

セメンテーションによる重金属イオン水溶液の処理

宮崎大学工学部教育研究支援技術センター

貝掛 勝也

はじめに

研究室から排出される重金属廃液の処理には、現在別途研究費および経費を投じて専門の処理業者に依頼することがほとんどである。その処理にはキレート剤を用いた分離回収や、酸アルカリによる処理がなされており、大量の酸・アルカリを用いることが重金属を処理すると同時に大きな環境負荷をかけている。また、廃液を廃棄するだけの当事者の意識は低く廃液量も膨大になる傾向がみられる。そこで本研究では金属そのものが有する酸化還元電位の差に着目し、金属イオンを金属単体として還元することで、キレート剤を用いない重金属処理方法を開発することを目的とした。また、廃棄する当事者の意識も調査し環境に対する意識の向上をはかり廃棄量の減量について何が大事であるかを検討した。本処理法によると金属分離後の水溶液も化学的に安全に処理できることから環境対応型の重金属処理サイクルとして期待できる。

キーワード:セメンテーション、重金属イオン、酸化還元、マグネシウム、ヒドラジン

1. 目的

実験研究により排出される重金属廃液はその量や種類が多いため、実験廃液の中でも十分に配慮しなくてはならないもののひとつである。また、過って排水に流入させてしまうと過大な水環境への汚染を引き起こす。本学では、実験排水(洗浄希薄排水)系の流しから流入した排水が実験排水処理施設で最終的に重金属除去等の処理がなされ河川へ放出されるが、濃厚な廃液が流入してしまうと処理ができず行政指導の対象となる可能性もある。実験室ではそのような不測の事態にならないよう濃厚廃液は2回までの洗浄廃液を貯留し専門の処理業者へと引き渡し処理される。しかしながらその廃液の処理には膨大な処理費用が発生するためできるだけ洗浄の量を減らすなどの配慮を行いその総量を減少させることが望ましい。

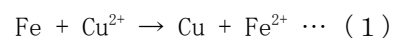
このような現状から貯留した濃厚廃液を実験室で簡単に処理できれば、年間に排出される廃液の総量を減らすことができると考えた。一般に重金属イオンの処理にはキレート剤を用いた処理や、酸・アルカリによる処理がなされているがキレート剤の中には化学的有害性があることや、大量の酸・アルカリを用いることが重金属を処理すると同時に大きな環境負荷をかけている。そこで

本研究では金属そのものが有する酸化還元電位の差に着目し、金属イオンを金属単体として還元することで、キレート剤を用いない重金属処理方法を開発することを目的としている。本処理法によると金属分離後の水溶液も化学的に安全に処理できることから環境対応型の重金属処理サイクルとして期待できる。

2. 実験

2.1 原理

金属イオンを含む溶液に他の金属片を入れると、浸した金属片が酸化・溶解し、溶液中の金属イオンが金属片上に還元され金属単体として析出する。このような酸化還元電位の差を利用し、水溶液中に存在する還元電位が貴な金属イオンが、卑な金属によって還元析出される反応をセメンテーションと言う。例えば(1)式で示される銅の回収では、還元剤として工業的には鉄スクラップが用いられている。



このような酸化還元の原理を利用し実験廃液を対象に実験を行った。

表1 金属イオンの酸化還元電位

Electrode system	E^0/V
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.45
$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1.2
$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	+0.92
$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.799
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.337
$2H^+ + 2e^- = H^2$	0
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.126
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.14
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.25
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0.28
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0.402
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.44
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.37

表1に示す標準電位の差が大きいほどセメンテーションしやすくなるため、本実験では負の標準電位のなかでも最もその値の大きいマグネシウム金属を還元剤として選択した。マグネシウムが還元剤であれば、それよりも標準電位の高い金属は還元され金属として析出させることができる。

2.2 実験方法

物質環境化学科学生実験より排出された重金属廃液5タンクを実験サンプルとした。安全に処理するため、事前にこれら廃液の水銀、ヒ素、カドミウムを定性し、有害重金属を含んでいないタンクを選定した。還元剤であるヒドラジンを加え還元状態の溶液とした後、マグネシウム粉末を5gあるいは10gずつ定期的に160日間投入し続けた。それらサンプルを日々必要量採取し、pH、各種重金属イオンの種類とその濃度を、pHメーターおよび原子吸光光度計を用い測定した。タンク内の廃液は酸性であるためヒドラジンを添加しアルカリ性水溶液にした。その後金属マグネシウムを10gずつ投入し、その都度金属濃度とpHを測定した。

3. 結果および考察

3.1 重金属イオンの除去

マグネシウムによるセメンテーションの結果を図1に示した。

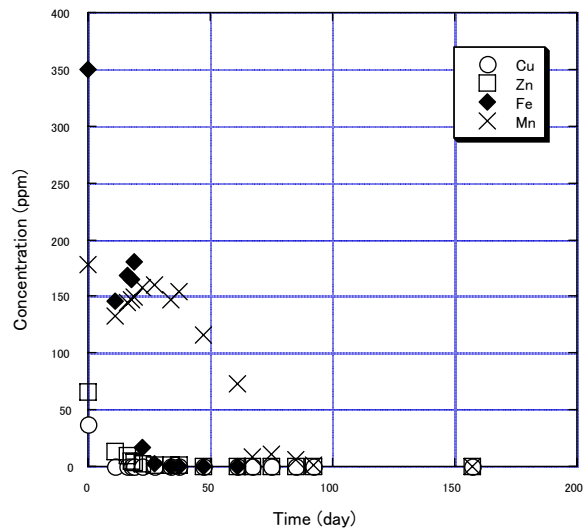


図1. タンク1の金属イオンの種類とその濃度変化

図1にタンク1の実験結果を示した。タンク1中には銅、亜鉛、鉄、マンガンが廃液として含まれる溶液であることがわかった。第1日目にヒドラジンを投入し、溶液を還元したことで350ppmあった鉄イオンはおよそ半分の150ppmへ、40ppmの銅イオンはおよそ0ppmへ、70ppmあった亜鉛イオンはおよそ10ppmへ低下し金属粉として沈殿させることが可能であることが分かった。その際初期pHが0.63の強い酸性を示したがヒドラジンによる還元が進むにつれタンク内のpHはアルカリ性となった。金属イオン濃度がおよそ0ppmになる日数は銅イオン>亜鉛イオン、鉄イオン>マンガンイオンの順であった。この序列は金属のイオン化傾向にほぼ一致しており、また表1の酸化還元電位の序列とも一致しており、マグネシウムとの酸化還元電位の差が大きいほど還元が速いことがわかった。よって廃液を処理する場合は、はじめに廃液の中に含まれる金属イオンを定性し、金属の種類を把握することで処理日数をおおよそ定めることが可能であることが分かった。

さらに図1より、最終的に4金属イオンとも排出基準値以下の濃度にするのが可能でありそれらの濃度はほぼ0ppmであることが分かった。これはセメンテーション反応の大部分が不可逆的であると考えられているためである。

この他、他の4つのタンクについても同様の実験を行った。タンク1と異なる内容物としてコバルトイオンおよび銀イオンを含むタンクもあったが、結果はどのタンクも最終的に含有されてい

る金属イオンをほぼ 0ppm にする良好な結果が得られた。

3.2 排水への配慮

重金属を還元後の溶液はヒドラジンが分解することで発生するアンモニアによりアルカリ性になっている。



またアルカリ側に pH が傾くにつれアンモニアが生成するためアンモニア臭も増してくる。そこで排水として安全にかつ臭いを出さないために、ドライアイス投入し炭酸アンモニウムとして中和した後排水として処理を行った。中和後の pH は弱酸性かつ、無臭であるため安全に処理できた。また、処理後は還元された金属粉体とマグネシウム粉体が廃棄物として出てくる。キレート剤を用いた場合も同様なフロッグが生成するが、セメンテーションの場合キレート剤と異なり有機物質を含まないためは金属粉体のみの回収となる。

3.3 処理費用について

重金属廃液処理費は平成 16 年度実績で 1 リットルあたり 250 円である。1 タンクを 18 リットルとすればその処理費は 4,500 円となる。マグネシウム 500g が 2600 円、ヒドラジン 500ml が 1,600 円で、ドライアイス (1kg) 350 円、今回 5 タンク 90 リットルの処理費は概算で 122 円/リットルであり、既存の処理費 250/リットルと比べおよそ半分であることがわかった。2 タンク以上の処理を行うのであれば費用に対する効果は割安であるといえる。処理後はろ過し、ろ液はドライアイスで中和し 90 リットルを実験系排水として流した。問題点としては、セメンテーションに要する時間や、タンクの置き場の管理、排水前の重金属イオンの濃度の測定などの手間を考える必要がある。

3.4 捨てることへの意識

処理業者に委託することなく自ら排出した重金属イオンについて処理するため、それを排出する意識は向上する。学生に実施した聞き取り調査では、「できるだけ廃液量が少量になるように実験を工夫した。」、「洗浄水の量を少なくして回数を多くした。」、「金属イオンの種類別に分別して

収集した。」といった意見が得られ、自ら環境負荷軽減になるよう意識が高まっていることがわかった。

4. まとめ

セメンテーション技術を用い、実験廃液の処理を行った結果をまとめると以下のようである。

利点として、(1) 重金属イオンをほぼ 0ppm にすることが可能である。(2) 比較的安価な費用で処理ができる。(3) ドライアイス (二酸化炭素) を吹き込むことで安全に排水として排出できる。(4) 身近に重金属の処理を体験できるので、学生や廃棄する者の環境に対する意識が向上する。

欠点としては、(1) 処理に時間がかかるため保管場所の確保が必要である。(2) 廃液量は格段に減量できるが、金属粉体が廃棄される。

セメンテーションという電気化学的な手法により重金属イオンを処理できることがわかった。廃棄される物質はゼロではなく金属粉が生成するためその処理は既存の委託処理に託すほかないが、大幅に廃液量を軽減できる点が最大の利点である。時間と手間を克服するような手法や、既存の技術との組み合わせが模索できるならば費用効率の良い環境処理技術のひとつであるといえる。

謝辞

本研究は「平成 16 年度宮崎大学学長裁量経費：若手研究者の研究助成」の助成のもとに行われました。ここに記して深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 芝田隼次, セメンテーション, 資源と素材, 113, 948-951(1997).
- 2) 村田徳治, “廃棄物の資源化技術”, オーム社出版局 (2003).