
水酸化第 2 鉄沈殿の生成による各種イオンの除去

Removal of Ions from Aqueous Solutions by Formation of Ferric Hydroxide Floccs

内野 和博(Kazuhiro Uchino) 小笠原 武司(Takeshi Ogasawara)

要旨：

鉄塩を利用した廃水処理法の一つとして、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿の生成による有害イオンの除去について実験をおこなった。 Fe^{3+} が数十 mg/l ～数十 g/l の溶液から $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を生成する場合、 $\text{pH}=6.0\sim 9.0$ で最も濾過性がよく安定になる。除去されるイオンの適用濃度範囲は数 mg/l ～数百 mg/l である。重金属陽イオンは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ との共沈により、また Fe^{3+} と難溶性塩をつくらない $\text{CrO}_4(2-)$ などの陰イオンは、 $\text{pH}\leq 7$ で沈殿への吸着により除去される。これらに対する Fe^{3+} の必要添加量はモル比で数十倍程度である。一方 $\text{PO}_4(3-)$ などの陰イオンは $\text{pH}\leq 7$ で主として難溶性塩の生成により除去され、 Fe^{3+} の添加は数倍で十分である。また $\text{CrO}_4(2-)$ については室温、 $\text{pH}=6$ での $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿との吸着平衡についても考察した。

Synopsis：

Removal of some hazardous ions from aqueous solutions by the formation of ferric hydroxide flocks has been investigated under various conditions. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flocks were most stable and easily filtered when formed from solution of $\text{pH } 6\sim 9$, which contained $50\text{mg/l}\sim 50\text{g/l}$ of $\text{Fe}(3+)$. In this method, the concentration range of ions to be removed was $1\text{mg/l}\sim 1\text{g/l}$. Heavy metal cations such as $\text{Cu}(2+)$, $\text{Cd}(2+)$ and $\text{Pb}(2+)$ were removed by coprecipitation with the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flocks, and anions such as $\text{CrO}_4(2-)$ that did not form in soluble salts with $\text{Fe}(3+)$ were removed by adsorption on the flocks below $\text{pH } 7$. Necessary addition of $\text{Fe}(3+)$ was about 20 to 30 times of these ions in molar ratio. Anions such as $\text{PO}_4(3-)$ that formed slightly soluble salts with $\text{Fe}(3+)$ were removed mainly by the formation of the salts below $\text{pH } 7$, and in this case, the necessary molar ratio of $\text{Fe}(3+)$ to these ions was 2 to 3 times. Discussions are also made on the adsorption equilibrium of chromium(VI) with the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flocks at room temperature and a constant pH of about 6.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

水酸化第2鉄沈殿の生成による各種イオンの除去

Removal of Ions from Aqueous Solutions by Formation of Ferric Hydroxide Flocs

内 野 和 博*
Kazuhiro Uchino小笠原 武 司**
Takeshi Ogasawara

Synopsis:

Removal of some hazardous ions from aqueous solutions by the formation of ferric hydroxide flocs has been investigated under various conditions.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ flocs were most stable and easily filtered when formed from solution of pH 6 ~ 9, which contained 50mg/l ~ 50g/l of Fe^{3+} . In this method, the concentration range of ions to be removed was 1mg/l ~ 1g/l.

Heavy metal cations such as Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} were removed by coprecipitation with the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flocs, and anions such as CrO_4^{2-} that did not form in soluble salts with Fe^{3+} were removed by adsorption on the flocs below pH7. Necessary addition of Fe^{3+} was about 20 to 30 times of these ions in molar ratio. Anions such as PO_4^{3-} that formed slightly soluble salts with Fe^{3+} were removed mainly by the formation of the salts below pH7, and in this case, the necessary molar ratio of Fe^{3+} to these ions was 2 to 3 times.

Discussions are also made on the adsorption equilibrium of chromium(VI) with the $\text{Fe}(\text{OH})_3$ flocs at room temperature and a constant pH of about 6.

1. はじめに

廃水中の有害イオンには $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{As}(\text{III}, \text{V})$, $\text{Hg}(\text{I}, \text{II})$ などの重金属イオンが含まれる。これらの除去方法はその濃度などの条件で異なり、前処理としての酸化・還元、沈殿（水酸化物・硫化物）生成、共沈、吸着、イオン交換、イオン浮選、電気透析、逆浸透、後処理としての固液分離（凝集、沈降、濾過、浮上、

遠心分離）などにより行われる。その場合、酸化剤・還元剤・中和剤・凝集剤などの薬剤の選定、再生・濃縮水の2次的処理、スラッジ処理などの点が問題となる。

今回は、鉄鋼業に関係の深い鉄塩の利用および現在鉄塩を水酸化物として処理している工程での重金属イオンの除去という観点から、鉄塩を利用した廃水処理法の一つとして水酸化第2鉄($\text{Fe}(\text{OH})_3$)沈殿によるいくつかのイオンの除去効果について検討を行ったので、その結果をまとめて報告する。

* 技術研究所環境科学研究室
(昭和53年1月30日原稿受付)

** 技術研究所環境科学研究室主任研究員

2. 水酸化第2鉄沈殿による金属イオンの除去に関する報告例

2・1 イオンの除去例

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿の生成による各種金属イオンの除去に関する報告は多い。

Wilms ら¹⁾は、ヒックリンク廃液からクロム酸塩を除去することを目的として 30.2~343mg/l の $\text{Cr}(\text{VI})$ (イオンとしては CrO_4^{2-} など) の $\text{Fe}(\text{III})$ 塩 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) と NaOH による除去効果を調べ、① $\text{pH} \approx 6$ で溶液中の残留イオン濃度が最小になること、②モル比 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}(\text{VI}) \geq 20$ では残留イオン濃度はあまり減少しないこと、などを明らかにした。

白根²⁾は製錬所廃水中の Cd^{2+} を除去する目的で実験を行い、4mg/l の Cd^{2+} に対し 400mg/l の Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Cd}^{2+} = 201$) を加えて NaOH で pH を調整する場合、 $\text{pH} = 4.5 \sim 5.0$ から残留イオン濃度が減少しはじめ、 $\text{pH} \geq 8$ では 0.05 mg/l 以下となることを報告した。

Bull ら³⁾は放射性廃液中の $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{137}\text{Cs}^+$ の除去の実験を行い、その結果、6 または 18mg/l の $^{90}\text{Sr}^{2+}$ の除去については、① $\text{pH} \approx 10$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+} \geq 12.5$ で効果的に除去されること、② $\text{PO}_4^{3-}/\text{Fe}^{3+} \leq 0.33$ の範囲でりん酸塩を添加すると最適 pH は 8 にまで下がることを、また 30mg/l の $^{137}\text{Cs}^+$ の除去については、200mg/l の Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}/\text{Cs}^+ = 15.9$) では最もよい場合でも 5% 程度しか除去されず効果が小さいこと、を報告している。

2・2 スラッジの処理例

有害イオンを含んだ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ スラッジの無害化処理の例はあまり多くない。

戸沢⁴⁾は廃水中の $\text{As}(\text{III})$ (AsO_3) および $\text{As}(\text{V})$ (AsO_4^{3-}) の除去について実験を行い、375mg/l の $\text{As}(\text{V})$ に対し 558mg/l の Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}/\text{As}(\text{V}) = 2.0$) を添加すると $\text{pH} = 3 \sim 7$ で非常によく除去されることを示すとともに、このスラッジを管気中で焼成すると、500℃までは X 線回折の結果無定形であるが、600℃で $\text{Fe}_{1-x}\text{H}_x\text{AsO}_4$ となり、800℃では FeAsO_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeAsO}_4$ となって

$\text{As}(\text{V})$ が固定され、溶出試験でも 0.05mg/l 以下となることを発表している。

3. 実験方法および結果

3・1 実験方法

実験を行った有害イオンは Cu^{2+} (処理 B, 初濃度 100mg/l), Cd^{2+} (処理 B, 初濃度 5mg/l), Pb^{2+} (処理 A, 初濃度 100mg/l), $\text{Cr}(\text{VI})$ (処理 A および B, 初濃度は主に 100mg/l), PO_4^{3-} (処理 A, 初濃度は PO_4^{3-} として 100mg/l) の 5 種類である。処理方法 A および B の内容を Fig. 1 に示す。

3・2 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿の特性

処理 A により $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿の特性を調べた。約 5000mg/l の Fe^{3+} から生成した沈殿の 5A 濾紙による濾過性は $\text{pH} \geq 5.0$ ではかなり良好であるが、3.5~4.5 では沈殿が生成しているにもかかわらず濾過性が非常に悪い。また、約 200mg/l の Fe^{3+} から沈殿を生成した場合、 $\text{pH} = 4.9 \sim 9.0$ ではよく濾過できたが、 $\text{pH} \geq 10.0$ ではかなり濾過しにくくなった。さらに、沈殿を再度遠心分離機で脱水後恒温乾燥機で 110℃で 24h 乾燥したものを X 線回折法で調べた結果、 $\text{pH} = 6.0 \sim 9.0$ では NaCl のピークのみであるのに対し、5.0~6.0 および 9.0 以上では NaCl のほかに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークが見られた。

3・3 各種イオンの除去効果

Cu^{2+} の実験結果を Fig. 2(a) および Fig. 3(a) に、 Cd^{2+} の実験結果を Fig. 2(b) および Fig. 3(a) に、 Pb^{2+} の実験結果を Fig. 2(c) にそれぞれ示す。 Fe^{3+} の存在により、イオンの除去率が 99% 以上となる pH が Fe^{3+} のない場合に比べて低下し、 Cu^{2+} では 6.9 → 5.6~6.3, Cd^{2+} では 10.6 → 7.1~8.0, Pb^{2+} では 8.5 → 4.5 となっている。また、100mg/l の Cu^{2+} に対しては $\text{pH} = 6.8$ のときモル比 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+} \geq 20$ で、5mg/l の Cd^{2+} に対しては $\text{pH} = 8.0$ のとき $\text{Fe}^{3+}/\text{Cd}^{2+} \geq 50$ で、それぞれ水質汚濁防止法の排水基準 (Cu^{2+} : 3mg/l 以下, Cd^{2+} : 0.1mg/l 以下) を達成できる。

次に、 CrO_4^{2-} の除去処理後の残留濃度を Fig. 2(d)

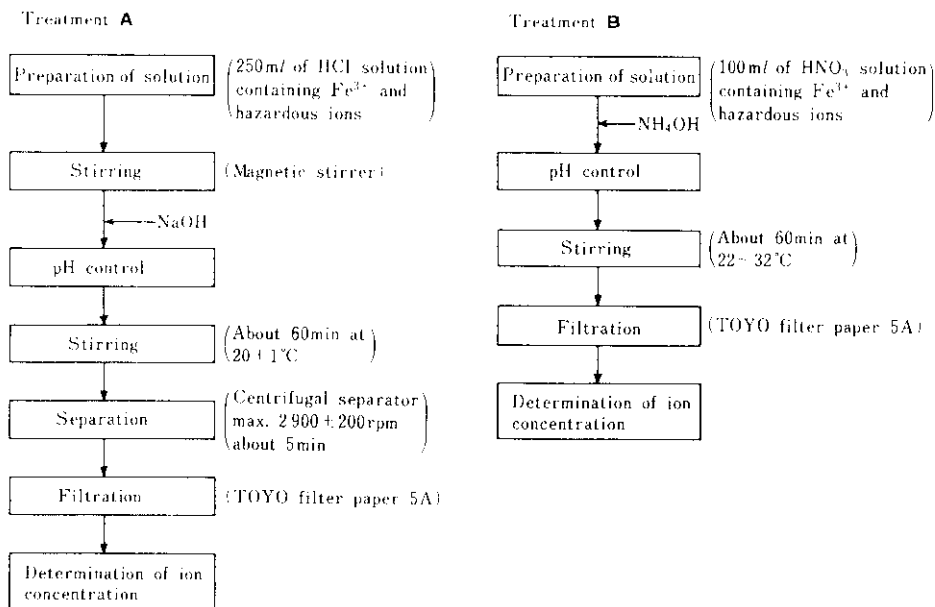
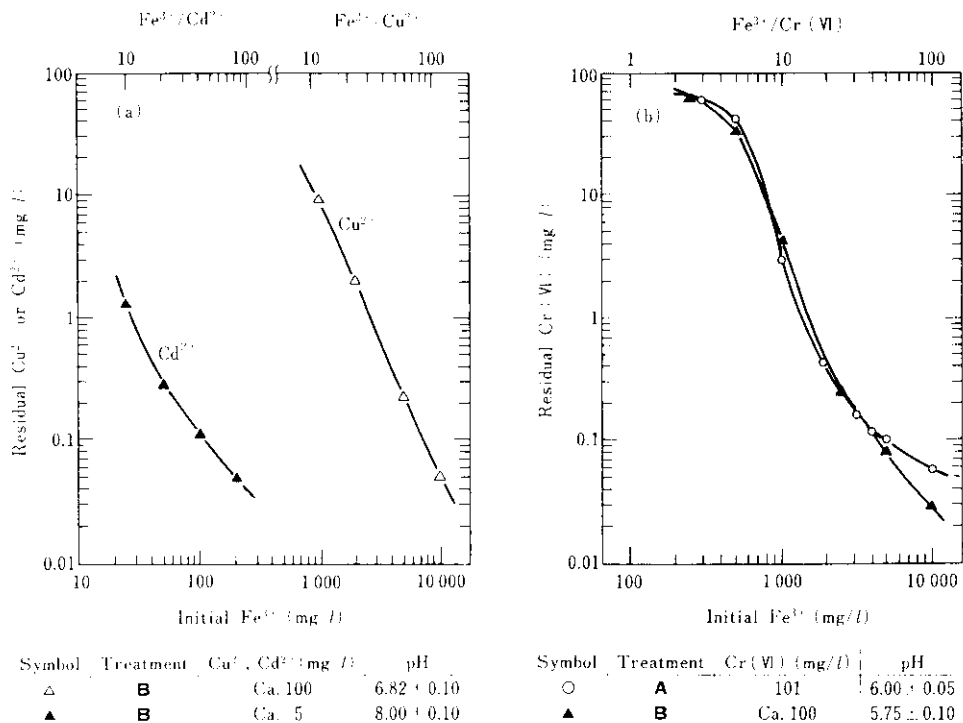


Fig. 1 Flow chart of the treatment processes

Fig. 3 Effect of initial concentration of Fe^{3+} on residual concentration of copper, cadmium and chromium (VI) at a constant pH

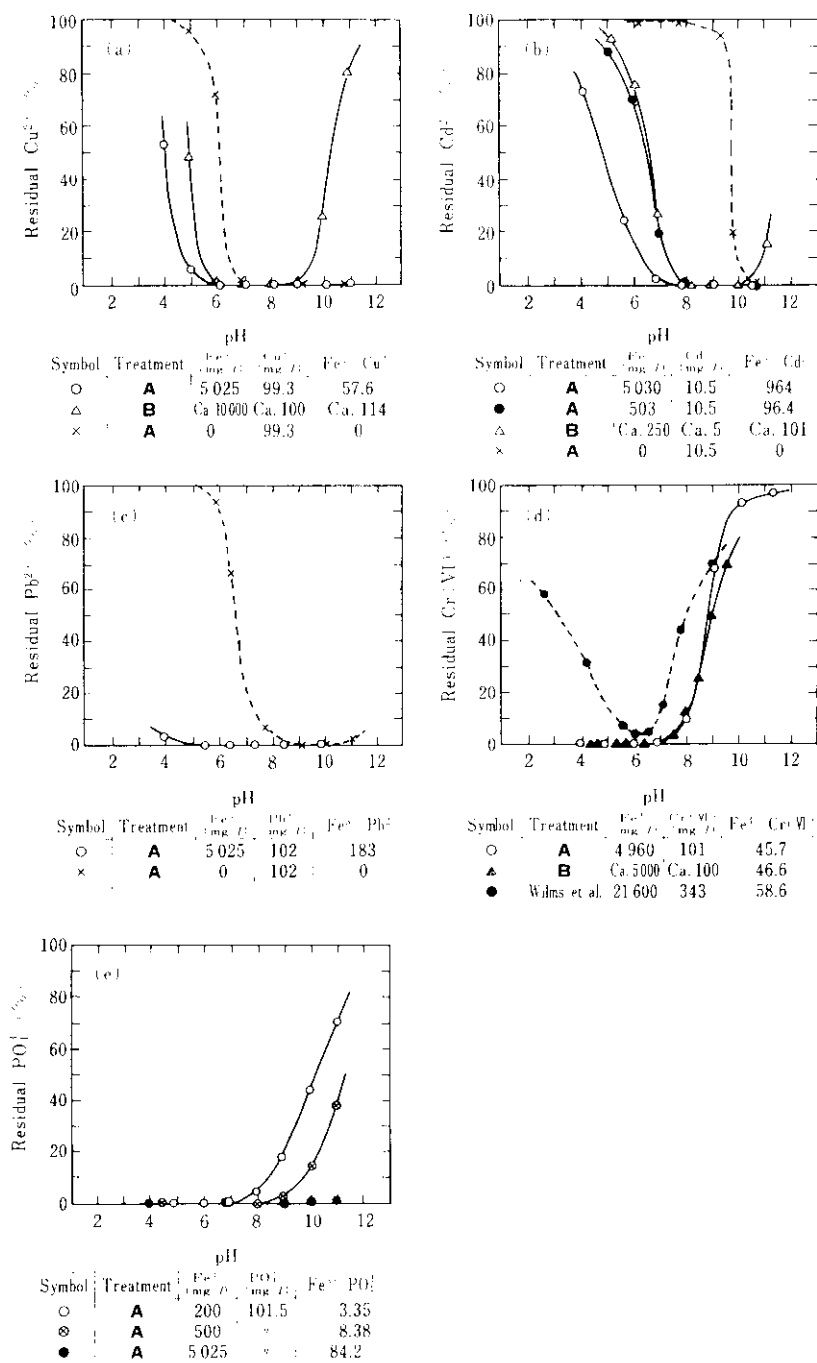


Fig. 2 Effect of pH on residual ion concentration under the various initial concentrations and treatments

および Fig. 3 (b) に示す。最適 pH が 5.0 付近にあり、4.0～7.0 の範囲でも十分な除去効果があって、Wilms ら¹⁾の結果 (pH = 6.3 付近が最適、その前後ともに残留濃度が増加)とは異なっている。また、100mg/l の Cr(VI) に対しては pH = 6.0 の場合 $Fe^{3+}/Cr(VI) \geq 20$ で排水基準 (0.5mg/l 以下) を達成できる。さらに、Langmuir の吸着等温式: $q_M = abC/(1 + bC)$ にもとづく $1/C$ と $1/q_M$ プロットを Fig. 4 に示し、残留濃度の最も低い 1 点は誤差が大きいので無視して $1/C$ と $1/q_M$ の直線関係を図中に示した。ここで、 q_M : 吸着された CrO_4^{2-} と $Fe(OH)_3$ 沈殿とのモル比、 C : 残留 Cr(VI) 濃度 (mol/l)、 a : 最大吸着量に関する定数、 b : 吸着エネルギーに関する定数、である。

最後に、 PO_4^{3-} の残留濃度を Fig. 2 (e) に示す。100mg/l の PO_4^{3-} の場合、最適 pH は 6.0 付近にあり、pH ≥ 7 では除去率は減少する。

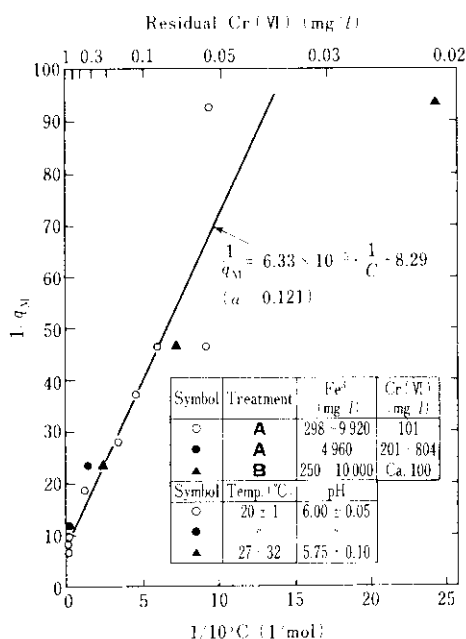


Fig. 4 Langmuir adsorption isotherm of chromium (VI) on ferric hydroxide flocs at room temperature and a constant pH of about 6

4. 考 察

4.1 $Fe(OH)_3$ 沈殿の生成条件とイオン除去効果

柏原ら⁵⁾は $Cr(OH)_3$ 沈殿の生成について実験を行い、pH = 7~9 で残留 Cr^{3+} 濃度が最小となり、この pH 領域で $Cr(OH)_3$ の含水量が最大、沈降速度が最小となるが、すべての pH 領域について生成粒子の粒度はほぼ一定であるなどの結果を得ている。

3.2 で述べた筆者の結果と柏原らの結果より、 $Fe(OH)_3$ 沈殿は pH = 6.0~9.0 で最も安定であり、このことがこの pH 領域でのある種のイオンの除去を効果的なものにする因子になっていると考えられる。

また、 Fe^{3+} 濃度が低くなると $Fe(OH)_3$ 沈殿の凝集性が悪くなり、イオンの除去効果も低下する。したがって、この除去方法ではある程度以上の Fe^{3+} 濃度が必要であり、その目安は数十 mg/l 以上と推測される。

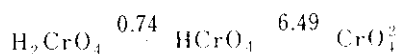
4.2 $Fe(OH)_3$ 沈殿生成による除去機構と最適 pH

$Fe(OH)_3$ 沈殿の生成による除去機構の違いによって、各種イオンは次の三つに分類できる。

第1グループ: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} などの重金属陽イオン。これらは Fe^{3+} を添加しなくても pH を上げていくと水酸化物沈殿を生成して水溶液中の残留濃度が減少するが、 Fe^{3+} を添加すると残留濃度の減少する pH が低いほうへ移動する。これは Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} などの金属イオンが $Fe(OH)_3$ 沈殿の3次元的な網目構造の中に捕捉されるため、現象的には金属水酸化物の $Fe(OH)_3$ との共沈とみることができる。また、前節で述べたように $Fe(OH)_3$ 沈殿が pH = 6.0~9.0 で最も安定となるので、除去のための最適 pH はほぼこの領域付近にあるものと推測される。

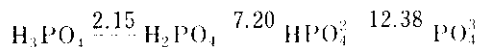
第2グループ: Fe^{3+} と難溶性塩をつくらない CrO_4^{2-} などの陰イオン。 $Fe_2(CrO_4)_3$ の溶解度は明らかではないが、ある程度は溶解するものとみられる。 CrO_4^{2-} 系のイオン形態の pH との関係は

次のとおりである⁹⁾。



一方、 Fe^{3+} は $\text{pH} \geq 2.5$ で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿を形成し、 $\text{pH} \geq 7.0$ ではしだいに沈殿の電気的陰性度が增大していく。したがって、第2グループの陰イオンは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿が電気的に陽性な $\text{pH} \leq 7$ の溶液中で静電引力により吸着除去される。 CrO_4^{2-} の場合は上述のイオン形態から Wilms らの結果と同様に最適 pH は $6.5 \sim 7.0$ 付近と予想されるが、筆者らの結果では $\text{pH} \leq 6.5$ でも $\text{Cr}(\text{VI})$ の残留濃度は低く、このような原理では十分説明できない。この点については別途検討する。

第3グループ： Fe^{3+} と難溶性塩をつくる PO_4^{3-} などの陰イオン。 FePO_4 の溶解度積は 1.3×10^{-22} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は 7.1×10^{-39} または 2.5×10^{-39} であり⁹⁾ PO_4^{3-} 系のイオン形態の pH との関係は次のとおりである⁹⁾。



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積を 1.0×10^{-39} として計算すると、 $\text{pH} = 7.0$ では $\text{Fe}^{3+} = 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/l}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l} = 12 \text{ mg/l}$ となり、 $\text{pH} \geq 7$ では PO_4^{3-} 濃度が急激に増大する。また、 $\text{pH} \geq 7$ では第2グループと同じ理由で PO_4^{3-} の除去効果が低下する。このように、第3グループでは Fe^{3+} との難溶性塩の生成が除去の大きな原因であり、第1および第2グループとは異なって、 Fe^{3+} の添加量は除去される陰イオンに対しモル比で数倍程度で十分である。

4.3 CrO_4^{2-} の吸着平衡

前節の第2グループに属する CrO_4^{2-} の $\text{pH} = 6$ 付近における吸着平衡について考察する。正確には、この pH でのイオン形態は HCrO_4^- である。

Wilms ら⁹⁾ によれば、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿の生成後数十 min 経てば吸着平衡に達し、残留 $\text{Cr}(\text{VI})$ 濃度と $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸着量との関係は Freundlich の吸着等温式 $q_M = kC^{1/n}$ によく合うとされている。ここで、 q_M および C は前述の Langmuir 式と同じ量、 k および n は定数である。しかし、筆者らの結果では $\log C - \log q_M$ プロットが直線にはならず、 $\log C$ の増大に伴い $\log q_M$ は飽和する傾向を示した。

Fig. 4 のプロットから求めた q_M の飽和値は 0.121、すなわち $\text{Cr}(\text{VI})$ の飽和吸着量はモル比で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の 12.1% である。

また、Fig. 3 (b), 4 より、吸着平衡を決定する因子のうち、処理 **A** と **B** との第2鉄塩の陰イオンの違い (Cl^- と NO_3^-)、中和剤の違い (NaOH と NH_4OH)、温度の違い ($20^\circ + 1^\circ\text{C}$ と $27^\circ \sim 32^\circ\text{C}$)、遠心分離操作の有無はあまり大きな影響を与えないことがわかる。しかし、**A** と **B** とでは $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}(\text{VI})$ 比を大きくした場合の残留 $\text{Cr}(\text{VI})$ 濃度に差がみられ、 $\text{Cr}(\text{VI})$ を低濃度にまで除去する場合に問題となろう。

4.4 廃水処理への応用と問題点

以上述べてきたことから、鉄イオンを含む廃水の凝集沈殿の処理において処理条件、特に pH や Fe^{3+} 濃度をコントロールすることにより共存する有害イオンの除去も可能であるということが理解できる。

ただし、この廃水前処理法には以下の問題点が残されている。

何種類かのイオンが共存する場合、溶解度積などからの最適条件の正確な予想は困難なので、処理対象の実廃水について予備試験を行う必要がある。

また、この方法では残留イオン濃度を環境基準値以下まで下げるためには Fe^{3+} 濃度と pH の調整をしなければならないが、最適 pH がイオンの種類によって異なることなどによりすべての有害イオンの排水基準を、この方法のみで達成することは難しい場合がある。このような場合には $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿の生成による方法と、たとえばイオン交換樹脂による吸着法との併用などを考える必要がある。

最後に、生成したスラッジをどう処理するかという問題の解決はまだ不十分であり、これらの無害化または有効利用についてさらに検討の余地がある。

5. ま と め

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿の生成によるいくつかの有害イオンの除去効果について実験を行い、以下のような知見を得た。

(1) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿は pH 6.0 ~ 9.0 で最も濾過性がよく安定になる。このことがこの pH 領域である種のイオンの除去を効果的にする因子になっている。

(2) 除去されるイオンの適用濃度範囲は数 mg/l ~ 数百 mg/l、 Fe^{3+} の適当な濃度範囲は数十 mg/l ~ 数十 g/l 程度である。

(3) Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} などの重金属陽イオンは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ との共沈により除去され、除去のための最適 pH は Fe^{3+} を添加しない場合に比べて低いほうへ移動する。 Fe^{3+} の必要添加量はモル比で数十倍である。

(4) Fe^{3+} と難溶性塩をつくらない CrO_4^{2-} などの陰イオンは pH ≤ 7 で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿への吸着によって除去され、 Fe^{3+} の必要添加量はモル比で数十倍である。

(5) PO_4^{3-} などの陰イオンは pH ≤ 7 で、主として Fe^{3+} との難溶性塩の生成により除去される。 Fe^{3+} の添加量はモル比で数倍程度で十分である。

稼働中の廃水処理工程の改善や新設備の検討に際しては、各種イオンが種々の割合で共存する実廃水の個々の例について試験を行う必要があるが、今回得られた結果を利用すれば、その試験条件を容易に絞ることができる。

参 考 文 献

- 1) D.A.Wilms, F.F.Notebaert and A.A.Van Haute: Advan. Water Pollut. Res. 6th, (1972), 615, 625
- 2) 白根: 熊本大学工学部研究報告, 23 (1974), 93
- 3) P.S.Bull, J.V.Evans and R.J.Knight: J.Appl. Chem. Biotechnol, 25 (1975), 801
- 4) 戸沢: 第16回選鉱研究懇談会・第1回原子力研究懇談会, 廃水処理に関するシンポジウム講演資料, (1977), [東北大学選鉱製錬研究所]
- 5) 柏原, 加藤, 有馬: 金属表面技術, 24 (1973), 151
- 6) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編 II, (1975), 801, 994 (丸善)

