

&lt;解説&gt;

# マグネシウム化合物による水処理技術

— 基本的機能と応用分野 —

## 1. はじめに

マグネシウムは、地殻に1.9%、海水に0.13%、陸水に数〜数10 ppm含まれている。Mg<sup>2+</sup>は植物の葉緑素に含まれ、光合成において重要な機能を担うなど、動植物の各種の生理作用におけるMg<sup>2+</sup>の役割は大きい。また、軽合金、耐火物をはじめとして、建材、肥料、化学品、医薬品、食料添加物等、幅広い用途に使われている<sup>1)</sup>。さらに、金属マグネシウムは、将来石油代替エネルギー源の一つとして考えられている水素ガスの吸蔵剤としても注目されている。

一方、Mg(OH)<sub>2</sub>やMgOは水処理剤としても極めて有用なものである<sup>2~9)</sup>。これらは、NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaOなどととも、主として酸性廃水の中和剤として用いられる<sup>10)</sup>。価格はNaOH>MgO>CaOであるが、安定供給の面や水処理剤の有用性から考えると、今後その応用分野は益々増大することが期待される。マグネシウム化合物は、酸の中和作用の他、重金属<sup>2,3,6)</sup>、有機物<sup>4,7,9)</sup>、リン化合物<sup>8)</sup>、汚泥<sup>5)</sup>などに対して、沈殿、吸着、凝集などの水処理剤としていろいろな機能を有する。さらに、生成するフロックの沈降あるいは過速度が大きく、スラッジの含水率が低いという特徴を有する。このことから、鉱山や工場廃水のみでなく、生活系排水の処理剤としても有用である。

ところが、マグネシウム化合物の機能性から考えて、これを活用した水処理技術の応用例は、現在のところ少ないように思われる。そこで、まず、これらの製法および基本的な物理化学および生物化学的な特性について簡単に述べる。つぎに、水処理剤としての機能およびその機作について論じ、最後に応用分野と今後の展望を概説する。

\* 山口大学工学部

村上 定 瞭\*  
右 田 たい 子\*

## 2. マグネシウム化合物の製法

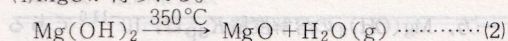
国内のマグネシウム化合物全体の総需要は判らないが、最大の用途である耐火物の原料であるマグネシアクリンカー(MgO)の過去数年間における年間需要は、約60万tである。国産は約40万tで、輸入が約20万tである。国内の生産能力は約60万tであり、輸出は8~10万tである。国内で生産されている製品の80%は海水から直接抽出されたもの(海水-石灰法)<sup>11)</sup>で、残りの20%がドロマイトや製塩工業の副生成物である苦汁を原料としている。特に、海水-石灰法は安定供給の面で有利であろう。以下、水処理剤として利用されるMg(OH)<sub>2</sub>およびMgOに関する製法について概説する。

### 2.1 海水-石灰法

海水に生石灰あるいは消石灰を加えると、溶存しているMg<sup>2+</sup>が加水分解して、難溶性のMg(OH)<sub>2</sub>が生成する。この際、海水中のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>はCa<sup>2+</sup>と反応して難溶性のCaCO<sub>3</sub>を生じるので、前もって脱炭酸が行われる。

$$\text{Mg}^{2+} + \text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Ca}^{2+} \dots (1)$$

この沈殿を固液分離して、(1)スラリー状Mg(OH)<sub>2</sub>が得られる。このスラリーを脱水して、(2)ケーキ状Mg(OH)<sub>2</sub>が得られる。さらに乾燥して得られる顆粒状の生成物を微粉碎して、(3)粉末状Mg(OH)<sub>2</sub>が得られる。一方、ケーキ状Mg(OH)<sub>2</sub>を350°C以上で焼成すると、(4)MgOが得られる。



このとき、焼成温度・時間によって、4.3で述べる吸着剤としての活性が異なる<sup>4)</sup>。

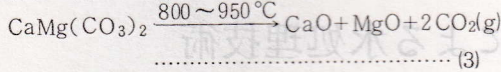
苦汁を出発原料とする製法も、その原理は上記方法と同じである。

### 2.2 ドロマイトを原料とする製法

ドロマイトCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を加熱・分解して得られる



MgOとCaOの混合物を水あるいは海水で処理し、2.1の原理に従ってMg(OH)<sub>2</sub>を固液分離する。



以下、各種のマグネシウム化合物の製造法は、2.1と同様である。

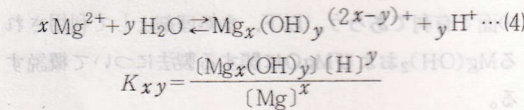
2.1で述べた(1)~(4)のマグネシウム化合物は、いずれも酸性廃水や重金属含有廃水などの処理に用いられているが、価格、処理施設の装置、処理プロセスなどによって使い分けられる。

3. マグネシウムの物理化学的および生物化学的特性

Mgは周期律表のIIaに属し、Ca、SrやBaとともにアルカリ土類金属と呼ばれる。しかし、Ca、SrおよびBaの性質は類似しているが、これらの金属と比べてMgはやや異なっており、さらにFeやAlと似た性質も有する。以下、水処理に関連するMgの基本的な性質について概説する。

3.1 加水分解反応および無機ポリマー

水中のMg<sup>2+</sup>は、アルカリ性でつぎのように加水分解して、種々の水酸化物イオンを形成する<sup>12)</sup>。

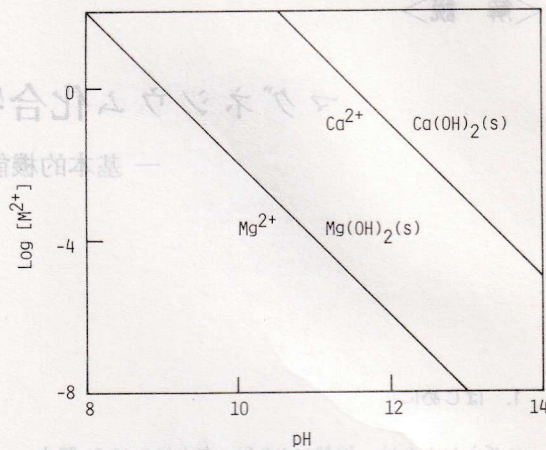
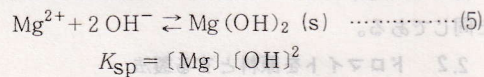


第1表に、MgOH<sup>+</sup>およびMg<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup>の熱力学的平衡定数K<sub>xy</sub>の値<sup>12)</sup>を示す。その他、Mg<sub>2</sub>OH<sup>3+</sup>、Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>、Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>3+</sup>、Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>などの低分子ポリマーが存在するとも言われているが、これらのK<sub>xy</sub>は求められていない。

第1表 加水分解平衡定数<sup>12)</sup>

Reaction	Log K <sub>xy</sub>
Mg <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ MgOH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	-11.4
4Mg <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O ⇌ Mg <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4+</sup> + 4H <sup>+</sup>	-39.7

一方、Mg(OH)<sub>2</sub>の溶解度積K<sub>sp</sub>は、10<sup>-11.0</sup>である<sup>13)</sup>。したがって、第1図に示すように10<sup>-2</sup>mol・l<sup>-1</sup>のMg<sup>2+</sup>溶液は、pH10くらいで沈殿し始め、pH12付近で完全に沈殿反応は完了する。



第1図 見かけの溶存度とpHの関係

3.2 難溶性化合物の生成

第2表に、Mg<sup>2+</sup>と反応して水に難溶性の塩を形成する陰イオンおよびその塩の溶解度積<sup>13)</sup>を示す。この中で、代表的なものは、Mg<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>、Mg(oxynate)<sub>2</sub>などが挙げられよう。

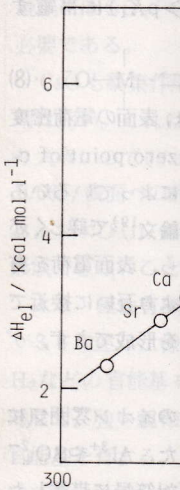
第2表 難溶性塩の溶解度積<sup>13)</sup>

Species	Log K <sub>sp</sub>	
	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
M <sup>2+</sup> /2 OH <sup>-</sup>	11.0	5.0
3M <sup>2+</sup> /2 AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	19.7	18.2
M <sup>2+</sup> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6.0	8.3
M <sup>2+</sup> /2 F <sup>-</sup>	8.2	10.6
M <sup>2+</sup> /2 IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	6.2
3M <sup>2+</sup> /2 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	27.2	26
M <sup>2+</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12.6	5.0
M <sup>2+</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.0	7.0
M <sup>2+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	5.0
M <sup>2+</sup> /2 oxynate <sup>-</sup>	13.6	—

3.3 キレート化合物の生成

Mg<sup>2+</sup>は、-COOH、-OH、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>などの官能基を有する有機化合物と反応し、安定なキレート化合物を形成する<sup>13~15)</sup>。エチレンジアミンテトラアセテート(H<sub>4</sub>edta)やオキシンなどが代表的なものである。

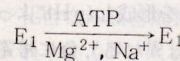
第2図に、いろいろのedta<sup>4-</sup>との反応熱的な相互作用に基いて見られるように、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>よりもMg<sup>2+</sup>などと似た反応性を示す。



第2図 2価金属イオンとedta<sup>4-</sup>の反応熱の比較

3.4 生体内における

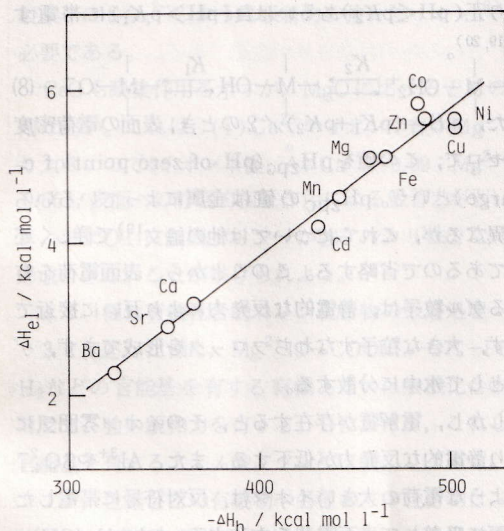
生物進化におけるMgの役割は、光合成がクロロプラストに存在し、エネルギーに変換し、植物の成長を促進することによって、生物としての活動を可能にした。同時に生体内のMg濃度の調節は、数種のMg依存性の酵素は生物進化の初期に存在した。生体内反応の多くは酵素の酸化的リン酸化の合成、遺伝情報の伝達に重要な生体反応に



緑色植物中のMg<sup>2+</sup>は、葉緑素にのみ含まれるだけでなく、葉肉細胞の電子伝達系の相互



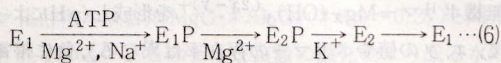
第2図に、いろいろな2価金属イオンの水和熱 $\Delta H_h$ と $\text{edta}^{4-}$ との反応熱の静電的項(イオン-イオンの静電的相互作用に基づく反応熱)の関係<sup>16)</sup>を示す。この図に見られるように、他のアルカリ土類金属 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ よりも2価の重金属 $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ などと似た反応性を示す。



第2図 2価金属イオンの水和熱 $\Delta H_h$ と $\text{edta}^{4-}$ との反応熱の静電的項 $\Delta H_{el}$ との関係<sup>16)</sup>

### 3.4 生体内における役割

生物進化における最も重要なものの1つに、 $\text{Mg}^{2+}$ がクロロプラストに結合し、太陽エネルギーを化学エネルギーに変換し、生体内にエネルギーを貯蔵できるようになったことである。この結果、単なる有機体が生物としての活動を開始し、生命の維持ができるようになった。同時に生体内に $\text{Mg}^{2+}$ の取込みが行われ、多数のMg依存性の酵素が生み出された。これらの酵素は生物進化の初期に生成したことから、 $\text{Mg}^{2+}$ は基本的な生体内反応の多くに関係する。たとえば、(6)式に示す酵素の酸化的リン酸化をはじめとして、DNAやRNAの合成、遺伝コードのタンパク合成系への転写等の重要な生体反応には、すべて $\text{Mg}^{2+}$ が関与する<sup>17)</sup>。



緑色植物中の $\text{Mg}^{2+}$ は光受容体であるクロロフィルに含まれるだけでなく、光合成過程I, IIという2つの電子伝達系の相互作用も調節する。また、光合成の

産物である炭水化物は動植物にとって主要なエネルギー源であるが、この化学エネルギーは細胞内のミトコンドリア内において、 $\text{Mg}^{2+}$ の存在下でエネルギー媒体であるATPとして取り出される。さらに、生物の代謝は多くの酵素やホルモンが関与する複雑なプロセスであるが、 $\text{Mg}^{2+}$ は各反応過程を調整する機能を有する。したがって、細胞組織における $\text{Mg}^{2+}$ の透過性に変化が起こると、ガン細胞の増殖の引き金となる。また、 $\text{Mg}^{2+}$ は生体内では4番目に多量に存在する陽イオンであり、その50%は骨に存在する。ここではATPと協同し、アモルフォスのリン酸カルシウムを安定化する働きをする。

以上述べた他にも、明確な説明が得られていない多くのMg依存性の生物学的現象が見い出されている。いずれにしても $\text{Mg}^{2+}$ は、原始的な生物から高等な生物まで、これらの生体を構成し、いろいろな機能を有する細胞内に多量に含まれ、生物活動において重要な役割を担う。

## 4. 水処理剤としてのマグネシウム化合物の特性

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ や $\text{MgO}$ (以下、特にことわらない限り、これらを $\text{MgO}$ で代表する。同様に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や $\text{CaO}$ についても、 $\text{CaO}$ で代表する。)は、主として酸性廃水の中和剤として用いられるが、この他に沈殿、凝集や吸着などの水処理剤としての機能を有する。したがって、これらの特徴を利用すれば、高度な水処理技術が可能である。以下、これらの機能およびその機能について概説する。

### 4.1 一般酸性廃水の中和処理

$\text{MgO}$ は、水と反応して $\text{OH}^-$ を生じ、一般の酸性廃水の中和に利用される。3.1で述べた様に、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度積が小さいので、 $\text{MgO}$ の懸濁液のpHは9.7~10.2である。第3表の解離定数から解るように、塩基としての強さは、 $\text{NaOH} > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{NaCO}_3 > \text{NH}_3$ である。したがって、pH制御装置を用いなくて低ア

第3表 酸解離定数<sup>13)</sup>

Reaction	pK <sub>a</sub>
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$	9.2
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	10.3
$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	11.1
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	12.9



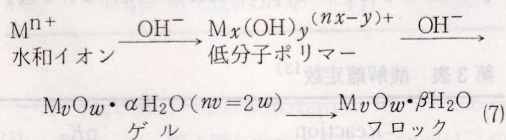
ルカリ領域において廃水処理を行う場合には、MgOはNaOHやCaOより有用である。たとえば、硬水の中和においては、NaOHやCaOを用いてpH10.5以上で行うと、水中の $Mg^{2+}$ が加水分解して、 $Mg(OH)_2$ の沈殿を生じる。このため中和剤の消費量が増大し、さらにスラッジの生成量が多くなる<sup>10)</sup>。

一方、pHの低い程MgOの溶解速度は速くなるので、強酸性廃水(pH<3)では、NaOHやCaOと比較して速度的な問題は生じない。しかし、弱酸性廃水の中和処理を瞬時に行う場合には適さない。特に、pH緩衝能を有する酸性廃水や自動pH制御装置を用いて水処理を行う場合には、中和に遅れ時間が生じてpHの正確な制御が困難となる。このような水処理においては、第1次中和にMgOを用いて予備的に処理し、2次中和にNaOHを用いるなど、2段あるいは多段のプロセスが採用されている。

#### 4.2 重金属含有廃水の中和処理と凝集作用

金属イオンを中和し、難溶性水酸化物の沈殿として固液分離する方法は、装置および操作が簡単で経費が安いので、最も多く実施されている。一方、生成する水酸化物の沈降やろ過などの固液分離速度、さらにはスラッジの後処理の観点から見ると、沈殿粒子の大きさや含水率が問題となる。CaOは凝集作用を有する中和剤であるが、MgOの方がフロックの沈殿・ろ過速度ともはるかに優れており、さらに含水率も低い<sup>2,3,6)</sup>。この理由として、石堂ら<sup>3)</sup>は、MgOの塩基性度および溶解度が低いため、重金属イオンの加水分解反応が遅いことによると説明している。中和速度もMgOの凝集作用の1つの因子と考えられるが、著者は以下に述べるような反応機構が主な因子であろうと考えている。

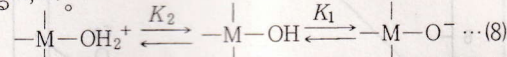
金属イオンの水酸化物生成反応は極めて複雑であり、その生成速度や沈殿の粒径分布はpHや共存物質に強く依存する。一般的な金属イオンの水酸化物沈殿反応は、つぎのような過程によって反応が進行する<sup>18)</sup>。



(7)式において、 $\alpha$ および $\beta$ は結晶水および付着水の両方を合わせた数を示す。上式においては、まず、(i)水和イオンが加水分解して、低分子重合物が生成する。このとき、 $x$ や $y$ のいろいろと異なるものが共存する。この反応は、後段の反応に比べて極めて速く、pHが高

い程その速度は増大する。(ii)低分子重合物はさらに生成して、ゲル状の水酸化物を形成する。ゲル粒子の粒径分布やその形状は、金属の種類、pH、共存物質によって異なる。(iii)ゲル粒子が凝集して、沈降性のフロックが形成される。水酸化物の生成速度および反応機構の詳細は他の論文<sup>18)</sup>で述べてあるので省略する。

ところで、水酸化物の表面は解離反応を行い、pHにより正( $pH < pK_2$ )あるいは負( $pH > pK_1$ )に帯電する<sup>19,20)</sup>。



また、 $pH = (pK_1 + pK_2) / 2$ のとき、表面の電荷密度はゼロで、この値を $pH_{ZPC}$ (pH of zero point of charge)という。 $pH_{ZPC}$ の値は金属によっていろいろと異なるが、これらについては他の論文<sup>19)</sup>で詳しく述べてあるので省略する。このことから、表面電荷を有するゲル粒子は、静電的な反発力により互いに接近できず、大きな粒子すなわちフロックを形成できず、ゲルとして水中に分散する。

しかし、電解質が存在すると、そのイオン雰囲気により静電的な反発力が低下する。また、 $Al^{3+}$ や $SO_4^{2-}$ のような電荷の大きいイオンは、反対符号に帯電した表面に吸着して表面電荷を中和する。また、 $Al_x(OH)_y^{(3x-y)+}$ のような無機ポリマーや各種の有機高分子凝集剤は、反対符号に帯電した表面電荷を中和するとともに、ファンデルワールス力や水素結合などにより粒子間に架橋を形成する<sup>21)</sup>。以上のような機構により、ゲルは凝集して沈降性のフロックを形成する。この際に、電解質、無機ポリマーや有機高分子凝集剤には最適な濃度があることは言うまでもない。

ところで、MgOの凝集作用には、つぎのような特徴がある<sup>2,3,6)</sup>。(i)アルカリ性領域では、単独で凝集作用を示す。(ii)酸性領域では、 $SO_4^{2-}$ などの多価陰イオンの共存下で凝集作用を示す。

多くの水酸化物は、アルカリ性溶液では(8)式の反応により、表面は負に帯電している。そこで1部の $Mg^{2+}$ は、ゲル粒子の表面に吸着して負電荷を中和し、ゲル粒子間の静電的反発力を弱める。しかし、MgOの凝集能はつぎに述べる因子の寄与が大きいと考える。3.1で述べた様に、アルカリ性領域では $Mg^{2+}$ は低分子の無機ポリマー $Mg_x(OH)_y^{(2x-y)+}$ を形成し(pHによって、 $x$ 、 $y$ の値やポリマーの存在率は異なる)、負に帯電したゲル状の水酸化物表面に吸着し表面電荷を中和するとともに、架橋形成によりゲル粒子を接着する機能を有する。このとき、 $Al_x(OH)_y^{(3x-y)+}$ や有機高分

子凝集剤と比較し低いフロックが得られた場合、フロックの面から考える。

つきに、酸性領域のものが多い。このゲル粒子の表面に凝集には $SO_4^{2-}$ の必要である。

CaOも凝集作用は弱い。これはより大きいので(イオン0.66)、表面への静電と、および(ii)無機形成できないこと。

#### 4.3 極性有機

#### 3.3で述べた様

$H_2$ などの官能基を対して、強い親和性官能基を有するアミン、色素などの体MgOの表面に吸

はpH依存性が強い。では吸着力が弱い。つ必要がある。一方pH12.4以上ではイオンと静電的反発

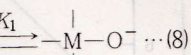
って、処理水はpHになる。官能基の $pK_a$ なるが、 $-COOH$ 、それぞれ4、6~8、~10.2であるので、

つきに、吸着量は面積すなわち活性度(2)式に示すように、あるが、低温ではMgOが焼結し結晶化

が比表面積が最大でまた、MgOとAl化合物の吸着剤とされている<sup>8)</sup>。この理剤の $pH_{ZPC}$ は、た値の総和に等しい比によって $pH_{ZPC}$



分子重合物はさらに成する。ゲル粒子の種類, pH, 共存物質に集して, 沈降性の生成速度および反応があるので省略する。離反応を行い, pHに $(H > pK_1)$ に帯電す



き, 表面の電荷密度 of zero point of c-属によっていろいろの論文<sup>19)</sup>で詳しく述から, 表面電荷を有により互いに接近でクを形成できず, ゲ

そのイオン雰囲気にもた,  $Al^{3+}$ や $SO_4^{2-}$ 反対符号に帯電したる。また,  $Al_x(OH)_y$ 各種の有機高分子凝電荷を中和するとと素結合などにより粒ような機構により, を形成する。この際高分子凝集剤には最

ない。つぎのような特徴では, 単独で凝集作

$SO_4^{2-}$ などの多価陰イオン溶液では(8式)の反応。そこで1部の $Mg^{2+}$ 負電荷を中和し, ゲルしかし,  $MgO$ の凝集大きいと考える。3.1では $Mg^{2+}$ は低分子の $^{2+}$ を形成し(pHによ率は異なる), 負に帯電し表面電荷を中和する粒子を接着する機能 $(2x-y)^+$ や有機高分

子凝集剤と比較して, 架橋の長さが短いので含水率の低いフロクが得られる。特に, 高分子凝集剤を用いた場合, フロクの含水率が高い<sup>10)</sup>ので, スラッジ処理の面から考えると $MgO$ は有利である。

つぎに, 酸性領域では水酸化物は正に帯電しているものが多い。このため,  $Mg^{2+}$ は静電的反発力によりゲル粒子の表面に吸着できない。したがって, ゲルの凝集には $SO_4^{2-}$ のような吸着力の強い陰イオン<sup>18)</sup>が必要である。

$CaO$ も凝集作用を示すが,  $MgO$ に比べるとその作用は弱い。これは, (i)  $Ca^{2+}$ のイオン半径が $Mg^{2+}$ より大きいので(イオン半径, Å:  $Ca^{2+}$ , 0.99;  $Mg^{2+}$ , 0.66), 表面への静電的相互作用による吸着力が弱いこと, および(ii)無機ポリマーが強アルカリ性でないこと形成できないことが挙げられよう。

#### 4.3 極性有機化合物やリン化合物の吸着処理

3.3で述べた様に,  $Mg^{2+}$ は $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-PO_3H_2$ などの官能基を有する有機あるいは無機化合物に対して, 強い親和力を有する。したがって, これらの官能基を有するアミノ酸, タンパク質, リグニン, デンプン, 色素などの有機物や各種のリン化合物は, 固体 $MgO$ の表面に吸着しやすい。ただし, この吸着特性はpH依存性が強い。官能基のプロトンが未解離のままでは吸着力が弱いので, pHを官能基の $pK_a$ 以上に保つ必要がある。一方,  $MgO$ ( $pH_{ZPC} = 12.4$ )の表面は, pH12.4以上では負に帯電し, 解離した官能基の陰イオンと静電的反発力により, 吸着力は弱まる。したがって, 処理水は $pK_a < pH < 12.4$ に維持する必要がある。官能基の $pK_a$ は, 有機分子の骨格構造によって異なるが,  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-PO_3H_2$ の $pK_a$ は, それぞれ4, 6~8, 8~10である。 $MgO$ の懸濁液は, pH9.7~10.2であるので, 最適のpH条件である。

つぎに, 吸着量は固体 $MgO$ の表面積に依存する。表面積すなわち活性度は,  $MgO$ の焼成温度に依存する。(2式)に示すように,  $Mg(OH)_2$ の分解温度は $350^\circ C$ であるが, 低温では $MgO$ の生成が不完全で, 高温では $MgO$ が焼結し結晶化する。 $400 \sim 500^\circ C$ で焼成したものが比表面積が最大で, 吸着能が最もよい<sup>4)</sup>。

また,  $MgO$ と $Al_2O_3$ のそれぞれの特性を利用したリン化合物の吸着剤 $MgO \cdot xAl_2O_3$  ( $x = 0 \sim 0.25$ )も開発されている<sup>8)</sup>。このような複数の酸化物より成る水処理剤の $pH_{ZPC}$ は, 各成分の $pH_{ZPC}$ にモル分率を乗じた値の総和に等しい<sup>19, 20)</sup>。このような吸着剤は, 組成比によって $pH_{ZPC}$ を変えることができるので, 廃水中

の有機物の種類によって処理液の最適pH( $pK_a < pH < pH_{ZPC}$ )を任意に設定することが可能である。

#### 5. マグネシウム化合物を利用した応用分野と今後の展望

4.2で述べた様に, 水処理剤としての $MgO$ は種々の機能を有することから, その応用分野は広い。ここでは, 実用化されている分野および今後応用可能な分野を挙げるとともに, これらの処理技術における留意点を述べる。

##### 5.1 金属表面処理および酸洗浄の廃水処理

鉄, 鋼, アルミニウムなど各種の鉄および非鉄金属の製練・加工・組立工場, あるいはメッキ・塗装工場などにおける金属表面処理や酸洗浄の廃水処理に,  $MgO$ は広く用いられている。さらに, 各種工場のボイラーや水循環パイプのスケール処理廃水や鉱山の廃水などにも用いられている。これらの廃水中には, 多量の重金属が含まれており, 4.2で述べた方法によって処理される。ただし, 大量の水処理には, 価格の面から $CaO$ が利用され,  $MgO$ はその特性を生かした高度な廃水処理に用いられている例が多い。たとえば, これらの廃水中には硫酸イオンが多く含まれていることが多い。この場合,  $CaO$ を用いると第2表に示すように難溶性の $CaSO_4$ が生成しスラッジ量が多くなるので,  $MgO$ が利用される。しかし, このような特殊の場合に限らず, 今日ではスラッジ処理の経費増大により, 沈降性・低含水率ともに良好な効果を示す $MgO$ は $CaO$ に代わりつつある。また,  $CaO$ を全部 $MgO$ に切り換えなくても,  $CaO$ と $MgO$ の併用によりその効果が得られる。

つぎに,  $MgO$ の使用に限らず, 中和による金属含有廃水処理における留意点を述べる。廃水中の各成分を分離回収する処理や特殊な個別処理の必要がない場合には, なるべく多種の金属が混存する方が凝集効果の点で有利である。4.2で述べた様に, 金属水酸化物のゲル粒子の $pH_{ZPC}$ は金属によって異なるので, これらの表面電荷の符号はいろいろと異なる。したがって, 正あるいは負に帯電したものは互いに結合し, さらに無機ポリマーの形成は凝集効果を高める。業種の異なる工場が密集している地区では, 共同で一括して廃水処理を行う方がよい。また, 大規模工場やコンビナートでは, 各プロセスからの廃水は一括処理する方が望ましい。この場合の処理水の最適pHは次式で与えられる。



$$\overline{\text{pH}} = \sum x_i \text{pH}_{\text{ZPC}}(i) \dots \dots \dots (9)$$

$x_i$  : 各成分のモル分率

$\text{pH}_{\text{ZPC}}(i)$  : 各成分の水酸化物の  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$

以上のことから、無機ポリマーや有機高分子凝集剤の添加量を軽減でき、さらに含水率が低下しスラッジ処理の経費が安くなる。また、共沈により低濃度の重金属の除去率が向上する。ただし、ある成分が両性物質であるため上記  $\overline{\text{pH}}$  において水酸化物が溶出したり、あるいはこの成分の水酸化物生成の最適  $\text{pH}$  が  $\overline{\text{pH}}$  より大きくはずれている場合には、2次処理あるいは別個処理が必要であることは言うまでもない。また、金属イオンと反応して可溶性でしかも安定な錯イオンやキレートイオンを形成する陰イオンや有機化合物を含む廃水の混入は望ましくない。

## 5.2 極性有機化合物を含む工場廃水処理

この分野の実用例は、現在のところ比較的少なく、パルプや染料工場の廃水中のリグニンや色素などの吸着処理に利用されている。しかしながら、4.3で述べた様に極性有機物の  $\text{MgO}$  への吸着率が高いので、今後この分野への応用も普及するものと思われる。さらに、無極性の有機物に対する吸着力の強い活性炭やアンラサイトと  $\text{MgO}$  の併用により、極性および無極性両方の有機物や油状物質を含む廃水処理の効率が高まる。また、活性汚泥法と組み合わせ、生物処理では除去できない  $\text{COD}$  や色素の処理に、 $\text{MgO}$  吸着法は特に有効である<sup>7,9)</sup>。

極性有機物の処理において留意すべきことは、処理  $\text{pH}$  と共存する金属イオンである。4.3で述べた様に、官能基のプロトンが未解離のままでは吸着率が低いので、 $\text{pH} > \text{pK}_a$  に維持する。つぎに、金属イオンは極性有機物と安定なキレートを形成し、固体表面への吸着率が低下する。したがって、鉄やアルミニウムなどの金属イオンを含む廃水と混合しないことが重要である。金属キレートはアルカリにすれば分解するが<sup>22)</sup>、 $\text{MgO}$  の懸濁液の  $\text{pH}$  で分解しない場合には、 $\text{CaO}$  や  $\text{NaOH}$  の併用による高アルカリ処理が必要である。

有機物の場合には、スラッジを乾燥・加熱処理により、付着した有機物を焼却・除去すれば  $\text{MgO}$  の再利用が可能である。この場合、 $\text{MgO}$  の再生処理を  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  で行えば、最大の活性度が得られる<sup>4,7,9)</sup>。

## 5.3 生活系排水処理

現在のところ、生活系排水処理への  $\text{MgO}$  の応用例はほとんどない。しかし、猪狩ら<sup>8)</sup> は家庭雑排水中の各

種形態のリン化合物の吸着除去に  $\text{MgO}$  が極めて有用であることを示している。また、石堂ら<sup>5)</sup> は生活系排水処理において、汚泥の前処理に使用される塩鉄・石灰法に  $\text{MgO}$  を併用すると、つぎに示すような利点があることを指摘している。(i) 薬剤の添加量が少なく、特に  $\text{CaO}$  を  $1/2 \sim 1/4$  に低減できることから、 $\text{CaCO}_3$  の生成が大幅に減少する。(ii) ろ過性、脱水性のよい汚泥が得られる。(iii) 脱水ケーキ量や焼却灰量が低減できる。(iv) ろ布の目詰まりが軽微である。(v) 低アルカリで処理できる。

水と接している生物の界面も  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$  などの親水性の官能基を有する。 $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{Fe}^{3+}$  と同様に、 $\text{Mg}^{2+}$  は  $-\text{O}^-$  や  $-\text{COO}^-$  などに対する親和力が強い。したがって、4.2で述べた様に、 $-\text{O}^- \cdots \text{Mg}^{2+} \cdots -\text{O}^-$  や  $-\text{O}^- \cdots \text{Mg}_x(\text{OH})_y^{(2x-y)+} \cdots -\text{O}^-$  などの架橋を形成し、汚泥の凝集効果を高める。また、 $\text{Mg}^{2+}$  が汚泥表面の官能基と反応して、 $(-\text{O}^-)_2\text{Mg}^{2+}$  のようなキレートを形成し、表面の水和層を除き、含水率、脱水性ともに良好なスラッジが得られるものと考えられる。

以上のような特性を利用して、一部の地方公共団体では実験段階ではあるが、生活系排水処理に  $\text{MgO}$  を利用し、リンの除去や汚泥処理に効果を上げている例もある。また、生物処理に  $\text{MgO}$  を添加すると、生物の活性が増加することも知られている。この1つの因子として、3.4で述べた様に  $\text{Mg}^{2+}$  の生体内での各種の機能により、生物の消化作用が促進されることが挙げられよう。今後、生活系排水処理における  $\text{MgO}$  の研究が盛んになり、処理技術の向上と経費節減が期待される。

## 6. おわりに

水処理剤としてのマグネシウム化合物の基本的な特性を、主として物理化学的な観点より概説した。 $\text{MgO}$  を用いた水処理プロセスについては、個々の廃水や処理目的によって異なるので省略した。特に、他の処理剤との併用においては、処理剤の量および添加順により生成するスラッジの性質が大きく異なったり、あるいは  $\text{MgO}$  の効果が全くない場合もあるので、そのプロセス設計においては十分注意すべき事は言うまでもない。

現在のところ、 $\text{CaO}$  と比較して  $\text{MgO}$  の応用例は極めて少ない。 $\text{MgO}$  に関する基礎研究を始め、実際の処理プロセスやプラントにおけるデータの蓄積により、

今後  $\text{MgO}$  の特性を

れる。  
また、排ガス中の  $\text{MgO}$  は優れた機能は省略した。

なお、本原稿の執筆に際しては、松尾 裕および石井 裕二氏に厚く

## 文 献

- 1) 化学工業日報,
- 2) 石堂 哲, 宮之野 隆, 20, 415 (1978).
- 3) 石堂 哲, 五十嵐 正, 20, 415 (1978).
- 4) 石堂 哲, 宮之野 隆, 20, 415 (1978).
- 5) 石堂 哲, 宮之野 隆, 20, 415 (1978).
- 6) 石堂 哲, 宮之野 隆, 20, 415 (1978).
- 7) 猪狩 俊将: 化学工業日報, 20, 415 (1978).
- 8) 猪狩 俊将, 横山 大熊, 加藤 啓介, 吉田 隆, 87 (1978).
- 9) 加藤 啓介, 吉田 隆, 87 (1978).
- 10) 岩井 重久, 監修, 環境技術研



MgOが極めて有用で、<sup>5)</sup>は生活系排水用される塩鉄・石灰系のような利点がある。添加量が少なく、特

から、CaCO<sub>3</sub>の生脱水性のよい汚泥焼却灰量が低減できる。 (v)低アルカ

化合物の基本的な特より概説した。MgOでは、個々の廃水や処理した。特に、他の処理量および添加順による異なる、ある。そのプロもあき事事は言うまでもな。MgOの応用例は極研究を始め、実際の処データの蓄積により、

今後MgOの特性を生かした水処理技術の向上が望まれる。

また、排ガス中のSO<sub>2</sub>やNO<sub>x</sub>などの吸収剤としても、MgOは優れた機能を有するが<sup>23)</sup>、排ガス処理については省略した。

なお、本原稿の執筆にあたり、宇部化学工業株式会社、松尾 裕および菊留正夫の両氏に貴重な御意見を賜った。両氏に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) 化学工業日報, 昭和57年5月4日, p.4.
- 2) 石堂 哲, 宮之原 勲, 宮崎 弘: 用水と廃水, 20, 415 (1978).
- 3) 石堂 哲, 五十畑喜正, 宮之原 勲, 宮崎 弘: 用水と廃水, 20, 787 (1978).
- 4) 石堂 哲, 宮之原 勲, 浅野精一, 新堀圭介: 用水と廃水, 20, 1193 (1978).
- 5) 石堂 哲, 宮之原 勲, 浅野精一: 用水と廃水, 21, 192 (1979).
- 6) 石堂 哲, 宮之原 勲: 公害と対策, 13, 1099 (1977).
- 7) 猪狩倅将: 化学と工業, 31, 282 (1978).
- 8) 猪狩倅将, 横山正一郎, 板矢柳太郎, 渡辺寛臣, 大熊恒雄, 加藤啓介: 産業公害, 15, 515 (1979).
- 9) 加藤啓介, 吉田正幸, 星 攻: 環境技術, 26 (11), 87 (1978).
- 10) 岩井重久 監修: 下水・廃水・汚泥処理ガイドブック, 環境技術研究会(1979).

- 11) 宇野昌平: 無機製造化学 I, p.85, 共立 (1962).
- 12) C.F.Bates, Jr. and R.E.Mesmer: The Hydrolysis of Cations, p.95, Wiley, New York. (1976).
- 13) G.Charlot: 曾根三興, 田中元治 訳: 定性分析化学II, 第II部, 第II章, 共立(1974).
- 14) S.Murakami, T.Yoshino, H.Okazaki and M.Kagawa: *Talanta*, 21, 673 (1974).
- 15) S.Murakami, T.Yoshino, H.Okazaki and M.Kagawa: *Talanta*, 21, 676 (1974).
- 16) S.Murakami and T.Yoshino: *J. Inorg.Nucl. Chem.*, 43, 2065 (1981).
- 17) H.A.O.Hill et al.: *Inorganic Biochemistry*, Vol.1, p.895, The Chemical Society, London. (1979).
- 18) S.Murakami, T.Yoshino, H.Takesue and A.Ito: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1015 (1979).
- 19) 村上定瞭: 水処理技術, 23, 929 (1982).
- 20) W.Stumm and J.J.Morgan: *Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, 2nd. Ed., Chap. 10, Wiley, New York (1981).
- 21) 北原文雄, 古澤邦夫: 分散・乳化系の化学, 工学図書 (1979).
- 22) S.Murakami and T.Yoshino: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 619 (1981).
- 23) 越智紳博, 溝淵俊寛: 四国電力研究期報, 第36号, 1 (1979).

(日本水産中央(株)イノベーション部)

会 査 関 水 用 業 産  
TEL. (03) 420-1111