〈論 文〉

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

Removal of some heavy metals from wastewaters by ferritization method
accompanied by iron sulfide method for pretreatment

真 島 美智雄* 田 口 洋 治**
Michio MASHIMA Yoji TAGUCHI
吉 田 浩* 釜 島 孝 一*
Hiroshi YOSHIDA Kohichi KAMASHIMA

Abstract

The wastewaters containing chromium, copper complex, mercury, antimony, thallium or molybdenum individually that was hardly ferritized were pretreated by addition of pulverized iron sulfide. The iron sulfide was in contact with the water adjusted at pH of 7.0 for primarily 6.0h. The resulting slurry was subsequently treated by ferritization at standard conditions, i.e., at pH of 9.0, temperature of 65~75°C, reaction time of 1.0h and iron (II) sulfate of 25g to 1 l-solution. The concentrations of metallic ions in treated water and in leachate were measured to evaluate the effect of the pretreatment.

The treatment of the wastewaters containing chromium or copper less than 300mg · l⁻¹ was possible by addition of iron sulfide of 2.5g~6.3g to 1 l-solution. The wastewaters containing mercury or antimony of 30mg · l⁻¹ were also treated by addition of iron sulfide of 2.5g to 1 l-solution, but it was necessary to prolong the reaction time to 1.5h for ferritization of antimony. The wastewater containing thallium of 30mg · l⁻¹ was treated by adding iron sulfide of 15g to 1 l-solution and by altering the times for sulfidation and for ferritization to 9.0h and 1.5h respectively. In the case of 30mg-Mo · l⁻¹ solution, it was impossible to reduce the concentration of molybdenum to 1.0mg · l⁻¹.

Key words: removal of heavy metals, ferritization, pretreatment, addition of iron sulfide, sulfidation

1. はじめに

研究室から出る実験廃液等は多種類の重金属イオンを含み、その状態も複雑なために、1つの処理方法だけで所定の濃度まで処理することが困難な場合があり、前処理または後処理が必要となってくる。

この複雑な処理方法の簡素化を目的として、著者らは硫化物として沈殿除去可能な硫化鉄粉末法について検討してきた^{1),2)}。この方法は自然界の浄化作用を利用したもので、希薄で多量の排水の処理に特に有効であって、適用可能な重金属イオンの種類も多いことが

わかった。しかし、硫化鉄粉末法は1つの独立した処理システムであるが、実用化までにはさらにスラッジの分離法等について検討しなければならない。

他方、重金属含有廃水処理法として大学や各種研究機関で採用されているフェライト化法³⁾はスラッジの分離が容易であるが、処理可能な金属イオンの種類が必ずしも十分とはいえず、高価な水銀キレート樹脂または重金属キレート樹脂を併用する場合が多い。そこで、硫化鉄粉末法とフェライト化法の長所を活かすために、両方法を組み合わせてより安価に重金属を処理

* 新潟大学工学部応用化学科 〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050番地, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata-shi, 950-21 Japan

** 新潟大学工学部化学工学科 〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050番地, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-no-cho, Niigata-shi, 950-21 Japan

する試みとして、酸化鉄粉末法をフェライト化法の前処理用として検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 硫化鉄粉末

使用した市販の硫化鉄(II)は硫化水素発生用⁴⁾の試薬で、空気を断ちつつ鉄粉と硫黄粉末を加熱して製造されたもので、未反応の鉄または硫黄を含んでいる。硫化鉄粉末法はその粒子の表面反応であるので細かく粉碎して用いるのが望ましい²⁾。そこで塊状の硫化鉄を鉄乳鉢中で粉碎し、実験では主として0.105~0.149 mmの標準細目網ふるいで篩別したものを用い、篩別後できるだけ速く処理実験に供した。なお水銀処理の場合には0.074~0.105 mmの粒子径の硫化鉄粉末も使用した。

2.2 硫化鉄粉末の保存に関する実験

硫化鉄粉末が保存中に大気と接触していると、空気により酸化され、処理能力が減少すると考えられたので、pHを7.0に調整した水銀(II)濃度 $1.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の水溶液100mlを試料液とし、これに保存法を異にした硫化鉄粉末1.0gを添加し、25℃で6.0hかけバッチ法で水銀と反応させ²⁾、硫化鉄粉末の保存法について検討した。この予備的な実験では生成スラッジの量が少なかったもので、スラッジからの溶出試験では乾燥スラッジ1.0gに33mlの水を加え、6.0h振盪した。乾燥スラッジは生成直後のスラッジを水洗し、110℃で12h乾燥したものである。この保存の実験ではフェライト化処理までは行わなかった。

2.3 硫化鉄粉末法とフェライト化法による処理実験

硫化鉄粉末法で処理可能なpHの範囲は6~8であるので^{1),2)}、試料液400mlを希硫酸または希水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを7.0に調整し、これに硫化鉄粉末の必要量を加え、25℃の恒温水槽中で振盪し反応させた。反応時間(R.T.S.)は主として6.0h、特に反応の遅い場合には9.0hとし、重金属イオンを硫化物または水酸化物として沈殿させ、前処理を行った。

硫化鉄による前処理終了後、引き続きフェライト化反応を行った³⁾。すなわち、沈殿物の共存する前処理液に硫酸鉄(II)七水和物の結晶10g(鉄2.0g含有)を加え、これを溶解し、 $5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の水酸化ナトリウム溶液でpHを9.0に調整した。65~75℃に加温し、毎分1 lの割合で空気を吹き込みつつ、鉄(II)を部分酸化した。フェライト化の進行とともにpHが低下するので、 $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液でpHを9.0に維持した。フェライト化の反応時間(R.T.F.)は1.0hとした。反応後、溶液にノニオン性のアクリルアミド系

高分子凝集剤の0.1%水溶液1.0ml加えて、スラッジを凝集沈殿させた。ポリエチレンシートに包んだ永久磁石で沈殿物を取り出し、固液分離した。以上の操作をこの実験では標準的なフェライト化操作としたが、必要に応じて硫酸鉄(II)の添加量を増やしたり、フェライト化時間を延ばした。

試料液の初濃度はフェライト化が比較的容易である金属イオンの場合には100および $300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に調整し、それ以外の場合には30および $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に調整した。

2.4 生成スラッジの溶出試験

磁気分離したスラッジをNo. 5Cの汙紙に移し、数回洗浄後110℃で12時間乾燥し、その2.0gを採り20mlの水を加え、25℃の恒温水中で6時間振盪後、3,000 rpmの遠心分離機によりスラッジと溶出液とを分離し、溶出液中の重金属イオンの濃度を測定した。

2.5 分析方法

クロムはジフェニルカルバジド吸光光度法、銅はジエチルジチオカルバミン酸吸光光度法、アンチモンとタリウム⁵⁾はローダミンB吸光光度法、モリブデンはチオシアン酸吸光光度法、水銀は還元気化原子吸光法⁶⁾により分析した。ただし、水銀の分析の際の水銀蒸気発生用の還元剤にはテトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液⁷⁾を用いた。この場合の水銀の定量下限値は $0.0002\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ である。

3. 実験結果および考察

3.1 硫化鉄粉末の保存法による相違

Fig. 1には、0.105~0.149 mmの粒子径の硫化鉄粉末を空气中または窒素中で数日間保存し、保存後の硫化鉄粉末を用い、水銀の初濃度(C_0)が $1.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の試料液を処理した場合の残留水銀濃度と生成スラッジの溶出試験値を示した。空气中に保存した場合、残留水銀濃度は5日を経過すると $0.0013\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と排水基準値以下であったが、10日後には $0.0152\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と急上昇している。溶出試験値は5日間保存したもののでも $0.0088\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で、保存期間が長くなると溶出試験値は上昇するので、硫化鉄を大気中で保存するのは好ましくない。窒素雰囲気中のデシケーター中に保存した硫化鉄を用いた場合には処理水中の残留水銀濃度は15日間保存した硫化鉄でも $0.0003\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と低く、またこの場合の溶出試験値も $0.0049\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と低い。

図には示していないが、真空中に保存した硫化鉄粉末を用いた場合の処理水中の残留水銀濃度とスラッジの溶出試験値は、ほぼ窒素雰囲気に保存した硫化鉄を用いた場合の値と同一であった。以後の実験で、数日間にわたり保存しなければならない場合にはもっぱら窒素ガス中に保存した。

Fig. 1 Deterioration of iron (II) sulfide.
 FeS : 0.105~0.149mm, 1.0g
 (Soln.): HgCl₂, pH=7.0
 ○, △ : mercury in treated water
 ●, ▲ : mercury in leachate

Table 1 には0.3%の各種還元剤水溶液中に40日間保存した硫化鉄粉末を用いた場合の残留水銀濃度とスラッジの溶出試験結果を示した。還元剤水溶液調整時に用いた水はイオン交換水を煮沸、脱気したものを用い、その水溶液表面を約1 mm 厚の流動パラフィンで覆った。同表によると、塩化ヒドロキシルアンモニウム（以下 Hyam と略す）および亜硫酸ナトリウムの場合に好ましい結果を得たが、L-アスコルビン酸の場合

Table 1 Concentrations of mercury in treated water and in leachate from the ferritized sludge after the pretreatment with pulverized FeS stored for 40 days in 0.3% reductant solutions.

Soln.: 1.0mg-Hg · l⁻¹, 100ml, pH=7.0
 FeS : 0.105~0.149mm, 1.0g
 R.T.S.: 6.0h

reductant	Hg in treated water [mg · l⁻¹]	Hg in leachate [mg · l⁻¹]
L-C₆H₅O₆	0.028	0.0064
Na₂S·9H₂O	0.0013	0.012
Na₂SO₃·7H₂O	0.0016	0.0042
(NH₃OH)Cl	N.D.	0.0008

N.D.: not detected

には処理水中の水銀濃度が高く、保存には不適當である。

表には示していないが、0.3%Hyam 水溶液中に80日間保存した結果では、処理水および溶出試験値もすべて0.001mg·l⁻¹以下であった。このように Hyam が特に優れているのは還元作用による酸化防止以外に、付着の Hyam が水銀と反応して陽イオン性の錯体を形成し⁷⁾、硫化物の生成が促進されることに起因すると考えられる。なお、還元性の上記水溶液中に硫化鉄を保存すると、加水分解による水酸化物の沈殿が酸化鉄の表面を多少覆う場合があったが、それらを用いた硫化物の生成反応はほとんど影響を及ぼさなかった。

3.2 クロム (III) の処理

クロムはフェライト化反応でクロムフェライトを生成する⁸⁾ことが知られているが、クロム (III) 濃度が50 mg · l⁻¹以上の廃水処理して得られるクロムフェライトは、熱に不安定で80℃以上で加熱すると分解⁹⁾、その結果クロム (VI) を溶出する。このように熱に不安定なクロムフェライトはたとえ生成直後にクロムを溶出することがなくても、長期間保存するとクロムを溶出する。例えば、1年間保存（空气中）したフェライトスラッジでは0.3mg · l⁻¹程度溶出した。これに対し、熱により安定なクロムフェライトからは1年間保存した後もクロムを溶出することはなかった。

そこでクロム含有廃水を硫化鉄粉末法で前処理した後フェライト化し、生成したフェライトスラッジを

Fig. 2 Concentrations of chromium in treated water and in leachate.
 Soln.: Cr₂(SO₄)₃·18H₂O, 400ml, pH=7.0

Fig. 3 Concentration of chromium in leachate.
Soln.: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 400ml, pH=7.0

110℃, 12時間加熱することにより, クロムを溶出しな
いより安定なフェライトを得ることができるかどうか
を検討した。Fig. 2 はクロムとして100mg・l⁻¹の硫酸
クロム (III) 水溶液400ml を試料液とした場合に, 前
処理用に添加した0.105~0.149mm の硫化鉄の添加量
と, フェライト化後の処理水中の全クロム濃度と, ス
ラッジの溶出試験値である全クロム濃度を示した。な
お, 溶出試験時のクロムのほとんどは六価クロムで
あった⁹⁾。

図によると, 処理水中のクロム濃度は前処理に添加
した硫化鉄の量と無関係に0.1mg・l⁻¹以下である。こ
れに対して溶出試験値のクロム濃度は, 硫化鉄による
前処理を施さなかった場合には28mg・l⁻¹であるが, 硫
化鉄1.0g を用いて前処理した場合には定量限界以下
である。

クロム (III) 濃度が300mg・l⁻¹の試料液を処理した
場合のスラッジの溶出試験結果を Fig. 3 に示した。
フェライト化時の硫酸鉄 (II) の標準的な添加量である
10g 添加では溶出試験値はなかなか下がらず, 前処理
時に硫化鉄を2.5g 程度添加するとクロムの溶出値が
0.5mg・l⁻¹まで下がった。フェライト化時の硫酸鉄 (II)
の添加量を2 倍の20g とすると溶出試験値は下がる⁹⁾
が, 1.0h のフェライト化時間では反応は終了せず, 1.5
h 必要であった。そのかわり硫化鉄の必要量は1.5g に
減少する。なお図には示してないが, 処理水中の全ク
ロム濃度はすべて0.1mg・l⁻¹以下であった。

3.3 テトラアンミン銅 (II) 錯体の処理

銅はフェライトを生成しやすい金属であるが, テト
ラアンミン銅錯体はフェライト化法だけでは処理困難
といわれている^{10), 11)}。Fig. 4 には銅を100mg・l⁻¹の濃
度で含有するテトラアンミン銅 (II) 硫酸塩水溶液400

Fig. 4 Concentrations of copper in treated water and
in leachate.
Soln.: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 400ml, pH=7.0
(NH_4)₂SO₄; 2.0g

Fig. 5 Concentrations of copper in treated water and
in leachate.
Soln.: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 400ml, pH=7.0
(NH_4)₂SO₄; 2.0g

ml に硫酸アンモニウムを2.0g 加えた試料液を処理し
た場合の処理水中の銅の残留濃度と生成スラッジの溶
出試験結果を示した。

溶出試験結果では, 硫化鉄による前処理の有無にか
かわらず銅の溶出濃度はほぼ一定で, 前処理の効果は

ほとんど見られない。しかし、処理水中の残留銅濃度は硫化鉄の添加量が増すと急激に下がり、1.0gの添加で $0.1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の濃度にまで処理できる。

Fig. 5はFig. 4と同様に硫酸アンモニウムを2.0g共存させたテトラアンミン銅(II)硫酸塩水溶液を試料液とした場合の結果で、銅の初濃度を $300\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と高くした場合である。図によると、硫化鉄による前処理を行わずフェライト化処理のみを実施した場合、処理水中の銅の濃度は $8.4\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と高いが、硫化鉄を添加しその量を増すと処理水中の銅の残留濃度は急減する。さらに硫化鉄の添加量を2g程度にまで増やすと濃度は $1.7\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と逆に増加している。これは還元剤である硫化鉄が過剰に共存するとフェライト化が遅れるためと考えられる。図には示していないが、2.0gの硫化鉄で前処理し、10gの硫酸鉄(II)を添加し、1.5hかけてフェライト化すると、処理水中の銅の残留濃度は $0.46\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に下がった。この場合に硫酸鉄(II)の添加量を2倍の20gに増やしても $1.1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度であった。フェライト化の反応時間を長くすると、液中のアンモニウムイオンの一部がアンモニアガスとして空气中に揮散し、フェライト化がさらに進み、処理水中の濃度が下がることも考えられる。

3.4 水銀の処理

水銀廃水はフェライト化法だけでは処理できない¹¹⁾といわれている。そこで、水銀廃水についても硫化鉄

Fig. 6 Concentrations of mercury in treated water and in leachate.
Soln.: HgCl_2 , 400ml, pH=7.0

粉末による処理と組み合わせて処理した例を次に示す。Fig. 6に水銀濃度が $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の塩化水銀(II)の試料液を処理した場合の処理水の残留水銀濃度と生成スラッジの溶出試験値を示した。図より、前処理時に硫化鉄を1.0g添加すると残留水銀濃度も溶出試験値も $0.002\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下となるので処理可能と思われる。すなわち、水銀(II)は硫化鉄による前処理で硫化水銀となり²⁾、その溶解度積が極めて小さいので大部分は沈殿する。

硫化物生成時に残留する微量の水銀(II)がフェライト化時に還元されることが懸念される。例えば、次のような酸化還元反応が考えられる。

この場合の酸化還元電位は -0.761V (65°C)で、通常のフェライト化開始時の酸化還元電位 $-0.65 \sim -0.70\text{V}$ よりやや低いので、還元されることはない。この場合硫化鉄の量を過剰に加えないことが大切である。しかし、仮に金属鉄が共存する¹²⁾と、次式により常温でも容易に還元される。

従って、金属鉄のように還元性の強い薬品等の混入は避けなければならない。

Fig. 7には水銀(II)濃度が $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の試料液を処理した場合の処理水中の残留水銀濃度と、生成スラッジによる水銀の溶出試験値を示した。それによると、硫化鉄を8g以上添加すると処理水中の残留水銀濃度も溶出試験値とも $0.005\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下となり、処理可

Fig. 7 Concentrations of mercury in treated water and in leachate.
Soln.: HgCl_2 , 400ml, pH=7.0

能のように思われる。しかし、400ml の試料液に対し硫化鉄を 8 g 添加するのは添加量が多く実用的でないかもしれない。

そこで、硫化鉄をさらに細かく粉碎し、粒子径が 0.074~0.105mm の硫化鉄粉末を添加した場合の処理水中の水銀濃度も同図に示した。その結果、硫化鉄を 2.2g 添加すると処理水中の水銀濃度は $0.005\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下となる。また、この場合のスラッジの溶出試験値は図に示さなかったが、ほぼ処理水中の水銀濃度の曲線と一致した。さらに水銀濃度を低下させるべく、フェライト化時間を 1.5h としてみたが、さらに低下することはない。現在、Hyam 添加法^{7),13)}での処理方法を検討中である。

3.5 アンチモンの処理

Fig. 8 はアンチモンとして $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の濃度の三塩化アンチモン溶液を処理した場合の結果で、処理水中のアンチモンの残留濃度のみを示した。フェライト生成時間が 1.0h の場合には、硫化鉄の添加量が 0.5g でアンチモンの残留濃度は最小となり、硫化鉄添加による前処理の効果が現れている。しかし添加量を増やし、1.5g 以上添加すると残留アンチモン濃度は急に上がる。この時生成したフェライトの磁性が弱いことから、 Sb_2S_3 の一部が溶解し完全にフェライト化が進行していないものと思われる。

そこで、フェライト生成時間を 1.0h から 1.5h に変えて処理した場合の処理水中の残留アンチモン濃度も同図に示した。硫化鉄の添加量を 1.0g とするとアンチモン濃度は $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となったので処理可能と思われる。なお硫化鉄の添加量がゼロの場合、すなわち硫化

Fig. 8 Concentration of antimony in treated water.
Soln.: SbCl_3 , 400ml, pH=7.0

鉄による前処理を行わず、フェライト化処理だけを行った場合でも処理水中のアンチモンの濃度は $0.32\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となったので、フェライト化反応の時間を延ばすことにより、アンチモンはフェライト化処理だけでもある程度達成されと考えられる。アンチモンの化学的性質はヒ素に類似し、ヒ素ほどではないがその毒性も知られているので、ここでは仮に $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を排水基準と考えた。

3.6 タリウムの処理

毒性のあるタリウムはオスミウムやベリリウムなどと同様、フェライト化法だけでは処理困難な金属といわれている。Fig. 9 にはタリウム濃度が $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の硫酸タリウム (I) 水溶液をを試料液とし、これを処理した場合の処理水中のタリウムの残留濃度を示した。

図に示した結果より、硫化鉄との反応時間 6.0h、フェライト化反応の時間 1.0h で前処理に 8.0g の硫化鉄を添加した場合には $0.89\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで処理できる。図には示さなかったが、この場合フェライト化反応の時間を 1.5h に延ばしたところ、タリウム濃度は $0.54\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に下がった。さらに、硫化鉄との反応時間も 9.0h に延ばすと、図に示したごとく $0.24\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ まで下がり、より低濃度までの処理が可能である。なお硫化鉄を 6.0g 添加した場合でも硫化鉄による前処理時間 9.0h、フェライト化反応時間 1.5h では、タリウム濃度は $0.50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となったので、本法でタリウムを処理すること

Fig. 9 Concentration of thallium in treated water.
Soln.: Tl_2SO_4 , 400ml, pH=7.0

Fig.10 Concentration of molybdenum in treated water.
Soln.: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 400ml, pH=7.0

が可能と思われる。ここではタリウムの仮の排水基準をヒ素並の $0.5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と考えた。

3.7 モリブデン酸の処理

Fig. 10 にはモリブデン酸アンモニウム水溶液を処理した場合の処理水中のモリブデンの残留濃度を示した。試料液のモリブデン (VI) の初濃度は $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合である。図にはフェライト生成時間を1.0hと1.5hとした場合の他に、硫化鉄のみによる処理結果も示した。

硫化鉄のみの処理結果では、硫化鉄の添加量を増やすとモリブデンの残留濃度は次第に下がり、 $15\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度で一定値を示したのち、再度下がり4.0gの添加で $10.1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ にまで処理される。 $15\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度で一定値を示すのは、溶解度の高い MoS_3 (VI) が生成されているためで、硫化鉄を多く添加するとさらに濃度が下がるのは溶解度のより低い MoS_2 (IV) が生成されているためと考えられる。この $10.1\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の値は硫化鉄で前処理せずにフェライト化反応を行った場合の残留濃度にはほぼ等しいが、フェライト化処理だけの場合には生成フェライトから MoO_3 (VI) が溶出し、 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度の濃度を示すものと思われる。

硫化鉄による前処理と1.0hのフェライト化反応を組み合わせた場合には、硫化鉄の添加量を増やすと残留濃度は徐々に増加し2.0gの添加で最大となり、以後減少し、4.0gの添加では残留濃度は $11.6\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で、硫化鉄による前処理だけの値よりわずかに高い値となる。次に硫化鉄による前処理と1.5hのフェライト化反応を組み合わせると、硫化鉄の添加鉄の添加量とともに残留濃度は減少する傾向を示すが、それほど顕著に

は下がらない。図には示していないが、初濃度が $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合にも $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度までしか下げることができなかった。

ところで、モリブデンの濃度をどの程度まで下げればよいのかという法的な根拠はアンチモンやタリウム同様定められていない。六価クロムの基準と同じとするのでは少し厳しいと思われ、鉛程度の $1.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ が妥当な値と考える。 $1.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を1つの目安とすれば、Fig. 10の結果でどの処理値もこの値以上であるので、処理したことにならない。

しかし、モリブデン廃水进行处理する場合には Fig. 10 から予想されるように、硫化鉄をもっと多量に加え、フェライト化時間を長くすればよいかも知れないが、いたずらにスラッジの量を増やすだけで得策でないように思われる。ちなみに、硫酸鉄(II)で前処理し、次にフェライト化した場合の一例を Table 2 に示した。

Table 2 Concentration of molybdenum in treated water by iron(II) sulfate as a chemical agent for pretreatment.

Soln.: $30\text{mg} \cdot \text{Mo} \cdot \text{l}^{-1}$, 400ml, pH=7.0

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [g]	After pretreatment [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	After ferritization [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]
3.16	1.20	9.36
6.32	0.62	4.97

鉄で換算して硫化鉄の2.0g、4.0gに相当する硫酸鉄(II)七水和物3.16g、6.32gを添加し、同様に処理した結果である。硫酸鉄(II)6.32g添加後の残留濃度は $0.62\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であるが、引き続きさらにフェライト化するとモリブデンの残留濃度は逆に $4.97\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に上がる。硫酸鉄(II)のみで処理するのがよく、フェライト化すると MoO_3 (VI) が溶出するためと思われる。

4. む す び

フェライト化法だけでは処理困難な重金属含有廃水のうち、クロム(III)、テトラアンミン銅錯体、水銀、アンチモン(III)、タリウム(I)およびモリブデン(VI)をそれぞれ含有する廃水を、主として硫化鉄で前処理し、引き続きフェライト化プロセスで処理する場合の処理条件について検討した。廃水はいずれも上記重金属を単独に含有し、pHを7.0に調整した400ml試料液である。

その結果、 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ のクロム(III)廃水の場合では、1.0gの硫化鉄を添加し室温で6hかけて前処理すると、処理水のクロム濃度も生成スラッジの溶出試験のクロム濃度も基準値以下となり処理可能であった。

濃度が $300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合には 2.5g の硫化鉄が必要であった。ただし、標準的なフェライト化条件を少し変えると 1.5g の硫化鉄でも基準値以下となった。テトラアンミン銅錯体の銅を処理する場合には $300\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ までは硫化鉄を 1.5g 添加すればよいことがわかった。 $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の水銀の場合には、粒子径が $0.074\sim 0.105\text{mm}$ の硫化鉄 2.2g を添加すると、処理水濃度も溶出試験値も基準値以下となった。濃度 $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のアンチモン(III)の場合には 1.0g の硫化鉄を添加し、フェライト化時間を 1.5h に延ばすと、処理水中の濃度は $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となった。濃度 $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のタリウム(I)の場合には硫化鉄を 6.0g 添加し、硫化鉄による処理時間を 9h とし、さらにフェライト化時間を 1.5h にすると処理水中の濃度は $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となった。濃度 $30\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のモリブデン(VI)試料液の場合は硫化鉄による前処理の効果はあまり大きくなく、むしろ硫酸鉄(II)のみによる処理で十分であった。

(一部は第21回水質汚濁学会, 1987年3月, 東京にて講演)

(原稿受理 昭和62年8月6日)

引用文献

- 1) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 大泉学, 清水隆貴, 長谷川準 (1985) 硫化鉄粉末法による重金属系廃水の処理, 水処理技術, 26, No.10, 711-715.
- 2) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 長谷川準, 新井豊 (1986) 硫化鉄(II)粉末法による水銀廃水の処理に関する基礎的研究, 水質汚濁研究, 9, No.5, 291-298.
- 3) 桂敬, 玉浦裕, 寺田博 (1977) 磁気分離方式による実験廃液の処理, 工業用水, No.4, 16-29.
- 4) 日本規格協会 (1980) 硫化鉄(II) (硫化水素発生用) (試薬) (JIS K 8948).
- 5) 浜口博 (1971) 超微量成分分析 I—地球化学試料—, 344pp., 産業図書, 東京.
- 6) 日本規格協会 (1986) 工場排水試験方法 (JIS K 0102).
- 7) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 大泉学, 佐藤祥, 早川幸秀 (1985) 水銀キレート樹脂を用いる水銀排水の再処理法, 水処理技術, 26, No.9, 637-641.
- 8) Y. Tamaura, U. Rasyid and T. Katsura (1980) Formation of a chromium-bearing ferrite, $\text{Cr}_{0.42}\text{Fe}_{2.56}\text{O}_{4.00}$, in aqueous suspension by nitrate oxidation, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2125-2128.
- 9) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 針谷工, 吉田浩 (1986) クロム含有廃水のフェライト化処理に関する二, 三の検討, 水質汚濁研究, 9, No.8, 506-513.
- 10) 岩崎隆昌 (1985) 実験系廃液のフェライト化処理とその問題点, 第1回廃棄物処理技術分科会講演集, 18-23, 7月, 松本.
- 11) 奥田胤明, 石原敏夫 (1984) フェライト法による重金属廃水の処理, NEC 技報, 37, No.9, 35-42.
- 12) 白樫高史, 中山和久, 柿井一男, 栗山光央 (1986) 実験室廃液中の水銀の鉄粉による除去, 日本化学会誌, No.10, 1352-1356.
- 13) 真島美智雄, 田口洋治, 小柳聡, 早川幸秀 (1985) 重金属キレート樹脂による水銀の三次処理法, 水質汚濁研究, 8, No.11, 737-743.

ないことが示唆された。

また、既存の水質分析の結果から、F.G.P.については有意な相関を示す水質項目は認められず、細菌の増殖能を評価するには従来の水質指標のみでは難しいことを示した。

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

真島美智雄* 田口 洋治** 吉田 浩* 釜島 孝一*

* 新潟大学工学部応用化学学科 ** 新潟大学工学部化学工学科

〈水質汚濁研究 Vol.10 No.11 (1987) pp.000~000〉

フェライト化処理が困難なクロム、銅錯体、水銀、アンチモン、タリウム、モリブデン廃水に硫化鉄粉末を加え前処理した。pH7.0の液を主に6hかけ前処理し、引き続き、生成スラリーをpH9.0、温度65~75℃、反応時間1h、硫酸鉄(II)の添加割合25g・l⁻¹の標準的操作条件でフェライト化した。処理水中および溶出試験液中の金属イオン濃度を測定し、前処理の効果を評価した。

濃度300mg・l⁻¹以下のクロムまたは銅の廃水は硫化鉄を2.5~6.3g・l⁻¹の割で添加すると処理可能であった。濃度30mg・l⁻¹の水銀またはアンチモン廃水も硫化鉄を2.5g・l⁻¹の割で添加すると処理可能であったが、アンチモンのフェライト化には1.5h必要であった。濃度30mg・l⁻¹のタリウム廃水は硫化鉄を15g・l⁻¹の割で添加し、前処理およびフェライト化時間をそれぞれ9.0hおよび1.5hに延ばすと処理可能であった。濃度30mg・l⁻¹のモリブデン廃水は1.0mg・l⁻¹まで処理することは困難であった。