

石灰汚泥中の炭酸カルシウムの回収

建設省工本研究所 正会員 京才俊則

石灰凝集沈殿プロセスにおいて、石灰沈殿池から引き抜かれる汚泥(石灰汚泥)には、石灰凝集の結果生成される炭酸カルシウム[CaCO_3]、リンとカルシウムの化合物であるカルシウムヒドロキシapatite[$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$]、水酸化マグネシウム[$\text{Mg}(\text{OH})_2$]、流入原水中にあり、石灰凝集によって石灰沈殿池で沈殿する揮発性物質[VSS]、および無機物質等が含まれている。

CaCO_3 を 900°C 前後に熱すると、 CaCO_3 は CO_2 ガスと CaO に分解する。 CaO に水を加え、消和を行うと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ になり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は凝集剤として再利用できる。

石灰汚泥中に含まれる CaCO_3 の割合は、石灰処理をこなす下水の成分(リン、アルカリ度、カルシウム、マグネシウム、pH、VSS、その他)と石灰添加量、石灰添加後のpH等によって大きく変化するが、何らかの方法で石灰汚泥中の CaCO_3 を選択的に回収し、 CaCO_3 の純度をあげ、多くの CaCO_3 を回収し、しかも含水率を低くできれば、 CaCO_3 を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として再利用するという点からは有利である。

以上のような目的で、横須賀パイロットプラントの石灰汚泥を用いて、遠心分離機による石灰汚泥中の CaCO_3 を選択的に脱水汚泥に含ませる方法と、石灰汚泥を炭酸塩にして、石灰汚泥中の CaCO_3 以外の不純物を着かすことによって、 CaCO_3 の純度をあげる方法の2方法について実験をおこない、多少の知見が得られたので、ここに発表する次第である。

1. 遠心分離機による CaCO_3 の選択的回収

1.1 室内実験の結果

横須賀パイロットプラントの濃縮石灰汚泥をバッチ式室内実験用遠心分離機で分離すると図-1に示すように脱水汚泥は3層に分離する。この3層を1層ごとにとり出し、乾燥後の汚泥の比重、および粒度分布を測定した結果、上層、中層、下層と下に行く程、比重、および粒度とも大きくなっていく(図-1, 2 参照)。また各層の成分の分析結果を表-1に示す。表-1によれば、濃縮汚泥中の CaCO_3 の約83%は下層に集まり、しかも、単位乾燥汚

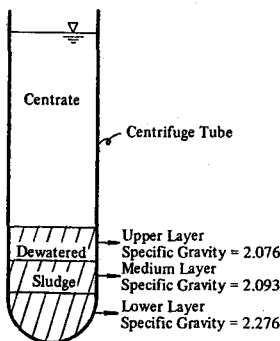


Fig. 1 Result of Lime Sludge Centrifugal Separation

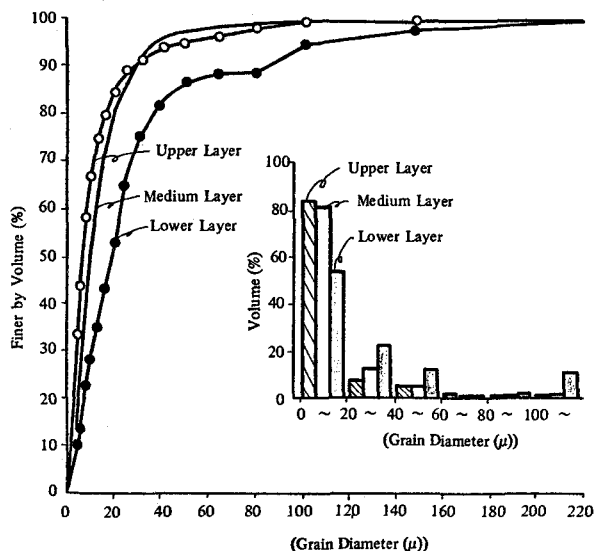


Fig. 2 Grain Size Curve of Each Layer

泥中の CaCO_3 の割合は、供給汚泥の 60% に
対し、下層では 75.3% に上昇している。反
対に、石灰再生からみると不純分である、
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$
などは上層、中層に多く集まり、下層には上
層、中層の約 50% しかきていない。また下
層にいく程、含水率の小さい汚泥になっ
ている。以上のことから次のことがいえる。

a) 石灰汚泥を室内実験用遠心分離機で分
離すると、脱水汚泥は上層に成層する。これ
は、下層にいく程、汚泥粒子の径、および比
重とも大きくなるためである。

b) 石灰汚泥を CaCO_3 と他の不純分とに
分けて考えると、石灰は CaCO_3 は下層に、
不純分は上、中層に集まる。

c) 上、中層にくらべて下層の汚泥の含水
率は低い。

おまけ、石灰汚泥中に含まれる CaCO_3

は不純分にくらべ、粒度、比重とも大きく、脱水性もよいと推察される。遠心分離機による石灰汚泥中の CaCO_3
の選択的回収の原理は、この特性を利用し、図-1 に示した下層部分だけを脱水汚泥として回収し、不純分を分
離液中に含ませようとするものであると考えられる。

1.2 パイロットプラント用遠心分離機による実験結果

実験に用いた遠心分離機は、下水汚泥用脱
水機として市販されている最小規模（標準汚
泥供給量 $1 \text{ m}^3/\text{hr}$ ）の遠心分離機を実験用に
改造したもので、仕様は次の通りである。

外胴直径；200φ，外胴回転数；0～

6,000 rpm，遠心力；0～4,000 g，

汚泥供給量；0～1.85 m^3/hr ，汚泥濃度

変速；可変（無段変速機による），ア

ールデパス；NO.1 (0.5～0.8 mm)，NO.2 (1.0～1.6 mm)，NO.3 (1.5～2.4 mm)

実験に用いた石灰汚泥は横浜パイロットプラントの石灰泥澄液池からの引取汚泥を濃縮したもので、含水率等
の性状は図-3 に示す。参考のため、パイロットプラントの石灰泥集液池処理の結果を表-2 に示す。

実験は、遠心分離機の 4 つの操作因子、汚泥供給量、遠心力、アールデパス、および汚泥濃度のうちの因
子を固定し、残りの 1 因子を変化させて脱水汚泥として回収した CaCO_3 の割合、乾燥脱水汚泥中の CaCO_3 の割合
および脱水汚泥の含水率にそれぞれの因子がどのように影響を及ぼすかを検討した。

実験結果を図-3 に示す。図-3 より、次のようなことが考察される。

a) 汚泥供給量を増やすことによって、他の成分より外胴への沈降速度が速いと考えられる CaCO_3 の総付量が増
加するので、 CaCO_3 の純度は上がり、 CaCO_3 の純度があがるだけ含水率は低下する。しかし、 CaCO_3 の回収

Table 1 Separation Results of Lime Sludge by Centrifuge for Laboratory

3,000 rpm 10 minutes

			Dewatered sludge		
			Upper layer	Medium layer	Lower layer
Results of analysis	Ca (mg/g)	255	167	186	313
	Mg (mg/g)	69.2	138	122	41.0
	Fe (mg/g)	3.34	5.58	5.50	1.98
	P (mg/g)	14.4	37.2	26.9	5.17
	VSS (mg/g)	181	284	259	94.4
	Specific gravity	2.250	2.076	2.093	2.276
	Water content (%)	89.5	89.0	82.7	57.4
Rate of each component in dry sludge (%)	CaCO_3	60.0	27.1	32.1	75.3
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	16.6	33.0	29.2	9.8
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0.6	1.1	1.0	0.4
	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	7.8	20.1	14.5	2.8
	VSS	13.0	18.2	16.9	6.4
	The others	2.0	—	4.3	3.3
Rate of each component captured in each layer (%)	Solids		20.6	14.6	64.8
	CaCO_3		9.5	7.9	82.6
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$		39.0	24.5	36.5
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$		35.9	23.1	41.0
	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$		51.3	26.2	22.5
	VSS		36.2	23.8	40.0
	The others				

Table 2 Results of Lime Precipitation (Average of 1973 ~ 1974)

Experiment Conditions Lime Dosage 300 mg- $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{R}$

Overflow Rate of Lime Sedimentation Tank: 33 ~ 50 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$

Polymer Dosage: 0 ~ 0.2 mg/R

Return Sludge Rate: 0 ~ 20%

	pH	Turbidity (mg/L)	S.S. (mg/L)	P (mg/L)	P, ortho (mg/L)	BOD (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)
Influent (secondary effluent)	7.24	4.6	4.1	1.464	1.265	8.41	31.9
Effluent from lime sedimentation tank	10.53	12.2	19.5	0.326	0.262	5.22	25.4
Removal (%)	—	—	—	77.7	79.3	37.9	20.3

率は低下する。

b) 遠心力を増加させると、供給污泥中の固形物の外胴への沈降速度、および外胴に堆積した污泥の圧密度は増加するが、 CaCO_3 と不純分の相対速度は変化しない。

c) フォールテアスは脱水污泥の積み厚さに相当する。したがって、本実験においても図一に示けるような成層があったと考え、理論としてはフォールテアスを図一に示ける中層と下層の境界面に相当する深さに調節することにより、 CaCO_3 の回収率を余り低下させることなしに、脱水污泥の含水率を下げ、 CaCO_3 の純度をあげることが出来る。本実験においては、中層と下層の境界面より下にフォールテアスがあったと推察される。

d) 汚泥通過速度を大きくすると、外胴に堆積した污泥の滞留時間が短くなり、脱水污泥がむづろと外へ排出されるので、結果的に、相対的なフォールテアスが深くなると思われる。したがって、汚泥通過速度を大きくすると、フォールテアスを深くした場合に得られる結果と同様な結果が得られる。

以上の考察から、石灰污泥から CaCO_3 の純度、および CaCO_3 の回収率が高く、含水率の低い脱水污泥を遠心分離機で得るための最適条件は、本実験条件では次のようである。遠心力；3,000 G、フォールテアス；140.1 (0.5~0.8 mm)、汚泥通過速度；4.7 rpm。また石灰污泥供給量に関しては、汚泥供給量を増加させると、脱水污泥の CaCO_3 の純度は増加し、含水率も低下するが、 CaCO_3 の回収率が低下するという相反する傾向が認められるので、最適条件を見い出すにはさらに検討を加える必要がある。

分離液に濃縮污泥中の一部の固形物を含ませるために、分離液中にもかなり固形物が含まれている（本実験結果では9,200 mg/lから13,500 mg/l）。このため分離液中の固形物をさらに脱水分離する必要がある。パイロット遠心分離機を用いて分離液を脱水した結果を表一に示す。同表によれば、実験に用いた分離液中の固形物は、きわめて脱水分離しやすく、遠心力を4,000 Gにまであげても固形物回収率は47.3%で、含水率は84.8%と高く、分離液の分離液にはまだ、6,500 mg/lの固形物が含まれていた。

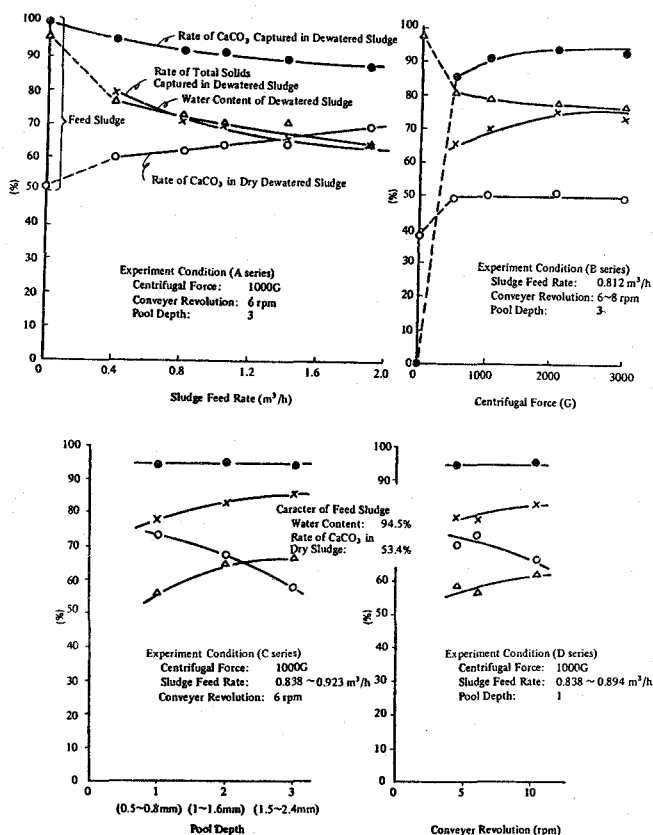


Fig. 3 Dewatering Results of Lime Sludge by Centrifuge for Pilot Plant

Table 3 Results of the Second Stage Dewatering

Character of the First Stage Centrate

SS: 11,800 mg/l Fe: 20.5 mg/g-dry sludge
Water Content: 98.8% P: 19.7 mg/g-dry sludge
Ca: 105 mg/g-dry Sludge VSS: 330 mg/g-dry Sludge
Mg: 132 mg/g-dry Sludge

		1	2	3	4	
Dewatering condition	Centrifugal force (G)	1,000	2,000	3,000	4,000	
	Sludge feed rate (m ³ /h)	0.917	0.798	0.822	0.895	
	Conveyer revolution (rpm)	6	6.7	8.1	9.4	
	Pool depth	3	3	3	3	
Results of dewatering	Rate of each component captured in dewatered sludge (%)	Water content (%)	81.3	83.3	85.3	84.8
		Solids	26.1	37.5	40.5	47.3
		Sludge volume	1.1	2.2	2.7	3.2
		CaCO ₃	81.0	86.6	84.1	87.6
		Mg(OH) ₂	36.6	49.7	57.5	59.3
		Fe(OH) ₃	27.9	42.9	52.1	55.5
		Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	32.6	45.2	53.6	55.7
		VSS	42.6	51.5	60.4	63.9
		The others	61.1	66.7	55.6	67.6

したがって、この分離液の場合は、無薬注の遠心分離機による脱水では、大巾な固形物回収率は望めなく、ポリマー等の脱水助剤を用いるか、他の脱水方法を用いるかしなければならぬと考える。

2. 石灰汚泥の再炭酸塩化による石灰汚泥中の CaCO_3 の純度の向上

石灰汚泥の主成分である CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ の析出量は pH の関係で、pH の上昇とともに増加し、pH の低下とともに溶け込む。 CaCO_3 の pH 低下に伴う溶出率が $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ の溶出率より小さいければ、石灰汚泥から CaCO_3 を回収し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とし凝集剤として再利用するという点からは、石灰汚泥を再炭酸塩化することは石灰汚泥中の CaCO_3 の純度をあげるのに有効な方法となり得ると考えられる。そこで横須賀ハイロットプラントの石灰汚泥を再炭酸塩化し、図-4を得た。

図-4によると、実験に用いた横須賀ハイロットプラントの石灰汚泥については、 CaCO_3 の pH 低下に伴う溶出率は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ の溶出率より小さく、石灰汚泥の再炭酸塩化の可能性が認められる。pH 11.29 の石灰原汚泥を pH 8.11 まで再炭酸塩化することによつて、 CaCO_3 が 16% が溶出したのに対し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ はそれぞれ 82%, 30% 溶出している。このときの乾燥汚泥中の各成分割合は図-5のように変化し、 CaCO_3 は石灰原汚泥で 56.9% であったのに対し、pH 8.11 まで再炭酸塩化することによつて 72.9% へと増加し、反対に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は 22.8% から 6.1% に減少している。しかし、石灰汚泥を再炭酸塩化することによつて、一度除去したリンが多少溶出していることから、石灰汚泥の pH を低下させる限度を、リンの再溶出の面からも検討しなくてはならないと考えられる。

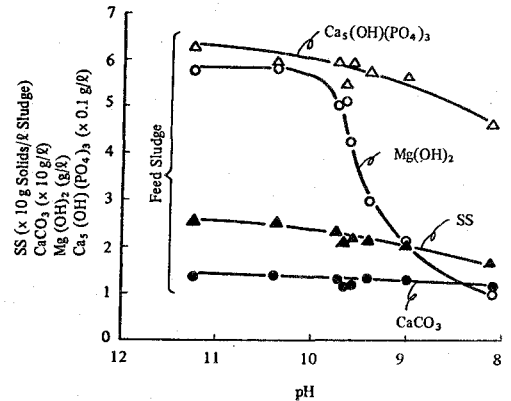


Fig. 4 pH Reduction and Each Component Change of Lime Sludge by Recarbonation

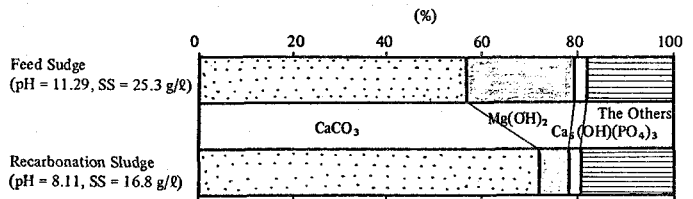


Fig. 5 Rate of Component in Feed Sludge and Recarbonation Sludge

3. まとめ

下水中のリン除去等を目的とした凝集沈殿のための凝集剤としては、石灰の他に硫酸バンド、塩化アルミニウム等の金属塩がある。石灰と金属塩を比較すると、それぞれに利点と欠点があり、どちらが優れていると判断しかねるが、沈殿汚泥から凝集剤を再生し、同時に汚泥処理、臭分を減少させることは、現代のこの石灰についての応用に可能と考えられている。

石灰汚泥から石灰を効率的に回収するためには、石灰の原料である CaCO_3 の純度を高め、大量に、しかも脱水汚泥の含水率を低くする必要がある。そのための方法として、遠心分離機を用いる方法と、石灰汚泥を再炭酸塩化する方法を検討し、以下に述べる結論を得た。

a) 石灰汚泥中に含まれる CaCO_3 は $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 等、石灰再生の立場からすると不純分にくらべ、粒度、比重とも大きく、脱水性も優れている。このため、石灰汚泥を遠心分離すると、 CaCO_3 が選択的に下部に集まる。したがって、遠心分離機によつて CaCO_3 が選択的に集まる下部のみを脱水汚泥として回収することによつて、上記の目的は達せられる。

b) 遠心分離機の操作因子は汚泥供給量、遠心力、アールデパス、および汚泥掻き速度の4因子と考えられるが、これらの4因子はすべて、脱水汚泥中の CaCO_3 の純度、回収率、および含水率に影響を及ぼす。その影響については本文中に述べた通りであるが、本実験の結果をまとめると表-4 のようになる。

表-4 パイロットプラント用遠心分離機による石灰汚泥中の CaCO_3 の回収と脱水実験結果のまとめ

	脱水汚泥として回収した CaCO_3 の割合	乾燥脱水汚泥中の CaCO_3 の割合	脱水汚泥の含水率
汚泥供給量 0.396% から 1.896% にしたとき	汚泥供給量の増加とともに減する 94.7% → 87.7% (-7.0%)	汚泥供給量の増加とともに増す 60.0% → 69.7% (+9.7%)	汚泥供給量の増加とともに減する 76.5% → 64.6% (-11.9%)
遠心力 500g から 3,000g にしたとき	遠心力の増加とともに増す 85.9% → 93.0% (+7.1%)	遠心力によらず変化しない 49.5% → 49.2%	遠心力の増加とともに減する 80.6% → 77.5% (-3.1%)
アールデパス N0.1 (0.5~0.8mm) から N0.3 (1.5~2.4mm) にしたとき	アールデパスによらず変化しない 94.0% → 93.8%	アールデパスを深くすると減する 73.2% → 58.2% (-15.0%)	アールデパスを深くすると増す 56.3% → 66.3% (+10%)
汚泥掻き速度 4.7rpm から 10.4rpm にしたとき	汚泥掻き速度によらず変化しない 97.1% → 98.1%	汚泥掻き速度を大きくすると減する 70.6% → 66.2% (-4.4%)	汚泥掻き速度を大きくすると増す 58.1% → 61.9% (+3.8%)
最通条件			
汚泥供給量	減	増	増
遠心力	増	—	増
アールデパス	—	減	減
汚泥掻き速度	—	減	減

c) 本実験の条件で得られた石灰再生のための石灰汚泥に用いる遠心分離機の最適条件は、遠心力；3,000g、アールデパス；N0.1 (0.5~0.8mm)、汚泥掻き速度；4.7rpm である。汚泥供給量については、さらに検討を要する。

d) 本実験における、分離液中の固形物の遠心分離機による回収は、留意注では困難で、他の方法を検討する必要がある。

e) 本実験に用いた石灰汚泥については、石灰汚泥を両炭酸塩にし、pH を低下させることにより、 CaCO_3 の純度をあげることができる。

おわりに

横須賀パイロットプラントへの流入水中のマグネシウムイオン濃度は高く、石灰凝集処理をかん行すると、水酸化マグネシウムが多量に析出する。この水酸化マグネシウムは汚泥の凝縮性、脱水性に悪影響を及ぼす。したがって、ここで見られた結果は、遠心脱水については効率の悪い例、また石灰汚泥の両炭酸塩化については、水酸化マグネシウムによる効果の大きい例と考えられる。

末語ではありますが、本研究を進めるにあたり、御指導いただいた柏谷下水道部長、安藤三才処理研究室長、またデータをとるにあたり御協力いただいた工研・太田氏、横須賀市下水道部のオウ、西原江研・谷内氏に深く謝意を表する次第です。