

Optimization of zinc-containing wastewater treatment by aluminium hydroxide coagulation and application of magnetic separation

著者	東田 明弘
journal or publication title	博士学位論文要旨 論文内容の要旨および論文審査結果の要旨 / 金沢大学大学院自然科学研究科
volume	平成8年6月
page range	24-27
year	1996-06-01
URL	http://hdl.handle.net/2297/15998

氏名	東田明弘
生年月日	
本籍	石川県
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第155号
学位授与の日付	平成7年9月26日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	凝集共沈処理による不定期排出亜鉛廃液処理の最適操作条件と磁界を利用した凝集物の除去 (Optimization of zinc-containing wastewater treatment by aluminium hydroxide coagulation and application of magnetic separation.)
論文審査委員	(主査) 林良茂 (副査) 清水宣明, 金岡千嘉男 瀧本昭, 上田一正

学位論文要旨

Abstract Laboratory wastewater has a different chemical species, and is discharged discontinuously. The aluminium coagulation-coprecipitation process is one of the usual methods to remove heavy metals from wastewater. One of the possible coagulation-sedimentation recovery means is to utilize magnetic separation. In order to improve the heavy metal removal efficiency, the experiment for the wastewater with ligands, sedimentation and heavy metal was performed by a semibatch treatment. A quantitative representation of zinc removal efficiency can be estimated by applying the standpoint of chemical equilibrium. In order to recovery non-magnetic sedimentation, fine Fe_3O_4 particles were added into the solution and coagulates were collected magnetically. The recovery efficiency of MnO_2 was as high as 99%. Liquid pressure drop through the particle bed was lower than that predicted by Ergun's Equation in the magnetic field. 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 in wastewater. These results suggests that the magnetic recovery system has the excellent characteristics for the separation of coagulation and the aluminium coagulation-coprecipitation process are effective for the laboratory wastewater treatment system.

大学などの教育研究機関や病院などの廃液は、多品種・少量である上に排出時期を特定できないために、工場排水のような一定の処理プロセスでは対応できず、処理現場では廃液別に作業者の経験に基づいてその処理が行われているのが実情である。したがって今一番望まれているのは、少量で廃液別に組成が変わる場合でも、単一処理プロセスで溶存物質の除去ができる手法の確立である。

本研究は、大学等から排出される組成の異なる不定期排出廃液に対する最適な処理プロセスの構築と実用化に向けた一連の処理技術の開発を目的としており、その基礎的研究として第1部は、水酸化

アルミニウム凝集共沈法による亜鉛混入廃液処理の最適操作条件について、また第2部は液中の懸濁物への四三酸化鉄磁性体添加と磁界による凝集物の除去について検討した結果をまとめたものである。

第1部・第1章では、亜鉛-ジカルボン酸-硫酸の混合廃液のなかで、水酸化アルミニウムによる亜鉛の凝集共沈処理効率に最も影響を及ぼすシュウ酸が共存する場合について、水酸化アルミニウム凝集共沈処理効果を検討した。シュウ酸はアルミニウムと水溶性の金属錯体を生成することが知られている。シュウ酸量が多くなるとこの金属錯体濃度が高くなるので、水酸化アルミニウムの生成量が減少し、それに起因して取り込まれる亜鉛量が減少することを実験的に確認した。水酸化アルミニウムはシュウ酸をシュウ酸単体、および亜鉛とシュウ酸の金属錯体の形で取り込むので、シュウ酸を分解させる前処理を施さなくてもシュウ酸と亜鉛の両方を処理することができることが明らかとなった。しかしシュウ酸量が少ない場合、亜鉛の処理量はシュウ酸が共存しない場合よりも上昇する傾向を示していた。化学平衡論に基づき溶液中の亜鉛、シュウ酸、硫酸の化学様態と濃度を推定し、シュウ酸量が微量でも、比較的高濃度の水溶性金属錯体である ZnC_2O_4 が生成され、水酸化アルミニウムが Zn^{2+} 、および $ZnSO_4$ よりも ZnC_2O_4 を競争的に多く取り込むと仮定すると、シュウ酸濃度が大きい場合には、亜鉛濃度を大きくして ZnC_2O_4 量を増加させることにより、少ない水酸化アルミニウム量で亜鉛を処理することができることを理論的、および実験的に検証した。

第2章では、水酸化アルミニウムの生成量に影響を及ぼすシュウ酸を廃液成分から除いた亜鉛-硫酸の混合廃液を対象にして、水酸化アルミニウムに取り込まれる亜鉛量について検討した。量論的には、化学平衡論に基づき溶液中の亜鉛と硫酸の化学様態と濃度を推定し、 Zn^{2+} が $ZnSO_4$ よりも競争的に多く取り込まれる化学種であり、量論的に取り込まれる量はそれぞれの存在割合と取り込まれる効率の積で表示されるとみなした。そして硫酸濃度を徐々に増加させる条件で実験を行い、 $ZnSO_4$ 濃度が増加すると亜鉛の処理量が減少し、推算された処理量と一致することを実験的に検証した。また、金属混合廃液として、亜鉛-カドミウム-鉛の混合廃液を取り扱った場合、水酸化アルミニウムに取り込まれる量は、金属の種類によって異なり、単独に処理した場合より少なく、しかもイオン濃度に依存していた。この結果は、陽イオンである水酸化アルミニウムの量とその他の共存陽イオンの競争が沈澱生成に支配的であり、金属陽イオン濃度が高い廃液では陽イオンの存在割合がアルミニウム添加量を決定する要因となることを明らかにした。

第3章では、亜鉛-硫酸-水酸化亜鉛沈澱の混合廃液に対して、水酸化アルミニウムの除濁と溶液中のイオン取り込み効果を検討した。亜鉛の溶解度積を越えて、溶液中に水酸化亜鉛の沈澱が共存する亜鉛廃液の場合、生成するアルミニウムフロックを壊さずに攪拌すれば、除濁と亜鉛の化学種の取り込みが同時に起こり、量論的に推定された量の溶存亜鉛が取り込まれていることが明らかとなった。また亜鉛-硫酸の混合廃液と亜鉛-硫酸-シュウ酸の混合廃液を対象にして、pH を急激に亜鉛の沈澱域から溶解域に変える方法で生成させた水酸化亜鉛の沈澱物を、水酸化アルミニウムで除濁する方法について検討した。水酸化アルミニウムを生成させない場合には、溶液中の水酸化亜鉛の沈澱は急速に溶解したが、水酸化アルミニウムを生成させた場合には、アルミニウムフロックに水酸化亜鉛の沈澱が取り込まれ、亜鉛が溶解しないことが判明した。したがってこの処理法を採用すると、迅速な pH 調整と水酸化アルミニウムの生成条件が必要となるが、沈澱 pH 域が異なる複数の金属を水酸化アルミニウムによって一括処理することができる。

また、第2部・第1章では、非磁性体である二酸化マンガンの微小粒子懸濁液中に、磁性体である四三酸化鉄粒子を添加し、粒子の付着力のみを利用して磁石でのバッチ回収実験を行い、回収に適した条件について検討した。Fig. 1 は、四三酸化鉄を添加し磁石により二酸化マンガンの回収と液中での分散を繰り返した場合の回収率を示したものである。図から明らかのように、回収回数が増すと回収率が増加し四三酸化鉄の添加量を二酸化マンガン量の5倍にすると、5回のバッチ回収後の二酸化マンガンの回収率は99%以上であった。また磁石で回収されなかった二酸化マンガン粒子の粒径分布は投入したそれよりも大きく、小粒径のものが回収されやすいことが判明した。回収回数が増加する

と、二酸化マンガン粒子と四三酸化鉄粒子の接触回数が増加し、また付着力の強い小粒子が回収されるために、回収を繰り返す操作は強く付着した粒子凝集体を形成させることが示唆された。二酸化マンガン懸濁液のpHが高い場合には回収率は低下し、懸濁液に電解質である塩化ナトリウムを加えた場合には回収率が上昇した。高pH域では金属酸化物粒子の表面電荷が増加するため粒子間の電気的反発力が強くなり、また電解質は金属酸化物の表面電荷を低下させるため粒子間の電気的反発力が弱める働きをもつことので、粒子の表面電荷を低下させ、凝集が起こりやすい条件を設定することにより、回収率が上昇することが明らかとなった。

第2章では、磁石により粒子を固液分離した場合の、磁着した粒子堆積層中の流れモデルに基づき、磁性体粒子充填層における流体の透過特性について検討した。磁界中の四三酸化鉄粒子の圧力損失は、従来の流れモデルによる推算値よりも低くなり、磁石による回収法を採用すると、従来の濾過による固液分離の場合よりも濾過抵抗を低く抑えられることが明らかとなった。圧力損失は磁束密度によって変化するので、従来の粒子充填層に適用される均一流動の流路モデルは使用できず、磁界充填層の粒子堆積中の流動の不均一性を考慮した流路モデルに基づいて理論解析を行なった。本モデルを用いると、磁力が粒子堆積に影響を及ぼすために流動が不均一となり、磁界充填層の圧力損失が低下することを論理的に説明することができ、本モデルは充填層内での現象を忠実に表現していることが明らかとなった。

第3章では、管内を流れる粒子が磁界中に留まる割合と、排出される割合に及ぼす磁界の影響について検討した。四三酸化鉄粒子の懸濁液を磁界を施さない管内に流した場合には、一部の粒子が管壁に沈着し、また流速と経過時間が大きいほど粒子の排出量は増加した。四三酸化鉄粒子の排出量が経時的に増加するのは、管壁での沈着粒子が流路を狭め、実質的に管内を流れる流体速度を増加させるので、粒子に与えられる運動量が増加したためであることが明らかとなった。四三酸化鉄粒子の懸濁液を磁石を設置した管に流した場合には、磁石による四三酸化鉄粒子の回収率は一定時間約93%を保っていたが、その後回収率は低下した。この場合の回収率の低下は、磁石に磁着した粒子堆積層が管路を狭め、流体の速度が上昇したことに起因するので、管路への沈着や磁着による管路内の粒子堆積は流体速度を増加させ、四三酸化鉄粒子の排出量を増加させることが明らかとなった。四三酸化鉄粒子と水酸化アルミニウム粒子の混合懸濁液を磁界のない管内に流した場合には、水酸化アルミニウム粒子の排出量は混合濃度に依存し、四三酸化鉄粒子との混合比が1以上であっても排出量は1/10以下であったので、四三酸化鉄粒子は高い密度と凝集力を持ち、密度が小さく流体の流れに乗って排出されやすい水酸化アルミニウム粒子を液中から分離するのに有効であることが明らかとなった。四三酸化鉄粒子と水酸化アルミニウム粒子の混合懸濁液を磁石を設置した管に流した場合には、四三酸化鉄の場合と同様に、磁石に磁着した粒子層の管路閉塞による流体速度の増加により、水酸化アルミニウム粒子の排出量が増加することが明らかとなった。

第4章では、触媒を用いた廃液処理法で多品種・少量の廃液を処理する場合、触媒の回収と再利用を頻繁に行わなければならない点に着目して、触媒を用いた廃液処理に、迅速で簡単な回収法である磁性体を添加した磁気回収法を適用した時の実用性について検討した。通常重金属を処理する際、前処理として有機物質を分解させるために加えられる過酸化水素水を、二酸化マンガン触媒粒子と四三酸化鉄粒子の凝集体を用いて分解し、磁石によって触媒を回収し再使用する繰り返し実験を行った。四三酸化鉄磁性体粒子を添加すると、磁気回収操作では四三酸化鉄粒子による二酸化マンガン粒子の

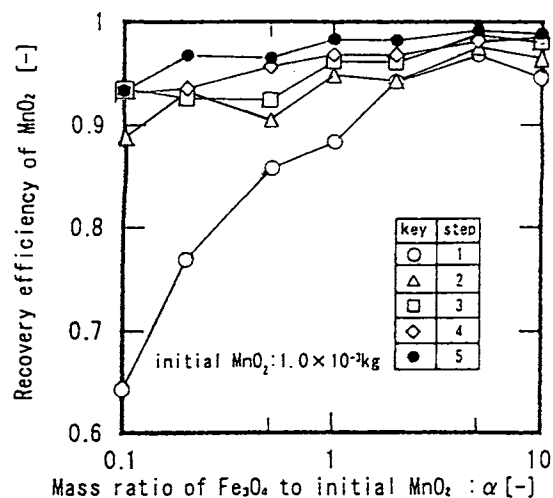


Fig. 1 Recovery efficiency of MnO_2 by magnetic separation

表面被覆量が増大するため、回収を繰り返すと過酸化水素分解反応速度は低くなるが、液中での二酸化マンガン粒子の分散性が上昇することに起因して過酸化水素分解反応速度は単独の二酸化マンガンのそれよりも高いことが明らかとなった。四三酸化鉄粒子の添加は、二酸化マンガン粒子の回収の簡便化のみならず再使用しても高い過酸化水素分解反応速度を維持するので、廃液処理における触媒の使用量を軽減できることが明らかとなった。

学位論文の審査結果の要旨

当該学位論文に関し、平成7年8月2日に第1回学位論文審査委員会を開催し、提出された学位論文、及び関連資料について検討すると共に、面接審査をあわせて行った。8月11日の口頭発表後、第2回審査委員会を開催し、以下の通り判定した。

本論文は大学等から排出される組成の異なる不定期排出廃液に対する最適な処理システムの構築と実用化に向けた一連の処理技術の開発を目的とし、その基礎的研究として第1部では水酸化アルミニウム凝集共沈処理法による亜鉛混入廃液処理の最適操作条件を、第2部では懸濁物を含む溶液中に磁性体粒子を添加し、磁界による懸濁物の除去法の有用性を明らかにしている。得られた主な成果は以下の通りである。

1) 水酸化アルミニウム凝集共沈処理の妨害成分であるシュウ酸が共存する場合、亜鉛濃度を調整することにより、シュウ酸と亜鉛を同時に処理できることを理論及び実験の両面から明らかにした。

2) 沈殿 pH 域で生成した金属水酸化物を溶存 pH 域で残存させると、水酸化アルミニウムの除濁効果が有効に働くことを実験的に検証し、沈殿 pH 域の異なる金属を pH = 7 で一括して処理できることを明らかにした。

3) 磁石に磁着した磁性体粒子堆積層は透水性が高く、水酸化アルミニウムのように密度の低い凝集物の分離に有効に働くことを実験的に検証し、磁性体粒子堆積層の透水特性を不均一層モデルを設定して理論的に明らかにした。

以上のように本論文は、不定期排出廃液処理に適応した一連の処理システムを構築するための基礎的指針を明らかにしたものであり、博士論文に値するものと判定した。