

ポリグルタミン酸を凝集剤に用いる廃水中の重金属の分離除去*

田中 智一^{*1}, 五十嵐 雅明^{*2}

Removal of Heavy Metals in Wastewater with Polyglutamic Acid as a Flocculating Agent

Tomokazu TANAKA^{*1} and Masaaki IGARASHI

^{*1} Department of Environmental and Biological Chemistry

^{*2} Student of Department of Environmental and Biological Chemistry

The flocculation method with polyglutamic acid was applied in order to remove heavy metals in wastewater. Removal efficiency more than *ca.* 90% was obtained for metals of chromium, copper, iron and zinc, while that of manganese (Mn) was only *ca.* 50%. Therefore, in the present study, a combined method of flocculation and coprecipitation with iron hydroxide was attempted to increase the removal efficiency of Mn. An ion exchange method was also applied for a comparison. For the combined method of flocculation and coprecipitation, the removal efficiency of almost 100% was accomplished at the wide pH range from 7 to 12, although that value decreased negligibly at pH 6. On the other hand, for the ion exchange method, the removal efficiency became higher as pH became lower. The maximum value (93%) was obtained at pH 3. The combined method of flocculation and coprecipitation was found to be useful for removing Mn in wastewater.

Key Words : Heavy Metal, Flocculation, Coprecipitation, Wastewater, Polyglutamic Acid

1. 緒 言

重金属が環境中に放出されると、たとえ微量であっても生態系に影響を及ぼす恐れがあるため、化学薬品を扱う工場や実験室で発生する廃水については適正に処理することが極めて重要である⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。当研究室では、廃水や環境水中の重金属を除去するために、天然由来の高分子（ポリグルタミン酸）を用いる凝集分離法ならびに金属イオンを水酸化物として沈殿させる中和法の2つについて、予備的な検討を行った。その結果、市販のポリグルタミン酸を主成分とする凝集剤（商品名：ポリグルレスキュー、(株)ポリグルインターナショナル）を用いた凝集分離は簡便であり、溶液のpHを塩基性側に調整することによって対象とした重金属の多く（Cr, Fe, Cu, Zn）を高効率に除去することができた（約90～100%）。しかしながら、対象金属の中でMnのみ除去率が低くなった（約50%）ため、各種の高分子凝集剤を用いてMnの除去を試みたが、どの凝集剤を用いてもあまり効果がなかった。そこで本研究では、Mnの除去率を向上させるため、他の金属で有効であったポリグルタミン酸を用いる凝集法と共沈法とを組み合わせる方法について検討することにした。共沈は、ある金属が沈殿する際に周りに存在する沈殿しにくい金属と一緒に巻き込んで沈殿する現象であり、代表的な担体として水酸化鉄（Ⅲ）や水酸化アルミニウムなどが知られている⁽⁵⁾。本研究では、Mnの共沈に適した鉄ミョウバンを用いる方法の適用を試みた。さらに、イオン交換樹脂を用いたイオン交換法についても検討を行った。

* 原稿受付 2015年2月27日

^{*1} 環境生命化学科

^{*2} 環境生命化学科 学生

E-mail: tanaka@fukui-ut.ac.jp

2. 実 験

共沈・凝集併用法およびイオン交換法のいずれにおいても、過マンガン酸カリウムを用いて調製した Mn 水溶液 (10^{-5} mol/L) から 200 mL ずつ分取し、コントロールを含めて 6 つの試料溶液を準備した。共沈・凝集併用法では、コントロールを除く 5 つの試料溶液それぞれに過酸化水素水を 1~2 滴加えた。次に、5 つの試料溶液に鉄ミョウバン約 1.3 g, ポリグルタミン酸約 0.1 g, 塩化カルシウム約 1 g を添加した。これらの溶液に水酸化ナトリウムとアンモニア水を加え、pH がおよそ 6~12 の範囲になるように調整した。沈殿後の上澄み液を $0.45\ \mu\text{m}$ セルロースアセテートフィルターを用いてろ過し、測定溶液とした。イオン交換法では、共沈・凝集併用法と同様に分取した試料溶液について、コントロールを除く 5 つの溶液それぞれに水酸化ナトリウムおよびアンモニア水を加え、pH が 3~12 の範囲になるように調整した。pH 調整後の各溶液をイオン交換樹脂（スチレン系強酸性陽イオン交換樹脂）を詰めたカラムに通し、測定溶液とした。いずれの方法においても、コントロールを含めて測定溶液中の Mn を誘導結合プラズマ質量分析計（SII ナノテクノロジー, SPS9000）で定量し、以下の式にしたがって除去率を算出した。pH は pH メーター（メトラー・トレド, S220）により測定した。また、試薬はすべて市販の特級を用いた。

$$\Delta C = C_0 - C \quad (1)$$

$$\text{除去率} [\%] = (\Delta C / C_0) \times 100 \quad (2)$$

C_0 : コントロール中の Mn 濃度(mg/L), C : 分離除去操作後の Mn 濃度(mg/L)

3. 結果および考察

3.1 共沈・凝集併用法における除去率

共沈・凝集併用法において、pH を変化させて得られた除去率の結果を Fig. 1 に示す。なお、Fig. 1 (b) は (a) の縦軸を拡大したものである。Fig. 1 (a) から分かるように、本研究で試みた共沈・凝集併用法は、pH が 6~12 の範囲、すなわち弱酸性から強塩基性にわたって高い除去能を示した。また、Fig. 1 (b) に示すように、この方法では弱酸性領域において除去率が極めてわずかながら低下するため、分離操作を行うにあたっては中性から塩基性の条件が望ましいことも分かった。共沈・凝集併用法における高い除去率には、溶液中での Mn の溶存状態が関係していると考えられる。本実験では、操作の過程で Mn の価数を 2 価から 3 価に変化させたが、これによって Mn が $\text{Mn}(\text{OH})_3$ を形成して水酸化鉄 (III) と共沈し、ポリグルタミン酸が凝集する際にその沈殿物が効果

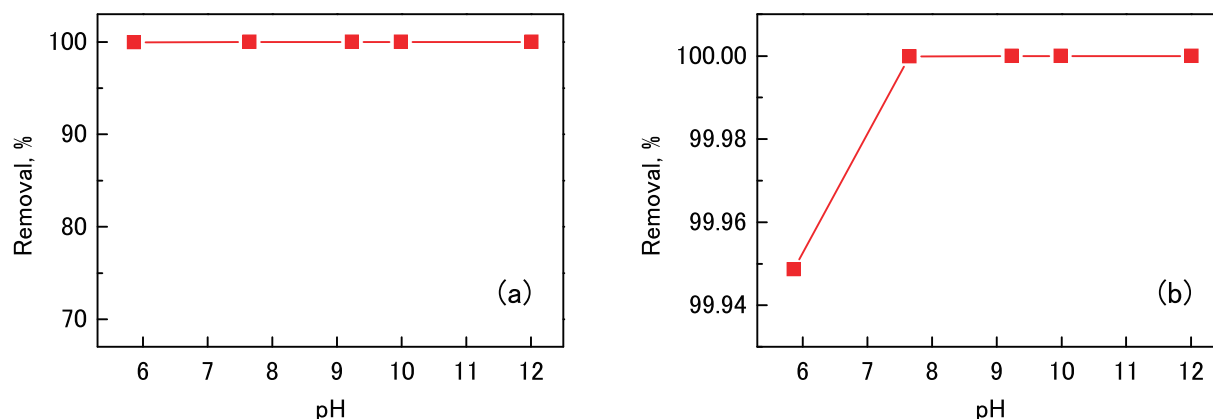
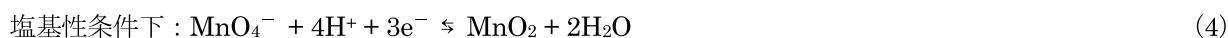


Fig. 1 Effect of pH on removal efficiency in the combined method of flocculation and coprecipitation.

的に取り込まれて溶液から分離したのではないかと推測される．このようなことから，ポリグルタミン酸と鉄ミョウバンを用いる共沈・凝集併用法は，効率的な分離除去を達成するために，溶液中での溶存状態を考慮しなければならない金属に対して有用であると示唆される．

3.2 イオン交換法における除去率

イオン交換法において，pH を変化させて得られた除去率の結果を Fig. 2 に示す．共沈・凝集併用法とは異なつて除去率は pH に大きく依存し，pH が低くなるほど除去率が向上した．また，共沈・凝集併用法に比べると除去率は低下するものの，pH によっては 90% 以上の除去率が得られることも確認できた．この pH による除去率の変化も Mn の溶存状態に関係していると考えられる． MnO_4^- の反応は，下の反応式のように酸性および塩基性条件下で異なっている．



本実験で用いた陽イオン交換樹脂はカチオンを交換する樹脂であるため，Mn を除去したい場合には溶存状態を Mn^{2+} にする必要がある．上の反応式に示したように，pH の低い酸性条件下では Mn^{2+} が生成されるのに対して，pH の高い塩基性条件下では一部の MnO_4^- が MnO_2 となってイオン交換が進まず，結果的に除去率が低下したと考えられる．

4. 結 言

ポリグルタミン酸と鉄ミョウバンを用いる共沈・凝集併用法は，Mn に対して弱酸性から強塩基性の広い範囲で高い除去能を示すことが分かった．また，除去率が pH に極わずかに依存するため，分離操作を行うにあたっては中性から塩基性の条件が望ましいことが確認できた．この共沈・凝集併用法は溶解度が大きく，溶液中での溶存状態を考慮する必要がある金属に対して有用ではないかと考えられる．今回の実験では，Mn についてのみの検証であるため，今後は Mn 以外の金属にも共沈・凝集併用法を適用し，その効果を確認する必要がある．さらに，共沈と凝集とを併用した方法の分離除去に対する効果を正しく検証するためには，共沈法のみを適用した場合の分離除去の効果について調べ，比較検討する必要がある．また，イオン交換法は，溶液の pH 調整だけで済むため操作が簡便であり，pH によっては 90% 以上の除去率を達成できることも分かった．今後，pH や金属の溶存状態，分配などをより詳細に検討することによって，除去能がさらに向上する可能性があると言える．

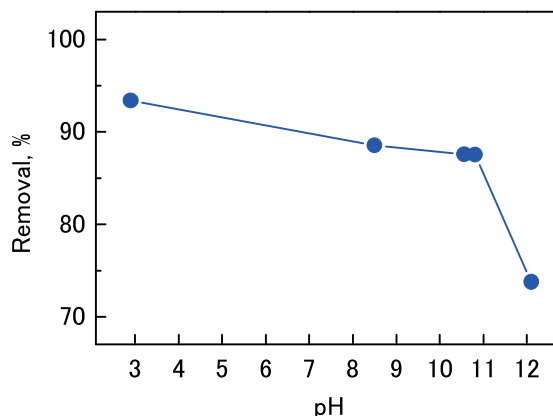


Fig. 2 Effect of pH on removal efficiency in the ion exchange method.

謝 辞

本研究は、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「北陸地域における環境の計測と保全に関する研究拠点形成」の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

文 献

- (1) 金子 聡, 猪俣健太郎, 伊藤久美子, 船坂邦弘, 増山和晃, 伊藤伸一, 鈴木 透, 太田清久, “鍍金排水の簡便な処理方法の開発”, 生活衛生, Vol. 44, No. 5 (2000), pp. 211-215.
- (2) 鈴木祥広, 淀川育美, 亀谷卓司, 丸山俊朗, 中澤隆雄, 湊 敬文, “酸性重金属廃水の処理における中和沈殿法とゼオライト吸着法の比較”, 環境工学研究論文集, Vol. 39 (2002), 485-493.
- (3) 常田 聡, 酒井寿郎, 林 浩志, “線維化スラグの複合的利用による低濃度重金属汚染水処理”, 水環境学会誌, Vol. 28, No.11 (2005), 651-655.
- (4) 稲本順一, “めっきにおける排水処理”, 表面技術, Vol. 57, No.12 (2006), 889-894.
- (5) 辻 治雄, 栗野則男, 玉利祐三, 茶山健二, 寺西 清, 磯村公郎, “水酸化鉄共沈分離/鉄抽出除去/誘導結合プラズマ発光分析法による有馬温泉水中の微量元素の定量”, 分析化学, Vol. 44, No.6 (1955), 471-476.

(平成 27 年 3 月 31 日受理)