浮選法による廃水中のカドミウムの除去に対する シアンイオンの影響

中 廣 吉 孝*, 若 松 貴 英*

The Influence of Cyanide Ions on the Removal of Cadmium Ions in Waste Water by the Precipitation-Flotation Method

Yoshitaka NAKAHIRO and Takahide WAKAMATSU

1. 緒 言

著者らは、これまでに廃水中の重金属イオンを浮選法により除去する方法について研究を行ってきた結果、Cd, Cu, Zn¹⁾, Hg^{2,3)}などの重金属イオンは水酸化第2鉄あるいは硫化ソーダとの併用による沈殿-浮選法により容易に除去可能なことを見出した。

鉱工業廃水中には、これら重金属イオンの他に、CN⁻, F⁻, Cl⁻のような有害陰イオンが含まれることが稀ではない。選鉱廃水においては、硫化鉱物の抑制剤としてシアン化物が使用されている場合はCN⁻がとくに問題となる。また、金属表面処理工業においては、メッキ浴、シアン液浸漬浴やシアン洗浄槽から排出される廃水中には、多量のCN⁻が含まれている。このCN⁻は多くの場合、重金属に配位して複雑な錯化合物を形成し、廃水の処理を著しく困難にしている。

ここにおいて、本研究では、対象重金属イオンとしてCdを選び、廃水中にCdとCN⁻とが共存する場合について、浮選法による廃水中のCdの除去に対するCN⁻の影響について検討した。

2. CN⁻が共存する場合におけるカドミウム塩の沈殿生成に対する平衡論的考察

廃水中にCdとCN⁻とが共存すると、種々の錯化合物が溶液条件によって形成され、廃水中のイオン組成は極めて複雑となる。ここにおいて、まず本節では既知の熱力学的数値に基づきイオン平衡の観点からCdの水酸化物沈殿に対する共存CN⁻の影響について検討することを試みた⁴⁾。

CdとCN⁻との錯体生成反応はつぎのように報告されている。

以上のように、4配位までのカドミウムシアン錯体の逐次生成定数が与えられており⁵⁾、pCN関数とした場合の各錯体の分布曲線を示すと第1図のようである。第1図に示されているように、CdはpCNが7以上ではCd⁺⁺として存在するが、pCNが6以上では各種の錯体として存在する。このように、Cdを含む廃水中にCN⁻が共存する場合には、CN⁻のかかなりの低濃度でCd-CN錯体が生成する。したがって、Cd(OH)₂(s)の沈殿生成に対しては、CN⁻が著しく影響することが推察される。

第1図 Cd-CN 錯体の分布曲線

* 京都大学工学部 資源工学教室
昭和52年9月6日受理

Cd は CN^- の存在する溶液中ではシアン化錯体および水酸化錯体として全存在する。水溶液中の TCd 量を TCd とすると、質量的衡の式は次式で示される。

$$\begin{aligned} \text{TCd} = & [\text{Cd}^{++}] + [\text{CdCN}^+] + [\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{aq})] \\ & + [\text{Cd}(\text{CN})_3^-] + [\text{Cd}(\text{CN})_4^{--}] + [\text{Cd}(\text{OH})^+] \\ & + [\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Cd}(\text{OH})_3^-] \\ & + [\text{Cd}(\text{OH})_4^{--}] \end{aligned}$$

また、溶液中でのプロトン条件は次式で示される。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] = & [\text{OH}^-] + [\text{CdOH}^+] + 2[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})] \\ & + 3[\text{Cd}(\text{OH})_3^-] + 4[\text{Cd}(\text{OH})_4^{--}] \end{aligned}$$

さらに、水のイオン積は次式に示すようである。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

pCN をパラメータにして、 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ の沈殿 pH 領域を知るには、pCN および pH の任意の値を代入した場合の TCd の最大溶存量を求めればよい。 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ は $[\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{aq})] \geq 10^{-5.37}$ の条件において沈殿し、各水酸化錯体の濃度は $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ の飽和における平衡関係式で規制される量が最大である。一方、シアン化錯体は、pCN により規制されるので pCN および pH を与えれば、最大溶存量の TCd を計算により求めることが可能である。

CN^- が共存する場合の $\log \text{TCd}$ を pCN をパラメータとして pH の関数として求めると第 2 図に示すようである。第 2 図においては pCN が 3, 4, 5 の場合についての $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ の沈殿条件が示されている。第 2 図に示されているように、 CN^- 濃度の増加とともに Cd が Cd^{++} のみとして存在する場合（点線 I）の沈殿 pH 値よりも大きくアルカリ性側に移動することが認められる。また、TCd を 10^{-4} 以下にするには、 CN^- の存在下

第 2 図 pCN を変化した場合の $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ の沈殿条件

では pH を 12.5 以上に保つ必要があり $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ の沈殿生成に CN^- は顕著な影響を及ぼすことが分る。

以上に述べたように、 CN^- はごく僅か存在する場合でも沈殿生成に著しい悪影響を与えるので、 CN^- が共存する場合の廃水中の Cd を除去することは極めて困難となることが予想される。

3. カドミウムシアン錯体の除去

前節において、Cd を含む廃水中に CN^- が共存する場合 Cd の水酸化物沈殿生成に CN^- は著しい悪影響を及ぼすことをイオン平衡論的観点から明らかにした。ここにおいて、本節では著者らが従来行ってきた水酸化鉄による沈殿-浮選法によりカドミウムシアン錯体の除去について検討することを試みた。

まず、Cd 10 mg/l, CN^- 5 mg/l を含む試験液に Fe^{+++} を 50 mg/l 添加し、溶液を所定 pH 値に調整したのち、オレイン酸ソーダ (NaOl) 25 mg/l 添加して、再び pH を所定の値に正確に調整する。しかるのち、直ちにバイン油 13 mg/l 添加して 5 分間浮選を行ない、尾液中の Cd 濃度を原子吸光法により測定して Cd の除去率を求めた。なお、沈殿試薬としては特級 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を用いた。pH 調節は H_2SO_4 あるいは NaOH を用いて行なった。

測定の結果は第 3 図に示すようである。第 3 図に示されているように、 CN^- が 5 mg/l 共存している場合には、 Fe^{++} による Cd の除去率は pH 値が 10 付近において最大値を示し、その除去率は約 91%、尾液中の Cd 濃度は

第 3 図 Cd 10 mg/l, CN^- 5 mg/l 溶液について Cd の Fe^{++} による沈殿-浮選除去率

* CN^- を共存しない場合の沈殿剤としては Fe^{+++} が効果的であるが、 CN^- が共存する場合には Fe^{++} の方が効果的であることを確かめている。

第4図 Cd 10 mg/l, CN⁻ 5 mg/l 溶液を 1 ml/l H₂O₂ で処理後 Fe⁺⁺ による Cd の沈殿-浮選除去率

約 1.3 mg/l と排水基準を上回る濃度であり、Fe⁺⁺ により Cd の除去を行なう場合、CN⁻ の悪影響は著しいことが認められる。

以上のように、CN⁻ が共存する場合には Cd の浮選除去は困難であり、CN⁻ の悪影響の著しいことが認められたので、Cd-CN 錯体を分解して Cd の除去を容易にするために H₂O₂ による前処理を行なったのち、Fe⁺⁺ による沈殿-浮選を行なった結果は第4図に示すようである。なお、この場合浮選条件は前記と同様である。第4図に示されているように、H₂O₂ による前処理を行なった場合は、H₂O₂ による前処理を行なわない場合と比較して、Cd の除去率は約 94% と若干増加しており、尾液中の Cd 濃度は 0.8 mg/l である。このように、H₂O₂ による前処理の効果は認められるが Cd を除去できる

第5図 H₂O₂ 前処理による浮選試験のフローシート

第1表 H₂O₂ 前処理による浮選試験の結果

	Cd 濃度 (mg/l)	Cd 除去率 (%)
Feed	10.00	100.00
Froth 1	27.20	93.84
Froth 2	1.57	5.26
Tail	0.28	0.90

pH 領域も狭く、また1段の浮選では尾液中の Cd 濃度も排水基準以下にすることは極めて困難であることが認められる。

そこで、つぎに浮選段数を増加することにより、CN⁻ が共存する場合の廃水中の Cd の除去について検討することを試みた。H₂O₂ 前処理による浮選試験のフローシートは第5図に示すようである。第5図に示されているように、1段目の浮選は Cd 10 mg/l, CN⁻ 5 mg/l を含む原試験液 (1 l) を NaOH を用いて pH を約 10.5 に調節したのち、H₂O₂ 1 mg/l 添加してカドミウムシアン錯体の分解のための前処理を約 20 分間行なう。つぎに、Fe⁺⁺ を 50 mg/l 添加して再び pH 値を正確に 10.0 に調節したのち、NaOH 25 mg/l 添加して再び pH 値を正確に 10.0 に調節し、パイン油 13 mg/l 添加して 5 分間浮選を行なう。2段目の浮選条件は Fe⁺⁺ 添加濃度 30 mg/l, オレイン酸ソーダ添加濃度 25 mg/l, パイン油 7 mg/l, pH 10.0, 浮選時間 5 分である。

浮選試験の結果は第1表に示すようである。第1表に示されているように、CN⁻ が 5 mg/l 程度共存している場合には、H₂O₂ による前処理を行なうと、2段浮選により Cd は約 99% 除去され、尾液中の Cd 濃度も 0.28 mg/l とほぼ排水基準を満足する成績が得られた。

つぎに、CN⁻ が 50 mg/l と著しく高い場合について、H₂O₂ による前処理の効果について検討した。測定方法としては、Cd 10 mg/l, CN⁻ 50 mg/l を含む原試験液の pH 値を 10.5 にしたのち、所定量の H₂O₂ を添加する。つぎに、Fe⁺⁺ を 50 mg/l 添加して pH を 10.0 に正確に調整したのち、オレイン酸ソーダ 25 mg/l, パイン油 13 mg/l 添加して、5 分間浮選を行なった。測定の結果は第6図に示すようである。第6図に示されているように、CN⁻ 濃度が 50 mg/l と著しく高い場合には、H₂O₂ による前処理の効果はほとんど認められず、H₂O₂ の添加量を増加しても Cd の除去は顕著には行なわれない。

以上のように、CN⁻ 濃度が高くなってくると、カドミウムシアン錯体の除去はほとんど不可能となる。ここにおいて、硫化ソーダによるカドミウムシアン錯体の分解について検討することを試みた。この分解反応は次式に示すようである。

第6図 Cd 10 mg/l, CN⁻ 50 mg/l 溶液について H₂O₂ の処理濃度の Cd 除去に対する影響

Hg(CN)₄²⁻, Cd(CN)₄²⁻, Mn(CN)₄²⁻ などは大過剰の CN⁻ が共存しない限り、定量的に硫化物を沈殿することが知られている⁶⁾。これは、これら溶液中の金属イオン濃度が硫化物の溶解度積を満足することによるものである。

硫化ソーダによるカドミウムシアン錯体の分解による CdS 生成の効果を確かめるために、まず Cd の沈殿率と pH との関係について検討した。測定方法としては、Cd 10 mg/l と CN⁻ の所定量を含む原試験液に、所定量の硫化ソーダを添加したのち、所定の pH 値に調節する。つぎに、直ちに遠心分離して、上澄液中の Cd 濃度を原子吸光法により測定して、各 pH 値における Cd の

第7図 Cd 10 mg/l, CN⁻ 5 mg/l 溶液における硫化ソーダによる CdS の沈殿率と pH との関係

第8図 Cd 10 mg/l, CN⁻ 10 あるいは 50 mg/l 共存する溶液における CdS 沈殿率と pH との関係

沈殿率を求めた。

CN⁻ が 5 mg/l 共存する場合の結果は、第7図に示すようである。第7図に示されているように、Na₂S を1当量添加した場合には、pH 値が約4以下の酸性側において Cd の沈殿は完全であるが、pH が4以上になると Cd の沈殿率は急激に低下する傾向を示している。Na₂S を2当量添加した場合には、pH 値がほぼ6以下の酸性側において Cd の沈殿は完全であることが認められる。

第8図は、CN⁻ が 10 mg/l および 50 mg/l と増加した場合の結果を示している。第8図に示されているように、Na₂S を2当量添加した場合には、Cd の沈殿は pH 4 以下の酸性側においてのみ可能である。pH 値が4以上になると、Cd の沈殿は急激に低下する。このように、CN⁻ 濃度が高くなってくると、Na₂S による Cd-CN 錯体の分解による CdS の沈殿生成による除去は pH 4 以下の酸性領域でのみ可能であることが認められた。

以上のように、CN⁻ 濃度が高くなってくると Na₂S により Cd-CN 錯体を分解して、CdS として沈殿除去することは実際問題として極めて困難であるものと思われる。ここにおいて、Na₂S によりカドミウムシアン錯体を分解したのち、Fe⁺⁺ を添加して Fe⁺⁺ による共沈の併用効果について検討することを試みた。

測定方法としては、Cd 10 mg/l と所定量の CN⁻ を含む原試験液に Na₂S を1当量添加したのち、Fe⁺⁺ を 50 mg/l 添加して所定の pH 値に調節する。しかるのち、直ちに遠心分離して、その上澄液中の Cd 濃度を原子吸光法により分析して Cd の沈殿率を求めた。

第9図 Cd 10 mg/l, CN⁻ 5, 30 あるいは 50 mg/l 共存する溶液について、硫化ソーダによる CdS 沈殿生成および Fe⁺⁺ による共沈現象を併用した場合の Cd の沈殿率

測定の結果は第9図に示すようである。第9図に示されているように、Na₂S と Fe⁺⁺ とを併用した場合には、CN⁻ 濃度が著しく高くなっても Cd は pH 5 以上において100%沈殿除去されることが認められる。このように、Na₂S と Fe⁺⁺ とを併用すると、CN⁻ 濃度が著しく高くなっても Cd は完全に沈殿除去可能なことが認められた。

以上の沈殿実験から得られた条件を基礎にして、Na₂S と Fe⁺⁺ との併用による沈殿-浮選法により CN⁻ が共存する場合の Cd の除去について検討した。

まず、CN⁻ が 5 mg/l 共存する場合について検討した

第10図 Cd 10 mg/l, CN⁻ 5 mg/l 溶液について硫化ソーダおよび Fe⁺⁺ 併用による Cd の沈殿-浮選除去

第11図 Cd 10 mg/l, CN⁻ 30 mg/l 溶液について、硫化ソーダおよび Fe⁺⁺ 併用による Cd の沈殿-浮選除去

結果は第10図に示すようである。なお、この場合の測定方法は Cd 10 mg/l, CN⁻ 5 mg/l を含む原試験液に Na₂S 1 当量および Fe⁺⁺ を 50 mg/l 添加して pH を所定の値に調節する。つぎに、オレイン酸ソーダ 25 mg/l, パイン油 13 mg/l 添加して5分間浮選を行なった。第10図に示されているように、CN⁻ が 5 mg/l 共存している場合には、Na₂S と Fe⁺⁺ とを併用して沈殿-浮選を行なうと、pH 5.5~7.5 とかなり広い pH 領域において一段の浮選で Cd の除去率は約97%、尾液中の Cd 濃度は 0.4 mg/l と極めて良好な結果が得られた。

つぎに、CN⁻ が 30 mg/l と著しく高い場合について、Na₂S と Fe⁺⁺ との併用による沈殿-浮選を行なった結果は第11図に示すようである。測定条件は、Cd 初期濃度 10 mg/l, CN⁻ 濃度 30 mg/l, オレイン酸ソーダ添加濃度 50 mg/l, パイン油 13 mg/l, pH 6.94, 浮選時間 5 分と一定にして、Fe⁺⁺ 添加濃度を種々変化して浮選試験を行なった。第11図に示されているように、CN⁻ が 30 mg/l と著しく高い場合においては、Fe⁺⁺ 添加濃度が約 100 mg/l において、Cd の除去率は最大となり約 85%を示している。しかしながら、Fe⁺⁺ を 100 mg/l 以上に増加しても、Cd の除去率は増加しないで、かえって低下する傾向を示している。

以上の結果を基にして、Fe⁺⁺ 添加濃度を 100 mg/l と

第2表 硫化ソーダおよび Fe⁺⁺ 併用による Cd の沈殿-浮選試験の結果

	Cd 濃度 (mg/l)	Cd 除去率 (%)
Feed	10.00	100.00
Froth 1	19.86	79.42
Froth 2	8.31	20.00
Froth 3	0.40	0.58
Tail	tr	0.00

第12図 硫化ソーダおよび Fe⁺⁺ 併用による Cd の沈殿-浮選のプロシット

一定にして、CN⁻ が 30 mg/l 共存する場合について、Na₂S と Fe⁺⁺ の併用による 3 段浮選を行なった結果は第 2 表に示すようである。なお、この場合における浮選試験のプロシットは第12図に示すようである。

第 2 表に示されているように、2 段浮選後の Cd の除去は 99.4%，尾液中の Cd 濃度は 0.16 mg/l であり、ほぼ排水基準を満足している。さらに、3 段浮選を行なうと、Cd は完全に除去され、尾液中の Cd 濃度も原子吸光法による検出限界以下 (0.002 ppm) となる。このように、CN⁻ 濃度が 30 mg/l と著しく高い場合においても、Na₂S と Fe⁺⁺ との併用による沈殿-浮選法により、Cd-CN 錯体は完全に除去可能なことが認められた。

4. 結 言

本研究においては、重金属イオンとして Cd を選び、廃水中に Cd と CN⁻ が共存する場合について、浮選法による廃水中の Cd の除去に対する CN⁻ の影響について検討した。

まず、CN⁻ が共存する場合におけるカドミウム塩の沈殿生成に対する平衡論的考察を行なった。その結果、pCN を関数とした場合の各カドミウムシアン錯体の分布曲線から、Cd は pCN が 7 以上では Cd⁺⁺ として存在するが pCN が 6 以下では各種の錯体として存在し、Cd を含む廃水中に CN⁻ が共存する場合には CN⁻ のかなり低濃度でカドミウムシアン錯体が生成し、Cd(OH)₂

(s) の沈殿生成に対して CN⁻ は著しく悪影響を及ぼすことを推察した。さらに、pCN をパラメータにして、Cd(OH)₂(s) の沈殿 pH 領域についても計算を行なった結果、廃水中の Cd 濃度を 10⁻⁴ mol/l 以下にするには、CN⁻ の存在下では pH 12.5 以上の高アルカリ性に保つ必要があり、Cd(OH)₂(s) の沈殿生成に CN⁻ は顕著な影響を及ぼすことを明らかにした。

つぎに、Cd を含む廃水中に CN⁻ が共存する場合について、硫酸第 1 鉄による沈殿-浮選法によりカドミウムシアン錯体を除去する方法について検討した。まず Cd 10 mg/l、CN⁻ 5 mg/l を含む試験液について検討した結果、Fe⁺⁺ による Cd の除去率は pH 値が 10 付近において最大値を示し、その除去率は約 91%，尾液中の Cd 濃度は約 1.3 mg/l と排水基準を上回る濃度であり、CN⁻ の悪影響の著しいことが認められた。この場合、浮選段数を増加しても排水基準を満足する成績は得られなかった。

したがって、カドミウムシアン錯体を分解して Cd の除去を容易にするために過酸化水素による前処理の効果について検討した。CN⁻ が 5 mg/l 程度共存する場合には H₂O₂ による前処理を行なえば、Fe⁺⁺ 添加濃度 30 mg/l、オレイン酸ソーダ添加濃度 25 mg/l、パイン油 13 mg/l、pH 10.0 において 2 段浮選を行なうことにより、Cd は約 99% 除去され、尾液中の Cd 濃度も 0.28 mg/l とほぼ排水基準を満足する成績が得られた。

CN⁻ が 30 mg/l 以上と著しく高い場合には、H₂O₂ による前処理の効果は認められなくなる。このように CN⁻ 濃度が著しく高い場合には、硫化ソーダによる Cd-CN 錯体の分解および CdS 生成反応と Fe⁺⁺ の共沈効果との併用が有効である。3 段浮選で Cd は完全に除去され、Na₂S と Fe⁺⁺ との併用による沈殿-浮選法により、Cd-CN 錯体は完全に除去可能な事が認められた。

参 考 文 献

- 1) 向井 滋，中広吉孝：日本鉱業会誌，88巻，1014号 (1972) 744頁
- 2) 向井 滋，中広吉孝：日本鉱業会誌，89巻，1019号 (1973) 29頁
- 3) 向井 滋，中広吉孝：日本鉱業会誌，89巻，1025号 (1973) 561頁
- 4) 向井 滋，若松貴英：昭和47年度日本鉱業会秋季大会分科研究会資料 H-5
- 5) J. N. Batler: "Ionic Equilibrium" Addison-Wesley Publishing Co. Inc. (1964) p. 264
- 6) 高木誠司：「定性分析化学，上巻，原理編」南江堂，昭和39年，130頁