

京都大学工学部 学生員 尾崎 博明

同上 正員 寺島 泰

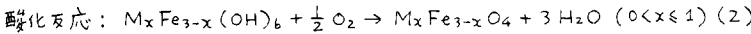
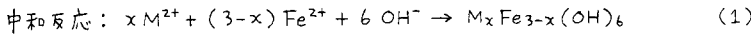
同上 清水 俊昭

川崎製鉄 (株) 内野 和博

1. はじめに

演者らは、高勾配磁気分離 (high gradient magnetic separation ; HGMS) の用廃水処理への応用を検討しているが、今回は都市ごみ処理施設関係廃水処理の準備段階として、 Cd^{2+} を含む水溶液のフェライト生成法およびHGMSによる処理条件について検討した。

フェライト生成法^{1,2)}は、重金属イオン(便宜上 M^{2+} とする)を含む廃水を図-1のような工程で処理するもので、つぎのような反応で重金属フェライトを生成する。



生成物の粒径は0.05~1 μm の範囲とされている。演者の一人³⁾は、フェライト生成工程における中和反応と酸化反応とを分離することにより、(1)式の中和段階での $M_xFe_{3-x}(OH)_6$ 沈殿の熟成の程度が生成物の磁気特性に大きく影響することを見いだした。この方法で得られた各種の重金属を含む強磁性酸化物の飽和磁化 σ_s は26~106 emu/gの範囲であった。

一方、HGMSはとくに常磁性粒子や微細な強磁性粒子を除去するのに適した固液分離法といえる。これらの粒子を磁気分離するためには、粒子に作用する磁気的吸着力を大きくするため、磁場中に曲率半径の小さな表面をもつ強磁性体(たとえばステンレス鋼細線)を置いて磁場勾配を大きくする必要がある。一般的にHGMS装置は、電磁石部(磁場の強さ H_0 の最大値は10~20 kOe)およびフィルター部(たとえばステンレス鋼細線の網またはワール)などからなっている。

今回は Cd^{2+} 含有水溶液のフェライト法による処理条件として、生成物の粒度および残留 Cd^{2+} 濃度に対する中和時間 t_N の効果を調べ、そのうちの適当な条件で処理して得られた Cd^{2+} を含む強磁性酸化物粒子のHGMSによる固液分離について検討した結果を報告する。

2. 実験および結果

2.1 フェライト法による Cd^{2+} 溶液の処理 : 実験は恒温水中に入れた500 mlのビーカー中において液温 $\theta = 60^\circ C$ で行い、 $CdCl_2$ 、 $FeCl_2$ および $NaOH$ の各水溶液をその合計が500 mlとなるように調整して混合した。混合後の液は、 $Cd^{2+} = 1.0 \times 10^{-3} M (=112 \text{ ppm})$ 、 $Fe^{2+} = 1.0 \times 10^{-2} M (=558 \text{ ppm})$ 、 $NaOH = 1.2 \times 10^{-1} N$ に相当し、 $2Fe^{2+}/Cd^{2+} = 5.0$ (化学量論的等量の5倍)、 $2(OH^{-})/(Cd^{2+}+Fe^{2+}) = 1.1$ となる。反応溶液はマクネ

ティックスターラーにより連続攪拌を行った。中和段階は N_2 を吹き込みながら $t_N = 0 \sim 60 \text{ min}$ の時間範囲で行い、ただちに空気吹き込みによる酸化段階に移った。酸化時間 t_0 は15 min

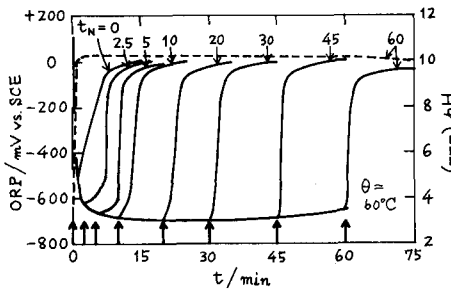


図2 pHおよびORPの経時変化

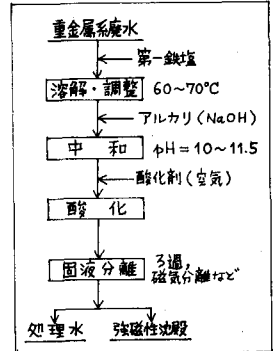


図1 フェライト法の処理工程

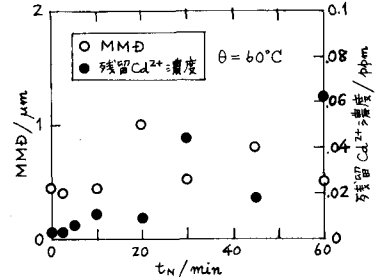


図3 フェライト法における中和時間の効果

に固定した。この間、pH および ORP を測定した。このあと生成物を 5A ろ紙でろ過し、ろ液中の Cd^{2+} を原子吸光光度法により定量した。生成物の粒径分布は光透過式粒度分析装置（自然および遠心沈降法）による。

フェライト法の実験結果を図-2、図-3に示す。フェライト生成反応は図-2のように ORP により監視することができる。また、図-3より生成物の重量平均径 (MMD) は $0.4 \sim 1.0 \mu m$ の範囲であり、残留 Cd^{2+} 濃度は最大で 0.06 ppm ($t_N = 60 \text{ min}$ のとき) とよく除去されている。

2.2 HGMS によるフェライト法処理液の固液分離：

フェライト法処理液およびマクネタイト懸濁液を試料として HGMS 装置の分離特性を調べた。フェライト法処理液は前節に示した濃度および温度条件で、 $t_N = 20 \text{ min}$ 、 $t_W = 15 \text{ min}$ で得られたものを蒸留水で 10 倍希釈して用いた。希釈後の Cd^{2+} 濃度および反応生成物濃度はそれぞれ 11 ppm 、 90 ppm に相当する。また、マクネタイト懸濁液は市販の Fe_3O_4 を湿式で $20 \mu m$ 以下に整粒し、横分球式濁度計を用いてカオリン換算濃度がフェライト法処理液とほぼ等しくなるように濃度を調整した。これらの懸濁液の粒径分布を図-4に示す。なお、試料液にはいずれも分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを 0.1% とするように加した。

HGMS 装置は大同特殊鋼 (株) 製試験装置を用いた。本装置の電磁石部はシンタクルヨーク型で、磁場方向は液の流れに垂直である。またフィルター部は有効径 22.7 mm 、有効長さ 150 mm であり、ここに SUS 430 の円形の網 (24 mesh) が約 200 枚充てんされている。実験装置の概略を図-5に示す。

HGMS の実験結果を図-6 および図-7 に示す。カドミウムを含むフェライト法処理液の懸濁液除去率は、 Fe_3O_4 懸濁液の場合より低い。磁場 H_0 および流速 v_0 の効果が明白に現われている。

3. 考察

フェライト法の生成物の粒径については t_N 依存性は明確でなく、残留 Cd^{2+} 濃度は t_N とともに増加傾向が見られるが、これらの点については α_s の t_N 依存性³⁾ とともに今後さらに検討していきたい。

今回は、HGMS 用フェライト法懸濁液の処理条件として $t_N = 20 \text{ min}$ としたが、この懸濁粒子の α_s は Fe_3O_4 ($\alpha_s = 92 \text{ emu/g}$) の約半分と推定される³⁾。また MMD は市販の Fe_3O_4 の $4 \mu m$ 程度に対して約 $0.4 \mu m$ と小さく、総重量の 90% とする粒径も Fe_3O_4 の $1.5 \mu m$ に対して $0.2 \mu m$ となっている。このように両者の α_s および粒径分布のちがいが除去率の差となって現われており、 $v_0 = 250 \text{ m/min}$ の高速、 0.5 kOe の低磁場でもマクネタイトの除去率は 98% であるのに対し、フェライト法処理液では 61% に落ちている。しかし、 $H_0 \geq 5 \text{ kOe}$ では同処理液でも $0 < v_0 \leq 250 \text{ m/min}$ の範囲で 90% 以上の除去率が得られる。

一般に微細粒子の除去は困難であり、とくにろ過操作において $1 \mu m$ 前後の粒子がきわめて除去困難であることを考えると、予備的実験ながら、上の結果は HGMS がきわめてすぐれた固液分離手段であることを示しており、今後の用廃水処理技術への応用の発展が期待される。

本研究を開始するにあたりご親切にご指導頂いた名古屋大学工学部・内山晋教授にひと言おれを申し上げたい。

<参考文献> 1) 高田：公害と対策 13 (1), 37 (1977). 2) 清水：PPM 8 (9), 52 (1977).

3) 内野, 小笠原：川崎製鉄技報 12 (4) 掲載予定 (1980). 4) 内山：応用物理 45 (2), 152 (1976).

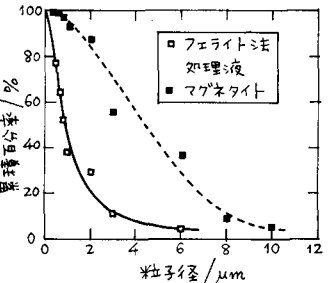


図4 HGMS用試料水の粒径分布

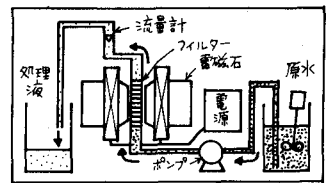


図5 HGMS実験装置

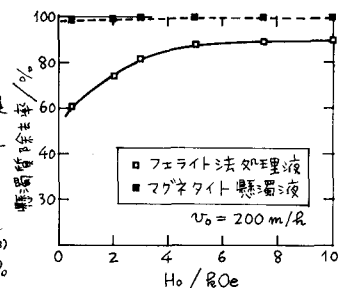


図6 HGMSにおける磁場の効果

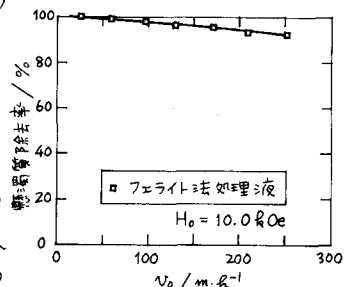


図7 HGMSにおける流速の効果