

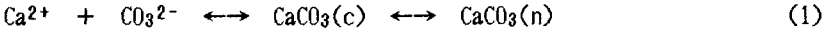
II-474

ベレット流動床をもちいた硬水軟化処理(II)

北海道大学工学部 正 松井佳彦 正 丹保憲仁 杉本隆仁

1. はじめに

先報(I)で、砂粒子を核としたカルシウムベレットの生成と、ベレット流動床によるLV=100(m/hr)といった高速での安定したカルシウム除去を確認し、その反応機構を明らかにした。



ここで、CaCO₃(c)：炭酸カルシウム中間体(complex, cluster)、CaCO₃(n)：炭酸カルシウム(それ自体が凝析の核(nuclear)となることができる)

ここでは、カルシウムベレット流動床の設計の為にカルシウム除去過程の理論的扱いが可能となるように、実験に基づいて検討を加える。用いた実験装置は先報と同じものである。

2. 除去速度式

流動層の各採水点におけるカルシウム濃度とpHの関係は図-1に示される。先報に述べたように、実線はCaCO₃の溶解度積より計算した際のそのpHにおけるCa²⁺の最大溶解濃度である。理論Ca²⁺濃度が実験値を常に下回る事より、その差の分がCa²⁺とCO₃²⁻より生成した溶解性CaCO₃(c)と考えられる。図-1より各pHにおけるCa²⁺とCaCO₃(c)、CO₃²⁻を計算し、[CaCO₃(c)]/[Ca²⁺]と[CO₃²⁻]の関係を種々の実験結果と合わせて示すと図-2のようになる。異なる条件の実験データが全て原点を通る直線となり、式(1)の反応は非常に速く、各流動層部で平衡関係が保たれていると考えられる。また、式(1)の平衡定数は直線の傾より、 $K = k_1/k_2 = 1100(1/mol)$ と、過去に得られた値¹⁾とほぼ同一となった。

次に上記の結果に基づいて、ベレット流動床によるカルシウムイオン除去の動力学過程を記述する式(2)、(3)を作成した。その際に、除去の律速段階をベレット粒子表面での液境膜物質移動過程においた。

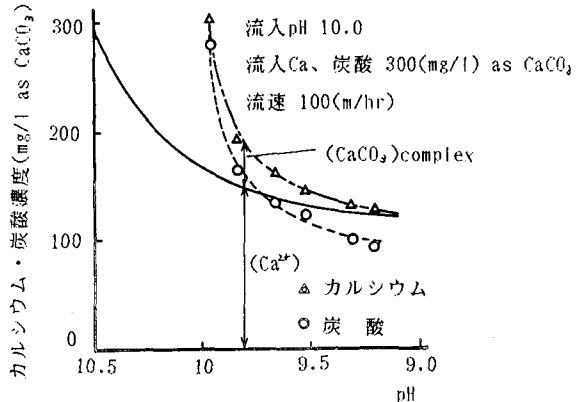
$$u \frac{\partial C}{\partial z} - \varepsilon D_b \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = k_f \left(\frac{[CaCO_3(c)]}{K} - K_{s0} \right) a_v K \quad (2)$$

$$u \frac{\partial C}{\partial z} - \varepsilon D_b \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{ds}{dt} \quad (3)$$

ここで、C：カルシウムイオン濃度(mol/l)、u：流動床空筒速度(cm/sec)、z：流動床長さ(cm)、k_f：液境膜物質移動係数(cm/sec)、K：CaCO₃(c)の平衡定数(1/mol)、K_{s0}：CaCO₃の溶解度積(mol/l)、a_v：流動層単位体積当たりのベレットの表面積(1/cm)、ε：流動層空隙率(-)、D_b：流動層縦方向分散係数(cm²/sec)、S：流動層単位体積当たりの除去されたカルシウム量(mol/cm³-bed)、t：運転時間(sec)

流動層縦方向分散を表わす式(2)の左辺第2項は移流項である第1項に比べて2オーダー低い値なので省略する。

式(2)の妥当性を確認し、この式中の未知数k_fを求める為の実験、計算を行なった。各採水



pH-カルシウム・炭酸濃度の関係

図-1

点におけるカルシウム濃度、pHを測定し、式(2)中の (dC/dz) 項、 $([CaCO_3(c)]/K-K_{so})$ 項を水中カルシウム濃度またはpHより計算し、動水勾配より流動層内比表面積項 a_v を求めることにより $(u dC/dz)$ 項と $([CaCO_3(c)]/K-K_{so})a_v K$ 項をプロットすると図-3が得られ、原点を通る直線の勾配より液境膜物質移動係数 k_f が求められる。様々な流入カルシウム濃度、pH条件下で実験を行なうと表-1のような結果が得られ、 $k_f=6 \sim 7 \times 10^{-3}(\text{cm/sec})$ となった。

しかしながら、高pH・カルシウム流入濃度領域では、処理水カルシウム濃度と理論平衡濃度が異なり、また、カルシウム濃度または、pHの変化に基づいて計算した2つの方法の k_f 値も一致しなくなり、理論と異なる結果となった。この原因として高カルシウムイオン、炭酸濃度下において $CaCO_3(c)$ の生成速度が大きくなって、炭酸カルシウムの粗懸濁体 $CaCO_3(n)$ の生成がベレット流動床の流入部に於いて速やかに進行するため、不溶化した成分がベレット上に移行付着し難くなることが考えられる。従って、ベレット流動床を用いたカルシウム除去操作では、流入部で急激なpH上昇を行なうとかえって除去効率の低下を招くと考えられる。

従って、図-4の実験結果に示されるように、苛性ソーダの注入を2段に分け、急激なpHの上昇を避けることにより、注入NaOHに見合った除去率を得ることができる。

3. まとめ

ベレット流動床をもちいたカルシウム除去のモデル式を作成し、その反応定数群及び除去過程の律速段階と考えられる液境膜物質移動係数を求めた。高カルシウム濃度、高pH下においては $(Ca^{2+})(CO_3^{2-})$ 積が飽和値の数十倍にも達し、砂へ移行付着しがたい $CaCO_3$ 粗コロイド質が一部形成され効率の低下を招く。しかしながら、このことは、苛性ソーダの注入を多段に分け、急激なpHの上昇を避けることにより、防ぐことができる。

(参考文献)

1) Werner stumm, J. Morgan; Aquatic Chemistry, p235 & p364, 1981

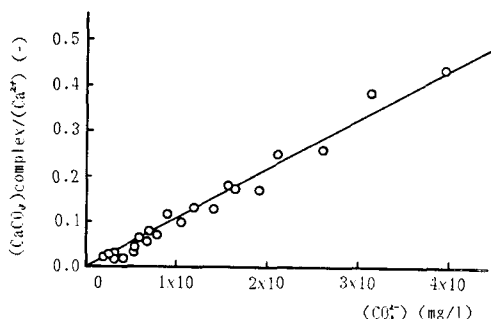


図-2 $(CaCO_3)_{\text{complex}}$ の平衡定数の算定

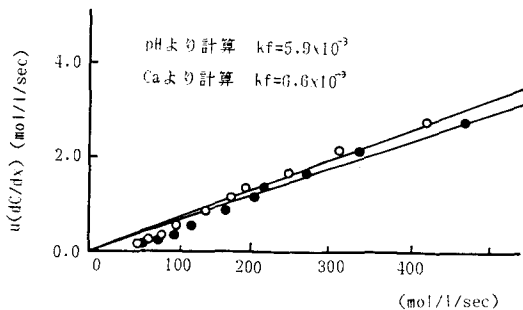


図-3 液境膜物質移動係数 k_f の算定

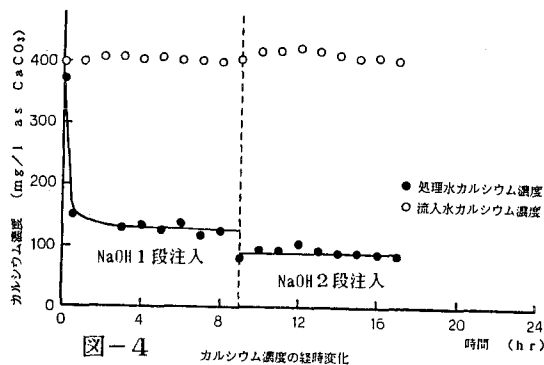


図-4 カルシウム濃度の経時変化

表-1

pH	流入カルシウム濃度(mg/l as $CaCO_3$)	200	300	400	600
9.5	流入Ca濃度(mg/l as $CaCO_3$)	206	292	379	590
	処理水Ca濃度(mg/l as $CaCO_3$)	148	217	287	469
	理論処理水Ca濃度(mg/l as $CaCO_3$)	155	202	237	353
	k_f (pHより算定) (cm/sec)	5.9×10^{-3}	5.3×10^{-3}	3.6×10^{-3}	5.4×10^{-3}
	k_f (Caより算定) (cm/sec)	6.6×10^{-3}	5.3×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.8×10^{-3}
10.0	流入Ca濃度(mg/l as $CaCO_3$)	200	300	384	537
	処理水Ca濃度(mg/l as $CaCO_3$)	101	165	235	393
	理論処理水Ca濃度(mg/l as $CaCO_3$)	98	145	159	177
	k_f (pHより算定) (cm/sec)	8.5×10^{-3}	7.3×10^{-3}	8.4×10^{-3}	9.9×10^{-3}
	k_f (Caより算定) (cm/sec)	7.8×10^{-3}	5.8×10^{-3}	4.3×10^{-3}	3.2×10^{-3}
10.5	流入Ca濃度(mg/l as $CaCO_3$)	202	289	377	
	処理水Ca濃度(mg/l as $CaCO_3$)	60	93	200	
	理論処理水Ca濃度(mg/l as $CaCO_3$)	22	85	94	
	k_f (pHより算定) (cm/sec)	12.8×10^{-3}	1.2×10^{-2}	4.8×10^{-2}	
	k_f (Caより算定) (cm/sec)	7.2×10^{-3}	6.3×10^{-3}	7.5×10^{-3}	