

清掃工場洗煙廃水中のフッ素の 簡易処理について

石田 眞滋* 阿部 徹義*
Shinji ISHIDA Tetuyoshi ABE
古賀 博文* 秋吉 誠*
Hirofumi KOGA Makoto AKIYOSHI

1. はじめに

廃棄物焼却施設においては、排ガスを洗浄した洗煙廃水中には水銀をはじめとして種々の重金属類が含まれているが、当福岡市東部清掃工場ではこれら重金属類に対して液体キレート重金属捕集剤及び水銀捕集用キレート樹脂により処理を行っている。ところが、最近ごみ中にフッ素樹脂及びフッ素コーティング処理された紙など含フッ素化合物が増えており、そのため洗煙廃水中のフッ素濃度が高くなり、表1に示すように現在の当工場の汚水処理ラインではフッ素の除去が困難であることから、フッ素を除去するための何らかの処理が必要となってきた。

フッ素含有廃水の処理としては、カルシウムによる不溶性塩法¹⁾があり、また最近ではフッ素吸着用樹脂も開発されているが²⁾、いずれも設備の大幅な改造が必要である。

そこでフッ素の簡易処理法として、洗煙廃水の凝集沈殿後の処理水を焼却灰・飛灰と接触させることにより洗煙処理水中に残存しているフッ素を灰中のカルシウムと反応させ、不溶性のフッ化カルシウム (CaF₂) として除去することを考えた。

表1 洗煙系原水および処理水の性状

	原 水	処 理 水
pH	8.5	7.8
Cl ⁻ (mg/l)	12,100	12,300
F ⁻ (mg/l)	33.0	31.8
Hg (mg/l)	1.30	0.0005

この簡易処理方法についてピーカーテスト及び実プラントによる試験を行い、若干の結果が得られたので報告する。

2. 試 料

(1) フッ素含有廃水

フッ素含有廃水として、洗煙廃水に重金属捕集剤を添加し、凝集沈殿処理を行った処理水を用いた。

(2) 焼却灰及び飛灰

焼却灰は、当清掃工場より搬出される焼却灰を乾燥し、10mmふるいにかけて大型不燃物を除去した

表2 フッ素含有廃水および灰溜ビット汚水の性状

	フッ素含有廃水	灰溜ビット汚水
pH (mg/l)	7.5	12.4
Cl ⁻ (mg/l)	13,000	6,330
S S (mg/l)	8.0	158 ~ 3,070
F ⁻ (mg/l)	39.7	—
COD (mg/l)	13	297
全 Ca (mg/l)		620
溶解性 Ca (mg/l)		590
全 Na (mg/l)		3,000
溶解性 Na (mg/l)		2,900
全 K (mg/l)		390
溶解性 K (mg/l)		400

表3 焼却灰および飛灰の性状

(単位: mg/kg (DRY))

	焼 却 灰	飛 灰
Ca	88,000	84,000
Na	192,000	233,000
K	4,200	33,000

* 福岡市環境局施設部東部清掃工場

ものを用い、飛灰 (EP 灰・ボイラーダスト) は飛灰調湿装置出口より採取したものをを用いた。

(3) 灰汚水

灰汚水は、灰溜汚水ピット内の汚水を用いた。各試料の性状、組成は表 2、表 3 に示した通りである。

3. 実験方法、結果及び考察

(1) 実験

まずはじめに、焼却灰中の Ca などがどの程度溶出するのか溶出試験を行い、焼却灰と溶媒の接触時間の経過に伴う溶媒中の Ca, Na, K の濃度の変化について調べた。溶媒は pH6 に調整したイオン交換水を用い、溶媒と焼却灰との割合は 10 : 1 とした。振とうは 120rpm で行い、振とう後 1 μ m の GFP でろ過、ろ液について原子吸光度計で各濃度を測定した。結果を図 1 に示す。

接触時間を 30分から24時間までの間で測定したが、Ca, Na, K いずれも接触時間が長くなるにつれ溶媒中に溶出してくる量は増え、Ca は接触時間 30分では 46mg/l であったのが、24時間後には 101 mg/l となった。また 24時間で溶出した量は Na が最も多く、次いで Ca, K の順で、表 2、表 3 に示した灰溜ピット汚水及び焼却灰全量の性状と同様の傾向を示しており、灰溜ピット汚水中の Ca, Na, K は焼却灰から溶出したものと考えられる。

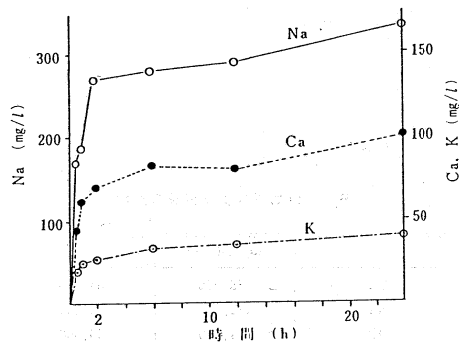


図 1 焼却灰と溶媒の接触時間の経過に伴う溶媒中の Ca, Na, K 濃度の変化

表 4 フッ素含有廃水と焼却灰との混合・振とう後のフッ素イオン濃度 (1) 混合比 (廃水:灰=10:1) (単位:mg/l)

	Sample I	Sample II	Sample III
原水濃度	31.9	33.7	32.1
振とう 1 h	24.8		28.5
" 6 h	23.8		22.8
" 12 h	16.0	23.8	22.5
" 24 h	16.0	21.0	19.2

表 5 フッ素含有廃水と焼却灰との混合・振とう後のフッ素イオン濃度 (2) 混合比 (廃水:灰=5:1) (単位:mg/l)

	Sample I	Sample II
原水濃度	33.7	32.1
振とう 1 h		27.3
" 6 h		20.6
" 12 h		16.8
" 24 h	13.5	18.3

(2) 実験 II

次に、フッ素が焼却灰との混合により実際にどの程度不溶性の CaF₂ として除去されるのかをみるため、フッ素含有廃水に焼却灰を加え振とうした後のフッ素イオン濃度について調べた。振とうは 120rpm とし、振とう後 1 μ m の GFP でろ過したろ液について測定した。結果を表 4、表 5 に示す。

混合比 10 : 1、5 : 1 ともに接触振とうの時間が長い程、ろ液中のフッ素イオン濃度が低くなっている。これは実験 I で示したように、接触振とう時間が長くなるにつれ Ca の溶出量が増加し、フッ素イオンと反応したためであろうと思われる。また、24時間後の除去率は 10 : 1 の試料が約 43%、5 : 1 の試料が約 46% で、焼却灰の量が多くなると若干除去率は高くなった。このように、溶出する Ca 量は焼却灰の量によって決まり、このため焼却灰の量が多い混合比 5 : 1 の試料の方が、若干ではあるがフッ素除去率が高かったものと思われる。

(3) 実験 III

実験 I、II から焼却灰中の Ca は比較的容易に溶出し、洗煙廃水中のフッ素と反応して不溶性の CaF₂ を生成していることがわかった。そこで次に、フッ素を除去する際にどのような条件が最適で

あるかをみるために、ジャーテスターを用いてフッ素含有廃水と灰溜汚水を混合し凝集沈殿処理のピーカーテストを行った。

凝集沈殿の条件は表 6 の通りである。

フッ素含有廃水と灰溜汚水の混合比及び反応時間、さらに凝集剤 (FeCl₃) の添加濃度を変えて凝集沈殿を行った後 5 B ろ紙でろ過し、そのろ液についてフッ素イオン濃度を測定した。結果を表 7 に示す。

フッ素含有廃水と灰溜汚水の混合比は 1 : 1、2 : 1、3 : 1、反応時間は 10 分、20 分、30 分について実験を行った。

洗煙廃水中にはもともと 32.1mg/l のフッ素イオンが存在していたが、表 7 に示すように処理後にはすべてフッ素イオン濃度は低下した。しかし反応時間によるフッ素イオン濃度の変化はほとんどみられず、フッ素イオンの除去は廃水と灰溜汚水の混合比、つまりフッ素イオンに対する Ca の量によって決まり、当然 Ca 量が多い方がフッ素イオンはより除去されることがわかった。さらに凝集剤の添加濃度もフッ素イオン除去に影響はみられず、灰溜汚水中の Ca の絶対量が多ければ処理後のフッ素イオン濃度を 15mg/l 以下にすることが可能であり、その際凝集沈殿処理の条件は除去効率にあまり影響をおよぼさないことが判明した。

(4) 実プラントテスト

次に実験 I ~ III のピーカーテストの結果にもとづいて、当清掃工場の既存の水処理ラインを利用したフッ素簡易処理の実プラントテストを行った。

当初、フッ素を含む洗煙廃水の凝集沈殿後の処理水を灰溜ピットではなく、灰溜ピットより出る汚水を貯溜する灰溜汚水槽にひき込み、フッ素イオンとすでに溶出している Ca を反応させることを考えた。しかし灰溜ピットより出る汚水は 20~40m³/d と少なく、100 m³/d あまりの洗煙廃水中のフッ素イオンを除去するには Ca 量が不足することが考えられた。そこで洗煙廃水を灰溜ピットに直接落とし、焼却灰及び飛灰と接触させ、量的に十分存在する灰中の Ca を溶出させる溶媒として利用すると同時に、フッ素イオンと Ca を反応させることを試みた。

表 6 凝集沈殿の条件

pH	9.0 ~ 10.0
FeCl ₃	300 ~ 2,000ppm
助剤	2.5ppm

表 7 フッ素含有廃水と灰溜汚水の混合、凝集沈殿後のフッ素イオン濃度 (単位:mg/l)

混合比	反応時間 (分)	凝集剤 (ppm)	Test I	Test II
1 : 1	10	300	13.1	12.1
	20	300	13.3	12.0
	30	300	13.1	11.9
2 : 1	10	300	18.2	15.6
	20	300	17.9	15.2
	30	300	17.8	14.7
3 : 1	10	300	21.7	17.1
	20	300	20.7	17.6
	30	300	20.5	17.0
2 : 1	10	500	18.0	15.1
	10	1,000	18.0	15.3
	10	2,000	17.1	14.6

当清掃工場の既存の水処理ラインを図 2 に、フッ素処理用の改造ラインを図 3 に示す。

6 日間実際に処理を行ったところ、洗煙廃水中に 30~40mg/l 存在していたフッ素イオンが凝集沈殿前の灰溜汚水中ですでに 10~11mg/l と減少し、それを凝集沈殿処理した処理水中ではボイラブロー水等による希釈もあり、3~5mg/l となった。このことから、洗煙廃水と灰との接触を十分に行えば、この処理によってフッ素イオンを 1/3 ~ 1/4 に減少させることが可能であり、簡易のフッ素除去法として効果があるものと思われる。

4. まとめ

(1) 焼却灰中のカルシウムの溶出は、振とう 24 時間で全量のわずか 1% 程度ではあるが 120rpm という緩い振とうでも溶出し、その溶出量は溶媒との接触時間が長くなるにつれ増加した。

(2) 廃水中のフッ素イオンをフッ化カルシウム (CaF₂) として除去する際の効率、カルシウムの絶対量に最も依存しており、反応時間や凝集剤添加量などの反応条件の影響はあまりみられな

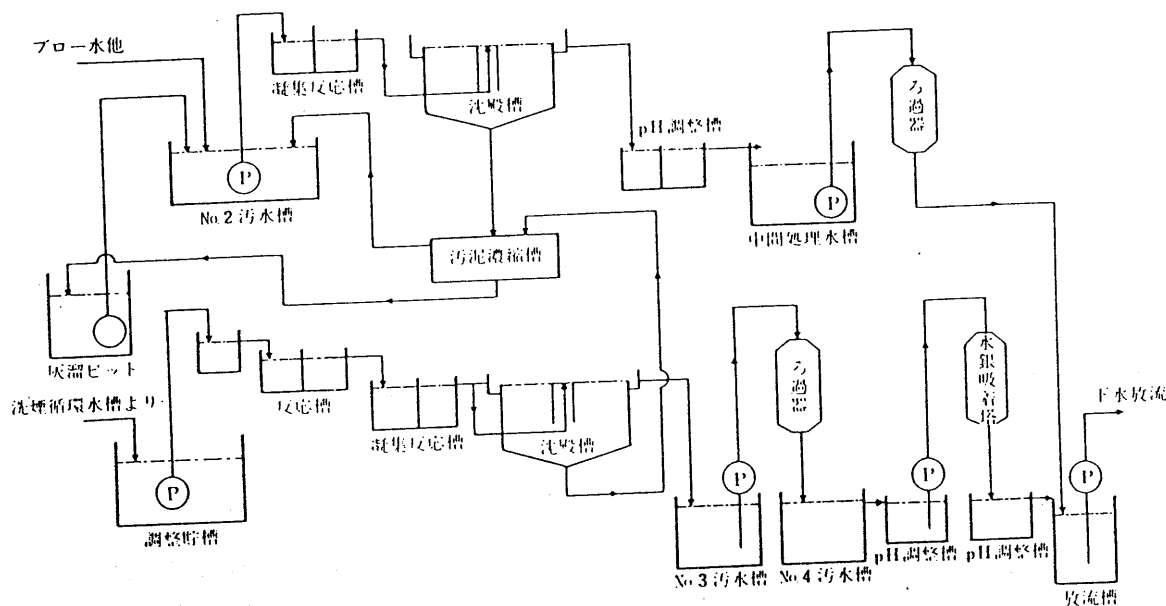


図2 プラント系(灰污水)及び洗煙系廃水処理ライン

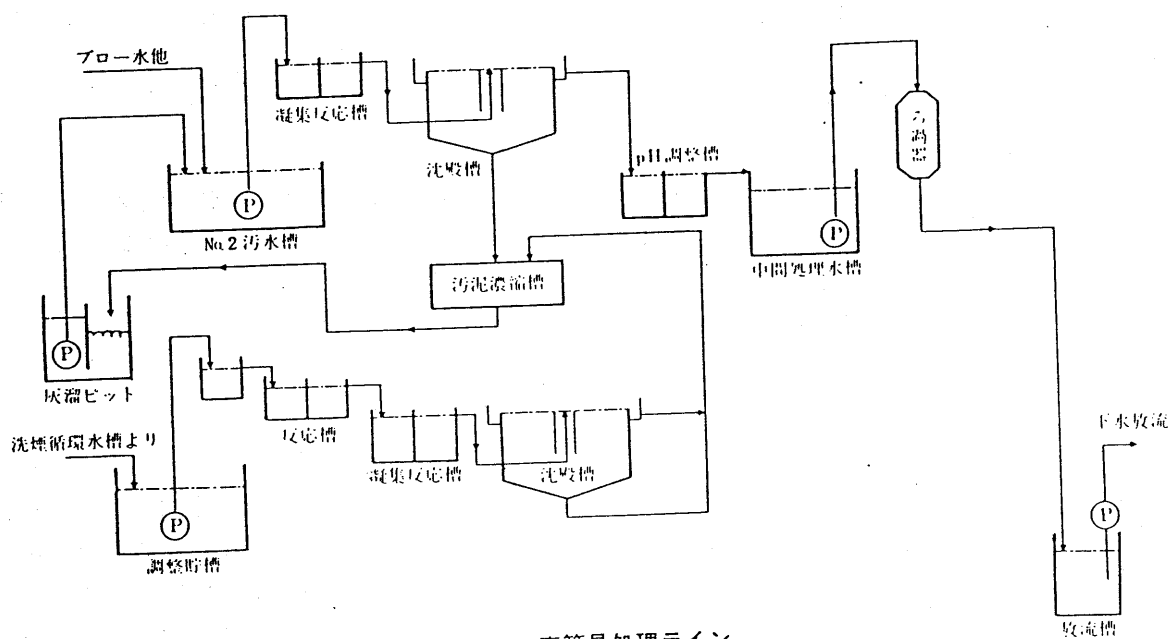


図3 フッ素簡易処理ライン

った。しかし、フッ化カルシウムを添加することによってフッ化カルシウムの結晶成長を促進させる方法³⁾も考えられており、今後検討する必要があると思われる。

(3) 焼却灰、飛灰を貯溜している灰溜ビットでフッ素含有廃水と灰とを十分に接触させれば、灰より溶出するカルシウムとフッ素イオンとの反応や、灰汚水中のSSとの共沈作用によって、フッ素イオンを不溶性塩として残存濃度10mg/l程度まで除くことが可能であった。

(4) 焼却灰及び飛灰からは重金属類が溶出する可能性もあり、今後その挙動について注意しなければならない。さらに凝沈汚泥からのフッ素の溶出等についても検討していく必要がある。

参考資料

- 1) 川原 浩：有害物含有排水とその処理, p.380~382, 産業用水調査会 (1980)
- 2) ミヨシ油脂株式会社：エポラスK-1 技術資料
- 3) 真島敏行, 高月 紘：CaF₂晶析法による洗煙水中のフッ素処理, 水処理技術, 28 (7), p.433~443 (1987)。