

II-2 CaCO_3 を中和剤に用いた場合の金属塩スラリーの圧縮沈降特性

室蘭工業大学 正会員 穂積 準
室蘭工業大学 学生員 ○河野芳宣

1. はじめに

沈殿処理は用途が広く、上下水の浄化過程の一部に利用されるばかりではなく、鉱山排水、工場廃水等に含まれる金属イオンの除去に対しても中和処理を行なった後に用いられている。しかしながら、中和沈殿処理して得られた金属水酸化物はいちじるしく含水率が高く、しかも脱水性が悪い。そのために、実際の運用にあたっては沈殿濃縮を行なった後の発生汚泥の処理が大きな問題となっている。短時間で固液分離を行ない良好な上澄水質が維持され、かつ、発生汚泥量が最小限にコントロールされる場合に沈殿濃縮は合理的になされることになる。そのためには、第一段階として金属水酸化物スラリーの沈降性に関係する諸要因がPHにより、また、中和剤の種類によってどのように変化するかを把握する必要がある。また、沈殿槽の設計に際しては圧縮沈降速度式として一般には Roberts 式¹⁾ が広く用いられているが、圧縮沈降速度についてはなお不明な点が多く金属水酸化物スラリーに対して式がどの程度適用し得るかを検討してみる必要がある。

筆者等は既報²³⁾で中和剤として NaOH 、及び、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合の金属水酸化物スラリーに対するPHの影響について述べ、最適PHは中性付近であり、また、後述する濁集凝集スラリーに対して成立する式がこの場合にも適用し得る結果を得た。本報告はさらに中和剤として CaCO_3 を用いた場合の沈降性及び鉄濃度に及ぼすPHの影響について実験的検討を加え、また、合わせて圧縮沈降速度についても検討を行なったものである。

2. 実験方法

実験は FeCl_3 に中和剤として CaCO_3 を添加して生成したスラリーを用いて行なった。実験手順は次のようである。①全量が12lとなるように Fe^{3+} イオンとして濃度 500, 1000 及び 2000 mg/l の FeCl_3 溶液に任意のPHが得られるよう粉末状の CaCO_3 を添加する。系のPHがアルカリ領域の場合には、鉄濃度 500, 1000 及び 2000 mg/l に対して粉末状 CaCO_3 をそれぞれ 15, 60 及び 150 g を加えた後に濃度約2規定の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を所定のPHが得られるよう添加する。②回転数 250 rpm の急速攪拌を 60 分間行なった後、回転数 25 rpm の低速攪拌を 20 分間行ない水酸化フェリ鉄スラリーを生成する。このときスラリーの一部を採取しPHの測定を行なう。③先端にビニルホースを取付けた漏斗を用いてスラリーを沈降筒の所定の高さまで底部から静かに注入する。④次いでビニルホースを筒外に静かに引き出した後、約12時間の沈降分析を行なう。⑤さらに沈降筒を静置して24時間経過後のスラリー界面高を測定する。⑥その後、スラリーを容器に移して一様に攪拌し、その一部を採取して蒸発残留物及び浮遊物濃度を測定する。⑦再び1~2時間スラリーを静置沈降させてその上澄水を採取し、ろ紙(5A)でろ過した後に残留溶解フェリ鉄を測定する。

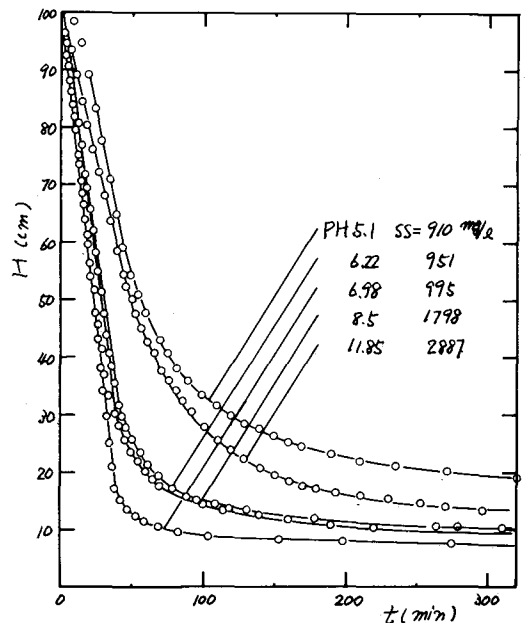


図-1 沈降曲線の比較

沈降分析に用いた筒は壁面の影響を避けるために内径10 cm、高さ100 cm のアクリル樹脂製で、側面にはスケールが付されている。

3. 実験結果及び考察

図-1及び図-2はそれぞれ鉄濃度500及び1000 mg/lのスラリーに対しPHを変化させた場合の沈降曲線を比較したものである。また、図-3及び図-4は24時間沈降界面高及び図-1、2から求めた等速沈降速度をそれぞれPHに対して示したものである。図-1、2に示すようにPHの増大とともに固形物濃度が大きくなるが、これはPHを高くするに従い必要な CaCO_3 量が多量となるためである。また、中和剤として CaCO_3 を用いてPHを7以上にするためには大量に CaCO_3 を添加しなければならない。そこで、参考のために $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁液をさらに添加して系のPH7以上の場合の沈降曲線も示している。鉄濃度500 mg/lの場合の沈降曲線は酸性領域ではPHの増大とともに下方に移り、PHが7以上では次第に上方に移行する。鉄濃度1000 mg/lの場合の沈降曲線もPH 11.76の曲線を除いて考えれば鉄濃度500 mg/lの場合と全く同様の傾向を示し、鉄濃度500 mg/l、1000 mg/lの両方の場合ともPH 7付近の曲線が最も下方にくる。一方、24時間沈降界面高は鉄濃度500 mg/lでは酸性領域から中性にかけてPHの増大とともに減少し、PH 7から11にかけてほぼ一定の値となりPH 11以上では再び大きくなる。鉄濃度1000 mg/lの場合にはPH 11.76の点を除けば、中性付近からアルカリ性にかけて一定値となる範囲が短くなるのみで全体の傾向は鉄濃度500 mg/lの場合と全く同じである。また、測定数が少ないが鉄濃度2000 mg/lの場合に対しても同様の変化をする。図-3からわかるようにアルカリ領域で上方に移行し始めるPHは鉄濃度が大きくなるに従い中性に近くなる。逆に、等速沈降速度は酸性領域ではPHの増大とともに次第に大きくなり、PH 7~8付近で最大となりさらにPHが大きくなるに従い減少する傾向がみられる。その変化パターンは鉄濃度が変わっても全く同一である。同一PHであっても鉄濃度が大きくなるに従い24時間沈降界面高は上方に存在し、一方、等速沈降速度は下方にくる。これは鉄濃度が大きいほど生成される金属水酸化物スラリーの量が増大するためである。

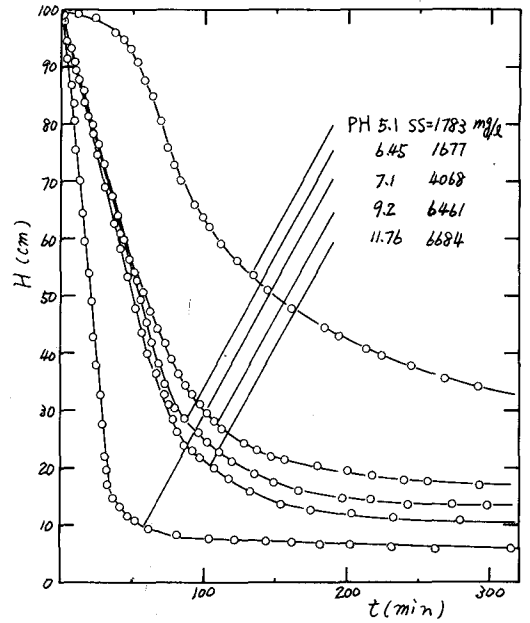


図-2 沈降曲線の比較

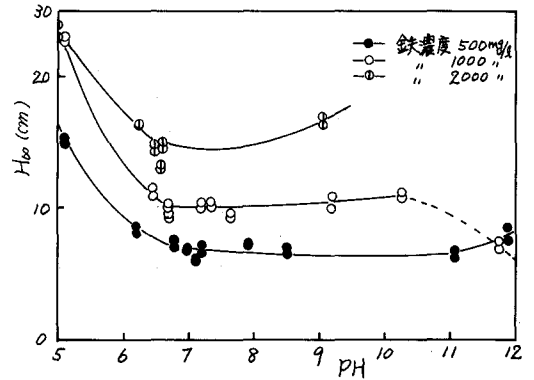


図-3 H_{∞} とPHの関係

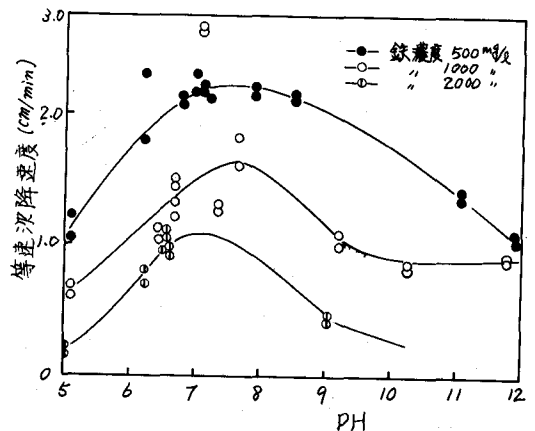


図-4 等速沈降速度とPHの関係

以上の結果を概括すると次のようである。㊦ニ鉄は水中では加水分解反応によって水酸化物となり、水酸化物はさらに重合化反応によって酸性領域では種々の形態の正荷電を有する水酸化重合物 $\text{Fe}_m(\text{OH})_n^{+p}$ として存在し、アルカリ側では負荷電を有する水酸化物として存在する⁴⁾⁵⁾。その存在割合と存在形態は㊦ニ鉄濃度、系の PH、温度や共存イオン等によって異なるが、重合化反応の結果不溶性の水酸化重合物が生成される。Stumm 等⁶⁾ は中性もしくは弱酸性側で不溶性の重合物が卓越することを述べている。筆者等⁷⁾ も PH 4 付近から不溶性の重合物の急激な生成がみられ、PH の増大とともにより大径の重合物が生成される結果を得ている。また、中和剤として NaOH を用いて行なった波降実験の結果²⁾³⁾ では PH 4.1 で大小 2 群の不溶性重合物が生成され、また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合には PH 4.8 で大小 2 群の水酸化物粒子の生成が観察されていることから、PH 5 以下の領域では比較的密実な不溶性重合物が生成されていることを既報で示した。本実験の場合には PH 4 では波降せず PH 5.1 以上で界面波降が生ずることから、 CaCO_3 を用いた場合に対しても PH 4~5 にかけて不溶性重合物の生成が始まるものと考えられる。㊦ニ鉄の不溶性重合物の平均の等電点は PH 6~7 の間にあり⁸⁾、等電点 PH 以上では負荷電の重合物の存在割合が多くなる。PH の増大とともに重合化が進むとより大きな粒子が生成されるが、粒径の増大とともに重合物の含水率が高くなりその密度が小さくなる結果、24 時間波降界面高は大きくなり、等速波降速度は小さくなる。さらに PH が高くなり正・負両荷電粒子の結によって不溶性重合物粒子が生成される場合には、その結合力が強化されるので含水率の小さい密実な粒子が生成され、スラリーの波降性は良くなるものと考えられる。また、アルカリ領域においては

図-14 で示すように PH が高くなるに従い溶解性の水酸化重合物及び微コロイドが増大するものと考えられる。一方、金属水酸化物スラリーに注入した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は塩素イオンと反応して不溶性の CaCl_2 を生成し、これが金属水酸化重合物と共沈作用を行なう。これらの総合的な作用により著しく含水率が高く、密度の小さい水酸化重合物が生成される結果、PH が高くなるに従い 24 時間波降界面高は大きくなり、等速波降速度は小さくなるものと考えられる。

次に、スラリーの圧縮波降速度について検討する。汚泥一般に対して最も広く用いられている式として、次式に示す Roberts 式がある¹⁾。

$$-\frac{dH}{dt} = K_R (H - H_\infty) \quad \text{--- (1)}$$

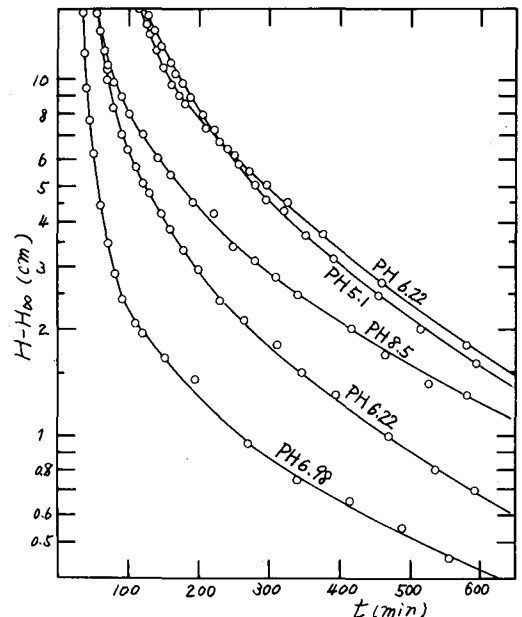


図-5 $H - H_\infty$ と t の半対数プロット

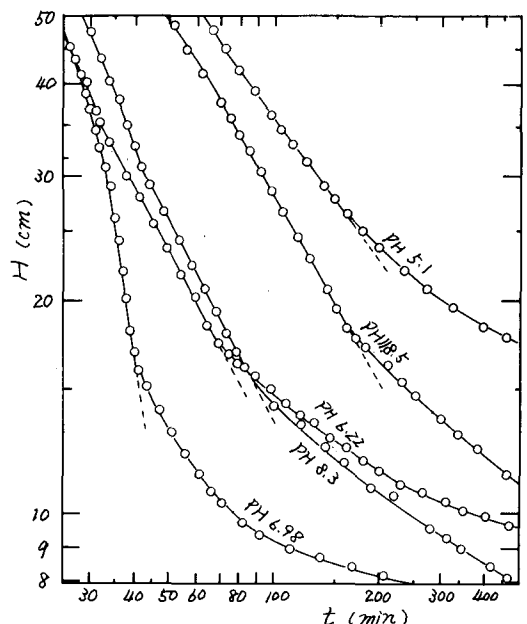


図-6 H と t の半対数プロット

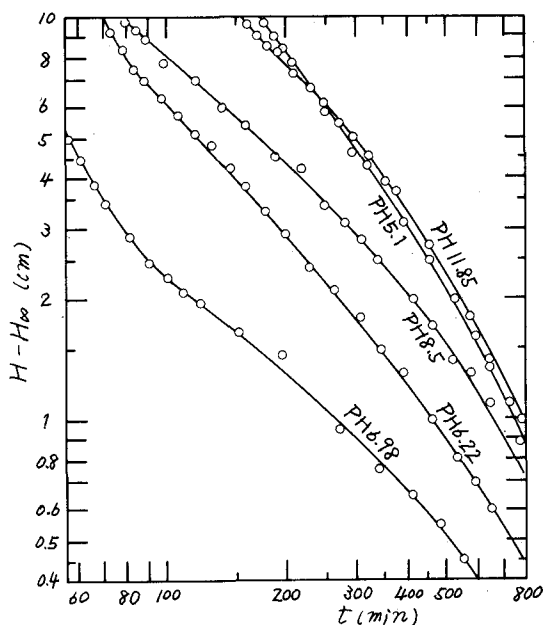


図-7 $H-H_{\infty}$ と t の両対数プロット

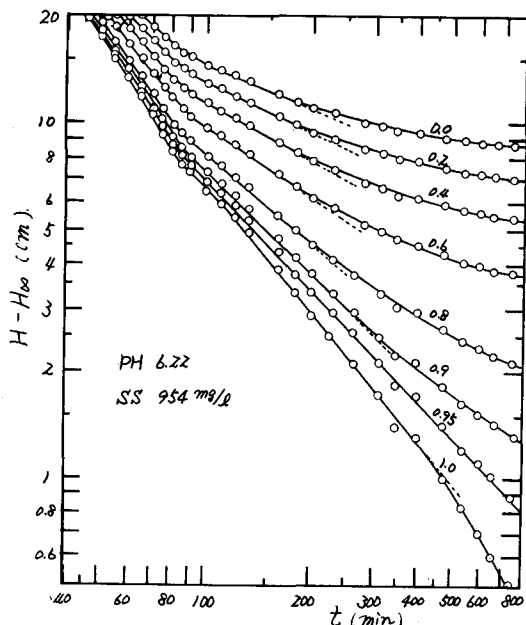


図-8 H_{∞} を変えた場合の $H-H_{\infty}$ と t の関係

または、

$$\frac{H-H_{\infty}}{H_c-H_{\infty}} = \exp[K_R(H-H_{\infty})] \quad \text{---- (1)}$$

ここで、 H 、 H_c 、 H_{∞} ：それぞれ任意の沈降時間、圧縮点及び無限時間静置沈降後のスラリー界面高、 t 、 t_c ：それぞれ任意の沈降時間及び圧縮点における沈降時間、 K_R ：Robert's定数。式-(1)は縦軸に $H-H_{\infty}$ を横軸に t をとり片対数グラフにプロットすると直線関係が得られることを示している。そこで、図-1に示した鉄濃度 500 mg/l の場合を例にとり式-(1)に従って片対数グラフにプロットすると図-5のようである。ただし、 H_{∞} の正確な値は不明であるので 24 時間沈降界面高を H_{∞} の近似値として用いた。片対数プロットは沈降時間 300 ~ 400 分付近で直線に近似できる部分が存在するが、圧縮区画全域に対して考えると直線関係からはずれ上方に凹の曲線となる。したがって、中和剤として CaCO_3 を用いた場合の金属スラリーに対しても必ずしも成立しない。しかしながら、スラリーの固形物濃度が高くなるに従い上に凹になる度合いが小さくなるので直線で近似し得ると考えられる。

Robert's 式に類似した実用的で簡便的な式としては次にあげる Rollason 式がある。⁹⁾

$$\log\left(\frac{H}{H_{\infty}}\right) = A \log(Bt) \quad \text{---- (2)}$$

ここで、 A 、 B ：定数。式-(2)に従って縦軸に H 、横軸に t をとって図-1の結果を両対数グラフにプロット

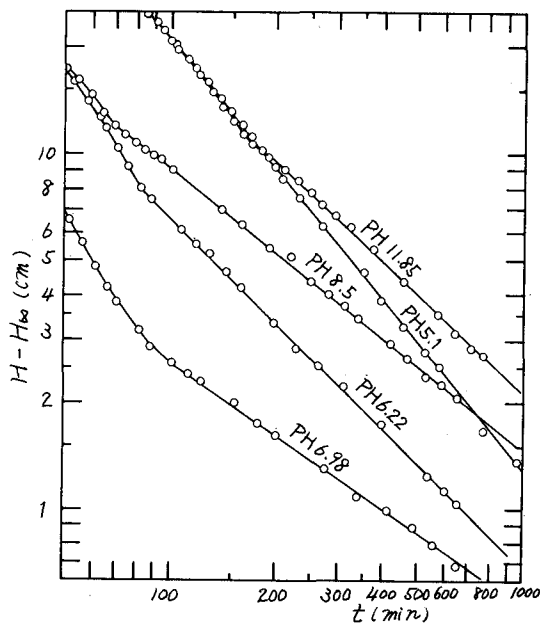


図-9 H_{∞} を変えた場合の $H-H_{\infty}$ と t の両対数プロット

すると図-6のようである。図中各次降曲線上、点線で示した直線は直線関係がらはずれる点を明確にするために示したものである。図に示すように圧縮次降区間の初期の段階で成立するが、それ以降では直線からはずれる。

筆者等は浄水場で発生する濁質凝集スラリーに対しては次式が成立することを示した。

$$\frac{H-H_{\infty}}{H_c-H_{\infty}} = \left(\frac{t}{t_c}\right)^n \quad \text{---- (3)}$$

$$\text{又は、} \log(H-H_{\infty}) = n \log t + K \quad \text{---- (3')}$$

ここで、 n :定数、 $K = \log[(H_c-H_{\infty})/t_c^n]$ 。式-(3)に従って縦軸に $H-H_{\infty}$ を、横軸に t をとり図-1の結果を両対数プロットすると図-7のようである。各PHの曲線とも上に凸の曲線となり直線関係が得られない。これは式-(3)に含まれる H_{∞} を24時間次降界面高で代用したことによる。式-(3)では圧縮次降区間の終期の段階で上に凸の曲線となり、一方、 $H_{\infty}=0$ の場合に相当する式-(2)は図-6で示したように上方に凹となることから、金属スラリーの場合には H_{∞} を得るためには24時間の次降では不十分でさらに長時間の次降を行なう必要があると考えられる。そこで、 H_{∞} として24時間次降界面高に0から1までの種々の係数を乗じたものを用いて $H-H_{\infty}$ と t の関係を両対数グラフにプロットしたものが図-8である。図から明らかなように0.95を乗じた場合に圧縮次降区間全域にわたって直線関係が得られる。比較的低濃度である鉄濃度500mg/lのスラリーでは0.8~0.95程度、1000mg/lのスラリーでは0.7~0.9程度、比較的高濃度の2000mg/lのスラリーでは0.8程度の係数を H_{∞} に乗じたものを用いると式-(3)の両対数プロットは直線となる。図-10はその結果を図-1の鉄濃度500mg/lの場合を例にとって各PH毎に示したものである。以上の結果より、中和剤として CaCO_3 を用いた場合の金属水酸化物スラリーに対しても式-(3)が適用し得るものと考えられる。

図-10、11は t_c 及び H_c とPHの関係を示したものである。ここで、 t_c 、 H_c は図-9の両対数プロットにより得られた直線の開始点より求めたものである。図-10より t_c は鉄濃度によらずPH7~8にかけて最小となり、酸性及びアルカリ性が強くなるに従い t_c は除々に大きくなる。また、図-11の H_c とPHの関係は酸性領域から中性にかけて小さくなり、PH7で最小となる。アルカリ領域では中性からPH9程度まではPHの増大とともに H_c は増大し、PH9程度で極大となった後、それ以降では H_c はPHの増大とともに減少する。この変化パターンは実験結果からみて鉄濃度が大きくなっても同様と思われる。等速次降速度が大きいほどより早く圧縮点に入るので、図-10の t_c とPHの関係は図

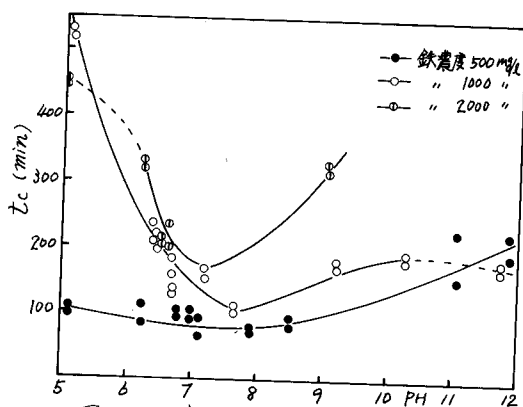


図-10 t_c と PH の関係

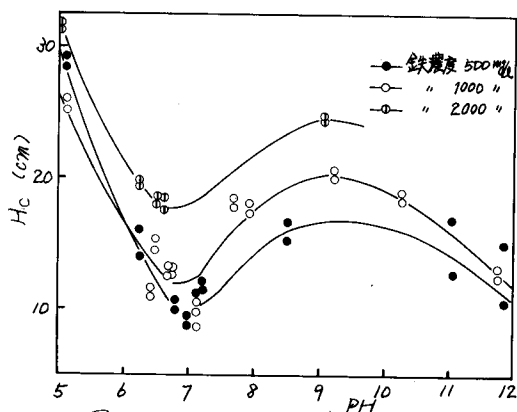


図-11 H_c と PH の関係

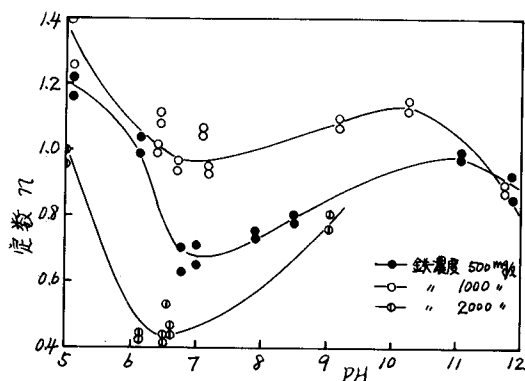


図-12 定数 n と PH の関係

-4の等速沈降速度とPHの関係と全く逆の変化をする。また、図-11の H_c とPHの関係はPH 9程度までは、図-3の24時間沈降界面高とPHの関係とはほぼ同じである。金属水酸化物スラリーの沈降性状は、等速沈降速度が大きい程、また、24時間沈降界面高、 n_c 、及び H_c が小さい程良いことになる。従って、図-3、4、10、11の結果より中性付近が最良の沈降性状を示す。

図-12、13は図-9の直線より求めた式-(3)の定数 n 及び K とPHの関係を示したものである。ここで、 K は式-(3)に示したように H_c 、 n_c 、 H_∞ 及び n の総合した値である。図-12より定数 n とPHの関係は中性付近で最小となりPH 10~11で極大となる変化を示す。この場合のPH 7での n の値は鉄濃度500、1000、及び2000mg/lでそれぞれ0.65、0.95及び0.45程度である。濁質凝集スラリーに対する実験では定数 n は濃度によらずほぼ一定となる結果が得られており図-12は別の結果を示している。この点については今後さらに検討したい。図-13の定数 K とPHの関係もまたPH 7付近で最小となり、鉄濃度によらず $K \approx 1.8$ 程度となる。また、定数 n 及び K とPHの関係はほぼ同様の変化を示す。

最後に、沈殿上澄水中に残留する溶解性二鉄について述べる。図-14は溶解性二鉄とPHの関係を示したものである。図に示すように溶解性二鉄は鉄濃度によらずPH 7~9程度で最小となる。また、PHが7以下及び9以上になるに従い溶解性二鉄は増大する。これは溶解性の水酸化重合物及び微コロイドによるものと考えられる。以上の結果から上澄水中に残留する溶解性二鉄の上からも最適である。

4. あとがき

以上のように、中和剤として $CaCO_3$ を用いた場合の金属水酸化物スラリーの沈降性状を示す諸要因及び沈降性に及ぼすPHの影響について概略ではあるが、ある程度の傾向を示すことができた。また、圧縮沈降速度式としてはRollason式及び従来用いられてきたRoberts式は厳密には適用し得ず、濁質凝集スラリーに対して成立する式-(3)が中和剤として $CaCO_3$ を用いた場合の金属水酸化物スラリーに対して成立する。

金属水酸化物スラリーの沈降性に及ぼす攪拌条件の影響、中和剤の添加条件による影響、及び、中和剤の種類

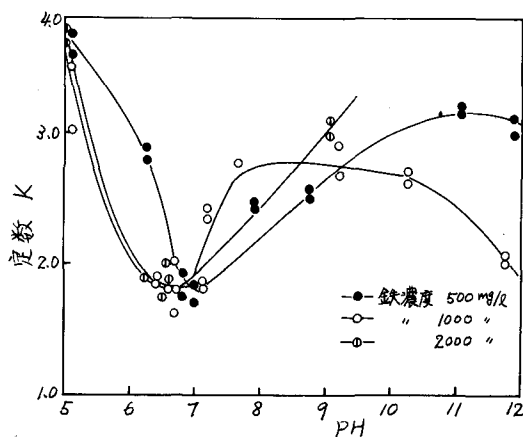


図-13 定数 K とPHの関係

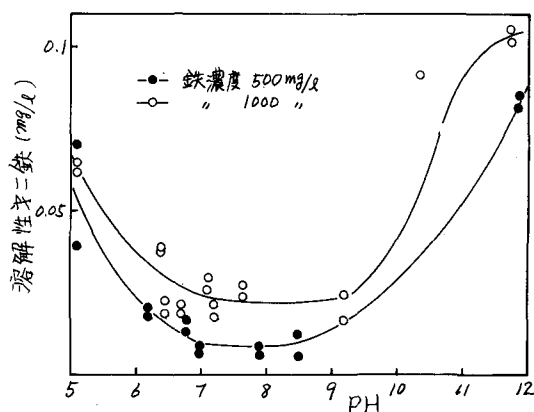


図-14 溶解性二鉄とPHの関係

による沈降性状の比較等については別の機会に報告することとしたい。

参考文献

- 1) Roberts, E.J.: "Thickening-Art or Science?", Mining Engrg., Vol. 1, P.61-64, 1949.
- 2) 穂積 準, 河野 芳宣: "金属水酸化物スラリーの沈降特性に関する研究(I)" 東海工業大学研究報告, 第9巻, 第3号, P.71-83, 1978.11
- 3) 穂積 準, 河野 芳宣: "金属塩スラリーの圧縮沈降特性" 土木学会第33回年講, 1978.
- 4) Matijevic, E. and Janauer, G.E.: "Coagulation and Reversal of Charge of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions III" Jour. Colloid and Interface Sci. 21, P.197-223, 1966.
- 5) W. Stumm, G.F. Lee: "The Chemistry of Aqueous Ion", Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, Vol. XXII, 1960.
- 6) W. Stumm and Morgan, J.J.: "Chemical Aspects of Coagulation", JAWWA, Vol. 54, No. 8, P.971-994, 1962.
- 7) 穂積 準, 渡部 公治: "水垢加工廃水の凝集処理" 土木学会北海道支部誌, 第32号, 1976.
- 8) Lengweiler, H., Buser, W. & Feitknecht, W.: Helv. Chim. Acta, 44, 796, 1961 (文献6に引く)
- 9) Rollason, G.M.: Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1913 (Behn, V.C.: Proc. A.S.C.E. SA. Div. 89, 1 (1957) に引く)
- 10) 穂積 準: "凝集性スラリーの圧縮沈降特性に関する研究" 水協誌, 1977. 7. 第514.