

B-2 炭化汚泥の酸処理によるリン回収と 下水中有機物吸着能の向上

○高松 さおり¹・池本 良子^{2*}・丁子 哲治³・袋布 昌幹³・小池 駿太郎⁴

¹金沢大学大学院自然科学研究科（〒920-1192 石川県金沢市角間町）

²金沢大学理工研究域環境デザイン学系（〒920-1192 石川県金沢市角間町）

³富山工業高等専門学校環境材料工学科（〒939-8630 富山県富山市本郷町13番地）

⁴金沢大学工学部土木建設工学科（〒920-1192 石川県金沢市角間町）

* E-mail: rikemoto@i.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

近年、排水処理過程で発生する余剰汚泥量は、下水道の普及拡大に伴い、増加の一途を辿っている。今後も普及率の向上と高度処理化に伴い、必然的に余剰汚泥量は増加すると考えられている。しかし、近年の産業廃棄物の増加や最終処分場が逼迫していることから、従来の余剰汚泥処理である焼却あるいは熔融による埋立処分に加えて、発生する汚泥の再資源化、有効利用が強く求められている。

このような背景の中、余剰汚泥の有効利用法の一つとして炭化処理が注目されており、東京都では平成20年4月から日量100トン×3炉の炭化炉が稼動し、生成された炭化汚泥は火力発電所の燃料として利用されている。また、群馬県では低温で炭化することにより、炭化汚泥を肥料として用いる事業計画が進んでいる。しかし、炭化汚泥をそのまま燃料として用いることはエネルギーのロスが大きく、肥料として用いる場合には、炭化汚泥中のアルミニウムによる植物育成阻害が大きいことが懸念されている。

一方、本研究室では、炭化汚泥を活性汚泥に混合することにより沈降促進、凝集性改善効果が認められること、炭化汚泥には下水処理水の吸着能があることを示し、炭化汚泥を活性汚泥反応槽に連続添加することにより、処理水質の改善が可能であることを報告している¹⁾。一方、炭化汚泥を硝酸で洗浄することにより世界的に枯渇資源として重要視されているリンを回収できることが報告されている²⁾。炭化物を酸で処理することによって吸着能が改善することが期待できることから、リンの回収と回収後の炭化汚泥の処理槽への投入をくみあせることが有効であると考えられる。しかし、リン回収率や吸着

能は、炭化方式や炭化温度、炭化物の組成、回収に使用する酸の濃度や種類によって異なることが予想される。そこで本研究では、炭化方式の異なる2種類の炭化汚泥を用いて、酸処理によるリン回収率および酸処理後の炭化汚泥の吸着能について検討を行った。

2. 実験方法

(1) 実験に用いた炭化汚泥

実験に供した炭化汚泥の概要を表1に示す。炭化汚泥CWS_{GM}は、肥料としての利用を目的に低温の実験炉で製造されたものである。CWS_{SK}は、オキシデーションディッチ汚泥を炭化したものであり、外熱式スクリュウコンベア炭化炉にて炭化処理を行い、コンベア後段において炭化時に発生した高温の熱分解ガス中の水蒸気やCO₂と接触させ、賦活炭化処理をおこなっている。

炭化汚泥は粒径105μm以下に調整した後、105℃に調節した恒温乾燥器に入れて恒量となるまで乾燥させ、デシケータ内で放冷して保管した。

表1 実験に供した炭化汚泥の概要

試料名	炭化温度 [℃]	炭化方式	排水処理方式
CWS _{GM}	500	外熱式 ロータリーキルン型	標準活性汚泥法
CWS _{SK}	700-800	外熱式 スクリュウコンベア型	オキシデーション ディッチ法

(2) リン抽出実験

実験に先立ち、炭化汚泥中のリン含有量を以下の手順で測定した。硝酸マグネシウム六水和物 (Mg(NO₃)₂・

6H₂O) 173gを水に溶解して100ml作成し、純水50mlに濃塩酸50mlを加えて塩酸(1+1)を作成した。蒸発皿に炭化汚泥1gをはかりとり、硝酸マグネシウム溶液(100g/L) 5mlを加えてよく潤し、105~110℃で1時間加熱乾燥させた後、電気炉に入れて600±25℃で灰化するまで強熱した。放冷した後、純水5mlで潤し、次に塩酸(1+1) 10mlを加えてかき混ぜ棒を用いてよくかき混ぜ、水浴上で約10分間加熱して塩酸を揮散させた。ついで純水10mlを加えて再び10分間加熱放冷した。純水で100mlに希釈後乾燥ろ紙5種Bでろ過して試料液とした。

リンの抽出には、硝酸および硫酸を用いた。炭化汚泥を4gはかりとり、pH 1~3に調整した酸水溶液200mlを加え、振とう器にて120stroke/minで1時間振とうした。振とう後、0.2μmのメンブレンフィルターで吸引ろ過し、ろ液と炭化汚泥に分離した。さらに、フィルター上の炭化汚泥に新たな酸水溶液200mlを加え1時間振とうする操作を5回繰り返した。ろ液中のリン濃度は、ICP発光分光分析(Optical Emission Spectrometer, Varian, Inc., 720-ES)により測定した。

(2) 吸着実験

吸着実験には、CWS_{GM}およびCWS_{SK}の2種類の炭化汚泥を供した。硝酸または硫酸でリンを抽出した後、そのまま乾燥させた炭化汚泥および酸処理せずに純水のみで洗浄した炭化汚泥を用いた。被吸着物質として25mg/Lのメチレンブルー溶液、および金沢市J下水処理場城北水質管理センターの処理水(塩素処理前の最終沈殿池越流水)の2種類を用いた。吸着実験では、それぞれの炭化汚泥濃度が1000, 2000, 5000mg/Lとなるように100ml三角フラスコに投入し、メチレンブルー溶液あるいは下水処理水を50ml加えて室温20℃, 150stroke/minで3時間振とうした。3時間後に0.2μmのメンブレンフィルターでろ過して水質分析を行った。メチレンブルー溶液の濃度は、波長665nmの吸光度で、処理水濃度はDOC(TOC analyzer, Shimadzu, Co. Ltd., TOC-5000)により評価した。

3. 結果および考察

(1) 炭化汚泥中のリン含有量

表2に炭化汚泥中のリン含有量を示す。炭化汚泥中には、リンが約6~7%含有されていることが確認された。炭化汚泥CWS_{SK}のリン含有量の方が、CWS_{GM}よりもやや高い値を示した。

(2) 抽出に用いた酸の種類およびpHの影響

炭化汚泥からのリン回収率を比較するために、ここで

は、抽出されたリン量を炭化汚泥中のリン含有量で除した値を、リン抽出率と定義する。

図1は、1回の酸処理によるリン抽出率に及ぼす酸の種類およびpHの影響を示している。pH1におけるリン回収率は0.2~0.7であるが、pH2以上では、いずれの炭化汚泥でもほとんどリンが抽出されないことがわかる。また、硝酸よりも硫酸を用いた方が、リンの抽出率がやや高い傾向が認められた。リン抽出率は炭化汚泥によって異なっていた。図2は、リン抽出後のpH変化を示している。pH1ではリン抽出後に大きな変化は見られないが、pH2, 3では大きく上昇することが確認された。これは、炭化汚泥から溶出したアルカリ分によって酸が中和されたためであると考えられ、pHの上昇により炭化汚泥からのリンの溶出が抑制されていると推定される。

表2 炭化汚泥中のリン含有量

試料名	P [mg/g]
CWS _{GM}	57.2
CWS _{SK}	65.1

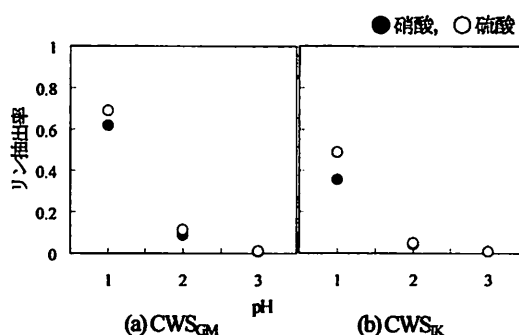


図1 酸濃度とリン抽出率の関係

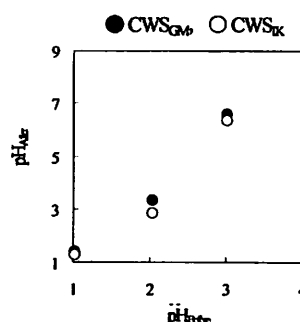


図2 炭化汚泥からのリン抽出前後のpH変化

(3) 炭化汚泥からのリンの繰返し抽出

図3は、炭化汚泥中に含有しているリンをpH1に調整した酸で繰返し抽出したときのリン抽出率を示す。炭化

汚泥CWS_Kでは、1回目の抽出で多くのリンが抽出され、2回の操作で約70%の抽出率となったが、それ以降の操作ではほとんど抽出されなかった。一方、5回の抽出捜査によって、徐々にリンが抽出され、全体の抽出率は約80%に達した。

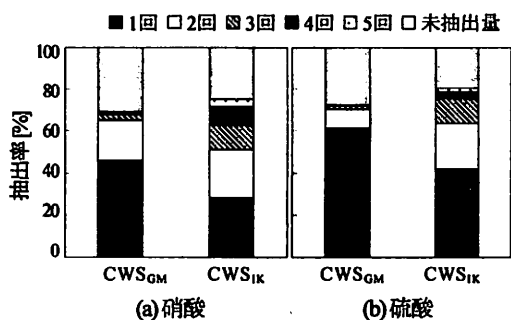


図3 炭化汚泥からのリン抽出率

(4) 炭化汚泥の吸着特性

800℃で炭化した炭化汚泥CWS_Kと500℃で炭化したCWS_{GM}を用いて、酸処理した炭化汚泥のメチレンブルー吸着性能について比較した結果を図4に示す。

酸処理せずに純水洗浄して乾燥させた炭化汚泥と比較すると、炭化汚泥を酸処理することによってメチレンブルー吸着性能が約3～4倍向上することがわかる。また、炭化汚泥CWS_{GM}とCWS_Kを比較すると、CWS_{GM}の方が比較的高いメチレンブルー吸着性能を示した。吸着等温線に違いが認められたことから、両者の吸着機構に違いがあることが示唆される。

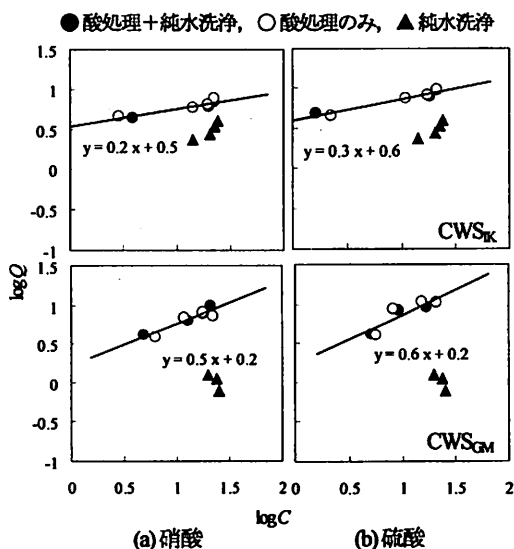


図4 酸処理炭化汚泥によるメチレンブルー吸着性能

図5は、炭化汚泥CWS_Kを用いた下水処理水中DOCの吸着等温線を示したものがある。炭化汚泥の下水処理水中DOCの吸着性能は、市販活性炭と比較すると、1/60程度と低く、吸着による処理水質改善に大きな効果は期待できないが、炭化汚泥を酸処理することにより、DOC吸着能を市販活性炭の1/10程度まで向上させることができた。炭化汚泥を処理槽にもどしても、汚泥発生量が増加しないことから、市販活性炭を投入するよりも多くの炭化物を投入することが可能で、処理水質の改善に寄与できると考えられる。

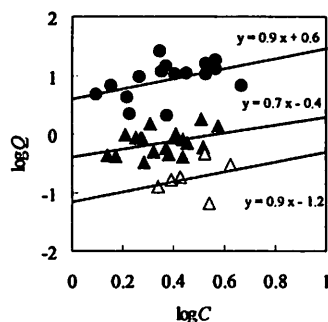


図5 炭化汚泥による下水処理水中DOCの吸着性能

4. まとめ

2種類の炭化汚泥を用い、酸によるりん抽出率および酸抽出後の炭化汚泥の吸着能について検討を行った結果、以下のことがわかった。

- 1) 炭化汚泥を、pH1の酸で処理することにより炭化汚泥中のリンを約70～80%抽出することができた。炭化汚泥の種類によって、リンの溶出挙動が異なっていた。
- 2) 酸処理後の炭化汚泥は、メチレンブルーおよび下水処理水中DOCの吸着能が向上した。

参考文献

- 1) Takamatsu, S., *et al*: Improvement of the settling characteristics and adsorption of effluent DOC in an activated sludge plant using carbonized waste sludge, *J. Ecotech. Res.*, Vol.12 (1-2), pp. 77-80, 2006.
- 2) Tafi, M., *et al*: A method for estimating amounts of acid-soluble phosphate in carbonized waste sludge, *J. Ecotech. Res.*, 12 (3), pp.163-166, 2006.