

3.11 鉛含有排水の処理について

出 雲 茂 人
田 中 耕 治

1. はじめに

金属表面処理業をはじめとして、鉛および鉛化合物を取り扱う所謂“鉛業務”と関連する事業場は数多くあり、労働衛生上の立場からは、鉛中毒予防規則で、また公害の立場からは、健康項目の一つとしてその排水に規制がかけられている。

現在メッキ工場等からの実排水からは、多量の鉛は検出されないとは云うものの、万一汚染された場合の影響は、非常に大きいと考えられるので、集塵機で捕集した後の酸化鉛の処理とも含めて、上記両面の立場から、鉛含有非水の処理について検討した。

2. 実 験 法

試料溶液としては、硝酸鉛（鉛作業現場では手洗い水に希薄な硝酸がよく用いられる。）また、分析等でよく用いられる醋酸鉛、それに、半田メッキ等で多用される硼弗化鉛の水溶液を用い、その中和沈降処理効果や再溶解性について検討することにした。

なお、試料溶液の調整法は以下によった。

$Pb(NO_3)_2$ *aq* は、一定量の金属鉛を硝酸に溶解し、一度蒸発乾固させた後、一定量の硝酸を加え、その液性が 0.3 N HNO_3 酸性となるように調整した。

$Pb(CH_3COO)_2$ *aq* は、試薬の醋酸鉛の一定量を水に溶解した後、その液性が 0.3 N CH_3COOH 酸性となるように調整した。

又、 $Pb(BF_4)_2$ *aq* については、市販の $Pb(BF_4)_2$ *aq* (45%) を用い、その一定量を分取し、希釈定容化した。この場合もその液性が 0.3 N HBf_4 酸性となるだけの HBf_4 を更に追加した。

2-1 単独塩水溶液の沈降分離と再溶解性

前述の三種の水溶液を用い、それぞれの一定量をビーカーに分取し、0.1 N $NaOH$ *aq* を用いて、各段階の PH 値に調整し、一夜放置した後、 Na_2S 紙 No. 5 B を用いて、生成した沈殿を分離し、 Na_2S 液には 0.3 N HCl 酸性となるべく HCl *aq* を添加した後定容化し、その残留鉛濃度を原子吸光分析装置にて測定した。(Fig 1)

2-2 水酸化鉛の沈降特性に及ぼす他種カチオンの影響

水酸化鉛の沈降特性が、種々の狭雑カチオンの影響で改善されることに注目して、実排水に倣って、 Cu^{++} 、 Zn^{++} をそれぞれ一定量ずつ添加した場合の沈降特性を検討すると共に、 Ca^{++} の凝集効果を利用するのが目的で $Ca(OH)_2$ *aq* の飽和溶液の一定量を添加した場合の沈降特性を併せて検討した。

この場合も PH 調整後の操作は 2-1 と全く同様である。(Fig 2, Fig 3, Fig 4)

2-3 鉛イオン測定に及ぼす酸濃度および副生塩の影響

原子吸光分析装置によって、鉛イオンを測定する際に、当該試料溶液に添加させる各種酸の濃度、および中和反応に伴って副生する中性塩の与える影響を検討するため、一定量の鉛標準溶液をビーカーに分取し、これを砂浴上で蒸発乾固した後、それぞれ異った量の酸（硝酸、醋酸、硼弗酸）を添加して鉛を再溶解し、一定量にした後その吸光度を測定した。（Table 1）

また、副生する中性塩の影響を検討する際は、一定量の鉛標準溶液（硝酸鉛）を分取し、これを2-1に倣って、NaOH *aq* にて、各段階のPH値に調整した後 過操作を行わずに直ちに、HCl *aq* を添加して調整前のPHまで下降させ、一定量とし吸光度を測定する方法と、一定量の鉛標準溶液（硝酸鉛）に、それぞれ異った量のNaCl, Na₂SO₄ を投入した後吸光度を測定する二つの方法を実施した。（Table 2）

2-4 沈殿し易い鉛塩による共沈効果

鉛イオンを水酸化鉛として沈殿させる際、規制値内のオーダーを示すいわゆる最適PH範囲が可成り広いと考えられる硼弗化鉛の溶液を添加することによって、最適PH範囲が割に狭い醋酸および硝酸鉛塩の沈降性が、どの程度改善されるかを見るため、それぞれ一定量ずつを混合した後、混合溶液の中和沈降効果を検討した。この場合もPH調整以下の操作は全て2-1と同様である。（Fig 5）

3. 実験結果および考察

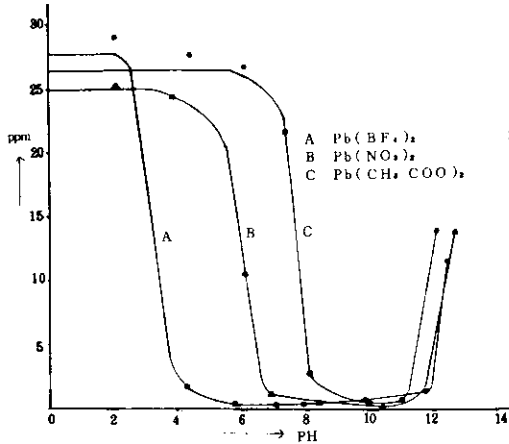


Fig 1 鉛塩単独の沈降特性

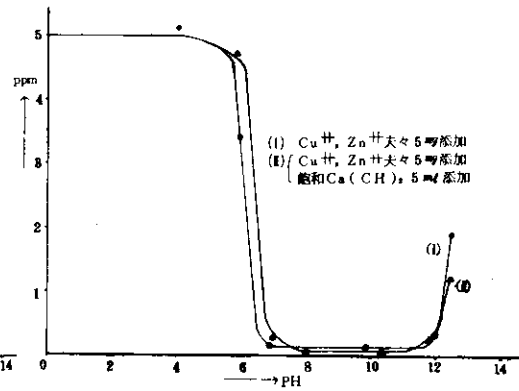


Fig 2 Pb(NO₃)₂の沈降特性

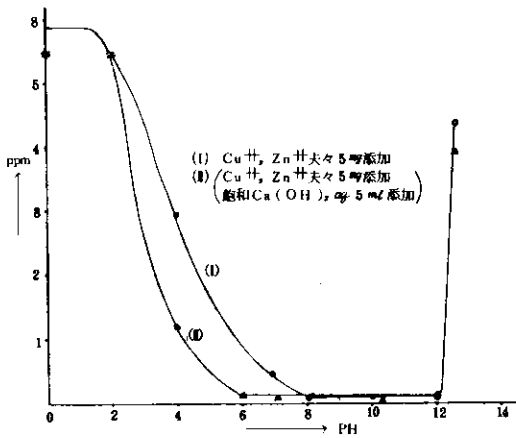


Fig 3 $Pb(CH_3COO)_2$ の沈降特性

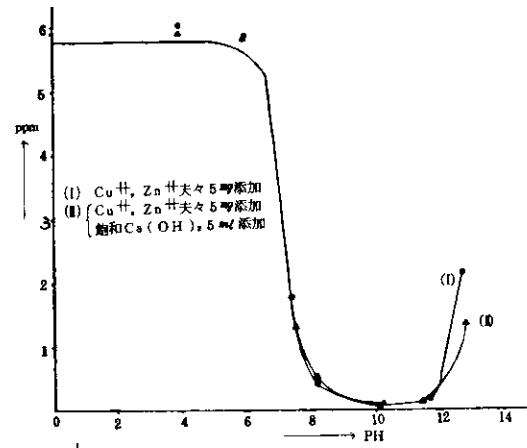


Fig 4 $Pb(BF_4)_2$ の沈降特性

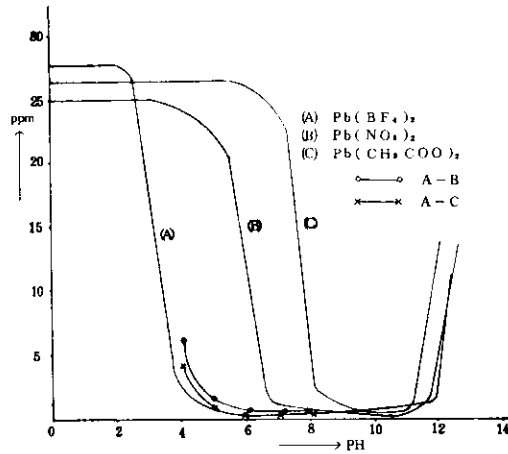


Fig 5 異種鉛塩による共沈効果

鉛イオン単独の中和沈降効果は Fig 1 に見られるように、三種の鉛塩ではその最適 PH 範囲に明らかな差が認められ、特に低 PH 側においてその差は著しい。

Fig 2, Fig 3, Fig 4 に見られるように、他種のカチオン (Cu^{++} , Zn^{++}) による共沈効果、および Ca^{++} の凝集効果も共に Fig 1 の効果は予想されたより小さい。

吸光測定の際に添加される各種酸の添加量の影響は硝酸濃度として 0.08 N ~ 0.8 N の範囲では殆んど現われず、又醋酸においても醋酸濃度 0.08 N ~ 0.5 N の範囲ではその測定値にほとんど影響を及ぼさない。

しかし、硼弗酸の場合、これに含まれる F^- あるいは Free の HF , H_3BO_3 の影響からか、可成り大きな増減効果を示すことが明らかとなった。

Table 1 HBF₄ 濃度の吸光分析に及ぼす影響

HBF ₄ 添加量 (M)	吸光率 (%)※
0.12	106.1
0.31	116.7
0.44	126.3
0.62	136.2

※ 5.0 ppm (Pb) HCl (0.3N) の吸光を 100% として

副生する中性塩 (NaCl, Na₂SO₄) の影響は、添加濃度 50 ppm ~ 1000 ppm の範囲内では殆んど影響を与えないことが伴ったので、通常の排水処理装置で全自動運転等による計器のハンチングが可成りあったとしても、そこで副生される中性塩は吸光測定の際には殆んど影響を与えないと云える。

Table 2 吸光分析における中性塩の影響

HCl			Na ₂ SO ₄		
添加量 (M)	ppm (NaCl)	吸光率 (%)※	添加量 (M)	ppm (Na ₂ SO ₄)	吸光率 (%)※
0.86×10^{-3}	50	101.4	0.35×10^{-3}	50	102.6
1.71×10^{-3}	100	100.9	0.70×10^{-3}	100	103.4
4.28×10^{-3}	250	100.2	1.76×10^{-3}	250	103.3
8.56×10^{-3}	500	102.2	3.52×10^{-3}	500	101.9
1.71×10^{-2}	1000	102.8	7.04×10^{-3}	1000	105.4
1.71×10^{-1}	10000	102.8	—	—	—

※ 5.0 ppm (Pb) HCl (0.3N) の吸光を 100% として

中和沈降し易い鉛塩による共沈降下は Fig 5 に示されているが、この場合三種の塩溶液の濃度差が多少あり、硼弗酸塩の方が高濃度ではあったが、硼弗酸-醋酸系の場合、弱酸である醋酸は、より強い酸である硼弗酸の特性に似た性質を示すことは明らかであり、硼弗酸-硝酸系の場合、その濃度の大きな方に引き寄せられたと考えられる。

次に鉛イオンの平衡式を考えると、単純系水溶液では、Pb²⁺, [Pb(OH)⁺], [Pb(OH)₂(ag)], [HPbO₂⁻] の四つの形で溶解していると云われ、平衡定数を夫々代入すると、溶解している全鉛 Pb(T) は、

$$= 4.5 \times 10^{22} [H^+]^2 + 3 \times 10^6 [H^+] + 3.8 \times 10^{-5} + 4.6 \times 10^{-16} / [H^+]$$

によって PH を与えると計算出来る。

この単純系の Pb(T) の理論値のクラブのグラフに、今回試験した三種の鉛塩の中和沈降分離後の液中の残留濃度の実測値を書き入れると Fig 6 のようになる。

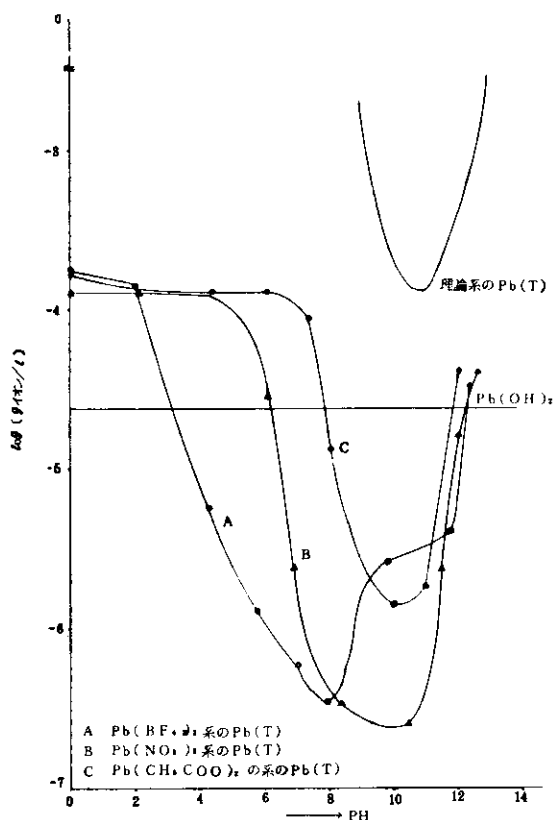


Fig 6 理論系と実際系の比較

此処で、理論式のPH変化に無関係な $(Pb(OH)_2 (aq))$ の項の溶解度は約 6.3 ppm 程度であり、最も溶解度が小さいと考えられるPH 11附近の $Pb(T)$ は約 $2.3.6 \text{ ppm}$ 程度となる。

即ち、単純系においては、如何にPH調整を上手に実施しても $Pb(T)$ の $2.3.6 \text{ ppm}$ よりは小さな値にはなり得ない筈であるが、実際系のように、狭雑イオンの種類や量が多い系では、理論値よりはるかに小さい溶解度を示している。

これから見ても各種鉛塩の中和沈降処理は、そのPH調整範囲を誤ることがなければ、種々のイオン(カチオン、アニオン共に)の影響で非常に処理し易くなることが判る。

4. ま と め

以上の実験を通じて以下のようなことが云える。

- (1) 鉛作業現場等で集塵捕集した酸化鉛の粉塵等は一度水溶液タイプに変換し、他の排水と同時に処理すればよいが、この場合も後処理の難易を考慮して、溶解する酸を選択することが望ましい。
- (2) 鉛含有液中和の際は最適PH範囲を忠実に守ること勿論であるが、高PH側へ調整した後、再度PHを下げる二段調整法に採用すれば、そこで生成する $xPbO \cdot PbCO_3$ のような塩基性鉛あるいは $xPbO \cdot Pb(OH)_2$ のような形の不溶性塩が生成し易いと考えられるので更に効果的であろうと思われる。