硫化水素による鉱水処理*

(昭和39年度渡辺賞牌受賞)

正 会 員 山 田 稔**

Mine Water Treatment by Hydrogen Sulfide at Akita Mine

Minoru YAMADA

Generally, the waste water from non-ferrous metal mine contains free sulfuric acid and copper, zinc, ferric and ferrous ions as sulfates.

Usually, the copper contained in the mine water is precipitated by iron scrap before neutralization.

However, when the contents of free acid and ferric sulfate are very high the mine water consumes large amounts of iron scrap and this method costs very expensive.

Our new method consists of following three steps:

- (1) Selective neutralization of ferric sulfate and sulfuric acid with calcium carbonate.
- (2) Recovery of copper by hydrogen sulfide.
- (3) Perfect neutralization of the water with slaked lime.

This new method can produce purified water free from pollution.

1. 緒 言

鉱山の坑内水の成分は、鉱床、脈石等の性質等によって画一ではなく、したがって一定の処理方式を適用できない。花岡鉱山の坑内水は、銅、鉄、亜鉛等を含む酸性液であるが、懸濁物のみならず、含有イオンも除去しなければならない。従来 Cu^{2+} は鉄屑により沈殿銅として除去回収し、つぎに消石灰中和する処理方式を採用していたが、 Fe^{3+} 、 H_2SO_4 の含有が Cu^{2+} より多量含まれているため、鉄屑の消費量が大きく、経済性が乏しい。本方式は Cu^{2+} を H_2S によって固定回収し、 Cu^{2+} を全然含まない良質の処理水を得る新しい方法である。

2. 坑内水の性質と処理方式

2.1 坑内水の性質

硫化物鉱床からの酸性廃水の生成については、いろいろの説がなされているが、硫化鉄鉱、磁硫鉄鉱^{a)}等の酸化により生成するとの考えが最も普遍的である¹⁾。またその酸化機構もバクテリア説²⁾、溶存酸素説等があるが、いずれにせよ硫化鉄等は最初に酸化され、

として、 H_2SO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ となる。

このように生成した H_2SO_4 や Fe^{3+} は銅鉱物、亜鉛

鉱物等に次々に反応して、いわゆる酸性坑内水となる。

したがって、一般的に硫化鉄鉱や磁硫鉄鉱等が存在しない場合は、酸性坑内水を生成しないといわれている。第1表の上段は、花岡の坑内水の成分の一例である。

2.2 従来の処理方式

第1図に従来の鉱水処理方式の系統図を示す。この方式は最初鉄屑により沈殿銅を取り、次に消石灰中和する方式であるがその問題点として、次の2つが挙げられる。

(1) 沈殿銅方式の問題点

沈殿銅採取は Cu^{2+} と Fe のイオン化傾向の差を利用し、

なる反応を起させ、金属銅を沈殿さす方法であるが、(7)式の反応のみでなく Fe は Fe^{3+} 、 H_2SO_4 とともに反応する。

したがって花岡鉱山の坑内水のように、 Fe^{3+} や H_2SO_4 が Cu^{2+} より数倍(合計で10倍以上)もある場合は、鉄の消費量は極めて増大する。第2図に実際の坑内水の沈殿銅採取における成分の変化を示す。

* 昭和40年3月29日受理 本会昭和40年度春季大会にて講演

** 同和鉱業株式会社秋田鉱業所小坂研究室

a) FeS_{x+1} として一般式で表わされる。 $x > 0$

第1表 沈殿銅採取の前後の比較

摘 要	水 量 (m ³ /min)	pH	成 分 (mg/l)					
			Cu ²⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	FSO ₃ [*]	TSO ₃ ^{**}
沈殿銅採取前	2.0	2.2	85	30	500	550	360	4,300
ク 後		2.7	30	30	20	1,530	150	4,300

*,** FSO₃ とは遊離硫酸のことで H₂SO₄ の形で存在しているのを SO₃ として算出したもので T. SO₃ は全硫酸の SO₃ である。

第1表は沈殿銅採取前後の坑内水を示しているが、Fe 採取銅量に対する鉄屑消費量は9倍にも達している。また Cu²⁺ と鉄の反応は、イオンと固体表面の反応であるから、その反応速度は、イオンの濃度、固体の表面積の大きさ、および鉄の表面に生成した沈殿銅を通してのイオンの拡散速度に影響される。実際の沈殿銅採取では、鉄屑の表面積を非常に大きくしたり、析出沈殿銅を連続的に除去して、イオンの拡散を容易にすることは経済的に困難であるから、普通適当な滞留時間を持つて反応槽（または木樋）が利用される。したがって装置も大きく、反応も緩慢である。特に花岡のように Cu²⁺ の濃度が稀く、水量の多い場合は、この傾向が強くなり、収銅尾水の Cu²⁺ を極端に下げることができない³⁾。

(2) 鉱水処理の問題点

沈殿銅採取→消石灰中和の方式で問題となるのは、処理後の Fe²⁺ の増加と Cu²⁺ の相当量の残存である。坑内水に消石灰を加えると

として金属水酸化物と石膏となる。水酸化物はフロックとなつて静沈状態は悪くないが、脱水は悪い。石膏は時間と共に結晶が生長し、CaSO₄・2H₂O となり、沈降速度を速め脱水率を上昇させるに役立つ。しかし沈殿銅採取の坑内水のように Fe²⁺ が非常に多い場合はその効果

第1図 従来の処理方式

第2図 沈殿銅採取の各イオンの変化

第2表 敷物生成量の変化

消石灰添加量	シツクナ			堆 積 場	
	経過時間	スビゴット量	スビゴット水分	経過時間	堆積場
3.50kg	6時間	350l	97.5%	半年以上	45l
					堆積水分
					82.0%

はあまり期待できない。第2表は実際操作における敷物の生成量を示したもので、Fe 1,500mg/l 含有の坑内水 1m³ に消石灰を加えた場合の例である。すなわち、水酸化物の多い敷物では、半年以上経過してもなお 4~5 % の堆積量である。

第8表の下段はその時の処理水の成分であるが、その水質は、処理前の水質に比較すると良好と見られるが、Fe²⁺ は別として Cu²⁺、Zn²⁺ がかなり多い。Fe²⁺ は途中の沈殿池で空気により酸化され、Fe(OH)₃、Fe(OH)SO₄ 等の沈殿物となり、相当量除去されるが、Cu²⁺、Zn²⁺ はほとんどそのまま河川に流入する。花岡の流入河川の水量³⁾は少なく、稀釈率も小さく、したがって必ずしも良好な水質とはいえない。

3. 新方式の基本的な考え方

3.1 良質の処理水を得るには

新方式においては、有価物の回収というより、良質の処理水を得ることを主目的に考えなければならない。花岡鉱山の廃水の最大の被害は稲作である。それには Cu²⁺ が最も有害といわれているが、Zn²⁺ も有害である。Fe²⁺ は河川に流入して酸化され Fe₂O₃・H₂O などに変わる。

Fe₂O₃ はむしろ老朽田（還元性土壌で SO₄ が還元され H₂S を発生し、根ぐされの原因となる⁴⁾）に有効とされているが、Fe²⁺ が酸化の過程で生成するコロイド状の Fe(OH)SO₄ 等の塩基性硫酸鉄は土壌の表面を覆い、空気や日光の土壌への透過を悪くするなどの物理的妨害をされるとされており、一般的には少量の鉄分はあまり稲作に影響しないと考えられている。第3表は各水酸化物の溶解度積表である⁵⁾。

第4表は第3表をもとにして各水酸化物がどの程度の

b) 花岡川の水量は少なく、特に夏季の湯水時は 15~20m³/min 程度の流量より少ない。

第3表 各水酸化物の溶解度積表

水酸化物名	温 度	溶解度積	測 定 者
Fe(OH) ₃	18°C	3.8×10^{-38}	L. W. Elder
Fe(OH) ₂	18°C	4.8×10^{-16}	L. W. Elder
Cu(OH) ₂	—	3.9×10^{-19}	R. Näsänen
Zn(OH) ₂	25°C	7.0×10^{-18}	J. W. Fneton

第4表 pH と溶解度

pH	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	摘 要
0	Sat	Sat	Sat	Sat	Sat とは飽和溶液まで存在するという意味である。単位は mol/l である。
1	10 ⁻¹	Sat	Sat	Sat	
2	10 ⁻²	Sat	Sat	Sat	
3	10 ⁻⁵	Sat	Sat	Sat	
4	10 ⁻⁸	Sat	10 ⁻¹	Sat	
5	10 ⁻¹¹	Sat	10 ⁻¹	10 ⁻⁹	
6	10 ⁻¹⁴	10 ⁻⁹	10 ⁻³	10 ⁻²	
7	10 ⁻¹⁷	10 ⁻²	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	
8	10 ⁻²⁰	10 ⁻⁴	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	
9	10 ⁻²³	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	

第5表 石灰中和のイオン除去率

Test No.	pH		Cu ²⁺ (mg/l)			Fe ³⁺ (mg/l)			Fe ²⁺ (mg/l)			Zn ²⁺ (mg/l)		
	前	後	前	後	除去率	前	後	除去率	前	後	除去率	前	後	除去率
1	2.2	6.5	73	6	92	540	Tr	100	610	65	89	25	3	88
2	2.7	6.5	45	5	89	220	Tr	100	1,010	125	88	25	3	88
3	2.7	6.5	40	4	90	110	Tr	100	1,160	130	88	25	3	88
4	2.8	6.5	35	4	89	70	Tr	100	1,330	135	90	25	2	92
5	2.8	6.5	31	3	90	40	Tr	100	1,390	135	90	25	2	92
6	2.8	6.5	25	3	90	35	Tr	100	1,410	165	88	25	3	88
7	2.9	6.6	18	2	89	25	Tr	100	1,460	155	89	24	2	88
8	3.0	6.6	10	1	90	15	Tr	100	1,440	165	89	24	2	88
平均					90			100			89			89

pH になるとどの程度イオンとして存在するかを示したものである。

普通の分析法で痕跡といわれる濃度は 10^{-4} g/l 以下と考えられるから、pH 6~7 程度では依然相当量のイオンが残存することになる。少なくとも pH 8~9 にしなければ Cu²⁺, Zn²⁺ を含まない処理水とならない。実操作において消石灰中和を行なった場合は部分中和が行なわれるから特にこの傾向が強く、pH 6~7 では相当量の Fe²⁺, Zn²⁺ が残存する。すなわち Cu²⁺, Zn²⁺ を完全に除くには強アルカリ性にせねばならず、かくする時は Fe²⁺ も完全に除去することになる。しかし強アルカリ廃水は、消石灰消費量の増加によるコスト増のみでなく酸性廃水より稲作に害を与えるといわれる。したがって Cu²⁺ を全く含まない良質の処理水を得るには、どうしても消石灰中和以外の Cu²⁺ の除去法が必要である。

第5表は、実際の Cu²⁺, Zn²⁺ を含む坑内水の消石灰中和の各イオンの除去率を示している。pH 6.5 程度では、相当量の Cu²⁺, Zn²⁺ を存在することを示している。ここに Cu²⁺ を溶解度の非常に小さい CuS として除き、以降消石灰中和する新方式が考えられたのである。

3.2 研究の経過

新方式が企画化されるまでの研究経過を示すと次の通りである。

(1) Fe³⁺ を除去してから、沈殿銅を採取する方法

(2) Fe³⁺ を還元してから、沈殿銅を採取する方法

(3) 選択的分別沈殿法により Cu の高い殿物を作る

(4) BaS, CaS 等により、硫化銅として回収

(5) H₂S により、回収する

以上の研究を5年以上にわたって続けた結果、最終的に H₂S 方式が考え出されたものである。

3.3 基本的考え方

沈殿銅方式に変わる脱銅方式として

(1) Cu²⁺ を CuS として除く

(2) Fe³⁺ を除去。Fe³⁺ は硫化剤の消費を増大させ、CuS を再溶解させる。

(3) 高品位の CuS を回収すること。アルカリ硫化剤では Fe, Zn の硫化物が混入する。

(4) 工程が単純なこと

(5) 自動コントロールができること、…均質の処理水

(6) 処理コストが安い

等の基本線が打出され、基礎実験、パイロットプラント

・テストによつて問題点を究明することにした。

4. 基礎試験

4.1 Fe³⁺ の除去

Cu²⁺, Fe³⁺ を含む酸性液に H₂S を加えると、

となる。この (16) 式の反応は (15) 式の反応に優先し、例えば一度 CuS が生成しても Fe³⁺ が存在すると

として再溶解する。Cu²⁺ を硫化物として除去する場合、前もって Fe³⁺ を除かねばならない。第3表にあるように Fe(OH)₃ の溶解度は他の金属水酸化物のそれにくらべて非常に小さいから、pH 3~4 程度にすることにより選択的に Fe³⁺ のみ除去でき、Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ は沈殿しない。pH の調整剤としては、炭カルが最もすぐれている。

その理由として

Ca(OH)₂ あるいは CaCO₃ は他のアルカリ中和剤と異なり、中和の際に石膏を副生する。この石膏の析出は緩かであるが、水はけの悪い水酸化鉄のゲル状構造はある程度たち切ることが考えられる。種核としては、生成した水酸化物が当り、これから

(1) CaCO₃ は Ca(OH)₂ より殿物の沈降性において、さらにすぐれている。CaCO₃ は溶解度は小さく、固液境界反応で中和が行なわれる。したがって Fe(OH)₃ の生成も固液界面に局限され、上述の石膏のゲル状構造

のたち切りは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和の際よりさらに有効に行なわれると考えられる。

(2) CaCO_3 は相当過剰に加えても pH の上昇は余り行なわれず、pH 調整剤としては非常に有効である⁹⁾。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は溶解度もかなりあり、少しの過剰で pH 上昇を来し、またどうしても部分中和を行なったりして、 Fe^{3+} 以外の Cu^{2+} 等の沈殿を生じさせる恐れがある。

第6表は CaCO_3 の添加量による坑内水の各イオンの変化の状態を示す。pH 3.5~4.0 では完全に Fe^{3+} と他のイオンの分離は行なわれていることを示している。

4.2 H_2S の発生

発生方法として今まで研究したものを列記する。

(1) 酸 (H_2SO_4) と Na_2S , CaS , BaS 等からの発生方法 非常に高価な H_2S となる。

(2) ZnS (閃亜鉛鉱) と H_2SO_4 からの発生方法 これには幾多の文献¹¹⁾があるが、花岡のように亜鉛製錬(電解)のない所はうまい。

(3) 水素と硫黄からの合成 建設費が高すぎることに、および高压反応であることの欠陥がある。

(4) 含硫有機物の加熱 安い硫黄化合物の入手が困難である。

(5) 硫黄と水素を含む有機物の加熱 すなわち水素を含む有機物はほとんどこの目的に使用できる。ただし H_2S の発生は 200°C 以上で行なわれるようであるから、この温度で気化される有機物は、気相反応装置を考えなければならない点が不都合であった。また H_2 以外の元素 (N , O 等) を多く含むものも収率は悪く、例えば鋸屑¹²⁾と硫黄による発生率は30~40% (硫黄ベース) にすぎない。したがって液相、常圧反応での H_2S の発生には有機物の沸点が 300°C 近くのものが望ましい。この

点重油はこの条件を満たしており、しかも値段も安い。

4.3 重油と硫黄の反応

重油と硫黄を石英フラスコに入れ空気を断ち加熱すると 200°C 位から H_2S を発生し、 300°C で盛んとなり、 400°C にすると炭素がコークス状に残留する。この反応機構は石油の成分が複雑であるので明らかなでないが、次の2つが考えられる。

(1) 重油が熱により cracking され H_2 と C になりその H_2 が S と結合する。

(2) 重油は、 $\text{C}_{84}\sim 86\%$, H_2 12~14% で相当の不飽和化合物と考えられるから、その二重結合部に S が導入され、チオ化合物となり、次に H_2S として分解される¹³⁾。すなわち、

この場合の熱収支は不明であるが、実際の実験と単純有機物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ を仮定) と硫黄との反応の ΔH の計算から推定すると、ほとんど0に近いのではないかと考えられる。したがって重油と硫黄から H_2S を発生させるにはこれらを所定の温度まで加熱する熱は加えなければならない。

4.4 H_2S と Cu^{2+} との反応

H_2S と Cu^{2+} との反応は、ガス状の H_2S が水に溶け、

のように行なわれると考えられる。 H_2S は非常に水に溶け易く、また溶解速度も非常に速い。

第7表は各温度における H_2S の水に対する溶解度である。また H_2S は弱酸で次のように電離する¹⁴⁾。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{\text{H}_2\text{S}} = 9.1 \times 10^{-8} \quad (25^\circ\text{C})$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 2.1 \times 10^{-15} \quad (25^\circ\text{C})$$

一方 CuS の溶解度積は¹⁵⁾

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 4.0 \times 10^{-36}$$

で非常に小さく、[したがって酸性で S^{2-} の濃度が減じ

c) セルローズリグニン等が主成分で N_2, O_2 の合計が50%以上である

第6表 炭カル添加量とイオンの変化

(攪拌時間10分 120rpm)

CaCO ₃ 添加量 g/l	pH	成 分 mg/l				
		Cu ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Zn ²⁺	CaO
0.0	2.2	78	650	550	25	420
0.5	2.7	78	650	530	25	650
1.0	3.0	78	650	100	25	960
1.5	3.5	78	650	15	25	1,130
2.0	4.0	76	640	Tr	25	1,280
2.5	4.4	75	640	Tr	24	1,340
3.0	4.7	74	630	Tr	24	1,480
3.5	5.0	73	625	Tr	23	1,520
4.0	5.1	72	625	Tr	22	1,540
4.5	5.2	72	620	Tr	22	1,550
5.0	5.3	71	615	Tr	22	1,560

第7表 H_2S の溶解度

温 度 $^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30	35
$\text{H}_2\text{S cc/1l H}_2\text{O}$	4.670	3.977	3.399	2.945	2.582	2.282	2.037	1.831
$\text{H}_2\text{S g/l H}_2\text{O}$	7.07	6.20	5.28	4.41	3.85	3.38	2.98	2.65

でも沈殿を形成し得る利点がある。すなわち (22) の反応は H_2S の吹込みと共にほとんど瞬間的に行なわれるものと考えられ、しかも完全に Cu^{2+} を除去することができよう。

4.5 脱銅液の中和

H_2S で Cu^{2+} を除いた液に対して、消石灰中和を行なった場合と、全然脱銅しない液、または一部の Cu^{2+} を沈殿銅として除いた液 (Fe^{3+} も残っている) に対して消石灰中和を行なった場合では違った現象を示す。

(1) 前者において H_2S を過剰にしておくと Zn^{2+} も完全に除かれる。これは (2)(3) 式にしたがって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加による pH の上昇にしたがって、 S^{2-} イオン濃度が増加するために、 Zn^{2+} は ZnS として沈殿するためと考えられる。

(2) この場合 H_2S 添加以前には CaCO_3 で処理しているの脱銅尾液は石膏の飽和溶液である。したがって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えることによって直ちに石膏が析出されるため、鉄等の水酸化物殿物の沈降は極めて良好である。

(3) 生成殿物量 (炭カル処理殿物 + 消石灰処理殿物) は鉄屑により沈殿銅を採取する旧法の 70% 以下である。これは液中の Fe^{2+} が少ないことに加えて、炭カル処理殿物および上記消石灰殿物が水はけの良い結果によるものと考えられる。

(4) 脱銅尾液の鉄分は総て Fe^{2+} であるため、 Fe^{3+} が存在する廃液にくらべ消石灰による除鉄率は若干悪い。

したがって Fe^{2+} のみを含む液の中和の場合は、中和後烈しい攪拌 (または空気攪拌) を行なうか、あるいは CaCO_3 処理殿物 { $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が主成分} を添加して中和する方法がとられなければならない。第 3 図はその成績、第 8 表は新旧両方式の処理水の水質の比較である。

4.6 まとめ

- (1) CaCO_3 により Fe^{3+} の分別沈殿は可能である。
- (2) H_2S の発生は沸点の高い重油と硫黄で可能である。
- (3) Cu^{2+} と H_2S の反応は非常に速やかである。
- (4) H_2S を若干過剰に添加すると、石灰中和により Zn^{2+} も除去することができる。
- (5) 石灰中和により生じた鉄水酸化物の殿物の沈降性は非常に良好である。
- (6) Fe^{3+} 殿物を添加し烈しい攪拌を与えることにより、消石灰中和でも高い脱鉄率を上げることができる。などの見通しを得ることができた。

5. テストプラントによる試験

5.1 目的

d) CuS の溶解度積は 1.1×10^{-24} である。

第 8 表 新旧両方の処理水の比較

	pH	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	SO_3^{2-}
新方式	6.5	35	Tr	Tr	Tr	2,150
旧方式	6.5	30	Tr	3	4.5	2,200

基礎実験で一応見通しがついたので、連続試験装置を作つて試験することにした。その目的は

- (1) CaCO_3 の添加量と Fe^{3+} 除去と Cu^{2+} の損失
- (2) Fe^{3+} 殿物の沈降性
- (3) H_2S の発生試験

a) 重油の種類と H_2S 発生率、b) 重油と硫黄の比率、c) 反応温度、d) 反応缶の耐蝕性等

- (4) CuS の生成と沈降性、および汚過性
- (5) H_2S の適性添加量の測定方法
- (6) 消石灰中和

a) 脱鉄率、b) 脱亜鉛率、c) 殿物の沈降性などの基礎データを得るためである。

5.2 フローシート

20 l/min 処理可能なテストプラントを作つた。第 4 図はその系統図である。

5.3 成績

昭和 36~37 年の 1 年間の連続テストの結果、次のようなことが分つた。

(1) Fe^{3+} の除去

基礎実験と同様の成績が得られた。静沈槽は、スラジブラケット型のセトラ (JK 型) を使用したので、中和槽の pH とセトラー溢水の pH に若干差があつたが pH 3.5~4.0 で Fe^{3+} は完全に除去され、その場合の Cu^{2+} のロスはほとんどなかつた。第 5 図はその成績である。

(2) 殿物の沈降

第 3 図
殿物添加による
脱鉄率

第 4 図 テストプラント系統図

第9表 硫化水素の発生率

硫 黄 (kg)	B重油 (l)	温 度 (℃)	*加熱 時 間 (hr)	H ₂ S 発生量 (Nl)	H ₂ S 品 位 (%)	H ₂ S (kg)	発生率 (%)
2.0	2.0	225	5.5	1,030	88.0	1.40	66.0
2.0	2.0	260	4.5	1,200	85.0	1.56	73.5
2.0	2.0	305	3.0	1,350	83.0	1.74	82.0
2.0	2.0	335	2.5	1,400	77.0	1.65	78.0

* 加熱時間は所定温度になつてからの時間である

(4) CuS の生成と沈降性、ならびに汙過性

Cu²⁺ と H₂S は瞬間的に反応するからこの点では問題がないが、得られる CuS は非常に微細であるので、したがつて、ここでもスラジブランケット型のセトラーを使つた。沈降性は良好で、スピゴット濃度も20~30%に達した。CuS の汙過については種々の汙過機で試験の結果、フィルタープレスが最もよかつた。水分も50%以下となり、数日放置しておくとも30%程度の水分となり運搬可能になる。

(5) H₂S の適正添加量の測定方法

H₂S の適正添加量の測定方法はいろいろ考えられたが、酸化還元電位を測る方法が最もよいように思われる¹⁷⁾。酸化還元電位 E_h は次の式で表わされる。

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_0}{a_r} \quad \dots\dots\dots (25)$$

E_0 ……標準酸化還元電位 R : 気体定数

n : 酸化還元にあずかる電子数 (原子価)

F : ファラデーの定数 T : 絶対温度

a_0 : 酸化体の活量 a_r : 還元体の活量

この場合 T が一定なら E_h は a_0/a_r によつて左右される。この系では Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, 溶存酸素等が存在しこれらが H₂S と複雑な反応を行なうが、反応が完了する付近で $S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$ なる系の酸化還元電位に跳躍するため、H₂S の当量添加点を鋭敏に知ることができる。第6図はその測定の一例である。

(6) 消石灰中和

基礎実験と同様、Fe³⁺ 厩物添加により脱鉄、沈降性共に良好であつた。第10表は、その総合成績である。

6. 工 業 化

パイロットプラントの成功により工業化を決め、工業

第6図
酸化還元電位
測定表

第5図 pH によるイオンの変化

pH と厩物の沈降性は非常に関連がある。これは水酸化物の表面電位、石膏の生長度、コロイド状塩基性塩の存在等が影響するものと推定される。すなわち pH 3.2 付近にかなり鋭い臨界点があるようで、これ以下の pH では沈降性は悪いが、これ以上の pH ではそれは良好であり、とくに pH 4.0 以上になると上澄水も非常に透明でスピゴットも10%以上の濃度となり、上澄水の回収率も95%以上に達する。テストに使用したセトラーでは、攪拌槽の pH の若干のばらつきが生じて、セトラー内のスラッジとの後効果により比較的平均した溢水を得ることができた。

(3) H₂S の発生

a) 重油の種類と H₂S 発生率; A, B, C の各種重油について試験したが、B重油が最も H₂S 発生率^{c)}が良好であつた。A重油は沸点が低く、S と反応する前に蒸留され H₂S 発生率は劣つたものと考えられる。B, C 重油の H₂S 発生率はそれほど差異はなかつたが、東北地方では C 重油は入手困難であるので以降の試験は全て B 重油によることにした。なお B 重油による H₂S 発生率は70~80%であつた。

b) 重油と硫黄の比率; 重油 2l, 硫黄 2kg の時すなわち重量比にして 1:1.1 の時が最良であつた。

c) 反応と温度; 反応温度は 300℃ がよく反応の終りに 400℃ 位に上昇させると、よいコークスが得られる。温度は高すぎると生成ガス量が多いが品位は劣悪になつた。

d) 反応缶の耐蝕性; ガス発生装置の材質は鋳鉄でも相当もつが、SUS 32 ステンレスの腐蝕は 2~3mm/年と推定され耐蝕性は良好である。なお最近の試験では Al が良好な成績を示した。第9表はその成績の一例である。

c) H_2S 発生率% = $\frac{\text{発生ガス量}(m^3) \times \text{圧力}(kg/cm^2) \times H_2S \text{ 品位}}{\text{硫黄使用量}(kg) \times (\frac{\%}{100}) \times 1.54 (1m^3 \text{ の } H_2S \text{ の重さ } kg) \times 34 (H_2S \text{ の分子量})}$

第10表 総 合 成 績

試験 番号	処 理 水 (m ³)	元 水		炭カル処理水④		H ₂ S 反応尾水⑤		銅採取量 (A-B) (kg)	H ₂ S 消費量 (kg)	H ₂ S 消費率 H ₂ S/Cu (%)	H ₂ S 効果 理論消費 H ₂ S%
		Cu 品位 (mg/l)	含 銅 量 (kg)	Cu 品位 (mg/l)	含 銅 量 (kg)	Cu 品位 (mg/l)	含 銅 量 (kg)				
1	54.0	96.4	5.21	91.4	4.94	12.2	0.66	4.28	3.38	83.0	67.9
2	48.6	91.3	4.44	87.2	4.24	1.9	0.09	4.15	3.28	79.0	67.8
3	59.2	97.1	5.75	93.3	5.52	0.9	0.05	5.47	4.70	86.0	62.4
4	61.0	98.1	5.98	95.4	5.82	1.8	0.11	5.71	4.20	73.5	72.9
5	60.6	84.3	5.11	81.2	4.92	4.7	0.28	4.64	3.67	79.0	67.8
6	39.6	86.1	3.41	84.6	3.35	7.0	0.28	3.07	2.59	84.5	63.6
7	12.2	85.0	1.04	79.1	0.97	2.9	0.04	0.93	0.74	80.0	67.4
合計	335.2	92.3	30.94	88.6	29.76	4.3	1.51	28.25	22.56	79.9	67.2

化試験の助成金を37年に申請，工事に着手した。規模は全坑水量の1/5程度としたが，セトラーは現有シクナーを改造したので，脱 Fe³⁺ 系は 3m³/min 以上のほとんど実操業に近い設備を有し，H₂S 発生装置などは1/5程度の規模である。しかし工事着手後間もなく，坑内水の含銅量が急激に減少し，稼働率を 100%にするとどうにか堂屋敷坑内水だけは処理できる可能性ができた。第7図と第12表は，その系統図，操業成績，新旧両方式の費用の比較である。説明は要しないと思われるが，鉄水処理施設の特別短期償却を含めて，旧法より 600千円以上良好で償却後は 1,500 千円の経費節約となると思われる。

7. 結 言

新方法の特色としては旧法に比較し，装置がコンパクト化し，自動化が可能になったことを含めての経済的効果もさることながら，非常に良質の処理水が得られたことに注目したい。なぜなら，ことに稲作の単作地帯である東北地方では，より良い廃水ということは常に考えられなければならない重大な問題であるからである。新方法はこの点ある一つの方角を見出したものと思われる。今後諸兄の御指導により，より良い処理方法の完成に努力せねばならないと考えている。

最後に新方式の理論，および実際に御指導下された東北大学下飯坂教授，新方式の採用に英断を下された，同和鉄業久留島前社長，ならびに鈴木常務に深甚の謝意を表わすと共に，試験の中核をなした高橋鉄水係長を初め関係各位に厚くお礼を申し上げる。

第11表 鉄水処理場設備内訳表 昭和39年6月 秋田鉄業所 花岡鉱山部

No.	員数	設 備 仕 様	No.	員数	設 備 仕 様
1	1	面積 1,600m ² , 容積 1,800m ³ , 土エム堤	28	1	1.8φ×1.2m, インベラー 165rpm 鉄板製
2	1	ウェアー, 口径 24", (3.1×1.82×1.1m)	29	1	スラリーポンプ口径 50×40mmφ, 揚量 0.05m ³ /min 揚程15m
3	1	角型底部傾斜型, 容量 11t, 鉄製	30	1	駆動 2IP
4	1	600×6,200mm, ベルト速度 0.30m/min, 能力 5.5kg/min	31	1	{3×3×2.8m 容積 25m ³ , インベラー 30rpm
5	1	900φ×1,800mm, 23.6rpm	32	1	(7) に含む
					センタードライブ型, 16.67×3.33m 容積 700m ³
6	4	{ 丸型 2 基, 連動伝導装置 5.5kW	33	1	面積 1,450m ² 容積 2,175m ³
7	1	{ 六角型 2 基, 1.8φ×1.2m インベラー 20rpm	34	1	2" 耐酸ヒューガルポンプ
8	3	{ VKP ₃₁ 型記録計, 浸漬型電極系 2 コ	35	1	3.6φ×2.5m 容積 25m ³ コンクリート製
9	1	{ ゴムライニング渦巻ポンプ 2 台=口径150mm, 揚水量3m ³ /min	36	1	ワーマンポンプ, 口径 75×50mm, 1,400rpm
10	2	{ 揚程 15m, ゴムライニング渦巻ポンプ SRM 型 1 台=口径 200mm, 揚水量 4m ³ , 揚程 15m,	37	1	{ フォルタープレス, 模式クロードデリバリー型
		JK 式強制凝集型, 16.75φ×4.5m, 容積 900m ³ , 駆動 3IP			{ 24B 角×30枚, 総濾過面積 18m ² , 使用圧力 4kg/cm ² 以下
		円型堅型, 950φ×1,700mm, 容積 1,100 SUS-32	38	3	木製タンク, 全 15t 容
11	1	1,400φ×1,600mm, 電熱容量 44kW, サーモスタット 2 コ	39	1	ウェアー, 口径 12", (0.7×1.5×0.57m)
12	1	500φ×600mm, 容積 80t, 鋼板製	40	2	{ エムスコパワーポンプ 1 台, 7¼"×12", 揚水量 1.4m ³ /min,
13	1	安全弁, 2½×4B, 0.7kg/cm ² セット			水頭 300m
14	1	2½B バルブ	41	1	{ タービンポンプ 1 台, 5"×5st 揚水量 1.11m ³ , 揚程 150m
15	1	電磁弁 2½B, ダイアフラムバルブ加圧開, 3 方口電磁弁	42	1	{ ギャートルローブロック手動型
					{ 巻上荷重 2t, 径間 4m, 揚程 1.5m
16	2	{ 逆水受槽 1 基 580φ×930mm, 容量 0.24m ³ } 鉄製	43	1	{ 日立スーパーベビコン 1 台, 3 相 2.2kW, 2,000V, 自動アンロー
17	1	{ 逆水止槽 1 基 580φ×1,130mm, 〃 0.29m ³ } エポキシライニング			{ 式, 最大圧力 5.5kg/cm ² , 容量 515l/min
18	1	2½B, ビンデバルブ	44	1	{ プロッパ, ターボ型, 吸込 125φ 吐出 76φ, 3,000rpm
19	1	9.0φ×2.7m 容積 175m ³ , 鉄筋コンクリート製			風量 7m ³ /min 風圧 200mmHg
20	1	円筒型, 4.0φ×9.5m, 内容積 113m ³ 9mm 鋼板製	45	2	{ ヒューガルポンプ, 口径 6", 揚水量 2.84m ³ /min, 水頭 15.2m
		481R 型 接続	46	1	{ タービンポンプ, 口径 6", 揚水量 1.4m ³ /min, 全揚程 40m
21		{ 圧力 1kg 設定, 本体 FC-20, 要部 SUS-27 JIS 4B10k フランジ	47	1	{ 雄沢川沈殿池面積, 2,300m ² , 容積 2,300m ³
					{ 駿物予備貯泥池面積 350m ² , 容積 400m ³
22	1	{ 270P 型空気圧式調節弁, 0~1kg/cm ² , 0.2kg/cm ² 設定	48	2	{ 送泥パイプ 6" ガス管 1,353m 滝ノ沢第二沈殿池へ
23	1	{ V1800 型空気圧式調節弁 (1½B×¾B), 材質(20)同じ			{ 〃 6" 696m 大山上部沈殿池へ
24	1	{ 角型 2IP, 角型コンクリート製			{ 6"×2st 75P 揚水量 2.0m ³ /min 揚程 50m
25	1	{ 3×3×2.8m, 容積 25m ³ , インベラー 30rpm			{ 6"×4st 130P 2.2 〃 100m
			B	4	{ ステンレス製 6"×6st 300P 揚水量 2.2m ³ /min 揚程 150m
					{ 〃 〃 200P 〃 〃
					{ 6"×7st 200P 〃 〃 170m
26	1	角型底部傾斜型, 容量 8.5t, 鉄製	A	1	貯水能力, 500m ³
27	1	400×6,200mm, ベルト速度 0.5m/min, 能力 4.2kg/min	C	1	{ 滝ノ沢第二沈殿池, 面積 0.32km ² , 容積 4,000,000m ³
					{ 山土および凝灰岩によるゾーンタイプアースダム, 高さ 43m

凡例

	Cu	mg/l	Ti	Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺
流量	1570	1.21				
分布率	144.2	1.19				
分布率	6.100					
分布率	6.445(%)					

主要原料	使用量/月	使用量/m ³
炭力ル	1570	1.21
炭石灰	144.2	1.19
複黄	6.100	
重油	6.445(%)	

処理元水	流量	分布率
炭力ル	1570	1.21
炭石灰	144.2	1.19
複黄	6.100	
重油	6.445(%)

第8図 鉄水処理成績

(昭和39.4~7. 花岡鉱山部平均実績)

第7図 鉄水処理場系統図

(昭和39.6. 秋田鉱業所花岡鉱山部)