キレート化剤と重金属イオンを含む実験室廃水の処理

江見 清次郎*, 田村 紘基*, 永山 政一*

Removal of Chelating Agents and Heavy Metal Ions from Laboratory Wastewaters

Seijiro EMI*, Hiroki TAMURA*, Masaichi NAGAYAMA*

In Hokkaido University, laboratory wastewaters are collected periodically, and treated in a treatment plant. Usually, the collected wastewaters are very acidic and contain various heavy metal ions as well as chelating agents. The precipitation of heavy metal ions as hydroxides will be incomplete unless the chelating agents are pretreated by oxidation. A special treatment process in which CrO_3 , Fe^{3+} , and Ca^{2+} are added prior to the neutralization with NaOH solution has been adopted to overcome this difficulty. This paper describes the basic research conducted to develop the treatment process, especially in relation to the oxidation of chelating agents by CrO_3 . Among many chelating agents, EDTA, DTPA, and Tetren strongly interfere with the formation of metal hydroxides. However, EDTA and DTPA are easily decomposed by CrO_3 . The effectiveness of CrO_3 addition is demonstrated for (A) an actual wastewater to which some EDTA had been added, and (B) a number of model wastewaters containing Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} ions, EDTA, and other chelating agents. The proper operating conditions for oxidation, i.e. CrO_3 concentration, solution acidity, temperature, and reacting time are determined experimentally.

1. 緒 言

北海道大学においては、実験室の廃水を定期的に収集し廃液処理施設において一括処理している。処理の対象となるのは主として Hg , Cd , Pb , Cr , Cu , Zn , Fe および Mn などの重金属イオンを含む硫酸酸性廃水で、これには多少とも可溶性の有機物および錯化剤が含まれている。処理工程の概要は次のようである。廃水を適当な濃度に希釈し、温度を 40°C 程度に上げたのち、クロム酸-硫酸混液の廃水を十分量加えて有機質を酸化分解する。次に多量の Fe(III) 塩を加え NaOH 溶液を添加して重金属イオンを Fe(III) の水酸化物に共沈させてろ別する。工程の詳細は既に報告したが^{1),2)}、後述の実験操作は実際の工程に対応させたものである。

この処理法の特徴は、強酸性の条件下であらかじめ強い酸化剤であるクロム酸³⁾を添加し、有機金属化合物やキレート化剤をかなりの程度まで酸化しようとするにある。そしてこれにより重金属水酸化物の生成がほぼ完全に起こることを期待している。

本研究は、処理法の基礎的な検討を目的としたもので、硫酸酸性の条件下で各種キレート化剤(表1)がク

ロム酸の添加によりどの程度酸化されるかを調べてこれが重金属イオンの除去にどのように反映するかを検討し、さらに各種のモデル廃水を用いて酸化処理の条件、すなわちクロム酸濃度、硫酸濃度、温度および時間をどのように選ぶべきかを明らかにしている。

2. 実験方法

2-1 モデル廃水の調製

キレート化剤と重金属イオンの組み合わせを変えて4種類の硫酸酸性のモデル廃水を調製した。EDTAは2ナトリウム塩、重金属イオンはすべて硫酸塩として添加した。

廃水(a); キレート化剤+ Zn(II) イオン

組成は、キレート化剤 0.77mmol/l , Zn(II) イオン 0.77mmol/l (50mg/l), H_2SO_4 2.0mol/l 。重金属として Zn を選んだのは、除去が困難な代表的金属の一つだからである。キレート化剤として表1に示すもののいずれかを個別的に使用した(EDTAを除く)。

廃水(a'): EDTA+ Zn(II) イオン

組成は(a)と同じ。このモデル廃水について特に詳しく実験した。

廃水(b): EDTA+各種重金属イオン

EDTA濃度および H_2SO_4 濃度は(a)と同じ。重金属イオンには下水道基準で定められている次の7種類のものをえらび、これを同時に加えて濃度を Zn(II) 400, Cu(II) 300, Cd(II) 10, Cr(III) 200, Mn(II) 10, Fe(III) 100 およ

* 北海道大学工学部工業分析化学第1講座
(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
Analytical Chemistry Laboratory, Faculty of
Engineering, Hokkaido University (Kita 13,
Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060)

び $\text{Pb(II)} 10\text{mg/l}$ とした。

廃水 (c) : 実廃水 + EDTA

EDTA および H_2SO_4 の濃度は (a) と同じ。実廃水は北大の有害廃液処理施設で収集した。重金属イオンの濃度は、 $\text{Zn(II)} 396$, $\text{Cu(II)} 288$, $\text{Cd(II)} 7.8$, $\text{Cr(III)} 224$, $\text{Mn(II)} 9.7$, $\text{Fe(III)} 107$ および $\text{Pb(II)} 3.6\text{mg/l}$ 。

2-2 廃水の標準処理操作

いずれのモデル廃水についても、あらかじめ CaSO_4 を $1,250\text{mg/l}$ の濃度で加え、実際の処理工程に準じクロム酸による酸化および NaOH による中和を行なった

Fig. 1 Standard process for wastewater treatment.

(図1)。すなわち、まず CrO_3 を $1,000\text{mg Cr(VI)/l}$ の濃度で加え、 40°C で4時間酸化反応を行う。 FeSO_4 を加えて未反応の Cr(VI) を Cr(III) に還元し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を加えて Fe イオンの全濃度を $3,300\text{mg/l}$ にする。20% NaOH 溶液を徐々に加えて pH を9にし、1時間通気のもの16時間放置する。生成した水酸化物の沈殿をろ別し、ろ液中の各重金属イオンの濃度を日立 208 型原子吸光度計により測定する。

CrO_3 濃度、温度および反応時間を標準のものから変えた実験も行なった。 CrO_3 の添加量が $1,000\text{mg/l}$ 以下のときには、 Cr イオンの全濃度が $1,000\text{mg/l}$ になるように $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ の形で Cr(III) イオンを加えておく。このように Cr イオンおよび Fe イオンの全濃度を一定にするのは、これらのイオンの混合水酸化物の量を一定とし、問題の重金属イオンの共沈効果を容易に比較しうるようにするためである。

2-3 キレート化剤とクロム酸の反応の追跡

キレート化剤 (EDTA, DTPA または Tetren) を 0.77mmol/l (EDTA についてはさらに 5.0mmol/l も) の濃度で含む 40°C あるいは 50°C の 2.0mol/l H_2SO_4 溶液に Cr(VI) 濃度が $1,000\text{mg/l}$ になるように CrO_3 を加える。一定時間ごとに試料溶液を採取し、残存するキレート化剤および Cr(VI) を次の方法 (A) および (B) により定量した。初濃度と各時刻における残存濃度との差は反応量に相当する。EDTA とクロム酸の反応量の比をとり、各反応時刻までの反応の量的関係を求めた。

(A) キレート化剤の定量^{4),5)}

残存する Cr(VI) を6% H_2SO_3 溶液により還元し Cr(III) とした。この溶液を20% NaOH により $\text{pH} 4$ まで中和し

Table 1 Chelating agents.

Acetylacetone:	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
Citric acid:	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$
DTPA (Diethylenetriaminepentaacetic acid):	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid):	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
GEDTA (Ethylenebis(oxyethylenenitrilo)tetraacetic acid):	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
IDA (Iminodiacetic acid):	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
NTA (Nitrilotriacetic acid):	$\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$
Oxalic acid:	$(\text{COOH})_2$
Tetren (Tetraethylenepentamine):	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$

温度 85°C で 5 分間加熱した。温度が高かつ Cr(III) が大過剰であるためキレート化剤はすべて Cr(III) キレートになる⁶⁾。溶液を冷却後 pH を 8.5 に上げ過剰の Cr(III) イオンを水酸化物としてろ別する。ろ液に $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (3.2 mol/l)– CH_3COOH (12 mol/l) 緩衝液を加えて pH を再び 4 に調整後、波長 550 nm において Cr(III) キレート錯体の吸光度を測りキレート化剤の量を定めた。

(B) クロム酸の定量

(A) の定量のさい、同時に採取した他の試料につき、 H_2SO_4 酸性 (0.25 mol/l) の 60 mmol/l Fe(II) 標準液により白金を指示電極とする電位差滴定を行なった。

3. 結果と考察

3-1 重金属除去に対するキレート化剤の妨害作用

廃水 (a) に対しクロム酸処理を行なった場合および行わなかった場合について、最終的に処理水中に存在する Zn(II) イオンの濃度を調べた結果をヒストグラムとして図 2 に示す。実験は 2-2 の標準処理操作に準拠した。

(1) 酸化処理しなかった場合 (図 2 □印) : DTPA, EDTA および Tetren は Zn(II) の除去を妨害するが, GEDTA, クエン酸, NTA, IDA, アセチルアセトンおよびシュウ酸はほとんど妨害しない。図 2 には各 Zn キレートの安定度定数 K_{ZnL} ^{7),8)} も示すが (△印), 妨害の度合は K_{ZnL} が小さくなる程減少し, K_{ZnL} が 10^{13} 以下のものはほとんど無視しうる程度であった。

Zn(II) の平衡濃度を検討したところ (備考 1), Zn(II) のアセチルアセトンキレートおよびシュウ酸キレート (いずれも可溶性) よりも格段に Zn(II) 水酸化物 (沈殿) の方が安定であり結果と一致する。GEDTA, クエン酸, NTA および IDA についてはむしろ Zn(II) キレートの方が安定であるが Zn(II) キレートが Fe(III) 水酸化物と共沈すると考えれば妨害が少ないことの説明は可能である。

Fe(III) および Cr(III) の除去に対しては, どのキレート化剤も大な妨害を示さなかった。Fe(III) イオンについてはつねにキレートの安定度よりも水酸化物の安定度が大きく (備考 1), また Cr(III) イオンは反応不活性でキレートと反応しにくい (備考 2) ので, これは予期される結果である。

(2) 酸化処理を行なった場合 (図 2 ○印) : Zn(II) イオンの除去を妨害する 3 つのキレート化剤をとりあげた。Zn(II) の残存濃度は (1) の場合に比べていずれも大幅に減少した。

このようにキレート化剤はたしかに重金属の除去を妨害するが, CrO_3 の添加により妨害作用はかなり低くなることがわかった。

3-2 キレート化剤の被酸化性

図 3 は標準処理の条件下 (ただし重金属イオンは不在)

Fig. 2 Zn(II) concentrations in the treated waters and the stability constants of Zn(II) chelates, K_{ZnL} . Curve I : without oxidation, Curve II : oxidation with $(\text{CrO}_3 \text{ Cr(VI)})_{\text{add}} = 1000 \text{ mg/l}$, 40°C, 4h).

Fig. 3 Changes in the concentrations of chelating agents (L) with oxidation time.

Fig. 4 Time variations in the amounts of EDTA and chromic acid. Mole ratios of reacted Cr(VI) and EDTA, $\Delta\text{Cr(VI)}/\Delta\text{EDTA}$, are indicated by solid circles.

Fig. 5 Effect of CrO_3 concentration on the concentrations of Zn, Cr, and Fe ions in the treated water.

で EDTA, DTPA および Tetren を CrO_3 により酸化したときキレート化剤濃度が時間とともにどのように変わるかを示したものである。Tetren の濃度変化は酸化還元反応の相手物質であるクロム酸濃度の変化から推定した。EDTA と DTPA は 6 時間で濃度がそれぞれ 30% および 20% に低下するが、Tetren は濃度の変化がみられない。このように EDTA と DTPA が酸化されるのは CrO_3 添加により Zn(II) の除去率が向上するという図 2 の結果と明らかに対応している。Tetren が酸化されないのは図 2 の結果と矛盾するが、これは Tetren が Zn(II) イオンの存在下では若干酸化されるためかもしれない。

3-3 EDTA とクロム酸の反応割合

結果を図 4 に示す。反応量の比は時間によらず一定であり、EDTA 1 モルが酸化されるのに Cr(VI) が約 2.5 モル必要であることがわかった。EDTA 1 モルを完全に酸化するには、

からわかるように Cr(VI) が約 17 モルも必要なので、この場合 EDTA の酸化はその構造の一部にしか起

Fig. 6 Effect of oxidation time on the concentrations of Zn, Cr, and Fe ions in the treated water.

こっていないことになる。しかしキレート力を低下させるにはこの部分酸化のみで十分に有効である。図4によれば、反応が進んでEDTAおよびクロム酸の濃度が低くなっても反応量の比が変わらないので、この反応比はEDTA濃度が低い一般の廃水についても適用できると考えてよい。

3-4 EDTA+Zn(II) モデル廃水 (a') の処理

モデル廃水 (a') につき、クロム酸処理のさいの CrO_3 濃度、温度、反応時間および H_2SO_4 濃度の効果を調べた。処理手順はすべて2-2節の標準処理法に準拠し、いずれか一つのパラメータのみを変化させた。

(1) CrO_3 濃度の影響。図5に示すようにクロム酸添加濃度 $(\text{Cr(VI)})_{\text{add}}$ がゼロのとき、処理水中に残存する Zn(II) 濃度は 12mg/l 程度であるが、 $(\text{Cr(VI)})_{\text{add}}$ を増加させると次第に減少し、 $(\text{Cr(VI)})_{\text{add}}=1,000\text{mg/l}$ では 2.5mg/l となった。これは下水道法による許容限度 (5mg/l) 以下である。 Fe(III) と Cr(III) の濃度については、 $(\text{Cr(VI)})_{\text{add}}$ に関係なく、つねに 2mg/l 以下であり、それぞれ許容限度 (10 および 2mg/l) を満たしている。 $(\text{Cr(VI)})_{\text{add}}$ がゼロのときでも Fe(III) と Cr(III) の濃度は十分に低い、その理由については備考1および2にのべる。

(2) 時間の影響。図6に示すように、 Zn(II) 濃度は時間とともに次第に減少し、4時間ではほぼ一定となる。 Cr(III) および Fe(III) は時間によらずほとんど処理水中には残存しない。これは図5からも当然予期されることである。

(3) 温度の影響。図7のように、処理水中の Zn(II) 濃度は温度上昇とともに次第に減少する。温度を高くするほどEDTAの酸化が進むためである。 Fe(III) と Cr(III) の濃度は十分低いが、温度上昇によって多少減少する傾向がみられる。この結果から、EDTAを酸化するさい温度をなるべく高く、少なくとも 40°C 以上にすることが望ましいといえる。

(4) H_2SO_4 濃度の影響。結果を図8に示す。 H_2SO_4 濃度が低く 0.5mol/l のとき、 Cr(III) はかなり高濃度で残存するが、 H_2SO_4 濃度を増大すると減少し 2mol/l 以上では 1mg/l 以下になる。 Zn(II) と Fe(III) の残存濃度は H_2SO_4 濃度に依存せずつねに小さな値となる。金属イオン種によってなぜ H_2SO_4 濃度の効果が異なるかについては備考1および2で説明する。

(5) $\text{Zn(II)} \cdot \text{EDTA}$ の共沈。図

5および図6に示すように、 $(\text{Cr(VI)})_{\text{add}}=0$ のときの Zn(II) の濃度 (約 12mg/l) は初濃度 50mg/l よりも小さい。平衡計算 (備考1) によれば、この初濃度の Zn(II) がすべてEDTAキレートをつくって溶存するはずであるが、実際の溶存濃度が低下しているのは、 $\text{Zn(II)} \cdot \text{EDTA}$ キレートのかかなりの割合のものが Fe(III) の水酸化物に共沈するためと考えられる。このような共沈現象は他の金属のキレートについても起こりうるもので、処理にとっては好都合である⁹⁾。

3-5 EDTA+各種重金属廃水 (モデル廃水 (b)) の処理

モデル廃水 (b) を標準法により処理したさい、各重金

Fig. 7 Effect of oxidation temperature on the concentrations of Zn, Cr, and Fe ions in the treated water.

Fig. 8 Effect of H_2SO_4 concentration on the concentrations of Zn, Cr, and Fe ions in the treated water.

属イオンの濃度が酸化反応時間によってどのように変わるかを図9に示した。時間ゼロに対するデータは酸化処理をしなかったときのものである。Cu(II), Zn(II) および Cd(II) は高濃度で残存し, Mn(II), Fe(III) および Pb(II) はほぼ完全に除去されている。Cd(II) は初濃度の50%が残存し除去率は一番低い。酸化処理をほどこした場合は, 処理水の重金属イオン濃度は反応時間とともに次第に減少し, 4時間ではほぼ定常値になる。この時点では, Cu(II) の残存濃度が最も高く除去率も最低であった。この点を理解するため, 平衡計算(備考3)によって残存するCu(II)濃度とZn(II)濃度を比較すると, 両金属イオン濃度がともにEDTAより過剰, $\text{pH} \geq 8$ という条件下で濃度比 $(\text{Cu(II)} \cdot \text{EDTA})/(\text{Zn(II)} \cdot \text{EDTA})$ が0.2という結果をえた。このように, 残存するCu(II)濃度がZn(II)濃度より小さいという計算結果は実験結果(図9)の逆になっている。実験結果を理解するには, もう一つの因子として“金属水酸化物に対する金属キレート共沈現象”を考え, $\text{Cu(II)} \cdot \text{EDTA}$ が $\text{Zn(II)} \cdot \text{EDTA}$ より共沈しにくいと溶液中に残存する濃度が高いと仮定すればよい。共沈がかなりの程度起こることはすでに3-4(5)において指摘している。

Fig. 9 Treatment of model wastewater containing various metal ions. Initial metal ion concentrations; Cu 300, Zn 400, Cd 10, Cr 200, Mn 10, Fe 100, and Pb 10mg/l.

3-6 実廃水+EDTA (モデル廃水(c)) の処理

EDTAを加えた実廃水(モデル廃水(c))につき, モデル廃水(b)と同じ実験を行なったところ(図10)傾向としては類似の結果がえられた。すなわち, 酸化処理を行ななかった場合は, Cu(II), Zn(II) および Cd(II) がかなり残存し, そのうちCd(II)の除去率が一番低い。酸化処理を行なった場合には, 残存する重金属の濃度は時間とともに減少し4時間ではほぼ定常値にいたるが, すべての重金属イオンが許容限度(Cu(II)3, Zn(II)5, Cd(II)0.1, Cr(III)2, Mn(II)10, Fe(III)10 および Pb(II)1mg/l)以下になる。廃水(b)と異なっている点は, Cu(II)の残存濃度がかなり小さいことで実廃水の方が処理が容易である。これは例えば, 実廃水中にCrO₃によるEDTAの酸化反応に対して何らかの触媒作用をもつ成分が含まれているためと考えられる¹⁰⁾。このように種々の化学種を同時に溶解している実廃水の処理の方が少数の化学種しか含んでいないモデル廃水よりも処理しやすいのは興味ある事実である。

4. 結 言

重金属イオンの廃水の中和によりこれらのイオンを水

Fig. 10 Treatment of actual wastewater. Initial metal ion concentrations; Cu 288, Zn 396, Cd 7.8, Cr 224, Mn 9.7, Fe 107, and Pb 3.6 mg/l.

酸化物として沈殿除去するさい、共存する錯化剤（キレート化剤）を CrO_3 添加によりあらかじめ酸化することは除去率を向上させるのにかなりの効果がある。酸化は CrO_3 濃度、 H_2SO_4 濃度および温度が高いほど、また反応時間を長くするほど進行する。酸化が不完全な場合でも Fe(III) 水酸化物を多量に存在させれば金属キレートの形のままで共沈するので除去は十分可能である。実際の廃水処理の結果は、実験室でモデル廃水について得られた結果よりすぐれているが、これは実廃水中に含まれる成分（未知）が CrO_3 の酸化作用を助長するためと思われる。

なお北海道大学では、この結果にもとづき、前記の標準処理法に準じた条件で実際の処理を行なっている。

備考 1 CrO_3 を添加しなくても Fe(III) の除去は完全に行われるが、 Zn(II) の除去には CrO_3 の添加を必要とする理由（図 5 参照）：廃水中の Zn(II) と Fe(III) のイオンの濃度はそれぞれ 0.77 および 59mmol/l（ Fe として 3300mg/l）、 $\text{EDTA}(\text{H}_4\text{Y}$ と表わす）の濃度は、0.77 mmol/l である。廃水を中和して pH9 にしたときの Zn(II) および Fe(III) の EDTA 錯体の濃度は次のように計算される。問題の反応とその平衡条件は次のようであり、条件平衡定数^{7-a)} および溶解度積^{7-b)} の値は Lingbom によった。

ここで、 $(\text{Zn}') = (\text{Zn}^{2+}) + (\text{ZnOH}^+)$,

$(\text{Y}') = (\text{Y}^{4-}) + (\text{HY}^{3-}) + \dots\dots + (\text{H}_4\text{Y})$

$(\text{ZnY}') = (\text{ZnY}^{2-}) + (\text{ZnOHY}^{3-})$

ここで、 $(\text{Fe}') = (\text{Fe}^{3+}) + (\text{FeOH}^{2+}) + (\text{Fe(OH)}_2^+)$

$((\text{FeY}')) = (\text{FeY}^{-}) + (\text{FeOHY}^{2-})$

$+ (\text{Fe(OH)}_2\text{Y}^{3-})$

さらに EDTA のマスパランスを考えると、

$(\text{Y})_0 = (\text{Y}') + ((\text{ZnY}')) + ((\text{FeY}')) \dots\dots\dots(5)$

$((\text{Y})_0$ は EDTA の初濃度)

pH9 では、

$(\text{Zn}')/(\text{Zn}^{2+}) = 10^{0.2}$, $(\text{Fe}')/(\text{Fe}^{3+}) = 10^{11.7} \dots\dots\dots(6)$

であることがわかっているので^{7-c)}、(3)、(4)から $(\text{Zn}') = 10^{-5.5}$ および $(\text{Fe}') = 10^{-16.3}$ mol/l。これを(1)、(2)に入れ(5)を用いると $((\text{ZnY}')) = 0.77$ mmol/l (Zn(II) の全濃度に等しい) および $((\text{FeY}')) = 6 \times 10^{-16}$ mol/l がえられる。

このように Zn(II)-EDTA キレートは十分安定であるが Fe(III)-EDTA キレートは、 Fe(OH)_3 よりも不安定であってほとんどこの形では存在しえないことがわかる。 Cr(III)-EDTA が生成しにくい理由については、備考 2 で述べる。

備考 2 処理水中の Cr(III) イオンの残存濃度がクロム酸処理のさいの H_2SO_4 濃度によって変化する理由（図 8 参照）：

クロム酸処理のさい、 Cr(VI) イオンは EDTA によって還元されて Cr(III) イオンになるが、未反応の EDTA は H_2O と競争のもとにこの Cr(III) イオンに配位してキレートをつくる。

$$= 10^{5.1} \text{ (pH} \approx 0.4) = 10^{2.2} \text{ (pH} \approx -0.6) \dots\dots\dots(7)$$

ここで $((\text{CrY}')) = (\text{CrY}^{-}) + (\text{CrHY})$ 。

H_2SO_4 濃度によりキレートの平衡濃度がどのように変化するか(7)式を用いて計算する。 Cr(III) の全濃度を 10^{-8} mol/l と仮定すると、 Cr(III) イオンおよび EDTA のマスパランスは、それぞれ

$$(\text{Cr}^{3+}) + ((\text{CrY}')) = 10^{-8} \text{ mol/l} \dots\dots\dots(8)$$

$$(\text{Y}') + ((\text{CrY}')) = 0.77 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \dots\dots\dots(9)$$

のように表わされる。(7)、(8)および(9)を用いて H_2SO_4 濃度が 0.5 mol/l (pH ≈ 0.4) および 3 mol/l (pH ≈ -0.6) の場合の Cr-EDTA キレートの濃度を求めると、それぞれ 0.75 mmol/l および 0.01 mmol/l となる。この平衡計算からわかるように、 H_2SO_4 濃度が高くなる程キレートの生成割合は減少しアquo錯体 $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ が優勢になる。アquo錯体は中和により容易にヒドロキソ錯体すなわち水酸化物になる。

このさい共存する EDTA による競争反応(11)の速度は

(10)に比べて遅いため問題とならない⁸⁾。中和開始前にすでにキレートになっていた Cr(III) は反応不活性で水酸化物にはならないので、これがろ液中に残存する。このような事情により H_2SO_4 濃度を高くする程、中和処理後の Cr(III) の残存濃度は小さくなるのが理解しうる。

キレート化剤のクロム酸による酸化処理を行わないときでも Cr(III) の残存量は極めて少ないが（図 5）、これは H_2SO_4 強酸性条件下で Cr イオンがもともと Cr(III) アquo錯体として存在していたためであり、中和処理のさいに EDTA キレートの生成は起こりにくくして説明することができる。

備考 3 Cu(II)·EDTA と Zn(II)·EDTA の平衡濃度の比の計算（3-5節参照）：図 9 においてある酸化時間後の EDTA の濃度を $(\text{Y})_{\text{T}}$ mol/l とすると $(\text{Y})_{\text{T}}$ は添加濃度 $(\text{Y})_0 = 0.77$ mmol/l より小である。残存する EDTA は

文 献

Cu(II) および Zn(II) とキレートをつくるので、マスバランスは

$$(Y)_T = (Y') + ((CuY)') + ((ZnY)') \quad \dots\dots(12)$$

ここで、 $((CuY)') = (CuY^{2-}) + (CuOHY^{3-})$ 。

廃水中の Cu(II) と Zn(II) の濃度は、 $(Y)_T$ に比べて過剰、 $((Cu(II))) = 4.7$, $((Zn(II))) = 6.1 \text{ mmol/l}$ なので、中和 pH9 では過剰分は水酸化物の沈殿となる。反応とその平衡条件は次のようである。

(Zn(II))については式(1)および(3)として備考1に既出)

$$Cu^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons CuY^{2-}; K_{Cu'Y'(CuY)'} = \frac{((CuY)')}{(Cu')(Y')} = 10^{16.6} \quad \dots\dots(13)$$

ここで、 $(Cu') = (Cu^{2+}) + (CuOH^{+})$

$$Cu^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Cu(OH)_2; K_{SP,Cu} = (Cu^{2+})(OH^{-})^2 = 10^{-18.7} \quad \dots\dots(14)$$

pH9 では $(Cu')/(Cu^{2+}) = 10^{0.8}$ なので^{7-c)}, (14)式より $(Cu') = 10^{-7.9} \text{ mol/l}$, (Zn') は $10^{-5.5} \text{ mol/l}$ (備考1)。これら二つの数値を(13)および(1)式に入れ $((CuY)')/((ZnY)')$ を求めるとその値は 0.2 となる。同じ計算を他の pH について行くと pH8~10 の範囲で同じ値がえられる。

(昭和53年11月, 本協会第58回学術講演大会にて一部発表) (1981-10-21 受理)

本論文中の非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
時 間	h	1h = 3600s
温 度	°C	°C = K - 273
濃 度	mol/l	1mol/l = 10 ³ mol・m ⁻³
濃 度	mg/l	1mg/l = 10 ⁻³ Kg・m ⁻³

- 1) 永山政一, 田村紘基, 金野英隆; 実験室廃液の処理, 日本金属学会会報, **15**, 697 (1977)
- 2) 永山政一; 北海道大学における実験廃液の処理, 化学教育, **28**, 105 (1980)
- 3) 小方芳郎; クロム酸類による酸化の機構, 化学の領域, **27**, 317 (1978)
- 4) 上野景平; EDTA, 232 (1977, 南江堂)
- 5) P.J. Cherney et. al.; Determination of Ethylenediaminetetraacetic Acid as the Chromium Complex, *Anal. Chem.*, **29**, 1806 (1954)
- 6) 上野景平; キレート滴定法, 247 (1960, 南江堂)
- 7) Lingbom 著, 田中信行・杉晴子訳; 錯形成反応, 276—312 (1965, 産業図書), 7-a) 337, 7-b) 317, 7-c) 329
- 8) E. Martell and P.M. Smith; Critical Stability Constants, (1974, Plenum Press, N.Y. and London)
- 9) H.A. Elliott and C.P. Huang; The Adsorption Characteristics of Cu(II) in the Presence of Chelating Agents. *J. Colloid and Interface Sci.*, **70**, 29 (1979)
- 10) 日本分析化学会北海道支部編; 水の分析, 256 (1971, 化学同人)