

凝集沈殿汚泥によるリン吸着に関する基礎的研究

宮崎大学工学部 学○中石 一弘 学 豊島 正久

宮崎大学工学部 学 関 文雄 正 渡辺 義公

1. はじめに

浄水場の排水処理から発生するスラッジ(凝集沈殿汚泥、以下凝集汚泥と称す)は、代表的な40都市のデータから計算すると、処理水量1万 m^3 /日あたり、年間約100tにも及ぶ。この凝集汚泥の最終処分は埋立がほとんどであり、その抜本的対策の確立が急がれている。昨年までの研究¹⁾で、凝集汚泥が、凝集剤として含まれているアルミニウム(以下Alと記す)により、リン酸を吸着する特性を見出し、その吸着機構をAl水酸化物とリン酸とがイオン交換(配位反応)を行うモデルで簡単に説明した。本論文では、凝集汚泥を下水中のリン酸吸着除去に有効利用するため凝集汚泥の生成条件(ALT比、FET比)を変化させて、それぞれのリン酸吸着能力を検討し、その機構を酸-塩基滴定曲線により定量的に究明した。

2. 実験方法

凝集汚泥を生成するために濁質にカオリン、凝集剤にPACと硫酸第二鉄を用いて、ALT比を $1/10, 1/25, 1/50, 1/100$ 、FET比を $1/10$ とした。リン酸吸着実験は、1ℓビーカーにリン酸を10, 20, 30, 40, 50 mg/l の濃度で加えた後、各々に凝集汚泥を添加し、5分間隔でサンプリングした。リン酸吸着とpHの関係は、リン酸濃度50 mg/l の溶液をpH1へ9に調整した後、凝集汚泥を添加し、15分間マグネツトスターラーで搅拌(サンプリングした。酸-塩基滴定実験は、1ℓビーカーにリン酸溶液(50 mg/l)と一定量の凝集汚泥との混合液を加え、リン酸吸着平衡状態にするため2時間搅拌した後、100 ml ずつ分け、塩酸・水酸化ナトリウムで滴定し、それぞれ CO_2 の溶解を防ぐために栓をして再び2時間搅拌し、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、 $1\mu\text{m}$ のガラスフィルターで濾過し、濾液中の残留リン酸濃度をモリブデン青法で定量した。

3. 実験結果と考察

図-1は、リン酸吸着に及ぼす初期pHの影響を示す。最大の吸着モル比(リン酸 mol/Al または Fe mol)を示す初期pHは、Al凝集汚泥の場合はpH3、Fe凝集汚泥の場合はpH5である。汚泥添加直後のpHは、初期pHに比べてpHが1.5~2.0上昇する。従って、実質的に最大の吸着モル比を示すpHはAlとFeが最大荷電種を形成するpH²⁾と一致する。また、両凝集汚泥1モルの吸着能力は、ほとんど差がない。

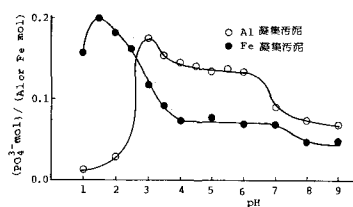
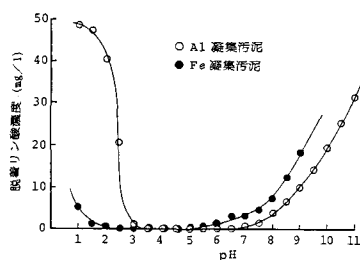
図-1 $(\text{PO}_4^{3-}\text{mol})/(\text{Al or Fe mol})$ と pH の関係

図-2 pH とリン酸脱着の関係

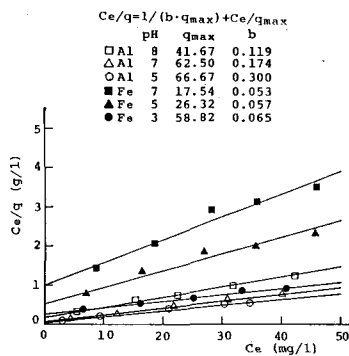


図-3 Langmuir型の吸着等温線

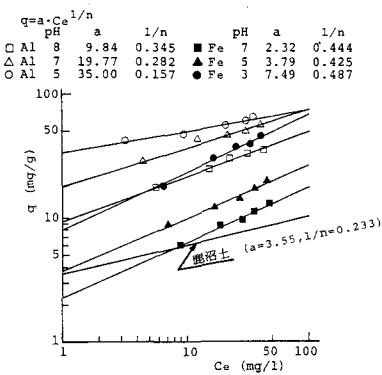


図-4 Freundlich型の吸着等温線

図-2は、pH の変化を伴うリン酸の脱着濃度を示す。Al ならば pH3~9、Fe ならば pH2.5~7 においてモノマーで存在せず、水酸イオン(以下、OH⁻)を伴って複雑な錯体形成していることから、Al と Fe が水酸化物として存在することにより、リン酸吸着を行うと考えられる。

図-3,4は、凝集汚泥によるリン酸吸着量と平衡濃度の関係を Langmuir 型 Freundlich 型の吸着等温式により解析した結果である。 g_{max} (飽和吸着量)を比較すると、最適 pH においては両凝集汚泥ともそれほど差がなく、Al 凝集汚泥は pH5 で $g_{max}=67$ (mg/g)、Fe 凝集汚泥は pH3 で $g_{max}=59$ (mg/g)、である。図-4に鹿沼土によるリン酸吸着の等温線³⁾も記した。両凝集汚泥は、鹿沼土と比較しても十分な吸着能力を有している。

図-5は、吸着モル比と ALT 比との関係を示す。Al / モル当りのリン酸吸着モル数は、ほぼ一定であり、凝集汚泥 1g に対するリン酸吸着は、汚泥の ALT 比に比例する。

リン酸吸着速度については、図-6のリン酸吸着の経時変化より以下のである。両凝集汚泥とも、実験開始後(汚泥添加直後)瞬時にリン酸を吸着する極めて速い反応プロセスと、その後数時間かけてリン酸吸着を行う緩やかな反応プロセスを有することが明らかになった。

リン酸吸着の機構については、リン酸を含む溶液に凝集汚泥を添加した時、次の3つの OH⁻放出機構により考察した。(1) Al または Fe の水酸化物とリン酸とのイオン交換反応により放出される OH⁻。(2) リン酸の解離により放出される OH⁻。(3) Al または Fe の解離により放出される OH⁻。これらの各放出される OH⁻量を酸-塩基滴定により求めた滴定曲線(図-7,8)から推定し、その結果を表-1に示す。各 pH で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 OH⁻のモル数の関係は、リン酸が 1 モル吸着されると、OH⁻ 1 モルが放出されることが明らかになった。

4. おわりに

本論文では、Al 凝集汚泥と Fe 凝集汚泥のリン酸吸着能力を吸着等温線によって解析するとともに、リン酸吸着が瞬時に起こることを明らかにし、さらにリン酸吸着機構を OH⁻放出モデルにより解析した。

—参考文献—

- 1) 渡辺義公他;土木学会西部支部研究発表会講演集 pp176~177 1985.2 2) 丹保憲仁;新体系土木工学上水道 1980
3) 橋本奨他;下水道協会誌 Vol.22 No.257 1985.10 4) W.Stumm & J.J.Mogan Aquatic Chemistry Wiley Inter 1981

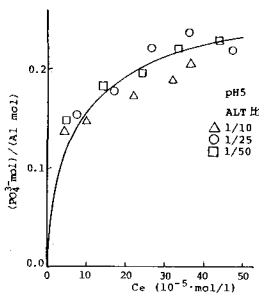


図-5 (PO₄³⁻ mol / Al mol) と ALT 比の関係

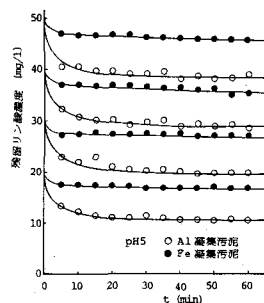


図-6 リン酸吸着の経時変化

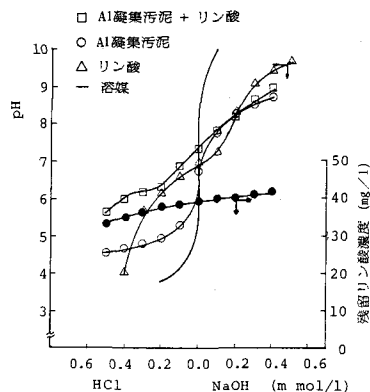


図-7 Al凝集汚泥の酸-塩基滴定曲線

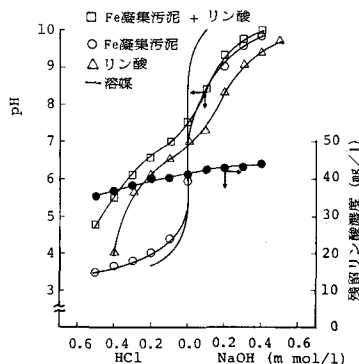


図-8 Fe凝集汚泥の酸-塩基滴定曲線

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⁻ (m mol/l)	Total-OH ⁻ (m mol/l)	Al-Fe-OH ⁻ (m mol/l)	PO ₄ -OH ⁻ (m mol/l)	Exchange-OH ⁻ (m mol/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

$$[Total-OH^-] = [Al-Fe-OH^-] + [PO_4-OH^-] + [Exchange-OH^-]$$

※ 予測定