

火山灰土壤によるめっき排水中のリン吸着除去に関する研究 (第2報)

鮎 沢 信 家・上 條 幹 人

Studies on the Removal of Phosphorus in the Plating Waste Solutions by the Volcanic ash Soils. (Part II)

Nobuie AYUZAWA and Mikito KAMIJO

要 約

2種類の山梨県八ヶ岳系火山灰土壤により無電解ニッケルめっき排水中のリン処理法の実用化を目的として種々検討した。

1050°Cで熱処理されたY-1、Y-2の粉末X線回折の結果、Y-2はムライト相を形成するアロフェンであることが確認されたが、Y-1は相の断定ができなかった。また大型リン吸着実験装置利用での実験結果から火山灰土壤のような細かい粒子でのリン排水処理装置はリサイクル式が有利であること、さらにアクリルアミド系凝集剤添加により、無添加の場合と比較して沈降速度が40倍も大きくなることが明らかにされた。

1. 緒 言

前報¹⁾では八ヶ岳火山灰土壤の化学的組成、ならびに無電解ニッケルめっき排水中に含まれる次亜リン酸、亜リン酸両イオンの吸着特性について報告した。

今回はこれら土壤利用による装置の設計に必要なデータを得ることを主な目的とした。すなわち熱処理温度による火山灰土壤の変化、大型リン吸着実験装置でのリン吸着特性、土壤粒子の沈降性等について種々検討することを目的とした。

2. 実験方法

2-1 試料および装置

実験に供した試料、ならびに分析装置は前報と同様である。また、火山灰土壤のX線回折は島津製作所製XD-3型を、凝集試験には荏原製作所製のジャーテスターを使用した。

2-2 実験操作、1

次亜リン酸、亜リン酸両イオンの調整、分析法などについては前報で述べたとおりである。

大型リン吸着実験装置による吸着実験では火山

灰土壤を30~70g充填した吸着塔にリンとして100ppm含む次亜リン酸、亜リン酸溶液を2000cm³通液し、攪拌させながら、この混合系を流速40cm³/minで装置内を循環(サイクル化)させた。このとき各サイクルごとに5cm³分取し、これをICPにより分析して、リンの吸着性を調べた。またこの実験装置を用いて充填塔に火山灰土壤10gを添加し、リンとして100ppm含む亜リン酸溶液を連続的に通じたときの吸着特性をも検討した。

土壤の沈降性試験は500cm³メスシリンダーを使用し、転倒による強振、弱振を5回ずつくり返した後、後に静止し、検討した。

3. 結果と考察

3-1 火山灰土壤のX線回折

図1にY-1、Y-2土壤の未熱処理の、図2には1050°Cで5時間熱処理したものの粉末X線回折結果を示した。前報で示した化学成分、熱分析結果からY-1はAl₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃からなる混合物で、Y-2は土壤アロフェンであることを推定したが、この推定は図1、図2からも支持されることになる。すなわち図1から明らかなよう

にY-1は $2\theta = 26.5^\circ$ のピークをはじめとし、他に数個の小さなピークを有して結晶性物質が混在していることが示されている。他方Y-2は顕著な回折ピークを示さず、従って非晶質もしくは著しく低結晶質の性質なものであることが判断される。一般的に非晶質あるいは低結晶質の性質を知るうえでこの種の物質を加熱し結晶相に転

位させて検討する方法がある。そこでY-1、Y-2を 400°C 、 900°C で熱処理した。そのX線回折の結果は両土壌とも 900°C までは図1の未熱処理の場合と同様なパターンを示し変化が認められないことが判明した。しかしながら図2に示したように 1050°C にまで加熱処理した場合、図1のパターンとは明らかに異なり、土壌が加熱されることにより相変化を起こしたことが判明した。土壌アロフェンは加熱によりムライト相を形成するとされ、また化学成分の相違によってはスピネル相を、あるいはクリストパライト相をも生ずるとされている²⁾。図2に示したY-2においては、ムライト相と思われるものが確認され、Y-1においては Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 などのピークは認められるものの相の断定はできなかった。Y-2に類似したものは関東ローム層中土壌にもみられることが判っており、従って土壌供給源が拡大された。

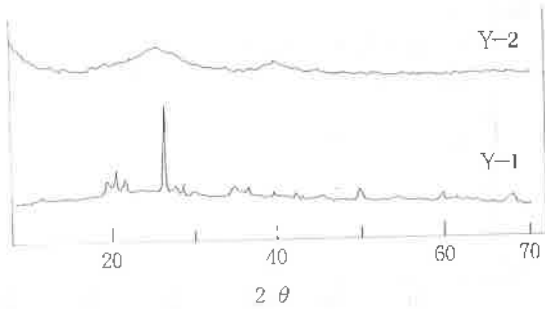


図1 精製Y-1, Y-2土壌のX線回折図

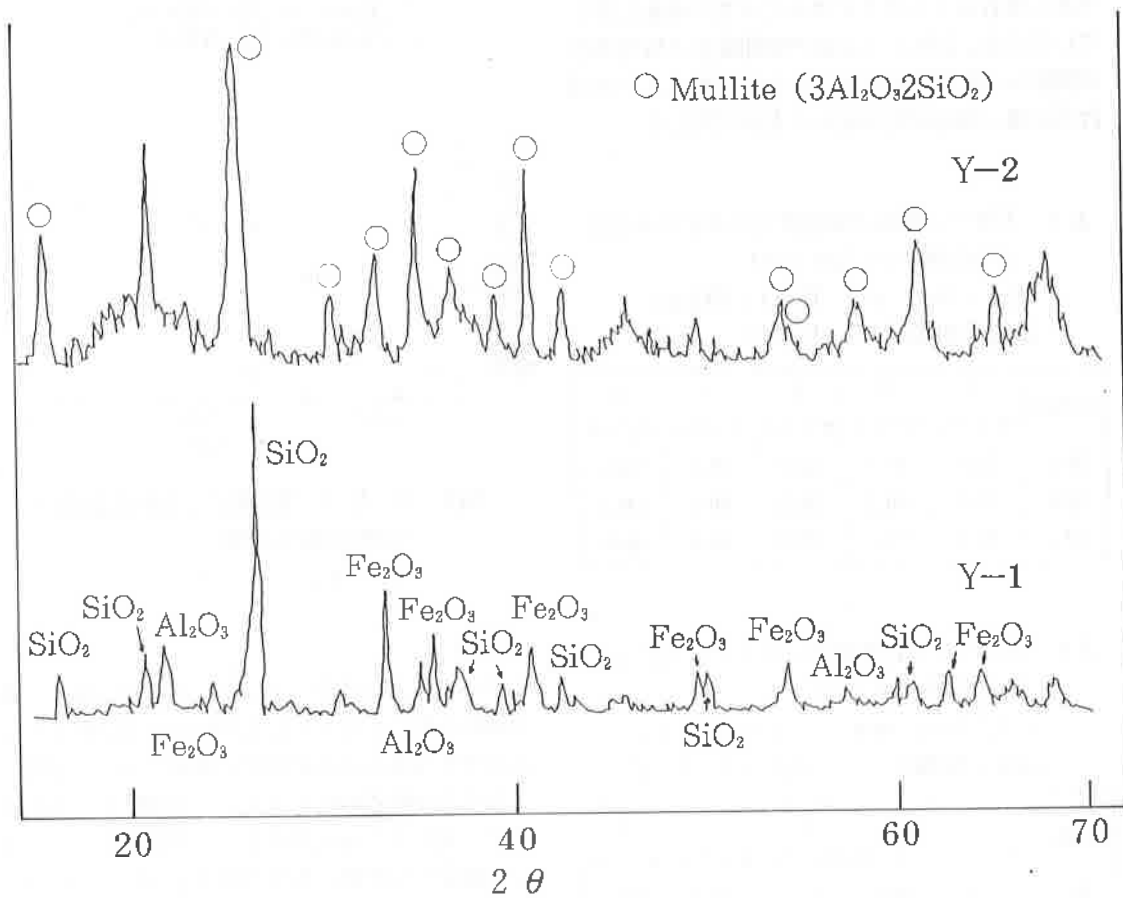


図2 1050°C 熱処理Y-1, Y-2土壌のX線回折図

3-2 大型リン吸着実験装置でのリン吸着特性

表1にリンとして100ppm含む亜リン酸溶液2,000cm³に火山灰土壌Y-2をそれぞれ30g、50g、70g添加させ攪拌させながらこの混合系を流速40cm³/minで実験装置内をサイクル化させたときの1~5サイクルまでにおける亜リン酸の吸着性の検討結果を示した。表から明らかであるが1~2サイクルですでにリンの吸着反応は平衡に達している、図3からも支持されるが吸着反応はかなり速いこと、また土壌量の増加によるリン吸着率の差は少ないことが判明した。すなわちこのように吸着剤の添加量にあまり関係なく、しかも反応が速い吸着平衡は普通のイオン交換平衡ではなく、むしろ直角平衡に近いものであると考えることができる³⁾。しかしながら表2に示したように亜リン酸イオンに比べ選択性の小さい次亜リン酸イオンでは添加火山灰土壌の増加にともなって吸着率は増加することが明らかになった。また、表2から吸着は1~2サイクルですでに平衡に達していること、図3に示された時間変化と吸着率との関係からも明らかのように亜リン酸イオンの場合と同様、吸着反応は速いことが判明した。

表1 大型リン吸着実験装置でのサイクル式によるH₃PO₃の吸着率(%)

流速: 40cm³/min H₃PO₃: 100ppm
液量: 2000cm³ 火山灰土: Y-2

火山灰土	1	2	3	4	5
	サイクル	サイクル	サイクル	サイクル	サイクル
30g	94.2	94.6	94.7	94.7	94.9
50g	95.8	96.2	96.2	96.3	96.0
70g	96.1	99.8	99.9	99.9	99.9

表2 大型リン吸着装置でのサイクル式によるH₃PO₃K吸着率(%)

流速: 40cm³/min H₃PO₃: 100ppm
液量: 2000cm³ 火山灰土: Y-2

火山灰土	1	2	3	4	5
	サイクル	サイクル	サイクル	サイクル	サイクル
30g	22.6	22.6	22.7	22.7	22.7
50g	38.3	39.2	40.2	40.9	41.8

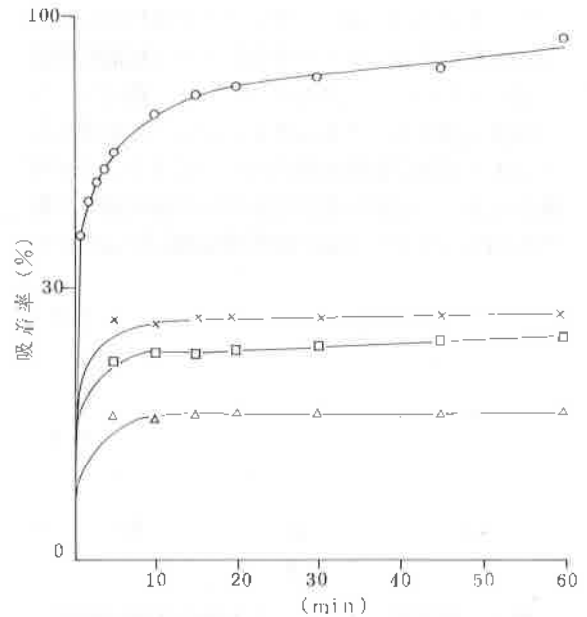


図3 Y-2土壌によるリン吸着率の時間変化

○: HPO₃ ×: Ni(H₂PO₃)₂
△: NaH₂PO₃ □: H₃PO₃

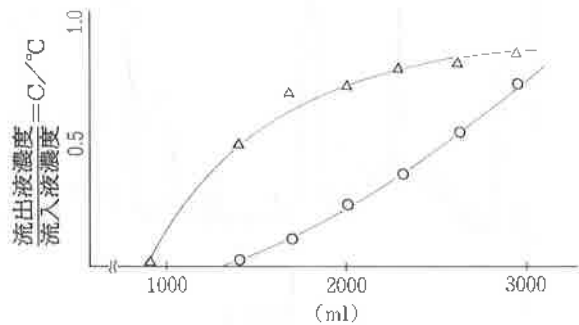


図4 Y-1, Y-2土壌による通液法でのH₃PO₃の除去挙動

△: Y-1, ○: Y-2

さらに図4にはY-1、Y-2の10gをリン吸着塔に添加し、リンとして100ppm含む亜リン酸溶液を下方から上方に向けて20cm³/minで通過させたときの吸着曲線を示した。微細粒子であるところの火山灰土壌が浮遊した状態を保持できるような流速としたが、多少の流出分はあったものの、この吸着塔は火山灰土壌を粗に充填したカラム法とみなすことができる。

図から明らかなようにY-1、Y-2により亜リン酸イオンの吸着性に差のあることが判る。すなわちY-2では亜リン酸イオンの漏出点は流出液量が1300cm³のときであるがY-1では900cm³付近となっている。また漏出量も流出液量1400cm³のときY-2で6ppm、Y-1で30ppmとなっていて、Y-1の場合、Y-2に比べ吸着曲線が急激な立ち上がりをみせている。

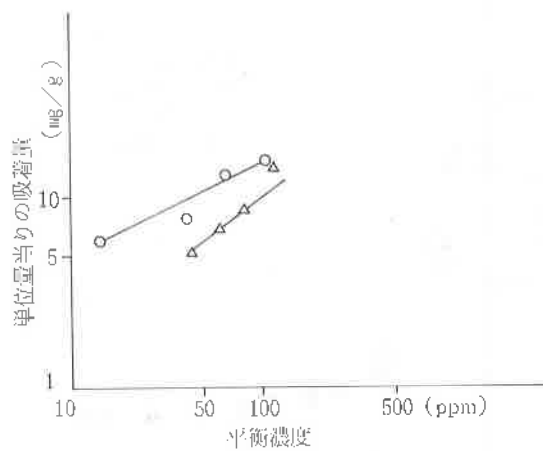


図5 フロイドリッヒ式による吸着等温度
△: Y-1, ○: Y-2

表3 K, 1/nの計算値

	Y-1	Y-2
K	1.6	4.9
1/n	0.8	0.5

このような現象は図5に示したフロイドリッヒの吸着等温式

$$C_s = KC_e^{1/n} \dots (1)$$

ここでC_s: 吸着剤g当りの吸着量 (mg)、C_e: 平衡濃度、K、1/n: 定数

に当てはめ検討した結果からも推察される。すなわち、亜リン酸の吸着挙動は(1)式によって良い近似が得られること、また一般的に定数Kが大きいもの程吸着性が良く、1/nが0.1~0.5の範囲にある場合、充填カラム通液法のような速い吸着

分離システムに適用可能とされている⁹⁾こと、などを考えあわせると、表3に示した(1)式に基づいて算出した定数の値から図4の現象が良好に説明される。

3-3 リン吸着後の溶解性物質

表4に次亜リン酸、亜リン酸のリンとして100ppm含む溶液2,000cm³にY-2を10g添加し、5時間攪拌した後の溶解した成分の濃度を示した。分析の対象としたものは火山灰土壌の化学分析結果から選択したものである。表から火山灰土壌の主成分であるAl、Siの溶出が双方の系とも他の成分より多いことが明らかである。またリンがより多く吸着される亜リン酸溶液系ではAlの一部が亜リン酸イオンと結合し、亜リン酸アルミニウムとして土壌と共沈したためとして推察される。このように火山灰土壌中から外部の溶液系に土壌成分の一部が溶出するが、有害物の溶出は無く特に問題にされることはないものと考えられる。

表4 火山灰土壌からの溶出成分濃度 (ppm)

	H ² PO ⁴ 系	HPO ⁴ 系
Si	23.37	19.93
Al	13.89	48.72
Fe	2.39	1.14
Ca	0.03	0.30
Mg	0.01	0.09
P	2.25	75.62

3-4 火山灰土壌の沈降特性

図6はPH5に調整した亜リン酸溶液系でのシリンダーテストにおけるY-2の沈降特性である。図中、実線は土壌の静止時間の経過における沈積量を示し、破線は時間経過における粒子沈降状況を示している。この図から明らかなように、これは無機質の非凝集性単純沈降とみなすことができ、破線からは粒子沈降に伴う清澄水領域の拡大状況が判断されるとともに単純計算により沈降速度、5.4mm/minが得られた。一般的に排水処理の沈降分離過程において、沈降の対象となる固体粒子は、その組成、液、および粒子密度、粒子径が一樣であるとして扱える場合は非常に少く、直接測

定結果値が実際的であるが、上記のような因子の条件が等しいと仮定した場合、我々が用いたY-2のような火山灰土壌の単純沈降特性に関する目安はAllenの式、すなわち、 $30 < Re < 500$ 、

$$v = \frac{1}{225} \cdot (\rho_s - \rho_l)^2 \cdot g^2 \mu \rho_l^{0.5} \cdot D \dots (2)$$

ここでRe: レイノルズ数、 v : 沈降速度

μ : 液体の粘性係数 (1.00×10^{-3} , 20°C 、水)

ρ_s, ρ_l : 固体および液体の密度 ($\rho_s = 1.5 \text{ g/cm}^3$)

D: 粒子径 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$)

g : 重力の加速度

によって推定された。すなわち、計算値として約 9 mm/min が得られ、実測値と近似していることが確認される。

通常、単純沈殿の沈殿槽においては滞留時間が4時間として約2m沈殿すれば分離の目的を達するといわれている⁹⁾。実測値 5.4 mm/min を適用し、4時間の滞留時間として計算すると1.3m程の沈降となり、従って単純沈降のみでは固液分離が不利であることが明らかにされた。このような傾向は図示していないが次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ニッケルの各溶液系についても同様であることが判明した。

そこでリンを吸着した火山灰土壌と処理水との固液分離を目的として次のような凝集沈殿法を検討した。図7はPH5に調整された亜リン酸イオン100ppm含む溶液にY-2を5g添加し、2時間反応させた後、アクリルアミド系高分子凝集剤(PA377)を添加して、それぞれ2ppm、4ppm、

6ppmとしたときのシリンダーテストでの凝集沈降曲線である。図から明らかなような、凝集剤量が2ppm、4ppm、6ppmと増加するに伴い沈降速度は速くなり、前述した単粒子型沈降に比べ、単純計算値で 220 mm/min となっていて40倍以上も増大することが判明した。

またこの凝集性自由沈降は土壌粒子間の干渉の結果、清澄部との間に明確な境界を作り、界面沈降であることも明らかとなった。

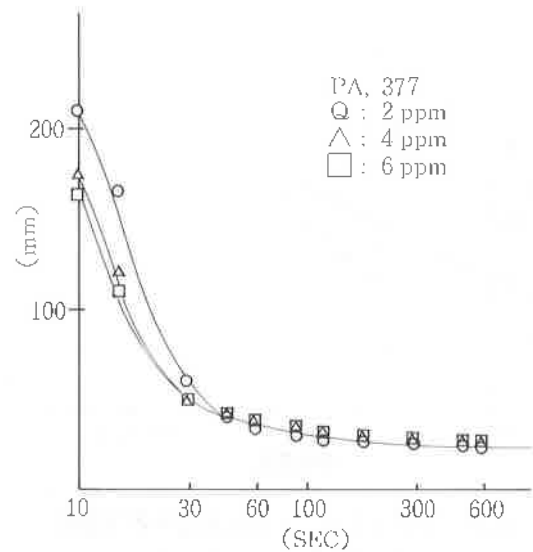


図7 凝集剤、添加量とY-2火山灰土壌の沈降特性

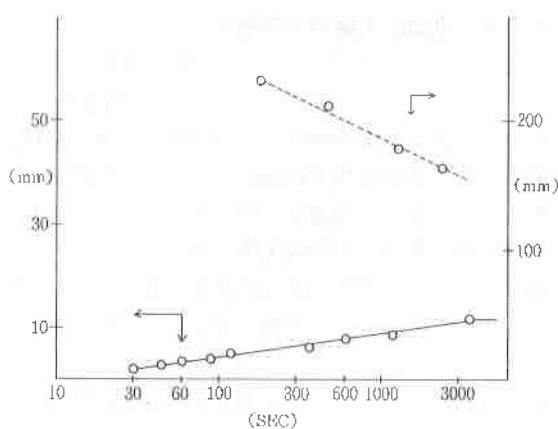


図6 Y-2 火山灰土壌の沈降特性

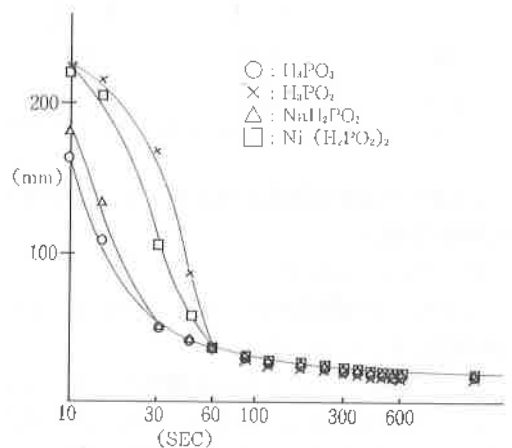


図8 種々のリン含有溶液系におけるY-2火山灰土壌の凝集沈降特性

さらに図8には亜リン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ニッケルのリンとして100ppm含みPII5に調整された各溶液系で、Y-2、5gと2時間反応させた後、PA377を6ppmになるよう添加したときの凝集曲線を示した。この図から明らかであるが圧縮沈降開始までの時間は各系とも殆んど変わらないものの共存する陽イオンの種類によって初期沈降、すなわち層沈降帯にちがいが見られる。このような層沈降帯のちがいは、図9に示した次亜リン酸ニッケル溶液系においてPH値を変化させたときの結果にも見られ、土壌の凝集沈降は溶液中の種々イオンにより影響され、凝集沈降の複雑性が示唆される。

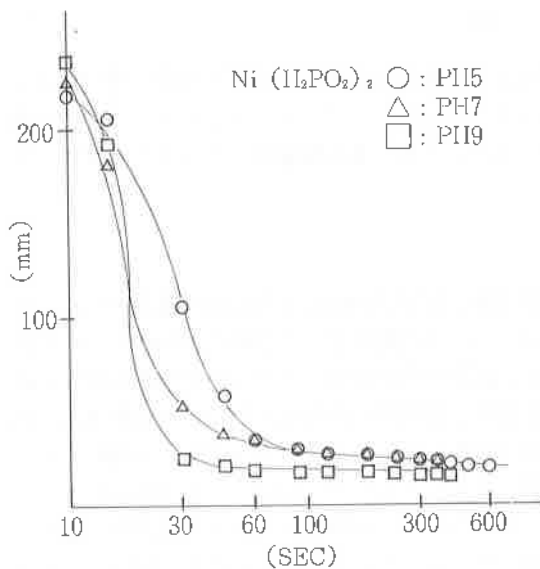


図9 各PII値におけるY-2火山灰土壌の凝集沈降特性

4. 結 論

無機系イオン交換体と考えられる山梨県八ヶ岳系火山灰土壌を実際のめっき排水中のリン除去を目的として、土壌特性、リン吸着挙動、沈降性について検討したが、その結果次のような結論を得た。

- (1) 黄褐色土壌のY-2は熱処理温度1050°Cでムライト相を形成するアロフエン鉱物である。
- (2) 次亜リン酸、亜リン酸両イオンに対する吸着反応は速く、特に亜リン酸イオンの吸着平衡は直角平衡と考えられる。

(3) 大型リン吸着実験装置での実験結果から考え、火山灰土壌のように粒子の細かい吸着剤ではリサイクル式が有利と思われる。

(4) 火山灰土壌のみの沈降は単粒子型の沈降であり沈降速度はAllenの式に適合する。

(5) リンを吸着した土壌はアクリルアミド系高分子凝集剤によって良好に沈降し沈降速度は200mm/分に達する。しかしながら凝集沈降は外部溶液のPH、共存する陽イオンによって影響され、複雑である。

文 献

- 1) 鮎沢信家、上條幹人；山梨県工業技術センター年報 1、P12~17 (1987)
- 2) 小坂丈予、平林順一、岡田清；鉱物学雑誌特別号、2 P122 (1980)
- 3) 竹内雅、新井啓哲；文部省特別研究成果要旨集、P8 (1986)
- 4) 日本工業用水協会編；水処理実験法、コロナ社、(1973) P442
- 5) 通商産業省公害保安局；公害防止の技術と法規、(1974) P83