TiCl₃ による水中の Se(VI) の還元・除去*

後藤 建次郎¹

Reduction and Removal of Se(VI) from Waste Water by TiCl₃

by Kenjiro GOTO¹

1. National Research Institute for Metals, Materials Processing Division, Tsukuba 350-0047

The Japanese government office enacted in 1994 that the effluent standard for selenium was 0.1 mg / l. This was an serious problem in the copper refineries, because they discharge a large amount of effluent containing the selenium ions higher than the standard. A provisional standard of 20 mg / l and then 1 mg / l has been applied to the industries, and the moratorium will finish within a few years. In order to clear the general standard, various methods were examined and investigated. According to the efforts, the process for the effluent containing Se(IV) is developed. The effluent containing Se(VI) is, however, difficult to fill the general standard by the practical method up to this time.

We studied the reduction of Se(VI) by TiCl₃, and the following results were obtained.

- (1) Se(VI) is quickly reduced to amorphous Se at the room temperature.
- (2) The reduction is of the first order.
- (3) The reduction rate is depended on the excess TiCl₃.
- (4) Coexisting HCl and H₂SO₄ depresses the reaction rate.
- (5) H₂Se evolves when the pH is high and the excess TiCl₃ is large.

KEY WORDS: Selen, Selenic Acid, Titanium Trichloride, Waste Water Treatment, Reduction, Removal

1. 結 言

平成 6 年 2 月 1 日の「排水基準を定める総理府令」の改正で、Se の排水基準が新設され、0.1 mg · dm⁻³ (1.27 × 10⁻³ mol · dm⁻³) と定められた。セレンの排水規制がそれまでなされていなかったため、この排水基準を直ちにクリアするのは困難であり、例えば、銅製錬業界に対して 3 年間という期限付きで 20 mg · dm⁻³ という暫定的な排水基準が適用されることになった。それ以前からの研究に引き続き、関連各社の懸命な研究開発により、Se(IV) に関しては排水基準をクリアできる安価な方法を得ることができたが、Se(VI) に関しては簡便で安価な処理法を得ることができていないのが現状である¹⁾。なお、平成 9 年からは 3 年間の期限付きで、1 mg · dm⁻³ の暫定基準が適用されている。

Se(VI) の処理が困難であるのは、(1) 排水基準を満たすほどの難溶性の塩をつくらないこと、(2) 低濃度の Se(VI) が極めて安定で、還元が容易でないこと、による。一方、定性分析上では Se(VI) は TiCl₃ によって還元できることが知られている²⁾。本報では、強力な還元剤であるこの TiCl₃ を用いて Se(VI) を還元・除去する方法を検討し、室温で短時間の簡便な処理により排水基準以下の水質を得ることができたので報告する。さらに、このような還元反応を用いた処理においては有毒な H₂Se ガスの発生が懸念されるので、H₂Se ガスの発生を極力少なくする反応条件の検討とともに、還元反応の際に生成する赤色の不定形 Se の吸光光度測定による反応速度の解析をあわせて報告する。

2. 実 験 方 法

Se(VI) としては H₂SeO₄ (80 % 関東化学) を用いた。TiCl₃ には 20 % 溶液 (1 級試薬、関東化学) を用いた。この TiCl₃ 溶液には過剰の HCl が含まれている。本試薬を開封後、3 か月後に Ti³⁺ を定量分析した結果は開封直後の Ti³⁺ 濃度と分析誤差の範囲内で一致し、実験期間内で問題にはならない程度に安定であると確認した。なお、開封後の本試薬瓶の上部空間にはアルゴンガスを流してから蓋をした。また、上述の両試薬 (H₂SeO₄, TiCl₃) については、それぞれ同一ロットのものをを用いたが、開封後は定量分析し、分析誤差内で成分濃度は一致した。その他の試薬もすべて市販の特級あるいは 1 級試薬を用いた。実験はすべて室温 (23.5 °C) で行った。

2・1 Se 残存濃度に及ぼす TiCl₃ 添加量および反応時間の影響

0.1 ~ 1 mol · dm⁻³ の Se(VI) 溶液 0.1 dm³ を 0.2 dm³ のビーカーにとり、攪拌しながら、当量より過剰に 20 % TiCl₃ 溶液を加えた。Se(VI) と TiCl₃ の反応は、Se(VI) がすべて Se に還元されると仮定すると、実験した pH 領域では Ti³⁺ は TiO²⁺ に酸化される³⁾ ので、

に従うと考えられる (ただし、一部の実験では、後述するように、TiO²⁺ はさらに加水分解した)。したがって、Se(VI) 量の 6 倍が Ti³⁺ 量の当量に相当する。なお、Se の 1 mol · dm⁻³ は 79 mg · dm⁻³ に相当する。

TiCl₃ 溶液を加えた時点を反応開始時間とし、それぞれ 120, 300, 600, 1,200 および 2,400 s 後に反応を停止させて残存 Se 濃度を分析した。反応の停止は、添加した TiCl₃ と当量の FeCl₃ 溶

* 2000 年 1 月 17 日受付 6 月 8 日受理 資源・素材学会平成 11 年度秋季大会にて一部発表 (1999 年 11 月 3 日)

1. 正会員 金属材料技術研究所プロセス制御研究部 主任研究官

[著者連絡先] FAX 0298-59-2452 (金材技研・プロセス部)

キーワード: セレン, セレン酸, 三塩化チタン, 排水処理, 還元, 除去

Table 1 Concentration of Se(VI) and TiCl_3 for the reduction experiments.

	Concentration, $\text{m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$									
	0.1		1		5					
Se(VI)	0.7	0.8	1.0	7	8	10	35	40	50	
TiCl_3	0.1	0.2	0.4	1	2	4	5	10	20	
Excessive TiCl_3	0.1	0.2	0.4	1	2	4	5	10	20	

液 ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を加えた後、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液を用いて pH8.5 ~ 9.0 に中和することにより行った。析出した **Se** は懸濁状でろ過がしにくいいため、 FeCl_3 の添加およびその後の中和処理は次のろ過処理を容易にする働きもしている。なお、 TiCl_3 と FeCl_3 の反応は次式に従うと考えられる。

ろ過には No.5C の定量ろ紙を用い、ろ液中の全 Se は 2.5 で述べる方法で定量分析した。

実験に用いた試料の Se(VI) および TiCl_3 濃度は Table 1 に示した。なお、Table 1 には、Se(VI) の還元反応に必要な当量以上に過剰な TiCl_3 量も合わせて示した。

2・2 H_2Se ガスの発生条件

内容積 0.3 dm^3 の密閉ガラス容器に、所定濃度の Se(VI) 溶液 0.2 dm^3 を入れ、Ar ガスで 2 時間曝気した。その後、所定の TiCl_3 溶液を添加したのち、ただちに Ar ガスの吹き込みを停止した。 TiCl_3 添加後 3,600 s 間マグネチックスターラーで攪拌したのち、ガラス容器上部空間中の H_2Se ガス濃度を北川式ガス検知管で測定した。また、容器には白金電極、Ag-AgCl 照合電極および pH 電極をセットしておき、攪拌中における電位および pH の変化を測定した。

2・3 比濁法による Se(VI) の定量分析

分光光度測定用ガラスセルに $0 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の Se(VI) 溶液 0.01 dm^3 および $100 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の HCl を 0.001 dm^3 とし、 $13 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TiCl_3 溶液を 0.001 dm^3 添加して攪拌した後、340 nm における吸光度を測定した。この波長は、本実験に用いた分光光度計で使用可能な最短の波長であり、あらかじめ **Se** 懸濁液について吸光度を測定した結果、それよりも長い波長では吸光度が急激に小さくなるので使えなかった。

2・4 還元反応速度に及ぼす酸共存の影響

共存の影響を調べた酸は HCl、 H_2SO_4 および HNO_3 であり、その規定濃度はそれぞれについて 8.3, 83, 830 mN の 3 水準とした。分光光度測定用ガラスセルに $2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ Se(VI) 溶液 0.01 dm^3 および所定の濃度の酸（あるいは水）を 0.001 dm^3 とし、 $13 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ TiCl_3 溶液を 0.001 dm^3 添加して攪拌した後、波長 340 nm における吸光度の変化を測定した。

2・5 全 Se の分析法

試料中の残留 Se(VI) を Se(IV) に還元するための前処理として、 0.01 dm^3 の分析用試料にそれと等量の濃 HCl を加えたものを還流器付きフラスコで 1,200 s 間煮沸した。本法は Nakahara 等の方法⁴⁾ をモディファイしている。この前処理では、試料中に Se(IV) あるいは不定形 **Se** が存在したとしても、それらは変化しない。

前処理後の試料中の Se(IV) の分析には主として 3,3'-ジアミノベンジジン吸光度法⁵⁾ を用いた。なお、 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の Se の分析には一部原子吸光法を用いて吸光度法と比較し、分析法上問題はないものと確認した。

3. 実験結果および考察

3・1 TiCl_3 添加量と反応時間の関係

TiCl_3 による Se(VI) の還元反応の進行状況を調べることを目的として、 $0.1 \sim 5 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の Se(VI) 溶液をそれぞれ 3 種類の濃度の TiCl_3 溶液で還元し、120 ~ 2,400 s 後の試料中に溶存する

全 Se 濃度を分析した。その一例として、反応前の Se(VI) および Ti^{3+} 濃度はそれぞれ 5 および $35 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Ti^{3+} の過剰濃度は $5 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ になる) である場合の結果を Fig.1 に示した。室温における反応であるにもかかわらず、この還元反応は速く、全 Se 濃度は 120 s 以内に排水基準値である $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下に減少した。

一般に、当量より過剰に加えた Ti^{3+} 量が多いほど短時間に還元反応は進行した。このとき、 Ti^{3+} の過剰量が $1 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上であれば、ろ液中の残留 Se 濃度は排水基準値である $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下になった。しかし、過剰濃度が $1 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下では、2,400 s の反応後も $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下に残留 Se 濃度を下げることができなかった。

全 Se 濃度が排水基準値以下になるまでの反応時間 t_{OK} の逆数と過剰に加えた Ti^{3+} 濃度 C_{ex} の関係を Fig.2 に示した。この図から明らかなように、本実験条件の範囲で、かつ過剰 TiCl_3 濃度が $1 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上では、還元反応速度は反応前の Se(VI) 濃度に無関係で、当量より過剰に加えた TiCl_3 濃度に依存し、 TiCl_3 濃度が過剰であるほど残存 Se 濃度が排水基準値の $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下に下がるまでの反応時間は短く、

$$C_{\text{ex}} \cdot t_{\text{OK}} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \cdots \cdots (3)$$

なる関係が得られた。一例を挙げれば、 $1 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過剰な Ti^{3+} が存在すれば、600 s 以内に残留 Se 量は排水基準値以下になる。

このように、反応速度が反応前の Se(VI) 濃度によらず過剰の TiCl_3 濃度によりのみ依存した理由を、以下に考察した。Se(VI) と TiCl_3 が十分に存在するときの反応速度は、Se(VI) 濃度が数 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下になったときと比べて、あまりにも大きく、実際上計測される反応時間は Se(VI) 濃度が小さくなってからの時間と考えられる。そのときの TiCl_3 の濃度は過剰 TiCl_3 にほぼ等しく、かつ、その濃度に比べて、残留する Se(VI) 濃度は非常に小さいため、反応時間は過剰の TiCl_3 濃度によりのみ依存しているように見えて考えられる。

TiCl_3 による Se(VI) の還元反応の主生成物は赤色の不定形 **Se** であったが、Se(VI) と TiCl_3 の濃度の組み合わせによっては H_2Se が副成した。

3・2 H_2Se ガスの発生

H_2Se の労働省による作業環境基準は 0.1 ppm であり、毒性は強

Fig.1 Variation of total Se concentration by reaction of Se(VI) and TiCl_3 . Initial concentration of Se(VI) and TiCl_3 were 5 and $35 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, respectively.

Fig.2 Effect of excessive concentration of TiCl₃, C_{ex} , on t_{OK} , which is defined by reacting time required to remove Se below the effluent standard.

く、その発生には十分な注意が必要である。そこで、どのような条件で H_2Se が発生するかを調べるために Table 2 に示した組成の溶液で実験を行った。Table 2 の H_2Se の項は、還元反応を開始してから 3,600 s 後の反応容器上部空間における H_2Se 濃度を示している。この結果から、当量より過剰の TiCl₃ 濃度が高いほど H_2Se の発生量が多いこと、および TiCl₃ の過剰濃度が 1 m mol·dm⁻³ であれば、 H_2Se の発生はないか、あるいはあっても微量であることが分かる。上述したように本実験の反応時間は 3,600 s であるが、3・1 で示したように、TiCl₃ の過剰濃度が 1 m mol·dm⁻³ であれば、排水基準値以下に残留 Se 濃度を下げるのに必要な反応時間は 600 s であるので、この条件での H_2Se の発生はほとんど問題がないものと考えられる。

Fig.3 には、Table 2 の各試料における電位-pH 変化を示した。曲線に添えられた数字は試料番号を表しており、白抜きの記号は H_2Se が検出されなかったことを表している。線の途中に示した矢印は電位-pH の変化した方向を示している。また、参考のために Fig.3 には Se 系の電位-pH 図 (図の上部の 3 本の実線より貴な電位域は H_2SeO_3 あるいは $HSeO_3^-$ の安定域で、図の下の実線より卑な電位域は $H_2Se(H_2Se)$ の安定域であり、上下の実線の内部は Se の安定域である) および Ti^{3+} の安定域 (下方の 2 本の点線の間) をも示した。なお、 TiO^{2+} はその濃度と pH に依存するが、

により加水分解を起こして析出する領域がある。煩雑になるので、この図ではその析出領域の表示は省略した。

実験結果である電位-pH の変化を平衡図である Se 系および Ti 系電位-pH 図から解釈することはできなかった。例えば、試料番号 #7 のみが $\log p_{H_2Se} = -7.3$ (H_2Se 濃度 = 0.1 ppm) の線以下になったが、平衡状態であるならば、この線より以下の領域で H_2Se が

Table 2 Experimental condition of sample solution, and H_2Se gas concentration detected after the experiment 2.2.

Sample No.	Se(VI) m mol·dm ⁻³	Ti ³⁺ m mol·dm ⁻³	Excessive Ti ³⁺ m mol·dm ⁻³	HCl m mol·dm ⁻³	H_2Se^* ppm	Symbol in Fig. 3
#1	0.1	1.6	1	0	0.6	●
#2	1	7	1	0	0	○
#3				10	0.3	●
#4				100	0	○
#5		8	2	0	6	■
#6		10	4	0	20	▲
#7	5	31	1	0	0	○
#8				10	0	○
#9				100	0	○

* The gas concentration after 3600 sec reduction in tight vessel.

0.1 ppm 以上発生するはずである。しかし、この条件では H_2Se は発生せず、むしろそれよりもかなり電位の高い方で H_2Se が発生した。このような挙動の原因は現在のところ明らかではないが、Se(VI) がもともと低濃度であること、および Se(VI) が低濃度ではきわめて安定であることと何らかの関連があるものと考えられる。

HCl を加えていない試料に関して H_2Se 発生について比較すると、試料 #7 は試料 #2, #5, #6 に比べ、TiCl₃ の絶対添加量がかかなり大きく、その電位も卑であるが、過剰 TiCl₃ 量が 1 m mol·dm⁻³ であるため H_2Se 発生は見られず、試料 #5, #6 では試料 #7 より TiCl₃ の絶対量が少ないにもかかわらず、過剰 TiCl₃ の量が 2 および 4 m mol·dm⁻³ であるため、かなりの H_2Se 発生が見られた。このことは H_2Se が Se(VI) の直接の還元によって生成するのではなく、(1) で生成した不定形 Se から

の反応によって発生することを示唆している。また、この式から pH の低いほど、 H_2Se の発生は少なくなると考えられるが、Fig.3 はその傾向を示している。

3・3 比濁法による Se(VI) の定量分析

現在のところ、Se(VI) を直接に定量分析する方法は知られておらず、2・5 に述べたように、前処理として、分析試料溶液と濃 HCl の 1:1 の混合液を 600 s 以上加熱し、Se(VI) を Se(IV) に還元することを必要とする。JIS の分析法では、この後、原子吸光度法あるいは 3,3'-ジアミノベンジジン法によって定量するので、分析に時間がかかる。

ここでは、Se(VI) の簡便な定量分析法として、比濁法を検討してみた。Se(VI) は TiCl₃ によって還元すると、懸濁状の微小な赤色の不定形 Se を析出する。一般に、粒子の懸濁する溶液の吸光度を測定することによって定量分析する方法を比濁法と呼ぶが、この方法による Se(VI) の定量分析の限界を探った。

Fig.4 は 0 から 10 mg·dm⁻³ の Se(VI) 溶液 0.01 dm³ に、100 m mol·dm⁻³ の HCl および 13 m mol·dm⁻³ の TiCl₃ 溶液を添加した溶液の 1,800 s の反応後の吸光度を当初の Se(VI) 濃度に対してブ

Fig.3 Variation of potential and pH in reduction of Se(VI) by TiCl₃. Symbols: see Table 2.

Fig.4 Relation between turbidimetric absorbance and initial concentration of Se(VI). The absorbance was measured after 1,800 s reduction by $13 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ TiCl}_3$.

ロットしたものであるが、初期 Se(VI) 濃度が $0.5 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の間では吸光度との間に直線関係が得られた。この範囲より高い Se(VI) 濃度では、吸光度は直線の延長線より下方にずれているが、この図では省略した。また、この範囲より低い濃度では、吸光度が小さすぎて測定誤差が大きくなり、定量できない。 $0.5 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の直線領域では Se(VI) の定量分析に用いるには狭く、かつ、重要な測定点である排水基準値の $0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ は直線領域よりかなり下であって、排水基準値付近の濃度の試料に対して本法をそのままでは応用することができない。したがって、本法を一般的な Se(VI) の定量分析に用いることはあまり適当ではないが、上記の直線範囲においてなら、次章に示すような反応速度の解析に用いることは可能である。また、ここで使用した 340 nm より小さい波長を用いることにより吸光感度が上がり、より低濃度まで直線領域が広がって、排水基準値付近の濃度の Se(VI) の定量分析も可能になるのではないかと考えている。

3・4 酸共存の影響

Seを含む排水では、各種の酸類が共存していることもあるので、還元反応速度に及ぼす酸共存の影響を調べた。ここでは、反応速度の解析手段として上記の比濁法を用いた。比濁法は TiCl_3 による Se(VI) の還元反応のような速度の大きな反応においても、*in situ* に濃度の変化を刻々に得ることができる。したがって、この反応の速度解析の応用には優れた手段であると考えた。

3・4・1 HCl の共存 Fig.5は反応速度に及ぼすHCl共存の影響を比濁法によって調べた実験結果で、共存するHCl濃度が高いほど吸光度の増加は遅くなった。この吸光度は生成したSe量を表すから、 TiCl_3 による Se(VI) の還元反応では共存するHCl濃度が高いほど反応速度は遅くなったことを示している。HClを加えなかった場合の240 s以内の反応速度は、 $8.3 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HClの場合の反応速度と同程度の反応速度であり、この程度のHClの共存は反応速度に影響を与えないものと思われる。なお、HClを加えなかった場合、240 s以後では TiO^{2+} の加水分解によって TiO_2 の沈殿ができたため、吸光度は加えたSeに見合う値を超えて増加した。したがって、比濁法では正しい残留Se濃度を求めることができなかった。

反応速度を解析するために、Fig.5で得られたデータ(HClを加えなかったものを除く)を、反応時間に対して各反応時間におけるSe(VI)の初期濃度 C_0 と各時間ごとのSe(VI)の濃度 C の比を対数プロットしたものをFig.6に示す。図から明かなように、 8.3 および $83 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HClの場合には、直線関係が得られたが、

Fig.5 Effect of HCl on reduction rate of Se(VI) by TiCl_3 . Initial concentration of Se(VI) in $21 \mu \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

このことはこの反応が1次反応であることを示している。 $3 \cdot 1$ において、還元反応速度は反応前のSe(VI)濃度に関係なく、Se(VI)の還元に必要な TiCl_3 の当量より過剰に加えた TiCl_3 濃度に依存することを示した。このことから、この1次反応の反応速度は過剰 TiCl_3 濃度のみの関数であることを意味している。

反応曲線の勾配は反応速度定数を表し、 8.3 および $83 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HClの場合、それぞれ、 1.3×10^{-2} および $5.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。

3・4・2 H_2SO_4 共存の影響 H_2SO_4 共存の影響を調べた結果をFig.7に示した。 H_2SO_4 の規定濃度はHClの場合と同じに設定したので、酸強度は等しい。図には示さなかったが、 $4.2 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 についても実験したが、 TiO_2 の析出による濁りのため、比濁法では析出したSe量を求めることができなかった。つまり、同じ酸強度の酸の共存においてもHClの場合に比べ、 H_2SO_4 の方が TiO_2 を析出しやすい。また、 $42 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 の場合を同じ酸強度のHClの場合に比較すると、 H_2SO_4 の共存した場合の方が、同じ酸強度では反応速度の低下が大きくなった。 $42 \text{ m mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 の場合、反応の初期では反応は1次反応であったが、600 s以上ではそれよりも反応速度が遅くなった。1,800 s以降に再び反応速度が上昇したように見えるのは、ここで、 TiO_2 の析出が起きたためである。

Fig.6 Effect of HCl on reduction rate of Se(VI) by TiCl_3 . C_0 and C : Initial concentration ($21 \mu \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and concentration of Se(IV) at reaction time. k : Velocity constant.

Fig.7 Effect of H₂SO₄ on reduction rate of Se(VI) by TiCl₃.
C₀ and C : Initial concentration (21 μmol · dm⁻³)
and concentration of Se(IV) at reaction time.
k : Velocity constant.

3・4・3 HNO₃ 共存の影響 HClと同じ酸強度の8.3, 83および830 mol · dm⁻³ HNO₃が共存する場合について、同様の実験を行ったが、8.3 mol · dm⁻³ HNO₃の場合に、少量の不定形Seの析出が見られた他は、まったく不定形Seの析出は認められなかった。硝酸は酸化性があるので、

などの反応によってTi³⁺が優先的に反応してしまったために、Se(VI)が還元されなかったものと考えられる。したがって、Se(VI)よりも優先的に還元されやすい成分が共存する溶液については本法を適用することはできないと考えられる。

4. 結 言

TiCl₃を用いて、排水中のSe(VI)を除去する実験を試み、かつ

TiCl₃を用いた比濁法によるSe(VI)の定量分析法の可能性を探るとともに、それを応用し、Se(VI)の還元反応速度を求めた。その結果を以下にまとめる。

1. TiCl₃によるSe(VI)の還元反応において、TiCl₃の濃度がSe(VI)の当量より1 mol · dm⁻³以上過剰であれば、残存Se濃度がSeの排水基準値の0.1 mg · dm⁻³以下に下がるまでの反応時間t_{OK}(s)は、初めのSe(VI)濃度に関係なく、当量より過剰に加えたTiCl₃濃度C_{ex}(mol · dm⁻³)に依存し、

$$C_{\text{ex}} \cdot t_{\text{OK}} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{s} \cdot \text{dm}^{-3}$$

なる関係が得られた。

2. 反応中におけるH₂Seの発生は、C_{ex}が大きいくほど、またpHの高い領域で起こりやすい。

3. 不定形Seの析出を利用したSe(VI)の定量分析を試みたが、この方法は定量可能領域が狭く、かつ、排水基準値である0.1 mg · dm⁻³を定量することはできないことから、実用的ではないが、Se(VI)の還元反応速度の解析への応用に用いて、以下に記したような良好な結果が得られた。

4. TiCl₃によるSe(VI)の還元系へのHClの共存は、その反応速度を小さくする。H₂SO₄の共存は同じ酸強度のHClの場合と比較して、さらに反応速度を小さくする。

5. 共存する酸濃度が小さい場合には、還元反応は1次反応である。

6. 酸化性のある硝酸が共存する場合には、Se(VI)をTiCl₃で還元することはできなかった。

引 用 文 献

- 1) 排水水質改善研究委員会(日本鉱業協会):排水基準強化に伴う排水処理技術の研究開発,(1997)
- 2) Charlot, G.: L'analyse qualitative et les reactions en solution, Masson, Paris, (1957)
- 3) Pourbaix, M.: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, (1966)
- 4) Nakahara, T. and Kikui, N.: Spectrochim. Acta, 40B, p. 21 (1985)
- 5) 日本規格協会: JIS K0102 工場排水試験方法, p. 283 (1998)