

汚泥循環法による排水中のふっ素除去技術^{*1}篠崎 清志^{*2} 白井 真一^{*3}

Fluorine Removal Process by the Sludge Circulation System

Kiyoshi Shinozaki Shin-ichi Shirai

1 緒 言

ふっ素を含む排水としては、電子工業、ガラス工業等のふっ酸洗浄排水や鉄鋼業のガス洗浄排水等がある¹⁾。排水中のふっ素濃度は水質汚濁防止法で 15 mg/l 以下、さらに地方公共団体の上乗せ条例によっては、10 mg/l 以下に定められているところもある。

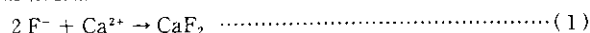
近年、排水処理においては、そこから発生する汚泥の処分地の確保の困難性が大きな問題になってきており、そのため処理設備を計画する上で、汚泥の資源化や減容化が重要なポイントになっている。

今回、汚泥循環法を適用することによって、アルミ系凝集剤を使用せずに、汚泥の資源化が可能な鉄系凝集剤を使用して排水中のふっ素を基準値以下まで除去できるプロセスを富士化水工業株式会社と共同で開発し²⁾、ふっ素含有排水の処理設備の建設に適用したので報告する。

2 排水中のふっ素除去の原理と従来法

2.1 ふっ素除去の原理と問題点

一般的な排水中のふっ素の除去方法は、(1)式に示すようにふっ素をカルシウムと反応させて難溶性のふっ化カルシウムを生成させ、凝集沈澱法によって排水から分離、除去する方法がとられる³⁾。



しかし、ふっ化カルシウムは溶解度が 16 mg/l (25℃) あり、さらに、結晶成長が遅く微粒子化するために沈降性が悪く凝集沈澱処理をしても排水中に残りやすいという問題を持っている。沈降性を上げるための方法として、鉄系凝集剤 (塩化第二鉄) を添加しふっ素の処理テストを行った結果を Fig. 1 に示す。塩化第二鉄の濃度を 6 000 mg/l まで増加しても処理水のふっ素濃度は 12 mg/l までしか下がっていない。このように一般にふっ素を 10 mg/l 以下の低濃度まで除去するのは困難とされている。

2.2 従来法

ふっ化カルシウムの微粒子化という問題のために、通常次のような方法で処理を行っている。

まず、凝集剤として、鉄系凝集剤 (硫酸第二鉄、塩化第二鉄等) より凝集性のよいアルミ系凝集剤 (硫酸アルミ、塩化アルミ等) を

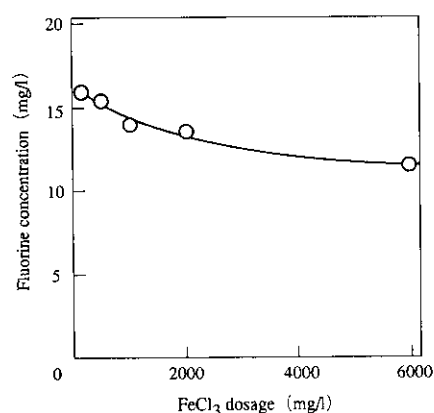


Fig. 1 Relationship between $FeCl_3$ dosage into waste water and fluorine concentration in treated water by a conventional process

使用している。この場合、フッ素濃度を 10 mg/l 以下にすることは可能であるが、発生する汚泥 (沈澱物) 中にかなりの量のアルミが混入するため、製鉄所での汚泥の資源化ができなくなり、埋め立て処分になるため、汚泥の資源化、減容化の面で好ましくない。

また、アルミ系凝集剤の使用と併せて、プロセス的には凝集沈澱後にろ過器を設置したり、凝集沈澱を直列に二段で行う等の方法をとってふっ化カルシウム粒子の捕捉を強化する方法があるが、これらは設備費を増加させる。

3 汚泥循環法によるふっ素除去

3.1 原 理

汚泥循環法とは、沈澱処理で分離した汚泥を引き抜いて反応槽に戻す方法で、これをふっ素除去に利用した場合次の効果が期待できる。

- (1) 返送される汚泥中にふっ化カルシウムがあるので、反応槽中にふっ化カルシウムの結晶が増加し、種晶効果によって排水中のふっ素が結晶に析出して排水から除去されると同時に結晶自身も成長が促進され、沈降性がよくなる。
- (2) 反応槽中の浮遊物質 (SS) が増加するので、SS と共沈して排水から除去されるふっ化カルシウムが増加する。

処理フローの概略を Fig. 2 に示す。排水は、反応槽でカルシウム、凝集剤、汚泥と混合され、ここでふっ化カルシウムの結晶化や粒子の凝集がおこり、それらが次に沈澱作用によって固液分離され、水は処理水として次工程に進み、汚泥は再び反応槽へ戻る。

^{*1}平成7年3月7日原稿受付

^{*2}千葉製鉄所 環境・エネルギー部エネルギー技術室

^{*3}千葉製鉄所 環境・エネルギー部動力課長

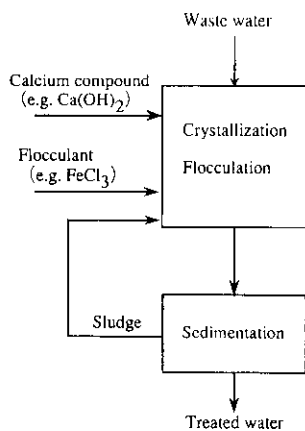


Fig. 2 Schematic diagram of fluorine removal process by the sludge circulation system

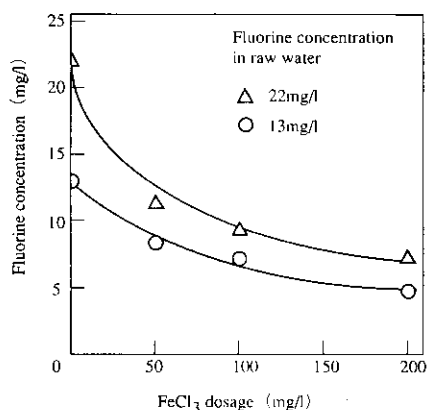


Fig. 3 Relationship between FeCl_3 dosage into waste water and fluorine concentration in treated water by the sludge circulation system

3.2 汚泥循環の効果

汚泥循環の効果を確認するために、模擬汚泥を用いて実験を行った。実験方法としては、あらかじめフッ化ナトリウムと水酸化カルシウムでフッ化カルシウムを生成させ沈降分離して実験汚泥とし、これを実験原水に混合して凝集沈殿処理を行い処理水中の残留フッ素を測定した。この実験原水は、実機化を想定して、実際のフッ素含有排水を用いた。

濃度の異なる2種の原水について、pH 11、反応時間 15 分、フッ化カルシウム濃度 200 mg/l の条件下で鉄系凝集剤として塩化第二鉄を用いて実験を行い、塩化第二鉄の添加量と処理水中のフッ素濃度との関係を調べた。結果を Fig. 3 に示す。凝集剤を増すと処理水中の残留フッ素は減少し、塩化第二鉄の添加量が 100 mg/l 以上になれば、処理水中のフッ素は 10 mg/l 以下になった。これを Fig. 1 の結果と比較すると明らかに汚泥循環がフッ素処理に有効なことがわかる。

また、この添加量は、アルミ系凝集剤を使用した場合の平均的な添加量より少なく、結果として、汚泥循環法での発生汚泥量はアルミ法より少なく、汚泥の資源化だけでなく減容化の面でも汚泥循環法は有効である。

3.3 CaF_2 濃度の影響

種晶効果を考えた場合、フッ素の処理能力は反応槽中のフッ化カルシウムの濃度の影響を受けるので、その影響についても調べた。

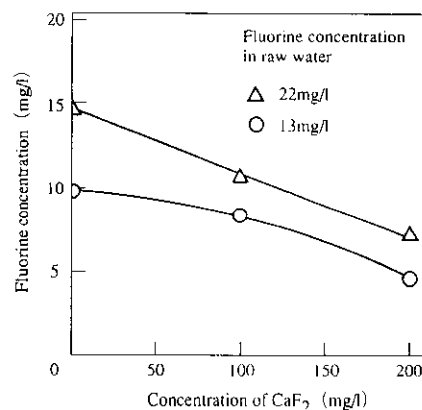


Fig. 4 Relationship between calcium fluoride concentration in flocculation-crystallization step and fluorine concentration in treated water by the sludge circulation system

上述と同様の方法で、pH 11、反応時間 15 分、凝集剤として FeCl_3 を 200 mg/l 添加する条件下でフッ化カルシウムの濃度を変えて実験を行い、処理水中のフッ素濃度との関係を調べた。結果を Fig. 4 に示す。フッ化カルシウム濃度の増加と共に処理水中のフッ素は減少していることから種晶効果が確認され、処理水の残留フッ素濃度を 10 mg/l 以下にするためには、原水に対してフッ化カルシウム濃度が 200 mg/l 必要であるという結果が得られた。

3.4 実機化

処理水量 240 m³/h の汚泥循環法によるフッ素処理設備を建設し、1994 年 4 月より稼働を始め、実験より得られた処理条件で排水中のフッ素を安定的に 10 mg/l 以下に処理できることを確認した。

4 結 言

当社が富士化水工業株式会社と共同で開発した汚泥循環法による排水中のフッ素除去技術について報告した。その結果は以下のとおりである。

- (1) 排水中のフッ素を処理する方法として、汚泥循環法を用いると、鉄系凝集剤を使用して残留フッ素を 10 mg/l 以下にすることができる。
- (2) 残留フッ素濃度を 10 mg/l 以下にするための処理条件として、塩化第二鉄とフッ化カルシウムの添加濃度はそれぞれ 100 mg/l、200 mg/l が適当である。
- (3) 実機においても、排水中のフッ素を安定的に 10 mg/l 以下に処理できることを確認した。

参 考 文 献

- 1) 清水 博ら：「用水廃水便覧」, (1973), 577, [丸善]
- 2) 川崎製鉄(株), 富士化水工業(株)：特開平 6-114382
- 3) 渡辺信彦ら：「フッ素化学と工業」, (1984), 371, [化学工業社]
- 4) 畑 一夫ら：「化学便覧基礎編」, (1988), 167, [丸善]

〈問い合わせ先〉

千葉製鉄所 環境・エネルギー部
Tel 043(262)2333
エンジニアリング事業本部 環境エンジニアリング部
Tel 03(3597)4443