 次酸化水濃度	2.60 2.60 2.60		1.960 1.960 1.960	276 276 276	8 8 8	141 141 141	722 722 722	3.650 3.650 3.650	0.08 0.08 0.08	634 634 634	
	3.0分2次中和水	3.65 4.00 4.15		1.010 910 910	17 8 7	8 8 8	159 150 140	950 970 1,000	3,530 3,550 3,580	0.01 0.00 0.00	1,290 1,350 1,420	
60	2 次 酸 化 水	2.70	5.82	1.910	496	0.00	162	842	3.890	0.33	597	
	2 次酸化水濃度	2.70 2.70 2.70		1.760 1.760 1.760	248 248 248	0.00 0.00 0.00	161 161 161	842 842 842	3,790 3,770 3,751	0.06 0.06 0.06	597 597 597	
	3.0分2次中和水	4.00 4.20 4.30		955 905 805	8 3 3	-	157 152 145	1,050 1,080 1,100	3,709 3,687 3,688	0.00 0.00 0.00	1,130 1,180 1,250	

第14表 2次酸化中和脱物組成分析結果比較一覧表

(60℃恒量乾燥)

1 次	成 分	Fe %	Al %	CaO %	SO ₄ %	As %	SiO ₂ %	CaCO ₃ %	脱物中のFe/As	SS ㎖/ℓ
Fe ²⁺ / As	CaCO ₃ 添加量	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1	0.9 1.0 1.1
	2 次 中 和 脱 物	42.75 41.62 39.59	0.54 1.19 1.83	1.68 2.38 3.22	15.98 15.81 15.81	0.040 0.039 0.037	0.21 0.20 0.23	0.96 1.21 1.82	1.069 1.067 1.070	1,290 1,350 1,420
45										
60		43.32 41.85 39.48	0.40 0.86 1.34	1.54 2.52 3.58	16.23 15.75 15.35	0.029 0.028 0.026	0.22 0.22 0.24	0.40 2.02 2.47	1.494 1.495 1.518	1,130 1,180 1,250

第15表 As(III) と As(V) の共沈性比較試験
人工鉱水々質表

As	pH	4.3A _{As} ㎖	8.4A _{As} ㎖	T・Fe ㎖/ℓ	Fe ²⁺ ㎖/ℓ	Al ㎖/ℓ	Ca ㎖/ℓ	SS ㎖/ℓ
1	1.75	1.280	3.920	7.78	7.73	1.78	6.2	8
2	2.00	2.380	3.920	7.78	0	1.78	6.2	6

第17表 As(III) と As(V) の基準液

成 分	調 整 試 薬	濃 度	調 整 方 法
As(Ⅲ)	As ₂ O ₃ 特級	As(Ⅲ)中5.00 ㎖/ℓ	NaOHで溶解し H ₂ SO ₄ で調整 とする。
As(Ⅴ)	Na ₂ H AsO ₄ ・7H ₂ O	As(Ⅴ)中8.00 ㎖/ℓ	

第16表 As(III) と As(V) の共沈性比較試験
人工鉱水調整試薬一覧表

成分名	第 16 表 №1 人工鉱水	第 16 表 №2 人工鉱水
	調 整 試 薬	純 度
pH	H ₂ SO ₄	1 級
4.3A _{As}	—	—
8.4A _{As}	—	—
Fe ²⁺	FeSO ₄ ・7H ₂ O	—
Fe ³⁺	—	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ・xH ₂ O 1 級
Al	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・16~18H ₂ O 1 級	Al ₂ (SO ₄) ₃ ・16~18H ₂ O —
Ca	CaCO ₃ 沈降型	CaCO ₃ 沈降型
SS	SiO ₂ 1 級	SiO ₂ 1 級

第18表 As(III) と As(V) の共沈性比較実験
計画表

n = 水俣散

要 素	水	濃 度	n
鉄 酸 化 率	0、10、20、30、40、50 %		6
As(Ⅲ)	1.00 %		1
As(Ⅴ)	1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 %		5
T・As 濃 度	5.56 ㎖/ℓ		1
CaCO ₃ 添加量	4.3A _{As} × 1.0 当量		1
中 和 時 間	0、10、20、30 分		4
供 試 液 量	1.0 ℓ		1
攪 拌 空 気 量	6.0 ℓ/㎖/㎖		1
液 温	15 ± 2℃		1
分 析 項 目	pH、4.3A _{As} 、8.4A _{As} 、T・Fe、Fe ²⁺ 、As、SS		7
備 考	分析試料は45℃濃度調整とする。		1

第10図 As の酸化率を鉄と同じにした場合の溶存 As 濃度

した。

実験方法は第15表に示す No. 1 と No. 2 人工鉱水を水量比で混合し、第18表に示す鉄酸化率になるように調整し、別に調整した砒素の基準液をビューレットでこれに加え、 $T-As$ 5.56 mg/l に調整する。これらの試料は実験の都度調整し、中和試験も試料調整後すみやかにおこ

ない、 $As(III)$ の酸化の進まないよう配慮する。以上の条件で第18表に示す実験計画にもとづき、第8図に示す実験装置を用いて中和試験をおこない、 $As(III)$ と $As(V)$ の共沈効果を比較した。

実験結果を第10図に示す。第10図に示す実験結果において砒素の鉄と共沈効果は、大半鉄の酸化率に支配されているが、 $As(III)$ と $As(V)$ の割合によって微妙に変化し、 $As(V)$ の割合の大きい方が共沈効果がよい。この意味で砒素の酸化機構の検討は至って重要と考えられるが、今回の試験ではその詳細を究めるに至らなかった。

4. 結 言

以上述べてきたとおり浮選によって、金属水酸化物と石膏の分離が可能なることを確認し、柵原鉱水处理廠物の中規模分離試験においても良好な成績が得られた。また3の脱砒素試験で述べたように、第1鉄イオンの2段階酸化中和による砒素の除去についても、1段階酸化中和で大部分の砒素が除去でき、2段階酸化中和で得られた鉄殿物はその鉄砒素比において充分商品価値のあるものが得られた。なお第1鉄イオンの酸化方法はバクテリア酸化が有利と考えられるが、工場廃水等でバクテリア酸化が適しない水質については NO_x 酸化が考えられる。

以上のとおり砒素と第1鉄イオンを多量に含む硫酸酸性廃水の鉄分を比較的純粋な殿物として回収することが技術的に可能であるが、全国から発生する殿物量は尨大で、この利用面の開拓は今後の大きな課題の一つであり更に研究を進めたいと考えている。

最後にこの試験を進めるに当り、東北大学、下飯坂教授には試験計画及び技術面での御指導を戴き、東北地方建設局の皆様には多くの御配慮を戴いた。ここに改めて深甚の謝意を表する次第であります。