

(13) 上水汚泥による下水汚泥の物性改善とリンの化学吸着

IMPROVEMENT OF PHYSICAL PROPERTIES OF BIOLOGICAL SLUDGE AND
CHEMICAL ADSORPTION OF ORTHOPHOSPHATE BY CHEMICAL SLUDGE

渡辺 義 公* 豊 島 正 久**
Yoshimasa WATANABE* Akihisa TOYOSHIMA**
福 田 与 志 一*** 中 石 一 弘*
Yoshikazu FUKUDA*** Kazuhiro NAKAISHI*

ABSTRACT ; Settling and thickening properties of biological sludge, produced in the sewage treatment plants, have been deteriorated. It would be caused mainly by the reduction of solid content in the biological sludge. This paper presented the experimental results on the improvement of the settling and thickening properties of biological sludge by mixing it with chemical sludge, produced in the water treatment plants. Dewatering property was also very much improved by the mixing of biological and chemical sludge. Chemical sludge coagulated in a lower ALRatio improved more the physical properties of biological sludge. It was demonstrate that chemical sludge adsorbed the orthophosphate by the surface coordination reaction. Surface coodination reaction was examined by the acid-base titration.

KEYWORDS; Biological sludge, Chemical sludge, Mixed sludge, Settling and dewatering properties, Chemical adsorption of phosphate, Surface coordination reaction

1. はじめに

急速ろ過システムによる浄水工程で発生する凝集沈殿汚泥(以下、上水汚泥と記す)の発生量は、都道府県庁所在地の平均値として、処理水量 1万 m^3 /日当りの汚泥乾燥重量で年間約100tに達する。現在、上水汚泥の処理・処分法としては、濃縮-脱水して汚泥の減容化を図り、適当な場所に埋め立てる方法が一般的である。しかし、水道原水の水質の悪化により浄水工程から排出される汚泥の性状も変化しており、埋め立てによる最終処分以外の方策も考える必要がある。一方、活性汚泥法による下水処理工程で発生する余剰汚泥(以下、下水汚泥と記す)の処理・処分については、嫌気性消化によるメタンガスの回収や農地還元といった有効利用を図る努力がなされている。近年、下水汚泥の固形物重量濃度の低下によって、下水汚泥の沈降・濃縮性は悪化の傾向にあり、その改善策が重要な課題となっている。

著者ら^{1),2)}は、上水汚泥が粘土系固形物を主体とする無機系汚泥である点に着目して、上水汚泥と下水汚泥を混合する事により下水汚泥の固形物重量濃度を高めて、その沈降・濃縮性を改善する方法について研究している。また、上水汚泥は凝集剤として添加されたアルミニウムの水酸化物を含むので、下水中のオルトリン酸イオン(以下、リン酸と記す)を配位反応により化学的に吸着する^{3),4),5)}従って、下水汚泥に上水汚泥を添加すると、下水汚泥の濃縮過程でのリンの溶出を抑える事ができる。

* 宮崎大学 Miyazaki University

** 近畿大学 Kinki University

***オルガノ(株) Organo Co.,Ltd

本論文では、上水汚泥と下水汚泥との混合によるメリットを明らかにするために行ってきた既往の研究成果を以下の3点についてまとめて発表する。

- (1) 上水汚泥の生成条件(ALT比)とその下水汚泥との混合比の、下水汚泥の物性(沈降性・濃縮性・脱水性)に及ぼす影響。
- (2) 上水汚泥のリン吸着力の定量化。
- (3) 酸塩基滴定によるリン吸着機構の解明。

2. 上水汚泥添加による下水汚泥の物性改善

2.1 沈降性・濃縮性の改善

現在、活性汚泥法を採用している多くの下水処理場では、

下水汚泥の沈降性・濃縮性が低下し、それによる下水処理や汚泥処理への悪影響が問題となっている。その原因の1つとして、下水汚泥の固形物重量濃度の低下が考えられている。Fig. 1は、4つの都市下水処理場における下水汚泥固形物重量濃度の経年変化を示したものである。従って、下水汚泥の沈降性・濃縮性を向上させるには、汚泥の固形物重量濃度を高める方策が有効と考えられる。著者らは投入する固形物として上水汚泥を考えた。Fig. 2, 3は、曝気槽内活性汚泥に上水汚泥を混合した場合の汚泥群の界面沈降曲線である。活性汚泥のMLSSとSVIは、Fig. 2の場合は $1770\text{mg}/\ell$, $197\text{cm}^3/\text{g}$, Fig. 3の場合は $2040\text{mg}/\ell$, $348\text{cm}^3/\text{g}$ であった。Fig. 4, 5は、余剰汚泥(SSはTable 1を参照)に上水汚泥を混合した場合の汚泥群の界面沈降曲線である。沈降実験は、 1ℓ のメスシリンダーで行った。実験に用いた活性汚泥と余剰汚泥は、宮崎市終末処理場で採取した。上水汚泥は、カオリン懸濁液をPACで凝集させたものである。下水汚泥に対する上水汚泥の混合比は、混合汚泥中の上水汚泥の容

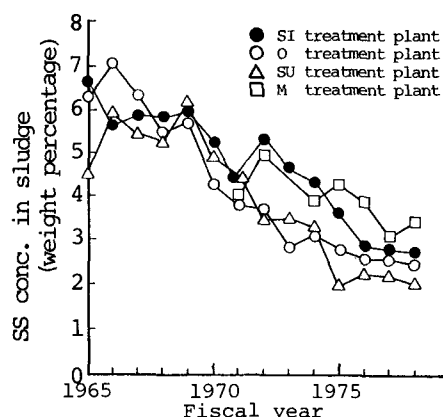


Fig.1 Trends in solid content of excess sludge

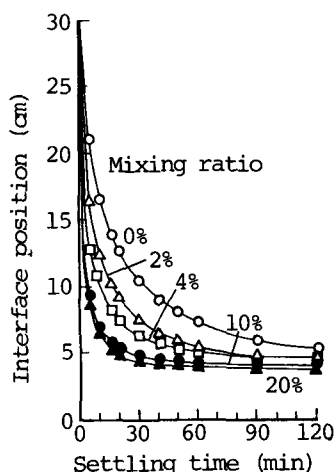


Fig.2 Batch settling curve of activated sludge (chemical sludge: ALT ratio=1/100)

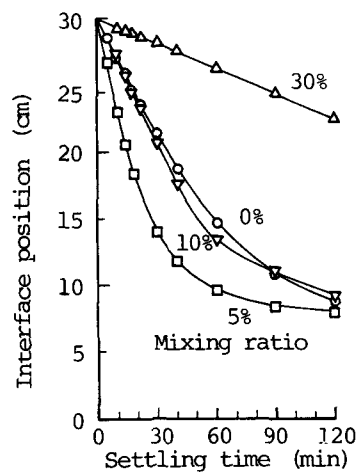


Fig.3 Batch settling curve of activated sludge (chemical sludge: ALT ratio=1/10)

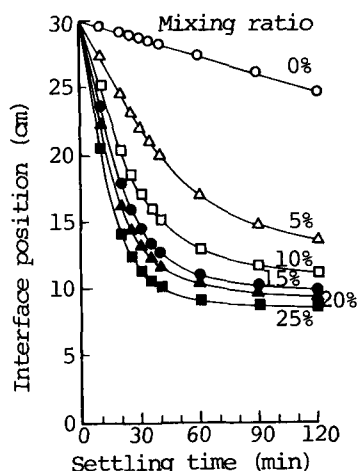


Fig.4 Batch settling curve of excess sludge (chemical sludge: ALT ratio=1/100)

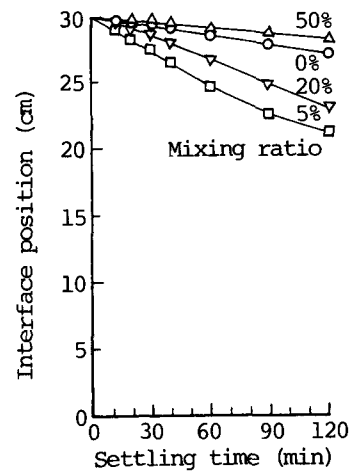


Fig.5 Batch settling curve of excess sludge (chemical sludge: ALT ratio=1/10)

積百分率として定義した。Fig. 2～5より、下水汚泥の沈降性・濃縮性の改善度は、上水汚泥のALT比と混合比に支配される事がわかる。この関係を明確化するために、下水汚泥の界面沈降速度と上水汚泥のALT比及び、混合比の関係をFig. 6のように整理した。Fig. 6の縦軸は下水汚泥(上水汚泥無添加)の等速界面沈降速度(V_0)と混合汚泥の等速界面沈降速度(V_i)の比である。各ALT比における実験に用いた下水汚泥が異なっていたため、原下水汚泥の違いによるデータのバラツキが若干あるものの、ALT比と混合比の下水汚泥の沈降性に及ぼす影響を明示している。上水汚泥のALT比が小さくなる程、その密度は大きくなる。すなわち、同一の混合比であっても、ALT比が小さい上水汚泥程、固形物を多く含むために、沈降性の改善度が大きくなっている。また、ALT比の大きい膨潤な上水汚泥は下水汚泥内部に取り込まれにくいので、混合比を大きくし過ぎるとかえって沈降性の改善度が低下する。

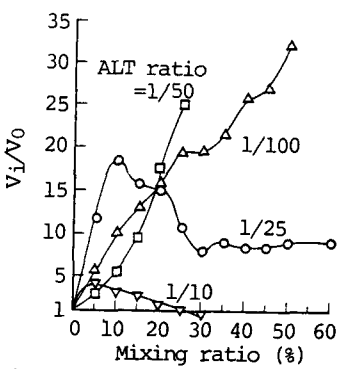


Fig.6 Relationship among ALT ratio of chemical sludge, initial settling velocity of mixing sludge and mixing ratio

沈降性の改善度を混合汚泥のSVIにより定量化した結果がTable 1である。SVIの値は汚泥密度に反比例するので、Table 1に示したデータは上水汚泥の添加により下水汚泥の密度が増加し、その増加率は上水汚泥のALT比が小さい程大きくなる事を明示している。次に、混合汚泥の沈降性を汚泥粒子の単粒子沈降速度によって比較してみよう。界面沈降曲線の等速沈降部の速度と汚泥群の空けき率の間には、経験的に式-1が成立する。⁶⁾

$$\left(\frac{W_c}{W_t}\right)^n = \epsilon = 1 - C \quad (1)$$

ここで、 W_c = 汚泥体積濃度 C の時の等速界面沈降速度 (cm/s), W_t = 汚泥群を構成する単粒子の沈降速度 (cm/s), n = 指数 (1/4～1/5 程度の値), ϵ = 汚泥群の空けき率 (—)。

式-1の両辺の対数をとると、

$$\log W_c = \frac{1}{n} \log \epsilon + \log W_t \quad (2)$$

実測した W_c とその時の ϵ (丹保ら⁷⁾ の提案した方法により推定) の関係を両対数グラフにプロットすると、Fig. 7, 8のような関係を得た。 $\epsilon=1$ の場合の W_c は、 W_t に等しい。混合比が25%の場合について、添加上水汚泥のALT比と汚泥粒子の単粒子沈降速度の関係をまとめると、Table 2の

Table 1 SVI of mixed sludge in various mixing ratios and ALT ratios

Mixing ratio (%)	Excess sludge				Activated sludge			
	1/100	1/50	1/25	1/10	1/100	1/50	1/25	1/10
0	214	168	196	141	197	234	224	348
5	123	131	108	111	—	—	86	128
10	77	103	75	97	35	45	56	132
15	55	81	64	88	—	—	45	118
20	43	60	56	79	20	29	37	105
25	32	45	57	72	—	—	33	—
30	28	—	58	65	15	21	33	82
SS of sewage sludge (mg/l)	4487	5785	4930	6905	1770	2050	2050	2040

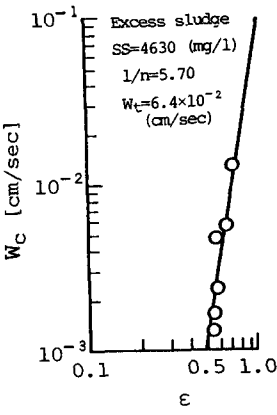


Fig.7 Relationship between W_c and ϵ

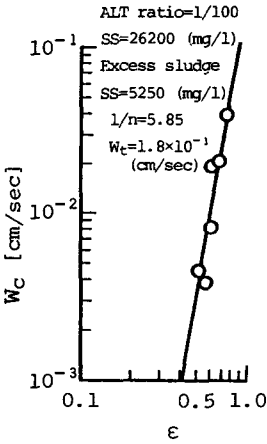


Fig.8 Relationship between W_c and ϵ

Table 2 Settling velocity of discrete particle consisting of mixing sludge (mixing ratio=25%)

ALT ratio	1/100	1/50	1/25	1/10	Raw sludge
Settling velocity W_t (10^{-2} cm/sec)	19	21	9.2	2.2	6.3

ようである。上水汚泥のALT比が1/100の場合、汚泥粒子の単粒子沈降速度は原下水汚泥粒子の値の約3倍であるが、この場合の等速界面沈降速度は約20倍にもなっている。これは、上水汚泥の添加により下水汚泥粒子の沈降速度が増加し、さらに、混合汚泥の体積が原下水汚泥の体積より著しく減少した事による。例えば、120分沈降体積で比較すると、前者は後者の約1/3となっている (Fig. 4 参照)。

2. 2 脱水性の改善

混合汚泥の脱水性を評価するために、2時間沈降後の汚泥のヌッチェテストを行った。測定値をCarman-Ruthの式(式-3)⁸⁾により解析し、汚泥の比抵抗値を求めた。

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \omega \alpha_m V}{2 P A^2} + \frac{\mu K_m}{P A} \quad (3)$$

ここで、 t =ろ過時間(s)，
 V =ろ過水量(m^3)， μ =ろ液粘度($kg/m \cdot s$)， ω =ろ液単位体積当りの生成ケーキ質量(kg/m^3)， α_m =ケーキの比抵抗(m/kg)， P =ろ過圧力(Pa)， A =ろ過面積(m^2)，
 K_m =ろ材の抵抗係数($1/m$)。

測定値のプロットの一例を示したのがFig. 9である。直線の勾配と切片の値から比抵抗 α_m とろ過の抵抗係数 K_m の値が求められる。添加上水汚泥のALT比が、1/10、1/25、1/50、1/100の場合につ

いて求められた α_m 、 K_m と混合比の関係を図示するとFig.

10のようである。 α_m は、常用単位 s^2/g での値として表示した。原下水汚泥の α_m は $(1.3 \sim 3.5) \times 10^{-9} s^2/g$ であったが、上水汚泥との混合によって α_m の値は1桁下がり、汚泥の脱水性が著しく向上した事が定量的に示された。Fig. 11は、脱水ケーキの含水率と上水汚泥混合比の関係を上水汚泥のALT比をパラメータとして示したものである。ALT比が1/100の場合には、極めて低いケーキ含水率が得られた。

3. 上水汚泥によるリンの化学吸着

3. 1 上水汚泥のリン吸着力

カオリン懸濁液をPACで凝集させた上水汚泥を吸着剤として、リン酸の吸着実験を行った。ALT比1/10の上水汚泥(SSとして

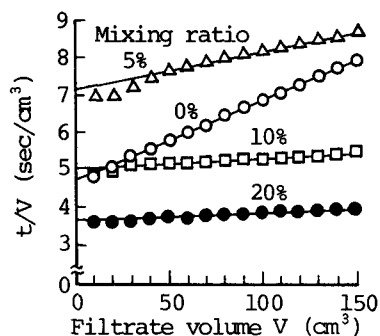
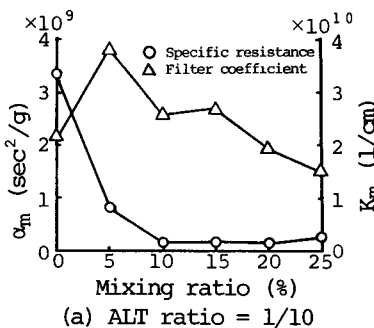
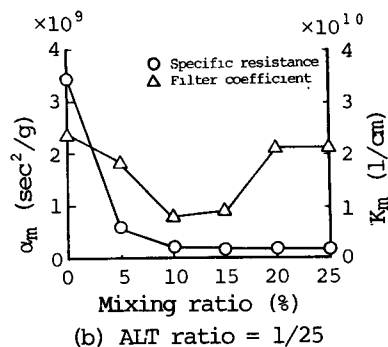


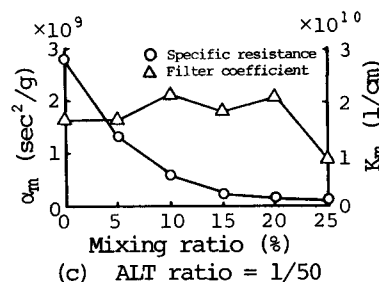
Fig. 9 Relationship between filtrate volume and time



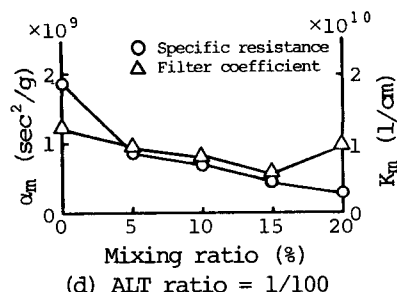
(a) ALT ratio = 1/10



(b) ALT ratio = 1/25



(c) ALT ratio = 1/50



(d) ALT ratio = 1/100

Fig. 10 Relationship between mixing ratio and specific resistance

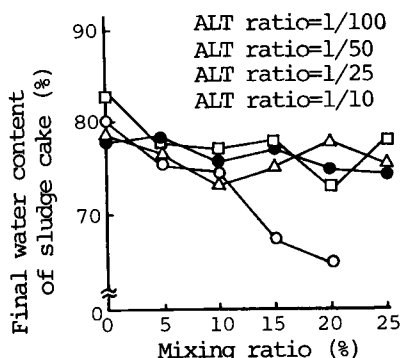


Fig. 11 Change of final water content of sludge cake with mixing ratio

200mg/ℓ)を用いて、初期pH=7.0、水温30℃の条件で、初期リン酸濃度を50, 40, 30, 20, 10mg/ℓ として行った実験結果がFig.12である。Fig. 13は初期リン酸濃度=50mg/ℓ、初期pH=7.0として、吸着剤(上水汚泥)の濃度を 200, 500, 1000mg/ℓとした場合の実験結果である。上水汚泥のリン吸着力を、Langmuirの吸着等温式(式-4)により表示した。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{---(4)}$$

ここで、 q = 吸着量 (mg/g), $q_{\max}$ = 飽和吸着量 (mg/g), C_e = 平衡リン酸濃度 (mg/ℓ), b = 吸着定数。

Fig.14はALT比 1/10の上水汚泥について、初期pHとリン吸着力との関係を示したものであり、リン吸着力がpHに支配される事がわかる。Fig.15は、リン吸着力に及ぼす初期pHの影響を、アルミニウム凝集汚泥と鉄凝集汚泥について示したものである。アルミニウム凝集汚泥の場合、最大リン吸着力は初期pH 3.0付近で得られた。リン酸の吸着によりpHは 1.5程度上昇したので、最大リン吸着力が得られた吸着平衡時のpHは、約4.5付近であった。pH 4.5付近では、アルミニウムは最大荷電(4価)を有する複雑な錯体を形成する。従って、アルミニウム凝集汚泥の最大リン吸着力は、アルミニウムが最大荷電を有する錯体を形成するpH 4.5付近で得られると結論づ

けられる。鉄凝集汚泥についても同様に、鉄が最大荷電を有する錯体を形成するpH 3.5付近で、最大リン吸着力をもつという結論が得られた。Fig.16は、実浄水汚泥と本実験で用いた上水汚泥にリン酸を吸着させた後、pHを大幅に変化させてリン酸の脱着を行わせた実験結果である。pHが3~8の範囲では、リン酸の脱着はほとんど生じていない。上水汚泥のリン吸着力は、汚泥中のアルミニウム量に比例するはずである。Fig.17,18 は、初期pHが 5.0, 7.0の場合の汚泥ALT比とリン吸着力の関係である。これらのデータをまとめて、上水汚泥ALT比、平衡リン酸濃度及び上水汚泥中のアルミニウム 1 モル当りの吸着リン酸モル数の関係を示すとFig.19のようになった。アルミニウム 1 モ

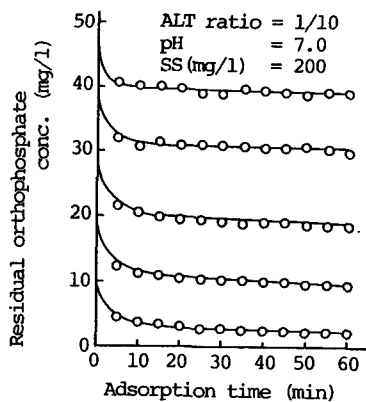


Fig.12 Orthophosphate adsorption curve

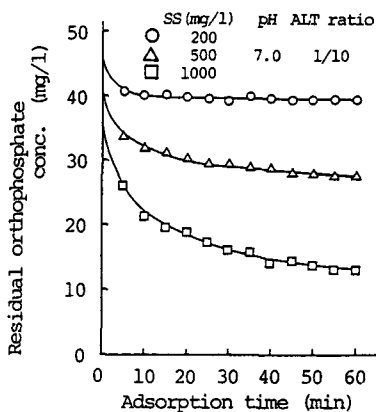


Fig.13 Orthophosphate adsorption curve

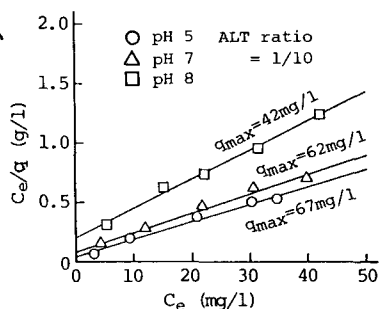


Fig.14 Effect of initial pH on orthophosphate adsorption by chemical sludge

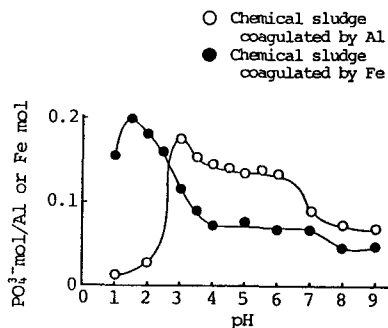


Fig.15 Relationship between initial pH and adsorption capacity of chemical sludge

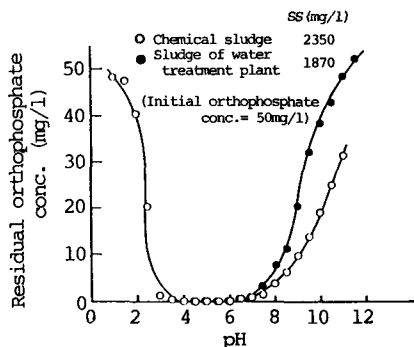
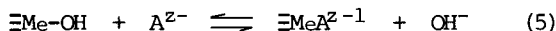


Fig.16 Desorption of orthophosphate with pH

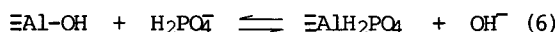
ル当りに吸着されたリン酸モル数は、上水汚泥のALT比とは無関係で、pHのみに依存している。

3. 2 リン吸着機構

土粒子がリン酸を吸着する事は周知の通りであるが、その吸着機構については定説はない。この点について、Stumm と Morgan は土粒子に含まれるアルミニウムが重要な役割を果たしている」と指摘している。彼らによると、水中では金属の水酸化物と陰イオン (A^{2-}) との間に配位反応 (Coordination reaction) が生ずる。



例えば、アルミニウム水酸化物とリン酸との間の配位反応は中性もしくは弱酸性域で、式-6 のようである。



式-6 によれば、1モルのリン酸が吸着されると1モルの水酸イオンが放出される。式-6 が正しいか否かは、酸塩基滴定によって放出された水酸イオン濃度を求め、吸着されたリン酸濃度と比較する事により知られる。しかし、リン酸は、pHによりその形態 (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) を変える。しかも、アルミニウム水酸化物の形態もpHに依存している。そこで、本研究では、アルミニウム水酸化物とリン酸が共存する溶液中では、次のような3つの水酸イオン放出過程が存在する」と考えた。

- (1) リン酸がアルミニウム水酸化物と配位反応を行う事により水酸イオンが放出される過程。
- (2) pHの変化に伴うアルミニウム水酸化物の解離により水酸イオンが放出される過程。
- (3) リン酸の解離により水酸イオンが放出される過程。

上記(1), (2), (3)の過程で放出される水酸イオンのモル濃度をそれぞれ $[\text{OH}]_1$, $[\text{OH}]_2$, $[\text{OH}]_3$ と記す。従って、アルミニウム水酸化物とリン酸が共存する溶液中で放出される全水酸イオンのモル濃度 $[\text{OH}]_{\text{total}}$ は、

$$[\text{OH}]_{\text{total}} = [\text{OH}]_1 + [\text{OH}]_2 + [\text{OH}]_3 \quad (7)$$

酸塩基滴定によって $[\text{OH}]_{\text{total}}$, $[\text{OH}]_2$, $[\text{OH}]_3$ を求めて、式-7 により $[\text{OH}]_1$ を計算できる。

酸塩基滴定実験により求められた酸塩基滴定曲線がFig.20

である。鉄凝集汚泥についての酸塩基滴定曲線が、Fig.21で

ある。あるpHにおける $[\text{OH}]_{\text{total}}$, $[\text{OH}]_2$, $[\text{OH}]_3$ は、それ

ぞれ溶媒に対するHClまたはNaOHの滴定濃度と、(上水汚泥+リン酸)溶液に対する滴定濃度、上水汚泥溶液に対する滴定濃度、リン酸溶液に対する滴定濃度、との差として求められる。初期pH 5.0, 6.0, 7.0

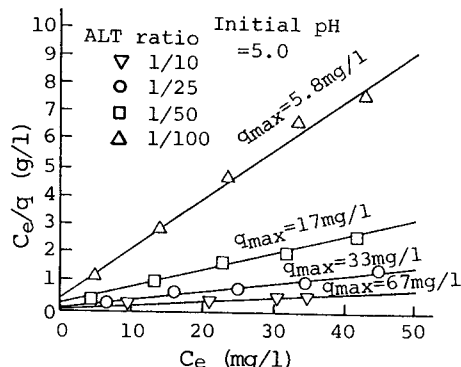


Fig.17 Relationship between ALT ratio and adsorption capacity of chemical sludge

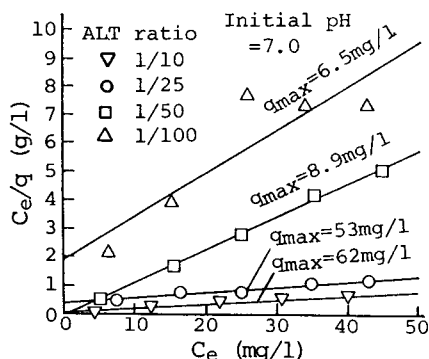


Fig.18 Relationship between ALT ratio and adsorption capacity of chemical sludge

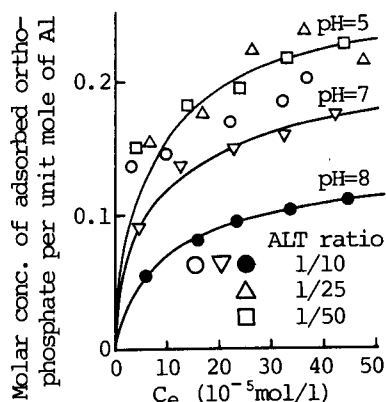


Fig.19 Relationship between equilibrium orthophosphate conc. and mole number of adsorbed orthophosphate per unit mole of aluminum

- Residual orthophosphate conc.
- Chemical sludge coagulated by Al or Fe + orthophosphate
- Chemical sludge coagulated by Al or Fe
- △ Orthophosphate
- Solvent

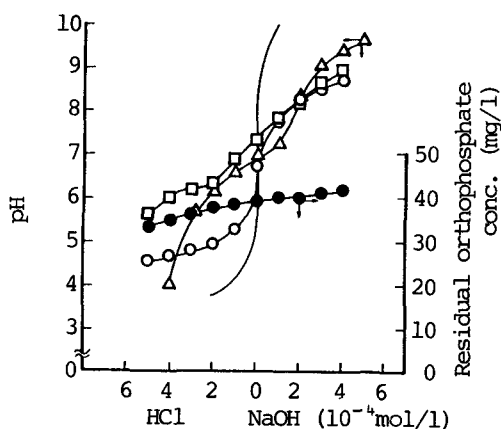


Fig.20 Acid-base titration curve of chemical sludge coagulated by Al

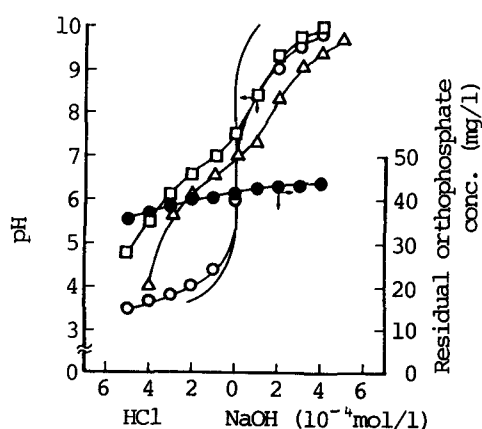


Fig.21 Acid-base titration curve of chemical sludge coagulated by Fe

における $[\text{OH}]_{\text{total}}$, $[\text{OH}]_2$, $[\text{OH}]_3$ の測定値と $[\text{OH}]_1$ の計算値、及び上水汚泥に吸着されたリン酸のモル濃度を Table 3 に示す。Table 3 によれば、吸着されたリン酸のモル数と配位反応により放出された水酸イオンのモル数はほぼ等しい。従って、式-6 のような配位反応によって、リン酸が

Table 3 Molarity of exchanged hydroxyl ion and of adsorbed orthophosphate ion

Coagulant	pH	Adsorbed orthophosphate conc. (m mol/l)	$[\text{OH}]_{\text{total}}$ (m mol/l)	$[\text{OH}]_2$ (m mol/l)	$[\text{OH}]_3$ (m mol/l)	$[\text{OH}]_1$ (m mol/l)
Al	5	0.211	0.710	0.175	0.355	0.180
	6	0.156	0.405	0.010	0.225	0.180
	7	0.119	0.095	0	0	0.095
Fe	5	0.148	0.460	0	0.332	0.128
	6	0.121	0.330	0	0.230	0.100
	7	0.094	0.095	0	0	0.095

上水汚泥に吸着される事が確認された。但し、pH 7.0を越えるとアルミニウムの解離が生じるため、式-6 のみではリン酸の化学吸着は説明できない。

4. おわりに

本論文では、上水汚泥が下水汚泥の物性(沈降性、濃縮性、脱水性)を改善する能力を有する事、及びリン酸を化学吸着できる事を報告し、従来とは異なる発想に立った上水汚泥の処理・処分法を考えるための参考に供した。上水汚泥のALT比が小さい程、下水汚泥の物性改善能力は大きく、逆にALT比が大きい程、リン吸着力は大きい。現在、本研究成果の応用として、上水汚泥を下水汚泥、特に生物脱リン汚泥の濃縮プロセスに添加して、上澄液への再溶出を抑え、かつ、汚泥の沈降性・濃縮性を向上させる研究を継続中であり、別の機会に発表させていただく予定である。なお、本研究は文部省科学研究費(一般研究 C, 課題番号 61550398)の助成を受けて遂行された。

参考文献

- 1) 渡辺義公：凝集沈殿汚泥の下水処理への有効利用のための基礎的研究，第36回全国水道研究発表会講演集，pp.124～126，1985. 5
- 2) 渡辺義公，福田与志一：上水汚泥と下水汚泥の混合処理に関する研究，第37回全国水道研究発表会講演集，pp.268～270，1986. 5
- 3) 渡辺義公，豊島正久，中石一弘：凝集汚泥によるリンの化学吸着，土木学会第41回年次学術講演会概要集，1986. 11
- 4) 豊島正久：上水汚泥によるリン吸着機構に関する基礎的研究，宮崎大学工学研究科修士論文，1986. 2
- 5) 中石一弘：鉄凝集汚泥によるリン吸着に関する基礎的研究，宮崎大学工学部土木工学科卒業論文，1986. 2
- 6) 水理公式集(1981年度版)，土木学会，pp.414
- 7) 丹保憲仁，穂積準：水道協会誌，No.415，1969. 4
- 8) 水理公式集(1986年度版)，土木学会，pp.458
- 9) Stumm W. and Morgan J.J.：Aquatic Chemistry(2nd Ed.)，Wiley- Interscience，pp.625～627，1981