

II-14 金属水酸化物の圧縮沈降に対するスラリー生成条件の影響

室蘭工業大学 正会員 穂積 洋
日本水道コンサルタント 正会員 河野 芳直

1. はじめに

鉱山廃水・金属工場廃水等の金属イオンと多量に含む廃水に対しては中和・沈殿処理が広く用いられるが、中和処理によって生成される金属水酸化物フロックは含水率が極めて高く、しかも沈降性・脱水性がいろいろしく悪い。そのため、発生汚泥が多量となり、実際の廃水処理においては処理水の氷質の良否と併せて発生汚泥の処理が大きな問題となる。汚泥処理においては真空ろ過・加圧ろ過等の機械的脱水処理の前処理として沈降濃縮が行われるが、高含水率金属水酸化物スラリーの沈降濃縮性状に関する系統的な研究は数少なく、不明な点も多く残っている。経験と主として沈降濃縮槽の設計・運転が行われている。したがって、沈降濃縮槽のより合理的な設計を行なうためには、系統的な研究と積み重ねて金属水酸化物スラリーの沈降性状を明らかにしてゆく必要があるものと考えられる。

筆者等は、高含水率金属水酸化物スラリーとして水酸化オニ鉄スラリーを用いてその沈降濃縮性状について検討を加えてきた。本報では、中和剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 および NaOH を用いた場合について、その添加方法、系の pH および攪拌条件と変化させた場合の生成金属水酸化物スラリーの沈降濃縮性状の相違について得られた若干の知見を述べることにしたい。

2. 実験方法および実験内容

実験は FeCl_3 に上記の中和剤を添加して生成したスラリーを用いて既報と全く同様の手順で行なった。実験内容は次のようである。スラリー生成時の攪拌条件の影響とみるための実験では、 1000mg/l の FeCl_3 溶液に CaCO_3 と 5g/l を添加し、 250rpm の急速攪拌と 25rpm の後速攪拌の時間と合計 80 分とし、急速攪拌時間と後速攪拌時間の比を任意の5段階に変化させた。また、中和剤を分割添加した場合の影響とみるために、攪拌を継続しつつ、 CaCO_3 を 3.0g/l と等時間々隔で数段階に分けて等分割注入した。中和剤として CaCO_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた実験では、懸濁液状のものと粉末状のものと添加してスラリーの沈降性状の相違を調べた。添加状態が液状の場合には、種々の濃度の中和剤液を製作し、それぞれ濃度の中和剤液の添加容量と変化させることによって、 FeCl_3 の重量 1g 当りの中和剤添加量が等しくなるようにした。添加状態が粉末の場合には、その添加量を変化させることによって系の pH を変化させた。なお、 CaCO_3 を用いた場合の高 pH 域の実験では pH 調整剤として2規定の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を併用した。中和剤として NaOH を用いた実験では、適当な濃度の溶液として添加し、系の pH を変化させた。

3. 実験結果と考察

図-1は、中和剤として粉末状の CaCO_3 を用い、攪拌条件のみを変化させたときの沈降曲線と示したものである。また、表-1はそのときの系の pH 、生成スラリーの初濃度 C_0 、24時間静置沈降後のスラリー界面高 H_{24} 、急速沈降速度 V 、圧縮開始点におけるスラリー界面高 H_c とその時間 t_c および残留溶存鉄を示した。

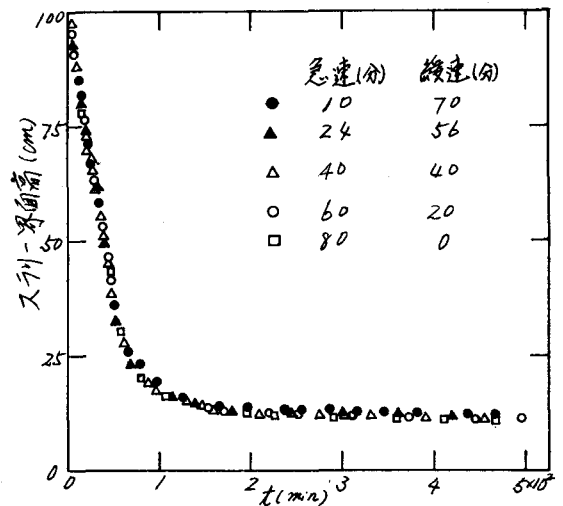


図-1 攪拌条件とスラリーの沈降曲線の関係

ものである。この場合の H_c と t_c は、式(1)の成立する上限と圧縮開始点とし、両対数プロットの直線からその点を判定して求めた。

$$\frac{H-H_0}{H_c-H_0} = \left(\frac{t}{t_c}\right)^n \quad (1)$$

または

$$\log(H-H_0) = n \log t + K \quad (2)$$

$$K = \log[(H_c-H_0)/t_c^n] \quad (3)$$

ここで、 H ；スラリー界面高、 t ；沈降時間、 H_0 ；最終沈降界面高、 n ；指数、 K ；式(3)で示される係数。図-1および表-1から明らかのように、スラリーの沈降性状は攪拌条件によってほとんど変化しない。塩化オス鉄 $FeCl_3$ が数+PPM程度の低濃度原液の場合には、個々の金属水酸化物フロックを構成する小フロック間の結合力と攪拌による水流のせん断力との大小関係によって生成されるフロックの成長最大粒径が決るので、その沈降性状は攪拌条件によって大きく相違する。しかしながら、生成フロックが界面を構成して沈降するような高濃度原液では、個々のフロックが水流のせん断力に抵抗するというよりはむしろそれらの集合体として水流のせん断力に抗するものと考えられる。また、高濃度原液で攪拌停止後生成フロックは直ちに再凝集するので、その沈降性状は攪拌条件の影響を大きくは受けない。

図-2および表-2は、同様に粉末状の $CaCO_3$ を数段階に分割して添加した場合の結果を示したものである。中和剤の全量を瞬間的に添加して生成したスラリーは沈降性が最も良く、等速沈降速度が大きく、また、24時間沈降後の界面高も小さい。中和剤の分割添加回数が増してゆくと、生成スラリーの沈降性は悪くなり、等速沈降速度が小さくなるとともに24時間沈降後の界面高が大きくなってゆく。ただし、中和剤を5分割添加して生成したスラリーの沈降性状は12分割添加して生成したスラリーとほぼ同様な沈降性状を示している。周知の如く $Ca(OH)_2$ と同様に分割して添加した場合に比べてない場合に比較して沈降速度の小さな水酸化オス鉄の沈降性が得られることを認めており、図-2および表-2はこれと逆の結果を示している。これは、 $Ca(OH)_2$ に比べて $CaCO_3$ はその溶解度が小さくその反応性が遅

表-1 攪拌条件とスラリーの沈降性状

$FeCl_3$; 1000mg/l, $CaCO_3$; 3.39g/l					
急速攪拌(分)	10	24	40	60	80
低速攪拌(分)	70	56	40	20	0
PH	6.3	6.6	6.5	6.7	6.8
Co (mg/l)	2290	2340	2310	2250	2260
V (cm/min)	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3
H_0 (cm)	10.9	10.4	10.3	10.0	10.2
H_c (cm)	14.2	13.3	13.2	12.8	13.3
t_c (min)	179	180	174	169	154
残留鉄(mg/l)	0.06	0.08	0.06	0.06	0.06

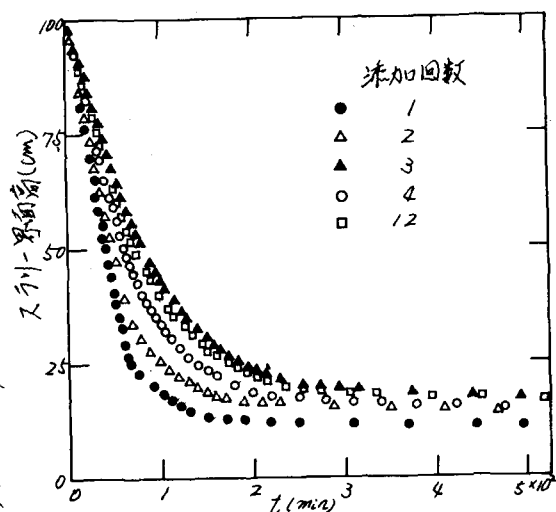


図-2 中和剤添加回数とスラリーの沈降性状の関係

表-2 中和剤分割添加回数とスラリーの沈降性状

$FeCl_3$; 1000mg/l, $CaCO_3$; 3.39g/l					
添加回数	1	3	5	7	12
PH	6.7	6.7	6.6	6.8	6.5
Co (mg/l)	2250	2410	2270	2210	2300
V (cm/min)	1.2	1.1	0.7	0.9	0.8
H_0 (cm)	9.9	12.6	14.5	12.8	14.7
H_c (cm)					
t_c (min)					
残留鉄(mg/l)	0.08	0.05	0.13	0.03	0.04

いこと等によるものと考えられる。このことに関しては後に改めて検討することとする。

図-3および表-3(a)は、 CaCO_3 と懸濁状態で添加した場合の添加液濃度によるスラリーの沈降性状の相違を示したものである。 CaCO_3 添加液濃度が高くなるにつれて生成スラリーの沈降性状は良くなり、単位沈降速度が大きくなるとともに24時間以降界面高が低くなり、中。特に、添加液濃度が、 5g/l 以下と 60g/l 以上ではスラリーの沈降性状は明らかに相違し、沈降曲線は2群に大別される。表-3(b)は、同様に中和剤として Ca(OH)_2 と懸濁状態で添加した場合の添加液濃度によるスラリーの沈降性状を示したものである。この場合のスラリーの沈降性状は添加液濃度が 24g/l 以下の場合は、 49g/l 以上の場合とで大きく異なり、 CaCO_3 の場合と同様に沈降曲線は2群に大別される。しかしながら、その沈降性状の変化は CaCO_3 の場合のそれと逆の傾向を示し、添加液濃度が低い程沈降性の良いスラリーが得られる。ただし、その差異は CaCO_3 の場合ほど顕著ではない。中和剤として Ca(OH)_2 を用いたときの添加液濃度による沈降性の相違は次のように考えられる。 FeCl_3 当りの中和剤添加量が等しくなるように中和剤を加える場合、添加液濃度が低いときには大量の液を加えることになるので、全量と添加するまでに長時間を要す。例えば、濃度 4.08g/l の Ca(OH)_2 液では、溶積 6l と FeCl_3 溶液 6l に加える必要があるが、一方、濃度 196g/l の液ではわずか 0.1l と FeCl_3 溶液 1.9l に加えるに過ぎない。したがって、低濃度の中和剤と大量に加える場合には、薬品と徐々に加える場合と同等の効果を期待できる。薬品とやりくり加えると粒径の大きくなる通り易い沈殿物が生成されることと分析化学の分野でよく知られており、表-3(b)の結果はこのようい効果によるものと考えられる。また、表-3(b)の結果は前述の岡本等の分析結果と一致するものである。一方、これと逆の結果を示す CaCO_3 の場合は、このような効果よりもその反応性の遅いことによる効果の方が大きく効いてくるものと考えられる。

図-4および表-4は、中和剤 CaCO_3 と Ca(OH)_2 と粉末状態と懸濁液状態で添加した場合のスラリーの沈降性状の相違と比較したものである。この場合の中和剤の FeCl_3 1g 当りに対する添加量は、粉末状のもの

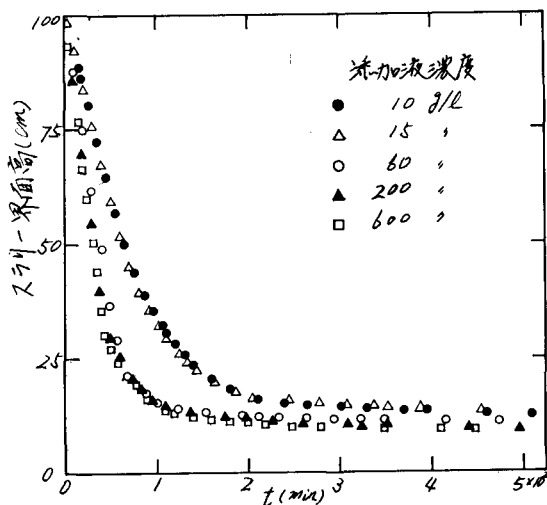


図-3 添加液濃度とスラリーの沈降曲線の関係

表-3(a) 添加液濃度とスラリーの沈降性状

CaCO_3 添加量 ; $5.0\text{g}/1\text{g FeCl}_3$					
添加液濃度(g/l)	10	15	60	200	600
pH	6.6	6.7	6.9	6.7	6.6
Co (mg/l)	3540	3640	3430	3520	3620
V (cm/min)	0.8	0.8	1.3	1.6	1.7
H ₀₀ (cm)	10.8	11.0	10.0	8.4	7.8
H ₆ (cm)	15.7	16.5	12.3	14.4	13.9
t _c (min)	219	204	200	112	107
残留鉄(mg/l)	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03

表-3(b) 添加液濃度とスラリーの沈降性状

Ca(OH)_2 添加量 ; $2.04\text{g}/1\text{g FeCl}_3$					
添加液濃度(g/l)	408	24.5	490	129	196
pH	7.0	7.5	7.4	7.3	7.3
Co (mg/l)	1710	1880	1870	1790	1920
V (cm/min)	1.0	1.0	0.9	0.8	0.8
H ₀₀ (cm)	12.9	12.0	13.1	13.6	13.1
H ₆ (cm)	23.9	21.9	26.3	27.2	25.4
t _c (min)	147	167	160	170	178
残留鉄(mg/l)	0.3	0.2	0.2	—	—

液状のものとは異なり、両中和剤とも粉末状で用いた場合の方が液状で用いた場合に較べてスラリーの沈降性状がいくらかよく良い。粉末状の場合の等速沈降速度は、 CaCO_3 では液状の場合の1.7倍、 Ca(OH)_2 では液状のものの1.6倍で、24 時間以降界面高はそれぞれ液状の場合の0.6倍と0.8倍である。また、中和剤として CaCO_3 を用いた場合には Ca(OH)_2 を用いた場合に較べてその沈降性が優れている。下級坂等は、粉末状の CaCO_3 と Ca(OH)_2 を用いた場合のスラリーの沈降性状の相違について次のように述べている。 CaCO_3 を用いた場合にはその溶解度が1.4mg/lと小さいために中和反応はその表面にのみ限定され、 Ca^{2+} と Cl^- との間の反応によって生成される CaCl_2 に中和反応によって生成される水酸化オニ鉄フロックが凝集して水酸化オニ鉄フロックのゲル状構造が断切られ、あるいは結晶性のような緻密な脱水性のよいスラリーが生成される。一方、 Ca(OH)_2 を用いた場合には沈降性が液中に分散し、中和反応によって生成される水酸化オニ鉄フロックがゲル状構造を形成する。そのため、 Ca(OH)_2 を用いた場合にはスラリーの沈降性状は劣るものと考えられる。また、粉末状と液状の中和剤による沈降性の相違は次のように考えられる。液状で添加する場合に比較して一部溶解している中和剤成分はオニ鉄イオンとの間に速やかに中和反応が進行するので、粉末状で添加する場合に比して中和剤が溶解するのに多少とも時間を要し、水酸化オニ鉄と徐々に溶解してくる中和剤との間で中和反応が進行するので、その反応速度が遅くなる。そのため、中和剤を粉末状と液状で添加した場合にはスラリーの沈降性状が異なる。

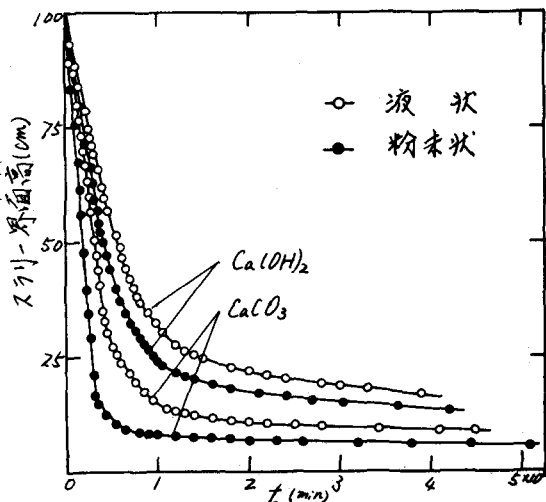


図-4 粉末と液状添加の場合の沈降曲線の比較

表-4 粉末と液状添加の場合の沈降性の比較

	PH	Co	V	H ₀₀	H _c	Z _c
粉末	7.1	4070	2.7	5.0	8.5	71
液状	6.6	3660	1.6	8.2	14.3	105

CaCO_3 添加量 ; 5.0g/1g FeCl_3

粉末	7.4	1910	1.4	10.8	29.1	134
液状	7.4	1900	0.9	13.0	34.8	176

Ca(OH)_2 添加量 ; 2.0g/1g FeCl_3

図-5は中和剤として粉末状の CaCO_3 、 Ca(OH)_2 および NaOH 溶液を用い、系のPHを変化させた場合のスラリーの等速沈降速度を示したものである。粉末状の CaCO_3 を用いた場合には、PHの増大とともに等速沈降速度が大きくなり、中性付近のPHで最大の等速沈降速度を示す。 Ca(OH)_2 を用いた場合には、PH5以下の極端に大きな等速沈降速度を示す点を除けば、 CaCO_3 の場合と同様に等速沈降速度はPHの増大とともに大きくなり、中性付近で最大の値を示す。PHがアルカリ側に移行すると再び小さくなる。NaOHを用いた場合には、等速沈降速度は小さくなり、PH6付近から再び大きくなってゆき、中性のPHで最も大きな値を示す。

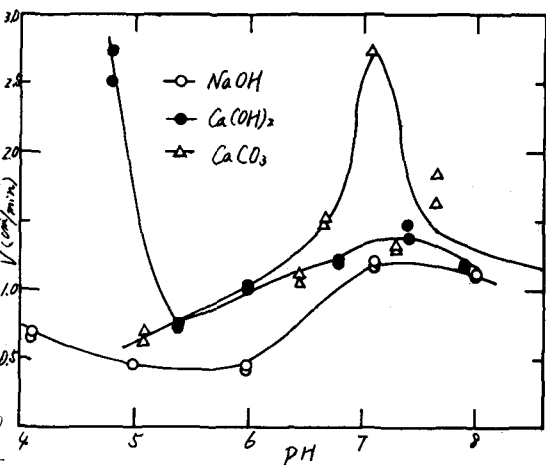


図-5 等速沈降速度とPHの関係

図-6は、各中和剤を用いた場合の24時間沈降界面高 H_{24} とPHの関係を示したものである。低PH側では24時間沈降界面高はPHの増大とともに大きくなつてゆき、 CaCO_3 と Ca(OH)_2 ではPH5~PH5.5付近、 NaOH ではPH6付近と境として24時間沈降界面高が再び小さくなり、中性PH付近で極小値を示す。同様に、図-7と図-8はそれぞれ圧縮開始点におけるスラリー界面高および沈降時間とPHの関係を示したものである。これらは図-6の24時間沈降界面高の場合と同様の变化傾向を示している。上記の実験で、 CaCO_3 を用いた場合にはPH4付近では生成フロツフは微細粒子の沈降で、PH5以上のところでは界面沈降が生じる。 Ca(OH)_2 を用いた場合にはPH5付近では大小二群の水酸化オニ鉄フロツフが生成され、まず始めに粒径の大きいフロツフが界面を構成して沈降し、沈降時間、50分頃から小径の粒子が界面を構成して大径の粒子に追いついて沈降する。また、 NaOH を用いた場合にはPH5以下では大小二群の水酸化オニ鉄フロツフが生成され、大径のフロツフが界面を構成して沈降するが、小径のフロツフは長時間静置しても沈降せず懸濁液として残る。図-5から図-8において低PH側で一見沈降性の良い結果が得られているのは、主として大粒径のフロツフによるものである。微細粒子が存在と考慮すると、低PH領域においてはスラリーの沈降性はむしろ悪くなる。したがって、いずれの中和剤の場合も中性付近のPHのところでは最も沈降性の良いスラリーが得られる。すなわち、中性PH領域で生成されるスラリーが、単位沈降速度が大きくしかも脱水性の良いもの、より短時間のうちに圧縮沈降状態に達する。また、圧縮沈降域において沈降すべき高さ($H_c - H_a$)も小さい。各中和剤について比較すると、 CaCO_3 を用いた場合のスラリーの沈降性が最もよく、 NaOH を用いた場合のスラリーの沈降性は他の中和剤のそれと比較して悪い。これは、 CaCO_3 および Ca(OH)_2 を用いた場合には沈降の核となる薬品が存在するのに対して、 NaOH を用いた場合にはそのような核が存在しないことによる。系のPHによってスラリーの沈降性の大きく相違するのは、既報に述べたように、生成される水酸化オニ鉄の重合物の開鎖とその表面荷電状態がPHによって異なることによるものである。

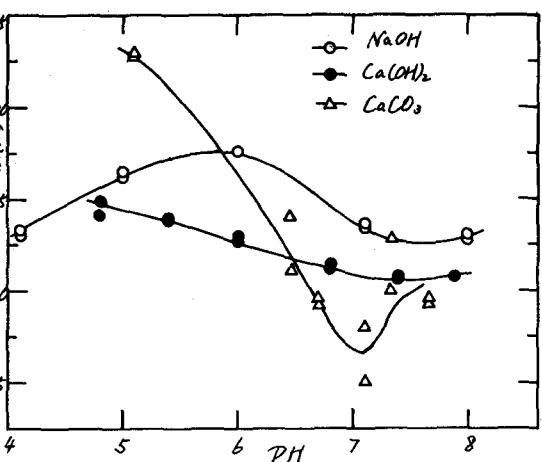


図-6 H_{24} とPHの関係

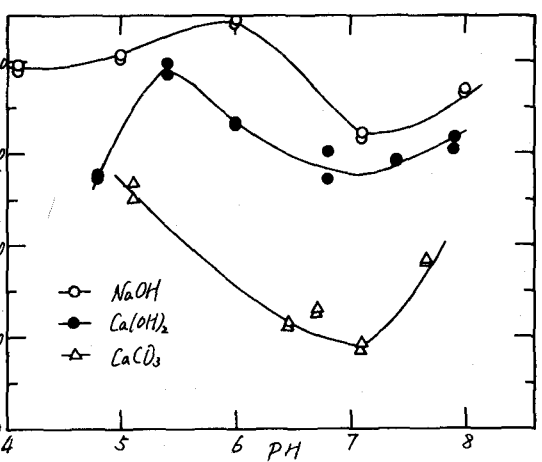


図-7 t_c とPHの関係

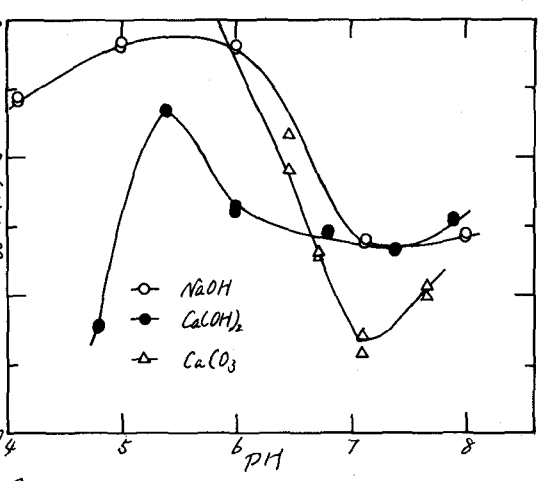


図-8 t_c とPHの関係

次に、式-1あるいは式-2の圧縮沈降速度式中の係

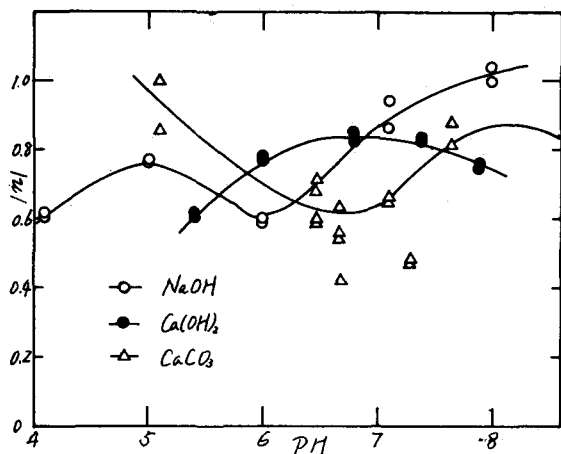


図-9 n と pH の関係

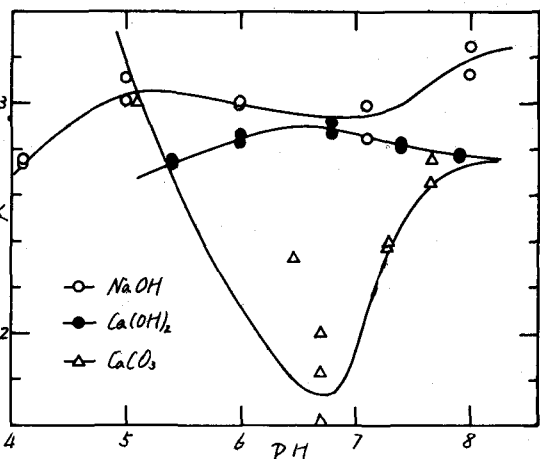


図-10 K と pH の関係

数 n と K について述べる。係数 n は、 $(H-H_{\infty})$ と n の対数プロットの直線の勾配から求まる。また、係数 K は、 $(H-H_{\infty})$ と n の対数プロットの直線と外挿して $n=1$ における $(H-H_{\infty})$ の値を求めるか、あるいは対数プロットにおいて直線関係の成立する上限の界面高 H_c と沈降時間 t_c を求めることにより求めることができる。図-9と図-10はそれぞれ各中和剤を用いた場合の係数 n および K と pH の関係を示したものである。スラリーの沈降濃縮性状の良否は係数 n と K によって表わすことができ、 n が大きいほど K が小さいほどスラリーの沈降性は良い。すなわち、スラリーの沈降性良否は係数 n と K の大小関係に集約される。沈降性が優れている中性付近の pH におけるスラリーを例にとると、 $CaCO_3$ を用いた場合には n が小さいが K が非常に小さい値となっているので、他の中和剤に較べてスラリーの沈降性は良い。 $NaOH$ を用いた場合には n が比較的大きな値を示すが K も大きいので、その沈降性は他の中和剤の場合に較べて劣る。図-11は、各中和剤を用いた場合の上澄液の残留オゾン鉄イオンについて示したものであるが、この図からも $CaCO_3$ が優れている。

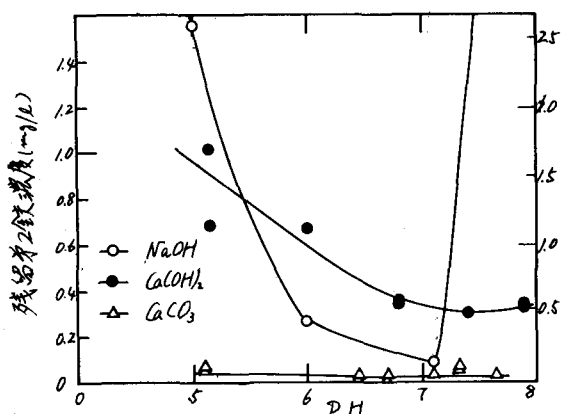


図-11 残留オゾン鉄と pH の関係

4. あとがき

金属塩水酸化物スラリーの沈降濃縮性状に及ぼすスラリー生成条件の影響について検討した。その結果、中和剤として反応性が遅くかつ沈殿の核を与えるようなものを粉末状で添加し、中性付近の pH で金属水酸化物フロフフと生成すれば、沈降性の良いスラリーが得られることが判明した。今後は、スラリーの沈降性状に及ぼすその他の要因およびその他の中和剤を用いた場合の沈降性状について検討することとしたい。

参考文献

1. 穂積 河野; 金属塩スラリーの圧縮沈降特性, 第33回土木学会年報, 1978.
2. " ; 金属水酸化物スラリーの沈降特性に関する研究(I) 富岡工業大学研究報告第9号, 第5号, 1978.
3. " ; $CaCO_3$ 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, 土木学会北海道支部研究報告第5号, 1979.
4. 岡本 俊彦 諸庄; 工業用水と廃水処理, 日刊工業新聞社, 1972.
5. 下飯坂 敏山; 鉱山における坑排水処理の諸問題, 日本鉱業会誌, VOL. 85, 1969.