共沈・浮選法による廃水中の鉛の 除去について

藤 井 雄 二 郎*

Removal of Lead Ion in Waste Water by Coprecipitation
and Flotation Methods

Yūjirō FUJII

1. 緒 言

鉱廃水中の重金属イオンの回収除去に関してはイオン交換、浮上分離、吸着法等種々の方法が検討されてきたが、鉱物相互の分離回収に從來から使用されている浮選法の高度な技術を鉱廃水処理の分野に活用することができる。特に、重金属イオン濃度が低く、しかもその大量を処理したいとき、あるいは含有イオン濃度や量が刻々に変動するような条件において、浮選法の応用は最も有効な処理回収の方法であろうと考えられる。

一方、重金属イオンの多くは単にアルカリ性として中和沈澱させるだけでは処理方法として不十分なもので、各種の吸着剤あるいは共沈剤の使用が検討されている。共沈剤のうち水酸化第2鉄の沈澱生成に伴う共沈現象を利用する方法が最も良好な分離回収の成績を示すものである。すでに向井らは上記の共沈現象と浮選法とを併用することによってカドミウム、銅、亜鉛¹⁾、無機水銀²⁾あるいは有機水銀³⁾等について検討し良好な成績を報告されている。

本研究においては鉱廃水中の鉛の除去に関する基礎的資料を得るため、水酸化第2鉄沈澱による鉛の共沈条件について検討し、つぎに共沈・浮選法による鉛の除去回収について調べた。

2. 試薬および装置

鉛の試験液としては硝酸鉛を稀硝酸に溶解し、 Pb^{2+} 濃度 $10g/l$ の溶液を、また共沈剤としての塩化第2鉄は $0.1N$ 塩酸に溶解し Fe^{3+} 濃度 $5g/l$ の溶液を調製し、それぞれ所要濃度の水溶液とした。浮選の捕収剤としてはオレイン酸ナトリウムの $0.25g/l$ 溶液を使用した。

沈澱あるいは共沈後の溶液中の Pb^{2+} 濃度の定量には

日立原子吸光分光光度計 207 型を用いた。この場合原子吸光の吸光度が液性によって変化することが認められたので、測定に先立って塩酸を用い溶液の pH を 1.5 に調節した。また浮選試験には Fagergren 改良型京大式 500g 浮選試験機を用い、溶液は $1,710ml$ 使用した。

3. 鉛の水酸化第2鉄による共沈

3.1 鉛沈澱に対する pH 調節剤の影響

Pb^{2+} 濃度 $10mg/l$ の溶液の pH を水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムあるいは水酸化カルシウムにより変化させ 24h 静置ののち、遠心分離し、上澄液の Pb^{2+} 濃度を定量し、沈澱率を求めた結果を第 1 図に示す。第 1 図に示すように、pH 6～7 の領域において鉛の沈澱率が急に増し、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムでは pH 8 付近で 97% の沈澱率を示すが、さらに pH が高くなると

第 1 図 Pb^{2+} の沈澱率に対する pH 調節剤の影響

* 山口大学工学部資源工学科

92%に下がる。これは強アルカリにおいて水酸化鉛の沈澱が重。鉛酸イオンとして溶出することが考えられる。また、水酸化カルシウムるとき鉛の沈澱率は約85%で低く溶液中の Pb^{2+} 濃度は 1.23mg/l となる。以下の実験においては pH の調節にすべて水酸化ナトリウムを使用することとした。

3.2 鉛の共沈率に対する処理時間の影響

Pb^{2+} は単なる pH 調節のみでは沈澱として完全に分離できないことがわかったので、 Pb^{2+} 濃度 10mg/l に

第2図 Pb^{2+} の共沈率に対する処理時間の影響

共沈剤として塩化第2鉄溶液を加え Fe^{3+} 濃度 200mg/l とし、pH 調節剤に水酸化ナトリウムを用い4, 8, 16あるいは24 h 静置し、鉛の共沈率に対する処理時間の影響を調べ、結果を第2図に示す。第2図からいずれの静置時間の場合も、pH4.5以上の領域で Pb^{2+} が共沈し、

第3図 Pb^{2+} の共沈率に対する Fe^{3+} 濃度の影響

共沈剤のなかった場合の沈澱生成と比べて低い pH から共沈を起こし、pH6.0以上の領域で Fe^{3+} を添加することにより Pb^{2+} が完全に共沈除去されることがわかった。また、静置時間を増加しても共沈を起こす pH 領域はほとんど変わらないことから、 Pb^{2+} は比較的短時間で Fe^{3+} による共沈が完結するものと思われる。

3.3 Pb^{2+} の共沈率に対する Fe^{3+} 濃度の影響

Pb^{2+} 濃度 10mg/l 、静置時間 24 h の場合、共沈剤 Fe^{3+} 濃度を 10, 50, 100 および 500mg/l とし Pb^{2+} の共沈率を求め、結果を第3図に示す。第3図から Pb^{2+} 濃度 10mg/l の場合、 Fe^{3+} 濃度 10mg/l では Pb^{2+} の完全な共沈は得られなかったが、 Fe^{3+} 濃度 50, 100 および 500mg/l と増すと、それぞれ pH 7.5, 6.7 および 5.5 以上において Pb^{2+} が完全に共沈除去され、 Fe^{3+} 濃度の増加とともに Pb^{2+} の共沈する pH 領域も広くなることがわかった。

第4図 Pb^{2+} の共沈率に対する Pb^{2+} 濃度の影響

3.4 Pb^{2+} の共沈率に対する Pb^{2+} 濃度の影響

Fe^{3+} 濃度 200mg/l 、24 h 静置の条件のもとで、 Pb^{2+} 濃度 5, 10 あるいは 50mg/l の場合 Pb^{2+} の共沈率を求め、結果を第4図に示す。第4図から、共沈が起こる pH は Pb^{2+} 濃度によって大きく変わることがなく、また Pb^{2+} 濃度 5mg/l および 10mg/l のとき pH 約 6 以上において、さらに Pb^{2+} 濃度 50mg/l のときは pH 8.5 以上においてそれぞれ Pb^{2+} の共沈率がほぼ 100% を示し、 Pb^{2+} 濃度の増加にともない完全に共沈する pH 領域が狭くなることがわかった。

3.5 Pb^{2+} の沈澱率または共沈率に対するオレイン酸ナトリウムの影響

Pb^{2+} 濃度 10mg/l 、 Fe^{3+} の共沈剤を使用しないとき、オレイン酸ナトリウム 25mg/l 、24 h 静置の条件に

第5図 Pb^{2+} の沈澱率および共沈率に対するオレイン酸ナトリウムの影響

において Pb^{2+} の沈澱率を求め、結果を第5図の曲線 I に示す。曲線 I から Fe^{3+} の存在しないとき、オレイン酸ナトリウムの添加により Pb^{2+} の沈澱率は溶液の pH の増加に伴って増すが、pH 10.3 においても 64.4% にすぎず、さきの第1図に示したオレイン酸ナトリウムの添加されていないときの Pb^{2+} の沈澱率より低い値を示す結果となる。

さらに、上の条件のもとで共沈剤を加え Fe^{3+} 濃度を 200mg/l としたとき、 Pb^{2+} の共沈率は第5図の曲線 II のようになる。オレイン酸ナトリウムを添加したときの曲線 II から pH 約6 以上で Pb^{2+} が完全に共沈しており、さきの第2図に示したオレイン酸ナトリウムの添加されていない場合の共沈と対比してほとんど変わらない

第6図 共沈後静置した場合、 Pb^{2+} の除去率に対する Fe^{3+} 濃度の影響

ことから、水酸化第2鉄沈澱による Pb^{2+} の共沈率に対してオレイン酸ナトリウムはほとんど影響を与えていないことがわかった。

4. 共沈・浮選法による鉛の除去

Pb^{2+} が水酸化第2鉄と共沈するときの各種条件が以上の実験から明らかになったので、浮選法により沈澱を回収し、 Pb^{2+} を除去する方法を検討した。すなわち、 Pb^{2+} 濃度 10mg/l、 Fe^{3+} 濃度 200mg/l の溶液を調製し、水酸化ナトリウムで pH を調整し 24h 静置したのち、浮選試験機に移し、捕収剤としてオレイン酸ナトリウム 25mg/l、起泡剤として高砂 T. F. 9号 10mg/l を添加し、7分間浮選を行なったときの浮選結果を第6図に示す。第6図から Fe^{3+} 濃度 200mg/l のとき浮選後の pH 6.3 以上、 Fe^{3+} 濃度 500mg/l のとき pH 5.8 以上、また 1,000mg/l のとき pH 5.4 以上において、それぞれ Pb^{2+} がほぼ 100% 除去される。このように Fe^{3+} 濃度の増加に伴い Pb^{2+} が除去される pH 領域は低い pH 側に広がることがわかった。

Pb^{2+} の除去に際し、共沈させたのち静置することは實際上設備、時間ともに不利であるため、つぎに初めから浮選槽に Pb^{2+} 濃度が 10mg/l、 Fe^{3+} 濃度 5, 10, 20, 50, 100, 200 あるいは 500mg/l の溶液を調製し、水酸化ナトリウムを用い pH 8 ± 0.2 に調整し、5分間コンディショニングし、オレイン酸ナトリウム 25mg/l と高砂 T. F. 9号 10mg/l を用いて前と同様に 7分間浮選を行なった結果を第7図に示す。第7図から pH 8 に調節し浮選した場合、 Fe^{3+} 濃度 20mg/l のとき尾液中の Pb^{2+} 濃度は 0.03mg/l、 Pb^{2+} の除去率は 99.8% でほぼ完全に Pb^{2+} が除去される。さらに、 Fe^{3+} 濃度 100mg/l 以上では尾液中の Pb^{2+} 濃度は検出限界内

第7図 共沈後直ちに浮選した場合、 Pb^{2+} の除去率に対する Fe^{3+} 濃度の影響

Pb^{2+} が完全に除去される結果を得た。これらの結果から、共沈・浮選法によって Pb^{2+} を有効に除去しうることが判明した。また、たとえばカドミウム¹⁾あるいは水銀²⁾のように、重金属イオンの種類によっては共沈のうち多段浮選によらなければ十分な除去率が得られないものもあるが、上記のように Pb^{2+} は一段の浮選で十分に回収されることから、 Pb^{2+} は水酸化第2鉄の沈澱によく共沈されること、また共沈・浮選法が Pb^{2+} の除去にきわめて有効な方法であることが明らかになった。

5. 結 言

鉍廃水中の Pb^{2+} を除去するあたり、水酸化第2鉄の沈澱と共沈させる場合の条件について検討し、さらに Pb^{2+} の共沈・浮選を行ない次のようなことが明らかになった。

- (1) pH 調節剤としては水酸化ナトリウムあるいは炭酸ナトリウムが適当であるが、完全な Pb^{2+} の除去にはいたらない。
- (2) 共沈剤として Fe^{3+} を添加すると Pb^{2+} は共沈除去され、共沈後の静置時間の影響は少ない。
- (3) Fe^{3+} 濃度が 50mg/l 以上のとき、pH7.5 以上で Pb^{2+} の共沈は完全である。
- (4) Fe^{3+} 濃度が一定のとき、 Pb^{2+} 濃度が増大すると完全な共沈を起こす pH 領域は狭くなる。
- (5) Fe^{3+} 共沈剤のないとき、オレイン酸ナトリウムは Pb^{2+} の沈澱率を低下させるが、 Fe^{3+} 共沈剤の存在するとき Pb^{2+} の共沈率に影響を与えない。
- (6) Pb^{2+} 濃度 10mg/l、 Fe^{3+} 濃度 200mg/l、24h 静置の条件のとき、pH6.3 以上の広い領域で Pb^{2+} はほぼ完全に共沈・浮選法によって除去できる。
- (7) Pb^{2+} 濃度 10mg/l の溶液に共沈剤を添加し、100 mg/l の Fe^{3+} 濃度とし、pH8 で Pb^{2+} を共沈させ、直ちに浮選を行なえば、 Pb^{2+} を完全に除去させることができる。

参 考 文 献

- 1) 向井滋：浮選，49号，1973，35～41頁
- 2) 向井滋・中広吉孝：浮選，51号，1973，189～207頁
- 3) 向井滋・中広吉孝：日本鉱業会誌，89巻，1025号，1973，461～465頁