廃水中の重金属の除去について

吉 川 栄*

1. は じ め に

近時、大きな社会問題となっている公害問題のうち、大気汚染を別とすれば、その大半はカドミウム・水銀・鉛・ヒ素等の重金属を原因物質として発生している。これらは、取扱い職場で直接に粉塵ミスト等として吸入するか、廃水や工程材料を通じて飲食物を汚染し、間接的に人体に入って蓄積し、多数の人の健康を脅かし、場合によっては生命を損う事となっている。

水質汚濁防止法にもとづく総理府令による排水基準のうち、最も重要とされる人の健康の保護にかかわる8項目中、シアン・有機リン以外の6項目は重金属またはその化合物で占められていることを見ても、重金属類がいかに有害物が多いかがうかがえる。

一方、重金属は金属素材としてはもちろん、古くからさまざまな塩類が着色顔料・白色顔料・防錆顔料などとして窯業、塗料材料として多用され、メッキ材などにも広く使われて来ており、更に近年、蛍光顔料をはじめとする光電素子材料や、各種触媒・耐熱合金・合成樹脂安定剤などの新分野にも、いろいろな金属塩類が用いられている。

本稿ではおもな金属塩の既知の毒性と、廃水中に含まれる重金属の除去技術の概要について、重金属を使用するものとして、廃水処理計画する場合、あるいは廃水処理施設使用者として知るべきことがらを中心に記した。

2. 主要な無機塩類の毒性

イタイイタイ病や水俣病の原因究明過程を見ても知られる通り、重金属類の人体への慢性毒性は、まだまだ未知の範囲が多いと思われているが、それを解明する有力な手がかりとして動物への投与実験と、取扱い作業場での産業中毒の追跡調査が挙げられる。

表-1

金 属	皮 接 触 炎	ふ ア ギ レ ー ル	神 経	肝 臓	腎 臓	肺	心 臓	胃 腸	貧 血	発 癌	他
Zn	○	○				○		△			○
Sb	○			△			△	◎			
Y						△					
In				△		△					
U	○			△	△	○					
Cd					△	◎		○			○
Ag	○					△					
Cr	◎					△				△	
Co		○				○	△				
Zr	○										
Hg	○		△		△			◎			
Sn	◎		(△)	(△)		△					
Se	◎		△	△		○		△			
Tl	○				△			◎			
Ti	○					△					
Te		△									
Cu	○										○
Pb			△					△	△		
Ni	○	○	(◎)			(◎)				△	
V	○					△					
Ba	○					△	△				
As	○		△	△	△	○		○		△	△
Bi				△	△			◎			
Be	◎										
Mg	○					△					○
Mn			△								
Mo			△			△					△
Os	○										△
P				△	△	△			○		△
Ga				△	△	○					△
In				△	△				△		
Tl			△					△			○

○：急性中毒時 ◎：同主障害 △：慢性中毒時
△：同主障害

昭和 48.6.11 受理

On Removing Heavy Metals from Waste Water
Sakae YOSHIKAWA

* 大日本塗料(株)

神奈川県小田原市成田 1060 番地

表-1¹⁾には重金属類を取扱う作業者が受けた中毒症状を、急性慢性別・障害部位別に分類解析した結果を示した。前述のように、直接取扱い作業者が受ける障害と、一般人がいわゆる公害として被災する過程とは、体内への侵入経路や、時間当たりの集中濃度が異なり、従って症状や障害部位も異なる場合がある。とりわけ重金属類は有機物と異なり、自然界に排出された場合、希釈作用（一方では拡散作用でもある）は期待できても自然浄化作用は乏しく、一般公害では急性中害症状はほとんど見られず、排出金属塩類が生活環境に堆積し、ここから長時間かかって体内に摂取され、特定部位に蓄積されて中毒量に達し、正常な生活機能を失って行くという典型的な慢性過程を呈する。したがって、一般公害患者が発見されたときには、広範囲に及ぶのがこの公害の特徴であり、それ故、取扱者は、単に法規制を満足すればよいという考えにとどまらず、労働災害例や毒性研究例を事前に調査し、適切な汚染防止策を講ずる必要がある。

表-2 には、1971年に ACGIH (The American Con-

表-2

化学成分	大気中の存在状態	許容濃度	備 考
SO ₂	ガス, ミスト	5 ppm	
HCN	" "	10 "	
H ₂ Se	" "	0.05 "	
HF	" "	3 "	
H ₂ S	" "	20 "	
ZnO	ヒューム	15 mg/m ³	
Sb	ヒューム, ミスト, ダスト	0.5 "	
Y	" " "	0.05 "	
U	" " "	0.25 "	
CdO	"	0.1 "	
Zr 化合物	" , ミスト, ダスト	5 "	Zr として
Hg	"	0.1 "	
Se 化合物	" , ミスト, ダスト	0.1 "	Se として
Th 可溶塩	ミスト, ダスト	0.1 "	
Te	ダクト	0.1 "	
Pb	ヒューム, ダクト	0.2 "	
TiO ₂	ミスト	15 "	
V ₂ O ₅	ダクト	0.5 "	
"	ヒューム	0.1 "	
Ca ₂ As ₂ O ₃	ダクト	0.15 "	
F 化合物	ヒューム, ミスト, ダスト	2.5 "	
Be 化合物	ダクト	0.002 "	
P (黄リン)	ヒューム	0.1	
Mn	ダクト	5	
H ₃ PO ₄	ヒューム, ミスト	1	
H ₂ SO ₄	ヒューム, ミスト	1

図-1 マウスの LD₅₀ 値から見た金属の毒性 (腹腔内に投与した場合)

ference of Governmental Industrial Hygienists)が勧告している大気中の有害物質許容濃度の中から、おもな無機物質を抜粋して示した。この値は大気汚染についての勧告であるから、そのまま水質汚濁に適用するわけにはゆかないが、各物質の毒性の尺度として十分参考にできよう。

図-1²⁾には各種金属をマウスの腹腔内に注入投与した場合の、資料動物の半数が死亡する量 (LD₅₀ 値) を、動物体重 1 kg 当たりの mg 数と mol 数の両方の値のグラフとして示されている。生体維持に不可欠とされる Cu・Zn・Co などいわゆる必須金属といえども、意外に低い致死量を示していることが知られる。

上記の毒性に対し、産業廃水に適用される規制値を水質汚濁防止法による排出基準と、特定市町村と都道府県が定め得る特定水域での上乗せ基準の一例として神奈川県条例の一部、および下水道法による下水道への放流水基準を表-3 に示した。

3. 重金属廃水の化学処理

廃水中の重金属の除去で、最も一般的に行なわれているのは、化学処理によって重金属の不溶化物を生成させて、これをろ過、沈殿等の物理的な方法で水中から分離除去する方法である。

表-4 には、化学便覧の中から金属類の不溶性塩または難溶性塩のおもなものの溶解度積 (Ks) を抜粋して示した。Ks の定義は

表-3 おもな水質の基準

(mg/l)

項 目	環境基準	総理府令 排水基準	下水道法 排水基準	神奈川県条例 (抜粋)				分析限界
				甲水域, 湖沼 (新設)	甲水域, 河川 (新設)	甲水域, 河川 (新設外)	乙水域, 河川 (新設)	
CN	n. d	1	1	—	—	0.5	1	0.001
アルキル水銀	n. d	n. d	n. d	—	n. d	n. d	n. d	0.001
有機リン	n. d	1	1	—	n. d	0.2	0.2	0.01
Cd	n. d	0.1	0.1	—	n. d	0.05	0.1	0.001
Pb	0.1	1	1	—	0.1	1	1	0.05
Cr (+6)	0.05	0.5	0.5	—	0.05	0.5	0.5	0.01
As	0.05	0.5	0.5	—	0.05	0.5	0.5	0.01
総水銀	n. d	n. d	n. d	—	n. d	n. d	n. d	0.001
Cu		3	3	1	1	1	1	0.005
Zn		5	5	1	1	1	1	0.001
Fe		10	10	0.3	0.3	1	3	0.01
Mn		10	10	0.3	0.3	1	1	0.01
Cr		2		—	0.1	1	2	0.05
F		15	15	—	0.8	8	15	0.2
フェノール類		5	5	—	0.005	0.05	0.5	0.01
油分 { (鉱物性) (動植物性)}		5	5	3	3	5	5	
		30	30	3	3	5	5	
BOD	水 域 ・ 類 型 に よ る	平均 120 最高 160	600	5	15	25	25	2
COD				5	15	25	25	10
SS		150	600	15	35	70	70	
pH		5.8~8.6	5~9	5.8~8.6	5.8~8.6	5.8~8.6	5.8~8.6	0.5, 13.3

—は排出禁止, n. d は検出してはいけない。

表-4

化 合 物	Ks	化 合 物	Ks	化 合 物	Ks
Al(OH) ₃	2×10 ⁻²³	Sn(OH) ₂	8.1×10 ⁻²⁹	CaF ₂	4.9×10 ⁻¹¹
Be(OH) ₂	7×10 ⁻²²	Tb(OH) ₃	2×10 ⁻²²	CaWO ₄	8×10 ⁻⁹
Cd(OH) ₂	5.9×10 ⁻¹⁵	Tl(OH) ₃	6.3×10 ⁻⁴⁶	CaHPO ₄	1×10 ⁻⁷
Cr(OH) ₃	6×10 ⁻³¹	Tm(OH) ₃	3.3×10 ⁻²⁴	Pb ₃ (PO ₄) ₂	7.9×10 ⁻⁴³
Cu(OH) ₂	2.2×10 ⁻²⁰	Y(OH) ₃	8×10 ⁻²³	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9.1×10 ⁻³³
Dy(OH) ₃	1.4×10 ⁻²²	Zn(OH) ₂	1.2×10 ⁻¹⁷	FeAsO ₄	5.7×10 ⁻²¹
Fe(OH) ₂	8×10 ⁻¹⁸	Zr(OH) ₄	1×10 ⁻⁵²	VO(OH) ₂	7.4×10 ⁻²³
Fe(OH) ₃	7.1×10 ⁻⁴⁰				
Ga(OH) ₃	7.1×10 ⁻³⁶	CdS	2×10 ⁻²³	Hg ⁺⁺ -エチル サンセート	1.7×10 ⁻²⁶
Gd(OH) ₃	1.8×10 ⁻²³	Cu ₂ S	3×10 ⁻⁴³	Bi ⁺⁺	1×10 ⁻²¹
La(OH) ₃	2×10 ⁻¹⁹	CuS	6×10 ⁻³⁶	Sb ⁺⁺	10 ⁻²⁴
Mn(OH) ₂	1.9×10 ⁻¹³	HgS	4×10 ⁻⁵⁸		
Ni(OH) ₃	6.5×10 ⁻¹⁸	PbS	1×10 ⁻²³	Cd(NH ₃) ₄ ⁻⁻	7.6×10 ⁻⁸
Pb(OH) ₂	1.6×10 ⁻⁷	SnS	1×10 ⁻²⁵	Cd(CN) ₄ ⁻⁻	1.4×10 ⁻¹⁹
Sb(OH) ₃	2.0×10 ⁻⁵	ZnS(μ)	3×10 ⁻²³	CdCl ₃ ⁻	4×10 ⁻³
				CdCl ⁺	4×10 ⁻²

(化学便覧基礎編; p. 1338~9 及び佐藤佐吉, 小川修: 日本鉱業会45年秋発表資料から)

の溶解反応においてとくに不・難溶性塩ではイオン濃度は無限希釈に近い希薄状態にあると考えられるから

$$K_s = [\text{Me}]^n \cdot [\text{An}]^m \quad (2)$$

として与えられる。

3.1 水酸化物による処理

表からわかる通り、大部分の金属は水酸化物が難溶性を示す。 m 価金属の例で(2)式を適用すれば

$$K_s = [\text{Me}^{+m}] \cdot [\text{OH}^-]^m \quad (3)$$

となり、両辺の対数をとって移項すれば、

$$\log [\text{Me}^{+m}] = \log K_s - m \cdot \log [\text{OH}^-] \quad (3)'$$

一方水溶液では $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$ であるから $\log [\text{OH}^-] = \log K_w - \log [\text{H}^+] = \log K_w + \text{pH}$ と表わせるので(3)'式に上を代入し、

$$\begin{aligned} \log [\text{Me}^{+m}] &= \log K_s - m \log K_w - m \cdot \text{pH} \\ &= K - m \cdot \text{pH} \quad (3)'' \end{aligned}$$

が得られる。これは水中に残る金属イオンの濃度の対数は、pHの増加に比例して減少することを示している。この関係を図示して、図-2に掲げておく。

(3)''式では、pHを高めるほど金属イオン濃度は小さくなることになるが、 $\text{Al}^{3+} \cdot \text{Pb}^{2+} \cdot \text{Cr}^{3+} \cdot \text{Zn}^{2+}$ などの水酸化物は過剰のアルカリによって錯イオンを形成し、再溶解をはじめることが知られている。図中右上りの点線で示されるのがそれである。したがって、これらの水酸化物による金属除去処理にあたっては、最適pH

値を選定しなければならない。また、これらと $\text{Mn} \cdot \text{Cd}$ 等の高pH域で不溶化する重金属を共存する廃水では、2段階で除去するか、許容できる範囲で毒性の少ないイオン除去率を犠牲にして折衷点を見いだすか、一方を他の方法にゆだねるかのいずれかを採用しなければならない。

また、(1)式からわかるように、金属イオンとOHの反応であるから、水中で水酸化物生成より強い生成定数をもつ錯形成をするような共存イオンがあれば、当然妨害作用をする。表-4の末尾には $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の妨害イオンの生成定数を示した。

一般に重金属に対しては、シアンイオンは強く妨害し、アンモニウムやClの大過剰も水酸化物生成を妨害する。pH=11付近のCdを例にとると、Clでは1,000ppmの共存でもCdの溶解度は2倍程度になるにすぎないが、CNではわずか1ppm、 NH_3 では1,000ppmの共存でそれぞれCdの溶解度を10倍も高め、CN 10ppmでは 10^4 程度も高めることが、計算上求められる³⁾。クエン酸などのある程度の有機酸も金属錯塩を作りやすいので、こうした妨害イオンを共存する場合は、前段で酸化や、熱処理などで分解しておく必要がある。

水酸化物の不溶化の方法では、特定有害物質のうち水銀や6価クロムは除去できないことに注意しなければならない。6価クロムは前段処理で後述の還元処理を施し、3価クロムとして水酸化物を作る。

図-2 金属イオンの溶解度と pH の関係

この方法で用いられるアルカリ剤としては、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ か NaOH が用いられ、炭酸不溶塩を作る金属に対しては Na_2CO_3 が使われることもある。

Na 塩に比し、 Ca 塩は薬剤費が低くできるメリットがあるが、反応時間がやや遅く、取扱い困難、不溶物生成量が多い等の短所がある。とりわけ $\text{pH}=9.5$ 以上では、消石灰では未反応で多く残り、 Cd 等の処理では、残渣(さ)処理費用がかかることから注意を要する。

いずれにせよ $\text{pH}=8.5$ 以上で水酸化物を作った廃水は、不溶物を除去したのちの処理水を、酸添加により再中和して放流する必要があることはいうまでもない。

水酸化物によりカドミウム廃水処理例として、沈降分離と後段ろ過法とで、 Cd 5~60ppm・ Zn 100~300ppm の廃水を Cd 0.01ppm・ Zn 0.1ppm 程度までに下げることができる。

3.1 硫化物法

$\text{S}^{=}$ イオンは、水溶液中では多くの重金属と水酸化物より以上不溶な固形物を生成させる。溶解度を求める式は前節と同様にして、(2)式から求められ、金属イオンと $\text{S}^{=}$ イオンの関係は図-3 として得ることができる。2 価の金属で代表するならば

$$\text{MeS} = \text{Me}^{++} + \text{S}^{=} \quad (4)$$

$$K_s = [\text{Me}^{++}] \cdot [\text{S}^{=}] \quad (5)$$

$$\log [\text{Me}^{++}] = \log K_s - \log [\text{S}^{=}] \quad (5)'$$

である。

また、硫化水素との共存下にある金属イオンの濃度 $[\text{Me}^{++}]$ は硫化水素の解離関係から当然影響を受けることになり、図-4 に示すような対数濃度図が得られる。

さらに硫化物においても、 HgS や As_2S_3 などは、過剰な $\text{S}^{=}$ の存在でチオ錯イオンを形成し、再溶解を起こすことが知られている。酸性では問題となるほどの過剰

図-3 金属硫化物の対数濃度曲線

図-4 金属硫化物の溶解度と pH

$\text{S}^{=}$ イオンは存在し得ないが、 pH を高めるとその影響が無視できないため、このような条件下で HgS や As_2S_3 を有効に生成させるためには、 Fe^{++} や Zn^{++} などの過剰 $\text{S}^{=}$ イオンを押えるイオンを加えておく方法がとられる。

シアニオンやアンモニウムイオンの共存は水酸化物で述べたと同じ理由によって、硫化物においても強い形成をなして妨害作用を及ぼす。また、硫化物の場合は塩素などの酸化性物質も $\text{S}^{=}$ を消費して妨害となる。

硫化物生成の $\text{S}^{=}$ 源としては、 H_2S か Na_2S が使われる。制御のしやすさからとりわけ Na_2S が用いられることが多いが、反応の完結を期待しすぎて過剰に加えすぎると、上記チオ錯イオン形成の他に H_2S を発生して 2 次公害を招くことになるので注意を要する。

3.3 酸化および還元処理

重金属廃水の処理に用いられる酸化・還元反応は、先に述べたシアンまたはシアン酸塩の酸化分解と 6 価クロムの還元反応、 $\text{Fe}^{+1} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ の酸化等がある。おもな反応を表-5 にまとめておくが、これらの反応は基本の型として、

で表わされる。

ここに Red は還元物質 $\text{O} \times \text{d}$ は酸化物質であり反応電位は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} E &= E_0 - (RT/n) \log [\text{O} \times \text{d}] / [\text{Red}] \\ &= E_0 - (0.059/n) \cdot \log [\text{O} \times \text{d}] / [\text{Red}] \end{aligned} \quad (7)$$

25°C の値である。 E_0 は反応の標準電位といわれ、組合せた場合の酸化または還元反応の重要因子となる。

クロム酸廃水の処理では、還元剤として硫酸酸性下で重要硫酸ナトリウム NaHSO_3 か Fe^{++} が多用され、

表-5 廃水処理に使われる酸化還元反応

酸化還元反応化学式	標準電位 E_0
目的とする反応	eV
$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e$	-0.771
$\text{Cr}_2\text{O}_3^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1.03
$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0.97
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	-0.47
$\text{Cu}(\text{CN})_2^- + e \rightleftharpoons \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.43
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0.37
$\text{CuCNS} + e \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{CNS}^-$	-0.27
$\text{AgCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017
利用する反応	
酸性域	
$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{--} + 4\text{H}^+ + 2e$	-0.20
$1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	-1.229
$1/2 \text{Cl}_2 + e \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	-1.358
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	-1.49
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-2.07
アルカリ性域	
$\text{SO}_3^{--} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{--} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0.90
$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	-0.401
$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0.94
$\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-1.24
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + e$	0.56

の式で示される。

反応は硫酸酸性の pH=3 以下でかなり速く進み、数分で完結すると見られる。

一方シアンの分解反応は $\text{Cl}_2 \cdot \text{NaClO} \cdot \text{O}_3$ 等が酸化剤として使用される。次亜塩素酸ソーダによる分解反応は次式で示される。

(10)の反応は pH=9 以上で急速に進むが、中性以下では遅く、かつ中間体として危険な CNCl ガスが発生するので、反応の前半は pH=9 以上にして進める必要がある。

一方 (11) の反応は pH を高いと進みにくく、pH=8 以下におさえることが必要になる。したがって連続式では一般に2槽の反応槽を設けて別 pH で調節し、反応を完結させる。

図-5 金属シアン錯体のオゾン分解

シアンの分解は、今までに述べた反応に比べて反応速度が遅く前段が数分以内、後半は遅くて20分程度で完結するといわれている。上法ではZn, Cdの塩は分解しやすいがCo, Fe, Niの分解はさらに遅い。オゾンによるシアンの分解例を図-5に示す。

鉄塩を含む廃水を水酸化物として不溶化する場合、表-4からわかるように、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ より高い溶解度を示すので、3価の鉄廃水は、pH=6~8で十分不溶化できるが、2価の鉄塩を含む溶液をこのpH域で分離して放流すると、残留 Fe^{2+} が空気酸化によって Fe^{3+} となり、廃水の着色を生む原因となる。したがって2価の鉄イオンを含む廃水は、前段処理として酸性域で空気ばつ気し酸化しておく必要がある。

3.4 その他の化学処理

廃水中の重金属の不溶化の方法としては、水酸化物の一般的な方法以外に、炭酸塩による Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} などの除去が利用される。水酸化物がコロイダル粒子を生ずるのにくらべて、炭酸塩は沈降性の不溶物を形成する。

また、 Pb^{2+} の水酸化物不溶化の際少量の PO_4^{--} の共存で除去率を高めることが表-4から推定される。

Caなどを用いて逆に、 SO_4^{--} や PO_4^{--} , F^- など陰イオンの不溶化もしばしば廃水処理に使用される。

一方、不溶化とは異なるが、アルキルザンセートとかアルキルチオホスフェート、高級脂肪酸等が微量重金属を捕集し、安定塩を形成することを廃水処理に利用し、イオン浮選^{6),7)}といわれる方法で重金属除去をする方法がある。

4. 化学処理の操作

前章の化学処理を完全に行ない、不溶化や安定塩の完

結は化学処理による重金属廃水の最も重要なポイントであるのはいうまでもないが、こうしてできた不溶化物や安定塩を処理水から分離する技術は第2のポイントとなる。

化学処理の前処理としては、排水水の量的質的な時間変動を調整するために貯留槽を設け、ここで更新廃水等の濃厚廃水があれば定量的に一般廃水中に滴加し、短時間に大量の濃厚廃水が入らないようにする必要がある。場合によっては濃厚廃水は別途処理することも一考に価しよう。

また、原廃水中に浮遊物が多量に混入していたり、油分の浮上が目立つ場合は、化学処理の妨げとなったり、処理剤を余計に消費してランニングコストを上昇させるので、最初沈殿池や浮上分離槽を設けてこれらを除去しておく必要がある。

化学処理反応のうち、水酸化物生成などの pH 調整反応については、フッ酸廃水や高温の廃水以外では、ガラス電極と KCl 比較電極を検出端とする pH 自動調節計が使用される。調節精度については計器の精度よりも中和剤質、中和剤の添加濃度、添加流量、pH 調整槽の滞留時間、構内カキマゼ効果等が原水質と関与して大きなファクターを占める。設計時点で原水の中和適定曲線を求めて上記因子を決定する。

酸化、還元反応では、白金電極、または Ni 電極を検出端とした自動酸化還元電位計を用いて、目的とする酸化または還元反応の完結する電位付近で自動的に酸化剤、還元剤の供給を制御する方法をとる。精度についても pH 調節と同様な因子が支配的である。

保全上は廃水による検出端電極の汚染がトラブルの原因となりやすい。電極上に付着したスケールや油膜などを、定期的かつ丹念に取り除いてやる必要がある。

硫酸化法では、現在のところ上記のような自動調節計は開発されていないため、大過剰にならない程度の量を、原水質分析から求めて H_2S では圧力調整で添加し、 Na_2S では定量ポンプで定量注入してやる方法がとられる。アルカリ性で過剰量を添加すると、再中和により、 H_2S 発生を伴うことがあるので Fe^{+++} 等を加えて過剰

量を消費しておくなどの手段が必要である。

5. 重金属廃水に用いられる分離操作

3, 4章で述べた方法で不溶性塩または金属キレート、安定錯塩を作った重金属は、次の方法で清澄水と分離する。

表-6 に比重差法による分離の要点をまとめて示した。

泡沫分離法は金属をキレーティングしうる原子団をもった界面活性剤を廃水に添加し、金属キレートを作ったのち、気泡を吹き込んで活性剤を発泡させ、水面にできた泡を除去する方法で、開発中の技術といえる。添加剤コストやキレート生成比、残留添加剤による2次汚染等、改善点は残されているが、0.1ppm 程度の除去が可能とされ、今後が期待される。ただし、この方法は廃水中に浮遊する固形物の金属や塩類は除去できないので、これらを含む場合は前段処理で固形物を十分除いておく必要がある。

凝集沈殿法は、重金属廃水処理に最もよく用いられている分離法である。その1例を図-6 に示す。

一般に前述した化学処理による不溶化物は微細粒子のものが多く、とりわけ水酸化物ではコロイド状になりやすい。したがって、このままでは沈降分離は困難であり、凝集剤を添加して懸濁物の表面電荷を低下させると同時に、微粒子同志を橋かけ吸着させてフロックを形成させ、粒子の沈降速度を著しく速める方法がとられる。

凝集剤としてはポリ塩化アルミニウム (PAC) とか硫酸パルエ等の無機凝集剤とポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸ソーダ、CMC などのアニオン系高分子凝集剤、ポリエチレンオキサイド、デンプン等ノニオン系、ポリアクリルアミドカチオン変性物、ポリアミノメタクリレート等のカチオン系高分子凝集剤

表-6

名 称	原 理	金属の状態	適 用 目 的	金 属 除 去 実 用 例	
				原 水 イ オン 濃 度	除 去 後 濃 度
泡 沫 分 離 浮 上 分 離 凝 集 沈 殿 遠 心 分 離	} 浮 力	} イ オン 不 溶 体	脱 イ オン	Cu 数 10 ppm	0.1~0.2 ppm
			清 澄	Al 1,500 ppm	15 ppm
	} 沈 降 力		清 澄・濃 縮	Pb+Cu 300 ppm	Pb 0.1 ppm
			清澄・濃縮・脱水	Fe 3,000 ppm	10 ppm

図-6 凝集沈殿法による廃水中の重金属除去例

が作られている。これらのうち重金属廃水には希薄液では共沈効果をねらって無機のものを用いられ、有機系ではアニオン高分子凝集剤が適している。高分子凝集剤はものによって有効な pH 範囲があるので、不溶化処理 pH 域に合わせて選択する必要がある。凝集沈殿の場合の凝集剤添加量は、浮遊物濃度にも依存するが通常 1~

200 ppm の範囲で実験により最適濃度をえらぶ。凝集沈殿では大きく、均一かつ堅固なフロック形成が望まれる。

連続式の沈降分離槽としては、円形のクラリファイヤーが代表的なもので、図-7 に断面図を示すが、希薄液用にモディファイされたスラリー循環式のクリアレータや、スラリー層を汚層としたスラッジブランケット型などが使われている。

分離槽のサイズは、フロックの沈降速度をピーカーテストで求めて面積負荷を決定する。重金属廃水ではクラリファイヤーで $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ hr}$ の値をとる。

汚過法は大別して懸濁物 (SS) の除去とスラリーの脱水の目的がある。

また、汚過機の種類により、砂汚過、炭層汚過、汚布汚過、汚紙汚過、精密汚過があり精密汚過には発泡樹脂層、磁性焼結体、金属焼結体、助剤汚過法等がある。更に助剤は添加法によりプレコート法とボディフィード法に分けられる。

汚過機構により、加圧汚過、重力汚過、真空汚過、遠心汚過がある。

概して希薄 SS の除去濃縮は、砂汚過、炭層汚過、精密汚過がえらばれ、凝沈後の処理水の後段処理やイオン交換や電解法の前段処理として用いられる事が多く、原水の SS は数 ppm 以下が望ましい。汚過による目詰まりは、逆洗、酸洗、削除により再生するか、使い捨てのものがあ。精密汚過では 3μ 程度の粒径カットが期待でき、最近では限外汚過と

図-7 クラリファイヤーの一例

いわれるコロイドの汙過も実用化されている。砂汙過や炭層、汙過助剤法では汙材の粒径と層厚、汙過速度が精度を左右する。

スラリーや濃厚 SS の脱水分離は、汙布、助剤汙過が選ばれ、加圧型のフィルタープレス、真空回転ドラム型のオリバーフィルターなどが古くから知られている。汙布汙過では汙過精度は余り期待できず、汙液は再処理を要する場合が多い。ケーキの含水率は真空汙過では金属水酸化物で、80~90% (wb)、フィルタープレスで 50~70% (wb) が通常である。脱水率を高めるためのソフト、ハード両面での工夫が数多く開発されている。

遠心分離法は沈降分離法が重力による自然沈降を基盤とするのに対し、重力を遠心力に置きかえたもので、数 100~1,000 g 近くのものが用いられるため装置の小型化が可能である。

廃水処理には 2 つの利用法があり、マクロ粒子を希薄サスペンションから除去する場合に適し、不溶性微結晶である顔料等の沈降除去などに用いる場合と、コロイダル粒子の濃厚液を凝集加速沈降により固液分離する方法で、他法によるスラリーの脱水等に用いられる。

前の用法ではコロイド状や溶解している金属は、除去し切れずに残るので、これが基準以下にあることが必要で、粒子は大きいほど分離効率よく凝集剤添加は不用である。

後の用法は浮遊物濃度として、数 1,000 ppm 以上が望ましく、数 10~数 100 ppm の凝集剤を添加し、堅固なフロックを作る必要があり、連続処理では当然固形分の連続排出を考えなければならない。

分離精度は凝集法ほどよくなく、10~数 10 ppm 程度であり、したがって Cd、Pb 等には後段処理が不可欠となる。

実際の分離装置の性能は、作り出す遠心力すなわちドラム径、回転速度のほかに、固形物排出機構や、液の胴内滞留域の長さや深さが、処理水量および固形分量と関連して、スラッジ脱水率や処理水中の固形分除去率に影響を与える。

浮上分離法は浮上に使う空気、飽和水を作る条件により加圧浮上、真空浮上法がある。フローテーションテストで、廃水の浮上特性を求めて装置を設計するが、設計上の可変因子が多いので、通常、所要空気量 (A)/固形分量 (S) を no-dimension 量として次式により定めてから、他因子を決定する。

$$A/S = C_s(f_p - 1)R/QS_a \quad (13)$$

C : 数, s : 空気飽和量, f : 貯槽飽和度, p : 全圧力, R : 返送量, S_a : 原水中の固形濃度である。

A/S を定めた条件下で実際にフロックを形成させ、得られる浮上速度と水量から浮上槽の大きさが定められる。浮上分離での浮上槽面積負荷率は通常 3~7 位に選ぶ。

界面活性剤等の発泡剤や、油分など有機物を共存する廃水や、金属では Al 廃水等軽金属廃水に多用される。

6. その他の処理法

6.1 電解法

この方法では、電解反応と 2 次的に起こる沈殿、浮上、吸着等の物理現象を利用して分離する方法であり、電解反応にも酸化還元、中和、分解、析出等の作用があり、無機物に限らず、染色廃水のような有機廃水にも利用されて来ている。

また、両極間にイオン交換膜をおき、陰または陽イオンのどちらか一方だけを透過させ、イオンの分離、精製、濃縮をおこなうイオン透析法が最近注目されている。化学処理のように薬品添加をせずに濃縮精製や脱塩ができるため、酸やメッキ液の回収に利用されている。

廃水中の金属のイオン除去のためには、電力コストの関係から、濃厚液には使用せず、沈降分離後のオーバーフロー水や希薄液に使われ、むしろ薬品による化学処理では起こりにくい酸化などに用いられる。表-7 に沈降分離槽のいつ流水に電解浮上法を用いた例を示す。

6.2 イオン交換法とキレート法

この方法も水質浄化法としてはかなりの実績をもっている。廃水処理としてよりも、用水中の脱イオン、軟水化などに多く使われて来っており、蛍光体工業には不可欠の方法となっていた。

表-8

原 廃 水	工場	成分	処理前 [ppm]	処理後	排水量 [m³/h]	電解槽 容量 [m³]	電流 [A]
メ ッキ 廃 水	A 社	Zn	0.45	0.0	40	20	600
		Cu	3.40	0.0			
		Cr ⁺⁶	3.00	0.2			
	B 社	Pb	22	0.0	10	5	150
		Cu	1.7	0.0			
酸 洗 廃 水	A 社	Zn	4.2	0.0	5	2.5	80
		Cu	8.0	0.0			
		Cr ⁺⁶	12.2	0.4			
	B 社	Zn	4.5	0.3	40	20	600
		Cu	2.9	0.0			
		Ni	0.1	0.0			
		Cr	0.4	0.2			

廃水処理としては、イオンの除去率がきわめて高いために、特定有害物質の除去に適するが、更に進んで、有害物質の回収や3次処理として廃水の再利用を目的として使われる。

スチレン・ジビニルベンゼン重合体を基本とし、これにイオン交換基に付加した多孔性の粒状樹脂で、交換基の種類により下の様に分類される。

これらを使い分けることにより、陽イオンでは pH=1~14、陰イオンでは pH=0~12 程度の広域でイオンを吸着させられる。

イオン吸着のメカニズムはイオンごとに定まる可逆性平衡吸着であり、吸着飽和後はカチオン交換樹脂では H^+ 濃度の高い液で洗浄すれば吸着イオンは離脱し、樹脂は再生される。

多種イオンが共存する希薄液ではイオンの選択性があり、各イオンのモル濃度が等しければ、次の順列で吸着量が異なる。

すなわち ①原子価の高いものほど大きく

②原子価が同じなら原子番号が大きくなるほど大きい。

ただし濃度が高ければ順列の低いものでも絶対量としては多く吸着する。

これに対しキレート樹脂は、pH 域により選択性はきわめて強く作用し、弱酸性以上では絶対的に多価イオンを選択吸着する。従って凝沈法の後処理等、 Na^+ が多量に共存する中で重金属を除去する場合などにすぐれた効果がある。

キレート法の実用化はまだ日も浅く、樹脂の強度やコストに問題もあり、重金属廃水処理としては今後に期待

される所が大きい。

イオン交換もキレートも、いうまでもなくイオン除去が可能であって、コロイダル粒子や有機ポリマーは樹脂機能を著しく阻害し、再生を不能にするので前段で精密汙過や分解除去することが必要である。またいずれもイオンを固形物として取り出すことは不可能で数 100ppm の濃縮溶離液と酸またはアルカリ廃水が出ることになり、これらの別処理が必要である。

6.3 吸着による重金属除去

有機物廃水の3次処理としてよく用いられる活性炭による、水銀イオンの吸着¹¹⁾が実用化されているほか、骨炭やサンゴ化石¹²⁾による重金属の吸着も報告されている。

また高価なキレート樹脂に代わる重金属キレート作用をもつ粒体として、ニトロフミン酸の CMC 固化物¹³⁾や低質炭粒子、あるいはカルシウムアパタイトをパルプ廃液¹⁴⁾で焼結造粒した物質等の吸着体が、この一年間にあいついで紹介され、実用化が検討されている。いずれも、金属によって90%以上の除去率が報告されている。

6.4 その他の方法

生物処理で知られる活性汚泥法でも、重金属の除去がおこなわれ、その除去率はクロムで 15~58%、銅が 50~80%、ニッケル 12~76%、亜鉛 74~97% 程度と報告¹⁶⁾されている。

また、汙過法を更に発展させ、より緻密な汙過層を高圧で透過させコロイド粒子の分離を可能にしたウルトラフィルトレーションや、逆浸透圧法といわれる半透膜を汙過層として、溶媒と溶質を分離する方法も実用化の段階に入っている。表-8 にいくつかの無機塩類の試験実績^{15,17)}を示した。

少量の濃厚廃水の処理には、熱処理により蒸発乾固して汚水の放流を防ぐ方法も考えられ、いくつかの液体の

表-8

塩	処 理 水 量 [m ³ /m ² day]	原水濃度 [ppm]	処理水濃度 [ppm]	除去率 [%]	文献
NaCl	0.61	10.7	1.5	86.5	15)
KCl	0.9	5.5	0.6	90	15)
CaCl ₂	0.45	48.8	20	59	15)
CdCl ₂	0.84	9.25	2.79	70	15)
"	0.90	1,480	99	93.3	17)
CdSO ₄	0.99	2,360	31	98.7	17)
ZnSO ₄	0.87	8,900	91	99.0	17)
"	0.76	15,800	81	99.5	17)
K ₂ CrO ₄	0.42	5,010	0.250	95.0	15)
F(NaF)	0.42	58.8	1.0	98.3	15)

燃焼炉が市販されている。

7. あとがき

以上、化学処理を中心として、廃水中の重金属除去方法のあらましを紹介したが、今後まだまだ廃水処理を目的とした要望の中から新しい技術、素材が生み出されてくると思われる一方、放流基準や廃棄物の許容基準も厳しくなることも考えられる。本稿が既設装置の管理運転、今後の企画にいささかでも役立てば幸いである。

参考文献

- 1) 吉川 博：公害と対策, 8, 532 (1972)
- 2) " : *ibid.*, 8, 526 (1972)
- 3) 佐藤, 小川：日本鉱業会昭和45年度秋大会資料
- 4) 向井, 若松： " "
- 5) 池畑 昭：用水と廃水, 15, 177 (1973)
- 6) 和泉 学：通産省編, 産業公害防止技術, 58, (1972)
- 7) 石原, 松原：浮選, No. 45, 31~ (1971)
- 8) 南条, 白井, 下飯坂：日鉱誌, 88, 95 (1972)
- 9) 山田尋久：化学工学協会関西支部他セミナー資料 (1972 春)
- 10) 石井正人：PPM, 4, 51 (1972)
- 11) 浦野紘平：産業公害, 8, 352 (1972)
- 12) 橋本, 安平：日本空調学会昭和47年秋講演
- 13) 寺島, 富田, 松田, 安部：技振協技術説明会資料 (1972)
- 14) 北川睦夫：日刊工業紙, (1973/5/10)
- 15) 中根, 石坂：日北会23年会発表
- 16) 下水道協会資料, No. 1, 44 (1968)
- 17) 松浦 剛：化学工学, 35, 423 (1971)

新 刊 紹 介

化 学 抄 報

化学情報協会 (JAICI) 発行
257×182 mm

「化学抄報」の誕生はつぎの経過がある。すなわち、化学分野での情報量の増加にともない、これを円滑に流通させかつ利用させることが緊急の課題となった。例えば、米国化学会の一部門である Chemical Abstracts Service は一つの学問分野では世界最大の情報機関であるが、その処理能力に限界がきた。そこで CAS はカナダ、英国、フランス、西ドイツ、日本等に化学情報の処理と流通に関して数年前より国際協力と呼びかけてきた。

日本においては、この協力申入れが契機となって、化学系 11 学協会を中核とする化学情報協会 (JAICI) が昭和 46 年 2 月に設立された。他方学術情報の問題は国家的規模で、国の政策の一環としてもプランされており、いわゆる NIST 構想 (National Information System for Science and Technology) が、日本でもたてられているから、化学情報協会はその一環と考えてもよい。

「化学抄報」は、化学情報協会の最初の成果として刊行されたものである。

現在、日本から出る化学情報量は報文数にして年間約 8,000 件程度と推定されているが、そのうち主要なものは学協会誌に集中している。「化学抄報」は 11 学協会発行の 29 誌に掲載された学術の記事 (綜報, 原報, 短報, ニュース等) の書誌的事項と抄録を収録し、これに

分類索引 (Chemical Abstracts の Section 分けに従う) を付してある。具体的には昭和 48 年 1 月号に掲載された学術の記事より作業が始められ刊行されている。現在では、参加学協会の数も増加し、記事数も多くなっている。色材協会誌も掲載されるようになった。

なお、「化学抄報」は半月刊であって、毎月前半に刊行された学協会誌に掲載された報文については原則として翌月 1 日号に、毎月後半に刊行されたものは翌月 15 日号に掲載される。抄録は原雑誌の受理順に配列され、分類掲載はしてないが、巻末の分類索引を利用すると、ある特定分野の報文をまとめて調査することができるようになっている。

将来は、各学協会で審査を終了し会誌に掲載待ちの論文名、著者名等の一覧表を付録として追加し、速報性を高めるなど計画されている。その他機械検索なども可能になるだろう。 (小石)

購読申込先 〒101 東京都千代田区神田駿河台 1 の 5
(社) 日本化学会気付 化学情報協会
(TEL (03) 292-6161)

郵便振替口座 東京 179994 番; 第一勧業
銀行神田支店普通預金

化学抄報年間購読料 (毎月 2 回発行, 送料共)

個人会員 12,000 円 (加盟学協会員で、自宅あて送本の場合に限る)

団体会員 20,000 円 (一社 10 冊以上は 5%, 20 冊以上は 10% 引き、各冊指定の事業所あてに直送)

非 会 員 24,000 円