

沈澱法によるヒ(砒)素除去の限界

Limits of Arsenic Removal by Precipitation Methods

増子 昇*・波田 大介*

Noboru MASUKO and Daisuke SHIBUTA

1. ま え が き

ヒ素は古くから存在を知られていた元素で、自然環境に広く存在している。火山、湧水、土壌、生物体などに微量のヒ素が必ず検出できる。地殻には平均2g/ton程度含まれ、人体の平均含有量は0.05ppm程度である。海水中の平均値は0.003mg/lと極めて低いがこれは海洋の底質中に吸着しているためと考えられている¹⁾。

人間とヒ素の係り合いの歴史は複雑であるが、生体に対する毒性の故に現在では厳しい規制を受けている。人間の健康に係る環境基準としては0.05ppm以下、公共用水域における排水基準としては0.5mg/lが上限とされている。また産業廃棄物などの海洋投棄や内陸埋立、水面埋立についても規制が行われるようになった²⁾。

本論文では無機系環境汚染物質の除去に関する研究の一環として水系環境からのヒ素除去をとりあげる。従来のヒ素防除技術を概説し、今後の問題点を探ると共に、特に沈澱法による除去に関して物理化学的な考察を加える。新しい処理技術に関しても可能性の示唆を与える。

2. ヒ素防除技術の現状

ヒ素は水溶液中ではAs(III)(3価状態)で溶存するヒ素を以下のように表示する)およびAs(V)(5価状態)で溶存するヒ素)の二つの酸化状態をとる。溶存イオンの重量モル濃度を 10^{-6} (mol/kgH₂O)にとったときのヒ素の電位-pH図を図1に引用した³⁾。10⁻⁶という値はヒ素に関しては0.075mg/lH₂Oに相当するので今後の一つの目安の値とする。

ヒ素化合物のうちで工業原料もしくは工業製品として最も重要なものは亜ヒ酸(As₂O₃)であり、水溶液中にはHAsO₂として25°Cで21g/lまで溶解する。このように不溶性酸化物沈澱とはならないためにAs(III)は他の重金属と異なり単なるpH調節では除去できない。図1に示されるようにAs(III)は強酸性ではAsO⁺の一価の陽イオンとして、アルカリ性ではAsO₂⁻の一価の陰イオンとして存在する。

As(V)はヒ酸(H₃AsO₄)として存在しpH全域にわたって溶存するが後述するように重金属と難溶性のヒ酸塩を作る。同族元素のリンが作るリン酸(H₃PO₄)と同じようにpHが上ると共に順次解離してH₂AsO₄⁻、HAsO₄²⁻、AsO₄³⁻などの形をとる。

As(III)もAs(V)も単独では難溶性水酸化物をつくらないが、他の金属水酸化物の沈澱に吸着して共沈する。最も効果的なのはFe(III)(3価の鉄)の水酸化物との共沈である。定量分析法におけるヒ素回収、濃縮法の一つとして古来より広く用いられてきていることからわかるように極めて有効な方法である。

金属鉱山の坑内水や製錬所の廃水のヒ素除去技術に関する技術指導書においてもFe(III)との共沈除去が最も主な方法とされている⁴⁾。慢性ヒ素中毒症である鳥脚病が多発した地方での井戸水の中のヒ素(0.3~0.8ppm)の除去にもFe(III)との共沈法の効果が確められている⁵⁾。

As(V)とAs(III)とでは一般的に云ってAs(V)の方がより共沈除去が容易であるが、As(III)であっても0.05ppm以下までヒ素を除去することは困難ではない。As(V)に対してはヒ酸鉄(FeAsO₄)の難溶性塩の存在が知られているがあとでのべる理由によってこの塩は水酸化第二鉄の沈澱と共存して生成することは困難である。As(V)の場合もまた水酸化第二鉄に対する吸着によるものと考えられる。

下飯坂らはヘマタイト(Fe₂O₃)のジータ電位に対

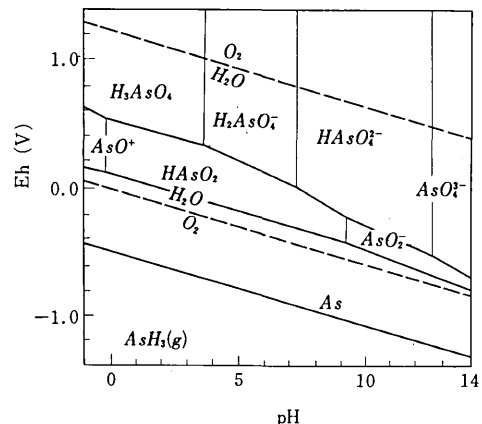


図1 ヒ素の電位-pH図
(溶存化学種濃度はすべて 10^{-6} mol/kgH₂O)

*東京大学生産技術研究所 第4部

するAs(V)とAs(III)の影響を調べどちらも共にヘマタイトに特異吸着することを確かめている⁹⁾。このことはコロイド表面の構造に関して類似性を持っている水酸化第二鉄にもAs(V), As(III)が共に特異吸着することの証左とみてよい。ただAs(V)の方がAs(III)よりも共沈除去が容易であることに対してはコロイド化学における一つの基本的経験則である「Paneth-Fajans-Hahnの規則」の適用例として理解できる。

共沈分離法はFe(III)以外にもAl(III), Ca(II), などによって達成されるがこの場合もAs(V)の方がAs(III)よりも共沈しやすいとされている。Al(III)はFe(III)と同じように水酸化物と共存してAs(V)のヒ酸塩沈澱を形成することはできないが, Ca(II), に関してはあとで図5に示すようにヒ酸塩形成の効果を考えるべきであろう。

共沈分離法は生成しつつある水酸化物のフロックに対する特異吸着を利用して除去するものであるから, 除去限界を理論的に示すことは困難である。除去の効果を支配する要因は多種多様であり, お互いに絡み合っていて単純ではない。処理後の残留ヒ素濃度はヒ素の初濃度, 共存塩, 添加塩(沈澱剤), 添加アルカリなどの種類と量, 処理時間, 処理温度, 最終pH, などで支配される。しかし反面処理対象に適合した条件を実験的に見出すことで確実且容易に目的を達する技術とすることができる⁷⁾。

共沈法がいはばヒ素のある溶液中で吸着剤を生成させながら吸着させるのに対して, 予じめ準備した吸着剤を用いて除去することもできる。電解二酸化マンガ(MnO₂)などが用いられる⁸⁾。この場合にもAs(V)の方が吸着分離は容易である。このような吸着剤の優れている点は脱着再生の容易なことで吸着剤としては他にも木炭, 活性炭, 骨灰などが利用可能である⁴⁾。イオン交換樹脂, 溶媒抽出法なども適用できる。

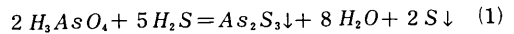
共沈法, 吸着法とは別にヒ素の難溶性化合物による沈澱分離法としては硫化物(As₂S₃)が一部で実用されており, また重金属のヒ酸塩としての沈澱も考えられる。沈澱法はヒ素を含む水の処理と同時にヒ素をさらに濃縮して回収するような次段の処理法としても重要である。

ヒ素の工業的需要は年々減少しており, 回収ヒ素の利用は計られていないが, 共沈法で生成する含ヒ素スラッジ類や吸着剤の再生液の処理などが今後の一つの問題点である。最終的にはヒ素化合物の形で固定しなければならず, この点からもAs(III)の硫化物沈澱およびヒ酸塩沈澱の生成に関して検討することは意義が大きい。

3. 硫化物沈澱によるヒ素の除去限界

As(III)は酸性溶液から硫化物(As₂S₃)として沈澱

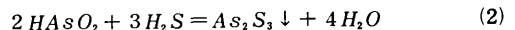
する。As(V)は弱酸性溶液では硫化水素で直ちに沈澱を生ずることはないが長時間たつとやはりAs₂S₃として沈澱する⁴⁾。これは硫化水素が単体イオンになる酸化反応に見合ってAs(V)がAs(III)に還元され, しかるのちにAs(III)の硫化物として沈澱するためである。時間を要するのはAs(V)の還元が遅い過程であるためと解釈される。全反応の化学量論式は次のようになる。



「硫化物の沈澱を強酸性で行はせると硫化水素が分解してイオンを生ずるためAs₂S₃の沈澱が不完全となる」といった類の記述がままなされるが, これは内容が不充分と云うべきである。As(V)もしくは何らかの酸化剤がない限り酸のみで硫化水素が分解してイオンコロイドを生ずることはない。多くの報告で単にヒ素という場合As(V)とAs(III)との区別がなされない場合が多い。

強酸性ではAs(V)は5価の硫化物As₂S₅として直ちに沈澱するという説に関しても疑問が残る。As(V)の還元速度が速くなったため, イオンコロイドを包含したAs₂S₃の沈澱が生じたのか, 本当にAs₂S₅が沈澱したのかは明らかでない。(1)式の量論式でも沈澱のみかけ組成はAs₂S₃となる。

ここでは以下沈澱条件の検討の対象としてAs(III)からのAs₂S₃の沈澱をとりあげる。この反応の基本式は次のように示される。



亜ヒ酸の状態で溶解している全ヒ素量を [HAsO₂]_T で表わすことにすると次式のようなになる。

$$[HAsO_2]_T = [AsO^+] + [HAsO_2] + [AsO^-] \quad (3)$$

$$= [HAsO_2] / f_{III}(pH) \quad (4)$$

[] はそれぞれの溶存化学種の重量モル濃度を表わす記号として用いる。単位はmol/kgH₂Oであるが, 以下この単位を省略して単に数値のみを示す。またf_{III}(pH)は一般的には生成関数と呼ばれるものの一つで, 全分析濃度に対して特定溶存化学種の濃度の存在比を表す関数である。ここではpHのみの関数である。

一方硫化物イオンの状態で溶解している全イオン濃度を[S]_Tとすると次式となる。

$$[S]_T = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (5)$$

$$= [H_2S] / fs(pH) \quad (6)$$

fs(pH)もまたpHのみの関数である。f_{III}, fsは共に熱力学的平衡データより容易に求めることができる。この論文ではPurbaix⁹⁾の値を用いて計算した。

(2)式に対する平衡式は分析濃度 [HAsO₂]_T, [S]_T に対して次式で表わされる。

$$[HAsO_2]_T^2 \cdot f_{III}^2 \cdot [S]_T^2 \cdot fs^2 = Ks \quad (7)$$

[S]_Tをパラメータとし, pHの関数の形で[HAsO₂]_Tを図示したものが図2の鎖線である。この図でpHが低いほど沈澱ができやすいということが定性的には理解で

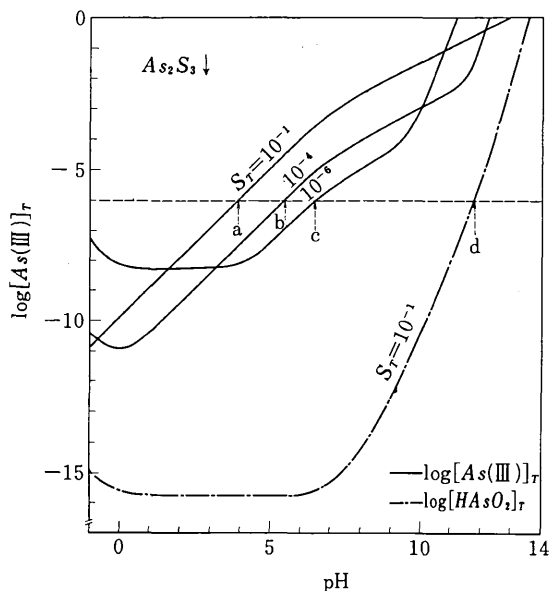


図2 As₂S₃沈澱の生成条件

きる。しかし例えば[S]_r = 10⁻¹の条件下で全ヒ素濃度を10⁻⁶まで下げるには図2の鎖線と点線の交点d(pH = 11.7)以下のpHであればよいということは定量的な記述としては不充分である。

As₂S₃は過剰の硫化物イオンと反応してAsS₂⁻のような錯イオンとなって溶解することを考慮に入れ、As(III)の全分析濃度を(3)式の代りに次の(8)式で定義する。

$$[As(III)]_r = [AsO^+] + [HASO_2] + [AsO_2^-] + [AsS_2^-] \quad (8)$$

こうすれば図2の実線のような沈澱平衡曲線が得られ、[As(III)]_r = 10⁻⁶に対する限界値はa点(pH = 3.9)となり、経験事実を満足する結果となる。遊離の[S]_rを10⁻⁴で止めた場合にはb点(pH = 5.5)、10⁻⁶まで下げた場合にはc点(pH = 6.5)となる。

図2の鎖線は重金属沈澱に関する総説などではみかけられるのだが[AsS₂⁻]の生成を考慮した図2の実線のような生成関数の改良はあまりみかけないようである。

次にpHをパラメータに選んで[As(III)]_rと[S]_rとの関係を図示したのが図3である。一定pHで沈澱を生成させる場合終点の過剰[S]_r濃度には[As(III)]_rを最低にする値が存在する。この最低値を境にして[S]_rの大きい側(図3では左側)ではAsS₂⁻として溶解することになる。また図3よりpHが低いほど最低値が下ることがわかる。

このような沈澱平衡図は生成した沈澱の界面化学的な性質とも深い関係をもっている。一般にAsS₂⁻が優勢である領域ではAs₂S₃の表面は負電荷をもった状態と考えてよい。As₂S₃はFe(III)の水酸化物と並んでコロイド化学の教科書に必ず登場する有名な無機コロイドをつくるので沈澱の条件如何によってはあとの固液

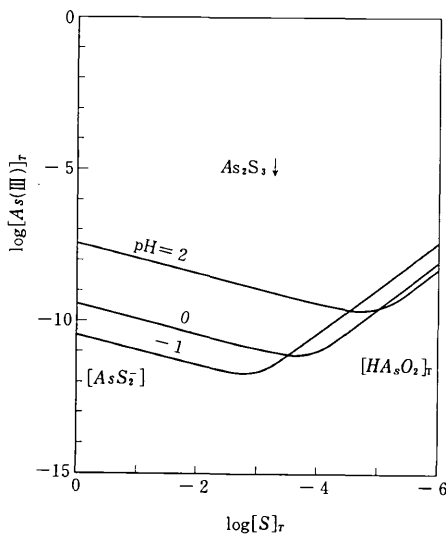


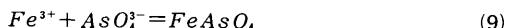
図3 硫化物沈澱によるヒ素の除去限界

分離に大きな影響が現れる。

4. ヒ酸塩沈澱によるヒ素の除去限界

ヒ酸塩の溶解度積としては表1に示したような値が得られている⁹⁾ ヒ酸塩の沈澱反応を考える場合水酸化物沈澱および硫酸塩沈澱との競争を考慮に入れる必要がある。以下の考察で利用したデータを同じく表1に示した。

Fe(III)に対するヒ酸塩沈澱の基本式は(9)式である。



溶解するAs(V)の全濃度を[As(V)]_r、Fe(III)の全濃度を[Fe(III)]_rで表わす。

$$[As(V)]_r = [H_2AsO_4] + [H_2AsO_4^-] + [HASO_4^{2-}] + [AsO_4^{3-}] \quad (10)$$

$$= [AsO_4^{3-}] / f_v(pH) \quad (11)$$

$$[Fe(III)]_r = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2] \quad (12)$$

$$= [Fe^{3+}] / f_{Fe}(pH) \quad (13)$$

A 表1 水酸化物、硫酸塩、ヒ酸塩の溶解度積 log K_{so} 値

M	M(OH) ₂	MSO ₄	M ₂ (AsO ₄) ₂
Ca	- 5.09	- 5.04	- 18.17
Mg	-11.05	—	- 19.68
Zn	-11.24	—	- 27.89
Cu	-18.79	—	- 35.12
Pb	-15.35	- 7.80	- 35.39
Ba	- 2.98	- 10.06	- 50.11
	Fe(OH) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeAsO ₄
Fe	-37.16	—	- 20.24

沈澱反応の平衡条件は次式で与えられる。

$$[Fe(III)]_r \cdot f_{Fe} \cdot [As(V)]_r \cdot f_V = K_{s0} \quad (14)$$

生成関数 f_{Fe} , f_V は計算で求められる。pHをパラメータにした場合の $[As(V)]_r$ と $[Fe(III)]_r$ との関係を図4に示した。

f_V はpHの増大と共に指数関数的に増大するから一般的にはpHが大になる程沈澱はできやすくなる。しかし一方で $Fe(OH)_3$ 沈澱が生成するため $[Fe(III)]_r$ が減少し現実にはヒ酸塩によるAs(V)の除去限界が上る。

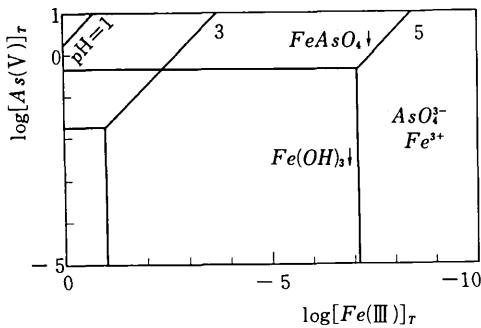


図4 $FeAsO_4$ 沈澱の生成条件

図4の関係からAs(V)の除去限界をpHの関数として表わしたのが図5である。実線は $[Fe(III)]_r = 1$ に対応する除去限界を意し、高pHでの点線は水酸化物共存に伴ってpHの関数としてきまる $[Fe(III)]_r$ に対する値を示しているこのようにヒ酸鉄沈澱をヒ素除去に用いるのは困難である。現実には吸着による共沈で除去される。

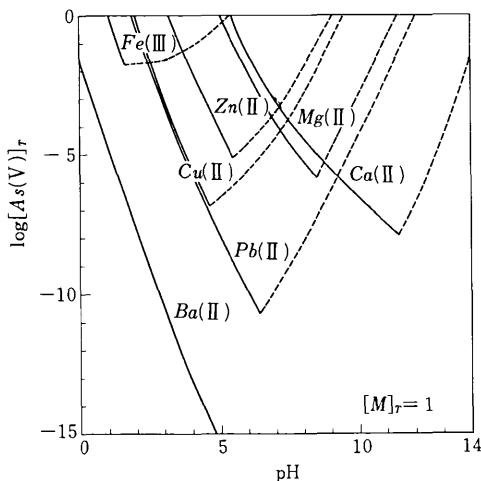


図5 ヒ酸塩沈澱によるヒ素の除去限界

2価金属の例としてまずヒ酸鉛の沈澱を考える。図6に沈澱の生成条件をpHのパラメータとして示した。

$Pb(II)$ はpHの高い所で $HPbO_2^-$ として溶存するためpH=11に対する平衡線はpH=9に対する平衡線よりも図で左側にずれてきている。図5に鉄の場合と同じようにヒ酸鉛による除去限界を示した。 $Pb(II)$ はヒ素除去に対する良い沈澱剤となりうるが一方で硫酸鉛沈澱との競争を考えなければならない。 $[SO_4^{2-}] = 1$ の条件では図6に破線で示したように $[Pb(II)]_r = 10^{-7.8}$ まで下るため $[As(V)]_r$ を下げることは難しくなる。

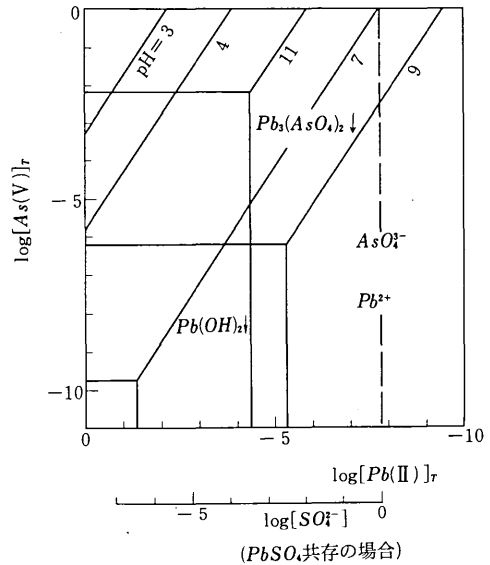


図6 $Pb_3(AsO_4)_2$ 沈澱の生成条件

図7に $[SO_4^{2-}] = 1$ の硫酸塩溶液での除去限界を鎖線で示した。 $Fe(III)$ に関しては図6と同じである。

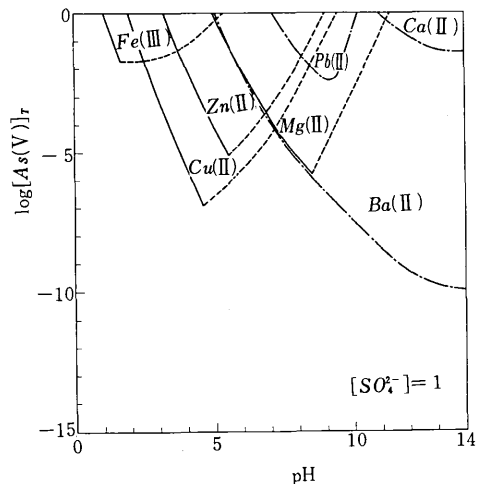


図7 ヒ酸塩沈澱によるヒ素の除去限界(硫酸塩溶液)

図8は $Ca_3(AsO_4)_2$ 沈澱の生成条件を示した。 $Ca(OH)_2$ による中和でpHを高くした場合にはAs(V)に対

してヒ酸塩としての除去効果が期待される。硫酸塩溶液ではCaSO₄生成との競争となりAs(V)の除去限界は上る。

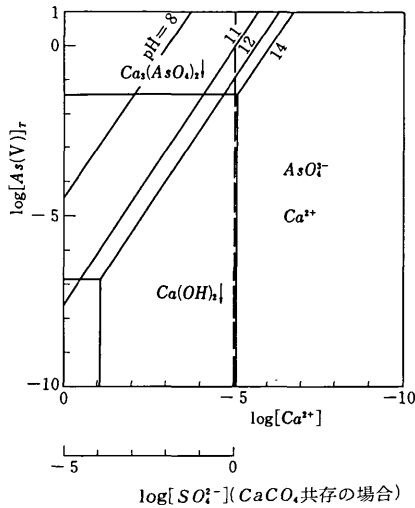


図8 Ca₃(AsO₄)₂沈澱の生成条件

ヒ素に対して選択的な除去剤として期待できるのはBa(II)で図9に示すように水酸化物沈澱には妨害されない。硫酸バリウムとの競争を考えても尚且ヒ素除去の限界値は低い値となっている。Mg(II), Zn(II), Cu(II), などに対しても同様の考案を行って図5, 図7に除去

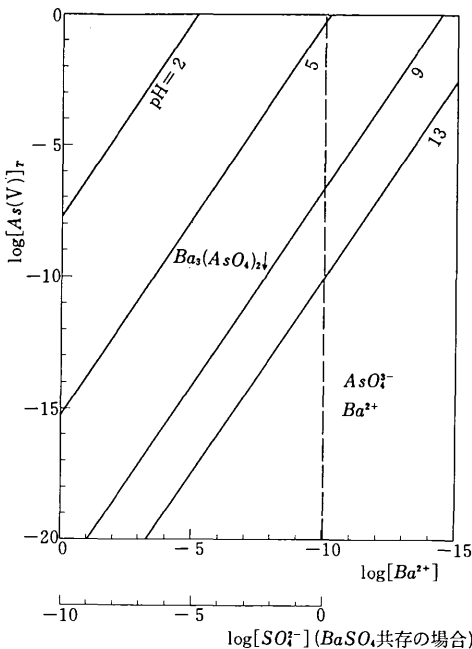


図9 Ba₃(AsO₄)₂沈澱の生成条件

限界を示した。Zn(II), Cu(II)などは場合によっては非鉄製錬工程における脱ヒ素に利用できるであろう。Mg(II)による共沈分離にはヒ酸塩生成による部分があると推察される。

5. ま と め

ヒ素は環境汚染物質として厳しい規制を受けている元素の一つであるがもともと自然界に広く賦存している物質であるため、天然資源の消費を伴う人類の活動に際しては常になんらかの形で随伴する元素でもある。地球化学的には親銅元素に属し、特に金属鉱物資源には必ず含有されている。用水、廃水の脱ヒ素の技術に関しては鉄水酸化物の吸着、共沈を始め有効な方法が幾つかあるが、吸着剤の処理、再生を含めて考えると今後に残された問題は多い。

ヒ素は3価と5価の二つの酸化状態をとり、重金属類と同じように硫化物となって沈澱する一方でヒ酸のように酸素酸となって非金属元素と類似の挙動をとる。ここでは3価の硫化物及び5価のヒ酸塩をとりあげヒ素を含む化合物の沈澱生成に関して物理化学的な考察を加えた。ヒ素除去の観点からその限界を示した。

技術的発展のためには固液分離に関して生成する沈澱のコロイド化学的特性が重要となる。今回の基礎的な考察を足がかりにしてこの方面に実験的研究を進めるつもりである。

(1976年1月12日受理)

文 献

- 1) B. Mason: "一般地球化学(松井・一国訳)"岩波書店(1970)
- 2) 総理府令第5号(昭和48年2月17日官報)
- 3) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria" Pergamon Press (1966)
- 4) 通商産業省公害保安局: 坑廃水の処理技術, 昭和48年3月
- 5) 許東栄: 工業用水 No.123 (昭和43年12月号), 21.
- 6) 下飯坂, 松岡, 久保田: 日本鉱業会研究発表講演会要旨集 (昭和50年春季大会) No2405.
- 7) 宮本, 杉之原, 柳ヶ瀬: 日本鉱業会誌, 89, 101 (1973)
- 8) 宮本, 杉之原, 柳ヶ瀬: 日本鉱業会誌, 91, 33 (1975)
- 9) L.G. Sillem: "Stability Constants" the Chem. Soc London, SP No17. (1964), SP.25 Supplement No.1 (1971)