

はじめに

六価クロムは急性毒性が高いという理由から人の健康に係る環境基準に示される重金属類の中の一つとなっている。六価クロムを三価のものに還元処理することによりその毒性が大ましく低減するため、六価クロムの除去法は勿論のこと三価クロムへの還元操作の手法も重要である。

活性炭素を用いた六価クロムの還元については第32回年講にて発表した。その中の二、三の興味ある結果はたとえば、六価クロムが酸性の環境下とくにpH3以下では活性炭素による還元作用を受け、またpHが約2.5の場合には良好なるクロムの除去効果が認められたことなどである。

本研究は活性炭素の重金属イオンに対する性能を検討するもので、ここではクロム酸イオンを取り上げて活性炭素がいかなる挙動を示すかについて試験した。換言すれば、本研究の主目的は重金属イオンの除去に關して炭素成分を主とする材料が経済的にもまた技術的にも有効かつ効果的に利用され得るかどうかを研究しその結果を検討することである。

1 六価クロムの除去

活性炭素を用いた六価クロムの除去はうがに還元処理において、良好なる反応を生ぜしめる要因の一つはpHである。32回年講では、この反応が酸を触媒とする酸化-還元型で、六価クロムの減少速度がクロム酸イオンについて1次の反応次数をもつ式で表わすことが可能と仮定し、 $-d[CrO_4^{2-}]/dt = k[CrO_4^{2-}][C]^{1/2}[H^+]^2$ の関係式を立て、とくにpH2.0の場合には反応直後において $k = 3.32 \times 10^6 \text{ l/(gm-carbon/g)}^{1/2} (\text{mol/g})^2 (\text{min})$ が求められ、投入量に応じた六価クロムの半減期を予測できることを報告した。

そこで、酸触媒型の反応を考慮して、水素イオン濃度をほぼ一定に保持した場合の六価クロムの減少効果を試験した。重要な操作として、ここでは反応溶液のpHを所定レベルに調整維持することにした。その結果の一部をFig-1に示した。この結果は、初期のpHを3.0に調整し、

反応をそのまま継続させた場合と、pHの経時変化に対し適当濃度の塩酸溶液を加え常時pHを3.0±0.1に調整固定した場合のクロムの残留濃度の変化を示すもので、図中の曲線から、pHを一定に保持することによって投入した活性炭素(ツルミコール活性炭素No.9F1, HC-20, #48~100 mesh)の単位重量当りの六価クロム除去量を増大せしめることが可能となり、また初期および中間の反応速度を増大化できることが明らかである。

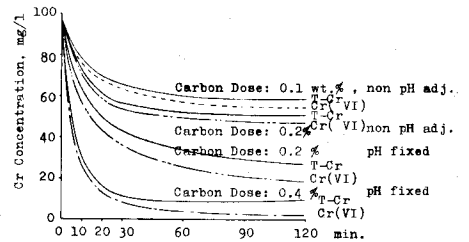


Fig. - 1 Effects of pH Control on Cr Removal

たとえば、 $pH_0 = 2.0$ 、投入量 1.0 gm/l の場合の六価クロムの経時減少曲線は、pHを3.0に固定すると2倍の投入量の 2 gm/l の場合のそれとほぼ一致する傾向を示す。この場合、pHを4.0に固定すると3倍の量が必要となることが認められた。ただし、注意すべしこととしては、pHが2の場合には六価クロムの還元反応が、それ以上のpHの場合には六価クロムの吸着除去が認められるが、かなりの程度まで進行することである。その程度は投入量が大きければ増大する。これらの事実から、低いpHレベルと少量の活性炭素の使用量が処理するか、あるいは高いpHレベルで多量を用いて処理するかを選択が可能となることが分る。またpHの選定により六価クロムの還元も期待される。

2 六価クロム除去における等温吸着

六価クロムの除去に關して一連のバックテストの試験結果から等温吸着について検討した。まず、六価クロムの平衡濃度 C_e と投入した活性炭素の単位重量当りの六価クロム除去量 X/M の関係を Fig-2 に示した。活性炭素-クロム酸イオンの反応は、その大部分が反応開始後30~60分にて終了し、以後徐々に終末に達する

ようになる。そこで、等温吸着に關しては、120分経過後の六価クロムの残留濃度を平衡時のものとして整理した。

これらの曲線は、活性炭による六価クロムの除去が典型的なLangmuir型の等温吸着を呈現することを示している。Langmuirの等温吸着に基づく活性炭の吸着容量 Q^0 は、たとえばpH 2.0の場合には $Q^0 = 113 \text{ mg/gm-carbon}$ の値を示し、これはpH 3.0の場合の約2倍、よってpH 4.0の場合の約3倍に相当している。このことからは前述の内容と一致し、Langmuirの等温吸着の理論に従って反応が進むと考えられる。つまり、動力学的概念がこの反応に應用され得る可能性があると云えよう。これらの曲線の一つは、茨城県高萩鉱業所産の低品位石炭(発熱量約2000Kcal、反応40~50%、固定炭素50~60%のもの)を用いた場合を示している。 $Q^0 = 6.8 \text{ mg/gm}$ と小さい容量を示すが、固定炭素の面積当りでは活性炭を用いたpH 2の場合に相当すると考えられる。

参考までに、FreundlichとLangmuirの等温吸着を各々Fig-3と4に示した。

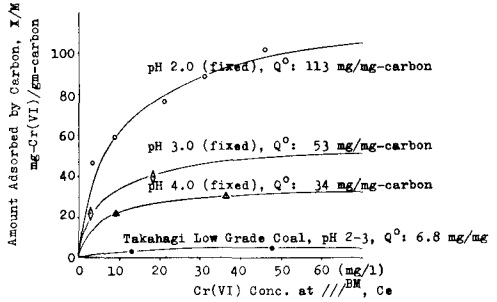


Fig. - 2 Adsorption Isotherm

3 活性炭の再生
活性炭に吸着除去されたクロムは酸またはアルカリを用いて溶出分離しめることが出来る。酸を用いる場合、とくに再生処理後のpHが2以下の強酸性のものを用いると、以下は必然的に還元反応を生じしめることになり、溶液には三価のクロムイオンが残る結果になる。一方、アルカリを用いると、溶出するクロムの大部分は六価のものであることが分る。この試験の一部はFig-5に図示した。これは、反応を2時間継続しめした後、適当濃度のNaOH溶液を用いてpHを8.8まで上昇せしめ、かつそのpHを保持し、適当時間毎に測定したクロムの濃度を示している。この結果から、再生を目的としたアルカリ処理を行うと、除去されたクロムの60~70%が溶出分離し、30~40%は活性炭に吸着されたまま残存していることが認められる。

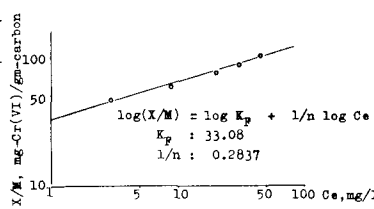


Fig. - 3 Freundlich Adsorption Isotherm at pH 2.0.

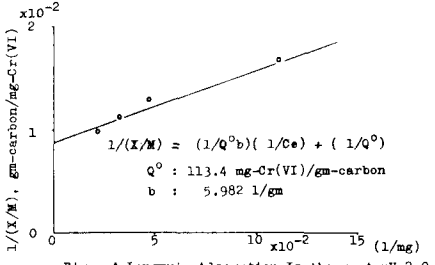


Fig. - 4 Langmuir Adsorption Isotherm at pH 2.0.

以上の内容を検討すると、活性炭による六価クロム吸着の形態は、吸着の現象が微細孔内部への侵入つまり空間移動的な細孔拡散よりも表面拡散によって進むと考えられる。

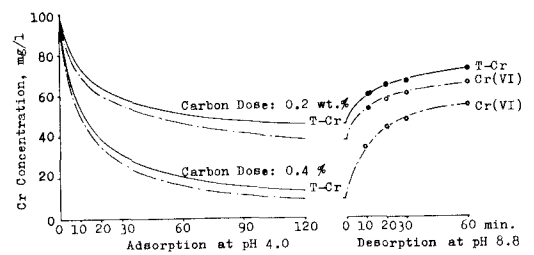


Fig. - 5 Effects of Solution pH on Cr Up-take by Active Carbon and Cr Elution from the Active Carbon.

おまげ

研究成果の中の一つとして、活性炭は陰イオン交換体のように作用を示すことが明らかになった。簡単に溶液のpHを制御するという簡易な操作のみによって活性炭がかわる能力を呈現することは、実装置における操作の守直性の理由から実現化の可能性が高いことが理解されよう。

なお、本試験研究の一部は、日本大学の昭和53年度学術研究助成金の交付を受けなされたものであることを付記し、ここに関係各位に対し感謝の意を表する次第です。