

氏 名	中 澤 廣
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 61 年 7 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 53 年 3 月 東北大学大学院工学研究科資源工学専攻 博士課程前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	廃水中のヒ素の除去に関する基礎的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 臼井進之助      東北大学教授 八嶋 三郎 東北大学教授 戸沢 一光

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

ヒ素(As)は毒性が強く、生活用水中の As 濃度は 0.05 ppm 以下(環境基準)、排水中の As 濃度は 0.5 ppm 以下(排水基準)と厳しく規制されている。As 含有廃水の処理法としては、一般に  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  の水酸化物と共沈させる方法がとられているが、As を含む多量のスラッジの処理に問題が残されている。また共沈機構についても不明な点が多く残されている。その他の処理法として、活性炭や活性アルミナを用いる吸着法、強塩基性イオン交換樹脂やゼオライトによるイオン交換法および硫化法も検討されているが、経済性および処理効果に問題があり、新しい処理法の確立が望まれている。本論文は、廃水中の As の除去法として、 $Fe^{3+}$  あるいは  $Al^{3+}$  の水酸化物による共沈法、沈殿浮選、イオン浮選およびフェライト法をとりあげ、それぞれの除去効果と除去機構を検討し、応用として湿式亜鉛製錬の浸出残さ浸出液中に含まれる Fe の回収を目的とした浸出液中の As の除去について検討したものである。

### 第 2 章 金属水酸化物共沈法による As の除去

本章においては、 $Fe^{3+}$  あるいは  $Al^{3+}$  の水酸化物により As を共沈させたのち、沈降のみによる除去効果と共沈機構について検討した。その結果、水酸化アルミニウム( $Al(OH)_3$ )では As(V) は共沈除去されるが、As(III)はほとんど除去されないことがわかった。 $Al^{3+}$  と As(V) の化合物として

$\text{AlAsO}_4$  が知られており、 $\text{As(V)}$  が  $\text{AlAsO}_4$  として除去されると仮定した場合、計算から求めた  $\text{As}$  濃度は実験値より10数倍高く、また  $\text{As(V)}$  が除去される pH 範囲が水酸化アルミニウムの沈殿する pH 範囲と対応することから、 $\text{As(V)}$  が水酸化アルミニウム表面に吸着して除去されることを明らかにした。

水酸化第二鉄 ( $\text{Fe(OH)}_2$ ) は  $\text{As(III)}$ 、 $\text{As(V)}$  を効果的に共沈除去するが、特に  $\text{As(V)}$  を広い pH 範囲で、かつヒ鉄比 ( $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{As}$  の重量比) が小さい条件で除去することができる。水酸化第二鉄による  $\text{As(V)}$  の除去機構は、 $\text{As}$  濃度が低下する pH と  $\text{FeAsO}_4$  の生成 pH とがほぼ対応すること、ならびに、水酸化第二鉄の生成しない低 pH 領域において  $\text{As(V)}$  の共存により  $\text{Fe}^{3+}$  濃度が減少することなどから、低 pH の限られた領域では  $\text{FeAsO}_4$  の沈殿生成によるものであることを明らかにした。また、それよりも高い pH 領域では、水酸化第二鉄の  $\zeta$  電位が  $\text{As(V)}$  の共存により負側に増加することより、水酸化第二鉄表面への特異吸着によるものであることを明らかにした。一方、水酸化第二鉄による  $\text{As(III)}$  の除去は、水酸化第二鉄の  $\zeta$  電位が  $\text{As(III)}$  の共存により負側に増加することから、水酸化第二鉄表面への特異吸着によってのみ行なわれるものと結論した。 $\text{As(III)}$ 、 $\text{As(V)}$  のいずれの場合も共沈物の沈降性は良好でなく、 $\text{As}$  を吸着した微粒の水酸化第二鉄が懸濁するため、上澄液の  $\text{As}$  濃度はろ液の  $\text{As}$  濃度に比べかなり高く、沈降法により  $\text{As}$  濃度を排水基準以下にするためには、ろ過の場合に比べ、ヒ鉄比をかなり大きくするか、あるいは沈降時間を長くしなければならないことを明らかにした。

### 第3章 沈殿浮選による $\text{As}$ の除去

本章においては、第2章で明らかになった共沈物の沈降特性の不良性を改善するために、 $\text{As}$  を共沈した水酸化第二鉄を浮上分離する沈殿浮選について検討を行なった。浮上装置としては、気泡接触型のデンプー浮選機と気泡析出型の加圧浮上装置を用いた。その結果、 $\text{As(III)}$  に対しては捕収剤としてオレイン酸ナトリウム ( $\text{NaOl}$ ) が効果的で、尾液の  $\text{As}$  濃度は pH 8 付近で最も低下することがわかった。これは、オレイン酸がオレイン酸イオンに解離し、水酸化第二鉄表面の負電位があまり高くない pH 領域で特異吸着し、 $\text{As}$  を共沈した水酸化第二鉄が浮上するためと解釈した。また、 $\text{As(V)}$  に対して硫酸ドデシルナトリウム ( $\text{SDS}$ ) が最も効果的であり、尾液の  $\text{As}$  濃度は pH 4~5 で最も低下する。これは、この pH 領域で硫酸ドデシルイオン ( $\text{DS}^-$ ) が水酸化第二鉄表面に特異吸着してそれを浮遊させるためと解釈した。この2つの捕収剤が効果的である理由としては、それぞれの共沈の最適 pH と水酸化第二鉄を浮上させる最適 pH がよく一致するためであることを明らかにした。

また、浮上装置として加圧浮上装置を用いた場合は、捕収剤を添加しなくても  $\text{As(III)}$ 、 $\text{As(V)}$  いずれの場合も狭い pH 範囲ではあるが尾液の  $\text{As}$  濃度は  $0.5 \text{ mg/l}$  程度まで低下し、ごく少量の捕収剤の添加により比較的広い pH 範囲で尾液の  $\text{As}$  濃度を  $0.5 \text{ mg/l}$  以下にすることができる。沈殿浮選により尾液の  $\text{As}$  濃度を  $0.5 \text{ mg/l}$  以下にするのに必要な  $\text{Fe}^{3+}$  添加量は、共沈した後1時間の沈降により除去する場合に比較し、 $\text{As(V)}$  については約  $1/6$ 、 $\text{As(III)}$  については約  $1/4$  でよく、 $\text{Fe}^{3+}$  の大幅な節減が可能であり、生成するスラッジ量の減少が期待できる。さらに、沈殿浮選は

3～5分間で行なわれ、処理時間が著しく短縮できることを明らかにした。

#### 第4章 イオン浮選によるAsの除去

本章においては、捕収剤として種々のアミン塩を用いて、Asのイオン浮選について検討を行なった。As(V)に対して第1級アミンを用いると、スカムが生成しイオン浮選によりAs(V)が除去でき、特にヘキサデシルアンモニウムアセテート(HDAA)あるいはオクタデシルアンモニウムアセテート(ODAA)を用いると、As(V)に対して3倍モル添加することにより尾液のAs濃度が排水基準以下になることを認めた。捕収剤として第4級アンモニウム塩を用いた場合は、スカムは生成せず抱沫分別のような状態となり、デンプー浮選機ではほとんど除去できないが、カラム型浮選機を用いると泡沫層が生成し、上昇して泡沫として回収され、尾液のAs濃度が低下した。特に、ミリスチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド(MBDMAC)を用いたときは、As(V)に対して4倍モル添加すると尾液のAs濃度が排水基準以下になることが確かめられた。しかし、ODAAあるいはMBDMACを用いたAs(V)のイオン浮選は、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ が共存すると除去効果が著しく劣化し、特に $\text{SO}_4^{2-}$ の影響が大きく、30～50mg/lの共存によりAs(V)の除去は完全に阻害される。これは、オクタデシルアンモニウムイオン( $\text{ODA}^+$ )が $\text{SO}_4^{2-}$ と反応して難溶性塩(スカム)を形成するためと考えられる。また、MBDMACを用いた場合では、As(V)とミリスチルベンジルジメチルアンモニウムイオン( $\text{MBDMA}^+$ )の錯体の生成あるいは $\text{MBDMA}^+$ が吸着した気泡表面へのAs(V)の静電的吸着によりAs(V)の除去が行なわれると考えられ、 $\text{SO}_4^{2-}$ により $\text{MBDMA}^+$ の電荷が中和され、As(V)と反応しなくなるためと解釈した。As(III)のイオン浮選はいずれの捕収剤を用いても不可能であることが明らかになった。

#### 第5章 フェライト法によるAsの除去

本章においては、フェライト法によるAsの除去について検討し、共沈法との比較を行なった。As(V)、As(III)いずれの場合も、フェライト法ではマグネタイトと考えられる磁性沈殿物が生成し、尾液のAs濃度は低下する。溶液温度の上昇と共に磁性沈殿物が生成するpH範囲と尾液のAs濃度が低下するpH範囲が拡がることを認めた。溶液温度の影響に関しては、低温溶液の場合はAs(V)、As(III)共に水酸化鉄共沈法のほうが効果的であるが、高温溶液(90℃)の場合は、As(III)に対してフェライト法が優れていることが明らかになった。溶液温度90℃において、ろ液のAs濃度を環境基準(0.5mg/l)以下にするのに必要なFe添加量は、フェライト法では共沈法の約60%でよく、フェライト法で用いる硫酸第一鉄は、共沈法で用いる硫酸第二鉄に比べ安価であり、地熱水のようなAs(III)を含む高温廃水の処理には経済的であると考えられる。また、フェライト法では沈殿物が磁性を有するため、磁選により沈殿物を除去できることが確かめられた。90℃の溶液中でマグネタイトを作成した後、As(V)あるいはAs(III)溶液を混合した場合でもろ液のAs濃度が低下することから、フェライト法において、Asはおもにマグネタイトへの吸着により除去されるものと推察した。また、フェライト法により作成したマグネタイトの格子定数がAs(V)の含有率の増加と共に大きくなることから、As(V)はある程度マグネタイトの結晶内に取り込まれるものと推察した。As(III)

について同様の実験を行なったが、マグネタイト中のAsの一部がAs(V)に変化しているため、As(Ⅲ)が結晶内に取り込まれるか否かを明らかにすることはできなかった。

## 第6章 湿式亜鉛製錬浸出残さ浸出液の脱As

本章においては、湿式亜鉛製錬の浸出残さ浸出液中に含まれるFeの回収を目的とした浸出液中のAsの除去について検討を行なった。Feを加水分解により沈殿除去しようとする場合、Asが共存するとAsは水酸化鉄に共沈し、Feの資源化の障害になる。このため、 $Fe^{2+}$ の一部を炭酸カルシウム共存下で $Fe^{3+}$ に空気酸化し、直ちに生成する水酸化第二鉄によりAsを共沈除去し、残存する $Fe^{2+}$ や他の有価金属(Zn, Cd)を効果的に回収する方法を検討した。溶液温度が80℃の場合、炭酸カルシウム共存下での $Fe^{2+}$ の空気酸化は速やかに進行し、炭酸カルシウム添加量2.5~5g/lで空気酸化を行なうと、水酸化第二鉄が生成しAsが除去されるが、スラッジのろ過速度が著しく遅くなることを認めた。しかし、炭酸カルシウムの二段添加(1g/lの炭酸カルシウム共存下で空気酸化した後、さらに炭酸カルシウムを添加する。)を行なうと、スラッジのろ過特性が著しく改善され、炭酸カルシウム総添加量が3~4g/lでろ液のAs濃度は6.0~1.5mg/lまで低下した。このろ液からヘマタイトを作った場合、そのAs品位は0.014~0.0035%と計算され、この際のFe, Zn, Cdの損失をそれぞれ5~6, 2~3および1~2%程度に止め得ることを明らかにした。

## 第7章 結 論

本章においては、各章の内容を要約し結論とした。

## 審 査 結 果 の 要 旨

ヒ素(As)含有廃水の処理法としては、Fe(III)、Alなどの水酸化物による共沈法が一般的であるが、共沈機構、スラッジ処理などに未解決の問題を残している。本論文はこれらの問題の解決に資することを目的として、Asの共沈機構、浮選法、フェライト法などの適用性を検討したもので全編7章より成る。

第1章は緒論である。

第2章はAl、Fe(III)の水酸化物沈殿によるAs(III)およびAs(V)の共沈機構を検討したもので、水酸化アルミニウムはAs(V)のみを、水酸化鉄はAs(III)およびAs(V)を共沈除去し得ることを確かめ、さらに水酸化鉄粒子のゼータ電位測定を行い、As(V)は低pH溶液中ではヒ酸鉄生成により、高pH溶液中では水酸化鉄に対する特異吸着によること、またAs(III)は水酸化鉄に対する特異吸着のみにより共沈除去されることを明らかにしている。

第3章では水酸化物沈殿の沈降特性を改善するため、Asを共沈した水酸化鉄を浮上分離する沈殿浮選法を検討し、捕収剤としてAs(III)に対してはオレイン酸ナトリウム、As(V)に対しては硫酸ドデシルナトリウムが有効であり、それぞれの場合における最適pHを見出し、その理由を明確にしている。また浮選装置についても検討を加え、気泡析出型の加圧浮上装置を用いると、従来の気泡接触型浮選機に比較して、捕収剤使用量および水酸化鉄スラッジ量を低減し、処理時間も著しく短縮し得ることを示した。これらは貴重な知見である。

第4章では共沈剤としての水酸化物沈殿を必要としないイオン浮選によるAs(V)の除去法を、捕収剤として種々の長鎖アルキルアミン塩、アンモニウム塩などを用いて検討し、スカムを生成する場合と、スカムを生成せずに泡沫分別による場合について、効果的捕収剤と、除去可能pH範囲を明確にした。また共存陰イオンの影響を調べ、イオン浮選の適用限界とその理由を明らかにしている。

第5章はフェライト法の適用性を検討したもので、同法がAs(III)を含む高温廃水の処理に有効であることを見出している。すなわちFe(II)イオンとアルカリ共存下で空気酸化により得られるマグネタイトによりAs(III)を共沈し、スラッジを磁気分離する方法を述べている。

第6章では湿式亜鉛製錬浸出残さ浸出液中のAs(III)の除去に関する検討を行い、有価金属イオンの損失を防ぎつつ、少量の水酸化鉄によるAs(III)の迅速共沈除去を可能にする炭酸カルシウム二段添加法を提案し、実操業に対する有用な指針を提供している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、ヒ素含有廃水の処理に関し、水酸化物による共沈機構、浮選その他の新しい方法について基礎的検討を行い有用な知見を得たもので、廃水処理ならびに資源工学に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。