

京大工学部 正員 岩井重久 北尾高嶺
菅原正孝 ○長尾正悟

1. ま え が き

重金属による環境汚染が進行し、用廃水中の重金属の処理が重要な問題になっている。これら重金属の除去方法として、水酸化物、硫化物、炭酸塩などの形で不溶化する方法と、イオン交換、活性炭吸着など直接除去する方法とがある。前者では多量の汚泥が発生し、汚泥の処理・処分が困難な問題となる場合が多く、後者の場合は一般に処理コストが高価で適用には制限がある。このような見地から、筆者等は少量の薬品で汚泥発生量が少なく、極端なPH調整を必要としない処理法として、チオール化合物を添加して、Cd, Cu, Hg, Pbなどの重金属イオンを不溶性塩として用い、凝集分離を行う方法についてその除去効果を実験的に検討した。

一般にチオール化合物はSH基を有し、金属イオンと反応してメルカプタド $\{(RS)_nM^m\}$ を形成する。重金属などのイオン化傾向の小さな金属では安定なメルカプタドを形成し、水に溶解しない安定な塩であることが知られている。

2. 実験方法

一試料— 水道水に重金属成分を所要量だけ加え、場合によっては水酸化ナトリウムでPH調整を行なったものを原水として使用した。重金属成分はカドミウムとして $CdNO_3$ 、水銀として $HgCl_2$ 、銅として $CuSO_4$ をそれぞれ用いた。

一測定の方法— Cd^{++} , Cu^{++} の分析には原子吸光度計で、 Hg^{++} の分析にはトレーサーとして ^{203}Hg を適量添加し、試料の放射能強度を測定することにより、目的イオンの試料中での濃度を求めた。

一実験の方法— 所定の条件に調整した原水 500 ml をビーカーに入れ、これにチオール化合物、硫酸バンド、水酸化ナトリウムを所容量加え、ジャーテスターにより 150 rpm で 3 分間急速攪拌、50 rpm で 10 分間低速攪拌を行なった後、30 分間静止し、上澄水を試料として分析に供した。また、上澄水は定量用ろ紙 C によって残留しているフロックを除いた後、分析に供した。チオール化合物の実験的当量は、Cd では全含有量に対し 3.8 倍量、Cu は 3.3、Hg は 2.0、Pb は 2.0 である。重金属の初期原水濃度が高いときは析出する不溶性塩の凝集性・沈降性がともに良好であるが、濃度が低くなるとフロック粒子が微小で沈降性が悪くなる。低濃度においては硫酸バンドを添加し、実験を行なった。

3. 実験結果および考察

カドミウム、銅、水銀について行なった実験結果を表-1～表-6 に示す。

以上の実験結果から、 Cd^{++} の除去については硫酸バンドで共沈させた処理水は数十%の除去率に対し、チオール化合物を併用した凝集沈殿では 90% 以上の除去率が得られた。チオール化合物を実験的に得られた当量程度まで添加しないと除去率が添加量に比例して低下することが示されている。PH による影響について考えると、PH が弱酸性側になるにつれて微かなフロックが生成し、上澄水に対する除去率が低下する。原水中にアンモニウムイオンが共存する場合、 Cd^{++} は $Cd(NH_3)_4^{++}$ 、あるいは

$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{++}$ のアンモニア錯イオンを形成し、水酸化物、硫化物等の形で除去することが困難であるといわれている。しかし、表-3に示したようにチオール化合物を併用した凝集処理ではかなり高い除去効果が認められた。 Cu については、チオール化合物を実験的に得た当量を添加し、硫酸バンドを併用すると沈殿水の Cu^{++}

表-1 チオール化合物添加量の影響

チオール化合物 (ppm)	PH		Cd 残存量 (ppm)		除去率 (%)
	初期	最終	上澄水	ろ過水	
100	4.74	4.18	5.70		43.0
200	5.00	4.13	3.76		62.4
300	5.23	4.20	20.8		79.2
400	5.25	4.13	3.26		96.7

原水 Cd^{++} 濃度 100 ppm

は0.05 ppm以下の非常に良好な除去を示している。 Hg^{++} は表-6に示したように硫酸バンド単独の処理ではほとんど除去されず、PH調整を行なっても低濃度領域では沈殿除去は困難とされているが、チオール化合物を併用した場合、上澄水で0.06 ppmと顕著な効果が認められた。

表-2 硫酸バンド添加量の影響

硫酸バンド濃度 (ppm)	チオール化合物 (ppm)	PH	Cd 残存量 (ppm)		除去率 (%)	
			上澄水	ろ過水	上澄水	ろ過水
10	20	6.88	3.58	0.73	28.4	85.4
40	20	6.84	0.32	0.04	93.6	99.2
60	20	6.80	0.30	0.04	94.0	99.2
80	20	6.75	0.29	0.05	94.2	99.0
100	20	6.74	0.31	0.04	93.8	99.2

原水 Cd^{++} 濃度 5 ppm

以上の実験結果から考察して、チオール化合物が重金属、とくに Cd^{++} 、 Cu^{++} 、 Hg^{++} に高率の除去効果を示し、さらに錯イオンを形成している重金属も容易に除去することができる。また、水酸化物、硫化物、炭酸塩等として分離する場合には、PH条件などが対象金属によって変えなければならないのに対して、本法では少なくとも数種の金属に対してほぼ同一の条件で除去することが可能と思われる。したがって、各種の重金属が共存しているような廃水等の処理に適用すれば、とくに有効であると思われる。

表-3 チオール化合物の添加とPHの影響

硫酸バンド濃度 (ppm)	チオール化合物 (ppm)	PH		Cd 残存量 (ppm)		除去率 (%)	
		初期	最終	上澄水	ろ過水	上澄水	ろ過水
40	0	4.79	5.90	6.34	1.38	0	78.2
40	0	5.94	6.34	6.34	1.24	0	80.4
40	0	7.00	7.30	5.62	0.76	11.4	88.0
40	24	4.79	5.18	3.98	1.14	37.2	82.0
40	24	5.94	6.07	1.72	0.02	72.9	99.8
40	24	7.00	6.82	1.96	0.02	69.1	99.8

原水 Cd^{++} 濃度 6.34 ppm

表-4 硫酸バンド添加量の影響

硫酸バンド濃度 (ppm)	チオール化合物 (ppm)	PH	Cu 残存量 (ppm)		除去率 (%)	
			上澄水	ろ過水	上澄水	ろ過水
0	4	6.94	1.05	0.54	0	46
20	4	6.95	0.20	0.05	80	95
40	4	6.96	0.05	0.05	95	95
60	4	6.94	0.05	0.05	95	95
80	4	6.92	0.05	0.05	95	95
100	4	6.93	0.05	0.05	95	95

原水 Cu^{++} 濃度 1 ppm

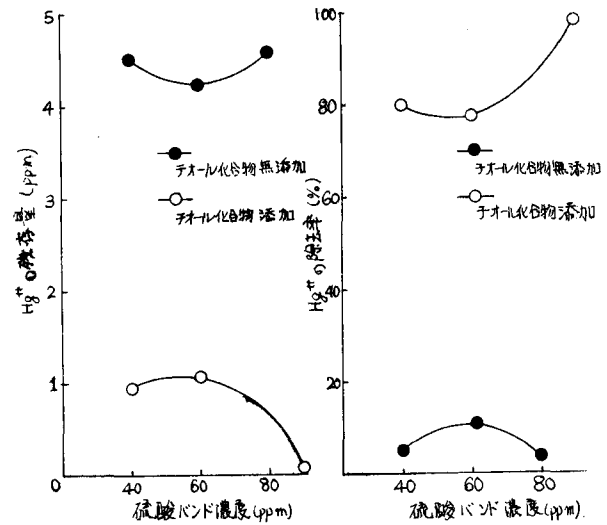


表-5 硫酸バンド添加量の影響

硫酸バンド濃度 (ppm)	チオール化合物 (ppm)	PH	Cu 残存量 (ppm)		除去率 (%)	
			上澄水	ろ過水	上澄水	ろ過水
20	36	6.95	6.13	1.55	33.4	83.2
40	36	6.96	3.47	0.36	62.3	96.1
60	36	6.90	1.57	0.31	82.9	96.6
80	36	6.88	0.81	0.08	91.2	99.1
100	36	6.90	0.20	0.05	97.8	99.5

原水 Cu^{++} 濃度 9.2 ppm

表-6 硫酸バンドとチオール化合物添加量の除去効果

硫酸バンド濃度 (ppm)	チオール化合物 (ppm)	PH	Hg 残存量 (ppm)		除去率 (%)	
			上澄水	ろ過水	上澄水	ろ過水
40	10	6.88	0.95	0.07	80.0	98.5
60	10	6.88	1.06	0.03	77.7	99.4
90	10	6.88	0.06	0.02	98.7	100
40	0	6.88	4.51	3.01	5.1	36.6
60	0	6.88	4.24	3.10	10.7	34.7
80	0	6.88	4.58	3.07	3.5	35.4

原水 Hg^{++} 濃度 4.75 ppm

図は表-6に示したものである。

参考文献 1) 水高度利用委員会; 水の高利用に関する研究報告書 昭和46年8月.
 2) 水質基準研究班; 水環境基準に関する研究報告書 昭和45年8月.