

II-112 フェライト法/高勾配磁気分離による重金属廃水処理〔II〕

——カドミウム除去の処理条件

京都大学工学部 学生員 関根 雅彦
京都大学工学部 正員 寺島 泰
川崎製鉄(株) 内野 和博
京都大学工学部 正員 尾崎 博明

1. はじめに

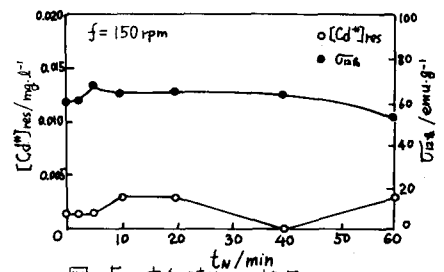
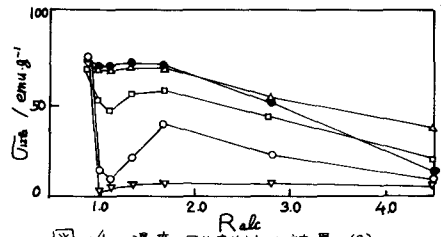
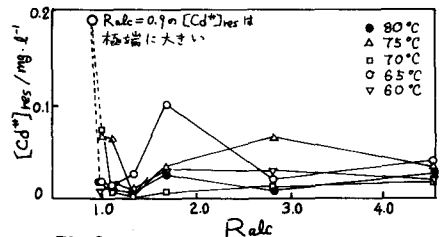
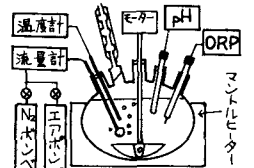
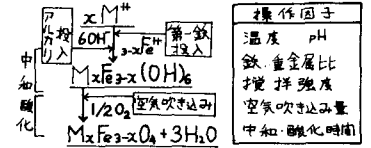
演者らは、固液分離法としての高勾配磁気分離 (high gradient magnetic separation; HGMS) に注目し、これを用廃水処理に利用するための前処理法を検討している。今回は都市ごみ処理施設関係廃水処理の準備段階として、前報⁽¹⁾にひき続き、 Cd^{2+} を含む水溶液のフェライト生成法による処理について検討した。フェライト生成法は、重金属イオン (便宜上 M^{2+} とする) を含む廃水を図-1 のような工程で処理するもので、重金属はフェライトに組み込まれて除去されるため再溶出せず、生成スラッジの再利用が可能であることが特徴とされている。また、生成したフェライトは多くの場合強磁性体であるため、微細な強磁性粒子の除去能力にすぐれたHGMSを、スラッジ分離に応用するのに適した処理法と考えられる。フェライト生成法には、図-1 中に示されるような多くの操作因子がある。今回は、 Cd^{2+} 含有水溶液に対するこれらの操作因子について、フェライト生成に最適と思われる条件を求め、 Cd^{2+} の除去効果を調べるとともに、生成したフェライトの安定性を確認するため溶出試験を行った。またこれらの結果をもとに、フェライト生成法、HGMSを併用した廃水処理への適用の可能性についても検討を加え、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験および結果

2-1 フェライト法の処理条件 実験装置として図-2 に示すものを用い、各操作因子を変化させてフェライトを生成させた。反応終了後、母液の残留 Cd^{2+} ($[Cd^{2+}]_{res}$) を原子吸光光度法、生成物の重量平均径 (D_{w0}) を光透過式粒度分析装置、生成物の1280eにおける磁化 (σ_{128}) を磁気天びんまたは振動試料型磁化測定装置により、それぞれ測定した。

温度・pH条件 中和時間 $t_N = 10 \text{ min}$, 酸化時間 $t_O = 10 \text{ min}$, 鉄濃度 $[Fe^{2+}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, カドミウム濃度 $[Cd^{2+}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, 空気吹き込み量 $Q_{air} = 1500 \text{ ml/min}$, 攪拌回転数 $f = \text{Const} (\geq 300 \text{ rpm})$ とし、反応温度 $\theta = 60 \sim 80^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 9.4 \sim 11.9$ に変化させて反応を行った。結果を $[Cd^{2+}]_{res}$ 及び σ_{128} について、 pH のかわりにアルカリ比 $R_{alc} \equiv 2[OH^-]/([Cd^{2+}] + [Fe^{2+}])$ を用いてまとめたものが図-3, 4である。これらの図によれば、 $[Cd^{2+}]_{res}$ は、 $R_{alc} = 1.1 \sim 1.4$, pH にすれば $10 \sim 10.5$ に相当する範囲で各 θ に対し最小値をとっている。また σ_{128} は、 $\theta \geq 70^\circ \text{C}$ であれば R_{alc} の値にかかわらず十分大きな値をとっている。 θ はできるだけ低い方が操作が簡単になるので、 $\theta = 70^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 10 \sim 10.5$ が適当であると考え、以下の実験はこれに従った。

中和・酸化条件 中和条件として、 $t_N = 0 \sim 60 \text{ min}$ の範囲で変化させ、攪拌回転数以外の他の操作因子は、温度・pH条件の実験に準じた。



t_w と $[Cd^{2+}]_{res}$ 、及び η_{12R} の関係を図-5に示す。この図より、 t_w は前報と異なり大きな影響を及ぼさないことが判明した。処理時間短縮のためには、 $t_w = 0 \text{ min}$ でさしつかえない。

酸化条件として、 $t_w = 5 \sim 30 \text{ min}$ 、 $V_{air} = 50 \sim 300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $f = 0 \sim 320 \text{ rpm}$ に変化させた。 t_w を変化させた結果が図-6である。反応中のORP変化を同図上に重ねてある。この図より、ORP急変により酸化を打ち切れは最も効果的であることがわかる。また V_{air} に関しては、今回の変化範囲では、影響は少なかった。 $f = 0 \sim 400 \text{ rpm}$ に変化させた結果を図-7に示す。200rpm以上になると $[Cd^{2+}]_{res}$ は増加し、 η_{12R} は急激に減少している。これより $f < 200 \text{ rpm}$ が適当であるが、回転数が反応に及ぼす影響は実験装置によって異なるため、攪拌強度の一般的表現については現在検討中である。

鉄とカドミウムの比 $R_{Fe} \equiv [Fe^{2+}]_0 / [Cd^{2+}]_0$ を変化させた結果が図-8である。 $[Cd^{2+}]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ に固定し、 $[Fe^{2+}]_0$ を変化させた。また、比較のため同量の鉄だけをを用いて反応させた生成物についても η_{12R} を測定した。 $R_{Fe} \leq 10$ の場合、同量の鉄のみの場合に比較して η_{12R} が急激に低下することから $R_{Fe} \geq 10$ が適当であると言える。

以上より、 $\theta = 70^\circ \text{C}$ 、 $\text{pH} = 10 \sim 10.5$ 、 $V_{air} = 500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $f < 200 \text{ rpm}$ 、 $R_{Fe} \geq 10$ 、アルカリ投入と同時に空気吹き込みを開始し、ORPが急上昇した時点で反応を停止すれば、100rpm程度のカドミウムならば、0.01ppm以下まで除去しうることが判明した。

2-2 フェライトの安定性 2-1で求めた条件下で $[Fe^{2+}]_0$ 及び $[Cd^{2+}]_0$ のみを変化させて生成させたスラッジ500mgについて、pH4の緩衝液50mlとともに6hr振盪機にかけ、溶出してくる金属イオンを調べた。結果を図-9に示す。この図より、鉄がモル比にしてカドミウムの10倍以上であれば、溶出率は低い値で安定することがわかるが、なお10%近いカドミウムが溶出することが判明した。

3. 考察

今回の実験により、フェライト生成法は、カドミウム除去手段としては十分有効であるものの、今回求めた条件下ではスラッジ中に移行したカドミウムの10%あまりは水酸化カドミウムの形で存在していると考えられ、今後は、さらにカドミウム組み込み率の良い条件を検討していかなければならない。

フェライト生成法により処理した処理液を、HGMSにより固液分離しようとする際、重要となるのは、生成物の D_{50} 及び η_{12R} である。 θ 及び pH を変化させた実験の生成物について、 D_{50} 及び η_{12R} の関係をプロットしたものが図-10である。 D_{50} と η_{12R} には負の相関があり、通常の濾過では除去困難な1 μm 前後の粒子も生成しているが、 D_{50} は図上に示したHGMSの除去限界より十分大きく、HGMSによれば十分除去可能であることがわかる。

最後に、磁気現像にあたり便宜取計頂いた京都大学金属工学科中村研究室、化学研究所磁性体研究部門 高田研究室に謝意を表します。〈参考文献〉(1)尾崎ら、土木学会第35回年譜概集P692。

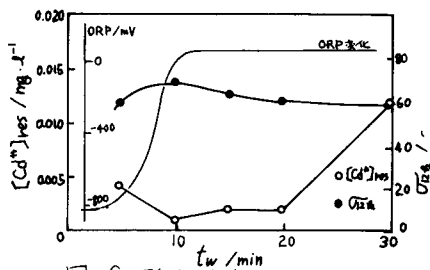


図-6 酸化時間の効果

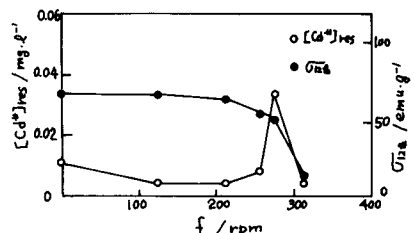


図-7 攪拌回転数の効果

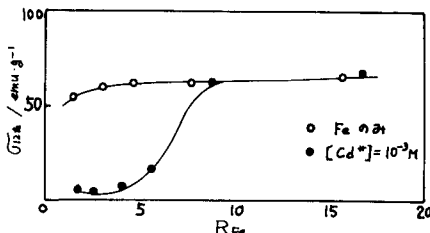


図-8 鉄-カドミウム比の効果

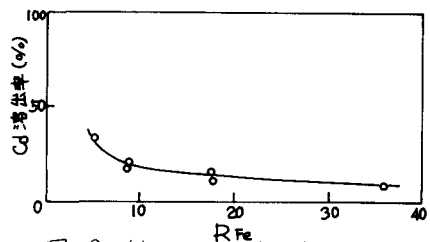


図-9 カドミウムの溶出率

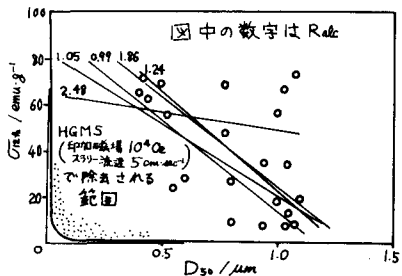


図-10 HGMSによる除去限界