

II-469 凝集汚泥によるリンの化学吸着

宮崎大学 正員 渡辺 義公
 近畿大学 正員 豊島 正久
 宮崎大学 学生 中石 一弘

1. はじめに

浄水場から発生する汚泥（以下、凝集汚泥と称す）は、都道府県庁所在地及び政令指定都市において処理水量1万噸当り、乾燥重量で年間100tを達しておりその処理処分は重大な問題となっている。

筆者らは、下水中のリン酸と凝集汚泥中のアルミニウム水酸化物との間のイオン交換反応により、化学的にリン酸が凝集汚泥に吸着されることを報告した。本論文では、凝集汚泥の生成条件（ALT比）がリン酸吸着力に及ぼす影響と酸-塩基滴定による吸着機構の検討結果について報告する。

2. 実験方法

カオリンを濁質としてポリ塩化アルミニウムで凝集させた汚泥を吸着剤として用いた。ALT比は、1/10, 1/25, 1/50, 1/100の4種類とした。吸着速度に関する実験は、50ppmのリン酸溶液に凝集汚泥（ALT比1/10）を200, 500, 1000ppm添加した。吸着平衡実験の初期リン酸イオン濃度は、10, 20, 30, 40, 50ppmとし、凝集汚泥200mg/lの濃度で添加した。水温を一定に保ちながらマグネティックスターラーでリン酸イオンと凝集汚泥の混合液を攪拌し、15分後吸着平衡に達したとしてサンプリングを行った。pHの影響を調べる実験では、リン酸溶液（初期リン酸イオン濃度50ppm）をpH1~9に調整した後、凝集汚泥を添加した。酸-塩基滴定実験は、1リッター中のリン酸溶液に、凝集汚泥（ALT比1/10）を加え2時間攪拌した後、100mlずつに分けて塩酸・水酸化ナトリウムで滴定した。その後、炭酸ガスの脱泡を防ぐため栓をして再び2時間攪拌し、pH測定とサンプリングを行った。サンプリングした試料は、1μmのガラスフィルターでろ過し、ろ液中の残留リン酸濃度をモリブデン青法で定量した。

3. 実験結果および考察

(a) 吸着等温式によるリン吸着力の検討

ALT比1/10の凝集汚泥による汚泥添加量と残留リン酸濃度の関係を図-1に示す。リン酸吸着量は、汚泥添加量に比例して大きくなる。凝集汚泥200mg/l添加した場合、約10ppmのリン酸を吸着し15分後には平衡濃度に達している。図-1より、リン吸着過程は、数分以内の急速な反応過程（初期吸着過程）とその後の緩やかな反応過程の2つより構成されていることがわかる。初期吸着過程でのリン吸着量は、全吸着量のかなりの部分を占めている。これらの平衡濃度と吸着量の関係を、Langmuir型吸着等温式を用いて解析した結果を図-2, 3に示す。ALT比1/10, pH5のとき、最大吸着量 Q_{max} は、67mg/gで最もリン酸を吸着した。凝集汚泥の吸着力は、ALT比と溶液の初期pHとで影響を受けることを確認した。

図-4は、吸着モル比（ PO_4^{3-} mol / Al mol）とALT比の関係を示している。吸着モル比は、ALT比に比例してほぼ一定であり、リン酸吸着量は凝集汚泥

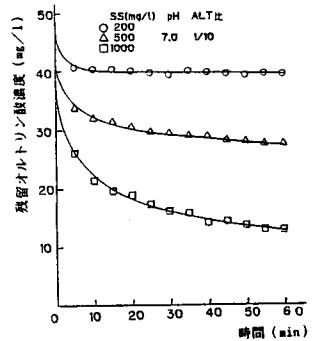


図-1 吸着速度に及ぼす汚泥添加量の影響

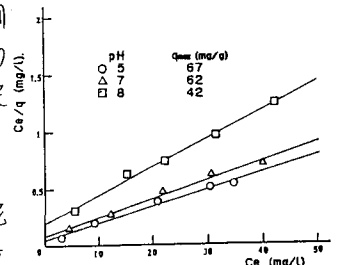


図-2 Langmuir型吸着等温線 (ALT比1/10)

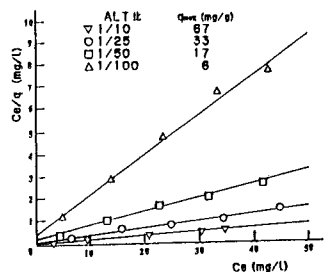


図-3 Langmuir型吸着等温線 (pH5)

のAL/T比すむわち凝集汚泥1g当りのアルミニウム含有量に比例している。

(b) pHの影響 図-5は、リン酸吸着に及ぼす初期pHの影響をアルミニウムと鉄に對して示している。アルミニウム汚泥の場合、最大吸着モル比は、pH3付近で得られているが、凝集汚泥添加直後のpHは1.0~1.5上昇するので、吸着平衡時には、実際のpHは4.5前後となっている。アルミニウムは、強酸性状態で3価のイオンとして存在しているが、pH4.5付近では水中の水酸イオンと配位結合し、4価の最大価電を帯びた複雑な錯イオンを形成している。pHが中性付近では、電気的に中性であるAl(OH)₃といった不溶化した水酸化アルミニウムを形成している。さらに、pHが高くなるとアルミニウム錯体は、[Al(OH)₄]⁻といった負の価電を帯びてくる。従って、最大の吸着モル比を示すpHは、アルミニウム水酸化物が最高価電を有するpHと一致する。

(c) 酸-塩基滴定による吸着機構の検討 アルミニウム水酸化物とリン酸が共存する溶液中では、次の様な水酸イオン放出反応が生ずると考えられる。

①リン酸がアルミニウム水酸化物と結合する事により、アルミニウム水酸化物中の水酸イオンが放出される反応。②pHの低下に伴いアルミニウム水酸化物自体の解離を生じ水酸イオンが放出される反応。③リン酸の解離により水酸イオンが放出される反応。各反応より、放出される水酸イオンの量を、酸-塩基滴定曲線(図-6,7)により推定した。その結果を表-1に示す。吸着されたリン酸のモル数とイオン交換反応により放出された水酸イオンのモル数はほぼ等しく、1対1の交換反応が起っていることが確認された。

4. おわりに
浄水場で発生する凝集沈殿汚泥は、その中に含まれるアルミニウムや鉄の水酸化物がリン酸イオンを吸着し、水酸イオンを放出してリンを化学的に吸着する。本論文では、この吸着力は凝集沈殿汚泥に含まれるアルミニウム量

を表わすAL/T比に比例し、アルミニウム水酸化物の形を決めるpHにより著しく影響を受ける事を明らかにした。また、酸-塩基滴定により、汚泥に吸着されたリン酸イオンモル数と汚泥から放出される水酸イオンモル数との間、1対1の対応がある事を実証し、凝集沈殿汚泥によるリン酸イオンの化学的吸着機構を明らかにした。

参考文献
1) 渡辺他: 土木学会西部支部発表講演集, pp.175~176, 1985 2) 渡辺他: 土木学会西部支部発表講演集, pp.122~123, 1986
3) STUMM & MORGAN: AQUATIC CHEMISTRY, Wiley-Int. 4) 丹保寛仁: 新体土木工学上水道, 技報堂

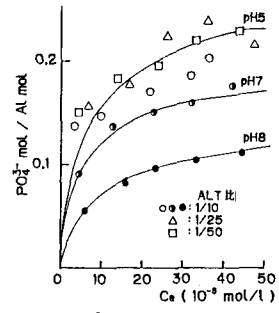


図-4 PO₄³⁻ mol / Al mol とAL/T比の関係

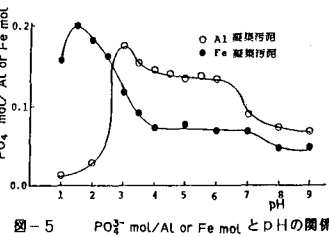


図-5 PO₄³⁻ mol / Al or Fe mol とpHの関係

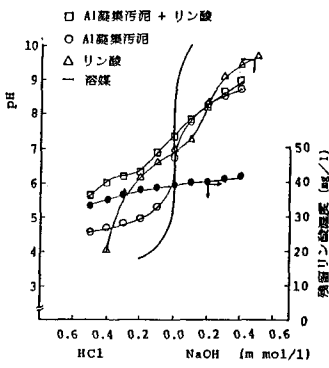


図-6 Al凝集汚泥の酸-塩基滴定曲線

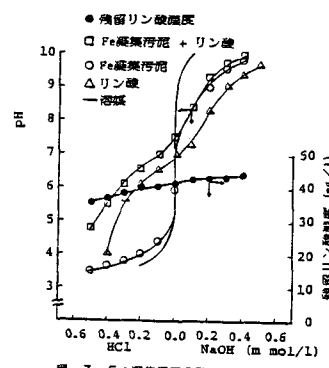


図-7 Fe凝集汚泥の酸-塩基滴定曲線

表-1 吸着リン酸モル濃度と放出OH⁻モル濃度の計算結果

凝集汚泥	pH	吸着 PO ₄ ³⁻ (mmol/l)	Total-OH ⁻ (mmol/l)	Al-Fe-OH ⁻ (mmol/l)	PO ₄ ³⁻ -OH ⁻ (mmol/l)	Exchange-OH ⁻ (mmol/l)
Al	5	※0.211	※0.690	0.175	0.355	※0.180
	6	0.156	0.405	0.010	0.225	0.170
	7	0.119	0.095	----	----	0.095
Fe	5	0.148	0.460	----	0.332	0.128
	6	0.121	0.330	----	0.230	0.100
	7	0.094	0.095	----	----	0.095

$$(\text{Total-OH}^-) = (\text{Al-Fe-OH}^-) + (\text{PO}_4^{3-}\text{-OH}^-) + (\text{Exchange-OH}^-)$$