浄水汚泥からの凝集剤回収法とそのリン除去能の検討

市 原 真紀子^{*,†}

西 尾 孝 之^{*}

Alum Recovery from Water Clarifier Sludge as Coagulant and Phosphorus Removal by Recovered Alum

Makiko ICHIHARA^{*,†} and Takayuki NISHIO^{*}

^{*} Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, 8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026, Japan

Abstract

To recycle water clarifier sludge as a coagulant, we extracted alum from the sludge (hereafter called recovered alum (RA)) and attempted to obtain a high Al concentration and improve RA quality. RA was obtained by acidifying the sludge with concentrated sulfuric acid to adjust its pH below 2, and then centrifuging the mixture and decanting the supernatant. RA contained Al at 0.75-9.4% as Al_2O_3 . To obtain a high Al concentration, it was better to use the sludge with a low water content. As impurity concentration increased with Al concentration, we purified RA by coagulating it with the addition of sodium hydroxide and resolubilizing it with the addition of dilute sulfuric acid. We were able to remove T-N, Fe, and Mn in the crude RA at 43.6%, 45.4% and 76.5% respectively by purification. When we used RA to model effluent containing $0.85 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$ and underground water samples containing $1.14\text{-}1.52 \text{ mg P} \cdot \text{L}^{-1}$, the phosphorus removal efficiency of RA was essentially comparable with that of commercial alum. RA removed over 90% phosphorus when the $\text{PO}_4^{3-}:\text{Al}$ molar ratio was 1:5. As a conclusion, RA is a useful coagulant as long as we pay attention to the dose of contaminants.

Keywords: Water clarifier sludge; Coagulant; Recovered alum; Phosphorus removal efficiency; Reuse

1. はじめに

浄水場では凝集沈殿処理により浄水汚泥が発生する。その主成分は水道原水である河川水中に含まれる有機物や粘土粒子であり、凝集剤由来のアルミニウムを微量に含んでいる。厚生労働省の統計¹⁾によると、浄水汚泥の排出量は2008(平成20)年度において年間約28万トン(乾燥重量)であり、浄水汚泥中の汚濁物質や有害物質の含有量は低いものの、浄水場排水に水質汚濁防止法が適用されることになってからは産業廃棄物として処理されている²⁾。そのため、浄水汚泥の有効利用については様々な検討がなされており、用途としてはセメント原料などの建設資材^{1,3)}、園芸用土^{1,3)}、リン除去資材⁴⁻⁶⁾などが挙げられる。厚労省が2004年に策定した「水道ビジョン」⁷⁾の中では浄水汚泥の有効利用率100%が施策目標として掲げられているが、現状は約60%であり、処分費用の削減や資源活用の観点からも更なる有効利用が望まれている。

一方、窒素・リンによる富栄養化は閉鎖性水域における重要な問題であり、湖沼における全窒素および全リンの環境基準の達成率は2009(平成21)年度によりやく50%を超えたところである⁸⁾。大阪市域においても富栄養

化の進行した公園池が存在し⁹⁾、周辺住民からは水質改善が望まれている¹⁰⁾。さらに、近年ではリン資源の枯渇問題¹¹⁾が大きな関心を集めており、水環境におけるリン除去とその回収については積極的に取り組むべき課題の一つである。

そこで、我々は廃棄物である浄水汚泥から凝集剤を回収し、環境水のリン除去について検討を行うこととした。浄水汚泥からの凝集剤の回収および再利用についてはこれまでも検討されており^{2,12-16)}、過去にはアメリカにおけるフルスケールでのテスト事例¹⁷⁾もあるが、回収された凝集剤のアルミニウム濃度の低さや、マンガンなど不純物の高濃度含有といった問題が指摘されていた^{14,15,17,18)}。したがって本研究はこれらの問題点を踏まえ、アルミニウム濃度の高い凝集剤の回収や不純物の精製など、改良を加えた凝集剤の回収方法について検討した。回収された凝集剤のリン除去能について性能試験を行い市販の凝集剤と比較するとともに、環境水への適用を行った。

2. 実験材料および方法

2.1 実験に使用した浄水汚泥とその組成分析

浄水汚泥は、大阪市柴島浄水場の汚泥濃縮槽から採取したスラリー(S1)と、その脱水工程後である脱水ケーキ

^{*} 大阪市立環境科学研究所 〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34

[†] 連絡先: mak-ichihara@city.osaka.lg.jp

(D)を用いた。この浄水場では凝集剤として硫酸バンドを使用しており、脱水方式は無薬注機械脱水である。また、S1を3000 rpmで20分間遠心分離後の残渣をS2とし、実験には含水率の異なる上記3種類の浄水汚泥を用いた。

浄水汚泥中の全窒素 (T-N)、全リン (T-P)、重金属類、強熱減量および含水率について測定した。

2.2 浄水汚泥からの凝集剤の回収とその成分分析

浄水汚泥からの凝集剤の回収方法を Fig. 1 に示す。浄水汚泥 (S1, S2, D) に濃硫酸を加えて pH 2 以下として約1時間攪拌し、13,000 rpmで10分間遠心分離後に上澄みを分取し、硫酸アルミニウムを含む溶液 (以下、再生バンドとする) を得た。再生バンドの作成には浄水汚泥 S1, S2, D をそれぞれ乾重量で 8.4 g dry, 6.9 g dry, 40.8 g dry 使用し、濃硫酸を乾重量当たり各 $0.30 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ dry, $0.22 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ dry, $0.34 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ dry 添加した。なお、汚泥 D は含水率が低く攪拌が困難であったため、酸処理時に蒸留水 10 mL を追加して作成した。浄水汚泥 S1, S2, D から得られた再生バンドの溶液量は、乾重量当たり各 $17.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ dry, $4.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ dry, $0.9 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ dry であった。

再生バンドの T-N, T-P および重金属類濃度を測定した。また、浄水汚泥の Al 含有量と再生バンドの Al 濃度から、再生バンド作成時の Al 回収率を算出した。

2.3 再生バンドの精製とその成分分析

S1 から作成した再生バンド (以下 S1 再生バンドとし、S2 および D も同様とする) を用い、不純物の除去を目的とした精製を行った。その精製方法を Fig. 2 に示す。再生バンドに水酸化ナトリウム溶液を加え所定の pH に調整し、再生バンド中の硫酸アルミニウムを水酸化アルミニウムとして析出させた。この溶液を 3,000 rpm で 10 分遠心分離後、不純物を含む上澄みを除去し、残渣を蒸留水で溶解させた。これに硫酸を加えて pH 2 以下とし、再生バンドを精製した (以下、精製バンドとする)。精製条件は、精製時の pH を 4.5 または 6.0 に調整し、それぞれの pH において再生バンドの希釈率を 1 倍または 10 倍とした場合の 4 通りの条件 (条件 A~D) について検討を行った。希釈率が 1 倍の場合は S1 再生バンド 50 mL, 10 倍の場合は同 20 mL を蒸留水で 200 mL としたものを用いて精製を行った。なお、D 再生バンドは、Al や他の不純物が高濃度のためアルカリ凝集時に粘調となり、pH 調整やその後の処理が困難であったため、S1 再生バンドを用いて精製を行った。

精製バンドの T-N, T-P および重金属類濃度を測定し、アルミニウム回収率および不純物の除去率を求めた。

Fig. 1 Scheme of alum recovery process from water clarifier sludge.

2.4 再生バンドおよび精製バンドによる凝集沈殿時の負荷検討

再生バンドおよび精製バンドを凝集剤として用いる際には、処理対象である環境水に対する汚濁負荷の持ち越しが懸念される。そこで、再生バンドおよび精製バンドを凝集剤として用いた場合の処理水に与える汚濁負荷について検討した。凝集剤として、再生バンド3種類、精製バンド4種類および市販の硫酸バンド (古河ケミカルズ (株) 製の液体硫酸アルミニウム) の計8種類を用いた。超純水 (関東化学 (株) 製) に Al 濃度が $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となるよう各バンドを添加し、水酸化ナトリウムを用いて pH を 7.0 に調整した。この超純水 200 mL を 200 mL 容のビーカーに取り、ジャーテスターを用いて 120 rpm で 5 分間攪拌後 50 rpm で 10 分間攪拌し、約1時間静置した後に上澄みを採水した。ガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC 製 GS-25: 孔径約 $1 \mu\text{m}$) を用いてろ過したろ過水と未ろ過水について T-N, $\text{NO}_2^- \text{-N}$, $\text{NO}_3^- \text{-N}$, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, T-P, $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$, Al, Fe, Mn を測定した。

2.5 再生バンドの性能試験

性能試験用の試料水は、水道水に硫酸アンモニウムおよびリン酸水素二ナトリウムを加え、T-N $5.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ および T-P $0.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ としたモデル排水を用いた。モデル排水は、次項の環境試料として使用した地下水を模して各濃度を設定した。また、再生バンドの性能を検証するため、市販の硫酸バンドを用い、合わせて性能試験を行った。

モデル排水を用いた実験では再生バンドおよび市販の硫酸バンドの Al 濃度が $0.2 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の範囲となるよう、段階的に各バンドを添加し、塩酸および水酸化ナトリウムを用いて pH を 5.5~6.0 に調整した。このモデル排水 200 mL を 200 mL 容のビーカーに取り、ジャーテスターを用いて 120 rpm で 5 分間攪拌後 50 rpm で 10 分間攪拌し、約1時間静置した後に上澄みを採水し、T-P を測定した。

2.6 環境試料を用いた凝集沈殿試験

環境試料における再生バンドのリン除去能を確認するため、大阪市内で 2010 年 12 月に採水した地下水 3 試料

Fig. 2 Scheme of purification process from recovered alum.

について、再生バンドおよび市販の硫酸バンドを用いたジャーテストを行った。環境試料においては、まず硫酸バンドの凝集最適 pH¹⁸⁾とされる pH 5.5~8.0 の範囲でジャーテストを行い、各試料の凝集最適 pH を求め、設定した pH においてジャーテストを行った。各バンドの Al 添加量は 0.5~20 mg・L⁻¹ とし、pH 以外の条件は前述の通りとした。

2.7 分析方法

浄水汚泥中の各項目については底質調査方法¹⁹⁾に準拠して測定した。再生バンド、精製バンドおよび試料水の T-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N, T-P, PO₄³⁻-P の分析は BL Tec 製オートアナライザーⅢを用いて測定した。NH₄⁺-N は JIS K 0102 に準拠しインドフェノール青法により測定を行った。

重金属類は ICP 発光分析計（日本ジャーレルアッシュ製 IRIS1000）および ICP 質量分析計（アジレント製 HP4500）により測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 浄水汚泥の成分組成

浄水汚泥の成分組成測定結果を **Table 1** に示す。含水率は S1 が 95.8%, S2 が 86.2%, D が 62.9% であった。含水率以外の項目については 3 種類とも同程度の値を示し、重金属類では Al を 115.7~136.1 mg・g⁻¹ dry 含有し、次いで Fe (24.9~30.2 mg・g⁻¹ dry), Mg (3.2~4.6 mg・g⁻¹ dry), Mn (1.1~1.6 mg・g⁻¹ dry) を多く含有していた。有害金属である Cr や Cd, Pb の含有量はいずれも 0.04 mg・g⁻¹ dry 以下であった。S2 と D は S1 を脱水濃縮した汚泥であり、含水率が異なる以外はほぼ同じ組成であることが確認された。

3.2 再生バンドの成分組成

再生バンドの成分組成測定結果を **Table 2** に示す。再生バンドの Al 濃度は S1 再生バンドが 3,950 mg・L⁻¹, S2 再生バンドが 13,300 mg・L⁻¹, D 再生バンドが 49,700 mg・L⁻¹ であった。再生バンドの Al 濃度は S1 < S2 < D であり、含水率の低い浄水汚泥から、より Al 濃度の高い再生バンドが得られた。再生バンド作成時には酸処理により浄水汚泥中の Al を硫酸アルミニウムとして溶解

させ、遠心分離し上澄みを回収しているが (**Fig. 1**), このとき得られる溶液量は各浄水汚泥に含まれる水分量に依存する。すなわち、各浄水汚泥の Al 含有量(乾量換算)は同程度であるが (**Table 1**), 含水率の低い浄水汚泥の方がより少ない溶液中に硫酸アルミニウムを回収することになり、高濃度の Al が得られたと考えられた。これは、浄水汚泥(乾重量)当たりで得られた再生バンドの溶液量が D < S2 < S1 であることから明らかである。

市販の硫酸バンドの Al 濃度は JIS において定められており、水道用は酸化アルミニウム (Al₂O₃) として 8.0~8.2 wt%²⁰⁾, 一般用は同 8.0% 以上²¹⁾である (いずれも液体の場合)。今回作成した再生バンドを Al₂O₃ 濃度で表すと S1, S2, D の順に 0.75, 2.5, 9.4% であり、D 再生バンドが JIS 規格をほぼ満足していた。

一方、再生バンド作成時の Al 回収率は 39~53% であった。ここで未回収の Al 量に着目すると、作成に使用した浄水汚泥(乾量換算)当たりでは S1, S2, D のいずれも約 60~70 mg・g⁻¹ dry の Al が未回収であった。浄水汚泥中の Al は主に土壌粒子と凝集剤由来であると考えられるが、大阪市域における河川底質中の Al 含有量は 26~66 mg・g⁻¹ dry²²⁾であり、河川底泥を再生バンド作成時と同様に酸処理したところ、その Al 回収率は 5% であった。これより、硫酸処理では浄水汚泥中の土壌由来の Al はほとんど回収されないため、回収率が約 5 割以下に留まったと考えられた。

再生バンドは Al 以外に T-N, T-P, Fe, Mn を数十~数千 mg・L⁻¹ 含有しており (**Table 2**), その濃度はいずれも S1 < S2 < D であった。Al と同時に不純物の高濃度化が見られ、これらは再利用時に問題であるため、再生バンドの精製について検討した。

3.3 再生バンドの精製結果

S1 再生バンドを 4 通りの条件で精製した場合の各不純物の除去率を **Table 3** に示す。なお、精製時には系全体の物質収支を取り、各項目とも 82~109% の範囲であることを確認している。

Al の回収率は、精製時の pH が 6.0 の場合はいずれも 90% 以上であったが、pH 4.5 では条件 A (精製時の希釈

Table 1 Component of water clarifier sludge.

	WC	IL	T-N	T-P	Al	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn	Cr	Pb	Cd
S1	95.8	23.1	3.9	3.8	132.4	29.7	1.6	3.7	0.10	0.29	0.03	0.04	<0.01
S2	86.2	23.4	3.2	3.7	136.1	30.2	1.3	4.6	0.09	0.30	0.03	0.04	<0.01
D	62.9	23.8	2.7	4.6	115.7	24.9	1.1	3.2	0.07	0.22	0.03	0.03	<0.01

WC: Water Content (%)

IL: Ignition Loss (%)

S1: Slurry from thickener after sedimentation tank

S2: Centrifuged S1 at 3000rpm for 20 minutes and removed supernatant solution

D: Dehydrated sludge from mechanical dehydration process

mg・g⁻¹ dry

Table 2 Composition of recovered alum.

	T-N	T-P	Al	Fe	Mn	Al recovery (%)
RA from S1	78	119	3,950	457	67	53
RA from S2	207	339	13,300	1,520	176	48
RA from D	456	1,240	49,700	6,850	587	39
CA	2.3	4.0	68,300	7.7	<1	-

RA: Recovered Alum

CA: Commercial Alum

mg・L⁻¹

率が1倍)が87.8%に対して条件C(同10倍)は45.6%であった。pH 6.0では、精製時に除去した上澄みのAl濃度は数 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ であり、ほとんど $\text{Al}(\text{OH})_3$ や AlPO_4 として沈殿したと考えられた。一方、pH 4.5では条件A、Cにおいてそれぞれ $278\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $177\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ のAlが上澄みに残存したため、精製前のAl濃度が $395\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ である条件Cでは回収率が50%弱となった。丹保²³⁾によると、硫酸アルミニウム溶液を水酸化ナトリウムで滴定するとpH 4~5において大きな緩衝能を有し、この間においては溶解性重合ポリマーである $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ への水和反応が生じるとされている。精製時は凝集に必要な緩速攪拌や静置を行っていないため $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ による凝集が進みにくく、数百 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ のAlが上澄みに残存したと考えられた。以上から、高いAl回収率を得るにはpH 6.0で精製するのが良いと考えられた。

FeはpH 4.5ではいずれも60%以上の除去率であり、pH 6.0では条件Bが45.4%、条件Dは14.3%であった。Fe³⁺はAlより水酸化物の溶解度積が小さいため、pH 4.5およびpH 6.0ではそのほとんどが水酸化鉄として沈殿し、除去率は低くなるはずであるが、予想と異なる結果であった。

Mnはいずれの場合も76%以上の除去率を示し、特に希釈率が10倍の場合90%以上の高い除去率であった。MnはAlやFeと比べて水酸化物生成のpH領域がアルカリ側のため、精製時はその多くが上澄みに存在し、除去されたと考えられた。関根¹⁴⁾は、精製時にはMnの析出を少なくするためにpH 4.5~6.5の酸性域の適値に止めるのがよいと報告している。本結果からは、pH 4.5とpH 6.0の間に大きな除去率の差は見られなかった。

T-Nは43.6~61.6%といずれも50%前後の除去率であ

り、T-Pはいずれも除去率が10%以下と低かった。リンは精製時にAlと AlPO_4 を生成するため除去不可能であるが、次項で述べるように再生バンド自身のT-Pは凝集剤として使用時に同時に沈殿除去されるため、問題にならないと考えられた。

以上から、Al回収率とFe除去率を考慮すると条件B(希釈率1倍、pH 6.0)が適当であると考えられ、この場合T-Nを43.6%、Feを45.4%、Mnを76.5%除去することができた。

次に、本研究と既報における再生バンドのAlおよび不純物の濃度をTable 4に示す。本研究のAl濃度は既報と比べ高く、また精製バンドについては残渣の再溶解時(Fig. 2の最終工程)に溶液量を減らすことにより、Al濃度を高めることが可能であった。精製バンドのFeやMnの濃度はBishopら¹⁷⁾と比べ低く、関根¹⁴⁾やSenguptaら²⁴⁾と同程度であった。Petruzzielliら²⁵⁾のFeおよびMn濃度は本研究より3~4桁低い値であったが、Petruzzielliらは精製時に市販のマクロポーラス型陽イオン交換樹脂を使用していた。元来廃棄物である浄水汚泥の有効利用という観点からすると、特別な資材を用いない方がより望ましいと考えられるため、pH調整が主である本研究の精製方法は有用であると言えよう。以上から、本研究で作成した再生バンドは既報におけるAlの低濃度化、鉄・マンガンの濃縮といった欠点を一定解消したと考えられた。

3.4 再生バンドおよび精製バンドによる凝集沈殿時の負荷検討結果

再生バンド、精製バンドおよび市販の硫酸バンドを用いた凝集沈殿後の上澄み中の各濃度についてTable 5に

Table 3 Removal rate of impurities about purified RA.

Purification of RA from S1	Purifying condition		Removal rate				Recovery
	Dilution rate	pH	T-N	T-P	Fe	Mn	Al
Type A	1	4.5	51.6	2.2	61.4	82.2	87.8
Type B	1	6.0	43.6	-8.2	45.4	76.5	93.4
Type C	10	4.5	61.6	7.5	62.2	98.9	45.6
Type D	10	6.0	52.4	1.7	14.3	94.0	94.4

RA: Recovered Alum

%

Table 4 Al concentration and normalized concentrations of impurities in recovered alum of various studies.

	Al	T-N	T-P	Fe	Mn	Purification	Reference
	mg·L ⁻¹	μg Element / mg Al					
RA from S1	3,950	20	30	116	17	none	Present study
RA from S2	13,300	16	25	114	13	none	
RA from D	49,700	9	25	138	12	none	
Purified RA from S1 (Type B)	3,690	12	35	67	4	a)	
Ishikawa et al.	5,800	10	25	—	17	none	12)
Sekine	21,200	—	—	145	0.3	b)	14)
Bishop et al.	1,970-2,700	—	—	146	127	none	17)
Sengupta et al.	5,600*	—	—	47	3	c)	24)
Petruzzelli et al.	300-500*	—	—	0.002	0.001	d)	25)

* This value was before purification. Al concentration after purification was no available.

a) coagulation with alkaline and resolubilizing with thin sulfuric acid

b) coagulation with alkaline and resolubilizing with hydrochloric acid

c) composite membranes made of fine particles of chelating polymers entrapped in thin sheets of porous PTFE

d) ion exchange process using of commercial weak electrolyte carboxylate resin

RA: Recovered Alum

示す。未ろ過水の結果では、T-N は硫酸バンドを用いた場合 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、再生バンドは $0.12 \sim 0.21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、精製バンドは $0.05 \sim 0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。いずれも $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$ および $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ は検出されず、そのほとんどが $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ であり、ろ過による除去は見られなかった。T-P については、硫酸バンドは $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 未満であり、再生バンドと精製バンドはともに $0.02 \sim 0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であったが、再生バンドおよび精製バンドにおいてもろ過後の T-P は $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 未満であった。再生バンドおよび精製バンドの添加量から計算すると、単純に処理水中に拡散した場合の T-P 濃度 ($0.5 \sim 1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) と比べ 1~2 桁低い濃度で検出されており、リンについては再生バンドおよび精製バンドからの負荷を自身で凝集沈殿したと考えられた。

Al は各バンドによる明確な濃度差は見られず、未ろ過水では $0.26 \sim 0.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の範囲であり、ろ過後はいずれも $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下となった。Fe は、未ろ過水では硫酸バンドが $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 未満に対して再生バンドは $0.06 \sim 0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、精製バンドは $0.02 \sim 0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であったが、いずれもろ過により $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下となった。Al や Fe では形成されたフロックがろ過操作により除去されたと考えられたが、Mn はろ過による濃度低減はほぼ見られず、未ろ過水では硫酸バンドが $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 未満に対して再生バンドは $0.20 \sim 0.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、精製バンドは $0.02 \sim 0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。

以上から、再生バンドおよび精製バンドを凝集剤として用いた場合、各バンド中のリンは凝集沈殿時に同時に除去され、また Al と Fe についてはろ過操作により処理水から除去可能であった。 $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ と Mn はろ過による除去は困難であったが、いずれも再生バンドと比べ精製バンドでは処理水中の濃度の低減が見られた。このように、

処理水に与える環境負荷を考えると精製バンドの使用が望ましいが、下廃水処理など処理目標水質の水準によっては再生バンドの利用も可能であると考えられた。再生バンドおよび精製バンドはリサイクル品であるので、実際の使用時には精製処理にかかる労力と求められる処理水質の両方を勘案し、処理対象に適したバンドを作成・使用することが現実的な使用方法であると考えられた。

3.5 再生バンドの性能試験結果

再生バンドは市販の硫酸バンドと異なり、作成のたびに Al 濃度が変動することが考えられる。そのため、「再生バンドまたは精製バンドの Al 濃度が異なっているか、Al 添加量当たりで比較するとリン除去能は同等であるか」を検証する必要があると考えられた。そこで、性能試験においては Al 濃度の異なる 3 種類の再生バンド (S1 再生バンド, S2 再生バンド, D 再生バンド) を用い、Al 添加量当たりで比較した場合のそのリン除去能について検証した。また、市販の硫酸バンドとの比較も行った。

ジャーテストの一例として S1 再生バンドを用いた結果を **Fig. 3** に示す。再生バンドの添加に伴いモデル排水中の T-P 濃度は低下し、Al $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上では 90% 以上のリンが除去された。**Fig. 4** に各再生バンドおよび硫酸バンド添加量とリン除去能の関係を示す。各再生バンドは、それぞれの Al 濃度は異なるものの Al 添加量当たりで比較すると同等のリン除去能を示し、また市販の硫酸バンドと同等のリン除去能を持つことが確認された。

3.6 再生バンドの環境試料への適用

大阪市内の地下水 3 試料 (UGW1~3) について、硫酸バンドおよび再生バンドを用いたジャーテスト結果を **Fig. 5** に示す。なお、前項で各再生バンドのリン除去能が同等であることを確認したため、今回は Al 濃度の最も高い D 再生バンドを用いて実験を行った。ジャーテスト

Table 5 The pollution load in distilled water by coagulation with recovered alum, purified RA and commercial alum.

Non filtrated supernatant solution									
	T-N	$\text{NO}_2^{-}\text{-N}$	$\text{NO}_3^{-}\text{-N}$	$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$	T-P	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	Al	Fe	Mn
RA from S1	0.21	<0.01	<0.01	0.17	0.04	0.01	0.48	0.07	0.29
RA from S2	0.13	<0.01	<0.01	0.10	0.02	0.01	0.52	0.09	0.22
RA from D	0.12	<0.01	<0.01	0.09	0.02	0.01	0.34	0.06	0.20
Purified RA from S1 Type A	0.05	<0.01	<0.01	0.04	0.02	0.02	0.48	0.04	0.06
Type B	0.08	<0.01	<0.01	0.05	0.04	0.02	0.31	0.02	0.07
Type C	0.06	<0.01	<0.01	0.03	0.03	0.02	0.40	0.04	0.02
Type D	0.05	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.26	0.03	0.02
CA	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.54	<0.01	<0.01
mg·L ⁻¹									
Filtrated supernatant solution									
	T-N	$\text{NO}_2^{-}\text{-N}$	$\text{NO}_3^{-}\text{-N}$	$\text{NH}_4^{+}\text{-N}$	T-P	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	Al	Fe	Mn
RA from S1	0.21	<0.01	<0.01	0.16	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	0.29
RA from S2	0.13	<0.01	<0.01	0.10	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.22
RA from D	0.12	<0.01	<0.01	0.09	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.19
Purified RA from S1 Type A	0.05	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.05
Type B	0.08	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	0.03	0.01	0.06
Type C	0.06	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	0.01
Type D	0.05	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
CA	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
mg·L ⁻¹									
RA: Recovered Alum									
CA: Commercial Alum									

に用いた地下水の性状を **Table 6** に示す。地下水の T-P 濃度は $1.14 \sim 1.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、その 89~100% が $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ であった。地下水により T-P 濃度が異なるため、**Fig. 5** の横軸はリン酸当たりの Al 添加量（モル比）とし、比較としてモデル排水を硫酸バンド処理した結果も示した。

各地下水において、再生バンドは硫酸バンドと同等のリン除去能を示した。なお、UGW2 は Al 添加量に伴うリン除去能が他の試料と比べて低い結果であったが、凝集沈殿後の静置時間を長く（約 5 時間）した場合、他と同程度までリン除去能が改善した。このように環境試料の場合、試料によってはフロックの沈降性が悪いものもあると考えられるが、今回は未ろ過試料について分析したため、ろ過操作を行うことにより改善されることが考えられた。

また、地下水のリン除去能はモデル排水とほぼ同等であり、 $\text{Al}/\text{PO}_4^{3-}$ （モル比）当たりでは、環境試料についてもモデル排水とほぼ同等のリン除去能を示すことが確認された。UGW1 は他の試料と比べて $\text{Al}/\text{PO}_4^{3-}$ （モル比）当たりのリン除去能が若干高かったが、UGW1 の SS 濃度は他の試料と比べて高く（**Table 6**）、凝集沈殿の際に SS がフロック形成の核となり、リン除去能が向上したと考えられた。リン酸当たりの Al 添加量においては、1:5 ($\text{PO}_4^{3-}:\text{Al}$) のモル比で 9 割以上のリンが除去された。

なお、凝集沈殿後の地下水の T-P 濃度は UGW2 を除くと $0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下であった。富栄養化した環境水の

直接浄化を目的とした場合、この値は必ずしも十分な値とはいえないが、下廃水処理などの発生源対策としては十分なリン除去能を有すると考えられた。

4. まとめ

浄水汚泥の有効利用として凝集剤（再生バンド）の回収について検討した。従来より Al 濃度の高い再生バンドの作成ならびに精製を試み、そのリン除去能を検証し、以下の結果を得た。

1. 作成した再生バンドの Al_2O_3 濃度は 0.75~9.4% であり、その一部は JIS に定めるアルミニウム濃度を満足していた。含水率の低い浄水汚泥を用いると、よりアルミニウム濃度の高い再生バンドを作成することができたが、同時に不純物の高濃度化が見られた。
2. 再生バンドは不純物として窒素やリン、鉄、マンガンを高濃度含んでおり、精製処理（アルカリ凝集と酸処理による再溶解）により窒素、鉄、マンガンはそれぞれ 43.6%、45.4%、76.5% 除去された。リンは除去不可能であったが、凝集剤として使用時に沈殿除去されるため問題にならないと考えられた。
3. 再生バンドおよび精製バンドを凝集剤として用いた場合の処理水に与える負荷について検討した。Al と Fe はろ過により処理水中の濃度は低減し、Al は $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下、Fe は $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下となった。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と Mn についてはろ過による除去は困難であったが、いずれも再生バンドと比べ精製バンドでは処理水中の濃度の低減が見られた。
4. モデル排水（T-P $0.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）を用いたジャーテストにおいて、再生バンドはアルミニウム添加量当たりで比較すると市販の硫酸バンドと同等のリン除去

Fig. 3 Removal of phosphorus in the model effluent by coagulation with recovered alum from S1. Amount of added coagulant is expressed on Al basis.

Fig. 4 Removal rate of T-P in the model effluent by coagulation with recovered alum and commercial alum. Amount of added coagulant is expressed on Al basis.

Fig. 5 Removal rate of T-P in the underground water by coagulation with recovered alum and commercial alum. Amount of added coagulant is expressed on mole ratio of $\text{Al}/\text{PO}_4^{3-}$ basis.

Table 6 Water quality of underground water samples which were used in present study.

	pH	WT	SS	T-N	T-P	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$
UGW1	7.49	17.7	21	10	1.52	1.36
UGW2	7.56	12.9	<1	1.7	1.14	1.14
UGW3	6.93	19.6	<1	4.7	1.51	1.50
UGW : underground water						$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
WT : Water Temperature ($^{\circ}\text{C}$)						

能を示した。

5. 地下水3試料 (T-P 1.14~1.52 mg・L⁻¹) を用いたジャーテストにおいても、再生バンドはアルミニウム添加量当たりで比較すると市販の硫酸バンドと同等のリン除去能を示した。リン酸当たりのアルミニウム添加量では、1:5 (PO₄³⁻:Al) のモル比で9割以上のリンが除去された。
6. 本研究では、再生バンドのAlの低濃度化、鉄・マンガン濃縮といった既報における欠点を一定克服し、また市販の硫酸バンドと同等のリン除去能が確認された。処理水に与える環境負荷を考えると精製バンドの使用が望ましいが、下廃水処理など処理目標水質の水準によっては再生バンドの利用も可能であると考えられた。使用時には精製処理にかかる労力と求められる処理水質を勘案し、処理対象に適したバンドを選択することが望ましいと考えられた。

謝 辞

実験に使用した浄水汚泥は大阪市水道局柴島浄水場から提供いただき、地下水の採水には大阪市環境局環境保全部（現環境管理部）にご協力いただきました。また、執筆にあたり、大阪市立環境科学研究所の新矢将尚研究主任には有益な助言をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

(原稿受付 2011 年 6 月 2 日)

(原稿受理 2011 年 9 月 8 日)

参 考 文 献

- 1) 厚生労働省健康局水道課 (2010) 浄水汚泥 (浄水発生土) の循環利用について、環境省中央環境審議会循環型社会計画部会第58回 (平成22年10月22日開催) 資料4, <http://www.env.go.jp/council/04recycle/y040-58/mat04.pdf> (2011年4月時点)。
- 2) 中野重和, 平嶋恒亮 (1988) 浄水汚泥の廃水処理剤としての有効利用に関する考察, 科学と工業, **62** (9), 345-352。
- 3) 厚生労働省 (2007) 水道ビジョンの主要施策と今後の課題, 厚生労働省第3回水道ビジョンフォローアップ検討会 (平成19年7月31日開催) 参考資料, http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/vision2/dl/one3-11_0001.pdf (2011年4月時点)。
- 4) 海野修司, 岡本正美, 永湖正夫 (2003) 浄水汚泥を用いたリン除去技術, 土木学会論文集, 741/VII-28, 111-121。
- 5) 玉置雅彦, 吉田重方 (2007) 浄水ケーキによる水中のリンおよび硝酸態窒素の同時除去, 農業生産技術管理学会誌, **14** (2), 93-98。
- 6) 吉田重方 (2005) 浄水場から排出する水処理廃棄物の再資源化 [2]-浄水ケーキの水質浄化資材としての利用-, 農業および園芸, **80** (5), 582-588。
- 7) 厚生労働省健康局水道課 (2004) 水道ビジョン, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/vision2/dl/vision.pdf> (2011年4月時点)。
- 8) 環境省水・大気環境局 (2010) 平成21年度公共用水域水質測定結果, <http://www.env.go.jp/water/suiiki/h21/full.pdf> (2011年4月時点)。
- 9) 大島詔, 新矢将尚, 北野雅昭, 萩原拓幸, 後藤薫, 土永恒彌 (2008) 都市公園池の富栄養化特性とクロロフィルaとの関係, 水環境学会誌, **31** (11), 701-706。
- 10) 大島詔, 西尾孝之, 高倉耕一, 山崎一夫, 新矢将尚, 市原真紀子, 北野雅昭 (2010) 調査方法によるある親水性空間の利用形態及び住民意識の違い, 第13回日本水環境学会シンポジウム講演集, 193-194。
- 11) 原田洋平 (2011) リン資源の循環と再生利用に関する動向と展望 (特集 迫り来るリン資源の枯渇に向けて), 水環境学会誌, **34** (A) (1), 2-6。
- 12) 石川精一, 上田直子, 奥村裕司, 飯田義和, 樋口雅之, 苗床江理, 徳永保範, 馬場健三 (2006) 上水汚泥から回収した凝集剤の農薬類等に対する凝集沈殿効果, 水環境学会誌, **29** (10), 653-658。
- 13) 八木政雄, 原文俊, 松山明 (2007) 水道汚泥による下水汚泥中でのりん固定に関する検討, 第44回下水道研究発表会講演集, 895-897。
- 14) 関根勇二 (2001) 再生PACの生産と排水処理の改善-システム提案-, 水道協会雑誌, **70** (9), 23-33。
- 15) David A. Cornwell and James A. Susan (1979) Characteristics of Acid-Treated Alum Sludges, *J. Am. Water Works Assoc.*, **71** (10), 604-608。
- 16) David A. Cornwell, Gary C. Cline, John M. Przybyla and David Tippin (1981) Demonstration testing of alum recovery by liquid ion exchange, *J. Am. Water Works Assoc.*, **73** (6), 326-332。
- 17) Mark M. Bishop, A. T. Rolan, Tom L. Bailey and David A. Cornwell (1987) Testing of Alum Recovery for Solids Reduction and Reuse, *J. Am. Water Works Assoc.*, **79** (6), 76-83。
- 18) 藤田賢二 (2003) 「水処理薬品ハンドブック」, pp.10, pp.125-126, 技報堂出版, 東京。
- 19) 日本環境測定分析協会 (1988) 「改訂版 底質調査方法とその解説」(環境庁水質保全局編), 175pp., 丸善, 東京。
- 20) 日本規格協会 (2006) JIS K1450 水道用硫酸アルミニウム (水道用硫酸ばんど), <http://www.jisc.go.jp/app/pager?id=84155> (2011年4月時点)。
- 21) 日本規格協会 (1970) JIS K1423 硫酸アルミニウム (硫酸ばんど), <http://www.jisc.go.jp/app/pager?id=84182> (2011年4月時点)。
- 22) 大阪市環境局環境保全部 (2008) 平成19年度環境基準未達成河川等調査報告書。
- 23) 丹保憲仁 (1965) 水処理における凝集機構の基礎的研究 (Ⅲ)-硫酸アルミニウムによる粘土系濁質の凝集-, 水道協会雑誌, **365**, 25-37。
- 24) Arup K. Sengupta and Bo Shi (1992) Selective Alum Recovery from Clarifier Sludge, *J. Am. Water Works Assoc.*, **84** (1), 96-103。
- 25) D. Petruzzelli, A. Volpe, N. Limoni and R. Passino (2000) Coagulants Removal and Recovery from Water Clarifier Sludge, *Wat. Res.*, **34** (7), 2177-2182。

[論 文 要 旨]

Alの高濃度化や不純物の精製など、改良を加えた浄水汚泥からの凝集剤回収法について検討し、そのリン除去能を検証した。回収凝集剤 (再生バンド) のAl₂O₃濃度は0.75~9.4%であり、一部はJISに定めるAl濃度を満足していた。含水率の低い浄水汚泥を用いると、よりAl濃度の高い再生バンドを作成可能であったが、同時に不純物の高濃度化が見られた。再生バンドはT-NやT-P, Fe, Mnを高濃度含んでいたが、精製処理によりT-P以外は43.6~76.5%除去され、Alの低濃度化や鉄・マンガン濃縮といった既報における欠点を一定克服した。モデル排水 (T-P 0.85 mg・L⁻¹) や地下水 (T-P 1.14~1.52 mg・L⁻¹) を用いたジャーテストにおいて、再生バンドは市販の硫酸バンドと同等のリン除去能を示し、1:5 (PO₄³⁻:Al) のモル比で9割以上のリンが除去された。

キーワード: 浄水汚泥; 凝集剤; 再生バンド; リン除去能; 再利用