

短報

凝集剤による低濃度溶存態亜鉛処理の基礎的実験

石橋融子*・鳥羽峰樹*・田中義人*・熊谷博史*・松尾宏*

溶存態亜鉛には生物影響があることが指摘されている。そこで、事業場排水による環境水中への溶存態亜鉛の負荷の軽減を目的として、凝集沈殿法による溶存態亜鉛の処理を検討した。凝集沈殿法の中でも、pHを変化させて除去する水酸化物法と凝集剤を添加して除去する方法を検討した。溶存態亜鉛の初期濃度を1mg/lとした場合、水酸化物法では、pH9.9のとき最も処理効率が良く、処理水中の溶存態亜鉛濃度が0.15mg/lであった。凝集剤を使用した場合、硫酸アルミニウムがpH8.9で処理水の溶存態亜鉛濃度が0.00034mg/lであり、最も処理効率が良かった。しかし、処理水中にアルミニウムが多量に残ることから、次に効果の高かった塩化第二鉄 (pH9.2で0.00036mg/l)の方が亜鉛処理に適していると考えられた。

[キーワード：溶存態亜鉛、凝集沈殿]

1 はじめに

亜鉛は、生物への影響評価試験結果が数多く報告され、その影響が指摘されている¹⁾。そのため、2003年に全亜鉛 (T-Zn)として、水質汚濁に係る環境基準項目に追加され、設定値は0.03mg/l (海域類型は0.01または0.02mg/l)となった。さらに、2006年には、水質汚濁防止法に基づく特定施設を設置する事業場の排水基準値が5mg/lから2mg/l以下となった。

排水基準値が2mg/lで、河川等公共用水域の設定値0.03mg/lより2桁高いことから、小さな都市河川等、事業場排水の影響を大きく受ける河川については、亜鉛濃度の上昇につながる可能性があると考えられる。

白川ら²⁾の報告によると、福岡県内の事業場排水に含まれるT-Zn濃度は、特定施設ごとの平均値で0.006~0.32mg/l、溶存態亜鉛 (D-Zn)濃度は、0.004~0.27mg/lであった。亜鉛を原料に使用している事業所の排水は凝集沈殿により処理しているため、除去率は高かったが、排水中の亜鉛濃度は高かった。また、生物処理のみを行っている事業場では、亜鉛が処理されず、原水と同じ濃度で排水されている例もあった。よって、亜鉛除去率は高いが、処理水に多く亜鉛が残っていたり、亜鉛未処理のまま放流される等の要因により、排水中の濃度が高くなり、排水基準値は満たしているものの、放流先河川の亜鉛濃度を上昇させる可能性があることが示唆された。そのため、本研究では、事業場排水による環境水中への亜鉛負荷をできるだけ

軽減することを目的とし、排水基準値 (2mg/l) 以下の低濃度の亜鉛を処理することを検討した。

2 実験

2・1 亜鉛の形態

環境中の水生生物に取り込まれて有害な影響を与えるものは、T-Zn濃度ではなく、亜鉛イオン濃度であると考えられている¹⁾。そのため、溶存態亜鉛を処理対象とした。

2・2 処理法

亜鉛の処理方法として、凝集沈殿法、磁気分離法 (フェライト法)、電析法、鉄粉法、吸着法等がある^{3),4)}。フェライト法や電析法は、高濃度亜鉛処理に適している。鉄粉法は、多種の重金属類を含み排水量が少量のときに有効である。吸着法は、経費がかかり、処理排水が少量で塩濃度が低いときに有効である。今回、安価で簡易な方法で、一般的によく用いられている凝集沈殿法を検討した。

また、凝集沈殿法には、水酸化物法、置換法、液体キレート法、硫化物法等がある³⁾。本研究では、水酸化物法及び数種の凝集剤を用いた方法を検討した。

2・3 凝集剤

凝集剤は、硫酸アルミニウム ($Al_2(SO_4)_3$)、ポリ塩化アルミニウム (PAC)、塩化第二鉄 ($FeCl_3$) 及び硫酸第一鉄 ($FeSO_4$) を検討した。

2・4 方法

蒸留水 200ml に 1000mg Zn/l の硝酸亜鉛溶液を 0.2ml、10g/l カオリン溶液を 1ml、10g/l 炭酸水素ナトリウム溶液を 0.6ml 加えた。水酸化ナトリウム溶液または塩酸で pH を調整した後、ジャーテスター (Iwaki Jar Tester)

* 福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39)

を用いて、常温で、100～120rpmで2分間攪拌し（これを模擬排水とする）、凝集剤を加え、100～120rpmで10分間攪拌した。その後、20rpmで15分間攪拌した後、静置した⁵⁾。ただし、水酸化物法では、何も加えず、同様に攪拌し、静置した。上澄み液を採取し、pHをpHメーター（TOA, HM-5S）で測定した。また、0.45μmメンブランフィルター（ADVANTEC, DISMIC-25cs）でろ過し、酸分解した後、ICP発光分析（Varian, Vista-Pro）またはICP-MS（Agilent, 7500ce）で亜鉛濃度を測定した。これを処理水のD-Zn濃度とした。

加えた凝集剤は、PAC（10～11%）は0.2ml、その他の凝集剤は10g/lを0.2mlである。

3 結果

3・1 水酸化物法

図1に、水酸化物法による各pHにおける処理水中のD-Zn濃度を示す。pH9.9のとき、処理水のD-Zn濃度は0.15mg/lで、最も低い値であった。これは、環境基準値（0.03mg/l）を大きく上回るものであった。

3・2 凝集剤添加法

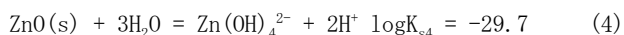
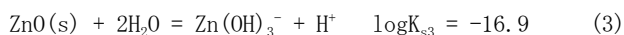
図2に、凝集剤としてPAC及びAl₂(SO₄)₃を使用したときの結果を示す。水酸化物法では、D-Zn濃度が0.15mg/l処理水に残るが、PACを使用することによって、処理水中のD-Zn濃度が、pHが9.0～9.7の範囲内で、0.0022mg/lにまで低下することがわかった。Al₂(SO₄)₃では、PACと比較してさらに処理効果が高く、pH8.6～9.1の間で、処理水中のD-Zn濃度が0.0005mg/l以下（pH8.9で最小値0.00034mg/l）となった。

図3に、凝集剤としてFeCl₃及びFeSO₄を使用したときの結果を示す。最も処理効率が高かったpHは、FeCl₃でpH9.2で処理水中のD-Zn濃度が0.00036mg/l、FeSO₄ではpH8.6で0.00077mg/lであった。

4 考察

4・1 水酸化物法

酸化亜鉛（ZnO）は、溶解物質と固相との間で、以下のような反応が考えられる⁷⁾。



以上から、理論上、処理に最も適したpHは9.55で、処理後の亜鉛濃度は0.0029μg/lとなる。この結果は、生成した酸化物が熱力学的に安定であるような溶液の場合のみに成立する。よって、実際の処理後の亜鉛濃度は、OH⁻以外の配位子の親和力等によって理論値より高い値となる⁵⁾。

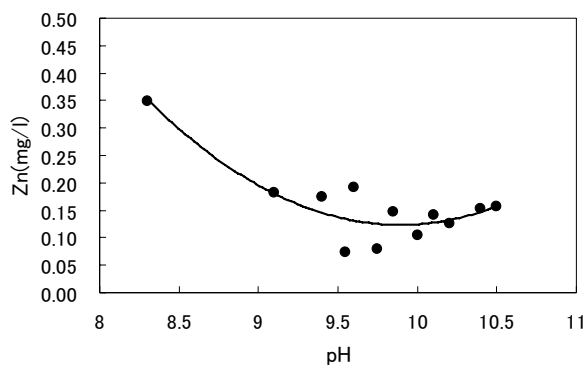


図1 水酸化物法による亜鉛の処理

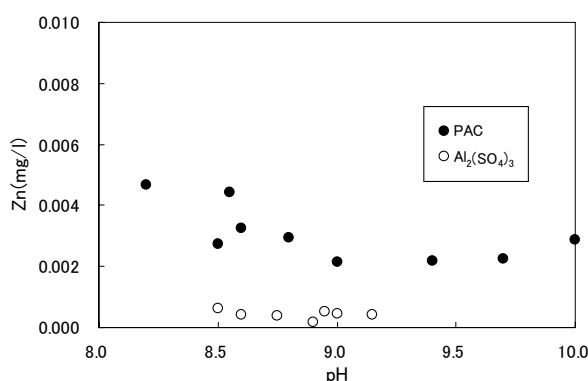


図2 PAC及びAl₂(SO₄)₃による亜鉛の処理

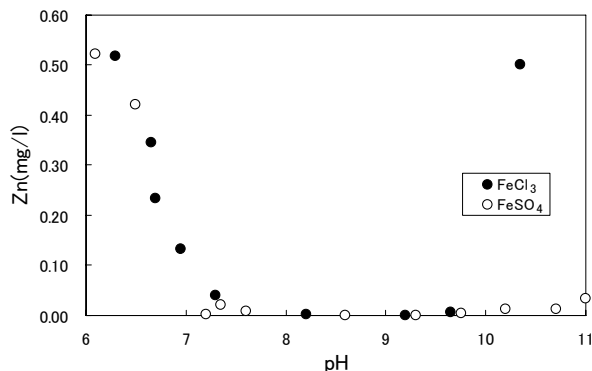


図3 FeCl₃及びFeSO₄による亜鉛の処理

本実験で、処理後の亜鉛濃度が理論値より大きい値となった理由は、炭酸イオン等の影響と考えられる。排水には様々な物質が含まれていることから、酸化亜鉛の生成をさらに妨げる可能性があり、水酸化物法だけでは、環境基準値ほどの低濃度まで亜鉛を処理できないことがわかった。

4・2 凝集剤添加法

4・2・1 PAC及びAl₂(SO₄)₃

水酸化アルミニウム（Al(OH)₃）の溶解度から、PAC及びAl₂(SO₄)₃の有効pHは5～7.5⁵⁾であり、特に、pH8以上では効

果が低い⁵⁾。しかし、今回、pH9以上でD-Zn濃度が最も低かった。有効pHの範囲内で亜鉛が処理されなかったのは、処理対象をD-Znとしたことにより、PAC及び $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 特有の、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成によって懸濁質を抱き込み一次フロック化する作用が発揮されなかったためと考えられる。一方、アルミニウムは両性イオンで、pHがアルカリ側で $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ となる⁸⁾。亜鉛もまた両性イオンで、pH9~10を境に、酸性側で Zn^{2+} または ZnOH^+ 、アルカリ側で $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ または $\text{Zn}(\text{OH}_3)^-$ となる。よって、pHがアルカリ側で、亜鉛が正の電荷をもつとき、負の電荷をもつアルミニウムによって中和されたと考えられる。水酸化物法でみられる亜鉛のpHによる処理に加え、凝集剤による荷電中和力によって処理効果が向上したものと考えられる。ただし、処理効果は高いが、沈殿量は少なく、処理水は濁っており、高濃度のAlが水中に残るため、処理水をろ過し、さらに中和を行う等、アルミニウムを除去することを考えなければならない。

4・2・2 FeCl_3 及び FeSO_4

処理効果は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ が最もよかったが、 FeCl_3 及び FeSO_4 でも、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と同程度の処理効果があった。これは、水酸化鉄への亜鉛の吸着によるものであると考えられる⁹⁾。また、 FeCl_3 の有効pHは5~11、 FeSO_4 の有効pHは9~11であり、処理効果の最も高いpHは、有効pH内であることから、沈殿は充分生成していた。よって、低濃度のD-Zn処理には、アルミニウム塩より鉄塩の方が適していると考えられる。また、 FeSO_4 より FeCl_3 を用いた方が処理効果が高かったことから、D-Zn処理には、凝集剤として FeCl_3 が最も適していると考えられる。

(英文要旨)

Removal of zinc dissolved at a low concentration in a wastewater by coagulation

Yuko ISHIBASHI, Mineki TOBA, Yoshito TANAKA, Hiroshi KUMAGAI and Hiroshi MATSUO

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,

Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

An influence of dissolved zinc on aquatic communities has been pointed out. To reduce the environmental load of dissolved zinc in industrial effluent on environmental water, the treatment of dissolved zinc was investigated coagulation: the hydroxide method which removes zinc by changing the pH and removal by adding a coagulant. When the initial concentration of dissolved zinc was 1mg/l, the removal efficiency of the hydroxide method was the highest at pH9.9, and the dissolved zinc concentration in treated water was 0.15mg/l. When aluminum sulfate was added as a coagulant, the dissolved zinc concentration in treated water was 0.00034mg/l at pH8.9, showing the highest removal efficiency. However, a large amount of aluminum remained in treated water, suggesting that the addition of ferric chloride which showed the second highest efficiency (0.00036mg/l at pH9.2) is appropriate for zinc treatment.

[Key words ; dissolved zinc, coagulation]

謝辞

この研究は、鉄鋼環境基金 (SEPT) の助成を受けて行われた。ここに、謝意を表す。

文献

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構, 財団法人化学物質評価研究機構: 亜鉛の水溶性化合物 Zinc compounds (water-soluble) 化学物質排出把握管理促進法政令号 番号: 1-1, 化学物質の初期リスク評価書, 1(131), 26-38, 2008.
- 2) 白川ゆかりら: 各種事業所における亜鉛排出負荷量の評価, 福岡県保健環境研究所年報, 36, 78-82, 2009.
- 3) 三好康彦: 汚水・排水処理の知識と技術, 株式会社オーム社, 183-184, 2008.
- 4) 松本幸一: 第23節 亜鉛の処理, 事業場排水指導指針, 社団法人日本下水道協会, 357-363, 2002.
- 5) 衛生工学実験指導書 (プロセス編), 社団法人土木学会, 1-4, 1977.
- 6) 水処理薬品ハンドブック編集委員会: 水処理薬品ハンドブック, 栗田工業株式会社, 188-201, 1983.
- 7) W. スタム, J. J. モーガン: 5-2 酸化物, 水酸化物, 炭酸塩の溶解度, 一般水質化学 (上), 163-165, 1975.
- 8) John Gregory and Jinming Duan: Hydrolyzing metal salts as coagulants, *Pure Appl. Chem.*, 73(12), 2017-2026, 2001.
- 9) Faust D. Samuel and Aly M. Osman: 9 removal of inorganic contaminants, *Chemistry of water treatment 2nd edition*, Lewis publishers, Boca Ration, 353-434, 1998.