

地熱熱水の脱砒素処理で生じたスラッジの再資源化 に関する基礎的研究

(昭和60年5月31日 原稿受付)

環 境 工 学 科 吉 永 鐵 大 郎
河 野 賢 太 郎
柳 ヶ 瀬 健 次 郎
広 島 県 庁 前 藤 富 雄

Basic Study on Recycling of the Sludge Produced by the Treatment of Arsenic Removal from Geothermal Water

by Tetsutaro YOSHINAGA
Kentaro KAWANO
Kenjiro YANAGASE
Tomio MAETO

Abstract

Basic investigation on recycling of the sludge produced by the treatment of arsenic removal at Ohtake geothermal power plant was made. Following results were obtained:

- (1) The average water content of the sludge = 75 %,
- (2) Specific gravity of the dried sludge = 2.67 (at 20 °C),
- (3) The average composition of the dried sludge;
Fe: 310 (mg/g-dry sludge) = 5.55 (*m* mol/g)
SiO₂: 400 (mg/g-dry sludge) = 6.66 (*m* mol/g)
As: 22 (mg/g-dry sludge) = 0.29 (*m* mol/g)
- (4) Theoretical quantity of HCl for the Fe-extraction from the dried sludge = 16.7 (*m* mol HCl/g-dry sludge)
Net quantity of HCl consumed for the Fe-extraction from the dried sludge = 18.3 (*m* mol HCl/g-dry sludge)
Real quantity of HCl to make the Fe-extraction efficiency highest = 2.1 times that of theoretical = 35.4 (*m* mol HCl/g-dry sludge),
- (5) Filtration time and washing time for the HCl treated sludge; [dried sludge 5g + H₂O 100ml + conc. HCl 4-50ml (std. 15ml)]
average filtration time = 60 ± 10 hrs [= 7 min. (in vacuo)]
average washing time = 40 ± 10 hrs [= 19 ± 1 min. (in vacuo)]
- (6) Some trials such as frozen method in a deep freeze (at -20 °C), alkali addition method and heating time elongation were done expecting the improvement in filterability of hot HCl treated sludge, only to fail.
- (7) No difference between the dried-sludge and the raw-sludge in the quantity of HCl for Fe-extraction was found. Although the raw-sludge which was ground in mortar showed a little bet-

- ter Fe-extraction efficiency comparing with non-ground one, filterability was relatively bad on the contrary.
- (8) The filtration residue of hot HCl treated sludge is mainly composed of silica. 96.7 percent of the residue was alkali soluble.
- (9) Filtrate of hot HCl treated sludge mainly contains iron with fairly high concentration of arsenic. Arsenic removal was carried out by blowing the H_2S gas into the filtrate. Residual arsenic concentration obtained was 0.01 ppm, enoughly attained the environmental critical concentration of 0.05 ppm.

1. 緒言

第一次エネルギー危機以来、各国でエネルギー問題が重要視されるようになってきたが、エネルギー資源に限らず地下資源全般に乏しい我国ではこの問題はとりわけ重要な課題となった。そのため、省資源、省エネルギーに関する研究はもち論、石油代替エネルギーに関する多くの研究がなされてきたが自然エネルギーの有効利用はとくに有望視されるものの一つであった。なかでも地熱エネルギーは、我国が世界有数の火山国であることから容易に想像されるように、その包蔵量が極めて大きく（推定～5千万KW）有効利用への努力が続けられている。地熱発電は地下深部から噴出する高温・高圧の水蒸気を利用するものであるが、我国の場合、地熱発電に直接利用される水蒸気以外に多量の地熱水を噴出する地熱井も多く、地熱水の持つ多大な熱エネルギーを多目的に利用する必要性が指摘されている。しかしながら、現実にはシリカスケール付着問題、砒素などの有害物質含有問題などがあり、また周囲の自然環境との調和を保つための幾つかの課題がある。地熱水中の砒素の除去には水酸化鉄共沈法が有効であることが知られている¹⁾が、処理後に生じたスラッジは水酸化鉄のほか、シリカ、砒素などの混じり合ったものから成り、有害な砒素を含有しているので通常の廃棄物のように取り扱うことはできない。

近年、鉱工業の生産活動の拡大に伴ない、産業廃棄物の排出量も著しく増大しているが、中でもスラッジ類は各種、各様で、その範囲、実態は不明な点が多いといわれている。また、取扱いも困難なものも多く、性状に応じて適切な処理、処分が行われないと二次公害を引き起こす原因ともなり、これらの対策は重要な課題となっている。通常、スラッジ処理の目的として、(1) 取り扱易くするための減容、(2) 安定化、無害化、(3) 自然の

循環サイクルへの組み入れ、(4) 有効利用法の開発、再資源化、再利用、などが挙げられるが、²⁾ この順に処理が困難となる。(4)の処理までもっていくのが最も望ましいのは言うまでもない。(4)を目指しての技術開発や研究、評価(assessment)³⁻⁹⁾などが行われるようになってきたのは比較的最近のことであるが、なかにはアルミナ製造工程で生じる赤泥のように多年にわたる研究開発がなされているものもある⁷⁾。実際の処理法としては、濃縮、脱水、乾燥、焼却など物理的方法によるものが主体であり、資源化される割合は一般にきわめて小さい^{5, 6)}。

このようにスラッジの処理に関しては技術開発や研究があまり進んでおらず、体系づけられていないのが現状である。そこで本研究ではこの地熱熱水の脱砒素処理で生じたスラッジを再利用、再資源化するための基礎的検討を行なうことにした。

2. 実験

2.1. 試料

本実験に用いたスラッジは九州電力大岳地熱発電所の地熱水の水酸化鉄共沈法による脱砒素処理（プラントスケール）で生じたものであり、これを生スラッジ（あるいは原スラッジ）と呼ぶことにする。この生スラッジをビニール袋に詰めたもの（約20Kg入）を数袋採取した。また、この生スラッジを110℃乾燥して一定重量となったものを乾燥スラッジとした。地熱水の成分の分析例を表一に示す¹⁰⁾。

2.2. 試薬

重クロム酸カリウム、粒状亜鉛、ジフェニルスルホン酸ナトリウム（指示薬）は和光純薬の試薬特級を用いた。その他の試薬も原則として市販の特級品を用いた。

2.3. 使用機器

砒素濃度の測定のため、日本ジャーレルアッシュ社製のAA-8200型原子吸光装置を、また付属装置として砒

表-1 Components of geothermal waters (in ppm)

Component	Otake Well No. 8	Otake Well No. 9	Otake Well No.10	Hatchobaru Well
Li	4.35	5.15	5.68	11.1
Na	805	936	1098	1396
K	108	131	143	289
NH ₄	0.05	0.06	0.15	0.11
Mg	0.06	0.19	0.01	0.16
Ca	19.8	12.3	20.1	9.9
Mn	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe	0.05	0.03	0.06	0.15
Al	0.02	0.02	0.03	0.09
As		(2.1)*		(3.7)*
F	4.18	4.65	4.20	4.95
Cl	1243	1474	1753	2327
Br	2.82	3.40	4.15	6.28
I	0.22	0.26	0.33	0.51
SO ₄	202	136	112	98
H ₂ PO ₄	0.02	0.04	0.02	0.22
HPO ₄	1.23	1.02	0.75	2.05
HCO ₃	65	46	66	58
CO ₃	1.80	1.44	1.86	1.89
HBO ₂	62.4	74.1	87.3	118.4
H ₂ SiO ₃	631	841	772	1380
HSiO ₃	31.2	23.2	38.2	38.9
SiO ₃	0.01 ₃	0.01 ₂	0.01 ₅	0.00 ₅
OH	0.04 ₃	0.02 ₄	0.04 ₃	0.02 ₄
pH	8.4	8.15	8.4	8.15

化水素装置 (ASD-1A 型) を用いた。X 線回折パターンの測定には理学電機製の Rotor Flex RU-200 型を用い、熱分析には理学電機製の熱分析装置 No. 802981 型を用いた。電位差滴定装置は京都電子工業製の AT-06 型を用いた。冷凍機は池田理化学製の ITC-150 型を用いた。

2.4. 化学分析

スラッジ試料中の鉄含有率は試料を酸処理して鉄分を溶解し、亜鉛と塩酸で還元し、(N/40) K₂Cr₂O₇ による酸化還元滴定により求めた。シリカの分析は重量法によった。可溶性シリカ分の測定は図-1 に示す操作手順によった。

3. 結果及び考察

3.1. スラッジの性質

3.1.1. スラッジの水分測定

生スラッジを110℃で乾燥し、重量が一定となるまで加熱を続けた。最初はスラッジの採取位置による水分

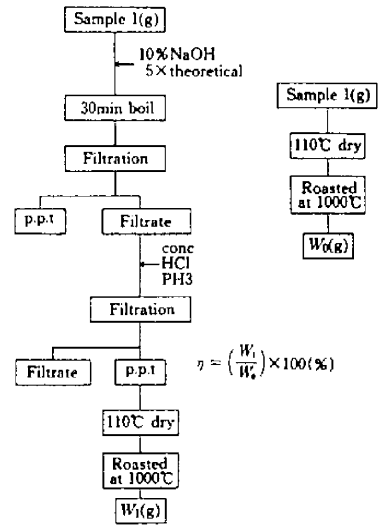


図-1 Procedure for the analysis of soluble silica.

(%) のバラツキを調べた。結果を図-2(a) に示す。採取量および容器の相違は乾燥時間に影響を与えるだけであるから、水分(%) は採取位置により 66-93% の範囲で変動していることがわかる。実際には均一なスラッジ試料を用いて種々の比較実験を行う必要があるので予備実験としてプラスチックビーカーに生スラッジを数カ所から約 200g 採り、かき混ぜ棒で十分混和した後、容器の形状、採取量の乾燥時間に及ぼす影響を調べた。図-2(b) に結果を示す。図からわかるように、混和が十分に行われたものは容器の形状、採取量によらず水分(%) が一定であり乾燥時間 (1-10 hrs) のみが異なり、75% であった。最も長時間を要したものは細長の秤量瓶 (30 mm φ) を用いた場合でスラッジ厚さ約 3cm のものであった。この結果を参照し、以後は均一な乾燥スラッジを大量に調製する際には大型の時計皿、または大型シャーレを使用することにした。

3.1.2. 乾燥スラッジの比重測定

30ml のピクノメータを用いて乾燥スラッジの比重を測定した。20℃ で 2.67 の値が得られた。

3.1.3. 乾燥スラッジの組成分析

本スラッジは大缶地熱水を水酸化鉄共沈法で脱砒素処理したものであり、地熱水組成¹⁰⁾ から推定して、大部分は水酸化鉄とシリカから成るものと考えられる。そこで予備実験の結果を考慮して、スラッジ処理は図-3 に示

Run	Weighing bottle Diameter ^{mm} × Height ^{mm}	Weight of raw sludge (g)	Symbols
A	30×30	1	○
B	30×30	2	□
C	30×30	3	△
A'	50×30	1	●
B'	50×30	2	■
C'	50×30	3	▲

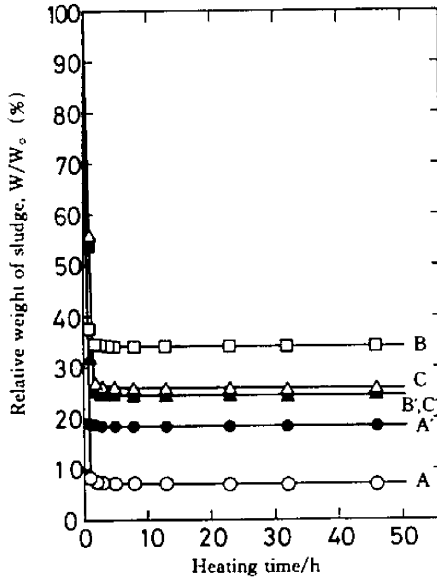


図-2 (a) Dehydration curves of raw-sludge by heating

Run	Weighing bottle Diameter ^{mm} × Height ^{mm}	Weight of raw sludge (g)	Symbols
A	30×50	1	○
B	30×50	3	□
C	30×50	5	△
D	30×50	10	△
E	30×50	20	△
A'	50×30	1	●
B'	50×30	3	■
C'	50×30	5	▲

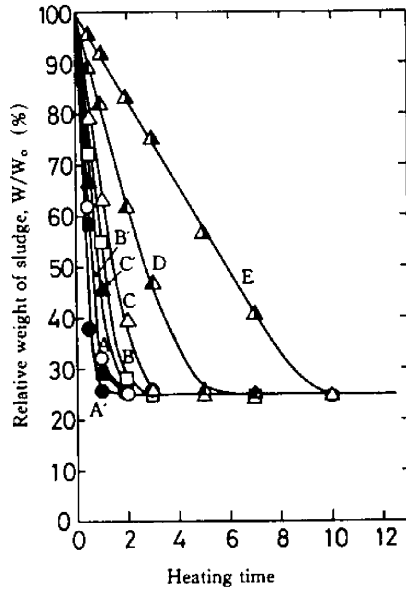


図-2 (b) Dehydration curves of raw-sludge by heating

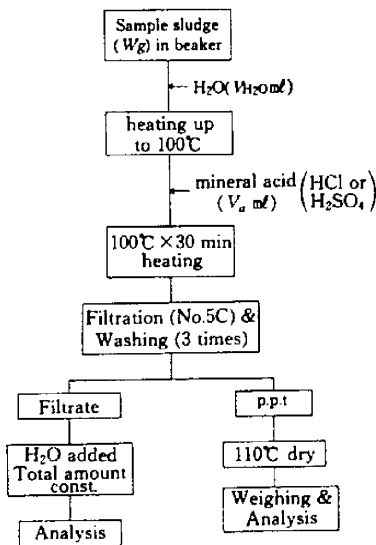


図-3 Procedure for sludge treatment.

す操作手順を基本とした。乾燥スラッジ 1 g に対する分析結果は次のようであった。

Fe: 310 (mg / g-dry sludge)

SiO₂: 400 (mg / g-dry sludge)

As: 22 (mg / g-dry sludge)

その他の微量成分については測定を行わなかった。

3.1.4. スラッジの熱分析及びX線解析

熱分析には生スラッジを5日間風乾し、乳鉢ですりつぶしたものをを用いた。昇温速度は20℃/min、試料採取量は10mgとした。図-4に示したDTA、TG曲線からは熱分解や相転移などに対応する明瞭な変化は認められず、付着水あるいは水和した水の蒸発、脱水に伴う吸熱反応と重量減少だけが認められた。TG曲線の変曲点と吸熱反応が最大になる点(約130℃)がよく対応しており、このことを裏づけているものと考えられる。

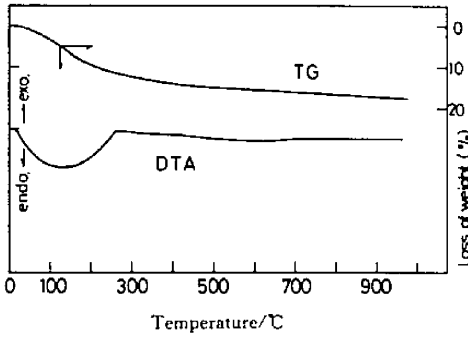


図-4 Thermal analysis of air-dried sludge.

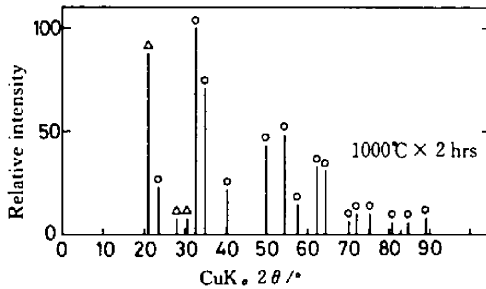


図-5 X-ray diffraction pattern of roasted sludge.
 Δ : α -Cristobalite, \circ : α - Fe_2O_3

X線回折に用いた試料としては上記、風乾試料のほか、500°C × 2 hrs, 960°C × 2 hrs, 1000°C × 2 hrs 焙焼のものを用いた。風乾試料、及び500°C焙焼したものの回折図形はブロードな山形を示したのみで無定形であった。図-5は1000°C焙焼したものについて示したものである。この回折図を解析した結果、 α - Fe_2O_3 (ASTM13-534) と α -クリストバライト (ASTM11-695) の2種の化合物のみが認められた。960°C焙焼のものでは α -クリストバライトのピークは認められず、 α - Fe_2O_3 のピークのみが認められた。このことから、スラッジ中の鉄およびシリカは無定形の水和物として存在していることがわかる。

3.2. 乾燥スラッジの処理 (Fe抽出) における酸の種類と量および濃度の影響

3.2.1. 塩酸処理の場合

3.2.1.1. 濃塩酸添加量とFe抽出量の関係

図-3において乾燥スラッジ量、 $W = 5\text{ g}$ 、水添加量、 $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100\text{ ml}$ 、として conc.HCl の添加量を変え、Fe抽出量を測定した。また、滷過時間と洗浄時間 (1回

10mlの水で3回洗浄)を自然滷過法 (No. 5C, 11cm ϕ) で測定した。滷過、および洗浄時間は肉眼判定で決定した。自然滷過法を採用したのは主として同時に多数試料が扱えるという理由による。滷過、洗浄時間に関しては別の項で述べる。Fe抽出量とHCl添加量の関係を図-6に示す。図から乾燥スラッジ5gに対して conc.HCl 添加量約14ml以上でFe抽出量がほぼ最大となっていることがわかる。滷過残物の色は塩酸添加量14mlまでは茶色であったのに対し、15ml以上では白色であった。これらの結果から、本条件下では最適塩酸量 (必要最小限の conc.HCl 添加量) は15ml ($\equiv 35.4\text{ m molHCl / g-dry sludge}$) と考えられる。このとき、Fe抽出量は $310 \pm 17\text{ (mg / g-dry sludge)}$ ($n = 33$) となっているから、鉄溶解に対する理論量、 $16.7\text{ (m molHCl / g-dry sludge)}$ の約2.1倍の塩酸量が必要ということを示している。このとき、塩酸濃度は1.54Mである [$C_{\text{HCl}} = 11.8 \times (v / (v + 100))\text{ M}$; v は conc.HCl 添加量]。

3.2.1.2. 塩酸濃度とFe抽出量との関係

3.2.1.1.での結果を参考にして塩酸添加量を35.4 (m molHCl / g-dry sludge) と一定にし、 H_2O 添加量を変

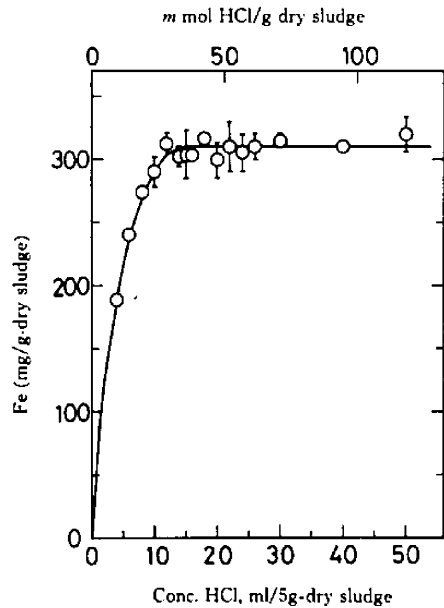


図-6 Dependence of HCl quantity on Fe-extraction from dried sludge.
 (sludge : 5g, H_2O : 100ml)

えて塩酸濃度と Fe 抽出量の間係を調べた。基本操作は図 3 に示したものと同じである。(乾燥スラッジを用いる実験では全て 1 回につき 5g 分を使用した)。3.2.2.1. で得られた最適条件下での塩酸濃度は 1.54M であり、これ以下の濃度では抽出時間 (30 min) が不足し、したがって抽出率が低下すると予想されたので 1.54M 以上の濃度のものについて実験を行った。図 7 に結果を示すが、予想どおり、1.54M 以上の塩酸濃度では Fe 抽出量が一定となった。(Fe: 310 ± 6 (mg/g-dry sludge))。

3.2.1.3. 一定濃度下での HCl 添加量と Fe 抽出量の間係

上記の結果を考慮して HCl 濃度を一定 (1.54M) にして、Fe 抽出量と塩酸添加量の間係を調べた。結果を図 8 に示すが塩酸添加量 35.4 (m molHCl / g-dry

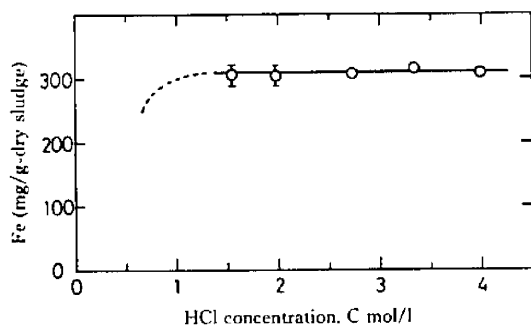


図 7 Dependence of HCl concentration on Fe extraction from dried sludge
HCl : 177m mol (\equiv conc HCl 15ml) = const.
dried sludge = 5g.

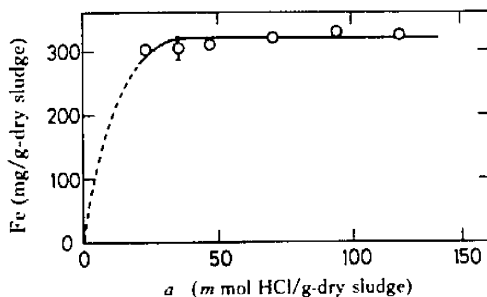


図 8 Dependence of HCl quantity on Fe extraction from dried-sludge at constant HCl concentration.
[HCl] \equiv 1.54 M = const.

sludge) 以上では Fe 抽出量が最大かつ一定となるのに対し、それ以下では抽出量が減少してくる。これらのことから、Fe 抽出量を最大にするための最適条件として HCl 濃度 1.54 M, 塩酸量 35.4 (m molHCl / g-dry sludge) の組み合わせが得られる。実際には塩酸濃度 C_{HCl} を 1 つ定めれば、最適塩酸量 $m_{\text{HCl}}^{\text{opt}}$ も 1 意に定まると考えられるから、 $(C_{\text{HCl}}, m_{\text{HCl}}^{\text{opt}})$ の組み合わせは無数に存在する筈である。塩酸使用量をできるだけ少なくする (もち論、理論量以下になることはないが) ためには濃度を高めればよく、濃塩酸をそのまま使用するのが最もよいことになる。しかし、液量が極端に少なくなると操作性も悪くなるので、現実にはコストとの兼ね合いが問題となる。 $(m_{\text{HCl}}^{\text{opt}} = f(C_{\text{HCl}}))$ を求めておけば便利である。

3.2.1.4. スラッジの塩酸処理 (Fe 抽出) 滷過残物からの Fe 抽出

3.2.1.1. で得られた滷過残物を風乾し、乾燥スラッジと同様の処理 ($C_{\text{HCl}} = 1.54 \text{ M}$; $m_{\text{HCl}} = 35.4 \text{ m mol HCl / g-dry sludge}$) をしたところ、Fe 抽出量として 3 (mg/g) ($n = 8$) の値が得られた。これから、本法による Fe 抽出率は 99% であることがわかった。

3.2.1.5. 乾燥スラッジの塩酸処理における滷過、洗浄時間 (自然滷過法)

3.2.1.1. の場合について、滷過時間、洗浄時間を測定した。塩酸量 (および濃度) は 9.4 (m molHCl / g-dry sludge) (0.45M) から 118 (m molHCl / g-dry sludge) (3.93M) まで変化させたが塩酸量 (あるいは濃度) にはあまり依存せず、それぞれ、 $60 \pm 10 \text{ hrs}$ 、 $40 \pm 10 \text{ hrs}$ ときわめて長時間を要した。

3.2.1.6. 乾燥スラッジの塩酸処理物に対する滷過性改善の試み (自然滷過法)

3.2.1.5. に示したように処理液の滷過には非常に長時間を要することがわかったので滷過性を改善する試みを 2, 3 検討した。

3.2.1.6.1. 乾燥スラッジ塩酸処理物の冷凍処理

乾燥スラッジ 5g を水 100 ml に分散させ、conc.HCl 15 ml を加えて 3.2.1.1. の方法で熱処理したものを約 1 時間放置後、蒸発皿へとり、冷凍機中 (-20°C) で冷凍させ、ついで室温にて放置、解凍後、滷過、洗浄した。冷凍時間は 40 min. (試料が完全に冷凍するまでに要した時間)、及び 12 hrs の 2 種類としたが、滷過、洗浄時間は無処理 (3.2.1.5.) の場合と大差なく、冷凍による

効果は認められなかった。(尚、生スラッジを冷凍及び解凍した試料について3.2.1.1.の方法で処理したのも効果が認められなかった)。

3.2.1.6.2. 乾燥スラッジ塩酸処理物の中和処理

スラッジの熱塩酸処理したものに水酸化ナトリウムを添加し、水酸化鉄が生じる少し前まで過剰の塩酸を中和し、シリカの形態に変化を起こさせ、滲過性が改善されるかどうかを試みた。滲過、および洗浄時間はそれぞれ約100 hrsと約70 hrsとなり、無処理のものより長時間を要した(約1.7倍)。

3.2.1.6.3. 乾燥スラッジの塩酸処理における加熱時間の影響

図3にはスラッジの酸処理に対する操作手順を示しているが、塩酸添加後の加熱時間は $100^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$ を標準としている。ここでは3.2.1.1.での最適条件、 $V_{\text{H}_2\text{O}}=100 \text{ ml}$ 、 $V_{\text{HCl}}=15 \text{ ml}$ に準じた処理をし、加熱時間のみ1 hrs、2 hrs、4 hrsと変えていった。結果はいずれの加熱時間のものに対しても、滲過時間、洗浄時間はそれぞれ約57 hrs および約57 hrsとなり、加熱時間30分以上の場合、熱処理時間の長短による滲過性への影響は認められなかった。

3.2.1.7. 乾燥スラッジ塩酸処理物の滲過性の滲過法による比較(自然滲過法と吸引滲過法)

3.2.1.1.に準じて、 $V_{\text{H}_2\text{O}}=100 \text{ ml}$ 、 $V_{\text{HCl}}=15 \text{ ml}$ として熱塩酸処理したものを調製し、吸引滲過法(ブフナーロート(11 cm ϕ)を用い、アスピレータにて水道全開の条件下)にて滲過、および洗浄(この場合、1回10 mlで10回洗浄)を行い、それぞれの時間を測定した。その結果、滲過時間=10 min、洗浄時間= $1.9 \pm 1 \text{ min}$ が得られ、自然滲過法の場合と比較し、それぞれ約510倍、および約130倍の速さで滲過できることがわかった。

3.2.2. 硫酸処理の場合

3.2.2.1. (1+1) H_2SO_4 添加量と Fe 抽出量の関係

3.2.1.1.における塩酸処理の方法に準じた。すなわち、乾燥スラッジ 5g に水 100 ml を加え、 100°C に加熱後、(1+1) H_2SO_4 を所定量加え、 100°C で 30 min 加熱し、ついで放冷後、約 80°C 以下になったところで自然滲過した。結果を図-9 に示す。グラフから、(1+1) H_2SO_4 9ml ($\equiv 32.4 \text{ meq} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{g-dry sludge}$) [1.49 N] 以上で Fe 抽出率が最大かつ、一定となっていることがわかる。滲過残物は(1+1) H_2SO_4 添加量が 8ml の場合、まだ、茶色を少し帯びているが、9ml 以上では

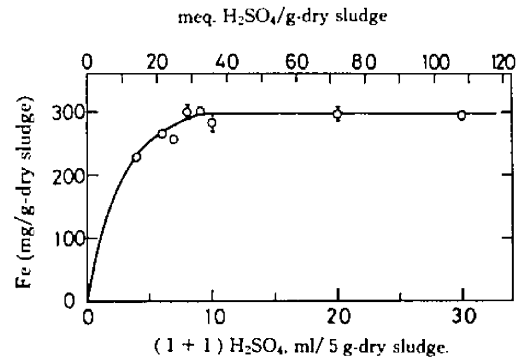


図-9 Dependence of H_2SO_4 quantity on Fe extraction from dried sludge.

$\text{H}_2\text{O} : 100 \text{ ml}$, dried sludge : 5g.

白色となっており鉄分(Fe^{3+})がほとんど残存していないことを示している。この場合、Fe抽出量は $300 \pm 15 \text{ (mg/g-dry sludge)}$ となり、塩酸処理の場合より、わずかに低い値となっている。本実験ではよい再現性を得るため、予め、均一にこね合わせた生スラッジを電熱乾燥(110°C)し、一度に多量(約200 g)の乾燥スラッジを調製したが、ロット毎の乾燥スラッジ間の差(すなわち、水分だけの差ではなく、水酸化鉄とケイ酸の存在比が多少異なること)もあり得る。この場合、塩酸処理の場合と異なるロットに属しているので、ロット間の差とみなすことも可能であるが実験値のバラツキによる可能性も否定できない。滲過時間、および洗浄時間はそれぞれ、 $60 \pm 10 \text{ hrs}$ 、 $40 \pm 10 \text{ hrs}$ であり、塩酸処理の場合と比較して有意差は認められない。Fe含量を $300 \text{ (mg/g-dry sludge)}$ として硫酸の理論所要量を求めると $16.1 \text{ (meq} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{g-dry sludge)}$ となるから実験で得られた最適値(必要最少量)は理論量の約2.0倍要することになる。これは塩酸処理の場合とほとんど同じであり、Fe抽出効率に関しては同等といえよう。1 l 当りの酸の価格としては塩酸の方が硫酸よりわずかに安い、酸濃度は硫酸の方が約3倍高いので処理コストの点からは硫酸の方が有利である。しかし、酸の使い易さ、安全性などの点からは塩酸の方がはるかに優れているので実際に使用する場合には経済性、安全性、操作性などを同時に考慮する必要があるだろう。

3.2.2.2. 乾燥スラッジの硫酸処理による滲過性改善の試み

3.2.1.1.に準じた方法では塩酸処理の場合の滲過性と

差がないので、濃硫酸処理でシリカの形態変化を与えることを試みた。300 ml のビーカーに乾燥スラッジ 5g を取り、濃硫酸 15 ml (540 meq) を添加し、バーナーにて加熱し、白煙を生じさせ、15 min 白煙を維持した。15 min 放置後、沸騰状態の水 100 ml を加え、攪拌後、自然滲過を行った。濃硫酸を加えるとスラッジはただちに灰白色の粘性の高い固まりとなったが、加熱を続けると粘性が低下し分散状態となった。なお、洗浄後においても滲過残物は灰色であった。滲過時間、洗浄時間はそれぞれ約 20 hrs、10 hrs となり、3.2.2.1. の条件下 ($W = 5 \text{ g}$ 、 $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ ml}$ 、 $(1+1) \text{ H}_2\text{SO}_4 = 9 \text{ ml}$ 、 $100^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$) の値と比較し、3~4 倍程度、滲過速度が促進された。しかしながら、操作条件が厳しいので実用には不適当と思われる。

3.3. 生スラッジを用いた場合の Fe 抽出量と滲過性について

これまでは種々の実験条件下での比較検討を行う必要性から、再現性の高い測定値を得るための均一試料として乾燥スラッジを用いてきたが乾燥にはかなりの熱エネルギーを要するので実用的見地から生スラッジを直接用いる方法を検討した。基本的には乾燥スラッジの場合と同じ処理操作に従うが、予め生スラッジの水分を求めておき、乾燥スラッジ換算で 5 g 分を採取し、水添加量も生スラッジからの水分量を差し引いたものとした。但し、ここでは滲過、および洗浄は自然滲過法ではなく吸引滲過法によった。生スラッジ試料として均一なものを得るため、5 l ポリバケツに約 1 kg を採取し、ステンレスのかき混ぜ棒で左右各 100 回ずつこね回した。尚、この場合、生スラッジ試料として 2 種類のものも用いた。すなわち、(A) : 上記の生スラッジ混和試料、および (B) : (A) の試料を乳鉢にとり乳棒で十分すりつぶしたもの、の 2 種である。実験結果を図-10 および図-11 に示す。図 10 から (A)、(B) いずれのスラッジについても最大の Fe 抽出率を与える塩酸量の下限値は 35 (m mol HCl / g-dry sludge) 程度であり、乾燥スラッジを用いた場合との差はほとんどないと言えよう。最大 Fe 抽出量については (A)、(B) 両スラッジ間にわずかの差が認められ、(B) スラッジの方が約 1.5% 高い値となっている。これは (B) スラッジの方は乳鉢で十分すりつぶしているためスラッジを構成している粒子の大きさが微細となり塩酸との接触面積が増大したためであろう。滲過残物について観察すると同一塩酸添加量で比較した場合、(B) スラッジの方が早

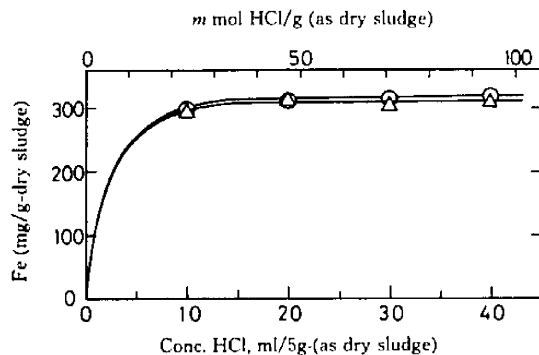


図-10 Dependence of HCl quantity on Fe extraction from raw sludge.

$\text{H}_2\text{O} : 100 \text{ ml}$, sludge (as dry) : 5g.

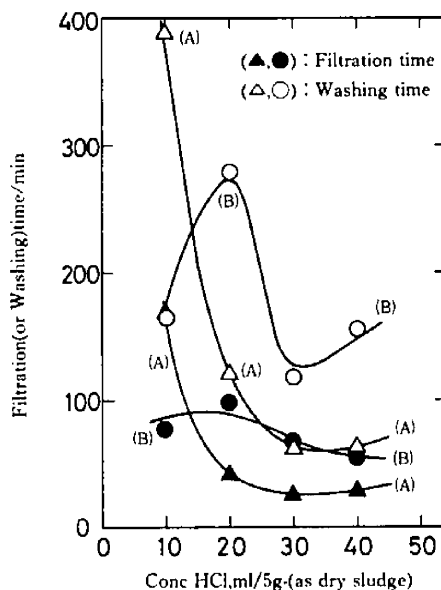


図-11 The relationship between filtration (or washing) time and HCl (conc) quantity on sludge treatment.

(A) : Fully blended raw sludge, (B) : (A) + thoroughly mixed in a mortar with a pestle.

く白くなっており、Fe 溶出がはやいことを示している。一方それに対し、図-11に示すように濾過、洗浄時間は(B)スラッジの方が(A)スラッジより長時間を要しているが、これは(B)スラッジの粒子が微粒化しているため目詰りを起こし易いためと思われる。また濾過、洗浄時間は乾燥スラッジの場合と異なり、塩酸量（あるいは濃度）による差が生じている。すなわち、塩酸添加量（20 ml 以上の範囲で）が多い方が濾過時間が短くなる傾向が認められる。

3.4. 生スラッジの塩酸処理におけるスラッジ量のスケールアップ効果

これまでの実験では乾燥スラッジ、生スラッジのいずれを用いる場合でも乾燥スラッジ換算で5 g 分を1回に使用した。実際の処理では大規模になるので実験規模を30倍に拡大し（すなわち、乾燥スラッジとして150 g 分を用いて）、量の増大がFe 抽出率や濾過性にどのような効果を及ぼすかを調べた。この場合、液量がかなり増大するので水は添加せず conc HCl 600 ml (47.2 mol HCl / g-dry sludge) [6.7M] を使用した。また加熱は安全を考慮して100℃×30 min ではなく、85℃×30 min とした。濾過は吸引濾過法を用い、プフナーロートは20 cm φのものを用いた。結果はFe 抽出量に関して290±7 (mg / g-dry sludge) が得られた。また、濾過、および洗浄時間（1回100 ml で20回洗浄）はそれぞれ8.5±1.5 min, 100±23 min (n=14) であった。

Fe 抽出率は乾燥スラッジ換算で5 g 分使用の場合に比較し6%前後低い値となっている。一つの理由としては加熱温度を100℃ではなくて、85℃としたことが挙げられよう。洗浄時間については単純な比較はできないことは明らかである。しかし、ロートの面積とスラッジ量の比をとってみると、この場合、単位面積当りの濾過物は約7倍となっている。したがって、明らかに濾過性は良好になっている。このように、スケールアップにより濾過性が著しく改善されたがその理由は明らかではない。

3.5. 可溶性シリカの測定

これまでの実験では主としてFe 抽出量に注目してきたが、濾過残物は主としてシリカから成っていることがわかっているのでシリカ分の定量を行った。3.4.の項で示した実験で得られた濾過残物を用い、一週間風乾したものを乳鉢ですりつぶし、測定試料とした。実験操作は図1に示したとおりである。7=96.7% ($W_1=0.4010$ g, $W_0=0.4147$ g) が得られた。この値はスラッジの酸処

理後の濾過残物が大部分アルカリ可溶性のシリカであることを示しており、セメント混合材、あるいはクロマトグラフィー用充てん材として利用できる可能性がある。

3.6. スラッジの塩酸処理で消費した正味の塩酸量の測定

スラッジの塩酸処理で得られた濾液には過剰の塩酸分（遊離塩酸）が含まれている。この過剰の塩酸量を求めてスラッジの処理で消費した正味の塩酸量を算出した。測定には電位差滴定法を用いた。被滴定液が(AI 塩+ free HCl) 溶液の場合は、例えばIN NaOH を滴定液として電位差滴定を行えば、AI 量と free HCl 量を別々に定量できるが (Fe (III) 塩+ free HCl) 溶液の場合には区別できず、両者の総量に対応する値が得られるだけである。したがってFe 量に関しては別の方法で求める必要があり、ここでは $K_2Cr_2O_7$ 標準液による滴定で決定した。その結果、スラッジ中の鉄分だけが塩酸と反応すると仮定したときの塩酸の理論所要量より10%多い塩酸量が実際に消費されたことがわかった。これは鉄以外の成分、例えば砒素その他の物質の溶解に消費されるほか、加熱による塩酸の逸散、分解などによるものであろう。

3.7. 濾液中の鉄と砒素の分離

スラッジ中のシリカと鉄分とは分離できたが、濾液中には鉄分以外に砒素が高濃度含まれているので砒素の除去なしではスラッジの再資源化、再利用はできない。そこで予備的な実験として溶解砒素を硫化物として取り除くことを試みた。すなわち、3.2.1.1.の最適条件下で得られた濾液を塩酸濃度として5%程度として、キップの装置を用いて硫化水素を発生させ、濾液中に吹き込み、硫化砒素の沈殿を生成させた ($2H_3AsO_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 \downarrow + 6H_2O$)。十分、沈殿が生成したと思われるところで H_2S ガスの吹き込みを中止し、沈殿を濾過、分離した。濾液中の残存砒素濃度は0.01 ppm であった。この値は環境基準である0.05 ppm をかなり下まわっており満足すべき値と言えよう。

4. 結論

以上の結果から、以下の結論が得られる。プラントスケールで行われた大岳地熱水の水酸化鉄共沈法処理で生じたスラッジは

- (1) 生スラッジの平均水分(%)=75(%)
- (2) 乾燥スラッジの平均比重=2.67 (at 20℃)

- (3) 乾燥スラッジに対する成分組成として、
 Fe: 310 (mg / g-dry sludge) \equiv 5.55 (m mol / g)
 SiO₂: 400 (mg / g-dry sludge) \equiv 6.66 (m mol / g)
 AS: 22 (mg / g-dry sludge) \equiv 0.29₄ (m mol / g)
- (4) スラッジ中の Fe 抽出に要する塩酸の理論所要量
 \equiv 16.7 (m mol HCl / g-dry sludge)
 スラッジ中の Fe 抽出で実際に消費した正味の
 塩酸量
 \equiv 18.3 (m mol HCl / g dry sludge)
 スラッジ中の Fe 抽出率を最大にするために要した
 本実験条件下での実際の塩酸使用量 (必要最少
 量)
 \equiv 理論量の 2.1 倍 \equiv 35.4 (m mol HCl / g-dry
 sludge)
- (5) スラッジの塩酸処理物の滷過, 洗浄時間
 (乾燥スラッジ 5g + 水 100 ml + conc HCl 4 ~ 50
 ml (std. 15 ml))
 平均滷過時間 = 60 \pm 10 hrs (自然滷過法) [= 7
 min (吸引滷過法)]
 平均洗浄時間 = 40 \pm 10 hrs (自然滷過法) [= 19 \pm
 1 min (吸引滷過法)]
- (6) 乾燥スラッジの塩酸処理液に対し, 凍結法, アル
 カリ添加中和法, 過熱時間延長などを試みたが, 滷
 過性の改善はできなかった。
- (7) 生スラッジを用いた場合でも Fe 抽出に対する塩
 酸使用量 (最適量) は乾燥スラッジを用いた場合と

の差がなかった。生スラッジは乳鉢ですりつぶした
 ものの方が, そうしないものより抽出効率がわずか
 によくなる (約 1.5%) が, 滷過効率は微細粒子に
 による目詰りのため逆に悪くなることがわかった。ま
 た生スラッジの塩酸処理物は乾燥スラッジの塩酸処
 理物の約 5 倍の滷過時間を要した (吸引滷過法)。

- (8) 滷過残物中のシリカ分を分析し, アルカリ可溶性
 分として 96.7 (%) (重量法) の値が得られた。
- (9) Fe 抽出を行った滷液中の鉄と砒素を分離するた
 め H₂S を吹き込み砒素を硫化物として除去したと
 ころ, 残存砒素濃度が 0.01 ppm となり環境標準 (0.
 05 ppm) を十分下まわる値となった。

参 考 文 献

- 1) 柳ヶ瀬健次郎, 吉永鉄太郎, 河野賢太郎: 分析化学, 32 (11), T 111 (1983)。
- 2) 化学工学協会編: 「スラッジの処理技術と装置」(環境保
 全技術シリーズ), p 1 (1978) (培風館)
- 3) 野田道宏: 環境創造, (5), 18 (1973)。
- 4) 宮沢和高: 産業公害, 12(6), 10 (1976)。
- 5) 宮沢和高: 産業公害, 13(8), 9 (1977)。
- 6) 馬場利一: 産業公害, 13(8), 13 (1977)。
- 7) 軽金属精錬会: 産業公害, 13(8), 48 (1977)。
- 8) 大島淳彦, 谷口通朗: 埼玉県公害センター年報, 6, 29
 (1979)。
- 9) F.van Veen: Conservation and Recycling, 3, 461 (1979)
- 10) a) 古賀昭人, 副島主市: 九州電力研究期報, 32, 49
 (1969)。
 b) 吉永鉄太郎, 河野賢太郎, 柳ヶ瀬健次郎: 地熱 21(1),
 12 (1984)。