

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04799

研究課題名（和文）金属鉄を用いたマグネタイト生成による排水処理についての基礎研究

研究課題名（英文）Fundamental study on wastewater treatments with magnetite formation using metallic iron

研究代表者

高須 登実男（Takasu, Tomio）

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20264129

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属鉄を用いたマグネタイト生成による新しい排水処理法における各種操作因子が処理特性に及ぼす影響を明らかにした。詳細なデータが取得可能な小型装置を設計・製作した。その上で、操作因子の中で攪拌速度と酸素の供給速度の影響を調査した。処理特性としてpH、ORP、DOや、溶存Fe濃度の経時変化を把握した。本処理法ではマグネタイトが安定に生成されることが確認された。さらに、粒子生成速度は、時間に依らず一定で、攪拌速度の2乗に比例する項と容器に供給した混合気体の酸素濃度に比例する項との和で近似できることを明らかにした。また、As、Se、B、Znを除去対象元素とした処理特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境保全の観点から重金属類を含有する水の浄化は重要である。環境基準や排水基準をますます厳しくする傾向にあり、それを満たすための経済的な負担は増加している。そのため、除去能力が高く、かつ簡便でコンパクトな処理法および装置が求められている。処理対象水中で粒状の鉄を混合する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、工学的見地から処理の定量評価とそれに基づく最適化が必要である。今回の研究では、これらのデータを取得するための手法を確立した上で、基本処理特性を明らかにした。これら本研究で得られた成果を活かすことで、今後、多様な排水処理への適用が期待される。

研究成果の概要（英文）：This study clarified the effects of various operating factors on the process characteristics in a new wastewater treatment method with magnetite formation using metallic iron. A small experimental apparatus that can acquire detailed data was designed and manufactured. Then, the effects of operating factors of the stirring rate and oxygen supply rate were surveyed. The time changes of process characteristics were investigated of pH, ORP, DO, and dissolved iron concentration. It was confirmed that this treatment method can stably produce magnetite. The particle formation rate was found to be constant regardless of time and can be approximated by the sum of the term proportional to the square of the stirring rate and the term proportional to the oxygen concentration of the mixed gas supplied to the container. In addition, the processing characteristics were also clarified with As, Se, B, and Zn present as the elements to be removed.

研究分野：金属生産および資源生産

キーワード：排水処理 マグネタイト生成 金属鉄 共擦り モデル化 処理特性 操作因子 重金属

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、Fe 塩法、Al 塩法、Ca 塩法、Mg 塩法、硫化物法などの沈殿法やイオン交換樹脂、ゼオライト、鉄粉などを使った吸着分離法が用いられている。中でも、以下に示す第二鉄共沈法、フェライト法、鉄粉法といった鉄を用いた処理は、多くの重金属類の除去が可能であり、実用的にも用いられている。Fe(III) 共沈法では、Fe(III) イオンを含む溶液の pH を上げて Fe(OH)₃ を生成させ、その過程で化合物形成や吸着によって重金属を除去している。例えば、ヒ素やホウ素を除去できる。フェライト法では、Fe(II) イオンを含む溶液の pH を 11 程度に上げて Fe(OH)₂ を生成させた後、65°C で空気吹込み等により酸化させることで、マグネタイト (Fe₃O₄) を生成させる。重金属は、マグネタイト中の Fe(II) や Fe(III) と置換してスピネルフェライト結晶に取り込まれたり、マグネタイト表面に配位結合等により吸着されたり、化合物を形成して析出する等によって除去される。Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr(VI), Cr(III), Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Zr, Ag, Cd, Sn, Pb, Bi, Fe 等が除去できる。また、沈殿粒子が大きくなる過程が可能で、強磁性であるため磁気分離も可能である。常温フェライト法も提案されており、pH、Fe(II)塩添加量、攪拌またはエアレーション速度を適切に調整することで常温下での Fe₃O₄ 生成が可能であることも明らかにされている。Fe(OH)₂ と Fe₃O₄ の間の準安定相であるグリーンラストをも活用したグリーンラスト/フェライト循環処理法も提案されており、Cd, Pb, Zn, Ni, Cu, Co, Cr(VI), As(III), As(V), Se(VI), Sb, Mo 等を除去できる。鉄粉法では、金属鉄の粉末を処理対象水に添加して攪拌するもので、還元反応、置換析出、鉄粉への吸着、酸化を伴う均一沈殿生成反応による取込み、アルカリ添加による Fe(OH)₃ との共沈、Fe(OH)₃ による吸着などが同時に連続的に進行して重金属が除去される。Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Cr(VI), Hg, As などの多くの重金属、アンモニア錯体やキレート錯体中の重金属、フェリシアン、フォロシアン除去が報告されている。Fe₃O₄/Fe²⁺ 共存下における Se 除去も報告されている。また、コラム通水式においても重金属類の除去が可能であり、鉄の合金化や粒子の微細化による反応の促進、通水性や処理水との分離性の向上のための粒状化や担持物質の利用が行われている。

上述の通り水の浄化について様々な処理法の提案や利用はなされているが、除去能力が安定してさらに高く、かつ簡便でコンパクトな処理法が求められている。申請者は、鉄粉ではなく 1~3 mm 程度の粒状の鉄を用い、処理対象水中で混合させることを提案した。鉄表面に重金属類を吸着・吸収したマグネタイトを生成させ、混合による粒の共擦りによりマグネタイトを微細な粒子として鉄表面から剥離することで、活性な反応面を連続再生できる。マグネタイト粒子は微細なために、粒状の鉄と容易に分離でき、さらに、マグネタイト懸濁水からのマグネタイト分離除去には磁力も適用できる。そのため、全体としてコンパクトな装置を構成できるものと期待される。なお、金属鉄の酸化によるマグネタイト生成反応 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ と溶存酸素の還元反応 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ の組合せとして $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ の総括反応となっていると推定される。混合により鉄表面の活性が維持されれば、マグネタイト生成反応の平衡電位に近い電位を保つことができるため、本法では原理的に簡便かつ安定にマグネタイトを生成できるものと想定される。

2. 研究の目的

1 に示した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、小型実験と平衡や速度論に基づいた理論解析によって、各種操作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した。

前述の通り鉄を用いた排水処理は広く用いられ、現在でも活発に研究が行われている。しかしながら、除去機構については、酸化・還元、吸収、表面析出、表面錯体、共沈などがあり、条件や除去対象元素によっても機構が変化するため、必ずしも明確にはなっていない。

また、金属鉄粒表面を混合により活性化させ、マグネタイトの生成とそれによる不純物の除去を狙った研究は他には見当たらない。操作原理が簡素で除去能力が高いという処理法としての優位性のみならず、本研究の結果は広く鉄による排水処理の機構の理解のための重要な基礎的な知見に繋がるものと考えた。

3. 研究の方法

本研究では、酸素供給を制御可能な装置を開発し、攪拌回転数および酸素供給速度の操作因子が反応挙動に与える影響を調査した。処理にともなう pH、ORP(酸化還元電位)、DO(溶存酸素濃度)の経時変化を把握するとともに、溶存 Fe 濃度および反応生成物といったプロセス特性を評価した。

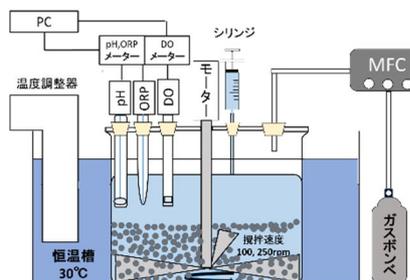


図 1. 実験装置の模式図.

図 1 に実験装置の模式図を示す。30 ℃ に設定した恒温槽内にビーカーを設置し、ビーカーの中心に攪拌用の 3 枚羽根を設置している。pH 3.5 に調製した硫酸水溶液 200 mL を添加し、溶液の pH, ORP, DO を連続的に測定した。ガス供給位置をビーカー内の気相中 (以下 A) または溶液中 (以下 B) とした。所定の酸素濃度 (0 %, 10.5 %, 21 %) のガスを供給して溶液中の溶存酸素濃度を一定とした後に、500 g の鉄粒を添加した。ガス流量を 30 mL/min、攪拌速度を 100 または 250 rpm とし、所定の時間で溶液のサンプリングを行った。pH, ORP が一定になったのを確認し実験を終了した。サンプリング溶液を孔径 0.2 μm で加圧ろ過後、HNO₃ で希釈し、Fe 濃度を ICP-AES で測定した。また、実験後に懸濁液と鉄粒を分離し、懸濁液をろ過した。ろ過により得られた固体を乾燥させて質量を測定するとともに、XRD で解析した。

また、上記と同じ装置で重金属除去実験を行った。除去対象元素とそれらの初期濃度を As 濃度 10mg/L、100 mg/L、Se 濃度 10mg/L、100 mg/L、B 濃度 20 mg/L、100 mg/L、Zn 濃度 20 mg/L、100 mg/L とした。これらの溶液を pH 3.5 に調製し、液量を 200 mL とした。ガス流量を 30 mL/min、ガス供給位置をビーカー内の気相中 (A) とし、攪拌速度 250 rpm で 240 min 攪拌し、所定の時間で溶液のサンプリングを行った。サンプリング溶液を孔径 0.2 μm メンブレンフィルターで加圧ろ過後、HNO₃ で希釈し、除去対象元素の濃度および Fe 濃度を ICP-AES で測定した。また、実験後に懸濁液と鉄粒を分離し、懸濁液をろ過した。ろ過により得られた固体を乾燥させて質量を測定した。

4. 研究成果

(1) DO, pH, ORP と Fe 濃度の経時変化

図 2 にガスの供給位置が B、攪拌速度 100 rpm の条件における DO の経時変化を示す。初期の DO の値は吹き込むガスの酸素濃度と平衡している。DO は実験開始後に急激に低下し、10 min 以内に 0.00 mg/L を示した。その後は実験終了まで 0.00 mg/L であることから、溶液中に供給された酸素は常に消費され続けていることが分かる。

酸素濃度と Fe 濃度、pH, ORP の終値の関係を図 3 に示す。終値は各実験の終了時の値である。図 3 から、供給するガスの酸素濃度が高いほど、pH が低く ORP が高くなることが分かる。Fe 濃度はほとんどの条件において約 1 mg/L となったが、供給位置 B の 100 rpm においては約 4 mg/L となった。

ガスの供給位置が B (液相中)、攪拌速度 100 rpm の条件における pH, ORP の経時変化を Fe の電位-pH 図上に示した図を図 4 に示す。円で示した部分は、各酸素濃度の実験において pH, ORP が一定となった終値を示している。電位-pH 図における酸素濃度ごとの pH, ORP の終値から、Fe²⁺、Fe₃O₄ が平衡状態にあり、共存する直線が存在すると考えられる。また、pH, ORP の終値は供給するガスの酸素濃度が高くなるにつれて、直線に沿って酸素発生線側へと移動しており、それに伴って pH は低下し ORP は上昇している。

(2) 固体の定性分析

DO は実験開始後に急激に減少し 0.00 mg/L を示した。XRD による分析の結果、全ての条件において Fe₃O₄ の生成が確認された。それ以外の化合物として、酸素濃度 0% での攪拌速度 250 rpm の条件ではガスの供給位置が A, B どちらの場合においても Fe が同定された。これは反応に使われる O₂ が少ない状態で、高い攪拌数のため 0 価の Fe が剥がれ落ちた、もしくは溶解した Fe が還元して生成したものと考えられる。また、酸素濃度 21% での攪拌速度 250 rpm の条件ではガスの供給位置が B の場合において Fe₅O₇(OH)·4H₂O が同定された。酸素の供給が速い条件で Fe²⁺ が酸化され、Fe(III) の化合物が生成されたと考えられる。

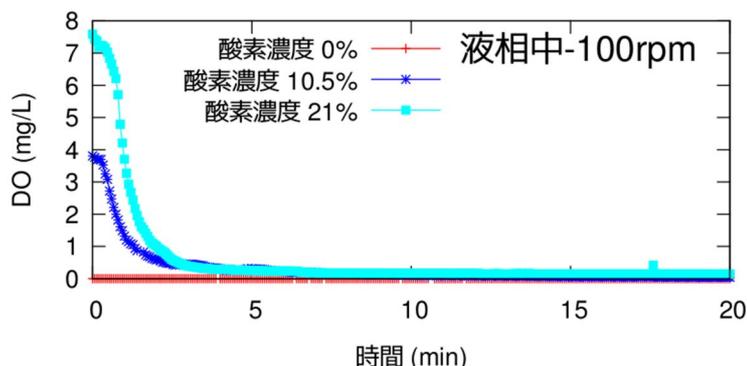


図 2. ガスの供給位置が B、攪拌速度 100 rpm の条件における DO の経時変化。

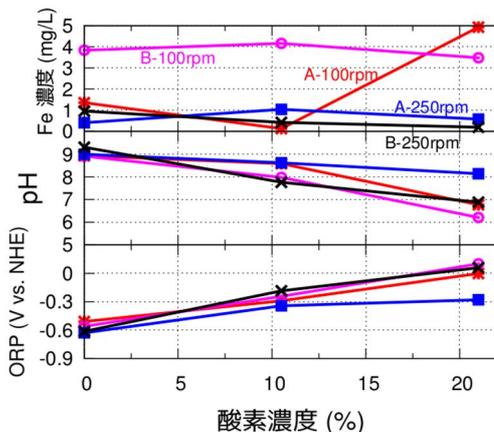


図 3. 各条件における酸素濃度と Fe 濃度、pH, ORP の終値の関係。

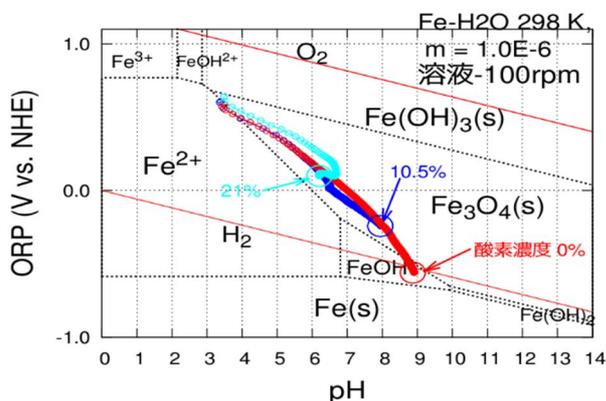


図 4. ガスの供給位置が B、攪拌速度 100 rpm の条件における Fe の電位-pH 図。

(3) Fe₃O₄ の結晶性

XRD による分析の結果、全ての条件の実験において Fe₃O₄ 生成が確認された。Fe₃O₄ のメインピークについて $2\theta = 31 \sim 40^\circ$ 間でローレンツ関数によりフィッティングを行い半値幅を求めた。図 5 に酸素濃度と半値幅の逆数の関係を示す。酸素濃度が 0% において、ガス供給位置が A、B いずれの場合にも、攪拌速度 250 rpm に比べ攪拌速度 100 rpm の方が半値幅の逆数の値が高いことから、結晶性が高い、または、結晶子径が大きいことが言える。また、ガス供給位置が A で攪拌速度 100 rpm 以外では、酸素濃度が高くなるにつれ半値幅の逆数が大きくなることがわかった。最も結晶性の高い条件は、ガス供給位置が A での酸素濃度 0%、攪拌速度 100 rpm であった。

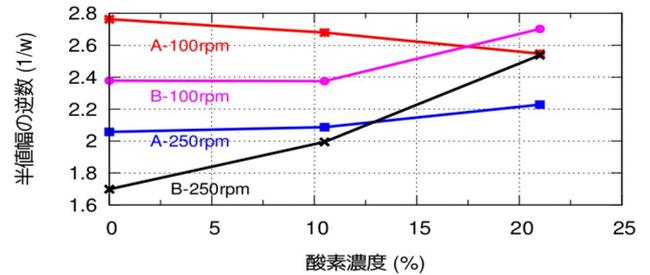


図 5 . 酸素濃度が半値幅の逆数に及ぼす影響。

(4) 固体の生成速度

図 6 に各条件における固体生成速度を示す。各実験にて生成した固体の質量 (mg) をそれぞれの実験時間 (h) で割り、固体生成速度とした。攪拌速度を高くするほど固体生成速度が高くなること分かる。攪拌速度の上昇に伴って鉄粒同士の衝突・共擦りが強くなる。共擦りによって鉄粒表面の固体が剥離し活性な表面が多く供給されることで固体生成反応が促進されていると考えられる。次に、供給するガスの酸素濃度を高くするほど固体生成速度が高くなること分かる。酸素を消費する固体の生成は式 (3) によるものと考えられるため、酸素の供給量が増えることで固体の生成速度が高くなっていると考えられる。また、ガスを気相中 (A) よりも溶液中 (B) に供給した方が固体生成速度は高くなること分かる。これは気液界面積と物質移動係数が大きくなることで、溶液への酸素の供給速度が大きくなっているためと考えられる。

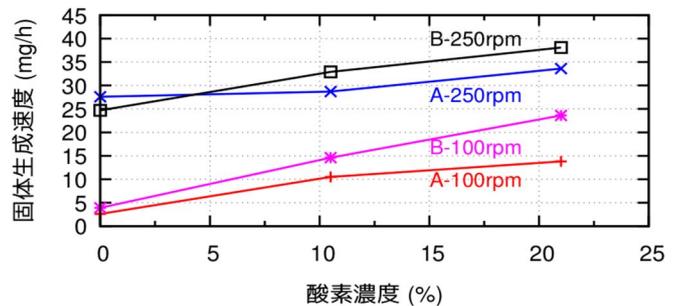


図 6 . 酸素濃度が固体生成速度に及ぼす影響。

図 6 で攪拌速度 100 rpm の条件において、気相中に酸素濃度 21% のガスを吹き込んだ場合と、液相中に 10.5% のガスを吹き込んだ場合の固体生成速度がほぼ同じ値であることが分かる。この傾向は攪拌速度が 250 rpm の条件においても同様である。そのため、ガスの供給位置が気相に比べて液相である方が 2 倍の速度で溶液中に酸素を供給していると考えられる。ここで、ガスの酸素濃度およびガスの供給位置を合わせて考慮した酸素供給速度指数 I (-) を式 (1) で定義した。

$$I = z \frac{P_{O_2}}{0.021} \quad (1)$$

ここで、 z は、ガス供給位置が水溶液への酸素供給速度に及ぼす影響を示している。ガス供給位置が気相中 (A) の場合は $z = 1$ とし、液相中 (B) の場合は $z = 2$ とした。これは、酸素分圧 P_{O_2} に依存しないとした。図 7 に酸素供給速度指数 I と固体生成速度との関係を示す。

B のときに $z = 2$ とすることで、各回転数で、ガス供給位置に依らず酸素供給速度指数で固体生成速度を一次関数として近似できることがわかった。回転数が低いときに傾きが大きい傾向はあるものの、今回は同じとみなし、傾きを a 、切片を b すると、固体生成速度 r (mg/h) は式 (2) で示される。

$$r = azP_{O_2} + b\omega^n \quad (2)$$

切片は攪拌速度 100 rpm の場合 4、250 rpm の場合 25 であり n 次関数的に増加するため、切片は n 次関数として近似した。右辺第 1 項は酸素供給による生成速度であり、式 (3) の反応によるものと考えられる。



右辺第 2 項は酸素供給が無い条件での生成速度であり、式 (4) の反応によるものと考えられる。

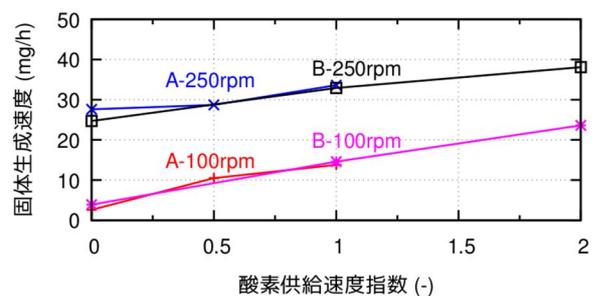
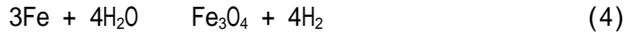


図 7 . 酸素濃度指数と固体生成速度。



a, b, n は P_{O_2} と ω に加えて、ガス供給位置にも依存しない定数とする。以上より a, b, n の値はそれぞれ $a = 3.9 \times 10^{-1}$, $b = 4.0 \times 10^{-4}$, $n = 2$ となった。これらの和で固体生成速度を推算できることが分かった。

上記の結果を用いて、図 8 に式 (2) によって推定した固体生成速度 r と固体生成速度の実測値との関係を示す。多少の誤差はあるが、実測による固体生成量を数式化できている。そのため、式 (2) に示されるとおり、固体生成速度は酸素供給速度と撹拌速度によって上昇するといえる。

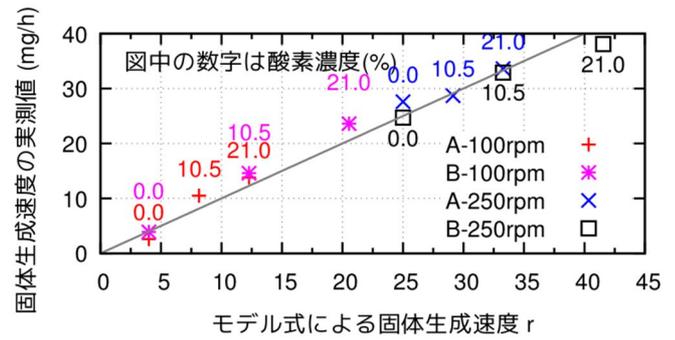


図 8. 固体生成速度の実測値と推定値の関係。

(5) 各除去対象元素濃度の経時変化

表 1 に除去対象元素および初期濃度に対する 240 min 後の濃度、固体生成量、吸着密度、除去率を示す。また、As についての濃度の経時変化を図 9 に示す。As の初期濃度が 11.0 mg/L のとき、実験開始 5 min で、As 排水基準 (0.1 mg/L) を下回った。初期濃度が 88.5 mg/L では実験開始 30 min で、約 27 mg/L まで減少したが、その後は停滞した。実験終了後、懸濁液を吸引する過程で分離し固体生成量を求めるが、初期濃度 88.5 mg/L では、懸濁液を孔径 0.2 μm メンブレンフィルターで吸引する過程にレーザー光を当てるとチンダル現象が確認でき、コロイド粒子が生成されていたことが分かった。そのため硫酸ナトリウム水溶液 1 g/L になるように加えて 1 日放置し、固体を沈殿させる過した。

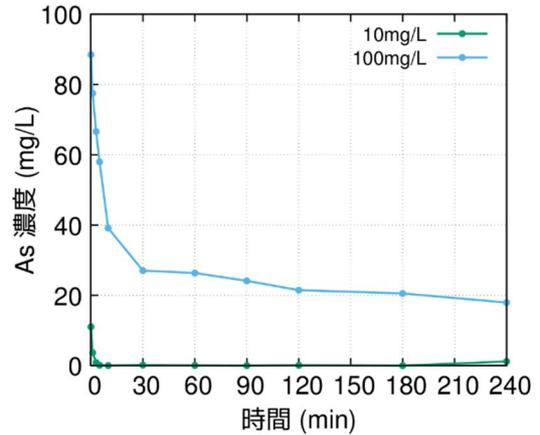


図 9. As 濃度の経時変化。

Se の初期濃度が 11.2 mg/L では、実験開始 5 min で、Se 排水基準 (0.1 mg/L) を下回った。初期濃度が 92.3 mg/L では実験開始 90 min で、約 2.5 mg/L まで減少したが、その後は停滞した。また、初期濃度 92.3 mg/L でも As 初期濃度が 88.5 mg/L と同様にコロイドの生成が確認された。

B の初期濃度 19.9 mg/L では、濃度の減少は緩やかであり、240 min で除去率が 8% であった。初期濃度 119 mg/L では実験開始 5 min で 105 mg/L まで減少し、その後は停滞した。240 min での除去率は 34% であった。ろ過性が良かったのでコロイドは生成されなかったと判断された。

Zn の初期濃度 19.9 mg/L では、実験開始 5 min で濃度は約 0 mg/L まで大きく減少した。初期濃度 90.1 mg/L では実験開始 30 min で濃度は約 18 mg/L まで大きく減少し、その後は緩やかに減少した。19.9 mg/L は 3 min 時点で、90.1 mg/L は 180 min 時点で排水基準 (2.0 mg/L) を下回った。ろ過性が良いことも確認された。

表 1. 除去対象元素および初期濃度に対する 240 min 後の濃度、固体生成量、吸着密度、除去率。

	初期濃度 (mg/L)	240 min 後の濃度 (mg/L)	固体生成量 (g)	吸着密度 (mg/g)	除去率 (%)
As	11.0	1.19	0.157	12.5	89
	88.5	18.0	0.174	81.1	80
Se	11.2	0.00	0.164	13.7	100
	92.3	25.2	0.180	74.6	73
B	19.9	18.3	0.177	1.81	8
	109	71.8	0.220	34.1	34
Zn	19.9	0.00	0.152	26.2	100
	90.1	0.00	0.149	121	100

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 下村涼太、長尾翔、伊藤秀行、高須登実男
2. 発表標題 水溶液中での金属 Fe 攪拌による Fe ₃ O ₄ の生成
3. 学会等名 資源・素材学会 九州支部 平成30年度 若手研究者および技術者の研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	伊藤 秀行 (Itou Hideyuki) (90213074)	九州工業大学・大学院工学研究院・嘱託教育職員 (17104)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------