

流動床による廃棄物最終処分場浸出水の晶析軟化処理に関する基礎的研究

(熊本大・工) 中島重旗, 原田浩幸, ○松野隆 (荏原総研) 平沢 泉 (名工試) 田中一彦

1. はじめに

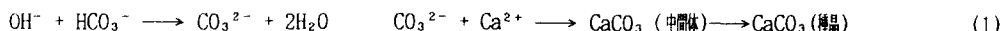
焼却炉排ガス中のHCl除去に乾式法を採用している清掃工場の焼却灰は、カルシウム化合物を多量に含み、極く最近において、埋立浸出汚水中の高濃度カルシウム成分に起因する排水処理設備へのスケーリングが問題となってきた¹⁾。本研究室では、こうした観点から新しい高効率な方法として期待されている晶析軟化法による浸出水の処理を検討してきた²⁾³⁾。今回は流動床による軟化処理を行い、カルシウムの除去過程について検討を加えたので報告する。

2. 実験法

図1に流動床型晶析装置の概要を示す。晶析装置は内径50×高さ1000mmの亚克力製で、下部に多孔板を、多孔板上10cm毎にサンプリング口を設けた。種晶はあらかじめ流動層に投入しておき、温度およびpHを調整した原水を流動層下部の多孔板より供給し、さらに多孔板上、5cmの点から0.2mol NaHCO₃を原水中のカルシウム濃度と等モルになるように注入した。処理水は、pHのモニターから定常状態で処理されていると判断できる時点で採取し、直ちに0.2μmのメンブレンフィルターで濾過し、pH、濁度(上水試験法(1984版))、Ca²⁺(原子吸光光度法)、CO₃²⁻(イオン電極法)について測定した。原水(熊本市清掃工場灰ビット水)のCa²⁺は400~600g/m³でスケーリングが報告された値¹⁾の濃度域にある。種晶として用いた、高炉スラグ(250~420μm)の成分中のCaOは40~44%で、カルシウム成分が多いことから種晶に適すと考えられる⁴⁾。

3. 晶析軟化処理

次式に従い生じたCaCO₃が種晶上に析出する。



4. 結果と考察

4.1. 処理過程 図2に原水Ca²⁺濃度33.8, 52.5, 111×10⁻⁴mol/lの処理に対する、Ca²⁺、CO₃²⁻、pH、濁度の反応器内高さ方向分布を示す(温度:27℃, U:49m/hr, pH:9.6, 種晶:500g)。カルシウムは炭酸水素ナトリウムと接触直後に平衡濃度に達し、それぞれ13.3, 21.3, 41.0×10⁻⁴mol/lに低下した。炭酸イオンとpHはeq.1に従いCa²⁺と同様の挙動を示した。特に、処理水のpHは7.5~7.9に低下し、後続処理の為にpH調整は不要になると考えられる。33.8, 52.5, 111×10⁻⁴mol/l-Caに対する処理水の濁度は原水濁度まで回復するが111×10⁻⁴mol/l-Caの処理では、多孔板上で50に増加した後、20までしか低下せず、若干の一次核の発生が認められた。

4.2. 特性モデル式の検討 流動層内をプラグフローと仮定し、晶析過程を2次反応とおく³⁾ことによりeq.2を得る。接触脱リンにおけるkineticsの検討では、Cをリン酸濃度⁵⁾⁶⁾とするので、Cをカルシウム濃度にとり、計算値と実測値の比較を行った。

$$U(dC/dZ) + K_0(C - C_s)^2 = 0 \quad (2)$$

図3にはCの流動層層高分布を示す。その結果(図3-A) 33.8, 52.5, 111×10⁻⁴mol/lのいずれの処理においても流動層下部での挙動を表すことができなかった。この事から本研究のような高濃度系では、中間体から種晶上への析出が律速過程になると考えられる。そこで、CをCaCO₃中間体濃度とする。中間体仮想濃度を、eq.3により推定した、eq.3を用いた計算値と実測値の比較を図3-Bに示す。

$$C = \{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]\} \quad (3)$$

その結果、下部における挙動をはば表すことができたが、111×10⁻⁴mol/l-Caに対する処理では、まだ若干のずれを生じる。これは図2の濁度の結果から、一次核の発生に起因する差であると考えている。

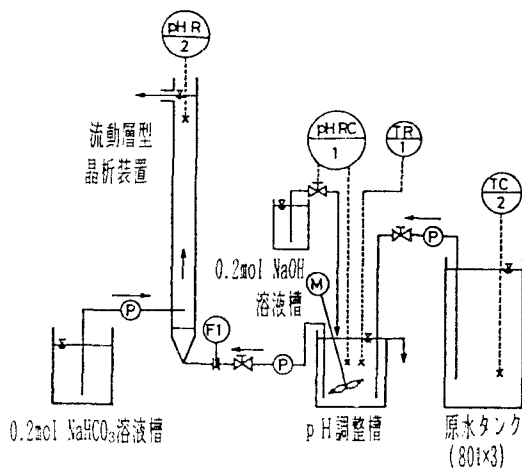


図1 流動床型晶析装置

仮想濃度 C は 2 次の晶析速度式 $dC/dt = K_0(C - C_s)^2$ に対して成立すれば、妥当であると考えられるので、次にカルシウム、炭酸イオンが不等モルの条件下 ($Ca^{2+}:CO_3^{2-}=5:1$) で回分処理 (温度 $30^\circ C$, 攪拌速度 500rpm , 種晶 50g) を行った。図 4-A は 2 次の晶析速度式の積分式 $1/(C - C_s) - 1/(C_0 - C_s) = K_0 \cdot t$ において時間に対し、左辺をプロットしたものであり、その直線回帰における傾きが K_0 となる。また、pH の経時変化も示した。その結果、600sec 迄は直線回帰を行うことができ、600sec 以上では、pH の変化から晶析反応が終了した時点に相当し、そのため直線回帰からずれるものと考えられる。図 4-B は 600sec までの直線回帰により求めた K_0 を用い、計算値と実測値の比較を示す。その結果、良好な一致を示した。

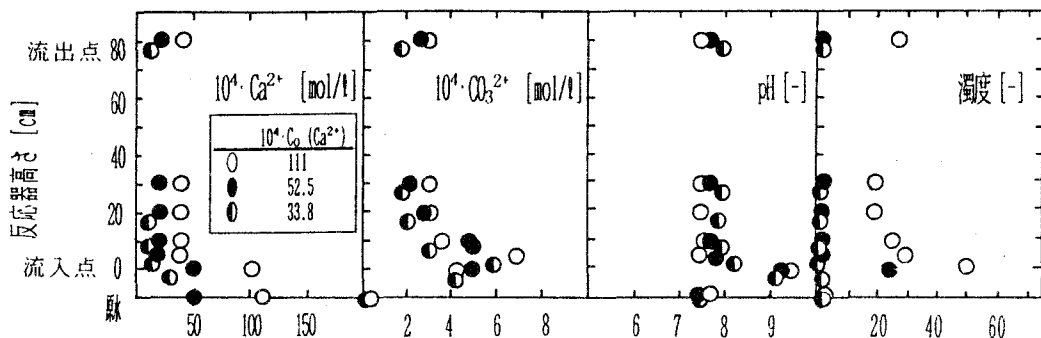


図 2 Ca^{2+} , CO_3^{2-} , pH, 濁度の反応器内高さ方向分布

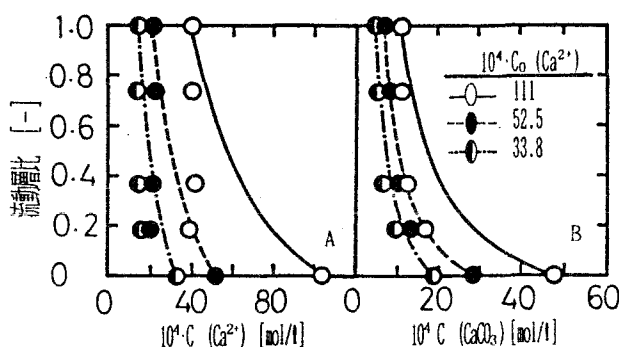


図 3 層高比とカルシウム成分濃度の関係

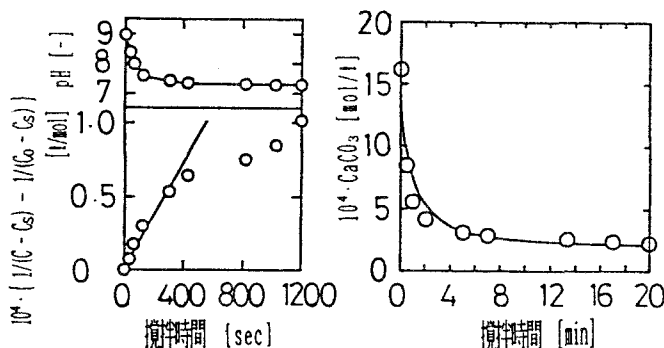


図 4-A $1/(C - C_s) - 1/(C_0 - C_s)$, pH 図 4-B $dC/dt = K_0(C - C_s)^2$ と時間の関係 による相関

図 4 回分処理

5. まとめ

炭酸カルシウム中間体を考慮した特性モデル式により、高炉スラグを種晶とした晶析軟化処理過程を表すことができた。

使用記号

U: 空塔速度[m/sec], K_0 : 除去速度定数 [1/mol·sec], C: 液中濃度[mol/l], C_s : $CaCO_3$ の溶解度 [mol/l], Z: 層高[m], t: 時間 [sec]

参考文献

- 1) 堀井ら (1987), 化学工学テクニカルレポート No. 12, 2
- 2) C. Veen et. al. (1988), Journal AWWA, 80(6), pp. 50~58
- 3) 中島ら (1988), 第 26 回下水道研究発表講演要旨集, 18~8
- 4) 平沢 (1987), 化学工学シンポジウムシリーズ No. 18, 27
- 5) 岡田ら (1981), 下水道協会雑誌, 18(203), pp. 38~45
- 6) 岡田ら (1981), 下水道協会雑誌, 18(204), pp. 12~21