

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420793

研究課題名(和文) 金属マグネシウムを用いた排水処理の開発に関する基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental study for development of waste water treatments using metallic magnesium.

研究代表者

伊藤 秀行 (ITOU, Hideyuki)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90213074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：高効率かつ低コストの排水処理法として、金属Mgの強い表面活性を利用した新しい技術による排水処理システムを実用化していくためには、処理の定量評価とそれに基づく最適化が必要である。

本研究では、Niメッキで発生する洗浄排水に含まれるNi、Bを除去処理するため、共存元素の影響や処理助剤の効果と除去機構の解明を目的に試験を実施した。得られた知見より、Bを含む模擬排液にHClおよびFeCl₃を添加し金属Mgで処理した液をろ過後、NaOHでpHを上げる二段階処理法を提案し、排水基準値よりも一桁低い残留B濃度にできることを示した。

研究成果の概要(英文)：To develop a practical use of waste water treatment system based on the new technology which utilizes the high reaction activity of metallic Mg surface for process with high efficiency and low-cost, quantitative evaluation of the process and optimization are required.

In this research, removal of Ni and B from the washing drainage which occurs in the Ni plating industry was selected as a target process. Experiments were conducted to elucidate the influence of coexistence elements, the effect of supplemental additives and the removal mechanism. Based on the obtained knowledge, two stage processing method was proposed. In the first stage, HCl and FeCl₃ are added into a simulated waste water containing B, followed by the addition of metallic Mg and filtration. In the second stage, NaOH is added into the filtrate to increase pH. It is shown that this proposed method can achieve residual B concentration in the solution by one order of magnitude lower than that of the effluent standard.

研究分野：金属製錬

キーワード：金属マグネシウム 排水処理 スクラップ 反応解析モデル ニッケル ホウ素

1. 研究開始当初の背景

メッキ後の部品洗浄排水のように、金属濃度の管理が必要でかつ大量に発生する排水を処理する方法として、イオン交換樹脂などを使った吸着分離法や Fe 塩法、Mg 塩法、などの沈殿法がある。とりわけ、緻密な沈殿を生成し沈降性が高く沈殿の減容化に効果的な Mg 系の中和剤が最近注目されている。Mg(OH)₂ 表面は広い pH 範囲に渡って正の電荷を帯び、等電点は pH 12 程度と非常に高く、中和処理の条件で表面電荷が小さく凝集性が高いためと考えられる。また、B や As といった水溶液中で陰イオンとして存在する元素は、一般に除去が難しいとされるが、前述した Mg(OH)₂ の表面電荷の特性によって、それらを吸着あるいは共沈除去できることが示されている。しかしながら、Mg 系の中和剤は高価であり、限定的にしか利用されていないのが現状である。

一方、高効率かつ低コストの処理方法として、金属マグネシウムの強い表面活性を利用した排水処理法が提案されている。現在、金属マグネシウムは需要が高まるとともにスクラップも増加しており、そのリサイクルが望まれている。この方法は市中より回収される再利用の困難なスクラップの有効活用方法としても、大いに期待されることである。金属マグネシウムを排水処理に用いた場合の特徴として、生成される Mg(OH)₂ が有する前述の長所に加え、活性であり反応が速いこと、還元作用があり、置換析出や価数の低いイオンや化合物の生成、水素化物の生成による除去も期待できることが上げられる。また、添加した未反応の金属マグネシウムと生成した水酸化物との分離が容易であるため、スラッジの低減にも有効と考えられる。

申請者は、これまでに、金属マグネシウムによって、溶液中の As, B, Zn, Cr(III), Cr(VI), Ni を低濃度にまで除去できることを予察的に示している。その除去機構としては、水素発生に伴う pH 上昇による水酸化物の生成、生成する Mg(OH)₂ への吸着や化合が主体であると考えられるが、定量的な評価には至っていない。金属マグネシウムを添加する排水処理に関する研究は、他にはほとんど見当たらないが、硝酸の還元分解についての報告があり、実用化が期待される。

今後、金属マグネシウムを各種排水の処理へ拡張し適用していく上では、金属マグネシウムによる排水処理システムの制御や処理の評価が必要であり、現象の定量的な解明と理解が必須といえる。マグネシウム自体が水溶液中で示す現象としては、金属マグネシウムの酸化溶解とそれに続く Mg(OH)₂ の析出が上げられる。前者については、主に腐食の観点から調査されている。後者については、鉱物の水溶液中での風化と移動の観点から調査されている。しかしながら、金属マグネシウムの排水処理とは溶液組成などの条件が異なっており、データの蓄積が必要である。

また、これらのマグネシウムに関わる基本現象と除去対象元素の挙動とを総括して理解していく必要がある。

2. 研究の目的

環境保全の観点から排水基準の強化が進んでおり、高性能かつ簡便で低コストな排水処理法が求められている。金属マグネシウムを用いた排水処理が提案され As, B, Zn, Cr, Ni を低濃度にまで除去できることが予察的に示されている。この新しい技術による排水処理システムを多方面で実用化していくためには、工学的見地からの処理の定量評価とそれに基づく最適化が必要である。

本研究では、平衡論や速度論に基づいた理論解析および実験によって、金属マグネシウムを用いた排水処理において各種因子が処理特性に及ぼす影響を定量的に明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

除去物質を含まない基本系において、回分式処理試験を実施し、マグネシウムの酸化溶解と Mg(OH)₂ の析出の基本現象を定量評価した。次に、電気化学的手法等によって、マグネシウム表面での反応速度を定量評価した。さらに、Ni 除去の回分式処理試験を実施し、併せて各ステップにおいて、反応解析モデルを構築し、その計算結果に基づいて次ステップの実験条件の絞込みを行った。以上で確立される実験および計算の手法と知見を、各種物質の回分式および連続式の処理に適用し、また、共存元素による影響や処理助剤の効果についても調査し、対象物質や溶液による除去挙動の違いを明確にし、処理の最適化に関する指針を提案した。

(1) 除去物質を含まない基本系における回分式処理試験とマグネシウムの基本現象の定量評価

硫酸、塩酸、硝酸を pH が 1, 3, 5 になるように精製水で希釈した溶液 200mL を 30, 500rpm で攪拌しながら金属 Mg 4g を添加、40min まで所定の時間毎に試料溶液を抜き取り、フィルターでろ過後、希釈して ICP-AES にて溶液中の Mg 濃度を測定した。試料溶液の pH, ORP, DO も連続測定した。

(2) 反応解析モデルの枠組の構築

金属 Mg の水溶液中での挙動を整理するため、熱力学平衡計算ソフト FactSage を用いて Ni 濃度 10ppm、硝酸初期濃度 0.1mol/L、初期 pH 1、溶液量 200mL、Mg 添加量 0.04g ずつ 4.0g まで添加、液温 30 の条件で平衡計算を行い電位 - pH 図を作成した。回分式実験によって得られたデータとの比較も行った。

(3) Mg 表面での反応の定量評価

溶液中の Ni 濃度と pH 変化の関係から、Mg の溶解による pH 変化によって Ni が析出していると考え Mg 添加によるガス発生速度を

求め、それをもとに Mg 溶解速度を計算し液中成分の反応速度を求めた。

板状の Mg 溶液に浸漬させる実験系にて反応速度解析試験を実施し、Mg 表面で生じる反応について速度と生成物の性状の観点から実験で調査した。速度に関しては、ガス発生量測定法、自然電極電位法、サイクリックボルタンメトリー法で評価した。生成物の性状については、EPMA や XRD で評価した。

(4)Ni の回分試験条件の絞込みと Ni の回分式処理試験

除去対象物質として Ni を取り上げ、(1)と同様の回分式処理試験を実施し、初期の Ni 濃度、酸の種類と pH、イオン強度、浄化剤の量やサイズ、処理時間といった因子が、除去挙動に及ぼす影響を調べた。XRD および EPMA を用いて沈殿物の性状や組成から、吸着などによる共沈の影響について調査した。

(5)各種物質の除去についての検討

工業排水や地下水に含まれる金属イオン濃度の管理が必要で、かつ大量に発生する水溶液を処理する方法の高度化が必要である。高効率で低コストの処理方法を目指し、金属 Mg の強い表面活性を利用したイオン分離方法を地下水中の Fe²⁺や Mn²⁺の除去処理に試みた。空気中の酸素が溶け込むのを防ぐためにドライボックス内で初期 DO 0.00mg/L の試験液を調製した。処理水の濃度が、水道水質基準値以下を目標に試験を行い、溶存酸素が Fe, Mn 濃度, pH, ORP に及ぼす影響を調べた。

(6)攪拌動力の測定

金属 Mg を用いた排水処理において、装置の大型化に利用出来る攪拌動力などの因子が金属 Mg の溶解速度に及ぼす影響を定量的に明らかにした。

(7)共存元素による影響や処理助剤の効果の調査

メッキ液に共存する B と Ni の共存の影響と、B 除去に及ぼす MgCl₂ や MgSO₄ といった処理助剤の影響についても同様に検討を行った。

4. 研究成果

(1)除去物質を含まない基本系における回分式処理試験とマグネシウムの基本現象の定量評価

金属 Mg を pH 1 の溶液に添加した時、pH 4 まで 9min で緩やかに上がり、その後 3min で pH 8.5 まで上がった後は、40min まで徐々に上昇し、pH は 10 前後に到達した。いずれの酸も傾向は同じであった。溶解 Mg 量は、硫酸で 2200mg/L、塩酸、硝酸で 1100mg/L と酸が放出する水素イオンの量と溶解 Mg 量は対応していた。40min では不安定な Mg(OH)₂ が生成し、未溶解の Mg を除去後、30 で 168h 熟成させると Mg(OH)₂ が安定化し、pH の低下

が見られた。金属 Mg を添加してから約 60 s 後まで激しく気泡が出ていた。40 min 後には気泡は出ておらず、試験液は白濁していた。金属 Mg を pH 3 の溶液に添加すると Ni は、5min で 99% 以上の除去率となった。Mg 濃度と pH の関係は、pH 上昇とともに Mg 濃度は上昇していた。Mg の電位 - pH 図に pH, ORP の変化をプロットすると pH が上昇するにつれて、Mg(OH)₂ の領域に収まっていることが分かった。初期 pH 1, 3 のどちらの試験も DO が 5min 以内に急激に低下した。溶存酸素が Mg に還元されたためと考えた。液温度 30, 40 のどちらの場合も濃度、pH、ORP の挙動は似ていた。

硫酸浴への Mg 添加実験では、硝酸の場合に比べ、Mg 添加後 5 min まで激しく気泡が発生していた。pH 1 で 5min 分ほどで pH 4 になったあと急に上昇し、pH 10 で終了まで推移した。pH 3 では 2min ほどで pH 4 になり、急に上昇し pH 11 以上になった。ORP は pH によらず、6min で -0.2V 付近まで下がり、終了までわずかに上がり 0V 付近の値を示した。また、実験後の溶液をろ過したろ紙を XRD 分析にかけたところ、Mg(OH)₂、Ni(OH)₂ の回折角、回折強度と一致していた。

(2)反応解析モデルの枠組の構築

金属 Mg の水溶液中での挙動を整理するため、熱力学計算ソフト FactSage を用いて、Ni 濃度 10ppm、硝酸初期濃度 0.1mol/L、初期 pH 1、溶液量 200mL、Mg 添加量 0.04g ずつ 4.0g まで添加、液温 30 の条件で平衡計算を行い電位 - pH 図を作成した。回分式実験によって得られたデータとの比較を行い、pH、ORP の絶対値が違うものの実験結果と傾向は似ており、安定域内で pH、ORP が推移していることが分かった。回分式実験の結果には再現性があることが分かった。

(3)Mg 表面での反応の定量評価

溶液中の Ni 濃度と pH 変化の関係から、Mg の溶解による pH 変化によって Ni が析出していると考え、Mg 添加によるガス発生速度を求め、それをもとに Mg 溶解速度を計算し、液中成分の反応速度を求めた。Mg 添加によるガス発生量を求めるため、それぞれ HNO₃、H₂SO₄ 溶液を用い、Mg 電極試料を添加し、時間変化毎のガス発生量と、実験前後の Mg 質量変化量を測定した。

HNO₃ 溶液のガス発生速度は、pH 1, 3 で 6.79×10^{-5} 、 2.3×10^{-6} (mol/m²·s) と pH 1 では pH 3 の 30 倍、質量変化速度の比で見ると 2.36 倍であった。

H₂SO₄ 溶液のガス発生速度は、pH 1, 2 で 2.42×10^{-3} 、 6.23×10^{-5} (mol/m²·s) と pH 1 では pH 2 の 39 倍、質量変化速度の比で見ると 15 倍であった。

Mg 溶解量から計算した H₂ ガス発生量と比較すると、H₂SO₄ を用いた実験では、Mg 溶解量と H₂ ガス発生量は等価であると言えるのに

対して、 HNO_3 の場合は Mg 溶解量に対するガス発生量が少ない。これは、溶解した Mg が水酸化物として析出しているからであると考えられる。このことから、 H_2SO_4 を用いた実験で求めたガス発生量は、Mg の反応速度とほぼ一致していた。

(4)Ni の回分試験条件の絞込みと Ni の回分式処理試験

初期 Ni 濃度 10mg/L、初期 pH 1 で Ni 除去の回分式処理試験を行った。30min で Ni はほぼ 100%除去され、実験終了後、溶液をろ過する紙上の殿物の XRD 分析を行い $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が同定された。初期 pH 3 のとき pH、ORP の時間変化は、およそ 5 min 後に pH 10 付近で一定値になり実験終了まで変わらなかった。ORP は 10min までで -0.1 [V vs. NHE] 付近まで下がり、40min では -0.076 [V vs. NHE] となった。Mg 濃度の増加とともに Ni の除去率は変化した。Ni は 5min で 99 % 以上の除去率となった。Ni、Mg 濃度と pH の関係は、pH 上昇とともに Ni は低下、Mg 濃度は上昇していた。Ni の電位 - pH 図に pH、ORP の変化をプロットすると Ni は pH が上昇するにつれて、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の領域に収まっている。Mg の電位 - pH 図に pH、ORP の変化をプロットすると pH が上昇するにつれて、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の領域に収まっていることが分かった。

(5)各種物質の除去についての検討

試験液に空気中の酸素が溶け込まないようにドライボックス中で Ar ガス 4L/min を流しながら Fe^{2+} 10mg/L は硫酸第一鉄アンモニウムを Mn^{2+} 1mg/L は硫酸マンガン 5 水和物を脱気した精製水に溶かして調整した。初期 pH は 5.8 と 7.2 であった。

試験液 200mL を 300mL ビーカーに入れ蓋をし、蓋と試験溶液の間にも Ar ガスを 150mL/min で流通させながら空気の混入を防いで(1)と同様の回分式試験を行った。試験液の DO は、試験開始から終了まで 0.00 mg/L であった。Fe 溶液への Mg 添加試験では、Mg 濃度は 5min で 15mg/L になり、緩やかに上昇した。Mg の溶解に伴い pH は上昇しており、5min で 10.5 となった。ORP は pH の上昇に伴い低下しその後ほぼ一定値を示した。Fe 濃度は 3min で 0.03mg/L にまで低下し、水道水質基準値 0.3mg/L を下回った。溶存酸素を含む場合には、3min で Fe 濃度は 0.3mg/L を下回った。Mg 添加無しでは 40min の空気バブリングをしても析出物が生じなかった。pH が高いほど溶存酸素による Fe^{2+} の酸化は速く進むことが分かった。時間経過に伴って変化する Fe 溶液の pH と濃度の関係は、Mg 濃度は 1min で Mg^{2+} が安定な領域に位置するが、その後溶解平衡線の右側に移動することから過飽和あるいは結晶性が低い $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が析出していると考えられる。Fe 濃度は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と Fe^{2+} が平衡する線より右に移動している。Mg の溶解と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の析出によって pH は決まるこ

とが分かった。Mn 溶液への Mg の添加では 10min 以内に溶液は白濁した。Fe 溶液の場合と同様に Mg 濃度は 40min まで緩やかに上昇した。Mn 濃度は、10min で定量下限値 0.0007mg/L 以下まで低下し、水道水質基準値 0.05mg/L を下回ったが、溶存酸素を含む場合は、3min で Mn 濃度が 0.05mg/L を下回った。時間経過に伴って変化する Mn 溶液の pH と濃度の関係は、初期には Mn^{2+} の安定な領域にあり、 Mn^{2+} と $\text{Mn}(\text{OH})_2$ が平衡する線の近傍で Mn 濃度が低下することが分かった。このことより 2 価の水酸化物として析出していると考えた。金属 Mg 添加により Fe 濃度を 3min、Mn 濃度を 10min 以内に水道水質基準値以下にできる。到達 Mg^{2+} 濃度は、10~20mg/L 程度、pH は 10.6 程度で、溶存酸素の影響は顕著ではなかった。

(6) 攪拌動力の測定

除去物質を含まない精製水 200mL に HCl で pH を 1、液温 30 に調整した溶液に金属 Mg を 4.0 g 添加し、翼径 55mm の 2 枚バトル翼で攪拌速度を 100 200rpm の 2 条件で実験して、pH とトルクを連続的に測定した。得られたトルクから攪拌動力を算出し、金属 Mg と実験溶液との溶解速度の関係を調べた。金属 Mg を添加すると攪拌動力は上昇した後、減少し安定した。pH を 10.5 に上げると $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が析出するため攪拌動力が増加した。攪拌速度を高くして攪拌動力を上げることで、水素イオン減少速度を上げることができる。

(7) 共存元素による影響や処理助剤の効果の調査

Ni メッキで発生する洗浄排水に含まれる Ni、B を除去処理するため、共存元素の影響や処理助剤の効果と除去機構の解明を目的にニッケルめっき模擬洗浄水を作成し試験を実施した。金属 Mg の添加だけでも Ni は排水基準値以下になるが、B は排水基準値以下まで下らない。 MgCl_2 を供給する HCl 0.49mol/L 以上の添加で、B は排水基準値 10mg/L 以下になった。攪拌停止後、10min 静置で低下することもわかった。HCl 0.49mol/L では、初期 Ni 濃度によらず、B 濃度は 6mg/L まで低下した。ニッケルめっき模擬洗浄水に金属 Mg と HCl と補助剤として Fe を添加する回分式処理試験で、液中に Mg^{2+} が供給され pH が上昇、 $\text{Fe}(\text{OH})_x$ が析出し B が共沈除去された。また、生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に B が吸着することでも除去された。生成した $\text{Fe}(\text{OH})_x$ や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と未反応の金属 Mg をろ別し、ろ液に NaOH を添加して pH を上げ、液中の Mg^{2+} を $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として析出させる二段階処理により残留 B 濃度を排水基準値よりも一桁低く下げることが出来た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

見越勇希、伊藤秀行、高須登実男、金属マグネシウムを用いた水溶液からのホウ素除去技術の開発、日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部 材料プロセス談話会、2016 年 3 月 2 日(北九州)。

見越勇希、伊藤秀行、高須登実男、阪本尚孝、川田勝三、金属 Mg を用いたニッケルめっき模擬洗浄水からの Ni, B 除去、資源・素材学会 2014 (熊本) ポスター発表、要旨集 PY-63、p.128、2014 年 9 月 15 日 (熊本)。

見越勇希、伊藤秀行、高須登実男、金属 Mg を用いたニッケルめっき模擬洗浄水からの Ni, B 除去、資源・素材学会九州支部 平成 26 年度 若手研究者および技術者の研究発表会 演要旨集、pp.1-3、2014 年 5 月 30 日 (福岡)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 秀行 (ITOU, Hideyuki)
九州工業大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：90213074

(2) 研究分担者

高須 登実男 (TAKASU, Tomio)
九州工業大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：20264129