鉄粉法による排水処理*

桂 鉄 雄**

Process of Treating Waste Water with Iron Powder

Tetsuo KATSURA

1. 緒 言

特定施設に指定された各事業所からの排水は、「水質汚濁防止法」で厳しく規制されているが、昭和50年12月をもって試験・研究所排水も「水質汚濁防止法」の規制を受けることになった。

一般に試験研究機関の排水は比較的少量であると考えられるが、その内容は複雑広範囲であり、無機化学的研究及び化学分析などを伴う試験研究機関にあってはその排水中に各種の有害金属、シアンなどが含まれていることが多く、これらを除去するためには、化学的又は物理化学的処理による分離技術が必要になってくる。かかる排水の処理については発生個所で処理するか、或いは集中処理をするか論の多いところであるが、これらの排水の処理方法としては、その少量であること、また内容の多岐に亘る特殊性から考えて従来の処理方法として最も普通に用いられているのが中和凝集沈殿法である。その他電解法、フェライト法など用いられているが、筆者は新たにこれらの排水に対し、鉄粉を用いることによって有効に処理出来ることを見出したので、鉄粉法と名付けその概要を報告する。

2. 鉄粉法による重金属の除去

2.1 重金属除去の機構

重金属を含有する排水を pH 3~4 に調整した後、鉄粉を添加して強力に攪拌すると、鉄粉の溶解に伴って反応が進行し、pH が徐々に上昇して約 6 となる。そのあと pH を 9 附近に保って更に攪拌をすることによって殆どの重金属は除去される。この除去の機構は、次の事由によるものと考えられる。

(1) 還元作用

鉄粉中の金属鉄が酸に溶解する際の還元力および溶解によって生成した Fe^{2+} の還元力によって Cr^{6+} などは

容易に還元されて Cr^{3+} になり pH の調整によって除去される。

(2) 置換反応

弱酸性溶液から反応させるため鉄よりイオン化傾向の小さい金属例えば Cu^{2+} , Ag^{+} などが存在する場合、当然これらの金属イオンは鉄粉の添加によって容易に置換されて金属として析出除去され、同時に Fe^{2+} を生成する。

(3) 鉄粉への吸着反応

強力に攪拌して反応させると、鉄粉表面の活性が各種の重金属を吸着するものと思う。反応終了後、沈殿物を自然乾燥して、残留する鉄粉を磁石によって分離し、X線マイクロアナライザーで分析すると第1~8図に示すように鉄粉の表面に金属が吸着されているのが見受けられる。

第1図で白く写っているのが鉄粉であり、第2図は同じ位置について Cd を撮ったものである。この図から鉄粉の表面に Cd の吸着されているのがわかる。また第3図は Composition であり、第4~8図は同じ部分を Fe, Cu, Zn, Cr, Ni について撮ったものである。

(4) 均一反応

弱酸性溶液から鉄粉の一部が溶解して、しだいに中性溶液となる中和反応過程において、溶出した Fe^{2+} が反応中にまき込まれ又は送入した空気によって Fe^{3+} に酸化され、さらに鉄を核とする複雑な錯イオンを形成して、徐々に沈殿するという反応が均一的に進行する。この際生成した鉄の沈殿が活性を帯びており、重金属をとり込むのに大きく寄与するものと思われる。しかもこの均一反応が、鉄粉の一部が徐々に溶出して多段的に進行するという現象から重金属除去に一層の効果あるものと思われる。

(5) 共沈反応

鉄粉法による反応によって排水中に含有される重金属濃度の低い場合は、何ら pH を調整することなく殆ど除

* 昭和51年6月15日 本会第56回例会において発表

** 同和鉱業株式会社 中央研究所 参与

第1図 X-Ray Image
Fe-K α_1 $\times 300$

第2図 X-Ray Image
Cd-K α_1 $\times 300$

第3図 B.E.I. Composition

第4図 X-Ray Image
Fe-K α_1 $\times 300$

第5図 X-Ray Image
Cu-K α_1 $\times 300$

第6図 X-Ray Image
Zn-K α_1 $\times 300$

第7図 X-Ray Image
Cr-K α_1 $\times 300$

第8図 X-Ray Image
Ni-K α_1 $\times 300$

去されかつ pH もほぼ中性附近にとどまるが、重金属濃度が高い場合、或る種の金属の反応は不完全である。かかる場合はさらに pH を 9 附近に保持して攪拌を続けることによって空気がまき込まれ、残留している Fe^{2+} はすみやかに Fe^{3+} に酸化されて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を生成する。このような pH では例えばなお残留している Cd^{2+} 、 Mn^{2+} などの水酸化物のイオン積がその溶解度を超過していないにも拘らず $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿に伴って所謂共沈反応で沈殿する。

(6) 水酸化鉄えの吸着反応

鉄粉の溶解によって生成した Fe^{2+} が空気酸化によって Fe^{3+} となり pH の上昇につれて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を生成するが、この際 As, Sb などは当然吸着される。この吸着は均一反応において一層効果があると思われる。

以上の反応が同時に連続的に進行して重金属が除去されるものと思う。

2.2 重金属除去に及ぼす鉄粉の種類の影響

上記の重金属除去の機構より考えて、鉄粉の種類及びその物理的性状の違いが本反応に大きく左右するのは当然である。鉄粉として電解鉄粉、熔射鉄粉、還元鉄粉(粉末冶金用、熔接棒用、還元用その他)、鋳物粉など各種のものを粒度などの要因をかえて種々検討したが一例を次ぎにあげる。

(1) 亜鉛について

Zn 128 ppm を含む硫酸塩溶液 500 ml を pH 約 5 に調整して各種の鉄粉をそれぞれ 2~12 g 添加し、強力な攪拌のもとに 60 分間反応させ、ろ液の Zn を分析した。その結果を第 9 図にあげた。

第 9 図は亜鉛濃度と鉄粉の添加量との関係を鉄粉の種類別に表わしたものであり、図の右の記号は鉄粉の種類である。この際の反応終了時の pH は殆ど 5~6 である。

第9図 Zn に対する鉄粉の種類の影響

図より明らかのように鉄粉の種類によって結果に大きな差がある。鉄粉 C, K, G, B は鉄粉量を増しても殆ど効果がみられないが、鉄粉 I は使用量も少なく残留 Zn 濃度も約 0.1 ppm である。

(2) カドミウムについて

Cd 20 ppm を含む硫酸塩溶液 1 l を pH 約 5 に調整して各種の鉄粉を量をかえて添加し、強力な攪拌のもとに 60 分間反応させ、15 分毎にろ液の pH 及び Cd を分析した。鉄粉の添加量 2.5 g の場合の結果を第 10 図にあげた。

第 10 図はカドミウム濃度と反応中における pH との関係を鉄粉の種類別に表わしたものであり、図の右の記号は鉄粉の種類である。この際の反応終了時の pH は殆ど 6.8~7.5 である。

図より明らかのように Cd も Zn と同様に鉄粉の種類が反応に大きく影響しているが、傾向としては類似しており鉄粉 I が最もよい結果を示している。

以上実験の一例をあげたが使用する鉄粉によってその

第10図 Cd に対する鉄粉の種類の影響

効果は非常に異なる。一般的にいえることは見掛け密度が小さく、比表面積が大であり、かつ多孔性のある還元鉄粉が良好である。また鉄としての結晶の生長の低いものがよいといえる。

2.3 混合合成液の実験結果

鉄粉法による混合合成液に対する実験結果の一例をあげると、Cu, Mn, Cd, Zn, Ni 各 100 ppm, Cr^{6+} , Hg 各 50 ppm になるように混合した合成溶液 20 l を pH 約 3 に調整し、鉄粉 250 g 添加して30分間反応させた。この際 pH は 5.7 であったがその後さらに pH を 10 にして 5 分間反応させた。反応終了後のろ液の pH は 8.6 であり、結果をあげると第 1 表の通りである。

2 段処理をすところ液を分析する必要のない程除去できることが想定されるので次ぎの実験を実施してみた。上記の合成溶液 20 l を pH 3 に調整して鉄粉 100 g 添加し 20 分間攪拌し、そのあと pH を 10 にして 5 分間反応させ全量ろ過する。この 1 段処理のあとろ液を反応槽に戻し、再び pH を 4 に調整して鉄粉 150 g 添加して 20 分間

攪拌した。その後 pH を 9 にして 5 分間反応させ 2 段処理を行った。この結果をあげると第 2 表の通りである。

3. 水銀の除去

従来排水中に存在する Hg の除去は困難とされており、一般には硫化ナトリウムなどを使用して硫化水銀として除去する方法が採用されている。しかしこの方法も完全に Hg を除去することは困難であり、この処理のあと微量に残留する Hg を除去するためキレート樹脂などを併用しているのが普通である。

鉄粉法によって Hg の除去が可能であるということは混合合成液の実験結果からもいい得るが、Hg 濃度 1000 又は 100 ppm を含有する溶液を鉄粉法で処理した時の Hg の経時除去曲線を第 11 図にあげた。

第 11 図からわかるように Hg が高濃度の場合は、反応開始後約 15 分間ではほぼ 99.99% の Hg が除去されている。その後時間と共に徐々に除去されているが、Hg が高濃度の場合一段処理操作だけでは完全に除去することは困難のように思われる。しかし Hg の濃度が低い場合は例えば 10 ppm を含有する溶液を鉄粉法で処理すると、図からわかるように分析の検出限界近くまで除去可能である。従って Hg 高濃度の排水については、2 段処理を行うことによって効果的に除去される。

Hg 1000 ppm を含有する溶液を pH 4 に調整して鉄粉 150 g を添加後 15 分間反応させ、ろ過後ろ液をもとの反応槽に戻し、再び pH を 4 に調整して鉄粉を 100 g 添加して約 15 分間反応させる。その後残留する Fe^{2+} を酸化するため pH を約 9 にして 10 分間攪拌を続ける。この結果を第 3 表にあげた。

第 11 図および第 3 表からわかるように Hg は単時間に

第 1 表 混合合成液の結果

(単位 ppm)

反応時間	ろ液 pH	Cu	Mn	Cd	Zn	Ni	Cr	Hg	Fe
30'	5.7	0.27	114.3	86.7	23.3	83.3	0.52	0.021	157.1
5'	8.6	—	0.21	0.06	0.05	0.17	—	0.004	0.24

第 2 表 混合合成液の 2 段処理結果

(単位 ppm)

操 作	反応時間	ろ過 pH	Cu	Mn	Cd	Zn	Ni	Cr	Hg	Fe
1 段	20'	5.7	0.57	116.1	87.0	66.7	90.0	—	0.070	203.3
	5'	7.4	0.02	7.36	1.37	0.06	0.10	—	—	0.17
2 段	20'	6.6	—	0.64	0.01	0.05	—	—	0.001	7.31
	5'	7.5	—	0.03	0.01	0.04	—	—	0.001	0.29

第11図 Hg の経時除去曲線

第3表 水銀溶液の2段処理結果

(単位 ppm)

操 作	反応時間	ろ液 pH	Hg	Fe
1 段	15'	6.2	0.321	2.21
2 段	15'	6.1	0.002	6.45
	10'	7.8	0.001	0.08

かつ効果的に除去されるが、これは鉄粉によって還元された Hg が鉄粉の表面に吸着されたりまた多段均一反応によって活性を帯びた鉄のイオン錯体に吸着されて沈殿するものと思われる。

4. キレート錯体中の重金属の除去

従来、例えば溶液中の重金属を分析するに際し、エチレンジアミンテトラ酢酸などのキレート試薬を用いて定量を行うことが汎用されているが、これらの重金属キレート錯体排水を処理することは非常に困難である。重金

属キレート錯体の生成定数は pH によって異なるが、一般には中性～アルカリ性において大きく非常に安定なものが多い。従って水酸化物として沈殿分離することは不可能である。強いて処理を行うとすれば、キレート剤を強酸化剤で分解してから中和剤でそれぞれの重金属を水酸化物とするか或いは硫化物とするなどの方法も考えられるが何れも困難な方法である。その他 Fe^{2+} を加えて Fe^{3+} に酸化し、中和によって生起される $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿に吸着させることも考えられるが、実験結果にあげるようにきわめて不完全である。

鉄粉法によってキレート錯体中の重金属の除去の可能なことを見出したが、その化学的機構はまだ明らかでない。おそらく反応性のよい鉄粉を使用することによって弱酸性の pH 領域でキレート剤と重金属との結合が不安定のため鉄粉の表面に重金属が吸着されるものと思う。しかし、反応終了後の Fe 濃度を検討すると、幾分高くなっている程度である。重金属が鉄粉表面に吸着すると考えると解離した EDTA は当然 Fe とキレート錯体を形成して Fe 濃度が高くなる筈である。Fe 濃度が比較的低いということは多段均一反応によって生成した鉄のイオン錯体が沈殿する際に活性を帯び重金属のキレート化合物そのものを吸着する方が強いのではないかと考えられる。反応前後の EDTA の分析を進めるなど研究を続ける予定であるが、有機金属化合物の除去に一つの示唆を与えているものと思う。次に実験結果の一例をあげる。

Cu, Zn, Pb, Cd および Ni の各 100 ppm を含む溶液に総金属量を等モルの EDTA を共存させた混合溶液 2 l を pH 4 に調整した鉄粉 150 g を添加し、180分間反応を続け処理前後の溶液を分析した結果を第4表にあげた。なお比較のため同じ混合溶液に Fe^{2+} 500 ppm 加えて、同一条件で90分間反応させた結果も併せて第4表にあげた。

上記の実験例には金属イオン量と EDTA 量が等モルの場合の処理結果をあげたが、金属イオン量に対し EDTA 量が少ない場合には鉄粉量及び反応時間は短縮できる。また EDTA 量が増すことによって処理は困難となってくる。

第4表 キレート錯体の処理結果

(単位 ppm)

反応時間	ろ液 pH	Cu	Cd	Zn	Pb	Ni	Fe
(原流)		95.7	66.2	79.2	76.8	28.0	—
90'	5.0	0.06	0.09	0.40	—	13.41	63.5
180'	5.7	0.05	0.03	0.08	—	3.10	9.50
(比較) Fe^{2+} 添加	90'	62.3	48.5	37.7	21.4	27.0	47.0

5. アンモニア錯体中の重金属の除去

アンモニアと錯体を形成している重金属は単なる中和沈殿法による処理では不完全であり、イオン交換樹脂法などを併用しないと完全に処理できない。通常アンミン錯塩はアルカリ側で安定な錯塩を形成しているが、例をCuにとるとpHとCuとアンモニアの関係は次のようになっているといわれている。

鉄粉法は主として弱酸性の領域で反応を行うため、重金属とアンモニアが完全に錯体を形成しておらず重金属イオンとして存在している量が多いため、鉄粉による置換、吸着或いは多段階一反応による鉄の沈殿中への吸着によって重金属が除去されるものと思う。この場合反応終了時のpHを高くすると再び重金属がアンミン錯塩を形成して再溶解する危れがあるので反応終了時のpHは8.5以下が望ましい。次に実験結果の一例をあげる。

Cu, Zn, Ni, Cdの各10, 50, 100ppmを含有し、かつアンモニアとして夫々0.03, 0.04, 0.05N(但しCu100ppmの場合は0.07N)になるように添加したアンミン錯塩の溶液を調整した。本溶液4lをpH5に調整し、鉄粉を添加して30分間反応させ、次にpHを8に保って30分間反応させた。その結果を第5表にあげた。

次にCu, Zn, Ni, Cdの混合溶液を各イオン濃度として50および100ppm含有し、アンモニアとして前者については0.04、後者については0.05Nとなるように

第5表 アンモニア錯体の処理結果(1)

(単位 ppm)

金属イオン		添加鉄粉量(g)	ろ液		
濃度	種類		pH	Me ²⁺ 濃度	Fe ²⁺ 濃度
10	Cu	4	7.5	0.18	1.22
	Zn	5	7.5	0.27	1.28
	Ni	8	7.6	0.14	0.57
	Cd	10	7.5	0.22	0.25
50	Cu	20	7.4	0.23	0.38
	Zn	//	8.1	0.05	0.94
	Ni	//	7.5	0.08	1.08
	Cd	//	8.5	0.08	0.36
100	Cu	40	7.4	0.36	0.75
	Zn	//	7.6	0.01	0.75
	Ni	//	7.5	0.08	1.03
	Cd	//	8.5	0.10	0.47

第6表 アンモニア錯体の処理結果(2)

(単位 ppm)

混合溶液濃度	ろ液					
	pH	Cu	Cd	Zn	Ni	Fe
各 50	7.6	0.09	0.03	0.04	0.10	1.07
各 100	8.0	0.26	0.10	0.08	0.13	3.50

調整した。本溶液に対して単独溶液の場合と全く同一条件で反応させた。但し鉄粉の添加量を100gとした。その結果を第6表にあげた。

6. フェリシアン、フェロシアンの除去

Fe²⁺ および Fe³⁺ はいずれもシアン基と強固な錯塩を形成する。その安定度は電離定数 [Na₃Fe(CN)₆: 1.0×10⁻⁴², Na₄Fe(CN)₆: 1.4×10⁻⁶¹] からわかるように酸性にしても容易に分解しないし、また通常のアルカリ塩素化法では殆ど分解しない。従って鉄シアン錯体を含有する溶液の処理法としては、シアン基自体を分解することが困難のため不溶性錯体として処理し、さらにこの不溶性錯体を熱分解法によってシアンを分解している。

一般に鉄シアン錯体に鉄イオンを加えることによって弱酸性のもとで不溶性錯塩を生成する。即ちフェリシアンはFe²⁺と反応してFe₃[Fe(CN)₆]₂(タンブルブルー)を生成し、フェロシアンはFe²⁺によりFe₂[Fe(CN)₆]を生じるが、空気中の酸素によって酸化されて徐々に不溶性のFe₄[Fe(CN)₆]₃(プルシアンブルー)に変化する。しかしFe³⁺があれば直ちにプルシアンブルーを生成する。

これらの不溶性鉄シアン錯体はアルカリ性では不安定でありpH5.5以上になるとpHの上昇と共に解離する割合を増してくる。従ってこれまではフェリ、フェロシアンが入った混合溶液を処理することは困難とされていた。

鉄粉法を用いることにより完全に処理することができたが次に実験結果の一例をあげる。

フェリシアン、フェロシアン各単独に100ppmを含有する溶液および各50および100ppmの含量を含有する溶液20lをpH3に調整し、鉄粉を加えて30分間反応させ、その後pHを8としてさらに30分間反応を続けた。その結果を第7表にあげた。

表よりわかるように鉄粉法により殆ど完全に除去されている。これは酸性溶液において鉄粉の一部が溶出してFe²⁺となりフェリシアンと不溶性錯体Fe₃[Fe(CN)₆]₂を生成する。またフェロシアンはFe²⁺とFe₂[Fe(CN)₆]を生成して徐々に酸化をうけ不溶性のFe₄[Fe(CN)₆]₃に

第7表 フェリシアン、フェロシアンの処理結果

(単位 ppm)

	原液濃度	鉄 粉 添 加 量 (g)	前段反応 30' ろ液		後段反応 30' ろ液	
			pH	濃 度	pH	濃 度
フェリシアン	100	250	6.3	—	6.8	—
フェロシアン	100	250	6.6	2.00	6.8	—
フェリシアン フェロシアン	各 50	200	6.3	0.11	8.0	—
フェリシアン フェロシアン	各 100	500	5.7	0.50	6.2	—

変化するか或いは Fe^{2+} の過剰が空気酸化によって Fe^{3+} となりこれがフェロシアンと反応して上記の不溶性錯体を生成するものと思う。しかも多段均一反応で生成される活性を帯びた鉄の沈殿がこれらの不溶性錯体を吸着して多小 pH が上っても錯体の解離を防止するものと思われる。

7. ひ素及び硅酸の除去

地熱開発に伴って必然的に発生する熱水中には各種の微量成分のほか、ひ素及び硅酸が含有されている。地熱発電は石油にかわる新しいエネルギーの開発を目的として推進されているが、その際発生する熱水中にはひ素が 0.3~10, また硅酸は 200~1,000 ppm 含有されているのが現状である。

ひ素は環境汚染の面から除去することが要求されており、また硅酸は熱水をさらに熱源として利用する際に熱交換機に折出するスケールが熱交換能率を下げるためこれを除去する必要がある。

従来水溶液中のひ素を除去するため種々の方法が実施されまた提案されている。一般にはひ素の含有量の多い場合は適当の硫化剤で硫化ひ素として沈殿分離し、またひ素の含有量の少ない場合は弱酸性にして Fe^{3+} などを加え中和をしてひ素を $\text{Fe}(\text{OH})_3$ などの沈殿に吸着させて除去している。しかしこの際可溶性の硅酸分が多いと、沈殿のろ過速度が遅く、かつまた鉄などが完全に沈殿しないで漏洩してくる。この硅酸分の除去については適当な方法のないのが現状である。

熱水は高温でしかも中性附近のものが多く、かかる熱水にそのまま鉄粉を加えて反応させるとひ素及び硅酸分の除去されることを見出した。

反応を観察すると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿が明らかに生成されている。これは強力な攪拌のため空気が溶液中にまきこまれ、空気中の炭酸ガスが溶液中で鉄粉に作用して Fe^{2+} を生じ、さらに高温のもと空気によって酸化され

て Fe^{3+} になり次いで鉄の錯イオンとなってこれが沈殿するものと思われる。この多段均一反応においてひ素及び硅酸が活性を帯びた Fe の沈殿にとり込まれるものと思う。

pH 8~9 の熱水について pH を調整することなくそのまま鉄粉で処理してひ素を 0.01 ppm 以下にまた同時に硅酸を約 10 ppm にまで除去することができたが次に処理例をあげる。

(1) 鉄粉の添加量による影響

実際の秋田県の A 熱水は、pH 8~9、温度 90°C であったが、この熱水 5 l を 80°C にして鉄粉の添加量を変えて 90 分間反応させた。反応終了後の pH は 7.8~8.5 であったがこの結果を第12図にあげる。

第12図はひ素及び硅酸濃度と反応時間との関係を鉄粉の添加量別に表わしたが、図よりわかるように鉄粉の多い程反応はよいが、鉄粉 10 g を使用した場合 30 分の反応時間でひ素は 0.03 にまた硅酸は 90 分間で約 9 ppm になっている。

第12図 脱び、脱硅に及ぼす鉄粉量と時間の影響

(2) 反応開始時の pH による影響

熱水の pH は場所によって異なるが概ね 6~9 である。pH による影響を検討するため pH 8~9 の実際の熱水 5 l を pH 6 および 10 に調整し、80°C において鉄粉 10 g 添加して 90 分間反応させた。この結果を第 13 図にあげる。

第 13 図よりわかるように酸性側の方が効果が大きい。このことはひ素及び硅酸の除去機構から考えて明らかである。

(3) ひ素及び硅酸分の多い場合

実際の熱水にひ素及び硅酸を添加して種々実験をしたが、その一例を第 8 表にあげた。この場合は試料 5 l に対して鉄粉量 30 g を使用しているが良好な結果である。

第13図 脱び、脱硅に及ぼす pH の影響

第8表 熱水の処理結果

(単位 ppm)

反応時間	pH	As	SiO ₂	Fe
(熱水)	9.1	5	1,000	0.27
30'	7.8	0.019	16.0	0.65
60'	7.7	0.021	13.3	0.33

8. 六価クロムの除去

Cr⁶⁺ の除去については、通常先ず酸性亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ガス、硫酸第一鉄などの還元剤で pH 3 以下において Cr⁶⁺ に還元し、次にアルカリ剤を加えて中和をして水酸化クロムを生成させ除去することが行なわれている。

鉄粉も還元剤であり、鉄粉法によって Cr⁶⁺ の除去される現象は、Cr⁶⁺ の含有量の少ない場合は上記一般法と全く同様の原理によって除去できる。しかし Cr⁶⁺ の含

第14図 脱 Cr⁶⁺ に対する初期 pH と鉄粉量の関係(1)

有量の多い場合は、一般法によって処理すると沈殿量が多くなり、また沈降性も悪く過困難であるが、鉄粉の使用量を増して反応させると一般法とは異った現象を生じ、非常に容易に除去できる。

実験 (1)

Cr⁶⁺ として 500 ppm を含有している重クロム酸カリウム溶液 20 l を pH 1.5 に調整し、鉄粉をそれぞれ 10, 20, 50, 100 g 添加して 30 分間反応させそのあと pH を 9 にして 10 分間反応させた。この結果を第 14 図にあげた。

第 14 図の縦軸の上方は Cr⁶⁺ 及び T-Fe 濃度を、下方は pH をとり、横軸は反応時間をとっている。

図からわかるように鉄粉 10 g の添加では Cr⁶⁺ の還元も弱く、反応終了時において可成りの Cr⁶⁺ が残っている。鉄粉 20 g の添加では約 20 分で Cr⁶⁺ が Cr³⁺ に還元されており、反応終了時の T-Cr は 0.02 ppm であった。鉄粉 50 及び 100 g の添加では還元速度も早く図にはのせられなかった。また当然反応終了時の T-Cr は不検出であった。一方 T-Fe 濃度は鉄粉の使用量の増加する程増大しており、中和によって除去はされるが、沈殿量

第15図 脱 Cr^{6+} に対する初期 pH と鉄粉量の関係(2)

も多くろ過が困難である。pH は前段反応の30分間では大きな変化はみられなかった。

実験 (2)

実験(1)と同様の溶液を pH 2 に調整し、鉄粉添加量を 100, 300, 400 g として同じ反応条件で実験した結果を第15図にあげた。

第15図の縦軸の上方は T·Cr 及び T·Fe 濃度をとったが、あとは第14図と同様である。

図からわかるように鉄粉添加量 100 g の場合は、初期 pH を 2 としたため還元が不十分であり、反応終了時の T·Cr は 68 ppm あった。鉄粉を 300 g に増すと初期 pH が同じであるにも拘らず反応時間の進行と共に T·Cr が減少し、反応終了時の T·Cr は 6.5 ppm までになった。更に鉄粉を 400 g に増すと反応中における T·Cr の減少度が大きく、反応終了時の T·Cr は不検出であった。一方 T·Fe 濃度は第14図とは逆に鉄粉の使用量を増す程低くなっており、かつその濃度は実験(1)に較べてはるかに小さくなっている。また pH は鉄粉添加量の増加する程時間と共に上昇している。

実験 (3)

Cr^{6+} として 1,000 ppm を含有する重クロム酸カリウム溶液 20 l について、初期 pH と鉄粉添加量をかえて種々実験を重ねたが、初期 pH を 1.8 にして鉄粉量 800 g 使用した場合が還元も完全であり、反応終了時の T·Cr は不検出であった。

第16図 Cr 沈殿物の沈降曲線

実験(1)で鉄粉を 20 g 使用した場合と、実験(2)で鉄粉を 400 g 使用した場合および実験(3)の鉄粉 800 g 使用した場合の反応終了時における沈降速度を測定した結果を第16図にあげた。

第16図からわかるように実験(1)の場合は凝集剤を添加しても非常に沈降が悪いが、実験(2)の場合は凝集剤の添加の有無に関係なく沈降性が非常に良く、従ってろ過時間も極めて早い。また実験(3)は原液の Cr^{6+} 濃度も高く鉄粉の使用量も多いが、沈降曲線は実験(2)と殆ど同様であった。

以上の実験結果より Cr^{6+} の除去に際して鉄粉を多量に使用すると、従来の一般法に基づく処理とは異った現象を呈している。これは還元された Cr^{3+} が pH の上昇と共に $\text{Cr}(\text{OH})_3$ になり、直ちに鉄粉に吸着されるものと考えられる。

9. 結 言

本研究は重金属などを含有する排水について鉄粉を使用して除去する方法について検討した。鉄粉法によってあらゆる重金属が同時に除去でき、かつアンモニア錯体、キレート錯体中の重金属、フェリシアン、フェロシアンも除去可能ことが確認された。また地熱開発に伴って発生するひ素及び珪酸さらには亜鉛電解浄液過程におけるコバルトの除去にも鉄粉法の可能性のあることが認められた。

本報告には鉄粉法の概括を述べたがなお引き続き研究中である。

最後に本研究に従事し、また現在も担当中である当研究所員の田中、木村、鈴木、奥田、田山の諸君に深甚なる感謝の意を呈します。