

(20) 上水汚泥の凍結融解処理に関する研究

東北大学工学部 佐藤 敦久
○石橋 良信

1 はじめに

難ろ過性を示す上水汚泥の処理処分の対策として、この数年来、それぞれに特色をもった処理法が考え出されてきた。凍結融解処理もその1つで、単に凍らすという簡単な操作で、特に処理を困難にする水酸化アルミニウムや藻類を主とする有機物を多量に含む汚泥に対しても効果的に働き、しかも処理後の脱水ケーキは自然の土になじみやすいという画期的な処理法といわれている。しかしながら細部にわたっての凍結機構あるいは脱水機構は未だ理解されていない部分が多い。ここでは、水-氷界面への水の流れと粒子排除にかかわる因子、氷結晶生成にともなう圧力の問題、また脱水性の観点から水酸化アルミニウムに関する2.3の考察、有機物の含有量が脱水性におよぼす影響等について実験結果を中心に報告する。

2 凍結融解処理機構概略

汚泥を凝固点以下に冷却すると冷却面より氷が成長していく。この時、氷は水以外の夾雑物を氷結晶に組み入れることなく凍るため夾雑物である汚泥はpile-upの現象をとまなないがしだいに濃縮されていく。この濃度があまりに高くなると、透水性が悪くなり氷の成長に必要な水の供給がしにくくなり、氷は高濃度層を飛越えて水の供給の可能な部分から凍りはじめる。このはさまれた汚泥部分は凍る時に、結合水をも吸水・凍結して汚泥粒子を相互に接近接触させる。この現象が順次繰かえされ、やがて氷と汚泥層との交互の層が形成される。この凍結の際現われる、体積膨張による圧力は、相互に接近接触した粒子層を圧縮し汚泥粒子を粗大な塊状の粒子にかえる。このように凍結により脱水・粗大化した粒子塊は、融解後も分散することはないため、沈降性・脱水性ともに、凍結前の汚泥に比ぶ著るしい改善がみられるものである。これが凍結処理の概要であるが、ここでみられる粒子層と氷層との交互のしま模様は、凍結速度と汚泥濃度に関係する。汚泥濃度が等しい場合、凍結速度が速くなるほど、しまの間隔はせまくなり、その結果できる粗大化粒子も小さくなる傾向にある。

図-1はその様子を示す粒径加積曲線である。また濃度が高いほど大きな粗大粒子をつくるが、あまりに濃くなりすぎると、相互のしま模様が形成されず、吸着水が残ったまま、氷の膨圧によってのみ固った脱水性の悪いかたまりができる。

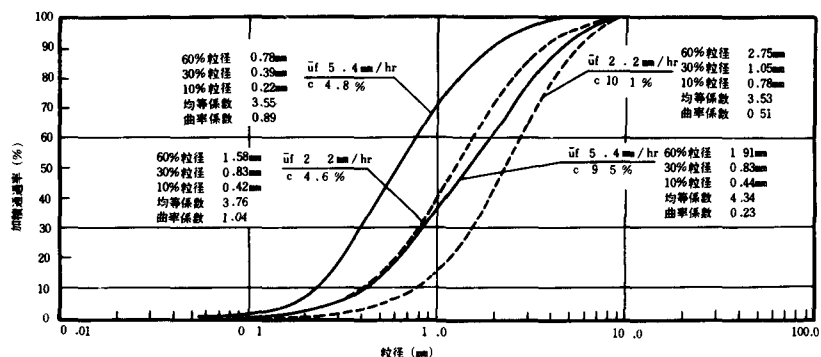


図-1 湿式フレイ分けによる粒径分布曲線

今回の凍結条件では5.6%までがきれいなしま模様、粗大化汚泥が形成されるようであった。

3 実験方法、装置および脱水性判定の基準

凍結には内容積120ℓの空気冷却方式のフリーザーを用い、試料を試験の内容に応じて形状を変えた金属製容器に一樣に200ml入れ、一方向あるいは全側面から凍らせ、同時に試料内の温度と凍結温度とを銅コンスタンタン線使用の自動温度記録計により測り、凍結速度を算定した。凍った試料は学内水道水に浸して融解させた後、脱水試験を行なった。脱水指標はスッチェ試験(-50mmHg)による比抵抗値および脱水後のケ

ケーキ含水率をもって表わした。脱水性の良否の基準は、ケーキ含水率については、処分後のケーキの性状を考え60%をまた比抵抗値は真空ろ過の処理限界の 10^{10} cm/g より1オーダー低い 10^9 cm/g の値を一応の目安としている。また凍結速度の算定は $\delta = n \sqrt{t}$ なる Neumann の解法でもおけるとおり、凍結厚さ δ は時間 t の平方根に比例するため、凍結の初期と終わりではその凍結速度に違いがある。そこで今回は氷が凍る軸方向の厚さを凍結が完了するまでに要した時間で割った平均凍結速度 $\bar{U}_f$ をもって表わすこととした。

4 氷の成長と粒子の排除

4-1 粒子排除に対する考察

上述の機構のところで述べたごとく、水-氷界面によって汚泥粒子が排除されることが粗大な粒子塊をつくりだす元となる。しかし水、氷、粒子の3つが同時に存在する時、粒子は水-氷界面で押されて水中に入らないことは知られているが、どのような作用で粒子が排除されるかということにまで言及している文献はあまり見あたらない。¹⁾²⁾ これについて筆者等は次のように考えている。

氷がこの夾雑物である粒子を排除しながら成長を続けるためには、常に粒子と氷との間の接触部に成長に必要な量の水の供給がなければならない。この水は毛管作用的なものと浸透圧的なものと等で粒子層の間ゲキを抜って流れるものと考えられるが、この水の流れをうながすものは、接触部とまだ凍っていない液体部分とに化学ポテンシャルの差が生じるためであると考えるのが妥当であろう。さらに氷の表面近くは、水と氷の入りまじったような水の膜状のものが存在するといわれており、しかも汚泥粒子の表面にも非常にうすく、凍りにくい表面付着水がある。この両者は氷と粒子とが接触するのを妨げる作用をすると考えられる。また界面が粒子を押し出す力は 5μ の粒子の場合には 10^{-4} dyn 程度といわれている。³⁾

4-2 水-氷界面による粒子排除の影響因子

水-氷界面による粒子排除の現象は凍結速度の他に粒子の性状に支配されることが多い。以下いくつかの因子に分けて、汚泥粒子群の排除の様子、水の流れ、さらに脱水性について検討した。尚、実験結果には、水をひたしたスチレン樹脂、雲母等をスライドガラス上におき片側にドライアイス載せて顕微鏡下で観察した結果を併用する。

4-2-1 粒子密度および粒径に関して

実験結果から、排除は粒子の密度が小さいほど、また粒径も小さいほど、排除されやすい傾向がみられる。図-2はカオリンにPACを作用させて作ったカオリンフロクを、図-3は下水汚泥を硫酸バンドで凝集させた下水汚泥のフロクを粒径をパラメータとして粒子排除の割合、有効密度および 4.6 mm/hr で凍らせた時の脱水性を示したものである。ここで排除の割合は凍結前の濃度と凍結の最終部分まで濃縮された濃度の比 C/C_0 でまた単粒子の密度は実測し、丹保等⁴⁾の提案

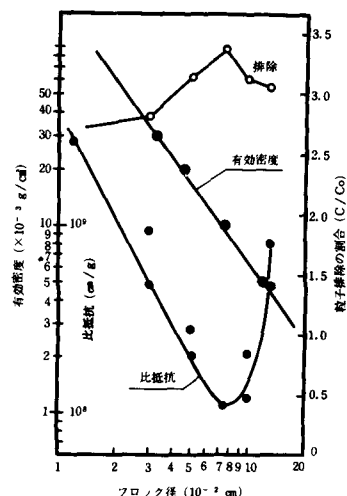


図-2 カオリンフロクの排除と比抵抗

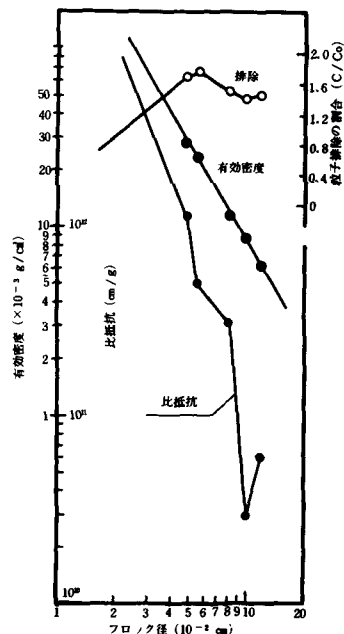


図-3 下水汚泥の排除と比抵抗

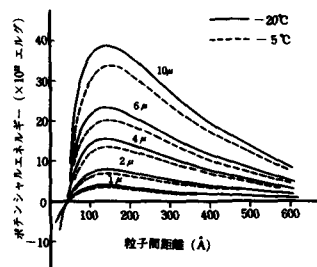


図-4 二粒子間のポテンシャルエネルギー

した、粒子密度から水の密度を差し引いた有効密度で表わした。これら両図から、有効密度が小さくなると排除の割合も多くなるがフロック径が大きくなり過ぎると逆に排除の割合も悪くなり、そのため脱水性の指標としての比抵抗も、はじめは減少するが後半悪いV字型になることがわかる。ただし、フロック内保有水は排除時にフロックとともに挙動するものと考えた。

粒径と水の流れの関係は4-1で述べたごとく排除のためには粒子と氷界面との間に水の層が連続していなければならない。数 μ 程度の小さな粒子にとっては水の補給が容易であろうが、100 μ にもおよぶ大きな粒子では粘性抗力も増え、大きな水の流れが必要になり、したがって、緩速の凍結をしない限り粒子は氷に捕捉される。

図-4は二粒子間の粒径をパラメータとした時の反発と吸引の合力を計算したものであり、粗大化の原因が汚泥の接近接触によるVan der Waals力の作用と考えれば、粒径が小さいほど結びつくために越えねばならぬポテンシャル障壁は低く、粗大化の観点からも粒径は小さい方がよいことを表わしている。

4-2-2 粒子形状の影響

因子の一つに粒子の形状が上げられる。この形状は粒子と氷界面との接する点での接触面積の大小に関係するものであり、顕微鏡下の観察では球形の水界面と一点でしか接しないスチレン樹脂では、比重が1に近いにもかかわらず、10mm/hr以下の緩い凍結に対しても簡単に氷に捕えられたが、ぶどう状の形状をもつ力オリソフロックでは、界面との接触面積も多く、185 mm/hrの凍結でも排除された。また乳ばちで細かく碎いた雲母においては、比重も軽く、表面も荒い故にかなりの凍結速度でも氷に捕えられなかった。

結論として上水汚泥を単粒子で考えた場合には、粒径は5 μ ほどであり、密度も小さく、形状の点からも非常に排除されやすい性質をもつようである。

5 圧力の影響について

外部より容器に入った試料を凍結させる時、内部の一点ではその体積膨張による圧が発生する。この圧がどのようなパターンを示すかを容器の中心に設置した歪計で歪量をはかり、圧力を換算する方法で調べてみた。図-5は横軸に圧が最大となるまでを1とした相対時間を取り、凍結曲線と圧力との関係を示したものである。図中、凍結曲線a, b, cと圧力曲線a, b, cとは対をなし、具体的にはaは-5℃、bは-10℃、cは-15℃で凍結させた時の値である。これより気づいた点を以下に列挙する。

- (1) 低温での凍結速度の速い凍結ほど、圧力は大きく、かつ圧力増加の度合いが著しい。
- (2) 圧は最大値に達した後以降下してくる。またこの圧の最大は外界に奪われる熱量と氷の生成熱とが熱的に平衡にあるplateau段階から固体としての氷の温度が設定温度にまで下がる途中で最大となる。
- (3) 凍結中、表面にヒビが入ると、圧力は低下する。

これらの結果が得られたが、この現象に次のような説明ができる。(1)については、低温での凍結ほど、氷結率が増え、また、凍結速度が速いために圧もこれに比例する形で高くなり(3)では圧に耐えていた凍結層にヒビが入ると、その部分に圧の一部が逃げるので圧力は減ってくるからである。しかし(2)についての適切な理由はわからず目下検討中である。この試料内で発生する圧力と凍結温度との関係の傾向は

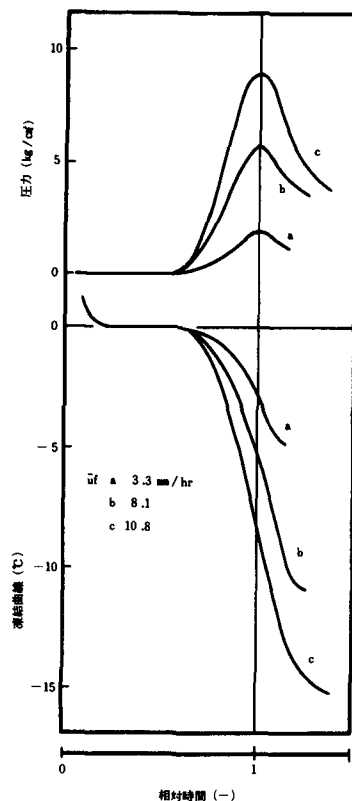


図-5 凍結曲線と圧発生パターン

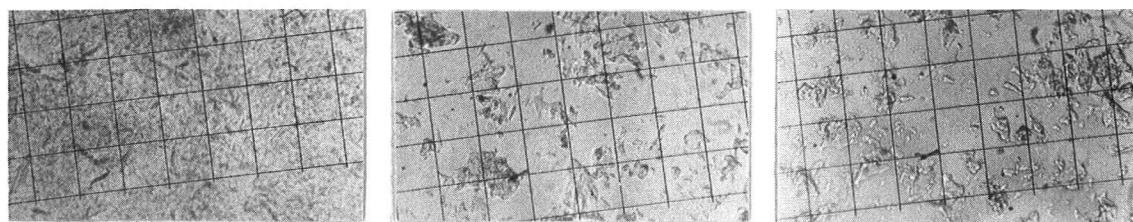
冷凍食品の分野で富士川⁶⁾によって報告された実験結果、すなわち低温凍結のとき試料内の圧力は最高 10 Kg/cm²にも達し、高温凍結では約 0.1 ~ 0.5 Kg/cm²の範囲にあることおよび圧発生のパターンに対して定性的に一致するものである。

また数個の容器にクロレラを等量添加して凍結し、一定時間ごとに1個ずつ引き抜いて融解した時、クロレラが破壊されて上澄水ににじみ出た有機物の溶出量を TOC を用いてはかった実験でも、溶出量は圧の発生パターンと類似した形で多くなり、凍結の終了近くなって最大となる。この結果、藻類等の細胞質の物質はこの付近でかなり機械的破壊⁷⁾がおこることが予想される。

脱水性に関しても、やはり圧力曲線との対応がみられ、急激な脱水性の改善は圧の増加にともなった形で現われる⁵⁾。汚泥層と氷との層の間で汚泥粒子から結合水が引き抜かれつつ粗大化した粒子が最後の圧力でより密に締め固められると考えると、圧力の最大を過ぎるまで凍らせることが凍結融解処理には好ましいと思われる。ここで、その脱水性は先に述べた緩い凍結の plateau の長いものほど良く、効果的な粒子排除としま模様の形成ができる結果と考えられる。ここで圧は脱水性にどのような効果があるかを調べるため次のような実験を行なってみた。図-5で曲線 a の -5℃ で凍結させてきた試料を圧の上がりかけ付近で急に -15℃ に温度を下げ c の曲線のごとく圧を高めたり、また -15℃ で凍らせてきたものを -5℃ の圧のかかりにくい温度に上げるといふ逆の操作を行なってみた。その結果、前者では普通の -5℃ で得られる脱水効果とかわらず、また後者では -15℃ のそれに等しい値となった。よって圧の高低は脱水性に影響をおよぼさず、脱水性はむしろ凍結温度の高低、plateau の長短に依存されることが知れた。

6 脱水性に悪影響をおよぼす因子

上水汚泥の一般的な処理に対してはその組成から、灼熱減量が 18 % 以下、アルミ分が Al_2O_3 として 12% 以下、5 μ 以下の粒子の占める割合が 60% 以下でないと処理が困難であるといわれている。⁸⁾ 処理の中では特に難脱水汚泥に有効であるといわれる凍結融解処理の有効性をみたのが次の実験である。



1 未凍結 10×10

2 2.2 mm/hr 10×10

3 5.4 mm/hr 10×10

6-1 水酸化アルミニウムの脱水特性

硫酸バンド、PAC 等のアルミニウム塩にアルカリを加えて得られる水酸化アルミニウムの沈殿物は、直径約 200 Å の微粒子が多量の水を収着してゲル状を呈するコロイドである。このコロイド状沈殿物を凍結すると状態が変化し、沈殿物の体積が減少することは古く Ljubabin⁹⁾ によって、また同沈殿物の凍結融解後の沈降容積は、凍結前の容積の 10 分の 1 以下になり、長時間水と接触させておいても容易にもとのコロイドにはもどらないという報告が墓目等¹⁰⁾によってなされているが、特に脱水性を目的に研究されているものは数少なく、結果もまちまちである。そこで処理することを考慮に入れて凍結速度と脱水性との関連を示す。

実験は硫酸アルミニウム 0.12 mol/l の水溶液に水酸化ナトリウムを用いて沈殿物をつくり (PH 7) 得られた水酸化アルミニウムを一定時間静置後、上

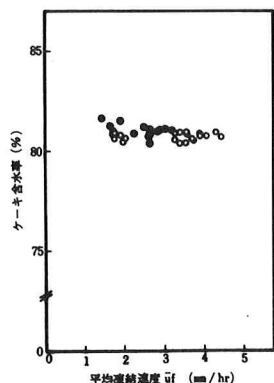


図-6 水酸化アルミの凍結とケーキ含水率

澄水を捨て、4.1~4.2%の濃度にして実験に供した。凍結はこの沈殿物 200ml を2種の異なった容器にとり、上下から完全に凍らせた。

本実験の水酸化アルミニウムの凍結でも、凍結の進行にともない、コロイド中の水分が脱水分離され、その際にゲル状組織が破壊されるのが観察された。写真1に凍結前の無定形ゲル状を呈する水酸化アルミニウムの顕微鏡写真を、また写真2,3に凍結速度 2.2 mm/hr, 5.4 mm/hr で凍結、融解後のそれを示す。今回の凍結条件の範囲内では凍結速度別にみて粒径は 30~50 μ と差は認められないが、形状は凍結速度の遅い方が若干丸みをもっており、部分的に末凍結の箇所が残るように思える。これを脱水性について調べたのが図-6,7である。

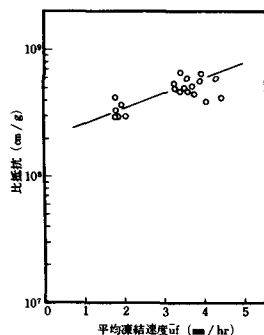


図-7 水酸化アルミの凍結と比抵抗

図中、白丸は 7.5 × 7.5 × 4 cm, 黒丸は 1.0 × 1.0 × 2 cm の容器で凍らせた場合の結果である。図-6より、ケーキ含水率は、全てほぼ一定の約 80% の値が得られており、凍結速度別による差異は認められない。この値は水酸化アルミニウムを凍結融解、脱水させた後の固有の値と考えられる。また図-7より比抵抗もさほどの差はみられないようであるが、急な凍結の方がやや比抵抗は悪くなる傾向にあるようである。尚、未凍結の場合の各々の値はケーキ含水率が 92%, 比抵抗は $1.08 \times 10^{11} \text{ cm/g}$ であった。さらに、参考として、水酸化第二鉄の凍結脱水後のケーキ含水率は約 70% の一定値をもち、比抵抗は水酸化アルミニウムとはほぼ同値であった。

また水酸化物の凍結では、氷界面による大きな粒子移動はほとんど観察されず、沈殿物はその場で部分的なしほ模様を形成して凍結を完了するようである。

6-2 上水汚泥中の水酸化アルミニウムの存在量と脱水性

このような高含水率を固有の値にもつ水酸化アルミニウムが実際の上水汚泥中に多量に含まれれば、当然、脱水後のケーキ含水率に悪影響をおよぼすことは予想される。この関係を示したのが、図-9でアルミニウムの存在量を Al_2O_3 の形で表わした。実験は灼熱減量 13.1%, 濃度 5.9% の上水汚泥に適量、水酸化アルミニウムを添加する方式で行ない、スラッジ分析は JIS および上水試験法に準じて行なった。この結果、アルミニウムの含有割合が 20% を越えると、できるケーキの含水率が 60% 以上になる。実際の現場のデータでもこれと似かよった値であり、この値が含水率からみた一つの基準の値と考えられる。また比抵抗はアルミ量の含有割合の多少に対して、常に 10^9 cm/g のオーダー内に入っており、水酸化アルミの比抵抗におよぼす影響は少ないと思われる。

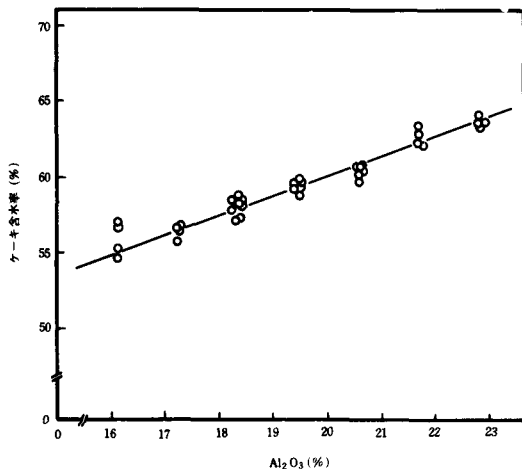


図-8 アルミニウム含有割合とケーキ含水率

6-3 有機物の影響について

湖沼、ダムから取水する多くの場合、富栄養化等に関連し、汚泥の主要構成成分として藻類の占める割合が高くなり難脱水性の原因となっている。そこで、藻類の多少で脱水性がどのように変化するかを調べる目的で、緑藻類のシオグサ (*Cladophora*) を家庭用のミキサーで十分くだき、その適量を上水汚泥に添加して、凍結試験を行なった。図-9,10に添加量を灼熱減量で表わした時の脱水後のケーキ含水率と比抵抗との関係を示す。両図より、灼熱減量で示した有機物量が多くなるにつれて、脱水性が悪くなる傾向にあり、23~24% 以上の値で基準としたケーキ含水率の 60%、比抵抗 10^9 cm/g の値を越える。尚、有機物の代用

として用いた下水汚泥においても同様の傾向、値をしめした。
また、脱水性に与える影響は、凍結速度変化の影響よりも、有機固形物の多少の方が大きく作用するようである。

6-4 汚泥の圧縮性について

有機物の脱水性への悪影響は汚泥の圧縮性に起因すると考え
圧密試験で荷重除去後のリバウンド量（再膨張量）を測定した。
図-11にその結果を示す。一般に汚泥の圧縮性を決める指標と
して Carmann の提唱した圧縮指数をもって表わすことが多く
その値は水酸化アルミニウム 0.65~0.88, 水酸化第二鉄
0.69, ケイ藻土 0.02 ~ 0.05 上水汚泥 0.60~0.80 活性汚
泥 0.81, 消化汚泥 0.64~0.74 である。¹¹⁾ この値から
は水酸化アルミニウム, 上水汚泥は圧縮性のあるものと分
類されている。ところが図の結果では、これらのリバウン
ド量は非常に少なく、凍結の際の圧を有効にうけとめてい
ると思われるが、下水汚泥ではスポンジ状でリバウンド量
も多く、凍結処理も効果的に働かないことを示す。よって
汚泥の圧縮性をもって凍結融解処理の効果を推測するには
圧縮指数よりも脱荷重後のリバウンド量を参考にする方が
適当と思われる。

7 おわりに

今回、上記の項目について幅広い定性的な考えを示した
が、今後、氷層と濃縮汚泥層の交互のしま模様の定性的な
解析、また凍結条件、阻害因子等をすべて含めた形での統
計的な処理を試みたい。

参考文献

- 1) Uhlmann, D.R., Chalmers, B and Jackson, K.A. 1964
"Interaction between particles and a solid-liquid
interface." J Appl. Phys., 35 P. 2986 - 2993
- 2) Corte, A.E., 1962 "Vertical migration of Particles
in Front of a Moving Freezing Plane".
J. Geophysical Research Vol. 67 No. 3
- 3) 岡本平訳 金属の凝固 丸善 P 211
- 4) 丹保・渡辺 "アルミニウム・フロックスの密度に関する
研究" 水道協会誌 397号
- 5) 佐藤・石橋 第30回 土木学会年次講演会講演集
- 6) 富士川 - 小森・平井 化工 35 11 P. 1217で引用
- 7) 加藤舜郎 食品冷凍の理論と応用 光琳書院
- 8) 横山 "上水沈殿汚泥の無薬注脱水の限界" 水道
協会誌 476号
- 9) Igubabin, J. russ. phys. Cham. Ges. 1 21 P. 397 (1889)
- 10) 藁目 "凍結処理をした水酸化アルミニウムの顕微鏡的およびX線回折的観察" 日化 829 (1961)
- 11) 濃縮脱水ろ過 用 廃水管理叢書 本研究は昭和50年度文部省科学研究費の補助を受けたことを付記する

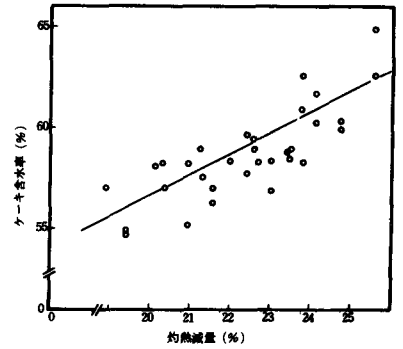


図-9 有機物含有割合とケーク含水率

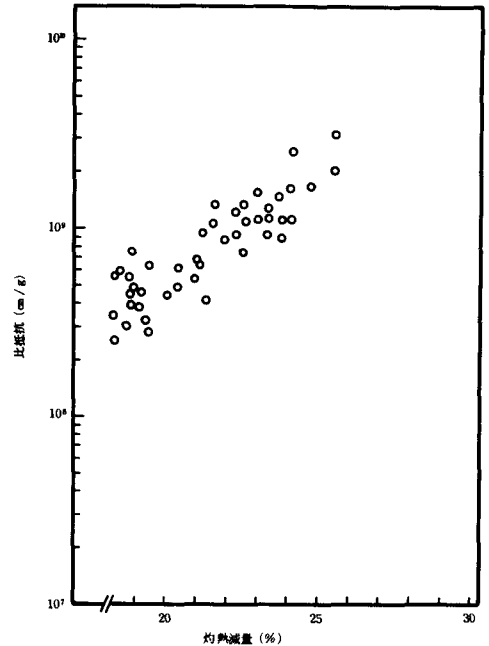


図-10 有機物含有割合と比抵抗

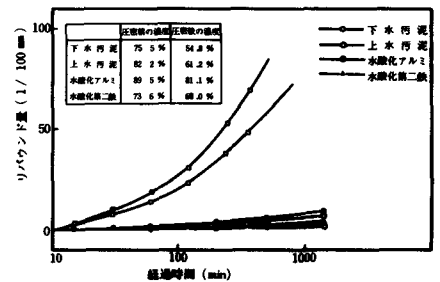


図-11 荷重除去後のリバウンド量