

Recovery and Reuse of Manganese Dioxide Catalyst Using Ferrosferric Oxide as Magnetic Substance for Hydrogen Peroxide Treatment

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/24790

〈論 文〉

過酸化水素水処理のための四三酸化鉄磁性体による 二酸化マンガン触媒の回収と再利用

東 田 明 弘* 川 西 琢 也*
林 良 茂** 清 水 宣 明**

Recovery and Reuse of Manganese Dioxide Catalyst Using Ferrosferric Oxide as Magnetic Substance for Hydrogen Peroxide Treatment

Akihiro TOUDA*, Takuya KAWANISHI*,
Yoshishige HAYASHI** and Nobuaki SHIMIZU**

* Department of Energy Systems, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University,
2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa-shi, Ishikawa 920 Japan

** Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kanazawa University, ditto

Abstract

In batch system for the catalytic decomposition of contaminants in wast water, the recovery of the catalytic particles is of great concern. One of the possible recovery means is to utilize magnetic separation. In the present work, in order to recover non-magnetic MnO_2 catalytic particles, fine Fe_3O_4 particles were added into the solution and the coagulates were collected magnetically. The recovery efficiency was as high as 99%. Furthermore, the influence of Fe_3O_4 particles on the catalytic decomposition of H_2O_2 by MnO_2 was investigated because H_2O_2 causes various problems in maintaining stable operation of wast water treatment system. The experimental results showed that the addition of Fe_3O_4 enhances the decomposition rate of H_2O_2 because MnO_2 particles were well dispersed by Fe_3O_4 . These results suggests that the introduction of fine Fe_3O_4 particles is effective for the decomposition of H_2O_2 as well as the recover of MnO_2 catalytic particles.

Key words : recovery, reuse, catalyst, wast water treatment, magnetic separation

1. 緒 言

触媒による廃水処理は、多種多量の薬剤を投入する必要がないので、薬剤費・後処理の面で優れている。現在、廃水処理に有効な触媒に関する知見は十分なものではないが、触媒利用が進展し、従来法では処理困難な物質の分解^{1)~5)}や従来の廃液⁶⁾にまで対応できるようになれば、触媒反応を利用した処理システムの開発が不可欠となる。

大学や研究施設等の廃液は、少量・多品種であり不定期的な処理が要求される⁷⁾。この場合、反応槽に適当な触媒を投入するバッチ処理が妥当である。この場合、径の大きな触媒や担体を使えば回収の際に扱いやすくなるが、単位触媒量あたりの反応速度が低くなり、少量廃液の反応処理には不利である。また多量の触媒利用は、反応槽や処理施設の大型化につながる。

一方触媒微小粒子の場合、比表面積の増大効果に加え、攪拌により液中に均一に分散させることが可能な

* 金沢大学大学院自然科学研究科エネルギーシステム 〒920 石川県金沢市小立野2-40-20

** 金沢大学工学部物質化学工学科 同上

ため、反応速度のいっそうの向上が期待でき、また攪拌所要動力^{8),9)}も軽減できる。しかし、微小粒子は回収に難点があり、沈殿法では沈降時間の増大が、また濾過ではフィルターが目づまりによる圧力損失の増大が問題となる。

著者らは、溶液中の微小粒子が相互に凝集しやすいこと¹⁰⁾に着目し、液中に磁性体微小粒子を投入して、触媒粒子と凝集させ、磁極に磁着させて回収する方法を考案した。本方法は、分離に要する時間が極めて短いこと、フィルターが目づまりがないこと、粒子の移動を外部磁界で制御できること¹¹⁾に特長がある。また、従来の反応槽外側に磁界発生装置を設置することで沈降槽や他の分離装置を新設する必要がなく¹²⁾反応槽がそのまま分離装置として使用できる。

本報告は、この回収法による触媒の回収量と再利用について検討したものである。本研究では、対象反応を廃液処理上有用かつ反応機構のよく知られた過酸化水素の二酸化マンガ触媒による分解反応をとりあげた。また、触媒回収のための磁性体微小粒子としては安価な四三酸化鉄を用いた。

過酸化水素水は大学における医・薬・工学系の廃液中にしばしば含まれる物質であり、他の廃液との混合による爆発や、気泡発生等により処理に支障をきたすので、適切な前処理を必要とされる物質である。この回収法の場合、添加した四三酸化鉄が二酸化マンガンの触媒能を低下させなければ、二酸化マンガンを再利用する前に、四三酸化鉄と分別する必要がなくなり利便性が増すので、四三酸化鉄共存下での過酸化水素分解反応速度を測定し、二酸化マンガンの触媒能の変化を調べた。

2. 実験装置および方法

2.1 実験手順

繰返し再利用した場合の、四三酸化鉄と二酸化マンガ混合物の触媒能変化と二酸化マンガンの回収量を検討するための実験を以下の手順で行った。

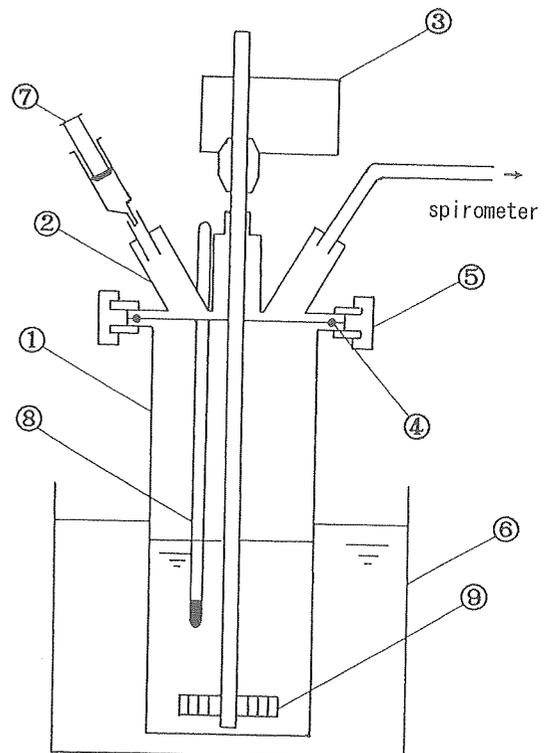
はじめに、四三酸化鉄と二酸化マンガンの懸濁水中に過酸化水素水を一度に投入して、過酸化水素の分解反応実験を行った。反応終了後、磁石により懸濁物の磁気回収を行った。そして、磁気回収した粒子を水中に触媒として分散させ、同様の実験を4回繰り返した。

この一連の実験を、二酸化マンガ投入量を $1.0 \times 10^{-3} \text{kg}$ に固定し、四三酸化鉄の投入量を変えて行った。なお、最初の反応実験前に投入した四三酸化鉄量は、二酸化マンガンの投入量に対する質量比 α で、0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10の7通りとした。以後、投入比 α と記述する。

2.2 過酸化水素の分解反応実験装置と操作

Fig. 1は、反応実験装置の概略である。反応器は、全高205mm、胴内径85mm、実容量1 lのガラス製円筒形セパラブルフラスコである。実験中は反応器を密閉し、径50mmの攪拌翼により500rpmで溶液を攪拌し、懸濁物が均質に分散するようにした。反応温度は恒温槽で $298.15 \pm 0.1 \text{K}$ に設定した。酸素発生量は、積算型流量計で測定した。なお、実験中は、流量計内圧を外圧と釣り合わせ、測定誤差を $\pm 0.012\%$ に保った。

分解反応実験の手順は、以下のようである。まず最初に蒸留水 $4.6 \times 10^{-4} \text{m}^3$ を入れたセパラブルフラスコに、平均粒径約 $2.5 \times 10^{-7} \text{m}$ の市販の四三酸化鉄を投入した。そして、セパラブルフラスコカバーの側管より約35%の市販の過酸化水素水 $4.0 \times 10^{-2} \text{kg}$ を一度に注入した。注入時点を反応開始時刻として、30秒毎に酸素発生量を測定し、流量計の読みが変化しなくなった



- | | |
|--------------------|----------------|
| 1. Separable flask | 6. Thermostat |
| 2. Flask cover | 7. Injector |
| 3. Stirrer | 8. Thermometer |
| 4. O-ring | 9. Impeller |
| 5. Band | |

Fig. 1 Experimental apparatus

ところを終点とした。

2.3 磁気回収実験装置と操作

Fig. 2 に回収に用いた磁気分離装置を示す。1本のロッド内にネオジウム磁石を底面と側面に各1個設置し、磁石を取り出すことで、磁着した物質が容易にロッドから剝離する構造とした。容器には、磁着の様子が観察し易いように内径110mm、内容積1 lのガラス製ビーカーを用い、使用した磁石は、 $\phi 14 \times 5$ mm、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max} = 37$ [kJ \cdot m $^{-3}$] のものである。

回収は以下のようにして行った。過酸化水素の分解反応の終了を確認した後、二酸化マンガンと四三酸化鉄の懸濁溶液を所定のビーカーに移し、蒸留水を加え全液量 6.0×10^{-4} m 3 とした。攪拌により液中粒子を均一に分散させ、攪拌停止後磁石付ロッドを4本液中に挿入して液中粒子を磁着させた。そして、ロッドを溶液中から取り出し、ロッド回りの磁着物を蒸留水で洗浄した。磁石をロッドからはずし、ロッド回りの磁着

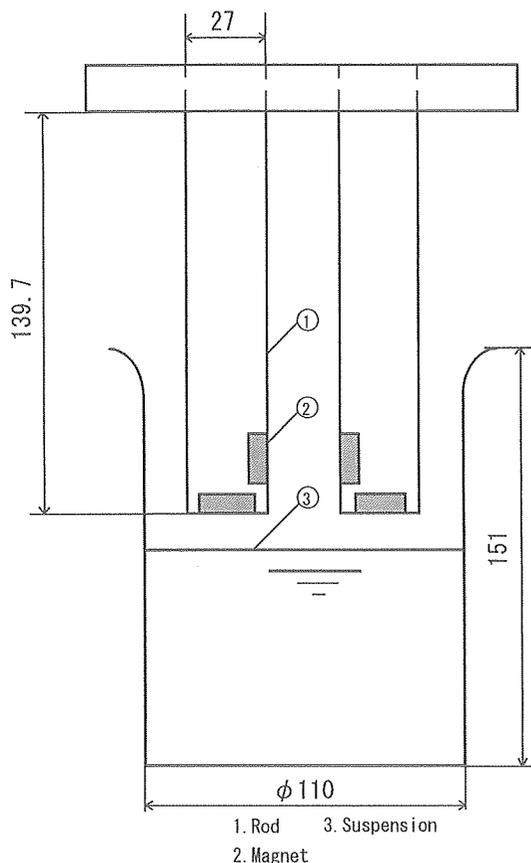


Fig. 2 Magnetic separation equipment

物を蒸留水で落とし回収した。未回収の量を求めるために、溶液に硝酸を加えて残さを溶解し、原子吸光法で四三酸化鉄と二酸化マンガン定量した。

3. 実験結果および考察

3.1 四三酸化鉄による二酸化マンガンの回収

3.1.1 磁石による非磁性体回収

同一触媒を繰り返し使用する場合、触媒回収における触媒量の損失は実用的な範囲におさめなければならない。これを検討するために、反応と回収の一連の実験を行った。

Fig. 3 は、各回の回収操作終了後の二酸化マンガンの回収量と投入比 α の関係を回収回数をパラメータとしてプロットしたものである。なお、二酸化マンガン回収量は、投入量 1.0×10^{-3} kg から溶液中に残存した未回収量を差し引いて求めた。図から明らかなように、回収毎に二酸化マンガンの回収量は減少している。いずれの回収回数に対しても最大の回収量が得られるのは、投入比 $\alpha = 5$ の場合である。二酸化マンガンの回収量は、回収回数と投入比 α によって変わるが、本実験範囲内では、最低でも、投入比 $\alpha = 0.1$ における5回後の回収で約47%であり、 $\alpha = 5$ における5回後の回収では、約91%の二酸化マンガン回収することができた。以上の結果から、磁性体粒子を投入し攪拌するだけで、液中に分散している非磁性体粒子を磁気回収できることが明らかとなり、この回収法の実用性が確認された。

3.1.2 回収に伴う回収率変化

回収操作上、より効果的な手法について二酸化マン

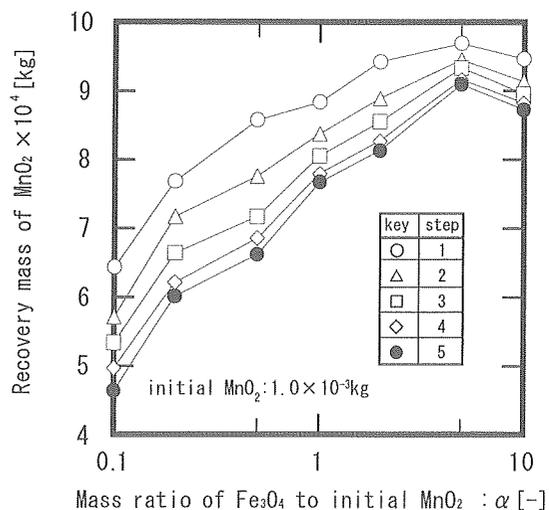


Fig. 3 Recovery of MnO $_2$ by magnetic separation

マンガン回収率の面から考察する。Fig. 4は、二酸化マンガンの回収量を、1回前の回収量すなわちその回の投入量で割った値を回収率と定義し、投入比 α との関係を回収回数をパラメータとしてプロットしたものである。図から明らかなように、投入比 α の増加に伴い1回目の回収率は0.6から0.9まで大きく増加するが、2回目以降はすべてがほぼ0.9以上であり、投入比 α が増加してもわずかな増加を示すのみである。1回目最初に投入した二酸化マンガン粒子の回収であり、2回目以降は回収粒子の再回収であることに留意すると、1回目と2回目以降の回収率の傾向の違いは、後述のように粒径の違い、および凝集状態の違いに起因するものと考えられる。

以上の結果から、回収操作に有効な前処理について考察する。二酸化マンガンの回収率を上げるために、大量の四三酸化鉄を投入すると、回収装置の大型化と作業量の増大をもたらす。しかし、少量の四三酸化鉄の投入では、1回目の回収後に多量の回収されない二酸化マンガンが処理槽に沈殿し残留する。この場合、処理操作前に二酸化マンガンと四三酸化鉄を水中で混合し、磁気回収を行う前処理が有効である。この前処理により、少量の四三酸化鉄の投入でも1回目の回収から、ほぼ90%以上の回収率を得ることができる。

3.1.3 回収の粒径依存性

Fig. 4では、いずれの投入比 α に対しても、回収を繰り返す毎に回収率が上昇する傾向が見られた。これは、磁気回収時には粒子間距離の短縮により粒子接触が増加することで、凝集状態が強固になるためだと考えられるが、このような回収率変化にはまた、二酸化

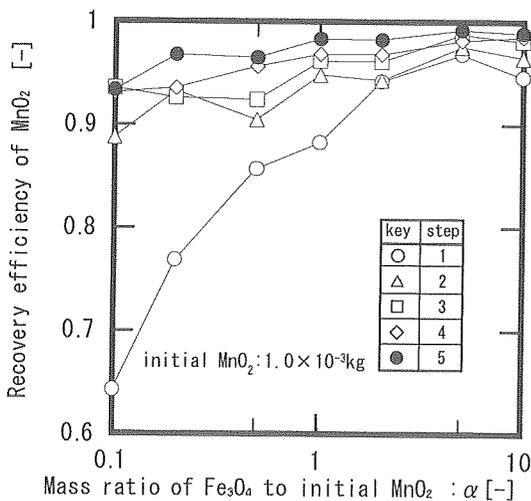


Fig. 4 Recovery efficiency of MnO_2 by magnetic separation

マンガンの粒径も影響していると考え、投入した二酸化マンガンの粒径と回収後の残さの粒径を走査型電子顕微鏡で測定した。回収した二酸化マンガンは、四三酸化鉄と付着していたため正確な粒径を測定することは難しかったが、溶液に残留していた未回収の二酸化マンガンは相互の付着が多くなく、粒径測定が比較的容易であった。なお、この回収は投入二酸化マンガン量 $1.0 \times 10^{-3} \text{kg}$ 、投入比 $\alpha = 0.1$ の条件で行い、1回から5回回収後までの積算した残さの粒径を測定した。

Fig. 5は投入した二酸化マンガンの粒径分布と、5回回収後の未回収の二酸化マンガンの粒径分布を示したものである。図から明らかなように、両者共に対数正規分布に従っているが、両者の長径、短径の幾何平均径 Dp_{50} および幾何標準偏差 σ_g は異なる値を示しているため、投入した二酸化マンガンの粒径分布と未回収のものとの粒径分布とは異なるといえる。未回収のものとの粒径分布は大粒径側にシフトしており、長径および短径の Dp_{50} は、共に投入したものの約2倍となっている。したがって、四三酸化鉄で磁気回収した二酸化マンガンの粒径分布は投入したものより小粒径側であると推定される。回収した二酸化マンガンの粒径分布を、投入したものの粒径分布の Dp_{50} 、 σ_g と質量

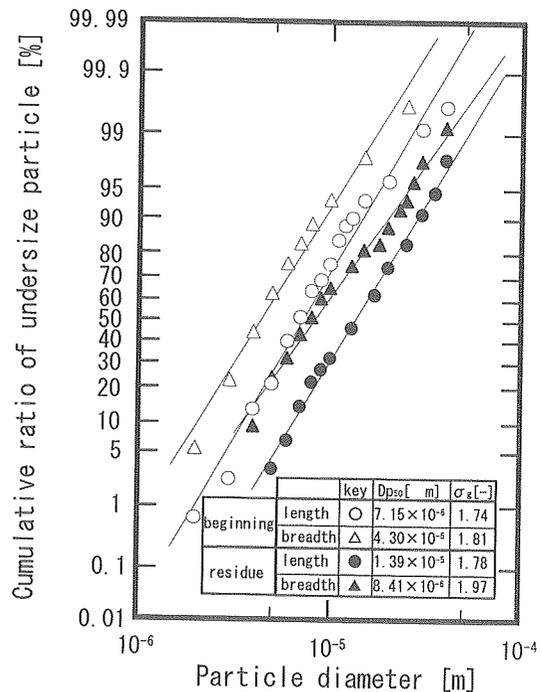


Fig. 5 Frequency distribution of initial and residual MnO_2 diameter. Recovery conditions: (●), (▲) MnO_2 $1.0 \times 10^{-3} \text{kg}$; $\alpha = 0.1$

および未回収のそれらの値から推算すると長径基準で $Dp_{50}=6.70 \times 10^{-6}$ [m], $\sigma_g=1.74$ [-], 短径基準で $Dp_{50}=4.07 \times 10^{-6}$ [m], $\sigma_g=1.80$ [-] となった。 σ_g の推算値は、投入したものとほぼ同じであり、長径、短径の Dp_{50} は約 6% 程度小さくなっている。すなわち、回収率は粒径に依存しており、小粒子の方が回収され易いといえる。

以上の結果から、回収回数を重ねる毎に回収率が上昇したのは、粒径の大きな粒子は回収されにくく、回収を繰り返す毎に回収され易い小さな粒子の割合が増加したことに起因するといえる。

小さな粒子が回収され易いのは、小粒子になるほど終末沈降速度が遅く滞留時間が長いため、四三酸化鉄粒子との接触の機会が増加し、また小粒子になるほど電気二重層のポテンシャル障壁が小さく、四三酸化鉄粒子との付着確率が高くなるためである。したがって、さらに粒径の小さな二酸化マンガンを使用すればより高回収率が期待できる。これはフィルター回収ではまったく見られない傾向であり、比表面積の大きな小粒子が回収され易いことは、触媒反応に有利であるといえる。

3.1.4 本回収法の特長をいかした廃液処理

この回収法の特長に基づき、実用化について以下に総括する。Fig. 4 で見られたように強磁性体である四三酸化鉄で非磁性体である二酸化マンガンを回収する場合、条件によっては 99% 以上の回収率が得られた。このような高回収率を実現するためには、より多くの磁性体粒子を非磁性体に強固に付着させることが重要である。有効な手段としてあげられるのは、小粒子を使用し、粒子を磁極で保持できる量の磁性体を添加すること、粒子を接近させることで、磁性体の表面付着量を増加させることである。たとえば、前述の 1 回磁着させる前処理方法は、触媒小粒子の割合を、また磁性体の触媒表面付着量を増加させると考えられるので有効な手法である。また、電解質のような凝結剤を添加し、粒子間の電気的反発力を低下させる¹³⁾ことも粒子を接近させる点で有効な方法である。

本回収法を廃液処理への適用の点から考察する。実験では四三酸化鉄を使用したか、フェライト化処理^{14)~17)}で生成したコバルトフェライト等のフェライトを廃物利用することもできる。また本実験範囲内では、四三酸化鉄は、全量が磁着し二酸化マンガンのみが残さとして沈殿した。この事実は、夾雑物である非磁性体の二酸化マンガンを、四三酸化鉄の 10 倍程度共存しているも、四三酸化鉄の磁着に妨害がないことを示している。また、四三酸化鉄は安価・無害ではあるが、法規制上浮遊懸濁物量をおさえる必要があるため

に、その全量が磁着し処理施設からの流失がないことは好ましい。一方触媒の残さは、目の細かいフィルター等で回収すれば再利用が可能であるが、回収経費と触媒費のバランスで、残さを回収するか否かを決定すべきである。本回収法において、比表面積が大きく速い反応速度が見込める触媒微粒子を少量使用し、磁石で回収を行えば触媒の残さがほとんどなくなり触媒費を低くおさえられ、複雑な触媒残さの回収を避けることができるので、本回収法は触媒を利用した廃液処理に対して有効な手段となる。

3.2 二酸化マンガんと四三酸化鉄共存下での過酸化水素分解反応速度定数の向上

3.2.1 四三酸化鉄単独による過酸化水素の分解

触媒の回収作業の短縮と経費の節減には、添加した四三酸化鉄を分別せず、二酸化マンガンの混合物のまま次の過酸化水素の分解に使用することが効果的である。四三酸化鉄には過酸化水素に対する触媒機能はないので、触媒の加算による分解速度向上は期待できない。しかし、過酸化水素は、粗い壁面で容易に分解するので微粉の四三酸化鉄の接触による分解が可能がある。これを確認するために、四三酸化鉄による過酸化水素の分解反応実験を行った。Fig. 6 は二酸化マンガ 1.0×10^{-3} kg を触媒にした時と、四三酸化鉄 1.0×10^{-2} kg を触媒にした時の酸素発生速度を比較したものである。図から明らかなように、四三酸化鉄による分解反応速度は二酸化マンガンの場合に比

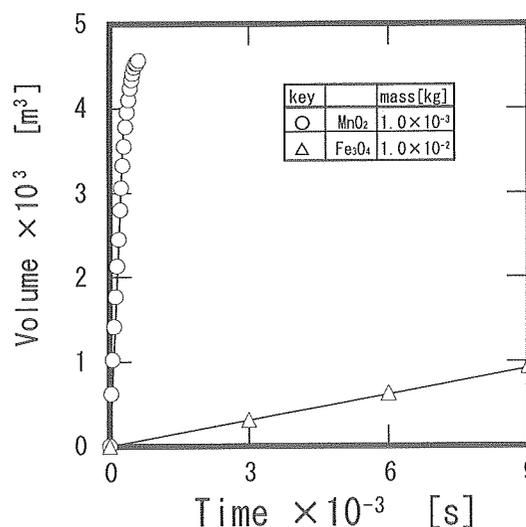


Fig. 6 Increase of generated O₂ gas using MnO₂ and Fe₃O₄. Experimental conditions: solution 5.0×10^{-4} m³; H₂O₂ initial concentration 8.0×10^2 mol·m⁻³

べて無視小であるので、四三酸化鉄表面での過酸化水素分解はないものと見なすこととする。

3.2.2 二酸化マンガンの場合の繰り返し使用による触媒能変化

二酸化マンガンを繰り返し使用した場合の触媒能の劣化について検討した。Fig. 7は、二酸化マンガンを $1.0 \times 10^{-3} \text{kg}$ を触媒とし、濃度 $8.0 \times 10^2 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の過酸化水素の分解実験を5回繰り返した時の結果を示したものである。なお、二酸化マンガンは、各実験後フィルターで全量捕集して繰り返し使用した。残った過酸化水素濃度 ($c_0 - c$) を時間に対してプロットした結果、

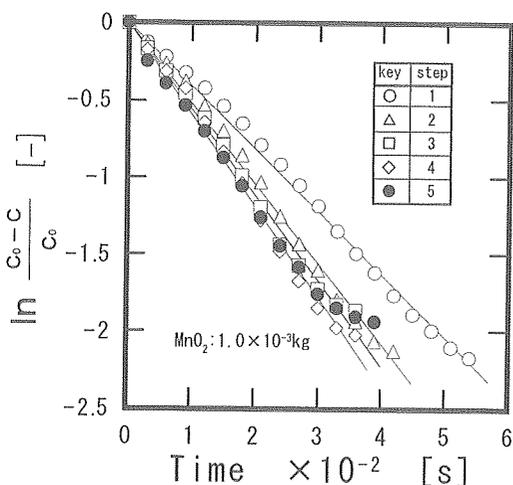


Fig. 7 Decrease of H_2O_2 concentration in solution reusing MnO_2 . c : decomposed H_2O_2 concentration. Experimental conditions: membrane filter pore size $4.5 \times 10^{-7} \text{m}$; solution $5.0 \times 10^{-4} \text{m}^3$; H_2O_2 initial concentration c_0 $8.0 \times 10^2 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

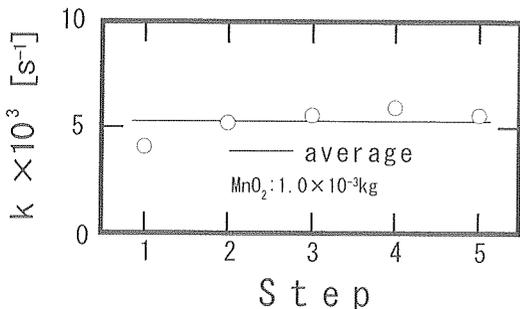


Fig. 8 Reaction rate constant k reusing MnO_2 by filtration. Experimental conditions: membrane filter pore size $4.5 \times 10^{-7} \text{m}$; solution $5.0 \times 10^{-4} \text{m}^3$; H_2O_2 initial concentration $8.0 \times 10^2 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 7 に示すように過酸化水素分解速度は一次反応であることがわかった。

Fig. 8 は、Fig. 7 の傾きで表される反応速度定数 k を、実験回数をパラメータとする時系列的変動として示したものである。図から明らかなように、反応速度定数 k は5回の再使用を行ってもほぼ一定の値を示している。したがって、二酸化マンガンの触媒能は、5回の再使用の範囲では変化しないといえる。

3.2.3 四三酸化鉄添加量が反応速度に与える影響

四三酸化鉄粒子を加えることで、二酸化マンガ粒子に対する立体配置的效果が生じ、過酸化水素の分解反応に影響を与える可能性がある。そこで、過酸化水素の分解反応速度に対する四三酸化鉄の添加量の影響について検討した。Fig. 9は、投入比 α をパラメータとして、反応速度定数 k と回収回数との関係をプロットしたものである。なおこの実験は、回収率による影響を考慮しなくても良いように二酸化マンガと四三酸化鉄をフィルターで全量回収して行った。図から明らかなように、投入比 $\alpha = 0.1$ では、回収回数によらず反応速度定数 k はほぼ一定で、二酸化マンガ単独の場合とほぼ同じ値を示し四三酸化鉄添加の影響は認められない。一方、投入比 $\alpha = 1, 10$ では、 α の増加に伴い、反応速度定数 k が増加している。これは、共存する四三酸化鉄が増加するに従い、二酸化マンガの液中における分散状態がよくなったためと考えられ

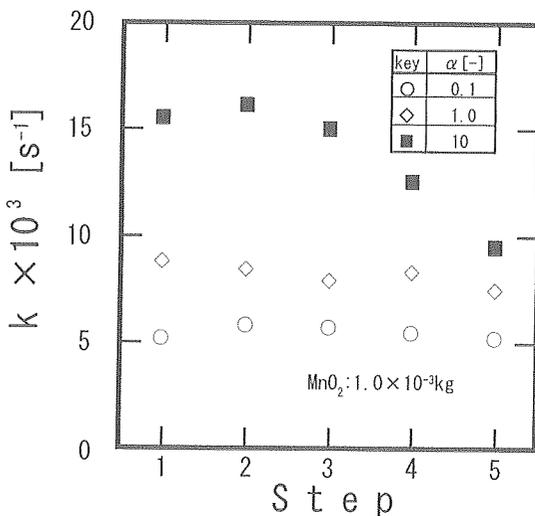


Fig. 9 Reaction rate constant k reusing MnO_2 and Fe_3O_4 by filtration. α : mass ratio of Fe_3O_4 to initial MnO_2 . Experimental conditions: membrane filter pore size $4.5 \times 10^{-7} \text{m}$; solution $5.0 \times 10^{-4} \text{m}^3$; H_2O_2 initial concentration $8.0 \times 10^2 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

る¹⁸⁾。この分散効果を触媒の有効表面積の増大として捉えると、投入比 $\alpha = 1$, 10 の場合は、二酸化マンガンの場合よりも表面積換算でそれぞれ約1.6倍, 約3.1倍となり、粒径換算では約0.79倍, 0.57倍となる。二酸化マンガンの一次粒子は分裂することがないので、これは二酸化マンガンの時に凝集していた二次粒子が、投入した四三酸化鉄の粒子により引き離される傾向にあるためと考えられる。したがって、投入比 α を増加させて得られる最大の反応速度は、二酸化マンガンの一次粒子の反応速度をこえないことが予想される。

また、投入比 $\alpha = 10$ の場合、回収毎に反応速度定数 k の低下が顕著に見られる。これは、回収毎に二酸化マンガンの表面をおおう四三酸化鉄量が増加し、四三酸化鉄による立体障害のために二酸化マンガンの有効表面積が減少したためである。

以下に、四三酸化鉄の添加の影響を反応速度向上の観点から総括する。四三酸化鉄の添加により、反応速度は二酸化マンガンの場合のものより増加する。四三酸化鉄量が少ない場合は、この効果は小さく、多量になるほど効果的である。したがって、四三酸化鉄の添加は、回収だけでなく反応速度の向上にも寄与し、より少ない触媒量で過酸化水素の分解を可能にするといえる。ここで留意すべき点は、四三酸化鉄の必要以上の添加は、回収毎に反応速度を低下させ、また回収量の増加にも寄与しないことである。

ところで、前述のごとく磁石による回収では、フィルターの場合とは異なり未回収の二酸化マンガが存在した。これは反応速度を低下させる方向に働く。しかし、投入した二酸化マンガンの粒径分布に比べ磁石で回収したものは、小粒径側にあると判明した。また、四三酸化鉄の添加によって反応速度が向上することが明らかとなった。そこで、磁石による回収の有利な条件を明確にするために、磁気回収した二酸化マンガと四三酸化鉄による一連の過酸化水素の分解実験を行った。Fig. 10 は、投入比 $\alpha = 0.1$ から10までの7水準の条件で、反応速度定数 k を回収回数に対してプロットしたものである。図から明らかのように、投入比 α が増加するにつれて反応速度が上昇している。これはフィルターによる全量回収の場合と同じ傾向であり、四三酸化鉄の増加で触媒の分散度が良くなったためと考えられる。一方回収回数については、 $\alpha \leq 1$ を含めすべての投入比で回収毎に反応速度定数 k は減少している。フィルター回収の場合、投入比 $\alpha \leq 1$ では反応速度の低下はほとんど認められなかったため、 $\alpha \leq 1$ での反応速度の低下は回収した二酸化マンガンの減少によるものである。

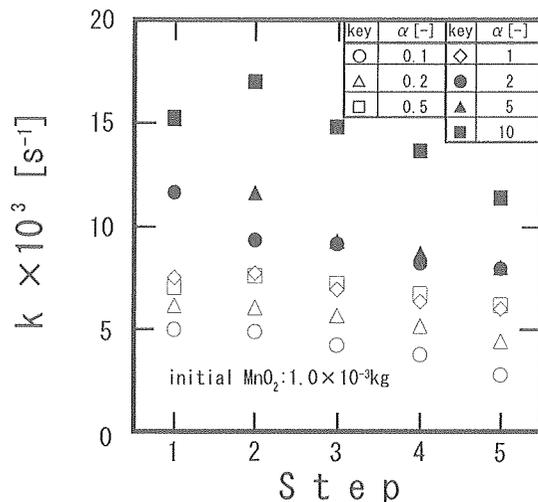


Fig. 10 Reaction rate constant k reusing MnO_2 and Fe_3O_4 by magnetic separation. α : mass ratio of Fe_3O_4 to initial MnO_2 . Experimental conditions: solution $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$; H_2O_2 initial concentration $8.0 \times 10^2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

すなわち、回収回数を重ねるとそれに伴って反応速度定数 k が低くなるのは、触媒の有効表面積の減少と、二酸化マンガンの回収量の減少が加算されたためであり、投入比 $\alpha = 1$ までは主に二酸化マンガンの回収量の減少に起因し、投入比 $\alpha \geq 1$ では触媒の有効表面積の減少に起因すると考えられる。

以上の結果を総合すると、二酸化マンガンの粒径を小さくすれば、磁石による回収率が高くなり、反応速度も向上する。四三酸化鉄を適量添加することで高回収量と反応速度の向上が期待でき、四三酸化鉄による小粒径の二酸化マンガンの回収と過酸化水素水分解処理は非常に有効な手段であるといえる。

4. 結 言

非磁性体触媒である二酸化マンガンを分散させた蒸留水中に磁性体である四三酸化鉄を投入して、磁石で二酸化マンガンの回収を試み、その実用性を検討した。この回収法の廃液処理への適用の可能性を評価するために、二酸化マンガと四三酸化鉄の混合物による過酸化水素の分解実験と二酸化マンガンの回収を繰返し行い、反応速度定数 k と磁石による回収量を測定した。また四三酸化鉄による回収で溶液中に残存した二酸化マンガンの粒径分布を測定した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1) 四三酸化鉄を投入し、二酸化マンガンを磁石で回収した場合、小粒径の二酸化マンガ粒子が回収され易いので、小粒子の二酸化マンガの使用が回収に

有利である。

2) 前処理として1回の回収操作を行えば, 2回目以降の回収率はほぼ90%以上となる。前処理を行い, 操作条件に応じて適切な四三酸化鉄濃度を選ぶことで, 99%以上の高回収率が得られる。

3) 四三酸化鉄と二酸化マンガンの混合物の過酸化水素分解反応速度は, 四三酸化鉄量が増加すると四三酸化鉄による分散効果のために, 二酸化マンガンの場合より増加する。

4) 四三酸化鉄量が比較的多い場合は, 回収を繰り返す毎に二酸化マンガンの粒子表面をおおって強固に付着する四三酸化鉄が増加するために, 回収毎に反応速度が低下する。したがって適切な量の四三酸化鉄を投入すれば, 少量の触媒で高い反応速度が期待できる。

(原稿受付 1994年10月5日)

(原稿受理 1995年3月28日)

引用文献

- 1) 萩原一芳, 村上幸夫, 東国茂, 斎藤俊英, 本田繁 (1984) 難分解性有機化合物廃水の処理, PPM, 3, 25.
- 2) 川原浩 (1980) 有害物含有排水とその処理, 産業用水調査会.
- 3) 伊永隆史, 加瀬野悟, 高橋照男 (1987) 難分解性有機ヒ素化合物のフェントン酸化一処理システム, 環境科学シンポジウム 1987講演報告集, p.124.
- 4) 平井英二, 丁子哲治, 東田明弘, 林良茂 (1988) pH シフトに

よる有機酸・微量亜鉛混合系廃液のアルミニウム凝集処理, 水質汚濁研究, 11, 631-638.

- 5) 平井英二, 丁子哲治, 東田明弘, 林良茂 (1989) 有機酸・微量重金属混合系実験廃液の水酸化アルミニウムによる共沈処理, 衛生化学, 35, 55-62.
- 6) 大学等廃棄物処理施設協議会編 (1988) 大学等における廃棄物処理とその技術.
- 7) 高橋照男 (1983) 多品種, 少量排水の処理システム, 山陽技術雑誌, 34, 1~2, 1-21.
- 8) Nagata (1975) Mixing-Principles and Application, 講談社.
- 9) Zwietering, T. N. (1958) *Chem. Eng. Sci.* 8, 244.
- 10) 日本粉体工業技術協会編 (1982) 凝集工学, 日刊工業新聞社.
- 11) 東田明弘, 平井英二, 丁子哲治, 山本善一 (1991) 強磁場を利用した磁性体粒子充填層の挙動, 第24回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, B313.
- 12) 東田明弘, 平井英二, 丁子哲治, 山本善一 (1990) 重金属廃液中の水酸化物凝集処理における磁場の影響, 第23回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, k106.
- 13) 北原, 古澤 (1990) 最新コロイド化学, 講談社.
- 14) 辻俊郎, 菅野出, 奥田胤明, 佐野正勝 (1975) 日本電気技報 (特集), 2, 1.
- 15) 高田利夫 (1977) 公害と対策, 13, 37.
- 16) 桂敬, 玉浦裕, 寺田博 (1977) 工業用水, 223, 16.
- 17) 近藤陽二郎, 三浦徳紀, 伊藤昭雄 (1984) NEC 技報, 37, 14.
- 18) 斎藤淳, 細貝和彦, 木村勇雄, 田中喜人 (1991) 懸濁重合法による磁性粉で均一に被膜されたポリマー微粒子の生成, 第24回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, D112.