

汚泥の薬品凝集処理における比抵抗と pH およびゼータ電位との関係*

桃井清至**

The Relationship between Specific Resistancce, pH and S-Potential on the Chemical Treatment of Sludges.

Kiyoshi MOMONOI

It is very difficult and expensive to dewater sewage sludge. At present the chemical treatment is widely employed to dewater sewage sludge. Thevefove, the influence of pH and ξ -potential affecting filtrablity of sewage sludge was investigated in this paper.

The results were as follows: Optimum pH ranges that specific resistance is minimum, were in the 4.5 to 7 region. But ξ -potential did not always reach isoelectric point in the pH 4.5 to 7 region. On the other hand, ξ -potential had a linear relationship with specific resistance in the range of ξ -potential-10 to-30 mV, and ξ -potential was independent of specific resistance in the range of ξ -potential 0 to-10 mV.

1. はじめに

都市下水処理において、一番問題となるのは、絶えず発生する汚泥（スラッジ）の処理、処分である。下水汚泥は非常に親水性の高いコロイド状で存在するので、単に機械脱水のみで固液分離することは困難であり、脱水工程の前処理として、現在は薬品凝集処理を採用している所が多い。一方、上水道の分野では、無機コロイドの薬品凝集処理について、古くから多くの研究報告があり¹⁾²⁾³⁾、その凝集機構については、電気二重層の理論に基づいたコロイド表面電荷の中和、および金属塩の加水分解生成物によるコロイドの吸着現象等で説明され、それ等に基づいて薬品注入量の決定が検討されている。しかしながら、下水汚泥のような生物性汚泥を主体とした有機性汚泥は、その組成、構造が複雑であり、実施設の運転では、薬品添加率、pH調整および水洗によるアルカリ度の調整等は経験的に管理されている。そこで本報告では、濃縮汚泥、消化汚泥を対象、比較しながら、これまで無機コロイドの凝集について研究されてきた現象を、汚泥の比抵抗を指標として、ゼータ電位の挙動および pH の影響から検討した。

2. 実験方法

試料として濃縮生汚泥 (VS : Ash = 6.5 : 3.5)、消化汚泥 (VS : Ash = 4 : 6) を使用した。実験装置として、

スッチェの装置を用い、-500 mmHg の真空度で濾過し、比抵抗は、Carman の理論式より算出した。使用した凝集剤は、アルミニウム塩として塩化アルミニウム ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)、硫酸バンド [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]、鉄塩として塩化第二鉄 ($FeCl_2 \cdot 6H_2O$) の3種類である。実験条件として、凝集剤添加率および系の pH 変化が、粒子の凝集にもたらす影響を検討するため、薬品添加率を汚泥の単位固形物当り 0~10% とし、pH は凝集剤添加後 2.0~11.0 に塩酸および苛性ソーダを用いて調整した。なお、消化汚泥の調整は汚泥量の 2 倍量の水で水洗し、アルカリ度を約 300ppm とした。また、ゼータ電位の測定には、電気泳動装置を用い汚泥粒子の泳動速度を測定し、ヘルムホルツの式を実用単位に書き改めた次式から求めた。

$$\xi = \frac{4\pi\mu \cdot l \cdot A}{D \cdot t \cdot i \cdot R_s} \cdot \frac{1}{R_s} \times 9 \times 10^{10}$$

ξ : ゼータ電位 (mV)

D : 水の透電係数 (-)

π : 円周率 (-)

μ : 水の粘性係数 (Poise)

l : 泳動距離 (cm)

t : 泳動時間 (Sec)

A : 泳動用セルの断面積 (cm²)

i : セルを流れる直流電流 (mV)

R_s : 測定用液の比抵抗 ($\Omega \cdot cm$)

3. 実験結果と考察

* 原稿受付 昭和55年3月31日

** 長岡技術科学大学 (長岡市上富岡町字長峰1603-1)

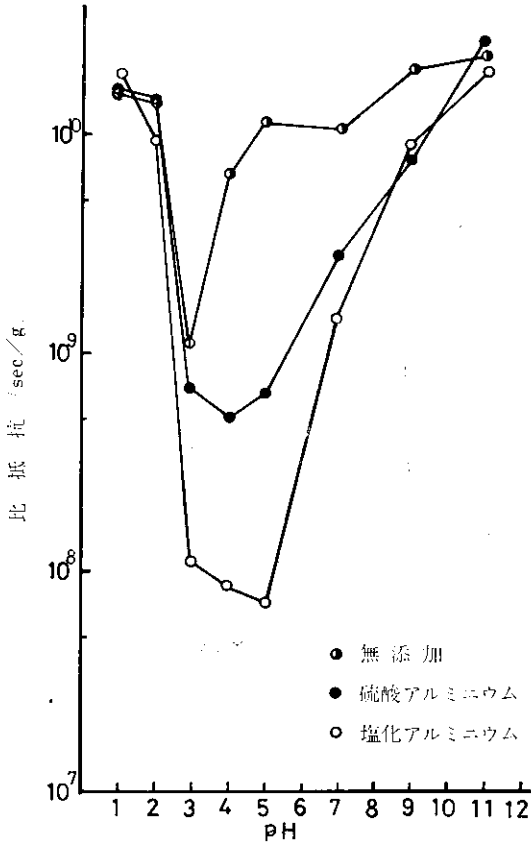
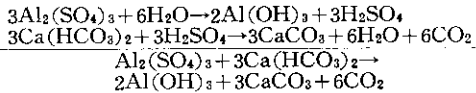


図1 濃縮生汚泥の pH と比抵抗の関係

3.1 pH と比抵抗の関係

凝集剤がアルカリ分を含有する水中に投入されると、水中のアルカリ分と反応し水酸化物が形成される。凝集剤として硫酸アルミニウムを、アルカリとして重炭酸カルシウムを用いて水酸化物の生成反応式を示せば、次式のようになる。



しかし、アルミニウムイオンの加水分解は、上記のような簡単な反応ではなく、生成される水酸化アルミニウムには、いくつかの化学平衡が存在し、数種の化学種が形成される。中村¹⁾によれば、pH 4～9 の範囲では $\text{Al}(\text{OH})_3$ の濃度が圧倒的に多く、pH 4 以下では Al^{3+} 、pH 10 以上では $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が大部分を占める。一方、陽イオン性化学種 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{4+}$ は 7 以下で徐々に増加し、pH 3 において最大値をとる事が報告されている。無機コロイドの凝集説の1つは、上記反応

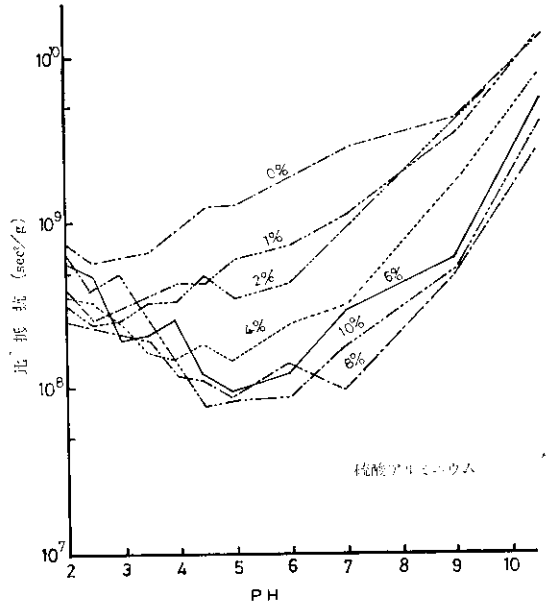


図2 消化汚泥の pH と比抵抗の関係

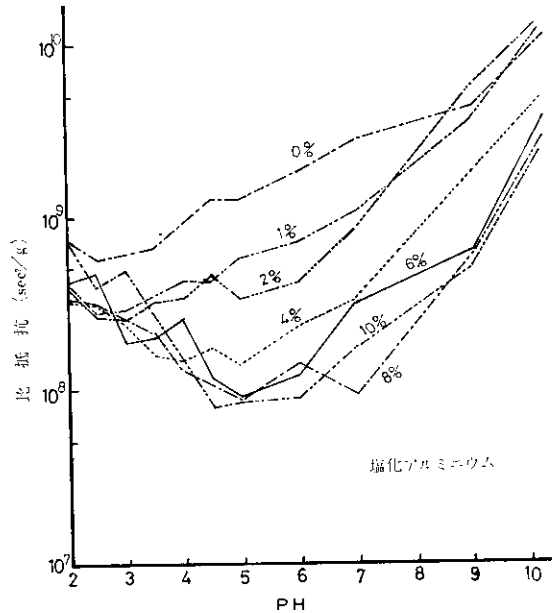


図3 消化汚泥の pH と比抵抗の関係

で生成された水酸化物によるコロイドの吸着である。図1に濃縮生汚泥を用いて硫酸バンド、塩化アルミニウムを4%添加したとき、および凝集剤無添加の場合の pH と比抵抗の関係を示す。

凝集剤として塩化アルミニウムを使用した場合、最適 pH 範囲は 3～5 であり、硫酸バンドを使用した場合も

最適 pH 範囲は 3～5 の同範囲と推定されるが、無添加の場合、pH 3 が最適 pH と考えられる。同じアルミニウム塩にも関わらず、硫酸バンドと塩化アルミニウムの比抵抗に差があるのは、結晶水も含んだ状態で 4% 添加したため、実際に添加した Al^{3+} 量の多少によるものと思われる。図 2、図 3 は、消化汚泥に硫酸バンド、塩化アルミニウムを添加したとき、pH と比抵抗の関係を示したものである。コロイドの凝集は、アルカリと反応して生成される不溶性の水酸化物の働きによるものとするれば、凝集ゾーンはアルミニウムが不溶性の水酸化物として存在する pH 範囲に限られる。この凝集の生じる最適 pH 範囲は、系に存在する陰イオンの量によって変化する。いかえれば、凝集処理の最適 pH 範囲は、凝集によって除去される量と、凝集剤添加量の比によって変化するといわれる。図 2、図 3 よりアルミニウム塩の添加率が 6～10% では、凝集の最適 pH 範囲が 4.5～7 の範囲であるのに対し、添加率 4% 以下では、添加率の減少とともに凝集の最適 pH 範囲は、徐々に酸性側に移行してゆく傾向が観察される。これは pH が低くなれば、金属イオンの加水分解生成物の正電荷が大きくなるのに対し、汚泥の負電荷は減少するためと考えられる。

濃縮生汚泥も同様の傾向を示すが、最適 pH 範囲はせまく、pH の影響も大きい事がわかる。また、系の pH が高くなると比抵抗も高くなるが、これは生成された水酸化物が高アルカリ側で溶解し、陰イオン量が増加するためと推定される。

3.2 pH とゼータ電位の関係

図 4、図 5 に硫酸バンド、塩化アルミニウムを 0～10% 添加し、系の pH を 2 から 11 に変化させたときのゼータ電位を示したものである。アルミニウム塩が系に添加されると、 Al^{3+} イオンによってコロイド表面の負電荷が中和され、ついに等電点に達し凝集すると、従来考えられていた。硫酸バンド添加の場合、添加量の多少に関らず、系のゼータ電位は数 mV の範囲で変化し、酸性側になるにつれ、すべて等電点に近づいてゆく現象が観察され、添加量よりも pH の影響が大きい事が観察される。一方、添加率 0%、すなわち凝集剤無添加の場合、pH が酸性になるにつれ、ゼータ電位が等電点に近づくのは、 H^+ イオンの影響と思われる、図 2～図 3 に示されるように最適 pH 範囲は酸性側に存在するが、凝集剤が添加されるにつれ、最適 pH 範囲は中性方向へ移行し、添加率 6～10% では、水酸化アルミニウムが不溶性塩となる pH 範囲 4.5～7.0 で比抵抗は最小となった。塩化アルミニウムの場合、添加量の多少によりゼータ電位も変化するが、pH の影響も大きい事が観察される。

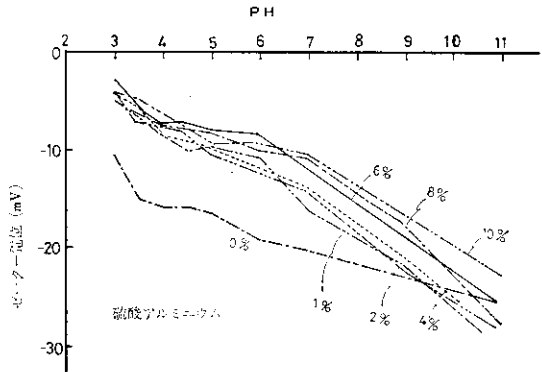


図 4 消化汚泥の pH とゼータ電位の関係

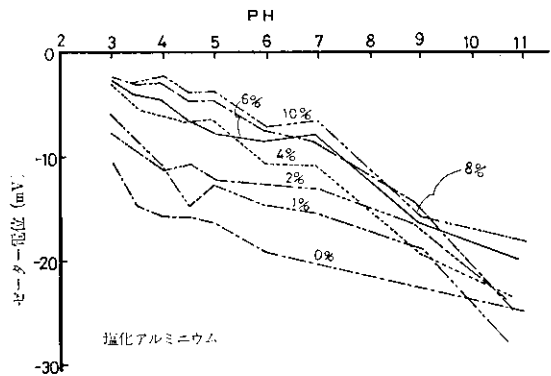


図 5 消化汚泥の pH とゼータ電位の関係

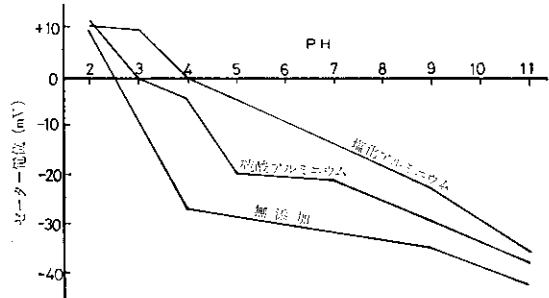


図 6 生汚泥の pH とゼータ電位の関係

図 6 は濃縮生汚泥を用いて凝集剤添加率を 4% としたときの pH とゼータ電位の関係を示したものである。pH 3～4 の範囲で等電点に達し、その後ゼータ電位は逆転する。消化汚泥の場合には、アルミニウム塩を用いた場合、pH 3 以下で等電点に達し、その pH 範囲で Van der Waals の力によって汚泥が凝集してゆくと考えられる。しかしながら、図 2～図 3 より、実際に汚泥を真空ろ過したとき、汚泥の比抵抗が最小となる最適 pH 範囲は 4.5～7 の範囲であり、濃縮生汚泥の場合は pH

3～5の範囲であり、この範囲で汚泥の凝集、フロック化が進み、pHがさらに酸性側になると比抵抗はかえって増加する傾向を示している。これは図4～図5の結果と一致しない。それ故物理的にはコロイド表面の負荷電により、コロイド粒子が互いに反発し、またコロイド表面に付着した水和層によってミセルを形成し、コロイド状態を維持しているが、負荷電が中和され水和層が分離するにつれ、コロイド粒子が凝集してゆくのは、等電点のときのみ生ずるとは限らないことが観察される。負荷電が中和されるにつれ、ゼータ電位が等電点に近づいてゆき、比抵抗も減少するが、それは或るゼータ電位の範囲に近づくまでであり、その後の臨界電位内では、コロイドの凝集は電気的作用ではなく、他の要因によって凝集が左右される事が観察される。あるいは、凝集剤添加率6%以上のとき、最適pH範囲はpH4～7の範囲であつたが、この範囲の汚泥のゼータ電位は、図4～図5より約10mV以内であり、ゼータ電位が10mV以内では電気的反発力は弱いとも考えられるが、アルカリの存在しないコロイド溶液に電解質を投入してもコロイドは等電点に達するが、凝集しない事が報告されており、アルカリの存在のもとに生成される水酸化物が、不溶性の水酸化物として存在するpH範囲で、実際に凝集、フロック化が進むと考えられる。pH4以下ではコロイド粒子を吸着していた不溶性の水酸化物が溶解し、大型化していたフロロックが分解し、微小フロロックになるためと思われる。

3.3 比抵抗とゼータ電位の関係

図2～図3より、pHが最適凝集範囲よりアルカリ側あるいは酸性側に移行するにつれ、汚泥の比抵抗は増大する傾向にある。また図4～図5よりpHが約4.5よりアルカリ側に移行すると、粒子の負荷電も増大し、pHが約3～4.5の範囲では、前述のようにゼータ電位と汚泥の比抵抗は無関係であった。しかし、最適pH範囲以外、いかにえれば不溶性の水酸化物が生成されるpH範囲以外では、ゼータ電位と比抵抗の間には関連があると思われる。図7は消化汚泥について、凝集剤として硫酸バンドを添加したとき、系のpH、凝集剤添加量に無関係に単に汚泥の河過比抵抗とゼータ電位の関係をプロットし、二者の相関をみたものである。二者の間かなり強い相関が観察され、ゼータ電位が-10mVから-30mVの範囲で、二者の関係を最小二乗法で求めると次式となった。

$$\log R = 0.094(-z) + 7.4$$

R : 河過比抵抗 (sec²/g)

z : ゼータ電位 (mV)

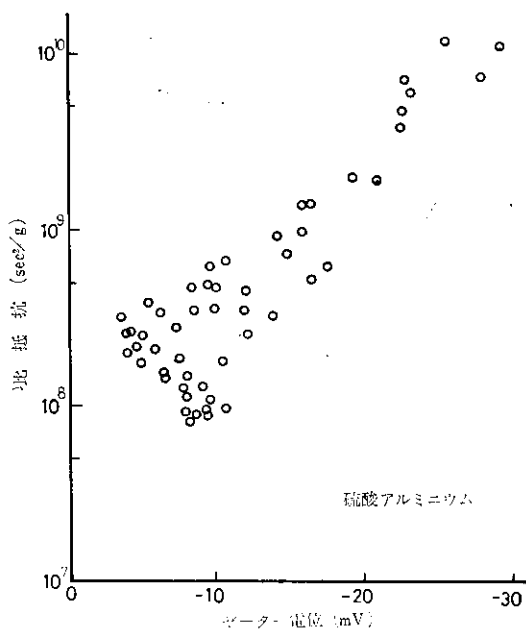


図7 消化汚泥のゼータ電位と比抵抗の関係

凝集効果を実質的に汚泥の比抵抗から判断する場合、ゼータ電位が等電点に近づくにつれ汚泥の比抵抗は減少し、等電点～-10mVの範囲で相関がなくなる事が観察される。実際の真空河過機の限界比抵抗を 40×10^7 (sec²/g) とすれば、上式より臨界ゼータ電位は-12.8 mVとなる。塩化アルミニウム、塩化第二鉄の場合には、ともに $z = -12.4$ mV と等しくなった⁴⁾⁵⁾。実際には凝集剤添加率、系のpHを調整しコロイドの負荷電を、上記電位まで中和してやればよいことになる。これは、臨界ゼータ電位が三種類の凝集剤ともに、-12.4～-12.8mVとほぼ一致した値を示したことから推察され、汚泥を最適凝集させるには、ゼータ電位 -10mV～-12.8mVの範囲が一つの目標となる。

図8は濃縮生汚泥について、凝集剤添加率4%の場合の汚泥の比抵抗とゼータ電位の関係を示したものであり、()内は系のpHを示す。塩化アルミニウムを使用した場合、最適ゼータ電位は±5mVの範囲であり、硫酸バンドを使用した場合は、等電点～-10mVであり、図1と比較すると、ともにpH3～5の範囲である。図7と比較すると、消化汚泥では等電点に近づくと、汚泥の比抵抗はかえって上昇する傾向が観察されたが、濃縮生汚泥では塩化アルミニウムを使用した場合のように、等電点付近で最適凝集が生ずることが観察され下水汚泥のようにな有機性汚泥では、汚泥の性状によっても凝集現象が違ってくる事が観察された。

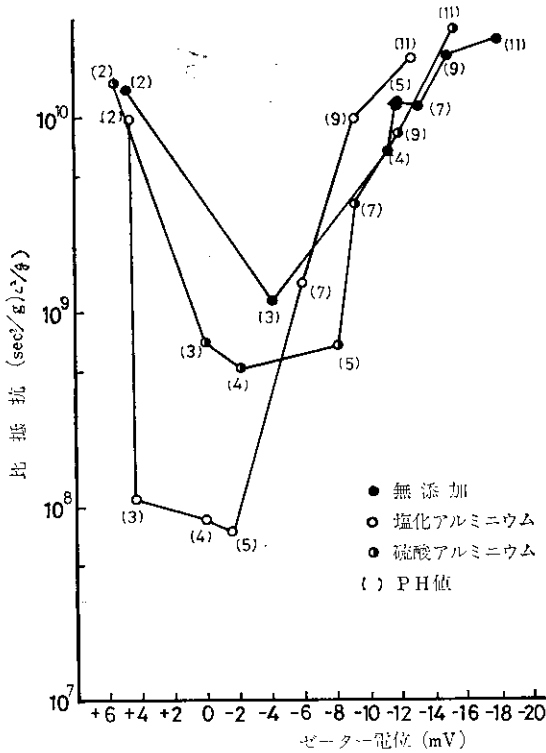


図8 生汚泥のゼータ電位と比抵抗の関係

3.4 凝集領域での pH と添加率の関係

図9～図11は、消化汚泥に凝集剤として硫酸バンド、塩化アルミニウムおよび塩化第二鉄を添加した後、真空汚過を行い、限界比抵抗 $40 \times 10^7 (\text{sec}^2/\text{g})$ 以下で汚泥が凝集していると考え、その範囲を pH と凝集剤添加率で示したものである。凝集パターンはアルミニウム塩と鉄塩系の凝集剤では若干の相異が観察される。

硫酸バンド、塩化アルミニウムを用いた場合、添加率1%から凝集しはじめるが、添加率の増加とともに凝集の pH 領域も広がる傾向を示すが、添加率が6%以上になると、凝集領域は若干アルカリ側に移行する。塩化第二鉄を使用した場合には、添加率2%以上から凝集し、やはり添加率の増加とともに凝集領域は増大し、添加率10%では、pH 2～11の広範囲にわたり凝集していることがわかる。硫酸バンドでは pH 約3.5～7であり、塩化アルミニウムでは pH 約3～9の範囲で、塩化第二鉄の場合に比較し、pH 範囲は減少するが、これは、凝集剤添加率の増大に伴う生成された水酸化物の分解によるものと思われる。しかしながら、凝集剤添加率が1～2%と非常に少くても、いずれの凝集剤を用いても実質的な凝集領域が生ずる。

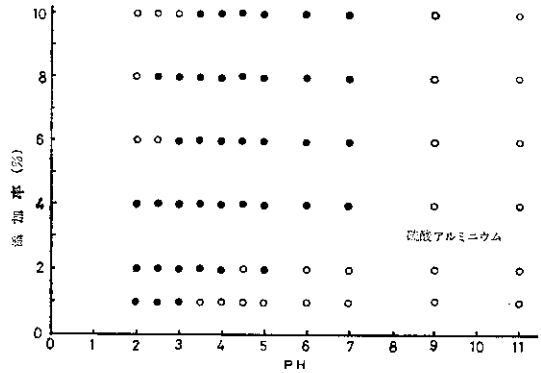


図9 凝集領域と安定領域

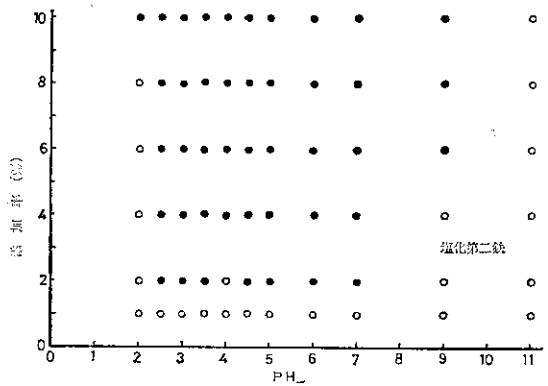


図10 凝集領域と安定領域

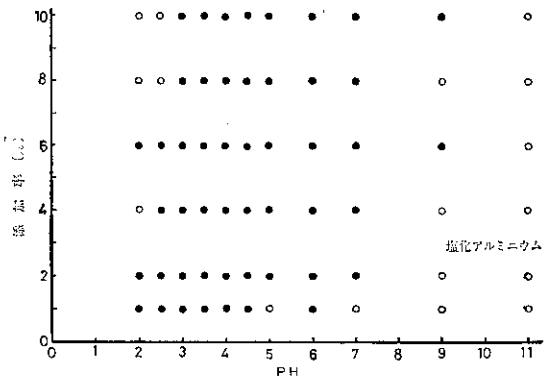


図11 凝集領域と安定領域

4. 結 論

無機コロイドの凝集機構については、数多くの研究があり、古くは静電的考察あるいは現在重視されている化学的吸着説がある。今回、濃縮生汚泥、消化汚泥のような有機性汚泥を薬品凝集処理した結果、次のような事が

判明した。濃縮生汚泥、消化汚泥の凝集作用に及ぼす系の pH の影響は非常に大きく、消化汚泥では比抵抗からみた最適 pH 範囲は、pH4.5~7 の範囲であるが、ゼータ電位からみた最適 pH 範囲は更に酸性側に移行する。消化汚泥を用いた場合、従来の不溶性の水酸化物が生成される pH 範囲で凝集するという化学説と結果は良く一致したが、さらに酸性側に移行し、等電点に近づくと逆に汚泥の比抵抗は上昇し、凝集性が悪化する事が判明した。pH が4.5以上あるいはゼータ電位が -10mV 以下では、ゼータ電位と比抵抗の間には相関があり、ゼータ電位の上昇とともに比抵抗は減少するが、その関係はゼータ電位が約 -10mV 付近までで、その後は等電点に近づくと比抵抗は上昇する。また、汚泥を凝集処理後真空沝過する場合、凝集剤の種類、添加量にかかわらず、汚泥が限界比抵抗を示すときのゼータ電位は -12.4~12.8mV であり、凝集剤の種類にかかわらずゼータ電位と限界比抵抗は一致した。

濃縮生汚泥についてはまだデータも少ないが、同じ有機性汚泥であるのに、等電点付近でも最適凝集が生じ、

消化汚泥とは、最適凝集範囲は若干異っている。しかしながら、最適 pH 範囲は添加率 4% のとき濃縮生汚泥で図 1 より明らかなように pH 3~5 の範囲であり、一方、消化汚泥でも図 2、図 3 より添加率 4% のときの最適 pH 範囲は約 3~5 であり一致している。

以上の結果より有機性汚泥の凝集については、さらに汚泥の性状、組成の影響についての検討が必要と思われる。

参 考 文 献

- 1) 中村文雄“凝集剤注入量の決定方式に関する研究”第一報 No. 480 (pp. 2~14), 第二報 No. 481 (pp. 26~34) 第三報, No. 482 (pp. 2~15) 水道協会誌. (1974)
- 2) 丹保憲仁“水処理における凝集機構の基礎的研究”第一報 No. 361 (pp. 2~11), 第二報 No. 363 (pp. 22~30) (1964), 第三報 No. 365 (pp. 25~37) (1965) 水道協会誌
- 3) 奥村均“凝集剤注量の基本的考え方” No. 492 (1975) 水道協会誌
- 4) 桃井清至外“薬品凝集処理における pH の影響について”第31回土木学会年講 (1976)
- 5) 桃井清至外“有機性汚泥の薬品凝集処理に関する研究”岩手大学工学部研究報告 vol. 30 (1977)