

京都大学工学部 正 員 寺島 泰
 京都大学工学部 正 員 尾崎博明
 山口大学工学部 正 員 関根雅彦

1. はじめに 演者らは数年前より磁気を応用する固液分離手段に注目し、これを用廃水処理に利用するための前処理方法を検討している。今回は、汚濁物質の凝集沈殿法として多硫化カルシウム法に着目し、これに磁性を付与する一方法としてマグシード法を適用して磁気分離法と組み合わせた水処理プロセスを構成した。多硫化カルシウム法とは、図-1に示すように、 CaS_x ($x=4$) の分解により発生する H_2S を利用した通常の凝集沈殿法の一つであるが、硫化ソーダ法等とは、固体イオン等の硫化反応生成物以外の粒子が生成する点および Ca イオンを含む点が異なる。これにより硫化物凝集沈殿法としての効果の他に Ca による PO_4^{3-} の除去等の効果が期待される⁷⁾。また、マグシード法とは、被処理水に磁性捕捉剤(強磁性体粉末、本研究ではマグネタイト- Fe_3O_4)と凝集剤を添加して汚濁物質をこれらに付着させ、磁気的手段あるいは沈降法により除去しようとするものである。

本報ではまず、次章で示すような処理手順を用いて、各種重金属や PO_4^{3-} 等の個々の物質について多硫化カルシウム法とマグシード法を併用した前処理と生成粒子の磁気分離とを行い、その処理特性について検討を加えた。ついで実廃水の例として清掃工場洗煙廃水を取りあげ、上記と同様の前処理を行なったあと高勾配磁気分離法(HGMS)による固液分離を組み合わせて処理を行い、その結果若干の知見を得たので報告する。

2. 実験装置と方法 各種物質個々の処理特性をもとめる実験に用いた装置の概要を図-2に示す。反応容器は容量約1ℓのガラス製五つ口フラスコである。Cd水溶液を模擬廃水とした予備実験により、処理pH、 CaS_x 分解時間、凝集剤としての Fe^{3+} の必要性と各種薬剤の添加時期、反応監視の可能性と方法等、各項目を検討した。その結果、図-3に示す処理手順に従い、フラスコ内に設置したSイオンメーターの指示が図のように変化するように CaS_x 等の薬剤を添加して反応を制御すれば良好な処理結果が得られることが判明したので、以下ではこの手順に従い処理操作を行い、固液分離には市販の小型永久磁石(約1kOe)を使用した。20mg/lのCdを処理する場合の典型的な処理条件は、 CaS_x 溶液0.1ml(ほぼCdと反応当量)、 $\text{Fe}=10\text{mg/l}$ 、 $T_1=5\text{min}$ 、 $T_2=25\text{min}$ 、 $\text{pH}=8$ であり、以下ではこの条件に準じて処理実験を行った。処理対象物質として用いた試薬を表-1に示す。

洗煙廃水の処理では、上記模擬廃水と同様の手順で原水20ℓを前処理後、短時間静置したのち、上澄水15ℓを図-4に示すHGMS装置に通水し、原水およびこの処理水を分析に供した。用いたHGMS装置の磁場方向は液の流れに垂直であり、有効径22.7mm、有効長さ150mmのフィルター部にSUS430の円形の網(24メッシュ)が約130枚充填されている。HGMS処理は磁場強度10kOe、流速100m/hで行った。

3. 結果と考察 3-1. 各種物質の処理

①重金属; Cd, Pb, Zn, Cr について、処理条件と結果の例を表-2に示す。生成した懸濁物の固液分離にろ紙(東洋ろ紙No.5 A, 5C)を用いた場合は、表中の磁気分離による値よりさらに1ヶタ小さい処理濃度が得られるが、上記試験によっても処理水は排水基準を満足しており、より強力な磁場下での処理ではさ

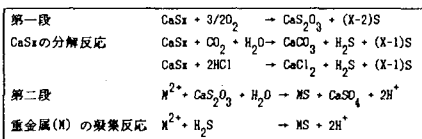


図-1. 多硫化カルシウム法における重金属除去反応

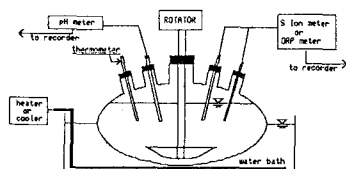


図-2. 実験装置の構成

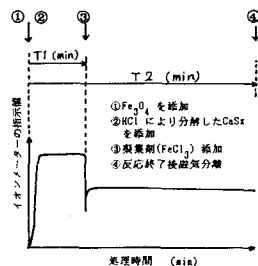


図-3. 処理手順とイオンメーターの指示変化

表-1. 処理対象物質と試薬

物質	試薬
Cd	CdCl_2
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Zn	ZnCl_2
Cr	K_2CrO_4
PO_4^{3-}	KH_2PO_4
Organics	$\text{D-C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
F	PVA
B	NaF
	H_3BO_3
SS	Kaoline

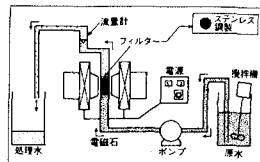


図-4. 水処理用HGMS装置

らに残留濃度は低下すると考えられる。Cd, Pb, Zn は図-1の反応式に従い硫化物として除去されるが、Cr(VI)については、CaSxの分解により発生したH₂S等の効果によりCr(III)に還元されたのち水酸化物として除去される。したがって、Crの場合はSイオンメーターによるモニターは処理操作の有効な指標とはならなかった。

②オルトリン酸: Cd^{2+} , Zn^{2+} , PO_4^{3-} の共存模擬廃液について処理を行った結果を図-5, 6に示す。図中の各物質の濃度は処理前の濃度である。 PO_4^{3-} が存在する場合、共存重金属の除去率は低下する傾向があるものの、 PO_4^{3-} については10mg/lのものが92%以上除去されることが判明した。 PO_4^{3-} はCaSx中のCaとの反応により除去される。

③溶解性有機物、F、B、SS: 各物質とCdの共存模擬廃液の処理条件と結果を表-3に示す。溶解性有機物については、PVAの場合40~80%除去されたがD-グルコースでは10%程度の除去にすぎない。除去機構は固体S表面への吸着によると考えられる。FはCa量が過小のため10%前後しか除去されていない。BはMgCO₃をさらに添加することにより、生成したCaCO₃とMg(OH)₂への吸着による除去効果を調べたがほとんど効果が認められず、Cd除去も多少妨害された。一方SS(カオリン)については高濃度にもかかわらず非常によく除去された。

3-2. 実廃水の処理 用いた清掃工場洗煙廃水の処理条件を表-4に、含有成分分析値と結果を表-5にそれぞれ示す。本廃水は塩濃度と水銀濃度が高い点に特徴があり、高塩濃度から予想されるように PO_4^{3-} は検出されなかった。処理結果は出力水質が安定期に達してからの平均値である。なお、処理中においてH₂S臭はほとんど感じられなかった。実験Bでは実験AよりCaSx量を増加するとともに高分子凝集剤を添加し、処理後の静置時間を短くしているが、Hgをはじめ各種重金属の排水基準を達成することができた。Bに関しては、模擬廃水ではほとんど除去されていないのに対して実廃水では別の実験結果をもあわせると40~80%除去されるという結果を得ており、Bの存在形態の相違によるものと考えられる。

4. まとめ 以上の結果より本法によれば、

洗煙廃水のような複雑な組成を有する廃液を一段の処理操作で排水基準値以下にまで処理が可能であり、かつ高速で固液分離を行えることが

判明した。また別の実験により、生成スラリーからの処理に使用したマグネタイトとCaSxの回収の見通しもたっており²⁾、一つの例として図-7のような処理プロセスが構成可能であると考えられる。今後は連続処理プロセスにおける検討が必要である。

最後に多硫化カルシウム法に関する資料を御提供下さった大阪府立大学工学部、荒谷敏郎博士に深謝いたします。

(参考文献)

- 1) 矢野, 荒谷; 用水と廃水, 21(11), 3(1979).
- 2) 寺島, 尾崎, 関根; 第17回化学工学協会秋季大会(1983)発表予定.
- 3) Cristensen, et. al.; Proc. of 32nd Ind. Waste Conf. 242(1977).

表-2. 重金属の処理条件と結果

	処 理 条 件					処理結果 残留濃度 (mg/l)(-)
	原水	pH	CaSx (mg/l)	Fe ³⁺ (mg/l)	Fe ₂ O ₃ (mg/l)	
Cd	20	8	0.1	10	200	0.088
Pb	40	8	0.1	10	200	0.068
Zn	12	8	0.1	20	200	0.014
Cr	15	8	0.1	33	200	0.488

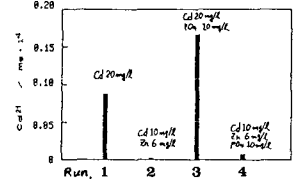


図-5. Cd, Zn, PO_4^{3-} 共存時の残留Cd濃度

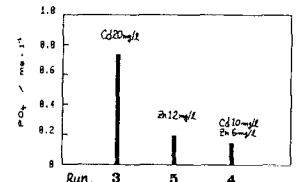


図-6. Cd, Zn, PO_4^{3-} 共存時の残留 PO_4^{3-} 濃度

表-3. 有機物・SS・F・Bの処理条件と結果

模 擬 廃 水	濃 度 (mg/l)	処 理 条 件					処 理 結 果 濃 度 (除去率) (mg/l) (%)
		Cd (mg/l)	Fe (mg/l)	CaSx (mg/l)	Fe ₂ O ₃ (mg/l)	Cd (mg/l)	
D-glucose	100	20	20	0.2	200	0.19	82.3 (9.2)
PVA	85.2	20	20	0.2	200	0.35	34.1 (47.7)
PVA	85.2	20	80	0.8	200	0.015	8.2 (87.4)
SS	300	20	20	0.2	200	0.072	6.1 (98.0)
F	50	20	20	0.2	200	0.044	45.0 (10.0)
B	20	20	15	0.2	200	0.132	18.3 (8.5)

表-4. 実廃水の処理条件

	T1 (min)	T2 (min)	pH	CaSx (mg/l)	Fe ₂ O ₃ (mg/l)	Fe (mg/l)	Polymer (mg/l)	Sed. time (min)
実験A	25	5	8	0.4	500	30	-	30
実験B	25	5	8	1.0	500	50	1 (nonionic)	5

表-5. 実廃水の処理結果

	Cd	Pb	Zn	Cr	Cu	Mn	Fe	Hg	B	F	TOC	SS	pH (-)
原 水	0.35	4.8	17.0	1.0	0.7	0.2	4.1	15.0	13.1	58	16	27	8.2
処理結果 実験A	0.003	0.128	0.35	0.11	0.24	0.13	2.0	0.117	2.51	46.8	10.4	2.6	-
実験B	0.01	0.051	0.05	0.11	0.30	0.24	12.1	0.003	10.7	45.1	8.5	4.7	-
排 水 基 準	0.1	1	5	0.5	3	10	10	0.005	-	15	-	200	-

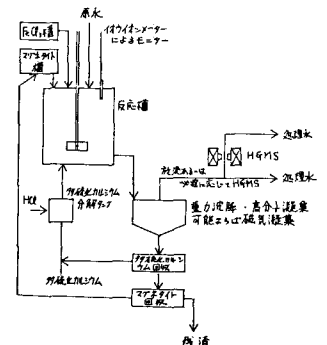


図-7. 処理プロセス構成例