

炭酸カルシウムの結晶型による重金属との反応 (第2報)

化学部無機化学科 池 辺 豊
戸 高 章 元
佐 藤 彦 彦

1. はじめに

廃水中の重金属は通常、苛性ソーダ等のアルカリとの中和反応によって水酸化物沈澱として処理される。しかしこの方法ではアルカリ溶液の滴下量をコントロールする必要がある、かつ一般に沈澱物は高含水率のものとなる。

これに対し、廃水に炭酸カルシウム（以下炭カルと略記）を添加し重金属を炭酸塩として沈澱させることができれば低含水率の沈澱物が得られ、後処理が容易になる。また炭酸塩は弱アルカリ性であるから、pHをコントロールして滴下する必要はなく、適量を流路に設置しておくだけで良い。

筆者等は炭カルの利用研究の一貫として、昭和60年度より本研究にとりくみ、炭カル系人工多孔体を試製（廃水処理向けの炭カルとしては通常、サンゴ石灰石が利用される）良好な結果を得た。

さらに、61年度より基礎研究として炭カルの結晶

型による重金属との反応性の差異について研究を行い銅、ニッケル、カドミウム、鉛、亜鉛といった5種類の重金属（塩化物）についての結果は既に第1報として61年度研究報告に発表済である。

今回は第1報の報告以降に実験したマンガン、クロムについての結果、および第1報では同定不能となっていた一部試料と鉛（高濃度溶液）との反応生成物について、新たに導入したX線回折で再度同定を行った結果、炭カルと鉛との反応過程が解明できたのでこれを報告する。

2. 試料・試薬

試料は第1報で使用したものと同一であり（詳細は第1報を参照）、ここではその概要を表1として示す。

試薬は和光純薬製の塩化マンガン、塩化クロムの一級試薬を使用した。

表1 試料の略号・結晶型と摘要

結晶型	(略号) 試料名	粒子径・形状	BET 比表面積
アラゴナイト型	(A-1) サンゴ石灰岩碎粉	1~20 μm 不規則な角状及び柱状	1.9(m^2/g)
	(A-2) 合成アラゴナイト	幅1.5~2 μm 長さ5 μm の棒状	2.7
カルサイト型	(C-1) 津久見石灰石碎粉	1~20 μm 不規則な角状	2.3
	(C-2) コロイド炭カル	微細粒子の凝集体(数~数十 μm)	22.5
バテライト型	(V-1) 合成バテライト. 1	5 μm 程度の球状粒子	0.3
	(V-2) 合成バテライト. 2	1 μm 程度の球状粒子	40.2

3. 試験方法

内径約7cmの円筒形ガラス容器に重金属水溶液(約2ミリモル/l)を400ml取り、これに精秤した試料1gを入れマグネチックスターラーで試料が沈降

せぬ程度に攪はん、適時溶液の一部を採取し、直ちにメンブレンフィルターCO45AO47A(東洋ろ紙)、或いは定量ろ紙No.5C(〃)を用いてろ過、ろ液中の金属イオン濃度を原子吸光分析装置(島津AA-

601)によって測定した。また試験終了時には残った溶液全量をろ過、固形物を水洗・エタノール洗し乾燥後 X 線回折装置(理学電気製 ガイガーフレックス)によって同定した。

尚、マンガンでの試験は各々の試料とも2度ずつ試験を行い(溶液採取の時間が異なる)結果を一つのグラフにまとめて示した。

4. 結果

(1) マンガン

図1に示されるように除去量は全体的に少なく第1報のニッケルと同程度である。

一回目の試験は約15分までの反応であったが、終了時にアラゴナイト型の2試料で反応が更に進行していたため時間延長した二回目の試験を行った。この結果、アラゴナイト型の炭カルは他に比べ高い反応性を有しているものと判断される。

カルサイト・バテライト型の炭カルではマンガン

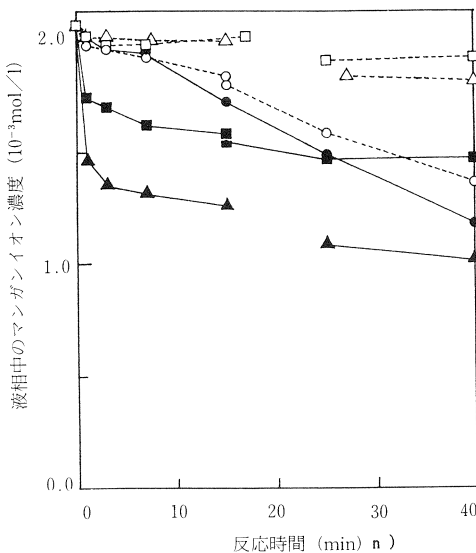


図1 マンガンの除去

(Mark : Sample name/Initial pH-40min pH)

- : (A-1) サンゴ石灰岩砕粉 5.1-8.9
- : (A-2) 合成アラゴナイト 5.3-8.8
- : (C-1) 津久見石灰石砕粉 5.1-7.5
- : (C-2) コロイド炭カル 5.2-7.7
- △ : (V-1) 合成バテライト.1 5.1-9.0
- ▲ : (V-2) 合成バテライト.2 5.3-8.7

の除去量はその比表面積に比例している。

(2) クロム

図2に示されるように全般的に反応性は大きい。

第1報の亜鉛・鉛の場合でも見られたが、同じアラゴナイト型であっても、合成品に比べ天然のサンゴ石灰は反応性が小さくなっており炭カルの溶出速度に差があるものと考えられる。

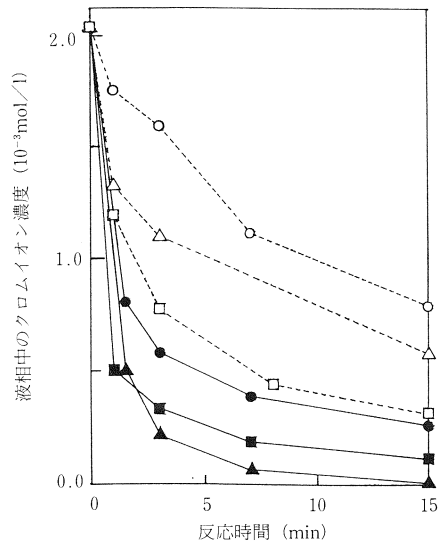


図2 クロムの除去

(Mark : Sample name/Initial pH-15minpH)

- : (A-1) サンゴ石灰岩砕粉 3.4-6.2
- : (A-2) 合成アラゴナイト 3.4-6.6
- : (C-1) 津久見石灰石砕粉 3.4-6.7
- : (C-2) コロイド炭カル 3.4-6.7
- △ : (V-1) 合成バテライト.1 3.4-6.4
- ▲ : (V-2) 合成バテライト.2 3.4-7.2

(3) 生成物のX線回折結果

反応後は容器に残った全量をろ過し、生成物のX線回折を行ったが、いずれの試料に於いても(マンガン、クロムいずれの場合でも)新たな生成物のピークは検出されなかった。ただし、いずれの場合も液中には重金属イオンの減少に見合った(1:1)量のカルシウムイオンが溶出しており、交換反応であると考えられる。

(4) 鉛と炭カルの反応過程について。

第1報報告後にX線回折装置の更新を行った(導

入機種：(株)リガク ガイガーフレックス+RAD-C)そこで本機を使用し、再度鉛と炭カルの反応過程の解明を試みた。

反応実験は各々の結晶型を代表し、A-1、V-1、C-2、の3つの試料について行った(表1参照)。

溶液中の鉛イオン濃度は約12ミリモル/l(2530ppm)でこの溶液400mlに炭カルを0.5g精秤して添加し固形分が沈降しないように常時攪はん、適時その一部を取り液は金属イオン濃度の測定、固形分はX線回折で同定した。尚、反応器の容量が小さかったためA-1、C-2、では数回、試料の採取時をずらして試験を行い、その結果をひとつのグラフにまとめた。反応時間と各イオン濃度の関係を図3~5に示

す。

試料A-1、C-2では図3・4から明らかなように、図中の鉛イオンの減少とカルシウムイオンの増加とが単純比例しておらず、前半は減少と増加との比が2:1、後半はカルシウムのみが増加し、最終的に鉛イオンの減少とカルシウムイオンの増加との比がほぼ1:1になっている。このことから、鉛とカルシウムとのイオン交換反応は複数の反応の集合であると推測される。

なお、試料V-1の場合は終始1:1で反応が進行しているように見えるがX線回折の結果、試料A-1、C-2と同様の中間物が確認されており、反応過程は同一であると考えられる。

従ってその段階性が最も明瞭な試料A-1を例として、その過程を説明する。

図6は各々の反応時間経過時の固相のX線回折図である。炭カル(アラゴナイト)が最終的に炭酸鉛に変わるまでに、2種類の間接物が生成・消滅しているのが分かる。

図7~9に20、80、110分反応時の固相の同定結果を示す。従って塩化鉛($PbCl_2$)水溶液中の鉛の不溶化は図10のように2つの中間物質を経由して進行するものと考えられる。

尚、試料C-2では両者、試料V-1についても後者の中間物質が認められたが、なお不明のピークが数本残っており将来の課題を残している。

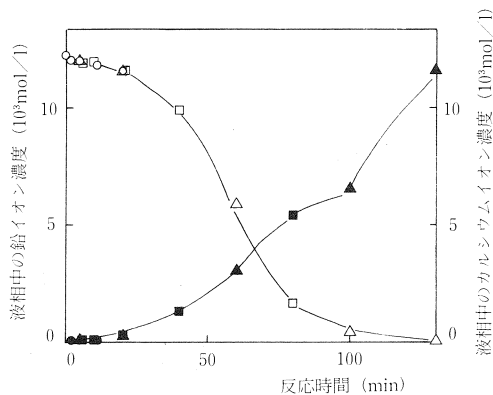


図3 反応時間と鉛(白印)・カルシウム(黒印)イオンの濃度 (試料A-1)

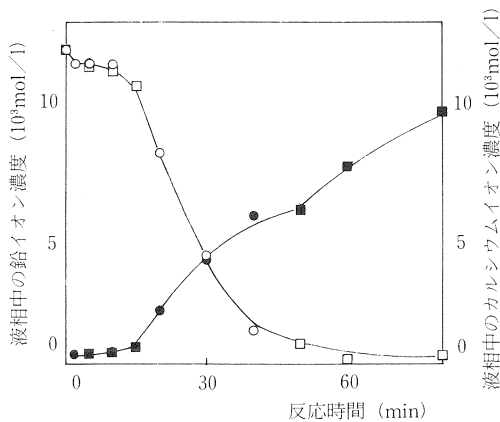


図4 反応時間と鉛(白印)・カルシウム(黒印)イオンの濃度 (試料C-2)

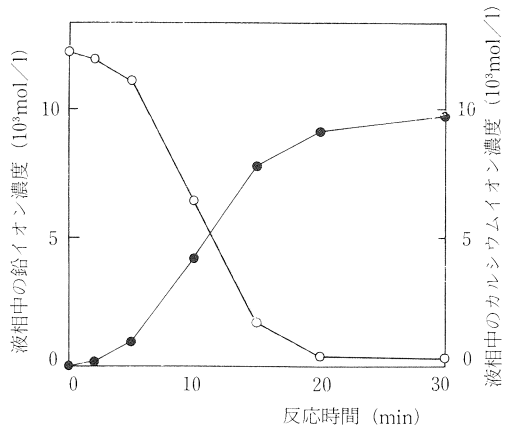


図5 反応時間と鉛(白印)・カルシウム(黒印)イオンの濃度 (試料V-1)

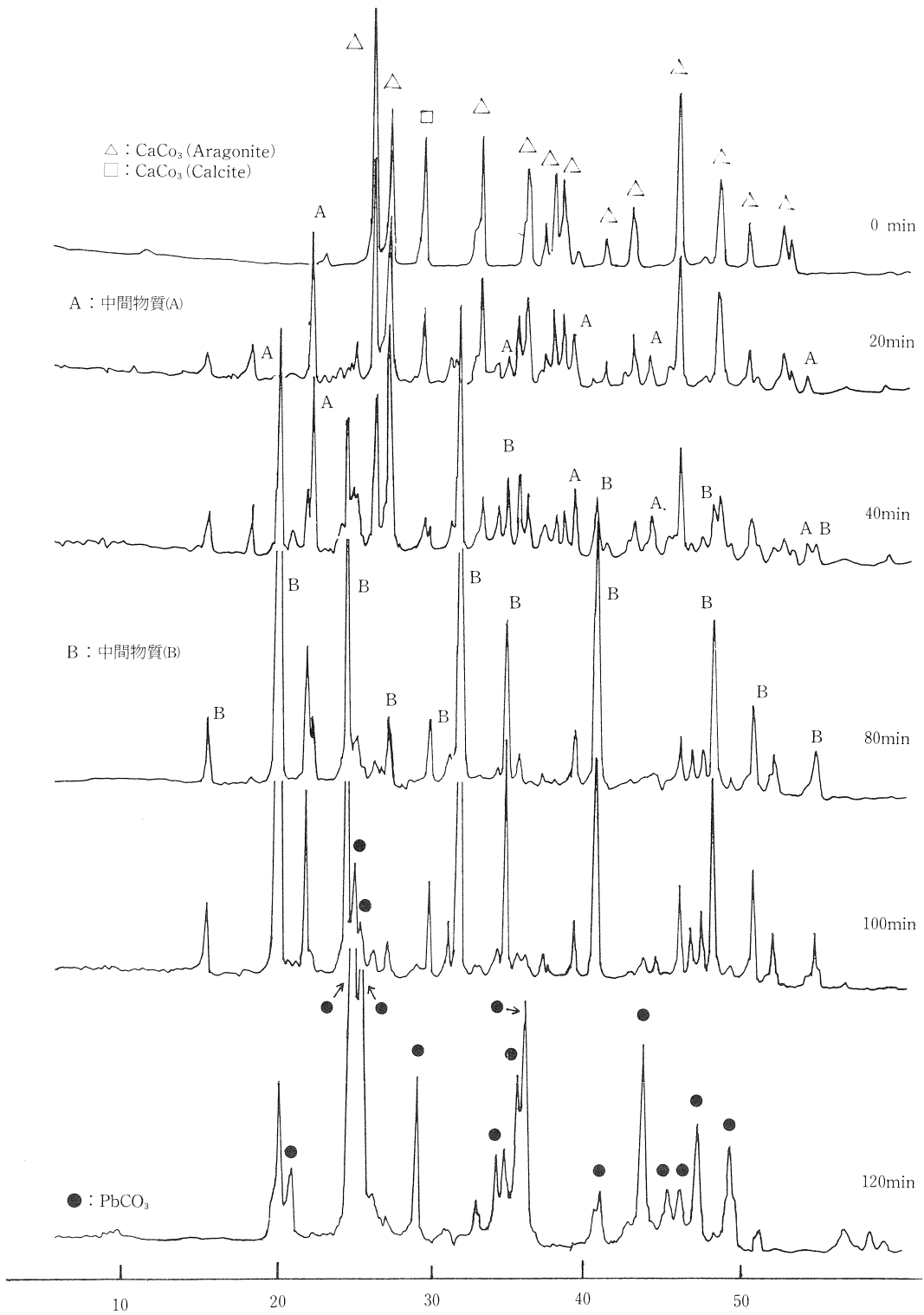


図6 反応時間と固相の変化

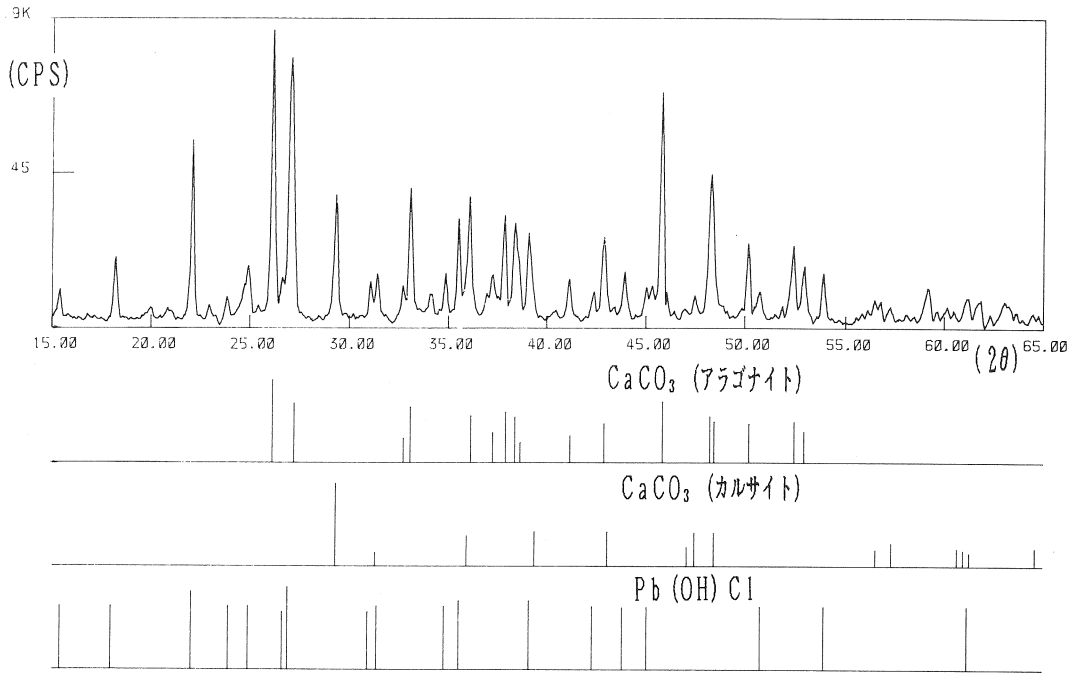


図7 ろ過残分のX線回折による同定 (20分反応時)

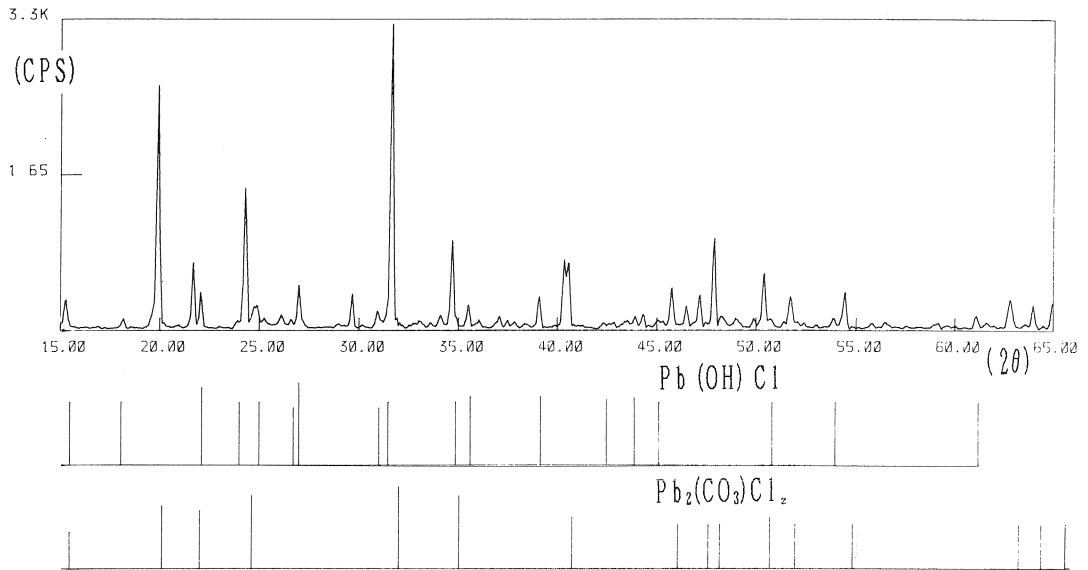


図8 ろ過残分のX線回折による同定 (80分反応時)

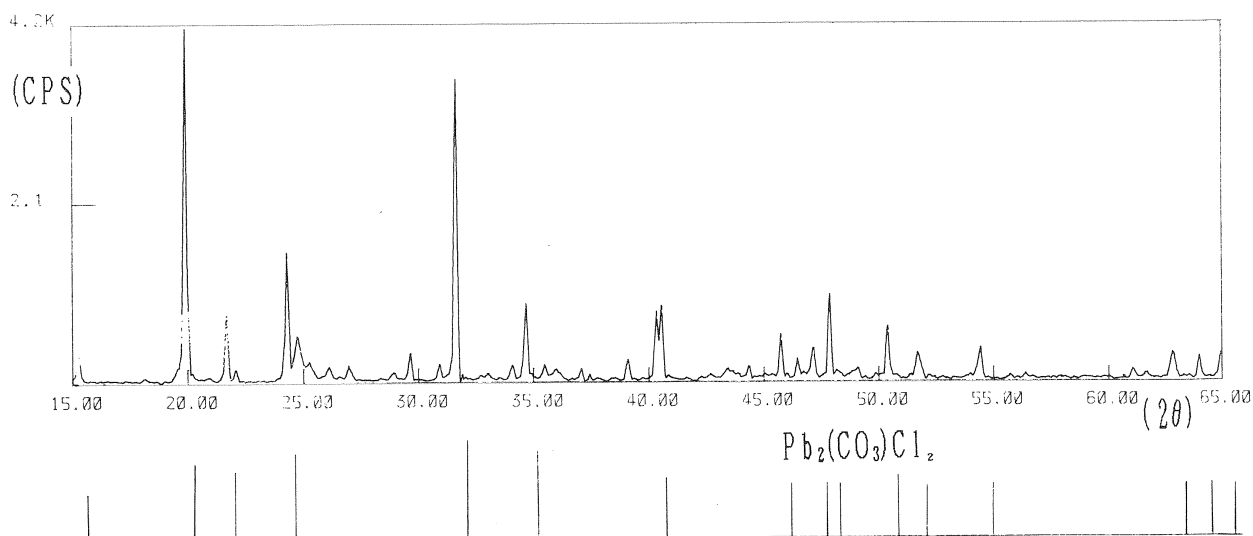


図9 ろ過残分のX線回折による同定 (100分反応時)

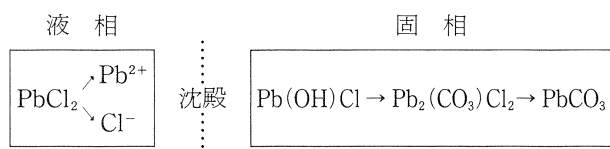


図10 鉛の不溶化の過程

- 1) マンガンは全般的に反応性が低いが、アラゴナイト型の炭カルとは反応性が良い。
- 2) クロムは全般に比較的反応性が良い
- 3) 鉛（塩化物）と炭カルとの反応は2種の間接物質を経由して進む。

5. まとめ

昭和61年度研究報告で報告済の第1報に引き続き重金属の除去に及ぼす炭カルの結晶型の影響について新たに2種の金属の塩化物水溶液で試験を行った。又、炭カルと鉛（塩化鉛水溶液）との反応の中間生成物を更新したX線回折装置で同定した。その結果、以下のことが判明した。

6. 参考文献

- 1) 池辺 豊 他, 昭和61年度大分県工業試験場研究報告