

〈論 文〉

pH シフトによる有機酸・微量亜鉛混合系廃液の アルミニウム凝集処理

Treatment of heavy metal wastewater with organic acids by flocculation of aluminum hydroxide after a pH-shift

平井 英二* 丁子 哲治*
Eiji HIRAI Tetsuji CHOJI
東田 明弘* 林 良茂*
Akihiro TOUDA Yoshishige HAYASHI

Abstract

Heavy metal wastewater which is released from research, educational and medical facilities of universities often contains organic acids. The aluminum coagulation-sedimentation process is one of the usual methods to remove heavy metals from inorganic wastewater, however it is interfered by the coexistent organic acids.

In order to improve the heavy metal removal efficiency, this paper proposes a method using the precipitation with aluminum hydroxide after a pH-shift from 10 to 7. In this study, zinc wastewater was examined as an example. Zinc ions are soluble at pH 7, but zinc forms an insoluble hydroxide at pH 10. When the pH shifts from 10 to 7, the zinc hydroxide will be removed by the aluminum hydroxide before it reaches a dissolution equilibrium. When the treatments were applied to wastewater containing oxalic acid, malonic acid, succinic acid or glutaric acid, the oxalic acid interfered the zinc removal to a great extent in the case of conventional method. However, using the pH-shift method, wastewater containing oxalic acid could be effectively treated.

Key words : heavy metal wastewater, aluminum coprecipitation, pH-shift, zinc, oxalic acid

1. 緒 言

「水質汚濁防止法施行令」および「廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令」において、大学などの研究機関も特定事業場に指定されていることから、大学における教育・研究・医療などの諸活動に伴って発生する廃液は適切に処理されなければならない。現在では、多くの国公立大学は廃液処理施設を保有し、そこでこれらの廃液が一括して処理されている。ところが、大学などから排出される重金属含有廃液は、多種少量であり、さらに無機系重金属廃液に多量の有機物質が混入することも稀ではなく、しかも排出源および排出時によって組成も一定しないところにその処理を困難にしている原因がある¹⁾。すなわち、一定組成の

多量廃液などに対するこれまでの処理技術では、十分対応できないのが現状である。したがって、種々の物質が共存する廃液であっても、単一の処理プロセスによる容易な操作で有害物質が除去できる手法の開発が、大学などから排出される廃液の処理にあたって強く望まれている。

廃液の pH を調節するのみで溶解している重金属イオンを沈殿除去する中和凝集法はいくつかある処理法の中で最も経済性の高い方法の一つである²⁾。ところが、水溶性の錯体金属を生成する配位子が含まれる場合には、一定の操作条件では処理できないことが知られており^{3)~7)}、これらの配位子となり得る有機物をオゾン酸化法^{8),9)}、フェントン酸化法¹⁰⁾、あるいはその他

* 金沢大学工学部物質化学工学科 〒920 金沢市小立野2丁目40番20号, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Technology, Kanazawa University, 2-40-20 Kodatsuno, Kanazawa 920 Japan

の方法^{11),12)}で前処理することが種々報告されている。しかしながら、これらのいずれも反応操作のコントロールの問題やコストの点で効率的な方法はいまだ確立していない。

重金属廃液に適量のアルミニウム塩を添加して液質を中性付近に調節すると、アルミニウムの水酸化物が生成する際に、共存する他の金属イオンがアルミニウムフロック中に取り込まれることによって、迅速な処理が可能になる⁶⁾。この現象は、いわゆる共沈作用ばかりでなく、種々の作用が複合的、相乗的に働いた結果と考えられるが、その詳細な機構は十分明らかにされていない。しかしいずれにしても、中性で難溶性の水酸化物をつくる金属ばかりでなく、異なる pH 領域でしか水酸化物を生成しない金属も一括して処理されるところに、この方法の特徴がある。また、水酸化アルミニウムフロックを迅速に除去するために、浮上分離操作も可能であることから、装置を連続化させることも容易であり、すでに実用化されている。この方法によっては、水溶性の錯体金属をつくる配位子が共存する廃液に対して有効であるとした報告はほとんどないが、水溶性の金属イオンをも効果的に処理できることから⁶⁾、水溶性の錯体金属もある程度処理できるものと期待される。このような観点に立てば、配位子分解のための前処理が必要ではなく、しかもいかなる組成の廃液に対しても一定の操作で処理可能であるこの方法は、経済的にも非常に有利となる。

本研究では、水酸化アルミニウムフロックに取り込まれる重金属の化学種に注目し、この重金属の化学種を変化させることによって高い取り込み速度が得られることを見いだした。すなわち、pH をアルカリ性から中性にシフトダウンしたときの非定常状態では、アルカリ性でしか生成しない化学種（例えば難溶性水酸化物）が、中性で残存することによって、中性で生成する水酸化アルミニウムフロックに取り込まれやすいことが考えられる。そこで亜鉛を例に、廃液の pH を予め高くしておき、中性に戻した後、アルミニウム塩を添加することによって、初めから中性付近に調節した廃液を処理する通常の場合に比べて、著しく処理速度を高めることが可能であることを実験的に明らかにした。また、この方法は金属と錯体を形成しやすいジカルボン酸共存系の廃液に対しても効果的であることを示した。

2. 実験方法

2.1 使用廃液

亜鉛 $100\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ の硫酸塩水溶液をモデル廃水とした。すなわち、大学などで排出される廃液では硫酸系廃液

が多いことから、本実験では硫酸溶液に重金属が溶解した廃液を対象とした。また、この廃液に共存する有機酸の影響を検討する実験では、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸などのジカルボン酸を亜鉛廃液に添加した水溶液を用いた。なお、処理実験に用いた廃液量は 1 l とした。

2.2 実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。使用した反応槽は、バイレックスガラス製円筒容器（実容積 1.0 l）で、6 枚の邪魔板付きである。液の攪拌は回転数 500rpm のマグネティックスターラーによって行った。反応槽は、ウォータージャケットで保温されており、一定温度の水を通すことにより反応液温度を 25°C に保った。反応液の pH は、pH 電極を直接反応液中に設置して、東亜電波製 HS-5S 型により測定した。なお、一定 pH にコントロールする際は、pH メーターからのアナログ信号を A/D 変換した後、パーソナルコンピュータで処理し、ペリスタポンプをオンラインでオンオフさせることによって、水酸化ナトリウム溶液を自動的に適量供給した。このときの pH 値の変動は、設定 pH に対して ± 0.1 程度であった。

反応液の濁度を計測するために、槽からサンプリングした反応液を分光光度計等を用いて測定する方法では、サンプリングの手段や計測までの時間経過によって種々の誤差が生ずる可能性が考えられるので、反応

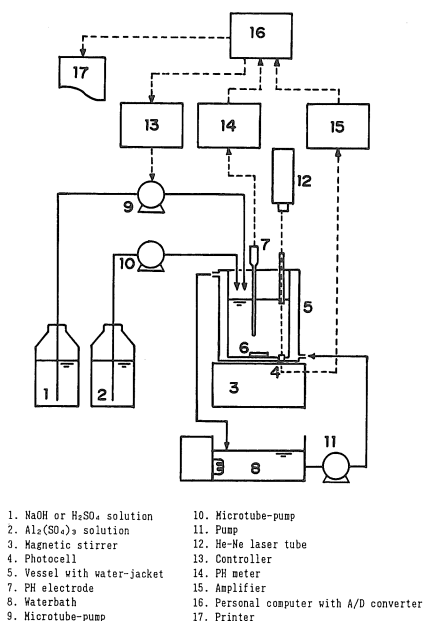


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

槽中で直接計測することを試みた。まず、混合状態への影響を避け、かつ明室内での計測を可能にするため、東芝製 1 mW の He-Ne レーザー管によるレーザー光線を図示のように反応液に透過させ、透過光は直径 0.5mm のピンホールを通してフォトランジスタによって受光した。光路長は100mm とし、反応液を透過したときのフォトランジスタにかかる電圧を取り出し、この信号を A/D 変換し、パーソナルコンピュータに送信しデータ解析を行った。本実験では、蒸留水を透過したときの電圧を100%としたとき、反応液では約0.5%以上の減衰の状態でも濁りが認められた。ところで、コロイド溶液の透過光は、コロイド濃度ばかりでなくコロイド粒子径等も影響するので、このような透過光のみの計測によりコロイド溶液の濃度を正確に求めることはできない。しかしながら、本計測法では、約0.5%以上の減衰を知ることによって、肉眼による計測に替えることができるので、非定常状態の濃度変化を測定するための目的を十分満足するとと言える。なお、この計測では室内の照明による影響は無視小であった。

2.3 実験操作

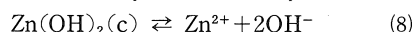
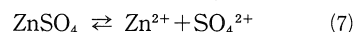
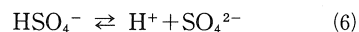
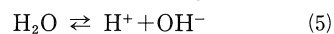
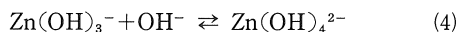
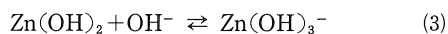
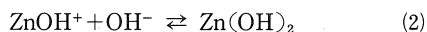
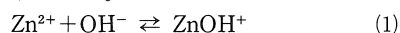
一定の pH の条件でのアルミニウム凝集処理実験では、pH=7 に設定した廃液に硫酸アルミニウム溶液 (アルミニウム量 $1.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) をペリスタポンプを用いて一定流量 ($5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) で添加することによって行った。このとき、供給する硫酸アルミニウム水溶液は酸性なので、適当量の水酸化ナトリウム溶液を滴下して、pH=7 に保った。一方、pH シフトによる処理実験では、硫酸アルミニウム水溶液の供給と同時に適量の硫酸を添加して、約 1 min 後には pH=7 に達するようにした。いずれの処理実験においても、以後の操作は次のように行った。硫酸アルミニウム水溶液を連続的に供給開始後、一定時間ごとに約 5 ml の反応液をサンプリングし、直ちにポアサイズ $0.80 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターによって濾過後、得られた濾液にさらに市販硫酸を $10 \mu\text{l}$ 程度添加し酸性にした。その後、1~2 時間中に亜鉛濃度をフレイム式原子吸光度計 (島津製作所製 AAS-646型) によって測定した。酸、アルカリの滴定実験では、酸として 1 N- H_2SO_4 、アルカリとして 1 N- NaOH 水溶液をペリスタポンプによって任意の一定流量で供給した。

3. 結果と考察

3.1 平衡状態

水溶液中の金属イオンは、種々の共存物質や pH によってその化学種の組成が異なる。通常水溶液中のイオン種の同定およびその濃度の定量は容易ではない

が、平衡状態における反応式を解析することによって推測可能である。硫酸亜鉛に関する平衡反応式は次のように与えられる^{13),14)}。



以上の方程式の平衡関係式は次のようになる。

$$\frac{[\text{ZnOH}^+]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]} = 1.4 \times 10^4 \quad (9)$$

$$\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{[\text{ZnOH}^+][\text{OH}^-]} = 1.0 \times 10^6 \quad (10)$$

$$\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Zn}(\text{OH})_2][\text{OH}^-]} = 1.3 \times 10^4 \quad (11)$$

$$\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}(\text{OH})_3^-][\text{OH}^-]} = 1.8 \times 10 \quad (12)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (13)$$

$$\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]} = 1.02 \times 10^{-2} \quad (14)$$

$$\frac{[\text{ZnSO}_4]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 2.4 \times 10^2 \quad (15)$$

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 8.0 \times 10^{-18} \quad (16)$$

さらに、亜鉛および硫酸イオンに関する質量収支については、

$$C_z = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] \\ + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{ZnSO}_4] \quad (17)$$

$$C_s = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{ZnSO}_4] \quad (18)$$

となる。ここで、 C_z および C_s はそれぞれ亜鉛、硫酸の総量濃度を表す。 $C_z = 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $C_s = 147 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ の条件での上記方程式に基づく各種亜鉛化合物濃度の計算値を Fig. 2 に示した。図の縦軸は、亜鉛の総量濃度 C_z に対する各亜鉛化合物濃度の百分率で表示してある。酸性領域は Zn^{2+} および ZnSO_4 が主成分であり、pH 8~11 では、全溶解性亜鉛濃度が著しく低下していることが分かる。その他の物質については、非常にわずかで、図示できない程度である。

上記の解析によって溶解性亜鉛濃度が計算されるので、これらの総量を全亜鉛濃度から差し引くことによって、難溶解性亜鉛濃度が求められる。Fig. 3 は、難溶解性亜鉛濃度の pH に対する関係を示したが、図中の実線は難溶解性亜鉛の計算値を示し、溶液濁度の実験値を●印で示した。pH に対する濁度の関係は、難

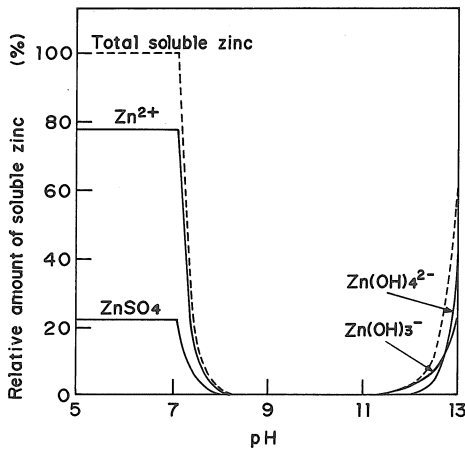


Fig. 2 Calculated relationship between the ratio of soluble zinc species and the pH

溶解性亜鉛の計算値の関係とよく一致し、この濁度は難溶解性亜鉛の凝集の結果といえる。

3.2 滴定曲線

(1)~(8)式で示された化学平衡がきわめて瞬間的に達成させられるのでなければ、非定常状態における化学種組成は、平衡状態における関係と同じではありえない。そこで、さきに示したように、難溶解性亜鉛の濃度は溶液の濁度を計測することによって評価できることを利用して、硫酸亜鉛水溶液中の水酸化物イオン濃度を比較的急激に増加ないしは減少させたときの非定常状態において、水酸化亜鉛の生成および溶解の挙動について実験的に検討した。

Fig. 4 (a)は、硫酸で予め pH = 2 に調節した亜鉛水溶液に 1 N NaOH を一定流量で連続的に流入させたときの pH と濁度の関係を示した。また、Fig. 4 (b)は、Fig. 4 (a)の実験で pH = 10 に達した液に 1 N H₂SO₄ を一定流量で連続的に流入させたときの pH と濁度との関係を示す。

溶液の濁度が、生成した難溶解性亜鉛の濃度に比例すると考えられると、濁度の計測により溶液内の非定常反応状態を評価できる。pH を上昇させる実験では、濁度は pH = 7 付近から増加し始め、pH = 8 以上で十分高い値に達しており、平衡状態における実験で得た結果とはほぼ同じである。これに対して、pH を低下させる実験では pH < 7 でも十分高い濁度を示し、pH = 3 付近まで高い濁度を維持した。このことは、溶液中の水酸化物イオン濃度に応じて十分な速度で難溶解性亜鉛の溶解反応が起こっていないことを意味する。このように、pH を急激に低下させることによって生じた非定常状態では、同じ pH であっても溶液中に存在する亜鉛の化学種濃度が、平衡状態と異なることがわか

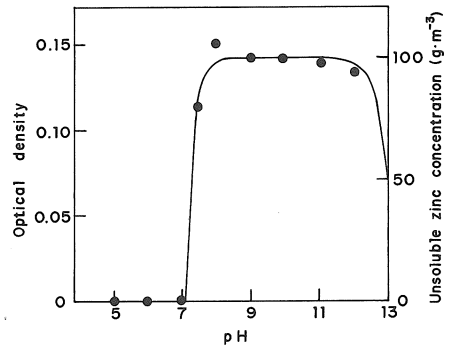


Fig. 3 Comparison of the calculated value of the insoluble zinc concentration to the optical density

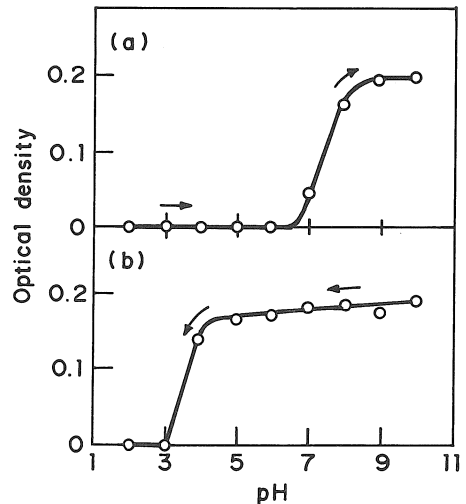


Fig. 4 Titration curves of zinc sulfate solutions

3.3 pH シフトによる処理実験

pH = 7 の一定条件下で、亜鉛廃液に硫酸アルミニウム水溶液を連続的に供給する処理実験を行ったときの溶解性亜鉛濃度変化の計測結果を、Fig. 5 の□印で示した。図から分かるように、アルミニウムの添加にしたがって、溶解性亜鉛濃度が減少し、アルミニウムの添加開始後約15分経過したときに、下水道法による基準値 $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下に達した。平衡状態の解析により、pH = 7 における硫酸亜鉛水溶液では Zn²⁺ および ZnSO₄ が主成分であることから、このアルミニウムフロックに取り込まれた亜鉛の化学種は、Zn²⁺ および ZnSO₄ であることが推定された。

一方、前節で示したように、pH を 10 前後から pH = 7 に急激に変化させた過渡的状态においては、平衡状

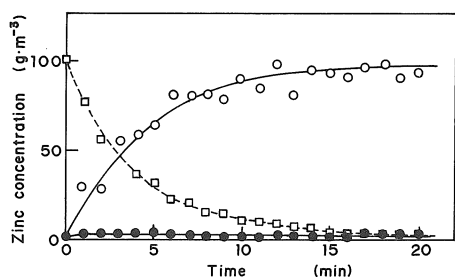


Fig. 5 Comparison of the temporal changes of the soluble zinc fraction undergoing a pH-shift from pH to 7 in its natural state (○), and in addition of an aluminum solution (●) to the temporal changes maintaining the pH constant at pH 7 (□)

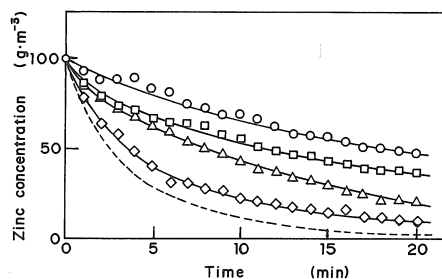


Fig. 6 Decay of the soluble zinc concentration with various dicarboxylic acids; oxalic acid (○), malonic acid (□), succinic acid (△), glutaric acid (◇), and without any dicarboxylic acids (·····).

態と異なり、pH=7でも十分に懸濁状態にあるので、このような操作の後、硫酸アルミニウム水溶液の連続的供給によって、処理効率の向上が期待される。Fig. 5の●印は、亜鉛廃液のpHを10から7にシフトし、直ちに硫酸アルミニウム水溶液を供給したときの処理実験の結果を示す。また、比較のために、pHのシフト後、硫酸アルミニウム水溶液を供給しないで、pH=7に保ったときの溶解性亜鉛濃度の時間的変化の結果も図中の○印で示した。

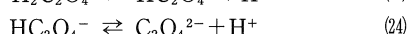
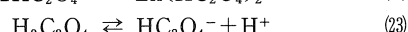
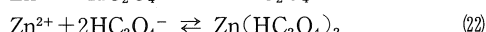
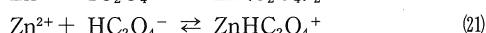
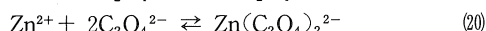
平衡状態の解析から、pH=10の状態では、溶液中の主成分はZn(OH)₂であり、急激なpH変化によっては、pH=7でも主成分の変化は小さいと考えられる。したがって、この状態で水酸化アルミニウムフロックに取り込まれるのは難溶解性のZn(OH)₂であることが推定され、このことが著しい処理効率の向上をもたらしていると考えられる。しかも、一旦捕捉された難溶解性亜鉛は、pH=7においても水酸化アルミニウムフロック中では比較的安定である。このことは、硫酸アルミニウムを供給しなかった場合には、かなりの速度で溶解していく実験値と比較することにより明らかである。

3.4 有機酸共存系廃液の処理

廃液中に有機酸が共存すると、金属錯体を作り、水酸化アルミニウムによる処理効率が低下する^{15),16)}。ここでは、金属錯体の配位子として働くジカルボン酸として最も分子量の小さいシュウ酸、およびシュウ酸と同様の分子構造をもつが、両端のカルボキシル基間に(-CH₂-)が連なり、分子量がより大きくなっている、マロン酸、コハク酸、グルタル酸が共存した場合について、pH=7の一定条件下でアルミニウム水溶液を供給した処理実験の結果をFig. 6に示した。これらの有機酸はシュウ酸濃度=300g·m⁻³、マロン酸濃度=347

g·m⁻³、コハク酸濃度=397g·m⁻³、グルタル酸濃度=440g·m⁻³になるように添加された。なお、これらの有機酸はいずれも3.33mol·m⁻³で等モル濃度である。また、比較のために、ジカルボン酸が共存しない結果としてFig. 5に示した実験値の点綴値をFig. 6の破線で示した。その結果、グルタル酸、コハク酸、マロン酸、シュウ酸の順で処理速度が低下し、ジカルボン酸が共存しない場合には、溶解性亜鉛濃度はアルミニウムの添加から約2minで初期値の1/2に達したにもかかわらず、シュウ酸が共存する場合には、20minを経過してもなお、溶解性亜鉛濃度は初期値の1/2にも達せず、4種の有機酸のうちでは最も処理速度が低下した。この順はジカルボン酸の分子量の違いの順と同じであり、分子量が大きいほど処理速度に対する影響が少ない結果となった。金属錯体の安定度は配位子の分子構造の諸因子によって影響を受けるが、ここで使用したジカルボン酸については結果的に分子量が小さいほど安定な錯体となり、より安定な錯体を構成するシュウ酸の場合が最も処理効果に影響すると考えられた。しかしながら、配位子の分子構造と処理効率との詳細な関係を明らかにするには、さらに厳密な検討が必要であらう。

これらの有機酸のうち、処理効率に最も影響したシュウ酸が含有する溶液では(1)~(8)式に加えて次のようなシュウ酸に関する化学平衡が成立する。



またこれらの反応の平衡関係式は、

$$\frac{[\text{ZnC}_2\text{O}_4]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = 7.59 \times 10^3 \quad (25)$$

$$\frac{[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2} = 2.51 \times 10^6 \quad (26)$$

$$\frac{[\text{ZnHC}_2\text{O}_4^+]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 5.25 \times 10 \quad (27)$$

$$\frac{[\text{Zn}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HC}_2\text{O}_4^-]^2} = 1.32 \times 10^3 \quad (28)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = 9.12 \times 10^{-2} \quad (29)$$

$$\frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = 1.51 \times 10^{-4} \quad (30)$$

となる。したがって、この時の亜鉛イオン、シュウ酸イオン、硫酸イオンに関する物質収支式は次のようになる。

$$\begin{aligned} C_z = & [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] \\ & + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \\ & + [\text{ZnSO}_4] + [\text{ZnC}_2\text{O}_4] + [\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}] \\ & + [\text{ZnHC}_2\text{O}_4^+] + [\text{Zn}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2] \quad (31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_o = & [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \\ & + [\text{ZnC}_2\text{O}_4] + 2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}] \\ & + [\text{ZnHC}_2\text{O}_4^+] + 2[\text{Zn}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2] \quad (32) \end{aligned}$$

$$C_s = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{ZnSO}_4] \quad (33)$$

ここで、 C_o はシュウ酸の総量濃度を表す。

Fig. 7は、シュウ酸が共存する場合について、種々のpHの条件で各種亜鉛化合物の濃度を上述の化学平衡式によって計算した結果を示す。図の縦軸は、亜鉛の添加量 C_z に対する各亜鉛化合物濃度の百分率で表示してある。酸性領域では、シュウ酸が共存しない場合のFig. 2と比較すると、シュウ酸が共存する場合に

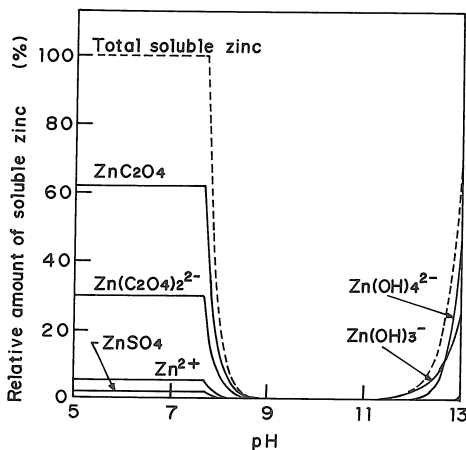


Fig. 7 Calculated relationship between the ratio of soluble zinc species and the pH in the presence of oxalic acid

は Zn^{2+} および ZnSO_4 に加えて ZnC_2O_4 および $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ もかなりの割合を占めることがわかった。さらに、シュウ酸が共存するしないにかかわらず、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の生成によって溶解性亜鉛濃度が減少するが、そのpH領域はシュウ酸の共存によってかなり狭い領域となる。

このようなシュウ酸共存系について、pHシフトによる処理実験を行った結果をFig. 8に示す。比較のために、pHのシフト後、硫酸アルミニウム水溶液を供給しないでpH=7に保ったときの溶解性亜鉛濃度の時間的変化の結果も図中に示した。さらに、pH=7の一定条件下でアルミニウム水溶液を供給した結果としてFig. 6に示した実験値の点綴値を破線で示した。

平衡状態の解析から、pH=10の状態では溶液中の主成分は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ であり、急激なpH変化によってはpH=7でも主成分の変化は小さいこともシュウ酸が共存しない場合と同様であると考えられる。したがって、この状態で水酸化アルミニウムフロックに取り込まれるのは、難溶解性物質である $\text{Zn}(\text{OH})_2$ であることが推定され、このことが著しい処理効率の向上をもたらしていると考えられる。しかも、一旦捕捉された難溶解性亜鉛はpH=7においても、水酸化アルミニウムフロック中では比較的安定である。このことは、硫酸アルミニウムを供給しなかった場合には、なかりの速度で溶解していく実験値と比較することにより明らかである。

ただし、Fig. 9に示すようにシュウ酸共存系での滴定曲線を見ると、pHを増加させる実験での滴定曲線の挙動は、シュウ酸濃度によってほとんど影響されないが、pHを低下させる実験での滴定曲線は、シュウ酸濃度が高いほどより高いpHで濁度が低下し、難溶解性亜鉛の溶解速度は、シュウ酸の共存によって速まる

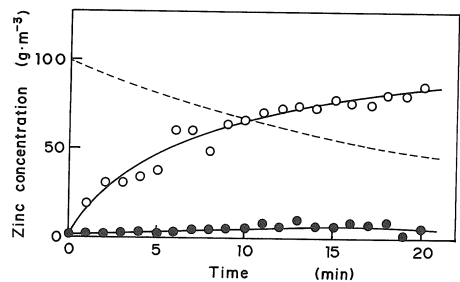


Fig. 8 Comparison of the temporal changes of the soluble zinc fraction undergoing a pH-shift from pH 10 to 7 in its natural state (○), and in addition of an aluminum solution (●) to the temporal changes maintaining the pH constant at pH 7 (⋯⋯), with oxalic acid

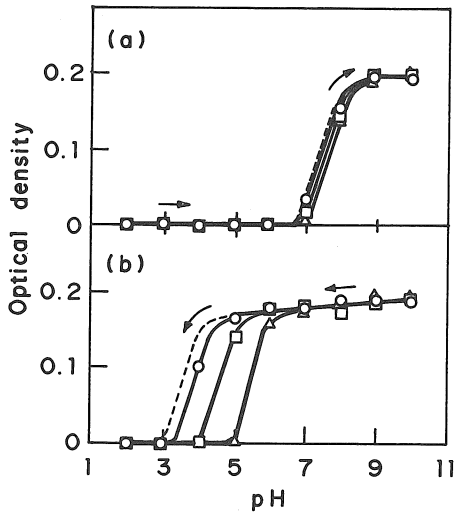


Fig. 9 Titration curves at various oxalic acid concentration : 100 (○), 300 (□), and 500g · m⁻³ (△), Dotted curves are titration curves without oxalic acid as shown in Fig. 4

ことがうかがえる。しかしながら、いずれにしても pH=7 では、十分懸濁状態にあるために、シュウ酸などが共存する溶液でも pH を急激に低下させることによって生じた非定常状態では平衡状態と同じ pH であっても溶液中に存在する亜鉛の化学種濃度が異なることが分かる。

3.5 本処理法の実用性

以上の実験では、主として亜鉛廃液を用いて検討を加えた。しかしながら、以上の結果から次のように多種類の重金属を含む廃液の処理に関する論議ができる。

本処理法の特徴は、多種類の重金属を含む廃液を単一操作により一括して処理するところにある。ここで言うまでもなく pH 7 付近で水酸化物を形成し、凝集する鉄のような金属については十分な処理が可能である。また、pH 7 で十分な不溶化が起こらない金属としてカドミウム、ニッケルなどがある。これらは亜鉛と同様に、pH10程度で水酸化物を作り凝集するので、pHシフト法により pH 7 で効果的に処理されよう。しかしながら、亜鉛と同様な両性金属としてのクロム(III)は、pH 7 付近での凝集が十分でないばかりか、pH10程度でも再溶解する。このような金属は pH10に設定した時点では溶解しているが、pH 7 へのシフトの過程で、まず始めに最も不溶化する pH 7~9 を経るために不溶性物質が生成し、その後その不溶性物質の溶解が起こる。この時、不溶性物質の生成速度は早いですが、その溶解反応は比較的時間を要する。したがって、

pHシフトによる非定常状態において、一時的にでも生成した不溶性物質がアルミニウムフロックによって取り込まれれば、十分迅速な処理が可能となることが推定される。

水酸化アルミニウムによって取り込まれた難溶性亜鉛は、シュウ酸共存下でも比較的安定で、水酸化アルミニウムフロック中から漏出することはほとんどないことが、Fig. 8 に示すデータからわかる。しかしながら、平衡状態での凝集物については、長い時間の間に組成が変化することが、太泰ら¹⁷⁾によって報告されていることから、非定常状態において Zn(OH)₂を取り込んだ水酸化アルミニウムフロックが、安定で、長時間に渡ってそのままの状態を維持しない恐れがある。したがって、十分早い時間に凝集物を固液分離することが必要であると考えられる。一般に、沈降分離操作では時間を要するので、急速沈降分離や、電解や加圧による浮上分離などの操作による必要があろう^{18),19)}。

4. 結 言

金属と錯体を生成するジカルボン酸が共存する重金属廃液の合理的処理方法として、水酸化アルミニウムの凝集による方法について実験的検討を行い、次の主な結論を得た。

(1) 亜鉛廃液を水酸化アルミニウムによって処理する際、共存するジカルボン酸によって処理が妨害された。その処理速度の低下は、亜鉛とジカルボン酸が錯体を形成するときの安定度に関係すると思われた。

(2) pH をアルカリ性の状態にすると、比較的濃度の高いジカルボン酸が共存していても難溶性の Zn(OH)₂が生成し、この状態の廃液を急激に pH=7 に変化させても、十分な速さで難溶性 Zn(OH)₂が溶解しない。この現象を利用すると、水酸化アルミニウムフロック中に Zn(OH)₂が取り込まれ、しかも一旦取り込まれた Zn(OH)₂は pH=7 でも十分安定に存在するため、ジカルボン酸の共存する廃液に対しても非常に効率の高い処理が可能であった。

5. 謝 辞

本研究に際し、三井金属エンジニアリング株式会社に種々の御協力を頂いた。また、本研究の一部は文部省科学研究費重点領域研究によって行われた。ここに付記して謝意を表します。

(原稿受理 昭和63年8月3日)

引用文献

- 1) 高橋照男 (1987) 環境資源化学研究成果集, 1, 1.
- 2) 守屋雅文, 西村朗 (1987) 高分子重金属捕集剤による重金属

- 廃水処理について, PPM, 9, 36-55.
- 3) 後藤克己, 四ツ柳隆夫, 永山政一 (1969) 工業用水中のフミン酸の凝集に対する金属イオン凝集剤の効果, 工業化学雑誌, 72, 1871-1875.
 - 4) 浦野紘平, 藤井信彦 (1982) キレート樹脂とその応用, 水処理技術, 23, 3-14.
 - 5) 守屋雅文, 細田和夫, 井田臣男 (1985) キレート高分子による重金属処理の現状と最近の動向, PPM, 5, 49-69.
 - 6) 甲斐田泰彦, 有田静児 (1979) ごみ焼却場廃水の処理技術に関する研究, 水処理技術, 20, 519-527.
 - 7) 玉浦裕, 桂敬 (1986) フェライト化処理法とは, 用水と廃水, 28, 147-154.
 - 8) 諸岡成治, 草壁克己, 磯村計明, 池水喜義 (1987) オゾン・紫外線による水処理装置におけるオゾンの自己分解速度, 環境科学シンポジウム1987要旨集, 50.
 - 9) 松本勝, 永石俊幸, 吉永俊一, 磯村計明, 谷口宏 (1986) 重金属廃液の中和凝集沈殿処理における共存有機物の効果, 日本化学会第52年会講演予稿集, 719.
 - 10) 井勝久喜, 加瀬野悟, 伊永隆史, 高橋照男, 篠田純男 (1987) 教育研究活動により発生する染料・絵具廃液の一括処理, 水質汚濁研究, 10, 310-314.
 - 11) 真島美智雄, 田口洋治, 吉田浩, 釜島浩一 (1987) 硫化鉄粉末法を前処理とするフェライト化法による重金属廃水の処理, 水質汚濁研究, 10, 690-697.
 - 12) 磯村計明, 有賀俊文, 宮地治, 谷口宏, 都野雄甫 (1987) 高濃度の有機物を含む重金属廃液の処理—有機物の電解酸化処理, 第1回環境科学シンポジウム要旨集, 142.
 - 13) Sawyer, C. N. and P. L. McCarty (1967) Chemistry for Environmental Engineering, McGraw-Hill.
 - 14) 日本化学会 (1984) 化学便覧・基礎編, 丸善, 347-349.
 - 15) 岩瀬政吉, 四ツ柳隆夫, 後藤克己 (1972) アルミニウム水和イオンの加水分解におけるアニオンの効果, 日本化学会誌, 539-546.
 - 16) Ku, Y. and R.W. Peters (1986) The effect of weak chelating agents on the removal of heavy metals by precipitation processes, *Environ. Progress*, 5, 147-153.
 - 17) 太秦康光, 大蔵武 (1959) 沈殿の熟成に関する研究 (第4報) 沈殿の吸着性に対する熟成の影響, 日本化学雑誌, 71, 587-590.
 - 18) 大佐々邦久, 三分一政男, 中倉秀雄 (1986) 凝集性懸濁液の電解浮上分離, 化学工学論文集, 12, 206-212.
 - 19) 大蔵武, 鈴木英友, 佐野勝也 (1959) 用水処理における浮上分離, 工業化学雑誌, 62, 337-339.

論 文 要 旨

pH シフトによる有機酸・微量亜鉛混合系廃液のアルミニウム凝集処理

平井 英二* 丁子 哲治* 東田 明弘* 林 良茂*

* 金沢大学工学部物質化学工学科

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.10 (1988) pp.631~638〉

金属と錯化合物を作る有機酸が混入した重金属廃液が大学等の研究機関から排出されることがしばしばある。水酸化アルミニウムによる共沈プロセスは重金属廃液の処理に有効であるが、廃液に有機酸が混入すると処理効率が低下する。本研究では、このような重金属廃液処理効率の向上をはかるために、廃液の pH を10から7にシフトした直後にアルミニウムを添加する共沈処理システムを提案した。実験では亜鉛溶液にシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸などのジカルボン酸を含む液をモデル廃液とした。亜鉛イオンは pH 7では水溶性であるが、pH10付近では不溶性の水酸化物をつくる。この水酸化物は pH が7に変化したときに溶解するまえに水酸化アルミニウムフロックに取り込まれ、不溶性のまま安定に存在した。この現象を利用して効率のよい処理が可能であった。本処理システムは、比較的錯化能の強いシュウ酸が共存した廃液に対しても有効であった。

フルボ酸の分子量の測定方法

中井 敏博* 佐藤 芳夫*

* 公害資源研究所水環境保全部

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.10 (1988) pp.639~646〉

フルボ酸のゲルクロマトグラフィーや限外滲過による分子量分布の測定において、試料中に共存する塩や pH の影響およびその補正方法に関する知見を得た。また、代表的な試薬フミン酸4種から pH 分画したフルボ酸の分子量分布を求め、原試薬による違いを比較し、利根川の水から得たフルボ酸との対応を検討した。

フルボ酸のゲルクロマトグラムは、試料中の NaCl 濃度上昇に伴い第2ピークが生じ、その K_d 値は上昇し1に達した。これは静電反応の NaCl による解除ではなく、吸着や分散の NaCl による促進のためと考えられた。限外滲過の排除率は、試料中の NaCl 濃度上昇に伴い下がる傾向が認められ、pH の上昇に伴い、フミン酸と逆に上昇する傾向が認められた。

従って、ゲルクロマトグラフィーや限外滲過で分子量分布を求める場合、試料を脱塩するか、塩濃度を零に外挿して求める必要があることが分かった。