

重金属を含む多硫化カルシウムスラッジの濾過性

佐納良樹*・島田昌代*・永浜勇二*・杉本泰隆*

Filtration Characteristics of Calcium Polysulfide Sludge Containing Some Heavy Metals

Yoshiki SANO*, Masayo SHIMADA*, Yuji NAGAHAMA*
and Yasutaka SUGIMOTO*

重金属を含む廃水の凝集沈殿処理法のうち、比較的新らしいものとして多硫化カルシウム法が提案されているが、この方法の特長を利用すれば塵芥焼却場の洗煙廃水の処理に有効であると考えられている。そして廃水中の重金属のほとんど大部分は凝集沈殿物(スラッジ)へ移行するのであるから、スラッジの処理処分は重要であり且慎重でなければならない。

スラッジの処理処分操作の第一歩は固・液分離であり、この場合はケーキ濾過法がもっとも合理的と考えられる。そこで、重金属類のほか種々雑多な成分を含む、塵芥焼却場からの洗煙廃水処理に際し生成するスラッジの濾過性を予測するために、模擬洗煙廃水を調製し含有成分の種類および量がスラッジの濾過性質にどのように影響するかを調べた。

多硫化カルシウムのみを含む液からは極めて難濾過性のスラッジが生成するが、塩化ナトリウム等の無機塩類が共存する場合には塩類のコロイド凝結作用によりスラッジの濾過性は急激に改善された。しかし上記に加うるに重金属類も共存するときには空隙率が小さくしかも含水率が大きく濾過性も良好でないスラッジが生成することがわかった。しかし、通常のケーキ濾過操作で十分処理しうる程度のスラッジであるといえる。

緒 言

重金属を含む廃水の処理にはフェライト法、硫化ソーダ法および脱芒法など各種の凝集沈殿法が実用化されているが¹⁾、比較的新しい方法として本学の矢彦沢ら¹⁰⁾が開発した、多硫化カルシウム(農薬用石灰硫黄合剤の主成分で CaS_x または $\text{CaS}_4(\text{OH})_{16}$)を凝集剤として利用する凝集沈殿法(以下、多硫化カルシウム法)がある。この処理法は重金属のほかBOD成分およびCOD成分を含む塵芥焼却場の洗煙廃水^{**)}の処理に有効であると考えられており実用化の可能性も十分にある。

上記のどの凝集法を採用するとしても水処理工程で生成する沈殿(スラッジ)の処理処分は極めて重要な課題である。すなわち廃水中の重金属の大部分はスラッジに移行するのであるから、その処理処分が適切でなければ深刻な2次汚染を惹起することになる。

このようなことから重金属を含むスラッジは山元還元出来る場合を除きコンクリート固化などの不溶化処理をしなければならない。そのためにはまず重金属等を除去

した処理済み水からスラッジを分離することが必要である。生成するスラッジ量にもよるがこの場合の固・液分離には濾過法特にケーキ濾過法を採用するのがもっとも一般的であり、且合理的であると考えられる。しかし上述の洗煙廃水から生成するスラッジは重金属のほか多種類の夾雑物を含むのであるからスラッジの凝集性、凝集体の3次元の構造ひいては濾過比抵抗などの濾過特性も多くの因子の影響をうけると考えられる。

本報告では洗煙廃水処理に際し生成するスラッジの濾過性を予測するために、含有成分の種類及び量がどのように影響するかを調べた。すなわち Cd^{2+} 、 Hg^{2+} などの重金属イオンの他に、BOD成分としてグルコースを、また無機塩として塩化ナトリウム、塩化マグネシウムを選び、それらの一部又は全部を溶解した模擬洗煙廃水を調製した。これを多硫化カルシウム法で処理する際に生成するスラッジの濾過比抵抗に及ぼす、pH、重金属および塩類の種類、濃度の影響について検討した。さらにケーキの濾過性質に関連の深い電気泳動速度およびケーキ層の空隙率、含水率についても検討をおこなった。

*信州大学繊維学部 Fac. Textile Sci. Tech.,
Shinshu Univ.

**洗煙廃水中に含まれている重金属のうち、主なものはカドミウム、水銀、クロム、亜鉛である¹⁾これら重金属類の除去に関しては矢彦沢ら¹⁰⁾、矢野・荒谷ら²⁾、¹¹⁾、¹²⁾の報告を参照されたい。

実験装置・材料・実験方法

CaS_xの分解反応(スラッジの生成)

2ℓのピーカーに多硫化カルシウム原液(硫化態硫黄を約22%含む)3.8mlをとり蒸留水で1.6ℓに希釈した後

恒温槽中で(65°C^{*})に保つ。実験条件に従い、この溶液そのままあるいはCd(NO₃)₂・4H₂O、Hg(NO₃)₂・2H₂Oなどの重金属化合物、塩化ナトリウム、塩化マグネシウムならびにグルコースのうちの一部を所定濃度になるように添加した。

CaSxの分解^{**})にもちいられるCO₂はマンメーターで計量(1ℓ/分)、恒温槽内で予熱された後、上記のビーカーへ吹き込んだ。予備実験よりこの温度、液量での分解反応は10分程度で終了することを確かめてある。またCO₂の吹き込みによりビーカー内の液は十分に攪拌されることがわかったので攪拌装置は使用しなかった。

スラッジの濾過

スラッジの濾過装置の概略を図1に示した。分解反応を終えた反応液は一旦液貯溜槽⑦に移した。この貯槽で

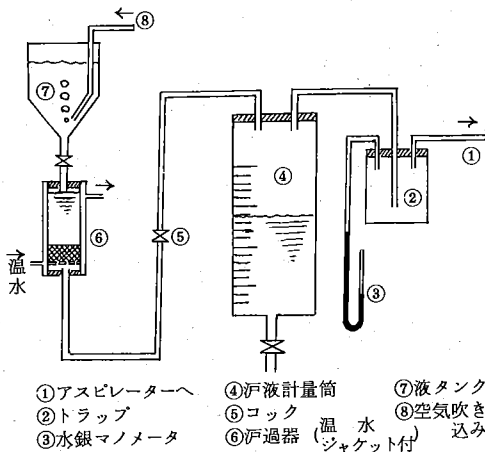


図1. 濾過装置

は濾過操作中、スラッジ濃度が一定に保たれる様に適度の空気吹き込み攪拌を行なった。⑦から、温水ジャケットで保温した濾過器⑥に適量づつ上記の反応済み液が供給されここで固・液分離が行なわれる。すなわち濾過器本体として内径15.4m/m、長さ120m/mのガラス製円筒形フィルターホルダーを使用し、ホルダー底部に固定したステンレス製目皿板上に平均孔径5μmのメンブラン

フィルター(東洋濾紙製)を敷きアスピレーターにより650~700mm Hgの減圧下で恒圧濾過した。濾液は内径6.3m/m、最大容積1000mlの目盛付ガラス円筒④に集められる。濾液量50ml毎に計量器④に溜るに要する時間をストップウォッチで計測した。なお濾過操作は濾液量が750~800mlに達するまで続けた。

電気泳動速度の測定

CaSx溶液からスラッジが生成、生長する過程でのスラッジ微粒子の電気泳動速度を顕微鏡電気泳動装置(三田村理研工業製)により測定した。すなわち分解反応途中の所定時間毎に採取したサンプル液を泳動装置のブリッグスセルに満し微粒子(最小約3μm)の泳動速度を実測した。

濾過比抵抗および電気泳動速度

濾過比抵抗⁵⁾

ケーキ濾過操作においてはケーキ層を通過する濾液の速度は濾過圧力、濾材抵抗ならびにケーキ抵抗によって定まる。このため恒圧濾過で一定の濾材を使用する限り濾過の難易はケーキの濾過比抵抗 α によって論じてよい。

すなわち濾材抵抗を相当液量V₀におきかえると、濾過速度は次式で与えられる。

$$(1/A)(dV/d\theta) = \{\Delta P_f / (\mu\alpha\omega/A)(V+V_0)\} \quad (3)$$

(3)式を変形した後0~ θ 、0~Vの間で積分すると

$$(V^2/2) + V_0 V = (A^2 \Delta P_f / \mu\alpha\omega) \theta \quad (4)$$

$$\text{ここで } K = (2A^2 \Delta P_f / \mu\alpha\omega) \quad (5)$$

$$\text{とおくと } V^2 + 2V_0 V = K\theta \quad (6)$$

(6)式を変形して

$$(\theta/V) = (V/K) + (2V_0/K) \quad (7)$$

(7)式より θ/V とVの関係は直線で表わされその勾配からKが求まる。故に(5)式をもちいて α を算出しよう。

電気泳動速度⁶⁾

(1)式で示される様にCO₂によるCaSxの分解反応ではCaCO₃の他に多量の遊離硫黄が生成する。一般に硫黄コロイドは負に帯電し硫黄粒子同士は反発し合うから凝集、沈殿することはない。しかし粒子表面の ζ 電位が一定値以下になると急激に凝集が進み大粒子となって沈殿する。そしてこのときの凝集状況が凝集体の3次元構造ひいては濾過比抵抗にも影響する筈である。

いま、粒子の泳動速度をu、電場の強さをHとすると ζ 電位は次式で与えられる。

$$\zeta = (4\pi\mu u / DH) \quad (8)$$

ここで実験に使用したブリッグスセルの断面積をS、粒子の泳動距離を l 、泳動時間をtとし、電場の強さ及び ζ 電位をCGS静電単位から実用単位に書き換えると

$$u \equiv (l/t) = 9 \times 10^{-10} (D\zeta / 4\pi\mu) (iR_s / S) \quad (9)$$

すなわちuを実測しておけば直ちに ζ を算出すること

* 洗煙廃水の温度は通常80°C程度であること、荒谷の結果³⁾では常温よりむしろ50°C以上で重金属の除去がよくおこなわれること、小川・杉山の予備実験⁴⁾でもこの温度で生成したスラッジの濾過時間が最も短かったことによりこの温度を選定した。

** CaSxのCO₂による分解反応および重金属の除去反応は一般に次式で与えられる¹⁰⁾

$$\text{CaSx} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{X}-1)\text{S} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} \quad (1)$$

$$\text{H}_2\text{S} + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{MS} + 2\text{H}^+ \quad (2)$$

が出来、また(8)式より u は u に比例するものであるからここでは u の代りに u で論ずることにする。

実験結果

スラッジ生成時のpH変化(夾雑物を含まぬ場合)

CaSxを含み、重金属その他の夾雑物を一切含まない溶液にCO₂を吹き込んだ時のpHの時間的推移を図2に示した。図にはNaOH又はHClで初期pHを調節した場合の結果も併記した。CaSx水溶液の初期pHは特に調整しない限り9.5前後であったものが反応の開始と同

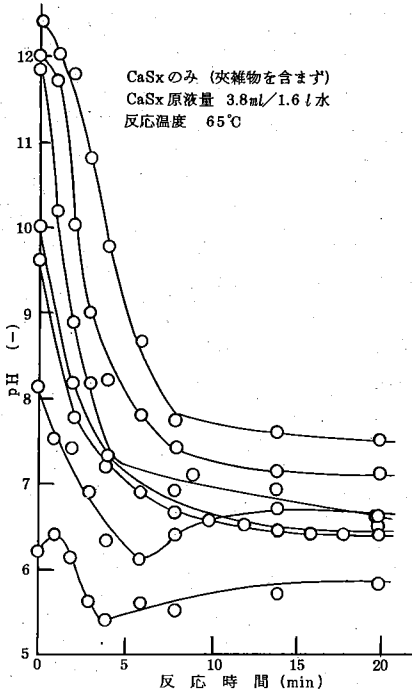


図2. pHの時間経過

時にpH 7程度まで急激に低下した後、漸減し反応経過時間約10~15分ではば一定値を示した。このような時間的推移は初期pHが違って、また重金属などの夾雑物を含んでいる場合も大差がなかった。したがってpH変化で見るとCO₂吹き込み後10~15分で反応が完結したと思われる。またCO₂吹き込みによるpHの低下は(1)式による反応で生成したH₂Sの解離によるものである。さらにpHの時間的推移の再現性は比較的良好であった。

夾雑物を含まないスラッジの濾過曲線及び濾過比抵抗

CO₂吹き込み終了後直ちに前記の方法により反応液を濾過した。濾過量Vと濾過時間 θ の関係を(7)式に従い点綴した結果を図3に示した。(7)式によれば θ/V 対Vの関係は右上りの直線であるべきであるが、図に見る様に特

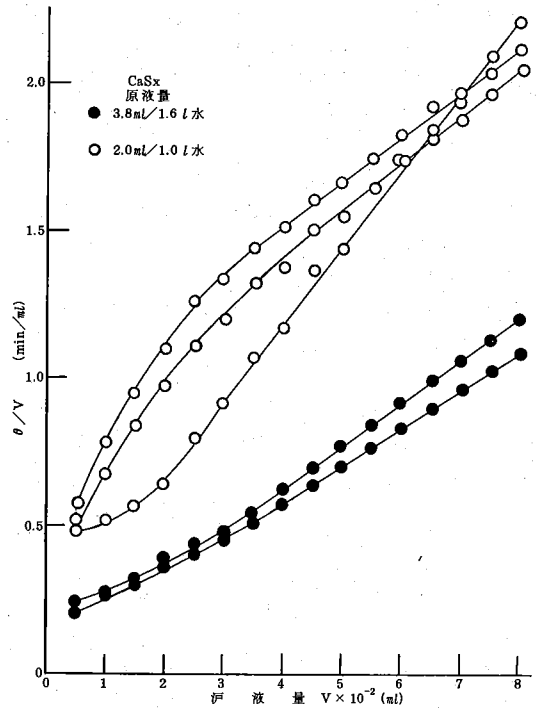


図3. 濾過曲線

に濾過初期に上または下に凸な曲線を示すことが多かった。しかし濾過量が多くなるに従って θ/V 対Vの関係は良好な直線を示した。よって濾過比抵抗の算出は直線部分の傾斜にもとづいて行なった。

次に図3の様な濾過曲線から算出した濾過比抵抗 α を初期pHに対し点綴した結果を図4に示した。図中の各点は初期pHが異なるのみで他の条件が全く同一な実験の結果であるが α の値はpHにより極めて広汎に分布した。すなわちpH 2~5の強酸性領域で α の値は10⁸(cm/g)程度であったものが弱酸性域より高いpH領域で急激に増大しpH 9近辺では10¹²~10¹³(cm/g)程度という極めて大きい数値を示した。その後pH 11~12の強アルカリ領域で α の値は激減した。しかし強アルカリ域では硫黄は可溶化するために、スラッジの量そのものが少なかったことの影響もあると思われる。

以上のことから夾雑物を全く含まずしかも初期pHを全く調節しないCaSx水溶液から得られるスラッジの濾過性は極めて悪いといえる。

塩類が共存する場合の濾過比抵抗

洗煙廃水には比較的高濃度の塩化ナトリウムが含まれていることが多いので¹⁾、NaClの濃度範囲を0.001~10wt%に変えて生成させたスラッジの濾過比抵抗の値を図5に示した。NaClを全く含まぬ時の α が10¹²~10¹³

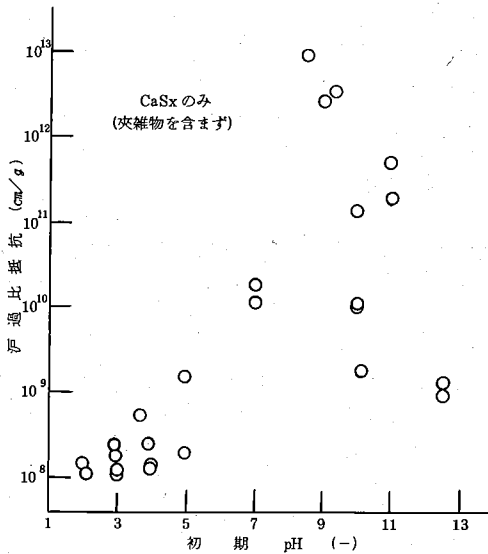


図4. 初期 pH の影響

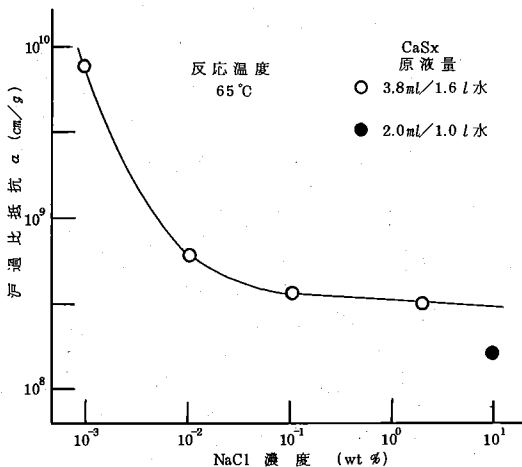


図5. NaCl 濃度の影響

程度であったものがNaClを0.01wt%含むだけでαは急激に減少して10⁸~10⁹程度となり実験範囲上限の10wt%でも10⁸程度であった。すなわち廃水中に塩化ナ

トリウムが0.01~0.1wt%程度以上含まれているときは濾過比抵抗は小さいと考えてよい。このようにNaClを加えると濾過比抵抗が急減したのはNaClのコロイド凝結作用によると考えられたのでNaClより凝結力の大きなMgCl₂をNaClの代りに加えて濾過比抵抗を調べた結果を表1に示す。この結果からは凝結力の差異によるαの差異ははっきりしなかったが、いずれも塩類の存在しない時に比べて極めて小さい値になった。

表1. 塩類添加の影響

塩 類		濾過比抵抗	CaSx原液量
種 類	濃度(wt%)	(cm/g)	
NaCl	5	5.65 × 10 ⁸	3.8ml/1.6l水
"	10	0.5 × "	2.0ml/1.0l水
"	10	1.7 × "	" "
MgCl ₂	5	6.94 × "	3.8ml/1.6l水
"	10	1.0 × "	2.0ml/1.0l水
"	10	2.0 × "	" "
無添加	0	5.0 × 10 ¹²	" "
"	0	4.0 × "	" "

重金属を含む場合

重金属としてCd(NO₃)₂ · 4H₂O, Hg(NO₃)₂ · 2H₂O (Cd²⁺, Hg²⁺としてそれぞれ5~20ppm), 塩類としてNaCl, MgCl₂ またBOD成分としてグルコースを選びそれらの一部を溶解させた模擬洗煙廃水から生成させたスラッジの濾過比抵抗の値を整理して表2に示した。なお表2では参考のためにCaSxのみの場合及び重

表2. ケーキの性状

共存物質	濾過比抵抗 (cm/g)	空隙率 (-)	含水率 (%)
CaSx のみ	1.945 × 10 ⁹	0.473	58.1
CaSx + 塩類	0.71 × 10 ⁹	0.430	28.8
CaSx + 塩類 + 重金属	2.43 × 10 ⁹	0.202	52.7

金属を含まず塩類のみを含む場合を併記した。また次節に述べる濾過ケーキの空隙率及び乾量基準の含水率の平均値も併記した。繁雑さを避けるために個々の実験条件ならびに得られた数値は掲げずグループ毎の平均値を示すにとどめたが、グループ間の差異は明瞭であった。

αについては前述の様に、塩類が共存するとその値は急減したが、そこへ更に重金属が加わると塩類の共存効果は減殺される様である。詳細は省略するが重金属の濃度が5~20ppmの範囲ではαに及ぼす重金属濃度の影響は認められなかった。

ケーキの含水率および空隙率

恒圧ケーキ濾過により形成されたケーキの含水率（乾量基準）及び空隙率を算出し実験条件との関連を調べた。すなわち含水率については濾過終了後直ちに湿潤ケーキの重量を測定した後、105℃で乾燥、恒量に達したものを乾燥ケーキの重量として乾量基準含水率を算出した。

次に濾過終了の時点でケーキ層高を実測し、ケーキの見掛け容積と湿潤ケーキの重量からケーキ層の見掛け密度 ρ_b を求め、別にスラッジの真密度 ρ を測定して次式によりケーキ層空隙率 ϵ を求めた。

$$\epsilon = 1 - (\rho_b / \rho) \quad (10)$$

実験条件ならびに不確定要因により含水率及び空隙率の両者共バラツキが大きかったが表示した3グループに分類するとグループ間の差異が明瞭になった。すなわち重金属を含むスラッジは空隙率の小さいケーキ層を形成するにかかわらず、含水率は空隙率に対応して小さくなるということとはなかった。しかし、表2の結果からは、空隙率と濾過比抵抗ならびに含水率と比抵抗の関係ははっきりしなかった。

考 察

前述の様に図3に示した濾過曲線は全域に亘って直線が得られるとは限らず濾過初期に上又は下に凸になる場合が多かった。また再現性は必ずしも良いとはいえなかった。その原因としてケーキ層の形成までには非常に多くの因子が関与する他、濾過原液中でのスラッジの分散が必ずしも均一とはいえないこと、特に濾過初期は反応終了直後であるために、生成したスラッジの凝集状態がまだ安定していないということも考えられる。^{*} いずれにせよ濾過曲線の大部分の領域が直線であるから濾過比抵抗の算出には差支えない。

次に本法による重金属処理プロセスは他の凝沈法と異なり処理後のpH調節を必要としないのを特長の一つとしている。本研究では初期pH2~12.5という広範囲で実験を行なったが初期pHを強酸性~弱酸性に調節しておかない限り初期pH12.5という強アルカリ側からでも処理水のpHは6.5~7.5程度に落ちついた。しかし溶液からの沈殿過程一般に見られる様に本実験の場合もpHが凝集プロセスに極めて大きく影響するであろうことは図4からも明らかである。特にpH9~10の領域ではpHの僅かの差異により α 値の桁が2~3も異なることはCaSx法で生成するスラッジの性状の複雑さを示しているといえる。

^{*} 小川・杉山の予備実験⁴⁾ではCO₂吹込み終了後、放置時間の長短によりスラッジの濾過所要時間が異なったことから反応完了後もある程度凝集が進むものと考えられるが、確認していない。

以上はCaSxのみから生成したスラッジの場合であるが塩類や重金属が共存する、より実際のケースに近い場合につき以下で論ずることとする。

図5および表2から塩類のみが共存する場合は明らかに α ならびに含水率が小さくなりスラッジの処理上、有利に働く。ところがそこへ更に重金属が加わると塩類が共存しているにかかわらず α ならびに含水率が再び大きくなり濾過による固・液分離に不利に働く。重金属の混在が何故塩類の凝結作用を見掛け上打ち消すように働くのか目下、不明であるが表2の空隙率および含水率の動向から推測して恐らく特殊な構造を持つ凝集体が形成されるのであろう。いずれにせよ洗煙廃水の一般的な重金属濃度は0.5~10ppm程度であり¹⁾本実験条件範囲内に入るから洗煙廃水由来のスラッジの濾過性は決して良好とはいえない。ここで濾過比抵抗の値を他の場合⁷⁾⁸⁾と比較すると表3の通りであり易濾過性ではないが通常の濾過法で処理しうるのであろう。

表3. 各種原料の濾過比抵抗⁷⁾

原料	濾過比抵抗 (cm/g)	備考
けいそう土	9.98×10^9	普通粒度
カーボンブラック	7.64×10^8	
水酸化マグネシウム	1.43×10^{11}	
模擬洗煙廃水	2.4×10^9	
下水生汚泥 ⁸⁾	6.02×10^{10}	濃度5%の生汚泥に消石灰と鉄塩を添加

前述の様にスラッジの濾過曲線の再現性は必ずしもよくないし濾過比抵抗のバラツキも可成り大きい。特に濾過比抵抗の値はスラッジの生成過程の影響を受け易いと考えられるので反応途上の反応液からサンプリングを行なって微粒子の電気泳動速度を実測し、凝集過程を類推した。すなわち図6はCaSxのみの場合およびグルコースを含む場合における電気泳動速度の時間経過を示したものである。図中に重金属としてCd²⁺を含む場合の値を付記した。実験技術上、反応開始後5~20秒以前の値は実測し得なかったがいずれの場合も時間とともに泳動速度が小さくなってゆく経過、換言すれば粒子が未だ凝集途上にあることがよくわかる。またCaSxのみの場合とCd²⁺又はグルコースを含む場合は泳動速度に大差はなかったが塩類を含む場合は前者と比較して大部小さいといえる。なお図6では泳動速度の値が全般に大きいように思われるが、これは測定対象が比較的微粒子に偏っていたためであろう。参考までに図6にもとづいてCa

Sxの他にCd²⁺を20ppm含む場合につき反応開始5分後のく電位試算値は-46mVと得られた。一般にく電位は20~30mV以下になると凝集し易くなるといわれて

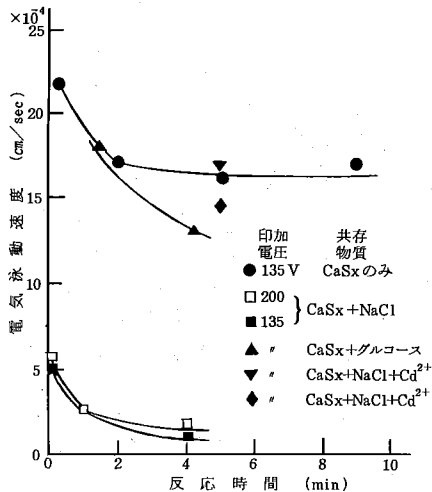


図6. スラッジ粒子の電気泳動速度

▼: Cd²⁺ 5 ppm, ◆: Cd²⁺ 20 ppm

おり、特に水処理で良好な凝集状態を得るにはく電位が±5mV以下になる必要があるとの指摘⁹⁾と比較すると本実験で得た値はやや大き過ぎる様である。

しかし、これらのことから図4および表2に示されたスラッジの多様性を説明することは困難であり濾過性を説明するにはこれらのデータの他に電子顕微鏡による直接観察等の方法も併用して総合的に検討する必要があると思われる。

結 論

塵芥焼却場の洗煙廃水に含まれることの多い塩類、重金属を共存させた模擬洗煙廃水から多硫化カルシウム法によって生成したスラッジの濾過性状を調べた結果、重金属の共存は塩類の凝結作用による有利性を打ち消し、普通乃至やや難濾過性であるといえる。

本研究を行なうに当り多大のご援助と有益な論議を頂いた大阪府立大学名誉教授矢野武夫先生はじめ信州大学繊維学部矢彦沢清允先生、大阪府立大学荒谷敏朗先生に深く感謝致します。

使用記号

A: 濾過面積 [cm²]
D: 媒質(水)の透電恒数 [-]

H: 電場の強さ [e.s.u.]
i: 電流の強さ [mA]
ℓ: 泳動距離 [cm]
ΔP_f: 濾過圧力 [mmHg]
R_s: 懸濁液の電気比抵抗 [Ω-cm]
S: ブリッグスセルの断面積 [cm²]
t: 距離ℓを泳動するに要する時間 [sec]
u: 電気泳動速度 [cm/sec]
V: 濾液量 [cm³]
V₀: 相当濾液量 [cm³]
ω: 濾過原液の粒子濃度 [g/cm³濾過原液]
α: 濾過比抵抗 [cm/g]
ε: ケーキ層の空隙率 [-]
ζ: ζ電位 [mV]
θ: 濾過時間 [min]
μ: 濾過原液の粘度 [poise]
ρ: スラッジの密度 [g/cm³スラッジ]
ρ_b: ケーキ層の見掛け密度 [g/cm³ケーキ]

参 考 文 献

- 1) 矢野武夫, 荒谷敏朗, 伊藤龍象: 都市廃棄物処理対策研究会第2部会報告書(1976)
- 2) 矢野武夫, 荒谷敏朗: 用水と廃水 21, 1255(1979)
- 3) 荒谷敏朗: 私信(1979)
- 4) 小川一佳, 杉山政美: 信州大学繊維学部卒業論文(1976)
- 5) 白戸紋平編著: 化学工学—機械的単位操作の基礎— p. 163, 丸善(1980)など
- 6) 北原文雄, 渡辺 昌編: 界面電気現象—基礎・測定・応用—, 共立出版(1972)など
- 7) 化学工学協会編: 化学工学便覧(改訂三版) p. 919 丸善(1968)
- 8) 日本下水道協会編: 下水試験方法 p. 416, 日本下水道協会(1974)
- 9) 用廃水管理叢書編集委員会編: 凝集沈殿 p. 19, 品川工学図書(1974)
- 10) Yahikozawa K., T. Aratani, R. Ito and T. Yano: Bull. Chem. Soc. Japan 51, 613(1978)
- 11) Aratani T., K. Yahikozawa and T. Yano et al: ibid. 51, 1755(1978)
- 12) Aratani T., T. Yano et al: ibid. 52, 218(1979)