

Ⅶ-10

浄水スラッジ循環法の有効性に関する研究

北見工業大学 フェロー 海老江 邦雄 学生会員 ○李 宰昊
 尹 泰漢 正会員 土井 克哉
 学生会員 林 田 武志 学生会員 高 田 善公

1 ま え が き

浄水スラッジ循環法とは、薬品沈殿池から回収したスラッジの一部を直接あるいは酸で活性化処理した後、原水の凝集処理に再使用する方法である。したがって、同法の主な利点は、新規の凝集剤使用量の削減とそれに伴って発生スラッジ量が抑制される点にあると考えられる。

既往の研究によれば、同法の有効性はスラッジに含まれる凝集剤による主効果に加えて、濁質などによる二次的効果にも起因すると指摘されているが、それらのメカニズムについてはいまだに明らかでない。

本論では、凝集剤として PAC (Poly-Aluminum Chloride) を用いた場合について、最初に、pH に伴う PAC の分子量分布の動きと各 pH に調整された PAC の凝集力について検討している。また、活性化処理の繰り返しに伴う PAC の分子量分布と凝集性の動きを同様の方法で調べている。後半では、カオリンを人工濁質として加えた試料についてジャーテストを行い、そこで得られた上澄水濁度の変動を 2 元配置法によって分散分析することにより、循環スラッジに含まれる濁質の処理水質への効果を評価している。

2 実 験

2・1 HPLC による PAC 分子量の測定

凝集剤としては、道内の浄水場で多用されているポリ塩化アルミニウム (Al_2O_3 含有率 10.5%、化学式 $[Al_2(OH)_nCl_6-n]_m$ 、ここで、 $1 \leq n \leq 5$ $m \leq 10$ 。以下、PAC と称する) を使用した。この化学式で、 $n=5$ 、 $m=10$ の場合の分子量は 1,745、 $n=1$ 、 $m=10$ の場合には 2,485 となるが、PAC の分子量、すなわち、凝集に関与するアルミニウムの核種は、pH によって複雑に変化し、それが凝集性に大きく影響することが指摘されている。

本研究では、最初に、光屈折 (RI) 検出器付きの HPLC を用いて pH に伴う PAC の分子量について調べている。すなわち、標準物質としては平均分子量 20,000、10,000、7,500、2,000、1,000、200 の 6 種類の PEG (Polyethylene Glycole) を用いた。表 1 に掲げる条件で、これらの標準物質の検出時間を測定したところ、pH によって変化せず、最終的に図 1 のような検量線が得られた。

その後、各 pH に調整された PAC の分子量を測定した。pH に伴って PAC の溶解度が大きく変わるので、カラムの閉塞を防ぐために、HPLC 測定に先立って、試料を $0.45 \mu m$ メンブレインフィルターでろ過した。なお、溶離液の pH については、HCl または NaOH によって分析試料と同一の値

表 1 RI 検出器付き HPLC による測定条件

カラムの種類	TSKgelG2000SW _{XL} (排除限界分子量 : 1×10^5)
流量 (ml/min)	0.7、0.8
圧力 (kg/cm ²)	49、55
温度 (°C)	40

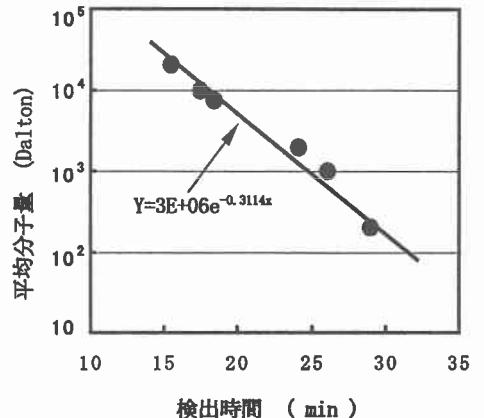


図 1 標準物質 (PEG) の検出時間と分子量

Effectiveness in Reusing the Sludge from Water Purification Process, by Kunio EBIE, Jae-Ho LEE, Tae-Han Yoon, Katsuya DOI, Takeshi HAYASHIDA and Yoshitaka TAKADA

に調節して使用した。

2・2 ジャーテストによる PAC の凝集力の評価

各 pH における PAC の分子量とそれぞれの PAC の凝集力、および繰り返し活性化処理に伴う PAC の凝集力の低下程度などを調べるために、北見工業大学水道水(深井戸水)に所定量のカオリン(50mg/l)、フミン酸(4mg/l)を加えた後、予め調整しておいた PAC の所定量を注入してジャーテストを行った。

ジャーテストの条件としては、急速攪拌 5 分間(120rpm)、緩速攪拌 10 分間(40rpm)とし、その後の沈殿は 30 分間とした。その際の PAC 注入率としては、10、20 および 30mg/l を採用した。なお、ジャーテスト時の pH としては、カオリン懸濁液、フミン酸溶液については、いずれの場合にも、最適凝集域である pH 6.5~6.8、pH 5.0~5.5 をそれぞれ採用した。

2・3 循環濁質が処理水質に及ぼす効果に関する分散分析

スラッジ循環時に凝集剤に随伴する濁質が処理水水質に及ぼす影響を調べるため、ジャーテスト後の上澄水濁度データを用いて 2 元配置法による分散分析を行った。主因子にはスラッジ注入による上昇濁度($T_0 \sim T_4$ の 5 水準)および PAC 注入率($P_1 \sim P_4$ の 4 水準)を採用した。各試料の基本濁度として、カオリン 5mg/l(低濁原水)と 50mg/l(高濁原水)の 2 種類を採用した。表 2 に実験計画表を示す。

試料にスラッジを添加しに後の PAC 注入率と上昇濁度を表 2 の水準値に調整するため、予め 5 種類のカオリン懸濁液(0、500、1,000、1,500、および 2,000 mg/l) および 4 種類のパック溶液(500、1,000、1,500、および 2,000 mg/l)を準備し、これらから Al/T の異なる 20 種類のスラッジを作った。その後、それらの所定量を注入することによって、表 2 の水準値(PAC、上昇濁度)を持つ試料を調整して、ジャーテストを行った。なお、分析精度を高めるために、同一条件の試料を対象にジャーテストを 2 回繰り返した。ジャーテストは、前節で述べたと同一の条件を採用した。

表 2 2 元配置法による実験計画表

水準値	PAC 注入率 (mg/l)				上昇濁度 (mg/l)				
	P_1	P_2	P_3	P_4	T_0	T_1	T_2	T_3	T_4
	5	10	15	20	0	5	10	15	20
水準間隔	5				5				
水準数	5				4				
繰り返し数	2								

3 結果と考察

3・1 pH に伴う PAC 分子量の動きと水処理効果への影響

アルミニウムは、水の pH によって極めて多様な形態となることが知られている。PAC の主成分もアルミニウムであるから、溶液の pH 変化に伴って PAC のイオン核種、即ち、分子量も変化することが考えられる。

最初に、pH 3.0 から 5.0 まで pH が 0.5 間隔で変化する PAC 試料を 1N-HCl または 1N-NaOH を用いて調整し、前述の HPLC を用いて分子量の定性分析を行った。その結果を図 2 に示す。

同図のピークについては、pH 3.0 の試料では 16.54 分と 18.48 分の 2 ヶ所に出現している。これらピークに対応する核種の分子量を算出すると、それぞれ約 17,000 と 9,000 となった。また、pH 3.5 の試料では pH 3.0 における 2 つめのピークと同じ時期に 1 つ出現している。このことは PAC の pH を 3.0 から 3.5 に上げると PAC 中の約 17,000 の核種は全て約 9,000 の核種に変化することを意味する。さらに、pH 4.0 の試料におけるピーク(19.18 分)は、pH 3.5 の試料とほぼ同時期に現れており、この間で PAC の分子量に変化が起こらなかったものと考えられる。

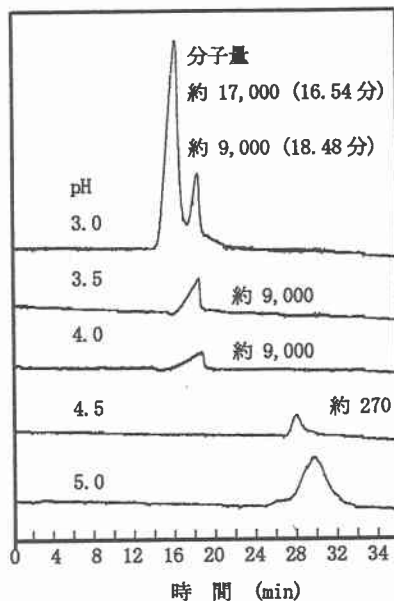


図 2 pH 変化に伴う PAC 分子量の動き

それに対し、PAC 試料の pH が 4.5 になると、ピークは大幅に遅れて 29.84 分に出現しており、これに対応する分子量は約 270 である。PAC の凝析に関しては、pH4.0~4.5 間では徐々に起こるのに対し、pH4.5 以上では急激に進行して白色フロックが認められるほどであった。それを 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した後、ろ液のアルミニウム濃度を測定したところ、アルミニウムは殆ど検出されなかった。したがって、この低分子の物質は、現在のところ、アルミニウムの核種ではないと考えている。

PAC 分子量は PAC の pH3.0 と 3.5 間および pH4.0 と 4.5 の間で大きく変わることが分かった。表 3 は、こうした PAC 分子量の変化に伴う凝集力をカオリン懸濁液とフミン酸溶液を対象にジャーテストした結果を示している。同表で上澄水濁度の動きを見ると、PAC 注入率が 10 mg/l では、pH3.0、3.5 および 4.0 における PAC の凝集力に差は認められないが、pH4.5 (10.22 mg/l) における PAC の凝集力は pH 4.0 (5.62mg/l) の場合より 10.5%程度低下している。それに対し、PAC 注入率 20mg/l 以上では、pH4.5 における濁度除去率は低下していない。これは、フロック形成に十分なアルミニウム量があったためと考えられる。また、色度については、いずれの PAC 注入率においても pH3.0、3.5 および 4.0 における除去率には差は認められないが、pH が 4.0 から 4.5 に上昇すると、除去率は 19.5 (PAC 30 mg/l の場合)~32.4% (PAC 20 mg/l の場合) 低下している。

以上のことから、分子量約 17,000 と約 9,000 の PAC の凝集力に差は認められないこと、また、スラッジの活性化処理時の pH は処理水質の劣化を惹き起こさない 4.0 以下に設定すべきことが明らかになった。

3・2 繰り返し活性化処理に伴う PAC 分子量の動き および水処理効果への影響

浄水スラッジ循環法では、沈殿スラッジを繰り返し使用することが考えられる。そこで、PAC の繰り返し使用 (pH3⇔pH6) に伴う分子量分布の動きを前述の HPLC を用いて、また、水処理効果についてはジャーテスターを用いて検討した。

図 3 の(1)は、繰り返し活性化処理に伴う pH3.0 における PAC 分子量の動きを示している。前節で述べたように、新規の PAC には 2 つのピークが認められる。そのうち、前のピーク最大値の出現時間については、

表 3 PAC の pH に伴う上澄水濁度

PAC の pH	原水濁度 50mg/l			原水色度 42度		
	PAC 注入率 (mg/l)					
	10	20	30	10	20	30
3.0	6.0 (86.3)	2.5 (94.3)	1.9 (95.7)	21.2 (49.5)	10.7 (74.5)	9.7 (76.9)
3.5	5.9 (86.4)	2.5 (94.4)	2.0 (95.3)	21.4 (49.1)	13.3 (68.3)	10.2 (75.7)
4.0	5.6 (87.2)	2.4 (94.6)	1.5 (96.6)	27.2 (35.2)	12.3 (70.7)	11.2 (73.3)
4.5	10.2 (76.7)	1.5 (96.6)	2.0 (95.4)	39.2 (6.7)	25.9 (38.3)	19.4 (53.8)

(括弧内は除去率)

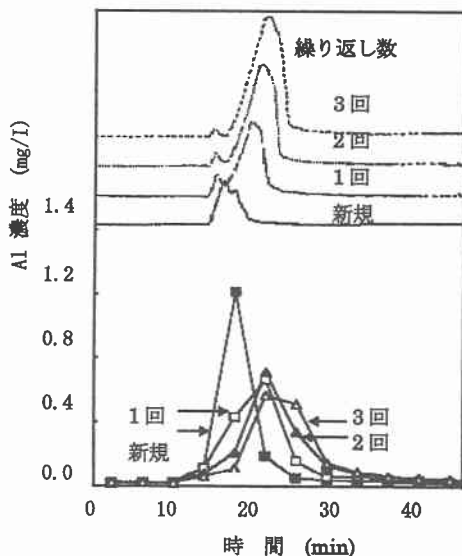


図 3 活性化の繰り返しに伴う PAC 分子量の動き

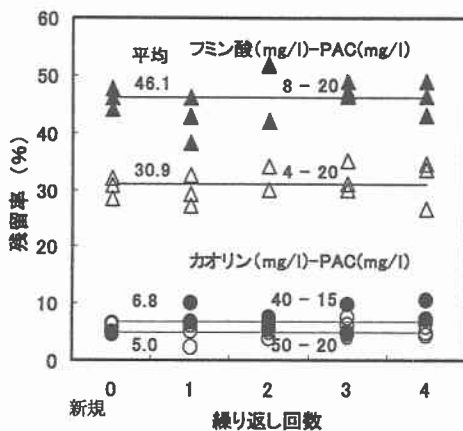


図 4 活性化の繰り返しに伴う PAC の凝集力

活性化処理を繰り返しても殆ど変化していない。後のピークについては、活性化処理の繰り返し数の増加に伴って、ピーク面積が増加するとともにピーク最大値の出現時間が徐々に長くなっている。しかしながら、ピークの立ち上がり開始時間には、全く変化は認められない。これらのことは、活性化処理を繰り返すと、PAC中の2核種の分率は変化するが、それ以外には変化が起こらないことを示している。

図3の(2)は、HPLCにフラクションコレクターを付けて、分離液を一定量ずつ分取した後に試料のアルミニウム濃度を測定した結果である。これらを見ると、アルミニウムの検出時間は、RI検出器のピークの検出時間とほぼ一致している。また、アルミニウムの回収率は平均で約94%であった。これらのことから、活性化処理を繰り返すと、2つの核種の割合は変化するが、いずれにしても、新規PAC中に存在した分子量17,000と分子量9,000の核種にほぼ戻ることが再確認された。また、活性化処理の繰り返しに伴ってピーク面積が増加したことは、後者の核種の密度が大きかったためと考えられる。

繰り返し活性化処理後のPACを用いたジャーテスト結果を図4に示す。フミン酸(4、8mg/l)およびカオリン(40、50mg/l)を含む試料にPACをそれぞれ15、20mg/l注入したジャーテストでは、4回の活性化処理後においても、凝集力は殆ど低下しないことが確認された。

3.3 2元配置法による循環濁質の効果の検討

スラッジの循環使用時にPACに随伴する濁質が処理水水質に及ぼす効果を解明するため、原水濁度の設定した後、予め調整しておいたスラッジでPAC注入率と上昇濁度を合わせて、ジャーテストを行った。また、分析精度を高めるために、同一条件の試料を対象に繰り返し2回のジャーテストを行った。その結果を表4に掲げる。

同表を見ると、低濁および高濁原水のいずれにおいても、循環スラッジに起因する上昇濁度が増加するほど上澄水濁度が上昇している。したがって、循環スラッジに含まれる濁質は水質改善効果を発揮しないことが分かった。処理水濁度の動きを見ると、いずれの原水においても、PAC注入率が高くなるほど処理水濁度は低下している。したがって、濁質除去量については、PAC注入率が高まるほど低濁原水よりも高濁原水において多くなっている。

これらのデータに基づく2元配置法による分散分析の結果を表5と表6(**印および*印は、F検定の結果、それぞれ1%、5%で有意)に示す。

これらの表から、スラッジ循環に伴う上昇濁度が処理水水質の変動に及ぼす寄与率は、低濁原水の場合(濁度5.16mg/l)38.1%、高濁原水の場合(濁度55.26mg/l)5.1%となっている。このように、低濁原水の場合ほど、循環に随伴する濁質

表4 ジャーテスト後の上澄水濁度

原水濁度	PAC (mg/l)	上昇濁度 (mg/l)					平均値	
		0	5	10	15	20		
低	5	5.8	7.3	10.4	14.9	10.4	11.5	
		5.5	9.6	12.5	16.3	22.8		
	10	3.7	7.3	11.2	14.1	17.7	11.0	
		3.8	7.5	11.3	14.6	18.7		
	15	4.0	6.0	10.4	13.0	14.7	10.0	
		3.1	7.2	10.4	14.7	16.3		
	20	0.7	1.3	1.8	2.2	2.8	2.0	
		0.7	1.7	2.1	3.3	3.2		
	平均値		3.4	6.0	8.7	11.6	13.3	
	高	5	15.5	17.0	25.4	33.8	31.4	26.3
14.9			27.2	30.5	29.4	38.4		
10		7.7	8.4	11.0	10.5	13.6	10.0	
		7.0	8.5	9.8	9.3	13.9		
15		5.9	9.6	4.6	4.9	5.6	4.8	
		3.0	3.3	3.9	3.8	3.8		
20		3.7	3.3	6.9	5.1	6.4	4.3	
		3.7	3.1	3.3	3.5	4.5		
平均値		7.7	10.1	11.9	12.5	14.7		

表5 分散分析表 <低濁原水>

要因	自由度	変動	分散	分散比	寄与率(%)
P	3	600	200	45.4**	44.4
T	4	521	130	29.6**	38.1
P×T	12	112	9	2.1*	4.5
誤差	20	88	4		13.0
総変動	39	1,320			100.0

表6 分散分析表 <高濁原水>

要因	自由度	変動	分散	分散比	寄与率(%)
P	3	3,184	1,061	154.5**	81.7
T	4	225	56	8.2**	5.1
P×T	12	328	27	4.0*	6.3
誤差	20	137	7		6.9
総変動	39	1,320			100.0

は処理水水質の劣化に大きく影響することが分かった。それゆえ、循環スラッジから事前に濁質を除去して使用すべきことが示唆される。それに対し、スラッジ中に含まれる PAC の寄与率については、原水濁度の高低にかかわらず、非常に大きな値（特に原水濁度が高い場合には 81.7%）をとっており、このことから、浄水スラッジ循環法の効果は活性化された PAC に起因することが証明された。

4 ま と め

今回の研究によって、pH に伴う PAC 分子量の動きと凝集処理性、およびスラッジ循環時に PAC に随伴する濁質の処理水水質に及ぼす影響に関して、以下のような知見が得られた。

- 1) PAC は pH3.0 では分子量約 17,000 と約 9,000 の核種から成るが、pH3.5 に上昇させると、分子量約 17,000 の核種は消失して約 9,000 の核種のみになる。さらに、pH4.0~4.5 においては、PAC は凝析してフロック形成を起こすなど、その性状は極めて大きく変化する。
- 2) PAC の分子量とそれに伴う凝集力を pH を変えて調べたところ、分子量約 17,000 と約 9,000 の PAC の凝集力には差がないこと、また、スラッジの活性化処理 pH としては処理水質を劣化させない pH4.0 以下に設定すべきである。
- 3) 活性化処理 (pH3 → pH6 → pH3) を繰り返すと、PAC 中の 2 つ核種の分率が徐々に変化することが分かった。また、ジャーテストにより 4 回活性化処理を繰り返した後におけるスラッジの凝集力を調べたところ、凝集力は殆ど変化していないことが確認された。
- 4) 凝集剤再使用時に随伴するカオリン濁質は処理水水質の劣化に深く関わっている。また、分散分析における処理水濁度上昇への寄与率は原水濁度が低い場合ほど大きくなった。このことは、再使用に先立って、スラッジから濁質を除去しておけばスラッジ循環効果が高まることを示唆している。

以上の結果、浄水スラッジ循環法における凝集剤 PAC の活性化メカニズムや PAC の最適活性化 pH が明らかになった。また、スラッジの再使用時に PAC に随伴する濁質の処理水水質への効果に関しては、今後、フミン酸系およびカオリン・フミン酸系の場合について検討したいと考えている。

＜ 文 献 ＞

- 1) 海老江 邦雄・尹 秦漢・李 宰昊：浄水スラッジ循環法の有効性に関する研究—pH に伴う PAC 分子量の動きと凝集効果—、第 6 回北海道大学衛生工学シンポジウム、pp. 216-221、1998. 11.
- 2) 海老江 邦雄・李 宰昊：浄水汚泥の活性度と循環使用による凝集沈殿処理水質の動き、第 5 回北海道大学衛生工学シンポジウム、pp. 171-176、1997. 11.
- 3) 海老江 邦雄・李 宰昊：浄水スラッジ循環による凝集・沈殿処理水質の改善、第 49 回全国水道研究発表会講演集、pp. 84-85、1998. 5.
- 4) 海老江 邦雄・李 宰昊：浄水スラッジ循環法に関する基礎的検討—循環スラッジの性状が処理水質に及ぼす影響—、土木学会北海道支部論文報告集、第 54 号、pp. 660-665、1998. 2.
- 5) 海老江 邦雄：三元配置法によるアルミニウムフロック体積の一解析、北見工業大学研究報告、第 4 巻、第 2 号、1973. 3.
- 6) 小林 三樹：凝集剤を回収する浄水場におけるマンガンの動態、水道協会雑誌、No. 677、pp. 22-29、1991. 2.
- 7) 小林 三樹：浄水スラッジからのアルミニウム溶脱による脱水性の改善、水道協会雑誌、No. 673、pp. 2-14、1990. 10.
- 8) 小林 三樹：浄水スラッジ処理におけるアルミニウム回収、水道協会雑誌、No. 672、pp. 2-16、1990. 9.
- 9) 武田 福隆：水処理における凝集の理論的研究、水処理技術、Vol. 8、No. 10、pp. 1-8、1967.

- 10) 伴 繁雄ら：ポリ塩化アルミニウム凝集剤の基礎的研究、水道協会雑誌、第 404 号、pp. 18-29、1968. 5.
- 11) 中村 高也・木下正明：浄水汚泥の再生利用等に関する調査、第 49 回全国水道研究発表会講演集、pp. 210-211、1998. 5.
- 12) 久保 靖：アルミニウム塩の加水分解反応と Al (III) ポリカチオンの存在状態、顔料、Vol. 35、No. 2 pp. 1-13、1991.
- 13) K. Ebie and J. H. Lee : New Technology for Improving Settled Water Quality by Recycling Activated Sludge in Water Purification, Proceedings of 11th IWSA-ASPAC Regional Conference, pp. 153-159, 1998. 11.
- 14) Marina C. Koether, John E. Deutschman and Gary W. VanLoon : Low-Cost Polymeric Aluminium Coagulant, Jour. Env. Eng. Vol. 123, No. 10, pp.859-864, 1997.
- 15) Johannes Haarhoff and John L. Cleasby : Comparing Aluminum and Iron Coagulants for In-line Filtration of Cold Water, Jour. AWWA, Vol. 80, No. 4, pp.168-175, 1988.
- 16) K. Ebie and S. Amano : Fundamental Behavior of Humic Acid and Kaolin in Direct Sand Filtration of Simulated Natural Surface Water, Wat. Sci. Tech. Vol. 27, No. 11, pp.61-70, 1993
- 17) Raymond D. Letterman and Charles T. Driscoll : Survey of Residual Aluminum in Filtered Water. Jour. AWWA, Vol. 80, No. 4, pp. 154-158, 1988.
- 18) Thomas R. Hundt and Charles R. O'Melia : Aluminum-Fulvic Acid Interactions : Mechanisms and Applications, Jour. AWWA, Vol. 80, No. 4, pp. 176-186, 1988.
- 19) Steven K. Dentel and James M. Gossett : Mechanisms of Coagulation With Aluminum Salts, Jour. AWWA, Vol. 80, No. 4, pp. 187-198, 1988.
- 20) R. J. Leu and M. M. Ghosh : Polyelectrolyte Characteristics and Flocculation, Jour. AWWA, Vol. 80, No. 4, pp. 159-167, 1988.
- 21) N. Qureshi and R. H. Malmberg : Reducing Aluminum Residuals in Finished Water, Jour. AWWA, Vol. 77, No. 10, pp. 101-108, 1985.