

活性汚泥処理水中の残留 有機物，リン，色素の凝集沈殿による除去

深川勝之*・村上定瞭*・原田利男*
竹内正美*・中西 弘**

Simultaneous Removal of Organics, Coloring matters and Phosphor with Coagulation

Masayuki FUKAGAWA, Sadaaki MURAKAMI, Toshio HARADA,
Masami TAKEUCHI, Hiroshi NAKANISHI

Abstract

Soild-liquid separation with ultra filtration has been attempted for method of high concentration of activated sludge to night soil.

The filtration flux content more organics and colorings than the standard activated sludge method. And phosphor can not be removed by this method.

The coagulation for organics, colorings and soluble phosphor was experimented with the colagulating agents such as iron (II) chloride, magnesia, aluminum sulfate and zinc sulfate.

Iron (II) was available as the coagulaing agent for the removals of organics, colorings and soluble phosphor. Activated magunesia was very available. Although aluminum sulfate also was available, that was not coagulated mostly and was discharged with the treatment water.

1. はじめに

活性汚泥法におけるし尿処理や後処理の排水処理としてリン除去には凝集沈殿，色素の除去には活性炭吸着などが行われている。最近，し尿の高負荷処理に対して限外ろ過膜による固液分離が試みられている。この方法による処理水は実証試験において，従来法に比べ有機物濃度，色素濃度の高いことが知られている。また，限外ろ過膜は溶解リンを阻止することはできない。従来，リン除去のために効果的な沈殿剤として塩化鉄が広く使用されている。塩化鉄は経験的に有機物や色素濃度を減少させることが知られ，鈴木らにより，有機物や色素除

去に対して有効であることが示された¹⁾。本報告は，し尿の活性汚泥膜処理水に対して塩化鉄とマグネシウムを中心に，同時除去の可能性を調べたものである。クマグネシアは凝集剤としての有効性が示唆されている²⁾。

同時除去が可能となれば膜処理水のみならず，従来法の凝集沈殿の後処理工程である高度処理の負担が軽くなることから有意義である。

2. 理 論

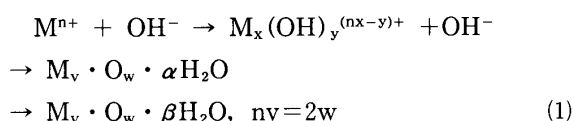
凝集沈殿の機構は複雑で単成分系でも難解とされている。本研究で対象としている有機物や色素は成分さえも分っていない。また，分かったとしても多種多様の成分から構成されているため理論的解明は困難である。ここでは金属の塩とマグネシアを取り扱う関係から，凝集沈殿機構の違いを述べる。

*宇部工業高等専門学校工業化学科

**山口大学工学部

金属の塩は水に溶解すると加水分解を受けて水酸化物を生成する。この生成反応は複雑であり、生成速度や粒子の粒径分布は、pH や共存物質に強く依存する。

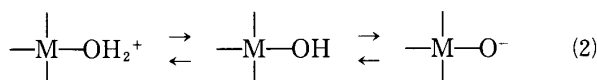
一般的な金属イオンの水酸化物沈殿反応は次のような過程によって、反応は進行する。



ここで α, β は結晶水および付着水の両方を併せた数である。

(1)反応において第一段階では水和イオンが加水分解して低分子重合体 $M_x(OH)_y^{(nx-y)+}$ が生成する。このとき x や y の異なるものが共存する。この反応は後段の反応と比べて極めて速く、pH が高いほど速度は増大する。第二段階で低分子重合体はさらに成長してゲル状の水酸化物を形成する。ゲル粒子の粒径分布や形状は金属の種類、pH、共存物質によって異なる。第三段階ではゲル粒子が凝集して沈降性のフロックが形成される。

水酸化物の表面は次のように解離反応を行い、pH により正または負に帯電する。



このことから表面電荷を持つゲルは静電的な反発力により互いに接近できず大きな粒子すなわちフロックを形成できない。ゲルは水中に分散することになる。しかし電解質が存在するとそのイオン雰囲気により静電的な反発力が低下する。

Fe^{3+} や Al^{3+} などのイオンは電荷が大きいため、反対符号に帯電した表面に吸着して、表面電荷を中和するのに優れている。

マグネシウム化合物は Mg^{2+} が $-COOH, -OH, -PO_3H_2$ などの官能基を持つ有機化合物と反応し安定なキレート化合物を形成する。 Mg^{2+} は主に低分子ポリマーの架橋作用によってフロックを形成するため、沈降あるいはろ過速度は速い。

3. 実験

3-1 凝集剤の選択

鉄はリン除去によく使用されていることから、選択した。塩化鉄(III)は潮解性が強く、ひょう量上問題があるので塩化鉄(II)を用いた。直ちに酸化されて鉄(III)

イオンになるため問題はない。マグネシウムはその有効性を示唆する報告もあるところから選択した。亜鉛は2価の陽イオン、アルミニウムは3価の陽イオンとして比較のため選択した。塩化鉄による有機物、リン、色素の除去については既に報告されているので4-1以外の実験では鉄については省略した。

3-2 試料溶液

Table 1 に使用した試料溶液を示した実プラント膜処理水、実験室での合成し尿膜処理水、鰹肉エキス抽出溶液の3種類について行った。これは実し尿処理水が得にくいこともあり、合成し尿処理水や肉エキス抽出物で実験的に意味があるかどうかを知るためのものである。色素については定量的実験を行わなかったので表に示していない。肉エキスについては活性汚泥処理を行わず、そのまま水に溶解して用いた。また、鰹肉エキス溶液については、有機物濃度(COD_{Mn}, 以下、CODで示す)が高くしてあるが、特に意味はない。

3-3 実験条件および方法

Table 2 に使用した凝集剤と処理pHを示した。またTable 3は使用した種々のマグネシアの成分表である。反応温度は室温、pHの調節は1N-NaOH, 5N-NaOH, 1N-HClで行った。供試サンプル100~500mlをマグネチックスターラで液が飛び散らない程度(全サンプル同一の回転数)に攪拌し、30分静置した。一部に凝集剤として

Table 1 Sample and concentration of COD and T-P

Sample	f.m.w. of UF	COD(mg/L)	T-P(mg/L)
night soil	20,000	240~280	170~175
artificial night soil	3,000,000	82~187	55~158
extract bonito	—	2,200~2,800	103~170

f.m.w. : fractional molecular weight

Table 2 Coagulating agent

Coagulating agent	pH
$FeCl_2 \cdot nH_2O$	4, 11
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \sim 18H_2O$	5
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	6.5~11
$Mg(OH)_2$	11
MgO	11

Table 3 Component of magnesia

Component (%)	native	UC95S	U150A	U150B	U150C
MgO	90.68	94~95	>96.0	>96.0	>96.0
CaO	1.36		1.20	1.20	0.66
SiO ₂	1.71		0.147	0.14	0.12
Fe ₂ O ₃	1.01		0.03	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	0.43		0.05	0.05	0.04
B ₂ O ₃			0.31	0.31	0.35
SO ₄			1.76	1.76	1.44
Cl			0.20	0.20	0.07
ig. loss			2.8	6.0	7.2
diameter (nm)		0.02~0.025	0.012	0.010	0.009
surface area (m ² /g)		15~20	133	155	162

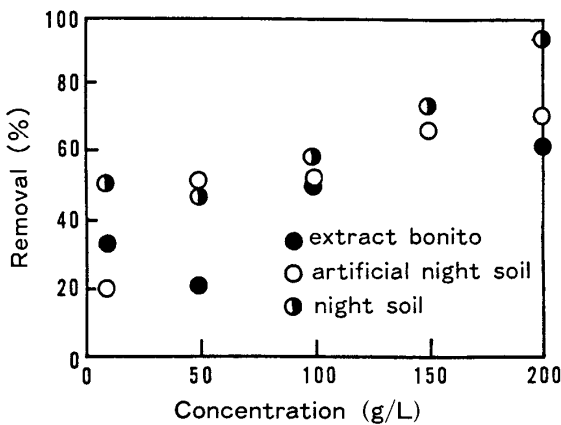


Fig. 1 Removal of COD with FeCl₂ (pH11)

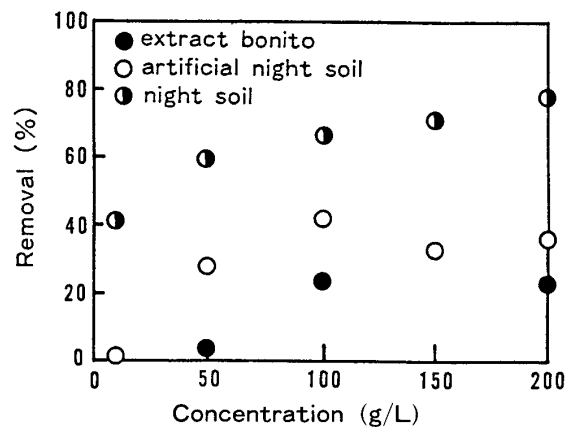


Fig. 2 Removal of COD with MgO (pH11)

スラリーを用いたため、全量を一定にそろえて上澄液をろ紙 No.5C でろ過した。ろ液について透過率，COD，溶解性リンの濃度を測定した。色素濃度については色度として、あるいは吸光度などで定量的に測定することが望ましいが、本実験では旨く行かなかったので、全可視領域 (780~380nm) の透過率でその差を見た。定量的把握はできないが、試料溶液や水に対する相対的な効果は知ることができる。水は全領域において透過率100%である。有機物由来の色素は pH の影響が大きい物質が多い。本実験で使用したサンプルでは全 pH 領域で透過率には影響が全く見られなかった。

実験は①凝集剤，試料溶液の比較，② pH の影響，③汚泥生成量，④最適反応時間について行った。

4. 結果および考察

4-1 処理水に対する凝集効果の相違

3つの試料溶液に対して、鉄とマグネシウムのリンおよび COD に対する凝集効果を調べた。本実験は試料溶液による違いを知るためのものであり、添加量を実際より大きく取ってある。

Fig. 1, 2 は塩化鉄とマグネシアについて COD の除去率を見たものである。塩化鉄は実プラント膜処理水，合成し尿膜処理水，肉エキスとも大きな差は認められない。実プラント膜処理水の除去率が若干高いようである。

マグネシアは3種類の処理水で明らかな有意の差が見られた。すなわち、実プラント膜処理水が最も優れており、ついで合成し尿，肉エキスの順であった。このことは後に考察するが、有機物成分の違いが影響しているものと思われる。

Fig. 3, 4 はリンの除去効果を調べたものである。鉄 (pH11) の場合は、100g/L に極大値をもつ特異的変化となった。これに対して鉄 (pH 4) の場合は添加量に関係なく、80%以上の除去率を示した。このことはもっと少

量の添加量でよいことを示すものである。マグネシアはいずれも除去率は高く、pHの影響は極めて小さい。また、添加量もさらに少量でよいと考えられる。

以上の結果は鉄とマグネシアの有機物に対する作用が異なることを示す。鉄の場合、試料溶液による違いは小さかった。ポアサイズ300万および2万の膜処理水に違いが見られないのは有機物の大きさに余り関係なく、主として表面電荷を中和するような吸着によるフロック形成が行われていると考えられる。マグネシアは水に溶けて水酸化マグネシウムとなり、低分子ポリマー性有機物に対しては架橋作用によってフロックを形成する。このため、高分子性ポリマーが阻止されるような膜処理水に対して特に有効と考えられる。また、実プラント膜処理水の有機物は分子量が2万以下あるいは1万以下のものが大部分である³⁾⁴⁾にもかかわらず、 Mg^{2+} が実プラント処理水に対して有効であるのは、試料溶液により反応する官能基や親和力が異なるためと考えられる。

Fig. 5 に肉エキス抽出液を凝集沈殿させた処理液の可

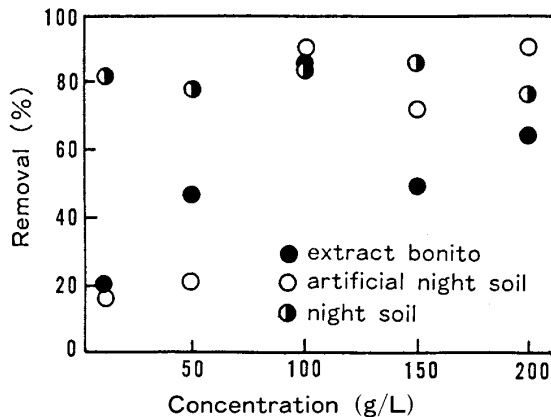


Fig. 3 Removal of T-P with FeCl₂

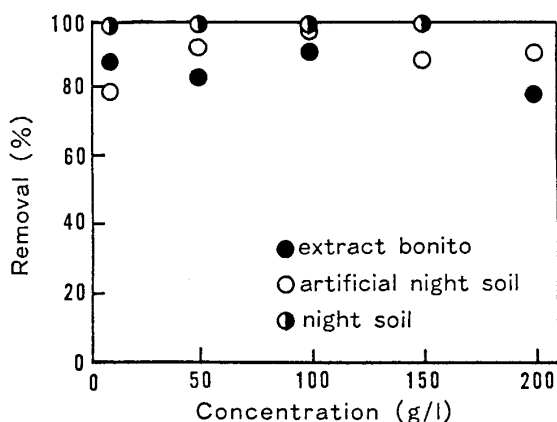


Fig. 4 Removal of T-P with MgO (pH11)

視領域における透過率を示した。マグネシアの透過率が全領域で高くなった。色素の殆どが有機物由来と考えればマグネシアの色素除去に対する有効性が理解できる。

4-2 リンの除去

Fig. 6 は凝集剤濃度が20g/LのときのpHと溶解性リン除去率との関係である。硫酸亜鉛はpH 8~10、硫酸アルミニウムはpH 4~10、水酸化マグネシウムはpH 8~12で高い除去率を得た。

Fig. 7 に凝集剤濃度と溶解性リン除去率の関係を示した。5 g/L以上ではどの凝集剤もほぼ100%近い除去率を得た。硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、水酸化マグネシウムは5 g/L以下で除去率が低下したのに対し、活性酸化マグネシウムは1 g/Lでも高除去率であった。本実験では凝集剤はいずれもあらかじめ水溶液で加えたが、粉末で加えればさらに除去率は向上するはずである。

4-3 CODの除去

Fig. 8 にpHとCOD除去率の関係を示した。CODの除去に対しては硫酸アルミニウムが優れた凝集剤であり、pH 8~10では60%前後に達した。Fig. 9 に凝集剤濃度とCOD除去率との関係を示した。硫酸アルミニウムの2.5g/L以下および硫酸亜鉛を除いては除去率に大きな差がなく、CODの除去に対しては添加量にはあまり関係がないことが分かった。鈴木らは塩化第二鉄で同様の実験を行

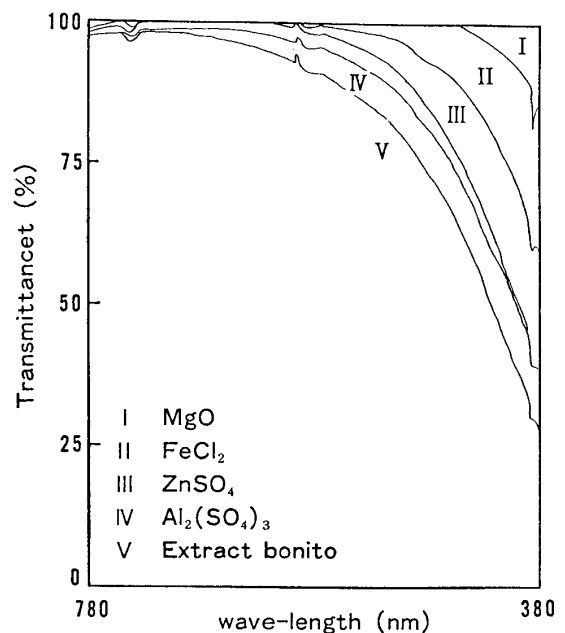


Fig. 5 Transmittance of treatment water with coagulation

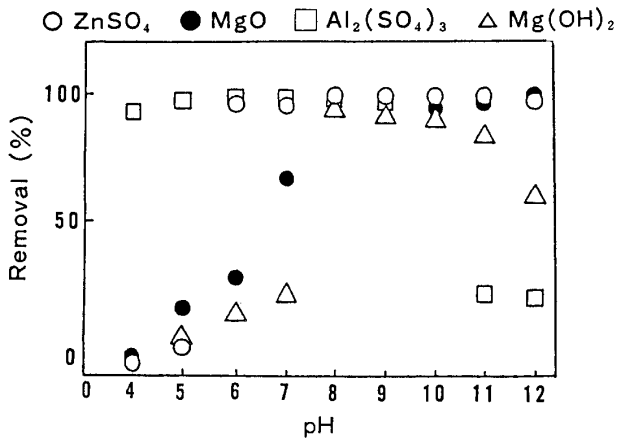


Fig. 6 Soluble phosphorus removal on pH coagulating agent ; 20g/L

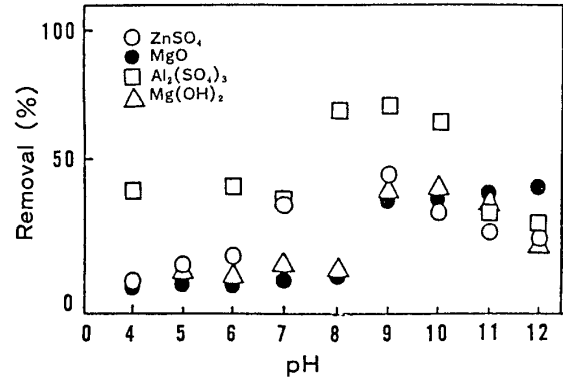


Fig. 8 COD removal on pH (concentration of coagulating agent ; 20g/L)

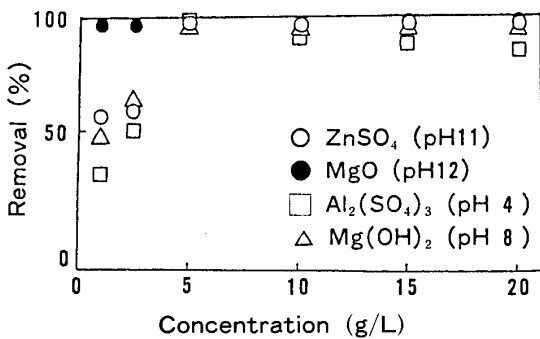


Fig. 7 Relation of concentration of coagulating agents and soluble phosphorus removal

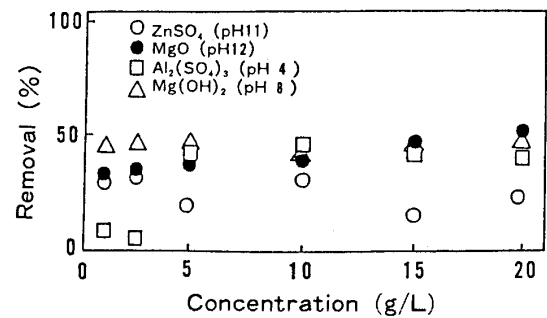


Fig. 9 Relation of concentration of coagulating agents and COD removal

なって、除去率70%を得ているが¹⁾膜処理水についてはなく曝気槽からの処理水のものである。膜処理水は使用した分画分子量 (ポアサイズ) 以下の有機物が大部分であるのに対し、沈殿処理水に分画分子量50,000以上の有機物が約60%程度である。凝集沈殿では分子量の大きいほど除去されやすい。本実験ではポアサイズ20,000の処理水中のCODであるから、十分な除去率が得られなかったものと考えられる。硫酸アルミニウムは比較的分子量のCODに効果があるものと考えられる。

4-4 色素の除去

色度の測定は780~380nmの可視領域の透過率で便宜的に可能である。この波長域で透過率に逆転が起こらなければ、一定波長の透過率で比較が可能である。本実験ではこの逆転は見られなかったので、500nmの透過率で比較した。Fig10はCOD除去に好除去率を得た硫酸アルミニウムについて添加量, pHを変化させて透過率を調べたものである。色素はCODと異なり酸性領域でよく除去

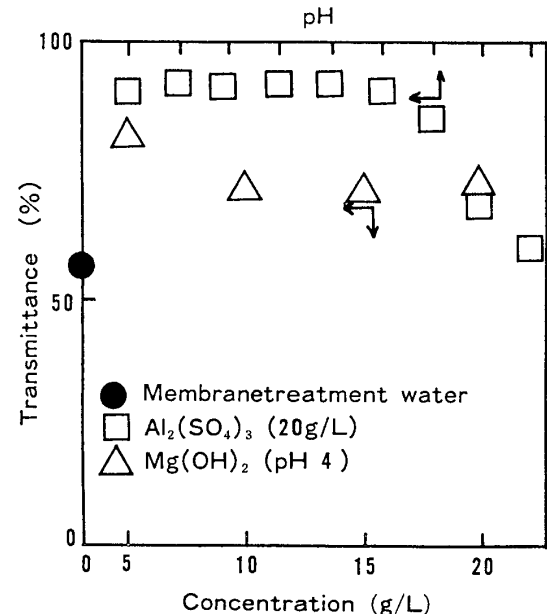


Fig. 10 Relation of transmittance at 500nm and pH or coagulating agents

されているのに対し、アルカリ側では急激に低下した。また、添加量が増大するに従い低下した。このことは、CODと色素の除去機構が異なることを示唆している。色素に対しては他の凝集剤も特異な傾向を示し、凝集機構

により異なるものと考えられる。

4-5 汚泥生成量

凝集沈殿で生じる汚泥は少ないことが要求される。このため、生成汚泥量について調べた。Fig.11に凝集剤添加量と汚泥生成量の関係を示した。水酸化マグネシウムや活性酸化マグネシウムが添加量に比例して生成汚泥量も増大する。鉄はこれらと同様な傾向を示した。これに対して硫酸アルミニウムや硫酸亜鉛で汚泥生成量は極めて少なかった。これは凝集剤が溶解したまま処理水側に残っているものと考えられる。汚泥生成量からはアルミニウム塩や亜鉛塩などが優れた凝集剤と言えるが、処理水中に残留するとすれば問題である。

4-6 マグネシアの種類による凝集効果の相違

現在、マグネシアのほとんどが海水から得られており、

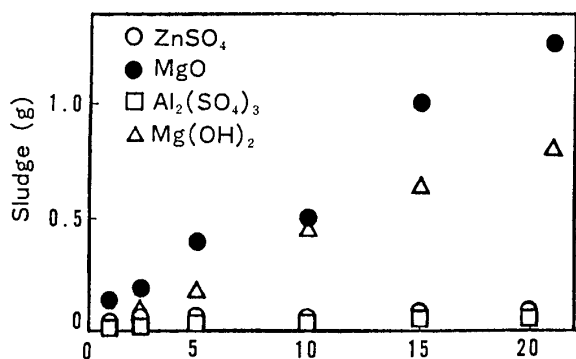


Fig.11 Relation of coagulation agents concentration and sludge formation

Table 1 Removal of organics and phosphorus with magnesia

Initial concentration COD : 283mg/L phosphorus : 170mg/L Coagulating agent : 150g/L

Magnesia	COD removal (%)	T—P removal (%)
Native	40	98
Slurry	32	99
UC95S	48	82
UC150A	67	99
UC150B	70	99
UC150C	71	97

価格的には塩化鉄とあまり変わらない。また天然産が大量に輸入される状況にあり価格はますます廉価になると考えられる。マグネシアが有機物、リン、色素の除去に対してかなり有効であることを示した。マグネシアは製造プロセスの違いにより活性が異なる。宇部化学(株)で製造されているマグネシア5種類と中国産天然マグネシアを対象として比較比較を行った。結果をTable 4に示す。リンに対してはUC95S以外の全ての試料について、高い除去率が得られた。UC95Sが低い理由は不明である。有機物除去に対してはU150A, U150B, U150Cが優れており、除去率70%であった。天然マグネシア、スラリー、U150Sのような活性処理を行っていないものは低除去率であった。活性処理が施されたマグネシアはリン、有機物に対してともに凝集効果の高いことが確認された。天然マグネシアはそのままでは効果が小さい。

4-7 攪拌時間の影響

凝集沈殿は機構と同時に温度、攪拌方法、凝集剤の加え方により効果が左右される。中でも、攪拌時間は重大な影響を与える。Fig.12にマグネシアについて、攪拌時間と有機物、リンの除去率との関係を示した。リンは短時間でほぼ凝集は完了した。有機物は本実験条件下では約3時間でほぼ一定となった。色素は除去されにくく、目視により約17時間で色を判別できない程度となった。このことはマグネシアがリン酸イオンとはイオン反応により、有機物は架橋作用で凝集するための違いと考えられる。また色素は比較的低分子の有機物であるため、時間がかかるものと考えられる。

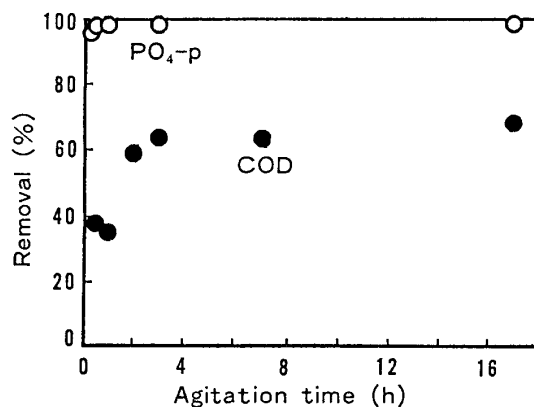


Fig.12 Relation of removal of COD, soluble phosphorus and agitation time

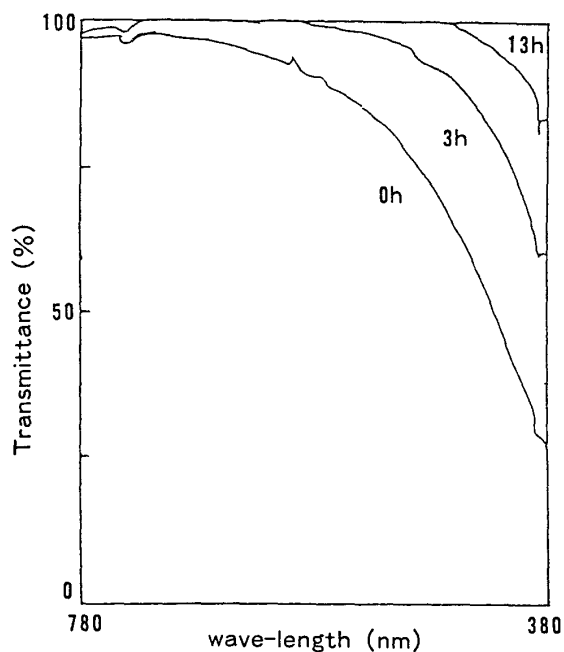


Fig. 13 Relation of wave-length and transemittance for removal of coloring matter with agitation time

5. まとめ

膜処理水に対して有機物，リン，色度の除去を凝集沈殿で試みた。従来からリン除去に使用されている塩化鉄は有機物，色素の除去にも効果が認められた。マグネシアはこれらの除去にかなり優れた凝集剤である。しかしリン除去に比べて添加量を多くする必要がある，pHがかなり高いなどの問題がある。アルミニウムはリン，有機物に対して優れた凝集剤であることが分かったが，処理水中に残留することに問題を残す。

また，このような凝集沈殿による固液分離は，高度処理を含めて有利か不利かの検討が必要であるとともに，物理的な最適条件も明らかにすることが課題である。

参考文献

- 1) 鈴木, 片岡, 小島, 遠矢: 用水と廃水, Vol.25 No.11 (1983)
- 2) 村上, 右田: 水処理技術, Vol.2 No.9 (1983)
- 3) 石川, 寺島: PPM, 1988/1, 13
- 4) 山下, 真柄, 加藤: 都市清掃, 第41巻, 第163号 (平成元年9月25日受理)