結晶成長とケーキ濾過方式を用いた

Fe³⁺ イオン含有排水の排水処理

小 野 信 行*・藤 崎 一 裕*

Treatment of Ferric Ion Containing Wastewater Using Crystal Growth and Cake Filtration

Nobuyuki ONO and Kazuhiro FUJISAKI

This paper presents an experimental study on the growth of particles by crystallization in the reactor which has a cake filtration unit. The wastewater sample that contains ferric ion is poured into the reactor and crystallized by mixing under various pH conditions, pH 3, 3.5, 4, 7.8, and 12. The results are summarized as follows.

There is a close relation between the mean particle size and pH value. The mean particle size becomes larger with a decrease in pH in the range of pH 3.5 to pH 12.0. The mean particle size at steady state was 8.42 μm at pH 3.5. From the observation with SEM, and the measurements with X-ray diffraction meter and X-ray fluorescence spectrometer, the produced material was determined to be FeOOH.

The growth of particles reduced the specific resistance of cake by two orders, which meant there was a significant improvement of the cake dewaterability. The moisture content of dewatered cake was 25~27% at pH 4.0, while 77~80% in the conventional treatment method.

In addition, the capacity of solid- liquid separation of this wastewater treatment is high enough for a practical industrial plant, if the scale up of this system is made. It was also found that there is the possibility that we can get a low moisture cake without using a sedimentation plant.

1. 緒 言

鉄鋼製造プロセスにおける酸洗およびメッキ工程から排水される酸排水は、通常、中和槽で pH 7 ~ 8 に中和され、水酸化金属の微粒子を生成させ、高分子凝集剤でフロックを形成し、沈殿池で固液分離を行い、その後、脱水している。しかし、それらの微粒子はゲル状であり、脱水性が非常に悪く、脱水ケーキ中の水分は約 60 ~ 80 % と非常に高い。また、成分的には、鉄分が主体であるが、クロム・ニッケル・亜鉛などの金属が低濃度ながら含まれているため、鉄源としてのリサイクル価値はほとんどない。その結果、これらのスラッジは、ほとんどリサイクルされることなく、脱水処理後、埋立処分されて

いる。

一方、最終処分場の新規施設数は減少しており、最終処分場の残余年数は 3.3 年 (H10 年度) であり、依然、厳しい状況にある。このような状況の中、環境に対する意識の高揚などもあり、安価なリサイクル化技術が渴望されている。

酸洗・メッキ汚泥を鉄源としてリサイクルしていくには、①製鉄工程の操業阻害および品質障害となるような元素成分量が少ないこと、②水分が少なくハンドリング性がよく、かつ、鉄源リサイクル時に必要となる乾燥コストが小さいことが、挙げられる。①については、クロム、ニッケル、亜鉛を安価に分離する技術が必要であり、著者らは別途研究を進めている。②については、今まで、さまざまな研究がなされている。高井らは、Fe²⁺ イオンを主成分とした廃水に対して、沈殿槽で回収したスラリーを反応槽へ送る接触沈殿除鉄法を行い、脱水性が良いスラッジを得、また、それを構成するのは粒子状

* 九州工業大学 建設社会工学科
平成 14 年 7 月 9 日受理

Fig. 1 Reactor with the cake filtration

であるとしている²⁾。上笹貫は、鉄鋼工程から排出される酸洗廃液および表面処理廃液を対象に、返送汚泥方式を採用し、同じく脱水性が良いスラッジを得ている³⁾。

しかし、これらの研究は、処理水質を第一に考えた研究で、処理水 pH を中性領域にした研究であり、また、原水中には、第一鉄イオンが主体のものであるがゆえに、第一鉄をエア酸化するために、処理水 pH を中性に制御してきたとも考えられる。

そこで、本研究では、鉄源としてリサイクルする上で、乾燥コストが増となる汚泥中の水分について、極力低下させることを第一目標に、次の研究を行った。 Fe^{3+} イオンを含む模擬酸排水を用い、反応槽内の pH 3.0, 3.5, 4.0, 7.8, 12.0 に制御し、凝集晶析により粒子の造粒化を行い、平均粒子径を最大化するのに最適な pH 値について実験的研究を行った。また、造粒化したスラリーの脱水性の改善についても評価した。反応装置として、中和反応槽（結晶化反応槽）の内部にケーキ濾過装置を設置し、高分子凝集剤をいっさい使用しない、ケーキ濾過型中和反応槽を使用し、その濾過特性についても言及した。汎用されている方法と比較するため、汎用型の中和処理方式をイメージし、模擬酸排水を急激に中性域に中和し作成した汚泥も用いた。

2. 実験装置および実験方法

Fig. 1 にケーキ濾過型中和反応槽を示す。反応槽中へは、 Fe^{3+} イオンを 6.0 g/L 含む模擬酸排水を pH 1.3 に調整し、P1 で投入（5 ml/分）した。20%水酸化ナトリウムを P2 で反応槽内に投入し、反応槽内 pH を 3.0, 3.5,

Fig. 2 The time variation of water head difference

4.0, 7.8, 12.0 で制御した。水温は、約 20 ~ 25°C である。また、反応槽の固液分離装置としては、濾布を使用し、その濾布で補足されたケーキを利用してケーキ濾過を行っている。濾布の閉塞防止のため、ケーキ濾過面の下方よりエアレーション（0.3 ~ 1.0 L/分）を行いクロスフロー流を形成した。また、濾過水排水口より圧力空気により逆洗を 1 日 2 回行った。反応槽上部まで水位が上昇した際には、反応槽上部より細いビニールチューブを投入し、これより吸引し、1 ~ 1.5 L 排泥した。高分子凝集剤は使用していない。実験は、平均粒子径がほぼ一定となる定常状態態で継続した。

なお、濾布には、フィルタープレス用濾布を用い、その仕様は、通気度：600 $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 、ポリプロピレン製、モノフィラメントである。

また、比較対象として、模擬酸排水を 20%水酸化ナトリウムによって、pH 7.8 に急激に中和して比較対象汚泥を作成した。

粒度分布の測定は、光透過法を用いた⁴⁾。粒子の真比重については、別途測定し $\rho = 4.43$ とした。

汚泥の脱水性を評価するために、定圧型の加圧脱水試験装置⁵⁾を用いた。加圧圧力を 0.02 MPa ~ 0.2 MPa にセットし、脱水を行い、濾過液量・脱水後水分より脱水特性（ケーキの脱水性、ケーキの平均比抵抗^{6,7)}）を算出した。また、粒子の結晶状態を明確にするため、造粒化した粒子について、SEM 写真による粒子表面の撮影、X 線回折による結晶性の調査、蛍光 X 線による元素分析を行った。

さらに、ケーキ濾過方式の固液分離性能を明確にするため、濾過水量変化などを調査した。

Fig. 3 The time variation of mean particle size

3. 実験結果

試験期間中の水頭差の経時変化を Fig. 2 に、平均粒子径の経時変化を Fig. 3 に示す。pH 3.0 および pH 3.5 で制御したものは、他のものと比較して、濾布の閉塞が激しく、水頭差が急激に高くなった。実験を一時中断して、濾布を酸洗浄したが、すぐに閉塞し、非常に不安定な実験であった。pH 3.0 に制御した際の処理水中の Fe^{3+} イオン濃度が 145 mg/L もあり、濾布のところで Fe 化合物が析出しやすい状況であり、これが濾布を閉塞させたものと考ええる。pH 4.0 および pH 7.8 で制御した際には汚泥濃度がそれぞれ 420, 390 g/L まで上昇し、非常に濃厚なスラリーとなったが、pH 12.0 で制御した際にはスラリー濃度が 125 g/L までしか上昇しなかった。一方、粒子径は、おおよそ 300 hr まで時間の経過とともに大きくなり、造粒化を確認することができた。

定常状態における平均粒子径と反応槽内 pH の関係を Fig. 4 に示す。また、図中には、汎用の中和処理方式に

Fig. 4 The influence of pH on mean particle size at steady state

Fig. 5 SEM image of particle at pH 4.0 controlled

Fig. 6 X ray diffraction chart of particle at pH 4.0 controlled

についても記載している。pH が低いほうが、定常状態における平均粒子径が大きくなることが判明した。平均粒子径は、pH 3.5, pH 4.0, pH 7.8, pH 12.0 でそれぞれ 8.42 μm, 8.15 μm, 4.79 μm, 2.34 μm であった。しかし、pH 3.5 の条件では、濾布の閉塞が著しく、実験を定常状態で維持することはできなかった。また、pH 7.8 で中和した汎用の中和処理方式では、粒子径が 1.75 μm にしかならず、明らかに造粒化が進んでいると言える。

pH 4.0 で造粒化した粒子の SEM 写真を Fig. 5 に、X 線回折結果を Fig. 6 に示す。pH 4.0 で造粒化させたものは、X 線回折では、ピーク波形が一部に認められるものの、全体的にはブロード波形であり、結晶構造の同定には至らなかった。ここには示していないが、pH 7.8 の場合も同様の結果であった。SEM 写真より、約 1 μm の超微粒子が凝集し、その結果、約 13 μm 程度に造粒化していることがわかる。つまり、X 線回折でブロード波形となったのは、超微粒子が凝集したため、X 線回折上はブロード波形になったものと考えられる。このような、凝集晶析については、さまざまな研究がなされている。坂本らは凝集晶析のプロセスとして、2 段階の過程からな

Fig. 7 The time variation of the cumulative particle-size distribution

るモデルを提案し、1段階目は、複数の結晶が物理的な要因によりゆるく凝集する物理凝集段階と、2段階目は、そのゆるく凝集した粒子が再び離れる前に、ゆるく凝集した結合点から結晶化物質の析出が起こり、これが接着剤の役目となり、固い凝集物が形成される析出反応凝集段階としている⁸⁾。Fig. 5 および Fig. 6 より、坂本らが提案しているモデルの現象が起こっていると思われる。

また、蛍光 X 線より、O/Fe (モル比) = 1.8 ~ 2.2 であり、粒子は FeOOH として存在していると考えられる。

pH 7.8 で制御した際の初期における重量ベースの累積粒度分布の経時変化を Fig. 7 に示す。小さい粒子が新たに発生せずに粒子径が増大していることがわかる。また、粒子の成長速度は粒子径が大きい程、その速度が速いと言える。Fig. 5 の SEM 写真より、約 1 μm の超微粒子が凝集していることから、粒子径が大きい程、超微粒子

Fig. 8 The influence of the mean particle size on the moisture content of cake

Fig. 9 The influence of the air pressure at filter press tester on the moisture content of cake

子を凝集させる力、つまり、物質間力が強いといえる。Fig. 3 に示すように、平均粒子径に最大値があることから、粒子径成長に対する成長抑制因子として、粒子同士の接触による粒子の破壊作用などがあると考えられる。

本研究で得られたスラリーを加圧脱水試験装置を用い脱水した場合 ($P = 0.1 \text{ MPa}$)、脱水ケーキ後の水分に対する平均粒子径の影響を Fig. 8 に示す。汎用の中和処理方式で作成したスラリーでは、脱水後水分は 77 ~ 80% であったが、ケーキ濾過型中和反応槽で pH 4.0 に制御して造粒化したスラリーでは、25 ~ 27% となり、平均粒子径が大きくなると、脱水後水分は大きく低下することが確認でき、下記の近似式で近似できた。

$$Y = -40.72 \times \ln(X) + 108.25$$

Y: 脱水後水分 (%), X: 平均粒子径 (μm)

また、脱水圧力を変化させた時のケーキ中の固形分の体積変化を Fig. 9 に示す。従来の研究より⁹⁾,

$$1 - \varepsilon = a \times (10.2 \times P)^b$$

ε : 空隙率 (-), P: 有効応力 (MPa), $a \cdot b$: 定数

となる関係がわかっている。パラメータ a は、有効応力 $P = 0.098 \text{ MPa}$ 時の固形分率で、 b は汚泥の圧縮性に対応する値である。今回の実験では、Fig. 9 中に示すような近似式となった。造粒化によりパラメーター a は大きくなったが、汚泥の圧縮性を示すパラメーター b にはほとんど変化が見られなかった。つまり、粒子自体の圧縮性には変化がないものと考えられる。

さらに、脱水過程の濾液量から計算したケーキの平均

Fig. 10 The influence of the mean particle size on the specific resistance of cake

Fig. 11 The influence of the water head difference on the volume rate of filtrate

比抵抗の変化を示したのが Fig. 10 に示す。汎用の中和処理方式では、造粒化できておらず、平均比抵抗は、 7×10^{10} cm/g であったが、pH 4.0 に制御し、平均粒子径を $8.24 \mu\text{m}$ まで造粒化させたときのケーキの平均比抵抗は、 4×10^8 cm/g であり、2 オーダーも改善できており、脱水性が著しく向上できることが言える。

ケーキ濾過型中和反応槽で pH 4.0 に制御し、造粒化したスラリー（粒子径： $7.75 \mu\text{m}$ ）を用い、固液分離能力を測定した。逆洗直後で処理水がほぼ透明になった時点で処理水量を測定したのが Fig. 11 であり、濾過水量の経時変化を測定したのが Fig. 12 である。逆洗直後における濾過水量では、

$$\text{濾過水量 (m3/m2/d)} = 20.88 \times \text{水頭差 (m)}$$

なる関係が得られ、ゼロ点を通る直線が得られた。また、逆洗後の濾過水量の経時変化より、逆洗直後に濾過水量が著しく減少し、約 2 時間で当初の濾過水量の約 50% に

Fig. 12 The time variation of the volume rate of filtrate

なることがわかった。もし、2 時間毎に逆洗したとすると、濾過水量と水頭差の関係は、

$$\text{濾過水量 (m3/m2/d)} = 10 \times \text{水頭差 (m)}$$

となり、大きな濾過水量が得られることがわかる。

そこで、今回の実験結果より実排水規模（排水量：5,000 m³/日、Fe 濃度：200 mg/L）における水処理プラントの仕様について粗計算を行う。中和反応槽の HRT を 30 分とし、その中にケーキ濾過装置を設置し、水頭差 5 m で濾過し 2 hr 毎に逆洗したとする。濾布は、濾過板の表裏に濾布をセットし、その濾過板を 10 cm 毎にセットし、濾過ユニットを製作するとする。また、中和反応槽中における到達スラリー濃度は 300 g/L とする。この際の実験仕様を次に示す。

濾過水量：50 m³/m²/日

必要濾布面積：100 m²

必要濾布枚数：25 枚（1 枚当りの濾布面積：4 m²）

濾過ユニット体積：5.2 m³（2 m×2 m×1.3 m）

反応槽容積：105 m³

SRT：約 20 日

汎用されている『中和－凝集－沈殿』プロセスと比較すると、非常にコンパクトなプロセスとなる可能性がある。また、ケーキの比抵抗も 2 オーダー改善できることから、脱水時間を大幅に短縮することができ、かつ、低含水化できる。

4. 結論および考察

本研究では、ケーキ濾過型中和反応槽を用い、Fe³⁺を含む模擬酸排水を pH を 3.0, 3.5, 4.0, 7.8, 12.0 で中和処理し、定常状態における平均粒子径に対する pH の

影響について研究を行った。また、得られた改質スラリーの脱水性を評価するとともに、用いたケーキ濾過型中和反応槽の評価も行った。その結果、次の結論が得られた。

定常状態における平均粒子径と反応槽内 pH との間には、密接な相関があり、pH が低くなるにつれて、平均粒子径は大きくなることが判明した。pH 3.5 で制御した場合の定常状態における平均粒子径は $8.42 \mu\text{m}$ であった。

造粒化作用は、凝集晶析によるもので、粒子組成から FeOOH であると推定された。

粒子の造粒化は、ケーキの平均比抵抗を 2 オーダー小さくすることができ、脱水性を著しく改善することができた。pH 4.0 で制御した場合、ケーキの水分は 25 ~ 27 % であった。

ケーキの平均比抵抗を小さくすることで、ケーキ濾過型中和反応槽での濾過水量を大きくすることができ、固液分離能力が高いことを証明できた。

また、汎用の中和処理方式では、その平均粒子径が $1.75 \mu\text{m}$ と小さいために、高分子凝集剤を用いて擬似造粒化を行い、固液分離装置として沈殿池を採用していた。しかし、本研究のように、高分子凝集剤を使用せずに、

粒子径を大きくすることにより、緻密な粒子を形成することができ、①汚泥の低含水率化、②中和槽と固液分離機能を一体化させたケーキ濾過型中和反応槽 が実現できる可能性を見出すことができた。

今後、酸洗およびメッキ排水の中和処理時に発生する鉄以外の元素を含む中和汚泥を、鉄源としてリサイクルしやすい性状および成分構成にするため、本研究成果を取り入れ、研究を進めていきたいと考える。

引用文献

- 1) 環境省: いんだすと, Vol. 16, No. 8, p. 78-87 (2001)
- 2) 高井 雄, 馬場利則: 荏原インフィルコ時報, No. 80, p. 10-14
- 3) 上笹貫透: 産業機械, No. 9, p. 15-21 (1994)
- 4) 粉体工学研究会編: 粉体粒度測定法, p. 149-172
- 5) K. Fujisaki, N. Gu, the 3rd China-Japan International Conference on f & s, p 110
- 6) Ruth, B.F.: Ind. Eng. Chem., 25, 76, 153 (1933); 27, 708, 806 (1935); 38, 564 (1946)
- 7) 白戸紋平: 別冊化学工業, 14(4), p. 77-82
- 8) 坂本憲一, 金原幹夫, 松下賢庸: 化学工学, Vol. 35, No. 4, p. 481-484 (1971)