
フェライト生成法による水溶液中の重金属イオンの除去

Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Ferrite Formation

内野 和博(Kazuhiro Uchino) 小笠原 武司(Takeshi Ogasawara)

要旨：

重金属塩水溶液からのスピネルフェライトを含む強磁性酸化物の生成およびフェライト法による重金属イオンの除去について検討した。強磁性酸化物は 2 段階の反応で生成する。第 1 段階 (Fe²⁺と重金属 M²⁺との複合水酸化物 M_xFe_{3-x}(OH)₆ の生成) は 60±1℃で pH10.4~11.2 の水溶液中で進行し、第 2 段階 (水酸化物の“穏やかな”酸化によるフェライト M_xFe_{3-x}O₄ の生成) は(1) 60±1℃水溶液への空気吹き込み、または(2) 約 100℃の大気中での酸化、により進行する。pb を除く 7 種類の重金属 1.0≤Fe²⁺/M²⁺≤5.0 で効果的に除去されたが、それらの除去機構について考察した。さらに生成物の物理化学的特性およびそれらを含む処理液の高勾配磁気分離による固液分離についても検討した。

Synopsis：

The formation of ferromagnetic oxides or spinel ferrites from aqueous solutions containing one of eight kinds of heavy metal ions(M²⁺): M = Mg, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) and the removal effect of heavy metal ions by the ferrite formation have been investigated under various conditions. These ferromagnetic oxides were formed through two steps of the reaction. The first step, which is the formation of M_xFe_{3-x}(OH)₆ by the addition of NaOH solution to solutions containing M²⁺ and Fe²⁺, occurred in the mixed solutions of pH 10.4-11.2 at 60±1℃. The second, which is the production of ferrites (M_xFe_{3-x}O₄) by the "moderate" oxidation of M_xFe_{3-x}(OH)₆, was achieved by means of either air bubbling into the solutions at 60±1℃ or oxidative drying of the precipitates in the atmosphere at about 100℃. Seven kinds of heavy metal ions except pb²⁺ were removed effectively by the addition of iron (II) salt in the 2Fe²⁺/M²⁺ range 1.0-5.0, and the removal mechanism of them is mentioned. Discussions are made on the physicochemical properties of the products obtained and then on the liquid-solid separation technique of the solutions by high gradient magnetic separation (HGMS).

(c)JFE Steel Corporation, 2003

フェライト生成法による水溶液中の重金属イオンの除去

Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Ferrite Formation

内 野 和 博*

Kazuhiro Uchino

小笠原 武 司**

Takeshi Ogasawara

Synopsis:

The formation of ferromagnetic oxides or spinel ferrites from aqueous solutions containing one of eight kinds of heavy metal ions (M^{2+} : $M = \text{Mg, Ca, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb}$) and the removal effect of heavy metal ions by the ferrite formation have been investigated under various conditions.

These ferromagnetic oxides were formed through two steps of the reaction. The first step, which is the formation of $M_x\text{Fe}_{3-x}(\text{OH})_6$ by the addition of NaOH solution to solutions containing M^{2+} and Fe^{2+} , occurred in the mixed solutions of pH 10.4 - 11.2 at $60 \pm 1^\circ\text{C}$. The second, which is the production of ferrites ($M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) by the "moderate" oxidation of $M_x\text{Fe}_{3-x}(\text{OH})_6$, was achieved by means of either air bubbling into the solutions at $60 \pm 1^\circ\text{C}$ or oxidative drying of the precipitates in the atmosphere at about 100°C .

Seven kinds of heavy metal ions except Pb^{2+} were removed effectively by the addition of iron (II) salt in the $2\text{Fe}^{2+}/M^{2+}$ range 1.0 - 5.0, and the removal mechanism of them is mentioned.

Discussions are made on the physicochemical properties of the products obtained and then on the liquid-solid separation technique of the solutions by high gradient magnetic separation (HGMS).

1. はじめに

鉄鋼業と関係の深い金属鉄、第一鉄塩または第二鉄塩を用いる廃水処理技術についてはすでにいくつかが提案されており、筆者らも二、三の方法について検討を行っている¹⁻⁵⁾。今回はその中でふつう“フェライト生成法”と呼ばれている方法を取り上げた。

フェライト生成法は、主として重金属を対象とした処理技術であり、第一鉄塩の添加などにより、廃水中の重金属イオンを、スピネルフェライトを主成分とする強磁性酸化物に変える、またはマグネタイトなどを主体とする強磁性酸化物に吸着させる、などの機構で除去する方法である。この方法については多くの研究者によって報告がなされており⁶⁻⁹⁾、すでに一部の研究所や実験室では実験廃水の処理装置として実用化されている。

筆者らは重金属塩水溶液のフェライト生成法による処理に関する実験室的検討を行い、特にフェライトの生成方法については新しい知見を得ることができた。本報では重金属フェライトの生成条件および8種類の重金属イオンの除去効果を中心にまとめ、さらにこれまでにほとんど報告のない反応生成物の物理化学的性質および生成物の高勾配磁気分離による固液分離についても考察し、またフェライト生成法の重金属含有廃水処理法としての評価も行った。

2. フェライト生成法の概要

2.1 フェライトの生成反応

現在実施されているフェライト生成法の処理工程を Fig. 1 に示す¹⁾。重金属イオン M^{2+} ($M = \text{Cu, Mn, Cd, Zn, } \dots$) を含む廃水を 50°C 以上の温度

* 技術研究所環境科学研究室主任研究員
〔昭和55年5月14日原稿受付〕

** 技術研究所資源エネルギー研究室主任研究員

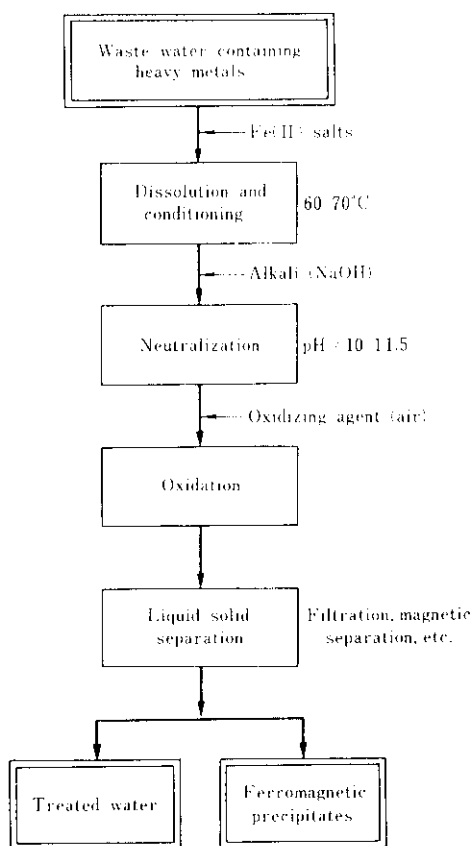
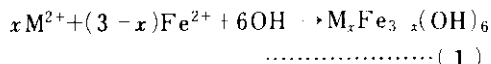


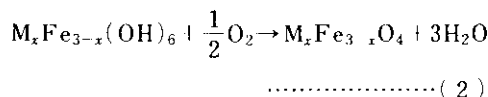
Fig.1 Waste water treatment process by the ferrite formation

にして第一鉄塩を加え、アルカリを加えて pH を 10~11.5 としたあと空気を吹き込んで酸化すると、次の 2 段階の反応で重金属のスピンルフェライトが生成する⁵⁾。

中和反応：



酸化反応：



$Fe(OH)_2$ あるいは Fe^{2+} が一部 M^{2+} に置換固溶した水酸化物 $M_xFe_{3-x}(OH)_6$ のアルカリ性水溶液 (pH ≥ 10) は、その酸化条件の違いによってまったく異なった化合物を生成することが知られている⁶⁾。

(1) 室温付近 (30°C 以下) で H_2O_2 水溶液などで急速に酸化すると、 δ - $FeOOH$ やその置換固溶体

が得られる。

(2) 50°C 以上で空気酸化などの“穏やかな”酸化を行うと、 Fe_3O_4 やその置換固溶体 (スピンルフェライト) が生成する。

(3) 室温付近で穏やかに酸化すると、 α - $FeOOH$ やその置換固溶体を得られる。

Fe_3O_4 や $M_xFe_{3-x}O_4$ の生成機構については、① $Fe(OH)_2$ などの水酸化物の表面酸化で生成する、② 中間生成物の固-固反応で生成する、③ 液相中に再溶解した $Fe(II)$ および $Fe(III)$ のヒドロキソ錯体の反応により生成する、などの諸説があり定まっていないが^{6,7)}、速度論的には、アルカリ水溶液での $Fe(II)$ の空気酸化は見かけ上 0 次反応で暴気における O_2 の液相への溶解が律速である、という報告がある⁸⁾。

2.2 重金属イオンの除去

フェライト生成法で除去可能なイオンを Table 1 に示す⁵⁾。フェライト法は、主に重金属除去機構は、“組み込み原理”とも称される⁹⁾。すなわち、(1) 式の反応で 2 価の重金属イオン M^{2+} は $Fe(OH)_2$ (CdI_2 型結晶構造) 沈殿中へ置換固溶し、(2) 式では M^{2+} を含む複合水酸化物が O_2 により“穏やかに”酸化されて重金属フェライトを生成する。 M^{2+} の置換固溶の程度はそのイオン半径などによるが、ふつう第一鉄塩は $2Fe^{2+}/M^{2+}$ (モル比) が 1 から数十の範囲になるように添加される。また、そのイオン化傾向 (またはイオン化ポテンシャル) によっては、 M^{2+} の還元または酸化が (1) 式や (2) 式の反応に優先する場合もある。たとえば、 Hg^{2+} は Fe^{2+} による Hg^0 への還元 $\rightarrow Fe_3O_4$ (またはフェライト) への吸着、という機構で除去される。このように、フェライト生成法によるイオンの除去機構には (1)、(2) 式で示される反応以外にも酸化還元、吸着、 $Fe(III)$ との置換固溶、水酸化物あるいは (鉄との) 難溶性塩と Fe_3O_4 (またはフェライト) との共沈など複雑な面があり、Table 1 に示したように +2 価以外のいろいろなイオンも除去できる。

Table 1 Ions removed by the ferrite formation

Mg^{2+} , Al^{3+} , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , V (III, IV, V), Cr (Cr^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}), Mn (II, III, IV), Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As (AsO_3 , AsO_4^{3-}), Cd^{2+} , $Sn^{2+,4+}$, Hg^{2+} , Pb^{2+} , U^{+4}
--

3. 実 験

3.1 実験の概要

本実験の目的は、①フェライトの生成条件の検討、②重金属イオンの除去効果と除去機構の検討、③処理時間の短縮方法の検討、の3点である。そのために Table 2 に示すような実験を行った。

実験装置を Fig. 2 に示す。実験の一般的な操作手順は次のとおりである。まず水浴を所定の温度に調整し、脱酸素した蒸留-イオン交換水で調製した FeCl_2 (および重金属塩) 水溶液を水浴中の 500ml ビーカーに入れて N_2 暴気 (流量 1.8l/min)、攪拌を行った。液温が上昇した後、 NaOH 溶液を加えて pH, ORP (酸化還元電位)、液温 θ を連続測定した。一定時間 t_N 後 N_2 暴気をやめて空気に切り換え (流量 1.3l/min)、一定時間 t_W の間 pH,

ORP, θ を連続測定した。実験 C では、 N_2 暴気をやめてただちに濾過し、分離生成物を 100°C の大気中で一定時間 t_A の間乾燥・酸化した後デシケータ中で十分乾燥した。次に、ビーカーを水浴から出し、一部で生成物の沈降試験を行い、粒度測定用試料を採取した。残りの液を濾紙 5A または 5C で濾過し、濾液を残留重金属イオン分析の試料とした。また、分離生成物は 100°C の大気中で 24h 乾燥し、粉末 X 線回折 (XRD) および飽和磁化 (σ_s) 測定用の試料とした。

実験に用いた試薬はすべて特級規格のものである。第一鉄および重金属塩 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) はすべて塩化物を用いた。沈降試験はメスシリンダに入れた懸濁液の高さを 100% として 24h 後の沈殿の高さを求め、沈降容積率として表示した。 σ_s の測定は、磁気天秤 MB-2B 型 (島津製作所製) を用いて室温、12kOe

Table 2 Experimental conditions for ferrite formation

Condition	Initial concns.		$\frac{2\text{Fe}^{2+}}{\text{M}^{2+}}$	$\frac{2(\text{OH}^-)}{\text{Fe}^{2+}} \text{ or } \frac{2(\text{OH}^-)}{\text{Fe}^{2+} + \text{M}^{2+}}$	θ °C	t_N^a min	t_W^b min	t_A^c h
	Fe^{2+}	M^{2+}						
	mol/l (mg/l)	mol/l (mg/l)						
A	1.00×10^{-2} (558)	— (—)	—	0.23 2.63	20-70	10	Not const.	—
B	1.00×10^{-2} (558)	— (—)	—	1.1	60 ± 1	0-60	0-60	—
B'	1.00×10^{-2} (558)	M - Cd 1.00×10^{-3} (113)	5.0	1.1	60 ± 1	45 (60)	0-20	—
C	1.00×10^{-2} (558)	M - Cd 1.00×10^{-3} (113)	5.0	1.1	60 ± 1	45	—	0-24
D	$2.00 \text{ } 10.0$ $\times 10^{-2}$ (1120-5580)	Eight kinds of M^{2+} ^{d)} 1.00×10^{-2}	1.0 5.0	1.1	60 ± 1	60	15-45	—

a) t_N : Neutralization time

b) t_W : Oxidation time (by air bubbling)

c) t_A : Oxidation time (in the atmosphere)

d) Initial concentrations of M^{2+} (mg/l): $\text{Mg}^{2+} = 241$, $\text{Ca}^{2+} = 404$, $\text{Mn}^{2+} = 562$, $\text{Ni}^{2+} = 610$, $\text{Cu}^{2+} = 634$, $\text{Zn}^{2+} = 638$, $\text{Cd}^{2+} = 1128$ and $\text{Pb}^{2+} = 2025$

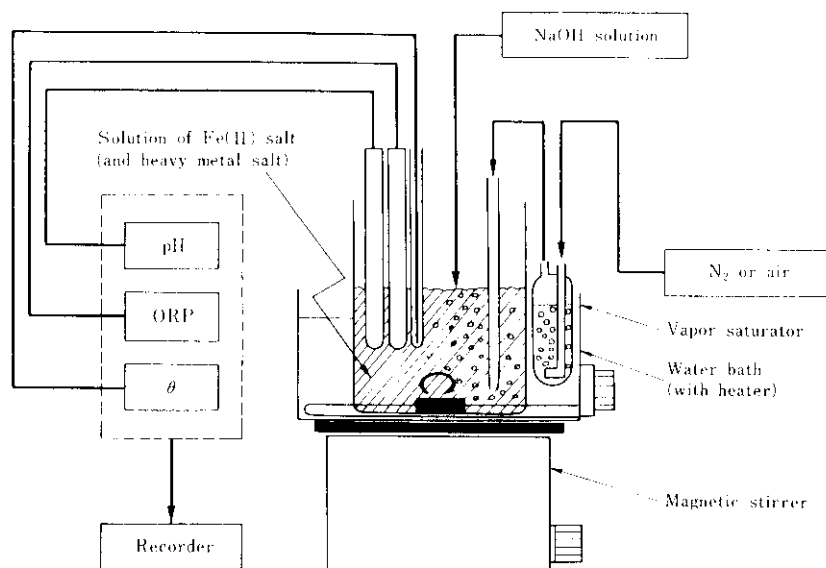


Fig. 2 The experimental apparatus for ferrite formation

の磁場で行った。標準物質として 99.9% 以上の Fe_3O_4 (三津和化学薬品製) を用い (室温では $\sigma_s = 92 \text{ emu/g}^{10})$, 沈殿生成物の σ_s または Fe_3O_4 換算濃度で表示した。また, 重金属イオンの定量分析は原子吸光光度法または吸光光度法によった。

3・2 実験結果

実験 A の結果を Fig. 3 に示す。(1) 式の化学量論的等量である $2(\text{OH}^-)/\text{Fe}^{2+} = 1.0$ 付近で Fe_3O_4 の等濃度曲線が低温側へ移行している。この結果に基づき, 以後の実験では $2(\text{OH}^-)/\text{Fe}^{2+}$ or $2(\text{OH}^-)/(\text{Fe}^{2+} + \text{M}^{2+}) = 1.1$ とした。

実験 B の測定記録の例を Fig. 4 に示す。 $\theta = 60 \pm 1^\circ\text{C}$ になった溶液に NaOH 溶液を加えると, pH は酸性側から 10~11.5 となり, ORP も急に減少する。空気吹き込み開始後ある時間たつと ORP が急上昇するが (この時間を Δt_{ORP} とする), Fe_3O_4 が生成する条件では pH はあまり変化しない。実験 B の結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。Fig. 5 より, t_N を長くすると Fe_3O_4 濃度が増加し, Δt_{ORP} が短くなり, 生成物の沈降特性もよくなることがわかる。また, Fig. 6 によると, t_W が Δt_{ORP} より十分大きいところでは Fe_3O_4 濃度や沈降特性がほぼ一定となるが, t_W が Δt_{ORP} あたりから 0 に近づくにつれて Fe_3O_4 濃度がむしろ増加しているのが注目される。

実験 C の結果を Fig. 7 に示す。 $t_A = 0 \sim 3 \text{ h}$ では Fe_3O_4 濃度がしだいに減少し, $t_A > 3 \text{ h}$ ではほぼ一定となっている。また, '実験 B' の結果を Fig. 8 に示す。母液中の残留 Cd^{2+} 濃度は t_W には依存し

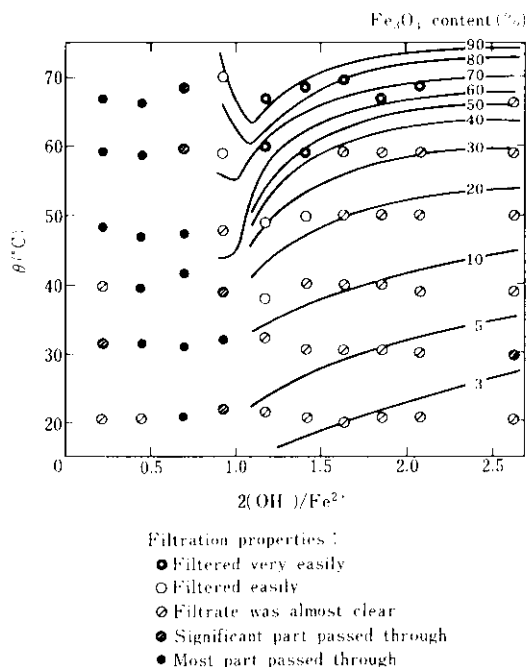
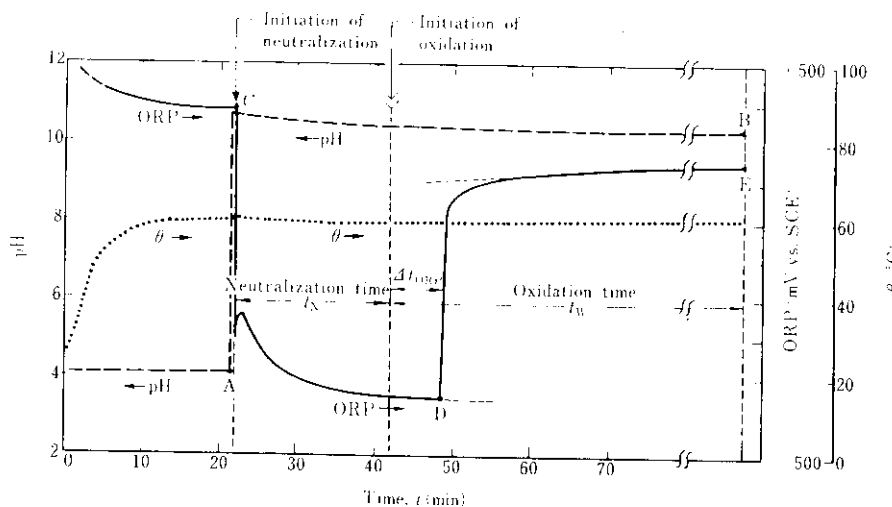
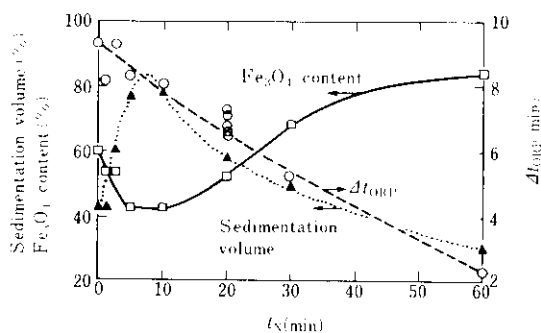
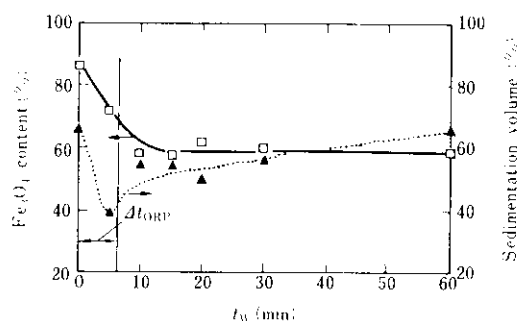
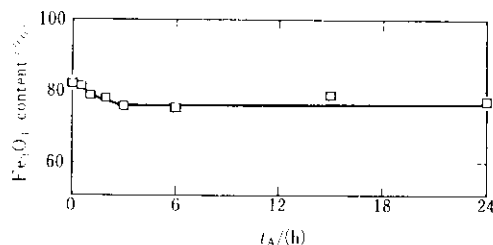
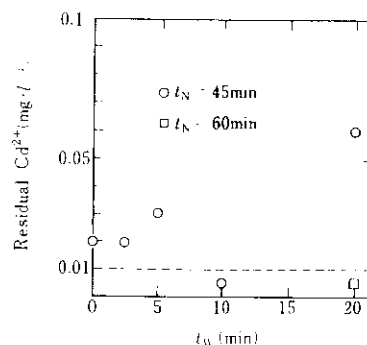


Fig. 3 Effect of $2(\text{OH}^-)/\text{Fe}^{2+}$ and bath temperature θ on the Fe_3O_4 content and filtration properties of the products obtained (Condition A)

Fig. 4 Recorded data on pH, ORP and θ Fig. 5 Effect of neutralization time t_N on the Fe_3O_4 content, sedimentation volume and Δt_{ORP} (Condition B)Fig. 6 Effect of oxidation time in water t_W on the Fe_3O_4 content and sedimentation volume (Condition B)Fig. 7 Effect of oxidation time t_A in the air on the Fe_3O_4 content (Condition C)Fig. 8 Effect of t_W on residual Cd^{2+} concentration (Condition B')

ないようである。さらに、濾紙 5A の濾過性および光学顕微鏡観察から、生成したカドミウムフェライト $\text{Cd}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の粒度は t_W によらずば一定と見られる。

実験 D の結果を Table 3 に示す。 M^{2+} の初濃度はいずれも $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ であるが、重金属の種類により除去される程度、pH や ORP の挙動、反応生成物の特性などに違いが見られる。そのうち、

Table 3 Data associated with the experiments for removal of heavy metals (Condition D)

M^{2+}	$2Fe^{2+}$ M^{2+}	Concentrations of M^{2+}		Quality stds. of M^{2+} (mg/l)	t_N (min)	t_W (min)	Δt_{ORP} (min)	Variation in pH (A $\rightarrow$ B) (in Fig.4)	Variation in ORP (C $\rightarrow$ D $\rightarrow$ E) (in Fig.4) (mV vs. SCE)	σ_s 's at room temperature	
		Initial (mg/l)	Residual (mg/l)							Products (emu/g)	MFe_2O_4 (emu/g)
Mg^{2+}	1.0	241	<0.5	---	60	20	6.0	4.3 $\rightarrow$ 10.5	+80 $\rightarrow$ -440 $\rightarrow$ +20	8.8	27
	2.0		<0.5		60	30	17.0	3.7 $\rightarrow$ 10.6	+150 $\rightarrow$ -480 $\rightarrow$ -10	26.5	
	3.0		<0.5		60	41	19.9	3.7 $\rightarrow$ 10.9	+160 $\rightarrow$ -590 $\rightarrow$ +80	37.0	
	5.0		<0.5		62	45	27.7	3.4 $\rightarrow$ 10.9	+190 $\rightarrow$ -660 $\rightarrow$ -60	64.1	
Ca^{2+}	1.0	404	0.28	---	60	20	1.9	4.4 $\rightarrow$ 11.1	+100 $\rightarrow$ -590 $\rightarrow$ 10	64.1	---
	1.5		0.24		60	20	4.7	4.2 $\rightarrow$ 10.9	+120 $\rightarrow$ -600 $\rightarrow$ 70	56.1	
	2.0		0.17		60	30	8.9	3.8 $\rightarrow$ 11.2	+130 $\rightarrow$ -620 $\rightarrow$ -30	46.0	
	3.0		0.22		60	30	13.9	3.7 $\rightarrow$ 11.2	+160 $\rightarrow$ -670 $\rightarrow$ 70	95.8	
	5.0		0.10		61	40	16.1	3.2 $\rightarrow$ 10.9	+220 $\rightarrow$ -720 $\rightarrow$ 90	85.5	
Mn^{2+}	1.0	562	<0.1	10* 0.3**	60	20	6.7	4.2 $\rightarrow$ 10.5	+100 $\rightarrow$ -480 $\rightarrow$ +30	76.3	80
	1.5		<0.1		60	20	7.6	4.0 $\rightarrow$ 10.6	+120 $\rightarrow$ -440 $\rightarrow$ -20	94.5	
	2.0		<0.1		60	30	12.3	3.9 $\rightarrow$ 10.7	+130 $\rightarrow$ -580 $\rightarrow$ -10	103.7	
	3.0		<0.1		60	41	17.5	3.6 $\rightarrow$ 10.7	+160 $\rightarrow$ -630 $\rightarrow$ -20	106.3	
	5.0		<0.1		60	45	25.9	3.2 $\rightarrow$ 10.8	+180 $\rightarrow$ -690 $\rightarrow$ -60	104.0	
Ni^{2+}	1.0	610	<0.5	---	60	21	5.0	4.4 $\rightarrow$ 10.5	+80 $\rightarrow$ -400 $\rightarrow$ +20	13.8	50
	1.5		<0.5		60	20	6.4	4.2 $\rightarrow$ 10.6	+120 $\rightarrow$ -420 $\rightarrow$ -20	26.0	
	2.0		<0.5		61	30	12.3	3.9 $\rightarrow$ 10.8	+130 $\rightarrow$ -450 $\rightarrow$ -0	39.0	
	3.0		<0.5		60	40	18.3	3.6 $\rightarrow$ 10.8	+150 $\rightarrow$ -490 $\rightarrow$ -20	47.2	
	5.0		<0.5		60	45	24.4	3.3 $\rightarrow$ 10.8	+180 $\rightarrow$ -620 $\rightarrow$ -60	50.9	
Cu^{2+}	1.0	634	<0.5	3* 1**	60	20	3.9	3.4 $\rightarrow$ 10.6	+310 $\rightarrow$ -180 $\rightarrow$ -30	8.1	25
	1.5		<0.5		60	20	2.7	3.6 $\rightarrow$ 11.1	+330 $\rightarrow$ -340 $\rightarrow$ +20	55.4	
	2.0		<0.5		60	20	4.0	3.3 $\rightarrow$ 10.9	+330 $\rightarrow$ -550 $\rightarrow$ -40	64.8	
	3.0		<0.5		60	20	6.5	3.2 $\rightarrow$ 11.3	+330 $\rightarrow$ -790 $\rightarrow$ -30	71.7	
	5.0		<0.5		61	30	17.1	3.1 $\rightarrow$ 10.8	+340 $\rightarrow$ -840 $\rightarrow$ -10	79.9	
Zn^{2+}	1.0	638	0.29	5* 1**	61	20	6.9	4.1 $\rightarrow$ 10.5	+60 $\rightarrow$ -590 $\rightarrow$ -50	2.3	0
	2.0		0.13		60	30	15.5	4.0 $\rightarrow$ 10.8	+140 $\rightarrow$ -600 $\rightarrow$ -40	5.3	
	3.0		0.10		60	40	24.2	3.6 $\rightarrow$ 10.9	+120 $\rightarrow$ -710 $\rightarrow$ 50	51.1	
	5.0		0.12		60	45	27.8	3.6 $\rightarrow$ 10.8	+170 $\rightarrow$ -720 $\rightarrow$ -30	38.5	
Cd^{2+}	1.0	1128	0.17	0.1* 0.01**	60	20	4.2	4.1 $\rightarrow$ 10.6	+90 $\rightarrow$ -510 $\rightarrow$ -40	49.6	---
	1.5		0.027		60	20	6.4	4.0 $\rightarrow$ 11.1	+130 $\rightarrow$ -520 $\rightarrow$ +10	60.1	
	2.0		0.035		60	30	12.8	4.0 $\rightarrow$ 10.6	+110 $\rightarrow$ -660 $\rightarrow$ -40	63.0	
	3.0		0.013		60	30	14.1	3.6 $\rightarrow$ 10.9	+120 $\rightarrow$ -750 $\rightarrow$ -50	73.0	
	5.0		<0.005		60	45	26.6	3.6 $\rightarrow$ 10.8	+160 $\rightarrow$ -770 $\rightarrow$ -30	97.1	
Pb^{2+}	1.0	2052	{ 24.2 48.0	1* 0.1**	60	20	3.8	3.7 $\rightarrow$ 10.7	+180 $\rightarrow$ -450 $\rightarrow$ +20	5.6	---
	2.0		{ 0.21 139		60	20	6.1	3.8 $\rightarrow$ 10.9	+190 $\rightarrow$ -750 $\rightarrow$ -10	49.5	
	3.0		{ 47.6 114		60	30	12.6	3.3 $\rightarrow$ 10.9	+200 $\rightarrow$ -840 $\rightarrow$ -0	56.8	
	5.0		{ <0.05 2.1		60	40	22.6	3.4 $\rightarrow$ 10.7	+220 $\rightarrow$ -850 $\rightarrow$ -10	65.5	
Fe^{2+}	-	558	-	-	60	15	2.3	4.1 $\rightarrow$ 10.4	+50 $\rightarrow$ -710 $\rightarrow$ -60	77.2	92

* Values of effluent standard of Water Pollution Control Law

** Values of environmental quality standard relating to human health based on Basic Law for Environmental Pollution Control

*** Values in reference 10

Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} については、それぞれ Fig. 9 (a), (b), (c) に示すように、 $2\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ の増大に伴う残留 M^{2+} 濃度の減少および Fe_3O_4 換算濃度の増加傾向が明らかに見られた。また、XRD および光学顕微鏡観察の結果などから、生成粒子の大きさは直径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ と推定された。

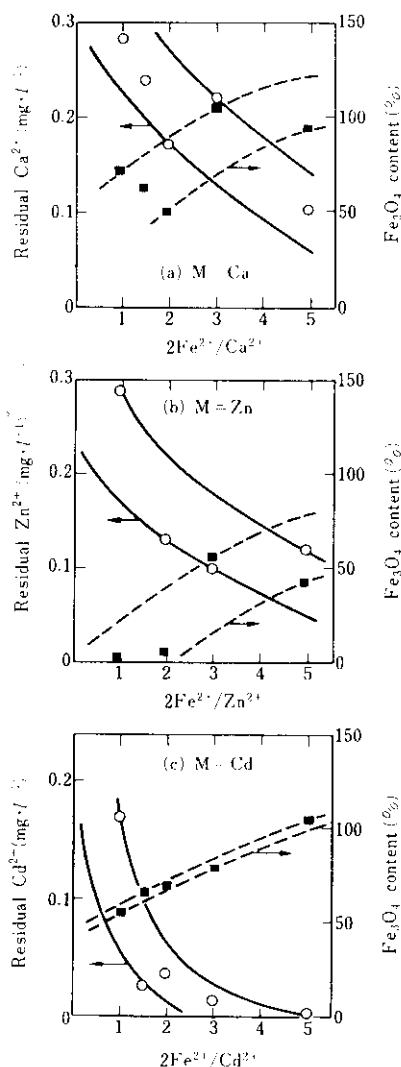


Fig. 9 Effect of molar ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ on the Fe_3O_4 content and residual M^{2+} concentration (M: Ca, Zn and Cd, Condition D)

4. 考 察

4.1 フェライトの生成条件と反応進行の監視

Fig. 3 の結果は高田ら⁵⁾ のものとよく一致しており、 $2(\text{OH}^-)/\text{Fe}^{2+} = 1.0$ 付近では $\theta \geq 50^\circ\text{C}$ で Fe_3O_4 含有率の高いスラッジが生成し、低温側の $2(\text{OH}^-)/\text{Fe}^{2+} < 1.0$ では α および γ FeOOH が、 $2(\text{OH}^-)/\text{Fe}^{2+} > 1.0$ では α - FeOOH が主体となる。

Fig. 4 および Fig. 5 より、(1) 式の N_2 暴気による中和段階では、主として水酸化物沈殿 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{OH})_6$ の熟成が進行し、そして N_2 ガス中に含まれる微量の O_2 または反応液表面からいくらか溶解・拡散する大気中の O_2 による水酸化物の酸化も少しは起こっていることがわかる。さらに、ORP の測定より $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{OH})_6$ 沈殿の熟成には数十分を要することが、また σ_s の測定より熟成が進むほど酸化段階で生成する $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の割合が増加することがわかる。したがって、フェライト生成処理における酸化工程は時間を短縮することのできない重要な部分である。

次に、(2) 式で表される酸化段階では、主として $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{OH})_6$ の“穏やかな”酸化が起こっている。しかし、生成する $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の物理化学特性はすでに中和段階で t_N によりほぼ決定されているから、水中酸化の場合、Fig. 6 で示したように、 t_W を ORP 変化により決定される Δt_{ORP} より大きくしても Fe_3O_4 換算濃度や沈降特性は改善されない。また、Fig. 5 で見られた t_N の増加に伴う Δt_{ORP} の減少は、 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{OH})_6$ 沈殿の構造的変化およびいくらかの酸化の効果によるものと思われる。しかし、本質的には $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}(\text{OH})_6$ の酸化反応は O_2 の溶解が律速であるから、 Δt_{ORP} は酸化されるべき Fe(III) の量にほぼ比例して増加する。

さらに、Fig. 6 に見られる $t_W \rightarrow 0$ における Fe_3O_4 濃度の増加は、沈殿を固液分離したあと 100°C の大気中で乾燥しているの、約 100°C の大気中での乾燥がフェライトの生成に必要な“穏やかな”酸化条件にあたることを示唆している。水中酸化よりも Fe_3O_4 換算濃度の高いスラッジが得られるので、固液分離工程さえ問題がなければ大気中酸化のほうがよりすぐれた酸化条件であるといえる。大気中で酸化を行うことができれば、水中における処理時間を短縮することができる。Fig. 7 によれば、 100°C 付近の大気中では生成した $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

中の Fe(II) の一部が約 3h ぐらいの間に Fe(III) に酸化されるので、大気中酸化温度は可能なかぎり低いほうが望ましい。

Fig. 1 に示したフェライト生成法の処理操作では、中和剤添加後ただちに空気吹き込みによる酸化を開始するのがふつうであり、筆者らのように中和段階と酸化段階とを分離した例は少ないが、このように反応を 2 段階に分離することにより、以上に述べてきたような従来とは異なった知見を得ることができた。

(1), (2) 式で示されるフェライト生成反応においては、溶液系の ORP (E) は次の式で表される。

$$E = E^{\circ} + (RT/F) \ln \{ (Fe^{3+}) / (Fe^{2+}) \} + E(DO) \quad \cdots \cdots (3)$$

ここで、

E° : 標準電位

R: 気体定数

T: 絶対温度

F: ファラデー定数

である。また、 $E(DO)$ は溶存酸素量 (DO) の E への寄与を示す。pH = 10~11.5 になると、酸性の水溶液中に存在していた Fe^{3+} は $Fe(OH)_3$ の生成により溶解度が Fe^{2+} に比べて小さくなるので、ORP は急激に減少し、 $Fe(OH)_2$ 沈殿の熟成に伴ってさらにゆっくりと減少していき、中和開始後数十分で ORP はほぼ一定となる。また、液中への空気吹き込みにより (2) 式の酸化反応が進行すると、液相中の Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されるために、再び ORP が増大する。酸化段階での ORP 変化は DO の増大とも対応するが⁽⁸⁾、DO では中和反応の終了を確認できないという欠点がある。

以上のことから、フェライト生成反応の進行は pH, ORP, θ により監視するのがよい。特に ORP については、①中和段階では -500mV vs. SCE 以下まで下がって変化がなくなれば中和完了、②水中酸化では 0 ± 100 mV vs. SCE まで上昇して変化がなくなれば酸化完了、といえる。大気中酸化の場合は、①により中和完了を確認したらただちに固液分離を行う。

4.2 重金属の除去効果および除去機構

Table 3 および Fig. 8, Fig. 9 に示したように、

Pb^{2+} を除く 7 種類の重金属イオンは基準値以下に除去された。以下に各イオンの除去効果を個別に考察する。

(1) [Mg^{2+}]

$2Fe^{2+}/Mg^{2+}$ の値のいずれに対しても 0.5mg/l 以下となっており、処理液の pH (10.5~10.9) について $Mg(OH)_2$ の溶解度積 K_{sp} から計算した Mg^{2+} 濃度より低い。生成物の σ_s から、 $2Fe^{2+}/Mg^{2+} \geq 2$ が望ましいといえる。

(2) [Ca^{2+}]

$2Fe^{2+}/Mg^{2+} = 1.0$ (化学量論的等量) でも残留濃度は $Ca(OH)_2$ の溶解度積からの計算値よりもはるかに小さく、 Ca^{2+} が強磁性酸化物中に十分よく捕捉されることがわかる。 $CaFe_2O_4$ などの磁気特性は不明であるが、生成物の σ_s から判断しても、 Fe^{2+} の添加は等量で十分である。

(3) [Mn^{2+}]

このイオンの固相への移動は Mn^{2+} の酸化をも含むやや複雑なもので、 $Mn_xFe_{3-x}O_4$ の x 値も 1 を超えることがあり、0~3.0 の値をとりうる。 Fe^{2+}/Mn^{2+} は 1 で十分である。

(4) [Ni^{2+}]

残留濃度の 0.5mg/l 以下という値は、たとえば小川⁽¹¹⁾ の $Ni(OH)_2$ 沈殿生成実験の残留濃度と同程度である。生成物の σ_s から、 $2Fe^{2+}/Ni^{2+} \geq 2$ が望ましいといえる。

(5) [Cu^{2+}]

小川⁽¹¹⁾ の $Cu(OH)_2$ 生成実験では初濃度 500mg/l の場合の残留濃度が pH = 10.5 で 1.06mg/l、pH = 11 で 0.84mg/l であるから、 Cu^{2+} (または Cu^0) が強磁性酸化物中に十分捕捉されていると考えてよい。 σ_s から、 $2Fe^{2+}/Cu^{2+} \geq 1.5$ が望ましいといえる。

(6) [Zn^{2+}]

小川⁽¹¹⁾ の $Zn(OH)_2$ 生成実験では、残留濃度が pH = 10.5 で 15.5~20mg/l、pH = 11 で 17~19.5mg/l であるから、 Zn^{2+} は酸化物中に十分捕捉されている。 σ_s から、 $2Fe^{2+}/Zn^{2+} \geq 3$ が望ましいといえる。

(7) [Cd^{2+}]

残留濃度は、 $Cd(OH)_2$ 沈殿生成の場合とそれほど変わらないが、Fig. 9 (c) に示したように、 $2Fe^{2+}/Cd^{2+}$ の増大に伴い著しく減少する。環境基準値

以下にするためには、 $2\text{Fe}^{2+}/\text{Cd}^{2+} \geq 4$ とする必要がある。

(8) $[\text{Pb}^{2+}]$

処理液濃度に再現性がなく、 Pb^{2+} が強磁性酸化物中に捕捉されにくいことがわかる。 Pb^{2+} を効果的に除去するためには、少なくとも、 $2\text{Fe}^{2+}/\text{Pb}^{2+} \geq 5$ にしなくてはならない。

次に、今回の実験で得られた結果および文献^{4,6)}に基づいて、8種類の重金属イオン Mn^{2+} をその除去機構別に分類すると、解明できなかった Pb^{2+} を除き次のようになる。

(1) 単なる Fe^{2+} との置換固溶 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$)

(2) M^{2+} の一部の M^{3+} への酸化による M^{3+} と Fe^{3+} との置換固溶および(1)の機構 ($\text{M} = \text{Mn}$)

(3) M^{2+} と Fe^{2+} との酸化還元反応が優先し、生成 Fe_3O_4 による捕捉 ($\text{M} = \text{Cu}$)

以上のように、 M^{2+} の初濃度が $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ の溶液の場合、 Pb^{2+} を除く7種類の重金属イオンは $2\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ が $1.0 \sim 5.0$ の範囲で効果的に除去されたが、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿生成の場合¹⁾などを参考にすると、第一鉄塩は Fe^{2+} として少なくとも 50mg/l 以上となるように添加する必要があると見られる。 M^{2+} の初濃度が低い場合はこのような点も考慮するべきである。

4-3 反応生成物の特性と固液分離

今回の実験で得られた重金属フェライトを主体とする沈殿生成物の σ_s は、 $26 \sim 106 \text{emu/g}$ の範囲である。一般に、 $2\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ の増大に伴って σ_s も増加する。特に、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} では σ_s の最大値がそれぞれ 105 、 97 、 96 、 80emu/g であって、 Fe^{2+} だけの場合の 77emu/g を超えている。一方、生成物の粒子径は $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ と推定したが、尾崎らとの共同実験¹²⁾で実験 B' とほぼ同一の条件で得られた生成粒子は、Fig. 10 に示すように、重量平均径が $0.4 \mu\text{m}$ で、粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 以上の粒子が総重量の 90% をしめる。したがって、 90% 除去のためには $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の分離も必要となるが、 $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子でも汎用操作による除去効率はそれほど高くないので、以下に高勾配磁気分離 (HGMS) による固液分離について考察する。

常磁性粒子または微粒子の磁気分離のためには、

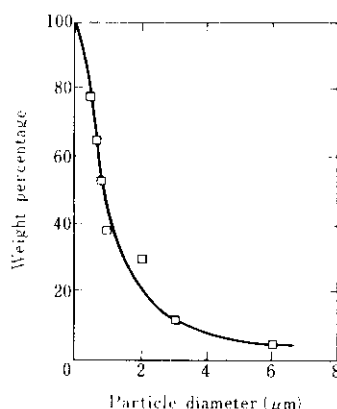


Fig. 10 Particle size distribution of precipitates obtained by Ozaki et al.¹²⁾

粒子に作用する磁氣的吸着力を大きくするために、磁場だけでなく磁場勾配をも大きくする必要がある。大勾配磁場を発生させるためには、均一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）を置くとよい。これまで HGMS の理論は力のつり合いモデル¹³⁾と粒子軌跡モデル^{14,15)}とによって進められてきたが、ここでは、実験で生成した強磁性酸化物が HGMS により固液分離可能かどうかを見るために、力のつり合いモデルによる検討を試みた。なお、以下の式の記述はすべて MKSA 単位系と E-H 対応の形式を採用している。

Fig. 11 のような、 z 軸に沿って半径 a の強磁性細線が置かれ、 xy 面内の点 (r, ϕ) に半径 b の磁性粒子（磁化 M_p ）があり、 x 軸方向に大きさ H_0 の均一磁場が加えられている系を考える。Oberteuffer¹³⁾

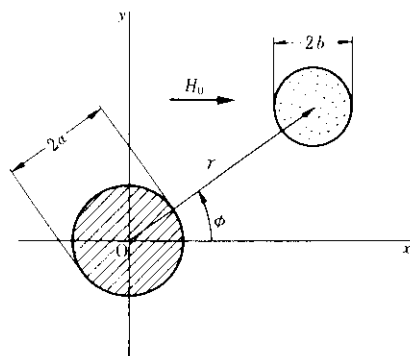


Fig. 11 System of single magnetic wire and a particle

によると、磁氣的吸着力の r 方向成分の最大値 F_M は、 $\phi = 0$, $r = a + b$, $a = 2.69b$ の場合に対応し、次式で示される。

$$F_M = 1.84b^2 H_0 M_p \quad \dots\dots\dots (4)$$

また、 F_M との競合力である流体圧力（ドラッグ力：ポテンシャル流を仮定）と重力それぞれの最大値 F_D , F_G は次のように示される。

$$F_D = 8.83\eta b v_0 (a + 2.69b, \phi = 0) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$F_G = 4.19b^3 (\rho_p - \rho_f) g \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 η は流体の粘性係数、 v_0 は粒子を含むスラリーの流入速度、 ρ_p および ρ_f はそれぞれ粒子および流体の密度、 g は重力加速度である。(4)～(5)式より、 F_M は b の小さい範囲では F_D と、 b の大きい範囲では F_G とそれぞれ競合する。そのようすを Fig. 12 に示す。Fig. 12 は $H_0 = 8 \times 10^5$ A/m = 10kOe, $v_0 = 5 \times 10^{-2}$ m/s = 180m/h の場合について計算したものである。図中の破線は、 $a = 2.69b$ の関係を用いないで（すなわち、(4)および(5)式を用いないで）、 $a = 5 \times 10^{-6}$ m = 5 μ m（一定）として計算したものである。また、図中の斜線を施した長方形は、生成物の b と $M_p (= \sigma_s)$ との範囲を示している。

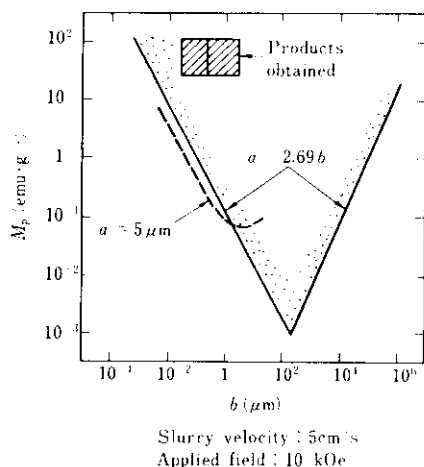


Fig. 12 Separation limit of HGMS in relation with magnetization M_p and particle radius b

以上の考察により、今回の実験で生成した強磁性酸化物を含むスラリーは、 $a = 5\mu\text{m}$ の強磁性細線を用いて $H_0 = 10\text{kOe}$, $v_0 = 5\text{cm/s}$ の条件で HGMS により固液分離が可能という目安が得られた。尾崎らとの共同実験でも、 $a = 350\mu\text{m}$ ではあ

るが、ほぼ同一の H_0 および v_0 の条件で、約 90% の除去率が得られている¹²⁾。また、得られた粒径範囲の生成物では少なくとも 10emu/g 以上の M_p （または σ_s ）が必要であり、 MFe_2O_4 の M_p が小さい重金属イオンについては、Fig. 9 に示したように、 $2\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ 比を大きくして生成フェライトの σ_s を Fe_3O_4 のそれに近づける必要がある、ということも明らかになった。

4.4 フェライト生成法の評価

実験結果に基づいて、フェライト生成法の重金属含有廃水処理法としての評価を行った。

(1) 利点

第一に、重金属イオンの一括処理が可能である。この実験では処理後の pH がすべて 10.4～11.3 の範囲にはいっており、ORP も基本的には Fig. 4 と同様の挙動パターンを示しているので、 $2\text{Fe}^{2+}/\text{M}^{2+}$ を十分大きくとり温度、pH、ORP を監視すれば、各種重金属混合廃水を処理できる。また、生成したフェライトは安定で、重金属の再溶出がほとんどない。また、前述のように、固液分離法として HGMS（または磁気分離）が可能である。さらに、生成スラッジは Table 4 に示すように利用範囲が広い。

(2) 欠点

フェライト生成反応は液温を 50℃ 以上にしないと起こらず、生成物の磁気特性を高めるにはできるだけ加温しなければならないので、何らかの熱

Table 4 Applications of products obtained by ferrite formation

Magnetic properties applied	Raw materials for ironmaking	High contents of iron
	Electric wave absorber	Absorption of microwave for prevention of jamming
	Magnetic fluid	Recovery of oil and treatment of oil-containing waste water
Not applied	Recovery of valuable metals	Enrichment of heavy metals
	Catalysts	Utilization as oxidizing catalysts
	Waste water treatment	Removal of suspended solids, phosphates, bacteria, virus and algae

源が必要である。また、キレート錯体や有機化合物（溶剤など）の共存は反応を阻害するので、酸化などの前処理を必要とする⁴⁾。Table 3 に示したように処理時間が長く、また酸化工程を大気中で行って酸化時間を短縮する方法も固液分離などにまだ問題があって、現在のところ全処理時間の目安はおよそ 3h 程度である。さらに、第一鉄塩とアルカリとを添加し処理後も酸による中和のため、塩濃度が増加し、廃水の再利用のためには脱塩処理が必要となる。

5. まとめ

重金属含有廃水処理法としてのフェライト生成法は、生成フェライトが安定な物質で再溶解性が少なく 2 次公害の恐れがないことや生成フェライトは有効利用の道が広いことなどの長所がある一方、廃水処理時間が長く、処理コストが高い短所がある。そこで代表的な 8 種の重金属イオンについて、フェライト生成条件、重金属イオンの除去効果、生成物の磁気分離などについて検討し、フ

ェライト生成法の総合的評価を意図した。

フェライト生成条件については、フェライト含有率に対して $2(\text{OH}^-)/(\text{Fe}^{2+} + \text{M}^{2+})$ 、反応温度、中和時間などが影響し、中和時間と酸化時間は ORP によって分離して終点を検知できることがわかった。水中酸化より大気中酸化の方がフェライト生成にとって好ましい条件であることがわかったので中和工程と酸化工程とを分離し、大気中酸化により処理時間の短縮が期待できる知見をえた。重金属イオンの除去法としては、フェライト生成法により Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} は基準値以下に除去できるが、 Pb^{2+} は難しいことがわかった。生成物の磁気分離については、粒径と飽和磁化から高勾配磁気分離法による固液分離が可能であると考えられた。

以上のように、フェライト生成法は廃水処理法としては Pb^{2+} を除き有効な方法であること、欠点である処理時間の短縮法の知見などがえられたが、大気中酸化の場合に前提となる固液分離と生成物の磁気分離についての実験による検討がさらに必要である。

参 考 文 献

- 1) 内野, 小笠原: 川崎製鉄技報, **11** (1979) 2, 240
- 2) 桂, 田中: 水処理技術, **20** (1979) 4, 351
- 3) 宗森: 東北大学選鉱製錬研究所・第 16 回選鉱研究懇談会資料, 第 1 回原子力研究懇談会資料, (1977)
- 4) 清水: PPM, **8** (1977) 9, 52
- 5) 高田: 公害と対策, **13** (1977) 1, 37
- 6) 岡本, 岡本: 窯業協会誌, **85** (1977) 10, 518
- 7) M. Kiyama: Bulletin Institute of Chemical Research, Kyoto University, **40** (1969) 6, 607
- 8) 近藤ほか: 住友重機械技報, **25** (1977) 74, 40
- 9) 桂, 玉浦, 寺田: 工業用水, (1977) 4, 16
- 10) 日本化学会編: 化学便覧基礎編改訂 2 版, (1975), 1240 [丸善]
- 11) 小川: PPM, **5** (1974) 8, 47
- 12) 尾崎, 寺島, 清水, 内野: 土木学会第 35 回年次学術講演会講演概要集, (1980), 掲載予定
- 13) J. A. Oberteuffer: IEEE Transactions on Magnetics, **MAG 10** (1974), 223
- 14) J. H. P. Watson: J. Appl. Phys., **44** (1973), 4209
- 15) D. L. Cummings, D. A. Himmelblau, J. A. Oberteuffer & G. J. Powers: AIChE J., **22** (1976), 569