

研究報告

論文

流動層吸着法によるCOD測定廃液中からの銀回収に関する基礎的研究

岡山大学環境管理センター

城 義信・加瀬野悟・高橋照男・篠田純男

1 緒言

重要資源の賦存量が国内には極めて乏しく、資源の大部分を外国からの輸入に依存している日本にとって、未利用資源の一つとも考えられる廃棄物の再資源化は重要な課題といわれている。

写真定着廃液は、経済的に高い価値物資源である銀を含むため、その回収方法の技術開発が数多く行われており、実用化もされている¹⁾。一方岡山大学では、瀬戸内海環境保全特別措置法におけるCOD総量規制に基づき、COD自動分析装置により、1日24回の排出水のCOD測定を行っているが、この測定で発生する廃液も銀を含んでいる。しかし、このCOD測定廃液からの銀の回収についての検討は殆ど行われていない。

銀の回収を行う種々の方法が検討されているが、その一つの有効な方法として、キレート樹脂による吸着処理²⁾がある。COD測定廃液は、銀による塩化物の沈澱物、過マンガン酸カリウム塊等のSSを比較的多く含んでいるため、通常の固定層で吸着処理すると目詰まりを起こし処理ができない。また、このCOD測定廃液の発生量は比較的多量で、岡山大学津島キャンパスでも、月平均約1100ℓ発生するため実用化に際して処理量が大きな装置開発が不可欠である。流動層^{3), 4)}は、固体粒子を流体で浮遊懸濁させた状態で反応、吸着等を行う操作であり、固体粒子と液との接触が均一、低圧力損失、大処理量、目詰まりが少ないなどの利点を持つ。以上のことから、COD測定廃液中からの銀回収に流動層吸着処理を利用することが有効であると考えられる。

本研究では、吸着剤として、既往の銀回収の研究²⁾で用いられているアミノスルホン酸型、イミノ二酢酸型、ジチオ酸型キレート樹脂を使用して、COD測定廃液中の銀の吸着に最適なキレート樹脂の検討を行った。続いて流動層-固定層併用型装置を試作し、キレート樹脂によるCOD測定廃液中の銀の回収について実験的に検討を行った。

2 実験装置及び方法

試作した流動層-固定層併用型装置の概略図を図1に示す。流動層の塔本体は、内径9.6cm、塔長90cmのアクリル樹脂製である。試料水は、原水槽からポンプで高さ2.5mのヘッドタンクに送られ、流量調整バルブ、オリフィス流量計を通して、塔の下部の整流層から塔に入る。そして

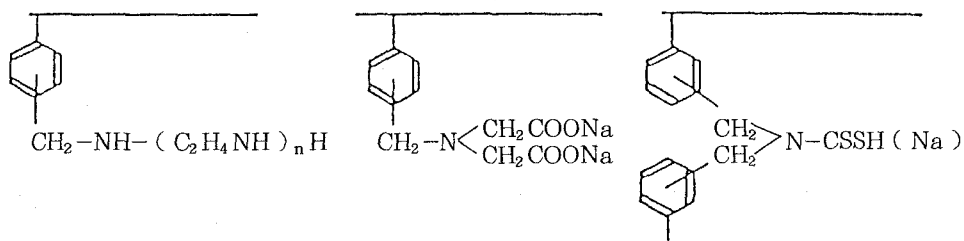
塔内で流動層吸着処理した後、塔上部からオーバーフローさせ、原水槽に戻し、循環処理した。キレート樹脂からの銀の脱着処理は、脱離液を、塔上部の脱離液タンクからキレート樹脂に滴下することにより行った。濃縮した銀は濃縮タンクに回収する。

吸着剤は、図2に示す(a)アミノスルホン酸型のダイヤイオンCR-20、(b)イミノ二酢酸型のダイヤイオンCR-10、(c)ジチオ酸型のスミキレートQ-10の3種を用いた。

試料水としては、岡山大学津島

図1 流動層—固定層併用型装置の概略図

キャンパスの西団地水質測定室のCOD自動分析装置から排出される測定廃液を使用した。またpH調整液として20%の水酸化ナトリウム溶液を、脱離液としては硫酸を使用した。



(a) ダイヤイオンCR-20

(b) ダイヤイオンCR-10

(c) スミキレートQ-10

図2 実験に使用したキレート樹脂

3 実験結果及び考察

3-1 最適吸着剤の検討

COD 測定廃液中の銀の最適な吸着剤を検討するため、ダイヤイオンCR-20、ダイヤイオンCR-10、スミキレートQ-10の3種の吸着能について検討した。実験は、蒸留水500 mlに硝酸銀(実際にCOD自動分析装置に使用しているもの)を溶かして濃度調整を行った試料をフラスコに入れ、各キレート樹脂を5g加えて、マグネット・スターラで攪拌しながら上澄み液の残留銀

濃度を、フルオレセインを指示薬として硝酸銀標準液で逆滴定する方法（ファヤンス法）^{5), 6)}により測定した。

3-1-1 銀吸着に及ぼすキレート樹脂の影響

試料水中の銀の初濃度を 1520 mg/l として、各キレート樹脂による銀の吸着を行った結果を図3に示す。各キレート樹脂とも約100分ではば平衡に達しており、特にダイヤイオンCR-10の場合には最初の20分で急激に銀が吸着され、平衡になった。平衡吸着量は、ダイヤイオンCR-20で 75.0 mg/g 、ダイヤイオンCR-10で 150 mg/g 、スミキレートQ-10で 120 mg/g となった。これらのことから、ダイヤイオンCR-10が銀の吸着量、吸着速度共に最も大きく、吸着効率が良いことが明らかになった。

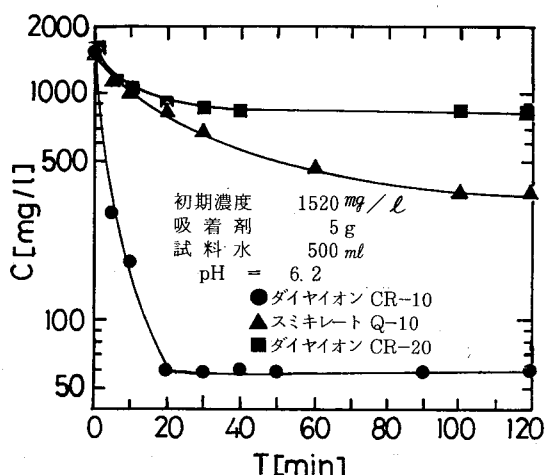


図3 各キレート樹脂による銀の吸着

3-1-2 銀吸着に及ぼす試料水のpHの影響

銀の初濃度 3160 mg/l の試料水のpHを2～9に調整し、各キレート樹脂による吸着実験を行った結果を図4に示す。各キレート樹脂には吸着に対してそれぞれ最適pH値があり、ダイヤイオンCR-10ではpH8付近で吸着量が 222 mg/g と他のキレート樹脂、pHに比べて大きな値を示した。

以上の結果から、吸着剤としてダイヤイオンCR-10が最適であることがわかったので、以後の実験には吸着剤としてダイヤイオンCR-10を用いた。

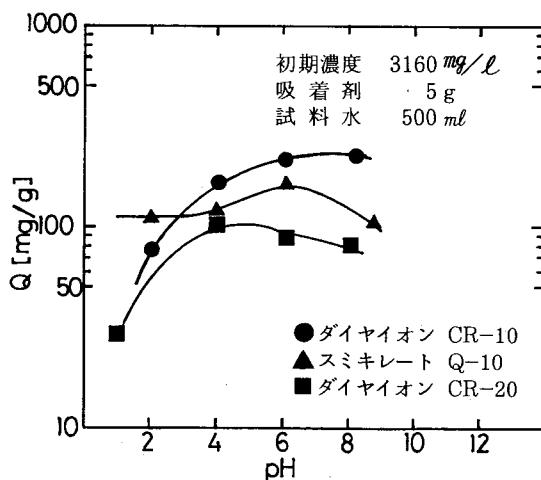


図4 吸着に及ぼすpHの影響

3-1-3 吸着等温線に及ぼす初濃度の影響

試料水中の銀の初濃度、 4440 mg/l 、 3160 mg/l 、 1520 mg/l として、ダイヤイオンCR-10による銀吸着の残留濃度の時間的変化を図5に、その結果得られた平衡吸着量Qと吸着後の溶液中の銀残留濃度 C_1 との関係（吸着等温線）を図6に示す。

図6より、平衡吸着等温線は、(1)式のFreundlich型吸着等温式で示すことができる。

$$Q = 79.2 C_1^{0.127} \quad (1)$$

3-1-4 実際のCOD測定廃液中の銀の吸着

試料水として、岡山大学津島キャンパスの西団地水質測定室における実際のCOD測定廃液を

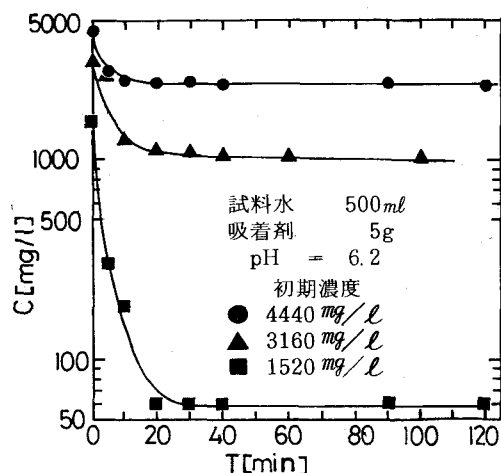


図5 吸着等温線に及ぼす初濃度の影響

pH調整 (pH=7) したものを使用し、各キレート樹脂により吸着実験を行った結果を図7に示す。各キレート樹脂とも、60分程度で平衡に達している。蒸留水を用いた時と同様にダイヤイオンCR-10による銀吸着量が最大で75.3 mg/gとなった。また、COD測定廃液をpH調整せずにpH=1.5のまま銀吸着を行った結果を図8に示す。その結果、pHが低いところでの吸着能力がよいスミキレートQ-10による吸着が有効であったが、吸着量は67 mg/gであり、pH調整を行ったときのダイヤイオンCR-10による吸着量の方が大きいことがわかった。

3-2 キレート樹脂からの銀脱着の検討

銀を吸着させたキレート樹脂(ダイヤイオンCR-10を使用)の銀脱離液として、1Nの塩酸、2Nの硫酸の2つの酸を予備実験で検討した結果、2Nの硫酸による脱着の有効性が確認された。そこで、2Nの硫酸により脱

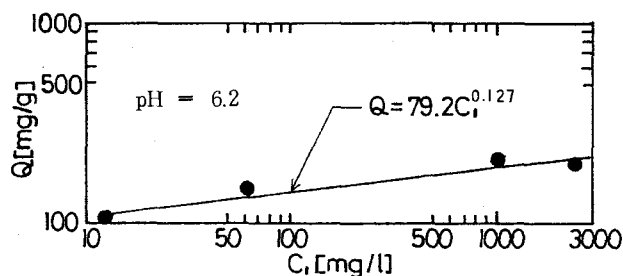


図6 平衡吸着量と銀残留濃度との関係

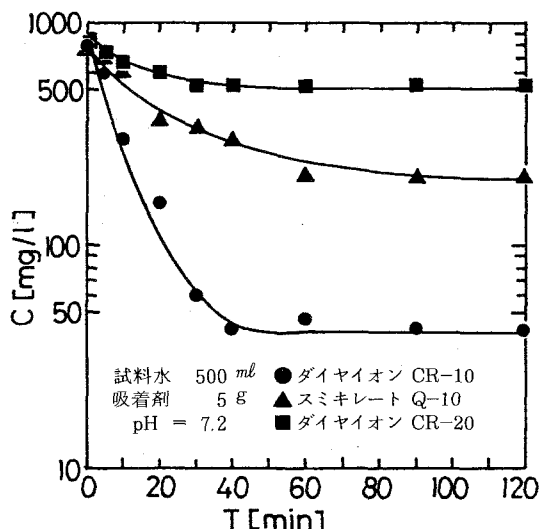


図7 COD測定廃液 (pH=7) 中の銀残留濃度

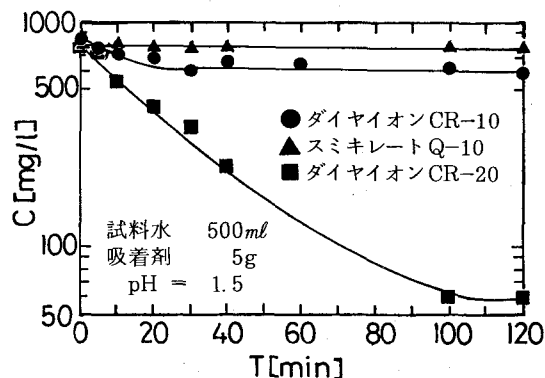


図8 COD測定廃液(原水)中の銀残留濃度

着実験を行った。銀の初濃度 1580 mg/l , 1016 mg/l , 508 mg/l , 254 mg/l の試料水を用いて、平衡吸着に達したダイヤイオン CR-10 に、脱着剤を滴下して、銀を脱離させた。その後脱離液に溶解した銀の濃度を測定した。脱着後のダイヤイオン CR-10 中の銀残留量 Q_1 と脱着液中の銀濃度 C_2 の関係を図 9 に示す。この図から両者の関係は、(2) 式として、吸着等温線と同様、Freundlich 型の式で表わすことができる。

$$Q_1 = 0.5 C_2^{0.56} \quad (2)$$

3-3 銀回収率及び濃縮率の検討

(1), (2) 式より、キレート樹脂量 w , 試料水及び脱離液量 V_0 , V_d , を用いて C_0 , C_1 , C_2 は、(3), (4) 式として表すことができる。

$$C_0 = C_1 + 79.2 C_1^{0.127} (w/V_0) \quad (3)$$

$$79.2 C_1^{0.127} = C_2 (V_d/w) + 0.5 C_2^{0.56} \quad (4)$$

また、銀の回収率 R は濃度濃縮率 (C_2/C_1) と体積濃縮率 (V_d/V_0) の積として (5) 式で表される。

$$R = (C_2/C_1) (V_d/V_0) \quad (5)$$

今、一例として体積濃縮率 (V_d/V_0) を 0.05 とし、キレート樹脂量 w を変化させた場合の銀回収率 R と銀初濃度 C_0 との関係を (3), (4), (5) 式より計算した。その結果を図 10 に示す。図 10 より、各々の w の値に対して最大の回収率を示す銀初期濃度 C_0 が存在することがわかる。

そこで最大の R となる C_0 及び w の関係を図 11 に示す。同図中には C_0 と R との関係も示してある。

実際の COD 測定廃液の銀濃度は、約 800 mg/l であるので、図 11 より最適なキレート樹脂量は、 6 g/l , この場合回収率は 0.42 となることがわかる。

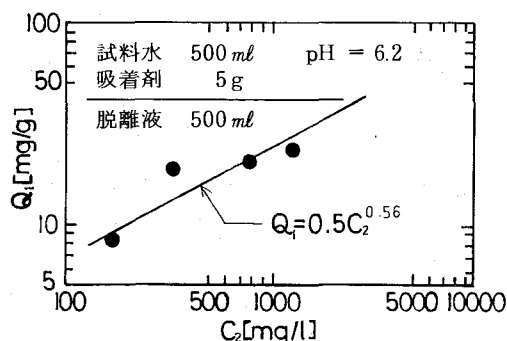


図 9 2Nの硫酸による銀脱着等温線

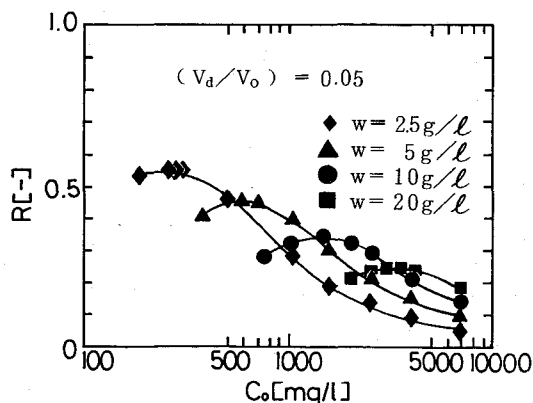


図 10 銀回収率と銀初濃度との関係

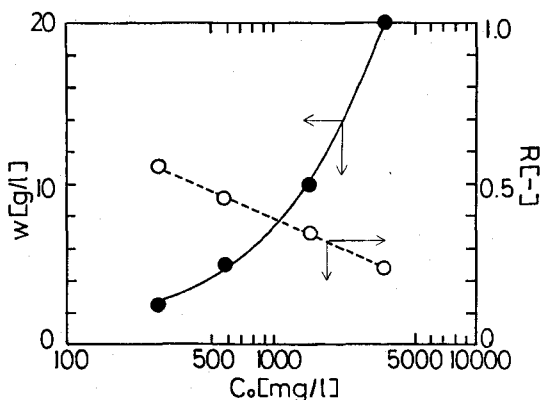


図 11 キレート樹脂量と銀初濃度及び銀回収率との関係

4 流動層によるCOD測定廃液中からの銀の回収

図1に示した流動層—固定層併用装置を使用して実際のCOD測定廃液の銀の吸着処理を行った。試料水としてCOD測定廃液 40 ℓ を20%水酸化ナトリウムによりpH7～8に中和したものを用いた。吸着剤はダイヤイオンCR-10を試料液に対して6 g/ℓになるように層高4 cmに充填した。この条件では、キレート樹脂が塔外へ飛び出さない最高の液流速は0.74 cm/secであるので、この流速で流動化させた。120 分間循環処理し、流動層出口での銀残留濃度を測定した。

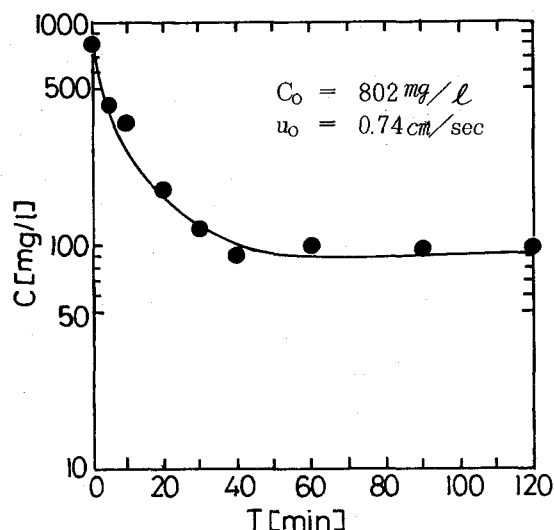


図12 流動層によるCOD測定廃液
(pH=7)中の銀吸着等温線

銀残留濃度の時間的变化を図12に示す。

銀は最初の40分間で吸着され、その後一定と

なった。またこの時の平衡吸着濃度 C_1 及び平衡吸着量 Q は各々97 mg/g, 117 mg/gであり、ほぼ(1)式で表すことができる。

その後、層内のキレート樹脂の上から2 Nの硫酸を滴下し、固定層による銀の吸着を行った。体積濃縮率(V_d/V_0)が0.05になるように脱離液量(V_d)2 ℓを滴下して脱着した結果、脱離液中の銀濃度(C_2)は6718 mg/ℓとなり、回収率(R)は0.41であった。この値は、前節で述べた計算で求めた回収率の値0.42 とほぼ一致した。

5 COD測定廃液の実際の処理の検討

COD測定には、測定試薬として硫酸、過マンガン酸カリウム、シウ酸ナトリウム、硝酸銀を使用するので、COD測定廃液では有価物としての銀の他に水素イオン濃度(pH)、溶解性マンガン(Mn)、浮遊物質(SS)が問題となる。そこで前節の流動層吸着処理におけるCOD測定廃液の原水、中和処理水、銀吸着処理水のこれらの項目の水質分析の結果を表1に示す。

表1 実際のCOD測定廃液処理による主な水質分析結果

項 目	COD廃液(原 水)	COD廃液(中和水)	吸着処理水
pH	1.5	7.2	7.2
SS (mg/ℓ)	40	89	89
Mn (mg/ℓ)	5.1	N.D.	N.D.
Ag (mg/ℓ)	802	796	97

表1の結果より、溶解性マンガンは中和処理の段階でほとんどが水酸化マンガンとして沈澱処理されているが、SSは水酸化マンガンの沈澱により増加する。これらのことから、COD測定廃液の処理としては、中和処理によりマンガンを沈澱除去し、流動層－固定層併用装置により銀を回収した後、懸濁浮遊物をろ過する方法をとれば、廃液処理と銀回収が有効に行うことができるものと思われる。

6 結 言

COD測定廃液中からの銀回収方法として、キレート樹脂を用いた流動層吸着法を検討した。さらに、COD測定廃液の処理の最適化について考察を行い、次の知見を得た。

- (1) 銀吸着剤として、酸性溶液中ではスミキレートQ-10が最適であったが、中性溶液中ではダイヤイオンCR-10による吸着量が多い。
- (2) キレート樹脂ダイヤイオンCR-10からの銀脱離液としては、2Nの硫酸が最適である。体積濃縮率に対して最大の回収率を与えるキレート樹脂量が存在する。
- (3) 流動層－固定層併用装置を試作し、この装置を用いて実際のCOD測定廃液中の銀の回収を行い、銀回収率 0.41 を得た。

これらの結果から、流動層－固定層併用装置を用いることによりCOD測定廃液からの銀回収とその廃液処理が行えることが示唆された。しかし、実用化に際しては流動層を多段化するなど銀回収率を上げる必要がある。さらにキレート樹脂の再生使用回数等など、処理コスト面での検討も必要と思われる。

使 用 記 号

C_0 : 試料溶液中の銀の初濃度	[mg/l]
C_1 : 試料溶液中の銀残留濃度	[mg/l]
C_2 : キレート樹脂より脱着された銀濃度	[mg/l]
Q : キレート樹脂の銀吸着量	[mg/g]
Q_1 : キレート樹脂中の銀残留濃度	[mg/g]
R : 銀回収率	[—]
T : 反応時間	[min]
u_0 : 液流速	[cm/sec]
V_0 : 試料水量	[l]
V_d : 脱離液量	[l]
w : キレート樹脂重量	[g/l]

参 考 文 献

- 1) 岡山大学環境管理センター編：環境資源科学研究成果集，第1巻，p. 318～326（1987）
- 2) 吉塚和治，馬場由成，井上勝利，宮崎泰暢，和才 薫：ケミカルエンジニアリング，22，4（1989）
- 3) 加瀬野悟，高橋照男，伊永隆史：岡山大学環境管理センター報，第9号，p. 21～28（1987）
- 4) 加瀬野悟：岡山大学環境管理センター，環境資源科学研究成果集，第2巻，p. 132～152（1989）
- 5) 化学大辞典編集委員会編：化学大辞典，共立出版，2巻，p. 901～902（1963）
- 6) 阿藤 質：分析化学，培風館，p. 245～246（1967）