

助成番号 0904

塩化ナトリウムを利用した高度排水処理を可能にする前処理技術の開発

森 隆昌, 椿 淳一郎

名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻

概要 排水処理等の固液分離操作における被処理液の前処理操作として、塩化ナトリウム水溶液を添加して微粒子を塊状凝集させる手法を検討した。様々な種類、添加量の無機塩を含むスラリーを調製し、スラリー中の粒子集合状態を評価した。一般に電解質無機塩の添加は、スラリー中の粒子表面電位及び電気二重層厚さを減少させる効果があると報告されており、それによって粒子が凝集体を形成する。したがって、より価数の大きな陽イオンを生成する電解質無機塩がより少ない添加量で粒子を凝集させることができるという理由で好まれている。しかしながらこのような価数の高い陽イオンの塩を添加した場合に形成される粒子堆積層は非常に疎な構造を取るため、分離・回収する粒子の濃度が極めて低く、固液分離の本来の目的から考えると決して効率の良い前処理方法とは言えない。それに加えて価数の高い陽イオンの塩を添加した場合に形成される粒子堆積層は極めて流動性が悪く、これはすなわち次の乾燥工程へ回収粒子を輸送するのに手間がかかることを意味する。

このような現状の前処理方法に対して、我々が検討した NaCl 水溶液を添加する前処理方法の場合は、形成される粒子堆積層は比較的粒子濃度が高く、流動性も良いことが示された。もちろん価数の高い陽イオンの塩を添加した場合に比べ、粒子を全て塊状凝集させるのに必要な塩添加量は多くはなるが、それでも海水中の NaCl 濃度と同程度か、それよりは低い程度に抑えることができた。上記のような実験結果から、NaCl 水溶液を添加する前処理技術は、固液分離操作、特にダイナミックろ過のような動的状態での固液分離操作に適用できる可能性が示唆された。

1. 緒言

固体原料の精製、用水や排水中の汚濁物質の除去など固体粒子と液体とを分離する機械的方法の一つにろ過操作がある。ろ過操作については古くから研究されており、ストレンろ過、深層ろ過、ケーキろ過の大きく三つの分野に分かれて発展してきた。このうちケーキろ過においては、ろ過の進行にともなってフィルター上に形成するケーキにより、ろ過抵抗が増加する。そこでこのケーキ成長にともなうろ過抵抗の増大を防ぐために、凝集剤を添加して被処理液中の粒子を凝集させ、形成されるケーキの充填率を下げ（すなわちケーキの透過率を上げて）ろ過を行うことが一般的である。しかし回収されるケーキの充填率が低いということは、言い換えればケーキの含水率が高いということであり、それは固体と液体を分離するという固液分離の本来の目的から考えれば決して望ましいことではないし、

後工程の乾燥にもコストがかかることになる¹⁻⁴⁾。また形成されたケーキは基本的には掻き取り機構によって排出しなければならず、回分操作となってしまふ。

一方で、ケーキの乾燥コストを削減するために、分散剤を添加して粒子を分散させて、非常に高いろ過圧力でろ過する試みもわずかながらなされている⁵⁻⁷⁾。この研究においては、確かに形成されたケーキの充填率は高くなってはいるが、ろ過抵抗が大きいためろ過時間が非常に長くなっている^{5,7)}。したがってこれまでのろ過の前処理では、分離するケーキの固体濃度を上げようとすればろ過抵抗が増加するため、ろ過に長時間を要し、逆にろ過抵抗を下げてろ過速度を上げようとすれば、固体濃度が十分にならないうちに乾燥に時間、コストがかかることになり、全てを満たす条件に調製することは困難であった。

しかしながら、これまでの我々の研究において、高分子

電解質添加量の比較的多い塊状凝集スラリーの方が、粒子が良く分散しているスラリーよりも、沈降速度が速く堆積層の最終充填率が高くなる場合があることが明らかになった。さらにデッドエンド汙過においても、粒子が良く分散しているスラリーと同等、もしくはそれ以上に粒子が高密度に充填したケーキが得られることも報告している。このような塊状凝集スラリーの特徴を生かせば、排水処理等で行われている汙過において、高い汙過速度でかつ高粒子濃度(低含水率)のケーキを得ることができる可能性があり、実プロセスへの応用上極めて興味深い研究対象である。高分子電解質過剰添加による凝集は溶液中の未吸着高分子電解質が引き起こす枯渇効果によるものであると説明されることが多いが、我々はそれに加えて、遊離した塩の電気二重層の圧縮効果も大きな役割を果たしていると考えており、より安価な凝集技術を確立するという観点から塩化ナトリウム水溶液による塊状凝集体形成を試みた。

2. 実験方法

2.1 スラリーの調製

試料粉体には易焼結アルミナ(AES-11E:0.48 μm, 住友化学製, 密度 3.96 g・cm⁻³)、を使用した。媒液には蒸留水を使用し、粒子体積濃度を2.5 ppm - 5.0 vol% と変化させてスラリーを調製した。まず、粒子と蒸留水を混合し、超

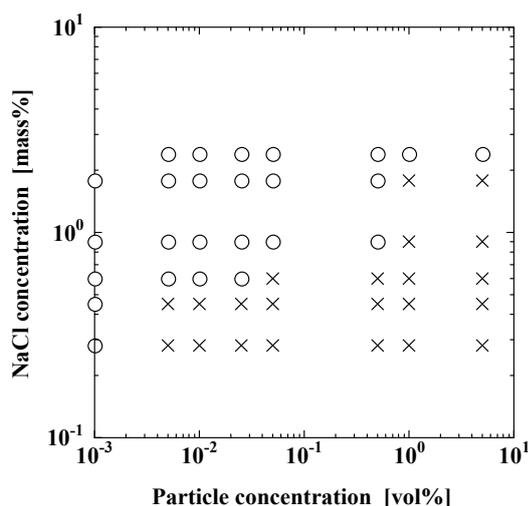


Fig. 1. Effects of particle and NaCl concentrations on aggregates formation. O; all particles made aggregates and settled, X; some primary particles still suspended after 24 h.

音波バス中で10 min 攪拌した。調製したスラリーを500 ml ビーカーに入れ、ミキサーで攪拌(回転数 250 rpm, 30 min)しながら電解質無機塩として1 価の塩であるNaCl 水溶液と、比較のために2 価の塩であるCaCl₂ 水溶液を用いて、それぞれ添加量を変化させてスラリーに添加した。スラリー中のNaCl 濃度は0.28 - 2.4 mass%、CaCl₂ 濃度は0.08 - 3.9 mass% の範囲で変化させた。

2.2 重力沈降実験

2.1で調製したスラリーを内径4 cmの亚克力製沈降管に高さ15 cmまで投入し、室温で24 h 静置し、清澄層とスラリー層との界面位置の経時変化を測定するとともに、粒子の沈降挙動をデジタルカメラによって観察した。

2.3 形成された堆積層の評価

重力沈降開始後24 hの堆積層高さを測定し、物質収支から堆積層の充填率を求めた。その後、沈降管を90°傾け、形成された堆積層の流動挙動を観察することで流動性の善し悪しを判断した。

3. 実験結果及び考察

3.1 無機塩電解質による塊状凝集

粒子体積濃度及びNaCl 溶液濃度をそれぞれ変化させたスラリーについて、24 h 後に上澄みがクリアになるかどうかをマッピングした結果を **Figs. 1, 2** に示す。ここで

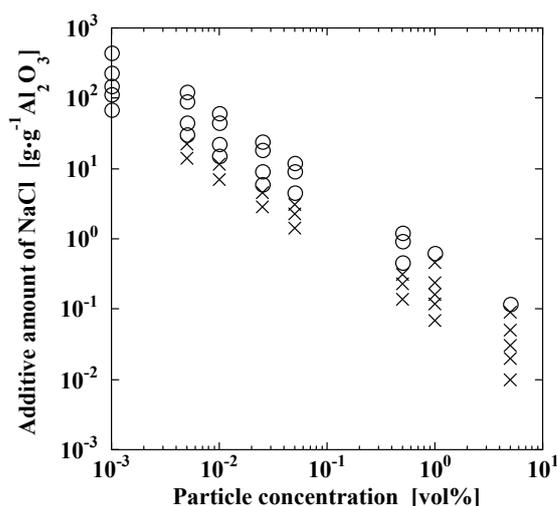


Fig. 2. Effects of particle concentration and additive amount of NaCl on aggregates formation. O; all particles made aggregates and settled, X; some primary particles still suspended after 24 h.

Fig. 1 は添加量から計算した NaCl の溶液中質量濃度で整理した場合、Fig. 2 は粒子単位質量あたりの NaCl 添加量で整理した場合である。Fig. 1 から 2.4 mass% の塩を添加すると、全ての粒子濃度において塊状凝集体が形成されたが、塩の溶液濃度を下げていくと、高分子電解質添加時と同様に、粒子体積濃度の高いスラリーから上澄み中に白濁が残るようになった。これについても Fig. 2 に示すように単位粒子質量あたりの塩添加量で整理し直すと、粒子濃度が希薄になるにつれ上澄みが白濁し、塊状凝集体が形成しにくくなるという傾向が見られた。したがって電解質無機塩の場合も、粒子濃度が異なるスラリーにおける塊状凝集現象は、溶液中の塩濃度ではなく、粒子単位質量あたりの塩添加量で良く整理されることが示された。一般に粒子凝集に及ぼす塩の効果はよく知られてはいるが、凝集を引き起こすのに必要な塩の添加量に粒子濃度依存性があることはほとんど報告されておらず、本研究により粒子単位質量あたりの塩添加量をそろえることで同じ凝集状態を作り出せることが初めて示された。

3. 2 堆積層の充填率と流動性

Fig. 3 にこれまで我々が行ってきた沈降実験により得られた 24 h 後の堆積層充填率の値を示す。高分子電解質、1価の無機塩 NaCl 及び2価の CaCl₂を添加したスラリーについて比較した。高分子電解質と NaCl を用いたスラリーでは比較的高い充填率の堆積層が得られた。一方、2価の CaCl₂については、非常に少ない添加量で一次粒子を残すことなく凝集体を形成可能であったが、他の2種の添加剤に比べて充填率が低くなった。

また、上記の一次粒子を残すことなく凝集体を形成できた3種類の添加剤を用いたスラリーについて、24 h 沈降後に沈降管を 90° 傾けて、それぞれ堆積層の流動の様子を確認した結果を Fig. 4 に示す。濃縮プロセスにおいて堆積層に良好な流動性があることは、その後の輸送に非常に有利であるため、堆積層の流動性は重要な評価項目である。高分子電解質を添加した場合は、堆積層は流動性が良く、沈降管を傾けてからおよそ 30 s 程度で堆積層が流れ、堆積層表面が水平になった。1価の電解質無機塩はどの添加量についても、高分子電解質を添加したスラリーほどは流動性が良くないものの、沈降管を傾けてから 2 min 経過するころまでには、堆積層が全て流れきるという結果になった。2価の電解質無機塩については、全ての

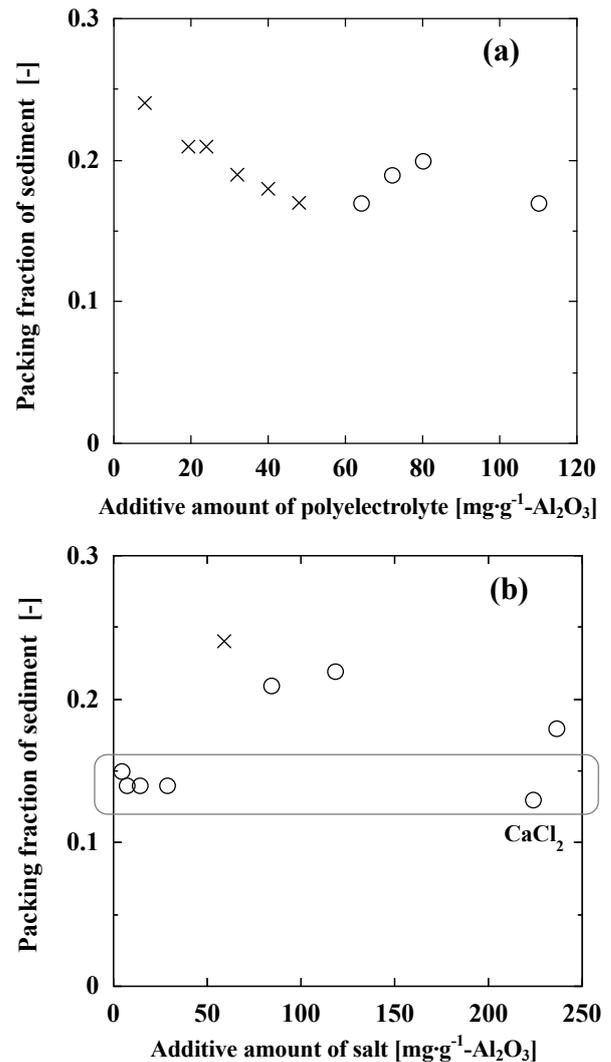


Fig. 3. Packing fractions of sediment after 24 h settling, (a); slurries with polyelectrolyte and (b); slurries with NaCl or CaCl₂. ○; all particles made aggregates and settled, ×; some primary particles still suspended after 24 h.

添加量において 2 日以上傾けたまま放置しておいても、堆積層が最後まで流れきらず、他の添加剤に比べ堆積層の流動性がよくないことがわかった。高分子電解質を過剰に添加したスラリーでは、堆積層の粒子間に未吸着の高分子電解質が入ることで粒子間の摩擦係数を落とし、電解質無機塩を用いた場合に比べ濃縮層の流動性がよくなったものと考えられる。

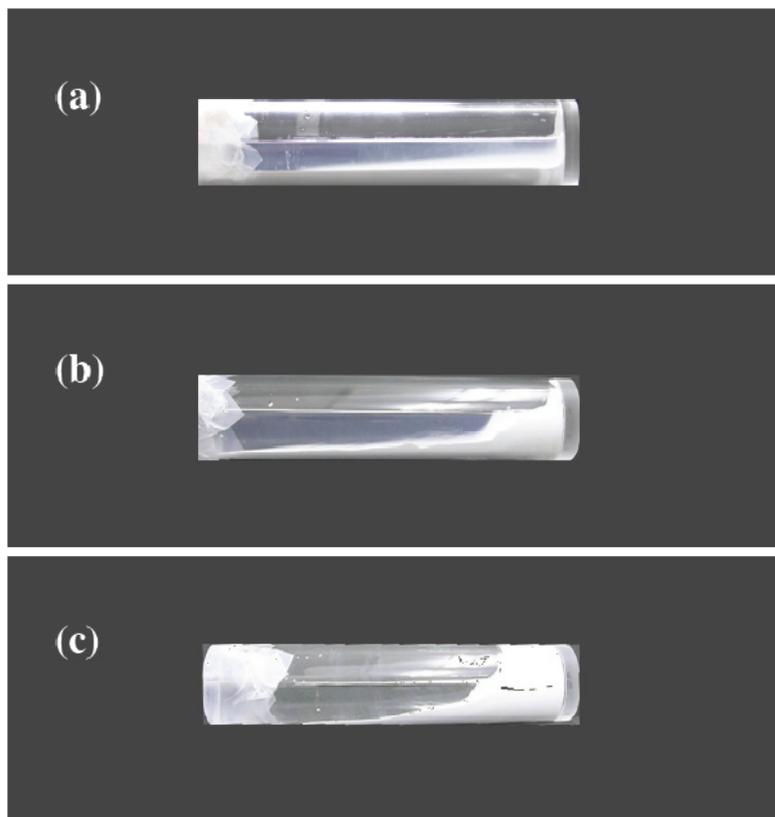


Fig. 4. Photographs of test tube inclined after 24 h settling. Samples are slurries with (a) $110 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ of polyelectrolyte, (b) $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ of NaCl, and (c) $8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{-Al}_2\text{O}_3$ of CaCl_2 .

4. まとめ

NaCl 水溶液を用いた塊状凝集スラリー調製に関して、幅広い粒子濃度及びNaCl添加量で系統的に検討した結果以下のことが明らかとなった。

- NaCl のような電解質無機塩による塊状凝集現象についても、高分子電解質と同様に粒子単位質量あたりの塩添加量で現象をよく整理できる事が分かった。
- 高分子電解質及び1価の無機塩 NaCl を用いて塊状凝集させたスラリーからは流動性の良い堆積層が形成されることが明らかとなった。これに対して2価の CaCl_2 を用いたスラリーでは、堆積層の粒子充填率及び流動性ともに、上記の高分子電解質及び1価の NaCl を用いたスラリーよりも低下した。

参考文献

- 1) 杉本泰治、河過 メカニズムと河材・河過助剤、265-278 (1999)
- 2) 化学工学会編、改訂六版 化学工学便覧、803-812 (1999)
- 3) 粉体工学会編、粉体工学便覧 一第2版一、401-408 (1998)
- 4) 栗田工業水処理薬品ハンドブック編集委員会編、水処理薬品ハンドブック、185-205 (1982)
- 5) Purdey, J. A., "Particulate solids", GB1482258 (1977)
- 6) Hansen, C. W., International Patent WO 00/39029 (2000)
- 7) Oliver, L. *et al.*, Proceedings of FILTECH2007, vol.1, 112-120 (2007)

No. 0904

Development of a Pre-Treatment Method for High Performance Waste Water Treatment Using NaCl

Takamasa Mori and JunIchiro Tsubaki

Department of Molecular Design and Engineering,
Graduate School of Engineering, Nagoya University

Summary

We investigated the possibility of pre-treatment method for waste water treatment by addition of NaCl solution to suspensions which can make small particles in suspensions into larger size flocs. We compared the properties of sediments formed from slurries with different type and concentration of salts. In general, inorganic salts have been used as coagulant which can make both of the surface charge of a particle and the length of electric double layer small, resulting in particle coagulation. Therefore, salts with high-valence cations are usually preferable which can make particles coagulated even by small additive amount. However, the sediments formed from slurries with these salts have lower particle concentration, thus, the efficiency of solid-liquid separation must be quite low. In addition, the sediments also show poor flowability because particles in the sediment connects strongly each other due to strong particles' interaction, which means that the sediments are difficult to transport by pump.

On the contrary, sediments formed from slurries with NaCl have relatively high particle concentration and good flowability. Although the additive amount of NaCl should be higher than other salts with high-valence cations, the NaCl concentration needs to make particles coagulated is almost same or below the NaCl concentration in sea water. From these results, the pre-treatment method by addition of NaCl solution has possibility to improve the efficiency of solid-liquid separation, especially for dynamic filtration.