廃水中のAsの金属水酸化物共沈法による除去に関する研究*

松 岡 功¹ 久 保 田 寛²
中 沢 広³ 下 飯 坂 潤 三⁴

1. 緒 言

Asは毒性が強く、環境基準、排水基準により、その許容濃度がきびしく規制されている。廃水中のAsの除去法としては、活性炭や活性アルミナを用いる吸着法¹⁾、強塩基性イオン交換樹脂²⁾やゼオライト³⁾によるイオン交換法および硫化物沈殿法⁴⁾も検討されているが、現在、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} などの金属の水酸化物による共沈を利用した除去法がもつとも一般的に行なわれており、これに関する多くの研究が報告されている。^{1)2)4)~8)}しかし、これらの研究においては、共沈後濾過を行なっており、沈降のみによる除去効果については検討されていない。また、共沈機構についても不明の点が多く残されている。本研究は Al^{3+} 、 Fe^{3+} の水酸化物によりヒ素を共沈させた後、沈降による除去効果を検討し、さらに処理残液のイオン濃度の測定、ゼータ電位の測定の結果から、共沈機構について検討を加えたものである。

2. 実験試料および方法

市販特級試薬の $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をAsとして0.2gになるように秤量し、1 lの蒸留水に溶解したものをAs(V)試料母液、 As_2O_3 をAsとして0.2gになるように秤量し、NaOH溶液に溶解し、 H_2SO_4 溶液を加えて微酸性とし、さらに蒸留水を加えて1 lとしたものをAs(III)試料母液とした。共沈剤としては $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\sim 18\text{H}_2\text{O}$ の市販1級試薬を1 l中に金属量として1 gあるいは10 g含むように溶液を用いた。

上記溶液の所定量を100 mlあるいは500 ml ビーカー中に採取し、蒸留水を加えて100 mlあるいは500 ml として、マグネチックスターで攪拌しながら20%の消石灰乳液を滴下してpH調節し15分間攪拌した後、100 ml あるいは500 ml のメスシリンダに移して、所定時間静置し、上澄液を10 ml ないし30 ml ピペットアウトし、その

As 濃度と必要に応じてFe, Al 濃度を測定した。As, FeおよびAlの濃度はJIS K0102にしたがい、それぞれ、モリブデン青、O-フェナントロリンおよびオキシシンによる比色法により測定した。吸光度の測定には島津UV 200ダブルビーム分光光度計を用いた。

また、Asの $\text{Fe}(\text{OH})_3$ による共沈機構を検討するため、ゼータ電位の測定を行なつたが、顕微鏡式電気泳動法により測定することが困難であつたので動境界面法(U字管法)によつた。

3. 実験結果および考察

第1図はAs 10 mg/lと Al^{3+} 200 mg/lを含む溶液のpHを変化させ、攪拌後1時間静置したときの上澄液中の残留As濃度を示したものである。As(V)の場合、 Al^{3+} の200 mg/lの共存下においてpH 5~8 での残留濃度は2 mg/l程度まで低下するが、As(III)の場合は中性pH領域でその濃度が若干低下する傾向が認められるにすぎない。この傾向は宮本ら⁷⁾の結果とほぼ同様であるが、As(V)の残留濃度が彼らの結果よりも若干高くなっているのは、本実験では濾過操作を行なっていないためと考えられる。

As(V)は Al^{3+} と反応して Al AsO_4 を沈殿生成するが、その溶解度積は 1.58×10^{-16} と報告されている。¹⁰⁾ヒ酸は溶液中で次式にしたがつて解離し、pHが低下するにつれて AsO_4^{3-} 濃度が減少してくる。

第1図
As 10 mg/l
 Al^{3+} 200 mg/l
による
Asの共
沈除去

* 1979年2月21日受理 昭和50年度日本鉱業会春季大会において一部講演

1. 正会員 工博 東北大学助教授 工学部資源工学科
2. 久保田鉄工株式会社
3. 正会員 岩手大学助手 工学部資源開発工学科
4. 正会員 工博 東北大学教授 工学部資源工学科

第2図
Al³⁺ 200 mg/l を含む系で AlAsO₄ が沈殿生成するために必要な As(V) 濃度の計算結果

第3図
Fe³⁺ による As(III) の共沈除去におよぼす pH の影響

第4図
Fe³⁺ による As(III) の共沈除去におよぼす鉄比の影響

一方、Al³⁺ 濃度は Al(OH)₃ の沈殿生成のため pH が高くなるにつれて減少してくる。したがって、AlAsO₄ として沈殿する pH はある範囲に限定されることになる。いま、200 mg/l の Al³⁺ が存在する系で AlAsO₄ を沈殿させるに必要な As(V) 濃度を、上記の AlAsO₄ の溶解度積、ヒ酸の解離定数および Al(OH)₃ の溶解度積、 5×10^{-33} ¹²⁾ の値から求めると第2図のようになる。すなわち、200 mg/l の Al³⁺ が存在する系で、AlAsO₄ がもつとも沈殿生成しやすい pH は約4であるが、その pH においても、系に約40 mg/l の As(V) が存在しなければ、AlAsO₄ の沈殿生成がおこらないことになる。したがって、上記の平衡定数の精度を考慮しても、As(V) 濃度が低下する pH 範囲は4以上であり、しかも2 mg/l 程度まで低下しているということから、本実験条件下では As(V) が Al³⁺ と直接反応して AlAsO₄ として沈殿するとは考え難い。なお、Al³⁺ 200 mg/l 溶液の pH を変化させたときの上澄液中の Al³⁺ 濃度を As(V) 10 mg/l 含む場合と含まない場合について測定した結果、両者に差異は認められなかった。

以上の計算結果ならびに As(V) の除去される pH 範囲が Al(OH)₃ の沈殿生成するそれと類似しているという実験事実から、As(V) が Al(OH)₃ 表面に吸着されて除去されるものと考えられる。なお、Andersonら¹³⁾ は Al(OH)₃ への As(V) の吸着について電気泳動速度から検討し、As(V)

が Al(OH)₃ 表面に静電的あるいは化学的に吸着することを示している。

つぎに、Fe³⁺ 共存下での As の除去について検討した。第3図は As(III) を 10 mg/l、Fe³⁺ を 100 mg/l あるいは 1,000 mg/l 含む溶液の pH を変化させ攪拌後、1時間静置したときの上澄液中の残留 As(III) 濃度を示したものである。Fe³⁺ 100 mg/l の場合、残留 As(III) 濃度は pH の増加にともない徐々に低下し、pH 7~10 で 1 mg/l 程度となる。Fe³⁺ を 1,000 mg/l に増加させると、pH 5~12 で残留 As(III) 濃度は排水基準の 0.5 mg/l 以下となる。第4図は As(III) を 10 mg/l と種々濃度の Fe³⁺ を含む溶液の pH を 8.0~8.5 に調節して攪拌し、1, 2 および 3 時間静置後の上澄液中の As(III) 濃度と No. 5 c 汙紙で汙過したときの汙液の As(III) 濃度をヒ鉄比 (Fe³⁺ と As の重量比)^{a)} の関数として示したものである。ヒ鉄比が増加するほど汙液中の As(III) 濃度は減少し、ヒ鉄比が 3 で 0.5 mg/l、ヒ鉄比が 20 以上で環境基準の 0.05 mg/l まで低下している。しかし、上澄液中の As(III) 濃度は沈降時間が長いほど低下しているが、3 時間後においても上澄液中の As(III) 濃度は汙液中のそれよりも数倍高くなっており、共沈物の沈降性が良好でないことを示している。したがって、沈降により除去を行なう場合には、沈降時間を長くするか、あるいはヒ鉄比を大きくする必要がある。すなわち、沈降時間 1 時間ではヒ鉄比を 20 以上、3 時間ではヒ鉄比を 10 以上で上澄液中の As(III) 濃度は排水基準の 0.5 mg/l 以下となる^{b)}。

a) 本来鉄ヒ鉄比というべきであるが、語感の点からヒ鉄比という言葉が使われている¹⁾

b) 山手¹⁾ は As 初濃度に関係なく汙液中の残留 As 濃度はヒ鉄比によつて決定され、ヒ鉄比 4 以上で 1 mg/l 以下、20 以上で 0.1 mg/l 以下になると報告しているが、その値は第4図の 3 時間後の上澄液と汙液中の As(III) 濃度の間に位置している。ただし、As(III) であるか As(V) であるか、および汙紙の規格についての記載はない。

第5図はAs(V)^{c)}を10mg/lとFe³⁺を60mg/lあるいは100mg/lを含む溶液のpHを変化させ攪拌後、1時間静置したときの上澄液中のAs(V)濃度を示したものであるが、第3図のAs(Ⅲ)の場合に比べて、低いFe³⁺濃度で、しかも低pHにおいて残留As濃度は急激に低下し、Fe³⁺100mg/lのときpH5~10で排水基準の0.5mg/lまで低下する。第6図はAs(V)を10mg/lと種々濃度のFe³⁺を含む溶液のpHを5.0~5.5に調節して攪拌し、1、2および3時間静置後の上澄液中のAs(V)濃度とNo.5c 汚紙でろ過したときの汚液のAs(V)濃度をヒ鉄比の関数として示したものである^{d)}。汚液のAs(V)濃度は第4図のAs(Ⅲ)の

第5図
Fe³⁺による
As(V)の共
沈除去にお
よぼすpH
の影響

第6図
Fe³⁺による
As(V)の共
沈除去にお
よぼすヒ鉄
比の影響

場合に比べて著しく低くなっており、ヒ鉄比0.75ですでに0.5mg/lに低下し、ヒ鉄比1.5で0.02mg/lまで低下している。ヒ鉄比5以下では、上澄液のAs(V)濃度は3時間沈降後においても汚液のそれよりも100倍ほど高くなっており、この場合も共沈物の沈降特性は良好でないことを示している。上澄液中のAs(V)濃度を排水基準の0.5mg/l以下にするには、沈降時間1時間ではヒ鉄比を10以上、3時間ではヒ鉄比を5以上にすることがある。

As(V)とFe³⁺の化合物としてFeAsO₄が知られているが、Fe(OH)₃の溶解度積(6×10⁻³⁸)¹²⁾が極めて小さいため、FeAsO₄の生成は、AlAsO₄の生成と同様に低pHの限られた領域でしかおこらないであろう。いま、As(V)10mg/lとFe³⁺10mg/lおよび100mg/lを含む系でFeAsO₄が沈殿生成するときの残留As(V)濃度を平衡定数値から計算すると第7図のようになる。なお、FeAsO₄の溶解度積の値として5.75×10⁻²¹¹⁰⁾および10^{-21.6}¹¹⁾が報告されているが、計算には後者の値を採用した。また次式の平衡が成立するとして計算した。

第7図から、Fe³⁺100mg/lのときFeAsO₄がもつとも沈殿しやすいpHは約2.8で、そのときのAs(V)濃度は約0.5mg/lである。また、Fe³⁺10mg/lのときはpH3.4

第7図
As(V)100mg/lと
Fe³⁺100mg/lあ
るいは10mg/l含
む場合の残留As
濃度の計算結果

第8図
As(V)共存下
でのFe³⁺濃
度のpH変化

c) 後藤¹⁴⁾は旧松尾鉾山廃水のAsの挙動について詳細な研究を行ない、As(Ⅲ)は廃水中に生息するバクテリアによりAs(V)に酸化され、その酸化率はFe²⁺→Fe³⁺の酸化率よりも大きいことを報告している。
d) As(V)濃度が0.02mg/l以下と低い場合、汚液を蒸発濃縮してからAs濃度を測定した。

第9図

As(III) 共存下
での Fe^{3+} 濃度
の pH 変化

第10図

As(III) の $\text{Fe}(\text{OH})_3$
への吸着除去

第12図
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のゼータ
電位におよぼす
As(V) の影響

第11図

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ のゼータ
電位におよぼす
As(III) の影響

8図のAs(V)の場合と同様の実験をAs(III)について行なった結果であるが、 Fe^{3+} 濃度はAs(III)の存在によつて変化せず、低pH領域でも FeAsO_4 の沈殿生成はおこらないものと考えられる。第10図はAs(III)と Fe^{3+} の共存する溶液のpHを調節してから濾過した場合と、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ をあらかじめ沈殿させてから、それにAs(III)溶液を混合してから濾過した場合の濾液中のAs(III)濃度を示したものである。前者の方が若干残留As濃度が低くなっているが、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と混合したときでもかなりのAs(III)が除去されることがわかる。したがつて、As(III)は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ への吸着にもついで除去されるものと考えられる。

で残留As(V)濃度は約2mg/lである。第5図に示したように Fe^{3+} が共存する場合にはpH2.8ですでにかなりのAs(V)が除去されていることから、このような低いpH領域ではAs(V)は FeAsO_4 として沈殿するものと考えられる。第8図は種々の濃度のAs(V)を含む Fe^{3+} 20mg/l溶液を種々のpHに調節して3時間攪拌した後の濾液の Fe^{3+} 濃度を測定した結果であるが、As(V)濃度が増加するにつれて、より低いpHで Fe^{3+} 濃度が低下している。したがつて、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈殿しない低pH領域で FeAsO_4 が沈殿生成することを示している。一方、pHが上昇してくると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が生成し、液中の Fe^{3+} 濃度が低下してくるため、第7図に示すように、 FeAsO_4 が沈殿しがたくなるはずである。しかし、第5図において、残留As(V)濃度はpH10以上になるまで増加する傾向は認められず、このようなpH領域ではAs(V)は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面に吸着、除去されるものと考えられる^{e)}。なお、宮本ら⁷⁾はAs(V)1000mg/l溶液にAsの5倍量の Fe^{3+} を加えてpH6~7に調整したときに生成する沈殿物の赤外吸収スペクトルを測定し、As(V)は FeAsO_4 となつて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とともに沈殿すると述べている。

As(III)と Fe^{3+} との化合物としては FeAsO_3 が知られているが¹⁵⁾、その溶解度積の値は報告されていない。第9図は第

つぎに、As(III)およびAs(V)の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ への吸着をさらに確かめるため、ゼータ電位の測定を行なった。顕微鏡式電気泳動法により $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒子のゼータ電位を測定することが困難であつたので、動境界面法(U字管法)によつた。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の0.02mol/l溶液をKOH溶液で中和し、生成した沈殿を蒸留水で10回以上水洗を繰り返したものをを用いた。測定に当つて支持電解質として KNO_3 を0.01mol/lになるように添加した。第11図はAs(III)を0.12g/l含む場合の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のゼータ電位のpH変化をAs(III)を含まない場合のそれと比較したものである。pH4~5の範囲では $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のゼータ電位はAs(III)の存在によりほとんど変化しないが、それより高いpH領域では数mVほど負に変化しており、ゼータ電位が零となるpHは7.7付近より7.3付近にシフトし、As(III)陰イオンが $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面に特異吸着することを示している。

e) 第6図においてpH4.9~5.5で鉄比が0.75(モル比で約1)と小さいときでも濾液の残留As(V)濃度が0.5mg/lまで低下していることから酸性ヒ酸鉄($\text{FeH}_2(\text{AsO}_4)_2$)¹⁶⁾の生成も考えられよう。

f) ゲーサイトをを用いて、動境界面法と顕微鏡式電気泳動法と測定値を比較した結果、比較的良好な一致が認められた。これについては別の機会に報告したい。

第12図はAs(V)を含む系についてのFe(OH)₃のゼータ電位のpH変化を示している。As(V)の場合はAs(III)の場合にくらべて、その存在によるゼータ電位の変化は大で、pH 4~5の酸性領域でもAs(V)の0.12g/lの存在により、ゼータ電位は15~20mV負に変化し、ゼータ電位が零となるpHは5.2付近に大きくシフトしている。このことより、As(V)はAs(III)にくらべてFe(OH)₃表面により効果的に特異吸着するものと考えられ、除去実験の結果とよく対応している。

4. 結 論

以上のAl³⁺あるいはFe³⁺の水酸化物によるAs共沈除去についてAs初濃度10mg/lの溶液を用いて検討した結果をまとめると次のようである。

- 1) As(V)はAl(OH)₃によつて共沈除去されるが、As(III)はほとんど除去されない。このAl(OH)₃によるAs(V)の除去は主としてAs(V)のAl(OH)₃への吸着に基づくものと考えられる。
- 2) Fe(OH)₃によりAs(III), As(V)ともに効果的に共沈除去されるが、As(V)の方がAs(III)よりも広いpH領域で、しかも鉄比が小さい条件で除去することができる。しかし、As(III), As(V)いずれの場合も、共沈物の沈降性は良好でなく、3時間静置したときの上澄液中のAs濃度は母液中のそれよりもかなり高く、前者で数倍、後者で100倍程度となつてゐる。母液による場合、As濃度を排水基準の0.5mg/l以下に低下させるには、As(III)に対しては鉄比を3程度にする必要があるが、As(V)に対しては0.75で十分である。一方、沈降による場合、As(III)に対しては、沈降時間1時間では鉄比を20以上、3時間では10以上で、また、As(V)に対しては、沈降時間1時間で鉄比を

10以上、3時間で5以上で上澄液中のAs濃度は0.5mg/l以下となる。

3) Fe(OH)₃によるAs(V)の除去は低pHの限られた領域ではFeAsO₄の沈殿生成により行なわれるが、より高いpH領域では主としてAs(V)のFe(OH)₃表面への特異吸着に基づいて行なわれるものと考えられる。一方、Fe(OH)₃によるAs(III)の除去はAs(III)のFe(OH)₃表面への特異吸着によつてのみ行なわれるものと考えられる。As(III)とAs(V)のFe(OH)₃表面の特異吸着はゼータ電位の測定により確かめられた。

最後に、本研究を遂行するに当たり、ご支援を賜つた岩手県環境保健部関係各位に深甚なる謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 山手昇：衛生試験所報告，No. 80，p. 66 (1962)
- 2) 許東榮：工業用水，No. 123，p. 21 (1968)
- 3) 植田安昭・樹田均・大田弘毅・河野啓介：昭和48年度日本鉱業会合同秋季大会（秋田）分科研究会，G-3
- 4) S. Rosehart and J. Lee：Can. Min. J.，Vol. 97，No. 6，p. 53 (1972)
- 5) D. Laguitton：C. I. M. Bulletin，Vol. 69，No. 9，p. 105 (1976)
- 6) 公害防止の技術と法規（水質編）p. 220，産業公害防止協会（1972）
- 7) 宮本乙次郎・杉之原幸夫・柳ヶ瀬勉：日鉱誌，89，101 (1973)
- 8) 戸沢一光・西村忠久：日鉱誌，92，809 (1976)
- 9) 駒形作次：界面電気化学概要，p. 93，昭晃堂（1953）
- 10) Stability Constants of Metal-Ion Complexes，Section I：Inorganic Ligands（Compiled by L. G. Sillen），p. 205，The Chemical Society，Burlington House（1964）
- 11) 西村忠久・戸沢一光：東北大学選研集報，34，19 (1978)
- 12) W. M. Latimer：Oxidation Potential，2nd ed. Prentice-Hall（1952）
- 13) H. A. Anderson，J. F. Ferguson and J. Gavis：J. Colloid and Interface Sci.，54，391 (1976)
- 14) 後藤達夫：昭和53年度全国地下資源関係学会合同秋季大会分科研究会資料，O-6
- 15) 化学大辞典1，p. 220，共立出版（1963）

Study on the Removal of Arsenic from Waste Water by Means of Coprecipitation with Metallic Hydroxides

by Isao MATSUOKA¹，Hiroshi KUBOTA²，
Hiroshi NAKAZAWA³ and Junzo SHIMOIZAKA⁴

The removal of arsenic from waste water has been investigated by means of coprecipitation with aluminum hydroxide or ferric hydroxide. Artificial waste solutions containing 10 mg/l of As(III) or As(V) were used as experimental solutions.

The results obtained were as follows:

- 1) By the coexistence of 200 mg/l of aluminum ion，As(III) was scarcely removed at all pH range，whereas As(V) was lowered to about 2 mg/l at pH range between 5 and 8. The removal of As(V) may be attributed to the adsorption of As(V) anionic species on the surface of aluminum hydroxide.
- 2) When ferric ion was added to the waste water，As(V) was effectively removed over wide pH range，even though the addition of ferric ion was low. The settling characteristics of ferric hydroxide coprecipitated with arsenic were rather poor，meanwhile the arsenic concentration of supernatant solution after settling the precipitate for 3 hours was remarkably higher than that of the filtrate. In order to reduce the concentration of As(III) to meet the effluent standard (0.5 mg/l) by settling the precipitate for 1 or 3 hours，it was necessary to add ferric ions in the weight ratio of more than 20 or 10，respectively，against arsenic involved. The concentration of As(III) in the filtrate，however，could be reduced to 0.5 mg/l by adding ferric ions in the weight ratio of 3 against arsenic involved. While，in the case of As(V)，the addition of ferric ions in the weight ratio of more than 10 or 5 against arsenic involved was sufficient for reducing the concentration of arsenic to 0.5 mg/l by settling the precipitate for 1 or 3 hours，respectively. Also，the concentration of As(V) in the filtrate was reduced to 0.5 mg/l when ferric ion was added in the weight ratio of 0.75 against arsenic involved.
- 3) The removal of As(V)，which was obtained in the presence of ferric ions in a limited acidic pH range，may be due to the formation of ferric arsenate，while the removal of As(V) in a higher pH range could be explained by the specific adsorption of As(V) anionic species on the surface of ferric hydroxide. On the other hand，As(III) is considered to be removed only by the specific adsorption of As(III) anionic species on the surface of ferric hydroxide.

(1. Asso. Prof.，Dr.，Faculty of Engineering，Tohoku Univ.
3. Instructor，Faculty of Engineering，Iwate Univ.

2. Kubota Iron Ind.，Ltd.
4. Prof.，Dr.，Faculty of Engineering，Tohoku Univ.)